

真空融解黒鉛カプセル法及び不活性ガス融解法による フェロアロイ中の窒素定量

金井 正博[®]， 菊地 正， 古谷 圭一*

(1979 年 3 月 14 日受理)

フェロモリブデン，フェロタンングステン中の窒素定量法に関し，ケルダール法，真空融解法及び不活性ガス融解-熱伝導度測定法の比較検討を行った。フェロモリブデン中の窒素定量値は，白金浴を用いた真空融解黒鉛カプセル法により最高値を得ることができた。フェロタンングステン中の窒素定量値は，ケルダール法が最高値を示し，他の2法は低値を示した。又，他のフェロアロイ中の窒素定量結果を併せて検討し，真空融解黒鉛カプセル法と不活性ガス融解法における窒化物の分解抽出反応機構について考察を行った。その結果次のようなことが分かった。(i) チタン及びバナジウムの炭化物は熔融浴の粘性を著しく増大させ，窒素の浴中拡散速度を大きく低下させるので，これらを母金属とするフェロアロイでは，高温で急速なガス抽出を行う白金浴を用いた不活性ガス融解法が窒素抽出率を向上させるのに有効である。(ii) ニオブ，クロム及びモリブデンの炭化物は熔融浴の粘性を低下させることが少なく，これらを母金属とするフェロアロイでは，炭素及び浴金属により窒化物の分解を促進してガス抽出を行う真空融解黒鉛カプセル法が窒素抽出率の向上に有効である。

1 緒 言

周期表 IVa, Va, VIa 族元素は化学的に活性であることから，鉄鋼製錬における脱酸素，脱窒素剤，あるいは特殊鋼製造における添加剤として有用であり，一般にフェロアロイとして製鋼過程において多く用いられる。

VIa 族元素であるモリブデン，タンングステン及びこれらの窒化物は融点が高く，モリブデン及びタンングステン中の窒素定量は困難とされてきた。しかし，Goward¹⁾は，モリブデン及びタンングステン中の窒素は窒化物の分解圧が高いことから，試料を融解することなく加熱抽出法により定量可能であるとし，Fravenfelder²⁾，Lassner³⁾らもこれについて追試を行い，再現性についても良好な結果が得られたと報告している。ところが，不純物が多く共存し，種々の窒化物の形態を有すると思われるフェロモリブデン及びフェロタンングステン中の窒素定量は報告例も少なく，ケルダール法による窒素定量の検討が，前川ら⁴⁾によってなされているのみであり，新しい定量法の検討が必要である。

本報は，窒素定量法として一般に用いられているケルダール法，真空融解法，そして最近広く用いられるよう

になった不活性ガス融解-熱伝導度測定法による，フェロモリブデン及びフェロタンングステン中の窒素の定量条件及び定量値の比較検討を行うとともに，著者らが既に報告を行った高炭素フェロクロム⁵⁾，フェロニオブ⁶⁾，フェロバナジウム⁷⁾，及びフェロチタン⁷⁾中の窒素定量の結果を併せて検討し，窒素抽出率の向上に対する真空融解法における浴金属及び黒鉛カプセルの使用並びに不活性ガス融解法における浴金属の使用の有効性を，窒化物分解抽出反応機構から考察することを目的とする。

2 実 験

2.1 試料及び試料処理

本実験において用いたフェロモリブデンは，三津和化学薬品(株)より購入したものであり，200 mesh 以下にふるい分けしてあるものをそのままデシケーター中に保存して用いた。フェロタンングステンは朝日商事より購入した1 cm×1 cm×1 cm 大のものを3 mm×3 mm×3 mm 大に粉碎し，石油ベンジンを用いて超音波洗浄後温風乾燥し，デシケーター中に保存して用いた。これら試料の化学組成を Table 1 に示す。

2.2 浴用金属

真空融解法及び不活性ガス融解法において用いた浴用

* 東京理科大学理学部応用化学科：東京都新宿区神楽坂 1-3

Table 1 Chemical composition of samples (%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Sn	Fe	Mo	W
Ferromolybdenum	0.08	1.30	—	0.02	0.05	0.03	—	37.8	60.7	—
Ferrotungsten	0.31	0.07	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	20.8	—	78.7

金属は白金板 (99.99%) 及びモンドニッケル (99.6%) であり, これらを石油ベンジンで超音波洗浄後温風乾燥し, デシケーター中に保存して用いた.

2.3 実験方法

2.3.1 ケルダール法 前川ら⁴⁾の方法により, 硫酸 10 ml, リン酸 10 ml 及び硫酸カリウム 10 g で試料分解を行った. 試料分解後の溶液の蒸留及び滴定操作は JIS 法⁹⁾に準じて行った. 試料採取量は (2~4) g とし, 試料採取量の変化に伴う定量値の変化の有無についての検討も行った.

2.3.2 真空融解法 装置として離合社製定容測圧式金属中ガス分析装置 SHO-II 型を, 又浴用金属として白金及びニッケルを用いて, 試料を直接黒鉛のつぼ中で融解する従来法及び 1 試料ごとに黒鉛カプセル中で融解する黒鉛カプセル法^{5)~7)}により窒素の定量を行った. フェロモリブデンは粉末試料であるので, 従来法ではこれを白金はく⁸⁾に包み込み試料とした. 試料採取量は (0.4~2) g とし, 浴用金属添加量は, 従来法では 15 g, 黒鉛カプセル法では 1 試料ごとに (1~2) g とした. 試料に対する浴用金属の重量混合比は, 従来法では 1 : (7~15), 黒鉛カプセル法ではこれまで報告した結果^{5)~7)}を参考として 1 : 4 とした. ガス捕集時間は窒素の抽出が認められなくなるまでとしたが, フェロモリブデン及びフェロタングステンの場合とも (10~20) 分であった.

真空融解法におけるガス抽出温度を決定するために, 白金浴及びニッケル浴を用いた黒鉛カプセル法により求めた昇温ガス抽出曲線を Fig. 1 に示す.

フェロモリブデンの場合には, 1000°C からガスの抽出が始まり, 白金浴では 1750°C, ニッケル浴では 1850°C 付近で大きなガス抽出は終わっている. この間に幾つかのピークが認められるが, これらは試料中に存在する窒化物, 酸化物によるものと思われる. 又, 白金浴及びニッケル浴いずれの場合にも, 2000°C 付近で Fig. 1 のチャート上には現れない程度のごくわずかなガス抽出の傾向が認められたが, 結果に大きな影響を与える程度の量ではないのでガス抽出温度は 2000°C とした.

フェロタングステンの場合には, ニッケル浴で 1500°C 付近, 白金浴では 1700°C 付近で大きなガス抽出は終わり, 更に 2000°C 付近でフェロモリブデンの場合と

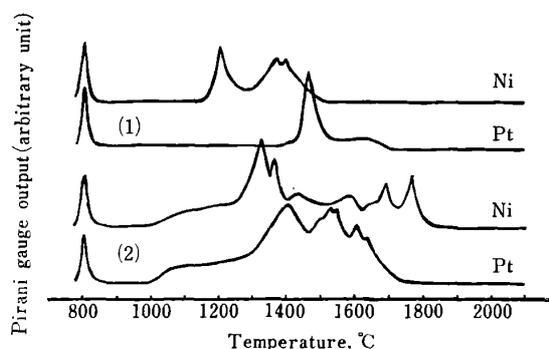


Fig. 1 Gas extraction curves of ferromolybdenum (1) and ferrotungsten (2) by graphite capsule method

Upper leveling element indicates using bath metal

同様のごくわずかなガス抽出の傾向が認められたが, フェロモリブデンの場合と同じ理由によりガス抽出温度を 2000°C とした.

従来法においてもガス抽出温度は黒鉛カプセル法と大差はないものと考えられるので, 従来法でのフェロモリブデン及びフェロタングステンのガス抽出温度も 2000°C とした.

2.3.3 不活性ガス融解-熱伝導度測定法 仏国アダムルロマルジー社製 ITAN-3000 型窒素分析装置を用い, 黒鉛のつぼのみを用いる通常の方法と, 浴用金属を同時添加する方法による検討を行った. この装置による定量条件は, りつぼサイズ 10 mm ϕ \times 20 mm, 加熱抽出時間 45 秒, 加熱時到達温度 3000°C, キャリアーガス流量 200 ml/min とした. この装置の特徴は, 昇温時間及び加熱時間のプログラムが最大 2 分間まで設定可能なこと, 大型のりつぼを使用するため試料を 3 g まで採取できること, りつぼ加熱時における試料の融解状態を観察できることである.

試料採取量は (0.4~1) g とし, 浴用金属添加量は (1~1.5) g とした. 又, 試料に対する浴用金属の添加量は真空融解法による結果を参考として 2.3.2 と同じく 1 : 4 とした.

3 結 果

3.1 ケルダール法

Table 2 にケルダール法による結果を示した.

Table 2 Nitrogen value of ferromolybdenum and ferrotungsten by modified Kjeldahl method

Ferromolybdenum		Ferrotungsten	
Sample wt. (g)	Nitrogen value (%)	Sample wt. (g)	Nitrogen value (%)
1.8230	0.004 ₁	2.0671	0.001 ₅
1.8595	0.004 ₅	1.8013	0.001 ₆
2.0249	0.004 ₀	1.8882	0.001 ₇
2.3807	0.004 ₅	2.0298	0.001 ₅
2.3182	0.004 ₇	4.0754	0.001 ₂
3.0838	0.004 ₇	3.1632	0.001 ₃
3.9348	0.004 ₇		
\bar{x}	0.004 ₅	\bar{x}	0.001 ₅
σ	0.000 ₃	σ	0.000 ₂
c. v.	6.6%	c. v.	12.7%

フェロモリブデン, フェロタングステンともに, 前川ら⁴⁾の方法によれば残さ処理の必要はなく, 分解は比較的容易であった. 分解時間は試料採取量によって異なるが, フェロモリブデンでは試料量が2gで(70~80)分, 3gでは約120分であった. 試料量が4gでは, 約120分でも分解が完了せず, 更に硫酸及びリン酸を10mlずつ加え, 40分間分解を行ったところ, 完全に分解することができた. フェロタングステンでは, 試料量が2gで(90~130)分, (3~4)gでは約150分で分解が終了した. フェロモリブデン及びフェロタングステンいずれの場合にも窒素定量値は試料採取量が変わっても変化せずほぼ一定値を示した.

3.2 真空融解法

Table 3 に真空融解法での従来法及び黒鉛カプセル法による定量値を, 用いた浴用金属ごとにまとめて示した.

フェロモリブデンでは, 白金浴を用いた従来法と浴を用いない黒鉛カプセル法との結果が, 3.1のケルダール法による結果と一致し, 白金浴及びニッケル浴を用いた

Table 3 Nitrogen value of ferromolybdenum and ferrotungsten by vacuum fusion method (wt.%)

Bath	Ferromolybdenum		Ferrotungsten	
	Graphite crucible	Graphite capsule	Graphite crucible	Graphite capsule
Non	{ \bar{x} σ	— 0.004 ₅ (4)†† 0.000 ₈	—	0.000 ₈ (4)†† 0.000 ₁
Ni	{ \bar{x} σ	— 0.005 ₇ (4)†† 0.000 ₅	—	0.000 ₈ (5)†† 0.000 ₁
Pt	{ \bar{x} σ	0.004 ₄ †(4) 0.000 ₉	0.000 ₅ †(4) 0.000 ₁	0.000 ₉ (6)†† 0.000 ₂

† Pt foil was used. †† Parentheses indicates number of determinations

黒鉛カプセル法ではこれより3割程度高値を示し, かつ3.3で述べる不活性ガス融解法による結果よりも1割程度の高値を示した. これらの結果から, 真空融解法において黒鉛カプセルを用い, かつ白金浴及びニッケル浴を使用すれば, 4.2に述べるように試料と浴金属, 更に炭素との反応を促進し, 窒素の抽出率を向上させるのに有効であると考えられる.

フェロタングステンでは, 白金浴を用いた従来法と黒鉛カプセル法とでは定量値に有意な差が認められ, 黒鉛カプセル法による結果が高値を示した. しかし, 黒鉛カプセル法での浴用金属の使用の効果はあまり認められず, かつ定量値は3.1で述べたケルダール法による結果よりも2割程度低値を示した. 真空融解法において, 高温でガス抽出を行う場合には空試験値が低ガス濃度試料の定量値に大きな影響を与える. そこで一般には見掛けの感度を上げるために試料採取量を大きくとる方法が行われるが, 黒鉛カプセルを用いる場合にはその内容積に制限があるためこの方法の適用にも限度がある. 窒素含有率0.001%程度が用いた装置による黒鉛カプセル法の定量下限に当たり, 従って今回実験に用いた試料では心ずし信頼性のある結果が得られたとは言えない.

3.3 不活性ガス融解-熱伝導度測定法

ITAN-3000型装置による窒素定量値を通常分析法と浴用金属を同時添加した場合についてTable 4にまとめた.

Table 4 Nitrogen value of ferromolybdenum and ferrotungsten by inert gas fusion method with an apparatus ITAN-3000 (wt.%)

Bath		Ferromolybdenum	Ferrotungsten
Non	{ \bar{x} σ	0.003 ₇ (13)† 0.001 ₀	0.000 ₅ (22)† 0.000 ₅
Ni	{ \bar{x} σ	0.004 ₅ (7)† 0.000 ₃	0.000 ₆ (6)† 0.000 ₂
Pt	{ \bar{x} σ	0.005 ₀ (3)† 0.000 ₂	0.000 ₅ (2)† 0.000 ₁

Parentheses is the same as for Table 3

フェロモリブデンでは, 浴用金属として白金を用いた場合に, 本法における最高値が得られた. これはケルダール法による結果よりも1割程度高値であるが, 真空融解黒鉛カプセル法による結果よりは1割程度低値であった. これは, 本法が黒鉛カプセル法に比較して加熱時間が短く, 試料と浴用金属及び炭素との反応が十分に行われず, 4.2に述べるc)反応の寄与が小さいためと考えられる.

フェロタングステンでは、浴用金属の有無による定量値の差異は認められず、かつ真空融解法と同様にケルダール法よりも低値を示した。不活性ガス融解法によるこの種の装置は低ガス濃度で積算機構に問題があるため、その定量性には信頼性が欠けることが以前から現場分析において指摘されていたが、本試料の定量値が低値を示すのも同様な理由からではないかと考えられる。

4 考 察

4.1 各種フェロアロイ中の窒素定量結果

Table 5 に著者らが行った各種フェロアロイ中の窒素の定量法及び定量条件をまとめて示し、Table 6 にこれらの定量法及び定量条件によって得られた窒素定量値を示した^{5)~7)}。

真空融解法、不活性ガス融解法などのガス抽出法では真値よりも負の偏りが生じやすく、このため分析値の比較においてはより高い値で、異なる分析法間の結果が一致する値をもってより真値に近いと判断することが妥当と考え、Table 6 の結果は次のようにまとめられる。

フェロチタンでは不活性ガス融解法とケルダール法との結果が、又高炭素フェロクロムでは真空融解黒鉛カプセル法とケルダール法との結果が、他法による結果よりも高値であり、かつ2法の結果が一致している。フェロバナジウムでは不活性ガス融解法、フェロニオブ及びフェロモリブデンでは真空融解黒鉛カプセル法、フェロタ

ングステンではケルダール法の結果が他法よりも高値となっている。

更に、真空融解黒鉛カプセル法と不活性ガス融解法での結果を比較すると、試料によって相反する傾向が認められる。すなわち、フェロニオブ、高炭素フェロクロム及びフェロモリブデンでは、黒鉛カプセル法の定量値が不活性ガス融解法よりも高値を示し、フェロチタン及びフェロバナジウムでは、不活性ガス融解法の定量値が黒鉛カプセル法よりも高値を示した。

以上の結果より、種々のフェロアロイ中の窒素の分析に際しては、それぞれの試料ごとに定量法の選択と定量条件の選定が必要であることが分かった。

4.2 真空融解黒鉛カプセル法及び不活性ガス融解法における窒化物分解抽出反応機構

Table 6 の結果に基づき、真空融解黒鉛カプセル法と不活性ガス融解法における窒化物の分解と窒素の抽出の2機構について考察を行う。

Sloman ら¹⁰⁾ によって提案された真空融解法における窒化物の分解反応機構は Table 7 に示される。これに対して、不活性ガス融解法における窒化物分解反応機構の考察は今までになされていないが、窒素抽出の方法は、不活性ガスキャリアー中、すなわち窒素分圧ゼロの状態、黒鉛るつぼを用いて高温でガス抽出を行う方法であるので、本法においても Table 7 に示した反応機構を適用できるものと考えられよう。

Table 5 Conditions for determination of nitrogen in ferroalloys by using various methods

Sample	Vacuum fusion method						Inert gas fusion method			Kjeldahl method
	Graphite capsule			Graphite crucible			Bath	Sample : bath ratio	Temp. (°C)	Reagent for sample decomposition
	Bath	Sample : bath ratio	Temp. (°C)	Bath	Sample : bath ratio	Temp. (°C)				
Ferrotitanium	Pt-Ce	1 : 2	1900	Ni-Ce	1 : 14	1900	Pt	1 : 4	2800	HCl-H ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄
Ferrovandium	Pt-Ce	1 : 4	1850	Pt-Ce	1 : 50	1850	Pt	1 : 4	2800	HCl-H ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄
Ferroniobium	Pt	1 : 5	1850	Pt-Ce	1 : 6	1850	Pt	1 : 4	2800	HF-HBr-H ₂ O ₂
Ferrochromium	Pt-Ce	1 : 3	1780	Pt-Ce	1 : 30	1780	—	—	2800	H ₂ PO ₃
Ferromolybdenum	Pt	1 : 4	2000	Pt	1 : 15	2000	Pt	1 : 4	3000	H ₂ SO ₄ -H ₂ PO ₃ -K ₂ SO ₄
Ferrotungsten	Pt	1 : 4	2000	Pt	1 : 7	2000	Pt	1 : 4	3000	H ₂ SO ₄ -H ₂ PO ₃ -K ₂ SO ₄

Table 6 Nitrogen content in ferroalloys determined by the methods shown in Table 5 (wt.%)

Method		Sample						
		Ferro-titanium	-vanadium	-niobium	-chromium	-molybdenum	-tungsten	
Vacuum fusion	graphite crucible	\bar{x}	0.003 ₀	0.039 ₃	0.013 ₀	0.026 ₀	0.004 ₄	0.000 ₅
		σ	0.001 ₃	0.001 ₅	0.000 ₅	0.003 ₅	0.000 ₉	0.000 ₁
	graphite capsule	\bar{x}	0.003 ₀	0.041 ₀	0.018 ₅	0.036 ₀	0.005 ₈	0.000 ₉
		σ	0.000 ₄	0.001 _n	0.000 ₈	0.004 ₄	0.000 ₅	0.000 ₂
Inert gas fusion	\bar{x}	0.005 ₁	0.044 ₀	0.014 ₇	0.027 ₀	0.005 ₀	0.000 ₆	
	σ	0.000 ₅	0.000 ₇	0.000 ₅	0.002 ₅	0.000 ₂	0.000 ₁	
Kjeldahl	\bar{x}	0.005 ₁	0.039 ₃	0.013 ₅	0.031 ₁	0.004 ₅	0.001 ₅	
	σ	0.001 ₂	0.000 ₈	0.000 ₄	0.001 ₆	0.000 ₃	0.000 ₂	

Table 7 Decomposition mechanism of nitrides

a) Thermal dissociation	$[Me_xN_y]_s = x[Me]_s + y/2[N_2]_{gas}$
b) Dissolution of nitride in iron or other metal bath	$[Me_xN_y]_s = x[Me]_{sol.} + y/2[N_2]_{gas}$
c) Formation of metal carbide	$[Me_xN_y]_s + z[C]_s = [Me_xC_z]_s + y/2[N_2]_{gas}$

ここで, a) は窒化物の単なる熱分解による窒素の遊離反応, b) は窒化物を構成している金属が浴金属に溶け込んで合金となる結果窒素を遊離する反応, c) は窒化物を構成している金属が黒鉛るつぼからの炭素と炭化物を形成するために窒素を遊離する反応であるが, Sloman ら¹⁰⁾¹¹⁾ の結論によれば, 真空融解法における窒化物分解の主反応は b) 反応であるとしている. ところが著者らの開発した黒鉛カプセル法では, 試料を小型の黒鉛カプセル中で密封融解するため, 試料と炭素との接触が著しく良くなっている. このため, 他の方法と比較して黒鉛カプセル法における窒化物分解の主反応は b) 反応に, 炭素が大きく関与する c) 反応が加わっていると考えるのが妥当であろう.

一方, ごく短時間に高温抽出を行う不活性ガス融解法においては, 黒鉛るつぼを用いているにもかかわらず試料の加熱時間が短いため, 真空融解黒鉛カプセル法に比較して, 浴用金属に溶解する炭素の寄与は少なく, 主に b) 反応による窒化物の分解が主反応となると考えられる.

次に窒素の抽出機構について考察する. 窒素の抽出機構には以下に示す三つの段階があると考えられる.

- (i) 窒化物の分解による窒素の遊離
- (ii) 溶融浴中への窒素の溶解
- (iii) 溶融浴中から気相系への窒素の拡散

小泉ら¹²⁾, 阿部ら¹³⁾¹⁴⁾ は真空融解法における窒素の抽出について検討し, (ii) 及び (iii) の過程が支配的であるとしているが, (i) における窒化物の分解反応の起こりやすさを加えた考察は行われていない. ここでは, この点を加味して以下の考察を行う.

4.2.1 真空融解法における黒鉛カプセルと浴用金属との効果 金属浴, 特に白金浴を用いた黒鉛カプセル法による窒素定量値は, 従来の黒鉛るつぼを用いる真空融解法より高値が得られている (Table 6). 真空融解法において窒素抽出率を向上させてより高い定量値を得るための条件として, 窒化物の分解を完全に, かつ速やかに行うこと及び遊離された窒素を溶融浴中から効率良く抽出することが必要であるが,

(1) 白金は他の金属をよく溶解する¹⁵⁾ ので, 黒鉛カ

プセル法での窒化物分解反応の主反応の一つである (b) 反応が起こりやすい.

(2) 白金への炭素溶解度は低く¹⁵⁾, かえってこれが溶融浴全体の炭素の過飽和を防ぎ, 黒鉛カプセル法での窒化物分解反応の一つである (c) 反応が起こりやすい条件をつくる.

(3) 炭素飽和溶融浴の粘性は主として炭素の析出量及びその析出状態によって左右される. 黒鉛カプセル内では浴温度が均一に保たれるため, 片状黒鉛の析出が阻止され, 析出黒鉛の片状化に基因する浴の粘性増大が抑えられる¹⁴⁾ 結果, 窒素抽出の律速段階となる浴中での窒素拡散速度が大きくなる.

などの点が真空融解黒鉛カプセル法での窒素抽出率向上に効果的に作用しているものと考えられる.

4.2.2 共存元素の溶融浴の粘性への影響と窒素抽出率

フェロチタン及びフェロバナジウム中の窒素の定量値は不活性ガス融解法によるほうが, 真空融解黒鉛カプセル法によるよりも高値を示した理由について考察すると, チタン及びバナジウムは強力な炭化物生成元素¹⁶⁾ であり, 又それ自体でも溶融浴の粘性を著しく高める¹⁴⁾ ので, 炭素飽和浴の粘性は増大し, これらの元素が共存する溶融浴中では窒素の拡散速度が著しく低下することが知られている. このため炭素の溶融浴への溶解が前提となる (c) 反応 (Table 7) はかえって窒素の抽出率を低下させる原因となり, 従って (c) 反応をその主反応の一つとする黒鉛カプセル法よりは, (c) 反応の寄与が小さい不活性ガス融解法のほうが窒素の抽出率はより高く, 従って定量値も高くなると考えるのが合理的である.

一方, フェロニオブ, 高炭素フェロクロム及びフェロモリブデン中の窒素の定量値は, 黒鉛カプセル法において, 不活性ガス融解法によるそれよりも高値を示している. この理由について考察すると, ニオブ, クロム及びモリブデンの炭化物は炭素飽和浴の粘性をさほど高めず¹⁴⁾ 窒素の抽出を阻害する要因にはならないことが知られている. 従って, (b) 反応を主反応とする不活性ガス融解法よりは, (b) 及び (c) 反応を主反応とする真空融解黒鉛カプセル法のほうがより十分な窒素の抽出を可能とすると考えられる.

5 結 言

フェロモリブデン中の窒素定量法においては, 白金浴及びニッケル浴を用いた真空融解黒鉛カプセル法によって, ケルダール法よりは 20%, 不活性ガス融解法よりは 10% 程度の高値が得られた.

フェロタンングステンのように高融点かつ低窒素濃度試料の窒素分析においては、使用する黒鉛カプセルの容積に制限のある真空融解黒鉛カプセル法及び通常のカプセル積算機構を有する不活性ガス融解法ともに定量感度に問題があったが、ケルダール法は試料量を大にし、試料分解剤の選択を行うことによって他法よりも高値が得られた。

フェロアロイはその種類が多く、それぞれの持つ物理的、化学的性質、あるいはや金学的な性質が異なっている。従って、窒素の定量に際してはそれぞれの試料ごとに定量法の選択と定量条件の選定が必要であることが、一連の報告をまとめることにより示された。更にこれらの結果の考察から次の点が明らかとなった。

(i) チタン、バナジウムのように強力な炭化物生成元素を含むフェロアロイ中の窒素定量には、浴用金属を用いる不活性ガス融解法が有効である。

(ii) ニオブ、クロム及びモリブデンの炭化物は熔融浴の粘性を高めることが少ないので、これらの元素を含むフェロアロイ中の窒素定量には、黒鉛カプセル及び浴用金属を用いる真空融解法が有効である。

本研究を行うに当たり、試料の提供に関し協力を頂いた日本電工(株)早川 智氏、装置の利用に関し協力を頂いたコロンビア貿易(株)北林俊章氏に感謝の意を表す。

(1978年6月、本会分析化学討論会において講演)

文 献

- 1) G. W. Goward : *Anal. Chem.*, **37**, 117R (1965).
- 2) R. Fravenfelder : *J. Chem. Phys.*, **48**, 3966 (1968).
- 3) E. Lassner, R. Puschel : *High Temp. Mater., Pap. Plansee Semin.*, 6th 1031 (1968).
- 4) 前川静弥, 加藤清敏, 鎌田隆吉 : *分化*, **19**, 1278 (1970).
- 5) 菊地 正, 金井正博, 古谷圭一, 早川 智 : *鉄鋼*, **64**, 2234 (1978).
- 6) 金井正博, 菊地 正, 古谷圭一, 早川 智 : *日本分析化学会第25年会講演要旨集*, p. 262 (1976).
- 7) 金井正博, 菊地 正, 古谷圭一, 早川 智 : *分化*, **27**, 424 (1978).
- 8) 菊地 正, 小久保昌文, 古谷圭一, 早川 智 : *分化*, **27**, 11 (1978).
- 9) JIS G 1228 (1969).
- 10) H. A. Sloman, C. A. Harvey : *J. Inst. Metals*, **80**, 391 (1951-2).
- 11) 柳沢三郎, 井樋田睦, 加藤栄一, 阿部吉彦 : *分化*, **15**, 1277 (1966).
- 12) 小泉武二, 津金不二夫, 鎌倉正孝 : *鉄鋼*, **50**,

787 (1964).

- 13) 阿部吉彦 : *真空*, **15**, 85 (1972).
- 14) 阿部吉彦, 高沢新太郎 : *鉄鋼*, **57**, 1350 (1971).
- 15) L. M. Melnick, L. Lewis, B. D. Holt, Ed. : *"Determination of gaseous elements in metals"*, p. 56 (1974), (John Wiley & Sons, New York).
- 16) 成田貴一 : *神戸製鋼技報*, **24**, 86 (1974).

☆

Comparative study for determination of nitrogen in ferroalloys by graphite capsule-vacuum fusion method and inert-gas fusion method.
Masahiro KANAI, Tadashi KIKUCHI and Keiichi FURUYA
(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

For the determination of nitrogen in ferromolybdenum and ferrotungsten, vacuum fusion method (I), inert gas fusion method (II), and modified Kjeldahl method were compared. In ferromolybdenum analysis the highest value of nitrogen was obtained by the vacuum fusion method of Pt bath using graphite capsule. In ferrotungsten analysis, the highest value of nitrogen was showed by modified Kjeldahl method and the nitrogen contents at the level of 10 ppm could not be determined by other two methods. Nitrogen extraction mechanisms were discussed in method (I) and (II) with these data and those ones in ferroalloys of IVa, Va and VIa groups {*Bunseki Kagaku*, **27**, 424 (1978) : *Tetsu to Hagane*, **64**, 2234 (1978)}. The effects of bath metal and graphite capsule in method (I) were discussed from the viewpoint of the nitrogen extraction mechanisms. Ferroalloy samples such as Nb, Cr and Mo in which nitrogen can be easily extracted under the condition of homogeneous contact with carbon, were given good results by a graphite capsule-vacuum fusion method using Pt or Pt-Ce as a bath metal. Owing to the increase of viscosity of carbon saturated bath, the diffusion rate of nitrogen in the melt becomes smaller and as the results, lower values are obtained for the determination of nitrogen in ferrotitanium and ferrovandium. In method (II), gas extraction is accomplished mainly by dissolution of nitrides in metal bath, and isolation of nitrogen with quick heating up to a high temperature. Good nitrogen results were obtained in ferrotitanium and ferrovandium when Pt was used as a bath metal.

(Received Mar. 14, 1979)

Keywords

Ferroalloy
Graphite capsule
Inert gas fusion
Nitrogen analysis
Vacuum fusion