

Table 3. Example of reproducibility.

No. of specimen	26892	58798	59129	26891
Content (%)	9.60	9.42	5.70	5.19
Standard deviation (%)	0.072	0.087	0.063	0.049
Coeff. of variation (%)	0.75	0.92	1.11	0.94
Allowance (JIS) (%)	±0.078	±0.077	±0.058	±0.056

Table 4. Result of analysis.

No. of specimens	59250	59251	59291	59292
Kind of steel	YDC	YDC	HDC	HDC
Chemical analysis (%)	5.73	5.40	9.61	9.87
Quantometric analysis (%)	5.70	5.20	9.65	9.80
Difference (%)	(- )0.03	(- )0.20	(+ )0.04	(- )0.07
No. of specimens	59359	59360	27007	27043
Kind of steel	YDC	YDC	YDC	HDC
Chemical analysis (%)	5.50	5.48	5.16	9.28
Quantometric analysis (%)	5.55	5.45	5.05	9.35
Difference (%)	(+ )0.05	(- )0.03	(- )0.11	(+ )0.07

化学分析値との一致は Table 4 に示すごとく良好であった。

以上のように W 10% までの高合金鋼については良好な分析結果をうるが、WII 2397・1Å には V と Co の妨害線があるため、ある種の高速度鋼についてはさらに検討の必要がある。

#### IV. 結 言

以上 WII 2397・1Å による高合金鋼中 W 分析について報告した。現在この方法により溶製時における成分管理を行ない良好な結果を得ているが、さらに V および Co の影響を検討し、高速度鋼における W の分析方法を確立することが今後の課題である。

### (107) 蛍光 X 線分析法による鋼滓塩基度の迅速測定について

愛知製鋼

宮川哲夫・○小田昭午・小島 林

Rapid Determination of Slag Basicity by X-Ray Spectroscopy.

Tetsuo MIYAGAWA, Shōgo ODA and Hayashi KOZIMA.

#### I. 緒 言

鋼滓塩基度の迅速測定法については従来、いろいろの

方法が検討されて来ているが、それぞれ一長一短があり、あまり実用されていないのが実状である。鋼滓の塩基度を CaO/SiO<sub>2</sub> で現わすこととして蛍光 X 線分析法による迅速測定を検討し精度、正確度および分析所要時間の点で極めて良好な結果が得られたので報告する。ただ本法は高価な装置を必要とすることが難点であるが、分析作業者の削減が可能である点などを考慮すれば管理用に本法を採用することは決して原価面においても不利ではないと考える。

#### II. 装置の概要

理学電機(株)製 D-3F 型で、X 線管球はマクレット社製密閉式 W 管球、ソーラースリットは 0.15mm、単結晶は ADP、X 線通路は He ガス、計数管はガスフロー型プロポーションナルカウンターなどを使用し、平行 X 線束法によつた。

#### III. 測定諸条件の検討

##### (1) スペクトル線の選定

塩基度を CaO(%) / SiO<sub>2</sub>(%) で現わすこととして Ca と Si のスペクトル線を検討した。鋼滓中に含有される CaO、SiO<sub>2</sub> 以外の共存成分は多種にわたり、かつその含有量もかなり変動しているので実際の鋼滓について基礎実験を行なつた結果 Si の測定には SiK<sub>α</sub>(2θ=84°00') Ca の測定には CaK<sub>β</sub>(2θ=70°93') を用いることとしバックグラウンドには Si の場合 2θ=86°00', Ca の場合 2θ=75°00' を使用することとした。

##### (2) 1 次管球電圧および電流の選定

管球電圧および電流によつても分析結果に大きな影響をもたらすので、この選定にも十分な配慮が必要であるが、新井<sup>1)</sup>のセメントについて行なつた報告によれば Si は 45 KVP, 40 mA, Ca は 45 KVP, 30 mA を採用しているので本実験では迅速測定を目的として分析元素が変わるたびに電圧、電流を変えることを避け、かつ Ca と Si はいわゆる軽元素の範囲に入るので同一条件にしても大差はないと考えられるので 45 KVP, 30 mA を採用した。

##### (3) 波高分析器の調整

Fig. 1 に SiK<sub>α</sub>, CaK<sub>β</sub> の波高分析曲線を示す。この結果 SiK<sub>α</sub> についてはベースライン 8V, チャンネルウイズ 20V, CaK<sub>β</sub> についてはベースライン 15V, チャンネルウイズ 20V を測定条件とした。

##### (4) X 線通路の He ガス流量

Si および Ca はその波長が長波長域に属しており、X 線強度が小さいため X 線通路を He または H<sub>2</sub> ガスで置換する必要がある。Fig. 2 は He ガス流量と SiK<sub>α</sub> の

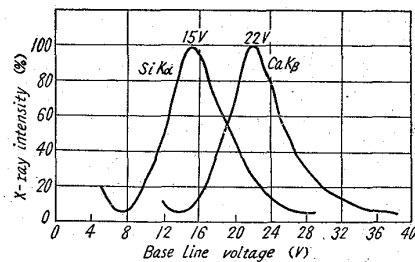


Fig. 1. Pulse height analyzing curves of SiK<sub>α</sub> and CaK<sub>β</sub>.

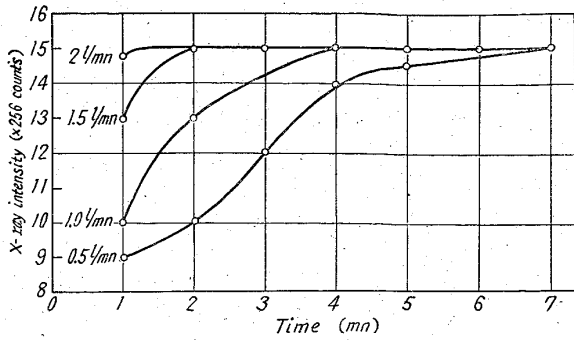


Fig. 2. Effect of He gas flow rate on X-ray intensity of SiK $\alpha$  sample: SiO $_2$ =20.7%. Fixed time: 1mn.

X線強度の関係である。この結果 He ガス流量は 1.5 l/mn ではほぼ安定した強度が得られている。しかし最大強度に達するに SiK $\alpha$  で約 2 mn を必要とするので安全のため He ガス流量は 2 l/mn に決めた。なほガスフロー型プロポーショナルカウンターのガス (A90%, CH $_4$  10%) 流量は 400 ml/mn とした。

(5) その他の測定条件

その他の条件は次の通りである。

分析元素	Si	Ca
スケールファクター	128	256
測定時間 (定時計数法)	4 mn	2 mn
全カウント数	1×10 $^4$	5×10 $^4$
試料照射面積	3.0 cm $^2$	

IV. 試料の調整

試料の粒度および成形圧力について検討した結果を Table 1 に示す。試料粒度は 250 メッシュ以下、成形圧力は少なくとも 1000 kg/cm $^2$  が必要であり、以後試料の調整はすべてこの条件にしたがった。

V. 検量線の作成

Ca, Si 以外の共存元素の影響を調べるために基礎実験を行なったが鋼滓組成の範囲内において、かつ本実験程度の精度においてはその影響が認められなかった。検量線は CaO および SiO $_2$  それぞれについて作成しそれ

Table 1. Effect of particle size of the sample and forming pressure of the press on X-ray intensity(counts/s)

Elements		Si			Ca		
		100	200	250	100	200	250
Pressure (kg/cm $^2$ )	Particle size (mesh)						
	1	57.6	64.0	70.4	221.7	247.3	264.4
	2	68.2	59.7	64.0	251.6	253.7	243.0
	3	57.6	75.3	75.3	240.9	240.9	253.7
	Mean value	60.8	66.3	69.9	238.1	247.3	253.7
667	1	56.5	70.4	76.8	228.1	249.4	255.8
	2	68.2	69.3	78.9	234.5	243.0	255.8
	3	60.8	61.8	73.6	221.7	240.9	249.4
	Mean value	61.8	67.2	76.8	228.1	244.4	253.7
1000	1	70.4	72.5	78.9	260.1	272.9	268.6
	2	75.7	69.3	75.3	245.2	272.9	266.5
	3	72.5	67.2	77.8	253.7	268.6	268.6
	Mean value	72.9	69.7	77.3	253.0	271.5	267.9

らの分析結果より塩基度を求める方法をとった。検量線の作成には較正曲線法、標準添加法および内部標準法などがあるが本実験では較正曲線法を用いた。

VI. 鋼滓塩基度の測定結果

塩基性電気炉鋼滓について塩基度を蛍光X線分析法と化学分析法によって測定した結果との関係を Fig. 4 に示しておいた。高塩基度の域で若干差を生じているが精錬作業の管理用として充分使用

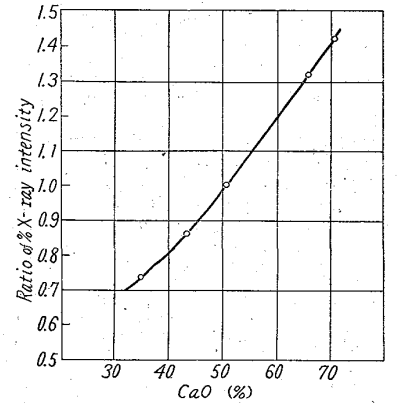
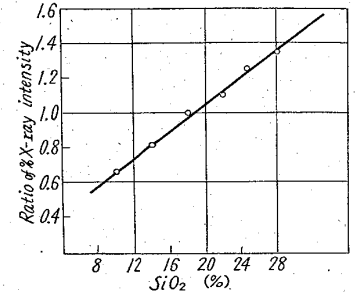


Fig. 3. Calibration curves of SiO $_2$  and CaO.

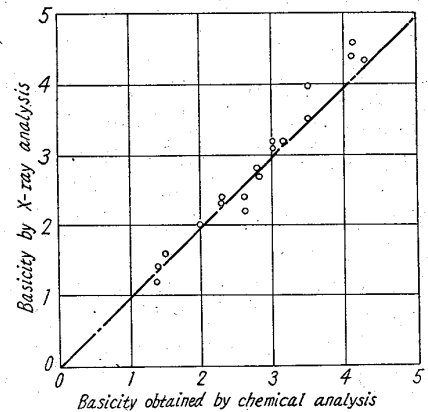


Fig. 4. Comparison of X-ray and chemical results. (Basic electric arc furnace slag).

出来る程度の正確度を得られていると考える。

測定される X 線強度は平均強度を中心として不確定な計数を伴うため、これらの誤差を小さくするにはある程度長時間をかけて計数する必要がある。特に X 線強度の小さい場合長時間をかけて測定する必要があるが迅速測定のためにはある程度精度を犠牲にして  $SiK_{\alpha}$  2 mn,  $CaK_{\beta}$  4 mn の計数時間を設定した。全測定所要時間は約 15 mn である。

文 献

1) 新井: 理学電機ジャーナル, 8 (1961) p. 210.

573.422.8:576.41-3/062  
:576.284-3/062:669.046.58

(108) 工業用蛍光 X 線分析装置による  
スラグ中の CaO および  $SiO_2$  の  
定量分析

理学電機

長崎誠三・○新井智也・森 正道

Quantitative Determination of CaO  
and  $SiO_2$  in Slag by Industrial Fluorescent X-Ray Spectrography.

Seizō NAGASAKI, Tomoya ARAI  
and Masamichi MORI.

I. 結 言

蛍光 X 線分析法は広い範囲に応用されつつあり、特に工業分析に利用されることが目立つて来ている。このために測定の迅速化に対する要求が顕著で、必然的に自動化された push button 方式の装置すなわち X 線カントメーターが要求されている。今回はすでに作られた自動化された蛍光 X 線分析装置、すなわち工業用蛍光 X 線分析装置によりスラグの分析を行なったのでその結果について報告する。スラグ中の測定すべき元素は Mg, Al, Si, P, S, Ca, Ti, Mn および Fe で、したがって、① X 線通路を真空、He または  $H_2$  の気体通路とする (今回は真空通路) ②ガスフロー型比例計数管を使用する、(真空中に置いてあるもの)、③結晶を二種以上使用する。④波高分析器を駆使する。⑤粉末試料の固化化等のことから一般の装置に比べて装置が大がかりになることと操作因子の増加をともなう。今回はこれ等のうち CaO および  $SiO_2$  の測定上の諸問題と分析誤差を決定する検

量線の内容について報告するものである。

II. 装 置

元素と X 線スペクトルの 1 対 1 の対応性が確立していることから、分光結晶と計数管を 1 組として走査せしめ、検出元素の X 線スペクトルの bragg 条件を満足する位置のみで止め、先ず標準試料で X 線強度を測定し、ついで被検試料の X 線強度を測定し両者の比 (R) をもつて X 線測定値とする。ついで光学系を走査せしめて、つぎの元素の位置に送り測定を行なう……。このようにして順次測定を行なう装置である。測定のプログラムは試料、測定目的などにしたがって規定される。装置の光学系には真空通路の採用および短波長 X 線に対して分解能を、長波長 X 線に対しては強度にそれぞれ重点を置いた並列光学系を採用している。定量分析のための検量線は同一群に属する試料 10~20 を準備し、その中の含有量が中位のもを標準とし他を被検試料として X 線強度比 (R) を求めて作成される。

III. 試 料

試料の含有範囲を Table 1 に示す。粉末試料 (約 200 mesh 以下) のままで測定が困難であることから、固型化して測定した。固型化条件は、試料 15g に澱粉 1.5g を binder として加え、約 10 分間乳鉢で攪拌し、この混合試料を 12.5g とり press machine の型に入れ、その上に澱粉約 5g を加えて加圧成型した。(20 t / 40mm φ)

Table 1. Content of various substances in slag.

Substances	Content (%)	Substances	Content (%)
Total Fe	0.4~37	$P_2O_5$	0.02~4.0
MnO	0.8~10	$SiO_2$	4~33
CaO	25~55	$Al_2O_3$	1~15
S	0.05~1.0	MgO	2~16

IV. 測 定 結 果

(今回は CaO および  $SiO_2$  についての報告)

測定は、①同一試料の同一条件下の X 線測定値 (R) の再現性 (標準誤差 (ΔR) で表示)——ある測定条件下の X 線測定の誤差の限界を与える。②同一種類の試料の測定値 (R') のバラツキ (標準誤差 (ΔR') で表示)——均一性および試料作成条件などによる再現性を与える。

Table 2. Operational conditions of X-Ray spectrography.

Element	Spectrum	X-ray tube	Analyzing crystal	Detector	Standard sample total counts
Ca Si	} $K_{\alpha}$	30 kV P 6mA	LIF	} Gas flow } Proportional counter	4 × 10 <sup>5</sup>
		45 kV P 40mA	EDDT		2 × 10 <sup>4</sup>
Element	Calculated standard deviation	X-ray path	Observed time	Pulse height analyzer	
Ca	0.23%	} Vacuum	2 mn	Integral	} Base line 15V } Pulse height 40V } Base line 10V } Channel width 20V } Pulse height 18V
Si	1.00%		5 mn	Differential	