

迅速鉄鋼ガス定量法 (I)*

(水素計)

米田 登**・北川 公***

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

(Hydrogenmeter)

Noboru Yoneda and Hiroshi Kitagawa

Synopsis:

In this paper, the apparatus for determination of hydrogen contents are described. The authors succeeded in to shorten the time to determine the gaseous contents in iron and steel. It took about 15~25 minutes.

The principles of this new "Hydrogenmeter" are as follows.

In vacuum extraction method with graphite crucible, the gases to be obtained were limited to CO, N₂ and H₂. As CO and N₂ are isosteric molecules, so hydrogen contents were easily and exactly determined by measuring the difference of their thermal conductivities.

The authors found that the glass-covered thermistors with high electric resistance were enough to attain the above mentioned aim. The best method for dealing with the thermistor were determined, using it as bridge arms, and the conditions to obtain a simple calibration equation were given theoretically; thus the errors of this method were of the order of only a few %, and necessary minimum quantities of gases were 0.006cc~0.01cc.

I. 緒 言

水素が鉄鋼の諸性質に大きな影響をおよぼすことは周知な事柄でこれに関する研究は数多い^{1)~4)}。しかし水素は著しく逃散しやすい元素であるためその挙動をしらべるにはさらに迅速な分析方法による研究が要望されている。従来鉄鋼中の水素分析法として、わが国には学振で定められた方法があるがこれは合金元素の種類、含有量によつてはガス抽出のみでも数時間を要する⁵⁾。試料抽出には、より迅速な真空熔融法またはその他を応用するとしてもその後の抽出ガス中の水素定量方法として従来行われているものは、何れも時間を要し多数試料の迅速処理には余り適当と思われない。すなわちそれには

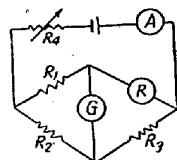
- i) 化学的方法
- ii) 熱伝導度の差を利用する方法
- iii) 音波速度の測定より求める方法
- iv) マススペクトル法
- v) 赤外線分析法
- vi) 分光分析
- vii) 浮秤を利用する方法

等々が発表せられているが、従来の装置そのままでは少量のガス、低圧の場合余り効果的使用法ではなくまた

補正に煩雑なものが多い。酸化法では以上の欠点はないが生成した水の器壁、グリース等による吸着現象にもとずく誤差を導きやすい。熱伝導度を利用する方法はこれらの欠点が比較的除きやすいが、従来の白金線型⁶⁾では振動に弱い、寿命が短い、感度を上げるのが容易でない、測定温度が比較的高い等の欠点を有するので、この点をサーミスターを用うることによつて改良し優秀な水素ガス分析計を得んとして本研究を試みた。

II. 本水素分析計の原理

いま適当な抵抗体Rを有する熱伝導セルを恒温に保ち Fig. 1 のように配線して電流を流すと、よく知られるようにセル内のガス圧力ならびにその成分が変化する



R₁, R₂, R₃: Fxed resistance
 R₄: Rheostat
 A: Ammeter
 G: Galvanometer
 R: Thermal conductivity cell

Fig. 1. Diagram of bridge circuit.

* 昭和31年3月11日本会東海支部講演会にて発表

** 日立製作所中央研究所

*** " " 理博

にしたがつてガスの熱伝導が変化し熱伝導セル内の抵抗体の温度が変り、その抵抗値が変化する。平衡状態ではこの抵抗体の温度 T において発生する熱量 $JRTi^2$ とここで失われた熱量 (a) ガスによつて運び去られる熱量 (b) 抵抗体の両端に熔接した導線を通して伝導によつて失われる熱量 (c) 輻射によつて失われる熱量の三種類は等しく次式が成立する。

$$JRTi^2 = AvCv\alpha(T - T_0) + C(T - T_0) + A\epsilon\sigma(T^4 - T_0^4) \dots\dots\dots (1)$$

ここに

- J : 熱当量
- RT : 温度 T なる時の抵抗体 R の抵抗
- i : 抵抗体 R に流れる電流
- A : 抵抗体の表面積
- v : 抵抗体の単位面積に単位時間に当る気体分子数
- Cv : 気体分子の熱容量
- α : 気体適応係数
- T : 抵抗体の温度
- T_0 : 容器の温度
- C : 比例係数
- ϵ : 熱輻射率
- σ : Stefan-Boltzmann の恒数
 $5.7 \times 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{ degree}$

$$\text{また } v = p\sqrt{\frac{1}{2\pi mkT_0}} \dots\dots\dots (2)$$

p : 圧力, m : 分子量, k : Boltzmann の恒数

いま容器を一定温度に保ち、かつ電流 i を加減して抵抗体の温度および抵抗値を一定となるようにすれば、 T_0, T, RT が一定となり (1) 式の右辺の第2項, 第3項を一定とみなしうするため、つぎのように書変えられる。

$$i^2 = k_1 p + k_2 \dots\dots\dots (3)$$

ここで k_1, k_2 はそれぞれ恒数, k_1 はガスの種類によつて定まるが k_2 はガスの種類に無関係なもので、圧力が 0 すなわち $p=0$ の時の i^2 の値となる。それ故、ガスの種類が定まれば、その圧力 p と電流の二乗 i^2 とは直線関係にある。而して k_1 の値は N_2, CO ではイソステル分子の故にほとんど同一値をとり、 H_2 はこれらのガスに比して k_1 の値が著しく異なり約 1.5~2 倍位のものである。したがつていま実際に鉄鋼試料中のガスを分析するときは黒鉛ルツボ中で高温加熱熔融してガスを抽出するものとする、その際のガスはほとんど全てが N_2, CO, H_2 の三成分から成るものであるから、 N_2, CO と H_2 の k_1 の値の差から H_2 の配合比を知ることが出来る。Fig. 2 のようにはじめに H_2 および $N_2,$

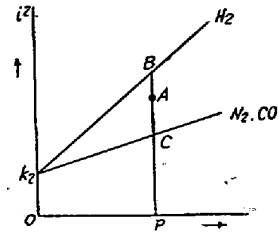


Fig. 2. Graphical determination of hydrogen content from the current-pressure curves.

CO と個々の i^2-p 直線を測定し、つぎに未知の混合ガスの圧力 p ならびにホイットストーン橋が平衡になつた時の電流 i を測定し A 点を求めれば図上から簡単に BA/AC の比が $(N_2 + CO/H_2)$ の混合比となり容易に定量できる。

B. M. Shields, J. Chipman, N. J. Grant⁶⁾等はマクレオッド真空計で圧力を測定し、白金線を使つてガス熱伝導度から水素を分析しているが、この方法は水素のあらゆる配合比について予め補正を行つておかなければならない。

つぎに (1) および (3) 式からわかるように分析計の感度をよくするためには、ガスの熱伝導による抵抗体 R の温度変化をできるだけ大きくして、他の輻射とか線の両端からの熱伝導による変化を小にすればよい。半導体はこの要望をよく充すものである。今回はこれに、いわゆるサーミスターを使用した。

III. 装置および操作

使用したサーミスターはコバルト、マンガンから作られ、これに極く薄い低融点ガラス被覆を施した約 1mm の塊状のもので、28°C で 9.0kΩ の抵抗を有している。

これを図のように 0.04φ 長さ約 5 mm の白金線につけ、その両端をニッケルリード線に熔接しガラス容器に封入して使用した。ガラス被覆は H_2, CO 等の還元性ガスその他に対して充分安全に操作できるように施したものである。

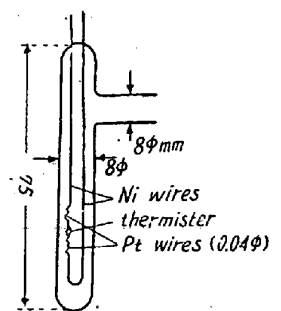


Fig. 3. Newly designed cell.

容器の温度を氷-水混合物につけ一定温度 0°C に保つようにして、ガスの種類、圧力を變えて当該サーミスターの電流電圧特性をとると Fig. 4 のごとくであつた。

この図からも明らかなように、本サーミスターは一般半導体の電流-電圧特性とおなじ特性を示しており、最大電圧値を越えてからガスの種類および圧力の変化に対

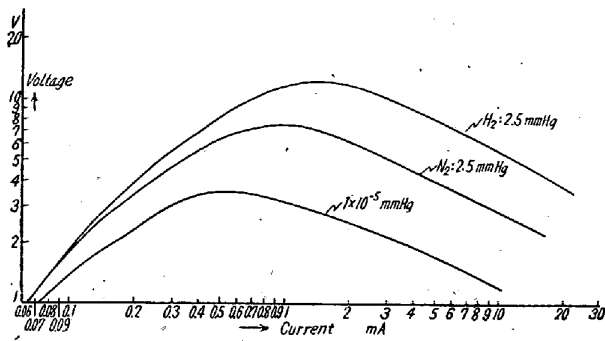


Fig. 4. *i-v* curves of our used thermister under various conditions.

して著しく特性に差のあることがわかる。それ故測定に当つてはつねに上の最大電圧値を越えることを考慮に入れた。また測定の際サーミスターの温度を 100°C 前後に押えてガスの分解、反応等の種々の問題の起きないように設計した。さらに Fig. 1 の回路からも明らかなように測定に際しては、つねにサーミスターの抵抗値を一定に保つようにしたため、サーミスターの破損、劣化等の問題は起きなかつた。

前述するような種々の理由を勘案して、Fig. 5 のように回路を配線した。実際の操作に当つては、はじめ R_5

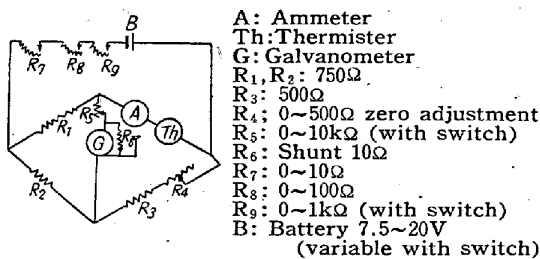


Fig. 5. Circuit for measurement.

を最大にしておき G に電流の流れないようにしておいてつぎに電流を流しサーミスターに 3mA 程度流れていることを確認してから R_5 をさげ R_7, R_8, R_9 を調節して G に電流の流れない時の A の電流値を読む。なお R_4 は零点調節用で、はじめに調節したら変化させずにおく。

IV. 補 正

補正はつきのように行つた。すなわち H_2 100% のものおよび N_2, CO 100% (N_2 と CO はイソステル分子であるためその性質の相違は少ないので、この場合組成による変化はここでは効いてこない) のガスをそれぞれガスビュレットから測定室内に導入し、圧力を変化させてそれによる作動電流 i を測定した。その結果はそれぞれ Table 1, Table 2 のごとくである。

Table 1. Current—pressure at 100% H_2

Pressure (mmHg)	Current (mA)	(Current) ² (mA) ²
1×10^{-5}	2.35	5.52
0.10	3.76	14.13
0.20	4.54	20.52
0.40	5.63	31.70
0.60	6.45	41.60
0.80	7.04	49.56
1.00	7.49	56.10
1.20	7.82	61.15
1.40	8.10	65.61
1.60	8.36	69.89
1.80	8.60	73.96
2.00	8.83	77.97
2.20	9.04	81.72
2.40	9.22	85.00

Table 2. Current—Pressure at 100% N_2, CO

Pressure (mmHg)	Current (mA)	(Current) ² (mA) ²
1×10^{-5}	2.35	5.52
0.10	3.16	9.98
0.20	3.54	12.53
0.40	4.05	16.40
0.60	4.40	19.36
0.80	4.61	21.25
1.00	4.76	22.66
1.20	4.87	23.72
1.40	4.95	24.50
1.60	4.99	24.90
1.80	5.04	25.40
2.00	5.07	25.70
2.20	5.10	26.01
2.40	5.13	26.32

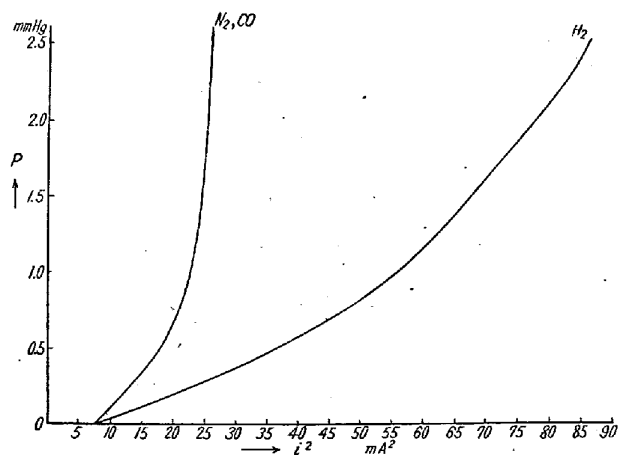


Fig. 6. Current vs. pressure relations at 100% H_2 and 100% N_2, CO .

これらを図示すると Fig. 6 となる。これからも明らかなように H_2 の場合および N_2, CO の場合もともに圧力 0.4 mm Hg 程度までは完全な直線関係がみられるが、それ以上の圧力ではわずかに直線からずれてゆるやかな曲線となつている。これは 0.4 mm Hg 以上にお

Table 3. Current—Pressure at H₂-N₂, CO mixtures

Pressure mmHg	H ₂ :20% N ₂ , CO:80%		H ₂ :40% N ₂ , CO:60%		H ₂ :60% N ₂ , CO:40%		H ₂ :80% N ₂ , CO:20%	
	<i>i</i> (mA)	<i>i</i> ² (mA) ²	<i>i</i> (mA)	<i>i</i> ² (mA) ²	<i>i</i> (mA)	<i>i</i> ² (mA) ²	<i>i</i> (mA)	<i>i</i> ² (mA) ²
1×10 ⁻⁵	2.35	5.52	2.35	5.52	2.35	5.52	2.35	5.52
0.20	3.70	13.69	3.93	15.44	4.10	16.81	4.32	18.66
0.40	4.42	19.53	4.76	22.65	5.08	25.80	5.37	28.83
0.60	4.84	23.42	5.34	28.51	5.77	33.29	6.12	37.45
0.80	5.18	26.83	5.72	32.71	6.21	38.56	6.65	44.22
1.00	5.43	29.48	6.01	36.12	6.54	42.77	7.03	49.42
1.20	5.60	31.36	6.25	39.06	6.82	46.51	7.36	54.16
1.40	5.69	32.37	6.44	41.47	7.07	49.98	7.62	58.06
1.60	5.84	34.10	6.61	43.69	7.26	52.70	7.84	61.46
1.80	5.97	35.64	6.75	45.56	7.46	55.65	8.07	65.12
2.00	6.06	36.72	6.87	47.19	7.61	57.91	8.28	68.55
2.20	6.13	37.57	7.03	49.42	7.79	60.68	8.46	71.57
2.40	6.21	38.56	7.11	50.55	7.92	62.72	8.59	73.78

いては(1)式の第2項すなわちサーミスターの両端の導線より逃げる熱量が圧力に無関係ということが成立しなくなるとともに対流の影響も現われてくるためと思われる。

つぎに H₂-N₂, CO を予め種々の配合比に混合し、これを測定室に導入して圧力、ならびに電流を測定した結果は Table 3 の通りであり、これを図示すると Fig. 7 のようになる

Fig. 7 の中で H₂ 曲線と N₂, CO 曲線との間に引いてある4本の破線は「原理」の項でのべたような図上計算から求めたものである。

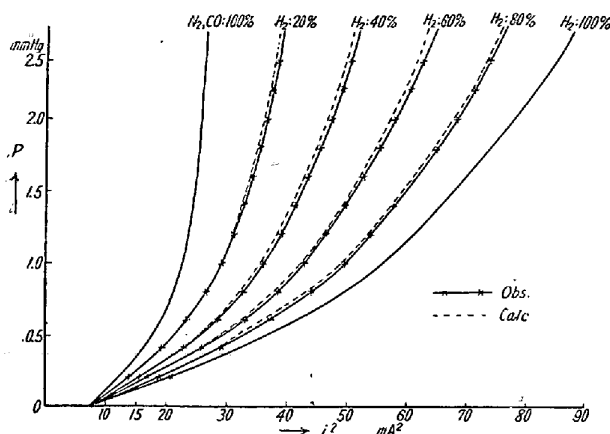


Fig. 7. Current vs. pressure curves in various mixtures of H₂, N₂ and CO.

これからも明らかなように、圧力が0.4mmHg以下の直線部起は勿論、それ以上の曲線部においても今回の測定範囲内ではその測定値は誤差範囲内で図上計算値によく合っている。(0.4mmHg以上の曲線部においても近似的な方法によつて図上計算値と合うことが説明できる。)

以上の結果から一つのサーミスターについて、H₂ :

100% および N₂, CO : 100% の時の (電流)²—圧力の曲線を求めておけば、未知のこれらの混合ガスの場合はその全圧力と、その時の電橋が平衡に達した時の作動電流さえ測定すれば、数%の誤差で混合ガス中の H₂ 量の測定ができる。

V. サーミスターと白金線との比較

つぎにサーミスターの代りに白金線を使用したものを試作し、本水素計と比較を行つた。

白金線型はできるだけ小型のものを作るとの観点から Fig. 8 に図示するような径 0.102mm, 長さ 170mm の白金線をガラス容器に封じ込んだもので、常温における抵抗値は 4.5Ω である。これを氷—水の容器に浸けて 0°C の恒温に保ち、前述のサーミスターの場合と全く同様な方法で測定した結果は Fig. 9 のとおりである。

Fig. 9 から明らかなように、白金線の場合もサーミスターの時と同

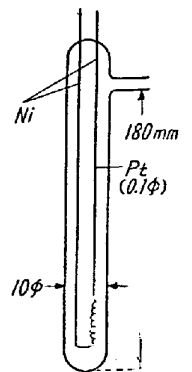


Fig. 8. Thermal conductivity cell of Pt wires type.

様に図上計算値と実験値とがよく合っているが、測定誤差の計算をしてみるとつぎのようになる。すなわち実際に測定の際全圧力が *p*, その時の平衡電流値が *i* であつたとするとその場合の H₂% は

$$\left\{ \frac{(i^2 - i^2_{N_2,p})}{(i^2_{H_2,p} - i^2_{N_2,p})} \right\} \times 100$$

となる。それ故測定の誤差 ΔH₂% は *i*²_{N₂,p}, *i*²_{H₂,p} がそれぞれ恒数である故

$$\left\{ \frac{\Delta i^2}{(i^2_{H_2,p} - i^2_{N_2,p})} \right\} \times 100$$

となる。ここで Δ*i*² は電流値の読みの誤差の二乗であ

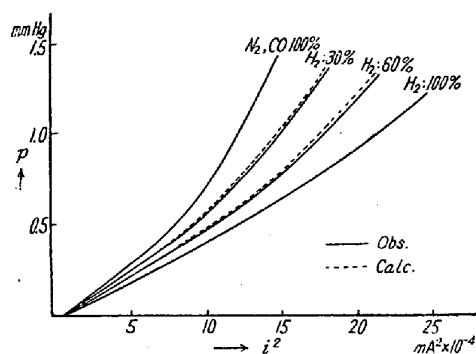


Fig. 9. Current vs. pressure curves in various mixtures of H₂, N₂ and CO.

つて、サーミスターの場合は 0.01mA, 白金線の場合は 1mA である。したがって両者の誤差を比較してみると、

i) p=0.4mmHg の時

サーミスターの場合

$$\Delta H_2\% = \{0.01^2 / (31.70 - 16.40)\}$$

$$\times 100 = 6.53 \times 10^{-4}$$

白金線の場合

$$\Delta H_2\% = \{1^2 / (10.18 \times 10^4 - 7.18 \times 10^4)\}$$

$$\times 100 = 3.33 \times 10^{-3}$$

ii) p=1.2mmHg の時

サーミスターの場合

$$\Delta H_2\% = \{0.01^2 / (61.15 - 23.72)\}$$

$$\times 100 = 2.67 \times 10^{-4}$$

白金線の場合

$$\Delta H_2\% = \{1 / (24.60 \times 10^4 - 13.70 \times 10^4)\}$$

$$\times 100 = 9.17 \times 10^{-4}$$

上記のようにサーミスターの方が白金線のときに比較

して 3~5 倍の精度があることがわかる。その上サーミスターは極く小型であるため取扱いも便利でありかつ試料としてのガス量が 0.006~0.01cc もあれば充分である。白金線型のもはいくら小型にしてもこれの 10 倍から 100 倍のガス量を必要とする。

VI. 結 言

鉄鋼中の水素分析を極く短時間内に測定するため、測定器にサーミスターを応用して試作した。

1) サーミスター水素計の較正は簡単にできることを理論的に導きだした。

2) 実際に種々の混合ガスを分析して補正理論が数%の誤差内で一致することを見出した。

3) 分析に要するガス量は 0.006~0.01cc 位で充分であることを見出した。(昭和 31 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) C. Sykes, H. H. Burton, C. C. Gegg: J. Iron Steel Inst. **156**(1947) 155.
- 2) J. H. Andrew, H. Lee, H. K. Lloyd, N. Stephenson: J. Iron Steel Inst. **156** (1947) 208
- 3) P. L. Chang, W. D. G. Benett: J. Iron Steel Inst. **170** (1952) 205
- 4) J. D. Hobson, C. Sykes: J. Iron Steel Inst. **169**(1951) 209
- 5) 不破 裕: 日本鉄鋼協会第 41 会大会(昭26)発表
- 6) B. M. Shields, J. Chipman, N. J. Grant: J. Metals **5** (1953) 180