

真空二重鉄管製サンプラーによる 溶鋼水素の定量

赤崎勝彦*・中瀬和夫*・山口英良*・津田 誠仁*

Determination of Hydrogen by Double Tube Sampler in Molten Steel

Katsuhiko AKASAKI, Kazuo NAKASE, Hideyoshi YAMAGUCHI and Masahito TSUDA

Synopsis :

It is necessary to grasp the behavior of hydrogen in refining process accurately and rapidly, in order to produce low hydrogen steel by degasification treatment. From this viewpoint, a study was made, through comparison of hydrogen analytical value using double tube sampler and that using conventional quartz tube sampler to establish the technique for accurate determination of hydrogen in molten steel.

(1) Hydrogen analytical value using double tube sampler is more accurate than that using quartz tube sampler, because double tube sampler can catch almost perfectly evolved hydrogen in solidification and cooling processes of the sample. Hydrogen analytical value by double tube sampler is 2.5 to 3.5 times that by quartz tube sampler in molten steel containing 0.05%C.

(2) Fraction of diffusible hydrogen to total hydrogen is different depending on C, Cr and Ni contents in molten steel.

(3) Reliability of this method expressed by the standard deviation is 0.11-0.25 ppm and these values are good enough for application to actual production control of refining process.

Key words : hydrogen determination ; evolved hydrogen ; residual hydrogen ; fraction of diffusible hydrogen ; molten steel.

1. 緒 言

鋼材の品質向上及び安定化の要求に対して、脱ガス処理による低水素鋼製造技術が急速に進展している。これに伴って、精錬過程における水素の挙動を正確にかつ迅速に把握し、操業管理を行うための水素定量技術の確立が以前にも増して分析技術上重要な課題となっている。特に脱水素焼鈍省略等のプロセス合理化を行う場合、鋼材の臨界水素量と製品（溶鋼）の水素量の関係を明確化することが重要となるため、正確な水素量を把握する必要がある。

水素は常温では気体として存在し、鉄格子内においては、B, N, Cと同様に原子半径も小さく侵入型として存在し、また鋼中におけるその拡散速度は他の原子に比べて速く、常温においても容易に拡散するという特徴を有している¹⁾。

従来の溶鋼中水素分析技術においては、①サンプリングから水素固定のための水冷までの間に採取試料から一部の水素が拡散放出する。②サンプリングから水素分析

完了までに長時間を要する。といった理由から、精錬中の水素定量については正確度と迅速性の両方の面で問題があつた。

そこで、溶鋼中水素の正確な定量技術の確立のため、真空二重鉄管製サンプラーについて、従来から使用されている真空石英管サンプラーとの比較、検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料採取器

実験には、従来から広く用いられている真空石英管サンプラー²⁾と真空二重鉄管製サンプラー (Leybold-Heraeus 社製)³⁾を用いた。真空石英管サンプラーによる採取方法はスラグ混入防止のために紙管に装着されたサンプラーを溶鋼に挿入し、2~3s後、サンプラーを溶鋼中から引き上げ直ちに水冷し、石英管を破碎し、液体窒素中で水素分析時まで保存した。

次に真空二重鉄管製サンプラーの構造を Fig. 1 に示す。外側が、紙管と耐火物で覆われており、その内側に鉄製の二重管が内蔵されている。この二重管の内部は、

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 3 月 8 日受付 (Received Mar. 8, 1988)

* 住友金属工業(株)製鋼所 (Osaka Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd. 5-1-109 Shimaya Konohana-ku Osaka 554)

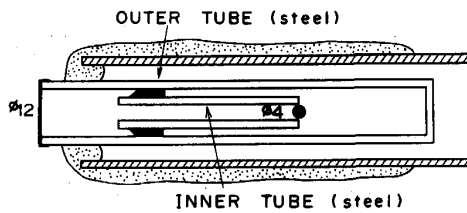


Fig. 1. Double tube sampler for hydrogen determination.

減圧状態 (10^{-4} torr) に保たれており、溶鋼が先端部 (厚さ 0.3 mm 程度の SUS 製) を融解して内側の管に一定量の溶鋼がピンサンプルとして採取される。1~3 s 後、サンプラーを溶鋼中から引き上げ、直ちに水冷することにより、サンプラー先端部の溶鋼は直接水冷されるため直ちに凝固しシールの役目を果たし、ピン内の溶鋼は間接的に冷却され徐々に凝固し、この凝固・冷却過程に拡散放出した水素を外側の容器内に捕集するものである。この捕集された拡散放出水素量と内側の管に採取されたピンサンプル中の残留水素量を分析し、以下の実験調査を行った。

2.2 水素分析装置

真空石英管サンプラーを用いて採取したピンサンプルの水素分析については、LECO 社製の不活性ガス融解-熱伝導度測定法による RH-1E 型を用いた。一方、真空二重鉄管製サンプラーを用いて採取した試料の拡散放出水素及びピンサンプルの残留水素の分析については、LECO 社製の DH-103 型水素分析装置を用いた。Fig. 2 にこの水素分析装置のガス経路図 (Block diagram) を示す。

水素の検出方法は、RH-1E 型と同様に熱伝導度測定法であり、二重鉄管製サンプルを分析装置の投入口に装着し、外側の管に 2 箇所孔をあけることにより拡散放出水素を抽出し、不純物ガス (CO_2 , H_2O) を除去したのち熱伝導度検出セルに導入して、水素量を測定する。また、内側のピンサンプルについては、抵抗加熱炉を用いて、水素を 1100°C で加熱抽出し拡散放出水素の測定と同様に熱伝導度検出セルに導入して、水素量を測定する。

キャリアーガスには窒素を用いており、その熱伝導度が加熱抽出時に発生する CO とほぼ等しいため (N_2 : 5.6×10^4 cal/cm \cdot s \cdot °C, CO : 5.4×10^4 cal/cm \cdot s \cdot °C), CO の除去は不要である⁴⁾。

途中のアスカライト (NaOH) とアンハイドロン ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) は、 CO_2 及び H_2O の除去剤である。

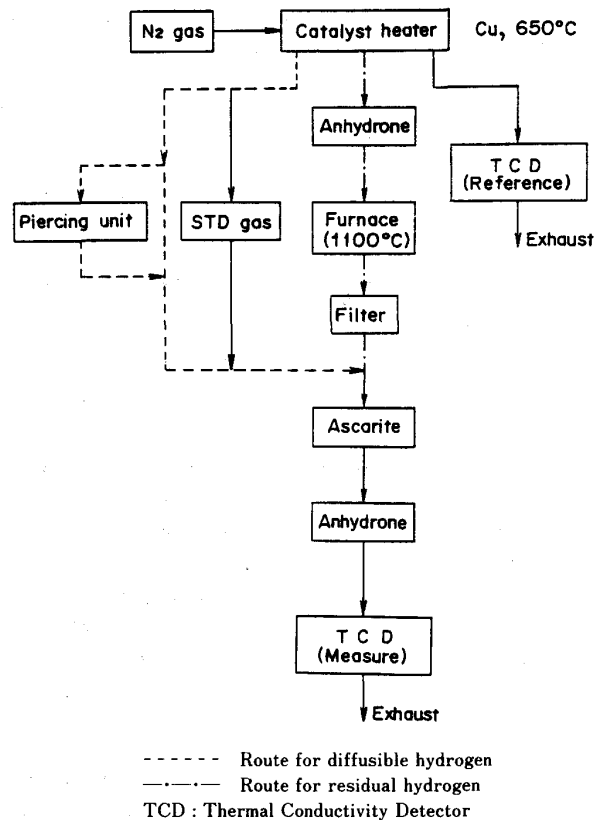


Fig. 2. Block diagram of hydrogen analyzer LECO DH-103.

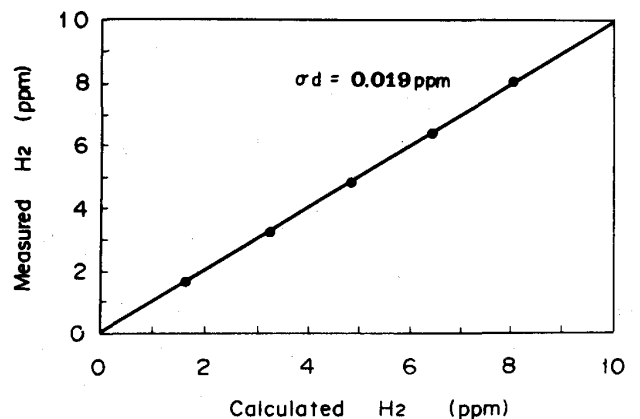


Fig. 3. Relation between measured hydrogen and calculated hydrogen using pure H_2 gas.

3. 実験結果及び考察

3.1 水素分析装置の性能調査

(1) 正確度

Fig. 3 に LECO 社製 DH-103 型水素分析装置の純水素ガス導入量を試料中水素濃度に換算した値と測定値の関係を示すように、正確度 (σ_d) が 0.019 ppm で良好な一致を示している。

Table 1. Repeatability of hydrogen analyzer.

Sample (STD value)	(ppm, n=10)	
	LECO 762-747 (1.4±0.3)	A (5.8±0.4)
\bar{X}	1.334	5.657
R	0.15	0.25
σ	0.046	0.084

* A : Standard sample manufactured by Sumitomo Metals

また、各レベルにおける5回測定の結果の繰返し精度 (σ) についても、0~0.008 ppm で良好な値が得られている。

(2) 繰返し分析精度

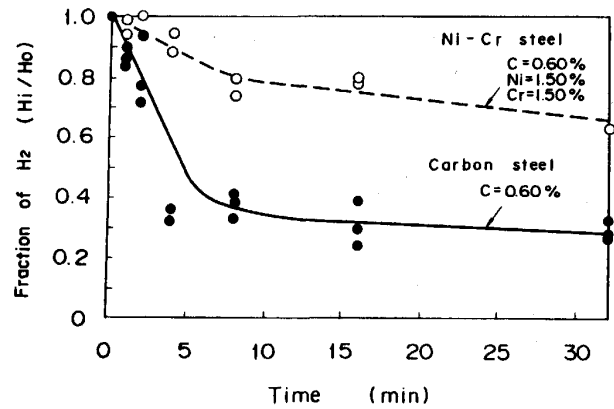
水素分析用標準試料 (LECO 社製及び自社製) を用いて調査した結果、Table 1 に示すように、繰返し分析精度 (σ) が、0.046~0.084 ppm と良好であり、また標準値のばらつきの範囲内を満足した良好な水素分析値が得られている。

3.2 試料採取後、水冷までの放置時間と水素分析値の関係

現在、広く用いられている真空石英管サンプラーで採取した試料からは、水冷までに30s 放置した場合、鋼中の水素の拡散係数を用いて拡散方程式に基づいて計算すると約50%の水素が拡散放出することが推定される⁵⁾。

今回、試料採取後、水素固定のための水冷までの放置時間と水素分析値の関係を実験的に調査するため、炭素鋼と Ni-Cr 鋼について採取試験を行った。水素分析試料は、同一成分の溶鋼において真空石英管サンプラーを用いて数個まとめて採取した。試料採取後、水冷するまでの時間を5s~32min まで段階的に変化させて、それぞれの試料について不活性ガス融解-熱伝導度測定法により水素分析を行った。

Fig. 4 に試料採取後、5s 経過して水冷した試料の水素分析値を基準にそれぞれ水冷するまでの時間を変化させた場合の水素分析値の割合と水冷するまでの時間の関係を示す。その結果、試料採取後、水冷するまでの時間の経過とともに採取試料より拡散放出する水素の量が多くなり、この割合は炭素鋼と Ni-Cr 鋼では、異なっている。従って、水素を拡散放出させることなく固定するため、試料採取後、できる限り早く水冷する必要があるが、脱ガス精錬時の試料採取を考えた場合、最短でも5~10s を要し、この間にもかなりの水素が拡散放出していることが明らかである。そこで、この点をさらに詳細に調査するため、真空二重鉄管製サンプラーを用いて実験調査を行った。



Ho : Unattended time is 5 s

Hi : Unattended time is changing from 1 min to 32 min

Fig. 4. Relation between hydrogen fraction and unattended time to water cooling of sample after sampling by quartz tube sampler.

3.3 真空石英管サンプラーと真空二重鉄管製サンプラーによる水素分析値の比較

真空石英管サンプラーを用いて採取した試料と真空二重鉄管製サンプラーを用いて採取した試料の水素分析値を比較するため、溶鋼温度 1600°C の条件で試料採取試験を行った。本来は、水素分圧を調整して実験を行うべきであるが、設備面の制約から Ar シール下の大気高周波溶解炉を使用した。溶鋼成分は、低炭素鋼 (JIS, SC 材相当) に C, Cr 及び Ni を順次添加して調整した。

溶解成分としては、①Ni, Cr 含有量をともに 0.01% に固定して、C 含有量を 0.04%~0.60% まで変化②C 含有量を約 0.60% に固定して、Cr 含有量を 0.01%~5.0% まで変化③C 含有量を約 0.60% に固定して、Ni 含有量を 0.01%~5.0% まで変化させて実験を行った。

(1) 水素分析値におよぼす C 含有量の影響

真空石英管サンプラーと真空二重鉄管製サンプラーによる水素分析値の比較調査結果を Fe-C 二元系状態図⁶⁾とあわせて Fig. 5 に示す。

C 含有量の増加とともに、真空石英管サンプラーに対する真空二重鉄管製サンプラーの水素分析値の比率が 1 に近づき、両者の水素分析値の差が小さくなる。また、逆に C 含有量が低ければ低いほど両者の水素分析値の差が大きくなり、C 含有量が 0.05% 程度では、真空二重鉄管製サンプラーは真空石英管サンプラーの約 2.5~3.5 倍の水素分析値となっており、真空石英管サンプラーから拡散放出する水素量に成分依存性があることを示している。これは、Fig. 6 に示す実炉での実験結果と一致している。溶鋼の C 含有量が拡散放出水素量に影響を与える要因としては、次の 2 点が考えられる。

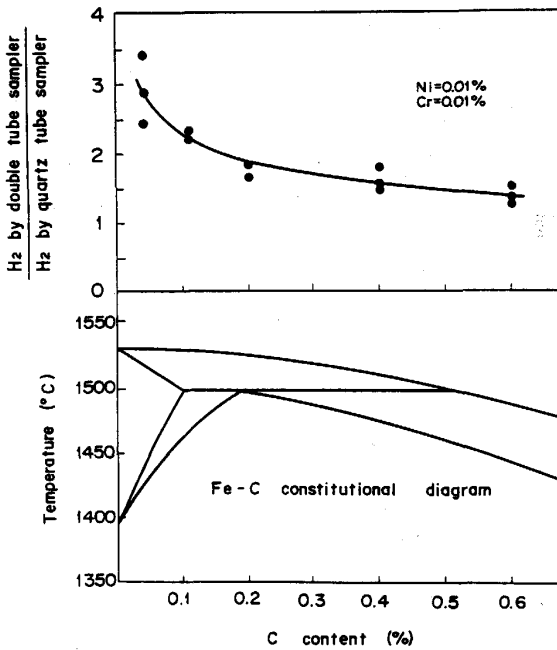


Fig. 5. Relation between H₂ ratio of double tube sampler to quartz tube sampler and C content in molten steel.

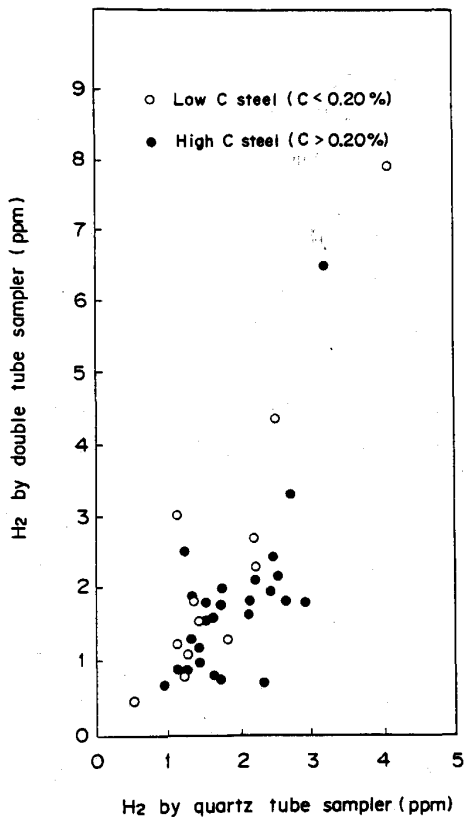


Fig. 6. Comparison between double tube sampler and quartz tube sampler for total H₂ (80 t Electric furnace).

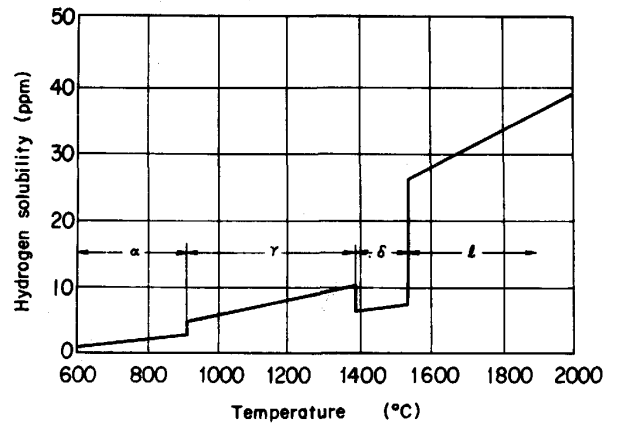


Fig. 7. Hydrogen solubility of pure iron.

- ①水素溶解度の差
- ②水素の拡散速度の差

鋼中の水素溶解度は、Fig. 7 に示す⁷⁾ ように δ フェライト (δ)、フェライト (α) 中で低く、オーステナイト (γ) 中では比較的高い。また、Fig. 5 に示すように両サンプラーの分析値の差は、包晶点以下のC濃度で大きくなっている。急冷の際には包晶点が低温側にずれることもあわせて考えると、真空石英管サンプラーの場合、 δ フェライト領域で多量の水素が放出されるものと思われる。

一方、水素の拡散速度は、鋼中のC含有量の増加とともに減少することが知られている⁸⁾。このため、真空石英管サンプラーを用いた場合、拡散放出する水素を捕集できないため、特に水素の拡散速度の大きい低C含有量域においては、真空二重鉄管製サンプラーとの水素分析値の差が大きくなるものと考えられる。

(2)水素分析値におよぼす Cr 含有量の影響

C含有量が0.53%~0.59%、Ni含有量が0.01%の溶鋼において、溶鋼のCr含有量と水素分析値の関係を真空石英管サンプラーと真空二重鉄管製サンプラーについて比較すると、Fig. 8 に示すように、Cr含有量0~5%の範囲で両者の水素分析値の差は、若干、大きくなる。従って、Crを高含有した溶鋼試料では、従来法による水素分析値は若干、低めの水素分析値となっていたことが懸念される。

(3)水素分析値におよぼす Ni 含有量の影響

同様にして、C含有量が0.52%~0.60%、Cr含有量が0.01%の溶鋼において、溶鋼のNi含有量と水素分析値の関係を真空石英管サンプラーと真空二重鉄管製サンプラーについて比較すると、Fig. 9 に示すように、Ni含有量の増加に対しては、水素分析値への影響はほ

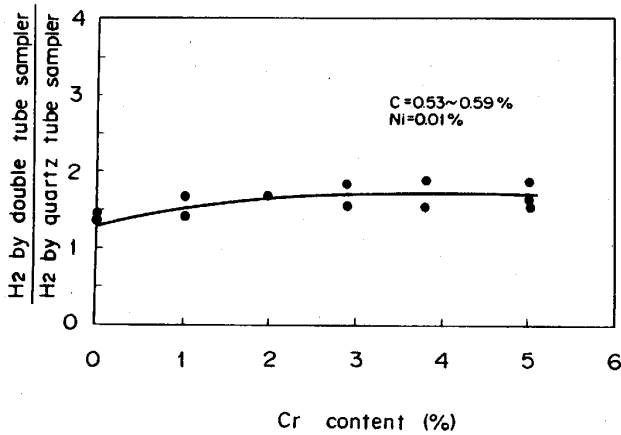


Fig. 8. Relation between H₂ ratio of double tube sampler to quartz tube sampler and Cr content in molten steel.

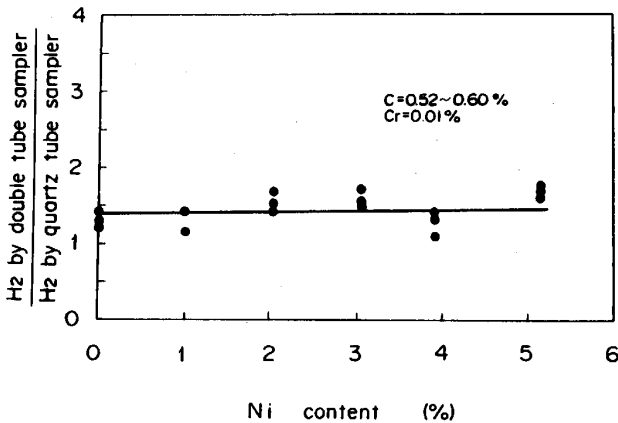


Fig. 9. Relation between H₂ ratio double tube sampler to quartz tube sampler and Ni content in molten steel.

とんどみられない。

3.4 拡散放出水素率と溶鋼成分の関係

真空二重鉄管製サンプラーを用いて採取した試料の凝固・冷却過程における拡散放出水素率（拡散放出水素量/全水素量×100）と溶鋼成分の関係について調査した。

(1) 拡散放出水素率とC含有量の関係

溶鋼成分として、Cr, Ni含有量をもとに0.01%に固定して、C含有量（0.04%~0.60%）と拡散放出水素率の関係を調査した結果、Fig. 10に示すようにC含有量の増加に伴い、拡散放出水素率は低下する。たとえば、拡散放出水素率は、C含有量が0.05%の溶鋼では、約96%、C含有量が0.60%の溶鋼では、約89%となり、C含有量が低くなればなるほど拡散放出する水素の量が多くなることが明らかである。

(2) 拡散放出水素率とCr含有量の関係

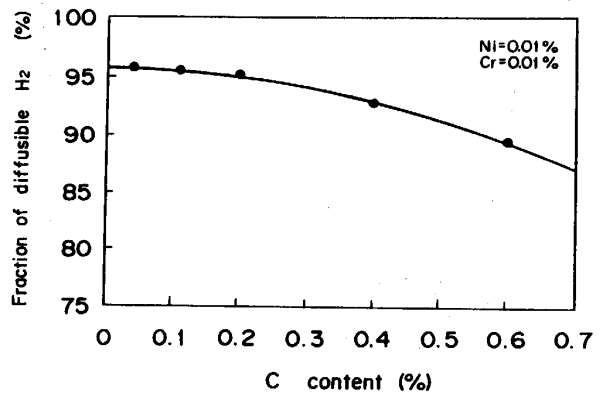


Fig. 10. Relation between diffusible H₂ fraction and C content.

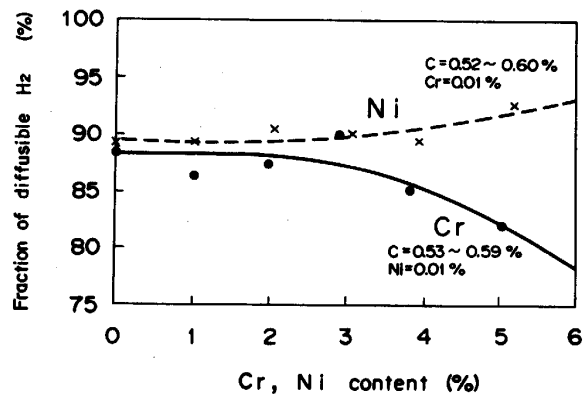


Fig. 11. Relation between diffusible H₂ fraction and Cr, Ni content.

C含有量を0.53%~0.59%、Ni含有量を0.01%に固定し、Cr含有量を0.01%~5.0%まで変化させた場合のCr含有量と拡散放出水素率の関係をFig. 11に示す。Cr含有量の増加に伴い、拡散放出水素率は低下する。Cr含有量が0.01%では、約88%、5.0%では、約82%の拡散放出水素率である。

(3) 拡散放出水素率とNi含有量の関係

同様に、C含有量を0.52%~0.60%でCr含有量を0.01%に固定し、Ni含有量を0.01%~5.0%まで変化させた場合のNi含有量と拡散放出水素率の関係をFig. 11に示す。Niについては、含有量の増加に対して、拡散放出水素率は若干、上昇することがわかった。

3.5 繰り返し採取した試料の水素分析精度

脱ガス精錬中の溶鋼において、真空二重鉄管製サンプラーを用いて水素分析試料を連続して繰り返し採取し、拡散放出水素、残留水素及び全水素についてサンプリングを含めた水素分析の繰り返し精度を調査した。その結果、Table 2に示す溶鋼成分A, B2種類（C=0.40%、Cr=1.00%、Mo=0.25%）の溶鋼において、Table 3

Table 2. Chemical composition of molten steels.

(wt%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
A	0.40	0.20	0.64	0.021	0.016	0.02	0.10	1.00	0.26	0.01
B	0.41	0.15	0.88	0.021	0.012	0.02	0.10	1.19	0.25	0.01

Table 3. Analytical results of hydrogen in molten steels.

(ppm)

Sample	A			B		
	Evolved	Residual	Total	Evolved	Residual	Total
\bar{X}	2.725	0.998	3.723	2.480	1.095	3.575
R	0.78	0.40	0.70	0.35	0.45	0.54
σ	0.254	0.106	0.211	0.122	0.131	0.181

* Sample A: n=12 Sample B: n=6

に示すように拡散放出水素、残留水素及び全水素の繰返し精度 (σ) が、0.11~0.25 ppm の良好な分析値が得られた。

4. 結 言

溶鋼中水素の迅速かつ正確な分析技術の確立をめざし、真空二重鉄管製サンプラーと真空石英管サンプラーについて種々の実験、検討を行い得られた知見は次のとおりである。

(1) 真空二重鉄管製サンプラーによる水素分析値は、溶鋼に関しては、これまで捕らえられなかった溶鋼試料の凝固・冷却過程での拡散放出する水素をほぼ確実に捕集するため、C含有量が、0.05%程度では、真空石英管サンプラーによる水素分析値に比べ、約2.5~3.5倍となっておりより正確な分析値が得られる。

(2) 全水素量に対する拡散放出水素量の比率は、溶鋼

のC、Cr及びNi含有量により異なる。

(3) 繰返し採取した試料の水素分析精度 (σ) は、拡散、残留及び全水素分析値ともに0.11~0.25 ppmと良好であり、脱ガス処理中の迅速水素定量に十分適用できることを確認した。

文 献

- 1) 住友元夫, 下川義雄: 鉄鋼と合金元素(上)(学振19委編)(1971), p. 399
- 2) 谷口政行, 河村恒夫, 松本 巖, 富永和也: 神戸製鋼技報, 35 (1985), p. 4
- 3) 大貫一雄, 有馬良士, 石川英毅: 鉄と鋼, 70 (1984), S882
- 4) 森本行俊, 中井 厚: 金属臨時増刊号10 (1981), p. 109
- 5) 大坪孝至, 川瀬平久, 山崎修一, 後藤俊助: 鉄と鋼, 71 (1985), A141
- 6) 改訂2版金属データブック(日本金属学会編)(1984), p. 447 [丸善]
- 7) 改訂2版金属データブック(日本金属学会編)(1984), p. 316 [丸善]
- 8) 住友元夫, 下川義雄: 鉄鋼と合金元素(上)(学振19委編)(1971), p. 423