

論 文

UDC 543.42.062 : 546.65 : 669.15-194.2

けい光 X 線分析法による炭素鋼，低合金鋼中の
希土類元素の定量*松 村 哲 夫**・諸 岡 鍊 平**
小 谷 直 美**・五 藤 武**X-Ray Fluorescent Determination of Rare Earth Elements in Carbon
and Low-Alloy Steel*Tetsuo MATSUMURA, Renpei MOROOKA,*
Naomi KOTANI, and Takeshi GOTO

Synopsis:

In a recent study to improve the properties of steel by the addition of rare earth elements, a need arose for an accurate analytical method of these elements. An investigation was undertaken to determine 4 rare earth elements (La, Ce, Nd, and Pr) in the range of 0.005 to 0.15% by the X-ray fluorescent technique.

In the absence of reliable standards, the glass-bead technique for odd samples such as drillings was developed. Rare earth elements were precipitated as the fluorides after dissolving 5 g of the sample in sulfuric acid, and the filtered fluorides followed by ignition to oxides were mixed with sodium tetra borate and melted to prepare glass-bead.

The glass-bead method provided for precision less than 2% of the amount present. A good agreement was obtained between the chemical and X-ray results.

The advantages of the method are the facility of the construction of a calibration curve by using chemical reagents, the absence of interelemental effects because of the separation of rare earth elements, and the versatility to be applicable to other materials with minor modifications.

The standard samples of low-alloy steel were furthermore prepared for the direct metal disk technique and a conventional procedure was taken with satisfactory results.

(Received Dec. 6, 1972)

1. 緒 言

鋼の諸性質を改善することを目的として、希土類元素を添加することは以前から研究され実施されているが、鋼に対する希土類元素の効果とその機構はかなり複雑でいまなお十分には解明されていない。これらの効果を明確に把握するための一つの手段として、鋼中の各希土類元素の存在量を正確に求める定量方法が要求されている。しかしながら各希土類元素の化学的性質がよく似ているために、湿式化学分析法では各希土類元素を分離して定量することはきわめて困難であり、全希土類元素として定量されているのが実状である。わずかの例として、吸光光度法による Ce、フレイム光度法による La など一部の元素が分離定量されているのみで、以前より迅

速な分離定量法の欠如が製鋼研究の立場から問題点として指摘されていた。

けい光 X 線分析法による希土類元素の定量は、迅速性、スペクトル線の単純さなどの利点により古くから多くの研究が行なわれているが、鉄鋼中の希土類元素の定量法についてはごくわずかであり¹⁾²⁾、対象が限定されているなどの問題点を含み決定的な方法がない。本研究では炭素鋼，低合金鋼中の La, Ce, Pr, Nd を対象として迅速正確な定量法を確立することを目的にけい光 X 線分析法について検討を行なった。ここで検討した定量法は湿式化学分析法に準じて鋼中より全希土類元素を分離

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表
昭和47年12月6日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所

Table 1. Chemical composition of La standard samples (%).

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	La
La-1	0.37	0.10	0.62	0.007	0.005	0.02	0.63	1.17	0.31	0.010
2	0.40	0.18	0.71	0.006	0.005	0.02	1.23	0.63	0.06	0.047
3	0.40	0.15	0.59	0.006	0.004	0.02	0.40	1.60	0.10	0.011
4	0.40	0.17	0.68	0.005	0.005	0.02	0.79	0.30	0.14	0.106
5	0.39	0.25	0.61	0.006	0.004	0.02	0.97	0.75	0.21	0.156
6	0.41	0.16	0.96	0.006	0.004	0.02	0.21	1.40	0.26	0.188

し、酸化物に変換したのち融剤を加えて融解しガラス化して分析試料とする方法（ガラスビード法）である。さらに日常分析で要求される迅速性を満たすため、一部金属ディスク試料を用いる方法についても検討を加えた。以下に実験結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 使用装置および材料

けい光 X 線分析装置は Fluroprint MK-II (Hilger and Watts) である。X 線管球には W 対陰極 (Philips) を用いた。

ガラスビード法による試料調製にはガスバーナー、白金-金 (5% Au) るつぼ、磁製マッフル、グラファイト鋳型を使用した。また融剤には無水ほう酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) を、合成標準試料の調製には 99.9% 以上の酸化物試薬を用いた。また標準溶液は各希土類酸化物を硫酸 (1+2) で分解 (CeO_2 の場合は過酸化水素水を添加) 希釈して濃度 1 mg/ml のものを調製し、適宜希釈して使用した。

2.2 標準試料の溶製

希土類元素を含む鉄鋼標準試料は市販されていないので標準試料の溶製を行なった。鋼種は低合金鋼を対象とし希土類元素の含有率は 0.005~0.15% を目標とした。添加剤としてミッシュメタルを使用した場合、湿式化学分析法による各希土類元素の標準値決定が困難となるので、99.5% 以上の希土類金属を単独で使用した。溶解炉は高周波真空溶解炉を使用し、溶製したインゴットは 1150°C で 20 hr 拡散焼鈍を行なった後、40 mmφ の丸棒に鍛造し中央部より機器分析用試料を採取した。これら標準試料の 1 例として La 用の組成を Table 1 に示す。

2.3 測定条件

スペクトル線としては L 線より K 線を使用する方が近接線の影響が少なくよい結果が得られるという報告³⁾⁴⁾もあるが、X 線管球の出力など装置上の制限により L 系列の特性 X 線を用いることにした。L 線を使用する場合の近接線の影響としては、 $\text{NdL}_{\alpha 1}$ に対する $\text{CeL}_{\beta 1}$,

Table 2. Operating conditions.

X-ray tube	W-target, 50kV-20mA
Collimator	1 st 0.01 × 4 in, 2 nd 0.025 × 1 in
Crystal	Flat LiF
Detector	SC+PC
P. H. A.	12.5V Disc.
Mode	Monitor system, 105 sec

$\text{PrL}_{\alpha 1}$ に対する $\text{LaL}_{\beta 1}$ および VK_{α} , $\text{PrL}_{\beta 1}$ に対する CrK_{α} など重複しあっているものが多い。したがって Pr については希土類元素添加鋼中に含まれる Cr の含有率が希土類元素より数倍から十数倍と高くなる場合が多く、全体としての重なりの影響は LaL_{β} より CrK_{α} の方が大きくなると考えられるので $\text{PrL}_{\alpha 1}$ を分析線として La および V に対する補正を行なうことにした。これ以外の元素については重複線のない $\text{NdL}_{\beta 1}$, $\text{CeL}_{\alpha 1}$, $\text{LaL}_{\alpha 1}$ を分析線とした。そのほかの測定条件を Table 2 に示す。

3. 実験結果

3.1 ガラスビード法

3.1.1 ガラスビードの調製

試料の前処理としての希土類元素の分離は湿式化学分析法⁵⁾によった。試料調製の概要を Fig. 1 に示す。ガラスビード法において測定試料として適した形状のビード (30 mmφ × 8 mm) を得るためには融剤の量は 10~15 g とするのが望ましい⁶⁾が、ここでは試料の分解などの容易さから決定した試料採取量 (5 g) と検出感度を考慮して融剤の量は 5 g とした。したがってこのガラスビード調製の操作により、ちょうど Fe マトリックスがガラスマトリックスに置換されたかたちとなる。

まず試料を硫酸で加熱分解し、希土類元素はふつ化物沈殿として分離する。分離した沈殿物および酸不溶解残さは白金-金 (5% Au) るつぼ中に入れ、ガスバーナーで強熱灰化し、無水ほう酸ナトリウム 5 g を加えて十分混合する。つぎにガスバーナー上で磁製マッフルを使用し約 1000°C で 5~10 min 加熱し、内容物が完全に融解

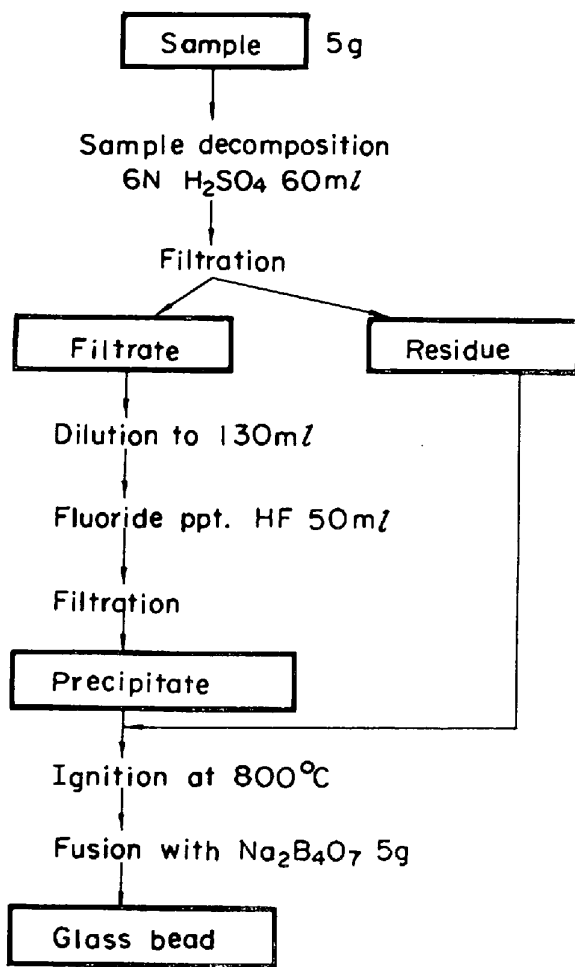


Fig. 1. Schematic procedure for sample preparation.

Table 3. Synthetic standard samples (%).

Sample	Nd	Pr	Ce	La
S-1	0.200	0.005	0.200	0.005
2	0.100	0.010	0.100	0.010
3	0.050	0.020	0.050	0.020
4	0.020	0.050	0.020	0.050
5	0.010	0.100	0.010	0.100
6	0.005	0.200	0.005	0.200

したのちろつぽを数回振盪して偏析をなくし, あらかじめ熱板上で 350~400°C に加熱しておいたグラファイト鑄型⁶⁾ 中に流し込み押棒で整形後徐冷する. 鑄型よりガラスビードを取り出し鑄型に接している面を照射面として各希土類元素の特性X線強度を測定する.

3.1.2 合成標準試料の調製

ガラスビード法における標準試料としては含有率既知の試料から調製する方法⁶⁾ と試薬を用いる合成法⁷⁾ とがある. ここでは化学分析から独立したX線分析法として定量を行なうために, 試薬合成によつて標準試料を調製した. 各元素の定量範囲を50~2000ppm として Table 3

にその含有率を示す. 調製法としては希土類元素を含まない低合金鋼 (Fe-0.3Ni-0.2Cr-0.1Mo-0.2V) をベースにして, これに希土類元素の標準溶液を添加する方法を採つた. 4元素同時に添加した試料, および1元素ずつ単独に添加した試料を Fig. 1 の手順によつて作製した. またこれとは別に, 希土類元素の酸化物を直接無水ほう酸ナトリウムで融解する方法によつても作製した. ただしこの場合の融剤の使用量は押棒による整形を省略してもX線試料として十分な照射面をもつガラスビードを得るため 15g とした.

3.1.3 試料の厚さとバックグラウンドの影響

合成標準試料による検量線の1例としてNdの検量線を Fig. 2 に示す. 検量線は酸化物直接添加法による試料と溶液添加法の試料とは異なつた. この原因としては希土類元素の分離に化学操作が入ることによる回収率の問題, 他成分の混入および融剤の使用量 (5g と 15g) の差などが考えられたのでこの点について検討を加えた. この結果ガラスビードの厚さによつてバックグラウンドX線強度が異なることがわかつた.

Fig. 3 に融剤の量をかえて調製した, 厚さの異なるブランク試料をNdの回折角度で測定した結果を示す. 融

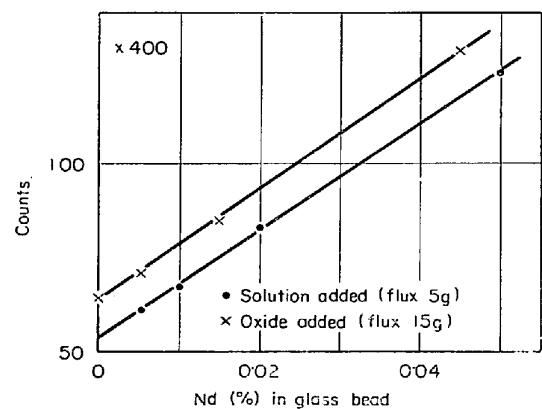


Fig. 2. Comparison of glass bead preparation techniques.

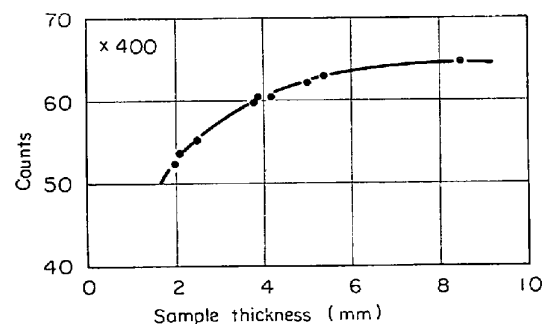


Fig. 3. Relation between sample thickness and X-ray intensity (NdL_{β1}).

剤 15 g のガラスビードの厚さは約 8.5 mm であるのに対して、5 g では約 2.5 mm となるがこの曲線によつてバイアスを補正すると Fig. 2 の検量線は 1 本となつた。この原因としては試料の厚さが限界厚さに達していないために散乱線の強度が異なり、バックグラウンドに差があらわれたものと考えられる。また限界厚さの影響を除くための手段として内部標準法が考えられるが、融剤の量を一定とした場合にはガラスビードの厚さによる影響はほとんど無視できる。

またふつ化物沈殿分離法による回収率は酸化物直接添加法による試料と Fig. 1 の処理法による試料が、厚さの補正を行なつた後同一検量線上にプロットされることによりほとんど 100% に近いものと思われる。

3.1.4 酸不溶解残さの処理とその影響

酸不溶解残さはガラスビード中に加えられるが、これら不溶解残さ中の元素の影響について検討を行なつた。Fig. 4 にガラスビードのけい光 X 線による定性分析記録図を示す。これより酸不溶解残さ中には Fe, Ni, Cu などが多く含まれていることがわかる。希土類元素に対する Fe, Ni, Cu の質量吸収係数には大きな差は認めら

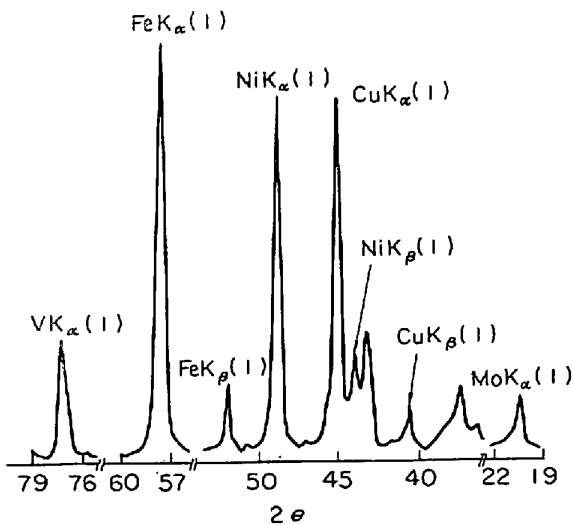


Fig. 4. Qualitative analysis of acid insoluble residue of steel (Fe-0.3Ni-0.2Cr-0.1Mo-0.2V).

Table 4. Effect of iron on X-ray analytical results of Pr.

Sample	Fe added (%)	Pr (%)
F-1	0.05	0.058
2	0.10	0.059
3	0.20	0.058
4	0.30	0.056
5	0.40	0.058
6	0	0.058

Table 5. Effect of treatment of acid insoluble residue on Pr determination.

Sample	residue (%)	
	Discarded	Combined
Pr-1	0.004	0.007
Pr-2	0.008	0.008
Pr-3	0.021	0.021
Pr-4	0.041	0.041
Pr-5	0.058	0.056
Pr-6	0.059	0.059
La-2	0.044	0.043
La-6	0.182	0.181

れないので、代表元素として Fe を選びその影響を調べた。対象元素は Pr とし、実験試料は Pr 0.058% 含有する鋼を用いた。分離した Pr のふつ化物沈殿に（酸不溶解残さは今の場合廃棄）Fe を溶液で加え、加熱乾燥してから灰化し、以下 Fig. 1 の操作にしたがつてガラスビード試料を作成し Pr を分析した。この結果を Table 4 に示す。なお、残さ中に含まれる Fe 量は約 10mg であつたので添加量は 20mg までとし、ガラスビード中の含有率に換算して示している。

これらの結果より、Fe などの元素がガラスビード中に存在しても妨害しないことが明らかとなつたが、さらに残さを廃棄することによつてこれらの元素の混入を除いた場合についても検討を加えた。この結果を Table 5 に示す。両法の分析値の差は分析誤差範囲内であり、したがつて残さは廃棄しても問題ないと考えられる。残さを廃棄した場合、沈殿の灰化やビード調製時の時間が短縮されるばかりでなく、V を含む試料でも V が除去されるため、後述する V の重なりによる補正も不必要となる利点がある。しかし、この場合は対象試料について残さの廃棄に伴う誤差がないことを確認しておく必要がある。

3.1.5 検量線

合成標準試料を用いて検量線を作成した。これらの検量線を Fig. 5 および 6 に示す。なおガラスビードの厚さの影響については Fig. 3 の補正曲線により補正を行なつた。La, Ce, Nd については良好な検量線が得られた。Pr については La, V の重なりによる影響が認められ補正を行なつた。この重なりに対する補正には 3.1.2 項で調製した La を含む試料を PrL_{α1} 線で測定し、検量線より求めた値と Pr の標準値との差を ΔPr とし、重なり割合を求めた。La 含有率に対して ΔPr をプロットした結果を Fig. 7 に示す。これより補正量としては La 1% 当たり Pr 0.38% となつた。また V を含む試料については V が窒化物、炭化物のかたちで残さ中に残り、VK_α 線のすそが PrL_{α1} 線に重なるので、同様の方法に

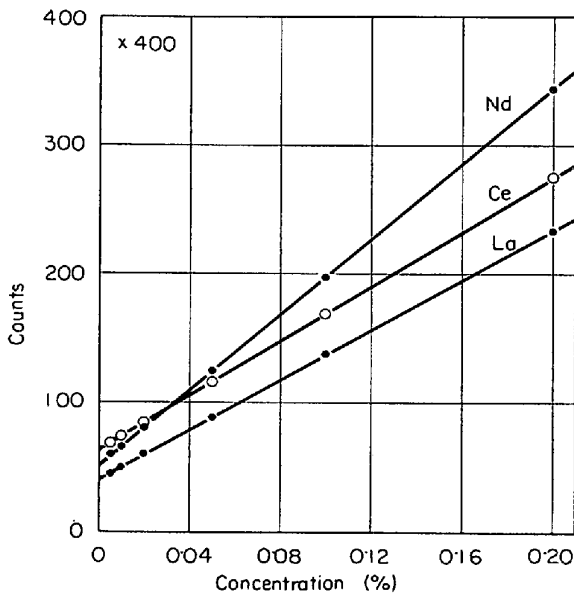


Fig. 5. Analytical curves for La, Ce and Nd (Glass bead).

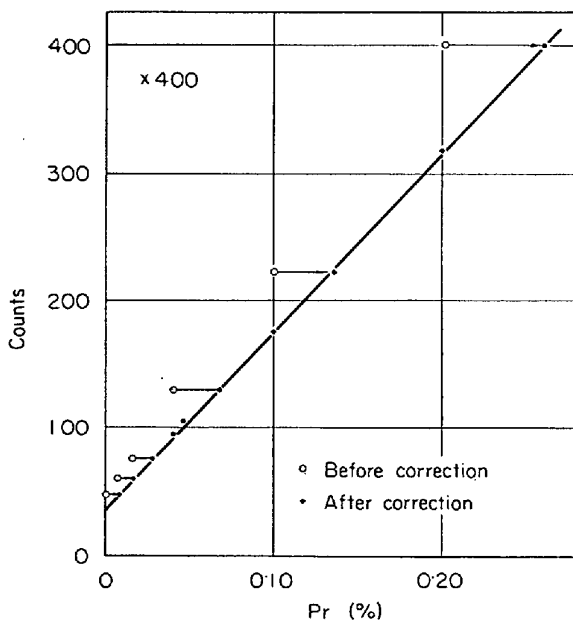


Fig. 6. Analytical curve for Pr (Glass bead).

より V の重なる割合を求めた。補正量は V 1% 当たり Pr 0.022% という結果が得られた。これら補正後の検量線 (Fig. 6) は良好な結果を示している。

3.2 金属ディスク法

金属ディスク法では使用する標準試料の組成は分析試料と類似していること、また微量元素の分析については感度が不足する場合など問題点もあるが、前処理を必要とせず迅速性の点ですぐれているので検討を行なった。試料の表面はアルミナ系研磨紙 # 120 番で研磨した。この方法では近接線の重なるの補正を行なうだけで良好な

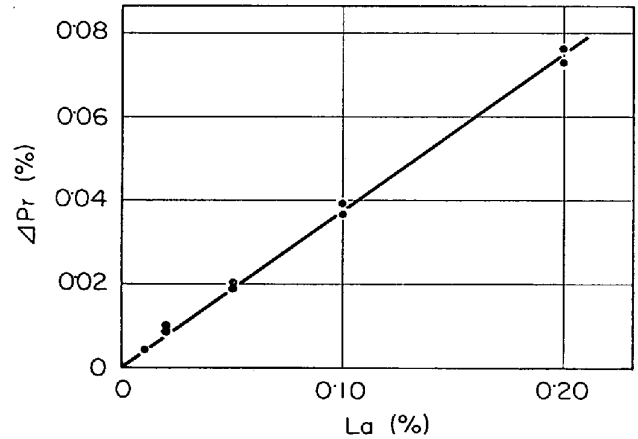


Fig. 7. Correction of La for Pr determination.

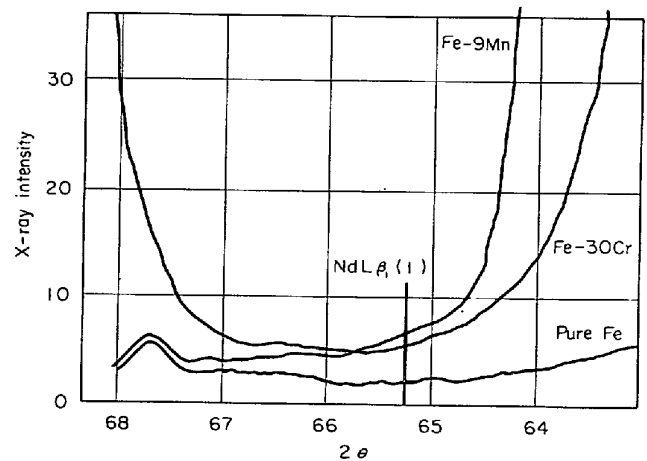


Fig. 8. Interferences of Mn and Cr in NdL_{β1}(1) measurement (Metal disk).

検量線が得られ、とくに問題はなかつた。近接線の影響としては PrL_{α1} に対する LaL_{β1} の重なるのほかに、Nd に対してガラスビード法では認められなかつた Cr と Mn の影響が認められた。この関係を Fig. 8 に示す。Mn, Cr に対する補正量を求めたが、重なるの影響が複雑で材質によつてバックグラウンドが変化するなど Nd については誤差が大きくなつた。

3.3 検出限界

本法における検出限界の 1 例として H. NEFF⁸⁾ らが定

Table 6. Detectability of methods (%).

Element	Glass bead	Metal disk
Nd	0.00094	0.00496
Pr	0.00075	0.00180
Ce	0.00154	0.00255
La	0.00119	0.00219

$$C_d = u(\alpha) \sqrt{2N_b} \cdot C_s / (N_s - N_b)^{8)}$$

C_d: Detectability, u(α): significance level, N_b: Counts of background, N_s: Counts of tested sample, C_s: Concentration of tested sample

Table 7. Repeatability ($n=10$).

Element	Glass bead			Metal disk		
	\bar{x}	σ	CV	\bar{x}	σ	CV
Nd	0.0779	0.00032	0.411	0.0826	0.00135	1.634
Pr	0.0582	0.00042	0.724	0.0575	0.00097	1.686
Ce	0.1832	0.00092	0.502	0.1883	0.00082	0.435
La	0.1487	0.00067	0.450	0.1480	0.00094	0.635

義している方法により算出した結果を Table 6 に示す. 各元素とも金属ディスク法よりガラスビード法の方がよい結果を示していることがわかる. この原因としてはマトリックスとしての $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と Fe の差と考えられる. すなわち管球からの 1 次 X 線の入射する深さが $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ では深くなり, 特性 X 線の励起される割合が高くなるものと推察される. また Ce については W 対陰極より発生した $\text{WL}_{\beta 1}(2)$ が $\text{CeL}_{\alpha 1}$ に重なり, 金属ディスク法における Nd については Mn, Cr が重なるためにバックグラウンドが高くなり, 検出限界が少しわるくなつたものと考えられる.

3.4 精度と正確さ

本法における精度の 1 例を Table 7 に示す. これは同一試料を 10 回繰り返し測定した場合の精度を示し, 装置上の測定誤差とみなしてよい. この結果, 全体にガラスビード法の方がよい精度を示していることがわかる. また, ガラスビード法ではビード中に試料が均一に固溶していることが前提条件となるが, 試料はかり取りから独立して作製した試料の分析誤差を Table 8 に示す. 元素としては検出限界の低い値を示す Pr と高い Ce の 2 元素についてのみ調べた. ビード調製を含む精度は装置の繰り返し精度とほとんど差は認められず, 試料調製誤差も含めて変動係数 2% 以下で分析可能である.

つぎに, ネオトリン吸光光度法⁹⁾ による化学分析値との比較を行なつた. その 1 例として今回溶製した La の

Table 8. Reproducibility of glass bead prepared (%).

n	Pr	Ce
1	0.058	0.186
2	0.059	0.184
3	0.058	0.185
4	0.056	0.184
5	0.058	0.186
6	0.058	0.184
7		0.184
8		0.184
\bar{x}	0.0578	0.1846
σ	0.00098	0.00092
CV	1.695	0.498

Table 9. Comparison of chemical and X-ray results (%).

Sample	X-ray (Glass bead)	Chem.	d
La-1	0.008	0.010	-0.002
2	0.044	0.047	-0.003
3	0.011	0.011	0
4	0.106	0.106	0
5	0.150	0.156	-0.006
6	0.182	0.188	-0.006
\bar{d}			-0.0028
σ_d			0.00271

Table 10. Analytical results of rare earth elements in steels (%).

Sample	Element	Chem.	X-ray	
			Glass bead	Metal disk
A	La	—	0.049	0.054
	Ce	—	0.012	0.011
	Pr	—	0.001	0.001
	Nd	—	0.007	0.008
	T. RE	0.074	0.069	0.074
B	La	—	0.013	0.015
	Ce	—	0.046	0.046
	Pr	—	0.006	0.006
	Nd	—	0.020	0.025
	T. RE	0.082	0.085	0.092
C	La	—	0.031	0.032
	Ce	—	0.092	0.096
	Pr	—	0.010	0.010
	Nd	—	0.039	0.045
	T. RE	0.169	0.172	0.183

試料について, ガラスビード法による分析値との比較結果を Table 9 に示す. 一般に機器分析では信頼できる標準分析法によつて得られた標準値を用いて検量線を作成し, 比較分析によつて定量値を求めているが, この実験で検討を行なつたガラスビード法による分析値は, それぞれ独立に調製した合成標準試料により検量線を作成して求められているので, 完全に独立した方法として比較することができる. 正確さを化学分析値とけい光 X 線

分析値との差の標準偏差で表示すれば，

$$\sigma_d = \sqrt{\sigma_{\text{chem}}^2 + \sigma_{\text{X-ray}}^2}$$

となる。La 含有率 0.10% の試料の σ_{chem} は 0.005%， $\sigma_{\text{X-ray}}$ は 0.001% という結果が得られているので，Table 9 の化学分析値とけい光 X 線分析値との差はそれぞれの分析精度を考慮すれば満足すべき値を示していることがわかる。

また，添加剤としてミッシュメタルを使用した場合の実験試料の分析値の比較を Table 10 に示す。試料 A は添加剤として La rich のミッシュメタルを使用したものであり，試料 B, C は Ce ミッシュメタルを添加した試料である。化学分析法では希土類元素の分離定量は困難であり，全希土類元素として表示しているのに対して，けい光 X 線分析では各元素の定量が可能となる。また 4 元素の全量を全希土類元素含有率として化学分析値と比較した値もよく一致している。したがって，一般的にはこれら 4 元素の定量を行えば特殊な場合を除き問題はないことがわかる。

4. 結 言

鋼中の希土類元素個々の定量は現在の化学分析法ではきわめて困難な分析に属し，日常分析においては不可能に近い。本実験ではこれらの材料についてけい光 X 線分析法を適用し満足すべき結果を得た。従来，機器分析法についてはとかく迅速性という点が強調されすぎてきた

きらいがあるが，本実験では化学処理，ガラスビード法を併用することにより別の特性が十分いかされたといえる。

迅速法としては金属ディスク法がすぐれているが，鋼種ごとに必要濃度範囲の標準試料を用意しなければならないという決定的な制約がある。その意味で本実験で確立したガラスビード法は，標準試料の調製が比較的簡単にできること，目的元素のみ分離して定量しているので共存元素の影響も少ないこと，不定形試料の分析が可能となるなどの利点を有し，本実験で対象としなかつた材料，元素，濃度範囲にも最小限の実験を加えるだけで適用可能であると考えられる。

文 献

- 1) 河島，宮崎，田中，常盤：分光研究，16 (1967) 1, p. 14
- 1) A. T. KASHUBA and C. R. HINES: Anal. Chem., 43 (1971) 13, p. 1758
- 3) 高橋，浅田：分析化学，11 (1962) 9, p. 926
- 4) 俣野：分析化学，21 (1972) 9, p. 1187
- 5) 日本学術振興会編：鉄鋼化学分析全書，7 (1963), p. 162 [日刊工業新聞社]
- 6) 水野，松村，小谷，五藤：日本金属学会誌，31 (1967) 10, p. 1186
- 7) 水野，松村，小谷，五藤：日本金属学会誌，34 (1970) 5, p. 476
- 8) H. NEFF: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 12, p. 903
- 9) 庄野：学振 19 委—9302, 新日本製鉄，釜石