

論 文

UDC 543.272.2 : 669.14

黒鉛るつぼを用いる鉄鋼中の水素の定量とその問題点*

遠藤 芳秀**・松村 泰治***・坂尾 則隆***

Problem on Determination of Hydrogen in Steel Using Graphite Crucible

Yoshihide ENDO, Yasuharu MATSUMURA, and Noritaka SAKAO

Synopsis:

For the determination of hydrogen in steel, the high-frequency fusion impulse-furnace fusion method using the graphite crucible is currently employed because of its rapidity. Comparing with the results by the heat extraction method using no graphite crucible, those by above methods agree with standard values in the case of standard samples stainless steel but are inclined to be higher in the case of samples taken from melts (mold samples). In mold samples, fine cracks and blow-holes are often contained where water is included during the storage and preparation of samples. As the result of the reaction between the included water and the graphite crucible (water gas reaction), involved hydrogen is accumulated to the resultant value of hydrogen.

For elimination of the included water, authors invent the pre-heat device. The included water in samples eliminated by the heating (300–350°C) and at the same time, the diffused hydrogen is collected to determine.

Using the improved method, the determination of hydrogen is carried out exactly although the sample contains some blow-holes. This method requires only eight minutes for one determination and gives the good accuracy (standard deviation=0.1 ppm H₂ at 2.5 ppm).

1. 緒 言

鉄鋼中の水素の定量法には種々の方法¹⁾があるが、最近では迅速性の面から黒鉛るつぼを用いる高周波融解あるいはインパルス炉融解²⁾³⁾による方法が用いられることが多い。しかしこれらの方法で銅型鑄込み法⁴⁾などで採取された溶鋼試料を分析するとき黒鉛るつぼを用いない他の方法、たとえば加熱抽出法などに比較して高値を与える場合が多い。鑄型などに鑄込まれない標準試料ではこのような傾向が認められないことからこの原因は銅モールドあるいはシリカチューブなどでの試料採取後の水による冷却、ドライアイス・アルコールなどでの冷却過程あるいは冷媒を用いての試料調製時などに試料中の微細なクラック、ブローホールに介在した水に起因するもので、これが融解時黒鉛るつぼと反応し、水性ガス反応により生ずる水素が水素の定量値に加算されたものと推定される。

本報告ではこの影響除去に関する対策について述べる。

2. 装 置

装置は次の2種類を用いた。すなわち黒鉛るつぼを用いる融解法には LECO 社製 RH-IE を、対比のための黒鉛るつぼを用いない加熱抽出法には成瀬化学器機製の後藤式 GHN-I 型⁵⁾を用いた。以下前者をインパルス炉融解法、後者を加熱抽出法と略称する。

2.1 インパルス炉融解法

本法は試料をインパルス炉で融解し、ガスクロマトグラフ法により水素を定量する方法で操作の概略は次のようである。

黒鉛るつぼ中の試料をアルゴン気流中でインパルス炉により加熱し(約 2200°C)融解させる。発生した反応ガスは五酸化沃素を通し一酸化炭素は二酸化炭素に酸化し、アスカライトで除去する。窒素と水素の分離はモレキュラシーブカラムで行ない、水素は熱伝導度検出器に導き比較キャリアガス(アルゴン)との熱伝導度差からデジタル表示値を用い検量線により水素の含有率を求める。

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 3 月 22 日受付 (Received Mar. 22, 1977)

** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

*** 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-dōri, Mizushima Kurashiki 712)

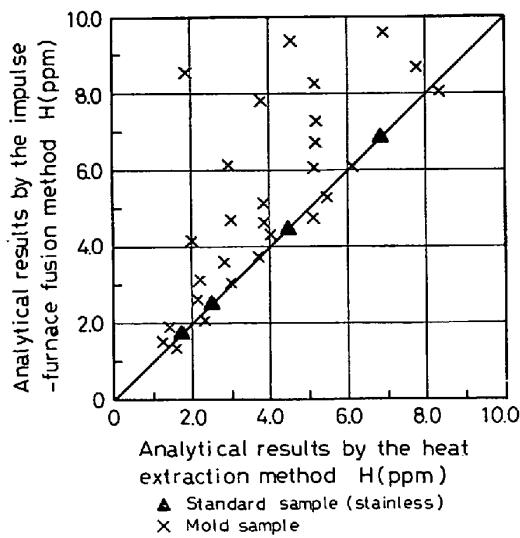


Fig. 1. Comparison of analytical results by the impulse-furnace fusion and the heat extraction method.

分析条件

アルゴンガス流量：対照ガス 50 ml/min, 測定ガス 180 ml/min

(1) 脱ガス時

脱ガス温度：2700°C, 脱ガス時間：70 sec.

(2) 分析時

試料秤取量：3~4 g, 助燃剤(すず)添加量：2 g, 分析温度：2200°C, 分析時間：90 sec, 積分時間：190 sec.

2.2 加熱抽出法

本法は試料を不活性ガス加熱・パラジウム透過法により水素を分離定量する方法で操作の概略は次のようである。

試料を約 1000°C に保持された石英管中でアルゴンをキャリアーとして加熱する。拡散により抽出された水素と他のガスを約 800°C に加熱されたパラジウムを透

過させて水素を捕集し、定容測圧法により水素の含有率を求める。

分析条件

アルゴン流量：80 ml/min, 試料秤取量：3~7 g, 試料加熱温度：1000°C, スポンジチタンカラム温度：500°C, パラジウム管加熱温度：800°C.

3. 実験および考察

3.1 インパルス炉融解法による定量法とその問題点

溶鋼試料および標準試料中の水素をインパルス炉融解法および加熱抽出法で定量した結果を Fig. 1 に示す。溶鋼試料はブローホール、クラックの少ないものを用いた。この図から明らかなように標準鋼はいずれの方法でもよく一致したが、溶鋼試料ではインパルス炉融解法が高値となるものが多く、はなはだしいものでは 3~8 ppm の高値を示した。

3.1.1 バイアス起因の検討

上述したように両者にバイアスが生じたのでこの原因を次の(1)~(3)の実験により確めた。

(1) 加熱抽出後の残留水素の定量

加熱抽出法がインパルス炉融解法に比べて低値を示すのは、前者は後者に比して試料の加熱温度が低いために生じたものかを確認するために、加熱抽出法で定量後の試料をインパルス炉で再融解して水素を抽出した。その結果残留水素は検出されず、加熱抽出法による水素の抽出はほぼ完全であることがわかった。

(2) 1次, 2次水素の定量

試料中の1次水素は試料を水銀鐘⁶⁾中に5日間放置し、マイクロオルザットにより求めた。また2次水素は1次水素定量後の試料をインパルス炉融解法により定量し、両者の水素を加算して加熱抽出法の定量値と比較した。結果は Table 1 に示すように両者の一致をみた。

(1), (2)の結果から加熱抽出法はほぼ正しい値を示

Table 1. Comparison of the result by the successive method with by the heat-extraction method.

Sample	Successive method H (ppm)			Heat extraction method (2) H (ppm)	Difference (1)-(2) H (ppm)
	Primary hydrogen*	Secondary hydrogen**	Total (1)		
Plain carbon steel	2.63	0.65	3.28	3.15	+0.13
Plain carbon steel	1.17	0.33	1.50	1.54	-0.04
Low alloy steel	4.98	0.64	5.62	5.85	-0.23
Low alloy steel	1.52	0.47	1.99	1.84	+0.15

* Primary hydrogen: Diffusive hydrogen at normal temperature

** Secondary hydrogen: Extracted hydrogen at high temperature after determination of diffusive hydrogen

Table 2. Effect of included water in the de-hydrogen sample on hydrogen determination.

States of the sample	Analytical results by the impulse-furnace fusion method H(ppm)	
Sample containing cracks and blow-holes abundantly	3.5	6.5
Sample containing fine cracks and blow-holes	1.9	0.6
Sample containing no cracks and blow-hole	0.2	0.1

しており、バイアスの原因はむしろインパルス炉融解法が高い値を示したものと推定される。

(3) 脱水素試料の水による再処理

インパルス炉融解法が高値を示した原因のうちには、溶鋼試料中のブローホールなどに介在する水の影響が考えられる。両方法に差のない定量値が得られるステンレス系の標準試料は板状または棒状の製品から調製されたものであり、試料は均質で後述する溶鋼試料のようなクラック、ブローホールもなく、水が介在し難いためである。しかし溶鋼試料では試料面に微細なクラック、ブローホールが認められるものが多く、これに水が介在するとインパルス炉融解法では黒鉛るつぼと水とが反応し、水性ガス反応により正の誤差を与えることになる。通常このクラック、ブローホールは肉眼ではわからない微細なものもあり、正常と判断された試料でも顕微鏡で拡大してみると極めて小さいクラックの存在が認められる。そこでインパルス炉融解法での水の影響を確認するためにブローホールのある溶鋼試料を初め加熱抽出法により脱水素し、その後試料を水に浸し、エーテルで洗浄後定量した。結果は Table 2 に示すように水による水素の定量値が増加した。

3.1.2 水分の影響除去法の検討

これまで述べたように溶鋼試料では水が介在しやすく水素の定量値に影響をおよぼしやすい。この影響を除去するためには①ドライヤーでの温風乾燥法⁷⁾、②アセトンによる洗浄法、③インパルス炉中で加熱して水分を除去する法などの方法が考えられる。しかし①の方法は鋼中水素の逸散の危険性があり、②の方法は試料に付着した表面水を除去するには有効であるが、ブローホールなどに介在した水はアセトン洗浄後真空乾燥しても水分の除去は完全でなく効果は少ない。③の方法は完全に系外に水分を除去することは困難で残留した水分がインパル

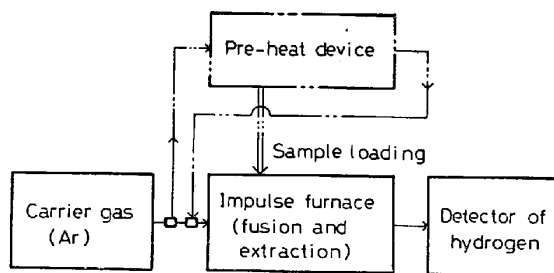


Fig. 2. Block diagram of the improved apparatus.

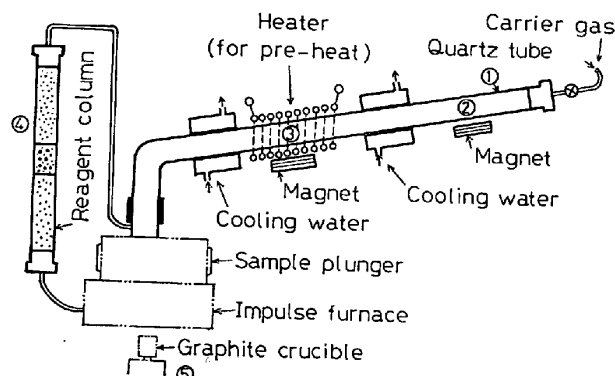


Fig. 3. Detail of the pre-heat device.

ス炉の炉壁に凝縮し、試料融解時凝縮した水分が分解し、水素の定量値に加算され定量値に影響をおよぼす危険がある。

そのため水分の影響除去の方法として加熱管による予備加熱装置を試作考案し、水分を系外に除去し、このとき拡散される水素は水素定量時に捕集し水素を定量した。

3.2 予備加熱操作を用いる水素の定量

3.2.1 インパルス炉融解法の改良

本装置の構成は Fig. 2 に示すように LECO. RH-IE の本体に予備加熱装置を付帯させた。試料の加熱部と試薬カラムとからなる予備加熱装置を Fig. 3 に示す。

分析操作は試料を Fig. 3 に示す ② に保持させ、アルゴンキャリアガスを用いて石英管①および試薬カラム④をパージするとともにインパルス炉を用いて黒鉛るつぼ⑤の脱ガスを行なう。その後試料を③に移し予備加熱により試料を約 350°C に加熱して発生した水分を試薬カラム④で除去するとともに、この時抽出される水素を積分する。次に試料を黒鉛るつぼ⑤に移し、インパルス炉で加熱融解して放出する水素を積分し、前の水素と加算して定量する。

予備加熱による温度条件は実験の結果約 300~350°C が最適であつた。これ以下の温度では水分除去の時間が長くなる。またあまり高温すぎると水の分解の影響を受ける。このときの積分時間は 240sec とした。

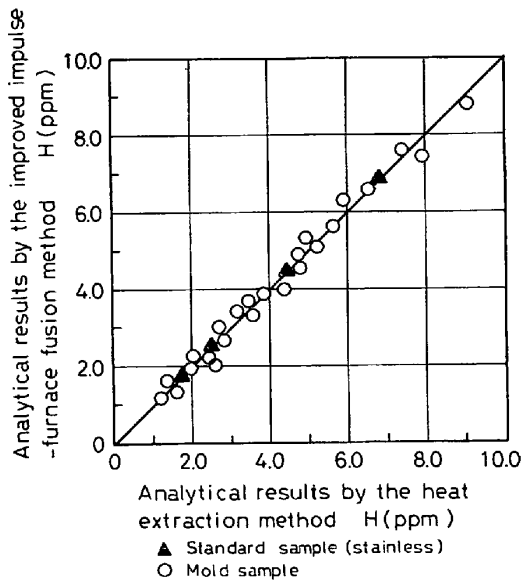


Fig. 4. Comparison of analytical results by the improved impulse-furnace fusion and the heat extraction method.

3.2.2 定量結果

本装置を用い銅モールドで採取した溶鋼試料ならびに標準鋼を定量した結果を Fig. 4 に示す。本法による定量結果は溶鋼試料についても加熱抽出法による値とよく一致し水分の影響を受けないことが確認された。

参考までに加熱による水素逸散について調べた。用いた試料は炭素鋼である。温度 350°C-90sec では約 70%、この条件で時間を 150sec にすれば約 80% であつた。しかし本法では逸散した水素を水素定量値に加算しているので問題ない。

本法による溶鋼試料の繰り返し精度は水素含有率 2.5 ppmで標準偏差 0.1ppmで、加熱法の標準偏差 0.2ppm に比較して精度は良好である。また分析時間は 1 試料当り約 8 min である。

3.2.3 試料内偏析について

本法は精度が良好なことから銅型鑄込み試料内の偏析を調べた。結果の一例を Fig. 5 に示す。試料内を 16 分割したときの偏析はほとんどみられず、また鋼種による特異な差もない。試料内偏析は水素含有率 1.5~6 ppm

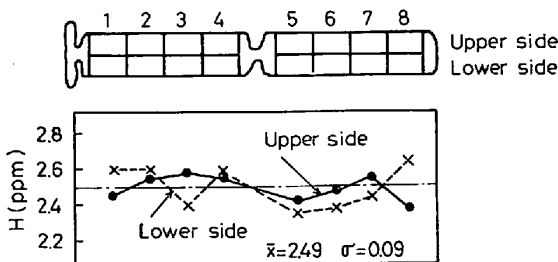


Fig. 5 Example of the segregation in mold sample.

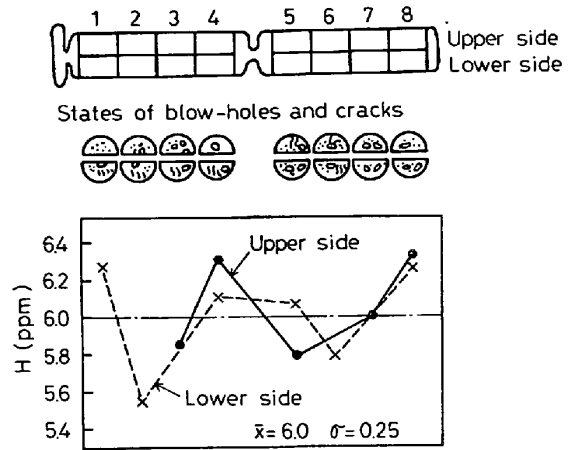


Fig. 6. Example of the segregation in mold sample containing cracks and blow-holes abundantly.

のとき標準偏差は 0.07~0.11ppm 範囲内であつた。

3.2.4 クラック、ブローホールの著しい試料の定量

溶鋼試料にはクラック、ブローホールの著しく多い試料もある。このような試料では水が介在する危険性が高く、これまで述べてきたように従来のインパルス炉融解法を用いて定量すると異常な高値を示す。加熱抽出法では介在する水が少ない試料ではその影響を無視できるが、水が比較的多い試料では発生する水蒸気がパラジウム管に凝縮付着し分解するためか定量値が漸増し終点判別が困難で測定不能となる場合もある。Fig. 6 に示すようなクラック、ブローホールの著しく多い試料では従来のインパルス炉融解法で定量すると約 20~30ppm で、加熱抽出法でも 10~15ppm と高値を示した。しかし著者らの改良したインパルス炉融解法によればこのような試料でも水の影響を受けず定量値は約 5.5~6.3ppm 範囲におさまつた。これは同時に採取した正常な溶鋼試料の値とほぼ一致し、その標準偏差も 0.25ppm と少ない。

4. 結 言

(1) インパルス炉融解法ならびに加熱抽出法を用いて鉄鋼中の水素を定量した。溶鋼試料では前者は後者に比較して高値を示す傾向がある。

(2) この原因は黒鉛をつぼによるもので溶鋼試料ではクラック、ブローホールのあるものが多く、これに水が介在し、その水と黒鉛との水性ガス反応により生成した水素が定量値に加算されたためである。インパルス炉融解法では黒鉛をつぼを用いるので水の影響を受けている。

(3) そのため水分の除去法として予備加熱装置を考案し、水素の定量法を確立した。この方法によれば黒鉛

るつぼを用いても水の影響を受けない。

(4) 改良した分析法の所要時間は約 8 min で、繰り返し精度は水素含有率 2.5ppm で標準偏差 0.1ppm である。

文 献

1) JIS Z-2614 (1973)

2) 遠藤芳秀, 松村泰治, 坂尾則隆: 鉄と鋼, 59(1973),

S 623

3) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 分析機器, 11(1973), p.35

4) 学振製鋼第 19 委員会編: 鉄鋼化学分析全書, 第 8 卷(日刊工業新聞社)(1963) p. 77

5) 後藤秀弘, 池田重良, 細谷稔: 学振 19 委, 7224 (1963)

6) 小田助男: 学振 19 委, 7226 (1963)

7) 小鹿原猪一, 石川真: 学振 19 委, 9548 (1973)