

論 文

UDC 669.14-404 : 669.788 : 543.272.2.062 : 620.113.4

ステンレス鋼内張り式減圧石英管型試料採取器を用いる
溶鋼中水素定量法について*

成 田 貴 一**・谷 口 政 行***

松 本 巖***・富 永 和 也***

Determination of Hydrogen in Liquid Steel by Use of
Evacuated Quartz Tube Sampler with Stainless Steel Lining

Kiichi NARITA, Masayuki TANIGUCHI,

Iwao MATSUMOTO, and Kazuya TOMINAGA

Synopsis:

A new sampling method has been developed for the determination of hydrogen in liquid steel. The sampler employed is a newly designed evacuated one which consists of an outer quartz tube and a well fitted inner tube of degassed austenitic stainless steel.

In the new procedure developed, liquid steel is aspirated directly from the steel bath in industrial operation into the inner stainless steel tube, quenched in water, and treated in the same way as in the conventional rapid-quench methods. The sample as kept in the stainless steel tube is analyzed for hydrogen by the vacuum hot-extraction method.

Comparative investigations of the newly developed sampler with the conventional evacuated quartz tube sampler have revealed that the former gives increasingly higher analytical results than the latter does as the hydrogen content in liquid steel increases. It has been confirmed that the stainless steel tube in the new sampler prevents loss of hydrogen from the aspirated sample, and accordingly more accurate results are obtained.

Furthermore, some problems of sample preparation and blank determination which occurred in the analytical procedure of the new method have been investigated and a satisfactory procedure has been established.

1. 緒 言

水素は、その含有量によつては、鋼材の品質に重大な影響をおよぼすため、鋼の溶製過程における挙動を正確に把握し、その含有率を適正な範囲内に制御することが必要である。そのためには溶鋼中の水素を正確にしかも精度よく定量しうる分析方法を確立しなければならないが、その際にとくに重要なことは、測定対象鋼浴より代表性のよい分析用試料を、水素の散逸あるいは混入のない状態で、迅速に採取しうる試料採取法の確立である。そのため古くから多くの溶鋼中水素定量用試料採取法ならびに採取器がとりあげられてきたが^{1)~4)}、いずれにも

一長一短があり、かならずしも十分に満足すべき方法とはいえない。

本研究ではこのような観点より、新しい方式の試料採取法の開発を試み、従来法との比較検討を行った。その結果、新しい採取法により比較的良好な結果を得たので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 従来法の問題点と新採取器による実験方針

従来の溶鋼中水素定量用試料採取法あるいは採取器はそれらの基本的な考え方によつてつぎの2種類に大別される。すなわち(1)溶鋼試料をなるべく急速に冷却して

* 昭和 52 年 10 月, 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 12 月 11 日受付 (Received Dec. 11, 1978)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakihamacho Fukiai-ku Kobe 651)

凝固させ、溶融状態で含有されていた水素のなるべく全量をそのまま固体試料中に“凍結”して回収しようとする“rapid-quench法”と、(2)試料の冷却、凝固時に不可避免的に放出される一部の水素も採取器内の所定の部分に“放出水素”として同時に回収し、正確さを維持する“sealed-mould法”である。第1の方法としては、銅鑄型を用いる“くみ出し鑄込み法”¹⁾⁵⁾、耐熱ガラス管を減圧にした“ピンサンプラー”による吸引法⁶⁾⁷⁾などいろいろな方式のものがあり、一般に簡便で作業性がよく、広く実用化されている。しかしこれらの方法では水素の完全な回収は困難であり、真値より低目の値を与えるといわれている^{1)8)~10)}。いつぼう、第2の方法には、学振の第1法¹⁾に制定されている“真空採取法”、FEICHTINGERら¹¹⁾の“absolute vacuum suction mould法”あるいは放出水素のほうを主体に考えたWUTSCHELら¹²⁾の“single-way suction mould法”などがある。これらの方法は原理的には正確であるが、採取器の構造が複雑となり、試料採取および水素定量時の作業性に欠け、かならずしも実用的ではない。

そこで本研究では、簡便で作業性のよい前者の方法に新しい改良を加えてその正確さを向上させることを目的とした。すなわち溶鋼試料を金属製の薄肉管で被覆した状態で吸引採取し、そのまま急冷処理することにより水素の散逸量を少なくする新しい方法を検討した。

2.2 ステンレス鋼内張り式減圧石英管型試料採取器

前記方針に従って考案した新採取器の構造を Fig. 1 (a) に示し、新採取器とそれを用いて採取した試料の外観を Photo. 1 に示す。また Fig. 1 (b) には新採取器との比較に用いた従来型採取器を示す。この型の採取器は前節の第1の方法に分類され、市販品もあり、比較的良好に普及しているため実用的な従来型採取器の代表例として選んだものである。いずれの採取器も紙スリーブに

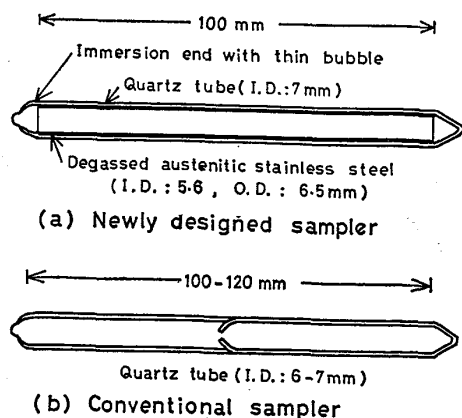


Fig. 1. Evacuated quartz tube samplers for hydrogen analysis.

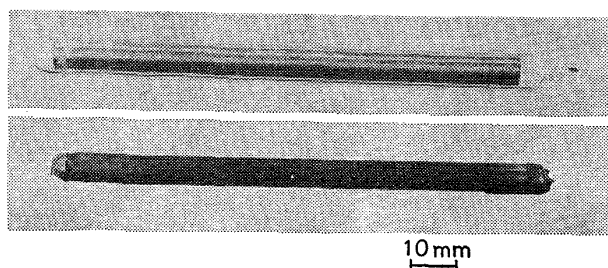


Photo. 1. New sampler and sample taken.

装着し、鉄棒の先端に付けて使用した。

新採取器の構造上の特徴は、減圧した石英管内に金属製の被覆管が内張り状に設置されていることである。この被覆管はあらかじめ脱水素処理されており、試料の冷却および凝固過程に放出される水素を吸収して固定させることを目的としている。本実験では水素の溶解度が比較的高い反面、水素の拡散しにくい材料としてオーステナイト・ステンレス鋼 (SUS 316) 管を用い、またそれと比較するため工業用純チタン管も一部使用した。

被覆管の脱水素は、真空加熱抽出法 (約 850°C, 2 h) によつて行い、残留水素を 0.10 ppm 以下にした。この被覆管を一端に試料吸引用の薄肉部を設けた石英管内に内張り状に挿入し、真空ポンプにより管内を約 10^{-2} Torr 以下に排気したのち、都市ガス-酸素炎を用いて石英管の開放端側を封じた。なおこの封入操作による被覆管中の水素量の変動は認められなかった。

2.3 試料採取および水素定量方法

2.3.1 1次試料の採取

新採取器による試料採取操作は、従来の減圧石英管型ピンサンプラーなどの場合と同様にして行つた。

(1) 採取器を対象鋼浴に挿入し、スラグを混入させない配慮をしながら所定位置の溶鋼を吸引採取する。採取器を鋼浴中に保持する時間は約 2~3 s とする。

(2) ただちに十分な量の冷水中に入れ、同時にペンチなどを用いて採取器を紙スリーブから引き抜き、その石英管を水中ですばやくしかも完全に破碎し、内部のステンレス鋼管で被覆された試料 (1次試料) を直接水冷する。採取器を鋼浴から取り出してから石英管を水中で破碎し終るまでの所要時間は約 15 s 以下とする。

(3) 試料が水中である程度冷却したのち、液体窒素中に移し入れ、水素定量時まで保存する。

2.3.2 2次試料の調製

水素定量用試料 (2次試料) の調製はつぎによる。

(1) 1次試料を保存容器から取り出し、附着水をろ紙でふき取りながら被覆管の外表面をベルト研磨機、ワイヤブラシなどで研磨し、表面酸化物を除く。研磨の深

さは被覆管の肉厚に比べて無視しうる程度とする。

(2) その中央部より、適当な長さの2次試料を金のかごで切り取るか、またはハンマーを用いて折り取る。

(3) これを四塩化炭素で超音波洗浄し、温風で乾燥させ、秤量および被覆管の長さの測定を行つたのち真空加熱抽出法により水素を定量する。なお、水分の影響を受けやすい不活性ガス融解法などにより水素を定量するときは、水分を完全に除くため約3 min間の減圧乾燥処理(約 10^{-2} Torr)を追加したのち分析する。

2.3.3 水素定量値の計算

水素定量値は次式により算出する。

$$H, \text{ ppm} = 90.0(v - B_t l) / (w - W_t l)$$

ここで、 w : 2次試料のはかり取り量 (g), v : 水素の抽出量 (Ncc), l : 2次試料被覆管の長さ (mm), W_t : 被覆管の単位長さ当たりの重量 (g/mm), B_t : 被覆管の単位長さ当たりの空試験値 (Ncc/mm) である。

W_t および B_t はあらかじめ測定しておく。本研究に用いたステンレス鋼管の W_t は 0.068 g/mm であり、 B_t は 1×10^{-4} Ncc/mm 以下であつた。

2.3.4 水素定量方法および装置

水素の定量はおもに真空加熱抽出法によつて行つた。装置はリゴー定容測圧式金属中ガス分析装置 SHO-II 型のガス定量系に横型環状電気炉と石英反応管から成る加熱抽出系を組合せたものを使用し、ガス抽出系とガス定量系の間には捕集ガス中から混入水分を分離、除去するための液体窒素冷却トラップを設けた。

この水素定量法は、(1) 抽出ガスの大部分が水素である、(2) 試料はかり取り量が多いので代表性がよい、(3) 付着水などの水分の影響がないなどの特長をもち、とくに溶鋼採取試料の分析に適した精度の高い方法である。Table 1 に社内水素分析管理試料 (5.5 mm ϕ 線

Table 1. Reproducibility of the hydrogen determination by the vacuum hot-extraction method.

Experimental conditions	Analytical results of stainless steel samples (SUS 304)		
	n	Sample A	Sample B
Sample weight : 3~10 g	1	3.83ppm	0.96ppm
	2	3.90	0.98
	3	3.72	0.90
	4	3.74	0.99
	5	3.79	0.97
Heating temp. : 900~1 000°C	6	3.87	
	7	3.80	
Extraction time : 20 min	\bar{X}	3.81	0.96
	σ	0.07	0.04
	C.V.	1.71%	3.68%

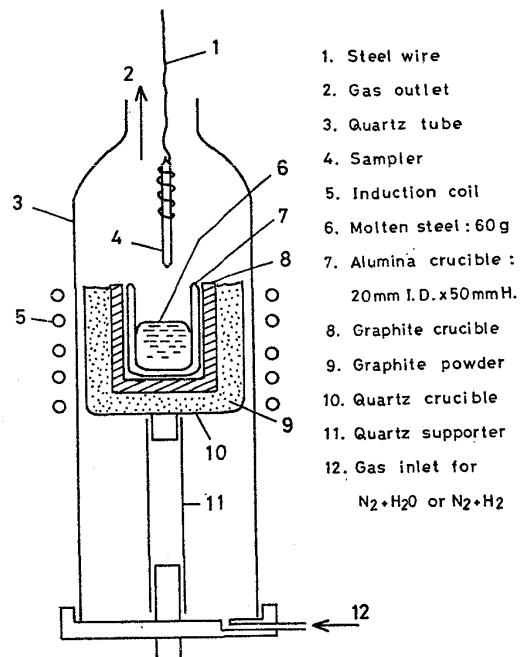


Fig. 2. Melting furnace for sampling experiments in the laboratory.

材 : SUS 304) を用いて求めた本定量法のくり返し精度とそのときのガス抽出条件を示す。水素含有率1~4ppmの範囲内で $\sigma < 0.1$ ppm であり、試料採取器の評価実験のための水素定量法として十分な精度である。

2.4 試料採取実験要領

新採取器を従来型採取器と比較しながら評価するため、実操業過程の鋼浴を対象として鋼浴内の同じ位置から同時に試料を採取し、両者による水素定量値を比較検討した。従来型採取器としては Fig. 1 (b) に示したものをを用いたが、一部の実験では学振法の第2法¹⁾ “くみ出し鑄込み法”の銅鑄型との比較も行つた。

いつぼう、Fig. 2 に示した小型高周波炉を用い、高純度窒素に水蒸気または水素を添加した雰囲気中で鋼を溶解し、溶鋼の水素含有率を実験的に変えた場合の両採取器による水素定量値および定量値と溶解雰囲気との相関性を比較した。また一部の実験は5 kg 高周波炉を用いて行つた。

さらに新採取器における問題点として、(1) 試料採取時の冷却条件の影響、(2) 試料の表面研磨の影響、(3) 被覆管の効果、(4) 試料採取および水素定量時の水分の影響などを検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 本法と従来法との比較

実操業過程のいろいろな水素含有率の鋼浴について、両方法により同時に同じ位置から試料を採取して水素を

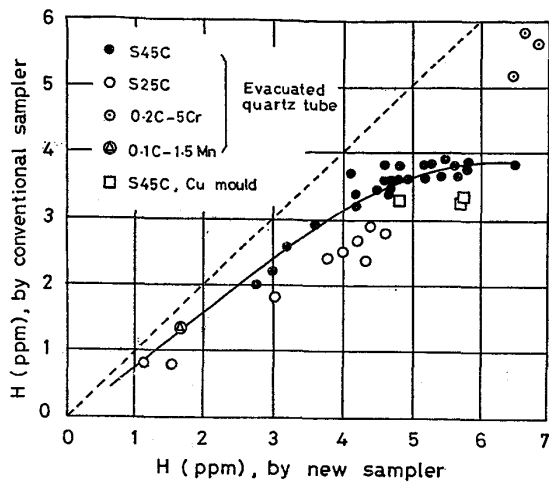


Fig. 3. Comparison of the analytical results obtained by the new sampler and the conventional one for steel baths in industrial operations.

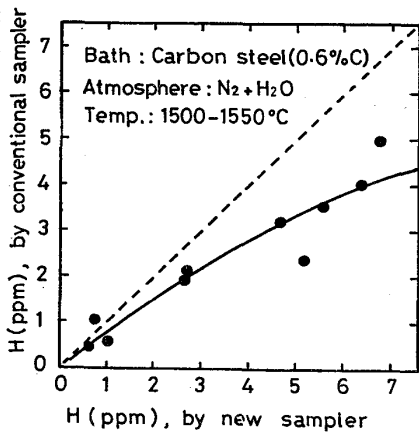


Fig. 4. Comparison of the analytical results obtained by the new sampler and the conventional one for experimental steel baths.

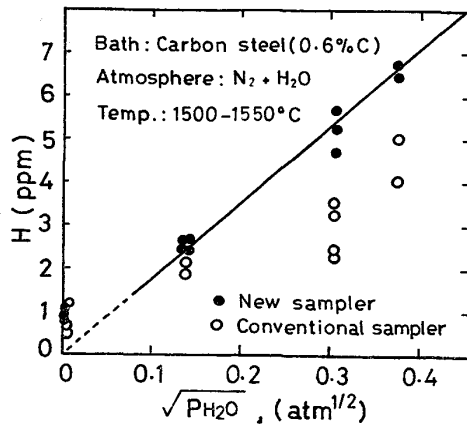


Fig. 5. Relation between moisture contents of the carrier gas and analytical results.

定量し、両方法による水素定量値の関係を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。鋼種にもよるが本法は従来法より高値を与え、しかも溶鋼の水素含有率が高いほどその傾向がいちじるしい。この傾向を雰囲気調整のできる小型実験炉で同様の実験を行つて確認するため、Fig. 2 の小型高周波炉を用い、水蒸気の添加量を変えた窒素雰囲気中で炭素鋼約 60g を溶解し、同じ条件で両採取法の比較を行つた。その結果を Fig. 4 に示す。水素含有率が約 0.5~7 ppm の範囲内で Fig. 3 とほぼ同様の傾向を示している。また Fig. 5 にそのときの溶解雰囲気中への水蒸気添加量と両方法による水素定量値との関係を示す。Fig. 5 は Fig. 4 に示した両方法の水素定量値を水蒸気添加量との関係になおしてプロットしたものである。この結果によれば、本法の定量値のほうが溶解雰囲気との相関性がすぐれている。なおこの場合、炉内雰囲気のガス組成を分析した結果によると、炉内に添加された水蒸気は、実際にはるつぼ系の黒鉛材と反応してほぼ当量の水素を生成しており、結果的に溶解条件は水素添加雰囲気中でのそれに近いものであつた。

従来よりいわれているように単なる rapid-quench 法では真の値より低値を与えると考えられ、またその際の水素の散逸量は水素の含有率が高いほど増大すると予想されるので、Fig. 3~5 の結果は本法のほうがより正確であることを示唆している。従来の rapid-quench 法による水素定量値と sealed-mould 法による値とを対比させた同様の実験結果は前川ら⁸⁾ および HABEL⁹⁾ も報告している。Fig. 6 にそれらと著者らの結果をまとめて示す。各報告者により比較にとりあげている試料採取器

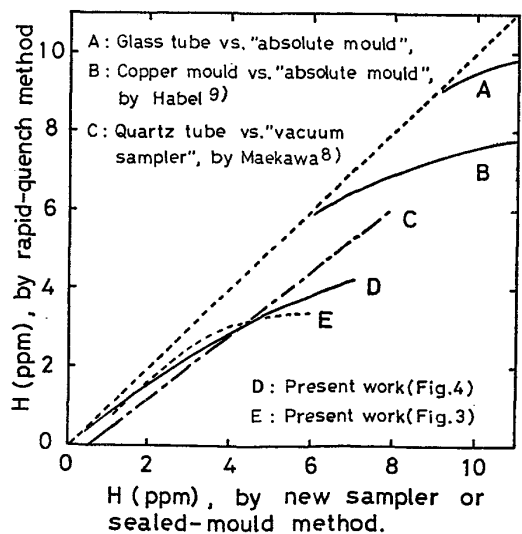


Fig. 6. Comparison of the results of the present work and those of the similar experiments by other authors.

Table 2. Data on the precision of the new method in industrial operations.

Kind of bath or sample	Duplicate sampling from the same bath		Duplicate determination of the same sample	
	H (ppm)		Range	
High-carbon steel	5.74	5.88	0.14	
	3.65	3.72	0.07	
	3.83	4.08	0.25	
	4.84	5.20	0.36	
Low-carbon steel	2.63	2.96	0.33	
	2.63	2.47	0.16	
	2.57	2.35	0.22	
	3.55	3.11	0.44	
Fe-0.2C-5Cr alloy	7.85	7.67	0.18	
	6.64	6.83	0.19	
	6.89	6.95	0.06	
	6.44	6.85	0.41	
$\hat{\sigma} \left(= \frac{\bar{R}}{d_2} \right)$	0.207 (Reproducibility)		0.106 (Repeatability)	

および実験条件が異なるため、結果の数値には差がみられるが、傾向は一致しており、単なる rapid-quench 法では水素の完全な回収は困難であり、水素含有率が高くなるほど相対的に低値を示している。

3.2 本法の精度および正確さの検討

3.2.1 精度について

新採取器により同じ鋼浴から同時に2回くり返し採取した場合の水素定量値の再現性 (reproducibility) および採取した同じ1次試料から2個の2次試料を調製してくり返し定量した場合の再現性 (repeatability) を求めた結果を Table 2 に示す。それぞれの場合の再現精度は $\hat{\sigma} (= \bar{R}/d_2)$ として約 0.21 ppm および約 0.11 ppm であり、溶鋼中の水素含有率を管理するための水素定量法としてはほぼ満足すべき結果である。たとえば STAATS¹³⁾ が、減圧吸引方式に比べて水素の散逸が少ない方法として、鋼浴の比較的深部より静圧を利用して採取する方式の急冷型ピンサンプラーを最近開発しているが、その方法により同様に求められた再現精度 ($\sigma = 0.26$ ppm ; 0.16 ppm) と比べても遜色はない。Table 2 の repeatability は1次試料の中央部の隣合った部分より2次試料を採取して求めたものであり、その値より1次試料中央部の水素分布が均一であることがわかる。Fig. 7 は1次試料の長手方向の水素分布を試料の全長にわたって調べた結果であるが、分析に用いる中央部ではきわめて均一である。しかし被覆管が開放している両端部ではその効果が不十分のためやや低値を示す。

3.2.2 正確さについて

本法による水素定量値と溶解雰囲気への水蒸気添加量との相関性は良好であったが (Fig. 5)、水素ガス添加

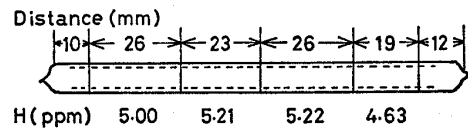


Fig. 7. Longitudinal distribution of hydrogen in a sample taken by the new sampler.

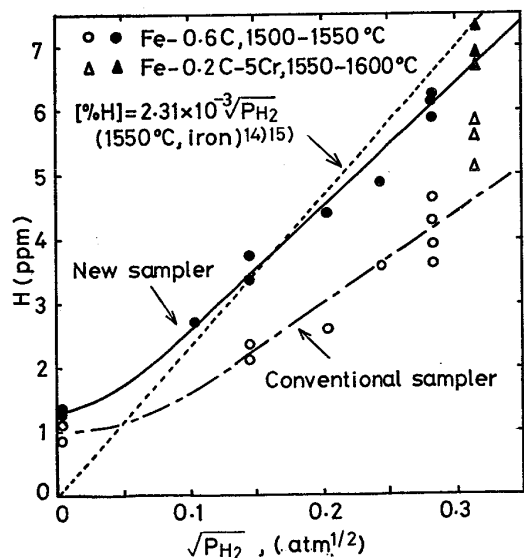


Fig. 8. Relation between partial pressure of hydrogen added to the carrier gas and analytical results.

量との相関性について同様の実験を行った結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 において水素無添加 ($\sqrt{p_{H_2}} = 0$ 、でも水素定量値が約 1 ppm となつたのは、アルミナ、黒鉛および黒鉛粉末からなるるつば系の予備脱ガス後の残留水

Table 3. Comparison of several inner tubes for the new sampler (H, ppm).

Steel bath*	Conventional sampler	SUS 316 5.6 mm I.D.	SUS 316 7.0 mm I.D.	SUS 304 7.0 mm I.D.	Titanium 7.0 mm I.D.
No. 1	4.2	6.3	6.1	4.9	6.1
No. 2	3.8	5.0	5.2	4.8	5.1

* S45C

素化合物などのために、実際の水素分圧が添加量よりも少し高くなった ($\sqrt{p_{H_2}}=0.05$ 相当) ことによると思われる。しかし溶鋼中水素量に対するその影響は添加水素分圧の高い領域では小さい ($\sqrt{p_{H_2}}=0.3$ 付近で約 0.1 ppm)。

Fig. 8 には WEINSTEIN ら¹⁴⁾が Sieverts 法で求めた溶鉄 (高純度鉄) 中の水素溶解反応の平衡式による計算値¹⁵⁾も示した。本実験では Fe-0.6%C 系を用いており、炭素などの影響で水素の溶解度が下がること¹⁴⁾を考えると本法の結果はこの値に近いが、従来法はかなり低値である。

いつぼう、被覆管の材質と寸法を少し変えてつくった新型採取器により同じ鋼浴から試料を採取し、水素を定量した結果を Table 3 に示す。いずれの新型採取器も従来型のものより高値を与え、しかもそれらの値は互によく一致している。とくにこの方式の採取器の被覆材として材質的にはもつとも適していると思われるチタン管を用いた場合の結果もよく一致していることは本法の正確さを示唆している。しかし材質面ではチタン管を用いると採取器をつくる際の脱水素処理が困難となり、いつぼう、寸法としては分析時のガス抽出所要時間、採取時の水素の散逸の可能性、採取試料の健全性などを考慮すると内径 5~6 mm が適当であるので⁶⁾¹³⁾¹⁶⁾、ほかの実験ではすべて内径 5.5 mm の SUS 316 管を用いた。

3.3 本法における問題点の検討

3.3.1 試料採取時の冷却条件について

採取試料の急冷方法として、水冷法、液体窒素冷却法および圧搾空気吹きつけ冷却法を採用した場合の水素定量値の比較結果を Table 4 に示す。いずれの場合も採取器の石英管を破碎して試料を冷却した。この結果によると冷却剤には水がもつとも効果的であり、液体窒素および圧搾空気による冷却法は水冷法に比べて低値を示す。液体窒素は試料保存用の冷媒としては効果的であるが、蒸発熱が小さいこと (水の約 1/10) などのため急冷効果が少なく、圧搾空気と大差のない結果を示し、試料採取時の急冷用には不適當である。試料の冷却速度をその赤熱色の消滅状況から肉眼で判定した結果でも水冷法がもつとも急冷効果が大きいことが確認された。

Table 4. Effect of the cooling agent on the analytical results obtained by the new sampler (H, ppm).

Low carbon steel bath	Cooling agent		
	Water	Liquid N ₂	Compressed air
No. 1	3.67	2.15	2.05
No. 2	3.06	1.54	1.33

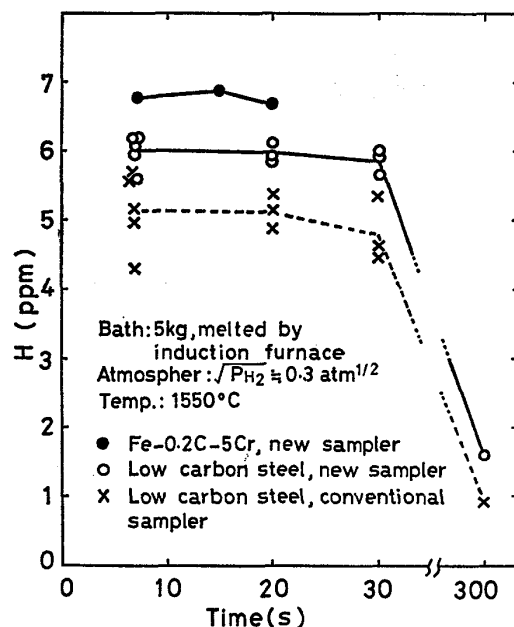


Fig. 9. Effect of the lapse of time between aspiration of liquid steel and water-quenching of the aspirated sample.

つぎに、溶鋼を吸引し、採取器を鋼浴より取り出してから水に浸漬する直前までの時間を変えた場合の水素定量値の変化を Fig. 9 に示す。従来法は浸漬までの時間に関係なく低目の値を示している。また新採取器の結果は良好な再現性を示し、鋼種にもよるが、吸引から水冷までの時間が 20~30 s 以下ではあまり差がみられない。冷却剤の影響に比べて冷却までの保持時間の影響が小さいのは、水素の放出時期が、試料温度が高く水素溶解度の高い冷却開始前よりもむしろ溶解度の下がる冷却開始後であることを示唆している。

いつぼう、いつたん冷却した試料を室温で放置し、そ

Table 5. Decrease of hydrogen content with the lapse of time at room temperature.

Steel bath	Sampler	H determined (ppm)		H retained (%)
		After 3-6 min	After 16-20 h	
Carbon steel A	New	6.70 6.42	5.37 4.36	80 68
	Conventional	5.04 3.97	1.67 1.91	33 48
Carbon steel B	New	2.42 2.01	1.88 1.61	78 80
	Conventional	2.06 1.96	0.67 0.30	33 15

Table 6. Effect of surface oxides of the stainless steel tube on analytical results (H, ppm).

Sample No.	1	2	3	4
Polished	1.30	4.85	4.85	6.10
Unpolished	1.67	4.74	4.76	5.70

の水素定量値の経時変化を調べた。すなわちいつたん液体窒素の温度まで冷却した試料を室温の容器内に 3~6 min および 24 h 放置した場合の水素定量値の変化を求めた。その結果を Table 5 に示す。放置時間の 3~6 min は水素定量用 2 次試料の調製に必要なおおよその時間に相当する。新採取器による試料では従来法に比べて 24 h 後における水素の残留率が高く、水素が室温では拡散しにくい状態で固定されていることがわかる。

3.3.2 試料の表面研磨について

2 次試料調製時に、被覆管の外表面を研磨した場合としない場合の水素定量値の比較結果を Table 6 に示す。この結果では表面研磨を省略しても定量値に大きな差はみられない。溶鋼採取試料の表面を研磨しないで水素を定量している例は従来型採取器による試料についても報告されており¹⁷⁾、本法でも Table 6 の実験条件の範囲内では表面研磨を省略しうると判断できる。しかしつぎの点も考慮し、表面研磨を行うこととした。

すなわち表面研磨を省略すると、(1) 酸化被膜のために水素の抽出が遅くなる (加熱抽出法の場合)、(2) 抽出ガス中の CO などの共存ガスの量がふえる、(3) 採取時の水冷条件あるいはその後の試料の取り扱い方によっては、酸化被膜層中に水分との反応による OH 基が生成し、正誤差を与える (黒鉛るつぼを用いる融解法の場合に影響が大きい)、(4) 試料中の水素が酸化被覆と

反応して水分として抽出され¹⁸⁾、負誤差を与える (加熱抽出法の場合)、などの悪影響が考えられる。

3.3.3 ステンレス鋼被覆管の効果

新採取器の特長の多くは、オーステナイト・ステンレス鋼の被覆管を内張り状に設置したことに起因している。減圧石英管型採取器に金属製被覆管を内張りすることにより、水素の散逸が防止され、従来法よりも高値が得られる理由としては、一般につぎのことが考えられる。

(1) 被覆管による吸引溶鋼の急冷効果のため水素の回収率が高くなる。

(2) 被覆管と内部試料とが完全に溶着し、その境界には Ni, Cr などの拡散層が形成され、試料内部側からの水素の拡散がそこで抑制される。

(3) 被覆管と内部試料とが、溶着はしないが、密着状態で保持される結果、溶鋼の吸引直後から水冷開始までおよび水冷過程の初期、すなわち試料と被覆管がまだ高温であるときに、内部試料から放出される水素を被覆管が吸収して固定し、低温域まで歩留りよく回収する。

これらのうち (1) の考え方については、BASSETT¹⁹⁾ および CASSLER²⁰⁾ が円筒状の銅製鋳型を "Immersion mould" として減圧にした石英あるいはパイレックス管に封入して鋼浴に挿入し、吸引される内部試料のみを鋳型からとりはずして分析する方法を開発している。しかし著者らの新採取器では熱伝導度の小さいオーステナイト・ステンレス鋼を用い、しかも薄肉管を被覆材として用いるので、鋼浴から取り出す時点では被覆管も赤熱して内部試料に近い温度になっており、急冷効果は考えられない。また (2) の考え方は本研究での当初のねらいであつたが、今回の実験条件の範囲内では、被覆管と内部試料とはほとんど溶着しておらず、その可能性は少ない。したがって実際には (3) の現象が起こっていると考えられるので、以下にその可能性を検討した。

まず採取された 1 次試料内の水素の分布をみるため、その被覆管を剥ぎ取り、内部試料と分けて分析した結果を Table 7 に示す。水素は、被覆管中にかなり高濃度に吸収、固定されており、いつぼう、内部試料中では同時に採取した従来法の試料と同程度の濃度になっていることがわかる。一般にオーステナイト・ステンレス鋼中では水素の溶解度は比較的高く、いつぼう、拡散は遅く、とくにその活性化エネルギーが大きい赤熱温度以下の低温域での拡散はきわめて遅くなる²¹⁾。したがってオーステナイト・ステンレス鋼被覆管は、試料がすくなくとも 800~1000°C 以上の高温に保持される吸引直後から水冷直前まで⁷⁾ の間に、内部試料から放出される水

Table 7. Distribution of hydrogen between inner metal aspirated and outer stainless steel layer (H, ppm).

Steel bath		A*	B*	C**
Hydrogen distribution	Inner metal aspirated	2.10	3.89	4.49
	Outer stainless steel layer	3.54	5.18	9.35
Analytical values by the new sampler		— 3.42***	5.88 5.74***	8.09 7.84***
Results by the conventional sampler		2.23	3.91	5.81

* Industrial bath (S45C)

** Experimental bath (Fe-0.2C-5Cr): $\sqrt{P_{H_2}} = 0.3 \text{ atm}^{1/2}$

*** Calculated by using the hydrogen distribution data in the above sections of the same column

素を吸収し、また水素の拡散が遅くなる水冷後の冷却過程は、この吸収水素の再放出を抑制しながら通過し、低温まで歩留りよく回収する働きを考えると考えられる。

被覆管が内部試料からの放出水素を吸収しうることは、さらにつぎのことからも推察できる。

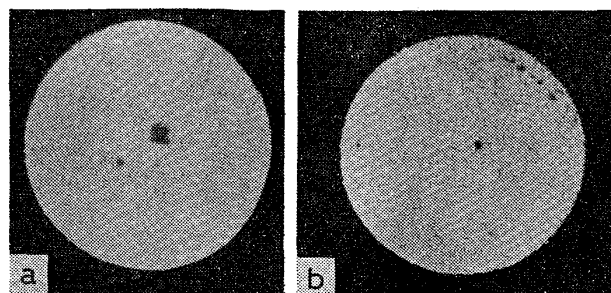
(1) Photo. 1 からわかるように、1次試料の両端部では吸引試料の一部が被覆管の開口端からあふれてその外周部をまき、その端部と融着するため、1次試料の中央部では内部試料が完全に密封状態になる。このことは1次試料の中央部を切断し、切断部を真空ゴム管に接続してアルゴンガスによる加圧通気試験を行つた結果、切断部から1次試料の両端部側へのガスのリークがまったく認められなかつたことから確認された。

(2) オーステナイト・ステンレス鋼の熱膨張係数は普通鋼、低合金鋼などに比べてかなり大きいので、高温からの冷却過程では被覆管が内部試料へ圧着する傾向がある。したがって、被覆管と内部試料との接着部に微小な間隙が点在してもそこへ放出される水素はかなり高圧となり、被覆管への再溶解が促進されると考えられる。

(3) 1次試料の横断面の染色浸透試験を行つた結果でも被覆管と内部試料との密着状況は良好である (Photo. 2 (a))。しかし加熱抽出法で水素を定量したあとの試料には若干の間隙が認められる (Photo. 2 (b))。

(4) 水素の拡散係数はオーステナイト・ステンレス中においても 1000°C 付近でかなり大きく、 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ のオーダーである。これは水素が数秒間で被覆管の肉厚程度を拡散しうる大きさであり、放出水素が被覆管に吸収される過程が拡散で律速されると仮定した場合には被覆管の吸収効果を十分に期待することができる。

(5) 1次試料の被覆管の外表面には灰黒色の酸化被膜が生じているが、内部試料との接着面は金属光沢を呈



a) before hydrogen analysis
b) after hydrogen analysis by hot-extraction

Photo. 2. Dye penetrant inspection on the cross-section of sample.

している。すなわち内表面は採取器製造時に真空で脱水素処理したままの活性な状態で保持され、いつぼう、外表面では酸化物層が水素の放出を抑制するので、内部試料からの水素の吸収、固定に有利である。

3.3.4 1次試料採取時の水分の影響

一般に溶鋼中の水素を定量しようとする場合、1次試料の採取、2次試料の調製および水素定量の各過程で、冷却用の水あるいは大気中の水分による妨害の可能性のあることが指摘されている¹⁾²⁾。そこで本法についてもとくに水分の影響を検討した。

まず1次試料採取時の水分の影響としては、溶鋼を吸引したのち冷却水に浸漬し、石英管を破碎して急冷処理を行う際に、直接に水と接触する被覆管の外表面側から水素として浸入する場合と被覆管の端部側より内部試料との間隙部あるいは内部試料のマイクロクラックに水分として混入したのちいろいろな影響をおよぼす場合とが考えられる。しかし水冷過程における1次試料の外表面からの水素の浸入については、WELLSら²³⁾、GUONNET⁷⁾らおよび STAATSら¹³⁾がその可能性は無視しうることを報告している。とくに本採取器の場合には被覆管の影響により水冷直前の試料温度は従来法よりやや低目であり、しかも試料の径が比較的小さいため外表面の冷却速度も大きいので、その可能性は少ない。いつぼう、前項で述べたように本採取器では溶鋼は被覆管内に密封状態で採取され、冷却過程では被覆管と内部試料との密着状態も良好であるので、水冷時に水分が内部試料のマイクロクラック内または被覆管と内部試料との空隙部などへ進入する可能性も少ない。

いずれにしても操作を迅速かつ適正に行うかぎり、1次試料採取時に冷却剤として水を用いることによる影響はほとんどないと考えられる。このことは、さらにつぎの実験結果からも確認できる。

(1) あらかじめ脱水素処理したオーステナイト・ス

ステンレス鋼の被覆管および径 5.5 mm の線材をそれぞれ石英管に真空封入し、これらを電気炉で 1000~1200 °C に加熱したのち、石英管を破碎して水中で急冷し、水素を定量してその増加量を求めた。その結果によると被覆管の外表面側からの進入水素による内部試料定量値への影響量は最大でも 0.2 ppm 以下と推定された。

(2) 仮に被覆管の両端部側から水分が進入して水素定量値に影響するとすれば、1 次試料内の水素分布が不均一になつて同一試料内での再現性が悪くなり、とくに両端部では高値が得られると予想される。しかし実際には試料内の再現性は良好であり、両端部でも予想とは逆にやや低値を示す (Table 2, Fig. 7)。

(3) 水分による影響の可能性は本法に限らないが、本法では被覆管を使用するので、内部試料との間隙部を従来法にない新しい水素混入源と考えることもできる。そこで本法のみに水分の影響があらわれるものと仮定すると、本法の定量値と従来法のそれを比較した場合、両者間には溶鋼の水素レベルと無関係なバイアスが生じるはずである。しかし実際には水素レベルの上昇とともにバイアスも増大している (Fig. 3, 4)。

3.3.5 2 次試料の調製と水素定量時の水分の影響

つぎに、1 次試料を切断して 2 次試料を調製する際には、冷却して保存されていた試料が室温にもどる間に大気中の水分が試料表面に凝縮するので、切断面が直接に水と接触する。したがって切断面付近に被覆管との間隙、マイクロクラック、収縮孔などがあれば、水分の入り可能性がある。もしこのような付着水を含んだ試料を融解法により分析すれば、水分が黒鉛るつぽと反応して水素を生成し、高値を与える。また加熱抽出法の場合でもパラジウム管によるガス分離法を採用する方法ではやはり正誤差を与える。

しかしこの場合には 2 次試料をつぎの方法で乾燥処理することにより付着水の影響を除くことができた。

(1) 不活性ガス中での融解法または加熱抽出法により水素を定量する場合には、試料を温風で予備乾燥し、さらに約 3 min 間減圧乾燥したのち、水素を定量した。この場合の減圧乾燥効果を確認するため、中心部に微小な収縮孔の認められる試料をあらかじめ脱水素処理したのち水に浸漬して適量の水分を含有させたものを用い、その乾燥処理後の水素を定量した。このような実験の結果によれば処理時間は約 3 min で十分であつた。

(2) 真空加熱抽出法により水素を定量する場合には温風乾燥のみで十分であつた。すなわちこの場合には 2 次試料調製段階で残留水分があつても、試料を定量装置に挿入してから分析開始までの間に抽出系内が排気され

るので、必然的に減圧乾燥処理が加えられる。

4. 本法の特長と実用的意義

本採取法の特長を要約すれば、従来より製鋼工場などで実用化されている方法では不可避免的に散逸していた一部分の水素も回収できる正確な方法でありながら、しかも十分に実用的なことである。正確さを特長とする従来法としては学振第 1 法の“真空採取法”などの seal-d-mould 法があるが、この方法では採取器の構造が複雑で採取操作に熟練を要し、また“放出水素”と“加熱抽出水素”を別々に定量して合算する必要があり、作業性に欠けていた。これに対して本法では、seald-mould 法の放出水素と加熱抽出水素の含量に相当する水素を 1 回の測定で定量することができる。

本法は Fig. 3, 4 に示したように従来の rapid-quench 法より高値を与えるが、それらの結果から同時にわかるように、本法は水素含有率の高い領域ほど従来法よりも感度よく正確に水素含有率の変化を測定することができる。一般に鋼材の水素性欠陥との関連から溶鋼中の水素を問題にする場合、その含有率を正確に把握する必要性は、水素含有率の比較的高い領域ほど切実であり、そのような場合に本法がとくに有効であることがわかる。しかしながら本法の特長を十分に活かすためには、鋼浴内への挿入時期、位置、深さなどの採取条件をあらかじめ十分に検討し、分析目的に即した代表性のよい試料を採取することが重要である。

5. 結 言

溶鋼中の水素含有率測定用の新しい試料採取器としてオーステナイト・ステンレス鋼の被覆管を内張りした方式のものを試作し、その特長と適用性を検討した。

その結果、本採取器を用いる方法は溶鋼採取過程における水素の散逸が少なく、水素含有率の比較的高い領域まで正確な定量値を与え、作業性も良好であり、十分に実用化しうることを認めた。しかし本研究は、従来法の rapid-quench 法と seal-d-mould 法にかわる第 3 の方式として、水素の吸収、固定材を使用する方法の可能性を検討した第 1 段階であり、採取器の細部構造、材質、操作条件などについては今後もさらに検討の余地がある。

文 献

- 1) 学振製鋼 19 委員会: 鋼浴溶鋼水素定量用試料採取ならびに調製方法付解説 (1965) [丸善]
- 2) T. B. KING: The Determination of Gases in Metals (The Iron and Steel Institute), (1960), p. 3 [Percy Lund, Humphries & Co.]

- 3) *W. H. HERRSTEIN*: Electric Furnace Proceedings, (1974), p. 156
- 4) *T. K. WILLMER* and *K. ZIMMERMANN*: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 12, p. 1131
- 5) *P. TYOU* and *M. LACOMBLE*: Iron and Coal Trades Rev., (1960) Aug. 5, p. 301
- 6) *P. KÖNIG*, *K. H. SCHMITZ*, and *E. THIEMANN*: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 1, p. 41
- 7) *M. GUIONNET*, *G. JECKO*, and *A. WITTMANN*: Rev. Mét., (1974) May, p. 479
- 8) 前川静弥, 谷口晃造, 畔越喜代治: 学振 19 委, 9198 (1970)
- 9) *L. HABEL*: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971) 2, p. 95
- 10) *W. THOMICH*: Paper 1F-11 for Second International Congress on Hydrogen in Metals, (June, 1977), Paris
- 11) たとえば *H. K. FEICHTINGER*, *B. MARINCEK*, *L. HABEL*, and *Alvaro del VILLAR*: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 4, p. 277
- 12) *A. WUTSCHEL* and *K. ZIMMERMANN*: Arch. Eisenhüttenw., 49 (1978) 6, p. 313
- 13) *G. STAATS* and *V. TRÖBS*: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 8, p. 489
- 14) *M. WEINSTEIN* and *J. P. ELLIOTT*: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 382
- 15) 学振製鋼 19 委員会: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), p. 148 [日刊工業新聞社]
- 16) 高石昭吾, 小舞忠信, 村田裕信, 平本克房, 関原博通: 鉄と鋼, 64 (1978) 9, p. 1343
- 17) *W. WILSON*: Paper for 33rd Electric Furnace Conf., (Nov., 1975), Houston
- 18) *W. C. NEWELL*: JISI, 141(1940), p. 243
- 19) *J. G. BASSETT*: AIME Open Hearth Proc., 41 (1958), p. 80
- 20) *C. D. CASSLER* and *G. R. FITTERER*: J. Metals, 17(1965), p. 655
- 21) たとえば, 吉田平太郎, 増井寛治: 日本金属学会会報, 11(1972), p. 533
- 22) 遠藤芳秀, 松村泰治, 坂尾則隆: 鉄と鋼, 63 (1977) 14, p. 2391
- 23) *J. E. WELLS* and *K. C. BARRACLOUGH*: JISI, 155(1947), p. 27