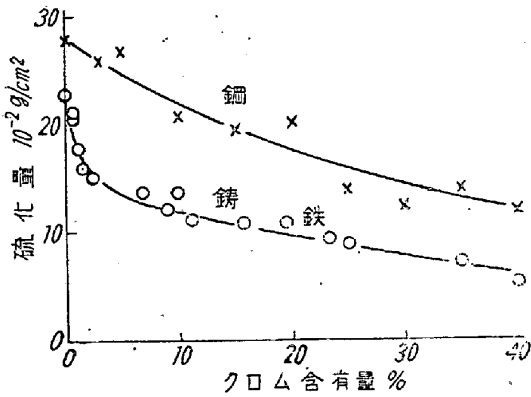


第 1 圖



第 2 圖

試料はすべて最初の 1hr の硫化試験で表面に硫化鐵の被膜を生じ、クロム含有量の低いものの中には被膜の剝離するものがあらわれる。10hrs の試験後の硫化量とクロム量との関係は第 2 圖の如くなる。試験後の試料はすべて容積の増加を見ている。

VI. 硫化試料の検鏡

試料を易融合金で固め、横断面を鐵板硝子板及び鉛板上でカーボランダム粉末を用いて研磨し、更にピッチ板上で酸化クロム粉末を用いて長時間研磨し鏡物用顯微鏡で検鏡した。

試料は 0.5~1.5mm 程度の硫化層を生じている。これを大別すると次の 4 層に分けられる。

- A 層.....變色層
- B 層.....微粒硫化鐵層
- C 層.....硫化鐵層
- D 層.....酸化層

A 層: 最内側に位置し硫化層に接する鑄鐵及び鋼の部分で、研磨後短時間に變色して錆色を呈する。研磨すると粒状組織があらわれ、粒間には斜方晶系の樹枝状化合物が見られる。この化合物は高クロムのものには認められない。硫化層と鑄鐵との接觸部を高倍率で觀察すると硫化鐵の微粒が鑄鐵中に散點し、これが相連つて B 層に變移している。

B 層: 硫化層の最内側で研磨し難い。高倍率で見ると 2~8 μ 程度の硫化鐵の微粒の集合體で、鑄鐵の構造を残している。この層中には、やや粗粒の硫化鐵が微脈状をなして走っている。この層の微粒は種々の不純物を残し

たまま發達した硫化鐵の一種の微晶の集りと考えられる。高クロムのものでは、反射色が硫化鐵に比してやや灰青色に見える。

C 層: B 層の外側に接し空隙にとむが研磨し易い。この層は 20~180 μ のやや粗粒の硫化鐵の集りで、空隙は結晶が研磨の際削りとられた跡と考えられる。硫化鐵は内例が小さな粒子で緻密な集合を示すのに對し、外例が大きく粗雑な集りを見せ、外例のものほど外部に向つて伸長している。この層には粒間化合物や鑄鐵組織は見えない。

D 層: C 層の外側にはやや粗大な硫化鐵の層が見える。この層の最外側には Fe_2O_3 の層が、内側には Fe_3O_4 の層が見られる。これらの兩層は相接して入混つていることもあるが、多くはその中間に多少の硫化層をはさんでいる。

この検鏡の結果から試料の硫化機構を推測してみると次の如く考えられる。

先ず H_2S が試料表面に接觸して FeS を形成する。この FeS の層は更に外部より S を固溶し、内部よりは Fe を固溶して FeS の層を増大してゆく。従つて、 FeS の層は、外部は S 分が多く、内部は Fe 分が多くなつていく。即ち、S は外部より擴散し、Fe は内部より擴散して FeS の層を増大せしめることがわかる。

V. 結 言

クロム鑄鐵及び鋼の高温硫化試験として H_2S を使用したが、實際の操業によつて得られるものと同じ腐蝕結果が得られ、 H_2S 使用の妥當性を確め得た。

硫化試験の結果では、クロム鑄鐵がクロム鋼よりもすぐれた耐硫化性を見せ、特にクロム含有量 2% 附近までは著しい効果を示すことがわかつた。

硫化試料の検鏡によつて硫化機構も大凡推測し得た。

(97) 二硫化炭素製造用レトルト材質に関する研究

久保田鐵工所, 鑄物研究所 工 川 端 駿 吉
 工博 上 村 勝 二
 工〇本 田 順太郎
 米 田 義 治

I. 緒 言

二硫化炭素は硫黄と木炭を約 450°C の温度で、レトルト或は電氣爐中で反應せしめ製造する。この製造に用いるレトルトは若干のクロムを含む所謂耐熱鑄鐵で作

られ、内部よりの硫化腐蝕で廢却となる。本研究は二硫化炭素製造用レトルト材質として、高温度で耐硫性の極めて高い材質を見出す目的で行つた。研究方法としてはまず鑄鐵中に存在する各相の硫黄ガスに対する抵抗性の大小を比較検討し、その結果に使用時に發生する熱應力の大小を併わせ考へて、最も適當な組織を決定した。次にこの組織を得るには如何にすればよいか、また使用中に組織の變化を防ぐにはどうすればよいか等に就いて研究した。なお、比較のため高クロム鑄鋼に就いても耐硫化試験を行いクロムの影響を調べた。

II. 實驗方法

1) 試料

實驗に供した鑄鐵試料群の化學組成は第1表に掲げた。すなわち、ほぼ同一化學組成の熔銑から鑄造條件を變えることによつて、鼠銑、斑銑及び白銑組織の試料を作つた。また、クロムの影響をみるため各組織ともにクロム量を變えた。なお、球狀黒鉛鑄鐵に就いても試験した。第2表は供試鑄鋼試料の化學組成を示したもので、最高約28%のCrを含む。また、試料IIは炭素の影響をみるため特に高炭素にした。

試料の形狀は直徑約10mm、高さ10mmの圓筒狀で表面は研磨紙の0番まで研磨した。

第1表 鑄鐵試料の化學組成

試料番號	C	Si	Mn	P	Cr
1	3.18	1.73	0.42	0.14	0.037
2	3.18	1.91	0.45	0.18	0.650
3	3.32	1.66	0.73	0.23	0.960
4	3.16	1.73	0.42	0.14	1.085
5	3.16	1.73	0.42	0.14	2.053
6	3.16	1.73	0.42	0.14	2.843
球狀黒鉛鑄鐵	3.70	2.50	0.53	0.15	0.070

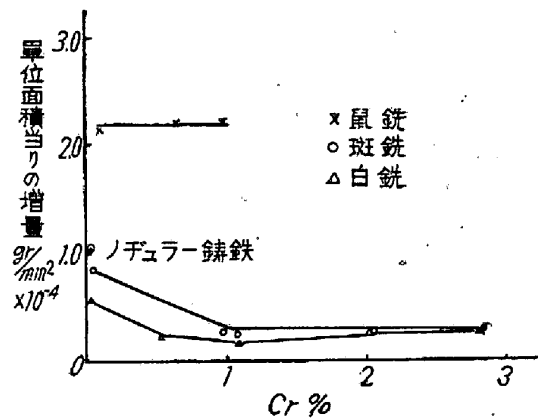
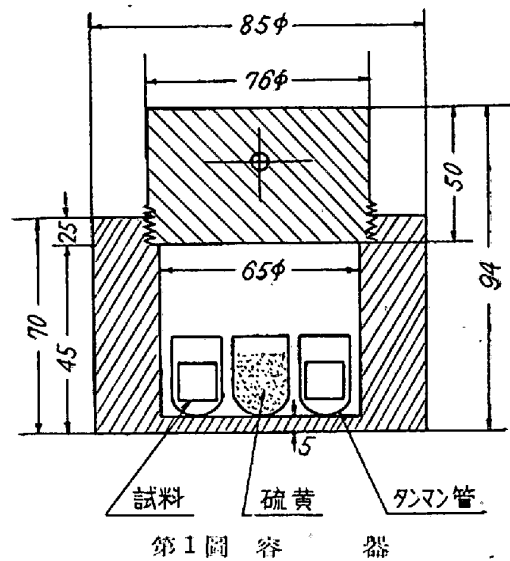
第2表 鑄鋼試料の化學組成

試料番號	C	Si	Mn	Cr
8	0.20	0.07	0.50	tr
9	0.27	0.91	0.35	11.54
10	0.60	0.50	0.60	19.95
11	1.80	0.92	1.10	19.95
12	0.36	0.98	0.22	20.36
13	0.61	0.96	0.2	22.98
14	0.48	0.59	0.99	26.80
15	0.61	0.96	0.20	28.56

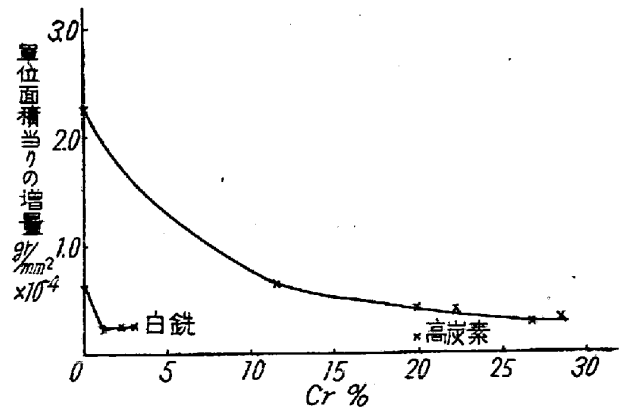
2) 實驗裝置

高温度の硫黄ガス中に於ける諸試料の腐蝕程度を比較試験するため第1圖の如き軟銅製氣密耐容器中に試料と

硫黄粉末とを入れ、これを電氣爐中で一定温度に所要時間保持した。



第2圖 鑄鐵のクロム量と腐蝕量の關係 (850°C 6hr)



第3圖 鑄鋼のクロム量と腐蝕量の關係 (850°C 6hr)

3) 實驗方法

試料の表面に生じた硫化層は剝離し易く、硫化による増量の秤量が困難となるため、試料は1個宛タンマン管

中に入れて明記の軟鋼製容器に納めた。また、硫黄量は 850°C で容器中の硫黄瓦斯の分圧が約 2 氣壓になるようにした。

試料の加熱は、常溫より約 2 時間で 850°C に達せしめ、この溫度で 6 時間保持後容器を爐中より取り出し常溫まで中放冷した。

腐蝕量は腐蝕後の重量増加を試験前の試料の全表面積で除した單位面積當りの増量を以つて表わした。なお、また、試験後の顯微鏡組織の變化をも觀察した。

III. 實 驗 結 果

第 2 圖に鑄鐵の組織並びにクローム量と腐蝕量との關係を、また、第 3 圖にクローム鑄鋼のクローム量と腐蝕量の關係を示す。圖より明らかなる如く、白銑は鼠銑に比して硫化度は 1/3 で、クローム鑄鋼はクローム 20% 以上で白銑に匹敵する。なお、試験後の組織は白銑中のセメントイトは分解しているが、その程度はクローム量の高いもの程少い。

IV. 實 驗 結 果 の 考 察

1) 各種組織と硫化の關係

試験に供した各種鑄鐵の 850°C に於ける組織は鼠銑に於ては、黒鉛、オーステナイト、斑銑は黒鉛、セメントイト及びオーステナイト、白銑はセメントイト、オーステナイトの各相よりなる。

耐硫化性は第 2 圖の如く同一化學組成の鼠銑は白銑に比して約 3 倍の硫化を受けている。このことは硫黄ガスに對する抵抗性はセメントイトが強く、オーステナイトが弱いことを示す。今同一化學組成の鼠銑と白銑中に於けるオーステナイトの占める面積を比較してみると試験溫度の 850°C では前者は後者の約 1.3 倍のオーステナイトを有する。従つて鼠銑は白銑の約 1.3 倍の硫化を受けることになる。しかし實験試験の結果、前者は後者の約 3 倍の硫化を受けている。これは片狀黒鉛に沿つて硫黄ガスが浸入しオーステナイトの硫化面積が増すためと考えられる。

2) クロームの硫化に及ぼす影響

鑄鐵の硫化試験に於ては、白銑にクロームを増加するに稍々効果がある。之はクロームの添加によつてセメントイトが増加し、且つ安定になるためである。クローム鑄鋼に於てはクローム 20% 以上で白銑と同程度の耐硫化性を示す。すなわち、鋼の如き低炭素の場合はクロームがオーステナイト中に溶け込んで鐵原子を硫黄より保護するには相當多量のクロームを必要とすることが判か

る。なお、クローム鑄鋼に於いても試料 11 の如く高炭素になれば、耐硫化性は低炭素の場合の 2 倍以上となる。これは炭素の増加によつて、鐵-クロームの複炭化物が出来るためである。かように、鋼に對して耐硫化性を高めるには多量のクロームを必要とするが、鑄鐵に對しては硫化抵抗の強い白銑組織を得且つレトルトの使用溫度に於いてセメントイトの分解を阻止するに必要なクローム量を添加すれば耐硫化性に富むものが得られる。しかもこの場合のクローム量は鋼に比較して遙かに少なくてよい。

3) 各種組織と機械的性質

以上の研究結果によれば白銑が最も耐硫化性高く、鼠銑が最も低い。しかし機械的性質を考慮すれば白銑は鼠銑に比較して焚上げの場合に發生する熱應力が大で、割れが發生し易く、また運搬中の取り扱いに餘程の注意を要する。従つてレトルト材質としてはクローム量 0.8~1.0% 程度の斑銑を選ぶべきである。

V. 結 言

以上の實験結果を總括すれば、次のようである。

1) 鑄鐵の高温に於ける各相即ちセメントイト、オーステナイト及び黒鉛の中、硫化に對しては、オーステナイトが弱く、セメントイトが強い。すなわち、耐硫化性はセメントイトの多い白銑が最も大きい。

2) クローム鑄鋼に於いて耐硫化性を高めるには少くとも 20% 以上のクロームの添加を必要とし、甚だ高價となる。

3) クロームは鑄鐵の耐硫化性を直接高める効力は少ない。しかし、その添加によつて、硫化に弱い鼠銑組織を強い白銑組織に變え、且つ高温に於ける白銑組織の分解を阻止する効果が大きい。

4) 耐硫化性及び、物理的、機械的諸性質を併わせ考へて、實際の二硫化炭素用レトルト材質としては約 1% クロームの斑銑を推奨する。

(98) 鑄型の内面荒れと鋼材の表面疵との關係

富士製鐵株式會社、廣畑製鐵所 ○久 芳 正 義
兒 玉 徳 尙

I. 緒 言

廣畑製鐵所に於ては、従來造船用厚板材としてリムド鋼のみを採用して居たが厚さ 1/2"~1" の造船材に對してセミキルド鋼、厚さ 1" 以上の造船材に對してはキ