

一つは純 TiC に近いが、わずかに TiN を固溶したもの (TiC(N)) でその格子常数は大体 $4.323 \text{ \AA}$ 程度であり他の一つは TiN と TiC の中間の格子常数を持ち (平均約 $4.285 \text{ \AA}$)、TiN に TiC が固溶したと考えられるもの (Ti-cyanonitride) である。また Ti-cyanonitride の格子常数は相当広い範囲にバラツいているが TiN に近い範囲および TiC (N) に近い範囲の格子常数を持ったものは存在しないことが判る。

なお回折図における TiC(N) と Ti-cyanonitride のピークの高さから定性的にそれらの存在量を調べた結果 Ti% の低い試料にあつては Ti-cyanonitride の存在量が多く、Ti% の高い試料では TiC(N) の存在量が圧倒的に多いことが明瞭に認められた。これは銑鉄中の Ti がまず Ti-cyanonitride を形成しさらに Ti 含有量が多くなれば TiC(N) を形成することを示すものとする。

V. 結 言

以上の結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 従来発表されている沢村、津田の Ti 形態別別定量法では、銑鉄中の Ti 化合物の形態を正確に知ることは困難である。

(2) Ti 化合物に特有な色調で顕微鏡を用い銑鉄中の Ti 化合物の形態を知る方法は、技術的に難かしくまた誤りをおかす恐れがある。

(3) X 線回折の結果によれば 1%Ti 以下の含 Ti 純銑鉄中においては約 $4.323 \text{ \AA}$ 程度の格子常数を持ち、TiC にわずかに TiN を固溶していると考えられる TiC(N) と TiN と TiC の中間の格子常数を持ち、TiN に相当量 TiC が固溶していると考えられる Ti-cyanonitride の両者が共存することが多い。

(4) Ti-cyanonitride の格子常数は相当広い範囲にバラツいているが、TiN に近い範囲および TiC(N) に近い範囲の格子常数を持った Ti-cyanonitride は存在しない。

(5) 銑鉄中の Ti% が低い時には Ti-cyanonitride の存在量が多く、Ti% が高くなるにつれて TiC(N) の存在量が増加する。これは Ti-cyanonitride が優先的に生成することを示すものとする。

(123) 銑鉄の高温における各種硫黄ガスによる腐食について

早稲田大学理工学部 中 井 弘

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

Hiroshi Nakai.

I. 結 言

鋼や銑鉄の高温における硫化腐食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と金属との反応については古くから多くの研究者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を検討したものはほとんど見られない。筆者は銑鉄の高温における硫化腐食について研究をつづけているが、今回は S 蒸気、CS₂ 蒸気、H₂S ガスおよび SO₂ ガスによる銑鉄の腐食について比較検討を加えた。

II. 試料調製および実験方法

試料はキューポラで熔解し、 $32 \phi \times 300 \text{ mm}$ の乾燥砂型に鑄込んで作製した。その分析結果をつぎに示す。

Table 1. Chemical composition of cast iron

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

この鑄造試料から $25 \phi \times 50 \text{ mm}$ の丸棒と $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ 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。

つぎに S 蒸気は蒸溜 S をレトルトに入れ、これを 500°C に加熱して発生せしめた。その際試験室内の雰囲気は S 蒸気と置換せしめるために水流ポンプを使用した。CS₂ 蒸気はフラスコに CS₂ を入れ、これを 50°C に保持して発生せしめた。なおこの際放出蒸気はコンデンサーで回収した。H₂S ガスは Kipp 装置の改良型で FeS₂ に稀 H₂SO₄ を加えて発生せしめ、H₂O、CaCl₂、P₂O₅ を通過せしめて試験に使用した。SO₂ ガスは Kipp 装置で CaSO₃ に濃 H₂SO₄ を加えて生成し、これを濃 H₂SO₄、P₂O₅ で乾燥したものを使用した。

ガス流量は S 蒸気 0.5 l/h 、CS₂ 蒸気 30 l/h 、H₂S ガス 5 l/h 、SO₂ ガス 5 l/h である。

試料はポートにのせてエレマ炉内に挿入した石英管内に静置して試験し、エレマ炉で加熱した。加熱温度は 900°C 一定とし、硫化量は試料の単位表面積当たりの増量

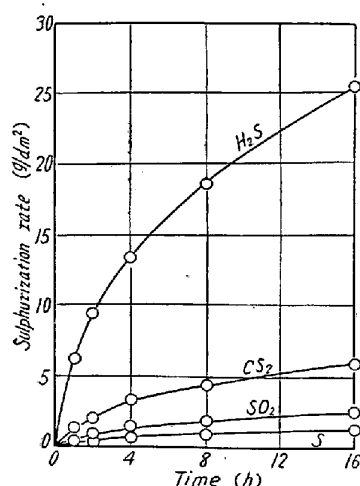


Fig. 1. Relation between time and sulphurization rate.

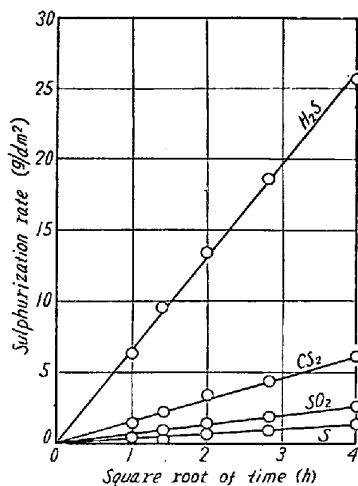


Fig. 2. Relation between square root of time and sulphurization rate.

であらわした。

III. 実験結果およびその考察

鑄鉄を試験温度においてS蒸気、CS₂蒸気、H₂SガスおよびSO₂ガス中で腐食した時の腐食時間と硫化量との関係はFig. 1のごとくである。

硫化量はH₂Sガスによる場合が最も大きく、CS₂蒸気、SO₂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、時間とともにその速度がゆるやかとなり拋物線に近い形になっている。したがって加熱時間の平方根と腐食量との関係は直線的となる(Fig. 2)。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/cm²

t : 硫化時間 s

また金属の硫化腐食は生成する硫化層の形状と関係があると思われる。その意味で硫化層の外観についてふれてみる。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。CS₂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。H₂Sガスによるものは灰色がかつた黄金色で割合緻密である。SO₂ガスによるものは灰色ないし暗灰色に近い色を示し表面に凹凸を生じている。

さらに硫化試料を樹脂で固め切断研磨して横断面を顕微鏡で観察してみたが、硫化層の厚さに変化が見られるのみで硫化層の組織にはとくにあげるべき差異が見られなかった。

つぎに硫化層の組成を調査するため25φ×50mmの試料を900°Cにおいて各硫黄ガス気流中で10h硫化せしめ、その硫化被膜外層部を分析してつぎのごとき結果を得た。

いずれの場合も硫化被膜外層にはFe以外の元素はMn、Siを除いて非常に僅少である。

これらの値から外層部の組成を計算すると、S蒸気の場合はFeS_{1.37}、CS₂蒸気FeS_{1.18}、H₂SガスFeS_{1.00}、SO₂ガスFeS_{1.08}となる。どの値も化学量論的組成よりも過剰のSを含むPyrrhotite Fe_{1-x}Sであるが、とくにS蒸気の場合に過剰のSが多く、CS₂蒸気、SO₂ガスの場合がこれにつぎ、H₂Sガスによる場合が最も少ない。

IV. 結 言

鑄鉄の高温におけるS蒸気、CS₂蒸気、H₂SガスおよびSO₂ガスによる腐食について調査し、つぎのごとき結論を得た。

- 1) 実験範囲ではH₂Sガスによる腐食が最もはげしく、CS₂蒸気、SO₂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。
- 2) 加熱時間と硫化量との間には拋物線法則が成立し、つぎの実験式が得られた。

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

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

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

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

- 3) 硫化被膜はpyrrhotite Fe_{1-x}Sからなり、被膜外層にはMnが多量に拡散し、Siも一部拡散している。外層の組成はつぎのごとくであつた。

S 蒸気: FeS_{1.37}

CS₂ 蒸気: FeS_{1.18}

H₂S ガス: FeS_{1.00}

SO₂ ガス: FeS_{1.08}

Table 2. Chemical composition of sulphide outer layer.

Gas	C %	Si %	Mn %	P %	S %
S	—	0.01	0.36	Trace	44.01
CS ₂	0.009	0.07	0.21	"	40.31
H ₂ S	0.005	0.04	0.31	"	36.35
SO ₂	—	0.04	0.33	"	38.22