

論 文

UDC 543.7 : 669.1 : 543.062 : 543.426 : 546.621

蛍光 X 線分析法による鉄鋼中微量アルミニウムの定量

伊藤 六仁*・佐藤 昭喜*・成田 正尚*

Determination of Small Amounts of Aluminum in Iron and Steel
by X-ray Fluorescence Analysis

Minao ITO, Shoki SATO, and Masanao NARITA

Synopsis :

The accuracy of X-ray fluorescence analysis for determining aluminum in steel is generally poor when the aluminum content is below 0.1%. In this study, it is confirmed that the existence of inhomogeneous acid-insoluble aluminum causes the poor accuracy of X-ray fluorescence analysis. The accuracy can be improved by adding granular ferro-zirconium to molten steel when sampling. By using this method, the accuracy of determining aluminum was 0.0024% for low alloy steels and 0.0022% for stainless steels as the standard deviation obtained for a series of differences between an analytical result and a standard value. Corrections for overlapping of the chromium spectrum, and for absorption and enhancement effects of co-existent elements are not necessary for the analysis of low alloy steels, whereas these corrections are necessary for the analysis of stainless steels.

1. 緒 言

蛍光 X 線分析法は迅速に多元素を分析できる方法の一つとして製鋼工場などで広く用いられており、装置性能と分析法の進歩により適用範囲が拡大されてきた。すなわち蛍光 X 線分析法が鉄鋼中重元素の高含有域の分析に適しているとして、1966 年の鉄鋼分析 JIS G 1254 ステンレス鋼の蛍光 X 線分析方法で 0.01% 以上の重元素分析が採用されたのに始まり、逐次適用元素および適用含有率範囲が拡大されてきた。

蛍光 X 線分析による鉄鋼中アルミニウムの定量については古く J. C. WAGNER ら¹⁾が 2% 以上のアルミニウムに適用可能と報告したのに始まり、W. J. CAMPBELL ら²⁾は 0.066~0.121% のアルミニウムに対して精度・正確度とも 0.006% で定量できるとし、また V. A. SMIRNOVA ら³⁾は 0.002% まで感度があると報告している。一方、蛍光 X 線分析法は均質試料に対しては共存元素の影響の補正をすればよい正確度が得られるが、不均質成分に対しては正確さに問題が残されており、炭化物形成元素などでは注意しなければならないとされている⁴⁾。これに対し鋼中微量アルミニウムはその強い脱炭力のため分析試料中で全量またはその一部が酸化アルミニウムとなり、介在物として不均一に存在しやすいこと

はよく知られている。このため鉄鋼中微量アルミニウムの蛍光 X 線分析は繰り返し精度の点では十分な性能を持ちながら正確さが不十分で適用が困難であった。

本報告では鉄鋼中微量アルミニウムの蛍光 X 線分析における不均質の影響を検討するとともに、その改善策を検討して製鋼過程における管理分析に役立てることができたので、その内容をとりまとめ報告する。

2. 装置および試料

使用した蛍光 X 線分析装置は理学電機工業(株)製サイマルチックス IV-B 型で、測定条件を Table 1 に示す。

測定試料は電気炉または取鍋中の溶鋼を、径約 130 mm 深さ約 50 mm 鉄製ひしやくにくみ取り、表面のスラグを除去し、約 40 mm φ の鉄製鑄型に鑄込んで凝固させ、底面より 15~20 mm の位置で切断して蛍光 X 線強度測定面とした。標準値決定のための湿式化学分析用試料はその側面の表層を除いて中心までボール盤で削り粉を採取した。標準値の決定は JIS G 1275-1975 鉄及び鋼の原子吸光分析方法中の Al 分析法に従って酸可溶性アルミニウム (Sol. Al) および酸不溶性アルミニウム (In sol. Al) を定量した。またその含量を全アルミニウム (Total Al) とした。

昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 6 月 9 日受付 (Received June 9, 1980)

* 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

Table 1. Operating conditions.

| | |
|--------------------------------|------------------------------|
| X-ray tube | Rh target (Machlett OEG 75H) |
| X-ray tube voltage and current | 50 kV-50 mA |
| Sample mask | Stainless steel 30 mm ϕ |
| Spectrum | Al K_{α} |
| X-ray path | Vacuum |
| Crystal | EDDT |
| Detector | Flow prop. counter |
| P. H. A. | Differential |
| Sample spin | 30 rpm |
| Measuring time | 40 s |

これら鋳込試料の他に NBS 1161~1168, 1261~1265 および JSS 172-1~175-1 標準試料を用いた。またスペクトル線の重なり量測定には二元系標準試料 FXS 301~385 の 85 試料および自社製の Fe-Zr 二元系試料 (Zr : 0.5 および 1%) の 2 試料を用いた。

3. 結果および考察

3.1 試料研磨条件

鉄鋼試料の蛍光X線分析を行う時、測定面の調製法としては平面グラインダ、ベルトサーフェーサ、金やすりなどが使用される。平面グラインダまたはベルトサーフェーサの場合、研磨材主成分の汚染を避けるため、通常測定元素と異なつた材質の研磨材が使用される。そこで研磨材として炭化けい素系のベルトサーフェーサを用い、研磨材粒度 60 番と 120 番の差による研磨による再現性を調べた。これを Table 2 に示す。これにより粒度が荒くて研磨力の大きい 60 番が再現性がよいことがわかり、以下の測定では 60 番の炭化けい素系ベルトサーフェーサを用いることにした。

3.2 分析精度

NBS 標準試料 1163, 1164, 1165, 1167 を連続 10 回、日内 7 回、日間 7 回測定した。この 4 試料により検量線を作成して含有率に換算し、各繰り返し測定の標準偏差を求めた。これを Fig. 1 に示す。これより Al : 0% における連続繰り返し精度を推定すると標準偏差として 6.6 ppm となり、その 3 倍を検出限界とすれば 20 ppm まで測定可能と判断される。また日内および日間繰

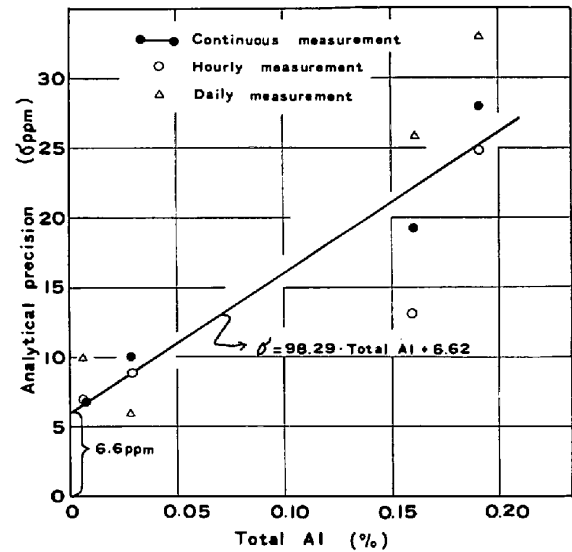


Fig. 1. Relation between analytical precision and total Al concentration.

り返し精度は連続繰り返し精度とほとんど差がなく良好な結果が得られている。

3.3 共存元素の影響

蛍光X線分析における共存元素の影響は通常収-強吸調効果とスペクトル線の重なりが考えられる。この内吸収-強調効果の大きさは JIS G 1256-1973 鉄および鋼の蛍光X線分析方法解表 9 の総合吸収補正係数の数値から低合金鋼中の 0.1% 以下の微量 Al に対しては無視してよいと考えられる。次にスペクトル線の重なりは装置および測定条件によつて異なるので FXS 二元系試料を用いて調査した。この結果、Si, Mn, P, S, Cu, Ni, Mo, W, V, Co, Ti, Nb および Zr については重なりはなく、重なりを示すのは Cr のみであった。この Cr の重なりは重なり補正係数 l_j として 0.0004 Al%/Cr% で、低合金鋼中の Cr 含有率では無視できると考えられる。

3.4 酸不溶性アルミニウムの影響

蛍光X線分析法による微量 Al の定量は酸化物系介在物生成による試料内偏析のため正確さが悪いといわれている。これを確認するため多数の溶鋼試料について

Table 2. Effect of grain size of abrasive paper on reproducibility.

| Abrasive paper | CC#60 | | | CC#120 | | |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | A | B | C | A | B | C |
| Sample* | | | | | | |
| Total Al (%) | 0.016 | 0.023 | 0.026 | 0.016 | 0.023 | 0.026 |
| σ (%)** | 0.0008 | 0.0008 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0013 | 0.0012 |

* Low alloy steels. ** $\sigma = \sqrt{\sum(X_i - \bar{X})^2 / n - 1}$ $n=10$

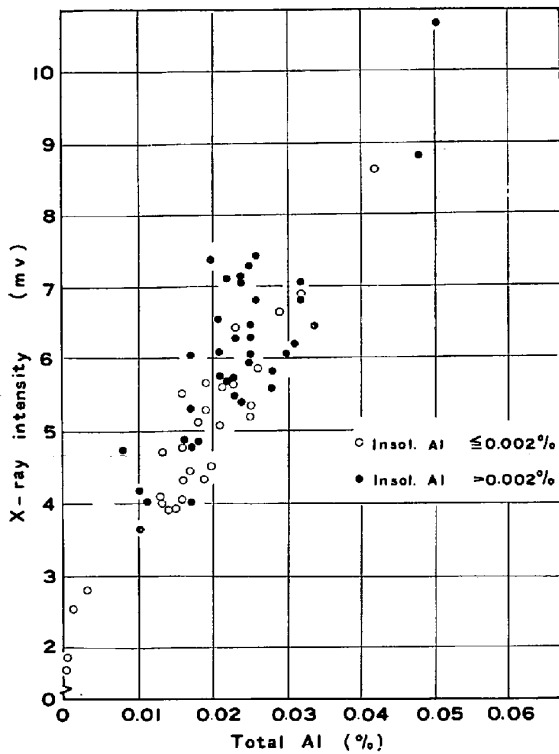


Fig. 2. Relation between X-ray intensity and total Al concentration in low alloy steels.

Total Al 含有率とX線強度との関係が Insol. Al 含有率レベルによりどのように異なるか調べた。調査は共存元素の影響を避けるため低合金鋼試料を用いて行つた。これを Fig. 2 に示す。また Insol. Al 含有率 0.002% で層別した2グループについて Total Al 含有率とX線強度との回帰式を求め、回帰式からの推定値と標準値との差の標準偏差を求めて正確さとする。Table 3 の結果が得られた。これからわかるように Insol. Al が多い試料はX線強度が強かつばらつきも大きくなつてい

Table 3. Effect of insol. Al concentration on analytical accuracy in low alloy steels.

| Total Al range (%) | Insol. Al range (%) | | | |
|--------------------|---------------------|----------------------|--------|----------------------|
| | ≤0.002 | | >0.002 | |
| | n * | σ _d (%)** | n * | σ _d (%)** |
| 0.001~0.050 | 29 | 0.0033 | 43 | 0.0054 |

* n : Number of samples

$$**\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum(\hat{W}_{Al} - W_{Al})^2 - [\sum(\hat{W}_{Al} - W_{Al})]^2/n}{n-1}}$$

\hat{W}_{Al} : Analytical result of Al by X-ray fluorescence analysis (%)

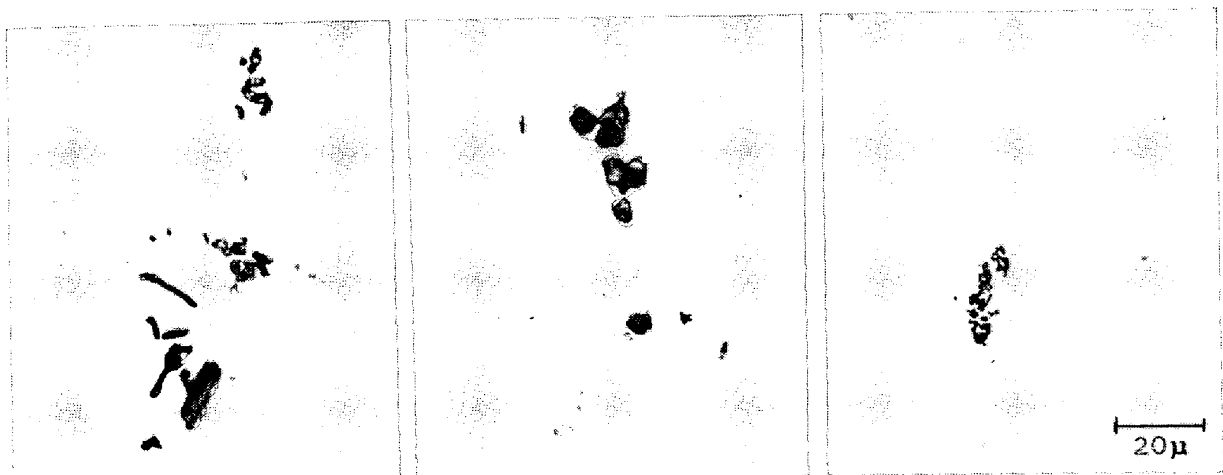
W_{Al} : Standard value of total Al (%)

る。

この Insol. Al 0.002% 以上の試料の Al の存在状態を確認するため測定面を 600 倍の光学顕微鏡で観察した。その代表例は Photo. 1a および 1b に示すような介在物で、その大きさは約 10~20 μ 程度であつた。またその組成は EPMA による分析により、Al₂O₃ または CaO あるいは MgO を含んだ Al₂O₃ 化合物であつた。

蛍光X線分析における不均質度の影響について内川ら⁵⁾はセメント原料の分析法研究の中で 0.01 μ 以上の大きさで元素の分布状態が異なると蛍光X線強度に影響を与えると報告している。このことを考えると前述の 10~20 μ の大きさの Al₂O₃ 系介在物の存在がX線強度に影響を与えることは当然予想される。

一方蛍光X線スペクトルが化学結合の影響を受けてピーク波長が変化することはよく知られており、Al と Al₂O₃ では波長が 0.003 Å 程度変化するといわれている⁶⁾。しかしピーク位置の変動の影響ならば Al で最高強度になるように設定した分光系では Al のピーク位置



(a) Sample without addition of ferro-zirconium

(b) Sample without addition of ferro-zirconium

(c) Sample with addition of ferro-zirconium

Photo. 1. Oxide conclusion in samples. (×600)

の変動があつたとき、その分解能によつて Al_2O_3 の $AlK\alpha$ 線と金属 Al の $AlK\alpha$ 線が分離できれば蛍光 X 線強度が低値に、また分離ができなければ蛍光 X 線強度は変わらないはずである。これにたいし Fig. 2 で Insol. Al を含有すると高値を示すことから、ピーク位置の変動の影響とは考えられない。

以上のことから Insol. Al 0.002% 以上で強度が高く、かつばらつきが大きくなるのは Al が酸化物系介在物系介在物として偏在するためと判断される。したがつて鉄鋼中 Al 分析の正確度を向上するには Insol. Al の大きさおよび分布を測定して不均質度の影響を補正するか、または Insol. Al の生成を抑制することが必要である。このうち前者は迅速分析に不相当と考えられるので、溶鋼凝固時における Insol. Al の生成を抑制する方法の検討を行つた。

3.5 脱酸剤の検討

Al は溶鋼中の酸素に対する親和力が強い元素で、溶解精錬における脱酸剤として広く用いられている。したがつて Al と同程度以上に脱酸力が強く入手容易なものはあまり多くない。これらの中から Ferro-Ti (Ti : 75%)、Ferro-Zr (Zr : 78%) および Ca-Si (Ca : 30%) を選び脱酸試験を行つた。各脱酸剤は径 1 mm 以下に荒砕きして用いた。ひしやくにくみとつた溶鋼の表面スラグを除き、その表面に脱酸元素として 0.5% 相当量を加え直ちに試料鑄型に鑄込んだ。これら試料の Insol. Al を湿式化学分析した結果、Table 4 に示すように、Ferro-Zr を添加した時の Insol. Al は 0.002% 以下であつた。

次に Ferro-Zr 添加量の影響を調べるため同一溶鋼からのサンプルに Zr として 0~0.75% を添加した試料を調製し、各試料中の Insol. Al と Zr 量を調べた。これより Zr として 0.25% 以上添加すれば試料中に Zr が残存し、Insol. Al 量が 0.002% 以下となることが確認されたが、安全をみて Zr として 0.5% 加えることにした。

また試料中の偏析を調べるため下部より 15 mm 間隔の位置で切断して Total Al および Zr 量を蛍光 X 線分

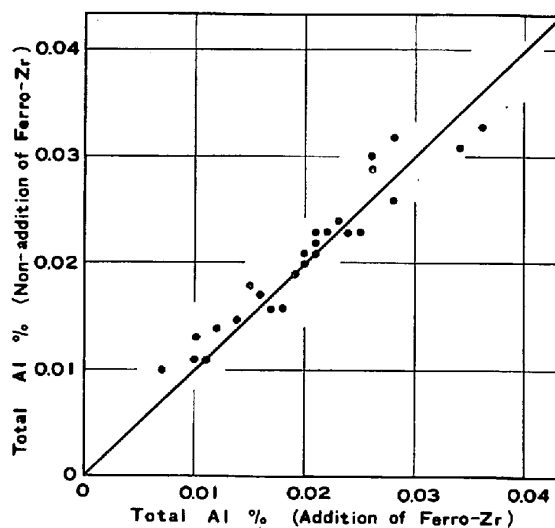


Fig. 3. Effect of Ferro-Zr addition on total Al concentration.

析で調べたところ、下部より 30 mm までは差はなく、また 45 mm 以上では引け巣などで、測定面不良となることが多いので、下部 15~20 mm で切断して測定面とすることにした。

以上の条件で Ferro-Zr 添加の効果を調べるため実際の溶鋼を同時に 2 個のひしやくを用いてくみとり一方に Ferro-Zr を添加し、他方はそのまま分析試料採取用鑄型に鑄込んで、Total Al, Insol. Al および O 量の変化と Ferro-Zr 添加試料での Zr 残存量を調べた。この結果次のことが明らかになった。

(1) 無添加試料中には Insol. Al が $<0.002\sim0.004\%$ 存在するが添加試料ではすべて Insol. Al が 0.002% 以下であつた。

(2) 添加の有無による Total Al 量は Fig. 3 に示すように有意な差は認められない。Ferro-Zr 中の Total Al 含有率は 0.02% 程度であり、添加量から考えて無視できるので、Ferro-Zr 添加により試料中の Total Al 含有率は変化しないと考えられる。

(3) Zr により溶鋼中酸素を固定して Insol. Al の生成を抑制する時、例えば試料中 0.01% の Insol. Al の生成に消費される酸素量に相当する Zr 量は約 0.01

Table 4. Comparison of Insol Al concentration in steel by addition of various deoxidizing agents.

| Deoxidizing agents | | Insol. Al (%) | | | |
|--------------------|---|---------------|----------|----------|-------|
| | | Non-addition | Ferro-Zr | Ferro-Ti | Ca-Si |
| Samples* | D | 0.009 | <0.002 | 0.005 | 0.005 |
| | E | 0.004 | <0.002 | 0.006 | 0.004 |
| | F | 0.011 | 0.002 | 0.005 | 0.004 |

* Low alloy steels.

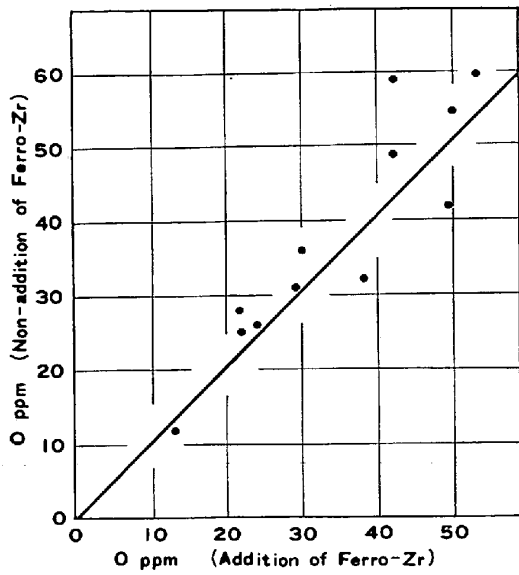


Fig. 4. Effect of Ferro-Zr addition on oxygen concentration.

%であり、残存 Zr 含有率が 0.01~0.25% ということは Al_2O_3 の生成抑制に消費される Zr の他、一部は添加時に溶解表面で酸化除去され、一部は溶鋼に固溶されることを示す。Al の蛍光X線分析に対するこの程度の残存 Zr の影響としては 3.3 で述べたごとくスペクトル線の重なりはなく、また 0.1% 以下の Al を対象とするときは吸収-強調効果も無視できる。したがって、通常の共存元素の影響はないと判断される。

(4) Ferro-Zr 添加による鋼中Oの変化は Fig. 4 に示すように有意な差はない。Ferro-Zr 添加試料中の介在物を見ると Photo. 1c のごとくで、その EPMA による測定結果から介在物中の Al は検出限界以下であり、 ZrO_2 主体の化合物と判断される。

3.6 低合金鋼中アルミニウムの分析

Ferro-Zr 添加による効果を確認するため、低合金鋼溶鋼試料採取時に Ferro-Zr を添加した試料と無添加試料、および比較のため JSS 微量元素シリーズ中で Zr が添加されている JSS 172-1~175-1 試料を同一条件で測定した。これら試料の Total Al 含有率と蛍光X線強度の関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より Ferro-Zr を添加した試料群のプロットは無添加試料群のプロットよりも下側になり、かつ JSS による検量線に近づくことが認められる。このことは Insol. Al が 0.002% でも、Ferro-Zr を添加した場合は、Insol. Al が無添加の試料より少なくなり蛍光X線強度が低目にかつばらつきが少なくなるためと推測される。

さらに JSS 4 試料による検量線で Total Al 含有率が 0.06% 以下の試料について Ferro-Zr 無添加で In-

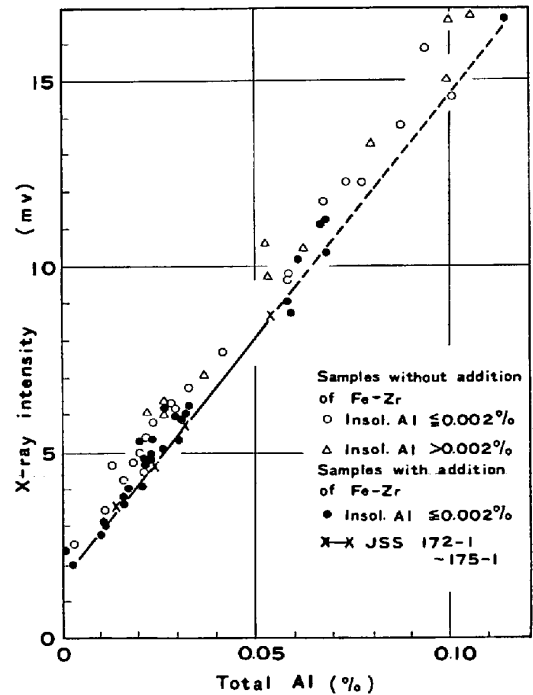


Fig. 5. Calibration curve for low alloy steels.

sol. Al が 0.002% 以上の試料、Insol. Al が 0.002% 以下の試料および Ferro-Zr 添加試料の Total Al 含有率を読みとり、標準値との平均のかたよりを求めると +0.0100, +0.0062 および +0.0014% で、Ferro-Zr 無添加の場合は Insol. Al が 0.002% 以下でも JSS より高値を示すが、Zr 添加試料は JSS とよく一致している。

Zr 添加の試料で蛍光X線分析値と標準値との差の標準偏差 (σ_d) として正確さを求めると Total Al 0.003~0.05% で $\sigma_d=0.0024%$ 、Total Al 0.003~0.11% で $\sigma_d=0.0028%$ であり、Table 3 の正確さに比べ格段とよくなっている。

3.7 ステンレス鋼中アルミニウムの分析

共存元素の影響のうちスペクトル線の重なりについては 3.3 に述べたごとく Cr の重なりがあり I_j として 0.0004 である。吸収-強調効果の補正係数を求めるため Table 5 の各種ステンレス鋼について Ferro-Zr 添加試料 23 個を調製し、Al の蛍光X線強度を測定した。JISG 1256-1973 にしたがって、(1)式の各定数を近似重回帰法により求めた。これを(2)式に示す。

$$\widehat{W}_{Al} = (b_0 + b_1 \cdot I) \left(1 + \sum_{j \neq 1, Fe} d_j \cdot W_j \right) - 0.0004 \cdot W_{Cr} \dots \dots \dots (1)$$

ここで \widehat{W}_{Al} : Total Al の蛍光X線分析値(%)
 b_0, b_1 : 検量線常数
 I : Al の蛍光X線強度 (mV)
 d_j : 総合吸収補正係数

Table 5. Chemical composition of stainless steel samples.

| Number of samples | Chemical composition (%) | | | | | | | |
|-------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|
| | Total Al | C | Si | Mn | Cu | Ni | Cr | Mo |
| 23 | 0.001 ~0.110 | 0.05 ~1.50 | 0.01 ~1.12 | 0.01 ~0.97 | 0.01 ~0.26 | 0.01 ~9.77 | 11.44 ~19.34 | 0.01 ~0.85 |

W_j : 共存元素含有率(%)

$$\begin{aligned} \hat{W}_{Al} = & (0.00771 \cdot I - 0.0163) (1 - 0.110 \cdot W_{Si} \\ & + 0.030 \cdot W_{Ni} - 0.010 \cdot W_{Cr} - 0.015 \cdot W_{Mo}) \\ & - 0.0004 \cdot W_{Cr} \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

なお(1)式の検量線項 $b_0 + b_1 I$ は通常 I の二次式で表されるが, ここでは Al の含有率範囲が狭いので一次式で近似した。

(2)式による補正を行った蛍光X線分析値と標準値の関係はよい対応を示し正確度は $\sigma_d = 0.0022\%$ であつた。この 23 個の試料を重ねりのみの補正をして定量すると正確さは $\sigma_d = 0.0038\%$ であり, 高合金鋼では吸収-強調効果の補正が必要なことが確認できた。

なお鉄鋼中の Al 以外の元素定量時においては Zr の影響が考えられる。したがつて Ferro-Zr 添加試料で他元素を定量するときは Zr 共存によるスペクトル線の重なりおよび吸収-強調効果に対して十分注意する必要がある。

4. 結 論

鉄鋼中微量アルミニウムの蛍光X線分析法において, 正確さが悪い原因の検討を行い, 下記の点を明らかにした。

(1) 測定試料中に酸不溶性アルミニウムが存在することにより, 蛍光X線強度が高くなる。これはアルミニウムが試料中で不均質に存在するためと考えられる。

(2) 溶鋼より分析試料を採取するとき粒状の Ferro-Zr を 0.5% 添加すれば, 酸不溶性アルミニウムは 0.002% 以下となり, 全アルミニウム含有率とX線強度はよい対応を示す。一方 Ferro-Zr 無添加試料は酸不溶

性アルミニウムが 0.002% 以下でも, 添加試料に比べて蛍光X線強度のばらつきが大きかつ少し高値を示す。

(3) Ferro-Zr を添加した試料の全アルミニウム含有率および酸素含有率は添加しない試料と差はなかつた。

(4) 本法で低合金鋼中の微量アルミニウムを分析するときの検出限界は 0.002%, 正確さは 0.0024% であつた。

(5) ステンレス鋼中微量アルミニウムの分析には共存元素の吸収-強調効果の補正およびクロムの重なり補正が必要で, それらの補正を行えば正確さは 0.0022% であつた。

(6) Ferro-Zr 0.5% 添加によりジルコニウムが試料中に 0.01~0.3% 残留する。このジルコニウム量は鋼中微量アルミニウム分析の妨害にはならない。

最後に本研究を進めるにあつて実験に協力いただいた大同特殊鋼(株)中央研究所 橋口紀昭氏および製鋼関係者に厚く感謝します。

文 献

- 1) J. C. WAGNER and F. R. BRYAN: Advances in X-Ray Anal., 6 (1963), p. 339[Plenum Press]
- 2) W. J. CAMPBELL and D. L. NEYLAN: Rep. Invest. U. S. Bur. Mines RI 7773(1973)
- 3) V. A. SMIRNOVA and V. A. BATYREV: Zavod. Lab., 39(1973)669 C. A. 79, 100133 V
- 4) JIS G 1204-1978, p. 5
- 5) 内川 浩, 猪股吉三, 井上 享: 分析化学, 11 (1962), p. 558
- 6) 寺井良平, 黒田捷武, 上野 力: 大工試季報, 20 (1969), p. 172