HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ドブレー鉱合成に関する研究
Author(s)	西田, 恵三; 青木, 達也
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 109-120
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40877
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_109-120.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ドブレ石鉱合成に関する研究

西田恵三*
青木達也*
(昭和43年1月16日受理)

A Study on the Synthesis of Daubréelite

Keizo NISHIDA*
Tatsuya AOKI*
(Received January 16, 1968)

Abstract

The effect of daubréelite ($FeCr_2S_4$), found in the sulfide scales of some Fe–Cr alloys, on the corrosion by sulfur has been discussed, but the nature of this cubic crystal is still unknown.

In this paper, therefore, an attempt was made to synthesize this cubic crystal in order to study its physical properties. The synthetic preparations were made in the following manner: Fe and Cr powders were mixed at an atomic ratio of 1 : 2 and sealed in an evacuated quartz tube (in the order of 10^{-6} mmHg) with a block of excess sulfur. The powdered material in the quartz ampoule was heated at various temperatures in sulfur vapor (1 atm.).

After many trial runs, a two-step heating was found to be the best method. Namely, after heating at 1200°C for 40～50 hours the ampoule was maintained at 950°C for approximately 30 hours.

The cubic crystals of synthesized sulfides thus obtained were found to have the same lattice parameters in spite of different conditions of heating.

1. 緒　　言

鉄鋼材料の酸化については，その機構および防食法，さらには耐酸化合金などの研究が，非常に多く発表されているが，一方，耐硫化材料に関する研究は，その工業的価値が高いにもかかわらず，比較的少ない。したがって，硫化機構，ひいては耐硫化材料の開発についてはあまり進んでいない。

これまで行なった鉄鋼材料の硫化腐食試験の結果，特に Fe–Cr 合金では，耐食性の良好となる合金（約 12～13%Cr）のスケール中に Fe–Cr 複硫化物（いわゆる daubréelite）[$(FeCr_2)S_4$]

* 金属化学研究施設
* Metals Research Institute

が生成しており，また，実際使用の Cr 鋼硫黄蒸溜釜においても，生成したスケール中に，これと同じ結晶が認められた[1]。しかしながら，これら複硫化物が耐食性にいかなる効果を与えるかは，疑問のあるところであり，賛否両論がある[2)3)]。

一般に，金属の高温腐食における耐食性は，その腐食生成物の保護被膜的性質を利用する場合が多いが，これがためには，この被膜の密着性はもちろん，この被膜が構成成分イオンの移動を抑制する傾向の大なるものでなければならない。

したがって，耐硫化性材料の開発に当っては，一方では，合金材料の硫化腐食試験を直接行なうとともに，他方では，これら生成が予想される硫化物の性質を研究することが，必要条件となるであろう。しかし，この物質の性質の研究に当っては，自然の腐食条件によって生成する硫化物では，拡散実験を行なうにはどうしても不充分であるため，必然的にこれら硫化物を人工的に調整して，欠陥のない塊状のものを利用することが必要となる。

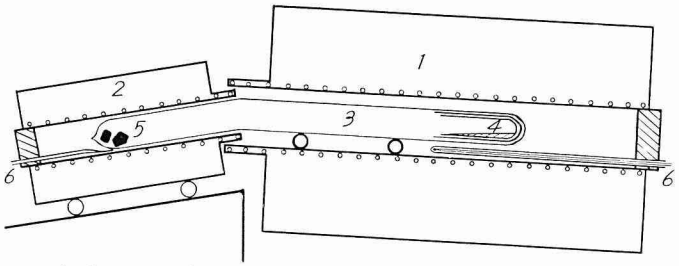
本研究では，特に，この Fe-Cr 複硫化物について，まず，その合成条件について研究し，併せて，生成した硫化物の性状に関しての2～3の結果を報告する。今後，耐食性材料を開発するという見地から，この種の硫化物を各種合成する第1歩として，特に，Fe-Cr 立方晶硫化物を取り上げたわけである。

2. 実 験 方 法

実験方法は，最初，D. Lundqvist[4)] が行なった方法に従って，Fe；Cr 各金属粉末と，必要量の硫黄とを，一緒に小さな石英アンプル中に真空封入 (10^{-6} mmHg のオーダー) し，これを徐々に加熱したが，加熱途中で必らず破損もしくは爆発するため，塊状試料を合成しようとする本目的には適当でないことが認められた。そこで，以後は，Birchenall ら[5)] が採用した定圧法を利用した。この方法では，加熱中，所定の硫黄蒸気圧に保たれるため，生成条件は確立している反面，容器の強度上あまり高温・高圧にできない点はやむを得ない。

原素材としては，市販1級硫黄，市販電解鉄粉 (99.9%Fe) および還元クロム粉 (99.2%Cr) を使用した。まず，予備実験において，素材の出発条件の相異にもとずく合成状態を比較したところ，最初から Fe 粉，Cr 粉，硫黄から出発する最適であることが認められた。したがって，以後の実験はこの原素材を使用し，合成の温度；時間等の組合せにより，その生成物の出来具合を調査した。

Fig. 1 に示したように，長さ約 50 cm，内径 15～18 mmϕ のへの字型透明石英管の一端に，2重石英管に入れた金属混合粉を，他端に合成に必要と思われるよりも過剰の硫黄を入れ，これを約 10^{-6} mmHg のオーダーまで減圧して封入し，このアンプルを2段加熱炉に装入する。加熱炉は，2段式で，高温反応炉は最高 1200°C±2.5°C，低温硫黄炉は硫黄蒸気圧を1気圧に保つような温度 (444°C±1°C) に保持した。反応炉を 1000°C に保持した場合の炉温分布曲線を Fig. 2 に示す。



1. Reaction furnace
2. Sulfur furnace
3. Quartz ampule
4. Powder stuff
5. Sulfur block
6. Thermocouple

Fig. 1. The synthetic apparatus.

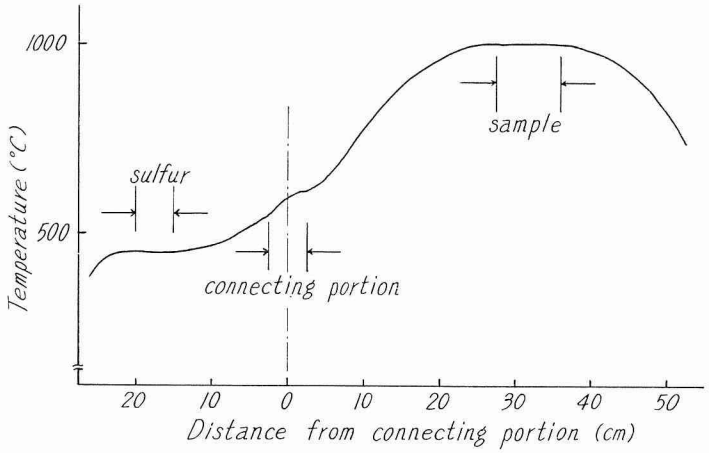


Fig. 2. Temperature distribution in furnaces.

得られた試料は，その表面の観察ならびに各部の X 線的調査により，その生成物質の同定，および考察を行なった。

3. 実験結果および考察

上記の方法で得られた試料は，Photo. 1 に示すとおり，アンプルの傾斜のために，頭部が太く，尾部が細長くなっていた（約 5 cm の長さ）。したがって，調査に当っては，頭部，中間部，尾部に大別し，時には表面層，中間層，下層にも分類した。

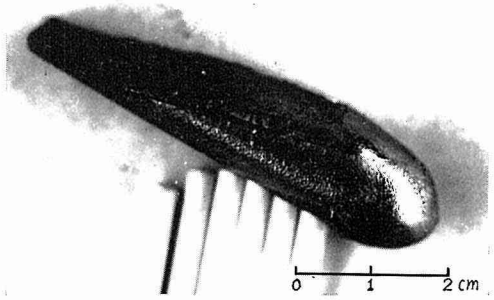


Photo. 1. The appearance of a synthesized sample.

比較に当って，まず標準の物質の回折図を CrKα で示すと Fig. 3 のごとくである。このうち，Fe；Cr の硫化物の強い線はだいたい同一位置に示されるので区別することができず，一括して未反応物質と述べることにする。

実験結果を要約すると，

(A) 金属粉の使用量 (Fe+Cr)＝4.5 g の場合

a) 1000°C 保持；30 hr 加熱では，尾部にのみわずかにドブレー鉱が認められた (Chart 1, Chart 中の矢印は未反応物質を示す)。

b) 1000°C-50 hr 加熱でも，生成物の回折線は幾分 sharp であるが，これも尾部のみであり，さらに，この中にも未反応物質が含まれていた (Chart 2)。

(B) 使用量 (Fe+Cr)＝3.5 g の場合

予備実験により 2 段加熱が有効であることが認められたので，これの確認を行なう意味で，(A) よりも使用量を減じて，次の 3 種の実験を行なった。

a) 1200°C-10 hr；800°C-40 hr (Chart 3)

b) 1200°C-10 hr；900°C-40 hr (Chart 4)

c) 1200°C-10 hr；1000°C-40 hr (Chart 5)

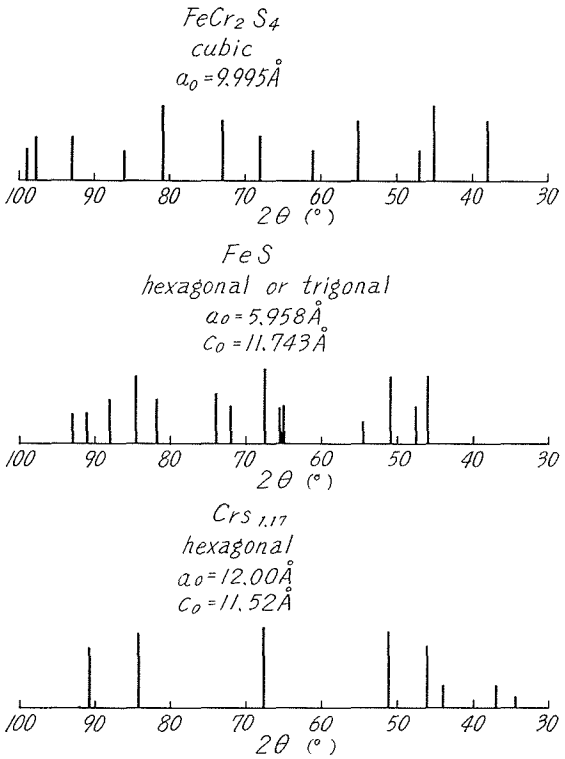


Fig. 3. Standard X-ray diffraction patterns from each sulfide. (CrKα)
—from X-ray powder data (1959)—

この結果，a), c) ともほぼ同一の結果を得たが，生成物回折図の sharpness も良くなかった。これに対して，b) の場合には，頭部に少量の未反応物質がみられたけれども，ほとんど目的とする合成物であり，しかも，その回折図の sharpness も相当良かった。これと比較のため，さらに，次の実験を行なった。

d) 950°C-50 hr の加熱の場合は，最初から温度が低いためか，未反応物質が相当残留していた (Chart 6)。

(C) 使用量＝1 g の場合

さらに使用量を減少して，次の実験を行なった。

a) 1200°C-40 hr 加熱 (Chart 7)

この場合には，未反応物質の存在は認められなかったが，生成しているドブレー鉱の回折図は，sharpness が良くなかった。

b) 1200°C-50 hr；950°C-30 hr 加熱 (Chart 8)

この場合には，生成したドブレー鉱回折図の sharpness は非常に良好であることが認めら

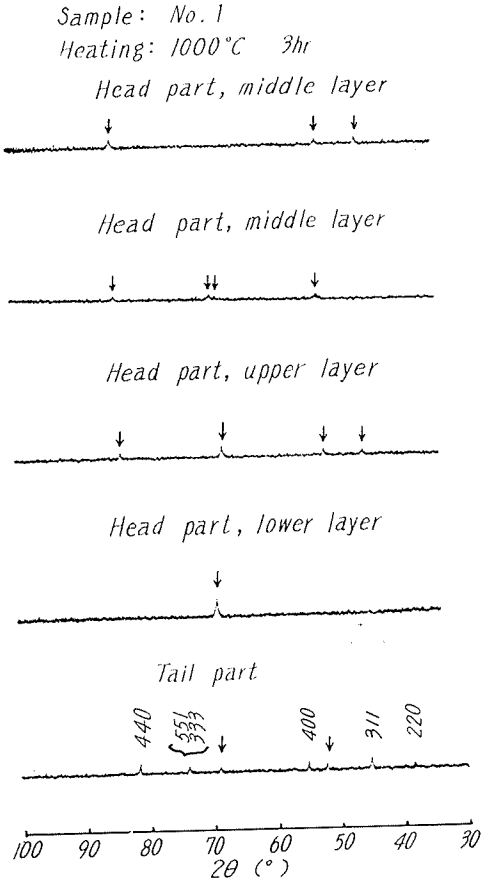


Chart 1. X-ray diffraction patterns from synthesized sulfides. (1)

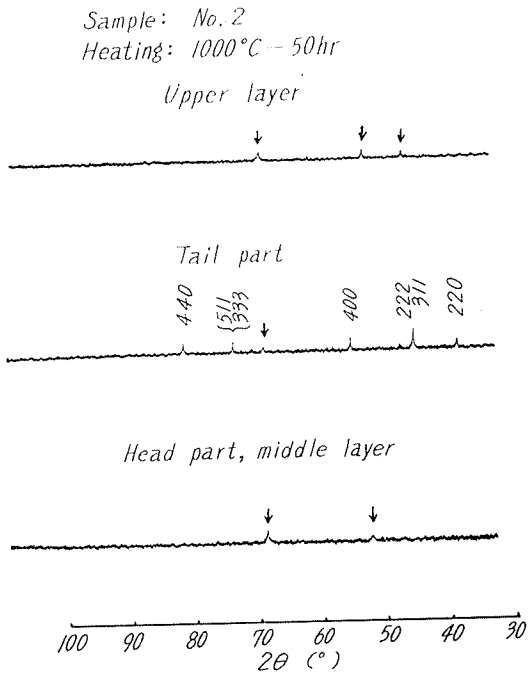


Chart 2. X-ary diffraction patterns from synthesized sulfides. (2)

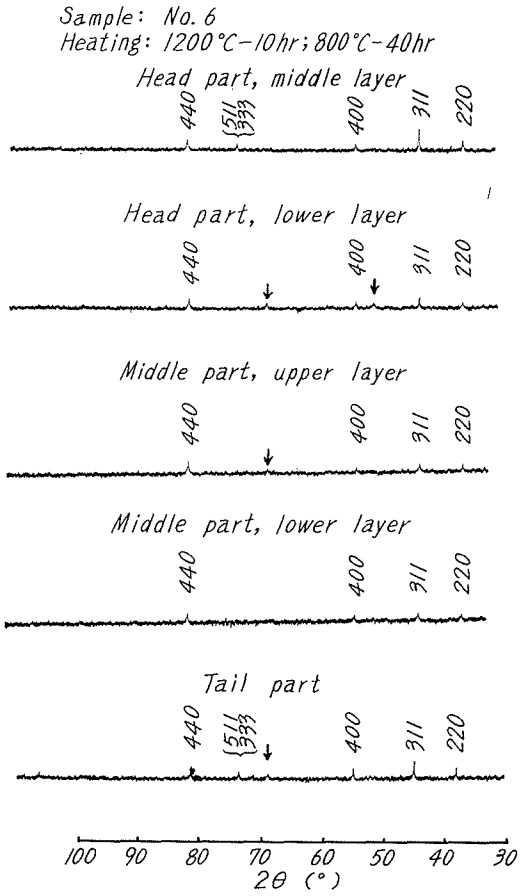


Chart 3. X-ray diffraction patterns from synthesized sulfides. (3)

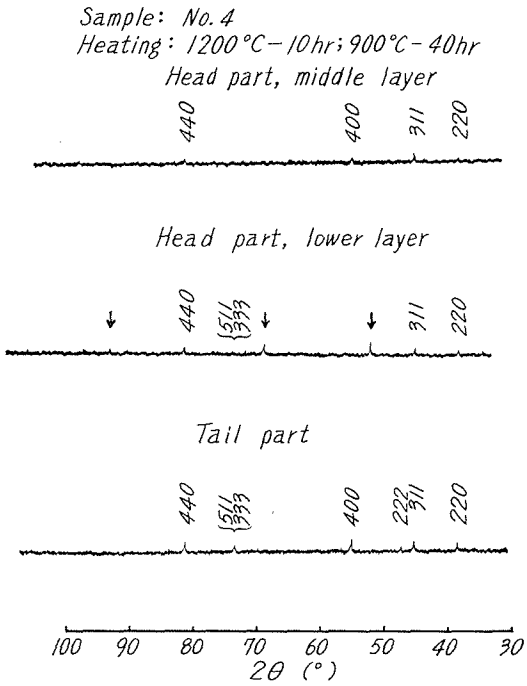


Chart 4. X-ray diffraction patterns from synthesized sulfides. (4)

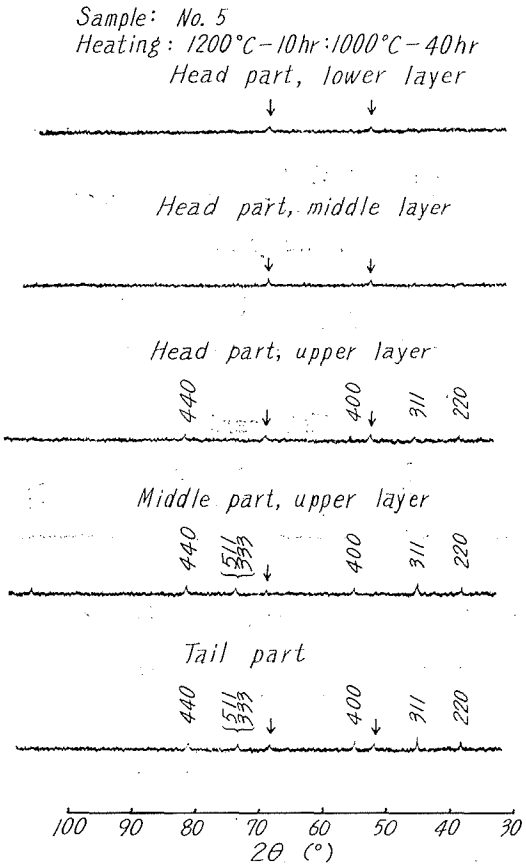


Chart 5. X-ray diffraction patterns from synthesized sulfides. (5)

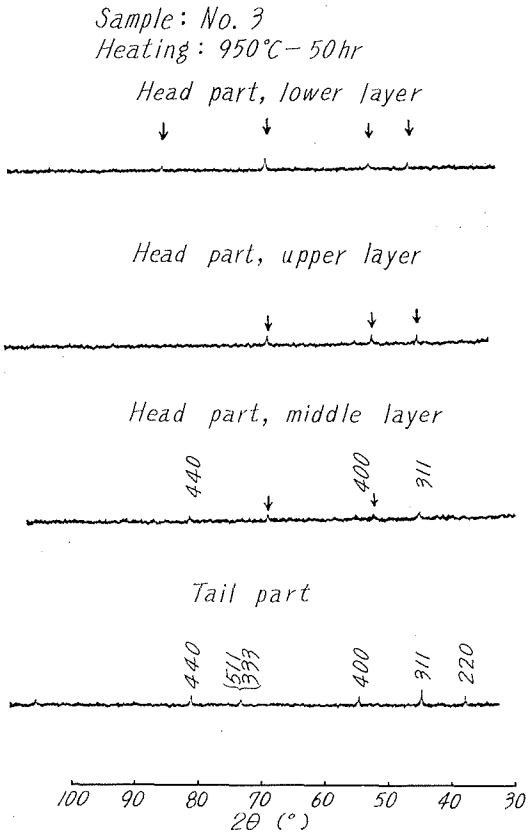


Chart 6. X-ray diffraction patterns from synthesized sulfides. (6)

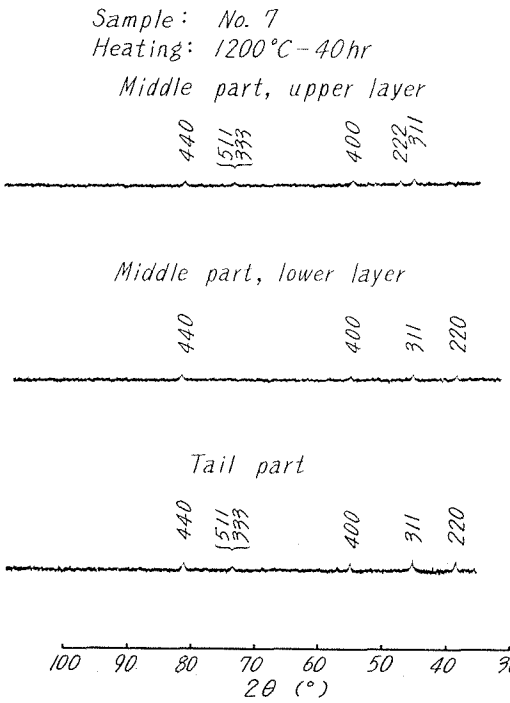


Chart 7. X-ray diffraction patterns from synthesized sulfides. (7)

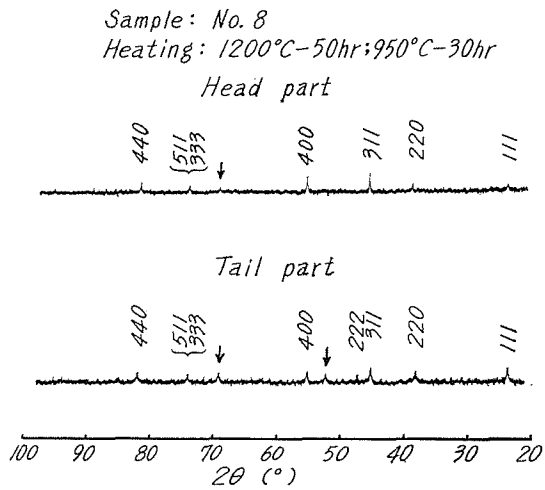


Chart 8. X-ray diffraction patterns from synthesized sulfides. (8)

れた。しかし，この場合，頭部に幾分未反応物質が残留しており，また，尾部粉末にもこの未反応物質が存在していたことは，少し異常であり，これは，飛散した粉末によるものかも知れない。この条件で，再度合成を行なったが，すべて未反応物質は認められなかった。

c） 参考のため，予備実験で同上の条件（1200°C-50 hr；950°C-30 hr）で得られたスポンジ状ドブレー鉱は，完全にこれのみであることが認められた。

以上の結果から考えると，最初，ドブレー鉱が生成していない場合でも，Fe 硫化物や Cr 硫化物（いわゆる未反応物質）が生成していることは明らかであり，まず，これら各硫化物が生成してから，さらにドブレー鉱（$FeCr_2S_4$）が合成されるものと考えてよいであろう。したがって，これらの反応には，素材粒子の表面における硫黄蒸気との化学反応から，さらに拡散律速の反応へと移り，最終的に $FeCr_2S_4$ が合成されるものと考えられ，このことから，試料素材の量が少ないほど，より早く，完全な硫化物が合成されるものと考えられる。また，本研究の最高温度では，まず生成する Fe 硫化物が融体である（FeS の融点は 1193°C）ことが知られているから，この融体中では，さらに Cr 硫化物との相互反応性が，いっそう促進されるものと思われる。しかしながら，950°C で再度加熱した場合，より sharp な回折環を与えるドブレー鉱が得られることの理由については，未だ結論を得ていない。

以上の結果を一括して図表に示すと，Fig. 4 のようになり，本実験の範囲内では，No. 8

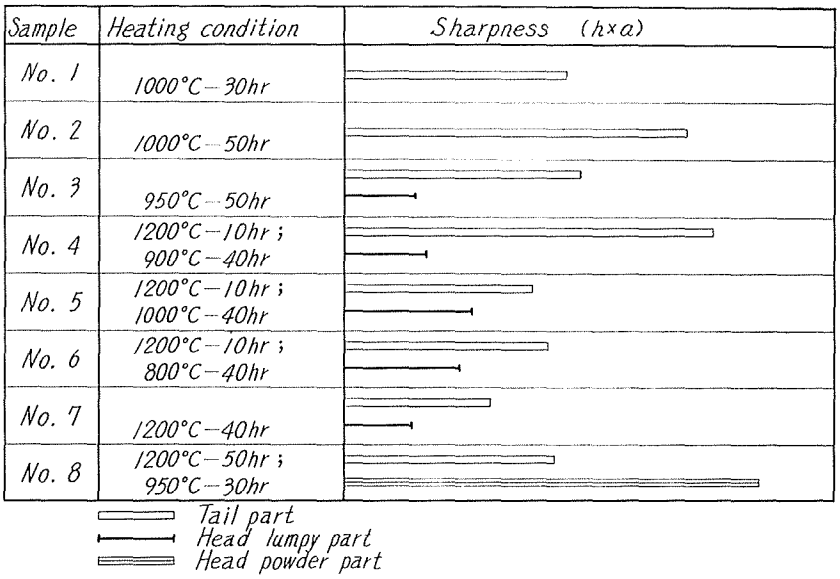


Fig. 4. Sharpness of diffraction patterns from each sulfide.
—at (400) diffraction—

Table 1. Lattice parameters of synthesized samples.

Sample	*hkl*	Observed 2θ	Corrected 2θ	d (Å)	a (Å)	$\bar{a}$ (Å)
No. 1	400	55.10	54.48	2.503	10.012	10.007
	511, 333	73.70	73.08	1.924	9.997	
	440	81.30	80.68	1.770	10.013	
No. 2	400	55.10	54.48	2.503	10.012	10.018
	511, 333	73.60	72.98	1.931	10.034	
	440	81.35	80.73	1.769	10.007	
No. 3	400	55.10	54.48	2.503	10.012	10.005
	511, 333	73.65	73.03	1.925	10.003	
	440	81.40	80.78	1.768	10.001	
No. 4	400	55.15	54.53	2.501	10.004	10.005
	511, 333	73.65	73.03	1.925	10.003	
	440	81.35	80.73	1.769	10.007	
No. 5	400	55.20	54.58	2.498	9.992	9.999
	511, 333	73.70	73.08	1.924	9.997	
	440	81.35	80.73	1.769	10.007	
No. 6	400	55.20	54.58	2.498	9.992	9.999
	511, 333	73.65	73.03	1.925	10.003	
	440	81.40	80.78	1.768	10.001	
No. 7	400	55.10	54.48	2.503	10.012	10.000
	511, 333	73.70	73.08	1.924	9.997	
	440	81.50	80.88	1.766	9.990	
No. 8	400	55.15	54.53	2.501	10.007	10,013
	511, 333	73.60	72.98	1.931	10.034	
	440	81.35	80.73	1.769	10.007	

Average of $\bar{a}$ = 10.006 Å

の条件： 1200°C–50 hr； 950°C–30 hr が最も良好と思われる。ここで sharpness は回折環の幅 (a) と高さ (h) の積で表現した。

次に，先に得られた各条件でのドブレー鉱について，比較的高い指数のピークの位置からそれぞれ格子常数を計算した結果を Table 1 に示す。これによれば，平均値＝10.006 Å であり，Chart の読取り誤差 (±0.05°) を考えると，格子常数の誤差範囲は ±0.005 Å となるため，本実験範囲ではほとんど差がないと思われる。これを今までのデータと比較すると，X-Ray Data Card では a=9.995 Å，また，既に行なった腐食実験での生成物から得られた結果では a=9.991 Å となっている。したがって，本研究の結果は幾分大きな値を示し，これは誤差の範囲と思われるが，強いてこの原因について言えば，目下考察中であるが，本試料中に含まれている不純物のためか，あるいは，これまでのデータの試料には比較的欠陥が多いためとも考えられる。

また，これら各試料の回折環の相対的強度を示す一例として，Table 2 に，No. 6 の中間層，No. 7 および No. 8 について比較した。ここで $I_{obs.}$ はピークが比較的小さいので，先述のごとく (幅×高さ) で近似して表わしている。これによれば，いずれも大差なく，計算値とほぼ一致している。

Table 2. Comparison observed intensity with calculated value.

hkl	No. 6	No. 7	No. 8	$I_{cal.}$
220	20.5	26.0	16.1	17
311	82.6	80.8	66.6	56
222	—	—	—	—
400	29.0	47.6	51.9	28
331	—	—	—	—
420	—	—	—	0
422	—	—	—	6
{511 {333	20.3	31.7	15.2	17
440	50.0	50.0	50.0	50

次にこれら複硫化物の相対積分強度の計算を行なったが，これには，Lundqvist の考えている結晶構造 (Fig. 5) を参照して行なった。Fig. 5 に示した結晶模型図は Subcell 8 個のうち，手前の 4 個のみを示したものであるが，彼によると，Fe は S の tetrahedral の center に，Cr は S の octahedral の center にあり，正スピネル構造 ($A^{II}B_2^{III}S_4^{II}$) 型と類似しているが，その内部の原子配列からすれば，むしろ逆スピネル型と言ってもよく，$Fe^{3+}(Cr^{2+}, Cr^{3+})S_4^{2-}$ と考えられ，A site には Fe^{3+}，B site には Cr^{2+}, Cr^{3+} が統計的に分布していると考えられている。この位置にもとづいて，ドブレー鉱の hkl 各回折の構造因子を計算

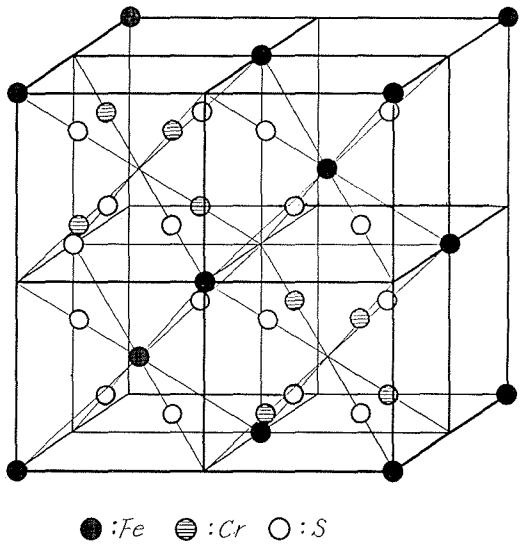


Fig. 5. The structure model of daubréelite.

Table 3. Structure factor for daubréelite.

hkl	F	$\|F\|^2$
111	$4(1+i)(f_{Fe}-\sqrt{2}\,f_{Cr})$	$32(f_{Fe}-\sqrt{2}\,f_{Cr})^2$
200	0	0
220	$8f_{Fe}$	$64(f_{Fe})^2$
311	$4(1-i)(f_{Fe}+\sqrt{2}\,f_{Cr})$	$32(f_{Fe}+\sqrt{2}\,f_{Cr})^2$
222	$16i(f_{Cr}-2f_S)$	$256(f_{Cr}-2f_S)^2$
400	$8(f_{Fe}-2f_{Cr}-4f_S)$	$64(f_{Fe}-2f_{Cr}-4f_S)^2$
331	$4(1+i)(f_{Fe}-\sqrt{2}\,f_{Cr})$	$32(f_{Fe}-\sqrt{2}\,f_{Cr})^2$
420	0	0
422	$8f_{Fe}$	$64(f_{Fe})^2$
511	$4(1+i)(f_{Fe}+\sqrt{2}\,f_{Cr})$	$32(f_{Fe}+\sqrt{2}\,f_{Cr})^2$
333	$4(1-i)(f_{Fe}+\sqrt{2}\,f_{Cr})$	〃
440	$8(f_{Fe}+2f_{Cr}+4f_S)$	$64(f_{Fe}+2f_{Cr}+4f_S)^2$

Table 4. Relative integrated intensity from deubréelite.

hkl	$h^2+k^2+l^2$	$\sin^2\theta$	$\sin\theta$	θ	$\sin\theta/\lambda$
111	3	0.0396	0.1991	11.49	0.0869
200	4	0.0528	0.2298	13.29	0.1003
220	8	0.1055	0.3247	18.95	0.1417
311	11	0.1451	0.3808	22.39	0.1662
222	12	0.1583	0.3980	23.45	0.1738
400	16	0.2110	0.4592	27.34	0.2004
331	19	0.2506	0.5005	30.04	0.2185
420	20	0.2648	0.5145	30.97	0.2246
422	24	0.3166	0.5626	34.24	0.2456
511	27	0.3561	0.5967	36.63	0.2605
333					
440	32	0.4221	0.6497	40.52	0.2836

hkl	f_{Fe}	f_{Cr}	f_S	P	L. P. factor	r. i. I.	Relative value (as $I_{400}=50$)	Value from Lundqvist
111	23.48	21.48	13.91	8	47.43	6×10^5	1.74	—
200	23.09	21.09	13.59	6	34.94	0	0	0
220	21.35	19.56	12.39	12	16.17	57	17	18
311	20.32	18.65	11.68	24	11.20	187	56	55
222	20.00	18.37	11.46	8	10.05	1	0.3	1.3
400	18.88	17.39	10.69	6	7.145	94	28	28
331	18.29	16.81	10.38	24	5.774	1	0.3	0.2
420	18.12	16.61	10.27	24	5.346	0	0	0
422	17.40	15.94	9.90	24	4.346	19	6.5	6.0
511	16.90	15.46	9.64	24	3.797	58	17	17
333				8				
440	16.14	14.72	9.24	12	3.194	166	50	50

する式を要約して，Table 3 に示した。また，これに続いて，相対積分強度を計算すると，Table 4 のようになり，これと対応した Lundqvist の計算結果も示してある。ここでは，散乱因子にはすべてイオンではなく原子の値を採用し，格子常数としては，$a=9.995$ Å を使用した。もちろん，この強度計算値は，相隣り合う近くの回折環の強度の大小を比較するためにのみ使用されるべきであって，この絶対値について細部を言うことはできず，一方，Fe と Cr の原子散乱因子が比較的類似しているため，これらの原子位置による変化は，あまり現われないので，これ以上の細部にわたる検討はできないと思われる。

4. 結　　言

本研究範囲においては，

1) 2段加熱が好ましく，1200°C—40～50 hr；950°C—30 hr くらいが適当と思われるが，これではまだ充分緻密ではないため，今後の実験材料としては，不充分であり，これからさらに二次的操作によって良好な試料を得たいと思われるが，これにはやはり，融体から冷却して作成することが望ましく，したがって，さらに高温保持法を考える必要があり，別な調整法も要求されるところである。

2) 得られた複硫化物が，合成条件の差異にかかわらず，一致した格子常数を示したことは，注目に値することであるが，今後，さらに他の性質を調査して，本当の意味の完全組成になっているかどうかを調べる必要がある。

3) 物性に関しては，融点も明確でなく，これまでの実験では，1気圧の硫黄蒸気圧中では，約 1400°C でも融けず，減圧アンプル中では，分解を生ずるようであり，また，磁気的性質も研究データがなく，わずかに，非磁性であることが記されているにすぎない。

したがって，今後，この種の硫化物を合成する第1歩として，本複硫化物について，さらに研究を進める必要があろう。

最後に，本研究を直接援助してくれた工学士福井克則氏に謝意を表します。

参 考 文 献

1) 西田・及川：日本金属学会誌，**24** (1960), p. 229.
2) Bruns, F. J.: Corrosion, **13** (1957), p. 43.
3) Semenova, A. K. and Geld, P. V.: Fiz. Metal i Metalloved., **5** (1957), p. 378.
4) Lundqvist, D.: Arkiv För Kemi. Mineralogi och Geologi, **17 B** (1943), No. 12, p. 4.
5) Meussner, R. A. and Birchenall, C. E.: Corrosion, **13** (1957), p. 73.