

の複合の効果によるものであり、とくにNの効果がいちじしい。Cb, Nの複合の効果はMo, Wの存在の下で有効である。Mo, Wを含む場合、NあるいはCb, Nの添加は析出量を減少せしめるにもかかわらず硬化性を改良し、またこれら合金の硬化は単純なS型析出曲線を示さず二次硬化することから、析出物の分散状態、形状時効変化の点を考慮しなければならないと考えられる。

(昭和36年3月寄稿)

文 献

- 1) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47 (1961), 139
- 2) W. O. BINDER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 167(1951), 121
- 3) E. E. REYNOLD, J. W. FREEMAN, A. E. WHITE: J. Metals, 4 (1952), 946  
E. E. REYNOLD, J. W. FREEMAN, A. E. WHITE: NACA Tech. Note, No.2449 (1952)
- 4) 出口: 鉄と鋼, 38 (1952), 95; 38 (1952), 133; 40 (1954), 1119
- 5) 長谷川, 落合, 桑, 山本: 鉄と鋼, 39 (1953), 780

鑄鉄の高温度における各種硫黄ガスによる腐食について\*

中 井 弘\*\*

On the Corrosion of Cast Iron by Various Sulphuric Gases at High Temperature.

Hiroshi NAKAI

Synopsis:

Sulphidation of iron and steel at high temperatures is lately discussed in many literatures. The author has experimented on the sulphidation of cast iron at high temperature. In this report, he dealt with the corrosion of cast iron at high temperature in S vapour, CS<sub>2</sub> vapour, H<sub>2</sub>S gas and SO<sub>2</sub> gas. The following results were obtained:

(1) The sulphidation product of cast iron was composed of pyrrhotite Fe<sub>1-x</sub>S. And from the X-ray analysis, it was found that the outer layer was composed of FeS and FeS<sub>2</sub> in S vapour, FeS in CS<sub>2</sub> vapour, FeS in H<sub>2</sub>S gas and that FeS and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in SO<sub>2</sub> gas. In the outer layer C and P did not diffuse, on the contrary Mn diffused freely and Si did a little.

(2) The sulphidation rate was controlled by the parabolic rate law, and the following formula was obtained:

$$\begin{aligned} \text{S vapour: } W^2 &= 0.36 \times 10^{-8} t \\ \text{CS}_2 \text{ vapour: } W^2 &= 0.64 \times 10^{-7} t \\ \text{H}_2\text{S gas: } W^2 &= 1.15 \times 10^{-6} t \\ \text{SO}_2 \text{ gas: } W^2 &= 0.12 \times 10^{-7} t \end{aligned}$$

W: sulphidation rate, g/cm<sup>2</sup>  
t: sulphidation time, s.

(3) In this experiment, the sulphidation rate of cast iron in H<sub>2</sub>S gas was superior to those in other gases, which followed in order of CS<sub>2</sub> vapour, SO<sub>2</sub> gas and S vapour.

I. 緒 言

鋼や鑄鉄の高温度における硫化腐蝕についての報告は近年各方面で発表せられている。また硫黄蒸気、硫化水素ガス、亜硫酸ガスなどの硫黄ガスおよびこれらを含む雰囲気といるの金属との反応についても、古くから多くの研究者たちによつて報告されている。しかしながら同一金属について系統的に各種硫黄ガスによる腐食現象を検討したものはほとんど見られない。

筆者は鑄鉄の高温度における硫化腐蝕についてさきに報告したが<sup>1)</sup>、今回はS蒸気、CS<sub>2</sub>蒸気、H<sub>2</sub>SガスおよびSO<sub>2</sub>ガスによる鑄鉄の腐蝕について比較検討を試みた。

II. 試料調製および実験方法

試料はキューボラで熔解し、32φ×300mmの乾燥砂型に鑄込んで作製した。その化学組成はTable 1のごとくである。

試料の組織は鼠銃であつた。

この鑄造試料から25φ×50mmの丸棒と10×10×10mmの立方体をつくり、表面をエメリー紙1—0番まで研磨して硫化試験に供した。

\* 昭和35年10月本会講演大会にて発表

\*\* 早稲田大学理工学部

Table 1. Chemical composition of cast iron.

C%	Si%	Mn%	P%	S%
3.35	1.40	0.36	0.208	0.077

硫化試験用ガスとしてはS蒸気,  $CS_2$  蒸気,  $H_2S$  ガス,  $SO_2$  ガスをもちい, つぎのごとき装置により生成し, 試験に使用した.

すなわちS蒸気は蒸溜Sを石英製レトルトに入れ, これを堅型炉で  $500^\circ C$  に加熱して発生せしめ, この蒸気をエレマ炉内に挿入した石英管内を通過せしめる. そのさい試験室内の雰囲気をもS蒸気と置換せしめるために水流ポンプを使用し, 装置の最後の空瓶でガスの色の変化によりその検定を行なつた.

$CS_2$  蒸気は  $CS_2$  をフラスコに入れ, これを恒温槽で  $50^\circ C$  に保持して発生せしめる. 放出蒸気はコンデンサーで回収した. 上記2種の蒸気は装置の関係で乾燥系を通過せしめることが困難なため, 試験開始時に蒸気ができるだけ乾燥状態になるよう留意した.

つぎに  $H_2S$  ガスは前報と同じく Kipp 装置の改良型を使用,  $FeS_2$  に稀  $H_2SO_4$  を加えて発生せしめ,  $H_2O$ ,  $CaCl_2$ ,  $P_2O_5$  を通過せしめて使用した.

$SO_2$  ガスは Kipp 装置で  $CaSO_3$  に濃  $H_2SO_4$  を加えて生成し, これを濃  $H_2SO_4$ ,  $P_2O_5$  で乾燥して試験室内を通過せしめた.

ガス流量は装置の関係で統一することが困難であり, S蒸気  $0.5 l/h$ ,  $CS_2$  蒸気  $30 l/h$ ,  $H_2S$  ガス  $5 l/h$ ,  $SO_2$  ガス  $5 l/h$  であつた. またガス圧は約1気圧に一定するところできた.

硫化温度はすべて  $900^\circ C$  一定とし, 温度による硫化量の変化については実験を省略した.

試料の硫化量は前報と同じく単位面積当りの増量であらわした.

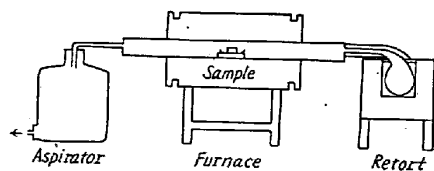
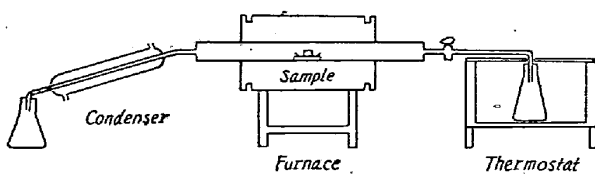
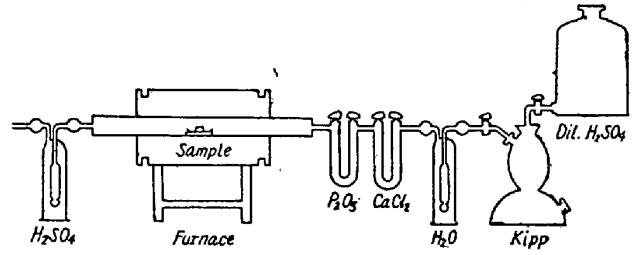
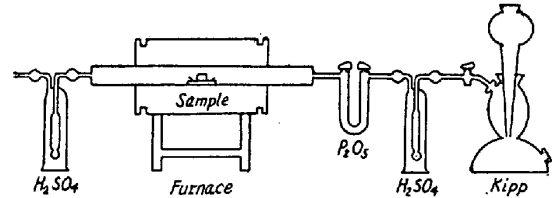


Fig. 1. Apparatus for S vapour test.

Fig. 2. Apparatus for  $CS_2$  test.Fig. 3. Apparatus for  $H_2S$  gas test.Fig. 4. Apparatus for  $SO_2$  gas test.

なお試料表面に生成される硫化腐蝕生成物の化学分析とX線分析をも行なつた.

### III. 実験結果およびその考察

#### 1) 腐蝕生成物

金属の硫化腐蝕は生成される硫化層の形状と関係があるように思われる. その意味で各硫黄ガス気流中で10h硫化した試料の硫化層の外観を観察すると, つぎのごとくである.

すなわちS蒸気による硫化層は暗灰色から黒色に近い色を呈し脆い.

$CS_2$  蒸気による硫化層は灰色の地に微細な黄金色の結晶が散在しており非常に脆い.

$H_2S$  ガスによるものは灰色がかつた黄金色で表面に結晶の生成がみられる.

$SO_2$  ガスによるものは灰色ないし暗灰色に近い色を呈し, 表面に凹凸を生じている.

またこの試料を樹脂でかため, 切断, 研磨して横断面を顕微鏡で観察すると, 何れも前報の  $H_2S$  気流中におけるものと大差なく, 硫化層の組織にとくにあげるべき差異が認められなかつた. すなわち各試料の硫化層とも内外2層にわかれた pyrrhotite からなつていた. これは腐蝕生成物からみれば, 硫黄ガスは一般にすべて類似した作用を示すという説<sup>2)</sup>と一致する.

さらにこれら試料の硫化層の外層部を粉末X線法で調査した結果を Table 2 に示す.

すなわちS蒸気の場合は  $FeS$  と  $FeS_2$  が,  $CS_2$  蒸気の場合は  $FeS$  のみが,  $H_2S$  ガスでは  $FeS$  のみが, また  $SO_2$  ガスでは  $FeS$  と  $Fe_3O_4$  がそれぞれ検出される.

Table 2. Lattice spacings of outer sulphide layer (FeK $\alpha$ )

X-ray diffraction data of specimens								Standard data					
S		CS <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> S		SO <sub>2</sub>		FeS		FeS <sub>2</sub>		Fe <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	
d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>
2.98	1.00	2.97	0.56	2.97	0.66	2.97	0.30	2.97	0.33	3.12	0.27		
2.71	0.44							2.88	0.04	2.70	0.75		
2.67	0.39	2.64	0.56	2.65	0.72	2.64	0.19	2.65	0.33			2.53	1.00
						2.54	1.00			2.42	0.45	2.42	0.11
2.43	0.33											2.10	0.32
2.08	0.83	2.07	1.00	2.07	1.00	2.09	0.30	2.07	0.21	2.06	1.00		
		1.72	0.47	1.71	0.42	2.07	0.21	1.71	0.27	1.71	0.33		
1.62	0.98					1.71	0.27	1.61	0.29			1.71	0.16
										1.63	1.00	1.61	0.64

またこれら硫化層表面を電子線回折反射法で調査した結果、いずれも FeS<sub>2</sub>らしい回折が示されたが、確認しうるほど明かではなかつた。

つぎにこれら硫化被膜の外層部について前報と同じく化学分析を行なつた。25φ×50mmの試料を各硫黄ガス気流中で900°Cにおいて10h硫化せしめ、その外層部から分析試料を採取し、つぎのごとき結果を得た。

すなわち前報と同じく硫化膜外層部には、Fe、S以外の元素はMn除いて非常に僅少である。以上の結果か

Table 3. Chemical composition of the outer sulphide layer.

Mark	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Fe%
S	0.004	0.01	0.37	tr.	44.02	55.60
CS <sub>2</sub>	0.009	0.07	0.21	//	40.31	59.40
H <sub>2</sub> S	0.005	0.04	0.31	//	36.35	63.30
SO <sub>2</sub>	0.005	0.04	0.33	//	13.73	61.41

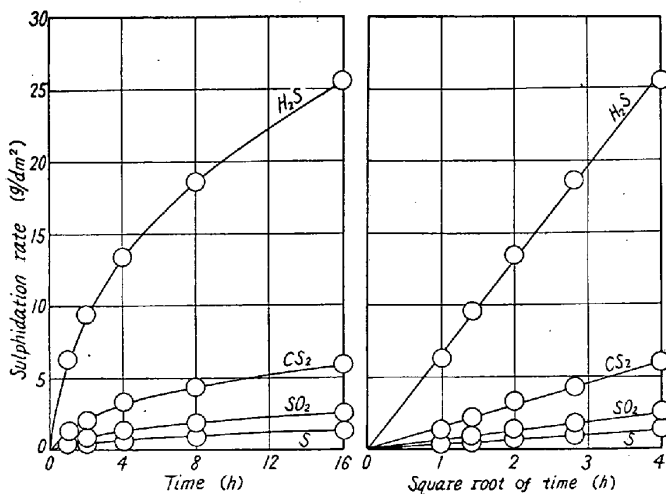


Fig. 5. Relation between the time and the sulphidation rate.

Fig. 6. Relation between the square root of time and the sulphidation rate.

ら外層の組成について考察してみた。

S蒸気の場合はX線回折により FeS と FeS<sub>2</sub> の存在が確認されており、化学分析の結果からは外層部をすべて pyrrhotite Fe<sub>1-x</sub>S とすれば外層は FeS<sub>1.37</sub> となる。したがつてS蒸気による外層は他の硫黄ガスのものよりも FeS<sub>2</sub> の割合が多いと考えられる。

CS<sub>2</sub> 蒸気の場合はX線分析により FeS のみが検出され、化学分析の結果では FeS<sub>1.17</sub> という形であらわされる。したがつてこの場合はほとんど pyrrhotite Fe<sub>1-x</sub>S からなるものと思われる。

つぎに H<sub>2</sub>S ガスの場合はすでに報告したが、X線分析では FeS のみ、化学分析では FeS<sub>1.00</sub> となる。すなわち pyrrhotite Fe<sub>1-x</sub>S ないし troilite FeS に近い形のものからなることはあきらかである。

最後に SO<sub>2</sub> ガスの場合は前記3者とは異なる。X線分析では FeS と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の存在が確認され、化学分析の結果も pyrrhotite 以外の鉄化合物の存在を暗示している。すなわち硫化物と酸化物が共存するわけである。

2) 硫化時間の影響

硫化時間を0~16hの範囲内で変化せしめ、各硫黄ガス気流中で実験し、腐食時間と硫化量との関係を探めた。

硫化量は H<sub>2</sub>S ガスによる場合が最も大きく、CS<sub>2</sub> 蒸気、SO<sub>2</sub> ガスがこれにつぎ、S 蒸気によるものが最も小さい。いずれの場合も腐食量は初期に速かに増加し、時間とともにゆるやかに近くなり抛物線に近い形となっている。すなわち硫化被膜(SO<sub>2</sub>の場合は硫化物と酸化物の共存する被膜)が拡散反応によつて生長することはあきらかである。したがつて加熱時間の平方根と腐食量との関係は直線的となる。これらの関係から実験式を求めるとつぎのごとくである。

$$\text{S 蒸気} : W^2 = 0.36 \times 10^{-8} t$$

$$\text{CS}_2 \text{ 蒸気} : W^2 = 0.64 \times 10^{-7} t$$

$$\text{H}_2\text{S ガス} : W^2 = 1.15 \times 10^{-6} t$$

$$\text{SO}_2 \text{ ガス} : W^2 = 0.12 \times 10^{-7} t$$

W: 硫化量 g/cm<sup>2</sup>

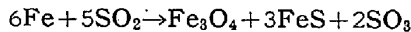
t: 硫化時間 s

上の結果はガスの流量がことなるので、ガス固有の腐食量として定量的に比較することは困難である。

しかし H<sub>2</sub>S ガスが最も強く鑄鉄を腐食することは、いろいろの報告や工場の結果を見てもうなづける。

CS<sub>2</sub> 蒸気は CS<sub>2</sub> 製造工場において非常に大きな腐食結果をもたらすといわれている。しかるにこの結果は H<sub>2</sub>S にくらべてはるかに小さい。900°C において CS<sub>2</sub> が解離したとしても、流量が他の硫黄ガスにくらべてはるかに大であるから、未解離の CS<sub>2</sub> 蒸気も相当量作用するとみられる。工場における CS<sub>2</sub> 蒸気による腐食量が大きいというのは、CS<sub>2</sub> そのものよりも他の因子が大きく作用しているのではないか。CS<sub>2</sub> 製造工場において熱管理の改善により鑄鉄製レトルトの寿命が倍加したことがこれを裏書きする。

SO<sub>2</sub> ガスは X 線の結果と T. K. Ross und A. J. MacNAB の報告<sup>3)</sup>から考えると、900°C においては試料とつぎの反応を行なうようである。



SO<sub>2</sub> ガスによる腐食は S 蒸気の腐食とともに他のガスに比して腐食量は僅少であり、この結果は多くの報告とも一致する。

## IV. 結 言

鑄鉄の高温における S 蒸気、CS<sub>2</sub> 蒸気、H<sub>2</sub>S ガス、および SO<sub>2</sub> ガスによる腐食について調査し、つぎのとき結論を得た。

1) 鑄鉄の硫化被膜は主として pyrrhotite Fe<sub>1-x</sub>S からなり、外層部の X 線分析の結果では、S 蒸気が FeS と FeS<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub> 蒸気が FeS、H<sub>2</sub>S ガスが FeS、SO<sub>2</sub> ガスが FeS と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> をつくっている。成分元素の外層への拡散は H<sub>2</sub>S ガスの場合と同じで、Mn 以外の元素はほとんど拡散していない。

2) 実験範囲では H<sub>2</sub>S ガスによる腐食が最もはげしく、CS<sub>2</sub> 蒸気、SO<sub>2</sub> ガスがこれにつぎ、S 蒸気による場合が最も腐食が少ない。

3) 加熱時間と硫化量との間には抛物線法則が成立しつぎの実験式が得られた。

$$\text{S 蒸気} \cdot W^2 = 0.36 \times 10^{-8} t$$

$$\text{CS}_2 \text{ 蒸気} : W^2 = 0.64 \times 10^{-7} t$$

$$\text{H}_2\text{S ガス} : W^2 = 1.15 \times 10^{-6} t$$

$$\text{SO}_2 \text{ ガス} : W^2 = 0.12 \times 10^{-7} t$$

(昭和 36 年 4 月寄稿)

## 文 献

- 1) 中井 弘: 鉄と鋼, 46 (1960) 6, 652
- 2) O. KUBASCHEWSKI und O. von GOLDBECK: Metalloberfläche 8 (1954), 3, 34
- 3) T. K. Ross und A. J. MacNAB: Werkstoffe und Korrosion 10 (1959) 7, 417

## 1961 年度理化学研究所学術講演会

理化学研究所では下記の通り本年度学術講演会を開催し 1 年間の研究業績が発表されます。

日 時 1961 年 12 月 5 日 (火) ~ 7 日 (水) 9:30 より

会 場 学士会館 (東京神田・一ツ橋)

A, B, C 会場に分れ、金属関係としては A 会場をつぎの部門の講演が行なわれます。

(A 会場)	12 月 5 日	午前	金属材料, 電気工学	午後	電気材料, 化学工学, 機械工作
	12 月 6 日	午前	塑性加工	午後	金属加工