

(253) 酸化性雰囲気下でのステンレス鋼の硫化

(重油加熱によるステンレス鋼の硫化の研究-I)

日本金属工業研究室 工博 杉 本 正 勝

日本金属工業川崎工場 ○ 新 井 宏

1. 緒言

ステンレス鋼を重油燃焼ガス中で加熱する場合、雰囲気が酸化性に保たれていれば、硫化は起りえないとするのが定説である。これは $S_2 + 2O_2 \rightleftharpoons 2SO_2$ の平衡にもとづく加熱雰囲気中の硫黄分圧が MnS などを形成するのに必要な硫黄解離圧に満たないからである。

しかし、ステンレス鋼の製造にたずさわっていると、たとえ加熱雰囲気が酸化性に保たれていても、 SO_2 の存在は、酸化を加速することを経験することがある。ステンレス鋼 SUS 27 の高温酸化の実験を行い、加熱雰囲気中の硫黄分圧が硫化物形成に必要な硫黄解離圧に満たなくとも、硫化が起ることについて、以下報告する。

2. 実験結果

加熱雰囲気を CO_2 : 15%, O_2 : 5%, H_2O : 20%, 残り N_2 に調整し SO_2 を 0, 0.05, 0.1, 0.2 % に変化させて、1300°C 2 hr の酸化試験を実施した。酸化程度の判定は剥離するスケールを除去後、酸化減量として求めた。結果を図1に示す。 O_2 の存在下でも SO_2 の影響が大きく認められる。

3. 硫化物の形成

試料番号2の SO_2 0.1% での酸化試料につき、スケールの構造および硫化物の存在につき調査した。結果を写真1に示す。図は典型的なステンレス鋼高温酸化のスケール構成で、スケールの同定はX線回折、蛍光X線分析によった。顕微鏡調査ならびにX線回折結果では硫化物の存在は検出されていない。ところがこのスケール部につきサアルファプリントを行ったところ、下図に斜線で示す範囲のみ、硫化物を検出した。そこで外層スケールと内層スケールにつき硫黄の化学分析を行ったところ、外層: 0.005%, 内層: 0.19% であった。すなわち内層スケールの約 $\frac{1}{2}$ へのみ硫化物が存在すると考えれば、実質的には最内層では約0.4%の硫黄が存在する。これは MnS に換算すれば約1%に対応する。ところで、実験に用いた加熱雰囲気に平衡する硫黄分圧は計算によると $2 \times 10^{-20} atm$ であるから MnS を形成するのに必要な硫黄解離圧 $1.6 \times 10^{-10} atm$ に較べると、はるかに小さい。それにもかかわらず硫化が起るのは、酸化スケール内の酸素ポテンシャルの変化にもとづくものと考えられる。

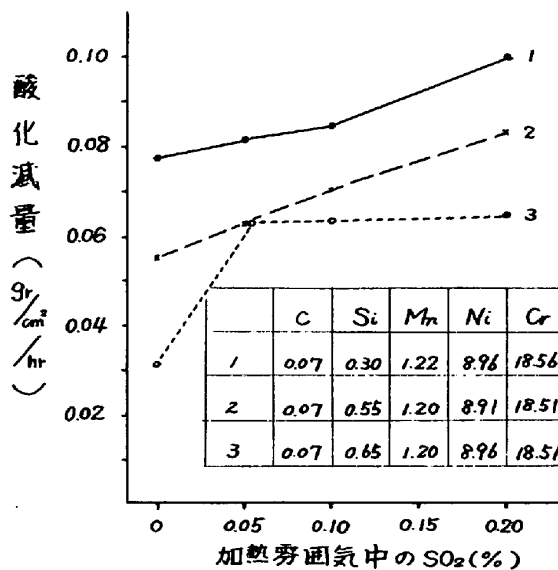
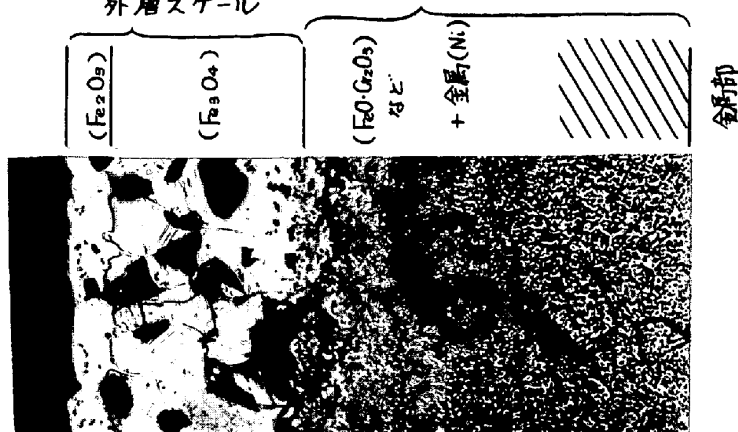
図1 酸化減量と SO_2 の関係
内層スケール

写真1 酸化スケール内の硫化領域