金屬チタン中ガスの分析法の研究

後藤 秀弘* 鈴木 進* 大沼 明*

Hidehiro Gotô, Shin Suzuki and Akira Ônuma: Studies on the Gas Analysis in Metallic Titanium. Determination of hydrogen, oxygen and nitrogen in metallic titanium were studied by the vacuum fusion method and the chlorine method. In the vacuum fusion method, hydrogen and oxygen were completely extracted and could be determined at 1850~1900° by using iron bath, but nitrogen was not extracted. Then, in the chlorine method, oxygen could be determined by chlorination at 300° in a stream of mixed gases of chlorine at 5mL/min and nitrogen at 20~30 mL/min.

(Received October 11, 1954)

I 緒 言

近年、金屬チタンの生産が盛んになるに従い、金屬チタン中に含有される微量不純物の定量も研究されつゝある。金屬チタンは鐵鋼に比して甚だしくガス吸収が激しく、かつこれらのガス成分は金屬チタンの硬度などの機械的性質におよぼす影響が大きいので、これを正確かつ迅速に分析することが要求される。著者等は眞空熔融法および鹽素法により金屬チタン中の酸素などを分析することを研究し、大體満足すべき結果を得たので報告する。

II. 眞 空 熔 融 法

1. 装 置

鐵鋼中のガス分析装置をそのまま用いた。その大要は Fig. 1 に示す如くである。すなわち加熱は出力 5 kW 眞空管式高周波誘導加熱電氣爐（周波数 800 kC）を用い、眞空爐は直徑約 70 mm の透明石英管でこの中の透明石英漏斗よりモリブデン線にて黒鉛圓筒を吊下げその内部に黒鉛坩堝を置く。黒鉛は灰分 0.1 % 以下の良質のものをを用いた。黒鉛圓筒の外側には熱遮蔽板としてモリブデン板を吊下げる。この熱遮蔽板は坩堝の上部にも置く。この眞空爐は外側より送風機により強制空冷を行つた。この爐より直徑約 50 mm のガラス管にて金屬製 4 段水銀擴散ポンプに直結し抽出ガスの排氣速度の増大を試みた。このことは分析操作中チタンが反應管壁に揮發し、これが一旦抽出したガスを吸収することを防ぐのに効果があると考えられる。かくして 4 段水銀擴散ポンプで抽出されたガスは水銀滴下ポンプで常壓の下に捕集されるわけであるが、滴

下ポンプの直前に硝子製 2 段水銀擴散ポンプを置き dead space の減少を計つた。常壓の下に捕集されたガスは普通

T: Reaction tube D: Four stage mercury diffusion pump D': Two stage mercury diffusion pump S: Mercury dropping pump A: Orsat type micro gas analysis apparatus M: McLeod gauge O: Optical pyrometer P, P': Rotary pump

Fig. 1 Schematic diagram of gas analysis apparatus.

のオルザット式微量ガス分析装置により定量する。

2. 分析操作について

眞空熔融法による金屬チタン中のガス分析については既に二三の報告⁽¹⁾があるが、大部分は錫または錫-鐵浴を使用し 1800~1900° で分析を行つている。酸化物の生成熱

- (1) G. Derge, J. Metals, **1** (1949), 31; D. I. Walter, Anal. Chem., **22** (1950), 297; H. A. Sloman, Harvey, J. Inst. Metals, **80** (1952), 391; W. M. Albrecht, M. W. Mallett, Anal. Chem., **26** (1954), 401.

* 東北大學金屬材料研究所

を考慮すれば TiO_2 は 218.1 kcal/mol であり、この値は SiO_2 の 191.0 kcal/mol, Al_2O_3 の 375.8 kcal/mol の間にあり、鐵鋼のガス分析の場合に Al で脱酸した試料も 1700° 程度で完全に還元抽出されることから TiO_2 も當然この程度の温度で還元されるはずである。しかしながら金屬チタンの場合は 1700° 程度ではガスの抽出は困難である。このことは鐵鋼の場合に比してチタンは融點が高く (1800°), また鐵の中の炭素は極めて活性化されているので鐵鋼の場合にはこれら酸化物は比較的容易に還元されることなどの理由からと思われる。また TiO_2 の還元を完全に行うために抽出温度を餘り高くすることは、チタンが揮發してこのチタンが折角抽出したガスを再び吸収することを考慮しなければならない。鐵鋼の場合においても融點を下げてガスの抽出を容易にする目的から錫浴をよく用いるので著者等もこの見地より錫浴を用いてみたが Kahlbaum の分析用錫を用いても錫に含有されているガスは極めて多く、5 g の錫を用いて 1700° 以上で空實驗値を落すことは數時間かゝつてもなおかつ困難であることゝ、この程度の温度では未だガス分析には温度が不足し、錫浴を用いる利點は認められないので錫浴を用いることは斷念し鐵浴を用いることゝした。すなわち 10~15 g を豫め黒鉛坩堝中で分析温度で熔融しておけば鐵中に炭素が飽和し、これが TiO_2 の還元により働くのみならず融點を下げるのにも役立つ。アルミニウムを脱酸剤に用いていない鐵を使用すれば 1900° 位で空實驗値を落すのに 30 分程度で十分である。

分析操作は次の如くである。すなわち鐵 10~15 g を豫め黒鉛坩堝中に投下し、分析温度に加熱熔融して、この鐵中に含まれるガスを完全に抽出し、空實驗値が 30 分間にて 0.1 cc 以下となるまで抽出し捕集したガスは捨てる。次に温度を 1500° 以下に下げ、チタン試料を投入し再び分析温度まで温度を上げ爐内壓が試料投入前と同じになるまでガスの抽出を續ける。かくして抽出されたガスはオルザット式微量ガス分析装置により常法に従い CO , CO_2 , H_2 および N_2 として分析する。

3. 分析結果

用いた試料はクロール法により得られたスポンジチタン

Table 1 Determination of oxygen and hydrogen by the vacuum fusion method.

Exp. No.	Sample taken (g)	Temp. (°C)	Pressure in furnace (10^{-4} mm/Hg)	Time extracted (min)	O ₂ found (%)	H ₂ found (%)
1	0.0918	1650	2	60	0.07	0.03
2	0.0718	"	"	70	0.08	0.05
3	0.0998	"	"	50	0.01	0.04
4	0.0718	"	"	40	0.04	0.02
5	0.0645	1750	"	30	0.02	0.05
6	0.0837	"	"	45	0.06	0.03
7	0.1128	1800	"	105	0.12	0.05
8	0.2433	1850	0.5	60	0.28	0.62
9	0.1740	"	2	50	0.40	0.62
10	0.4723	"	2	110	0.36	0.33
11	0.3110	1900	4	40	0.30	0.46
12	0.4198	"	"	50	0.33	0.21
13	0.3507	"	"	50	0.33	0.71

を原料として熔融塊となし壓延により厚さ約 2 mm の板にしたものである。その分析結果を Table 1 に示す。

すなわち TiC は 1650° にて作られるはずであるから、まずこの温度にて抽出を行つたところ酸素、水素共に抽出不十分である。そこで 1750° としたが依然同様であつた。さらに 1800° まで上げると幾らか抽出はよくなるが未だ不十分である。1850~1900° にて始めて抽出は完全となる。水素についてもこのような高温が必要なことは、その理由はわからないが、Table 2 に示す如く各温度における抽出量を測定した結果も矢張り水素の抽出にも酸素の抽

Table 2 Results of the extracted oxygen and hydrogen at temperatures by the vacuum fusion method.

Exp. No.	Sample taken (g)	Temp. (°C)	Pressure in furnace (10^{-4} mm/Hg)	Time extracted (min)	O ₂ found (%)	H ₂ found (%)
14	0.1639	1750	0.1	30	0.05	0.21
		1800	1	60	0.19	0.07
		1850	1	40	0.07	0.37
Total					0.31	0.65

出と同じ温度が必要なることを示した。なお窒素は化學分析法によれば 0.02 % を含むが本法にては全く抽出されないか、たとえ抽出された場合でも値はばらつき、かつ極めて低い値を示し信頼出来ない。

III. 鹽 素 法

鐵鋼の場合において酸素分析法として鹽素法はよく用いられている方法であり、Corbett⁽²⁾は既にこの方法により金屬チタン中の酸素の分析を試みている。本法は真空熔融法の如き多額の經費を要する装置を使用しないで簡便に行えることゝ、真空熔融法で得た酸素値の検討の意味もあつて前述の熔融法における同一試料について實驗を行つた。

1. 装 置

Fig. 2 に示す如く鐵鋼の場合と大略同じである。生成

Fig. 2 Schematic diagram of chlorination apparatus.

TiCl_4 がこれより先まで飛んでその加水分解によりガス通路の閉塞するのを防いだ。

2. 分析操作

試料を透明石英ボートに入れ反應管中に置き、砂糖炭管

(2) J. A. Corbett, Analyst, 76 (1951), 652.

を約 950° に加熱して窒素を通じ装置内の空気を窒素と置換する。次に窒素を通じ反応管の温度を徐々に上げて所要温度とし、金属チタンの窒素化を行う。窒素化終了後再び窒素を通じて装置内の窒素を置換した後、ポートを取出し残渣中のチタン量を分析し、酸素量を計算する。

3. 分析結果

以上の方法により分析を行った結果を Table 3 に示す。Corbett⁽²⁾は 400° にて 5~15 L/hr の窒素の流速で窒

Table 3 Determination of oxygen by the chlorine method.

Exp. No.	Sample taken (g)	Flow rate (cc/min)	Reaction temp(°C)	Reaction time (hr)	O ₂ found (%)
1	1.1013	30	280~320	3	0.10
2	1.2363	"	"	2	0.04
3	1.0667	>50	80	4.5	0
4	1.1154	"	"	4.5	0
5	1.2704	2~3	250~300	2.5	0.34
6	0.3987	"	280~350	5.0	0.38
7	0.5703	"	350~450	2.3	0.22
8	0.5990	"	"	3.0	0.21
9	1.1138	"	250~300	2.0	0.13
10	1.0063	"	"	"	0.16
11	0.6339	"	350~400	3.0	0.85
12	0.6685	"	"	4.0	0.52
13	0.2995	} Cl ₂ 5 N ₂ 20~30	300~350	4.0	0.32
14	0.4983		"	"	0.34
15	0.6554		"	"	0.32

素化を行い大體満足すべき結果を得ているので、著者等も普通鐵鋼の場合に行っている如く 30 cc/min 程度の流速で實驗したところ、實驗番號 No. 1 および No. 2 に示す如く酸素値は極めて低くかつばらついた。反應中これをよく觀察すると温度計の針が急に振れることゝ、試料の表面状態より普通には 290° にて反應は始まると考えられるが、その後突然試料が赤熱し時により白熱するのが見られた。これはチタンの窒素化反應が極めて激しく、その反應熱により TiO₂ も窒素化されてしまうものと考えられる。試みに流速を極めて速くすると No. 3 および No. 4 の如く反應管内の温度は 80° 程度で反應は始まり、激しく反應して残渣は全く残らなかつた。以上のことから窒素の流速を極力

制限し、極めて徐々に反應せしめたところ No. 5 および 6 に見られる如く真空熔融法とよく一致した値が得られた。しかしながら反應温度を 450° まで上げることは TiO₂ の窒素化を生じ、No. 7 および No. 8 の如く低値の原因となる。またこのように流速を制限してもなおかつ一部分が赤熱し、No. 9 および 10 の如く低値を示すこともあり、また赤熱しない場合でも No. 11 および 12 の如く異常に高い値をしばしば與える。これは流速が餘り遅いために TiCl₄ がポートに残ることがあることを示すと考えられる。

以上の缺點を除去し常に正しい酸素値を得るようにするために窒素と窒素を混合して反應管に通ずることゝした。その結果は No. 13, 14 および 15 であり窒素 5 cc/min, 窒素 20~30 cc/min の混合ガス氣流中にて 300~350° にて窒素化を行う方法によれば真空熔融法の値とよく一致し大體満足すべき値が得られることがわかつた。なお Corbett⁽²⁾は金属チタン中の TiC は窒素化の際に TiO₂ と反應し、また TiN は窒素化されると述べているが、著者等の實驗では反應後の残渣より窒素は定量され、TiN は窒素化されないと思われる。しかしながらこれ以外の試料は得られなかつたことゝ、この試料は全炭素量 0.01 %, 窒素量 0.02 % でむしろ試料中の酸化物の偏析の影響の方が大きいと考えられたので、これらの問題については今回は検討しなかつた。

III. 概 括

真空熔融法および窒素法により金属チタン中のガス分析法を研究した。

(1) 真空熔融法は鐵浴を用い、1850~1900° にて酸素および水素は完全に抽出され定量出来るが窒素は定量出来ない。

(2) 窒素法では窒素 5 cc/min, 窒素 20~30 cc/min の混合氣流中で 300~350° で窒素化を行うことにより酸素の定量が出来た。