

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

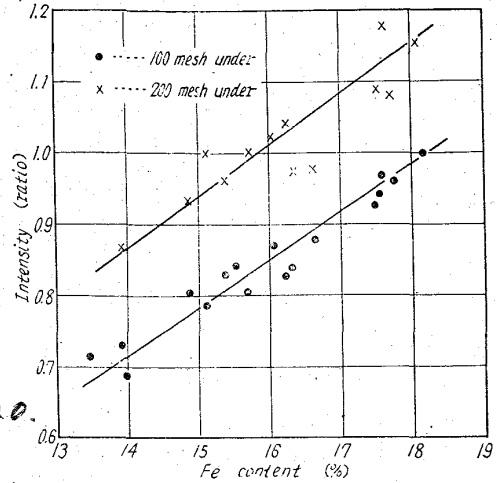


Fig. 1. Calibration curves obtained from ferromanganese specimens having two kinds of particle size.

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

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

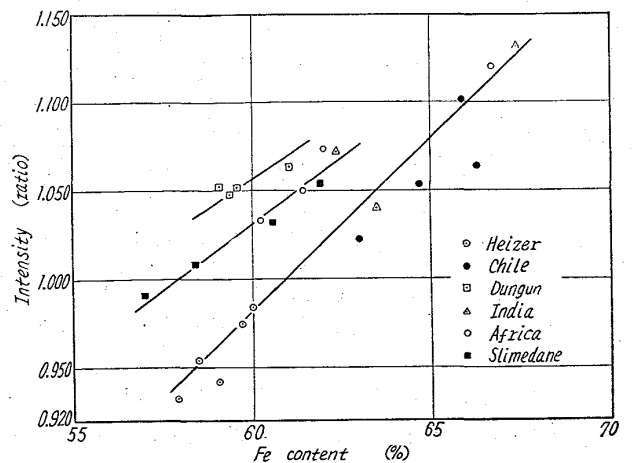


Fig. 2. Calibration curves obtained from several kinds of iron ore.

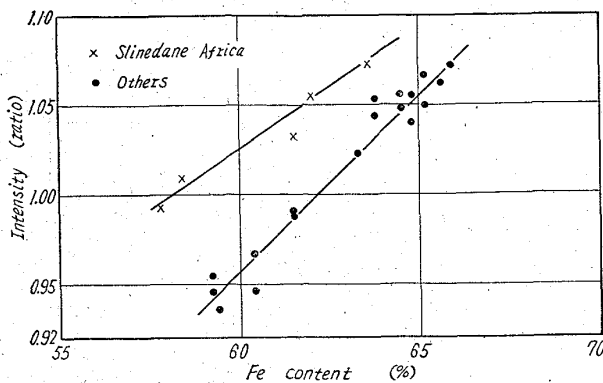


Fig. 3. Calibration curves obtained from specimens heated in atmosphere at 1100°C

が小さい方がX線強度が強く、再現精度がよいことがわかる。

2) 成形法のちがいによる影響 (鉄鉱石)

200 mesh 以下に粉碎した鉄鉱石を次の四種類の成形法を行なつて、それぞれの精度と正確度を検討した。この結果を Table 2 に示す。

No. 1. 粉末のまま試料ホルダーに入れて測定。

No. 2. 鋼製の piston および cylinder よりなる成形器に入れ、 $2 \cdot 2 \text{ t/cm}^2$ で圧縮したもの。直径 34mm ϕ 、厚さ 4~5mm の briquet。

No. 3. 内径 40mm ϕ 、高さ 5mm の Al 製 ring の内部につめ、これを ring とともに全圧 20 t で圧縮したもの。

No. 4. 予め試料に 10% の binder を加えて攪拌したものを No. 3 と同様の方法で圧縮したもの。

3) 検量線の考察—化学結合による影響

a) No. 4 の成形法による試料を使つて各銘柄ごとに測定した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 からわかるように鉄鉱石は各銘柄によつて X 線強度が異なるので、1100°C で 10h の加熱処理を行なつた。加熱処理前後の鉄分の分析値と X 線強度の比較を行なつたところ、加熱前後で分析値は変化しているが、X 線強度に変化が見られなかつた。加熱処理後の検量線は Fig. 3 に示す。

b) Fe_2O_3 と Fe_3O_4 を各種の割合で混合して、これらの X 線強度を比較したが、混合割合の違いによる X 線強度の差はみられなかつた。

上記 (a) および (b) について考察を進めると、加熱処理により試料に出入するものは水分と酸素である。水分および酸素は重元素中の軽元素であるから、鉄の高いところでは水分および酸素の変化に対して、鉄の X 線強度はあまり影響されることが推測される。 Fe_2O_3 から Fe_3O_4 へうつることによつて鉄分は 3.5% 増加するが、スペクトル吸収係数の補正を行なうと 1.6% しか増加しないことが計算された。したがつて加熱処理の前後において、又 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の混合割合によつて X 線強度に変化がないものと考えられる。

4) フェロマンガンの混合試料について

標準試料として金属マンガンを電解鉄の微粉末の混合物の使用可否を検討した。この系の $\text{Fe}_{K\beta}$ の強度は、フ

ェロマンガンの同一鉄成分 % に対して約 2 倍の強度値を示した。これは真空焼成によつてフェロマンガン試料強度に近づく。この理由は $\text{Fe}_{K\beta}$ に対する Mn の吸収が混合試料では均一試料ほど著しく作用しないことに基づくものとして説明することが出来る。

VI. 結 言

1) フェロマンガンの分析においては、標準試料として電解鉄と金属マンガンの混合試料を用いることは出来ない。

2) 鉄鉱石の分析においては、各銘柄ごとに検量線を作ることによつて正確度の高い定量が可能である。

3) 鉄鉱石については、焼成後の成分 % を横軸にとることによつて、ハイザー、チリー等の銘柄は検量線が一本になることが観察された。焼成後も一本の検量線にのらない銘柄 (スリメダン等) については、その原因を X 線回折などにより検討中である。

文 献

- 1) H. A. LIEBHAFSKY: X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry, p. 154.

543,272,3:543,272,6:669,14

(171) 真空溶融法における N および CO ガスの抽出について

(真空溶融法による鉄鋼中ガス分析に関する考察—I) 6235/
特殊製鋼

小泉武二・津金不二夫・鎌倉正孝

On the Extraction of N and CO Gases by the Vacuum Fusion Method.

(A study on the analysis of gases in steels by the vacuum fusion method—I)

Takeji KOIZUMI, Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA.

I. 緒 言 1520~1522

今日、鉄鋼中のガス分析を真空溶融法によつて行なうことは、極く一般的になつてきているが、未だ誤差の原因となり、あるいは真の含有量を求めるための障害となる 2, 3 の現象が説明されずに残されている。その一つとして試料に含有される含有元素のガス抽出におよぼす影響があげられる。筆者らはこの問題について検討を加え、N 抽出の傾向およびブランク値との関係を求め、さらに試料が、Cr, V などの N 溶解度を増加する元素を含有した場合について調査した。

また、CO 抽出に関しては、従来 O 分析値に低値を与えるといわれている Al, Mn の影響を調査し、これら金属の溶融炉管内壁への蒸着を防止するために Mo・フードを使用して良好な結果をえた。

II. 装置および条件

装置は、定容測圧式 (離合社製, SHO-I 型) 真空溶融法ガス分析装置と、定圧オルザット式 (学振型) 真空溶融法ガス分析装置を使用して試験を行なつた。

両者の分析条件を比較して Table 1 に示した。