

Fig. 2. Stress-rupture curves of 25Cr-28Ni and 25Cr-20Ni-8Co steel as solution-quenched. Tested at 700°C.

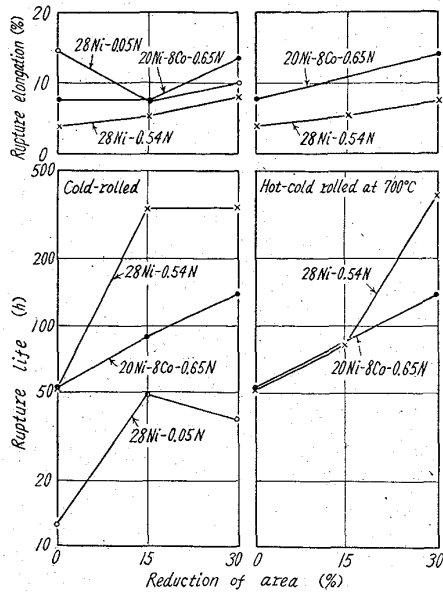


Fig. 3. Effect of cold working or hot-cold-working on high-temperature creep rupture properties of 25Cr-28Ni and 25Cr-20Ni-8Co steels. Tested at 700°C under tensile stress of 12 kg/mm<sup>2</sup>.

かくなるが破断伸びが少しく大きい。つぎにN濃度の高い 28Ni-0.54N および 20Ni-8Co-0.65N について熱処理の影響を調べるために 800°C で 30h および 100h 時効したもののクリープ破断特性を調べたところ、破断寿命、破断伸びともに溶体化状態にくらべて大きな差は認められなかった。さらにこれらの試料のクリープ特性におよぼす冷間加工と熱冷加工の影響を調べるために、常温および 700°C で 15% および 30% の圧延加工をほどこし、これらのクリープ破断特性を圧延率に対して図示したものが Fig. 3 である。N濃度の高い鋼は冷間加工および 700°C での熱冷加工によつて破断寿命および破断伸びはともに増加し、とくに 28Ni-0.54N の破断寿命はいちじるしく長くなる。これらの加工によつてクリープ特性の改良されることはクリープ中の組織変化に密接に関係するものと思われる。すなわち溶体化状態のものではクリープ中に粒界から析出物が層状に発達し、これがクリープ破断特性の低下をもたらすものと考えられる。しかし冷間加工や熱冷加工を施すと、すでにのべた如く粒内全面に微細な析出物が生じ、しかる後に再結晶粒が緩慢に成長するためにこれらの加工ひずみの解放がいちじるしく遅れ、クリープ破断特性がかなり

改良されるものと考えられる。

IV. 結 言

高圧窒素中溶解法により 0.05 および 0.54% の N を含む 25% Cr-28% Ni 鋼ならびに 0.67% N を含む 25% Cr-20Ni-8Co 鋼を溶製し、これらの組織および耐熱性を調べて、N および Co の影響を明らかにした。

その結果Nは再結晶温度をいちじるしく高め、また冷間加工や熱冷加工によるクリープ破断特性の改善が顕著となる。このことはこれらの塑性加工によつて層状析出が妨げられてオーステナイト粒内全面に微細な析出を生じ、しかる後に再結晶粒が緩慢に成長するために、加工ひずみの解放がいちじるしく遅れるためと考えられる。

またN濃度の高い鋼での Co の影響を検討したがクリープ破断伸びの増大をもたらす以外にはとくに大きな影響はみられなかった。

543,423,062,546,654,546,655  
(166) 普通鋼中のランタン, セリウム: 669.14  
の定量 62346

(鋼中希土類元素の分光分析法の研究—I)

神戸製鋼所中央研究所 工博 高尾 善一郎

1511~1513

川口武彦・工藤康雄・松村哲夫

Determination of La and Ce in Plain Carbon Steel.

(Spectrographic analysis of rare earth elements in steel—I)

Dr. Zenichiro TAKAO, Takehiko KAWAGUCHI, Yasuo KUDO and Tetsuo MATSUMURA.

I. 緒 言

希土類元素の鋼におよぼす効果については、それ自体の性質から考えて、かなり以前より重要視され種々検討が重ねられてきたが、決定的な結論を得ぬまま今日に至った。当所においては現在この問題に対し広範な組織的研究がなされており、その一環として迅速性を目的とした希土類元素の分光分析法を研究した。

本実験では普通鋼中のランタンおよびセリウムを対象とし、試料は酸化物の形で黒鉛粉末と混ぜ黒鉛電極に詰めて断続弧光で励起した。0.025~0.5% La, 0.03~0.6% Ce につき 5% 以上の精度で分析することができた。

以下にその実験概要を報告する。

II. 使用装置

1. 分光器: 3.4M エバート型回折格子分光写真器 (島津 GE-340 型) 格子定数-600/mm.
2. 励起源: 断続交流弧光発生装置 (島津万能発光装置)
3. 測光装置: 読取式測微光度計 (島津).
4. 写真装置: JACO 製 photoprocessing unit.

III. 実 験

1. 標準試料の調製

標準試料は、ランタン、セリウムおよび基体の標準原液をそれぞれ調製しこれを適当に混合し Table 1 に示

Table 1. Series of standard samples.

	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
La%	0.55	0.25 <sub>5</sub>	0.13	0.06 <sub>4</sub>	0.03 <sub>9</sub>	0.02 <sub>6</sub>	0.01 <sub>3</sub>
Ce%	0.60	0.01 <sub>5</sub>	0.03	0.04 <sub>5</sub>	0.07 <sub>5</sub>	0.15	0.30

す標準試料系列を作成した。

ランタン標準原液—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (>99.8%) を秤取し、HCl にて溶解し、0.085 mg/ml とする。

セリウム標準原液—CeO<sub>2</sub> (>99.9%) を秤取し、これに熱硫酸を加え、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を滴下しつつ溶解し 0.094 mg/ml とする。

基体物質標準原液—基体となる普通鋼を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> にて溶解し、31.8431 g/l とする。

2. 試料電極

試料酸化物の励起法としてはいろいろなのが報告されているが、本実験においては試料充填孔壁をできるだけ薄くし試料の量も少なくてすむ電極を試作し使用した。

成型法—試料充填孔 2.5mm×2.5mm φ を 6mm φ 黒鉛電極に穿ち、その周囲を鉛筆削りにて削りおす。

3. 酸化物試料と黒鉛粉末の混合比ならびに弧光電流

弧光を安定し、感度を上昇する目的で酸化物試料に黒鉛粉末を混合したがその量について検討し、あわせて弧光電流についても調べた。電流は 5, 7, 10A と変化させた場合ランタンのスペクトル強度はこれに比例して上昇する。また電流値の高いほどばらつきが少ないので 10A をとり以後の実験をおこなった。黒鉛粉末量については酸化物試料に対し、全然加えない、半量、等量加える場合を比較すると試料に対し半量添加すると最も高い強度が得られた。なおこの混合比と電流値との間には交互作用が認められなかった。

4. 対極の選択

この種の分析では試料極に対する対極の如何によつて分析感度や精度が左右されると云われているので種々の対極を作り、内標準元素として選んだ鉄スペクトルに対するランタンスペクトル強度に与える影響を調べた。

対極としては黒鉛棒電極を鉛筆削りにて削つたもの(約 15° の円錐) 90° 円錐、120° 円錐ならびに 90° 円錐銅電極である。この結果先端の細いものは比較的弧光

Table 2. Reproducibility of relative intensity (Period of intermission 4/s)

	La 3988.52	La 3988.52	La 3995.75	La 3995.75
	Fe 3990.38	Fe 3994.12	Fe 3990.38	Fe 3994.12
1.	0.959	1.00	0.949	1.04
2.	0.917	1.04	0.959	1.08
3.	0.923	1.02	0.938	1.04
4.	0.937	1.02	1.01	1.09
5.	0.963	1.06	1.01	1.10
6.	0.950	1.08	0.972	1.11
$\bar{x}$	0.941 <sub>5</sub>	1.03 <sub>7</sub>	0.973 <sub>0</sub>	1.07 <sub>7</sub>
$\sigma$	0.019 <sub>0</sub>	0.029 <sub>4</sub>	0.030 <sub>8</sub>	0.030 <sub>1</sub>
$\sigma/\bar{x}$	2.02%	2.83%	3.16%	2.79%

は安定するが感度が低く、銅極は黒鉛電極に比し安定性が乏しい。また成型の容易であるなどの理由もあり、感度の最も高い 120° 円錐型黒鉛電極が良好であることがわかった。

5. 弧光の断続速度

断続回数はこれまでの経験では、相対強度比にはあまり影響を与えない。そこでこれによつて繰り返し精度がどのように変わるかについて実験した。断続回数を 1, 2, 4/s にかえそれぞれ 6 回繰り返し強度比の変動係数を調べた。

その結果は断続回数が 1, 2/s の場合 6.3~7.5% の変動係数を示したのに対し 4/s の場合はほぼ半分の大きさであった。これを Table 2 に示す。

6. 蒸発励起曲線

上述の実験結果

にもとづき Table 3 に示す励起条件を確立したが、これによるランタンの励起状態を調べ、Fig. 1 のごとき蒸発励起曲線を得た。放電初期においてはその蒸発励起が極めて大で、60s ないし 80

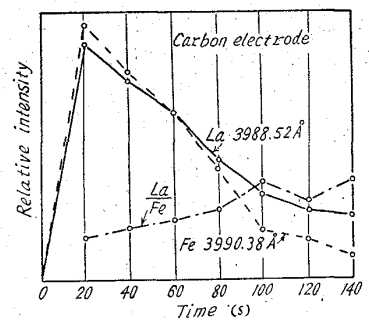


Fig. 1. Moving plate study

s までは鉄、ランタンの挙動が等しくまたこの間で、ほとんど蒸発が終了するようである。

7. 検量線と分析線対

Table 3 の条件によつて描いた検量線の一例を Fig. 2 に示す。なお検量線は含有量に対し内標準元素と被検元素の強度比をプロットとし得られる。

分析線対については種々検討し最適線として Table 3 のごときスペクトル線を選んだ。

IV. 分析方法

分析試料の調製: 分析試料は標準試料とできるかぎりその履歴を等しくすることが望ましいので、標準試料の調製法にしたがう。すなわち約 0.5g の切粉を硫酸にて溶解しアンモニア水で水酸化物とする。この沈殿を口過乾燥したのち 700°C で約 1h 焙焼し酸化物を得る。

分析条件: Table 3 にまとめて示す。

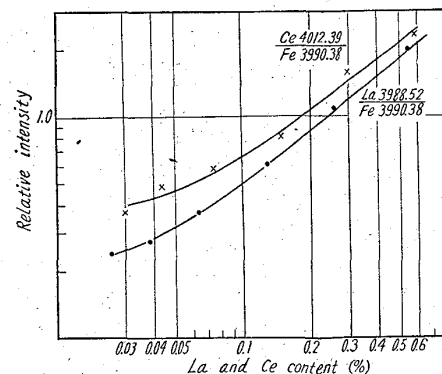


Fig. 2. Typical calibration curves.

Table 3. Operating conditions.

Excitation conditions	Photographing conditions	Photographic processing
Pfeilsticker style Intermittent arc excitation source Igniter (Feusner style high frequency) Primary voltage 35 V (2.5 A) c: 0.0033 $\mu$ f L: 0 $\theta$ : -25° Arc voltage: 220 V Arc amperage: 10 A (18 $\Omega$ ) Rate of intermission: 1/10 Period of intermission: 4 rps Analytical gap: 1.5 mm  Sample electrode: Cup type Counter electrode: 120°C cone National Carbon Co. regular grade	Ebert plane grating spectrograph Grating constant: 600/mm Dispersion: 5 Å/mm (first order)  Slit: 18 $\mu$ × 2 mm Diaphragm: No. 3 Filter: 15% (100%) Wave center: 4000 Å  Pre-exposure: 5 s Exposure: 20 s	Jaco. photoprocessing unit Plate: Kodak SA-1 4" × 5" Development: D-19 20°C 3 mn Plate calibration (7 step filter method) Calibration Fe line: Fe 3990.38 Å Both electrodes: Point type Period of intermission: 1 rpm Arc amperage: 5 A (32 $\Omega$ ) Analytical gap: 2 mm Pre-exposure: 30 s Exposure: 25 s Analysis line pair La 3988.52 I Å Ce 4012.39 I Å Fe 3990.38 I Å Fe 3994.12 I Å

V. 実際試料の分析と精度

本法により実際に溶製された普通鋼および水溶液として合成した試料中の La, Ce を分析した結果約 3~4% の精度を示した。

VI. 結 言

以上においてエバート型回折格子分光写真器を用いて普通鋼中のランタンおよびセリウムを分析する方法について述べた。

試料は簡単な化学的予備処理によつて酸化物粉末として励起発光した。金属試料を直接励起する方法に比し、迅速性や分析精度は劣ると云われているが、これの確立までは湿式化学分析法に対し迅速性も劣らず十分実用になるものと思われる。

するなどの理由により溶液に変換し分析に供した。

溶液法については、これまで充分検討し尽された感があるがいずれも検出感度のある程度犠牲にし、しかも充分なる精度を得ることも困難である。本法においてもその例外ではないが、補助電極作成および取扱いの容易な点、精度も比較的良好なる点においてすぐれていると思われるプラスチックカップ型電極を使用し好結果を得たので以下に述べる。

II. 実験結果

1. 使用した主なる装置ならびに条件を Table 1 に示す。

2. 標準試料および分析試料  
 今回分析の対象としたオーステナイト系ステンレス鋼は AISI-308~310 に相当するもので、標準試料はこれを基体物質とし La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Johnson Matthey Co,

Table 1. Operating conditions.

Spectrograph	3.4 m Ebert type grating spectrograph (Shimadzu) Grating 600mm dispersion 5.0 Å/mm (First order)
Slit	20 $\mu$ (Diaphragm No. 2)
Counter electrode	6mm $\phi$ Carbon red 120°C cone
Sample electrode	Fig. 1 National carbon regular grade
Excitation source	Raiskji spark excitation unit (home-made)
Transformer	0.9 kW
Primary amperage	6 A
Electric capacitance	0.008 $\mu$ f
Self-inductance	0.8 mH
Control gap	3.5 mm
Analytical gap	1.5 mm
Break number	1/half cycle
Pre-spark	0s
Exposure	60s
Photoprocessing unit	Photoprocessor (Jaco)
Plate	Kodak SA-1
Development	D-19 20°C/3 mn
Fixing	Fuji-Fix 10 mn

543.423, 062, 546.654, 546.641, 669.14  
 (167) オーステナイト系ステンレス鋼  
 中のランタン、イットリウムの  
 定量 62347

(鋼中希土類元素の分光分析法の研究—II)

神戸製鋼所中央研究所 1513~1514  
 工博 高尾善一郎・川口 武彦  
 工藤 康雄・○松村 哲夫

Determination of Lanthanum and Yttrium in Austenitic Stainless Steel.  
 (Spectrographic analysis of rare earth elements in steel—II)

Dr. Zenichiro TAKAO, Takehiko KAWAGUCHI,  
 Yasuo KUDO and Tetsuo MATUMURA.

I. 結 言

第1報にひきつづきステンレス鋼中の希土類元素の定量分光分析について報告する。

本実験に供した材料はオーステナイト系ステンレス鋼である。分析試料は、(1) 標準試料が固態として得られない、(2) 共存元素の影響を避け他の鋼種にも適用