

鉄鋼中の微量炭素迅速定量法の研究 (II)*

(中和滴定法)

池上卓穂**・神森大彦***・天野明***

RAPID DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF CARBON
IN IRON AND STEEL (II)

Acidimetric Method

Takuho Ikegami, Ohiko Kamimori, Akira Amano

Synopsis:

In order to determine rapidly the small amounts (under 0.05%) of the carbon in iron and steel without using any complicated apparatus, the authors studied the titration method.

(1) For the purpose of increasing the absorption efficiency of the carbon dioxide, the helical-type absorption tube (length about 1.6m, inside diameter of tube 4mm, diameter of turn 8cm, number of turn 6) was used instead of the ordinary vertical type.

(2) The results of comparison of the absorption solutions (N/100 KOH, N/100 NaOH, N/100 Ba(OH)₂) indicated that potassium hydroxide and sodium hydroxide solutions were most suitable.

(3) The best rate of the oxygen flow at the carbon dioxide detection bulb was 40 ml per minute.

(4) By the above method, 0.01 to 0.05% carbon in iron and steel could be determined with the accuracy of $\pm 0.001\%$ within 17 to 23 minutes.

(5) The authors' method was recommendable for the control analysis in the plant.

I. 緒 言

第I報¹⁾で述べたガス容量法は迅速(約12分間)であるが、一回の定量毎に温度、残滴の補正を必要とし、操作に細心の注意を要する難点があり、工業分析法としては多少無理ではないかと思われる。そこで、試料の燃焼によつて生じた炭酸ガスを水酸化バリウム溶液の一定量に吸収させたのち、過剰のアルカリを酸標準液で滴定する中和滴定法²⁾の装置並びに操作に多少の工夫を加えたところ操作が容易で精度の高い微量炭素定量方法を得ることができたので報告する。

II. 実験経過

(1) 装置の改良

酸素清浄装置並びに電気炉、燃焼管は学振迅速法鉄及び鋼中の硫黄定量方法³⁾のものを用いた。試料3g以下の場合には内径20mmの炭素定量用燃焼管を用いてもよいが、5gの場合には大型ポートを使用しなければならずこれは上記燃焼管には挿入できなかつたので、内径25mmの硫黄用燃焼管を用いることにした。燃焼管のポートを入れる口には Fig. 1 (a) のような硬質ガラス製附

属物をつけて、ポート挿入時燃焼管内に空気中の炭酸ガスが入るのを防いだ。燃焼管の後には JIS 鉄鋼化学分析方法炭素定量方法⁴⁾の亜硫酸ガス吸収ビン (Fig. 1 (b)) に過マンガン酸カリウム溶液 (5%) 10 容に硫酸 (1+1) 1 容を加えたもの 10cc を入れて硫黄の影響を除去した。これはまた後述するように CO \rightarrow CO₂ の酸化にも役立ち、白金アスベストの必要は認められなかつたので、燃焼管内には酸化鉄ダストの飛来を防ぐためのアスベストのみをおいた。

炭酸ガス吸収装置は従来は主として Fig. 2 (a) のような型が用いられてきた²⁾が、吸収管 (ロ) を短くすれば炭酸ガス吸収が不完全となり、長くすれば (イ) 部に附着する炭酸ガス量が増し負誤差の原因となるので、これらの難点をさけ Fig. 2 (b) の装置を試作使用した。この装置の後には炭酸ガス検査トラップ (c) をおき、これには水酸化バリウム飽和溶液約 5cc を入れ、炭酸ガス吸収装置で吸収されない炭酸ガスがあればここで炭酸バリウムの白濁が生ずることによつて監視できるよう

* 昭和 29 年 10 月本会講演大会にて講演

** 八幡製鉄所技術研究所, 理博

*** 同技術研究所

にした。また、ここを通る酸素の気泡数によつて酸素流量を判定するようにしたが管の内径、管の切口と外壁の距離等によつて気泡数と酸素流量との関係は著しく変わるから、予め標準の流量計を用いて補正しておく必要があつた。

吸収用アルカリ標準液並びに滴定用酸標準液は大気中の酸やアルカリの影響をさけるため、ソーダ石灰をつめた乾燥塔で遮断し、自動ピュレットを使つて取出すようにした。

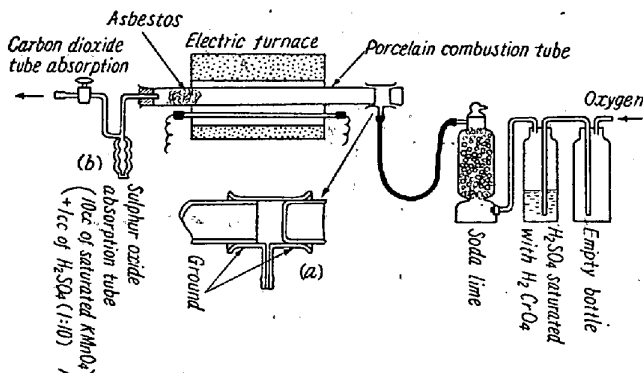


Fig. 1. Apparatus for purifying oxygen and heating samples.

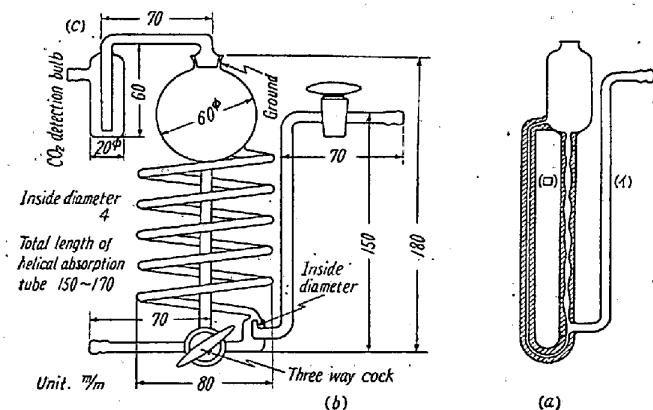


Fig. 2. Carbon dioxide absorption apparatus.

(2) 吸収液と滴定液並びに滴定について

中和滴定法における炭酸ガス吸収液には普通水酸化バリウム溶液が用いられている²⁾が、炭酸バリウムの沈澱量が増すと管をつまらせ液の循環を悪くし、定量後は一々酸を用いて沈澱を溶解除去しなければならぬ不便があり、また過剰の水酸化バリウムを塩酸または硫酸で滴定するときフェノールフタレイン指示薬による終点は明瞭であるが、終点における復色が速かで正誤差を生ずる恐れがあつたので、水酸化バリウム吸収液の使用は中止した。

次に苛性アルカリ溶液を吸収液として使用することの可否を検討するために、先ず N/100 水酸化ナトリウム

溶液と N/100 炭酸ナトリウム溶液との合計 30cc を Fig. 2 (b) の炭酸ガス吸収装置にとり、酸素を通じながらフェノールフタレインを指示薬として N/100 硫酸溶液で滴定し Fig. 3 の如き結果を得た。混合液中の炭酸ナトリウム量が増すにつれて滴定終点における変色は緩慢となるが、何れにしても極めて淡い桃色がしばらく持続してから無色となり、この無色となる点を終点とすれば Fig. 3 曲線 a の如く正誤差を生ずるが、淡い桃色となる点を終点とすれば曲線 b の如くほぼ理論値と一致した滴定量が得られた。さらに明瞭な終点を得るためにチモールブルー、チモールブルーとクレゾールレッドの混合指示薬も使つてみたが、フェノールフタレイン単独の場合の方がむしろ終点の判定が容易であつたので、フェノールフタレインを用いることにした。

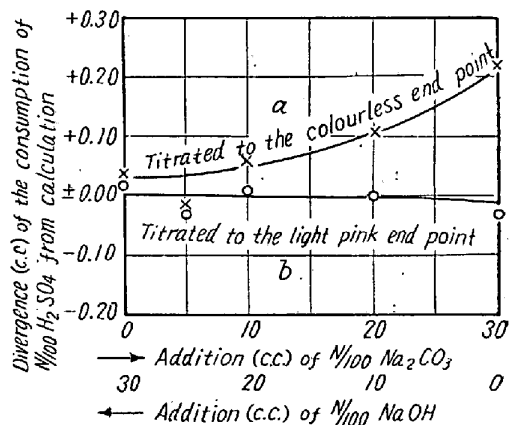


Fig. 3.

(3) 吸収液の炭酸ガス吸収能力と酸素流量との関係

各種吸収液の炭酸ガス吸収能力と酸素流量との関係を調べるために Fig. 1 の炭酸ガス検査トラップの後に流量計をおき、炭酸ガス吸収装置には炭酸バリウム、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの N/100 溶液 30cc を入れ、燃焼管内の温度を 1200°C に保ち、日本鉄鋼標準試料第 1 号 b (標準値 C=0.11%) 1g を燃焼管内に挿入し、予熱 2 分後に Table 1 に示した条件で酸素を通じたのち N/100 硫酸溶液で滴定して炭素量を計算し Table 1 の如き結果を得た。

Table 1 の実験の結果、水酸化バリウム溶液を吸収液として用いた場合は酸素流量が毎分 40cc のときも標準値よりやや低い結果が得られるが、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム吸収液を用いたときは酸素流量が毎分 40cc 以下では標準値と一致した結果が得られ、60cc ではやや低い結果が得られることがわかつた。そこで最も安価で、硫酸定量(燃焼法)用として手近にある N/100

Table 1.

Rate of O ₂ flow (cc/mn)	O ₂ flow time (mn)	Total volume of O ₂ passed through absorption tube (cc)	N/100 Ba(OH) ₂ solu.		N/100 NaOH solu.		N/100 KOH solu.	
			C %	Appearance of BaCO ₃ at the CO ₂ detection bulb.	C %	Appearance of BaCO ₃ at the CO ₂ detection bulb.	C %	Appearance of BaCO ₃ at the CO ₂ detection bulb.
20	30	600	0.108	none	0.111	none	0.109	none
			0.107	"	0.110	"	0.111	"
			0.109	"	0.109	"	0.110	"
40	15	600	0.107	tr.	0.109	tr.	0.108	tr.
			0.102	"	0.110	"	0.110	"
			0.102	"	0.109	"	0.109	"
60	10	600	0.100	small	0.107	tr.	0.106	tr.

水酸化ナトリウム溶液を使用することにした, また酸素流量は分析時間を短くするためには毎分 40cc を採用することにし, この場合炭酸ガス検査トラップを通る気泡が毎秒 3~4 ケであつたから; これを流量計として用いることにした. しかし, トラップの管の内径の僅かな相違によつても気泡数が異なり, しかも酸素流量が 60cc に増せば負の誤差を生ずるからトラップの気泡数を標準流量計で規正しておく必要があつた.

(4) 炭酸ガス吸尿管の長さとの関係

次に炭酸ガス吸尿管の長さとの関係を調べるために, 内径 4mm の硝子管を用いて A: 全長 180cm, 巻径 15cm, B: 全長 140cm, 巻径 8cm, C: 全長 100cm, 巻径 7cm の 3 つの炭酸ガス吸収装置を作りこれを用いて炭素鋼 (標準値 C=0.0408%) 中の炭素を定量し Table 2 の如き結果を得た. ただし試料 3g を用い, 酸素は Table 1 の場合と同様に炭酸ガス吸収装置を通る総計を 600cc とした. なお, 装置 A はやや大型となるので取扱いがやや不便であつたが, 装置 B および C では取扱い容易であつた.

Table 2 の実験の結果炭酸ガス吸尿管は全長 100cm の C 型では吸収能力が不足で A 型または B 型を用いる必要があることがわかつた.

次にこの A 型並びに B 型で最高どの程度の炭素量の試料まで定量可能であることを確かめるために, 比較的炭素量の高い 3 種の炭素鋼中の炭素を酸素流量毎分 40cc で 15 分間通じて定量して Table 3 の如き結果を得た. ただし試料 3g を用いた.

Table 3 の実験の結果試料 3g を用いたときには炭素量が約 0.05% 以下では炭酸ガスが定量的に吸収されるが約 0.07% では吸収不完全となり負の誤差を生ずることがわかつた.

以上の実験の結果, 炭酸ガス吸収装置は取扱い容易な B 型を採用し吸尿管の全長のみ A 型に近づけて 150~170cm とし Fig. 2(b) のようなものを用いることにした.

(5) 酸素流通時間の決定

以上までの実験では酸素を計 600cc を流すようにして来たが, 迅速分析の立場から酸素を通す時間をなるべく短くすることが望ましいので, 炭素鋼 (標準値 C =

Table 2.

Type of absorption tube	Rate of O ₂ flow	No. of analysis	Range of results C %	Mean C %	Appearance of BaCO ₃ at the detection bulb
A	40	10	0.0403~0.0415	0.0408	none
	50	1	0.0407	0.0407	"
	60	2	0.0403~0.0407	0.0405	tr.
B	40	3	0.0407~0.0408	0.0408	none
	50	2	0.0404~0.0406	0.0405	tr.
	60	2	0.0407~0.0407	0.0407	"
C	40	5	0.0400~0.0405	0.0403	tr.
	50	1	0.0396	0.0396	small
	60	2	0.0394~0.0394	0.0394	"

Table 3.

Type of absorption tube	Number of analysis	Range of results C %	Mean C %	Standard value C %	Appearance of BaCO ₃ at the CO ₂ detection bulb
A	10	0.0403~0.0415	0.0408	0.0408	none
	2	0.0538~0.0545	0.0542	0.0544	tr.
	3	0.0658~0.0668	0.0668	0.0680	small
B	3	0.0407~0.0408	0.0408	0.0408	none
	2	0.0540~0.0545	0.0542	0.0544	tr.
	2	0.0653~0.0675	0.0664	0.0680	small

0.0408%) 3g をとり酸素流量並びに酸素流通時間を変えて炭素を定量し Fig. 4 の如き結果を得た。前節までの実験では炭素定量用の 25×20×600mm の燃焼管を用いたが、試料量が増えると燃焼管に入り難いときもあつたので Fig. 4 の実験では硫黄定量用の 30×24×650mm の燃焼管を用いた。

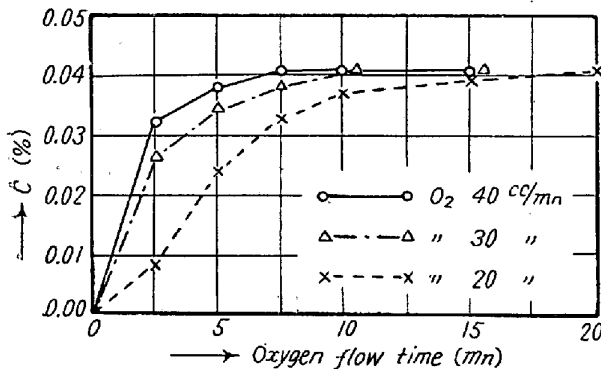


Fig. 4.

Fig. 4 の実験の結果、酸素流量が毎分 30cc 以上では 10 分間通せばよいことがわかつた。硫黄用より細くて短い炭素用燃焼管を用いたときは勿論 10 分間酸素を通せばよい。

(6) 装置の検定

Fig. 1 の装置を検定するために、分光分析用炭素電極に電流を通じて強熱して不純物を除いたものを微粉碎して、その一定量を 0.01mg まで測定できる微量天秤を用いて、アルミニウム箔にはかりとり、これを磁製ポートに入れ、Fig. 1 に示した燃焼管に入れ、以上まで決定した操作に従つて炭素を定量し Table 4 の如き結果を得た。

Table 4 の実験の結果、略々理論値と一致した値が得られたので、さらに米国標準試料第 170 号炭素鋼(仮標準値 C=0.035%) 3g をとり炭素を定量した結果、最高値 0.0335%、最低値 0.0322%、平均値 0.0329%(実験回数 5 回) となり、仮標準値に較べ 0.002% 低かつたが再現性は ±0.001% 以内で、本法によつて 0.01~

Table 4.

Pure graphite added mg	% on the basis of a 3g sample	% Found C on the basis of a 3g sample	Found C %
			Calc. C % × 100
1.44 ₉	0.048 ₃	0.048 ₈	101.1
0.97 ₇	0.032 ₆	0.032 ₆	100.0
0.88 ₇	0.029 ₆	0.029 ₉	101.1
0.46 ₄	0.015 ₅	0.015 ₄	99.6

0.05% の炭素を再現性よく 20 分以内で定量できることがわかつた。

(7) 分析操作

以上までに行つた予備試験の結果、中和滴定法による鋼中炭素定量法の操作を次の如くに決定した。

Fig. 1 の装置を連結し燃焼管内の温度を予め 1100~1200°C に加熱する。酸素ガスを通じて装置内の空気を悉く追出してから酸素を通じながら炭酸ガス吸収装置に N/100 水酸化ナトリウム溶液 30cc を正確に入れ、フェノールフタレイン溶液 3~4 滴を指示薬として加える。予め空焼して保存してあつたポートに試料を採取し、ピンセットを用いて燃焼管に移し石英棒で最高温度部に挿入し、気密に栓をしコックを閉ち、酸素を通じながら 2 分間予熱する。次にコックを徐々に開いて検査トラップを通る酸素流量を毎分 40cc に調節して 10~15 分間酸素を通したのち、検査トラップを外し酸素を通じながら、N/100 硫酸標準液で検定し、終点近くでは溶液の色が一樣となつてから次の 1 滴を加えるようにし、溶液に淡桃色が微かに残る点を終点とする。試料を入れない空ポートを用いて上と同一操作に従つて空実験値を求め、次式によつて炭素量を決定する。

{空実験 N/100 H₂SO₄ 使用量(cc) - 一本実験

$$\frac{N/100 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 使用量(cc)} \times 0.012}{\text{試料 (g)}} = \text{炭素\%}$$

備考

1. 試料秤取量は炭素含有量に応じて次の如くにす

る。

炭素含有量 (%)	試料秤取量 (g)
0.06~0.12	1
0.04~0.06	2
0.02~0.04	3
0.02 未満	5

2. 試料は油類が附着せぬように充分注意して採取し清潔なガラス瓶に入れて保存し、ピンセットまたは金匙を使って取扱う、紙箱に入れ、また指先で取扱うと有機物が混入し思わぬ正誤差を与えることがある。

3. 滴定終点では溶液に淡桃色が微かに残る状態がしばらく続くから、馴れると終点判定に不便はない。

4. 試薬は特級品を、やむを得ぬときは一級品を使う。

N/100 水酸化ナトリウム溶液は煮沸して炭酸ガスを駆除してある蒸留水に水酸化ナトリウム 4g を溶解して 10l にうすめ、自動ピュレットを附属させた瓶に保存し空気中から炭酸ガスが入らないようにソーダ石灰をつめた吸接管をつけておく。この溶液の力価は標準用安息香酸を基準として決定する。

N/100 硫酸標準液は N 硫酸 100cc を炭酸ガスを除去した蒸留水で稀釈して 10l とし、力価は上の N/100 水酸化ナトリウム溶液を基準として決める。

5. この方法の所要時間とは大略次表の如くである。

操 作	所要時間(分)
試料秤量	1
燃 焼	12~17
滴定, 計算	4~5
計	17~23

(8) 実験結果並びに考察

Fig. 1 の装置を用い、上の操作に従って炭素鋼中の微量炭素を定量した一例を挙げると Table 4 の如くであつた。第 I 報のガス測容法で定量した結果を参考のために併記した。

Table 4

Samples	Sample taken (g)	N/100 H ₂ SO ₄ (cc)	Found C %	Mean C %	Gas volume methd C %
Electrolytic Iron No.003	5.00	4.90	0.012	0.012	0.011
		4.65	0.011		
		4.75	0.011		
		4.85	0.012		
Carbon Steel No.1004	3.00	5.00	0.021	0.021	0.021
		5.00	0.021		
		4.85	0.020		
Carbon Steel No.1007	3.00	10.20	0.043	0.043	0.042
		10.00	0.042		
		10.33	0.043		

Table 4 の実験の結果、0.01~0.05% の炭素を ±0.001% の精度で約20分間で定量できることを認めた。

以上までに行つた実験の結果を第 I 報のガス測容法と比較すると次表の如くである。

分析方法	中和滴定法	ガス測容法
操 作	容 易	やや熟練を要す
補 正	補正の必要なし	残留, 温度等の補正を毎回厳密に行わねばならぬ
分析精度	±0.001%	±0.002%
所要時間	17~23分	11~12分

以上の比較の結果、中和滴定法はやや時間がかかるが操作が容易で分析精度が高く現在分析法として適當であることがわかつたので、昭和 27 年 6 月より本法を採用し現場分析室並びに検定課、技術研究所において実用しているが引続き良好な成績を得ている。

III. 総 括

鉄鋼中の 0.05% 以下の微量炭素を複雑な装置を使用することなく迅速に定量する目的で滴定法を検討した。

(1) 炭酸ガスの吸収能率を高めるために従来用いられていた垂直の吸収器を螺旋型 (ガラス管の長さ約 1.6m, 内径 4mm, 捲径 8cm, 捲数 6) に改めた。

(2) 吸収液として N/100 水酸化カリウム溶液, N/100 水酸化ナトリウム溶液, N/100 水酸化バリウム溶液の三つを比較した結果、前二者が適當であることがわかつた。

(3) 酸素流量の影響を調べた結果、炭酸ガス検査トラップにおける酸素流量が毎分 40cc の場合が最もよかつた。

(4) 上記の方法を用いて鉄鋼中の 0.01~0.05% の炭素を定量した結果 ±0.001% の精度で、17~23 分間で定量できることがわかつた。

この方法は現場炉前分析法として最適である。

(昭和 29 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) 池上卓穂, 神森大彦, 天野明: 鉄と鋼 41(1955) No. 5, 531
- 2) Lundell, Hoffman, Bright: Chem. Anal. Iron Steel, (1946), 172
 俵国一監修: 鉄鋼化学分析全書, 下巻, (昭和 27 年), 39
 外村徳三, 兼子誠: 学振報告, 19委 1385, (昭和 19 年 6 月)
 三本木貢治, 森田重明: 日本金属学会分科会報告 第 V 輯 C, (昭和 27 年)

3) 日本學術振興會編：鉄鋼迅速分析法，改版
(昭和 24 年)

4) JIS G 1211, (1953), 附圖 2

取鍋分析値の信頼性に就て*

藤 井 修**

ON THE RELIABILITY OF LADLE ANALYSIS

Osamu Fujii

Synopsis:

When a ladle sample of an open-hearth charge was taken, from the angle of its chemical analysis value, the probability that the chemical representation value of the charge was above the lower limit of a given standard value or lay between the lower and upper limits was sought for under various assumptions and the following points were clarified.

A. Relation between the probability of coming within the standard value and the chemical representation value of the charge.

B. Relation between the probability and standard deviations of chemical composition value in or between the charges.

I. 緒 言

取鍋より一個の化学分析試料を採取し、化学分析を行つても、サンプリング誤差の関係上この値が直ちに溶鋼全体の値を代表しているといひ難い、故にこの値が規格値内にあつても、溶鋼の真の代表値が規格外にあることもあり、反対に規格外にあつても代表値が規格内にあることもあり得る。此處で溶鋼成分の真の代表値とは、若し溶鋼から無数のサンプルを採取したと仮定した時の分析値の平均を表わす値と定義す可まで「溶鋼内平均値」と呼ぶことにする。

II. 目 的

この研究の目的は 1 サンプルの取鍋分析から、その溶鋼内平均値 α が規格内にある確率と、この確率をあらかじめ指定した値となるのはどの位の分析値が得られた場合であるかを求め、分析値の信頼性を客観的に判断する基礎を示したものである。

III. 基 本 仮 定

この理論の展開の爲近時工業界に広く導入された統計的方法の助けを借りた。この爲には若干の基本仮定をもうけておく必要がある。

仮定 1.

同一チャージの溶鋼から多くのサンプルを採取分析し

たと仮定する時、その分析値は平均値 α 、標準偏差 σ_2 なる正規分布をする。

$$\psi(x, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} e^{-\frac{(x-\alpha)^2}{2\sigma_2^2}}$$

x は分析値、 α は溶鋼内平均値、 σ_2 を溶鋼内標準偏差という。此處で α は未知であるが、 σ_2 は既知であるとする。

$$\sigma_2^2 = \sigma^2 \text{ サンプル間} + \sigma^2 \text{ サンプル内} + \sigma^2 \text{ 分析}$$

であるから後述する如く予備実験でサンプリング及び分析誤差を求めた。

仮定 2.

溶鋼内平均値 α の分布は母平均 m 標準偏差 σ_1 なる正規分布をする。

$$\phi(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} e^{-\frac{(\alpha-m)^2}{2\sigma_1^2}}$$

m は α の母平均で総平均といい、 σ_1 は α の標準偏差で溶鋼間標準偏差という。予備実験に於いて多くのチャージの各々より若干の試料を採取しそのチャージ毎の平均値 α を求め、これ等を全チャージに就き更に平均し m を求め、尙 σ_1 も求めておいた。尙 $\sigma_3 = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ を全標準偏差と名付け又規格の最低限値を t_L 最高限値を

* 昭和 29 年 8 月、本会講演大会にて発表

** 日本鋼管鶴見製鉄所