

硫化水素と水蒸気の混合ガスに對する 低Cr合金鋼の耐蝕性

(日本鐵鋼協會第 27 回講演大會講演 昭 17. 4. 東京)

矢 島 悅 次 郎*

CORROSION RESISTANCE OF LOW-CHROMIUM ALLOY STEEL AGAINST THE GASEOUS MIXTURE GAS OF HYDROGEN SULPHIDE AND STEAM

Etuziro Yazima

SYNOPSIS:— The effect of the gas containing hydrogen sulphide against metallic materials has become more and more important recently in various synthetic chemical industries. There are some reports concerning the corrosion test against the gas containing hydrogen sulphide, but each of them concerns steels alloyed with a single element, high-chromium steels with more than 20% Cr, or chromiumnickel steels. Therefore, the author limited the chromium content to 3% with regard to the corrosion of the gaseous mixture of hydrogen sulphide and steam under ordinary pressure, and experimented with such kinds of low-alloy chromium steels which had been added with suitable quantities of Al, Si, Mn, W and Mo. The temperatures of the experiment were 300°C and 600°C. The author also experimented with an aluminium-base alloy at 300°C. Moreover, basing on the result of experiment at 600°C, the author tested on the effect of temperature and time factors and also the mechanical properties.

I. 緒 言

聖戰下各種合成化學工業の著しい發達につれて、金屬材料に對する含硫化水素ガスの影響は、特に含水炭化物の處理に於て恒に硫化水素が生成せられるので益々重要となつて來た。硫化水素ガス又は硫黄の金屬材料に耐する腐蝕機構並にこれに對する耐銹鋼の研究は近時相當數發表^{(1)~(8)}せられて居るが、何れも各元素單獨の場合又は高クロム合金鋼に對する影響のみで、低クロム鋼に種々の元素を合金した腐蝕試験に就ては未だ發表せられたものがない。

因つて著者は低クロム鋼に種々の元素を適當に合金せしめた試料に就て腐蝕試験を行ひ、最も優秀な成績を示した合金は特に加熱時間及び温度の影響並に機械的性質に就て研究した。

II. 試料及び實驗方法

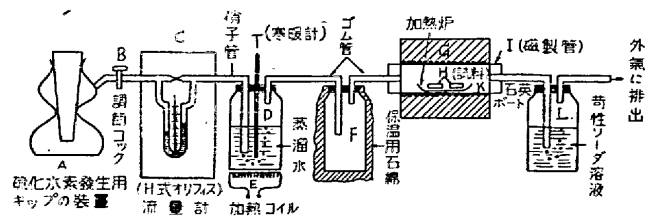
實驗試料は軟鋼 (CO 35%, Si 0.31%, Mn 0.69%, P 0.04

- * 東北帝國大學工學部金屬工學科
- ¹⁾ Gmber, H.: Stahl u. Eisen 50 (1930) 1272.
- ²⁾ Gmber, H.; Z. Metallkde 23 (1931) 151.
- ³⁾ Wellmann: Z. Elektrochem. 37 (1931) 151.
- ⁴⁾ Pilling, Wothington; Ame. Soc. Test. Mat (1931) 539.
- ⁵⁾ White A. Marek L.: Ind. Eng. Chem. 24 (1932) 859.
- ⁶⁾ Dittrich, E.: Chem Fabrik 6 (1933) 28.
- ⁷⁾ Schiffler, H. J. Baerlegken, E.: Chem. Fabrik 11 (1938) 385.
- ⁸⁾ 村上, 長崎: 日本金屬學會誌, 3 (1939) 131. 4 (1940) 201.

%, S 0.009%) を原料として 3 K. V. A. 高周波電氣爐を用ひ毎回 150g 宛熔解し、これを直径 20mm の金型に鑄造後直径 8mm の丸棒に鍛造した。更にこれを約 700° に 2h 焼鈍したる後直径 6mm 長さ 35mm の丸棒に機械仕上を行つた。合金製造に用ひた母合金の中 Fe-Al は電解鐵と純 Al を用ひて Al 50% 程度のものを調製し、Fe-Cr は市販低炭素合金を、又 Fe-Si, Fe-Mn, Fe-W, Fe-Mo は夫々市販のものを用ひた。又特に炭素を含まざる合金は電解鐵を原料として上記と同様に高周波爐で熔製した。又實驗に供したる輕合金は何れも市販のものである。

本實驗の腐蝕試験方法としては一定温度に加熱した爐中に試料を置き、これに一定量の水蒸氣を混合した硫化水素ガスを一定量通過せしめて試料の重量増加及び重量減少を秤量した。

實驗裝置の略圖は第 1 圖の如くである。圖中 A は硫化水



第 1 圖

素發生用のキットの装置, B はガス量調節用コック, C は

H式オリフィス流量計である。流量計を通過した一定量の硫化水素はDなる瓶に入る。Dには蒸溜水を入れEなる加熱コイルに依つて恒に50°Cに加熱しておく。これを通過することに依つて硫化水素は一定量の水蒸気を伴つて保温用石綿で包まれたFなる瓶の中を経てGなる加熱爐中に挿入した磁製管Iに入る。試料HはKなる石英ポートに取りつけたAl線上に乗せこの磁製管内に置く。爐を通過したガスはLなる苛性ソーダ溶液中を通して外氣に排出した。

1. 硫化水素氣流中の水蒸氣の量

本實驗に於ては硫化水素を50°の溫水中に150cc/mmの割合で通じて水蒸氣を含有せしめた。而してこの條件にて30mm硫化水素ガスを通じ、その中に含まれた水蒸氣をCaCl₂に吸収せしめ、重量増加より含水蒸氣量を秤量した。その結果は平均0.06504gであつた。50°に於ける水蒸氣の密度は0.083g/lであるから、上の平均値から毎分の通過量150cc中に含まれて居る水蒸氣量は26.2ccとなる。

2. 實驗方法

實驗試料は表面鍍仕上を行つた儘の物各2ヶに就て直径及び長さを精密に測定した後、ベンジンで以て良く表面を洗ひ、更に清淨なガーゼにて拭きたる後石英ポートに取付けたアルミニウム線上(600°C以上の場合は白金線上)に乗せて、石英ポートと共に秤量した。これを加熱爐内に置き上記の混合ガスを通じ乍ら爐を所要溫度に達せしめてから7h保つて腐蝕試験を行ひたる後、徐冷して取り出し秤量した。即ち試験終了後試片を1)その儘一定時間乾燥器に入れて後重量増加を秤量し、更に2)ガーゼの布片で表面の腐蝕層を充分拭ひ去りたる後重量減少を秤量した。

試験結果として

a) 單位表面積當りの重量増加、即ち

$$\frac{\text{試験後その儘の重量}-\text{試験前の重量}}{\text{試料表面積}}$$

この値は試験片の硫化水素ガスに対する腐蝕の度合を意味する。

b) 單位面積當りの重量減少、即ち

$$\frac{\text{試験後その儘の重量}-\text{腐蝕層を取り去りたる後の重量}}{\text{試料表面積}}$$

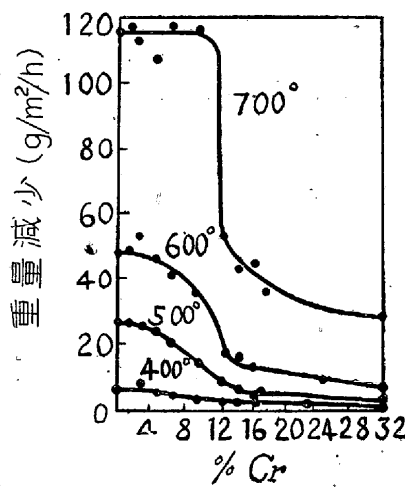
これは剝離表面層の重量で試験片の硫化水素ガスに対する腐蝕生成層の性質を示すものであつて、この値の小さいもの程表面に生じた腐蝕層が密であつて、腐蝕の内部進行に対する抵抗の大なることを意味する。従つて耐蝕性は上記二つの値から考察すべきである。

腐蝕試験中の溫度は千野式定溫装置に依り±2°Cの範

圍に保つた。

3. 300°Cに於ける實驗結果

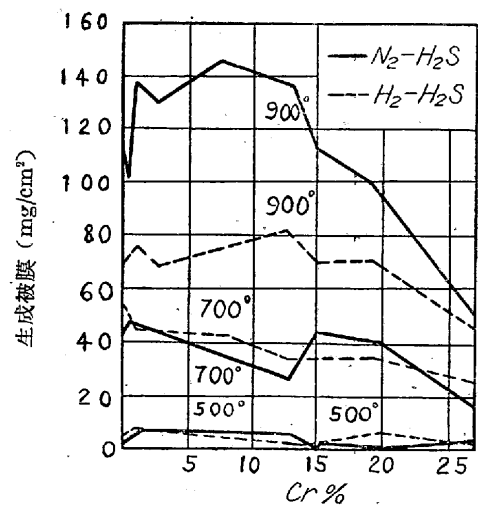
純粹の硫化水素ガスに依る腐蝕作用は著しい。それは酸素を含まず、従つて腐蝕を阻止する酸化被膜が生成せぬからである。本研究に於ては硫化水素は一定量の水蒸氣を含有せる爲、これに依つて生成せる酸化被膜の抵抗性が影響する。一般に耐硫化水素鋼としては15~25%Cr程度の高Cr鋼に1%内外の少量のAl, Mn 或はSiを合金したものが用ひられる。第2圖はP. Schafmeister⁹⁾に依る硫



第2圖

化水素ガスと鋼中のCr量との關係を示したものであつて、これに依れば高溫度に於ては12%Cr以上の添加は極めて有効である。又W. Baukloh及E. Spetzler¹⁰⁾はN₂-H₂S混合ガス及H₂-H₂S混合ガス(何れも

2% H₂S)の作用と鋼中のCr量との關係を第3圖の如く示して、高溫度に於ける腐蝕保護被膜は15%Cr以上で初め



第3圖 (Baukloh Spatz'er)

て期待し得られると述べて居る。以上を要するに硫化水素

⁹⁾ P. Schafmeister, F. K. Nonmann; Chem Fabrick 8. (1935), 83.

¹⁰⁾ W. Baukloh, E. Spetzler; Kanosion u. Melallschutz 19 (1940) 116.

に對する Cr の耐蝕作用は 12~15% 以上に於て初めて有效と考へられるが、著者は 300°C に於て前記混合ガスに耐ふる鋼を探究する目的にて Cr 量を 3% に一定し、他の元素を合金して 16% Cr 鋼以上の効果を得る爲に實驗を行つた。3% Cr 鋼に配合すべき元素として一般に H₂S ガスに依つて硫化物を作り難い Si, Mn, Al の適當量を選んだ。尚ほ比較の爲にアームコ鐵, 0.35% C 鋼, 16, 13, 6 及 3% Cr 鋼に就て試験した。その結果は第 1 表の如くである。これに依れば No. 9 の 4% Cr 鋼に 3% Si を添加し

試料 番 號	組 成 %					試料の 全表面 積 cm ²	重量 増加 g	重量 減少 g	單位面積 に對する		
	C	Cr	Mn	Si	Al				重量 増加 g/cm ² × 10 ⁻⁴	重量 減少 g/cm ² × 10 ⁻⁴	
1		アームコ鐵					14.54	0.0071	0.0059	4.98	4.05
2	0.35	—	—	—	—	14.44	0.0285	0.0127	19.70	8.80	
3	—	3	—	—	—	14.32	0.0117	0.0158	8.17	11.02	
4	—	6	—	—	—	14.53	0.0226	0.0289	15.54	19.85	
5	—	13	—	—	—	14.34	0.0007	0.0009	0.49	0.63	
6	—	16	—	—	—	14.85	0.0008	0.0002	0.54	0.35	
7	0.3	3	3	—	—	機械仕上困難に付き試験せず					
8	0.3	3	5	—	—	"					
9	0.3	4.34	—	3.51	—	13.24	0.0013	0.0008	0.98	0.60	
10	0.3	3	—	6	—	鍛造困難に付試験せず					
11	0.3	—	—	—	4.04	14.30	0.0052	3.0005	3.74	0.35	
12	0.3	2.98	—	—	2.02	14.34	0.0064	0.0101	4.46	7.04	
13	0.3	3.27	—	—	4.32	14.44	0.0037	0.0025	2.56	1.73	
14	0.3	3.05	2.91	—	2.15	14.45	0.0042	0.0077	2.90	5.34	
15	0.3	2.79	—	0.95	4.40	14.32	0.0080	0.0008	5.58	0.56	
16	—	—	—	3.65	—	14.34	0.0110	0.0093	7.67	6.55	
17	—	3.72	—	3.81	—	14.44	0.0064	0.0035	4.43	2.42	
18	—	1.99	—	5.76	—	14.46	0.0019	0.0019	1.31	1.31	
19	—	3.59	2.80	1.56	—	14.34	0.0087	0.0041	6.06	2.85	
20	—	3.37	5.23	1.38	—	14.21	0.0063	0.0075	4.43	5.27	

第 1 表 300°C

たものが最も耐蝕性良く、且つ生成硫化物被膜も密である、併し 300°C に於ては 3~4% 程度の Al の添加に依つても上記 No. 9 と略同様の効果を示し、何れも 13% Cr 鋼に匹敵して居る。C を全く含有せぬか或は低炭素の合金鋼は耐蝕性良好と考へられたので實驗を行つたが、何れも多少劣る結果を示した。合金鋼中の炭素量に依る耐蝕性の變化に就ては、著者の 600°C に於ける實驗にも示す如く、C 量の高い程耐蝕性は良好となる。併し著者は鋼の酸化の例¹⁾から推察して炭素鋼に於ては耐蝕度は C 量の少量の増加と共に減少し一度極少を示して後増加するものと考えらる。又 Cr 鋼に Al, Si, Mn 等を 2 元素合金せしめてもこの溫度に於ては効果は殆ど改善せられなかつた。尚ほ比較の爲に試験した Al 合金數種の耐蝕性は第 2 表の如く極めて良結果を示した。即ちハイドロナトリウムが稍劣る結果

を示すのみにて、他は全部實驗誤差内にて腐蝕せられな。故に 300°C 以下にて且つ輕合金を使用し得る部分にはこの Al 系輕合金が推奨せられる。併し市販 Al 及シル

試料 番 號	品 名	試料 全表面 積 cm ²	重量 増加 g	重量 減少 g	單位面積に對する	
					重量増加 g/cm ² × 10 ⁻⁴	重量減少 g/cm ² × 10 ⁻⁴
R 1	市販 Al 99.5%	14.33	0.0000	0.0004	0	0.28
R 2	シルミン 9.14% Si	14.47	-0.0002	0.0002	-0.14	0.14
R 3	ラウタル	14.56	-0.0004	0.0003	-0.28	0.20
R 4	ジュラルミン	14.59	-0.0002	0.0000	-0.14	0
R 5	ハイドロナリウム	14.60	-0.0084	0.0031	-5.75	2.12

500°C

L 1	市販 Al 99.5%	14.30	-0.0136	0.0260	-9.51	18.2
L 2	シルミン 9.14%	14.38	-0.1938	0.1139	134.2	79.3

第 2 表 300°C

ミンに就て 500°C の腐蝕試験を行つたが、第 2 表の下欄に示す如く既に相當の腐蝕を受けた。

4. 600°C に於ける實驗結果

600°C 以上に於ては既に單なる耐硫化水素性のみならず又耐熱性の大きな事が必要である。一般に高温耐熱合金としては Cr 系の特殊鋼が主として使用せられ、18~8 の Cr-Ni 鋼がその代表的なものである。然し乍ら硫黄の存在するときは Cr-Ni 鋼に於ては Ni の硫化物を生じ、このものの熔融點 (787°C) が低く、且つこの硫化物は Ni と共晶を造り、更に融點 (645°C) 低下する缺點がある。第 3 表²⁾に硫化物及びその共晶の融點を参考のため示した。

組 成	融點°C	組 成	融點°C	組 成	融點°C
Na ₂ S	978	FeS	1197	As ₂ S ₃	305
Na ₂ S ₂	445	CoS	>1100	Sb ₂ S ₃	550
K ₂ S ₂	471	NiS	787	BiS	685
Al ₂ S ₃	1100	Cu ₂ S	1130		
SiS ₂	1090	Ag ₂ S	840	共 晶	
La ₂ S ₃	>2100	ZnS	>1800	Fe-FeS	985
Ce ₂ S ₃	>2000	CdS	1750	Ni-NiS	645
ThS ₂	1925	HgS	1450	FeO-FeS	940
MoS ₂	1185	SnS	880	MnO-MnS	1350
MnS	1620	PbS	1112	FeS-MnS	1181

第 3 表

共晶點の低い場合には融體による反應生成物のため初期に生じた酸化被膜の保護作用は失はれ腐蝕が進行する。

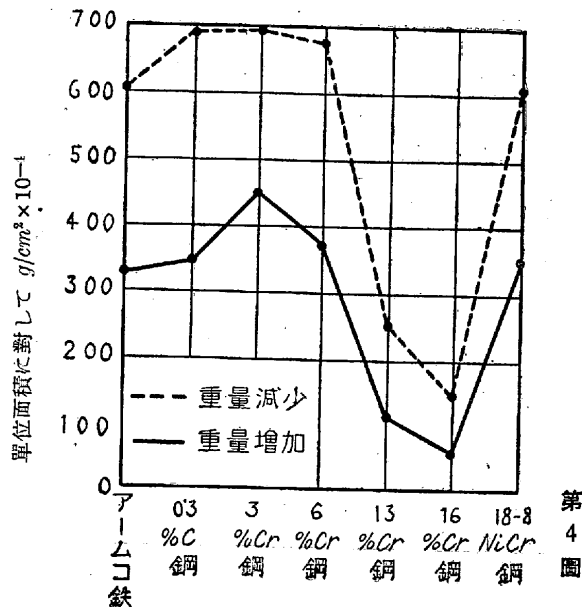
又硫化水素ガスの侵蝕度に對する Cr 量の關係は前掲第 2 圖の如く 12% 以上に於て初めて大なる効果を表はす。故に著者は先づ高 Cr 鋼の腐蝕試験を行ひ、16% Cr 鋼の耐蝕性の優秀なる事を確認した。因つて Cr 量を 3% に一

¹⁾ W. Hessenbruch; Metalle u. Leg. für hohe Temp. 1940 Berlin 148.

²⁾ 河上; 金屬學大系 6 卷 230.

試料 番號	成 分 %							試料全表積 cm ²	重量増加 g	重量減少 g	單位面積に對する	
	C	Cr	Al	Si	Mn	W	Mo				重量増加 g/cm ² × 10 ⁻⁴	重量減少 g/cm ² × 10 ⁻⁴
C 1	ア-ムコ鐵							14.46	0.4679	0.8805	324.0	608.0
C 2	0.27	—	—	—	—	—	—	14.38	0.4923	0.9934	342.0	690.0
C 3	市販 3% Cr 鋼							14.27	0.6453	0.9621	453.0	698.0
C 4	" 6% Cr 鋼							14.38	0.5345	0.9823	371.0	682.0
C 5	" 13% Cr 鋼							14.47	0.1627	0.3734	112.3	257.5
C 6	" 16% Cr 鋼							14.52	0.0815	0.2001	56.4	137.5
C 7	" 18~8 クロム・ニッケル不銹鋼							14.46	0.4679	0.8805	347.0	603.0
C 2	0.27	—	—	—	—	—	—	14.38	0.4923	0.9934	342.0	690.0
C 8	0.16	—	5.29	—	—	—	—	14.38	0.1317	0.2063	91.6	143.5
C 9	0.19	—	6.14	—	—	—	—	14.52	0.2245	0.4370	147.5	301.0
C 10	0.12	—	7.35	—	—	—	—	14.43	0.1941	0.3275	132.6	243.5
C 3	市販 3% Cr 鋼							14.27	0.6453	0.9621	453.0	698.0
C 11	0.15	3.13	3.25	—	—	—	—	14.48	0.4035	0.5316	278.5	367.0
C 12	0.16	3.42	4.77	—	—	—	—	14.38	0.1396	0.0222	97.2	15.4
C 13	0.11	2.64	6.88	—	—	—	—	14.38	0.0219	0.0136	15.2	9.5
C 14	0.18	3.37	10.40	—	—	—	—	14.38	0.0015	0.0008	1.04	0.56
C 10	0.12	—	7.35	—	—	—	—	14.43	0.1941	0.3275	132.6	243.5
C 13	0.11	2.64	6.88	—	—	—	—	14.38	0.0219	0.0136	15.2	9.5
C 15	0.19	5.47	7.45	—	—	—	—	14.58	0.0425	0.0942	29.1	64.6
C 16	0.14	8.45	7.30	—	—	—	—	14.38	0.0444	0.0676	30.9	45.0
C 17	—	3.34	7.29	—	—	—	—	14.38	0.0316	0.0530	21.9	36.9
C 13	0.11	2.64	6.88	—	—	—	—	14.38	0.0219	0.0136	15.2	9.5
C 18	0.24	3.33	7.40	—	—	—	—	14.38	0.0236	0.0387	20.6	26.9
C 19	0.39	3.28	6.87	—	—	—	—	14.38	0.0032	0.0174	2.23	12.1
C 13	0.11	2.64	6.88	—	—	—	—	14.38	0.0219	0.0136	15.2	9.5
E 1	0.13	3.27	7.10	1.22	—	—	—	14.48	0.0044	0.0077	3.04	5.32
E 2	0.19	3.26	7.30	2.50	—	—	—	14.48	0.0051	0.0063	3.52	4.35
E 3	0.19	2.72	7.08	3.09	—	—	—	鍛造困難に付き試験せず				
C 13	0.11	2.64	6.88	—	—	—	—	14.38	0.0219	0.0136	15.2	9.5
E 4	0.12	3.30	7.25	—	2.13	—	—	14.38	0.0082	0.0140	5.70	9.75
E 5	0.17	3.08	6.70	—	3.78	—	—	14.38	0.0117	0.0040	8.14	2.78
E 6	0.14	3.44	13.45	—	3.42	—	—	14.38	0.0007	0.0011	0.49	0.77
E 7	0.13	3.10	7.85	1.49	—	—	0.53	14.38	0.0020	0.0036	1.39	2.50
E 8	0.14	6.08	8.75	1.83	—	—	0.63	14.38	0.0400	0.0728	27.8	50.6
E 9	0.12	3.19	8.20	—	—	2.89	0.60	14.60	0.0092	0.0127	6.29	8.70
E 10	0.22	3.00	4.43	2.39	2.28	—	—	14.48	0.0254	0.0427	17.6	29.4
E 11	0.14	3.14	6.20	1.54	—	—	0.75	14.38	0.0151	0.0200	10.5	13.9
E 12	0.17	3.06	5.06	—	3.03	—	0.56	14.38	0.0464	0.0759	32.3	52.8

第 4 表 600°C

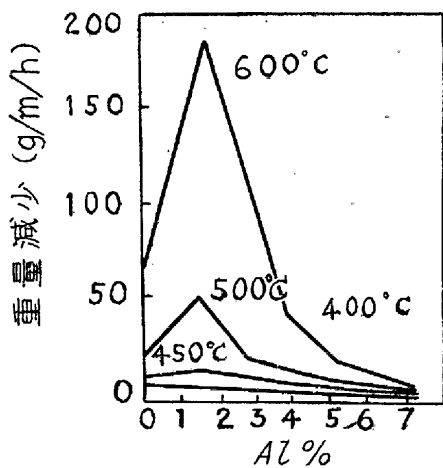


第 4 圖

定し他の合金元素を配合して、16% Cr 鋼以上の耐蝕性ある鋼を得んとした。

第4表は 600°C に於ける實驗結果を總括したものである。前掲第2圖⁹⁾に依るも Cr 6% 迄は殆ど見るべき効果なく、12% 以上に於て初めて著しい耐蝕性を示し、Cr 16% 鋼に於ては極めて優秀なる成績を示す。著者の實驗に依るも 16% Cr は第4圖に見る如く腐蝕減量最少で従つて生成被膜が密にて以後の侵蝕を保護する性質が大きい事を示して居る。これに對して 18~8 不銹鋼は 16% Cr 鋼よりも劣り、Cr 量が高いにも係らず Ni の存在が寧ろ悪影響を及ぼして居る。一般に鋼を酸化困難ならしめ且つ保護性ある酸化被膜を作り、鋼を耐熱性と爲す三つの重要元素は Cr, Si 及び Al である。Si は著しく耐熱性を良好ならし

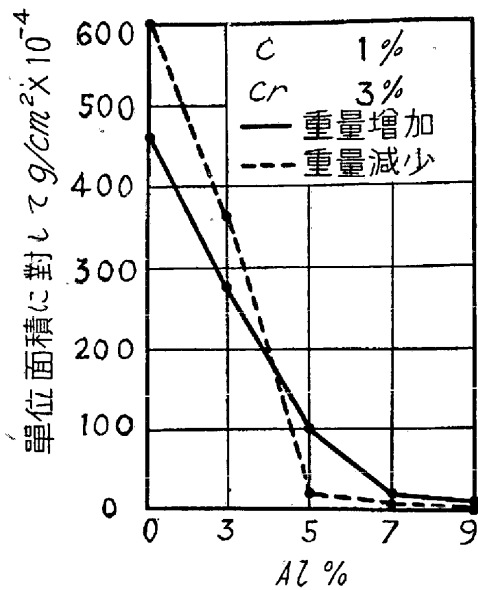
め、Al 添加に依る効果も Si と略同様に得られる。特に Al は硫化水素ガスに對して後述する如く著しい耐蝕性を示すのである。これ等の元素は比較的少量添加しても鋼の鍛錬を不可能ならしめ、脆弱にて唯辛うじて工作仕上が行ひ得る程度であるから、その使用は極めて制限される。この他 Mn は高温酸化の點に就てはその狀況は明かでないが約 2% Mn 迄は耐熱性は却つて低下する。それ以上の高 Mn 鋼は明かに耐熱性を有し、特に含硫ガスに依つては Mn-S 化合物が出来、これは良質なる保護被膜を形成し附着力も強く、よく高温酸化の進行を妨げるものと考へられて居る。因つて著者はこれ等の一般概念に基いて Cr, Al, Si 及び Mn を適當に配合した鋼の高温に於ける耐蝕性を



第 5 圖

試験した。硫化水素に對して Al の耐蝕性の大きなることを利用し鋼材に Al を熔射被覆して大なる効果をあげて居るが、本研究に於ては熔射は別問題として合金鋼の耐蝕性のみを取扱つた。第5圖は F. K. Naumann¹³⁾ に依る H₂S ガスの作用と鋼中の Al 量との關係を示したもので、Al の少量の添加は著しく有害であるが、7% 以上添加すれば極めて有効である、又 Bankloh 及 Spetzler¹⁰⁾ に依れば Al の効果は 6~7% Al で著しくなり、腐蝕抵抗は約 10% Al が最大でこれ以上 Al 量を高めても効果はない。併し乍ら Al の添加は鋼を脆弱とするから斯の如き高 Al 鋼は實際問題として使用が困難である。

因つて著者は先づ軟鋼に Al のみを 5, 6 及 7% 添加した鋼に就て實驗したがその結果は第4表に示す如く可成り耐蝕性が改善せられ、略 13% Cr 鋼に匹敵した。併し單に Al のみを添加したのでは腐蝕減量は著しい變化はなく、生成被膜の性質は改善されて居らない。次に 3% Cr 鋼に Al を添加した鋼に就ての實驗結果は第6圖の如くで、Al 3% の添加では効果は少い。又腐蝕減量も多く生成被膜の粗雑な事を示して居る。然るに Al 5% のものは著しく耐



第 6 圖

蝕性が改善せられ、殊に腐蝕減量は激減して、16% Cr 鋼の約 1/10 程度となつて居る。更に 7% Al のものは腐蝕試験後その表面を検するに殆ど侵されることなく、僅かに微細な粉狀の生成物が見られるのみで金屬光澤を保持して居る。これ等に於て特に注目すべきは何れも(腐蝕増加)——(腐蝕減量)の値が負になつて居る事である。これは生成被膜が緻密で剝離し難い事を意味する。

次に Al を 7% とし、これに Cr を 0, 3, 5, 8% 添加した試料に就ての實驗結果は第4表に示す如く、Cr 量を増加してもこの程度では著しい効果なく、寧ろ本實驗の範圍に於ては Cr 3% の場合が最も良好で、又腐蝕減量も最少であつた。前掲第3圖の實驗結果に依るも Cr は 15% 迄殆ど効果が認められない。これに依つて知られる如く Al の効果に比較して 15% 以下の Cr の効果は少く、唯 Cr を Al と共に添加したる場合の効果に注目すべきである。硫黄蒸氣に對し Al の耐蝕性が大なる原因に就ては村上、柴田兩氏¹⁴⁾の研究があり、硫黄蒸氣は Al と化合して緻密なる硫化アルミニウム Al₂S₃ の被膜をその表面に生成する爲であると報告されて居る。又 E. Dittich¹⁵⁾ に依れば H₂S ガスの侵蝕機構は Cr と S よりも Fe と S の親和力が大であるから、先ず FeS が生じ、從つて Fe は外方へ Cr は内方へ擴散し、Cr 量及 H₂S 濃度がある程度以上大となれば硫化物層の下に Cr 量の多い侵蝕に對し抵抗性大なる層が生ずるのである。村上、長崎兩氏¹⁶⁾も硫黄蒸氣の

¹⁴⁾ 村上、柴田；日本金屬學會誌 4(1940) 221.

¹⁵⁾ E. Dittich: chem. Fabrik 10 (1937) 145.

¹⁶⁾ 村上、長崎；金屬學會誌 3 (1939) 133.

¹⁰⁾ F. K. Naumann: Chem. Fabrik 11 (1938) 365.

腐蝕に就て研究せられ、この際生ずる硫化層は2層を爲し、例へば鼠銑鐵に於ては外層には比較的大なる硫化物の自由晶が出來、内層は硫化物晶稍小さく外層中には見られない黒鉛が元の形狀の儘残る、又試験前試料の表面に付した刻印は反應後硫化物の内外兩層の境界面に残つた。これ等の事實から Cr-Al 鋼の濕性硫化水素ガスに対する耐蝕機構は次の如く考へられる。即ち試料の表面には高温度に於て先づ FeS 及 Fe の酸化物が生ずる。これ等の層が生成すると H₂S 及 O₂ ガスは FeS 及 Fe の酸化物層内を擴散して内部に達し硫化物及酸化物を作る。又この場合 Fe は硫化物及酸化物の混合層内を外方に向つて擴散して硫化物及酸化物層を形成するが、H₂S 及 O₂ ガスに侵され難い Cr 及 Al は特殊鋼の酸化の例に見られる如く内層に留まり、その量は原鋼の數倍にもなる。而してこの場合 Al の一部は緻密な Al₂S₃ 及 Al₂O₃ の被膜を形成し、この中 Al₂S₃ は水分に依つて分解するが、高温の爲に結局緻密な Al₂O₃ の被膜を形成してその後の腐蝕を阻止する。Cr はその含有量が増加して耐蝕性を増すことになる。Al 含有量 5% 以下の場合は合金せる Al は完全に Fe 中に固溶せられて表面に Al₂O₃ の被膜を生成するに足らないが、Al 5% 以上になると内層は Al が豊富になり遂ひに一部は H₂S 及 O₂ ガスに依つて Al₂O₃ 被膜を形成して耐蝕性を示すに至る。

更に硫化水素に対する耐蝕性元素として Si, Mn, W, Mo を 3% Cr 鋼に各々 3 及 5% 添加した鋼に就ての實驗結果は第 5 表に示す如くである。即ち各元素を單獨に添加した場合は著しい差異は認められなかつた。因つて著者はこれ等の中 Si, Mn 及 W を Cr 3% Al 7% 鋼に添加して耐蝕

性を實驗した。即ち Cr 3%, Al 7% 鋼に 1% の Si を添加したものでは腐蝕量も僅少で、試験後試料の表面は略試験前と同様な金屬光澤を保持して居つた。Si 2.5% の場合も同様であるが、Si 3% のものは著しく脆くて鍛造が出來なかつた。Mn は 2% の添加で既に効果を現はし、4% 添加したものは腐蝕減量が減少し表面は試験後僅かに銀粉狀物質が附着するのみで金屬光澤を保持した。W 3% の添加も略同様の結果を示した、

最後に Cr-Al 鋼に及ぼす C の影響を試験した。C を含有せざるものは稍蝕腐量大であるが、C が 0.1 及 0.25% のものは多少耐蝕性は増し、生成被膜の性質も改善せられる。而して C が 0.4% にては耐蝕性は著しく改善せられ、Si, Mn 及 W を少量添加したものに匹敵する耐蝕性を示すが、鋼質は脆くなり、鍛造、旋削が稍困難となる。Bankloh 及 Spetzler¹⁰⁾ はその報告に於て次の如く述べて居る。即ち C は明かに Fe の腐蝕抵抗を増すが、耐蝕性材料と稱する程ではない。C を増せば腐蝕性は低下し、白銑は Fe-C 合金に於て最大の耐蝕性を有して居る、又村上、長崎兩氏¹⁶⁾ の硫黄に対する炭素鋼の腐蝕性の研究に於ても硫化層の厚さはアームコ鐵、0.9% C 鋼、鼠銑鐵の順に大になる結果が得られて居る。

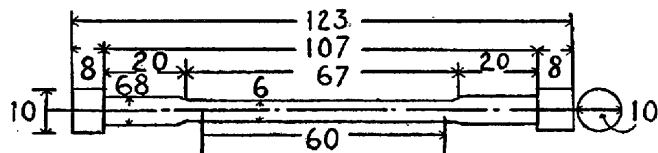
以上の結果を通觀するに Al は 7% 以上添加した場合最も優秀な耐蝕性を示す。Cr は Al と共に添加する場合、低 Cr の範圍では差異は僅少であるが 3% Cr が良結果を示す。Cr, Al を含むものに Si を少量添加したものは効果が極めて大であるが、鍛造、旋削が困難となる。Mn も少量の添加は効果大きく、W も略同様である。高 C は耐蝕性には良結果を與へるが、高い程脆くなる。

第 5 表 600°C

試料 番號	成 分 %							試 料 全表面積 cm ²	重量増加 g	重量減少 g	單位面積に對する	
	C	Cr	Al	Mn	Si	W	Mo				重量増加 g/cm ² × 10 ⁻⁴	重量減少
H 1	0.15	3.13	3.25	—	—	—	—	14.48	0.4035	0.5136	278.3	354.5
H 2	0.16	3.42	4.77	—	—	—	—	14.38	0.1396	0.0222	97.0	15.4
H 3	0.0	3	—	—	3	—	—	14.38	0.9546	2.2750	663.0	1575.0
H 4	"	3	—	—	5	—	—	14.38	0.3287	0.8279	228.8	576.0
H 5	"	3	—	3	1	—	—	14.38	0.5155	0.8451	359.0	588.0
H 6	"	3	—	5	1	—	—	14.38	0.7092	1.3213	494.0	919.0
H 7	0.18	3.44	—	—	—	3.11	—	14.48	0.2461	0.4938	170.0	341.0
H 8	0.20	3.34	—	—	—	5.15	—	14.38	0.3049	0.0127	211.9	8.7
H 9	0.15	3.49	—	—	—	—	4.00	14.38	0.6126	1.5238	426.0	1061.0
H 10	0.13	3.46	—	—	—	—	6.55	14.48	0.2087	0.4985	144.1	344.0

V. 機械的性質及温度、時間の影響

上記は試料の機械的性質に關係なく、單に耐蝕性に就てのみ實驗を行つた結果である。既述せる如く、硫化水素ガスに對する鋼の耐蝕性に對しては Al の少量の添加は有害であるが、5% 以上添加すれば反つて有効である。併し Al 量が多くなれば加工性が著しく不良となり、又調質に依る強度の改善が困難であるから、單に耐蝕性良好のみを以てそのまゝ使用することは出來ない。因つて著者は上記試料の中最も成績の良好なる No. E 7, E 5, E 9 に就て機械試驗を行つた。機械試験片は 35k.V.A. 高周波爐で 400g 熔解して直徑 40mm の金型に鑄造後鍛造、焼鈍を経て機械仕上を行つた。試片の寸法は第 7 圖の如くである、試験結果



第 7 圖

は第 6 表に示す如く、何れも著しく脆弱で鍛造用鋼には適しないことを知つた。これは主として高 Al 量に原因するものであるから、止むを得ず、耐蝕性を多少犠牲にして機

第 6 表

試料 番號	配合成分%							延伸率 %	降伏點 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²
	C	Cr	Al	Si	Mn	W	Mo			
T 1	0.13	3.10	7.85	1.49	—	—	0.53	0	—	84.4
T 2	0.17	3.08	6.70	—	3.78	—	—	0	—	70.4
T 3	0.12	3.19	8.20	—	—	2.89	0.60	1.7	59.8	66.4
T 4	0.14	3.14	6.02	1.54	—	—	0.75	3.3	64.5	71.4
T 5	0.17	3.06	5.06	—	3.03	—	0.56	17.5	53.4	71.9

械的性質を改善する目的にて Al 量を 5% に低下した。この結果 Al 5% に Si 1.5% 添加したものは伸が殆ど無く極めて脆いが耐蝕性は極めて良好であつた。Mn を 3% 添加した鋼に於ては表に見る如く 17.5% の伸を示し、十分實用に供し得る事を知つた。尚ほこの鋼は熔解鍛造の方法が熟練すれば、更に一層良好な性質を示すものと思はれる。併し乍ら機械的性質と耐蝕性の相互關係に就ては更に研究を要するものと考へられる。又 Mo はクリープ限を高め、高温脆性を避けるために普通 0.5% 程度添加するものであつて、これに依り壽命が 4~8 倍になることが知られて居る。因つて著者は以上の鋼に何れも Mo を 0.5% 添加した。又本系統の合金鋼は調質に依る改善の出來ない缺點があるが、特に對磨耗性を要する箇所には適當に表面窒化を行つてこれを補ひ得ることも考へられる。

以上の結果から次の如き結論が得られる。即ち單に鍛造可能の條件からすれば E-6 鋼 (0.15% C, 3.5% Cr, 13% Al, 3.5% Mn) 又は E-7 鋼 (0.15% C, 3% Cr, 7.5% Al, 1.5% Si, 0.5% Mo) 或は之と類似の E-8, E-9 鋼は極めて

優秀なる耐蝕性を有し、高 Cr 鋼に遙に優る。又上記の結果から推論して鑄鐵として用ふる場合は 6~9% Si, 5~10% Al の高 Al 高 Si 鑄鐵は亦單に耐熱性のみならず優れた耐蝕性を示すものと考へられる。併し水蒸氣と硫化水素の混合ガスに對する鍛造加工性を必要とする低 Cr 耐蝕鋼としては 3% Cr, 5% Al, 3% Mn 及 0.5% Mo の合金鋼を最良の結果を與へるものとしてこれに對する温度並に時間の影響を検べた。その結果は第 7 表の如く 600°C に於ける

第 7 表

試料 番號	温度 °C	時間 時間	試料全 表面積 cm ²	重量 増加 g	重量 減少 g	單位面積に對する	
						重量増加 g/cm ² × 10 ⁻⁴	重量減少
M 1	600	7	14.38	0.0464	0.0759	32.3	52.8
M 2	600	30	14.38	0.1640	0.2427	114.0	169.0
M 3	300	7	14.27	0.0035	0.0055	2.45	3.85
M 4	600	7	14.38	0.0464	0.0759	32.3	52.8
M 5	800	7	14.27	1.3810	0.2763	970.0	229.0

耐蝕性は Al 7% に比べて可成り劣るが、尚ほ 16% Cr 鋼に比しては遙に優秀であり、殊に 16% Cr 鋼に比べて腐蝕減量の少いのは生成被膜が緻密である事を示して居る。併し乍ら 800°C に於ける耐蝕性は可成り低下するのであつて、600°C 以上に於て本混合ガスに對する耐蝕鋼は現在の所優秀なものは見當らない。尚ほ機械的性質並に耐蝕性と添加金屬の種類及び量の關係に就ては更に研究を要し、著者の研究はこれに對する一つの豫備實驗であるに過ぎない。

VI. 總 括

本研究に於て水蒸氣と硫化水素の混合ガスに對する低 Cr 合金鋼の高温に於ける耐蝕性を研究し次の結論を得た。

試料の表面腐蝕の狀況は重量増加及び重量減少より考察する必要がある。著者はこれ等を測定することに依り 3% Cr 鋼に各種元素を添加せる特殊鋼に就て耐蝕性を比較した。

300°C の腐蝕試験に於ては 3% Cr 鋼に 2~3% Si を添加して 16% Cr 鋼に優る耐蝕性を得たが、Al 輕合金は更に優秀な耐蝕性を示した。因つて 300°C に於て強さを必要とせぬ場合には Al 輕合金が最も推奨される。

600°C の試験に於ては、3% Cr 鋼に Al 7%, Si 1% を添加したものが最も良好な耐蝕性を示し、試験後その表面を検するに殆ど侵されて居らなかつた。併しこの鋼は加工性に乏しく機械的性質も亦不良である。因つて耐蝕性を多少犠牲にすれば 3% Cr 鋼に Al 5%, Mn 3%, Mo 0.5% を合金せしめたものが、伸 17.5% にて充分加工性がある。後者は前者に比しやゝ耐蝕性は劣るが、尚ほ 16% Cr 鋼に比して遙に優秀で、殊に生成被膜は緻密で剝離し難く抵抗性の大なる事を示した。

終りに臨み、本研究に對して終始御指導御鞭撻を賜つた佐藤知雄教授に厚く感謝すると共に、本研究に熱心に従事された角田チヨ氏に對し感謝する。