

しなくなるためと思われる。しかし出銑間隔内の成分の変化を連続的に調査すれば、これらの関係がより一層明確になるものと思われる。

5. 結 言

1) 大型高炉の除塵器入口の荒ガスを連続的に取り出し、脱湿、脱塵を行ない、分析計へ試料ガスを供給する方法を開発した。

2) 炉頂ガス組成は、熱風圧、炉頂温度の変化と対応して変動している。

3) CO の変動が CO<sub>2</sub> のそれより大きいことから、炉頂ガス組成は直接還元領域の変動を顕著に反映するものと思われる。

4) CO の利用率は出銑中に極大になる場合が非常に多い、また試験高炉の場合と同様出銑を一周期とする η<sub>CO</sub> の変動がみとめられる。

5) η<sub>CO</sub> と [Si/S] との間の対応関係は、試験高炉では明確にみとめられるが、大型高炉では試験高炉ほど顕著でない。これは炉の inertia によるおくれの相異によるものと考えられる。

文 献

- 1) 館, 桑野: 生産研究, 17 (1965) 9, p. 238
- 2) 桑野, 館: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 764

鋼中微量カルシウムの定量について\*

大同製鋼, 中央研究所

滝波勝文・足立敏夫・伏田 博

On the Determination of Trace Calcium in Steels

Katufumi TAKINAMI, Toshio ADACHI and Hiroshi FUSHIDA

1. 緒 言

発光分光分析による鉄鋼中の微量 Ca の定量は、化学的予備分離を行なった後、発光分光分析法と組合せて定量する方法が多く採用されている<sup>1)~3)</sup>。これらはいずれも溶媒で抽出・分離したもので 0.001% 以上の Ca を対象としている。著者らは定量精度の向上と定量下限の拡大を目的に、希土類元素を捕集剤とし、Ca を弗化物とし共沈させ、Fe その他の元素から Ca を分離濃縮後発光分光分析することにより、鋼中の微量 Ca (0.0001~0.002%) を精度よく定量する方法を確立した。

本法は低濃度域 (0.0001%) までの Ca が定量できるばかりでなく、操作が簡便且つ熟練を要しないなどの特徴をもっている。以下その定量法の概要を報告する。

2. 実験方法および実験結果

2.1 試薬および標準溶液

弗化物共沈分離を行なうための試薬および標準溶液は次のとおりである。

(1) 試薬

CaCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 純鉄, 弗化水素酸, 硫酸, 塩酸はすべて市販の特級試薬を用いた。

(2) 標準溶液 Ca : CaCO<sub>3</sub> 2.50 g を塩酸 (1+1) 20 ml に溶解し、1000 ml のメスフラスコに移し、1mg Ca/ml とし、原液から 5 ml ピペットで正確に採り 1000 ml のメスフラスコに移し、5 μg Ca/ml とする。(以下 Ca 液と略記す)

La : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 g を硫酸 (1+1) 10 ml で溶解し、1000 ml のメスフラスコに移し 1mg La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ml とする。(以下 La 液と略記す)

2.2 カルシウム分離条件の検討

弗化物共沈分離条件を検討するため、放射性同位元素 <sup>45</sup>Ca によるトレーサー法を適用した。実験は純鉄 5g を硫酸 (1+4) で溶解し、沔紙 (5種A) で沔過後の沔液に <sup>45</sup>Ca 溶液を投入し、水で 100 ml に稀釈し共沈剤を加え、湯浴上で 10 min 加熱後弗化水素酸を加え、沔紙 (5種B) で沔過洗浄する。沈殿を沔紙とともに磁製ルツボ中で灰化した後、ステンレス製測定皿に移し放射能強度を測定した。この操作で取上げた検討因子は、(1) 硫酸 (1+4) の添加量 40 ml と 60 ml, (2) 共沈剤の種類 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3) 共沈剂量 Ce 5, 10mg La 10, 25mg, (4) HF 添加量 10, 20 ml, (5) 沈殿生成後の放置時間 0, 5, 10, 20 min, (6) HF (1+10) による洗浄回数 5, 10回, (7) Ca 添加量 0.001, 0.0001% の 7 因子で 2 または 4 水準で 16 回の実験を行なった。放射能強度を特性値として分散分析した結果を Table 1 に示す。

この結果より放射能強度が高いものすなわち、Ca 捕集率をよくする因子と条件は、硫酸 (1+4) 40 ml, 共沈剤は La, 共沈剂量は 10mg, HF 添加量 20 ml, 放置時間 0 min, 洗浄回数は 5 回であることがわかった。Table 1 より 5% の危険率で有意差が認められた因子の内共沈剤は La とし、溶解酸量, HF 添加量, 放置時間につき条件を絞って実験したが各因子のわずかな変化は放射能強度に差を認めなかった。したがって前記条件を

Table 1. Analysis of variance table.

Factor	SS	f	V	F	Contribute rate	
A	553	1	553	10.6*	15.2%	F <sub>4</sub> (0.05) 7.7 (0.01) 21.2
B	421	1	421	8.1*	11.6	
C	100	1	100	1.9	2.7	
D	484	1	484	9.3*	13.3	F <sub>4</sub> (0.05) 6.6 (0.01) 16.7
E	1765	1	588	11.3*	48.2	
F	4	1	4	—	0.1	
G	0	1	0	—	0	
A × D	4	1	4	—	0.1	
B × C	100	1	100	1.9	2.7	
e	209	4	52.2		5.7	
Total	3640	15				* Significant degree 5%

Investigation factor

A	Amount of sulfuric(1+4)acid	40	60 ml
B	Co-precipitant	Ce	La
C	Amount of co-precipitant	(Ce 10 La 25)	(Ce 5 La 10 mg)
D	Amount of hydrofluoric acid	10	20 ml
E	Standing time	0 5 10	20 min
F	Numbers of washing	5	10
G	Amount of Ca	0.001	0.0001%
	Interaction	A × D	B × C

\* 第72回講演大会にて発表 講演番号 213 昭和41年11月10日受付

最適分離条件と定めた。この条件によるCaの捕集率は、繰返し5回の平均で96.8%、 $\sigma$  1.9%と良好であった。

### 2.3 粉末試料の調整

#### (1) 合成標準試料

純鉄5gをピーカーに秤取し、Ca液を目的量だけペットで加えた後、硫酸(1+4)40mlで溶解し、濾紙(5種A)で濾過ポリエチレンピーカーに受け、水で全容を100mlとし、La液を10ml加え湯浴上で10min加熱し、弗化水素酸20mlを加え、直ちに濾紙(5種B)で濾過しHF洗浄液(1+10)で洗浄する。沈殿を濾紙とともに白金皿に移し、灼熱灰化し、灰化後の沈殿に $\text{La}_2\text{O}_3$  90mgと黒鉛粉末100mgを混合し調整する(以下合成標準試料を合成試料Aと略記す)。

#### (2) 被検試料

試料5gを硫酸(1+4)40mlで溶解し、濾紙(5種A)で濾過ポリエチレンピーカーに受け、水で全容を100mlとしLa液10ml加え以降2.3(1)項の操作で調整する。

#### (3) 酸化試料

発光条件の検討時、共沈分離を行なった実際試料では粉末試料を多く得るためには時間を要するため $\text{La}_2\text{O}_3$ とCaOを合成して代用させた。(以下合成試料Bと略記す)

### 2.4 発光分光分析条件の検討

#### 2.4.1 装置

(1) 分光器：中型石英分光写真器(QF60)，(2) 発光装置：ホイスナー式火花発生装置，(3) 測光装置：測微光度計、いずれも島津製作所製のものを使用した。

#### 2.4.2 線対の選定

線対が一般に具備すべき条件として、(1) 線対の各線は隣接線と重ならないこと、(2) 各線のバックグラウンドの黒化度が大でないこと、(3) 線対相互の波長差および黒化度差が大でないことなどがあげられる。これら線対選定の条件を考慮し、また低濃度域の感度の問題を加味して、La I 4023.6Å/Ca I 3968.5Åを選定した。

#### 2.4.3 添加剤(黒鉛粉末)の効果

合成試料Bを用いて試料電極(日本カーボン製R級6φ×100mm分光黒鉛電極を先端120°円錐に成型後3.2φドリルで充填孔を加工したもの)に充填し120°円錐に仕上げた対極との間で発光させる場合、放電を安定させる目的で、試料1に対して黒鉛粉末(SP-1、日本カーボン製)を重量比で1の割合に配合しTable 2の条件で5回繰返し実験を行なった。比較するために添加剤を用いない試料で同様の実験を行なった所、Ca 1~10 ppmの範囲で前者が変動率2~8%であるのに対し、後者は14~25%と悪く添加剤の効果が顕著に認められた。

#### 2.4.4 予備放電時間の検討

添加剤の効果により安定した励起光が得られた反面、試料の燃焼・飛散に伴い対極と試料面の間隔が変化するようにしたが光量が減衰する。その光量変化の程度は試料充填深さに関係するため、充填深さを3, 5, 7mmと変えスペクトル強度と放電時間との関係をムービングプレート法で調べた所、3mm深さの場合40sec以降スペクトル強度が急激に弱まるのにくらべ5, 7mm深さについては減衰の傾向は認められるが150secまで比較的

Table 2. Experimental condition.

Spectrograph	Shimazu QF 60 Quartz Spectrograph	
Excitation	Primary :	70V
	Secondary :	12.5 kV × 0.7
	L :	0.8 μH
	C :	0.0033 μF
Exposure	Pre-spark :	40 sec
	Exposure time :	20 sec
	Slit width :	15 μ
	Analytical gap :	2 mm
	Step filter :	(100-10%)
Photographing	Fuji process plate	
	Development :	3 min : 20°C
	Fixing :	10 min
	Wash :	10 min
Analytical line pair	La I 4023.6 Å / Ca I 3968.5 Å	

安定した強度が得られた。したがって充填深さを5mmと定め、強度比(La/Ca)と時間の関係を調べて見ると40sec以降安定していることを認めた。したがって予備放電時間を40secと定めた。

#### 2.4.5 露光時間の検討

合成試料Bで $\text{La}_2\text{O}_3$  g中にCaOをCaとして25, 50, 100, 250, 500 μg含有させ slit 15 μで10, 20, 30 secの露光を行なった結果検量線の直線性および勾配の面より20 secが最適であった。

#### 2.4.6 空試験値について

決定された露光条件すなわち、Slit 15 μ、予備放電時間40 sec、露光時間20 secで合成試料AおよびBを同一発光条件で撮影し、得られた測定値から検量線を作成し、その比較図をFig. 1に示す。Fig. 1よりblank ⊙印の測定値を合成試料Bから得られた検量線で検量すると、7.5 ppm Caが認められた。化学処理時混入するものとして試薬、濾紙、水、塵埃などが考えられるので、個々につきブランク値を定量した。その方法の概略をHF試薬につき説明すると、共沈分離の際、弗化カルシウムとするための20 mlのHF、および沈殿洗浄に使われる5 mlのHF(1試料当たり)合計25 mlのHFを白金皿で加熱して1~2 mlに濃縮後 $\text{La}_2\text{O}_3$  100mgを

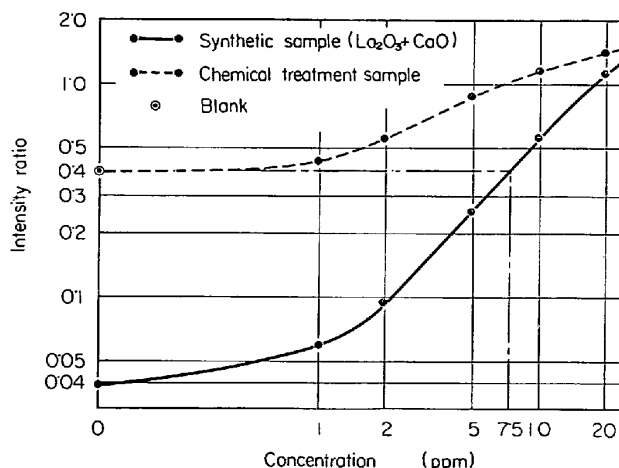


Fig. 1. Comparison calibration curve.

加え乾燥させて合成試料 B から得られた検量線をもとに分光定量した結果 3 回の繰返し実験の結果 Ca 13 μg/HF 25 ml/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100mg 検出された。以下この方法に準じて、硫酸から Ca 1 μg/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 8 ml/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100mg 水から Ca 11 μg/水 150 ml/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100mg 比較のため純水について行なつた結果 Ca 10 μg/水 150 ml/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 mg であつた。沓紙からは Ca 3 μg/1 枚/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100mg 塵埃から Ca 5 μg/塵埃/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100mg 検出された。これら検出された Ca の Total は Ca 33 μg/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 mg で、試料 5 g を化学処理したと仮定した時の 6.0 ppm の Ca 量に相当する。

そこで Fig. 1 より得られた blank 7.5 ppm との差 1.5 ppm は何に基因するかについて検討した。残された問題として、合成試料 A を調整する際に用いられる純鉄中の不純物としての Ca 量を調べた。

純鉄添加・未添加の両者に 25 μg と 50 μg の Ca 液を加え、それぞれ 4 回弗化物共沈分離操作を行ない粉末試料を調整し、同一発光条件でおのおの 4 回繰返し実験を行ない、純鉄未添加時から得られた検量線をもとに個々に検量し、得られた定量値を特性値として 3 元配置による有意差検定を行なつた結果、危険率 5% で純鉄中の Ca (1.5 ppm) が有意と認められた。なお水準間の差の信頼区間は 1.5 ppm ± 0.3 ppm である。

2.4.7 共存元素の影響

Ca 定量線 3968.47 Å に対して Fe 線 3967.97 Å および Cr 線 3969.06 Å が slit 15 μ の条件で妨害することが心配されるので、共沈分離の際分離されない Fe および Cr 量を把握する必要を生じ共沈分離後の沈殿につき化学分析法で数試料分析した結果 Fe は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 0.4~1.1mg, Cr は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 0.02~0.05mg の範囲であつた。この結果をもとに合成試料 B に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加してその影響を調べた結果、Fe については Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0.1~10mg 含有させた場合わずかながら差を生じたが、添加量による傾向はなく、かたよりも無視できる程度で定量値には影響ないと判断した。Cr は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0.5mg 添加させても影響はなかつた。

2.4.8 検量線の作成

定量範囲を 5~6 区分して、合成試料 A の調整法で作られた数個の試料を、同一発光条件で発光し、撮影、現像、定着、水洗を行なつた後、測定した結果から検量線を作成する。なお純鉄中の Ca 量 1.5 ppm を検量線上で補正する。

2.4.9 測定精度

合成試料 A を用いて 5 回繰返し測定した結果を Table 3 に、また実際試料の繰返し結果を Table 4 に示した。

3. 分析方法

試料 5 g を硫酸 (1+4) 40 ml で溶解し、沓紙 (5 種 A) で沓過しポリエチレンビーカーに受け、水で全容を 100 ml とし La 液 10 ml 加え湯浴上で 10 min 加熱し HF 20 ml を加え、直ちに沓紙 (5 種 B) で沓過し HF 洗浄液 (1+10) で 5 回洗浄する。沈殿を沓紙とともに白金皿に移し、灼熱灰化し、灰化後の沈殿に La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90 mg と黒鉛粉末 100mg を混合し分光分析法によつて Table 2 の条件で実験し 2.4.8 の検量線から含有量を求める。

4. 分析結果

Table 3. Precision by chemical treatment sample.

La II 40236/Ca II 39685					
No	ppm	2	5	10	20
1		1.8	5.2	9.1	20.7
2		2.0	4.8	10.4	21.7
3		2.0	5.1	9.6	19.2
4		2.1	5.7	10.0	20.4
5		2.3	4.8	8.1	18.8
$\bar{x}$		2.0 <sub>4</sub>	5.1 <sub>2</sub>	9.4 <sub>4</sub>	20.1 <sub>6</sub>
$\sigma$		0.18	0.37	0.89	1.17
C.V		8.92	7.23	9.43	5.80

Table 4. Example of calcium in steel.

Melting	Concentration range	N
A	0.0000~0.0004	20
B	0.0002~0.0003	4
C	0.0001~0.0003	5
D	0.0003~0.0032	4
E	0.0042, 0.0045	2

Sample	Analytical results	Mean value
A Cr-Mo Steel	0.0014 0.0015 0.0015	0.00147
B Cr Steel	0.0003 0.0002	0.00025
C C Steel	0.0047 0.0051 0.0048	0.00487

電気炉における各種製鋼法による鋼材の分析結果と Cr-Mo 鋼, Cr 鋼, 炭素鋼試料の分析結果を Table 4 に示す。

5. 結 言

(1) 放射性同位元素 <sup>45</sup>Ca によるトレーサー法で分離条件を検討し、溶解酸量、共沈剤の種類、弗化水素酸量、放置時間などの条件を定めた。決められた条件での Ca の捕集率は 98.6% で良好であつた。

(2) 化学処理操作から混入するカルシウムは、試薬沓紙水、塵埃から約 6 ppm であり、ブランクの変動は少なく良好であつた。

(3) 合成標準試料に用いられる純鉄中のカルシウムは 1.5 ppm/純鉄 5g 認められた。

(4) 本法による精度は連続繰返して変動率 6~9%, 実際試料の分析精度は Table 4 に示すごとく良好であつた。

(5) 本法によつて各種の鋼材を分析した結果、製鋼法によつて鋼中カルシウム量に差があるように思われた。

終わりに R I トレーサー実験に際し御指導賜つた名古屋大学工学部教授石井大道博士ならびに本実験に御助言賜つた名古屋工業技術試験所森田清博士に深く感謝します。

## 文 献

- 1) R. E. HEFFELFINGER, et al.: Anal. Chem., 30 (1955), p. 112
- 2) 横山: 東北大研 (A), 12 (1960), p. 525
- 3) 川村, 山下, 大村: 学振19委 6890, (1962)
- 4) 武井, 田辺, 寺山: 学振19委 5812, (1960)

### 蛍光X線分析法による鋼板表面処理物 付着量測定法\*

八幡製鉄, 東京研究所

工博 神森大彦・河島磯志・常盤 憲司

Fluorescent X-Ray Methods for Determination of Coating Materials on Steel

Dr. Ohiko KAMMORI, Isoshi KAWASHIMA and Kenji TOKIWA

#### 1. 緒 言

鋼板表面処理物付着量測定法として、従来から処理前と処理後との増加量<sup>1)</sup>および処理材剝離による減量<sup>2)</sup>を重量的に求める方法、剝離した処理材の化学分析値を求める方法<sup>3)</sup>、マイクロメーター、顕微鏡、X線マイクロアナライザーおよびその他の物理的手段<sup>4)~6)</sup>などが用いられてきた。

蛍光X線分析法では表面処理層の元素の蛍光X線強度を測定するか、または母材元素の蛍光X線強度が表面処

理層によりX線吸収を受ける度合を測定して鋼板表面処理材の厚さを求める方法が多数報告されている<sup>6)~9)</sup>。このような原理に基づいて、めつき工程管理用器機<sup>10)</sup>として、GE社のX-Ray Photometer, Norelco社のTin Plate Thickness, ARL社のQuantrolなどが市販されている。

本報告は線源にW管球を、分光結晶にLiFを、検知器にシンチレーション計数管を使用して、鋼板表面処理材の成分元素の蛍光X線量を測定し、化学分析法により標準値を求めた試料を用いて作成した検量線からZn, Cr, Cu, Ni, Sn, Pbのめつき量およびクロム酸塗布量を定量する方法を研究した。この場合の標準試料の選択およびその調製法に新たな工夫を加えた。その結果、化学分析法では表面処理層の剝離に長時間を要し、多数の試料を短時間で処理することが困難であったが、本法では数分間で定量ができるようになったので報告する。

#### 2. 実験経過

##### 2.1 装置

Norelco 100kV Constant Potential X-Ray Spectrographを用い、W管球、0.01 inchのソーラースリット、LiF分光結晶、およびシンチレーション計数管を使用し、空気中で操作した。

##### 2.2 標準試料

標準試料として、Table 1に示す方法で作製しためつき鋼板、標準試薬を塗布した鋼板、および市販表面処理鋼板から収集し、Table 2に示す化学分析法によつて標準値を求め、これらの試料を用いて蛍光X線分析用標準試料としての適応性を検討したのち使用した。このとき

Table 1. Preparation of the standard of electroplatings.

Element	Current density (A/dm <sup>2</sup> )	Distance between two poles (cm)	Metal plate for the anode	Electrolytic solution (in 1l. aq. soln.)
Cr	12	5	Lead metal	CrO <sub>3</sub> [250 g] + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [2.5 g]
Ni	1	3	Nickel metal	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O[150 g] + NH <sub>4</sub> Cl[20 g] + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> [20 g]
Cu	0.8	3	Copper metal	Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> [60 g] + NaCN[70 g] + NaOH[10 g]
Zn	1	5	Zinc metal	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O[300 g] + ZnCl <sub>2</sub> [20 g] + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·16~18H <sub>2</sub> O[20 g]
Sn	1	3	Tin metal	SnSO <sub>4</sub> [50 g] + <i>p</i> -Phenol sulfonic acid[<20 g]

Cathode plates used the bare steel sheet.

Table 2. Chemical analytical method.

Element	Kind of coating plate	Sample solution	Method
Cr	Electroplatings	Electrolyte	Absorptiometry[Diphenylcarbazide]
Cr	Organic resin coating sheet	20% NaOH solute	Absorptiometry[Diphenylcarbazide]
Ni	Electroplatings	Electrolyte	Absorptiometry[Dimethylglyoxime]
Zn	Electroplatings	Electrolyte or dil. HCl solute	Polarography[HCl + NH <sub>4</sub> OH]
Cu	Electroplatings	Electrolyte or conc. NH <sub>4</sub> OH solute	Polarography[NH <sub>4</sub> OH + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]
Sn	Electroplatings	Electrolyte or dil. HCl solute	Polarography[HCl]
Sn Pb	Tin-lead coating sheet	Dil. HCl solute	Polarography[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + BaCl <sub>2</sub> ]
			Polarography[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]

\* 第73回講演大会にて発表 講演番号 250 昭和42年5月20日受付。