

# L.Singer 氏窒素熔融法装置の利用について (第 1 報)

國 司 健\*

Takeshi Kunishi: On the Utilization of L. Singer Nitrogen Fusion Method

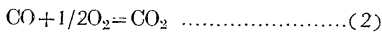
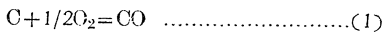
### Apparatus.

Much has been written in the literature concerning the determination of oxygen in iron and steels, but it seems to be desired that more study should be made on the accuracy, speed and ease of manipulation. Several years ago, one of the interesting methods, the so-called "nitrogen fusion method" was proposed by L.Singer. In this report, the results found on the examination about this method are given from the point of view as noted as above.

(Received December 20, 1949)

## I. 緒 言

鐵鋼中酸素の定量に関しては水素還元、真空熔融等の諸方法があるが正確度、方法の難易、迅速度及び實驗設備等に亙り総合的に見て一長一短の状態である。曩きにL.Singer(1)は簡單なる操作、比較的簡易な設備の下に定量を実施する方法を發表して居る。これを通覽するに採擇機構に興味あるのみならず酸素定量に関する所謂 Rontin Method として従來法に比較し一層好適なるものと想はれる。この定量法は黒鉛坩堝中に試料を秤取し窒素ガス中において 1250°, 20 分間加熱のもとに下記反應に依る生成 CO<sub>2</sub>を定量するをその機構とする。



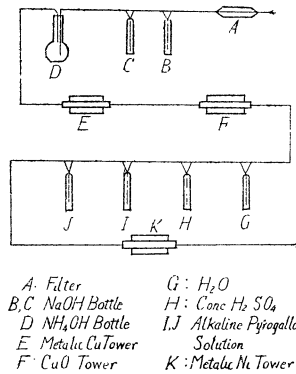
(1) 式の反應は坩堝内において(2)式は主として特に準備せる CuO 塔内に起る。従つて實際の操作は炭素定量の場合のそれと同様になる。即ち従來法の如く生成ガスの微量ガス分析的處理或は特別に用意せる接觸劑處理の如きを要しない。換言すれば操作上に格段の修熟を要しないのでこれは本法の大なる特徴の一つと言ふべきである。終戦後約 3 年の歲月は経過したが猶現下の状態では特殊の設備を用意するは誠に困難である一方製造工程にあつて酸素定量要望の聲は常に耳にして居るところであるが、若し本法にして原著者の言ふ如くならば、これを實際に用ひて裨益するところは決して尠くないであらう。著者はかかる觀點に立つて本法の検討をなさんと計畫し、一應の結果を得たのでここに報告する。この種分析分野への一助ともなり得ば幸である。

## II. 實驗 装置

N<sub>2</sub> ガスはガスポンペを用ふれば便なるも入手困難の爲 Wanklyn 接觸法を採用し接觸反應によつて生ずる H<sub>2</sub> は CuO により酸化する方法を選んだ。装置並に生成ガス精製に關しその詳細を述べると次の通りである。

(a) 窒素ガス生成装置 装置は Fig. 1 の如くである。

A; 脱脂綿空氣濾過器, BC; NaOH 洗滌塔, D; NH<sub>3</sub> 水



A: Filter G: H<sub>2</sub>O  
B, C: NaOH Bottle H: Conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
D: NH<sub>4</sub>OH Bottle I, J: Alkaline Pyrogallol Solution  
E: Metal Cu Tower F: CuO Tower K: Metal Ni Tower

入れる。EF; 金屬 Cu 並に CuO を充填 700 ~ 750°, GH; 前者に H<sub>2</sub>O, 後者に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用ふ。過剰 NH<sub>3</sub> の除去、並に生成ガスの乾燥を目的とす。IJ; アルカリ性ピロガロール液, K; 金屬 Ni を充填, 400 ~ 500°。

(b) 窒素ガス純化装置並測定装置 N<sub>2</sub> 生成装置にて生成したガス中には猶微量の不純物

Fig. 1 Nitrogen Gas-Purification Apparatus.

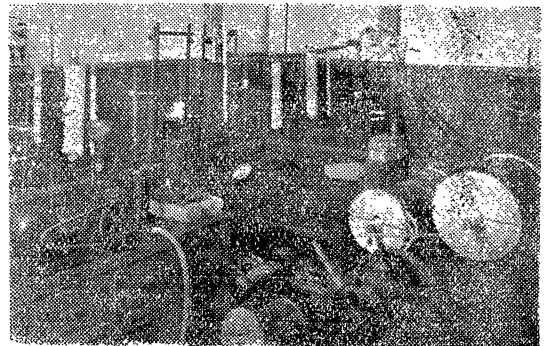
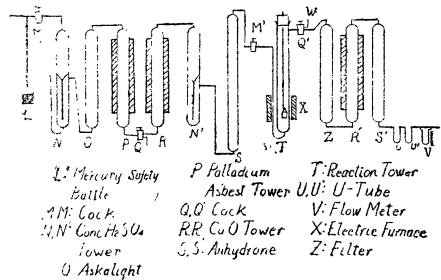


Fig. 2



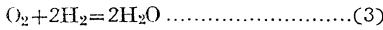
L: Mercury Supply Bottle P: Palladium Asbest Tower T: Reaction Tower  
M: Cock Q: Cock U: U-Tube V: Flow Meter  
N: Conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Tower R: CuO Tower X: Electric Furnace  
O: Askalight S: Anhydrous Z: Filter

Fig. 3 Purification and Determination of Gas Apparatus .

を含むので L-S 間において更に精製し測定に供した。

\* トヨタ自動車工業株式会社技術部

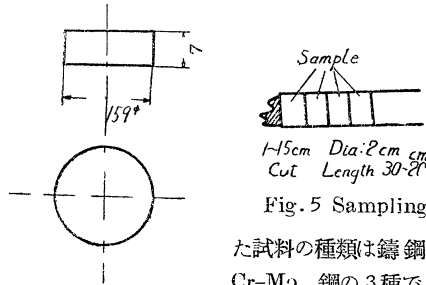
即ち L; Hg 安全曇, M; ガス流量調節用二方活栓. N; ConcH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, O; アスカライト, P; Palladium pumice (10~12mesh), 400~500°.これは下記反応に依りガス中に猶残留することあるべき微量 H<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> の除去を目的とする.



Q; P の再生に使用する爲の三方活栓, R; CuO 塔, 300° N'; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, S; アンヒドロン,かくて乾燥ガスは主反應管に入る. Q'; 反應管の T の瓦斯洗滌に使用の爲の三方活栓, T; 石英硝子反應管, W; T 管内の瓦斯洗滌に使用する真空ポンプ Z; 生成ガス中の炭素粒除去の爲の濾過管, R; CO ガスを酸化の爲のCuO, S'; アンヒドロン充填の乾燥塔, U; CO<sub>2</sub>ガス 吸収劑を充填する測定管, U'; アンヒドロンを充填, V は流量計である.

III. 實驗試料並に作製

試料の大きは Fig. 4 の如くである. これを Fig. 5 の如く試験材質より順次きりと分析に供した. 猶實驗に供し



た試料の種類は鑄鋼, 炭素鋼 Cr-Mn 鋼の3種でその化学成分は Table 1 の如くである.

Table 1 Chemical Constituents of Samples.

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
1	2.09	1.07	0.29	0.065	0.046	0.05	
2	2.08	1.16	0.29	0.063	0.043	0.05	
3	0.26	0.46	0.46	0.022	0.037	0.06	
4	0.52	0.26	0.57	0.012	0.031	0.03	
5	0.36	0.37	0.65	0.019	0.029	1.30	0.16
6	2.97	2.20	0.41	0.304	0.189	0.11	
7	2.96	2.18	0.41	0.285	0.184	0.10	
8	0.49	0.19	0.75	0.018	0.020	1.12	0.14

猶試料作製に當つては常に切削表面が酸化されぬ様切削油を十分に用ひた. 作製せられた試料は次の如き處理を行つて分析に供した. (1) 切削切斷後直にガソリンの中に挿入, (2) ガソリンを濾紙にて取り, 次にアルコール又はエ

Table 2 Sample No. 1, No. 2 Cast Iron.

Sample No.	Sample Taken (g)	Blanks (g)	Increase in Weight of Tube (g)	Content (%)
1-1	4.5107	0.0179	0.0105	0.0765
2	4.7201	0.0167	0.0066	0.0508
3	4.6181	0.0025	0.0023	0.0180
4	4.6898	0.0063	0.0019	0.0147
2-1	4.6636	0.0098	0.0226	0.177
2	4.6351	0.0039	0.0146	0.144
3	4.7528	0.0063	0.0035	0.026
4	4.6246	0.0046	0.0107	0.084

ーテルにて洗滌す. (3) 乾燥器中 (80°~70°) にて約 1 時間乾燥. (4) NaOH 及びパラフィンを充填したデシケーター中にて冷却する.

IV. 實驗操作

(A) 坩堝の準備: (1) 普通のマッフル爐で 1000° 15 分間加熱す. (2) 石英反應管中に挿入, 真空となし 1250° に加熱しこの温度に 1 時間保持. (3) 冷却. (4) 純金屬錫 1.5 g を加へ再び石英管に返す. (5) 上記の操作と同様の加熱操作をとる. 但しこの場合真空でなく窒素ガス中に操作, 15 分間保持. (6) 室温迄冷却. (7) 坩堝はデシケーター中に保存し必要に應じ實驗に供する.

(B) 白試験 (1) 試料を添加せず實際定量の如く進み炭酸ガス吸収管の増量に依りこれを求む.

(C) 操作: (1) 装置を整備し, (2) 活栓 M を閉ち N<sub>2</sub> ガスを通ずる. 即ちガスは Hg 安全曇より逃げる. (3) 試料鋼を採取し坩堝を装置中に配す. (4) 活栓 Q' を真空ポンプに通じ管中を真空化し (5) 活栓 M' を 90 度廻轉し直に電氣加熱操作に移り活栓 M' を開き窒素ガスを通じ, ガスは反應管中の壓が大氣壓より僅かに高くなるように通ずる, ここで活栓 M' を開く, 即ちガスは全装置中を流れるに至る. ガス流速 200cc/min. (6) 坩堝の温度は普通 2 分足らずで 1200~1250° となる. この温度は定量終る迄保持, (7) 温度好適となつてから約 15 分間待ち炭酸ガス吸収管をはづし秤量する.

V. 實驗結果

上記の装置及び操作に従つて測定を行つた. 黒鉛坩堝は

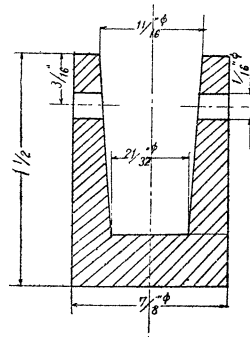


Fig. 6 Graphite Crucible.

Fig. 6 の如く製作に際して材質を検討して後製作せねば白試験値大となる恐れがある. この検討實驗では東海電極製炭素電極ピンを用ひた. 作製坩堝の白試験値を測定した結果 Fig. 7 の如くになつた. Fig. 7 より坩堝は窒素流中 140 分以上空焼きを實施すれば白試験値一定となり分析に使

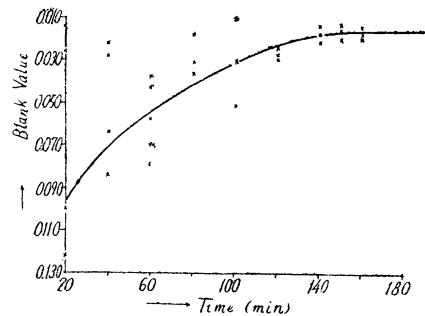


Fig. 7 Blank Value.

し得ることを知った。

Table 3 及び 4 に示すところは、準備せる坩堝を使用し前記の試料につき分析を実施した結果である。

Table 3 Sample No. 6, No. 7 Cast Iron.

Sample No.	Sample Taken (g)	Crucible Blanks (g)	Increase in Weight of Tube (g)	Content (%)
6-1	10.2465	0.0149	0.0285	0.101
2	10.6552	0.0073	0.0113	0.038
3	10.7448	0.0146	0.0037	0.012
4	10.4875	0.0152	0.0026	0.009
5	10.5702	0.0111	0.0030	0.010
7-1	10.2390	0.0104	0.0061	0.0216
2	10.6809	0.0064	0.0051	0.0173
3	10.5234	0.0032	0.0030	0.0103

Table 4 Sample No. 3, No. 4, No. 5, No. 8 Steel.

Sample No.	Sample Taken (g)	Crucible Blanks (g)	Increase in Weight of Tube (g)	Content (%)
3-1	4.8543	0.0064	0.0015	0.011
2	4.8446	0.0037	0.0008	0.006
3	4.7762	0.0160	0.0012	0.009
4	4.8495	0.0125	0.0014	0.010
4-1	4.7834	0.0080	0.0052	0.038
2	4.8628	0.0056	0.0021	0.016
3	4.8724	0.0028	0.0008	0.006
4	4.8239	0.0035	0.0026	0.018
5	4.8614	0.0253	0.0025	0.018
5-1	4.9186	0.0210	0.0036	0.026
2	4.8023	0.0125	0.0118	0.088
3	4.8506	0.0145	0.0127	0.092
4	4.7652	0.0167	0.0087	0.066
8-1	11.2065	0.0047	0.0031	0.0100
2	10.6764	0.0055	0.0029	0.0098
3	10.8335	0.0091	0.0026	0.0087
4	11.3889	0.0126	0.0045	0.0143
5	11.3657	0.0120	0.0029	0.0093

Fig. 8 は鑄物試料に就ての分析結果を分布的に示したものである。No. 7 は最初の I, II, III を除き IV, V, VI に就て分析したものである。この圖より酸素は湯投入口に集結することが見られる。鋼材に就ての分析結果はTable 4

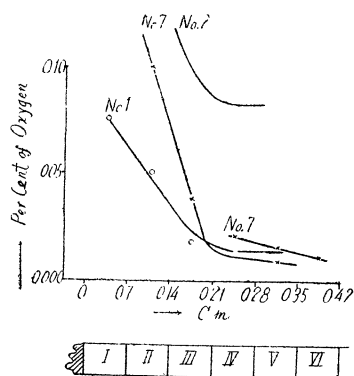


Fig. 8 State of Oxygen .

に示した。

中 No. 3. , No. 4 は炭素鋼, No. 5, 8 は  $\text{Cr-Mn}$  鋼にして化学成分は Table 1 に表示した。

以上記した如く坩堝材質に好適を得るならば、採擇せる種類の分析試料については、本法の應用實施結果は満足であると云へる。なお、著者等はこの装置を改變して鋼中水素の定量に利用せんと計畫し目下研究中である。

## VI. 總 括

(1) 窒素熔融は從來法に比較し正確度に遜色なく、採擇容易にして且つ短時間に結果を得ることが出来る。(2) この方法を平素の工場分析に採擇使用して好適なることを知つた。(3) 測定に準備せる純度高き黒鉛坩堝は窒素氣流中に 140 分以上空焼きすれば白試験値略々一定となり分析に供し得る。

本實驗に關し種々御指導下さつた名古屋大學工學部工業分析化學教室石丸教授及び御援助下されたトヨタ自動車工業株式會社化學試驗課柴田課長、酒井係長に深甚なる謝意を表す。猶本研究に要した經費の一部は文部省科學研究費の補助に負ふた。