H₂S 雰囲気中でのチタンの初期硫化腐食における反応機構

中 井 弘* 山之内直次** 岡 田 健*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 8 (1984), pp. 786-792

Initial Corrosion Process of Titanium in H₂S Atmospheres

Hiroshi Nakai*, Naotsugu Yamanouchi** and Ken Okada*

The initial corrosion process of titanium in the H₂-H₂S atmospheres was investigated by thermogravimetry at 873 K to 1123 K in 5% H₂S to 80% H₂S; the reacting specimens were characterized by means of metallography, X-ray diffractometry and electron micro-probe analysis.

The scaling kinetics shows a linear rate laws. In all experimental conditions, corrosion products were identified as Ti_{1+x}S₂ by X-ray diffractometry. In this temperature range, the activation energy calculated from *KI* data was about 104 kJ/mol, which was almost in agreement with the rate mainly controlled by the reaction of surface. Furthermore, in this experimental conditions, the behavior of H₂ and H₂S varied according to the theory of Langmuir. As a result, we concluded that H₂S was strongly adsorbed to titanium.

(Received January 30, 1984)

Keywords: titanium, initial corrosion process, kinetics, theory of Langmuir, titanium sulfide, hydrogen sulfide, high temperature scaling

I. 結 言

チタンあるいはその合金が、耐食性、比強度にすぐれていることはすでに知られているが、さらに、チタン硫化物は半導体、固体潤滑剤への応用も考えられる。したがって、チタン硫化物について、およびチタンの硫黄含有雰囲気での腐食についてなど検討することは意義深いことと言える。しかし、前者とくにチタン硫化物⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾に関しては比較的検討も多いが、後者に関してはまだ十分と言えない。笛木、太田ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾は、チタン板を 973 K で反応させると、TiS₂ が生成され、反応則はバラリニアカイネティックスで、スケール構造は、素材側の緻密な層と雰囲気側の多孔

質層からなるなど報告している。Toesca, Colson ら⁽⁷⁾⁽⁸⁾は、863~1003 K で粉末チタンと H₂S との反応を検討している。この報告では、反応のカイネティックスは、全温度域で放物線則に従い、その反応の活性化エネルギーは 168 kJ/mol で、反応速度は H₂S の分圧に依存する、と述べている。Dutrizac⁽⁹⁾は 723~823 K でチタン板を各種硫黄分圧で反応させ、チタン組織の影響を調べた。その結果、カイネティックスは放物線則に従い、反応生成物は、Ti_{1+x}S₂ であり、律速因子は 1 価に荷電したチタン空孔の内方拡散であると結論している。

本報告は、これらの実験結果をふまえて、硫黄源として H₂S を用い、温度範囲を 873~1123 K とし、腐食雰囲気も

* 早稲田大学理工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, School of Science & Engineering, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学大学院生、現在：日本鋼管株式会社技術研究所 (Graduate Student, Waseda University, Tokyo. Present address: Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., Tokyo)

種々変化させて、その影響を調査すると共に、Ti の硫化に対する初期反応機構について論じ、腐食挙動を明らかにしようとしたものである。

II. 実験方法

試料は、Table 1 に示した組成の板厚 1.0 mm のチタン板を用いた。これを $10 \times 15 \text{ mm}^2$ の方形に切り出し使用した。試料の前処理は、耐水エメリー紙 (#100~1200) 研磨、エメリー紙 (#1500~2000) 研磨後、脱脂 (エチルアルコール中で超音波洗浄)、および乾燥の順で行った。腐食ガス雰囲気は、アルゴン、水素、硫化水素を用いて所定の流量比で混合し、これを反応管内に、 $0.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で送ることによって得られた。アルゴンおよび水素は市販の純アルゴン (99.99%) および水素 (99.99%) を五酸化リンで乾燥し、さらに、チタン炉、マグネシウム炉で脱酸してそれぞれ使用した。腐食は、堅型の反応装置内⁽¹⁰⁾で行われた。腐食反応は、ストレインゲージを用いて、腐食反応による試料の質量変化を歪に変換して連続的に追跡した。この装置の精度は $\pm 1 \text{ mg}$ 程度であった。また、ストレインゲージが硫化水素によって腐食されるのを防ぐため窒素を反応管上部より流した。反応の開始は、あらかじめ反応管を雰囲気ガスで置換しておき、つぎに反応管のところまで加熱炉を上昇させることによる。反応の終了は炉を反応管の下方に下げることにより、その後雰囲気ガスをアルゴンで置換した。腐食後の試料は肉眼観察の後、光学顕微鏡、X 線ディフラクトメータ、および EPMA を用いて解析した。

Table 1 Chemical composition of specimen (mass%).

H	$\leq 0.013 \%$
O	$\leq 0.15 \%$
N	$\leq 0.05 \%$
Fe	$\leq 0.20 \%$
Ti	the rest

III. 実験結果

1. 腐食反応におよぼす温度の影響

Fig.1 は H₂-H₂S 雰囲気中で 7.2 ks (2 h) 腐食した場合の各温度における典型的な腐食曲線を示したものである。ここには、60% H₂-40% H₂S 雰囲気の場合を示したが、雰囲気組成を変えても腐食曲線の形状は、ほとんど同様で、いずれもほぼ直線則に従う傾向が示された。

Fig.2 は腐食反応におよぼす温度の影響を図示した。この図では、各 H₂-H₂S 雰囲気中で 7.2 ks 腐食した場合の腐食量が各温度に対して示されている。いずれの雰囲気中においても腐食量は温度とともに指数関数的に増大する傾向が示された。

Fig.1 Scaling kinetics of Ti in H₂-H₂S at 873 K to 1123 K.

Fig.2 Effect of temperature on the mass gain of the specimens exposed to H₂-H₂S atmospheres for 7.2 ks (2 h).

2. 腐食反応におよぼす H₂S 含有率の影響

本実験では、H₂S 容積比が 5, 10, 20, 40, 60, 80% (H₂-H₂S 系), 5, 10, 20, 40% (Ar-H₂-H₂S 系) の腐食ガス雰囲気を用いたが腐食曲線の形状は、ほとんどが同じ傾向の単純な直線関係であった。腐食量も Fig.3 に示した様に H₂S 濃度の増加に伴って増加する傾向が示された。

3. 腐食被膜の構造

チタン上に成長した腐食被膜を粉末 X 線法で回折すると、それが Ti_{1+x}S₂ であることがわかった。Fig.4 は、各種 H₂-H₂S 雰囲気中において 1023 K で 7.2 ks 腐食した後

の被膜断面を示す光学顕微鏡写真である。腐食被膜は単層である。この腐食被膜の状態は、 H_2S の含有率、温度により被膜厚さに影響は示されるものの、ほとんど一定であり変化はみとめられなかった。Fig.5 は、この被膜を EPMA で分析した結果である。X線像からは、スケール中にかなりの S の存在が認められ、従って比較的均一な組成を有する硫化物層の生成が推測され、X線回折結果と良い一致を示した。

Fig.3 Scaling kinetics of Ti in H_2 - H_2S at 1023 K.

IV. 考 察

1. 熱力学的考察

腐食雰囲気中の水素および硫黄分圧と、腐食生成物の解離圧との関係を Fig.6(a) に示した。図中 P_{H_2S} , P_{H_2} (いずれも Pa 単位) は次の熱力学的データ ΔG (J/mol) から求められた⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁶⁾。

$$x=1.35 \quad \Delta G = -23365 + 27.4 T.$$

$$x=1.45 \quad \Delta G = -27350 + 56.1 T.$$

$$x=1.55 \quad \Delta G = -6683 + 10.6 T.$$

$$x=1.65 \quad \Delta G = -7637 + 27.7 T.$$

これらより Ti-Ti₅S₄ の平衡を

$$\log P_{H_2S}/P_{H_2} = -12125/T - 1.698$$

さらに、Ti₅S₄-TiS_x の平衡を

$$\log P_{H_2S}/P_{H_2} = -5114/T + 1.431 (x=1.35)$$

$$= -5988/T + 2.933 (x=1.45)$$

$$= -1471/T + 0.5529 (x=1.55)$$

$$= -1672/T + 1.447 (x=1.65) \text{ で}$$

Ti₅S₄-TiS₂ の平衡を

$$\log P_{H_2S}/P_{H_2} = 1359/T + 0.128$$

そして、TiS₂-TiS₃ の平衡は

$$\log P_{H_2S}/P_{H_2} = 1289/T + 1.19 \text{ で表わせる.}$$

Fig.4 Cross-sectional views of scales formed on the Ti specimens exposed to various atmospheres at 1023 K.

Fig.5 Cross-sectional view of scales formed on the Ti specimen exposed to 60% H₂-40% H₂S at 1023 K. (a) Secondary electron image, (b) X-ray image for S, (c) X-ray image for Ti.

Fig.6(a)に示した TiS_{1.35}~TiS_{1.65}は最近の研究⁽⁴⁾⁽¹⁷⁾により Ti_{1+x}S₂で表わされるものと分かってきた。そして本実験での条件では、Ti_{1+x}S₂が平衡状態で安定に存在することは明らかである。これは前述のX線回折により同定された硫化物と一致する。また、雰囲気は、H₂が含有されているためチタン水素化物について考える必要がある。そこで同様に相平衡状態図を作成したところ Fig.6(b), (c)の如く成る。すなわち、本実験条件下では、水素化物の安定領域は無いことになる。以上のことから、安定な化合物は Ti_{1+x}S₂であると予想され、実験結果と良好な一致を得た。また、腐食被膜は成長途上にあるので、Ti₆S, Ti_{1+x}S₂, TiH_yの存在する可能性も考えられる。

2. 腐食反応

本実験すべての温度域で、Fig.1に見られる様に、腐食反応は直線則に従っている。そこで、これらの腐食反応の

律速段階が、どこにあるのかについて検討を加える。Fig.7は H₂S 量を 100% あるいは 50% としたときの P_{H₂S} と直線速度定数 Kl の関係を示したものである。これは増加の傾向は示されるものの比例関係とは言えない。すなわち、Kl は P_{H₂S} により変化しているのか、反応の駆動力と密接な関係にある P_{S₂} により変化しているのかについては不明である。そこで、P_{S₂} を一定とした場合の P_{H₂S} と Kl との関係について Fig.8 に、P_{H₂S} を一定とした場合の P_{S₂} と Kl との関係を Fig.9 に示した。これらから、Kl が P_{S₂} には、ほとんど依存せずに P_{H₂S} と関連があることがわかる。そこで、P_{H₂S} と Kl とがいかなる関係があるかということについて次に論じる。Ti_{1+x}S₂ では Ti の拡散が S に比して容易である⁽¹⁸⁾ ことより、被膜表面に拡散した Ti はここで S と反応する。反応は直線則に従っているため、この表面反応が律速段階であると考えられる。反応速度が P_{H₂S} に依存しているため下記の様な素反応が考えられる。

① H₂S が被膜上へ吸着する。

② H₂S が解離して Ti と反応する。

[S(ads)]は硫化物中の S あるいは S⁻, S²⁻ を表わす。Kl は、P_{H₂S} に比例していない。そして反応速度も小さいから(2)の反応を律速として次式が成り立つ。

$$Kl = c' a_{\text{H}_2\text{S}(\text{ads})} \quad (3)$$

ここで c' : 定数

a_{H₂S} : 吸着 H₂S の活量

である。

このような表面反応について、吸着に関しては、Langmuir の吸着理論を適用し反応を解明した。

まず一種類の分子の吸着を考える。吸着点が吸着分子で覆われた割合を θ とすると吸着分子の蒸発速度は θ に比例するので Kdθ とおける。Kd は一定温度下では定数である。また、気体分子の表面への凝着速度は 1-θ および分子が単位時間に表面へ衝突する回数、つまり気体の圧力に比例する。したがって凝着速度は KaP(1-θ) とおける。Ka は温度が一定のとき定数である。平衡状態ではこの 2 つの速度は等しいであろうから

$$Kd\theta = KaP(1-\theta) \quad (4)$$

となる。

$$\theta = bP / (1 + bP) [b = Ka/Kd] \quad (5)$$

ここで b は吸着係数である。同様に 2 種類の分子の吸着を考えると、それぞれ、一般式は、

$$\theta_A = b_A P_A / (1 + b_A P_A + b_B P_B) \quad (6)$$

$$\theta_B = b_B P_B / (1 + b_A P_A + b_B P_B) \quad (7) \text{となる。}$$

ここで θ_A : A による被覆率。

θ_B : B による被覆率。

P_A : A の分圧

P_B : B の分圧

b_A : A の吸着係数

b_B : B の吸着係数

である。

Fig. 6 (a) The regions of stability of the various Ti/H₂/H₂S compounds as a function of temperature.

(b) The regions of stability of the various Ti/H₂/H₂S compounds as a function of H₂ partial pressure and H₂S partial pressure at 873 K.

(c) The regions of stability of the various Ti/H₂/H₂S compounds as a function of H₂ partial pressure and H₂S partial pressure at 1123 K.

Fig. 7 (a) Relation between linear rate constant and P_{H₂S} in H₂-H₂S at 1023 K.

(b) Relation between linear rate constant and P_{H₂S} in Ar-H₂-H₂S at 1023 K.

そこでこれらを用いて本結果を考えてみる。すなわち、H₂, H₂S について適用すると次式が導かれる。

$$\theta_{\text{H}_2\text{S}} = b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} / (1 + b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}) \quad (8)$$

式(3)と式(8)より

$$Kl = c \cdot b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} / (1 + b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}) \quad (9)$$

となり、Kl と b との関係が考えられる。さらに式(9)の逆数をとると、

$$1/Kl = 1/c \cdot b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} + 1/c + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / c b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \quad (10)$$

となる。これらの関係を基礎にして実験結果と対比しながら検討してみる。すなわち、H₂, H₂S の吸着係数の大小に基づいて考える。

① H₂S, H₂ ともに弱い吸着である場合。

: $b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}, b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \ll 1$ であるから、式(9)は、

$$Kl = c \cdot b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \quad (11) \text{ となる。}$$

つまり Kl は P_{H₂S} に比例することを意味する。そこで、これに対応する実験結果を Fig. 7 に示した。図からも明らかな様に比例関係は成立していない。

② H₂ が強い吸着、H₂S が弱い吸着である場合。

: $b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \gg 1, b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \ll 1$ であるから、式(10)は、

$$1/Kl = 1 + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / c \cdot b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \quad (12)$$

となり $b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \gg 1$ であるから、P_{H₂S} 一定の条件下では 1/Kl が P_{H₂} に強く影響を受けるはずである。しかし、Fig. 10 に示した様に、両者の間には依存性は無い。したがって H₂ が強く吸着し、H₂S が弱い吸着するのではないかという考え方は否定される。

③ H₂S, H₂ ともに強い吸着である場合。

Fig.8 Relation between linear rate constant and $P_{\text{H}_2\text{S}}$ in $P_{\text{S}_2}=0.54 \text{ Pa}$ at 1023 K.

Fig.9 Relation between linear rate constant and P_{S_2} in $P_{\text{H}_2\text{S}}=20 \text{ kPa}$ at 1023 K.

: $b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}, b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \gg 1$ であるから式(10)は,

$$1/K_l = 1/c + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / c b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \quad (13)$$

と変形出来る。ここで P_{S_2} を一定 ($P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{S}_2}=\text{const}$) としたとき $1/K_l$ は変化しないことを意味する。そこで、この関係を図示すると Fig.11 の様に表わせる。図からも明らかな様に $1/K_l$ は変化を示している。したがってこの場合も、実験結果とは一致していない。

④ H₂S が強く吸着、H₂ が弱い吸着である場合。

: $b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \ll 1, b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} \gg 1$ であるから式(10)は,

$$1/K_l = 1/c \cdot b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} + 1/c \quad (14)$$

と変形出来る、この式から $1/P_{\text{H}_2\text{S}}$ と $1/K_l$ との関係が直線

Fig.10 Relation between linear rate constant and $P_{\text{H}_2\text{S}}=5 \text{ kPa}$ at 1123 K.

Fig.11 Langmuir plot of K_l in $P_{\text{S}_2}=0.54 \text{ Pa}$ at 1023 K.

的であることを示す。そこで、この関係を図示してみると、いずれの条件下においても Fig.12 に示す様に、直線関係が得られる。すなわち、この仮定に基づいて反応が進行したことを示していると考えられる。さらに式(10)において、 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ を一定としたときの P_{H_2} と $1/K_l$ との関係を考慮すると、これも直線関係であることが分かり、Fig.10 より $P_{\text{H}_2}=0$ の場合、 $1/K_l$ の値が決まる。すなわち、これが式(10)より $1/c \cdot b_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}} + 1/c$ に対応することより $1/c$ を知ることが出来、条件である $P_{\text{H}_2\text{S}}$ を用いて $b_{\text{H}_2}/b_{\text{H}_2\text{S}}$ を得る。この結果を Table 2 に示した。これより、ほぼ、

Fig.12 Langmuir plot of KI in H_2 - H_2S at 1023 K.Table 2 Relation between experimental conditions and b_{H_2}/b_{H_2S} .

Temp [K]	P_{H_2S} [kPa]	$1/c \cdot b_{H_2S} P_{H_2S} + 1/c$	$1/c$	b_{H_2}/b_{H_2S}
1023	5	1070	330	0.042
1023	10	760	330	0.035
1023	20	500	330	0.068
1123	5	300	200	0.0032
1123	10	250	200	0.014

Fig.13 Arrhenius plots of the linear rate reactions at 873 to 1123 K. (H_2 -60% H_2S)

いずれの条件下でも H_2S が H_2 より約 100 倍程強く吸着していることが明らかとなった。

次に、本反応の各雰囲気における反応の活性化エネルギーを調べ、表面反応律速であることに関する確認を行った。すなわち、いわゆる Arrhenius プロットを行ったところ、Fig.13 の様に直線関係が得られた。この直線の傾きより得た活性化エネルギーの値は、97~109 kJ/mol となり表面反応としてふさわしい値を得た。

V. 結 言

実験結果と考察より明らかになったことは次の通りである。

- (1) 873~1123 K において反応は直線則に従う。
- (2) H_2 , H_2S の挙動は、Langmuir の吸着式に従い、 H_2S が強く吸着している。
- (3) 腐食生成物は、 $Ti_{1+x}S_2$ である。
- (4) 反応の活性化エネルギーは、平均 104 kJ/mol であった。

文 献

- (1) W.Biltz, P.Ehrlich and K.Meisel : Z.anorg allg. Chem., **234**(1937), 97.
- (2) P.Ehrlich : Z.anorg. allg. Chem., **260**(1949), 1.
- (3) K.McTaggart and A.D.Wadsley : Australian. J. Chem., **11**(1958), 445.
- (4) A.D.Wadsley : Acta Cryst., **10**(1957), 715.
- (5) K.Fueki, H.Ishibashi and T.Mukaibo: J.Electrochem. Soc. Japan., **30**(1962), E.23.
- (6) K.Ohta, K.Fueki and T.Mukaibo: J.Electrochem. Soc. Japan., **41**(1973), 41.
- (7) S.Toesca and J.C.Colsen : Bull. Soc. Chim. Fr., **11**(1970), 3878.
- (8) S.Toesca and J.C.Colsen : C.R.Acad.Sci.Ser.C., **4**(1968), 266.
- (9) J.E.Dutrizac : J.Less Common Metals., **51**(1977), 283.
- (10) 中井 弘, 高沢寿佳 : 日本金属学会誌, **40**(1976), 466.
- (11) ゲ・ヴェ・サムソフ, エスヴェ, ドロズドク : 硫化物便覧, 日ソ通信社, (1974), 115.
- (12) S.S.Todd and J.P.Couglin : J.Amer. Chem.Soc., **74**(1952), 525.
- (13) S.R.Shatynski : Oxidation of Metals., **11**(1977), 307.
- (14) R.P.Abendroth and A.W.Schlechten : Trans. Metal. Soc. AIME, **215**(1959), 145.
- (15) H.F.Franzen and P.W.Gilles : J.Chem.Phys., **42**(1965), 1033.
- (16) F.D.Richardson and J.H.E.Jeffes : J.Iron Steel Inst., **168**(1952), 165.
- (17) Y.Jeannin : Compt. Rend. Acad. Sci., **251**(1960), 246.
- (18) C.Riekel and R.Schollhorn : Met. Res. Bull., **10**(1975), 629.