

論 文

UDC 669.162.275.12 : 543.422.8 : 543.423

鉄鉄のけい光X線分析と発光分光分析の比較研究*

松村 哲夫**・小谷 直美**
五藤 武**・成田 貴一***A Comparative Study of Fluorescent X-Ray and
Emission Spectrometric Analysis of Pig IronTetsuo MATSUMURA, Naomi KOTANI,
Takeshi GOTO, and Kiichi NARITA

Synopsis:

Fluorescent X-ray analysis and emission spectrometric analysis(quantovac) were compared each other for the determination of Si, Mn, P, S, Cu, Cr, and Ti in pig iron and a consideration was given to the effects of the metallic structure of a sample on precision and accuracy of the analytical results. The instruments used for this study were X-ray quantometer VXQ-120, two simultixes and two vacuum quantorecorders. A pair of samples were taken into both steel and sand moulds from a spoon of metal. Some of elements the calibration standards of which were required were added into a spoon for several charges of all 50 samples.

For quantovac analysis, there was little difference in calibration curves between samples of the different moulds, while for X-ray analysis the calibration curves of Si, P, S, and Ti showed some differences which made greater as the atomic number decreased. In the samples of less than 0.40% of Si and/or more than 0.30% of Cr taken into sand mould, whose structures showed white or mottled pig iron structure, analytical values of P and S gave big errors.

Precision was in the same level for X-ray and quantovac analyses for heavy elements, but the former was superior to the latter for P and S by factor of 3 to 5. Accuracy of X-ray system was comparable to that of quantovac system.

It was concluded as the results of this study that fluorescent X-ray analysis was preferable to quantovac system for a production control analysis of pig iron from overall view points.

(Received Jan. 12, 1972)

1. 緒 言

鉄鉄の分析は鉄鋼一貫工程において次工程の能率を大きく左右する重要な管理技術の一つであり、製鋼が平炉から転炉精錬へ移行しつつある現在、分析の迅速性、精度および正確度に対する要求はますますきびしくなってきた。従来鉄鉄の工程管理分析では、迅速でしかも分析費用の安い点を考慮し、カントバック分析が主流を占めてきた。しかしカントバック分析はその特性上、冶金学的履歴の影響を受けやすく、また分析試料は完全に白鉄化することが必要とされ、試料採取操作には極度の注意と熟練を要する。いつぼう、最近のエレクトロニクスを含めた周辺技術分野の進歩発展により、けい光X線分析装置の性能の向上にはめざましいものがあり、鉄鋼現場分析においてカントバック分析に代わりうるまでに至っている。また分析試料についても、それほど厳格な冶金

学的条件はなく、非破壊分析であること、再現性がよいことなどはとくに鉄鉄分析には有利であると考えられる。そこで本報告では、このような観点からカントバック分析との比較を主体とし、けい光X線分析による鉄鉄の分析法について検討を行なった結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

(1) けい光X線分析装置

Hilger & Watts社製フロロプリントMK. II (W管球)
理学電機製サイマルテックス2台、(Cr管球, Rh管球)
島津製X線カントメーターVXQ 120 (Rh管球)

* 昭和46年4月本会講演大会にて発表
昭和47年1月12日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 理博 工博

(2) 発光分光分析装置

島津製真空型カントレコーダー GV-200 2台

2.2 試料採取

鑄鉄鉄の標準試料としては NBS 1176~83 (White cast irons) が市販されているが、実際の鉄鉄の分析に際しては鉄鉄中の成分元素およびその組成範囲、チル化の程度などが問題になる。そこで実験用試料としては実際に操業中の高炉 (2 製鉄所より 1 基ずつ) より直接試料を採取して使用することにした。鉄鉄の分析にはカントバックが用いられているが、それに使用されている試料は Fig. 1 (a) に示した形状の割れ形銅鑄型を用いて採取した白鉄試料である。この場合のカントバック試料は完全に白鉄化することが必要であり、また致命的な欠陥、たとえばピンホールの存在、スラグの混入などがあつてはならないので、鑄込温度や冷却速度などの採取条件をかなり厳格に調整し、高度の熟練が要求される^{1)~5)}。いっぽう、けい光 X 線分析では均一な組織をもつ試料が得られれば、白鉄、ネズミ銑いずれでもよいと考えられ⁶⁾、しかも分析面が大きいためにピンホールの影響も比較的少ないと考えられるので、試料は下記のようにしてかんとんに採取した。すなわち金型試料としては、鋼のカントバック分析用試料採取に使用されている肉厚約 20mm の 80C 鋼製鑄型、砂型試料としては金型試料と同じ形

状の砂型で採取した。これらの試料の形状と測定面を参考までに Fig. 1 (c) にあわせて示す。

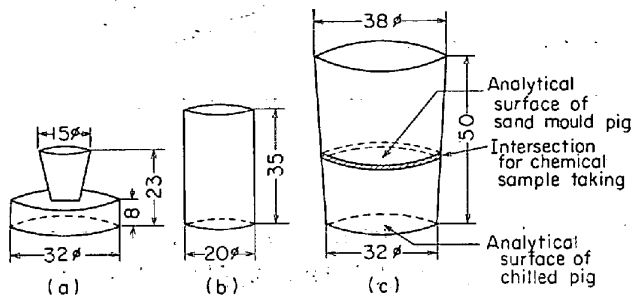
各高炉とも溶鉄の組成はほぼ一定しているので、濃度変化を持たせるため、溶鉄に Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Ti 合金, Cu などを加えて 1 系列の試料群とした。すなわち溶鉄を杓子にくみ取り、添加元素を加え、タングステン棒でよくかくはんしたのち、金型および砂型に流し込んだ。Si, Cr, Ti, Cu などの歩どまりは、これらの元素の添加形態、溶鉄温度、かくはん状況などにより大きく異なつたが、所定の目的にほぼ達することができた。また標準試料としてもつとも重要な問題である偏析については、金型と砂型の化学分析値の比較や偏析試験結果より、ほぼ均一であることを確認した。採取試料数は金型、砂型採取試料あわせて計 50 個である。

2.3 標準値決定法

Fig. 1 (c) に示した試料の bottom より 20 mm の位置で切削試料をとり、化学分析に供した。このようにして金型および砂型試料から採取した試料について化学分析を行ない、両試料の分析値に差がないことを確認したのち、砂型試料より採取した切粉について 3 カ所で化学分析を行ない代表値を決定した。

2.4 分析条件および測定方法

けい光 X 線分析の測定は A, B, C, D の 4 分析所、カントバック分析の測定は、E, F の 2 分析所で行なつた。分析対象元素は、Si, Mn, P, S, Cu, Cr, Ti の 7 元素を取り上げたが、各所の設定条件にあわない場合があり、測定できなかつた元素もある。けい光 X 線およびカントバックによる分析条件をそれぞれ Table 1 および 2 に示した。それぞれ最適操作条件で測定を行なつたが、参考までにけい光 X 線分析における各元素の測定条件の 1 例 (サイマルテックス) を Table 3 に示す。これに対して他の装置で異なる点は、S K_α 線の分光結晶として NaCl を使用したり、検出器として密封形を用いている場合などである。測定は各所とも独立 2 回行ない、精度および正確度を調べた。



(a) Quantovac sample cast in copper mould,
(b) Another quantovac sample cast in copper mould,
(c) Investigated sample in this experiment, cast in steel and sand mould.

Fig. 1. Various samples for pig iron analysis.

Table 1. Instrumental conditions of fluorescent X-ray analysis.

Laboratory	A	B	C	D
Equipment	Fluorprint	Simultix	Simultix	X-ray quantometer VXQ 120
X-ray tube	Philips	Machlett	Machlett	Machlett
Target	W	Cr	Rh	Rh
Voltage	50 kV	50 kV	50 kV	45 kV
Current	20 mA	40 mA	60 mA	60 mA
Analyzing crystal	Flat crystal	Flat crystal	Flat crystal	Curved crystal
X-ray path	Vacuum	Vacuum	Vacuum	Vacuum
Counting technique	Monitor system	Fixed time 40 sec	Fixed time 20 sec	Fixed time 20 sec
Irradiated area	1 in ^φ	25 mm ^φ	25 mm ^φ	25 mm ^φ

Table 2. Instrumental conditions of quantovac analysis.

Laboratory	E	F
Equipment	Vacuum quantorecorder GV-200 (Shimadzu)	Vacuum quantorecorder GV-200 (Shimadzu)
Excitation	HVS $V=200V$ $R=0, C=0.007 \mu F \times 2$ $L=450 \mu H$	HVS $V=160V$ $R=0, C=0.007 \mu F \times 2$ $L=450 \mu H$
Analytical gap	3.0 mm	4.0 mm
Counter electrode	C, 6.19 mm ϕ 120°	C, 6.20 mm ϕ 90°
Argon flow	15 l/min	5 l/min
Polarity of sample electrode	(-)	(-)
Preburn period	30 sec	20 sec
Integration period	*	20 sec

- * 1) S: Preburn period 0 sec, Integration period 30 sec,
- 2) Mn, Cu: Fixed time integration 18 sec,
- 3) Si, P, Cr, Ti: Approximately 20 sec as controlled by internal standard.

Table 3. Typical condition of fluorescent X-ray analysis and concentration range.

Element	Line (Order)	Crystal	Detector	Slit	P. H. A.	Concentration range. (%)
Si	$K \alpha (1)$	EDDT	F-PC	3 S-3 S	Diff.	0.25 to 1.00
Mn	$K \alpha (1)$	LiF	S.C	1 S-1 S	Int.	0.55 to 1.00
P	$K \alpha (1)$	Ge	F-PC	3 S-3 S	Diff.	0.120 to 0.180
S	$K \alpha (1)$	Ge	F-PC	3 S-3 S	Diff.	0.035 to 0.080
Cu	$K \alpha (1)$	LiF	S.C	1 S-1 S	Int.	0.02 to 0.45
Cr	$K \alpha (1)$	LiF	S-PC	1 S-1 S	Int.	0.03 to 0.60
Ti	$K \alpha (1)$	LiF	S-PC	3 S-3 S	Int.	0.06 to 0.12
C						4.20 to 4.50

3. 実験結果

3.1 標準値の決定

3.1.1 金型試料と砂型試料

金型および砂型試料は同一杓子より鑄込んだ試料であり、当然対応があると考えられるが、同一分析所で念のため両試料について化学分析を行ない、その結果につき平均値の差の検定を行なった。

Si, P, Cu, Cr については差は認められなかった。Mn, S については 5% 水準で差が認められたが、差の平均値および標準偏差も小さい値を示しているので日間誤差に起因するものと考えられる。Ti については 1% 有意水準で差が認められた。この原因が日間誤差によるものであるかどうかを調べるため、3 対の試料を抜取り、同一条件で化学分析して再確認した結果、同じ傾向を示し金型試料の方が高値を示した。これより Ti については金型と砂型試料では分析値に差があることが明確になった。この原因が試料の偏析によるものか、試料履歴の差が化学分析に影響していることになるかは別に検討する必要がある。いずれにしても金型試料と砂型試料の分析値には日常分析で問題となるほど大きな差は認められず、試料の組成は一応均一とみなしてもよいと結論され

た。

3.1.2 標準値および化学分析誤差

砂型試料の bottom より 20 mm の位置で採取した切粉を 3 分析所で化学分析を行なった。化学分析法は JIS 法⁷⁾ によつたが Cu, Cr は原子吸光分析法を用いた。

各所の分析値について有意差検定を行なった結果、所間誤差が認められる元素(C, Ti) もあるが、棄却検定のうち異常値と考えられる値を除外して平均値を求め、標準値とした。ここで得られた標準試料系列の含有率範囲は Table 3 に示したとおりである。また各試料につき分析所間の範囲(R)から推定した化学分析誤差を Table 4 に示す。

3.2 X線およびカントバック分析測定結果

各所のけい光X線測定値、カントバック測定値と標準値について一次回帰式を求め、この式より各試料について独立 2 回の分析値とその平均値を算出した。また検量線としてプロットした結果、けい光X線分析の場合 Si, P, S, Ti の各元素については、金型と砂型試料とで検量線は異なっており、この傾向は Ti, Si, S, P と原子番号が小さくなるにつれて大きくなっている。Si, P, S の例を Fig. 2~4 に示す。いつぼうカントバック分析における検量線はいずれの元素についても金型試料、砂型

Table 4. Comparison of reproducibility*.

Element	Kind of pig iron	Lab. A X-ray	Lab. B X-ray	Lab. C X-ray	Lab. D X-ray	Lab. E QV	Lab. F QV	Chem.**
Si	Chilled Sand mould	0.0145 0.0155	0.0110 0.0122	0.0064 0.0037	0.0035 0.0052	0.0057 0.0081	0.0120 0.0129	0.0089
Mn	Chilled Sand mould	0.0082 0.0033	0.0053 0.0048	0.0014 0.0030	0.0042 0.0037	0.0113 0.0159	0.0085 0.0103	0.0112
P	Chilled Sand mould	— —	0.00099 0.00106	0.00095 0.00073	0.00085 0.00088	0.00382 0.00383	0.00233 0.00250	0.0014
S	Chilled Sand mould	— —	— —	0.00063 0.00047	0.00120 0.00099	0.00102 0.00165	0.00124 0.00155	0.0027
Cu	Chilled Sand mould	0.0025 0.0030	0.0021 0.0048	0.0014 0.0004	0 0	0.0014 0.0011	— —	0.0095
Cr	Chilled Sand mould	0.0007 0.0018	— —	0.0021 0.0007	0.0021 0.0015	0.0011 0.0015	— —	0.0071
Ti	Chilled Sand mould	0.0004 0.0018	0 0.0007	0.0025 0.0022	0.0004 0.0055	0.0011 0.0022	— —	0.0124

* Standard deviation obtained in one laboratory using one instrument by analyzing 25 samples two times per day for a two-day period,
 ** Standard deviation obtained between 3 laboratories.

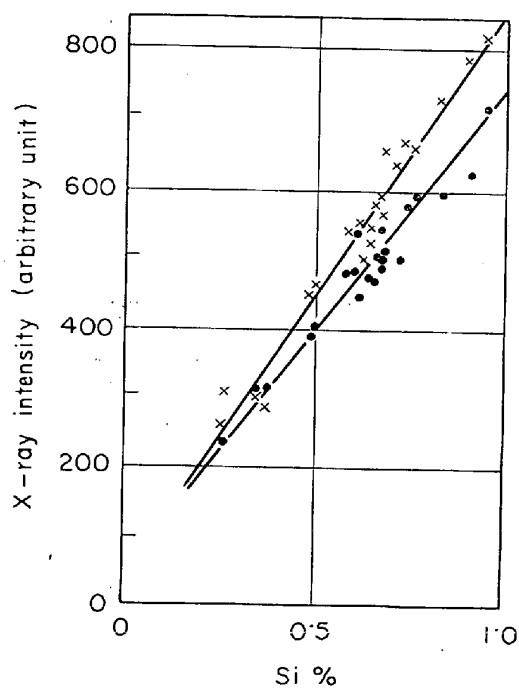


Fig. 2. Fluorescent X-ray analytical curves for silicon.
 × Sand mould pig, ● Chilled pig

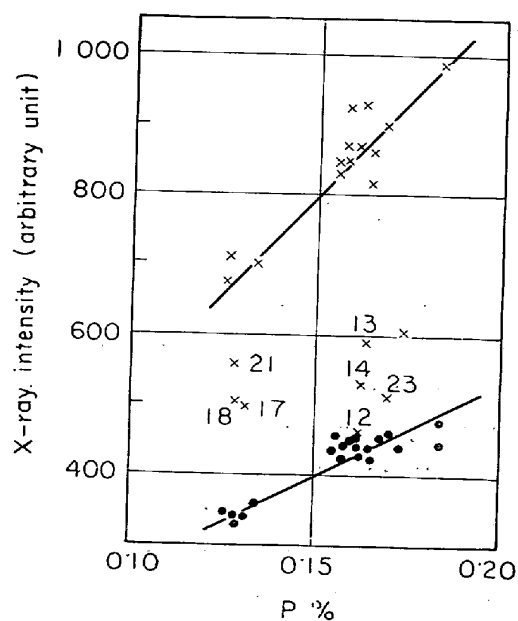


Fig. 3. Fluorescent X-ray analytical curves for phosphorus.
 × Sand mould pig, ● Chilled pig

試料ともにほぼ同じ直線であらわされる。これらの測定結果について金型試料と砂型試料の測定値との差の検定を行なった結果、けい光X線分析では Si, P, S, Cu, Ti, カントバック分析では S, Ti が有意となった。

つぎに回帰式からの隔たりが大きく、異常値と思われる分析値としては、P-12, 13, 14, 23 の P, S, P-17,

18, 21 の P などのような例が観察された。これらはけい光X線分析による砂型試料の分析値のみが異常となっていることが特長で、P, S の検量線が金型と砂型で異なっているため、砂型で採取した試料が完全にネズミ銑とならず、マダラ組織になっているためにX線強度が異なつたためと推察される。

3.3 精度および正確度

精度についてはまず任意に選んだ試料を連続 10 回く

Table 5. Comparison of accuracy.*

Element	Kind of pig iron	Lab. A X-ray	Lab. B X-ray	Lab. C X-ray	Lab. D X-ray	Lab. E QV	Lab. F QV
Si	Chilled Sand mould	0.0333 0.0314	0.0326 0.0280	0.0366 0.0367	0.0309 0.0263	0.0190 0.0125	0.0406 0.0255
Mn	Chilled Sand mould	0.0154 0.0122	0.0157 0.0098	0.0137 0.0068	0.0144 0.0062	0.0231 0.0251	0.0190 0.0211
P	Chilled Sand mould	— —	0.00598 0.00507	0.00601 0.00540	0.00588 0.00564	0.00678 0.00911	0.00423 0.00597
S	Chilled Sand mould	— —	— —	0.00249 0.00269	0.00308 0.00326	0.00487 0.00611	0.00307 0.00521
Cu	Chilled Sand mould	0.0079 0.0058	0.0067 0.0099	0.0046 0.0066	0.0073 0.0058	0.0093 0.0074	— —
Cr	Chilled Sand mould	0.0061 0.0068	— —	0.0068 0.0058	0.0078 0.0058	0.0045 0.0059	— —
Ti	Chilled Sand mould	0.0046 0.0041	0.0048 0.0062	0.0050 0.0061	0.0036 0.0059	0.0028 0.0055	— —

* Standard deviation of a spectrochemical determination from a corresponding chemical value.

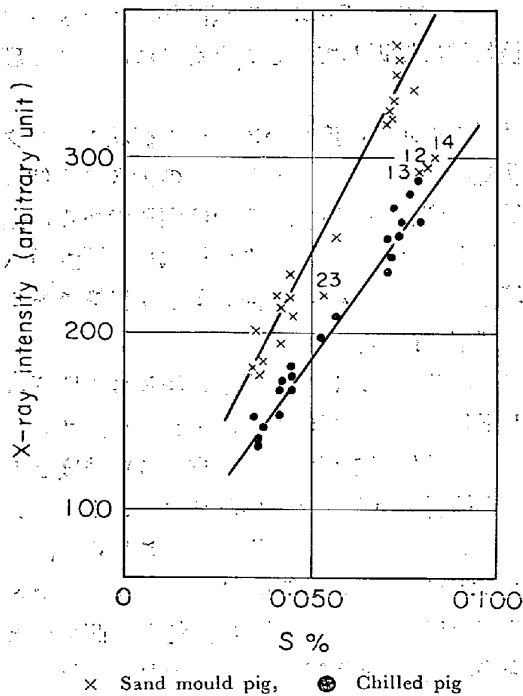


Fig. 4. Fluorescent X-ray analytical curves for sulphur.

り返し測定した場合の再現性を調べた。けい光X線分析では同一面を短時間内に測定するので、この精度は装置の安定度を示すものとみなしうる。カントバック分析では試料の研磨の工程が入るが、ほぼ同様に考えることができる。これらの精度を変動係数で比較した場合、全般に重元素についてはけい光X線分析 (Mn: 金型 0.26~0.78%, 砂型 0.20~1.34%, Cu: 金型 1.23~2.08%, 砂型 0.76~3.09%, Cr: 金型 0.74~1.10%, 砂型 0.74

~1.38%) とカントバック分析 (Mn: 金型 1.04~1.49%, 砂型 2.19~2.87%, Cu: 金型 2.20%, 砂型 3.19%, Cr: 金型 1.11%, 砂型 3.55%) では大きな差は認められず、測定誤差も小さいことがわかった。しかし軽元素についてはけい光X線分析 (Si: 金型 0.63~2.64%, 砂型 0.68~1.75%, P: 金型 0.54~0.77%, 砂型 0.32~0.60%, S: 金型 0.53~0.56%, 砂型 0.55~0.71%) に比較してカントバック分析 (Si: 金型 1.86~2.98%, 砂型 1.22~4.94%, P: 金型 1.38~1.78%, 砂型 3.21~3.92%, S: 金型 1.98~2.55%, 砂型 2.94~5.62%) の誤差は大きな値を示し、とくに P, S ではこの傾向が大きい。この精度では P, S の分析値に対して一般に表示される小数点以下第3位のけたを保証することは困難である。また金型試料と砂型試料の精度比較を分散比の検定などにより行なうと、けい光X線分析では差が認められないのに対しカントバック分析では大きな差が認められ、砂型試料の方が約2倍程度わるい結果を示している。一般にカントバック分析では白銑化のよい試料が使用されているが、この方法の妥当性がこの実験結果においても再確認できる。

Table 4 は日間誤差を示したものであり、これは試料を独立2回測定した場合の範囲(R)値から算出した。すなわち同一試料面を日をかえて測定した場合の精度であるが、連続くり返し精度と同じような値を示し、機器分析の日間誤差が非常に小さいことがわかる。なお化学分析においては所間誤差を参考のため併記した。

正確度を示すと Table 5 のとおりであり、この値は

検討試料について回帰式から求めた各試料の定量値と化学分析値の偏差を正確度として表わしたものである。なお異常値は除外した。

けい光X線分析では標準試料との比較分析であるため化学分析値との差の標準偏差 σ_d は $\sqrt{\sigma^2_{\text{chem}} + \sigma^2_{\text{X-ray}}}$ という内容を持っているので化学分析の誤差と比べた場合、Cu, Cr, Ti については問題ないことがわかる。しかし鉄鉄の分析で重要な成分である Si, Mn, P, S については正確度がややわるくなっている。詳細に検討すれば、Si は E 分析所のカントバック分析に比較してけい光X線分析の誤差が大きい。また Mn, P については砂型試料より金型試料の方が正確度が悪い傾向がみられる。これは標準値として砂型試料の分析値を代表させたことに一部起因しているものと考えられる。全般に正確度は各所とも同じような値を示しており、しかもおのおのの試料について化学とX線分析値の差 (d 値) を比較した場合、正負それぞれ各所とも同じような値を示すので、差の大きな原因としては試料の偏析、組織の影響などが考えられる。

共存元素の影響については、けい光X線分析の場合、 $\text{MnK}\alpha$ に対する $\text{CrK}\beta$ の重なりの問題があるが⁹⁾ Cr 含有率が低いので影響はないものと仮定して補正は行なわなかつた。他の元素については含有率が同程度であるので吸収励起による影響は考えられない。

3.4 鉄鉄の分析における組織に関連する問題

分析の正確度と組織とのあいだに大きな関連性があるということはすでに指摘したとおりである。そこで本項では金型試料と砂型試料の特性とX線強度とを対応させ、種々検討した結果について述べる。なお Table 6 はこれまで異常値として処理してきた分析値をもつ試料をまとめて示したものである。

3.4.1 顕微鏡写真

Fig. 3~4 の P, S の検量線で異常値を示した試料をバフ研磨仕上げしたのち、nital 腐食し、顕微鏡組織の観察を行なった。その結果の一部を Photo. 1 に示す。

Table 6. Composition of the samples giving outlying observations.

Sample number	C (%)	Si (%)	Cu (%)	Cr (%)
P-2(Reference)	4.32	0.59	0.02	0.03
P-12	4.23	0.37	0.03	0.03
P-13	4.24	0.37	0.03	0.03
P-14	4.31	0.35	0.18	0.14
P-17	4.41	0.65	0.29	0.60
P-18	4.34	0.62	0.21	0.47
P-21	4.39	0.61	0.07	0.37
P-24	4.44	0.26	0.02	0.03

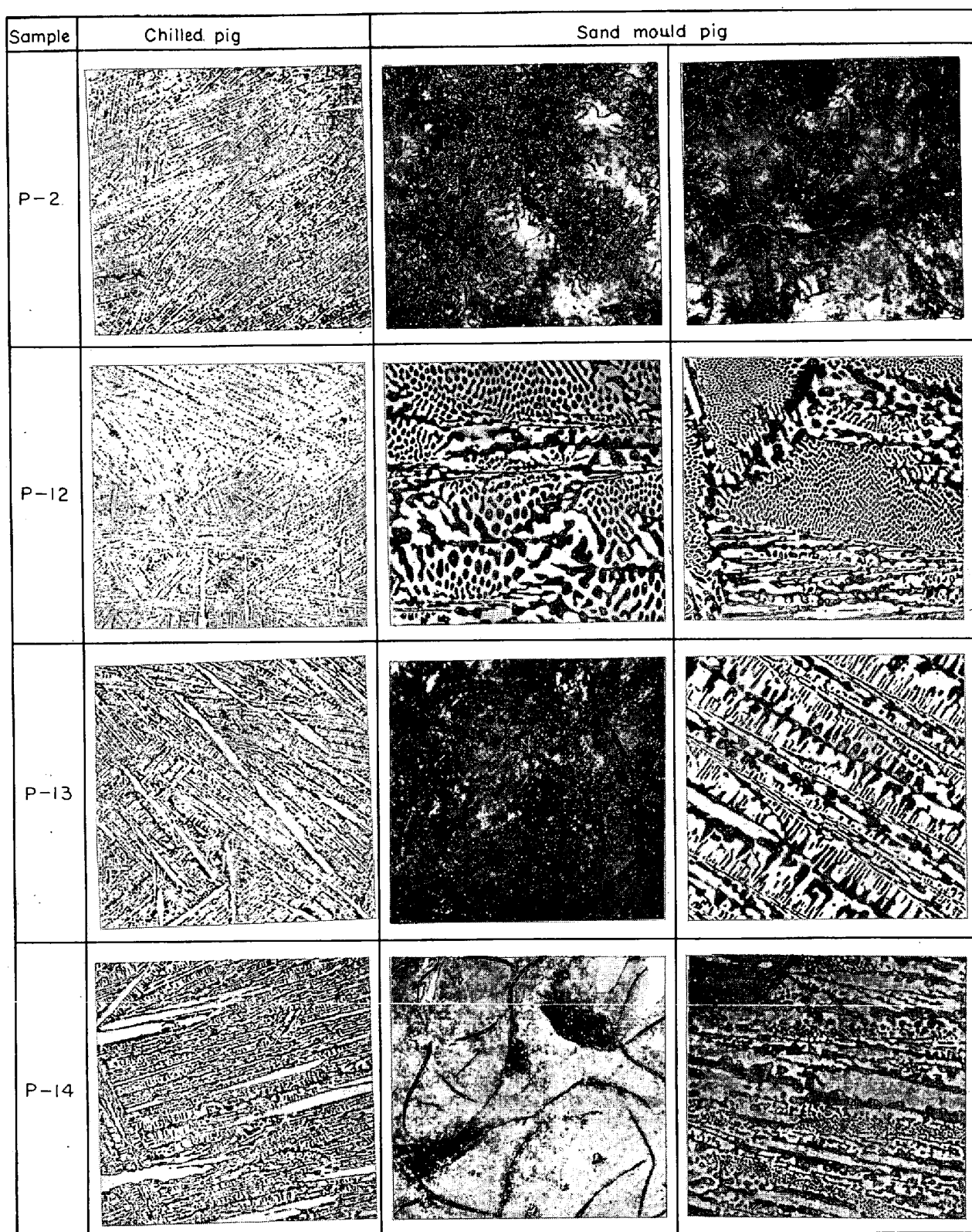
試料 P-2 は比較試料の組織であり、金型試料は初晶セメントタイトとレデブライトからなる組織をもつ完全白鉄組織であり、砂型試料は黒鉛、パーライトおよびフェライトからなる組織をもつネズミ鉄組織である。しかし異常試料 P-12 は砂型試料でもレデブライト組織を示し、白鉄化している。試料 P-13 以下の砂型試料については白鉄組織とネズミ鉄組織が入りまじったマダラ鉄となっている。Photo. 1 に示した砂型試料の組織において、左側はネズミ鉄組織の部分、右側は白鉄組織に近い部分を示したが、分析試料面ではこれらの組織が混合しており、周辺部が白鉄組織で中心部がネズミ鉄組織であるというような一定の傾向はみられない。

築山らはけい光X線分析の場合、金型試料と砂型試料とで Si, Mn, P, S の検量線が分かれることを示しており、中間組織をもつ試料は検量線も中間の位置になることを報告している⁹⁾。本実験では Mn を除き同様の結果が得られ、X線強度におよぼす組織の影響は軽元素になるほど大きくあらわれることがわかる。Fig. 3 の P の検量線において試料 P-12 の砂型試料のプロットが金型試料の検量線に接近していることもこれによつて理解できる。

金型試料のチル化の度合いによつて板状セメントタイトの析出状態に差が認められるが、その大きさや個数などから白鉄化の度合いを判定するのは困難である。銅鑄型を用いて採取したカントバック分析試料 (Fig. 1 (a)) の顕微鏡写真は試料 P-2 と同じような組織である。

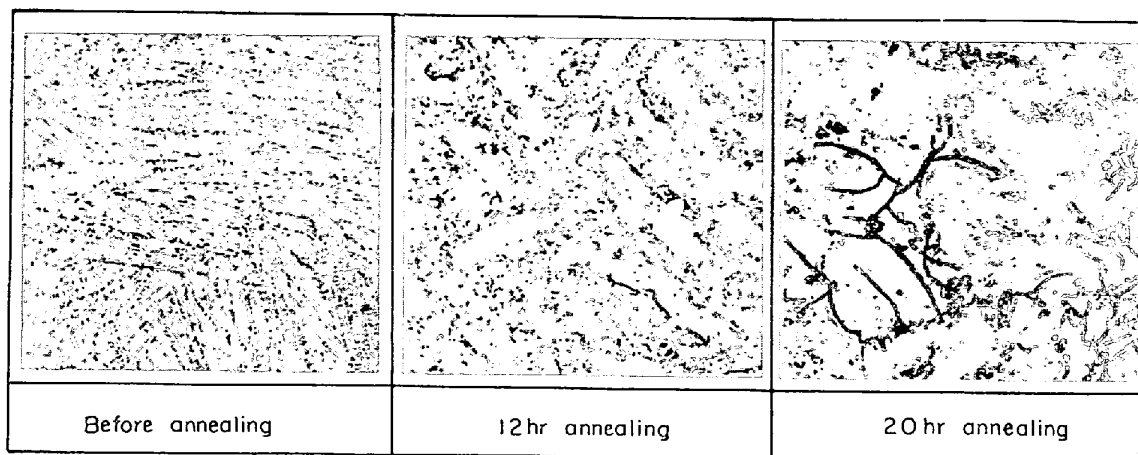
3.4.2 熱処理の効果

けい光X線分析における組織とX線強度の関係は、検量線と顕微鏡写真との対応で確認されたが、さらに同一試料について熱処理を行ない、組織とX線強度との関係について再検討を行なった。供試料はカントバック分析用試料 (Fig. 1 (a)) 12 個を用いた。これらの試料をエレマ炉で 920°C で 4 hr 間隔に 20hr 加熱してセメントタイトの分解を行ない、4 hr ごとに試料を 2 個ずつとり出し、空冷後、顕微鏡観察とX線強度の測定を行なった。その結果の一例を Photo. 2 に示す。このような焼鈍を行なうことにより、セメントタイトの分解と黒鉛の析出が認められる。焼鈍時間とX線強度との関係を示すと Fig. 5 のとおりである。すなわち、Si, P については焼鈍時間が 12hr まではX線強度の急激な上昇がみられ、それ以後はほぼ一定している。これにより Si, P のような軽元素はネズミ鉄組織になればX線強度が高くなることがわかる。分析装置は S のチャンネルをもたない B 分析所のもので使用したので S は測定できなかつたが、Si, P と同じ傾向を示すものと考えられる。



×200 (4/5)

Photo. 1. Microstructures of pig iron.



×200 (3/4)

Photo. 2. Effect of annealing time on microstructure of white pig iron.

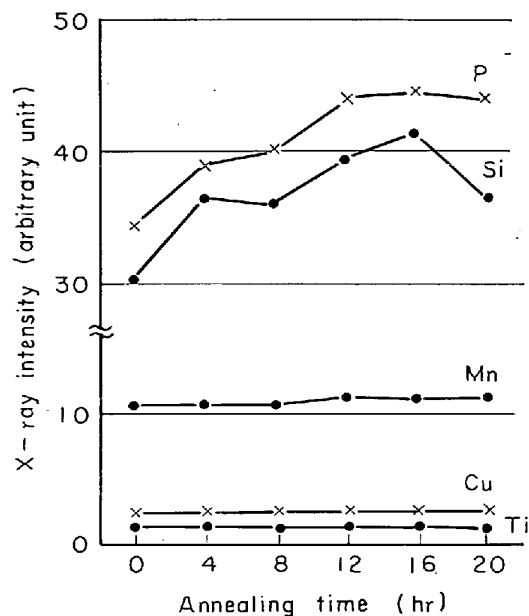


Fig. 5. Relations of annealing time and X-ray intensity.

3.4.3 分析試料の表面と裏面の X 線強度差

組織によつて X 線強度の変化することがわかつたので、試料 (Fig. 1 (c)) の底面 (bottom 側) と切断面 (middle 側) の X 線強度の差の比較を行なつた。

金型試料では Si, Mn, P, S, Cu の各元素は middle 部で X 線強度が高く、砂型試料では P, S のみ middle 部で高くなつた。これとは逆に Ti では金型、砂型試料とも bottom 部で高くなつている。化学分析による金型、砂型試料の比較では前者が高値を示しており、これは bottom 部の方がチル化しやすいためである。金型試料について Si, Mn, P, S, Cu などの X 線強度が高くなつた原因としては偏析によるよりもむしろ組織による影響であると考えられる。築山らは砂型試料を底面から上

部にわたつて切断し、化学分析を行なつた結果、底面より 10 mm の位置までは P が順次減少し、10 mm 以上のところでは安定していることを報告しているが⁶⁾、X 線強度の比較を行なつた本実験結果とは一致しない。bottom 部で P 濃度が高くなつているとすれば X 線強度が高くなければならぬにかかわらず、逆の傾向がみとめられ、したがつて組織の影響としか考えられない。

また bottom 部と middle 部で測定した場合の P, S の正確度を比較した結果、金型試料では bottom 部、砂型試料では middle 部が高い正確度を示した。

3.4.4 鑄込み温度の影響

杓子でくみ取つた溶銑を鑄型に鑄込む場合、保持時間をいろいろ変えて試料採取を行なつた。光高温計を用いて鑄込み温度を測定した結果によれば、直注ぎ: 1400°C, 10 sec 後: 1395°C, 15 sec 後: 1350°C, 20 sec 後: 1300°C, 30 sec 後: 1260°C, 50 sec 後: 1220°C であつた。これらの試料について顕微鏡による観察を行なつた結果、組織はセメントイトとレデブライトであり、板状セメントイトに若干の差がみとめられるが、保持時間 50 sec では板状セメントイトがあらわれていない。したがつて鑄込み作業による差は上記実験条件の範囲内でほとんどみとめられない。

各試料の X 線強度を測定した結果は Si, P を除いて他元素については差が認められない。Si, P は 50 sec の場合にやや高い強度を示した。

3.4.5 銑鉄試料の硬度測定

分析面の組織の均一度を示す 1 つの指標として硬度を測定した。使用した硬度計は明石製 AVK 形ピッカース硬度計である。

測定試料はネズミ銑組織を示す P-2 砂型試料、白銑組織を示す P-12 金型試料および砂型試料の 3 個を選

Table 7. Results of Vickers hardness measurement.

Sample	Surface examined	Metallic structure	Hardness*		
			\bar{x}	σ	CV
P-2 Sand mould	Middle	Grey	157.7	7.78	4.92
P-12 Sand mould	Middle	Mottled	569.9	31.75	5.56
P-12 Chilled	Bottom	White	714.0	14.28	2.00
P-12 Chilled	Middle	White	656.6	24.58	3.75

* \bar{x} : average, σ : standard deviation, CV: coefficient of variation.

Table 8. Effect of the grit of an abrasive belt on accuracy (%).

Grit number	Sample	Si	Mn	P	S	Cr
40	Chilled	0.0095	0.0062	0.0006	0.0018	0.0100
	Sand mould	0.0127	0.0059	0.0056	0.0019	0.0043
60	Chilled	0.0143	0.0039	0.0009	0.0011	0.0103
	Sand mould	0.0205	0.0061	0.0029	0.0014	0.0041
120	Chilled	0.0122	0.0044	0.0012	0.0039	0.0092
	Sand mould	0.0095	0.0049	0.0096	0.0026	0.0017
240	Chilled	0.0419	0.0029	0.0025	0.0040	0.0108
	Sand mould	0.0230	0.0051	0.0016	0.0038	0.0025
320	Chilled	0.0237	0.0050	0.0024	0.0025	0.0085
	Sand mould	0.0107	0.0044	0.0009	0.0019	0.0038

び、P-12 金型試料については bottom 部と middle 部の 2 面を測定した。これらの測定結果をまとめて Table 7 に示す。

硬度は白鉄とネズミ鉄とはひじょうに異なり、また測定値のバラツキについては同じ砂型試料でもネズミ鉄組織のものは小さく、マダラ鉄組織のものは大きい。金型試料では bottom 部より middle 部の方がバラツキも大きく硬度も低い。これらの結果より金型試料の bottom 部がもつともこまかく均一な組織になっていることがわかる。

3.4.6 研摩紙の影響

成分元素含有率の異なる金型試料、砂型試料各 6 個を粒度のことなる研摩紙を用いて研摩し、X 線強度を測定した。その結果の 1 例を Fig. 6 に示す。他の試料でもほぼ同様であつた。

金型試料、砂型試料とも重元素の Mn, Cr については変化がみとめられないが、Si, P, S のような軽元素ではかなり大きな変化がみとめられる。金型試料では Si, P, S とともに粒度が細くなるにつれて X 線強度は減少する傾向がみられる。いつぼう砂型試料では Si の X 線強度は粒度が細くなるにつれて高くなり、P, S については、#120 にかけて高くなり以後急激に減少する。分析試料の仕上げ面のあらさの影響としては、バックグ

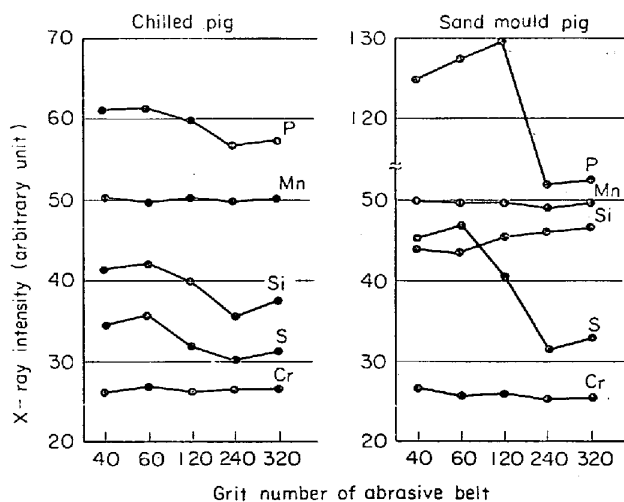


Fig. 6. Relations of grit of an abrasive belt and X-ray intensity.

ランドの変化、ピンホールが目詰りなどが考えられるが、この実験における変動の原因は明らかでない。

正確度におよぼす研摩紙の粒度の影響を示すと Table 8 のとおりである。試料 6 個における回帰線からの隔たりを正確度として示しているが、Fig. 6 において X 線強度の変化の大きい元素はその変化点での研摩紙粒度に対応する正確度がわるくなっている。したがって使用する研摩紙としては粒度の影響を受けにくい #40、あるいは

＃320 を用いるという注意が必要である。

4. 考 察

けい光X線分析を利用することにより、銑鉄の分析が種々の点で合理化されると考えられる。試料採取鑄型は単純な形状の鋼製でよく (Fig. 1(c)), 鑄込み温度についてもとくにきびしい制約がないため、現場における分析試料採取作業も比較的容易に行なうことができる。このような試料採取法により得られる試料の底面はPhoto. 1に示したように白銑化されており、金型試料によるけい光X線分析の精度は変動係数で2.5%以下(3.3参照)となり、カントバック分析と比較し良好な結果を示している。また金型試料は砂型試料に比較しすぐれた精度を示す。この原因は分析面におけるピンホールによるものであり、このピンホールの影響はけい光X線分析よりもカントバック分析におけるほうが大きい。またカントバック分析では、黒鉛対電極を用い、HVS 励起を行なつて白銑、ネズミ銑の差をなくすという意図は検量線では見かけ上成功しているが、厳密に解析すればその差があらわれてくる(3.3参照)。さらに管理分析の立場からけい光X線分析とカントバック分析の比較をすると下記のようなになる。

	カントバック分析	けい光X線分析
組織の影響	やや有	軽元素に有
標準試料の管理	消耗	非破壊
分析操作	やや煩雑	容易
分析時間	40 sec × 2	20 sec
分析対象元素	同じ	同じ
繰返精度	劣る	良好
日間精度	劣る	良好
正確度	同じ	同じ

すなわち、けい光X線分析ではカントバック分析と同等の正確度でしかもカントバック分析よりも短い積分時間で高精度の分析が可能であるといえよう。

本報告はけい光X線分析とカントバック分析の比較という点で一応所定の目的は達したが、けい光X線分析では試料組織がその分析精度および正確度を左右するものとも大きな要因であることをつかみ、さらにこの点を明確にするため顕微鏡観察、熱処理効果、鑄込み温度の影響、硬度測定などにより各元素のX線強度と組織との関連性について検討を行なつた。

組織に影響を与える元素は白銑化を促すものとして、Cr, V, Mo, Te, Mg, Ce, ネズミ銑化を促すものとして、Si, Al, Ni, Cu, Ti, Zrなどをあげることができるが、本実験に用いた試料ではSi, Cu, Crが問題と

なり、Table 6より白銑化の影響としてはSiとCrの含有率の変化が大きく寄与していることがわかる。異常試料についてはSiが0.40%以下かCrが0.30%以上の場合である。実際の銑鉄の組成ではCrの含有率が0.20%以下であり、したがつてSiの含有率のみの問題となるが、このことは信頼度の高いけい光X線分析を行なうにはSi含有率を補正項として考慮すべきであることを示している。

厳密に考慮すれば鑄込み温度の実験は、温度がじゅうぶん規制できなかつたこと、出銑組成の時系列的変化を調査していないことなど問題がある。すなわちX線強度の変動は鑄込み温度による組織上の問題か、黒鉛の析出あるいはスラグ成分の浮上による表面皮膜の形成などによる凝固条件の変動によるものか、あるいはX線測定上の問題に起因するものか解明されない点が残つた。

ネズミ銑組織は散乱X線によるバックグランドが高くなるという説もあるが、検量線をO含有率まで外挿した場合の強度が金型と砂型ではほぼ一致する(Fig. 2~4)ことから、この考え方については根拠が薄い。むしろ金型と砂型の検量線の相異は組織による吸収、励起の相異であると考えらるべきであろう。組織の影響に関する詳細については別の機会にゆずりたい。

なお試料の組織の影響については種々の問題点を指摘するにとどめたが、本実験におけるような比較的にかんたんな白銑試料採取法を採用することにより正確度(σ_d)はSi:0.031, Mn:0.014, P:0.0059, S:0.0031, Cu:0.007, Cr:0.008, Ti:0.004%が得られ、実用分析にじゅうぶん適用できるものであることがわかつた。

5. 結 言

現在の鉄鋼精錬における管理分析として、もつとも広く用いられているけい光X線分析とカントバック分析について銑鉄分析という立場から比較実験を行なつた。その結果によれば、現場操業上の制約と現在の技術水準を考慮した場合、けい光X線分析が有利であり、十分要求に合うという結論が得られた。

銑鉄の分析においてその精度ならびに正確度にもつとも大きな影響を与える要因は銑鉄に特有な組織であることを明らかにした。銑鉄分析の正確度に対する要求がきびしくなるにつれて、今後この点におけるさらに詳しい検討が必要となるであろう。

文 献

- 1) 鹿島, 久保田: 分光研究, 13(1965)3, p. 87

- 2) 塚本, 玉理, 奥山: 分光研究, 16(1967)1, p. 7
- 3) 鹿島, 久保田: 分光研究, 16(1967)3, p. 119
- 4) 鹿島, 久保田: 分光研究, 16(1968)5, p. 207
- 5) 鹿島, 久保田: 分光研究, 17(1969)6, p. 259
- 6) 築山, 岩本: 分析化学, 16(1967)12, p. 1291
- 7) 日本工業規格: JIS G 1211 (C) (1969); JIS G 1212 (Si) (1969); JIS G 1213 (Mn) (1969); JIS G 1214 (P) (1969); JIS G 1215 (S) (1969)
- 8) 水野, 原, 松村, 小谷: 鉄と鋼, 53(1967)7, p. 854

析法の方がすぐれているという結果が得られた。実際に行なわれているカントバック分析用試料採取は完全白銑化という要請から複雑な形状の銅鑄型が多く使用され、これに鑄込む操作には熟練を要する。すなわち出銑路より杓子でくみとつたのちしばらく静置し上浮するグラファイトを除き凝固寸前に銅鑄型に鑄込む。このとき使用する鑄型はチル効果を上げるため小容量となり、したがって湯口が小さく、径 16 mm となつており注入しにくい点がある。わずかな違いではあるが実際操作における容易さは大きく異なる。

討 論

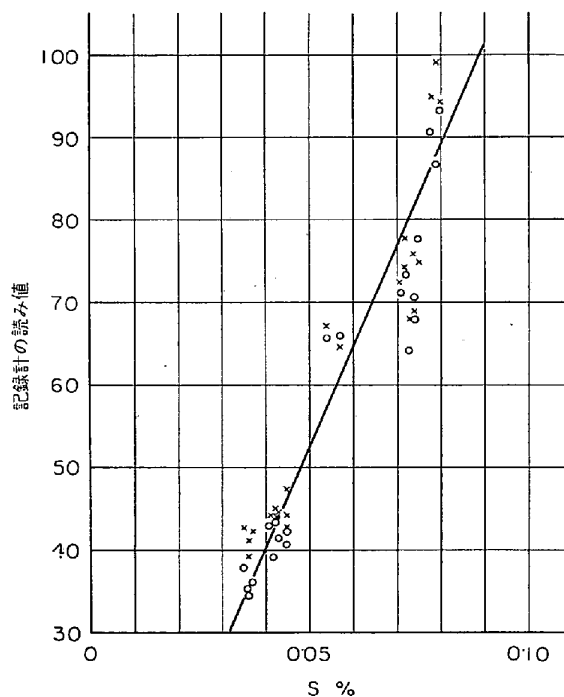
【質問 1】 新日鉄広畑 佐伯正夫

(1) カントバック-HVS法は白銑, ネズミ銑で検量線に本当に差がないか。

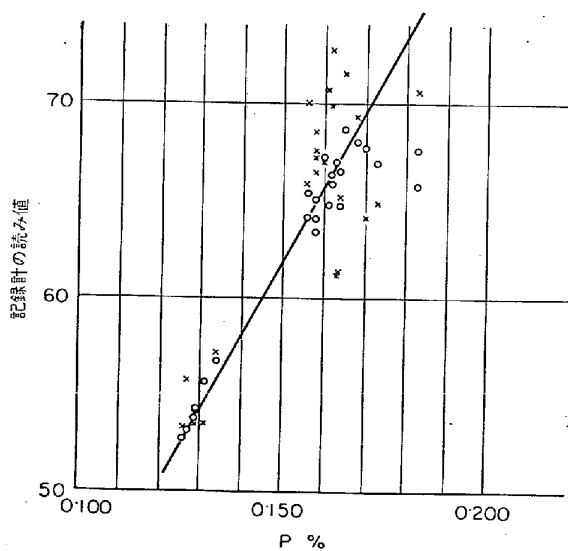
(2) 試料サンプリングはX線分析法とカントバック分析法とでどちらが簡単になるか。

【回答】 (1) カントバック分析における P, S の検量線の一例を図 1~2 に示す。精度では、分散比の検定を行なつたところ砂型試料が明らかに悪く、問題となる点であるが正確度(含有率とカントバック読みとの相関)は良好な結果を示す。分光分析の立場からは黒鉛対電極の使用と詳細な moving plate study による積分時間の設定などが大きな効果を与えている。しかし実際分析では白銑化試料でなければ所要精度は得られない。

(2) 本実験で使用した金型は図 3 に示すようなものである。これによる試料採取条件では分析精度上 X線分



× 金型試料 ○ 砂型試料
図 2 カントバックの S の検量線



× 金型試料 ○ 砂型試料
図 1 カントバックの P の検量線

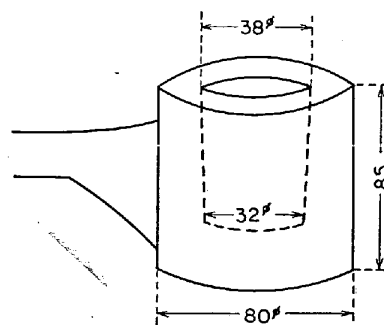


図 3 金型鑄型模型図