

Fig. 2. Calibration curve of Cr in low-carbon ferrochromium

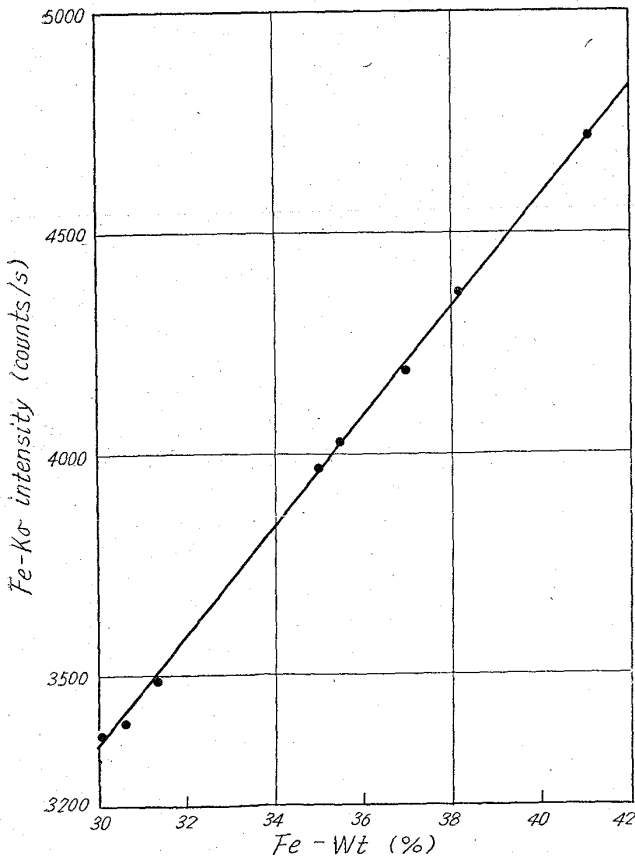


Fig. 3. Calibration curve of Fe in low-carbon ferrochromium.

V. 結 言

低炭素フェロクロム中のCr, Feの蛍光X線分析の検討を行なった。

試料の採取法を工夫することにより、非破壊分析を行ない得るような、偏析、気孔の少ない試料を作ることができた。この試料について分析の結果、精度は、Crが0.38%, Feが0.17%であった。ただし、検量線の範囲は、Cr 55~67%, Fe 30~42%である。分析所要時間は10min以内。以上の結果から、迅速で高精度な低炭素フェロクロムの蛍光X線分析が可能となつた。

文 献

- 1) J. BRUCH: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 1, p. 5~15
- 2) 嶋貫孝, 広川吉之助, 後藤秀弘: 日本金属学会誌 26 (1962) 7, p. 443~446

(96) 炭素鋼, 低合金鋼のカントバック分析における共存元素および試料履歴の影響

日本鋼管, 川崎製鉄所

添田茂樹・○高橋鳩輝・佐藤利光

Effects of Coexisting Elements and Treatment of Samples on the Analysis of Carbon Steel and Low Alloy Steel by Using Vacuum Type Quantorecorder.

Shigeki SOEDA, Yasuteru TAKAHASHI and Toshimitsu SATO.

I. 緒 言

一般に発光分光分析の誤差要因として試料履歴, 金属組織とともに共存元素の影響があげられている。

鉄鋼分析における共存元素の影響についてはすでに多くの研究報告が提出されているが、従来の研究方法はスペクトル線重複の観点からスペクトル表により影響元素をさぐるかあるいは経験的に妨害元素を知るのがほとんどのである。したがってその結果として妨害元素の一部しかつかめない、また影響の度合も定性的にしかわからないという例が多い。また1成分に対して2種類以上の妨害がある場合それぞれの影響の分離定量が困難で、一々他成分を固定し、1成分を順次変化させた試料を溶製してから調べるなどの手数を要している。

筆者らは、現在問題としているC, P, S, Moについて、共存元素の影響とあわせて鍛造、鑄込み試料の差違につき、従来の研究方法の困難、非能率、不完全さをさけるため統計的手法(重回帰分析)により解析を行なった。その結果今まで知られていなかった妨害元素も発見され、また各種妨害元素の影響の度合いもかなり定量的に把握することができたのでここに報告する。

II. 実験条件および解析方法

- (1) 装置 島津製カントバック (GV 200型)
- (2) 回路定数 L. V. S, 二次電圧 1,000V
C=10 μ F, R=5 Ω , L=50 μ H
- (3) 分析線対 C 1930 \cdot 9A

P 1774.9Å
 S 1807.4Å
 Mo 2775.4Å
 Fe 2714.4Å 内部標準線

(4) 試料

データ採取に用いた標準試料の成分濃度範囲を Table 1 に示す。

(5) 解析方法

数十試料について、特性値としてカントバック分析値と標準値(化学分析値)の差 $\Delta X\%$ (y_1) とチャートの読み (y_2) をとり、要因 (x) として共存する主要成分の%をとつて x の y に対する回帰式を求め、回帰係数の

有意性を検定した。

重回帰分析のデータの構造は次式の通りで、偏回帰係数 β の値を最小二乗法で推定するわけである。

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_i x_i + \dots + \beta_n x_n + \epsilon$$

y に含まれる分析誤差をできるだけ小さくするために、測定は3回の繰返しを行ないその平均値を採用した。またカントバック分析値を求めるための検量線は、通常の検量線作製と同様方法で各点をプロットしたのち、 $\Delta X\%$ が負にならないような線を引いた。それで、検量線の引き方による誤差を見るために解析対象元素も要因の中に入れてある。

計算は I. B. M 7070 を用いて行なつた。

Table 1. Range of contents of standard samples.

	Std. prepared in our Co.		N. B. S	S.S Plain carbon	S. S Low alloy
	Casting	Forging	1100 series	Steel series	Series
C	0.13~1.80%	0.10~0.49%	0.04~0.54%	0.07~0.63%	—
Si	tr ~0.10	0.16~0.67	0.02~0.48	0.06~0.55	0.10~0.96%
Mn	0.20~2.03	0.34~1.46	0.03~1.32	0.36~1.47	0.16~1.02
P	0.005~0.070	0.008~0.077	0.008~0.053	0.004~0.067	—
S	0.010~0.029	0.009~0.032	0.01~0.02	0.010~0.089	—
Cu	0.05~0.08	0.07~0.46	0.02~0.47	0.01~0.07	0.13~0.38
Ni	tr ~0.53	0.03~0.56	0.03~1.73	0.01~0.05	0.19~4.98
Cr	0.02~0.15	0.03~1.43	0.01~0.74	0.02~0.20	0.19~2.97
Mo	0.06~0.54	0.01~0.56	0.01~0.30	0.01~0.02	0.17~0.83
Al	0.03~1.25	0.01~0.20	tr ~0.19	—	0.03~0.10

Table 2. Results of multiple regression analysis on C.

Factor	y_1 (ΔC)				y_2 (Chart reading)			
	Calculation 1		Calculation 2		Calculation 1		Calculation 2	
	β_i	toi	β_i	toi	β_i	toi	β_i	toi
C%	0.0310	2.12*	0.0271	2.19*	138.5	34.43**	138.4	41.47**
Si	-0.0130	-0.65	—	—	-0.20	-0.04	—	—
Mn	-0.0054	-0.84	—	—	1.21	0.69	1.16	0.82
P	-0.2813	-2.21*	-0.3009	-2.90**	-88.71	-2.55*	-84.21	-3.01**
S	-0.0370	-0.19	—	—	21.56	0.41	—	—
Cu	0.0448	1.70 Δ	0.0334	1.48	19.07	2.63*	16.88	2.78**
Ni	-0.0091	-1.03	—	—	-1.42	-0.59	—	—
Cr	0.0041	0.36	—	—	-0.07	-0.02	—	—
Mo	-0.0096	-0.51	—	—	1.32	0.26	—	—
Al	0.0339	2.66*	0.0391	5.44**	4.45	1.27	4.87	2.51*
Forging	-0.0002	-0.06	—	—	-0.09	-0.08	—	—
Casting	0.0002	0.06	—	—	0.09	0.08	—	—
β_0	0.0160	2.07*	0.0138	2.41*	17.41	8.24**	17.78	11.46**
Nos. of data	59		59		59		59	
ϕ	47		53		47		47	
\bar{y}	0.0212		0.0212		56.43		56.43	
σ_y	0.0198		0.0198		23.89		23.89	
V_T	0.000393		0.000393		570.8		570.8	
V_E	0.000210		0.000194		15.75		14.15	
r^2	0.57		0.55		0.98		0.98	

*: Significant on the 5% level
 **: Significant on the 1% level
 Δ : Significant on the 10% level
 toi: Observed t value
 ϕ : Degree of freedom

\bar{y} : Mean value of y
 σ_y : Standard deviation of y
 V_T : Total unbiassed variation
 V_E : Error unbiassed variation
 r^2 : Square of coefficient of correlation

Table 3. Results of multiple regression analysis on P.

Factor	y_1 (ΔP)				y_2 (Chart reading)			
	Calculation 1		Calculation 2		Calculation 1		Calculation 2	
	β_i	toi	β_i	toi	β_i	toi	β_i	toi
C%	0.0034	1.86 Δ	0.0027	1.61	3.86	1.90 Δ	3.93	2.02*
Si	0.0026	0.88	—	—	3.47	1.07	—	—
Mn	0.0034	3.62**	0.0038	4.73**	3.61	3.48**	4.02	4.43**
P	0.0210	1.14	—	—	1136	56.25**	1138	56.22**
S	-0.0786	-2.56*	-0.0555	-2.15*	-91.93	-2.73**	-88.25	-2.66**
Cu	0.0252	6.53**	0.0293	9.11**	28.23	6.67**	31.03	8.17**
Ni	0.0021	1.56	—	—	2.42	1.67	—	—
Cr	0.0029	1.55	0.0033	3.56**	2.99	1.45	3.63	3.58**
Mo	-0.0011	-0.26	—	—	-0.93	-0.19	—	—
Al	-0.0022	-1.06	—	—	-2.27	-0.98	—	—
Forging	-0.0015	-2.31	-0.0008	-1.70 Δ	-1.73	-2.36	-0.90	-1.65
Casting	0.0015	2.31	0.0008	1.70	1.73	2.36	0.90	1.65
β_0	0.0002	0.17	-0.0004	-0.46	24.29	18.13**	23.37	21.92**
Nos. of data	66		66		66		66	
ϕ	54		59		54		58	
\bar{y}	0.00547		0.00547		63.03		63.03	
σ_y	0.00407		0.00407		24.14		24.14	
V_T	0.0000166		0.0000166		582.6		582.6	
V_E	0.00000525		0.00000536		6.31		6.43	
r^2	0.74		0.71		0.99		0.99	

Table 4. Results of multiple regression analysis on S.

Factor	y_1 (ΔS)				y_2 (Chart reading)			
	Calculation 1		Calculation 2		Calculation 1		Calculation 2	
	β_i	toi	β_i	toi	β_i	toi	β_i	toi
C%	0.0050	4.14**	0.0057	5.57**	10.98	4.16**	12.50	5.53**
Si	0.0021	0.89	—	—	6.35	1.20	—	—
Mn	0.0035	5.99**	0.0035	6.65**	7.48	5.45**	7.67	6.33**
P	-0.0014	-1.25	—	—	-23.38	-0.94	—	—
S	0.0160	0.48	—	—	2146	29.58**	2121	34.78**
Cu	0.0094	3.27**	0.0076	3.15**	20.52	3.26**	17.41	3.01**
Ni	0.0038	1.74 Δ	0.0034	1.86 Δ	6.86	1.43	6.20	1.53
Cr	0.0002	0.13	—	—	1.01	0.35	—	—
Mo	0.0001	0.05	—	—	-2.45	-0.52	—	—
Al	0.0023	1.74 Δ	0.0027	3.67**	5.38	1.92 Δ	6.06	3.75**
Forging	-0.0005	-1.30	—	—	-1.10	-1.24	—	—
Casting	0.0005	1.30	—	—	1.10	1.24	—	—
β_0	-0.0023	-2.27*	-0.0023	-4.13**	-3.84	-1.72 Δ	-3.82	-2.20*
Nos. of data	56		56		56		56	
ϕ	44		50		44		49	
\bar{y}	0.00298		0.00298		49.15		49.15	
σ_y	0.00221		0.00221		15.00		15.00	
V_T	0.0000049		0.0000049		224.9		224.9	
V_E	0.0000017		0.0000016		8.08		7.78	
r^2	0.72		0.70		0.97		0.97	

III. 重回帰分析結果と考察

重回帰分析結果を Table 2, 3, 4, 5 に示す。

計算2は、計算1で有意になった要因と有意ではないが経験的にとくに注意を払った要因だけを取り上げて計算した結果を示してある。

解析結果を見る場合、 y_2 の方は解析対象元素と特性値との相関が極めて大きいため他元素に対する推定精度が y_1 より多少低いのでそれを考慮する必要がある。

y_1 の計算2を主とし、 y_2 の計算2を従として結果を観察すると、従来報告された例、筆者らの経験と比較して

Table 5. Results of multiple regression analysis on Mo.

Factor	$y_1 (\Delta M_0)$			
	Calculation 1		Calculation 2	
	β_i	toi	β_i	toi
C%	0.0086	1.64	—	—
Si	-0.0103	-1.17	—	—
Mn	0.0388	10.82**	0.0388	12.28**
P	—	—	—	—
S	—	—	—	—
Cu	0.0030	0.20	—	—
Ni	0.0086	4.83**	0.0096	6.60**
Cr	0.0046	2.04*	0.0040	2.12*
Mo	0.0001	0.01	—	—
Al	0.0171	1.83 Δ	0.0126	2.71**
Forgiug Casting	0.0046	1.24	—	—
	-0.0046	-1.24	—	—
β_0	-0.0096	-1.79 Δ	-0.0056	-1.97 Δ
Nos. of data	53		53	
\bar{y}	43		48	
\bar{y}	0.0236		0.0236	
σ_y	0.0175		0.0175	
V_T	0.000315		0.000315	
V_E	0.0000702		0.0000708	
r^2	0.78		0.77	

非常に興味ある新しい事実が見られる。

(1) C; Alは従来最も広く知られているようにスペクトル線重複による影響がある。Pは今まで知られていなかったが影響は高度に有意である。筆者らはこれまで Mn に負の影響があると考えていたが、高 Mn 鋼は比較的高 P のものが多いので、Pの影響を Mn によるものと見誤っていたのかも知れない。

Cu は y_2 で 1% 有意であるが y_1 では有意差が出ていない。これは y_1 では分析値を求めるとき検量線を直線とするため log-log 方眼紙を使っているが、 y_2 は回帰式を一次式で表わしておりこの差が原因と考えられる。どちらが正しいかは更に検討してみる必要がある。

また y_1 で寄与率が 55% と低値を示しているが、これは上記理由によるものかあるいは誤差要因がほかにあることを示している。

総合的にみて従来知られていた Al のほかに P の影響もあることは確かであり、高 P 鋼では無視できない。

(2) P; 従来筆者らが知っていた Mn のほかに新しい発見として S, Cu, Cr の影響と鍛造、鑄込の差が検出された。

筆者らは Mn の影響を考慮し Mn 0.3% 以下、0.3~0.8%, 0.8% 以上の 3 種に検量線を層別し、また合金鋼 (主に Cr-Mo) の場合は低 Mn でも Mn 0.8% 以上の検量線を使うようにしていたが、解析結果はこれらの層別法が適切であつたことを明らかにしている。

S と Cu は通常の含有量範囲 (Cu < 0.1, S 0.02~0.03) では影響を相殺するような関係にあり問題になるほどではないが、高 S 鋼、高 Cu 鋼では注意を払う必要がある。

鑄込み試料と鍛造試料では差があるから区別しなければ

ならない。

(3) S; C は一般によく知られている通り大きい影響がある。Mn も筆者らが注目していた元素で、従来は作業の便宜上 C と Mn の含量で 1% 以上、1% 以下の 2 種に検量線を層別していたが、この方法が大局的には最も合理的な補正手段であつたことを解析結果から確認した。

Al はすでに一部に知られている通り影響が認められる。Cu, Ni は新しい発見であるがいずれも影響は大きい。総合すると、一般的には C, Mn に最も注意を払う必要がある。合金鋼では Cu, Ni の影響を考慮しなければならない。炉中試料では Al が多量に含有される場合影響を無視できない。

(4) Mo; Mn, Ni, Al についてはすでに個々に報告されている²⁾³⁾ がそれを裏付けるように高度に有意な水準で影響が認められる。

新しく発見されたものとして Cr があるが影響の度合いは比較的小さい。しかし高 Cr 鋼では無視できない。

一般的には Mn に最も注意する必要がある。筆者らは前から経験的に Mn にの補正を行なっていたが、今回の回帰式から求めた補正值とそれとはほとんど差がない。

IV. 結 言

炭素鋼、低合金鋼中の C, P, S, Mo について、カントバックで分析する場合の共存元素の影響と鍛造、鑄込みによる差を重回帰分析で解析した。

この解析手段は極めて能率的に数多くの要因に対して情報が得られるので、従来暗中模索的に進められていた共存元素の影響その他誤差要因の解析に最も効果的で適切な方法と思われる。

今回の解析結果は過去の研究成果、経験的事実の裏付け資料と同時にさらに新しい情報をも提供している。

すなわち解析の結果影響の認められた元素は次の通りである。

C; Al, P, (Cu)

P; Mn, S, Cu, Cr および鍛造と鑄込みの差

S; C, Mn, Cu, Ni, Al

Mo; Mn, Ni, Cr, Al

この結論は、勿論、装置その他の条件で若干の相違はあるとしてもかなり普遍的なものと考えられる。

このように 1 つの成分に対して 2 成分以上の妨害がある場合、補正手段を計算式やグラフなどに求めることは時間的制約のある現場分析には不適當であり、筆者らは電子計算機の使用を考えているが、現在設置しているものは容量不足のため実現困難なので、できるだけ作業を単純化するよう検量線の層別や補正を行なっている。

将来電子計算機が使えるようになり、また共存元素の影響が十分に解明されて、いわゆる Matrix Effect と呼ばれるものの内容が小さくなるとすれば分光分析の信頼度は飛躍的に向上することが期待される。

本報告では妨害元素の種類と妨害の程度を明らかにしただけで、妨害原因について解明する余裕がなかったが、今後それらの検討とともに他の成分についても同様の解析を行なうよう準備を進めている。

文 献

- 1) 富士室蘭, 鉄共研資料, 発光 No. 9 (昭和 38 年)

- 2) 石部, 学振 19 委 6127, (昭和 36 年)
3) 前川, 鈴木, 学振 19 委 6729, (昭和 37 年)

(97) スラグの構造解析に対する分光学的手法の試み

三菱鋼材, 深川製鋼所

理博○阿部 吉彦・山田 雄康

Some Trial for Structure Analysis of Slag by Spectroscopic Technique.

Dr. Yoshihiko ABE and Yūkō YAMADA.

I. 緒 言

鉄鋼精錬時の溶滓は金属酸化物を主体とする多成分系物質であるが最近では一種の溶融塩であるとの考えのもとにそのイオン形態が盛んに解析されてきている。ところでこれらのイオンは溶融状態で無秩序に存在しているのではなくイオン間の相互静電引力にしたがつて相応のイオン対をなして巨視的な規則配列をとっているが、温度降下して凝固状態に移る際にはこの相互間の結合力をさらに強めるのでそのままの結合状態で化合物が形成されると見られている。

一方スラグ分析に最近発光分光分析手法が適用されてきているが、この原理は含有濃度に比例してその元素のスペクトル線強度があらわれることに基く。しかし筆者らはこの場合に元素の化学的形態がたとえば FeO と Fe_2O_3 のごとく異なると同一元素濃度でもスペクトル線強度上に差が生ずるのを認めた¹⁾²⁾。したがって上記溶融または凝固状態の滓中元素でもその個々の形態、相互結合対の種類または相互結合数などに差があると相応の差をスペクトル線強度にも生ぜしめることになる。

以上の観点より筆者らはこの発光分光分析手法で 2~3 のスラグの構造解析を試みて本手法がどの程度スラグ研究に利用できるかを既往の結果と対比させながら検討した。

II. 実験要領

1. 装置および使用スペクトル線

装置: 光電測光式直読分光分析装置 (ダイレクター)

使用スペクトル線:

Ca 3158Å, Si 2516Å, Al 3082Å

2. 発光方法

(1) 溶融滓の場合: 放電コラムの温度の高いアーク方式を適用すると試料表面が瞬時に溶融するので、C 電極と尖端のカップ内に粉状試料をつめた今 1 つの C 電極間に Table 1 の条件でアーク放電を行なわせる。

(2) 凝固滓の場合: スパーク方式では放電コラムの温度が低いので試料が固相のまま発光する。そこで予めアーク放電を 10⁸ 行なつて試料の表面層を溶融且つ凝固させた後 Table 1 の条件でスパーク放電させる。

3. スペクトル線強度の測定

本研究は含有元素の形態の違いを元素の発光スペクトル線強度のずれで調べようとするものであるから、この強度測定時には含有元素の形態の違い以外の原因による

Table 1. Condition of discharge.

Condition	Molten slag	Solidified slag
Discharge type	Arc (high voltage, AC)	Spark (air jet)
Primary current	4.2A	8.6A
R F current	—	7.0A
Air power	—	25CFM
Gap resistance	5megohm	5megohm
Gap spacing	3mm	3mm
Pre-exposure time	10 s	0 s
Exposure time	15 s	23 s

ずれが介入してこないよう操作を工夫しなければならない。そこで発光および測光条件を同一にするとともに実測値を回折格子の中心像強度によつて補正したが、たとえ以上の注意を施しても測定の時期的変えると測定値の再現性に難点を生じた。ここでこの現象は直読式分光分析装置を使用する以上回避できないものとわかつたので、本手法による一連の実験は時期的同じくして行なうこととし万一個々に再検を必要とする際には予め前回の時期的なずれをチェックして実測値に再補正を加えた。

III. CaO-SiO₂ 滓の形態解析

1. 溶融および凝固滓に対する試み

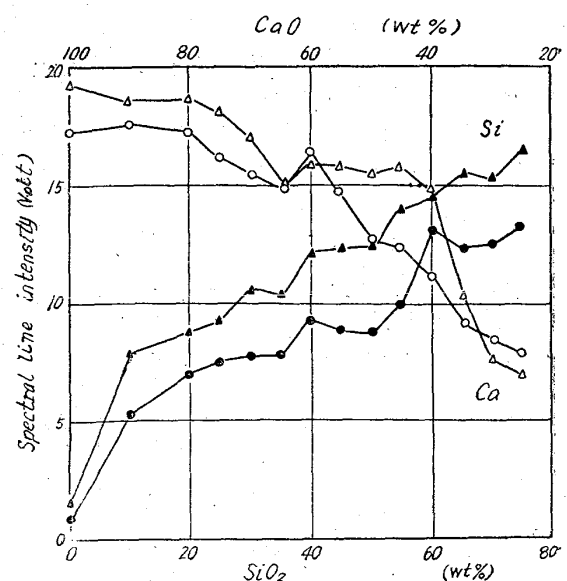
CaO および SiO₂ の各純粋粉末を各種の割合に混合したものを供試料として Table 1 の条件でそれぞれ発光させ、溶融および凝固状態下での Ca および Si の各濃度スペクトル線強度曲線を求めると Fig. 1 を得る。この図では度合こそ異なつてはいるが溶融滓および凝固滓いずれの場合にも同じ組成部に明瞭な屈折を生じた。しかもこの箇所は状態図より見て丁度。

(CaO)₂·SiO₂(2Ca²⁺+SiO₄⁴⁻) に相当する

SiO₂: 35%, CaO: 65%

CaO·SiO₂(Ca²⁺+SiO₃²⁻) に相当する

SiO₂: 51.8%, CaO: 48.2%



Circles: Molten state, Triangles: Solidified state
Fig. 1. Concentration-spectral line intensity curves of CaO-SiO₂ slag.