

Fig. 1. Loss of thickness  $\mu$ /year in  $H_2O$ - $H_2SO_4$ - $H_3PO_3$  at  $85^\circ C$  of STC-85A alloy (25Cr-30Ni-5Mo-1.4Cu-Fe)

、'20' 合金はミクロ組織は良好であるが  $60^\circ C$  および  $85^\circ C$  の 30% 硫酸に犯され不働態化することがない。SUS 36 は  $60^\circ C$  において発泡して溶解する。

以上の検討により著者らは 9767 に相当する合金鋼が鍛錬用耐酸合金として、鍛造性、耐蝕性の両面より最も適当なもの1つと認めこれを STC-85A と名付けた、STC-85A の他の特性については別に報告する機会があると思うが、 $H_2SO_4$ - $H_3PO_3$  水溶液系における  $85^\circ C$  の耐蝕性を年間腐蝕量  $\mu$ /year で表わし Fig. 1 に示す。

#### IV. 結 言

18~25%Cr, 20~30%Ni, 5%Mo, 1~4%Cu 系統の耐酸合金鋼につき鑄造品および鍛造品についてミクロ組織、熱処理、耐酸性に検討を加え、さらに数種のものについては Mn, N の影響を調べた。得られた結論は次の通りである。

1. Cr, Ni 量と  $\delta$  または  $\sigma$  生成の限界は、Cr 19% Ni 20% と Cr 25.5% Ni 30% を結ぶ直線を境界として、低 Cr, 高 Ni 側では安定な  $\gamma$  を、高 Cr, 低 Ni 側では  $\delta$  または  $\delta \rightarrow \sigma$  を生成する。 $\gamma$  区域は熱処理によりやや拡大するが、5% Mn は反つて  $\sigma$  形成作用をもつ。窒素は安定な  $\gamma$  相形成に有利であり、25% Cr-25% Ni-5% Mo-Cu の組成でも  $\gamma$  が安定となる。Mn と Cu は、Widman 組織を形成しやすい。

2. 耐蝕性、鍛造性をあわせ考慮して、25%Cr-30%Ni-5%Mo-1.4%Cu の組成をもつ STC 85A が実験範囲では最もすぐれているものと認めた。

### (95) 蛍光 X 線分析法による低炭素フェロクロム中の Cr および Fe の定量

昭和電工, 秩父工場

鈴木 正一・安藤 正順  
草間 文彦・吉村 亮一

Determination of Cr and Fe in Low-Carbon Ferro-Chromium by X-Ray Fluorescence Analysis.

Masaichi SUZUKI,

Masanori ANDO,

Fumihiko KUSAMA,

and Ryoichi YOSHIMURA.

#### I. 緒 言

蛍光 X 線分析法の近年の普及は著しく、鉄鋼をはじめ多くの分野において、広く利用されている。しかし、フェロアロイの分野となると、その例はきわめて少ない。フェロクロムについては、J.

BRUCH<sup>1)</sup>, 嶋貫他<sup>2)</sup>の報告があるが、いずれも分析試料の成分偏析, 多孔性を理由に, 溶液法, 粉末法で行なわれている。

工程管理分析としての蛍光 X 線分析を考えた場合, 迅速性と精度の両面が要求されるのは, 当然のことである。そこで, 著者らは迅速性を生かすために, 非破壊分析を行なうことを目標とし, そのために必要な, 偏析, 気孔の少ない分析試料の作製に努力した。低炭素フェロクロムについての数多くの実験の結果, 比較的, 簡単な方法で, 偏析, 気孔のほとんどない試料を作することに成功した。この結果, 得られた試料について, 主成分, Cr, Fe の蛍光 X 線分析を検討したところ, 良好な精度が得られたのでこれについて報告する。

#### II. 試 料

この種の機器分析に使用する試料の採取は, 炉内より溶湯を汲取り, 金型に鑄込むのが, 通常, 一般に行なわれている方法である。しかし, 低炭素フェロクロムにおいては, 鋼などの場合と様子は少々異なる。Photo. 1-a は, 分析試料とするために, 低炭素フェロクロムを金型に鑄込んだものであるが, 内面には気孔があり, 特に底面にはスラグの巻き込みが多く, 被検試料にはなり得ない。これらの現象は, 溶湯を汲取つて鑄造するという操作の間に起きる湯温の降下による。鑄造性の悪化にもとづくものであると考えられる。

そこで, 著者らは湯温の降下が起こらない間に, 湯を型の中に注入するために, 型を直接, 湯溶に差し入れ, 型で湯を汲取るという方法を採用した。Fig. 1 は, このための試料採取用スプーンで, 適当な長さの丸鋼棒の先端に, 軟鋼製の型を溶接しただけの単純なものである。このスプーンで採取した試料は, Photo. 1-b にその一例を示すように, 内面に気孔がなく, スラグの巻き込みは, まったく見当たらない。

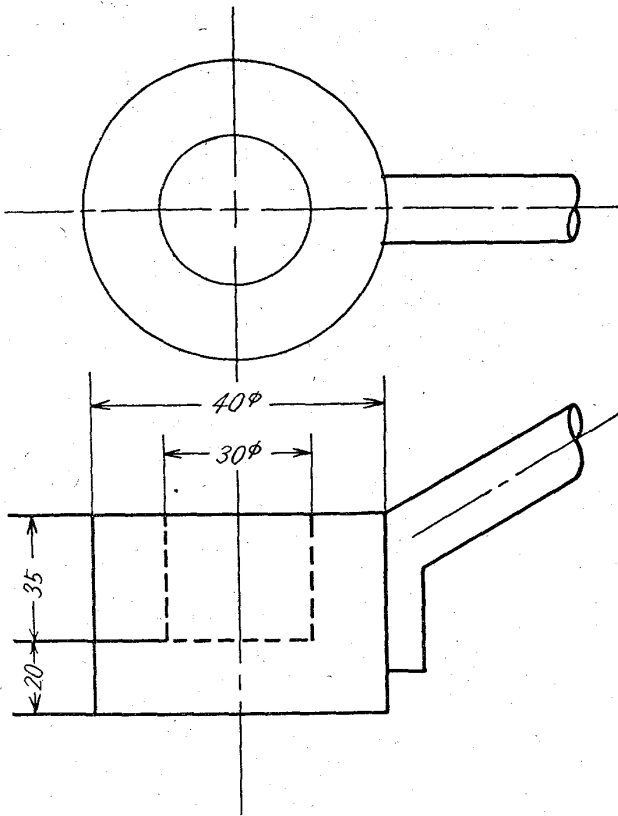


Fig. 1. Spoon for sampling.

つぎに、この方法で採取した試料の、試料内における成分偏析の調査を、湿式化学分析によつて行なつた。19点の試料を準備し、各試料について底面より2~3mmずつシェーパーで切削し、1つの試料を9部分に分け、各々についてCrの分析を行なつたが、これらの分析値の間には、信頼度95%で有意差は認められず、偏析のないことが明らかになつた。

試料の調製は、底面が比較的、平滑であるため、きわめて容易である。すなわち、グラインダーで表面の酸化皮膜を取りのぞき、できるだけ平らにし、次いでエメリー紙で簡単に研磨する程度で十分である。

蛍光X線分析における、試料表面のあらさの影響は、CrやFeのような重元素の場合、軽元素に比較して、少ないとされている。事実、エメリー紙、 $\#180$ で研磨した場合と、 $\#600$ の場合について比較してみたが、有意差が認められないので、前者を採用した。

つぎに、これらの試料の蛍光X線分析について述べる。

### III. 装置および測定条件

装置は島津ケイ光X線装置GX-2B形を使用した。測定条件はCr-K $\alpha$ , Fe-K $\alpha$ ともに、

- X線管 W対陰極, 30KVP 20mA
- 分光結晶 LiF
- 計数管 ガスフロー型比例計数管
- 波高分析器 Gain 5-20
- Base line 1V
- Channel width Open

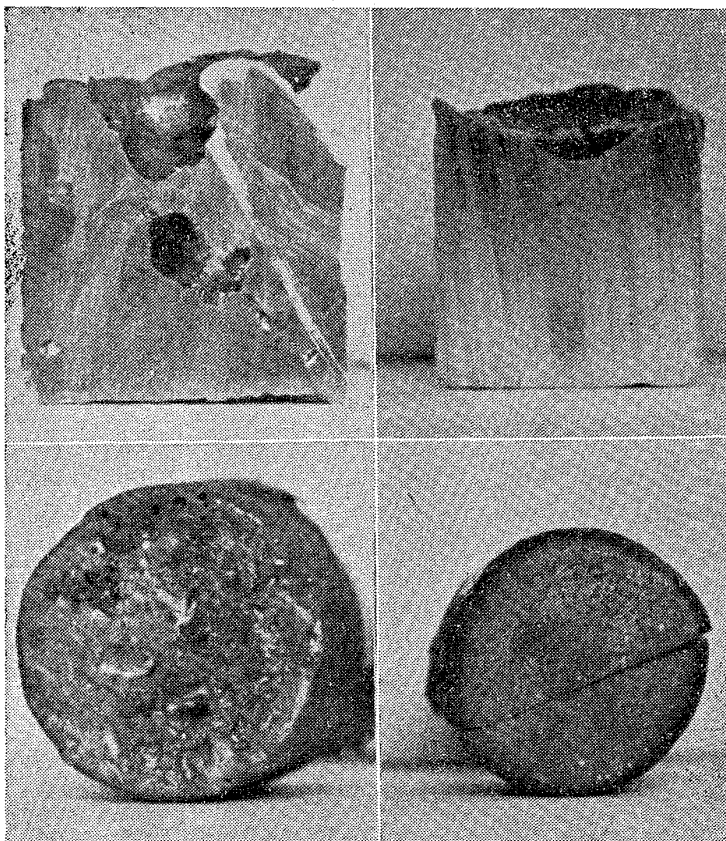
測定方法 定計数法  $10^5$  C

### IV. 結果および考察

Cr 55~67%, Fe 30~42%の範囲に入る、8点の試料について、同一条件で繰返し3回の計数を行ない、平均値を求めてX線強度とした。これから得られたCr, Feの検量線の一例をFig. 2, 3に示す。また、3回の繰返し測定における検量線の定量誤差は、Table 1に示すとおりである。これらの定量誤差は検量線のほぼ中央のX線計数値から、理論的に期待される統計誤差との比較において、同程度か、あるいは2倍以内におさまるので、きわめて精度が良いといえる。繰返し再現精度についてみても、CrのNo. 2が他に比べて異常である以外は変動がなく良存である。この程度の精度であれば、現在の低炭素フェロクロム製造工程の管理分析に適用するのに十分である。また、分析所要時間も、試料調製を含めて10minを案に期待できる。

Table 1. Precision of calibration curves.

	Std. dev. (conc.%)	Coeff. of std. dev.(%)
Cr-1	0.23	0.35
2	0.66	1.02
3	0.24	0.39
Average	0.38	0.59
Fe-1	0.17	0.47
2	0.15	0.42
3	0.19	0.53
Average	0.17	0.47



(a) Casted in a mould. (b) Ladled out with a spoon.

Photo. 1. Internal and bottom surface condition of samples.

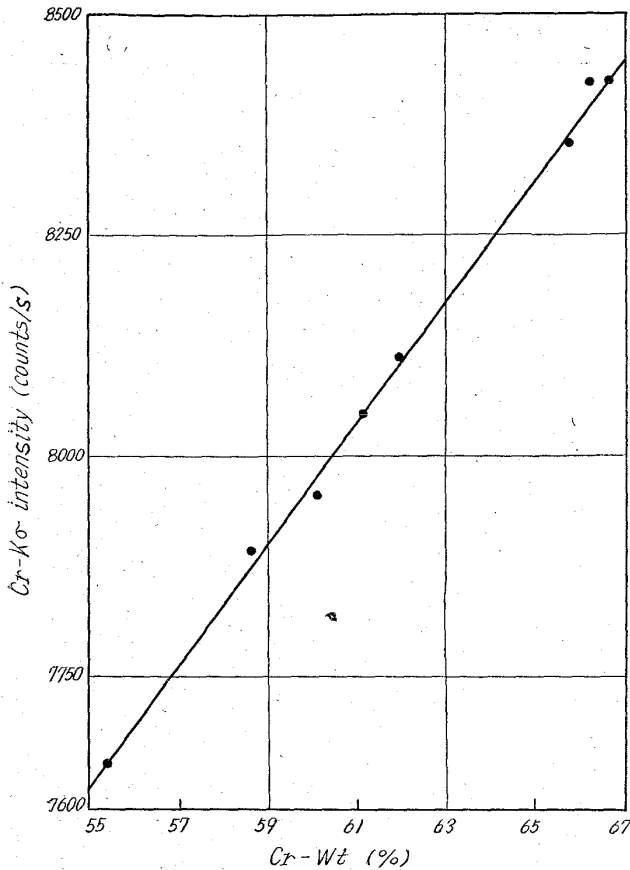


Fig. 2. Calibration curve of Cr in low-carbon ferrochromium

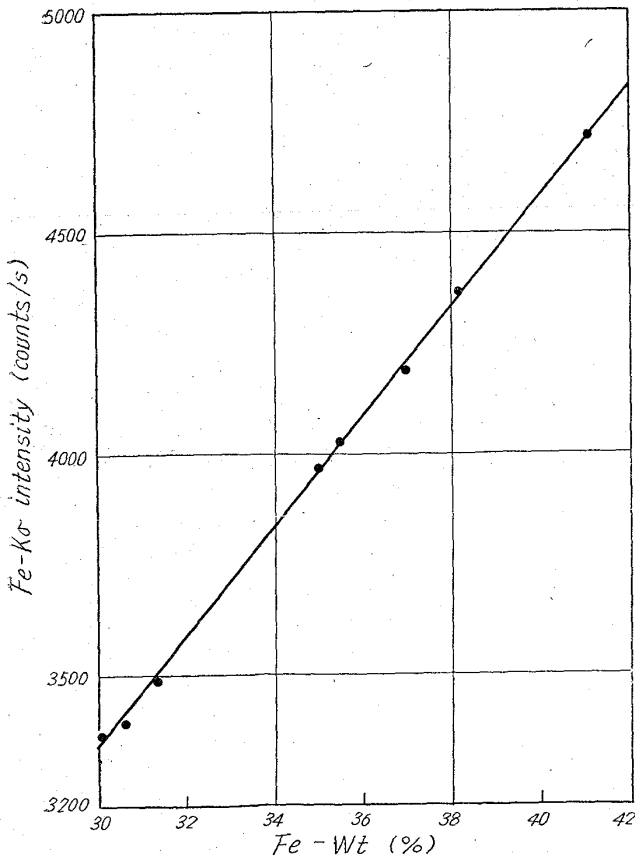


Fig. 3. Calibration curve of Fe in low-carbon ferrochromium.

## V. 結 言

低炭素フェロクロム中のCr, Feの蛍光X線分析の検討を行なった。

試料の採取法を工夫することにより、非破壊分析を行ない得るような、偏析、気孔の少ない試料を作ることができた。この試料について分析の結果、精度は、Crが0.38%、Feが0.17%であった。ただし、検量線の範囲は、Cr 55~67%、Fe 30~42%である。分析所要時間は10min以内。以上の結果から、迅速で高精度な低炭素フェロクロムの蛍光X線分析が可能となつた。

## 文 献

- 1) J. BRUCH: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 1, p. 5~15
- 2) 嶋貫孝, 広川吉之助, 後藤秀弘: 日本金属学会誌 26 (1962) 7, p. 443~446

## (96) 炭素鋼, 低合金鋼のカントバック分析における共存元素および試料履歴の影響

日本鋼管, 川崎製鉄所

添田茂樹・○高橋鳩輝・佐藤利光

Effects of Coexisting Elements and Treatment of Samples on the Analysis of Carbon Steel and Low Alloy Steel by Using Vacuum Type Quantorecorder.

Shigeki SOEDA, Yasuteru TAKAHASHI and Toshimitsu SATO.

## I. 緒 言

一般に発光分光分析の誤差要因として試料履歴, 金属組織とともに共存元素の影響があげられている。

鉄鋼分析における共存元素の影響についてはすでに多くの研究報告が提出されているが、従来の研究方法はスペクトル線重複の観点からスペクトル表により影響元素をさぐるかあるいは経験的に妨害元素を知るのがほとんどのである。したがってその結果として妨害元素の一部しかつかめない、また影響の度合も定性的にしかわからないという例が多い。また1成分に対して2種類以上の妨害がある場合それぞれの影響の分離定量が困難で、一々他成分を固定し、1成分を順次変化させた試料を溶製してから調べるなどの手数を要している。

筆者らは、現在問題としているC, P, S, Moについて、共存元素の影響とあわせて鍛造、鑄込み試料の差違につき、従来の研究方法の困難、非能率、不完全さをさけるため統計的手法(重回帰分析)により解析を行なった。その結果今まで知られていなかった妨害元素も発見され、また各種妨害元素の影響の度合いもかなり定量的に把握することができたのでここに報告する。

## II. 実験条件および解析方法

- (1) 装置 島津製カントバック (GV 200型)
- (2) 回路定数 L. V. S, 二次電圧 1,000V  
C=10 $\mu$ F, R=5 $\Omega$ , L=50 $\mu$ H
- (3) 分析線対 C 1930 $\cdot$ 9A