ニッケル基超耐熱合金の定時間積分-発光分光分析法*

大河内 春 乃** 高 橋 且 征**
鈴 木 俊 一** 須 藤 恵美子**

Haruno Okochi, Katsuyuki Takahashi, Shunichi Suzuki and Emiko Sudo: Emission Spectral Analysis of Nickel-base Superalloys with Fixed Time Intergration Technique. Simultaneous determination of multielements (C, B, Mo, Ta, Co, Fe, Mn, Cr, Nb, Cu, Ti, Zr, and Al) in nickel-base superalloys (Ni: 68~76%) was performed by emission spectral analysis. At first, samples which had various nickel contents (Ni: 68~76%) were prepared by using JAERI R9, nickel and other metals (Fe, Co, or Cr). It was confirmed that in the internal standard method (Ni II 227.73 nm), analytical values of all the elements examined decreased with a decrease of the integration time (ca. 3.9~4.6 s), that is, an increase of the nickel content. On the other hand, according to the fixed time integration method, elements except for C, Mo, and Cr were not interfered within the range of nickel contents examined. A series of nickel-base binary alloys (Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, and W series) were prepared by high frequency induction melting and the centrifugal casting method and formulae for correcting interferences with near spectral lines were obtained. Various synthetic samples were prepared and analysed by this method. The equations of calibration curves were derived from the data for standard samples (JAERI R1~R6, NBS 1189, 1203~1205, and B.S. 600B) by curve fitting with orthogonal polynomials using a computer. For the assessment of this method studied, the F-test was performed by comparison of variances of both analytical values of standard and synthetic samples. The surfaces of specimens were polished with a belt grinder using #80 of alumina or silicon carbide endless-paper. The preburn period and integration one were decided at 5 and 6 s respectively. A few standard samples which gave worse reproducibility in emission spectral analysis was investigated with an optical microscope and an electron probe X-ray microanalyser.

(Received October 29, 1979)

I. 緒 言

近年、原子力、エネルギー、宇宙工学等に関連し、ニッケル基超耐熱合金の材料開発研究が活発に推進され、それと同時に、ニッケル基超耐熱合金分析法の確立が強く要望されている。

従来、ニッケル基合金の多元素同時定量法は、主として、けい光X線分析法^{(1)~(7)}により行われ、発光分光分析法⁽⁸⁾⁽⁹⁾の研究は少ない。その他、ICP⁽¹⁰⁾、グロー放電⁽¹¹⁾による報告が見られる。けい光X線分析法は炭素や微量ホウ素の定量には不適當であるが、発光分光分析法を用いれば、これらの元素を含む多元素同時定量の可能性がある。

小島ら⁽⁸⁾の発光分光分析法はインコネル 713C と 718 を対象として内標準法を用いている。Khrustaleva ら⁽⁹⁾も Ni II 218.6 nm を内標準として分析している。しかし、ニッケル基超耐熱合金には各種の合金が開発されており、かつ、同種類の合金においてもニッケル含有量はかなり異なる場合がある。分析の際、層別検量線を用いるとしても、内標準法は正確度が悪くなることが考えられると同時に、オンラインの電子計算機によるデータ処理において

は、検量線の数は少なく、補正が単純であることが望ましい。

高張ら⁽¹²⁾はステンレス鋼の発光分光分析において、定時間積分法を導入し、試料間の鉄量変化の影響を受けることなく良好な分析結果を得、鋼種によらず検量線を一本化することを可能にした。

本報においては、ニッケル基超耐熱合金に定時間積分法の適用を試みた。定時間積分法の長所は共存元素の影響を比較的明確に把握できることである⁽¹²⁾。ニッケル基超耐熱合金には、アルミニウムやチタンをかなり含有する合金、これらの元素を添加せず、モリブデンにより地を強化する合金等⁽¹³⁾、共存元素の種類や量にかなりの違いがある。このような合金には定時間積分法が適していることが考えられる。

近接線の影響を検討するために、10種類の一連のニッケル基2元系試料(Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W系)と近接線の影響の加減性の確認のために2種類の一連の3元系試料(Ni-Mo-Al, Ni-Nb-Mo系)を高周波溶解遠心鋳造法により作製した。

研究対象としたニッケル基合金のニッケル含有量は、約

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

* The ACS/CSJ Chemical Congress(1979)に発表

68~76% であり, 分析元素は C, B, Mo, Ta, Co, Fe, Mn, Cr, Nb, Cu, Ti, Zr, Al の 13 元素である

II. 実験方法

使用した発光分光分析装置および再溶解装置は前報⁽¹⁴⁾の通りである。発光分光分析条件を **Table 1** に示す。予備放電時間は, 4, 5, 6 秒(積分時間: 5 秒)について検討したところ 5, 6 秒が良い結果を与えた。次に積分時間を 5, 6, 7 秒(予備放電時間: 5 秒)として検討したところ, 6 秒が最良であった。その結果, それぞれ, 5 秒と 6 秒に決定した。これは, 放電曲線の測定からも妥当な結果と思われる。

Table 1 Equipment and experimental conditions.

Spectrometer	Shimadzu, VACUUM QANTORECORDER GVM 100
Excitation source	Shimadzu, HIGH SPEED SOURCE UNIT SG-400 II (low voltage spark)
Electronic console	Shimadzu, RECORDING CONSOLE RE-7 (containing fixed time integration timer)
Electrode	W ϕ 6.2 mm, gap 5.5 mm, cone 30°
Ar gas flow rate and exposure condition	Initial flash period, 15 l/min, 2 s Preburn period, 8 l/min, 5 s Integration period, 8 l/min, 6 s
Belt grinder	# 80 (AA or CC)

研磨材は AA または CC, # 40, 80, 120 を検討したところ, 粒度が細かい方がよい結果を与え, # 40 は特に再現性が不良であった。作業性を考慮して # 80 を使用することにした。

Table 2 Standard samples and samples prepared for this study.

Standard samples		
NBS	1189	(Nimonic 80 A)
NBS	1203~1205	(Inconel 713)
JAERI	R 1~R 3	(Inconel X 750)
JAERI	R 4	(Inconel 713)
JAERI	R 5, 6	(Inconel 600)
B.S.	600 B	(Inconel 600)
Ni-base binary alloys		
Ni-Al	(Al : 0.50~10.0%)	
Ni-Si	(Si : 0.21~2.9%)	
Ni-Ti	(Ti : 0.19~2.7%)	
Ni-Cr	(Cr : 0.50~25.4%)	
Ni-Mn	(Mn : 0.08~4.02%)	
Ni-Fe	(Fe : 0.19~17.6%)	
Ni-Co	(Co : 0.14~20.0%)	
Ni-Nb	(Nb : 0.70~3.0%)	
Ni-Mo	(Mo : 0.20~12.0%)	
Ni-W	(W : 0.06~17.9%)	
Ni-base tertiary alloys		
Ni-Mo-Al	(Mo : 1.0~6.0%) (Al : 1.0~6.0%)	
Ni-Nb-Mo	(Nb : 1.20%) (Mo : 0.19~11.8%)	

各種分析条件の検討には, **Table 2** に示す標準試料を使用した。近接線の影響の検討のため, **Table 2** に示す 10 種類のニッケル基 2 元系試料をそれぞれ 6~8 個ずつ高周波溶解遠心鑄造装置(脱酸剤なし, 40 g)で作製した。また, 近接線の影響の加成性の確認のために, Ni-Mo-Al 系(Mo, 1, 2, 4, 6% に対し, 各々 Al 1, 2, 4, 6% を含む計 16 個)と Ni-Nb-Mo 系(Nb : 1.2%, Mo : 0.19~11.9% の計 5 個)を同様に調製した。さらに, 後述のごとく, モリブデンが 9 分析線に対して影響するため, モリブデン量を 0~11.9% まで変化させた 5 個の合成試料を作成した(原料: JAERI R6, Ni-Zr, Ni-B, Ni-Mo, Co, Al)。モリブデンの変化分の補正はニッケル量の変化で補った(Ni : 69.1~81.0%)。

これらの試料と Ni-Mo 2 元系試料を比較測定し, モリブデン量の与える影響が同じことを確認した。

チタン, クロム, ジルコニウム, ニオブ, モリブデン, タングステンの高融点金属は, あらかじめ, アルゴンアーク溶解法でボタンインゴットまたは ϕ 1.2 mm の棒状のニッケル基 2 元系合金(Ti : 20%, Cr : 54.5%, Zr : 10%, Nb : 15%, Mo : 30%, W : 14.5%)を作製した。調製した各種合金は湿式分析法, けい光 X 線分析法, 電解鉄希釈法⁽¹⁵⁾等で含有量を確認した。炭素含有量は燃焼-赤外線吸収法により定量した。

確立した定時間積分法の評価には合成試料(原料: JAERI R6, R9, ニッケル基母合金等)を調製し, それらの分析結果を既報⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾の方法により F -検定した。

なお, クロム分析線(Cr II 298.92 nm)の測定は, 測定精度が不良であったため, 定時間積分タイマーを使用せず, 内標準法で測定し, 積分時間 6 秒に換算した値を用いた。

III. 内標準法および定時間積分法におけるニッケル量の影響

使用した標準試料中のニッケル含有量は 67.5% から 75.5% まで変化する。そこで, 他の合金元素量は一定でニッケル量のみ 68~76% まで変化する試料を作成した。JAERI R9 5.00 g と Ni-Cr 合金(Cr : 54.5%) 6.42 g に, ニッケルを 11.6~13.6 g まで変化して加え, 変化分を Fe,

Co, Al あるいは Cr, 2.0~0 g で補う 4 種類の試料(全量 23 g)を 5 個ずつ再溶解した。

始めに、内標準法(NiII 231.60 nm)で測定した。結果を Fig.1 に示す。試料はニッケル量の変化分を鉄で補正したものである。いずれの分析線もニッケル量の増加と共に読みが直線的に減少した。すなわち、積分時間が 4.5 秒から 3.9 秒まで直線的に減少した結果である。なお、CoII 258.03 nm には FeII 258.03 nm の近接線があり、この試料では影響を受け、勾配が急となっている。定量値に換算した例を示すと、クロムは 18.7~16.9%, モリブデンは 2.27~2.12%, ホウ素は 0.0004% から 0%, 銅は 0.0007~0.0003% の違いが出てくる。内標準として NiII 227.73 nm を用いた場合も、同様な傾向を示した。

Samples { JAERI R9 : 500g
Ni-Cr(Cr:45.5%) : 6.42g
Ni : 11.6~13.6g
Fe : 2.0~0g

Fig.1 Internal standard method.

定時間積分法による結果を Fig.2 に示す。ニッケル量の変化分をクロムで補った試料によるものである。本試料はニッケル量 58~76% まで変化させ、Fig.2 には 60% からの結果を示した。MoII 202.03 nm, C I 165.81 nm および CrII 298.92 nm の各分析線はニッケルの近接線

Fig.2 Fixed time integration method.

(202.097, 202.128, 165.610, 298.805 nm)のため、ニッケル量の増加と共に発光強度は増加した。それ以外の分析線はニッケル量の影響を受けず非常に良好な結果を与えた。

Mo, C, Cr の各分析線に関し、さらに、ニッケル量の多い試料を作成し、その影響を調べた。試料は JAERI R9 3.00 g にニッケル 18.5~22.0 g を変化して加え、変化分はコバルト 3.5~0 g で補正して再溶解した(全量 23 g)。定時間積分法で測定した結果を Fig.3 に示す。ニッケル量の多い領域では、一定値を示すことが判明した。この事実は、各分析線に対し、ニッケル基 2 元系試料を用いて、近接線の影響を検討することの可能性を示すものと判断した。

Fig.3 Effect of the amount of nickel in the range of high content.

IV. 近接線の影響

10 種類のニッケル基 2 元系試料を用いて、Table 3 に示す各分析線における近接線の影響を検討した。標準試料により検量線を作成する感度に調節し、発光強度の読みの増加を測定した。例として、ZrII 339.20 nm における妨害元素の影響を Fig.4 に示す。Ni-Mo 系の試料の場合はモリブデン量の増加と共に読みが増加している。Ni-Cr 系試料も増加の傾向を示したが、この程度では実際には測定誤差範囲である。Fe, Ti, Nb その他 5 元素は全く影響を与えなかった。

各分析線に対する妨害元素は Table 3 の通りである。カッコに示した元素は、使用した標準試料中の含有量では、影響が無視できることを示す。なお、発光強度の読みと妨害元素量との間は直線関係を示した。C I 193.09 nm はアルミニウムの妨害が大きくニッケル基超耐熱合金の場合是不適当である。

つぎに、Ni-Mo-Al 系試料を用いて、Zr, Fe, Nb, Cu, B, Co の各分析線に対する影響を検討した。モリブデンのみが影響する分析線は Ni-Mo 系の 2 元系試料を用いた場合と同じ結果が得られた。モリブデンとアルミニウムが影響するホウ素の分析線においては、2 元系試料で測定し

Table 3 Formulae for correcting interferences.

Ti II 337.22**	C I 165.81	Fe II 271.44	Mn II 293.31
none	$\Delta C=0.00076 \text{ Ni}^*(\%)$	$\Delta Fe=0.146 \text{ Co}(\%)$ $\Delta Fe=0.035 \text{ Mo}(\%)$	$[\Delta Mn=0.0013 \text{ Mo}(\%)]$
Zr II 339.20	Al I 396.15	Mo II 202.03	Cr II 298.92
$\Delta Zr=0.0097 \text{ Mo}(\%)$	$\Delta Al=0.027 \text{ Mo}(\%)$	$\Delta Mo=0.0255 \text{ Ni}^*(\%)$ $[\Delta Mo=0.0066 \text{ W}(\%)]$	$\Delta Cr=0.039 \text{ Ni}^*(\%)$ $\Delta Cr=0.160 \text{ Mo}(\%)$
Nb II 319.50	Cu I 327.40	B I 182.64	Co II 258.03
$\Delta Nb=0.057 \text{ Ti}(\%)$ $\Delta Nb=0.0042 \text{ Mo}(\%)$	$\Delta Cu=0.0030 \text{ Nb}(\%)$ $\Delta Cu=0.0012 \text{ Ti}(\%)$ $\Delta Cu=0.00049 \text{ Mo}(\%)$ $[\Delta Cu=0.00032 \text{ Co}(\%)]$	$[\Delta B=0.0013 \text{ W}(\%)]$ $\Delta B=0.00033 \text{ Ti}(\%)$ $\Delta B=0.00033 \text{ Al}(\%)$ $\Delta B=0.00029 \text{ Nb}(\%)$ $\Delta B=0.00022 \text{ Mo}(\%)$ $[\Delta B=0.00010 \text{ Co}(\%)]$	$\Delta Co=0.0012 \text{ Nb}(\%)$ $\Delta Co=0.0077 \text{ W}(\%)$ $\Delta Co=0.0035 \text{ Mn}(\%)$ $\Delta Co=0.0024 \text{ Mo}(\%)$ $\Delta Co=0.0029 \text{ Cr}(\%)$ $\Delta Co=0.0013 \text{ Fe}(\%)$
Ta II 240.06			
$\Delta Ta=0.0071 \text{ Fe}(\%)$ $\Delta Ta=0.0044 \text{ W}(\%)$ $\Delta Ta=0.0037 \text{ Co}(\%)$			

Ni*=Ni(%) - 65(%)

** nm

[] : negligible in this study

Fig.4 An example of measurement of interferences with nickel-base binary alloys.

た結果に対し、加成性が成り立つことを確認した。

また、Ni-Nb-Mo 系試料と Ni-Mo 系試料を用いてニオブの分析線に対するモリブデンの影響を調べたところ、同じ勾配を示した。さらに、モリブデンが他の元素に比較し、多くの分析線に影響を与えるため、II. で記述したモリブデン変化合成試料を Ni-Mo 系試料と共に、各分析線に関し発光分析したところ、両者は同程度の影響を与えることを確認した。

以上の測定値を用いて、近接線による影響の補正式を算出した。算出方法は次の通りである。2 元系試料と同時に測定した標準試料の発光強度の読みに対し、共存元素の影響を 2 元系試料の結果より補正し、その補正值を用いて検量線を作成する。これより、2 元系試料の測定値を目的分析元素量に換算する。それと妨害元素量との関係式を 1 次

回帰式として求める。その結果は Table 3 の通りである。ニッケルが影響する場合は、II. で記述したニッケル量変化の試料を用いて測定し、ニッケル量 65% を基準に補正式を作成した。また、クロム分析線に対するモリブデンの影響に対する補正式は標準試料より算出した。

V. 検量線の分散に対する補正の効果

Table 3 に示した補正式を用いて標準試料を補正すると検量線が良好になる。Fig. 5 に Zr II 339.20 nm の検量線の例を示す。モリブデンを含む NBS 1203~1205 および JAERI R4 を補正すると○印が●印に移動し、特にジルコニウム低含有量領域の直線性が非常に良好になることが分る。

検量線を作成するにあたり、同一データを使用し、補正しない場合と補正した場合の不偏分散の平方根を計算した結果を Table 4 に示す。不偏分散の平方根は正確度のため

Fig.5 Calibration curve of Zr II 339.2 nm.

Table 4 Accuracies of analytical results of standard samples.

	Content (%)	n	Order of c.c.	σ_d	
				Uncorrected	Corrected
C	0.003~0.15	11	2	0.0029	0.0023
B	0.003~0.012	6	1	0.00081	0.00026
Mo	0.1~5.75	6	3	0.024	0.0080
Ta	0.01~0.67	7	2	0.021	0.014
Co	0.01~0.39	8	1	0.0083	0.0028
Fe	0.2~9.12	7	2	0.096	0.047
Mn	0.08~0.82	11	2	0.012	0.010
Cr	11.9~20.3	9	2	0.29	0.071
Nb	0.7~2.1	6	3	0.025	0.013
Cu	0.003~0.15	7	3	0.0040	0.0011
Ti	0.2~2.75	11	3	0.032	—
Zr	0.02~0.46	7	3	0.0069	0.0026
Al	0.1~6.68	11	3	0.019	0.022

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum (x - x_i)^2}{n-1}}, \text{ where } x \text{ is certified value and } x_i \text{ is analytical value.}$$

やすと考えられる⁽¹²⁾。検量線は電算機を用いて多項式近似で求めた。多項式の次数は表中に示してある。この検量線の式に関し、データがどの程度分散しているかを求めた。ほとんどの分析線に対し、補正した方がより良い結果を与えている。チタンは近接線による妨害がなく補正の必要がない。アルミニウムの場合は、この程度の違いは補正により悪くなったとは判断されない。なお、クロムの場合は、JAERI R4 と B.S.600 を除外し、ニオブの場合は NBS 1205 を除いて計算した。

VI. 金属組織写真

発光分光分析の際、JAERI R3, R4, NBS 1205 が測定値にばらつきが多いことを認めた。その原因を調べるために金属顕微鏡写真を撮影した。その結果を **Photo.1** に示す。

す。JAERI R1, R6 および NBS 1204 は良好なくり返し精度を与えた標準試料である。

JAERI R3 は介在物を巻き込み、それらが加工方向に連なっている。JAERI R4 にはかなり大きな析出物の存在が認められる。NBS 1205 は鑄造欠陥のヘヤクラックが多数見られる他、沢山の酸化物と思われる黒色部分が存在する。NBS 1204 もヘヤクラックが認められるが NBS 1205 に比較すると、全体として、均一性はかなり良好である。JAERI R1 と R6 は試料としては特に問題は見当たらない。

JAERI R4 に比較的大きな析出物が認められたので、X 線マイクロアナライザーによる観察を行った。その結果を **Photo.2** に示す。析出物は、Nb, Zr, Mo よりなる炭化物と思われる。クロムおよびアルミニウム (**Photo.2** には示さず) は析出物上にはほとんど認められない。

他の標準試料に比較すると、JAERI R3 は Nb, Ta, Mn, Co, B, Ti 等に、JAERI R4 は、Mo, Nb, Zr, Al, B, Co 等に、NBS 1205 は Mo, Nb, Zr, Ta 等に再現性の不良を認めた。その他、JAERI R4, NBS 1205 は検量線からのずれが観察される場合があった。金属組織に原因があると推察した。

VII. 合成試料の分析

確立した本法の評価のために、合成試料を作製し分析した。合成試料の作成には、チップ状の JAERI R6 と R9 および金属ニッケル (Ni: 99.97%) を種々の割合で混合し、脱酸剤を加えずに再溶解した。ニッケル含有量が 67.2% から 77.0% までの 9 個の試料を作成した。炭素含有量は燃焼-赤外線吸収法により分析した結果、計算量の炭素を含むことを確認した。マンガン量は湿式分析で定量した。その他の元素は母材からの計算量を含有量とした。合成試料の分析値を F 検定した結果を **Table 5** に示す。検量線

Photo.1 Microstructures of nickel-base superalloys.

(a) JAERI R1, (b) JAERI R3, (c) JAERI R6,
(d) JAERI R4, (e) NBS 1204, (f) NBS 1205

Photo.2 Electron and X-ray scanning micrographs of JAERI R 4.

Table 5 F -test for the difference in variance between standard and synthetic samples.

	Content (%)	Order of c.c.	$\sqrt{V}$				F_0	$F_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2.5\%)$
			Standard	ϕ	Sample	ϕ		
C	0.027~0.039	2	0.0023	7	0.0046	6	4.11	5.12
B	0.0001~0.0003	1	0.00022	4	0.00012	7	3.38	5.52
Mo*	0.77~5.41	2	0.18	3	0.092	6	3.85	6.60
Co	0.011~0.42	2	0.0025	5	0.0057	2	5.22	8.43
Fe	8.5~11.5	2	0.047	4	0.065	6	1.92	9.20
Mn	0.17~0.63	2	0.010	8	0.013	6	1.64	4.65
Cr	8.5~18.1	2	0.081	7	0.15	6	3.67	5.12
Cu	0.034~0.10	3	0.0011	3	0.0014	4	1.67	15.1
Ti	0.003~0.49	3	0.032	7	0.016	5	4.06	6.85

$$\sqrt{V} = \sigma_d, F_0 = V_1/V_2 (V_1 > V_2)$$

* The calibration curve was made with the synthetic samples.

は標準試料を用いて多項式近似で求める。次数は Table 5 に示す。それに関して、標準試料と合成試料の分析結果の不偏分散の比(F_0)を求め F 検定を行った。いずれの場合も、 F 表より求めた $F_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2.5\%)$ の F 値より小さく、有意水準 5% で両者の分散に差がないと結論された。正確度

($\sqrt{V}$) も十分小さく満足すべき結果である。なお、モリブデンの場合は標準試料の数が少ないため、検量線の式は合成試料の測定値より求めた。標準試料の正確度がかなり不良である。JAERI R4, NBS 1203~1205 が若干高値を与えた。これは VI. で観察した金属組織に一因があると思われる。

つぎに, Ta, Nb, Zr, Al 分析用合成試料として JAERI R9 と各種ニッケル基 2 元系合金および金属ニッケルを種々の割合で混合再溶解して作製した。また, 前記の合成試料中のホウ素含有量が少ないので, ホウ素分析用合成試料を JAERI R6 に Ni-B 合金 (B: 0.80%) を添加して作成した。これらの分析結果を Table 6 に示す。化学分析値とよく一致した結果が得られた。

Table 6 Analytical results of synthetic samples.

No	Element determined	C.A. (%)	QV. (%)	d (%)
1	Ta	0.16	0.16	0
2		0.34	0.33	-0.01
3		0.43	0.41	-0.02
4	Zr	0.019	0.019	0
5		0.032	0.032	0
6		0.085	0.086	+0.001
7	Al	0.76	0.76	0
8		4.40	4.42	+0.02
9		5.68	5.58	-0.10
10	Nb	1.35	1.34	-0.01
11		1.76	1.76	0
12		2.06	2.07	+0.01
13	B	0.0016	0.0016	0
14		0.0040	0.0039	-0.0001
15		0.011	0.011	0

VIII. 結 言

(1) ニッケル基超耐熱合金 (Ni: 68~76%) 中 C, B, Mo, Ta, Co, Fe, Mn, Cr, Nb, Cu, Ti, Zr, Al の定時間積分-発光分光分析法を確立した。

(2) 定時間積分法によると, ニッケルの近接線の影響を受ける C, Mo, Cr 以外の分析線は, ニッケル量 58~76% において一定値を示した。

(3) 内標準法によると, 検討した全ての分析線がニッケル量の影響を受けた。

(4) 10 種類の一連のニッケル基 2 元系試料 (Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W 系) を高周波溶解遠心 casting により作製し, 近接線の影響の補正式を求めた。

(5) 2 元系試料の他, 3 元系および多元系試料による補正式の確認を行った。

(6) 検量線は多項式近似で電算機で求め, 不偏分散の平方根を算出することにより, 補正の効果を調べた。

(7) 各種合成試料を作製し, 分析したところ, 満足すべき結果が得られた。

(8) くり返し精度の悪い標準試料の組織写真を観察し, 組織に一因のあることを認めた。

組織観察にあたり, 本研究所の鉄鋼材料研究部の板垣彦彦主任研究官に御指導いただいた。

ニッケル基母合金の作成に際しては, 工業化研究部溶解圧延室 菅 広雄氏に大変御協力をいただいた。

また, EPMA 写真撮影は金属物理部分析室 本間一広氏に, 炭素分析は金属化学部分析室 伊藤真二氏に御助力をいただき, 湿式分析, けい光 X 線分析は金属化学部分析室の皆様の御協力をいただいた。

ここに深甚なる感謝の意を表します。

文 献

- (1) S. D. Rasberry and K. F. J. Heinrich: Anal. Chem., **46**(1974), 81.
- (2) K. F. J. Heinrich and S. D. Rasberry: Advance in X-ray anal., **17**(1974), 309.
- (3) T. Shiraiwa and N. Fujino: X-ray spectrom., **3**(1974), 64.
- (4) J. M. Griffiths and H. R. Whitehead: ibid., **4**(1975), 178.
- (5) V. E. Caldwell: ibid., **5**(1976), 31.
- (6) A. R. Hawthorne and R. P. Gardner: Anal. Chem., **48**(1976), 2130.
- (7) 日本原子力研究所報告, No. 1249 (1977), 230.
- (8) 小島 光, 布施信三, 茂木 一: 石川島播磨技報, **15**(1975), 347.
- (9) L. A. Khrustaleva, N. A. Danilova and L. V. Markova: Zavod. Lab., **39**(1973), 1468.
- (10) B. T. N. Newland and R. A. Mostyn: Matl. Qual. Assur. Dir., Engl. Rep., R242 (1976).
- (11) C. J. Belle and J. D. Johnson: Appl. Spectrosc., **27**(1973), 118.
- (12) 高張友夫, 山本佳博, 山藤嘉久: 鉄と鋼, **62**(1976), 238.
- (13) 日本金属学会: 「耐熱合金」, (1973), 73.
- (14) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **43**(1979), 146.
- (15) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **41**(1977), 492.
- (16) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **42**(1978), 409.