アルゴン送気加熱抽出法による鉄鋼中の水素の定量*

後藤 秀 弘** 池田 重 良** 細 谷 稔**

Hidehiro Goto, Shigero Ikeda and Minoru Hosoya: Determination of Hydrogen in Iron and Steel by the Argon Gas Carrier Hot Extraction Method. An apparatus for the rapid determination of hydrogen in iron and steel was constructed by applying the argon carrier gas hot extraction technique.

The steel sample was heated at 950°C ~ 1100°C in the stream of argon, purified by passing through hot titanium sponge and P_2O_5 .

Hydrogen extracted from the sample was carried into the palladium spiral tube. Here, the whole of the hydrogen diffused into the evacuated part surrounding the palladium spiral and collected by a mercury diffusion pump and an automatic toepler pump in the gas collector connected with a capparary manometer, by which the amount of hydrogen was determined from the mercury height.

This method was applied for the determination of hydrogen in iron, steel and cast iron, and the hydrogen concentration higher than 0.00001% was determined with good reproducibility within 25 min.

(Received June 12, 1964)

I. 緒 言

鋼中水素の定量法としては、従来より真空溶融法あるいは真空加熱法により抽出後、容量法、測圧法あるいは熱伝導度法により定量されているが、真空溶融法の場合には操作が煩雑で脱ガス等に長時間を要するため迅速性が劣り、また 1200°C 以上の高温を要するため高周波炉、炭素螺旋抵抗炉のごとき特殊な熱源が必要である。とくに最近海外において真空中で試料を溶融あるいは加熱する方法に対し、不活性ガス中で行なう、いわゆるアルゴンガス送気-パラジウム管通過測定法が試みられつつある。

アルゴンガス送気法は従来の真空加熱法に比較し、試料の挿入がきわめて簡単のために連続的に試料を分析し得る利点があり、また装置を小型化し得るために分析操作も簡便になる。

これらのことから著者らはアルゴン送気-加熱-パラジウム管抽出測圧法により、鋼中水素の定量を試みるため装置をつくり検討を試み、良好な結果を得たので報告する。

II. 装 置

1. アルゴンガスの清浄

考案した定量装置の配管は Fig.1 に示すごときものであるが、アルゴンガスの清浄はとくに水分および酸素を完全に除去する必要があるため、硫酸の洗気瓶-塩化カルシウム

U字管-五酸化リンのU字管 (5ヶ) を経て約 500°C ~ 600°C に加熱したスポンジチタンの炉を通過後、再び五酸化リンの管を経て試料加熱管内に送り込むようにした。また加熱管までのアルゴンガスの導入はガラス管を使用した。以上のアルゴン清浄により水素のブランクは 30 分間で $0.5\text{ }\mu\text{g}$ 以下ではほとんど無視し得る程度であつた。

2. 試料加熱管

試料の加熱管は実験初期においては外径 50 mm、長さ 170

1. P_2O_5 , 2. Sample holder after the analysis, 3. Stopper for sample cock, 4. Sample inlet cock, 5. Three way stop cock, 6. Palladium spiral tube, 7. Hg diffusion pump, 8. Automatic toepler pump, 9. stop cock, 10. Stopper bulb, 11. Cappillary manometer, 12. Leak cock

Fig.1 Schematic diagram of apparatus.

mm の反応管を使用し、内径 32 mm、高さ 45 mm の石英ルツボ中に試料を投入する垂直型を使用した。とくにアルゴンガス送気法の場合、管内の容積を出来るだけ小さく

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表

するためと定量後の試料を管外に容易に取り出す目的で、**Fig.2**に示すごとく水平と 35° の角度をもつ傾斜型の反応

Fig. 2 Detail of reaction tube.

管をつくり使用した。

図中Aは試料挿入コックで挿入時は三方コック(**Fig.1-5**)をとめて挿入後、コックを外気に通じ1分間アルゴンガスを放出後パラジウム管に通じるようコックを元に戻してからコックAを回転し、試料を炉心部に滑り込ませる。水素定量後の試料はコックCを回転することにより石英製の試料溜Dに落ち、試料保持棒Bは5 mmφの石英棒を用い先端部の面の両側に若干突起をつけることにより、コックの回転で試料に動きをあたえて滑り落ちることを容易にした。なお試料の加熱はエレマ炉により行なつた。

3. パラジウム管

パラジウム管は**Fig.3**に示すごとく内径1 mm 管壁の

Fig. 3 Palladium tube.

厚さ0.2 mm、長さ1000 mmのものを使用し、ガラス管との接合のため先端部は白金管(長さ10 mm)を用いて連

結してある。

パラジウム管の外側は高真空状態に保たれ、水素は管外に拡散後、水銀拡散ポンプおよびテブラーポンプにより、マンオメーターに捕集される。

4. テブラーポンプ

テブラーポンプは**Fig.1**に示すごとくU字型の自動テブラーポンプを使用した。テブラーポンプ用の弁については現在まで種々工夫されているが⁽¹⁾⁽²⁾、いづれも電気的に弁の開閉を行なっているため機構的に複雑で、とくに測定系と直結する場合弁の内容積が大きくなるためにマンオメーターの感度をおとす欠点がある。著者らの工夫した弁はきわめて簡単な構造で、しかも高い逆圧に対しても捕集ガスの逆流が皆無な特殊な水銀弁を使用した。ガス捕集完了後、マンオメーターのガス圧を測定する場合には**Fig.1-9**の測定用三方コックを回転し、ロータリーポンプからの吸引を封じ、水銀を弁内に押し上げることで、つねに標線まで水銀が昇り停止するようにした。

5. その他の装置

パラジウム管および反応管の加熱温度は大倉電気製電子式温度調節器により $\pm 1^\circ\text{C}$ に調節し、水素の標準検量には島津製ガスクロ用検量線ガスサンプラーCGS-1を用いた。なおアルゴンガスの流量測定には石鹼水流量計を使用した。

III. 実 験

1. アルゴンの流速と捕集水素圧

基礎実験として、送気するアルゴンの流速を速くした場合パラジウム管への水素の吸蔵拡散が完全に行なわれるかどうかを調べるために比較的水素量が多く、試料から水素の放出が早く行なわれる試料として電解鉄の細粒を鉄箔(アルゴン気流中で 900°C に加熱放冷し脱水素処理)に包み使用し、アルゴンの流量を変えてマンオメーターに捕集さ

Fig. 4 The relation between Ar flow rate and the collection of hydrogen by Pd capillary.

れるガス圧を測定した結果は**Fig.4**に示すごとく45~150 mL/minのアルゴン流速では一定の捕集値を示した。

- (1) R. Lesser and H. Gruber: Z. Metallk., **51** (1960), 495.
- (2) 鈴木: 分析化学, **7** (1958), 513; **11** (1962), 618.

2. アルゴンの流速によるガス捕集の所要時間

前記同様の試料を用い、アルゴンの流速の変化に対する捕集水素圧の経時変化を調べた結果を Fig.5 に示した。

Fig.5 The change of time for collection of hydrogen in various Ar flow rate.

Fig.5 から明らかなようにアルゴンの流速が毎分 70~100 mL 程度では、水素の捕集は 15~20 分で完了するが、毎分 40 mL 以下では水素のパラジウム管への導入に時間を要するため捕集時間がながびく傾向がある。なお、アルゴン流速が 37 mL/min では 30 分以上の捕集完了時間を要し、55~73 mL では 22~25 分、80~150 mL の結果ではいずれも 15~20 分程度であった。

これらの結果、本装置によるアルゴン流速は 80 mL/min 程度が適当であった。

3. パラジウム管の加熱温度と捕集水素圧

パラジウムの加熱温度による水素の吸蔵拡散については 350°C で行なっているもの⁽³⁾、あるいは 750°C 付近で行なっている報告⁽⁴⁾などがあるが、これらはパラジウム管自体

Fig.6 The recovery of hydrogen in various heating temperature for palladium tube.

(3) K. Abresch, W. Dobner & H. Lemm: Arch. Eisenhütt. W., 31 (1960), 351.

(4) A. H. Turnbull and M. F. A. Harrison: J. Sci. Inst., 30 (1953), 266.

の条件、たとえば、パラジウム管壁の厚さ、長さ、管外の真空度あるいは、長時間使用に対する水素拡散機能の劣化なども考慮する必要がある。

著者らの実験の結果は Fig.6 に示すごとくパラジウム管の加熱温度を変えて、各々アルゴン送気中に水素を添加 (0.5 mL) して捕集ガス圧を測定した結果は 350°C 以上では、完全に水素の拡散が行なわれることを示した。

4. 抽出時間と抽出率

鉄鋼中の水素の放出は 500°C 程度からはじまり、温度の上昇とともに抽出速度は速くなるが、一方 CO の放出も多くなる。

著者らの実験においては 800~900°C の加熱では 25 分の抽出でも微量の水素抽出が続く、CH₄ の生成は温度の低い程多い、水化物の分解などを考慮して 950~1100°C の加熱温度により抽出を行なった結果、Fig. 7 に示すごとく 20~25 分で水素は完全に抽出することを確めた。

Fig.7 The hydrogen collection-time curve for samples (7φ x 20 mm).

一般に鑄鉄の場合には真空溶融法に比較して加熱法は定量値に低い結果をあたえる傾向があるとされ、その原因として、鋼に比較し、試料から水素ガスが出にくい、パラジウム管抽出の場合 C の多い試料は水素の一部がメタンとなり、これがパラジウム管で水素の回収が行なわれないためであろうといわれている⁽⁵⁾。

5. パラジウム管の加熱温度とメタン中の水素の収率

前記のごとく鑄鉄試料の水素の定量値が溶融法に比較し、低い結果を与える原因はメタンの生成に基づくと考えられるので、パラジウム管でのメタンの挙動について検討した。

Fig.8 はパラジウム管の加熱温度を変えて管内にメタンガス (0.3 mL) をアルゴンとともに送り、マノメーターにガ

(5) 学振, 19 委, 6674 重松八郎。

スが捕集されるかどうかを検討した結果である。この場合、メタンガスが生成して水素が発生すればマンメーターに捕

Fig. 8 Recovered H₂ in CH₄ by heating temperature of Pd tube.

い、真空溶融法との比較を行なった結果を Table 1 に示した。

試料の加熱はいずれも 1000°C、パラジウム管の加熱は铸铁試料は 800°C、他は 700°C として行なった。

V. 結 言

鋼中水素の定量法として、アルゴン送気-パラジウム管抽出加熱法を試みるため、装置をつくり、基礎実験および数種の試料について分析を行ない、つぎのごとき結論を得た。

(1) 本装置によるアルゴンの流速は、80 mL/min 程度が適当であるが、150 mL/min でもパラジウム管での水素の吸蔵拡散は完全に行なわれる。

(2) パラジウム管の加熱温度は 300°C 以上で完全に水素は拡散するが、この付近の低い温度ではパラジウム自体酸化を受けやすく、とくに铸铁試料のごとくメタンを生ずる試料の場合には 700°C 以上に加熱せぬ限り、水素の回

Table 1 The results of the determination of thhydrogen in iron and steel samples.

Sample	Sample taken	Collected H ₂ press	Amount of H ₂	H ₂ determined	V.F. method
	(g)	(mmHg)	(μg)	(%)	
C-Steel	6.0584	21	6.5	0.00011	0.00009 ₆
	6.0545	18	5.5	0.00009 ₁	
Cast iron	5.5884	40	12	0.00021	0.00021
	5.5622	38	11.3	0.00020	
Fe-S	5.9690	250	74	0.0012	0.0013
Fe-Si-S	5.9263	101.5	30	0.00051	0.00071
White cast iron ER-3	7.3128	72	21.5	0.00029	0.00025
White cast iron GR-3	7.2986	79	23.5	0.00032	0.00035

集されるが、メタンガスの倍容の水素が捕集された場合を収率 100% とした。この結果、メタンガスは 800°C 以上においてはたとえメタンガスが生じてもパラジウム管で水素の回収が行なわれることを確認した。

IV. 分 析 結 果

前記検討実験に基づき、数種の試料について分析を行な

収が完全に行なわれない。

(3) 本装置による場合は試料の挿入、廃棄が容易に行なわれるため、連続的に試料の分析が可能で操作もきわめて簡便である。

(4) 本装置により、7φ×20 mm の試料を用いて分析を行なった結果、1000°C の加熱により、20~25 分で水素の抽出が完了する。