



不銹鋼製硫黄精錬釜に関する調査ならびに研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 西田, 恵三 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3073

不銹鋼製硫黄精鍊釜に関する 調査ならびに研究

西 田 惠 三

Investigations of Stainless Steel Oven corroded on Sulfur Smelting

Keizo Nishida

Abstract

Some test pieces were prepared out of stainless steel oven (12% Cr) corroded on sulfur smelting, and examined by sulfur-print, hardness test, chemical analysis and microscopic examination with many etchants.

The results are as follows:

1. On such smelting the wall of the oven shows flat corrosion, which proceed specifically in intercrystalline type.
2. The inner wall increases hardness and is much enriched with carbon.

From the above, it is more likely that chromium carbide particles are modified in composition and shape, and then, mostly corroded with decomposition.

I 緒 言

現今、硫黄精鍊の一方法として「焼取法」と称する蒸溜法が一般に用いられているが、これは硫黄鉱石（他は主に黄鉄鉱）を密閉容器内に装入し、これを外部加熱により硫黄蒸気として分離し、別の箇所へ凝縮させる方法である。この容器として使用される材料は、最も普通には鑄鉄であるが、これの平均寿命が大體8ヶ月内外で、これが交換、改築には多大の労力と経費を要するため、これに代る良質の釜材として不銹鋼鑄物が推奨されている。

北海道幌別鉱業所においては昭和25年より某社製不銹鋼釜3ヶを用い、その試験を行つて来たが、その結果は大略次の様であつた¹。すなわち、A、B、C3ヶの不銹鋼釜を色々な位置に据付け、鑄鉄釜と共に第1期(8.7ヶ月)第2期(7ヶ月)第3期(5.3ヶ月)および第4期(2ヶ月)に別けて試験を行つた。各期毎に破損した鑄鉄釜の交換改築を行うと同時に、A、B釜の場所も夫々変え、かつその火焰の直接当る場所も変えて試験操業を行つたが、C釜のみは同じ位置

1 不銹鋼製精鍊釜の試験結果報告、幌別鉱業所（昭和27年）

に固定のままであつた。この結果、Cは16ヶ月で破損し、Aは21.3ヶ月で破損し、Bは本期間中（23ヶ月）破損しなかつた。この期間中の硫化鉄スケール発生状況および耐久月数は第1表の通りである。

第 1 表

期 間	第1期間 (8.7ヶ月)	第2期間 (7ヶ月)	第3期間 (5.3ヶ月)	耐久月数	備 考
鑄鉄釜 (平均)	破損38%	破損50%	破損50%	最大 8.2ヶ月	各期毎に破損 新釜と交換
不 銹 鋼	A	完全 5%	完全 9%	破損25%	21ヶ月
	B	// 6%	// 12~14%	完全25%	23ヶ月以上
	C	// 10%	破損部30% その他14%	—	16ヶ月
釜 平均	7%	12%	25%		

以上の結果、耐久度の点で確かに不銹鋼製は鑄鉄製にくらべて優秀であることは明かでありまた他にも2~3の長所が認められるが、価格の点を考えれば必ずしも経済的であるとは云い難い現況にある。

他の硫黄精錬所（たとえば松尾鋳業所）においては、同質の釜でもはるかに耐久度が大であることが報告されている。これは勿論その使用状態の差異によるが、さらに原鉱石から来る特殊要因によるものであろう。とくに当鋳業所においては釜の内部表面に生成したスケールが相当厚くなる傾向があり、しかも各装入毎（1回焼取りに約8時間を要する）に、これが除去は非常に困難である。

本研究においては、この試験釜の材質を調査研究し、不銹鋼が接触する熔融硫黄または硫黄蒸気に対していかなる挙動をするか、その過程を研討した結果を報告し、これを基礎にして、良好な耐蝕性のある材料の研究に対する指針とした。

II 試料採取および研究方法

本研究に用いた釜は前記Aの釜であつて、その破損状況は写真1および第1図に示す通りである。この釜から破損箇所に近いもの（4.5mm~7mm厚を有し、これをA-Iと呼ぶ）、それより肉厚の少し大なる部分（11mm内外の厚さを有し、これをA-IIと呼ぶ）、および2枚釜上蓋の縁端部分（A-IIIと呼ぶ）を採取した。A-I；A-II、は共に熔融硫黄の接触する部分であり、釜の底に近いので、相当の加熱侵蝕を受けていると考えられ、A-IIIは比較的低温で、硫黄蒸気の接触する部分であるので、その侵蝕度は少いと考えてよいであろう。また釜の内面；外面部分の各種試験を行うため、厚さ10~12mmの箇所から平板状の試験片を取つた。内側の

試験片の肉厚は3mmとし、これをA-IV-Iと呼び、外側の試験片をA-IV-Oと呼ぶことにする。ただしこれは同一材料を内外2分したものでなく、試料調整の便宜上なるべく近くの別々の材料の片側のみを用いた(第1図に各試験片採取場所を示した)。

研究方法としては次に列記する通りであつて上記試験片を用いて行つたが、その外にも必要に応じて他の箇所の試験片をも用いた。

(1) 破断面の肉眼的観察

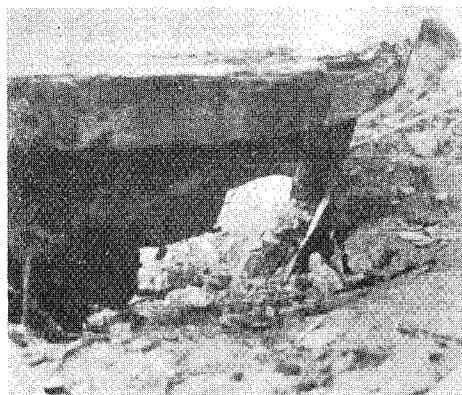
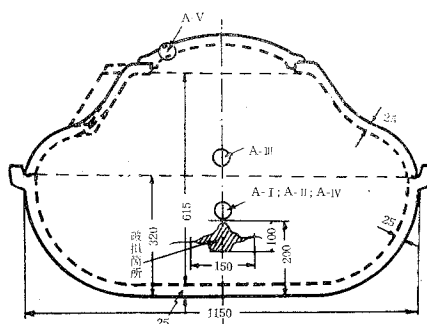


写真 1. 破損釜の現況



第1図 精鍊釜の形状および試料採取箇所(略図)

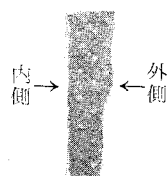


写真 2a. 硫黄プリント (A-I)

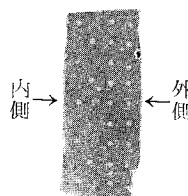


写真 2b. 硫黄プリント (A-II)

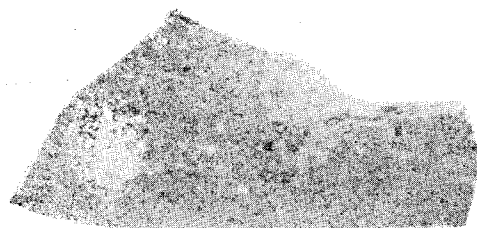


写真 3a. 硫黄プリント (A-IV-I内面)

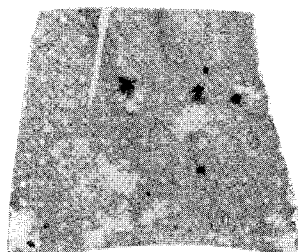


写真 3b. 硫黄プリント (A-IV-O外面)

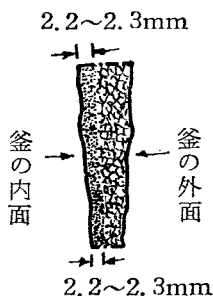
(2) 硫黄プリントによる検査。

(3) 硬度測定。平板状試験片に対してはロツクウェル硬度計。試験片断面に対してはピツコース微少硬度計を使用。

- (4) 化学分析。
 (5) 顕微鏡的観察。

次にその各項についてのべる。

Ⅲ 破断面の肉眼的観察



第2図 試片A-Iの
破断面組織 (略図)

試片A-Iの破断面を観察するに第2図に略示した通り、内表面より約2mm以内は非常に細粒緻密状の破断組織を示し、一方外側は粗粒状に破断される。すなわち内外2層に分れているのが肉眼的に見られる。A-IIについても同様であつてその境界は判然としているが、A-IIIではその変化が急激でない。とくに内層部分は、内面の凹凸にはほぼ平行した厚さを有している。侵蝕によつて釜材の肉厚が減少して来ても、内層の厚さに大差がない。一方外層の肉厚は釜材の肉厚の減少と共に減少し、著しく変化している。従つて、この内層の組織は二次的なものであつて、最初外層のごとき組織に一樣にあつたものが、侵蝕の進行と共に、内層が生成して来たものと推定される。

Ⅳ 硫黄プリントによる検査

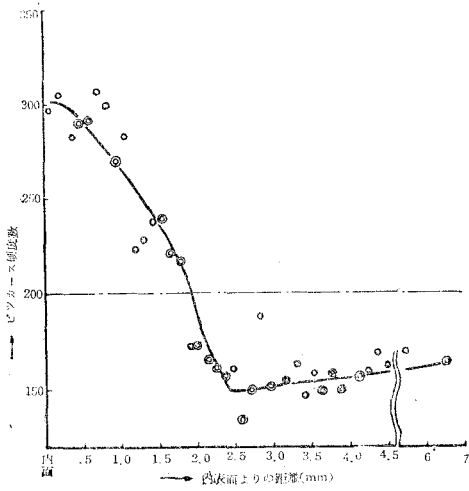
硫黄侵蝕による試片断面の硫黄分布を見るため、普通用いる方法で硫黄プリントを行つた。その結果は写真2aおよび2bである。これによると断面的には硫黄について大差がない様に見える。又A-IVについては写真3aおよび3bであつて、この場合には内外両面で凹所にある残留スケールの部分で著しく着色されている外はいずれも差が認められなかつた。

Ⅴ 硬度測定

最初ロックウェル硬度計Bスケールで測定したが、A-I; A-IIでは内層部分が他より硬度が大であることは知られても、その詳細は不明であるので、ピツカース微小硬度計(荷重=100gr)を用いた。その結果は第3図、第4図、および第5図に示される通りである。本試片中には後述する通りクロム炭化物があるためその測定値が多少ばらつきを示すが、それでも明らかに内層の、しかも内面に近い程高い値を示すのが判然としている。そして大体内面附近の305の一定値から2.5~3mmまで大体直線的に減少して行き、外層では大体205~201となつて一定となつている。(A-II; A-III)。一方A-Iでは外層の硬度が更に急激に減少して105まで降下している。これら試片の使用前の肉厚が約25mmであるから、これらの外面を一致させて3者を重ねて示せば第6図の通りになる。これによれば、侵蝕が進行する程その硬度減少曲線の傾斜が急となり、さらに外層の硬度も一層降下して来る。

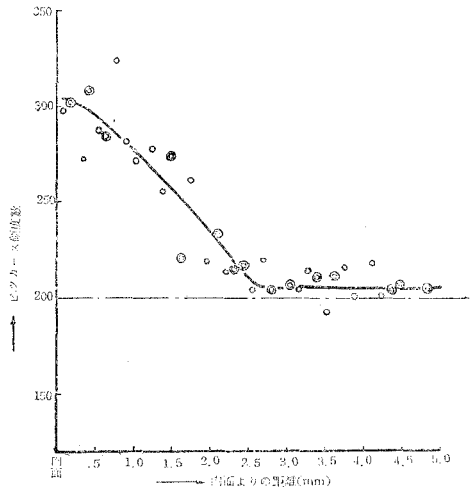
第3図 試片A-Iの断面硬度

ビツカース微少硬度計 (荷重=100gr)による



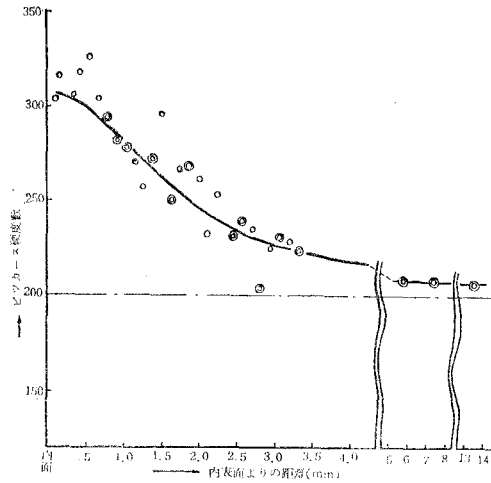
第4図 試片A-IIの断面硬度

ビツカース微少硬度計 (荷重=100gr)による

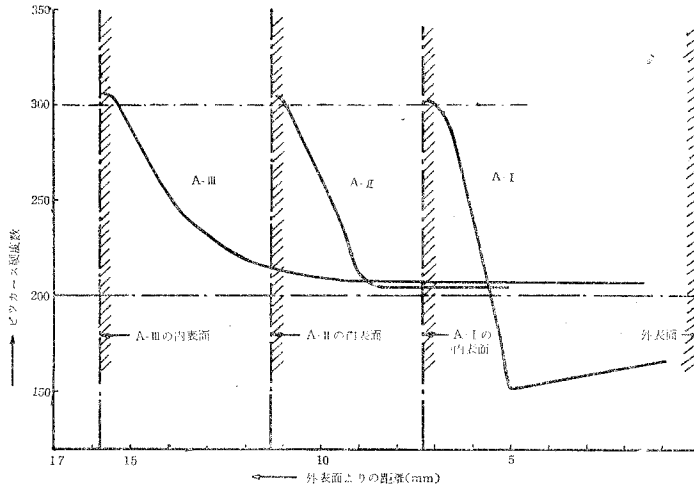


第5図 試片A-IIIの断面硬度

ビツカース微少硬度計 (荷重=100gr)による

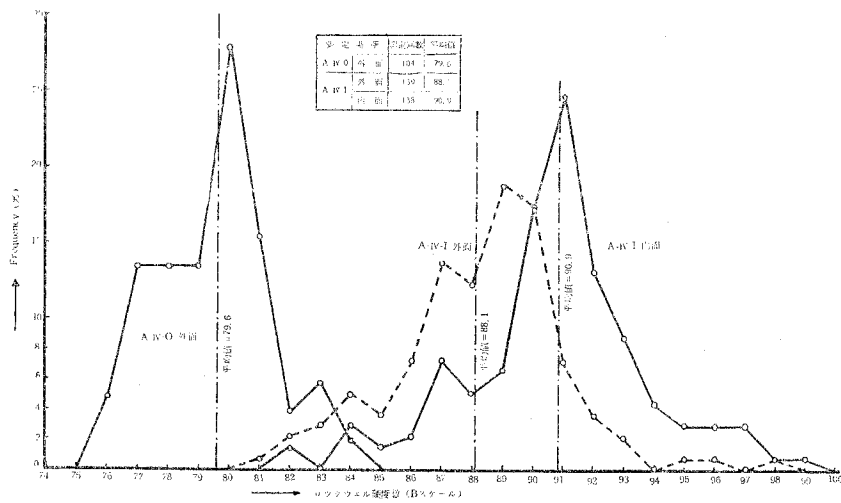


第 6 図 各試片断面硬度の比較



次に A-IV-O; A-IV-I についてその硬度をロツクウェル (Bスケール) で測定した結果は第7図である。相当のばらつきがあるが、これは先にも述べた通り、曲面状釜材から平板状試験片を調整するために生ずるものと思われる。これらの結果によつてもまた、内層、外層の硬度の相違が明らかである。(後掲の第9図; 第10図にその硬度分布を実際の場所において示した)。

第 7 図 試片A-IVの硬度分布 (ロツクウェルBスケール)



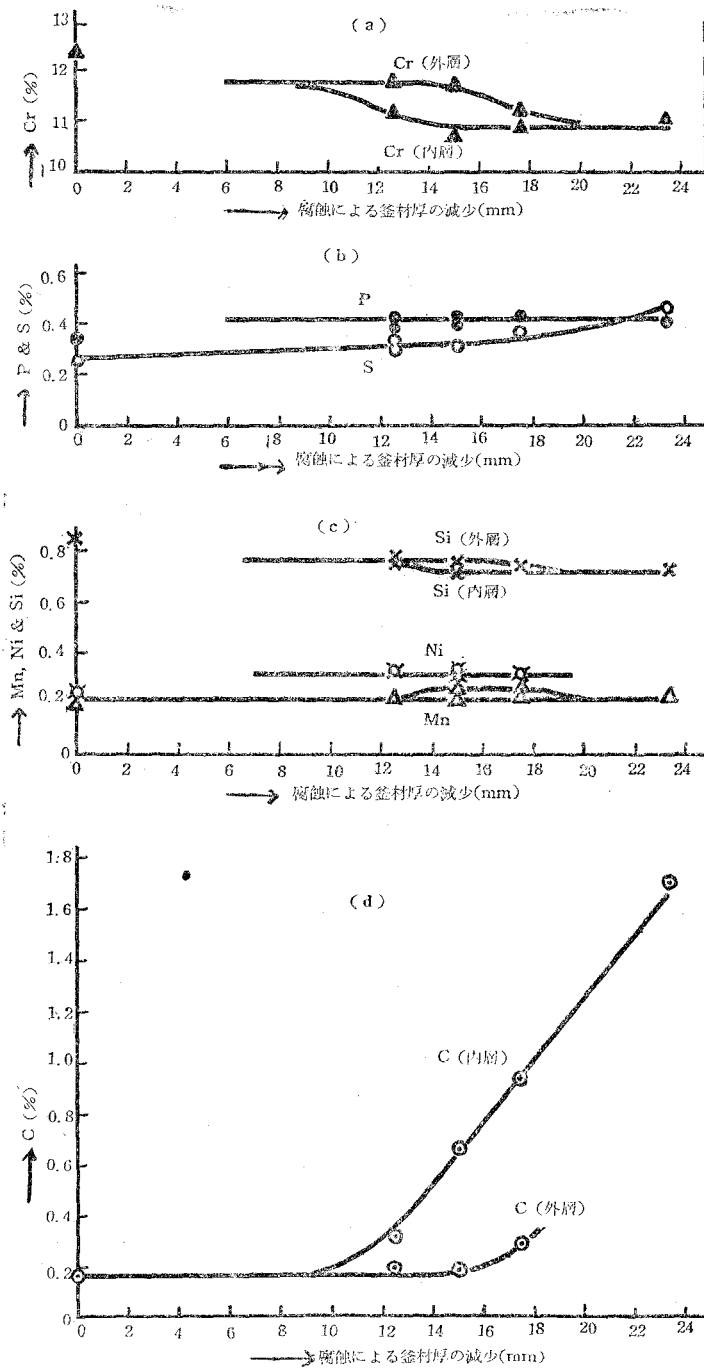
VI 試験片の化学分析

化学分析には直接前記試料は用いず、色々な厚さまで腐蝕した釜材の各部（なるべく破損箇所に近いもの）を用いた。分析に当つては、内表面から薄層を分離して行うことが困難であるので、大体内層、外層に2分してそれぞれについて行つたが、*その細部は第2表に併記してある。この表中の成分の外にMoは痕跡であり、またCuについては大体0.3%位あるが試料の不足から全部については分析出来なかつた。さらにこれらの値を、横軸に腐蝕減少厚(mm)をとつて図示したものが第8図(a), (b), (c)および(d)である。もちろんこれらの値は各層についての平均値であつて、そのおのおのにおいても場所により成分の変化があることは当然考えられる。

第2表 釜材の各腐蝕部分の分析結果

試料	成分(%)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	備考	
		原材	0.17	0.95	0.21	.035	.026	0.25	12.42	釜材の外層部分を使用
A	内層	0.32	0.77	0.22	.042	.033	0.32	11.22	3.3%厚	全厚=12.5%
	外層	0.19	0.78	0.22	.039	.032	0.32	11.80	7.3%厚	
B	内層	0.66	0.72	0.25	.041	—	0.31	10.75	2.8%厚	全厚=10%
	外層	0.18	0.75	0.21	.042	.032	0.32	11.76	4.5%厚	
C	内層	0.93	—	0.25	—	—	—	10.92	2.5%厚	全厚=7.5%
	外層	0.29	0.73	0.23	.043	.037	0.31	11.22	4.0%厚	
D	内層	1.70	0.72	0.22	.041	.047	—	11.10	破面より内層のみであることを認めた。全厚は最大 1.75%	

* 日本製鋼所室蘭製作所前川博士の好意による。



第 8 図 塗材の腐蝕による成分の変化

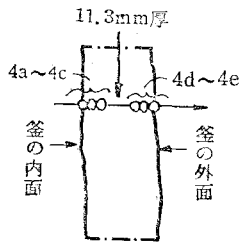
これによれば、Si, Mn, Ni, および P などはほとんど変化なく、Cr は約 1% の減少を内層において示している。S の変化は内外両層共同一量で、腐蝕の増加と共に漸次増しているが、(約 2 倍となる)、これは試料面上のスケール除去が不十分な事も加算されているので、事実はこちらよりもはるかに少いと考えられる。ただ、(d) の C 量は著しく変化し、腐蝕の進行と共に内層の濃度が急激に上昇し、試験片 D-I では 1.7% C にもなっているのは注目に値する。しかし、鉄石から C が来ることは考えられず、また釜内に炭素分を添加したものでないとするれば、これは侵蝕の進行につれて C が釜材の外部に出て行くのではなく、内部に残留すると考えるべきであろう。Cr はこの残留した炭素と結合し、その炭化物の量が増加し、一層極部分的に濃度差を生ずる訳であるが、釜材の断面の厚さから考えれば、平均してその濃度差が生じないのであろう

Ⅶ 釜材組織の顕微鏡的観察

これまで諸測定に使用した試片についてその顕微鏡組織を観察した。村上氏等²⁾によれば各種試薬によつてクロム鋼中に存在する炭化物の性状を区別出来ることを挙げているが、著者はこれによつて本材料における炭化物の性質を定性的に観察した。次にこれを列記する。

(i) グリセレギア腐蝕* による組織

試片については写真 4a~4e に示す通りであつて、写真 4c までは内層に属し写真 4d 以下は外層に属している。これによれば同一腐蝕条件でも内層母材が他の部分よりも腐蝕液に対して敏感であることがわかる。(この写真中黒斑点は試薬による組織検出後、大気による腐蝕によつて生じたものである。) A-I についても同様である。又特に上部のあまり腐蝕されていない蓋材の外層部分(これを A-V と呼ぶ)の組織を示せば写真 5 であり、これと比較すれば A-II では炭化物粒子の方向性がなくなりまたその形も大きい粒状を呈しているのがわかる。



試片 A-II の写真撮影箇所(断面略図)

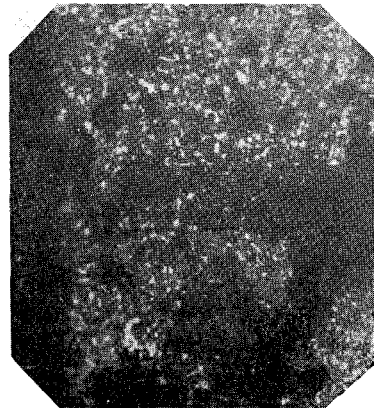


写真 4a 釜の内表面 $\times 250 \times \frac{8}{9}$

2) 村上, 錦織, 岡; 金属の研究 vol. 6, No. 9 (1929)
初田敦衛; 金属の研究 vol. 8, No. 2 (1931)

* グリセレギア試薬; HCl : HNO₃ : グリセリン = 3 : 1 : 2。これで常温 12 秒の腐蝕を行った。

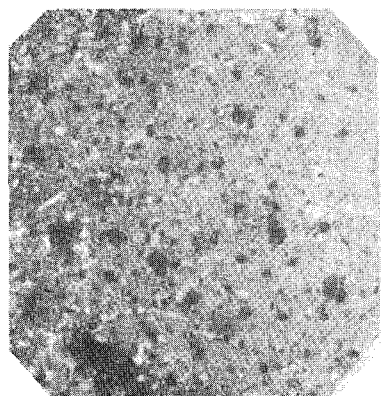


写真 4b. 内面より 0.5mm $\times 250 \times \frac{8}{9}$

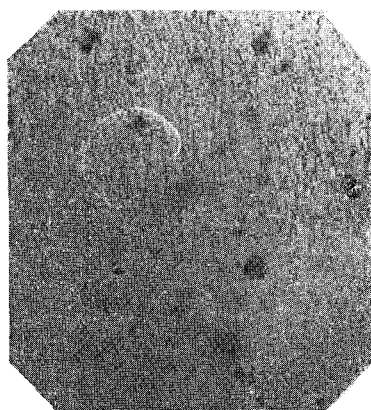


写真 4c. 内面より 2.3mm $\times 250 \times \frac{8}{9}$



写真 4d. 内面より 9.9mm $\times 250 \times \frac{8}{9}$

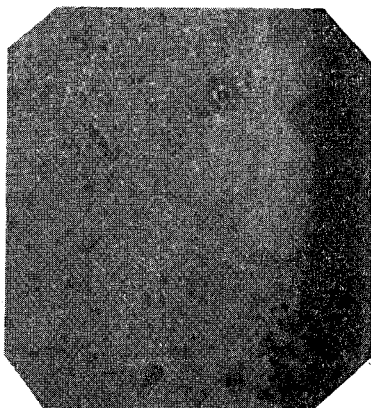


写真 4e. 蓋の外表面 $\times 250 \times \frac{8}{9}$

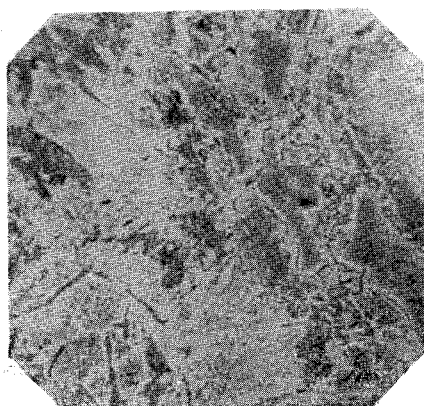


写真 5. 蓋材の組織 $\times 300 \times \frac{8}{9}$

次に平板試片 (A-IV) の組織を見ると、写真 6a~6g は内層内面で、写真 7a~7b は内層外面である。写真 6a~6c によれば内面における硫黄の侵蝕は結晶粒界腐蝕によることが明かであるが、これは比較的浅く、むしろ全面的に腐蝕されて行く。また写真 6d, 6e および 6g の様に微細粒子と少し大形な粒子 (この中に更に微粒子が析出している) とから成る組織と、一方 6f, 7a および 7b の様に単純な大形粒子のみが見られる組織とに大別される。そして前者は比較的硬度が低く、後者 (特に写真 7a の組織) は硬度が大である。第 9 図および第 10 図にこれらの硬度分布とその写真場所を示した。

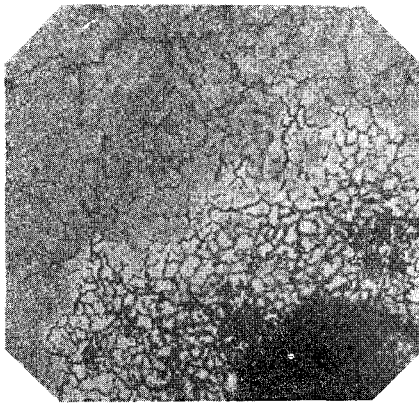


写真 6a. (エッチなし) $\times 45 \times \frac{8}{9}$

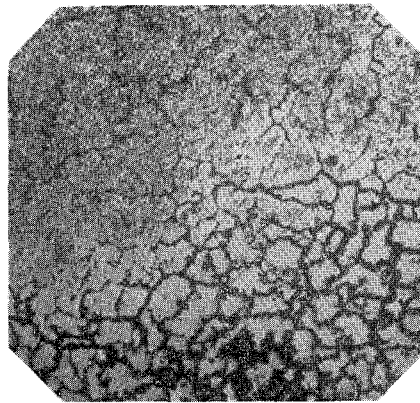


写真 6b. 6a. の拡大 $\times 90 \times \frac{8}{9}$

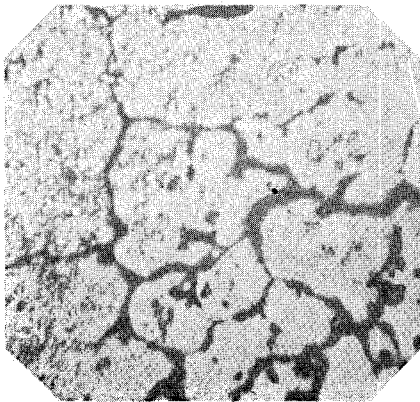


写真 6c. 6b. の拡大 $\times 300 \times \frac{8}{9}$

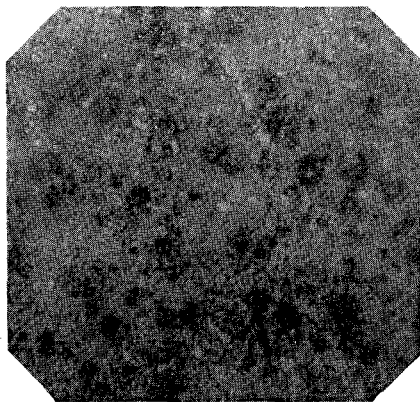


写真 6d. $\times 300 \times \frac{8}{9}$

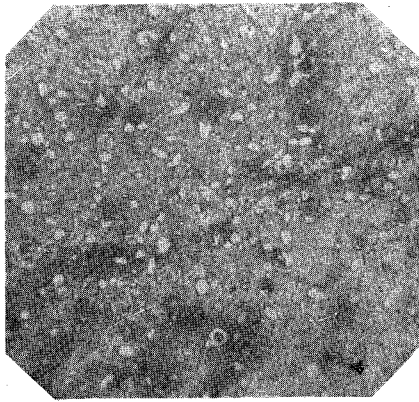


写真 6e. $\times 300 \times \frac{8}{9}$

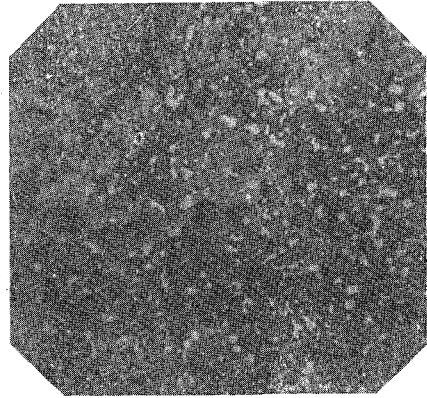


写真 6f. $\times 300 \times \frac{8}{9}$

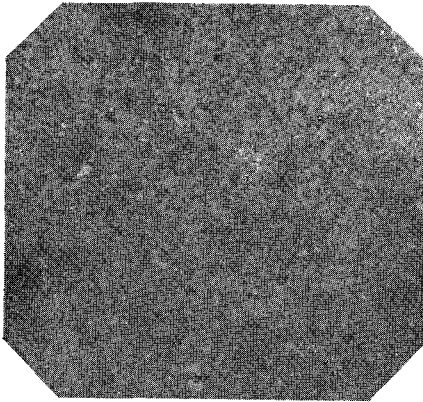
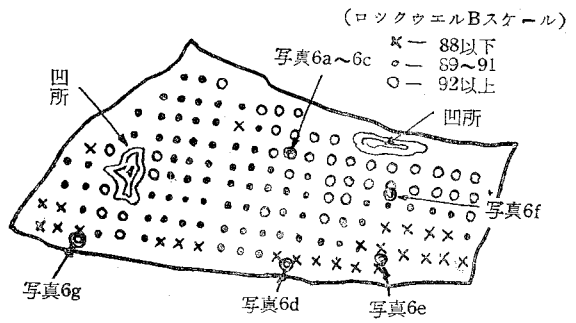


写真 6g. $\times 300 \times \frac{8}{9}$



第9図 試片A-IV-I内面の硬度分布
および写真6a~6gの場所

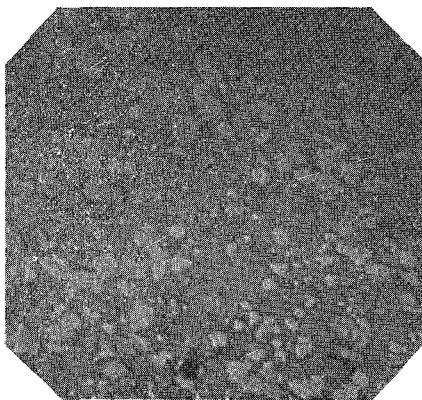


写真 7a. $\times 300 \times \frac{8}{9}$

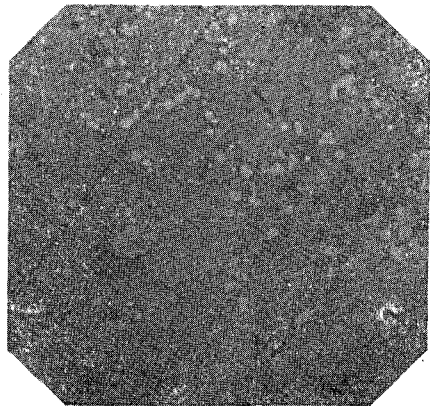
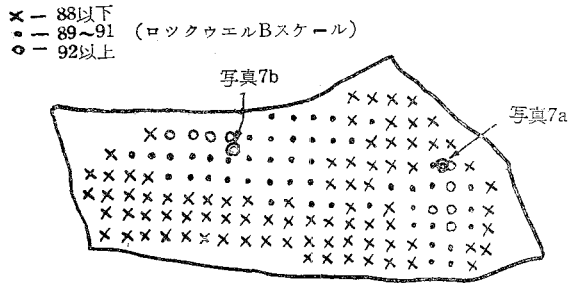


写真 7b. $\times 300 \times \frac{8}{9}$



第10図 試片A-IV-I外面の硬度分布および写真7a; 7bの場所

(ii) また上蓋材A-IIIを特にピクリン酸ソーダ溶液で5分間煮沸したものの組織は写真8に示す通りである。

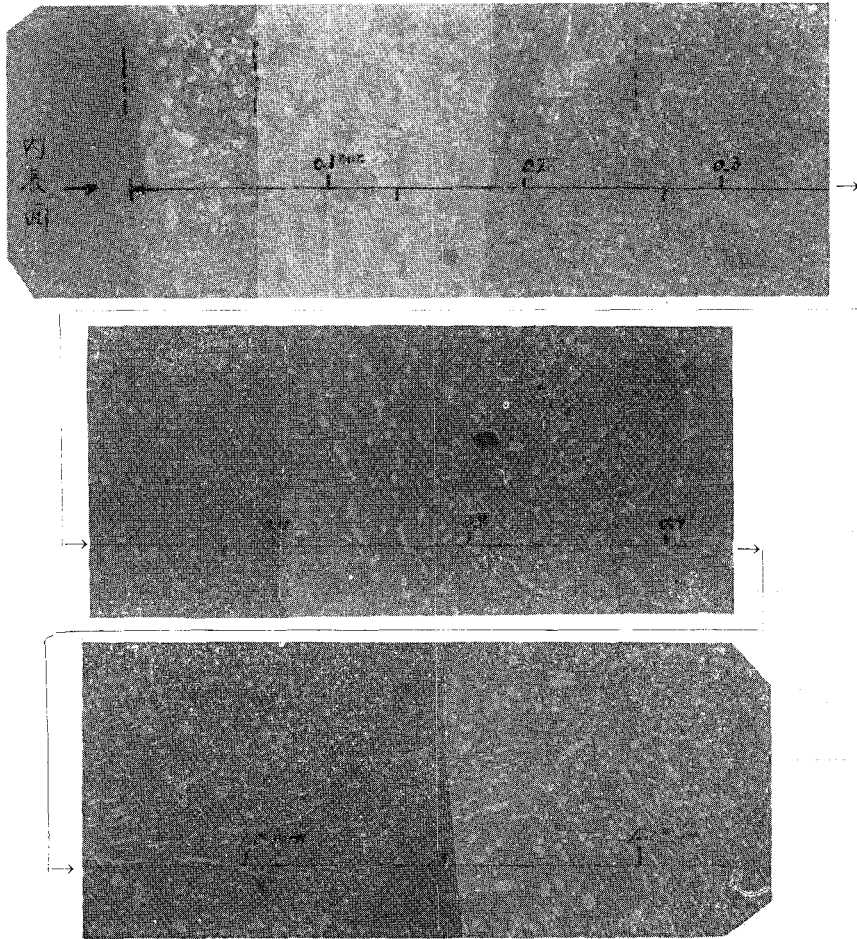


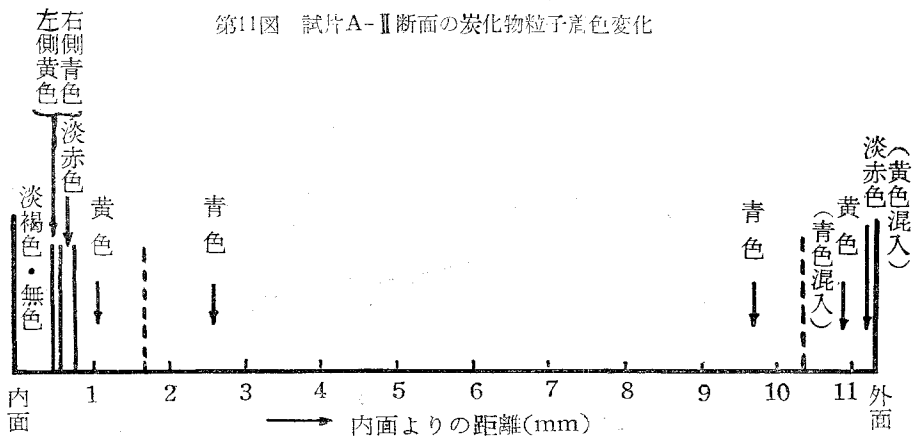
写真 8. 上蓋材A-IIIの組織

$\times 300 \times \frac{8}{9}$

これによればやはり炭化物粒子は腐蝕されておらず素地は内面より約 1.5mmまで着色が大である。また粒子も内面から 0.5mmまではその中にさらに微粒子が析出しているが、それより内部に入るとそれが見られない。そしてもつと内部（約 0.9mm以上）では明らかに炭化物粒子が素地結晶粒界およびその中のある面上に析出しているのが見られ、さらに内部ではこの粒子の寸法が小さくなっている。

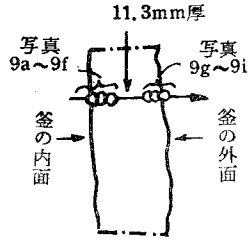
(iii) 村上氏試薬腐蝕*による組織

これを A-II について示せば写真 9a~9g の通りであつて、内層内面附近では境界の判然としない淡褐色粒子と、着色せざにうすい輪廓のみを示す粒子とが混在し、内表面に近い程前者が多い。写真に附記した様に、これから内部に進むにつれて炭化物粒子の色が変化して行くが、これを図解すれば大要第 11 図の様になる。



しかして写真 9d では 1 枚の粒子でも周囲が淡赤色で中央が黄色を示すがその色の境界が明瞭でない。一方写真 9c に見るごとく左方の粒子では青色と黄色の境界が判然としている。従つて後者の場合にはかかる粒子の中心部と周辺部とは組成の相違も考えられる。また A-III については写真 10a~10c に示されるごとく、10a では前述の通りであるが、10b では殆んど淡赤色粒子である。

* 村上氏試薬：赤血塩 10gr, KOH 10gr, 水 100cc からなる溶液。これで常温 40 秒の腐蝕を行った。



試片A-IIの写真撮影箇所(断面略図)

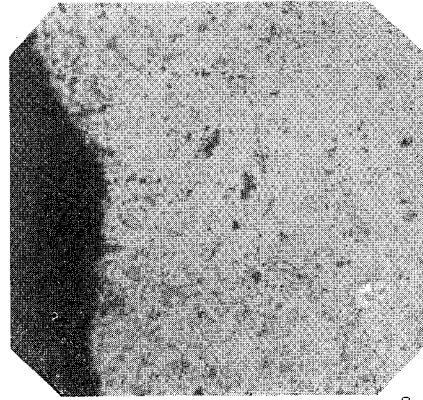


写真 9a. 内表面附近 $\times 300 \times \frac{8}{9}$

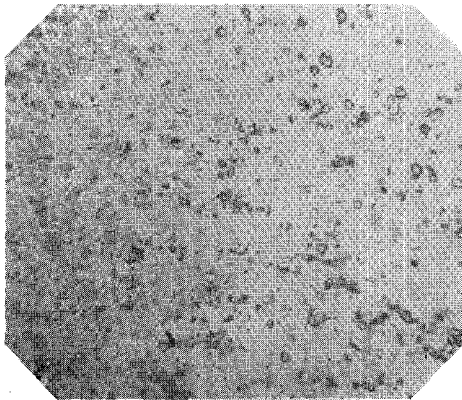


写真 9b. 内面より0.5mm $\times 300 \times \frac{8}{9}$

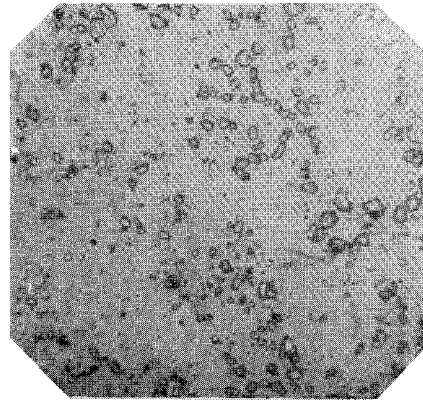


写真 9c. 内面より0.6mm $\times 300 \times \frac{8}{9}$

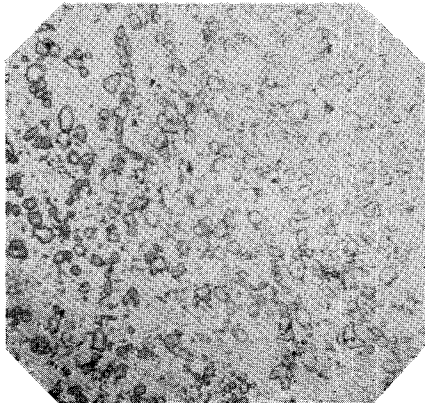


写真 9d. 内面より0.8mm $\times 300 \times \frac{8}{9}$

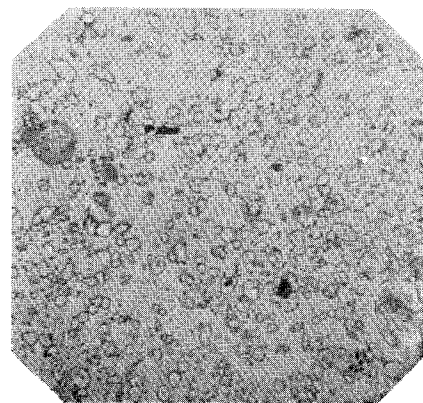


写真 9e. 内面より1.1mm $\times 300 \times \frac{8}{9}$

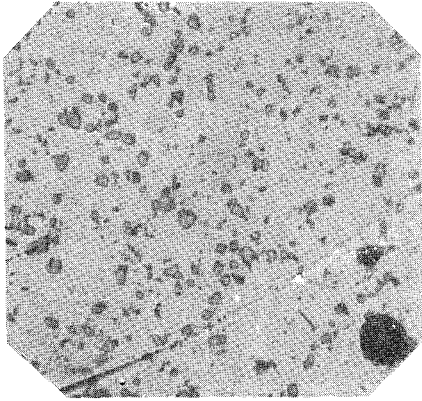


写真 9f. 内面より2.6mm $\times 300 \times \frac{8}{9}$

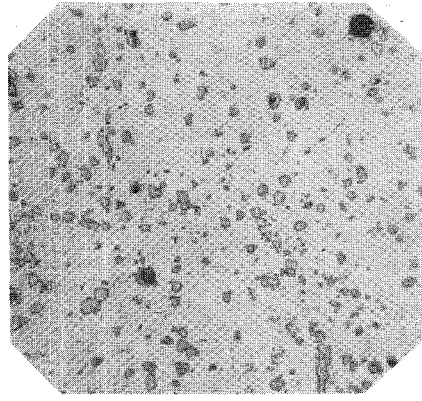


写真 9g. 内面より9.7mm
(外面より1.6mm) $\times 300 \times \frac{8}{9}$

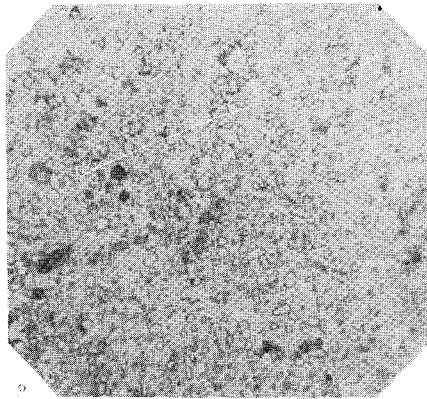


写真 9h. 内面より10.9mm
(外面より0.4mm) $\times 300 \times \frac{8}{9}$

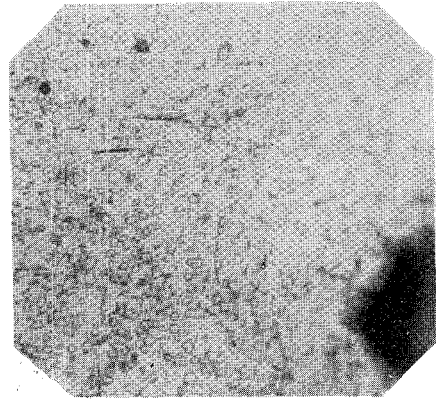


写真 9i. 外部表面附近 $\times 300 \times \frac{8}{9}$

- 写真 9a. — 着色粒子（粒界不明確，淡褐色）と無色粒子の潜在を示す。
 写真 9b. — 右方の粒子は黄色を示す。
 写真 9c. — 粒子は青色を示す。右方に行くに従って淡赤色粒子が多くなる。
 写真 9d. — 左方は淡赤色，右方は黄色を示す。
 写真 9e. — 黄色粒子を示す。
 写真 9f. — 青色粒子を示す。
 写真 9g. — 青色粒子を示す。
 写真 9h. — 大部分は黄色粒子で，その中に青色粒子を混在する。
 写真 9i. — 大部分は淡赤色粒子であるが，黄色粒子も混在する。

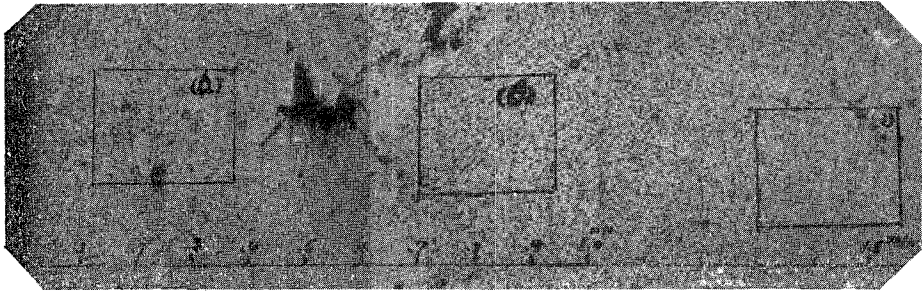


写真 10a. 試片A-IIIの断面の組織

$\times 9 \times \frac{8}{9}$

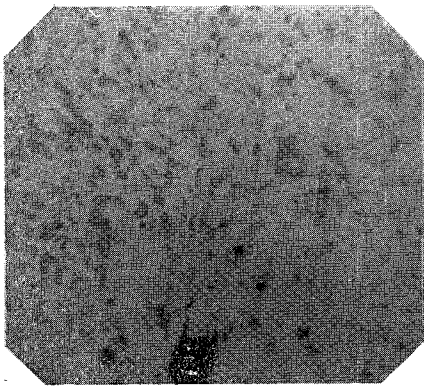


写真 10b. 10aの部分拡大 $\times 300 \times \frac{9}{8}$

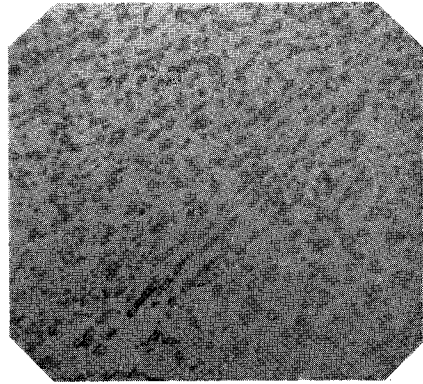
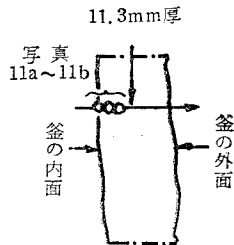


写真10c. 10aの部分拡大 $\times 300 \times \frac{8}{9}$

(iv) 加熱した村上氏試薬による場合 (60°Cで1分間腐蝕)



試片A-IIの写真撮影箇所(断面略図)

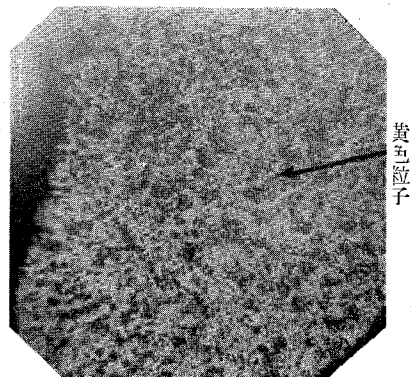


写真 11a. 内表面附近 $\times 300 \times \frac{8}{9}$

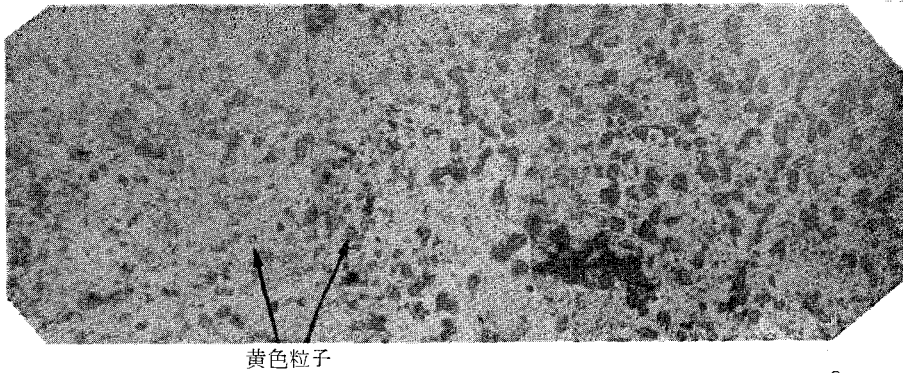


写真 11b. 内表面より 0.2~0.4mmの間

×300 × $\frac{8}{9}$

A-II については写真 11a, 11bに見られる通り、内層内面附近の粒子まで赤褐色となり、明かにその境界が示されている。たゞ黄色粒子がまだ存在し、しかもその内表面に近い程多くまた赤褐色粒子もその着色が他の場所に比べて少い事が見られる。

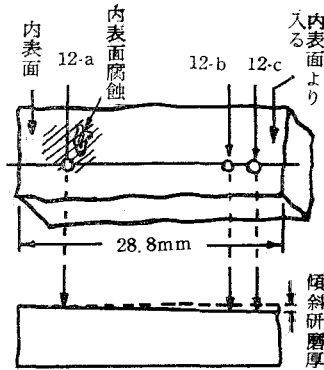
J. J. Gilman³によれば試薬による表面被膜の着色は干渉効果によるもので、被膜の性質はもちろん、その厚薄によつて変化し得るものであつて、腐蝕量の大小によつてその色が変わることになる。しかして炭化物の着色は腐蝕時間が長くなるに従つて、通常黄色で始まり、黄褐色を経て青色となり、最後に赤褐色となることを指摘している。もし均一に腐蝕されなければ、たとえその着色に変化があつてもこれによつてその性状を速断することは危険であるが、唯今の場合、(iii)におけるごとく内層の内面で粒子が明かに顕れないこと、および同一粒子内で境界を以つてその着色差が示されること、さらにまた着色粒子の傍に別の着色粒子が明瞭に混在することは、それぞれの粒子がその性状を異にすることが確実であろう。

また村上氏等によれば $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ はピクリン酸ソーダ溶液で煮沸すれば着色し、赤血塩アルカリ溶液(常温)では $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ が着色し、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{22}\text{C}_6$ では高温の場合にのみ着色することをのべている。唯今の場合には釜材の大部分には状態図から見て 0.18% C では $(\text{Cr}, \text{Fe})_{22}\text{C}_6$ が存在するが、内層内面では $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ が生成しているものと考えられる。さらに又 (iv) から見られるごとく内層内面附近には赤血塩アルカリ熱溶液でも腐蝕されない炭化物が生成していると考えられるであろう。1.7% C のとき、(状態図では $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3 + (\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$) ももちろんこれら炭化物中の Fe は相当の溶解範囲を有しているので、同一型の炭化物でもその含有量によつて大いに着色の度が変化することも予想され、内層の表面に近づくにつれてその減少が考えられるが、これらについての判別には内表面からの薄層分離による分析によらねばならず、唯今の所では確認していない。

3 J. J. Gilman; Trans. Am. Soc. Metals Vol. 44 (1952) pp. 566-595.

Ⅷ 綜 合 考 察

以上の諸測定結果ならびに考察を総合すると次の様に考えられる。すなわち、本研究に供した材料では硫黄腐蝕の進行につれてCが素地に残留する傾向を有する。これがため釜材の内面附近ではCの濃度が増し、これが素地のCrやFeと結合して炭化物を形成する。従つて素地のこの範囲内ではCrの固溶している量が減少し、一方炭化物の量が増加する。これが破断面の内層に緻密な様相を与えるであろう。しかして侵蝕度の異なる材料の内表面近くで殆んど同じ硬度を有することからこの場所では常に同一条件にあることが推定される。すなわち、ある種の炭化物がある一定量形成され、その状態で侵蝕されて行くであろう。たゞ侵蝕速度が異れば、特に温度による炭素の拡散速度が異なるので、その内層の中での炭化物の量（従つて炭素量）の勾配は著しく異つて来る事になる。本研究の範囲内においては釜材中で形成される最終炭化物については確定し得ないが、予想以上の炭化物となる可能性がある。しかしながら、さらに考えるべきことは、Cr鋼中における炭素は殆んど炭化物として存在することは明らかであるが、そうであれば、侵蝕につれてCrの変化がないとすると、炭素はその内表面で再び分離しなければならない事になる。これに関しては特に写真12a~12cに示したが、これは釜材内表面



試片表面写真撮影箇所(略図)

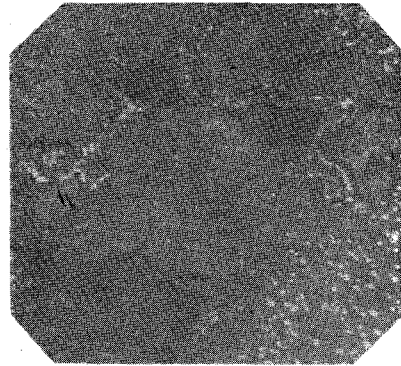


写真 12a. 内表面(平面組織)×300× $\frac{8}{9}$

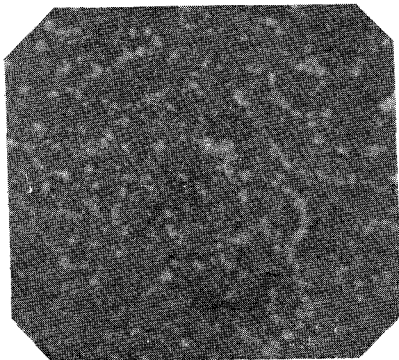


写真 12b. 12aより少し内部の組織×300× $\frac{8}{9}$

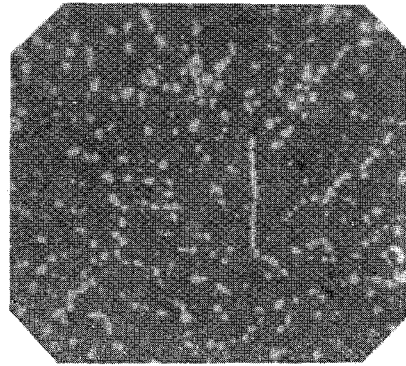


写真 12c. 12bより少し内部の組織×300× $\frac{8}{9}$

を極く微量傾斜研磨後ピクリン酸ソーダ溶液で7分間煮沸した組織である。写真a→b→cと漸次内層内表面から材料の内部に入った場所の組織を示すが、aの凹所附近では他の場所よりもはるかに炭化物粒子が減少しているのが見られる。また、微小硬度値もこの附近で250~260まで低下している。従つて、一部分こゝで分離した炭素はさらに内部に拡散してCrと結合することになる。しからば何故に炭素が残留するか？これに関しては唯今の処不明であつて今後の研究に待たなければならない。

さらに本研究の対称とした釜は現場における使用条件下にあり、その温度は焼取終了時には610~620°Cであり、異常加熱の発生する場合には720°Cにも上昇することがある。又粉鉱石の場合や釜内面にスケールが厚く附着した場合（最大50mmにもおよぶ）にはさらに加熱温度を高くするのが普通である。かゝる加熱条件の変化は又その材料の組織にも甚大な影響をおよぼす事は当然であつて、たゞ単なる腐蝕のみではなく、かゝる熱的效果もあわせて考慮する必要がある。

最後に、この種材質の不銹鋼を硫黄精錬釜に使用する場合には、炭素量が比較的多いと、侵蝕の進行と共にその内表面近くに濃化され、従つて炭化物生成のため素地のCr量が減少する結果、その耐蝕性に貢献するところが少いと予想される。従つてこの種目的に使用する材料には特に炭素量に注意しなければならない。

IX 要 約

以上のべた所を要約すると次の通りである。いわゆる12%Cr不銹鋼(0.75%Si, 0.29%C)製の硫黄精錬試験を行つた釜の材料について調査；研究を行つた結果次の事が明かとなつた：

1. 硫黄による腐蝕は全面的であるが、これは結晶粒界腐蝕による進行であることが示される。
2. ある程度以上侵蝕された釜の内表面近くでは異常に硬度が大である。しかもこの硬度の最高値はその侵蝕度によらずほぼ一定である。
3. この内層では炭素が濃化している。すなわち、かゝる使用条件では材料内に炭素が残留する傾向が強い。
4. 炭素の残留を基礎にして上記の諸現象を考察した。すなわち、内在する炭化物粒子が侵蝕の進行と共にその組成形状を変化し、最後に再び一部は分解して行くと考えられる。しかし炭化物の組成および炭素残留の原因についてはいまだ明かでない。

終りにのぞみ、本研究のために試料および調査事項などを心よく提供して下さつた北海道硫黄K. K. 幌別鉱業所所長山口清治氏を始め増子良男、長船正儀の両氏、その他の方々に対して

厚く御礼を申上げる。また本研究に対して終始御教示下さった北大工学部幸田教授ならびに日本製鋼所室蘭製作所前川博士に対して深く感謝すると共に、常時援助下さった本学金属工学研究室の諸氏および学生諸君に感謝の意を表する。

なお本研究実施に当り、北海道科学研究補助金をうけたことを記して、あわせて感謝する次第である。

(昭和31年4月30日受理)