

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¹⁾および処理材剝離による減量²⁾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³⁾、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^{4)~6)}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^{6)~9)}。このような原理に基づいて、めつき工程管理用器機¹⁰⁾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 ²)	Distance between two poles (cm)	Metal plate for the anode	Electrolytic solution (in 1l. aq. soln.)
Cr	12	5	Lead metal	CrO ₃ [250 g] + H ₂ SO ₄ [2.5 g]
Ni	1	3	Nickel metal	NiSO ₄ ·7H ₂ O[150 g] + NH ₄ Cl[20 g] + H ₃ BO ₃ [20 g]
Cu	0.8	3	Copper metal	Cu ₂ (CN) ₂ [60 g] + NaCN[70 g] + NaOH[10 g]
Zn	1	5	Zinc metal	ZnSO ₄ ·7H ₂ O[300 g] + ZnCl ₂ [20 g] + Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16~18H ₂ O[20 g]
Sn	1	3	Tin metal	SnSO ₄ [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 ₄ OH]
Cu	Electroplatings	Electrolyte or conc. NH ₄ OH solute	Polarography[NH ₄ OH + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈]
Sn	Electroplatings	Electrolyte or dil. HCl solute	Polarography[HCl]
Sn Pb	Tin-lead coating sheet	Dil. HCl solute	Polarography[H ₂ SO ₄ + BaCl ₂]
			Polarography[H ₃ PO ₄]

* 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。

Table 3. Operating condition.

Element	Tube rating (kV - mA)	Line	Crystal	Detector
Cr	50 - 30	CrK α	LiF	Scintillation counter
Ni	50 - 30	NiK α		
Zn	50 - 30	ZnK α		
Cu	50 - 30	CuK α		
Sn	50 - 30 or 50 - 5	SnK α		
Pb	50 - 5	PbK α		

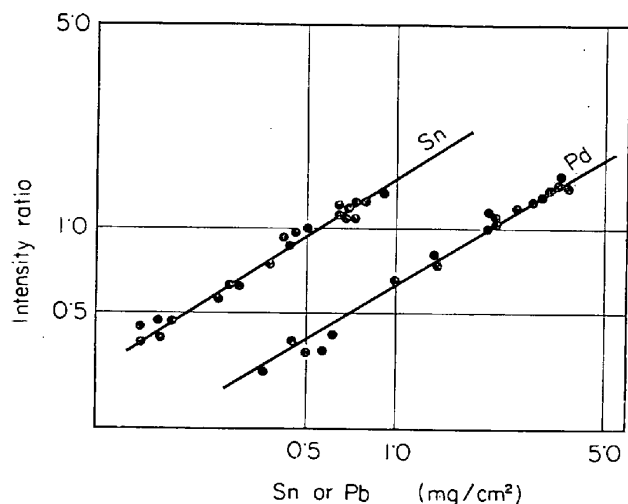


Fig. 1. Calibration curve of tin and lead on tin-lead coated steel.

の表面処理鋼板標準試料は鋼板の片面のみを使用することにし、試料の製作および収集をおこなった。

2.3 分析試料の調製

試料鋼板は 3×3cm² のものを切り取り、表裏両面が分析できるように採取し、分析試料とした。

2.4 定量操作

分析試料は 66 rpm の試料回転をおこないながら W 管球を線源として Table 3 に示すように 50kV-30mA または付着量の多量な元素に対し 50kV-5mA で励起し、分析試料から発生した蛍光 X 線を LiF 分光結晶で分光しシンチレーション計数管を用いて 30sec の定時計数法で定量元素の蛍光 X 線強度を測定した。また線源の変動を補償するため各元素ごとに標準試料の 1 個を対照試料に選び、この試料と分析試料とを交互に測定し、その強度比を測定 X 線強度とした。あらかじめ標準試料によって作成した検量線を用い、分析試料の測定強度から鋼板

表面処理材の Zn, Cr, Cu, Ni, Sn, Pb の付着量を定量し、表裏 2 面の平均定量値をその試料の代表値とした。しかしクロム酸塗布鋼板においては Cr 付着量に偏析があるため、試料鋼板 3 枚を採取し、その表裏 6 面の平均定量値を代表値とした。

2.5 検量線の作成

検量線は等目盛方眼紙の縦軸に測定 X 線強度を、横軸に標準試料の化学分析値をとり作成した。しかしめつき層の厚い Pb-Sn めつき鋼板の検量線は高濃度領域がわん曲するため、Fig. 1 に示すように両対数方眼紙を使用した。

2.6 分析精度の表示

Table 4 に示すように、くり返し測定精度 (R) は各元素の対照試料の 5 回のくり返し測定値の標準偏差 (σ_m) とその元素の検量線の勾配 (α) から [A] 式によって求め、また検量線作成に用いた標準試料の標準値とその検量線から求めた蛍光 X 線分析値との差 (d_i) の標準偏差 (σ_c) を [B] 式から求めた。

$$R = \sigma_m / \alpha \dots\dots\dots [A]$$

$$\sigma_c = \sqrt{\{\sum d_i^2 - (\sum d_i/n)^2\} / (n-1)} \dots\dots [B]$$

また Table 5 に示すように、分析試料による蛍光 X 線分析法と化学分析法の分析精度の比較として、本法による表裏 2 面の平均定量値とその試料の化学分析値を比較した。ただしクロム酸塗布鋼板表面の Cr の定量においては 3 枚の試料の表裏 6 面の平均定量値をもつて比較した。

2.6 実験結果

本実験からつぎのことがわかった。

(1) Table 5 に示すように、本法の分析精度は化学分析法と比較して大差なく、良好な結果が得られた。

(2) 標準試料として単元素の電気めつき鋼板を用いれば、単元素めつき鋼板、合金めつき鋼板、およびクロム酸処理亜鉛めつき鋼板表面の付着無機元素の定量に支

Table 4. Linear range and accuracy on the calibration curve.

Element	Linear range ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Standard deviation [σ_c] ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Repeatability [R] ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Number of standard samples [n]	Kind of standard sample
Cr	17~ 88	1.5	0.12	5	Chromium electroplatings
Ni	27~ 131	2.9	0.22	5	
Zn	22~ 86	1.7	0.23	5	
Cu	20~ 112	3.0	0.12	5	Copper electroplatings
Sn	14~ 105	3.2	0.34	5	Tin electroplatings
	130~1000	34	8.1	21	
Pb	300~2000	150	16.1	10	Hot dip tin-lead coating sheet
	2000~3500	160	25.6	11	

Table 5. Error of determination by fluorescent X-ray method.

(1) Alloy-platings.			
Element	X-ray ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Chem. ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Kind of sample
Cr	1	19	Cr-Ni alloy-platings
	2	17	
	3	18	
	4	17	
Ni	1	7	
	2	8	
	3	9	
	4	9	
Zn	1	26	Zn-Cr alloy-platings
	2	28	
	3	23	
	4	23	
Sn	1	0.38	Pb-Sn coating plates
	2	0.47	
	3	0.73	
	4	0.14	
Pb	1	3.18	
	2	2.22	
	3	3.50	
	4	0.37	
Cr	1	36	Cr-platings
	2	40	
	3	14	
	4	20	
Σ Cr	1	14	Cr ₂ O ₃ -Cr-platings
	2	13	
	3	15	

(2) Chromite coated zinc-platings by the electrophoresis treatment.

Element	X-ray ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Chem. ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Kind of sample
Cr	1	2	
	2	3	
	3	6	
	4	7	
	5	9	
	6	11	
Cr	1	17	Organic resin coated plate
	2	20	
	3	26	

障がなかった。

(3) 本法のクロム酸処理亜鉛めつき鋼板の分析結果から化成処理鋼板表面の偏析試験にも利用できる。

(4) 本法の分析所要時間は数分であり、表面層剝離操作の必要がなく、迅速な方法であることがわかった。

3. 実験結果と考察

3.1 標準試料作製

3.1.1 電気めつき鋼板の作製 S P鋼板 5×5cm²に切断し、その鋼板の片面に Table 1 に示す条件で一

(3) Chromate painted zinc-platings.

Unit : Cr $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Sample	X-ray			Chem.		
	Surface 1	Surface 2	Mean			
1 { (a) (b) (c)	0.0	1.8	0.8	0.9		
	0.8	0.2				
	0.4	1.2				
2 { (a) (b) (c)	0.1	0.7	0.9		1.1	
	0.4	1.8				
	1.4	1.1				
3 { (a) (b) (c)	0.9	1.5	1.0			1.0
	0.7	2.1				
	0.0	0.9				
4 { (a) (b) (c)	0.0	1.6	0.8	1.0		
	0.6	1.0				
	0.6	0.6				
5 { (a) (b) (c)	0.3	2.4	1.0		1.0	
	0.5	1.2				
	0.3	1.2				
6 { (a) (b) (c)	0.6	1.8	1.0			1.0
	0.5	1.0				
	0.9	1.2				
7 { (a) (b) (c)	0.2	1.4	0.9	0.9		
	0.0	1.2				
	0.7	1.5				
8 { (a) (b) (c)	0.4	1.6	1.0		1.0	
	0.0	1.9				
	0.3	1.6				

連の電気めつき板を製作した。その電気量は Sn, Cu, Ni, Cr, Zn の各元素の標準試料について、0, 20, 40, 60, 80, 100 の各 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ になるように定め、それらの鋼板の一部を Table 2 に示す化学分析法によつて標準値を定めた。本標準試料は Table 5 に示すように単元素めつき鋼板、合金めつき鋼板、クロム酸化処理亜鉛めつき鋼板の表面処理物付着量分析に利用して良好な結果が得られた。

3.1.2 試薬を塗布した鋼板の作製 クロム酸処理鋼板用標準試料として、当社製亜鉛めつき鋼板を用いて製作した皿(深さ 5mm, 底部径 35φmm, 上ぶち径 45φmm)にクロム標準液を一定量ずつ滴下し、底部に均一に広げ、105°Cで乾燥させたのち周辺を切りとり、径 35φmmの円板の標準試料とした。このときの標準値はクロム標準液の滴下量から求めた。この方法による試料は試薬の付着むらが起こりやすく、特に中心部より周辺部の濃度が高くなり、また長期使用において Cr の脱落が懸念される。そのためクロム酸処理鋼板表面の Cr 分析に上記クロム電気めつき鋼板を標準試料として使用することを試み、じゅうぶん使用ができることが Table 5 の結果からわかった。

3.1.3 市販めつき鋼板からの集収 Pb-Sn めつき鋼板は標準試料の自作が困難であつたので、市販めつき鋼板からの集収を試みた。すなわち、市販めつき鋼板を 3×3cm² の試料片に細断し、各試料の Pb および Sn の蛍光 X線強度を測定し、表裏の測定強度がほぼ一致した 2 枚の板を選び、その 1 枚を化学分析法により標準値

を定め、ほかの1枚を蛍光X線分析用標準試料とし一連の標準試料を集取した。ただし本実験に使用したPb-Snめつき鋼板表面のPbとSnの比は4:1のものであった。

3.2 妨害元素の影響と分析誤差

本実験過程においては妨害元素の影響はほとんど見当たらなかった。しかし、Table 5に示すようにクロム酸処理亜鉛めつき鋼板上に有機合成樹脂塗膜をほどこした試料については多少高値となるものがあつた。またクロム酸処理亜鉛めつき鋼板中亜鉛めつき量ははなはだしく厚い試料はCrK α 線付近のバックグラウンドの強度が小さくなっていることが観察された。

3.3 定量可能限界

本法の定量下限は前記[A]式で求めたくり返し測定精度[R]の値とした。すなわち、R値に近い濃度の試料の定量において、付着量に対するX線測定強度の変化がないことがわかり、R値を本法の定量可能限界とした。

4. 結 言

蛍光X線分析による表面処理鋼板表面のZn, Cr, Cu, Ni, Sn, Pbのめつき量およびクロム酸塗布量の定量において標準試料の作り方に工夫を加え迅速にして実用性ある方法を確立した。その結果、日常作業における分析所要時間を従来から実施している化学分析法では表面層剝離に時間を要し2~3hrかかっていたところ、本法では数min間で定量可能となり、分析精度も満足される結果が得られた。

文 献

- 1) JIS H 0401-1963: 溶融亜鉛メッキ試験方法
- 2) JIS H 0402-1955: スズメッキ試験方法
- 3) JIS H 0411-1954: 銀メッキ検査方法
- 4) 田島: 表面処理ハンドブック, 産業図書
- 5) 松浦: 金属表面技術現場パンフレット(1962) 5巻
- 6) 川村, 渡辺, 西坂, : 日本金属学会誌, 30(1966), p. 469
- 7) H. A. LIEBHAFSKY and P. D. ZEMANY: Anal. Chem., 28 (1956), p. 455
- 8) H. F. BEEGLY: J. Electrochem. Soc., 97 (1950), p. 152
- 9) T. N. RHODIN: Anal. Chem., 27 (1955), p. 1857
- 10) 桃木: 分析化学, 8 (1959), p. 679

溶液発光分光分析による鋼中可溶性アルミニウムの定量*

東海製鉄

小川清一郎・中尾 武夫
宿谷 巖・平本 克房

Spectrographic Solution Method for Determination of Acid Soluble Aluminum in Steels

Seiichiro OGAWA, Takeo NAKAO

Iwao SHUKUYA and Katsufusa HIRAMOTO

1. 緒 言

鋼中可溶性アルミニウムについてはその脱酸効果、あるいはオーステナイト結晶調整剤として非常に重要なことはもちろん、最近では製鋼技術の進歩、また成品品質の向上とも合わせて、これらアルミニウムの分析が精度よく、しかも迅速に行なわれることが望まれている。

そこでこのアルミニウムの重要性を考え、能率よく簡易に分析するため鋼中アルミニウム専用溶液発光分光分析装置(島津製作所コントリーダー)の導入をはかり、所期の目的を達成することができた。以下その概要について報告する。

2. 分析装置

本装置は単能機として、しかもPhoto. 1にみるように非常にコンパクトに製作し、溶液の発光は回転電極法によつて行なうことにした。

2.1 発光装置

発光装置は高圧整流火花法(high voltage spark)で通称モジュラー・ソースといわれており、発光条件はTable 1のとおりである。

Table 1. Excitation condition.

Voltage	18 kVP
Condenser	0.007 μ F \times 2
Inductance	450 μ H
Discharge	120 c/s
Analytical gap	4 mm
Pre-rotation	15 sec (about 4 rotation)
Pre-spark	30 sec
Integration time	16~18 sec

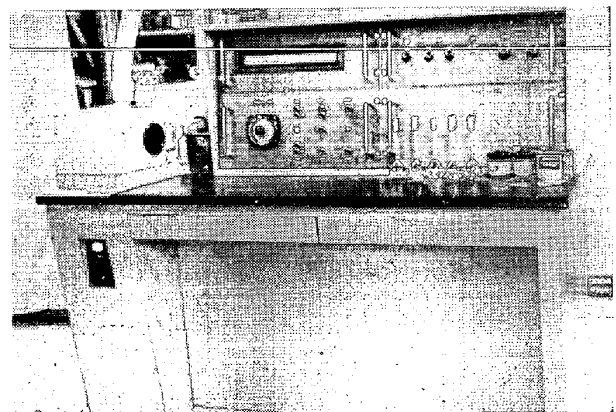


Photo. 1. Quantreader.

* 第73回講演大会にて発表 講演番号 251 昭和42年5月6日受付