白鉄の形態別酸素量におよぼす溶解条件の影響*

岡 本 平** 茨 木 正 雄**

Taira Okamoto and Masao Ibaraki: Influence of the Melting Condition on the Oxygen Content of White Iron. The determination of oxygen in white iron was performed using a modified apparatus used in chlorine method. This method gives results in good agreement with those of vacuum-fusion method. Ferro-silicon was added to the iron-carbon (3%) melt for the purpose of preparing iron containing 3% carbon and 1% silicon. The oxygen content as FeO was independent from the holding temperature when the holding time of the melt after addition of ferro-silicon was shorter than 15 min, and the content approached the value calculated from thermodynamic data on the equilibrium of iron-carbon (3%)-silicon (1%)-oxygen melt. When the holding time was longer than 20 min, the FeO content increased to supersaturated values and the SiO₂ content increased with prolongation of the time. This phenomenon was not observed when the melt was held at high temperatures.

(Received July 5, 1960)

** 大阪大学産業科学研究所

* 1959年11月本会大阪大会に発表.

I. 結 言

白鉄の性質一例えば黒鉛化能、機械的性質など一と酸素との関係については不明なところが多い。この理由は白鉄内酸素が種々の形態で存在し、それぞれの形態で存在する酸素と性質との関係が一様でないためと考えられる。白鉄内に存在する酸素は真空溶融法などのすぐれた方法によってその全量が定量され、信頼すべき結果が提出されてきたが、形態別酸素量に関しては未だ満足すべき結果は出されていないようである。これは白鉄が含む多量の炭化物を完全に分解することの困難さのためと考えられる。この点、塩素法は炭化物の分解が完全であるために他の方法とくらべ最もすぐれている⁽¹⁾といわれる。ところがこれにしても炭素含有量が多いために、残渣処理を念入りにしないと大きな誤差が入る危険をとまなつている。この他、鑄鉄内酸素を形態分析した後藤⁽²⁾⁽³⁾の結果によれば、塩素法は他の方法よりも高い FeO 値を与えるようである。この点について Short, Roberts, Croall⁽⁴⁾は新しく考案せる装置を使うと、従来の装置を使つた場合より FeO 値が低く出たと報告している。

以上の点に留意して、塩素法の装置を一部改良して、白鉄内酸素量を求めたところ、真空溶融法での結果とよく一致する値が得られた。それでこの方法によって白鉄の溶解条件が変化すると、白鉄内形態別酸素量がいかように変化するかをしらべた。

II. 塩素法による酸素の形態別定量

塩素法により鉄鋼内酸素を定量する方法は森脇⁽¹⁾によって実用的に使われ良好な結果が得られている。森脇の装置にすこし改良を加えた Fig. 1 にて白鉄内酸素を分析した。

Fig.1 Apparatus of chlorine method.

この結果を Table 1 の b 列に示す。これらの値からもわかるように、真空溶融法での値とよく一致している。

- (1) 鉄鋼化学分析全書 下巻, 学振 19 委員会編, 昭 27. p. 414.
- (2) 後藤, 渡辺: 本誌, 18(1954), 228.
- (3) 後藤, 鈴木, 木村, 大沼: 鉄と鋼, 42(1956), 49.
- (4) C.W.Short, K.S.Roberts, G.Croall: J.Iron & Steel Inst., 186(1957), 85.

この装置での分析操作は次のようである。約 10 g の分析試料をポートにのせて、反応管内に挿入後、反応管および

Table 1 Results of determination.

Sample		FeO%	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Total O %	O %*
EB-2	a	0.0126 0.0144	0.0013 0.0014	0.0014 0.0018	0.0042 0.0047	0.001 0.0007
	b	0.0017 0.0033	0.0010 0.0009	0.0012 0.0010	0.0015 0.0017	
HB-1	a	0.0163 0.0146	0.0012 0.0018	0.0015 0.0019	0.0049 0.0051	0.002 0.002
	b	0.0036 0.0030	0.0012 0.0014	0.0014 0.0014	0.0023 0.0020	
FD-1	a	0.0278 0.0251	0.0032 0.0034	0.0038 0.0042	0.0097 0.0094	0.007 0.007
	b	0.0126 0.0146	0.0030 0.0030	0.0036 0.0039	0.0060 0.0066	
CD-2	a	0.0132	0.0040	0.0041	0.0069	0.005
	b	0.0094	0.0036	0.0036	0.0056	0.005
FH-1	a	0.0248	0.0105	0.0048	0.0134	0.012
	b	0.0127	0.0116	0.0045	0.0111	0.011

* Vacuum fusion method.

塩化物蒐集瓶内の空気を真空ポンプで抜き、10⁻³mmHg 程度の真空となつてから試料を約 100° に加熱し、30 min 後、乾燥塩素を反応管中に導入するとともに試料温度を 350° に上昇する。この際コック C-3 は閉じておく。反応管内への塩素の流入速度はコック C-1 で加減する。この速度の目安は図の右上隅にある瓶 B の液面の高さから知られ、常にボンベからコック C-1 までのガス圧が正圧であるように調節する。この間のガス圧が高すぎたり、反応管内にガスが充満したときには塩素は瓶 B を通して外へ逃げ出すので装置が破壊することはない。C-1 を充分に開いてもガスが B より出るときはコック C-2 を開き、試料温度を 350° に保ち塩素化反応をすすめる。塩素化反応終了後、試料温度を下げ、塩素のかわりに窒素ガスを流して装置内に残存する塩素を外へ追い出し装置内を清浄にする。相当長時間窒素を流しても装置内の塩素を完全に除去することはできない。試料残渣温度が室温に達した後、残渣を反応管よりとり出し 3% HCl で抽出し、濾過、洗滌する。洗滌後灰化し、炭酸カリソーダで熔融して 5% HCl で抽出し、珪素、鉄、アルミニウムを比色定量する。

ここでは塩素化のはじめに反応管中の空気を真空ポンプで除去したが、従来の操作通り塩素カスで空気を置換すると置換に長時間を要するのみならず、塩素は空気中に含まれる水分と反応して $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$ なる反応式に従つて次亜塩素酸が出来、この反応生成物が分析試料上に附着すると分析試料は適当な酸化剤を供給されたこととなり、分析酸素量は高値を示すことが推察される。空気の置換に塩素を用いると分析試料はただちにその光沢ある表面が暗褐色化し、湿つた状態となる (Photo. 1 参照)。暗褐色化した試料の残渣表面は炭素の純黒色とならない。空気中には 0.012 g/1000 cm³ (20°, 70% 湿度) の水分があると考えてよく、反応管の入口から試料のある位置までの空気中水分が送りこまれた塩素と反応し、この反応生成物がすべ

て試料表面に附着し、試料の各元素(おもに鉄)の酸化に使われたとすれば酸素分析値は0.02% 高く出るはずである。

Photo.1 Surface states of sample. (a) Before chlorine blowing, (b) after chlorine blowing for 5min.

この値は上述の原因での考える最大の誤差であつて誤差はこように大きくはないが、無視しえないものと思われる。Table 1 の a 列は従来の操作によつてえられた値であつて、FeO 値は相当高く出ることがしられる。空気置換用に塩素の代りに窒素を使つても装置中に残存する塩素が混つて出てくるので同様な現象が起る。

III. 白鉄試料の作製

リムド鋼 130 g と電極黒鉛 4 g を縦型管状シリコニット炉内の高アルミナ質のタンマン管*でとかし、完全にとけてから 10 min 保持し、直径約 5 mm の Fe-Si (16.7 % Si) 10 g を添加し、以後適当な時間保持して 8 mm 直径の砂型に鑄込んだ。使用したリムド鋼の化学組成は 0.17 % C, 0.02 % Si, 0.3 % Mn, 0.03 % S, 0.04 % P である。溶湯の保持温度の変動は $\pm 5^\circ$ 以内である。えられた白鉄試料は約 3 % C, 約 1 % Si である。高温で溶解したものは低炭素、高珪素となる傾向がある。

IV. 実験結果

1. 保持時間の影響

溶湯に Fe-Si 添加後、鑄込みまでの溶湯保持時間が長びくと酸素量が増加する傾向がある。Figs. 2, 3 は溶湯処理温度がそれぞれ約 1450° および 1400° であつたときの保持時間と酸素量との関係を示す図である。この図で O_{FeO} , O_{SiO_2} はそれぞれ FeO, SiO_2 としての酸素量を示す。これらの結果から Fe-Si の添加によつて酸素量が低下し、添加後 5 min ではほぼ最低に近い値がえられ、このような状態が約 15 min まで持続することがわかる。20 min となると O_{FeO} が急増する一方、 O_{SiO_2} も徐々に増加する傾向がみられる。40 min の溶湯保持で O_{SiO_2} は非常に高い値となるが、 O_{FeO} は 20 min の場合とほとんど変わらないようである。保持時間が長びくことによつて起るこのような酸素量の増加は 1600° のような高温では観察されない。溶解温度

が低い時は保持時間が 20 min よりも長くなると全酸素量は増加してゆくが、この大部分は SiO_2 として溶湯中に懸濁しているものであるといえる。

2. 保持温度の影響

Fe-Si を添加して 10 min 後に鑄込んだとき全酸素量は 1550° 位の温度で溶解したものがわずかに高い値を示すようであるが、これより下の温度で溶解したものにはあきらかな差異がみられない。 O_{FeO} , O_{SiO_2} 量共に温度によつて顕著な差がみられない。この関係を Fig. 4 に示す。

次に Fe-Si を添加して 20 min 後に鑄込んだものでは、温度が酸素量の多少に大きな影響をおよぼし、

Fig.2 Changes in oxygen content as iron oxide (O_{FeO}) and silica (O_{SiO_2}) with increase in holding time of melt after addition of ferro-silicon, at about 1450° .

Fig.3 Changes in oxygen content as iron oxide (O_{FeO}) and silica (O_{SiO_2}) with increase in holding time of melt after addition of ferro-silicon, at about 1400° .

$1400 \sim 1450^\circ$ で全酸素量は最大となり低温および高温で減少する傾向がある。 O_{FeO} 量は約 1450° の溶解で最大となり、低温および高温で減少する傾向がある。 O_{SiO_2} 量も $1400 \sim 1450^\circ$ で最大となり、高温、低温で減少するようである。

さらに Fe-Si を添加して 40 min 後のものは O_{SiO_2} 量が多くなり、 1350° での溶解より 1450° での溶解で増加する。高温で溶解した場合には減少するものと思われるが確認していない。 O_{FeO} 量は 20 min 保持の場合と大差がない。

V. 実験結果の考察

塩素法による白鉄内酸素の形態別分析は塩素化処理で分解して損失を招くかもしれないと考えられる FeO 量の定

* Al_2O_3 80~82 %, SiO_2 14~16 %, Fe_2O_3 0.5~1.0 %, CaO 0.3~0.5 % の成分を有し、 SiO_2 は α -石英、 α -クリストバライト、ムライトの形で存在する。

量にいくらかの難点があるものと考えられたが、Table 1 からわかるように FeO 定量値は比較的再現性がよく、分

Fig. 4 Influence of temperature and holding time of melt on oxygen content.

○, ●; Holding time of 10 min.
△, ▲; Holding time of 20 min.
□, ■; Holding time of 40 min.

析値のばらつきは $\pm 0.0015\%$ (± 4 ppm $\dot{O}_{FeO}$) にあることがわかり、充分信用しうるものと考えられる。次に Al_2O_3 定量値については 既述の塩素化温度では AIN が分解しないといわれ、残渣中の Al_2O_3 量を求めるには AIN 量を補正する必要がある⁽⁵⁾との理由によつて残渣中の窒素量を定量したが、分析誤差が大きく信頼しうる値をうることが出来なかつたので、AIN 量を補正しないで求めたから真の値より幾分高いはずである。

3% C, 1% Si を含む熔湯の酸素量について検討するために、Fe-C-Si-O 系において

なる反応による平衡酸素量を求めた。これら反応の熱力学的数値は多くの研究者によつて求められているが一致した結果はえられていない。ここでは上式の平衡恒数として、

$$\log K_{CO} (= P_{CO} / C\% \cdot Q\% \cdot f_C \cdot f_O) = 1160/T + 2.00^{(6)}$$

$$\log K_{SiO_2} (= Si\% \cdot Q\%^2 \cdot f_{Si} \cdot f_O^2) = -30720/T + 11.76^{(7)}$$

を用い、相互作用助係数は $e_C^O = 0.298^{(6)}$, $e_O^C = -0.421^{(6)}$, $e_C^{Si} = 0.55^{(8)}$, $e_O^{Si} = -0.137^{(7)}$, $e_{Si}^C = 1.29^{(8)}$, $e_{Si}^{Si} = 3910/T - 1.77^{(7)}$ を採用した。 $C + O = CO$ なる反応の平衡酸素量は $\log Q\% = \log K_{CO} - \log C\% - C\% (e_C^O + e_O^C) - Si\% (e_C^{Si} + e_O^{Si}) - Q\% (e_C^O + e_O^C)$ で示され $-Q\% (e_C^O + e_O^C)$ を無視すれば $\log Q\% = -\log K_{CO} - \log C\% - C\% (e_C^O + e_O^C) - Si\% (e_C^{Si} + e_O^{Si})$ から求めることが出来る。(ただし $P_{CO} = 1$) この式から求めた平衡酸素量は Fig. 5 の曲線 (3) によつて図示され、温度によつて大きな変化がなく、0.0005% 程度である。珪素を含まない純 Fe-C-O 系の場合には平衡酸素量は

図の曲線 (1) の如く約 0.0015% となる。従つて $C + O = CO$ によつて示される炭素の脱酸反応は珪素を添加することによつて、より進行させられることが理解出来る。次に $Si + 2O = SiO_2$ なる反応の平衡酸素量は $\log Q\% = 1/2 \{ \log K_{SiO_2} - \log Si\% - C\% (e_{Si}^C + 2e_O^C) - Si\% (e_{Si}^{Si} + e_O^{Si}) - Q\% (e_{Si}^C + 2e_O^C) \}$ で示され、 $-Q\% (e_{Si}^C + 2e_O^C)$ を無視すれば $\log Q\% = 1/2 \{ \log K_{SiO_2} - \log Si\% - C\% (e_{Si}^C + 2e_O^C) - Si\% (e_{Si}^{Si} + 2e_O^{Si}) \}$ によつて計算出来る。(SiO_2 飽和溶湯の場合) この結果は図の曲線 (4) によつて示され、炭素を含まない純 Fe-Si-O 系では曲線 (2) によつて示される。この反応の平衡酸素量は温度の低下で急減し、1300° の溶解ではほとんど零となる。以上から、Fe-C(3%)-Si(1%)-O 系の平衡酸素量は曲線 (3) (4) の実線の部分によつて示され、低温では珪素によつて高温では炭素によつて脱酸せられることが知ら

Fig. 5 Amount of oxygen in equilibrium.

れる。白銑内酸素量は溶湯内酸素量と一致するものではないが、理論値と分析値とを比較することは酸素量と溶解条件との関係を考察するうえで一つの助けになるだろう。

O_{FeO} 値は Fe-Si 添加後 15 min 以内の保持溶湯の場合、理論値に近い値をとるが、保持時間が 20 min 以上となると過飽和状態となるようである。保持時間が 20 min 以上の場合でも高温溶解では理論値に近く、あまり過飽和にならないようである。佐藤ら⁽⁹⁾は高温溶解すると鑄鉄に含有される酸素量が平衡値に近づくと述べている。Fe-Si 添加によつて酸素量が減少する理由として、珪素の共存による炭素活量の増大、Fe-Si 添加によつて珪素濃化部分が局部的に作られ、ここで強脱酸がすみやかに進行すると共に脱酸生成物が大きくなり易く、溶湯表面へ浮上し易いことなどがあげられるがはつきりしたことは不明である。溶湯に過飽和な過剰酸素が存在しうるかどうかは溶湯が空気と直接接しているために起る溶湯の酸素吸収の速度と、この酸素を除去するための炭素または珪素の脱酸速度との間の相互関係によつて決定されるのであつて、炭素または珪素の脱酸速度が主要な役割を演ずるであろうことは容易に理解出来る。このような点から考えると、Fe-Si 添加によつ

(5) F.J. Armson, H.L. Bennett: J. Iron & Steel Inst., 188(1958), 132.

(6) 的場, 万谷: 学振 19 委資料, 5436, (1959).

(7) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45(1959), 1328.

(8) H. Schenck, K. Heinz: Arch. Eisenhütt., 30 (1959), 451.

(9) 佐藤, 広岡, 吉川, 寺村: 鑄物, 25(1953), 282.

て平衡状態に近づいた酸素量が時間の経過につれて脱酸速度よりも酸素吸収速度の方が大きくなると、溶湯は次第に酸素に過飽和となる。酸素が過剰となれば、脱酸速度が大きくなるので酸素が過飽和となる度合は一定の限界がある。このような事情によつて保持時間の経過にともなう O_{FeO} の変動が説明出来る。また溶解温度の影響も各反応速度への影響として考えると理解出来る。溶湯内に介在する SiO_2 量は珪素脱酸の生成物とタンマン管の浸食によるもの*とであつて溶湯表面へ浮上する速度によつて白鉄内 O_{SiO_2} 量の増減が決定されるものと考えられる。この浮上速度は SiO_2 粒の大きさに関係するので、 SiO_2 粒が大きくなり易いかどうかによつて O_{SiO_2} 量の多少がきめられる。時間経過によつて O_{SiO_2} 量が増すのは珪素脱酸の生成物が増すためか、または耐火物の浸食が漸次増すためか不明である。

添加する Fe-Si の粒径を小さくして 1 mm 程度とすると、1400° で添加後 12 min から O_{SiO_2} 、 O_{FeO} 量の増加が認められ、添加する Fe-Si 粒を小さくすると、Fe-Si 添加後酸素の増加が起るまでの時間は短くなるようである。

* 白鉄を HCl で溶解し、その残渣を X 線回折すると、珪素は無定形の化合物として存在するので、タンマン管の浸食によるものかどうかを確認することが出来ない。

Fe-Si 添加直後に出来た SiO_2 粒は容易に大きくなり、除去され易いものと思われる。この実験で観察された結果は Fe-Si を溶湯に添加し、その脱酸生成物の除去速度についてしらべた Fischer, Wahlster⁽¹⁰⁾ の結果と対比して、妥当なものと考えられる。

IV. 結 言

白鉄内酸素を塩素法によつて定量した。塩素法の装置は従来の装置に僅かの改良をほどこしたもので、これを使うことによつて FeO の高値はさけられ、得られた全酸素量は真空溶融法での結果とよく一致している。

3 % C, 1 % Si を含む白鉄をうるために Fe-C 溶湯に Fe-Si を添加し、後種々の時間空气中でその溶湯を保持した場合、砂型鑄造後の白鉄試料の酸素量は Fe-Si 添加後保持時間が 15 min までは保持温度によつて大きな差がなく平衡酸素量に近い値をとる。一方 1600° のような高温を除いて 20 min 以上の保持となると平衡値より大きくなり、酸素が過飽和に存在しているようである。そして SiO_2 量は保持時間と共に増加するが、FeO 量は保持時間と共にある値まで増加してこれ以上増加しないことがしられる。1400~1450° での溶解で FeO 量は最大となる。

(10) W. A. Fischer, M. Wahlster: Arch. Eisenhütt 28(1957), 601.