

# 鑄鐵凝固時に於ける黒鉛發生機構 並球狀黒鉛鑄鐵の研究 (I)

谷村 烈\* 松田 公扶\*\* 伊豆 治\*\*\*

STUDIES ON THE MECHANISM OF GRAPHITE FORMATION AT  
THE FREEZING RANGE OF CAST IRON AND THAT OF NODULAR  
GRAPHITE CAST IRON (I)

*Hiromu Tanimura Kimio Matsuda and Osamu Izu*

## Synopsis :

This paper deals with the graphite formation at the freezing range of cast iron, as the form and distribution of graphite is mainly influenced by the time kept at the freezing range.

Quench tests from various higher temperatures were made for normal gray cast irons and for cast irons which were treated with magnesium.

It was shown that both flaky and nodular graphite are formed directly from the melt when the iron is cooled down to the eutectic temperature.

In the case of nodular graphite cast iron, following facts were shown;

The velocity of graphite formation is much smaller as compared to normal gray cast iron. When the magnesium contents is more than the requisite amount (for example 0.06% for some composition) nodular graphite can be formed only at a slow cooling rate. If the cooling velocity is not slow enough, white cast iron is formed.

Magnesium treated iron which has acquired the ability of nodular graphite formation, does not lose its ability, so far as the magnesium content is more than the requisite amount.

Therefore, if the magnesium treated iron is solidified and remelted under a non-oxidizing atmosphere, the nodular form can be reproduced.

When the remelting temperature reaches as high that magnesium is easily volatilized, the ability of nodular formation is gradually lost, even under the non-oxidizing atmosphere.

The authors have the opinion that magnesium treated iron has a plenty of graphite nuclei in the melt, but the cementite is stable and the graphite is difficult to grow, and these conditions relate to the nodular graphite.

## I. 緒 言

鑄鐵の性質を左右するものは、その地鉄と黒鉛の組織である。1915~20年頃高級鑄鐵の問題が盛んに出た頃には黒鉛の量が少く形が少さければ抗張力が大きいといふので低炭素鑄鐵乃至は低硅素鑄鐵を得る研究が多く行はれた。

現在に於ては黒鉛の量や大きさのみならず形状、分布状態を調節することが大切であることがわかつて來た。例へばピストンリングの如く耐摩耗性を要する鑄鐵では、あまり粗大な黒鉛は悪いが又細かい共晶狀の黒鉛の存在

も又悪いことが知られ形の揃つた或程度の細かさをもつ片狀黒鉛が均一に分布してゐる組織が望ましい。亦鋳塊鑄型では、黒鉛が或程度大きく而も揃つた片狀を呈してゐるものがよい、分布が不均一であつたりあまり微細な黒鉛が大きな黒鉛に混在する時には初期割れを起すことが最近經驗された。

又最近注目を浴びてゐる球狀黒鉛鑄鐵では黒鉛が球形であるために従來豫期もしなかつた様な特性を發揮し得

\* 九州大學工學部教授 \*\* 同助教授

\*\*\* 同大學院學生

たものである。この様に鑄鐵の性質を云々する場合には黒鉛の量、大きさのみならず形状や分布状態迄調節することが要求されるのであるが、そのためには単に化學成分や平衡状態圖に基く考察に止らず凝固時に於ける黒鉛發生、生長の機構を反應速度の面から取扱ふ必要がある。著者等は此目的をもつて研究を進めつゝあるが現在迄に得た結果を報告する。

## II. 鑄鐵の凝固時に於ける黒鉛發生の機構に就て

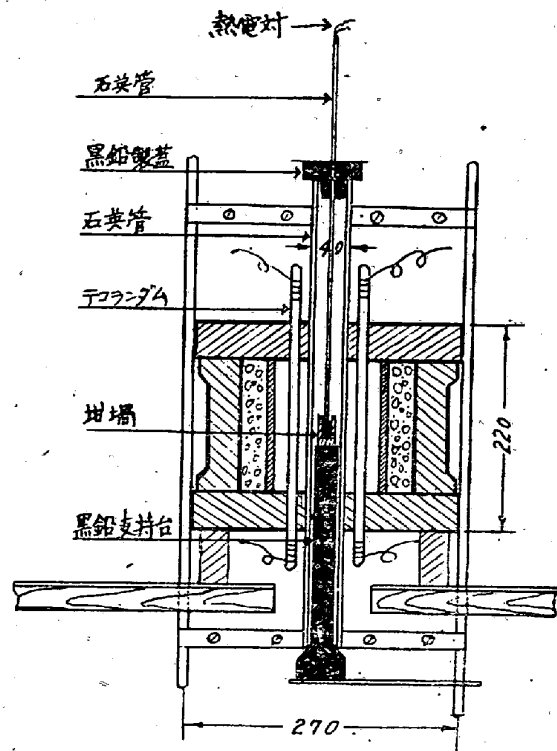
鑄鐵が融液から凝固するに當り、黒鉛が何時如何にして發生するか。この問題に關しては随分多くの研究があり更に之が間接黒鉛化説と直接黒鉛化説に分れて論議されて來てゐる。鑄鐵を急冷すれば常にセメントイトを生ずる事實が間接説の論據である。然し乍ら黒鉛が安定なる組織であつて發生した黒鉛は焼鈍しても決してセメントイトに戻らない。従つて融液からも黒鉛が直接晶出し得ると考へても差支へない。これが直接説の論據である。事實實驗的にかう考へざるを得ない組織が認められる。融液中に於ては炭素は分散してゐるが六方晶形の黒鉛を晶出するには原子の集合を必要とする。一方セメントイトは鐵原子中に炭素が多く包藏されてゐる格子型であるから急冷により炭素の集合を必要とする黒鉛よりもこの状態を取り易いことは考へられる。しかし炭素の集合するに充分な條件が満されるならばより安定な黒鉛が融液から直接晶出し得る事は當然と考へられる。故に融液中に核が存在するならば黒鉛の晶出が容易であるといふ説を取入れする事にする。

黒鉛が融液から晶出する時期は状態圖の示す通り過共晶鑄鐵では共晶點以上で始まる。キッシュグラフィトの發生はその證左である。亞共晶鑄鐵に於ては H. Hanemann<sup>1)</sup> や A. Boyles<sup>2)</sup> が各種溫度から急冷した試料で示した通り共晶溫度に達してから初めて發生する。

いづれの場合でも融液から徐々に黒鉛が發達した場合には普通鑄鐵に於ては黒鉛は板狀乃至片狀に生長した形を取るが最近知られた球狀黒鉛鑄鐵ではこれと違つて球形になる。

## II. 實驗方法

實驗方法は A. Boyles<sup>2)</sup> と同様で鑄鐵試料を溶解し冷却曲線をとりながら冷却しその冷却途中の各種溫度から水中に急冷して組織の變化を中絶せしめて黒鉛の發生状態を觀察したものである。第1圖には實驗に使用した爐を示す。



第1圖

加熱にはテコランダム三本を用ひ爐は縦に置き中に石英管を通しこの管内に試料 25gr を容れたマグネシア坩埚を置く。石英管の上下は黒鉛製の蓋をしてあるので溶解中の酸化は殆んどないことは試料の表面が金屬光澤を有してゐることから視られる。溫度は Pt-Pt, Rh 熱電對を試料中に挿入して測つた。先づ爐内溫度を 1350°C に上げて置き次に試料を爐中に入れるが試料が 1350°C になる迄に要する時間は 7~8 分であつた。次に 1350~1400°C に 15 分間保持した後電流を減じて約 10°C/min の割合で爐中冷却し所定溫度に達したら直ちに水中に急冷する。球狀黒鉛鑄鐵の場合には冷却し始める前に Ni-Mg 合金 (65:35) を Mg として 0.7% 加へた。本實驗に用ひた試料は本溪湖銑及軟鋼よりクリプトル爐で熔製した合成銑を用いたがその化學成分は次の通りである。

C=3.39 Si=2.14 Mn=0.51 P=0.15 S=0.026

## IV. 急冷實驗の結果

第1表は上述の實驗を行つた試料の説明と檢鏡結果を總括したものである。

### a) 普通鑄鐵

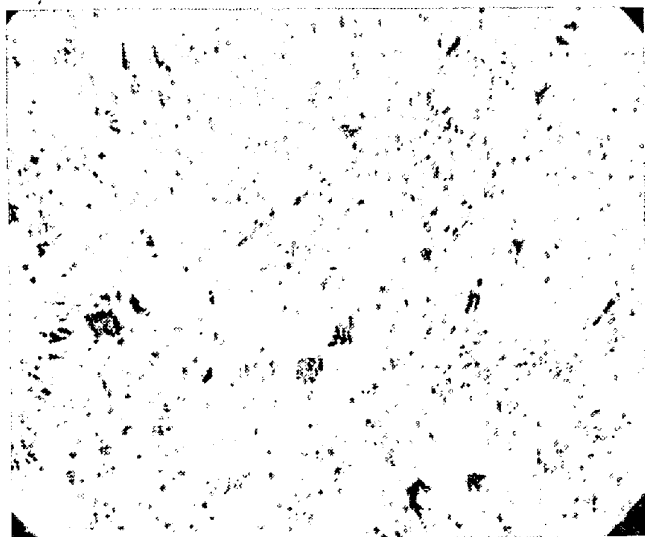
共晶溫度以上から急冷した試料は Photo 1 の如く初晶オーステナイトとレーデブライトの組織でそのレーデブライト中に黒い斑點がある。これはセメントイトの分

第 1 表

記 號	焼入温度 (°C)	Mg 處理の 有 無	検 鏡 結 果
21J	1350	無	レーデブライト, セメントタイトの分解せる黒鉛 (微量)
22J	1210		初晶オーステナイト, レーデブライト, セメントタイトの分解せる黒鉛 (微量)
23J	共晶反應 途中より		初晶オーステナイト, 片狀黒鉛, レーデブライト, セメントタイトの分解せる黒鉛 (微量)
24J	1100		片狀黒鉛, オーステナイト
25J	1000		同 上
26J	爐 冷		片狀黒鉛, パーライト, フェライト
21M	1350	Ni-Mg合金 (65:35) 0.7%Mg 添加	レーデブライト, セメントタイトの分解せる黒鉛 (微量)
22M	1210		初晶オーステナイト, レーデブライト, セメントタイトの分解せる黒鉛 (微量)
23M	共晶反應 途中より		初晶オーステナイト, 粒狀黒鉛, レーデブライト, セメントタイトの分解せる黒鉛 (微量)
24M	1108		同 上
25M	1000		同 上
26M	爐 冷		粒狀黒鉛, パーライト, セメントタイト

但し, オーステナイトは大部分マルテンサイトに變化している。

Photo 1



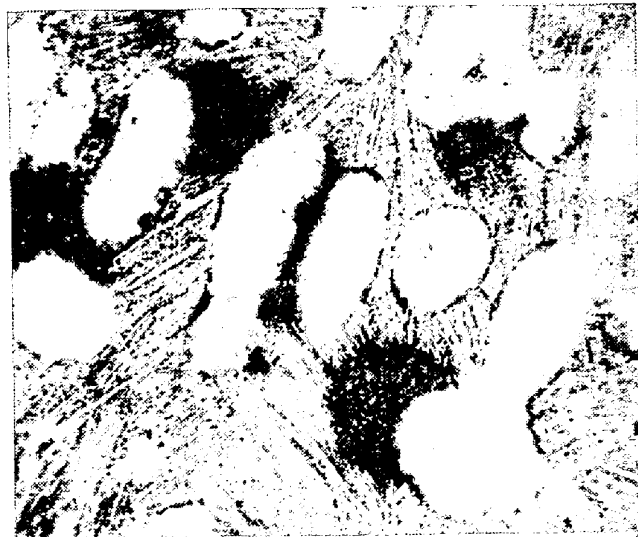
22 J × 60

Photo 3



23 J × 200

Photo 2



22 J × 200

Photo 4



25 J × 60

解によつて生じた黒鉛であることは、これを擴大した Photo 2 に示されてゐる。

共晶反應途中より急冷したものは Photo 3 に示す如く初晶オーステナイト、片狀黒鉛、セメントイトの分解により生じた黒鉛及レーデブライトからなつてゐる。片狀黒鉛が初晶オーステナイト以外の急冷時に融液であつた部分から直接晶出してゐる状態が見られる。この黒鉛は  $\text{melt} \rightarrow \gamma + \text{gr}$  の反應によつて生成される爲オーステナイトに圍れてゐる。

共晶溫度以下から急冷した孰れの試料に於ても融體であつたと考へられるレーデブライトは全然なく Photo 4 の如く片狀黒鉛とオーステナイトが變化したマルテンサイトの組織である。

以上の實驗から片狀黒鉛は共晶反應によつて融液から直接生長發達する事を知つた。

#### b) 球狀黒鉛鑄鐵

共晶溫度以上から急冷した試料 22M は Photo 5 に見られる如く初晶オーステナイトとレーデブライトからなりそのレーデブライト中に微量の黒鉛が存在する。

共晶反應の途中から急冷した試料に於ては Photo 6 の如く球狀黒鉛が存在する。勿論黒鉛は  $\text{melt} \rightarrow \gamma + \text{Gr}$  なる反應によつて生成されるのであるから黒鉛の周圍はオーステナイトに取圍まれてゐることは普通鑄鐵に於ける片狀黒鉛の場合と同様である。

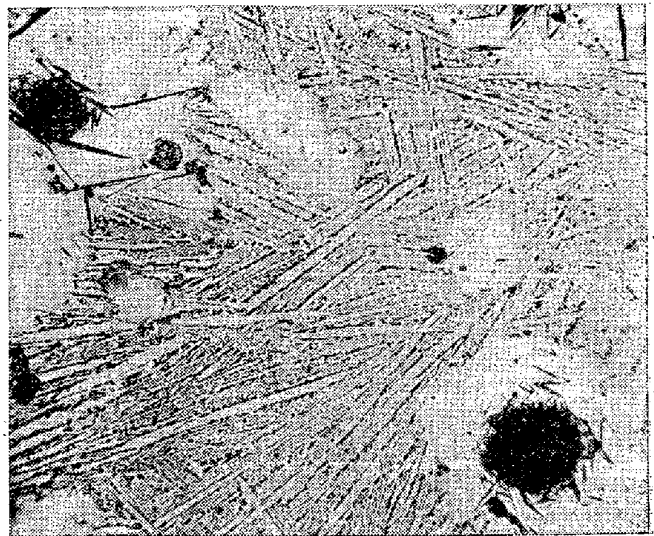
Photo 5



22M × 200

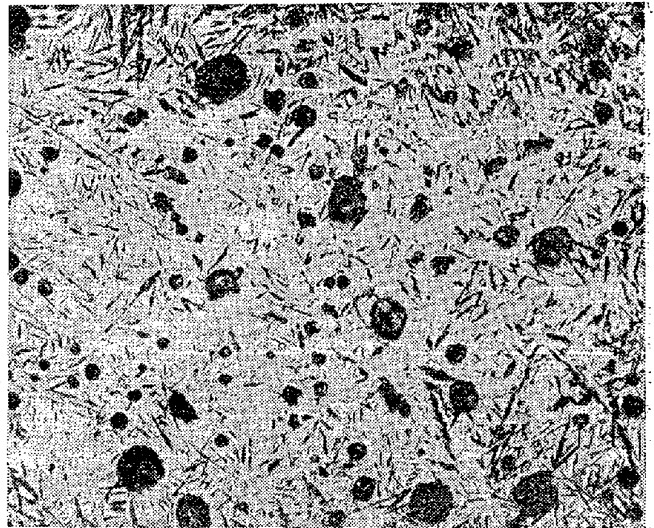
共晶溫度以下の  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  から急冷して得た試料に於てはその上部の方は Photo 7 の如く球狀黒鉛とマルテンサイトからなる組織であるが試片の中央部より少し下に Photo 8 の如きレーデブライトが残つてゐる部分がある。このレーデブライトは焼入時未だ融液で

Photo 6



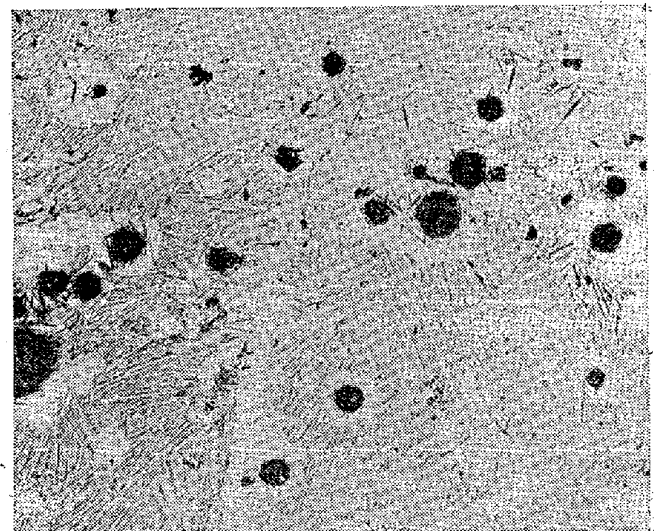
23M × 200

Photo 7



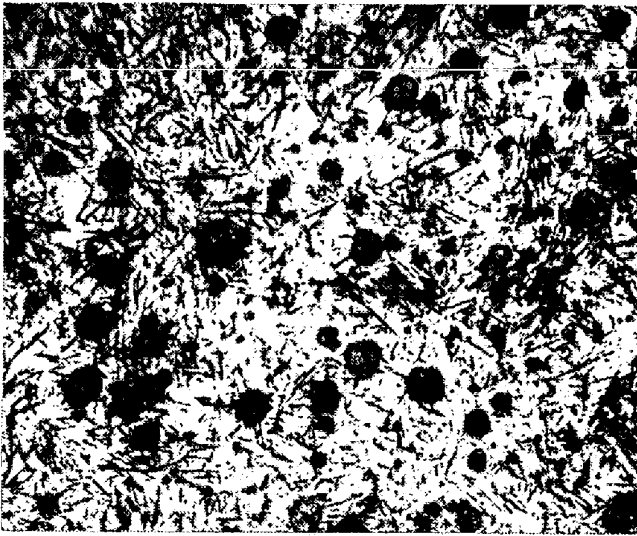
25M × 60

Photo 8



25M × 60

Photo 9



24M' × 60

あつたものか既に準安定な共晶として結晶してゐたものか詳かでない。

併し 1100°C 迄冷却して来てその温度で 10 分間保つた後急冷した試料には Photo 9 の如くレーデブライトは全然ない。故に冷却速度を充分遅くするならば完全に黒鉛化し得る事は確かである。

以上の實驗から Mg 處理して得る球狀黒鉛鑄鐵に於ける球狀黒鉛も共晶反應によつて融液から直接品出し得るがその黒鉛品出の速度が非常に遅いものであると思はれる。

V. 黒鉛の形狀及分布状態に及ぼす冷却速度の影響

普通鑄鐵及 Mg 處理した球狀黒鉛鑄鐵に就てチル試驗を行ひその組織の變化を調べた。

この實驗は第 2 表に示す如く 3 種の異つた處理を行つたものを 20×20mm 高さ 70mm の乾燥砂型に鑄込み一面に厚さ 50mm の冷金を當ててチル試驗を行つた。

1 回に 1kg をクリプトル爐で熔解し Mg は金屬 Mg を 1% 添加した。イノキュレートする場合には鑄込直

前に 75% Fe-Si を Si として 0.5% 加へた。

a) 普通鑄鐵 (1J)

チル部はレーデブライト少量の初品であるがやゝ内部はレーデブライトの位置で黒鉛化して生じた黒鉛が見える。

更に内部に進むと共晶狀黒鉛が斑點狀に見え始める、その量は漸次増加して行くが所々片狀黒鉛が共晶狀黒鉛の間に介在する様になる。更にチル部から遠ざかると片狀黒鉛の量が増加し共晶狀黒鉛の量が減じ最後には片狀黒鉛のみの組織となる。

b) 球狀黒鉛鑄鐵 (2J)

チル部は細かいレーデブライト組織である。やゝ内側に入るとレーデブライトの間に小さい球狀黒鉛が現はれる。

更に内側に進むに従ひレーデブライトの量が減じて球狀黒鉛が増す。Photo 10, 11, 12 は其の順序を示す。

Poto 11 のレーデブライトが出来る冷却速度は可なり遅いとみえてセメントイト組織が大きい。更に内部の Photo 12 の所になるとレーデブライトは全然なく球狀黒鉛のみからなる。チル部に近い部分の球狀黒鉛の周圍

Photo 10



2J - 2 × 60

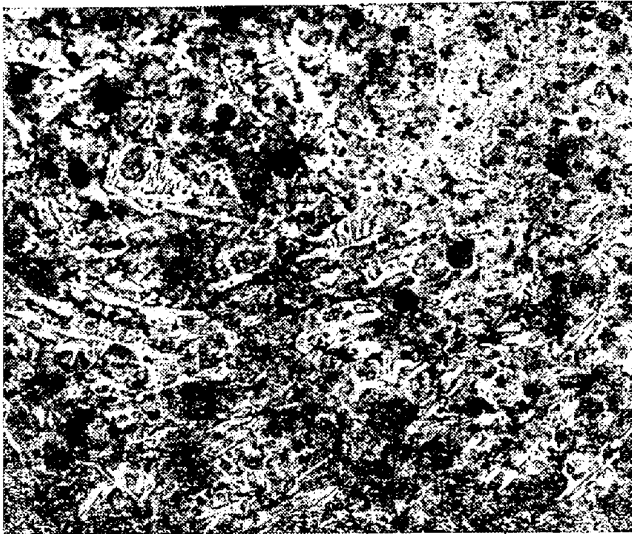
第 1 表

記 號	Mg 添加の有無	イノキュレートの有無	化 學 分 析 値 (%)					
			C	Si	Mn	P	S	Mg
1 J	無	無	3.48	2.52	0.59	0.31	0.025	—
2 J	有	無	3.59	2.50	0.65	0.18	0.017	0.125
3 J	有	有	3.53	2.78	0.75	0.20	0.018	0.079

但 1) Mg 添加は金屬 Mg を 1% 添加

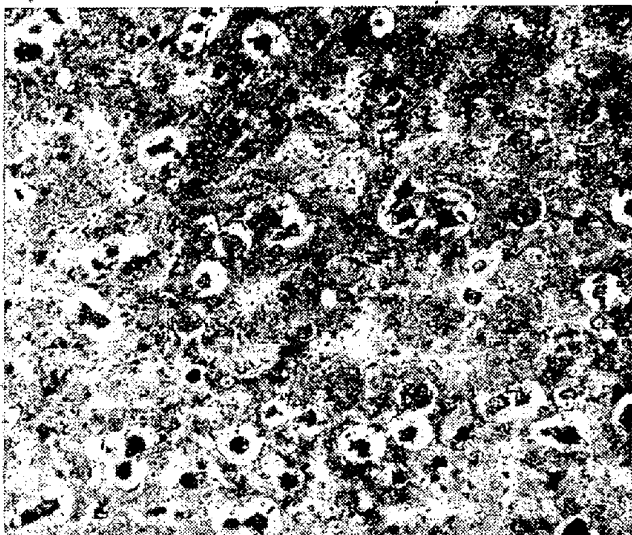
2) イノキュレートは 75% Fe-Si を Si=0.5% 添加

Photo 11



2J - 3 × 60

Photo 12



2J - 4 × 60

はパーライトであるが内部の球狀黒鉛の周圍はフェライト化して所謂 Bull's eye 組織を呈する。

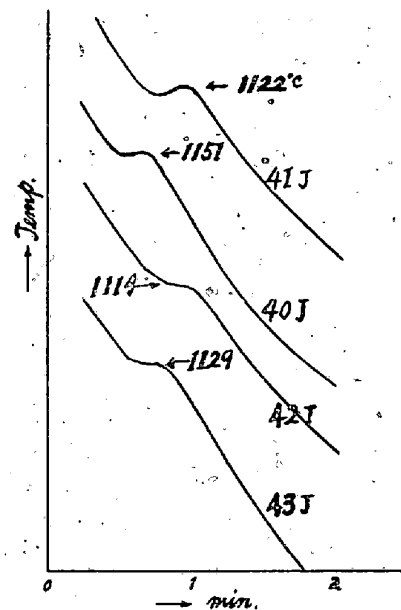
©) 球狀黒鉛鑄鐵 (3J)

Mg 處理後 Fe-Si でイノキュレートしたものは2Jと

似た組織を持つがイノキュレーションのために黒鉛化速度が大きく従つて冷却速度のより速い方で夫々の組織が現はれてゐるだけで黒鉛自體の組織には何等の變化はない。

VI. 鑄鐵の冷却熱曲線

次に4種の異つた處理をした試料の冷却熱曲線を取つてみた。第3表にはこれ等の試料の成分及處理方法を記しその冷却熱曲線を第2圖に示した。各試料共 1kg を



第2圖

熔解し 20mm 径高さ 50mm の乾燥砂型に鑄込み温度測定はアルメル-クロメル熱電對を裸のまま底より 20 mm の所で試料の中央に尖端が来る様に挿入しておき鑄込後 5 秒毎に温度を讀んで曲線をつくつたものである。

Mg を加へてゐない鑄鐵は少しく過冷し次に温度が又上昇して共晶温度を持續する。これは過冷で抑制された融液が凝固開始と共に急に黒鉛化を行ひ其の熱のために一度下つた温度が共晶温度に戻るためである。著者の一

第 3 表

記 號	Mg 添加の有無	イノキュレートの有無	共晶温度 (°C)	共折温度 (°C)	化學分析値 (%)					
					C	Si	Mn	P	S	Mg
41J	無	無	1122	720	3.03	2.17	0.63	0.24	0.024	—
40J	無	有	1151	730	2.99	2.37	0.64	0.23	0.032	—
42J	有	無	1114	不明	2.85	2.10	0.61	0.17	0.024	0.128
43J	有	有	1129	740	2.88	2.41	0.63	0.20	0.027	0.085

但, 1) Mg 添加は金屬 Mg を 1% 添加

2) イノキュレートは 75% Fe-Si を Si=0.5% 添加

人が以前発表した如く<sup>9)</sup> 鑄鐵が過熱したならばこの過冷度は更に大きく起り従つて戻らんとする傾向も激しい。

Fe-Si でイノキュレートした 40J に於ては共晶反應に於ける黒鉛化速度が大きいため過冷度が少く共晶温度も高い。

Mg 處理した試料 42J では共晶點が可なり低く出る。この試料の組織は殆んど白鉄であつた。

次に Mg 處理して Fe-Si でイノキュレートした 43J では 42J より共晶點が高く出る。この試料ではセメントイトの少量が残つてゐたが球狀黒鉛がよく出てゐる。さきの過冷度の大きい 41J は共晶狀黒鉛を伴ふ片狀黒鉛組織を示し、過冷度の少い 40J は片狀黒鉛のみの正常組織である。

こゝで知られることは Mg 處理による球狀鑄鐵は過冷とこれに續く温度の上昇がないことである。

普通鑄鐵に於て過冷とそれに續く温度上昇をしないのは次の 2 つの場合である。

- 1) 鑄鐵が白鉄に凝固した場合
- 2) 黒鉛が順調に發達して過冷しない場合

Mg 處理して得た球狀黒鉛鑄鐵に於ては過冷した後に急激な黒鉛品出を伴ふ様な共晶反應ではない。従つてその時の發熱は緩慢で従つて温度上昇がなく、むしろ共晶温度が保持されずに冷却熱曲線がやゝ斜に下る。共晶反應で球狀黒鉛は緩慢な速さで生長發達してゐることを示すものである。

## VII. 球狀黒鉛鑄鐵に於ける Mg の効果の持続性について

球狀黒鉛鑄鐵を得るためには Mg が或る一定量以上鐵中に溶けて含まれなければならない。

シリumin合金に於ける Na の作用は Si 核の抑制によると考へられて居り改良後金屬中に残る Na は殆んど痕跡である。従つて改良した後相當時間熔融状態で保つたり或ひは再熔解すると効果が無くなる。

Mg 處理によつて得た球狀黒鉛の生成機構はシリumin合金に於ける Na の場合とは違つてゐると考へるがこの場合にも Mg 處理後或る時間を経過すれば球狀黒鉛を出す能力を失つてしまふ。アメリカの文献<sup>9)</sup> に依れば取鍋添加後 10 分以上すれば効果が失はれることを報告してゐる。

この點を確かめるために急冷實驗と同じ方法で Mg 處理後そのまま 1350~1400°C に 30 分間保持し之を前の實驗と同じ様に爐中で 1050°C (共晶點以下)迄冷却して水中に急冷した。その結果は Photo 13 に見る如く

球狀黒鉛は少く殆んど片狀乃至共晶狀の黒鉛に戻つてゐる。そして Mg の分析結果は、0.058% であつた。この試料は石英管内で比較的酸化の少い状態であつたが 1350°C 以上の高温に 30 分間も保持された爲 Mg が酸化又は蒸發のためその量が減少したものと考へる。次に Mg 處理後直ちに 1050°C 迄爐中冷却しそれを更に 1200°C 即共晶温度以上に加熱し 30 分間その温度に保持後その温度から水中に急冷したものは Photo 14 に見る如く黒鉛は殆んど熔解吸收せられて初晶オーステナイドとレーデライトの組織を示す。次に前の Photo 14 の試料と同様な操作後 1200°C から水中冷却する代りに爐内で 1050°C 迄冷却後水中急冷すると Photo 15 の如く黒鉛は球狀となつて居り Mg の効果は失はれてゐない。このことはさきの 1350°C に比し 1200°C といふ低温度では Mg の酸化蒸發消失が少なかつた事を意味する。この試料の Mg 分析結果は 0.102% であつた。故に球狀黒鉛鑄鐵に於ては一度固化したものを兩熔解しても Mg さへ失はれなければ又球狀黒鉛を得ることが出来る。この點シリumin合金の時の Na の効果とは異なる。又前記アメリカの文献で球狀黒鉛鑄鐵は熔接後も球狀黒鉛を得ると報じてゐるが、若し Mg が酸化蒸發してあまり失はれなければ熔接後も球狀黒鉛を得る事は上述の實驗から當然考へられる。

然らば鑄鐵中に何%の Mg があれば球狀黒鉛を得るかといふ問題だが C. K. Duoho<sup>5)</sup> に依れば約 0.03% 以上 Mg が存在すればよいと述べてゐるが我々の分析結果では約 0.06% 以上 Mg が含有されてゐないと完全な球狀黒鉛を持つ鑄鐵を得る事が出来なかつた。尤も Duoho はスペクトル定量分析法により含有 Mg を分析した

Photo 13

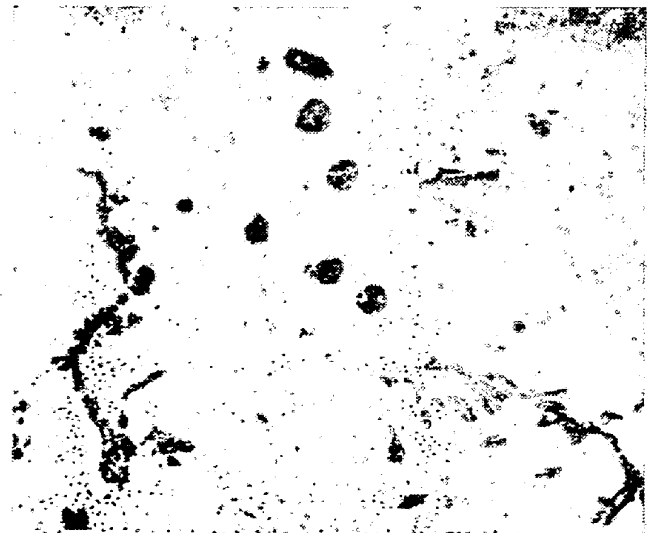
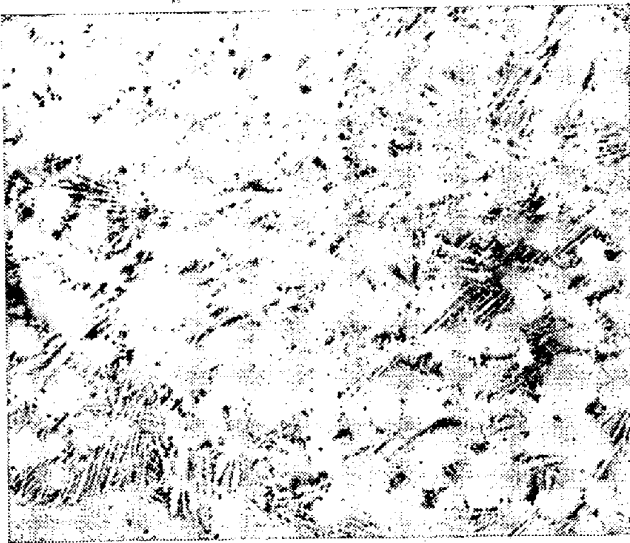
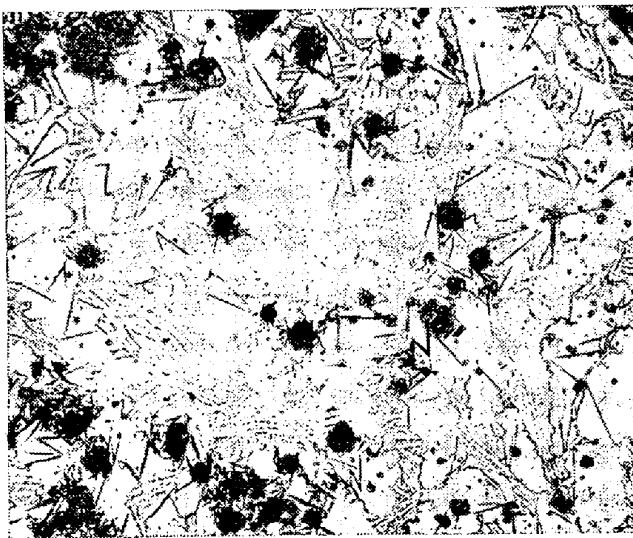


Photo 14



× 60

Photo 15



× 60

と云つてゐるし、我々は化學分析法（追記参照）によつたので何れが正しいかを比較する事は出来ないが完全な球狀黒鉛を得るためには一定量以上の Mg が鑄鐵中になくといけないといふ事は兩者共同である。

### VIII. 球狀黒鉛の發生する理由

H. Morrogh<sup>6)</sup> は鑄鐵中の黒鉛の形態に及ぼす各種元素の影響を調べてセリウムが黒鉛を球狀化せしむることを見出したがその理由については未だ明瞭な説明を與へてゐない。我々の實驗結果から知り得た事實に基き一應球狀黒鉛を發生する理由に對して説明を加へてみよう。

鑄鐵の黒鉛發生機構は次の2つの條件に分けて考へられる。

#### 1) 黒鉛核の生成

#### 2) 黒鉛核から黒鉛の生長發達

黒鉛が生長發達するためにはこれ等2條件の内孰れか一方でも缺けてゐれば黒鉛化は起らず鑄鐵は白鉄として凝固してしまふ。先づ第一條件が満足されない例を示すと鑄鐵を酸化雰囲気下で過熱熔解すると黒鉛核が消失して白鉄化し易くなることは筆者の一人<sup>7)</sup>が明らかにした。然るに Si の高い鑄鐵の場合には黒鉛核を失つても白鉄とならない事が多い即ちこの様な鑄鐵に於ては假へ黒鉛核が消失してもセメントイドが非常に不安定なためこれが分解して黒鉛化が起り冷却熱曲線上に共晶點の著るしいはね返へりが現はれ共晶形黒鉛とか或ひは偏析した黒核（例へばバラ狀黒鉛）が現はれる。これに反して Si の高い鑄鐵を普通熔解した場合には黒鉛核が豊富に存在するから共晶點で融液から黒鉛が自由に發生して揃つた片狀黒鉛をもつた組織となる。

第二の條件即ち黒鉛の生長發達は一般に炭化物の安定な場合に起り難い。Si が低いとか Cr, Mn, S 等が多く含まれた場合にはそのため白鉄となつてしまふ。

Mg 處理した鑄鐵の場合には第一條件は妨げられず第2條件が妨げられると考へる。即ち黒鉛核は消失されず潤澤に存在するが炭化物は分解し難い、そのため融液から黒鉛核に向つて炭素が緩慢に沈積肥大するといふ過程をとる。Mg 處理した鑄鐵の炭化物は安定なため前述の Si の多い鑄鐵が過冷した場合の様に炭化物がその場所で分解して共晶狀黒鉛を作る様なことはない。換言すれば Mg の存在した場合には黒鉛核を中心として黒鉛の微少結晶が推積し得るが黒鉛固有の結晶方向に生長する事が出ない。何故に Mg があれば黒鉛固有の結晶方向に發達出来ないかは今の所不明である。

Cr や Mn の場合には片狀黒鉛が出来ない程多量に含まれると黒鉛核も失はれるし亦炭化物が安定となり過ぎて白鉄となつてしまふ。もし黒鉛核が失はれずに済む位の量含まれてゐる場合には炭化物はそれ程安定でないから黒鉛は自由に生長し得るし亦炭化物も分解して共晶狀のものともなる。球狀黒鉛鑄鐵は過共晶成分であるときや、Fe-Si でイノキュレートした場合に出来易いのは上述の核存在の考へで説明出来る。

### IX. 結 言

- 1) 亞共晶鑄鐵では黒鉛の晶出は常に共晶溫度に達して初めて起る。
- 2) 鑄鐵がその共晶溫度を徐々に通過し黒鉛核の生成が妨げられないならば融液から直接黒鉛が發達し得る。
- 3) Mg で處理した鑄鐵でも球狀黒鉛は融液から直接



に共晶温度で出来る。但しその黒鉛化速度は緩慢である。

4) Fe-Si でイノキュレイトする事は共晶温度の過冷を減じ黒鉛化速度を増す。

5) 球狀黒鉛鑄鐵に於て球狀黒鉛を得るためには一定量の Mg が鑄鐵中に含有されることが必要で、たとへ再熔解しても一定量以上の Mg が鑄鐵中に残存するならば黒鉛は再び粒狀化する。(昭和 24 年 12 月寄稿)

#### 文 献

- 1) H. Hanemann: Stahl und Eisen 51 (1932) 966
- 2) A. Boyles: Trans A.I.M.E. 125 (1937) 141
- 3) 谷村 熙: 九州大學工學部紀要 6 (1931) No.2 116
- 4) Iron Age. April 28 (1949)
- 5) C-K. Duoho: Iron Age Feb. 24 (1949) 97
- 6) H. Morrogh and W.J. Williams: Jou. Iron and Steel Inst. 155 (1947) 322

### — 追 記 —

#### 銑鐵中の Mg 定量法

##### 1. 要 旨

試料を鹽酸と硝酸にて加熱溶解し乾涸せしめたる後再び鹽酸に熔解した後濾過して珪酸及び黒鉛等を除去する。濾液を濃縮して之にエーテルを加へて鐵の大部分を分離する。次に其の鹽酸溶液を湯煎上で蒸發しエーテルを除き之に硝酸を加へて酸化したる後アンモニヤ水及鹽化アンモンを加へて中和し、鐵及アルミニウムを沈澱せしめて濾別する。その濾液より Mg を日本標準規格鐵鑛石中 Ca, Mg 分析法に準じて定量する。

##### 2. 分析操作

試料 5g を 400cc ビーカーにとり HCl (1:1) 50cc を加へ加熱分解したる後 HNO<sub>3</sub> (S.G. 1.42) 約 15cc を加へ Fe を酸化し引續いて加熱し乾涸する。次に HCl (S.G. 1.18) 約 30cc を加へ内容物を加熱溶解したる後温湯を加へて濾過し HCl (5%) にて洗滌する。濾液は JES 鐵鋼中 Al 分析法の操作に準じて靜かに蒸發し液面に皮膜を生ぜしめた後之に HCl (1:1) 40cc を加へて溶解したる後室温迄冷却し分液漏斗に移しエーテル、

HCl 液 (備考 1) 20cc 及エーテル 50cc を加へ十分振盪し暫時靜置して集合し來れる鹽酸溶液を元のビーカーにとり更に稀エーテル HCl (備考 2) 約 5cc を加へ前記の如く振盪し靜置し來れる鹽酸溶液を再び元のビーカーに戻す。斯くして得たる鹽酸溶液を湯煎上にて加温し液中に残存するエーテルを揮發せしめた後 HNO<sub>3</sub> (S.G. 1.42) 約 5cc を加へ鐵を酸化し少時加温の後温湯を以て 50cc に稀釋し NH<sub>4</sub>Cl 約 2g を加へ NH<sub>4</sub>OH (S.G. 0.9) にて中和し少時煮沸した後 Fe, Al 等を濾別する場合 Fe, Al の沈澱の多い時は沈澱を HCl に溶解し皮膜の生ずる迄濃縮し HCl (1:1) 40cc 及 HCl エーテル 20cc エーテル 50cc を加へ上記の分離操作を繰返し Fe, Al を除きて上記の濾液に合す

濾液に過硫酸アンモン 2~3g を加へ加熱して Mn を MnO<sub>2</sub> として沈澱せしめ濾過水洗する。濾液及洗液を合しこれに NH<sub>4</sub>OH (S.G. 0.9) 10cc 及 蔞酸アンモン飽和溶液約 10cc を加へて湯煎上にて約 1 時間加温し沈澱の生成を完全にした後濾過し沈澱は温湯にて充分洗滌し沈澱は Ca の定量に濾液は Mg の定量に用ふる。濾液に HNO<sub>3</sub> (S.G. 1.42) 約 20cc を加へ加熱蒸發し更に砂浴上にて乾涸し過剰のアンモニウム鹽を驅除する。冷却後 HCl (1:1) 3cc を加へ内容物を溶解し水にて約 100cc に稀釋し之を円錐フラスコに移し (若し不溶解物があれば濾別す) 流水にて冷却し NH<sub>4</sub>OH (S.G. 0.9) 10cc 及 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液 (10%) 10cc を加へ栓をして 5 分間充分振盪し Mg を沈澱せしめる。沈澱は 1 夜靜置した後硝酸アンモン溶液 (備考 3) にて鹽素イオンを認めざる迄洗滌し沈澱を濾紙と共に白金坩堝に移し乾燥後初めは低温で濾紙を灰化し次第に温度を高め灼熱して恒量となし Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> として秤量し次式によつて Mg % を算出する

$$\frac{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 21.85}{\text{試料 (g)}} = \text{Mg}\%$$

備考 1. HCl (S.G. 1.18) をフラスコにとり冷水にて冷却しつつエーテルを少量ずつ添加し飽和せしめる。

備考 2. HCl (1:1) をとり上記と同様エーテルを飽和さす。

備考 3. 水 1000cc 中に硝酸アンモン 10g を溶解し之に NH<sub>4</sub>OH (S.G. 0.9) 50cc を加ふ。