

電解法による鑄鉄中の非金属介在物の定量

武 藤 徳 平*

Studies on the Determination of Non-metallic Inclusions in Cast Iron by Electrolytic Method

By Tokuhei Mutō

Kamedo Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

Among many factors affecting the properties of cast iron non-metallic inclusions may be the most important. For the determination of such inclusions there are many method of analysis, such as hot nitric acid, electrolytic and chlorine method. These methods can yield satisfactory results so far as the analysis of plain carbon steel is concerned, meanwhile for the cast iron no accurate method has been made available to date.

The writer, having been engaged in the study as regards the adaptability of the electrolytic method, has established a proper procedure for applying this method. Further, this method applied in the writer's manner of procedure has been proved much more satisfactory when the automatic washing method employed in combination.

〔I〕 緒 言

鑄鉄に於てほぼ同じような化学成分を持ちながら、その性質に甚しい相違を見出すことが屢々ある。この原因を確めるために通常我々は化学分析を行つて成分上の相違を調べ、次に組織を比較検討する方法を用いるがそれでも尙その原因を突止める事が出来ない場合がある。この原因の一つとして通常化学分析で取扱つていない所謂非金属介在物（以下介在物という）があげられる。この介在物の定量法に就いては日立製作所中央研究所の北川氏、日立研究所の佐藤氏を始め、最近各方面で検討されているが、その量が微量な事及び組成状態が複雑な事等のために炭素鋼のような普通鋼材に就いては比較的容易であるが、鑄鉄に於ては黒鉛炭素及び磷化鉄等の妨害があるので正確な定量法が未だ発表されていない。筆者は鑄鉄に就いて電解法を採用し、本法の欠点である残渣処理に自動洗滌装置を作製してこの点を補い、一応の定量法を確立したのでこれによつて得た定量値が、どの程度の信頼限界を有するかを求めこゝに報告する。

* 日立製作所亀戸工場

〔II〕 鑄鉄中の非金属介在物

一般に鑄鉄中に不純物として存在する主な介在物を示せば下記の如くである。

酸化物系	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO
炭化物系	Fe ₃ C	SiC	Al ₄ C ₃	TiC
硫化物系	FeS	MnS		
磷化物系	Fe ₃ P			
窒化物系	Fe ₃ N	AlN	TiN	
ガス系	H ₂	CO	N ₂	

これ等のうち酸化物系は鑄物の性質に最も悪影響を与え、主としてこの点に就いての研究が行われている。現在酸化物系の定量法としては次の四方法があげられている。

- (1) 酸 法（温塩酸法、温硝酸法、温硫酸法）
- (2) 塩素法
- (3) 沃素法
- (4) 電解法

然しながらこれ等の方法は何れも一長一短があつて、満足すべき定量法がないようである。後藤氏は酸法、塩

素法及び電解法を用いて、炭素鋼と珪素鋼板に就いて比較試験を行つている。この報告によると⁽³⁾、酸法と塩素法は再現性があるが、電解法はばらつきが多いと結論している。又加山氏は白銑鉄を塩素法で行つている。これによる⁽⁴⁾と MnO, FeO, SiO₂ 等は黒鉛炭素に吸着妨害され、洗滌不十分となり著しく高値を示し、鑄鉄には採用しない方がよいとしている。一方学振 19 小委員会では⁽⁵⁾、酸法は SiO₂ と Al₂O₃ のみ再現性があり、塩素法は試料採取量が少ないため再現性が稍少いと、電解法は電解後の残渣処理が複雑であるが、試料の溶解量が多くこの処理を適当に選定すれば、かなり広範囲に亘つて定量出来るとしている。

従つて定量法が確立されていない現在、何れの方法を用いるかは問題が多いが、装置とか操作上の点から今回は電解法を採用した。

〔III〕 実 験 方 法

(1) 試料の作成方法

鑄鉄中の介在物は偏析が多いといわれている。従つて試料の採取方法は特に無作為化を必要とする。加山氏は(70φ×70L)の試験片を作製し、外周部と中心部から SiO₂ の偏析試験を行つている⁽⁴⁾。この結果を二元配置法で分散分析を行うと、明らかに中心部に SiO₂ が多いことを示している。然しながらこの結果は大きい試料に就いての偏析値で、電解用試料の如き比較的小さいものに就いては、偏析の程度も相異なるものと考えられるので、次のような試料を作製して実験に供した。(なお偏析試験の結果に就いては後述する) 即ち第 1 図に示す生型を作り、操業中の熔湯から試験片 3 本を鑄造し、これを(10φ×130L)に加工したものを用いた。

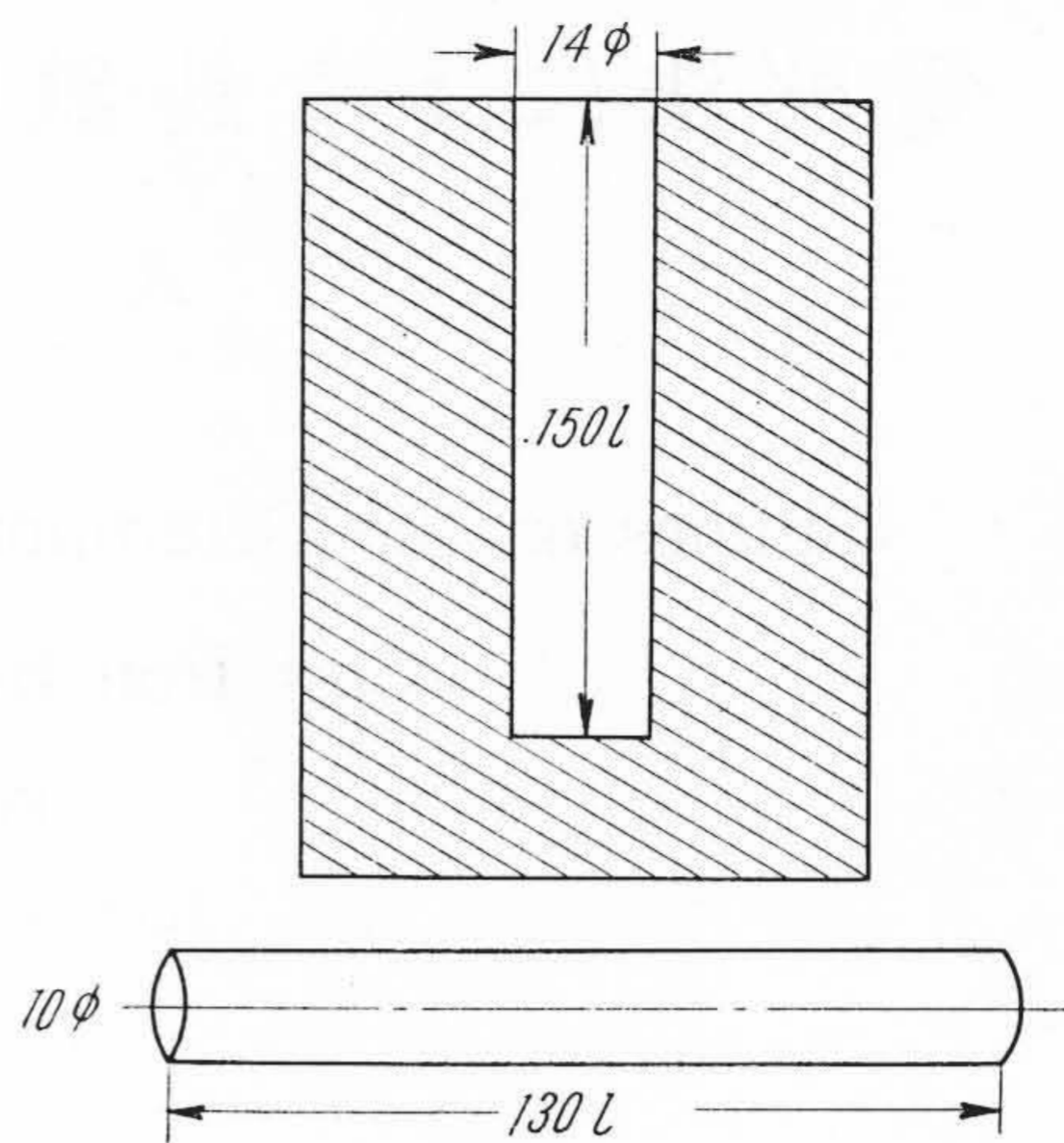
(2) 電解液の処方

電解液の処方学振法に準じたが、硫酸第一鉄が不安定なため、安定性の大きいモル塩を用い、緩衝剤のクエン酸アンモンは電解中の PH 及び溶解量を勘案して増加した。第 1 表にその組成を示す。

(3) 電解及び洗滌操作

試験片は第 2 図に示す電解槽に入れ、電流密度 1A/dm²にて約 8 時間電解を行う。電解中は水素イオンが陰極に放電するため、液中の PH は電解の進行につれて次第に高くなるので、硫酸を滴下して PH を約 5.0 前後とする。電解終了後は液中より試験片を引き上げ、表面に附着している介在物を剝離し液中に落す。

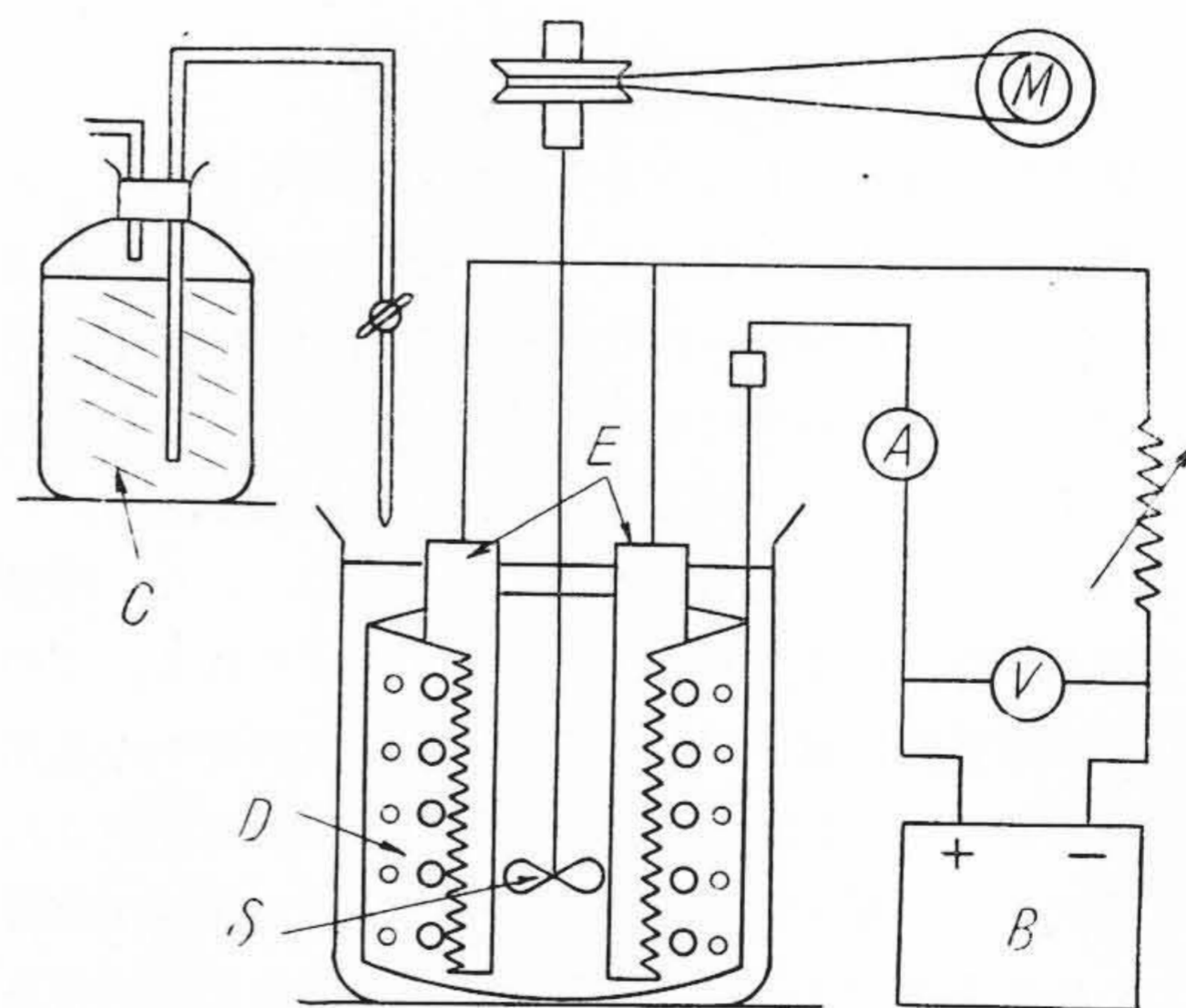
介在物は濾紙上に集めクエン酸アンモン溶液で洗滌し、濾紙と共に共栓フラスコに移し、沃化鉄沃素溶液(沃素 30g, 純鉄 5g, クエン酸アンモン 4g を共栓フラスコに採り、水 10cc を加え冷却しつゝ溶解せしめ、更に



第 1 図 生型及び測定用試験片
Fig. 1. Test Piece for Measurement

第 1 表 電 解 液 の 組 成
Table 1. Composition of Electrolyte

学 振 法 (g/1,000 cc)		使用電解液 (g/1,000 cc)	
FeSO ₄ ·7H ₂ O	40	Fe(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	70
(NH ₄) ₂ SO ₄	30	FeCl ₂ ·4H ₂ O	20
FeCl ₂ ·4H ₂ O	20	(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇	5~10
(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇	3		

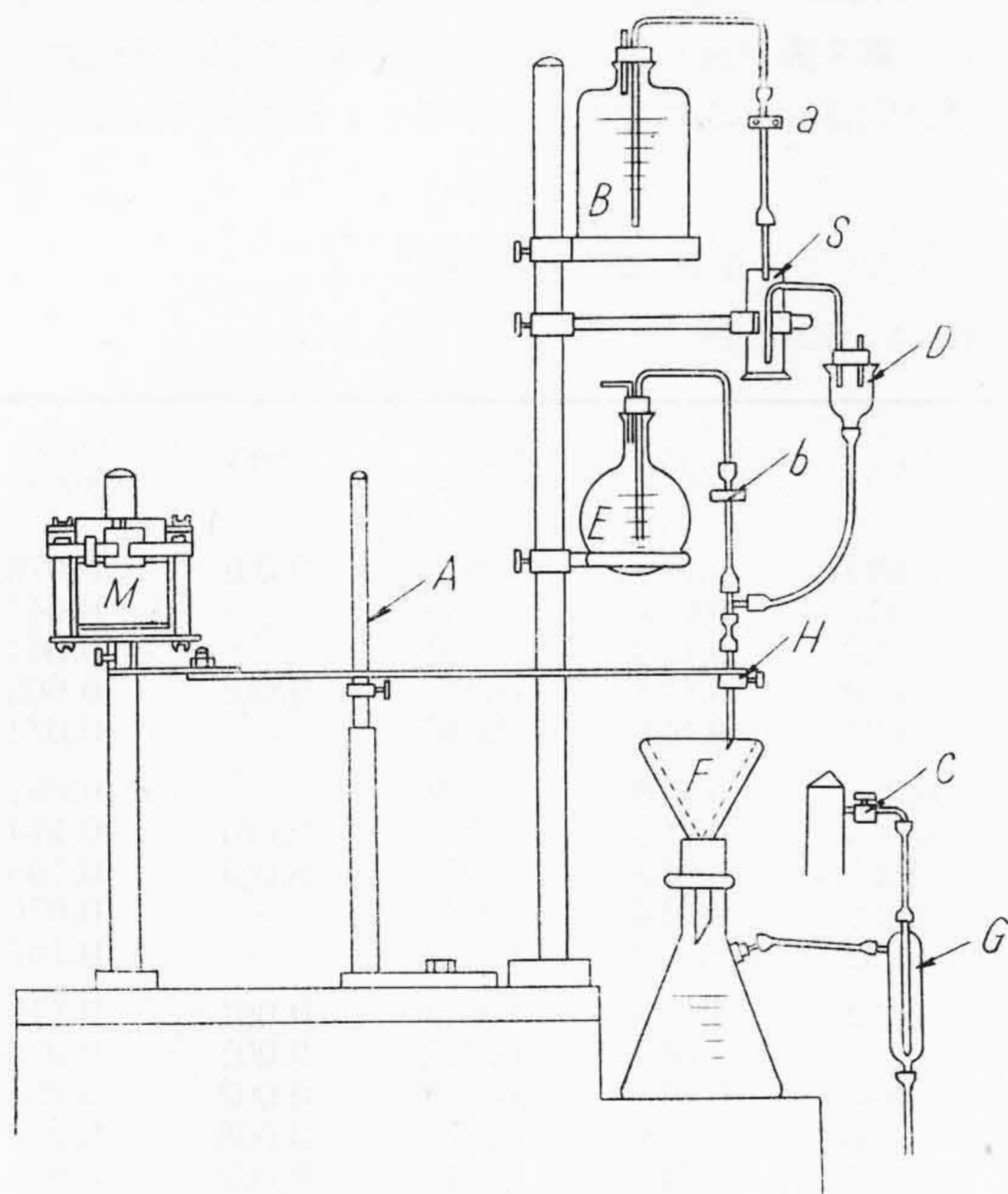


第 2 図 電 解 装 置
A 電流計 B 直流電源 C 硫酸溶液
D 陰極 E 試料 M モーター
S 攪拌機 V 電圧計

Fig. 2. Electrolytic Apparatus
A. Ammeter B. D.C. 6V C. H₂SO₄ Solution
D. Cathode E. Sample M. Motor
S. Stirrer V. Volt Meter

沃素 30g を加え溶解し全量を 75 cc となし濾過したるもの) 10 cc を加え時々振盪する。この際沃素の着色なきときは試薬の不足を示す。これを一週間放置後第3図の自動洗滌装置の減圧濾斗F上で濾過する。洗滌瓶B及びEには予めクエン酸アンモン溶液を充填して置く。洗滌瓶Bからはサイホンで自動サイホンS中にコックaを調節して 10cc/min 程度流出するようにする。一方洗滌瓶Eから出る洗液は、コックbを調節して濾紙上に常時 30 滴/min 程度流出させ、モータMにより硝子管Hを廻転させる。アスピレーターGの水量は洗液の量に応じてコックCを調節して減圧する。

然るときはEから出る洗液は常に濾紙上を洗い、中央部の洗滌不足はBから間歇的に洗液がFの濾紙上に注ぎ込まれ、自動的に洗滌が行われる。この際洗滌効果は適当量の洗滌で回数を増した方が大きいので、コックa, b, c を適当に調節すれば、更に効果的な洗滌を行うことが出来る。硝子管Hの廻転半径は、減圧濾斗Fの大きさに応じて自由に調節出来るようになっている。然して洗液に鉄イオンがなくなつてから苛性カリ溶液で洗滌後、更に自動装置で洗滌し乾燥灰化して各介在物を定量する。



第3図 自動洗滌装置
 Mモータ A支持台 B及びE洗滌瓶
 H硝子管 S自動サイホン F減圧濾斗
 G水流ポンプD空気取入口 a, b, c 調節コック

Fig. 3. Automatic Washing Equipment
 M. Motor A. Stand B, E. Washing Bottles
 H. Glass Tubes S. Automatic Siphone
 F. Vacuum Funnel G. Water Pump
 D. Inlet of Air a, b, c. Control Cocks

[IV] 介在物の定量

(1) SiO₂ の定量

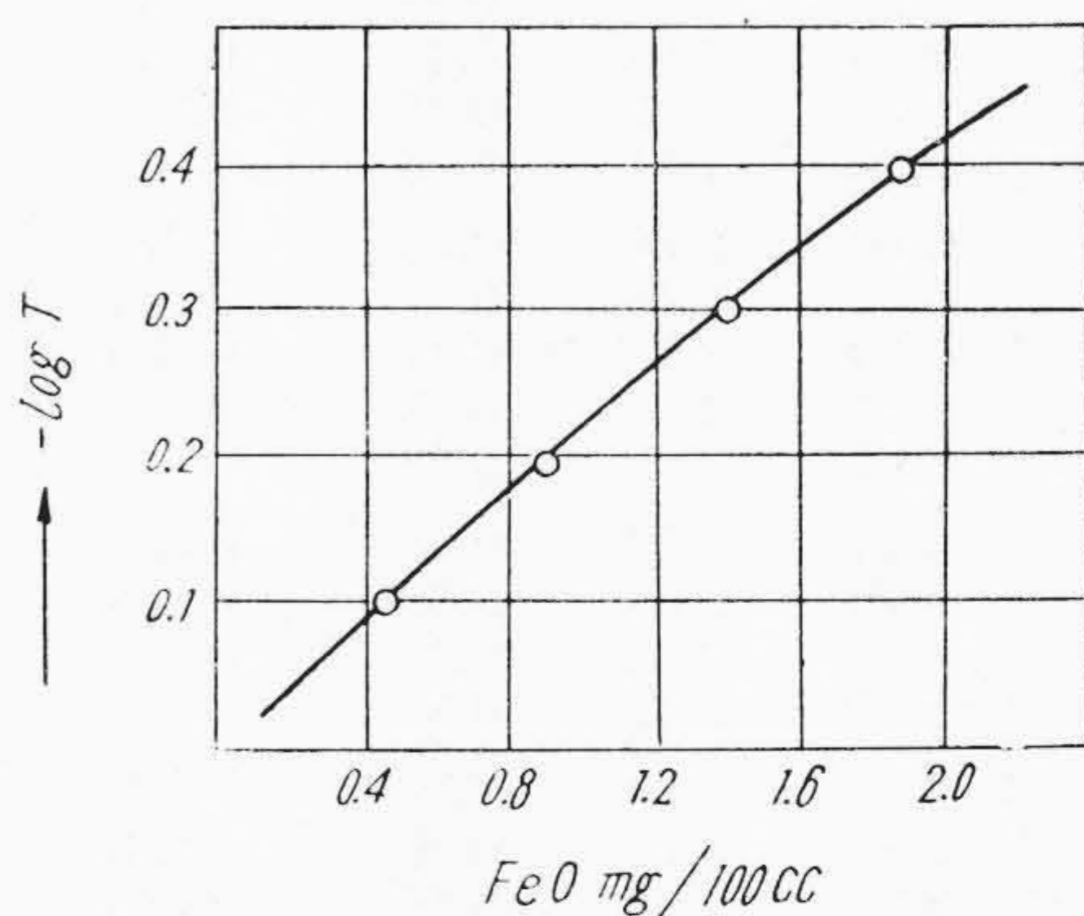
灰化した残渣は白金坩堝を用いて Na₂CO₃ で熔融後 HCl (1:1) 20 cc に溶かし蒸発乾固する。これに HCl (1:1) 10 cc を加え溶解後濾過する。沈澱は重量法により SiO₂ を算出する。濾液は2等分しそれぞれ濾液 (I) 及び (II) とする。

(2) FeO の定量

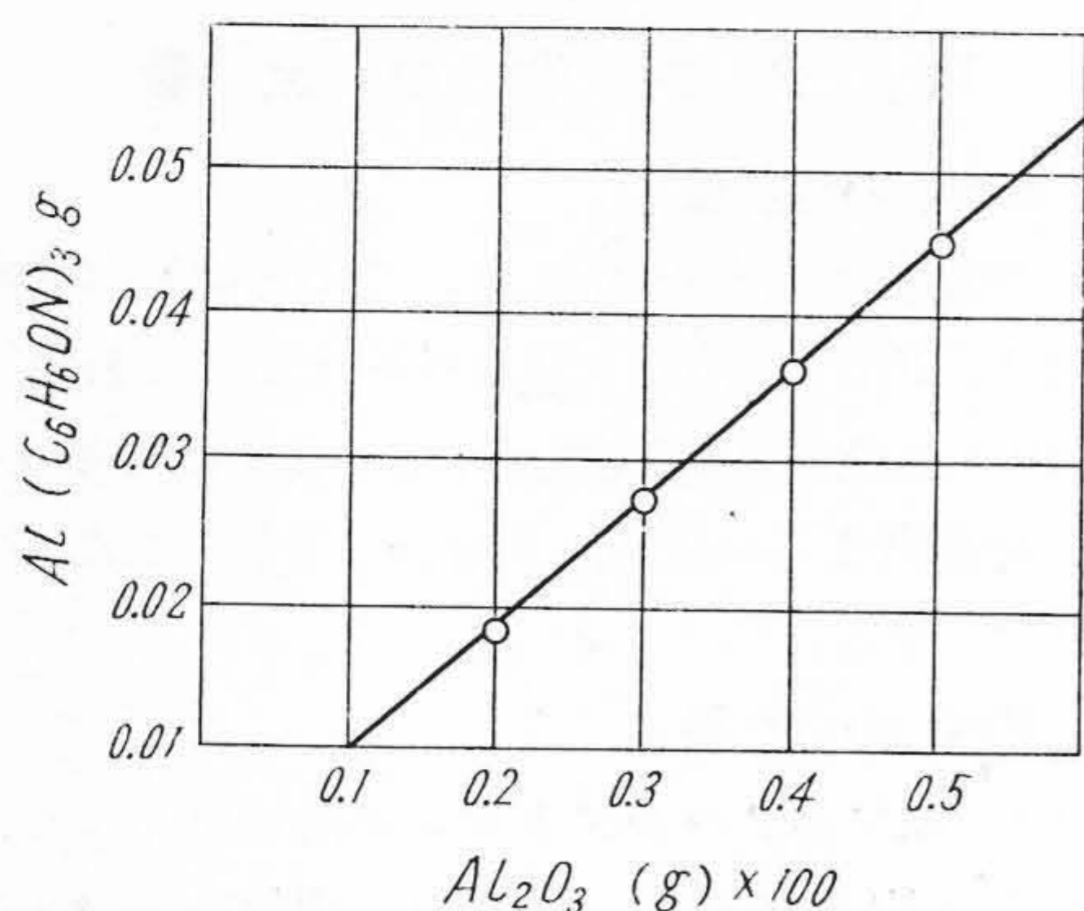
濾液 (I) はフェノールフタレンを指示薬として、NaOH で中和後約 80~90°C に加熱し、別のビーカーに用意した NaOH 溶液 20 cc 中に攪拌しつつ注ぎ煮沸後濾過し温 NaOH (1%) 溶液で洗滌する (濾液は Al₂O₃ の定量に供す)。沈澱は濾紙上より温稀 HNO₃ を注ぎ溶解する。洗液の使用量は爾後の比色操作に於ける PH を考慮して、比較的少量を用い NH₄OH(1:3) で PH を調節する。発色は PH 2.0~2.5 が最適でチモールブルー試験紙が微紅色を呈するを適当とする。これにサルフォサルチル酸 (1%液) 10 cc 添加し、鉄イオンによる微紅色を呈せしめ定容となし比色する。この際加水分解により沈澱物があれば、乾燥濾紙で濾過後比色する。第4図は FeO の吸光度検量線を示す。

(3) Al₂O₃ の定量

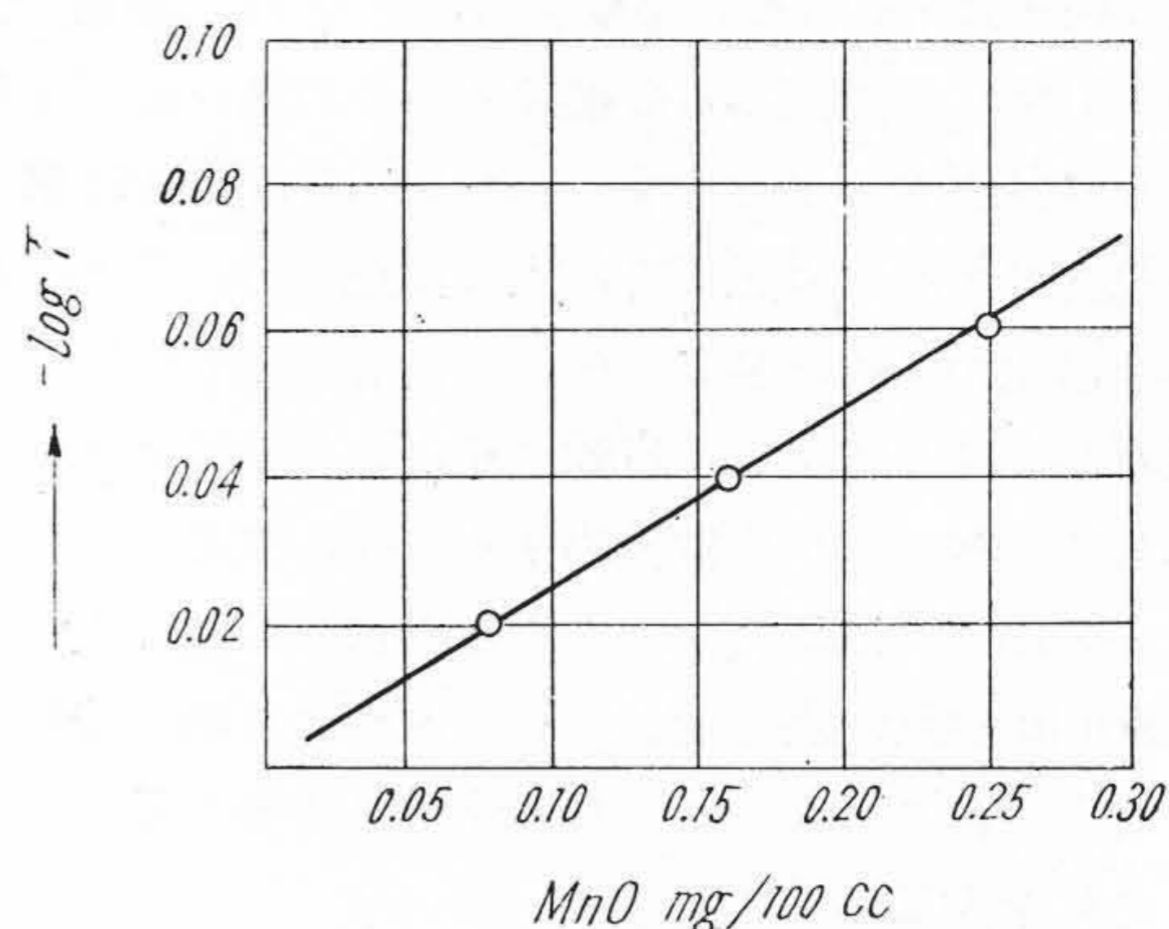
NH₄OH で鉄を分離した濾液はフェノールフタレンを指示薬として HCl (1:1) で中和し CH₃COONa (30%液) 10 cc を加える。次に CH₃COOH を加えて PH 4.8~5.0 とし 60°C に加温し、醋酸オキシシ (オキシシ 2g を CH₃COOH 3 cc に溶かし、熱湯で 100 cc となし濾過したもの) 20 cc を攪拌しつつ加え、温所に放置する。これをガラスフィルタにて吸引濾過し、温水で洗滌後約 110°C で乾燥 Al (C₉H₆ON)₃ として秤量する。第5図は Al (C₉H₆ON)₃ より Al₂O₃ を算出する簡易図である。



第4図 FeO の吸光度検量線
 Fig. 4. Normal Curve for Absorption Coefficient of FeO



第 5 図 Al_2O_3 測定用簡易図
Fig. 5. Single Figure for Measurement of Al_2O_3



第 6 図 MnO の吸光度検量曲線
Fig. 6. Normal Curve for Absorption Coefficient of MnO

(4) MnO の定量

濾液 (II) は濃縮し $H_2SO_4(1:1)10cc$ を加え白煙を発生させ、冷却し稀釈後 HNO_3 を加える。次に有機物を分解後 $25^\circ C$ 以下に冷却し $NaBiO_3$ を加え十分振盪した後、濾過定容となし比色を行う。第 6 図は MnO の吸光度検量線を示す。

(5) P の定量

MnO 定量後の液は $NaNO_2$ で分解後 NH_4OH でアル

カリ性となし、過剰の NH_4OH を HNO_3 で中和し、更に過剰に加え $60^\circ C$ に保ち $(NH_4)_2MoO_4$ 液 $50cc$ を加える。以下 JES 法に従って P を求める。

[V] 実験結果

以上述べた方法により各介在物を定量した結果を挙げると第 2 表の通りである。表中の FeO 値は磷化鉄即ち磷に関係した鉄の量を補正することが必要であるが、こ

第 2 表 各試料に対する介在物の実験結果 (%)

Table 2. Data of Inclusion on Each Samples

試料 No.	T.C	Si	Mn	P	S	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	Total Sand
1	3.55	2.69	0.38	—	0.078	0.036	0.019	0.020	0.001	0.076
2	3.50	1.76	0.48	0.350	0.093	0.015	0.017	0.009	—	0.041
3	3.50	2.05	0.40	0.388	0.094	0.028	0.023	0.013	—	0.064
4	3.35	1.41	0.57	0.343	0.100	0.040	0.018	0.006	0.001	0.065
5	3.13	2.17	0.35	—	0.090	0.031	0.025	0.018	—	0.074
6	3.60	1.09	0.79	0.188	0.081	0.021	0.018	0.012	—	0.051
7	3.55	2.80	0.48	0.335	—	0.054	0.023	0.036	0.001	0.114
8	3.55	2.08	0.41	0.368	0.047	0.025	0.028	0.054	0.001	0.108
9	3.55	2.82	0.36	0.333	0.051	0.032	0.015	0.029	—	0.076
10	3.25	1.51	0.53	—	—	0.052	0.023	0.032	—	0.107
11	3.60	2.68	0.39	0.375	0.062	0.032	0.029	0.053	0.001	0.115
12	3.42	2.19	0.37	0.348	0.070	0.036	0.014	0.044	0.001	0.095
13	3.60	2.92	0.41	0.335	—	0.076	0.015	0.070	0.002	0.163
14	3.41	1.72	0.53	0.275	0.088	0.100	0.019	0.125	0.008	0.252
15	3.61	2.62	0.43	—	0.043	0.031	0.012	0.048	0.002	0.093
16	3.44	1.70	0.68	0.267	0.059	0.047	0.026	0.120	0.001	0.194
17	3.75	2.37	0.39	0.263	0.054	0.081	0.034	0.069	0.001	0.185
18	3.46	2.04	0.41	0.281	0.086	0.067	0.018	0.043	0.001	0.129
19	3.67	2.41	0.37	—	—	0.192	0.022	0.140	0.002	0.356
20	3.32	1.04	0.53	0.195	0.100	—	—	—	—	—
21	3.80	2.06	0.36	0.293	0.064	0.043	0.011	0.024	0.001	0.079
22	3.75	1.98	0.56	0.288	0.064	0.048	0.008	0.012	0.001	0.069
23	3.71	2.30	0.36	—	0.077	0.048	0.012	0.109	—	0.169
24	3.41	1.34	0.65	0.243	0.112	0.025	0.008	0.045	—	0.078
25	3.65	1.78	0.42	0.290	0.084	0.081	0.004	0.011	—	0.096
26	3.35	0.95	0.63	0.193	0.066	0.056	0.022	0.035	0.001	0.114

の状態が明確でないので補正しなかつた。これ等の点については今後の実験にゆずりたい。

(1) 分析値の再現性

鑄物中の介在物が偏析することは既に述べたが、これは分析値の再現性の試験に最も具合が悪い、各種の文献を見ても、この点に触れている報告は見当たらない。そこで絶対値を定量することは困難としても、相対的な再現性を持つことが望ましい。特に鑄物の性質と介在物量との関係を統計的に求めんとするには、必要欠くべからざるものである。

そこで第2表中の試料 No. 11 と溶解前の本溪湖銑に就きそれぞれ5回電解を行い、ばらつきの程度を求めた。その結果を第3表に示す。

本溪湖銑の SiO₂ に就いては

回数	x	$u=10^3$ ($x-a$)	u^2
1	0.115	- 8	64
2	0.096	-27	729
3	0.153	30	900
4	0.107	-16	256
5	0.146	23	529
合計	0.617	2	2,478
	$a=0.123$		

となり、不偏分散を $\hat{\sigma}_2$ とすれば

$$\hat{\sigma} = 10^{-3} \sqrt{\frac{\sum u^2 - 1/n(\sum u)^2}{n-1}} = 10^{-3} \sqrt{\frac{2478 - 0.8}{4}} \approx 0.0247$$

となり、信頼限界は

$$0.123 \pm \hat{\sigma} \sqrt{\frac{F}{n}}$$

但し F は $n_1=1$

$$n_2 = n - 1 = 4 \text{ より}$$

$$F_4^1(0.01) = 21.2$$

$$F_4^1(0.05) = 7.7$$

従つて SiO₂ の 99% の信頼限界は平均値 0.123 に対して ± 0.0509 となり、SiO₂ の 95% の信頼限界は平均値 0.123 に対して ± 0.0307 となる。

今 95% の信頼限界をとると、平均値に対して 25% の誤差となる。以上の如くして各元素別の信頼限界を算出すれば第4表の通りである。表中の各元素別の誤差率は一般化学分析に比し高いが、この値は試料中に偏析なきものとしての値であつて、当然偏析すればその誤差も加はつた値である。従つて十分な精度ではないが現場作業の判定には使用出来るものと考えらる。

又全介在物量に対する各成分の誤差率を求めれば第5表の通りで、誤差率と定量値との関係は第7図の如くである。従つて定量値が多くなるにつれて相対誤差は少なく、定量値が少いときには誤差は大となる。このような一連の関係は確立された一般化学分析法に於てもいえることで、分析誤差より偏析が大きければ以上のようなこ

第3表 介在物の再現性試験

Table 3. Reproducibility Test of Inclusion

	回数	T.C	Si	Mn	P	S	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MnO	Total Sand
本 溪 湖 銑	1	4.56	0.71	0.29	0.025	0.024	0.115	0.011	0.013	0.001	0.140
	2	4.56	0.71	0.29	0.025	0.024	0.096	0.023	0.008	0.002	0.129
	3	4.56	0.71	0.29	0.025	0.024	0.153	0.040	0.009	0.002	0.204
	4	4.56	0.71	0.29	0.025	0.024	0.107	0.013	0.013	0.001	0.134
	5	4.56	0.71	0.29	0.021	0.024	0.146	0.028	0.012	0.002	0.188
		合計						0.617	0.115	0.055	0.008
	平均						0.123	0.023	0.011	0.0016	0.159
試 験 片 (No. 11)	1	3.60	2.68	0.39	0.375	0.062	0.032	0.053	0.029	0.001	0.115
	2	3.60	2.68	0.39	0.375	0.062	0.024	0.041	0.024	0.001	0.090
	3	3.60	2.68	0.39	0.375	0.062	0.055	0.032	0.032	0.001	0.120
	4	3.60	2.68	0.39	0.375	0.062	0.033	0.079	0.020	0.002	0.134
	5	3.60	2.68	0.39	0.375	0.062	0.040	0.072	0.025	0.001	0.138
		合計						0.184	0.277	0.130	0.006
	平均						0.037	0.055	0.026	0.0012	0.119

第 4 表 各元素別の信頼限界

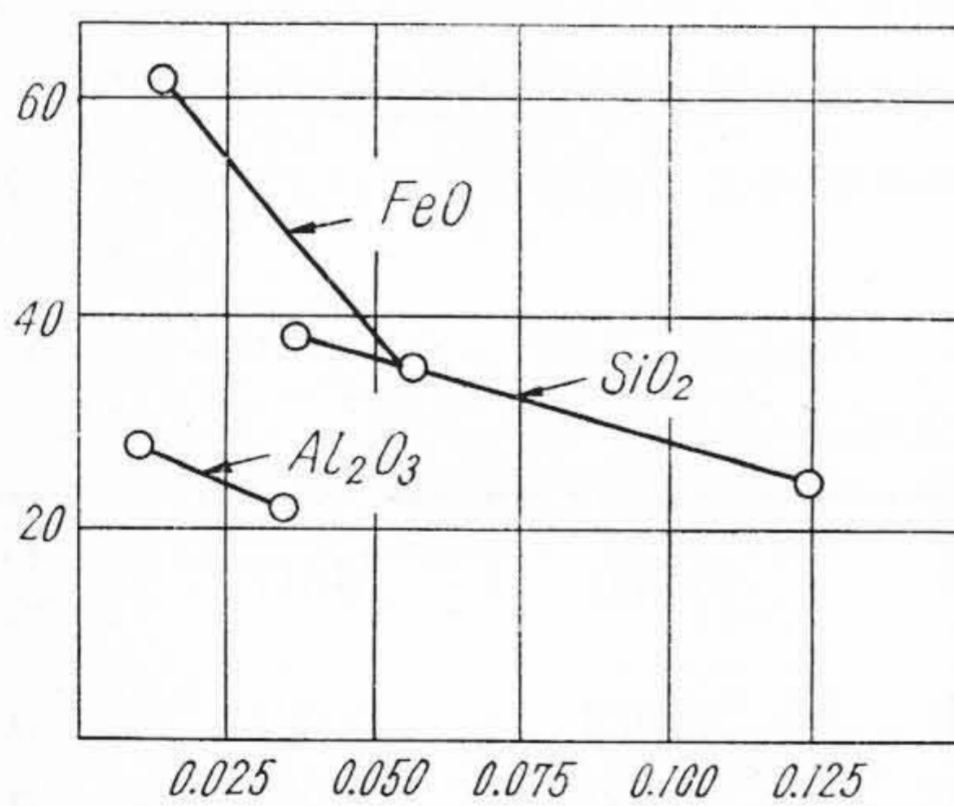
Table 4. Trust Limit of Each Elements

試験片	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MnO
本溪湖	± 0.0307 25%	± 0.014 61%	± 0.0029 26.6%	± 0.00021 13.1%
No. 11	± 0.0144 38.9%	± 0.020 36.1%	± 0.0058 22.1%	± 0.00018 14.6%

第 5 表 全介在物に対する誤差率

Table 5. Error Ratio for Total Sand

試料	元素別	Total Sand に対する (%)	Total Sand に対する誤差 (%)
本溪湖鉄	SiO ₂	77.2	19.3
	FeO	14.5	8.8
	Al ₂ O ₃	6.9	1.8
	MnO	1.0	0.1
No. 11	SiO ₂	31.0	12.0
	FeO	46.6	16.8
	Al ₂ O ₃	21.9	4.8
	MnO	1.0	0.1



第 7 図 分析値と誤差率との関係

Fig. 7. The Relation between Analysis Value and Error Ratio

とはいえない。従つて試料の作製方法も上記の通りでよいと思う。

(2) 所要時間

一般に鑄鉄中から介在物を分離するに要する所要時間は大体下記の通りである。

- (1) 酸 法 7 日間
- (2) 塩素法 2 時間
- (3) 電解法 8 時間

電解法の電解後の処理は少々複雑であるが、自動洗滌装置と光電比色計を用いて能率化した。その処理時間は

- 沃素処理 一夜間放置
- 洗滌操作 4~6 時間
- 元素別の定量 8 時間

従つて箇々に定量すると長時間を要するが、電解及び洗滌操作は機械的に行い得るから、連続的に行えば電解及び洗滌時間を相殺することが出来て約 8 時間で定量可能である。

〔VI〕 結 言

電解法による介在物の定量は沃素処理後の洗滌操作が一番重要な問題であるが、この残渣処理の欠点を除くため自動洗滌装置を作製する事により、一応の定量法を確立する事を得た。即ち

- (1) SiO₂・Al₂O₃ は定量出来る。
- (2) MnO は多少低値を示しているが、絶対値よりも相対的な再現性が必要であるから十分定量出来る。
- (3) FeO 値は磷に対する鉄の量を補正しないと、真の FeO 値が得られない。然しながらこの磷化鉄の結合状態は Fe₃P, Fe₂P, FeP 等であるか又は操作過程に於て FePO₄ 等の状態に変化するかは未だ不明であるので、この問題に就いては今後の実験にゆずりたい。

鑄物製品の品質向上のためには原料鉄を選定することはいうまでもないが、これと同時に最良の熔解条件で操業することが好ましい。この条件を見出す一方法としては含有ガス量及び介在物量等、一連の関係を統計的に求めて品質管理することが必要であるから、今後共に分析法進歩改善を計らなければならない。

尚自動洗滌装置の考案に関しては日立製作所亀戸工場研究室野崎主任の御尽力によるものでここに厚く御礼申上げる次第である。

終りに臨み終始御指導下さつた日立製作所中央研究所北川主任研究員、柴田氏、日立研究所佐藤氏、又亀戸工場森泉部長、鈴木課長、野崎主任、村上主任及び尾花氏に厚く感謝の意を表すると同時に実験に御協力下さつた研究室の諸氏に深く御礼申上げる次第である。

参 考 文 献

- (1) 北川、柴田：鉄鋼の化学的研究 1950
- (2) 佐藤信次：電解法による非鉄金属介在物の定量
- (3) 後藤秀夫：金属学会誌 16 5 p. 227 (1952)
- (4) 加山延太郎：鑄物 23 5 (1951)
- (5) 俵 国一：鉄鋼化学分析全書(上・下) (1951)
- (6) 佐藤忠雄：鑄物 24 p. 21 (1952)
- (7) T. Rosenquist · Metals 188 (1950) 1389