

## 論 文

UDC 543.426 : 620.192.45 : 669.14

けい光 X 線分析法の鋼中非金属介在物分析への  
適用に関する基礎的検討\*成田 貴一\*\*・原 寛\*\*\*・宮本 醇\*\*\*  
山本浩太郎\*\*\*・五藤 武\*\*\*A Fundamental Study of Fluorescent X-ray Analysis for Analysis of  
Non-metallic Inclusions in SteelKiichi NARITA, Hiroshi HARA, Atsushi MIYAMOTO,  
Kotaro YAMAMOTO, and Takeshi GOTO

## Synopsis:

Non-metallic inclusions in steel are closely connected with quality of steel, and it is extremely important for the investigation of peculiarity and effects of added elements of steels to understand precipitated shapes, distribution and quantities of inclusion.

In this report, the results of fundamental studies on determination of nonmetallic inclusions in steel by fluorescent X-ray analysis are described.

In the experiments, non-metallic inclusions were isolated by hot nitric acid or iodine-methanol method, and which were supported on the suitable filters to be determined by the fluorescent X-ray analyzer Fluorprint MK-I. The analyzed elements are Si, Al, Fe, Mn and Cr.

The results were summarized as follows;

(1) According to the surface observation of filters, which were treated with NaOH solution (3%), by scanning electron microscope, Membran filter MF30 was found to be the most suitable as support for residues.

(2) In the iodine-methanol method, the amorphous carbon is isolated with inclusions simultaneously and interferes in the fluorescent X-ray analysis. But the amorphous carbon can be removed from residues by ignition in Platinum crucible at a temperature below 400°C.

(3) Fluorescent X-ray intensities of Si and Al are affected by Fe, Mn and Cr, but in the case of more than 200 $\mu$ g of Si or Al, effect of 1000 $\mu$ g of Fe+Mn is negligible.

(4) As compared with general chemical analysis on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusion in Al-killed carbon steel, average and standard deviation of difference were 0.0001% and 0.0006%.

(Received Mar. 9, 1974)

## 1. 緒 言

鋼中の非金属介在物(以下介在物と記載する)は鋼の品質を左右する重要な因子の1つであり、その抽出分離定量は鋼中の介在物の生成機構の解明ならびに低減対策を考えるうえで、非常に重要な手段であり、その質的ならびに量的把握の1手段として大きな役割を果している。また鋼の品質向上に対する高度の要望とともに抽出分離定量法における分析精度、正確度ならびに信頼性の向上が分析化学上の重要な課題としてとりあげられるよ

うになつてきた。

鋼中の介在物の抽出分離定量法については、古くから種々の方法がとりあげられ、それらについてかなり広汎な研究が行なわれてきた<sup>1)</sup>。もともと鋼中の介在物の抽出分離操作は鋼種や分析目的によつてことなるが、そのほとんどは酸分解法、ハロゲン-有機溶媒法、電解法など

\* 昭和48年10月本会講演大会にて発表  
昭和49年3月9日受付

\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所 工博・理博

\*\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所

の単独あるいは組合せによるものである。また定量法については、鋼中に存在している介在物それ自体が比較的少ないこと、また抽出残渣の量がきわめて少ないことなどにより、ほとんどの場合、吸光光度法に依存しているのが現状である。ところが吸光光度法による定量は操作が複雑で長時間を要すること、定量操作に熟練を要し定量値の信頼性に若干の問題があることなど種々の欠点を含んでいる。

いつぼう最近における分析技術の進歩にともない、機器分析法たとえば原子吸光光度法<sup>2)</sup> やけい光X線分析法の微量成分定量分析への適用が試みられており、本研究に使用したけい光X線分析装置においても含有率数ppmの定量をおこなった例がある<sup>3)</sup>。

そこでけい光X線分析法を鋼中より抽出した残渣の定量分析へ応用することを考え、鋼中より抽出した残渣をフィルター上へ捕集し、そのフィルターを残渣の担体として直接けい光X線分析装置によつて定量する方法について検討を加えた。この方法によれば定量精度の向上、定量操作の複雑さの省略、分析所要時間の短縮が期待でき、元素によつてはさらに微量域までの定量が可能となる。

ところがフィルターを残渣担体として微量元素をけい光X線分析法によつて定量した例は比較的少なく<sup>4)</sup>、その適用には種々の検討が必要である。

本研究ではフィルターを鋼中より抽出した残渣の担体とし、けい光X線分析法によつて定量する場合の基本的な問題点の検討をおこない、さらに実用鋼中の介在物の定量に応用した結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験試料

本研究にもちいた試料は 10 KVA 高周波誘導融解炉(大気中)で溶製した実験用鋼と、60 t 酸素上吹転炉で溶製した実用鋼であり、それらの鍛造材または圧延材の比較的均質と思われる位置より試料を採取した。それらの試料の一般化学成分組成を示すと Table 1 のとおりである。

### 2.2 実験装置

#### 2.2.1 けい光X線分析装置および測定条件

本実験には Hilger & Watts 社製フロロプリント M K-II 型を使用し、光学系は平行法をとりモニター方式で測定した。使用したX線管球はWターゲットのもので出力は 50 kV, 20 mA であり、いずれの測定元素についてもX線強度の強い  $K_{\alpha}$  線をもちいた。測定元素はもつとも一般的な酸化物系介在物の構成成分である Si, Al, Fe, Mn および Cr の 5 元素を選び、Table 2 に示したような条件下で測定をおこなった。

#### 2.2.2 ろ過装置

酸分解法、ハロゲン-有機溶媒法などによつて抽出される残渣の回収およびけい光X線分析用試料調製のためのろ過装置として、ザートリウス製メンブランフィルター用ろ過装置 (SM16306 型) をもちいた。けい光X線分析用試料調製をおこなう場合は、けい光X線分析装置の1次X線照射面の関係により、ろ過後残渣が15 mm  $\phi$  の範囲に回収されるようにろ過装置の一部を改良しテフロン製とした。ろ過装置の概要を示すと Fig. 1 のとお

Table 1. Chemical composition of specimens.

	Chemical composition (%)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	O	N
R-1	0.02	0.005	0.24	0.009	0.025	—	0.008	0.005	0.0500	0.0037
K-1	0.23	0.07	0.53	0.026	0.023	—	—	0.040	0.0034	0.0081
K-2	0.26	0.24	0.51	0.024	0.021	—	—	0.032	0.0030	0.0058
SK-1	0.17	0.08	0.45	0.010	0.016	0.02	0.02	0.011	0.0210	0.0039
AK	0.30	0.29	0.74	0.022	0.033	—	—	0.148	0.0050	0.0061
FS	0.003	0.54	0.002	0.004	0.006	—	—	—	0.0270	0.0059
FM	0.003	0.001	0.40	0.004	0.006	—	—	—	0.1200	0.0061

Table 2. Operating condition of X ray.

Element	Line	Crystal	R. C.	P. H. A.	Scaler	Slit	Aperture
Si	$K_{\alpha}$	PE	10 <sup>6</sup>	LLV 20 WWV 30	N/1	0.02	Out
Al	$K_{\alpha}$	PE	10 <sup>6</sup>	LLV 15 WWV 30	N/1	0.02	Out
Fe	$K_{\alpha}$	LiF	10 <sup>6</sup>	15.0V Disc	N/4	0.01	In
Mn	$K_{\alpha}$	LiF	10 <sup>6</sup>	15.0V Disc	N/4	0.01	In
Cr	$K_{\alpha}$	LiF	10 <sup>6</sup>	15.0V Disc	N/4	0.01	In

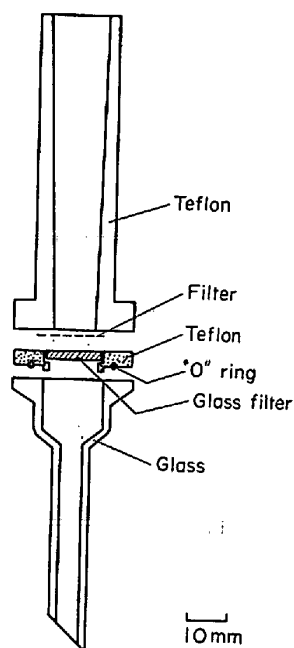


Fig. 1. Filter holder.

りである。

### 2.2.3 灰化装置

日立製プラズマ灰化装置 (ASH 302型) をもちいた。

### 2.3 分析操作手順

鋼中の介在物を抽出する方法としては酸分解法 (温硝酸法<sup>6)</sup>, 冷硝酸法<sup>6)</sup>, 温硫酸法<sup>6)</sup>など), ハロゲン-有機溶媒法 (ヨウ素-メタノール法<sup>5)</sup>, 臭素-エステル法<sup>7)</sup>など) および電解法などがあるが, 本研究においては, 酸化物系介在物分析によく適用される温硝酸法とリムド鋼中の介在物のように比較的に不安定な酸化物をも抽出しうるといわれているヨウ素-メタノール法をもちいた。

温硝酸法の場合は, 試料 1g について 25 ml の硝酸 (1+3) を加え加熱分解したのち,  $MnO_2$  の沈殿が生ずるまで  $KMnO_4$  飽和溶液を加えて未分解の炭化物, 窒化物などを分解する。つぎに  $H_2O_2$  水 (15%) を加えて  $MnO_2$  を分解したのち, 溶液を煮沸して過剰の  $H_2O_2$  を分解駆除し, 室温まで冷却してろ過する。さらに残渣中に存在するシリカ・ゲルを除くために残渣を温 NaOH 溶液 (2~3%) で洗浄し, さらに蒸留水でよく洗浄する。

ヨウ素-メタノール法の場合には, 試料 1g について約 50 ml のヨウ素-メタノール溶液 (ヨウ素 35g を脱水したメタノール約 250 ml にとかし, ろ過して不溶性残渣を除いたもの) を分解容器にいれ, 容器内の空気を Ar で置換したのち試料を挿入し, 超音波振盪をおこないながら  $60^\circ C$  の湯浴上で加温分解する。分解終了後ひきつづき約 1 hr その状態に放置し, 硫化物を完全に分

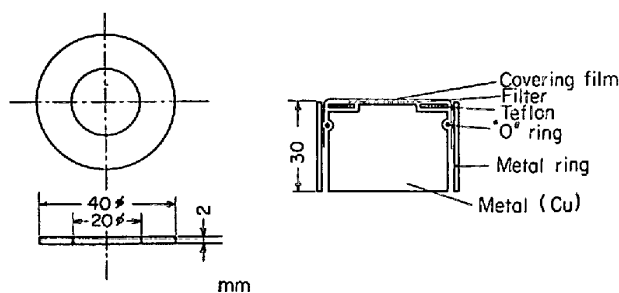


Fig. 2. Sample holder for X ray analysis.

解させたのち, セラフィルター ( $m, 0.2\mu$ ) をもちいてろ過する。

このようにして回収した残渣をフィルターとともに白金のつぼ内に移して低温 ( $400^\circ C$  以下) で灰化处理をおこないフィルターおよび無定形炭素を燃焼除去し, 放冷する。さらにこの残渣をけい光 X 線分析用試料に調製するため, Fig. 1 に示したろ過器およびメンブランフィルター (MF 30,  $0.2\mu$ ) をもちいて残渣がフィルター上に均一に分布するようにろ過する。ろ過後フィルターを Fig. 2 に示すテフロン製のリングへ接着剤ではりつけ, 残渣の脱落あるいは飛散を防止するためにスプレアのりをごくうすく噴霧して残渣を固定し, Fig. 2 に示す試料保持台へ固定してけい光 X 線分析用試料とする。

試料保持台の材質については測定元素に対する妨害のないことなどを考慮して Cu をもちいたが, 保持台の材質によっては測定元素の検出感度が大きく変化し, しかも材質の選択によつて 2 次励起効果を利用できるので, 今後目的によつては検出限界をさらに微量域まで拡大できる可能性がある。またけい光 X 線強度を測定後, 必要な試料については化学分析をおこない, 残渣中の陽性元素を定量した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 1 次 X 線の照射面と残渣回収径

本実験のようにフィルターを残渣の担体とし, けい光 X 線によつて分析する方法では, フィルター上の残渣の分布状態ができるだけ均一で, しかも残渣全体が 1 次 X 線によつて励起されることが必要である。しかし同じ量の残渣をフィルター上へ回収する場合, その回収径が小さくなれば当然残渣の厚さが増すことになり, 残渣の厚さとけい光 X 線強度の関係が問題となる。そこで同じ量の残渣を 15 mm および 20 mm の回収径にして集め, ある位置を基準にして  $45^\circ$  ずつ回転させてけい光 X 線強度を測定した。その結果を示すと Fig. 3 のとおりである。

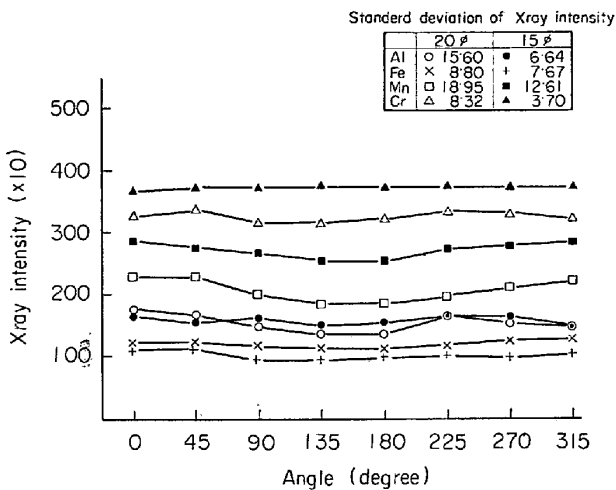


Fig. 3. Relationship between filtration diameter and deviation of X ray intensity.

この結果によれば、回収径を 15 mm とした場合のほうが Al, Fe, Mn, Cr のいずれの元素についてもけい光X線強度が強くなり、しかもバラツキが小さくなっている。同じ量の残渣を回収径をかえてフィルター上へ回収する場合、ある臨界厚さまでは同じけい光X線強度を示すはずであるが、Fig. 3 に示した結果によれば、1次X線照射面の構造的な問題、すなわち回収径が20 mm の場合には残渣の厚さによる影響が認められないことを示している。すなわち本法のように残渣をそのままけい光X線分析の試料とする場合、残渣分布の均一性が問題となる。したがって残渣の厚さによる励起吸収の影響を受けない範囲で回収径を小さくして残渣分布の不均一性を消去するか、あるいは試料にスピンをかけるなどの方法を考慮せねばならないが、いずれもけい光X線分析装置の構造、機能を考えてもつとも適切な残渣の量と回収径を決める必要がある。

なお一般に放出されるけい光X線の強度はつぎのようにあらわされる。

$$dI = k \csc \theta_1 I_0 \exp[-(\mu_1 \csc \theta_1 + \mu_2 \csc \theta_2) \rho X] dX$$

$$Id = k \csc \theta_1 I_0 \int_0^d e^{-a\rho X} dX = k \csc \theta_1 I_0$$

$$(1 - e^{-a\rho d}) / a\rho$$

ここで、 $k$  : 比例定数

$\mu_1, \mu_2$  : 1次X線および2次X線に対する質量吸収係数

$\rho$  : 試料密度

$\theta_1, \theta_2$  : 1次X線および2次X線の試料表面に対する角度

$X$  : 試料表面からの深さ

$$a : \mu_1 \csc \theta_1 + \mu_2 \csc \theta_2$$

非常に薄い試料では  $dI = k \csc \theta_1 I_0 dX$  となり、逆に厚い ( $d \approx \infty$ ) 試料では  $I_\infty = k \csc \theta_1 I_0 / a\rho$  となる。すなわち試料の厚さとけい光X線強度の関係として1次比例領域、指数比例領域および飽和領域が存在することになる。したがって試料の厚さはこの1次比例領域におさまることが望ましいわけであるが、後述(3.5 参照)のように、検量線の作成においてけい光X線強度と元素量の間には1次比例関係が成立しており、本研究でとりあつた残渣量の範囲(通常の酸化物系介在物分析における抽出残渣量の上限值以内)では、回収径を15 mm とすれば残渣の厚さによる影響はないとみてさしつかえない。したがって以後の実験では回収径を15 mm とすることにした。

### 3.2 フィルターの種類

本研究のようにフィルターを残渣担体としてけい光X線で分析する方法においては、フィルターの表面性状や孔径のバラツキが問題となる。

ヨウ素-メタノール法を適用した場合などのように残渣を回収したのち灰化処理をおこなう場合は、けい光X線分析試料調製用のフィルターとしては上記条件を満たせばよいが、温硝酸法を適用し、ろ過の段階でけい光X線分析試料調製をかねる場合には、硝酸(1+3)はもとよりのこと、シリカ・ゲルを除去するためにおこなうアルカリ処理に際して、これらの試薬に対して十分な化学的安定性と強度をもち、乾燥時に変形などがおこることなく、しかも表面性状の変化のないようなフィルターを選択する必要がある。

ほぼ一定重量の試料を溶解して残渣を MF 30 とろ紙(5種C)をもちいて回収し、けい光X線強度の比較をおこなった結果を示すと Fig. 4 のとおりである。

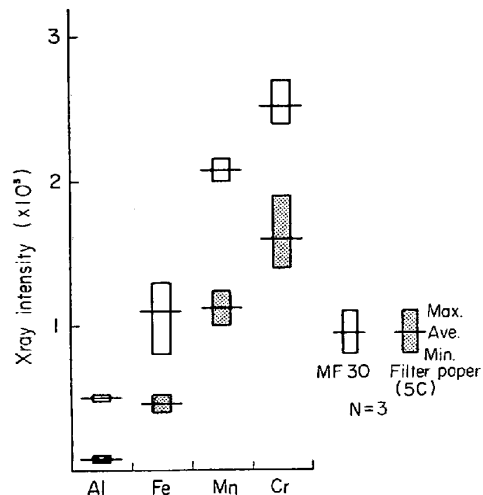


Fig. 4. Effect of residue support on X ray intensity.

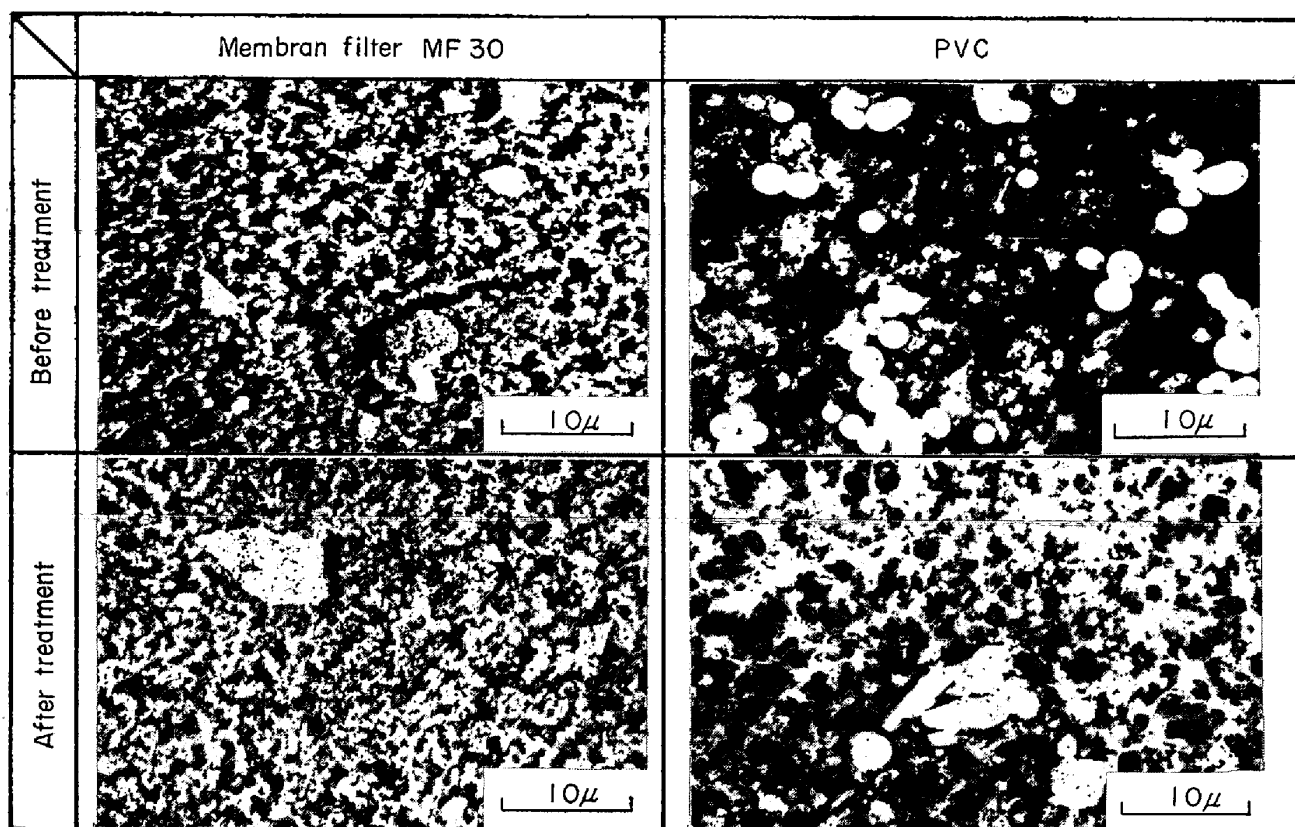


Photo. 1. Effect of 3% NaOH solution treatment on surface condition of filter.

すなわち Al, Fe, Mn および Cr のいずれの元素についても MF 30 をもちいた場合の方がけい光X線強度が強く、しかも Fe 以外の3元素においてはけい光X線強度のパラッキも小さくなっている。これは5種Cのろ紙表面が巨視的にも粗く、回収した残渣がろ紙表面にとどまらずろ紙中へはいりこみ、1次X線やけい光X線がろ紙によつて吸収されたためと考えられる。

つぎに MF 30 とポリ塩化ビニルフィルター(PVC)との比較では、残渣の回収においてはけい光X線強度の差は認められなかったが、走査型電子顕微鏡によつてフィルター表面を観察したところ、シリカ・ゲルを除くためのアルカリ処理によつてフィルターとくに PVC の表面性状がかなり顕著に変化することが認められた。MF 30 と PVC のアルカリ処理前後の表面性状を参考までに示すと Photo. 1 のとおりである。

MF 30 はアルカリ処理によつてポアサイズなどはほとんど変化が認められずわずかに膨潤する程度であるが、PVC の場合はアルカリ処理前においては非常に平滑な表面がアルカリ処理によつてかなり多孔質な表面に変化する。実際にはフィルター表面が多孔質に変化しても残渣がフィルター表面にとどまればけい光X線強度の変化はないと考えられるが、フィルターの孔径がアルカ

Table 3. Effect of alkaline solution treatment on X ray intensities.

Sample weight (g)	5.116	5.069
Treatment	After treatment	Before treatment
Si (Int./ $\mu$ g)	4.1	4.85
Al (Int./ $\mu$ g)	6.22	6.46
Mn (Int./ $\mu$ g)	8.00	7.89
Cr (Int./ $\mu$ g)	80.00	78.98

リ処理によつて大きくなり、同時に残渣の粒径がその孔径よりも小さいような場合には、残渣の漏洩や残渣がフィルターの中へはいりこむことによるけい光X線強度の変化が考えられる。

つぎに NaOH 溶液 (2%) によつてシリカ・ゲルを除去する場合の、処理前後における測定元素のけい光X線強度の変化を調べた。その結果を示すと Table 3 のとおりである。

すなわちフィルターとして MF 30 をもちい、アルカリ処理をおこなうと、Si K $\alpha$  線強度が低下してシリカ・ゲルが除去されたことを示しており、他の元素たとえば

Al  $K_{\alpha}$  線強度はあまり変化しない。このことは MF 30 の表面性状がアルカリ処理によつて変化しないことでもうらづけられる。したがつて本法においてけい光X線分析用試料調製にもちいるフィルターとしては MF 30 がもつとも適当であり、以後これをもちいることにした。

### 3.3 無定形炭素の影響と灰化处理

鋼中の介在物を抽出する方法としてハロゲン-有機溶媒法を適用した場合、鋼中の固溶炭素および炭化物の一部が無定形炭素として介在物とともに抽出される。この無定形炭素は抽出される介在物量に比較して量的に圧倒的に多く、そのまま過してけい光X線分析をおこなうとこの無定形炭素による1次X線あるいはけい光X線の吸収、散乱などが考えられる。

そこでこの無定形炭素の影響を調べるために軽元素である Al と重元素である Cr について調べることにした。Al および Cr の酸化物としてそれぞれ試薬の  $Al_2O_3$  および  $Cr_2O_3$  を使用し、これらの酸化物に Fe-C 系試料より抽出した無定形炭素を所定量加えて試料を調製しけい光X線分析をおこなつて Al および Cr のけい光X線強度の変化を調べた。その結果を示すと Fig. 5 および Fig. 6 のとおりである。

これらの結果によれば無定形炭素の共存によつて Al  $K_{\alpha}$  線強度は著しく変化し、5mg の無定形炭素の添加によつて Al  $K_{\alpha}$  線強度は約 1/2 に低下する。また Cr の場合も影響が認められたが、Al の場合ほど顕著ではない。これは Al が軽元素であり、けい光X線強度が弱く、吸収などによる影響を受けやすいことによるものと考えられる。すなわち無定形炭素の共存はけい光X線強度に影響をおよぼし、しかも無定形炭素の析出したままの状態ではけい光X線分析用試料へ調製することは作業性もよ

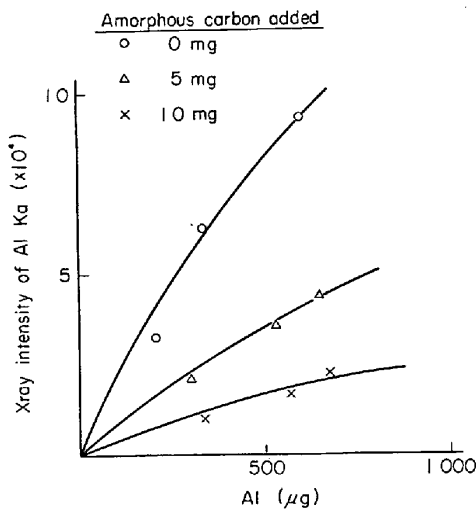


Fig. 5. Effect of amorphous carbon on Al  $K_{\alpha}$ .

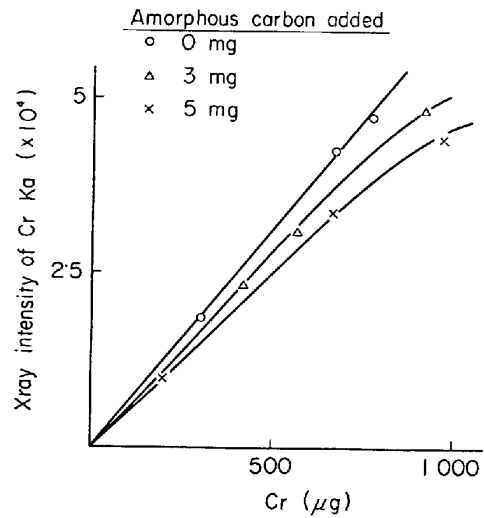


Fig. 6. Effect of amorphous carbon on Cr  $K_{\alpha}$ .

くないので、この無定形炭素をなんらかの方法で除去する必要がある。

抽出法として温硝酸法を適用した場合は鋼中に固溶している炭素および炭化物は分解酸化されてしまうので無定形炭素として残留することはないが、鋼中の Si が一部シリカ・ゲルとして析出し、残渣回収時にけい光X線分析用試料調製をかねる場合は有効ろ過面積が限定されるうえにこのシリカ・ゲルがめづまりをおこしてろ過が困難となり、ろ過操作に長時間を要することになる。したがつて抽出時にシリカ・ゲルが多く析出した場合は残渣の回収をろ紙(5種C)でおこない、ろ紙を除去して残渣のみをけい光X線分析用のフィルター上へ回収することが必要となる。

無定形炭素あるいはろ紙を除去し、残渣のみを回収する方法として種々の方法があるが、灰化除去する方法がもつともかんたんな方法であると考えられる。しかしながら、灰化处理をおこなう場合、その処理条件たとえば灰化温度などがけい光X線強度に影響をあたえることが考えられるので、けい光X線強度におよぼす灰化处理条件の影響を調べるため、試料(R-1)をもちい、温硝酸法によつて抽出した残渣を直接 MF 30 でろ過、回収したものを、白金るつぼ内で高温灰化(約 1000°C)したもの、白金るつぼ内で低温灰化(400°C以下)したものおよびL字形ガラス(パイレックス)管中で低温灰化したものについてけい光X線強度を比較した。その結果を示すと Fig. 7 のとおりである。

この結果によれば、Si および Mn については灰化处理によるけい光X線強度の変化は少ないが、Al および Cr については顕著な変化が認められ、高温灰化によつてけい光X線強度はかなり低下する。また低温灰化にお

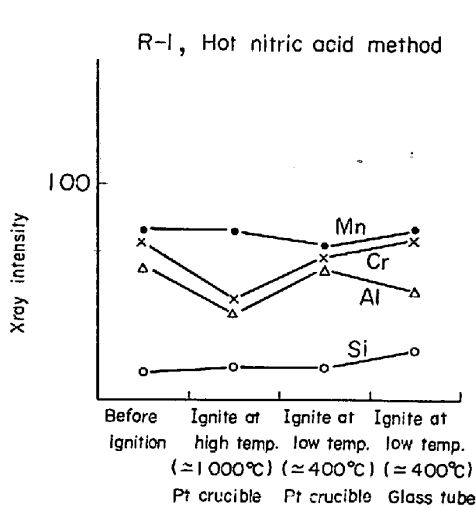


Fig. 7. Effect of ignition on X ray intensity.

いては白金るつぼとガラス管のどちらをもちいてもけい光X線強度には差は認められず、また灰化処理に要する時間においても大差は認められなかつた。したがって白金るつぼ内で低温灰化する方法が残渣の損失や汚染などのおそれがなく、分析操作の点からも適当であるといえる。しかしながら灰化処理によつてけい光X線強度が変化するのには残渣の形態になんらかの変化があつたためと考えられるので、試料 (R-1) の温硝酸法による抽出残渣についてX線回折をおこなつたところ灰化処理をおこなう前のものと低温で灰化処理をおこなつたものでは回折ピークの位置に変化が認められず、ともに Fe が固溶した Garaxite ( $Mn_{1-x}Fe_x$ ) ( $Al_{1-y}Fe_y$ )  $O_4$  であつたが、高温で灰化処理をおこなつたものについては回折ピークがシフトするなど、形態上の変化が認められた。また同じ試料 (R-1) のヨウ素-メタノール法による抽出残渣についてもまったく同様の傾向が認められた。

白金るつぼ内で低温灰化する場合の灰化操作は、灰化条件たとえば灰化温度、灰化時間を一定に保つことが困難である。ところがプラズマ灰化装置をもちい適切な灰化条件を選択すれば灰化温度などの条件を一定に保つことが容易であり、灰化処理所要時間が短時間であること、さらに Fig. 8 に示すように同一試料におけるけい光X線強度のバラツキが小さくなるなどの利点があり、有効な方法であると考えられる。

抽出方法としてヨウ素-メタノール法を適用すれば、比較的に不安定な酸化物も抽出されるので、灰化方法、灰化温度および灰化時間によつて酸化物の形態も変化しやすいと考えられるが、低温で灰化処理をおこなえばX線回折ピークのシフトもなく、形態上の変化も認められないことなどから、残渣の灰化処理に際しては低温で灰化

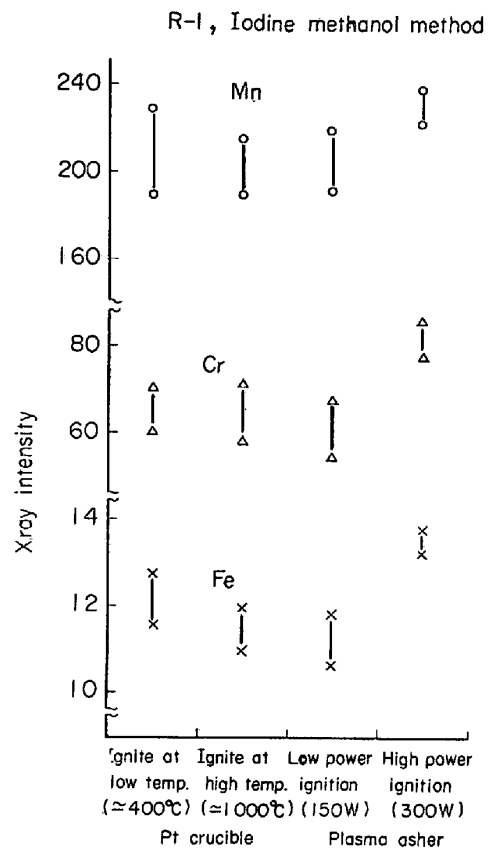


Fig. 8. Effect of ignition on X ray intensity.

することが必要であることがわかつた。しかしながら灰化処理による残渣中の酸化物形態の変化およびそれにもなうけい光X線強度の変化については、今後さらに詳しく検討する必要がある。

### 3.4 共存元素の影響

一般に鋼中に存在する介在物、とくに酸化物系介在物を形成する陽性元素はおもに Si, Al, Fe, Mn および Cr であり、鋼中ではそれらの酸化物は単独もしくは相互に固溶体を形成して存在している。これらの介在物を抽出分離し、酸化物を形成する陽性元素のけい光X線強度の測定をおこなう場合、共存する元素のスペクトル線の重なりによる妨害が考えられる。スペクトル線の重なりによる妨害はたとえば Si  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=7.126 \text{ \AA}$ ) の1次線に対する Fe  $K_{\beta}$  ( $\lambda=1.757 \text{ \AA}$ ) の4次線や Al  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=8.340 \text{ \AA}$ ) の1次線に対する Mn  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=2.103 \text{ \AA}$ ) の4次線などがあるが、これらの妨害線はエネルギーが大きく異なるので、この差を利用して波高分析器を使用することによつて分離できる。しかし吸収による妨害は Si あるいは Al などの軽元素に対して Fe, Mn および Cr などの重元素が大きな質量吸収係数をもち、また軽元素どうしにおいてもたとえば Si に対して Al は大きな質量吸収係数をもつており、けい光X線測定において

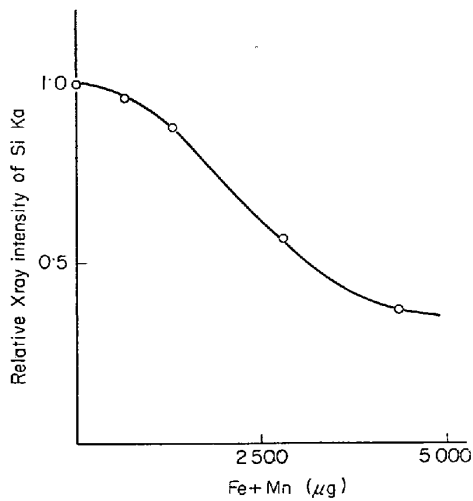


Fig. 9 a. Effect of (Fe+Mn) on Si K<sub>α</sub>

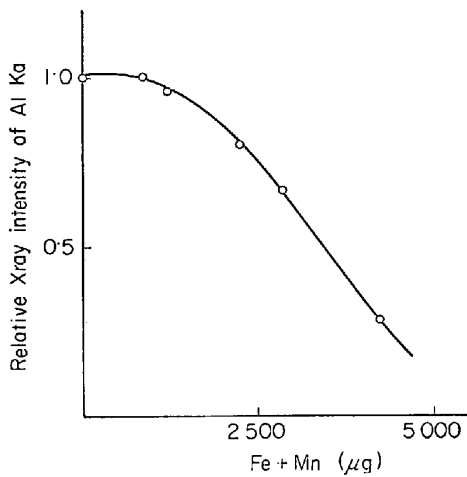


Fig. 9 b. Effect of (Fe+Mn) on Al K<sub>α</sub>

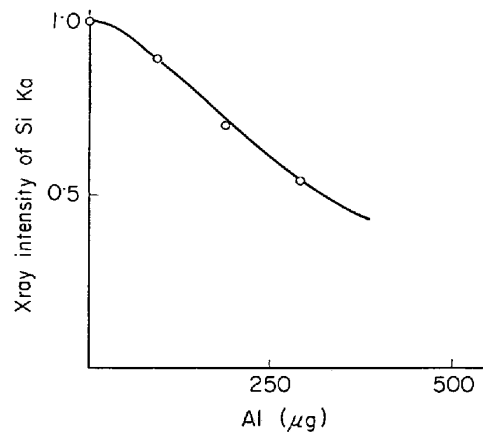


Fig. 10 a. Effect of Al on Si K<sub>α</sub>

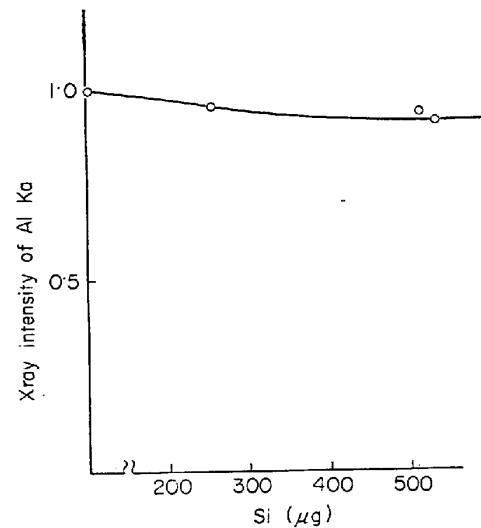


Fig. 10 b. Effect of Si on Al K<sub>α</sub>

大きく影響する。この影響を調べるために試料 (AK, FS および FM) を切粉で採取し、これらを適当量ずつ混合してヨウ素-メタノール法によつて抽出した残渣のけい光X線強度を測定し、Si および Al に対する Fe+Mn の影響ならびに Si, Al の相互の影響について検討した。その結果を示すと Fig. 9~10 のとおりである。

このように Fe+Mn の Si および Al に対する影響は、200μg の Si および Al の存在する試料において、共存する Fe+Mn の量が 1000μg 以下の範囲では大きくはないが、Fe+Mn の共存量がそれ以上になると Si および Al のけい光X線強度の低下が著しく、Fe+Mn が 3000μg に達すると Si および Al のけい光X線強度は約 1/2 に低下する。Si および Al の相互の影響については、50μg の Al に対して 500μg の Si が共存しても Al のけい光X線強度は約 10% 低下するのみであるが、Si に対する Al の影響は著しく、200μg の Si のけい光線強度を基準とすれば、100μg の Al の共存によつてけ

い光X線強度は 10% ほど低下し、さらに Al が 400μg 共存すれば約 1/2 に低下する。これは Si および Al に対する Fe+Mn の影響よりも著しく、一般に軽元素は重元素による吸収を受けやすいといわれているが、軽元素相互においても大きく影響する場合があることを示している。しかしながら一般に酸化物系介在物分析において温硝酸法を適用する鋼種はキルド鋼や低合金鋼の一部であり、SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が同時にしかも多量に抽出される場合はほとんどない。またヨウ素-メタノール法を適用する鋼種はリムド鋼がそのほとんどであるので、FeO あるいは MnO は温硝酸法にくらべて多量に抽出されるが、抽出残渣中に SiO<sub>2</sub> あるいは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が多量に共存することは比較的に少ないと考えられるので、鋼種によつて抽出法を選択すれば、通常の介在物の析出量の範囲では共存元素の影響は無視できるものと考えられる。



3-5 検量線の作成および実用鋼中の介在物定量分析への適用

検量線は適当な鋼種と抽出法の組合せを選択し、実用鋼および実験用単純系試料を適当量採取して、2・3 で述べた手順にしたがって抽出をおこない、けい光X線分析用試料を調製してけい光X線強度を測定したのち、化学分析によつて必要な元素を定量し、けい光X線強度と対応させて Si, Al, Fe, Mn および Cr について作成した。さらにけい光X線分析装置の日間の変動を補正するために規準化試料をガラスビード法で作成して検量線を管理した。検量線の1例を示すと Fig. 11 のとおりである。

一般にけい光X線の検出限界はつぎのようにあらわされる。

$$Cd = 3x_0/a$$

ここで、 $x_0$  : ブランクのパラツキ

$a$  : 検量線勾配

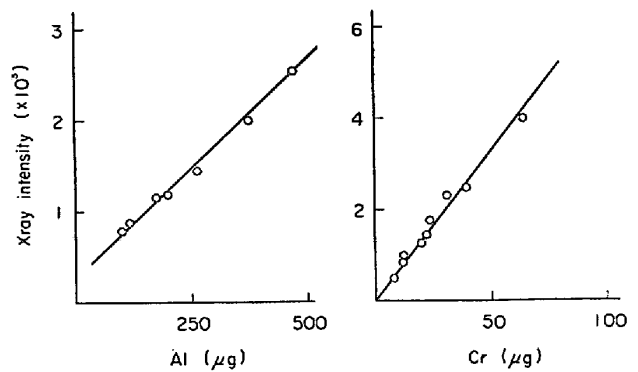


Fig. 11. Analytical curve of Al and Cr.

この式をもちいて検出限界をもとめると、たとえば、Cr の場合は  $Cd_{Cr} = 1.2 \mu g$  となり、検量線の直線性も良好であるので極微量まで検出が可能である。

つぎにえられた検量線をもちい、本法を実用鋼中の介在物定量分析に適用した結果の1例を示すと Table 4~5 のとおりである。

Table 4. Analytical results of inclusions by X ray method and chemical analysis. Hot nitric acid method.

		AW-1	AW-2	AW-3	AW-4	AW-5	$\bar{d}$	$\sigma d$	
Al-killed steel	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) Chem. X ray	0.0068	0.0082	0.0081	0.0093	0.0098	0.0004	0.0009	
		0.0068	0.0073	0.0094	0.0101	0.0104			
			KC-1	KC-2	KC-3	KC-4	KC-5	$\bar{d}$	$\sigma d$
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) Chem. X ray	0.0067	0.0049	0.0060	0.0053	0.0054	-0.0004	0.0004	
		0.0068	0.0048	0.0051	0.0061	0.0053			
			CF-1	CF-2	CF-3	CF-4	CF-5	$\bar{d}$	$\sigma d$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) Chem. X ray	0.0043	0.0045	0.0040	0.0043	0.0038	0.0001	0.0006		
	0.0047	0.0053	0.0045	0.0044	0.0043				

Table 5. Analytical results of inclusions by X ray and chemical analysis. Iodine-methanol method.

		RI-1	RI-2	RI-3	RI-4	RI-5	RI-6	$\bar{d}$	$\sigma d$
Rimmed steel	FeO (%) Chem. X ray	0.0251 0.0322	0.0261 0.0313	0.0341 0.0512	0.0310 0.0284	0.0228 0.0276	0.0284 0.0241	0.0021	0.0051
	MnO (%) Chem. X ray	0.0387 0.0445	0.0301 0.0353	0.0274 0.0358	0.0349 0.0356	0.0110 0.0074	0.0129 0.0077	0.0019	0.0055
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) Chem. X ray	0.0008 0.0006	0.0005 0.0004	0.0008 0.0012	0.0006 0.0009	0.0003 0.0008	— —	0.0002	0.0003
		SS-1	SS-2	SS-3	SS-4	SS-5	SS-6	$\bar{d}$	$\sigma d$
Semi-killed steel	FeO (%) Chem. X ray	0.0384 0.0369	0.0294 0.0312	0.0117 0.0140	0.0143 0.0158	— —	— —	0.0010	0.0017
	MnO (%) Chem. X ray	0.0443 0.0457	0.0409 0.0430	0.0221 0.0203	0.0200 0.0215	— —	— —	0.0008	0.0017
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) Chem. X ray	0.0012 0.0015	0.0005 0.0006	0.0016 0.0036	0.0012 0.0014	— —	— —	0.0002	0.0001

この結果によれば定量精度も比較的良好であり、十分実用に供することができると考えられる。

本研究においては従来の吸光光度法による化学分析によつてけい光X線強度と残渣中の陽性元素量の関係をもとめたが、化学分析よりもさらに感度の高い原子吸光光度法などを併用すれば、検量線そのものの精度の向上および極微量域までの定量分析の可能性が期待できる。さらに共存元素の影響を詳しく検討し、補正法を確立すれば本法を種々の試料および抽出法に適用できるものと考えられる。

#### 4. 結 言

鋼中より抽出した残渣をフィルターをその担体としてけい光X線分析をおこなう場合の基本的な検討をおこなひ、この方法を温硝酸抽出法に適用して Si, Al, Fe, Mn および Cr の5元素を精度よく定量できること、さらにヨウ素-メタノール法にも適用が可能であることを確認した。

本研究で検討をおこなった方法を鋼中より抽出分離した残渣の定量分析に適用する際、抽出される残渣の量が微量であるため検量線の作成や共存元素の影響を検討する場合の実験手法などに困難な点が多く、さらに成分元

素の定量手段として吸光光度法をもちいたため、微量域での検量線の精度に若干の問題を含んでいるので今後検量線の作成方法ならびに共存元素の補正法などについて詳しく検討をおこなう予定であり、この点が解決すれば定量精度の向上さらには適用できる抽出法の拡大が期待できる。

本研究においてはけい光X線分析法を鋼中より抽出分離した残渣の定量分析へ応用したが、原理的にはフィルター上へ捕集できるものであればすべてに応用が可能であり、たとえば Pb, Cd, Cr, As などの重金属元素をキレート反応あるいはイオン交換剤をもちいて捕集するなどの方法を考慮すれば、公害分析への適用も可能である。

#### 文 献

- 1) たとえば成田：神戸製鋼，48 (1962)
- 2) 前川，加藤，石井：日本製鋼所技報，30(1971)，p. 61
- 3) 松村，小谷，五藤：分析化学，17(1968)，p. 933
- 4) 松村，山口，岩井：日本金属学会講演概要，10 (1971)，p. 207
- 5) 前川：鉄と鋼，55(1969)，p. 381
- 6) 川村，渡辺，山田：鉄と鋼，58(1972)，p. 2060
- 7) 成田，宮本，松本：鉄と鋼，55(1969)，p. 846