

(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つた。

(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鉄込み試料と圧延（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つた。

最後に本研究の遂行にさいしご協力いたいたいた理学電機工業(株)新井智也課長ならびに大同製鋼(株)平井工場大山巖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)

いくつかの報告^{1)~6)}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

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、14.1MeV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つた。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

素をC, Siなどと同じように迅速に定量し、この結果から脱酸調整などの作業管理を行なうことにより品質、歩留の向上から生産原価の低減が期待されている。

しかしながら、鋼中酸素放射化分析法を製鋼作業の管理用として使用するためには、装置としての信頼性の向上はもとより、試料採取方法、試料調製方法など未解決の問題が多くつた。

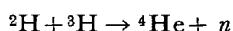
筆者らはこれらの問題解決のために早くから本法による鋼中酸素の分析に関する研究を行ない、一部すでに報告^{6,7)}してきたが、このほど実際の現場に本法による分析装置を設置することにより、さらに詳しい検討結果を得たので報告する。

2. 測定原理および装置

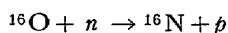
2.1 測定原理

放射化分析法とは高エネルギーの核粒子で物質を衝撃すると物質中の原子と原子核反応がおこり、放射性核種が生成されるが、この放射能を測定することにより物質中の特定元素の含有量を求める分析法である。

鋼中酸素放射化分析装置は、中性子発生装置と放射線測定装置よりなる。中性子発生装置はコッククロフト・ワルトン型のイオン加速器で200kVに加速した²Hをトリチウムダーゲット(³H)に衝突させ



により14.1 MeVの速中性子線を発生させる。この速中性子線を試料に照射すると、試料中の酸素原子が次の反応により放射性同位体¹⁶Nに変換される。



¹⁶Nの放射能強度Aは

$$A = N_0 f \sigma \{1 - \exp(-0.693t/T_{1/2})\} \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる。ここに¹⁶Oは¹⁶Oの原子数、fは中性子線束密度($\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$)、σは核反応断面積(cm^2)、 $T_{1/2}$ は生成した¹⁶Nの半減期(7.4 sec)、tは中性子照射時間(sec)である。したがつて中性子照射量を常に一定に制御し、¹⁶Nの放射能強度Aを測定することにより試料中の酸素含有量を知ることができる。生成した¹⁶Nは半減期7.4 secでβ壊変し、β線と同時に6.13, 7.10 MeVという高エネルギーのγ線を放出する。¹⁶O以外の核種が放射化されて放出するγ線は高々4 MeVであるから、¹⁶Nの放射能はscintillation counterと波高選別器(discriminator)を組み合わせて¹⁶N以外のγ線を除去することにより感度の高い測定ができる。¹⁶Nの半減期が7.4 secと非常に短いので、生成放射能Aは(1)式からも明らかのように30 sec程度の照射で飽和値 $N_0 f \sigma$ に近づき、それ以上の照射を必要としない。

また放射能測定も30 sec程度以上は必要ない。

2.2 装置

測定装置として東芝製NAT 200型ACTIVAC³⁾を用いた。使用したターゲットは銅板に蒸着したTi膜に³Hを吸着させたものである。自動測定装置は分析試料を測定位置と中性子照射位置の間を迅速に圧送する気送装置とscintillation counterよりなる。測定操作は試料を内径12.5 mm φ のポリエチレンカプセルに封入して試料挿入口に入れてボタンを押せば、自動的に中性子照射・測定が行なわれ、測定結果を数字で表示する。中性子発生装置は厚さ1.2 mのコンクリートでまわりをかこんだ照射室の中に設置してある。

1試料あたりの分析所要時間は照射約20 sec、測定30 secである。

3. 実験結果および考察

3.1 ディスクリレベルの選定

¹⁶Nのγ線スペクトルには、6.13 MeVと7.10 MeVの2点に光電ピークを有する。¹⁶O以外の元素から生成される放射性核種からのγ線はそのほとんどが4 MeV以下なので波高選別回路のディスクリミネータレベルを適当に設定すると¹⁶Nのみのγ線を測定できる。ディスクリレベル設定の方法としては、ディスクリレベルを順次変え、各ディスクリレベルについて同一試料を一定時間の間隔で繰り返し照射・測定を行なうことにより、

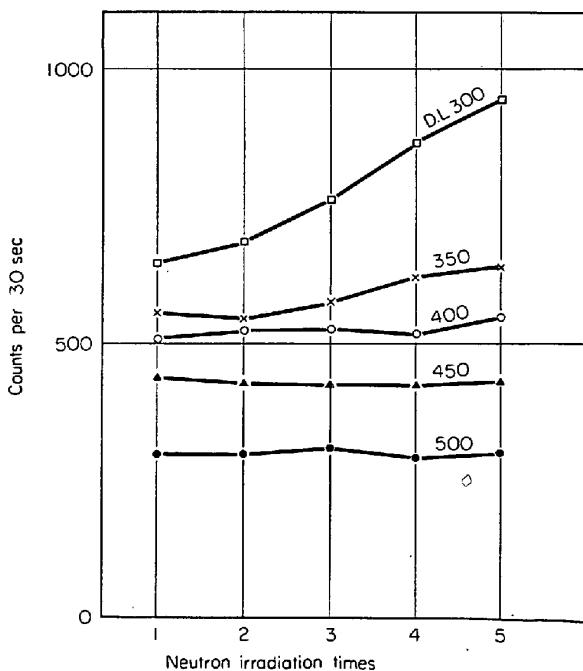


Fig. 1. Relation between discr level and "pile up" activities induced by sample matrix.

^{16}N に比し半減期の長い共存元素のパイルアップ現象が少なく、しかもできるだけ計数値の大きい点にディスクリレベルを設定する方法をとった。Fig. 1 にその測定結果を示す。この図からディスクリレベルは 420 目盛に決定した。なおディスクリレベル 420 目盛は γ 線エネルギーの 6.0 MeV に相当することを 200 channel pulse-height analyser と pulser を使用して確認した。

3.2 試料適正サイズの選定

従来まで文献^{1)~4)}に示されているとおり、12 mm $\phi \times$ 35 mm の試料の中心軸に対し直角方向から中性子線を照射していた。しかしこの方法では、中性子線束密度の空間分布が試料に対し均一でなく、試料の一部に酸素の偏析がある場合に測定値のバラツキが大きくなりやすいことが判明し、中性子線の方向と試料中心軸とを一致させるように試料の気送方法を変更した。この方法でまず試料形状（長さ）による差を調べるために、同一試料からそれぞれ 12 mm $\phi \times$ 10 mm と 12 mm $\phi \times$ 5 mm の試料を切り出し、放射化分析による酸素の定量を行なつた。

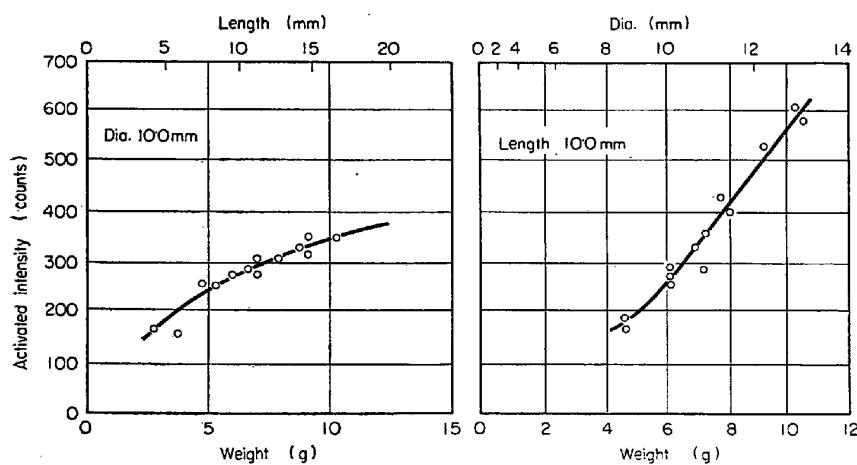


Fig. 2. Effect of sample size to the activated intensities.

Table 1. Effect of sample size to the radioactivities (counts/30 sec).

Sample name	Sample size: 12 mm $\phi \times$ 10 mm					Sample size: 12 mm $\phi \times$ 5 mm					A/B
	Weight (g)	1	2	3	Mean, A	Weight (g)	1	2	3	Mean, B	
H5	8.68	54	67	67	63	4.36	44	41	48	44	1.43
S K	8.54	437	550	519	502	4.41	284	238	239	254	1.98
V4	8.53	14	24	15	18	4.28	12	11	17	13	1.34
N4	8.54	1197	1127	1160	1195	4.39	953	901	822	892	1.34
N5	8.65	987	835	974	932	4.42	534	650	564	583	1.60
N6	8.59	776	823	785	795	4.43	607	523	563	564	1.41
N7	8.73	312	327	345	328	4.41	237	207	235	226	1.45
N8	8.72	98	114	121	111	4.43	87	69	78	78	1.44
NA1	8.81	1167	1227	1178	1191	4.40	842	883	876	867	1.37
NA2	8.80	106	96	98	100	4.41	65	80	68	71	1.41
K1	8.97	1244	1327	1346	1306	4.33	876	907	851	878	1.49
K2	8.76	85	107	104	99	4.35	70	73	74	72	1.37
K3	8.66	67	80	73	73	4.28	55	60	54	56	1.20

も信頼性の高い真空溶融法⁹⁾との対比から検量線を作成した。

酸素含有量の異なる11個の試料から、 $12\text{ mm}\phi \times 10\text{ mm}$ の試料を切出し、放射化分析(3回)を行なつた後ガス分析用試料を切出し、真空溶融法によるガス分析を行なつた。真空溶融法による鉄鋼中の酸素分析法においては酸素量の低いもの、あるいはMn, Si, Alなどの共存元素の多い試料については、その蒸着膜に一酸化炭素が吸着されて分析値の低値の原因となることが知られている⁹⁾。この対策のためにスズ添加を試みた。すなわち試料中にMn+Siが1%以上含まれる場合、または1%以下でも特に酸素が低い(Alが高い)と考えられた試料については浴にスズ添加を実施した。添加量は常にスズが試料投入量の30%以上を含めるように試料ホルダーの中に交互に配列し、スズを坩堝中に投入してから2min間スズ自体の脱ガスを行なつた後、試料を投入した。

このようにして、酸素含有量の異なる11個の試料について放射化分析結果と真空溶融法による分析結果を比較

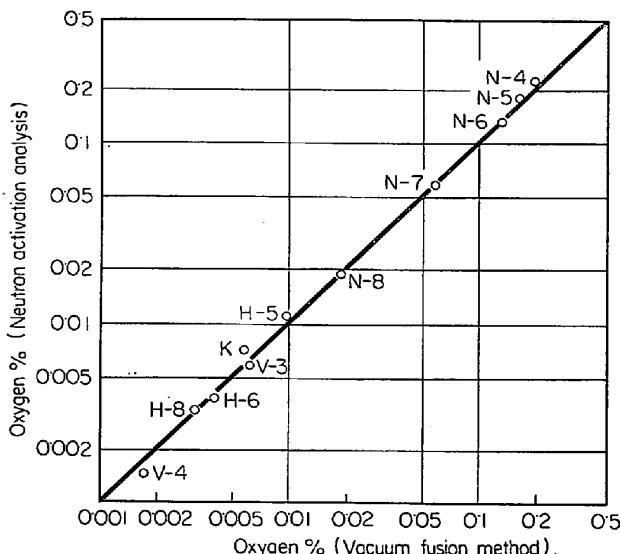


Fig. 3. Comparison of neutron activation analysis with vacuum fusion method.

Table 2. Reproducibilities of the determination oxygen by the fast neutron activation method (unit, ppm).

Oxygen level (ppm)	~400 ppm	400~500 ppm	500~ ppm
$\frac{n}{x}$	30	30	30
$\frac{R}{x}$	357.8	451.0	585.8
$\sigma (= \frac{R}{d_2})$	30.2	31.0	31.9
$CV (\%)$	26.8	27.5	28.7
	7.5	6.1	4.9

するとFig. 3に示すように酸素含有量が0.001~0.1%にわたつてかなりよい一致が得られた。

これらの結果から、放射化分析法は真空溶融法との対応がよく、十分に信頼できることがわかつた。

3.4 分析精度

(1) 繰り返し精度

転炉の吹止試料90本を酸素含有量によつて3グループに分け、個々の試料を連続2回放射化分析したときの分析値の差Rから標準偏差および変動係数(CV)を求めた。測定結果をTable 2に示す。

この結果、繰り返し精度はCVで7.5~4.9%である。CVが酸素含有量が多くなるにつれ小さくなるのは放射能測定における統計揺動のためである。

すなわち、一般に放射能測定における計数値は、原子核の崩壊がat randomな現象であるため、一定にならず、その分散はポアソン分布で与えられる。したがつて、放射能計数値には常に標準偏差 $\sqrt{\frac{n}{n}}$ で表わされる統計揺動がつきまとう。そこで、Table 2の \bar{x} の値からもとの放射能計数値を算出し、この統計揺動を計算するとそのCVは3.6~4.9%となり、Table 2に示した分析の繰り返し精度CV 4.9~7.5の65~74%に相当することができる。ゆえに、分析の繰り返し精度のうち、放射能測定によるバラツキが大半を占め、分析装置および分析操作によるバラツキは比較的少ないと判断される。

(2) 日間変動

放射化分析法においては、一連の測定にさきだつて標準試料を使用して検量線のチェックを行なつているが、この場合においても日間変動は無視できない。そこで種々の酸素範囲の試料について日間変動を求めた。

実験は1週間にごとに1日ずつ4週間にわたつて行なつた。測定結果をFig. 4に示す。この結果、酸素量0.015~0.2%付近では40回以上もの繰り返し変動が4~5%という良好な結果であることがわかつた。この程度の安定性は、迅速分析用として現場作業管理に使用する場合十分信頼できると考えられる。

3.5 溶鋼試料採取法

(1) 溶鋼試料採取法の比較

溶鋼中の酸素含有量を定量する場合、試料採取方法の差による酸素含有量の差は無視できない。溶鋼中のガス含有量を正確に示す試料採取法については、学振19委員会ガス分析協議会において詳しい検討がなされ、いくつかの標準採取法が決められている¹⁰⁾。放射化分析法に適用できる溶鋼試料採取法としては、これらの改良したものでの次の3つを挙げることができる。

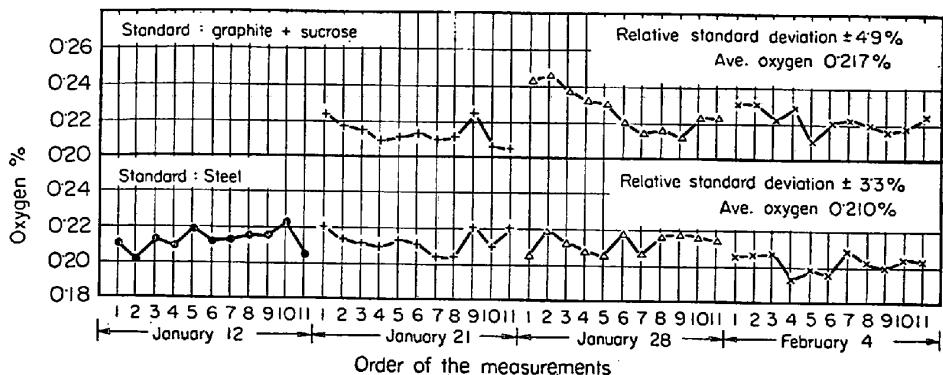


Fig. 4. Deviation of results by neutron activation analysis for the specimen with high oxygen content.

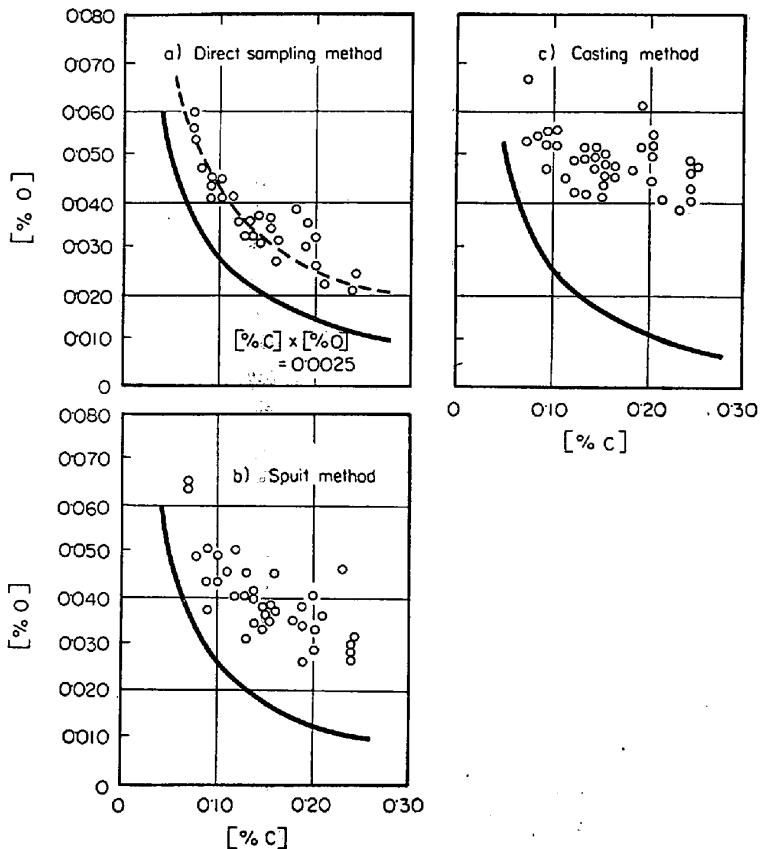


Fig. 5. Relation between the carbon content and oxygen content in the molten steel bath.

- 1) ヒャク内鎮静鉄込法
- 2) ヒャク内鎮静ス皮ト吸上法
- 3) 炉内直接採取法

1) と 2) は試料外径を 13 mm とした以外は学振法と全く同じである。3) は筆者らが特に放射化分析用試料採取法として確立したものである。すなわち鉄込法にしても、ス皮ト吸上法にしても、Al で鎮静したときの Al_2O_3 の浮上分離、または slag からの酸素の還元、空気酸化などの誤差がつきまとるので、製鋼炉内から直接試料を採ることによってこの誤差を最小にしようとする

ものである。

これら 3 種の試料採取方法の優劣を比較するために、転炉吹止チャージから同時にそれぞれの試料採取法により試料を採取し、それぞれの試料について放射化分析法による酸素含有量と発光分光分析 (Quantvac) による炭素含有量との対応を求めた。Fig. 5 にその結果を示す。この図からプロットは炉内直接採取法において、理論的な C-O 平衡曲線 (VATCER-HAMILTON 値) の最も近くに分布することが明らかで、炉内直接採取法が最も信頼できる試料採取法であると推定する。ス皮ト吸上法、あるいは特に鉄込法においては、一般に酸素値が高くなりやすいのは空気酸化の影響と考えられる。

(2) 直接採取法の検討

1) 試料内偏析

溶鋼試料を採取したとき、試料内の酸素のバラツキを求めておくことは、サンプリング誤差を評価する上で重要な問題である。そこで前述の 3 つの試料採取法で取つたそれぞれの試料について試料内の酸素の偏析を調べた。

炉内直接採取法によつて採取した試料の top 部から bottom 部に連続 5 個の試料を切出し、各試料につき、放射化分析を 3 回行ないその平均値から試料内偏析を調べた結果を Table 3 に示す。同一試料内の top から bottom にかけて酸素濃度の分布に傾向は見られず、試料内のバラツキは試料によつてはかなり大きいが、平均すれば $\pm 7.4\%$ 程度である。

全く同様にして、ヒャク内鎮静鉄込法、ヒャク内鎮静ス皮ト吸上法における試料内バラツキの平均はそれぞれ 8.1% 、 11.0% で、いずれも直接採取法より大きいことがわかつた。炉内直接採取法は試料内偏析が小

Table 3. Segregation of oxygen in the samples tapped by direct sampling method (unit $\times 10^{-3}\%$).

Sample name	(Top) Sample position (Bottom)					\bar{x}	σ ($= \bar{R}/d_2$)	CV (%)
	1	2	3	4	5			
7A	36.1	34.9	37.1	32.7	36.5	35.5	2.2	6.7
9B	36.4	33.3	30.0	29.1	32.3	32.2	3.1	9.6
10A	24.2	25.3	25.7	23.9	22.8	24.4	1.3	4.4
11A	27.1	22.7	26.7	22.9	28.5	25.6	2.6	10.2
16A	31.9	32.1	30.4	30.3	32.1	31.4	1.0	3.2
26B	43.2	36.1	39.3	36.2	38.9	38.6	3.4	11.9
34A	52.3	44.9	52.0	46.7	48.3	48.8	3.4	7.0
36A	31.4	36.7	35.1	33.6	33.5	34.1	2.2	6.4
						mean		7.4

さいことからも望ましい試料採取方法である。

2) 炉内酸素含有量の偏析

溶銅中の酸素含有量を制御する場合に、転炉内の酸素含有量を1本の試料の定量で代表させられるかどうかの検討を行なつた。

100 t 転炉60チャージについて、各チャージから直接採取法で2本採取し、2つの酸素含有量の差の平均値から100 t 転炉内の酸素含有量の偏析を推定した。この結果炉内変動の CV は 7.8% であつた。この値は¹⁾で求めた試料内変動 7.4% を含んだ値であるので、ここに求めた値のうち正味の炉内酸素含有量の変動は $\sqrt{7.8^2 - 7.4^2}$ すなわち 2.5% 程度と推定される。

試料内偏析 7.4% に比し、炉内変動は小さく問題にしなくてもよいと考えられる。今後はさらに試料内偏析の小さい試料を採取することが切に望まれる。

3) 黒皮試料の検討

直接採取法で取つた試料には表面に薄い酸化皮膜が生成されるが、試料調整時間を短縮するために、この酸化皮膜を研磨しない場合の酸素値について検討した。

実験方法は直接採取法で取つた試料 (12 mm φ) から分析用試料を4個切出し、黒皮のままでまず放射化分析を行ない、以後エメリーペーパー (#280) で表面の皮膜を少しづつ研磨しては化学天秤で研磨重量を測定とともに放射化分析することを繰り返した。1回の研磨につき放射化分析を5回行ない測定誤差を ±10 ppm 以下とした。測定結果を Fig. 6 に示す。この図から、最初の黒皮試料と黒皮をとり除いた試料 (15 mg 以上) とは明らかに差を示すものと、ほとんど差を示さないものもあることがわかる。明らかな差を示す試料の表面の黒皮は、肉眼観察で酸化層の厚い部分であり、ほとんど差を示さない試料は酸化層のごく薄い部分である。

この試料表面の酸化層を400倍の顕微鏡で断面を観察すると、酸化層はいずれも 1 μ 程度であることがわかつ

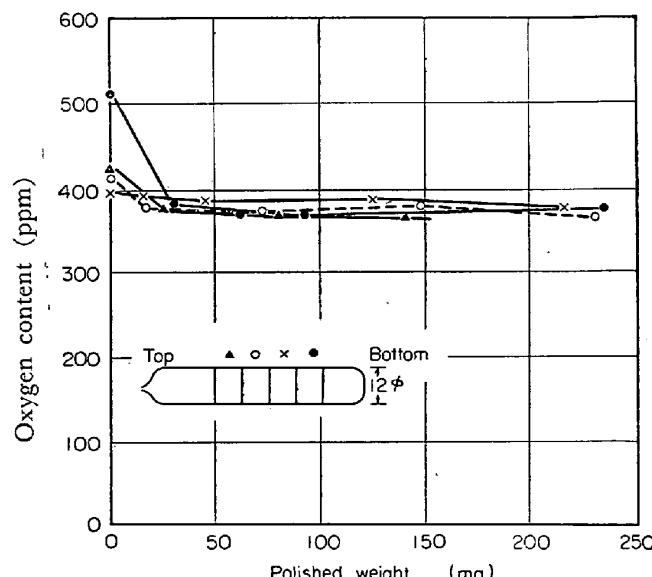


Fig. 6. Effect of the oxide film formed on the sample to the oxygen content.

た。

そこで 1 μ の酸化層を Fe_2O_3 と仮定して 12 mm φ × 10 mm の試料の円周表面にある酸素量を計算すると 50 ppm となり、試料内酸素含有量 400 ppm の 13% に相当することになる。このことは Fig. 6 の研磨後の計数の低下をよく説明できる。

これらの結果から黒皮皮膜は完全に研磨すべきであると考えられる。なお、現在黒皮研磨に要する時間は約25 secである。

4. 放射化分析法と他の分析方法との比較

4.1 分析所要時間

放射化分析法において、現在筆者らが実際に行なつてある分析所要時間を Table 4 に示す。試料成形から酸素含有量決定まで 3.5 min で完了し、試料調整を除いた正味の分析所要時間は 2 min 以内である。

Table 4. Required time for determination of oxygen content by neutron activation method.

Step	Required time (min)
Shaping	1.50
Cleaning	0.25
Weighing	0.35
Setting in the capsule	0.40
Neutron irradiation	0.40
Measurement of radio activity	0.50
Determination of oxygen content	0.10
Total	3.50

一方従来の代表的な酸素分析である真空溶融法ならびに不活性ガス送気法での分析所要時間はいずれも、試料調整と分析操作を合わせて最低15 minかかる。空焼き時間を含めるとさらに大きくなる。分析時間のこの差は原理的な差異によるもので、このことが従来の酸素分析計が現場の作業管理に使用できない理由であつた。放射化分析法は分析の迅速性と非破壊性が最大の利点である。

4.2 分析精度

放射化分析法における繰り返し精度は3.に述べたが1回の測定におけるバラツキのCVは±5~7.5%である。一方通常の酸素分析計の精度については、学振製鋼第19委員会が行なった各社の酸素分析装置について比較した結果があるが、1回の測定における分析値のバラツキはほぼ±5~10 ppmと推定される。これらのガス分析装置においては、同一試料についての繰り返し分析が不可能なため、厳密な精度を論ずることはむずかしい。

放射化分析法では、試料は非破壊のため、連続して測定を繰り返すことが可能で、精度はかなり上げることができる。いずれにしても、放射化分析法の精度は現行の酸素分析方法に対しほぼ同程度の精度を有していると考えられる。

4.3 分析コスト

放射化分析法は現行の酸素分析装置に比し設備費は大きいが、ランニングコストではむしろ小さい。鋼中酸素放射化分析装置は中性子発生装置(イオン加速装置)と中性子遮蔽用構築物が必要であることから、現行の酸素分析装置に比し約1桁高価となつている。一方ランニングコストで大きいものは³Hターゲットの消耗である。現在³Hターゲットの交換は1000~1300定量に1回交

換しなければならないが、寿命が長く、安価なターゲットの製造が要請される。しかし現行の真空溶融酸素分析装置に必要な試料溶解用黒鉛ルツボの消耗に比較すれば、ランニングコストははるかに低い。

5. 結 言

鋼中酸素放射化分析法を用いて鉄鋼中の酸素含有量を定量し、鉄鋼生産管理に利用するための技術的な諸検討を行なった結果、次のことが明らかになつた。

(1) 鋼中酸素放射化分析法は、鋼中酸素の現場分析用として十分な迅�性と良好な精度を有する。この方法による酸素分析値と真空溶融法による分析値とは広い酸素含有量範囲においてよい一致を示す。

(2) 本法を溶鋼中の酸素含有量の管理に利用するため、溶鋼試料採取法およびそのサンプリング誤差を比較した結果、炉内直接採取法が最も信頼できるサンプリング法であると判断した。また試料表面の酸化皮膜はやはり研磨するほうがよいと考える。

放射化分析法による酸素含有量の定量は分析の迅速性に最大の特長を有し、試料採取法の改善により鉄鋼生産現場の広範な分野に今後ますます利用されうるものと考える。

終わりに、本研究を行なうに当たり、終始実験方法についてご指導いただいた東大名誉教授宗宮尚行博士、早くから本装置を製鋼技術に適用するために多大のご鞭撻を賜つた富士製鉄広畠製鉄所副所長渡辺省三氏、同研究所長内田弘氏に深甚なる謝意を表する。

また、実験に協力された広畠製鉄所分析課、製鋼部、研究所の諸氏および中央研究所の諸氏に厚く御礼申上げる。

文 献

- COLEMAN: Analyst, 87 (1962) July, p. 590
- CRAWFORD et al.: The Radio & Electronic Engineer, 26 (1963) 3, p. 251
- 藤井他: 分析化学, 13 (1964) 3, p. 249
- 藤井: 原子力工業, 10 (1964) 9, p. 11
- 藤井: 分析化学, 13 (1964) 10, p. 1054
- 藤井: 分析化学, 16 (1967) 1, p. 56
- FUJII et al.: Anal. Acta, 34 (1964) p. 146
- 志村他: 鉄と鋼, 51 (1965) 11, p. 2178
- 柳沢他: 分析化学, 15 (1966) 11, p. 1277
- 学振製鋼第19委員会編, 分析全書, 第8巻(1963)