

Table 3. Operating conditions.

Conditions of spark		Conditions of integration
Power circuit	Output voltage	1000 V
	Capacitance	10 μF
Initiator-circuit	Inductance	50 μH
	Resistance	5 Ω
Analytical gap Sample polarity, negative Counter electrode, Ag, 1/4 in dia.,	Output voltage	18000 V
	Capacitance	0.0025 μF
	Inductance residual	
	Resistance	6 Ω
Analytical gap		4 ± 0.05 mm
Sample polarity, negative		
Counter electrode, Ag, 1/4 in dia.,		90° Cone
		Argon flow time 60 ft ³ /h, 15 s Prespark time 45 ft ³ /h, 15 s Integration time 45 ft ³ /h, 20 s Degree of vacuum, less than 30 μHg Temperature of sample 70°C Grain size of emery paper No. 80
		Ag counter electrode must be renewed after being used about 50 times.

この頻度はしたがって分析精度、分析所要時間を左右する因子である。そこで、ある時点で標準化してから爾後 24h にわたり標準化することなく分析を行なった際の時間経過にともなう各元素の再現性を検討した結果、標準化の頻度は 1h に 1 回行なうのが望ましいことがわかった。

(f) 選定した分析条件

以上の基礎実験結果にもとづき、日常分析として採るべき分析条件を Table 3 のごとく選定した。

IV. 結 言

1. Multisource (10-50-5) 発光装置を用い、カントバックにより鋼の分析を行なう際、厳密に規制しなければならない因子は分析間隙、積分時間であり、ついで試料温度、銀対極の角度および使用回数も分析値に影響をおよぼす重要な因子であることがわかり、これらを規制して最適分析条件を確立することができた。

2. またカントバックの測光回路の再現精度は変動係数で 0~0.3% であった。

3. Standardization は 1h に 1 回行なうのが望ましいことがわかった。

543, 423, 669, 18, 046, 58
(169) スラッグの迅速分光分析法

三菱鋼材深川製鋼所 62349
理博○阿部吉彦・山田雄康・原田保馬

Rapid Determination of Slag by Spectrochemical Analysis.

Dr. Yoshihiko ABE, Yūkō YAMADA and Yasuma HARADA.

I. 緒 言

合金鋼の溶解操業においてはスラッグ組成の調整によって製鋼作業を科学的に管理してゆくことが望ましい。すなわちこのためにはスラッグの組成を迅速に知る必要があるが、従来の化学分析法では時間的にとてもこの要望を満すことができずにきた。所で最近に到り、主として米国においては炉前のスラッグ分析に直読式分光分析装置を用いて好成績を得ていることが判つたので、当所においても炉前の鉄鋼分析用として設置したダイレクトリード

でスラッグの迅速分析を合せ行なう方法を検討してきたところ実用に供し得る段階に到達できた。そこで以下その検討次第および現在炉前に適用している分析方法などについて報告する。

II. 分析法の比較検討次第

1. 分析法の選択

分析の対象としたのは主として塩基性電気炉滓であつて分析成分およびその濃度範囲は Table 1 の如くである。

ここでダイレクトリードを利用するスラッグ迅速分析法としては

- ① 粉末法
- ② ペレット法

の 2 つが考えられる。そこで先ずこの両法の優劣を比較したが、粉状試料を C 電極尖端のカップ内に封入して発光させる方法は試料作成に時間を要しない反面繰返し精度の点でペレット状試料を回転発光させる方法より相当劣ることが判つたので、スラッグの迅速分光分析法としてはペレット状試料を発光させる方法を確立することとした。

2. ペレット分析法の検討

ペレット状試料による回転発光分析法を確立するにあつては

- ① 発光分析にあつての予備放電時間
- ② ペレットにする場合のスラッグの粒度

の 2 点を検討する必要がある。そこで発光条件を決める

Table 1. Spectral lines for slag analysis.

Elements	Wave length (Å)	Analytical range (%)
Si	2516	SiO ₂ : 75.0~10.0
Mn	2949	MnO : 20.0~ 0.20
P	2149	P ₂ O ₅ : 10.0~ 0.015
Mg	2798	MgO : 20.0~ 0.15
Cr	2677	Cr ₂ O ₃ : 20.0~ 0.10
Ca	3158	CaO : 70.0~15.0
Fe	2599	Fe : 25.0~ 0.40
Al	3082	Al ₂ O ₃ : 25.0~ 0.30
Ti	3372	TiO ₂ : 8.0~ 0.20
V	3102	V ₂ O ₅ : 5.0~ 0.01
Central image		Internal standard

に先立つて両者の影響度を調べたところ、先ず予備放電

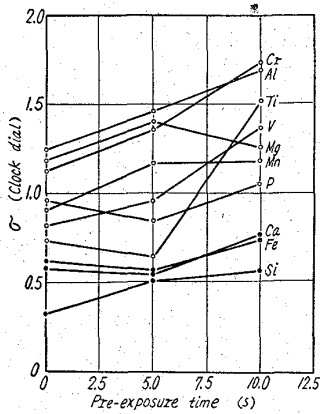


Fig. 1. Effect of pre-exposure time on the analysis value for pellets.

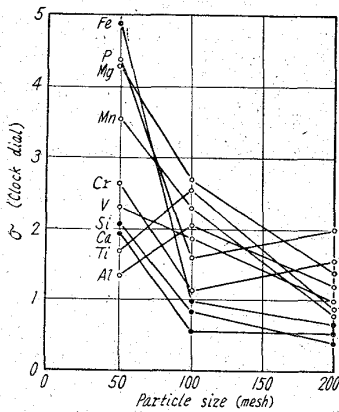


Fig. 2. Effect of particle size on the analysis value for pellets.

時間について見ると Fig. 1 より 0s が一番良い精度を示すことがわかった。一方試料の粒度については Fig. 2 より粒度が細くなるほど精度も向上することを認めたが、炉前分析時の主対象にしている ΣFe , CaO および SiO_2 のみに注目した場合は 100 mesh でも充分良い精度が得られることを知ったので、迅速法としては一応試料の粒度を 100 mesh 以上に粉砕することにした。

III. 炉前分析状況

1. 試料作成法
スラグを 100 mesh 以上の粉状にしてその 0.3g を C 粉末 1g とプラスチック製容器内にガラス球と一緒に入れ、シェー

Table 2. Conditions of discharge.

Discharge		Spark	
Pre-exposure time		0	s
Exposure time		23	s
Primary current		8.6	A
R. F. current		7.0	A
Air		25	CFM

カーにて充分に混合する。ついで混合物をプレスにて直径 12mm, 厚さ 5mm のペレット状にして分析試料にする。

2. 発光分析法

予め標準試料によつてクロックダイヤルの位置を修正したのち Photo. 1 に示す試料回転用スタンドを使用し、先ずペレット状試料を下部にセットし上部には尖端 160° の C 電極を配して間隔を 2mm に調節する。Table 2 の発光条件で試料を回転させながらスパーク発光させ、クロックの針の停止点を検量図より換算して値を求める。

3. 所要時間

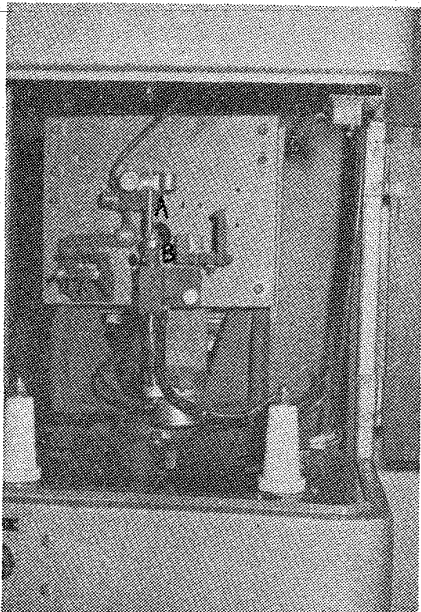
試料の搬送 (気送管)	50 s
試料の粉砕および秤量	300
C 粉末との混合	240
プレス	180
発光分析	90
検量図よりの換算	60
報告	20
計	940 s

IV. 分析精度

以上の分析方法により日常作業時に分析した ΣFe , CaO および SiO_2 の各精度を調べると Fig. 3 となる。すなわち図には発光分析した際の換算に使用する検量線と化学分析法によりチェックした値との関係を示してあるので、両分析値間の差はそれぞれの点と直線 (または曲線) との垂直方向のズレより求めることができる。所でこの差はスラグ分析に対する従来の観念より見るとほとんど分析誤差範囲内と云つて差支えない程度なので、本分析法は精度の点より見ても充分実用に供し得る方法であることがわかった。

V. 結 言

従来の化学分析法では不可能であつたスラグの迅速分析に分光分析法を適用する方法を検討した。その結果試料を C 粉末と一定比に混合してペレット状にしたのちス



A : Carbon electrode B : Sample
Photo. 1. Sample loading.

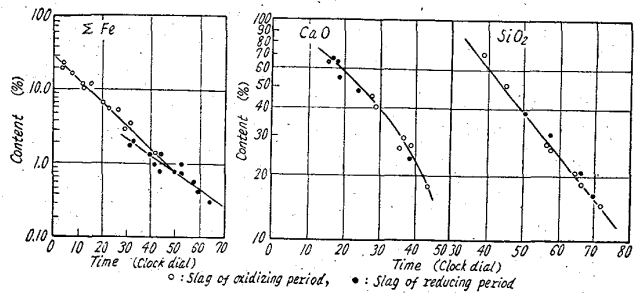


Fig. 3. Examples for comparison.

パーク方式で回転発光させるのが多少時間を要しても精度の点で良好なことがわかったので、本方法を実用化して懸案のスラグ迅速分析作業を実現することができた。

543.422.8:669.15'74-198:622
 (170) 蛍光 X線分析法による鉄分定量 341.1
 法に関する 2, 3 の考察

工業技術院東京工業試験所 浅田 栄一
 日本鋼管技術研究所 ○荒井 均 62350
 川崎製鉄所 岡本 謙三

Some Considerations on the Determination of Iron by X-ray Fluorescent Analysis. 1579~1520.

Eiichi ASADA, Hitoshi ARAI and Kenzō OKAMOTO.

I. 緒言

鉄鋼業において蛍光 X線分析法は広範囲にわたって用いられており、分析の迅速化に役立つ。しかし粉末試料を取扱う場合に、さらに高精度で分析しようとするには、試料の前処理などについて基礎的な検討が必要になって来ている。粉末試料の粒度による影響、成形法のちがいによる影響等について、フェロマンガンの鉄鉱石を用いて検討を行ない、さらに粉末試料内成分の化学結合の相違による影響についても検討を行なった。

II. 装置

Norelco 100 kV constant potential X-ray spectrography を使用した。X線管球はフィリップ製 W 対陰極である。

III. 測定条件

1) 電圧・電流

電圧は、peak 強度/back ground 強度 (S/N 比) の最高領域で測定した。その範囲は 30~50 kV で、この範囲では S/N 比が 200 程度に大きいので、back ground の補正は行なわない。また X線強度は電流に比例して増加するので、8000~20000 c. p. s. になるように成分によつて電流を調節した。

2. Fe スペクトル

フェロマンガンは $Fe_{K\beta}$ で、鉄鉱石は $Fe_{K\gamma}$ で測定した。

IV. 試料

1) フェロマンガン

高炭素フェロマンガン 10 種、中炭素フェロマンガン 10 種を 100 mesh 以下および 200 mesh 以下に粉碎した。

2) 鉄鉱石

6 種類の銘柄の鉄鉱石 (Fig. 2 参照) 24 試料を 200 mesh 以下に粉碎した。

V. 実験結果および考察

1) 粒度別の影響 (フェロマンガンについて)

100 mesh 以下および 200 mesh 以下に粉碎したフェロマンガンの各粒度ごとの X線強度を測定し (Fig. 1), 繰返し測定による再現精度を求めた (Table 1). 粒度

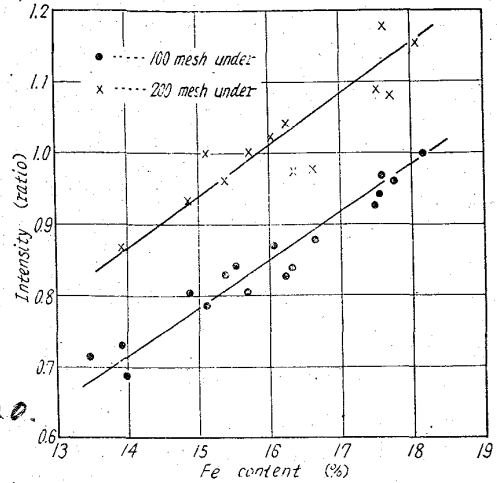


Fig. 1. Calibration curves obtained from ferromanganese specimens having two kinds of particle size.

Table 1. Effects of particle size on reproducibility.

Particle size	Reproducibility (Standard deviation)
100 mesh under	9.8×10^{-3}
200 mesh under	4.2×10^{-3}

Table 2. Relation between forms of specimens and accuracy and reproducibility.

Form of specimen	Reproducibility (cv%)	Accuracy (%)*
No. 1	0.338	0.800
No. 2	0.157	0.415
No. 3	0.149	1.015
No. 4	0.172	1.549

$$*\beta = \hat{\mu} \pm t(\frac{1}{2}, \alpha) \sqrt{V(\hat{\mu})} \quad V(\hat{\mu}) = V(a) + V(b)(x - \bar{x})^2$$

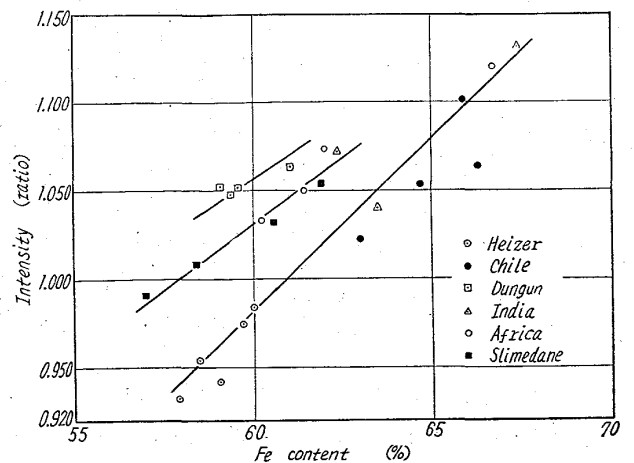


Fig. 2. Calibration curves obtained from several kinds of iron ore.