

炭酸ガスによる軟鋼の酸化

Oxidation of Mild Steel in Carbon Dioxide

—硫化物の影響 第2報—

—An Effect of Sulfides · 2nd Report—

細井祥子*・本間禎一*

Sachiko HOSOI and Teiichi HOMMA

1. 緒言

軟鋼材料の加圧炭酸ガス中での特徴的な酸化挙動について、2つの機構が提案されていること、およびこの挙動を統計的にとらえることに依って、支配的なモデルを推測するための有効な情報を得ることができると述べてはすでに述べた。

特に第1報¹⁾では、鋼中の介在物として存在する硫化物の分布状態と、酸化層中に析出した炭素の分布状態との間の試料全体の空間的分布の対応関係を求めることによって、化学的輸送モデルの妥当性を検討した。そして大きな硫化物と大きな炭素析出物との面密度の値が良く一致していること、これは、硫化物のSがH₂Sとして広い範囲に分散し、Fe(CO)₅の形成→分解に寄与し、特に大きな硫化物からは多量のSが供給されて、1:1対応で大きな炭素析出物が形成されるであろうことを考察した。

そこで、酸化実験中に偶然発見した試料表面上の同心円状に色の変った斑点について、XMA (X線マイクロアナライザー) および IMA (イオンマイクロアナライ

ザー) による分析を行い、Mn, S, C, Si の分布状態と同心円状の斑点との対応関係を調べ、この斑点の1個1個が、鋼材中の各硫化物介在物と対応していることを見出した。また、この同心円状に色が変わった斑点ができる現象は、中心物質の拡散によってつくられるもので、Liesegang ring 現象に類似の現象であると推測した。従って、この斑点に着目し、その形成過程を調べてゆくことによって、1個の大きな硫化物からの炭素析出物形成の過程を知る手掛を得ることができると考えた。そして、同時に第1報で支持した化学的輸送モデルの重要性を再検討した。本報告では、光学顕微鏡による観察と、XMA および IMA の測定によって得られた幾つかの知見を報告する。

2. 測定方法

低Siの軟鋼試料 (大きさ: 20×15×1 mm) を高温X線回折カメラで、1気圧の炭酸ガスを毎分約50cc流しながら、380°Cで酸化実験を行った。約2500時間経過後中断した。この試料表面を光学顕微鏡で観察すると、一面に黒褐色の酸化物で覆われているが、中央部のとこ

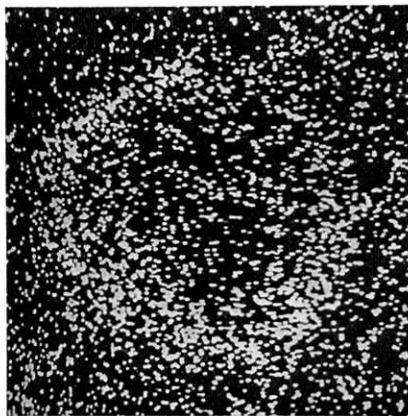
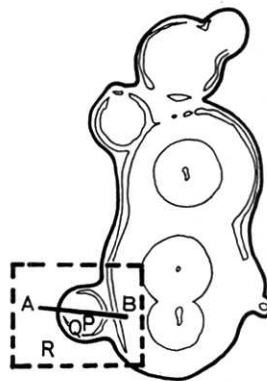
写真2 図1のわくで囲まれた部分のCK α による二次像

図1 斑点のXMAとIMA測定場所を示す



写真1 同心円状に色の変った斑点の顕微鏡写真

* 東京大学生産技術研究所 第1部

ろどころに写真1のような、同心円状に2重～3重に色の変った斑点が認められた。概して中心部に近いところは色が白っぽく、外側へゆくほど濃くなっているが、周囲の酸化物の部分とははっきり区別される。その大きさはいろいろで、小さいものは 50μ 以下から、大きいものでは 500μ 以上のものであった。1個1個はきれいな円形に近いが、写真1のように幾つかが結合してしまっているものもある。この表面の変化に対して、つぎのような方法で測定を行った。

1) XMA による線分析

斑点(大きさ約 230μ)をその外部から、ほぼ中心を通るように、そして2つの斑点が重なった所を通過して、隣の斑点の内部まで走査させた。図1のA-Bがそれである。分析元素はMn, S, Cであり、各々MnK α , SK α , CK α の波長で行った。さらに、Cについては二次元像の写真撮影を行った。

2) IMA による点分析

XMA 測定の場合と試料表面上の場所は異なるが、同様な斑点に関して図1に示すように、中心部(P)、境界部(Q)、外部(R)に相当するような3ヶ所の元素分析を行った。

3. 結 果

1) 図2(a)はMnK α の波長で行った結果である。中央の大きなピークは、斑点の中心部に対応し、グラフ

の左側の小さな盛りは2個の斑点の重なった部分に対応する。このことから、斑点の中心部にはMnが偏在しており、これは鋼材中のMnS介在物であるといえる。しかしながら、同様にSK α で測定した場合には、場所による分布状態の違いは認められず、XMAによるSの検出は明らかでなかった。

図2(b)はCK α で行った結果である。斑点の中央部に対応するところでも炭素が検出されるが、むしろ両側の方が顕著であり、これは斑点の一番外側の境界部付近に対応するものである。

写真2はCの二次元像であって、図2(b)と合わせてMnSを囲むようなドーナツ状に密に分布した炭素の存在が確認された。

2) IMAによる点分析の結果は、各場所でMn, S, Ca, Kが検出された。この内Sは定性的ではあるが、かなり高濃度で全域にわたって分布しているらしいことがわかった。一方、Siについても低Si鋼という材質から予想される以上に高濃度で検出された。

すでに知られているように²⁾、H₂Oが存在するCO/CO₂系でSはH₂Sとなって硫化物介在物から気相拡散して、広範囲に分散することができる。従って、予想していたようなMnの分布状態と対応したSの分布が認められなかったXMAの結果は上記の挙動によって、むしろ当然であると言える。しかしながら、Sがこのように広い範囲にほぼ一様に分布している中で、その触媒

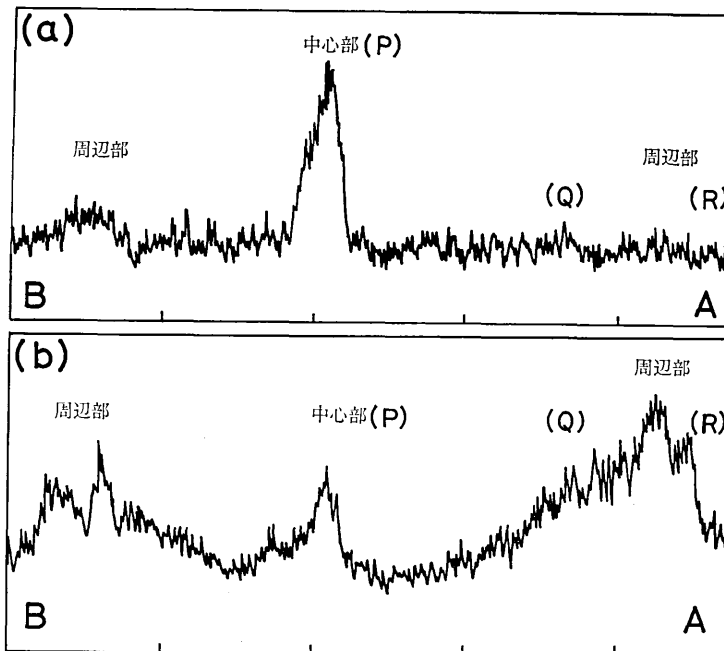


図2 XMAによる線分析。
(a) MnK α によるMnの分布
(b) CK α による炭素の分布

研 究 速 報

作用によって $Fe(CO)_5$ の形成→分解と、これに伴う炭素析出が行われるならば、その分布も同様な様相を示すはずである。にもかかわらず、第1報で述べたように酸化層の断面で、細かいものばかりでなく大きな炭素析出物が観察されたことと今回観察されたドーナツ状の分布とは、炭素析出物が必ずしも $Fe(CO)_5$ と S とのみ依るものでないことを示していると考えられる。

4. ま と め

本報告の観察結果を略記すると、

- (1) 斑点の中心部に Mn が偏在→斑点の原因は MnS 介在物である。
- (2) 斑点の大きさに対応して→MnS との位置的 C がドーナツ状に分布 対応関係にある。
- (3) S はかなり高濃度ではほぼ一様に分布
- (4) Si は比較的高濃度ではほぼ→低 Si 鋼の材質と一様に分布 の矛盾

となる。

上記(1), (2)から、析出した C と鋼材中の介在物(少なくとも Mn を含む)とは位置的な相関関係を持つことがわかった。このことは、大きな炭素析出物の原因が介在物であることの可能性を強めるものである。

Surman ら²⁾は S の触媒作用による $Fe(CO)_5$ の形成

と、その分解による $Fe \rightarrow Fe_3O_4$ の形成および C の析出というメカニズム(即ち、化学的輸送モデル)を提案した。本報告の観察結果によっても、このモデルを否定するものではないが、Surman らのモデルから予想される炭素析出物の状態は、広範囲に分散している S や $Fe(CO)_5$ の空間的分布に対応した比較的小さく、均一な分布状態であるので、上記の結果(2)と第1報で述べた大きな炭素析出物については、Surman らのモデルだけでは説明することができない。このことは、炭酸ガスによる酸化のメカニズムは Surman らの提案するモデルだけの単一モデルに依るものではなく、2つ以上のモデルが複雑に組合わさって進行する反応であることを示唆していると考えられる。

5. 謝 辞

おわりに、本研究のために XMA 測定および IMA 測定の御便宜を計って下さった東大宇宙航空研究所小原研究室の立沢清彦氏、日立中研の田村一二三氏に深く感謝致します。
(1973年10月1日受理)

参 考 文 献

- 1) 本間, 細井, 生産研究, 25, 6 (1973)
- 2) P.L. Surman and J.F. Castle, Corros. Sci., 9, 771 (1969)

正 誤 表 (11 月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
26	右	↑14	本 文	$J_i = J_{di} + \rho_i U_m$	$J_i = J_{di} + \rho U_m$
目 次		↓1	表紙説明	50Å/sec	50Å 1sec
		↓2	"	左 下 端	右 下 端
32	左	↑1	写真1説明	左 下 端	右 下 端
"		"	"	亜 鉛	亜 鉛
35		↓1	本 文	吸 着 剤	接 着 剤
38	左	図	"	Fig. 3 (continued)	Fig. 4 (continued)