アルゴン送気溶融法による鉄鋼 および合金鉄中酸素の定量法*

後 藤 秀 弘** 池 田 重 良**
大 沼 明** 嶋 貫 孝***

Hidehiro Goto, Shigero Ikeda, Akira Onuma and Takashi Shimanuki: Determination of Oxygen in Iron, Steel and Ferrous Alloys by the Argon Gas Carrier Fusion Method.

Inert gas fusion-capillary trap condensation method was applied for the determination of oxygen in iron, steel and ferrous alloys.

The flow rate of argon used for the carrier gas was controlled to 250 mL/min in each case and degassing was carried out at 2400°C for about 30 min, until the blank value became less than 5 γ /min as oxygen.

In the case of iron or steel, the reaction temperature for the extraction of gas from sample was controlled to 1700°C. For the analysis of Fe-Cr alloy, the extraction temperature was controlled to 1950 $\pm$ 50°C, without using any metal baths.

The determination of oxygen in Fe-Mn alloy, which has never been done by vacuum fusion method, was succeeded by the proposed method by using tin as bath and controlling the reaction temperature at 1650°C. In this case, however, fresh tin must be added every time when each sample was charged for the analysis.

The results of oxygen analysis by using this method gave a very good reproducibility.

(Received August 3, 1963)

I. 緒 言

鉄鋼中酸素の分析法として一般に行なわれている真空溶融法は、すぐれた方法ではあるが、高真空を扱うため操作は繁雑で、結果を得るまでに長時間を要し、かつ多量の水銀を使用するので、その中毒の危険性がしばしば報告されている⁽¹⁾。近來諸外国でキャリアガスを用いる方法が行なわれているが^{(2)~(5)}、このいわゆる不活性ガス溶融法は常圧のもとで行なうため分析操作は簡易で、かつ真空溶融法とことなり、試料の投入は極めて容易で迅速に結果を得ることができる。また、水銀の使用量もわづかでその中毒の危険性は全くない。当所では測定法に凝縮気化法を用いたアルゴン送気加熱装置により、鉄鋼および鉄合金等の酸素の定量法の検討を行なつたのでその結果を報告する。

II. 装 置

使用した装置は Fig. 1 に示す通りであるが、各部の接続は銅管およびガラス管を、またガラス管相互の接続は球

Fig.1 Apparatus for oxygen analysis by capillary trap condensation method.

1. Argon, 2. Regulator with flowmeter, 3. Sponge titanium for purification of argon, 4. Quartz reaction tube, 5. High frequency electric furnace, 6. Graphite crucible, 7. Quartz reaction tube, 8. Three way stop cock for sample inlet, 9. I_2O_5 , 10. $Na_2S_2O_3$, 11. Trap (cool with dry-ice and alcohol), 12. Manometer, 13. Mercury pool, 14. Expansion bulb, 15. Trap for CO_2 (cool with liq. air), 16. Rotary pump.

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

*** 東芝電機株式会社 (Toshiba Denki Co., Ltd., Tokyo)

* 1962年10月本会広島大会に発表

(1) 学振19委鉄鋼ガス分析協議会資料, 6773 他.

(2) W.G.Smiley: Anal.Chem., **27** (1955), 1098.

(3) P. Elbling and G. W. Gowand: ibid, **32** (1960), 1610.

(4) C.V.Banks, J.W.O'laughlin and G. J. Kumin: ibid, 1613.

(5) S.Kallman and F.Collmer: ibid, 1616.

面すり合せを用いた。なお試料投入コックは Fig. 2 に示すような構造で、最大長さ 23 mm, 径 6 mm の試料を投入

することができる。石英反応管の両端はすり合せのキャップをつけ、上部のキャップはすり合せの部分水冷し、下

min とした。鉄鋼の分析温度については Table 2 に示す通り 1800°C 以上の高温ではかえつてやや低値を示す傾向

部のキャップは石英製でこれに坩堝支持台をとりつけてある。アルゴンガスの精製は 500°C に加熱した スポンジ活性炭を通して行なつた。なお使用したアルゴンガスは、日本酸素製カントバック用高純度 (99.99%) のものである。試料溶融用の黒鉛坩堝は日本カーボン製で外径 20 mm、内径 14 mm、深さ 25 mm、底の厚さ 10 mm 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 メッシュのものをを用いた。試料中の酸素の反応により発生する一酸化炭素の酸化には、150°C に加熱した五酸化沃素を用い、遊離した沃素は、チオ硫酸ナトリウムで吸収し、ドライアイスアルコールトラップにより脱水する。炭酸ガスは液体空気により捕捉する。なおガス圧の測定は、キャピラリーマノメーターを用いた (Fig. 1-12)。

III. 分析条件の決定

黒鉛坩堝を黒鉛粉末を充填した石英もしくはアルミナ坩堝に入れ、石英反応管内に挿入する。脱ガスを加熱温度 2400°C、アルゴン流量 500 mL/min で 30 min 行なつた後、試料の分析を行なう。まず、分析の際のアルゴン流量、反応温度、ガス捕集時間などの各条件について検討を行なつた。その結果を Table 1 および 2 に示す。Table 1 からわかるように、アルゴン流量は 200~400 mL の間で分析値に著しい差異は認められなかつたが、流量が多くな

Table 1 The relation between argon flow rate and the time required for gas collection.

Ar flow rate mL/min	Tim (min)	5	10	15	V. F. method
200~250		0.10%	0.11%	0.11%	0.11%
250~300		0.10%	0.11%	0.10%	
350~400		0.11%	0.10%	0.11%	

Sample: pure iron 0.7~0.8 g
Temp. for gas extraction: 1700°C

ると空実験値が増大し、その変動が大きくなることが考えられたので流量は 250 mL/min とし、ガス捕集時間は 10

Table 2 Influence of operating temperature.

Temp.	1600°~ 1700°C	1800°~ 1900°C	V. F. method
Pure iron No. 1	0.100% 0.098% 0.100%	0.096% 0.096% 0.094%	0.099%
Pure iron No. 2	0.108% 0.107%	0.102% 0.101%	

Sample taken: 0.7~0.8 g
Ar flow rate: 250 mL/min
Gas collection time: 10 min

がみられた。以上の結果から分析操作を次の通り決定した。すなわち、脱ガスを行なつた後加熱温度を 1700°C とし、アルゴン流量を 250 mL/min とする。試料投入コックを試料分析の場合と同じ状態にして 10 min の空実験値を測定する。空実験値が十分に少なく (数 γ/min 程度) になったことを確めたならば、試料をコック中に入れ、数秒間アルゴンガスで洗滌した後コックを回して試料を黒鉛坩堝中に投入する。ガスの捕集時間は 10 min である。捕集が終了れば測定部のコックを切り換え測定部を真空とし、液体空気のトラップをとり温めて捕捉した炭酸ガスを気化させ、そのガス圧をマノメーターで読む。マノメーターの読みからの酸素量の計算は次式による。

$$O_g = 8.56 \times 10^{-7} (Vx + S \frac{x^2}{10})$$

x = マノメーターの読み mm
 V = 測定部内容積 cc
 S = キャピラリーの断面積 cm²

IV. 鉄鋼分析結果

数種の鉄鋼試料を、以上の操作で分析した結果を Table 3 に示すが、真空溶融法とよく一致した値を得た。なお、N.B.S. 酸素標準試料を分析した結果を Table 4 に示す。これは厚さ 5~6 mm の円板状試料を図に示すように、1 片が 1~2 g の 9 つの小片に切断して、その各々を分析した結果である。各々の値にはとくに中央部に大きな偏析がみ

られるものがあるが、全部の平均値は標準値と略々一致した値を与えている。

Table 3 The results of the determination of oxygen in iron and steel samples.

Sample	Sample weight taken (g)	Oxygen determined (%)	
		Proposed method	V.F. method
pure iron No. 33820	4.810	0.0067	0.0065
pure iron No. 33821	1.065	0.027	0.029
pure iron No. 34829	1.434	0.056	0.056
carbon steel	4.835	0.0068	0.0071
mild steel	2.105	0.0067	0.0066

Table 4 The results of the determination of oxygen in NBS standard samples.

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Av.	STD value
1040A	0.0120	0.0160	0.0143	0.0125	0.0328	0.0192	0.0119	0.0135	0.0138	0.0162	0.018
B	0.0111	0.0177	0.0129	0.0150	0.0324	0.0181	0.0140	0.0142	0.0158	0.0168	
1041A	0.0163	0.0165	0.0177	0.0139	0.0361	0.0152	0.0176	0.0150	0.0160	0.0182	0.017
B	0.0168	0.0160	0.0172	0.0133	0.0347	0.0146	0.0166	0.0152	0.0188	0.0181	
1044A	0.0118	0.0095	0.0118	0.0097	0.0109	0.0101	0.0116	0.0106	0.0121	0.0108	0.009
B	0.0118	0.0108	0.0126	0.0108	0.0132	0.0116	0.0099	0.0108	0.0115	0.0114	
1045A	0.0088	0.0073	0.0089	0.0069	0.0072	0.0084	0.0073	0.0076	0.0077	0.0078	0.007
B	0.0076	0.0072	0.0072	0.0072	0.0077	0.0069	0.0067	0.0068	0.0063	0.0072	
1047A	0.0131	0.0163	0.0127	0.0159	0.0363	0.0159	0.0130	0.0176	0.0140	0.0172	0.017
B	0.0133	0.0160	0.0130	0.0133	0.0344	0.0161	0.0138	0.0190	0.0130	0.0170	

Each number in the table shows the position of the sample taken from original N.B.S. sample given in Fig.3.

V. 鉄 合 金 の 分 析 結 果

以上の実験結果より、アルゴン送気加熱法は鉄鋼中の酸素分析法として満足すべきものであることがわかつたので、これによる鉄合金の酸素分析法を検討した。まずフェロクロムについて実験した結果を **Table 5** に示す。この

Table 5 The investigation for the reaction temperature for the analysis of oxygen in Fe-Cr alloy.

Reaction temp. (°C)	Oxygen determined (%)			
				Average
1700~1800	0.044	0.048	0.044	0.044
	0.044	0.044	0.042	
	0.048*	0.051*		0.050*
1900~2000	0.050	0.050	0.048	0.048
	0.046	0.048	0.047	
	0.048*	0.047*		0.048*
2000~2100	0.047	0.048	0.048	0.047
	0.044	0.047	0.050	

Sample weight taken: 1.5~0.5 g

* Iron bath was used.

結果からわかるように、分析温度が 1800°C 以下では鉄浴を用いなくとも定量値が低く、1900°C 以上では鉄浴の有無にかかわらず一致した値を与えた。さらに高温の 2100°C においても、1900°C の場合と一致した結果が得られた。以上の結果よりフェロクロム中の酸素は、分析温度 1950°C ±50°C で鉄浴を使用することなく十分に定量し得ることがわかつた。次にフェロマンガンの場合について検討を試みた。マンガンは高温で蒸発しやすく、かつその蒸着膜が発生したガスを吸着して低値を与えるため、真空溶融法ではマンガンの多い試料中の酸素を連続的に定量することは不可能とされている。しかし、常圧に近い状態で行なうこのアル

Fig. 3

ゴン送気加熱法ではある程度その蒸発速度を抑制し得ると考えられる。そこでまず鉄鋼試料の分析の場合と同じ条件において、金属浴を用いずに塊状試料を投入して実験を行なつてみた。その結果は、分析開始直前の空実験値が、10 min で 42.8γであつたものがフェロマンガンの試料 0.46 g を投入して分析すると、その直後は 10 min で 9.0γとなり、さらに試料 0.68 g を投入分析した直後の空実験値は 10 min で 5.6γと極端に減少し、試料の全酸素量も 0.46 g の試料で 57.4γ、0.68 g の試料で 44.2γと減少して、マンガンの蒸着による影響はやはり抑制できないことを示した。そこでマンガン蒸着膜の影響を防ぐ効果があるとされる錫を試料の約 10 倍量用い、黒鉛坩堝中で溶融脱ガス後、試料を投入して酸素定量を行なつたところ **Table 6** に示されるように、試料毎に錫を加えて常に新しい浴を使用することにより、連続的に定量を行なつても定量値に大きな差は認められなかつた。なお、このときの空実験値は分析直前直後とも 10 min で、25.8γ~21.2γの間で (2~3γ/

min) はほとんど差がなかった。フェロマンガンの酸素の定量は標準とすべき値を真空溶融法などによつて得ること

Table 6 The results of the determination of oxygen in Fe-Mn alloys by tin-bath fusion.

Sample	Weight of sample taken (g)	Tin added	Oxygen (%)	
			Determined	Average
MC-Fe-Mn II A	0.4968	5.0	0.014	0.012
	0.7494	7.0	0.012	
	0.5110	5.0	0.010	
	0.7867	5.0	0.011	
HC-Fe-Mn II B	0.3610	8.0	0.146	0.132
	0.2860		0.128	
	0.2840	4.0	0.138	
	0.3701	4.0	0.128	
	0.3959	4.0	0.122	

が不可能であるが、アルゴンガス送気加熱法においては Table 6 の結果に示されたように、錫浴を使用することに

よつて酸素含有量の少ない場合も、多い場合も略々一致した値を示すので、本法によつて定量可能であると考えられる。

VI. 結 言

凝縮気化法を測定法とするアルゴン送気加熱による酸素定量装置を組立て、これにより鉄鋼および二、三の鉄合金の酸素定量法の検討を行なつた。その結果、鉄鋼については分析温度 1700°C, アルゴン流量 250 mL/min, 捕集時間 10 min で真空溶融法とよく一致した値を得ることができ、また N.B.S. 酸素標準試料についても良好な結果を得ることができた。

フェロクロムについては、分析温度 1950±50°C で、金属浴を用いることなく定量できる条件を見出し、またフェロマンガンの場合は、錫浴を用いることによつて連続定量が可能であることを見出した。