

UDC 620.193.24
669.14

炭酸ガスによる軟鋼の酸化

—硫化物の影響・第1報—

Oxidation of Mild Steel in Carbon Dioxide
—An Effect of Sulfides · 1st Report—

本 間 禎 一*・細 井 祥 子*

Teiichi HOMMA and Sachiko HOSOI

加圧炭酸ガス中で軟鋼材料が特徴ある酸化挙動を示すことおよびその酸化挙動を統計的にとらえることができることについてはすでに述べた¹⁾。とくに酸化層の内部に析出する炭素の大きさと空間的分布が異常形成物（エクスクレセンス）の存在する場所で変化することを見出した。これまでに提案されている酸化機構のうち、酸化・浸炭同時進行モデルによれば炭素の析出は酸化層内部で一様に起こり、寸法としては微細なものが期待できる。一方、化学的輸送モデルの場合には $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の気相拡散・分解・酸化に伴って炭素が析出するが、この際に H_2O と S は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 形成の触媒の役割を果たすとされている。Surman ら²⁾ は CH_4 , CO , CO_2 中での Fe の気相輸送について $\text{CO-H}_2\text{S}$ 系のみで観察されたとしている。S の供給源として、鋼中の介在物である硫化マンガンが指摘されている。そこで、鋼中の硫化物の分布状態を調べ、酸化層中の炭素析出物の分布状態との間の対応関係を求めることによって、硫化物の役割を明らかにし、同時に提案されているモデルの妥当性を検討した。ここでは、空間的分布の対応関係についてえられた二三の知見を報告する。

1. 空間的分布の評価方法

形成酸化層が層構造を示すことについては知られている³⁾。また、酸化層の厚さが場所によって変化することもしばしば観察されている。後者の例として、たとえばシリコンキルド鋼を H_2O が多量に含まれている CO_2 中で酸化した場合、部分的に異常形成物が成長して他の部分の酸化層の厚さの数倍から数10倍に達し、酸化層内部に空どおを含む複雑な組織を示すことがある。酸化層中の炭素析出物の空間的分布を調べる目的のためには単純な組織を示す酸化層を選ぶ必要があるので試料として比較的一様な酸化層が形成されたリムド鋼を選んだ。

写真1は同試料の酸化層断面の顕微鏡写真である。黒い部分は空どおではなく炭素析出物であることはX線マイクロ分析によって確認されている¹⁾。炭素析出物は酸化層の内部で3次元空間分布をしているが、任意の断面

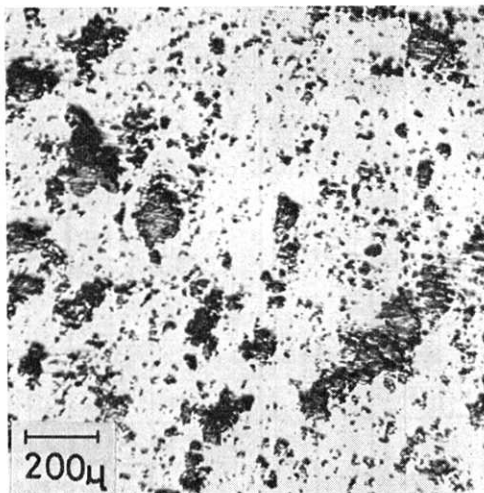


写真1 リムド鋼に形成した酸化層の断面顕微鏡写真
酸化条件: 450°C, 4×10⁴ hrs. 乾燥炭酸ガス

で切断される炭素析出物の数は3次元空間分布密度に比例すると考えられるので、ここでは分布の評価方法として、任意の切断面について炭素析出物と硫化物の面密度を評価し比較することにする。

測定は顕微鏡写真を拡大した写真印画を用い、組織分析に使われているリニアル・アナリシス法と類似の方法で析出炭素と硫化物の大きさと個数を測定した。すなわち、印画紙に458倍に引伸された写真プリントを作りこれに間隔5mmの縦横の基盤目を引いた手製の方眼紙を重ね（この方眼紙は透明セルロイド製）、各基盤目の中の炭素析出物と硫化物の大きさと数を測定した。大きさの評価は、縦横いずれかの基盤線と平行な線上に横切る

表 1

クラス名	面積比*	実面積 μ^2	表示法
H	$\geq (4/5)^2$	≥ 118.8	黒色
MH	$\geq (3/5)^2$	≥ 89.1	斜線
ML	$\geq (2/5)^2$	≥ 59.4	点
L	$\geq (1/5)^2$	≥ 29.7	白色

* 単位基盤目の面積に対する比

* 東京大学生産技術研究所 第1部

研 究 速 報

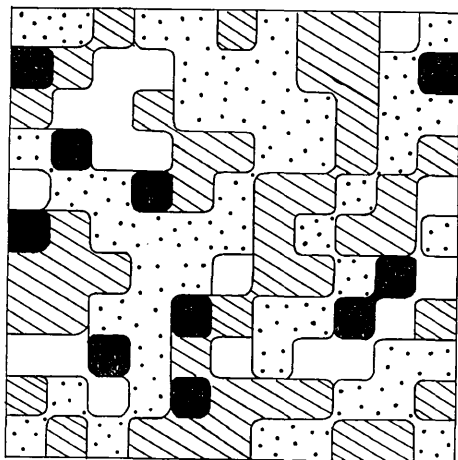
炭素析出物または硫化物の長さを自乗して求めた。このようにして求めた大きさと数から、各基盤目毎の面積和を求めた。この面積和に対して4クラスに分類した。これを表1に示す。

2. 結果と考察

写真1に示した酸化層断面の炭素析出物について、前述の方法で求めた結果を、各基盤目に数字で示したのが図1(a)であり、これに基づいたクラス分類表示をしたのが同図(b)である。図から、大きな炭素析出物(クラスHで、(a)では太線で囲んだ基盤目位置に当り(b)では黒く塗りつぶした位置に当る)の面密度は 6.9×10^3 個/cm²と求められる。クラスLまで含めた、測定が可能

5	4	12	5	7	12	7	12	12	3	5
17	9	3	2	5	6	8	13	10	7	23
11	2	3	10	4	5	6	6	9	5	7
5	31	2	3	12	9	6	8	11	7	9
1	5	5	17	10	6	11	14	6	13	3
17	10	8	5	5	6	11	8	9	12	8
12	13	12	6		3	9	9	6	19	2
9	12	6	7	26	15	7	4	43	3	13
	2	19	5	10	3	6	3	2	8	7
12	4	2	8	18	9	9	10	8	8	14
7	10	5	11	10	9	7	8	10	15	7

(a)



(b)

図1 写真1の酸化層断面について測定した炭素析出物の分布(a)およびクラス分類による模式的表示(b)

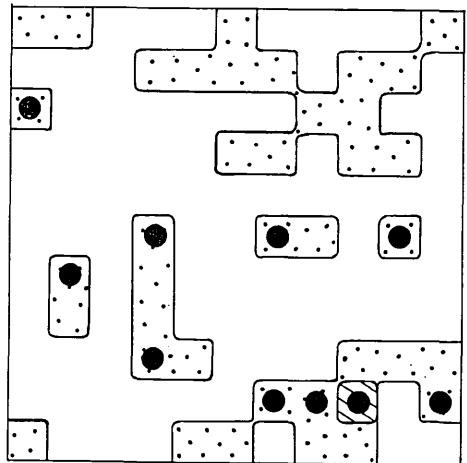


図2 リムド鋼中の硫化物の分布をクラス分類によって模式的に表示したもの

な炭素析出物の全数の面密度は 4.1×10^6 個/cm²となる。一方、リムド鋼中の介在物について同様な方法でクラス分類した結果を図2に示した。この場合に、大きな硫化物(クラスH)の面密度は 6.9×10^3 個/cm²であり、測定可能な硫化物の全数に対する密度は 2.1×10^6 個/cm²であった。

測定された酸化物中の炭素析出物と鋼中の硫化物の面密度の値は良く一致している(とくにクラスHに対する値の一致はむしろ偶然に近いものといえる)。

全数に対する面密度が酸化物中で高い傾向を示すことは次のように考えることができる。

硫化物はSの供給源としてFe(CO)₅形成の触媒の役割を果す、その際にSはH₂Sとして硫化物から気相拡散して空間的に分散できるので、H₂Sが存在する広い範囲内でFe(CO)₅の形成-分解とこれに伴う炭素析出が進行する。すなわち、一つの硫化物はその周囲の一つ以上の炭素析出反応の出現を可能にする潜在的役割をになっていると考えることができる。そして大きな硫化物はSの多量の持続的供給源として炭素析出物の集落をつくることを可能にする。この場合には硫化物と1:1対応で大きな炭素析出物が形成するであろう。

以上の結果および考察から、軟鋼の炭酸ガスによる酸化において化学的輸送モデルが重要な役割を果すものと考えられる。(1973年4月2日受理)

参 考 文 献

- 1) 本間, 細井: 生産研究, 25, 5 (1973)
- 2) P.L. Surman and J.E. Castle, Corrosion Science 9 (1969) 771
- 3) 本間, 一色: 生産研究, 24, 12 (1972) 513