

にも影響するが、硫酸銅+濃硫酸+硫酸加里—現学振法一を用いる場合はアンモニウム塩酸化の心配はないから分解温度は高い程有利である。酸不溶解残渣は還元力を持ち試薬中の窒素の酸化物でも還元してアンモニウム塩にするから、空値を調べる前に個々の試薬中の全窒素を是非一度調べる必要がある。又残渣分離を省略することの可否に就いても検討を行つたが、結局残渣は分離する方が有利であることを認めた。最後に今迄の結果を基にして比色法を確立した。

(115) 鋼中水素分析の誤差の検討

(On the Error of the Determination of Hydrogen in Liquid Steel)

住友金屬工業株式會社鋼管製造所

工〇田 上 豊 助

松 葉 宗 三

I. 緒 言

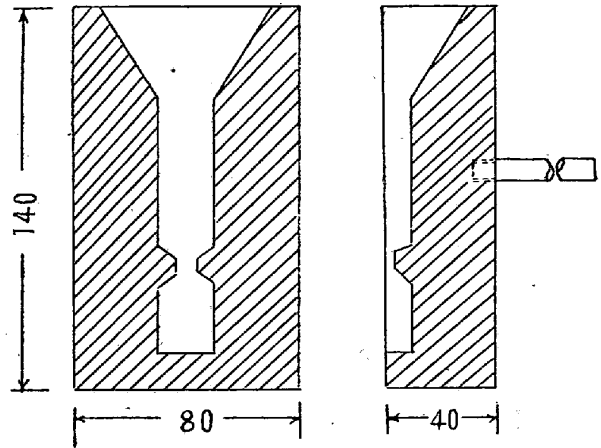
鋼中水素の正確な定量は製鋼技術向上の基礎技術として極めて重要な問題の一つであるが、鋼中水素の完全な抽出操作にせよ熔鋼試料の採取法にせよ未だ我国に於いては研究途上の段階にあると見て差支えあるまい。日常多量の水素分析を行い現場工程の改善に努めている我々自身にしても、水素分析値に対して一抹の不安は否み難い。水素分析の操作については学振でも問題となり、今後検討されてゆくことと思うが、現在迄我々が水素分析の誤差に関して種々検討した結果を報告して、今後の分析技術向上の参考に供したい。

II. 試料採取並びに分析操作

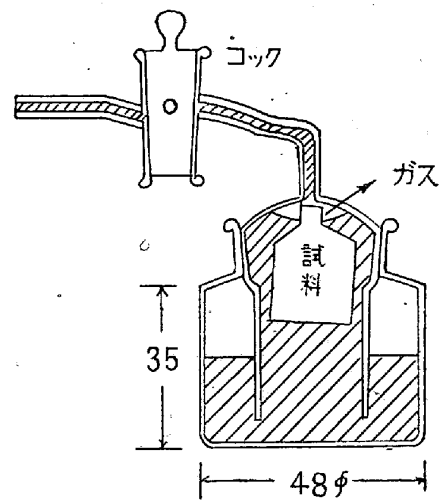
日常当所で行っている試料採取並びに分析操作は拘子で汲取つた熔鋼に 1% の Al を加え、第 1 図に示す鑄型に注入後可及的速かに試料を水冷し、第 1 図下に示す試料容器に入れて試料より常温で放出するガスを捕集する。約 5 日放置後捕集されたガス中の水素をマイクロオルザットで定量し、試料を容器より取出して学振法水素分析装置に挿入して 800°C 加熱抽出を行つて水素量を定量し、両者を加算して水素量を求める。

III. 分析値の再現性の検討

分析誤差の試験に用いた試料は塩基性電弧炉（普通鋼及び特殊鋼）及び平炉（普通鋼）より主として出鋼前頃に採取した 36 組（1 組 2 箇計 72 箇）の試料である。各組の試料は拘子で汲取つた熔鋼に Al を添加し、それ



試料鑄型



試料容器

第 1 圖 試料鑄型及び試料容器

を同一寸法の 2 箇の試料鑄型に注ぎ分けて得た 2 箇の試料である。試料鑄込より水冷迄の間に試料中の水素が逸脱し分析値に影響を及ぼすことが予想されたので各試料について鑄込より水冷迄の時間を測定した。

各試料の分析結果を第 1 表に示す。表に記載した誤差 % は各組の試料の分析値の平均値と各試料の分析値との偏差を平均値で除した値を % で表した数値である。

第 1 表の結果より見れば電弧炉及び平炉試料を合計して 36 組の試料中 31 組 (86%) が 5% 以内の誤差を示している。誤差 5% 以上の試料についても 2 箇の試料中 1 箇は誤差の小さな分析値を有することも考えられるので、全試料については試料数の 90% 以上が 5% 以下の誤差であろうと想像される。誤差の程度は他の鋼中成分の誤差に比すれば少々大きいが、凝固冷却の間に著しい溶解度の変化を有し拡散速度速く試料採取操作の難しい熔鋼中の水素の定量としては、当初予期していたよりも小さな誤差であつた。

第1表 分析結果

電 氣 爐 試 料				平 爐 試 料			
試料符號	試料①	試料②	誤差(%)	試料符號	試料①	試料②	誤差(%)
D. 9532	0.000371	0.000342	3.9	K. 7907	0.000431	0.000413	2.0
D. 9535	0.000273	0.000337	10.5	K. 7908	0.000506	0.000535	2.7
D. 9540	0.000404	0.000424	2.2	K. 7915	0.000434	0.000476	4.6
D. 9559	0.000401	0.000414	1.5	K. 7916	0.000413	0.000387	3.3
D. 9565	0.000327	0.000343	2.4	K. 7924	0.000457	0.000444	1.4
D. 9568	0.000321	0.000349	4.2	K. 7925	0.000346	0.000467	14.8
D. 9578	0.000377	0.000378	0.1	K. 7930	0.000488	0.000441	5.1
D. 9579	0.000435	0.000448	1.4	K. 7931	0.000492	0.000484	0.8
D. 9583	0.000619	0.000563	4.7	K. 7937	0.000574	0.000604	2.6
D. 9586	0.000270	0.000270	0	K. 7938	0.000498	0.000470	2.9
D. 9591	—	0.000355	—	K. 7947	0.000546	0.000540	0.6
D. 9595	0.000406	0.000372	4.4	No. 1 K. 8014	0.000328	0.000354	3.7
D. 9599	0.000324	0.000306	2.9	No. 2 K. 8014	0.000398	0.000430	3.7
D. 9604	0.000413	0.000434	2.4	No. 3 K. 8014	0.000423	0.000436	1.9
No. 1 D. 9609	0.000500	0.000471	2.9	No. 1 K. 8020	0.000409	0.000393	2.0
No. 2 D. 9609	0.000551	0.000547	0.4	No. 2 K. 8020	0.000362	0.000289	11.0
No. 1 D. 9614	0.000493	0.000468	2.5	No. 3 K. 8020	0.000485	0.000396	11.0
No. 2 D. 9614	0.000461	0.000421	4.5	No. 4 K. 8020	0.000443	0.000471	3.1
—	—	—	—	K. 8020	0.000498	0.000533	3.2

第2表 誤差と放出ガス組成との關係

電 氣 爐 試 料				平 爐 試 料			
試料符號	誤差(%)	常溫空氣混入	加熱ガス異常	試料符號	誤差(%)	常溫空氣混入	加熱ガス異常
D. 9586	0.0			K. 9749	0.6		
D. 9578	0.1			K. 9731	0.8		
No. 2 D. 9609	0.4			K. 9724	1.4		
D. 9579	1.4			No. 3 K. 8014	1.9	△	
D. 9559	1.5			K. 7907	2.0		
D. 9540	2.2			No. 1 K. 8020	2.0	△	
D. 9565	2.4	△		K. 7937	2.6		
D. 9604	2.4	△		K. 7908	2.7		
No. 1 D. 9614	2.5	△		K. 7938	2.9		
D. 9599	2.9	△		No. 4 K. 8020	3.1	△	
No. 1 D. 9609	2.9			No. 5 K. 8020	3.2	△	
D. 9532	3.9			K. 7916	3.3	△	
D. 9568	4.2	×		No. 1 K. 8014	3.7	×	
D. 9595	4.4	×	●	No. 1 K. 8014	3.8	×	
No. 2 D. 9614	4.5	×	●	K. 7915	4.6	△	●
D. 9583	4.7	△	●	K. 7930	5.1	△	
D. 9535	10.5	×	●	No. 2 K. 8020	11.0	×	
—	—	—	—	No. 3 K. 8020	11.0	△	
—	—	—	—	K. 7925	14.8	×	

(註) △: 常溫ガス空氣混入 20~40% ×: 常溫ガス空氣混入 >40% ●: 800°C 抽出ガスの組成異常

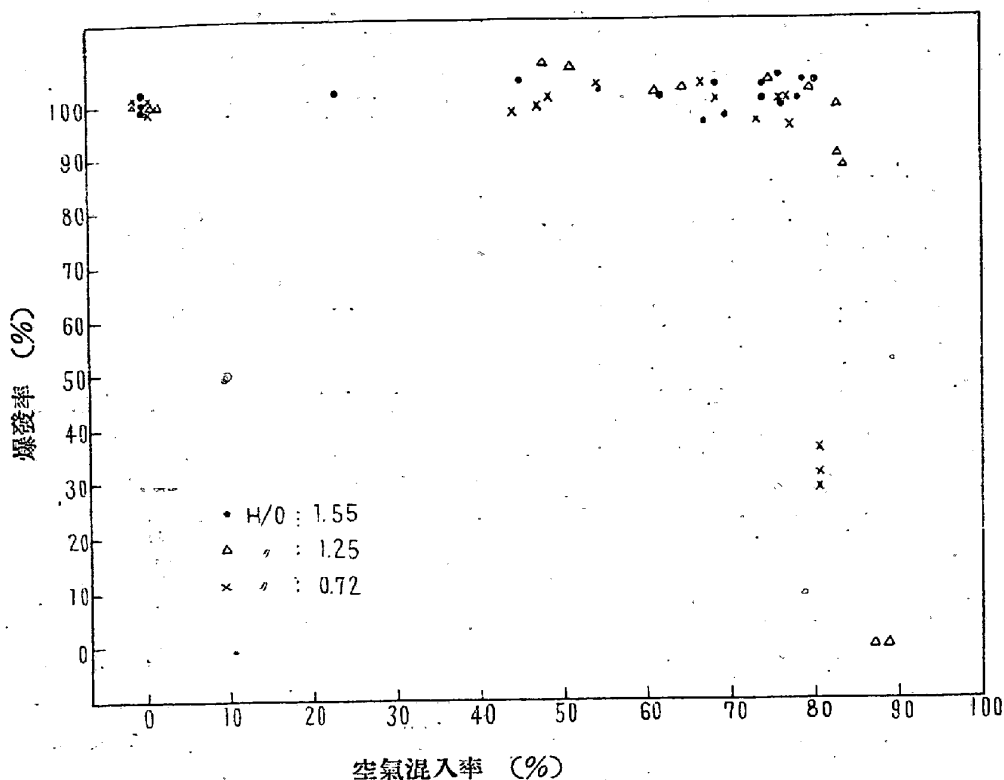
VI. 誤差の原因についての検討

次に分析誤差の原因となる因子を見出すため、常溫捕集ガス及び800°C抽出ガスの組成、並びに試料鑄込みより水冷迄の時間等について検討を行つた。

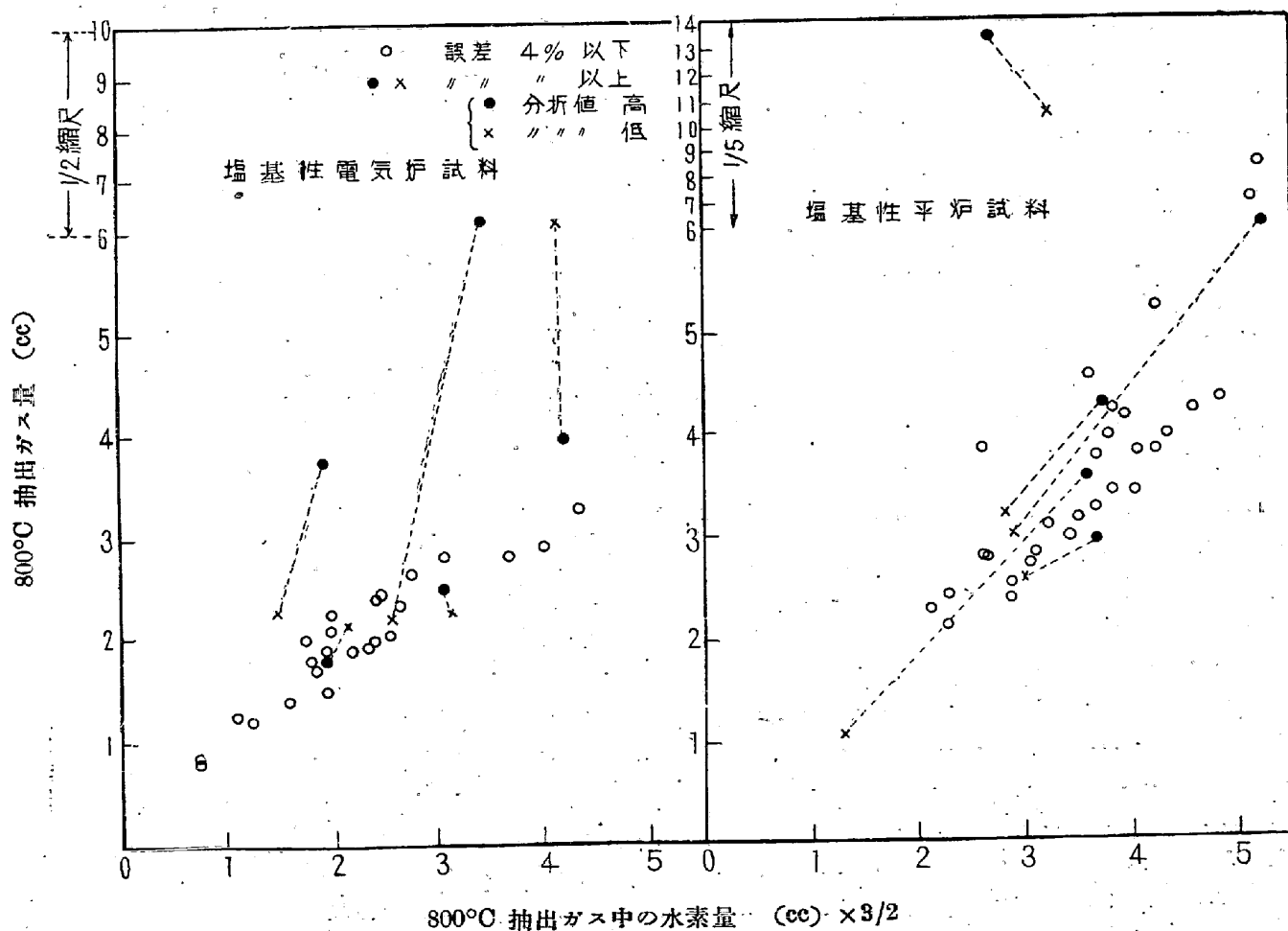
(1) 常溫捕集ガスの組成

常溫捕集ガスの分析結果より見れば、常溫捕集ガス中に水素以外の他のガスが混入している試料が可成り見られ、71箇の試料中20箇は80%以下の水素量を示している。常溫捕集ガス中のCO及びCO₂の量は一般に

0.03cc (試料重量 60~65gr の場合) 以下であるから、水素以外のガスは主として混入した空氣と考えられる。空氣の混入量と誤差%との關係を第2表に示す。第2表は各試料組について誤差の小さな順序に配列したもので、表中の×印は二試料又はその中の一試料の空氣混入量が40%以上のもの、△印は20乃至40%のもの、空欄は20%以下のものである。表を一見して判るように空氣混入量の多い試料は誤差が大きい。空氣の混入が分析値の高低に如何に影響するかを調べるために、空氣の混入率と常溫捕集水素量との關係を求めた結果は、明



第2圖 空氣混入率と爆發率との關係



第3圖 800°C 抽出ガス量とそれに含まれる H₂ 量との關係

らかに空気混入の多い試料の方が捕集水素量は少く分析値は低値を示すことが認められた。空気が混入した場合水素が稀薄となり爆発燃焼率が低下することが考えられるので、電解水素に各種割合の空気と酸素を混合して47種類の試料ガスを作り、爆発燃焼せしめて空気混入率と爆発燃焼率との関係を調査した。その結果は第2図に見られる如く空気混入率80%位迄は、燃焼は完全に行われることが判明した。本結果より現場試料の常温放出ガスの分析結果を検討すれば、空気の混入した試料は捕集された水素量自体が少いことになり、空気混入が起る際には放出された水素が同時に容器外に逃去するものと考えられる。空気混入の原因は主として試料容器や水銀が汚れてガラス壁と水銀面との間の酸化物その他の被膜を生じ、捕集ガスと大気間の気密が損われたものと考えられ、その対策としては水銀及び試料容器の洗滌を励行すれば容易に防ぎ得るものと思われる。

(2) 800°C 抽出ガスの組成

800°C 抽出ガスの組成と誤差との関係を調査するため、抽出ガス量とそれに含まれる水素量との関係を求めた結果を第3図に示す。誤差4%以下の試料(O印)について見るに全ガス量と水素量との間には略一定の比率関係が見受けられる。誤差4%以上の試料の中にはこの比率に比して全ガス量と水素量の比が著しく高いものがあり、かかる異常組成の抽出ガスを示す試料は800°C抽出ガスの分析値が誤差の原因と考えられる。

第2表に抽出ガスの異常な試料を●印で示す。表に見られる如く誤差の大きな試料は何れも常温捕集ガスへ多量の空気が混入したものが、或は異常な組成の加熱抽出ガスを有するものである。従つて常温捕集ガス及び加熱抽出ガス中の水素の割合を見れば、分析値を結果的に検討してその信頼度の如何を判断することが出来る。加熱抽出ガスの異常な場合は恐らくグリースその他の有機物が附着した場合であり、試料の取扱洗滌に注意せなばならぬ。

(3) 常温及び加熱放出ガス中の水素量の比

本試験で採取した試料は試料採取後4乃至10日間試料容器中に放置したもので、常温及び加熱ガス中の水素量の比は0.18から4.53の広い範囲に互つてゐるが、この比と誤差の間には殆んど関係は見られなかつた。

(4) 試料鑄込より水冷迄の時間

試料鑄込より水冷迄の冷却期間に試料中の水素がどの程度逃げ分析値にどの程度影響するかを知るために、各試料の分析値とその間の時間との関係を調査した。その結果によれば鑄込より水冷迄の時間が長い試料の分析値

の方がやや低い傾向が見られるが、その影響は余り大きなものではない。現場で試料採取を行う場合はこの時間は20秒以内にすることが可能で、試料を20秒以内に水冷すれば分析値の誤差は殆んど無視し得る程度と考えられる。

V. 結 論

本報は熔鋼試料の水素分析の誤差を検討するため塩基性電弧炉及び平炉より比較試料を採取して誤差の程度を調査しその主な原因について考察した。その結果によれば誤差量は試料の約9割が5%以下の誤差内に入り、その中誤差の大きな試料は常温放出ガスに多量の空気が混入したもの及び800°C加熱抽出ガス中の全ガス量とそれに含まれる水素量の比が異常なものである。この二点を考慮して分析値を結果的に検討すれば信頼度の高い分析値を提供することが出来る。試料鑄込より水冷迄の時間は可及的速かにすることが望ましい。なお800°Cの加熱抽出で充分であるか否かについては真空熔融法による分析値と目下比較検討中である。

(116) 錫熔融真空抽出法に依る鋼中水素分析に就いて

(On the Determination of Hydrogen in Steel by Tin-Fusion Method)

川崎製鐵K.K.研究部 中山 龍 夫
○浦 川 親 誠

H₂ 分析を迅速正確に行う為高周波加熱錫熔融真空抽出法による迅速に抽出し抽出ガスの分析はCuOによつてH₂をH₂Oとし、二重水銀U字管を以て捕集定量する事により簡易且つ正確に定量し得るに到つたので此処に報告する。

I. 装 置

全体の排列を第1図に示す。

試料の装入は水銀リフトを用い、連続的に分析出来る様にした。ガス溜F(900cc)は抽出用拡散ポンプの背圧を低くし充分短時間に抽出する様にした拡散ポンプD₂は抽出ガスの循環用にも作用する如く配置した。CuO炉は石英管製で350~400°Cに保ちH₂をH₂Oに酸化させた。Eは二重水銀U字管で生じたH₂Oをドライアイス-アルコールで凝結捕集して定量した。コックは用いず一切水銀カットオフとし、グリースよりの誤差の起るのを阻止した。熔融炉は第2図に示す如き構造で外管は外径38mmの透明石英管で此の中に外径約30mm