

- 7) P. BRAID, J. A. HUNTER, W. H. S. MASSIE, J. D. NICHOLSON and B. E. PEARCE: *Analyst*, 91 (1966), p. 439
- 8) O. I. SNOEK and P. GOUVERNEUR: *Anal. Acta*, 39 (1967), p. 463
- 9) A. PATCHORNIK and Y. SHALITIN: *Analyt. Chem.*, 33 (1961), p. 1887
- 10) G. A. HARLOW, C. M. NOBLE and G. E. A. WYLD: *Analyt. Chem.*, 28 (1956), p. 784
- 11) B. R. WARNER and W. W. HASKELL: *Analyt. Chem.*, 26 (1954), p. 770
- 12) J. S. FRITZ and N. M. LISICKI: *Analyt. Chem.*, 23 (1951), p. 589
- 13) A. H. BECKETT and E. H. TINLEY: "Titration in Non-aqueous Solvent" Third Edition, The British Drug Houses Ltd., Poole, Dorset
- 14) 神森, 鈴木: 分析化学, 15 (1966), p. 1374

543.422.8:669.778:669.775:669.14
鋼中りんおよびいおうのけい光X線分析について*

足立 敏夫**・伊藤 六仁**・鈴木 敬彦***

On Fluorescent X-Ray Analysis of Phosphor and Sulphur in Steels

Toshio ADACHI, Minao ITO and Yoshihiko SUZUKI

Synopsis

Analysis of phosphor and sulphur in steels by bluoresent X-ray was studied. For furnace control, they can be analysed simultaneously with elements of high atomic number, using tungsten target tube. Effects of crystal, collimator, setting condition of pulse height analyser, and others were studied, and precision of 0.0016% at 0.007% P and 0.0011% at 0.007% S was obtained. Heat treatments of samples have no affect on X-ray intensity and 0.001% of difference in sulphur is measured between rolled or forged samples and cast samples. The working curves of phosphor and sulphur were studied, and overlapping of Mo on SK α was corrected simply. Accuracy obtained in analysis of carbon-and low alloy-steels was 0.0023% for sulphur and 0.0017% for phosphor.

(Received June 26, 1968)

1. 緒 言

鉄鋼中のりんおよびいおうのけい光X線分析は含有量が低くかつ感度が悪いために、重元素に比べて実用化が遅れていた。しかし最近の装置の改良によつて感度が向上し、繰返し精度の点では実用化の段階に近づいてきた^{1)~3)}。著者らは分析条件の検討を行なつて精度の向上をはかるとともに試料熱処理の影響および共存元素の影響を調査し、鉄鋼の管理分析用に重元素とりん・いおうおよびけい素を同時分析できるようにした。

2. 装置および測定条件

使用した装置は理学電機製けい光X線分析装置で、高圧発生装置 D9C, 分光装置 KG 5 および計数装置 ECP 2 からなり、その測定条件を Table 1 に示した。

3. 測定条件の検討

3.1 真 空 度

本装置では試料挿入後真空ポンプが作動しはじめ、測

Table 1. Measuring conditions of apparatus.

X-ray tube target	w
voltage	40 kV
ampere	44 mA
1 st collimator	30/100 mm/mm
2 nd collimator	10/30 mm/mm
Crystal	flat Ge
Detector	gas flow proportional counter
Flow rate of PR gas	150 ml/min
Atomosphere of X-ray path	vacuum
Counting time	80 sec. const. time
Pulse height analyser	
base line	6 V
channel width	15.8 V
Scale factor	$\times 10$

定中も真空ポンプは運転していて真空度は徐々に減少する。そのため計数開始の真空度が測定値に与える影響を

* 昭和 43 年 4 月本会講演大会ならびに日本金属学会講演大会にて発表 昭和43年 6 月26日受付

** 大同製鋼(株)中央研究所

*** 大同製鋼(株)平井工場

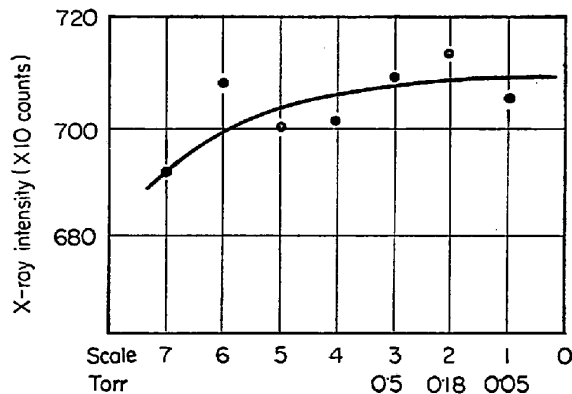


Fig. 1. Effect of degree of vacuum of fluorescent X-ray intensity of P. P content: 0.079%.

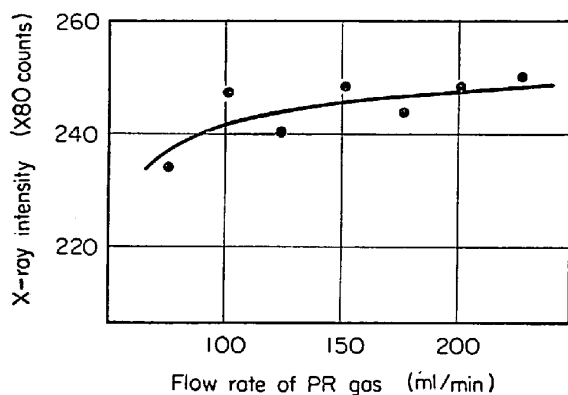


Fig. 2. Effect of flow rate of PR gas on fluorescent X-ray intensity of P. P content: 0.079%.

調べた結果 Fig. 1 のごとくなり、真空計目盛 3 (約 0.5 torr) 以下で一定強度になることがわかった。

3.2 PR ガス流量

比例計数管に流す PR ガス (アルゴン 90%+メタン 10%) の流量と X 線強度の関係は Fig. 2 のごとくで、流量が増すと X 線強度は上がる傾向にあるが 100 ml/min 以上ではほぼ一定になる。したがって PR ガス流量を 150 ml/min で使用することとした。

3.3 管球電圧および電流

使用した X 線管球はタングステンターゲットを備え、

最大 1.8kW の出力で連続使用可能である。そこで出力を 1.8kW で一定として電圧・電流を変化させ、りん含有量の異なる 2 個の試料を測定して感度および統計変動を比較した。これを Table 2 に示す。これより電圧を下げると X 線強度は下がるがバックグラウンドの X 線強度も下がるので統計変動は小さくなる。しかし同じ装置でモリブデンなどの分析をする必要から、管球電圧 40kV・電流 44mA と定めた。

3.4 コリメーター

コリメーターの分散角を大きくすれば X 線強度は強くなるが分解能は悪くなり、分散角を小さくすれば X 線強度は弱く分解能はよくなる。そして軽元素分析には X 線強度を強くするため分散角の大きいコリメーターが推奨されていた。この装置では分光結晶と X 線管球間にあるコリメーターが可変になっているので種類のコリメーターについて比較した。

各コリメーターについてりん含有量の異なる 2 試料のケイ光 X 線強度を測定し感度および統計変動を求めた。これを Table 3 に示す。これより分散角が大きくなると感度はよくなるがバックグラウンド強度も大きくなるので、繰返し精度としては最適の分散角が存在し、この装置では Table 3 の 2S と定めた。

3.5 波高分析条件

一定増幅率でチャンネル幅を変化させ、3.4 と同じように X 線強度を測定して感度および統計変動を求めた。これを Table 4 に示す。これよりチャンネル幅を狭くすれば感度は下がるがそれ以上にバックグラウンドが低くなるので統計変動は小さくなることがわかった。しかしチャンネル幅を狭くすると稼動中に増幅率の変動があつたときに日内精度を著しく悪くする危険がある。増幅率変化範囲をベースラインで $\pm 0.2V$ と仮定し、 $\pm 0.2V$ ベースラインが変化したときの感度変化を各チャンネル幅ごとに調べたところ、Table 4 のごとくチャンネル幅 8.4V で感度変化が最小になった。以上検討の結果波高分析条件をチャンネル幅 8.4V、ベースライン 6.0V と定めた。

Table 2. Comparison of exciting conditions.

Exciting voltage (kV)	Exciting ampere (mA)	Intensity*		Sensitivity (%/10 ³)	Statistical error of sample A	
		Sample A** (c)	Sample B*** (c)		(c)	(%)
50	35	501	682	0.40	7.1	0.0028
45	38	469	634	0.44	6.9	0.0029
40	44	423	614	0.38	6.5	0.0025
35	50	378	557	0.40	6.2	0.0025

* Scale factor: $\times 10$ ** P content of A: 0.007% *** P content of B: 0.079%

Table 3. Comparison of collimator.

Collimator		Intensity*		Sensitivity (%/10 ³ C)	Statistical error of sample A	
No	Spacing (mm/mm)	Sample A** (c)	Sample B*** (c)		(c)	(%)
1 S	15/100	51	149	1.56	2.3	0.0036
2 S	30/100	121	286	0.93	3.5	0.0033
3 S	45/100	216	415	0.77	4.6	0.0035

* Scale factor: $\times 10$ ** P content of A: 0.007% *** P content of B: 0.160%

4. 熱処理の影響

4.1 けい光 X 線分析にける熱処理の影響

鉄鋼のけい光X線分析では熱処理の影響は少ないが、条件によつては正確度に大きな影響を与える。著者らが重元素分析における熱処理の影響を調べたとき、管球の特性X線が測定X線と重ならない場合でも試料の組織の差によりバックグラウンドが変動し、測定含有量が少なければ正確度を著しく悪くして定量限界に影響を与えることが認められた。鉄鋼中のりん・いおうはニッケルやクロムより含有量が少ないのが普通なので、試料の熱処理の差によりりんおよびいおうのけい光X線強度がどのように変化するか検討し定量限界にたいする影響を調べた。

4.2 試料および熱処理

熱処理の影響調査用の試料として炭素鋼・クロムモリブデン鋼・クロム鋼の圧延材および鍛造材より Table 6 の7種類を選び、また同じ溶解の鋳込試料としてレードル試料を用意した。

各鋼種の 30~40 mm ϕ 鋼材を約 10 mm 厚に切断し、焼入れ・焼戻し・焼ならし・低温焼鈍・高温焼鈍の熱処

Table 4. Comparison of pulse height analysing condition.

Base line (V)	Channel width (V)	Sensitivity (%/10 ³ C)	Variation of sensitivity (%/10 ³ C)	Statistical error (%)
4.8	12.0	0.105	0.008	0.0012
5.2	10.8	0.107	0.005	0.0011
5.6	9.6	0.106	0.007	0.0011
6.0	8.4	0.108	0.005	0.0010
6.4	7.2	0.108	0.018	0.0009
6.8	6.0	0.111	0.018	0.0008

3.6 分光結晶

EDDT と Ge について 3.4 と同じようにりんおよびいおうのX線強度を測定し、感度および統計変動を調べて Table 5 を得た。これより感度および統計変動とも良好な Ge を分光結晶として用いることとした。

3.7

以上検討の結果、装置の測定条件を Table 1 のごとく定めた。

Table 5. Comparison of EDDT and Ge.

Element	Crystal	Intensity*			Sensitivity (%/10 ³ C)	Statistical error of sample A	
		Sample A** (c)	Sample B*** (c)	Sample C**** (c)		(c)	(%)
P	EDDT Ge	288	679		0.41	6.0	0.0024
		679	1253		0.13	9.2	0.0012
S	EDDT Ge	548		2237	0.11	8.3	0.0009
		879		3592	0.07	10.5	0.0007

* Scale factor: $\times 8$ ** P and S content of A: 0.007, 0.007% *** P content of B: 0.079% **** S content of C: 0.19%

Table 6. Samples for studying effect of heat treatment.

No	Samples	C(%)	Si(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)	Cu(%)	Ni(%)	Cr(%)	Mo(%)
A*	S 15C	0.15	0.26	0.44	0.011	0.014	0.12	0.07	0.09	
B**	S CM22	0.21	0.22	0.68	0.011	0.024	0.16	0.07	1.00	0.21
C*	S CM22	0.21	0.17	0.75	0.011	0.011	0.13	0.14	0.97	0.20
D**	S CM3	0.35	0.27	0.70	0.010	0.030	0.14	0.08	1.05	0.20
E*	S CM3	0.34	0.24	0.76	0.013	0.019	0.16	0.21	0.99	0.18
F**	S U J 2	1.00	0.25	0.39	0.013	0.005	0.10	0.05	1.46	
G*	S 50C	0.48	0.22	0.71	0.005	0.016	0.08	0.08	0.09	

* Forged ** Rolled

Table 7. Heat treatment of SCM22.

Heat treatment	Procedure
Quenched	Heated at 825°C for 30min, then oil quenched.
Tempered	// 825°C for 30min, oil quenched, then
	// 175°C for 1hr.
Normalized	// 900°C for 1hr, then air cooled.
Annealed at 700°C	// 700°C for 1hr, then air cooled.
Annealed at 1200°C	// 1200°C for 4hr, then furnace cooled at 300°C/hr.

Table 8. Analysis of variance table of phosphor in S15C.

Factor	S. S.	ϕ	V	F	$F_{10}^{i_0}$ (0.05)
A (heat treatment)	28.5	5	5.7	8.2	5.64
B (sample of same heat treatment)	3.3	1	3.3	1.8	4.96
C (measurement)	6.1	2	8.1	1.7	4.10
A × B	14.9	5	3.0	1.7	3.33
A × C	13.6	10	1.4	0.8	2.98
B × C	0.1	2	0.1	0.1	4.10
e	18.2	10	1.8		
S	84.7	35			

理をした。熱処理条件の一例を Table 7 に示す。またこれらの熱処理したものと比較するため圧延（または鍛造）のままで圧延（または鍛造）方向に平行および垂直な断面を持つものも作製した。鋼材よりの試料採取位置を Fig. 3 に示す。Fig. 3 で 1~6 および 8~13 の試

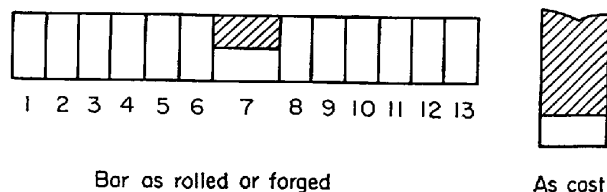


Fig. 3. Sampling positions from bar and cast samples.

料に各熱処理条件を無作為に割りつけた。

4.3 実験方法

4.2 にしたがって調製した試料の表面を 60 番ペーパーで仕上げてけい光 X 線強度を測定し、低合金鋼用検量線よりまたはけい光 X 線強度に換算した。測定条件は Table 7 のごとくである。この測定を日を変え表面を仕上げ直して 3~5 回測定した。

この実験は因子として熱処理間 (A)、同一熱処理を

Table 9. Effect of heat treatment on analysing phosphor in steels.

Heat treatment	Phosphor measured							
	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)	G (%)	Mean (%)
Quenched	0.0107	0.0117	0.0114	0.0131	0.0134	0.0130	0.0072	0.0115
Tempered	0.0113	0.0120	0.0120	0.0125	0.0134	0.0113	0.0087	0.0116
Normalized	0.0118	0.0109	0.0107	0.0133	0.0133	0.0119	0.0075	0.0113
Annealed at 700°C	0.0110	0.0109	0.0115	0.0125	0.0133	0.0125	0.0065	0.0112
Annealed at 1200°C	0.0133	0.0103	0.0115	0.0128	0.0140	0.0127	0.0080	0.0118
Rolled or forged	0.0123	0.0108	0.0113	0.0132	0.0132	0.0135	0.0082	0.0118
R ₆	0.0026	0.0017	0.0013	0.0008	0.0008	0.0022	0.0022	0.0006

Table 10. Effect of heat treatment on analysing sulphur in steels.

Heat treatment	Sulphur measured							
	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)	G (%)	Mean (%)
Quenched	0.0104	0.0317	0.0195	0.0388	0.0254	0.0003	0.0130	0.0199
Tempered	0.0109	0.0322	0.0193	0.0370	0.0265	0.0002	0.0154	0.0202
Normalized	0.0106	0.0315	0.0190	0.0387	0.0267	0.0007	0.0142	0.0202
Annealed at 700°C	0.0102	0.0298	0.0186	0.0380	0.0265	0.0012	0.0151	0.0199
Annealed at 1200°C	0.0112	0.0307	0.0184	0.0372	0.0248	0.0005	0.0144	0.0195
Rolled or forged	0.0100	0.0315	0.0191	0.0380	0.0277	0.0010	0.0147	0.0203
R ₆	0.0012	0.0024	0.0011	0.0018	0.0029	0.0017	0.0024	0.0008

Table 11. Square roots of variance of error.

Sample	Element	
	Phosphor (%)	Sulphur (%)
A	0.0013	0.0016
B	0.0012	0.0011
C	0.0015	0.0013
D	0.0016	0.0017
E	0.0011	0.0011
F	0.0019	0.0011
G	0.0008	0.0009

した試料間 (B), 測定間 (C) の 3 因子およびその間の交互作用をとりあげ, 次の交互作用で検定するように計画されたもので, 分散分析表の一例を Table 8 に示した. この分散分析により (B) にて鋼材内に偏析のないことを, また (A) × (C) および (B) × (C) で表面層に異常がないことを確認し, さらに主たる変動因子である測定間の変動 (C) を分離してこの実験の目的である熱処理間の差 (A) を有効に検出することができる.

4.4 実験結果

7 種類の試料について各熱処理間の X 線強度差を 4.3 の実験方法で検討した結果, 有意差が認められたのは SCM 3 (鍛造材) のいおうのみで, りんには差を検出できなかった. 各平均値を Table 9~10 に, また検出

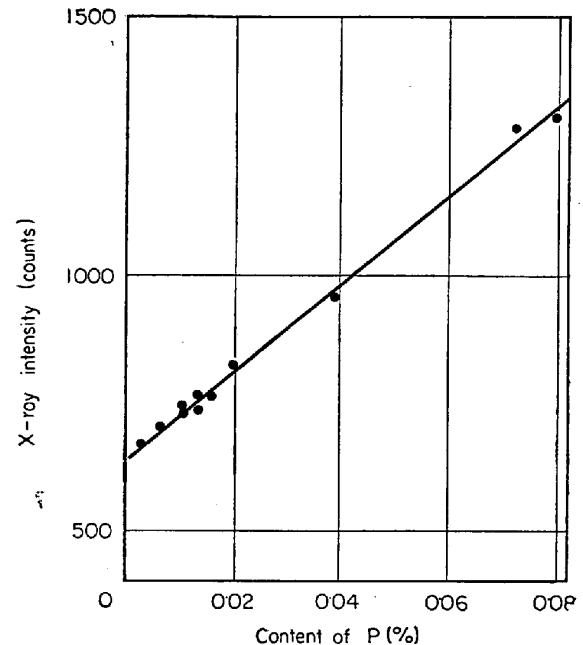


Fig. 4. Relation between P X-ray intensity and content in steels.

感度を示す誤差分散の平方根を Table 11 に示した.

圧延方向に垂直および平行な面および鑄込み試料間の強度差は Table 12~13 のごとくで, りんでは差を認めなかった. いおうでは平行面は鑄込試料に比べ 0.001 % 高値を示し, 垂直面は 0.001 % 低値を示した.

Table 12. Effect of sampling position on analysing phosphor in steels.

Sampling position	Phosphor measured							
	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)	G (%)	Mean (%)
Plane perpendicular to rolled or forged direction	0.0117	0.0111	0.0114	0.0129	0.0135	0.0128	0.0077	0.0116
Plane parallel to rolled or forged direction	0.0107	0.0124	0.0116	0.0118	0.0130	0.0123	0.0080	0.0114
Plane from cast sample	0.0130	0.0116	0.0120	0.0120	0.0148	0.0133	0.0073	0.0120
R_3	0.0023	0.0013	0.0006	0.0011	0.0018	0.0010	0.0007	0.0006

Table 13. Effect of sampling position on analysing sulphur in steels.

Sampling position	Sulphur measured							
	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)	F (%)	G (%)	Mean (%)
Plane perpendicular to rolled or forged direction	0.0106	0.0312	0.0180	0.0380	0.0263	0.0005	0.0145	0.0199
Plane parallel to rolled or forged direction	0.0102	0.0340	0.0202	0.0417	0.0297	0.0020	0.0174	0.0222
Plane from cast sample	0.0098	0.0322	0.0194	0.0417	0.0280	0.0010	0.0136	0.0208
R_3	0.0008	0.0028	0.0022	0.0037	0.0034	0.0015	0.0038	0.0023

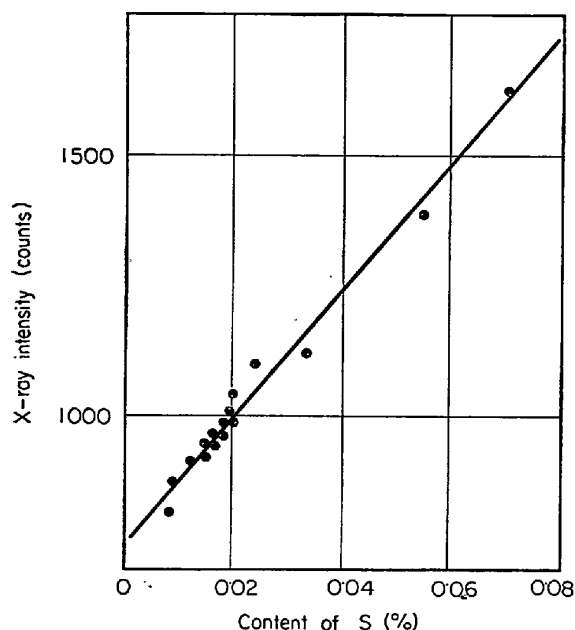


Fig. 5. Relation between S X-ray intensity and content in samples not containing Mo.

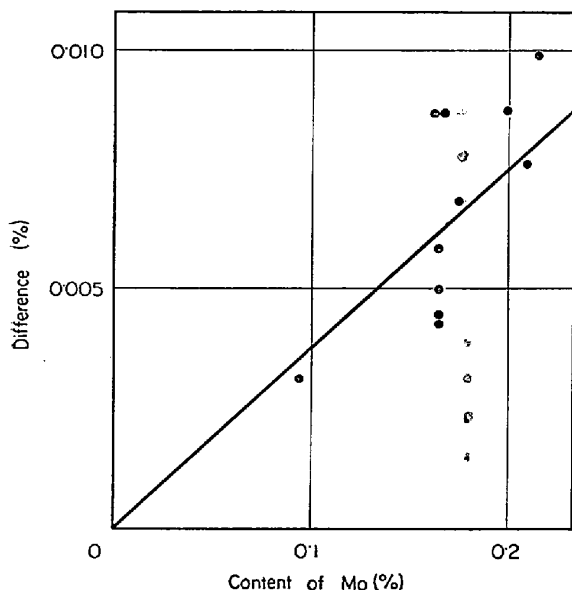


Fig. 6. Relation between Mo content and difference between chemical content of S and X-ray content, read with the working curve of Fig.5 in samples containing Mo.

5. 検量線および共存元素の補正

低合金鋼のりんのけい光X線強度と化学分析値の関係は Fig. 4 のごとくで良好な回帰関係が得られた。低合金鋼のいおうについてはモリブデンの重なりが見られ、モリブデン不含鋼のけい光X線強度と化学分析値の関係は Fig. 5 のごとくであり、モリブデン含有鋼について

Table 14. Precision of X-ray analysis of phosphor and sulphur.

Element	Sample	Content (%)	Statistical error (%)	Precision of successive analysis (%)	Precision within 8 hr (%)
S	A	0.007	0.0007	0.0009	0.0011
	B	0.19	0.0017	0.0014	0.0010
P	A	0.007	0.0011	0.0010	0.0016
	C	0.079	0.0015	0.0010	0.0018

Table 15. Accuracy of X-ray analysis of phosphor and sulphur.

Element	Sample	Number of samples	Mean deviation (%)	Accuracy (%)
S	Carbon & low alloy steel, not containing Mo	27	0	0.0021
	Low alloy steel containing Mo	7	+0.0001	0.0025
	Ni-Cr stainless steel	12	+0.0002	0.0036
P	Carbon & low alloy steel, not containing Mo	35	-0.0002	0.0020
	Low alloy steel containing Mo	27	+0.0003	0.0014

Fig. 5 の検量線読取値と化学分析値の差とモリブデン量との関係は Fig. 6 のごとくなり

$$\hat{S} = S(X) - d \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$d = 0.038 (\text{Mo}\%) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$\hat{S}$: 補正済 S 分析値

$S(X)$: 検量線読取値

d : Mo の重なるの補正量

として補正可能である。

Ni-Cr ステンレス鋼について (1) 式の d を求めると

$$d = 0.041 (\text{Mo}\%) - 0.014$$

となつた。

以上検討の結果、鋼中りんおよびいおうのけい光X線分析の繰返し精度、正確度は Table 14~15 のごとくとなつた。

6. 結 言

(1) 鋼中りんおよびいおうのけい光X線分析について装置の設定条件・試料熱処理の影響および検量線の検討を行ない、管理分析用として実用化することができた。

(2) 装置の設定条件として管球出力・コリメーターおよび波高分析条件などの検討を行ない、連続および日内繰返し精度の向上をはかった。

(3) りんおよびいおうのけい光X線強度にたいする試料熱処理の影響はほとんどなく、ただいおうについて鑄込み試料と圧延（または鍛造）鋼材の圧延（または鍛造）方向に平行面 および 垂直面間に 0.001% の差を認めたのみであった。

最後に本研究の遂行にさいしご協力いただいた理学電機工業(株)新井智也課長ならびに大同製鋼(株)平井工場大山蔵課長に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 河島：分光研究, 15 (1966), p. 43
- 2) 築山, 岩本：分化, 16 (1967), p. 967
- 3) 築山, 岩本：分化, 16 (1967), p. 1291
- 4) 上中, 足立, 伊藤：電気製鋼, 36 (1965), p. 265

543.272.1:543.53:669.14 速中性子放射化分析法の鉄鋼生産現場における 酸素含有量制御への適用について*

宮川一男**・志村一輝***・浅井 彰****

野村悦夫****・山岸正幸****

Application of a Fast Neutron Activation Method to the Control of Oxygen Content in Iron and Steel Making Process

Kazuo MIYAGAWA, Kazuteru SHIMURA, Akira ASAI,

Etsuo NOMURA and Masayuki YAMAGISHI

Synopsis

The determination of oxygen content in steel by the fast neutron activation method was investigated. The results are as follows.

- (1) The characters of this method are the rapidity and non-destructivity in the determination of oxygen content in steel.
- (2) The analytical values for the oxygen content between 0.1~0.001% by this method were in good agreement with those by the vacuum fusion method.
- (3) The reproducibility of this method was about $\pm 7\%$ in the standard deviation.
- (4) In the analysis of the oxygen content in molten steel, "the direct sampling method" was determined as the most reliable from the results of the test in which the values of sampling errors were compared between various sampling methods. It is necessary that the oxide film formed on the sample surface is ground off before shaping it.

(Received July 25, 1968)

1. 緒 言

中性子放射化分析法は近年原子力の利用とともに急速に発展した分析法であるが、1960年頃から T-D 反応を利用した中性子発生装置が導入されて以来、14.1 MeV 中性子線を利用した酸素の放射化分析法が注目されるようになった。14.7 MeV の速中性子線を利用した本法は酸素の定量に対し原理的にすぐれたものであることはい

くつかの報告^{1)~3)}からも明らかである。そのおもなものは分析の迅速性と非破壊性にある。

製鋼作業において溶鋼中の酸素含有量を調整することは製鋼技術の究極の目標である。すなわち、溶鋼中の酸

* 昭和40年10月本会講演大会にて発表

昭和43年7月25日受付

** 富士製鉄(株)広畑製鉄所 工博

*** 富士製鉄(株)本社

**** 富士製鉄(株)広畑製鉄所