

70548

真空溶融法による鋼中窒素定量における 窒素抽出速度ならびに抽出限度の向上*

阿部 吉彦**・高沢 新太郎***

Some Studies for Increasing the Extraction Velocity and the Extraction Rate of Nitrogen on the Determination of Nitrogen in Steel by Vacuum Fusion Method

Yoshihiko ABE and Shintaro TAKAZAWA

Synopsis:

To establish a method for determining the nitrogen in steels by vacuum fusion method, de-gassing speed was measured in connection with physical and chemical properties of carbon-saturated melt, and it was found that the speed was promoted by the existence of the precipitation of graphite in the spheroidal form and by the co-existence of pretty amounts of volatile elements in melt.

Practical techniques available for determining oxygen and nitrogen simultaneously were, subsequently, studied by applying the above significant effects, and the results are summarized as follows:

1. Ce is effective as a spheroidal graphite-forming element when empty crucible is used for each analysis.
2. Sb is desirable as a volatile element, in which the degassing takes place through the mechanism of gas bubbles, especially when the element is put in a capsule.

(Received July 10, 1969)

1. 緒 言

真空溶融法で鋼中ガスを完全定量するに当たっては、蒸発金属のガス吸収を防ぐことが一番重要であるが、この点について筆者らは酸素分析にさいし排気能力の大きな分析装置を使用し、かつ蒸発性元素の浴中含有量を Ni で減少せしめるとともに Ce のごとき黒鉛球状化元素を同時添加するなどの工夫を施して、この現象をほとんど無視できるほどに低減させることに成功した¹⁾。ところで窒素分析においては単に金属の蒸発およびその窒素吸収を防ぐだけでなしにさらに浴中窒素の拡散・抽出速度を速めることも必要とされているが、このためには先に筆者らが水素分析において行なつたごとく、溶融温度を高め、かつ浴中の析出黒鉛を球状化させて浴の粘度を低下させる方法が効果的となろう²⁾。

したがって鋼中窒素の完全定量に対しては排気能力の大きな装置を使用した Ni-Ce 合金同時添加による高温溶融法がまず考えられるが、窒素の完全定量を試みた今日までの報告を見ると

- ① 酸化鉛のような酸化物融剤を用いる^{3)~5)}。
- ② 黒鉛るつぼの内壁にマグネシアをライニングする⁶⁾。

など酸化物利用の方法が特に好結果をえており、これらは浴中に多量に共存する酸素が窒素の拡散・抽出をも促進すること (scavenging effect と呼ばれている⁷⁾) を利用した方法とも解釈できるので、窒素分析に対しこの種の手法を利用することも考える必要がある。

本研究においてはこの観点より、排気能力の大きな装置の使用を前提として、まず窒素の完全定量に役立つ要因を抽出速度の比較結果より求め、次いで連続分析作業に適用してその具体的な利用方法ならびにその価値を検討した。

2. 実験方法

2.1 装 置

実験に使用したガス分析装置はバルザース社製 "Ex-halograph" で、窒素分析に対するおもな性能は次のごとくである。

- (1) 拡散ポンプの排気能力: 170 l/min
- (2) 試料添加時の常用炉内真空度: 1×10^{-5} mmHg
- (3) 加熱方式: 黒鉛管抵抗加熱 (常用加熱範囲: 700~2000°C)

* 昭和 44 年 3 月本会講演大会にて発表
昭和 44 年 7 月 10 日受付

** 三菱製鋼 (株) 技術研究所 理博

*** 三菱製鋼 (株) 技術研究所

Table 1. Chemical compositions of experimental samples (%).

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	H	O	N
30% Cr steel-H	0.044	0.89	0.42	0.07	29.9	0.33	0.00045	0.0070	0.0438
"/ -L	0.012	0.55	0.32	0.06	28.4	0.35	0.00033	0.0032	0.0112
High C steel	0.89	0.26	0.49	0.05	0.16	—	0.00025	0.0034	0.0036
Low C steel	<0.01	0.13	0.36	0.01	<0.01	—	0.00028	0.0350	0.0087

(4) 測定方式：熱伝導度法でえた (CO+N₂) 量より赤外線吸収法でえた CO 量をさし引く (感度：0.0013cc, 精度：1.0cc に対し ±0.60 %)

(5) ブランク値：0.002~0.003cc/min

2.2 供試材

実験試料としては Table 1 に示す 4 種の鋼を用い、それぞれ鍛伸したものより 8mmφ 程度の大きさの試片を切出し、1回の分析に 1~2g を用いた。

一方黒鉛球状化のための添加剤として使用した Ni-Ce 合金は Ce メッシュメタルを Ni と高真空下でまずアルミナるつぼ溶融 (1550°C) して 15min 脱ガスした後、さらに黒鉛るつぼ中にて溶融して炭素を飽和させ

Table 2. Chemical composition of spheroidal graphiteforming material used (%).

	C	Ni	Ce	H	O	N
Ni-Ce alloy	4.0	83.40	6.7	0.00031	0.0032	0.0012

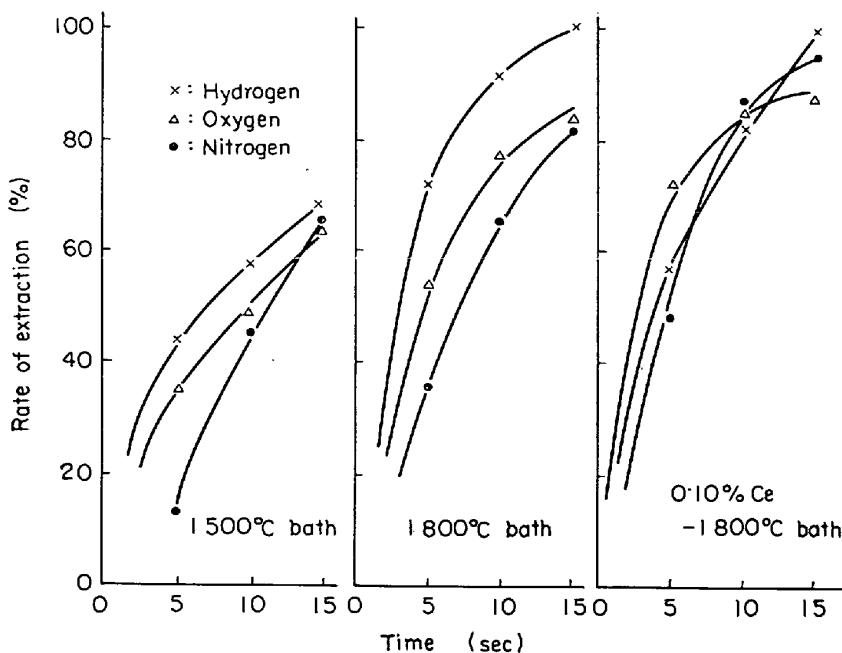


Fig. 1. Extraction curves of gases in melts carried out on various conditions — 30% Cr steel-H.

た Table 2 の化学成分をもつものであり、またその他の添加剤は高純度金属を黒鉛るつぼ中で低温真空溶融させて全ガス含有量を 0.0030% 以下にしたものである。

3. 窒素抽出速度の比較による要因解析

同一ガス抽出条件の下で溶融浴からのガス抽出速度に直接影響を与えるものは浴自身の物理化学的な性状であり、その場合に

(1) 溶融浴の温度を高める。

(2) Ce のごとき黒鉛球状化物質を同時添加する。

の 2 方法が効果的なことを筆者らは水素分析において認めているので、これらの効果を 30% Cr 鋼-H および高炭素鋼について比較したところ Fig. 1, 2 をえた。両図を比較すると、まず溶融浴の温度を高めることおよび Ce の同時添加はともにガス抽出速度を大にする効果が著しく、そのため両者を併用すると水素、酸素の場合は 15 sec 後に 80% 以上の抽出率がえられ、さらに抽出時間を加えると完全抽出も可能となる。これに比し窒素の場合には同様な抽出率向上の効果は生ずるが、試料の種類が

ことなるとそれ自体で著しく抽出速度が変わるため、30% Cr 鋼-H では両者を併用すると 100% 近い抽出率がえられるのに反し、高炭素鋼のほうはたとえ抽出時間を加えて到底完全抽出できる見込みはない。

次にこの窒素抽出速度に差をもたらす試料自体の要因を見るため各種供試材の窒素抽出曲線を同一条件下で比較すると Fig. 3 となる。この結果によると、化学成分上もつとも大きな差となつている Cr 含有量による差は明りようでなく、むしろガス含有量の差に伴って、同じ 30% Cr 鋼でも窒素量の多い試料 H は試料 L より、また同じ炭素鋼でも酸素量の多い低炭素鋼は高炭素鋼よりそれぞれ抽出速度が大であり、かつガス含有量の多い 30% Cr 鋼-H と低炭素鋼とは含有ガス量の構成がことなるのにもかかわ

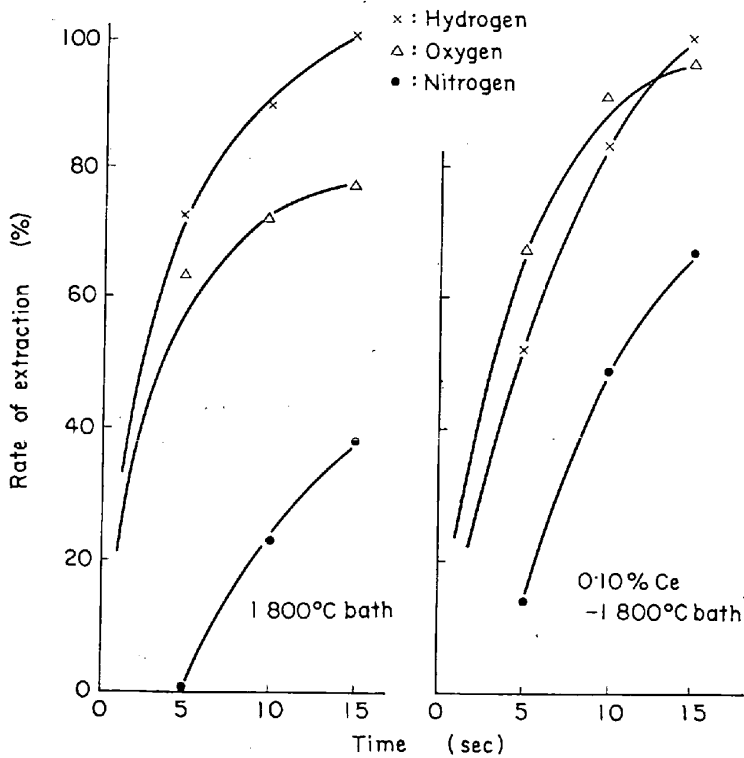


Fig. 2. Extraction curves of gases in melts carried out on various conditions-high C steel.

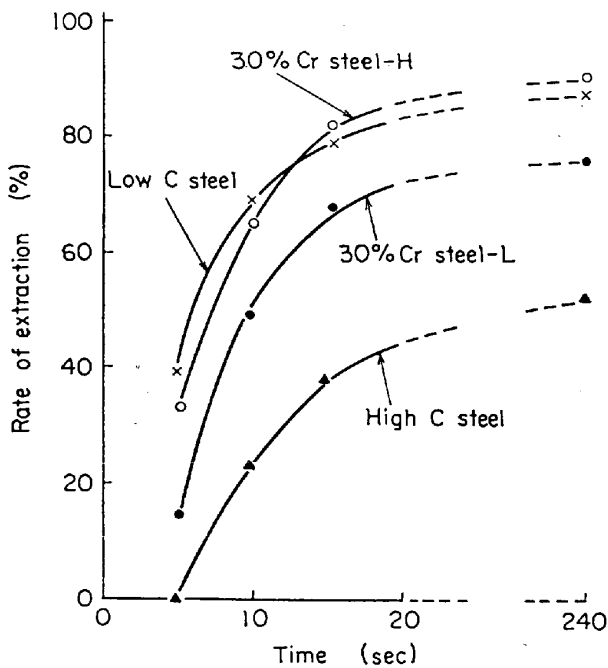


Fig. 3. Extraction curves of nitrogen in 1 800°C melt not containing Ce.

らずほぼ同等の抽出速度となっている。

以上の結果より、窒素の抽出には Cr のごとき窒素との親和力および蒸発性の大きな元素の影響は無視できることになるが、このことは浴が炭素で飽和されているた

め浴の窒素活量がほとんど一定になること、および本実験条件では酸素の場合と同様に蒸着膜の窒素吸収がほとんど生じていないことに基因していると考えられる。したがってこのような条件下での窒素の抽出には浴中の析出黒鉛の球状化に加えて蒸発性元素の共存が促進効果を示すことになり、scavenging effect を利用したガス抽出方法をも検討する必要があるといえよう。

4. 連続分析結果による実用方法の検討

4.1 溶融浴中の黒鉛球状化処理

黒鉛るつぼを使用した溶融浴を実際の分析作業に適用する場合には、るつぼより浴中への炭素の移行などに伴う溶融浴自身の物理化学的性状の時間変化が生ずる。そこで Ce 同時添加法に対してこの時間的変化がいかに影響するかをみるため、1 800°C 溶融浴を使用して 30% Cr 鋼-Hの連続分析を行なった。この分析結果を時間的な推移でプロットした Fig. 4 によると、0.10% Ce 同時添加法では酸素、窒素

ともに当初の 3~4 コの試料のみ正值を示し、それ以降の試料の分析結果は信頼できず、特に窒素分析でその傾向が著しくあらわれる。この理由としてはすでに酸素、水素分析に関する研究で明らかにしたごとく¹²⁾、Ce の黒鉛球状化効果は高温において持続性にとぼしいため 4 コ目くらいになると当初添加した Ce が効力を失ない、溶融浴全体としての効果的 Ce 量が新たに試料とともに添加される Ce 量だけでは不足する状態となつて、浴中

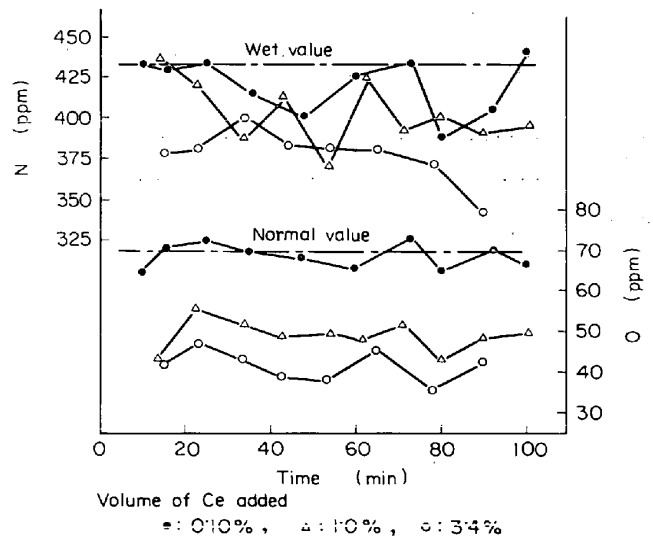


Fig. 4. Results of continuous determination of gases in 30% Cr steel-H on 1 800°C bath.

からのガス拡散・抽出速度を遅くし、かつ浴からの金属蒸発の防止効果も減じ、このために特に上記の影響を著しく受ける窒素に対しては著しい分析値の低下をもたらすものと考えられる。そこでこの解決策として Ce の同時添加量を増した場合を 1.0 および 3.4% 添加と比較したところ、酸素および窒素の分析値は当初より著しく低下する結果となりむしろ逆効果のみあらわれた。したがって Ce 同時添加法で連続分析を行なうに当たっては Ce 量が微妙に関係することになり、はたして 20~30 コの連続分析試料にわたってその効果を持続させる Ce 添加量が求められるかは非常に疑問となるので、黒鉛球状化処理のため Ce を使用するかぎりにおいてはむしろその同時添加量をガスの抽出速度に見合った最小量 (0.10% ぐらいが妥当) にとどめ、その代わりたえず溶融浴を新しくする工夫を加えたほうがよいといえる。

なお同様な Ce 添加実験を 30% Cr 鋼-L および高炭素鋼について行なった結果は Table 3 となる。もちろんこの場合には両試料とも Ce 添加のみでは窒素の完全抽出は不可能なため、化学分析値に比しかなり低い値にとどまっているが、Ce による抽出窒素量の増加率を比較すると両者間に著しい差があらわれ、前者に対する Ce 添加効果は後者の半分に低下する。ただしこの現象はすでに報告されているこの種の実験結果⁹⁾と同一傾向となつていたので、試料中の Ti が原因していると考えて間違いはなく、したがって Ti 含有試料を対象にする場合には Ce の上記効果をさらに半減して考える必要もあろう。

4.2 溶融浴中における蒸発性元素の共存

まずガス抽出速度に関する検討よりえられた共存ガスの分析結果におよぼす効果を定量的に確認するため、各種ガス含有試料を 1800°C 溶融浴で分析し、その結果を窒素および酸素含有量と対比させてプロットすると Fig. 5 となる。すなわち試料中窒素の抽出率は窒素含有量の多い試料ほど向上し、Ce 同時添加法を使用すると 350ppm 以上の窒素含有試料では 95% 以上の抽出が可能となるが、たとえその試料の窒素含有量が少なくとも

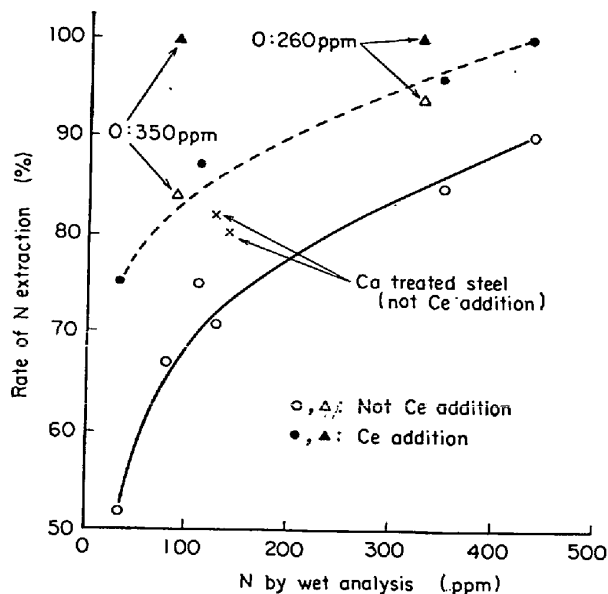
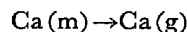
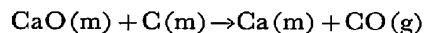


Fig. 5. Effects of volatile elements in bath for promoting the nitrogen extraction.

酸素含有量が多いと、Ce 同時添加法で上記の場合と同様に 95% 以上の窒素抽出が可能となる。

ところで Ca 処理鋼の分析結果をこの要領でプロットしてみたところ、本試料は通常の試料が 70% 前後の窒素抽出率にとどまるのに比し約 80% の窒素抽出率を示し、約 10% の窒素抽出率の向上を示した。もちろん Ca 処理鋼のガス含有量は窒素: 130~150ppm, 酸素: 100ppm 前後であつて通常の試料と変わらないが、Ca を酸化物の形で 0.010% 前後含有しており、真空溶融浴中では



の過程をへて浴より蒸発することになろう。したがって Ca 処理鋼においては Ca がガス抽出に対し酸素および窒素と同じ役割をはたすものと解釈でき、このような蒸発性元素の添加がガス含有量の低い試料の窒素分析に対して役立つことがうかがえる。

Table 4 はこの考え方にもとづいて、酸素および窒素

Table 3. Effect of Ce addition on the results of nitrogen analysis.

Sample	Wet chemical method N (%)	Vacuum fusion method			
		Without Ce addition		With Ce addition	
		N (%)	Recovery (%)	N (%)	Recovery (%)
30% Cr steel-L	0.0112	0.0078~0.0088	70~79	0.0085~0.0098	76~87
High C steel	0.0036	0.0019~0.0022	53~61	0.0026~0.0029	73~80

Table 4. Analytical results of the gases in high C steel with the additions of volatile elements.

Volatile element added	Temperature of bath (°C)	Analytical results-% (recovery-%)					
		Without Ce addition			With Ce addition		
		H	O	N	H	O	N
—	1 800	0.00015 ~0.00018 (60~72)	0.0034 ~0.0036 (100~106)	0.0014 ~0.0020 (39~56)	0.00023 ~0.00025 (92~100)	0.0034 ~0.0036 (100~106)	0.0026 0.0029 (72~80)
Zn (6%)	"	0.00022 ~0.00029 (88~115)	0.0032 ~0.0034 (94~100)	0.0017 ~0.0021 (47~59)	—	—	—
Sb (6%)	"	0.00005 ~0.00010 (20~40)	0.0032 ~0.0036 (94~106)	0.0019 ~0.0026 (53~72)	0.00024 (96)	0.0033 ~0.0036 (97~106)	0.0028 ~0.0034 (78~95)
Ag (6%)	1 400~1 800	—	0.0031 ~0.0036 (91~106)	0.0019 ~0.0025 (53~70)	—	0.0034 ~0.0037 (100~108)	0.0026 0.0033 (72~92)
Co (25%)	1 800	0.00023 (92)	0.0032 ~0.0035 (94~103)	0.0020 ~0.0024 (56~67)	0.00021 ~0.00027 (84~108)	0.0033 ~0.0037 (97~108)	0.0031 ~0.0033 (86~92)

との親和力の小さな各種蒸発性元素を同時添加して高炭素鋼中のガス含有量を分析した結果をまとめたものである。まず Zn を 6% 添加した場合の結果を見ると、Zn の烈しい蒸発が生じたにもかかわらず窒素抽出率の向上は何ら認められない。しかしこの場合には水素抽出率が著しく向上しているため、Zn では蒸発力が強すぎて(蒸発が迅速すぎて)比較的抽出速度の速い水素に対しては効果をもたらすが、比較的抽出速度の遅い窒素の抽出にまでその効果が持続されないものと考えられる。そこで次に Zn に比し蒸発力の弱い Sb を使用してみたところ窒素抽出率は著しく向上し、Ce 同時添加を併用すると最大 95% までの窒素抽出に成功した。一方 Fe への不溶性元素として Ag の添加も試みたが、この場合には 1 800°C 浴では烈しい突沸現象を呈し分析作業の続行がむずかしかつたため、一応 1 400°C に浴温度を下げて添加を行ない、しかる後 1 800°C に浴温度を上げて分析を行なったところ、ほぼ Sb の場合に匹敵する窒素抽出率がえられたが、分析作業時間のほうは著しく長くなつた。なお比較のためさらに蒸発力の弱い Co を添加してみた結果では前二者の場合と同程度の効果が認められたが、この場合には 25% の添加が必要となるので、この段階の金属となるとむしろ carrier melt としての効果があらわれてくるものと考えられる。

ここで Table 4 の実験は試料と蒸発性金属との同時添加法で行なつたものであるが、試料に比し蒸発性金属は小粒であり、かつ融点も低いためこの場合の窒素抽出

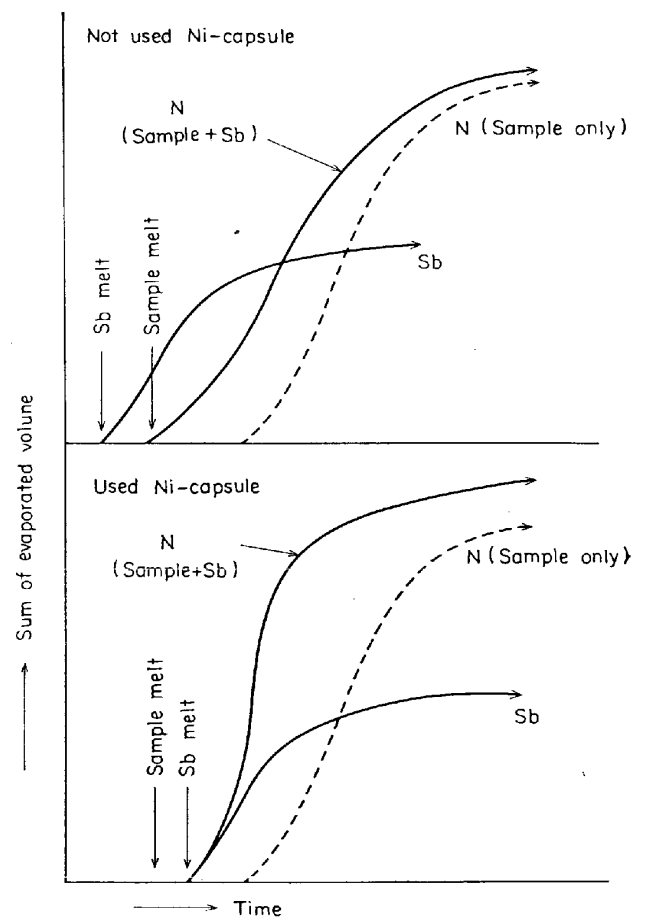


Fig. 6. Variations of extraction curves of nitrogen accomplished by Sb addition.

曲線におよぼす蒸発性金属の効果は Fig. 6 の上図のご

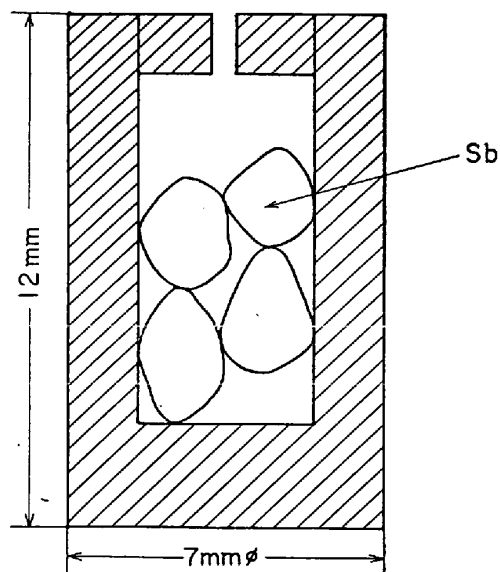


Fig. 7. An example of capsule enclosed Sb particles.

とくなり、蒸発性金属が十分な促進効果を発揮しているとはいえない。すなわちこの効果をできるだけ生かすためには少なくとも蒸発性金属の溶解が試料の溶解後になるよう、工夫するのが望ましい。そこで融点が高く、かつ熔融試料に対して carrier melt としての役割をもつ Ni で Fig. 7 のごときカプセルを作成し、その中に Sb を封入して試料および Ce 合金と同時に添加したところ、Sb の溶解 および 蒸発は Fig. 6 の下図に見るごとく遅れ、それに伴ってガス抽出速度ならびに抽出限度の向上が認められた。そこでこの手法で高炭素鋼を実際に連続分析すると、Table 5 の Exp. 1 の結果に見るごとく当初の 2 個の窒素定量値はほぼ化学分析値と一致した。なお蒸発性金属のるつぼ内での溶解を遅らせる目的のみに注目した場合には試料自体をカプセル兼用にする方法も

あるので、Exp. 2 としてこの方法も試みてみたところ Exp. 1 の場合と全く同等の精度がえられた。ただしこの最適と考えられる方法を実施するに当たっては Ni-Ce 合金をも同時に添加しなければならないため、分析値は Fig. 4 の場合と同様に次第に低下する。したがって本方法を連続分析作業に適用するためにはやはりこの点の解決が必要となる。

5. 考 察

以上、窒素抽出速度の比較結果より黒鉛球状化元素と共存蒸発性元素による抽出促進効果を見出し、引き続きその実用化方法を検討して一応の結論をえたが、このうちの蒸発性元素の作用に対しては否定的な報告⁷⁾や黒鉛球状化の機構で説明している報告¹⁰⁾もある。そこでこの両効果の実質的な役割を明らかにするため、Fig. 8 のごときガス抽出条件を考えてガス抽出率—浴中での蒸発性元素の挙動—浴中での析出黒鉛の状態の相対関係を検討した。すなわち添加する蒸発性元素としては Ag を用い、この金属を約 5% カプセル状に封入した高炭素鋼試料を 1400°C 浴中に添加して溶解させ、その後浴温度を 1800°C まで上げてガスの完全抽出をはかったが、この方法によると従来の方式に比べて著しくガスの抽出速度が遅くなり、ガス抽出率は

添加後 30sec (全添加物が完全に溶解)	約 25%
添加後 45sec (浴温度が 1600°C に上る)	約 35%
添加後 60sec (浴温度が 1800°C になる)	約 70%
添加後 240sec	約 100%

となる。

一方この各段階での浴表層部における Ag および析出黒鉛の状態は Photo. 1 となり、まず試料および Ag の溶解直後では Ag が気泡状にかなり残留する反面、黒

Table 5. Results of continuous determination of nitrogen in high carbon steel under optimum conditions.

Sample No	Temperature of bath (°C)	Sample added (g)	Ni-Ce alloy added (g)	Sb added (g)	Time of extraction (min)	Determined value of N (%)
Exp. 1 (enclosed Sb in Ni capsule)						
1	1800	1.50	0.02	0.077	5	0.0034
2	〃	1.56	0.02	0.079	6	0.0036 ₂
3	〃	1.76	0.03	0.087	6	0.0025 ₆
4	〃	1.32	0.02	0.066	6	0.0020 ₂
Exp. 2 (enclosed Sb in sample)						
1	1800	1.89	0.03	0.10	5	0.0036 ₇
2	〃	2.01	0.03	0.10	5	0.0035 ₅
3	〃	1.84	0.02	0.10	7	0.0024 ₅

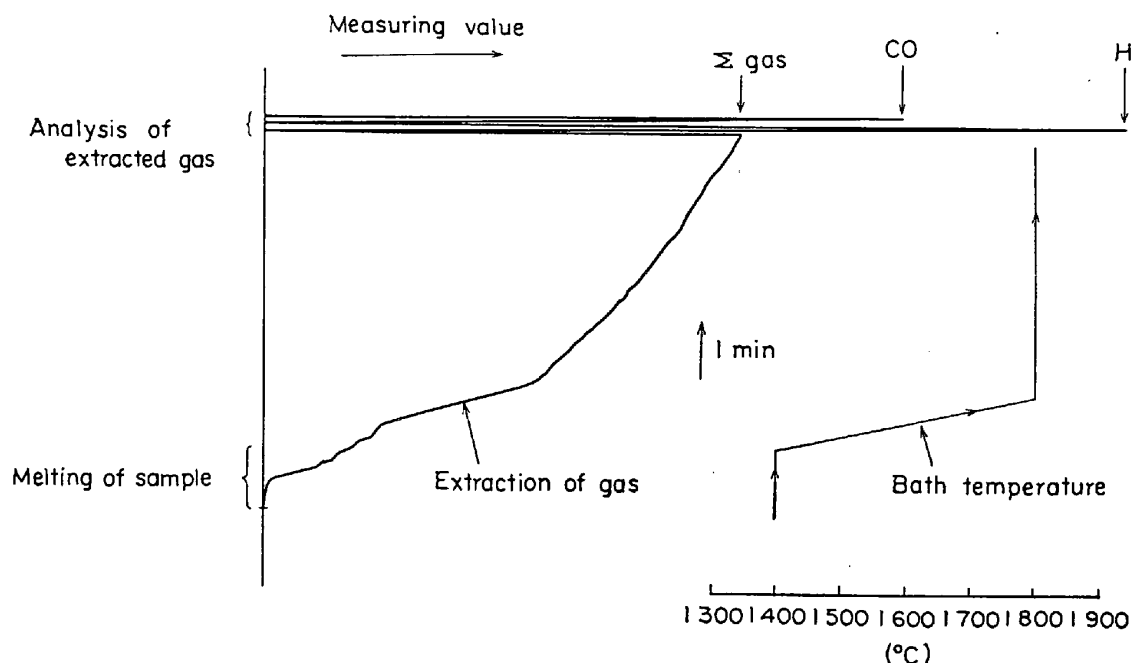


Fig. 8. A model of the extraction of gases in sample.



- 30 sec after addition of sample enclosed 5% Ag (just after melting in 1400°C bath)
- 45 sec after addition of sample enclosed 5% Ag (1600°C bath)
- 60 sec after addition of sample enclosed 5% Ag (1800°C bath)
- 30 sec after addition of sample not containing Ag (just after melting in 1400°C bath)

Photo. 1. Distribution of graphite in melts after various holding times obliged to the program of Fig. 8 (unetched, $\times 100$) (3/4).

鉛の析出・生長はほとんど認められない。ところがこの状態より浴温度が 1600°C に上がり、時間もさらに 15 sec 経過した (b) の段階を見ると、気泡は著しく減少し、逆に黒鉛の析出・生長が認められ、さらに (c) の段階になると気泡は全くなくなり、片状黒鉛が均一に生長してしまっている。なお比較のため高炭素鋼単独添加時の溶解直後の状態を見ると (d) のごとくなり、Ag を含む場合 (Photo. (a)) に比し気泡の発生が少なく、その代わり黒鉛の析出・生長がすでに相当認められる。もちろん黒鉛が析出し、片状に生長してゆくのは浴中における温度勾配にもとづくものなので¹¹⁾¹²⁾、この現象は浴の表層部より内部へ向かって生じてゆくことになるが、この表層部に最後まで気泡が残り、かつこの気泡が多いほど黒鉛の析出・生長が阻止されていることは共存蒸発性元素が一種の黒鉛片状化防止効果をもつことを実証しているともいえよう。ただしこの期間は Ag 添加の場合 Fig. 8 に見るごとくせいぜいガス抽出率が 70% くらいに達するまでなので、その後引き続き黒鉛の片状化を防止するには Ce のごとき持続性のある元素の機能にたよる以外にないと考えてよい。

この意味において、同じ蒸発性元素であつても酸素および窒素が蒸発性金属に比べて微量で著しい促進効果を示したのは、これらの元素は試料中に主として化合物の形で存在しているため、分解という1つの過程をへてガス化することになり、それだけ浴中に気泡がとどまる時期が遅くなるためと解釈できる。

ところで浴中窒素の抽出に対しては

$$dN/dt = \beta \cdot F (N_A - N_S)$$

β : 窒素の移動係数

F : 浴の表面積

N_A : 浴中の初期窒素含有量

N_S : 抽出後の浴中窒素残留量

の式が与えられるが、この場合の炭素飽和浴中における β の値は通常 0.029 cm/sec であるのに比し、気泡によるガス抽出段階においては 0.3 cm/sec と約 10 倍になることが指摘されている¹³⁾。もちろん抽出するガスと全く異種の気泡の場合では上記の値の差がそのまま適用できないが、少なくともガス抽出速度の促進に対し気泡によるガス抽出機構が有利であることはこの結果より見て間違いない。したがって蒸発性元素の共存効果は黒鉛片状化阻止よりはむしろガス含有量の多い状態でなければ生じない気泡によるガス抽出機構をかなりの時間にわたって浴中に生ぜしめた点にあると見るのが妥当である。

なお蒸発性元素として金属元素を使用する場合の効果については、Fe に可溶性な Sb と不溶性の Ag との 2 種の場合を実験し、いずれも窒素抽出率の向上に対して同等の効果を示すことを確認したが、後者の場合に Ag をいきなり 1800°C 浴中に添加したのでは何ら効果を認めなかつた。このことより、Ag は Fe より重い Fe への不溶性金属であるため、本実験の場合よりさらに Ag 添加時の浴温度を下げ、初期の蒸発をできるだけ防ぎ、Ag ができるだけつぼ内に溶けこむよう工夫すると、浴の底のほうに溶けた Ag が沈み、その後昇温に伴って気泡の形で浴中を昇つてゆくことになるので、蒸発性金属の添加法がさらに効果を示すことにならう。

最後に本研究によつてえた最適分析条件を連続分析作業に適用してゆくためには、まずつぼ内部を必要に応じからにできるよう炉内構造を変える必要があるが、さらに蒸発性金属をも加えた場合にはその金属蒸気が炉内を汚し、拡散ポンプ内に入りこんでその機能を低下させることを防ぐため、浴より蒸発してくる金属を強制的に炉内の一定個所に蒸着させる工夫を施す必要もある。この点について、筆者らは黒鉛つぼ自体を小型化し、その代わり内部の浴を遠心分離方式でつぼ外に排出できるようにするとともに、金属蒸気の強制蒸着とその蒸着

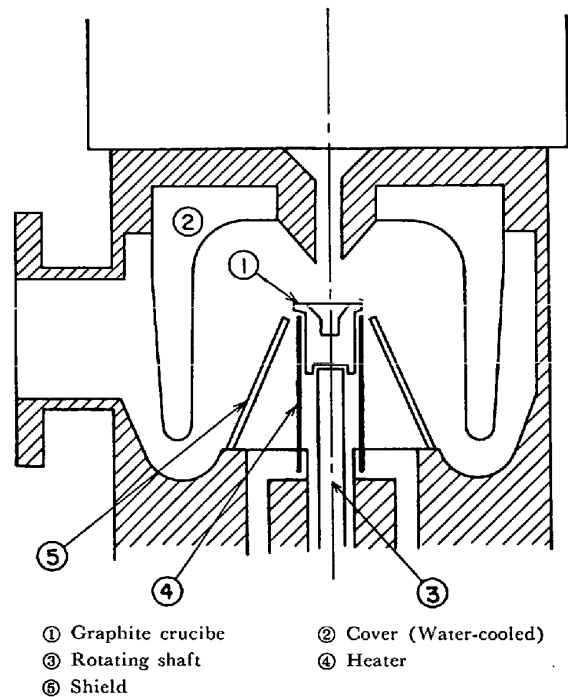


Fig. 9. An example of the diagram of furnace necessary for accomplishing the analysis under optimum condition.

膜の温度低下をはかる目的で Fig. 9 に示すような水冷カバーをつけた炉を考えている。ちなみにこの考え方で仮設計した炉を使用して、Fe+Sb を 1800°C で溶解した場合に拡散ポンプにくる Sb 量を測定してみたところ、カバーの大きさや位置を工夫するとその量は無視できるくらいにまで低減せうの見通しをえた。したがってこの種の炉の使用は Ni-Ce 合金と蒸発性金属の両者を併用した連続分析を可能にするのみか、

(1) 黒鉛のつぼとの接触が原因となる抽出水素の損失を小にする。

(2) Al, Mn のごとき元素の蒸着膜が生じてもそのガス吸収を小にする。

などの利点をも加えることになると確信している。

6. 結 言

真空溶融法により鋼中窒素を完全定量するに役立つ手法を窒素の抽出速度より求めたところ、浴中の析出黒鉛を球状化させること、および浴中に蒸発性元素を共存させることが有効とわかつたので、高排気能力をもつ分析装置を使用してこれらの実用化方法を検討したが、その結果をまとめると次のごとくなる。

1. ガス含有量の多い試料においては含有ガス自体が窒素の抽出速度を促進するので、Ce の同時添加のみで窒素の完全定量が可能となるが、この Ce 添加法を連続

分析作業に適用させるためにはたえずつぼの内部をか
らにする必要がある。

2. ガス含有量の少ない試料に対しては Ce に加えて
Sb のような化学的に不活性な蒸発性元素の添加が望ま
しい。ただしこの場合の蒸発性元素は浴中で気泡となつ
て抽出率の向上にあずかるので、この効果が適切に発揮
されるように試料または Ni のごとき金属中に封入した
形でこの金属を添加すること、およびその蒸気が装置の
機能を害さないように強制的に炉内で蒸着させる工夫を
施すことが必要である。

文 献

- 1) 阿部, 田村, 高沢 : 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 260
- 2) 阿部, 田村, 高沢 : 鉄と鋼, 55 (1969) 9, p. 839
- 3) 土屋 : 分析化学, 8 (1959), p. 723, 728
- 4) P. BOILLOT, R. BOULIN, and E. JAUDON : Chim. Anal. (Paris), 47 (1965), p. 120
- 5) 山口, 須藤, 神森 : 分析化学, 18 (1969), p. 13
- 6) 須藤, 細谷 : 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1035
- 7) A. GERHARDT, Th. KRAUS, and M. G. FROBERG : Developement of a Method for the Rapid Determination of the Nitrogen Content of Steel Based on the Vacuum Fusion Method, with Special Consideration of the Metallurgical Processes Involved in the De-gassing of Carbon-Saturated Iron Melts, (1966), p. 62 [Balzers]
- 8) M. DECROP : Fonderie, 228 (1965), p. 57
- 9) H. GROSSMANN : Giessereitechnik, 6 (1960), p. 370
- 10) R. SUÁREZ-ACOSTA : Minutes on third Balzers Conference, (1967), p. 40
- 11) W. H. SMITH : Analyt. Chem., 27 (1955), p. 1636
- 12) Th. KRAUS, M. G. FROBERG, and A. GERHARDT : Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 39
- 13) Th. KRAUS : Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Techn., 28 (1962), p. 452