

.....
技術報告

UDC 543.426.8 : 669.15'24-198 : 669.775 : 669.782 : 669.24 : 669.28

けい光 X 線分析法による高炭素フェロニッケル中のいおう、 けい素、ニッケル、クロムおよびコバルトの定量*

高張友夫**・山本佳博**

Determination of Sulfur, Silicon, Nickel, Chromium and Cobalt in Ferro-nickel Containing High Carbon by X-ray Fluorescent Analysis

Tomoo TAKAHARI and Yoshihiro YAMAMOTO

Synopsis:

A study has been made, by using the Shimadzu-ARL X-ray quantometer, on the analytical precision of S, Si, Ni, Cr, and Co in Ferro-nickel containing high carbon as a raw material for stainless steels.

Samples are prepared by pouring the melt into a metallic mold and grinded with No. 80 emery paper after cutting them. No segregation of the above elements are found regardless of the high carbon content (2% <) in the sample.

The multiple linear regression method is employed to improve the analytical precision of S, Si, Ni, Cr and Co.

Si and C effect the determination of S. The precision and reproducibility of the above elements are as follows:

(1) Precision. ($\sigma_d = \sqrt{\sum d^2/n-1}$)

S: 0.003%, Si: 0.041%, Ni: 0.137%, Cr: 0.032% and Co: 0.008%

(2) Reproducibility.

	$\bar{X}\%$	R%	$\sigma\%$	C.V.%
S	0.076	0.004	0.0014	1.8
Si	1.83	0.04	0.012	0.66
Ni	24.36	0.09	0.033	0.14
Cr	1.78	0.01	0.0048	0.79
Co	0.61	0.01	0.0053	0.30

(Received Aug. 24, 1973)

1. 緒 言

ステンレス鋼の溶製過程の工程管理を精度良く行なうために、溶鋼への添加物質の1種である高炭素フェロニッケルの成分を正確に知る必要がある。このため従来は日本工業規格¹⁾に従い、湿式化学分析法で分析していたが操作が煩雑である上に長時間かかるという欠点があった。数多くの試料を分析する必要上迅速に分析可能であると考えられるけい光X線分析による定量をおこなうこととして文献をしらべたが、該当するものはみあたらなかった。フェロニッケルは鑄込み試料をつくることができるが、高炭素の場合は炭素含有量が約2%と高いので、成分偏析の可能性が考えられた。分析対象元素のいおう、けい素、クロム、ニッケル、コバルトについて偏

析状態をしらべたところ大きな偏析はなかつたので、さらに、これらの元素に対する妨害元素をしらべ、重回帰法により補正式をつくり、分析精度の検討を行ない、ほぼ満足できる結果を得ることができた。

2. 分析試料

分析対象とした高炭素フェロニッケルは直径35 mm φ 高さ100 mmの円柱状の鑄込み試料である。その成分範囲をTable 1に示す。

試料は中央部を切断し、一方を湿式化学分析用、他方をけい光X線分析用とした。化学分析の切削試料は二分した面からボール盤によつて採取した。けい光X線分析

* 昭和48年8月24日受付

** 新日本製鉄(株)光製鉄所

Table 1. Content ranges of elements in ferro-nickel (%).

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	Cu	Mo
Range	2.10 ~2.36	1.93 ~3.88	<0.055	0.010 ~0.016	0.055 ~0.083	21.83 ~24.41	1.47 ~1.84	0.47 ~0.67	<0.01	<0.01

Table 2. Analytical conditions.

X-ray power	40KV-30mA				
Irradiated area	28 mm ϕ circle				
Analytical lines and X-ray Spectrometer	Elements	Analytical lines (Å)	Curved crystals	Detectors	Atomosphere
	S Si Ni Cr Co External standard	K α 5.373 K α 7.125 K α 1.658 K α 2.290 K α 1.791 —	4" EDDT 4" EDDT 11" LiF 4" LiF 4" LiF —	Ne-Exatron Ne-Exatron Kr-Multitron Ar-Multitron Ar-Multitron Kr-Multitron	Vacuum Vacuum Air Air Vacuum Air
Integration time	120 seconds.				

試料は切断面を #80 の切磨ベルトで仕上げたのち直ちに分析に供した。

3. 装置および測定条件

装置は島津-ARL 社製、9 元素同時測定方式の X 線カントメーター VXQ-25 000 型を使用し、X 線管球のターゲットはロジウムである。この装置の X 線分光系は 7 箇の固定型分光器と 2 コの走査型分光器が設置されている。走査型分光器は分析試料の種類および分析元素に応じて任意に波長を選択することができる。本実験では、S、Si および Cr は固定型分光器により、また Ni および Co は走査型分光器によりこれらの元素すべてを同時に測定した。定量方法としては、外部標準モニターによる積分方式を採用した。

湿式化学分析法は JIS G 1326¹⁾ に規定されているもののうち、つぎの方法によつた。

いおう：燃焼中和滴定法、けい素：二酸化けい素重量法、ニッケル：EDTA 滴定法、クロム：過マンガン酸カリウム滴定法、コバルト：ニトロソ R 塩吸光光度法、

4. 実験経過

4.1 偏析調査結果

試料を厚さ 6 mm の円盤状に切断し、鑄込み試料の縦方向の各成分の偏析状態をしらべた。その結果を Fig. 1 に示す。この縦軸は X 線強度を示しているが、これを後述の補正式を用いて分析値に換算すると、いおう 0.006%、けい素 0.05%、ニッケル 0.1%、クロム 0.025%、

コバルト 0.006% であり、各成分の含有量と比較すると、いおうはわずかに大きい、偏析があるとはいえず、高炭素であつてもけい光 X 線分析試料として適している

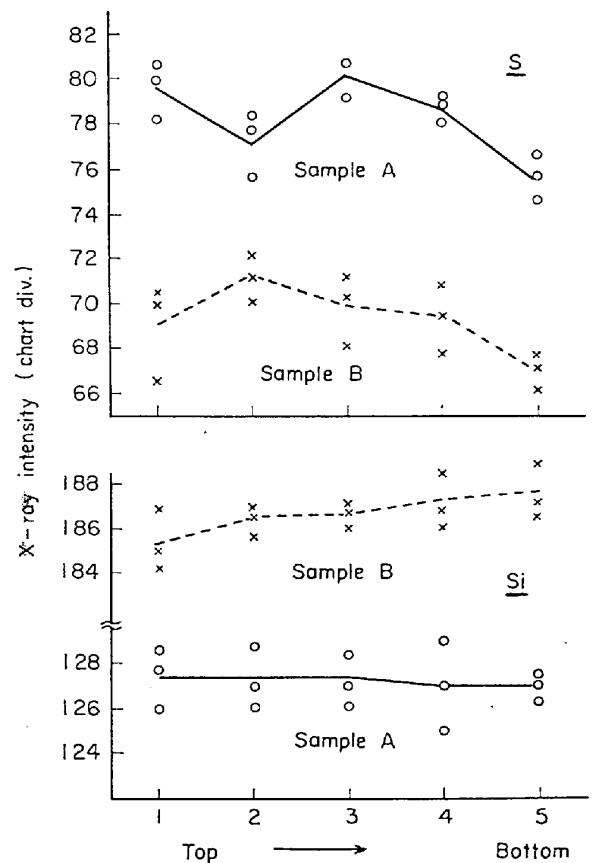


Fig. 1-1. Segregation of elements in ferro-nickel containing high carbon.

と考えられる。いおう、けい素の蛍光X線強度は金属組織によつて差のあることが松村らの研究²⁾によりのべられているので、バフ研磨後エッチングしてしらべたが差

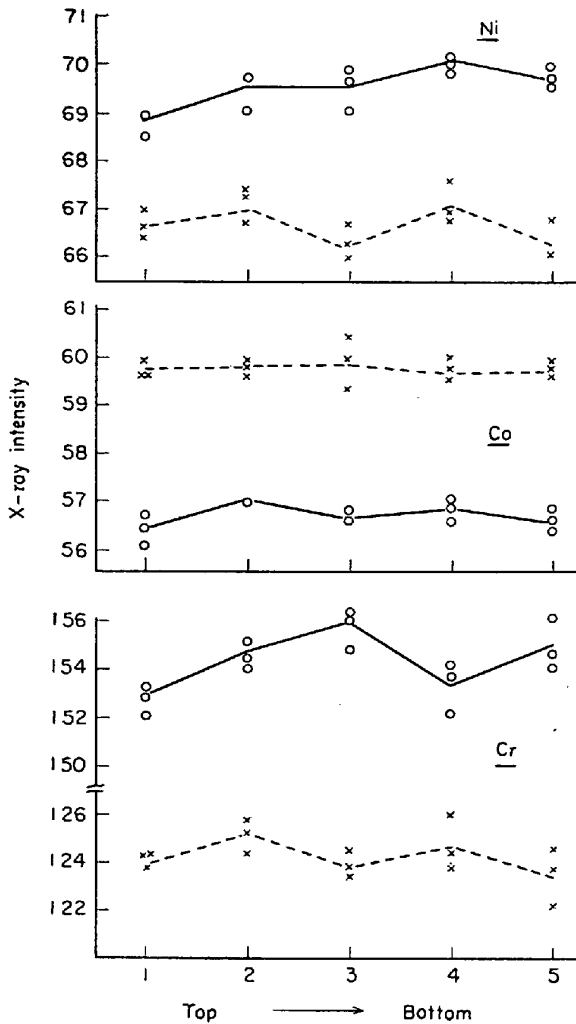


Fig. 1-2. Segregation of elements in ferro-nickel containing high carbon.

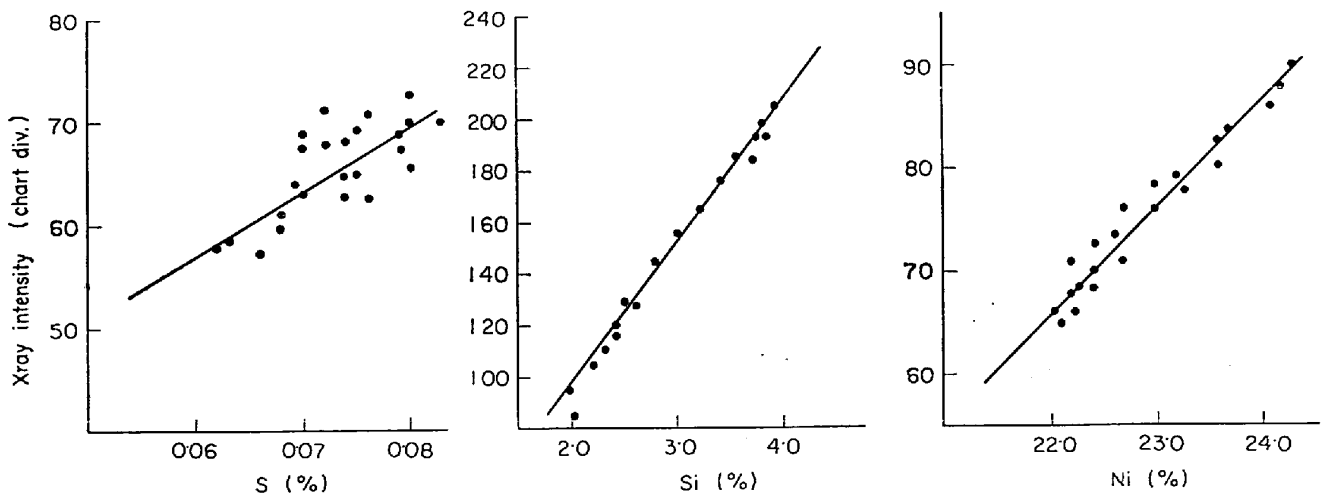


Fig. 2. Relation between the value by chemical analysis and X-ray intensity of S, Si, Ni.

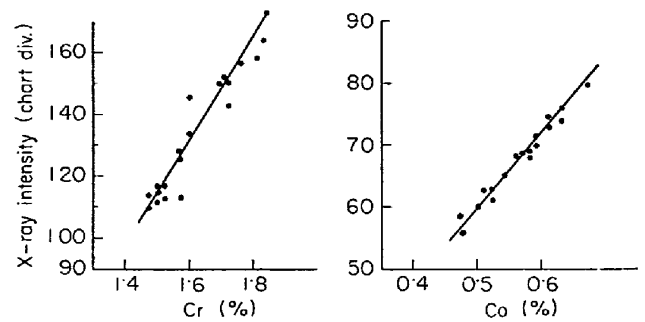


Fig. 3. Relation between the value by chemical analysis and X-ray intensity of Cr, Co.

はみられなかった。

4.2 けい光X線強度と化学分析値の相関

各試料の各元素ごとに化学分析値に対するけい光X線強度の関係をしらべた。グラフ上にこれらの値をプロットしたところ、けい素、ニッケル、クロム、コバルト共直線関係のあることを確めた。ただし、いおうはバラツキが大きく、このままでは正確な値を求めることはできなかった。この様子を Fig. 2~Fig. 3 に示す。

4.3 妨害元素の影響の補正

高炭素フェロニッケル中のいおう、けい素、ニッケル、クロム、コバルトの蛍光X線強度に影響する共存元素の補正を試みた。妨害する元素としてはつぎのものが考えられる。

(1) いおう

SK_α 5・373A に影響する元素としてモリブデン (Mo L_α 5・506A) がある。足立らの研究の結果³⁾ によればモリブデン含有量が 0.1~0.2% 以上であれば影響があるが、高炭素フェロニッケルのように 0.01% 以下の含有量ではほとんど影響がないと考えられたので無視するこ

Table 3. Equation obtained from the multiple linear regression method.

Element	Equation
S	$S(\%) = 0.00158 I_S - 0.0489[Co] - 0.158[C] + 0.00028[Si] + 0.0317$
Si	$Si(\%) = 0.0173 I_{Si} - 0.0105[Fe] - 0.385[Co] - 0.891$
Ni	$Ni(\%) = 0.106 I_{Ni} - 0.0023[Fe] + 1.06[Co] - 15.33$
Cr	$Cr(\%) = 0.0061 I_{Cr} + 0.0105[Fe] + 0.164[Co] + 0.0067[Ni] - 0.171$
Co	$Co(\%) = 0.0097 I_{Co} + 0.0048[Fe] - 0.0067[Ni] - 0.272$

I_X means the X-ray fluorescent intensity of the element X.
[X] means the value by chemical analysis.

とにした。モリブデン以外の重複線としては CoK_{α} の
3次線 5.368 Å がある。また、いおうはけい素量によつ

Table 4. Significance of correlation ratio.

Factor	r	t	$t(34, 0.01) = 3.65$
S	0.775	7.15	**
Co	0.298	1.82	
C	0.074	0.43	
Si	-0.139	0.82	
S×Co	-0.006	0.03	
S×C	-0.131	0.77	
S×Si	-0.046	0.268	
Co×C	-0.582	4.17	**
Co×Si	0.150	0.88	
C×Si	-0.702	5.75	**

て遊離炭素の量が変わることによる強調効果が認められ
ることがあるため²⁾⁴⁾, けい素と炭素の影響もしらべた。

(2) けい素

SiK_{α} 7.125 Å に重複する線としては, FeK_{β} の4次
線 7.028 Å, および CoK_{α} の4次線 7.164 Å があるの
でこの影響をしらべた。

(3) ニッケル

NiK_{α} 1.658 Å の重複線として CoK_{β} 1.621 Å があり
この影響が考えられた。また、鉄による吸収効果が考え
られたので、鉄の影響もしらべた。

(4) クロム

クロムのK吸収端 2.070 Å は FeK_{α} 1.937 Å により

Table 5. Comparison of the results of chemical and X-ray fluorescent analysis for
samples of ferro-nickel containing high carbon.

Sample	S (%)			Si (%)			Ni (%)			Cr (%)			Co (%)		
	X.A.*)	C.A.**)	Diff.	X.A.	C.A.	Diff.	X.A.	C.A.	Diff.	X.A.	C.A.	Diff.	X.A.	C.A.	Diff.
1	0.072	0.072	0	3.60	3.64	-0.04	23.60	23.63	-0.03	1.63	1.60	0.03	0.68	0.67	0.01
2	0.078	0.076	0.002	3.86	3.81	0.05	23.29	23.58	-0.29	1.59	1.56	0.03	0.66	0.65	0.01
3	0.082	0.080	0.002	3.75	3.81	-0.06	23.03	23.02	0.01	1.58	1.57	0.01	0.64	0.63	0.01
4	0.077	0.075	0.002	3.79	3.84	-0.05	23.17	23.01	0.16	1.52	1.52	0	0.63	0.63	0
5	0.067	0.070	-0.003	2.93	2.89	0.04	23.21	23.20	0.01	1.49	1.47	0.02	0.62	0.63	-0.01
6	0.080	0.072	0.008	2.84	2.77	0.07	23.72	23.68	0.04	1.49	1.47	0.02	0.61	0.60	0.01
7	0.064	0.068	-0.004	2.58	2.61	-0.03	23.62	23.60	0.02	1.51	1.47	0.04	0.61	0.60	0.01
8	0.070	0.070	0	2.63	2.66	-0.03	23.69	23.67	0.02	1.47	1.51	-0.04	0.61	0.60	0.01
9	0.068	0.069	-0.001	2.80	2.77	0.03	23.15	23.27	-0.12	1.49	1.52	-0.03	0.58	0.59	-0.01
10	0.069	0.070	-0.001	3.02	2.98	0.04	23.06	23.10	-0.04	1.50	1.52	-0.02	0.58	0.58	0
11	0.062	0.065	-0.003	2.58	2.59	-0.01	23.14	22.96	0.18	1.51	1.53	-0.02	2.58	2.59	-0.01
12	0.070	0.071	-0.001	3.13	3.09	0.04	23.23	23.34	-0.11	1.58	1.53	0.05	3.13	3.09	0.04
13	0.064	0.063	0.001	3.25	3.25	0	22.83	22.85	-0.02	1.49	1.47	0.02	3.25	3.25	0
14	0.073	0.069	0.004	3.42	3.41	0.01	22.45	22.67	-0.22	1.49	1.50	-0.01	3.42	3.41	0.01
15	0.063	0.066	-0.003	3.55	3.54	0.01	22.42	22.41	0.01	1.51	1.51	0	3.55	3.54	0.01
16	0.072	0.076	-0.004	3.54	3.57	-0.03	22.26	22.32	-0.06	1.50	1.49	0.01	3.54	3.57	-0.03
17	0.074	0.074	0	3.71	3.80	-0.09	22.24	22.39	-0.15	1.50	1.57	-0.07	3.71	3.80	-0.09
18	0.073	0.070	0.003	3.73	3.73	0	22.31	22.11	0.20	1.52	1.51	0.01	3.73	3.73	0
19	0.076	0.076	0	3.90	3.88	0.02	22.06	22.14	-0.08	1.52	1.50	0.02	3.90	3.88	0.02
20	0.077	0.076	0.001	2.50	2.53	-0.03	21.60	21.83	-0.23	1.51	1.52	-0.01	2.50	2.53	-0.03
...
Accu- racy γ	0.003			0.041			0.137			0.032			0.008		
Number of samples	42			42			42			42			42		

*) X.A. means the value by X-ray fluorescent analysis. **) C.A. means the value by chemical analysis.

Table 6. Reproducibility of analytical results.

	S	Si	Ni	Cr	Co
1	0.077	1.84 ₁	24.33	1.77	0.60
2	0.076	1.85	24.36	1.78	0.61
3	0.077	1.83	24.35	1.77	0.61
4	0.075	1.84	24.39	1.77	0.61
5	0.074	1.82	24.33	1.78	0.61
6	0.074	1.81	24.40	1.78	0.60
7	0.077	1.82	24.33	1.77	0.61
8	0.075	1.84	24.43	1.78	0.61
9	0.076	1.84	24.33	1.78	0.61
10	0.078	1.83	24.37	1.77	0.60
\bar{X}	0.075 ₉	1.83 ₂	24.36	1.77 ₅	0.60 ₇
R	0.004	0.04	0.09	0.01	0.01
σ	0.0014	0.012	0.033	0.0048	0.0053
C V	1.8	0.66	0.14	0.79	0.30
Allowance*	0.004	0.031	0.167	0.027	0.035

* JIS.5)

強調効果をうけることが予想される。この鉄はさらに NiK α 線により強調される。このように、二次、三次の強調効果が考えられたので高炭素フェロニッケルの主要元素である鉄、ニッケル、コバルトについて検討した。

(5) コバルト

CoK α 1.791A の重複線には FeK β 1.757A がある。また、1.608A にあるコバルトの K 吸収端は NiK β 1.500A による強調効果が考えられたのでニッケルについてもしらべた。

以上の妨害元素につき、重回帰を行ない補正式を求めた。その結果を Table 3 に示す。

いおうについて有意差検定 (t-検定) を行なった結果を Table 4 に示す。

これから炭素×コバルトおよび炭素×けい素の交互作用に有意差のあることがわかった。コバルトは重なりの影響と考えると炭素およびけい素は金属組織に影響し、それがいおうに対して有意差となつてあらわれていると考えられる。

4.4 正確度の検討

Table 3 の式から求めた各試料のけい光 X 線分析値と化学分析値の 1 例を Table 5 に示す。

Table 5 は試料数 42 のうちの 20 例を示したものであり、この全数について式 (1) を用いて正確度を求めた。

$$\sigma_d = \sqrt{\sum d^2/n-1} \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 n は試料数、 d はけい光 X 線分析値と化学分析値の差を示す。

4.5 繰返し再現精度の検討

同一試料について連続繰返し 10 回分析を行ない、再現精度を求めた。その結果を Table 6 に示す。

比較のため日本工業規格の鉄および鋼の化学分析方法の許容差を併記したが、いおう、けい素、ニッケル、コバルトとも化学分析に比べて遜色のない結果が得られた。

5. 結 論

ステンレス鋼の溶製に用いる高炭素フェロニッケル中のいおう、けい素、ニッケル、クロム、コバルトのけい光 X 線分析による迅速分析法の検討を行なった。

(1) 分析試料は直接金型に鑄込み、切断後、端面を #80 研磨をし、けい光 X 線分析用試料とした。

これの偏析調査を行なったところ、炭素が 2% 以上含まれているにもかかわらず、いおう、けい素、ニッケル、クロム、コバルトとも大きな偏析は認められなかつた。

(2) 分析精度を向上するため、重回帰法により妨害元素の補正を行なった。いおうはコバルトの重複以外に炭素とけい素の影響がみられた。

(3) 上記補正式を用いることにより、けい光 X 線分析によつても化学分析とくらべて遜色のない分析精度が得られた。

(4) 従来、湿式化学分析法により、いおう、けい素、ニッケル、クロム、コバルトを分析するのに 1 試料あたり約 3.3hr を要していたが、けい光 X 線分析により約 10 min で分析可能になつた。

文 献

- 1) JIS G 1326-1970
- 2) 松村哲夫, 小谷直美, 五藤武, 成田貴一: 鉄と鋼 58 (1972) 14, p. 2049
- 3) 足立敏夫, 伊藤六仁, 鈴木敬彦: 鉄と鋼, 55 (1969) 2, p. 203
- 4) 鉄鋼の工業けい光 X 線分析方法: 日本鉄鋼協会 (昭和48年)
- 5) JIS G 1201-1969
- 6) 川村和郎: 鉄と鋼, 58 (1972) 9, p. 1317