

討21

圧延材の組成オン・ライン分析

住友金属工業(株) 中央技術研究所 白岩 俊男, 藤野 允克

I 緒言

鉄鋼製品の品質計測の内の重要項目の一つにこれらの鉄鋼製品の組成分析がある。特に圧延材を対象とする場合は直接に使用される場合が多く、規格外れや異材の混入の如き事態が生ずれば、重大な事故、災害等まで予想され、生産者側においては絶対に避けなければならぬ事項である。また、個々の圧延材製品の最低単位が小さい場合には、溶鋼、鋼塊の時点で如何に厳重に品質管理を行ったとしても実際にはビレットの混入、同一サイズ品の仕分けミス等によって異材混入が考えられ、しかも検査のためのサンプリングは全数を行うことは困難である。このために我々は現行の鋼質の検査法の内容を再検討すると共に蛍光X線分析を用いたオンライン分析方法を開発し、重要な品質管理を必要とする製品を想定し製造現場における実地試験を行い、Si(Li)半導体素子を用いたいわゆるソリッド・ステート方式のエネルギー分光方式によるオン・ライン分析装置を完成させた。

表1に検討した検査法を簡略に示す。

表1. 異材検査法

方 法	判 別 能 力	利 点	欠 点	オンライン適用
1. 火花試験法	C量 0.05% (C<0.5%) 低炭素鋼, 低合金鋼	簡便, 迅速	熟練, 経験の依存度 が大	否
2. 熱起電力法	炭素鋼と合金鋼の判別 Cr, Si, Niの判別可	安 価	スケール, 表面粗度 の影響 C量の判定不可	否
3. 電気化学法	特定合金元素の判別	安 価	信頼性, 再現性なし	否
4. 簡易分光法	合金元素の存在		定量性なし	否
5. 電磁気法	C量 0.1% (炭素鋼)	迅速, 装置の構造 が簡単	組成以外の要素の影 響を受ける	可 能
6. 蛍光X線分 析法	合金元素の分析	定量分析, 迅速	C, Si の分析不可 (大気中)	可 能

II 蛍光X線分析法

オン・ライン組成分析に最適な方法として蛍光X線分析が原理的に優れている点から採用された。蛍光X線分析法は鉄鋼分析には常用されており、改めて説明する必要はないが、原理的な特徴を次に示す。

- (1) 照射X線によって発生する蛍光X線(特性X線)を分光分析する完全な非破壊分析法である。
- (2) Ti以上の元素は大気中で分析が可能であり、真空中ではNa以上の元素分析ができる。
- (3) 定量分析が容易であるが、表面状態の影響は大である。
- (4) 通常のJISにて定められた分析装置は分光結晶を用いた大型のものでオン・ライン用には直ちには用いられない。

蛍光X線をオン・ライン分析に適用する可能性は分光器形式を用いた場合にはほとんどなかったが、¹⁾²⁾³⁾半導体素子の進歩により、実用化が可能となった。この原理の詳細は省略するが、その原理・特徴を簡

単に示すと次の様になる。

原理としては、半導体素子にX線が入射されたときに電離を生じ、この電離の個数が入射X線のエネルギーに比例する。これをパルスとして取出すと、このパルス波高とX線のエネルギーが比例するので、波高分析器によって波高と計数とを記録すれば、入射X線のスペクトルが得られる。この方法はGe(Li)を用いてガンマ線分析に使われていたが、約10年前よりSi(Li)が開発され、X線領域における感度、分解能が向上し、この蛍光X線分析への応用が試みられ今日に到っている。これを鋼種判別器として使用する場合の構成を図2に示す。

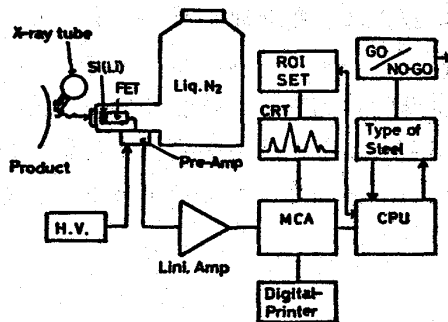


図1. Si(Li)半導体検出器を使用した鋼種判別用蛍光X線分析ブロック図

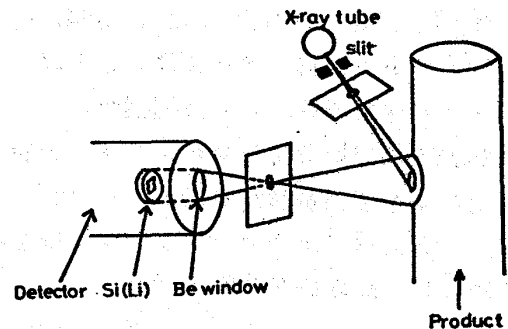


図2. オン・ライン蛍光X線分析配置図

この半導体素子を使用した場合に蛍光X線分析としての長所、短所を列挙して見ると次のようになる。

- (1) 検出効率が著るしく高いため、数秒程度にて元素分析が可能となること。
- (2) 単一の検出素子で全元素分析が可能なおよび比較的小型、軽量であること。
- (3) 外気の影響を受けぬ構造となっており、温度、湿気、振動等の影響が少いこと。
- (4) 幾何学的配置が簡単であり、内部標準の使用により距離、角度の変動に対処しやすいこと。
- (5) 結晶分光器に比し波長分解能が劣ること。
- (6) 計数率の最大限界(数万cps)があるので、低含有率成分検出に工夫の要ること。
- (7) 液体窒素冷却を常に行わねばならぬこと。

III 実験

鋼種判別器を設計する上で確認せねばならぬ事項は次の点である。

- (1) オン・ラインにて測定する場合、ラインに応じた測定時間の限定があり、この制約下での分析精度と規格との関係を十分計算せねばならない。
- (2) 対象材の表面の形状は生産ライン毎に大きく異なるので、それぞれの条件に応じた測定制約を受ける。従って各条件下の生産品の表面についての試験を行う必要がある。
- (3) 対象成分が少く、鉄が多い点からFeK α をカットし、対象特性線を重点的に測定するフィルターを準備し、FeK α を内部標準とする方法を原則として用いることにし、この原則の下に弁別条件を決定した。
- (4) 同一チャージ、同一生産品においても、部分的な偏析や、表面での濃化等が生じておるために、この許容度を考慮する必要がある。

実験条件を表2に示す。

表2. 実験条件一覧表

X線源	Machlett OEG-50S W-target
コリメータ	6 mm dia.
管電圧	40 KVP
管電流	5 ~ 20 mA
検出器	ORTEC Si(Li), (FWHM=180 eV)
増幅器	ORTEC 716 A ($\tau=2\mu\text{sec}$)
波高分析器	ORTEC 6200 Multichannel Pulse Height Analyser (1024 ch.)

オン・ライン分析にはそれぞれ特徴のある形式が必要となるので、オン・ライン分析の対象製品と、対象元素、表面状況、分析の判定精度等を表3に一覧表として代表例にて示す。

表3. 実験条件一覧表

対象製品	対象元素		表面状況	備考
	元素	鋼種成分		
ビレット	Cr	0.9 ~ 1.0% 2.4 ~ 3.0%	グラインダー	
油井管	Mn	0.3 ~ 0.6% 1.20 ~ 1.50%	グラインダー	搬送時位置、表面凹凸、スケール残り等表面状態は悪い。
チュービング	Mn	0.3 ~ 0.6% 1.20 ~ 1.50%	ホットスケール及 オイリング済	表面状態による絶対強度変化大
板バネ鋼	Cr	0.65 ~ 0.95% 0 ~ 0.3%	熱間シールスケール	熱間圧延時に測定 (800°C) 幅射熱防止対策実施

IV 実験結果

1. 分析精度

分析精度に関する実験は標準試料を用い、感度を決定するための条件とフィルターによる分析対象元素の計数率を定めた上、FeK α 内標準方式による検量線を作製し、総合精度として標準偏差を求めた。図3は1%Mn材に対してCrフィルターを使用し、距離変動を生じた場合の計数率変化と内標準を用いた場合の変動とを比較した結果を図3に示す。この結果からフィルターの効果によってFeK α とMnK α との計数率が近い値になっていること及び内標準によって精度が向上していることが判明した。

これらの条件を用いて求めたMn及びMoの検量線の例を図4、5に示す。Mn測定の場合にはMnK α に重畳するCrK β の補正が必要となるので補正の為のCr量のMn換算グラフを併記した。

オン・ライン分析での判別はすべての要求が加算されて誤差を与えるので、現場テストを行い、このヒストグラムにて判断を行った。この実施例を図6~8に示す。

図9に熱間圧延時の測定状況を示す。この場合には幅射熱防止用の水冷カバーが装着されている。

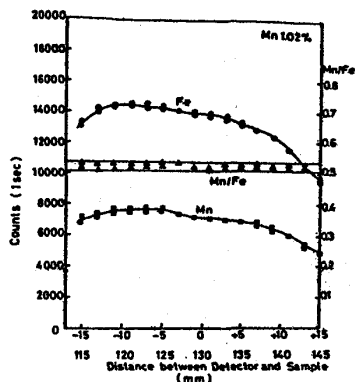


図3. Mn1% 材の FeKa·MnKa 及 MnKa/FeKa 強度比と距離の関係 (Cr フィルター使用)

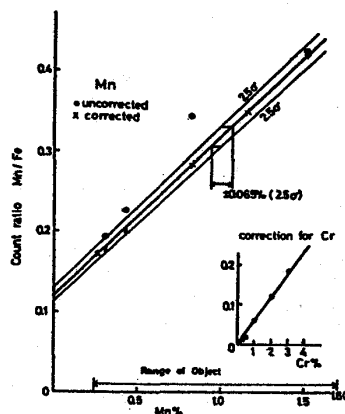


図4. Mn の検量線 (Cr 成分補正)

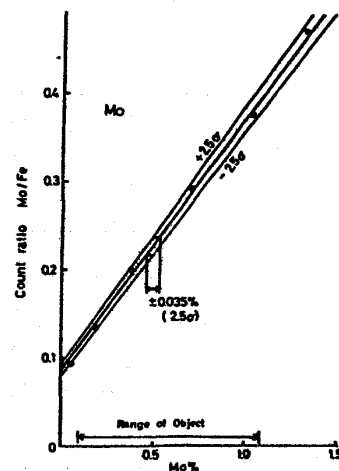


図5. Mo の検量線

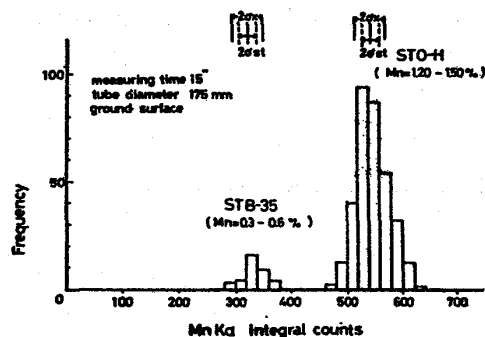


図6. 油井管のヒストグラム (グラインダー研磨面, フィルター無)

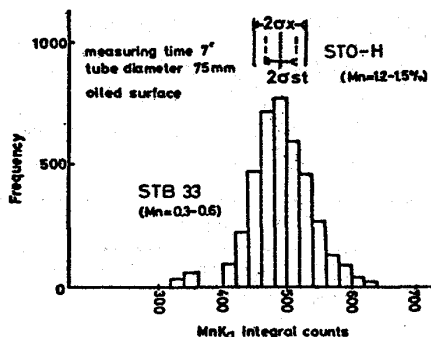


図7. チュービングのヒストグラム (オイルリング面, フィルター無)

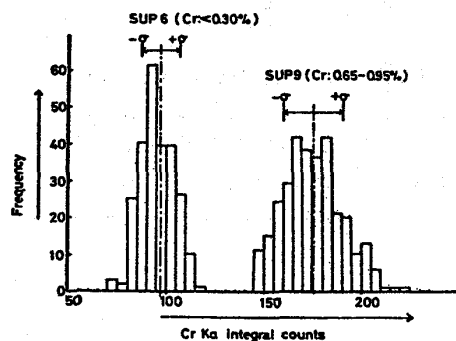


図8. 板バネ鋼熱延時測定 of ヒストグラム (熱間, Cr フィルター使用)



図9. 熱間圧延材用オン・ライン分析装置 (熱輻射防止カバー付)

V 結 言

圧延材の蛍光 X 線方式によるオン・ライン組成分析法は実用的に完成された時点となっている。この実用例として表面状態の異なる各種の例を示し、さらに対象元素の組合せによる判定可能対象鋼種の検討を試みた。この種の装置は住友金属において最初に開発したが最近の動向⁴⁾について論じ、さらに圧延材以外への応用についても検討する。

VI 参 考 文 献

- 1) J.C. Russ ed., ASTM STP 485, 1971
- 2) 白岩他: 鉄と鋼, 60 (1974) 1910
- 3) T. Shiraiwa et al., Adv. X-Ray Anal., 19 (1976) 239
- 4) J.B. Trice et al., Met. Eval., 33 (1975) 107