

技術資料

UDC 620.193.4 : 546.221

鉄鋼材料の高温硫化腐食*

西 田 恵 三**

Sulfurization of Iron and Its Alloys at Elevated Temperatures

Keizo NISHIDA

1. はじめに

金属・合金を高温で腐食性ガス雰囲気中におくと、その表面に腐食生成物が形成される。この腐食生成物（いわゆるスケール）は時間とともに厚さを増加する。このような化学反応の挙動を一般に乾食（Dry corrosion）と呼んで、水溶液中での湿食（Wet corrosion）と区別する。乾食の特色としては、最初の化学反応によつて生じたスケールが時間とともに厚くなり、これに対応して素地の金属・合金が消費される。しかもこれらの反応には、地スケール；素地中での拡散反応が必ず伴うことである。

このようにして消費される金属の量は無視できないほどであり、時には突然異常腐食を生じて、思わぬ事故を発生するため、この防護策が常に考えられてきた。現在この種の乾食には、酸化、硫化、ハロゲン化など、さらにはその内容を拡げると溶融塩による腐食なども含められる。しかも近年、金属材料、特に鉄鋼材料の使用条件がしだいに苛酷となつてきており、ますますこれら耐食性合金の開発が強く要望されるに至つた。

一般に、これら乾食の中、酸素または空気中での高温酸化の現象が最も多く見られるが、他方、硫化腐食に関しても、その数は多くないが、種々問題となつている。特に、最近の石油精製工業において、その脱硫過程に際し、各装置における硫化腐食が無視できなくなつた。この場合は、 H_2 - H_2S 混合ガスによる還元性雰囲気中の腐食であるが、長時間になると、これら硫化腐食のために、種々の障害が認められる。一方、硫黄を含む高温ガス腐食の例としては、燃焼ガスや硫化鉍焙焼時における SO_2 、 SO_3 による腐食や、ボイラー、特に重油ボイラーや重油ガスタービンにおける腐食などが挙げられ、これは酸化やバナジウム腐食と同時に生じている混合腐食で、酸化性雰囲気における腐食に分類されるが、これまた著しい局部腐食を生ずるため問題となつている。

このように、これら硫化腐食は、従来、むしろ他の腐

食と混合して生じており、またその腐食量もあまり多くなかつたため、他のガスによる腐食に関する研究が主となり、純硫化腐食の研究は比較的少なく、これの対策を真剣に考え始めたのは比較的最近である。しかしながら、硫化腐食速度は他の腐食、特に酸化腐食に比較して異常に速いため、これに関する研究を放置できなくなつていくのが現状である。以上の事実から、これら腐食の基礎的知識を得る目的で、純粋な硫化腐食の研究を必要とする一方、高温酸化の一般的機構解明の一助としても、またその特異な腐食挙動の情報把握のためにも、これに関する研究が大いに期待されるところである。

したがつて、特に材料を鉄および鉄合金に限つて、これまでの研究経過をたどるとともに、現在の研究動向を明らかにし、さらに将来における期待されるビジョンを示して、読者の今後の鉄鋼材料の開発並びに研究の一助に供したいと思う。

2. 金属合金の硫化腐食に関するこれまでの経過

乾食現象が科学的に研究され始めたのは 1920 年代である。すなわち、TAMMANN¹⁾が最初に、ついで PILLING、BEDWORTH²⁾が独自に酸化に関するいわゆる放物線法則を実験的に確立した。しかして、これら乾食の厚膜基礎理論とも言うべき放物線法則の解析を最初に行なつた WAGNER³⁾が、ペレット法により、銀の液体硫黄による腐食実験を行ない、 Ag^+ イオンが Ag_2S 中を一方的に外方拡散することによつて銀の硫化腐食が進行することを実験したことは、硫化腐食の点から見ても、誠に意義深いものがあると言ふべきである。

鉄鋼材料ばかりでなく、他の金属・合金に対しても、硫化腐食の研究は、主として、 H_2S およびこれと水素との混合ガス雰囲気で行なわれてきた⁴⁾⁵⁾。それは、いかなる場合にも、すなわち基礎的にもまた実際にも、研究の容易さと低濃度の硫黄雰囲気を容易に形成することができるからであつて、最近に至るまで、この種の研究結果

* 昭和 49 年 9 月 1 日受付（依頼技術資料）

** 北海道大学工学部 工博（Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060）

が多く発表されてきた。すなわち古くは、DITTRICH⁶⁾が鉄および Fe-Ni 合金、Fe-Cr 合金および Fe-Ni-Cr 各合金を 300~500°C で 75 気圧 (全圧) までの H₂-H₂S 各種混合比の雰囲気中で硫化を行なった。これによれば高圧ほど腐食量が大であり、しかも 15%Cr 以上の Fe-Cr 合金では非常に耐食性が良好となる。しかし 2.5~10% Cr までの合金は純鉄よりもむしろ強く侵食された。Fe-Ni 合金においても同様に高圧ほど耐食性が悪化するが、特にニッケルの含量が増加するとともにかえって侵食が大となる結果を示している。また Fe-Cr-Ni 合金では、Fe-Cr 合金に比較して、組成により優劣が変化する。また GRUBER⁷⁾は H₂S 雰囲気中で各種合金、たとえば Fe-Al 合金を始めとして、Fe-Ni-Cr-Al 合金、その他の合金について 700~1000°C で 1 hr 腐食を行なった結果を比較したが、Fe-Al 合金では少量の Al 量ではかえって悪化をきたすが、4%Al 以上になれば改良されることを示した。

一方 NAUMANN⁸⁾は Fe-Cr 合金 (0~32%Cr) を 400~700°C で腐食研究を行ない、クロム添加の効果は 500°C 以上で現われ、12%Cr 以上では H₂S に対して著しい耐食性のあることを示した。この際、鉄の一部をニッケルに代えても、同一クロム含量であれば、先の単純 Fe-Cr 合金とほとんど同じ結果を得たことは注目に値する。さらに BAUKLOH⁹⁾は鉄や Fe-Cr 合金 (25%Cr まで)、Fe-Al 合金 (0~10%Al)、その他 Fe-Mn 合金 (22%Mn まで) が H₂S 雰囲気中に他のガスを混合した際の腐食効果について、500~900°C で 7 hr の実験を行なった。これによれば、水素ガス混合の場合には、窒素ガス混合の場合よりも耐食性が一般に良好であることが示されている。

最近 BACKENSTO ら¹⁰⁾は石油工業における水素添加の条件として、650°C 以下で 800hr までの腐食を H₂S-H₂ 雰囲気中で、各種の鋼材を用いて行なった。この場合には単純クロム鋼はもちろん、Cr-Ni 合金の方がはるかに良好な耐食性を示すが、またアルミニウムコーティングをした材料が十分使用に耐えることが示されている。

ひるがえって我が国における鉄鋼材料の硫化腐食に関する研究は、酸化の場合¹¹⁾に比較してはるかに少ない。硫化水素雰囲気中の研究が多い中で、純硫黄蒸気中での研究としては、まず村上らの研究¹²⁾が最初である。これは硫黄ガス (1atm) 中でアームコ鉄、共析炭素鋼、および灰鑄鉄について 445~900°C の温度範囲における腐食によつて生成するスケール厚の測定から腐食速度を比較した。もちろん、この腐食過程は放物線的時間則に従い、上記試料の順に耐食性が良好になることを見出した。このほか、各種合金鉄 (4~10% までの合金) を 100hr、硫黄の沸点温度 (445°C) で腐食し、図 1 のような結果を得た¹³⁾。これから見て、純鉄の耐食性を改善する合金元素としては Mn, Cr, C および Al の順に効

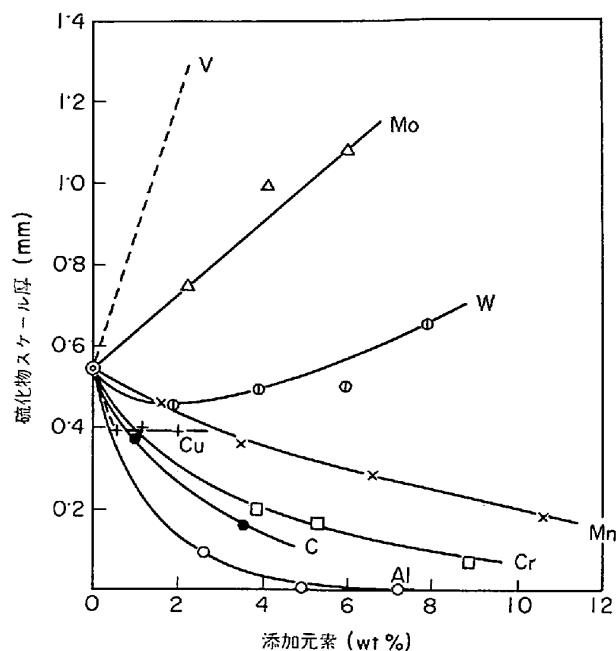


図 1 各鉄合金の耐硫化性の比較¹³⁾。
(硫黄の沸点の蒸気による 100hr の腐食量)

果的であり、また悪化させるものとしては W, Mo, V の順に著しくなることがわかる。しかし、さらに高温では、後述のように幾分変化する。さらに Al-Fe 合金 (0~35%Fe) についても 300~445°C での腐食 (15 hr) を行ない¹⁴⁾、純 Al はもちろん、Al 添加量のなるほど良好な結果を得た。そのときのスケールについても緻密な Al₂S₃ が生成していることを見出しているが、これらの一連の研究結果を通して注目すべき事実として、スケールが層からなり、外層は硫黄が多いこと、特に灰鑄鉄でのスケール内層には黒鉛が存在するが、外層には見当たらないことなどである。

3. 金属硫化腐食に関する研究の重要性

以上のべたように、硫化腐食の研究には、実際的目として耐硫化性を比較する研究と、他方では、硫化腐食機構解明のために行なわれた研究とに大別されるが、いずれにしても H₂S 中では実験が容易であり、また実際の過程にも対応するが、純硫黄蒸気による腐食と比較するとき、そのプロセスが腐食機構上複雑であり、平衡論的な考察の場合には利用できても、動力学的考察の場合には、後述のように難点がある。しかしながら、純硫黄蒸気中での腐食は、たとえ機構上単純なプロセスであつても、その研究方法はこれまたなかなか容易でなく、これら研究にたずさわる人々の常に苦心するところである。後述のように最近では、これらの不利な点を克服して多くの研究が行なわれており、実際的にも、理論的にも、種々の新しい知見が見出された。以下にこれらの結果について、順次説明することにする。

4. 純鉄の硫化腐食

純鉄の硫化腐食は、鉄鋼および鉄合金の乾食機構解明の基礎として、またそのスケール成長の理論的興味から多くの研究が報告されているが、特にこれを大別すると、先にのべたように $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 混合気体中の硫化腐食^{6)~10), 15) 16)}のほかに、純硫黄（気体または液体）による研究も数多くある^{12)~14), 17)~24)}。これらの結果を総合してのべると次のとおりである。

4.1 硫化腐食の動力学

まず硫黄蒸気圧 (P_{S_2}) = 1 atm のときの鉄の腐食速度定数 (k_r) の温度依存性を図示すると図2の実線（黒丸印）のようである²⁵⁾。これには他の研究結果も示してあるが、ここで k_r (eq./cm·sec) は WAGNER³⁾ の言う理論速度定数 (Rational rate constant) であり、普通のスケール厚から決定した腐食速度定数 k_p (cm²/sec) との関係は、スケールの当量容積 ($\bar{v}$) (当量分子量/密度) を用いると次の関係にあり、

$$k_r = \frac{1}{\bar{v}} k_p \quad (4-1)$$

で表わされ、これはスケール厚さが 1 cm のときスケール中を流れる構成物質のフラックスである。この図からもわかるように、腐食速度定数 (k_r) が約 698°C で折れ曲がる2本の直線で示され、その詳細はさらに後でのべるが、このように温度依存性を示すほかに、その硫黄蒸気圧 (P_{S_2}) にも依存することは明らかである。しかもその値は、酸化腐食の場合に比較して非常に大である（約 10^6 倍）こともよく知られているところである。しかしながら、その硫化機構に関する見解については、著しい曲折があつたように思われる。それは古くから言われてきたように、厚い腐食スケールを通して、鉄 (Fe) 原子が外方へ移行するのか、あるいは硫黄 (S) 原子が内方へ移行するかが問題であつた。一般に鉄の硫化腐食に関しては、 FeS 結晶が P 型半導体である²⁶⁾ことから、Fe イオンが電子とともにスケール中を外方へ移行し、その表面で雰囲気中の硫黄原子と結合して、 NiAs 型の硫化物スケール (FeS_{1+x}) が生成すると考えられた。これは、PFEIL ら²⁷⁾が、鉄の酸化の際に不活性マーカーを使用して、そのマーカーが酸化後も金属/酸化物の界面に見出されることから、Fe イオンの一方的外方拡散であると断定したことが基礎となつている。したがって、酸素よりもイオン半径が大である S イオンはより動き難いものと推定され、これから鉄の硫化物スケールの生成も鉄の一方的外方拡散によるものと考えられた。

ところが、GELDRA²⁸⁾の見解によれば、硫化物スケールの外側では Fe イオン+電子の外方拡散によつて硫化物が生成することはもちろんであるが、スケールが厚くなるにしたがつて、金属/スケール界面に空洞が生成したり、腐食スケールと金属鉄の間の接触が悪化する結果、

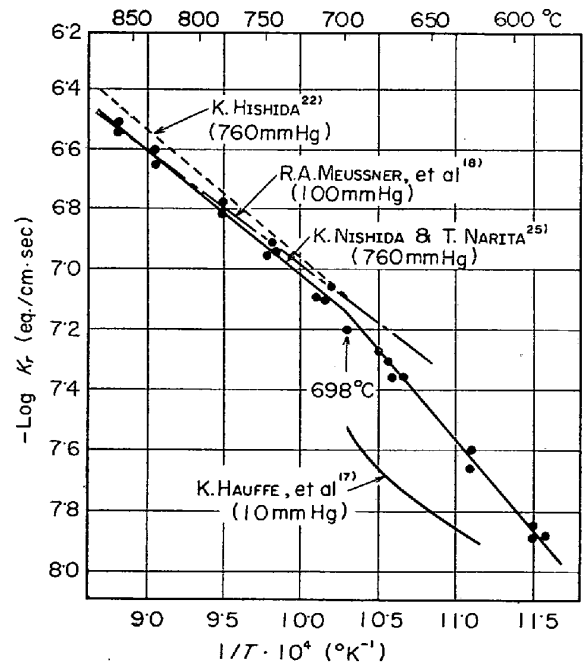


図2 硫黄蒸気による純鉄の腐食速度定数 (k_r) の温度依存性 ($P_{\text{S}_2} = 1$ atm)

Fe イオンの移動がしだいに少なくなり、最後には硫化物層を通つて硫黄が内方へ拡散する傾向が大となり、先の接触悪化が補修されることを推定した。しかし、この考え方は、DRAVNIKS ら²⁹⁾が指摘したように、スケールの下地にある金属がスケール中に拡散した後に導入される空洞が十分金属素地中に拡散してしまうのでなければ、その界面に集積し、そこに空洞を生じ、しかもその中の蒸気圧は、当然その温度における硫化物の解離圧に等しくなるはずであり、したがって先に生成した硫化物の解離により発生した硫黄蒸気がさらに素地の鉄と反応して、新しく硫化物を生ずることが考えられた³⁰⁾。スケールの薄い間は、その塑性変形によつてこの空洞が埋められるが、これが厚くなるに従い、または何らかの障害物（特に合金腐食の場合）がある時には、その密着が妨げられ、いわゆる内層 (Inner layer) が生成することが明らかとなつた。このような現象はひとり硫化腐食におけるばかりでなく、酸化腐食に際しても同様に見られるものと考えられる。ただし酸化の場合には、生成する酸化物の解離圧が硫化物のそれに比較してはるかに小であることから、このような効果ははつきりと現われ難い*。一方、これら各温度における腐食挙動は一般に放物線法則に従うことから、その腐食速度定数の硫黄蒸気圧依存性が MEUSSNER ら¹⁸⁾により求められた。これによると、両軸対数表現が 800°C で直線で示され、この傾斜が約 1/6 を示し、後述のように、その理論的解析結果とよく

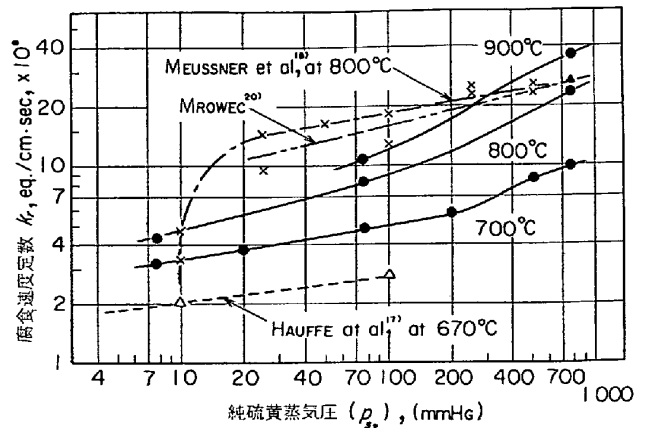
* ENGELL³¹⁾によれば、 $\text{Fe}_{0.93}\text{O}$ の 1000°C での酸素分圧は約 10^{-14} atm であり、一方 BURGMANN ら³²⁾によれば、 $\text{Fe}_{0.98}\text{S}$ の 1000°C での硫黄分圧は約 10^6 atm である。もちろん、両者の塑性変形能の相異にもよる。

一致することが示された。この考え方は、しかしすでに HAUFFE ら¹⁷⁾がそれより数年前に、2種の鉄試料（カーボニール鉄と電解鉄）を使用し、670°Cで硫黄蒸気圧に対する腐食速度定数の依存性を測定した結果、それぞれ 1/4, 1/7 であることを示し、大体理論的考察からくる 1/6 という値に近いことを示していたものである。しかしながら、最近の研究³³⁾によれば、700~900°Cでは、見掛け上直線とはならず、 $P_{S_2}=300$ mmHg 付近で著しい変化を生じた曲線で示された。しかもこれは、生成する FeS_{1+x} スケールが、腐食硫黄蒸気圧に依存して成長方向を変化し、したがってこれらスケールの拡散異方性を考慮に入れるとき³⁴⁾、すなわち、同一スケール方向に換算するときは、これらの関係を直線的表現で示すことができ、しかもその傾斜が約 1/5~7 となることから、後述の硫化物中の Fe イオン空孔と正孔の会合を何ら考慮する必要がないことが明らかとなつた。これらを総合して図示すると図 3 (a), (b) のようである。さらにまた、鉄の硫化腐食中、硫黄蒸気圧を急激に変化させる場合、高压から低压に変化するとき、その腐食速度は外圧の低下に依存して変化しうが、逆に低压から高压に変化するとき、その順応性が容易にできないことも、先のスケール成長の配向の存在をさらに暗示するものである³³⁾。

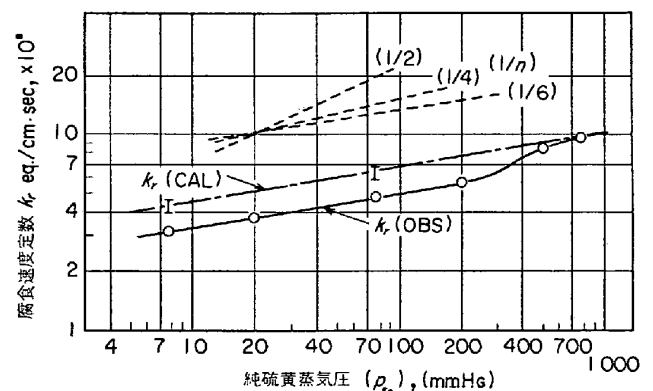
4.2 鉄硫化物の性質

硫黄蒸気圧が 1 atm のもとで鉄上に硫化腐食によつて生成するスケールは、高温では磁硫鉄鉱 (Pyrrhotite) (FeS_{1+x}) であるが、少し低温では黄鉄鉱 (Pyrite) が表面に生ずる。これは FeS_2 で表わされる立方晶で、前者は大部分がイオン結合であるのに対して、後者はほとんど共有結合であると言われている³⁵⁾。これら両硫化物の関係は、たとえば $P_{S_2}=1$ atm では約 698°C で共存し、これより高温では FeS_{1+x} のみ、低温では FeS_2 となることが熱力学的に示されている³⁶⁾。図 2 に示したアーレニウス表現においても、低温側でその存在が示されている。

磁硫鉄鉱に関しては、これまで FeS_{1+x} と表示されてきたが、多くの研究結果^{37)~39)}によれば、これはむしろ $Fe_{1-\delta}S$ のように示されるべきものである。すなわち、この結晶は一般に Fe イオン副格子に欠陥があるが、S イオン副格子では完全であり、それがために、硫黄含量の多いほど、Fe イオン格子が空いた状態になる。この δ は比較的大きな値も取り得て、最大 0.16 にもおよぶ。このような化合物を一般に金属不足型半導体 (Metal deficit semiconductor) といい、P 型半導体に分類され、硫黄含量が大となるほど、すなわち、Fe イオン欠陥が多いほど格子定数 (六方晶型の c_0 軸) が著しく縮小するが、他方 a_0 軸に関しては特異な変化を示すことは図 4 に示すとおりである¹⁵⁾⁴⁰⁾⁴¹⁾。このような P 型半導体内では、図 5 に略示するような Fe イオン空孔を有している



(a) 実測値と他のデータとの比較



(b) 700°Cにおける実測値 $k_r(OBS)$ と補正計算値 $k_r(CAL)$ の比較

図 3 純鉄の腐食速度定数の硫黄蒸気圧依存性

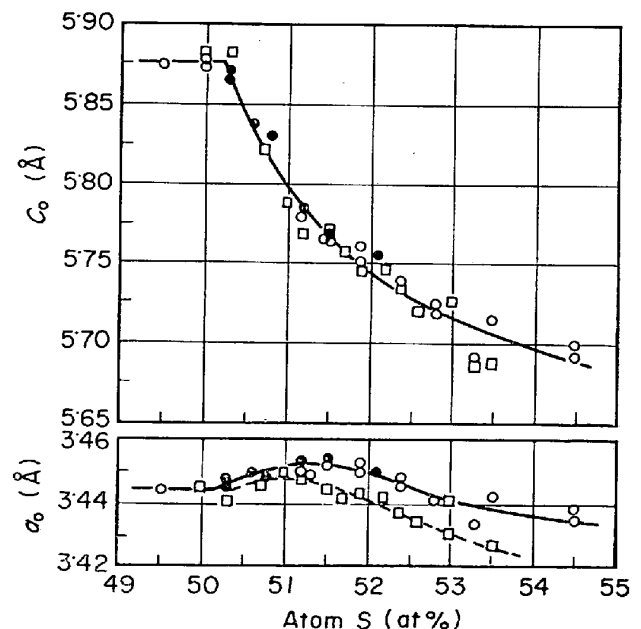
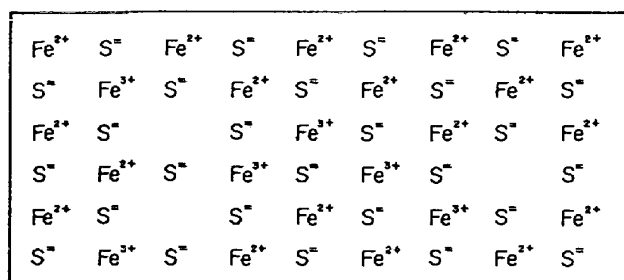
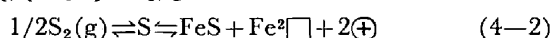


図 4 硫化鉄 (FeS_{1+x}) の硫黄濃度による格子パラメーター (a_0 ; c_0) の変化

—●— TURKDOGAN¹⁵⁾
—○— GRONOBALD et al.⁴⁰⁾
—□— PERTHEL⁴¹⁾

図 5 FeS_{1+x} 結晶の欠陥構造模式図

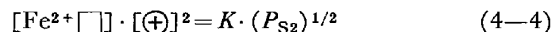
はずであり、鉄上に硫化物スケールが生成するときは、鉄/スケール、スケール/硫黄それぞれの界面における素反応を考えると、これを化学反応式的に一括して示すと次式のようなになる。



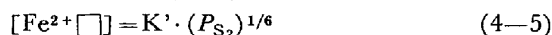
ここで $Fe^{2+}\square$ は Fe イオン空孔を示し、 $\oplus$ は正孔（電子欠陥）を示す。この正孔は実際上 Fe^{3+} イオンとなっていると考えられる（図 5 参照）。ここで、スケール中の電気的中性条件から、



[] はそれぞれの濃度を意味する。これらスケール内において、それぞれの濃度が少なく理想的な質量作用の法則が成立すると考えると、(4-2)式については次式が成立する：



ここで K は平衡定数であり、 P_{S_2} は外界の硫黄蒸気圧である。したがって、(4-3)式から、



しかるときは、WAGNER の放物線法則の理論式⁹⁾から、拡散律速である厚膜生成の場合には、その腐食速度定数 (k_p) は空孔濃度 $[Fe^{2+}\square]$ に比例するので、



したがって、ガス圧の $1/6$ 乗に、その腐食速度定数が比例することを暗示する。これは先の図 3 において、 $10g k_p$ と $10g P_{S_2}$ との関係が直線で示され、その傾斜が $1/6$ に近いという MEUSSNER らの結果¹⁸⁾がよく一致していることになる。ところが、スケール内部で Fe イオン空孔と正孔が会合すると、(4-2)式で当然空孔濃度数が減少することになる。例えば、1 個の正孔が会合すれば、腐食速度定数が $(P_{S_2})^{1/4}$ に比例することになり、2 個の正孔が会合すれば $(P_{S_2})^{1/2}$ に比例する。すなわち、図 3 (b) で点線で示した傾斜はそれぞれに対応して描かれたものである。したがって、これらスケール内部の欠陥構造を知るためには、特に腐食速度の精密な測定が要求されている²⁰⁾。

4.3 WAGNER-HAUFFE 法則の意義

次にこれらの結果から鉄の硫化腐食をいかに防止できるかを考えて見るに、結局これがためには、スケール中の Fe イオン空孔を減少させればよいことがわかる。と

ころが、この場合には、かかる変化を生じさせるような添加金属はスケール中で鉄よりも原子価の小さいイオンを形成するものでなければならない。鉄が Fe^{2+} としてスケール中にあるときは、1 価の金属イオンが入ればよいと考えられるが、実際問題として、 FeS_{1+x} の x が大である（時には >0.1 ）であるため、このような金属を前もって多量に鉄に固溶させることは困難であり、したがって他の方法を考える必要がある。しかし、多くの金属の酸化腐食の場合には、この理論にしたがつて、その腐食をかなり抑制することができる。このような方法を原子価制御法 (Valence control method) と言い、WAGNER 並びに HAUFFE が精力的に研究を続けて得られたもので⁴²⁾、このような考え方を別名 WAGNER-HAUFFE の原理とも呼んでいる。一方母体の鉄よりも高原子価となるような添加元素により腐食が一層進行することは当然考えられるが、しかしこの理論ではその程度ははつきりしない。特に同一原子価の合金元素の場合には、何ら影響がないことになるが、実際上は合金元素の量が増加するに従って鉄の腐食速度に変化を生ずる。それゆえ、多量添加の場合には、別な観点から考える必要がある。

水素は金属ではないが、硫化水素 (H_2S) を腐食雰囲気として用いる場合には、これがスケール表面から内部に侵入する可能性があり、この時はあたかも H^+ として入りうるので、これから考えれば、 H_2S 腐食では純硫黄ガス腐食より少ないことが予想される。これは先の BAUKLOH らの⁹⁾研究結果を説明するものと思われる。しかしながら、かかる雰囲気中で長時間腐食すると、かえってその腐食速度が増大する¹⁶⁾のは、スケールの亀裂発生によるものと思われ、これは別の観点から考えられるべきものであろう。

4.4 鉄の硫化腐食に伴う FeS_2 相の生成

先に示した純鉄の硫化腐食速度定数のアーレニウス表現（図 2）によれば、 $P_{S_2} = 1 \text{ atm}$ では約 698°C で折れ曲りを生ずることが示された。この 2 直線の傾斜から、純鉄の硫化腐食のための活性化エネルギーは、高温側では約 20 Kcal/mol であり、低温側では約 27 Kcal/mol である。このような事実に関しては、低温側で、スケール表面に FeS_2 の薄層が生成していることはすでに予想されていたが¹⁷⁾²³⁾、その詳細は明りようでなかつた。最近の研究結果²⁵⁾によれば、その表面に薄い FeS_2 層が生成しており、しかもその腐食速度は、各腐食温度における FeS - FeS_2 2 相平衡の硫黄蒸気圧に相当する腐食によるものであり、この FeS_2 の生成により、内側スケールである FeS_{1+x} の x の値が低下した結果によるものであることが判明した。さらに、鉄に他の合金元素を少量添加するとき、このような同様の変化を示す場合と、しからざる場合とがある。Ni, Co などは前者に属するが、Mn ではかかる変化がはつきり示されない。Al の場合には、

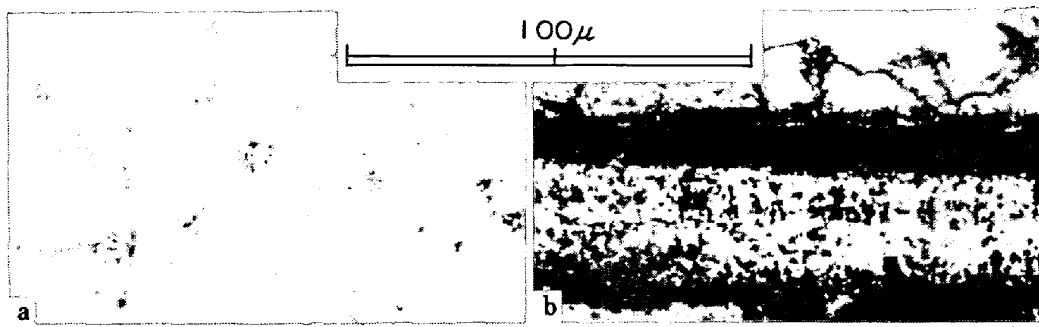


写真 1 0.09%C 鋼を 700°C; 5hr 硫化腐食した後の素地の変化

(a) 中心部：変化なし

(b) 周辺部：パーライトが多い。下部はスケール、黒色部は樹脂を示す。

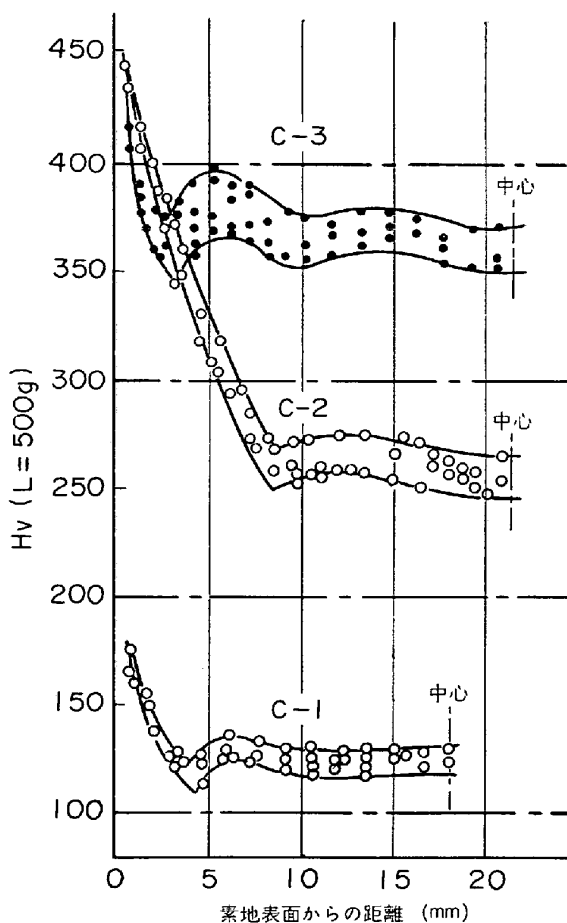


図 6 炭素鋼の素地の硫化後の硬さ分布
($p_{S_2}=1\text{atm}$, 900°C; 3hr 腐食)

C-1: 0.09%C, C-2: 0.56%, C-3: 0.95%C

著しい変化が認められている。

4.5 Fe-C 合金の硫化腐食

いわゆる素炭素鋼の硫化腐食の結果によると²³⁾、一般に炭素量が増加するに従って腐食速度が低下することは明らかであるが、ここに興味ある事実として、炭素と硫黄が鉄中に共存するときは、互いに他の活量を上昇させることである。かつて、PREECE ら⁴³⁾の研究にも示され

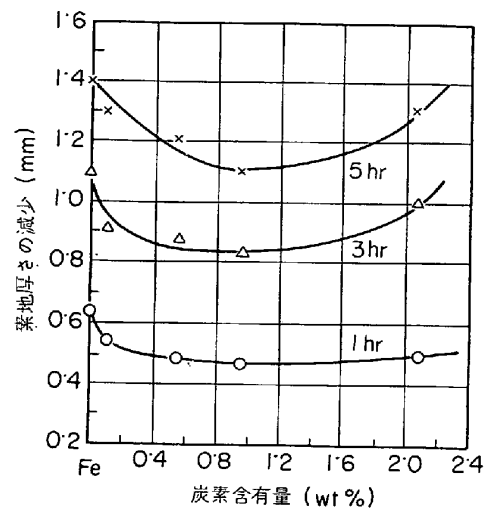


図 7 Fe-C 合金の硫化腐食の比較
($p_{S_2}=1\text{atm}$, 900°C)

ているとおり、Fe-C 合金に外部から硫黄が固溶してくると、素地内の炭素活量が上昇する。その結果、炭素が鉄試料の内部に拡散してゆくことは、次の写真 1 と図 6 で理解できよう。したがって、腐食の進行とともに試料内では炭素量が増加し、その量が腐食温度での炭素固溶限に達すると炭化物として析出し、それ以上腐食が進行すると、今度は炭化物が硫化物スケール中に放出され、結局、スケール内層に微細炭素粒の分散析出の形態をとるに至る。それゆえ、炭素含量が多い鋼ほど、ある程度は腐食が遅れるが、その変化は著しくない。一方鋳鉄になると、炭化物の量が著しく多量となるため、さらに耐食性がよくなるはずであるが、逆に大型の黒鉛片がスケール中に存在することになり、かえって耐硫化性が阻害される結果となる(図 7 参照)。しかし普通使用される鋳鉄では、Si や Mn の含量が相当多いため、この効果が強く耐食性にきいている場合が多い。

4.6 純鉄の硫黄含有混合ガス中での腐食

実際の腐食雰囲気としては、純粋なガスであることは稀であつて、酸化性ガス雰囲気中に種々の硫黄含有ガス

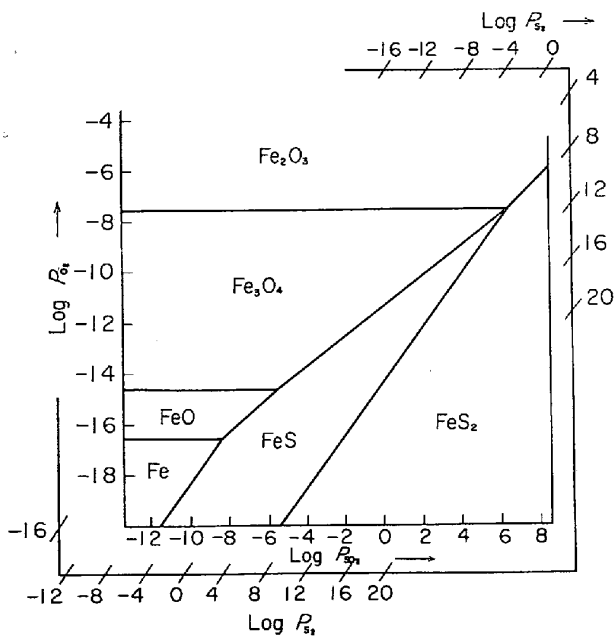


図 8 Fe-S-O 状態図 (900°C)

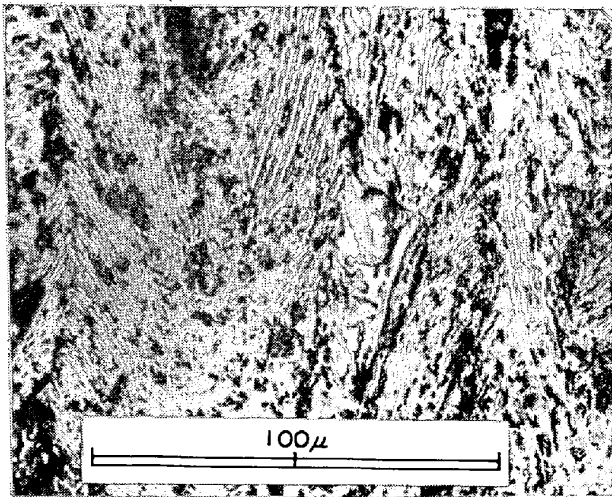


写真 2 純鉄の酸化後の FeO, FeS 層状組織⁵⁰⁾.
 ガス組成: 0.15%O₂, 0.51%SO₂, 残 N₂
 900°C: 約 1 hr 腐食.
 (FeO: 暗色, FeS: 明色).

が含まれていることが多い。したがって、むしろ酸化物と硫化物が同時に生成する場合が工学的に重要である。これに関する研究は比較的少ないが、すでに SCHMAHL⁴⁴⁾や GAUBE⁴⁵⁾が Fe-O-S 系に関する熱力学的研究を行なっており、一例として、これをまとめて 900°C での状態図を示せば図 8 のようになる⁴⁶⁾。これによれば、明らかに酸素と硫黄の分圧いかんによつて、硫化物あるいは酸化物のみの場合と、両者が混在する場合のあることが予想される。しかし、この平衡論的考察が、実際の腐食の場合にどこまで成立するかが問題である。このような研究は、RAHMEI^{46)~48)}によつて精力的に行なわれており、彼らは CO-CO₂-COS や O₂-N₂-SO₂ 混合ガス

で鉄の腐食を行なつた。その結果、ある濃度の COS や SO₂ の時には、偏光顕微鏡下では写真 2 のように、FeS と FeO があたかも鋼のパライト状に配列したスケールが見られることは注目に値する。しかもこの時の腐食挙動は直線則に従う。このようなラメラ組織も条件によつては、長時間腐食中に酸化物のみに変化することも認められている。前にものべたように、酸化物と硫化物ではその Fe イオンの拡散速度が異なり、先の平衡論的考察 (図 8 参照) も含めて、そのようなスケールの成因と生成過程が、現在論じられている。したがって、このような研究はもつと多くのデータを集積する必要がある。他の鉄合金については、今後の研究課題の一つである。

5. 低合金鉄の硫化腐食挙動

次に WAGNER-HAUFFE の原子価制御の原理では考察できない場合の合金元素やその他の合金も含めて考えることにする。Fe-Mn, Fe-Ni, Fe-Cr 合金およびその他の低合金に関する研究によると、少量の合金元素(約 1% 以下)では、鉄の腐食速度の変化は認められない。したがって、そのスケール中の合金元素の分布は、これまであまり考察の対象にならなかつた。ところが最近の微小部 X 線回折装置 (EPMA) の目ざましい発達により、これらスケール中の詳細な成分分布を確定することができるようになつた。これと時を同じくして、1969 年に WAGNER がこれら合金元素のスケール内分布の理論的解析を発表した⁴⁹⁾。これら理論に関する検証は、酸化スケールについては Fe-Mn⁵⁰⁾, Co-Ni⁵¹⁾, Ni-Co⁵²⁾ の各合金系については成立することが認められ、さらに高合金濃度にまで拡張できるように理論の改良が行なわれている⁵³⁾。しかし硫化腐食の場合にはいまだ検証されていなかつた。この理論に関する内容は原論文⁴⁹⁾またはその解説⁵⁴⁾を参照することにして、最近の研究結果を示すと次のとおりである：たとえば、Fe-Mn 合金系⁵⁵⁾では、約 10%Mn 合金までは腐食速度が変化せず、純鉄のそれと同一である。しかして、低 Mn 合金 (0.73%Mn) では、図 9 に示すように、(Fe, Mn) S 固溶体スケール中の Mn が硫黄ガス/スケール界面側に濃化しており、いわゆる Up-hill diffusion の様相を示している。これは、本腐食においては、本来スケールが Fe-Mn-S の三元系であるために予想されることであるが、計算結果もまた同様の挙動を示している。すなわち、この取扱いは、この関係式中に硫黄の活量をも考慮している結果である。この計算結果から、逆にスケール中の両金属イオンの自己拡散係数 (D_{Fe}^* , D_{Mn}^*) が $D_{Fe}^* < D_{Mn}^*$ となることが認められ、この一方の D_{Fe}^* が既知であるため、 D_{Mn}^* が求められる。結果として、 D_{Fe}^* , D_{Mn}^* の間には温度依存性の差異がほとんどないこと、すなわち、両者共、拡散のための活性化エネルギーが同一であることが示された。

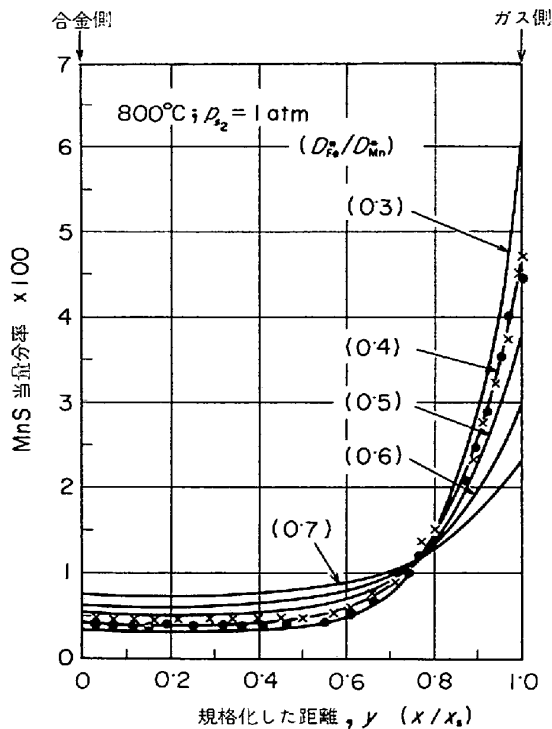


図 9 Fe-Mn 合金上の硫化物スケール中の MnS 分布 (○: ×印) と計算値の比較. (ここで Mn=1 mol% とした). 実線は (D_{Fe}^*/D_{Mn}^*) を 0.3~0.7 に変化したときの計算分布を示す. これから実測値におけるこの比は約 0.4 に相当することがわかる.
なお, 横軸の X_s =全スケール厚, X =合金/スケール界面からの距離を意味する.

さらに, Fe-Ni 合金の場合⁵⁶⁾には, (Fe, Ni)S スケール中の Ni 濃度が合金素地中の Ni 含量に応じて増加しても, 依然として, その正準化濃度 (Normalized concentration)* は同じ値となる. この事実は, 本合金組成が WAGNER の最初の設定条件に対する著しい偏倚にもかかわらず, その計算結果が実測値とよく一致することから, FeS_{1+x} 中の Fe イオン欠陥濃度が著しく大 (最大 20% にも及ぶ) であることに起因するものと思われるが, これらの根拠はさらに研究すべき問題であろう.

これまで諸種の鉄基合金について試験した結果, D_{Fe}^* を標準にしたときの他の合金元素 (Me) の自己拡散係数 (D_{Me}^*) の値の温度依存性を図 10 に示す. これからも明らかのように, その活性化エネルギーがすべて同一であることから, FeS 中のこれら合金元素の硫化物の存在は, 結局, D_{Me}^* のエントロピー項の差異のみを示すことを意味し, これらの本質については, 先の問題ともあわせて今後の研究課題であろう.

* 合金元素 1 mol% 当りに換算したスケールの濃度.

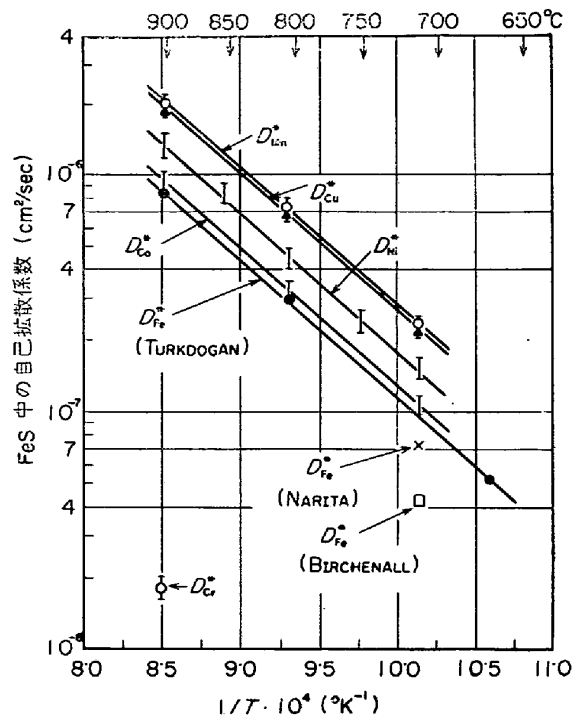


図 10 D_{Fe}^* を標準にした各 D_{Me}^* のアーレニウス表現

6. 高二元合金鉄の硫化腐食

これまで, 二元合金鉄の中, 比較的低濃度合金の挙動を説明したが, 次に, 合金濃度の比較的大である場合について, これまでの研究結果をのべることにする.

鉄合金の中, 説明できるほど十分に研究が進んでいる合金はあまり多くなく, Fe-Cr, Fe-Mn および Fe-Al 合金などがその主たるものである. 耐硫化性に効果的な合金元素と言え, 先にも挙げたように, まずアルミニウム, クロムおよびマンガンなどである. 実際には合金材料の高温強度を考慮するため, このほかに珪素, モリブデンやニッケルなどが添加されているが, 特にニッケルは高温硫化腐食に対しては全然効果がなく, むしろかえって腐食速度が増加する. モリブデンについても同様であり, したがって今回は上記の各種合金についてその防食機構を考えることにする.

6.1 Fe-Cr 合金の硫化腐食

本合金は酸化に対しては著しい耐食性を示し, いわゆる 13Cr 合金でも十分その効果が示されているが, 硫化腐食についても同様にこの組成付近で急激に耐食性を示すことが図 11 に見られる⁵⁷⁾⁵⁸⁾. この図からも明らかのように, 斜線部 (a) では腐食が急激に減少する組成領域に相当し, しかもその速度が合金の試料の初期状態に非常に敏感であり, 長時間の腐食では正確な腐食速度関係が得難い領域である⁵⁹⁾. その硫化腐食断面を示すと写真 3 のように, (D) では, 腐食温度が 750°C 付近のとき, 合金素地/スケール界面が高温でのそれ (C) と比較して著しい不規則を呈していることが明らかである.

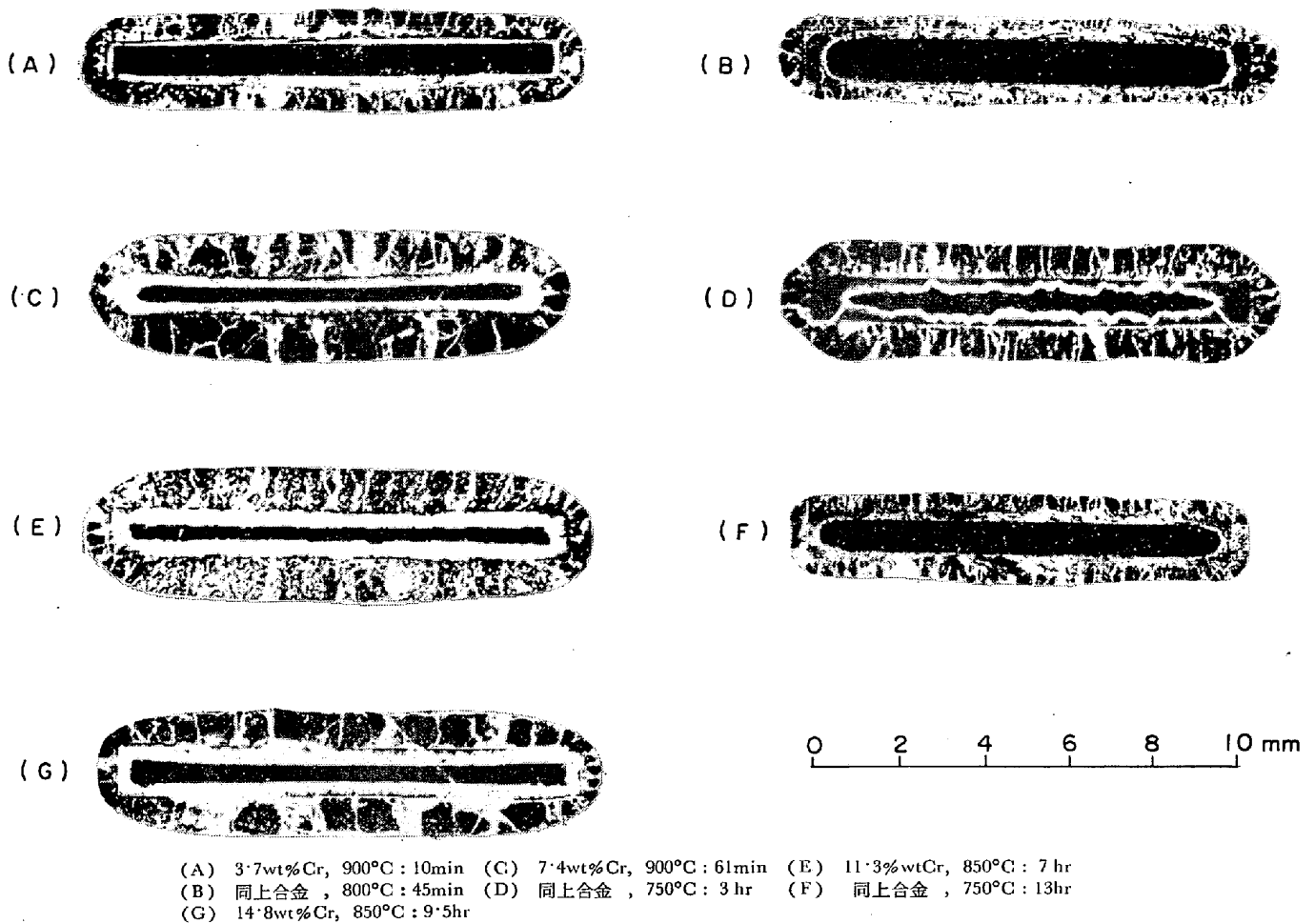
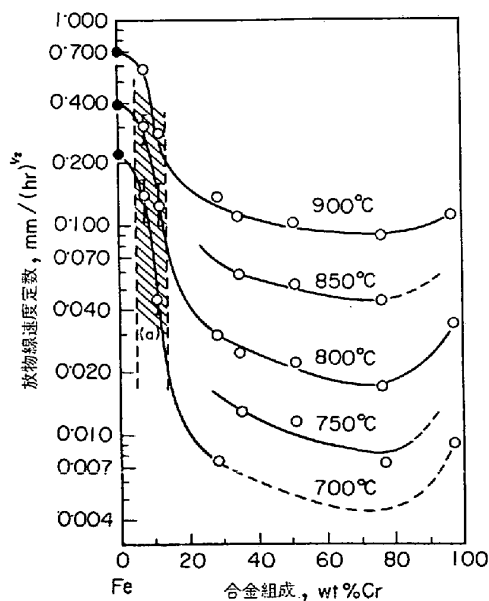
写真 3 低 Cr-Fe 合金を $p_{S_2}=1\text{atm}$ で腐食した断面の様相

図11 Fe-Cr 合金の組成による腐食速度定数の変化 (700~900°C)

ここですべての試料中央の黒色部分は合金素地であり、周囲の白い部分はスケール内層に相当する。

結局、この組成付近では FeCr_2S_4 というスピネル型化合物が板状に生成する臨界組成に相当し、これは後述の第7章で説明するように、最初生成した FeS および CrS の中で、 Fe イオンが優先的に外方に移行し、この合金/スケール界面付近に濃化した CrS は最後に板状の化合物を形成すると、急激にその硫化腐食が遅くなる。しかし、こればかりでなく、さらに Cr 量の増加とともに、先の FeCr_2S_4 の外側に Cr_3S_4 型の硫化物（これは少量の鉄が固溶している）が生成し、これもまた一層 Fe イオンの移行を抑制するため、さらにその腐食速度を低下することになり、したがって、外層を形成する FeS 層の厚さが急激に減少することが示される（図12(a)~(c)参照）。

このように、Fe-Cr 合金の中間組成では、主体は Cr_3S_4 型層の性質に依存し、外層の FeS 層には僅少の Cr 量が侵入しており、さらに Cr 量の多い合金では、この外層が非常に薄くなり、したがってこの中に入る Cr 量もスケール表面にまで到達し、時には腐食中に剝離することもある。このような場合には、注意深く腐食試料を処理しないと、外層が剝落して誤った観察結果を与えることになる。

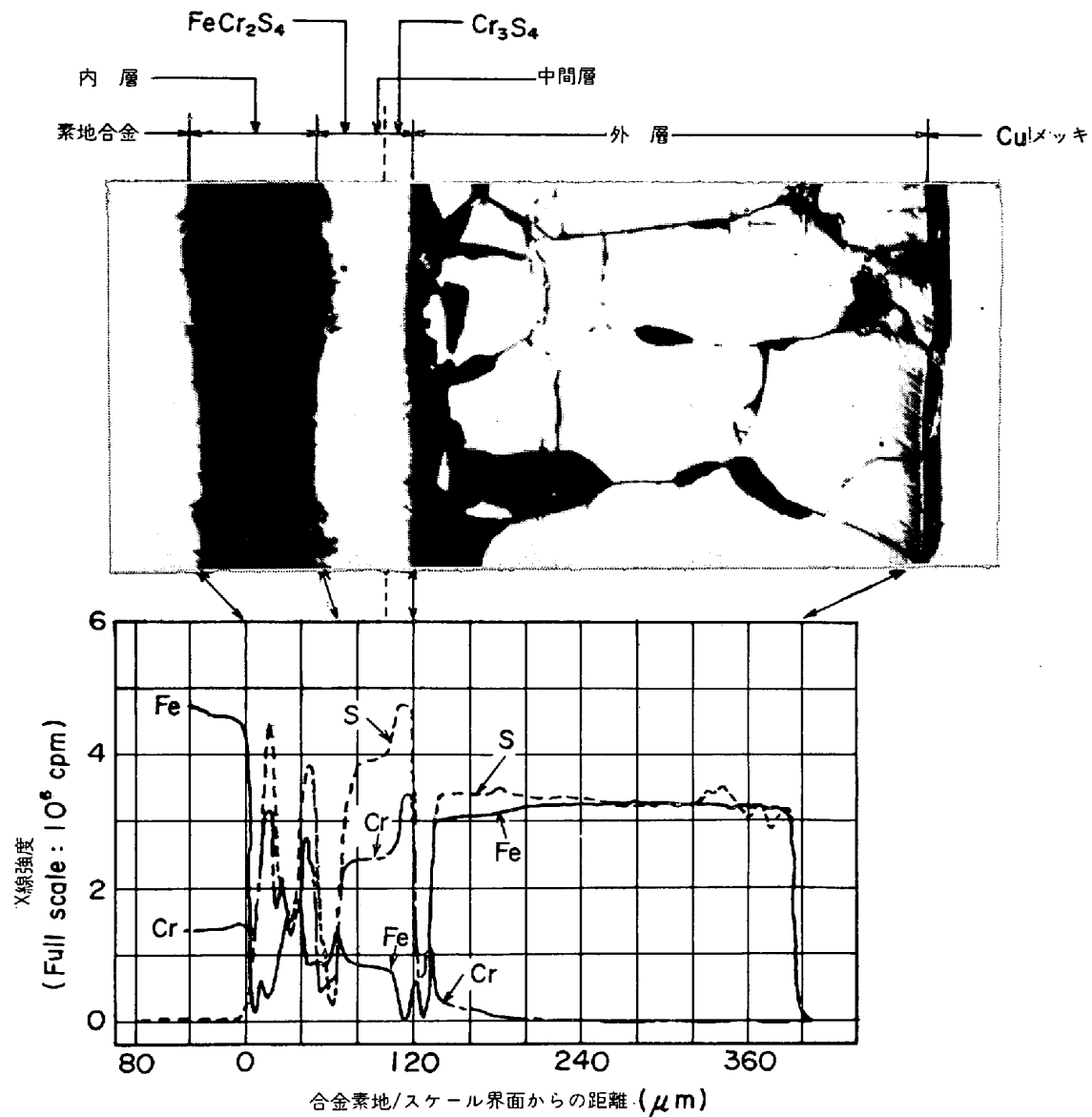


図12-(a) 14.8 wt%Cr 合金を 700°C; 44hr 腐食したときのスケールの様相と EPMA 解析

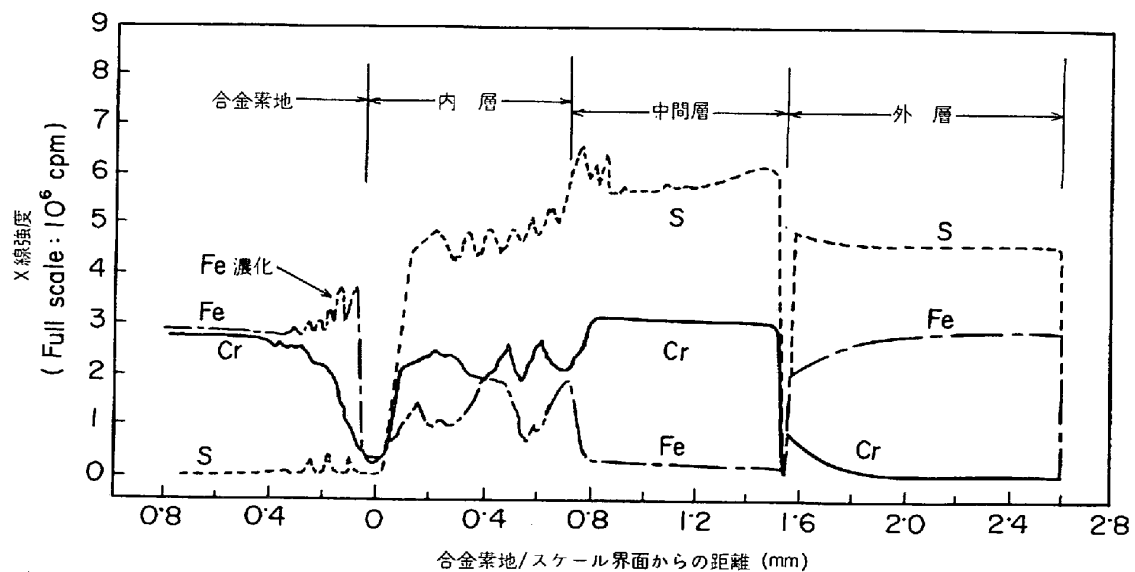


図12-(b) 35wt%Cr 合金を 900°C; 53hr 腐食したときのスケール並びに素地の EPMA 解析

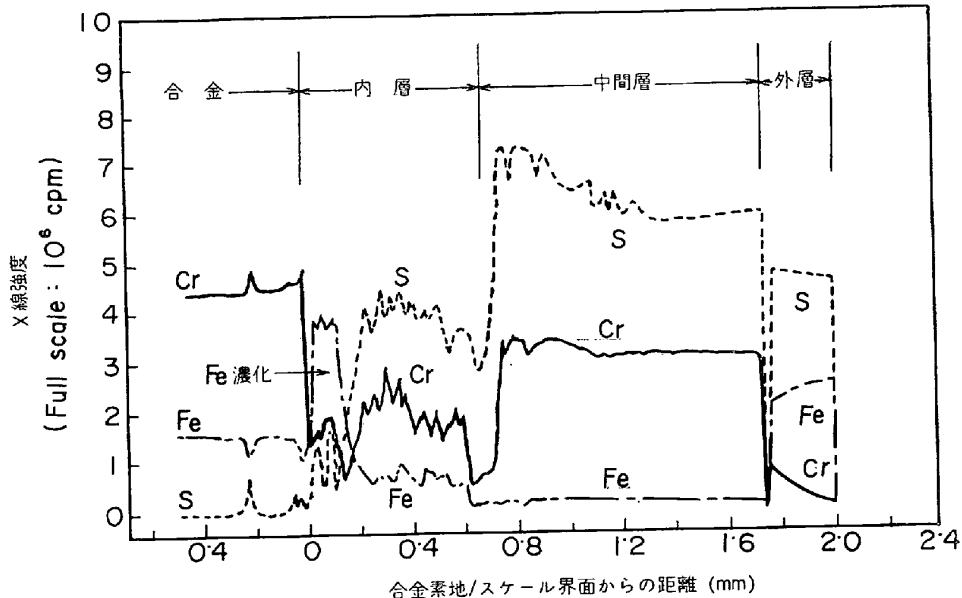


図12-(c) 76.5wt%Cr 合金を 900°C; 53hr 腐食したときのスケール並びに素地の EPMA 解析

図12 各種 Fe-Cr 合金の腐食生成スケール中の成分元素の分布 ($p_{S_2}=1\text{atm}$).

さらに、この合金にニッケルを添加する場合には、いわゆるステンレス鋼として、一般に耐酸化性のある合金であると言われているが、この合金の耐硫化性を調査した結果⁶⁰⁾、高温(700°C以上)ではほとんど効果なく、かえって劣化することも考えられ、ただ、材質強化の役目を果たしているにすぎないことは、本材料の耐酸化性と比較して大いに注意を要する。しかしながら 400~500°Cまでは、良好な結果を示していることは事実である。

6.2 Fe-Mn 合金

先の第5章でのべたように、Fe-Mn 合金は約 10%Mnまでは硫化速度に変化が認められなかった。しかし細部については合金濃度によってスケール内に変化が生じている。例えば低合金 (0.73%Mn) のスケールで得られた両金属の自己拡散係数の比 (D_{Fe}^*/D_{Mn}^*) = 0.42 は温度によって変化がほとんど認められない (700~900°C)。ところが合金量が増加して、スケール外側に濃化したマンガンが、ちょうど FeS-MnS 擬二元系状態図⁶¹⁾で示されるように、FeS 中への MnS の固溶限を越えると図 13 のようにその相の中に (Mn, Fe)S という新相が析出してくる。さらに 10%Mn 以上の合金になると、今度はスケールの内側に (Mn, Fe)S 型立方晶の硫化物が生成し、その外側に、温度によって一定値を示すところの MnS を飽和した (Fe, Mn)S 六方晶が生成するに至る。この変化は写真 4 によって明らかに示される。このため腐食速度も図 14 のように著しく低下する。したがって、マンガンによる耐硫化性の改善は約 10% 以上の合金によって始めて可能となる。さらにその内層には先の組織で認められるように、(Mn, Fe)S 中に (Fe, Mn)S 相が点在しており、しかもマーカーがこの内層の中間に存在する。したがって、このようなスケール構造は非常に特

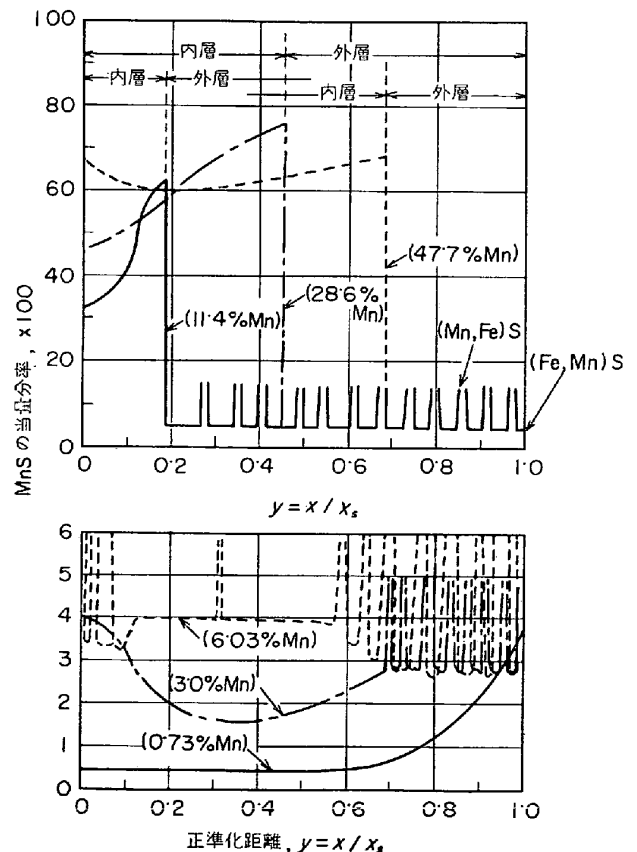


図13 Fe-Mn 合金の硫化腐食スケールの Mn 濃度による変化 (スケール内の Mn の分布)

上図: 10%Mn 以上の合金

下図: 10%Mn 以下の合金

異な現象であり、今後、さらに研究の対象となるであろう。

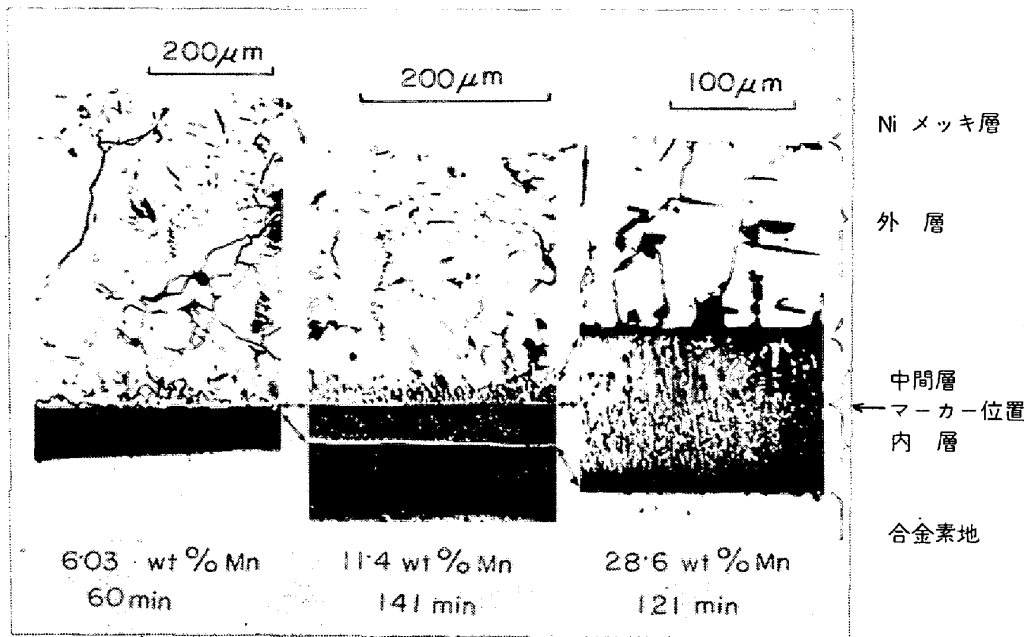


写真 4 Fe-Mn 合金の硫化スケールの組織 ($p_{S_2}=1\text{atm}$, 700°C)
 外層中の線状析出物: MnS 型硫化物
 内層と中間層の白色相: FeS 型硫化物

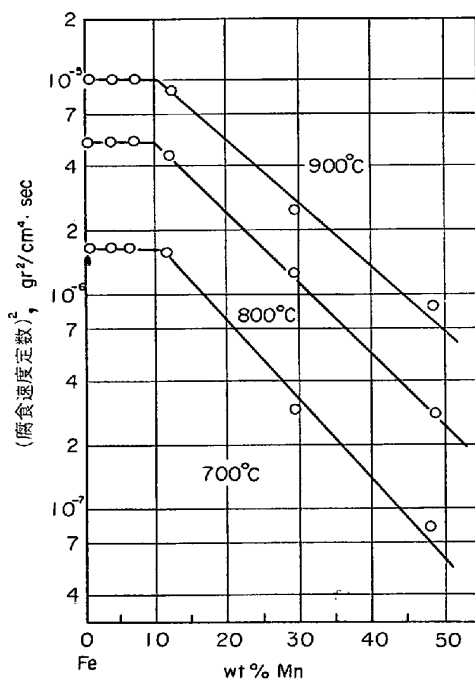


図 14 Fe-Mn 合金の組成による腐食速度の変化 ($p_{S_2}=1\text{atm}$)

ここで一言 (Fe-Mn-S) 系の硫黄蒸気圧依存性について付け加えておきたい。純鉄の硫化腐食ではその蒸気圧依存性が重要であり、これの腐食速度定数との関係からスケールの空孔と正孔の存在状態が明らかになった。鉄合金の硫化腐食の場合にも当然硫黄蒸気圧に依存することは明らかである。しかし、合金の場合にはなかなかその正確な解釈が困難であるため、これまでほとんど研究

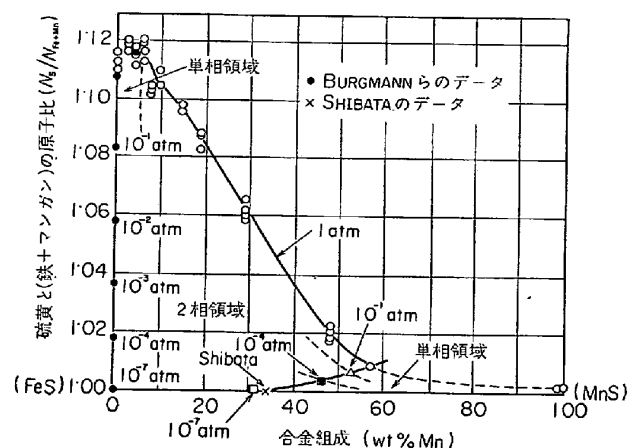
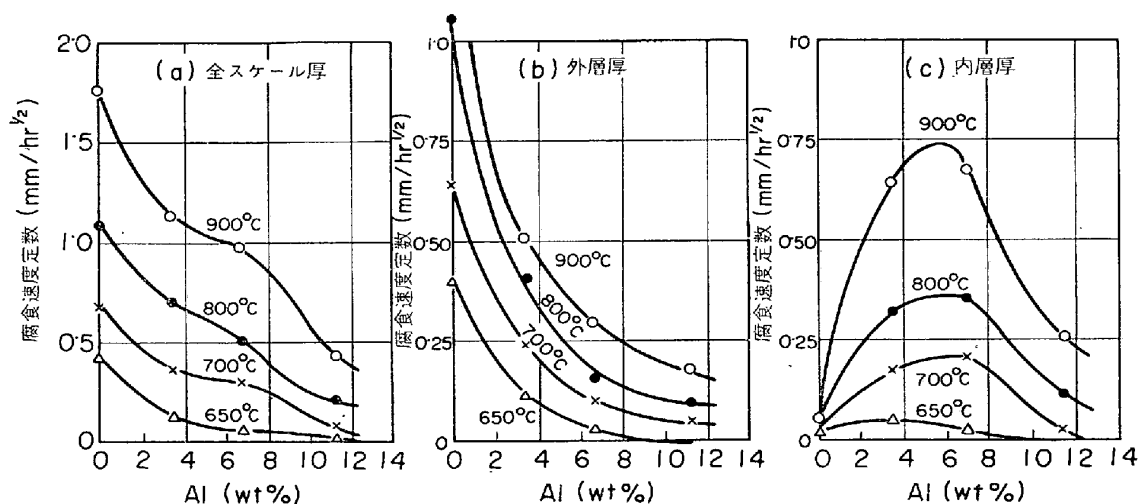


図 15 $p_{S_2}=1\text{atm}$, 1000°C における FeS-MnS-S 状態図。

されておらず、また先の FeS-MnS 系状態図⁶¹⁾もあくまで擬二元系であり、したがって、普通の硫化腐食の場合にはどうしても (Fe-Mn-S) 三元系として考えざるをえない場合が多い。それゆえ、状態図としても硫黄蒸気圧を含めたものが必要となる。(Fe-Mn-S) 系の基礎となる三元状態図の中、高硫黄側は皆無に等しく、今後確立する必要があるが、不十分ながらその一例を示す。図 15 は 1000°C , $p_{S_2}=1\text{atm}$ のときの硫化物中の硫黄と合金 (Fe+Mn) のモル数の比を合金の濃度 (wt%Mn) に対して示したものである⁶²⁾。これから明らかなように、FeS 側では、すでに知られているように、 FeS_{1+x} が図で示されるような蒸気圧依存性を示しているが、MnS 側ではこの硫黄蒸気圧による組成変化は非常に少ない。

図16 Fe-Al 合金の硫化腐食速度定数の変化 $p_{S_2}=1\text{atm}$ 写真 5 Fe/Al=1/2 の合金の硫化腐食後の表面組織。
($p_{S_2}=1\text{atm}$; 900°C, 5hr 腐食)

その中間での Mn% によつて, FeS 側に近づくに従つて漸次 S 量が増加する. しかし, 図の中央下部に示された実線は硫黄蒸気圧が順次 1atm , 10^{-1}atm , 10^{-4}atm および 10^{-7}atm に減るときの二相境界 $\{(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S} + (\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}\}/(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ を示す. したがつて柴田の擬二元系状態図⁶¹⁾の相界は 10^{-6} と 10^{-7}atm の間の硫黄蒸気圧で得られたものであることがわかる. これは一温度でのみのデータであるが, さらに各温度, 各蒸気圧での三元系の結果がもつと多く集積されることは, Fe 基合金の硫化腐食中のスケール内の挙動を一層明らかにすることになり, 今後の研究が望まれる.

6.3 Fe-Al 合金

鉄にアルミニウムを添加した合金が耐硫化性にすぐれていることは, 古くからよく知られた事実であるが, その内容は不明であつた. またその合金も Al 酸化物の介在が多いことにより非常に脆弱であるため, 合金材料としての価値がなく, あまり研究されていなかった. 最近になって, 本合金の溶解法の確立と有用性から⁶³⁾⁶⁴⁾, 大いに研究が行なわれるに至つた⁶⁵⁾²⁴⁾. その結果を示す次のようである (図 16 参照). 硫化腐食した素地合金の

厚さ減少から計算した腐食速度定数を用いてその挙動を検討するに, 約 5%Al までは急激に減少し, そこで少し停滞し, ついでさらに Al 含量の増加とともに一層腐食量が減少する挙動を示している. 一方, 内層厚は約 6%Al 合金で最大となり, さらに Al 含量が増加するにつれて激減している. このことから, 6%Al の合金を境にしてその前後の組成の合金で腐食機構が変化することが推察される. 低 Al 合金側でも先の WAGNER-HAUFFE の制御原理を示さない. これは, FeS と Al_2S_3 が相互にあまり互溶せず, 単独の Al_2S_3 の分散存在によつて, その腐食が抑制されているためであろう. これらスケールの内層, 外層中の Al 含有量の分析結果によれば, 外層にもまたいくぶんアルミニウムが入り ($<1\%\text{Al}$), 大部分は内層に濃化していることを示す. さらに, X 線的にも, 約 4%Al 合金までは Al_2S_3 のみの存在が認められるが, 6%Al を越えると, 明らかに他の相の存在も確認される. この相の同定は, 最初スケールの加水分解によりなかなか困難であつたが, FLAHAU⁶⁶⁾の言う FeAl_2S_4 という化合物であることが判明し, しかもその格子パラメーターが $a_0=3.639\text{\AA}$, $c_0=36.16\text{\AA}$ の値を示し, いくぶん彼の値と異なることから, 先の組成割合からいくぶん偏倚している可能性も考えられる. この組成に近い合金を硫化して得られたスケール化合物の様相は写真 5 に示すようによじれた紐状の組織を有している. 先の格子パラメーターで c_0 が a_0 に比較して約 10 倍も大であることに対応していると考えられる. 合金素地の断面を EPMA で検査の結果は, その界面では著しい Al 濃度の減少が認められ, さらに合金の内部硫化も示されているが, スケールについても同様の分布が判明すれば, 一層詳細な解釈も可能となるであろう.

6.4 Fe-Al-Cr(3%) 合金

Fe-Al 合金にさらに約 3% のクロムを添加すると, 一層その耐食性が増加することが示された⁶⁷⁾. 図 17 に

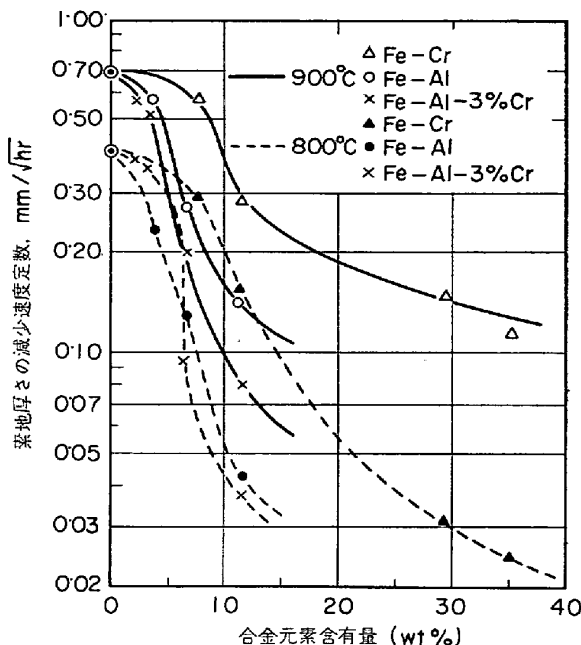


図17 Fe-Al-Cr(3%) と他の合金との耐硫化性の比較

その比較を示すが、これから明らかなように、低 Al% 合金では差がないが、約 11% Al 合金では、3% Cr 添加によつて、単純 Fe/Al 合金の場合の約 1/2 に腐食量が減少することがわかる。そしてこの場合のスケールは先の Fe-Al 合金とは異なり、約 6% Al 合金から後述のスピネル型化合物が板状に生成し、これがため、耐硫化性が急激に増加するものと思われる。また、スケールの外層は前と同様に FeS が主体であるが、その表面は純鉄や Fe-Cr 合金の場合と異なり、FeS の柵状スケール結晶が著しく突出しており、これから、FeS の最も容易に成長する方向である〔001〕方向が、アルミニウムの固溶により抑制され、代つて〔110〕方向に成長しているものと予想される。

6.5 Al 鋳鉄

鋳鉄では耐硫化性がどのように変化するかという点は、特に一般的な関心の集まる場所であるが、この目的のために、2%C の鋳鉄に種々の Al 含量を添加した合金について腐食を行なつた⁶⁸⁾。その結果を先の Fe-Al 合金の場合と比較して示すと 900°C では図 18 のとおりである。この場合は、Al 鋳鉄の中 2~4% Al 合金が直線的腐食挙動を示すため、同一腐食速度定数で一括表示することが不可能であり、最初の 1 時間当りの合金素地の減少厚で示した。これから明らかなように、2% Al 合金附近で腐食量が最大値を示し、さらに Al 含量の増加とともに急激に減少している。一方 20% Al 含量までは、腐食途中でいわゆる Break away (保護皮膜破壊) を生じている。しかし、これでも 7% Al 鋳鉄位の腐食量に留まるので、この程度の合金では著しく耐食性が増大することになる。このような途中での変化は、一部にはその合金鋳鉄の内部組織の変化をも伴っており⁶⁹⁾、さらに低 Al 含

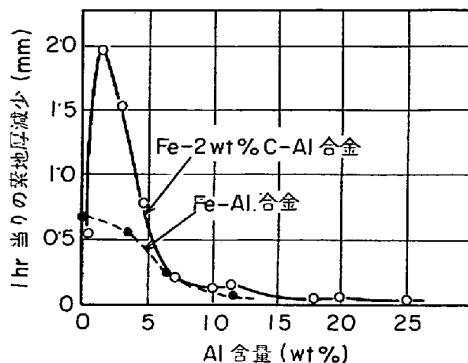
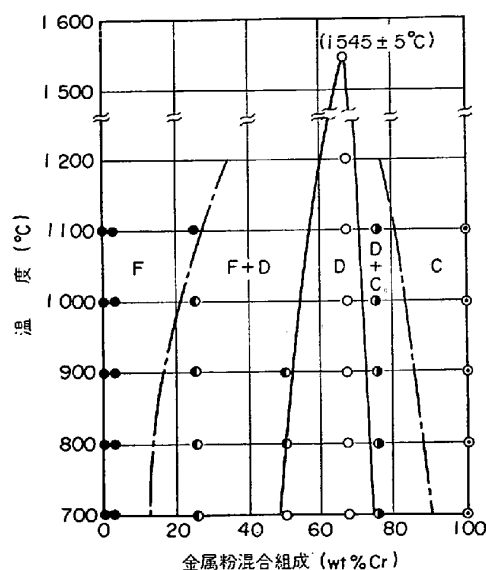


図18 アルミニウム鋳鉄と Fe-Al 合金の硫化腐食の比較 ($p_{S_2}=1\text{atm}$, 900°C)

有合金での異常腐食では素地が球状黒鉛から成り、その他の高 Al 鋳鉄ではいわゆる“K相” ($\text{FeAlC}_{0.66}$ を基とする炭化物⁶⁹⁾) を微細に含む組織である。そして硫化腐食に際して、前者が硫化物中に大きな黒鉛粒子を含むのに対して、後者では微細な黒鉛粒子の分散となるのが両者の差異となつて現われる。また先の Fe-Al 合金の場合と同様に Al 含量の増加とともに複硫化物 (FeAl_2S_4) が徐々に多くなり、これがその耐硫化性を決定しているものと考えられる。

7. 腐食スケール中に生成するスピネル型硫化物およびその他の複硫化物

これまで説明したように、鉄の耐硫化性を向上するためには、いわゆる原子価制御法を利用することも考えられるが、鉄硫化物の欠陥濃度がその酸化物に比較して非常に多いため、たとえ合金化可能としても、多量が必要とすることになる。したがつて現在までこの方法は成功していない。一方では高原子価を示す合金が必ずしも悪影響を示さないことも明らかである。その理由は、鉄よりも高原子価の金属を添加したとき、当然固溶硫化物スケールは Fe イオン空孔を多量に生成することになるが、クロムや 3 価のアルミニウムなどは単純な Cr_2S_3 (スケール内部では Cr_7S_8) や Al_2S_3 を生成しており、しかもこれらは FeS と比較してともに硫黄に対する親和力が大であるため、母体合金から硫化物として早くスケール中に放出されることになり、しかもスケール中ではアルミニウムもクロムもともに鉄よりも移動速度が遅いことから、スケールの内側に濃化する。結局、腐食の進行中には濃化したこれら合金元素が FeS とともに複硫化物を形成するに至る。すなわち、Fe-Cr 合金の場合には $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ となり ($1 > x \geq 0$)、Fe-Al 合金の場合には FeAl_2S_4 となる。しかして前者ではいわゆるスピネル型結晶を構成する⁷⁰⁾。元来この硫化物は隕鉄中に最初に発見されたと言われ、これが Fe-Cr 合金のスケール中に最初に発見されて以来⁷¹⁾⁷²⁾ これの合成が試みられ、各種の条件下で平衡論的研究がなされた⁷³⁾⁷⁴⁾。こ



F: FeS 型硫化物
D: FeCr_2S_4 型スピネル化合物
C: $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$ 型硫化物
図19 Fe-Cr-S 系の組成-温度図
($p_{\text{S}_2} = 1 \text{ atm}$)

の結果の一部を示すと、1 気圧の硫黄蒸気圧下は図 19 のように、 $\text{Fe/Cr} = 1/2$ の組成で完全にこの硫化物を生成するが、その生成範囲はむしろ鉄の多い側に広がる可能性を有し、したがって先の分子式で $x_{\text{max}} \approx 0.5$ にも及ぶことも考えられる。低蒸気圧 (10^{-3} atm) になるとこの組成幅が縮小する傾向があるが、実際の Fe-Cr 合金上のスケールでは、後で示す図 21 からわかるように、その存在範囲ははるかに低 Cr 合金側に移動しているのは、そのスケール内部の蒸気圧にもよるが、さらに平衡論的挙動と動力学的挙動の差異を端的に示すものとして注目に値することである。

さらにこれら FeCr_2S_4 にアルミニウムが添加された場合、あるいは逆に FeAl_2S_4 にクロムが添加された場合⁷⁶⁾、同様のスピネル型化合物が形成することがわかった。そして、アルミニウム含量の多いほど、その格子定数が増加する傾向がある。これは純粋な CrAl_2S_4 、あるいは $\text{Cr}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{S}_4$ でも、アルミニウムが多いほど生成するスピネル型化合物の格子定数が大であるのと同様である。一方、菱面体構造を有している FeAl_2S_4 の複硫化物が、合金に僅か 3%Cr を添加すると、直ちにスピネル型硫化物に変化することは注目に値するが、X線回折結果の解析によれば、この場合には $\text{FeCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{S}_4$ の $x \approx 1.5$ の組成を有しているのはなからうか。僅かのクロム添加により Fe-Al 合金の耐硫化性よりもさらにすぐれた性質を示している事実は、この Fe-Cr-Al-S 系スピネル型硫化物の生成によるものであろう。

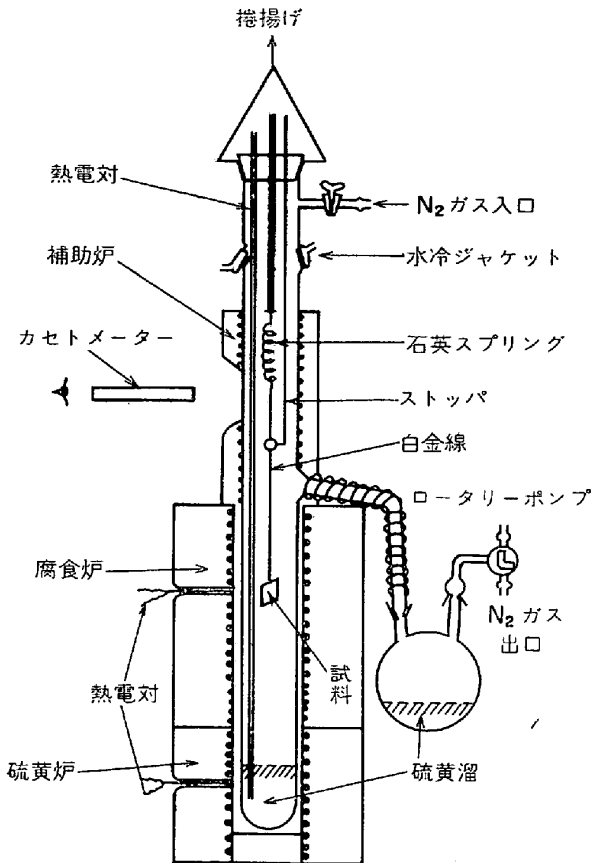
8. 鉄鋼の硫化腐食の研究手法

鉄鋼の硫化腐食に関する研究手法は、酸化その他の腐

食と同様に、まず一定温度で、しかも一定硫黄分圧の下で時間的腐食量を測定することで始まる。硫化水素と水素の混合ガスの場合には、その割合を有するガスを流すが、純硫黄を用いる場合には反応管の下部にある硫黄を一定温度に保ち、この時発生する硫黄蒸気によつて試料の腐食を行ない、その腐食量を時間とともに記録して動力学的挙動を知るのが普通である。この時の腐食量としては、一般に単位面積当りの重量変化を求めることが重要である。ここで単に重量の測定をすることは容易であるが、純硫黄による腐食の場合には次のような困難が伴う。すなわち、この場合には、硫黄の融点、沸点がそれぞれ 120°C 、 445°C であり、普通の石英スプリング法では試料吊線の硫黄が凝着するため、正確な測定が非常に困難であり、これがため、不連続的に各腐食時間ごとの重量変化を測定する方法を採らざるをえない。しかし HAUFFE ら¹⁷⁾は石英スプリングを密閉反応管内に同封し、この上部反応管を硫黄沸点以上に保持する方法を用いた。したがって、腐食挙動には遅延時間が含まれる。別法として、連続測定を必要とする場合には、試料吊線を炉外に出し、硫黄蒸気を反応管上端で系外に排出させる方法をとる。すなわち、他のガスとともに系外に導出させるか²⁶⁾、反応管上端で硫黄を燃焼させる方法⁷⁶⁾が採られている。

次の問題点は、一般に乾食で厚膜を生成する場合に共通した事であるが、重量変化(重さ/面積)を決定するための面積の決定にある。普通は、最初の試料表面積を用いる。しかしこの表面積は腐食の進行とともにしだいに減少する。したがって、この変化が全表面積の 1% 以下であれば問題にならぬが、これ以上変化するときは、重量変化が直線的に変化すべきものも曲線的に表現される結果になる。特に腐食経過を用いてその腐食挙動の機構まで論ずるような場合には、この経過を正確に知る必要があり、これには種々工夫がなされている。純金属の場合は、前もつてその刻々の表面積が計算できるため、これを用いたり、または、最初と実験最終の表面積(計算による)の平均値を使用すると比較的誤差の少ない結果が得られることが報告されている^{23) 77)}。しかし合金の場合には、この種の計算を正確に行なうことができないため、比較的大きな試料で、あまり表面積の変化による誤差が入らぬような範囲の測定を行なうべきである。

その他、密閉型アンプル方法が多く使用されているが、これは鉄中への金属蒸気の拡散にも使用されているもので⁷⁸⁾、本法は、硫黄の浪費が少なく、加熱炉(特に下部硫黄炉)の熱容量を大にすれば、定常腐食条件を達成することが可能であり、特に各硫黄蒸気圧下での腐食挙動を比較するときは非常に有効である。ただし、本法では硫黄圧力の変化が直ちに全圧の変化となるため、この変動が全体の硫化腐食挙動にどのように影響を与えるかは、生成するスケールの変形能とあわせて調査する必



20-(A)

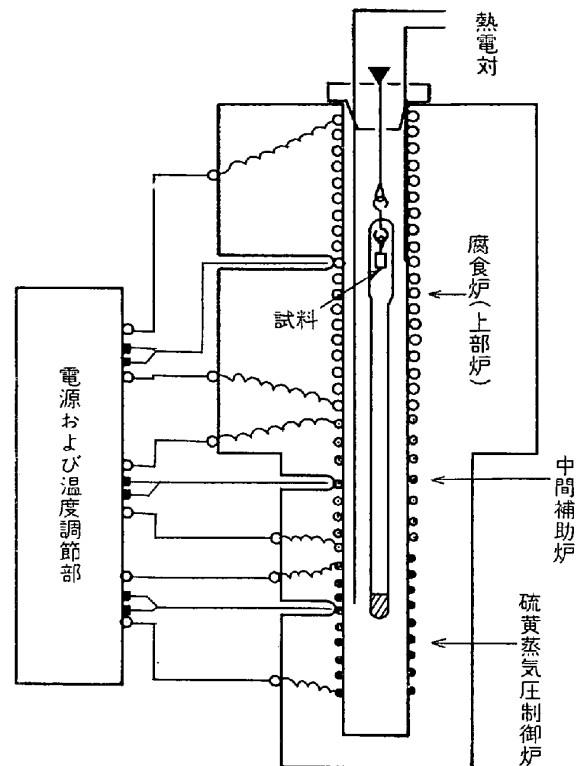
要がある。また同じアンプル法でも、例えば、($\text{FeS} + \text{FeS}_2$) 2相共存組織を有する蒸気源を用いて、その共存温度における硫黄蒸気圧によつて腐食を行なう方法がある。これもまた合金の蒸気拡散法⁷⁹⁾から応用されたものであり、特に、二相共存組成に相当するような FeS スケールの表面濃度を指定することができる特色がある。この場合は、蒸気源となるべき物質の量が多いことはもちろん、なるべく細粒であることが望ましい。これら各装置を一括して略示すれば図 20(A)~(C)のようである。したがつて、目的とする研究内容に合致するような方法を選択採用すべきことはもちろんである。

9. 鉄合金の酸化と硫化腐食挙動の比較

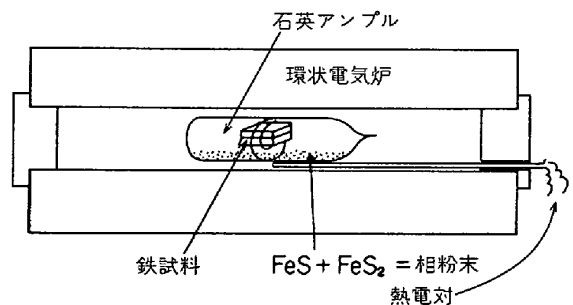
鉄および鉄合金の硫化腐食挙動に関するこれまでの説明を総括する意味で、最後にこれら合金の酸化挙動と比較して、その類似性ととも相異点を挙げ、一層その理解を深めたいと思う。

9.1 Fe-Cr 合金

この合金の硫化腐食挙動とともに酸化腐食のそれ⁸⁰⁾を略示すると図 21 のようである。ここで縦軸は両腐食速度の対数を略図的に示したもので、その変化を特に強調した。これからも明らかとなおり、Fe-Cr 合金の硫化腐食は同合金の酸化腐食に比較してはるかに激しいが、いずれの腐食においても、約 13%Cr 合金で、 FeCr_2S_4 、



20-(B)



20-(C)

(A) 連続秤量式, (B) 真空密閉式, (C) 粉末蒸気源方式
図20 各種硫黄蒸気腐食装置

FeCr_2O_4 という、いずれもスピネル型複化合物が層状に生成することにより著しく耐食性が増加することは同様であるが、前者においてはこの組成では極小値は現われず、むしろ 60~70%Cr 合金で Cr_3S_4 型硫化物が厚く形成することにより初めて示される。この付近の組成では外層の FeS 型スケールが非常に薄くなっている。これに対して酸化腐食では、約 20~3%Cr で極小値が現われるが、それ以上では Cr_2O_3 という化合物と FeCr_2O_4 が混在し、さらに Cr 量が増加すると Cr_2O_3 の単一相が生成し、したがつて合金素地表面には鉄が著しく濃縮することになる。

9.2 Fe-Mn 合金

Fe-Mn 合金の高温酸化に関しては MAYER らの研究⁸¹⁾があり、これと硫化腐食の結果をともに示すと図 22 のようである。Fe-Mn 合金の硫化は前述のように、約 10

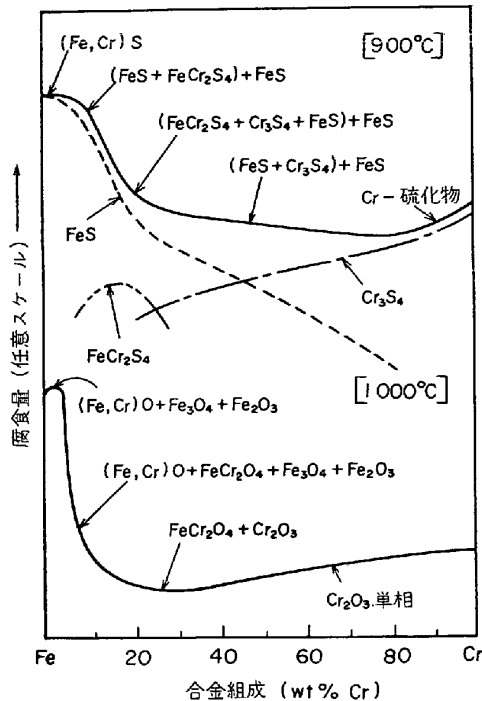


図21 Fe-Cr 合金の硫化、酸化両腐食挙動の比較

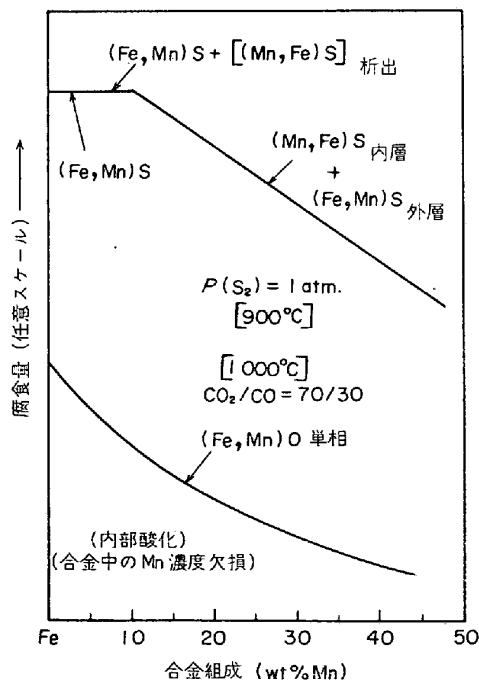


図22 Fe-Mn 合金の硫化、酸化両腐食挙動の比較

%Mn 合金を境として、この前後の組成でスケール形成の内容がはつきりと異なり、特に高マンガン合金では合金元素の増加とともに内層厚が増大するが、他方、外層は薄くなる。これら一連の挙動は FeS-MnS 擬二元系状態図に対応しているものと考えられる。酸化物スケール生成に関しては、全体的に腐食速度がはるかに低いことは明らかであるが、ただ FeO-MnO 系は高温では全組

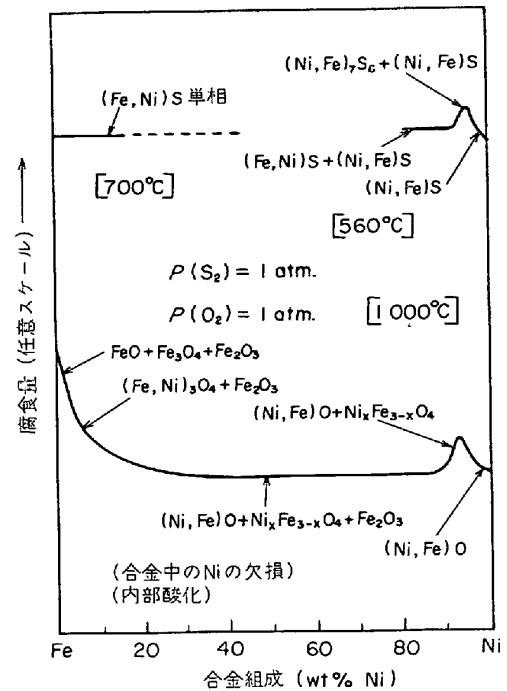


図23 Fe-Ni 合金の硫化、酸化両腐食挙動の比較

成にわたって (Fe, Mn)O の完全固溶体を形成するため硫化腐食と異なり、Mn 含量の増加とともに漸次腐食速度が減少していくことが理解できる。

9.3 Fe-Ni 合金

Fe-Ni 合金の酸化は WULF ら⁸²⁾によつて詳細に検討されている。それによると、鉄にニッケルを添加すればその腐食速度を減少させることは図 23 に見られるとおりであるが、ここで形成されるスケールは (Fe, Ni)O, $Ni_xFe_{3-x}O_4$ および (Ni, Fe)O であり、これらの存在割合は合金中のニッケルの含量による。約 30%Ni 以上の合金ではその酸化速度に変化がないが、本合金の硫化腐食の場合には最初から一定値を保っていることとはいくぶん異なっている。これは、酸化腐食の場合のスケールは (Fe, Ni)O のほかにスピネル相の形成にもとづくが、硫化物スケールには固溶体を形成するのみであることによるものである。特に注目すべきことは、硫化物スケール中では両金属イオンの自己拡散係数 (D_{Fe}^* , D_{Ni}^*) が $D_{Fe}^* = 0.6D_{Ni}^*$ であるが、酸化物の固溶体スケール中では NiO がスケール/合金界面近くに濃化することが示されているので、(Fe, Ni)O スケール中では $D_{Fe}^* > D_{Ni}^*$ であると思われる。両者のスケール内でそれぞれの金属の自己拡散係数が逆であることは注目し値する事実である。

9.4 Fe-Al 合金

Fe-Al 合金の酸化腐食に関しては、硫化腐食の場合と同様に高濃度の結果は少ないが⁸³⁾⁸⁴⁾、これら合金の酸化腐食のデータとを比較すると図 24 のように略示される。この図からわかるように、酸化物生成の場合にははるかに

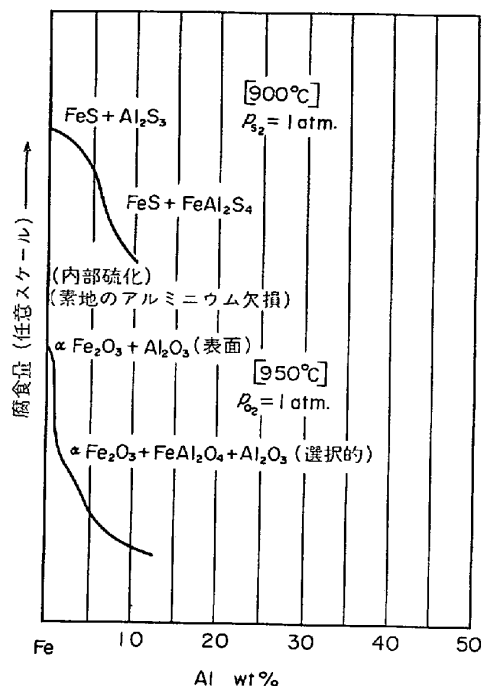


図24 Fe-Al 合金の硫化、酸化両腐食挙動の比較

にその速度が遅いが、4~5%Al 以上の合金になると、表面に生成する酸化物は Al_2O_3 が優先的になる。したがって、先に述べた硫化腐食の場合と全く同じであるが、その耐酸化性が低アルミニウム濃度で現われるのはアルミニウムの内層への濃化が多く、早くハースナイト (FeAl_2O_4) が生成し、Fe イオンの拡散を抑制するためであり、これは、硫化腐食の場合に FeAl_2S_4 の生成と類似している。しかし、後者ではこの複硫化物を通過する Fe イオン量が多いため、外層 (FeS) が生成するであろう。しかし、この合金に関する詳細な研究結果はいまだ十分でない。

10. 結言—今後の研究課題並びにそのアプローチ

以上、鉄鋼の硫化腐食に関して、これまで明らかになった諸性質について述べてきたが、省みて、特に注目すべきことは、まず、硫化腐食は酸化腐食に比較して著しく腐食速度が速く、約 10^6 倍も大であることである。このような差異は、主たるスケールである FeS_{1+x} 中の Fe イオン空孔が非常に多く、約 20% 近くも存在することによるものであり、これに対して酸化物のそれははるかに少ないことである。したがって、鉄鋼材料の硫化腐食を完全に抑制することは非常に困難であることが想像される。

さらに、これまで一般に言われてきたことは、酸化に強い合金はまた硫化にも強いということであるが、このことはニッケルを除いては大体あてはまると言ってもよい。しかし、このニッケルの悪影響も、結局純 Ni_3S_2 の融点が 787°C 、これと Ni 金属との共晶点が 645°C で

あることによるものである。もちろん、 $\text{Fe}+\text{FeS}$ 共晶温度も 985°C であるため、純鉄でも大体 950°C より高温での硫化腐食は危険である。ましてやニッケルの多い合金は 600°C 以上の硫化腐食には非常に危険である。

このような見解は古くから言われてきたことであつて別に新しいものではない。しかし、最近の諸種の研究結果から見ると、合金はもちろん、生成した硫化物の諸性質が明らかであれば、その合金の腐食挙動ないしは腐食速度がある程度推定可能となつてきたと思われる⁸⁵⁾。しかしながら、現実の問題においては予想を越えてはるかに複雑であり、さらに多数の制限や特殊条件が伴ってくる。今後さらに鉄鋼の耐硫化性向上のため、またその乾食機構の解明のためには次の諸点に関する研究が進められなければならない。

i) 各種硫化物および FeS との関係を示す擬二元系、あるいは Fe-Me-S 三元系の相状態図の確立はもちろん、硫化物スケールの欠陥構造をも含めた結晶構造の決定、さらにはその電子的特性、および素地合金内の相互拡散挙動並びに腐食反応速度の研究結果の集積。

ii) 上記各硫化物およびそれと FeS との固溶体の高温塑性変形能をも含めた機械的諸性質の解明。

iii) 多相および多層硫化物スケール形成における相互の成長速度間の関係についての検討。

iv) 最後に、合金内の拡散と、多層スケール中での各成分粒子 (原子およびイオン) の拡散を考えた、より一般的な物質移動式の解析的展開と、その実験的検討。

上にのべた諸性質を解明するには、いわゆる腐食研究者の範囲のみではその進歩は遅々たるものであつて、所期の目的を達成するためには、今後各分野の研究内容をも含んだ広範な学問を基礎にする必要がある。さらに各方面の協力を望むしだいである。

最後に、本解説を作成するに当たり、多くの点で北大工学部附属金属化学研究施設成田敏夫氏の学位請求論文に負うところが大きであつたことを付記しここに同氏に感謝の意を表するしだいである。

文 献

- 1) G. TAMMANN: Z. anorg. allg. Chem., 111 (1920) p. 78
- 2) N. B. PILLING and R. E. BEDWORTH: J. Inst. Metals, 29 (1923) p. 529
- 3) C. WAGNER: Z. phys. Chem., B21 (1933) p. 25
- 4) H. H. UHLIG: Corrosion Handbook, The Electrochem. Soc., (1948) p. 647, [John Wiley and Sons, Inc.]
- 5) 日本学術振興会篇: 金属防食技術便覧, (1972) p. 374~377 [日刊工業社]
- 6) E. DITTRICH: Elektrowärme, 6 (1936) 177, Zunderfeste Legierungen für hohe Temperaturen. (1940) p. 147 [Springer, Berlin]
- 7) H. GRUBER: Z. Metallk., 23 (1931) p. 151
- 8) F. K. NAUMANN: Chemische Fabrik, 11 (1938)

- 365, Zunderfeste Legierung für hohe Temperaturen, (1940) p. 147 [Springer, Berlin]
- 9) W. BAUKLOH and E. SPETZLER: Korros. u. Metallschutz, 16 (1940) p. 116
- 10) E. B. BACKENSTO and R. E. DREW: Corrosion, 12 (1956) p. 22 t
- 11) 梶山: 金属材料の加熱と酸化, 工業技術全書, (1953) [誠文堂新光社]
- 12) 村上, 長崎: 日本金属学会誌, 3 (1939) p. 131
- 13) 村上, 長崎: 日本金属学会誌, 4 (1940) p. 201
- 14) 村上, 柴田: 日本金属学会誌, 4 (1940) p. 221
- 15) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) p. 1665
- 16) A. DRAVNIKS and C. H. SAMANS: J. Electrochem. Soc., 105 (1958) p. 183
- 17) K. HAUFFE und A. RAHMEL: Z. phys. Chem., 199 (1951) p. 152
- 18) R. A. MEUSSNER and C. E. BIRCHENALL: Corrosion, 13 (1957) p. 677 t
- 19) L. CZERSKI, S. MROWEC and T. WERBER: J. Electrochem. Soc., 109 (1962) p. 273
- 20) S. MROWEC: Bull. Acad. Pol. Sci., 15 (1967) p. 517
- 21) 西田: 室工大研報, 2 (1958) p. 249
- 22) K. NISHIDA: Trans. ISIJ, 8 (1968) p. 156
- 23) J. ROMANSKI: Corros. Sci., 8 (1968) p. 67
- 24) K. N. STAFFORD and R. MANIFOLD: Corros. Sci., 9 (1969) p. 489
- 25) K. NISHIDA and T. NARITA: The 5th ICMC, Tokyo (1972)
- 26) H. HARALDSEN: Z. anorg. u. allg. Chem., 246 (1941) p. 169
- 27) L. B. PFEIL: JISI, 119 (1929) p. 501
- 28) P. V. GEL'D and O. A. JESSIN: J. Appl. Chem. USSR, 19 (1946) p. 678
- 29) A. DRAVNIKS and H. J. McDONALD: J. Electrochem. Soc., 94 (1948) p. 139
- 30) S. MROWEC: Corros. Sci., 7 (1967) p. 563
- 31) H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) p. 109
- 32) A. BURGMANN et al.: Mem. Sci. Rev. Met., 65 (1968) p. 567
- 33) T. NARITA and K. NISHIDA: Trans. JIM, 14 (1973) p. 439
- 34) T. NARITA and K. NISHIDA: Trans. JIM, 15 (1974) p. 314
- 35) L. ボーリング: 化学結合論 (小泉正夫訳), (1960) p. 224 [共立出版社]
- 36) F. D. RICHARDSON and J. H. JEFFES: JISI, 171 (1952) p. 165
- 37) R. JUZA und W. BILZ: Z. unorg. u. allg. Chem., B 205 (1932) p. 273
- 38) G. HÄGG und I. SUCKSDORF: Z. phys. Chem., B 22 (1933) p. 444
- 39) H. HARALDSEN: Z. anorg. u. allg. Chem., 234 (1937) p. 384
- 40) F. GRONOBALD and H. HARALDSEN: Acta Chem. Scand., 6 (1952) p. 1452
- 41) R. PERTHEL: Ann. Physik, 5 (1960) p. 273
- 42) K. HAUFFE: The Mechanism of Oxidation of Metals and Alloys at High Temperatures in Progress in Metal Physics, ed. by B. Chalmers Vol. 4, Chap. 5, p. 71~104 [Butterworths] (1953)
- 43) A. PREECE and K. J. IRVINE: JISI, 157 (1947) p. 336
- 44) N. G. SCHMAHL: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) p. 653
- 45) J. GAUBE et al: Arch. Eisenhüttenw., 25 (1954) p. 315
- 46) A. RAHMEL und J. A. GONZALEZ: Werkstoffe Korrosion, 21 (1970) p. 925
- 47) A. RAHMEL und J. A. GONZALEZ: Werkstoffe Korrosion, 22 (1971) p. 283
- 48) A. RAHMEL: Werkstoffe Korrosion, 23 (1972) p. 272
- 49) C. WAGNER: Corros. Sci., 9 (1969) p. 91
- 50) A. D. DALVI and W. W. SMELTZER: J. Electrochem. Soc., 117 (1970) p. 1431
- 51) A. D. DALVI and D. E. COATES: Oxid. Met., 2 (1970) p. 331
- 52) K. NISHIDA, N. OHYA and T. NARITA: Proc. Int. Colloq. Material Sci. in Krakow, Poland (1973), in press.
- 53) A. D. DALVI and D. E. COATES: Oxid. Met., 3 (1971) p. 203
- 54) 西田, 成田: 日本金属学会会報, 11 (1972) p. 659
- 55) 西田, 佐々木, 成田: 第 20 回腐食防食討論会講演要旨集, (1973) p. 276
- 56) T. NARITA and K. NISHIDA: 防食技術に投稿予定
- 57) S. MROWEC, T. WALEC, and T. WERBER: Oxid. Met., 1 (1969) p. 93
- 58) T. NARITA and K. NISHIDA: Oxid. Met., 6 (1973) p. 157
- 59) T. NARITA and K. NISHIDA: Oxid. Met., 6 (1972) p. 187
- 60) 西田, 成田: 日本金属学会第 II 総合分科会主催, 金属の高温酸化と高温腐食シンポジウム概要, 28 (1972) p. 279
- 61) Z. SHIBATA: Sci. Rep. Tohoku Univ., 7 (1928) p. 279
- 62) 谷, 成田, 西田: 日本金属学会北海道支部講演会 (1974)
- 63) 西田, 田上: 日本金属学会誌, 30 (1966) p. 68
- 64) 西田: 北大工学部研報, 第 48 号 (1968) p. 71
- 65) K. NISHIDA: Trans. ISIJ, 10 (1970) p. 421
- 66) J. FLAHAUT: Ann. Chim. Phys., 7 (1952) p. 632
- 67) 西田: 博士論文 (北海道大学), (1961), p. 129

-
- 68) K. NISHIDA and T. NARITA: *Trans. ISIJ*, 10 (1970) p. 421
- 69) H. STADELMAIER and L. HUETTER: *Acta Met.*, 6 (1958) p. 367
- 70) D. LUNDQVIST: *Arkiv Kem. Mineral. och Geol.*, B17 (1943) p. 4
- 71) A. K. SEMENOVA and P. V. GEL'D: *Fiz. Metal i Metalloved.*, 5 (1957) p. 378
- 72) 西田, 及川: *日本金属学会誌*, 24 (1960) p. 229
- 73) 西田, 青木: *北大工学部研報*, 第 48 号 (1968) p. 98
- 74) 西田, 成田: *北大工学部研報*, 第 67 号 (1973) p. 127
- 75) 西田, 青木: *北大工学部研報*, 第 48 号 (1968) p. 121
- 76) S. MROWEC: 私信
- 77) J. ROMANSKI: *Corros. Sci.*, 8 (1968) p. 89
- 78) 鈴木, 益田, 西田: *日本金属学会誌*, 36 (1972) p. 509
- 79) K. NISHIDA, T. YAMAMOTO, and T. NAGATA: *Trans. JIM*, 12 (1971) p. 310
- 80) G. C. WOOD, T. HODGKISS, and D. P. WHITTLE: *Corros. Sci.*, 6 (1966) p. 129
- 81) P. MAYER and W. W. SMELTZER: *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) p. 626
- 82) G. L. WULF, T. J. CARTER, and G. R. WALLWORK: *Corros. Sci.*, 9 (1969) p. 689
- 83) A. HAUTTMANN: *Stahl u. Eisen*, 51 (1931) p. 65
- 84) N. G. SCHMAL, H. HAUMANN and H. SCHENCK: *Arch. Eisenhüttenw.*, 30 (1959) p. 345
- 85) C. WAGNER: *J. Electrochem. Soc.*, 99 (1952) p. 369
-