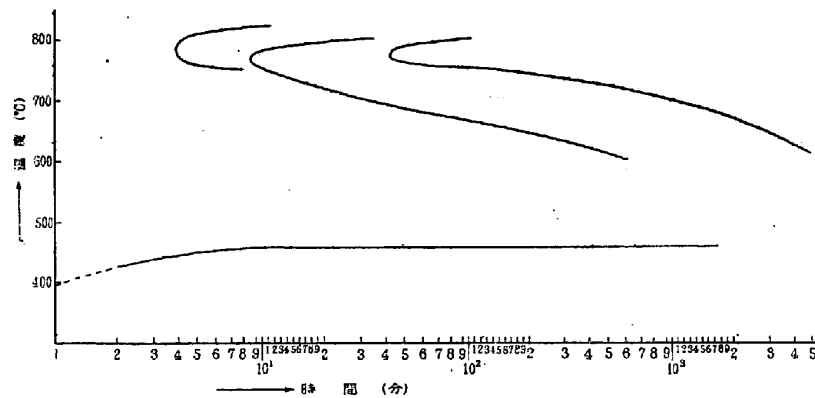


第 10 圖



第 11 圖

鑄鐵中の水素分析に就て

(昭和 24 年 10 月本會講演大會にて講演)

木下 禾大* 原 寅吉*

ANALYSIS OF HYDROGEN IN THE CAST IRON

Toshihiro Kinoshita, & Torakichi Hara

Synopsis:

For the determination of hydrogen in the cast iron, vacuum extraction method of the steel is studied, and gained the following results.

1. The test piece of 15 mm ϕ are in cast in the copper mould and quenched rapidly in the Hg bath. By this method, the test piece are white pig iron, and no quenching crack are seen.

2. Extraction temperature of hydrogen should be 900°C.

3. Hydrogen in the cast iron do not escape from the piece at room temperature. So that analysis is not necessary to carry out as soon as the test piece is cast.

4. The results of the analysis are reliable, and will be useful for the determination of hydrogen in the cast iron. By the procedure above described, analysis were carried out in the some cast iron, and we gained the following results.

1. Hydrogen in the cupola melt cast iron is smaller than that of the electric furnace melt cast iron.
2. Si content of the cast iron effect the analysis value and hydrogen in the high Si cast iron is smaller than that of the low Si cast iron.

As the conclusion, this procedure is not absolute one for the analysis of hydrogen, but for the cast iron of the about same composition, the comparative value will be gained, and be useful for the investigation of the graphite structure in the cast iron.

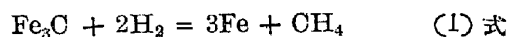
I. 緒 言

鑄鐵の異状黒鉛組織に就ては、含有瓦斯、或は氣相中の瓦斯の組成が影響することは殆ど定説となつて居る。然し鑄鐵中の瓦斯分析は殆ど研究されて居ないために定量的の結果に乏しく、諸種の影響に就ても推論の域を出て居ない。筆者等は電氣爐鑄鐵の性質を解明するに當つて、結局鑄鐵中の瓦斯を測定する必要にせまられ、決定的ではないが水素分析を行つたのでその結果に就て報告する。

従來鑄鐵の水素分析には主にして真空熔融法が採用されて居り、抽出法は餘り用ひられて居ないが、筆者等はこの抽出法に検討を加へることとした。

瓦斯分析上鑄鐵の成分中、含有水素に對して影響すると考へられるものは、炭素、マンガン及び珪素と思はれるがマンガンと珪素は水素と反應して水化物を作ると考へられるが、これ等は大概 800°C で分解するので水素分析上差當つて問題とならないであらう。

然し、炭素の場合には次の二つの現象が問題となる。即ち第一は凝固後、及び温度の低下につれて析出する黒鉛に、一部の水素は吸蔵され温度の低下と共にその量は増加すると思はれる。炭素の吸着能から上記の吸着水素は鋼の水素抽出温度である 800°C で果して十分に抽出されるかといふことである。第二の問題は Fe_3C が H_2 と次の様に反應して CH_4 を生ずることである。



この反應は A_1 變態點の温度乃至 300°C の間では右に移行し、大略 300°C 附近で完全に終了し、 A_1 點以上の温度になると反應は左側に移行し、1000°C 附近で CH_4 の分解は完了するものと考へられて居る。この様な反應が眞に鑄鐵中で起るとすれば常温に於ける鑄鐵は相當量の CH_4 を含有して居ることになり、この CH_4 は 800°C 位では完全に分解しないので、この位の抽出温度では鑄鐵中の水素の絶対値は求められないことになる。故に筆者等は以上の推論にもとづき、試料の採取法及び水素抽出温度に就て検討し抽出法の實用性を明らかにしようとするものである。

II. 分析方法及び装置

装置は學振法に準じて筆者等が自製し、鑄鋼中の水素分析に使用したものである。學振法水素分析装置との相違する點は

(1) 學振法によるものは水銀擴散ポンプが硬質硝子製であるのに對し、筆者等のものは島津製水銀擴散ポンプであり、装置全體の配管は矢島式等の真空熔融法による瓦斯分析装置と全く同一である。

(2) 微量瓦斯分析装置で理化學製のものは瓦斯吸接管 3 本を備へて居るが、鐵鋼の瓦斯抽出に限つて吸接管 3 本は従來の經驗から餘り必要でないので 1 本とした。

其他の部分は全く學振法と同一で、分析操作は試料採取法及び抽出温度を除き學振法に依るものである。

III. 試 験 結 果

(1) 試料採取法による差

(1) 試料冷却速度による差

鑄鐵は普通状態では黒鉛が存在し、これは分析上種々の障害を與へると思はれるので試料は完全な白鉄とすることが望ましい。従來鋼の水素分析に使用した學振式鋼製金型に鑄込み、凝固後直ちに水冷したものは焼割れを生ずることが多く、又熔銑の成分によつては完全に白鉄とすることが出来なかつた。依つて 15×15×90mm の試料 4 個を同時に鑄込み得る様な鋼製金型を作り、2 個の試料を同一杓子から同時に鑄込み、一個は凝固後直ちに水銀槽中に急冷し、一個は常温迄放冷した。これ等の試料は何れも肉眼的には完全な白鉄であり焼割れは生じない。この試料を最初 800°C で真空抽出を行ひ、水素が抽出されなくなつてから更に 30 分間續行し、800°C で全く水素が抽出されないことを確かめた上で、そのまま温度を 900°C に上昇して抽出を續けた。實驗結果は第 1 表の通りである。

この結果から試料は 15mmφ 程度のもを鋼製金型に鑄込み、凝固直後水銀中に急冷すべきである。第 1 表

* 西日本重工業株式會社長崎造船所

第1表 試料冷却速度の差による水素抽出量の差

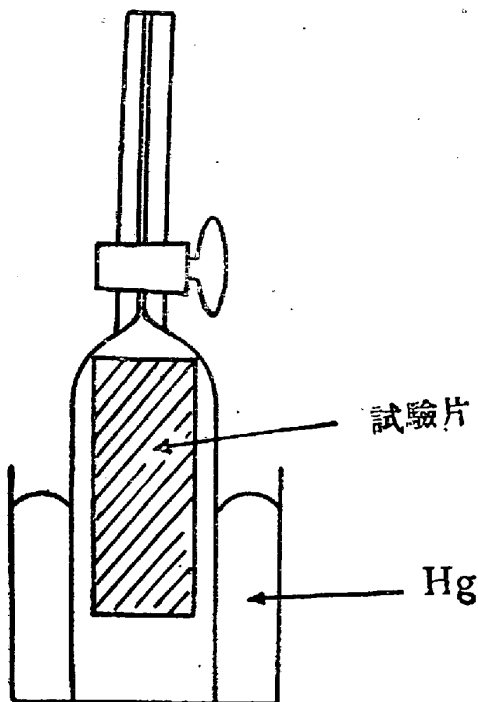
試料 番號	冷却法	試組	料織	800°C での抽出瓦斯 cc/100gr			900°C での抽出瓦斯 cc/100gr			Total H ₂ cc/100gr
				H ₂	CO ₂	CO+CH ₄	H ₂	CO ₂	CO+CH ₄	
1	空冷	白	銑	2.51	0	0	0.35	0	0	2.86
	水銀冷	"	"	2.91	0	0	0.29	0	0	3.24
2	空冷	"	"	3.39	0	0	0.14	0	0	3.53
	水銀冷	"	"	3.92	0	0	2.60	0	0	6.52
3	空冷	"	"	2.41	0	0	0.22	0	0	2.63
	水銀冷	"	"	2.99	0	0	0.32	0	0	3.31

中試料番號 No.2 の 900°C での抽出水素量が他のものに比し多量を示して居るが、これは試料中に大きな氣泡があつたもので、この様な場合には 900°C での抽出量が著るしく多くなる結果が見受けられる。尙、次の第2表にも示す通り、800°C 及び 900°C で抽出された瓦斯はすべて水素のみであつた。

(ロ) 常溫放出量

鋼中の水素は試料採取後一晝夜も空中に放置すれば、多い場合には全量の 1/2 位は常溫でも放出されるので、試料採取後の處置が面倒である。依つて鑄鐵にもこの現象があるか否かを確かめることとした。

試料を第1圖に示す様な硝子容器に入れて、容器中の空間をすべて水銀で満たし、そのまま水銀中に靜置して



第1圖 水素捕集装置

常溫で放出する瓦斯を定量した。試験結果は第2表の通りである。更に同じ熔湯から2個の試料を採取して、1個は試料採取直後、他の1個は採取の日から1~7日間空氣中に放置して水素分析を行い、試料の常溫、常壓放置による水素量の變化を調査した。その結果を第3表に示した。

第2表 常溫放出水素(水銀容器中)

試料 番號	試料 放置時間 h	捕集瓦斯量 c.c		試料 狀況
		Total	H ₂	
1	10	0	0	燒割れなし
2	20	0	0	"
3	20	0.70	0	大きな燒割れあり
4	50	0.45	0	"
5	70	0	0	燒割れなし
6	74	0.45	0	燒割れあり

第3表 常溫、常壓の空氣中に試料を放置した場合の水素量の變化

試料採取直後の 水素量cc/100gr	試料放置日數	放置試料の水素量 cc/100gr
2.96	1	3.01
3.77	2	3.73
2.45	4	2.44
3.21	7	3.17
2.84	9	2.77

第2表の試料は學振型金型で採取し、水冷したもので試料 No. 3, 4 及び No. 6 は燒割れを生じて居たものである。この結果から判る様に燒割れを生じた試料のみが 1cc/100gr 以下の瓦斯を放出して居る様に見えるが、分析の結果によると水素ではなく、燒割れ中であつた空氣であり、他の燒割れを生じなかつたものでは放出瓦斯はなかつた。

第3表の試料は、15×15×90mm の銅製金型に鑄込み水銀中に急冷したものである。試験結果は、試料採取

直後に分析したものより、放置した試料の方が極く僅かに低い値を示して居る。然しその差は放置日数とは無関係の様であり、鋼の場合とは全然異なり、第2表及び第3表の結果から見て試料採取後そのまま放置しても差支へない様に思はれる。

(2) 加熱温度による水素抽出量の差

鑄鐵中の水素はその成分により、鋼の様に溶解水素のみと斷ずる譯にはいかない。珪素及びマンガンは水素と反應して水化物を生ずるがこれらは 800°C で分解するので問題とはならないであらう。これに反して炭素は急冷して Fe₃C のまま常溫迄持つて來たととしても、尙少量の黒鉛が存在することもあり、又加熱中の Fe₃C の分解による黒鉛のための水素の吸着、或は前述の(1)式による CH₄ の存在も考へられる。これらのために抽出温度が鋼の場合と同様に 800°C で宜しいとは考へられない。よつて筆者等は白銑試料及び鼠銑試料について 800°C、及び 900°C での水素抽出の状況を試験した。白銑試料は金型鑄込後水銀中に急冷したものであり、鼠銑試料は白銑試料と同一熔湯を生型に鑄込み水銀中に急冷した。この場合、生型中の水分が試料中に浸入して水素量が増加することが考へられるが、試験の目的が鑄鐵の水素の絶対値でなく、抽出温度の影響にあつたためこの様な採取法を採つた。

これらの試料を、瓦斯の抽出が終了する迄 800°C に保ち、水素量を測定し、そのまま抽出温度を 900°C に上昇させて、更に水素量を測定した。試験結果を第4表に示した。この結果によると、800°C の抽出でも尙試料中に残り、900°C で抽出される水素量は試料 No. 1 の例外を除き、大體白銑よりも鼠銑の方が多し傾向を示して居る。白銑について考へると加熱中に析出する黒鉛の

ために水素の抽出は阻害されるであらうし、そのためには加熱温度を上昇することは却つて不利であるが、今回の結果からは矢張高温の方が有利であることを示して居る。然し、白銑の黒鉛化の状態が著るしく異なれば、當然抽出水素量にも差を生ずるであらうから、成分の著るしく相違する鑄鐵に就ては更に検討の必要を認める。

然し以上の結果から抽出温度としては 900°C を撰ぶべきと考へられる。

次に本分析法の再現性を試験するために、同一成分の熔湯を銅製金型に同時に鑄込み、抽出温度を最初から 900°C に上げて、2時間抽出を行つた。試験結果を第5表に示した。この結果によれば分析値は大體一致して居り、成分近似のものでは鑄鐵中の水素量を相對的に吟味することは可能であると思はれる。

第5表 水素分析値の誤差

試料番	試料組	H ₂ cc/100gr	CO ₂ cc/100gr	CO+CH ₄ cc/100gr
1	白銑	2.44	0	0
2	〃	2.39	0	0
3	〃	2.68	0	0
平均	〃	2.50	0	0

IV. 鑄鐵の化學成分と水素分析値

前述の分析法を實際に適用するに當つて、水素分析値に影響を及ぼすと考へられる組成の差を検討した。試料は抗張力 23~19kg/mm² 程度のシリンダー機と、14kg/mm² 程度の軟質のものを選んだ。分析法は前述の銅製金型鑄造、水銀中冷却法によつた。抽出温度は 900°C とし、分析には約 1.5 時間を要した。分析結果は第6表の通りである。

第4表 水素分析値に及ぼす抽出温度の影響

試料番號	試料採取用鑄型の種類	試料組織	800°C での抽出瓦斯 cc/100gr			900°C での抽出瓦斯 cc/100gr			Total H ₂ cc/100gr
			H ₂	CO ₂	CO+CH ₄	H ₂	CO ₂	CO+CH ₄	
1	生銅砂型	鼠銑白銑	2.40	0	0	0.13	0	0	2.53
			2.69	0	0	0.24	0	0	2.93
2	生銅砂型	鼠銑白銑	1.50	0	0	0.96	0	0	2.46
			2.95	0	0	0.29	0	0	3.24
3	生銅砂型	鼠銑白銑	6.58	0	0	0.83	0	0	7.41
			3.20	0	0	0.23	0	0	3.43
4	生銅砂型	鼠銑白銑	7.42	0	0	0.95	0	0	8.37
			2.99	0	0	0.32	0	0	3.31

熔解爐は夫々異なるが、軟質材、硬質材は同一爐で相前後して採取し、夫々の爐況の變化は出来る丈避けた。第6表の結果によれば同一熔銑よりの分析値は可成良く一致し、シリンダー材の様に特に珪素の低いものは水素量が高く出て居る。この原因は本質的に熔解條件の差によるものであるが、或は珪素含有量の低いものの方が加熱中の黒鉛の分解が少なく、そのために水素の抽出が容易であるのか不明である。又 1t 爐と 5t 爐を比較すると、1t 爐の方が稍水素量が多い様であり、爐の特性、操業方法の差異が影響するとも推定されるが、これらの點は尙未解決の問題である。

V. 電氣爐鑄鐵と熔銑爐鑄鐵との水素量の比較

第7表に示される様な電氣爐鑄鐵の水素分析を行つて、熔銑爐鑄鐵(第6表のもの)と比較した。使用電氣爐は 3t, 5t 何れも鹽基性であり、操業法は一般的のものであり、スラッグは鹽基性の單一スラッグである。試験結果を第7表に示し、第6表の熔銑爐鑄鐵との比較を第8表に示した。この結果によると、現在の鹽基性電氣爐では水素量が確かに多く、又取鋼中での増加が明らかに示されて居る。

第6表 鑄鐵の化學組成と水素量

熔銑爐の種類	鑄鐵の種類	化學成分%			水素量 cc/100gr		平均
		C	Si	Mn			
5t 爐	シリンダー材	3.37	1.07	0.98	2.45,	2.44	2.45
	普通材	3.50	1.76	1.01	2.39,	2.68	
1t 爐	シリンダー材	3.15	1.35	0.80	3.76,	3.74	3.75
	普通材	3.36	1.90	0.91	2.27,	1.91	
5t 爐	シリンダー材	3.20	1.30	0.85	2.45,	2.36	2.41
	普通材	3.47	1.95	0.65	2.26,	1.90	
1t 爐	シリンダー材	3.30	1.21	1.06	3.38,	2.94	3.16
	普通材	3.43	1.88	0.99	2.38,	2.18	
1t 爐	シリンダー材	3.17	1.15	0.90	3.04,	2.64	2.84
	普通材	3.45	1.90	0.93	1.58,	1.44	

第7表 電氣爐鑄鐵の水素量(鹽基性)

爐の容量 T	分析成分%					試料採取時期	H ₂ cc/100gr	
	C	Si	Mn	S	P			
5	2.97	1.57	0.65	0.009	0.218	出銑前	2.97,	3.11
3	3.26	1.63	0.67	0.010	0.239	取鋼内	3.42,	3.36
						出銑前	3.77,	3.73
3	3.17	1.53	0.77	0.006	0.196	取鋼内	4.15,	3.95
						出銑前	2.93,	2.82
5	3.15	1.83	0.62	0.044	0.277	取鋼内	3.21,	3.17
						出銑前	2.84,	2.77
3	3.00	1.95	0.67	0.019	0.263	取鋼内	3.00,	2.96
						出銑前	3.57,	3.38
						取鋼内	3.71,	4.05

第8表

電氣爐鑄鐵と熔銑爐鑄鐵の水素量比較

電氣爐鑄鐵の水素量 cc/100gr		熔銑爐鑄鐵の水素量 cc/100gr	
出銑前	取鋼内	シリンダー材	普通材
3.04	3.37	2.45	2.54
3.75	4.05	3.75	2.09
2.88	3.19	2.41	2.08
2.80	2.98	3.19	2.28
3.48	3.88	2.84	1.51
平均 3.19	平均 3.50	平均 2.92	平均 2.10

VI. 結論

學振式加熱抽出法に準じて鑄鐵中の水素分析法を検討した結果は次の通りである。

(1) 試料は 15mmφ の銅製金型に鑄込み、固化後直ちに水銀中に急冷する。この方法によれば燒割れを生ぜず白銑にすることが出来る。

(2) 水素抽出温度は 900°C とすべきである。

(3) 鑄鐵中の水素は常温では殆んど放出されないのて鋼の場合の様に試料採取直後急いで分析する必要はな

い、

(4) この方法は成分略同一の鑄鐵に就ては分析値の再現性もあり、水素量の比較には利用し得る。

以上の方法によつて實際の分析を行なつて見た。その結果は次の通りであつた。

- (1) 電氣爐鑄鐵の水素量は熔銑爐のものより稍多い、
- (2) 珪素量の低いものは高いものに比して水素量が多い。

結局この分析法は未だ不完全で、色々の問題を残して居るが少なくとも組成類似の鑄鐵中の水素量の比較は可能であり、鑄鐵の本性を研究する一つの手段となるものと信じる。

終りに、試験に協力された現場擔當者、並びに分析を遂行された小川定光君の勞を謝するものである。

(昭和 25 年 2 月寄稿)

マンガン鐵中の磷迅速分析法の研究

(昭和 24 年 10 月本會講演大會に於て講演)

池 上 卓 穂* 永 岡 直*

RAPID DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN FERRO MANGANESE

Takuho Ikegami and Naoshi Nagaoka

Synopsis: The rapid method for determining phosphorus in iron and steel by centrifugal method developed formerly by one of the authors was applied to rapid determination of phosphorus in ferromanganese, and satisfactory results were obtained in about ten minutes. The procedure is as follows: After transferring 0.1 gram of sample to a 100 cc conical or egg-plant shaped flask, dissolving it in about 10 cc of HNO_3 (1:1) (or 5 cc of conc. HNO_3 when sample is not finer than 100 mesh), and boiling to expel oxides of nitrogen, filter the solution. Then washing with a little quantity of water, oxidizing by adding KMnO_4 (2%), boil it to form brown precipitate of hydrated manganese dioxide. Dissolving the precipitate by adding one or two drops of H_2O_2 , saturated oxalic acid solution or FeSO_4 (5%), boil it. After adding 20 cc of molybdate reagent, stoppering the flask, and shaking it vigorously for 1 minute, transfer to special small centrifuge tube with P % graduation on its capillary without washing. The volume of the solution should now be about 30 cc. After centrifuging at 2000 r.p.m. for 1 minute, removing the tube from the machine, read the percentage of phosphorus directly on the capillary.

I. 序 言

最近のマンガン鐵中には磷の含有量が可成高く現場分析法の確立が望まれていたが、たまたま日本學術振興會第 19 小委員會からもマンガン鐵中の磷迅速分析法の研究を依頼された。よつて先に著者の一人が發表した遠心分離判定法による鐵鋼中磷迅速定量法¹⁾を應用して見たところ、試料の溶解に際して粒が約 100 メッシュ (inch) よりも大きな時は HNO_3 (1:1) の代りに HNO_3 (比重 1.42) を使用することにすれば、約 10 分前後で迅速に分析し得て、結果も正確である事を認めたので報告する次第である。尙本報告は 19 委 ~1801 として學振にも提出され、學振法²⁾として採用されたものである

II. 分 析 方 法

試料 0.1g を約 100cc の小型瓜型フラスコに秤取し、 HNO_3 (1:1) 10cc [或は HNO_3 (比重 1.42) 約 5cc] を加へ加熱溶解し小型ロートで濾過する。 [HNO_3 (比重 1.42) を用いた時は水約 5cc を加えた後濾過する]。少量の水で 1~2 回洗滌した後、濾液を再び加熱して過マンガン酸カリ溶液 (2%) を滴加、煮沸して少量の二酸化マンガンの赤褐色沈酸が析出するに至らしめ完全に酸化した後、過酸化水素水 [又は蓆酸飽和溶液或は硫酸第一鐵溶液(5%)] を滴加し、煮沸して酸化マンガンの沈

* 八幡製鐵所技術研究所