

技術報告

UDC 543.272.3 : 669.15'26-198

黒鉛カプセル法による高炭素フェロクロム中の窒素定量*

菊 地 正**・金 井 正 博***

古 谷 圭 一****・早 川 智*****

Determination of Nitrogen in High Carbon Ferrochromium by Graphite Capsule Method

Tadashi KIKUCHI, Masahiro KANAI,
Keiichi FURUYA, and Satoshi HAYAKAWA

Synopsis:

A vacuum fusion method was used for determination of nitrogen in high carbon ferrochromium by means of a graphite capsule method. Comparisons of metal baths, grain size and grain states of colors were investigated. Nickel, Platinum and Cerium alloys of these metals were used as metal baths for promoting complete extraction of nitrogen from the sample. Best results were obtained when 0.4 g of sample and 0.8 g of Platinum-Cerium(6%) alloy were enveloped in a degassed graphite capsule and were extracted nitrogen at 1850°C for 20 min in the apparatus used. Sample grains were manually fractionated by their surface color and were determined nitrogen with both conventional and the capsule method using Platinum-Cerium alloy as bath metal. Black fraction gave nitrogen values as high as 0.038%, while white one gave 0.024%. Dependence of nitrogen value on grain size was detected. Comparative determination were made for nitrogen in the sample of 200-280 mesh size with this method, two chemical methods (Maekawa method and SnCl_2 -polyphosphoric acid method), an oxidizing fusion method and an inert gas fusion method. The nitrogen values obtained by these methods were 0.036%, 0.029%, 0.031%, 0.024%, 0.027%, respectively. The best result was assumed to be the highest one, because all of these methods were suffered from negative inclinations.

1. 緒 言

近年、ステンレス鋼や耐熱鋼など特殊鋼の需要は増加の一途をたどっており、これらの製造原料であるフェロクロムの需要もますます多くなっている。とくに高炭素フェロクロムは酸素製鋼法の普及により、安価な原料として広く用いられるようになってきているが、高炭素フェロクロム中の窒素含有量は鋼材の物理的、化学的性質を著しく低下させる原因となり、品質管理上きわめて重要となっている。

一般にフェロクロムは炭素含有量の大小により高、中、低炭素フェロクロムに大別され、この炭素含有率によって化学的性質が大きく変化し、窒素定量に通常用いられている JIS 法では試料分解にきわめて長時間を要し、か

つ残さ分解操作をともしなうため、分析操作が繁雑かつ長時間となり、操作に熟練を要する。また真空融解法によるフェロクロム中の窒素定量においても試料中の窒素化合物の分解やガス抽出の不完全さなどが顕著となり、定量が困難となってくる。

従来のフェロクロムに関する窒素定量法はほとんどが低炭素フェロクロムを対象として行なわれており³⁾、分析所要時間、分析操作の繁雑さは JIS 法¹⁾とあまりかわりない。また筆者ら⁴⁾は高炭素フェロクロム中の窒素定量を塩化第一スズ-ポリリン酸を用いて従来法に比して簡便かつ短時間処理を可能としたが操作の熟練は必要である。真空融解法に関しては POSELTOVA ら⁵⁾がバルザース社 EA-1 型装置を用い、低炭素フェロクロムについてニッケル-セリウム浴を用いた窒素定量を行なっている

* 昭和 52 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1977)

** 東京理科大学理学部 (Faculty of Science, The Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka Shinjuku-ku Tokyo 162)

*** 東京理科大学大学院 (Graduate School, The Science University of Tokyo)

**** 東京理科大学理学部 工博 (Faculty of Science, The Science University of Tokyo)

***** 日本電工(株)研究所 (Laboratory, Nippon Denko Co., Ltd.)

が、より抽出困難である高炭素フェロクロムに関しては検討を行なっていない。

本研究においては従来真空融解法で定量が困難とされていた高炭素フェロクロム中の窒素定量に関し、筆者らが検討を行なっている黒鉛カプセル法^{6)~10)}に金属浴を用いて定量可能にすることを目的とした。比較として前川らの方法による酸溶解法³⁾、塩化第一スズ-ポリリン酸による酸溶解法、酸化溶融-熱伝導度法¹¹⁾、不活性ガス溶融-熱伝導度法により得られた窒素定量値に関し、比較検討を行なった。また試料粒径や試料表面色に関しても比較検討を行なった。

黒鉛カプセル法は蒸発金属の抑制や黒鉛と試料との反応性の増進効果が期待され、これに金属浴、とくに白金、ニッケルによる窒化物分解の増進作用とセリウムの黒鉛球状化作用による金属浴の粘性低下の効果を組合せることにより、高炭素フェロクロム中の窒素定量が可能となるものと考えられる。

2. 実験装置および試料

2.1 実験装置および黒鉛カプセル

本実験に用いた装置は離合社製、高周波加熱法による真空融解法定容測圧式金属中ガス分析装置 SHO-II 型である。なお使用した黒鉛るつぼ、黒鉛粉末は大和田カーボン社製、OP-2400、P-2400 を十分に脱ガスを行なったものを用いた。また使用した黒鉛カプセルは OP-2400 の黒鉛ブロックを成型し、真空融解装置を用い、2000°C にて十分に脱ガスを行なったものをデシケーター中に保存して分析に用いた。

化学分析法は前川ら³⁾が開発した酸溶解法と筆者ら⁴⁾が開発した残さ処理が不要な塩化第一スズ-ポリリン酸による酸溶解法を用い、酸化溶融-熱伝導度法は山口ら¹¹⁾が開発した方法を用いた。また抵抗直接加熱方式不活性ガス溶融-熱伝導度法は LECO 社製 TC-30 型を用いた。

2.2 試料および試料処理

試料として用いた高炭素フェロクロムは日本電工(株)製のものである。試料は振動ミルを用いて粉碎し、これを 32 メッシュ以上、150~200、200~280、280~350 メッシュ以下にふるい分けたものをデシケーター中に保存して分析用試料とした。本試料の平均化学組成を Table 1 に示す。

試料は石油ベンジンをを用い 5 min 間超音波洗浄後温風乾燥して分析に用いた。

2.3 浴用金属の調製

浴用金属であるニッケル、白金、セリウムはいずれも

Table 1. Chemical composition of high carbon ferrochromium. (%)

Cr	C	Si	P	S
60-55	8-6	8	0.04	0.05

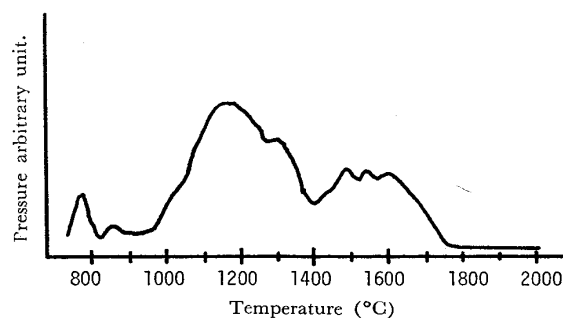


Fig. 1. Gas extraction curve of high carbon ferrochromium by graphite capsule method with Pt-Ce bath. (200-280 mesh; 20-30°C/min)

99.9% 以上のものを用いた。また浴用合金は既報¹⁰⁾の結果にもとづき、ニッケル-セリウム合金、白金-セリウム合金中のセリウム濃度は 6% 以上になるように調製して用いた。

3. 実験および実験結果

3.1 ガス抽出温度の決定

高炭素フェロクロム中の窒素定量に関して黒鉛カプセル法での抽出温度を決定するために白金-セリウム (6%) 合金を浴用金属として昇温ガス抽出曲線を求めた。

昇温ガス抽出曲線は十分に脱ガスを行なった黒鉛カプセルに試料 (200~280 メッシュ) 0.33 g および浴用金属である白金-セリウム合金 1.4 g を黒鉛カプセルに封入し、十分に脱ガスを行なった黒鉛るつぼ中に投入後、800°C から 20~30°C/min の昇温速度で 2000°C まで昇温させた。以上の実験より得られた昇温ガス抽出曲線を Fig. 1 に示す。

以上の結果、800°C 付近におけるピークは水素および吸着水が主であり、1000~1400°C は溶存水素および酸化物からの抽出ガスで、1480~1700°C でのピークは主として安定な酸化物や窒化物の還元分解による抽出ガスに相当するものと考えられる。1750°C 以上ではガス抽出がほとんど認められなかつたため、黒鉛カプセル法による高炭素フェロクロムのガス抽出温度は 1850°C とした。なお、試料と浴用金属の比は筆者らが検討を行なったクロム中の窒素定量の結果¹⁰⁾より試料量の約 2.5~3 倍とした。

3.2 黒鉛カプセル法における各種金属浴の検討

高炭素フェロクロムに關し、窒化物の分解や窒素ガスの抽出をより完全にする目的で浴用金属を用いるが、これらの浴的効果を検討するために、試料粒径 32 メッシュ以上の試料を用い、ニッケル、白金、ニッケル-セリウム合金、白金-セリウム合金について比較検討を行なった。この結果を Table 2 に示す。また 200~280 メッシュの試料について白金-ニッケル-セリウムの三元合金や合金にせず、白金とセリウムをそれぞれ単体で試料と共に黒鉛カプセルに封入した場合、セリウム合金であるミッシュ金属を浴用金属として用いた場合について比較検討を行なった。この結果を Table 3 に示す。

以上の結果から白金-セリウム合金を浴用金属として用いた時がもつとも高い窒素定量値が得られた。このた

め、以後の実験は浴用金属として白金-セリウム合金を用いることにした。

3.3 従来法と黒鉛カプセル法との比較および試料状態による検討

高炭素フェロクロム中の窒素定量に關し、浴用金属として白金-セリウム合金を用い、黒鉛るつぼを用いる従来法と黒鉛カプセル法との比較検討を行なった。また本試料は 32 メッシュ以上の粒径の場合、表面色が銀白色粒と黒色粒の二種類に大別することができ、これらをピンセットにて選別し、二種類の試料粒について、従来法と黒鉛カプセル法を用いて窒素定量を行なった。その結果を Table 4 に示す。

以上の結果より、従来法、黒鉛カプセル法の二方法に關し、窒素定量値は銀白色粒、黒色粒のいずれにおいて

Table 2. Analytical results of nitrogen with various metal baths. (%) : 32-mesh upper.

Sample No.	Non metal bath	Ni bath	Pt bath	Ni-Ce alloy bath	Pt-Ce alloy bath
1	0.021	0.024	0.023	0.028	0.031
2	0.021	0.024	0.026	0.031	0.031
3	0.021	0.024	0.025	0.035	0.032
4	0.022	0.024	0.024	0.028	0.031
5	0.020	0.023	0.025	0.027	0.031
6	—	0.025	—	—	0.031
7	—	0.025	—	—	0.031
Mean	0.021	0.024	0.025	0.030	0.031
σ	0.000 ₇	0.000 ₇	0.000 ₈	0.003 ₃	0.000 ₆
C.V. (%)	3.6	3.1	3.3	11.0	1.9

Table 3. Analytical results of nitrogen with various metal baths. (%) : 200-280 mesh

Sample No.	Pt-Ce alloy bath	Pt-Ni-Ce alloy bath	Pt-Ce bath	Misch metal bath
1	0.030	0.033	0.035	0.028
2	0.034	0.032	0.034	0.032
3	0.037	0.033	0.035	0.033
4	0.044	—	0.035	—
5	0.034	—	—	—
6	0.039	—	—	—
7	0.035	—	—	—
Mean	0.036	0.033	0.035	0.031
σ	0.004 ₄	(0.000 ₇)	0.000 ₆	(0.002 ₆)
C.V. (%)	12.2	(2.1)	1.6	(8.5)

Table 4. Comparison of nitrogen value between sample color. (%) : 32 mesh upper

Method	Conventional method		Graphite capsule method	
Sample color	Silver	Black	Silver	Black
Nitrogen value (%)	0.019 0.021 0.018	0.039 0.027 0.031	0.022 0.023 0.023	0.037 0.039 0.038
Mean	0.019	0.032	0.023	0.038

も黒鉛カプセル法は従来法に比して窒素定量値が20~30%高値を示し、再現性に関してもよく、ガス抽出時間も60~110 min. 間要したのが20~30 min. 間とガス抽出時間を著しく短縮することが可能となった。

試料状態である銀白色粒と黒色粒に関し、黒色粒は銀白色粒に比して窒素量が約1.6倍量高値を示している。このことは銀白色粒は鑄塊内部に存在し、製造時に大気との接触する機会が少なく、窒化がおこりにくいため窒化物の生成が少ない相であると考えられる。これに反して黒色粒は製造時に大気との接触が多く、窒化した相で窒化物が多量に存在していると考えられる。

3.4 試料粒径による窒素定量値の検討

試料粒径をそれぞれ、32メッシュ以上、150~200, 200~280, 280~350, 350メッシュ以下の各メッシュにふるい分けた試料に関して窒素抽出率を白金-セリウム合金を用いた黒鉛カプセル法にて比較検討を行なった。この結果をTable 5に示す。

以上の結果、試料粒径による窒素抽出量は200~280メッシュの粒径が0.036%ともつとも高値を示し、つぎに32メッシュ以上、280~350メッシュ、150~200メッシュ、350メッシュ以下の粒径の順に低値を示している。32メッシュ以上の粒径が150~200メッシュの粒径に比して窒素抽出量が約30%も高い0.031%を示している。これは32メッシュ以上の粒径は銀白色粒と黒色粒の混合物であるためと考えられる。

4. 他方法との比較

試料粒径が200~280メッシュの試料を用いて前川ら³⁾が開発した酸溶解法(残さを水、シュウ酸、臭化水素酸、フッ化水素酸、過酸化水素水にて分解を行なう方法)、塩化第一スズ-ポリリン酸を用いた酸溶解法⁴⁾、酸化溶融-熱伝導度法¹¹⁾、白金-セリウム合金浴を用いた抵抗直接加熱方式不活性ガス溶融-熱伝導度法(LECO社製TC-30型)による窒素定量値の比較を行なった。その結果をTable 6に示す。なお比較のため、黒鉛カプセル法による窒素定量値も示してある。

以上の結果から高炭素フェロクロム中の窒素定量値は黒鉛カプセル法がもつとも高値を示し、つぎに塩化第一スズ-ポリリン酸を用いる酸溶解法、前川らの方法による酸溶解法、抵抗直接加熱方式不活性ガス溶融-熱伝導度法、酸化溶融-熱伝導度法の順に低値を示している。

5. 結 言

高炭素フェロクロム中の窒素定量に関し、1) ガス抽出温度、2) 浴用金属の効果、3) 真空融解法による黒鉛るつぽを用いる従来法と黒鉛カプセル法との比較、4) 試料粒径による影響、5) 試料の色状態による影響、6) 他の窒素定量方法による比較検討を行なった。

ガス抽出温度は既報の結果から黒鉛カプセル法にて、試料量に対して約2.5~3倍量の白金-セリウム合金浴

Table 5. Nitrogen value in high carbon ferrochromium. (%): Pt-Ce alloy bath

Grain size (mesh)	32 upper	150-200	200-280	280-350	350 under
Nitrogen value (%)	0.031	0.020	0.030	0.025	0.024
	0.031	0.024	0.034	0.028	0.021
	0.032	0.021	0.037	0.029	0.025
	0.031	0.022	0.034	0.021	0.022
	0.031	0.029	0.044	0.028	0.023
	0.031	0.025	0.039	0.021	0.023
	0.031		0.035		
Mean	0.031	0.024	0.036	0.026	0.023
σ	0.000 ₆	0.003 ₃	0.004 ₄	0.003 ₄	0.001 ₄
C.V. (%)	1.9	13.7	12.2	13.0	6.1

Table 6. Analytical results of nitrogen value by various method. (%): 200-280 mesh

	Vacuum fusion	Chemical		Inert gas fusion	
	Graphite capsule method. (Pt-Ce bath)	Mackawa method ³⁾	SnCl ₂ -polyphosphoric acid method	Impulse heating method	Oxidizing- fusion method
Sample weight (g)	0.3	4.0	2.0	0.5	1.0
No. of experiment	7	3	3	4	1
Nitrogen value (%)	0.036	0.029	0.031	0.027	0.024
σ	0.004 ₄	0.001 ₄	0.001 ₆	0.002 ₅	
C.V. (%)	12.2	4.6	5.2	9.3	

を用い昇温ガス抽出曲線より 1850°C と決定した。このガス抽出温度を用い、種々の浴用金属についての窒素抽出量は無浴、ニッケル浴、白金浴、ミッシュ金属浴、ニッケル-セリウム合金浴、ニッケル-白金-セリウム合金浴、黒鉛カプセルに二元合金にせず、単体を同時に封入する白金、セリウム浴、白金-セリウム合金浴の順に高値を示した。これは白金による窒化物分解の増進とセリウムの黒鉛の球状化による黒鉛カプセル中の試料や金属浴の粘性低下による効果と考えられる。

黒鉛カプセル法は従来法に比してガス抽出時間が約 $1/3$ に短縮でき、同一条件において窒素抽出量が $20\sim 30\%$ 高値が得られた。従来法は高炭素フェロクロム中の酸素含有量が 0.38% と非常に多いのと蒸発金属により窒化物が十分に分解する前に窒化物が未分解の状態で飛散してしまうため低値を示したのと考えられる。なお黒鉛カプセル法は閉鎖系であるため窒化物の未分解飛散が防止できるため従来法に比して高値が得られたのと考えられる。

試料の表面状態による窒素抽出量は黒色粒に比して銀白色粒が約 60% 低値を示している。黒色粒は製造時に大気との接触により形成され、クロムと反応しやすい窒化物が多量に存在している相であり、銀白色粒は大気と接触しない、ブロック中の内部であり、窒化物の少ない相のため窒素抽出量が低値を示したのと考えられる。

試料粒径による窒素抽出量の影響は 350 メッシュ以下 $150\sim 200$ メッシュ、 $280\sim 350$ メッシュ、 32 メッシュ以上、 $200\sim 280$ メッシュの順に高値を示した。これはクロムの炭窒化物が $200\sim 280$ メッシュの粒径にもつとも多く粉碎されやすく、つぎに 32 メッシュ以上、 $280\sim 350$ メッシュ、 $150\sim 200$ メッシュ、 350 メッシュ以下の粒径の順に粉碎されやすさが減少し、これが窒素抽出量とのあいだに相関関係があると考えられる。

他の窒素定量方法について酸化溶融-熱伝導度法、抵抗直接加熱方式不活性ガス溶融-熱伝導度法、前川らの開発した酸溶解法、塩化第一スズポリリン酸による酸溶解法、黒鉛カプセル法の順に高値を示した。低値を示した酸化溶融熱伝導度法、抵抗直接加熱方式不活性ガス溶融熱伝導度法はガス抽出温度がそれぞれ 2000°C 以上の高温で窒素定量を行なっているが、前者の酸化溶融熱伝導度法は通常の鉄鋼中窒素定量条件で高炭素フェロクロム

中の窒素定量を行なつたため定量値が 0.024% と低値を示したのと考えられる。また後者の定量方法は最適試料量が 0.5 g であり、窒化物の分解性の向上とガス抽出の向上の目的で浴用金属を添加すると全体で $1\sim 2\text{ g}$ となり、黒鉛るつぼ中の加熱対象物が最過時の $2\sim 4$ 倍量多くなるため、炭窒化物分解に十分なガス抽出温度が得られなくなるのと、試料中の酸素含有量が窒素量に比して数十倍多いので窒化物が未分解の状態で飛散してしまい窒素量 0.027% のような低値を示したのと考えられる。このことから今後、これらの方法にて高炭素フェロクロム中の窒素定量を行なう場合には十分な定量操作条件を検討する必要があることが明らかになった。また黒鉛カプセル法と化学分析法である酸溶解法との定量値の差は必要とする試料量が黒鉛カプセル法では約 $0.2\sim 0.41\text{ g}$ であり、酸溶解法が数 g と 10 倍以上の差があるため、試料量の少ない黒鉛カプセル法は試料偏析が顕著に表われた結果と考えられる。

以上の結果から高炭素フェロクロム中の窒素定量は黒鉛カプセル法にて浴用金属、白金-セリウム合金を用い、ガス抽出温度 1850°C で行なうことにより真空融解法にて可能となった。

最後に本研究を遂行するにあたり、酸化溶融-熱伝導度法による窒素定量に御協力頂いた新日本製鉄株式会社基礎研究所の山口直治氏に深謝致します。

文 献

- 1) JIS G 1313 (1974)
- 2) 松本三郎, 伊藤醇一: 分析機器, 8 (1970), p. 742
- 3) 前川静弥, 加藤清敏, 鎌田隆吉: 分析化学, 19 (1970), p. 1277
- 4) 菊地 正, 村岡哲也, 古谷圭一, 早川 智: *ibid*, 25 (1976), p. 655
- 5) M. POSELOVA and M. CERLANKA: *Hutnické Listy, Cis.*, 4 (1970), p. 121
- 6) 古谷圭一, 菊地 正: 分析化学, 19 (1970), p. 1533
- 7) 古谷圭一, 菊地 正: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 23 (1973), p. 121
- 8) 古谷圭一, 菊地 正: *ibid*, 26 (1975), p. 151
- 9) 古谷圭一, 菊地 正: 学振第19委員会, 9851 (1975)
- 10) 菊地 正, 小久保昌文, 古谷圭一, 早川 智: 分析化学, 27 (1978), p. 11
- 11) 山口直治, 須藤友義, 神森大彦: *ibid*, 18 (1969), p. 13