熔融鑄鉄の水素分析用試料採取法*

加 藤 栄 一**

Eiichi Kato: Sampling of Molten Cast Iron for Hydrogen Determination (Study on Determination of Hydrogen in Cast Iron (3)). Various sampling methods for determination of hydrogen in molten cast iron (2.63~3.41 % C, 1.40~1.88 % Si) have been compared. The samplers used were the vacuum sampler, the modified Taylor sampler, the silica tube and two kinds of copper moulds (6×6×65 mm, 15 mm dia. by 75 mm long). After solidification the drawn or poured iron was quenched in mercury. Among these samplers, the vacuum sampler is most complicated, but it seems to be most reliable. The hydrogen in the samples was extracted by the hot-extraction technique at 1000°C, and determined by the palladium-tube method. The results obtained were as follows: (1) When the hydrogen content is less than 8 p.p.m., the results obtained with the vacuum sampler coincide with those obtained with the modified Taylor sampler. The values obtained with the copper moulds are a little lower than those obtained with the two samplers mentioned above. The values obtained with the silica tube agree fairly well with those obtained with the modified Taylor sampler when the iron contains up to 3 p.p.m. of dissolved hydrogen, but when the hydrogen content is larger, the silica tube methods gives considerably lower hydrogen content than that obtained with the modified Taylor sampler. (2) The standard deviation of the results obtained with the modified Taylor sampler is 0.23 p.p.m. within the range of hydrogen content from 1.7 to 3.4 p.p.m.

(Received August 30, 1961)

** 早稲田大学理工学部金属工学科 兼 鑄物研究所

* 鑄鉄中の水素分析法の研究 (第3報)

I. 緒 言

熔融鑄鉄から水素分析用試料を採取するには従来熔湯を銅⁽¹⁾⁽²⁾、鋼⁽³⁾あるいは黒鉛⁽⁴⁾などをつくつた型に鑄込んで急冷する方法や、または石英管内に吸引し、凝固させて後に水冷する方法⁽⁵⁾などが報告されている。これらの方法はすべて試料をなるべく急速に冷却して試料採取時の水素逸出を極力少なくしようとしているが、どの程度にまでこの水素逸出が抑制されうるかが問題である。

以上の方法の他に最近真空採取法を鑄鉄熔湯に応用した結果が報告⁽⁶⁾された。この真空採取法は採取器を直接熔湯中に挿入でき、また凝固時の放出水素を捕集し、定量することができるので、試料採取時の水素の逸出による誤差を完全に防止できる。この点で今まで用いられて来た方法に比べて優れており、もつとも信頼性のある標準的な方法と考えられる。しかし放出水素と試料に残留した水素とをそれぞれ定量するために手間がかかり、操作もやや複雑であり、費用もかさむのが欠点である。

そのほか熔鋼から水素分析用試料を採取する方法として Taylor Sampler とよばれている銅金型吸上法⁽⁷⁾⁽⁸⁾が研究されている。この方法は真空採取法にくらべて操作が簡単で、費用もかからず、また採取器の先端を直接熔湯に挿入するので注湯時の水素放出は少ないと思うが、凝固、冷却時の水素放出を銅金型鑄込法などと同じく急速に冷却することによつて抑制しているので、やはりこの点が問題になる。報告⁽⁸⁾によれば、熔融低炭素鋼については水素量が 8 p.p.m. 以下の場合、その 95~100% を試料中に残留させようとのことである。なお以上のべた特徴のほかはこの方法は真空採取法と同じく実験室的な規模において鑄鉄を熔融し、その中の水素の挙動を研究する場合に、あまり熔融鑄鉄に影響を与えずに分析試料を採取することができるという利点を有している。著者はこの銅金型吸上法を熔融鑄鉄に応用することを試み、またこの方法を中心として以上のべた方法のうちそれぞれ特色を有する真空採取法、石英管吸上法、銅金型鑄込法について比較検討を行なつた。

熔融鑄鉄中の水素の分析法の精度については報告が少なく、わずかに Bach らの報告⁽⁴⁾があるのみであり、かれらは同一熔湯から得られた 17 個の試料に対して真空熔融法によつて水素分析を行ない、その再現性は 1.5 ± 0.7 ppm であると報告している。今回は銅金型吸上法を用いた場合の分析精度について検討を行つた。

II. 実 験 方 法

今回用いた銅金型吸上法の試料採取装置を Fig. 1 に示した。これを用いて試料を採取するには石英管の先端を熔湯中に入れて真空ポンプで熔湯を金型中へ吸上げ、凝固直後に試料を水銀中に叩き込んで急冷した。得られた試料は万力にはさんで上端および下端をハンマーで叩き折り、中央部の長さ約 40 mm の部分を分析に供した。試料表面は歯科用グラインダーで軽く研磨し、四塩化炭素にて洗浄、乾燥後に分析装置に挿入した。

真空採取器としては Fig. 2 に示したような寸法のものを用い、今回は圧力 100 mmHg 程度のアルゴンガスを封

Fig. 1 Modified Taylor sampler.

入して用いた。凝固時に放出されたガス中の水素はパラジウム管を用いて分離して定量した。試料中に残留した水素の分析には試料全部を用い、この場合には表面を汚さぬように注意して取扱い、研磨、洗浄は行なわなかつた。その他石英管吸上法には内径 6 mm の石英管を用い、銅金型吸上法と同じく銅板を巻いたものを適当な位置に挿入して約 80 mm の長さの試料が取れるようにし、凝固直後に水銀冷却し、その中央部約 40 mm を分析に用いた。また銅金型としては前報⁽²⁾において述べた一辺が 6 mm の正方形の断面を有し、長さが 65 mm の試料および直径 15 mm、長さ 75 mm の円形断面の試料が取れるような 2 種類の形状のものを用い、いずれも熔湯を注入、凝固直後に水銀で冷却し、押湯部分を切断してから銅金型吸上法と同様な表面洗浄法を行なつてから分析に供した。

これらの各種試料採取法を比較するために同一熔湯からなるべく短時間内にそれぞれの方法で試料を採取し、そのおのおの水素を定量した。試料を採取している間、熔湯をなるべく同一状態に保持するために次のような注意を払

- (1) 前川, 安藤: 日本金属学会分科会報告 VIII, 118.
- (2) 加藤: 本誌, **24** (1960), 703.
- (3) 西山, 重松: 本誌, **22** (1958), 136.
- (4) B.B. Bach, J.V. Dawson, L.W.L. Smith: J.I.S.I. **176** (1954), 257.
- (5) 下松, 山本: 鉄と鋼, **43** (1957), 569.
- (6) 前川, 中川, 曾我, 須藤: 鑄物, **32** (1960), 658.
- (7) C. Taylor, J. Chipman: Trans. AIME, **154** (1943), 228.
- (8) D.J. Carney, J. Chipman, N.J. Grant: Trans. AIME, **188** (1950), 397.

つた。すなわち二重蓋とし、内側の蓋には直径約 10 mm の穴をあけ、試料採取や温度測定はこの穴を通じて行なうこととした。外側の蓋には穴がなく、試料採取や温度測定を行なわない時はこの蓋をしておいた。真空採取法、銅金型吸上法、石英管吸上法などによつて試料を採取する時はるつぼを炉内においたまま上記のように内蓋の穴を通じて試料を採取した。試料採取を行なっている間には頻りに温度測定を行なつたが、これらの採取法による場合には石英管の先端が数秒間熔湯に触れるだけで熔湯温度には殆んど影響がなかつた。採取時の温度変化の範囲は **Table 1** 中に示した。これらの採取法による所要時間は 1 回が約 3 分間であつた。またこれらの方法による採取順序はなるべく不同になるようにした。銅金型への鑄込みは上記の方法による試料採取が終了したのち直ちに行なつた。

用いた鑄鉄の成分範囲は C=2.63~3.41%, Si=1.40~1.88%, Mn=0.51~0.56%, S=0.002~0.030%, P=0.008~0.15% で、熔解にはタンマン炉あるいはクリプトル炉を用いた。

試料からの水素の抽出はすべて 1000°C 真空加熱法⁽⁹⁾によつた。また抽出されたガス中の分離定量には前報⁽⁹⁾で報告したパラジウム管による方法を用いた。装置全体の組立ては前報において示したものと似ているが、操作を容易にするために **Fig. 3** に示したように簡

Fig. 3 Analytical apparatus for hydrogen determination in cast iron.

易化した。最初は真空を破らないで試料を装置内に挿入するようなコック⁽¹⁰⁾を用いたが、グリースの附着する危険があつたので、あらかじめ試料を装置内に挿入しておくように変更した。挿入試料数は通常 3 個、急ぐ必要のある時は 4 個入れるときもある。装置に試料を入れてから分析開始までの時間は約 2 時間、1 個の試料の分析には 1 時間~2 時間必要なので、3 個の試料を入れた場合は最後の試料の分析開始までに最大約 6 時間経過することになる。鑄鉄の試料を真空中に保存するときは水素を放出するが、前報⁽²⁾において述べたようにその速度はきわめて遅い。念のため今回用いた化学成分の鑄鉄試料数個について平均温度 22

°C で測定したが、銅金型鑄込法による 6×6×65 mm の試料については 6 時間で全水素量の 0.3~1% が逸出し、銅

Table 1 Hydrogen contents obtained by different samplers.

Mark	Sampling temp. (°C)	Hydrogen (p.p.m.)				
		Vacuum sampler	Taylor sampler	Silica tube	Copper mould (6×6)	Copper mould (15φ)
KB	1400	8.1(2)	8.0(2)		7.1	7.8
W6-1	1500		2.9	2.9		
W6-2	1500	5.9	6.3	2.9		
W6-3	1360	4.5	4.1	1.7		
M1	1430~1460		2.0(5)		1.5	1.2
M2	1250	5.6	5.7(4)		5.4	
M3	1350	1.8	1.6		1.4	
M4	1550	3.4	3.4(7)		2.4	
M5	1540~1570	11.6	7.9(6)			
M15	1495~1505	2.2	2.0(4)			
M16	1460~1510		1.7(4)	1.9	1.7	
NB	1520		9.9	6.4		
ND	1540		12.8	8.2		
NE	/		3.7	2.8		
NF	/		4.6	4.2		
NG	1390		4.2	3.0		
NH	1450		9.9	7.6		
412B	/		1.4	1.4		
412A	/		1.3		1.3	
211	/				1.6	1.3

When taking more than a sample at the same time, the figure shows the mean value and the number of samples taken are given in the parentheses.

金型吸上法による直径 6.5 mm 長さ 40 mm の試料では 1~2% が逸出した。この程度の水素逸出は分析精度にあまり影響をおよぼさないと考えられるが、夏期において室温が上昇すると逸出率が高まるおそれもあり、真空中に室温で放置する時間はなるべく短くするように心掛けた。ガス量の測定には廻転式マクラウドゲージを用いたが、測定範囲は 0.0001~1.6 mmHg でその読みの精度は 0.5 mmHg で約 ±2% であり、圧力が下がると精度は悪くなるので、なるべく高い圧力で測定するようにした。測定部分の容積は大小 2 通りに使え、大きくした時は 941 cc、小さくした時は 224 cc であつた。

III. 実験結果ならびに考察

各種の試料採取法についての比較実験の結果を総括して **Table 1** に示した。同時に同一方法で多数の試料を採取した場合はその平均値を示し、試料数を括弧内の数字で表わした。表から明らかなように真空採取法と銅金型吸上法は水素量 8 ppm 以下ではよく一致したが、銅金型鑄込法はこれらにくらべてやや低い値を与えた。これは熔湯を金型に鑄込む時に若干の水素が逸出するためでないかと思われる。また石英管吸上法は水素量が 3 ppm 以上では銅金型吸上法にくらべて甚しい低値を与えた。これは銅金型にくらべて石英管の冷却能力が非常に劣るためではないかと考えられる。事実、水素量の大きい時や試料採取温度の高い時には石英管吸上法による試料には多くのブローホールが見られた。また石英の水素透過度は高温において相当大きくなるので水素が石英を通過して逸出する危険も考えられる。

(9) 加藤：本誌，24(1960)，794.

(10) 例えば 沢：鉄と鋼，38(1952)，672.

以上の実験結果から銅金型吸上法が標準とみなされうる真空採取法と最もよく一致することが明らかとなつたが、次にその銅金型吸上法を用いた時の分析精度についての検討を行なつた。試料採取の際の誤差を含めた分析精度を検討するためには水素濃度が一定で、他の化学成分や温度についても均一な熔湯から試料を採取して水素分析を行なう必要があるが、水素濃度が一定であることを確かめることは不可能である。今回は上記の条件に可能な限り近い熔湯として前述のようにタンマン炉あるいはクリプトル炉において1時間以上同一温度、同一雰囲気に保持した熔湯を用い、この熔湯のなるべく同一の場所からなるべく短い時間に数個の試料を採取してその水素を定量し、分析精度を検討した。その結果の総括はTable 2に示した。また標準偏差をより正確に出すためにTable 2中の熔解番号M1, M4, M14, M15, M16などから取られた試料を用いて分散

この方法によつて算出された実験M1, M4, M14, M15, M16の水素量1.7~3.4 ppmの試料25個についての標準偏差は0.23 ppmであつた。この標準偏差のなかには熔湯中の水素濃度の不均一によるものも含まれているから、分析精度はこの数字で表わされるものよりもよいと思われる。Table 2中に実験のそれぞれのグループについての標準偏差を示した。各グループごとの分析回数が少ないので精度は余り高くないと思われるが、おおよその傾向としていえることはM1, M4, M14, M15, M16などの大気中熔解の実験グループの標準偏差間には有意差を認め難いが、水素雰囲気で熔解したM2, M5のように水素量が大きくなると各グループ内の標準偏差は大きくなる。大気中熔解のグループ間では標準偏差にあまり差がないので各グループの平均値が大きくなるとともに相対誤差すなわち標準偏差を平均値で除した商は小さくなる。この傾向はM2を含

めてもいえる。しかしM5においては試料採取時の水素の逸出に原因すると思われる標準偏差の増大によつて相対誤差も大きくなつてゐる。

IV. 結 言

(1) 熔融鉄中の水素分析用試料採取法として真空採取法、銅金型吸上法、石英管吸上法および大きさの異なる2種の銅金型に鑄込む方法の計5種類の方法を比較検討した。これらの方法のうち真

空採取法は操作が複雑であるが、最も信頼性のある方法と考えられる。

(2) これらの採取法の比較検討の結果は、真空採取法と銅金型吸上法とは水素量8 ppmまでの範囲においてよく一致した値を与え、銅金型鑄込法はこれら2方法に比べてやや低い値を与えた。また石英管吸上法は水素量3 ppm以下においては銅金型吸上法とほぼ一致したが、それ以上の水素量においては銅金型吸上法にくらべて著しく低い値を与えた。

(3) 銅金型吸上法を用いた際の水素分析値の標準偏差は水素量1.7~3.4 ppmの範囲で0.23 ppmであつた。

終りに臨み、終始懇篤な御指導を賜つた本学飯高一郎教授ならびに有益な御助言を頂いた鹿島一郎教授に深く感謝致します。また真空採取法について御教示頂いた日本製鋼所の前川博士、中川博士および実験結果の統計的取扱いについて教示頂いた本学井口信洋講師に厚く感謝致します。この実験の遂行には若林元昭、三井田万穹両君の助力を仰いだことを記して深謝します。

Table 2 Precision of results obtained by modified Taylor sampler.

Mark of melt	M1	M4	M14	M15	M16	M2	M5
Furnace	Tammann	〃	Criptol	〃	〃	Tammann	〃
Temperature (°C)	1430~1460	1550	1540	1495~1505	1460~1510	1250	1540~1570
Atomosphere	Air	〃	〃	〃	〃	H ₂	〃
Hydrogen (p.p.m.)	1.83	3.44	2.84	2.34	1.43	5.91	8.55
	2.01	3.26	2.55	2.16	1.61	5.68	8.06
	1.84	3.82	2.85	1.79	1.91	6.06	6.72
	2.31	3.59	2.85	1.79	1.73	5.22	7.22
	2.12	3.40	3.17				8.50
		3.01					8.09
		3.33					
Range (p.p.m.)	0.58	0.81	0.62	0.56	0.48	0.84	1.83
Mean (p.p.m.)	2.02	3.41	2.85	2.02	1.67	5.72	7.86
Stand. dev. (p.p.m.)	0.20	0.26	0.23	0.28	0.21	0.36	0.72
〃 by analysis of variance (p.p.m.)	0.23						
Stand. dev./Mean	0.099	0.075	0.081	0.14	0.13	0.063	0.092

分析を行なつた。M5を除いたのは銅金型吸上法と真空採取法とに差異が生じ、銅金型吸上法による結果が明らかに不正確であるからで、M2をも除いたのは前述のように測定に用いたマクラウドゲージが廻転式であり、目盛の幅が一様でないので、水素量の範囲が広過ぎるとその影響があらわれるであろうと考えたためである。

分散分析は次のようにして行なつた。すなわち実験方法の性格からこの得られた分析値は変量模型のものであり、明らかに一元配置の型である。従つて次の関係式が成立つ。

$$x_{ij} = \mu + a_i + e_{ij}$$

上式において x_{ij} は得られた分析値、 μ は分析値の総平均、 a_i は組間変動、すなわち実験条件が異なつたための μ からのかたよりでその期待期 $E\{a_i\}$ は0である。 e_{ij} はこの場合では実験条件が同一の時の実験誤差である。 a_i と e_{ij} は互いに独立であると仮定する。