

Photo. 1. Microstructure of analyzed specimen. $\times 200$ (4/7)

れる。

カントバックでは3者ほとんど差はないが金型カントモールド、砂型の順になる。このことは普通鑄鉄の報文¹⁾とも一致している。

次に Ni 含有量のみについて行なつたカントバック、X線カントメーターの正確度の比較結果を Table 5 に示す。

一般に高含有量の元素については蛍光X線分析法のほうがすぐれているといえる。Table 5 においてカントバックについてのみ $n = 8$ が2段になっているがこれは2回実験した結果である。

おわりに本実験に対しご協力をえた鈴木合金(株)、(株)島津製作所に、深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 浜口, 仲尾, 小林: 大阪府立工業奨励館報告, No. 25 (1961), p. 53
- 2) 岡本: 鑄物協会誌, 33巻 (1961), p. 137

543.422.8:669.14:669.15-199.2

(210) Fluroprinx による炭素鋼低合金鋼のけい光X線分析

神戸製鋼所

水野知巳・原 寛・松村哲夫・○小谷直美
The X-Ray Fluorescence Analysis of Low Alloy Steel with the Fluroprint Spectrometer

Tomomi MIZUNO, Hiroshi HARA
Tetsuo MATSUMURA and Naomi KOTANI

1. 緒 言

鉄鋼関係の分析所における低合金鋼の分析は発光分光

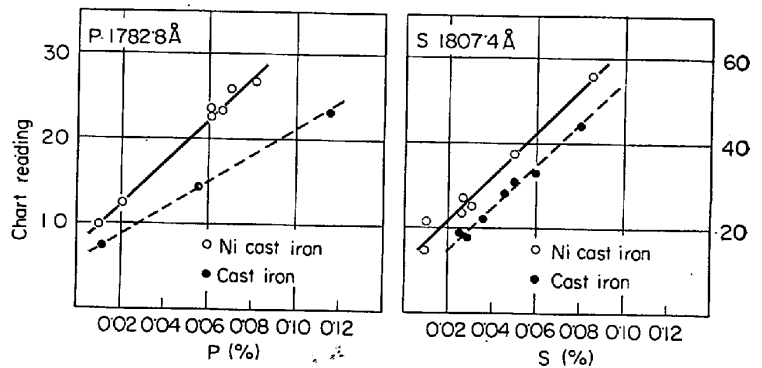


Fig. 3. Working curves for P and S.

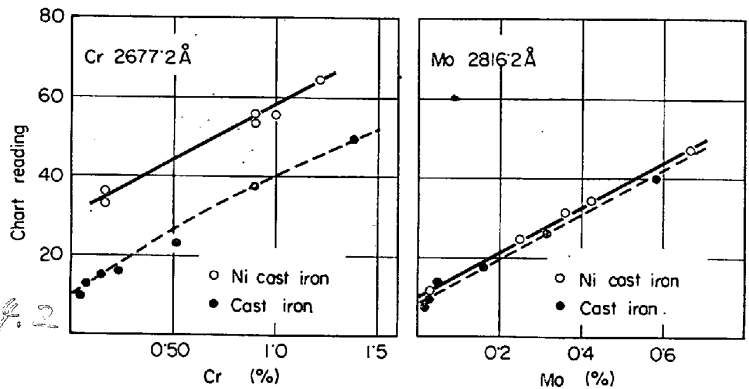


Fig. 4. Working curves for Cr and Mo.

分析法によるものが主流をしめ、迅速性の点で他の追隨を許さず、かつ湿式化学分析に匹敵する精度、正確度により著しい成果を納めている。その後装置の改良進歩にともなつて高合金鋼の分析にもこれを適用する試みが行なわれているが、最近のけい光X線分析装置の急速な進歩により、発光分光分析法は低含有成分の分析に適用し、高含有成分の分析にはけい光X線分析法を採用するという考え方が一般化しつつある。しかしながら低含有成分と高含有成分との境界をいかに決めるかという問題や、装置の改善はなされたが分析法自体の研究は両法ともいまだじゆうぶんとはいえない現状などにより、画一

的におおのこの分野を決めることは危険であり両分析法の今後の発展のためにも望ましくないことである。鉄鋼のけい光X線分析については、種々報告されているが上のような観点から炭素鋼低合金鋼を対象に検討を行なった。この実験において生じた問題点および過去1年間における経験を述べ参考に供する次第である。

2. 装置および分析条件

装置は英国 Hilger & Watts 社製 Fluorprint MK-II を使用した。X線管球はW対陰極、スリットは0.01 inchと0.02 inch を使用した。検出器にはシンチレーション計数管とガスフロー型比例計数管を併列にして使用した。各元素のX線強度は光学系にモニター方式を採用しているので照合検出器によつて定まる照射時間中の積分強度として得られる。

標準試料は NBS および BAS 製鉄鋼標準試料 (NBS 1161~68, BS 1/1~8/1, BS 50~60) を用いた。試料の表面は120番ベルトサーフェーサーで研磨し、研磨紙はSiの汚染を防ぐためにアラシダム系を使用した。試料装着のさいはX線照射面の条件を一定にするために研磨方向を光軸に平行にした。

Table 1 に分析条件を示した。一般に低含有成分の測定で最高感度をうるためにはその管球出力を最大にすべきであるので各元素とも 50kV-20mA で測定した。計数時間は普通成分については日常分析という立場から1試料 10 min 以内に分析できるように決め、特殊成分については所要の精度、適度の分析時間という点で1元素につき 1.5~6 min とした。スペクトル線は妨害のない範囲で最高強度の線を選んだ。

3. 実験結果および考察

3.1 普通成分の検量線

BS 1/1~8/1 の試料を測定し BS 3/1 を基準試料として選びこれとの強度比をとつて検量線を作成した。各元

素とも含有量に関係なく1本の検量線となつた。低合金鋼についてはマトリックスによる影響は認められず比較的簡単に分析できる材料である。しかし測定線への他元素の重複線には特に注意する必要がある。これらは一般によく知られている Mn K_{α} と Cr K_{β} , Cr K_{α} と V K_{β} の重なりなどである。Mn K_{α} と Cr K_{β} の分離には LiF より分解能のよい Topaz を分光結晶として使用している例もある¹⁾が、この実験では LiF を使用しているので Cr K_{β} の重なりの影響が認められた。また Cr K_{α} と V K_{β} は非常に接近したスペクトル線でこれらも分離測定することは不可能である。それゆえ Cr K_{α} を測定すると V K_{β} の影響が考えられる。しかし、Mn, Cr の検量線も良好であり、約 50 個の試料について調べた化学分析値とX線分析値との比較結果 (Table 2) では、他の元素の正確度に比べてとくに相異は認められなかつた。したがつて日常分析ではこれら重複線に対する補正は必要ないという結論に達した。しかしさらに正確度を向上させる必要があれば補正方法について再検討しなければならない。

3.2 化学分析値との比較

約 50 個の試料を測定し、基準試料との強度比を取つて検量線から求めた分析値と化学分析値との差の標準偏差を Table 2 に示した。

3.3 検量線の長期間安定の問題

BS 1/1~8/1 の試料を同じ日に 10 回繰返して測定した場合と3ヶ月間にわたつて繰返し測定した場合の強度比の値の再現精度を比較した。その結果の一例として BS 2/1 の試料のデータを Table 3 に示した。日内変動と日間変動について統計的手法により検定を行なつたが、有意差は認められなかつた。他の試料についても同様の結果が得られた。したがつて Mn, Cu, Ni, Cr, Mo の各元素の検量線は変動率 1% 前後で、軽元素の Si

Table 1. Analytical condition.

(A) Common elements

Element	Line (Order)	Angle (2θ)	Integration time (sec)	Crystal	Detectability (%)	Interference
Mo	K_{α} (1)	20.32	35	LiF		Zr
Cu	K_{α} (1)	45.04	35	LiF		Ni
Ni	K_{α} (1)	48.66	35	LiF		
Mn	K_{α} (1)	62.96	35	LiF		Cr
Cr	K_{α} (1)	69.42	35	LiF		V
V	K_{α} (1)	76.96	35	LiF		
Si	K_{α} (1)	109.20	105	PE		

(B) Rare elements

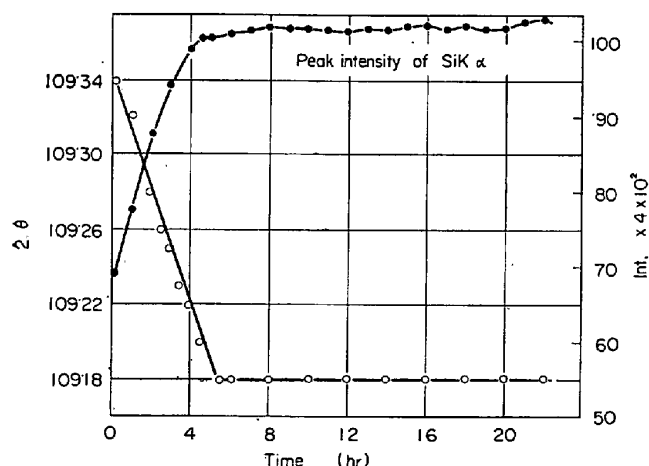
Element	Line (Order)	Angle (2θ)	Integration time (sec)	Crystal	Detectability (%)	Interference
Nb	K_{α} (1)	21.40	105	LiF	0.001	
Zr	K_{α} (1)	22.56	105	LiF	0.005	
Pb	L_{α} (1)	33.94	105	LiF	0.002	As
As	K_{α} (1)	34.00	105	LiF	0.001	Pb
W	L_{β} (1)	37.14	35	LiF	0.20	
Ta	L_{β} (1)	38.50	105	LiF	0.005	Nb
Sb	L_{β} (1)	43.30	105	PE	0.005	
Ti	K_{α} (1)	86.18	105	LiF	0.005	
Sn	L_{β} (1)	114.44	105	LiF	0.001	
Co	K_{α} (2)	126.50	105	LiF	0.005	Fe
Al	K_{α} (1)	145.16	350	PE	0.01	

Table 2. Comparison of chemical and X-ray analysis.

Element	Concentration range (%)	Difference from chem. (%)	Standard deviation (%)	Number of analyses
Si	0.05~1.00	-0.0090	0.0237	51
Mn	0.01~1.50	0.0006	0.0238	51
Cu	0.01~0.55	0.0043	0.0127	51
Ni	0.01~3.30	0.0096	0.0209	48
Cr	0.01~3.00	0.0072	0.0242	47
Mo	0.01~1.50	0.0011	0.0154	38
V	0.01~0.35	0.0028	0.0074	25

Table 3. Coefficient of variation of intensity ratio of common element in BS 2/1 sample.

Element		Mo	Cu	Ni	Mn	Cr	Si
A day	\bar{X}	1.375	0.696	2.129	0.440	0.450	0.598
	σ	0.0053	0.0052	0.0032	0	0	0.0092
	CV(%)	0.38	0.74	0.15	0	0	1.53
Three months	\bar{X}	1.384	0.704	2.132	0.440	0.454	0.591
	σ	0.0084	0.0070	0.0063	0	0.0052	0.0110
	CV(%)	0.61	0.99	0.30	0	1.13	1.86

Fig. 1. Intensity of Si K_{α} at theoretical 2θ angle (109.18) and 2θ angle given maximum intensity for Si K_{α} after switching on.

についても2%以内で長期的に安定していると考えられた。この結果日常分析では強度比をとることにより検量線作成のための標準試料の測定が不必要となり、基準試料とチェック試料の2個だけを日常試料に加えるだけで分析が可能となった。現在使用しているチェック試料の各元素の過去1年間の測定精度は5%以内である。

しかしSiの分析については冬期に問題があった。これはSi K_{α} の角度が時間の経過とともに変化することである。装置を運転させ始めてからの時間の経過とSi K_{α} のピーク角度および強度の関係を示すとFig. 1のようになる。この図よりSiの検量線が安定するには約4hrのウォームアップが必要であることがわかる。Si K_{α} の分光には比較的膨張係数の大きいPE結晶を使用しているので温度変化の影響が大きく現われ、熱膨張によ

って結晶面間隔が変化しピーク角度が時間の経過とともに移動するものと考えられる。この装置に設置されている他のLiF, ADP結晶ではこのような現象は認められなかった。分光結晶の熱膨張については新井²⁾らの詳細な研究があり、これによるとLiFでも 2θ が 40° 付近で 10°C の変化に対し $\Delta(2\theta)$ は約 0.015° 、 121° 付近では 0.075° 変化すると述べている。

3.4 特殊成分の検量線

NBS, BS試料についてTable 1の分析条件で5回の測定を行ない平均値を用いて検量線を作成した。

つぎに問題のある元素について述べる。

a) Pb, Pb L_{β_1} は試料マスクにAgを使用しているためAg $K_{\beta}(II)$ の妨害があり利用することができなかった。Pb L_{α} には強度の高いAs K_{α} の重なりがありAsを0.01~0.05%含有しているNBS 1161~68では測定不可能であった。Asを含まないBS 56~60の試料ではPbの検量線が引けた。

b) As, As K_{α} はPb L_{α_1} と重なりPbを含む試料ではこの影響のために計数値が高くなる。Pbを0.01~0.02%含有するNBS 1162, 63, 64では0.005%ほど検量線からはずれ高値を示した。しかしPb量が既知の場合には容易に補正を行なうことができる。

c) W管球にW対陰極を使用しているため0.2%以下の試料では計数値は含有量に関係なくバックグランドとなった。

d) Ta, Nb K_{β} の2次線がTa分析の場合に妨害となることがわかったので、これに対する補正を行ない良好な検量線を得た。

e) Co, Co $K_{\alpha}(I)$ にはFe $K_{\beta}(I)$, Co $K_{\beta}(I)$ にはNi $K_{\alpha}(I)$ の重なりがあるのでCo $K_{\alpha}(II)$ を使用した。NBSとBS試料で検量線がわずかではあるがわかれた。これはFe(II)の影響によるものと考えられる。

f) Al試料はAlの汚染を避けるために旋盤仕上げにした。NBSとBS試料で検量線にbiasが認められたが、この原因は不明である。

この他、Nb, Zr, Sb, Ti, Snの各元素については直線状の良好な検量線が得られた。これら特殊成分の繰返し精度は4%以下である。

3.5 検出限界

分析において検出感度を知ることはその分析の精度、正確度とも関連して非常に重要なことである。検出限界としてL. S. BIRKS³⁾は線強度がバックグランド計数値の平方根の3倍となる濃度であると定義している。これは非常に合理的であると思われ、W. J. CAMPBELL⁴⁾, H. NEFFが同様の定義にもとづいて算出方法を示している。この実験では最適条件による検出感度の決定法という意味で巧みな考え方をしているH. NEFFの方法により検出限界を求めた。結果をTable 1に併記した。

4. 結 言

Fluorprintによる炭素鋼低合金鋼の分析について検討した結果を述べた。精度5%以下で化学分析ともよく一致する分析を迅速に実施している。低合金鋼中の普通成分7元素を分析するのに約10minで分析値が得られる態勢である。鋼中の比較的含有量の特殊元素の分析についても検討し、他の分析法にもまさる迅速かつ精度の

高い分析が可能となつた。

今回の対象試料ではけい光X線分析法で問題となる試料のマトリックス効果はほとんど考慮する必要がなく、装置使用上の基本的問題について検討を行なつたものであるが、今後は高合金鋼を対象としてマトリックス効果の補正法などについて検討を加えていく予定である。

文 献

- 1) 河島, 常盤: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 1201
- 2) 鈴木, 新井, 沢田: 第1回応用スペクトロメトリ—東京討論会(1965. 11)講演
- 3) L. S. BIRKS: X-Ray Spectrochemical Analysis, Interscience Publishers, (1959), p. 55
- 4) W. J. CAMPBELL: Symposium on X-Ray & Electron Probe Analysis ASTM (1963), p. 55
- 5) H. NEFF: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963)

543.21:625.192.4.5:541.45
:669.14.018.8:669.152426-194

(212) アルセナゾⅢによるステンレス鋼中のジルコニウムの光度定量

八幡製鉄東京研究所

工博 神森大彦・○田口 勇・吉川建二

Photometric Determination of Zirconium in Stainless Steel with Arsenazo III

Dr. Ōhiko KAMMORI, Isamu TAGUCHI and Kenji YOSHIKAWA

1. 結 言

アルセナゾⅢはカルボキシアルセナゾなどとともニクロモトローブ酸のビスアゾ誘導体の代表的な呈色試薬で1961年 SAVVIN¹⁾によつて報告されて以来、とくに4価の金属イオンの呈色試薬として広く用いられ始めている。しかし、この試薬を鉄鋼分析に用いた例はほとんどない²⁾ので著者らは鉄鋼分析法に適用する一連の研究を行ない、すでにジルコニウム³⁾、ウラン⁴⁾、ハフニウム⁵⁾、トリウム⁶⁾およびスカンジウム⁷⁾の定量法を確立した。この定量法の対象鋼種は主として炭素鋼だつたのでさらにステンレス鋼や合金鋼に適用する研究を開始した。本報ではステンレス鋼中のジルコニウム(0.0005~0.5%)を対象として検討をした結果をまとめた。

鉄鋼中のジルコニウムの光度定量法に用いられた呈色試薬はアリザリンS、キナリザリン、ピロカタコール・バイオレット、キシレノール・オレンジなど数多い⁸⁾がそのいずれもが呈色感度および呈色の選択性の点でまだ十分とは言えない。これらに比較してアルセナゾⅢは呈色感度が高く(分子吸光係数:145,000⁹⁾、かつ呈色の選択性は後述の実験結果からも明らかなように良好なので定量操作の単純化が可能である。

以上からアルセナゾⅢによるステンレス鋼中のジルコニウムの定量法を、前報で確立した硝酸法³⁾をもとにして検討し、定量法を確立した。

2. 装置および試薬

2.1 装 置

(1) ベックマン分光光度計 DB 型(スリット幅:0.1 mm, 吸収セル:10 mm, 対照液:水)

(2) 東京光電製磁気水銀陰極電解装置 ANA-3(電解条件:励磁電流 4A, 電解電圧 10V, 電解電流10A)

2.2 試 薬

(1) 標準ジルコニウム溶液(10 μ g Zr/ml):オキシ塩化ジルコニウム(三津和化学製, ZrOCl₂·8H₂O)3.550 gを過塩素酸(60%)20 mlに溶解し、白煙処理する。放冷後、硝酸(4+1)200 mlで1000 mlのメスフラスコに移し、水で標線までうすめる(この溶液の1 mlは約1mgのジルコニウムを含む)。この溶液の力価をEDTA容量法⁹⁾(PAN指示薬によるCu逆滴定法)にしたがつて定め、使用時に硝酸(1+5)でうすめて10 μ g Zr/mlの溶液とする。

(2) アルセナゾⅢ溶液(0.1%) : ドータイト・アルセナゾⅢ(同仁薬化製)1.00 gに水約500 mlを加え、水酸化ナトリウム溶液(1%)を用いて、溶液のpHを約7に調整したのちはげしく振とうして溶解し、水で1000 mlにうすめる。

(3) 尿素溶液(10%)

(4) 亜硝酸ナトリウム溶液(1%)

(5) ジルコニウム化合物:酸化ジルコニウムは昭和化学製を、炭化ジルコニウムと窒化ジルコニウムは CERAC製, 325メッシュ以下を使用した。

3. 定量条件の検討

3.1 前報³⁾の検討のあらまし

(1) 測定波長 ジルコニウムとの錯体の吸収極大は665m μ 付近にあるので同波長を選定した。

(2) 呈色時の溶液 高酸性溶液中で呈色する。硝酸溶液中では塩酸溶液中よりも酸濃度の変化が吸光度に影響を与えないので硝酸溶液とし、濃度を硝酸(1+1)とした。ただし硝酸溶液では尿素を添加して退色を防止する必要がある。

(3) アルセナゾⅢ溶液添加量 0.1%溶液を10 ml添加すれば(全液量100 ml), 吸光度の添加量依存性は小である。

(4) 呈色の安定性 吸光度は2 hr後も変わらず、呈色時に液温が20~50°Cまで変化しても一定の吸光度を示す。

(5) 共存元素などの影響 塩酸、硫酸およびフッ化水素酸は少量共存しても退色の原因となるが過塩素酸(60%)は約3 ml(呈色時, 以下同様)まで許容しうる。鉄は15mgまで許容しうる。そのほか一般の鉄鋼に含まれる22元素(Al, As, B, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn)は0.02mg(AlとMnは0.1mg)まで調べたが共存の影響はなかつた。

3.2 試料の分解

前報³⁾では主として炭素鋼を対象としているので以上の検討結果から、まず硝酸で加熱分解し、つづいてフッ化水素酸と過塩素酸で残渣処理を行なうことに定めた。しかしステンレス鋼を対象とする場合には硝酸のみによる分解は無理なので王水を用いることにした。ジルコニウム含有鋼に対して王水—フッ化水素酸—過塩素酸分解法を適用することはすでに佐藤ら¹⁰⁾が提案しているがステンレス鋼中にジルコニウムが酸化物、窒化物および炭化物で存在する場合にこの分解法で十分かどうかは検討する必要があつた。そこで市販のジルコニウム化合物の