

Fig. 1. main effect of emission.

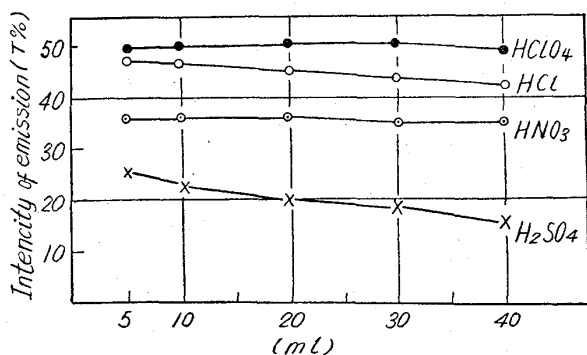


Fig. 2. Effect of kinds of acid and its volume.

Table 3. Determination of CaO in Sintered ores.

No.	Standard method		Author's method	
	X <sub>M</sub>	R <sub>M</sub>	X <sub>A</sub>	R <sub>A</sub>
1	7.60 7.49	0.11	7.67 7.82	0.15
2	7.24 7.21	0.03	7.41 7.29	0.12
3	7.91 7.70	0.21	8.04 7.85	0.19
4	7.91 7.98	0.07	7.93 8.09	0.16
5	7.80 7.70	0.10	7.77 7.73	0.04
6	7.63 7.70	0.07	7.31 7.59	0.28

た。しかし 5% 修酸アンモニウム溶液量 60 ml は操作上不便であるため飽和溶液 50 ml とした。

4. 酸の種類と添加量による影響

先の実験によつて修酸カルシウムの溶解酸として HClO<sub>4</sub> がよい結果を与えることがわかり、酸量として 5~20 ml について調査したが、分散には有意差が認められなかった。したがつてさらに酸量を 5~40 ml に拡げ

て実験した結果を Fig. 2 に示す。検液は CaO 0.1mg/ml のものを使用。Fig. 2 のように HClO<sub>4</sub> が最も感度よく、30 ml まで安定していることがわかつた。したがつて沈殿溶解時には HClO<sub>4</sub> (1+3) 80 ml を用いることとした。

5. 実際試料による分析結果

実際試料について、標準法と本法における再現精度の比較実験を行なつた。それらの結果を Table 3 に示す。

V. 結 言

焼結鉱中のライムを炎光光度法によつて定量すべく検討を行ない、所要時間は約 20min であり、再現性も良好であるので工程管理の分析にじゅうぶん適用できる。

文 献

- 1) 学振 19 委 5637
- 2) " " 6009

543,272.2; 669.14; 669.18; 046.512

(210) 鋼中水素の炉中分析法

日立製作所, 勝田工場 No. 64372  
工博 磯野好治・永山 宏・松本 晃

Rapid Determination of Hydrogen in Steel in Steelmaking Process. PP2123~2125

Dr. Yoshiharu ISONO, Hiroshi NAGAYAMA and Akira MATSUMOTO.

I. 結 言

近時、鋼中水素の低減策として真空鑄造、真空取鍋脱ガス、鋼浴に対するアルゴンガスの吹込、および炉内装入材料の脱水など、いろいろの方法が行なわれているが特にこれらのうち、鋼浴に対するアルゴンガスの吹込による脱水素に際しては、吹込前の水素量が高いときは脱水素率が高く、水素量が低いときは余り効果がないことが確認されているにもかかわらず、従来、吹込前の鋼浴中の水素量に関係なく一定量を吹込んできている。したがつて、効果的な脱水素を行なうためには精練過程における鋼浴中水素量の炉中分析の管理が必要である。すなわち、吹込前に鋼浴中の水素量を知ることができればアルゴンガスの吹込量を水素量に応じて適宜加減し、鋼浴中の水素量を一定値以下におさえて出鋼することができるだけでなく、ある場合にはアルゴンガスの節約もえられることになる。

鋼中水素の迅速分析法としては錫溶融<sup>1)2)</sup>、真空溶融<sup>3)4)</sup>のいずれかの方法によつて抽出した水素を熱伝導度式水素計によつて定量する方法が一般に行なわれており、最近では真空加熱法により抽出した水素を従来の熱伝導度式水素計の代りに市販のピラニゲージによつて定量する方法<sup>5)</sup>も報告されているが、実際にこれらの方法を炉中分析に利用した例としては沢<sup>6)</sup>の報告があるのみで、まだ広く実施の段階にはいたっていない。

当所においては、炉中分析を目的として、真空溶融法で抽出した水素をピラニゲージで定量することにより分析操作を簡易化するとともに、試料の抽出条件を検討し、所要時間の短縮をはかつた結果、炉中分析を実施できる段階にいたつたのでその概略を報告する。

II. 実 験 方 法

鋼中の水素の抽出方法として従来行なわれている錫溶融, 真空溶融, および真空加熱の各方法のうち, 真空溶融法が最も高温度が得られ, 抽出も迅速に行なわれると考えられたので抽出には真空溶融法を採用し, 抽出された水素の分析には操作の簡単なピラニゲージを使用することとし, 各種の鋼試料について抽出条件を検討した.

(1) 分析装置

分析装置の概略を Fig. 1 に示す.

ピラニゲージは真空計の一種で, 熱伝導度を測定することにより真空度を求めるもので, 原理的には熱伝導度式水素計と同じである. 本実験においては島津製 PM-2型を使用した.

(2) 試 料

試料は, 溶鋼を柄杓で汲み出し, 6mm φ の石英管内にスポイトにより吸引採取し, 水中急冷したものから, 高速度切断機で十分水冷しながら約 1.5g の試験片を切りとり, 水分を拭い, デンタルグラインダーで表面の黒皮を除く程度に研磨した後, ベンゼンで洗浄し, 乾燥したのち分析に供した. なお, 酸化期試料については, 溶鋼の約 0.5% 量の Al を柄杓に添加したのちスポイトにより吸引採取した.

(3) 検量線の作成

あらかじめ, 純粋な水素および窒素を装置内に導入し一連の圧力のもとにおけるマクレオドゲージとピラニゲージの指示から検量線を作成した. Fig. 2 にこれを示す.

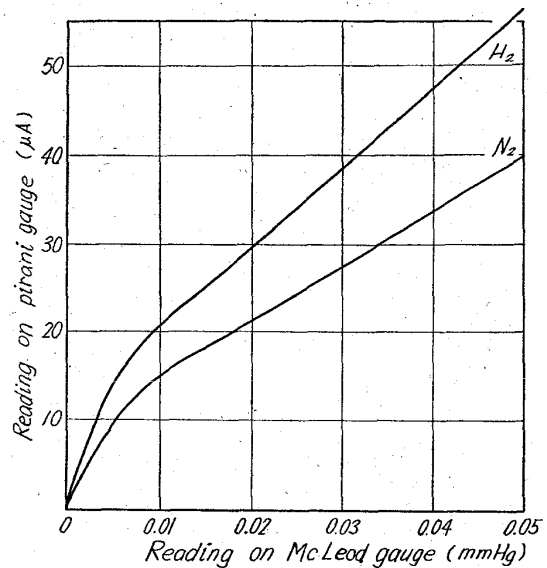


Fig. 2. calibration curve.

(4) 分析操作

装置を排気しながら黒鉛ルッポを 2000°C で約20min 空焼きする. 試験片の溶融を迅速にするため, 空焼き終了の約 5min 前に約 2g の鉄片を黒鉛ルッポ中に投入する. つぎに, 黒鉛ルッポの温度を所定温度に保持し, 秤量後の試験片を水銀リフトによつて装置内に導入し, 磁石で黒鉛ルッポ中に投入する. 所定時間抽出したのち, 捕集されたガスの圧力を回転式マクレオドゲージで測定し, 続いてピラニゲージの指示を読み, これらの値から検量線によつて水素量を求めた.

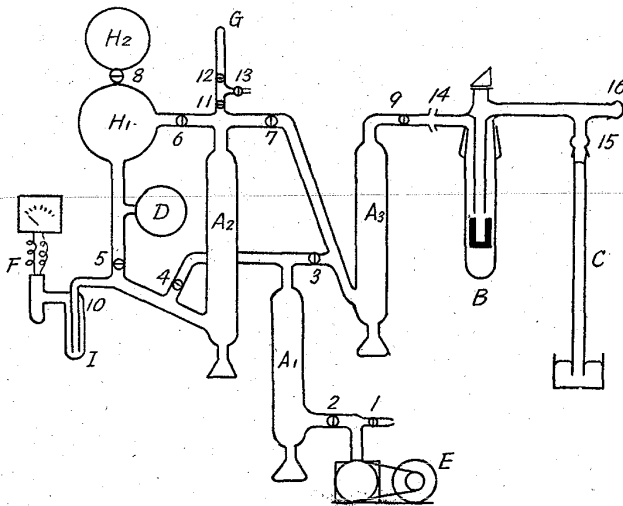
III. 実 験 結 果

(1) 抽出条件の検討

還元期試料について 1350°C, 1600°C および1800°C の各温度における抽出所要時間を検討した結果, 1800°C において最も短時間に水素を抽出できることがわかった. しかし, 酸化期試料の場合は, 1800°C で抽出分析する場合にはきわめて精度が悪いことがみとめられた. これは, 酸化期試料の場合には酸素量が非常に高いため, これを黒鉛ルッポ中において 1800°C で溶融した場合に多量の CO ガスを発生し, 抽出ガス中の水素の濃度が数%程度となるため分析精度が低下するものと考えられる. このため CO ガスの発生が少なく, しかも迅速に抽出できる温度について検討した結果, 酸化期試料においては 1350°C が適当であることを認めた. さらに抽出時間については, 抽出温度をそれぞれ上述の 1350°C, 1800°C と定め抽出時間の変化による抽出水素量を測定した結果より, 酸化期試料 4min, 還元期試料 3min とした. これらの結果を Table 1 に示す.

(2) 分析値の再現性

分析値の再現性の検討には, 均一性のすぐれた標準試料を入手する必要があるが, そのような試料が入手できなかったため, 炉前において約 100mm の長さに吸引採取した試料の中央部より, 隣接して4個の試験片を切りとり, 各試料について水素量を定量し標準偏差を求めた. これらの結果を Table 2 に示す.



- A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> .....Mercury diffusion pumps.
- B .....Extraction furnace.
- C .....Mercury lift.
- D .....Mc Leod gauge.
- E .....Oil rotary pump.
- F .....Pirani gauge.
- G .....Palladium tube.
- H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> .....Known volumes.
- I .....Liquid oxygen trap.
- 1, 13, 16 .....Gas leaks.
- 14, 15 .....Joints
- 2, 3, 4, 5 } .....Cocks
- 6, 7, 8, 9 }
- 10, 11, 12 }

Fig. 1. Schematic diagram of analytical apparatus.

Table 1. The effect of extraction time on the analytical value (p. p. m) of hydrogen extracted.

Sample No.	Type of steel	Extracting time (min)						
		1	2	3	4	5	6	8
Oxidation period 1 2 3 4	Plain C-steel	0.4	1.4	1.5	2.2	—	2.2	2.3
	"	0.2	0.3	0.4	0.8	0.8	0.8	0.9
	Low alloy steel	0.2	0.6	0.9	1.3	1.1	1.3	1.3
	"	0.4	0.8	0.8	1.2	1.2	1.1	1.2
Reduction period 1 2 3 4	Plain C-steel	1.6	3.4	3.6	3.6	—	3.6	3.5
	"	—	2.7	2.5	2.6	—	2.4	2.8
	Low alloy steel	1.6	2.5	3.6	3.7	—	3.6	3.5
	"	2.0	2.7	3.3	3.1	—	3.3	3.4

Table 2. Data on precision.

Sample No.	Type of steel	Analytical value (p. p. m.)				Mean value	Standard deviation
		1	2	3	4		
Oxidation period 1 2 3 4 5	Plain C-steel	2.2	2.0	1.9	2.0	2.02	0.11
	"	1.5	1.5	1.6	1.6	1.55	0.05
	Low alloy steel	2.5	2.4	2.5	2.3	2.42	0.08
	"	1.7	1.8	1.9	1.8	1.80	0.07
	"	2.0	2.2	2.0	2.0	2.05	0.09
Reduction period 1 2 3 4 5	Plain C-steel	2.8	2.6	2.3	2.8	2.62	0.20
	"	2.7	2.6	3.1	3.2	2.90	0.25
	Low alloy steel	3.2	3.4	3.5	3.3	3.35	0.11
	"	4.1	4.2	3.8	3.8	3.98	0.18
	"	4.1	4.3	4.2	4.2	4.20	0.07

Table 3. Comparison of results obtained by this rapid and conventional constant volume pressure measuring method.

Sample No.	Type of steel	Conventional method	This method
Oxidation period 1 2 3	Plain C-steel	1.1 (p.p.m.)	1.0 (p.p.m.)
	Low alloy steel	2.3	2.5
	"	2.0	2.0
Reduction period 1 2 3 4 5 6 7	Plain C-steel	4.1	3.9
	"	3.5	3.5
	"	2.8	3.0
	Low alloy steel	2.9	3.1
	"	5.0	5.0
	"	4.6	4.8
	"	3.8	3.8

## (3) 定容測圧法による分析結果との比較

本法と、従来の定容測圧法による分析値を比較した結果を Table 3 に示す。表にみられるように、両者の差は小さく、迅速法としては許容できる程度と考えられる。

## (4) 分析所要時間

本法の所要時間は、試料の調製、装入 5min、抽出 3~4min、測定、計算 1min であり、試料入手後分析結果の計算まで 10min 以内に完了する。炉前で採取した試料は気送管で分析室に運び、分析結果はインターホンで炉前に報告するようにした。その結果、精練過程の水素量は、炉前における試料採取のための時間を含めても約 13min 程度で定量できるようになった。

## IV. 結 言

鋼中水素の炉中分析化のため、真空溶融法により抽出した水素の分析にピラニゲージを使用することにより操作を簡易化するとともに、適切な抽出条件を検討し、分析所要時間の短縮をはかった。その結果、鋼中の水素は酸化期、還元期試料をとわず、試料入手後 10min 以内に定量できるようになり、炉中分析による精練過程における鋼浴中水素量の管理が可能になった。

## 文 献

- 1) B. M. SHIELDS, J. CHIPMAN, N. J. GRANT: J. Metals (1953) Feb. p. 180~184
- 2) 武井: 学振 19 委 5350 (35-4).
- 3) 沢: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 1026
- 4) 米田, 北川: 鉄と鋼, 42 (1956), p. 986~988
- 5) C. C. CARSON, B. J. ALPERIN: Mod. Castings, 35 (1959), p. 50~54