硫黄精煉釜の材料についての考察*

正 会 員 芹 田 陽**

Studies on the Materials Employed as Sulphur Refining Pot

Yo SERITA

When Al was added to Fe-C alloys, they showed a good corrosion resistance quality as shown in the previous report. But these could not be of use in practice, their fluidity being extraordinarily poor.

Then tests were continued in the same way stated as in the previous report and by adding Si to Al cast iron, the following results were obtained:

Fluidity is improved when Si is added to Al cast iron. Even if Si is added alone to cast iron a good corrosion resistance is shown, but if Si is added together with Al the best corrosion resistance is obtained, and the fluidity is also improved.

1. ま え が き

硫黄精煉用丸釜材料については従来 2, 3 の研究は見られる^{1), 2), 3)} ようであるがまだ充分ではない。本実験では主として顕微鏡組織による腐食進行状態をしらべ、耐食材料について考察する一方耐食性の良好な材料を用いて精煉釜を作る際に鑄造しにくくは困るのでその材料の鑄造性についてもしらべる事とした。

硫黄精煉用丸釜は安価でしかも作り易いので、ほとんどが鑄鉄製である。鑄鉄は高温で硫黄ガスに接触すると比較的早く腐食が行われる。したがって現在のような釜の中に鉍石を装入し釜の外側から加熱して行く精煉方式では非常に早く腐食される。現在用いられている丸釜は 1 個の重量が約 500kg で釜底の一番厚い部分の肉厚は 35mm であるが、釜の寿命は平均約 4.7 カ月で、最低約 3 カ月と云われる。釜の加熱は釜の外から石炭あるいは重油の燃焼によつて行われ、釜底の一部は常に 1,050~1,100°C の高温ガスにふれる一方、釜内部は鉍石の装入と滓の掻き出しのため常に周期的に 150~550°C 間を変化している。釜は高温に加熱されるほど腐食甚しく、廃品となった釜は底部の高温ガスにふれる部分がふくれ出して孔があいており、この一部分を取つて顕微鏡でしらべると肉厚全体が硫化鉄となつている。現場では比較的高温に加熱される焚口近くの釜と一番奥の釜は鑄鉄では

寿命が短かいので不銹鋼の鑄鋼品を使っている。

前報告⁴⁾では純鉄及び Fe-C 合金と Fe-C 合金に第 3 元素を添加して腐食実験を行つた結果について報告したが、その結果 Ferrite Cementite より腐食され易く、したがって鉄に合金される炭素量の多いもの程耐食性が良好となり、また Fe-C 合金に Al を添加するとなお耐食性を増加する事が分つたが、しかし鑄鉄に Al を添加すると溶湯表面に強い酸化膜が出来て湯流れが悪くなりしたがって鑄造困難となり、Al を 10% も添加するとほとんど湯が流れない。いくら耐食性が良好でも鑄造困難な物では実用にならないので今回 Al 鑄鉄に溶湯の流動性を良くすると言われている Si を添加して湯足の長さを比較するとともに腐食実験も行つたのでこれ等の実験結果についてのべる。

2. 実験装置及び方法

実験は調製した試料を硫黄とともに電気炉内で加熱し硫黄蒸気によつて腐食を行つて腐食層の状態を肉眼あるいは顕微鏡によつて観察し、あるいは腐食層の厚さをコンパレーターによつて読み、腐食時間による腐食層の変化をしらべたのであるが試料を硫黄とともに加熱する装置の概略を示すと第 1 図のようである。図において A が反応管で B がその蓋で管内と大気とを遮断している。S が試料でこれを試料台にのせ、溶融硫黄との接触を防いでいる。T が細い石英管に挿入した熱電対で一端を高温計 P につないで試料の温度を測定する。C は硝子管で蓋を通して管内と連絡し他端は油槽 O 中に挿入し反応管内

* 昭和33年7月14日受理 昭和33年度春季大会にて発表

** 秋田大学教授 冶金学教室

第1図 試料加熱腐蝕装置図

の圧力を大気圧に保たしめる。EがNi-Cr線巻立型管状炉で台Dに釣つてある。

実験を行うには初め反応管を装入してない電気炉をあらかじめ処定の温度まで加熱しておいてから試料を入れた反応管を炉中に挿入するのであるが、初め炉から反応管を取り出し、この管中に精製硫黄約3gを入れ、つぎに試料台を入れて試料をこの台の上に乗せ、反応管に蓋をかぶせ熱電対を規定の位置に取りつけてから予熱された電気炉中に反応管を挿入する。これは成るべく早く試料を処定の温度に加熱するためであり、反応管を挿入して高温計が目的温度に達してから腐食時間を測定する。反応管を炉中に挿入してから目的温度900°Cに達するまでにはほぼ17min.を要する。目的時間反応管で硫黄とともに加熱した試料は管内より取り出し、可溶合金にて鋳込みして研磨して腐食層を観察した。

また湯流れの実験は試料の量が多いので古銃を坩堝でコークス炉で溶解して第2図に示すような砂型を作つて鋳造し湯流れを比較した。この際最高熔融温度を1,420°Cと決め、また鋳込温度も1,350°Cとして試料を作つた。

溶解に要する時間はほぼ25~30min.であつた。鋳造を終れば試料を鋳型より取り出し湯の流れた長さを測定した。またこの測定に用いた物を腐食実験に用いるために足の一部分を切り取つて腐食実験の試料とした。型砂は八橋砂を用い、水分10%の生砂型とし、試験前に鋳物砂試験を行つて砂の性質を確めている。鋳型を作つてから砂型硬度計を用いて砂型硬度を確め、砂型硬度による湯流れへの影響を防いだ。腐食のための加熱温度は何時とも900°Cとし加熱時間を変化して腐食実験を行つた。

3. 試 料

腐食実験用の試料は第1表に示すようなFe-C二元合金を母合金とし、これに第3元素として95%の硅素鉄によつてSiを必要量計算配合した。溶融には10K.V.A

第2図 湯流実験用砂型

タンマン炉を用い、最高熔融温度を1,400°C、鋳込温度を1,300°Cとした。この場合の測温は光高温計で行い、1回の溶解量は約60gである。

湯流れ試験の試料は第1表に示すような成分の古銃を母合金とし、これに前述同様の硅素鉄と純アルミニウム(99.7% Al)を加えて試料を作つた。前述のようにこの鋳物の一部分を取つて腐食実験を行つて耐食性を確めた。

第1表 素材分析表 (%)

材 料	C	Si	Mn	P	S
母 合 金	4.14	tr.	0.028	0.06	-
古 銃	3.79	0.93	0.50	1.12	0.08

4. 実 験 結 果

4.1 硫黄腐食実験

タンマン炉で溶して鋳込んだ物1個を3個に割つてそれぞれを10mm角に研磨して腐食試料として用いたがSi添加量は0.5, 1.0, 5.0, 10.0%とし加熱時間は各種添加量の物について30, 60, 90, 120, 150min.とした。腐食後試料の腐食層の厚さをコンパレータで測定して第3図に示すような結果を得た。すなわち時間の多くなるにしたがい腐食層の厚さは厚くなるがまたSi添加量の増加とともに腐食層の厚さは漸減する。しかしSi添加量多くなるにしたがつて減少率は少なくなる。

また湯流れ試料の一部を切り取つて腐食実験を行つた

第3図 腐食層厚に対するSi添加の影響

第4図 腐食層厚に対する Si, Al 添加の影響
(240分腐蝕)

が、その試料は第1表に示した古鉄に Al を 6, 8, 10, 12, 14% 添加しこれらのおおの Si を 1, 2, 3% 添加してつくったものであるが腐食加熱時間は 240min. として実験を行って第4図に示すような結果を得た。すなわち Al 添加量を一定にして Si 添加量を変化すると Si の増加にしたがつて腐食層の厚さは減ずる。しかし Al 添加量が多くなると Si 添加の影響は比較的少ない。また Si 各量添加試料で 10% Al 添加までは比較的急激に耐食性を増すが、Al 10% 以上添加しても耐食性の効果は少ない。

4.2 湯流れ実験

本実験には第1表に示した古鉄を母合金として用いたのであるがこれは暖房用放熱器でしたがって流動性を良くするために P% が高い。湯流れ実験には鑄込み温度が大事なので実験に入るまえにこの母合金の湯足長さに対する鑄込温度の影響をしらべた。その結果は第5図に示すようであつた。すなわち温度の高くなるにしたがつて湯は流れ易くなる。このような古鉄に Al を 2, 4, 6, 8, 10, 11, 12% 添加して湯足長さを確めた。その結果を第6図に示す。この実験の鑄込温度は 1,350°C である。すなわち Al 10% 添加付近でもつとも湯流れを悪くした。またこの古鉄に Al を添加せず Si を添加して

第5図 湯流れに対する鑄込温度の影響

第6図 湯足長さに対する Al 添加の影響
(1,350°C 注湯)

第7図 湯足長さに対する Si 添加の影響
(1,300°C 注湯)

第8図
湯流に対する Si
Al 添加の影響
(1,340°C 注湯)

湯足長さを確めて第7図に示すような結果を得た。ただしこの場合は湯流れが良くなるので鑄込温度は 1,300°C とした。また古鉄に Si を添加し、これに Al を 6, 8, 10, 12% 添加し 1,350°C で鑄込んで湯足長さをしらべて第8図に示すとき結果を得た。すなわちいずれも Al 10% 添加で湯流れは Si 添加量の如何に関せず最悪の状態であつた。

4.3 顕微鏡による腐食層の観察

以上行つた腐食実験試料を可溶合金で鑄包みして研磨し顕微鏡によつて腐食層をしらべた結果はつぎのようであつた。いずれの腐食層も前報同様、粗大結晶粒が試料面に直角方向に配列した外層と比較的緻密な結晶粒からな

写真1 Si 10% 添加
900°C 2hr 腐食 ×720

写真2 Si 0.5% 添加
900°C 1hr 腐食 ×180

写真3 Al 10% 添加
900°C 1hr 腐食 ×90

写真4 Si 0.5% 添加
900°C 2hr 腐食 ×90

写真5 Si 5% 添加
900°C 2hr 腐食 ×90

写真6 Si 10% 添加
900°C 2hr 腐食 ×90

写真7 Al 8%, Si 2% 添加
900°C, 4hr 腐食 ×180

写真8 Al 12%, Si 2% 添加
900°C, 4hr 腐食 ×180

写真9 Al 14%, Si 2% 添加
900°C, 4hr 腐食 ×180

顕微鏡写真はいずれも黒い部分の上の白いところが試料金属で、下の白いところが可溶合金であり、黒い層の中、上部は内層で、下部は外層である。

る内層の2層から成り立っている。Fe-C合金にSi, 0.5%及び1.0%添加したものは白鉄で5, 10%添加した物は黒鉛が出ていた。Si添加量の増加に伴い耐食性は良くなるが黒鉛の出ている組織では腐食層の近くの黒鉛は腐食を助けるように見受けられた。すなわち顕微鏡写真第1はSi, 10%添加, 2hr腐食, 720倍の倍率で示してあるが写真で見ても分るように黒鉛の存在する部分では腐食層が突出している。Al及びSiを添加した試料でも合金部に黒鉛の出た物では金属-腐食層の境界は前述のように凹凸を示しているが、写真第4, 5, 6等のように黒鉛の出ない物は金属-腐食層の境界は一直線をな

している。写真第2はSi, 0.5%添加, 900°C 1hr腐食, 倍率180倍であるが、これは研磨面をピクリン酸アルコールで腐食して試料金属の組織もともに示してあるが地のCementiteはAustenite (900°C腐食)より腐食されにくい事を示す。すなわち金属-腐食層の境界はAusteniteであつた部分が突出し、Cementiteは腐食されにくく腐食層へ突出している。写真3~9は腐食層厚に対する添加元素の種類, 添加量の影響を示す。写真3は前報に示したものであるが比較のため示した。すなわちAl 14%, Si 2%も添加すると4hr腐食でも腐食層の厚さは非常に薄い。腐食層は脆いので研磨の際試

料金屬面より多く削り取られるので撮影の時はどちらかを犠牲にしなければならなかった。また内、外層の境界は前述のようにはつきりしていたが試料隅角部は腐食外層外側が丸くなっているに拘わらず内、外層の境界ははつきり角をもっていた。

なお Si 5% 添加試料を 6hr 腐食してから、内、外層を別個に削り取つて Si の分析を行つた結果、内層 5.45% に対し外層では 2.45% であった。この値を Cr, Mn, Al 添加の際の分析値と比較すると第 2 表のようである。

第 2 表 腐食内外層添加成分分析値比較

添加元素	添加量 (%)	腐食時間 min.	添加元素含有量 (‰)	
			外 層	内 層
Si	5	360	2.45	5.45
Cr	10	120	0.82	10.53
Mn	5	120	2.81	3.00
Al	10	180	3.79	17.46

5. 結 論

Fe-C 合金に Si を、あるいは Si とともに Al を加えて腐食実験を行い、また古銃に Si と Al を加えて湯足の長さを比較する一方腐食実験を行つてつぎのような結果を得た。

- 1) Si を添加すると耐食性を増す。
- 2) Si 添加量を増して試料金屬に黒鉛が出るように

なると腐食層に接する黒鉛の周囲も腐食される。

- 3) Al とともに Si を添加すると耐食性を増す。
- 4) Al 添加量 10% までは急激に耐食性を増すがそれ以上に添加しても耐食性は余り変らない。
- 5) 前項の事柄は Al とともに Si を 1~3% 添加した場合でも同じ傾向を示した。
- 6) Si 添加量少ない間は腐食はやや選択的に行われる。(Cementite は腐食されにくい。)
- 7) Al を添加すると湯流れを悪くするがこれに Si を添加する事によつて湯流れを改善出来、また耐食性は一層良くなる。
- 8) Al 10% 添加で湯流れが最悪となつたがこれに Si を添加してもこの傾向は変らなかつた。
- 9) Si 添加試料の腐食外層にも相当量の Si が含まれていた。

なお本稿を終るに当り御懇篤なる御指導を賜つた本学五十嵐教授に対し深謝致しますとともに本実験に熱心に協力して下さいた平林・五百田両学士及び当教室の石川氏の御助力に対し厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 村上：日本金属学会誌 3 (1939) 4.
- 2) 丸山：日本鋳物協会誌 26 (1953) 3.
- 3) 塩沢：早稲田大学鋳物研究所創立 15 周年記念講演集 (1953).
- 4) 芹田：日本鋳物協会誌 30 (1958) 5.

パーライトの選鋳

近時軽量骨材・建築用断熱防音材料として注目されているパーライトは、その粒度分布特に -150μ および -74μ の量を綿密にコントロールする事が要求される。ところがパーライトは一般に脆くて砕け易いので、その処理工程において過粉碎をできるだけ防止するようにしなければならない。

第 1 図は Denver Equipment Co. が推奨する 50~400t/日 (操業 8h/日) 工場の選鋳系統図である。採掘場から送られて来た粗鋳はビンに受け、エブロン・フィーダで計量しつつ抜き出す。露天掘の場合は特に粗鋳の付着水分が問題となるが、精鋳は各種の粒径にフルイ分けしてから売鋳する関係上、それまでに付

着水分を 0.5% 以下に下げる必要がある。(その場合電熱フルイの使用も時に有効である。)

先ずジョー・クラッシャで粗鋳を -75mm に砕く。クラッシャ前のグリズリは粉鋳を短絡させるためのものである。一次破碎の産物は二次破碎に先立つて、振動フルイで 25mm でフルイ分ける。小規模の工場ならば、二次破碎はやらなくてもよい。また一次破碎産物を直接ロッドミルへ給鋳するやり方もある。

二次破碎産物と振動フルイ網下 (-25mm) は一緒にして、ロータリ

・ドライヤ (直接加熱、同流式) に入れ、付着水分を除去する。パーライトのいわゆる popping 操作はここではやらず、消費地に近い別の

工場で、特殊な炉を用いて行う。(pop させたパーライトは嵩ばつて運搬に不便だから)。

ドライヤ排鋳はダブルデッキの振動フルイ (19mm と 6mm 目、上段の 19mm 目は下段のフルイ網を保護するため) でフルイ分け、+6mm はミルビンに貯え、中央周辺排鋳式ロッドミル (第 2 図) で乾式粉碎する。ミルへの給鋳はベルトフィーダにより、ミルの両端からなされるが給鋳の粒度と量、ならびにロッド装入量を厳密にコントロールすることが過粉碎の防止に不可欠である。なお処理鋳量の小さい場合には、ロッドミルはもちろん普通の末端排鋳式のもので差支えない。

ロッドミル排鋳は 6mm (No. 2) 振動フルイ網下と一緒に、フルイ分け、空気分級の工程に行き、ここで