

研究論文

X線回折によるオーリチックの定量分析

黒川 豊* 矢尾井 潤* 太田英明** 三宅秀和***

Quantitative Analysis of Oolitics by X-Ray Diffractometer

Yutaka Kurokawa, Jun Yaoi, Hideaki Ota and Hidekazu Miyake

Composition is the most important element in controlling green sand. Oolitics, one of the composition, is quantified by analyzing quartz by the silica program test. However this test takes more than 8 hours and the analyzer needs to spend one hour on this work. To shorten this time, we examined another method to quantify oolitics by using X-ray diffractometric analysis for quartz. We chose the calibration curve method as a quantitative. First, we changed the quartz content by using quartz and feldspar, then measured the diffraction X-ray intensity, and obtained calibration curve between quartz content and diffraction X-ray intensity. As a result of comparing each diffraction X-ray intensity of the first peak (angle of diffraction is 2θ 26.6°) and the second peak (2θ 20.9°) with quartz quantity analyzed from the silica program, the quantitative precision from the second peak was found to be better, because there was no other material peaked around 2θ 20.9° for green sand. Although it takes almost 6 hours to analyze quartz by X-ray diffractometric analysis, the actual working time for the analyzer was shortened less than 30 minutes, and the efficiency improved more than two times compared with the silica program test.

Keywords : oolitics, quartz, feldspar, silica program, X-ray diffractometric analysis.

1. 緒言

生型砂を管理するためには、生型砂の組成を迅速に計測することが重要である。生型砂の主な組成はけい砂、ベントナイト、オーリチック及び水分等である。これらの組成の内、水分はオンラインで、迅速に分析することが可能である。ベントナイトはメチレンブルー吸着法¹⁾²⁾により分析されるが、迅速さを要求される場合はオンラインで抗圧力を測定し、検量線から推定する方法³⁾⁴⁾がある。このように水分及びベントナイトは、生型ラインに組込んだコンピュータで制御する方法が一般的となっている。

一方、けい砂及びオーリチックは、シリカプログラム⁵⁾⁶⁾によって管理される。この方法は、りん酸法による一連の化学分析である。この分析には、熟練した分析者が手作業で分析を進めるために、長時間、拘束されるのが欠点である。そこで、本研究ではX線回折法を利用してけい砂としての石英を迅速に定量する方法を確立し、その後オーリチック量を算出する方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 シリカプログラム分析法

シリカプログラムのフローチャートをFig. 1 (a)に示す。シリカプログラムは、焼成や塩酸処理の前処理を行った後に、熱りん酸溶液中でオーリチック及び石英以外の鉱物を溶解し、残量を石英量とする化学分析である。熱りん酸溶解においては、オーリチック等が溶解する終点を見極めることはなかなか困難で熟練を要する。この理由は、オーリチック等の溶解終了を目視で判定するために粒子径の異なる生型砂の場合は、個人誤差が入りやすい問題と、溶解終了後のりん酸塩の生成を判定する困難性のためである。しかも分析者は熱りん酸処理中は、試料の攪拌が必要なことと、終点の範囲が短時間であるため分析操作中拘束される。

以上のことから、石英を定量するまでの測定時間は約8時間を要し、その間分析者が拘束される時間は約1時間である。なお、シリカプログラムでは、あらかじめ、生型砂に使用されている新砂及び中子砂(以下基礎砂と称する)の石英量を測定しておき、石英以外の鉱物量を

平成10年10月19日 原稿受理

* (株)ツチヨシ Tsuchiyoshi Corp.

** 中部科学技術センター Chubu Science Technology Center.

*** 関西大学 Kansai University.

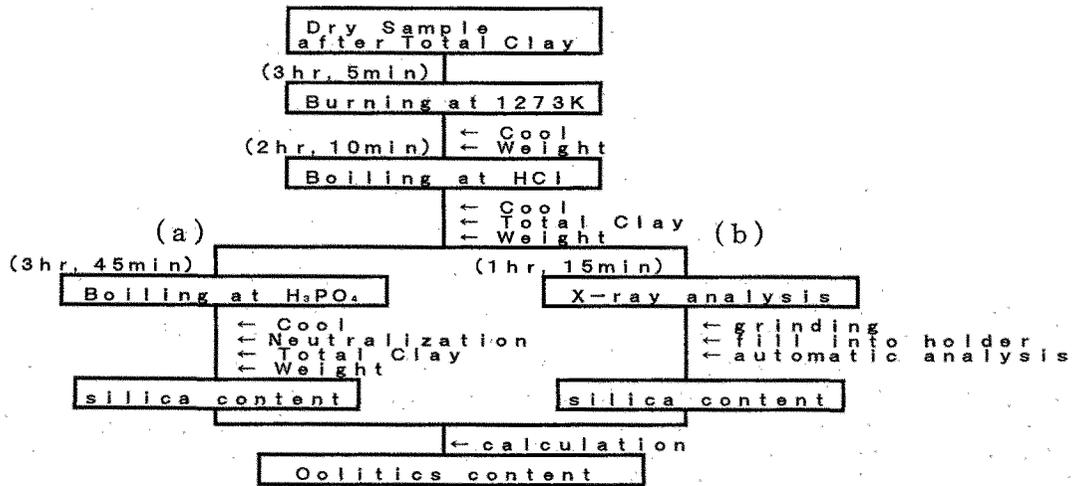


Fig. 1 Flowchart of analysis for silica and oolitics content (measuring time & actual working time). (a) by silica program (chemical analysis), (b) by X-ray diffractometer

補正項とするように定められている。石英以外の鉱物とは、主に長石であり、雲母や粘土鉱物が若干含まれる。本実験ではオーリチックはX線回折法による石英定量後に計算により求めることになるが、これについては後述する。

2.2 X線回折分析法⁷⁾

X線回折法による定量方法としては、検量線を用いる方法と用いない方法がある。検量線を用いない方法は、各成分の質量吸収係数やモル比などから計算により求まる。しかし、鑄物砂中の各成分の因子を知ることは不可能であると考えられることから、この方法は検討しなかった。一方、検量線を用いる方法には内標準法と標準添加法がある。このうち、標準添加法は、被検成分の予想される濃度の3倍以上の検量用標準物質を段階的に添加し、添加した量と回折X線強度の関係から被検成分の濃度を求める方法である。しかし、この方法は、求める被検成分の濃度が比較的低い場合にだけ適用される。本研究では被検成分の濃度が比較的高いと考えられたので、もう一方の標準試料比較法といわれる内標準法を検討した。

内標準法とは、希釈剤と混合した濃度既知の検量用標準物質及び試料に、内標準物質を添加し、被検成分と内標準物質の回折X線強度を測定し、強度比と濃度との関係線を作成する方法である。

2.3 検量用標準物質及び実験試料

Table 1に、検量用標準物質として用いた石英用けい砂の粒度分布を示す。石英用けい砂は、鑄造用として使用されているSiO₂ 99.5 mass%以上のオーストラリア産輸入けい砂(以下標準けい砂と称する)を粉碎して用

Table 1 Grain size distribution of silica sand (mass %).

opening (μm)	600	425	300	212	150	106	75	53	Pan	JIS.FN
silica sand	0.1	1.5	11	29	44	14	0.5	tr	0.2	115.5

Table 2 Property statistics of 23 green sand.

	total clay mass%	oolitics mass%	silica mass%	JIS F.N.
average	11.0	18.2	67.5	131.1
standard deviation	2.3	2.9	4.8	61.3
maximum	16.2	23.4	78.0	293.7
minimum	5.7	11.5	59.5	90.0

いた。実験試料には、異なる鑄鉄製造生型ラインより採取した現用の生型砂を用いた。Table 2に、生型砂23点の物性の平均、偏差、最大値及び最小値を示す。

3. 実験結果と考察

3.1 試料の粒度調整と測定条件

X線回折法による定量法では、回折X線強度の再現性をよくするための試料の粒度調整が重要である。粒度が大きいつきは結晶の積み重なりによって、一定方向に配向した面からのX線強度が大きくなる。一方、粒度が小さくなりすぎると、過粉碎により結晶構造が崩れ一部の結晶相をアモルファス相へ変化させるなどの構造変化、さらには不純物の混入や化学変化をもたらす可能性がある。通常は10 μm以下の粒径を調整の目安とすることが多い。そこで予備実験として、Table 3に示す仕様の自動乳鉢を用いて、生型砂及び標準けい砂の粉碎時

Table 3 Type of automatic mortar.

material	alumina	
power supply	AC100V・60Hz	
electric power	41W	
revolutions/min	pestle	120m ⁻¹
	mortar	7m ⁻¹
diameter of mortar	200mm	

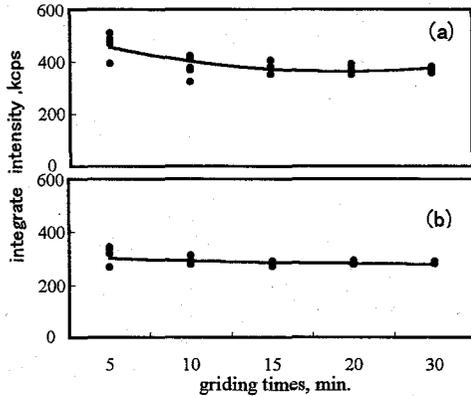


Fig. 2 Relationship between grinding times of green sand and integrate intensity of X-ray ($2\theta = 26.6^\circ$). (a) new sand, (b) green sand (No.5)

Table 4 Conditions of X-ray diffractometric quantitative analysis.

anticathode	Cu
tube voltage	40KV
tube current	30mA
divergent-scattering slit	1°
receiving slit	0.3mm
scan step	0.02°
measure time	2sec

間の調整を行った。

Fig. 2 に自動乳鉢を用いて標準けい砂と生型砂 (No. 5) を粉砕した時の粉砕時間と回折 X 線強度の関係を示す。X 線回折の測定条件を Table 4 に示す。表中の測定条件は、日本作業環境測定協会 (JAWE と以下称する) の鉱物性粉じん中の石英定量分析の測定条件⁸⁾ に従った。なお、本研究での回折 X 線強度とは、バックグラウンド除去後の積分強度 (I_N) であり、 $I_N = I \times \beta$ により求めた。I は X 線回折高さであり、 β は半値幅である。生型砂の石英量は 71.5 mass % であり、JIS F.N.98.4 である。粉砕しにくいと考えられる粗めでやや石英量の多いものを選んだ。共に粉砕時間が長くなるにつれて、回

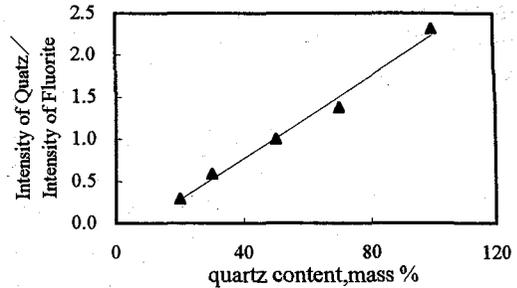


Fig. 3 Calibration curve of quartz standard specimen (internal standard method).

折 X 線強度が低下し 30 分までに安定状態となる。標準けい砂では約 15 分後に安定し、生型砂で約 10 分後に安定した。そこで、本研究では 20 分を基準の粉砕時間とした。

3.2 内標準法による定量

3.2.1 多成分間の検量線法による定量

試料の成分が多成分であるときは、成分の比率の変化により質量吸収係数が変化することがある。そのため検量線は直線とならないことがある。そこで本研究では質量吸収係数が変化してもその比率が変動しないように、被検成分と内標準物質の回折 X 線強度の比率をとって、濃度との検量線を作成する方法を検討した。内標準物質として、本研究では石英定量の際によく使用される螢石 (粉末) を用いた。検量線作成用の石英は、自動乳鉢で標準けい砂を 20 分間粉砕して用いた。石英の希釈物質には炭酸カルシウム (粉末) を使用した。石英を 20~100 mass % の範囲で変化させ、炭酸カルシウムを加えて 100 mass % とした。これと螢石を 100:30 の比率で、イソプロパノールを分散液としてよく混合して検量線作成用試料とした。螢石の第 1 回折ピーク ($2\theta = 28.3^\circ$) と、石英の (101) 面の第 1 回折ピーク ($2\theta = 26.6^\circ$) における回折 X 線強度の比を用いて作成した検量線を Fig. 3 に示す。直線関係が得られたのでこの検量線を用いて、石英量の異なる生型砂 3 点 (No.4, No.5 及び No.10) を定量分析した。生型砂は、自動乳鉢で 20 分間粉砕後、螢石と 100:30 の比率で、イソプロパノールを分散液を用いてよく混合したものを測定試料とした。その結果を Table 5 に示す。X 線回折による石英の定量値はシリカプログラムによる定量値の 1.3~1.7 倍を示した。この原因として考えられることは、Fig. 4 に示すように、螢石の第 1 回折ピーク ($2\theta = 28.4^\circ$) と生型砂中に存在する長石の回折ピーク ($2\theta = 27.6^\circ$) が重なることである。このために、螢石の回折 X 線強度の測定に際して、不正確な半値幅により誤差

Table 5 Comparison of quartz content between X-ray analysis and chemical analysis. X-ray analysis is used for internal standard method.

sample	chemical analysis quartz content, mass%	X-ray analysis by internal standard quartz content, mass%
No.4(green sand)	76.0	101.9
No.5(green sand)	81.5	121.0
No.10(green sand)	71.7	121.4

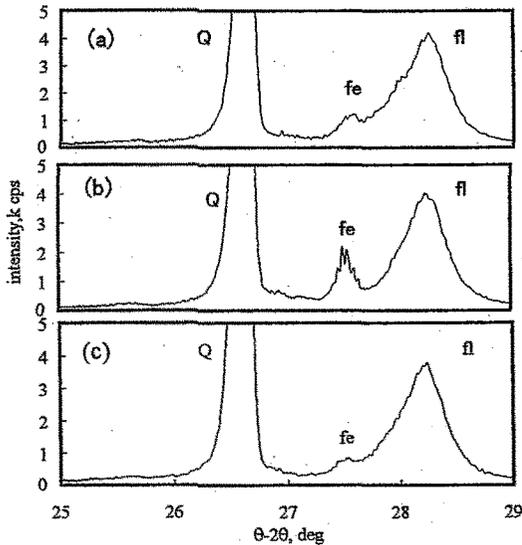


Fig. 4 Quantitative analysis by internal standard method. (a) No.4 green sand, (b) No.5 green sand, (c) No.10 green sand. Q: quartz fe: feldspar fl: fluorite

が生じるものと思われる。

そこでほかの内標準物質として、けい素、塩化カリウム、塩化アンモニウム及び酸化チタンなどを検討した。しかし、いずれの物質とも長石の回折ピークと重なるために、定量精度の向上は期待できなかった。したがって、適切な内標準物質が入手できないので、以下に示す2成分における検量線法を検討した。

3.2.2 2成分間の検量線法による定量

試料の成分が2成分であるときは、質量吸収係数は2成分の比率によって、一定の法則で変化するので、内標準物質を用いなくてもそれら2成分の濃度を変化させて、化学分析との定量値に検量線を作成することができる。

前述〔Fig.1(a)〕したように、シリカプログラムの塩酸処理により、生型砂から全粘土分、しゃく熱減量及び金属分を除去した試料では、鉱物として存在する物質は、石英と長石がほとんどであり、2成分と見なすことができる。なお、この時点でオーリチックも含まれるが、これは非晶質であるため回折ピークには検出されな

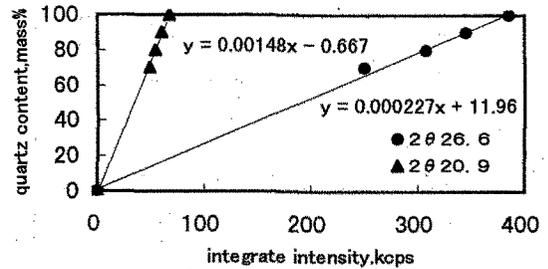


Fig. 5 Calibration curve of quartz standard materials (calibration curve method).

い。そこで、自動乳鉢で20分粉碎した標準けい砂とJAWEの標準長石(粉末)の2成分を用いて混合比率の異なる被検試料を作製し、それぞれ石英の第1回折ピーク($2\theta = 26.6^\circ$)及び(100)面の第2回折ピーク($2\theta = 20.9^\circ$)における検量線を作成した。Fig.5に、石英量を70~100 mass%の範囲で変化させた際の $2\theta = 20.9^\circ$ の回折ピーク及び $2\theta = 26.6^\circ$ の回折ピークにおける検量線を示す。それぞれ直線式が得られた。しかし、2成分間の検量線法では、内標準物質を使用しないために、種々の要因による回折X線強度の誤差を補正する必要がある。例えば、粉体試料の充てん性、2成分間の吸収効果及び発散効果などの違いによる誤差が含まれる。補正法には内標準法と外標準法による誤差補正が規定されている。その内、内標準法による補正法は、前述したように適切な内標準物質が入手できなかったため、外標準法による補正法を採用した。外標準法は、被検試料と標準物質を別々に測定し、被検試料の回折X線強度を補正する方法である。そこで本研究では、標準けい砂をその都度粉碎し、単独で試料ホルダに充てんし、測定した回折X線強度を次式により補正する方法とした。

$$I_{NC} = I_N \times I_{SO} / I_{SN} \quad \dots\dots(1)$$

ここに、

I_{NC} : 補正回折X線強度, cps

I_N : 被検試料の回折X線強度の実測値, cps

I_{SO} : 検量線作成時の標準けい砂の回折X線強度, cps

I_{SN} : 試料と同時に測定した標準けい砂の回折X線強度, cps

I_{SO} と I_{SN} に大きな差が生じた場合は、X線回折装置の調整を検討する必要がある。

3.3 補正 X線回折法による石英の定量

Fig. 1 (b) に X線回折法による石英定量のフローチャートを示す。本研究の補正 X線回折法による石英定量法は 2成分間の検量線法に基づくものである。2成分とするために乾燥から塩酸煮沸処理までは、シリカプログラムと同様な分析手順である。この方法では、測定時間は約 6 時間であり、この間の分析者の拘束時間は約 30 分である。Fig. 1 (a) のシリカプログラム測定での拘束時間の約 1/2 となっている。Table 2 に示した 23 点の異なる鑄造ラインの生型砂を被検試料として上述した方法で定量した。試料を自動乳鉢で 20 分間粉碎した後、Table 4 に示す X線回折条件で 1 試料につき 3 回の測定を行い平均値を求めた。シリカプログラムによる石英量と補正 X線回折法により求めた石英量の相関関係を Fig. 6 に示す。その結果、 $2\theta = 20.9^\circ$ における回折ピークによる定量の方がより相関が高く、 $2\theta = 26.6^\circ$ の回折ピークによる定量では相関が低くなった。このことを解明するために、生型砂 (No.7) の $2\theta = 26.6^\circ$ 近傍の X線回折を行い、そのチャートを Fig. 7 に示す。図中のチャートは、バックグラウンド除去前のものである。石英と長石の回折ピークの重なりが認められ、その境界

の X線強度は本来のバックグラウンド値、約 500 cps よりも高い約 1 000 cps 値となっている。このために、第 1 回折ピーク角の $2\theta = 26.6^\circ$ による測定では石英の半値幅の正確な決定が困難となり定量値に誤差が生じた結果、相関が低くなるものと思われる。

以上のことから本研究の補正 X線回折法による測定では $2\theta = 20.9^\circ$ の石英ピークを用いて、2成分とした塩酸処理後の生型砂中の石英量 (Q) が次式により求まることを明らかにした。なお、(3) 式は、Fig. 5 の $2\theta = 20.9^\circ$ の検量線より求めた。

$$Q = A \times Q_A / 100 \quad \dots\dots(2)$$

$$Q_A = 0.00148 I_{NC} + 0.667 \quad \dots\dots(3)$$

ここに、

Q_A : 塩酸処理後の生型砂中の石英量, mass %

I_{NC} : 塩酸処理後の生型砂中の石英の補正回折 X線強度

A : 塩酸処理後の生型砂の質量百分率, mass %

Q : 生型砂中の石英量, mass %

3.4 オーリチックの定量

シリカプログラムにより、りん酸加熱処理を済ませた後の生型砂の回折 X線図形を Fig. 8 に示す。No.11 の生型砂では石英以外のピークは検出されないが、No.4 では $2\theta = 27.6^\circ$ に長石のピークと $2\theta = 33.9^\circ$ 付近にりん酸塩のピークが存在する。No.5 では長石のみの小さなピークが検出され、No.9 には $2\theta = 27.6^\circ$ と $2\theta = 28.1^\circ$ の両方に長石に相当するピークが観察される。No.11 以外の生型砂では長石やりん酸塩が石英に加わって定量されるために、石英量が高くなる可能性がある。この結果は、熟練した分析者によるものであるが、シリカプログラム特有の誤差でもある。これに対して、X線回折では、個人誤差が入りがたく、測定精度の向上が期待できる。

補正 X線回折法により、石英定量後にオーリチック量を計算によって求めるためには、あらかじめ生型砂に使用されている基礎砂の石英量をもとに、石英以外の鉱物量を次式によって補正する必要がある。

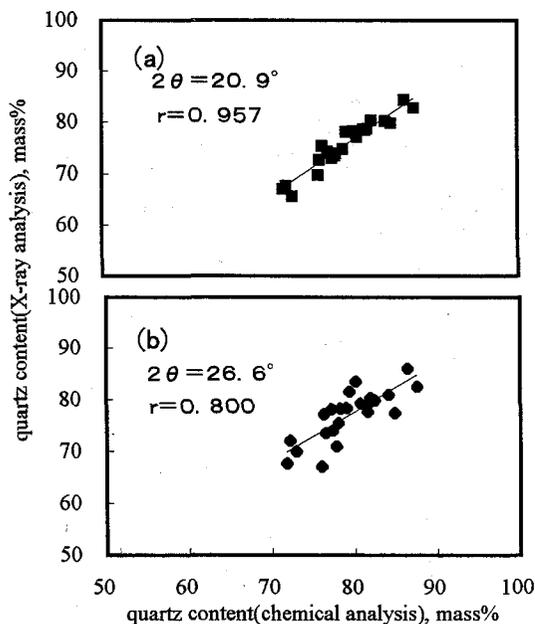


Fig. 6 Result of comparison between chemical analysis and X-ray analysis by direct method. (a) at $2\theta = 20.9^\circ$, (b) at $2\theta = 26.6^\circ$

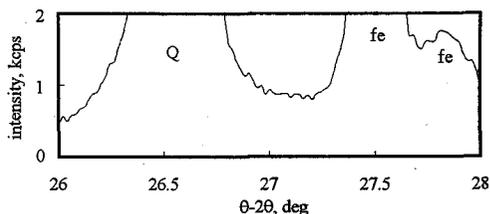


Fig. 7 Quantitative analysis by calibration curve method (No.7 green sand). Q: quartz, fe: feldspar

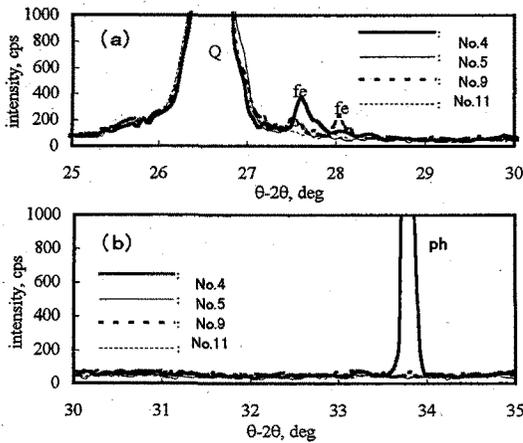


Fig. 8 X-ray diffraction pattern of green sand after chemical analysis. (a) 25-30 deg, (b) 30-35 deg
Q: quartz, fe: feldspar, ph: phosphate

$$O = A \times (100 - Q_A - B_{FA}) / 100 \quad \dots\dots(4)$$

$$B_{FA} = 100 - B_{QA} \quad \dots\dots(5)$$

ここに、

B_{FA} : 塩酸処理後の基礎砂の石英以外の鉱物量, mass %

B_{QA} : 塩酸処理後の基礎砂の石英量, mass %

O : オーリチック量, mass %

しかしながら、生型砂に用いられる基礎砂が複数であることが多いため、生型砂の基礎砂は特定できないことが多い。通常は各種の中子砂や新砂が用いられる。この時は、基礎砂の補正によってオーリチックを定量することができない。この場合は、生型砂中の低耐火度物質であるオーリチックと石英以外の鉱物をまとめて次式により求める必要がある。

$$LR = A \times (100 - Q_A) / 100 \quad \dots\dots(6)$$

ここに、

LR : 低耐火度物質, mass %

4. 結 言

X線回折法を用いて、生型砂中の石英を定量する方法及びオーリチックあるいは低耐火度物質を計算により算出する方法を確立した。

- (1) X線回折法の定量としては、石英と長石の2成分による検量線法が適当である。その際、石英の第2回折角 $2\theta = 20.9^\circ$ で得られる検量線を用いると高い定量精度が得られる。
- (2) 生型砂を2成分とするためには、シリカプログラムにおいて、全粘土分除去、1000℃焼成及び塩酸処理などの前処理を行う必要がある。
- (3) シリカプログラムのりん酸処理をX線回折法に置き換えることで、石英の定量を大幅に短縮でき、分析者の拘束時間をおよそ1/2にすることができた。

文 献

- 1) H. W. Dietert, A. L. Graham, J. S. Schumacher: AFS Trans. **78** (1970) 208
- 2) 生型砂の管理の現状: 日本鑄物協会・東海支部・無機砂型研究部会報告書 I (1981) 91
- 3) R. W. Heine, R. A. Green: AFS Trans. **83** (1975) 271
- 4) T. S. Shih, R. A. Green, R. W. Heine: AFS Trans. **92** (1984) 467
- 5) H. W. Dietert, A. L. Graham, R. Piaski and F. Hofmann: AFS Trans. **83** (1975) 233
- 6) 生型砂の管理の現状: 日本鑄物協会・東海支部・無機砂型研究部会報告書 I (1981) 100
- 7) 日本工業規格「X線回折分析法」, JIS-K0131-1996
- 8) 作業環境測定ガイドブック1: 日本作業環境測定協会 (1996) 26