鉄鋼中のガス分析用試料採取方法について*

西山 太喜夫** 重松 八郎**

Takio Nishiyama and Hachiro Shigematsu: On the Sampling Method of Specimens for Analysis of Gases in Iron & Steel. Many papers concerning the sampling method for gas analysis in iron and steel have been published, but no decisive method has been established. We studied the sampling methods of specimens for gas analysis from refined melts. That is, we studied the segregation of gases and the relation of the micro-structure to

** 日立製作所亀有工場

* 1956年10月本会広島大会に発表

the gas content in the specimens when they are cast in various moulds. The results were as follows: (1) The least segregation was obtained when the specimen was cast in a 6 mm ϕ steel mould. (2) The oxygen content of a specimen cast in dry sand mould was larger than in a specimen cast in a 6 mm ϕ steel mould. That is, the oxygen content is increased when the cooling rate is small. (3) There were small differences between the gas contents in steel-mould specimens and in graphite-mould specimens, but we noticed no change of gas contents even when the micro-structure was changed. (4) Determination of hydrogen in iron and steel must be executed as rapidly as possible, because hydrogen diffuses out easily. (5) There was no difference between the analytical value of hydrogen in polished and in unpolished iron or steel specimens. In this case a reliable analytical value of the nitrogen content can be obtained. (6) The hydrogen content in a specimen kept in liquid oxygen does not change for two weeks at least.

(Received December 13, 1957)

I. 緒 言

鉄鋼中のガス分析方法は精度および迅速性において近年著しく進歩したが、ガス分析に供する試料の採取方法⁽¹⁾⁽²⁾は今なお問題となつてゐる。著者らはまず精錬された溶鋼のガス分析試料の採取方法を検討すべく種々鋳型を変えて鋳造し、その鋳造試料のガスの偏析および組織を調査すると共に水素ガス分析のための試料保存法などを検討して窒素、酸素、水素について概ね満足すべき試料の採取方法を見出したので、ここに発表して御批判を仰ぐ次第である。

II. 実験およびその結果

鉄鋼中のガス分析試料採取用鋳型は学振において定められているが、この方法によつて採取した試料にはガスの偏析が可成りあることに気がついた。そこでこの試料のガスの偏析を調査するとともに、なるべく偏析の少ない試料の採取方法を見出すべく次の実験を行った。

1. 鋳鋼の溶湯のガス分析試料採取方法とその結果

学振制定の金型によつて鋳造した直径 26mm の試料と、

Fig. 1 Metal mould of cast steel specimens for gas analysis.

Fig. 2 Sampling position of gas analysis.

直径を 10 mm, 6 mm に変えて鋳造した鋳鋼試料についてまず偏析を調査した。すなわち Fig. 1 に示す金型に試料を鋳込み、鋳型より取り出して 50 hr 以上放置した後 Fig. 2 に示したような位置から 5 ϕ $\times$ 6 の試料 5 個を削り出し (試料重量 1~1.5 g), その各々について分析を行いガスの偏析

を調べた。試料の削り出しは旋盤で回転数 265 rpm, 切込 0.5 mm, 送り 0.0021 mm などをも一定となし、なるべく加工中における試料の温度上昇を防ぎ水素の逸散防止に注意した。このようにして削り出した試料をエメリーペーパー 00 番で研磨した後、ベンゾールで洗滌して真空乾燥を行い分析に供した。分析は高周波炉を使用する低圧定容真空熔融法で 1600° でガス抽出を行った。試料の化学分析値を Table 1 に、ガス分析結果を Fig. 3 に示した (これをガス偏析曲線と名付ける)。この結果より試料直径の大きいものほど、換言すれば冷却速度の遅いもの程ガスの偏析が大きいことが判る。そうして試料の採取位置が 3 或いは 4

Table 1 Chemical composition of specimens.

Specimen No.	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
No. 1	0.28	0.51	0.82	0.016	0.018
No. 2	0.32	0.40	0.91	0.023	0.016

Fig. 3 Segregation curve of gases of specimens.

- (1) B. B. Bach, J. V. Dawson, L. W. L. Smith: J. Iron & Steel Inst., **176**(1954), 257.
- (2) B. M. Shields, J. Chipman: J. Metals, **5**(1953), 180.

の所に極大値があるようである。また試料の直径が 6mm 程度になれば偏析は少く殆んど問題でなくなる。水素の分析値は Fig.3 に示した通りであるが、水素は拡散しやすいガスであるから試料の切削中および保存中に逸散することも考えられる。従つて迅速に分析を完了するか或いは適切な試料の保存方法を考慮する必要がある、これらの点については後で述べる。以上の結果により偏析の点より観れば 6φ の金型鑄込試料がよいと考える。

2. 鑄鉄の溶湯中のガス分析試料採取方法とその分析結果

取方法とその分析結果

鑄鉄についても Fig.4 に示したような鑄型を用いて前記同様の方法でガスの偏析曲線を求めた (Fig.5)。試料の鑄込順序はランダムに行い、ガス分析を実施する際は水素の拡散の状況を知る目的で試料 No.3 と No.4 とでは逆の順序で行つた (Table 2)。金型および黒鉛型を使用したのは鑄型の材質により試料中のガス含有量に相違を来すかどうかを知るためである。なお全組織の変化がガス含有量に影響をあたえるかどうかを知るために試料の直径が 6mm および 45mm の金型を用いた。試料の直径が 6mm のものは完全に白銹化しており、直径 45mm の試料は直接金型に接する部分を除き黒鑄鉄となつていた。また乾燥砂型を用いた理由は実際現場において鑄込みが行われるのはこのような砂型であるから砂型に鑄込むこと

Fig.5 Segregation curve of specimens of cast iron. (No.3~No.4)

Fig.4 Mould of specimens of cast iron for gas analysis.

Table 2 Chemical composition of specimens.

Specimen No.	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
No. 3	3.35	2.14	0.53	0.104	0.083
No. 4	3.25	2.20	0.38	0.138	0.075

によりガス含有量がどう変るかを知るためである。Fig.5 から判るように酸素、窒素については鋼の場合と同じく 6φ の金型を用いて鑄込んだ試料が偏析が最も少いことが判つた。水素については後述する。硬度の測定値 (Table 3) は試料の冷却速度の遅速を明瞭に表わしている。また顕微鏡写真は各試料の冷却状況を明らかに示していた。6φ 金型

Table 3 Hardness of specimens.

Specimens No.	H _{RC}	
	No. 3	No. 4
10φ Dry sand mould	32.0	34.5
20φ "	27.3	29.2
40φ "	26.3	27.3
60φ "	19.7	20.9
6φ Steel mould	55.3	52.6
45φ "	45.7	44.2
45φ Graphite mould	40.9	40.3

鑄込試料と 45φ 金型鑄込試料を比較してみると、組織が変っているだけでガス含有量には変化がないようである。また 45φ の金型と黒鉛型との鑄込試料を比較すると、若干冷却速度に差があるだけでガス含有量には大差がない。窒素の含有量は乾燥砂型ではその直径の大小により大差はないが、酸素の含有量は直径の太い乾燥砂型鑄込試料においては増加し、冷却速度の遅いものほど多いような傾向が見られる。10φ 乾燥砂型鑄込試料では 6φ 金型鑄込試料のガス含有量と大差がない。これらのことは B. B. Bach の研究結果とよく一致している⁽¹⁾。

2. 水素ガスの分析のための試料採取用金型とその分析結果

(1) 使用した鑄型

鉄鋼中の水素ガス分析のためには試料を小さくし、凝固時間を短くすることによって水素ガスの逸散を防止することが出来ると考える。このような要求を満足させるために Fig. 1 の金型 [C] に若干の工夫を加え Fig. 6 の如くに改良した。従来試料の加工には 15 分内外の時間を要していたが、このように切込みをつけることにより加工に要する時間は 1~2min で足り、いままでの方法に比べれば極めて簡易となつた。

Fig. 6 Steel mould (Utility model 463596).

(2) 改良金型を用いて鑄込んだ試料の分析結果

Fig. 6 の金型を用いて鑄込んだ試料をいままで行つて来たような方法で分析し (Table 4) ガスの偏析曲線を求めた。これを Fig. 7 に示す。この結果より上記の鑄込試料は極めて偏析が少いことが判る。なおこの金型で鑄込んだ試料

Table 4 Chemical composition of G-28, G-29, G-30.

Elements Specimens	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)
G-28	0.36	0.42	0.87	0.016	0.014	0.08
G-29	0.36	0.57	0.80	0.014	0.012	0.20
G-30	3.44	1.89	0.51	0.228	0.098	0.08

は鑄込後短時間水中で冷却しても、水素の含有量には何ら変化がないことも確認している。

Fig. 7 Segregation curve of gases in specimens.

4. 水素分析値に与える試料研磨の影響について

金型鑄込試料は叩き折つて所定の寸法にするだけで、そのまま分析に供せられるならば分析の迅速を期する上に甚だ望ましいことである。鑄込直後の試料は表面に酸化物が附着しているのみであるから、表面の酸化層の有無は水素の分析値には影響はないものと考えられる⁽³⁾ (Table 5, 6)。よつてこれを確かめるため金型鑄込み試料を用いて研磨したものとの研磨しないものとの水素分析値を比較してみた⁽⁴⁾。

Table 5 Comparison of hydrogen in polished specimens and in unpolished specimens.

Specimen	Element Sampling position	H (ppm)	N (ppm)	O (ppm)	Note
G-31 (SC)	4	0.7	80	115	unpolish
	3	1.0	79	70	polish
	2	1.0	84	137	unpolish
	1	0.6	75	67	polish
	Mean	0.8	80	98	
G-32 (FC)	Range	0.4	9	70	
	4	1.5	37	71	unpolish
	3	1.7	39	71	"
	2	1.2	38	37	"
	1	1.8	40	25	polish
	Mean	1.6	39	44	
	Range	0.6	3	46	

Extraction at 1600°.

(3) 松浦, 田口, 中村: 鉄と鋼, 41 (1955), 334.

(4) 平木, 川村, 中島: 鉄と鋼, 41 (1955), 385.

Table 6 Chemical composition of G-31, G-32.

Elements Specimens	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
G-31	0.32	0.41	0.94	0.018	0.016
G-32	3.47	2.12	0.41	0.283	0.088

その結果は Table 5 に掲げた通りである。この結果より明かなように、試料を研磨せず表面に酸化物のついたまま分析に供しても、水素ガスおよび窒素ガスの分析値には何ら影響のないことが確められた。

5. 水素ガス分析値に与える試料放置時間の影響について

我々がガス分析を行う場合、試料は鑄込時よりかなりの時間が経過したものを使用しており、その放置時間もまちまちである。従つて水素のように逸散の大きいものでは鑄込後の経過時間を無視して水素ガス分析値の多少を論じても余り意味がない。そこで試料鑄込時よりの時間の経過と水素ガス分析値との関係をしらべてみた。また試料を真空中に保存⁽⁵⁾した場合の時間の経過と水素ガス含有量との関係をも調査した。その結果を Fig. 8 に示した。これより明かなように、真空中に放置した時は常圧の下で放置した時よりも放出速度は大である。しかし 50 hr 経過すれば放出量は約等しく 30~60 % を放出している。従つて試料を分析装置内に入れたならばなるべく早く分析を終ることが必要である (Table 7)。

Fig. 8 Diffusion curve of hydrogen in the specimens in vacuum and at atmosphere.

Table 7 Chemical composition of G-7, G-8.

	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
G-7	0.25	0.38	1.45	—	—
G-8	3.55	2.16	0.35	0.269	0.096

6. 試料の保存方法について

出鋼時における溶湯中の真の水素ガス含有量を知るためには直ちに分析を行わなければならないが、多数試料を採取した時或いは分析装置の故障或いははるつぽの空焼中などのために直ちに分析を行うことが出来ない場合がしばしばある。このような場合にはどうしても安全な方法⁽⁶⁾で試料を保存しなければならない。気体の拡散速度は温度を下げれば小さくなるから、水素を逃さないようにするには試料の温度を下げればよいことになる。そこで試料を液体酸素

中に浸漬し、水素含有量が時間の経過と共にどのように変化をするかを実験してみた。すなわち前述の金型を用いて試料を鑄込み、各切込のあるところで叩き折り、試料5個を作りこれを硬質ガラス製の容器に入れて液体酸素中に冷却保存した。分析直前にこれを取りだし 1600° で 5 min Table 8 Results of H₂ of specimens in liquid oxygen.

Element	H ppm	
Specimens	G-9	G-10
Time of liquid air (day)		
immediately	4.5	2.4
2	4.4	2.5
4	4.2	2.2
8	5.0	2.3
14	4.6	2.7
Mean	4.6	2.4
Range	0.8	0.5

ガスを抽出してサーミスター水素計⁽⁷⁾を用いて分析を行つた。前記の抽出温度と抽出時間で水素ガスは完全に抽出されていることは予備実験で確めている。

この結果は Table 8, 9 に掲

げたと通りである。以上の結果より液体酸素中に浸漬しておけば約 2 週間は確実に保存出来るようである。

Table 9 Chemical composition of G-9, G-10.

Elements Specimens	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
G-9	0.39	0.54	1.20	0.015	0.018
G-10	3.51	2.54	0.37	0.257	0.091

III. 結 言

精錬された鉄鋼の溶湯から、ガス分析試料を採取する場合にどのような鑄型を用いたらガスの偏析の少ない試料を得ることが出来るかについて種々の鑄型を用いて実験した。また水素ガスの分析のための試料保存方法について種々検討した。その結果は次のことが明らかとなった。

- (1) 金型で直径 6mm に鑄込んだ試料が最も偏析が少い。
- (2) 乾燥砂型鑄込試料は金型鑄込試料に比べて酸素含有量が増加している。
- (3) 金型鑄込試料と黒鉛型鑄込試料中のガス含有量は大差がない。
- (4) 水素ガス分析のため試料採取用金型を考案し、試料の加工に要する時間を著しく短縮すると共に、この鑄型で鑄込んだ試料は水素だけでなく、窒素、酸素の分析にも使用し得る。
- (5) 試料を研磨しなくても水素、窒素の分析値には影響がない。
- (6) 真空中ではデシケーター中よりも水素は早く拡散して逃げるが放出量は大体同じで鑄込後 50 hr で安定する。
- (7) 液体酸素中に試料を浸漬しておけば大体 2 週間は試料中の水素含有量は変化しない。

終りに臨み本研究を遂行するにあたつて種々御指導を賜つた日立製作所中央研究所北川、米田博士に深甚なる謝意を表すると共に、御鞭撻を賜つた日立製作所亀有工場研究課長小堀博士、試料採取に御協力を戴いた現場の方々に厚くお礼申し上げる次第である。

(5) 米田, 北川: 鉄と鋼, 42(1956), 669.

(6) 米田, 北川: 鉄と鋼, 42(1956), 986.