

より析出物は均一細粒に分布しかつ高温試験中の析出硬化が甚しくなるためにクリープ抵抗および降伏点を向上する。

(2) 長時間固溶化処理を施した試料はクリープ破断試験中の析出硬化が甚しいため、短時間固溶化処理の場合よりクリープ破断試験における靱性は著しく低下し、短時間引張試験では本実験の熱処理状態では試験中の析出硬化が少いため、地の固溶体化の進んだ長時間固溶化処理の方が靱性は大となる。

(3) 固溶化処理時間の影響は、高温試験中における析出硬化にともなつて顕著にあらわれるので、試験中の

析出硬化の著しい H.C.W. にてより顕著であり、また短時間試験より長時間試験にて明らかにあらわれ、常温における硬度、引張、衝撃試験ではその影響は殆んどないかまたは僅かである。(昭和 30 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) F. H. Clark: "Metals at High Temperature" (1950) p. 164~166
- 2) W. E. Jones: "How to Reduce Failures in High Temperature Alloys" The Iron Age: July, (1953)

鑄鉄中の酸素定量法について

後藤秀弘**・鈴木 進**・木村 仁**・大沼 明**

DETERMINATION OF OXYGEN IN CAST IRON

Hidehiro Gotó, Shin Suzuki, Jin Kimura and Akira Onuma

Synopsis:

Recently, the determination of oxygen in cast iron has been required and it is important to determine not only the total oxygen but the oxygen as each oxide. The non-metallic inclusion method such as the chlorine method, the electrolytic method, the hot nitric acid method etc. is the usual method for determining each oxide in cast iron but this method is tedious and not reliable. The authors studied on the fractional vacuum-fusion method and it was found that by using a tin-bath, FeO could be extracted at 1050°C, MnO at 1150°C, SiO₂ at 1450°C and Al₂O₃ at 1750°C by this simple method. The same cast iron samples were analyzed by the fractional vacuum-fusion method, the hot nitric acid method, the chlorine method and the electrolytic method. Successful results were obtained by the fractional vacuum-fusion method in comparison with the case of the non-metallic inclusion method.

I. 緒 言

近年鋼材中の酸素のみでなく鋼の材質改善の基礎となる鑄鉄中の酸素の定量も要求されるようになり、所謂強力鑄鉄の研究等、種々研究の進むにつれて全酸素量のみならず個々の酸化物としての量を求めることも当然要求されるに至っている。これら鑄鉄中の個々の酸化物を求めることは従来も所謂非金属介在物分析法として当所においても塩素法、電解法、温硝酸法等により研究を行い実際試料の分析を行つてきたがこれらの方法は多大の労力と時間を要するにもかかわらず鑄鉄の場合においては一般の鋼の場合に比して種々の制約があり、信頼できる値を得られ難い状況である。著者等は従来我国にて行われていない分別真空熔融法¹⁾に着目し、これを鑄鉄中の個々の酸化物の定量に応用し、本法と非金属介在物分析

法とを比較検討し、本法は他の従来法に比較して充分良好なる結果を与え、且、それほど時間と労力を要しない優れた方法であることを認めたのでここに報告する。

II. 実 験 結 果

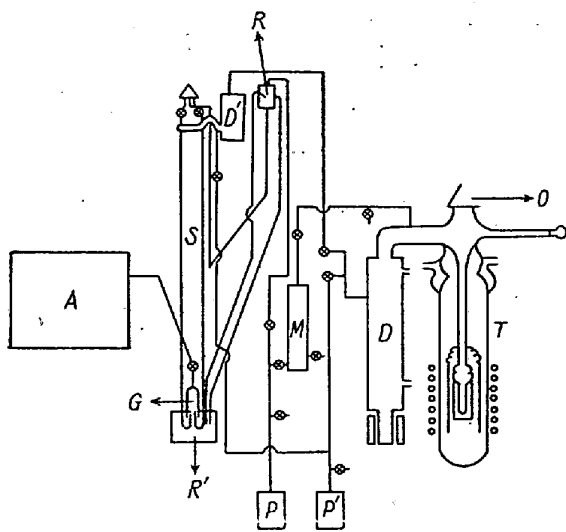
1) 装置

従来用いている金属中のガス分析装置をそのまま用いた。その大要は Fig. 1 に示す。

即ち加熱方式は出力 5kw 真空管式高周波誘導加熱電

** 東北大学金属材料研究所

- 1) L. Reeve, A.I.M.E. 113 (1934), 90
J. G. Thompson, H.C. Vacher, H. A. Bricht, *ibid*, 125 (1937) 258
T. Swinden, W. W. Stevenson, G. E. Speight, I. & S. I. Sp. Rep., 25 (1939), 65



- T. Reaction tube.
 D. Four stage mercury diffusion pump.
 D'. Two stage mercury diffusion pump.
 S. Mercury dropping pump.
 A. Orsat type micro-gas analysis apparatus.
 M. McLeod gauge.
 O. Optical pyrometer.
 P, P'. Rotary pump
 G. Gas volume
 R, R'. Mercury reservoir.

Fig. 1. Schematic diagram of gas analysis apparatus.

気炉（周波数 800KC）を用いた。本方式によれば本実験の如く温度調節が特に重要な問題となる場合には、 1300°C 以上にて 20° 以内に確実に保たれ極めて容易に調節可能で有利である。真空炉は直径約 70mm の透明石英管で、この中の透明石英製漏斗より直径 1mm のモリブデン線にて黒鉛円筒を吊下げ、その内部に黒鉛坩堝をおく。黒鉛は総べて灰分 0.1% 以下の良質のものを用いた。黒鉛円筒の外側には熱遮蔽板としてモリブデン板を吊下げ、この熱遮蔽板は坩堝の上部にもおく。この真空炉は外側より送風機にて強制空冷を行つた。この炉より直径約 50mm、長さ約 300mm のガラス管にて金属製 4 段水銀拡散ポンプに直結し抽出ガスの抽出速度の増大を試みた。このことは分析操作中錫が相当に反応管壁に揮発しこれが一旦還元抽出したガスを吸収することを防ぐのに効果があると考えられる。かくして 4 段水銀拡散ポンプで抽出されたガスは水銀滴下ポンプで常圧の下に捕集されるわけであるが滴下ポンプの直前に硝子製水銀拡散ポンプをおき dead space の減少を計つた。常圧の下に捕集されたガスは普通のマイクロオルザットガス分析装置により定量する。

2) 分析方法

L. Reeve¹⁾ によれば FeO は 1050°C で既に十分還

元され MnO の還元は $1050^{\circ}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ で完全に進行し SiO_2 および Al_2O_3 は夫々 1300°C および 1570°C 以上の温度をその還元に必要なとする。そこで普通の真空熔融法における如く温度を上げて完全に黒鉛坩堝の脱ガスを行つた後、温度を 1000°C 以下に下げ試料重量 (15~20g) の 1.5 倍程度の金属錫を投入し徐々に温度を上げ 1750°C まで最後に上げて空実験値をこの温度で 30 分間に 0.2ml 以下とする。次に温度を 1000°C 以下とした後試料を投入して 1050°C に調節し試料を熔融せしめ FeO を還元抽出し次いで 1150°C にて MnO 、 1450°C にて SiO_2 最後に 1750°C にて Al_2O_3 を夫々還元抽出し夫々の酸素量を定量する。

3) 分析結果および非金属介在物分析法との比較

同一試料につき分別真空熔融法、塩素法、電解法および温硝酸法（何れも常法による）により分析を行つた結果を Table 1 より Table 5 に示す。Table 1 は釜石銑、Table 2, 3 は輪西銑を試料とした普通銑鉄の分析結果を示す。Table 4, 5 は当所において作製された合成銑の分析結果を示す。Table 4 の合成銑は酸素を特に多く含んだものであり Table 5 の合成銑は特別に脱酸された特に酸素量の少い特殊銑鉄である。但しこれらの試料は何れも鼠銑であり、従来は鼠銑の場合は塩素法は FeO および MnO に異常な高値を与え分析できないとされていたが試料塩素化後残渣を 50% クエン酸アンモニウム溶液で徹底的に鉄の反応を示さなくなるまで洗滌した後、5% 炭酸ナトリウム溶液 100ml (80°C) で洗滌後再び 5% クエン酸アンモニウム溶液で洗滌し次いで温水で洗滌する。この残渣を濃塩酸 30ml で 10 分間煮沸し更に水を等量加えて 20 分間煮沸後濾過し FeO 、 MnO はこの濾液中の鉄およびマンガン量より求め SiO_2 および Al_2O_3 は濾液および残渣中の全珪素およびアルミニウム量より求める。この方法により略々他法に比較して異常な値は避けられた。ここに報告する塩素法の結果は以上述べた方法によつて分析を行つた結果である。

以上の結果より考察すれば従来いわれてきた如く電解法による MnO 値は矢張り低値を与え、また鼠銑の塩素処理は上述の方法を以てしても FeO 値は高値を与える場合が多くなお検討すべき点があると思われるが、しかしながら MnO 値は本法により満足なる値が得られると考えられる。なお電解法により分析を行う際の磷化鉄による FeO 値の補正はその組成に疑問があることと電解残渣中より定量された磷の値が小さかつたので此処では補正を行わなかつた。

Table 1. Kamaishi pig iron A

C 2.55%, Si 2.05%, Mn 0.46%, Ti 0.22%, P 0.150%

Oxide	Fractional vacuum fusion method (%)		Electrolytic method (%)		Chlorination method	
FeO	0.008	0.009	0.014	0.025	0.028	0.034
MnO	0.005	0.004	0.001	0.001	0.004	0.005
SiO ₂	0.008	0.007	0.009	0.009	0.006	0.010
Al ₂ O ₃	0.013	0.014	0.008	0.006	0.008	0.009
Total oxygen	0.013	0.013	0.012	0.014	0.014	0.018

Table 2. Wanishi pig iron A.

C 2.67%, Si 1.70%, Mn 0.52%, Ti 0.29%, P 0.162%

Oxide	Fractional vacuum fusion method (%)		Electrolytic method (%)		Chlorination method (%)	
FeO	0.012	0.008	0.008	0.012	0.025	0.014
MnO	0.003	0.008	0.001	0.001	0.005	0.002
SiO ₂	0.008	0.008	0.007	0.007	0.010	0.008
Al ₂ O ₃	0.013	0.012	0.006	0.007	0.010	0.012
Total oxygen	0.013	0.014	0.009	0.010	0.017	0.014

Table 3. Wanishi pig iron C

C 2.31%, Si 1.83%, Mn 0.53%, Ti 0.29%, P 0.171%

Oxide	Fractional vacuum fusion method (%)		Electrolytic method (%)		Chlorination method (%)	
FeO	0.006	0.007	0.006	0.008	0.027	0.033
MnO	0.010	0.008	0.0006	0.0008	0.003	0.004
SiO ₂	0.009	0.009	0.006	0.008	0.010	0.008
Al ₂ O ₃	0.006	0.006	0.006	0.007	0.004	0.004
Total oxygen	0.010	0.011	0.008	0.009	0.013	0.014

Table 4. Synthetic iron

C 3.25%, Si 1.44%, Mn 0.31%, P 0.012%, S 0.016%

Oxide	Fractional vacuum fusion method (%)		Electrolytic method (%)		Chlorine method (%)		Warm nitric acid method (%)	
FeO	0.037	0.031	0.037	0.044	0.052	0.036	0.001	0.002
MnO	0.016	0.033	0.0002	0.0005	0.005	0.009	0.0002	0.0003
SiO ₂	0.010	0.010	0.009	0.008	0.007	0.008	0.008	0.010
Al ₂ O ₃	0.023	0.022	0.023	0.027	0.027	0.024	0.008	0.023
Total oxygen	0.028	0.030	0.024	0.027	0.029	0.026	0.008	0.017

Table 5. Synthetic iron

C 3.25%, Si 1.44%, Mn 0.31%, P 0.012%, S 0.012%

Oxide	Fractional vacuum fusion method (%)		Electrolytic method (%)		Chlorination method (%)		Warm nitric acid method (%)	
FeO	0.0016		0.0019	0.0015	0.0083		0.0014	0.0010
MnO	0.0007		0.0005	0.0006	0.0006		0.0003	0.0002
SiO ₂	0.0018		0.0036	0.0034	0.0037		0.0039	0.0032
Al ₂ O ₃	0.0021		0.0012	0.0013	0.0021		0.0010	0.0007
Total oxygen	0.0026		0.0030	0.0029	0.0053		0.0029	0.0024

また釜石銑A, 輪西銑AおよびCは何れもチタンを含有し当然 TiO_2 も存在すると考えられるが, 塩素法にては黒鉛の存在のため TiO_2 は分解され, また電解法にては含有チタンの殆んど全部が加水分解のため沈澱定量され, そのために何れも TiO_2 は定量不能であり分別真空熔融法でもその生成熱より考え $1350^{\circ}\sim 1550^{\circ}C$ の間で分別抽出を行わんとしたが不可能であつた. 従つて表に示した結果では塩素法および電解法では TiO_2 は全く定量されておらず, 他成分の分析値が正しいとすれば実際の全酸素値はもつと高い筈であり分別真空熔融法の場合には Al_2O_3 の値の中に TiO_2 の値が含まれているものと考えられる. 従つて試料が全く同一であるとすれば TiO_2 の値は分別真空熔融法により得られた Al_2O_3 の値と塩素法または電解法により得られた Al_2O_3 の値との差により示されてよいわけであるが実際には試料の偏析等の要素が大きく一概にこのような方法によるわけにはゆかないと思われる. また分別真空熔融法で問題となるのは錫が反応管壁に蒸着し, これが相当多量になるために折角一旦抽出されたガスが吸着することが充分考

慮されなければならないという点であるが, これは本装置による実験の範囲内では, それほど認められなかつた. 即ち念のため錫浴を用いないで直接 $1800^{\circ}C$ で本実験に用いたと同一の試料を還元抽出してみたが, これにより得られた酸素量は分別真空熔融法による全酸素量と殆んど変りなかつた.

4) 分析所要時間

本法は一般に FeO および MnO の抽出に夫々 30~60 分間, SiO_2 および Al_2O_3 の抽出に 30~45 分間を要し, 全抽出時間は結局 2~3.5 時間程度を要することになり, 全酸素量を求めるのみの場合に比すれば遙かに時間がかかるが, 個々の酸化物を定量する方法としては時間的にも, また得られる結果の信頼度にしても従来法に比し相当に優れており有用な方法であると考えられる. 但しこの場合に使用する錫について脱ガスに相当の時間を要するので検討の余地ありと思われる.

本研究における研究費の一部は文部省科学研究費および富士製鉄株式会社輪西製鉄所よりの研究費に負うものでありここに謝意を表する. (昭和 30 年 7 月寄稿)

寄 贈 図 書

	著訳者	頁 数	定価	発行日	出版社	寄贈者
理論鉄冶金学 (基礎理論編)	沢村 宏	A 5 p. 520	¥ 850	30.6.1	丸 善	丸 善
金属チタン	飯高 一郎 長谷川正義	A 5 p. 279	¥ 550	30.4.15	日刊工業新聞	長谷川正義
実用鋳物ハンドブック	川口鋳物研究所編	A 5 p. 285	¥ 580	30.10.1	丸 善	丸 善
東北の未利用鉄資源 [第 1 輯] 砂鉄磁流鉄鉱調査報告書	東北鉄資源開 発調査委員会	B 5 p. 106	非 売	39.8.10	著者に同じ	著 者
鉄の製錬 (デユラー)	浅井一彦 金森九郎	A 5 p. 218	¥ 480	30.10.25	丸 善	丸 善
金属材料の加熱と酸化	梶山 正孝	B 6 p. 209	¥ 350	30.11.15	誠文堂新光社	出 版 社