室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

鉄鋼の硫黄蒸気による腐蝕について

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-05-23
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 西田, 惠三
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3102

鉄鋼の硫黄蒸気による腐蝕について*

西　田　恵　三

On the High Temperature Corrosion of Iron and Steel in Sulfur Vapor

Keizo Nishida

Abstract

Test pieces prepared from Armco Iron and 0.6% C steel containing 1.11% Cr were corroded in sulfur vapor at 530–930°C, and their sulfide-scale thickness or their diameter loss was measured on their sections.

Nextly, they were examined with microscope and hardness tester, and then by chemical analysis.

As the results of this study, the following details were found:

1. Critical temperature was found at about 693°C in each sample, which corresponded to the crossing position of two curves of rate constant vs. temperature relation at higher and lower range.

2. For carbon steel, it was enriched with carbon during corrosion, and the higher in temperature the faster was the enrichment resulting to the increase of hardness. But, below 630°C, it became softer in these time range.

3. The sulfide scale on the steel was discerned in two layers, in which inner one was negligible to the diameter of test piece, but outer one decreased its thickness with the curvature.

4. By the special treatment, spiral growth patterns were observed on sulfide scale of Armco Iron.

I. 緒　　言

金属および合金の酸素に対する耐蝕性に関しては，基礎的研究を始めとして，実際的目的からも種々の研究が行なわれているが，硫黄蒸気に対する金属；合金の挙動も近年硫黄の直接精錬その他の化学工業の立場から，これに劣らず重要な研究問題を含んでいることは論ずるまでもない。しかしてこれ等に関する研究を大別すると，実際的目的から来る含硫黄ガスまたは硫黄化合物を含むガス等の雰囲気での耐蝕性がおもに取扱われている。とくに SO_2 または H_2S 雰囲気，あるいはそれらを含むガス体での研究が多い。一方純硫黄蒸気による腐蝕に関しては，

* 1956年10月日本金属学会北海道支部講演会（札幌）において一部発表

村上；長崎両氏の邦文があり，各種金属合金の腐蝕研究が発表されている[1]。最近中井氏[2]によつて再びアームコ鉄の腐蝕研究が行なわれ，また中川氏[3]によつて特殊合金鋼の耐硫化性の研究が発表されている。

武井氏[4]のいうごとく，耐酸化性合金ほどにはこの耐硫化性合金の研究がなされておらず，アルミニウム合金鋼が良好であると信じられているが，またチタン合金も良好であることが報じられている。

しかしながら前記村上氏等の結果と中井氏の結果を比較検討するに，研究方法も相当異なる上，試料の形状も異なつているためか，そのデータに相当の開きが見られる。また著者は先に実際に使用した硫黄精錬釜 (12% Cr 鋼) について，その腐蝕による釜材の変化を研究した結果，合金元素の中で炭素含有量が著しく変化することを知つた[5]。

これらの諸事実にかんがみ，耐硫化性合金の研究のため，まずアームコ鉄；炭素鋼* について硫黄蒸気腐蝕を行ない，その腐蝕速度およびこれに伴なう諸現象について，得た結果を報告する。

II. アームコ鉄について

1. 実験装置およびその方法

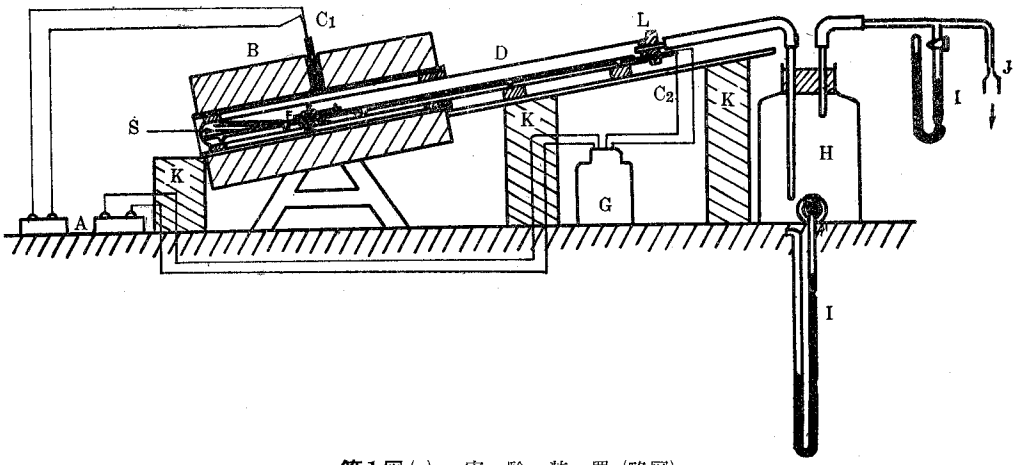
使用した試料としてはアームコ鉄 (1″×1″×12″) 材でその組織は写真1に示すごとく，またその化学成分は第1表の通りである。これから直径 7 m/m，長さ 15～17 mm の棒状試料を調整し，エメリー紙 03 まで研磨し，ベンゼンで洗滌して実験に供した。

実験装置は第1図 (a) に示す通り，大体村上氏等のそれと大差なく，一端熔封のシリカチュブ (内径約 35 m/m) を約 20 度傾斜してシリコニット電気炉に装入し，事前に反応管の下端に硫黄の必要量を装入し，加熱前に 1 mm Hg 以下まで減圧し，これを所定温度に保持した炉内

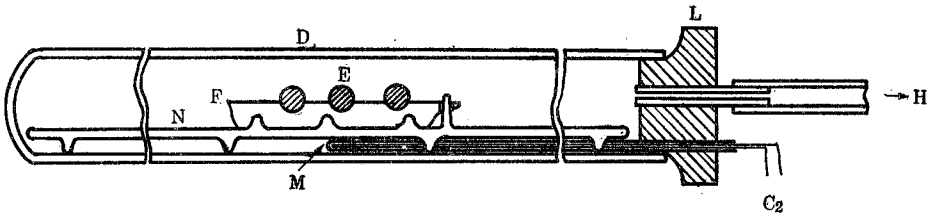
第1表 アームコ鉄の成分値

C%	Si%	Mn%	P%	S%
0.015	0.07	0.20	0.008	0.010

1 村上；長崎： 日本金属学会誌，第3巻 (昭和14年)，第1報，第2報.
村上；柴田： 同上，第4巻 (昭和15年)，第3報.
2 中井： 日本鉄鋼協会誌，第41年，第3号 (1955年).
3 中川： 日本金属学会春季講演大会 (東京) (昭和31年).
4 武井： 表面技術協会誌，第7巻，第3号 (昭和31年) 巻頭言.
5 西田： 室蘭工業大学研究報告，第2巻，第2号 (昭和31年).
* 後述の如く，1.1% Cr 含有の低クロム鋼である。



第1図 (a)　実　験　装　置 (略図)



第1図 (b)　反応管内部構造 (略図)

A : Pyrometer	B : Siliconit Furnace	C_1, C_2 : Thermo-couple
D : Silica Tube	E : Sample	F : Boat
G : Cold Junction	H : Bottle	I : Manometer
J : Vacuum Pump	K : Stand	L : Rubber Stopper
S : Molten Sulfur	M : Thermocouple-protective tube	
N : Suporter (Silica)		

に挿入した (所定温度まで約5分を要する)。反応管内の試料台としては，第1図 (b) に示したごとく，シリカ棒に脚および爪をつけ，この爪上に試料台ボートが固定出来る様にした。またこのボートにも溝をつけ，試料の落下を防止した。

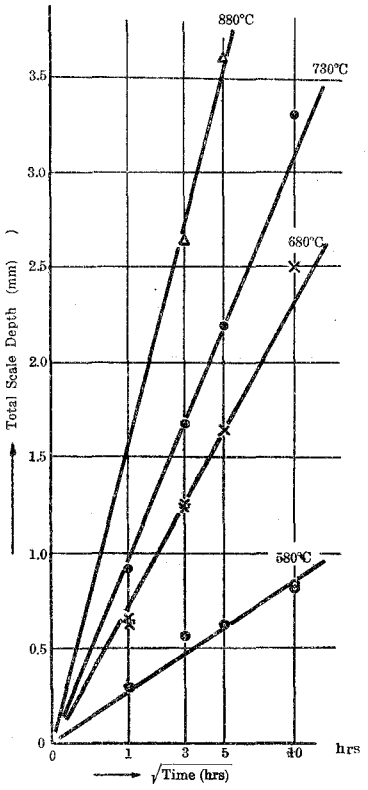
試験温度の測定には内径5 m/m，肉厚0.5 mm のシリカチュブ内にクロメルアルメル熱電対を挿入し，これを反応管内の試料直下にその先端が来る様にした。炉の温度は別に外部から図に示す C_1 の位置から熱電対を挿入して測定し，温度調節の目安とした。一般に低温度では反応管内外で温度差がないが，750°C 以上になると明らかに炉温の方が高く，その差が 100°C 内外であつた。実験温度は 880°，730°，680°，580°C を規準とし，この温度維持に当つては，±5°C の精度である。測定時間は 1，3，5，10 時間を規準とした。反応時間終了後，反応管を炉外に引出し 100°C 位までそのまま冷却し (この間約 25 分)，試料を取出して重量増加を測定

し，また樹脂に埋込み，その断面を取つて顕微スケールによりスケール厚および直径減少を測定した。

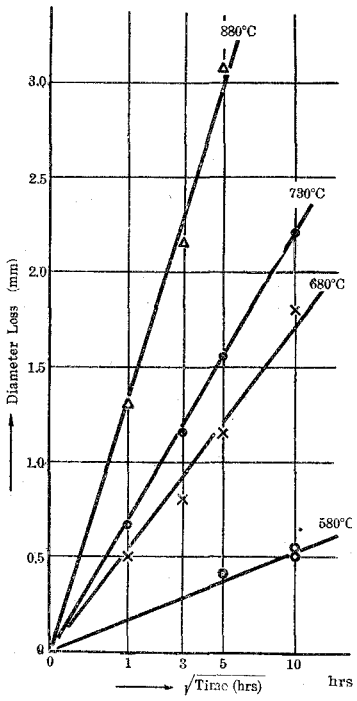
反応管内の硫黄蒸気圧に関しては，村上氏等によれば，最初減圧状態にあつても，硫黄熔融体直上にあれば発生する硫黄蒸気圧は1気圧を維持することをのべているので，本測定においてもこの条件が維持されるものと考えられる。

2. 実験結果および考察

アームコ鉄の各温度におけるスケール厚および試片の直径減少を腐蝕時間の平方根に対して表わすと，第2図；第3図の通りである。これから判る通り，本測定の範囲内においては，スケール厚も直径減少も共に時間の平方根に対して直線的に変化している。この事はすでに銅の酸化物に対して Pilling；Bedworth[6] が指摘しており　又村上氏等の結果とも一致している。今一応これから各変化の速度恒数を求め，これの対数を，各測定温度（絶対温度）の逆数に対



第2図　Armco Iron の腐蝕によるスケール厚の増加



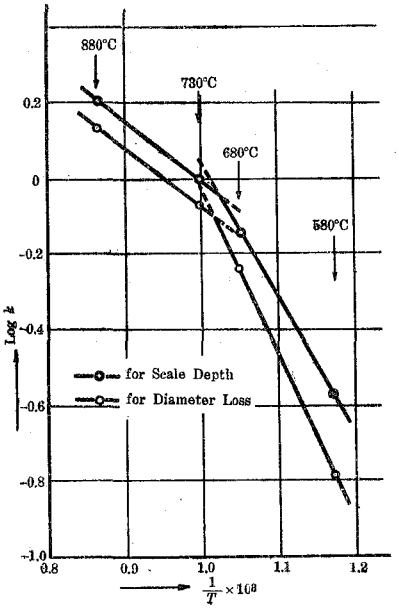
第3図　Armco Iron の腐蝕による直径の減少

6 N. B. Pilling and R. E. Bedworth: J. Inst. Metals, 29 (1923) 529.

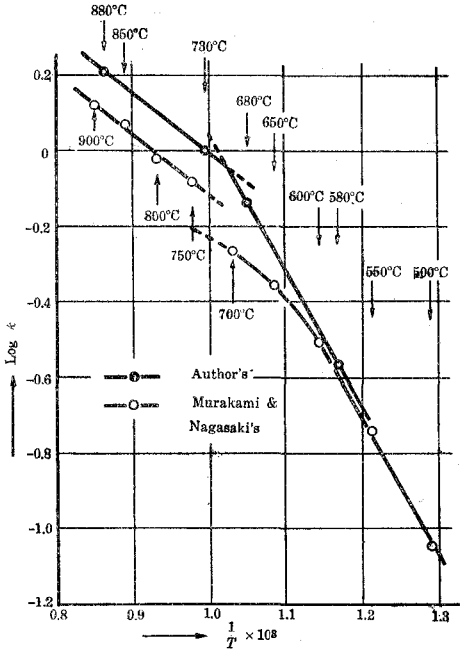
して示すと，第4図のごとくなる。これによれば，いずれの場合にも同様にある温度でクニックが現われている。この温度はこの図から夫々700°C；710°Cである。しかしてFe–S系状態図[7]からは，1気圧の硫黄蒸気圧のもとでは693°Cを界として，高温ではFeS(固溶体)のみが生成し，これより低温度ではFeS(固溶体)+FeS_2(固溶体)なる合成スケールが存在することが示されている。この臨界点にくらべて本測定結果が幾分高いが，本実験の精度からいつて，このクニックがこの臨界点に相当することが考えられる。

村上氏等[8]によれば，アームコ鉄の場合，前述の臨界点附近で何等クニックが見出されないことを報じているが，その得たデータを一応唯今の結果と併記すると第5図の様に示される。これによれば，600°C以下においては大体両者共に一致しているが，それより高温になるに従い，著しく偏倚して来ることが示される。しかも750°C以上では両者がほとんど平行である。

著者の研究方法および試料の組成；形状等は村上氏等のそれとほとんど一致しているが，詳細に研討するに，その温度測定方法が異なつているのみである。すなわち，彼等の測温は反応管と電気炉壁の間に熱電対を挿入して行なつている。著者は先にも示した通り，反応管内で試料の直下にその先端を近づけて行なつた。念のために電気炉温度と反応管内の温度とを測定



第4図　Armco Iron の各種速度恒数の温度による変化



第5図　Armco Iron に対する他研究結果との比較

7　Metals Handbook (1948年版) p. 1215.

8　村上；長崎：　前掲脚註1)参照.

するに，700°C 以下では一致しているが，それ以上の高温になると 50～100°C 位の偏りを生ずるのが見られた。又空の反応管の場合には，かかる内外での温度差が殆んど見られなかつた。かかる事実から見れば，村上氏等の高温におけるデータはそれぞれもつと低い温度に相当するものと考えられ，しかも先述の臨界点附近でクニックの生ずることも可能と考えられる。

ふたたび第4図において両種速度恒数の比較検討をするに，この臨界点以上の温度では両者の直線の傾斜が大体一致しているが，それ以下の温度では，スケール厚の方が幾分傾斜が少ない。この点に関しては村上氏等も指摘している通り，臨界点以下の温度では，当然 FeS_2 (固溶体) のスケールが存在している筈であり，しかも，これのモル比容が FeS のそれに比較して大であるから，その量によつて，スケール厚がより大となること，従つてスケール生成速度も大となることが考えられる。この両者の差の僅小から見て，FeS_2 層の厚さは FeS 層の厚さに比較して僅かであろうことも推察される。

普通には，かかる速度恒数の温度変化から活性化エネルギーを求めるが，唯今の場合には後述する様に，拡散の生成スケール厚がその原試料の直径によつて異なつて来るので，直接決定出来ないが，大体の比較は可能と思われ，低温で2相共在の場合の方が，高温で単相の場合よりも，その要するエネルギーが大であることだけは言い得ると思われる。

3) 腐蝕した試片のスケールについて

腐蝕によつて生成したスケールは，一般にその表面が平滑でなく，特に高温；長時間の腐蝕程その表面状態が粗雑である。しかも，その表面は微細な粒子からなる微少の凹凸があり，顕微鏡で見ても，大体の粒子境界以外は判然としないが，これは腐蝕後常温まで冷却する間に硫黄蒸気が凝着するためであろう。かかる条件を変えてやると (例えば，反応時間終了後短時間空気混入する)，美麗な結晶粒子が見られ，これには Loop Steps や Spiral Growth Patterns が見られる[9] (写真2)。その横断面では，試料の表面附近では微細な粒子から成り，外方に行くに従つて粗大となることが知られるが，村上氏等の言うごとく2層は見られなかつた。またこの2層の境界での剝離も見られなかつた。とくに本試料の隅では，後述する様に，その厚さが少なくなつているのが観察される。さらにまた，スケール厚においても，円筒面上よりも平面上の方が大であることが知られた。

III. 低クロム中炭素鋼について

1. 試料および実験方法

アームコ鉄の実験結果を考慮して，次に低クロム中炭素鋼の試片を使用した。この試片の化学分析値は第2表の通りであつて，その組織は写真3に示すごとく，微細なパーライト組織

9 西田および幸田： 金属物理，第2巻，第4号 (1956).

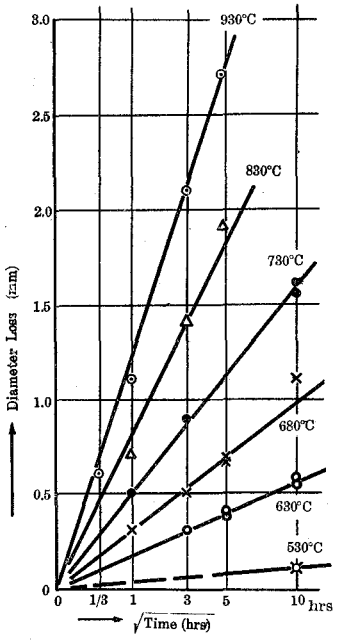
第2表　試片の成分値

成分元素	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
重量 (%)	0.60	0.42	0.28	0.015	0.034	1.11	0.02	0.18	0.07	0.011

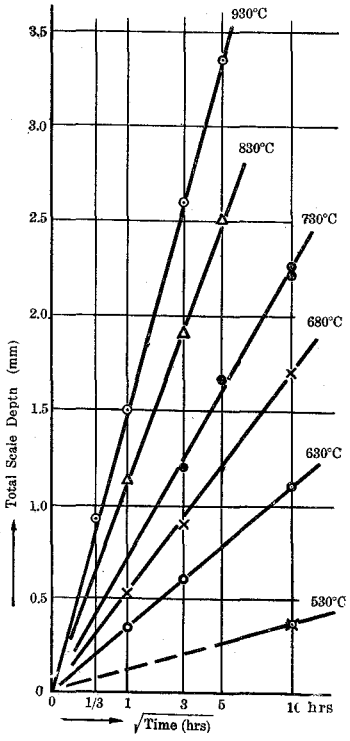
となつているのが見られる。これを先の場合と同様の形状に調整し，同様の条件で腐蝕を行なつた。測定温度は930°，830°，730°，680°，630°C，および530°Cを規準とし，その精度は±5°Cである。測定時間も大体アームコ鉄と同様であつた。

2. 実験結果および考察

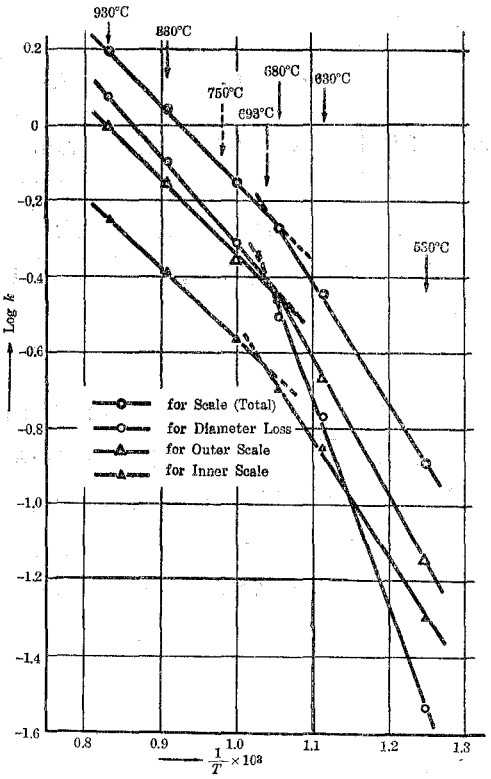
スケール厚の増加；直径減少を時間の平方根に対してプロットしたものが第6図；第7図である。この場合にも本表現では直線的関係が見られる。またこの試片では生成したスケールが後述のごとく，明確に2層に別れて見えるので，両層の厚さをも測定したが，これも時間の平方根に対して直線的に表現される。これより各速度恒数を求め，温度に関するプロットをすると，第8図のごとくなる。これによれば，すべての速度恒数は，ある温度でクニックが現れ



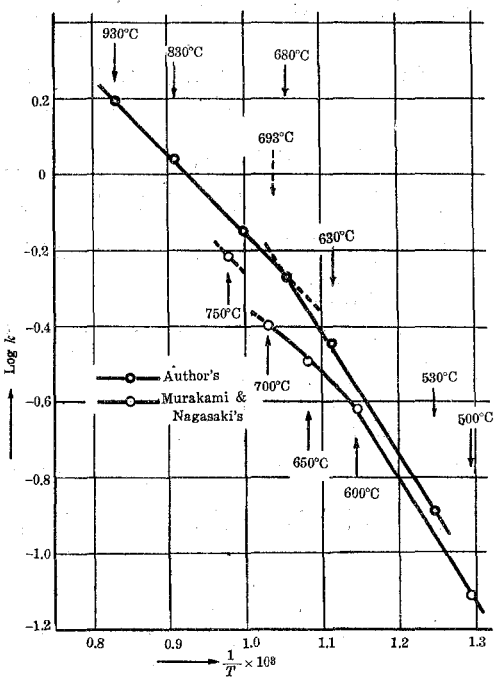
第6図　Carbon Steel の腐蝕によるスケール厚の増加



第7図　Carbon Steel の腐蝕による直径減少



第8図 炭素鋼の各種速度恒数の温度による変化



第9図 炭素鋼に対する他研究結果との比較

ており，スケール厚からは685°C，直径減少からは694°Cとなる。すなわち，この試料でも大体693°C(状態図から見られる臨界温度)附近にクニックがあることを示している。しかして本測定からは他にクニックが見られない。本試料では0.6% C，1.11% Crの鋼で，これらの合金元素ではE. C. Bain[10]によれば，大体共析温度：750°C附近，共析組成：0.69% C附近である。従つて750°C附近で，オーステナイト⇌パーライト＋フエライトの変態が腐蝕に対して影響をおよぼす可能性を含んでいる。しかし一方，アームコ鉄(測定温度内ではα鉄)の腐蝕に対する傾向を考えて，本試料の組成では上記変態点での変化はあまり多くないことが予想される。

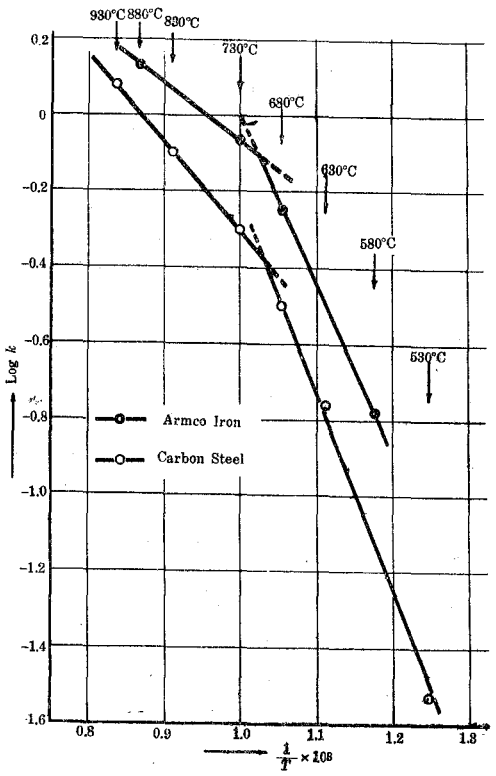
また各種の速度恒数について，その傾向を比較するに，スケールの内；外両層では外層よりも内層が厚さが少なく，臨界点より高温では，大体両者共その傾斜が平行で，従つてスケール生成に要するエネルギーが同一と看做され，一方低温では外層が内層よりもその傾斜が大であり，その生成に当つてはより多くのエネルギーを必要とするであろう。また直径減少とスケール厚増加に関する傾向を比較するに，アームコ鉄の場合よりもその低温における傾斜の差異

10 E. C. Bain: "Functions of The Alloying Elements in Steel" (1939), A.S.M.

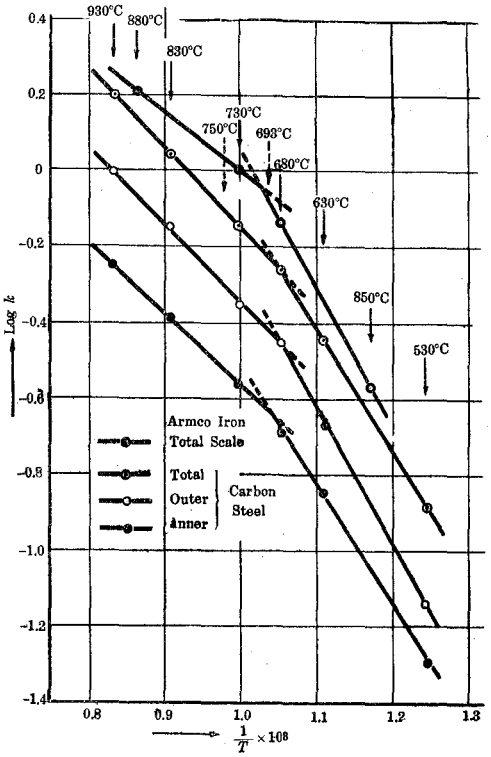
が著しい。この点については目下の所不明である。

参考のため，村上氏等の共析素炭素鋼 (0.89% C) に関する測定結果と比較すると，第9図に見られる様に，低温においては著者の測定結果と同一傾斜を示し，この点から炭素含量の多少が，少量の Cr 含有の有無よりも大なる効果を有することがわかる。高温になるに従つて (村上氏等のデータは 750°C まで)，やはりアームコ鉄の場合のごとくその偏倚が生じて来る。

さらに，アームコ鉄との比較を示せば第10図 (a), (b) のごとくである。これによればクニックより低温では，ほぼ両者平行な直線を示すが，高温では，アームコ鉄の方がより小なる活性化エネルギーをもつてスケール生成が行なわれることを示すものであろう。もちろんその恒数の値はアームコ鉄の方が大であることが知られる。



第10図 (a)　直径減少速度恒数と温度との関係



第10図 (b)　スケール厚増加速度恒数と温度との関係

3. 腐蝕した試料の顕微鏡的観察

腐蝕した試料の本体は腐蝕前と大部その様相が異つている。次にこれを写真と共に述べる。

(1) 630°C での腐蝕試験の場合には10時間まで大体素材の表面層にも，中心部にもその組織の変化は見られない (写真4～6)。

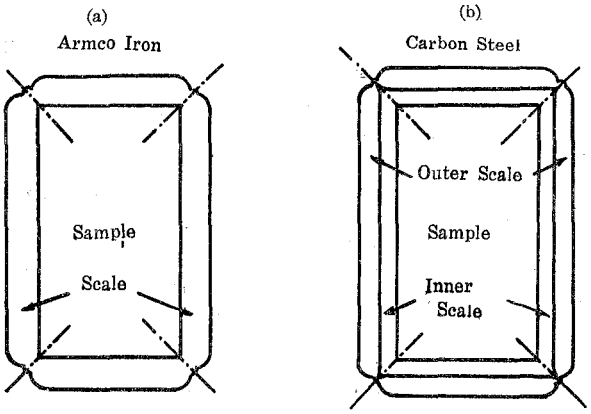
(2) 730°C での腐蝕では，素材中心部の組織が変化し，10時間腐蝕では明らかに腐蝕液(5% HNO_3 アルコール溶液)でも犯されない大形の結晶粒子が現われて来る(写真7～10)。また表面層にも網状の前記腐蝕液で犯されない組織が現われている。後者の組織はピクリン酸ソーダ溶液の腐蝕によつて判然と着色するので，θ 相であろうと考えられるが，前者の中心部の結晶粒子については不明である。

(3) 830°C の場合には，前記(2)でのべた変化が短時間で発達している。特に5時間腐蝕では，表面の網状組織が鱗型に侵蝕された跡を示しているのが見られる(写真11～13)。

(4) 930°C ではこの変化がさらに短時間で生じているが，注目すべきことは，表面層の硫化物との境界で，先のより低温において連続生成しているのが見られた被覆層がなく(1時間以上の腐蝕)，また中心部での結晶粒子が花模様を呈していることである。従つて，この温度では，θ 相の連続層が得られない程腐蝕(硫化)の進行速度が大であることが考えられる(写真14～17)。

次に硫化物スケールについての観察結果をあげれば，下記の様に要約される：

(1) 腐蝕生成した硫化物スケールの外観；形状は共に，先のアームコ鉄のそれと全く同様である。すなわち，第11図(b)に示した通り，スケールのコーナー部分は凹所を生じ，しかも残つた試料本体は腐蝕前の形状と相似である。



第11図 各種スケールの生成状態(略図)

(2) 著しい特色としては，硫化物スケールが明らかに2層に別れているのが見られ，しかもその内層；外層の形状がコーナーで異なつていることである(写真18b；c，および第11図(b))。すなわち，外層ではそのコーナーが最も薄くなつているが，一方内層ではむしろ試料本体の相似形よりは尖つている。

(3) また内層；外層の厚さを比較するに，内層は，いかなる曲面でもほとんど同一厚さを示す(温度；時間が同一である場合)が，外層においては，曲面(ただいまの場合には円筒面)での厚さが平面(試料両端の平面部分)上での厚さよりも少いことが見られる。

4. 腐蝕した試料本体の硬度および炭素量について

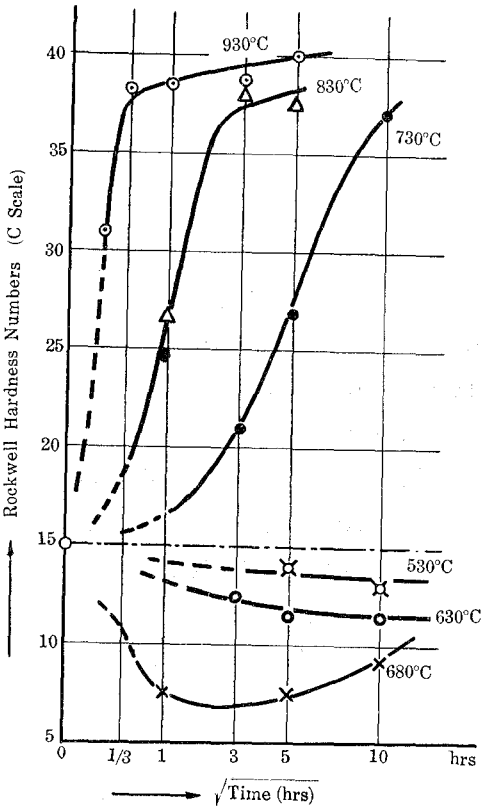
先の顕微鏡観察から，試料本体の組織が腐蝕条件の変化によつて著しい差異を示すので，次に硬度測定およびその炭素量の分析を行なつた。

(1) 硬度変化について

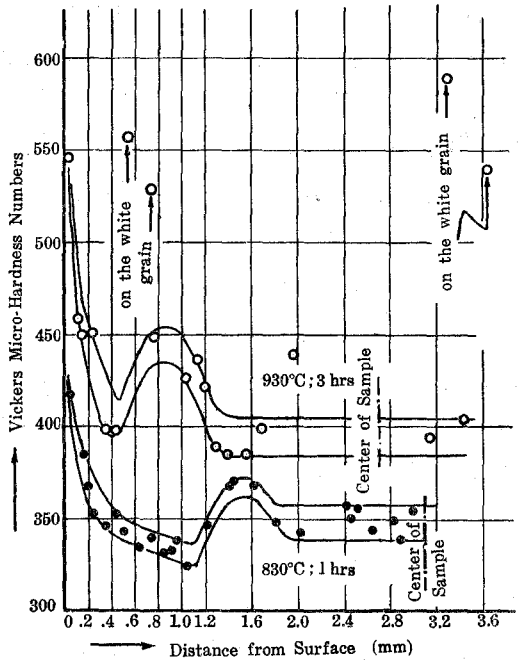
ロックウエル "C" スケールで硬度を測定した結果を第12図に示す。これは，試片の横断面について，両端からある程度内側，しかも側面から2～3 mm 内側で，測定回数最小4回の平均値を示したものである。これによれば，730°C 以上と680°C 以下とでは明らかに差異が見られる。すなわち，高温では，時間の経過につれて，短時間に硬度が増加し，より高温ほどその変化が早い。しかも，この硬度がある程度（約 $R_C=37$）になるとその増加が緩慢となる。一方680°C 以下では高温ほど焼鈍効果が現われ，530°C；630°C では10時間でもその硬度の降下が見られるが，一方680°C では3時間後はふたたび増加して来る。

これらの現象について考えて見るに，930°C；830°C では，その状態図から考えて，あるいは焼入れ効果も一応は考えられるが，730°C；680°C で長時間腐蝕によつて硬度増加を示すことから考えて，θ 相組成変化か，さもなければ別な変化を伴なつていると考えることが妥当であろう。

さらに，腐蝕表面の網状組織や，中央の白色粒子（前掲写真参照）がいかなる硬度を示して



第12図　Carbon Steel の腐蝕による硬度変化

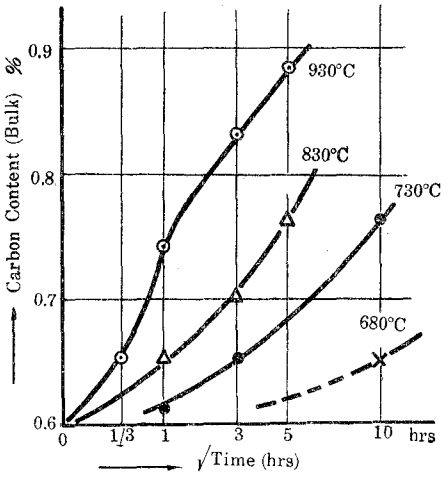


第13図　Carbon Steel の腐蝕した試料の断面の微小硬度値（荷重＝500 gr）

いるか，その確認のため，微少硬度計を使用し，表面から内部までの硬度変化を測定した(荷重=500 gr)。その中，一例をあげると第13図のごとくであつて，高温ほど表面硬度の増加が明瞭であるが，バラツキが大であり，低温となるに従つて，そのバラツキが少なく，また表面硬度の増加も著しくない。とくに，930°C；3時間腐蝕の場合で言えば，白色結晶の量が増加し，その場所では硬度が異常に高く示されている。

(2) 炭素量の変化について

このことについては，先に著者が12% Cr鋼製の硫黄精錬釜において，硫黄腐蝕に伴なう炭素の量増加を見出し，しかもCrをはじめとし，他の元素については大差なく腐蝕が進行することを発表したが[11]，今回も主として炭素量の変化のみを目的とした。もちろん，本試片が小形であるため，全体の炭素量についてである*。これを時間の平方根に対してプロットしたものが，第14図である。もちろん，この場合にも，試片の両端をある程度除去したものを使用して，他の影響をさけた。これによると，最初0.6% Cであつたものが，最高0.88% Cまで上昇している。しかして，この値は試片全容積についての平均値であり，先の顕微鏡観察による表面附近の状態をも考えると，この試片の表面附近ではさらに高濃度の炭素量となつていることが推定される。

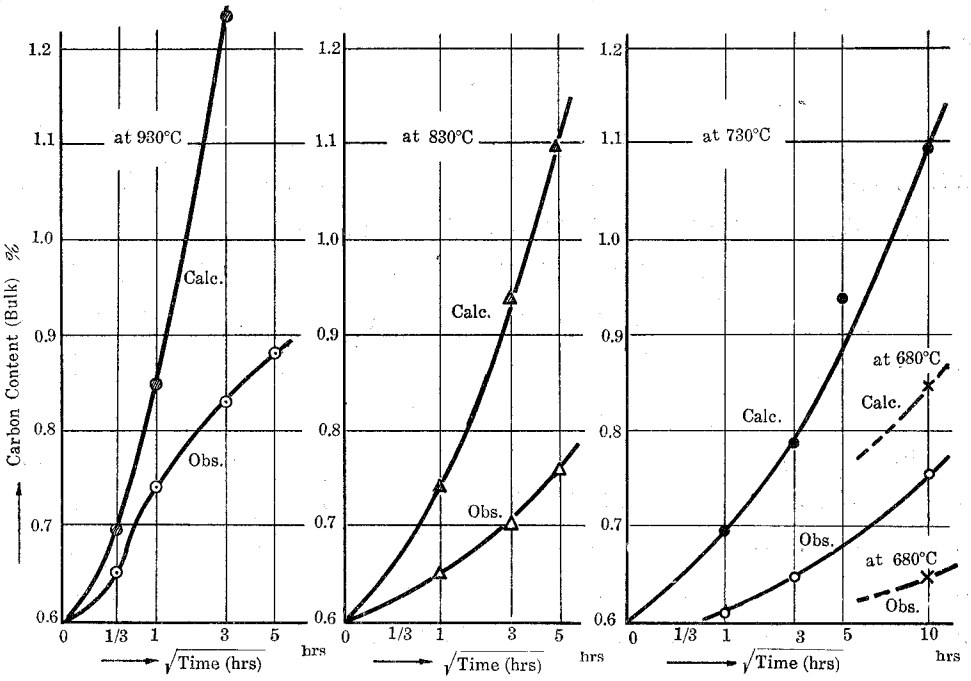


第14図 腐蝕による炭素量の変化

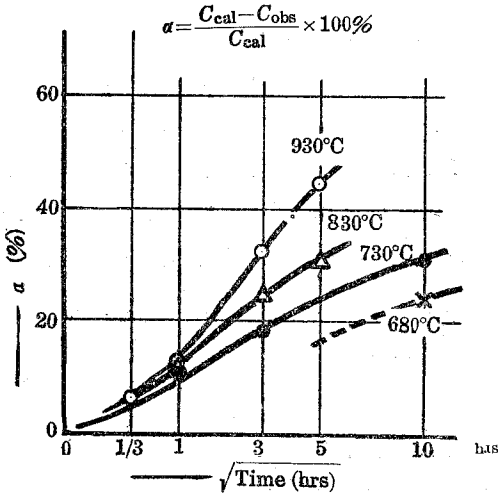
今，試片の直径が腐蝕によつて減少する際に，そこに含まれていた全炭素量が残留すると仮定して計算して見ると，その時間的経過は第15図(calc.)のごとくなる。従つて，そこに含まれていた全炭素量のある割合の量が残留することになる。そこで，この値から，逆に腐蝕によつて，試片から放出される炭素量の割合(α)を計算図示すれば，第16図(a)のごとく，高温度ほど，この値が大となつている。しかし，これは，高温度ほど，試片の直径減少が大であることにもよるので，これをその減少した容積当りで示したもの(β)が第16図(b)である。これによれば，明らかに低温度ほど，単位容積当り，腐蝕によつて放出される炭素量が大となつて示され，本測定の範囲では一定値に近づく様に見えるが，一方930°Cの場合には，短時間で，それが一度一定値になり，以後は時間の平方根に対して直線的に増加している様に見える。これは先の顕微鏡観察から見られる結果とも一致して，短時間腐蝕で一度θ相がその腐蝕表面に

11 西田：前掲脚註7)参照.

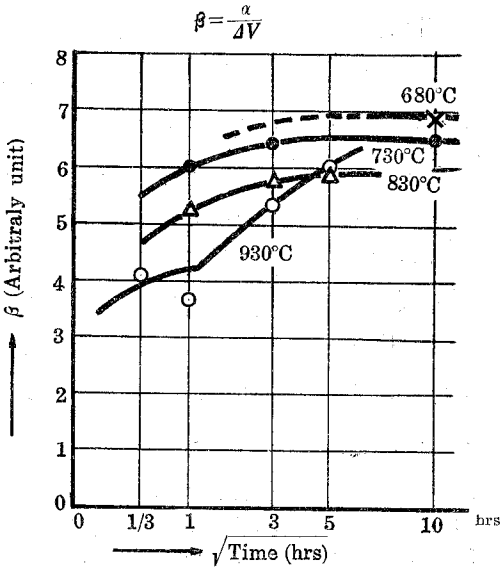
* 本分析に当つては日本製鋼所室蘭製作所前川博士の御好意による。



第15図　腐蝕による炭素量の変化



第16図(a)　腐蝕による板出炭素量の変化



第16図(b)　腐蝕による放出炭素量の変化

被覆を生ずるが，以後は，この相の被覆が完全に出来ないほど，腐蝕が早いためであろうと考えられる。

硫黄腐蝕による炭素鋼中の炭素量増加に関しては，古くは1924年に W. H. Hindley[12] が H_2S 零囲気中で加熱 (800°C) すると，硫黄の内方拡散により，炭素が試片の中心方向に移動することを，試片表皮の分析から見出しておりまたこれと関連して，A. Preece ; K. J. Irvine[13] が鋼中の炭素が硫化物スケールを通過出来ないことを色々な研究から発表している。この事はまた著者の先の研究において，Cr 鋼でも炭素量が硫黄腐蝕によつて増加することを見たが，いずれも同様の現象であろうと考えられ，鉄の硫化物被覆 (FeS) は炭素に対してはスクリーンの役目をしてこれを通過させず，もし通過する場合には，むしろ炭化物という大きな粒子 (包含物) として硫化物被覆中に含まれることは事実である (第16図(b)参照)。

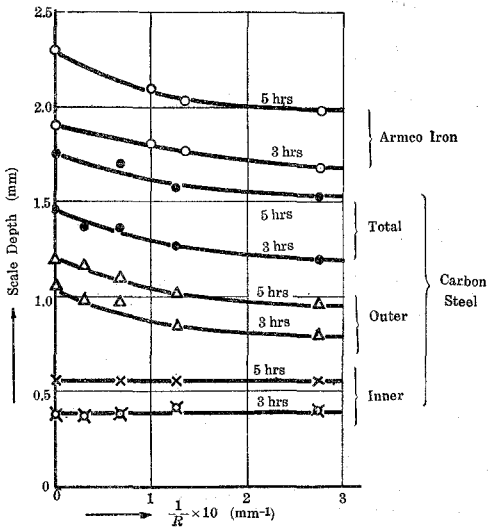
硫化物被膜の生成機構に関しては，村上氏等の研究結果によると，Fe 原子；S 原子両者の同時拡散によるが，さらに被膜の内方では S 原子の内方拡散，外方では Fe 原子の外方拡散が行なわれるべきで，この際内方で Fe 原子よりもはるかに小さい炭素原子が被膜通過を行ない得ないことはむしろ別の観点から解釈されるべきであつて，これに関する結論は，さらに硫化物中に生成する内；外2層の詳細な研究によらねばならない。

IV. 腐蝕試片の形状効果

先に観察した通り，試片棒の曲率の変化によつて，生成する硫化物スケールの厚さが異なること，また炭素鋼においては内；外2層に著しい差異が見られることから，曲率半径の小なる試片で得た速度恒数から平面試片での速度恒数，ひいては，拡散恒数を得るため，Andrews ; Dushman[14] および Pirani ; Sander[15] が行なつた計算法を使用して算出を試みたが，これら両者の研究における条件とは大部異なるため，その計算結果があいまいとならざるを得なかつた。そこで，実際に曲率の異なる試片棒を用い (平面試片をも含む)，730°C で3時間；5時間の腐蝕を行なつた。得られた結果は第17図に見られるごとく，アームコ鉄も炭素鋼も同様に試片棒の半径 (R) が異なるに従い，その生成スケール厚も異なつて来，平面に近いほど厚いスケールが得られることがわかる。とくに注目すべき事は，炭素鋼において，外層がアームコ鉄のスケールと同様の経過をたどるに対して，内層はその曲率の変化に無関係な厚さを有していることである。これは，先の試片コーナーにおける2層の形状と関連して拡散機構解明に重要な意味を有しているもの考とえられる。

12 W. H. Hindley : J. Iron & Steel Inst., 1924, No. I, p. 465.
13 A. Preece and K. J. Irvine : J. Iron & Steel Inst., 1947, Vol. 157.
14 M. Andrews and S. Dushman : J. Phy. Chem., 1925, 29, 462.
15 H. Pirani and J. Sander : J. Inst. Metals, Vol. 73 (1925).

これらの結果は単純な曲線として現わし得ない以上，簡単にその異なる曲率での速度恒数から平面上でのそれを求めることが出来ず，従つて物理化学的な研究結果を得るためには，平面試片での実測の方が簡単であることがわかる。さらに，実際に硫化物生成条件で使用される容器の形状が内側に半径の小なる凹所を有する様な場合には，そこに他の場所よりも厚いスケールが生じ，熱伝導が悪化し，ために異常加熱の現象等を生じ，破損の時期を早めることになろう。



第17図　試料の曲率の変化による生成スケール厚の変化 (730°C)

V.　硫化物スケールに関する考察

先にのべたごとく，硫化物スケールが試片棒のコーナーにおいて，特異な形状を示しているがこれに関連して，G. Hägg ; I. Sucksdorff[16] によれば，FeS (50 原子% S) に S 原子が過剰に固溶する場合の単位胞の容積は，最高固溶限度 55.5 原子% S まで，59.8 Å^3 から 57.3 Å^3 まで収縮しており，また 50 原子% S より S 原子濃度が少ない場合には，等モル化合物の単位胞容積と同じであることが示されている。従つて，試片の表面に化学反応によつて最初に出来た FeS の薄層を通して，Fe|FeS 境界の内側に S 原子が侵入し，FeS|$S_2^{(g)}$ 境界から外方に Fe イオンおよび電子が出て来るとき，内側ではその硫化物に容積変化はないが，外側においては，反応生成した硫化物中では S 原子過剰 (Fe 原子不足) を生じ，その結果，コーナーにおける形状が生ずるものと考えられる。

またアームコ鉄スケール表面に見られる渦巻模様についには，これと関連した研究は A. R. Verma[17] がその著書に多数の例をあげて説明している通り，スケール表面に垂直にラセン転位線が現われているためと解釈されるが，一般にはこれまで，金属の凝固；化合物 (有機；無機) における蒸着，あるいは過飽和溶液からの析出等が挙げられている。しかしながら唯今の様な化学反応を伴なう被膜生成においても，また同様の機構が成立していることが考えられ，この場合にも，その結晶原子の配列に関するエネルギーを最小にする様に生成が行なわれていることを示すものであろう。

16 G. Hägg and I. Sucksdorff : Z. phy. Chem., (B) 22 (1933), 444.
17 A. R. Verma : "Crystal Growth and Dislocations", Butterworth Scientific Publications, London (1953).

この模様は，アームコ鉄試片について，特殊な処理を行なつた結果観察出来たが，炭素鋼においても，その内外両層の組織の観察から考えて，この外層表面にも，適当な処理によつて，やはり渦巻き模様を見出すことが出来るであろう。

後　　記

近年，金属酸化物等の反応生成機構に関して，イオン欠陥を考慮した Wagner の理論[18] が展開されこ，れによつて，諸事実の新解釈が行なわれて来たが，これと同時に，実験的にも，K. Hauffe[19] 等が，鉄；ニッケルおよびニッケル合金の硫化物被膜生成に関する研究を発表している。これによれば，鉄の硫化速度恒数の対数と，硫黄蒸気圧の対数とが直線的関係にあることが示され，従つて，硫黄の蒸気圧が正確に規定されることが必要であり，この実測に当つては，各温度における平衡硫黄蒸気圧を使用する方法を採用している。かかる意味においても，実測方法および，試料の形状等を適確に定めて，始めて合金等における硫化腐蝕の機構が解明されるであろう。

VI. 要　　約

以上の諸考察を要約すると次のごとくのべることが出来る：

1) 硫黄蒸気中におけるアームコ鉄の硫化腐蝕を研究した結果，693°C のいわゆる臨界点附近では，その速度恒数～温度関係曲線にクニックが示され，これは，それより高温度では FeS スケールのみ，低温度では $FeS+FeS_2$ の合成スケール生成のためであろうと推定される。

2) 1.11% Cr 含有，0.6% C の炭素鋼を同様に腐蝕した結果，上記 1) と同様の温度附近に同様のクニックを得たが，さらに次の事実が判明した。

a) 腐蝕の進行につれて含有炭素量が増加して来るが，本測定の範囲内では 830°C までは高温度ほど，その増加が多いが，930°C では最初は増加が他の温度でよりも大であるが，ついでそれが少なくなる。この現象のため，炭素鋼材では 730°C 以上の腐蝕温度では急速に材料の硬度が増加する。

b) 硫化物スケールが明らかに 2 層に別れており，内層は試片の表面の曲率に無関係であり，外層は，平面に近いほどその厚さが大である。この事はアームコ鉄についても同様である。

c) 小量の Cr 含有では，なんら耐硫化性には効果がなく，炭素含有量の大なるほど，より効果的であることが，村上氏等のデータと比較することによつて確かめられた。

---

18 C. Wagner: "Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals" in "Atom Movements, Am. Soc. Metals (1951) にその要約があり，また，K. Hauffe: "The Mechanism of Oxidation of Metals and Alloys at High Temperature" in Progress in Metals Physics", Vol. 4 (1953), pp. 71-104; W. Jost: "Diffusion in Solids, Liquids, Gases" (1952) にもその要約がある。

19 K. Hauffe and A. Rahmel: Z. phy. Chem., 199 (1952), 152.

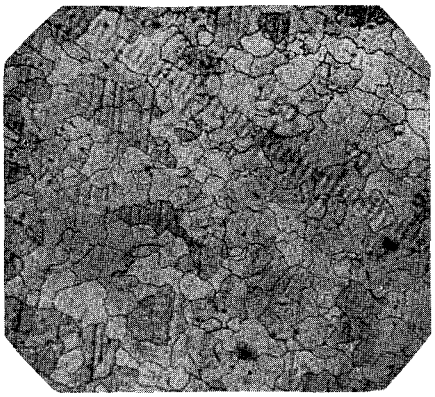
3) 硫化物スケールの試片コーナーにおける形状から，その生成機構を論じた。

4) 2) の b) にあげた事実から，実際使用容器等では，なるべく半径の小さな凹所が不利であることが推察される。

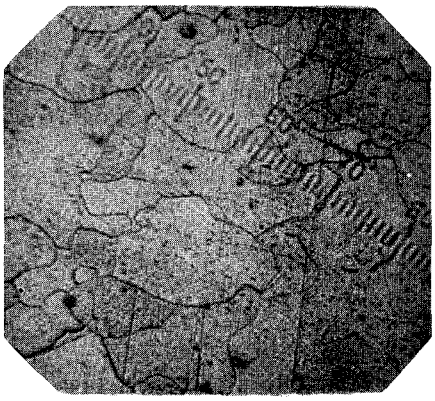
5) アームコ鉄試片上に生じた硫化物スケールが渦巻模様を有することから，簡単な考察を行なつた。

終りに当つて，本研究における分析を御援助下された日本製鉄所室蘭製鋼所前川静彌博士，ならびに，結果について種々御討議下された北海道大学教授幸田成康博士の両氏には深甚なる感謝の意を表すると共に，本研究の実験に御援助を惜しまなかつた工学士水野寛君に厚く御礼を申し上げる次第である。

(昭和32年4月30日受理)

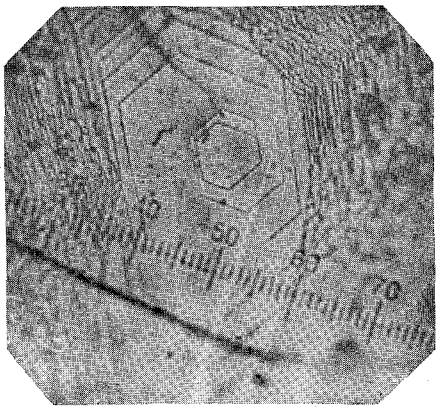


× 93



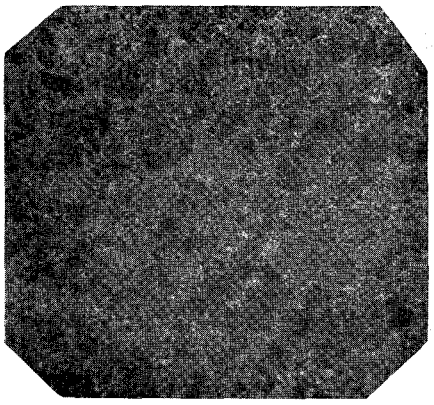
× 300

写真 1　アームコ鉄試片の内部組織

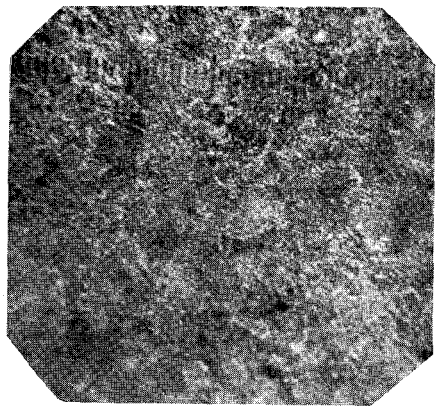


× 300

写真 2　アームコ鉄上の硫化物に見られる
Spiral growth pattern.

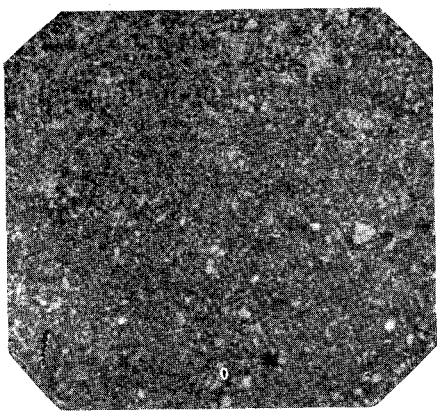


× 93

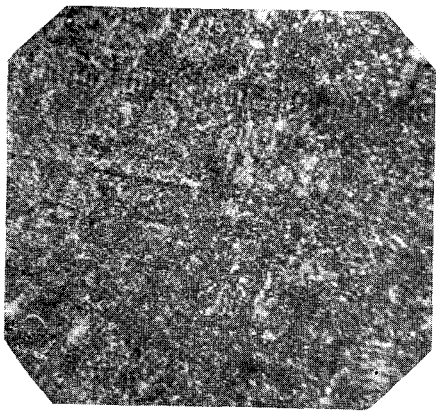


× 300

(a)　横　断　面



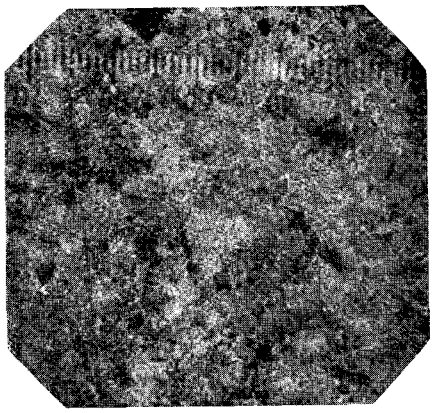
× 93



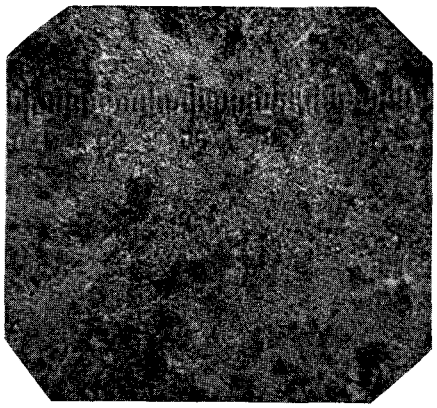
× 300

(b)　縦　断　面

写真 3　標　準　組　織

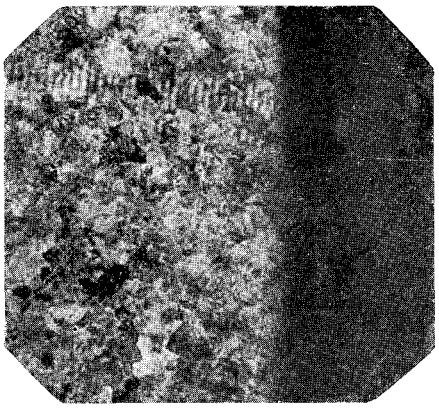


× 93

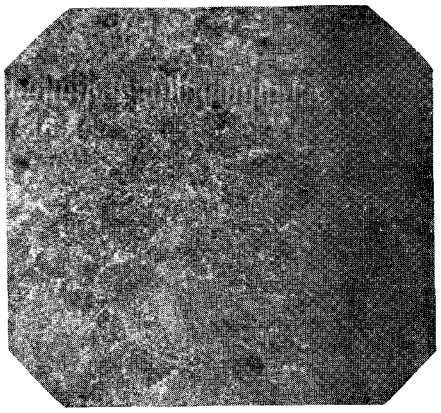


× 300

(a)　試料中央附近



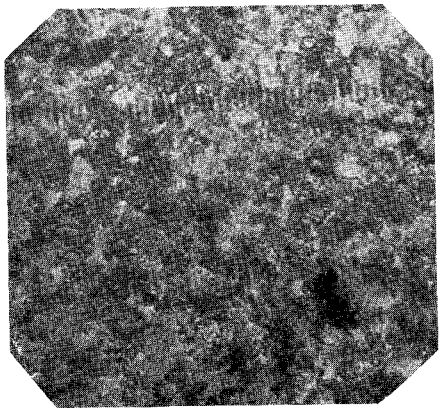
× 93



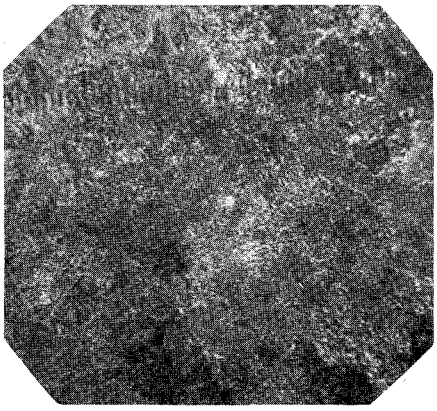
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 4　630°C；3hrs 腐蝕

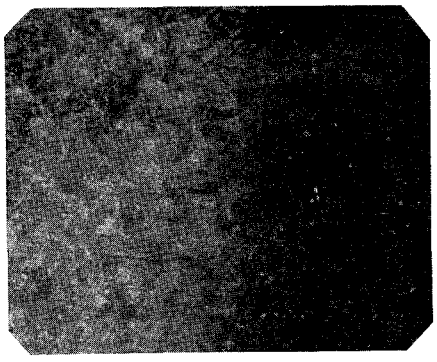


× 93

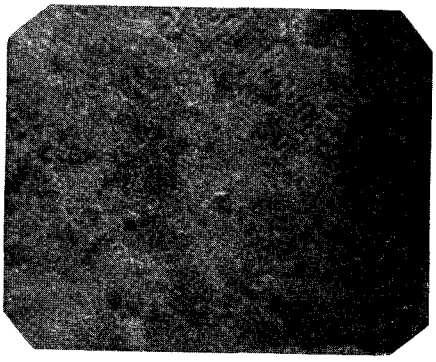


× 300

(a)　試料中央附近



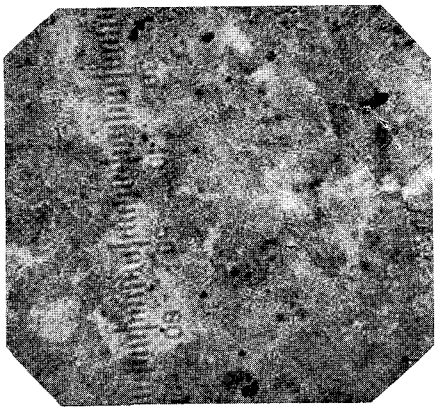
× 93



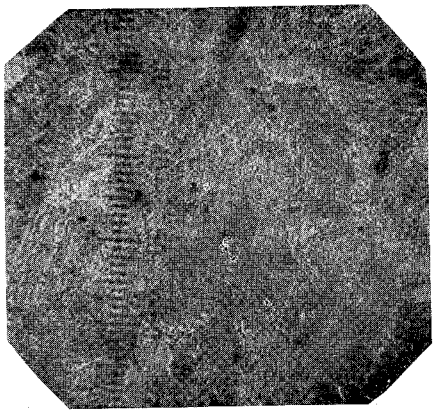
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 5　630°C；5hrs 腐蝕

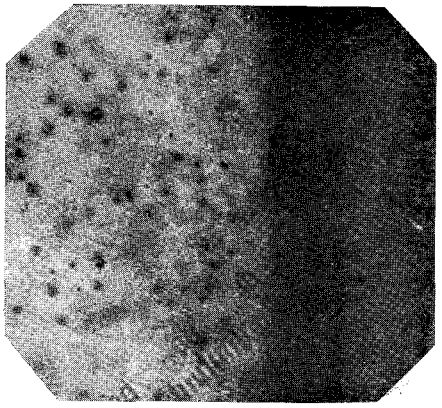


× 93

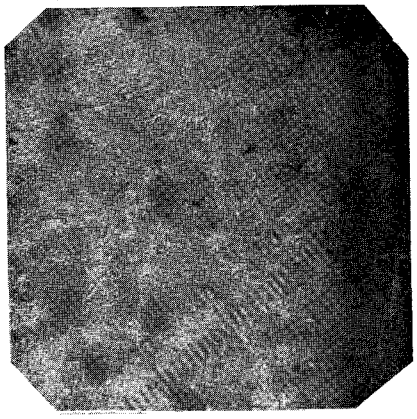


× 300

(a)　試料中央附近



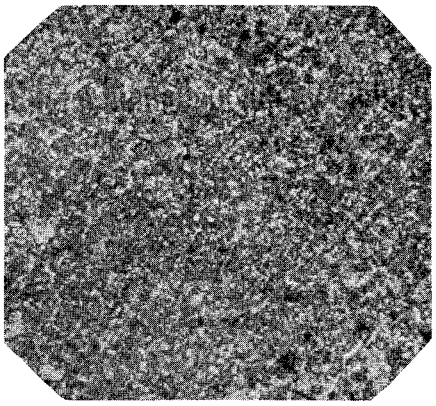
× 93



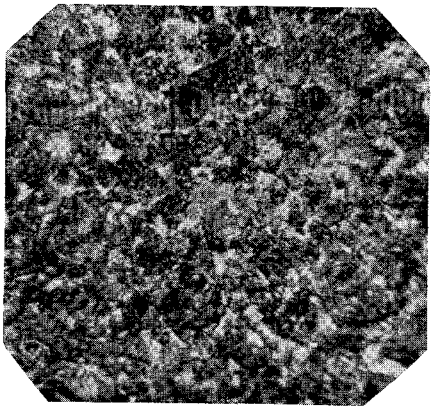
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 6　630°C；10hrs 腐蝕

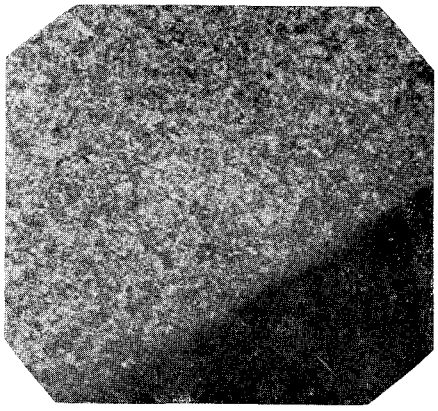


× 93

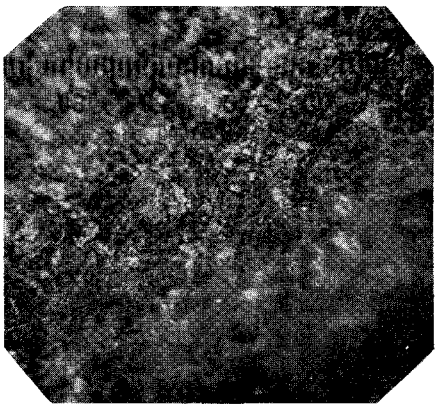


× 300

(a)　試料中央附近



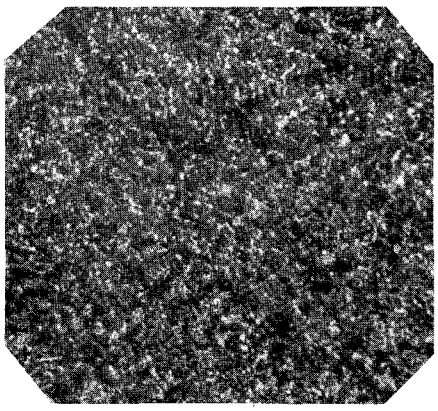
× 93



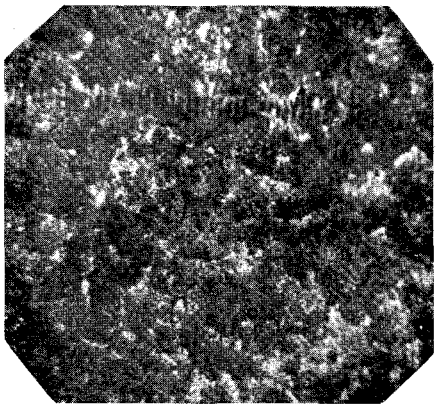
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 7　730°C；1hr 腐蝕

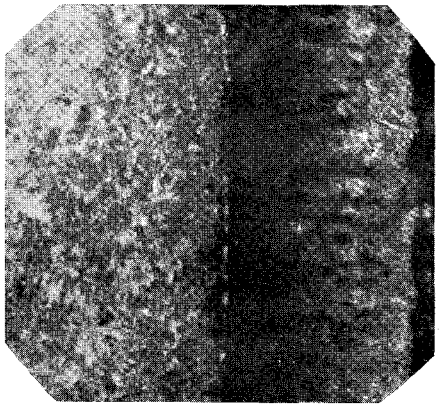


× 93

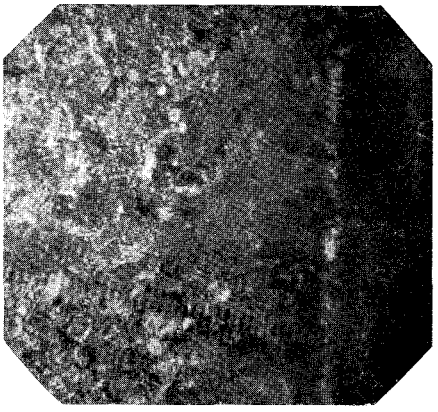


× 300

(a)　試料中央附近



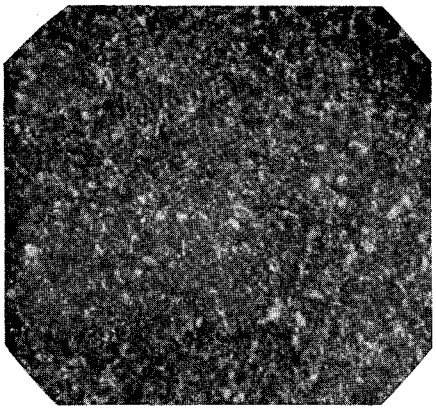
× 93



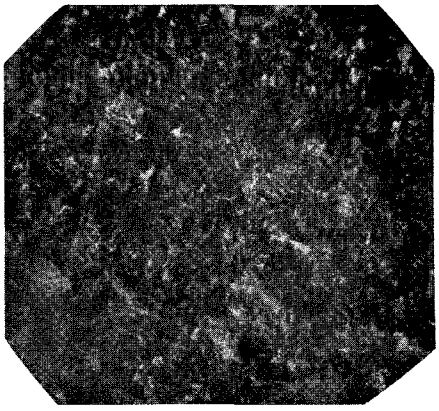
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 8　730°C；3hrs 腐蝕

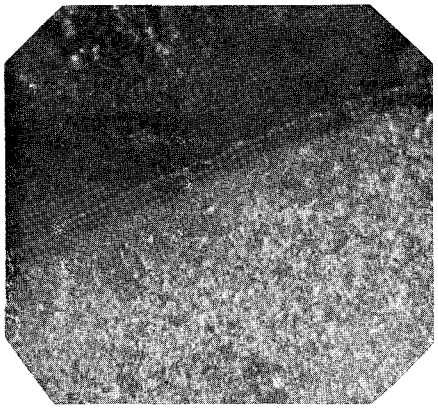


× 93

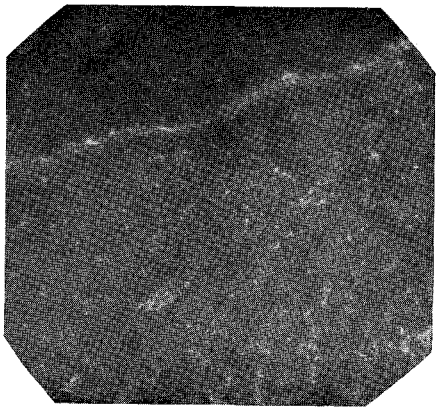


× 300

(a)　試料中央附近



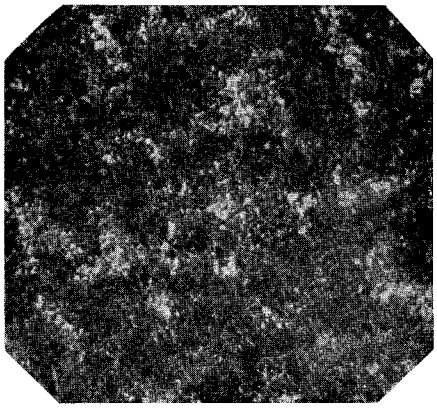
× 93



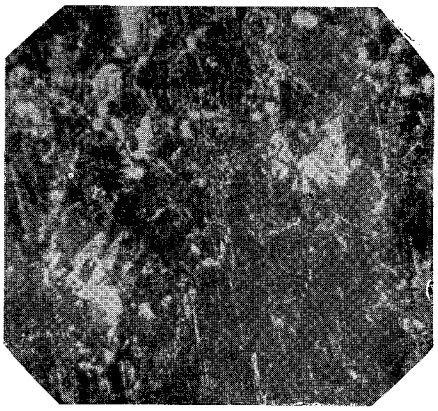
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 9　730°C；5hrs 腐蝕

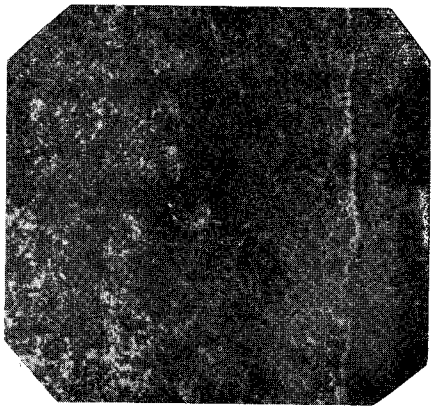


× 93

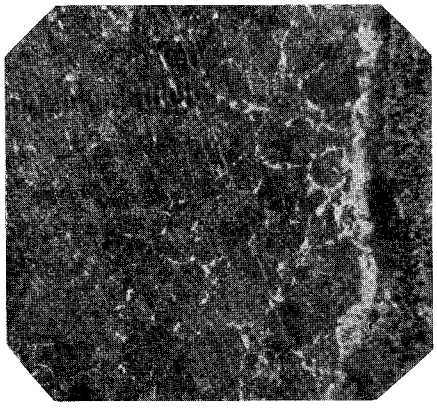


× 300

(a)　試料中央附近



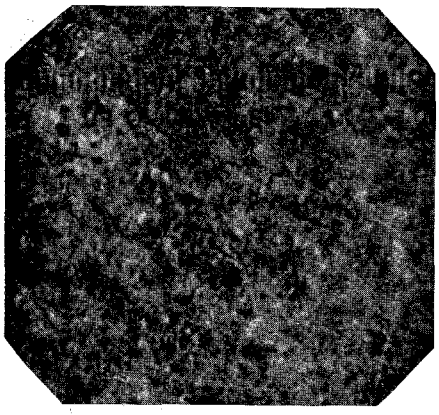
× 93

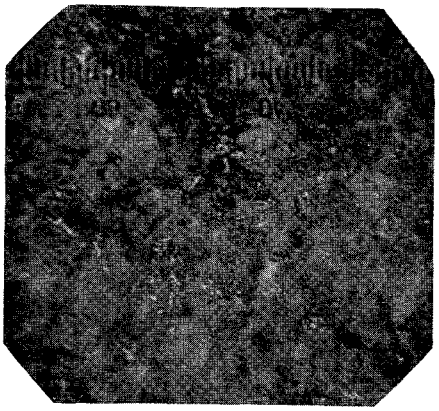


× 300

(b)　試料周辺附近

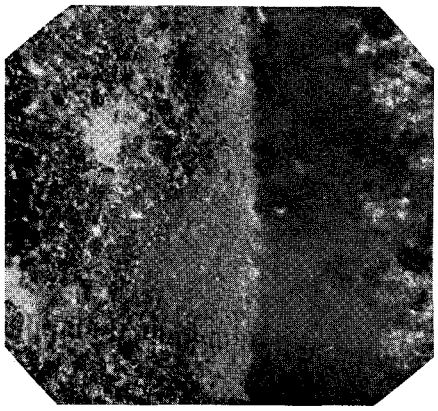
写真 10　730℃；10hrs 腐蝕

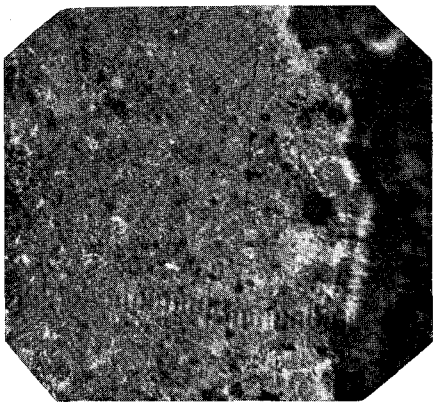




× 93　　× 300

a)　試料中央附近

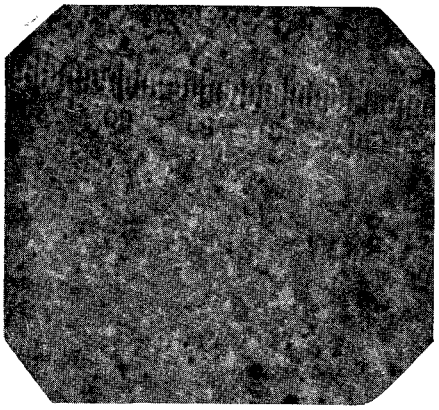




× 93　　× 300

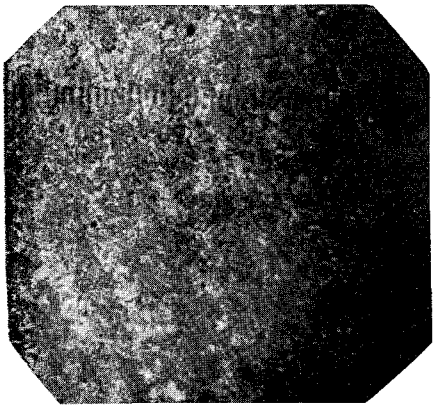
(b)　試料周辺附近

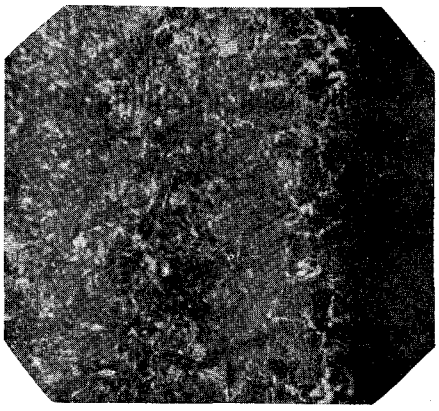
写真 11　830℃; 1hr 腐蝕



×93　　×300

(a)　試料中央附近

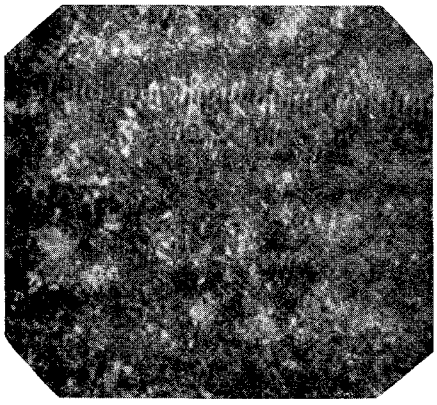




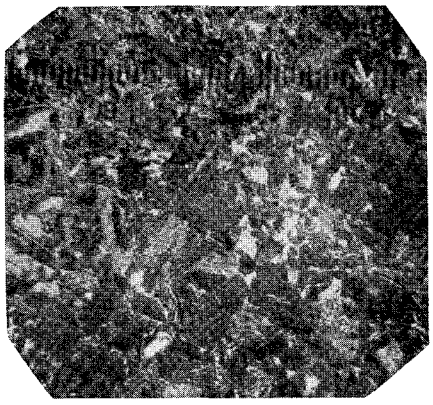
×93　　×300

(b)　試料周辺附近

写真 12　830°C；3hrs 腐蝕

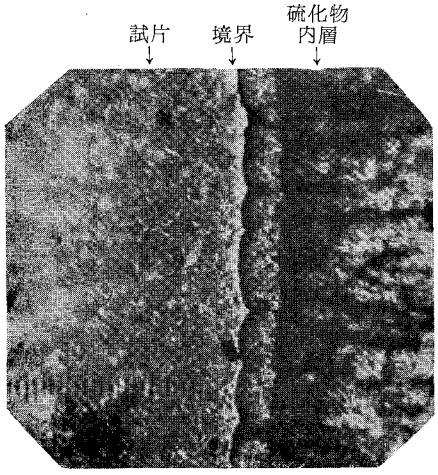


× 93

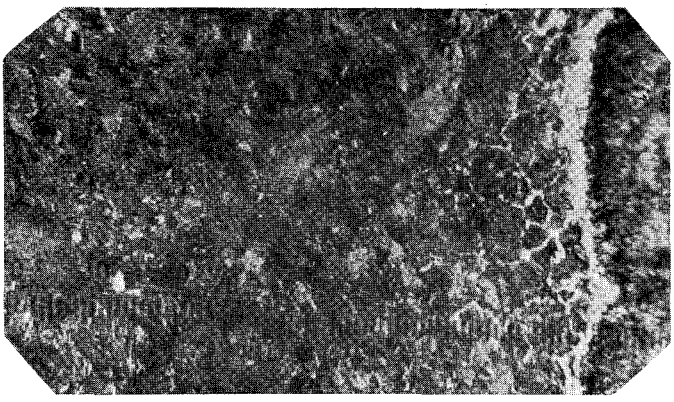


× 300

(a)　試料中央附近



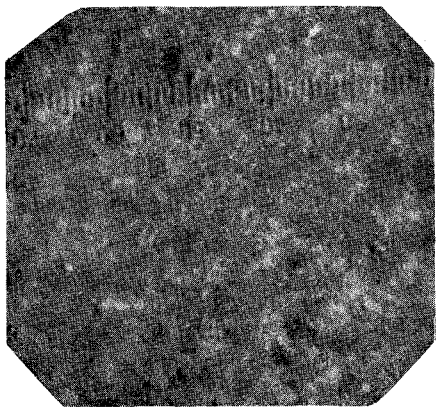
× 93



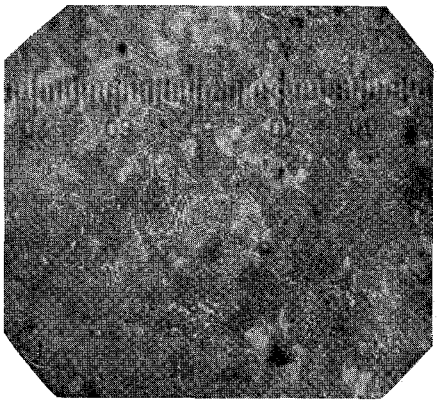
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 13　830°C；5hrs 腐蝕

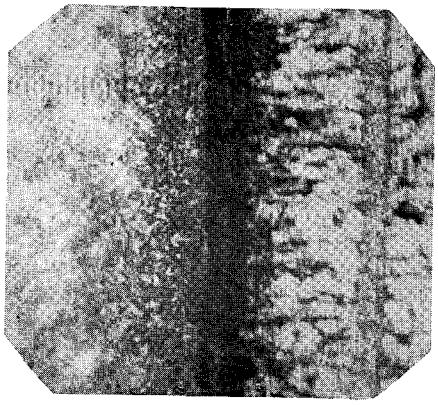


×93



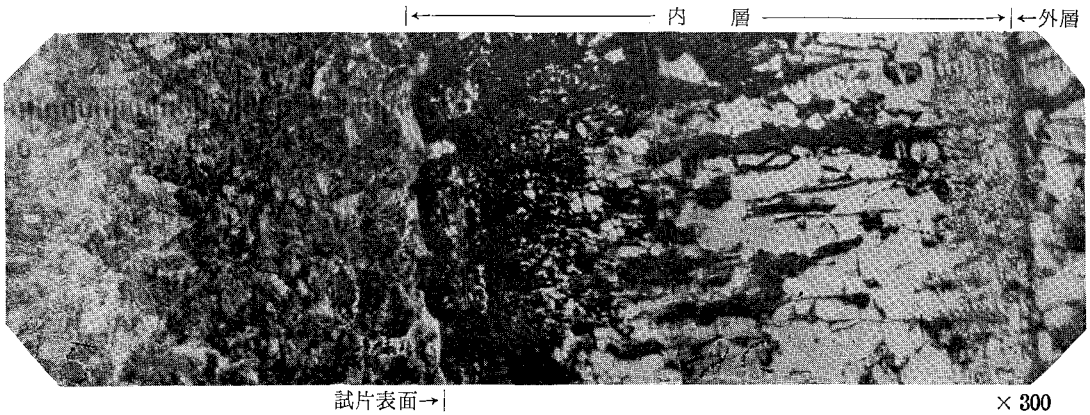
×300

(a)　試料中央附近



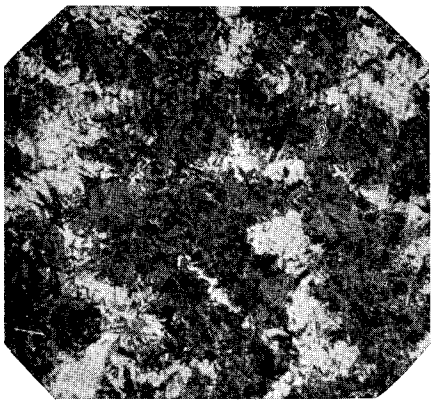
×93

(b)　試料周辺附近

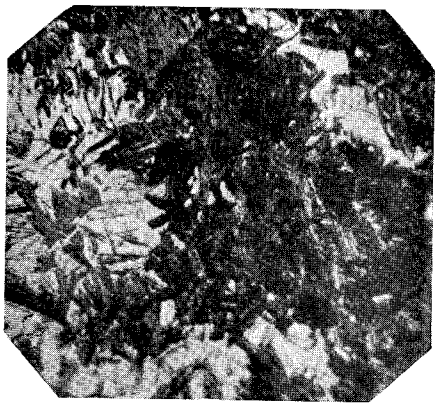


×300

写真 14　930°C；20 min 腐蝕

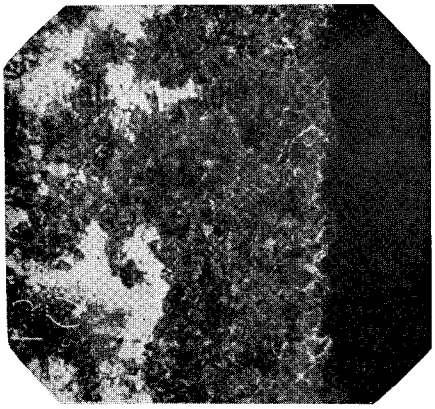


× 93

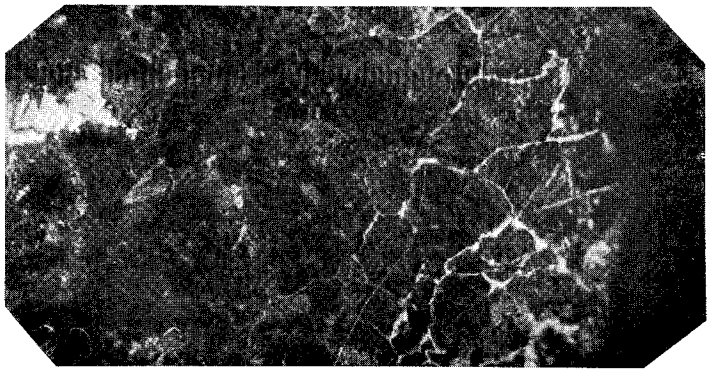


× 300

(a)　試料中央附近



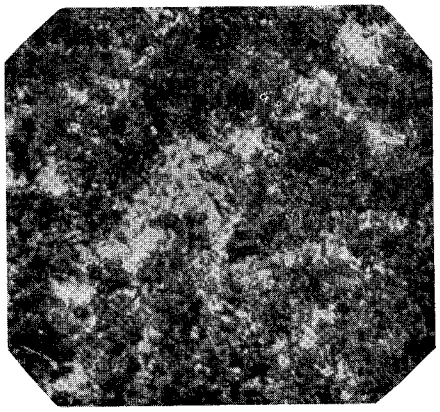
× 93



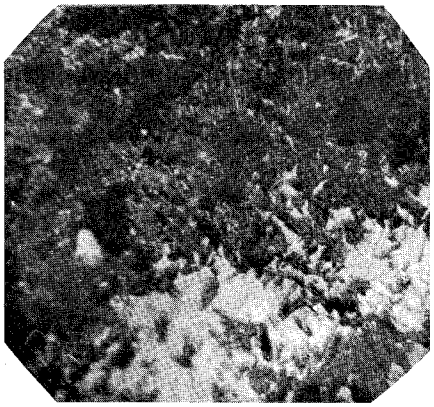
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 15　930℃；1 hr 腐蝕

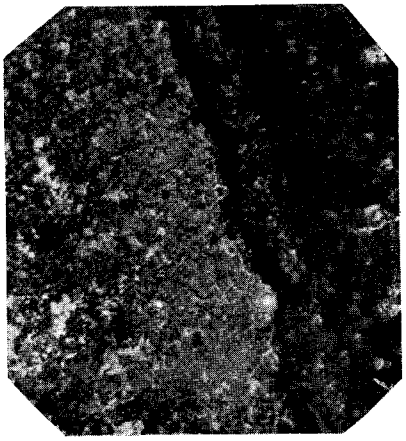


× 93



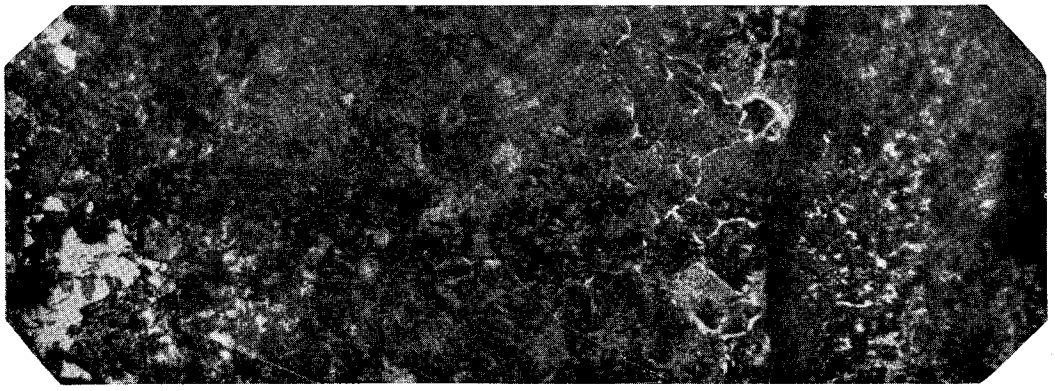
× 300

(a)　試料中央附近



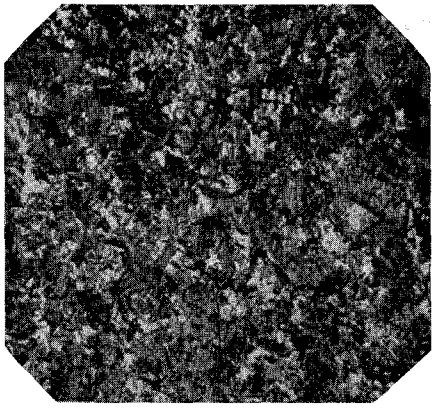
× 93

(b)　試料周辺附近

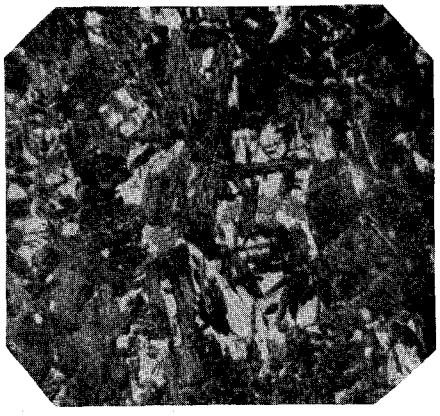


× 300

写真 16　930℃; 3 hrs 腐蝕



×93

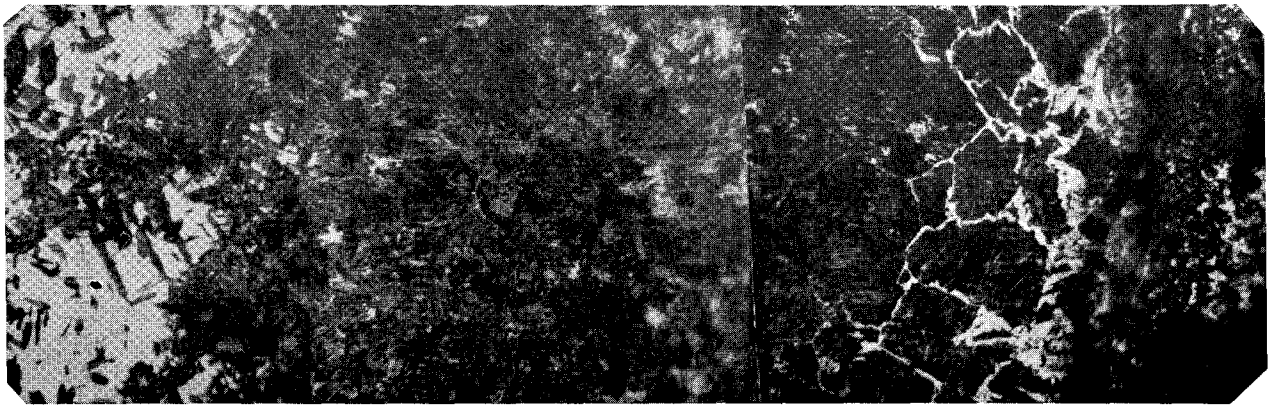


×300

(a)　試料中央附近

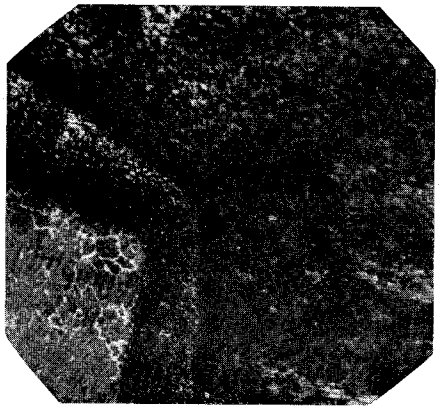
×93

(b)　試料周辺附近



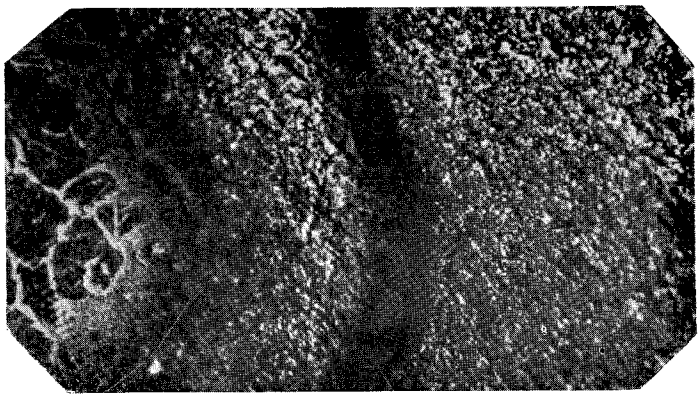
×300

写真 17　930°C；5 hrs 腐蝕



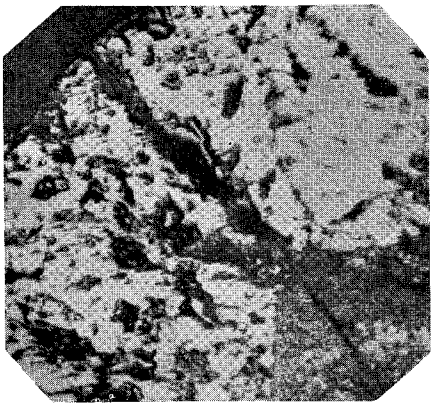
× 93

(a) — I



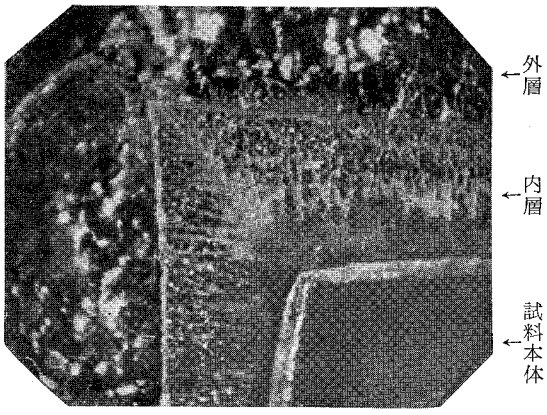
× 300

(a) — II



× 93

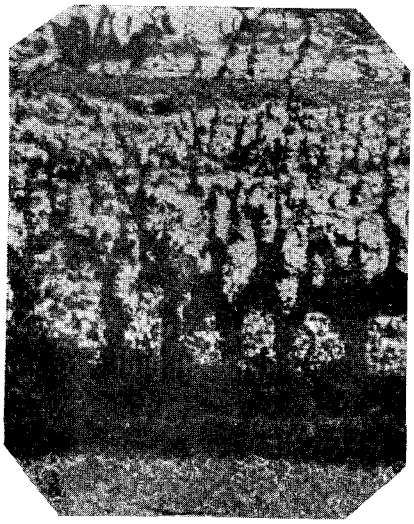
(b)



× 25

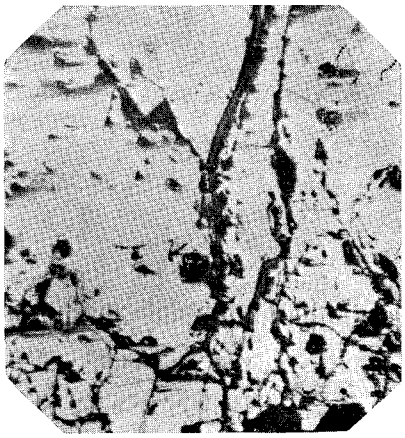
(c)(外斜光による)

写真 18　腐蝕した試料のコーナーにおける状態
(830°C；3 hrs 腐蝕したもの)



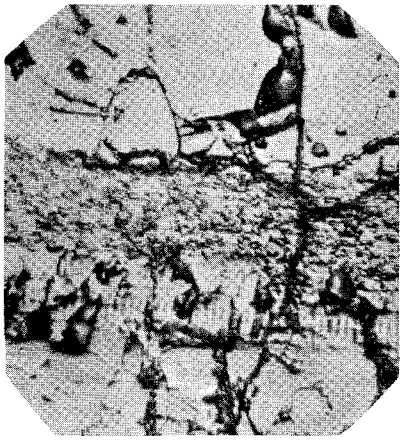
× 93

(a)—I　内　層



× 300

(a)—II　外　層



× 300

(a)—III　内層；外層境界

写真 19　スケールの内，外層の様相