

討36

溶鋼水素オンライン分析

新日本製鐵(株) 分析研究センター 大坪 孝至 ○川瀬 平久
山崎 修一 後藤 俊助

1. 緒言

低水素鋼製造技術の確立等のため、近年RHなどの溶鋼脱ガス工程における高精度、迅速水素分析法の確立が強く要請されている。そのため筆者らは、(1) 溶鋼サンプリングを前提とする新しい水素分析法の開発、(2) サンプリングを必要としない、いわゆるオンライン水素分析法の開発に取り組んで来た。すなわち、前者では電子ビーム溶融-質量分析法(以下EB-MS法という)および溶鋼拡散性水素迅速定量法(以下熱塊法という)であり、後者では不活性ガス吹込みによる溶鋼オンライン水素分析法(以下ブローブ法という)である。今回、上記いずれの方法とも従来法に比し、分析精度、迅速性の点で大巾な改善が出来る見通しを得たので順を追って報告する。

2. EB-MS法¹⁾

開発した装置の構成をFig 1に示す。試料を試料導入部①に装着し、予備排気后高真空(10^{-6} Torr)のEB照射室②に導入する。同室内のH(およびN)のバックグラウンドを質量分析計③で測定したのち、電子ビーム源④からEBを照射し、局部的に溶融した溶融池から放出されるH(およびN)を質量分析計で定量する。検量線は標準ガス、鋼標準試料のいずれをもちいて作成してよいが、質量分析計感度の日間、日内のドリフトに対しては、一定量のArを導入して校正する。分析は、通常試料面の3点を順次EB照射し、3点の平均値等を出力する。各操作は、マイクロコンピュータを介して自動的に行うが、定量シーケンスをFig 2に示す。

本法によれば、2ppm以下のHに対して(Nは300ppm)相対誤差±5%で、110秒間でH、Nを同時に定量する

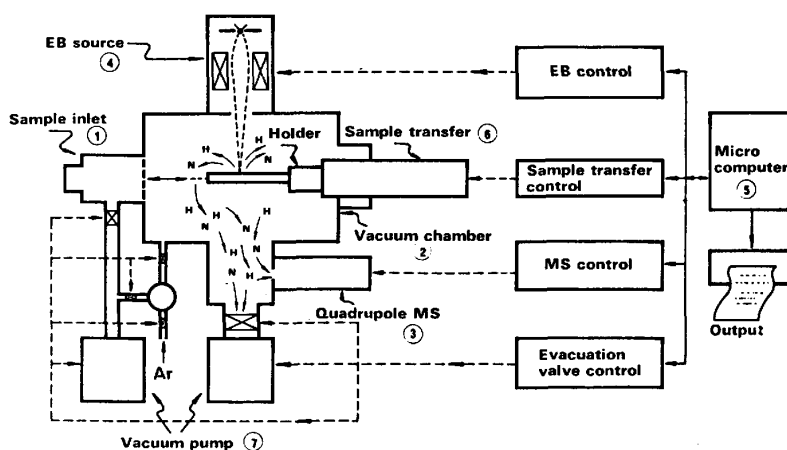


Fig. 1. Block Diagram of EB-MS analyzer

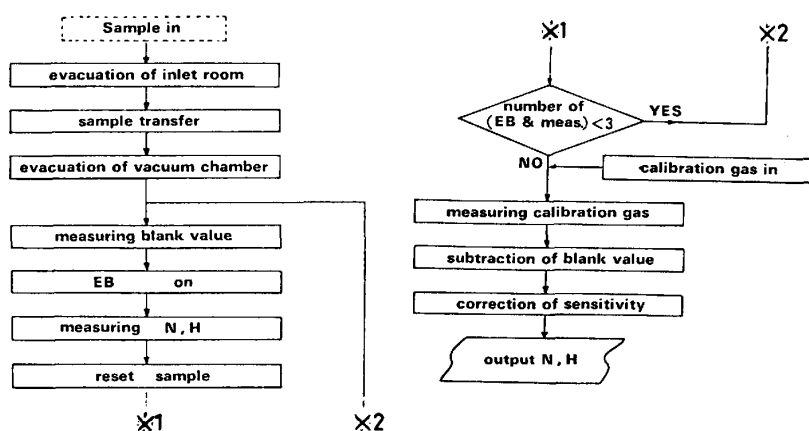


Fig. 2. Sequence of EB-MS method

ことができる。オーステナイトステンレス鋼のHについてくり返し分析した結果の一例を、Table 1に示す。本法は、従来法では不可欠であった研磨・秤量作業を省略でき、分析時間を大巾に短縮すると同時に、操作の自動化によって、製鋼作業者自身が本装置を取り扱うことができること、さらにN、Hを同時に迅速分析できることなどを特徴とする。なお、本法により、溶鋼中の正確な

H含有量を求めるには、後述のように拡散性水素の逸失を防止するための現行サンプリング法の改善（例えば後記の熱塊法）、もしくは従来サンプリング法をもちいて本法でえたH分析値を補正する（逸失した水素量の補正）ことなどが必要であるが、日常の製鋼操業管理上は、これらは不可欠な要素ではないことは後述する。

3. 熱塊法

溶鋼水素分析に現在通常もちいられている石英管吸上げ急冷凝固法で採取した試料からは、水冷までに30秒間放置すると約50%の水素が逸散することが、拡散方程式からも推定される。これは (1) 溶鋼の水素溶解度が温度によって急激に変化すること (α , γ , σ 相間で急激に変化する), (2) 拡散係数Dが高温で大きいことによるものである。このため、これまでも、例えば谷口らのステンレス鋼内張り式減圧石英管型試料採取容器や Leybold-Heraeus社、LECO社による真空二重鉄管製サンプラーが開発されている。筆者らは、上記2点の水素の特徴に着目し、Fig 3に示すサンプラーを開発し、本サンプラーをもちいた溶鋼水素迅速分析法を開発した。すなわち、サンプラーはあらかじめ脱水素した厚さ0.3mm以下の鉄パイプ①を石英管④に真空封入したもので (10^{-3} Torr以下)、本サンプラー先端部②を溶鋼に浸漬した際先端部分の石英を溶鋼が融解して鉄パイプ内に一定量の溶鋼が採取される。溶鋼水素は、溶鋼が鉄パイプ内に侵入すると同時に石英管内の空間部③に拡散するので、採取后直ちに本サンプラーをArで置換されている容器内で破碎し(石英部分を)、ガスクロマトグラフにより水素を定量する。

本法の特徴は、つぎの4点に要約することができる。すなわち

(1) 石英管内中空部 (Fig 3における③) により真空二重鉄管製サンプラー (Leybold-Heraeus社製等) と同様、水素を逸散させることなく試料採取が行え、従来の石英管吸上げ急冷凝固法のような水素の逸散を防止できる。

(2) 採取した試料は、上記他の方法のように急冷しないので全水素を石英管内中空部に拡散させることができ真空二重鉄管製サンプラーのように拡散した水素を定量后別途残留水素を定量する必要がない。

(3) 溶鋼が侵入する鉄パイプ内容積を一定にすることと、上記(2)により、他法のような分析時の試料の切断、加工、秤量といった操作をいっさい必要としない。

(4) 分析時、石英管部分を全面破碎するので、真空二重鉄管製サ

Table 1. Repeatability of determination of H content of stainless steel sample by EB-MS method

	1	2	3	4	5	\bar{X}	R
H(ppm)	1.14	1.15	1.07	1.15	1.11	1.12	0.08

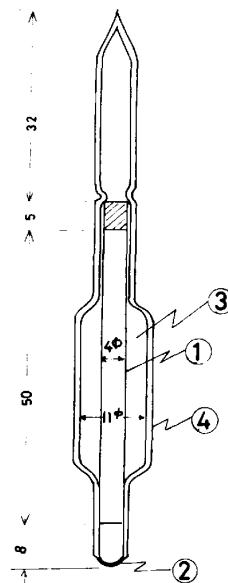


Fig. 3. A new hydrogen sampler

ンプラーよりHの抽出が速い（真空二重鉄管製サンプラーでは、H抽出時2mmの穴を2点あける方式）。

本法によるくり返し実験の結果を、従来法の1つである石英管吸上げ急冷凝固法と比較してTable 2に示す。有馬らによれば、真空二重鉄管製サンプラーは溶鋼中水素のほぼ全量を捕集し、その定量値は、Fig 4に示すように、従来の石英管吸上げ急冷凝固法によるH定量値の約2倍になる。本法による結果も、有馬らの実験結果ともほぼ一致しているが、本法ではTable 2に示すように残留水素は無視できる。これは本法では試料採取直後の急冷を行わないことによるものと考えられる。なおFig 4から、従来法におけるH逸失量はほぼ一定の比率であるので、例えば前出のEB-M S法と従来サンプラーと組み合わせての分析の迅速化は可能である。

4. プローブ法⁴⁾

溶鋼水素〔H〕と気中水素分圧P〔H₂〕との間には、平衡状態でSievert式によりつぎの関係があることが知られている。

$$[H] = K \sqrt{P_{H_2}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

本法は、耐火材プローブを通じて溶鋼中にArを吹き込み、Ar中のH₂を質量分析計で測定することによって水素分圧P_{H₂}を求め、(1)式により溶鋼中の水素濃度を連続的に知ろうとするものである。

すなわち、Fig 5に示すごとく、溶鋼からの水素放出に関する液側拡散モデルをもちいた計算によれば、溶鋼中を上昇する気泡中の水素分圧は、気泡が数cm上昇する間に溶鋼中の水素濃度と平衡することが予想されるので、気泡、すなわち溶鋼中に吹き込んだAr中の水素濃度（水素分圧）を測定することによって溶鋼中の水素濃度を連続的に知ることができる。

Fig 6は実験設備の概略を図示したもののだが、本設備を使用して、一定の水素分圧を有するArガスを1200ml/minの流量で溶鋼中に吹き込むことによって所用の溶鋼水素濃度をえた上で、分析用ガスとして100ml/minの流量のArガスを溶鋼中に吹き込み、本Arガスを回収して質量

Table 2. Repeatability of determination of H content of molten steel by new hydrogen sampler

		1	2	3	4	5
New sampler	Sample weight (g)	5.23	5.22	5.21	5.27	5.13
	H ₂ (ppm)	4.3 (0.1)	4.7 (0.1)	4.2 (0.2)	4.3 (0.1)	4.3 (0.1)
Conventional sampler	H ₂ (ppm)	1.8	2.6	1.9	1.6	2.0

() : Residual hydrogen

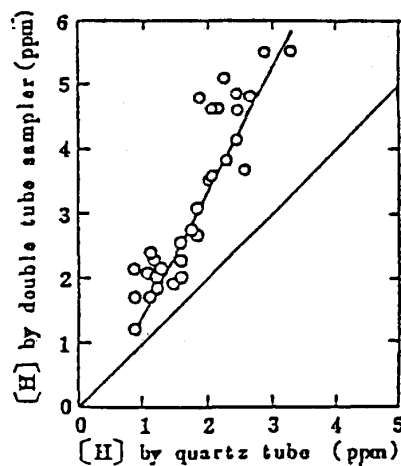


Fig. 4. Comparison of hydrogen concentration

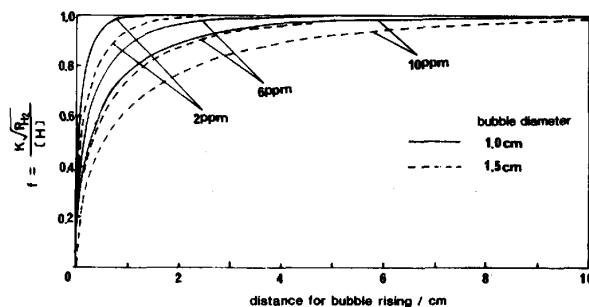


Fig. 5. Relations between equilibrium ratio f and distance for bubble rising

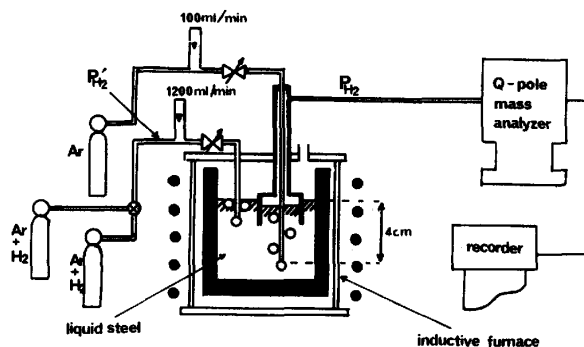


Fig. 6. Experimental apparatus

分析計で連続測定した。なお、分析用Arガスの吹き込み深さは4cmとした。

Fig 7は、上記実験により求めた分析用Arガス中の水素分圧(P_{H_2})と、溶鋼中水素濃度を一定に保つために別途吹き込んだArガス中の水素分圧(P'_{H_2})との関係を示すが、両者は良く一致し、容易にSievert式が成立することがわかった。

Fig 8は、溶鋼中の水素濃度を变化させ、分析用Arガス中の水素分圧から計算によって求めた溶鋼中の水素濃度との関係を連続的に求めて図示したものだが、分析用Arガス中の水素分圧は溶鋼水素濃度に良く追従しており、本法によって溶鋼中水素の連続測定が可能であることがわかった。

本法の特徴は前記2方法と異なり、サンプリングをすることなく溶鋼中の水素を連続測定する点にあるが、前記2方法に比し設備が大がかりになる点は否めない。溶鋼水素分析の迅速化に当っては、その目的、周辺の諸条件を勘案して最も効果的な方法を選定することが重要であることは云うまでもない。

5. 結 言

筆者らが開発した溶鋼水素分析法の概要と、それぞれの持つ特徴や開発の狙い等について記した。溶鋼オンライン分析法の開発に際しては、オンラインの目的、オンライン化を図ろうとする工程の周辺を含めた諸条件等を充分考慮した上で、オンライン装置の規模、機能等についてもっとも効果的な選択をすることが重要であることは云うまでもない。溶鋼水素

分析に関してもこれら諸条件の考慮なしにオンライン開発はありえず、製鋼工程全般を見渡して、従来法も含めて上述したような各種方法を組み合わせることによってはじめて溶鋼水素のオンライン化が達成され、オンラインの目的が達せられたことになる。いずれにしても今后は、現場実操作を通じてオンライン成果をあげて行きたい。

- 文献 1) 大坪, 後藤, 宮坂, 堀 : 鉄と鋼 69 (1983) S313, 314
 2) 成田, 谷口 ; 鉄と鋼 64 (1978), S354
 3) 大貫, 有馬, 石川 : 鉄と鋼 70 (1984) S882
 4) 山崎, 川瀬, 大坪 ; 鉄と鋼 70 (1984) S1037

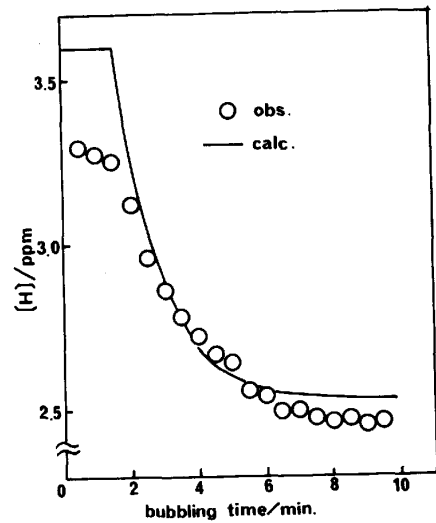


Fig. 7. Comparison of observed hydrogen content

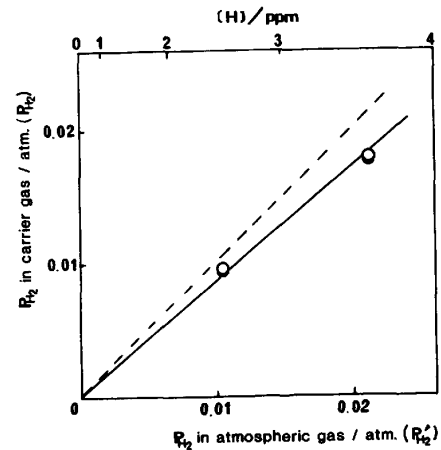


Fig. 8. Relation between P_{H_2} in atmospheric gas and that in carrier gas