

37. Monatshefte, 13 (1932), 1
- 8) F. Kayser, and M. Cohen, Metal Prog., 61 (1952) No. 6, 79
- 11) 佐藤: 工具鋼の熱處理, (1949) 日本金屬學會
- 9) K. A. Osipov, Stal [N. S.] 4 (1944), 223., Chem. Abst. 39 (1945) 4848
- 12) N. T. Guptsov, K. M. Gelfand, Bull. acad. sci., U. S. S. R., Classe. sci. tech. (1947), 93 (Chem. Abst., 41 (1947) 583^d).
- 10) E. Houdremont, H. Schrader, Kruppsche

鐵鋼中水素分析法の改善

(第39回本會講演大會にて講演)

安 田 洋 一*

IMPROVEMENT IN ANALYTICAL METHOD OF HYDROGEN IN IRON AND STEEL

Yoichi Yasuda

Synopsis:

Analytical method of hydrogen in iron and steel was accomplished in chiefly by Gakushin-Process, but in particulars it have to be improved. The authors studied the method of sampling from molten steel as well as treatment and analysis of the cast samples and concluded as follows.

- 1) Hydrogen contained in molten steel was very diffusible. Therefore, the cast sample must be analysed immediately after sampling or with the gas which captured in the glass-bell by mercury at room temperature
- 2) Scales of the cast sample combined with hydrogen in steels when analysing, and then the analytical value was decreased. So the scales of sample must be grounded off.
- 3) As hydrogen in steel was extracted in the form of methane, it must be analysed. For this purpose, it was convinient and exact that the volume of the residual oxygene was determined by addition of electrolytic hydrogen and then by its explosion.

I. 緒 言

鐵鋼中の水素分析については特殊鋼材の製造に重大な關係があるので、戦前より戦時中にかけて盛に研究され學振第19小委員會に於て各方面の協力によつて、その標準方法として真空加熱抽出法が決定せられその頃の研究によつて大綱は殆ど解決されたのであるが、細部に至つては尙研究改善を要する點がある。學振法決定以後水素分析に關して本邦で行われた主な研究を拾つて見ると末尾の文献の1)~7)に示す如くである。此等の研究を通して見られる事は水素が極めて動き易いガスである爲に分析される迄に次の三段階に分つて試料から分離されるので、此れをそれぞれに於て如何に正確に把握するかと

いう點にある。熔鋼の凝固に際して放出されるガス…第1次遊離ガス²⁾、常溫に於て試料から放出されるガス…第2次遊離ガス³⁾、高温真空中で抽出されるガス…第3次遊離ガス。

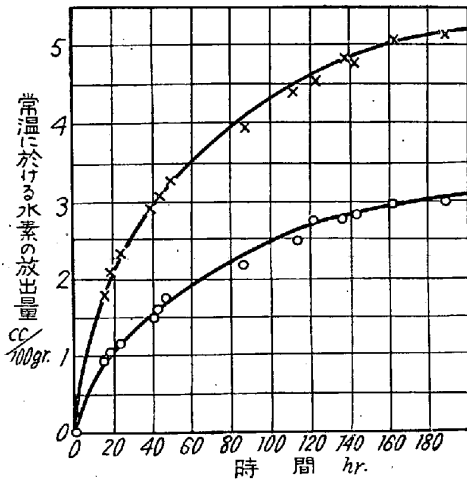
第1次遊離ガスに關しては小林⁴⁾小池氏⁵⁾の研究があるが、小林氏の測定では出鋼前に於て4.5cc/100gr、小池氏の測定では0.05~0.3cc/100gr、となつて數値的にはかなり相違するが、此れは壓力の相違 Al 鎮靜の有無等によるもので、小林氏の場合は完全測定と Al 鎮靜後の測定結果の一致する事が示されて居り、小池氏のデータでも極めて著しい差をあたえるものではないので、水素

* 新理研工業株式會社

に關する限り、第1次遊離ガスはその測定方法の困難と對比して Al 鎮靜に依り殆ど無視して良いものと思われる。次に第2次遊離ガスについては早くから胡田、荒木氏等の研究があるが、此の量は極めて大きいので十分な注意を要する。第3次遊離ガスについては抽出法には殆ど問題はないが分析技術の點では水素がメタン及水として抽出された場合の取扱について問題があり、宗宮氏⁴⁾、不破氏⁵⁾の研究も此の點に力が注がれている。今回の研究は主として第2次遊離ガスの取扱及び第3次遊離ガスの分析技術の改善に關するものである。

II. 第2次遊離ガス

第2次遊離ガスについては古くから知られている通り極めて大きいものであつて概ね全含有量の 50%~70% に達する。第1圖はその放出状況、第1表はその放出率



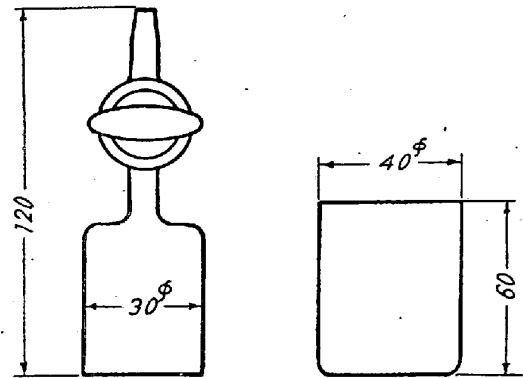
第1圖 常溫に於ける水素放出状況

第1表 常溫に於ける水素放出率

試料番號	試料重量 gr	常溫放出量 cc	高溫放出量 cc	全水素量 cc	水素含有量 cc/gr	常溫放出率 %	備考
1	47.01	1.26	0.66	1.92	4.08	65.6	
2	53.02	1.37	0.83	2.20	4.14	62.3	
3	54.16	2.07	0.93	3.00	5.54	69.0	
4	48.98	2.30	0.64	2.94	6.03	78.2	
5	44.98	0.72	0.76	1.48	3.39	48.6	
6	193.0	5.20	6.67	11.81	6.12	77.9	胡田氏測定
7	39.0	1.97	1.12	3.01	7.89	64.0	荒木氏測定
8	60.0	2.34	1.19	3.54	5.83	66.0	〃

を示すもので一部を除き何れも著者の測定によるものである。第2次遊離ガスについて著者及び従來の研究結果を総合すると次の結論が得られる⁷⁾。第2次遊離ガスの

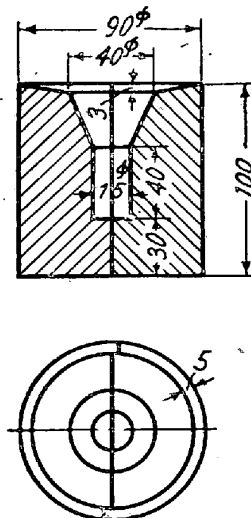
大部分約 98% は H₂ で他は CO 又は N₂ である⁸⁾。第2次遊離ガスの全ガス量に對する割合は鋼種熔解過程及び試料採取法等によつて異なるが同一鋼種の出鋼前 Al 入の試料にあつて略一定している様であるから第2次遊離ガスだけの測定によつて全水素量をほぼ推測する事が出来る⁹⁾。第2次遊離ガスの放出量は合金元素を増す程減少する。斯様に第2次遊離ガスは多量であるから試料採取後直に分析する場合を除き試料は常に適當の容器に入れて保存し第2次遊離ガスを捕捉して分析を行う必要がある。第2圖に示したものは此の爲に筆者の使用した容



第2圖 水素分析試料保存用水銀鐘 (單位 mm)

器であつて熔鋼の水素分析についてはかゝる保存法を実施せぬ限り普通の場合には結果は殆ど信用すべからざるものと考えて良い。尙此の容器を用いる場合には學振型の 26mm 徑の試料はやゝ大きすぎるので著者等は第3圖の如き徑 15mm の試料を用いた。斯様な保存を行つた場合の分析値の再現性は極めて良好で、同一熔鋼を 3 ケの鑄型に注いで作つた試料についての結果を第2表に示す。

註。木下氏⁷⁾の鑄鐵中の水素分析の研究に依れば鑄鐵では此の第2次遊離ガスは殆ど出ない由であるから此の



第3圖 水素分析試料採取用鑄型 (單位 mm)

場合には保存容器の必要は無いであらう。

第 2 表 分析値の再現性

試料 番 號	水素含有量 (cc/100gr)		
	第 1 回	第 2 回	第 3 回
I	3.15	3.26	
II	3.46	3.53	3.49
III	11.47	11.10	10.99
IV	10.87	11.51	10.54

III. 試料表面酸化膜の問題

學振法では第 3 次遊離ガス即ち真空中で加熱捕集されるガスの分析には、オルザットガス分析装置を使用しているので水分の分析は困難である。然るに水素は加熱抽出される際酸化物と反応して水となるから酸化物の存在は分析結果を混乱させるわけである。酸化物が水素分析に及ぼす影響については小林氏⁹⁾が研摩表面に生ずる程度の微酸化物の影響を調査し、普通のオルザットによる分析値には影響が無い事を確かめたが、其の後宗宮氏⁹⁾は重量法によつて此の水分を測定した結果此の程度の酸化膜でも相當の影響をあたえる事を報告している。著者の實驗は此等と逆に主として試料作製を容易にする目的で鑄造の儘の黒皮が普通のオルザットの分析値にどの程度の影響を興えるかを調査したものであるが、第 3 表に示す如く平均 1cc/100gr, 比率では最大 30% 程度の相違を示し、抽出水素に依る酸化物の還元が行われる事を確實に證明し試料は少くともペーパー 00 程度に研摩すべきである事が分つた。

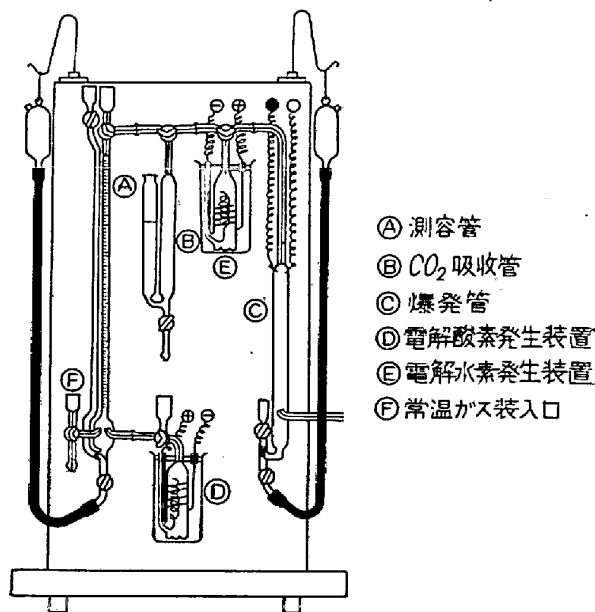
第 3 表 水素分析に及ぼす試料表面黒皮の影響

試料番號	水素含有量 (cc/100gr)		B/A (%)
	黒皮除去(A)	黒皮付 (B)	
1	3.29	2.29	70
2	5.10	4.40	86
3	4.82	4.68	97
4	4.98	4.09	81
5	5.20	3.90	75

IV. メタンの分析

水銀滴下ポンプで捕集されたガスを學振法によりオルザットで分析する場合、求められた H₂, CO, CO₂, N₂ 等の容積の和が往々最初捕集されたガスの全容積よりも大となる事がある。その程度は屢々捕集量の 10% 以上にも達し、分析装置の精度を遙に超え明に分析法の缺陷に

基くものである。此の原因は從來から加熱抽出の際 CO と H₂ 或は試料中のセメントイトと水素との反應の結果生成する CH₄ の爲であると言われて居り、學振法に於ても CH₄ を多量に含む場合には、爆發燃燒に要した酸素量を測定して CH₄ の量を算出し、此の中の水素を加算する様に定めてある。然し乍ら問題は此の燃燒に費された酸素を如何にして測定するかという點にあつて、普通酸素の定量に用いられる亞酸化銅酸化法はオルザットに對しては装置の關係上使用困難であり、宗宮氏⁹⁾はアルカリ性ピロガロール溶液を用いているが、此の方法は酸素吸収が正確に行われぬので微量の CH₄ の測定に必要な精度が得られず何等かの改良が必要な旨を述べている。又 H₂, CO 及 CH₄ の混合ガスを分析するには豫め CO をアンモニア性鹽化第一銅溶液に吸収せしめて後 H₂ と CH₄ を爆發法で定量する事も出来るが CO を完全に吸収させる爲には吸収操作を何回も繰返す必要があり、且つその後アンモニア蒸氣を除去せねばならぬ等の不便があつて、微量の分析には適しない。¹⁰⁾そこで著者は普通の爆發法で CO₂ を吸収させた後、此れに電解水素を若干加えて再び爆發法を行い、此れから始めの燃燒に費された O₂ を求める方法を考案した。第 4 圖は此の装置を示し、第 4 表は分析操作及新舊の計算法を示す。



第 4 圖 メタン定量を含むガス分析装置

CO, H₂, CH₄, N₂ の計算式は次の如くして得られる。第 2 回 CO₂ 吸収を行つた後の残留ガス r は過剰酸素及び窒素である。此れに水素若干量を加え爆發させると、その爆發減量 d₂ の 1/3 が過剰酸素の容積に相當する事

第4表 分析操作及計算法

分析操作	測定値	計算法
捕集	全量	T
-CO ₂	第1炭酸ガス量	C ₁
+O ₂	添加酸素量	a
爆發	第1爆發減量	A ₁
-CO ₂	第2炭酸ガス量	C ₂
	殘量	r
+H ₂		
爆發	第2爆發減量	A ₂

$CO_2 : C = C_1$
 $H_2 : h = A_1 + A_2/3 - a$
 $CH_4 : m = 1/3 (3a - A_1 - A_2 - C_2)$
 $CO : p = 1/3 (A_1 + A_2 + 4C_2 - 3a)$
 $= C_2 - m$
 $N_2 : n = r - A_2/3$
 鋼中水素含有量 $[H] = 1/3 (A_1 + 3a - A_2 - 2C_2) 100k/g(cc/100gr)$
 (g : 試料重量, k : 温度及び壓力に關する補正係數)

第5表 新舊兩分析法による水素分析結果の比較

試料	實驗結果	舊計算法	新計算法	簡便法
電解鐵 6.92gr	全量	5.66cc	CO ₂ = 0.06cc	CO ₂ = 0.06cc
	-CO ₂	5.60	CO = 0.42	CO = 0.24
	+O ₂	9.80	H ₂ = 5.34	CH ₄ = 0.18
	爆發	1.58		H ₂ = 5.16
	-CO ₂	1.16		N ₂ = 0.02
	+H ₂	4.35	計 5.82	計 5.66
	爆發	0.93	[H] = 84.1 cc/100gr	[H] = 86.9 cc/100gr
熔解試料 No.1 40.35gr	全量	1.56	CO ₂ = 0.06cc	CO ₂ = 0.06cc
	-CO ₂	1.50	CO = 0.19	CO = 0.07
	+O ₂	3.40	H ₂ = 1.42	CH ₄ = 0.12
	爆發	1.18		H ₂ = 1.30
	-CO ₂	0.99		N ₂ = 0.01
	+H ₂	3.95	計 1.67	計 1.56
	爆發	1.00	[H] = 3.53	[H] = 3.82
熔解試料 No.2 44.67	全量	0.98	CO ₂ = 0.07cc	CO ₂ = 0.07cc
	-CO ₂	0.91	CO = 0.21	CO = 0.12
	+O ₂	2.53	H ₂ = 0.76	CH ₄ = 0.09
	爆發	1.29		H ₂ = 0.67
	-CO ₂	1.08		N ₂ = 0.03
	+H ₂	4.19	計 1.04	計 0.98
	爆發	1.03	[H] = 1.70	[H] = 1.90

は化學方程式から容易にわかる。従つて第1回爆發に要した酸素量は $a - A_2/3$ 窒素は $r - A_2/3$ である。第1爆發減量 A_1 は爆發に依て生成した水蒸氣の容積及び消費された酸素の容積の和であり第2 CO₂ 量 C_2 は CO 及び CH₄ の燃焼に依て生じた CO₂ の量である。此等の關係から次の連立方程式が得られ、これを解いて h, m, p が求められる。

$A_1 = 3h/2 + p/2 + 2m \dots (1)$ $C_2 = p + m \dots (2)$ $a - A_2/3 = p/2 + h/2 + 2m \dots (3)$
 又此の方法による結果と舊來の方法の結果の比較の一例を第5表に示す。表に示された通り新しい方法によると各成分の容積和は良く捕集全量と一致し、従來の方法による不一致が CH₄ に依るものである事を證明し、且つ従來よりも高い水素分析値を興える。但し第5表に示した計算法では捕集したガスの中には酸素は含まれていないと假定している。若し酸

素があれば H₂ と CO の量はそれだけ大きく CH₄ はそれだけ少なく出るから、水素の分析値として酸素の量だけ少なく觀測される譯である。捕集ガス中に酸素が含まれる事は眞空加熱法では稀であり、多くの場合装置の不備から來るのであるが、此れが斯様な誤差を興えるから注意を要する。更に舊來の分析法に於て捕集全量と各成分の容積和との差を求めて見ると此れは第4表の計算法からも明かな通り CH₄ から N₂ の値を差引いたものに相當するわけであり、第5表の實例に於ても3例共に正確に一致している。眞空加熱抽出法で得られる捕集ガス中に N₂ の含まれる事は、O₂ の場合と同じく比較的少量であるのが普通であるから、CH₄ 分析の装置の無い場合には舊來の方法で計算を行い、全捕集量と CO₂, CO, H₂ の容積和との差を求め此れを CH₄ として補正を行えば N₂ 量だけの誤差は含まれるが、かなり眞に近い値が得られ

る。第5表に於て簡便法として記したのは此の方法による値である。CH₄の量は普通あまり大きくないが、試料の加熱温度が低すぎる場合には小林氏¹⁰⁾の報告の如く次式の反応が進行しCH₄の生成が促進されその量が増大する。 $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + \text{CH}_4$ ($\log K = \log P_{\text{H}_2^2} / P_{\text{CH}_4} = -7990/T + 8.75$) 著者は試料加熱爐として最初シリット爐を用いていたがその後これをニクロム爐に變えた所CH₄の生成が大となり第5表の例の如く含有水素量の約10%にも達する場合を生じた。これは爐の加熱容量が小さい爲、試料の昇温に時間を要し従つて加熱温度を低くしたのと同様の結果を來たしたものと思われる。學振法では試料加熱爐として單に「ニクロム線抵抗爐其他適當なる電氣爐」と指定しているが、上述の現象があるので、加熱容量が大きく昇温速度の大きいものを撰ぶ必要がある。

V. 結 論

本研究に於て得られた結論は次の如くである。1) 熔鋼に含有される水素は試料採取後常温に於ても極めて放出され易いから、採取後直に分析するか或は水銀鐘中に保存し逸出するガスを捕集して併せて分析する事が必ず必

要である。2) 鑄造試料表面の黒皮は水素の分析値を小さくするから除去の必要がある。3) 加熱法で捕集されるガス中にはメタンを含む(低温抽出の場合特に著しい)から此れを定量する必要がある。此れを定量するには残留した過剰酸素に電解水素を加えて爆發定量するのが最も簡易正確である。尙水として出て來る水素については宗宮氏⁹⁾の方法或は低壓恒容法等の方法が考案されているが未だ簡易にして實用的という所に至らず今後に残された課題であらう。(昭和27年12月寄稿)

文 献

- 1) 宗宮, 白石, 中村: 鐵と鋼, 27年(昭16) 184
- 2) " " " : " " (") 203
- 3) " " " : " " (") 301
- 4) " " " : " " 29年(昭18) 863
- 5) 小池, 空技支報 0337 及 041 (昭22, 第33回大會にて講演)
- 6) 不破: 鐵と鋼, 35年(昭.24) 229
- 7) 木下, 原: 昭 24, 第 37 回大會にて講演
- 8) 小林: 學振 19 小委報告 Ⅷ 88 頁
- 9) 小林: 學振 19 小委報告 Ⅷ 67 頁
- 10) 小林: 學振 19 小委報告 Ⅷ 66 頁