高周波燃焼法によるスポンジチタン中の微量炭素の定量*

嶋崎 亀治** 仲山 剛** 中村 玲子**

Kameji Shimazaki, Tsuyoshi Nakayama and Reiko Nakamura: Determination of Microamount of Carbon in Titanium Sponge by High Frequency Combustion. When titanium is heated by high frequency field in oxygen stream, titanium is burned explosively without use of flux, but the crucible is eroded by the sudden rise of temperature, and the operation cannot be continued. In order to avoid such erosion, investigations were made on material and shape of the crucible, and condition of combustion. A crucible made of material containing Al_2O_3 and SiO_2 in the ratio of 10:8 was used. Chips of the crucible were added to the center of the sample. After covering up, the sample was preheated for 40~60 seconds without oxygen flow just before the burning. The sample could be burned completely without any erosion or damage to the crucible. The generated CO_2 was frozen out with liquid oxygen and then was evaporated into a McLeod gauge, and the pressure was measured. The accuracy of the method was $\pm 0.00021\%$ and the reproducibility was $\pm 0.00053\%$ in standard deviation. Time required was about 16 minutes per sample.

(Received December 27, 1960)

I. 緒 言

スポンジチタン中の炭素は金属の諸性質に大きな影響を及ぼすのでその正確な定量はチタン工業の工程及び品質の管理上重要である。一般に金属中の炭素は試料を酸素気流中で電気抵抗炉を用いて燃焼させ、生成した CO_2 ガスを測定する方法が用いられてきた。しかしながらチタンはその融点が高いこと及び炭素含有量が極微であるがために従来の方法を適用するには多量の助燃剤と大量の試料を燃焼させるための特別の考慮が必要である。Pepkowitz⁽¹⁾らは金属中の微量炭素の定量に高周波誘導加熱で助燃剤なしに試料を燃焼させ良好な結果を得たがこれをチタン及びジルコンに適用した場合燃焼の持続が困難なために大きな誤差を生じたと報じている。そのほか金属中の炭素定量に高周波燃焼を用いた報告⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾はすくなくないが、チタンに適用して成功した報告は少い。これはチタンを酸素気流中で

高周波加熱すると、爆発的な燃焼が起ると共に、これに伴う燃焼ルツボの局所的な浸食が生じ試料の完全燃焼が困難となることに原因している。吾々は嶋崎⁽⁵⁾の方法、装置について実験的に検討改良を加えた結果完全なチタンの高周波燃焼法とすることが出来た。一方燃焼生成した CO_2 ガスの鋭敏な定量法は燃焼法に先立って検討した。それは燃焼条件の選定において従来の容量法または重量法ではその検出力が不十分であつたからである。Murray⁽³⁾⁽⁴⁾らは鉄鋼中の微量炭素の定量において燃焼生成した CO_2 ガスを液体空素で凝縮捕捉してこれをマックレオードゲージで測定するための極めて簡素化した装置、方法を発表しているので、これらの主旨の方法を参考にして、高周波燃焼装置との連繋によるチタン中の微量炭素定量のための装置を完成し定量法を検討確立した。この装置によるとチタン 3g を

** 大阪チタニウム製造株式会社技術部

* 1959 年 11 月本会大阪大会に発表

(1) L.P.Pepkowitz and W.D.Moak: Anal. Chem., **26**(1954), 1022.(2) E.L.Simons, J.E.Fagel and E.W.Balies: *ibid*, **27**(1955), 1123.(3) W.M.Murray and S.E.Ashly: *ibid*, **16**(1944), 643.(4) W.M.Murray and L.W.Niedrach: *ibid*, **16**(1944), 634.

助燃剤なしに燃焼させた時の定量下限は 0.00005% で、再現精度は標準偏差で $\pm 0.00053\%$ C である。所要時間は 1 試料当たり約 16 分間で定量できる。

II. 実 験 経 過

1. 装置及び器具

定量装置の全体は Fig. 1 に示す如く、燃焼系は嶋崎⁽⁵⁾のものを次の如く一部改良して用いた。

(1) 石英燃焼管上部の金属製キャップを水冷式ガラスキャップとした。これはスポンジチタンから発生する酸性ガスまたは塩化物による腐食を避けるためである。

(2) キャップと定量系を連結するガス導入管の出来るだけ燃焼系に近い部分に三方コックを取りつけ一端を装置外の苛性ソーダ液に通ずる如くした。これによつて試料挿入ごとに混入する空気を定量系とは無関係に迅速完全に除去出来ると共にブランクの制御が効果的となる。

高周波誘導加熱装置は国際電気(株)製 H.M.T-V 型 (7 M.C.700 W 出力、銅管 4 段コイル) を用い、燃焼管は透明石英管 (外径 45×長さ 280 mm) で上部に白金アスベストの入った銀網を充填して使用した。

2. 燃 焼 法 の 検 討

チタンの高周波燃焼において最も重要な問題は高温燃焼によるルツボの浸食破壊で燃焼の持続が困難となることである。この対策としてルツボの底にアラムダム粉をしいている報告⁽⁶⁾⁽⁷⁾もあるが、もしアラムダムを用いるならば吾

チタン試料を高周波コイル間のルツボ中で酸素を通しながら加熱すると爆発的な燃焼を起し 60 秒間以内の短時間で

Table 1 Thermal strength of the combustion crucibles.

Kind of crucible	Component (Al ₂ O ₃ /SiO ₂)	Strength and inductivity	Condition of the fused sample
S-3	48.98	Cracks appeared on the crucible when H.F furnace was switched on.	in complete fusion
S-4	48.98	ditto	ditto
CR-3	5.23	high strength but low inductivity	sample was not burned
CR-2	2.72	ditto	ditto
CR-1	1.32	crucible was slightly fused but inductivity was low	metals remained in fused sample
CR-4	0.85	crucible was slightly fused and inductivity was good	complete
N-1	0.79	crucible was fused completely	operation could not continued
M-6	0.79	ditto	ditto
A.T	Al ₂ O ₃ 56.10% TiO ₂ 43.90%	ditto	ditto
Z.R	ZrO ₂ 48.95% SiO ₂ 39.51% Al ₂ O ₃ 10.20%	ditto	ditto

(A) Oxygen purification unit (B) High frequency combustion unit (C) Analytical system (D) Vacuum pump

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus.

々の場合は底部のみならず側面にも使用しなければ効果は期待できない。何故ならば本法のルツボでは浸食は底部とは限らずむしろ側部に起る場合の方が多いからである。そこで高周波燃焼のための適正材質を決定する目的で日本化学陶業(株)の協力で各種材質ルツボについて実験した。その結果は Table 1 に示す如くである。これらの実験の結果ルツボ材質としては Al₂O₃/SiO₂ が 0.8 附近のものがその耐食強度、高周波効率の点から最適であることが判つた。形状寸法は嶋崎⁽⁵⁾の検討したものでよいと思われる。

- (5) 嶋崎: チタン分析法 JIS 原案委員会, 資料 No. 94, (1955).
- (6) T.M.C.A. Hand book on Titanium metal, 7th edition (1953).
- (7) P.R.Perry, R.W.Lewis and T.A.Sullivan: U.S.Bureau of mines investigation No. 5168 (1955).

で試料が完全に溶解することなく燃焼が終了する。試料を完全に溶解するためになお加熱を続けるとルツボの浸食が急激に進み、次の 60 秒間以内にルツボ壁が溶解破壊されて分析操作の遂行が不可能となる (Fig. 2 の (A) (B))。これはチタンが強塩基性の低級酸化物となつて、ルツボ材質の SiO₂ と急速に反応するためであらうと思われるので燃焼の初期に

大量の酸素を (約 3 L/min) 補給して Ti と SiO₂ の反応を緩和させようと試みた。しかしながらこの試みは試料表面に多量の TiO₂ 層が生成して高周波誘導を遮断する結果となつて失敗に帰した (Fig. 2 の (c))。もし酸素供給量を TiO₂ 層が過大に生成しないように調節

Fig. 2 Crucible after sample combustion.
(a) Molten sample
(b) Sample which incomplete combustion
(c) Sample which incomplete combustion
(d) Sample which incomplete combustion

できるならばこの手段はルツボ浸食を防ぐのに効果があると思われる。

従って燃焼の初期に大量の酸素を供給してなお試料が完全に燃焼するための措置として試料の予熱とルツボ中ヘルツボ片を入れることを試みた。前者は試料表面の急激な酸化チタン層の生成を防いで均一な燃焼を促進し、後者は燃焼時間の持続によつてルツボ壁の溶融することを防ぐ目的である。実験の結果は Table 2 に示す如く必ずしも満足すべきものではなかったがほぼその目的とする効果は認められた。

Table 2 Effect of preheating and addition of crucible chip.

Test No.	Addition of crucible chip	Time of preheating (sec)	Time of combustion (sec)	Plate current (mA)	Founded C %
1	none	0	90	420	0.008
2	none	0	145	360	0.014
3	none	0	180	280	0.007
4	add	0	60	280	0.009
5	add	0	60	290	0.008
6	add	0	60	290	0.008
7	add	40	100	290	0.006
8	add	40	100	290	0.009
9	add	40	120	290	0.005
10	add	40	180	400	0.013
11	add	40	200	370	0.012

Table 2 の結果の考察によりなお予熱の効果をあげるために Fig. 3 に示すようなルツボふたを用いて実験した。

Fig. 3 Diagram of combustion crucible.

その結果は Table 3 に示す如く満足すべきものであった。この方法によると試料は爆発的な燃焼を起すことなく 120~200 秒間のおだやかな燃焼を持続し、ルツボの溶融による浸食も防ぐことが出来る。そのほかに本法では効果的な熱伝導が行われるので溶融物の飛散による石英燃焼管の汚損が極めて少なかった。以上の実験経過及び結果から吾々はチタンの炭素定量のための高周波燃焼条件を次の如く定めた。

- (1) 試料：切削試料(5~10 メッシュ) 3.0 g
 - (2) ルツボ：フリケンタイト V 型 ($Al_2O_3/SiO_2 \approx 0.85$) 及び蓋。
 - (3) 添加物：ルツボ片約 1 g (径 4 × 長さ 8 mm の柱状または棒)
 - (4) 管内酸素置換：約 1 分間(酸素流速約 600 cc/min)
 - (5) 予熱：40~60 秒間(酸素供給せず)
 - (6) 試料燃焼：酸素流速約 2000 cc/min で 150~200 秒間
 - (7) 陽極電流：320~400 mA
3. ガス定量法の検討

金属チタン中に含有される炭素は一般に極微量であるので従来の容量法、重量法ではその正確を期し難い。

Table 3 Effect of lidded crucible.

Test No.	Time of combustion (sec)	Plate current (mA)	Founded C (%)
1	120	420	0.010
2	150	450	0.010
3	150	450	0.012
4	180	450	0.012
5	180	380	0.010
6	180	440	0.010
7	180	420	0.011
8	220	360	0.012
9	300	320	0.012
10	360	290	0.010
$\bar{x}$			0.0111
σ			± 0.0010

* Preheated for 40 second and 1g of crucible chip was added.

装置は Pepkowitz らのものを改造した Fig. 1 に示すものを用いた。この装置はコールドトラップ、マックレオードゲージ、真空ポンプからなる簡単なもので各部連結はブラントの制御上可能な限りガラス溶接とした。マックレオードゲージで検定したのち、実用には温度補正をした上で用いた。

(1) 酸性ガスの除去

クロール法またはナトリウム法スポンジチタンには塩化物が含有されている。このようなチタンを酸素気流中で燃焼した場合これら塩化物の分解生成ガスによる定量の妨害が当然予想される。CO₂ 酸化温度 -80° におけるこれら発生を予想される物質の蒸気圧は Table 4 の如くであるので本法装置ではこれらの除去を考慮する必要がある。

Table 4 Vapour pressure of evolved gases⁽⁷⁾.

CO ₂	760 mmHg
Cl ₂	70 "
HCl	400 "
SO ₂	5 "

た常温ではコロイダル銀で除去できる⁽⁸⁾。吾々は金属銀を石英燃焼管上端に置き試料燃焼熱を利用してこれら酸性ガスを除去することを試みた。この成否は燃焼管上部の温度

Fig. 4 Temperature of the top of combustion tube.

が 380° 以上になるかどうかに関係するので測定した。その結果は Fig. 4 に示したが実際にスポンジチタン試料を

用いて実験した結果も金属銀充填部を通過したガス中には上述酸性ガスの存在は認められなかった。

(2) 一酸化炭素の生成

金属を高温で燃焼すると次式によって一部 CO が生成するともいわれている⁽⁹⁾。 $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}_2$

特にチタンの場合は高温燃焼である関係上これの確認のためにコールドトラップの前に 500° に加熱した酸化銅管を設置して実験したが本法の定量誤差範囲内でその存在は認められなかった。従つて酸化銅管の設置をやめたが前述金属銀のバスケット中に白金石綿を充填して完全を期した

(3) 炭酸ガスの凝縮と気化

CO₂ の凝縮寒剤としては液体窒素 (-196°) または液体酸素 (-183°) が一般に用いられている。しかしながら前者は共存する酸素ガスの一部をも凝縮する危険性が認められたので本法では専ら後者を用いることとした。一方コールドトラップ中の CO₂ を他の共存物の影響を受けることなく効果的に気化させる適正温度は Murroy らの報告にもある如く -80° 附近である。従つてドライアイス-メタノール寒剤を用いるとこの温度域が保持出来る。

(4) 生成ガスの追い出し時間

燃焼後の炭酸ガス追い出しのための酸素流速は装置によつて異なるものであるが本装置では約 600~800 cc/min が適当であつた。この流速による燃焼後の炭酸ガスの定量

Table 5 Oxygen flow time of CO₂ feeding to analytical system.

Oxygen flow time (min)	Carbon content (mg)		
	No.1 sample	No.2 sample	No.3 sample
5	1.136	—	—
8	0.028	1.019	1.241
10	0.004	0.005	0.001
12	0	0	0.001
15	0.001	0	0.001
Total	1.169	1.024	1.244

系への完全移行に要する時間は Table 5 に示す如く 10~12 分間であつた。

(5) ブランク測定の問題

本法におけるブランクは使用する酸素及び装置からのものと、ルツボ自体のものにわけて考えなければならない。何故ならば前者は割合に容易正確にその測定が可能であり制御も困難でないが、後者は本法装置に関する限りその正確な測定は困難であつて、未だに適確な方法が発見されていない。

Simons らはタングステンカーバイト中の炭素の高周波燃焼定量に白金ラジエーター中でルツボを加熱してブランク測定を容易にしているが、この方法によるブランクが実際試料の場合と一致しているかどうか幾分疑問が持たれる。最も合理的と思われる方法は標準試料を用いることであるが、現在チタンの標準試料の入手は困難であるので

(8) 日本化学会, 化学便覧 (丸善), (1954)。

(9) JIS H1601, チタン分析方法, (1957)。

Ni~Cr 鋼標準試料による実験を行った。この試料を選んだ理由は熔点、炭素含有量共にチタンに略々近似していて燃焼状態も概ね同様であるからである。実験はフリケンタイト V 型のルツボを使用前 1000°×2 時間仮焼して用いたが、その結果は Table 6 に示す如くルツボ自体のブランク

Table 6 Blank values of crucible and oxygen.

Tsst No.	Carbon content of standard sample (mg)	Recovery (mg)	Blank of oxygen (mg)	Blank of crucible (mg)
1	0.411	0.417	0.007	-0.001
2	0.411	0.422	0.008	+0.003

は極微で無視できる程度であつた。

Table 6 の結果から本法におけるブランクの制御は使用する酸素の精製効果と装置からの汚染を防ぐことにかかわるので装置の各連結部のガラスすり合せをやめ、ガラス溶接とビニール管による接続を採用した。酸素の精製は Table 7 に示す如く効果的である。

Table 7 Effect of the oxygen purification.

Test No.	Carbon (mg) in 10 L of oxygen before purification	Carbon (mg) in 10 L of purified oxygen
1	0.0356	0.0071
2	0.0665	0.0080
3	0.0875	0.0080

III. 操 作

上述基礎実験の結果により本装置での定量法を設定した。装置全系列の気密試験を行つてもれないことを確めたのち三方コック (1) を洗浄瓶 (b₁) の方にひらいて精製酸素を通し、系内の空気を排除する。コック (1) をとじ高周波発振機の電源スイッチを入れる。コック (2, 3, 4, 5) をポンプ側 (P) にひらいて分析系内を真空排気し、系内ガスを 0.011 cc 以下とする。チタンの切削試料 (5 メッシュ以下) 3 g を燃焼ルツボにはかりとり、中央にルツボ片 (約 1 g) を入れ、ふたをする。

ピンセットを用いてルツボを燃焼管内に入れ、ブリーチをしめる。コック (1) を洗浄瓶 (b₁) の方にひらき、精製酸素を 600~800 cc/min の流速で約 1 分間送つて燃焼系内の空気を除去したのちコック (1) をとじコールドトラップ (a) を液体酸素で冷却する。酸素供給をとめた状態で高周波発振スイッチを入れて約 40 秒間予熱したのち、酸素を約 2000 cc/min の割合で送り試料を燃焼させる。酸素流速が約 200 cc/min 以下となつたならばコック (1) をひらいて生成ガスをコールドトラップ (a) に送り、酸素はコック (2) を通じて系外へ排除する。約 3 分間試料を燃焼させたのち高周波発振スイッチを切り、酸素流速を 600~800 cc/min に調節して残存ガスを定量系へ追い出す。

約 10 分後酸素供給コック (1) をとじ、コック

(10) 岩永: 高等無機化学 (星書房) (1947)。

(11) M.A.C.T. Recommended method of the panel on method of analysis, Bulletin No. T-8 part 2 (1958)。

Table 8 Accuracy.

Analysis No.	Standard value C(%)	Founded value C(%)
1	0.0137	0.0135
2	0.0137	0.0138
3	0.0137	0.0133

mean ($\bar{x}$)	0.0135
Standard deviation (σ)	± 0.00021

Table 9 Reproducibility.

Sample No.	Carbon content C(%)	Deviation (R)
1	0.011	0.002
2	0.011	0
3	0.011	0
4	0.011	0.002
5	0.012	0
6	0.012	0.001
7	0.012	0
8	0.013	0
9	0.012	0.001
10	0.012	0

Mean deviation ($\bar{R}$)	± 0.0006
Standard deviation (σ)	± 0.00053

* $\sigma: \bar{R}/d_2(n=2)$

IV. 本 法 の 精 度

1. 正 確 度 及 び 再 現 精 度

(2) をひらいて、コールドトラップ (a) の液体酸素をドライアイス-メタノール寒剤に置きかえて、CO₂ をマックレオードゲージ (g) 内に気化蒸発させる。約 2 分後マックレオードゲージでガス圧を測定する。この測定を一定ガス圧が得られるまで繰返し最終ガス圧から次式によつて炭素量を算出する。

$$\text{炭素 (C \%)} = \frac{(h_2 - h_1) \times K}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

h_1 : 空試験におけるガス圧 mmHg; h_2 : 最終測定時のガス圧 mmHg; K : 一定温度におけるマックレオードゲージの mm Hg 当りの C mg 数。

Ni~Cr 鋼標準試料を用いて得られた本法の正確度及びチタン試料を用いて得られた再現精度はそれぞれ Table 8 及び 9 に示した。Table 9 は試料番号をランダム化し、日を変えて 2 回づつ分析した結果であつて、正確度、再現精度共に満足すべきものであつた。

V. 総 括

スポンジチタン中の微量炭素の定量に助燃剤を用いることなく高周波誘導加熱によつて試料を酸素気流中で燃焼させ生成した CO₂ ガスを液体酸素で凝縮捕捉して定量する方法を検討した。

(1) チタンを助燃剤なしに高周波燃焼させるためには 40 ~ 60 秒間の予熱とルツボ片を試料中に入れること及びルツボふたを用いることが重要である。

(2) スポンジチタンから発生する酸性ガスは燃焼管上部に銀網を充填し燃焼の輻射熱利用により完全に除去できる。

(3) 本法は金属チタンにも適用出来るが試料は 5~20 メッシュ程度の細片とすることが重要である。

(4) ルツボのブランク測定は本法で最も困難な問題であるが、ルツボ材質中に MgO の含有量が多いとブランクが高いという報告⁽¹¹⁾ もあつたので、分析した結果使用したルツボでは MgO 0.32~0.40% であつた。

最後に本実験に当り高周波誘導加熱装置の改造に多大の御協力を頂いた国際電機(株)磯部、家田の両氏及びルツボ材質の検討に御尽力頂いた日本化学附業(株)梅田、竹内両氏に本報告を以て甚深の謝意を表す。なお本実験当初より直接御指導を仰いだ当社常務取締役三井三郎博士に深く感謝申し上げます。