熱中性子による鉄鋼中微量マンガンの非破壊分析

森 久* 梅 沢 弘 一**

Hisashi Mori and Hirokazu Umezawa: Nondestructive Determination of Trace Amount of Manganese in Steel by Neutron Activation. Trace amounts of manganese in steel was determined nondestructively by neutron activation analysis using JRR-1 reactor (neutron flux: 10^{11} n/cm²·sec). The induced radioactivity of ⁵⁶Mn was measured with a well type scintillation counter and a γ -ray spectrometer. The results were as follows: (1) The agreement between neutron activation analysis and chemical analysis were within 10%, and the reproducibility of activation analysis were within $\pm 10\%$. (2) The relative error due to counting fluctuation was 2 % for 0.01 γ of manganese (2 hrs irradiation). (3) In order to eliminate the influence due to the activity of ⁶⁴Cu, manganese activity should be counted from 1 to 5 hours after the irradiation for two hours.

(Received May 9, 1960)

* 八幡製鉄所技術研究所

** 日本原子力研究所化学部

I. 緒 言

鉄鋼中の Mn の定量は JIS 法として確立されているが、試料重量が 1 mg 程度の極微量の場合や、純鉄の如く Mn 含有量が極めて低い場合には Mn の定量は困難である。さらに鋼中硫化物介在物の分離定量の場合、Mn の定量限界が低いために多量の介在物の電解抽出が必要となり、分析所要時間が長びくこととなる。放射化分析法は特定の元素については検出感度が高いため有用である。純鉄の再結晶化の研究に関連して、純鉄中の Mn, Cu, Ni, Co, As の放射化分析に関する報告⁽¹⁾があるが、この場合は試料を溶解した後、各目的元素の化学分離を行ってから放射能を測定している。

我々は、鉄鋼中微量 Mn の非破壊分析法を検討した。

Table 1 に 10^{13} n/cm² sec の熱中性子線束で 1 時間照射

Table 1 Activation of compositions in steel by neutron irradiation**.

Radioactive Isotope	Amount* of formation dps/g	Type of decay and energy MeV	Half life
⁵⁶ Mn	3.5×10^{11}	β -2.81 γ 0.85, 1.77	2.58 h
⁵² V	5×10^{11}	β -2.5 γ 1.4	3.76 m
²⁸ Al	4.7×10^{10}	β -2.8 γ 1.8	2.27 m
⁶⁴ Cu	1×10^{10}	EC; β -0.57 β +0.657	12.8 h
⁷⁶ As	9×10^9	β -2.96, 2.41, 1.76 γ 0.549, 1.2	26.5 h
¹⁰¹ Mo	1.1×10^9	β -1.2, 2.2 γ 0.191, 0.960	14.6 m
¹⁸⁷ W	9×10^9	β -0.62, 1.33 γ 0.48~0.78	23.9 h
¹⁸² Ta	2×10^8	β -0.51 γ 1.033~1.454	111 d
⁵¹ Ti	9×10^8	β -2.13 γ 0.32	5.8 m
⁶⁵ Ni	7×10^8	β -2.10, 0.60 γ 1.49, 1.12, 0.37	2.56 h
³¹ Si	1.7×10^8	β -1.47 no γ	2.62 h
⁵¹ Cr	6×10^7	EC (γ 0.32)	27.8 d
⁶⁰ Co	5.4×10^7	β -0.306 γ 1.17, 1.33	5.2 y
⁹⁹ Mo	2×10^7	β -1.23, 0.45 γ 0.04~0.78	67 h
⁹⁷ Zr	2×10^7	β -1.91 (γ 1.6)	17 h
⁵⁵ Fe	4×10^5	EC	3.0 y
⁵⁹ Fe	4×10^5	β -0.46, 0.27 γ 1.10, 1.29	45.1 d

* Neutron flux: 1×10^{13} n/cm².sec
Irradiation time: 1hr.

** 木村: 放射線データブック, 地人書館(1957), p.92.

した場合に、元素 1 g 当り生成する放射性核種の量を示した。⁵⁶Mn の生成量は鋼中の他成分の放射性核種の生成量に比してケタ違いに大きい。しかも炭素鋼やステンレス鋼

の成分規格の常識から考えて、Fe, V, As などの諸元素の放射性核種の生成量が、⁵⁶Mn と同程度になる可能性は極めて小さい。ただわずかに Cu の放射性核種の生成を見過してはならない程度であろう。それゆえ鉄鋼試料を放射化した場合、⁵⁶Mn の放射能が共存する他元素の誘導放射能に比してケタ違いに大きいと推定されるので、非破壊的に Mn を定量できるであろう。放射化分析の検出感度は、中性子源の熱中性子線束に比例する。著者らは中性子線束 10^{11} n/cm² sec が得られる JRR-1 (原研 1 号炉) を利用した。

II. 実 験 方 法

1. Mn 標準試料の調製

金属 Mn を当量の特級硝酸に溶解して 1 mg/10 mL の Mn 標準溶液とし、これを 50 ラムダのカーク型マイクロペット (公称誤差 $\pm 1\%$ 以内) か、250 ラムダのマイクロペットにて必要量採取し、約 1 cm² の定量分析用口紙にしみこませた後直ちに赤外線乾燥ランプにて乾燥し、Mn 量が 0.05~50 γ にわたる標準試料を調製した。定量分析用口紙は 2~3 M 硝酸に一昼夜浸漬後、イオン交換純水でよく洗い不純物をできるだけ除いておく。

2. 鉄 鋼 試 料

Table 2 に化学分析値を示した試料を、メトラ微量テンピンで ± 0.01 mg の精度ではかり取る。場合によりこれを一定量の稀硝酸に溶解し、マイクロペットにて必要量採取し、口紙にしみこませることによりヒヨウ量限度以下の鉄鋼を試料とすることもできる。実験順序としては、ヒヨウ量(所要時間 3 min/1 個)を計数の後に行つた方がよい。

3. 炉 内 照 射

Mn 標準体および鉄鋼試料を薬包紙に包み、ポリエチレンシートで全体を包装し、ラビットと称する照射用のポリエチレン製試料容器に入れる。1 個のラビットに入れうる試料数は約 100 個である。ラビットを JRR-1 の気送管に入れ適当時間照射する。照射は K_i の出力が 40 kW (照射位置の熱中性子線束 10^{11} n/cm² sec) の定常状態に達した後行う。照射後包装をとき 10 mm ϕ 約 5 cm 長さのポリエチレン製棒状ふたつきビンに各試料を移しかえる (全所要時間約 200 min/100 個)。

4. 試 料 放 射 能 の 計 数

同一試料を次の 3 種の測定方式で放射能計数を行つた。

(1) RCL 社製 256 チャンネル γ 線スペクトロメーターによつて 100 秒計数し、計数をプリンティングする。全所要時間はサンプル 1 個当り約 5 分である。⁵⁶Mn の 0.85 MeV γ 線のピークの計数より、コンプトン散乱に基づく計数を引く。

(2) 神戸工業製シングルチャンネル γ 線スペクトロメーターで 0.85 MeV のピークを 1 分間計数する。

(3) Phillips 社製ウエル型シンチレーションカウンタ

(1) P. Albert, M. Caron, G. Chaudron: Compt. rend., **236**, (1953), 1030.

一で全放射能を1分間計数する。全所要時間は1個当たり約2分である。

Table 2 Chemical composition of specimens.

Specimen No.	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cu (%)	Ni (%)	Cr (%)
A	0.055	0.37	1.80	0.024	0.006	—	9.50	18.00
B	0.15	0.456	1.36	0.022	0.015	—	0.058	0.270
C	0.20	0.027	0.80	0.007	0.019	—	—	—
D	0.06	0.53	0.50	0.023	0.014	0.137	0.118	13.67
E	0.05	0.013	0.48	0.011	0.017	0.079	0.036	0.021
F	0.12	0.028	0.14	0.012	0.009	—	—	—
G	0.07	0.08	0.17	0.087	0.097	0.14	0.023	0.022
H	0.010	0.008	0.10	0.002	0.008	0.005	—	—
I	0.021	2.73	0.09	0.008	0.018	—	—	—
J	0.010	0.129	0.023	0.016	0.008	0.059	0.036	0.013
K	0.009	0.011	0.004	0.002	0.005	0.004	0.008	0.00

5. Mn 含量の計算

試料の計数率よりバックグラウンドを、Mn 標準体の計数率より同一条件で照射した口紙の放射能をバックグラウンドとして差引く。 ^{56}Mn の半減期は2.58時間であるから、放射能崩壊補正表を作っておき計数率を補正する。種々の Mn 量の Mn 標準試料の計数率から、Mn 量—計数率の検量線を作成する。これを用いて鉄鋼試料の Mn 含有量を求め、試料の重量から Mn 含有 % を逆算する。所要時間は300 min/100 個である。従つて、分析の全所要時間は試料100 個当たり約1000分となる。

III. 実験結果と考察

第一に Mn 標準試料が放射化学的に純粋か、第二に鉄鋼試料の誘導放射能が適当な冷却時間後にはほとんど全部 ^{56}Mn に由来するとみなしてよいか否かを検討するため、照射した Mn 標準試料および鉄鋼試料の γ 線スペクトルを

Fig.1 γ ray spectrum of Mn reference standard and specimen G: 1 hr after irradiation.

および放射能の減衰を追跡した。鉄鋼試料としては Cu/Mn 比の高い鋼種 G と、Cu/Mn 比のそれほど高くない鋼種 H

とを選んだ。照射後1時間冷却した時の Mn 標準試料と鋼種 G の γ 線スペクトルを Fig.1 に示した。 ^{56}Mn のビ

Fig.2 Total radioactivity decay curve.

ーク以外は認められない。放射能の減衰曲線を Fig.2 に示す。Mn 標準試料は24時間内（すなわち放射能が 10^{-3} に減衰するまで）は ^{56}Mn の減衰則に従っているから、実用上 Mn 標準体は純粋な Mn とみなしてよい。鋼種 G および H は、共に照射後5時間程度までは ^{56}Mn の減衰則に

Fig.3 γ ray spectrum of Mn reference standard and specimen G: 22 hrs after irradiation.

従っているとみなしてよいが、その後はより長い半減期の核種の影響があらわれ始め、減衰速度はゆるやかになる。しかもこのずれは Cu/Mn 比がより高い鋼種 G が H に比べて著しい。鋼種 G を照射22時間後に、シングルチャネル γ 線スペクトロメーターでとつた γ 線スペクトルを Fig.3 に示した。 ^{64}Cu は γ 線を放出しないが、陽電子崩壊であ

るので、放出された β^+ が電子と結合して消滅するときに、2 個の 0.51 MeV の γ 線となる。Fig.3 にはこのピークが明らかに認められる。 ^{64}Cu による妨害の程度を明らかにするため、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ より調製した Cu 標準体を、Mn 標準体と同時に照射して、単位重量当りの計数率を比較したところ Cu の比計数率(計数率/単位重量)は Mn の 2.5% であった。この値は Table 1 に示した ^{64}Cu と ^{56}Mn の生成量の比に一致している。従つて、試料中に Mn と Cu が

計数測定までの冷却時間としては 5 時間以内が望ましく、それ以上長い冷却時間をおくと、 ^{64}Cu などによる妨害が著しくなるものと推定される。この点をさらに確かめるため、長期の冷却時間をおくと、みかけの放射化分析値がどのように変化するかを検討した。Table 3 および 4 をみると、22 時間冷却後みかけの放射化分析値は鋼種により異なるが 3~10 倍に増大する。冷却時間が 7 時間程度でも鋼種により増大するものがある。それゆえ冷却時間としては経

Table 3 Results of determination of Mn in steel by activation analysis I.

Specimens No.	Irradiation time	30 min								2 min		
	Cooling time (hr)	0.5~1	2~2.7	4.5~5	1.5~2	2.5~3	4.5~5	5.5~6	22	Weigh of specimen (mg)	1	2~4
	Type of instrument	256	single	single	well	well	well	well	well		256	well
	Weight of specimen(mg)	Mn %	Mn %	Mn %	Mn %	Mn %	Mn %	Mn %	Mn %		Mn %	Mn %
A										4.45	1.20	1.31
〃										4.10	1.13	1.30
B	12.51/100		1.40	1.30	1.34	1.34		1.34	3.2			
C	16.25/100	1.05	0.81	0.75	0.72	0.71	0.72	0.72	2.1	5.05	0.66	0.64
D	0.09	0.45	0.54	0.54					1.11			
E	18.55/100	0.48	0.50	0.47	0.45	0.44	0.44	0.43	1.45			
F	20.13/40	0.139	0.159	0.139	0.149	0.149	0.149	0.149	1.00	8.30	0.120	0.122
G	11.52/20		0.168	0.162	0.174	0.165	0.174	0.174	2.03	8.70	0.151	0.149
H	24.28/20	0.083	0.088	0.086	0.085	0.079	0.079	0.079	0.25			
I	34.50/20		0.104	0.101	0.094	0.095	0.097	0.101	0.65			
J	64.5/20		0.025	0.024	0.025	0.026	0.026	0.027	0.25	47.0	0.026	0.022
K	7.72		0.0046	0.0030	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.043	75.0	0.0044	0.0041

Table 4 Results of determination of Mn in steel by activation analysis II.

Specimens No.	Irradiation time	1 min					
		Cooling time (hrs)					
	Type of instrument						256
	Weight of specimen (mg)						Mn %
		1.6~2.0	2.6~2.9	3.6~4.0	4.6~5.3	6.8~7.5	3.5~4.2
A	1.51	1.85	1.85	1.87	—	1.86	
B	1.02	1.39	1.40	1.40	—	1.35	
C	2.22	0.80	0.80	0.81	0.81	0.77	
D	3.63	0.53	0.50	0.52	0.52	0.52	
〃	3.44	0.54	0.51	0.51	0.51	0.51	
〃	4.00	0.50	0.51	0.50	0.51	0.50	
〃	3.25	0.52	0.51	0.50	0.52	0.50	
E	3.51	0.48	0.48	0.49	0.49	0.49	
F	13.15	0.142	0.142	—	0.146	0.149	
G	10.80	—	—	—	0.165	0.173	0.177
〃	9.27	—	—	—	0.170	0.176	0.179
〃	9.11	0.161	0.164	0.169	0.169	0.171	
〃	8.53	0.176	0.178	0.180	0.180	0.185	
H	15.75	0.082	0.089	0.083	0.080	0.081	
〃	17.65	0.083	0.083	0.084	0.081	0.081	
〃	19.02	0.082	0.081	0.083	0.082	0.083	
〃	13.56	0.085	0.085	0.085	0.085	0.082	
I	15.10	0.092	0.088	0.094	0.097	0.103	
J	46.76	—	—	—	0.023	0.025	
〃	44.70	—	—	—	0.023	0.026	
〃	48.22	0.024	0.024	0.025	0.024	0.027	0.022
〃	48.94	0.023	0.023	0.022	0.042	0.026	0.023
K	295	0.0041	0.0040	0.0041	0.0042	0.0043	
〃	300	0.0042	0.0040	0.0041	0.0041	0.0044	
〃	300	0.0041	0.0042	0.0042	0.0043	0.0046	
〃	297	0.0041	0.0041	0.0042	0.0042	0.0044	

等量存在するとき、照射後 5 時間経過すると ^{64}Cu による計数率は ^{56}Mn の約 7% となる。以上の結果から照射後

験的に 5 時間までが望ましいと認められるので、以下の議論においては冷却時間 5 時間までのデータのみをとりあげて検討する。

放射能測定方式に関して、(a) 256 チャンネル、(b) シングルチャンネル、(c) ウェル型全計数、の 3 法の比較をすると、Table 3 および 4 に示したように、3 法の間に明瞭な差異は認められない。原理的には 256 チャンネル γ 線スペクトロメーターによつて、 ^{56}Mn のピークのみを定量する方法が最も優れているわけであるが、ウェル型シンチレーションカウンタによつて全計数を行つてもほとんど同じ値をうることが認められたのでウェル型全計数を行う方式が、分析所要時間と検出感度の点から望ましい。(後述)

放射化分析値と化学分析値とを比較すると、 $\pm 10\%$ の範囲で一致している。放射化分析値の再現性について Table 3 および 4 を比較すると、試料重量が 10 mg 以下の A, C 試料はバラツキが他の鋼種より著しい。この原因は実験操作の手順に検討を要すべき点があることに気づいた。すなわち Table 3 および 4 の結果は、実験方法の項で述べた方式とはやや異なり、試料を秤量後ポリエチレンシート製の袋に融封入し、照射後これをポリエチレン製棒ビンに移し

たが包装をとき棒ビンに移す際、試料小片がこぼれる可能性があつた。そこで実験操作順序を改め、計数後試料の

ヒヨウ量を行うこととし、試料 ACF よりそれぞれ 6 個の試料をとり、放射化分析の再現性を検討した。Table 5 の

Table 5 Reproducibility of activation analysis.

Specimens No.	Irradiation time		30 sec		Mn % mean value	Mean value and standard deviation
	Cooling time (hrs)		1~1.5	2.0~2.5		
	Type of instrument		well	well		
	Weight of specimen (mg)		Mn %	Mn %		
A-1	2.01	1.93	1.89	1.91	1.81±0.1	
κ-2	1.92	1.87	1.95	1.91		
κ-3	2.56	1.63	1.71	1.67		
κ-4	2.34	1.70	1.70	1.70		
κ-5	1.99	2.07	1.76	1.91		
κ-6	2.66	1.79	1.76	1.77		
C-1	4.20	0.77	0.79	0.78	0.76±0.03	
κ-2	4.50	0.76	0.79	0.78		
κ-3	3.72	0.76	0.77	0.77		
κ-4	4.63	0.70	0.74	0.72		
κ-5	4.49	0.75	0.74	0.74		
κ-6	4.42	0.74	0.75	0.75		
F-1	22.53	0.140	0.138	0.139	0.131±0.005	
κ-2	27.71	0.125	0.126	0.126		
κ-3	29.81	0.126	0.128	0.127		
κ-4	25.53	0.139	0.126	0.133		
κ-5	27.11	0.130	0.140	0.135		
κ-6	28.66	0.126	0.129	0.128		

結果をみるとバラツキは ±10 % 以内におさまっている。予期した如く、包装前のヒヨウ量値は計数後のヒヨウ量値より高く、操作に細心の注意を払っても微量試料移しかえの際飛散するおそれがあり、これが実験誤差の原因となつたことが判明した。

次に放射能計数の精度について述べる。ウエル型シンチレーションカウンターで試料の全放射能を計数するとき、JRR-1 で 1 分照射後 2 時間冷却した場合の計数率は、3500 cpm/γ of Mn である。2 時間照射の場合計数率は約 100 倍となる。ウエル型シンチレーションカウンターのバックグラウンドは 500 cpm 以下であるから、Mn 1 γ の試料を 1 分計数したときの統計的揺動 σ_t は

$$\begin{aligned}\sigma_t &= \sqrt{\sigma_s + \sigma_{B.G}^2} \\ &= \sqrt{3500 + 500/100} \\ &\approx 60 \text{ cpm}\end{aligned}$$

ここで σ_s : サンプル計数の標準偏差

$\sigma_{B.G}$: B.G. 10 分計数の場合の標準偏差

相対誤差は

$$60/3500 < 2\%$$

Mn 0.1 γ の試料の統計的揺動は同様に計算すると、6 % となる。それゆえ、6 % の計数揺動の相対誤差を許すとするれば、1 分照射で 0.1 γ (2 時間照射では 0.001 γ) まで検出可能であり、相対誤差を 2 % 以内におさえるとすれば 1 分照射で 1 γ (2 時間照射では 0.01 γ) まで定量可能である。同様な計算を行うと、シングルチャネル γ 線スペクトロメーターについては、5 % の相対誤差を許すとして 2 時間照射で 0.01 γ まで検出可能であり、1 % 以内におさえるとして 0.1 γ まで定量可能である。256 チャネル γ 線スペクトロメーターについては、6 % の相対誤差で 0.05 γ まで検出可能であり、2 % 以内の相対誤差で 0.5 γ まで定量可能である。このように Mn の定量法としては、既存の他のあらゆる分析法に比較して放射化分析法はその検出感度が著しく高いことを特長とする。

IV. 結 論

鉄鋼中微量 Mn の非破壊分析を目的とし、JRR-1 (熱中性子線束 $10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$) を利用して放射化分析を行い、分析操作法をきめた。結果は次の如くである。

照射後 1~5 時間までの鉄鋼試料の放射能は、ほとんど ^{56}Mn に由来することを γ 線スペクトルおよび放射能の崩壊速度より確かめた。放射化分析値のバラツキは ±10 % 以内であり、放射化分析値と化学分析値との比較もまた ±10 % 以内で一致する。放射能測定をウエル型シンチレーションカウンターで行うと、2 時間炉内照射して、0.01 γ の Mn を 2 % 以下の計数の統計的揺動で測定しうる。分析所要時間は、100 個のサンプルを 1 回で照射する場合、1 個当たり 10 分である。

本研究を行うに当り御指導を賜つた原研の木村健二郎、向坊 隆、大島恵一の諸先生、八幡製鉄技研の武井格道博士、照射の便宜を与えられた JRR-1 管理室の方々に厚くお礼申し上げる。