

543,272, 543,257.5, 669,14
 (211) アルゴン送気溶融—クーロン滴
 定法による鉄鋼中の酸素の定量

東北大学金属材料研究所

理博 後藤秀弘・理博○池田重良・大沼 明

Inert Gas Fusion-Coulometric Determination of Oxygen in Iron and Steel.

Dr. Hidehiro GOTŌ, Dr. Shigero IKEDA and Akira ŌNUMA.

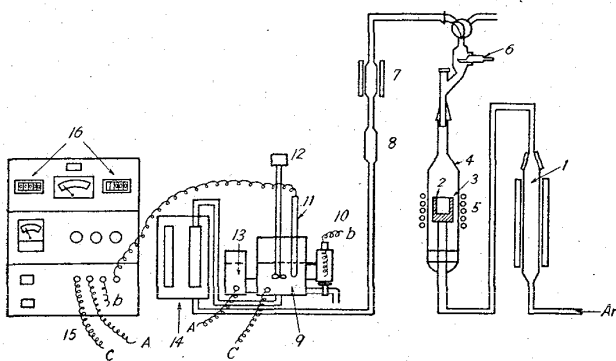
I. 緒 言 pp2126-2128

鉄鋼材料中の酸素の分析法として最近アルゴンを用うる不活性ガス送気溶融法は高真空を用いず操作が簡便であるなどの特徴を有するため次第に広く用いられるようになってきた。この方法によつて抽出されたCOガスはI₂O₅によつてCO₂に酸化された後、凝縮気化法または電気伝導度法によつて定量が行われている。凝縮気化法は液体窒素を用うること、水分の捕集などを行わなければならないなどの繁雑があり、またガスの抽出反応過程を観察することができない。電気伝導度法はこれらの不便さはないが温度変化に対して測定値が変動するおそれがあるので恒温槽などに注意を要し、また伝導度の測定値は標準物質によつて補正しておく必要がある。クーロン滴定法はpH電極を用うるが實際上温度係数は小さくクーロン量によつて酸素の絶対量を知ることができるので非常に有効な方法である。

本研究においては酸素分析用に設計した自動クーロン滴定装置を用いて各種の鉄鋼材料中の酸素を迅速に定量する方法について検討した。その結果この方法が鉄鋼中の酸素が約5minにて定量可能にして、迅速分析法として精度、正確度共にすぐれていることが明らかとなつたのでここに報告する。

II. 装 置

分析装置は Fig. 1 に全系路を图示した。図中 (2)~



- 1) Sponge titanium for purification of Ar.
- 2) Graphite crucible. 3) Quartz crucible.
- 4) Quartz reaction tube.
- 5) High frequency electric furnace.
- 6) Holder for sample inlet.
- 7) I₂O₅, 8) Na₂S₂O₅. 9) Cathode chamber.
- 10) AgCl indicator electrode, 11) Glass electrode.
- 12) Stirrer. 13) Anode chamber. 14) Flow regulator.
- 15) Automatic coulometer. 16) Pulse counter.
- A) Anode circuit. B) Cathode circuit.

Fig. 1. Inert gas fusion-coulometric titration apparatus for the determination of oxygen.

(5) は試料溶融反応部であるが試料溶融用の黒鉛坩堝は日本カーボン社製で外径 20mm, 内径 14mm, 深さ25mm, 底の厚さ 10mm のもので断熱剤として充填する黒鉛粉末は分光分析用 200 メッシュのものを用いた。アルゴンガスは Fig. 1 の (1) のスポンジチタン充填の清浄塔を通して清浄した。試料の反応によつて発生したCOの酸化には 150°C に加熱した I₂O₅ を用い、遊離した I₂ は Na₂S₂O₅ によつて吸収する。このようにして生成した CO₂ は (a) の電量滴定用陰極槽に導かれる。ここには陰極液として 5% Ba(ClO₄)₂+0.5% isopropyl alcohol 液を用いここで CO₂ は吸収されて Ba⁺⁺+CO₂+H₂O→BaCO₃+2H⁺ の反応が起る。この結果溶液の pH が変化するのでこの pH がもとの設定値にもどるまで溶液の電気分解が行なわれる。

このとき要した電気量を測定しファラデーの法則にしたがつて消費クーロン量より酸素量が算出される。電気分解は pulse 電流によつて行なわれるが本装置においては 1 pulse の電気量は 6×10⁻³ クーロンとなるようにし酸素量の 0.5×10⁻⁶g に相当するようにした。これは試料 1g に対し 0.00005% の O₂ に相当する。溶液の pH の変動はガラス電極および塩化銀電極にて測定する。

III. 分析法の検討

1) 脱ガスおよび空実験値

黒鉛坩堝を黒鉛粉末を充填した石英坩堝に入れて石英反応管内に挿入し脱ガスを行なうがこの場合の脱ガス温度と時間との関係を Fig. 2 に示す。また 2400°C で 30 min 間脱ガス後温度を 1800°C に保つたときの空実験値の時間的变化を Fig. 3(b) に示す。空実験値は 2400°C で脱ガス後は 1.5 r/min で全く変化しない。Fig. 3 (a) は炭素鋼を分析した際の抽出反応状態、すなわち CO₂ の測定値の時間的变化を示したものであるが 5min で CO₂ の定量は終了する。実際に多くの試料について分析を行ないその前後における空実験値は 1.5 r/min ±0.1 r/min 内の変動を与えるのみである。アルゴン流

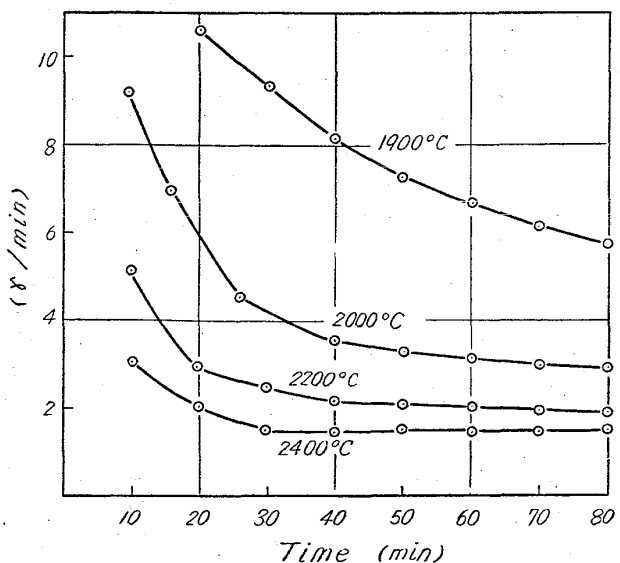


Fig. 2. Blank value in various temperature.

Table 1. Determination oxygen in iron an steel.

Sample	Weight taken (g)	Count	O ₂ determined (%)	Mean value (%)	O ₂ detnd by V. F.* (%)
Pure iron	2.4022	129	0.0026	0.0028 $\sigma\% = 9.3$	0.0028
	2.5641	126	0.0024		
	2.5124	143	0.0028		
	2.5093	155	0.0030		
	2.4560	145	0.0029		
	2.4379	153	0.0031		
Carbon steel (I)	0.8548	373	0.0223	0.0236 $\sigma\% = 2.75$	0.026
	0.9607	441	0.0234		
	0.8127	378	0.0238		
	0.6215	288	0.0238		
	1.0001	464	0.0236		
	0.7023	335	0.0244		
Carbon steel (II)	0.8609	748	0.0435	0.0418 $\sigma\% = 4.66$	0.044
	1.1324	935	0.0413		
	1.0215	853	0.0418		
	1.0161	898	0.0442		
	0.7355	644	0.0439		
	0.7577	615	0.0407		

* V. F. ; Vacuum fusion method

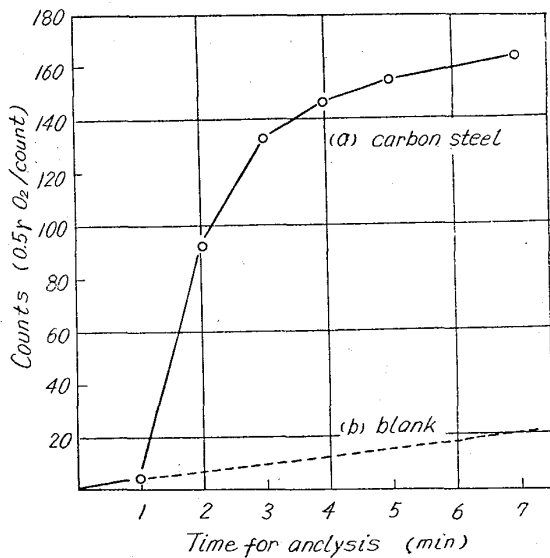


Fig. 3. Counting-time curve for the coulometric titration of oxygen in steel.

量はクーロン滴定の際の陽極槽における CO₂ の吸収に対して影響するが 400 ml/min 以下の流速では影響がないことがわかったので I₂O₅ の酸化速度を考慮して 200 ml/min に調節した。

2) 分析結果

試料は 1~2g を精秤し常法にしたがつて研磨洗浄を行なった後試料台 (Fig. 1 (6)) にのせて分析装置内に装入し空実験値の安定を確かめ (30sec位), 直ちに黒鉛坩堝中に投入する。抽出, 生成した CO₂ をクーロン滴定法によつて測定した際その測定量の時間的变化は Fig. 3 (a) に示したように試料投入後 1~2min で急激に反応が行なわれ 5min 後には完全に抽出が終了していることがわかる。Table 1 に純鉄および炭素鋼についてくり

Table 2. Determination of oxygen in iron, steel and ferroalloys.

Sample	Weight taken (g)	O ₂ determined (%)	O ₂ determined by V. F.* (%)
Carbon steel	2.2628	0.0039	0.0042
	2.2707	0.0044	
Stainless steel	4.3793	0.0092	
	4.3955	0.0088	
Heat resisting alloyed steel (I)	2.1778	0.0041	0.0031
	2.1846	0.0042	
Heat resisting alloyed steel (II)	2.3012	0.043	0.0044
	2.2313	0.041	
Fe-Cr	0.1560	0.048	
	0.1429	0.051	
Fe-Mn	0.3675	0.099	
	0.3172	0.089	

* V. F. ; Vacuum fusion method

かえし定量を行なった結果を示す。定量値は真空溶融法による定量値とよく一致している。この際分析温度は 1750°±50°C である。Table 2 にこの方法によつて各種の鉄鋼試料について分析した結果を示す。ステンレス鋼については分析温度 1950°C, 耐熱高合金鋼については 2100°C で溶融した。なおステンレス鋼並びに高合金鋼については同一坩堝で連続分析を行なうと 5 回目位から分析時間が次第に長くなり 8min 位かかる。これは溶融浴中の Cr の炭化物の増加にともない浴の粘度が高くなり反応抽出の速度がおそくなるものと考えられる。

Fe-Cr については鉄浴を用いて 1800°C で分析し, Fe-Mn は 10 倍量の錫を金属浴として加え Mn の蒸着

によるゲッター作用を抑制して分析を行なつた。

IV. 結 言

アルゴン溶融法による鉄鋼中の酸素の分析法は操作が簡便で迅速であるがこの測定系に自動クーロン滴定装置を用うることによつて非常に精度のよい測定が可能である。その上反応過程が容易にわかり空実験値の変動なども容易に観察することができる。またクーロン量によつて酸素の作製などが不要である。また以上の実験結果からアルゴン溶融法による空実験値の変動は非常に少ないことが明らかとなつた。本法は鉄鋼中の酸素の迅速分析法として常に有効であると考えらる。

543, 272.1; 669.15; 775-194

(212) 高 S 含有鋼の酸素分析手法について

(真空溶融法による鉄鋼中ガス分析に関する考察—Ⅲ)

特殊製鋼

津金不二夫・鎌倉 正孝

Determination of Oxygen in High Sulphur Steels.

(Studies on the analysis of gases in steels by the vacuum fusion method—Ⅲ)

Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA.

I. 緒 言

真空溶融法によるガス分析に関して第 I, II 報¹⁾²⁾では, Al, Mn などが含有されると O 分析値を低下せしめこゝを明らかにした。現在使用されているステンレス鋼などの中には, その被切削性を改善するために, S を添加することがしばしば行なわれている。このような高 S 含有鋼の酸素分析を考えるに当つては, S の反応について検討する必要がある。黒鉛坩堝内で試料を溶融, 還元した時 S に関して可能性のある生成化合物は CS₂, CS, COS が上げられる。

これらはいずれもガス状で抽出され, 分析装置の CO → CO₂ のための酸化剤などに接触すると, 次のような

反応を起し, O 分析値に悪影響を与えることが明らかである。例えば酸化銅で酸化する場合を記すと,

1. CS₂ + 6CuO → 6Cu + CO₂ + 2SO₂
2. CS + 4CuO → 4Cu + CO₂ + SO₂
3. COS + 3CuO → 3Cu + CO₂ + SO₂

いずれも 1 容のものが 2 容または 3 容に増加し, 最終的に O 分析値に ⊕ の誤差を与えることになる。

このように O 分析に悪影響をおよぼす高 S 含有鋼の分析方法については文献も HAMNER³⁾他によるもの以外殆んど見当らない。これによれば, 0x%O の鋼を分析して, 抽出ガス中に, CS₂, COS などが含まれることを質量分析器によつて明らかにしている。われわれの日常取扱う試料は, O 含有量が 0.0x% ~ 0.00x% の範囲にあり, この程度では熱力学的にも COS は殆んど発生しないと考えられる。したがつて, 抽出されるガス成分は, CO, H₂, N₂, CS₂, CS などとなる。この中, 液体酸素によつて捕集されるのは CS₂ および CS であることに注目し, 抽出ポンプと捕集ポンプの中間に取付けた循環冷却系により S 化合物を捕集分離する方法を考案した。これによりまず, 各種のガス成分について調査し, 次ので実際試料および S 添加標準試料の分析を行ない, 適用範囲などを明らかにすると共に, 蒸着膜成分, 坩堝からの各成分の蒸発などについて考察した。

II. 装 置

第 I 報¹⁾に示した定容測圧式装置 (離合社製, SHO-I 型) の抽出ポンプと捕集, 循環ポンプの中間に循環冷却系を作成, 取付けた。抽出ガスを液体酸素冷却トラップを通して循環し CS₂ など S 化合物を捕捉するようにした。

III. 実 験 結 果

1. 混合ガスによる CS₂ の挙動

高圧ポンプ, ドライアイスおよび CS₂ により各種の混合ガスを作り装置内に挿入し, 循環冷却系で CS₂ を捕捉し, それぞれ分析を行なつた。CS₂ が分離されることと, CS₂ 酸化により SO₂ が発生することが結果として確認された。Table 1 に分析結果を示す。

2. 実際試料におけるデータと Mn/S 比, S 含有量

Table 1. Determination of CS₂ mixed gases.

No.	Gas component	After separation of CS ₂ unit : mm oil						Gases condensed by liq. O ₂ trap. unit : mm oil					
		P ₁	P ₂	P ₃	H ₂	CO	N ₂	*P ₁	P ₂	P ₃	H ₂	CO ₂ +SO ₂	N ₂
1	CO+CS ₂	33.0	31.2	3.4	1.8	27.8	3.4	E 11.5	24.6	0.1	-13.1	24.5	0.1
2	N ₂ +CS ₂	46.0	45.8	45.8	0.2	0	45.8	E 11.1	23.1	0.4	-12.0	22.7	0.4
3	N ₂ +CS ₂	40.3	38.6	36.9	1.7	1.7	36.9	29.3	65.2	0.2	-35.9	65.0	0.2
4	Air+CS ₂	37.4	36.3	36.1	1.1	0.2	O ₂ +N ₂ 36.1	E 6.3	10.0	0	-3.7	10.0	0

* Expansion volume was used in the case of large gas quantities.

P₁: Oil manometer reading of total gas.

P₂: " after CuO oxidation and P₂O₅ absorption of H₂O.

P₃: " after condensation by liq. O₂ trap.

namely P₁-P₂=Pressure decrease proportional to H content.

P₂-P₃= " O content.

P₃ =Pressure proportional to N content.