



Title	パラジウム管に依る鉄鋼中の水素の定量と熔鋼中の水素分析試料採取法
Author(s)	吉井, 周雄; Yoshii, Chikao; 合田, 照夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 18, 35-43
Issue Date	1958-05-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40627
Type	departmental bulletin paper
File Information	18_35-44.pdf



パラジウム管に依る鉄鋼中の水素の定量と 熔鋼中の水素分析試料採取法

吉井 周雄

合田 照夫

(昭和33年2月28日受理)

Determination of the Hydrogen in Iron and Steel by Palladium Tube, and a Sampling Method of Liquid Iron for Gas Analysis

Chikao YOSHII

Teruo GODA

Abstract

In order to determine the hydrogen in iron and steel by palladium tube, we researched the influence of heating temperature of Pd tube, quantity of hydrogen and mixing of gases on the time and rate which hydrogen penetrated through Pd tube, and could quantitatively determine hydrogen by penetrating for 30 min. at 500°C.

We made a vacuum-sampler of liquid iron for analysis of gas. It was a quartz tube that sealed its end by Telex glass. Even if a large quantity of hydrogen was contained in liquid iron, it could be completely held in this sampler.

鉄鋼中の水素の含有量は微量で重量で表すと p.p.m. 単位となるが容積で示すと鉄鋼 100 gr 中に含む水素の量即ち cc/100 gr といふ単位で表され、その量を取扱ふのに便利である。

製鋼過程にて熔鋼中の水素は 6~7 cc/100 gr 含まれているが、凝固冷却過程に於いて溶解度が減少して過飽和となる。そして、高温では水素は鉄鋼中を速に拡散するので過飽和の水素の一部は外部へ逸出する。それ故、正確に熔鋼中の水素を把握することは仲々困難である。

熔鋼の水素分析試料の採取方法として多くの研究が提出されているが、大略次の 4 種類に大別される。即ち急冷して、拡散逸出する余裕を与えない方法、密閉鑄型に注入し凝固冷却時に放出する水素を鑄型内に捕集する方法、吸上げて急冷する方法、又真空の容器に吸い上げる方法等があるが、何れも完全なものは少ない。

鉄鋼中の水素の分析方法には試料を錫と混合して、真空中で 1200°C にて熔融して、水素を抽出する錫熔融法がある。この方法は錫の水素量を低くするのに時間を要するが、短い時間に殆んど完全に抽出捕集出来る。又一般に用いられている真空加熱抽出法がある。鉄鋼中には拡散し易い水素と拡散し難いものとあつて、前者は 600°C で抽出せられるが後者は 1000°C を

要する。

これらの方法で抽出せるガスは、水銀拡散ポンプ又は水銀滴下ポンプに依り捕集し分析する。水銀拡散ポンプは抽出ガスの少い時のみ有効でガスの多い時は滴下ポンプが適する。捕集されたガスは一般に酸素と混合して燃焼せしめ、その減量より水素を定量する。然し、捕集ガスの少ない時、又はその中に水素の少ない時は燃焼が不完全である。その他、電気伝導度の測定する方法、酸化銅を用い水として固定し、圧力変化を測定する方法もある。

著者は水素の分析方法として真空加熱抽出法に依り捕集したガスをパラジウム管を用いて、水素定量を行つた。又実験室でも、現場でも熔鋼中の水素を完全に定量し得るような真空試料採取器を考案した。

I. パラジウム管に依る鉄鋼中の水素の分析について

パラジウム (Pd) が水素のみ透過する性質を利用して、捕集ガス中の水素を系外へ取除いてガス圧の減少量を測定した。この方法は純粋の水素を作る場合にしばしば用いられるものであるが、拡散を利用しているので水素の分圧が低くなると透過速度がおそくなる。この方法を利用して Sykes¹⁾ は、水素分析を行つているが透過条件の詳細は報告されていない。従つてこの方法を利用する為には水素の透過速度に及ぶ Pd 管の加熱温度、ガスの純度等の関係を研究せねばならない。

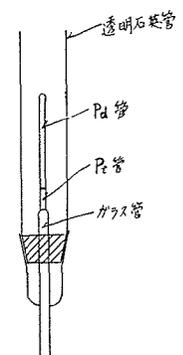
実験装置と方法

Pd 透過装置は真空加熱抽出装置に取り付けて抽出ガスの水素分析を行つた。

Pd 透過管は第 1 図に示した。Pd 管は直径 3 mm、長さ 70 mm で先端を封じたものでその肉厚は 0.2 mm である。Pd 管は硝子管に直接熔着しないので、その開口端に長さ 20 mm の白金管を鑲付けしてある。そして、鉛硝子を介して、硝子管に熔封する。Pd 管の加熱は、直径 12 mm の透明石英管の外側より予め所定温度に加熱してある炉を Pd 管の処へ移動することに依り行つた。そして炉と石英管の間に熱電対を置いて加熱温度を計つた。

Pd 管は真空加熱抽出装置に対し第 2 図のように連結した。

分析は先ず (A) コックを閉ぢたまま Pd 管を含んだ全装置を真空にし、(C) コックを閉ぢる。(H) なる水銀溜にて (E) の水銀面を (L) 迄下げ、(A) コックを開いてガス溜中の捕集ガスを (E) に送り込む。そして、硝子管に埋めた白金接点 (I), (J) に依り、(I) 面迄水銀面が上ると電流計の針が振れるので、常に正確に (I) 面を再現出来る。そして (I) 面迄水銀を上げた時に (F) 管内の水銀面と (I) 面との差を正確に読み、 x mm とする。次に所定温度の (K) なるニクロム炉を Pd 管の所へ移動して加熱すると、ガス中の水素のみが Pd 管を透過して真空中へ引き去られる。水素が透過し終つた頃、炉を上部へ移し、



第1図 パラジウム透過管

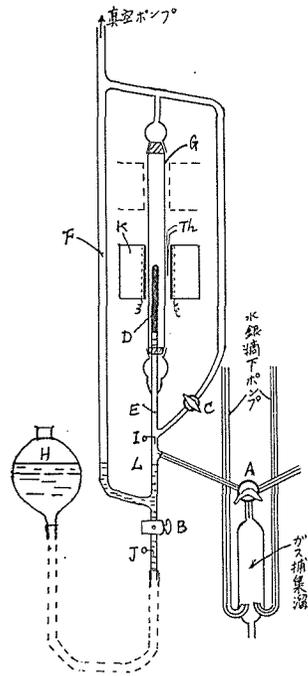
Pd 管を冷却する。その時の (F) 管の水銀面と (I) 面との差を y mm とする。水素の透過した為 $(x-y)$ mm 丈 (F) 管の水銀柱が低くなつた。

予め (I) 面以上の (E) 部の容積 v cc を常温で正確に測定しておく、捕集されたガスは $(v \times \frac{x}{760})$ cc、水素の量は $(v \times \frac{(x-y)}{760})$ cc となる。本装置で v は 7.94 cc であつた。そして (F) 管内の水銀柱 10 mm の高さは 0.104 cc のガスに相当した。実験結果は水素量を水銀柱の高さ ((I) 点と (F) 管の水銀面との差) で示した。

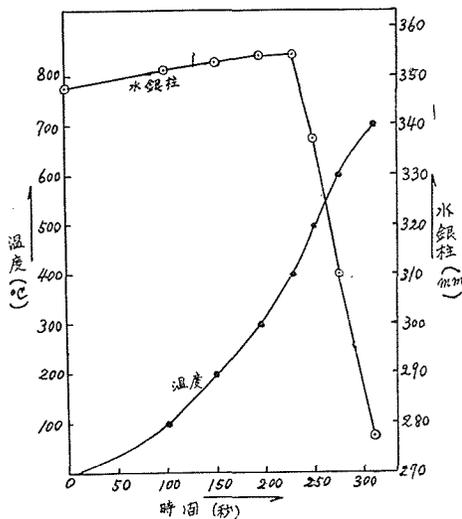
実験結果

(1) 透過温度 第2図 (E) 内に水素を充し、予め昇温せるニクロム炉にて Pd 管を加熱すると 2~3 分後に水素の透過が始る。これは Pd 管と石英管の間は真空で遮られていて伝熱が悪いので、この程度の時間のおくれがあるものと思う。

次に (E) 内に水素を充しておいて、室温の炉を Pd 管の部分に置き急加熱を行つた。そして石英管と炉の間の熱電対の示す温度と水素の透過状態 ((F) 管内の水銀柱の変化) の時間的關係を第3図に示した。石英管は5分間に 700°C 迄上昇した。このような急加熱で 400°C 迄水銀柱の高さが増しているのは、この温度迄は水素は殆んど透過せず、膨脹を起していることを示す。そして 400°C 以上で透過が始つている。然し真の Pd 管の温度は次に述べるように 350°C 付近であらうと思われる。



第2図 Pd 管に依る水素分析装置



第3図 加熱温度と透過の関係

(2) 透過速度と水素量 或一定量の水素を (E) に導入し、各温度に於ける透過速度を調べた。

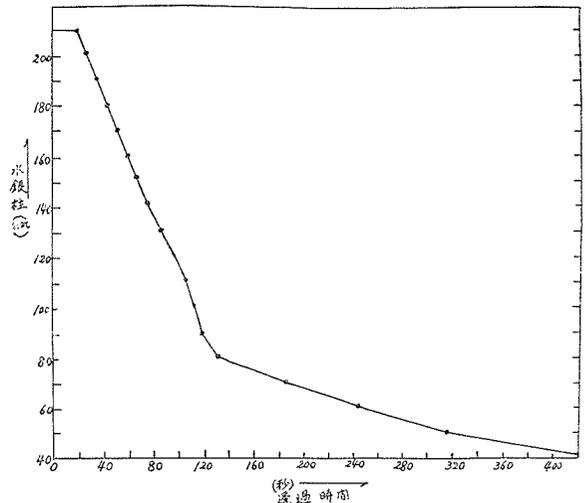
装置を完全に真空とした後、(F) 管の水銀柱で 110 mm の高さに相当する水素を (E) 内へ充し、所定の温度の炉を Pd 管の処へ移動した。Pd 管が所定の温度に達するまでに 3~4 分を要するので、4 分経過後透過速度を測定し初期速度とした。即ち、水素が透過し、(F) 管の水銀面が 10 mm 低下する時間を計つた。常温、340°, 470°, 600°, 700°C にての透過速度を第1表に示した。常温では全然透過は認められなかつた。そして 340°C 以上の各温度の初期速度は

第1表 各温度に於ける初期透過速度

温 度	常 温	340°C	470°C	600°C	700°C	
透過速度 {	秒/10 mmHg	0	11.8	10.6	10.0	8.4
	cc/分	0	0.528	0.565	0.624	0.746

10 秒/10 mmHg (水銀柱 10 mm に相当する水素が透過するに 10 秒要する) 内外であつた。

透過状況の 1 例として、210 mmHg (2,184 cc) に相当する水素を入れて、470°C で透過した。その状態は第 4 図に示した。それに依ると存在する水素の 63% は殆んど同じ速度で透過しているが、残りの 37% はそれに比し非常におそくなつている。即ち 63% の水素が透過するには、初期速度と殆んど同じで、10 秒/10 mmHg であるが残りの 37% が透過して 28% 迄減ずるのに 56 秒/10 mmHg である。故に残りの 28% の水素が透過し終るには更におそい速度となることが想像される。従つて完全に水素が透過し終るまでの平均速度は初期速度とは全く異なり、非常におそいものとなることが分つた。



第4図 470°C にての水素透過速度

ガス中の水素を分析する為にはその 97% 以上が定量的に透過されねばならない。その為に、純水素を装置に入れ、その量を種々変化せしめて、97% 以上が透過するまでの時間を測定した。加熱温度は管と硝子との熔着部分の破損を恐れて 500°C とした。その結果は第 2 表に示した。水素量が少ない程透過速度は著しくおそくなる。そして透過速度と水素量の関係を示すと第 5 図のようであつて、水素量が或量 (2.5 cc) 以上となると殆んど速度は変わらない。又 0.4~

第2表 水素量(電解)と透過速度(500°C)

透過時間	透 過		透 過 量		透 過 率 (%)	透 過 速 度	
	前 mmHg	後 mmHg	mmHg	cc		秒/10mmHg	cc/分
21分 0 秒	23	0	28.0	0.291	100	450	0.014
21 // 30 //	43.0	0	43.0	0.447	100	300	0.021
22 // 30 //	94.5	1.8	92.7	0.965	98.1	140	0.045
23 // 30 //	123.5	1.5	122.0	1.268	98.8	116	0.054
25 // 00 //	263.5	2.0	261.5	2.719	99.2	58	0.108
28 // 00 //	331.5	7.5	324.0	3.369	97.8	52	0.120
35 // 00 //	402.0	11.7	390.3	4.058	97.1	54	0.116

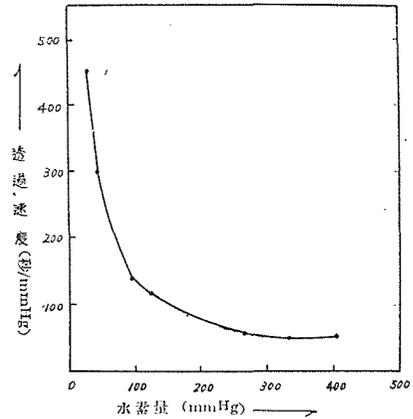
$$\text{透過率 (\%)} = \frac{\text{透過量 (mmHg)}}{\text{透過前 (mmHg)}} \times 100$$

4 cc の間の水素量では 35 分以内で満足し得る透過が行われている。

(3) 混合ガス中の水素の透過 鉄鋼の水素分析の際に抽出ガスは水素が 50~80% にて他のガスが混入している。この場合混入ガスとして最も悪いと思われるのは酸素であろう。

実験は水素を約 30 mmHg (0.312 cc) としてこれに対して種々の割合の空気を混合した。その結果は第 3 表に示した。空気の混合量が大となる程透過率も速度も低下して来る。然し水素と空気の同量混合ガスまでは 35 分以内に水素の 97% が透過している。それ以上

空気の混合割合が増すと著しく透過速度はおそくなり透過率も 90% 以下となる。従つて混合ガス中の水素が 50% 以上であることが望しい。



第 5 図 水素量と透過速度の関係

第 3 表 混合ガス中の水素の透過速度 (500°C)

透過時間 (分)	初期ガス量				透過後 ガス量 mmHg	透過量		透過率 (%)	透過速度	
	水素 mmHg(%)	空気 mmHg(%)	合計			mmHg	cc		秒/10 mmHg	cc/分
21	28.0	0	28.0	0.29	0	28.0	0.291	100	450	0.014
25	32.5(69)	15.5(31)	48.0	0.50	16.0	32.0	0.333	98.5	470	0.013
35	29.0(48)	31.5(52)	60.5	0.63	32.5	28.0	0.291	97.0	750	0.008
50	35.5(27.7)	93.0(72.3)	128.5	1.34	96.0	32.5	0.333	92.0	965	0.007
60	40.5(28)	104.5(72)	145.0	1.51	109.5	35.5	0.369	87.8	1010	0.006
110	31.0(11)	245.0(89)	276.0	2.87	247.5	28.5	0.297	92.0	2310	0.0027
120	0	113.0	113.0	1.18	113.0	113.0	1.18	0	—	—

このような空気と水素の混合ガスを Pd に接せしめると水の生成が Pd 面で起り、吸着される。そして僅に残っている面より水素が透過しているのでその速度は著しく低下する。又混合ガス中の水素の分圧が低い程水素分子の Pd 面に到達する機会が少なくなるので透過速度がおそくなる。このような理由で空気と水素の混合ガス中の水素の透過速度の低下が説明せられる。そして Pd 面に吸着した水は真空に引くと離れて Pd 面は元の清浄な面となる。

(4) 鉄鋼の水素分析 上記の実験結果より鉄鋼中より捕集せられるガス中に水素は 0.3~1 cc 含まれているならば 20 分内外で透過定量出来る。故に試料の重量は水素量の多寡に依り 5~20 gr が適當である。一例として軟鋼を熔解した湯より採取した凝固試料について 1000°C で真空抽出を行つた結果を第 4 表に示した。試料の重量は 4~12 gr で抽出ガスに対する水素の割合は 50~80% である。そして少量の試料でも水銀柱の読みより測定するので可成り正確に水素量を知ることが出来た。透過に要する時間は 30 分であつた。

第4表 鋼中の水素分析結果

番 号	試料重量	抽出ガス量		水 素 量		
	gr	mmHg	cc	mmHg	cc	cc/100gr
1	4.4470	43.0	0.445	26.0	0.271	6.05
2	5.2346	41.0	0.426	32.5	0.336	6.41
3	6.3487	34.0	0.353	19.0	0.198	3.12
4	7.0812	29.0	0.303	23.7	0.248	3.51
5	8.3042	40.0	0.413	24.5	0.255	3.07
6	11.1092	68.5	0.713	41.0	0.428	3.89
7	11.1385	51.5	0.534	28.7	0.299	2.69
8	12.6027	72.7	0.755	40.4	0.421	3.55

尚 Pd 管は使用中に次第に透過性が悪くなるので、充分真空中に加熱し更に清浄な水素を通す操作を繰り返して、清浄化すると回復する。従つて実験中時折この操作を必要とした。

II. 熔鋼の水素分析試料採取法

熔鋼を真空にした採取器に吸い上げて、冷却時に放出する水素と抽出される水素とを求め、その合計を熔鋼の水素量とした。

この方法には Hare²⁾, Scafe³⁾, Muravec⁴⁾等は先端を鉄板で封じた採取器で現場の熔鋼を吸い上げて放出水素量を測定した。小林⁵⁾は透明石英管の先端を錫鍍金し銅板を半田付けした真空採取器を作り 20~30 gr の試料を吸い上げ、先端を水銀中に浸して、放出及び抽出水素を求めている。Geller⁶⁾は石英管の先端を石英薄膜とした採取器を作っている。沢⁷⁾は石英管の先端を特殊配合硝子にて熔封して真空採取器を作っている。又 Schnck⁸⁾は石英管の端に鉄製キャップをして石英セメントで気密に取付けている。

このように多くの研究者は熔鋼のガス分析試料の採取には真空採取器が最も優れた方法と述べている。これらの中、小林の方法は銅板で行う密封が困難であること、Schenk のものはセメントの使用に多少無理があろうし、Geller の石英薄膜は試料採取時に先端が熔けない恐れもある。そして沢の方法が最も良いと思われる。

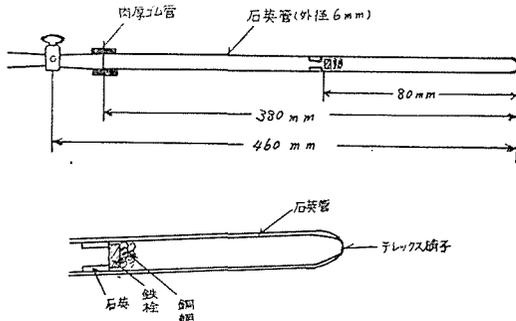
著者は石英管の先端を銀鍍金、白金鍍金して銅板で密封し、又別にテックス硝子で熔封して真空採取器を作った。

実 験

i) 試料採取器の作業 石英管の先端を濃硝酸、苛性曹達、弗化水素酸で洗つて 1N の塩化第一錫溶液に漬ける。このように洗滌後銀鍍金した上に銅鍍金して先端に銅板を半田付けした。この方法は銀鍍金が難しく、気密なものが仲々得られなかつた。次に石英管の先端に塩化白金液を塗つて白金膜を作り、これに銅鍍金して銅板を半田付けした。この方法は操作が前のものより容易で、気密なものが得られた。然し試料中へ銅や半田が混入し、又採取器の作製

に熟練を要した。

別にテレックス硝子で石英管の先端を熔封した。即ち外径 6 mm の石英管の先端を細く絞つて 2 mm の孔とする。その部分へテレックス硝子を熔封し薄膜とする。この方法は殆んど技術的な難しさをなく気密に出来る。



第 6 図 真空熔鋼試料採取器

かくして先端を熔封した採取器は第 6 図のようなものである。そして先端より約 80 mm の処に鉄栓をし、銅網で落下しないように押えた。そして吸上げた熔鋼が鉄栓の処で止るようにした。採取器は全長 380 mm とし、他端は肉厚ゴム管で二方コックに接続する。熔鋼試料が多量のガスを含んでいる時、鉄栓よりコックまでの容積を充

分大きくしておかないと、放出ガスの為に熔鋼を噴き出す危険があつた。

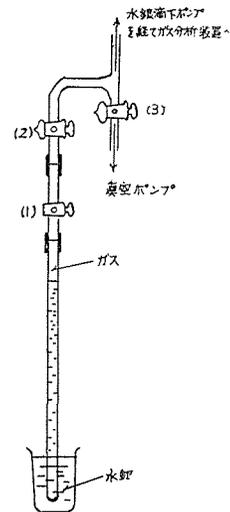
ii) 試料採取並にガス分析法 予め採取器は真空にして気密状態を試験する。試料採取直前に充分真空にしてコックを閉ち真空装置より取外す。

熔鋼中に 5~10 秒浸すと先端の硝子部分が熔けて熔鋼を吸い上げる。約 900°C まで先端は熔鋼で密封されていて空気の侵入はない。試料を採取した後、出来る丈速に先端を水銀槽中へ深く入れると冷却するに従い、水銀を吸い上げ、放出ガスは上部にたまる。これを第 7 図のように真空加熱抽出装置の水銀滴下ポンプの前に取り付ける。そして (1) コックと (2) コックの間の空気を取除いた後放出ガスを捕集定量する。次に採取器の先端を砕いて試料を取り出すと銀色に光り、孔は水銀で充されている、そしてガスの多いものは多くの孔が見られる。これを 1000°C で真空抽出を行い水素分析する。抽出後試料を取り出し秤量して試料の重量とす。この兩者を合せて熔鋼水素量とする。

実験結果

種々の水素を含む熔鋼について本採取器が適用し得るか否かを実験した。その為に高周波誘導炉で 200 gr の鋼を熔し、水素を添加して水素量を変化せしめて試料を採取した。その分析結果を第 5 表に示した冷却中に放出せられる水素は全体の量の 29~50% で、水素の多いもの程その割合は大となる傾向にある。試料が少ないものは早く冷却されるので放出水素が低いように考えられるが必ずしもそうはなっていない。又水蒸気を作用させた熔鋼の水素量を測定する為に此の方法を用いた。その結果は第 6 表のように計算値と良く合っている。

この採取器を使うことに依り、水素を添加して熔鋼に著しく高い水素を含ませるような実



第 7 図 真空採取器中の放出ガス捕集方法

第5表 真空採取器に依る熔鋼中水素量

試験番号	1	2	3	4	5	6
試料重量 (gr)	12.3112	15.0595	6.2175	14.6959	6.6505	17.6345
放出水素 (cc/100g)	2.43	2.28	3.54	6.16	6.30	7.99
加熱抽出水素 (cc/100g)	2.31	5.76	5.79	6.49	10.40	8.45
合計 (cc/100g)	6.74	8.04	9.33	12.65	16.70	16.44

第5表 水蒸気と反応せる熔鋼の水素量

水蒸気飽和温度 (°C)	30°	50°	60°	80°
実測値 (cc/100g)	6.74	8.98	10.25	12.6
計算値 (cc/100g)	6.4	8.8	10.4	14.1

験に対しても完全に水素量を把握出来た。

III. 結 言

(1) Pd の水素透過性を利用して鉄鋼中の水素の定量を行つた。そして水素透過に依るガス圧の変化より水素量を求めた。

(2) Pd 管は 350°C 以上に熱すると水素は 0.624 cc/分 の速度で透過し始めるが時間と共に次第におそくなる。例えば Pd 管を 500°C に加熱する時電解水素の 97% 以上が透過するまでの時間とその間の平均速度は、0.3 cc の水素では 21 分を要し、0.014 cc/分、1.2 cc の水素では 23.5 分で、0.054 cc/分、4.05 cc の水素では 35 分で 0.116 cc/分 であつて、大体 20~30 分にて透過し得る。

(3) 空気と水素の混合ガスでは透過速度は水素のみの場合の 1/2 以下となる。そして混合ガス中に水素 0.3 cc を含み、空気の量が 0.3 cc 以下の場合 (混合割合が空気より水素の多い場合) には水素の 97% 以上が 35 分以内に透過出来る。空気中に少量の水素の混合する場合は 2 時間以上を要する。

(4) 鉄鋼中より 1000°C で真空抽出されるガス中に 50~80% の水素が存在しているので、500°C に加熱した Pd 管で 30 分間以内の透過に依り充分定量出来る。

(5) 熔鋼中の水素分析試料の採取のために石英管の先端をテックス硝子で熔封した真空採取器を作つた。これは充分真空を保持出来た。

(6) 熔鋼吸上げ後直ちに水銀中に浸し、放出ガスを分析し、更に凝固試料より抽出分析して熔鋼の水素量を知つた。そして水素の著しく高い熔鋼も逸出することなく定量し得た。

文 献

- 1) C. Sykes, J. Hobson: J. Iron Steel Inst. **169**, 209 (1951).
- 2) W. Hare, L. Peterson, G. Soller: Trans. ASM **25**, 889 (1937).
- 3) R. M. Scafe: Trans. AIME **162**, 375 (1945).
- 4) J. G. Muravec: Trans. AIME **162**, 398 (1945).
- 5) W. Geller, K. Baugård, P. Hammerschmid: Arch. f. Eisenhütten. **27**, 49 (1956).
- 6) S. Kobayashi: Tetsu to Hagane **23**, 954 (1937).
- 7) S. Sawa: Tetsu to Hagane **41**, 1166 (1955).
- 8) H. Schenck, K. H. Gerdorf, K. G. Schmitz: Arch. f. Eisenhütten. **28**, 123 (1957).