

# SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

## 炭化ホウ素原料中の遊離炭素の 定量分析方法

Method for Quantitative Analysis of Free  
Carbon in Boron Carbide Raw Materials

池 上 克 重  
Katsushige IKEGAMI

延 原 誠 二  
Seiji NOBUHARA

内 田 茂 樹  
Shigeki UCHIDA

## 品川技報

# 炭化ホウ素原料中の遊離炭素の定量分析方法

## Method for Quantitative Analysis of Free Carbon in Boron Carbide Raw Materials

池 上 克 重<sup>\*1</sup>  
Katsushige IKEGAMI

延 原 誠 二<sup>\*2</sup>  
Seiji NOBUHARA

内 田 茂 樹<sup>\*3</sup>  
Shigeki UCHIDA

### 要 旨

炭化ホウ素原料の純度を決定するうえで不純物の遊離炭素の定量分析は重要である。JIS R 2015 規格には湿式酸化分解－電量法を用いた遊離炭素の定量分析方法が規定されている。JIS規格にしたがって定量分析を行ったところ、概略の手順はJIS規格にしたがえるが、いくつかの点で精度を確保できないことがわかった。湿式酸化分解時の温度をJIS規格に依らず適切に設定すること、酸化分解で発生するCO、CO<sub>2</sub>ガスをすべてCO<sub>2</sub>ガスに変える工夫をすること、また、炭化ホウ素自身の分解を制御できる適切な原料粒度で分析を行うこと、その他の改善点を見出した。

### Abstract

When the purity of boron carbide raw materials is determined, it is important to quantitatively analyze the free carbon impurity. The method of wet chemical oxidation and coulometric analysis for the determination of the free carbon is provided in JIS R 2015 (Japanese Industrial Standards). In this study, it was found that the quantitative analysis could be performed approximately according to the JIS. However, the JIS has some problems about the accuracy of analysis. These problems were improved by the following countermeasures. : Selecting the optimum temperature during the wet chemical oxidation process, although it is different from that specified in JIS. Changing the CO and CO<sub>2</sub> gas generated in the process to all CO<sub>2</sub> by a small improvement in the apparatus. Selecting the optimum particle size of the samples in order to control the wet chemical oxidation speed of boron carbide to obtain a constant speed. Using the appropriate device and procedures with other improvements.

### 1. はじめに

炭化ホウ素原料は、黒鉛が含有されている耐火物を中心に副原料として広く使用されているが、その原料の品質評価方法として、2007年に「JIS R 2015：耐火物用炭化ホウ素原料の分析方法」のJIS規格が制定されている。この規格は、2004年の

### 1. Introduction

Boron carbide raw materials are used for the auxiliary materials of various refractories – mainly those containing carbon. In order to evaluate the chemical quality of the raw materials, JIS R 2015 “Methods for chemical analysis

\*1 技術研究所 試験センター 主任研究員 Managing Research Engineer, Testing & Evaluation, Research Center

\*2 技術研究所 試験センター Testing & Evaluation, Research Center

\*3 試験センター長 工学博士 Dr. Eng., Manager, Testing & Evaluation, Research Center

ISO/TC33/WG17とCEN/TC187/WG4の合同会議において、耐火物技術協会にドイツから炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) 分析の国際共同実験の参加要請があり、その共同実験に参加したことが大きなきっかけとなって制定された<sup>1)</sup>。

炭化ホウ素原料の純度評価をするためには、ホウ素と結合していない炭素（非晶質炭素、有機炭素などを含む）のような遊離炭素の分析が非常に重要な分析項目の一つになる。耐火物に含有される炭素を分析する方法として、国内では、ほとんどが抵抗加熱方式、または高周波加熱方式による燃焼炉を用いた赤外線吸収法による分析装置で測定されている。しかし、この方式では、炭化ホウ素原料中の炭化ホウ素と遊離炭素を分離して燃焼することができないため、炭化ホウ素原料の純度を精確に推定することができなかった。

これに対して、2007年に制定されたJIS R 2015では、遊離炭素の分析方法に湿式酸化分解－電量法が採用されている。湿式酸化分解を用いて炭素を選択的に酸化し、電量法によって測定すれば遊離炭素をより精確に分析することができる。しかし、この分析方法に使用される電量法による炭素分析装置は国内では製造販売されていないため、規格があっても当社では分析する機会がなかった。そこで、ドイツbehr社から装置を導入して、JIS規格に沿った炭化ホウ素原料中の遊離炭素の分析が精度よく実施できるのか、また、分析上の問題点がないのかなどを検討した。

## 2. JIS R 2015による炭化ホウ素分析方法採用にあたっての課題

これまでに電量法による炭化ホウ素原料中の炭素分析の報告例はほとんどなく、JIS規格だけではわからない器具類の作製、分析条件の設定適否、実際の測定手順などの検討が必要であった。また、湿式酸化分解には酸化力の強い酸化分解溶液を用いるため、それによって炭化ホウ素も酸化される可能性が考えられる。そのような影響も検討する必要がある。

そこで、遊離炭素量が認証されている標準物質を用いて精度の高い分析を行う条件について検討

of boron carbide raw materials for refractory products” was standardized in 2007. The start of drawing up the standard was that the TARJ (The Technical Association of Refractories, Japan) granted the request in a joint meeting of ISO/TC33/WG17 and CEN/TC187/WG4 in 2004 and joined in the round robin of boron carbide analysis<sup>1)</sup>.

In order to determine the purity of boron carbide raw materials, it is important to analyze the free carbon content including amorphous carbon, organic carbon and so on, which have no bond with boron. The carbon content in refractories is usually analyzed by infrared (IR) method using a resistance furnace or a high-frequency induction furnace in Japan. However these methods are not effective for determining the purity of boron carbide raw materials with high accuracy. Because the boron carbide and the free carbon present in raw materials can not be separately burnt.

The JIS R 2015 standardized in 2007 describes that the method for wet chemical oxidation and coulometric analysis is applicable for the determination of the free carbon content. When a free carbon is selectively oxidized by wet chemical oxidation and the oxide is analyzed by coulometric method, the free carbon can be analyzed with a high accuracy. However the coulometric apparatus required for free carbon analysis is not sold in Japan. We have had no chance to analyze according to the standard. So we purchased an apparatus made in behr Labor-Technik GmbH, Germany. In this study, the accuracy of the JIS analysis for free carbon in boron carbide raw materials was investigated, and the problems with the analysis were identified.

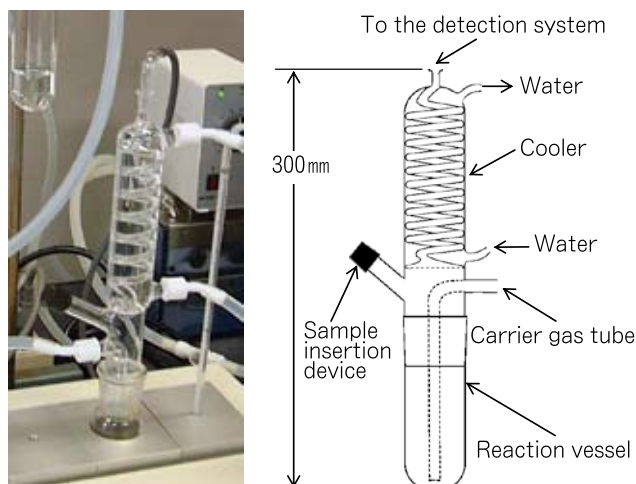


Fig. 1 Reaction vessel and gas cooler for wet chemical oxidation.

し、いくつかの炭化ホウ素原料の分析を実施した。

### 3. 湿式酸化分解－電量法による炭素分析の原理

分析について示す前に、湿式酸化分解－電量法の原理について述べる。

湿式酸化分解－電量法は、炭化ホウ素の試料をクロム酸・硫酸・ヨウ素酸溶液中で100℃に加熱し、式(1)で示される酸化分解によって生成した二酸化炭素を電量法によって求める方法である<sup>1)</sup>。

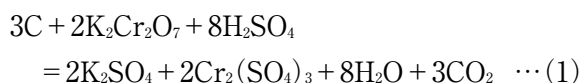


Fig. 1に湿式酸化分解容器の外観写真を示す。湿式酸化分解容器は、JIS規格の概略例図<sup>1)</sup>を参考に作製したものである。Fig. 1によって生成される二酸化炭素は、ガスポンプにより窒素ガスとの混合物となって冷却され、電量法炭素分析装置に送られる。

電量法炭素分析装置は、(1)により生成された二酸化炭素から炭素を分析・定量するための装置である。電量法（クーロメトリー）の反応は、陰極セルにCO<sub>2</sub>が流入することで生じる。

Fig. 2に陰・陽極セル電解液反応図を示す。この分析では電解溶液として20%過塩素酸バリウム

## 2. Problems with the Analysis Method Used for Boron Carbide Raw Materials

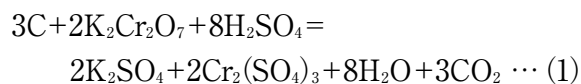
Very few technical reports have been written about the analysis of carbon in boron carbide raw materials by coulometric method. Therefore, the designs of laboratory glassware and analysis apparatuses, measurement conditions, and the sequence of procedures, which the JIS does not describe in details, need to be examined. In addition, boron carbide raw materials would also be oxidized by the strongly oxidizing solution which is used for wet chemical oxidation. Such problem must be investigated, too.

In this study, the analytic conditions which were able to provide results with high accuracy were examined by using certified reference materials for free carbon and some boron carbide raw materials.

### 3. Principle of Carbon Analysis by Wet Chemical Oxidation and Coulometric Method

First, the principles of wet chemical oxidation and coulometric method are described, previous to describing the analysis procedure.

When a boron carbide sample is put into chromic sulfuric iodic acid solution heated at 100℃, free carbon present in the sample is oxidized to carbon dioxide whose quantity is analyzed by coulometric method according to equation (1)<sup>1)</sup>.



The appearance of the reaction vessel assembly for the wet chemical oxidation is shown in Fig. 1. The vessel was made referring to a schematic diagram in the JIS<sup>1)</sup>. The carbon dioxide gas which is produced in Fig. 1 is cooled mixing with a nitrogen gas and conveyed to the

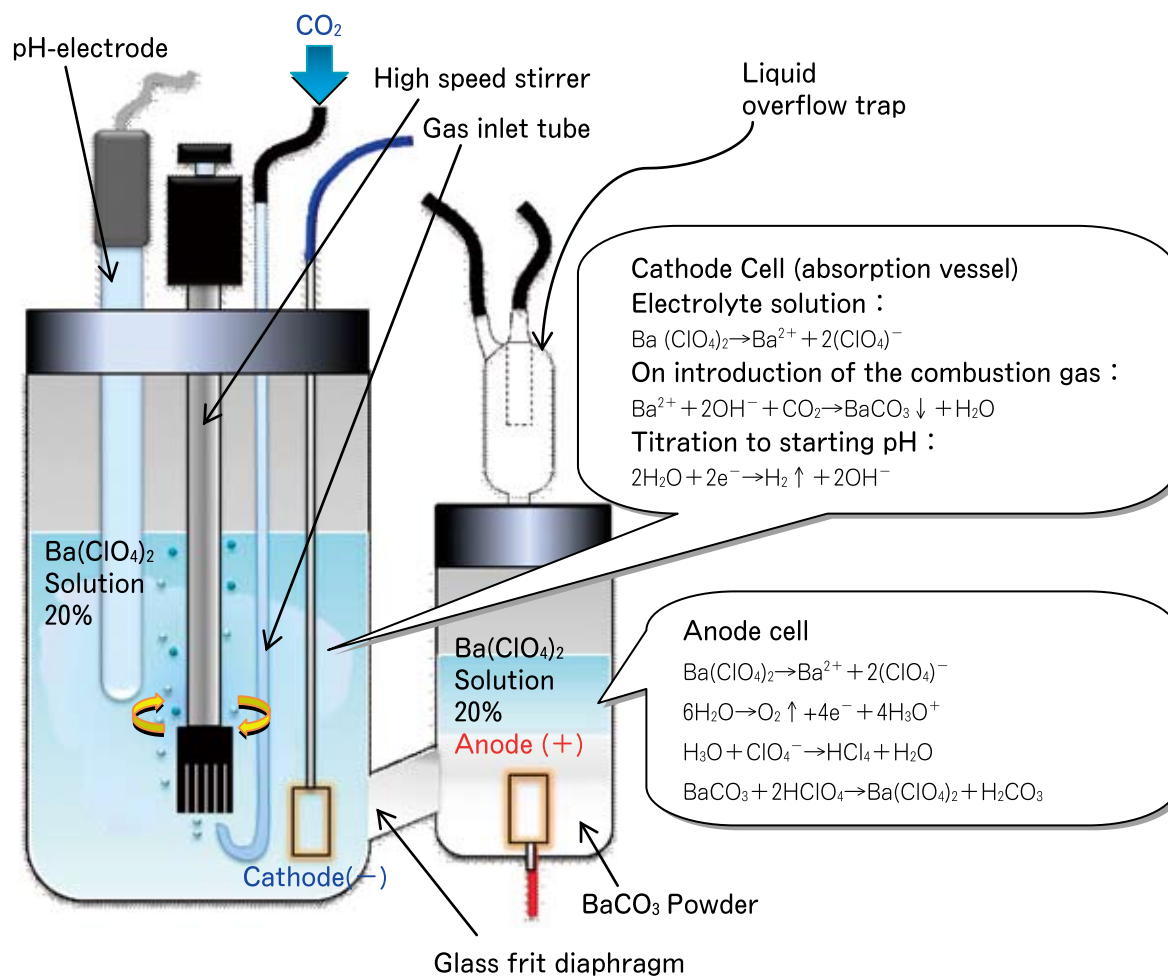


Fig. 2 Reaction in a cathode cell and an anode cell.

溶液が用いられる。過塩素酸バリウムは溶液中ではバリウムイオンと過塩素酸イオンとして存在している。このなかに二酸化炭素が導入されると式(2)にしたがって炭酸バリウムが析出する。



式(2)の反応で水酸化物イオンが消費されるため一時的にpHが下降し、この変化はpH電極で検出される。また、式(2)の反応にともなって消費される水酸化物イオンは、陰極から電子が供給されることで補償される(式(3))。



coulometric apparatus by gas pump.

The quantitative determination of a free carbon is carried out in the coulometric apparatus which can directly analyze the carbon dioxide produced according to (1). The electrode reaction of coulometric method enables due to  $\text{CO}_2$  flowing cathode cell.

An electrolytic reaction device and a reaction process in cathode and anode cells are shown in Fig. 2. Barium perchlorate solution of 20% by mass is prepared as the electrolyte solution. The solution is separated into barium ion and perchlorate ion. When carbon dioxide is supplied to the solution vessel, barium carbonate deposits according to equation (2).

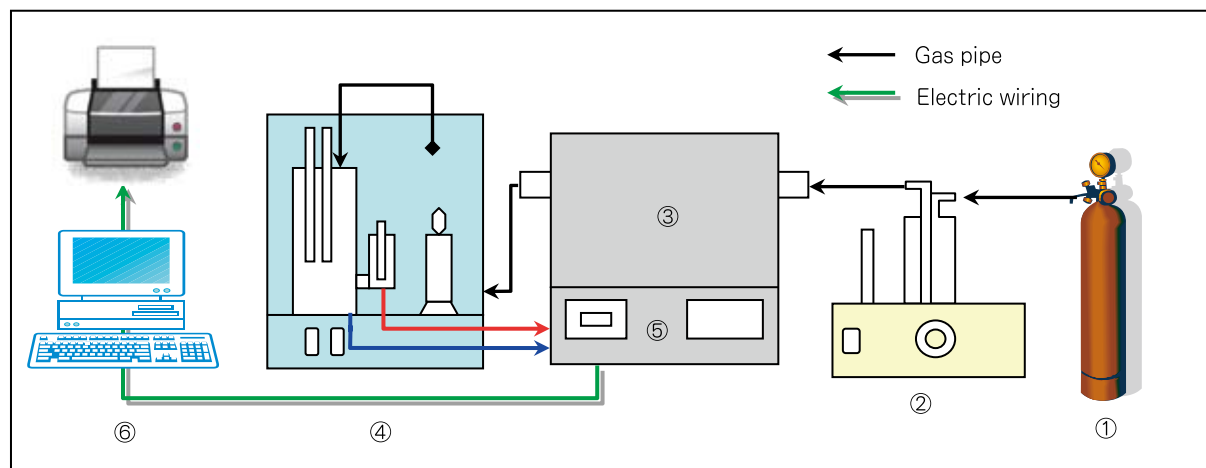


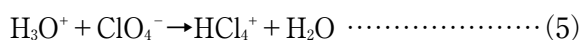
Fig. 3 Schematic diagram of chemical analysis for boron carbide.

- ①: Nitrogen gas bombe, ②: Wet chemical oxidation apparatus (Fig. 1) with heater,  
 ③: Electric furnace, ④: Coulometric titration device (Fig. 2) with gas pump,  
 ⑤: Coulometric detector, ⑥: Computer and printer

陰極への電子は陽極から供給される。陽極では、電子の放出にともない水が酸素とオキソニウムイオンに解離する(式(4))。



式(4)で生成した電子が陰極に供給される一方、陽極における電解溶液中の電荷のバランスは式(5)、(6)で示される炭酸バリウムの消費によって補償される。



これらの反応において発生する電解電流を測定することで、二酸化炭素を定量することができる。

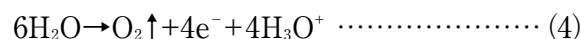
Fig. 3に分析装置全体の構成図を、Fig. 4に電量法炭素分析装置の外観写真を示す。電量法炭素分析装置（以下は、クーロメトリー分析装置という）は、①N<sub>2</sub>ガスボンベ、②湿式酸化分解容器、加熱器、③燃焼炉（抵抗加熱）、④電量滴定装置及びポンプ部、⑤電量検出器、⑥データ処理部などで構成されている。今回使用した電量法による分析装置は、ドイツbehr社製である。なお、燃焼炉



Equation (2) indicates that hydroxides are consumed, whereby the pH temporarily lowers. The pH change is detected by pH electrode. Then, according to (3), the hydroxides are compensated by electrons supplied from the cathode.



Electrons are moved the cathode to the anode. In the anode and also, the distilled water is dissociated to give oxygen molecules and oxonium ions while emitting electrons, as shown in equation (4).



Electrons which are generated according to (4) are supplied to the cathode. In the anode, the electric charge of the electrolyte solution is compensated for by the consumption of barium

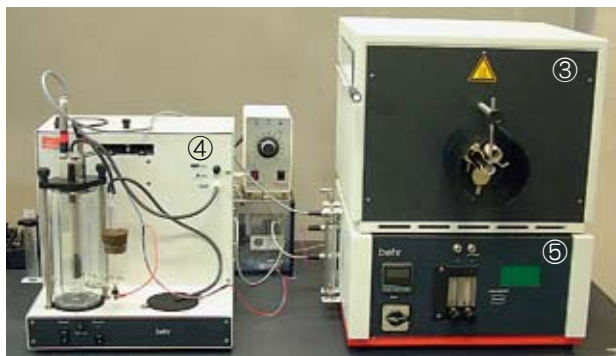


Fig. 4 Coulometric titration device, electric furnace, and coulometric detector made by behr Labor-Technik GmbH. Indicated numbers ③, ④, and ⑤ are correspond to Fig.3.

③は導入した装置に付属していたもので、燃烧炉を用いる方式での炭素分析に用いることを目的としている。

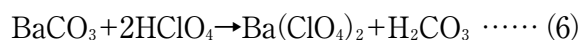
#### 4. 実験

##### 4. 1 試薬の準備

実験を行うにあたって、試薬の準備は以下の手順で実施した。

- ①キャリアガスにN<sub>2</sub>ガス（純度99.99%）を用いた<sup>1)</sup>。
- ②湿式酸化分解溶液（クロム酸・硫酸・ヨウ素酸溶液）は、二クロム酸ナトリウム・二水和物と硫酸およびヨウ素酸カリウムを用いて次のようにして作製した。1000ml容器のビーカーに二クロム酸ナトリウム・二水和物22gを入れ、次に水300mlを加えて溶解した後、注意しながら硫酸700mlを加える。これを150±10℃で30分間加熱する。この時に、ヨウ素酸カリウム10gを加え溶解する。この溶液は、常温に冷却した後ガラス容器に保存する<sup>1)</sup>。
- ③酸化分解ガス吸収溶液に用いる陰極セル部の試薬は、過塩素酸バリウム200gに蒸留水1Lを加え溶解して作製した。また、陽極セル部の試薬は、過塩素酸バリウム溶液に炭酸バリウムの粉末を加えて作製した。
- ④試料を湿式酸化分解容器に投入するための容器として、アルミ箔（JIS規格ではφ6×15mmのア

carbonate, as shown in (5) and (6).



The measurement of the electrolytic current which is produced by reactions of the above can quantitatively determine the carbon dioxide.

The schematic diagram of an entire analyzer is shown in Fig. 3 and the appearance of coulometric device is shown in Fig. 4. The coulometric apparatus for the quantitative determination of carbon is composed of a nitrogen gas cylinder (①), a vessel for wet chemical oxidation (②), combustion tube/ resistance furnace (③), coulometric titration device and pump for drawing off the combustion gases (④), coulometric detector (⑤) and computer (⑥). The combustion furnace (③), which was an attachment device for the determination of carbon by combustion technique, was used for this study with coulometric technique.

#### 4. Experiment

##### 4. 1 Reagents

Reagents were prepared according to the procedure below.

- ①The carrier gases were nitrogen ones with a purity of 99.99%<sup>1)</sup>.
- ②Wet chemical oxidation solution which was a chromic-sulfuric-iodic acid mixture was prepared from sodium dichromate dihydrate, sulfuric acid and potassium iodate according to the following procedure. 22g sodium dichromate dihydrate was put in 1000ml vessel and dissolved in 300ml distilled water. Then 700ml sulfuric acid was poured into the vessel with care, before heating at 150±10℃ for 30min. During heating, 10g potassium iodide was dissolved in the solution. This

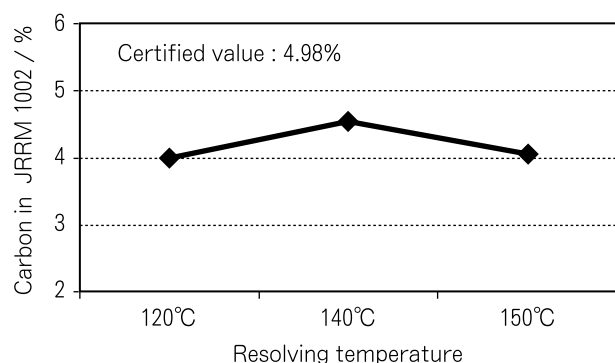


Fig. 5 Analytical value of carbon in JRRM 1002 certified reference material when changing resolving temperature in wet chemical oxidation process.

ルミニウムカプセルが推奨されている。)が適していた。測定条件を評価するための標準物質として、JIS R 2011に準拠した炭素分析装置校正用標準物質系列のJRRM1002（遊離炭素認証値4.98%の溶融シリカ粉末）を用いた。

#### 4. 2 分解温度と分析値の検討

予備的検討で、分解反応時間はJISに示された値（120分）より短い50分とした。その上で、分解温度（JISでは100℃）の適正化を図った。

Fig. 5に湿式酸化における分解温度と分析値の検討結果を示す。分解温度の影響について、加熱器の温度を上げた120℃で4.00%とJRRM1002標準物質の遊離炭素認証値（4.98%）に比べ低い値となった。さらに140℃まで分解温度を上げると4.52%と高い値になったが、150℃に上げると4.08%と逆に低い値になった。

150℃で分解した際の測定値について、150℃での測定中わずかな白煙の発生が観察され、硫酸が何らかの影響を与えたものと考えられる。さらに、いずれの値も認証値を下まわった理由として、試料の酸化分解において、一部でCO<sub>2</sub>が生成されずにCOとして生成されている可能性も考えられるため、燃焼による白金触媒装置（酸化器）の利用を検討した。燃焼による炭素分析のために設置されている燃焼炉 {抵抗加熱 (Fig. 3 ③)} を転用して、燃焼管のなかに白金線を入れ酸化器とした。その結果、Table 1に示すように認証値に近

solution was stored in a glass container after cooling to R.T<sup>1)</sup>.

- ③The reagent in the cathode cell for absorbing oxidation decomposable gas was made by dissolving 200g barium perchlorate in 1L distilled water. The reagent in the anode cell was made by adding barium carbonate powders to barium perchlorate solution.
- ④A container made of aluminum was used to enclose the powdered sample which was fed into the wet chemical oxidation vessel. Though JIS R 2015 standard describes a  $\phi 6 \times 15$ mm aluminum capsule as the container, aluminum foil was suitable for the purpose. JRRM1002 - fused silica powders containing carbon with a certified value of 4.98% - which is a certified reference material for free carbon analysis conforming to JIS R 2011 was used as reference materials for determining the measurement conditions.

#### 4. 2 Resolving temperature and analyzed data

Based on the preliminary experiment, the resolving time was set to 50min shorter than the 120min determined in the JIS. The appropriate resolving temperature was examined at a given time, although the JIS described the resolving temperature of 100℃.

Data analyzed in accordance with the resolving temperature are shown in Fig. 5. Results depended on the resolving temperature. 4.00% of the analyzed data at 120℃ was lower than 4.98% of the JRRM1002 certified reference material. When the resolving temperature rose to 140℃, the analyzed data was 4.52% higher than that at the lower temperature. However, when the resolving temperature rose even higher to 150℃, the analyzed data dropped to 4.08%.

Data analyzed at 150℃ might be affected by sulfuric acid, because white smoke was

**Table 1 Analytical value of carbon in JRRM 1002 under the condition of resolving temperature at 140°C using electric furnace with platinum catalyst at 900°C**

| Item \ Sample name | JRRM1002 / mass%<br>(Certified Value 4.98%) |      |
|--------------------|---------------------------------------------|------|
| Free carbon        | n-1                                         | 5.03 |
|                    | n-2                                         | 5.11 |

い値を得ることができた。なお、JIS規格には、100°Cでの酸化分解温度が規定されているが、上記の検討より、この温度では酸化分解が十分でないことから、以後の分析では140°Cに調節するように変更した。

#### 4. 3 測定手順

いくつかの予備検討を元に、以下の測定手順を採用することにした。

湿式酸化分解容器の加熱器を $140 \pm 5^\circ\text{C}$ になるように調節する。

湿式酸化分解容器にクロム酸・硫酸・ヨウ素酸溶液40mlを加え、 $\text{N}_2$ ガスを $0.5 \sim 0.8\text{L}/\text{min}$ 流しながら10分間予備加熱する。 $(\text{N}_2$ ガス流量設定は、クーロメトリ分析装置のガスポンプ流量に対してわずかに過剰に流す。)

必要量(100mg程度)の試料をはかり取り、アルミ箔で包む。

この試料を湿式酸化分解容器の試料投入口から分解溶液中に投入する (Fig. 3 ②)。

発生したガスを燃焼炉中の酸化器 (Fig. 3 ③)に通し、さらに電量滴定装置に導く (Fig. 3 ④)。

該装置で得られた電量値を測定し記録する (Fig. 3 ⑤)。

この加熱を約50分 (JIS規格では120分になっている。) 続け、クーロメトリ分析装置の単位時間あたりの電量値 (カウント/時間) が一定量になったことを確認する。

空試験 ( $\text{C}_{\text{Blank}}$ ) は、試料を用いないで同様の操作を行う。

#### 5. 遊離炭素の算出方法

Fig. 6に、炭素分析用標準試料JRRM1002を用いたときの電流値から換算される炭素質量の積算値

observed a little during measurement. Moreover, the reason why each data figure is lower than the certified value must be because a part of the products changes not to  $\text{CO}_2$  gas, but to CO gas during wet chemical oxidation process. So a combustion tube which was equipped with an oxidation reactor made of platinum catalyst unit should be effective. The resistance furnace shown in Fig. 3 ③, which was originally used for the carbon analysis by the combustion method, was usable for this purpose as the oxidation reactor with platinum wires in the combustion tube. As a result, data obtained was closer to the certified value, as shown in Table 1. On the other hand, JIS R 2015 specified  $100^\circ\text{C}$  as the resolving temperature. However, the temperature was not effective in causing the oxidation decomposition. Therefore, the resolving temperature was fixed to  $140^\circ\text{C}$  in the following experiment.

#### 4. 3 Procedure for measurement

The following procedure was determined in consideration of to the other preliminary studies as well.

- Adjust the heater of the wet chemical oxidation apparatus to  $140 \pm 5^\circ\text{C}$ .
- Preheat the wet chemical oxidation vessel with 40ml of chromic sulfuric iodic acid solution for 10 minutes while flowing  $0.5 \sim 0.8\text{L}/\text{min}$  of nitrogen gases. The nitrogen gas flows rate is adjusted to be set slightly higher than the pump rate of nitrogen gas conveyed to the coulometric apparatus.
- Weigh out the required amount of a sample and wrap it in aluminum foil.
- Put the sample into the wet chemical oxidation solution through the inlet of the vessel shown in Fig. 3 ②.
- Guide gases generated in the vessel to the oxidation reactor in the combustion tube shown in Fig. 3 ③ and to the coulometric

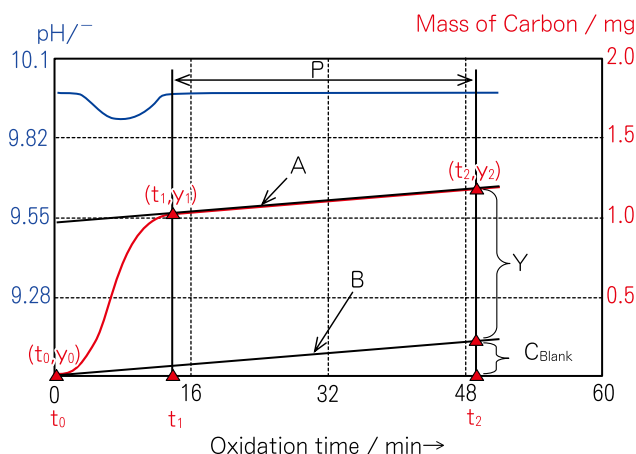


Fig. 6 Calculation procedure for free carbon in JRRM1002 derived from graphical data obtained by coulometric titration.

(電量積算値)の時間変化(積算曲線)を示す。この積算曲線をもとに、 $C_{\text{Blank}}$ の補正による遊離炭素含有量の算出方法を検討した。

Fig. 6で、pH曲線が初期値のpH10に戻る時間を $t_1$ 、そのときの電量積算値を $y_1$ とし、積算曲線が直線とみなせる最も遅い時間を $t_2$ 、そのときの電量積算値を $y_2$ とする。ここで、点 $(t_1, y_1)$ と点 $(t_2, y_2)$ を結ぶ直線Aをそのまま平行移動して原点 $(t_0, y_0)$ を通るように直線Bを引くと、時間 $t_2$ のときの直線Bの値が $C_{\text{Blank}}$ (空試験)となり、 $y_2 - C_{\text{Blank}}$ 、すなわち、Yが試料中の遊離炭素含有量となる。

## 6. 分析データについての考察

Fig. 7(a), (b)にJRRM1002と $B_4C$ 原料の測定結果を示す。Fig. 7(a), (b)において、測定開始からすぐに積算曲線が上昇しpH曲線が変化している区間A0が遊離炭素の反応( $C \rightarrow CO_2$ )の時期である。その後、pH曲線が初期値(pH10)に戻った後の積算曲線の直線領域は遊離炭素が反応していない時期を示す。すなわち、 $C_{\text{Blank}}$ だけなので、区間A1とA2は同じ傾きになると考えられる。しかし、図中の区間A1とA2の範囲の積算曲線の傾きを比較すると、区間A2の方が傾きが大きく、区間A1とA2で分析されるC量が異なっていると考えられる。これは、 $B_4C$ 原料では遊離炭素と炭化ホ

titration device shown in Fig. 3 ④。

- Record the value of the coulometric detector shown in Fig. 3 ⑤。
- Heat the sample for about 50 minutes to produce reactants, although the JIS provides 120 minutes and confirms that the coulometric values per unit time, which are counts per unit time, become constant with the lapse of time.
- Carry out similar operations for a blank test without any sample ( $C_{\text{Blank}}$ ).

## 5. Calculation of Free Carbon Content

The results are provided as the integrated value of carbon mass which is converted from coulometric counts. The determination method for free carbon which is specified in a certified reference material of JRRM1002 for analyzing carbon is demonstrated by a coulometric integrated curve for carbon and a  $C_{\text{Blank}}$  of the blank test for correction.

In Fig. 6,  $t_1$  is the time point returning to 10 of the initial pH, and  $y_1$  is the carbon mass at that time.  $t_2$  is the end time point on the integrated curve which is similar to a straight line and  $y_2$  is the carbon mass at that time. Then, straight line B is made moving in parallel with straight line A joining the point  $(t_1, y_1)$  and the point  $(t_2, y_2)$  and drawn to pass the origin  $(t_0, y_0)$  by extrapolation. The  $C_{\text{Blank}}$  is equal to y-coordinate value on the straight line B at the given  $t_2$ . Therefore,  $y_2 - C_{\text{Blank}} = Y$  is the free carbon content in the sample.

## 6. Discussion of Coulometric Data

The results for a JRRM1002 sample and a  $B_4C$  raw material are shown in Fig. 7(a) and (b), respectively. As shown in Fig. 7(a), (b), the period A0, in which the integrated curve of carbon mass rises while the pH curve is changing just after the start of measurement,

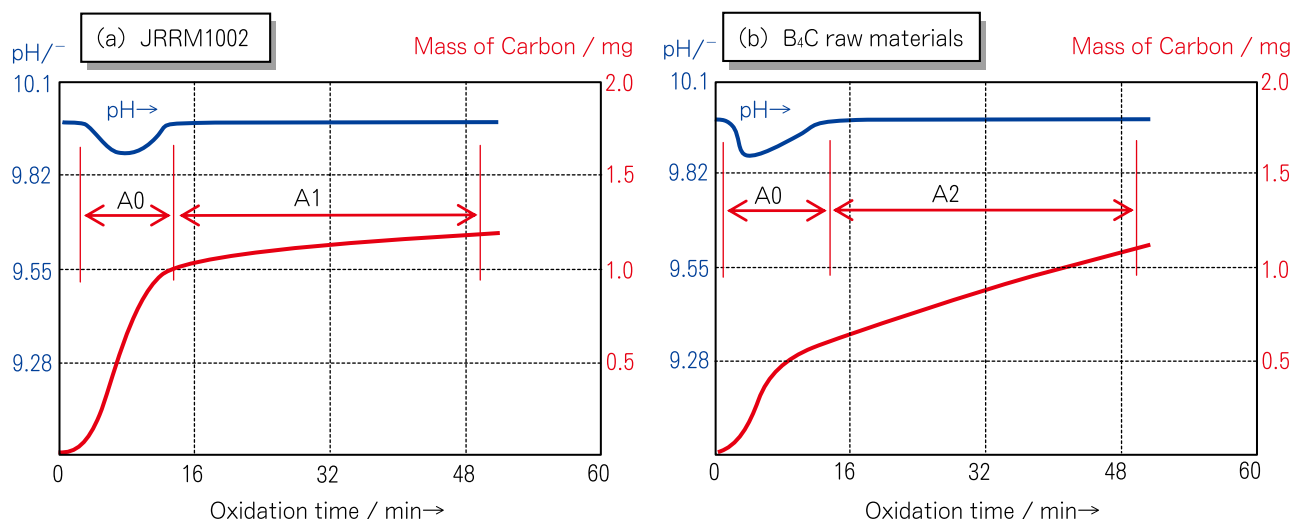


Fig. 7 Graphical data obtained by coulometric titration.

**Table 2** Boron dissolution in chromic sulfuric iodic acid solution from B<sub>4</sub>C raw materials  
Dissolution amount is represented by compound (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quantity

| Temp                                  | 20°C/1h | 100°C/1h | 140°C/1h |
|---------------------------------------|---------|----------|----------|
| Item                                  |         |          |          |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / mass% | 0.26    | 2.47     | 15.90    |

ウ素 (B<sub>4</sub>C) が分解されており、遊離炭素がなくなった後も継続するB<sub>4</sub>Cの分解によって発生する炭素 (C<sub>B<sub>4</sub>C</sub>) が積算され続けているとすれば、区間A2の方の傾きが大きいことが説明できる。

この分解の確認実験として、B<sub>4</sub>C原料をクロム酸・硫酸・ヨウ素酸溶液が20ml入ったビーカーに100mgはかり取り、室温 (20°C)、100°C、140°Cで1時間放置し、そのクロム酸・硫酸・ヨウ素酸溶液に分解され溶出したホウ素量をICPで測定した。Table 2にクロム酸・硫酸・ヨウ素酸溶液の酸化分解による溶出結果を示す。分解条件となる140°Cでは明らかにクロム酸・硫酸・ヨウ素酸溶液によってB<sub>4</sub>Cが分解されてホウ素が溶出していることが確認された。

これより、炭化ホウ素中の遊離炭素含有量 (C<sub>free</sub>) を求めるためにはC<sub>Blank</sub>に加えてC<sub>B<sub>4</sub>C</sub>も補正する必要があることがわかった。ここで、Fig. 7(b)において遊離炭素反応後の積算曲線の区間A2がほぼ直線であることから、炭化ホウ素

corresponds to the period causing the reaction of free carbon by converting C to CO<sub>2</sub>. After the pH returns to 10 of the initial pH, the integrated curve, which is nearly a straight line, shows the period without the reaction of free carbon. Therefore, the inclination of the straight line for the period A1 should be equal to that for the period A2, because data obtained from this period is only C<sub>Blank</sub>. However, as shown in Fig. 7, the inclination for the period A2 is higher than that for period A1. The carbon mass between periods A1 and A2 is different. This problem can be explained as follows. Not only a free carbon but also a carbon produced by the decomposition of B<sub>4</sub>C was analyzed for boron carbide raw material. The carbon (C<sub>B<sub>4</sub>C</sub>) produced by the decomposition of B<sub>4</sub>C which continued after the completion of the free carbon reaction was integrated to make a higher inclination in period A2.

This decomposition was confirmed by experiments. The 100mg sample of a boron carbide raw material was put in the vessel with 20ml chromic sulfuric iodic acid solution. Each of the three vessels prepared was heated at R.T. (20°C), 100°C and 140°C for 1 hour. The boron

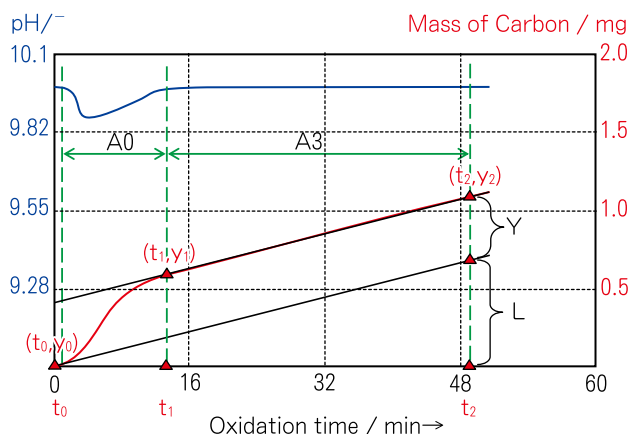


Fig. 8 Calculation procedure for free carbon in  $B_4C$  raw materials derived from graphical data obtained by coulometric titration.

( $B_4C$ ) は同じ速度で分解しているものと推測される。これより、 $B_4C$ の分解速度は一定であると仮定して $C_{B_4C}$ を補正できることがわかった。

次に、 $B_4C$ 原料を用いたときの算出方法を検討した。Fig. 8に示すように、測定開始からすぐに積算曲線が急増し、およそ16分で炭化ホウ素原料中の遊離炭素が酸化される（区間A0）。そこでは、同時に炭化ホウ素も分解されている。測定中ほぼ一定の割合で炭化ホウ素が分解されていると考えられるので、遊離炭素のない区間A3でなるべく測定時間を長く取ることによって、区間A0の電量積算値から分解炭化ホウ素由来の炭素量を精度高く分離することができる。目安としては、区間A3の直線域が30分以上継続した測定条件が必要であった。

以下に $B_4C$ 原料中の遊離炭素含有率 [%] の算出方法を示す。

$$(t_0, y_0) \rightarrow (t_1, y_1) \rightarrow (t_2, y_2) = \text{積算曲線}$$

$$(t_0, y_0) \rightarrow (t_1, y_1) = C_{\text{free}} + C_{B_4C} + C_{\text{Blank}}$$

$$(t_1, y_1) \rightarrow (t_2, y_2) = C_{B_4C} + C_{\text{Blank}}$$

$$t_0 = \text{測定開始}, t_1 = \text{終点}, t_2 = \text{測定終了}$$

$$Y = C_{\text{free}}, L = C_{B_4C} + C_{\text{Blank}}$$

$t_0$ と $y_0$ をゼロとして次式によって求められる。

ion which was eluted into the chromic sulfuric iodic acid solution from the boron raw material decomposed was analyzed by ICP (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry). The elution results are shown in Table 2. It was found that the decomposition and the elution of  $B_4C$  was remarkable at  $140^\circ\text{C}$  of the chromic sulfuric iodic acid solution.

This indicates that the free carbon content  $C_{\text{free}}$  in the boron carbide raw material should be corrected by using both  $C_{\text{Blank}}$  and  $C_{B_4C}$ . In addition to this, the decomposition rate of  $B_4C$  is estimated to be constant, because the integrated curve of period A2 is almost similar to the straight line after the completion of the free carbon reaction. Therefore,  $C_{B_4C}$  can be removed from data by using a constant decomposition rate.

The determination method for a free carbon in boron carbide material is demonstrated below. As shown in Fig. 8, the integrated curve increased rapidly just after the start of measurement. All of the free carbon in the boron carbide raw material was oxidized during a A0 period from the start to about 16min. The boron carbide was decomposed together with the free carbon oxidation. It is considered that the boron carbide was decomposed at a nearly fixed ratio during measurement; the content of carbon which was produced by the decomposition of boron carbide was able to be removed from the integrated value in the A0 period with high accuracy under the condition of lengthening in the measurement time in period A3 without free carbon. The optimum measurement condition was to obtain period A3 at which the integrated curve was similar to the straight line for more than 30min.

The calculation method of the content of a free carbon present in a boron carbide raw material is provided below.

$$L = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1} \times (t_2 - t_0) + y_0 = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1} \cdot t_2 \quad \cdots \cdots (7)$$

$$Y = y_2 - L \frac{y_1 t_2 - y_2 t_1}{t_2 - t_1} \quad \cdots \cdots (8)$$

$$X = \frac{Y}{S} \times 100 \quad \cdots \cdots (9)$$

ここに,

$L : C_{B_4C} + C_{blank} \text{ [mg]}$

$Y : \text{炭化ほう素中の遊離炭素含有量 [mg]}$

$S : \text{試料のはかり取り量 [mg]}$

$X : \text{炭化ほう素中の遊離炭素含有率 [mass\%]}$

## 7. 適用範囲

以上の方法を用いて各種炭化ほう素原料の分析を行ってみた。

Table 3に各種炭化ほう素原料中の湿式酸化分解－電量法によって得られた遊離炭素分析結果と燃焼（抵抗加熱）－赤外線吸収法によって得られた全炭素測定結果およびレーザー粒度分析機を使用して測定した平均粒子径（ $D_{50}$ ）を示す。また、Fig. 9に試料の粒度分布を積算値で示す。5種原料とも全炭素はほぼ同じだが、遊離炭素量と粒度分布が異なることがわかった。

Fig. 10に試料No.5の積算曲線とpH曲線を示す。No.5試料の測定において、いくつかの問題点が確認された。問題点の一つ目は、正常に測定できればpHが10に復帰し終点となるが、いつまでたっても戻らない点である。二点目は炭素の電量積算値の区間A4のグラフが直線性を示さず、上に凸の曲

**Table 3 Amount of free carbon obtained by coulometric titration and that of total carbon by combustion - infrared absorption method**

| Sample name<br>Item           | Boron carbide raw materials / mass% |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                               | No.1                                | No.2  | No.3  | No.4  | No.5  |
| Free carbon                   | 0.58                                | 2.86  | 0.50  | 0.32  | 0.69  |
| Total carbon                  | 20.72                               | 21.50 | 21.04 | 20.58 | 20.95 |
| Mean diameter / $\mu\text{m}$ | 35.7                                | 41.5  | 230.4 | 33.3  | 19.0  |

$(t_0, y_0) \rightarrow (t_1, y_1) \rightarrow (t_2, y_2)$  : Points on the integrated curve

$(t_0, y_0) \rightarrow (t_1, y_1) = C_{free} + C_{B_4C} + C_{Blank}$

$(t_1, y_1) \rightarrow (t_2, y_2) = C_{B_4C} + C_{Blank}$

$t_0$  : Measurement start time,

$t_1$  : Time returning to the initial pH,

$t_2$  : End time measurement

$Y = C_{free}, L = C_{B_4C} + C_{Blank}$

Percentage [%] by mass for a free carbon present in boron carbide is provided by the following equation assuming  $t_0$  and  $y_0$  as zero.

$$L = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1} \times (t_2 - t_0) + y_0 = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1} \cdot t_2 \quad \cdots \cdots (7)$$

$$Y = y_2 - L \frac{y_1 t_2 - y_2 t_1}{t_2 - t_1} \quad \cdots \cdots (8)$$

$$X = \frac{Y}{S} \times 100 \quad \cdots \cdots (9)$$

Where :  $L : C_{B_4C} + C_{blank} \text{ [mg]}$

$Y$  : A free carbon content in boron carbide sample [mg]

$S$  : Weight of a sample [mg]

$X$  : Mass fraction of a free carbon content in a sample [mass%]

## 7. Scope of Application

Some boron carbide raw materials were analyzed using the method above.

The results for the free carbon content measured by a wet chemical oxidation - coulometric method, total carbon content measured by a combustion - infrared absorption method and average particle diameter  $D_{50}$  measured by using laser diffraction particles size analyzer in the boron carbide raw material are shown in Table 3. The cumulative distribution of particle volume for each sample is shown in Fig. 9. The total carbon contents of 5 samples were almost the same. However, the difference between respective samples was confirmed for the free

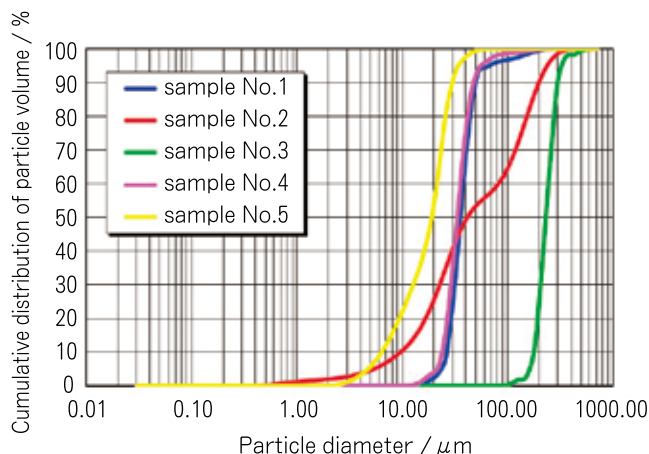


Fig. 9 Cumulative distribution of particle volume for sample No.1 ~ No.5 of B<sub>4</sub>C raw materials.

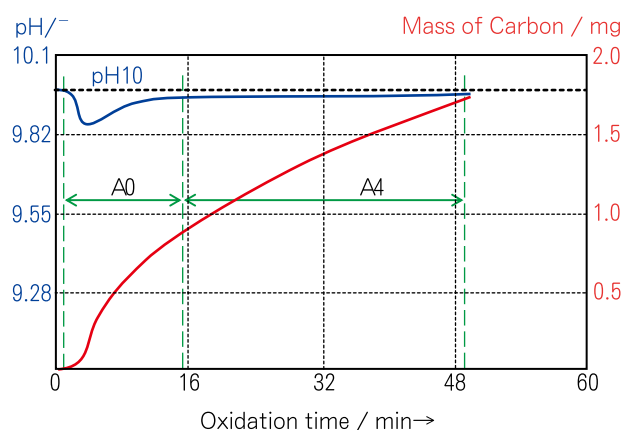


Fig. 10 Analytical results for a sample No.5 of B<sub>4</sub>C raw materials.

線となる現象が見られたことで、三点目は、他の試料に比べ区間A4での積算曲線の増加率が大きいことである。

問題点の三点目から、試料No.5は他試料より炭化ホウ素自身の分解量が多いのではないかと考えられ、一点目のpHが10に復帰しない点はこれで説明できる。pHの低下は、式(2)において水酸化物イオン濃度が低下することで生じる。水酸化物イオン濃度の低下は式(3)に示されるように陰極からの電子の供給によって補償される。しかし、区間A4において炭化ホウ素の分解速度が比較的大きいので、水酸化物イオンの消費速度に電子の供給速度が追い付かず、したがって、pHが10になか

carbon content and the cumulative distribution of particle volume.

The integrated coulometric curve and the pH curve of sample No.5 are shown in Fig. 10. Some problems were cleared from the measured results of a sample No.5. First, the pH did not seem to return to 10 of the initial pH. It was presumed that the measurement had not been carried out normally. Second, the integrated coulometric curve did not show the straight line in period A4, but an upwardly convex curve. Third, the rate of increase of the integrated curve in period A4 was larger than that in the corresponding period for other samples.

The third above point suggests that the amount of decomposed boron carbide in sample No.5 is greater than that in the other samples. This can explain the first point, as follows. The reduction of the hydroxide ion concentration caused the reduction of the pH, as shown in equation (2), and was recovered by the electrons supplied from the cathode, as shown in equation (3). However, the hydroxide ion consumption rate was not able to catch up with the electron supplying speed, because the decomposition speed of boron carbide was relatively faster in period A4. Therefore, the pH did not return to its original figure.

The second above point suggests the effect of the particle size of the boron carbide raw materials. The raw material which was under a certain size accelerated the decomposition speed of boron carbide. However, when the particles were over a certain size, their speed was almost fixed. The reason why the integrated curve increased at the start of period A4 was because the fine particles still remained. The subsequent quantity of carbon analyzed decreased with the decrease in fine particles. So the decomposition speed must be close to a constant value. On the other hand, the behavior of the integrated

なか復帰しないと考えられる。

一方、二点目の積算曲線が直線にならず上に凸の曲線になる点からは、炭化ホウ素の粒子径の影響が考えられる。すなわち、ある粒子径以下の細粒の原料により炭化ホウ素自身の分解が加速度的に増大するが、ある粒子径以上ではほぼ一定割合で炭化ホウ素が分解される。区間A4の初期に積算曲線が増大しているのは、細粒の影響が残っているためであり、その後細粒が減るとともに分析される炭素量が減り、分解速度が一定の割合に近づくとも推定される。また、試料No.2は比較的粒子径の小さいものが多いにもかかわらず、試料No.5のような現象が起こっていない。これは、遊離炭素量が2.86%と高い値を示したことから、小さい粒子径のほとんどが炭化ホウ素ではなく遊離炭素であったためと考えられる。

いずれにしても、今回確立した測定方法で精度の高い信頼できる遊離炭素の分析値が得られるのは、ある程度粒子径の大きい試料であることが示された。

## 8. まとめ

- ・炭化ホウ素原料中の遊離炭素の定量は、JIS R 2015に沿って概略実施できるが、規格のままで精度が得られないことがわかった。
- ・本研究により、キャリアガス（N<sub>2</sub>ガス）の流量、湿式加熱分解時の加熱温度、白金触媒（酸化器）の利用など実際に即した測定条件を設定できるようになり、精度を向上させることができた。
- ・測定中に炭化ホウ素が分解して生成する炭素の量を差し引いて補正を容易にし、分析精度を上げるためには、測定時間を適切に設定することが重要であった。
- ・供試炭化ホウ素原料の粒度が分析精度に影響することが推定された。

curve for sample No.2 was not similar to that for sample No.5 in spite of the relatively many fine particles of sample No.2. It can be suggested that most of the fine particles must not be boron carbide but free carbon, because the high value for the free carbon content of sample No.2 is 2.86 % by mass.

Consequently, particles over a certain size should be used in order to carry out an analysis of the free carbon in a sample for high accuracy by the improved measurement method.

## 8. Summary

- ・ Measurement of the quantity of a free carbon present in boron carbide raw materials can generally be carried out according to the regulations of JIS R 2015. However, it was found that adhering to the standard is not enough to obtain high precision results.
- ・ Experimental precision was improved by optimally adjusting the carrier gas - nitrogen gas - flow rate, obtaining the most effective temperature during the wet chemical oxidation process, and using an oxidation reactor made with a platinum catalyst unit and so on.
- ・ The appropriate measurement time facilitated correction by removing the amount of carbon which was generated by boron carbide decomposition from that of the total carbon measured and provided analytical results with high accuracy.
- ・ The particle size of boron carbide raw materials surely have an effect on analysis accuracy.

## References

- 1) JIS R 2015:2007 Methods for chemical analysis of boron carbide raw materials for refractory products
- 2) K. Ikegami, S. Nobuhara and S. Uchida: Shinagawa Technical Report, 52, 81-86 (2009)