室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

鋳鉄の硫黄蒸気腐食に関する研究(第2報)：腐食に伴なう組織並びに硬度変化について

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-05-26
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 西田, 惠三
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3122

鋳鉄の硫黄蒸気腐食に関する研究 (第2報)

腐食に伴なう組織並びに硬度変化について*

西　田　恵　三

On the High-Temperature Corrosion of Cast Iron in Sulfur Vapor (Part II)

The Change of Structure and Its Hardness during Corrosion

Keizo Nishida

Abstract

The mechanical properties of cast iron are very important as well as its resistance to corrosion in the practical use at high temperature and in sulfiding atmosphere. But there has been, so far, few reports on the structural change of cast iron during corrosion.

So, we investigated the structure and its hardness on the sections of test pieces of two kinds of cast iron (mottled one and the other bearing 3.62% Al) which were corroded in sulfur vapor (1 atm.) at various temperatures(600-900°C) and in various durations (to 12 hrs.).

The results are summarized as follows:

1) For the mottled cast iron, no significant change was observed up to 700°C, but at higher temperature fine pearlite structure appeared in the substrate and began to harden. For the Al-cast iron, on the other hand, the structure changed rapidly at 700°C, and indicated only ferrite and graphite at 800°C, resulting to remarkable softening. At 900°C, however, it suffered another change in appearence, and its hardness did not fall so much as that of lower temperature corrosion.

2) The above observations were explained on the basis of the heating effect of cast iron and the effect of enrichment of dissolved carbon in substrate during corrosion. Namely, these two effects operate alternately on each of two kinds of cast iron and many different structures are observed.

Consequently, we must pay more attention to the selection of Al-content, and specifically for the practical use of Al-cast iron at high temperature and in sulfur-atmosphere.

I. 緒　　言

鋳鉄の硫化腐食に関する研究は，現在まで多数行われているが[1)~6)]，その組織の変化につ

* 第6回腐食・防食討論会 (北海道) にて一部講演 (昭和33年6月).

いてはほとんと報告されていない。この腐食と共に，必然的に加熱焼鈍が行われる結果，素地組織に変化を生じ得ることは，鋳鉄の構成成分の性質から当然考えられることである。従つてこれら材料を硫黄雰囲気中で使用する時，思わざる破損を生ずることも考えられ，ただ単なる硫化腐食の耐久性のみでは論じ切れない点が多い。

著者は，先に2～3の鋳鉄種について，現場使用後の組織変化の研究を行つた[7]。また，斑鋳鉄及びAl含有鋳鉄(3.62%)試片について硫黄蒸気腐食に伴なうスケール生成に関する測定；観察結果から，動力学的考察を行つたが[8]，上述の見地から，腐食に伴なう組織の変化並びに硬度変化を先の試片について測定した。ここにその続報として，得られた結果及びそれに関する考察を報告する。

II. 試料並びに研究方法

試料は前報[8]に使用したものであり，斑鋳鉄及びAl含有鋳鉄(以後Al鋳鉄と略記する)の二種であり，その組成は第1表のごとくである。この試料の断面の顕微鏡観察を行うと共にこの断面の中央を横切つて，その硬度変化を微小硬度計(荷重＝500 g)によつて測定した。

第1表 両種試料の化学組成 (重量 %)

成分	C % 全量	C % 黒鉛	Si %	Mn %	P %	S %	Al %
斑鋳鉄	3.03	1.90	0.96	0.25	0.417	0.172	--
Al鋳鉄	3.34	2.32	1.79	0.40	0.164	0.042	3.62

特に，Al鋳鉄については，研究に先立つて，大気加熱を行ない，これの組織；硬度の結果を以後の研究の参考とした。

III. Al鋳鉄に関する予備的実験結果

Al鋳鉄試料について，鋳造のままのものと，これを焼鈍(800°C；5時間；昇温に約1時間，焼鈍後炉冷)したものについて，組織の観察並びに硬度測定結果を示と次の通りである。比較のために他の2試料(7.50% Al；14.3% Al含有)をも加えて行つた。これらをA-I，A-II，A-IIIと名ずける。

A-Iの組織は写真1～5に示すごとく，鋳放しのままで，フエライト粒子が所所に見られ，各種のエッチ剤でも大差なく，あまり明瞭な組織が見られない。これを焼鈍すると写真6～8に見られる組織となる。これによると5% Nitalが最も良好な組織を示す。写真6によれば，一般に黒鉛量が増加しており，しかも，黒鉛の周縁ではセメンタイトの分解によるフエライト増加も示されている。

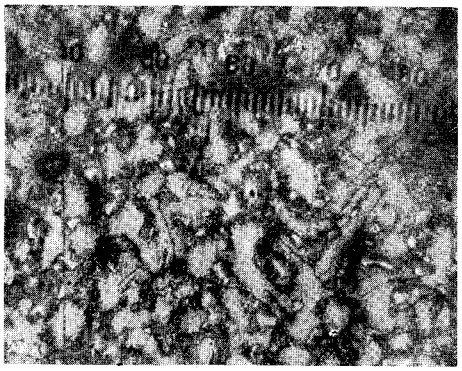


写真 1　Al 鋳鉄（鋳放なし）　×95
5% Nital エッチ

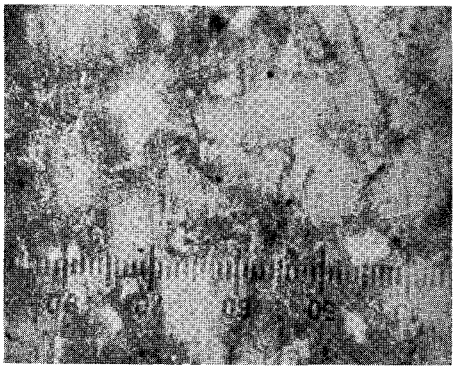


写真 2　同　前　拡　大　×300

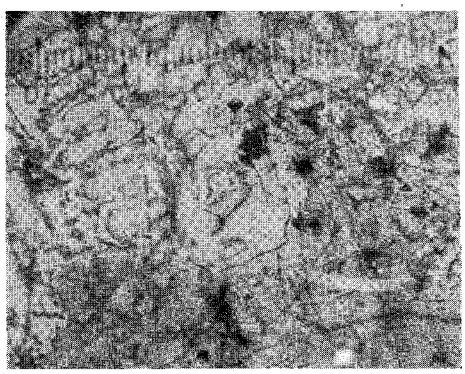


写真 3　Al 鋳鉄（鋳放なし）　×95
ピクリン酸ソーダ煮沸

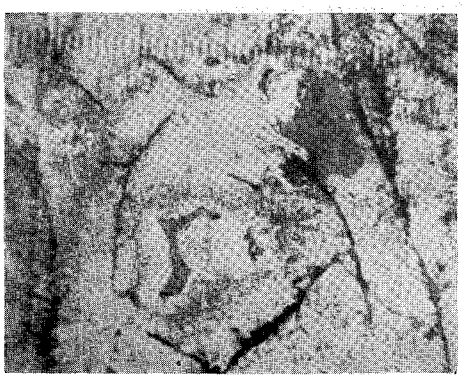


写真 4　同　前　拡　大　×300

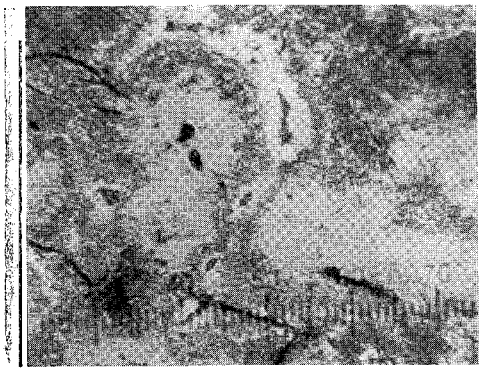


写真 5　Al 鋳鉄（鋳放し）　×300
赤血塩アルカリ液高温エッチ

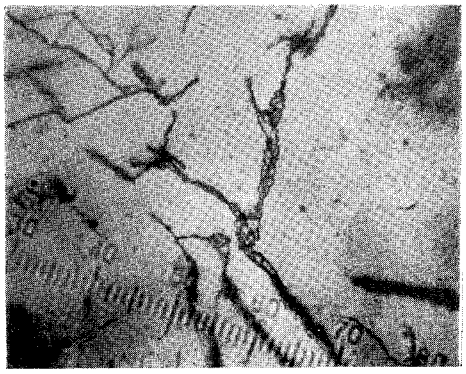


写真 6　Al 鋳鉄（焼鈍）　×300
5% Nital エッチ

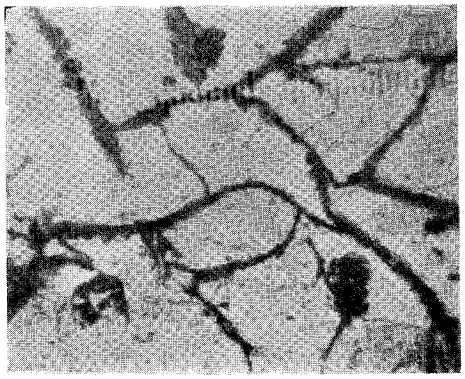


写真 7 Al 鋳鉄 (焼鈍) ×300
ピクリン酸ソーダ煮沸

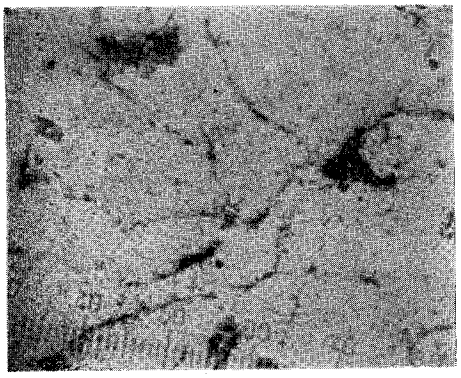


写真 8 Al 鋳鉄 (焼鈍) ×300
赤血塩アルカル液高温エッチ

さらに A-II, A-III の組織を示すと写真 9～12 であり，焼鈍によりいずれも黒鉛化が進むが，先の A-I よりは，はるかに少ない。また存在するパーライトが粗大化しているのがわか

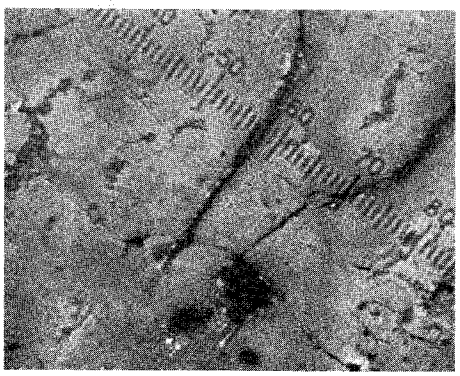


写真 9 Al 鋳鉄 (A-II) (鋳放なし) ×300
5% Nital エッチ

写真 10 Al 鋳鉄 (A-II) (焼鈍) ×300
5% Nital エッチ

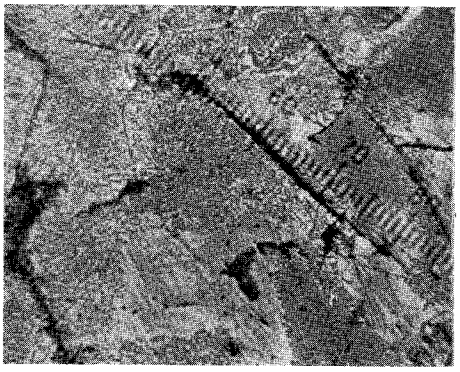


写真 11 Al 鋳鉄 (A-III) (鋳放なし) ×300
赤血塩アルカリ液高温エッチ

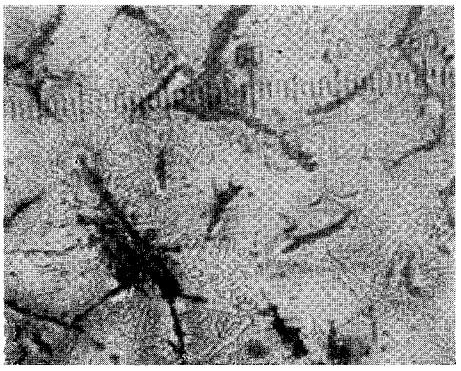


写真 12 Al 鋳鉄 (A-III) (焼鈍) ×300
5% Nital エッチ

る。硬度変化を示せば，第2表のごとくであり，先の組織から見られる結果と一致し，A-I の方が著しく軟化しているが，A-III は最も硬い。

第 2 表　Al 鋳鉄各試料の焼鈍前後における硬度
（ロツクウエル C スケール）

	A-I (3.62% Al)	A-II (7.50% Al)	A-III (14.3% Al)
焼　鈍　前	32.0	36.5	29.5
焼　鈍　後	9.5	20.0	24.0

IV. 実験結果並びにその考察

A. 腐食した試料の組織観察

両種試料における組織の変化は著しく異なつており，同種試料でも腐食温度によつてまた異なつているので，次にその特色を組織写真と共に列記する。

a) 斑鋳鉄の場合

i) 比較的低温度腐食した場合

700°C 以下の温度で腐食した試料の組織は，高温度ほど，また長時間ほど，パーライトの層状組織が粗大化しており，一方黒鉛の形状も，細長のものから，肥大化の傾向を示している。

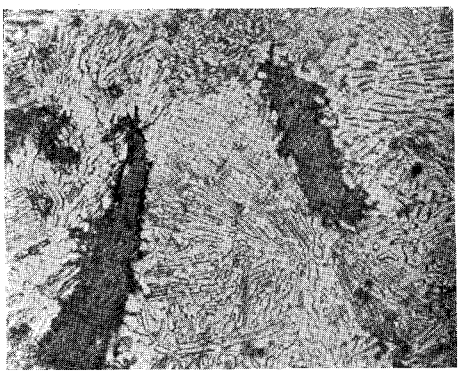


写真 13 (a)　斑鋳鉄 700°C；12 時間　×425
腐食（中央附近）

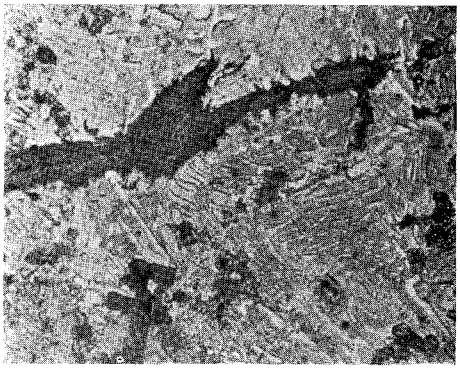


写真 13 (b)　同前，別の場所　×425

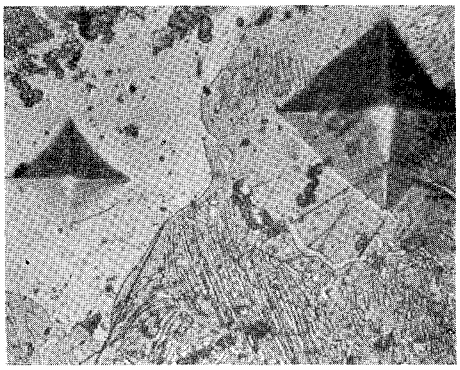


写真 13 (c)　同前，別の場所　×425
初析セメンタイト粒子と素地（パーライト＋フエライト）との硬度測定痕
左側：　セメンタイト粒子
右側：　フエライト部

写真13(a); (b)に示した通り，黒鉛周縁の凸凹が激しく，新しい黒鉛がもとの黒鉛の表面に生成している。すなわち，加熱温度が高くなると共に，また腐食時間が長くなると共に，パーライト構成のセメンタイトが粗大化し，ついで分解するが，後者の変化が黒鉛周縁で行われるものと考えられる。

ii) 比較的高温度で腐食した場合

800℃; 1時間腐食の時は写真14(a)のごとく，一面に粗大セメンタイト粒子が見られるが10時間では，写真14(b)のごとく，さらに大きなセメンタイト粒子がまばらに存在するのみである。この温度では，鋳鉄の状態図からは，Ac_1変態点以上の温度に相当し，その組織は，オーステナイト＋初析セメンタイトである。従つて，低温で存在していたパーライト構成のセメンタイトは完全に固溶すべきであるが，800℃では，10時間腐食でも残留している。これは，腐食速度の増大と共に，試料表面でオーステナイト中えの炭素の濃化[9]及び，それにもとずく

写真 14(a) 斑鋳鉄 800℃; 1時間 ×425
腐食（中央附近）

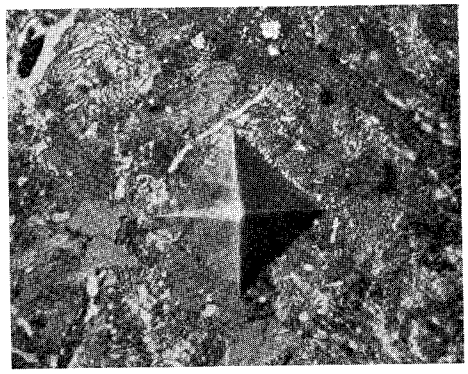


写真 14(b) 斑鋳鉄 800℃; 10時間 ×425
腐食（中央附近）

セメンタイトの生成が加速され，セメンタイト粒子の粗大化と相まつて，これの分解に打勝つほどになるためであろうと考えられる。

しかして，800℃; 10時間腐食の際，試料周辺では写真15に示すごとく，セメンタイト粒子が多数存在している（特に試料の支払台側を示すが，ここでは他の面より腐食が緩慢である）。この事実は，周辺において，内部よりも炭素量が著しく大なることを示すものであろう*。

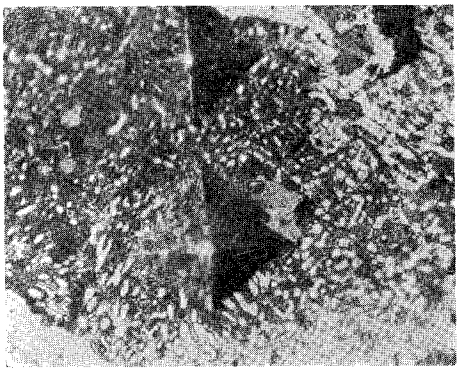


写真 15 斑鋳鉄 800℃; 10時間 ×425
腐食（周辺附近）

ここで，素地構成のパーライトが相当に狭い層間

* 特に素地周辺では，硫黄の影響も大であると考えられる。

隔を有することは，オーステナイトの Ar_1 変態点によるものであり，腐食温度からの冷却速度の影響にもよるものであろう。

写真 16　斑鋳鉄 900℃；5 時間　×425
腐食（中央附近）

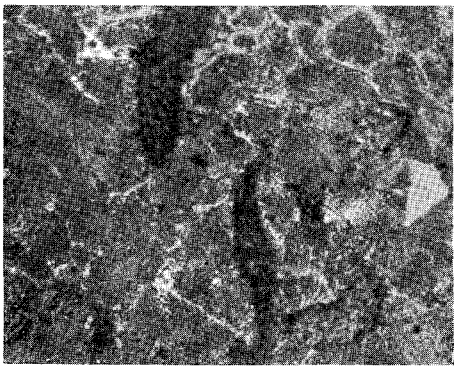


写真 17　斑鋳鉄 900℃；10 時間　×425
腐食（中央附近）

900℃においては，先のセメンタイト粒子はほとんど消失し，腐食時間が長くなれば完全になくなる。巨大な，最初から試料に存在していた初析セメンタイト粒子以外は，先の温度で見られた状態と異なり，緻密なパーライトとなつている。しかし，黒鉛化も進んでいることは残留黒鉛の周縁にひげ状の黒鉛が生成していることからわかる（写真 16；17）。

b)　Al 鋳鉄について

i)　650℃までは，腐食によつても何等著

写真 18　Al 鋳鉄 600℃；5 時間　×425
腐食（中央附近）

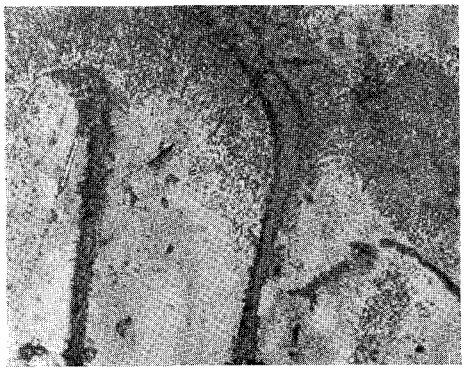


写真 19　Al 鋳鉄 700℃；3 時間　×425
腐食（中央附近）

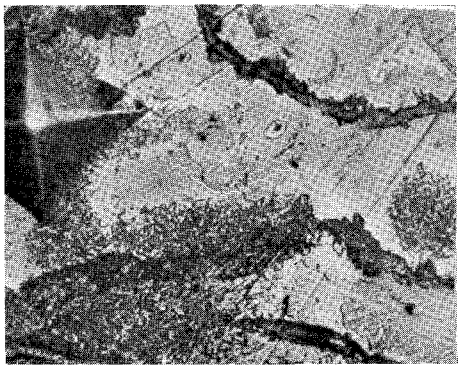


写真 20　Al 鋳鉄 700℃；10 時間　×425
腐食（中央附近）

しい変化が組織上に現われていない。ただ，パーライト組織は，先の斑鋳鉄と異なり，細かい層状をなしていたものが，高温度ほど，局部的に切断されたものとなる（写真18）。

ii) 700°Cでは，上記パーライトが層状を失ない，完全に切断された細片か，細粒に変化し，長時間腐食ほど，局所的に凝集している（写真19；20）。従つて残りの素地はフエライトである。また黒鉛片の周縁には，結節状の黒鉛が附着しており，セメンタイトの分解が激しいことを示している。

iii) 800°Cにおいては完全にパーライトが消失し，素地は黒鉛片＋フエライトのみとなる（写真21；22）。これは，先の大気焼鈍の組織（前掲写真6～8参照）と明らかに異なつている。

iv) 900°Cでの腐食の場合には，さらに異なつた様相を示しており，フエライト素地と思われる場所に着色粒子が混在し，腐食時間の長くなるに従つて，大きな粒子となつている（写真23；24）。

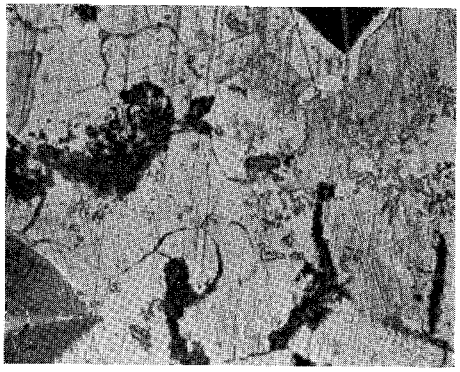


写真 21 Al鋳鉄 800°C；5時間 ×425
腐食（中央附近）

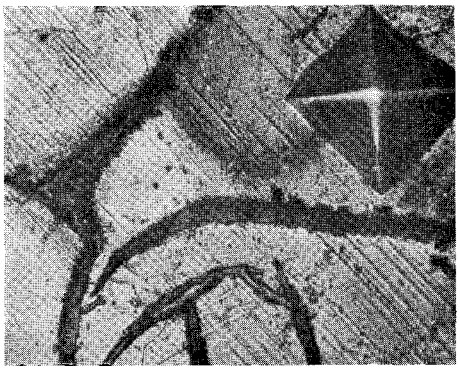


写真 22 Al鋳鉄 800°C；10時間 ×425
腐食（中央附近）

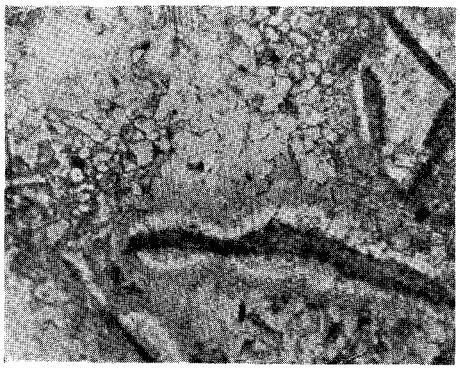


写真 23 Al鋳鉄 900°C；1時間 ×425
腐食（中央附近）

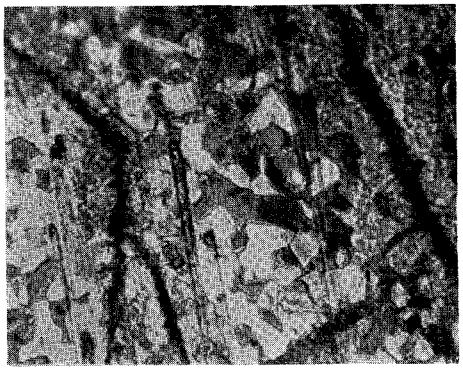
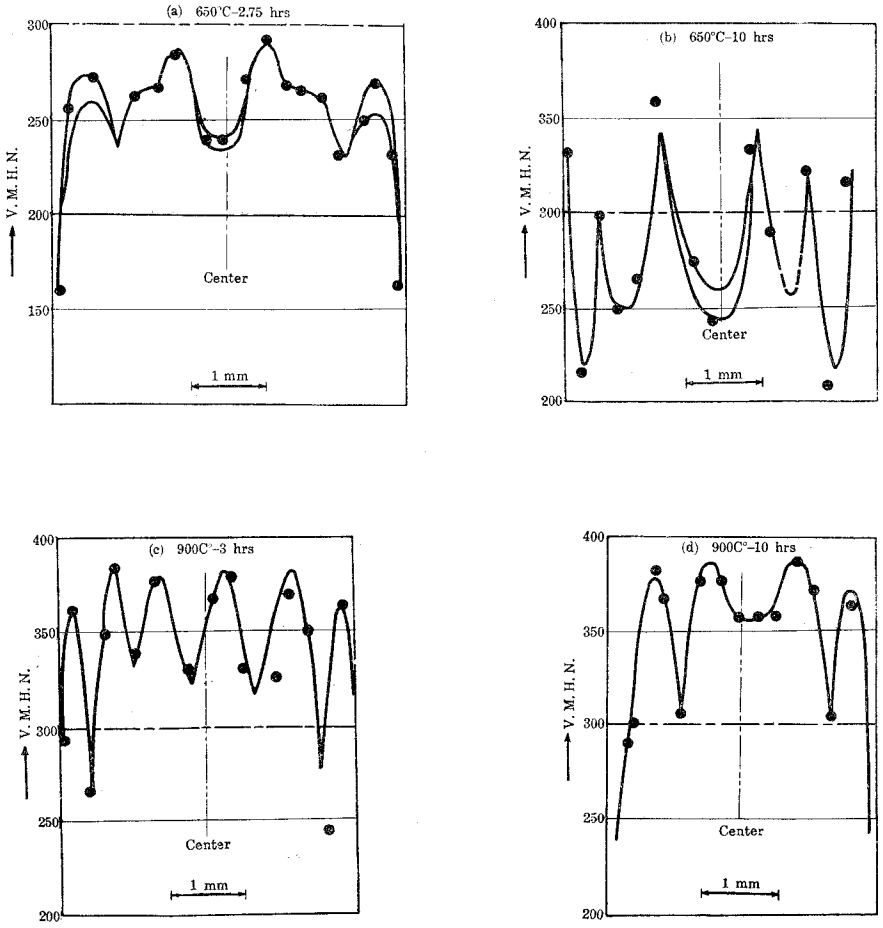


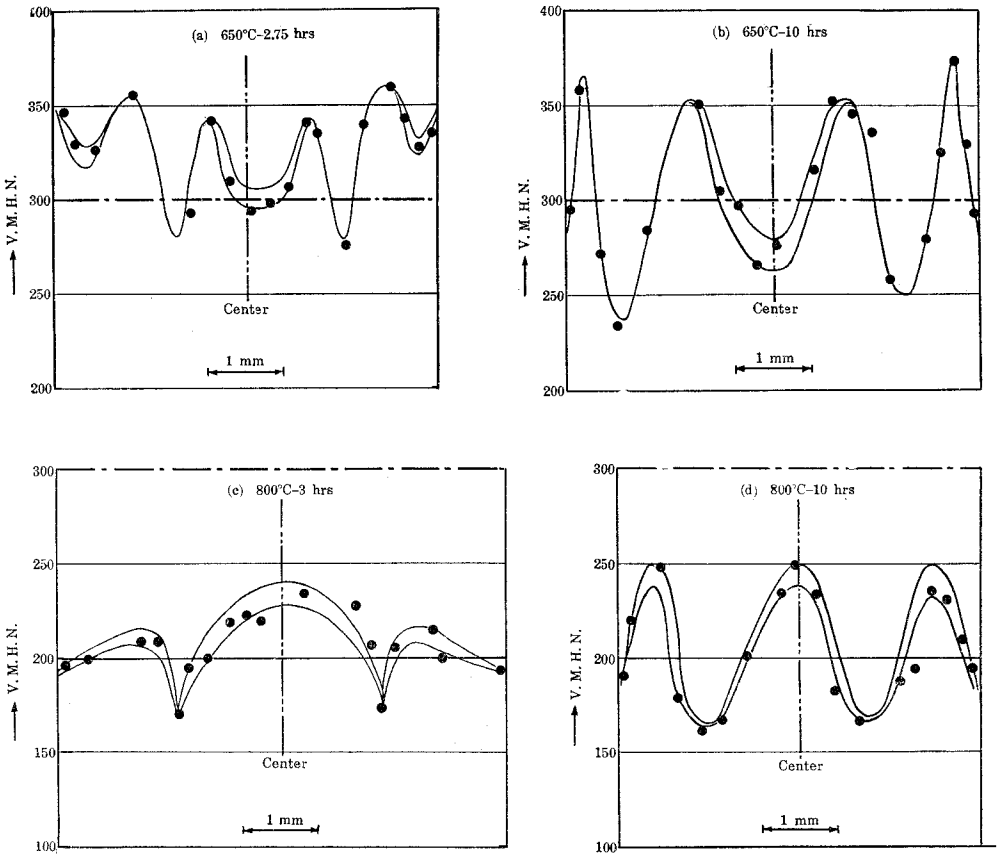
写真 24 Al斑鋳 900°C；10時間 ×425
腐食（中央附近）

B. 腐食した試料の硬度変化について

A. に見られるごとき組織の変化をさらに確認するため，その断面を横切つて，硬度の変化を測定した。一般に鋳鉄試料では，その中に，黒鉛；セメンタイトまたは，フエライト等の組織を含んでいるため，測定に当つては，これら，巨大な成分の場所は注意して避け，主としてパーライト（及びフエライト）部分について測定したが，硬度のバラッキは止むを得ない。しかしながら，大体の傾向は推察出来ると思われる。その結果の一例を示せば，第1図（斑鋳鉄），第2図（Al 鋳鉄）のごとくである。これによれば，いずれの場合も，ほぼ試料の中心線の両側に対称的な消状的硬度分布を示している。しかも，腐食の温度；時間が異なれば，周辺部での硬度が常に硬化または軟化しているしているとは限らず，その硬；軟の場合が，時間と共に対称的に内方に移行して行くもののごとくである。



第 1 図　斑鋳鉄の腐食による硬度変化（試料断面の硬度分布）



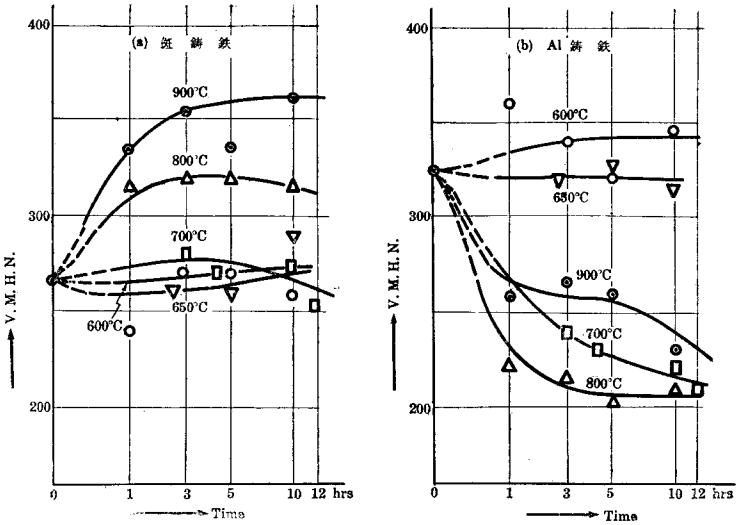
第 2 図 Al 鋳鉄の腐食による硬度変化 (試料断面の硬度分布)

この一連の硬度分布から，各試料ごとに，中央附近での平均硬度値を，腐食時間に対してプロットすると，第3図(a)及び(b)のごとくである。これらの結果から次の事実が云われる。

1) 斑鋳鉄では，700°C 以下の腐食温度では，いずれも大差なく，また時間によつても大きな変化を示していない。一方，800°C；900°C での腐食においては，単時間で著しい硬化を示している。

2) Al 鋳鉄では，逆に低温度ほど硬度がもとの値を維持してるが，700°C では，時間と共に著しく低下を示す。特に 800°C では，短時間で軟化する傾向を示し，以後はほぼ一定である。これは，先の組織観察における，パーライトの分解；黒鉛生成と一致している。

しかしながら，900°C では，単時間で一時軟化するも，その程度は，700°C の場合よりも少なく，この事実は，先の観察でも着色粒子の生成と対応し，これの生成が硬度維持を示す根拠であると考えられる。しかし，これもまた長時間腐食後は軟化を示すが，これは，素地内の黒鉛量が大となることを意味するものであろう。



第 3 図　両種鋳鉄の腐食に伴う硬度変化 (試料中央附近)

V. 綜 合 考 察

以上の結果を綜合するに，腐食現象を除外して，加熱焼鈍効果のみを考えれば，鋳鉄の場合には，その中に含有されるセメンタイト及び，パーライト構成の層状セメンタイトが分解して黒鉛＋フエライトを生成することは明らかであり，これが高温度；長時間ほど著しいことは良く知られている所である。また，分解されずに残留するパーライトも，その形状は粗大化することは，先の予備実験からも明らかである。その結果，硬度もそれに相応して来ることもまた明らかであろう。しかして，本研究結果によれば，斑鋳鉄の場合に，700°C 以下においてはその傾向を示しており，Al 鋳鉄でも 700°C 及び 800°C で特に著しく示される。しかしながらより高温度での腐食では，両種の試料とも，異なつた相を示しており，かえつて硬化する事実は，先の炭素鋼において考えられるごとく，腐食に伴なつて炭素が残留することを考えなければならないであろう[9]。従つて，一般に鋳鉄の硫化腐食に際しては，一方においては，その素地が焼鈍効果を受けてセメンタイトの分解が起り，安定な黒鉛が生成し，これが腐食と共に素地から放出されて，スケール内層に入ることは，すでに示した所である (写真 25；26) が，他方，素地に固溶している炭素は，そのまま残留すると考えられる。もちろん，素地周辺においては，その腐食温度で溶解限度に達すれば，ふたたびセメンタイト粒子を形成する。特に高温での腐食においては，素地がオーステナイトとなるため，炭素の固溶度が増加するがまた腐食速度も大となるため，同様にセメンタイトを形成するであろう。

従つて，一般に，セメンタイト→黒鉛＋フエライトの変化と，固溶炭素→セメンタイト形

写真 25 斑鋳鉄 700°C；12 時間腐食
スケール(内層)中の黒鉛 ×125

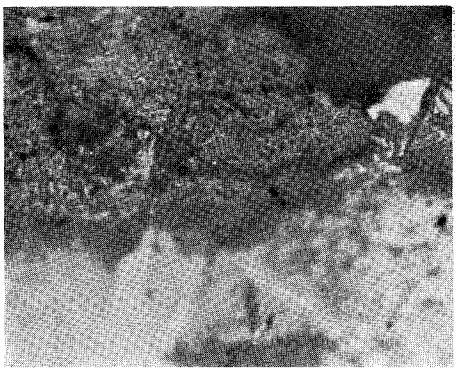
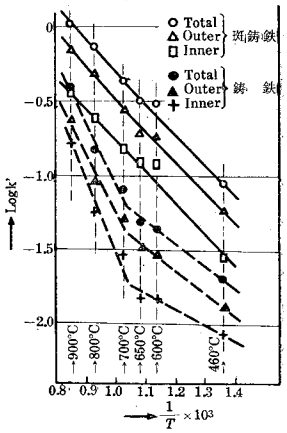


写真 26 斑鋳鉄 600°C；3 時間腐食 ×425
素地/硫化物境界におけるセメンタイトの
黒鉛化 (600°C；3 時間腐食)

成が相次いで行われながら腐食されて行く。

特に本試料のごとき Al 鋳鉄では，セメンタイトの黒鉛化が急速であるため，700～800°C の腐食温度では，ほとんど黒鉛化のみが行われているが，さらに高温度で腐食速度が早くなるときには，炭素の残留量が大となり，従つて，これによる硬化が生ずることも考えられ，900°C での腐食の場合がそれに当当するであろう。

一方，腐食速度の点から見ると，かくのごとく Al 鋳鉄で黒鉛化が早い場合には，腐食が加速されて来ることは，第 4 図の経過からも明らかに示され，700°C より高温では，Al 鋳鉄の腐食速度が急速に斑鋳鉄のそれに接近を示している通りである。またセメンタイトの多い白鋳鉄の方が灰鋳鉄よりも耐硫化性が大であるという結果[10]とも一致している。従つて，低温では非常に良好な耐硫化性を示す Al 鋳鉄でも，高温において黒鉛化を起す場合には，その効果が激減することも考えられる。



第 4 図 腐食速度恒数～温度関係曲線

これまでの研究結果によれば，Al 鋳鉄中の Al 含量の変化によつて，加熱によるセメンタイトの黒鉛化が非常に異なると云われ[11]，これによれば，4% Al 附近の組成を中心にして，極大の黒鉛化を示しており，一方，約 10～16% Al の範囲では黒鉛化傾向が皆無である。本研究に用いた Al 鋳鉄は，従つて，最も黒鉛化を生ずる組成に近いため，前述の結果が得られたものと解される。

実際問題として，もしかかる変化が局部的に発生する様な使用条件では，予想外に短時間

の使用で破損を起すことも考えられる。従つて，黒鉛化傾向の少ないAl含量の大なる鋳鉄を利用することは，Al本来の耐硫化性の増大と相まつて，非常に好都合と考えられるが，実際的には，Al含量が10%以上の鋳鉄では，非常に脆弱であることはよく知られており，これが改善には別途の方法を講ずる必要があると思われる。

さらに，先の硬度分布について一言すれば，測定の誤差範囲を越えて，その硬度変化が場所と共に著しく示されていることは注目に値する事実である。素地の腐食に伴ない，素地/硫化物境界に発生した空孔が，内方に拡散；集積して空隙となり[12]，これがため，素地の密度減少並びに硬度の低下を生じ得ることも考えられる。ただいまの結果がそれに相応するか否かに関しては結論を得ないが，一般に鋳鉄内部組織は炭素鋼その他の合金に比較して非常に粗雑な様相を示しているため，これらの硬度の波状的変化を空隙によるものと判断することは困難であろう。

VI. 要　　約

斑鋳鉄及び3.62% Al鋳鉄の硫化腐食（600～900°C；12時間まで）した試料について，その断面の組織を観察し，またその硬度分布を測定した結果について考察を行つたが，これらを要約すれば次の通りである：

1) 斑鋳鉄では，700°Cまでは大きな変化が見られないが，さらに高温度腐食では，著しく硬化し，組織も黒鉛以外は緻密となる。一方，Al鋳鉄では，700°C以上の温度では急激に軟化を起し，素地はフエライト＋黒鉛のみとなる。しかし，900°Cでは，さらに素地が変化し，硬度低下が一時疎止される。

2) これらの諸結果について，鋳鉄の焼鈍効果と，硫化腐食に伴なう固溶炭素の濃化とを基礎にして，推論を行なつた。

3) 単純Al鋳鉄製品を硫黄雰囲気中で使用する際には，その組成を充分考慮しなければ，かえつて早期破損を生ずることも考えられ，さらに他の合金元素の添加によつてこれを改善しなければならない。

終りに当つて色々と御討議をして下さつた北大教授萩原・吉井両博士に厚く御礼申し上げます。

補　　記

先の顕微鏡観察結果を確認のため，二，三の腐食した試料について化学分析を行なつた結果を補充すると，次表の通りである。素地の周辺と中央部分では著しく差異があることと，周辺での分析が困難なために，本分析に当つては，出来るだけ素地の中央部分について行つた。これによると，斑鋳鉄では，全炭素量が増加していることは明らかであり，しかも，黒鉛量が

減して化合炭素が増加していることがわかる。また Al 鋳鉄でも，腐食による全炭素量の増加があるが，この場合には，化合炭素の分解に伴なう黒鉛生成が著しい。しかし，900°C での腐食(5時間)において，この黒鉛化が他の試料に少ないことは，先の組織観察で，着色粒子の出現と一致している。

附 表： 腐食に伴なう素地の炭素；硫黄含量の変化

	C %				S %	
	全炭素		黒鉛			
斑鋳鉄 900°C；5 hrs 腐食	3.16	腐食前	1.86	腐食前	0.198	腐食前
〃 800°C；10 hrs 〃	3.10	3.03	1.55	1.90	0.193	0.172
〃 700°C；12 hrs 〃	3.16		1.49		0.198	
Al 鋳鉄 900°C；5 hrs 腐食	3.38	腐食前	2.99	腐食前	0.071	腐食前
〃 800°C；10 hrs 〃	3.43	3.34	3.15	2.32	0.068	0.042
〃 700°C；10 hrs 〃	3.44		3.15		0.052	

(昭和34年4月30日受理)

文献

1) 村上，長崎： 日本金属学会誌，**3**，131 (1939).
2) 川端，上村，本田，米田： 鉄と鋼，**39**，343 (1953).
3) 塩沢，中井： Rep. Castings Res. Lab., No. 4, 17 (1953).
4) 中井，塩沢： 鉄と鋼，**42** 811 (1956). 日本鉄鋼協会第52回講演会大要
5) 塩沢，中井，前田： 鉄と鋼，**43**，991 (1957).
6) 芹田： 鋳物，**30**，88 (1958).
7) 西田，及川： 室工大研報，**3**，7 (1958).
8) 西田： 電気化学，**26**，650 (1958).
9) 西田： 室工大研報，**2**，691 (1957).
10) 川端，上村，本田，米田： 前掲文献 2) 参照.
11) K. Löhberg, W. Schmidt： Arch. Eisen hüttenw., **11**, 607 (1937/38).
12) A. de S. Brasunas： Metal Progress, **62**, 88 (1956).