

543,272.2:542.465:17-982:669.14
真空溶融法による鋼中水素の定量について*

阿部吉彦**・田村 稔***・高沢新太郎***

On the Determination of Hydrogen in Steel by Vacuum Fusion Method

Yoshihiko ABE, Minoru TAMURA and Shintaro TAKAZAWA

Synopsis:

Determination of hydrogen in steel by vacuum-fusion method is mostly desirable, because it becomes possible to determine simultaneously the gases in steel, but the results obtained by above technique tend to introduce lower values than those by conventional vacuum-heat method.

To investigate the sources of this difference this study was performed in connection with physical and chemical properties of carbon-saturated melt contributed to hydrogen behavior and the following results were obtained.

1. Graphite precipitated from the melt affects the determined value in the sense that the greater the flaky form precipitate of graphite grows the greater the amount of hydrogen absorption is.
2. The loss of extracted hydrogen occurs slightly with the use of large size of graphite crucible.
3. Hydrogen absorption introduced by evaporated metal film is recognized for high alloying samples, but it does not result in a main cause of analytical error.

It is, therefore, summarized that hydrogen determination by vacuum-fusion method is to be carried out by empty graphite crucible having small space with simultaneous addition of spheroidal graphite-forming element.

(Received Dec. 16, 1968)

1. 緒 言

真空溶融法で鋼中水素を定量することは酸素との同時分析を可能にするためきわめて望ましい方法であるが、この場合には従来の真空加熱法と異なり試料の大きさを小さくしなければならぬため分析計の感度および精度を高めることがまず必要となる。ところで筆者らはこの点を下記装置の使用によつて解決できたので、本方法による鋼中水素の定量法を確立するため本研究を行なつた。

すなわちこの方面に関する今日までの研究成果を見ると、ほとんど基礎的な総合研究が行なわれておらず、わずかに

- ① 溶融浴のある状態に試料を添加して分析すると低い値となる¹⁾。
 - ② 試料を溶融分析する場合は試料を溶融点直下の温度で分析する場合に比べて低い値となる傾向を示す²⁾。
 - ③ Cr の蒸着膜が生成すると抽出水素が吸収されて分析値が低くなる³⁾。
 - ④ 1650~2000°C で真空溶融した場合、C および Mn は Fe, Ni および Al などに比べて著しい水素吸収を示す⁴⁾。
- などの断片的な現象が報告されているにすぎない。しか

し上記の諸現象はいずれも溶融浴または黒鉛るつぽに関連すること移らなもので、水素分析に対しては特にこれらの物理的・化学的性状がその加熱条件とからんで重要な因子になるのであろう。そこで本研究においては供試料の化学成分、添加剤の種類および黒鉛るつぽの大きさを特に考慮するとともに、まず溶融条件に伴う浴の性状変化を究明し、水素分析における諸要因の影響度をこの観点より明白にした。

2. 実験要領

2.1 装置

本研究に使用したガス分析装置は Balzers 社製の真空溶融型 “Exhalograph” で、水素分析に当たつてのおもな性能は次のごとくである、

- ① 拡散ポンプの排気能力：170 l/sec
- ② 試料添加時の常用炉内真空度： 1×10^{-5} mmHg
- ③ 加熱方式：黒鉛管抵抗加熱(常用加熱範囲：700~2000°C)
- ④ 測定方式：全圧力の測定と結びつけた熱伝導度法

* 昭和43年9月本会講演会にて発表
昭和43年12月16日受付

** 三菱製鋼(株)技術研究所 理博

*** 三菱製鋼(株)技術研究所

Table 1. Chemical composition of experimental samples (%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	H*
High C-steel	0.89	0.26	0.49	0.013	0.014	0.05	0.16	—	0.018	0.00023~0.00027
30% Cr-steel	0.044	0.89	0.42	0.018	0.015	0.07	29.91	0.33	0.044	0.00042~0.00048

* Determined by vacuum-heating method used temperature just below melting point.

(感度: 0.0005 cc, 精度: 0.5cc に対し $\pm 0.56\%$)

析に供した. なお分析試料は 8 mm ϕ 程度の棒状のもので, 1 回の分析には約 2g を用いた.

2.2 供試材

供試用としたのは Table 1 に示す 2 種の試料で, それぞれ鍛伸したものを使用した.

なお添加剤として使用した Ni-Ce 合金は Ce ミッシメタルを Ni と高真空下でまずアルミナるつぼ溶融 (1550°C) して 15 min 脱ガスした後さらに黒鉛るつぼ中にて溶融して炭素を飽和させたもので, Table 2 のごとき化学成分およびガス含有量をもつものである.

Table 2. Chemical composition and gaseous content of Ni-Ce alloy.

	C	Ni	Ce	H	O	N
(%)	4.0	83.40	6.7	0.00031	0.0032	0.0012

2.3 実験方法

実験に使用した黒鉛るつぼは Fig. 1 に示す 3 種の大きさのもので, 加熱体と組み合わせる関係上その外径を同一にしなければならないため, その深さ (それに伴う内部形状) を変えたものを作成し, 2000°C で約 60 min から焼きして前記の真空度に到達したことを確かめた後分

3. 黒鉛るつぼを使用した真空溶融浴の物理化学的性状

黒鉛るつぼ中で試料を溶融すると次第に浴中に黒鉛がとけこんでいくが, しばらくして浴表面に黒鉛の膜を作るようになり, この膜は次の試料添加とともに一時消えるが再び生成し, かつこの現象をくり返すうちに次第に膜は見かけ上強くなつてついに試料をその表面上でとかすようになる. この黒鉛膜は浴中に生ずる温度勾配によつて局部的に過飽和部を生じて析出する黒鉛が浴中に過剰になつて浮上し生成するものであるが⁵⁾⁶⁾, 同時にこの析出黒鉛は溶融時間の経過とともに次第に片状化するため⁷⁾⁸⁾, 浴の作成条件によつてはその分散状態にも差が生ずることになる. したがつて黒鉛の水素吸収が問題になる場合は当然上記析出黒鉛の生成および分散状態が水素分析値に影響することにもなるので, この点を供試材につき検討した.

まず, 浴表面への黒鉛膜生成に要する時間に注目して, 1500°C および 1800°C 浴での連続試料添加溶融の場合における膜生成時間を比較すると Fig. 2 となり, 溶

融試料の化学成分によつて差は生じないが, 浴温度が低くなると膜生成に著しく長時間を要するようになること, またそれぞれの溶融時間の経過に伴う変化を見るとともに膜生成時間は長短の周期をくり返し膜が見かけ上強くなつて次の添加試料がその表面上で溶融する時期がちょうど膜生成時間の長くなる時期と合するが, この周期の間隔が低温になると長くなることが認められた. もちろん, 膜の生成は浴中に析出する黒鉛がもたらす 1 つの現象にすぎないが, この場合の黒鉛の浴中溶解量ならびに析出量については筆者らが行なつた 1600°C での連続溶融実験結果⁹⁾より推して温度による差および

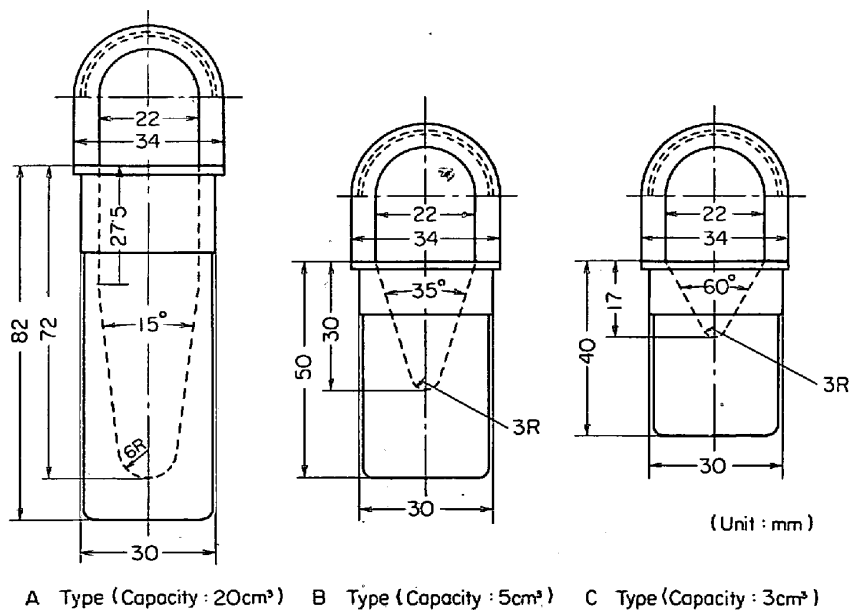


Fig. 1. Graphite crucibles used for experiment.

時間経過に伴う差をいずれも無視してさしつかえないので、上記膜生成に要する時間は析出黒鉛の分散状態を示すものとも解釈できよう。すなわち析出黒鉛が片状化するほど黒鉛表面膜の生成が容易になると考えると、浴温度が低いほど析出黒鉛の片状化傾向は遅く、かつその時間的な成長も緩慢になるので、1500°Cのほうが当然膜生成に長時間を要するとともにその時間経過に伴う変化も緩慢になる。また膜上に新溶融浴が形成される時期ではちょうど浴の状態がからのるつぼ中に試料を添加溶融した場合と類似するので、析出黒鉛の片状化が少なく膜生成にも長時間を要するようになるのであろう。

なお析出黒鉛の片状化は浴自体の表面張力を大にすることによって防止でき、Ce 添加がこの目的に効果的であるとされているが⁹⁾¹⁰⁾、ガス分析の浴中で同様な効果が生ずることはすでに筆者らも確認済みである。そこで試料と同時に Ni-Ce 合金を添加した場合の黒鉛表面膜の生成状態を無添加の場合と比較した。この場合 Ni は浴中の黒鉛溶解量および黒鉛析出量ならびにその片状化傾向に対してほとんど影響をおよぼさないことはすでに確認済みなので、両者の差は当然 Ce 同時添加の効果と見ることができる。この観点より Fig. 2 に併記した Ni-Ce 合金を同時添加した場合の値を見ると無添加の場合に比べて黒鉛表面膜生成に長時間を要し、特に最初の 2~3 個位までの試料添加時では Ce 添加量の多いほどこの傾向が著しくあらわれた。

ここで溶融浴から水素が抽出される速度は

$$-d[H]/dt = \beta \cdot F(H_A - H_S)$$

β : 水素の移動係数

F : 浴の表面積

H_A : 浴中の初期水素含有量

H_S : 抽出後の浴中水素残留量

で与えられる。このうち β は浴中での水素拡散速度、 H_A は添加試料の水素含有量、そして H_S は溶融浴の水素溶解度にそれぞれ相当する。ところで黒鉛るつぼ内の浴では黒鉛が比較的大きな粒子で分散しているため、浴の粘性は温度以外に浴中に析出分散している黒鉛の形状によっても左右されてその形状が片状化するほど粘性を増すことになるので^{11)~13)}、もし浴中の水素拡散速度が水素抽出の律速段階となり、かつ浴の粘性とあの種の相関関係にあるならば¹⁴⁾、当然その抽出速度は浴の温度、時間の経過および Ce 同時添加の有無によっても変わることになる。

一方浴の水素溶解度の増加は浴からの水素抽出量自体を小にする以外に、上式に示すごとく浴からの水素抽出速度も小にし、二重に水素分析結果に影響をおよぼすので、Ti, Cr および Mn のごとき元素を多量に含む試料を溶融するさいには水素抽出速度は必然的におそくなり、この防止には Co または Ni のごとき元素の併用添加が有効となろう。そこで両供試材について水素抽出速度におよぼす浴温度、その時間的経過および Ni-Ce 合金添加の影響を比較すると Fig. 3 となる。この結果を見ると試料の化学成分による差はこの程度ではほとんど認められないので水素溶解度の影響はないと考えてよい。これに比べると 300°C の温度差の影響は非常に明りように認められ、またあらかじめ溶融浴のある場合（溶融時間が経過した場合）には抽出速度がかなりおそくなるので、抽出速度におよぼす浴中析出黒鉛の片状化の影響は非常に大きいと見ることができる。同様に Ni-Ce 合

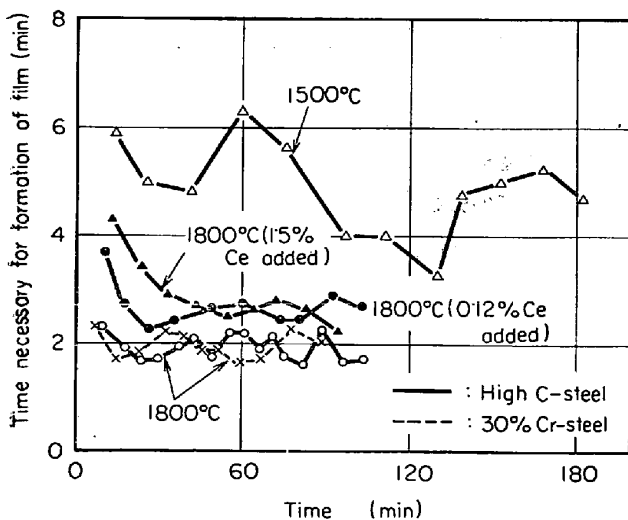


Fig. 2. Behaviors of the graphite film formed on the surface of bath during continuous vacuum-meltings of high C-steel and of 30% Cr-steel.

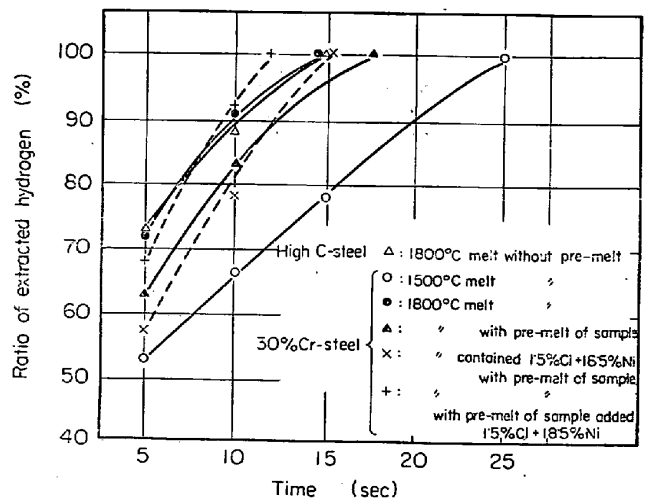


Fig. 3. Extraction curves of hydrogen in added sample during vacuum-melting.

Table 3. Behaviors of Cr in bath under various conditions.

Bath Condition	1500°C		1800°C	
	(Ni+Ce) not added	18.5%Ni+1.5%Ce added	(Ni+Ce) not added	18.5%Ni+1.5%Ce added
Continuous melting time (min)	80	80	50	50
Cr added in bath-A (%)	29.9	25.1	29.9	25.3
Cr remained in bath-B (%)	26.6	22.9	26.3	23.0
(A-B)/A (%)	11.0	8.8	12.1	9.1
Continuous melting time (min)	170	280	90	120
Cr added in bath-A (%)	29.9	24.9	29.9	24.8
Cr remained in bath-B (%)	25.7	21.3	24.6	20.0
(A-B)/A (%)	14.0	14.4	17.7	19.3

金同時添加の場合は前浴の有無にかかわらず初期の抽出速度が無添加の場合よりむしろおそいの後期には無添加の場合より著しく大きな抽出速度を示すため抽出完了までの平均速度ではかなり大となるが、この効果も Ni による水素溶解度低減作用よりは Ce による黒鉛球状化作用によるものといえよう。

なお水素分析に関係するいま 1 つ重要な因子である金属の熔融浴からの蒸発については浴温度以外に蒸発金属の浴中含有量および浴中析出黒鉛の分散状態が関係し、すでに筆者らは蒸発金属の浴中含有量が許容限をこえ、かつ浴中析出黒鉛の片状化がある段階まで成長した場合に急激な金属の蒸発が生ずることを認めている。そこでこれらの影響を 30%Cr 鋼熔融時の Cr 量について見ると Table 3 となる。すなわち熔融浴からの Cr 蒸発量を添加 Cr 量と熔融後の浴中 Cr 残留量との差の比で見ると、この値は低温熔融、熔融時間の短縮および Ni-Ce 添加とともに減少するが、特にこのうち Ni-Ce の添加効果が短時間熔融時に著しく、逆に長時間の高温熔融時にほとんど皆無になることは浴中析出黒鉛の形状変化およびそれに対する Ce 添加効果でよく説明できる。

4. 水素分析値におよぼす諸要因の影響

4.1 加熱抽出温度の影響

30%Cr 鋼を B 型をつぼを使用して各種温度で連続分析した結果を Fig. 4 に示す。この結果を見ると分析値は加熱温度によっても変わるが、それ以上に加熱時間の経過（累積分析処理数）によつて著しく変わり、試料が熔融されない温度条件下では次第に高い分析値を示すようになるが、試料が熔融される温度条件下では次第に低い値を示しその後再び高い値に回復する傾向を示す。そこでこの結果を

① からのるつぼに試料を投入して分析した場合（第

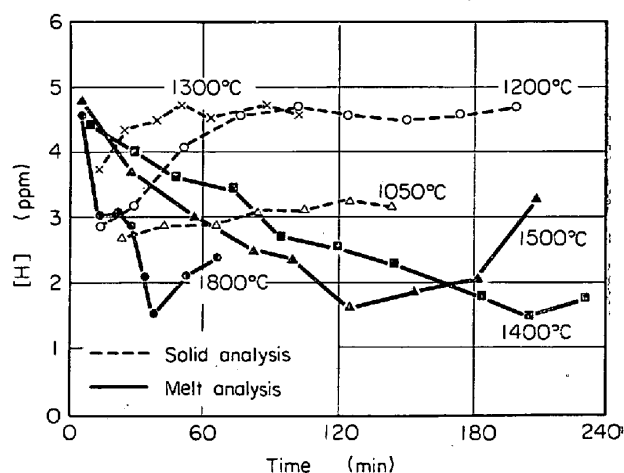


Fig. 4. Continuous determination of hydrogen in 30%Cr-steel under various temperatures (Crucibles used : B type).

1 番目試料) の値

② 第 2 番目試料の値

③ 最低を示した値（固相分析の場合には逆に最高を示した値）

にわけて加熱温度の影響を比較すると Fig. 5 となる。

ここでまず第 1 番目試料の加熱温度 1330°C 以上（試料熔融）での分析条件を考えると、るつぼ内にはあらかじめ浴が形成されておらず、かつ添加試料の水素抽出には 30 sec も要さないで、浴中に生成する析出黒鉛の水素吸収におよぼす影響は無視できるし、また金属蒸着膜の生成もほとんど生じないと見ることができる。したがって上記条件下の値を比較することは水素分析値におよぼす浴以外の要因の影響を見ることになるが、この場合には水素が温度に関係なくほぼ完全に抽出定量されているので、きわめて望ましい水素分析条件となる。これに比し 1330°C 以下での固相分析においては加熱温度とともに分析値は高くなるが、たとえ試料の溶融点直下の温度にまであけても水素は完全定量されていない。この理

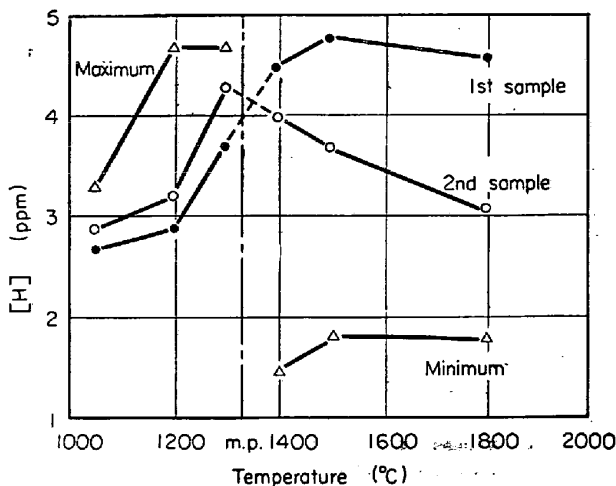


Fig. 5. Influence of the temperature on the determination of hydrogen in 30%Cr-steel (Crucibles used : B type)

由については 1100°C 以下の温度では加熱が不十分といえるが、1200°C 以上では最終的に水素が完全定量されているので、むしろ試料が増すに伴ってその接触面が減少していく黒鉛るつぼの水素吸収が主因になっているものと考えられる。もちろんこの場合の加熱温度の影響はるつぼの水素吸収速度と浴の水素放出速度との複合結果と見ることができるが、温度が高くなるほど真の値よりの誤差も小になっていることより推すと、るつぼ自体の水素吸収速度は比較的小さくそのため水素の抽出され方が緩慢な低温ほどより多くの水素がるつぼに吸収されるものと考えるのが妥当であろう。

次に第2番目以降の試料の分析結果を見ると、固相分析においては第1番目試料の値に比し次第に高い値となり、1200°C 以上では最終的に真の値を示すようになる。このことは添加された試料が次第にるつぼの空間をふせぐため抽出された水素がるつぼと接触して吸収される機会が試料数の増すほど減少するためであり、最終的に真の値を示すようになることはこの段階ではるつぼの水素吸収が生じなくなつて黒鉛るつぼを使用した水素の固相完全分析が可能となることを示すものといえよう。

これに比し溶融分析においては試料数が増すにしたがつて値は急激に低下する。もちろんこの場合の値の低下には浴に生成する析出黒鉛と浴中より蒸発する金属の蒸着膜とによる水素吸収が原因すると考えられるので、時間の経過および溶融温度の上昇とともにこの低下の傾向が特に著しくなるのは析出黒鉛の片状化がすすんでその表面積および表面活性度が大きくなることと蒸着金属量自体も多くなるためと解釈できる。なお引続き分析試料数を増していくと値は再び高くなるが、後述のFig. 6および

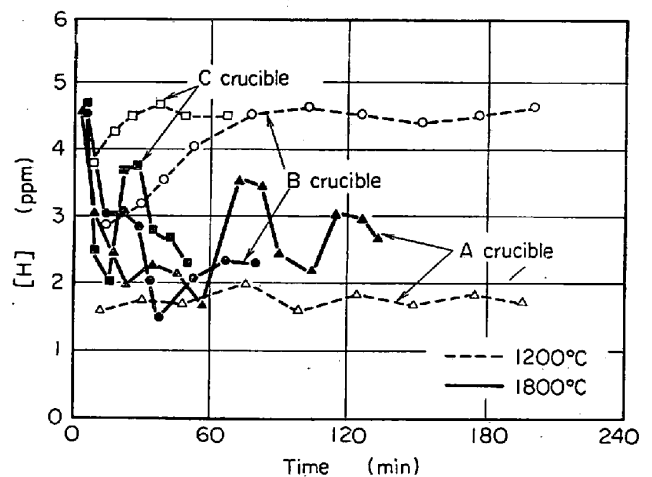


Fig. 6. Continuous determination of hydrogen in 30%Cr-steel using various types of crucible.

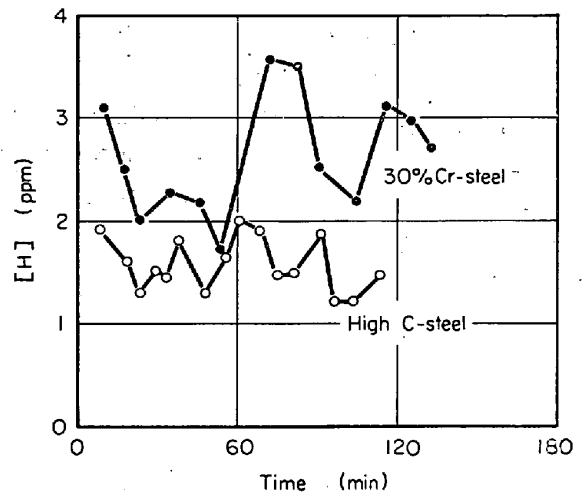


Fig. 7. Influence of chemical composition of sample on continuous determination carried out on the melt of A type crucible heating 1800°C.

び7に見るごとくこの現象は一時的なものであつてちようどこの段階が黒鉛表面膜の上に新しい浴が生成される時期 (Fig. 2において黒鉛表面膜の生成時間が一時的に長くなる時期) に当たると考えると、この時期には析出黒鉛の生成・片状化ならびに金属の蒸発が一時的に小となるので、よくこの現象を説明することができよう。

4.2 黒鉛るつぼの大きさの影響

A, B およびC型るつぼをそれぞれ使用して 1800°C および 1200°C で 30%Cr 鋼を連続分析した結果を Fig. 6に示す。この図よりまず 1800°C 分析時の第1番目試料の値を比較すると、内容積の小さなBおよびC型るつぼでは真の値がえられるが、内容積の大きなA型るつぼでは水素抽出速度がきわめて迅速であるにもかかわらず

かなり低い値しかえられず、黒鉛るつぽによる水素吸収が明らかに認められる。そこでこの現象をより明白にするため 1200°C 分析時の値を比較すると、るつぽの内容積が小さいほど分析値は高く、たとえばC型るつぽでは3個目、B型るつぽでは5個目位でほぼるつぽ内容積の80%以上をふさぐため分析値は真の値を示すようになるが、A型るつぽでは試料添加数が10個目位になつてもまだ内容積の30%位をふさぐ程度にすぎないため分析値は依然として低い値にとどまつている。したがつて熔融分析時においても固相分析時ほどではないがるつぽの大きさは無視できず、この場合の黒鉛るつぽによる水素吸収を防ぐにはできるだけ小型のるつぽの使用が望ましく、B型るつぽの大きさは一応の基準を示すものと考えてよい。

4.3 試料の化学成分の影響

先の実験において試料の化学成分は黒鉛るつぽ中で熔融される場合浴表面の黒鉛膜の生成（浴中析出黒鉛の片状化傾向）および浴からの水素放出速度にはほとんど差を与えず、金属蒸着膜の生成量にのみ影響をおよぼしたので、この影響がほとんど無視できる高炭素鋼試料を追加分析した。この結果をA型るつぽを使用した 1800°C 分析時につき見ると Fig. 7 より両試料とも全く同様な推移を示すが、30%Cr 鋼の方がその変化の度合が若干著しくあらわれる。したがつてこの差が金属蒸着膜による水素吸収量の差（試料の化学成分による水素損失量の差）といえるが、両者を比較すると

	真の値	低 値	減少率
30%Cr鋼	4.2~4.8 ppm	平均 2.1 ppm	50~56%
高炭素鋼	2.3~2.7 ppm	平均 1.3 ppm	43~52%

となり、その差は 4~7% にすぎなくなるので、Fig. 4 で見出した連続熔融分析時の水素値の低下の主因は浴中析出黒鉛による水素吸収であつて金属蒸着膜によるものは非常に少ないと見ることができる。

4.4 Ni-Ce 合金の同時添加効果

Ni-Ce 合金を試料と同時に添加した場合の水素分析値におよぼす影響を 30%Cr 鋼の 1800°C 連続分析時について見ると Fig. 8 となり、Ni-Ce 合金を同時添加すると 2 個目以降の試料の分析値をも真の値にするが、その効果は 3~4 個目位まででそれ以後の試料の分析値は無添加の場合と同様に低くなる。もちろんこの場合の低下率は無添加の場合に比べると著しく小さいが、その推移は無添加の場合と同様な高い値と低い値との周期的なくり返しを示し、たとえ Ni-Ce 合金の添加量を増してもこれらの傾向を変えることはできない。

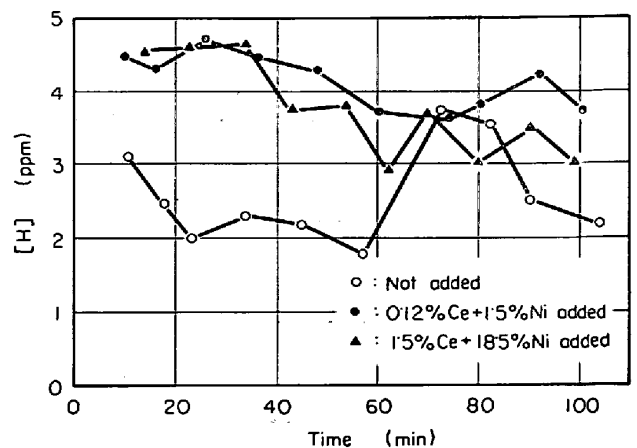


Fig. 8. Influence of simultaneous addition of Ni-Ce alloy on continuous determination of 30%Cr-steel carried out on the bath of A type crucible heating 1800°C.

ところで Ni-Ce 合金の同時添加効果は

- ① 析出黒鉛の水素吸収能の低減
- ② 浴からの水素放出速度の促進
- ③ 金属蒸着膜生成量の低減

に認められたが、Fig. 8 にえられた分析値の推移はむしろ上記①の影響を示す Fig. 2 の黒鉛表面膜生成時間の推移とよくその傾向が一致する。したがつて Ni-Ce 合金の同時添加によつて 3~4 個目試料まで真の値がえられるようになるのは析出黒鉛の形状がこの間水素吸収に対して不活性な状態に保持されるためであり、その後の試料の分析値が低下しかつ無添加の場合と同じ周期的変化を示すようになるのは、筆者らが先に認めたごとく Ce の効果が決して永続的なものでないためある熔融時間を経過すると初期に添加した Ce が効力を失つて浴全体としての効果的 Ce 量が不足すること、また Ce はその効力を失うとむしろ逆効果的に作用すること⁷⁾が原因するものと考えられる。

5. 総括および結言

以上の実験結果および考察より、黒鉛るつぽを使用した真空熔融法において水素分析値を下げる要因をつくるものとしては

- ① 黒鉛るつぽ
- ② 熔融浴中の析出黒鉛
- ③ 金属蒸着膜

による各水素吸収があげられ、それぞれの影響度には吸収現象にあずかる量以外に加熱温度その他の因子によつて左右される水素吸収能が著しく関係することが認められた。

すなわち①の影響度は黒鉛るつぼの大きさに直接関係するが、その水素吸収速度は緩慢なので、できるだけ小さなるつぼを使用し、かつ浴を試料の溶融点以上の温度に加熱するとるつぼと水素との接触機会が減少してこの影響度は無視できる程度にまで低減できよう。一方②の影響を防止するには浴中に黒鉛の析出が生じないうちに水素を抽出することが望ましく、水素抽出速度と浴中への黒鉛析出速度との関係より見て浴のない状態で試料を添加して溶融分析するのがもつともよい方法となる。しかし析出黒鉛の水素吸収能はその分散形態によつて著しく変わり、特に界面を不活性化する球状形態では著しく劣化するので、Ce を試料と同時に添加するならばたとえ析出黒鉛が浴中に存在していてもその影響度は低減でき、かつその場合の Ce 添加量は 0.12% 以下で十分となるが、Ce 効果は持続性にとぼしいため同一溶融浴では 3~4 個試料の連続分析にしかその効果は期待できない。なお③の影響度については蒸発金属の種類（試料の化学成分）によつても変わるが、実質的には蒸発量自体をできるだけ低減させるのが望ましく、その場合の必要条件は②の場合と一致するので、上記条件が満足できれば必然的にこの影響度も低減できよう。

したがって真空溶融法により鋼中水素を定量するにはできるだけ小容積の黒鉛るつぼを常に浴のない状態にして分析試料を添加溶融することが必要であり、この場合

微量の Ce または Ni-Ce 合金を同時添加することはさらに本方法の信頼度を高めることになる。

文 献

- 1) E. LASSNER: Minutes on Second Balzers Conference, (1966), p. 23
- 2) Dipl. Ing. L. HEIMONEN: Minutes on Third Balzers Conference, (1967), p. 44
- 3) Yu. A. KLYACHKO and E. M. CHISTYAKOVA: Anal. Abstr., 10(1963), p. 4539
- 4) A. L. BEACH and W. G. GULDNER: Analyt. Chem., 31(1959), p. 1722
- 5) W. H. SMITH: Analyt. Chem., 27(1955), p. 1636
- 6) Th. KRAUS, M. G. FROHBERG and A. GERHARDT: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 39
- 7) 阿部, 田村, 高沢: 鉄と鋼, 54(1968), p. 260
- 8) R. S. McDONALD, J. E. FAGEL, Jun. and E. W. BALIS: Analyt. Chem., 27(1955), p. 1632
- 9) H. MORROGH and W. J. WILLIAMS: J. Iron Steel Inst., 157(1947), p. 321
- 10) K. HERFURTH: Neue Hütte, 9 (1964), p. 240
- 11) A. EINSTEIN: Ann. Physik, 19 (1906), p. 289
- 12) G. B. JEFFERY: Proc. Roy. Soc. London, 102 (1922), p. 161
- 13) M. L. HUGGINS: J. Amer. Chem. Soc., 64 (1942), p. 2716
- 14) Th. KRAUS: Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Techn., 28 (1962), p. 452