

Fe-C-Si系合金および鑄鉄からの常温における 水素の逸出について*

加 藤 栄 一**

Eiichi Kato: Evolution of Hydrogen from Fe-C-Si Alloy and Cast Iron at Room Temperature. (Studies on Determination of Hydrogen in Cast Iron, 1st Report.) Small rectangular specimens (6×6×50mm) were chill-cast in a copper mould from molten Fe-C-Si alloys (C 0.04~4.43 %, Si 0.14~3.65 %) and molten commercial cast iron. The rate of evolution of hydrogen at room temperature from these specimens were measured by placing them in test tubes filled with mercury or in evacuated tubes. In general, the specimens containing higher carbon and silicon had considerably slower rate of evolution. The hydrogen evolution from the specimens with high carbon and silicon content was too slow to be measured by the test tubes filled with mercury, but all the specimens tested in the evacuated tubes evolved hydrogen. A 95 % value period which is the time required for evolution of 5% of initially contained hydrogen was used to indicate the rate of hydrogen evolution. The 95% value period for steel, malleable cast iron and ordinary cast iron were 0.6~2.2 hrs, 22~70 hrs and 70~167 hrs., respectively. A drop of temperature was effective in slo-

** 早稲田大学理工学部金属工学科(兼)鑄物研究所

* 1957年10月本会九州大会に発表；鑄鉄中の水素分析法(第1報)

wing hydrogen evolution, and the 95% value period of the specimen in ice was lengthened to about twice of that of the specimen at room temperature.

(Received May 4, 1960)

I. 緒 言

金属中の水素を定量する場合、分析用試片からの常温における水素の逸出は定量に大きな誤差を与える原因となるので重要な問題であり、また金属学上からも興味のある事柄である。鋼におけるこのような現象は周知の事実であり、熔鋼から急冷して得られた水素分析用試片などからは常温において速やかな水素の逸出が起ることが知られている。これに反して同じように熔融鑄鉄から急冷によって取った水素分析用試片からの水素逸出については全然逸出が認められないという実験結果⁽¹⁾や、あるいは速度は遅いが明らかに逸出が認められるという結果が報告されており⁽²⁾、まだ一定の結論が得られていない。いずれにしても鑄鉄試片においては鋼の場合よりも水素逸出の速度は遅いといえるようであり、これは鋼および鑄鉄の化学成分上の主な差異である C, Si 量の差と関連があると推測されるが、この点を明らかにしておくことは実用鑄鉄からの水素逸出の研究と共に鑄鉄中の水素を定量する上からは是非必要であるといえよう。

本報告は以上のような観点から、鋼および鑄鉄の成分範囲の Fe-C-Si 系合金と実用鑄鉄の熔融状態から急冷して得られた分析用試片について常温における水素逸出と、保存温度の水素逸出に対する影響に関する実験結果について述べたものである。

II. 実 験 方 法

1. 試料および測定用試片採取法

試料は電解鉄 (C 0.01%, Si 0.01%, Mn 痕跡, P 0.021%, S 0.003%) を黒鉛のつぼまたはマグネシヤをライニングした黒鉛のつぼ中で溶解し、これに黒鉛粉末 (灰分 0.2% 以下) および金属珪素 (純度 98.5% 以上) を添加して、鋼および鑄鉄の成分範囲に相当する C 0.04~4.43%, Si 0.14~3.65% の範囲の各種の Fe-C-Si 系合金を熔製した。

測定用試片の採取には鋼中水素分析に用いられている方法にならい⁽⁴⁾, Fig. 1 に示すような押湯付の銅金型を用いた。この金型によって採取された試片内の水素の偏析は例えば鑄鉄 (C 3.1%, Si 1.2%) の場合試片を 3 等分して水素を定量したが、先端より 1.34 ppm, 1.33 ppm, 1.22 ppm ではほぼ均一に分布していた。試片は凝固直後型から取出して水にて急冷した。冷却された試片は乾燥後なるべく速やかに放出ガス測定容器に入れたが、直ちに入れられない時

はドライアイス中に保存して水素の逸出を防いだ。鋼と鑄鉄とをなるべく同一の条件で比較するため、この方法を標準としたが、なお念のため鑄鉄に一般に用いられている水銀中冷却法によって採取した試片についても測定を行つた。また Si を添加しない試料はすべて Al によって鎮静を行つた。この他に実用の

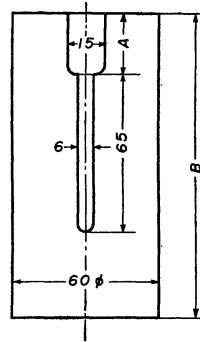


Fig. 1 Copper mould. Dimensions of A and B are 50 and 150mm, respectively, for steel specimens, and for cast iron specimens 25 and 125 mm, respectively.

2. 常温放出水素測定法

上記のような方法で採取した測定用試片からの常温放出水素の測定には Fig. 2 および Fig. 3 に示すような各種の測定容器を用いた。Fig. 2 中の (A) は一般に用いられている常温放出ガス測定容器で、試片を

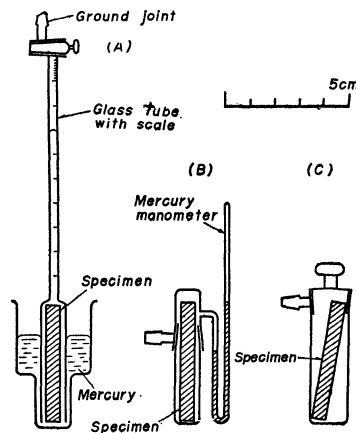


Fig. 2 Test tubes for evolution of gas at room temperature. (A, B and C)

水銀中に保存し、放出ガスは気泡となって浮上し捕集容器の上部に溜る。(B) の容器は試片を真空中に保存し、放出されたガス量はこの容器に附属したU字管水銀圧力計で測る。(C) の容器も同様に試片を真空中に保存し、放出ガスの量と成分は一定時間ごとに容器内のガスを分析して知る。(D) は Bachら⁽²⁾が用いたのと同様な容器で(B), (C) と同じく試片を真空中で保存し、その放出ガス量は一定時間ごとにガスを捕集器上部の毛細管中に圧縮して測定される。これらのいずれの容器においても放出されたガスを分析することが可能であり、質量分析計を用いて分析を行つたが、いずれの試片においても放出ガスの 99% 以上は水素であつた。

Table 1 にこれらの測定容器の 1 目盛の示す容積を感度として示したが、今回用いた試片は 1 個の重さが 15 g 前

(1) 木下, 原: 鉄と鋼, 41 (1951), 102.

(2) B.B.Bach, J.V.Dawson, L.W.L.Smith: British Cast Iron Research Association Jr., 6 (1956), 490.

(3) 下村, 山本: 鉄と鋼, 43 (1957), 569.

(4) 沢: 鉄と鋼, 38 (1952), 1026.

後であり、この場合 1 mm³ の水素は約 0.006 ppm に相当する。従って C 容器で約 0.024 ppm, D 容器で約 0.011

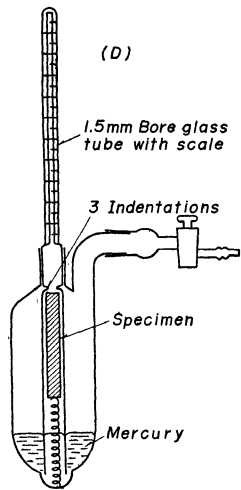


Fig.3 Test tube for evolution of gas at room temperature. (D)

ppm の感度を持っていることになる。なお水素の常温放出量測定における空実験値はきわめて小さく、容器や水銀の清浄に注意すれば各容器の感度以下であつた。これらの測定容器のその先の特徴について述べると、(A) 容器は簡便で測定も容易であるが、放出されたガスが或る量に達しないと試片の表面に附着して浮上しないので、Table 1 に示した感度以上のガスでもそのために測定されないことがある。(B) の容器は精度は余りよくないが測定は一番簡単である。(C) は容器は簡単で

Table 1 Sensitivity of test tubes.

Test tube	A	B	C	D
Sensitivity (mm ³ , STP)	8	5.3	4	1.8

あるが、測定の度に他の装置を用いて水素量を測定しなければならないという不便さがある。(D) の容器は以上のものに比べると容器そのものもやや複雑であり、測定にも手間がかかるが、ガスの溜る部分に摺り合せがないので洩れの心配がなくよみの精度もよい。

測定中の試片は比較的恒温の地下室に保存し、最高最低寒暖計で室温の最高最低を測定した。測定中の室温は 20 ± 2° であつた。

3. 試片中に残留した水素の定量

Table 3 Evolution of hydrogen from Fe-C-Si alloys and cast iron at room temperature. (Measured by "B", "C" and "D" test tubes.)

Specimen	Chemical composition (%)			Amount of evolved hydrogen (ppm)	Total amount of hydrogen (ppm)	Period of testing (days)	Test tube	Quenching agent	95% value period (hrs)
	C	Si	Al						
111	1.21	1.00		0.59	3.13	18	B	water	23
132	1.26	2.65		1.01	4.43	19	C	〃	23
141	0.97	3.65		0.73	2.34	19	C	〃	12
221	2.31	1.86		1.02	3.14	110	C	〃	53
231	2.44	3.32		0.53	1.56	110	C	〃	49
232	2.48	3.48		0.37	1.70	44	D	〃	41
311	2.81	1.10		0.36	2.12	38	D	mercury	22
312	3.33	0.93		0.33	2.71	19	C	water	72
321	3.43	2.20		0.18	1.46	38	D	〃	137
331	3.43	2.58		0.68	2.47	110	C	〃	169
332	3.22	2.43		0.39	2.42	110	C	〃	625
401	3.61	0.18	0.60	0.70	3.24	7	D	mercury	12
402	4.16	0.23	0.18	0.24	1.21	15	D	〃	30
411	4.06	1.37		0.11	4.66	19	D	〃	>457
421	4.35	1.09		0.56	2.72	51	D	water	120
432	3.69	2.87		0.13	0.77	51	D	〃	64
Malleable iron	2.27	1.25		0.56	3.60	15	B	mercury	24
Cast iron A	3.17	1.87		0.25	1.82	36	D	water	85
Cast iron B	3.10	1.21		0.27	1.91	25	D	mercury	75

常温における水素逸出を測定した後の試片に残留している水素の定量には試片を 1000° で加熱して水素を抽出し、それを質量分析計で定量した。鑄鉄中の水素抽出温度にはなお問題があるが、Bach らの研究⁽²⁾を参考にしてこの温度を用いた。また鋼中水素の定量には一般には学振法による 800° 抽出が用いられているが、今回はすべて鑄鉄と同じ 1000° 抽出を用いた。

4. 水素の逸出に対する保存温度の影響

鑄鉄試片からの水素逸出に対する保存温度の影響を見るために同一成分で同形の試片を (B) 容器に入れて 20°, 0° (水中), -78° (ドライアイス中) で保存して水素逸出量を測定した。

III. 実験結果並びに考察

常温で行つた水素逸出についての測定結果を Table 2

Table 2 Evolution of hydrogen from Fe-C-Si alloys at room temperature. (Measured by "A" test tube.)

Specimen	Chemical composition (%)			Amount of evolved hydrogen (ppm)	Total amount of hydrogen (ppm)	Period of testing (days)	95% Value period (hrs)
	C	Si	Al				
001	0.10	0.17	0.03	1.49	2.07	18	0.6
002	0.06	0.34		0.51	1.27	15	1.0
021	0.04	2.46		0.94	1.12	15	0.3
031	0.03	2.98		1.20	1.91	14	0.6
101	1.28	0.12	0.43	2.70	4.96	20	2.2
131	1.19	2.56		1.23	3.42	20	17
201	1.86	0.14	0.31	0.69	1.70	14	6.5
222	2.19	1.64		0	—	26	—
322	3.30	1.67		0	—	16	—
333	3.06	2.52		0	2.61	14	—
403	3.75	0.09	0.23	0	2.29	26	—
404	4.43	0.16	0.21	0.54	2.73	46	350
412	3.83	0.60		0	3.60	26	—
413	3.80	1.20		0	—	16	—

All Specimens were quenched in water after solidified in copper mould.

および Table 3 に示した。Table 2 には常温放出ガス測定容器 (A) を用いた結果を示し、Table 3 には容器 (B),

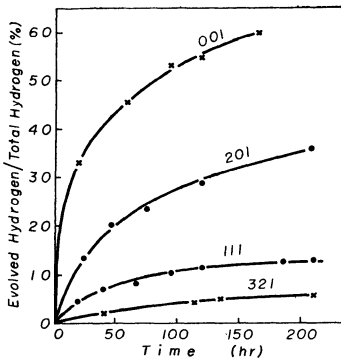


Fig. 4 Evolution of hydrogen with time at room temperature from Fe-C-Si alloys.

(C), (D) を用いて得られた結果を示した。また Fig. 4 に数種の成分の異なる試片からの水素放出状況を示した。

測定された試片中の全水素量すなわち常温放出水素量と 1000° 抽出水素量との和は $0.77 \sim 4.96$ ppm の範囲であった。

実験結果から明らかなように鑄鉄に相当する Fe-C-Si 系合金においては鋼に相当する Fe-C 系合金におけるよりも水素の逸出速度は著しく低い。ゆえに従来多く用いられた水銀中に試片を浸漬して測定する方法では水素の放出が認められない場合がある。しかし真空中に試片を保存し、また感度のよい方法で測定した時は鑄鉄に相当する Fe-C-Si 系合金からも必ず水素の放出が認められた。

分析用試片からの常温における水素逸出速度を表わすために試片中の全水素量の 5% が逸出するに要する時間を用いることを試み、その値を Table 2 および Table 3 の最終欄に示した。この時間を仮に 5% 減時間 (95% value period) と呼ぶことにするが、この時間を用いた理由は実験に供した試片において特に C, Si 量の少ないものを除いてはこの 5% 減時間が測定するのに便利であったこと、鑄鉄の水素分析を実用に供した場合、保存中の水素逸出による分析誤差の許容限界は精々この程度ではないかと考えたことによる。いずれにしてもこの値から試片の相対的な保存可能時間についての概念は得られよう。

この 5% 減時間と C, Si 量との関係を Fig. 5 に示したが、これによって見ると鋼の範囲 (C 0.03~1.7, Si 0~0.3) では 5% 減時間は 0.6~2.2 時間であり、鑄鉄の場合は 6.5 時間以上 625 時間という広い範囲にわたっているが、例えば可鍛鑄鉄の成分範囲 (C 2.2~3.2, Si 0.7~1.5) では 22~70 時間、また一般に鑄鉄として広く使われている成分範囲 (C 2.8~3.6, Si 0.9~2.5) では 70~167 時間であった。一般的にいつて C, Si 量が増大すると 5% 減時間が増大しているといえよう。勿論この 5% 減時間が C, Si 量によってのみ決まるということはいえず、他の化学成分や全水素量のうちいわゆる拡散性水素⁽⁵⁾の占める比率によって影響されると考えられ、このことは Fig. 5 中の C, Si 量が近い試片でも 5% 減時間が異なる場合があることから推測されるが、C, Si 量と 5% 減時間とが関連性を有しているこ

とは Fig. 5 からも明らかであろう。

実用鑄鉄についての実験結果も Table 3 および Fig. 5

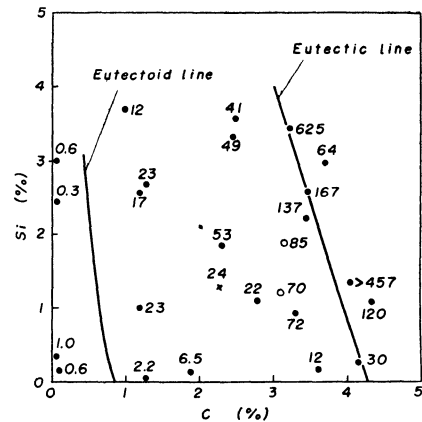


Fig. 5 Relation between 95% value periods for hydrogen and carbon and silicon content of specimens. Figures show 95% value period.

O Commercial cast iron
X Commercial malleable cast iron.

中に示したが、それらに相当する Fe-C-Si 系合金とほぼ等しい 5% 減時間を示しており、試片からの水素逸出が主として試片の C, Si 量と関連していることを示している。

保存中の温度の水素逸出速度に対する影響については鑄鉄 (C 3.1%, Si 1.2%) について示した Fig. 6 に見られる

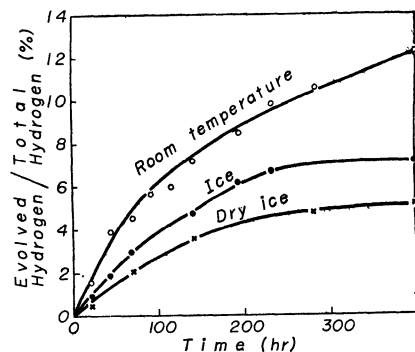


Fig. 6 Effect of temperature on the evolution of hydrogen from cast iron.

ように保存温度が低くなると共に逸出速度は遅くなり、5% 減時間は室温で 70 時間のもが氷中で 145 時間、ドライアイス中で 340 時間となつた。すなわち氷中では常温に比較して 5% 減時間がほぼ 2 倍となつている。鋼の場合では 5% 減時間は大体 1 時間以下であり、これが 2 倍となつても試片保存上大した意味を持たないが、普通鑄鉄の場合は前記のように 5% 減時間は 70~167 時間であり、これが 2 倍になるということは水中に保存することが実際上有効であり、液体空気やドライアイスの入手困難な場合、水でもある程度その代用ができることを示している。

IV. 結 言

(1) 鋼および鑄鉄に相当する Fe-C-Si 合金 (C 0.04~4.43%, Si 0.14~3.65%) および実用鑄鉄を熔融し、その

(5) 美馬：鉄と鋼，43(1957)，132。

一部を銅金型に注いで急冷して水素分析用試片をつくり、それらからの常温 (20°) における水素の逸出速度を測定した。なお測定された試片中の水素含有量は 0.77~4.96 ppm の範囲であつた。

(2) 測定容器としては大別して試片を水銀中に浸漬するものと、真空中に保存するものとの 2 種類を用いた。前者で測定した場合水素の逸出が全く見られない試片があつたが、後者を用いた場合はすべての試片から水素の逸出が認められた。

(3) 試片からの水素逸出速度を表わすのに全水素量の 5% が逸出するのに要する時間を用いたが、この 5% 減時間は一般に C, Si 量が増大すると長くなる。すなわち水素

の逸出速度が遅くなる。例えば 5% 減時間は普通鋼に相当する成分範囲 (C 0.3~1.7%, Si 0~0.3%) では 0.6~2.2 時間, 可鍛鑄鉄の成分範囲 (C 2.2~3.2%, Si 0.7~1.5%) では 22~70 時間, 普通鑄鉄の成分範囲 (C 2.8~3.6%, Si 0.9~2.7%) では 70~167 時間であつた。

(4) 試片の保存温度を下げれば水素逸出速度は遅くなり、鑄鉄においては水中およびドライアイス中に保存した場合、5% 減時間がそれぞれ常温の場合よりも 2 倍および 5 倍となつた。

終に臨み懇篤な御指導を賜つた早稲田大学教授飯高博士に厚く感謝致します。また実験の遂行に協力頂いた児玉兼武, 山下高正の両君に深謝します。