- 13) G. H. Hass, C. D. Sulzburg: *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 181 (1954).

☆

Determination of oxygen in ferrosilicon alloys by vacuum fusion analysis with carbon chip-tin-nickel foil technique. Emiko SUDO, Morimasa SAITO and Hiroyuki INOUE (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)

Oxygen in ferrosilicon alloys (Si content 60~90%) was determined by vacuum fusion method. Powdered samples were used for avoiding the influence of segregation, and various baths were compared for complete extraction of gases. Among the methods

examined including carbon chip method, iron-nickel bath, platinum bath, copper bath, and various metal baths mixed with carbon chip, that using carbon chip with tin and nickel foil gave the highest extractability.

The established procedure was as follows. Carbon chips of 10~16 mesh and tin were put in a crucible. After degasification, about 0.1 g of sample wrapped in nickel foil was thrown into the crucible at 1100~1200°C (furnace temperature). The temperature was quickly raised to 1750°C, and the gas was extracted for 4 min. The values by this method agreed fairly well with those obtained by the fast neutron activation analysis. The variation coefficient was less than 10%.

(Received Mar. 6, 1968)

真空融解法による金属ベリリウム中の酸素定量

須藤 恵美子， 斎藤 守正， 千葉 実*， 橋本 晃**

真空融解法で金属ベリリウム（酸素含有量 0.004~1.2%）の酸素定量の検討を行なった。

酸素定量法には，白金浴法，白金-スズ浴法，銅浴法，ニッケル-スズ浴法などがあるが，これらの方法を比較検討した結果，精度がわるく，しかもガスが完全に抽出されないことがあった。そこでフェロシリコン中の酸素定量に有効であったカーボンチップ-スズ-ニッケルはく法を応用した結果，これによる値は，高速中性子による放射化分析による値とよい一致を示した。本法による精度は，酸素含有量 0.20% の試料で変動係数にして 7.5% であった。

1 緒 言

原子炉用材料として重要な金属ベリリウムは，反射材，減速材として使用されているが，金属ベリリウム中の酸素含有量はその加工性に関連があるといわれ，酸素定量法の確立が望まれている。金属ベリリウムの酸素定量には，真空融解法，放射化分析法¹⁾，化学的方法としてヨウ素メタノール法²⁾などの報告があるが，今回は一般に金属中酸素の定量方法といわれている真空融解法により酸素定量法の確立を放射化分析法などほかの方法と比較検討しながら行なった。

真空融解法には，白金浴法，白金-スズ浴法，銅浴法，ニッケル-スズ浴法などの研究があるが，ベリリウム金属のような蒸気圧の高い金属では，ゲッター作用が大きいこともあって，それらの方法も種々議論されている。

そこで著者らは，これらの方法の追試を行なった結果，白金浴は，ガスが完全に抽出されず，また白金-スズ浴法は酸素含有量の高い試料では低値を与え，銅浴は，この場合精度がわるかった。また，ニッケル-スズ浴法は一般的にガス抽出率が低い傾向があることがわかった。そこでフェロシリコンなど蒸気圧の高い金属の定量に有効なカーボンチップ-スズ-ニッケルはく法が最も精度がよく，これによる定量値は，放射化分析による値とよい一致を示した。以下これらについて報告する。

2 実験方法

2.1 装置および浴材料

装置は，離合社製定容測圧式金属中ガス分析装置，黒鉛るつぼなどは，日本カーボン製，材質 SAD-BF を使用した。黒鉛るつぼの内筒の大きさは，内径 18 mmφ，深さ 60 mm のものである。また黒鉛せんを使用した。

スズ，ニッケルは，市販特級を一度真空溶解したものの，カーボンチップは黒鉛るつぼの材質と同じく SAD-

* 金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒 2 丁目

** 工学院大学工業化学科：東京都新宿区角筈 2 丁目

BF で、粒度は 10~16 メッシュ、または、16~20 メッシュの 2 種類を使用した。

2.2 供試料、試料調製

試料は、日本碍子株式会社製の粉末や金材（真空ホットプレス→熱間押出材）、および直径 10~12 mm の融解インゴットである。また放射化分析と比較した試料は、おもに放射化分析に用いた試料をそのまま真空融解法の試料に供した。

試料調製は、気密ボックス内で電動カッターを用いて切断後、グラインダー、ヤスリで仕上げを行ない、石油ベンジンで表面を洗浄したのち分析試料とした。試料の保存は、真空デシケーター中で行なった。

3 実験経過および結果

3.1 白金浴法、白金-スズ浴法

白金は金属中の酸素定量に多く用いられ、最も安定した浴といわれている。白金浴法は、Gregory ら³⁾が金属ベリリウムの酸素定量に検討している。しかしこの方法を実際に追試験を行なうと、Table I に示すように他の金属浴の方法と比較して非常に低値を与えた。また Everett ら⁴⁾は白金に金属のゲッター作用の抑制剤として使用されているスズと併用すれば、ガス抽出率が増加し良好な結果が得られると報告している。この報文に準じて実験を行なった。定量条件は、あらかじめ白金 10 g を浴として投下 1900°C で脱ガス後、温度を 1400°C に下げてスズを 0.3 g 投下する。ふたたび温度を上げ 1800°C で数分間脱ガスののち、温度を 1300°C に下げて白金はくに包んだ試料（試料：白金はく=1:5）を投下しただちに温度を 1900°C まで上げる。スズは次の試料を投下する前に 0.3 g 投下した。このときのガス捕集曲線を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 には昇温速度も示しておいた。これにより最終ガス抽出温度は、1850°C が必要であることを確かめたので、定量には、1850°C で 10 分間ガス捕集を行なった。その定量結果を Table I に示す。これにより白金-スズ浴法は、他浴と比較してみると白金単独よりもガス抽出率が高く Everett ら⁴⁾と同じ結果が得られたが、次に述べる銅浴法、あるいはカーボンチップ-スズ-ニッケルはく法に比べて低値を示した。特に試料番号 2 の場合にその傾向が大であった。

3.2 銅浴法

銅は、金属ベリリウムに対し低融点合金を作るので、金属ベリリウムの酸素定量用の浴として有効であると思

Fig. 1 Gas collection curve of beryllium sample No. 2 in platinum-tin bath method

—●— First sample (0.1 g); —×— Second sample (0.13 g); —○— Third sample (0.1 g)

Table I Comparisons of oxygen contents in beryllium by different methods

Sample No.	Oxygen values by Pt bath method (%)	Oxygen values by Pt-Sn bath method (%)	Oxygen values by Cu bath method (%)	Oxygen values by Ni-Sn bath method (%)
1 (1)	0.10 } Mean=0.13 0.15 }	0.50 } Mean=0.52 0.53 }	0.57 } Mean=0.59 0.53 } 0.67 }	0.48 } Mean=0.50 0.52 } 0.50 }
2 (2)	0.12	0.12 } Mean=0.14 0.094 } 0.20 } 0.16 }	0.13 } Mean=0.14 0.16 } 0.12 } 0.15 }	0.15 } Mean=0.17 0.18 } 0.17 } 0.18 }
3 (5)		0.88	0.95 } Mean=0.75 0.75 } 0.55 }	0.90 } Mean=0.91 0.92 } 0.90 }
4 (4)	0.0060 } Mean=0.0065 0.0070 }	0.011	0.010 } Mean=0.012 0.013 }	0.013 } Mean=0.013 0.013 }

Sample No. 1, 2, 3: Hot pressed materials; Sample No. 4: Vacuum melted materials; Oxygen values by carbon chip-tin-nickel foil method: (1) 0.62%, (2) 0.19%, (3) 1.1%, (4) 0.010%

われる。Bril ら⁹⁾は、種々の浴の検討をストレイライン社製の装置を用いて行ない、銅浴法が、高速中性子による放射化分析の値とよい一致を示すとして推奨している。定量条件は、Bril らに準じ銅浴法の検討を行なった。すなわち、1350~1400°C で試料 (銅: ベリリウム=20:1) を投下、1500°C, 1600°C, 1800°C と段階的に温度を上げ、各温度で 2~5 分間ガス捕集を行なう。銅浴法で温度を連続的に上昇させたときのガス捕集曲線を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Gas collection curve of beryllium sample No. 2 in copper bath method

—●— First sample (0.11 g); —x— Second sample (0.1 g)

また、銅浴法による定量結果を Table I に示す。これにより銅浴法による値を他の金属浴と比較してみると、Bril ら⁹⁾が指摘しているように白金浴よりも高値を与えた。しかし後述するカーボンチップ-スズ-ニッケルはく法に比べてよく一致する試料もあるが、低値を与える試料があった。特に酸素含有量の多い試料にその傾向があり、しかも精度もあまりよくなかった。また技術的にも、銅はるつぼ温度を上昇させ 1800°C 以上になると銅の蒸着が激しく、黒鉛漏斗の入口をふさぐこともあり、連続的に試料を投下することが不可能になることがしばしば観察された。したがって銅浴法は、金属ベリリウムの酸素定量には問題がある方法であることがわかった。

3.3 ニッケル-スズ浴法⁹⁾

森山ら⁹⁾は、銅-ベリリウム合金、あるいは金属ベリ

リウムの酸素定量で、ニッケル-スズ浴は良好な結果が得られたと報告している。

この資料に基づき金属ベリリウムについて検討を行なった。ニッケル-スズ浴法の温度に対するガス捕集曲線を Fig. 3 に示す。これによりガス最終抽出温度は、1800°C 以下では、ガス抽出が完全に終了するまでには時間が長くなるので、1800°C 以上の温度が適当と判定した。ニッケル-スズを投下脱ガス後、1300°C で試料を投下、温度を上げ 1800°C で 15 分間ガス抽出を行なった。その定量結果を Table I に示す。

Fig. 3 Gas collection curve of beryllium sample No. 2 in nickel-tin bath method

—●— First sample (0.08 g); —x— Second sample (0.08 g)

Table I により、白金-スズ浴法、銅浴法に比べて精度がよいが、カーボンチップ-スズ-ニッケルはく法に比べてわずかに低値を示した。特に酸素含有量の多い試料についてその傾向が大きい。しかしニッケル-スズ浴法は、酸素量の少ない試料にはじゅうぶん利用できることがわかった。

3.4 カーボンチップ-スズ-ニッケルはく法

フェロシリコン中の酸素定量で良好な結果が得られたカーボンチップとスズとニッケルはくとを併用した浴⁹⁾を金属ベリリウムに応用した結果、これによる値は精度がよいことが確かめられた。

カーボンチップ-スズ-ニッケルはく法の温度に対するガス捕集曲線を Fig. 4 に示す。これにより最終ガス抽出温度は 1750°C でじゅうぶんであった。またガス捕集時間は 1750°C になってからその温度で 5 分間ガス捕集すれば完了することがわかった。

定量方法は、カーボンチップ (10~16 メッシュ、ま

Fig. 4 Gas collection curve of beryllium sample No. 2 in carbon chip-tin-nickel foil method

—●— First sample (0.1 g); —×— Second sample (0.08 g); —○— Third sample (0.1 g)

たは 16~20 メッシュ) を黒鉛るつぼの内容積の 1/3 ぐらい入れ, 1900°C でじゅうぶん脱ガスののち, 温度を 1000°C に下げスズ 0.10~0.15 g を投下し, 次に浴調整用としてニッケル 0.2 g を投下して温度を 1750°C に上げ 10 分間脱ガスする. 次に, さらに試料の 3 倍量のカーボンチップを投下し, 1750°C で脱ガス後温度を 1000°C 以下に下げ, スズ (0.1 g) を投下し, 温度を 1300°C に上げる. この温度でニッケルはくくに包んだ 0.1~0.5 g の試料 (試料: ニッケルはく = 1:2) を投下したのち, 温度を 1450~1500°C に上昇させ, 2~3 分間保ち, ガス捕集を行なう. ふたたび 1650°C に温度を上げ 1~2 分間ガス捕集を行ない, 最後に 1750°C で 5 分間ガス捕集を行なう. 次の試料を投下する前に, カーボンチップとスズを投下脱ガス後, 温度を 1300°C にして試料を投下する. 以下これをくりかえす.

ニッケルはくの量は, 試料の約 0.5~2 倍の範囲の量であれば定量値に大きな影響がなかったが, 50 μ の厚さのニッケルはくを用いた関係で, 試料の包みやすい量を選んだ. 試料をニッケルはくに包まずに定量を行なうと低値を与える場合があったので, 試料はニッケルはくに包んだほうがよい. これはベリリウムの比重が 2.8 と小さいため, 浴の表面に浮き, カーボンの接触を妨げるためと思われる. また温度を, 1450~1500°C, 1600°C, 1600°C, 1750°C と段階的にガス抽出を行なうほうが, 酸素含有量の多い試料では放射化分析による値とよい一致を示すことから, Brill らがいうように金属ベリリウ

Table II Analytical results of oxygen in beryllium by carbon chip-tin-nickel foil method

Sample No.	Oxygen found (%)			Mean (%)	Standard deviation (%)
1†	0.60	0.62	0.63	0.62	3.1
2†	0.19	0.17	0.20	0.19	7.5
	0.20	0.18	0.21		
	0.20				
3†	1.10	1.20	0.98	1.10	10.0
4††	0.011	0.0098	0.0099	0.010	3.8
5††	0.0040	0.0041	0.0048	0.0044	10.0
6††	0.0090	0.010	0.0096	0.0096	5.4
7†	0.51	0.55	0.57	0.54	5.7

† Hot pressed materials; †† Vacuum melted materials

ムのカーボライト (BeC) の生成を助け, それがベリリウムのゲッター作用を防いでいるものと思われる. カーボンチップ-スズ-ニッケルはく法による定量結果を Table II に示す. 試料番号 2 の試料について 7 回くりかえし定量した結果, 変動係数にして 7.5% であった. またほかの試料についても 10% 以内であったので精度はよいほうと思われるに.

4 放射化分析, ヨウ素-メタノール法との比較

Table III にカーボンチップ-スズ-ニッケルはく法による定量結果と, 放射化分析, ヨウ素-メタノール法による値との比較を示す. Table III により本法が放射化分析と, あるいはヨウ素-メタノール法とよい一致を示すことがわかる. カーボンチップ-スズ-ニッケルはく法が, 前記のほかの金属浴の方法に比べて高い値を示したが, 放射化分析などの方法による値と比較してよい一致を示すことから, ほかの金属浴による値がガス抽出率が不完全であるため低値を与えたことが確定した. なお, ヨウ素-メタノール法による定量値は日本碍子株式会社におい分析された値である.

Table III Comparison of oxygen contents of beryllium in carbon chip-tin-nickel foil vacuum fusion fast neutron activation and iodine-methanol method

Sample No.	Carbon chip-tin-nickel foil method. Mean values (%)	Fast neutron activation method. Mean values (%)	Iodine-methanol method. Mean values (%)
1	0.62	0.60	
4	0.010	0.010	
5	0.0044	0.0043	
6	0.0096	0.011	
8†	0.023		0.022
9††	0.75		0.80

† Vacuum melted materials; †† Hot pressed materials

最後に, 金属ベリリウムの試料ならびにヨウ素-メタノール法の値を提供していただいた日本碍子株式会社に深く感謝の意を表する.

(昭和41年10月, 本会第15年会において一部発表)

文 献

- 1) R. F. Coleman : *Analyst*, **87**, 590 (1962).
- 2) A. R. Eberle, M. W. Lerner : *Metallurgia*, LIX, No. 35, 49 (1959); 新金属ガス分析委員会提出資料ガス, No. 43 (1967).
- 3) J. N. Gregory, D. Mapper : *Analyst*, **80**, 230 (1950).
- 4) M. R. Everett, G. E. Thompson : *ibid.*, **87**, 515 (1962).
- 5) 森山徐一郎 : 新金属ガス分析委員会提出資料ガス, No. 35 (1967).
- 6) J. Bril, F. Dugain : *J. Nuclear Materials*, **16**, 162 (1965).
- 7) 須藤恵美子, 斎藤守正, 井上博之 : 本誌, **17**, 1364 (1968).

☆

Determination of oxygen in metallic beryllium by vacuum fusion method. Emiko SUDO, Morimasa SAITO, Minoru CHIBA and Akira HASHIMOTO (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)

Determination of oxygen (0.004~1.2%) in metallic beryllium by vacuum fusion method was studied. Comparison of various bath methods indicated that platinum bath, platinum-tin bath, copper bath and nickel-tin bath gave inaccurate results with incomplete extraction. By carbon chip-tin-nickel foil method where by samples were thrown in a crucible at 1300°C and the temperature raised stepwise to 1450°C, 1650°C, 1750°C, the extraction of gas was made much higher, and the results of determination were in good agreement with those by fast neutron activation method and iodine-methanol method. The coefficient of variation was about 10%.

(Received Apr. 16, 1968)

スズ-スラッグ処理物中のタンタルのけい光X線分析法

久野 金吾, 大山 淳*

スズ-スラッグ処理物中のタンタルを迅速定量するために, ボラックスヒュージョンによるけい光X線法を試み満足な結果が得られた. 迅速に分析するため融塊物を粉碎することなく分析する方法を考案した. その結果分析時間が非常に短縮された.

試料を均一に熔融するためにフッ化ナトリウムを, 共存元素の影響を軽減するために酸化ランタンを, ボラックスビードのひび割れ防止剤として硫酸ナトリウムを添加した. これらの添加剤を加えることによりボラックスビードは均質になり, その表面は平滑になった.

1 緒 言

ニオブおよびタンタルの湿式による分析法^{1)~4)}はすでに報告されているが, 湿式法では時間がかかるためけい光X線による迅速分析法を検討した.

スラッグ処理物は処理の方法により共存元素の組成が大幅に変動する. このため粉末法では, 共存元素の種類の変化および量的変化にともない TaL_{α} の強度は大きく変動するおそれがある. これらのマトリックス効果を軽減するためボラックスヒュージョン法を検討したところ, 非常に満足な結果を得ることができた.

最近まで行なわれていたヒュージョン法に用いられている融剤としては, ピロ硫酸カリウム⁵⁾, ホウ酸ナトリウム, ホウ酸リチウム, ホウ酸ナトリウム-酸化バリウム⁶⁾, フッ化水素ナトリウム-リン酸水素二ナトリウム-硫酸カリウム⁷⁾などがある.

当研究室では, ホウ酸ナトリウム-フッ化ナトリウム-酸化ランタン-硫酸ナトリウム混合融剤を用いて分析を行なった.

2 試薬および装置

2.1 試 薬

試薬としては, 酸化ランタン (99.99%), 酸化タンタル (99.5%) のほかホウ酸ナトリウム, フッ化ナトリウ

* 石原産業株式会社中央研究所: 滋賀県草津市西渋川町