

論 文

黒鉛カプセルを使用した真空溶融法による鉄鋼中 ガス分析法の検討*

阿 部 吉 彦**・高 沢 新太郎***

On the Determinations of Gases in Iron and Steel by Vacuum Fusion Method Using Graphite Capsule

Yoshihiko ABE and Shintaro TAKAZAWA

Synopsis:

In order to eliminate the disadvantages occurred on vacuum fusion method using graphite crucible for determining the gases in iron and steel, the technique using graphite capsule was investigated in this report.

The content of gas in graphite capsule are minimized by previous de-gassing and the following storage in vacuum, so that the oxygen and nitrogen in iron are satisfactorily determined. On the other hand, numerous experiments have been carried out to estimate the effects of the elements dissolved in iron, and the following advantages are detected for the capsule method:

1. The getterings of oxygen and nitrogen by dissolved metals having high vapor pressure do not occur.
2. The gases such as CO₂, COS and SO₂, which are formed in carbon-saturated melt containing S or volatile oxide, are converted into CO.
3. As the formation of viscous melt due to the growth of precipitated graphite in flake form is disturbed, the extraction rate of gas is promoted.

In addition, as the increase in the solubility of gas in the melt does not concern with incomplete degassing of the gas in its melt on wide concentration range of steels, vacuum fusion method using graphite capsule is suitable for a routine analysis of oxygen in commercial steels.

(Received Oct. 22, 1970)

1. 緒 言

黒鉛るつぼを使用した真空溶融法は溶融金属中に含まれている化合物の解離を容易にし、また溶融物中のガス溶解度を著しく低減するため、鉄鋼中ガスの分析法としてもつとも広く使用されているが、その反面

- ①蒸発物により炉内が汚れる。
- ②蒸発物のゲッター作用により分析値が低くなる¹⁾²⁾。
- ③かなりのSが共存すると、酸素がCO以外の化学形態でも抽出される³⁾。
- ④酸素との親和力の弱い元素を多量に含む場合、および蒸発性の酸化物を含む場合には低温でCO₂を生ずる⁴⁾⁵⁾。
- ⑤るつぼ内の前溶融物を排出しない限り、連続分析において析出黒鉛の影響が生じてガスの完全抽出が次第に困難となる⁶⁾⁷⁾。

などの欠点がある。このため筆者らはNi浴を利用して溶融浴中の有害元素含有量またはその影響度を低減したり¹⁾²⁾³⁾、るつぼ自体を高速回転できる仕組にして1個の試料分析完了ごとに遠心分離方式で前溶融物をるつぼ外に排出したりして真空溶融法の実用化につとめてきたが⁸⁾、さらに上記の諸欠点を可及的に防止する方法として分析試料を黒鉛製カプセル中にて真空溶融させることが考えられたので、この方法の実用価値を検討するため本研究を実施した。すなわち、この場合にはあらかじめ溶融浴が存在しないので析出黒鉛の影響が小になるのみでなく、蒸発物が皆無にひとしくなるためそのゲッター作用も防止でき、また抽出されるガスはカプセルを通過す

* 昭和45年4月、10月、本会講演大会にて発表
昭和45年10月22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

る間に黒鉛と2次的に反応するため CO 以外の形の酸素を含むガスの抽出が著しく低減することも期待できる。もちろん真空溶融式ガス抽出法ではそのガス分圧における溶融物中でのガス溶解度およびガス抽出の速度を律速する溶融物自体の粘性が問題であつて、あらかじめ溶融浴を作成しておけないカプセル法ではガス溶解度を高める元素および浴の粘性を高める元素の各共存量にはおのずと限度があるはずである。そこで本研究においては鋼のおもな合金元素についてその許容限を求める一連の実験を行なうとともに、その要因を解析し、合わせて本方法の鉄鋼試料への適用可能範囲に対する検討も加えた。

2. 実験方法

2.1 装置

実験に使用した分析装置はバルザース社製 “Exhalograph” で、本目的のために改造した炉内構造を Fig. 1 および Photo. 1 に示す。すなわち、発熱体としては従来の黒鉛円筒状のものをそのまま利用し、この内側に黒鉛製のエジェクタを底部のモーターと直結するように組み込んだ。黒鉛カプセルは蓋がネジ込み方式になつている 8 mmφ×14 mm のもので、試料を封入後、上部よりエジェクタ内に投下して間接的に加熱され、またガス放出後はエジェクタの高速回転に伴つて加熱部の外側にそのまま放出されるようにした。

なおガスの抽出・捕集には油拡散ポンプと回転ポンプとを組み合わせ、炉内真空度を 1×10^{-5} mmHg にして分析を行なつた。また各ガスに対して用いた分析方法は次のごとくである。

酸素：CO ガスに対する赤外線吸収法

水素：一定容積下での全抽出ガスの圧力と熱伝導度より求める

窒素：熱伝導度法で求めた CO+N₂ 量より赤外線吸収法で求めた CO 量をさし引く

2.2 試料

実験のベースに使用した試料は純度 99% 以上の純鉄であり、そのガス含有量は Table 1 のごとくである。

また鉄に対する合金元素用としては、Cr, V および S は純度 99% 以上の市販のものを、酸素または窒素との親和力の強い Al, Ti および Si は溶融時の局部的濃化の影響をやわらげるために鉄との合金を、蒸発性酸化物の形で酸素を含むものとしてはその含有量を加減した金属 Mn と Fe-Mn 合金をそれぞれ使用した。これらの酸素含有量を従来の黒鉛るつぼ-Ni 稀釈法で、また窒素含有量を酸溶解法で分析した結果を Table 2 に示す。

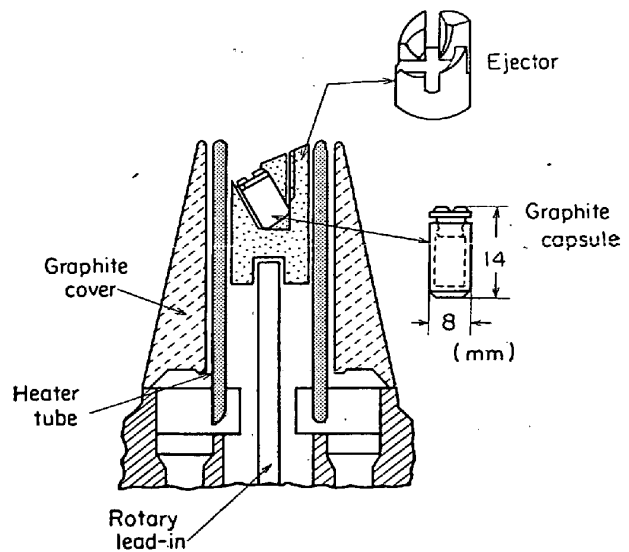


Fig. 1. Schematic diagram of vacuum furnace used.



Photo. 1. Position of the graphite capsule in the heating zone of vacuum furnace.

Table 1. Gaseous contents of experimental base sample.

	O	H	N
%	0.0033	0.00035	0.0034

3. 実験結果

3.1 黒鉛カプセルの前処理方法

従来の黒鉛るつぼ法ではるつぼを完全に脱ガスした後引続きそのるつぼを試料分析に使用することができたが、カプセル法ではこの方法がそのまま適用できないため、使用時のカプセル自体のガス含有量が分析精度に重大な影響をおよぼす。そこでカプセルのガス含有量を制

Table 2. Gaseous contents of the materials added in base sample.

Material	O (%)	N (%)
Fe-35% Al	0.051	0.223
S	0.98	3.38
Fe-74% Si	0.097	0.0088
Mn	0.176	0.0022
Fe-77% Mn	0.069	0.0047
V	0.119	0.0195
Cr	0.092	0.017
Fe-42% Ti	0.103	0.100

御する前処理方法をまず検討した。各 10 コのカプセルについて得た結果を Table 3 に比較すると、黒鉛カプセルは入手のままの状態では多量のガスを含んでいるが、高温-高真空中での脱ガスに加えて真空中保存を行えば酸素、窒素量は著しく低減でき、またそのばらつきもかなり小にできる。ただし水素量は前 2 者に比べて制御がむずかしく、またカプセルに入れて分析する試料の含有量と対比させてみた場合には著しくから分析値の比率が高くなつてとうてい実用に供しえないことがわかった。そこで以下の実験に当たっては上記前処理を施したカプセルを使用し、実用可能と考えられる酸素および窒素分析に対して、カプセルより抽出される CO および N₂ 量をそれぞれ 0.012 および 0.010cc (いずれも Table 3 の Treatment-(C) での平均値) とし、以下必要な

Table 3. Volumes of gases extracted from graphite capsule after various treatments.

Treatment	CO (cc)	H ₂ (cc)	N ₂ (cc)
(A) Without treatment	0.023~0.064	0.003~0.016	0.027~0.054
(B) Keep in desiccator after degassing at 2 000°C and 10 ⁻⁵ mmHg	0.014~0.030	0.003~0.010	0.015~0.031
(C) Keep in vacuum after degassing at 2 000°C and 10 ⁻⁵ mmHg	0.010~0.014	0.003~0.010	0.007~0.013

Table 4. Result of accuracy test for oxygen determination by capsule method (Sample: Pure iron).

Exp. No	[O] determined (%)	Volume of CO extracted (cc)			
		Total	Sample	Blank	Capsule
1	0.0332	0.054	0.031	0.011	0.012
2	0.0338	0.058	0.036	0.010	0.012
3	0.0335	0.056	0.028	0.016	0.012
4	0.0332	0.052	0.027	0.013	0.012
5	0.0330	0.052	0.027	0.013	0.012
6	0.0333	0.057	0.031	0.014	0.012
7	0.0334	0.057	0.032	0.013	0.012
8	0.0331	0.059	0.032	0.015	0.012
9	0.0333	0.051	0.024	0.015	0.012
10	0.0335	0.054	0.030	0.012	0.012

Mean value 0.00328%, Standard deviation 0.00027%

検討を行なつた。

3.2 酸素分析

上記前処理を施したカプセルを使用して純鉄をくり返し分析した結果を Table 4 に示す。たとえ脱ガス用の前処理を施してもカプセル自体より相当量の CO ガスが抽出されるため、全抽出 CO 量中に占める試料よりの抽出 CO 量の割合は小となり、それ相応に分析精度の低下が懸念されたが、本結果では良好なくり返し精度がえられているので、少なくとも 30 ppm 以上の酸素を含む試料を対象にする限り本方法は十分に利用できるといえよう。

次に各種合金元素量の増加に伴う酸素分析値の変化を Fig. 2~4 に示す。この場合純鉄に添加した Table 1 の物質はいずれも純鉄より多量の酸素を含有しているため、分析値はいずれも添加元素量の増加に比例して大となる。したがって分析値に影響があらわれることは添加元素量-酸素分析値の比例直線に曲点を生ずることで確認できることになる。そこでこの点をカプセル法における鉄中共存元素の各許容限 ([% Me]_{max}) として求め、従来報告されているつぼ法での各許容限と対比させると Table 5 となる。

まず共存元素としての S の影響は CO 以外の形で酸素を抽出することに原因するため、その許容限は抽出ガスの分析方法によっても変わることになるが、先に筆者

Table 5. Effects of dissolved elements on the determination of the oxygen in iron.

Element	Allowing limit ([% Me] _{max}) (%)		e_0^{Me}	$e_0^{Me} \cdot [% Me]_{max}$
	Crucible	Capsule		
S	0.7 ¹⁰⁾	2.0	-0.091	-0.18
Al	1.2 ¹⁾	1.8	-1.000*	-1.80
Mn	1.3 ¹⁾	7.0(Mn) 19.0(Fe-Mn)	0 0	—
Cr	2.5 ¹⁾	31.0	-0.055*	-1.70
Ti	0.95 ¹⁾	6.2	-0.19	-1.17
Si		9.5	-0.14	-1.43
V	3.5 ¹⁾	7.0	-0.27	-1.88

e_0^{Me} : Interaction coefficient for oxygen of elements dissolved in liquid iron at 1600°C

* Values recommended by The Japan Society for the Promotion of Science

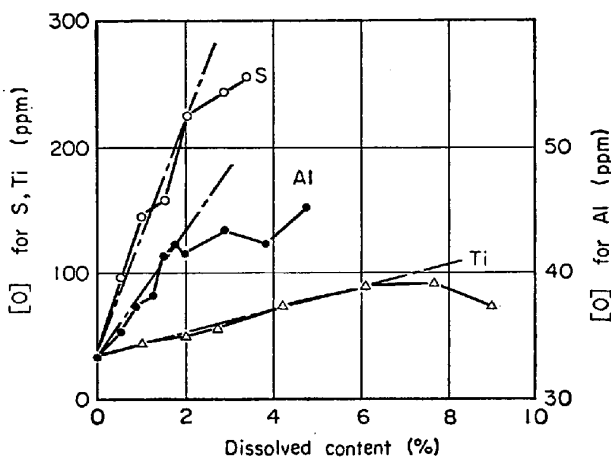


Fig. 2. Effects of dissolved S, Al and Ti on analytical results of oxygen in iron.

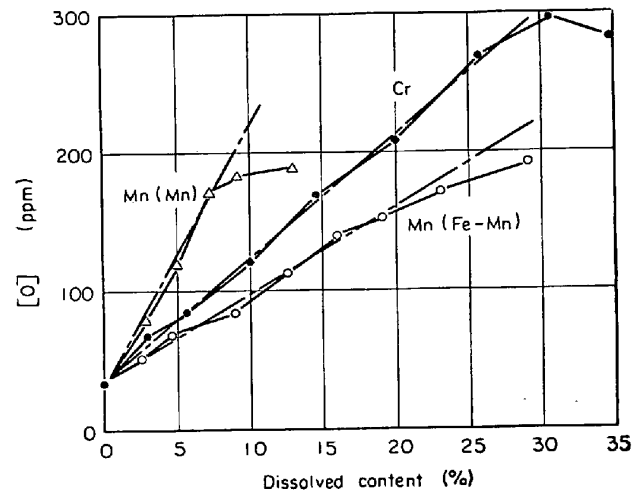


Fig. 4. Effects of dissolved Cr and Mn on analytical results of oxygen in iron.

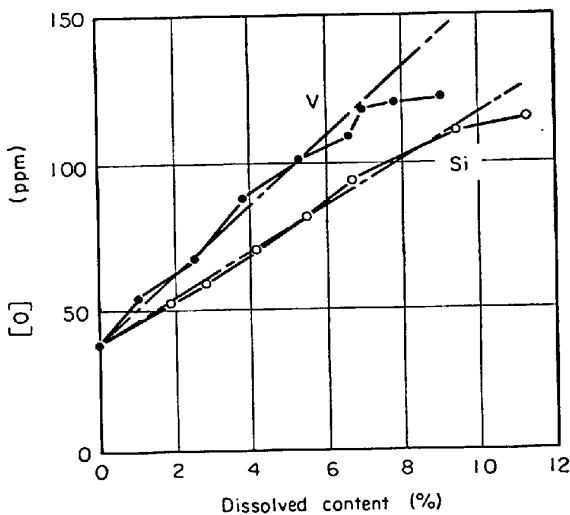


Fig. 3. Effects of dissolved V and Si on analytical results of oxygen in iron.

らが行なった同一温度、真空度ならびに分析方法でのるつぼ使用時の結果¹⁰⁾と比較すると、カプセルを使用した場合の許容限はるつぼの場合の約3倍にまで高めることができる。したがって通常の 100 ppm 程度の酸素含有

量を対象にするならばSの許容限はさらに高くなり、おそらく4%くらいまでは許容できることになる。

次に酸素との親和力の強い共存元素については、従来のるつぼ法では蒸発およびその蒸着膜のガス吸収が許容限をきめる要因になっていたのがカプセル法ではその影響を除去できるため、その許容限は溶融浴の粘性が著しく高くなつてガス抽出速度を阻害しない限り、その浴の酸素溶解度によつて規制されることになるはずである。そこで実験によつて得られた各許容限とその共存元素の溶鉄中酸素に対する相互作用母係数 (e_0^{Me}) との積を求めてみると、

$$e_0^{Me} \cdot [% Me]_{max} = -1.80$$

がえられる。したがつてこの値はカプセル法を用いて鉄鋼中酸素量を定量する場合の合金元素の許容限を示す1つのパラメーターとみることができるとともに、上記の値とかなり離れた値がえられた Ti および Si については酸素溶解度の増加よりはむしろ浴の粘性増加のほうが強く影響をおよぼすものとみることができ。

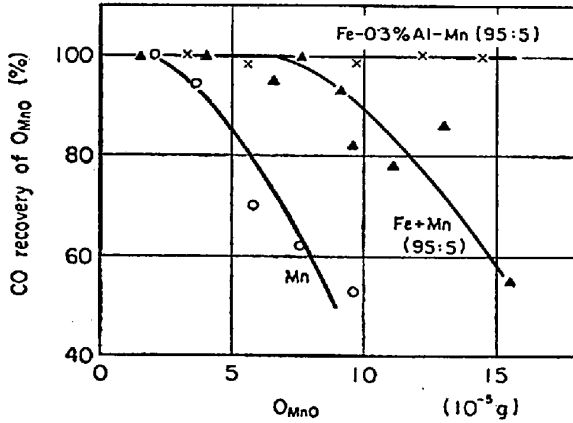


Fig. 5. CO recovery of dissolved volatile oxide on vacuum fusion melt of 1600°C.

ところで Mn については金属 Mn と Fe-Mn 合金をそれぞれ添加剤に使用した場合でその許容限が著しくことなり、またその値はいずれも酸素溶解度より予測される値よりかなり小となっている。しかし両者の許容値として浴へ添加される蒸発性酸化物を形成している酸素量 (この場合は MnO になっていると考えられる酸素量: O_{MnO}) を計算すると両者とも $7.0 \sim 10.0 \times 10^{-5} g$ となる。したがって添加剤の種類によつて Mn の許容限に差が生ずる原因は、炭素飽和浴中では比較的低温で CO_2 に解離するといわれている蒸発性酸化物の含有量の差によるものであり⁴⁾、このような条件下での許容限はこの種の酸化物含有量できめるのがよいといえよう。なおこの種の酸化物を含む浴に対しては酸素との親和力の強い元素を共存させることが CO_2 の生成低減に役立つことが期待できる。この点を Mn, Fe-Mn および Fe-Mn-Al 系の浴について比較すると、Fig. 5 にみるごとく、Mn 単独の場合に比べて Fe rich な浴ではかなり CO_2 の生成が低減でき、さらに 0.3% Al も加えると CO_2 生成量はほとんど皆無になることがわかつた。

3.3 窒素分析

真空熔融法で窒素を抽出するに当たつては熔融浴中の析出黒鉛が悪影響をおよぼすため、あらかじめ熔融浴の存在しない状態でさらに Ce 同時添加などの工夫を施してきたが⁵⁾、カプセル法による結果をこれらの方法による結果と比較すると Table 6 となる。先の Table 3 に示し

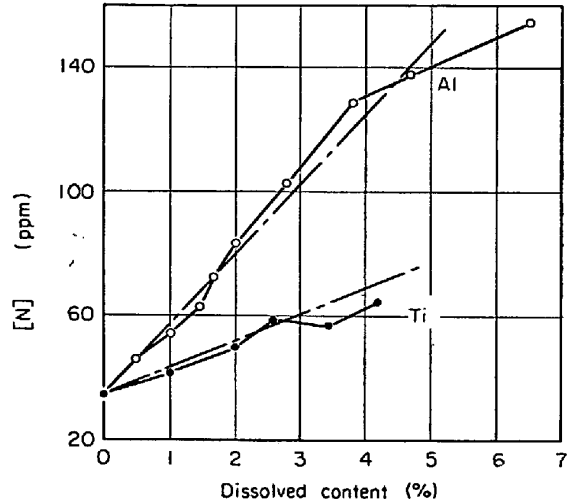


Fig. 6. Effects of dissolved Al and Ti on analytical results of nitrogen in iron.

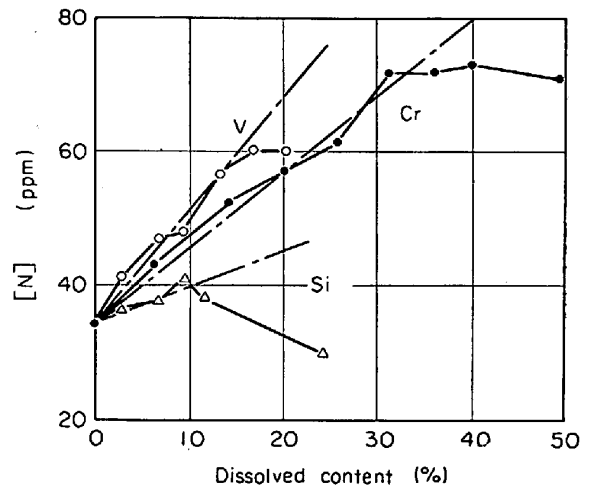


Fig. 7. Effects of dissolved V, Cr and Si on analytical results of nitrogen in iron.

たとく、黒鉛カプセル自体の窒素含有量にはかなりのばらつきがあるため、その精度は酸素分析の場合よりもかなり低下することはさげられないが、るつぽ法の場合よりも抽出率が向上するため、Ce 同時添加法を適用するならば迅速分析法として使用できることがわかる。

次に酸素の場合と同じ要領でその共存元素の影響を求めると Fig. 6, 7 となり、各元素の熔融鉄中での許容限は Table 7 のごとく与えられる。ただしこの場合酸素が CO 以外にさらに一部 COS, CO_2 または CO_2 の

Table 6. Results on the determination of nitrogen in pure iron under various conditions.

	Crucible		Capsule	
	Without Ce	With Ce	Without Ce	With Ce
Recovery (%)	39 ~ 56	72 ~ 80	43 ~ 85	85 ~ 120

Table 7. Effects of dissolved elements on the determination of the nitrogen in iron by capsule method.

Element	Allowing limit ([%Me] _{max}) (%)	$e_N^{Me(12)}$	e_N^{Me} [%Me] _{max}
Al	4.6	-0.028	-0.13
Cr	37.2	-0.045	-1.65
Ti	2.7	-0.63	-1.70
Si	10.5	0.047	—
V	17.0	-0.10	-1.70

e_N^{Me} : Interaction coefficients for nitrogen of elements dissolved in liquid iron at 1600°C

ような形でも抽出される浴 (S または Mn 共存浴) では、筆者らの窒素定量法によると値に誤差を生じ、存在元素の許容限を適確に把握できない。したがって窒素に対してはこれらの場合を除いて実験を行なつたが、得られた許容限は浴の粘性増加が影響すると考えられる Si および Al を除いて浴の窒素溶解度と対応し

$$e_N^{Me} \cdot [\% Me]_{max} = -1.70$$

が溶融鉄中での共存元素許容限を示すパラメーターとしてえられる。

4. 考 察

4.1 ガス抽出に対する黒鉛カプセルの役割り

黒鉛カプセル自体の脱ガス法を検討した結果、酸素および窒素含有量はばらつきが少ないかなり低い値にすることができたが、水素含有量についてはそれができなかった。このことは BEACH ら¹⁰⁾ および筆者ら⁷⁾ がすでに認めている黒鉛の強い水素吸収能によるものと考えられる。すなわち水素は酸素および窒素と比較して拡散性のよい元素なので、黒鉛は高温・高真空処理で容易に水素を放出する反面、接触雰囲気中より再び急速に水素を吸収するのであろう。したがって前処理およびその後の条件をできるだけ同一にし、また空気との接触をできるだけ防ぐようにつとめたにもかかわらず、使用時のカプセル中水素量を制御できなかつたことは、特別の工夫を施さない限り水素分析に対して黒鉛カプセル法を適用するのがむずかしいことを示すものといえる。

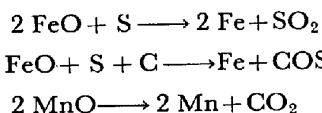
なお黒鉛容器内で溶融される鉄は容易に炭素の過飽和状態となり、その過飽和黒鉛の浴中での析出状態は浴からのガス抽出挙動に重大な影響をおよぼす。ところで黒鉛容器としてカプセルを使用した場合の溶融鉄中黒鉛の析出状態をるつぼの場合と比較すると Photo. 2 となり、黒鉛析出量ではほとんど両者間に差はないが、その分布状態には著しい差を生じ、カプセル内では析出黒鉛の片状化が非常に遅くなる。この片状化速度の差は両溶融浴

Table 8. Conversion ratio of the oxygen in the melt into Co.

Temperature (°C)	$O_{MnO} = 13.3 \times 10^{-5} \text{ g (Fe-Mn)}$	$O_{MnO} = 9.5 \times 10^{-5} \text{ g (Mn)}$
1 800	86%	50~53%
1 650	100	56
1 500	100	58

内部の温度勾配の差によるものであつて、いわゆる密封容器となつているカプセル内では浴温度の均一性が良好なため析出黒鉛の片状型生長が阻止されるものと考えられる。したがってカプセル法ではるつぼ法に比し窒素の抽出率が向上したのは、カプセル内の浴の方が析出黒鉛の片状化に起因する浴の粘性が低く、そのため窒素抽出の律速段階となる浴中での窒素拡散速度が早まるためとみることができる。

一方 S または MnO のごとき蒸発性酸化物の共存は



のごとき反応を惹起して CO 以外の形で酸素を含むガスを生成するが、黒鉛カプセルはこれらのガスを CO の形に変える役割りをもはたす。この点をまず S の場合についてみると、上記の反応は 0.7% 以上の S 共存下で生ずるが¹⁰⁾、この場合に生成する SO₂ または COS の形のガスは 2.0% の S 共存下で生ずる量にたつするまで黒鉛カプセルによりほとんど全部 CO の形に変化してしまうことになり、全く同じようなことが Mn 酸化物の場合に生成する CO₂ に対してもいえる。ところで黒鉛容器内の溶融浴中より真空抽出される酸素の形態は浴中でいかなる化学反応が優先するかによつてきまる。したがってどのような形態のガスがどの程度の比率で生成するかは反応物質の濃度比以外に真空度および温度によつても変わり、さらにこれらの生成ガスを CO の形に変える黒鉛カプセルの役割りについても同様に考えることができるが、とくにこの場合の温度は反応速度論的な面で黒鉛カプセルの効果度をきめる重要な因子となるはずである。そこで Table 8 にこの温度の影響を比較した。一般に温度が下がることは CO の生成率が下がることになるが、その反面ガスの抽出速度が遅くなつてカプセル黒鉛との 2 次反応の機会がふえることになる。したがって Table 8 に示すごとく温度が下がるほどむしろ CO の抽出率が向上したのは、低温になるほど黒鉛カプセルによる CO 生成反応の機会が増すことを示すものといえよう。

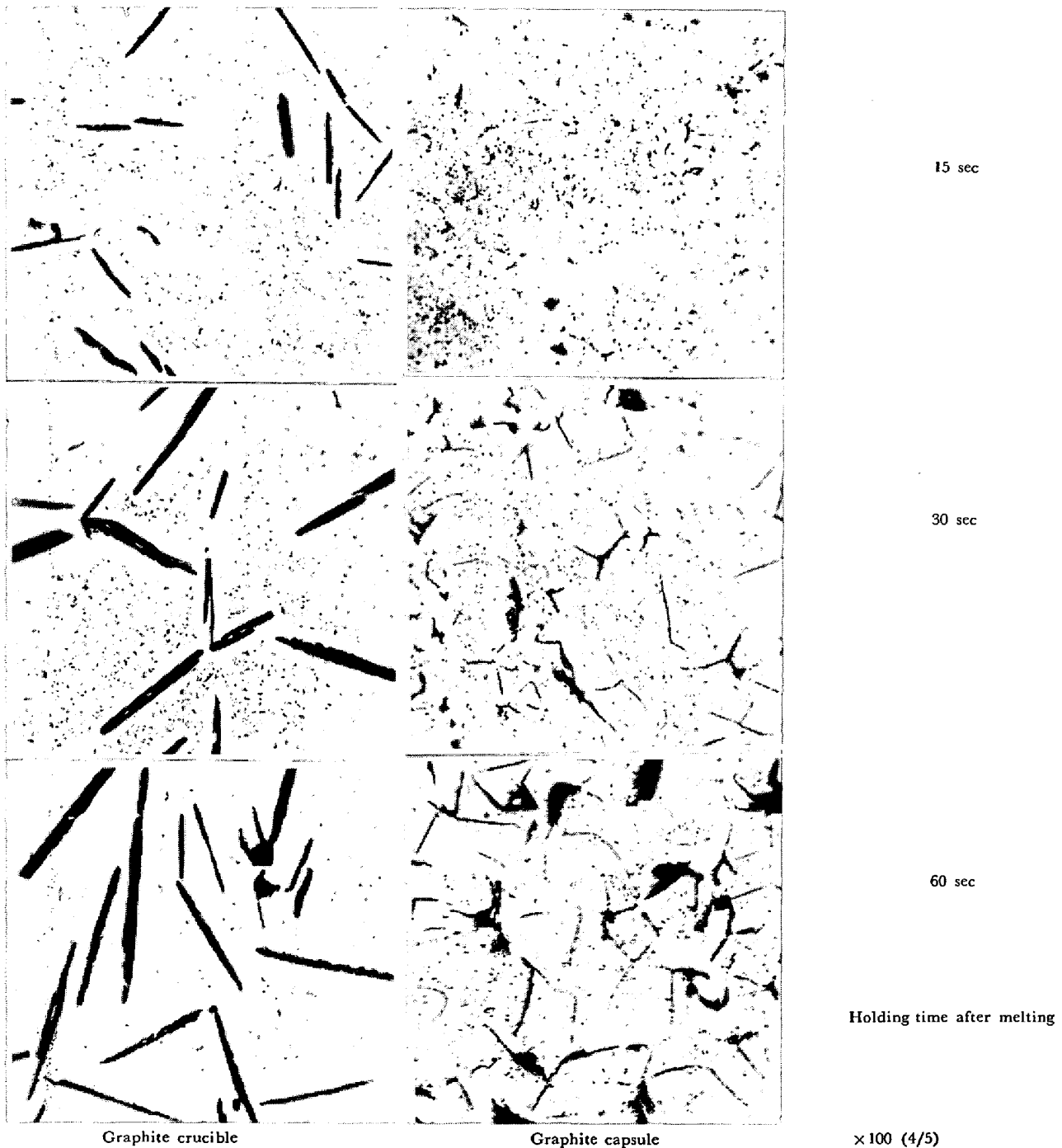


Photo. 2. Distributions of the graphite in iron melt formed at 1800°C.

4.2 共存元素による溶融鉄浴の粘性増加

炭素飽和溶融浴の粘性は主として炭素の析出量およびその析出状態によつて左右されるので¹³⁾¹⁴⁾、共存元素の鉄浴の粘性におよぼす影響は単に共存元素が鉄中に固溶した場合の影響のみでなしに、さらに浴中の炭素の析出状態におよぼす影響も含めて考える必要がある。そこで Al, Si, Cr および Ti をそれぞれ 5% 含めた鉄を黒鉛カプセル中にて 1800°C × 4 min 加熱して炭素飽和浴をそれぞれ作成し、急冷凝固させたものについてその

炭素の分布状態を比較した。Table 9 よりまず浴中炭素の析出量を化学分析で比較すると、Si, Al および Ti は炭素の析出率を高め Cr はその率を逆に下げる。一方その析出状態を Photo. 3 にみると、Cr の共存は析出黒鉛の片状化にほとんど影響しないが、Si および Al の共存は析出黒鉛を著しく微細な形で片状化させ、Ti も 2 種類の微細な析出を生ぜしめて、ともに析出物とマトリックスとの接触面積を増すことによつて浴の粘性を増加させることが推察できる。

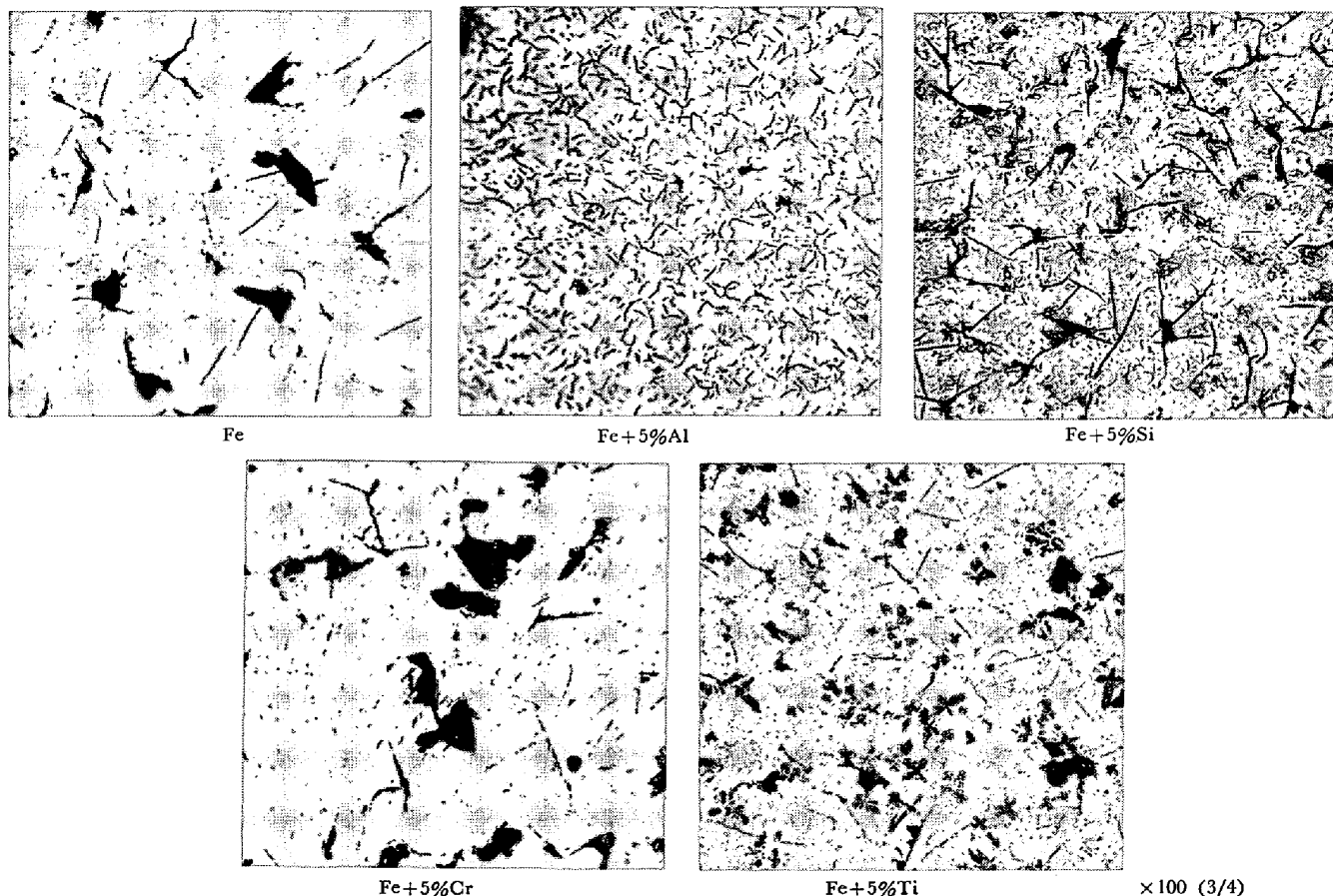


Photo. 3. Distributions of the graphite in iron melts dissolved various kinds of elements (quenched after a holding time of 4 min at 1 800°C in graphite capsule).

Table 9. Effects of dissolved elements on the precipitation of carbon in iron melts in case of graphite capsule method.

Dissolved element	Addition (%)	C (%)			Precipitation ratio (%)
		Precipitation	Solution	Total	
—	—	5.51	0.60	6.11	90
Al	5	4.60	0.90	5.50	84
Si	5	4.31	0.24	4.55	95
Cr	5	2.93	3.74	6.67	44
Ti	5	5.23	1.10	6.33	83

Melting condition : 1 800°C × 4 min

ここで Si, Al は炭素の鉄中溶解度を下げ, Cr, Ti は溶解度を増す元素とみることができるが, 上記の場合の浴中析出物を EPMA 分析により比較すると, Al および Cr は Fig. 8 の Si の場合のようにその析出物はすべて炭素のみとなるが, Ti 共存の場合には Fig. 9 にみるごとくかなりの Ti 炭化物の析出が認められ, このことが Ti が炭素の析出率を増大し, その分布状態をも変える原因になっていることがわかる。

したがってこれらの検討結果を要約すると, Si, Al のような元素はそれ自体は溶融鉄の粘性を下げるが, 炭素

飽和浴中では析出黒鉛の片状化を促進するため, 酸素に対する Si および窒素に対する Si, Al のように比較的浴中のガス溶解度を増加させない条件下では, 析出黒鉛による粘性増大がそのガス抽出率を下げる要因となる。一方 Cr のようにそれ自体は溶融鉄の粘性を高めるが炭素飽和溶融鉄の粘性はさほど高めない元素の共存下では浴の粘性がガス抽出率を阻害する要因にはならないが, それ自体でも鉄浴の粘性を著しく高める Ti のごとき強力な炭化物形成元素の共存は炭素飽和浴の粘性増大に対して相乗効果を示すことになるので, 溶解度の比較的小

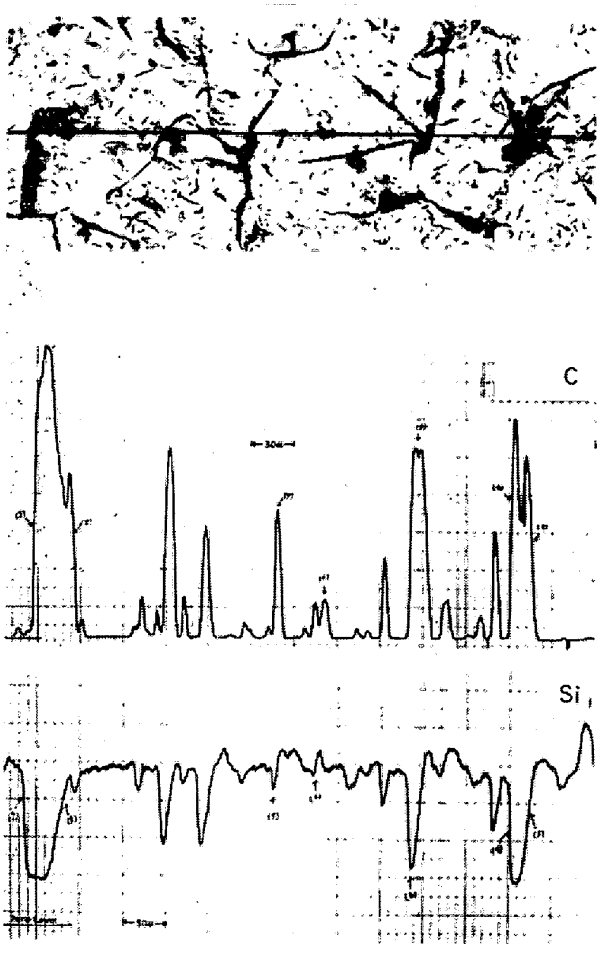


Fig. 8. Result of EPMA analysis on carbon-saturated iron melt containing 5% Si.

さな酸素抽出に対しては浴の粘性増大が抽出率を下げることにあずかるのであろう。

4.3 黒鉛カプセル法の鉄鋼試料への適用範囲

本実験において、黒鉛カプセルを用いた鉄鋼中酸素および窒素分析時の共存元素の許容量に対して1つのパラメーターをうることができた。すなわちこの場合の共存元素としては炭素を除く全成分を考え、その $\sum e_{\text{O}}^{\text{Me}}$ [% Me] および $\sum e_{\text{N}}^{\text{Me}}$ [% Me] の値が少なくとも 1.80 および 1.70 より小さな負の値であれば、その試料中の酸素および窒素量は黒鉛カプセル法で分析可能となる。もちろんこの考え方は許容量が浴のガス溶解度に依存し、その他の要因は無視できるという前提条件のもとであるが、通常の鉄鋼材料においては Si, Al および Ti のごとき浴の粘性増大元素や蒸発性酸化物などが本実験で測定された許容量以上に含まれていることはないので、本分析法に対してこの考え方を適用しても大きな間違いはないはずである。そこで Table 10 として主な鉄鋼材料につき $\sum e_{\text{O}}^{\text{Me}}$ [% Me] および $\sum e_{\text{N}}^{\text{Me}}$ [% Me] 値をその

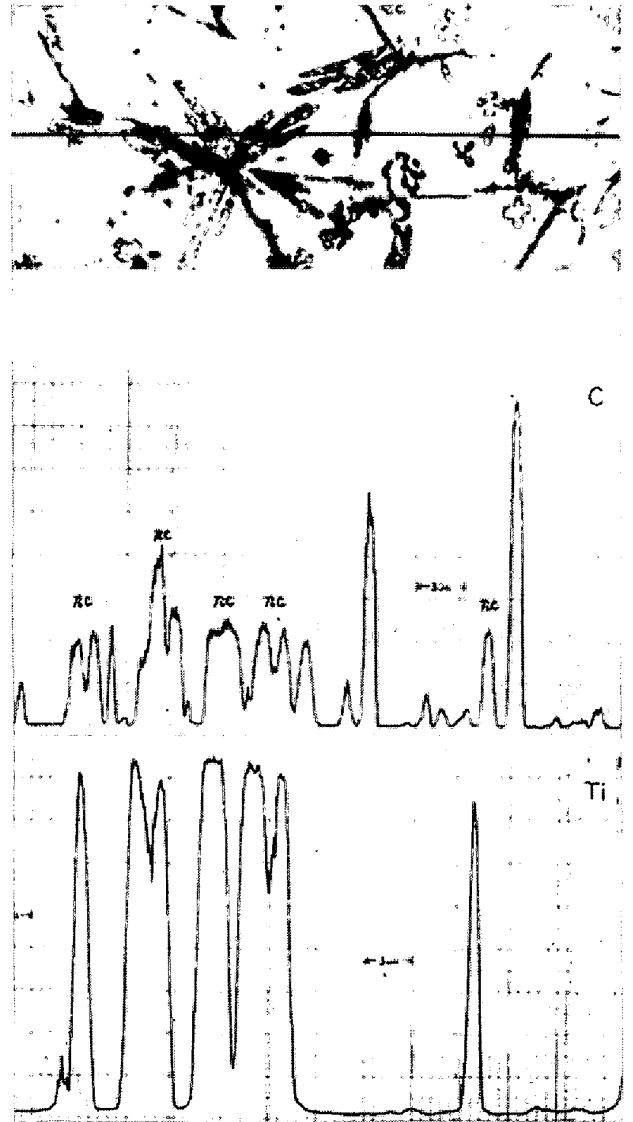


Fig. 9. Result of EPMA analysis on carbon-saturated iron melt containing 5% Ti.

標準成分より算出したところ、その負の値はいずれも許容量を示すパラメーターとしてえた値より小となった。したがって黒鉛カプセル法を使用すると、通常の鉄鋼材料中の酸素量は特殊浴の使用または特殊元素の添加なしに、また窒素量は微量の Ce の同時添加のみで十分に分析できるとみることができよう。

5. 結 言

黒鉛るつぽを使用する真空溶融法を鉄鋼中ガス分析に適用した場合に生ずる種々の欠点を可及的に解消するため、黒鉛カプセルを使用する真空炉を組み立てその実用価値を検討した。本分析法の精度は黒鉛カプセル自体のガス含有量およびそのばらつきに直接影響されるため、さらに良質な黒鉛カプセルの入手を考える必要があるが、本方法は少なくとも酸素分析に対しては十分に実用

Table 10. Calculation for possibility of complete extractions of oxygen and nitrogen in various kinds of conventional steels by capsule method.

Steel Kind	JIS mark	$\sum e_0^{Me}$ [% Me]	$\sum e_N^{Me}$ [% Me]
Structural steel	SNCM 5	-0.16	-0.13
Nitriding steel	SACM 1	-1.05	-0.09
Heat resistance steel	SUH 33 B	-1.01	-0.90
High speed steel	SKH 9	-0.77	-0.54
Stainless Steel	SuS 35 B	-0.80	-0.79
"	SuS 29 B	-0.96	-1.25

e_0^{Me} and e_N^{Me} show interaction coefficients for oxygen and nitrogen of elements dissolved liquid iron at 1600°C respectively

でき、また窒素分析に対しても迅速法としては使用できることを確認した。一方共存元素の影響については、まず、Sのごとき特殊形態のガスを発生する元素、Ti, Al および Si のごとき鉄浴の粘性を著しく高める元素ならびに MnO のごとき蒸発性酸化物のガス抽出におよぼす影響をそれぞれ検討してその浴中許容量を求めるとともに、これらを除く共存元素の影響度は浴のガス溶解度によつてきまり、その許容限はかなり大きいこと、したがって通常の鉄鋼材料を分析対象にする限りカプセル法では全く共存元素の影響を考慮する必要がないことを明らかにした。

文 献

- 1) 阿部, 田村, 高沢: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 520.
- 2) A. L. BEACH and W. C. GULDNER: *Analyt. Chem.*, 31 (1959), p. 1722
- 3) H. L. HAMMER and R. M. FEWLER: *J. Metals*, 4 (1952), p. 1313
- 4) M. G. FROBERG and H. LEYGRAF: *Minutes on 3rd Balzers Conference*, (1967), p. 41
- 5) G. PAESOLD: *Minutes on 2nd Balzers Conference*, (1966), p. 22
- 6) C. R. MASSON and M. L. PEARCE: *Trans. Met. Soc. AIME*, 224 (1962), p. 1134
- 7) 阿部, 田村, 高沢: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 839
- 8) 阿部, 高沢: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 351
- 9) 阿部, 高沢: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 295
- 10) 阿部, 田村, 高沢: 学振 19 委 8005 (ガス-241), (昭和 40 年 12 月)
- 11) W. SCHWARZ: *Minutes on 3rd Balzers Conference*, (1967), p. 34
- 12) J. F. ELLIOT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: *Thermochemistry for Steelmaking Bd. 2*, (1963), p. 566 [Addison-Wesley]
- 13) M. L. HUGGINS: *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942), p. 2716
- 14) H. BRINKMANN: *J. Chem. Phys.*, 29 (1952), p. 571