學振 19 小委 第 4 號 鐵及び鋼水素分析方法 (真空加熱法)

(日本鐵鋼協會第二十一回講演大會前刷原稿, 昭和 14 年 4 月)

倭 國 一*

ON THE ANALYSING METHOD OF HYDROGEN IN IRON AND STEEL (VACUUM HEATING PROCESS) IN REPORT No. 4 OF THE 19th SECTIONAL COMMITTEE OF THE JAPAN SOCIETY FOR THE PROMOTION OF SCIENTIFIC RESEARCH.

Kuniiti Tawara.

SYNOPSIS:—Since its foundation, the 19th Sectional Committee of the Japan Society for the Promotion of Scientific Research has endeavored to standardize the methods and devices for analysing gases in iron and steel. Those of analysing methods for nitrogen and oxygen were already published, and recently that for hydrogen was completed. We are very grateful in this occasion to demonstrate it.

The analysis for hydrogen may be classified into three processes, viz., 1) vacuum fusion process, 2) vacuum heating process, and 3) combustion process. After long tedious investigations and discussions in our Committee, we finally arrived at the adoption of the vacuum heating process, referring to the existing situations in this country.

The original scheme of the process was proposed by Mr. Sasaburo Kobayasi, and the devices were designed and mainly studied by Prof. Hisayuki Somiya. In the procedure of this process, the sample of 50~100 grams in weight is heated to 800°C for 1~2 hours in a high vacuum furnace (at about 0.1^{-5} Hg mm). The extracted gases are analysed with Orsat micro gas analysis apparatus. The sensibility of the whole devices reaches surely below 0.01 cc of hydrogen gas. CO_2 and CH_4 contained in gas are also referred to. At present, our steel works, nearly twenty in number, are adopting this process in this country.

日本學術振興會第 19 小委員會に於ては早くより鐵及び鋼中のガス分析方法の確立に着手し、既に學振 19 小委第 1 號として窒素及び同小委第 3 號として酸素分析方法を決定し之を公にした。今新に水素分析方法に關しては 3 ケ年間種々研究し調査した結果決定し、之を同様に商工省規格の様式に倣ひ小委第 4 號として印刷し配布した。是に就いて茲に御話する。

元來鐵及び鋼の性質に對し其の含有する水素の影響は古くより知られて居た。電解鐵の脆いことや、線材、薄板材を酸洗すると著しく脆弱になることは能く知られた事實である。此等は何れも水素が鐵及び鋼材中に滲入する爲めであるが、暫く放置し或は僅かに沸騰水にて温めると容易に逃れ去り得るものである。製鋼爐に於て熔融せる鋼は其の原料の種類に依り元々水素を含有するものがあるし、或は火焰中より又附加材料、媒溶劑中より水素を吸収する機会が多い。一度び滲入せし水素は其の製鋼操業の如何に依り相當逃出し得るが、又多量の水素は鋼中に残留するものである。此等の水素分は鋼塊鑄造期に其の温度の低下と共に逃出し主に鋼塊の外周部に氣泡を形成するし、又其の一部

は鋼塊中に残留して種々の害を與へるものとなつて居る。特殊鋼材殊にニッケル・クロム鋼材或はニッケル・クロム・モリブデン鋼材に於ては屢々生ずる白點の原因になると言はれる。1935 年に Bennek, Schenck, Müller¹⁾ 氏等が白點の研究を發布して、鋼材中に含蓄せらるゝ原子状態の水素は温度の低下と共に分子状態として析出せられ其の壓の爲めに鋼材を破壊すると言ふ説を唱へた。從來各國殊に本邦に於て盛に之に關し研究せられて、鋼中の水素が適切なる問題となり之が分析方法の研究が益々必要となつた。

從來世界各國に於て施行して居た鐵鋼中の水素分析方法は 3 通りである。

1. 真空熔融法。
2. 真空加熱法。
3. 燃燒法。

1. 真空熔融法は 1925 年米國の L. Jordan 及び J. R. Eckman²⁾ が高周波電氣爐内に黑鉛ルツボを裝備

¹⁾ H. Bennek, H. Schenck & H. Müller, St. u. Ei., 55, 1935, 321.

²⁾ L. Jordan & J. R. Eckman, U. S. Bur. of Stand. Sig. Paper, 1925, 514 及び 1927, 563.

* 日本學術振興會第 19 小委員會委員長。

し試料を入れて高真空の下に $1,500^{\circ}\text{C}$ 以上に熱し、抽出ガス中より主に酸素を、次に水素を定量せしに始まつたもので爾來各國に於て之に基きてガス分析をして居る。然るに水素の場合には高周波電氣爐の代用として螺旋爐を用ゐることが出来ないのを E. Eilender, H. Diergarten¹⁾ や殊に G. Thanheiser & E. Brauns²⁾ 等は其の構造を改良して使用可能となつたと言ふことである。

本邦に於て矢島忠和氏が高周波電氣爐を用ゐて早く鐵鋼中のガス分析方法を研究して屢々本協會に報告して居る³⁾ 小林佐三郎氏及び木村熊太郎氏⁴⁾ は試料に 1:1 の割合にて錫を加へ $1,200^{\circ}\text{C}$ にて 3 時間真空熔融し放出ガスを捕集する方法を示して居る。

2. 真空加熱法は真空中高温度に試料を單に加熱するのみにて放出せられた水素ガスを捕集し定量する方法である

即ち鐵鋼中の水素は之を熔融する迄に至らず、ずっと低温度で能く放出せらるる現象を利用したものである。然るに從來は装置内の真空度が低かつた爲め良結果を得難が あつた。即ち T. Baker⁵⁾ は試料を $1,000^{\circ}\text{C}$ に熱し 0.1mm Hg の真空中でガスの放出が停止する迄即ち 2~3 日保持してガスをテプラーポンプで捕集した。

吳海軍工廠⁶⁾ にても昭和 10 年頃は同様の方法を採用して居たが、其の翌年には試料を $1,000^{\circ}\text{C}$ に 4~5 時間真空中にて熱し放出ガスを重量法にて定量した。

T. E. Rooney & G. Barr⁷⁾ は窒素中にて 600°C に試料を 1 時間加熱し放出ガスをカトメーターにて定量し F. Körber & H. Ploum⁸⁾ は試料を高真空中にて 400°C に熱して放出ガスを集め、P. Bardenheuer & H. Ploum⁹⁾ も同様の方法にて酸洗に際し吸収せられた水素のことを研究して居る。小林佐三郎と木村熊太郎の兩氏¹⁰⁾ は試料を

800°C にて真空中加熱抽出法を用ゐて居る P. Klinger¹⁾ は獨逸に於ける鐵鋼分析方法の概要を述べて水素定量法のことと及ぼして居る。即ち真空中にて試料を一先づ 400°C に熱して放出ガスを充分に集めたる後更に試料を徐々に $1,100^{\circ}\text{C}$ に熱して最後の水素を捕集すると言つて居る。

此等の方法に於て捕集ガスは多く微量ガス分析装置にて容量法にて定量するが、間々重量法に依る場合もある。之は最初米國の Jordan と Eckman が採用したものである。

柴田善一氏等²⁾ は試料を真空中 $1,200^{\circ}\text{C}$ に熱して抽出し、ガスを $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ の CuO に導きて水を生成せしめ之を液體空氣にて凝結せしめ、前後の壓力を示差壓力計で精密に測定して水素の量を定める方法を研究して居る。

3. 燃焼法は古くより知られて Scot の書物³⁾ に掲げてある。之を大阪工廠⁴⁾ にては昭和 10 年頃實施して居た。試料を $950\sim 1,050^{\circ}\text{C}$ で 30 分間酸素を通して燃焼せしめ、生成した水分を五酸化磷に吸収させて秤量するのである。F. K. Gerke & N. V. Zolotareva も試料を酸素中に $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ に熱して居る。神戸製鋼所⁵⁾ に於ても昭和 11 年頃に試料を $1,000^{\circ}\text{C}$ で 30 分間酸素で燃焼する方法を實施した。

以上の如く水素定量法は種々のものがあるが、學術振興會に於て昭和 11 年 1 月より之に関する研究と審議⁶⁾ が行はれ、各種の研究報告が出た。

即ち神戸製鋼所にては燃焼法を、吳海軍工廠にては加熱法を、又日本製鋼所室蘭製作所にては最初可熔金屬を加ふる方法を、次いで低温加熱法を研究した。別に矢島忠和氏は真空中にて加熱する場合、低温加熱に依り十分鐵鋼中の水素を抽出し得べき研究を報告した。

此等種々研究の結果小林佐三郎氏の提出せられたる案即ち真空加熱法を一先づ採用することに決し、昭和 13 年 9 月室蘭製作所の好意に依り同一試料を各所に送附して同時に定量した分析値を比較した。夫に依て更に審議し研究して漸く昭和 13 年 10 月に至り成案を得た。附録に其の全文を掲げてある。而して抽出せられた水素は之をオルザット微量ガス分析装置に處して定量することになった。元來水

¹⁾ E. Eilender & H. Diergarten, Archiv Eisenh. 4, 1930, 587.

²⁾ G. Thanheiser & E. Brauns, Mitt. K. W. I. f. Eisenforsch., 17, 1935, 207.

³⁾ 矢島忠和 鐵と鋼, 20, 昭和 9, 477. 日本學術振興會第 19 小委員會報告 III, 昭和 11 年 96, 鐵と鋼, 23, 昭和 12, 40.

⁴⁾ 小林佐三郎, 木村熊太郎, 鐵と鋼, 23, 昭和 12, 962.

⁵⁾ T. Baker. Iron & Steel Inst., Carnegie Schol. Mem. 1, 1909, 219.

⁶⁾ 日本學術振興會第 19 小委員會報告 III, 昭和 11, 126.

⁷⁾ T. E. Rooney & G. Barr, J. Iron & Steel Inst., 118, 1923, II, 573.

⁸⁾ F. Körber & H. Ploum, Mitt. K. W. I. Eisenforsch., 14, 1932, 229.

⁹⁾ P. Bardenheuer & H. Ploum, mitt. K. W. I. Eisenforsch. 16, 1934, 129.

¹⁰⁾ 小林佐三郎, 木村熊太郎, 鐵と鋼, 前出.

¹⁾ P. Klinger, Tech. Mitt. Krupp., 11, 1938, 167.

²⁾ 日本學術振興會第 19 小委員會報告 VIII, 近日發刊.

³⁾ Scott. Stand. Method of chem. Anal. 1926, 1368.

⁴⁾ 日本學術振興會第 19 小委員會報告 III, 125.

⁵⁾ " VIII, 近日發刊.

⁶⁾ "

素分析装置に就ては種々なる様式があるので標準型を示す必要がある。茲に發表してあるものは、全く東京帝國大學の宗宮尙行教授の研究に基くものである。

是等の案を決定する迄種々委員間に問題となつた重要な點を上げれば下の通りである。

1. 試料の採取方法 周知の通り鐵鋼中の水素は常溫に於て容易に放出するものであるから、試料の採取法又は其の取扱方に頗る困難を感じる。

夫を先づ研究することにした。製鋼爐内の熔鋼中に含有せらるるガスを定量するのは試料を採取する方法が問題である。昨年の Archiv¹⁾ にも其の方法が出たし、小林佐三郎氏が昨年秋の大會に於て發表されたものもあるが、尙研究する必要があるから同一狀況の下に試料を汲み出し、Al を少量入れて小銅型につぎてなるべく早く切り出し1時間以内に分析する等、同じ操作の下に試料を取扱ふて間接であるが水素を定量すると云ふ約束をしたことになる。

固體の試料の表面を水冷して削り去る量を一定し又は表面琢磨の程度は精粗差したる變化はないことになり、洗方はアルコール以下のもので十分にすることになった。試料を空氣浴中に乾燥する温度と時間をも決したし、又水冷及び水銀冷を研究した。水素含有量の多き試料にては多少の水素が此等の操作中逃出するものがあるかも知れないが、普通のものに於て差したる影響がないと認めたから左様決定した。以上の様に夫々の場合に依り複雑して居るから、分析結果には試料の履歴を表示することになった。

2. 分析装置 真空加熱法を採用する様になつたことは前述の通りであるが、其の標準装置を示す爲めには種々問題が出た。先づ加熱爐を豎にするか横にするかに就ては先づ豎型を採用した。装置の真空度は分析結果の精確さを支配するものであるから、1mm Hg の十萬分臺程度に保たねばならぬ。グリースに就てアペイゾンを用ゐて其の部分分は加熱せぬ様にする。又特にコック等の製作を注意して誤りのなき様に特に勉めた。此等の點に就ては宗宮博士の研究、努力に待つもので何れ其の詳細に關し發表せらるゝ筈である。水素分析の如きは捕集せらるるものは微量のガス、普通 2~3cc 位のものを定量するのであるから、ビューレットも特別に製作せられた。其の空實驗の結果に依れば全装置を通して水素を 0.013cc 丈循環させて測定せられた

のに 0.014cc と測定された。即ち精密度は 0.01cc 以下程度のものが日本製の装置で出来たことは大に喜ぶべきことで誇とするに足るものと思ふ。

3. 分析方法の決定 前記した様に3つの方法の内何れを採用するかは差當りの問題であつた。現に本邦に於て各所で各種の方法を施行して居た。併し種々審議の結果現在多く用ゐられて居る。真空抽出法に依ることに定めた。

併し其の内真空熔融法¹⁾ であると高價な高周波電氣爐を必要とするから小林佐三郎氏の提案である真空加熱法を採用した。尙之には試料を大きくして分析値を比較的に精密にすることが出来る利點がある。

次に加熱温度と時間の決定であるが、之には種々なる研究が行はれた。

矢島忠和氏²⁾ は炭素の少き鋼を用ゐて試みしに下の結果を得た。

真空熔融法 1,650~1,700°C	真空加熱法 1,100°C
0.00042%	0.00042%
0.00044	0.00041
0.00046	0.00046
平均 0.00044	0.00043

又逆に同氏は真空加熱法の際の加熱温度を段々上げて試み、其の生じたガスの壓力にて量を測定せしに

加熱温度	200°C	300	400	500	600	700
水素放出量 (全量中%)	0	30	60	60~85	100	100

であつた。

小林佐三郎氏は鐵鋼中の水素を 800°C で加熱抽出せし後、試料を更に高温度にしたが水素は殆んど残て居らない結果を得、800°C 以上に熱する時は金屬蒸氣の發生があつて妨害をするから、避けた方が良いと報告して居る。斯かる次第で委員會に於ては加熱温度を 800°C に、時間を1時間~2時間と決定したのである。尙抽出ガスに炭酸ガス及びメタンを含有する場合を考慮して操作法を規定した。又加熱中鐵鋼中の酸化物の爲め水分を生ずる恐れがある場合は、之は微量であるから他日の研究に待ことになった。

4. 分析値の比較 各所に於ては夫々別々の試料で水素分析をして居たが、案を決定する爲めには同一試料を分析して其の値を比較する必要がある。

併し水素は時日を経過すれば逃出する恐があるから、同一試料を各所に送て同一時刻に分析することに勉めた。室

¹⁾ Bo Kalling & Nils Rudberg, Archiv f. d. Eisen, 12, 1, 1938,

²⁾ 真空熔融法に就ては特に宗宮博士の手で目下研究中である。
³⁾ 日本學術振興會第 19 小委員會報告 VIII, 近日發刊。

蘭の日本製鋼所の黒川慶次郎氏の多大なる好意に依り、大部の試料は昭和 13 年 9 月 20 日前後に、一部は同 10 月 4 日迄に分析した。其の試料の化學成分及び水素の値は下掲の通りである¹⁾。

先づ相當なる結果を得たものと認める。

以上述べた通りに日本學術振興會第 19 小委員會に於ては鐵及び鋼水素分析法と其の裝置とを決定した。本委員會の協議に預た方々は現在集め得る鐵及び鋼の化學分析に携る權威者であり、最も慎重に分析を實施し實際上的見地か

ら決定されたものである。將來は各方面に於て此の方法に準據して水素の定量を行はれんことを希望する。而して鋼材中の水素の多少を云々する場合の参考に供されて、水素の少き良鋼材を製造する様に致されたいものと考え。

私は委員長として協議に與たものに留まるもので、長期に亘り本方法を調査研究し得たことは各位の熱心なる參與協力の賜に外ならぬ。茲に篤く感謝の意を表する。又分析試料を提供せられた日本製鋼所に御禮を申し上げ度い。

試 料	化 學 成 分 (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
13* 號	0.10	0.27	0.47	0.009	0.021	0.16	0.01	0.12
14 號	0.14	0.04	0.04	0.024	0.022	0.20	—	0.10

* 試料は鑄造後 2 年 3 ヶ月放置

分析個所	水 素 量 (%)				分析個所		
	13 號	14 號				13 號	14 號
日本製鋼所	0.00027	0.00022			八幡製鐵所	0.00028	0.00032
東北帝大	0.00027	0.00034			日本特殊鋼	0.00021	0.00021
川崎造船所	0.00034	0.00039			住友製鋼所	0.00027	0.00030
鐵道省研究所	0.00028	0.00030			大阪工廠	0.00031	0.00034
神戸製鋼所	0.00039	0.00037			東京帝大	0.00025	0.00026
吳工廠	0.00026	0.00026			海軍技研	0.00025	0.00029
日本鋼管	0.00025	0.00039			平均	0.00028	0.00031

附 錄

學振 19 小委第 4 號 鐵及び鋼水素分析法 (真空加熱法)

(本分析法は日本鐵鋼協會より發賣して居る)

¹⁾ 日本學術振興會第 19 小委員會報告 VIII, 近日發刊

第 1 章 總 則

第 1 條 本方法ハ鐵及ビ鋼ノ水素分析方法 (真空加熱法) ニ之ヲ適用スル。

第 2 章 鐵及ビ鋼水素分析方法

第 2 條 本章ノ水素分析方法ハ次ノ通りデアル。

1. 要 旨

試料ヲ真空中ニ於テ約 800°C ニ加熱シ、放出サレタガスヲ集メテオルザツト微量ガス分析裝置ニ導キ水素ヲ定量スル。

2. 装 置 (附圖 I 及ビ III 参照)

(1) 試料加熱裝置

本裝置ハニクロム線抵抗爐又ハ其ノ他適當ナル電氣爐 (A) ト内徑約 30 mm 長サ約 340 mm ノ透明石英製ノ管 (B) ヨリ成ル。

(2) 真空裝置及ビガス捕集裝置

本裝置ハ水銀擴散ポンプ (D) 回轉油ポンプ (E) 及ビ水銀滴下捕集ポンプ (F) ヲ附圖 I ノ如ク順次ニ連結シタモノデ、ソノ真空度ハマクレオード真空計 (G) ニテ測定スル。

(3) 微量ガス分析裝置

オルザツト微量ガス分析裝置 (I) ニ依リガスヲ分析スル。

3. 分 析 操 作

石英管 (B) 内ニ試料 (C) ヲ入レ、常溫ニテ水銀擴散ポンプ (D) ト回轉油ポンプ (E) ニ依ツテ管内ノ空氣ヲ排除シソノ真空度ヲ 0.001 mm Hg 以下ニシタ後回轉油ポンプ (E) ヲ水銀滴下捕集ポンプ (F) ニ切換ヘテ、成ベク速ニ裝置内ノ真空度ヲ 0.0005 mm Hg 以下ニスル。

次ニ水銀滴下捕集ポンプ (F) ニ捕集サレタ空氣ヲ排除シタ後、豫メ約 800°C ニ加熱シテアル電氣爐 (A) ヲ移動シテ試料ヲ入レタ石英管 (B) ヲ加熱スル。放出サレタガスハ絶ヘズ水銀滴下捕集ポンプ (F) ニ依リ捕集スル。1 時間乃至 2 時間加熱シ、ガスノ放出ガ殆ンド停止シタ後、捕集ガスヲオルザツト微量ガス分析裝置 (I) ニ導ク。捕集ガスハ容積ヲ測定シタ後過半量乃至略々等量ノ酸素ヲ混ジテ容積ヲ測定シ、次ニ爆發燃燒セシメ、ソノ容積ヲ測定シタ後更ニ苛性カリ液 (33%) ニテ燃燒ニ依ツテ生ジタ炭酸ガスを吸収セシメル。燃燒ニ依ル容積減少ヲ V_c cc、燃燒ニ依ル炭酸ガス生成量ヲ V_k cc トシ次式ニ依リ水素ヲ算出スル。

$$0.0060 \left(V_c - \frac{1}{2} V_k \right) \frac{K}{\text{試料 (g)}} = \text{水素 \%}$$

$$\text{但シ } K = \frac{273 (H - f)}{760 (273 + t)}$$

$H = t^\circ\text{C}$ ニ於ケル大氣壓 (mm Hg)

$f = t^\circ\text{C}$ ニ於ケル水蒸氣壓 (mm Hg)

$t = \text{ガスノ溫度 } (^\circ\text{C})$

4. 空 實 驗

試料ノ分析ヲナスニ當リ、豫メ本裝置ニテ試料ヲ用ヒズ第 2 條 3 ニ準ジテ空實驗ヲ行ヒ、ソノ値ハ $1\frac{1}{2}$ 時間ニ於ケルガス捕集量 0.1 cc 以下デ、水素ヲ含マナイコトガ必要デアル。

5. 試 料

試料ノ採取量ハ 50 g 乃至 100 g トスル。

備 考

1. 熔鋼ヨリ試料ノ採取ヲナス場合ハ適當ナ杓子ニテ汲ミ取り、之ニアルミニウム 0.5% 乃至 1% ヲ加ヘ

- テ鎮靜シ、直チニ附圖 II ニ示ス如キ銅製鑄型ニ注入シテ水冷却シ、其ノ頭部約 30 mm 底部約 10 mm 及ビ表皮 1 mm 乃至 3 mm ヲ水冷却ヲ施シナガラ切斷又ハ削除シ試料トスル。但シニツケル・クロム、鋼等ニテ急冷却ニ依リ硬化スルモノハ内徑約 50 mm 高サ約 120 mm ノ鑄型ニ注入シ、ソノ表皮 7 mm 以上ヲ水冷却ヲ施シナガラ切斷又ハ削除シ試料トスル。鋼塊及ビ鋼材ノ場合ハ同様ニ水冷却ヲ施シナガラ徑約 20 mm 長サ約 30 mm ノ丸棒又ハ之ニ準ズル角型ノモノヲ削出シテ試料トスル。試料ハ豫メアルコール、ベンゼン及ビアセトンニテ洗滌シ、2 分間未滿 60°C 乃至 90°C ノ空氣浴ニテ乾燥スル。
2. 試料中ノ水素ハ逸失シ易イカラ、試料採取ノ際ハ出來ルダケ發熱ヲ防止スルト共ニ、成ルベク速ニ分析ニ供スルコトガ必要デアル。若シ直ニ分析操作ヲ行ヒ得ザル場合ニハ適當ナル裝置ニ依リ貯藏中ノ逸出ガスヲ捕集シテ分析結果ヲ補正スル。
  3. 分析裝置ハ附圖 III ニ準ズルモノトスル。
  4. 裝置ノ接続ニハガラス管ヲ用ヒ、磨合セ又ハ融着ニ依ル。
  5. 捕集ガス中ニ碳酸ガスヲ含ムトキハ、豫メ苛性カリ液 (33%) ニテ碳酸ガスヲ吸收除去シテ後第 2 條 3 ニ準ジテ分析ヲ行フ必要ガアル。
  6. 捕集ガス中ニ碳酸ガス及ビメタンヲ含ムトキハ苛性カリ液 (33%) ニテ碳酸ガスヲ吸收除去シテ後、過半量乃至略々等量ノ酸素ヲ加ヘテ燃燒セシメ減少シタ容積、生成シタ碳酸ガス量及ビ燃燒ニ要シタ酸素量ヲ測定シテ次式ニ依リ水素ヲ算出スル。

$$0.0030 (V_c + 3 V_o - 2 V_k) \frac{K}{\text{試料 (g)}} = \text{水素 \%}$$

但シ V_o = 燃燒ニ依ル酸素消費量 (cc)

或ハ捕集ガスヨリ碳酸ガス及ビ一酸化炭素ヲ除去シテ後過半量乃至略々等量ノ酸素ヲ加ヘテ爆發燃燒セシメ、減少シタ容積及ビ生成シタ碳酸ガス量ヲ測定シテ次式ニ依リ水素ヲ算出スル。

$$0.0060 (V_c + V_k) \frac{K}{\text{試料 (g)}} = \text{水素 \%}$$

附圖 I 鐵及ビ鋼水素定量裝置配列

附圖 II 試料鑄型

單位 mm

附圖 III 鐵及ビ鋼水素定量 (眞空加熱法) 裝置 約 $\frac{1}{10}$