

本資料は 2001.6月6日付で登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

## ジルコニウム合金の分析(Ⅰ)

2.5%Nb-Zr合金の標準試料の製作と迅速機器分析の検討

Analysis of Zirconium Alloys

Preparation of 2.5% Nb-Zircaloy Standards and Some  
Investigations on Rapid Instrumental Analysis

1973年5月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



ジルコニウム合金の分析  
2.5%Nb-Zr合金の標準試料の製作と迅速機器分析の検討

実施責任者 堤 健一(技術部分析課)  
報告書 大内義房( " )  
鈴木 猛( " )  
岡本正文( " )  
辻 信雄(現再処理分析機器課)  
和地 勇( " )  
池田 久( " )

期 間 1970年7月 ~ 1973年2月

目 的 2.5%Nb-Zr合金の迅速分析を行なうための機器分析用標準試料の製作と迅速機器分析の検討

要 旨 新型転換炉の被覆管、圧力管、カンドリヤ管などに用いられる炉材料として重要な2.5%Nb-Zr合金の機器による迅速分析法を確立するため、迅速機器分析に必要な標準試料を製作して分析法の検討を行なった。得られた要点は次のとおりである。

- (1) 製作計画に基いて、Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Hf, Sn, Tiの9元素の濃度に変化をもたせた機器分析用の2.5%Nb-Zr合金の標準試料を調製した。
- (2) 3社分析技術研究会の共同分析によって分析法を検討し、標準試料の表示値を決定した。
- (3) 表示値が決定された標準試料を用いて、発光分光分析および螢光X線分析の迅速機器分析を検討し、満足すべき結果を得た。

## 目 次

1. まえがき	1
2. 標準試料の製作	1
2.1 ジルコニウム-ニオブ合金の規格と製作計画	1
2.2 標準試料の製作工程	3
2.3 分析試料の採取位置	4
3. 標準試料の表示値決定	4
3.1 均一性試験と分析方法	4
3.2 均一性試験結果	6
3.3 共同分析と表示値	8
4. 機器分析への適用	9
4.1 発光分光分析法	9
4.1.1 低電圧スパーク「L . V . S」法の分析手順	9
4.1.2 2.5% Nb-Zrを標準試料としたときの分析値	17
4.2 融光X線分析法	18
4.2.1 直接法の分析手順	18
4.2.2 2.5% Nb-Zrを標準試料としたときの分析値	23
5. 結び	23
6. 参考文献	24
7. 付録	25
7.1 オゼナイト合金標準試料の製作	25
7.2 分析試料の採取位置	26
7.3 オゼナイト合金分析結果表	27

## 関係者および実験担当者

### 技術部 分析課

堤 健一	照沼 友之
本山 茂二	近藤 獻
朝倉 祥郎	岡本 正丈
大内 義房	酒井 文明
鈴木 猛	寺門 茂
落合 健一	加藤木 賢
平野 治	重本 幹男

### 再処理建設部 分析機器課

辻 信雄  
和地 勇  
池田 久

### ウラン濃縮部開発部

佐藤 均

### 本社 核燃本部

湯沢 照市

## 1. まえがき

我が国における原子力発電の開発は、最近急速に発展しつつある。動力炉・核燃料開発事業団が開発を進めている新型転換炉材料としてジルコニウム-ニオブ合金が用いられている。この合金は2.5%のニオブを含む合金で、化学的成分組成にはきびしい規格が定められている。従ってジルコニウム合金の分析方法の確立が望まれ、ジルカロイ分析専門部会において分析方法の開発と標準試料の試作が行われ、現在その標準試料が日本原子力研究所よりJAERI-Zシリーズとして一般にも市販されているが、このものには2.5%Nb-Zr合金標準試料の主成分であるニオブと鉄だけが表示されているにすぎない。炉材料としての受入検査および材料試験に伴い、合金成分と不純物元素の表示値の決定された標準試料が必要とされる。この合金成分の分析方法として化学分析法があり、いくつかの方法が報告され、当技術部分析課においても「技術レポートN 841-72-21」にジルコニウム合金の分析法として報告されている。

しかし有効な分析体系を確立するには機器分析法の積極的な活用が望まれる。この機器分析法である螢光X線分析法や発光分光法などには表示値既知の標準試料がなければその機能を発揮することができない。そこで我々はこの機器分析法を活用するために2.5%Nb-Zr合金中のAl, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, SiおよびTiの9元素の濃度を変化させた標準試料の系列を作製することにした。標準試料の製作は、これらの添加元素が極めて少量であるため、技術的に常に困難であったが蒸気圧の高いマンガンを除けばほぼ満足すべき標準試料を製作することができた。また、標準試料の表示値を決定するにあたっては動燃・住金・神鋼の3社で分析技術研究会を発足させ、ジルコニウム合金の分析方法の開発を兼ねて3社で共同分析を行ない、標準試料の表示値を決出した。この表示値を用いて螢光X線分析法、発光分光分析法に応用した結果、満足すべき成果が得られた。

## 2. 標準試料の製作

### 2.1 ジルコニウム-ニオブ合金の規格と製作計画

ジルコニウム-ニオブ合金を新型転換炉材として使用する場合、材料としての核特性、金属学的特性および検査法の限界などからATR購入規格値が定められている。これらの規格値と機器分析法を利用するときの測定範囲などを考慮して、表-2に示すような製作目標値を定めた。

標準試料の製作には、不純物の少いスポンジ状の高純度原子炉級ジルコニウムを使用した。NZ-1は不純物無添加の2.5%Nb-Zr合金であるが、NZ-2~4は不純物添加合金で、添加元素および添加量は表-2に示すとおりである。

表-1 ATR原型炉用圧力管・カランドリア管購入仕様書

(43年度)

Impurity	Maximum(ppm)	Impurity	Maximum(ppm)
Nb	2.4~2.8%	Mn	50
Al	75	Mo	50
B	0.5	Fe	1,500
Cd	0.5	Ni	50
C	500	O	1,500
Co	20	Sn	20
Cu	50	Cr	150
Hf	200	N	80
V	50	Si	120
H	25	Ti	50
Pb	130	W	100
Mg	20	U	3.5

表-2 Zr-2.5Nb合金標準試料製作目標値

Sample Impurity %	NZ-1	NZ-2	NZ-3	NZ-4
Nb (%)	2.5	2.5	2.5	2.5
Al (ppm)		10	20	30
Cr		50	100	150
Cu		20	40	60
Fe		300	600	900
Hf		40	80	120
Mn		5	10	15
Ni		2.5	5.0	7.5
Sn		2.5	5.0	10.0
Ti		1.0	2.5	5.0
Sponge Zirconium Base				

製作にあたっては下記のようなスケジュールのもとで製作仕様を決め、住友金属工業株式会社中央研究所に発注を行なった。

S 45 年 7 月 → S 46 年 3 月 → S 47 年 7 月

発注 製作完了 表示値決定

(1) 形状および数量

重量 : 5 Kg / 1 試料 × 4 段階

形状 : 直径 40 mm

長さ 150 mm × 4 個 / 1 試料、計 16 個製作

(2) 合金試料の名称および番号

本合金試料を NZ と称し、番号を NZ - 1, 2, 3, 4 とする。

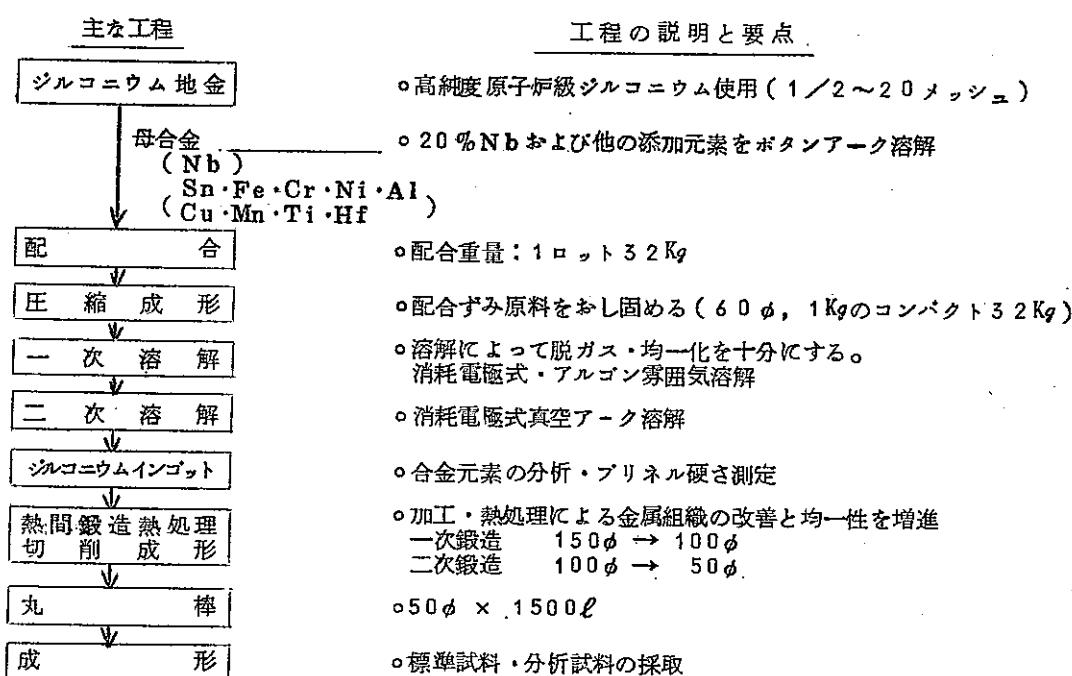
(3) 合金試料の添加元素と濃度は表-2 に示すとおりのものを目標とする。

## 2.2 標準試料の製作工程

製作にあたっては、わが国において代表的なジルコニウム合金の製作メーカーである住友金属中央技研に製作契約を結んだ。

図 1 に示す製造工程に従って製作した。ジルコニウム地金は高純度の原子炉級ジルコニウム・スポンジを、添加元素についてはできるだけ不純物の少い金属を用い、消耗電極式真空アーク溶解法によって 4 段階の試料を製作した。製作した標準試料の製品は 40 φ × 600 ℥ mm に成形加工し、これらを NZ - 1 ~ 4 とした。

図-1 Zr-2.5%Nb 合金標準試料製造工程



### 2.3 分析試料の採取位置

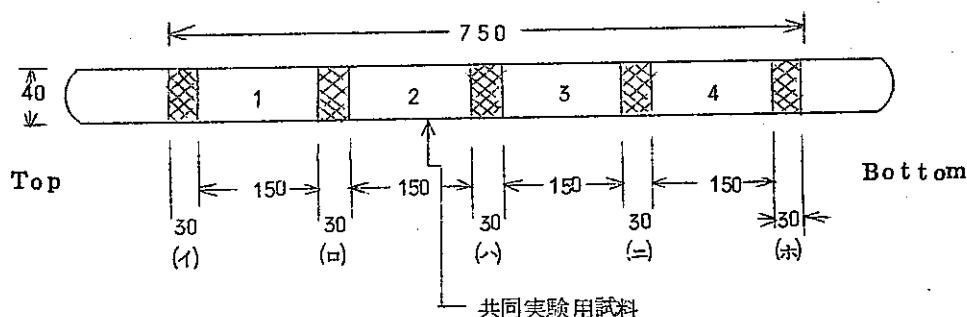
標準試料は均一でなければならないことから、製品の均一性試験を行なうため図-2に示すようにTopとBottom側の部分を除いた中心部750mmの間を4等分し、同図に示すようにイ～ホの斜線の5点を旋盤でターニング状に切削したのち、チップにしたもの均一性試験用試料とした。

なお、動燃ならびに炉材料メーカーである住金および神鋼の3社で、ジルコニウム合金等の分析技術交流と標準試料の表示値を決定するため、3社分析技術研究会を発足させて共同実験を行うことになり、化学分析、蛍光X線、分析および発光分光分析用の試料を図-2のような個所から採取して各社に配布して共同分析を行った。

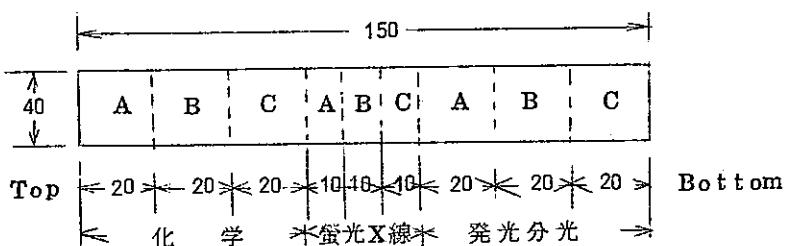
図-2 分析試料採取位置

(1) 均一性試験用試料(NZ-1～NZ-4)

単位:mm



(2) 共同実験用試料(NZ-1～NZ-4)



### 3. 標準試料の表示値決定

#### 3.1 均一性試験と分析方法

製作された標準試料の表示値を決定するためには、まず均一性について試験しなければならない。図-2に示す採取位置の試料を表-3に示す分析方法に従って化学分析を行ない、表示値決定の共同分析に先だって均一性試験を試みた。この分析方法は、すでに技術レポート

ト( N 841-72-21 )にシリコニウム合金の標準分析法として詳細に記されている。また、化学分析法と平行して機器分析法でも分析を行なって比較検討し、均一性についての判断資料とした。

表 - 3 分析方法一覧表

分析所	分析元素	分析方法	適用範囲(ppm)	試料量(g)	溶解法
P・N・C A社 B社	Nb	過酸化水素光度法	0.05~5%	Nb 0.1~4mg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HClO <sub>4</sub>
		"	"	"	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		"	"	"	"
P・N・C " " A社 B社	Al	陰イオン交換分離-原子吸光法	10~100	1.0	HF, HNO <sub>3</sub>
		クップロン抽出-オキシン光度法	10~150	2.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		"	"	"	HF, HNO <sub>3</sub>
P・N・C A B	Cr	ジフェニルカルバジド光度法	10~150	1.0	ほうふつ酸, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		"	"	"	"
		"	"	"	"
P・N・C A社 B社	Cu	DDTC抽出-光度計	5~100	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>
		DDTC-酢酸アルミ抽出光度法	"	2.0	ほうふつ酸
		DDTC抽出-原子吸光法	2~200	1.0	HF, HNO <sub>3</sub>
P・N・C A社 B社	Fe	オルトフェナントロリン光度法	20~250	0.25~ 0.50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub>
		"	"	"	ほうふつ酸
		"	"	"	"
P・N・C " " A社 B社	Mn	DDTC抽出-原子吸光法	2~40	2.0	HF, HNO <sub>3</sub>
		過よう素酸酸化光度法	5~500	2.0~5.0	ほうふつ酸, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		"	"	"	"
		DDTC抽出-原子吸光法	2~40	2.0	HF, HNO <sub>3</sub>
P・N・C A社 B社	Ni	ジメチルグリオキシム抽出光度法	5~100	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HClO <sub>4</sub>
		"	"	"	ほうふつ酸
		"	"	"	"
P・N・C A社 B社	Sn	よう化物抽出-オキシン抽出光度法	5~100	0.5~1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HClO <sub>4</sub>
		"	"	"	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		"	"	"	"
P・N・C A社 B社	Ti	イオン交換分離-スルホサリチル酸 光度法	3~80	1.0	HF, HNO <sub>3</sub>
		"	"	"	"
		"	"	"	"
P・N・C A社 B社	Hf	発光分光・螢光X線分析			
		"			
		"			

## 3.2 均一性試験結果

図-2に示すように、均一性試験用分析試料は1つの標準試料を4等分したイ～ホの5点について3個のくり返し( $n=3$ )を入れた計15個で、このものの化学分析を行って均一性を調べた。

この結果の平均値、標準偏差、変動係数は表-4に示したとおりである。この中でHf分析の標準偏差が特に大きいが、これは分析方法に問題があると考えられるので、今後分析方法を再検討して均一性を確かめたい。Mnは蒸気圧の高い元素のために製作目標値からはずれているが、Nb, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Sn, Tiの8元素についてはいずれもその分析値が化学分析の許容誤差の範囲内にあり、分析法の精度、感度等から考えて満足できる均一性を有し、偏析はないものとしてよいことが分る。また、製作目標値に近い結果を得ており、標準試料の製作についてはほぼ所期の目的が達せられた。

表-4 均一度試験結果

NZ	元素	Nb	Al	Cr	Cu	Fe	Hf	Mn	Ni	Sn	Ti
NZ 1	分析数 (ppm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	平均値	2.63	52.0	134.9	11.0	0.079	64.1	18.0	4.5	3.0	4.4
	標準偏差	0.024	3.46	1.39	1.27	0.003	10.64	2.01	0.62	0.73	0.72
	変動係数(%)	0.90	6.66	1.03	11.50	4.20	16.59	11.11	13.64	24.33	16.06
NZ 2	分析数 (ppm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	平均値	2.65	63.6	181.6	42.1	0.116	114.7	19.7	31.2	25.9	15.3
	標準偏差	0.026	2.68	4.57	1.48	0.003	10.19	1.58	0.91	1.09	1.14
	変動係数(%)	0.98	4.21	2.52	3.52	3.10	8.88	8.02	2.91	4.20	7.40
NZ 3	分析数 (ppm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	平均値	2.62	73.5	229.5	53.7	0.143	148.1	23.9	55.7	52.5	31.1
	標準偏差	0.024	5.36	3.40	2.33	0.003	9.02	2.90	0.87	0.72	1.31
	変動係数(%)	0.90	7.20	1.74	4.33	1.82	6.09	12.13	1.55	1.37	4.21
NZ 4	分析数 (ppm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	平均値	2.62	83.5	275.6	69.7	0.174	186.7	24.5	79.9	102.2	59.3
	標準偏差	0.019	4.75	5.44	2.41	0.003	18.72	2.18	1.57	0.83	1.10
	変動係数(%)	0.68	5.68	1.97	4.01	2.01	10.02	11.47	1.96	0.82	1.85

(Nb, Fe-%)

化学分析による均一性試験と平行して機器分析によっても同時に検討したが、3種の分析法による分析値の比較を表5に示した。この結果から分るように化学分析、蛍光X線分析および発光分光分析の3種の分析法の分析値の一致性は比較的良好である。このことからも、製作した標準試料は良好な均一性を有するものと判断される。この時もちいた発光分光分析の標準試料は、Zr-Nb合金標準試料であるJAERI-Z4~7をもちいてFeおよびNbを分析し、その他の元素はジルカロイ-2である。JAERI-Z1~3およびNBS-1213~1215をもちいて分析した。またこれにもちいた分析方法や測定条件等は後述の機器分析の応用の項で詳細に述べる。

表-5 分析方法による分析値の比較

分析方法	試料	NZ-1	NZ-2	NZ-3	NZ-4
Nb	化 学	2.62	2.66	2.62	2.59
	分 光	2.64	2.66	2.63	2.61
Fe	化 学	0.075	0.115	0.146	0.176
	分 光	0.075	0.114	0.150	0.179
	X 線	0.080	0.122	0.149	0.180
Cr	化 学	135	182	220	271
	分 光	122	170	214	270
	X 線	120	177	218	273
Cu	化 学	10	41	52	71
	分 光	9	47	59	70
	X 線	7	44	56	80
Hf	化 学				
	分 光	57	111	153	198
Mn	化 学	17	21	19	24
	分 光				
	X 線	9	22	24	26
Ni	化 学	6	30	53	77
	分 光	3	28	56	77
	X 線	6	33	60	83
Sn	化 学	5	26	52	101
	分 光	2	21	46	102
	X 線				
Ti	化 学	4	16	31	59
	分 光	4	14	34	65
	X 線	7	15	31	61
Al	化 学	52	63	73	86
	分 光	49	57	72	80

## 3.3 共同分析と表示値

原子炉材料ジルコニウム合金メーカーの住金、神鋼の製造者と購入者である動燃とで分析技術の向上をはかるとともに、同一の基準となる標準試料の表示値を決定する目的で、3社分析技術研究会を発足させた。Zr-Nb標準試料作製にともない、3社で共同分析をして表示値の決定をすることにした。この共同分析に用いた分析方法は表-3に示した方法である。共同分析を通して分析方法の開発も検討した。その結果を表-6に示した。Hfを除いては3社間の分析値のバラツキが小さく、良く一致した分析値を得ることができた。また動燃で行った均一性試験と共同実験分析結果の分析値に有意な差はなかった。Hfの値は発光分光分析と螢光X線分析の値の最小値と最大値を記したがバラツキが大きく、今後分析方法等についてひきつづき3社間で検討することにした。

表-6 共同実験分析結果

	元素 分析所	Nb	Fe	Cr	Cu	Hf	Mn	Ni	Sn	Ti	Al
NZ 1 1	P·N·C A	2.60	0.075	134 135	10	54 66 69	16	5	5	4	49
		2.64	0.075	135	10	69	17	6	5	4	54
		2.61	0.080	134 140	10	78	14	5	4	6	47
	B	2.64	0.080	142	11	82	14	6		7	54
		2.62	0.075	137	12	48	14	4	4	5	56
		2.64	0.075	139	13	55	15	4	4	4	45
	平均 値	2.63	0.077	137	11		16	5	4	5	51
NZ 1 2	P·N·C A	2.65	0.115	178 183	40	122 124 132	20	30	25	16	61
		2.67	0.115	184	41	124	21	30	27	16	65
		2.64	0.118	185	40	126	17	31	27	16	62
	B	2.67	0.118	190	40	147	19	32	28	20	66
		2.66	0.110	185	42	95	17	33	24	13	63
		2.67	0.115	188	44	110	18	33		14	69
	平均 値	2.66	0.115	185	41		19	32	26	16	64
NZ 1 3	P·N·C A	2.63	0.145	219 219	51	156 169 170	19	52	52	31	71
		2.61	0.147	221	52	170	19	54	52	31	74
		2.61	0.148	230	51	165	17	56	53	32	71
	B	2.61	0.148	233	52	167	18	57	58	35	78
		2.63	0.144	235	52	140	18	57	51	31	65
		2.65	0.144	237	53	148	18	57	52	28	72
	平均 値	2.62	0.146	228	52		18	56	53	31	72
NZ 1 4	P·N·C A	2.56	0.175	270 270	71	196 204 209	24	76	100	59	84
		2.61	0.176	274	71	209	24	77	101	59	87
		2.60	0.174	283	69	195	18	79	106	54	82
	B	2.64	0.178	285	67	205	20	81	107	58	89
		2.64	0.176	279	71	175	19	82	96	63	82
		2.68	0.177	285	71	185	20	82		58	82
	平均 値	2.62	0.176	278	70		21	80	102	59	84

表示値の決定にあたっては3社協議の結果、共同分析での化学分析値をもって表示値とすることに決めた。この表示値を表-7に示した。添加9元素のうちHfを除いた8元素については濃度が段階的に変化しているので機器分析用の標準試料として利用できる。

表-7 2.5% Nb-Zr合金標準試料表示値  
(NZ1~4)

1972年7月

試料/ 元素	N Z - 1	N Z - 2	N Z - 3	N Z - 4
N b	2.63	2.66	2.62	2.62
F e	0.077	0.115	0.146	0.176
C r	137	185	228	278
C u	11	41	52	70
M n	16	19	18	21
N i	5	32	56	80
S n	4	26	53	102
T i	5	16	31	59
A l	57	64	72	84

Nb, Feは%，他はppm

#### 4. 機器分析への適用

表示値を決定した標準試料を用いて分光分析、螢光X線分析を行い、分析方法も含めて検討した。分析操作法、検量線、測定条件等を次に示す。なおこの一部はすでに技術レポート(841-72-21)で報告している。

##### 4.1 発光分光分析法(多成分同時分析)

###### 4.1.1 低電圧スパーク「LVS」法の分析手順

###### 1) 要旨

試料ディスクを平坦に研磨したのちガス平面試料台を用い、アルゴンガス雰囲気中で低電圧スパークにより励起発光させてスペクトル写真を撮影し、不純物元素と内部標準元素のスペクトル線強度比を測定して標準試料により作成した検量線を用いて各元素を定量する。

###### 2) 適用範囲

本法で分析される元素・分析線および濃度範囲を表-8に示す。

表-8 各元素の分析線と濃度範囲

元 素	分 析 線 (Å)	濃 度 範 囲 (ppm)
Sn	※2661.25 ※3034.12	500~25.000
Fe	2599.4	500~2.500
Cr	2677.16	100~2.000
Ni	3050.82	10~1.500
Ti	3361.26 ※3349.0	100~300
Cu	3247.54	10~500
Hf	2641.4	50~300
Al	3092.71 3944.03	20~300
Mn	2939.3	10~100
Si	2616.1	10~300
Zr	2626.97 3084.5 4016.5	

※印 Zr-Nb の場合は Nb が重なり不可能

## 3) 試料および装置

## (1) ジルカロイ標準試料

JAERI Z-1~3 (Zircaloy-2) Z-4~7 (Zr-Nb)

NBS 1213~1215 (Zircaloy-2)

NZ 1~4 (2.5%Nb-Zr) X-4~9 (Zr-Nb)

ZR 1~4 (Zircaloy-2)

## (2) Ar ガス (99.999%以上)

## (3) Ag 棒 6 mm φ 先端 90°円錐

## (4) アルコール

## (5) エーテル

(6) 研磨布 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC 180番

## (7) J a c o 3.4 m' エバート型分光器

(8) 島津製ミクロホトメータ

(9) ガス雰囲気平面試料台

(10) 研磨機(笠井商工製)

## 4) 操 作

操作手順	備 考
(1) 試料調整 1) 試料ディスクを研磨機で平坦に研磨したのち、水→アルコール→エーテルの手順で洗う。	1) 研磨布は分析成分によって使いわける。 Alを定量する場合は $\text{SiC}$ , Siを定量する場合は $\text{Al}_2\text{O}_3$ の180番を使用する。
(2) スペクトル写真撮影 2) 表1-2の分析条件により励起発光させてスペクトル写真を撮影する。	2) 写真乾板 → Kodak SA-1
(3) 写真乾板現像 暗室で写真乾板を取り出し現像 → 静止 → 定着 → 水洗の手順で現像し乾燥する。	3) 現像液・時間 → D-19.4分 定着液・時間 → フジフィックス 4分
(4) スペクトル線測定 ミクロホトメータにより各不純物のスペクトル線および内部標準線の透過率を測定する。	4) 分析線は表-8に示す。 本法は内部標準としてZrのスペクトル線を使用
(5) 乾板校正 二段法 - ザイデル変換により乾板校正を行う。	
(6) 強度変換 各不純物および内部標準分析線の透過率を相対強度に変換し内部標準に対して各不純物の強度の比を求める。	6) $I - I_b = I_s$ (強度) $I_s/I_t$ (強度比)
(7) 定量 同時に発光、測定して作った検量線より各不純物を定量する。	7) 検量線の作成方法は6を参照のこと。

## 5) 標準試料

## (1) ジルカロイ-2 標準試料

JAERI Z 1~3

NBS 1213~1215

ZR 1~4, 5~8

## (2) 2.5% Nb-Zr 合金標準試料

NZ 1~4

## (3) Zr-Nb 合金標準試料

JAERI Z 4~7

X 4~9

## 6) 検量線の作り方

標準試料を操作手順 1) ~ 6) に従って励起発光させて両対数方眼紙のたて軸に強度比、横軸に各不純物元素の含有量をとり検量線とする。

図-3~11にジルカロイ標準試料における各元素の検量線の一例を示す。

## 7) 解説

- (1) 試料ディスクの研磨においては、試料面を平坦かつ均一にすることが肝要で研磨布は分析成分により、Alを定量する場合はSiC, Siを定量する場合はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の研磨布(180番)を使用する。
- (2) 分析中対極であるAg電極の取りかえは、10~20回の放電後、旋盤で十分に注意をはらいながら表面をなめらかに90°円錐に仕上げる。
- (3) ガス平面試料台のアルゴンガス置換時間は5~10秒で十分である。
- (4) ガスポンベからの配管はタイロンチューブが望ましい。

表-9 分析条件

## Jaco 3.4 m エバート型分光分析装置

回折椅子	30000本/inch	2.5 Å/mm	3000 Å
フィルター	100 ~ 25.1%		
スリット	15 μ		
マスク	1/2		
プレーズアングル	9.80°		
電極間隙	2 mm		
Ar流量	15 l/min		
置換時間	10 sec		

対 極 Ag 棒  $6 \text{ mm} \phi$ , 先端  $90^\circ$  円錐  
 乾 板 Kodak SA-1  
 現像液・時間 D-19 4 min  
 島津製モジュラーソース (LVS + HVS)  
 電 壓 960 V ピーク  
 予備放電 10 sec  
 露光時間 40 sec  
 インダクタンス 50  $\mu\text{h}$   
 キャパシタンス 10  $\mu\text{h}$   
 抵 抗 15  $\Omega$

表-10 ジルカロイ-2 標準試料

## 表 示 値

元素 試料	% PPm															
	Sn	Fe	Cr	Ni	Al	B	Co	Cu	Hf	Mn	Mo	Si	Ti	U	W	
JAERI-Z1	2.13	0.073	0.150	0.021	42	0.3		51	71			20	33			
	Z2	1.54	0.151	0.110	0.058	174	3.1	20.6	393	244		90	165	187	13	92
	Z3	0.87	0.209	0.055	0.115	92	1.1	83	38	144		32	62	88	39	45
NBS-1213	1.76	0.068	0.052	0.018	(50)			22	* 88	* 5		(30)	(33)	2		
	1214	1.60	0.067	0.108	0.051				55	* 195	38	30	(120)	(50)	45	40
	1215	0.95	0.259	0.190	0.097				140	* 462	* 97	100	(350)		9	
ZR - 1	1.89	0.075	0.044	0.023	54			2			10 (100)					
	2	1.67	0.119	0.074	0.050	68		5	28		13		51			
	3	1.31	0.171	0.104	0.073	81		10	44		16		85			
	4	1.09	0.214	0.134	0.095	104		15	52		22		119			

備 考 \*は動燃分析値

( )は参考値

表 - 1 1 2.5% Nb合金標準試料

## 表 示 値

元素 試料	% Nb Fe		P·P·M							
	Nb	Fe	Al	Cr	Cu	Hf	Mn	Ni	Sn	Ti
NZ-1	2.63	0.077	51	137	11		16	5	4	5
2	2.66	0.115	64	185	41		19	32	26	16
3	2.62	0.146	72	228	52		18	56	53	31
4	2.62	0.176	84	278	70		21	80	102	59

表 1 2 Zr-Nb 合金標準試料

## 表 示 値

元素 試料	%				P·P·m
	Nb	Fe	Sn	Ni	Hf
JAERI-Z1	3.95	0.088			
Z2	2.63	0.146			
Z3	1.69	0.153			
Z4	1.38	0.289			
X-4	0.09	0.11	0.16	0.10	80
7	0.13	0.19	0.13	0.13	87
8	0.16	0.15	0.22	0.08	82
9	0.19	0.09	0.25	0.05	84

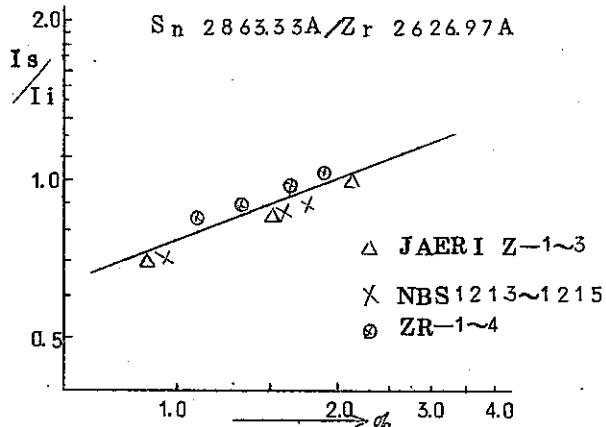


図-3 スズ検量線の1例

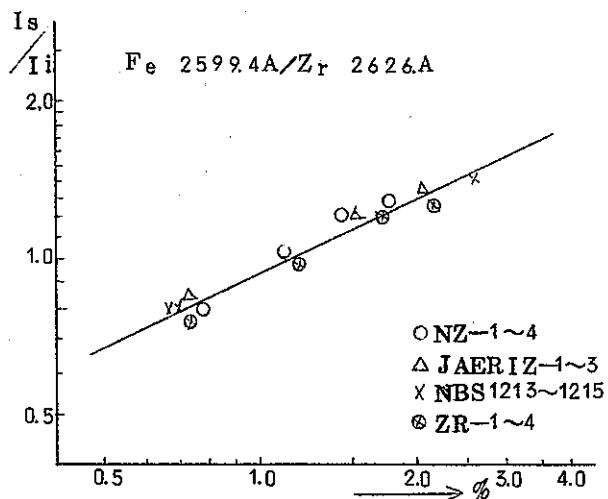


図-4 鉄検量線の1例

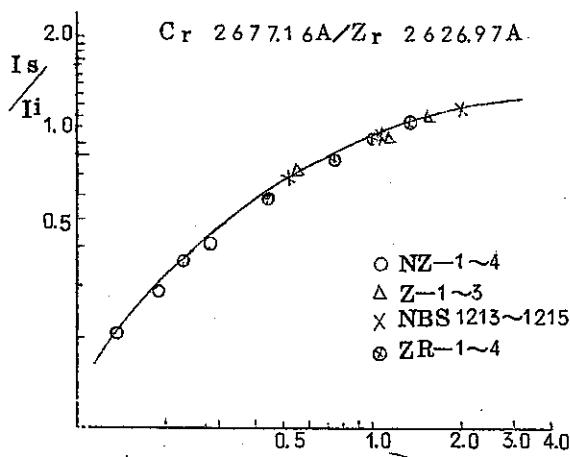


図-5 クロム検量線の1例

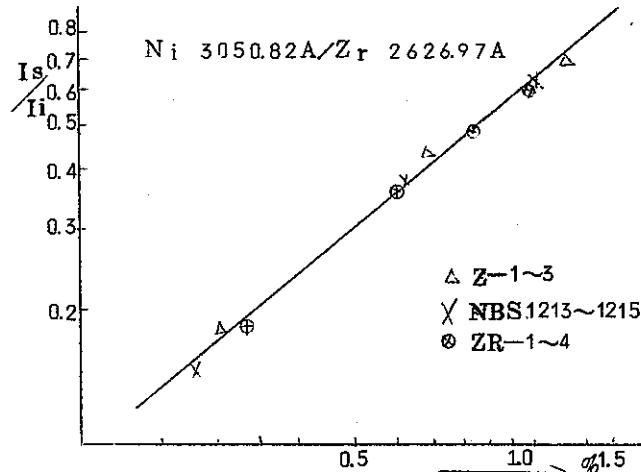


図-6 ニッケル検量線の1例

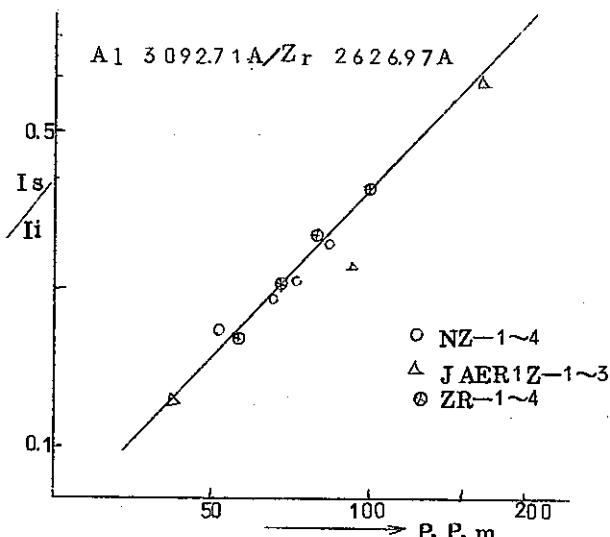


図-7 アルミニウム検量線の1例

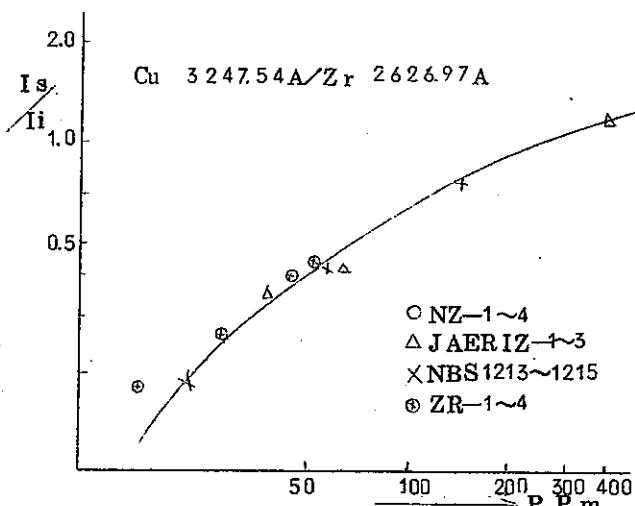


図-8 銅検量線の1例

N 843-73-16

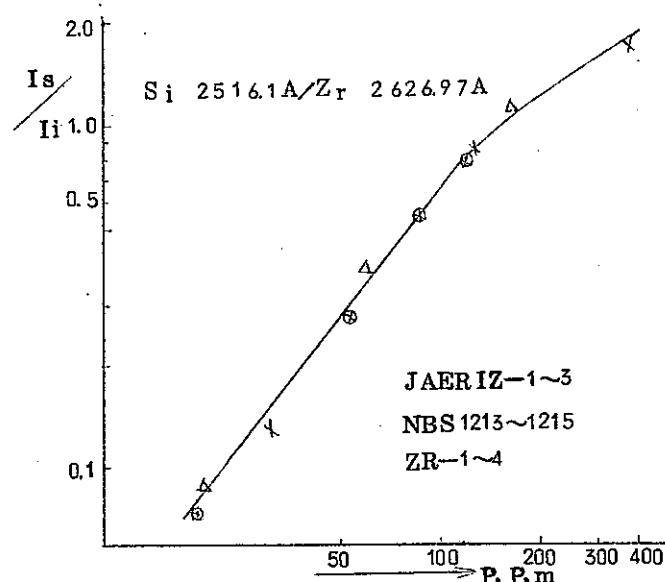


図-9 ケイ素検量線の1例

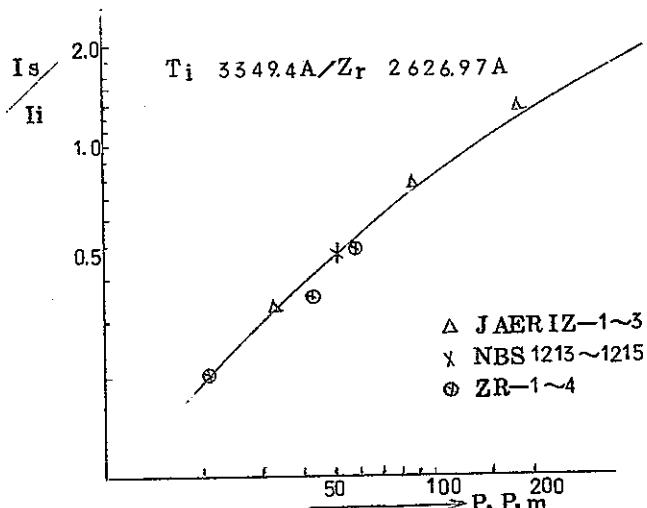


図-10 チタン検量線の1例

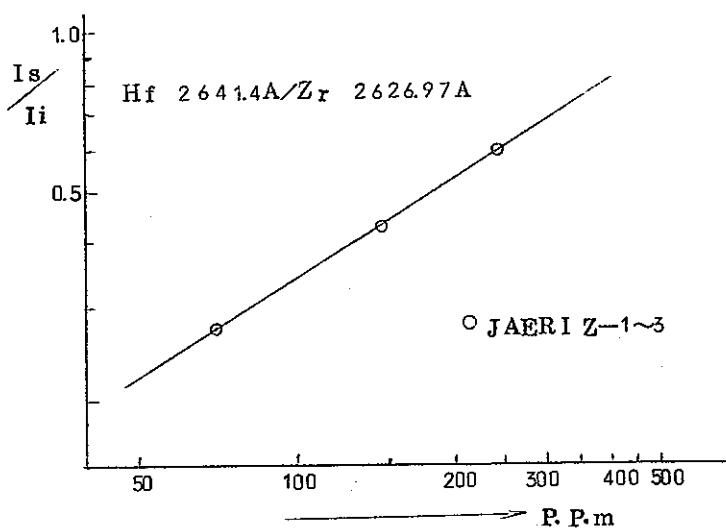


図-11 ハフニウム検量線の1例

## 4.1.2 2.5% Nb-Zr を標準試料としたときの分析値

表示値の決定した 2.5% Nb-Zr 標準試料として現在市販されている JAERI Z1 ~ 3, NBS 1213~1215 の標準試料と動燃で製作中の ZR 1~4 標準試料を発光分光分析法で実分析してみた。標準試料の含有量、発光分光法の測定範囲などを考慮して Fe, Cr, Al のみを分析したが、表-13 に示すとおり満足すべき結果を得た。なお、機器分析の適用の項の図-3~図-11 で述べたとおり、検量線もほぼ直線になり、他の NBS 標準試料などを検量線上にプロットすると一直線になることがわかった。

表-13 2.5% Nb-Zr を標準試料としたときの分析値

元素 試料名	Fe		Cr		Al	
	表示値	分析値	表示値	分析値	表示値	分析値
Z - 1	0.073	0.083 0.090	0.150	0.140 0.152	42	20 29
Z - 2	0.151	0.159 0.159	0.110	0.102 0.098	174	
Z - 3	0.209	0.190 0.190	0.055	0.059 0.060	92	107 108
NBS-1213	0.068	0.080 0.081	0.052	0.053 0.053		46 51
NBS-1214	0.067	0.081 0.082	0.108	0.102 0.102		128 132
NBS-1215	0.259	0.260 0.260	0.190	0.166 0.170		
ZR - 1	0.075	0.071 0.072	0.044	0.044 0.045	54	49 51
ZR - 2	0.119	0.114 0.115	0.074	0.072 0.073	68	68 74
ZR - 3	0.171	0.159 0.163	0.104	0.104 0.106	81	87 94
ZR - 4	0.214	0.211 0.214	0.134	0.135 0.136	104	101 106

## 4.2 けい光X線分析法 (Sn・Fe・Ni・Cr・Cu・Ti・Nb・Al・Mn・Hf)

## 4.2.1 直接法の分析手順

## 1) 要旨

調製した試料にX線を照射して元素を励起し、発生した分析元素のけい光X線を分光結晶で分光して検出器に導き、その強度を測定し、あらかじめ標準試料で作成しておいた検量線を用いて分析元素の含有率を求める。

## 2) 適用範囲

この方法は、ジルコニウム合金中のスズ・鉄・ニッケル・クロム・銅・チタン・ニオブ・アルミニウム・マンガン・ハフニウムの分析に適用し、その定量範囲は表に示すとおりである。

表-14 各元素とその定量範囲

元 素	定 量 範 囲 (%)
S n	0.02 ~ 3
F e	0.05 ~ 0.3
N i	0.001 ~ 0.2
C r	0.01 ~ 0.2
C u	0.001 ~ 0.015
T i	0.001 ~ 0.02
N b	0.1 ~ 5
A l	0.001 ~ 0.02
M n	0.001 ~ 0.01
H f	0.005 ~ 0.025

## 3) 標準試料

標準試料は分析対象元素を適当量含有し、化学分析法によって、その含有率の決定された試料系列を用い、標準系列を表-10～表-12に示す。

## 4) 装置

## 1) 理学電機

## 2) 回転研磨機(笠井商工製)

## 5) 分析条件

本法における分析条件を表-15に示す。

表-15 分析条件

元素	Sn	Fe	Ni	Cr	Nb	Cu	Ti	Al	Mn	Hf
スペクトル線	SnL $\alpha_1$	FeK $\alpha$	NiK $\alpha$	CrK $\alpha$	NbK $\beta_1$	CuK $\alpha$	TiK $\alpha$	AlK $\alpha$	MnK $\alpha$	HfL $\beta_1$
X線管	W	W	W	W	W	W	Cr	Cr	W	Au
管電圧-管電波	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	50-40	55-45	55-45	55-45	50-40
分光結晶	GRH	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	LiF	EDDA	LiF	LiF
検出器	P. C	S. C	S. C	S. C	S. C	S. C	S. C	P. C	S. C	S. C
X線径路	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC	VAC
スリット	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S	3S
B-L P-H-A	70	100	70	70	100	100	90	100	70	100
C-W	300	300	300	300	200	300	250	200	300	200
測定方法	F-T	F-T	F-T	F-T	F-T	F-T	F-T	F-T	F-T	F-T
測定時間	40 sec	40 sec	40 sec	40 sec	40 sec	40 sec	80 sec	100 sec	40 sec	80 sec

## 6) 操作

手順および操作	備考
1. 装置調整 1) 使用X線管を装置にセットする 2) 冷却水を流し、スイッチを入れる。	2) X線管のウォーミング・アップを30分間以上行なう。
2. 試料調製 3) 回転研磨盤に水を流し、分析試料および標準試料のX線照射面を研磨により平滑にする。 4) 研磨済試料表面を水→アルコールの手順で洗い、乾燥する。	3) 回転速度30.0回/分、耐水研磨紙グリット320で行なう。
3. 測定 5) 分析条件および装置操作手順に従ってP・H・Aの条件設定を行なう。 6) 分析目的元素のボタンを押し、分光系の条件を設定する。 7) 試料室に標準試料をセットする。	6) Slow・Scan・SpeedをAutoにする。

手順および操作	備考
<p>8) 真空メーターがグリーンの範囲に入ったらスタートボタンを押して測定を開始する。</p> <p>9) 全試料の測定が終了後、ストップボタンを押す。</p> <p>10) 分析試料を入れ換えて操作7)～9)を繰り返す。</p> <p>11) 全試料の測定が終了したら、装置を次の測定の条件に戻しておく。</p> <p>4. 計算</p> <p>12) 検量線を作成し試料含有率を求める。</p>	

## 7) 解説

1) 本法は

(1) J A E R I - 4 0 5 0 P 1 5 4

(2) けい光X線分析方法の研究(住友金属工業)を参考にして作成した。

2) 検量線の一例を図-12～図-20に示す。

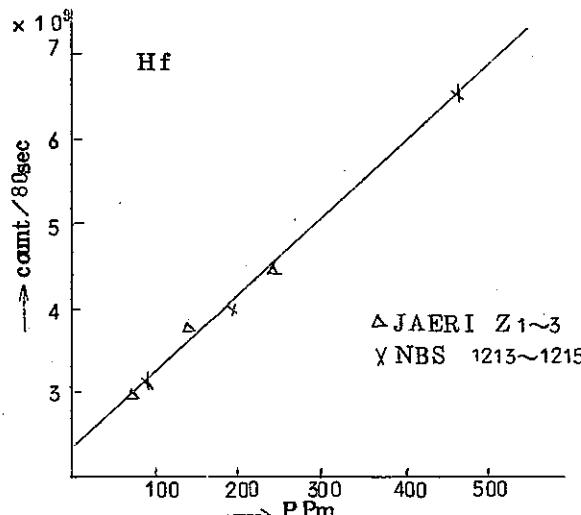


図-12 ハフニウムの検量線の1例

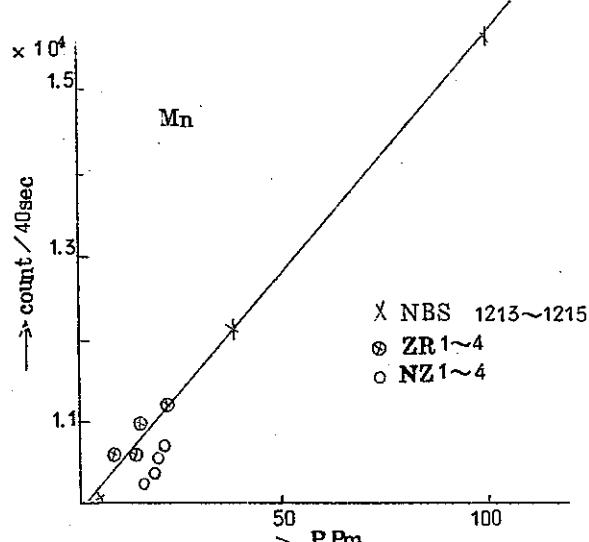


図-13 マンガンの検量線の1例

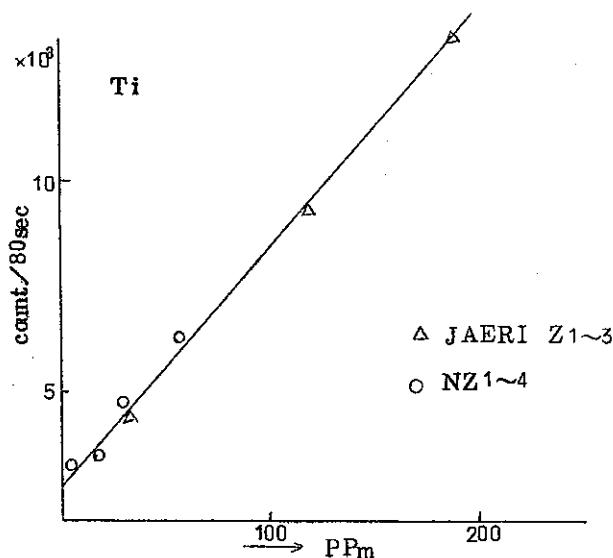


図-14 チタンの検量線の1例

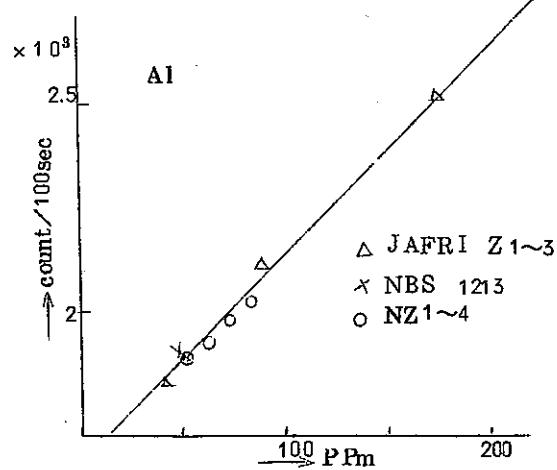


図-15 アルミニウム検量線の1例

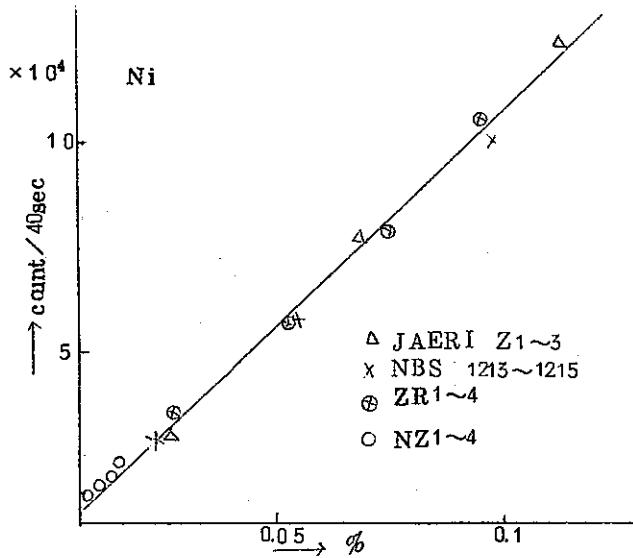


図-16 ニッケルの検量線の1例

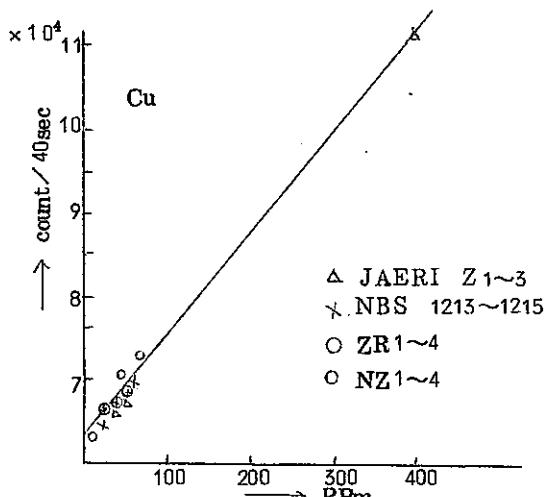


図-17 銅の検量線の1例

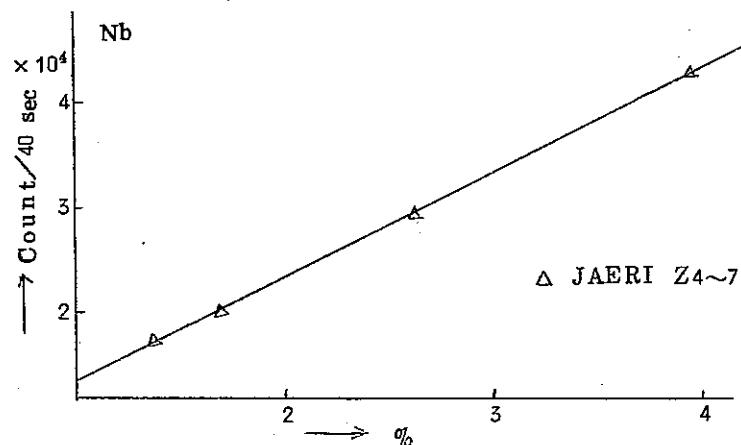


図-18 ニオブの検量線の1例

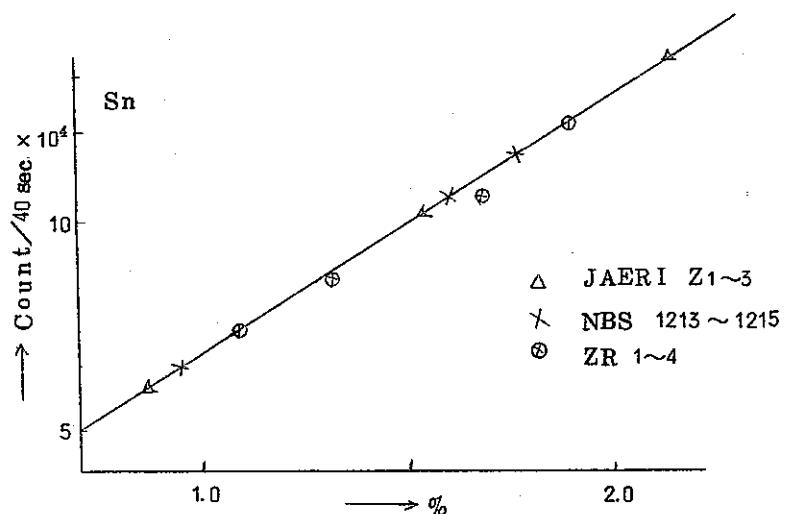


図-19 スズの検量線の1例

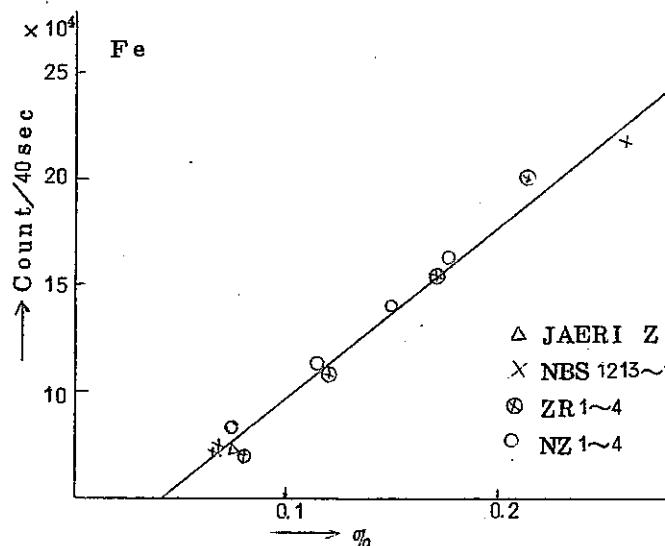


図-20 鉄の検量線の1例

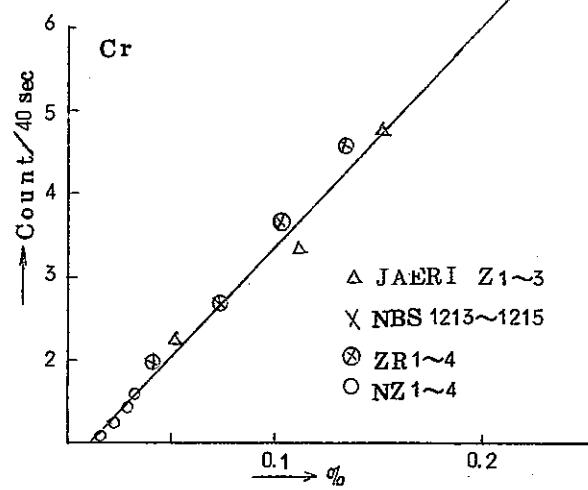


図-21 クロムの検量線の1例

## 4. 2. 2 2.5% Nb-Zrを標準試料としたときの分析値

発光分光分析と同様に JAERI Z-1～3, NBS 1213～1215, ZR1～4 標準試料の濃度、測定可能元素などを考慮して、Fe, Niなど7元素について分析した。表-16に示すように低濃度である Al, Mnの一部を除いては、ほぼ満足すべき結果を得た。なお機器分析の適用の項、図11-20で述べたとおり、検量線は直線となることを確認した。

表-16 2.5% Nb-Zrを標準試料としたときの分析値

元素 試料	Fe		Ni		Cr		Cu		Ti		Al		Mn		
	標示値	分析値	標示値	分析値	標示値	分析値	標示値	分析値	標示値	分析値	標示値	分析値	分析値		
JAERI Z-1	0.073	0.073	0.021	0.019	0.150	0.138	51	40	33	27	42	27	—	19	
	0.151	0.146	0.058	0.058	0.110	0.093	393	304	187	187	174	188	—	13	
	0.209	0.207	0.115	0.112	0.055	0.055	38	40	87	84	92	115	—	8	
NBS 1213	0.068	0.070	0.018	0.017	0.052	0.049	22	15	38*	29	50	58	5*	13	
	0.067	0.067	0.051	0.047	0.108	0.098	55	53	44*	45	—	168	38	42	
	0.259	0.244	0.097	0.089	0.190	0.171	140	123	183*	165	—	294	97*	89	
ZR-1	0.075	0.068	0.023	0.023	0.044	0.044			15		4	54	64	10	20
	0.119	0.113	0.050	0.047	0.074	0.070	28	24		21	68	69	13	22	
	0.171	0.169	0.073	0.068	0.104	0.100	44	40		36	81	102	16	25	
ZR-4	0.214	0.222	0.095	0.093	0.134	0.129	52	47		53	104	142	22	28	

\* 参考値

## 5. 結 び

2.5% Nb-Zr 合金標準試料の製作にあたり、当初目的としていた不純物元素の添加も階段的に配合しており、十分満足できる標準試料であるといえる。今後はこのNZ系列を炉材料などの機器分析に活用することによって、分析精度と迅速性を高めることができると期待できる。しかし、今後実試料を分析するときの試料調整方法など早急に検討する必要があると同時に、他のジルコニウム合金についても標準系列の製作を考えなければならない。

終りに、共同分析研究に御協力をいただいた住友金属工業(株)中央技術研究所ならびに(株)神戸製鋼所中央研究所の関係各位に厚く感謝の意を表します。

6. 参考文献

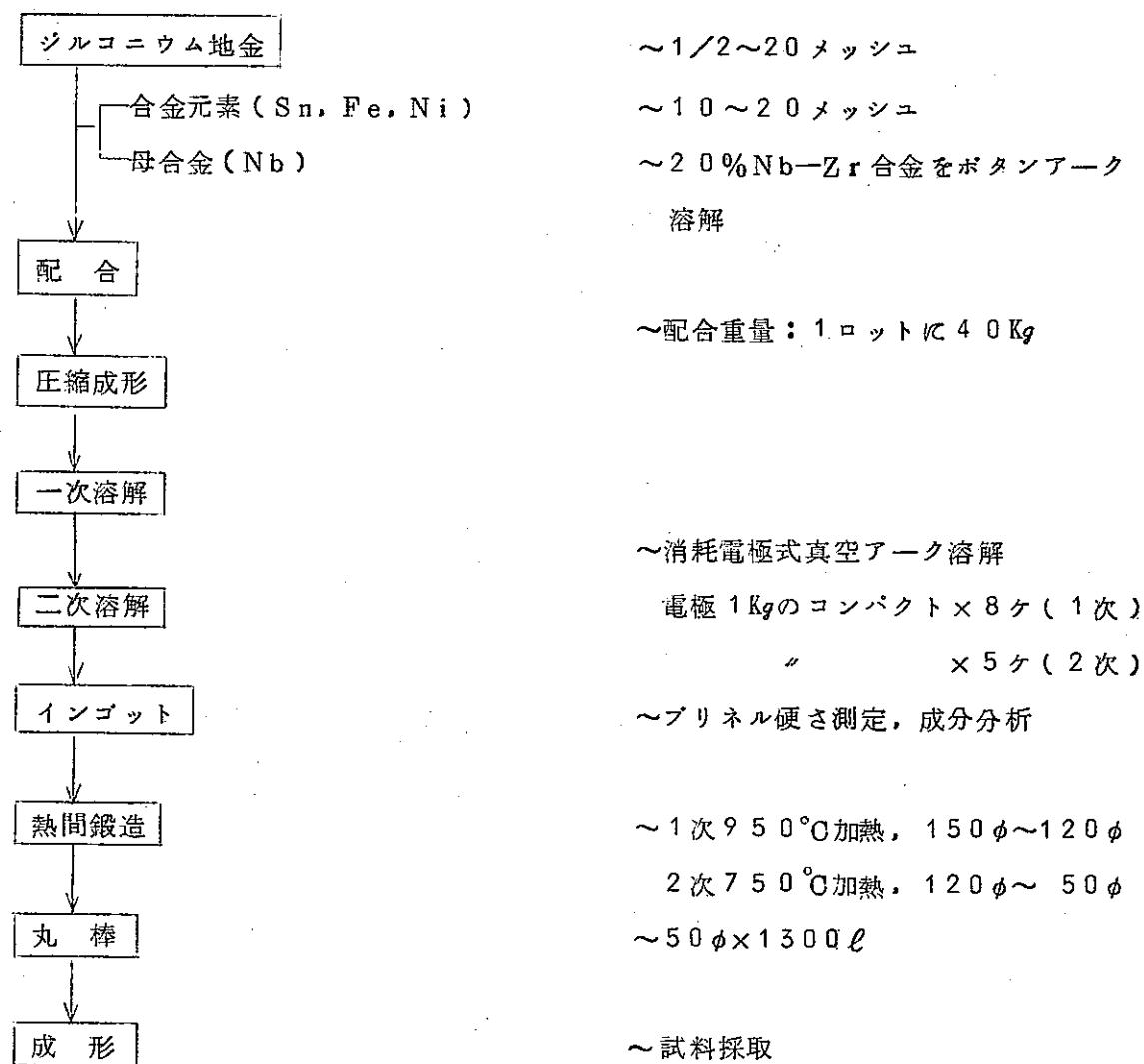
- 1) J A E R I - 4 0 5 0 「ジルコニウムおよびジルコニウム合金の分析」(1969.10)
- 2) P N C 技術レポート N-841-72-21 「ジルコニウム合金の標準分析法」
- 3) 住友金属工業中央技術レポート「蛍光X線分析方法の研究」(1970)
- 4) 佐藤, 辻, 和地, 鈴木: 分析化学会講演要旨集第21年会資料(分析化学21年会発表)  
1972
- 5) 辻, 大内, 和田; P N C 技術レポート, SN841-71-05 「インドフェーノール光度法によるジルコニウム合金中の微量窒素の定量」
- 6) 辻, 和地, 酒井; P N C 技術レポート, N841-72-12 「陰イオン交換分離一スルホサリチル酸吸光光度法によるジルコニウムニオブ合金中のチタンの定量」

## 7. 付 錄

## 7.1 オゼナイト合金標準試料の製作

昭和44年11月～45年6月にかけて、新型転換炉の燃料被覆管、圧力管、カランドリヤ管に使用させるジルコニウム合金でスズ0.17～0.23%，鉄、ニッケルおよびニオブは0.06～0.14%を含むオゼナイト合金標準試料を住友金属中央技研に依頼・製作したので、その概要を簡単に述べる。

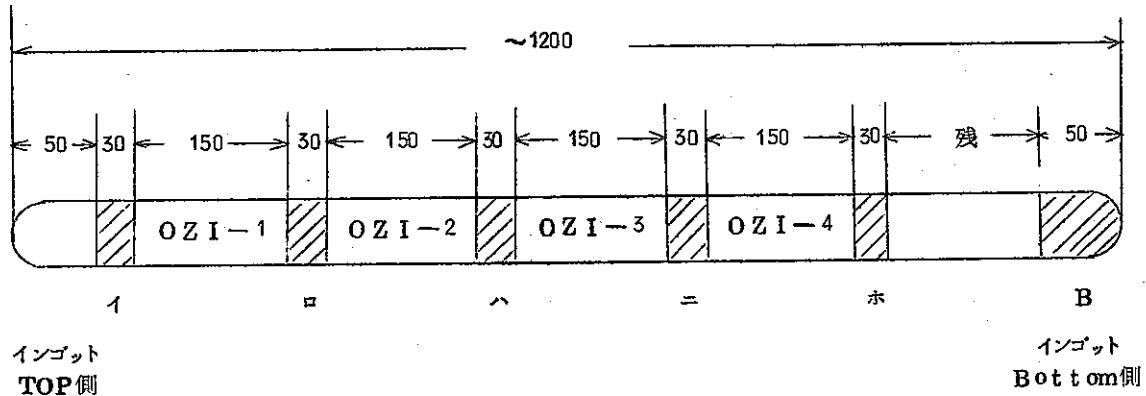
## ○ オゼナイト合金標準試料製作工程



## 7.2 分析試料採取位置

### ◦ OZ 1 の場合

(他の試料も OZ 1 の場合と同じ)



斜線 : 分析試料採取位置

OZ 1-1~4 : 製品採取位置

## 7.3 オゼナイト合金分析結果表

N 841-73-16

試料名 成分	OZ-1-イ		OZ-1-ホ		OZ-2-イ		OZ-2-ホ		OZ-3-イ		OZ-3-ホ		OZ-4-イ		OZ-4-ホ		OZ-5-イ		OZ-5-ホ		動燃分析方法
	A社	P.N.C																			
S n	0.26	0.253	0.24	0.251	0.21	0.213	0.23	0.240	0.12	0.143	0.13	0.134	0.09	0.092	0.09	0.098	0.16	0.180	0.16	0.169	オキシン法(吸光)
F e	0.09	0.091	0.09	0.087	0.15	0.154	0.16	0.165	0.18	0.189	0.19	0.193	0.23	0.221	0.24	0.239	0.12	0.110	0.11	0.116	フェナントロリン法(吸光)
N b	0.19	0.195	0.19	0.194	0.16	0.163	0.17	0.173	0.13	0.129	0.12	0.126	0.05	0.048	0.05	0.049	0.09	0.098	0.09	0.096	過酸化水素法(吸光)
N i	0.05	0.051	0.05	0.048	0.08	0.081	0.08	0.082	0.13	0.143	0.13	0.139	0.17	0.178	0.18	0.189	0.10	0.105	0.09	0.096	ジメルグリオキシム法(吸)
O	1080	1250		1250	1060	1210		1260	060	1260		1200	1100	1350		1230	1080	1500		1290	真空融解法
A l	4.5				4.7				4.8				4.6				4.9				
B	0.3	<0.1		<0.1	0.3	<0.1		<0.1	0.4	<0.1		<0.1	0.4	<0.1		<0.1	0.3	0.1		<0.1	メチレン青光(吸光)
C	8.0	5.9		6.6	8.0	7.7		5.6	8.0	6.0		4.7	8.0	4.5		6.0	8.0	6.5		6.8	クロマチック法
C d	0.1	<0.1		<0.1	0.2	<0.1		<0.1	0.2	<0.1		<0.1	0.2	<0.1		<0.1	0.1	<0.1		<0.1	ジソゾン抽出分離 ポーラログラフ法
C o	5	2		2	5	2		2	5	2		2	5	3		4	5	3		3	ジエチルジカルバミン酸 亜鉛ベンゼン抽出法
C u	2.0	9		1.0	2.0	8		8	1.0	8		8	1.0	7		1.0	1.0	1.5		1.4	DDTC抽出法(吸光)
H f	8.4				8.2				8.7				8.0				8.0				
M n	1.0	4		4	1.0			5	1.0	4		5	1.0	4		9	1.0	4		7	過よう素酸酸化法(吸光)
S i	1.0	2.1		2.1	1.0	2.1		2.1	1.0	2.0		2.0	1.0	2.1		2.2	1.0	2.0		2.1	モリブデン青法(吸光)
T i	1.0	6		5	1.0	4		6	1.0	7		5	1.0	7		6	1.0	8		6	スルトサルチル酸法(吸光)
W		1.2		1.3		1.1		1.0		1.2		1.1		7.0		2.3		6		7	ジオール法(吸光)
U	0.7				0.8				0.8				0.7				0.9				
M g	9	7		7	8	7		9	7	10		9	8	7		8	3	5		4	原子吸光法
P b	1.0	<1		<1	1.0	<1		<1	1.0	<1		<1	1.0	<1		<1	1.0	<1		<1	ジソゾン抽出分離 ポーラログラフ法
C r	17.0	17.5		17.5	17.0	17.0		17.4	17.0	17.4		17.4	17.0	16.5		17.7	17.0	17.0		16.7	ジフェニルカルバミド法 (吸光)
H	1.0	6		8	6	6		5	1.0	9		6	1.1	6		8	6	7		7	真空抽出法
N	1.8	1.3		1.4	2.3	1.5		1.2	1.0	1.3		1.2	1.2	1.2		1.3	1.4	1.4		1.2	インドフェノール法(吸光)