

名古屋大学工学部

工修 浅野正之

工博 藤澤敏治

○工博 野部吉基

工博 坂尾弘

1. 緒言

鋼中に存在する硫化物は赤熱脆性等の原因になるので、硫化物の形態、成因などを金相学的に調査した報告は非常に多い。また溶鋼の脱硫反応の基礎的資料として溶鉄における硫黄の活量係数および第3元素の影響を調べた報告も非常に多い。しかし、固体鉄における硫化物の生成について化学冶金学的に調査した報告例はほとんど見られない。本研究では、ステンレス鋼を対象としてαおよびβ相における硫黄の活量ならびに硫化物の生成条件について調べた。

2. 実験

(1) 試料作成; マグネシアるつばに電解鉄を入れ精製Ar気流中で誘導加熱溶解し、Ar+H<sub>2</sub>混合ガスによる還元を行った後、そのまま、あるいはさらに所定量の電解クロムを添加し、石英管内吸上げ水中急冷したものを、それぞれ純鉄ならびにFe-Cr合金試料とした。この吸上げ試料を幅8~10mm厚さ130~170μmに圧延・研磨して実験に供する。

(2) 装置および実験; 実験にはH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S混合ガス循環法を用いた。循環回路は、硫黄ポテンシャルを一定に保つ硫化物炉、試料と混合ガスの反応炉ならびに混合ガスの循環装置より構成される。硫化物炉は水平型でFe-FeS混合物を用い、温度の微調整が可能である。反応炉は純鉄試料1ヶとクロム濃度の異なる2~3ヶのFe-Cr合金試料を上部からつるす垂直型とし、熱対流効果による混合ガスの循環の促進をはかった。反応温度は1300℃、保持時間は12時間とした。平衡実験後の試料中の硫黄は還元蒸留メチレン青吸光光度法(JIS 1215-1979)により定量した。

3. 実験結果

Fig. 1は、種々のP<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>比で平衡させた純鉄ならびにFe-Cr合金中の硫黄濃度をプロットした結果である。

(1) 平衡定数およびe<sub>S</sub><sup>Cr</sup>; 純鉄における反応、H<sub>2</sub>(g) + S(γ-Fe) = H<sub>2</sub>S(g)の平衡定数は1300℃、P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.42 ~ 7.50 × 10<sup>-3</sup>の範囲でK' = P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> · (%S) = 0.164 ≡ Kであった。この系についてはTurkdogan<sup>5</sup>, Fischer<sup>6</sup>, およびRosengvistの報告があるが、本研究の値はRosengvistの結果とよく一致する。次に2%Crと4%Crの平衡硫黄濃度と純鉄のそれと比較することにより1300℃、α相範囲においてはe<sub>S</sub><sup>Cr</sup>(α) = -0.012を、また10%Cr, 20%Crおよび30%Crの試料における結果よりα相中でのe<sub>S</sub><sup>Cr</sup>(α) = -0.009を得た。Fig. 1の実験点を代表する各直線はこれらのe<sub>S</sub><sup>Cr</sup>から求めたもので実験結果とよく整合していることがわかる。

(2) 硫化物の生成条件; 硫化物の生成する臨界のガス組成は、硫化クロムの生成自由エネルギーおよびFe-Cr合金における活量を用いて計算した値とおよそ一致した。また硫化物は、クロム濃度の如何にかかわらず内部に存在し、高クロム濃度の場合にはさらに表面にもスケールが見られた。

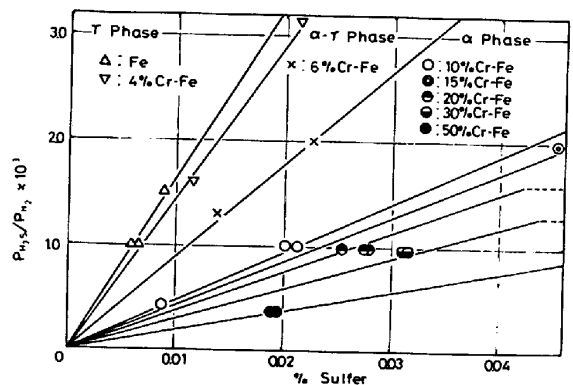


Fig.1 Effect of chromium content on sulfur content in solid ferrochromium alloys