

出来る様である。Fe-O-H 系に就て、その影響を考慮したものと、しないものに區別してみると、流動法でも 1650°C 以上になると明かな差異が認められるが、それ以下の温度では認められず、著者等の実験条件では特殊の装置を施さなかつた。熔解試料に就て酸素分析装置未完のため、分析出来なかつたが、後日を期したい。

VI. 結 語

以上実験結果より次の事を知つた。

1. Fe-Si 二元溶液に於て Si 約 10% 迄は理想溶液と見做し得る。
2. $(\text{SiO}_2)_{\text{sat}} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons [\text{Si}] + 2\text{H}_2\text{O}$ 反應の平衡恒数の温度函数として次式を得た。

$$\log K_{\text{Si-H}}^{\text{S}} = \frac{12803}{T} - 3.1673 \dots\dots\dots (7)$$

(7)式の値は柴田、田尻兩氏の實驗結果及び著者等の計算値と實驗誤差範囲にて一致する。

測定温度範囲は 1500°C~1600°C である。

擧筆するに當り種々御批判御助言を賜つた東北大學的

場教授に深甚の謝意を捧げる。又實驗の遂行は宇都、鎌田兩君の御援助に依るもので記して謝意を表す。

(昭, 24, 8 月寄稿)

文 献

- 1) 柴田, 田尻; 金屬學會誌, 2. (1942). 44.
- 2) Zapfe & Sims; Metal Technology. Sep. (1942).
- 3) Lo Ching Chang & G. Derge; A. I. M. E. Nov. (1946).
- 4) Körber u. Oelsen; Mit. K. W. I. 15. (1933). 271, 18 (1936) 109.
- 5) 柳橋哲夫; 未發表。
- 6) S. Chapman; Proc. Roy. Soc. London. (A) 93. (1916). 1.
- 7) P. H. Emett & Schultz; J. Amer. Chem. Soc. 55. (1933). 1376.
- 8) E. D. Eastman & S. Ruben; J. Amer. Chem. Soc. 57. (1935). 97.
- 9) 柴田・田尻; 日本化學會誌, 6. (1935). 722.
- 10) 柴田善一; 日本化學會誌, 6. (1935). 736.

鑄鐵に及ぼすガスの影響 (II)**

(熔銑中の水素分析用試料採取法に関する實驗)

(昭和 24 年 4 月日本鐵鋼協會講演大會講演)

前 川 靜 彌*

THE EFFECTS OF GASES ON CAST IRON (II)

Shizuya Maekawa

Synopsis:— The author has investigated the method of sampling of hydrogen in molten iron. The results obtained are as follows;—

- 1) By means of sampling on the case of molten steel, the result obtained is generally high and inconstant.
- 2) Sample must be chilled perfectly.
- 3) Addition of deoxidizer is not needed
- 4) On the sample within the range of 2.5~4.0% C and 1.5~3.5% Si, if the diameter of sample is about 15m/m, it is chilled perfectly.
- 5) The surface of sample is not needed to be finished.
- 6) For cooling the sample after taken up from mould, mercury must be used.

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部

** 鐵と鋼第 35 年第 3 號 15 頁に報告したものを第 I 報とする。

(I) 緒 言

熔銑中に存在するガスの内で酸素の次に重要な位置を占めるものは水素である。鋼の場合には白點等の缺陷を招來するものとして極力これを減少せしめる様に努めてゐるが、鑄鐵に於ても巢發生の一因として實際操業の場合に嫌はれるのみならず黒鉛化に對しても少なからざる影響を有するものとして重要視されてゐる。従つて熔銑中の水素を定量することはこれ等の研究によつて必要な階程であるが周知の如く水素は温度により、又鑄鐵の状態により極めて敏感に變化するものであるから熔銑中と、凝固過程と凝固完了後の常溫のものとの何れを定量するかによつて大いにその趣を異にするものである。

本研究に於ては熔銑中の水素を最も正確に定量する方法を對象にとり、第3報に於て述べる鑄巢或ひは黒鉛化等の實用的な諸問題の究明を目的とした。

凝固過程に於ける放出ガスの變化を捕捉することは甚だ困難であり、Buchanan¹⁾の考案したベル型採取器も種々の點に無理があつて實用化され得ない状況である。一方凝固完了後常溫迄放置すれば水素は逃逸してその定量値は研究の對象としての多くの意義を失ふものと考へられる。

鋼中の水素定量法は日本學術振興會に於て制定せられ實用されてゐるがこれと同時にその試料採取法も研究されてゐる。熔鋼の方法をその儘鑄鐵に適用すれば信頼度が甚だ低下する。それは試料採取の際に熔鋼の場合は金

型に鑄込んで凝固直後水冷することにより略々完全に熔鋼中の水素を捕捉することが出來、これを直ちに分析操作に移すのであるが熔銑の場合かかる方法に依れば同一熔銑に於ても水素量は一定とならず甚だ信頼性のない結果を示す。

然し分析装置及び分析操作は熔鋼の場合と同様に行つて何等支障は認められぬ故學振制定の方法によつてこれを実施し、主に試料採取の際の現象の追求と再現性と共に實用性のある方法の確立を目的として本實驗を行ひ略々満足する結果を得たのでその経過を取纏めて報告し大方の御教示を賜り度い。

(II) 實 驗 結 果

(1) 學振法に依る場合の缺陷

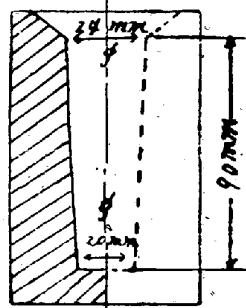
學振制定法に依つて同一熔銑を3個の鑄型に鑄込み分析を行つた結果は第1表に示す如く、一般に高値で又一定の分析値を得られなかつた。

鑄型に注入後冷却する際、試料の温度は分析値に極めて大きな影響を與へるもので、同一熔銑から汲取つたものを同時に數個の鑄型に注入し冷却方法を種々變へた場合に第2表に示す如く結果に不同を生ずる。従つて冷却過程には特別の注意を必要とする。

次に熔銑に Al 1% 添加して後鑄型に注入し、凝固後直ちに水中に急冷してこれを眞空加熱法により約 100cc の放出氣體を捕集し、これを分析すると共に上記試料採取の際の水冷中に放出する氣體を同様に約 100cc 捕集

第1表 學振法に依る分析結果

熔 解 爐	水 素 量 (cc/100g)			備考
	A	B	C	
クリプトル爐	53.75	20.80	25.17	Al 1% 添加 凝固直後水冷 使用金型(銅製)
コ シ キ	44.16	51.83	49.42	
キ ュ ポ ラ	13.12	25.15	20.30	



第2表 冷却時の試料温度による分析結果の差異 (小型コシキ熔銑)

	20°C 迄放冷	約600°C より水冷	約800°C より水冷	約900°C より水冷	約1000°C より水冷
H ₂ cc/100g	1.73	7.56	16.26 15.07 20.42	44.16	30.70 34.61 26.92

註 1) 學振制定金型は 26φ×201 であるが押湯部分との切離が困難である爲上記寸法のものを使用した。

して分析した結果を比較すれば第3表に示す如く兩放出氣體の大部分は水素である。

第3表 放出氣體の組成

	ガスの組成 (%)				
	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	O ₂
鑄鐵中の吸収ガス	78.22	20.08	1.30	0.40	—
水冷中の放出ガス	66.50	25.60	1.30	2.60	3.90

以上の實驗結果から鑄鐵を高温より水中に急冷する際に、 $Fe + H_2O = H_2 + FeO$ なる水の分解反應によつて生成した水素が吸収されて上記の如き高値を示すと同時に再現性に乏しい結果になるものと思考される。従つて學振制定の採取方法をその儘鑄鐵の場合に適用するには難點がある。

(2) 試料の冷却方法

熔銑が凝固後の冷却過程で多少の水素が逃出すことは明かなので、鑄塊の凝固並に冷却はなるべく速かに行ふべきである。而して冷却の急速なる程白銑化する故、白銑化の状態から逆に冷却速度を判定することが出来る。前述の如き水冷の影響を除く爲に水銀中に冷却し、金型の直径の異なるものゝ白銑化の状態即ち冷却速度の影響と水素量との關係を第4表に示す。即ち冷却速度がやゝ遅くなつて中心部迄白銑化しない場合には水素量は

第4表 金型寸法と水素量との關係

試料	金型寸法 mm	白銑化の程度	H ₂ cc/100g	
			1	2
I	25φ×501	中心部白銑化せず 完全白銑化	1.59	1.65
	15φ×501		2.05	2.14
II	25φ×501	中心部白銑化せず 完全白銑化	1.43	1.92
	15φ×501		2.95	3.12

一般に低値を示す。然し金型直径が 10mm 程度以下になると、收縮窩が殆ど試料先端近く迄生ずる場合があるので、金型直径は約 15mm 程度のものが最良の成績を示すものと考へられる。而して試料の長さは餘り短いと切斷する際に種々煩雜な手数を要するので約 50mm 位が適當である。

熔銑を金型に鑄造し凝固直後速かに水冷又は水銀中に投入したものと、空冷したものとの場合には分析値に相異がある。その一例を示せば第5表の如く一般に空冷せるものは低値で、水冷せるものは高値を得る。従つて水銀を使用するのが最も妥當であることが推察される。

(3) 鎮靜劑使用の可否

精鍊中の熔鋼試料は凝固の際に吹くことが多いので、これを鎮靜する爲に Al を 0.5~1.0% 加へて凝固せし

第5表 冷却法による分析値の差異

	H ₂ cc/100g		
	I	II	III
水銀冷却	3.05	3.38	1.84
水中冷却	3.25	3.85	1.90
空中放冷	2.73	1.90	1.75

めてゐるが、鑄鐵の場合 Al を添加すると白銑化を阻害し、分析結果に低値を與へる故 Al 添加は不適當であり又熔銑は通常鎮靜狀況が良好であるから、試料採取の際他のガスと共に水素が逃出す様なことは餘り認められない。

若し白銑其他の脱酸不完全のもので鎮靜の必要あるものは適當な脱酸劑を添加しなければならない。而して水素分析試料の鎮靜に使用する脱酸劑は白銑化を助長せしむ Mn の如き元素を添加すべきである。然し乍ら Fe-Mn には通常 H₂ 16~18cc/100g (粉末ならば 22cc/100g 位迄) 含有してゐる故、使用前に完全にこれを除去する必要がある。

而して脱水素を行つた鎮靜劑を添加した場合の水素量の變化は、第6表に示す如く Fe-Mn 及び Al を添加すれば一般に低値を與へる故、かかる有害無益の操作は特別の場合の他は行ふべきではない。

第6表 鎮靜劑添加の影響

	H ₂ cc/100gr		
	試料 I	試料 II	試料 III
添加せず	5.24	3.51	2.62
Fe-Mn 1%	4.48	3.38	2.07
Al 1%	3.08	2.32	1.80

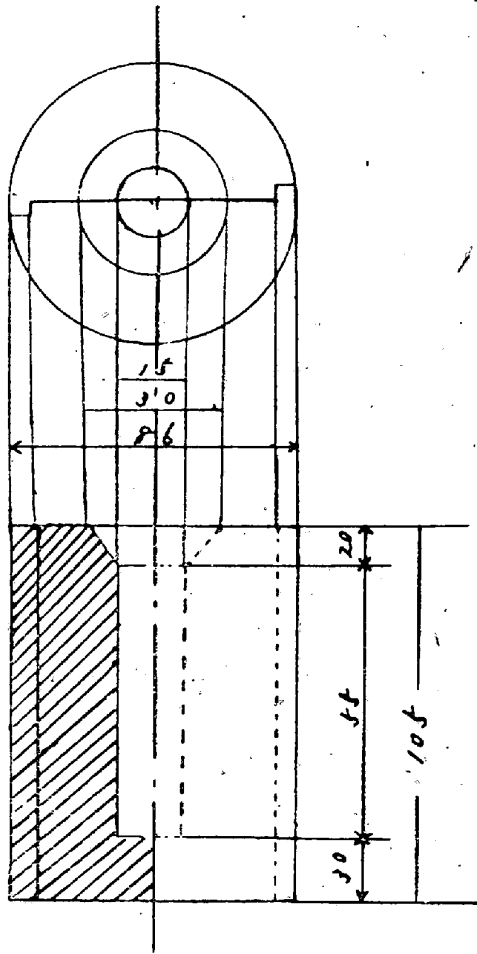
(4) 試料表面の酸化膜の影響

試料採取後一方の試料はその儘直ちに分析を行ひ、他方は水冷しつゝグラインダーで研磨して、酸化膜を除去した後分析を行ひ兩者の分析値を比較したが殆ど差異は認められなかつた。然し通常の場合には、グラインダーで軽く研磨して酸化膜を除去する方が良い。

(III) 熔銑中の水素分析試料採取法

以上の實驗結果に基き、最も信頼度の高い熔銑中の水素分析用試料採取法を次の如く決定した。即ち熔銑を可及的高温に加熱せる鐵製試料匙に汲み直ちに鈎製鑄型(第1圖)に鑄込み、試料頭部が完全に凝固すると共に速かに鑄型より拔取り水銀中へ沈めて冷却し、常温に到つた時にこれを取出して表面を水冷し乍ら軽くグライン

ダーで研磨し、押湯頭部を切斷してその 50g 以上を供試料とする。



第1圖 銅製鑄型寸法 (mm)

〔IV〕 本法の信頼度

本採取法に基いて試料採取から分析迄を充分注意して行へば常に略々一定の数値を得るが、これが熔銑中の眞の水素量であるか否かは同一熔銑に就て本採取法によるものと真空採取法²⁾に依るものとを比較すると第7表に示す如く、兩法が略々同値を呈することから眞に熔銑中

註 2) 水銀中に試料を沈める際凝固不完全なる時は爆發の危険がある故、完全に凝固後この操作を行ひ、尙冷却中は試料の浮揚を防止する。

の水素量を示すものと観て差支へない。

第7表 真空採取法との比較結果

		H ₂ cc/100g.			
		試料 I	試料 II	試料 III	試料 IV
眞採取法 真空採取法 本採取法	第一次捕集	0.22	0.20	0.35	0.50
	加熱抽出	3.01	3.30	2.41	2.95
	合計	3.23	3.50	2.76	3.65
	採取法	3.05	3.38	2.62	3.60

〔V〕 結 論

以上の如く鑄鐵の水素分析試料採取法に關して種々實驗を行つた結果を概括すれば次の如くである。

1. 熔鋼の場合の試料採取法をその儘適用すれば一般に高値を示し、且再現性に乏しい。
2. 分析用試料は急速な冷却を必要とする即ち完全に白銑化すべきで然らざる時は分析結果の信頼度は低下する。普通鑄鐵の成分範圍 (C 2.5~4.0%, Si 1.5~3.5%) のものでは金型の内徑を 15mm 位にすれば完全に白銑化し得る。
3. 特別の場合を除き鎮靜劑添加の必要はない。
4. 鑄型より取出した試料を冷却するには必ず水銀を使用すべきで水冷は適用出来ない。
5. 試料表面は水冷し乍ら軽くグラインダー研磨する程度で良い。

これ等の結果から熔銑中の水素分析試料は内徑約 15 mm 長さ 50mm 程度の金型と、水銀とを使用し急速に冷却する方法に依つて眞の水素量に近い値が得られることを確認した。

終りに本研究の發表を許可されたる日本製鋼所に敬意を表すると共に種々御懇篤なる御指導を賜つた、東大宗宮尙行博士及室蘭製作所所長、小林佐三郎博士に厚く感謝の意を捧げる。又熱心に實驗を援助された木村熊太郎安藤重友の兩氏に御禮申上げる。(昭 24, 7 月寄稿)

文 献

1) Buchanan: Found. Trade J. (1939) 21.
2) 小林: 鐵と鋼, 第 25 年第 9 號 745.