けい光 X 線法によるフェロアロイの日常分析*

奥 田 欽 之 助**

(1971 年 2 月 8 日受理)

全自動式けい光 X 線分析器を用いてフェロアロイおよびスラグの日常分析を行なった。工場電源の変動を安定化させるためモーターゼネレーターおよびスタビライザーを付設して測定した。X 線分析の条件を示した。検量線は日常生産の規格や品種に応じて層別して作成した。検量線からのばらつきは回帰からの不偏分散の平方根で表わし、その測定例を示した。日常分析におけるくりかえし測定の精度を求め、湿式化学分析の場合と比較した。ケイ素 4% 以下の場合を除き湿式化学分析の再現精度より若干良好な結果を得た。

1 緒 言

著者はさきに、けい光 X 線分析のためのフェロアロイの試料調製法について報告した¹⁾²⁾。さらにフェロアロイおよびそのスラグの日常分析について測定条件および分析精度を求めた。けい光 X 線分析の誤差要因の一つとして、杉本³⁾は鉄鋼試料で電源変動を取り上げ、CrK α 線を用いて商用電源とスタビライザーとの比較を行ない、スタビライザーによる安定化の必要性を示唆した。森⁴⁾は、モーターゼネレーターおよびスタビライザーを付設しその入力電圧の変動に対する安定効果を測定し両者の併用により通常の大さの電源変動がじゅうぶん安定化されることを示した。著者もフェロアロイ試料を用い、モーターゼネレーターおよびスタビライザーの電圧を変えて X 線強度を測定した結果、安定効果のあることが認められたので報告する。

2 実験設備および実験方法

2.1 実験設備

けい光 X 線分析装置として理学電機(株)製 IKF III 型を用いた。X 線管球はモリブデン対陰極をもった Machlett OEG-50 型である。フェロアロイ製造工場では日常大きな電源変動や瞬間電流を生ずるので、これらの安定化をはかるためにモーターゼネレーターおよびスタビライザーを付設した。

* フェロアロイのけい光 X 線分析法に関する研究 (第 3 報)。前報は奥田欽之助：本誌，20，717 (1971)

** 日本重化学工業株式会社：東京都中央区日本橋小網町 2 丁目

2.2 分析試料の調製および分類

フェロアロイおよびスラグは出湯後サンプリングを経て Fig. 1 に示す工程により、けい光 X 線分析に供した。低炭素フェロクロムはじん性が大きい粉末試料として取り扱うには適さないので、鈴木ら⁵⁾の方法によって塊状試料を切断研磨して分析に供した。

Fig. 1 Flowsheet of sample preparation

分析対象品種はフェロマンガ、フェロクロム、カルシウムシリコンおよびマンガンスラグとクロムスラグである。フェロアロイの試料は含有ケイ素の量によって、Table I のように分類し、5 個のチャンネルに測定条件

Table I Composition range of samples

Sample	Symbol	Mn (%)	Cr (%)	Ca (%)	Si (%)
Low Si ferromanganese	Fe-Mn	73~85	—	—	≤3.0
High Si ferromanganese	Si-Mn	50~70	—	—	14~35
Low Si ferrochromium	Fe-Cr	—	55~70	—	≤4.0
High Si ferrochromium	Si-Cr	—	27~40	—	38~45
Calciumsilicon	Ca-Si	—	—	25~35	55~65
Ferromanganese slag	Mn slag	5~30	—	10~36	8~25
Ferrochromium slag	Cr slag	—	7~30	15~40	0.5~25

を設定した。スラグはマンガンスラグとクロムスラグで共通の1個のチャンネルを用いた。

2.3 分析線の選定および測定条件

フェロアロイの分析では、鉄、マンガン、クロム、ケイ素、カルシウムの5元素が、スラグ成分としてはこのほかにアルミニウムとマグネシウムの2元素が測定対象となる。これらの分析線はいずれも K_{α} 線を用いた。ソーラースリットの間隔は入射部で $0.45\text{ mm} \times 10\text{ cm}$ 、受光部ではシンチレーションカウンタには $0.15\text{ mm} \times 10\text{ cm}$ 、プロポーショナルカウンタには $0.45\text{ mm} \times 3\text{ cm}$ のものを用いた。分析成分のうち鉄は従来の湿式化学分析では分析対象にはっていないが、けい光X線分析では迅速かつ容易に分析されるので実用上価値が大きい⁽⁶⁾。

2.4 低ケイ素の分析条件

主元素の分析はすべて対比法で行なったが、ケイ素4%以下の低ケイ素の分析は80秒の定時法により3回くりかえし測定を行なった。また SiK_{α} と FeK_{β_1} の2次線が重なるので、Fig. 2に示すように波高分析器のベースライン14、ウインドウ幅3で分離した。

2.5 設定条件

全品種についての装置の操作条件をTable IIに示す。

Fig. 2 Separation of SiK_{α} from FeK_{β_1}

(a) A model of SiK_{α} spectrum interfering with FeK_{β_1} (II); (b) Pulse height distribution curve of SiK_{α} and FeK_{β_1} lines; (c) Elimination of FeK_{β_1} using a pulse height analyzer, base line : 14, window width : 3

3 実験結果

3.1 検量線の精度

日常生産では品種・規格が細分化されており、マンガ、クロム、カルシウムなどの主成分については5%程度、ケイ素のうち14%以上の品種では5%程度、4%以下の低ケイ素の品種では1~3%程度の範囲で規格化されている。これらの実情から低ケイ素の分析では約3%の範囲、その他の元素については約5%の範囲で層別して検量線を作成した。スラグについては全成分について約15%の範囲で層別した。

検量線作成ののち日常分析における湿式化学分析値とけい光X線分析値の差をスラグについては10組、フェ

Table II Operating conditions

Group	Sample	Element	X-Ray tube		Atmosphere	Counter		Crystal	Ratio of decrease	Base line (V)
			kV	mA		Type†	Volt			
A	Fe-Mn	Fe	20	5	Air	SC	830	LiF	9	8.4
		Mn	20	2.5	Air	SC	830	LiF	8	8.4
		Si	50	20	Vac	PC	1820	EDDT	1	8.4
B	Si-Mn	Fe	20	5	Air	SC	830	LiF	7	8.4
		Mn	20	5	Air	SC	830	LiF	8	8.4
		Si	50	20	Vac	PC	1820	EDDT	5	8.4
C	Fe-Cr	Fe	20	5	Air	SC	830	LiF	7	8.4
		Cr	20	5	Air	SC	830	LiF	8	8.4
		Si	50	20	Vac	PC	1820	EDDT	1	8.4
D	Si-Cr	Fe	20	5	Air	SC	830	LiF	7	8.4
		Cr	20	5	Air	SC	830	LiF	8	8.4
		Si	50	20	Vac	PC	1820	EDDT	1	8.4
E	Ca-Si	Fe	30	5	Vac	SC	830	LiF	8	8.4
		Ca	30	10	Vac	SC	830	LiF	8	8.4
		Si	30	20	Vac	PC	1820	EDDT	5	8.4
F	Slag	Fe	50	10	Vac	SC	830	LiF	7	8.4
		Mn	20	5	Vac	SC	830	LiF	8	8.4
		Cr	50	5	Vac	SC	830	LiF	7	8.4
		Si	50	20	Vac	SC	1820	EDDT	5	8.4
		Al	50	20	Vac	PC	1820	EDDT	3	8.4
		Ca	50	5	Vac	SC	830	LiF	8	8.4
	For Mn slag	Mg	50	20	Vac	PC	1820	ADP	1	8.4
	For Cr slag	Mg	50	20	Vac	PC	1905	ADP	1	26.4

† SC : Scintillation counter, PC : Proportional counter; Window width of pulse height analyzer : 12

ロアロイについては20組のデータから t 検定を行ない、危険率5%で有意なものは実用できないと判断して破棄した。

検量線のばらつきはスラグについては20個、フェロアロイについては30個のデータについて回帰からの不偏分散を求め、その平方根をばらつきの尺度とした。その結果の1例をTable IIIに示す。

Table III Standard error from calibration curves

Sample	Number of observations	Element	Stratification of samples (%)	Square root of variance from regression (%)
Fe-Mn	30	Fe	15~20	0.64
	30	Mn	73~76	0.52
	30	Si	0~2	0.13
Si-Mn	30	Fe	15~18	0.26
	30	Mn	63~65	0.41
	30	Si	16~20	0.25
Fe-Cr	30	Fe	25~28	0.67
	30	Cr	62~65	0.79
	30	Si	0~2	0.66
Si-Cr	30	Fe	5~10	0.67
	30	Cr	30~35	0.63
	30	Si	50~55	0.57
Ca-Si	30	Fe	5~10	0.32
	30	Ca	30~33	0.63
	30	Si	55~60	0.79
Mn slag†	20	Mn	7~17	0.38
	20	Si	10~20	0.29
	20	Ca	18~32	0.69
Cr slag†	20	Cr	3~10	0.25
	20	Si	12~16	0.50
	20	Ca	27~36	0.50

† Contents of SiO₂ and CaO in slag are calculated from contents of Si and Ca.

3.2 日常分析の精度

湿式化学分析における日常分析の精度を調べるために同一試料について2回くりかえし測定を行ない、その差 R を求め、ある期間の R の平均値 $\bar{R}$ より次式で標準偏差 σ を推定した。

$$\sigma = \frac{\bar{R}}{d_2} \dots\dots\dots (1)$$

ここに $n=2$ のとき $d_2=1.128$ が与えられる⁷⁾。

けい光X線分析の精度を調べるために、同一粉末試料から日および人を変えて2個成型し、それらのけい光X線分析値からその差 R を求め、式(1)によって σ を推定した。これらの数値は日常分析の管理のため定期的に測定されたもので各年度の $\bar{R}$ は25個のデータの平均値である。Table IVのうちフェクロクロムやシリクロクロムは、1967年以後生産が中止されたのでこの期間は欠けている。

Table IVの結果をみると低ケイ素の σ は湿式化学分析に比べて、けい光X線分析の場合のほうがやや大きい

Table IV Comparison of the precision of analytical results in X-ray analysis and wet chemical analysis

Sample	Element	σ (%)					
		X-Ray method			Wet chemical method		
		'65	'67	'69	'65	'67	'69
Fe-Mn	Fe	0.13	0.08	0.11	—	—	—
	Mn	0.25	0.22	0.21	0.23	0.30	0.27
	Si	0.11	0.04	0.04	0.04	0.01	0.02
Si-Mn	Fe	0.12	0.11	0.09	—	—	—
	Mn	0.22	0.22	0.17	0.23	0.25	0.19
	Si	0.22	0.13	0.14	0.21	0.17	0.19
Fe-Cr	Fe	0.22	—	—	—	—	—
	Cr	0.28	—	—	0.28	—	—
	Si	0.06	—	—	0.18	—	—
Si-Cr	Fe	0.20	—	—	—	—	—
	Cr	0.18	—	—	0.35	—	—
	Si	0.27	—	—	0.39	—	—
Ca-Si	Fe	0.14	0.04	0.05	0.34	0.10	—
	Ca	0.14	0.12	0.12	0.42	0.28	0.13
	Si	0.14	0.22	0.24	0.35	0.26	0.18

Standard deviation was calculated by formula (1)

が、他の場合は、いずれもけい光X線分析の σ は小さかった。

けい光X線分析によるフェロアロイの各元素の再現性について、塚本⁸⁾はケイ素以外は変動係数として1.7%であったと述べている。本実験の場合は1%前後であり、ほぼ満足すべき結果と考えられる。しかしながら4%以下の低ケイ素については全般的に湿式化学分析よりも精度がわるく、特に1%前後のケイ素の分析はきわめてむずかしかった。

けい光X線分析による分析時間は普通1試料(3元素)で5~10分で、時間短縮の効果はきわめて大きかった。

マトリックスの影響については特に考察しなかった。本報では試料調製において10 μ 以下に微粉碎されており、また規格や品種別に細かく層別したので実用上補正を必要としなかった。将来、もっと微量な成分やもっと多くの元素を含むフェロアロイをけい光X線で分析しようとするときはマトリックスの影響を検討しなければならないであろう。

4 結 論

フェロアロイの日常分析をけい光X線で行なう方法について研究し、次の結論を得た。

(1) フェロアロイおよびスラグの各成分はTable IIの条件で測定することができる。

(2) 各成分について適当な範囲で層別して検量線を作成すると良好な直線性のものが得られる。

(3) 分析値の再現精度は、4%以下の低ケイ素の場

合を除いて、湿式化学分析より高いように考えられる。

おわりに、本研究を行なうにあたり新井智也氏はじめ理学電機(株)のかたがたに有益な助言を、また小笠木昭三、宮田 等両氏には実験の協力を、西 勤治、三沢正敏両氏からは終始激励を、富岡重憲氏からは激励とともに発表の許可をいただいた。ここにあわせて深謝します。

文 献

- 1) 奥田欽之助：本誌，**16**，1239 (1967)。
- 2) 奥田欽之助：同上，**20**，717 (1971)。
- 3) 杉本正勝：分光研究，**12**，161 (1964)。
- 4) 森 正道：“X線工業分析”，第3集（化学の領域増刊），p. 79 (1966)，（南江堂）。
- 5) 鈴木正一，安藤正順，草間文彦，吉村亮一：鉄鋼，**50**，574 (1960)。
- 6) F. Wagner：Arch. Eisenhüttenw.，**29**，759 (1968)。
- 7) 森口繁一編：日科技連数値表(A)，p. 10 (1970)，（日科技連出版）。
- 8) 塚本 昭，清水郁造，大島正彦：金属誌，**32**，473 (1968)。

☆

Daily analysis of ferroalloys by means of fluorescence X-ray. (Studies on the fluorescence X-ray analysis of ferroalloys. III.) Kinnosuke OKUDA (Japan Metals and Chemicals Co., Edogawa-ku, Tokyo)

Ferroalloys such as Fe-Mn, Si-Mn, Fe-Cr, Si-Cr and Ca-Si were daily analysed by means of fluorescence X-ray. Ferromanganese and ferrochromium slags were also examined. After sampling they were crushed into fine powder and pressed to each briquettes without binder. A full automatic analyser, Rigaku's IKF-III, was adopted.

A motor-generator and a stabilizer were equipped

to minimize supplied power fluctuation. It was seemed that they covered completely actual fluctuation of supplied powder. In the X-ray analyser, a LiF crystal was used for analysis of Fe, Mn, Cr and Ca, when a scintillation counter measured their X-ray intensity to compare with that of each standard samples. An EDDT crystal with a proportional counter was used to analyse Si and Al. An ADP crystal with the proportional counter was used for Mg. In all analysis K_{α} spectrum of each elements was selected. Analysis of Fe, Mn, and Cr in Fe-Mn, Si-Mn, Fe-Cr and Si-Cr were done under atmosphere, but in vacuo in other cases. To separate SiK_{α} from FeK_{β} , an optimum base line and channel width were selected in a pulse height analyser conditions. Analysis of Si under 4% was done with a fixed time (80 sec.) method while a fixed count method was used in other cases. All operating conditions were shown. Products of ferroalloys were usually specified according to their chemical composition, then calibration curves were classified in details within ranges of about 5% in the case of major elements and about 3% for minor Si. In the case of slags they were in the ranges of about 15%. Precision of calibration curves were statistically tested by t-distribution of 20 differences between X-ray values and wet chemical values for ferroalloys and 10 differences for slags. Standard deviation of repeatness of X-ray method in routine work during several years were shown in comparison with that of wet chemical method. In case of Si lower than 4% they were 0.04~0.11%, being greater than that of wet chemical method. In other cases standard deviation of X-ray method were less than that of wet chemical method. Coefficients of variance in X-ray method were about 1% which seemed to be good results. No matrix effect was observed in this work.

(Received Feb. 8, 1971)

☆

☆