

1573Kにおける固体 Fe-Cr 合金中の硫黄の活量ならびに同合金と硫化物との平衡

藤澤 敏治*・浅野 正之*²・鈴木 貴雄*³
山内 睦文*・坂尾 弘*⁴

Activity of Sulfur in Solid Fe-Cr Alloys and Their Equilibrium Relations with Sulfides at 1573 K

Toshiharu FUJISAWA, Masayuki ASANO, Takao SUZUKI,
Chikabumi YAMAUCHI and Hiroshi SAKAO

Synopsis :

Equilibrium between solid iron-chromium alloys and H₂-H₂S gas mixture was measured using a gas circulating method, to determine the activity of sulfur in the alloys at 1573 K.

An isothermal section of the Fe-Cr-S system at 1573 K was experimentally determined over the metal/sulfide equilibrium region using a conventional silica capsule technique. The thermodynamic evaluation procedure based on a modified GIBBS-DUHEM integration was applied to the experimentally obtained tie-line distribution and phase relations, and a stability diagram was obtained. This revealed the existence of stable fields of the metal and sulfide phases as a function of the partial pressure of sulfur and the metal ratio. The solubility of sulfur in the Fe-Cr alloy was also determined.

Key words : physical chemistry ; phase diagram ; Fe-Cr-S system ; activity ; equilibrium ; sulfide ; stability diagram ; solubility.

1. 緒 言

鋼の凝固より冷却過程ならびに熱処理過程における鋼中の非金属介在物の組成・形態の変化を定量的に把握するためには、鋼中に存在する諸元素の熱力学的性質を知ることが必要である。著者らは既に δ-鉄中の Si, Mn の活量^{1)~3)}ならびに Si と O との平衡関係⁴⁾については報告した。

鋼中の非金属介在物のほとんどが酸化物あるいは硫化物であることを考えれば、酸素、硫黄に関する知見が特に重要となる。硫黄はまた鋼の性質に悪影響を及ぼす代表的な不純物のひとつである。固体鉄中の硫黄の活量に及ぼす合金元素の影響は、わずかに Mn⁵⁾, Ti⁶⁾, Si⁷⁾ について報告されているにすぎない。さらに硫化物の生成条件を知ることは鋼中硫黄の挙動を知るうえで重要な基礎的知見を与えることになる。

本研究では、ステンレス鋼の主要成分であるクロムを取り上げ、Fe-Cr-S 系について 1573 K における鉄合金中の硫黄の活量、ならびに硫化物と鉄合金との平衡関係を測定した。この結果はステンレス鋼の高温硫化腐食に関しても基礎的知見を与えることになる。

2. 実 験

2.1 合金中の硫黄の活量の測定

2.1.1 装置

H₂-H₂S 混合ガス循環平衡法を用いた。すなわち Fig. 1 に示すように混合ガスを二つの抵抗炉を備えた閉鎖系中を循環させるものであり、一方のガス発生炉には、Fe/FeS 粉末混合物が種々の温度で保持されており、もう一方の炉内にはメタル試料が一定温度で保持されている。H₂ ガスが FeS と反応し H₂S を発生させ、H₂S/H₂ 分圧比すなわち気相中の硫黄分圧は、ガス発生炉の温度

昭和 57 年 4 月・61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 7 月 31 日受付 (Received July 31, 1987)

* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*² 名古屋大学大学院 (現:愛知製鋼(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Aichi Steel Works, Ltd.)

*³ 名古屋大学大学院 (現:東邦ガス(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now TOHO GAS CO.)

*⁴ 名古屋大学工学部 工博 (現:名古屋大学名誉教授) (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now Professor Emeritus)

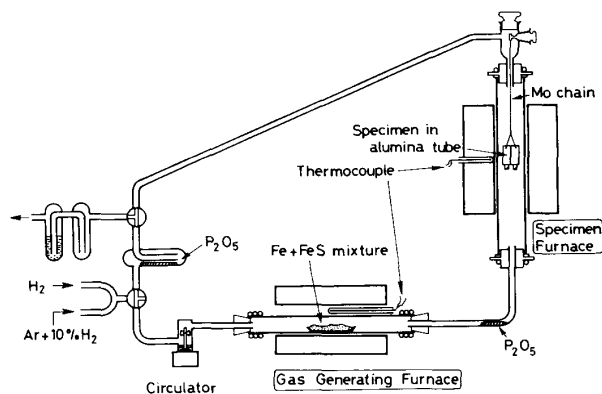


Fig. 1. Experimental apparatus for the determination of sulfur activity in Fe-Cr alloy.

により制御されるというものである。

ガス発生炉には、市販の純鉄粉 ($C < 0.01 \text{ mass\%}$, $S < 0.002 \text{ mass\%}$, $Pb < 0.001 \text{ mass\%}$, $Mn < 0.002 \text{ mass\%}$) と硫化鉄粉末 (試薬一級) を体積比で 2:1 の割合に混合したものを、あらかじめ 1173 K , $3\sim 4 \text{ h}$ ($10.8\sim 14.4 \text{ ks}$), Ar-50 vol\% H_2 混合ガスにて還元処理し、アルミナボートに入れ装入した。炉内ガスの循環は、マグネットスターラーを利用した循環ファンによって行つたが、ファンのみによるガス流量がおよそ $8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ と小さいので、試料炉を垂直型にすることにより、熱対流効果による循環の促進を計った。炉の耐火物としては、シリカの H_2 による還元により試料が Si によつて汚染されるのを防ぐため、いずれも高純度のアルミナ製の物を用いた。耐火物中の不純物や、Fe/FeS 粉末混合物中に含まれる可能性のある酸素が水素と反応して生ずる水蒸気を除去するため P_2O_5 を回路内に配置した。ガス発生炉、試料炉共に、自動温度調節装置によりそれぞれ $\pm 3 \text{ K}$, $\pm 2 \text{ K}$ 以内に温度を制御した。

2.1.2 試料の調整

電解鉄をマグネシアるつばを用いて精製アルゴン気流下で高周波誘導加熱により溶解する。 $\text{Ar-H}_2(1:1)$ 混合ガス気流で脱酸したのち、そのままあるいは所定量の電解クロムを添加し合金を溶製する。クロムを添加した場合はその後更に Ar-H_2 混合ガス気流下で約 1 h (3.6 ks) 保持したのち、内径 3 mm の石英管内に吸い上げ水中急冷した。

この吸い上げ試料を焼もどし処理の後、表面を研磨し、冷間圧延により、幅 $8\sim 10 \text{ mm}$, 厚さ $0.15\sim 0.17 \text{ mm}$ の薄板とした。これを再度表面研磨、洗浄したものを実験に供した。

このようにして作製した約 1 g の純鉄及び Fe-Cr 合

金試料をらせん状に巻き、それぞれをアルミナ管内 ($9 \phi \times 13 \phi \times 20 \text{ mm}$) に別々に挿入した。試料炉内の均熱帯には、純鉄試料 1 個と、クロム濃度の異なる合金試料 2~3 個を、同時につるすことができる。

2.1.3 実験手順

装置内に Ar-50 vol\% H_2 混合ガスを封入し、気密性をチェックしたのち装置内を閉鎖系とする。純水素ではなく Ar-H_2 混合ガスを用いるのは、熱拡散効果を防ぐためである。そののち、炉の昇温を開始し、両炉とも所定の温度に到達したならば、循環装置を作動させ、これをもつて反応開始時間とした。所定の時間反応させたのち、試料を炉下部の水冷却部分に落下して急冷し、炉電源を切り、試料が室温まで冷却される間装置内へ Ar-10 vol\% H_2 混合ガスを流し続けた。

得られた試料は Cr 及び S の化学定量分析、顕微鏡による組織観察、ならびに EPMA 定量分析に供した。化学分析の方法は下記のとおりである。

Cr: 過塩素酸酸化過マンガン酸カリウム滴定法 (JIS G 1217)

S: 還元蒸留メチレン青吸光度法 (JIS G 1215)

取り出した試料表面は冷却中に生じた FeS により曇りを生じていたため、分析に先立ち、表層を研磨除去した。この処理をしないと通常高い硫黄濃度が分析された。S の定量値の再現性は $\pm 10 \text{ ppm}$ 以内であった。

2.1.4 平衡到達時間

一定の $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 比において行つた一連の予備実験において、硫黄の鉄中への溶解に関する平衡は 12 h (43.2 ks) 以内に達せられることがわかつた。最長 24 h (86.4 ks) まで反応時間を延長したが、鉄中の硫黄濃度に差は認められなかつた。

2.2 相平衡関係の測定

高純度の硫化鉄 ($\text{FeS} > 99.9 \text{ mass\%}$, -100 mesh), 硫化クロム ($\text{Cr}_2\text{S}_3 > 99 \text{ mass\%}$, -200 mesh), 金属鉄 ($\text{Fe} > 99.9 \text{ mass\%}$, -200 mesh), 金属クロム ($\text{Cr} > 99.99 \text{ mass\%}$, -200 mesh) の粉末を組み合わせ所定の配合組成に調製し、十分に混合したものをプレス成型 (約 10 MPa) し、試料とした。ただし、 Cr_2S_3 については、配合に先立ち精製アルゴン気流下で 1023 K , 1 h (3.6 ks) の加熱処理をした。また一部の試料には、高周波誘導炉を用いて溶製した Fe-Cr-S 合金を石英管により吸引採取したものを用いた。

この試料を約 5 g アルミナるつば ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5 \text{ mass\%}$, $9 \phi \times 11 \phi \times 12 \text{ mm}$) に入れ、石英カプセル内に、実験温度の 1573 K においてカプセル内の圧力がおおよそ大気圧と等しくなるよう、精製アルゴンを用いて

約 15 kPa に減圧封入した。

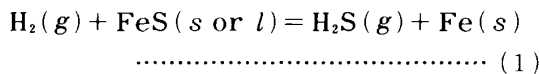
これを 1573±5 K に制御した電気炉内均熱帯部に一定時間保持焼鈍した後、流水中に落下させ急冷した。得られた試料については、光学顕微鏡による組織観察、EPMA による各相の組成分析、並びに X線回折（粉末）による硫化物相の同定を行った。EPMA 定量分析の結果は、付属のコンピュータプログラムを用いて原子番号、吸収、蛍光の各補正を行った。

保持時間を最長 150 h(540 ks) まで変化させ、反応時間による組成変化を調べた結果、90 h(324 ks) 以上保持すれば十分であることがわかった。

3. 結果及び考察

3.1 合金中の硫黄の活量

ガス発生炉においては、前述のとおり、H₂ ガスが FeS と反応し次式に従って H₂S ガスを発生する。



式(1)の反応の平衡に関する従来の研究結果^{5)8)~10)}は、Fig. 2 に示すように互いによく一致している。これらをなめらかな曲線でむすぶと実線の関係となる。ただし 1261 K 以下については、ROSENQVIST⁸⁾による関係式、 $\log(P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}) = -3100/T + 0.179$ を採用した。発生炉の温度からの気相中の H₂S/H₂ 分圧比の算出には、この関係を用いた。

このようにして計算した H₂S/H₂ 分圧比と試料中硫黄濃度の関係を Fig. 3 に示す。図から明らかなように、

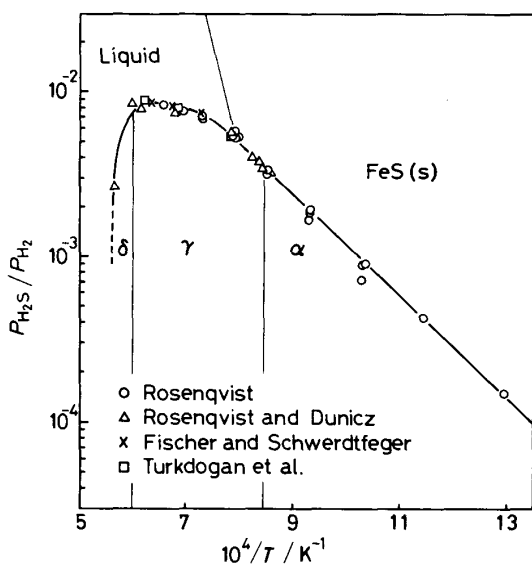
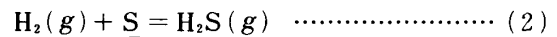


Fig. 2. Equilibrium H₂S/H₂ ratio as a function of reciprocal temperature along the iron sulfide-solid iron boundary.

各 Cr 濃度における H₂S/H₂ 分圧比と硫黄濃度の関係は直線で表すことができる。また同一 H₂S/H₂ 分圧比においては、Cr 濃度の増加にともない硫黄濃度もまた増加しており、Cr は S の活量に対して負の影響を持つものと推察される。

Fe-Cr 合金と H₂-H₂S 混合ガスとの反応は次式で表すことができ、



その平衡定数は

$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{S}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{S}}^{\text{S}} \cdot f_{\text{S}}^{\text{Cr}} [\text{mass \% S}]} \quad (3)$$

となる。ここで、 a_{S} は合金中硫黄濃度を mass% で表した無限希薄状態を基準とした S の活量であり、 f_{S}^{S} 、 f_{S}^{Cr} は相互作用係数である。Fig. 3 の純鉄における関係からもわかるように、本研究のような低硫黄濃度域においては、 $f_{\text{S}}^{\text{S}} \approx 1$ と近似することができる。したがって、

$$\log K' = \log \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2} [\text{mass \% S}]} = \log K + \log f_{\text{S}}^{\text{Cr}} \quad (4)$$

となる。これは、Fe-S 系においては見掛けの平衡定数 K' が平衡定数 K と等しくなることを意味する。

式(4)に従い、 K' とクロム濃度との関係を図示すると、オーステナイト相 (γ相)、フェライト相 (α相) についてそれぞれ Fig. 4 及び Fig. 5 となる。図中の実線はそれぞれの関係を最小自乗法により回帰したもので

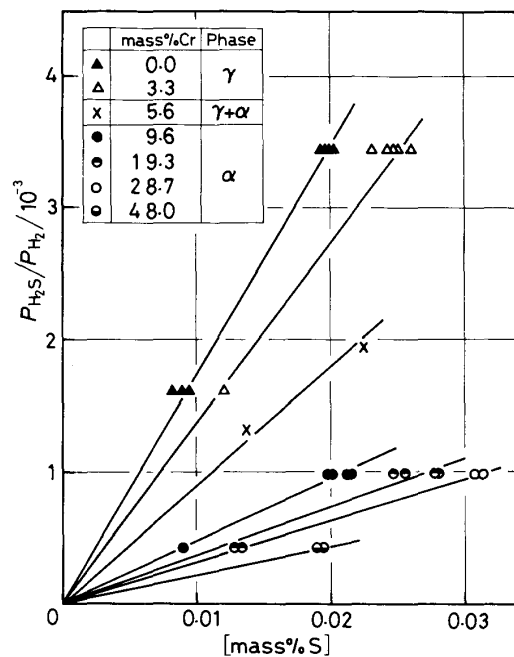


Fig. 3. Equilibrium relationship between H₂S/H₂ ratio and the sulfur content in Fe-Cr alloys at 1573 K.

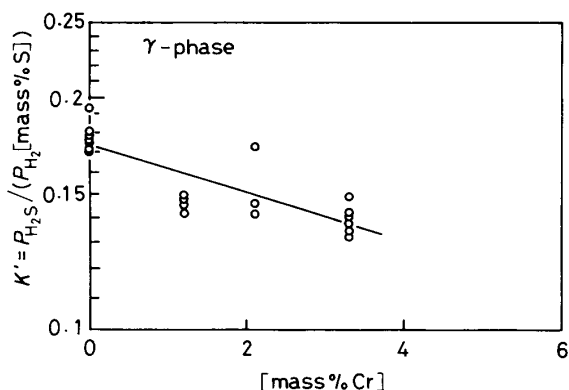


Fig. 4. Determination of the activity coefficient of sulfur in γ -Fe-Cr alloys at 1573 K.

あり、下記の各式で表される。

$$\log K' = -0.76 - 0.031 [\text{mass \% Cr}] \quad \dots (5)$$

(γ 相, $\text{mass \% Cr} \leq 3.3$)

$$\log K' = -1.26 - 0.0085 [\text{mass \% Cr}] \quad \dots (6)$$

(α 相, $9.6 \leq \text{mass \% Cr} \leq 48$)

f_s^{Cr} は相互作用助係数 e_s^{Cr} を用いると

$$\log f_s^{\text{Cr}} = e_s^{\text{Cr}} [\text{mass \% Cr}] \quad \dots (7)$$

となり、従つて平衡定数、相互作用助係数として下記の各数値を得る。

γ 相

$$\log K = -0.76, e_s^{\text{Cr}} = -0.031$$

($\text{mass \% Cr} \leq 3.3$)

α 相

$$\log K = -1.26, e_s^{\text{Cr}} = -0.0085$$

($9.6 \leq \text{mass \% Cr} \leq 48$)

ただし、1573 K においては Fe は γ 相が安定であり、 α 相に対する K の値は外挿値であることは言うまでもない。

Fe-S 系における式(2)の反応平衡に関してはいくつかの報告⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾があり、これらの値と本研究結果とを比較することにより、本研究結果の妥当性を検討してみた。前述のとおり式(2)の反応の見掛けの平衡定数 K' は Fe-S 系においては平衡定数と等しくなり、ここでは K' の値をそのまま比較した。

Fig. 6 に示すとおり γ 相における本研究結果は従来報告されている値と良い一致を示す。また α 相における値(外挿値)についても、ROSENQVIST と DUNICZ⁹⁾ による α 相並びに δ 相における測定結果と良く整合しており、本研究結果の妥当なことを示している。

3.2 硫化物の析出

ガス発生炉の温度を上げることにより $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 比を段階的に上昇させ、同一 Cr 濃度の試料について測定を

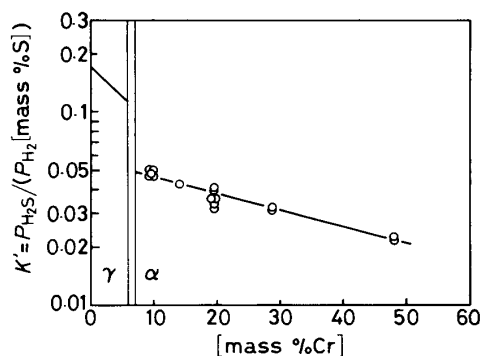


Fig. 5. Determination of the activity coefficient of sulfur in α -Fe-Cr alloys at 1573 K.

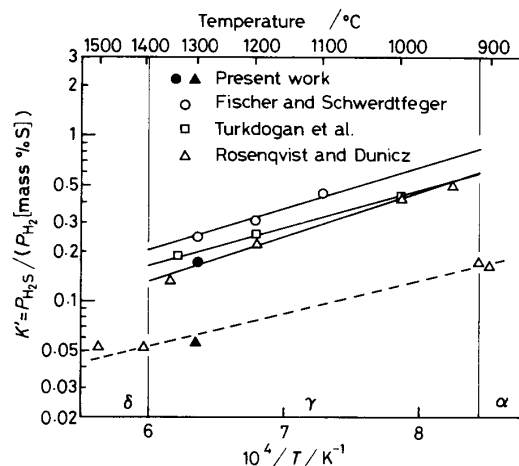


Fig. 6. Temperature dependence of the apparent equilibrium constant $K' = P_{\text{H}_2\text{S}} / (P_{\text{H}_2} [\text{mass \% S}])$ in the Fe-S system: \blacktriangle , extrapolated value from α -Fe-Cr alloy.

進めていくと、ある $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 比を境にして急に硫黄濃度が高くなり、それまでの Fig. 3 に示したような直線関係から外れてくる。このような試料を検鏡したところ、試料内部に硫化物が析出していることが確認された。EPMA による分析結果によれば、硫化物の生成により消費されるため、硫化物周辺の金属相中のクロム濃度に明らかな低下が認められた。また硫化物組成の定量も試みたが、金属相の影響のためか精度良い定量ができなかった。この直線関係から逸脱する点から、Fe-Cr 合金中への硫黄の溶解度並びにその時の平衡 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 比が決定できるが、この点に関しては後述する。

3.3 相平衡関係

2.2 の測定により決定された 1573 K における Fe-Cr 合金と硫化物との平衡関係を Fig. 7 に示す。金属相中の硫黄濃度は EPMA の定量精度 ($\pm 1 \text{ mol \%}$) 以下の低

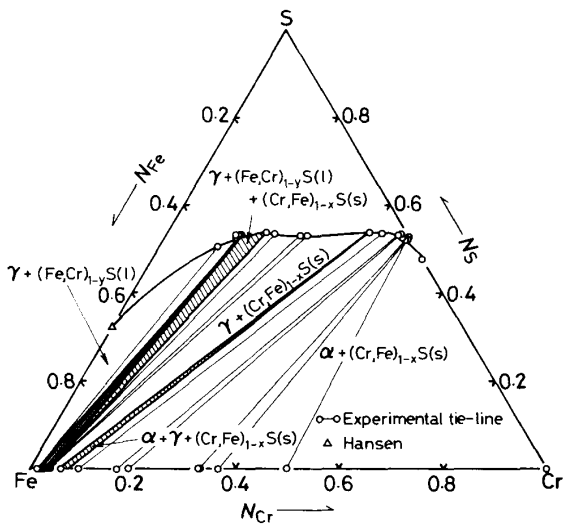


Fig. 7. Experimentally obtained tie-line distribution and phase relations in the Fe-Cr-S system at 1573 K.

値であった。図中の細実線は、共存する各相の組成を結んだものであり、いわゆるタイラインである。金属相間の相の区別は X 線回折では困難であったため、前述の金属相中の硫黄濃度が非常に低いことも考慮して、Fe-Cr 系に関する NORMANTON ら¹¹⁾の最近の研究結果を参考にした(なお彼らの結果と HANSEN の状態図集¹²⁾における値との間には大差は無い)。

Cr 濃度の低い鉄基合金と平衡する硫化物は溶融した FeS 系硫化物 (Fe, Cr)_{1-y}S であるのに対して、合金中の Cr 濃度の増加に伴い、平衡硫化物は CrS 系硫化物 (Cr, Fe)_{1-x}S に変化する。これら硫化物が、α-, γ-金属固溶体と共に 2 相、3 相共存域を形成する。

Cr-S 系においては種々の硫黄濃度の硫化物が存在するが、本研究の温度において金属クロムと平衡する硫化物は CrS であることが知られており¹³⁾、(Cr, Fe)_{1-x}S は、これに Fe が種々の割合で固溶したものと考えられる。

3.4 Stability diagram

ここでは CHOUDARY と CHANG により、GIBBS-DUHEM の関係より 3 元系の Miscibility gap に関して導出された関係式¹⁴⁾¹⁵⁾を用い、メタル/硫化物平衡における硫黄の活量を相平衡関係から評価してみた。

Fe-Cr-S 3 元系に対する GIBBS-DUHEM の関係式は

$$n_{Fe} d \ln a_{Fe} + n_{Cr} d \ln a_{Cr} + n_S d \ln a_S = 0 \quad \dots \dots \dots (8)$$

で表される。ここで *n* 及び *a* はそれぞれ各成分元素のモル数及び活量である。ここで下記のような濃度比を導入すると、

$$Y_{Fe} = n_{Fe} / (n_{Fe} + n_{Cr}) = 1 - Y_{Cr} \quad \dots \dots \dots (9)$$

$$Y_{Cr} = n_{Cr} / (n_{Fe} + n_{Cr}) \quad \dots \dots \dots (10)$$

$$Y_S = n_S / (n_{Fe} + n_{Cr}) \quad \dots \dots \dots (11)$$

メタル相及び硫化物相に対してそれぞれ次の各式が導かれる。

$$(1 - Y_{Cr}^m) d \ln a_{Fe} + Y_{Cr}^m d \ln a_{Cr} + Y_S^m d \ln a_S = 0 \quad \dots \dots \dots (12)$$

$$(1 - Y_{Cr}^s) d \ln a_{Fe} + Y_{Cr}^s d \ln a_{Cr} + Y_S^s d \ln a_S = 0 \quad \dots \dots \dots (13)$$

上付の *m, s* はそれぞれメタル及び硫化物の組成であることを意味する。メタルと硫化物が共存する領域のタイライン上においては、各成分活量はそれぞれ一定であり、上記の 2 式においては各活量の値は共通である。そこで両式の差をとり、整理すると

$$d(\ln a_S)_{Y_{Cr}^m \text{ or } Y_{Cr}^s} = \frac{Y_{Cr}^m - Y_{Cr}^s}{Y_S^s - Y_S^m} d\left(\ln \frac{a_{Cr}}{a_{Fe}}\right)_{Y_{Cr}^m} \quad \dots \quad (14)$$

となる。これを積分形になおすと

$$(\ln a_S)_{Y_{Cr}^m \text{ or } Y_{Cr}^s} = (\ln a_S)_{Y_{Cr} = Y_{Cr}^m} + \int_{Y_{Cr} = Y_{Cr}^m}^{Y_{Cr} = Y_{Cr}^s} \frac{Y_{Cr}^m - Y_{Cr}^s}{Y_S^s - Y_S^m} d\left(\ln \frac{a_{Cr}}{a_{Fe}}\right)_{Y_{Cr}^m} \quad \dots \dots \dots (15)$$

すなわち、任意の積分開始点 *Y_{Cr}^m* における硫黄の活量 *a_S* がわかっていれば、相平衡状態図上のタイラインの分布より、各組成における *a_S* が計算可能である。

なお本研究においては *a_S* として平衡する気相中の S₂ 分圧の 1/2 乗

$$a_S = (P_{S_2} / 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa})^{1/2} \quad \dots \dots \dots (16)$$

をとつたが、

$$H_2S(g) = H_2(g) + 1/2 S_2(g): \quad \Delta G^\circ / J = 91\,630 - 50.58 T^{16} \quad \dots \dots \dots (17)$$

の平衡関係からわかるように、平衡する H₂S/H₂ 分圧比をとつてもかまわない。

この積分を実現するにあたっては、メタル/硫化物境界 (*Y_{Cr}^m*, *Y_S^m*) における活量比 (*a_{Cr}/a_{Fe}*) が必要である。前述のとおり *Y_S^m* は無視しうるほどの小さな値であり、Fe-Cr 2 元系 (*Y_S^m*=0) における活量比で近似できるものと考えられる¹⁵⁾。Fe-Cr 系の活量としては、HULTGREN ら¹⁷⁾により推奨されているものを利用した。

Fig. 7 に示した相平衡関係より、式(15)の積分の関係をプロットすると Fig. 8 となる。なお、上述の理由により、図の縦軸の値の分母にあるべき *Y_S^m* は無視した。図中の破線部分は、推定したタイラインの分布にもとづく結果である。Fe-rich 側は、たとえ実測したとしても、*Y_{Cr}^m* の測定精度上、活量比の見積りの誤差が大きくなるのに対して、Cr-rich 側においては、Fig. 7 からわかるように硫化物の組成がほとんど変化しないた

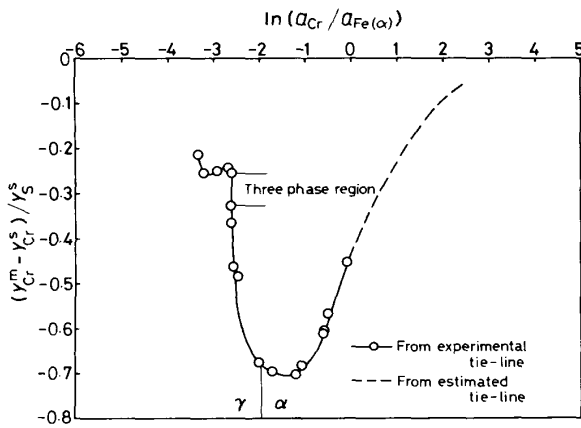


Fig. 8. Integration plot for deriving the sulfur activities along the metal/sulfide equilibria in the Fe-Cr-S system.

め、タイラインを推定するのは比較的たやすく、したがって精度の高い見積りが可能である。

積分開始点には、3元系を構成する2元系、本系の場合には Fe-S あるいは Cr-S 系のいずれかをとるのが一般的であるが、Fig. 8 に示すように、積分プロットの両端が明らかではない。そこでここでは、H₂-H₂S 混合ガス循環平衡法で決定した、メタル/硫化物平衡における H₂S/H₂ 分圧比のうち、精度が高く、かつ積分範囲のほぼ中央に位置する、α+γ+(Cr, Fe)_{1-x}S(s) 平衡における結果を用いた。

この積分の結果ならびに Fig. 7 に示した相平衡関係より、Stability diagram を描くと Fig. 9 となる。P_{S₂} と P_{H₂S}/P_{H₂} の換算には前出の式(17)を用いた。

△印は H₂-H₂S 混合ガス循環平衡法により得られたメタル/硫化物平衡に関する結果を示す。3・2 でも述べたように、硫化物の析出が観察された試料では、硫化物周辺のメタル中クロム濃度に明らかな低下が認められた。そこで、初期組成の同じ試料のうち、硫化物生成の認められたものの中で最も H₂S/H₂ 比が低い条件のものについて、その比と硫化物近傍のメタル中クロム濃度の EPMA 定量値の関係を採用した。

Fe-S 系における平衡硫黄分圧として FISCHER と SCHWERTFEGER¹⁰⁾ の報告している値を代表値として■で示したが、本研究結果とは良く合う。JACOB ら¹⁸⁾ は、熱力学的なモデルに基づいて、本研究より低温におけるこれと同様の関係について推定した結果を報告しているが、これとも良く整合する。

この図から、たとえば Fe-20 mol%Cr 合金は、この温度においては、P_{H₂S}/P_{H₂}=1.8×10⁻³ に相当する硫黄分圧以下の雰囲気においては、硫化されず、またこの

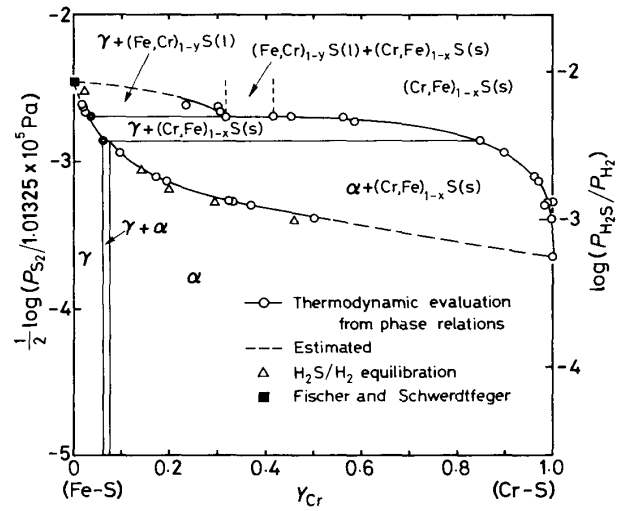


Fig. 9. Stability diagram of the Fe-Cr-S system at 1573 K.

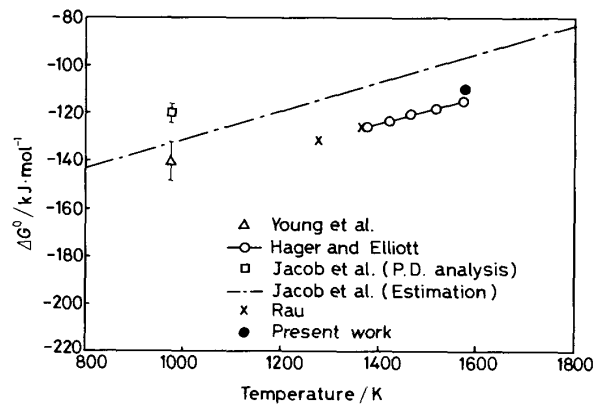
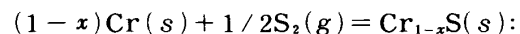


Fig. 10. Standard free energy of formation of chromium-monosulfide.

雰囲気において生成する硫化物は、クロムの比率、Y_{Cr}^s がおよそ 0.97 の組成となることが読み取れる。

図の右端における値から、クロム硫化物 Cr_{1-x}S の金属クロム飽和組成（この化合物には固溶度のあることが知られている）における標準生成自由エネルギーが、



$$\Delta G^\circ = -110 \text{ kJ/mol (1573 K)} \dots\dots\dots (18)$$

と計算される。これを従来報告されている値と比較すると Fig. 10 となる。

YOUNG ら¹⁹⁾ は、CrS_{1.5} 組成の硫化物と H₂-H₂S 混合ガスとの反応を 973 K において熱天秤により測定した。HAGER と ELLIOTT²⁰⁾ は、1375~1570 K において、純金属クロムと H₂-H₂S 混合ガスを反応させ、硫化物の生成条件を調べた。JACOB ら¹⁸⁾ は、EL GORESY と

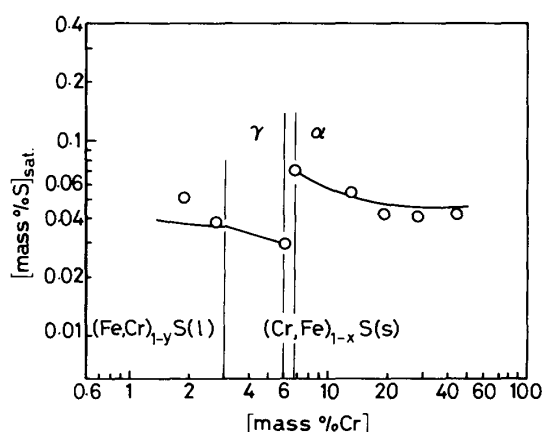


Fig. 11. Solubility of sulfur in solid Fe-Cr alloys at 1573 K.

KULLERUD²¹⁾による973 KにおけるFe-Cr-S系状態図に基づき、熱力学的解析をおこない、その結果(□印で示す)とこれらの報告とを比較検討し、一点鎖線で示す値を選定した。RAU¹³⁾は、クロム硫化物とH₂とを反応させ、生成するガス中のH₂S濃度及び試料の質量変化を測定することにより、硫化物組成と平衡硫黄分圧の関係を決定した。本研究の結果はこれらのうちでHAGERとELLIOTTの値と5 kJ以内で良く一致している。

以上に述べた考察により、Fig. 9に示した本研究結果の精度はかなり高いものと見ることができる。

3.5 硫黄の溶解度

Fig. 9に示したメタル/硫化物平衡時のH₂S/H₂分圧比と、硫黄のFe-Cr合金中への溶解に関する平衡関係、式(5)及び(6)を組み合わせることにより、Fe-Cr合金中への1573 Kにおける硫黄の溶解度が計算できる。結果をFig. 11に示す。図中の実線は式(15)の積分により決定した結果から、また丸印はFig. 9に三角印で示したH₂-H₂S混合ガス循環平衡法により決定した平衡分圧比から、それぞれ算出したものである。図によれば、2 mass% Crにおける丸印の点だけはかなりはずれている。これは、クロム濃度が低すぎて、3.2で述べた硫化物周辺の金属相中のクロム濃度の低下を十分精度よく検出できなかったことが原因とも考えられるが、明らかではない。しかしこれを除けば、両者は互いによく一致している。

Fig. 9でわかるように、クロムの硫化物は鉄のそれに比べかなり安定な化合物であるにもかかわらず、 γ 相における硫黄の溶解度は、Fe-S系で報告されている値、1573 Kにおいておよそ0.04 mass%⁵⁾、とあまり変わらない。

その後 $\gamma \rightarrow \alpha$ の相変態により、溶解度は0.04 mass%程度増加するものの、Cr濃度が50 mass%近くまで増加しても、0.05 mass%程度のままほとんど変化しない。

4. 結 言

H₂-H₂S混合ガス循環平衡法により、混合ガスとFe及びFe-Cr合金との平衡を1573 Kにおいて測定した。H₂(g) + S = H₂S(g)反応の平衡定数ならびに合金中の硫黄の活量に関する知見として下記の各数値を得た。

$$\log K = -0.76, \quad e_s^{\text{Cr}} = -0.031$$

$$(\text{mass \% Cr} \leq 3.3, \gamma \text{ 相})$$

$$\log K = -1.26, \quad e_s^{\text{Cr}} = -0.0085$$

$$(9.6 \leq \text{mass \% Cr} \leq 48, \alpha \text{ 相})$$

固体Fe-Cr合金とその硫化物との相平衡関係を、石英カプセル封入法により1573 Kにおいて測定した。GIBBS-DUHEMの関係より3元系のMiscibility gapに関して導出された関係式を用いてこの結果を解析し、平衡硫黄分圧を決定した。これと上記のガス平衡法の結果とを合わせて検討することにより、Fe-Cr合金中への硫黄の溶解度を明らかにした。

本研究に対し、有益なご助言をいただきました名古屋大学工学部鋸部吉基助教授、ならびに研究の遂行にご援助いただきました名古屋大学工学部高井章治技官に厚く御礼申し上げます。なお、本研究の経費の一部は昭和54年度科学研究費補助金によつたことを付記して謝意を表します。

文 献

- 1) 藤澤敏治, 今岡和也, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 196
- 2) 藤澤敏治, 石野義弘, 久保昭夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 933
- 3) 藤澤敏治, 木村 進, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 940
- 4) 藤澤敏治, 野村 真, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **64** (1978), p. 720
- 5) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **180** (1955), p. 349
- 6) J. H. SWISHER: Trans. Metall. Soc. AIME, **242** (1968), p. 2433
- 7) T. R. MAGER: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p. 773
- 8) T. ROSENQVIST: J. Iron Steel Inst., **176** (1954), p. 37
- 9) T. ROSENQVIST and B. L. DUNICZ: Trans. AIME, **194** (1952), p. 604
- 10) M. FISCHER and K. SCHWERTFEGGER: Metall. Trans. B, **9** (1978), p. 631
- 11) A. S. NORMANTON, R. H. MOORE and B. B. ARGENT: Met. Sci., **10** (1976), p. 207
- 12) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 525 [McGraw-Hill]
- 13) H. RAU: J. Less-Common Met., **55** (1977), p. 205
- 14) U. V. CHOUDARY and Y. A. CHANG: Metall. Trans. B, **7**

- (1976), p. 655
- 15) R. SCHMID, O. MUSBAH and Y. A. CHANG: *Z. Metallkd.*, **76** (1985), p. 1
- 16) E. T. TURKDOGAN: *Physical Chemistry of High Temperature Technology* (1980), p. 12 [Academic Press]
- 17) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER and K. K. KELLEY: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys* (1973), p. 700 [ASM]
- 18) K. T. JACOB, D. B. RAO and H. G. NELSON: *Oxid. Met.*, **13** (1979), p. 25
- 19) D. J. YOUNG, W. W. SMELTZER and J. S. KIRKALDY: *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), p. 1221
- 20) J. P. HAGER and J. F. ELLIOTT: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), p. 513
- 21) A. EL GORESY and G. KULLERUD: *Carnegie Inst. Washington Yearb.* (1969), p. 182
-