



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 硫黄精錬釜の調査ならびに研究(第2報) : 鋳鉄釜について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-23 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 西田, 恵三, 及川, 弘 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3112">http://hdl.handle.net/10258/3112</a>

# 硫黄精錬釜の調査ならびに研究\* (第2報)

鑄鉄釜について

西田 恵三・及川 弘

## Investigations of Pots Corroded on Sulfur Smelting (Part II) On the Cast Iron Pot

Keizo Nishida and Hiroshi Oikawa

### Abstract

Examining some test pieces out of cast iron pots used for sulfur smelting, we investigated the process of corrosion and the change of mechanical property.

The results found are as follows:

(1) The inner wall of the pot seems to harden a little, but in the course of corrosion the decomposition of cementite occurs. The outer wall, on the other hand, is decarburized.

(2) Even the mottled cast iron changes into grey structure, and the graphite in it becomes coarse in the long use. Incidentally it so much accelerates the sulfur attack and the decrease of mechanical strength as well, that results the failure in a short time.

Consequently it is much desired that the effective alloying elements are added to protect the cast iron from the graphitization at the same time sulfur attack.

### I. 緒 言

北海道幌別鉱業所において、硫黄焼取り用釜として最も普通に使用されている鑄鉄釜の使用期間は、最小 6.5 月～最大 12.5 月と報告されている\*\*が、その破損状況を見ると、ある特定の位置、すなわち、焰の吹上げ部(釜の底部より約 30 cm 上方の湾曲部)が、特にその肉厚を減少すると同時に亀裂を発生し破損に到っている(写真 I 参照)。一方、不銹鋼製の釜についての調査研究の結果<sup>1)</sup>では、釜材の厚さが相当に減少した後にはじめて破損に到っている。すなわち、これはその操業条件から見て、鑄鉄釜では、かかる肉厚に到れば、その機械的強度が使用

\* 日本金属学会第 42 回春季講演会において発表した内容の一部である。(1958 年)

\*\* 幌別鉱業所：不銹鋼精錬釜の試験結果報告。(昭和 27 年)。

1) 西田：室蘭工業大学研究報告。第 2 巻，第 2 号 (1955)。



写真 1 破損釜の状態

条件に耐え得なくなる結果によるものであらうと判断される。したがって、その材料の経済的使用という目的からすれば、耐硫化性はもちろん、その機械的強度(特に耐熱性)の改善が強く要望されるところである。

現在までの鑄鉄に関する耐硫化性を目的とする腐蝕研究としては、まず、村上氏等<sup>2)</sup>による鼠鑄鉄についての研究があり、これによれば、その硫化物生成速度は共析炭素鋼にくらべて約1/5 となつている(硫黄の沸点温度での研究)。また

た、スケールは二層に分かれ、内層には黒鉛が見られる。次に川端氏等による鼠鑄鉄、斑鑄鉄および白鑄鉄中に Cr を約 3% まで添加した材料について、850°C; 6 時間での硫黄蒸気雰囲気で行なつた研究<sup>3)</sup>があり、これによれば、Cr の効果はこの範囲では大したことはないが、特に問題は、白鑄鉄の場合にはるかに耐硫化性を示し、鼠鑄鉄の約 1/20 にも重量変化が減少したことを報告している(約 1% Cr 含有の場合)。一方、塩沢氏等がさらに 40% Cr まで添加した場合について、硫化水素気流中(900°C; 10 時間まで)で研究した結果<sup>4)</sup>によると、やはり、3% Cr まででは急激に耐硫化性を示すが、それ以上の添加量になると、明らかに耐硫化性が緩慢となり、40% まで組成と共に直線的に重量増加が低下して来ている。また塩沢・中井両氏<sup>5)</sup>は、さらに Al-添加(10% まで)、Si-添加(約 10% まで)の鑄鉄について、同様に H<sub>2</sub>S 気流中での試験(900°C, 10 時間)を行ない、特に Al-鑄鉄では、10% 添加で非常に良好な耐硫化性を示すことを報告している。その他、V-添加、W-添加の鑄鉄についても同様の試験を行ない<sup>6)</sup>、二層に分れたスケールが生成し、その外層には合金元素がほとんど見られないことを示している。しかしながら、その腐蝕進行中に生ずる材料の各種の変化については、あまり明らかにされていない状態である。さらに、釜が実際現場において使用される場合、その使用期間が研究室での測定時間に較べてはるかに長い為、異常な変化も生じることは、先の著者の不銹鋼釜についての研究結果<sup>7)</sup>からも考えられることであつて、これらの変化が知られることによつて、今後の耐硫化性材料がより良く発展するものと考えられる。かかる見地から、現場で使用破損した釜材について二~三の研究を行なつて得た結果を報告する。

2) 村上・長崎：日本金属学会誌。第 3 巻，第 4 号(1939)。

3) 川端・上村・本田・米田：鉄と鋼。第 39 年，第 3 号(1953)，日本鉄鋼協会第 45 回講演大会大要。

4) 塩沢・中井：Report of the Castings Research Laboratory No. 4(1953)，早稲田大学鑄物研究所。

5) 塩沢・中井：鉄と鋼。第 40 年，第 3 号(1954)，日本鉄鋼協会第 47 回講演大会大要。

6) 塩沢・中井：鉄と鋼。第 42 年，第 9 号(1956)，日本鉄鋼協会第 52 回講演大会大要。

## II. 研究方法ならびに研究結果

### A. 普通鑄鉄釜について

この種の鑄鉄釜は大体内外層共に斑鑄鉄で、写真2に見られる組織を有しており、この成分分析値を示せば第1表の通りである。

第1表 普通鑄鉄釜材の成分値

C % (Total)	C % (G.C.)	Si %	Mn %	P %	S %	Al %
3.93	1.90	0.96	0.25	0.417	0.272	—

釜の形状は不銹鋼と大差はないが、この場合は、特に一枚釜と言つて、釜の本体が一体となつたものが使用されている。試料としては、最初の肉厚が約 25 mm であつたものが、使用損耗により、約 14~15 mm までに減少した部分を用いた。これについて、その内外表面における組織変化の観察、硬度変化の測定、サルファープリント試験および各種腐蝕液による組織の検出を行なつた。

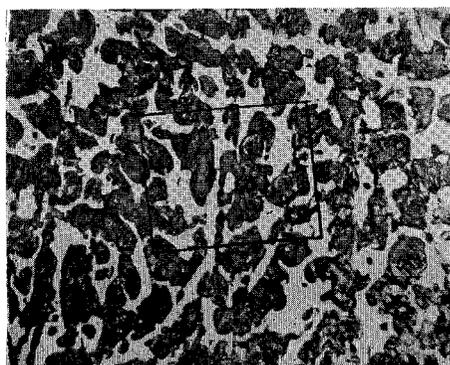
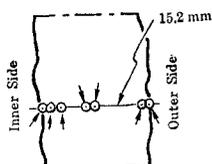


写真2 普通鑄鉄釜の組織 ×93  
白色部分はセメンタイト  
灰色部分はパーライト

#### 1) 顕微鏡組織について

この試片について第1図に示した場所で一連の組織を示せば、写真3~写真9のごとくである。これからわかる通り、大体内側より8~9 mm までは遊離黒鉛が見られるが、これより外側ではほとんど存在しない。同時に内側附近ではセメンタイト結晶が非常に少ないが、外表面附近では非常に多い。したがつて内側より8~9



第1図 写真撮影場所略図

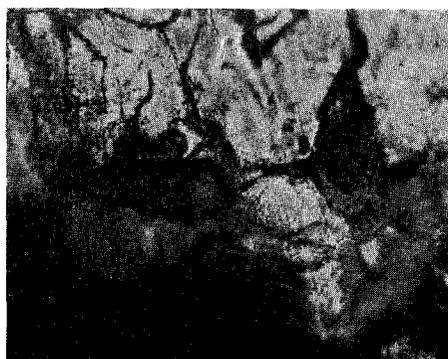


写真3 内側表面 ×300

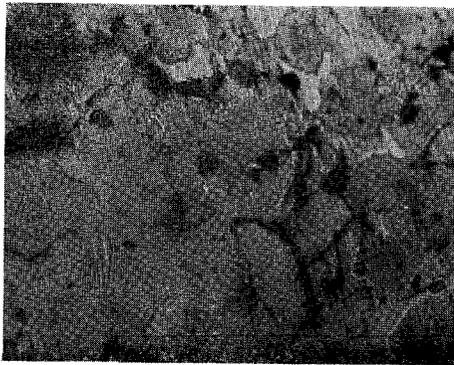


写真 4 内側より 1.7 mm × 300

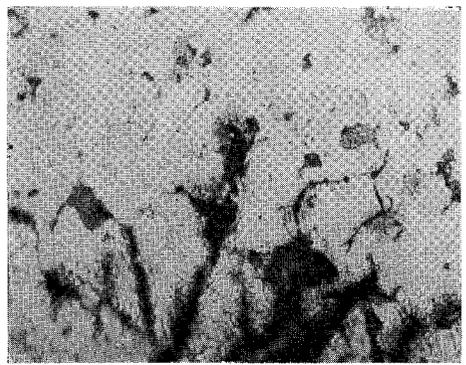


写真 5 内側より 2.3 mm × 300

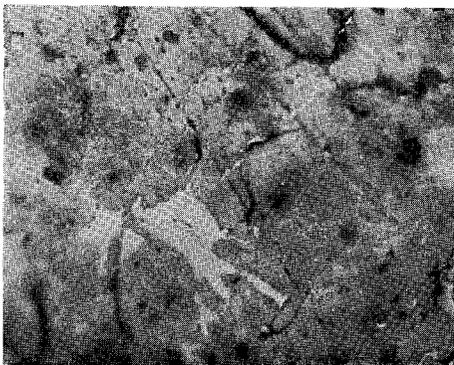


写真 6 内側より 6.3 mm × 300

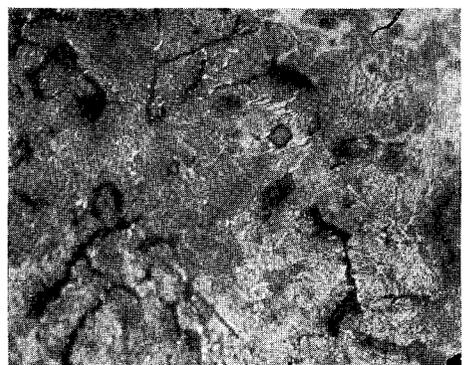


写真 7 内側より 7.7 mm × 300

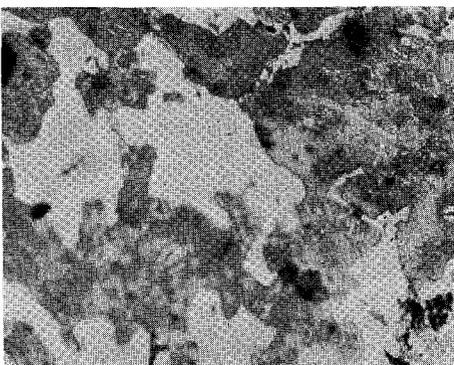


写真 8 内側より 14 mm

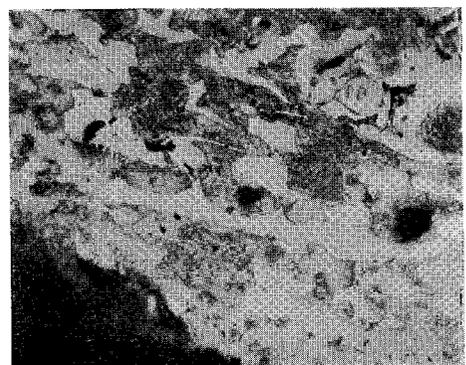


写真 9 外側表面附近 × 300

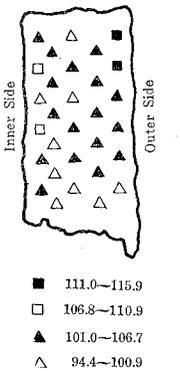
mm を境として次のように分類される：

	セメンタイトの量	黒鉛の量
釜の内側	少い	多い
釜の外側	非常に多い	ほとんどない

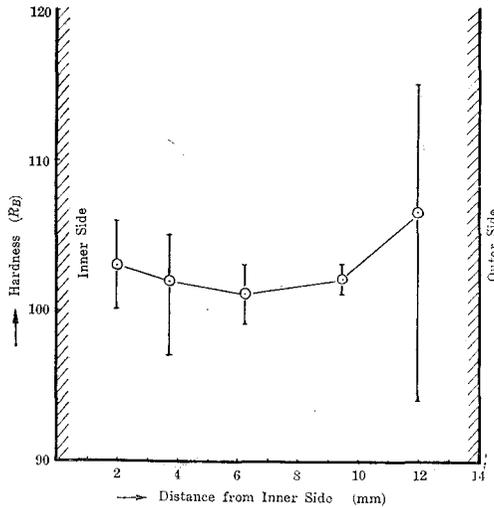
しかして、先の写真2から見られる通り、最初は明らかにパーライト+セメンタイトのみで、黒鉛は見られない。したがって、かかる組織が実際使用中に上記組織の内側のごとく変化を生ずるのであるが、温度分布から考えて、釜の内側より外側において高温である事実からすれば、釜材の内側部分に黒鉛が多いことは、硫黄腐蝕によつて、鑄鉄内部にセメンタイトの分解(すなわち黒鉛の発生)が促進されることが推定される。

2) 硬度測定

上記の試片とは異なるものについて、内側から外側にわたつてロックウエル“Bスケール”で測定した硬度分布を図示すれば第2図および第3図である。これによれば、相当のパラツキ



第2図 普通鑄鉄釜材断面の硬度分布 (R<sub>H</sub>)



第3図 普通鑄鉄釜材断面の硬度変化 (R<sub>H</sub>)

があるが、その平均値から見れば、中央部分が最も軟かく、外側にくらべて内側が幾分低値を示している。その他の試料場所でも、同一厚さ減少では同様に中央部分が軟化している。

3) サルファープリント試験

普通の方法でサルファープリント試験を行なつた結果、試料の内外ともに同一の濃度が示され、これによれば、硫黄の進入、硫化物の生成は試片内部では全然見られない。

#### 4) 各種腐蝕液による組織について

1)において5% HNO<sub>3</sub> アルコール液によるエッチ組織を示したが、さらに次にのべる各種の腐蝕液によつてエッチを行ない、その組織を検出した。検出場所を大体試料の内側、中央部および外側に大別し、その主なる組織を示せば、写真10~写真24のごとくである。

##### a) 5% HNO<sub>3</sub> アルコール液によるエッチ組織

これは先にも他の試片について示したが、写真10、写真11は外表面附近で、セメンタイトが多量に見られ、黒鉛はない。写真12、写真13は中央部で、少量のセメンタイトがある外、大部分がパーライトで、その中に細長い黒鉛が走っているのが見られる。写真14は黒鉛がさらに太く大きくなっているのがわかる。



写真10 外側表面附近 ×93



写真11 写真10拡大 ×300



写真12 中央附近 ×93

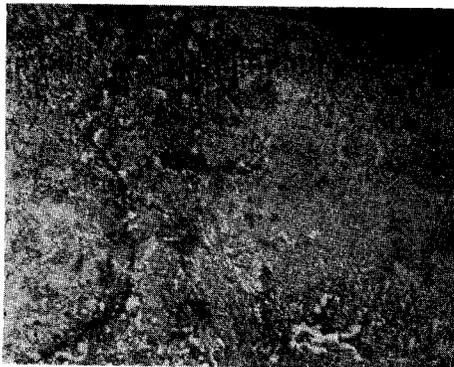


写真13 写真12拡大 ×300

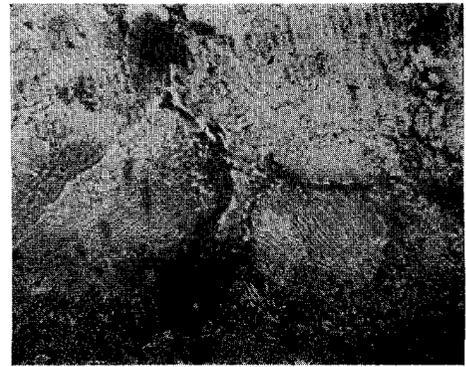


写真14 中央別の所 ×300

b) ピクリン酸ソーダ液によるエッチ組織

この腐蝕液はセメントイトとフェライトの区別に用いられるものであるが、ただいまの場合、写真15~写真19に見られるごとく、初析セメントイトは淡青色、パーライトは黄褐色、フェライトは着色せずに現われており、特にパーライトの縞状セメントイトが明瞭に示されている。これによれば、外側表面に存在しているセメントイトが中央附近では消失し、黒鉛が出て来ているが、写真19(特に内側表面附近)で

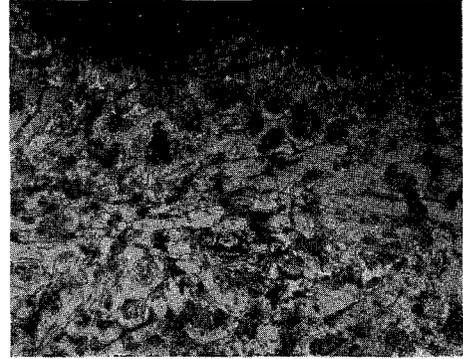


写真15 外側表面附近 ×93



写真16 写真15拡大 ×300

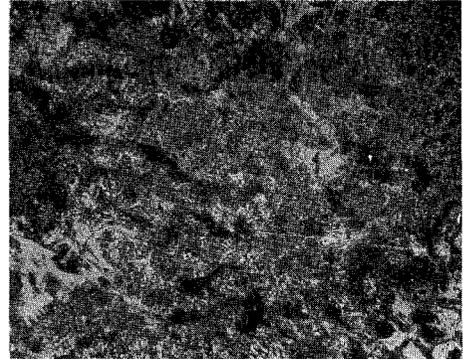


写真17 中央附近 ×93

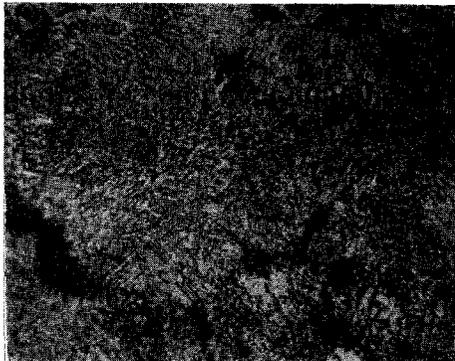


写真18 写真17拡大 ×300

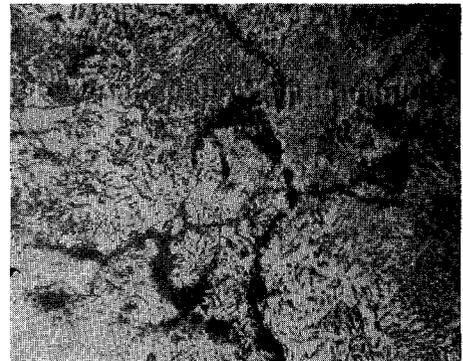


写真19 内側附近 ×300

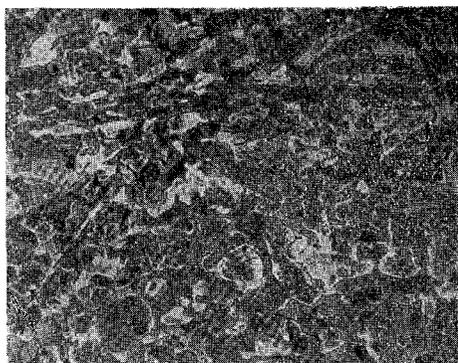


写真 20 外側表面附近 × 93

は粗大な形状が示されている。

c) 赤血塩アルカリ液によるエッチ組織  
(76°C, 5.5 min)

本試薬はCr-鋼中のクロム炭化物検出液(村上氏試薬)であるが、これの高温エッチによれば、写真 20~写真 24 に見られる通り、さらにセメンタイト粒子内部の細部まで示されることがわかる。これによると、セメンタイト粒子(パーライト中の縞状セメンタイトをも含めて)は濃茶色となり、フェライト粒子は淡青色となる。



写真 21 上拡大 × 300

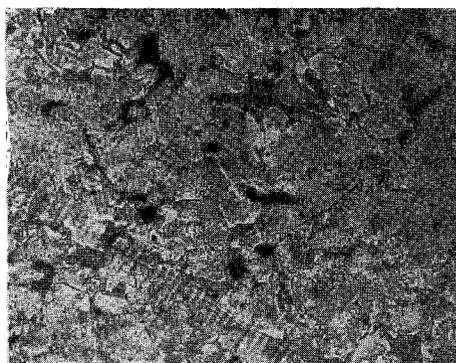


写真 22 中央附近 × 93



写真 23 写真 22 拡大 × 300



写真 24 中央内側附近 × 300

以上より各腐蝕検出液を比較すると、赤血塩アルカリ試薬が最も細部まで組織を現わすことが明らかである。また、ただいまの組織においても、先に1)でのべた通りの現象が示されている。

### B. いわゆる特殊鑄鉄釜について

これは某製作所において作られた試験用特殊鑄鉄釜であるが、分析結果は第2表の通り、

第2表 特殊鑄鉄釜材の成分値

C % (Total)	Si %	Mn %	P %	S %	Mo %	Al %
3.12	1.60	0.36	0.600	0.243	0.03	0.965

Mo, Al については不純物の程度でしかないが、一応現場使用の状態を列記すれば下記の通りである\*。これは普通鑄鉄釜と左右別対称に7ヶあて並列におき、同一状態のもとで使用したが、その結果によれば

a) 使用耐久期間は兩種とも全く同一であり、平均命数は10カ月である。

b) 処理容量は普通鑄鉄釜にくらべて、約10~15%増加した。これらの差異は使用后4カ月位から現われ、したがって、硫黄産出量も平均1日当り60~120kg増加した。これは附着生成スケールの多少によるものと考えられる。

c) スケールの生成状況は普通鑄鉄釜にくらべて緩慢である(20~30mm)。したがって普通鑄鉄釜の1/2の生成速度である。破損釜の形状は、普通釜と異なり、全体の形が扁平状になっている。

以上の結果から見れば、普通鑄鉄釜よりはスケールの生成が遅いこと、したがって熱伝導もよく、その処理量も幾分増加しているものと思われる。しかしながら、その命数がほとんど同一である点から見て、少量の原鉄増加(普通釜の1割強増加)が、最終時の釜材の強度にかえって影響しているものと思われる。

本精錬釜の破損部(厚さ約10mm)では外観が半融状を呈している。あまり組織の異常変化が多いと、釜材の腐蝕の進行状態が不明になる恐れがあるので、この中、比較的厚い部分(約17mm厚で試片Aと名付ける)と、破損端との中間の厚さの部分(約12mm厚で試片Bと名付ける)を用いた。これらについて、先の普通鑄鉄釜の場合と同様に、サルファープリント試験、硬度測定および顕微鏡組織の観察(各種試薬による)を行なった。以下これらについてのべる。

\* 北海道硫黄株式会社幌別鉱業所、増子総務部長の御好意による。

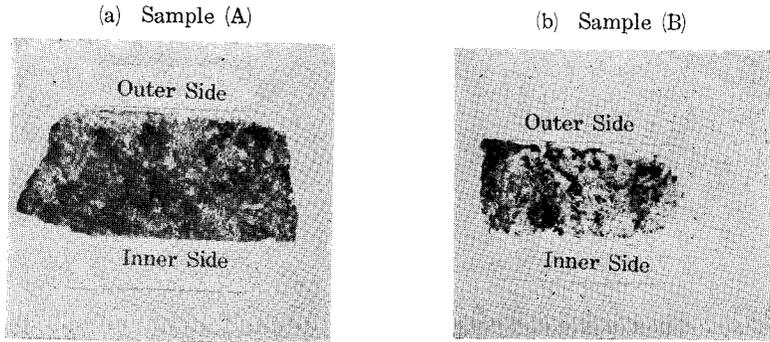


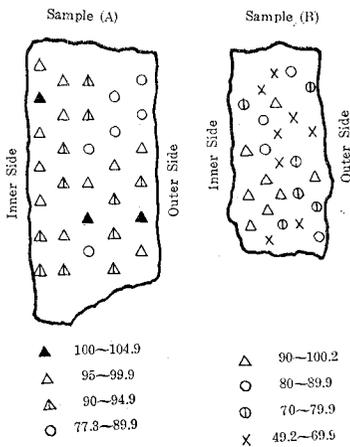
写真 25 サルファープリント

1) サルファープリント試験

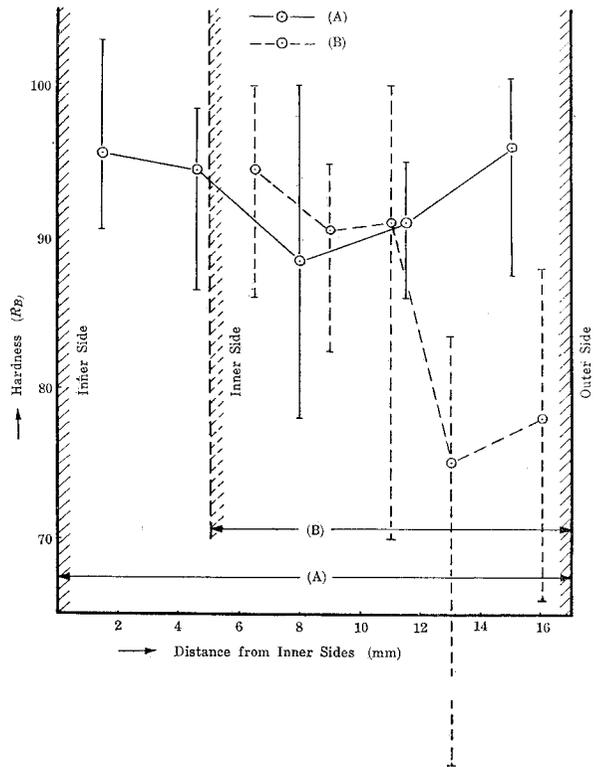
A, B 両試片についてサルファープリントを示すと写真 25 a, b のごとくである。試片 A では、相当硫黄の濃度差が各所で見られるが、内外の差はないように思われる。また試片 B については、A よりはるかにその濃度がうすい。しかしこれは同一プリント条件ではないので、実際はこれほど差異がないことが明らかである。ただ、試片 A での濃度差が特に著しいことが注目される。

2) 硬度測定

前記両試片の硬度（ロックウェル“B”スケール）を測定した結果を第 4 図および第 5 図に示す。この図におい



第 4 図 特殊鋳鉄釜材断面の硬度分布 ( $R_H$ )



第 5 図 特殊鋳鉄釜材断面の硬度変化 ( $R_H$ )

ては、外側表面の位置を一致させ(外部よりの腐蝕減少を同一とみなす)て画いたものであるが、明らかに釜材の厚さが減少するにつれて、内側表面附近の硬度が変化しないのに、外側部分では急激な軟化を生じている。さらに腐蝕の大きい熔融端附近(約10mm厚)では、内外ともに  $R_B=40\sim50$  に降下しているのが見られた。

### 3) 顕微鏡観察

上記試片について、各種エッチ試薬を用いた場合の組織を示せば写真26~写真29(試片A)、写真30~写真36(試片B)のごとくである。

#### a) 試片Aについて

先の普通鋳鉄ほど明らかではないが、内側、中央、外側の各部にわけてその特色をあげれば次の通りである。

- i) 内側附近—写真26, 27, 28 から明らかなように、黒鉛が相当太く散在しており、セメ

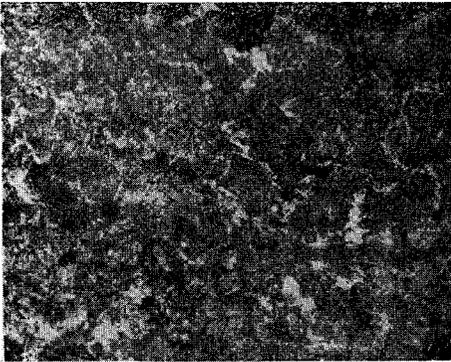


写真 26 内側附近 × 90  
(5%  $HNO_3$  アルコール液)

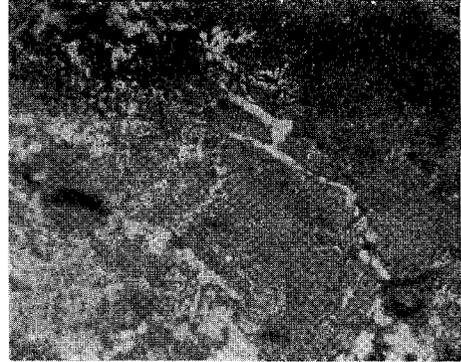


写真 27 左拡大 × 300

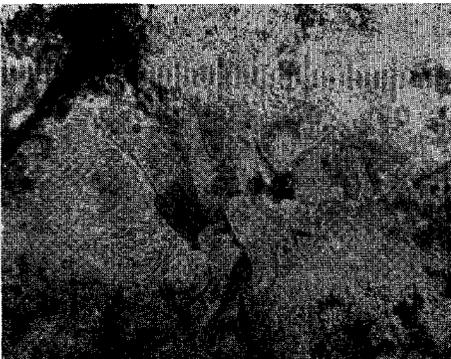


写真 28 内側附近 × 90  
(ピクリン酸ソーダ煮沸)



写真 29 中央附近 × 300  
(赤血塩アルカリ液)



写真 30 内側表面 × 90  
(5% HNO<sub>3</sub> アルコール液)

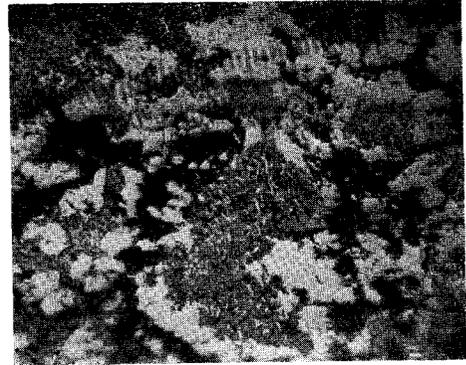


写真 31 左拡大 × 300

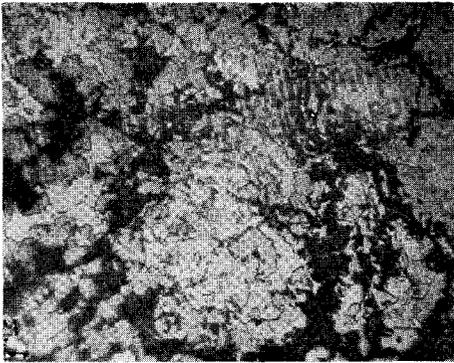


写真 32 写真 31 と同一場所 × 300  
(ピクリン酸ソーダ煮沸)

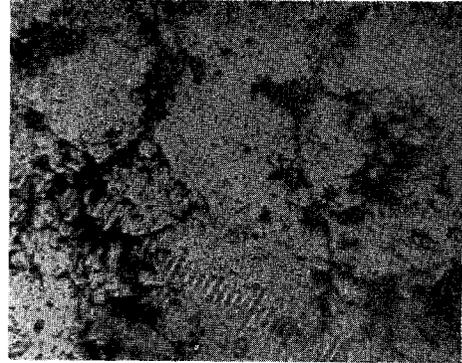


写真 33 写真 32 と同一場所 × 300  
(赤血塩アルカリ液)

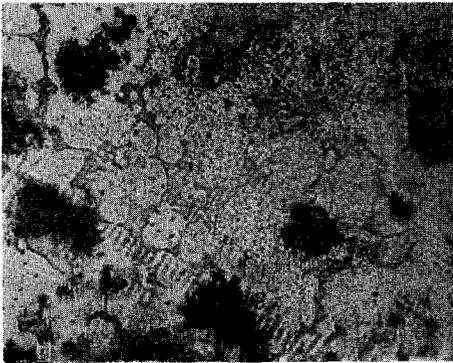


写真 34 内側附近 (中央寄り) × 90  
(赤血塩アルカリ液)

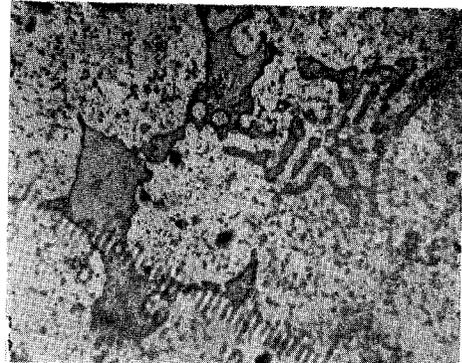


写真 35 左拡大 × 300

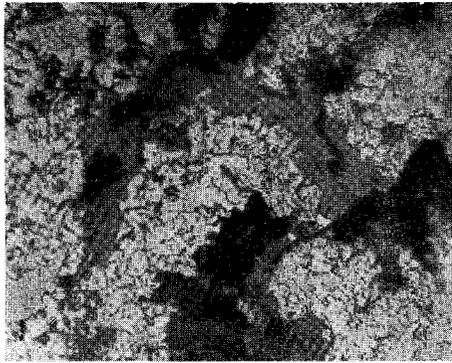


写真 36 中央附近 ×300  
(赤血塩アルカリ液)

ンタイトと硫化物が混在している。主体はパーライトである。

ii) 中央附近—写真 29 に見られるように、細長い黒鉛と太い黒鉛が混在しており、さらにフェライト粒子も見えている。

iii) 外側附近—写真には示していないが、火分セメントタイトが減少している。

b) 試片 B について

全般的に云い得ることは、相当に腐蝕が進行しているとともに、加熱の強いためもあつて

て、相当に組織が変化して来ている (写真 30~写真 36 を参照)。

i) 内側附近—写真 30~写真 33 に見られる通り、パーライトが少なくなり、黒鉛の微細粒子が存在すると同時に、大きい黒鉛片に細かいひげ状の黒鉛が連続的についでいるのが目立つている。特に太い黒鉛の周囲には 5% HNO<sub>3</sub> アルコール液でも腐蝕されない部分が見られ (写真 31 参照)、これはピクリン酸ソーダによる腐蝕では他の部分よりも着色しているが、赤血塩アルカリ溶液では現われていない。これは多分硫化物であつて、黒鉛と鉄の間隙を通つて材料内に侵入した硫黄により生じた硫化鉄であろうと考えられる。

ii) 中央附近—写真 34, 写真 35 からわかるように、比較的大きな Steadite らしい粒子が散在すると同時に、また写真 36 のように黒鉛の周囲に各種のエッチによつても色の変化しない部分 (常に灰色を示す) があり、これは酸化物と思われる。

iii) 外側附近—写真には示していないが、ここでは全く黒鉛とフェライトのみである。もちろん ii) でのべた酸化物も混在する。

### III. 総合考察

これまで、普通鑄鉄および特殊鑄鉄に関して、その硬度分布と顕微鏡的観察を行なつたが、これらの結果を総合するに、硫黄による腐蝕の進行とともに、次の三種の変化が起ると考えられる。

a) 最初釜材の内外ともにセメントタイト+パーライトの組織であつたものが、内側では地鉄の腐蝕されるにしたがつて、初析セメントタイトが分解され、黒鉛を生成するため、パーライトも粗粒となり、これによつて内側の炭素濃度が黒鉛をも含めて高くなり、一方、硬度は黒鉛量増加のため幾分減少する。

b) 外側部分では、最初は鑄造時に生成した原組織のまままで当分続く。

c) 腐蝕(および加熱)が相当進行すると、外側でもセメンタイトの分解により黒鉛の形成が行なわれ、これと同時に脱炭も起り、結局、フェライト+黒鉛の組織となつて軟かくなる。

以上の組織変化から、最初ある程度の腐蝕によつて黒鉛を生成するため、全般的に硬度が降下するが、内側においては炭素の濃化(および硫化物の混入をも含む)により硬度保持(あるいは硬度増加)が見られるため、外側での組織維持から中央部のみ軟化が見られ、さらに腐蝕が進行すれば、外側でのセメンタイトの分解(黒鉛生成)が著しくなり、さらに脱炭をも生じて先の第5図Bの曲線のごとくなるものと考えられる。

したがつて、かかる最終状態から見れば、大きな黒鉛片のあるフェライト組織となり、黒鉛の大小、形状により機械的強度がなくなり、一方さらに黒鉛の間隙を通つて、内側より硫化物、外側より酸化物が生成して行き、さらに亀裂の拡大、ひいては破損の恐れが急激に増大することになる。

先の現場調査の結果にもある通り、特殊鑄鉄釜では破損までに扁平に変形するのであるが、これは材料の軟化が特に大であるためと思われるが、一方普通鑄鉄釜ではかかる状態にならない前に機械的強度の劣化により亀裂破損に到るものと考えられる。

以上の考察から判断すると、たとえ最初は白鑄鉄製であつても、長期使用により鼠鑄鉄に変化し、さらにこれが黒鉛の粗大化によつて、かえつて黒鉛が悪影響を与えることが考えられるが、どちらかと言えば、白鑄鉄の方がその分解、変化までに時間を要するであろう。そのため、短時間での腐蝕試験結果では、鼠鑄鉄にくらべて良好な結果を与えるものと考えられる。

したがつて鑄鉄のセメンタイト分解を阻止するために、他の合金元素を添加することは、より効果的であると考えられるが、かかる作用を有する元素はCrを始めとして<sup>7)</sup>他に多くあり、これは耐熱特殊鋼の見地からも相当研究されているが、熔解鑄造の際に鑄鉄の黒鉛化を妨げる傾向のあるものが一応良好とも思われる<sup>7)</sup>。特に、硫黄が存在する場合には有効であることは現場的にも知られており<sup>8)</sup>(もちろんこれはSi%にも左右される)、アルミニウムも約0.2%以上ではその効果が大きい<sup>7)</sup>。しかして、この元素はまた耐硫化性においてもすぐれていることから、さらに材質改善の見地からも特に注目すべきことであろうと思われる。しかしまた白鑄鉄の黒鉛化については、AlがSiと同程度の作用をすることも報告されており<sup>9)</sup>、この点では鑄鉄の長期使用においては、悪影響を与える結果ともなる。さらに、材料の強化および炭化物安定化のための添加元素が硫化物生成の際に、かえつてスケールの厚さを増大する結果になることも

7) 三島・三島：“合金学”(上)、共立出版社(昭和29年) p. 131.

8) 北海道硫黄株式会社幌別鉍業所において釜材スクラップの再成品使用の場合が比較的命数が良いことを報告している。

9) 菊田：“鑄物本質論”。工業図書株式会社(昭和17年) p. 136によれば0.25% Al含有鑄鉄までの研究結果である。

あり得るため、これらについては今後さらに研究を要する重要な問題であると考えられる。

#### IV. 要 約

現場使用の二、三の鑄鉄釜について、その腐蝕の進行状況および材質の変化を調査；研究した結果、次の事実が判明した。すなわち

1) 最初白鑄鉄の釜材であつても、長期の使用中に鼠鑄鉄に変化し、さらに黒鉛を粗大にし、これが腐蝕雰囲気侵入を助け、機械的強度の劣化とともに早期破損の原因となる。

2) 釜材内側附近は、腐蝕の進行とともに一時硬度が上昇するが、さらに長期間の使用では、内側でも黒鉛化を生ずる。

3) したがつて、鑄鉄の黒鉛化を妨ぐ合金元素の添加が望ましいが、さらに合金元素が耐硫化性を具備したものであることが望ましい。

本研究を行なうにあたり、試料および現場の諸条件調査をこころよく御援助下さつた北海道硫黄株式会社幌別鉱業所に対し厚く感謝の意を表するとともに、本研究費の一部を北海道科学研究助成金によつたことを附記して謝意を表する次第である。

(昭和33年4月30日受理)