浸炭ガス中での鉄表面上の炭素析出におよぼす Al の影響*

安藤 繁** 中山 泰宏***
下尾 聡夫** 木村 弘****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 1 (1989), pp. 63-70

Effect of Aluminum on Carbon Deposition on Iron in Carburizing Gas

Shigeru Ando**, Yasuhiro Nakayama***, Toshio Shimoo**
and Hiroshi Kimura****

The behavior of carbon deposition on Fe-Al alloys containing 0-5.7 mass% Al was studied by metallography and thermogravimetry to elucidate the effect of aluminum in iron on carbon deposition on the surface in carburizing gas. Like silicon, aluminum accelerates the deposition of filamentous carbon by promoting the decomposition of Fe_3C . In a 20% $\text{CO}-\text{H}_2$ mixture at 923 K, filamentous carbon deposited with laminar carbon from the early stage of the reaction since the induction period for the filamentous carbon to begin to deposit was shortened by aluminum. This may also cause the retardation of laminar carbon deposition. Therefore, the rate of carbon deposition of the alloys containing 0.8-2.0 mass% Al became smaller than that of iron. In a 10% CH_4-H_2 mixture at 1273 K, this phenomenon was not observed because of the deposition of filmy carbon instead of laminar carbon. However, carbon deposition on the alloys containing more than 2.7 mass% Al was depressed because Al_2O_3 formed on the surface. Al_2O_3 may have formed by the reaction with small amounts of oxidizing gas contained in the atmosphere as an impurity gas. The behavior of Al_2O_3 formation under the present conditions was discussed thermodynamically and kinetically.

(Received March 23, 1988)

Keywords: carbon deposition on iron-aluminum alloys, carburizing gas, laminar carbon, filmy carbon, filamentous carbon, alumina

I. 緒 言

著者らは、これまで浸炭ガス雰囲気下での実用鋼における炭素の析出挙動を明らかにすることを目的に、 $\text{CO}-\text{H}_2$ および CH_4-H_2 系ガス雰囲気下での鉄表面上の炭素析出におよぼす合金元素(Cr, Si および Ni)の影響⁽¹⁾⁽²⁾について検討してきた。その結果、Crは安定な炭化物の生成とその保護作用により炭素の析出を著しく抑制するのに対し、Siは Fe_3C の分解を促進するため繊維状炭素の析出を助長すること、さらに、Niは解媒作用を低下させるため炭素の析出を抑制することなどを明らかにした。

ところで、Alは耐酸化性の改善のため、耐熱鋼には数%程度添加されている⁽³⁾⁽⁴⁾。鋼の耐酸化性におよぼすAlの影響については、これまで数多くの研究がなされている

が⁽⁵⁾、浸炭ガス雰囲気下での炭素析出におよぼすAlの影響について検討した報告は見当たらない。

そこで、本研究ではガス浸炭の基本的ガス系である $\text{CO}-\text{H}_2$ または CH_4-H_2 系ガス雰囲気における鉄表面上の炭素析出におよぼすAlの影響を調べるため、Alを0~5.7 mass%含むFe-Al合金を溶製し、これらの合金表面における炭素析出挙動について検討した。

II. 供試材および実験方法

本実験に使用したFe-Al合金の化学組成をTable 1に示す。供試合金は電解鉄(>99.95 mass% Fe)およびフェロアルミ(Fe-48.4 mass% Al合金)を素材として約1.5 kgずつ高周波誘導炉を用いて真空中にて溶製した。これらを熱間鍛造し1273 Kで約54 ks(15 h)均質化加熱した後、

* 1987年10月日本金属学会熊本大会に発表

** 大阪府立大学工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

*** 大阪府立大学大学院生、現在：シャープ(株)(Graduate Student, University of Osaka Prefecture, Sakai. Present address: SHARP Co., Nara)

**** 大阪府立大学名誉教授(Emeritus Professor of University of Osaka Prefecture)

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Al
Iron	0.002	<0.005	<0.01	<0.003	0.006	—
Fe-0.8Al	0.006	0.008	<0.01	<0.003	0.007	0.83
Fe-1.6Al	0.019	0.016	<0.01	0.003	0.004	1.57
Fe-2.0Al	0.022	0.020	<0.01	<0.003	0.005	1.98
Fe-2.7Al	0.032	0.026	0.01	0.004	0.008	2.74
Fe-5.7Al	0.051	0.045	0.03	0.007	0.009	5.70

所定の形状 ($20 \times 40 \text{ mm}^2$) に機械加工しマイクロカッターで厚さ約 0.5 mm に切断した。試料はエメリー紙で 600 番まで研磨後、アセトンで超音波洗浄を施し実験に供した。

浸炭および炭素析出による質量増加の時間変化を熱天秤を用いて測定した。熱天秤はカンタル抵抗炉 (均熱帯 $\pm 3 \text{ K}$ で約 80 mm) と床下秤量型自動天秤 (秤量 100 g, 感量 0.1 mg) から構成されている。反応管は不透明石英管で長さ 1 m, 内径 28 mm である。実験条件として, これまでの実験結果より A_1 変態点上下の温度域で典型的な炭素析出挙動を示す条件⁽⁶⁾⁽⁷⁾, すなわち 923 K, 20%CO- H_2 系ガスおよび 1273 K, 10% CH_4 - H_2 系ガスを選んだ。また, ガス流速は $4.06 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。なお, 本実験では炭素析出におよぼす Al の影響をできるだけ高 Al 濃度域まで調べるのが目的であるが, たとえば 1273 K における Al_2O_3 の平衡酸素解離圧を計算すると⁽⁸⁾, $1.3 \times 10^{-38} \text{ kPa}$ (ただし Al の活量を 1 としている) で極めて小さいことから, Al 濃度の高い合金では浸炭ガス雰囲気でも表面に Al_2O_3 を生成する可能性がある。CO ガスは熱力学的には低温ほど分解しやすく, 923 K 付近で炭素析出が著しいことが知られている。それに対し CH_4 ガスは高温ほど分解しやすく, 1273 K では CO ガスを用いた場合とほとんど同様の炭素析出挙動を示すが⁽⁶⁾⁽⁷⁾, 923 K ではガスの滞留時間を長くしても炭素の析出は非常に少ない。そのため 923 K で Al の影響について検討するのに CH_4 - H_2 系ガスを用いるのは適当でないと判断される。また CO ガスの場合, 表面に解離生成した酸素と鉄中の Al とが反応して表面に Al_2O_3 を生成することも考えられるので, 条件によっては酸素を含まない CH_4 ガスを用いた方が Al_2O_3 を生成し難いと思われる。本実験ではこれらの点を考慮し, 上記のような実験条件を選定した。

測定は以下の手順で行った。試料を石英つり具により熱天秤に接続後, 試料表面の酸化を防止するため管内雰囲気をも 100% H_2 とし, 所定の温度まで昇温する。さらに試料を均熱するため, この条件下で約 1.8 ks (30 min) 保持した。その後管内を所定のガス組成に置換し, 反応を開始させた。以後反応時間 10.8 ks (3 h) 経過するまで試料の質量増加量を連続的に記録した。供試ガスはすべてガス清浄系を通し, O_2 , H_2O および CO_2 などの不純ガスを除去した。反応ガスの組成はガスクロマトグラフを用いて測定し, CO 濃度が所定濃度の $\pm 0.5\%$ の範囲に入るように調整した。

試料表面の析出物の形態および断面組織をそれぞれ走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡を用いて観察した。また, 表面の生成物を X 線回折 (強力 $\text{CuK}\alpha$ 線) により同定した。

III. 実験結果

1. 923 K における炭素析出挙動

Fig.1 は 923 K, 20%CO- H_2 系ガスにおける各試料の質量増加曲線を示す。なお, Fe-Al-C 系状態図⁽⁹⁾によると, 923 K ではいずれの試料も基底相はフェライトであるため黒鉛溶解度は非常に小さく (鉄の場合 0.01 mass% C⁽¹⁰⁾), 浸炭による質量増加分を無視することができる。すなわち, Fig.1 の質量増加量は炭素析出量と見なすことができる。図から Al 濃度が 0~2.0 mass% の範囲では炭素析出速度は Al 濃度が増すほど小さくなるが, 2.7 mass% 以上では反応初期を除くと純鉄 (0 mass% Al) より増大するのがわかる。

Fig.2(a) に 1.8 ks (30 min) 経過後の純鉄の表面形態を示す Fig.2(a) では表面に繊維状炭素が析出しているのが観察されるが, この試料表面から繊維状炭素を取り除いた (b) ではその下に膜状炭素が析出しているのが認められる。また (b) では繊維状炭素が基板面から膜状炭素の割れ目などを通して析出しているような形跡は認められない。さらに膜状炭素の表面から段階的に炭素を取り除いても繊維状炭素が膜状炭素の内部に混在しているのを確認することはできなかった。以上のことから, 純鉄の場合, 繊維状炭素は膜状炭素の表面付近から析出していると考えられる。著者らは, 鉄表面上の炭素析出に関するこれまでの研究⁽⁶⁾から, 膜状炭素は基板表面で解離生成した炭素原子が粒界などの活性サイトに集まり直接炭素核を形成し成長するのに対し, 繊維状炭素は基板面に生成した Fe_3C の分解により膜状炭素内に混入した鉄粒子を触媒として, 膜状炭素の表面付近から析出すると考えている。しかし, Fe-Al 合金では純鉄の場合とは若干異なった析出挙動を示す。0.8 および 2.7 mass% Al 合金の 180 s 後の表面形態を Fig.2(c) および (e) に, 1.2 ks (20 min) 後の表面形態を (d) および (f)

Fig.1 Effect of aluminum on the rates of mass gain in 20%CO- H_2 mixture at 923 K.

Fig.2 Scanning electron micrographs of carbon deposited on the specimens in 20%CO-H₂ mixture at 923 K. (a) iron for 1.8 ks, (b) surface of laminar carbon after removal of filamentous carbon from (a), (c) Fe-0.8 mass% Al alloy for 180 s, (d) Fe-0.8 mass% Al alloy for 1.2 ks, (e) Fe-2.7 mass% Al alloy for 180 s and (f) Fe-2.7 mass% Al alloy for 1.2 ks.

に示す。(c)および(e)に示すように、Fe-Al合金ではAl濃度が増加するほど反応初期に繊維状炭素が基板表面より直接析出するようになり、繊維状炭素が析出し始めるまでの期間、すなわち誘導期間が高Al濃度になるほど短くなる傾向にあることがわかる。そのため、たとえば0.8 mass% Alでは、(d)のように膜状炭素の中に繊維状炭素が混在するようになったものと思われる。さらに、Al濃度の高い2.7 mass% Alでは繊維状炭素の析出がより促進され、(f)に示すように1.2 ks(20 min)経過後の表面は完全に繊維状炭素で覆われていた。

Fig.3は反応時間10.8 ks(3 h)経過後の試料の断面組織の代表例を示したものである。Fig.3から、表面に生成したFe₃Cの分解、すなわち浸炭腐食がAl濃度の増加とともに促進されている状況が観察される。ところで、Fe₃Cの黒鉛化に関する研究⁽¹¹⁾によると、Alは反応条件によってFe₃Cを安定化したり不安定化する中性元素として考え

られているが、本実験のような浸炭ガス中での表面における反応では、AlはFe₃Cを不安定化しその分解を促進する働きをすると考えられる。したがって、上述のようにAl添加により繊維状炭素が膜状炭素中に混在するのは、Alの作用により基板面に生成したFe₃Cの分解が促進される結果、繊維状炭素の核形成・成長が助長され、反応初期から繊維状炭素が膜状炭素とほとんど同時に基板表面より析出するためであると推察される。しかし、Alの作用によりこのように繊維状炭素の析出が促進され、その析出量が増加するにもかかわらず、Fig.1の結果では、Al濃度が0~2.0 mass%の範囲で炭素析出速度はAl濃度が増すほど小さくなっている。また、2.7 mass% Al以上の合金においても反応初期の析出速度は鉄のそれより明らかに小さい。このような現象は、Alの作用により繊維状炭素の析出が促進される結果、膜状炭素の析出が抑制されるために生じたと推察されるが、詳細については後に検討する。

Fig.3 Optical micrographs of cross section of carbon deposited specimen for 10.8 ks in 20%CO-H₂ mixture at 923 K. (a) iron, (b) Fe-0.8 mass% Al alloy, (c) Fe-2.0 mass% Al alloy and (d) Fe-5.7 mass% Al alloy.

2. 1273 K における炭素析出挙動

1273 K, 10%CH₄-H₂ 系ガス中での Fe-Al 合金の質量増加量の経時変化を Fig.4 に示す。図から質量増加曲線は Al 濃度が 2.0~2.7 mass% 付近を境に大きく変化しているのが認められる。すなわち反応初期を除くと、質量増加量は約 2.0 mass% 以下では純鉄より増加しているが、2.7 mass% 以上では著しく減少している。

ところで、Fe-Al 系状態図⁽¹²⁾によると、Fe-Al 合金は低 Al 濃度域で γ ループを作り、1273 K では約 0.7 mass% 以上の Al 添加で基底相はフェライトになるが、これらの合金が浸炭され炭素濃度が増加するとオーステナイト域は広がる傾向にある。たとえば炭素濃度が 0.4 および 1.1 mass% のときの Fe-Al-C 系状態図⁽⁹⁾によ

ると、それぞれ約 2.5 および 6.8 mass% Al まではオーステナイト単相であることがわかる。このことから合金中の炭素濃度を知れば、反応過程において各合金の基底相がどのような相からなっていたかを推定することができる。そこで反応終了後の試料の両面をエメリーペーパーで研磨して表面より炭素を取り除き、試料中に侵入した炭素の濃度を導電率法 (JIS Z 2615) により分析した。Al 濃度が 2.0 mass% 以下の合金では 1.38~1.51 mass% C の範囲にあるのに対し、2.7 mass% 以上 Al を含む合金では約 0.1 mass% C であった。なお、この場合、試料の中には冷却時に生じた歪のため表面をかなり研磨しているものがあるので、それらの炭素濃度を正確に比較することはできなかった。これらの結果から、2.0 mass% Al 以下では各合金の炭素濃度が黒鉛溶解度 (鉄の場合約 1.52 mass% C⁽¹⁰⁾) 付近まで到達していると考えられるので、少なくとも表面およびその近傍は反応初期においてもオーステナイトになっていると思われる。それに対し、2.7 mass% 以上の合金では後述のように反応初期に表面に Al₂O₃ が生成するため試料中の炭素濃度は低く、基底相はフェライトのままであると推定される。

さて、Fig.4 に再び注目すると、0~2.0 mass% Al の範囲では質量増加速度は反応初期に最も大きくなっている。これは 1273 K ではオーステナイトの黒鉛溶解度が大きく、反応初期は炭素析出反応よりも浸炭反応が優先的に進行するためであると考えられる。また、この範囲では Al 濃度の増加とともに初期速度すなわち浸炭速度が小さくなる傾向にある。上記のような傾向は先に報告した Fe-Si 合金⁽¹⁾においても見られるので、Al には Si と同様黒鉛溶解

Fig.4 Effect of aluminum on the rates of mass gain in 10%CH₄-H₂ mixture at 1273 K.

度を低下させるとともに炭素の拡散を抑制する作用があるのではないかと考えられる。しかし、浸炭に際し Al は炭素の拡散を抑制するが Al 濃度が 3 mass% 以下では、表面炭素濃度はほとんど変化しないとの報告があるので⁽¹³⁾、このような傾向を示すのは、主として炭素の拡散に対する Al の抑制効果に起因すると考えられる。なお、オーステナイト中の炭素の拡散におよぼす Al の影響について著者らが調査した限りでは、上記のような定性的な報告しか見当らなかったの、これについてこれ以上議論することはできなかった。

Fig.5 は、反応終了後の各試料の表面形態を示す。純鉄の場合 (a) に矢印で示すように、繊維状炭素が薄膜状炭素の皮膜を局部的に破壊しながら基板面より直接析出しているのが観察される。それに対し、Fe-Al 合金の炭素析出形態は (b)~(e) に示すように純鉄のそれとはかなり異なっている。Fig.4 において質量増加量の最も多い 0.8 mass% Al では、(b) に示すように繊維状炭素の析出量が著しく増加しているのが注目される。0.8 mass% Al ではこのような繊維状炭素の析出の促進が質量を著しく増加させることになったと考えられる。なお、薄膜状炭素を表面

より剥離し、その厚さをマイクロメータ (最小読み取り 1 μm) で測定したところ、1~2 μm 程度であった。先に報告したように⁽⁶⁾、 A_1 変態点以上の温度域で析出する薄膜状炭素は緻密でその結晶性は天然黒鉛のそれに近いので、薄膜状炭素の密度を天然黒鉛のそれ (2.26 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$) と同じとみなし、厚さ 1.5 μm の薄膜状炭素が析出したときの質量増加量を計算すると、約 3 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ となり、質量増加への寄与が小さいことがわかる。そのため、1273 K では繊維状炭素の析出量の増減が質量増加に直接影響すると思われる。一方、Fig.4 で質量増加量が著しく減少する 2.7 mass% Al 以上の範囲では、(d) および (e) に示すように薄膜状炭素の析出は見られず、繊維状炭素だけが析出しているのが観察される。このような繊維状炭素の析出形態は、前報⁽¹⁾で報告した Fe-3.0 mass% Si 合金の場合にも見られた。また、2.0 mass% Al では (c) に示すように (b) と (d) の中間的な様相を呈しており、(b) から (d) へ移行する過程にあると推察される。

基板表面に析出した反応生成物を X 線回折により同定したところ、Fig.6 に示すように Al 濃度が 2.7 mass% 以上では炭素や Fe_3C の他に Al_2O_3 のピークが観測され

Fig.5 Scanning electron micrographs of carbon deposited on the specimens in 10% CH_4 - H_2 mixture at 1273 K. (a) iron, (b) Fe-0.8 mass% Al alloy, (c) Fe-2.0 mass% Al alloy, (d) Fe-2.7 mass% Al alloy and (e) Fe-5.7 mass% Al alloy.

Fig.6 X-ray diffraction patterns for the specimens after the reaction in 10%CH₄-H₂ mixture at 1273 K. (a) Fe-2.7 mass% Al alloy and (b) Fe-5.7 mass% Al alloy.

a: α-Fe, b: Fe₃C, c: carbon, d: Al₂O₃.

た。酸化性ガスを含まない CH₄-H₂ 系ガス雰囲気であるにもかかわらず、このように基板表面に Al₂O₃ が生成するのはガス中に含まれる微量の不純ガス (O₂ や H₂O などの酸化性ガス) の影響によると考えられる。ちなみに排出ガスの露点 (H₂O) 測定から、次式の平衡反応⁽⁸⁾ が成立していると仮定し、ガス中の酸素分圧 P_{O₂} を

計算すると 1.43×10^{-21} kPa であった。このことは、熱力学的にはガス中の酸素分圧が 2.7 mass% 以上 Al を含む合金表面に生成する Al₂O₃ の平衡酸素解離圧より大きかったことを示唆している。なお、本実験条件下での Al₂O₃ の生成挙動については次章で詳しく検討する。

ところで、先に報告した Fe-3.0 mass% Si 合金⁽¹⁾ では酸化物の生成を伴わなくても Fig.5(d) および (e) と同様の形態を示していることから、Si や Al のように Fe₃C の分解を促進するような元素が多量に存在すると膜状炭素よりも繊維状炭素の方が優先的に析出する傾向にあると考えられる。このことは上述の 923 K の結果からも明らかである。しかし、高 Al 合金の場合には上記のようにガス中に含まれる微量の不純ガスと反応し Al₂O₃ を生成するので、膜状炭素の析出はより一層抑制されることになる。また、Al 濃度が高くなるほど Al₂O₃ の生成速度が大きくなると考えられるので、1273 K の場合、5.7 mass% Al 合金では Fig.4 および Fig.5 に示したように膜状炭素だけでなく繊維状炭素の析出も著しく抑制されたと推察される。

IV. 考 察

以上の結果より、Al には Fe₃C の分解を促進し繊維状炭素の析出を助長する作用のあることが判明した。しかし、

Al の作用により繊維状炭素の析出が促進されても炭素析出量は単純には増加しない。すなわち 923 K では Al 濃度の増加とともに繊維状炭素の析出が促進されるにもかかわらず、Fig.1 に示したように、0~2.0 mass% の範囲では高 Al 濃度になるほど炭素析出速度は小さくなり、また、2.7 mass% Al 以上の合金においても反応初期の析出速度は鉄のそれより明らかに小さくなっている。ここではまずこの原因について検討する。純鉄と 0.8 および 5.7 mass% Al 合金の表面に析出する膜状炭素および繊維状炭素の析出量を比較するため、2.7, 5.4 および 10.8 ks 経過後の各試料表面から繊維状炭素を取り除き、その質量減少量、すなわち繊維状炭素の析出量を測定し、全炭素析出量からそれを差し引いて膜状炭素の析出量を求めた。結果を Fig.7 に示す。図から明らかなように、0.8 mass% Al 合金では繊維状炭素の析出量は鉄より増加しているが、膜状炭素の析出量の減少が顕著であるため全炭素析出量は鉄のそれより減少している。また、5.7 mass% Al では反応時間が経過するにつれ繊維状炭素の析出量が急増するため、5.4 ks 以後の全炭素析出量は鉄のそれより増加している。なお、Fe-Al 合金では Fig.2 から明らかなように、Al 濃度が増加するほど膜状炭素の膜内に多量の繊維状炭素が存在する傾向にあるため、実質上、膜状炭素の析出量は Fig.7 に示した量より少なく、逆に繊維状炭素の析出量はそれより多くなっていると考えられる。したがって、繊維状炭素の析出が Al の作用により促進されるにもかかわらず全炭素析出量が減少するのは、膜状炭素の析出が抑制されるためであると考えられる。すなわち、2.0 mass% Al 以下では、Al の作用により繊維状炭素の析出量が増加する効果よりもそれにより膜状炭素の析出量が減少する効果の方が大きいため、全体として炭素析出速度が鉄のそれより小さくなったと考えられる。しかし、2.7 mass% Al 以上では反応時間の経過とともに前者の効果の方が大きくなるため、反応後期の炭素析出速度は鉄のそれより増大したと考えられる。

1273 K では基板表面に析出する膜状炭素は、厚さが 1~2 μm 程度の薄膜状で質量増加への寄与が小さいため、織

Fig.7 Variation of the amounts of filamentous carbon and laminar carbon deposited on iron and Fe-Al alloys with time.

維状炭素の析出量の増加が直接全体の質量増加に反映する。その結果、1273 K では 923 K の場合とは異なり、2.0 mass% 以下の低 Al 合金でも顕著な質量増加を示したと考えられる。しかし、2.7 mass% Al 以上になると、表面に Al_2O_3 を生成するため、炭素の析出は著しく抑制される。以下ではこのような条件下での Al_2O_3 の生成挙動について検討する。Fig. 8 に 1273 K の鉄表面において鉄、酸化鉄、 Fe_3C および炭素が熱力学的に安定に存在し得る領域を炭素活量 a_C と酸素分圧 P_{O_2} との関係で示した。図中 $a_C > 1$ ($\log a_C > 0$) の領域では基板表面に炭素を析出することになる。実験データを基に 10% CH_4 - H_2 系ガスの a_C および P_{O_2} を計算し図中にプロットすると、A の位置で表わされる。図から、この雰囲気では鉄は表面に酸化物を生成することなく炭素および Fe_3C を析出することが予想される。これは実験結果と一致している。本実験条件では 2.7 mass% 以上 Al を含む合金表面に Al_2O_3 が生成するが、2.0 mass% 以下では生成しないのでガス中の酸素分圧は 2.7 mass% Al 合金の Al_2O_3 の平衡酸素解離圧より大きいことになる。すなわち 2.7 mass% 以上 Al を含む合金中の Al と Al_2O_3 の平衡線は A 点より左側(低酸素分圧側)に位置することになる。著者らが調査した範囲では鉄中の Al 活量についての報告が見当らなかったため、耐熱合金の Al 活量の測定結果⁽¹⁴⁾を参考に 2.7 mass% Al 合金の Al 活量 a_{Al} を 1×10^{-8} として Al_2O_3 の平衡酸素解離圧を計算し⁽⁸⁾、図中に破線で示した。しかし、Fig. 5 および Fig. 6 から明らかなように、2.7 mass% Al 合金の表面には Al_2O_3 だけでなく Fe_3C や炭素が観察されるので、Fig. 8 の A 点付近の領域ではこれら三者が同時に存在することになる。このように炭素、 Fe_3C および Al_2O_3 が表面に同時に析出することについては速度論の見地より検討

する必要があるが、本実験結果は速度論的条件によってはこれらが同時に存在することもあり得ることを示している。一方、923 K, 20% CO - H_2 系ガスでは、5.7 mass% の高 Al 合金においても Al_2O_3 の生成を確認することはできなかった。これは熱力学的にはガス中の酸素分圧が 5.7 mass% Al 合金の Al_2O_3 の平衡酸素解離圧より小さかったためであると解釈されるが、速度論的には膜状炭素の析出速度および Fe_3C の生成・分解速度(または繊維状炭素の析出速度)が Al_2O_3 の生成速度より大きいいため、表面に Al_2O_3 の生成を伴うことなく、炭素が優先的に析出したと考えられる。このことは、923 K の炭素析出速度が 1273 K のそれに比べて著しく大きいことから推測される。なお、 CO - H_2 系ガスでは、Noda ら⁽¹⁵⁾が示した複平衡ガスの炭素活量および平衡組成の計算法に基づいて a_C および P_{O_2} を求めることができるが、実際に計算してみると本実験結果とは必ずしも一致しない。ちなみに 1273 および 923 K の a_C を計算すると、それぞれ 0.44 および 1.19 となり、前者は a_C が 1 より小さく炭素を析出しないことになるし、後者は 1 より大きい、1273 K, 10% CH_4 - H_2 系ガスの a_C が 13.1 であるのに比較するとあまりにも小さすぎるように思われる。このように、 CO - H_2 系ガスでは平衡計算によって求めた値と実際の値とのズレが大きいと考えられるので、Fig. 8 のような安定図を用いて議論することはできなかった。

Al_2O_3 の生成挙動はガス雰囲気によっても異なる可能性があるため、1273 K では CO - H_2 系ガスや空気中でも実験を行いその影響を調べたが、表面に Al_2O_3 が生成するのは、いずれの雰囲気においても 2.7 mass% Al 以上の合金で、2.0 mass% Al 以下では Al_2O_3 の生成を確認することはできなかった。これらの実験から、Fe-Al 合金表面に Al_2O_3 を生成させるためには、Al を約 2.7 mass% 以上添加することが必要で、この臨界 Al 濃度(表面に Al_2O_3 が生成し始める濃度)は雰囲気の違いにはあまり関係しないことが判明した。

V. 結 言

浸炭ガス中での鉄表面上の炭素析出におよぼす Al の影響を調べるため、0~5.7 mass% Al を含む Fe-Al 合金表面上の炭素析出挙動について検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) 本実験条件下では、Al は黒鉛化促進元素である Si とほぼ同様の作用をすることがわかった。すなわち、Al は基板面に生成した Fe_3C の分解を促進するので繊維状炭素の析出を助長する。

(2) 923 K, 20% CO - H_2 系ガス雰囲気では、Al の作用により繊維状炭素が析出し始めるまでの誘導期間が短縮され、繊維状炭素が反応初期から膜状炭素とほとんど同時に析出するため、実質上、膜状炭素の析出が鉄の場合より抑

Fig. 8 Stability diagram of iron at 1273 K. A broken line represents Al in Fe-2.7 mass% Al alloy/ Al_2O_3 equilibrium at its aluminum activity of 1×10^{-8} . A solid circle symbol or point A corresponds to present test atmosphere (10% CH_4 - H_2 mixture) at 1273 K.

制されることになる。そのため 0.8~2.0 mass% Al を含む合金の炭素析出速度は、膜状炭素析出量の多い鉄のそれより小さくなる。

(3) 1273 K, 10%CH₄-H₂ 系ガス雰囲気中で析出する薄膜状炭素は質量増加への寄与が小さく繊維状炭素の析出量の増加が直接質量増加に反映するので、2.0 mass% 以下の低 Al 合金では鉄の場合より質量は増加する。しかし、2.7 mass% Al 以上では表面に Al₂O₃ を生成するため、炭素の析出は著しく抑制される。

(4) Al₂O₃ はガス中に含まれる微量の酸化性不純ガスとの反応により生成したと考えられる。

(5) 1273 K において Fe-Al 合金表面に Al₂O₃ を生成させるためには、Al 濃度を約 2.7 mass% 以上添加することが必要で、この臨界 Al 濃度(表面に Al₂O₃ が生成し始める濃度)は雰囲気の違いにはあまり関係しない。

文 献

- (1) 安藤 繁, 下尾聰夫, 木村 弘: 日本金属学会誌, 50 (1986), 395.
- (2) 安藤 繁, 長島友孝, 下尾聰夫, 木村 弘: 日本金属学会誌, 52(1988), 553.
- (3) 富士川尚男: 鉄と鋼, 70(1984), 1541.
- (4) 財前 孝, 乙黒靖男, 伊藤英明, 山中幹雄: 防食技術, 31(1982), 180.
- (5) たとえば, W. E. Boggs: J. Electrochem. Soc., 118(1971), 906.
- (6) 安藤 繁, 黒瀬憲雄, 下尾聰夫, 木村 弘: 日本金属学会誌, 49(1985), 737.
- (7) 安藤 繁, 下尾聰夫, 木村 弘: 金属表面技術, 37 (1986), 747.
- (8) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, New York, (1967), p.345.
- (9) K. Lohberg and W. Schmidt: Arch. Eisenhüttenw., 11(1937/38), 607.
- (10) 田中良平: 鉄と鋼, 53(1967), 1586.
- (11) 山本 悟, 川野 豊, 村上陽太郎: 日本金属学会会報, 11(1972), 903.
- (12) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974), p.399.
- (13) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編: 鉄鋼と合金元素(上), 誠文堂新光社, (1966), p.25.
- (14) R. O. Williams: Metall. Trans., 13A(1982), 959.
- (15) T. Noda, M. Okada and R. Watanabe: Metall. Trans., 11B(1980), 331.