

(205) 速中性子放射化分析による還元率の測定について

金属材料技術研究所

○尾沢正也・千葉実・工博 田中 稔

Determination of Reduction Degree by Fast Neutron Activation Analysis

Masaya OZAWA, Minoru CHIBA and Dr. Minoru TANAKA

1. 緒言

鉄鉱石の還元率は、実験室的には熱天秤による重量減の測定、発生水蒸気の捕集などから容易に求められるが大量に処理した試料、あるいは抽出試料の還元率については通常 T.Fe, FeO, M.Fe の化学分析値から、あるいは試料を加熱完全再酸化させてその重量増から求めなければならない。これらはいずれもかなり長時間を要するばかりでなく、化学分析法では原料鉱石の種類によっては試料の分解が非常に困難で複雑な処理を必要とする。このため連続還元操業の管理分析には不適當で、最近鋼中酸素定量法の不活性気流中溶融法を応用した迅速法が提案されている。

われわれは近年迅速法として金属試料中の酸素の分析などに用いられている速中性子放射化分析法²⁾³⁾を応用し、鉄鉱石の還元率を求める方法を検討した。

2. 装置および方法

本実験に用いた放射化分析装置は

中性子発生装置：東芝 NT 200 型

最大イオン加速電圧 200kV

最大イオン電流 1mA

中性子束密度 10^{10}

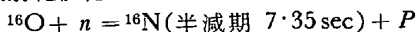
中性子エネルギー 約 14MeV

測定装置：TMC 404 multi-channel pulse height analyser.

NaI(Tl) 直径 1 $\frac{3}{4}$ "×高さ 2" Well 型 scintillation detector.

から成っている。

放射化反応は

で ^{16}N の γ 線を測定することにより試料中の全酸素分

析を行なう。測定条件は照射時間約 1 min, 測定時間 30 sec で discriminator を用いて 4MeV 以上の γ 線を計測した。

比較のために行なつた化学分析法は M.Fe, FeO については JIS に準拠したブロムメタノール分解-EDTA 滴定, 残渣の塩酸分解-重クロム酸カリ滴定, T.Fe は塩酸分解 SnCl₂ 還元-重クロム酸カリ滴定を行ない, 砂鉄についてのみリン酸分解を行なつた。

酸化法による還元率の測定にはマッフル炉を用い, 不透明石英ボートに微粉碎した試料約 1 g をひろげ, 少量の O₂ を流しながら 800°C 4hr, 加熱再酸化させて重量増をはかり, これから計算によつて還元率を求めた。

3. 試料

試薬特級酸化第 2 鉄 (純度 99.7% 以上), インド鉱石粉を学振粒状鉱石還元試験装置を用い, 900°C で H₂ および H₂+N₂ により時間を変えて還元し, 種々の還元率の試料を得た。また 820°C で流動水素還元した淋代砂鉄を試料に加えた。原料として用いたインド鉱石, 淋代砂鉄の分析値を Table 1 に示す。

還元試料 0.2~0.5 g を分光分析用グラファイト末約 2.5 g と混合し, 約 1.2cm ϕ × 1cm のペレットに成型ポリエチレン製カプセルに納めて測定に供した。またこれらの試料は還元後石油ベンジン中に保存し, ペレット作製時に同時に真空乾燥処理を行ない, 放射化分析, 化学分析, 酸化法還元率測定試料をわけた。

4. 結果および考察

4.1 共存元素の影響とその除去

酸素および主要な共存元素の放射化反応について Table 2 にまとめた⁴⁾。鉄鉱石およびその還元生成物の酸素分析について問題となる元素は Fe, Al, Si 程度であり, いずれも比較的低エネルギーの γ 線を発生する。

酸素標準試料 (sucrose) および鉱石試料の代表例としてインド鉱石の波高スペクトルを Fig. 1 に示す。酸素標準試料については ^{16}N の photo. peak : 6.13MeV および pair peak : 5.62, 5.11 MeV が認められる。インド鉱石のスペクトルではこれら ^{16}N の peak の他に, 低エネルギー側に Fe の放射化で生成した ^{56}Mn , Si の放射化で生成した ^{28}Al の peak が認められる。これら鉱石試料のスペクトルで 4 MeV 以上をとると標準試料

Table 1. Chemical analysis of raw materials (%).

	T.Fe	Fe ⁺⁺	Si	Al	Ca	P	S	Ti
Hematite ore (India)	65.36	N.D.	1.06	1.08	0.098	0.032	0.01	—
Iron sand (Sabishiro)	57.3	24.3	1.02	1.05	0.64	0.086	0.028	7.53

Table 2. Radiochemical properties of oxygen and coexisting elements.

Element	Reaction	Product	Half life	γ -Energy (MeV)
O	n, p	^{16}N	7.35sec	6.13, 7.10
Fe	n, p	^{56}Mn	2.58hr	0.845, 1.81, 2.13
Si	n, p	^{28}Al	2.27min	1.78
Al	n, p	^{27}Mg	9.45min	0.83, 1.015
Ti	n, α	^{24}Na	14.97hr	1.368, 2.754

のスペクトルとほとんど合致することがわかる。したがつてこれらの試料については discriminator によつて 4 MeV 以上の γ 線を計数することにより共存元素の妨害なく酸素の定量が可能である。

試薬特級酸化第 2 鉄を放射化したものを discriminator の level を 0, 1, 2, 3, 4 MeV と 5 段階に変えて decay curve をとつてみたところ, 0 MeV, すなわち全エネルギーの γ 線を計数した場合 ^{56}Mn (半減期 2.58hr) の影響がかなり認められた。しかし 2 MeV 以上ではほとんど問題なく ^{16}N の decay curve (半減期 7.35 sec)

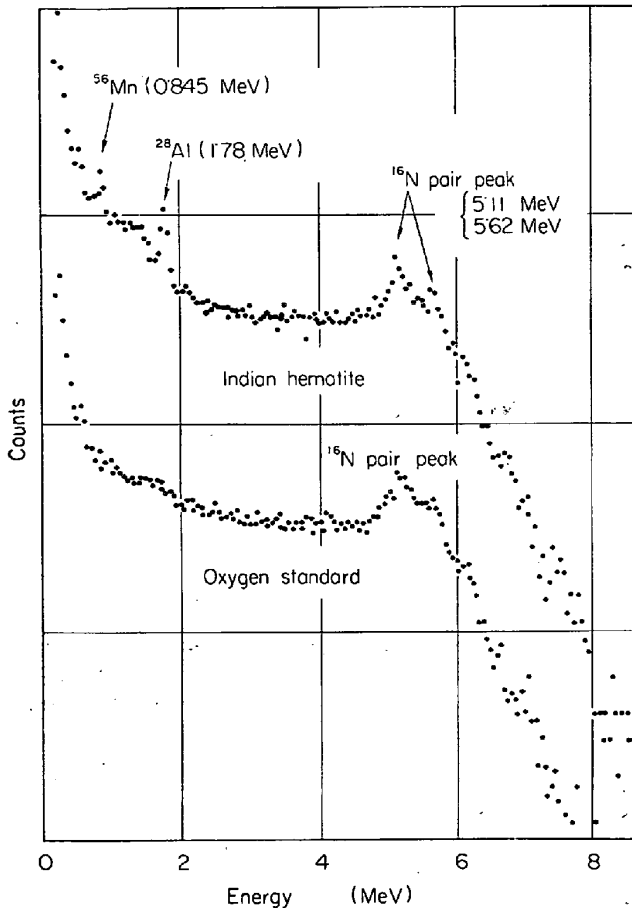


Fig. 1. Pulse height spectra of oxygen standard and Indian hematite.

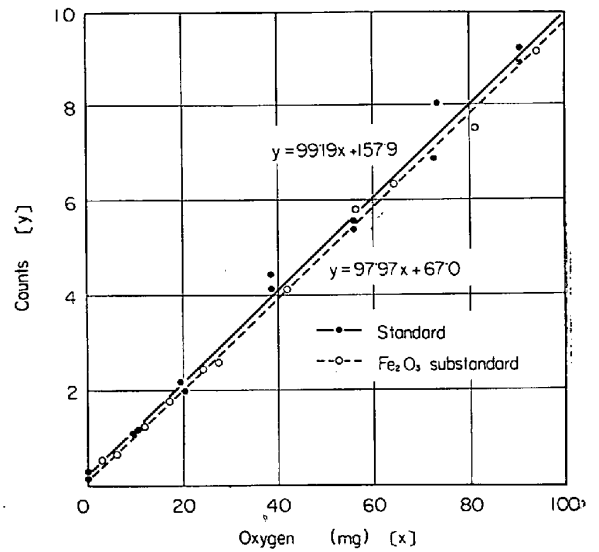


Fig. 3. Calibration curves by sucrose standard and Fe₂O₃ substandard.

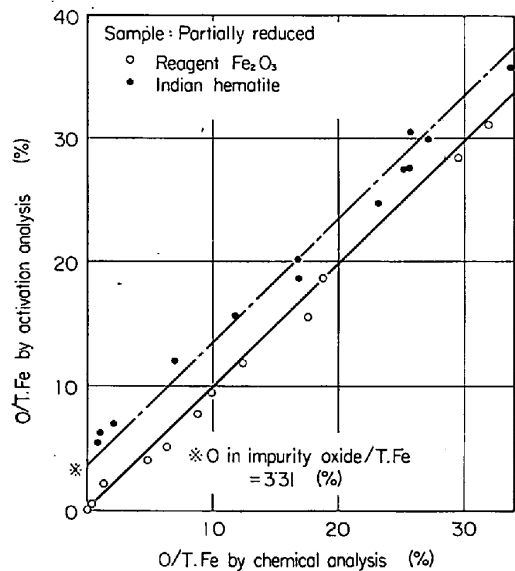


Fig. 4. Comparison of O/T. Fe determined by activation analysis with those by chemical analysis.

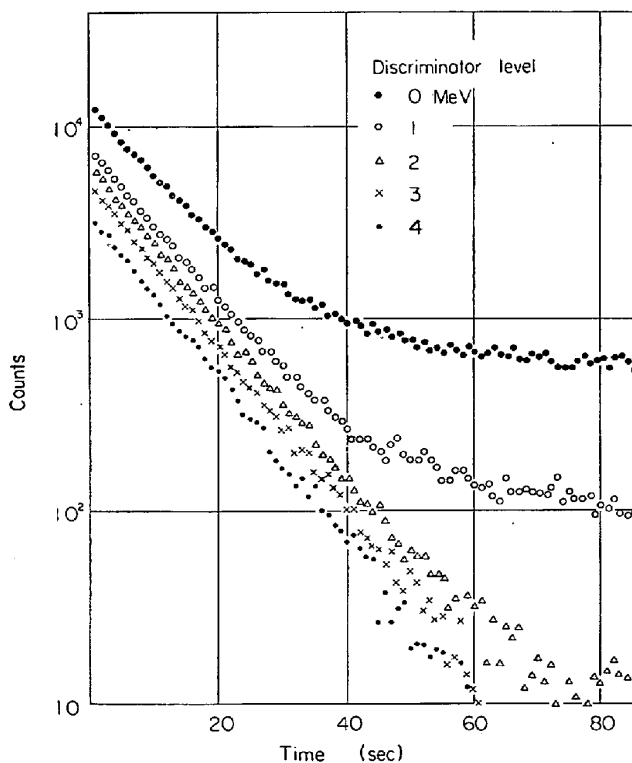


Fig. 2. Decay curves of activated iron sand under some discriminator levels.

と一致した。

不純物の最も多い砂鉄試料について同様のdecay curveを Fig. 2 に示す。この場合 Si, Al などの影響が加わるわけであるが、3 MeV 以上の γ 線を計数すれば ^{16}N の decay curve と一致する。以上からも 4MeV 以上の γ 線を計数することによって他の元素の影響をほとんど完全に除きうると考えられる。

試薬特級酸化第2鉄を酸素気流中で 800°C で焼成して酸素の副標準試料とし、sucrose を用いた酸素標準試料とともに較正曲線をとつたものを Fig. 3 に示す。すでに波高スペクトル, decay curve から予想されたように両者の較正曲線は実験誤差内で一致した。これより鉄鉱石還元試料についても、sucrose 標準試料を用いて放射化分析を行なつてさしつかえないことがわかつた。

4.2 放射化分析と化学分析による酸素量の比較

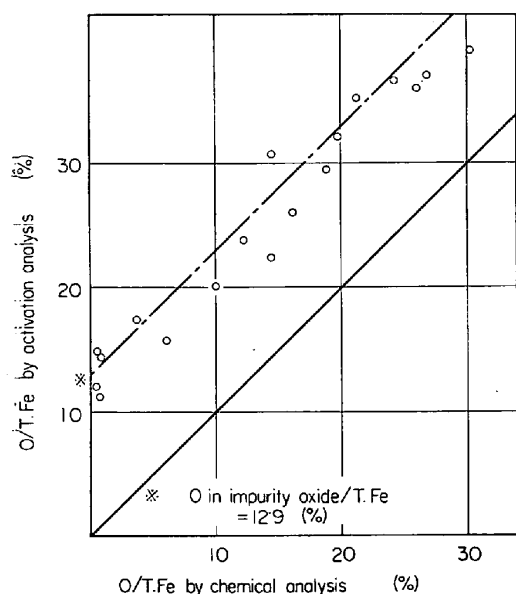


Fig. 5. Comparison of O/T. Fe determined by activation analysis with those by chemical analysis.
Sample: partially reduced iron sand.

試薬酸化第2鉄を900°Cで水素還元した試料について、放射化分析および化学分析によつて得た酸素分析値を不純物による影響を明らかにするためにT.Feで除いてO/T.Feとして比較したものをFig. 4に示す。酸素の高い方で若干の偏倚が認められるが、低いほうではかなり良い対応をみせている。

同様にインド鉱石還元試料について行なつた比較を同じくFig. 4に示す。SiO₂、Al₂O₃などの脈石類はこの還元条件では還元されないとしてよいため、この酸化鉄以外の酸化物のO/T.Feは一定と考える。鉱石の分析値から計算するとこのO/T.Fe=3.31%となり、これを加えて比例直線を引くと実験値は大体この直線上にのる。

砂鉄についてもFig. 5に示すように、TiO₂、SiO₂、Al₂O₃などのO/T.Fe=12.9%を加えると同様の比例関係が得られた。ただしこの場合、TiO₂の低級酸化物への還元が起こりうるが、全TiがTiO₂→Ti₂O₃の還元を起こしたとしても酸素量として1.26%の誤差であり還元砂鉄試料のグロムメタノール分解残渣について行なつたX線分析においてもほとんどTiの低級酸化物は認められなかつたのでこの場合無視してよいのではないかと思われる。

なお、酸化法と化学分析法によるO/T.Feの値は、試薬酸化第2鉄、印度鉱石、砂鉄、いずれもかなり良い一致を示していた。

5. 結 言

以上鉄鉱石の還元率測定に速中性子放射化分析法を応用することを検討したが、酸素分析としては4 MeV以上のγ線を計数することによつて他の共存元素の影響をほとんど完全に除きえ、また試験した試薬酸化第2鉄、インド産ヘマタイト鉱石、淋代砂鉄の還元試料について化学分析法による酸素量とかなり良い一致が得られた。

放射化分析においては測定値は全酸素であり、鉄以外の酸化物の酸素を多く含む場合はその取扱いに注意を要するが、純度の高い酸化鉄の高還元率における測定値は精度が高く、測定操作の迅速さとあいまつて十分な実用性があると考えられる。

文 献

- 1) 池上, 神森, 鈴木: 金属学会誌, 29 (1965), p. 129
- 2) D. J. VEAL and C. F. COOK: Anal. Chem., 34 (1962), p. 178
- 3) E. L. STEEL and W. W. MEINKE: ibid, 34 (1962), p. 185
- 4) D. STROMINGER, J. M. HOLLANDER and G. T. SEABORG: Rev. modern Physics, 30 (1958), p. 585

543.423.02: 669.15'24-196

(208) 高ニッケル鑄鉄の定量

(カントバック分析法の研究—IV)

大阪府立工業奨励館 工博 浜 口 隆 信

大阪府立工業高等専門学校 篠 谷 寿

Studies on Determination Analysis of High Ni Cast Iron

Dr. Takanobu HAMAGUCHI
and Hisashi SHINOTANI

1. 緒 言

さきにカントバックによる各種鑄鉄の定量条件を検討した際、マトリックスの相異による検量線の相異は対電極を銀から黒鉛にかえることによつて、(この場合炭素の同時定量は不可能となる)完全な1本化が可能であることを知つた。

今回は多量の第3元素としてNi 18%程度を含む抵抗体グリット材として用いる高ニッケル鑄鉄の定量条件の検討、試料調製法、さらに主要成分Niについては蛍光X線分析法との比較について実験した。

2. 装置と実験条件

1) 装置 ARL製 quantovac, 島津 ARL製 X線 quantometer VXQ

2) 標準試料 Table 1に掲げたものを使用した。NC記号は高周波炉溶解(容量100 kg)砂型鑄造の自製標準試料であり、さらにNi較正用としてN1~2を追加した。普通鑄鉄標準試料としてほとんど白鉄化のNBS 1176~1183を使用し、他にSiの標準化用としてC-5を添加、前記NC系と併用した。

3) 発光条件 Table 2の条件をそれぞれ用いた。

4) 分析線対 常用している次のものを用了。

Fe	2714.4Å	Si	1930.9Å	Mn	2993.1Å
P	1782.8Å	S	1807.4Å	Cr	2677.2Å
Ni	2316.0Å	Mo	2816.2Å		

3. 実験結果

1) 検量線 実験の結果Ni検量線についてはFig. 1 a, bを、他元素検量線についてはFig. 2~Fig. 4を得た。Fig. 1 aにおいてTable 2の発光条件表中No.