(254) ステンレス鋼酸化スケール中の S_2，O_2 ポテンシャル

（重油加熱によるステンレス鋼の硫化の研究 — II）

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，たとえ加熱雰囲気中の硫黄分圧が硫化物を形成するのに不充分であっても，硫化の起る場合のあることを前報で示した。本報ではこの原因につき，酸化スケール内の酸素ポテンシャル・硫黄ポテンシャルの変化に注目して検討を行った。

2．酸化スケール内の酸素ポテンシャルおよび P_{O_2}

一般的にいって，酸化スケール内に，もしいくつかの酸化物が形成されるならば，酸素ポテンシャル $RT\ln P_{O_2}$（P_{O_2} は酸素分圧）の高いものが外側に，低いものが内側になる。すなわち酸化スケール内に P_{O_2} の勾配が生じている。たとえば，前報の写真1の酸化スケールにつき，各位置の酸素ポテンシャルおよび P_{O_2} を 1300 °C で計算すると表1のようになる。

表1．酸化スケール内の酸素分圧

スケールの位置	平衡条件	酸素ポテンシャル	酸素分圧
Fe_2O_3 の最外層	加熱雰囲気中の P_{O_2} と等しい	−9.4 Kcal/mole	5×10^{-2} atm
Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の境界	$4Fe_3O_4 + O_2 \rightleftarrows 6Fe_2O_3$ の平衡	−11.4 〃	2.7×10^{-2} 〃
Fe_3O_4 と $FeO\cdot Cr_2O_3$ の境界	$6FeO + O_2 \rightleftarrows 2Fe_3O_4$ の平衡	−63.7 〃	1.4×10^{-9} 〃
$FeO\cdot Cr_2O_3$ の最内層	$2Fe + 2Cr_2O_3 + O_2 \rightleftarrows 2FeO\cdot Cr_2O_3$ の平衡	−93.6 〃	1×10^{-13} 〃
Cr_2O_3 の最内層	$4/3\,Cr + O_2 \rightleftarrows 2/3\,Cr_2O_3$ の平衡	−110.1 〃	5×10^{-16} 〃

3．酸化スケール内の硫黄ポテンシャルおよび P_{S_2}

酸化性雰囲気下での P_{S_2} は　$2O_2 + S_2 \rightleftarrows 2SO_2$　の平衡によりきまる。1300 °C におけるこの平衡式は　$P_{O_2}^2\cdot P_{S_2} = 4.5\times10^{-17} P_{SO_2}^2$　であるから，スケール内に存在する酸素ポテンシャルの勾配は，P_{S_2} または P_{SO_2} に影響を与える。一方酸化スケール内で硫化が起っていない範囲では，硫黄分の消耗がないので，何らかの形で硫黄分の拡散が可能ならば　$2P_{S_2} + P_{SO_2}$　は外部と同じになる。これは SO_2，O_2，S_2 の密閉系において，O_2 のみ消耗させた際の変化を考えればよい。P_{S_2}，P_{O_2} の計算結果は表2のとうり。

表2　酸化スケール内の P_{S_2}，P_{O_2} の関係

P_{O_2}	P_{S_2}	P_{SO_2}
5×10^{-2} atm	1.8×10^{-20} atm	10^{-3} atm
10^{-5} 〃	4.5×10^{-13} atm	10^{-3} 〃
10^{-9} 〃	4.0×10^{-5} 〃	9.2×10^{-4} 〃
10^{-10} 〃	3.6×10^{-4} 〃	2.8×10^{-4} 〃
10^{-11} 〃	4.5×10^{-4} 〃	10^{-4} 〃

4．硫化物の形成範囲

P_{O_2} と P_{S_2} が与えられた場合，金属が酸化するか硫化するか整理して示すと図1のようになる。この図にスケール内の P_{O_2} と P_{S_2} の関係を記入すると　スケール内のどの位置で硫化が起りうるか判る。図中点線ABCがスケール内の P_{S_2} と P_{O_2} の関係であるが，この結果硫化はスピネル酸化物の内側 1/2 の範囲のみに生ずることが判る。これは前報の実験結果とよく一致する。

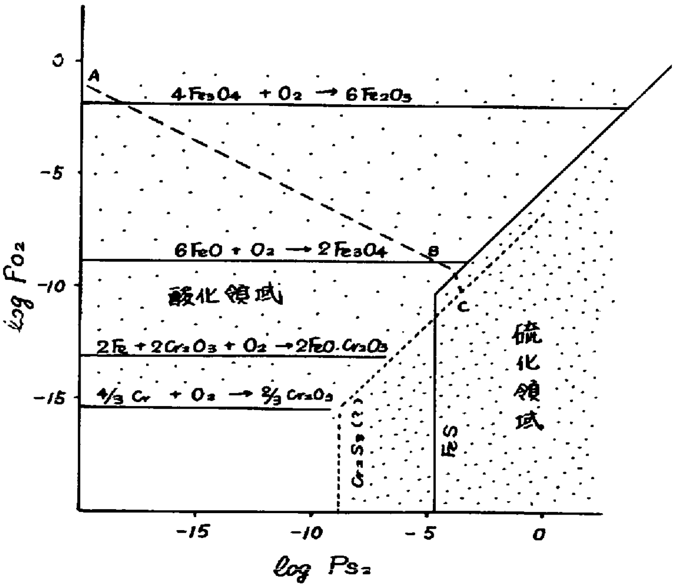

図1　酸化　硫化と P_{O_2}，P_{S_2} の関係