

對し 5cc を過剰に加える。攪拌を続け乍ら溶液が黄色を呈する迄臭素水を加えそれから尙少量のベンゾイン試薬を加える。ピーカー及び内容物を冷却しつつ時々攪拌し 10 分間放置後水に侵し少量の濾紙ペルプを入れて攪拌し No5A 濾紙にて濾過する。

沈澱は H_2SO_4 (1%) 1l 中にベンゾイン試薬 25~50 cc を含む新しく作った冷溶液 200cc で洗滌する。此の場合試薬が充分であれば濾液中に針狀結晶が現われる。沈澱及び濾紙を磁製坩堝に移し注意して乾燥させる。次で 480~500°C で灼熱する。冷却後秤量し反覆して恒量に達せしめる。坩堝に NH_4OH (比重 0.9) 5cc を加えて灼熱した残渣を溶解し之を小濾紙で濾過し、アンモニヤ水 (1:100) で充分に洗滌する、濾紙を元の坩堝で灼熱灰化秤量し之を前の量から差引いて次式に依つて Mo 量を算出する。

$$\frac{MoO_3 \times 0.666}{\text{試料}(gr)} \times 100 = Mo\%$$

IV. 結 論

(1) W を含む試料にありては α -ベンゾインオキシムに依り微量の W と雖も同時に析出し Mo の沈澱を不純化するために之を完全に分離しなければならない。併し乍ら此の事は非常に困難である。そこで酒石酸を添加する事に依つて簡単に之の影響を除去する事が出来た。

(2) 試料溶解酸の種類及び W の含有量に依つて W O_2 に吸着される Mo 量を異にし $HClO_4$ 処理の場合が最も多く、 HCl (1:1) 処理の場合は最も少い。尙 HCl 処理によれば W 10% 以下では殆んど無視すべき程度であつた。

(3) WO_3 の濾液に酒石酸を添加する量は 50% 約 5~10cc でよく、溶解酸は H_2SO_4 を除けば MoO_3 沈澱は白色の純粹なものを得る事が出来る。

(4) WO_3 をアルカリ処理し酒石酸存在に於て、母液中からの Mo 定量は理想的ではあるが、2回の再沈澱に依つても W の一部が附着して來るので、本法は更に検討の必要がある。

(5) 之を要するに W 鋼中の Mo 定量法としては試料溶解に HCl (1:1) を使用し HNO_3 の適量で酸化後、W を濾過し濾液に就て酒石酸を添加して α -ベンゾインオキシム法に依つて定量するのが最も適切であると考える。尙高速度鋼の如く W 10% 以上のものに就ては吸着 Mo 量に就て補正をする必要がある。

(114) 鑄鐵のガス分析について

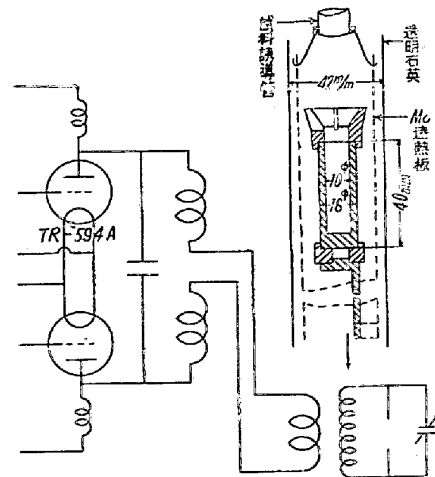
鐵道技術研究所 工博 佐藤 忠雄
 " " 吉川 友治
 " " 工〇 廣岡 敏夫
 " " 寺村 英雄

I. 緒 言

同一化學成分 (通常の五元素及び Cr, Cu 等) の鑄鐵が熔解條件の相違によつて種々異つた組織や性質を示す事は衆知の事實であるが、從來これ等は鑄鐵中に含まれる O_2 , N_2 等の微量なガス成分の影響であるとされてきた。そこで特に熔解作業中に於ける熔湯の酸化の現象を明らかにすべく真空熔融法による微量ガス分析装置を試作したのでその概要と二三の實驗結果について報告する。

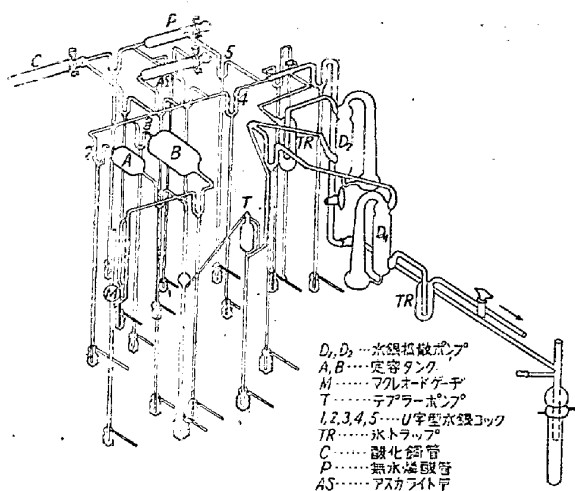
II. 分析装置及び操作

鑄鐵中の酸素は鋼中の酸素に比べ相當に微量であると考えられるので、從來の鋼中のガス分析装置の空値を極力減少すべく努力した。その爲に坩堝及びロートを成可く小型にし使用黒鉛量を 10g 程度に少くした。又輕負荷でも充分の熔解溫度を得る爲真空管式高周波電氣爐 (TR-594A 2 箇使用) を用いた。爐の出力部分第 1 圖の如くで陽極電壓及び出力回路の同調を加減して溫度調節は回滑に行い得る。ガスの抽出、分析装置は第 2 圖



第 1 圖 出力回路並びに坩堝支持法

の如き定容測壓式のもので真空グリースよりのガス放出を避けて U 字管型水銀コックを用いている。その爲にガスの漏洩は非常に少く捕集したガスの分析を翌日に延してもまず支障ない。操作は水銀擴散ポンプ D_1 及び D_2 を用いて装置全體を排氣し坩堝を約 1600°C に加熱する。



第 2 圖 抽出，分析装置

坩堝を豫め水素處理しておくとして約 3 時間で 1×10^{-4} 程度の真空度に達する。坩堝から出るガスの量が略々一定の低値になるのを確めて後 1, 2, 3, 4, 5 のコックを上げ試料を坩堝中に落とし、直ちにテブラポンプを働作する。抽出されたガスは A, B 部の一定容積内に捕集される。ガスを捕集しつつ 5 分毎にマクレオードゲージで A, B 部の壓力を測り 5 分毎の壓力増加が坩堝の空値と殆んど等しくなつたら抽出を終る。鑄鐵試料が 2g 程度なら約 15 分、又 4g 程度なら約 30 分の抽出時間を要する。A, B 部の壓力を精密に測つて全ガス量を求めた後テブラポンプを用いて次の順序で吸収管中を循環させ

る。

- (1) 無水磷酸 (2) アスカライト → 無水磷酸
- (3) CuO (350°C) → 無水磷酸
- (4) アスカライト → 無水磷酸

各段階に於ける壓力の減少から夫々 H_2O , CO_2 , H_2 , CO の容積 % が計算され残餘を N_2 その他とする。純ガスによる豫備實驗によればアスカライトの CO_2 吸収は非常に速やかでガスを循環しないでも約 2 分間で 95% 以上吸収する。又 350°C に得られた CuO は約 15 分で H_2 及び CO を 98% 以上酸化した。(壓力 0.1 mmHg 程度の場合)

現在抽出温度 1500°C とする時坩堝から出るガスは抽出時間 30 分で 0.08 cc 程度である。鑄鐵に於て抽出されるガス量は $0.05 \sim 0.1 \text{ cc/g}$ のものが多いから試料を 3~5g とれば全捕集ガス中の空値の占める割合は 10% 程度に抑へ得る。坩堝より出るガスの組成は $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{N}_2 = 3 : 3 : 1$ に近い場合が多くこの値で先に求めた全捕集ガスの組成に補正を加えても大過ないと思うが、研究段階の現在では毎回分析の直前に坩堝から出るガスの組成を精密に求めて補正している。

III. 鑄鐵のガス分析結果の數例

鑄鐵のガス分析についての報告は今迄數少く、試料の採取法にも問題がある。ここでは熔湯中の酸素量を問題にする立場から熔湯を $5 \text{ mm}\phi$ の極めて清淨にした金

第 1 表

實 験 番 號		No. 1		No. 2		No. 3	
熔解條件 (高電氣爐)	處理法	湯面に Fe_2O_3 粉末添加 1380~1440 15 熔落直後 Si 1.6%		空氣中開放熔解 1410~1450 15 熔落直後 Si 1.0%		約 0.1 mmHg 減壓熔解 1480~1540 30 無し	
	乾燥試料 組成	T. C. % Si % S % G. C/T. C.	3.40 2.17 0.026 0.70 (Sc 0.96)	3.19 1.60 0.022 0.79 (Sc 0.86)	≈ 4.0 (配合) ≈ 0.8 (配合) —— (Sc 1.01, 配合)		
黑鉛形狀		微細片狀(パーライト)		片狀+バラ狀(パーライト)		共晶狀(パーライト)(逆チル)	
金型鑄込後水中急冷試料 (白鑄鐵)	分析試料 (g)	1.3035	2.6885	2.9877	3.4353	3.6173	
	抽出溫度 ($^\circ\text{C}$)	1500~1540	1450~1520	1400~1430	1430~1460	1480~1530	
	抽出時間 (min)	20	20	25	30	30	
	抽出ガス量 (cc/100g)	6.05	7.63	8.32	6.70	2.49	
抽出組成	H_2 Vol % CO Vol % N_2 (etc) Vol %	trace 78.3 17.0	5.1 75.8 19.1	6.0 53.0 41.0	4.8 42.2 45.6	12.1 85.7 2.2	
	$\text{O}_2 \times 10^{-3} \text{ wt } \%$ $\text{H}_2 \times 10^{-3} \text{ wt } \%$ N_2 (etc) $\times 10^{-3} \text{ wt } \%$	3.4 trace 1.8	4.1 0.0 ₃₅ 1.8	3.1 0.0 ₄₄ 4.2	2.3 0.0 ₂₉ 3.8	1.5 0.0 ₂₇ 0.06	

型に注ぎ直に水冷した完全な白銑について分析を行った。Siを0.5%以上含む熔湯では内部に殆んど気泡を認めない。ペーパーで表面が鏡面を呈する迄仕上げエーテル洗滌の後直ちに分析した。研磨粉の入込む疵のあるものは著しく分析値が高く出る。この點からも灰鑄鐵の分析は困難に思われる。電解鐵に電極カーボン、金屬珪素を加えた鑄鐵(C 4.07, Si 0.73, Mn 0.00, P 0.063 S 0.025)を種々の條件で熔解したものの分析例を第1表に示す。抽出ガス量は0.1cc/g未滿のものも多くその中H₂O, CO₂として抽出されたものは非常に少い。H₂が豫想外に少くCOとN₂その他が多いがH₂の少い事は坩堝熔解である事と試料の採取法に問題があると考えられる。O₂の分析値は0.00xの値で鋼の場合より一段と低い。O₂分析値の再現性は未だ不充分であるが熔解條件によるO₂及びN₂(その他)の多少の傾向は従來の常識によく合致している。

以上は高周波電氣爐により實驗室的に熔解した鑄鐵についての結果で、實際のキヌボラ熔解によるものとは大分趣を異にすると考えるが第1表のNo. 1とNo. 3は夫々極端に酸化の多い熔解及び酸化の少ない熔解と考えられるからO₂に関しては實用鑄鐵でも大體この範囲内にあると推定される。又ここに示したO₂の分析値は勿論O₂の絶対量を示しているとは考えられず更に強固な結合を有する酸素もあると考えられるのでその内或る一定條件の下に抽出される部分を比較しているものと考えている。また熔解條件によつてN₂その他の値が著しく變化していることは微量の酸素の舉動とその影響を論ずるには同時に窒素の影響を考慮に入れなければ輕々に結論付けられない事を示唆するものとする。現在分析値の再現性の向上について種々検討中であるが、ガス抽出温度、鑄鐵中のSi, Mn等の揮發性元素のガス吸着、及び試料が坩堝の黒鉛を吸収して次第に高炭素となつて粘度を増して行く點等について更に實驗中である。

IV. 結 論

- (1) 鑄鐵のガス分析用として微量ガス分析装置を試作し略々満足に使用できる。
- (2) 高周波電氣爐で實驗室的に熔解した鑄鐵の分析例ではガス抽出量は0.1cc/g未滿のものも多く、H₂O, CO₂, H₂は少くCO, N₂その他が多い。
- (3) O₂分析値は0.00xの値を示し鋼より一段と低い。O₂分析値の大小の傾向は従來の常識と一致する結果を得たが、更に立入つた問題の論議には更に一段と信頼性を増す事が要求される。

(4) 鑄鐵に含まれる微量の酸素を論ずる場合は同時に含まれる窒素の影響を考慮に入れる必要があると考える。

猶本装置の設計に當り東大芥川研究室の方々に多くの有益な御助言を賜つた事を厚く感謝する次第である。

(115) 鑄鐵の分析試料採取法に関する研究

日本製鋼所室蘭製作所研究部

理博○前 川 靜 彌
菊 地 安 藏

I. 緒 言

鑄鐵凝固の際の組織は嚴密には、原料銑鐵の種類、鑄成、熔解温度、冷却速度、更にガス吸収等多くの要素によつて變化するものであるが、一般に鑄鐵中に含まれる元素はFe以外にC, Si, Mn, P, S及びその他の特殊成分等で機械的に優秀な性質を附與せしめるためには、これ等元素の配合の適正が必要なことは周知の通りである。然るに製品の材質を代表する試験桿(爐前に於て採取せる試料)と、その製品との化學分析結果に屢々著しい差異を生ずることが多く、その主なる原因は所謂偏析に起因することも否定出来ないが、一方質量による組織變化に感受性の強い鑄鐵の分析試料採取法に就いても考慮する必要がある。この問題に關しては従來餘り研究が行われていないので、最も安定した試料採取法を決定するため、分析値に影響を與え易い試料の粒度、質量による冷却速度等に就いて實驗を行い、更に分析値と組織、材力等との關連性に就いて冶金的に2, 3の考察を加えた結果の概要を取纏めて報告する。

II. 實 驗 結 果

(1) 爐前及び製品本體成分の差異

分析試料は20mesh篩下の削粉を用い、爐前及び製品成分を比較した結果、本體試料は爐前試料に比してC低く、Pは一、二の例外はあるが一般に高値を示す傾向があり、その他Si, Mn及びS等は増減が不定である。

(2) 粒度による成分の差異

各粒度別に試料を分析した結果は5元素中Cの變動が最も甚しく、100mesh前後迄は次第に低下し、それ以下になると逆に高値となる。即ち細粒が最高値を、中間粒度のものが最低値を示す。Siは150mesh以下で高値となる傾向があり、P及びSは逆に細粒程少々低値を示し、Mnは粒度による差異が明瞭に認められない。鑄鐵中に