

球状黒鉛であるが、残留 Zr 量 0.092%, 残留 Mg 量 0.069% では黒鉛球状化程度が相当不良となり、残留 Zr 0.248%, 残留 Mg 量 0.10% でも球状黒鉛の数が著減して大部分が擬片状または片状黒鉛となる。残留 Zr 0.552%, 残留 Mg 0.050% では黒鉛のほとんど大部分が比較的短い片状黒鉛となり黒鉛球状化がいちじるしく阻害されることが認められた。これらの結果より Fig. 1 に示すごとく完全球状黒鉛の分野と不完全球状黒鉛の分野との間に臨界線がえられたが、この臨界線は Mg 処理後の残留 Zr 量に対して黒鉛を完全球状化させるに必要な残留 Mg 量を示すものと考えられる。なおこの場合ほとんど完全球状黒鉛組織であるが、倍率 100 程度で組織を調べて、わずかに擬片状ないし塊状黒鉛の存在するものはいずれも不完全球状黒鉛として取扱った。すなわち Zr の黒鉛球状化阻害作用は約 0.025% 含有付近であろうと推定され、残留 Mg 量が増加しても黒鉛完全球状化に対する Zr 臨界量は増加しないであろうと推定される。

基地組織：本実験試料の成分では Zr 含有量 0.063% で牛眼組織のフェライト環はやや増大し、Zr 含有量 0.248% までは Zr 含有量増加にともないフェライト環は漸次増大するが、Zr 含有量 0.552% では片状黒鉛の周囲のフェライト部はかなり増大していることが認められた。これより Zr 量約 0.06% 付近よりきわめてわずかではあるが Zr の黒鉛化促進作用が認められた。

文 献

- 1) C. K. Donoho: *Am. Foundryman*, **16** (1949) No. 2 p. 30; 飯高一郎, 球状黒鉛鑄鉄の研究 (1952) p. 51 参照
- 2) W. C. Jeffery: *Am. Foundryman*, **16** (1949) No. 6 p. 68; 飯高一郎, 球状黒鉛鑄鉄の研究 (1952) p. 51 参照
- 3) C. M. Offenhauer & Collins: *Trans. Can. Inst. Min. Met.* **52** (1949) 155; "Boron, Calcium, Columbium & Zirconium in Iron Steel" (1957) John Wiley & Sons. Inc. p. 486 参照

(22) 鑄鉄の硫化腐蝕について

早稲田大学 塩沢正一・○中井 弘

東京発動機 竹内康夫

On the Sulphurization of Cast Iron.

Masakazu Shiozawa, Hiroshi Nakai.

Yasuo Takeuchi.

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。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合金元素を少量添加せられたものが使用せられる。そこで本実験では普通鑄鉄の高温硫黄ガスによる腐蝕をとりあげて基礎的な研究を行なった。

II. 試料および実験方法

試料はキュボラまたは高周波電気炉熔解により乾燥砂型に鑄込んだ鑄鉄を使用した。その化学組成をつぎに示す。

硫化試験には 10×10×10mm の立方体の試料を作製し、表面をエメリー紙 1-0 番まで研磨して使用した。硫化試験は試料を H₂S ガス気流中で一定温度において一定時間腐蝕せしめ、その腐蝕増量を硫化量として行なった。H₂S ガス流量は 5~6l/10h である。

III. 硫化温度の影響

硫化温度を 100~1000°C の範囲内で変化せしめ試験時間 10h 一定で試験を行なった。その結果は Fig. 1 のごとくである。そこで硫化速度恒数 K を算出し、これと温度との関係を見ると指数曲線で、恒数の対数と温度の逆数との関係を図示して直線が得られた。すなわち指数的法則 $K = A \cdot e^{-Q/RT}$ が成立する。図より各恒数を算出すると次式が得られた。 $K = 2 \cdot 1 \cdot e^{-33500/RT}$

IV. 硫化時間の影響

加熱時間を 0~16h の範囲内で変化せしめ試験温度

Table 1. Composition of cast iron.

Experiment		C%	Si%	Mn%	P%	S%
Effect of temperature and time		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	2.53~4.07	0.24	0.50	0.019	0.028
	Si	3.21	0.60~2.63	0.49	—	—
	Mn	3.41	1.28	0.52~1.49	—	—

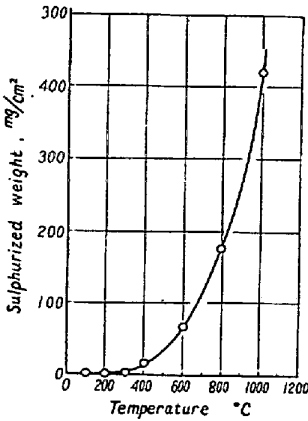


Fig. 1. Relation between temperature and sulphurized weight.

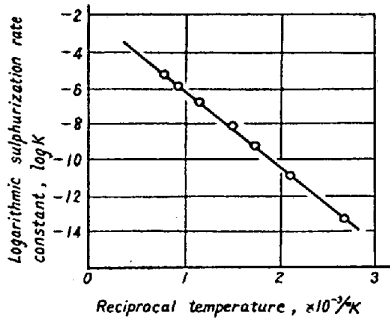


Fig. 2. Relation between reciprocal temperature and logarithmic sulphurization rate constant.

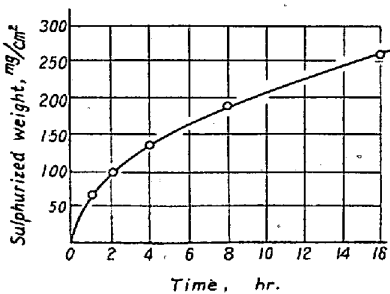


Fig. 3. Relation between time and sulphurized weight.

900°Cにおいて硫化試験を行なったその結果は Fig. 3のごとくで、硫化量は加熱時間に対し拋物線的に増加している。したがって加熱時間の平方根と硫化量との間には直線関係が成立し、つぎの実験式が得られた。

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

V. 組織の影響

鑄込みの際の冷却速度の差により同一成分の白鉄、斑鉄および鼠鉄の試料を得、その各々について硫化試験を行なった。500°C、10h と 900°C、10h、の試験結果は Table 2のごとくである。

硫化試験後試料の組織をみると、500°Cにおいて硫化したものはいずれも試験前の組織と変化なく、900°Cにおいて試験したものはいずれも黒鉛化が進んでいた。以上の結果から考えると鑄鉄

Table 2. Effect of structure.

Sample	Sulphurized weight mg/cm ²	
	500°C	900°C
White	18.7	243.9
Mottle	—	245.0
Grey	18.0	241.0

る。

VI. 成分の影響

炭素——鋼に加炭して普通鑄鉄に含有せられている成分範囲 C2.5~4.0% の試料を作製した。硫化試験の結果は Fig. 4のごとくC量につれて硫化量が増加している。従来Cは Feの耐硫化性を増大せしめるといわれてきたが、この結果はその反対の傾向を示した。

珪素——鋼に加炭し純 Si を加えて Si 0.5~2.5% の成分範囲の試料を作製し、Siの影響を検討した。硫化試験の結果は Fig. 4のごとくである。すなわち Si 1% 付近までは硫化量は変化せず、その後2.5% 付近まで急激に硫化量が減少し、Siが鑄鉄の耐硫化性の向上に大きな役割を果していることを示す。

マンガン——鋼に C, Si および Fe-Mn を添加して Mn 0.5~1.5% の成分範囲の試料を作製し硫化試験を行なった。硫化試験の結果は Fig. 4のごとくMn 1.0% 付近までは硫化量に変化なくその後は減少する。すなわち Mn 1.0% 以上から耐硫化性に影響を与える。

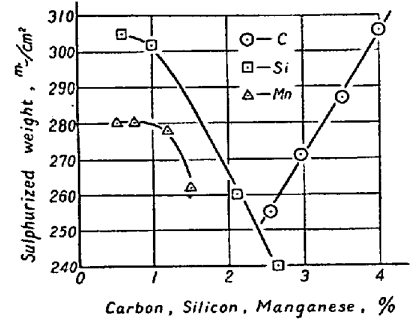


Fig. 4. Relation between component and sulphurized weight.

VII. 硫化腐蝕生成物

硫化試料の横断面を観察すると硫化被膜は内外2層に分かれている。外層部を化学分析してつぎのごとき結果が得られた。

Table 3. Composition of sample and sulphurized 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	0.009	36.72

この結果から鑄鉄成分のうちC, Pはほとんど外方に拡散せず、Mn は自由に外方に拡散し、Si もその一部が外方に拡散することがわかる。しかもSの量は化学量論的に FeS に相当する量よりも幾分多い。すなわち外層は FeS_{1.017}に相当する組成を有する。また外層表面を電子線回折で分析すると FeS₂に相当するうすい層が存在することが明らかである。

VIII. 結 言

鑄鉄の硫化腐蝕現象について調査しつぎのごとき結論

得た。

- (1) 硫化温度と硫化量との間には指数的法則が成立する。
- (2) 硫化時間と硫化量との間には拋物線法則が成立する。
- (3) 鑄鉄の組織は硫化量にあまり影響を与えない。
- (4) 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。
- (5) 硫化被膜は $Fe_{1-x}S$, FeS_2 からなり, 外層には鑄鉄成分中 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。

(23) 自溶性焼結鉍の塩基度の管理

日本鋼管, 川崎製鉄所

工 藤井 行雄・工 沼田 武久
工 安藤 遼・工〇村上 惟司

Control of the Basicity of Self-Fluxing Sinter.

*Uukio Fujii, Takehisa Numata,
Ryō Andō, Tadashi Murakami.*

I. 緒 言

自溶性焼結鉍の生産に伴い, 自溶性焼結鉍の成分変動が高炉操業におよぼす影響は大となり, とくに塩基度について顕著である。当焼結工場においては, 本年 2 月以降焼結鉍の石灰石配合量 (5% より 10% に増加) により, 焼結鉍塩基度管理の重要性が増加した。そこで過去石灰石 5% 配合の実績に基づき焼結鉍塩基度の変動におよぼす要因の調査を行い, 管理方式を確立し良好な結果を得つつある。ここでその結果と, 外地鉍成分のチェックにより外地鉍の有する成分的な性質も判つたので, それについても併せて報告する。

II. 自溶性焼結鉍の塩基度の変動

焼結鉍の塩基度の変動は, 主に各原料の配合量変動および原料成分の変動によるものである。そこで過去の石灰石 5% 配合自溶性焼結鉍の実績に基づき, 塩基度の変動におよぼす各要因の影響を調査した。なお計算はつぎのように行つた。いま, $Z = f(x, y)$ なる関係があり x, y が各々独立であるとき Z の変動は次式で与えられる。

$$\sigma_z^2 = (\partial f / \partial x)^2 \sigma_x^2 + (\partial f / \partial y)^2 \cdot \sigma_y^2 \dots\dots\dots (1)$$

したがつて塩基度の場合には

$$P = (\sum P_i \cdot CaO_i) / (\sum P_i \cdot SiO_2_i)$$

であるゆえ, 塩基度 P の変動は

$$\sigma_P^2 = [1 / (\sum P_i \cdot SiO_2_i)^2] \cdot \{ \sum (CaO_i - P \cdot SiO_2_i)^2 \cdot \sigma_{P_i}^2 + \sum P_i^2 \cdot \sigma_{CaO_i}^2 + \sum (P \cdot P_i)^2 \cdot \sigma_{SiO_2_i}^2 \} \dots\dots\dots (2)$$

ただし $\left\{ \begin{array}{l} P_i: \text{各原料の配合割合} \\ SiO_2_i: \text{ } \quad \quad SiO_2\% \\ CaO_i: \text{ } \quad \quad \quad CaO\% \end{array} \right.$

で与えられる。各原料の成分, 配合割合およびその変動は Table 1 のごとくである。

この数値と (2) 式より各原料成分の変動および配合流量変動による焼結鉍塩基度の変動への影響を求めた結果は Fig. 1 のごとくであつた。なおこの図は各原料成分の変動によるものと, 配合量変動によるものの合計を 100% とし, その内容を示したものである。

III. 自溶性焼結鉍塩基度の管理

以上のように焼結鉍塩基度の変動には, 配合量変動による影響は硫酸滓, 褐鉄鉍が大であり, この 2 銘柄の配合量管理を行うことにより配合量変動による影響は解決される。つぎに成分的には外地鉍の成分変動を小さくすることが塩基度の安定にきわめて有効であり, また石灰石の SiO_2 の変動を小にすればほとんど解決されることに

Table 1. Proportion and component of raw materials and variabilities of them.

	P_i	σ_{P_i}	CaO _i	σ_{CaO_i}	SiO _{2i}	σ_{SiO_2i}
Limonite (H. P)	0.06	0.012	1.2	0.31	6.7	0.44
" (L. P)	0.03	0.006	1.2	0.31	6.7	0.44
Texada mix.	0.10	0.015	2.7	0.17	4.7	0.28
Pyrite cinder	0.12	0.011	0.9	0.28	8.9	0.12
Iron sand	0.09	0.009	0.8	0.16	4.8	0.47
Scale	0.05	0.007	0.6	0.24	2.4	0.54
Imp. magnetite	0.10	0.016	2.3	0.70	8.6	0.38
Imp. hematite	0.08	0.008	1.0	0.74	5.8	0.91
Flue dust	0.03	0.005	2.9	1.00	8.0	0.93
Lime stone	0.07	0.0007	53.8	0.43	2.4	0.72
Return fine	0.27	0.018	7.0	0.21	6.5	0.15