粉末タンタル中窒素の高温真空加熱定量法における黒鉛の効果*

石 川 眞** 小鹿原 猪 一**

Makoto Ishikawa and Iichi Ogahara : Effect of Graphite on Extraction of Nitrogen from Powdered Tantalum by a Vacuum Hot Extraction Method. The effect of graphite on the extraction of nitrogen has been studied using graphite and molybdenum crucibles. The results obtained are summarized as follows :

(1) Nitrogen in cylindrically pelleted tantalum with and without one atomic ratio of graphite, or nitrogen in the tantalum rod, was extracted at 2200~2300°C in the graphite or molybdenum crucible. Nitrogen in the sample with graphite in the graphite crucible was completely extracted within 30 min, whereas in all other combinations of samples and crucibles the percentage extraction of nitrogen for 60 min was found to be less than 30% using the Kjeldahl method as the standard.

(2) The X-ray diffraction patterns for the samples after nitrogen extraction revealed the presence of Ta_2C , the formation of which may be due to the incomplete extraction. Furthermore, in a series of extraction with graphite in the graphite crucible at various temperatures ranged from 1800 to 2250°C, it was found that at a higher temperature the extraction was completed with the formation of TaC , while at a lower temperature the proportion of Ta_2C tended to increase with decrease in percentage of nitrogen extraction.

(3) From the nitrogen collection curves for the cylindrically pelleted samples with and without graphite in the graphite crucible, a linear relationship was obtained by plotting the logarithm of the ratio of the average residual nitrogen concentration to the initial concentration as a function of the collection time. The slope of the curves representing the rate of extraction at 2300°C indicated severalfold acceleration by graphite addition.

(4) Pelleted samples with one mole ratio of boron, silicon, or silicon carbide in place of graphite were also subjected to vacuum hot extraction, and X-ray diffraction was also made on those products.

It is concluded that the identification of TaC through X-ray diffraction is useful for examination of completeness of nitrogen extraction.

(Received January 24, 1978)

I. 緒 言

タンタル、ニオブなどの高融点金属は、耐熱性と耐食性に優れており、原子力関係などの耐熱材として、また、化学工業などに使用される合金の合金元素として添加に用いられる。タンタルではこの他に電子工業におけるコンデンサーおよび抵抗の素材としての用途が知られている。そしてこれらの金属中のガス成分元素は微量に存在しても物理的、機械的諸性質に影響することが知られており、特に窒素は靱性や延性に大きく影響するといわれている。したがって窒素の含有率や存在状態を知ることは冶金または冶金物理化学上不可欠とされている。一方窒素含有量は製造法の進歩に伴って微量となっているので、その定量方法は精度、正確さともよいことが要求されている。

高温真空加熱法^{(1)~(5)}では脱ガスを十分に行うことによってケルダール法に比較して空試験値が低く、その変動が

少ない特長がある。また固相抽出であるのでゲッター作用が比較的少なく、金属浴を用いないので試料と浴金属との比率に関係なく、1つのるつばに多くの試料を投入して連続分析することが可能である。したがってガス含有量が微量の試料に対しても精度よい定量結果を得る利点がある。

タンタルは体心立方格子で、微量の窒素は侵入型の不純物原子として金属結晶格子内に固溶しているとされ、また高温においても窒素平衡圧は低く、微量窒素に対しての固相抽出は困難であるといわれていた⁽⁶⁾。

著者ら⁽⁵⁾は高温真空加熱法によるタンタル粉末中窒素定量法の研究の結果、黒鉛が窒素抽出を促進する効果があることを見いだした。そしてタンタル粉末に混合原子比1の黒鉛粉末を添加加圧成形したペレット状試料を黒鉛るつば中で2250°C程度的高温で抽出して、ケルダール法と一致する定量値が得られ、精度も良好であることを報告した。

本報では、この添加黒鉛の窒素抽出効果について、さら

** 東京理科大学理工学部工業化学科 (Department of Industrial and Engineering Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, Chiba)

* 1977年4月日本金属学会東京大会に一部発表; 金属中窒素の黒鉛添加定量法 (第2報)

に実験を行った。黒鉛の影響についてはモリブデンをつばを用いて、黒鉛をつばの場合と比較すると共に、窒素抽出後の生成物のX線回折を行って窒素抽出との関連について検討した。また、ホウ素、ケイ素、炭化ケイ素の添加による窒素抽出を試み、抽出後の生成物の粉末法によるX線回折を行った。

そして黒鉛添加ではTaCの生成が促進されることにより窒素抽出が容易となることを確認した。また、抽出後の生成物のX線回折による同定を行うことにより、窒素抽出が完全であったかどうかの判定に用いることができることもわかったのでこれらの結果について報告する。

II. 実験方法

1. 分析装置およびつば類

窒素抽出に用いた装置は離合社製定容測圧式金属中ガス分析装置S.H.O.-II C 4 型⁽⁷⁾⁽⁸⁾を使用した。つばには黒鉛をつばおよびモリブデンをつばの2種類を用いた。黒鉛をつばはガス分析用(大和田カーボン工業製、内径26 mm、外径32 mm、高さ95 mm)を使用し、モリブデンをつば(日本バックスメタル社製、内径10 mm、外径26 mm、高さ75 mmでモリブデン棒を切削加工した)の場合は、外筒をつばとして黒鉛をつばを使用した。保温および熱しゃへい材としては両方の場合とも黒鉛粉末(ガス分析用、270 メッシュ相当、大和田カーボン工業製)を用いた。したがって、モリブデンをつばの場合も黒鉛の影響が炉管内で多少あるかも知れない。

温度測定には光高温計(北辰電機製)を用いた。モリブデンをつばの測温に限って今回は放射率を0.43⁽⁹⁾として温度補正を行ったが、十分正確であったとは思われないので二色式光高温計、熱電対などを用いた検討を今後行いたい。

2. ガス抽出およびガス捕集方法

窒素定量操作は前報⁽⁵⁾と同様に行い、ガス捕集は5~10分間間隔における特殊型オイルマノメーターの読みが0.1 mm oil まで一致したときとした。装置の窒素換算係数は特殊型減圧ガスビペットを用いて、抽出窒素量程度の窒素(高千穂化学工業製、表示値純度99.999%)をガス捕集部に導入し検量線を作成し、その傾きから算出した。また、窒素抽出率はケルダール法により求めた定量値を基準にして計算した。

3. 試料および添加元素

タンタル粉末試料としては前報において報告した新金属協会共通試料101(窒素量:0.0048 wt%, 酸素量:0.075 wt%, 水素量:0.0005 wt%, 粒度:150 メッシュ相当)、粉末試料A(三津和化学薬品製、窒素量:0.0065 wt%, 酸素量:0.22 wt%, 粒度:325 メッシュ相当)および棒状

金属タンタル試料(日本バックスメタル社提供、直径5 mm、窒素量:0.0057 wt%, 酸素量:0.0094 wt%)を用いた。各試料の窒素量はケルダール法で求めた定量値を基準とした。

タンタル粉末試料に添加する黒鉛粉末は、ガス分析用黒鉛(大和田カーボン工業製、270 メッシュ相当)を用い、その脱ガスを黒鉛をつばを使用して真空中(水銀拡散ポンプで排気した程度、以後同様)2200~2300°Cで十分行ったのち、シリカゲル使用のデシケーター内に保管した。その他に添加元素類として次のものを使用した。

結晶ホウ素(和光純薬特級、表示値純度99.5%以上)はめのう乳鉢で粉碎して添加用とした。その結晶構造はX線回折により菱面晶形であることを確認した。

ケイ素(三津和化学製特級)は黒鉛をつばを外筒として、アルミナ製タンマンをつば(日本化学陶業製、外径25 mm、内径20 mm、高さ120 mm)を用い、真空中約1300°Cで脱ガスして冷却後、結晶部分をめのう乳鉢で粉碎して添加用とした。その結晶構造はX線回折を行った結果、面心立方格子のケイ素であった。

また、ホウ素、ケイ素と同様に添加に用いた炭化ケイ素(純正化学製1級)は黒鉛をつば中で約1600°Cで真空脱ガスし、ケイ素と同様に調製した。主成分は面心立方格子の β 型炭化ケイ素であった。

粉末混合試料の成形方法は前報と同様に赤外分光光度計用の錠剤成形器(日本分光製を改良、成形試料直径が5および10 mmの2種類)で、成形圧力は5 mmの場合が960 kg/cm²、10 mmの場合は300 kg/cm²で加圧成形した。

棒状金属タンタル試料は、水冷カッターで切断し、直径と高さが等しくなるように金やすりで調製し、石油ベンジンを用いて超音波洗浄を行った。

4. 粉末法によるX線回折

ガイガーカウンターを備えた東京芝浦電気製ADG 301型ディフラクトメーターを使用した。対陰極には銅、フィルターとしてニッケルを用い、測定条件として管球電圧25 kV、管球電流15 mA、時定数4 s、計数率200 cpsで、走査速度は1°2 θ /minとした。また回折図形の解析は、ASTMカードにより行った。

5. ケルダール法

試料中の窒素含有率の標準値をケルダール法により求めた。粉末試料については前報⁽⁵⁾の定量値を基準値としてそのまま用いた。棒状試料はフッ酸単独では難溶であったので、試料1 gにつきフッ酸20 mL、塩素酸カリウム(和光純薬製、特級)1 gを併用⁽¹⁰⁾した。そして設定温度250°Cのマグネチックスターラー付加熱板上でテフロン製ビーカーを用いて10分間加熱して分解した。その他の操作については前報と同様に行った。棒状試料について得られた結果をTable 1に示す。

Table 1 Results for determination of nitrogen in a tantalum rod* by Kjeldahl method with HF and KIO_3 .

Exp. No.	Weight of sample (g)	Titration value sample (mL)	blank (mL)	Nitrogen found (wt ppm)
1	1.5148	2.14	0.43	56.4
2	2.0412	2.74	0.42	56.8
3	1.2239	1.78	0.38	57.2
	Mean			56.8

*A tantalum rod; 5 mm in diameter.

III. 実験結果

1. モリブデンるつぼを用いた窒素抽出実験

添加黒鉛の影響について考察するため、モリブデンるつぼを黒鉛るつぼとの比較用に使用し実験を行った。実験方法として、直径と高さがおおの約5 mmの大きさの下記3種類の試料を(A)黒鉛るつぼ、(B)モリブデンるつぼにそれぞれ投入して窒素捕集曲線を比較した。用いた3種類の試料は(1)タンタル粉末に混合原子比が1となるように黒鉛粉末を添加した加圧成形試料(以後黒鉛添加試料と略称)、(2)黒鉛無添加のタンタル粉末成形試料、(3)棒状金属タンタル試料である。そしておおの抽出実験に対して得られた結果をFig.1に示す。なお、窒素抽出率はケルダール法における定量値を基準値に用いて換算した(抽出率の換算は以後同様)。

Fig.1 Comparison of gas collection curves for extraction of nitrogen in various tantalum samples (A) in the graphite crucible or (B) in the molybdenum crucible at 2200~2300°C.

黒鉛るつぼ中(A)の場合は次の結果を得た。黒鉛添加試料(1)では既に報告したのと同様に、2200~2300°Cで30分間以内に抽出が完了している。しかし、タンタル粉末成形試料(2)および棒状金属タンタル試料(3)の場合では60分間捕集に対する窒素抽出率(以後同様に60分間捕集で比較)はそれぞれ25%、8%で抽出は不完全であった。

またモリブデンるつぼ中(B)の場合では、2200°C(補正

値)において(1),(2),(3)の試料に対し、それぞれ30%、10%、8%程度の抽出率が得られ、(1)の黒鉛添加試料に対しても窒素抽出が不完全であった。

2. ガス抽出実験後の試料のX線回折

前節で述べたようにモリブデンるつぼを用いた場合、約2200°Cの高温においても黒鉛添加試料の窒素抽出率は30%程度であったので、抽出率の低下の原因を考察するため、前記の抽出後の種々の試料のX線回折を行った。その結果をFig.2に示す。モリブデンるつぼ中で黒鉛添加試料を抽出した場合には(a)に示すようにTaC(面心立方格子)の他に Ta_2C (最密六方格子)の生成がみられた。また、窒素抽出率が10%以下で不完全であった黒鉛るつぼ中における棒状試料の場合では(b)に示すように、外側の表皮ではTaCと少量の Ta_2C が認められた。そしてこの黄色の層を取り除いた銀白色の棒状部分を平らにしてX線回折を行った結果は(c)に示すようにTaおよび Ta_2C が見いだされ、TaCは認められなかった。また、抽出が不完全であった棒状試料では(d)に示すようにTaのピークの他にるつぼから拡散したと見られるMoのピークが認められた。

以上の結果から、窒素抽出が不完全な場合の抽出後の生成物にはTaCの他に Ta_2C やTaが認められ、これらの生成物と窒素抽出の難易に関連があると考えられた。

Fig.2 X-ray diffraction patterns obtained with Cu-K α radiation for the samples after nitrogen extraction at 2200~2300°C.

(a) Pelleted tantalum with one atomic ratio of graphite in the molybdenum crucible.

(b) A yellow layer of the tantalum rod in the graphite crucible.

(c) A silver gray layer adjacent to the yellow layer (b).

(d) The surface of the tantalum rod in the molybdenum crucible.

3. ガス抽出温度および生成炭化物と窒素抽出率との関係

前節の実験の結果、窒素抽出率の低下が抽出後の生成物と関連すると考えられたので、黒鉛をつぼ中で黒鉛添加試料を抽出した際、抽出が不完全であったガス抽出温度が低い場合についてX線回折図形と窒素抽出率との対比を行った。実験方法として、同一るつぼの実験で2250°Cから順次ガス抽出温度を下げて1800°Cまで各温度ごとに試料を投入抽出して、窒素抽出率と実験後の各抽出温度に対する試料のX線回折図形を比較した。その結果をFig.3に示す。この結果、ガス抽出温度を高温にする程、TaCの生成が完全となり、窒素定量値がケルダール法の結果に一致する。そしてガス抽出温度が下がるにつれTa₂Cの増加、窒素抽出率の低下が認められた。したがって、タンタルの固相における窒素抽出が可能となるのはTaCを完全に生成することに関連すると思われ、黒鉛添加を行うことにより、高温において粉末タンタルが黒鉛と反応してTaCを生成する場合に抽出が完全になるものと考えられた。

Fig.3 X-ray diffraction patterns for the sample with graphite after the extraction of nitrogen in the graphite crucible at various temperatures; extraction temperature vs percentage extraction for 60 min, based on the Kjeldahl method as standard, are as follows: (a) 2250°C, 100%; (b) 2150°C, 74%; (c) 2000°C, 45%; (d) 1900°C, 43%; (e) 1800°C, 28%.

4. 添加黒鉛の窒素抽出速度に及ぼす効果

一方、黒鉛るつぼを用いた場合の添加黒鉛によるタンタル粉末中の窒素抽出速度に及ぼす効果について考察した。その方法として、Fast および Verripij⁽¹¹⁾が円柱状試料中の2原子分子の溶存ガス元素を固相抽出する場合に求めた

放出法の関係式を適用して検討した。試料として、新金属協会共通試料101を使用した。黒鉛を添加しない場合については直径10 mm、厚さ0.2 mmの加圧成形試料を一度に5枚投入して得られた前報⁽⁵⁾Fig.5に示した窒素捕集曲線を用いた。黒鉛添加の場合については同じ直径の厚さ1.8 mmの黒鉛添加成形試料について窒素捕集曲線を求めた。そして抽出開始前の窒素濃度 C_i に対する抽出開始後 t 時間における平均残留窒素濃度 $\bar{C}$ の対数 $\log \bar{C}/C_i$ を算出し、ガス捕集時間 t に対してプロットした。その結果をFig.4に示す。2300°Cで比較すると、黒鉛添加試料ではほぼ直線が得られ、黒鉛無添加試料ではこの場合、30分間前後で折れ曲りのある直線が得られた。そして、それぞれの傾きを比較すると、前者が数倍急になっていた。これらの直線の傾きは窒素抽出速度に対応していると考えられ、したがって、黒鉛添加を行うことにより窒素抽出は数倍程度促進されたものと考えられた。

Fig.4 Release of nitrogen from cylindrically pelleted tantalum (sample No.101) with and without one atomic ratio of graphite in the graphite crucible. The size of the pellet with graphite and of the pellet without graphite was 1.8×10 mm and 0.2×10 mm, respectively, and in the latter case five pellets were used. $\bar{C}$ stands for the average nitrogen concentration, and C_i the initial concentration.

5. ホウ素、ケイ素、炭化ケイ素添加による窒素抽出

黒鉛添加によるタンタル粉末中窒素の抽出では、TaCを完全に生成する温度でガス抽出した場合に窒素の固相抽出が可能となることが確認できた。そこでさらに、ホウ素、ケイ素および黒鉛とケイ素の化合物である炭化ケイ素をタンタル粉末にそれぞれ添加して、固相による窒素抽出実験を試み、抽出後の生成物のX線回折についても実験を行った。

ケイ素添加については、不活性ガス融解法の場合に窒素抽出率が向上することがチタン⁽¹²⁾、鉄⁽¹³⁾、ステンレス鋼⁽¹³⁾、タングステン⁽¹³⁾、シリコン⁽¹³⁾、高合金鋼⁽¹⁴⁾について報告されている。しかし固相におけるこれらの添加元素類についての検討は行われていないようである。

実験方法として、粉末タンタル(試料A)に黒鉛の場合と

同様に (a) ホウ素, (b) ケイ素については混合原子比 1 で (c) 炭化ケイ素については混合モル比 1 でそれぞれ添加して, それを加圧成形した. そして (A) 黒鉛るつぼおよび (B) モリブデンるつぼの両方を別々に用いて窒素抽出実験を行った. その結果得られた窒素捕集曲線を Fig. 5 に, またこれらのガス抽出実験後の試料の X 線回折結果を Fig. 6 に示す.

Fig. 5 Gas collection curves for nitrogen in powdered tantalum (sample A) with an addition of one mole ratio of boron, silicon, or silicon carbide (A) in the graphite crucible or (B) in the molybdenum crucible at 1750~2250°C by vacuum hot extraction. An arrow indicates the point where power input was set to begin raising temperature to 2150°C.

(a) のホウ素添加の場合には黒鉛るつぼ中では 2200°C 程度のガス抽出温度において 50 分間捕集で抽出可能であった. また, モリブデンるつぼの場合には成形試料をるつぼに投入したときに発熱現象により発光し, 数百度の温度上昇が認められた. Fig. 5 に示した 2200°C の場合には一部がとけ始めていたため, 1750°C で投入し, 発熱が治まってから, 2150°C に相当する高周波誘導加熱電流に設定して窒素捕集曲線を求めた. 抽出後の生成物として, 黒鉛るつぼの場合では, TaB (単面心斜方格子) の他に黒鉛るつぼの影響によると考えられる TaC, 少量の Ta_2B (単純六方格子) が認められた. また, モリブデンるつぼの場合抽出実験後の生成物は, Fig. 5 の 1700°C で投入後 2150°C まで昇温した場合は, Fig. 6 の (a)-(B) に示すように, TaB の他, Ta_2B , 少量の Ta_3B_2 (単純正方格子) が認められた.

(b) のケイ素添加の場合, 黒鉛るつぼでは 2150°C 前後において試料がとけてしまうため 1800~2000°C の範囲でガス抽出を行い, 1800°C の場合を Fig. 5 に示した. この結果によれば, ガス抽出温度が黒鉛添加の場合に比較して低いにもかかわらず 20 分間の捕集で窒素抽出が可能であった. (b)-(A) に示した 1800°C の場合には Si_3Ta_5 (体心正方格子) と Ta_5Si_3 (単純六方格子), 少量の TaC が

Fig. 6 X-ray diffraction patterns for the products with an addition of (a) boron, (b) silicon, or (c) silicon carbide after extraction of nitrogen shown in Fig. 5, (A) in the graphite crucible or (B) in the molybdenum crucible.

認められた. そしてモリブデンるつぼの場合には窒素の出かたが遅く, 1750°C, 60 分間の捕集で 80% の抽出率であった. そして, 生成物としては, Si_3Ta_5 , 少量の Ta_5Si_3 , 黒鉛るつぼの場合に生成していなかった $TaSi_2$ (単純六方格子) が認められた.

(c) の炭化ケイ素添加の場合, 黒鉛るつぼでは 1800~2250°C の温度範囲で抽出可能であった. また, ガス抽出温度により生成物に違いがみられ, 2200°C の高温ではほとんど TaC のみを生成し, (c)-(A) に示した 1800°C のときは TaC, 少量の Ta_5Si_3 , $TaSi_2$ を生成し, ケイ素添加の場合に認められた Si_3Ta_5 は生成していなかった. そしてモリブデンるつぼでは 1800°C でほぼ抽出可能であった. また, このときの生成物は (c)-(A) に示したように黒鉛るつぼ中 1800°C で抽出した場合とほぼ同様であった.

これらの検討結果から, 黒鉛るつぼに比較してモリブデンるつぼの場合には, 抽出後の生成物が多種類生ずる傾向が認められた. これらの元素類の添加による繰返し実験精度などについてはさらに実験を行う必要がある.

IV. 考 察

従来, 融解法において黒鉛るつぼなど, 黒鉛の試料に対する窒素抽出への影響については, 主として金属窒化物に対する見地から議論⁽¹⁵⁾が行われていた. しかしタンタル中窒素溶解度の研究^{(16)~(18)}によれば Ta_2N と平衡させた場合

の窒素濃度の固溶限界は温度上昇と共に大きく、20°C で 2 at% (0.16 wt%)、700°C で 5 at% (0.41 wt%)、2300°C で 13 at% (1.1 wt%) と報告⁽¹⁶⁾されている。そして今回用いたタンタル試料が 0.01 wt% 以下の微量の窒素含有率であることから、窒素は固溶状態で存在する割合が多いものと考えられる。したがって、これらの試料の定量に際してはタンタル窒化物についてだけでなく、固溶窒素に関しても黒鉛の影響を考慮する必要がある⁽⁶⁾と考えられる。しかしながら、従来固溶窒素の抽出に関し、特に固相状態の場合における黒鉛の効果については十分検討が行われていなかった。

乾式法によるタンタル中の窒素抽出については Ehrlich および Friedrich⁽¹⁹⁾ が黒鉛るつぼ中で窒素抽出温度 2000°C で厚さ 1 mm の板状金属タンタル試料について実験した報告がある。その結果によれば、鉄浴 (1650°C) を用いた場合の定量値 6.0 wt ppm (平均値) に対し、浴を用いない場合は 7.1 wt ppm (平均値) を得ている。そしてこれらの結果について有意検定を行っており、浴を用いない場合に約 1 wt ppm 高い有意差のある結果が得られたとしている。また、定量後の試料の X 線回折およびビッカース硬さの検討を行い、表面層は TaC で内部にゆくにしながら Ta₂C 層が生成していたことを確認している。

著者らの今回の検討結果では、棒状金属タンタル試料などを黒鉛るつぼ中で抽出した場合の X 線回折結果は彼らと同様であったが、窒素抽出については Fig. 1 に示したようにケルダール法に比較して不完全であった。また、実験結果 III.1, III.3 で述べたように Ta₂C が生成している場合には窒素抽出は不完全であった。したがって、Ehrlich および Friedrich の結果は、ケルダール法および白金浴真空融解法との比較を行っておらず、真空融解法では窒素抽出については信頼性が乏しいと著者らが考える鉄浴での比較だけであるので、窒素抽出は十分でなかったものと思われる。

著者らの今回の実験結果から、添加黒鉛により窒素抽出が促進されたのは粉末タンタル試料を黒鉛添加成形試料として黒鉛るつぼ中で高温でガス抽出すると、タンタルと黒鉛との反応が容易になり、Ta₂C を生成している段階では窒素抽出は不完全であるが、さらに TaC となる過程で今回用いた 0.005 wt% 程度の微量の窒素含有率の試料においても窒素が定量的に抽出可能となったものと考えられた。

したがって高温における TaC、Ta₂C の窒素平衡圧は異なるものと推察され、これらの点についてはさらに検討する必要がある。

また、ホウ素、ケイ素および炭化ケイ素添加による場合も抽出可能であることがわかり、特にケイ素添加では黒鉛添加の場合より低い温度で抽出が行える利点が認められた。

そして黒鉛るつぼを用いた場合には、モリブデンるつぼ

の場合に比較して生成物と窒素放出の関連以外に窒素捕集が短時間に終わることが確認できた。窒素抽出を最も容易にする添加元素あるいは化合物についての探索と、そのガス抽出温度と窒素抽出後の生成物およびそれらの窒素溶解度特性については、さらに検討が必要と思われる。

V. 結 言

粉末タンタル中窒素の黒鉛添加定量法における添加黒鉛の窒素抽出効果について実験を行い、次の結果を得た。

(1) 黒鉛るつぼ中で TaC を完全に生成する高温で抽出した場合に、ケルダール法と一致する定量結果が得られた。そして、黒鉛無添加の粉末タンタル成形試料、棒状金属タンタル試料の抽出で、Ta₂C や Ta が認められる場合は抽出は不完全であった。

(2) 黒鉛添加試料を黒鉛るつぼ中で抽出した場合、ガス抽出温度が TaC、Ta₂C の生成量及び窒素抽出率に影響し、それらの間には相関性が認められた。

(3) 黒鉛るつぼ中で窒素抽出速度を比較した場合、黒鉛無添加の場合に比べて、本黒鉛添加定量法では窒素抽出が数倍促進される。

(4) タンタル粉末にホウ素、ケイ素および炭化ケイ素をそれぞれ混合モル比 1 添加した加圧成形試料の固相における窒素抽出が可能であった。特にケイ素の場合、黒鉛るつぼ中 1800°C で 20 分間で捕集できた。

以上 (1)~(3) の検討結果から、黒鉛添加により TaC の生成が促進され、その結果窒素放出が容易となると考えられた。また、X 線回折により抽出後の生成物を同定することが、タンタル中窒素の抽出が完全であったかどうかの判定方法として用いることができる。

終わりに、本研究の実験に熱心に協力された関 義弘、川上和雄の両氏に感謝いたします。

文 献

- (1) 小鹿原猪一, 石川 眞: 分析化学, **23**(1974), 1511.
- (2) 小鹿原猪一, 高田則一: 日本分析化学会討論会講演要旨集, (1963.6月), 1 B 3.
- (3) 小鹿原猪一, 小山田常夫, 紺矢泰三: 日本金属学会講演概要, (1968.4月), 87.
- (4) JIS H 1694(1969).
- (5) 小鹿原猪一, 石川 眞: 日本金属学会誌, **41**(1977), 286.
- (6) G.W.Goward: Anal.Chem., **37**(1965), 117 R.
- (7) 小鹿原猪一: 日本化学会編 実験化学講座, 第 15 巻 分析化学(下), 丸善, (1958), 350.
- (8) T.Somiya, S.Hirano, H.Kamada and I.Ogahara: Talanta, **11**(1964), 581.
- (9) W.W.Goblentz: *International Critical Tables*, Ed. by E.W. Washburn et al., vol.5, McGraw-Hill, New York, (1929), 242.
- (10) R.J.Jaworowski: Anal.Chem., **38**(1966), 1605.
- (11) J.D.Fast and M.B.Verrijp: J.Iron Steel Inst., **176**(1954), 24.
- (12) 鹿島次郎, 山崎卓雄: 分析化学, **16**(1967), 1379.

- (13) J. Kashima and T. Yamazaki : Bull. Chem. Soc. Japan, **42** (1969), 542.
 (14) 鈴木孝範, 森永 博 : 日本分析化学会第 25 年会講演要旨集, (1976-10), 3A 19.
 (15) H. A. Sloman, C. A. Harvey and O. Kubaschewski : J. Inst. Metals, **80** (1951), 391.
 (16) E. Gebhardt, H.-D. Seghezzi und E. Fromm : Z. Metallk., **52** (1961), 464.
 (17) J. P. Pemsler : J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 744.
 (18) P. Bunn and C. Wert : Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 936.
 (19) G. Ehrlich und K. Friedrich : Neue Hütte, **8** (1963), 27.

正 誤 表

高温真空加熱法による粉末タンタル中窒素の黒鉛添加定量法 小鹿原猪一 石川 眞

(日本金属学会誌第 41 巻第 3 号 286 頁掲載)

頁	欄	行	誤	正
289	右	上から 7	頻度因子	ジャンプ頻度

鉄と熔融亜鉛との反応に及ぼす浴中の鉄濃度の影響*

古賀秀人** 内山休男** 安芸隆房**

Hideto Koga, Yasuo Uchiyama and Takafusa Aki : Effect of the Iron Concentration in the Zinc Bath on the Reaction between Solid Iron and Liquid Zinc.

Many investigators have studied on the reaction between solid iron and liquid zinc. It was reported that above 530°C the iron weight loss increased with immersion time following a parabolic law. But, when pure iron specimens were dipped into pure zinc baths, the iron weight loss did not obey the parabolic law. Also, the iron weight loss of the specimens dipped into pure zinc baths was greater than that of the specimens dipped into iron-saturated zinc baths.

So, to study the effect of the iron concentration in the zinc bath on the reaction between solid iron and liquid zinc, pure iron specimens were dipped into various iron-bearing zinc baths (0.00~1.40 wt% Fe) at 600°C for 5~100 min; the growth of alloy layer on the iron surface and the quantity of iron reacted with zinc were measured.

The rate constant A and the time exponent of an equation $Fe=At^n$ changed with the iron concentration in the zinc bath. From metallographic examination, this change was caused by the "drop off" of the alloy layer. Models were proposed to explain the relation between the "drop off" and the quantity of iron reacted with zinc; the experimental results can be explained in terms of these models.

(Received February 6, 1978)

I. 緒 言

鉄と熔融亜鉛とを反応させると、反応温度により反応速度が変化する。すなわち、全反応鉄量は、490°C 以下および 530°C 以上の温度域では、浸漬時間の増加と共に放物線則にしたがって増加し、中間の温度域で直線則にしたがって増加するといわれている。

ところが、530°C 以上の温度域において純鉄と純亜鉛とを反応させた場合、これまでに報告された結果^{(1)~(4)}とは

異なり、前報⁽⁵⁾で報告したごとく放物線則が成立しないことが判明した。この相違が起こる原因として、反応速度定数が純亜鉛浴と鉄飽和亜鉛浴とで異なることから、浴中の鉄濃度の影響が考えられる。そこで、飽和量以上の鉄を含む浴に純鉄試片を 20 min 浸漬して全反応鉄量の浸漬温度に対する変化を調べ、結果を Fig.1 に示す。Fig.1 によると、560~600°C では純亜鉛浴と鉄飽和亜鉛浴とで全反応鉄量が大きく異なることが分った。また、合金層中の鉄量は、一般に鉄飽和亜鉛浴の方が多く、560°C 以上では純

** 長崎大学工学部材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki)

* 1977 年 4 月日本金属学会東京大会に発表