

V. 結 言

以上高炉における熱量的検討の基礎になる炭素精算から出発して熱量精算、装入物所要熱量について考察をすすめる基礎について種々の理論的検討をおこなった。

第2報では第1報から得られた種々の情報をもとにし

て炭素—熱量的検討結果をいかに高炉操業に応用できるか現在どのように応用しているかを説明する。

(昭和 34 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) T. L. JOSEPH: J. Metals 191(1951), p. 37~43
- 2) 鉄鋼便覧: 194~196

鑄鉄の高温における硫化腐蝕について*

中 井 弘**

On the Sulphurization of Cast Iron at High Temperatures.

Hiroshi Nakai

Synopsis:

Experiments on the sulphurization of cast iron in H_2S gas current at high temperatures were conducted and the following results were obtained.

(1) The sulphurization product of cast iron was composed of pyrrhotite $Fe_{1-x}S$ and pyrite FeS_2 , which were the same as those of iron and steel. In the outer layer of sulphurization product, carbon and phosphor didn't diffuse, on the contrary manganese diffused freely, silicon did a little.

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

$$W^2 = 1.15 \times 10^{-6} t$$

W : sulphurization rate, g/cm²
 t : sulphurization time, s

(3) Between the sulphurization rate and temperature, the exponential law was found and the following formula was obtained.

$$K = 10^{-2} \cdot e^{-33500/RT}$$

K : sulphurization rate constant, (g/cm²)²/s
 R : gas constant
 T : sulphurization temperature, °K

(4) The structure of cast iron did not affect the sulphurization rate.

(5) Carbon expedited the sulphurization rate of cast iron, on the contrary silicon and manganese did not expedite it.

I. 緒 言

硫黄化合物を含有する高温ガスによる腐蝕は化学工業では無視できない問題である。とくに二硫化炭素製造あるいは硫黄蒸留などの濃厚高温の硫黄ガスを使用する工業においては、その使用金属は消耗品とみなされているほどである。したがって高級な金属は使用せられず、普通の場合鑄鉄あるいはこれに少量の合金元素を添加したものが使用されている。しかるに鑄鉄の高温硫黄ガスによる腐蝕の基礎的な研究はきわめて少ない。そこで本研究では鑄鉄の高温における硫化腐蝕について、特にその腐蝕生成物、硫化被膜の生長機構、鑄鉄の組織および成分の硫化腐蝕におよぼす影響について系統的に実験を行なった。

II. 従 来 の 研 究

鑄鉄の高温における硫化腐蝕について系統的に研究を行なった報告は村上、長崎によるもの¹⁾が存在するだけで、純鉄や鋼について研究を行なったものにも上記のほか P. V. GELD & O. A. ESSIN²⁾, A. DRAVNIKS³⁾らの報告が見られるのみである。以下各実験項目についてこれまでの研究報告をまとめてみる。

1. 腐蝕生成物

硫化によつて金属表面に生成される被膜は酸化の場合と同じく金属外方に膨脹する。この被膜が腐蝕に重大な

* 昭和 34 年 11 月本会講演会にて発表

** 早稲田大学理工学部金属工学科

影響を与えることは当然考えられる。したがって硫化被膜の構造は硫化腐蝕にとって最も大きな因子である。

村上、長崎は外層 $\text{FeS}_{1.02 \sim 1.11}$ 、内層 $\text{FeS}_{0.98 \sim 1.09}$ を¹⁾ L. R. SHEPPARD は FeS 、 Fe_3S_4 、 FeS_2 を²⁾、D. C. BOND & G. A. MARSH は過剰の S を含む FeS と遊離 S を含まない FeS を³⁾、F. J. BRUNS は 0.1~0.7 % の過剰 S を含む FeS を⁶⁾ それぞれ化学分析によつて確認している。

また古川正行は FeS 、 FeS_2 を⁷⁾、M. R. PIGGOT & H. WILMAN は marcasite FeS_2 、pyrite FeS_2 、 FeS あるいは Fe_2S_3 、 Fe_3S_4 に相当する硫化物を⁸⁾ それぞれ電子線回折により検出した。X 線回折によつても A. DRAVNIKS は FeS 、 FeS_2 を⁹⁾、F. J. BRUNS は FeS を⁶⁾、F. H. MEYER らは Fe_9S_8 、 Fe_7S_8 、 FeS_2 を⁹⁾ 認めている。

さらに硫化被膜の肉眼観察については W. BAUKLOH & E. SPETZLER¹⁰⁾、A. DRAVNIKS⁹⁾、O. KUBASCHEWSKI & O. VON GOLDBECK¹¹⁾、丸山益輝¹²⁾、F. J. BRUNS⁶⁾、T. K. ROSS & A. J. MACNAB¹³⁾ らが、顕微鏡観察については H. GRUBER¹⁴⁾、村上、長崎¹⁾、芹田陽¹⁵⁾ らがそれぞれ報告しているが、いずれも著者の報告と一致する。

2. 硫化被膜生長機構

鋼あるいは鑄鉄の表面に生成される硫化被膜は拡散反応によつて生長するといわれている。

村上、長崎は硫化層の厚さと硫化時間および硫化温度の関係を調査し¹⁾、また K. HAUFFE & A. RAHMEL は硫化量と時間の関係について報告している¹⁶⁾。

3. 鑄鉄組織の影響

鑄鉄の主要な組織は黒鉛と matrix とに分たれるが、黒鉛の形状、分布と matrix の種類とは不可分の関係にあるからそれらを総合して考慮する必要がある。

古川正行は各種鑄鉄の硫化量にほとんど差がないと報告し⁷⁾、川端駿吉らは白鉄がもつとも耐硫化性よく、斑鉄、鼠鉄がこれにつぐ¹⁷⁾、芹田陽は鑄鉄中のセメンタイトが腐蝕おそくフェライトが腐蝕しやすい¹⁵⁾とそれぞれ述べている。

4. 鑄鉄成分の影響

鋼あるいは鑄鉄成分中、C の影響については W. BAUKLOH & E. SPETZLER¹⁰⁾、古川正行⁷⁾、芹田陽¹⁵⁾ らは C 量が増大すると硫化量は減少すると報告している。Si については W. BAUKLOH & E. SPETZLER は Si 1.6% 付近まではその影響が認められないとし¹⁰⁾、

Mn についても W. BAUKLOH & E. SPETZLER¹⁰⁾、P. V. GELD & O. A. ESSIN²⁾ は少量の Mn は鉄鋼と同じか、あるいはかえつてそれより高い腐蝕量を示すといっている。

III. 試料調製および実験方法

試料はすべてキューボラまたは高周波電気炉で熔解、乾燥砂型に鑄込んで作製した。

腐蝕生成物および被膜生長機構を調査する目的の試料はキューボラで熔解し $35\phi \times 300\text{mm}$ の丸棒に鑄込んだもの、組織の影響を調査する目的の試料は同じくキューボラ熔解の熔湯をチル板を底とした乾燥砂型 ($10 \times 60 \times 80\text{mm}$) に鑄込み、凝固の際の冷却速度の差により同一成分の白鉄、斑鉄、鼠鉄を得たものである。その顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。

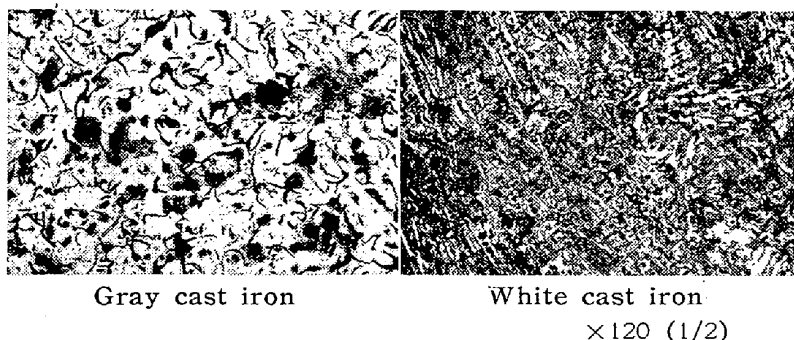


Photo. 1. Microstructure of gray and white cast irons.

つぎに成分の影響を調査するための試料は高周波電気炉で熔解、 $15 \times 15 \times 100\text{mm}$ の乾燥砂型に鑄込んで作製した。試料の目的成分は普通鑄鉄の成分範囲とし、他の成分の影響を少なくするため鋼に主要成分を添加した。すなわち C の影響では鋼に炭素電極粉末で加炭し、Si の影響ではこれにさらに純 Si を添加し、また Mn の影響ではこれに Fe-Mn 合金を添加して試料を作製した。これら試料の分析結果を Table 1 に示す。

これら鑄造試料から $10 \times 10 \times 10\text{mm}$ 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。

硫化試験用ガスとしては H_2S ガスを使用した。装置は Fig. 1 のごとくで、Kipp 装置の改良型から H_2S ガ

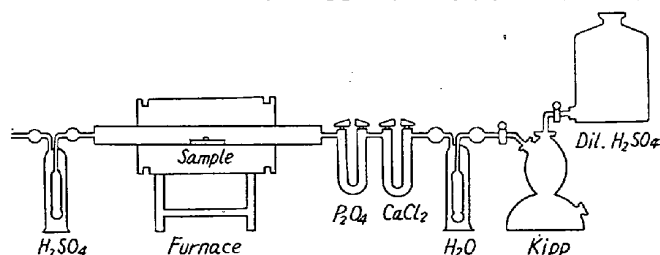


Fig. 1. Apparatus for sulphurization test.

Table 1. Chemical composition of cast iron.

Experiment	C %	Si %	Mn %	P %	S %
Corrosion product Mechanism of film growth	3.38	1.94	0.37	0.26	0.09
Effect of structure	3.06	1.65	0.89	0.28	0.11
Effect of composition	C	2.53~4.01	0.21~0.24	0.48~0.50	
	Si	3.18~3.25	0.62~2.63	0.46~0.49	
	Mn	3.38~3.46	1.27~1.32	0.52~1.50	

スを発生せしめ、これを乾燥系を経てエレマ炉内に挿入した石英管内を通過せしめる。H₂S ガスの流量は約 5l/h とし、加熱はエレマ炉で行なう。試料はボートにのせて石英管内に挿入し、最初石英管内の低温部におき炉が試験温度に達してから高温部に移すようにする。硫化量は試料の単位表面積当たりの増量で表わした。

IV. 実験結果およびその考察

各実験項目について述べる。

1. 腐蝕生成物

i) 化学分析による被膜の検討: 30φ×60mmの鼠鉄試片を H₂S 気流中で 900°C において 10h 硫化せしめ、その硫化被膜外層部から分析試料を採取しつぎのごとき結果を得た。

Table 2. Chemical compositions of sample and sulphide outer layer.

Mark	C %	Si %	Mn %	P %	S %
Sample	3.38	1.94	0.37	0.26	0.09
Outer layer	0.005	0.04	0.34	0.09	36.72

G. SORELL & W. B. HOYT は鉄合金の硫化被膜外層は合金元素を少量しか含んでいないといっているが¹⁸⁾、この場合も外層には Fe 以外の元素は Mn を除いて非常に僅少で、成分元素の被膜外層への拡散量が S との親和力に左右されることを示す。すなわち Mn は 900°C において S との親和力が Fe のそれよりも大であるため、ほとんど濃度勾配のなくなるまで外方に拡散している。したがってこの Mn は MnS を形づくることは明らかであるから、被膜中の S 量からこの S 量を差引けば外層部はほとんど FeS_{1-0.12} の組成を有することになる。この値は今までの報告にくらべて S 量は低い、化学量論的組成よりも過剰の S を含む点で一致する。

ii) 電子線および X 線回折による被膜の検討: H₂S 気流中で 900°C において 10h 処理した鉄の外層部を粉末 X 線法で調査した結果、つぎのごとく FeS のみ

であることを確認した。

Table 3. Lattice spacings of sulphide outer layer (FeKα)

X-ray diffraction data (obs.) of specimen			Standard data of FeS	
2θ °	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
37.7	2.99	0.48	2.97	0.33
42.7	2.66	0.60	2.88	0.04
55.6	2.08	1.00	2.65	0.33
68.2	1.73	0.39	2.06	1.00
			1.71	0.33

また同じ試料の硫化被膜表面とエメリー紙で軽く研磨した面をそれぞれ電子廻折で調査した結果はつぎのごとくである。

Table 4. Lattice spacings observed from the surface of sulphide layer, (λ=0.0429Å)

Electron diffraction data (obs.) of specimen Å		X-ray diffraction data Å	
Surface	Polished surface	FeS ₂	FeS
3.05 (V.W.)		3.12 (M.St.)	
2.67 (W.)	2.97 (W.)		2.97 (St.)
2.42 (W.)	2.68 (V.St.)	2.70 (St.)	2.65 (St.)
2.21 (W.)	2.43 (M.St.)	2.42 (St.)	
	2.23 (W.)	2.21 (M.St.)	
	2.06 (St.)		2.06 (V.St.)
1.94 (W.)	1.94 (St.)	1.91 (M.St.)	
	1.72 (W.)		1.71 (M.St.)
1.64 (V.St.)	1.65 (St.)	1.63 (V.St.)	1.61 (W.)
1.48 (St.)		1.50 (M.St.)	1.48 (V.W.)
	1.45 ₅ (St.)	1.450 (M.St.)	1.442 (W.)
	1.32 (V.W.)		1.321 (W.)
1.20 (W.)		1.210 (M.St.)	
	1.19 (W.)	1.180 (W.)	1.179 (V.W.)
1.15 (V.W.)	1.12 ₇ (V.W.)	1.153 (W.)	
		1.105 (W.)	1.105 (W.)
1.06 (W.)	1.07 (M.St.)	1.041 (M.St.)	1.050 (W.)

S.=strong, W.=weak, V.=very, M.=medium

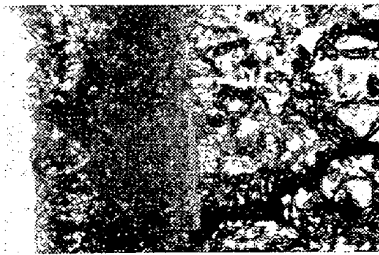
This is a scale of relative intensity of the observed diffraction line.

被膜表面では FeS₂ が、研磨面では FeS と FeS₂ が

それぞれ検出される。これらの結果はこれまでの報告とよく一致する。すなわち硫化被膜表面はきわめてうすい pyrite FeS_2 で蔽われ、その内層は FeS であることが認められる。

iii) 顕微鏡観察による被膜の検討: H_2S 気流中で 900°C において 10 h 硫化した鼠鉄試料を樹脂で固め切断、研磨して横断面を顕微鏡で観察するとつぎのごとくである。

すなわち被膜の断面は大きく内外2層に分れている。外層は銀灰色、内層は黒灰色を呈し、偏光顕微鏡で観察すると、クロス・ニコル下で特徴のある褐色



×60 (1/2)

Photo. 2. Microstructure of sulphide layer.

す pyrrhotite である。電子線回折により認められる pyrite は層がきわめてうすいために観察できない。結晶粒は外層が大きく内層は微細である。そして外層では外方に近いほど結晶粒が自由に生長して粗大となっている。内層では高倍率の顕微鏡で観察すると、鉄部との境界付近にきわめて小さい 1μ 以下の pyrrhotite の微粒が鉄組織中に散点し、これらが次第に連なつて内層を形成することが認められる。また外層は非常に脆く容易に剝離できるが、内層部は剝脱困難である。そして村上、長崎が指摘するごとく、この内外2層の境界面が試料の表面である。すなわち外層は Fe イオンが外方に拡散し S ガスと結合してできた層であり、内層は S ガスが拡散透過してできた層である。このことは内層に鉄の組織が明瞭に残っていることから説明できる。

2. 硫化被膜生長機構

i) 硫化時間の影響
硫化時間を 0~16 h の範囲内で変化せしめ温度を 900°C 一定として H_2S 気流中で実験した結果は Fig. 2 のごとくである。

硫化量は硫化時間に対して拋物線的に増加していることがわか

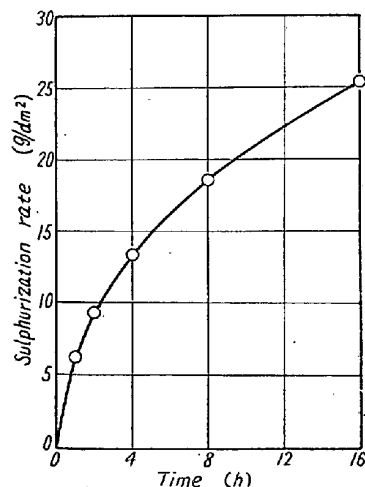


Fig. 2. Relation between time and sulphurization rate.

る。すなわち硫化被膜が拡散反応によつて生長することが明らかである。ここで硫化時間の平方根と硫化量との関係を図示すると Fig. 3 のごとく直線になる。以上の関係からつぎの実験式が求められた。

$$W^2 = 1.15 \times 10^{-6} t$$

W : 硫化量 g/cm^2

t : 硫化時間, s

ii) 硫化温度の影響
硫化温度を $0 \sim 1000$

$^\circ\text{C}$ の範囲内で変化せしめ、硫化時間 10 h 一定として H_2S 気流中で試験した。その結果は Fig. 4 のごとくである。

すなわち温度の上昇とともに硫化量は急激に上昇する。しかも硫化量は不連続に変化せず拡散反応が被膜生長を支配することを示す。硫化時間と硫化量との間には拋物線法則がなりたつが、その際の硫化速度恒数 K は各温度に特有の値である。そこで硫化加熱温度の影響を知るために速度恒数を算出すると、これと硫化温度と

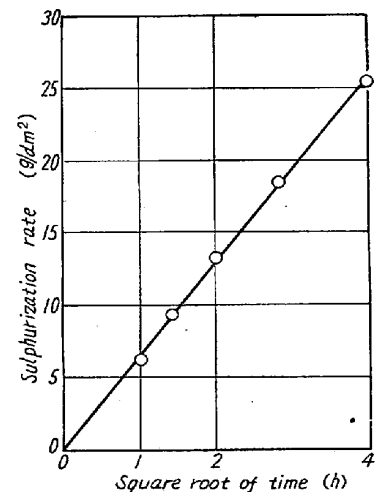


Fig. 3. Relation between square root of time and sulphurization rate.

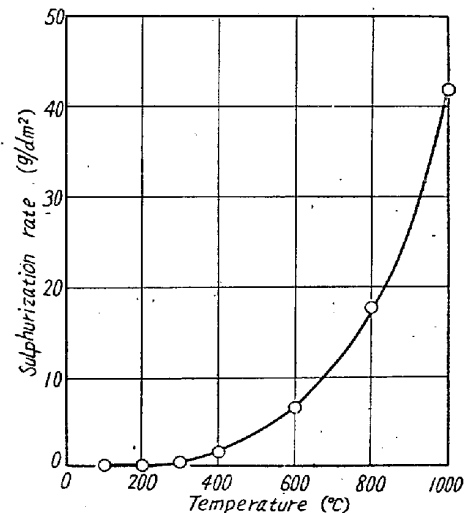


Fig. 4. Relation between temperature and sulphurization rate.

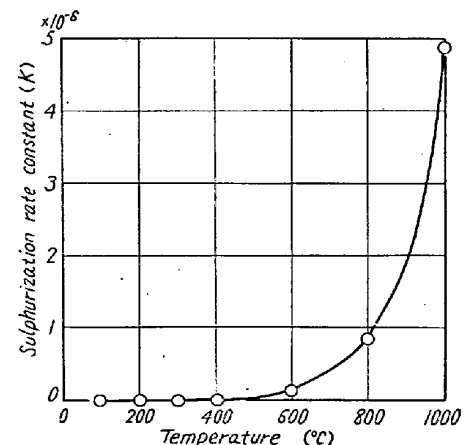


Fig. 5. Relation between temperature and sulphurization rate constant.

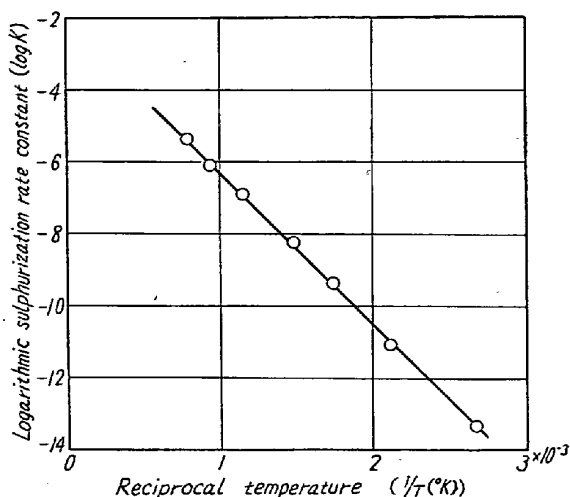


Fig. 6. Relation between reciprocal temperature and logarithmic sulphurization rate constant.

の間には Fig. 5 のごとく指数的な関係が見られる。そこで恒数の対数と温度の逆数との関係を図示して Fig. 6 のごとき直線が得られた。すなわち指数的法則 $K = A \cdot e^{-Q/RT}$ が成立する。Fig. 6 の勾配より Q を、 $1/T = 0$ とき $\log A$ をそれぞれ求め、上式を整頓すると次式が得られた。

$$K = 10^{-2} \cdot e^{-33500/RT}$$

K : 硫化速度恒数, $(\text{g}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$

R : ガス恒数

T : 硫化温度 $^{\circ}\text{K}$

3. 鑄鉄の組織の影響

冷却速度の差により作製した同一成分の白鉄、斑鉄および鼠鉄の試料について、 H_2S 気流中で 500°C および 900°C においてそれぞれ 10 h 硫化試験を行なった。その結果は Table 5 のごとくである。

Table 5. Effect of structure.

Temperature $^{\circ}\text{C}$	Mark	Weight of specimens g	Area of surface dm^2	Change of weight g	Sulphurization rate g/dm^2
900	White Mottle Gray	6.8746	0.0598	1.4595	24.4
		6.0002	0.0543	1.3301	24.5
		6.7649	0.0588	1.4173	24.1
500	White Gray	5.8780	0.0513	0.0961	1.9
		6.7607	0.0588	0.1057	1.8

900°C の試験においても、 500°C の試験においても硫化量は試料の組織に関係なくほとんど同一の結果を示した。なお硫化試験後の試料の組織をみると、 900°C において試験したものはいずれも黒鉛化が進み、 500°C において硫化腐蝕したものはいずれも試験前の組織と変化が

なかつた。以上の結果から考えると、鑄鉄の高温度における硫化腐蝕は組織に影響されることが少ないようである。前の実験で明らかなごとく、金属イオンと S 原子の拡散によつて腐蝕速度が支配される硫化腐蝕は組織に影響されないのであろう。そして特に硫化反応のような激しい腐蝕反応では局部的な腐蝕があらわれ難いため、この傾向が促進されると考えられる。

4. 鑄鉄成分の影響

i) 炭素の影響: C 2.5~4.0% の試料を H_2S 気流中で 900°C において 10 h 試験した結果は Fig. 7 のごとくである。

すなわち C 量が増加するにつれて硫化量は直線的に増大し、これまでの報告と反対の結果が得られた。従来の研究中鑄鉄範囲の C 量について実験を行なったものは芹田陽のもの¹⁵⁾のみであるが、これは試験時間短かく硫化量の差も少ないため

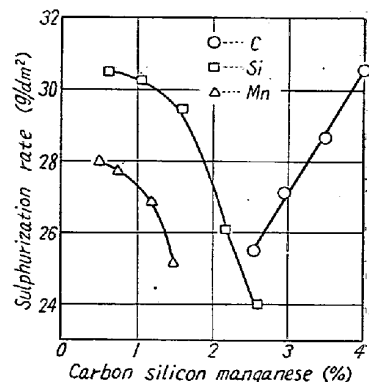


Fig. 7. Relation between cast iron components and sulphurization rate.

比較し難い。本実験の結果はやはり他の腐蝕の場合と同様、C 量の増加につれて腐蝕生成被膜が粗鬆となり硫化に対する抵抗性が低下するとみてよからう。

また試料の組織は C 3.5% までは白鉄、4.0% のみ鼠鉄で、試験後の組織もほとんど変化がなかつたが、この試験でも組織の変化による硫化量の不連続点が見られず、硫化量が組織の影響をうけないことを裏書きしていた。

ii) 珪素の影響: Si 0.5~2.5% の試料を同じく試験した結果は Fig. 7 のごとくである。

Si 1.0% 付近までは硫化量にほとんど差があらわれないが、1.0% 以上になると硫化量は減少する。この結果は大体これまでの研究報告と一致する。Si は地鉄中に固溶して鑄鉄の耐蝕性を向上せしめるのであらうが、硫化被膜外層に少量拡散していることから、保護被膜を形成することが考えられる。Si もさらに多量となれば鑄鉄の耐熱性が増大し、高温度における耐蝕性も向上すると思われるが、この程度の含有量では大きな効果は望めない。

iii) マンガンの影響: Mn 0.5~1.5% の試料を試験した結果は Fig. 7 のごとくである。Mn 量の増加するにつれて硫化量は減少する。従来の報告は Mn は大

して鉄鋼の硫化腐蝕に効果がないといっているが、この結果は Mn 1.0% 以上で特に効果のあることを示している。Mn は Fe と同じ程度に硫化被膜中に拡散して硫化物をつくるが、この被膜がある程度の腐蝕抵抗性を有しているものと思われる。

以上の結果鑄鉄成分のうち、C は従来の報告と異なり鑄鉄の耐硫化性を向上せしめず、Si, Mn が耐硫化性を増進せしめることがわかった。

V. 結 言

鑄鉄の高温度における硫化腐蝕について調査しつぎのごとき結論を得た。

1) 硫化被膜は pyrrhotite Fe_{1-x}S , pyrite FeS_2 からなり、被膜外層には鑄鉄成分中の C, P はほとんど拡散せず、Mn は自由に拡散し、Si は一部拡散する。

2) 硫化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。 $W^2 = 1.15 \times 10^{-6} t$

3) 硫化温度と硫化量との間には指数的法則が成立し、実験式 $K = 2.1 \cdot e^{-33500/RT}$ が得られた。

4) 鑄鉄の組織は硫化量にはほとんど影響を与えない。

5) 鑄鉄成分中、C は硫化量を増大し、Si, Mn は硫化量を減少せしめる。

最後に本研究に御指導を賜った早大塩沢正一教授に感謝する。

文 献

- 1) 村上武次郎・長崎久弥: 日本金属学会誌, 4(1940), 7, 201
- 2) P. V. GELD & O. A. ESSIN: British Chemical Digest, 2 (1948), 225
- 3) A. DRAVNIKS: Industrial and Engineering Chemistry, 43 (1951), 12, 2897
- 4) L. R. SHEPPARD: Corrosion 6 (1950), 1, 27
- 5) D. C. BOND & G. A. MARSH: Corrosion, 6 (1950), 1, 6
- 6) F. J. BRUNS: Corrosion, 13 (1957), 1, 27t
- 7) 古川正行: 日本金属学会第34回大会講演 1954,
- 8) M. R. PIGGOT & H. WILMAN: Acta Cryst., 6 (1958), 11, 93
- 9) F. H. MEYER, O. L. RIGGS, R. L. MCGLOSSON & J. D. SUDBURY: Corrosion, 14 (1958), 2, 109t
- 10) W. BAUKLOH u. E. SPETZLER: Korrosion u. Metallschutz, 16 (1940), 4, 116
- 11) O. KUBASCHEWSKI u. O. VON GOLDBECK: Metalloberfläche, 8 (1954), 3, 34
- 12) 丸山益輝: 鑄物, 26 (1954), 3, 127
- 13) T. K. ROSS u. A. J. MACNAB: Werkstoffe u. Korrosion, 10 (1959), 7, 417
- 14) H. GRUBER: Z. Metallkunde, 23 (1931), 5, 151
- 15) 芹田 陽: 鑄物, 30 (1958), 2, 88
- 16) K. HAUFFE u. A. RAHMEL: Z. Physikalische Chemie, 199 (1952), 1~3, 152
- 17) 川端駿吉, 上村勝二, 本田順太郎, 米田義治: 鉄と鋼, 39 (1953), 3, 343
- 18) G. SORELL & W. B. HOYT: Corrosion, 12 (1956), 5, 213t

Mn-Si 系 2H 鋼の溶接用連続冷却変態図*

関 口 春次郎**・稲 垣 道 夫***

Continuous Cooling Transformation Diagrams for Welding of Mn-Si Type 2H Steels.

Harujiro Sekiguchi and Michio Inagaki

Synopsis:

The authors performed a series of researches on continuous cooling transformation diagrams of structural steels used for welding and reported them successively in Journal of Japan Welding Society (1957—1959, vols. 26—28). In these reports, the continuous cooling transformation diagrams were obtained with small specimens in the case of rapid-heating to maximum temp. 1350°C, cooling by various processes immediately after reaching its temp. and without holding at its temp. They gave fundamental data for the sake of selecting the