

論 文

UDC 543.272.2 : 669.15-192 : 543.056

フェロアロイの水素分析における試料調製の影響*

井 樋 田 睦**・土 田 正 治***

Preparation of Sample for the Determination of Hydrogen in Ferroalloys

Mutsumi IHIDA and Shoji TSUCHIDA

Synopsis:

On the determination of hydrogen in ferroalloys, values obtained are much influenced by analytical methods and conditions of sample preparation. The authors have examined about the powdered sample and granular sample by using method of heating in argon carrier gas and fusion in argon carrier gas or vacuum, in order to establish a suitable method on the determination of typical hydrogen content.

The results obtained are as follows:

(1) In the granular sample of Fe-Ti, lower values are obtained by method of heating in argon carrier gas because of difficulty in extracting hydrogen from sample. On the other hand, in the powdered sample under through a 16 mesh sieve, hydrogen can be extracted completely.

(2) Hydrogen are not homogeneous in crushed sample of Fe-Mn, Fe-Si, etc. generally, hydrogen content in powder is much higher than that in granular and there are large differences in hydrogen content according to the positions (e.g. surface and core) of sample taken from the original block. Therefore it is desired to use powder sample mixed sufficiently after sampling homogeneously from crushed block in order to obtain a reliable values of hydrogen in ferroalloys.

(3) Absorption of hydrogen does not occur during crushing of block or granular sample and exposure of powdered sample in room atmosphere.

(4) Hydrogen values obtained by the fusion extraction method are much influenced by temperature of extraction at some kinds of alloys (e.g. Fe-V, Fe-Si). Therefore it is necessary to choose a suitable temperature according as composition.

(Received Feb. 25, 1974)

1. 結 言

近年、高張力鋼、極低温用鋼その他、高級特殊鋼の溶製がさかんになるにつれ鉄鋼中の水素分析の要望が増大し、それに関連して原料であるフェロアロイ中の水素含有量についてもしばしば調査する必要が生じた。

鉄鋼中の水素分析については、わが国では古くから宗宮らの先駆的な研究にもとづく真空加熱マイクロオルザット法¹⁾が普及し現在でも学振法の名称で標準法として貴重な役割を果している。しかしいつぼうでは分析の能率化迅速化のために鉄鋼のガス分析に不活性ガス送気法の利用がさかんになり、さらに抽出ガスの分析に新たな物理化学的手法も導入され、現在ではそれらを組み合わせた数多くの定量方法が用いられるようになった。

著者らは約 10 年前 Abresch-Lemm 方式によるアルゴン送気加熱パラジウム透過法²⁾の装置を設置以来、鉄鋼の水素定量は大部分をこの方法で処理してきたが、本

法では、水素の抽出の困難なフェロアロイや特殊金属において抽出が不完全になるという結果も報告されており³⁾本法のフェロアロイへの適用の可否についてあらかじめ検討しておく必要があつた。またフェロアロイ中の水素分析においては試料の採取や調製法の相異によつて分析値がばらつき、代表的な分析値を得るためにはサンプリングおよび調製法についても検討の必要があつた。そこでこれらの諸点について検討を行なつた。

2. 定 量 方 法

本研究において用いた水素定量方法はつぎの三方法である。

(1) アルゴン送気加熱パラジウム透過法

* 昭和48年10月本会講演大会にて発表
昭和49年2月25日受村

** 日本鋼管(株)技術研究所 工博

*** 日本鋼管(株)技術研究所

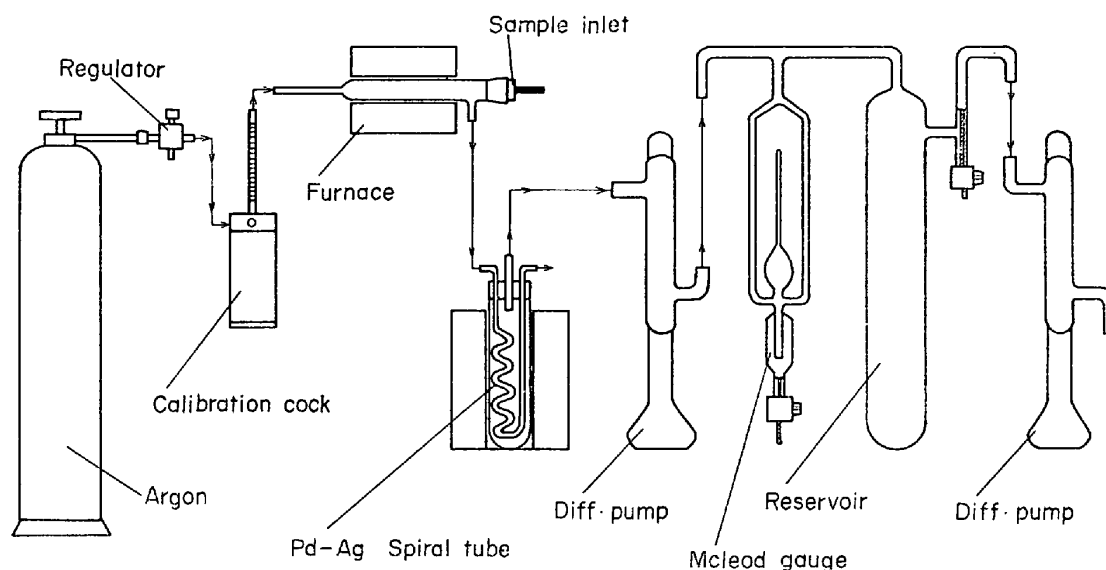


Fig. 1. Apparatus for determination of hydrogen in ferroalloys. (Ar-heating Pd-diffusion method)

本法の装置は西独ストレイン社製で、その概略は Fig. 1 に示すような構成である。

粒状または粉末状のフェロアロイ (2~10 g) を石英ボートにのせて加熱炉管 (内径 18 mm φ) に挿入し、アルゴン気流中で 1050°C に加熱する。抽出された H₂ ガスは 350~400°C に加熱されたパラジウム管を透過して真空ポンプで一定容積のガスだめに捕集し、その圧力を測定して水素量を求める。所要時間は20~30 minである。

(2) アルゴン送気溶融ガスクロマトグラフ法

本法は 1~2 ケの粒状試料 (0.5~1.0 g) を黒鉛ルツボに入れアルゴン気流中で溶融し、抽出された H₂ ガスを熱伝導率検出器で測定するもので、国際電気(株)製窒素分析装置 (ナイトロマツ) を改装転用した。

(3) 真空溶融定容測圧法

1~2 ケの粒状試料 (0.5~1.0 g) を黒鉛ルツボ中で真空溶融し、抽出されたガスを低圧のまま循環酸化して H₂ を H₂O に転換除去し、一定容積のガスだめにためてその圧力変化を測定して水素量を求めるもので、自社製の酸素定量装置にゲッター防止用のルツボフード⁶⁾をつけて使用した。

3. 検討結果

3.1 Fe-Ti の水素分析

学振の水素定量共同研究会において抽出性に問題のあった Fe-Ti について、学振の共同実験用として 5~10 mm の粒状に調製されたものと社内の製鋼原料用のもの

Table 1. Effect of particle size of sample on hot extraction of hydrogen in Fe-Ti.

Kinds of Fe-Ti	Particle size after preperation	Ar-heating Pd-diffusion method H ppm	Ar-fusion gaschromatographic method H ppm
Standard sample for H analysis	5~10 mm (original sample)	$\bar{x}=27.1$ (n=8) (20~35 ppm)	$\bar{x}=37.0$ (n=7) (36~40 ppm)
	1~3 mm	26.7, 31.0	—
	<0.99 mm (through a 16 mesh sieve)	38.1, 38.8	—
	<0.3 mm (through a 50 mesh sieve)	38.6, 38.3	—
Usual sample for steelmaking	5~10 mm	106, 127	156, 154
	<0.99 mm (through a 16 mesh sieve)	166, 155	—

とを使用して粒度による抽出性を調査した。結果を Table 1 に示す。

Table 1 の共同実験用の粒状 Fe-Ti において、原試料の 5~10mm 粒のものも、さらにこれを 1~3mm 程度の細粒にしたものも加熱法は溶融法よりかなり低値を示し、しかもくり返し分析値の差も大きい。しかしこれをさらに 16 メッシュ以下の粉末状に調製すれば溶融法とほぼ同じ値が得られた。製鋼原料用の通常の Fe-Ti についても同様な結果が得られており、Fe-Ti のように水素の抽出が困難な試料でも 16 メッシュ以下に粉碎して水素の拡散経路を短かくすれば、アルゴン送気加熱法でも完全に定量できることがわかった。

3.2 その他のフェロアロイの水素分析

製鋼原料用の代表的なフェロアロイとして Fe-Mn, Fe-Si, Si-Mn についての検討経過を述べる。

3.2.1 試料中の水素の偏析

まず、塊状の原試料を破碎し最大 15mm 程度の粒状の部分と 16 メッシュ通過の粉末とにふるい分けたものについて各方法で水素を定量して Table 2 のような結果が得られた。

Table 2 から明らかなように、いずれの試料も同じ粒状部については加熱法でも溶融法でもほぼ同一水準の値が得られており、これらのアロイについては方法間の差はないと考えられるが、粉末の部分には粒状部分に対し 2~5 倍と著しい高値を示した。この異常な差はまず粉碎時における吸湿に起因するのではないかと考えられたので、粒の部分をもさらに 16 メッシュ以下に粉碎して定量してみたが粒状での分析値とほぼ同水準の水素値が得

られた。したがって、粉末部分の異常な高値は、塊から粉末に破碎されるとき吸湿によるものではなく、原試料の水素含有量の高い部分が粉碎されやすいためであると考えられる。

念のためさらに粉末試料を室内に放置して、吸着が起こるか否かも調査した。その結果は Fig. 2 に示すようにシリカゲル乾燥器内に数カ月保存して十分乾燥させた粉末試料を室内大気中に 10~20 日間放置しても吸湿による増大傾向は認められなかった。

また、フェロアロイ中の水素は上記のような組織的な偏在のほか原試料塊内における位置によつても大きな差を生ずる。均等に混合することのできない粒状試料では、もとの試料の位置の違いの影響でかなりの差の出ることもある。極端な例として、粒状試料でも塊の内質部分は表面層を含む部分に比し Fig. 3 のように 1.5~2

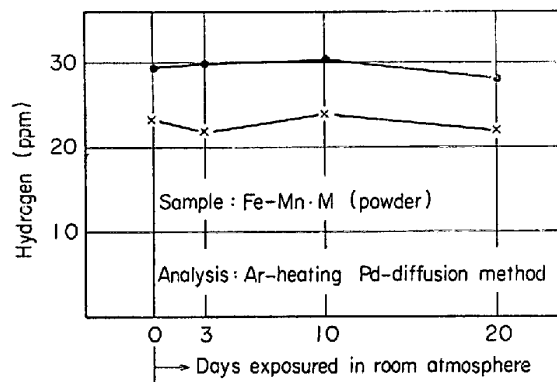


Fig. 2. Effect of exposing the dried ferroalloy powder in room atmosphere on analytical value of hydrogen.

Table 2. Comparison of hydrogen content of powdered part and granular part of crushed ferroalloy sample.

K	A	Ar-heating Pd-diffusion method H ppm			Ar-fusion gas-chromatographic method H ppm	Vacuum fusion method H ppm	
		S	Powder (<0.99 mm)	Granular (3 mm <)	Sample smashed from the granular to powder (<0.99 mm)	Granular (3 mm <)	Granular (3 mm <)
Fe-Mn·M	A	S	39.2	16.2	10.6	15.6	16.7
			36.5	13.4	14.9	13.3	
Fe-Mn·H	A	S	23.4	14.2	15.3	19.1	18.9
			22.2	13.5	15.9	13.4	
Si-Mn	A	S	25.3	5.7	9.2	4.0	6.5
			23.1	5.4	6.3	7.5	
Fe-Si	A	S	25.8	13.3	17.4	13.4	—
			29.8	16.5	17.0	14.9	

A: Analytical method, S: Shape of sample, K: Kinds of ferroalloy

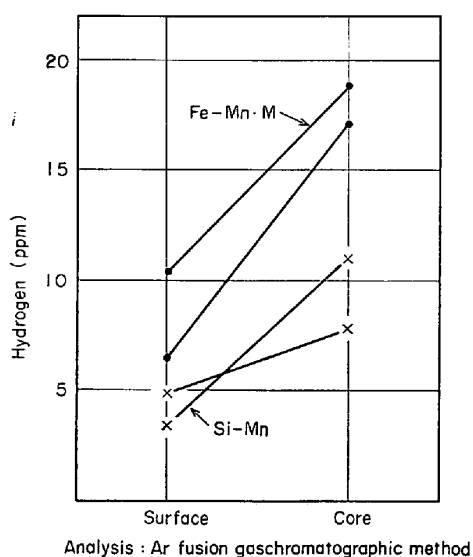


Fig. 3. Comparison of hydrogen content in the surface and the core of a ferroalloy block.

Table 3. Comparison of hydrogen content in duplicate samples prepared to powder and granular.

A \ S	Ar-heating Pd-diffusion method H ppm		Ar-fusion gaschromatographic method H ppm
	Powder (<0.83 mm)	Granular (5~10 mm)	Granular (5~10 mm)
Fe-Mn·M	19.1 20.6	15.6 13.7	17.1 20.0
Fe-Mn·H	17.4 16.3	14.7 16.9	17.7 17.5
Si-Mn	9.7 9.4	8.7 9.3	5.6 7.8
Fe-Si	17.6 19.3	16.2 17.5	17.0 —

A : Analytical method, S : Shape of sample, K : Kinds of ferroalloy

倍もの高値を示した。

3.2.2 粒試料と粉末試料の比較

前記のように実用のフェロアロイでは組織的に位置的に水素の偏在が大きいので、これを避けるため原試料をなるべく粉にならないように大きく破碎して二分し、一方を最大 20mm 程度の粒状に、今一方は全部を 20メッシュ以下の粉末に調製して、アルゴン送気加熱法と溶融法とによって両試料の水素量を比較したところ Table 3 のような結果が得られた。

Table 3 からわかるように、粒状試料はやや低値でバラツキが大きい、Table 2 のような異常な差は認めら

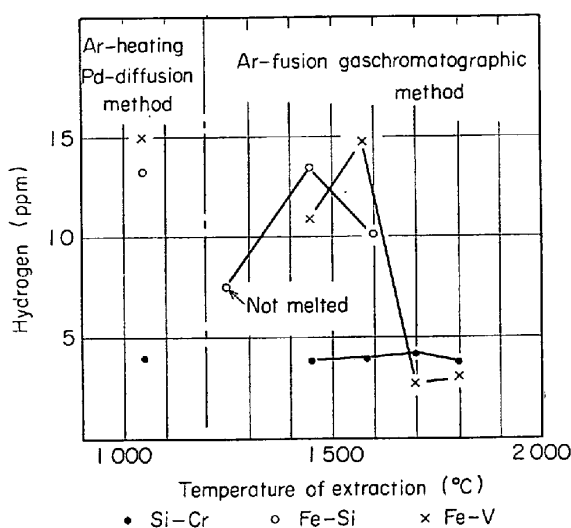


Fig. 4. Influence of temperature of extraction on the determination of hydrogen in ferroalloys.

れず、このように調製された試料では、粒状でも粉末状でも同一水準の値が得られることがわかった。しかし粒状試料では Fig. 3 に示したように原試料内での水素の偏在を均等化することが困難である。Table 3 で粒状試料のバラツキが大きいのもその影響のためと考えられる。よつて原塊試料中の水素の代表値を精度よく求めるには、水素の抽出捕集が容易で偏析の影響を比較的受けない粉末試料を用いるのがよい。

3.2.3 溶融抽出法における溶融温度の影響

溶融抽出法は加熱抽出法にくらべ水素の抽出が困難な試料においても完全に行なわれると思われるので、本研究でも加熱法の基準として平行的に定量を行なってきたが、アロイの組成によつては高温溶融の方がかえつて低値を示す場合があつた。2, 3 の例を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 において、各プロットは 2~3 コの定量値の平均であるが、Cr 系においては加熱抽出法を含めてどの温度でも同一水準の値であるのに対し、Fe-Si, Fe-V では高温度でかえつて低値となつている。

これは黒鉛ルツボ内溶融浴中における水素の溶解度や蒸発金属による炉内吸着作用の相違など種々の原因によるものと思われ、溶融法でアロイを定量する場合はその組成によつて適正な抽出温度を設定する必要がある。したがつて、加熱抽出法で問題がない試料についてはなるべくこれを利用する方がよいと考えられる。

3.3 再現精度

以上の検討結果からわかるように、実用のフェロアロイは内部の組織や位置によつて水素含有量にかなりの差があるので、塊試料中の水素量を正確に精度よく定量するためには、あらく破碎した試料から所定量を均等に分

Table 4. Comparison of reproducibility of hydrogen analysis between powder sample and granular sample.

	Fe-Mn·H		Si-Mn	
	Powder (<0.99 mm)	Granular (5~10 mm)	Powder (<0.99 mm)	Granular (5~10 mm)
H ppm	22.8	21.7	9.6	8.9
	20.2	15.7	9.4	8.6
	24.1	20.5	9.7	8.2
	22.0	26.6	9.8	9.7
	21.4	21.9	9.3	7.6
	19.6	19.1	8.7	9.9
\bar{x} ppm	21.7	20.9	9.43	8.82
σ ppm	1.66	3.60	0.41	0.88
CV %	7.65	17.2	4.4	10.0

Analysis : Ar-heating Pd-diffusion method

取して 16 メッシュ以下に粉碎調製した試料を測定装置の許容範囲内なるべく多量 (2~10 g) に用いるのがよい。このようにして調製した粉末試料をアルゴン送気加熱法でそれぞれくり返し分析を行なつて再現性を比較した。結果を Table 4 に示す。

Table 4 からわかるように、Fe-Mn (高水素)、Si-Mn (低水素) のいずれも粉末試料におけるくり返しの σ が粒状試料の半分以下であり、明らかに良好な再現精度を示している。

4. 総 括

フェロアロイ中の水素の定量に関し、各定量方法の適用上の問題点および試料の採取調製法について種々の検

討を行ない次のような結論を得た。

(1) 粒状の Fe-Ti はアルゴン送気加熱法では抽出不完全で低値となるが、16メッシュ以下の粉末状に調製すれば完全に抽出され妥当な値が得られる。

(2) 実用のフェロアロイでは塊状の原試料を破碎した際の粉末部分は粒の部分にくらべ異常な高値を示すが粒の部分さらに粉碎して定量しても粒状での水素値と同等な値が得られるので粉碎による水素増の影響はなく高水素の組織部分が破碎されやすいということに起因すると思われる。

(3) 塊試料内の位置による水素の偏在も大きく、破碎した粒状試料を用いるとバラツキが大きくなる。

(4) 塊試料における組織的、位置的な水素の偏在を避けるためにはあらかじめあらかく破碎した試料から所定量を均等に分取して、そのあと 16 メッシュ以下に粉碎した試料を用いることによつて Fe-Ti を含め各フェロアロイの水素の代表値を精度よく定量することができる。

(5) 溶融抽出法では高温抽出によつてかえつて低温となる場合があり、アロイの組成によつて適正な抽出温度を設定する必要がある。

文 献

- 1) 宗宮：鉄と鋼，27(1941)，p. 184
- 2) 宗宮：鉄と鋼，27(1941)，p. 293
- 3) K. ABRESCH, W. DOBNER, and H. LEMM: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 351
- 4) 学振製鋼第19委提出資料，19委-9538 (昭和48年2月23日) 水素定量小委員会報告まとめ
- 5) 学振製鋼第19委提出資料，19委-9456 (昭和47年7月12日) 水素定量小委員会報告まとめ
- 6) 土田，一色：日本金属学会昭和41年春期 (第58回東京) 大会講演概要，p. 163