モリブデン中の微量ガス分析*

第1報：ニッケルおよびニッケル—錫浴真空溶融法，
および固体拡散抽出法による場合

村 松 宏 司**

(昭和35年7月2日受理)

Determination of Micro-Gases in Molybdenum. I

Vacuum fusion techniques by nickel and nickel-tin baths, and solid diffusion extraction

Koji MURAMATSU

(Matsuda Research Laboratory, Tokyo-Shibaura Electric Co. Kawasaki, Japan)

Vacuum fusion techniques by using nickel baths at both 1600°C and 1800°C, and nickel-tin bath at 1600°C were examined to determine oxygen content in molybdenum, and solid diffusion extraction at 1800°C was also examined in order to determine both nitrogen and hydrogen contents.

The reproducibility of analysis of experimental one-gram sample was ± 1 part per million by weight for both oxygen and nitrogen contents below about 30 ppm. of oxygen and 10 ppm. of nitrogen, and ± 0.1 ppm. for hydrogen content below about 1.0 ppm., in every technique above mentioned. And, it was seen that almost no difference was found between any results of oxygen analysis by the above bath techniques, while the results of both nitrogen and hydrogen analyses by these bath techniques were smaller than those by the solid diffusion extraction technique.

Although every result of oxygen analyses by these bath techniques agrees very much with one another, these results of microanalysis are considered to show smaller value than that contained in the sample actually, receiving the effect of sorption of evolved carbon-monoxide gas by the film or vapor itself evaporated from the bath metals. In order to verify this effect, platinum and platinum-nickel bath techniques were examined. These will be described in the following paper with some conclusions of this experiment.

1. 緒 言

金属または合金特に高融点金属中に含有されているガス、不純物（固溶しているもの以外に酸化物、窒化物、水化物となっているものすべてを含む）はかなり少量でもその金属の機械的性質その他に著しく影響を及ぼすようである⁽¹⁾。モリブデン中のガス不純物分析については、未だわが国における報告はなく、外国における報告としては非常な分析操作手数をかけて鉄を浴（溶剤）として

1800°C ガス抽出をおこなった G. E. 研究所の報告⁽²⁾，また Battelle Memorial Institute の同様鉄浴によるものの報告がある⁽³⁾。その他、1958年末米国金属学会 (A. S. M.) から発行された "Metal Molybdenum" 中の "Determination of Gases in Molybdenum"⁽⁴⁾ の章において、米国の各所でおこなわれたモリブデンのガス分析が上記 Battelle Memorial Institute の Mallett および Hansen によってまとめられている。この中において将来の研究として白金浴によるモリブデンの真空溶融ガス分析が勤められており、G. E. 研究所の Wilking によって提唱された Pt-Fe 浴法がごく簡単に紹介されている。しかし、これはまだ報文として詳細な発表はされて

* 昭和34年11月4日日本金属学会第45回大会、昭和34年12月12日第6回研究部会例会において講演。

** 東京芝浦電気株式会社マツダ研究所

いならしく、またPt単独浴によるモリブデン中のガス分析についての報文も金属および分析専門雑誌にはまだ見当なく、外国においても試験研究らしく見える。モリブデン以外の金属で白金を溶剤として真空溶融ガス分析試験をおこなった報告は二三あり、この最初のものは1955年で、英国 Atomic Energy Research Establishment Harwell に所属する Gregory および Mapper による Be および Zr 中の酸素の定量⁽⁵⁾である。その後1957年同じく英国 Atomic Energy Authority Research Group の Booth, Bryant および Parker 等による Be, Ti, Zr, Th, U 中のガス分析⁽⁶⁾が報告され、最近(1958年)はチタニウム中の酸素の定量について米国 Titanium Metal Corp. の Bennett および Covington の報告⁽⁷⁾ および Iowa State College の Fassel, Gordon によるエミッションスペクトルによる方法⁽⁸⁾の報告等がある。これらはいずれも酸素については 10^{-2} または $10^{-3}\%$ までの分析で、ppm 桁までの分析については触れてはいない。なお、National Research Corp. においても Zr, Nb 等のガス分析には Pt 浴を用いているようである⁽⁹⁾。

本研究は、東芝マツダ研究所において試作研究がおこなわれてきた真空電弧溶融モリブデンにも関連しておこなわれたもので、モリブデン中の酸素および窒素含有量において1ppm、水素において0.1ppmまでを正確に定量し、かつ一回の連続分析における試料数をできる限り多くすることを目標とし、主としてモリブデン試料を溶解して完全にガス抽出を行うことのできる溶剤金属に関して実験検討をおこなったものである。始めはニッケルおよび鉄を浴としてモリブデン試料からのガス抽出を完全ならしめようとして実験を続けたのであるが、ニッケル、鉄の炭素溶解度過大に起因する浴中への黒鉛析出に対処する複雑なガス抽出操作、主としてニッケル、鉄の蒸気または蒸着膜への放出ガスの吸着の影響と見られる実験結果の低信頼性などより、最後に白金を浴としての実験を試みたものである。このPt浴およびPt-Ni浴による試験研究に関しては続く第2報に、それ以前のものと比較対照して述べることにし、本報文においては、Pt浴真空溶融ガス抽出を行うに至る道程としての1600°C および1800°C ニッケル浴、1600°C ニッケル-錫浴真空溶融ガス抽出、および窒素、水素定量のための1800°C 固状拡散ガス抽出について述べようと思う。

2. 真空溶融ガス分析装置とガス抽出分析操作の概要

(1) ガス抽出分析装置

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for vacuum fusion and solid extraction gas analysis.

装置は自作によるもので、すでに報告⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾されているのでここでその詳細を述べることは省略し、Fig. 1 に本実験に使用した部分の大略の機構を示して、簡単に説明しておくにとどめる。

この装置全体は、ガス抽出炉および水銀ポンプ No. 1 ~ No. 4 を始めとして抽出ガスに直接関係する部分は全て硼珪酸ガラスよりなりガス抽出炉の下部封じ部を除いてはピセイングリースまたはゴム封じ部はなく、ガス抽出分析を行う前の内部圧力は水銀蒸気圧を除けば 1×10^{-5} mmHg 以下になっている。ガス抽出と抽出ガスの測定部への連続押込み、および抽出ガスの酸化循環分別凝結の際これらの重要な働きをさせる水銀蒸気ポンプ No. 2 は、背圧 2.5 mmHg になっても 10^{-5} mmHg 領域の真空度を得られるものであり、ガス抽出炉に直接接続しているガス抽出移行用水銀蒸気ポンプ No. 1 は 10^{-4} ~ 10^{-5} mmHg において約 10 l/sec (ごく粗い測定) の排気速度をもっており、さらに径 40 mm 管でガス抽出炉とこのポンプの間を接続しているものである。また、測定部の容積はマククラウド真空計の容積から校正して 0.51 l (装置洗浄等に際しガラス管取換え、接続換え等を行うので、この容積はその都度僅かに変り校正される) であり、真空計は直線目盛で、そのときの圧力の 10^2 10^3 、および 10^4 倍が見えるようにしてあるので、モリブデンに関する本実験の測定感度は、CO, H₂, N₂ ガスに対してそれぞれ 0.5, 0.5, 0.05 $\mu\text{Hg} \cdot \text{l}$ (N₂ は 10^{-4} mmHg 単位で測定) で、1g 試料をとった場合は O, 0.5 ppm, H 約 0.1 ppm, N 約 0.1 ppm となっている (1g 試料をとった場合の O, H, N 各 1 ppm は分析の場合の気体量としてはそれぞれ 0°C にして 1.06, 8.5, 0.61 $\mu\text{Hg} \cdot \text{l}$ である)。なお、CO および H₂ を酸化して凝結性ガスに変える酸化銅管は、一連の実験毎に還元された部分を再酸化させることによって低圧における酸化能力の低減を防止している。

(2) ガス抽出分析操作

試料溶融炉中にある黒鉛るつぼは、2300~2400°Cで10hr前後加熱脱ガスすることにより、試料よりのガス抽出温度におけるブランクができるだけ小さくなるようにする。この実験に際してのブランクガス放出速度は後に示される実験結果にも見られるように個々の場合で異っており、各試料よりのガス抽出直前には必ず計量し、また適時分析してその内容を点検する。

分析試料は数箇またはそれ以上ガス抽出炉上部に枝状に出してある試料貯蔵管に並べておき、純ニッケル小片をプッシャーとして1箇づつ一定温度に保持してある黒鉛るつぼ中の溶媒金属上に落して溶解、このとき発生するガスは高速度で水銀蒸気ポンプNo.2をプースターとするポンプNo.1によって排気され、同時にポンプNo.2によってマクラウド真空計を含む恒容測定部に押込められる。

この測定部に貯蔵されてくるガスは時間の経過とともにこの真空計でその圧力が測られる。これはガス抽出状況が正常であるかどうかを点検すると同時に、ガス抽出終了の時間（ブランクガスの放出速度と等しくなる時間）を見るためである。

これで抽出された総ガス量（その成分はCO, H₂, N₂）が見られ、次にポンプNo.2によりこのガス全部を測定部より引出すと同時にガス循環系内に押込んだ後このポンプで系内を循環させる。このとき、この系内にある330°Cぐらいに加熱されているCuO管によってCOはCO₂に、H₂はH₂Oに変えられると同時にこのCO₂, H₂Oは液酸トラップで捕えられる。これに要する時間としては通常は10minで十分である。液酸トラップで捕えられないガスはN₂（アルゴンなどある場合は当然非凝縮性ガスとしてN₂と混合して残って来る）で、これはまたポンプNo.2によって測定部に押込まれてその圧力が10⁻⁴mmHg単位で測られる。次に液酸冷却をドライアイスアセトン冷却に変えH₂Oのみを残してCO₂を昇華させる。このCO₂ガスはまたポンプNo.2によって測定部に押込まれ、N₂+CO₂の圧力として10⁻³mmHgまたは10⁻⁴mmHg単位で測られる。この増

加分が抽出されたままのCOに相当するCO₂の分圧であり、総ガス量との差が抽出されたままのH₂に相当するH₂Oの量である。これらよりこのときのブランクのN₂, CO, H₂分を差引いて試料中に含まれていたN, O, Hの量を求めるのである（真空溶融ガス抽出においては試料内部より最初からH₂OまたはCO₂ガスが放出されることはほとんどなく、仮りにあったとしてもその量は酸素分析、水素分析の正確さに影響するほどの量ではない）。

以上の抽出ガス測定部貯蔵、循環分離測定、排出等は水銀カットオフ(1)~(9)の順序を誤らない開閉操作によって行われる。なお、分析試料はよく電解研磨して表面の酸化物等をほとんど除去し、アルコール、アセトン等にてよく洗浄した上で試料貯蔵管に挿入、表面のガス不純分が分析値の中に入りこむことを極力防止している。

なお、浴に使用する金属も試料と同様よく表面を洗浄にして貯蔵管に挿入の上適量になるまでるつぼ内に落して行くのであるが、それをいかにようを使用する場合にも含有ガス量がきわめて少ないことが必要であり、白金を除いては特に自研究室で真空溶解したものを用いた。これらのガス分析結果はTable 1に示すようなものである。

なおまた、試料としては、白金浴、白金-ニッケル浴によるものを含む一連の本実験研究を通じて、通常焼結スエーヅ加工による品質均一と見られる再結晶モリブデンの径8mm棒（東芝管球事業部技術部製のもの、Mo No. 153）を径6mmまで削り落したものを一応標準として用い、その量としては、各抽出法いづれの場合も1回1g（形状6φ×3.5mm）宛数回の連続分析実験が行えるように採られた。なお、一部電解溶融モリブデンも比較のために用いられた。

3. ニッケル浴およびニッケル-錫浴1600°C ガス抽出

モリブデンのガス分析には鉄を浴として行った場合の文献⁽¹⁾⁽²⁾のみが見られたが、ニッケルと鉄とは、これらの中へのモリブデンの溶解および炭素の溶解に対する性質は類似しており、ニッケルは鉄に比して酸素、窒素等

Table 1. Gas analyses of metals made use of bath, parts per million by weight.

Bath-metals	Oxygen	Nitrogen	Hydrogen	Gas extraction temperature, °C
Vacuum-melted nickel	2.7	0.2	0.1	1600
Vacuum-melted iron	3.4	0.8	0.1	1600
Vacuum-melted tin	3.5	0.9	0.4	800
Platinum rod (3mm dia)	5.2	0.1	0.1	1900

Remarks: (i) Every result is the average by two samples.

(ii) Vacuum-melted nickel, iron and tin are those prepared in our laboratory.

に対する親和力の小さい点、蒸気圧が少し低い点、容易にガス不純物のきわめて少ないものが作れる点等よりして、鉄よりもニッケルを浴としての実験を主体にした。

ニッケルを浴とする場合には、Mo-Ni 状態図よりすれば 1600°C ぐらいの温度でも Mo50 wt % ぐらいまではニッケル中に溶かし得るわけであり、また Ni-C 状態図より、1600°C ニッケル融液中には C 2.5 wt % ぐらい溶けこむ。Mo-窒化物の解離、モリブデンの溶解速度等の点からすれば、温度を 1800°C ぐらいまで上げることがよいと考えられるが、温度を上げればブランク値は大きくなり、ニッケルの蒸気圧は増大する上に炭素の溶解

度も増大し、このために、ニッケル蒸気または蒸着膜によるガスの化学吸着の危険性および黒鉛の析出によるモリブデン試料の溶解に対する妨害や黒鉛のつぼの浸蝕が増大する危険性を生ずる。

鉄の場合も同様であるがニッケル浴中にモリブデン試料を溶かして行く場合、試料を熔融ニッケル中に落す直前、または落すと同時に試料の 2~3 倍量のニッケルを落してニッケルまたは Ni-Mo 融液中の炭素量を薄めるようにしないと、モリブデン試料は融液上部に析出している黒鉛に妨害されて溶けこむことができなくなる。この場合のガス抽出状況（抽出ガス圧-時間曲線）は固状拡散抽出の様相を呈するのでこの状態は間接的にもすぐわかるが注意深い浴湯面の監視からも認められる。この場合特に浴金属を試料と共に落す場合は、この浴金属は十分脱ガスされたものである必要があり、ブランクガスの内容と同様にその含有各ガス量はあらかじめ精密に測られていなければならない、これらはブランクガス成分と共に抽出全各ガス量から差引かれる。錫は本実験の場合には蒸着膜による放出ガスの吸着を防止することのみを目的として添加したのであるが、この場合もこれが十分脱ガスされていないときはこれからの放出ガスによって錫自身をるつぼ外に飛び出してしまうことがある。

Fig. 2 および Table 2 に示す結果は、ニッケル浴およびこれに錫を添加した場合のもので、ガス抽出温度 1600°C で Mo No. 153 につき約 1g づつ抽出分析していった場合のものである。この場合、最初るつぼ中に落すニッケルは 3g のもの 2 箇 6g、これが脱ガスされて後 10min 間のブランクをとり、次に試料 1g を落してガス抽出分析、これが終了後さらにニッケル 3g を落して浴の調整を行い脱ガスされて後（通常 20min）10min 間のブランクをとり次の試料 1g を落とし、これを 4 回続けた後、これに引続いて後半の 4 箇の試料について Ni-Sn 浴による分析を行うために、ニッケル 3g 落してから 10min 後 錫 0.2 g を落とし、これが脱ガスされて後（錫添加後 10min）10min 間のブランクをとり試料 1g を落して、これを 4 回連続して行くことにして実験を予定してあったのであるが、Fig. 2 に見られるように、始めの #1, #2 試料についてはガス抽出中の温度を上げたり、また長時間を要したために、また Ni-Sn 浴用の 1 試料はるつぼ内に落ちなかったりしたためにこれら 3 試料が除かれて 5 試料についてのみの分析結果が得られたのである（Table 2 に示されている #2 の値は途中温度を上げた場合のもので、ブランクガスの内容が異ってきてしたがって精密にはでないものであるが一応分析したものを掲げておいたものである）。なお、モリブデン試料を浴金属と同時に落せば試料は容易に溶解すること

Fig. 2. Rates of gas extraction from molybdenum in nickel and nickel-tin baths at 1600°C, in same run.

Three grams of vacuum-melted nickel was dropped into the bath, and thirty minutes after, #1 sample (one gram) from No. 153 Mo rod was dropped into the bath. In such a way each sample (one gram), #2, #3, ..., #8 was dropped. In case of nickel-tin bath, vacuum-melted tin was dropped into the bath ten minutes after the addition of nickel. Blank gases were measured in the latter ten minutes of the period of thirty minutes.

It is seen that the first and second samples did not dissolve in nickel bath at 1600°C (dissolved at 1650°C), but the third and subsequent samples normally dissolved in Ni-Mo and Ni-Mo-Sn bathes at 1600°C and their gas extractions ended in about twenty minutes.

Table 2. Gas analyses of No.153 molybdenum by nickel and nickel-tin baths in same run.

Sample number (Order of analysis)	Sample weight, gram	Bath content and composition during extraction,			Extraction temperature, °C	Extraction time minutes	Extracted gas quantity, micron-liters, (0°C)	Blank rates, micron-liter per 10 min, (0°C)	Analyses, parts per million by weight.			Remarks
		Ni(g)	Mo(g)	%Mo					Oxygen	Nitrogen	Hydrogen	
# 1	1.037	6	1	14	1600→1650			1.0 (1800°C)				Not dissolved at 1650°C in 30 min.
# 2	1.018	9	2	18	1600→1650	50	(34.2)	(1.4) (1650°C)	(17)	(4.8)	(0.7)	Not dissolved at 1600°C, dissolve easily at 1650°C
# 3	1.014	12	3	20	1600	20	25.9	1.0	19	1.5	0.3	Nickel bath
# 4	0.962	15	4	21	1600	30	23.0	1.0	18	1.3	0.1	Nickel bath
# 5	0.960	18	5	22	1600	20	22.5	0.9	18	1.8	0.2	Nickel bath
# 6	0.980	21	6	22	1600	30	27.7	0.7	19	1.8	0.5	Nickel-tin bath
# 7	0.994	24	6					1.1				Sample dropped out of crucible
# 8	0.983	27	7	20	1600	40	26.2	1.0	19	1.3	0.4	Nickel-tin bath

Remark: Analyses of blank gas from nickel and nickel-tin baths, per cent by volume;

Time at gas collection	Bath content		Bath temperature	Carbon-monoxide	Nitrogen	Hydrogen
Before # 1 Sample	Ni 6g		1600°C	68	23	9
After # 3 Sample	Ni 12g+Mo 3g		do	62	19	19
After # 5 Sample	Ni 18g+Mo 5g		do	40	20	40
After # 6 Sample	Ni 21g+Mo 6g(Sn added)		do	55	24	21
After # 8 Sample	Ni 27g+Mo 7g(Sn added)		do	47	26	27

は予備的実験において十分わかっていたものであるが、この場合は、ブランクガス成分に加えてニッケルの含むガス不純分を差引かねばならず、このガス不純分がきわめて精密正確に測定されていない限り、特に本実験研究の場合のように微量分析を目的にしている場合には多大の誤差をまねく恐れがあるので、このようなことに起因する誤差を除外するために上記操作法を強行したわけである。

Fig. 2 において、曲線 # 0 は 1600°C においてニッケル 3g 添加後 10min して 錫 0.2g 添加したときのガス放出状況で、ニッケルにおいても錫においても 1600°C 10 min で脱ガスはほぼ完了したと見てよい。錫添加による場合の試料からのガス抽出は、このようにして錫添加後 10min より 10min 間のブランクをとってすぐなされたものである。また、モリブデン試料からのガス抽出は曲線 # 3, # 4, # 5, # 6, # 8, から 20~30 min で十分であることも見られる。なお Table 2 において、ガス

抽出時間が 30min 以上になっているものがあるが、これは念のためこの時間まで行って見たもので Fig. 2 には 30min までしか示さなかった。最初の二試料 # 1, # 2 において、Fig. 2 1, 2 曲線からも見られるように 1600°C で試料溶解できなかった——20min してから加熱電力を増加 1650°C に上げることによって第 2 回目の試料 # 2 はただちに溶解しているが第 1 回目の試料 # 1 は 1650°C になっても 30min してもまだ溶解を始めたなかった——のは、まだモリブデンのニッケル中に占める割合が少ないために、容易に溶けこむことができるまで浴の融点が下らなかったためと見られる。これが 1800°C の場合には最初からモリブデン試料はニッケル中に溶けこむことができるものである。いづれにしても、このような状況が起こることがあるのでガス抽出状況については十分よく監視していなければならない。なお、この場合ガス抽出炉上部はニッケル蒸気のため灰色に曇っている。

Table 2 に見られるように、# 2 の途中温度を上げて

溶解した正常でない場合を除いては、酸素、窒素、水素ともに ppm 単位をとれば全くよく合っているといつてよく、水素分析において錫添加の場合、僅かに $1/10$ ppm 桁において増加分を示しているのみである。錫添加は CO ガスの吸着を防止する目的で行ったものであるが、結果は添加しない場合とほとんど同様で、この場合における酸素分析値の増大は見られない。これは錫量を 1g 以上採った予備の実験の場合においても同様なことになっており、蒸着膜による CO ガスの吸着防止のためには錫添加はこれら実験では意味がないことになっている。

なお、この表より見られるように、ガス抽出中の浴組成としては最大 Mo 22wt %まで行っただけであるが、これが 1600°C ニッケル浴におけるモリブデンの最大許容溶解量というわけではない。

4. 1800°C 固体拡散抽出

鉄を浴とするモリブデンのガス分析においては窒素分析に信頼性のないことから、また 5 ppm 以下の窒素定

Fig. 3. Rates of gas extraction in case of the diffusion extraction from solid molybdenum at 1800°C, in same run.

Two samples each was taken from an arc-melted molybdenum, the consumable electrode which the arc-melted molybdenum was made from, and No.153 molybdenum rod, and each sample (one gram, $8\phi \times 2\text{mm}$ for the former two sorts of molybdenum, $6\phi \times 3.5\text{mm}$ for the latter No. 153 Mo) was dropped into the dry graphite crucible at 1800°C in order of #1, #2, ..., #6. Blank gases were measured in thirty minutes before the dropping of sample.

It is seen that the gas extraction from all the samples ended in forty or fifty minutes.

#1, #2: arc-melted molybdenum

#3, #4: electrode molybdenum for the above one

#5, #6: No. 153 molybdenum

量の場合は Micro-Kjeldahl 法でも測定不能であることから、前記 Mallett らはモリブデン中の微量窒素分析に対しては 1800°C 程度の温度で固体のまま真空抽出することを提唱している⁽³⁾⁽⁴⁾。この場合は試料内部酸素を CO 反応によって抽出することはほとんどできないので当然酸素分析はできないが、水素は容易に拡散するので完全に定量でき、かつ溶融法による場合抽出ガス量の大部分を占めることの多い CO ガスがきわめて少くなるので、窒素、水素の測定精度も上昇するわけである。また、この方法ではニッケルまたは鉄融液それ自身またはそれらの蒸気による影響もなくなるので窒素、水素の分析に対しては好都合なものと考えられる。

Fig. 3 および Table 3 に示されるものは、標準試料とした Mo No. 153 以外に電弧溶解モリブデン（東芝マツダ研究所において当初の頃試験溶解されたもの）およびその溶解に用いた消耗電極モリブデン棒についての 1800°C 固体ガス抽出および分析のそれぞれ状況および結果である。

この場合の試料の形状は、Mo No. 153 については溶融ガス抽出の場合と同様 $6\phi \times 3.5\text{mm}$ であるが、電弧溶解関係の試料は少し薄くして表にも見られるように $8\phi \times 2\text{mm}$ とした。ガス抽出法は、1800°C に加熱されている黒鉛のつぼ中に順次試料を投入して行き、ガス抽出時間としては溶融法の場合と同様、試料投入直前に測ったブランクガスの放出速度と抽出ガスの放出速度とがほぼ等しくなった時間をとったもので、Fig. 3 より見られるように、この程度の厚さの試料では抽出時間は 40min で十分であるが、実際には 50min または 60min をかけている。

Fig. 3 において電弧溶解モリブデン試料 1 2 からの抽出ガスがその溶解原料であるモリブデン棒試料 3, #4 のそれらより多くなっていることが見られるのは不思議のように感ずるが、これは、この電弧溶解モリブデンが試作試験当初の頃のもので孔の多い鑄塊であった故にほかならない。表にはまとめなかったが 1800°C ニッケル浴溶融抽出による酸素分析においては、前者の酸素量としては 15~19 ppm、後者のそれとしては 32~34 ppm が得られており、酸素含有量は明らかに電弧溶解によって減少しているにもかかわらず、1800°C 固体抽出においては Table 3 において見られるように抽出 CO ガス量は電弧溶解によるものの方が遙かに多い。すなわち、この固体抽出における電弧溶解モリブデン試料からの CO ガスの大部分は、原料モリブデン棒の溶解によって生じた CO ガスができた鑄塊中に孔を作って既に存在しており、これが比較的よく連絡されているこ

Table 3. Nitrogen, hydrogen analyses of molybdenum by solid diffusion-extraction in same run

Sample description	Sample number (Order of analysis)	Sample weight, gram	Sample Shape, mm	Extraction temperature, °C	Extraction time, minutes	Extracted gas quantity, microliters (0°C)	Blank rates, microliter per 10 min (0°C)	Analyses		
								Nitrogen ppm by wt.	ppm by wt.	Carbon-monoxide, microliters per gram
An arc-melted molybdenum*	# 1	0.860	8φ×2	1800	60	17.9	0.9	5.6	0.0	14.0
	# 2	0.913	8φ×2	1800	50	20.6	0.9	5.3	0.0	16.6
Consumable electrode for above molybdenum	# 3	0.947	8φ×2	1800	50	15.7	1.0	6.5	0.4	6.1
	# 4	0.934	8φ×2	1800	50	14.5	0.9	7.1	0.4	6.0
No. 153 molybdenum (sintered, swaged)	# 5	0.945	6φ×3.5	1800	50	14.5	1.4	7.9	0.6	1.7
	# 6	0.931	6φ×3.5	1800	50	13.4	1.3	7.7	0.6	1.8

* On the surface of both arc-melted molybdenum samples several blow holes had been revealed

Remark: Analyses of blank gas in the case of solid diffusion-extraction, per cent by volume;

Time at gas collection	Sample content in crucible	Crucible temperature	Carbon-monoxide	Nitrogen	Hydrogen
Before # 1 sample	none	1800°C	70	7	23
After # 3 sample	3 samples, about 3g	do	63	5	32
After # 6 sample	6 samples, about 6g	do	81	3	16

これらの孔から脱出してきたものと見られるもので、1800°C 固体加熱に際して僅かに表面のみに起ると予想されるCO 反応が内部の酸素および炭素によって起ったものではないであろうことは、Mo No. 153 試料 #5 #6 の抽出 COガス量のきわめて僅少な値から見ても、また原料モリブデン棒中の多い酸素量およびこれの固体抽出によるCO ガス量の僅少な値から見ても大たい推測される。なお、電弧溶解モリブデンには水素はほとんど検出されないことが見られる。

このような孔のある試料は表面洗浄においても非常に問題があり、微量ガス分析試料としても適当なものとはいえないが、Table 3 に見られるように窒素、水素分析結果は2個の試料ではあるがかなりよく合っている。また、他の2種の場合もこれも2個づつについてはあるが非常によく合っており、それらの間の差は窒素、水素の分析感度に近いものを示している。

なお、Mo No. 153 試料についての窒素、水素分析結果を、この 1800°C 固体抽出の場合と前掲 1600°C ニッケル浴溶融抽出の場合と比較すると、前者の場合は後者の場合に比して窒素分、水素分いづれも大きな値を示しており、特に窒素分析値においては明白な差異が見られる。

5. 附 言

本報告はモリブデン中の微量ガス分析に関する一連の研究実験の前半にあたる部分である。本報告におけるニ

ッケル浴およびニッケル-錫浴真空溶融抽出法による酸素分析結果の個々の差異がいづれも分析感度にほぼ近く、かつ双方に相異が認められないということは、一見ニッケル浴による酸素分析がモリブデンに対して妥当であるように見える。しかし、予備的実験における、冶金用の蒸気または蒸着膜による放出CO ガスの吸着に起因すると見られる酸素分析結果の変動の経験からすれば、この方法を少なくとも微量分析においては適当なものであるとすることはできない。

このことは、白金-ニッケルおよび白金単独浴によるガス抽出実験および全般的な吟味を記述した引続く報告のなかに述べられ、モリブデン中の微量ガス抽出分析においては、白金単独浴真空溶融ガス抽出法が、試みられた各種ガス抽法のうち最も正確かつ能率的なものであることがその報告により明らかにされるであろう。

文 献

- (1) たとえば、Olds, L. E. and G. W. P. Rengstorff: "Effect of Oxygen, Nitrogen and Carbon on the Ductility of Cast Molybdenum", *J. Metals* 8 (Trans. AIME.), 150—155 (1956)
- (2) McDonald, R. S., J. E. Fagel and E. W. Balis: "Vacuum Fusion Analysis of Titanium, Zirconium, and Molybdenum; Determination of Oxygen by the Iron Bath Technique", *Analyt. Chem.*, 27, 1632—1636 (1955)

- この内容は村松により 真空工業, 3巻 2号, 59-61 (1956) に詳細に紹介されている。
- (3) Mallett, M. W. and C. B. Griffith: "Vacuum Fusion Analysis of Molybdenum", *Trans. ASM.*, **46**, 375-385 (1954)
 - (4) Harwood, J. J.: "The Metal Molybdenum", ASM., (1958) 中の M. W. Mallett and W. R. Hansen: "Determination of Gases in Molybdenum", pp. 365-393
 - (5) Gregory, J. N. and D. Mapper: "The Determination of Oxygen in Beryllium by the Vacuum Fusion Method on a Micro-scale", *Analyst*, **81**, 230-236 (1955)
 - (6) Booth, E., F. J. Bryant and A. Parker: "Developments in the Micro Vacuum Fusion Method with Particular Reference to the Determination of Oxygen, Nitrogen and Hydrogen in Beryllium Titanium, Zirconium, Thorium and Uranium", *Analyst*, **82**, 50-61 (1957)
 - (7) Bennett, S. J. and L. C. Covington: "Determination of Oxygen in Titanium; Modified Vacuum Fusion Apparatus and Platinum Bath Technique" *Analyt. Chem.*, **30**, 363-365 (1958)
 - (8) Fassel, V. A. and W. A. Gordon: "Emission Spectrometric Determination of Oxygen in Titanium and Titanium Alloys", *Analyt. Chem.*, **30**, 179-182 (1958)
 - (9) Bunshah, R. F.: "Vacuum Metallurgy", Reinhold, (1958) 中の F. C. Benner: "Analytical Techniques for Vacuum Processed Metals and Alloys" p. 419.
 - (10) 村松宏司: "真空溶融ガス分析における Guldner-Beach 型炉と空値", 真空化学, 4巻, 3号, 97-103 (1956)
 - (11) 村松宏司: "試作真空溶融ガス分析装置", 東芝レビュー, 11巻, 12号, 1349-1356 (1956)

「真空」 研究論文投稿規定

投稿希望者は葉書に次の事項を書いて本会研究部会宛申込んで下さい。折返し原稿用紙を送ります。

1. 氏名, 所属	2. 研究論文, 寄書の別	3. 題 名
4. 内容の簡単なアブストラクト	5. 原稿の分量「枚数(400字詰原稿用紙)と図・表の数」	
6. 既に講演会や他学会誌に発表したものはその要項(発表機関, 巻, 号, 年月日)受理した原稿は研究部会で採否を決め、投稿者に採否、掲載予定等を直ちに通知します。

研究論文執筆要項

- 1 原稿は 400字詰横書原稿用紙に記載し、長さについては制限致しませんが、できるかぎり簡潔に書いて下さい。「真空」1頁は原稿(400字詰)5枚半に相当します。
- 2 止むを得ない場合の外は、ひらがな、制限漢字、新仮名遣いを使用して下さい。
- 3 特に活字を指定する必要がある場合は記号を附して明瞭に指示して下さい(ゴデ、立体、イタリック等)。大文字、小文字の区別をはつきりして下さい。又、ギリシャ文字と英文とを区別するため ω の如く記入して下さい。
- 4 題目、英文題目、著者名、ローマ字筆者名、所属機関名、所属機関の公称英訳名は別の原稿用紙に書いて表紙として下さい。
- 5 日本語の読めない人が読んで内容がわかるような具体的な、200語以内の英文アブストラクトをつけて下さい。但し寄書には英文アブストラクトは必要です。
- 6 式に用いる記号は原則としてイタリックを使用して下さい。
- 7 図面及び表は別紙に書いて "Fig. 2" "Table 1" の如く番号を附し、本文中に挿入箇所を指示して下さい。尚、図面及び表は説明、単位等を含めすべて英文として下さい。
- 8 図はトレンシングペーパー或は白紙(薄青色のグラフ用紙でもよいが、必要な線は墨書きすること)に墨書きして下さい。尚、図は原則として $\frac{1}{2}$ に縮尺しますから図の大きさ、図中文字の大きさに御注意下さい。
- 9 単位はなるべく C. G. S (真空度は mmHg 或は μ Hg) を用いて下さい。
- 10 文献の引用は、本文中では上つきで番号を附し、末尾に一括して記載して下さい。略号は Chemical abstract および日本化学総覧に従って下さい。
- 11 原稿用紙の右肩に番号を附して下さい。
- 12 別刷は一論文につき20部投稿者に贈呈しますが、20部以上必要の場合は実費で作製致します。申込まれる場合は、表紙に「別刷〇〇部」と増刷の部数を朱書して下さい。
- 13 投稿論文は、中央区日本橋兜町3の5米山ビル内真空協会研究部会長宛に送って下さい。