

迅速鉄鋼ガス定量法(II)⁺

(鉄鋼中の水素定量法)

米田 登*・北川 公**

NEW RAPID METHOD FOR DETERMINATION OF GASEOUS CONTENTS IN IRON AND STEEL (II)

(Determination of Hydrogen Contents in Iron and Steel)

Noboru Yoneda and Hiroshi Kitagawa

Continued from p. 673, No. 8 (1956) Vol. 42 Tetsu-to-Hagané.

In this paper, the apparatus and auxiliary parts for determination of the rapid hydrogen content are described and its roles in operation are also additionally described.

I. 緒 言

(8月号673ページよりつづく)

鉄鋼中の水素成分はよく知られているように、非常に逃散しやすいものであるので迅速に測る必要があるにもかかわらず、従来の方法はその所要時間が著しく長く数時間を要する場合がある。D. J. Carney, J. Chipman N. J. Grant 等¹⁾は可熔合金を加えて低温真空熔融を行い水素をかなり速く抽出しているが、この方法もあまり速くない上に、熔融温度 1100°~1200°C で可熔合金の蒸発が著しく水素を吸着する恐れがある。他方小林佐三郎氏等²⁾は試料の真空捕捉方法を試みているが、これもサンプリングに難点がある上迅速という点でも不充分である。

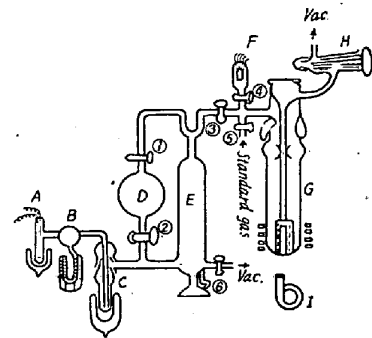
しかるに現場では製鋼作業と匹敵する速さで水素分析結果を望む声が高い。そこで今回より迅速な真空熔融抽出方法によつて抽出し、その水素を前報³⁾に報告した迅速簡易水素計を用いて速やかに測定しほぼ現場作業に追隨しうる速さの水素分析方法を得んとして本研究を試みた。

II. 装 置

この目的に試作した装置を Fig. 1 に示す。水素の定量は前報の報告の新水素計を用うれば約 30 s ができるが、これには全ガス圧の速やかな測定が必要である。マクレオッド、回転マクレオッドによつてでは 1.5~2mm かかる上にガス室を小さくすることができない。そこでまずこれに工夫を加えた。

1) 回転式マノメーター

この目的に試作したマノメーターを Fig. 2 に示す。この中に入れたシリコンオイル(D.C. 703) については



- A) Thermal conductivity cell (cooling with ice and water)
- B) Rotary manometer
- C) Trap for many purposes (cooling with dry ice and acetone)
- D) Gas reservoir (constant volume)
- E) Mercury diffusion pump
- F) Ionization gauge
- G) Furnace
- H) Sampling cock
- I) Blower

Fig. 1. Apparatus for determination of hydrogen content in iron and steel.

種々のガスについてその吸着能を測定した結果、極く微量の水蒸気(水蒸気圧 10mmHg のときその吸着量は 1×10^{-4} g/1g) を吸着する以外は他のガスをほとんど吸着しないので、今回の使用目的に充分使えることを確かめておいた⁴⁾。これに図のような副尺を取付けて 0~4mmHg までその間 4×10^{-3} mmHg の誤差内で簡単に読取ることができるようにした。また使用途中水分等が吸着したと思われる時は摺合部を回転して、オイルを上部の溜りに移し真空中で少し加熱すれば簡単に再製できる。さらに測

⁺ 昭和31年3月11日東海支部講演会に発表

* 日立製作所中央研究所

** // // 理博

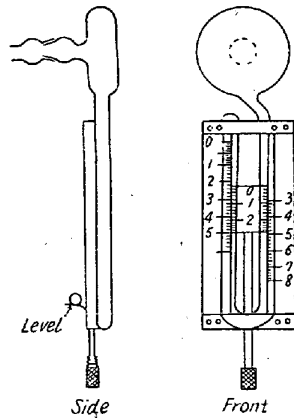


Fig. 2. Rotary manometer.

定の際オイルがレンズの役目をして目盛を明瞭に読取ることができる。

2) コック兼用トラップ (C)

ガスの電導度を測定する際、水銀の蒸気が入つては大きな誤差を生じるのでこれをおさえるため、捕集ガスを固型炭酸-アセトンの混合物で -70°C に冷却したトラップに通した。このトラップはコック兼用に作つてあり装置の簡略ならびにガス捕集部の容積をできるだけ小さくし試料が少量でも測定うしることに役立つている。

3) 試料投入用コック (H)

試料投入法としては従来いろいろ考案されており、予め数個の試料を装置内にならべておき順次これを磁石で投下する方法、また水銀柱を使用して挿入する方法等があるが、前者は試料が真空装置内に長時間保存されることになり、とくに水素の分析等にはその逸出のおそれがある。また水銀柱を使用する時は水銀、ガラス壁の汚れとか、試料表面の凹凸の状態等により応々微量の空気が混入するおそれがある。また試料投入毎に溶解部内に空気を入れることはルツボの空焼に多くの時間をとり、分析時間が長びくことになる。(H)はこれらの事柄を考慮に入れ考案したコックであつて、栓が二重になつており、投下に際してグリースが絶対につかぬようになつてゐる。

4) 溶解部

測定の迅速を建前とするため真空抽出法をえらんだ。このとき黒鉛ルツボ内にて試料を溶解する際、従来輻射熱の遮蔽ならびに黒鉛ルツボの保温のために、石英ルツボ内に黒鉛粉末を入れたものを使用しているが、温度があがり過ぎたり、また高周波炉の周波数の影響等で石英が黒鉛粉末で還元されることがある⁵⁾。またこの場合放出ガスの出口が上部に限られているので空焼に長時間を要する原因ともなる。そこで今回熱遮蔽用のルツボとして石英より還元温度の高いアルミナを特別に高温にて焼

結しかつ非常にポーラスにした純アルミナルツボを使用し、この中に 300mesh の黒鉛粉末ならびに黒鉛ルツボを充填した。これを Fig. 1 のように透明石英管の底に置き、下からブローア-にて冷却しながら高周波電気炉 (出力 4kw, 真空管式 400K.C.) で加熱した。この方法で行うと簡単な様式で空焼温度が 2000°C 以上の高温にできるとともに、空焼の時間も 30mn で済む上、白試験の抽出ガスが非常に少くなり 1800°C で 15mn 間に捕集されたガス量は約 0.003cc であつた⁶⁾。

5) 電離真空計 (F)

空焼時の放出ガス圧をこの真空計で測定すると空焼終了をすみやかに知り得る。また実際に試料を分析する際も試料中のガスの全部を抽出し終つたことを簡単に知ることができる。

III. 分析操作

黒鉛ルツボの空焼が終了した後にエメリーペーパー、ベンゾール等で仕上げ、洗滌した試料を試料投入コック (H) より挿入し、熔融してガスを抽出する。その際コック (6) トラップ (c) を閉じておき抽出ガスを全部ガス溜 (D) に捕集する。真空計 (F) にてガス抽出が終つたことをたしかめたのち、コック (3) を閉じる。つぎにコック (1) を開いて捕集ガスを水銀ポンプ (E) により 1mn 間同転させガスをトル混合ホス。そののちトラップ (c) を開きコック (1) を閉じて水素測定室内にガスを導入し、その時の圧力をマンメーター (B) で測定して全ガス量を読み (ガス溜 (D) と水素測定室の容積はあらかじめ測つておく) つぎにコック (1) (2) を操作して測定室内に適当量のガスを導入する。(このためにガス溜 (D) の容積が水素の測定室よりはるかに大きくしておく) トラップ (c) を閉じてサーミスター回路にて前報³⁾の方法により水素量を測定する。

所要時間は空焼に 5 mn 間、ガス抽出に約 5 mn 間、全ガス量測定に 1 mn 間、水素測定に 2 mn 間であり、従来の方法に比しく著しく短縮し得ることになる。

IV. 応用例 1

実際に普通鋼分析の 2, 3 の結果をあげると Table 1 のごとくである。

つぎに試料中より水素が抽出される速度を知るために抽出時間を変えて上記試料を分析した結果は Table 2 の通りである。

Table 2 および Fig. 3 から明らかなように普通鋼中の水素成分は、酸素成分、窒素成分に比して同一温度

Table 1. Examples of measurement of hydrogen content in iron and steel.

Temp. of gas extraction (1600°C)	[H] p.p.m.				Notes
	No. 1	No. 2	No. 3	Mean	
Sample A	1.9	1.7	2.0	1.9	C : 0.27 Si : 0.20 Mn : 0.47
" B	3.5	3.2	3.3	3.3	C : 0.11 Si : 0.30 Mn : 0.58
" C	2.1	2.0	2.2	2.0	C : 0.29 Si : 0.25 Mn : 0.50

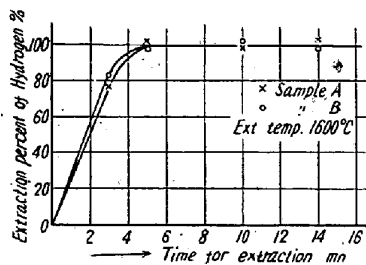


Fig. 3. Extraction rate curves of hydrogen in carbon steel.

でははるかに早く抽出されることがわかる。それゆえ、水素量のみを知りたい時は 1600°C で普通鋼の場合抽出時間は 5 mn 間で充分なことがわかり、この場合水素分析のための全所要時間は空焼を含めて 12~13mn で終了しうることになり、炉前分析にも充分役に立つものである。

V. 応 用 例 II

前述のように水素は非常に拡散し易いもので、常温においても鉄鋼から逸出する。その例として歯車材について試料中の水素成分の時間的変化を測定した結果をFig. 4に示す。

これからも明らかなように鉄鋼中の水素成分を測定す

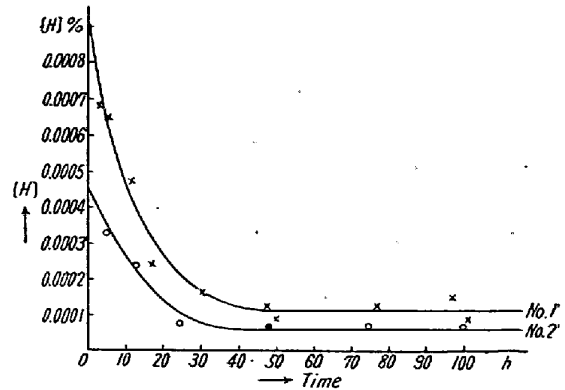


Fig. 4. Time dependence of hydrogen content in carbon steel.

るためにはすみやかにガスを抽出し、迅速にそのガス中の水素量を定量しなければ、数多い試料の場合には、水素成分に関する限り誤差の非常に大きな値を出してしまうことになる。

VI. 結 言

鉄鋼中の水素分析、ならびに全ガス量を現場作業に追つくように極めて迅速に測定する装置を組立てた。本装置によれば分析所要時間が 12~13mn で分析誤差も数%のものである。(昭和 31 年 3 月寄稿)

文 献 及 註

- 1) D. J. Chrney, J. Chipman, N. J. Grant: Trans A.I.M.E. (1950) 188 397
- 2) 小林佐三郎: 学振 19 小委報告 VIII (1939)
- 3) 米田登, 北川公: 鉄と鋼 42 (1956) 669
- 4) 使用したシリコンオイルはダウコーニング製で比重 (25°C) 1.09, 膨脹係数 (25~100°C) 0.80×10⁻³/°C, 蒸気圧 (25°C) 10⁻⁷mmHg以上である。米田 登: 真空技術 7 (1956) 197
- 5) 柳沢三郎, 関道治, 秋吉卓朗: 分析化学会研究発表会 (昭30) 講演
- 6) ルツボに使用した黒鉛は日立化工製ガス分析用のものでルツボに製作したものの重量は約 12g である。

Table 2. Extraction rate of hydrogen in carbon steel.

Temp. of gas extraction 1600°C	Composition %	Sample taken (g)		Time of extraction (mn)			
				3	5	10	15
Sample A	C : 0.27 Si : 0.20 Mn : 0.47	1.5890	[H] p.p.m.	1.5	2.0	1.9	2.0
			Total gas cc/100 g	5.0	8.7	14.1	14.0
Sample B	C : 0.11 Si : 0.30 Mn : 0.58	1.5235	[H] p.p.m.	2.6	3.2	3.4	3.2
			Total gas cc/100 g	6.7	9.8	20.1	20.6