Fluorescent X-ray determination of Mn in stainless steel (Part 1); Analysis of overlapping peak curves for varying Cr% and Mn%, and eliminating method for overlapping Cr intensities by equivalent cps measured on CrK α peak curve.
Kozo MOMOKI (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

Analysis of (CrK β +MnK α) overlapping peak curves for varying Cr% and Mn% was undertaken for the determination of Mn in stainless steel, and it revealed that their apparent shapes could be classified into three types only by the ratio of Cr% to Mn%, not by their sample type,

as low alloy steel of stainless steel.

The method of eliminating overlapping Cr intensities by equivalent cps measured on Cr K α peak curve was derived, giving different Mn calibration curves for stainless steel and low alloy steel, respectively, and resulting in an accurate method for the determination of Mn in both steels. Relations between 3 calibration curves for Mn determination, one in the author's previous paper {this journal, 10, 34 (1961)} and two in this paper, were discussed.

(Received Feb. 6, 1961)

蛍光X線分析法による不銹鋼中のマンガンの定量（その2）

低合金鋼に対する補正定量法の不銹鋼への拡張

桃 木 弘 三*

CrK β 線の重なり妨害をうけて困難であった特殊鋼中のマンガンの蛍光X線分析法定量に対して、著者はさきに低合金鋼についての補正定量法を提出し、また高Cr%のため補正定量法の適用できない不銹鋼については簡便法を考案した。

本報では不銹鋼の重なり強度をさらに解析し、補正定量法に適当な補正項を見出して、(cps) $_{62^\circ 58'}$ の実測値と試料のCr%のみから低合金鋼と不銹鋼に共通なただ1本のMn検量線を用いて定量を行ない、さきの補正定量法を拡張することができた。この方法によりCr 12~22%と共存するMn 0.3~1.6%を標準偏差0.03% Mn以内で定量できた。

1 緒 言

前報¹⁾に示したように、蛍光X線分析法による不銹鋼中のマンガン定量には、著者が低合金鋼について行なった補正定量法²⁾をそのまま適用することができなかった。そこで別に簡便法を考案したが、これも $2\theta=62^\circ 58'$ と $2\theta=70^\circ 37'$ の2回の測定を必要とし、低合金鋼と不銹鋼とを同一の検量線で統一的に分析することはできなかった。

けれども簡便法の成功は、はなはだしい妨害をうけているマンガンの低合金鋼と同じ(cps) $_{62^\circ 58'}$ の測定から定量できる可能性を示しており、補正定量法を不銹鋼にも拡張できる希望を与えた。そこで従来の知見を整理し、特にW含有低合金鋼に対する方法を適用して解析した結果、不銹鋼中のマンガン定量にも低合金鋼と同一検量線、同一様式補正項の統一ある補正定量法を行ないうることをついに見出した。

なお本報執筆中、米国においても別の方法で初めて低合金鋼中のマンガン定量が行なわれたことを知った。

この方法は(CrK β +MnK α)およびCrK α のそれぞれ全ピークを走査定時法により積分測定するかなり面倒な操作を要して実用的でないうえに、適用範囲もCr~3%共存の程度のみで狭く、不銹鋼やW含有鋼についての検討や可能性もない点で、著者の一連の研究にはおよばないものと信じられた。

本報における実験方法は前報¹⁾と同様で、目標となった補正定量法の補正式、検量線も前報¹⁾の(1)および(2)式を用いた。

2 Cr補正係数の試み

前報¹⁾でのべたように、低合金鋼の補正定量法が不銹鋼にそのまま適用できない原因は重なり強度の低下にあるらしく思われたが、これをCrK α 強度の低下から予測してW含有低合金鋼における同様の低下に補正を加えることのできた³⁾W補正係数⁴⁾の考えからすれば、前報

* 横浜国立大学工学部：横浜市区南区大岡町

Fig. 3 に示した Cr 検量線の関係から W 補正係数に相当する Cr 補正係数ともいふべきものを求めることによって、W 含有低合金鋼に示した補正方式³⁾の適用しうべきことが考えられた。

しかし、低合金鋼と不銹鋼の場合についての Cr 補正係数の試みは、W⁴⁾や Ni, Mo⁵⁾の場合と異なるものようであった。すなわち、前報 Fig. 3 の測定値から

$$\text{低合金鋼: } (\text{cps})_{\text{Cr-1}} = 221.0 \times (\text{Cr}\%)_1 + 67.2 \quad \dots (1)$$

$$\text{不銹鋼: } (\text{cps})_{\text{Cr-s}} = 167.0 \times (\text{Cr}\%)_s + 561.2 \quad \dots (2)$$

と得られた。ここで 1, s はそれぞれ低合金鋼および不銹鋼を示した。(1), (2) 式について Cr 補正係数を W⁴⁾, Ni, Mo⁵⁾と同様に定義すれば、 $(\text{Cr}\%)_1 = (\text{Cr}\%)_s = x$ (%) における cps の比から

$$f_{\text{Cr}} = \frac{221.0x + 67.2}{167.6x + 561.2} - 1 = \frac{53.4x - 494.0}{167.6x + 561.2} \quad \dots (3)$$

となる。(3) 式は明らかに x (Cr%) について直線的とはならず、W, Ni, Mo の場合と異なると考えられた。これはむしろ蛍光 X 線分析法の常識的な強度式から当然で、低合金鋼と不銹鋼の Cr 強度は上に凸に連続的に Cr% に応じて変化すべきものを、無理に二つのグループにわけたためであるといえることができるようであった。これを極端なベースの差によって二つの直線的検量線群にわけているので、Cr 補正係数は Cr% について直線的にはならない。さきの考察³⁾にしたがえば、W, Ni, Mo の場合はこれらを含まない検量線と含むものは直線的感度変化⁶⁾によって一致することになるが、低合金鋼と不銹鋼の前報 Fig. 3 の結果は非直線的感度変化⁶⁾に相当するものと思われた。

ここで (3) 式より Cr 補正係数を Fig. 1 のごとく求め、W 補正係数を W 含有低合金鋼中のマンガンの定量に用いた方式を踏襲して不銹鋼中のマンガン定量を行った。すなわち、先に示したごとく

Fig. 1 Cr correction factor

$$\{(\text{cps})_{62^\circ 58'} - 52.9 \times (\text{Cr}\%)\} \times (1 + f_{\text{Cr}}) = (\text{cps})_{\text{Mn}}^0 \quad \dots (4)$$

として低合金鋼用補正定量法検量線に適用した。その結果は Table I のごとく、マンガン定量値に Cr% による明らかな偏りがあり、Cr 14% 付近を中心としてこれより Cr の少ないところでは (-) に、また Cr の多いほど (+) に偏りを示した。これは W の場合と同様な Cr 補正係数を考えることが無理であるというよりは、前報 Fig. 3 の条件で求められた f_{Cr} を f_{W} と同様にはマンガン補正定量に用いることが無理だといふべきもので、Cr 補正係数に相当するものを求めなくても Cr の適当な補正項を決定できることが、つぎのように次第に明らかになった。

Table I Results of Mn determination in Cr-stainless steel, using Cr correction factor based on equation (4) and Mn calibration curve for low alloy steel by the author's correcting method²⁾

Sample		Mn (%)		
No.	Cr (%)	Chem.	X-ray	Diff.
1	11.82	0.75	0.69	-0.06
2	12.57	0.40	0.37	-0.03
3	12.86	0.49	0.46	-0.03
4	13.51	0.39	0.37	-0.02
5	13.75	0.48	0.47	-0.01
6	14.56	0.63	0.64	+0.01
7	16.13	0.55	0.57	+0.02
8	16.55	0.41	0.46	+0.05
9	16.82	0.52	0.60	+0.08

3 $2\theta = 62^\circ 58'$ における Cr 検量線

ここで従来の知見を整理して不銹鋼中のマンガンの補正定量法を考えたが、第一に気づいたことは、低合金鋼の補正定量法の基礎として Cr 補正項の決定に用いた Mn 0.40% に対する $(\text{cps})_{62^\circ 58'}$ の直線は、 $2\theta = 62^\circ 58'$ における Cr 検量線と考えてしかるべきことであった。そして前項で f_{Cr} が代用できなかったのは、前報 Fig. 3 の Cr 検量線と低合金鋼の補正定量用 Cr 検量線が直線的感度変化によって一致する種類のものでないためであろうと考えられた。このことは先の Table I および簡便法の報告¹⁾の Table I をよく見れば、Cr% の多くなるほど補正用 Cr 検量線の傾斜が変化していることが気づかれ、不銹鋼用 Cr 補正曲線に低合金鋼用も、前報 Fig. 3 の CrK α 測定用も CrK α 検量線を代用できない点が納得されるようであった。そしてなんらかの方法で低合金鋼の Cr 検量線を補正定量法検量線と一致さ

せ、その測定条件で不銹鋼の比較できる Cr 検量線を作れば、これが不銹鋼用の Cr 補正曲線に應ずるものとなり、不銹鋼の補正定量用 Cr 補正項をうる手掛りを与えるものと考えられた。

以上の点および引きつづいて $2\theta=62^\circ58'$ における不銹鋼中の Cr 検量線を推定した手続きを Fig. 2 に示した。

Fig. 2 の (I) は先に²⁾示した Cr 補正の直線で、 $Mn=0.40\%$ において Cr% に応じて $(cps)_{62^\circ58'}$ の高くなっていることを示している。これは本報の実験では

$$(cps)_{Mn}^0 = 52.9 \times (Cr\%) + 493 \quad \cdots \cdots (5)$$

であったことは述べた。(5) 式から $-52.9 \times (Cr\%)$ を補正項として測定した $(cps)_{62^\circ58'}$ より $(cps)_{Mn}^0 = (cps)_{62^\circ58'} - 52.9 \times (Cr\%)$ を求め、Fig. 2 の (II) として

$$(Mn\%) = 0.001045 \times (cps)_{Mn}^0 - 0.125 \quad \cdots \cdots (6)$$

なる Mn 検量線を用いて定量するのが補正定量法²⁾であった。(5) はまた

$$(cps)_{Mn}^0 = 957 \times (Mn\%) + 120 \quad \cdots \cdots (7)$$

と書け、これが 120 cps のバックグラウンドを有する点もすでに考察した²⁾。この 120 cps は FeK α の裾部で重なるの Cr の方からいえば、やはり同じバックグラウンドを考えるべきで、すなわち、

$$(cps)_{Cr} = 52.9 \times (Cr\%) + 120 \quad \cdots \cdots (8)$$

が $2\theta=62^\circ58'$ における目標の Cr 検量線と考えるべきものと思われた。Fig. 2 の (III) は (8) 式をあらわし、(I) がバックグラウンド 120 cps まで平行移動したことに相当する。

こうして問題は (III) なる Cr 検量線を別の測定で再現できるかということになる。なお、不銹鋼については (I) を求めたとき Mn% 一定で Cr% の相違する適当な試料群の得られなかったことから、重なり部で (I) 様の補正直線は求められず、ふたたび CrK α 部から (III) と一致する検量線を低合金鋼について求めることにしたのである。また、前報¹⁾ Fig. 3 をそのまま移した (IV)_{1,2}, (IV)_{1,2}' が (III) と直線的感度変化で一致

Fig. 2 Determination of Cr correction terms on overlapping $2\theta=62^\circ58'$ intensities for the determination of Mn in stainless steel, using the same Mn calibration curve as in low alloy steel

- (I) Cr correction curve for Mn determination, using $Mn=0.40\%$ low alloy steel sample (Fig. 3¹⁾)
- (II) Mn corrected calibration curve by relations of (I), (Fig. 4¹⁾)
- (III) Imaginable Cr calibration curve at $2\theta=62^\circ58'$
- (IV)₁, (IV)₁' CrK α calibration curve for low alloy steel (40kV 8mA)
- (IV)₂, (IV)₂' CrK α calibration curve for Cr stainless steel (40kV 8mA)
- (V) Cr calibration curve, obtained by adjusting conditions so as to get fair agreement with III for CrK α intensities in low alloy steel (20kV 7mA)
- (VI) CrK α calibration curve, obtained for stainless steel under the same conditions as (V)

しないことは、それらと Cr% 軸との交点の不一致から Fig. 2 のごとく明らかであった。そこで測定条件を種にかえ CrK α ピークを使って低合金鋼試料について (III) を再現することを試み、 $2\theta=69^\circ20'$ 、パルハイ：ゲイン 16、底電位 3.0V、測定幅 30V、管球 20 kV、7mA において、Fig. 2 の点線 (V) のごとく (III) とほとんど一致した Cr 検量線をうることができた。この際の測定条件は管球電圧のみいじりしく異なるが、ほかは CrK α の定量用のものとほとんど同じであった。

(V) は

$$(\text{cps})_{\text{Cr}} = 54.8 \times (\text{Cr}\%)_1 + 107 \quad \dots\dots\dots (9)$$

とえられたが、同じ測定条件で不銹鋼を測定し (VI)、すなわち

$$(\text{cps})_{\text{Cr}} = 35.8 \times (\text{Cr}\%)_s + 323 \quad \dots\dots\dots (10)$$

をうることができた。しかし、(10)式から Cr 補正項を決定するには、なお 2～3 の考慮が必要であった。

4 不銹鋼用 Cr 補正項の決定

上の(10)式は低合金鋼の補正項が Cr% について 54.8 の傾斜をもって変化する条件では、不銹鋼の重なり Cr 強度は 35.8 の傾斜で変化することを示した。したがって不銹鋼の Cr 補正項としてはこの傾斜で変化するものを $(\text{cps})_{62^\circ58'}$ から差し引くべきことが考えられたが、一方こうして差し引いた $(\text{cps})_{\text{Mn}-s}^0$ を低合金鋼と同じ Mn 検量線にあてはまるようにするためには、W含有低合金鋼に行なった補正¹³⁾ をさらに加えなければならないと思われた。すなわち、この両者を満足させる Cr 補正項があれば (10) 式と同じ Cr% の傾斜でそのバックグラウンドの相違する式が不銹鋼の Cr 補正項となる。このことは (9) と (10) 式を比較して、そのバックグラウンドに相当する項に大きな差があり、不銹鋼では (10) 式の関係を保ちながら $\text{Cr} \rightarrow 0\%$ になった時に Cr% には関係ない部分として 323 cps を残すが、前報¹⁾ のチャート (Fig. 9) から見るごとく、不銹鋼における $(\text{cps})_{62^\circ58'}$ のバックグラウンドは低合金鋼と同程度であって、(10) 式のバックグラウンドがそのまま不銹鋼の $(\text{cps})_{62^\circ58'}$ のバックグラウンドとはなっていないことと関係をもつごとく見られた。(10)式のバックグラウンドについては f_{Cr} について述べたところとも関連して、低合金鋼から不銹鋼を通して見た Cr 検量線の解釈の問題ともなっており、なお解決しにくいものがあったが、2～3 の試料に試みた結果はやはり Cr 補正項には $35.8 \times \text{Cr}\%$ の傾斜を考えてよいが、低合金鋼のごとく Cr% の

項のみでなく、これに定数項 A cps を加えた形になるように思われた。

そこで低合金鋼と同一 Mn 検量線にあてはまる不銹鋼の $(\text{cps})_{\text{Mn}}^0$ を

$$(\text{cps})_{\text{Mn}}^0 = (\text{cps})_{62^\circ58'} - \{35.8 \times (\text{Cr}\%) + A\} \quad \dots (11)$$

と仮定し、これが W 含有低合金鋼の補正法¹³⁾ と同じ考え方で不銹鋼の Cr% による見掛けの低下を補償できるか否か確かめた。すなわち、W 含有低合金鋼の方法からこの場合に適当した Cr 補正係数を f_{Cr}^0 と考えれば

$$\frac{(\text{cps})_{\text{Mn}}^0}{(1+f_{\text{Cr}}^0)} = (\text{cps})_{62^\circ58'} - 54.8 \times (\text{Cr}\%)$$

$$= (\text{cps})_{62^\circ58'} - \{35.8 \times (\text{Cr}\%) + A\} - \{19.0 \times (\text{Cr}\%) - A\}$$

(11) を代入して $(\text{cps})_{\text{Mn}}^0 - \{19.0 \times (\text{Cr}\%) - A\}$ すなわち

$$(\text{cps})_{\text{Mn}}^0 \left(1 - \frac{1}{1+f_{\text{Cr}}^0}\right) = 19.0 \times (\text{Cr}\%) - A \quad \dots (12)$$

となる。この右辺は (Cr%) とともに増加しており、 f_{Cr} のごとき比の形で補償を考えると (3) に示したように Cr% に非直線的となるが、低合金鋼の Cr 補正項が元々 Cr 検量線から差し引き項として求められたことを考えれば、今の場合もえられた Fig. 2 の (V) と (VI) の関係から、(VI) を (V) まで差を加えて引き上げる操作によっても補償できると思われた。ここで (12) 式の途中経過からも明かなように

$$(V)_{\text{cps}} - (VI)_{\text{cps}} = 19.0 \times (\text{Cr}\%) - 216 \quad \dots (13)$$

と $(V)_{\text{cps}} - (VI)_{\text{cps}}$ は (12) 式右辺と同じ Cr% の項を有する。したがって $(V)_{\text{cps}} - (VI)_{\text{cps}}$ を加えて見掛け上低下している $(\text{cps})_{\text{Mn}}^0 / (1+f_{\text{Cr}}^0)$ を引き上げてやると、(12)式右辺の Cr% の項は消去されて $(216-A)_{\text{cps}}$ となり、Cr% には関係なくなる。

以上の操作をもう一度考えてみると、(11)式を不銹鋼の補正定量法における補正式としていることは、えられた $(\text{cps})_{\text{Mn}}^0$ が Cr% にはもはや関係なく Mn% のみに対応した Mn 検量線を与えていると予想している。そして当然その傾斜は低合金鋼と同じであることを予想しているわけであるが、ここに含まれた A cps なる定数項によって予想した Mn 検量線は平行に任意にきめられる。これから出発して W 含有低合金鋼の場合と同様の強度低下と補償を考えてえられた結果はふたたび Cr% に関係ない $(216-A)_{\text{cps}}$ を示したが、これは結局 (11) 式から直接予想した Mn 検量線に平行な Mn 検量線を

ふたたび与えたもので，そのバックグラウンドが $(216 - A)_{\text{cps}}$ となると考えられる．そして最終的には(11)式から直接予想したものでなく， W の場合と同様に考えてえた Mn 検量線が低合金鋼の場合と一致すればよいことになり，この時の(9)式のバックグラウンドと等しいと考えれば $216 - A = 107$ すなわち， $A = 109 \text{ cps}$ であればよいことになる．

最後に Fig. 2 で上に低合金鋼の場合として標準にわたった (V) 検量線が、さきに求めた (III) 検量線とわずかながら一致していない点について考察した。この両者を実験的に完全に一致させることはきわめて困難で、またわずかに交錯している (V) と (III) を一致させたと考えたときに不銹鋼の上に求めた Cr 補正項がどう変化するかを簡単に予想することはできなかった。わずかに (V) と (III) にはなおバックグラウンドの差があり、時計回りに (III) が (V) に一致する時不銹鋼の (VI) も時計回りに傾斜をやや小にバックグラウンドを大にするように思われた。その回転が Cr 補正項に与える効果も同じように Cr% の項をやや小さく定数項をやや大きくすると思われたが、このように交錯する検量線の回転に対して定量的にその効果を求めることはできなかった。むしろ (V) と (III) とのバックグラウンドを単に一致させ、この分だけ Cr 補正項の定数項も同じ方向に増減すると考えれば雑ながらこの不一致に対する補正になると考えられた。すなわち、Cr 補正項の定数項は (V) と (III) のバックグラウンドの差 $120 - 107 = 13 \text{ cps}$ だけこの場合増加して $109 + 13 = 122 \text{ cps}$ となり、最終的 Cr 補正項として

$$\text{不銹鋼のクロム補正項} = 35.8 \times (\text{Cr}\%) + 122 \quad \dots (14)$$

を決定した。この項を不銹鋼の (cps) 62^{+58}_{-59} から差し引いて補正すれば、不銹鋼においてもさきに求めた低合金鋼の補正定量法検量線にそのままあてはめてマンガンを定量できるものと思われた。

5 (14) 式補正項を用いた不銹鋼中の
マンガンの補正定量結果

上のごとく求めた (14) 式の補正項を不銹鋼試料について測定した $(\text{cps})_{62^{\circ}58'}$ より差し引き、えられた $(\text{cps})_{\text{Mn}}^0$ を低合金鋼用に作成しておいた検量線 (6) にあてはめて不銹鋼中のマンガンを定量した. Table II は Cr 不銹鋼に対する結果できわめて満足なものであり, 上に求めた補正項の妥当であったことが示された. つづいて Ni-Cr 不銹鋼および Ni-Cr-Mo 不銹鋼について定量を行なった. この場合 W 含有低合金鋼の方法³⁾を参

考にして、

$$(\text{cps})_{\text{Mn}}^0 = \{(\text{cps})_{62.5\%}, -35.8 \times (\text{Cr}\%) + 122\} \times (1 + f_{\text{Ni}} + f_{\text{Mo}}) \dots\dots\dots (15)$$

を補正式とし、えられた $(\text{cps})_{\text{Mn}}^0$ を (6) 式検量線にあてはめたが、結果は Table III のごとく全く満足なものであった。

以上の結果は、重なり強度をそのまま測定して正確な

Table II Results of Mn determination in Cr-stainless steel

Sample		Mn (%)		
No.	Cr(%)	Chem.	X-ray	Diff.
1	11.82	0.75	0.72	-0.03
2	12.55	0.44	0.45	+0.01
3	12.57	0.40	0.41	+0.01
4	12.86	0.45	0.46	+0.01
5	12.86	0.49	0.48	-0.01
6	12.86	0.71	0.71	0.00
7	13.51	0.39	0.39	0.00
8	13.52	0.49	0.52	+0.03
9	13.70	0.34	0.36	+0.02
10	13.75	0.48	0.48	0.00
11	13.79	0.38	0.40	+0.02
12	13.97	0.35	0.36	+0.01
13	14.45	0.34	0.36	+0.02
14	14.56	0.63	0.63	0.00
15	16.03	0.59	0.57	-0.02
16	16.13	0.55	0.56	+0.01
17	16.55	0.41	0.43	+0.02
18	16.82	0.52	0.52	0.00

Standard deviation (% Mn) 0.016

Table III Results of Mn determination in Ni-Cr and Ni-Cr-Mo-stainless steel

Sample				Mn (%)		
No.	Cr(%)	Ni(%)	Mo(%)	Chem.	X-ray	Diff.
1	16.26	7.11	—	1.21	1.20	-0.01
2	16.73	6.89	—	1.00	0.98	-0.02
3	17.65	10.23	—	1.28	1.28	0.00
4	18.00	9.33	—	1.28	1.26	-0.02
5	18.07	10.35	—	1.20	1.20	0.00
6	18.43	9.07	—	1.55	1.53	-0.02
7	18.49	10.00	—	1.38	1.37	-0.01
8	18.64	10.02	—	1.32	1.30	-0.02
9	18.73	10.20	—	1.32	1.29	-0.03
10	19.23	11.32	—	1.45	1.47	+0.02
11	21.84	14.22	—	1.07	1.12	+0.05
12	16.42	13.24	2.38	1.32	1.35	+0.03
13	16.57	12.65	2.23	1.49	1.50	+0.01
14	16.82	13.32	2.09	1.60	1.57	-0.03
15	17.22	13.05	2.36	1.47	1.44	-0.03

Standard deviation (% Mn) 0.024

定量を行ないうる補正定量法を發展させたもので、螢光 X 線分析法に新しい面を開いたものと確信される。

終りに本研究に御援助をたまわった横浜国立大学河村文一教授、東京大学平野四蔵教授、試料をお世話下さった特殊製鋼 K. K. 小泉武二氏、実験を援助された常盤憲司君に厚くお礼申上げる。

文 献

- 1) 桃木弘三：本誌，10，1058 (1961)。
- 2) 桃木弘三：同上，10，34 (1961)。
- 3) 桃木弘三：同上，投稿中。
- 4) 桃木弘三：同上，10，292 (1961)。
- 5) 桃木弘三：工化，64，98 (1961)。
- 6) 桃木弘三：本誌，10，330 (1961)。
- 7) P. D. Zerny：Spectrochim. Acta, 16, 736 (1960)。

(著者の手違いにより同時投稿した文献³⁾の掲載順が前後したことをおわびする。)

☆

Fluorescent X-ray determination of Mn in

stainless steel (Part 2); Application of the same Mn calibration curve as in low alloy steel, using measured overlapping intensities at $2\theta=62^\circ58'$ and the suitable Cr correction terms predetermined, for Mn in stainless steel. Kozo MOMOKI (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

An application of the same Mn calibration curve, using measured overlapping intensities at $2\theta=62^\circ58'$ and the same Cr correction terms, as for low alloy steel {this journal, 10, 34 (1961)}, was failed for the determination of Mn in stainless steel, because the overlapping intensities were weakened remarkably, compared with those in low alloy steel.

The decrease of overlapping Cr intensities were estimated from the Cr $K\alpha$ calibration curve under a suitable measuring condition to give consistent Cr correction terms for the determination of Mn in stainless steel with the author's previous method for low alloy steel.

(Received Feb. 6, 1961)

銅-ニッケル合金中の銅、ニッケルの螢光 X 線分析*

深 沢 力，武内 次夫**，一柳 昭成***

銅-ニッケル合金中の銅およびニッケルの非破壊分析について検討した。強度測定は螢光 X 線スペクトルを記録紙に記録させて行ない、標準試料により一次 X 線強度の変動に基づく試料の螢光 X 線強度のバラツキを補正した。銅の検量線 ($I_{CuK\alpha}$ -Cu% の関係) は直線になったが、ニッケルの検量線 ($I_{NiK\alpha}$ -Ni% の関係) は上に凸なる曲線になった。この曲線になる理由についても推論した。

洋白では鉄含有量の多いものがあり、ニッケル定量の際は鉄含有量による補正が必要であった。しかしながら、その他の微量成分による影響はなく、あらかじめよく検討して作成された検量線によるならば、銅、ニッケルとも同程度の精度で特別な熟練も要せず、迅速簡便に定量できる。定量の誤差は主として強度測定の誤差に基づくものであり、試料表面が旋盤仕上げのままでも $\sigma=0.5\%$ Cu, Ni 程度であった。旋盤仕上げ面をさらにサンドペーパーでみがくと、相対誤差 (σ/I_{av}) として 0.4% 以下の精度で強度測定が可能であった。

螢光 X 線分析は非破壊、迅速分析が可能で現場分析に對してもきわめて有用な手段と考えられる。しかしながら、一般に螢光 X 線分析では吸収効果、成分元素の螢光 X 線による励起、吸収端による吸収などの問題があり、さらに定量精度の点でも必ずしも直ちに実際に応用でき

るとは限らず、あらかじめ十分検討する必要がある。したがって、金属試料の螢光 X 線分析に関しても種々検討が行なわれているが^{1)~3)}、銅-ニッケル合金の分析に對する詳しい報告はまだないようである。したがって著者らは螢光 X 線分析を銅-ニッケル合金の迅速分析に応用するため、まず非破壊分析を行ない、その問題点、定量の精度などを明らかにし現場分析その他に応用するための基礎資料をえた。まず主成分である銅およびニッケルの分析について報告する。

* 銅-ニッケル合金の螢光 X 線分析 (第 1 報)

** 名古屋大学工学部工業分析化学教室：名古屋市中千種区不老町

*** 住友軽金属工業株式会社：名古屋市中千種区千代口ノ割