

及び鋼塊の砂疵分布型に 2 種あり、その何れかに殆んどの場合属していることが判つた。又製品に於ける砂疵の分布から逆に鋼塊に於ける砂疵分布の型を推定し得ることが判つた。この砂疵密集域の生成機構の説明は最後の明らかなでないが恐らく鋼塊の凝固と関係があるのではないかと推定される。これを簡単な現場実験で検討を行つたが、更に引続き実験を進めている。これに関しては次報で報告を行いたい。

(117) 鑄鉄ガス分析の研究 (I)

(鑄鉄中の水素定量法に就いて)

Studies on Analysis of Gaseous Elements in Cast Iron (I)

(On Determination of the Hydrogen in Cast Iron)

Tsuneo Nakashima, Lecturer, et alii.

新三菱重工工業 K. K. 神戸造船所

工 平木俊章・川村保博・○中島常生

I. 緒 言

鑄鉄中のガス成分の影響に就いては種々論議されながら、それらの定量法に関する研究は数少く分析装置方法等全然確立されていない現状である。筆者等はこれらの影響を論ずるに当り今迄まことに行われていた鑄鉄のガス分析法を確立する事を主眼とし、先ず水素量を定量すべく検討を行つた。従来鑄鉄中の水素の定量には鋼の場合と同様加熱抽出法が主として採用されてきたが、鑄鉄の様に炭素、珪素濃度の高い場合には加熱抽出法で水素を完全に抽出する事が出来るか否かは大いに疑問である。その為筆者等は真空熔融装置に依り従来の方法に対する検討を試み、その結果鑄鉄中の水素の定量は真空熔融法に依らなければ完全に抽出し得ない事を確め、又試料採取法その処置等に就いても再検討を行つてはばその方法を確立し得たのでその結果に就いて報告する。

II. 分析装置及び操作

装置は真空熔融法を採用し、加熱には高周波電気炉(水銀火花式, 35K. V. A)を用いた。加熱管としては透明石英燃焼管を使用しその中に黒鉛坩堝のセットを装入したが、坩堝部はライナーとして消耗を極力経済的にした。ガス捕集には 5 段水銀拡散ポンプと水銀滴下ポンプを用い、捕集したガスの分析はマイクロオルザット装置に依つた。分析に当つては空値を少なくする事が肝要であるがその為黒鉛坩堝セットはすべて濃塩酸処理を行つた結果、分析温度での坩堝からのガス放出は極めて少く

全然無視して差支えない程度であり相当再現性を向上させる事が出来た。

試料は 10mmφ×90mm の試片 2 個を同時に取れる様な銅製金型に鑄込み、凝固後直ちに水銀中に冷却して総て巢や割れのない白銑試料として採取した。この試料は約 10mm の長さに切断しグラインダで黒皮除去後更にエメリペーパー 00 で磨いて枝管に並べる。準備がととのつたら装置内を真空にした後徐々に温度をあげて、1900°C で約 2 時間脱ガスを行う。この時装置内の真空度は黒鉛坩堝を塩酸処理したものでは容易に 1×10^{-4} mm Hg 以下にする事が出来る。脱ガスが完全に行えたら温度を 1650°C 迄下げ枝管に並べた 1 個約 10g の同一試料 2 個宛を投下し、熔融して発生したガスを爆発ピペット内ではば同量の電解酸素を加えて爆発させその減量より水素量を定量した。

III. 抽出温度の決定と化学成分の影響

鑄鉄の水素定量に当り抽出温度は最も重要な問題であるが、従来の方法は主として 800°C 或いは 900°C の加熱抽出法が採用されてきた。併し鑄鉄の様に炭素濃度が高い為に水素がメタンとして存在する可能性が多く、又白銑として採取しても加熱途中に於いて黒鉛化を起す様な場合には、この様な加熱抽出で完全に水素を抽出し得るか否かは疑問である。従つて筆者らは先ず抽出温度を検討する目的で 3.56% C, 1.35% Si の熔湯から試料を採取し、完全に脱ガスを行つた坩堝中に投入して最初温度を 800°C に保ち、この温度で完全にガスの抽出を行つて水素量を測定しそのまま温度を 900°C に上昇させて同様に水素量の測定を行い、更にそのまま温度を 1650°C に上げて試料を熔融させ、この状態で抽出された水素量を測定した。その結果 800°C の温度では全水素量の約 63% しか抽出されず、900°C では約 7% で残りの 30% は 1650°C で熔融して始めて抽出する事が出来た。

この様に鑄鉄中の水素の抽出は鋼の場合と異り加熱抽出では充分でない事が判明したが、この事は鑄鉄中での水素の形態及び黒鉛化の相違に依るものであるとすれば、成分的に黒鉛化の状態が著しく相違する試料に就い

Table 1. Chemical analysis.

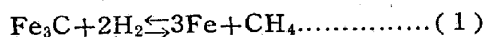
	T.C.	Si	Mn	P	S
A mother metal	3.69	1.44	0.50	0.196	0.079
B mother metal	3.36	1.31	0.79	0.215	0.078
C mother metal	3.26	1.23	0.66	0.190	0.087

Table 2. The effect of temperatures on H₂ extraction rate of several mother metals.

	A mother metal		B mother metal		C mother metal	
	H ₂ volume (cc/100g)	Rate of Extraction (%)	H ₂ volume (cc/100g)	Rate of Extraction (%)	H ₂ volume (cc/100g)	Rate of Extraction (%)
800°C	1.65	68.2	1.80	51.7	0.84	31.1
900°C	0.16	6.2	0.17	4.8	0.20	7.2
1650°C	0.60	25.6	1.51	43.5	1.67	61.7
Total	2.41	100	3.48	100	2.71	100

ては当然各段階の抽出率にも差を生ずるのである事は考えられる事である。その為上記同様の実験を 2t キュボラ熔湯の夫々炭素、珪素量の異なる Table 1 に示した如き成分の 3 種類の鑄鉄に就いて実施した。その結果をまとめて Table 2 に示したが、各温度に於ける抽出率は明瞭に成分の差が現われており、800°C に於ける抽出量は炭素、珪素が低くなると共に減少し A, B, C 地金で夫々 70, 50, 30% しか抽出されず、これを更に 900°C に温度を上げてこの温度での抽出量は差なく僅少であり、残りの 30~60% は更に高温で熔融しなければ抽出する事は出来なかつた。

この理由に就いては次の 2 つの事が考えられる。即ち第 1 は加熱抽出の場合水素は基質と黒鉛の間に沿って放出され高炭素、高珪素のもの程黒鉛化が著しく水素の放出が容易になる結果加熱抽出の割合が増加する。第 2 の原因として考えられる事は、試料は最初白銑の状態で鑄込まれるから炭素は総て Fe₃C の形で存在しこれは (1) 式の如く反応してメタンを生ずる。



鑄鉄の場合炭素濃度が高いから殆んどの水素はメタンとして存在するものと思われる。この場合 (1) 式の反応は 630°C 以下では左方に進行する傾向を有するが、CH₄ の分解は高炭素になる程高くなる為従来の加熱抽出程度の温度では完全に分解し得ないであろう。然も (1) 式に於ける CH₄ の分解は Fe₃C の量が多い程起りにくく、従つて低炭素、低珪素で黒鉛化の遅いもの程 CH₄ の分解は困難になる事となる。

以上の如く鑄鉄中の水素定量に当つては今迄採用されてきた様な加熱抽出法では眞の水素量を知る事は不可能であり、特にそれは化学成分により抽出率に大きい差のある事が判明した。従つて鑄鉄の水素定量に当つては熔融抽出に依らねば完全を期し難い。

IV. 試料採取法の検討

(1) 鑄込後冷却速度の影響

試料は熔湯を鑄型に鑄込後凝固したら直ちに水銀中に

冷却する事が望ましいが、実際に現場で試料を採取する場合には冷却する迄の時間が長くなる事があるので、凝固後水銀中に冷却する迄の時間に就いて検討を行つた結果、凝固後少くとも 10 秒以内に冷却しなければ完全に水素を捕捉する事は出来なかつた。

(2) 常温放出水素量

鋼中の水素は試料採取後放置する事に依つて多い場合には 1 昼夜で含有量の 1/2 は常温で放出されるが、鑄鉄に就いての常温放出量を検討する為に試料採取後直ちに水銀容器中に保存して 1 週間放置した結果では、0.3~0.35cc/100g 程度のガスを放出するが、このガス中の水素は極めて僅かであり、全水素量に対しては 0~2.5% に相当する微量であつた。

(3) 空中保存の影響

水銀容器中に於ける常温放出水素は前項の如く 1 週間の放置では殆んど無視し得る程度であつたが、実際の場合には空中に放置される事が多いので、試料採取後直ちに 1650°C で抽出を行つた後残りの試料は黒皮のまま空中に保存し、7, 14, 21, 28 日目毎に試料を調整して抽出を行つた。この結果に依れば空中では 2. 3 週間目迄水素は徐々に放出されそれ以後は一定となる傾向にある。然も水素放出量は試料の炭素含有量に反比例し低炭素のものでは 4 週間の放置で 30% の水素放出が認められた。

V. 結 言

(1) 鑄鉄の水素定量に際しては鑄鉄中で大部分の水素は分解及び拡散の困難なメタンとして存在し、且つ成分に依り黒鉛化度が異なる為に従来の加熱抽出法では不完全で、900°C の抽出では尚 30~60% の水素が残留しこれらは熔融に依らなければ抽出する事は不可能であつた。従つて鑄鉄の水素定量には熔融抽出法を採用する事が望ましい。

(2) 試料採取に際しては巣や焼割れのない白銑試料として採取する事が必要であり、その為には 10mmφ 程度の試料を銅その他の急冷鑄型に鑄込み水銀中に冷却する事が望ましい。

(3) 水銀中に急冷する場合は凝固後 10 秒以内でなければ完全に水素量を捕捉する事は不可能であり、含有水素の高いもの程迅速を要す。

(4) 鋳鉄も常温に於いて水素を放出する事が認められ特に大気中に放置した場合 2~3 週間目迄徐々に放出する傾向にあり、3 週間の放置では全水素量の 15~30% を放出した。これは水素含有量の高い場合或いは炭素含有量の低い場合の様に、水素がメタンとして存在し得ない鋳鉄の場合程著しい。従つて鋳鉄中の水素を正確に捕捉する為には試料採取後直ちに分析するか鋼と同様に水銀容器中に保存する事が必要である。

(118) 分光分析の鉄鋼への応用

(平面試料に依る白鋳試料の Cu, Cr 分光定量の一例)

Application of Quantitative Spectrographic Analysis to Iron and Steel.

(An Example of Quantitative Spectrographic Analysis of Cu and Cr in White Pig Iron with Flat Specimens)

Masuo Ono, Lecturer, et alius.

住友金属工業株式会社鋼管製造所

理博 細 田 薫
○小 野 益 男

I. 緒 言

当所に於ける購入鋳鉄の分析については其の殆んどが白鋳化した試料である為に、之を熱処理後ドリルして化学分析を行う 関係上分析に長時間を要す因となつていた。

然し乍ら従来より購入規格範囲を外れるものが殆んどなかつた為に、分析について迅速性が余り問題とならなかつたが、本年に入り原料配合の関係か Cu, Cr の含有量に若干上昇の気配が見られ、最近に到り規格限度を越すものが屢々あり、その傾向は購入鋳鉄全般について顕著になつた。そこで鋳鉄中の諸成分、特に Cu, Cr の定量値を船より荷上する前に知る必要が生じ、1 時間以内に数個の試料について迅速簡単に然も相当な精度をもつて分析しなければならない事になつた。

化学分析の方法については従来より優秀な多くの迅速分析法が報告されており、当所に於いても相当な成果を挙げつつあるが、上述の如く試料が白鋳化しているため Sampling に問題があり且つ能率の点についても分光分析に依らざるを得ないものと考えられる。併しながら鉄

鉄の定量分光分析については従来より多くの文献にも見られる如く、試料の調製に若干問題があり pin 試料による場合熱処理後 hollow drill を使用しなければならぬので desk-sample について検討を行う事とした。即ち鋳鉄試料をハンマーにて破断しその底面をグラインダー後対極に亜鉛を用い、鋳鉄中の諸成分、特に Cu, Cr の分光定量に就いて各種の実験検討を行つた結果、之等成分に就いて迅速簡単に定量出来且つその実用化に就いても相当な成果を収める事が出来た。

尙 Si, Mn, Ti, V 等の諸成分についても同時に定量可能であり、それ等についても若干の検討実験を行つたので以下それ等の実験結果について報告する。

II. 実験並びに考察

1. 標準試料に就いて

鋳鉄の標準試料に就いては黒鉛組織の影響を勘案して金型白鋳試料を熔製するのが本旨であるが、時間的に間に合わなかつたので Cu, Cr に就いて実際試料と類似の大きさのものを破断して用い、化学分析にて定量値を求めた。

2. 分光試料に就いて

通常試料としては船舶或いは貨車により入荷したのから幾つかの試料がとられるが、概ね 20 kg 程度の白鋳化されたナマコ試料である。

分光試料として Pin sample を採取する場合は焼鈍操作をした後に hollow drill を使用するが、desk sample の場合は其の儘では電極支持台の関係で、破断、切断の方法が考えられるが何れにしても現場的に数個の試料を短時間に採取する必要があり白鋳化した鋳鉄をハンマーにて破断することとした。

次に試料の成形は鋳鉄の場合は黒鉛組織による偏析が重要な問題と考えられ、当所購入の小倉鋳の場合は冷却速度の関係で底部に白鋳の層が厚い様であり、中央部は黒鉛に近く見えるが drill することは困難である。

斯く明瞭に同一鋳鉄内に於いても組織の変化が認められるので分光試料の成形場所に就いて検討を試みた。

従来の文献によれば日鋼室蘭の前川、鈴木等は白鋳、黒鉛に就いて詳しく実験され、Cu, Mn は白鋳の方が ΔS が高値に、Si は黒鉛の方が ΔS が高く出るので標準試料及び供試料は黒鉛組織により類別し分析する必要があると述べられている。

著者達は同一試料を金型、砂型に鋳入し、黒鉛組織による ΔS の変化、実際試料による黒鉛組織の変化に伴う含有成分の偏析等について実験を進めているが、一応