

定量アプリケーションパッケージによる耐火物の分析

松田 渉*, 森山 孝男**

1. はじめに

耐火物は1500℃以上の高温に耐えられる素材である。その利用範囲は広く、冶金工業、化学工業、窯業、機械工業、ガラス工業等で原料の溶融処理や材料の加熱処理を行う設備の内張りに使用されている。耐火物の種類は多く、製品として予め成形、焼成されている定形耐火物、施工現場にて任意の形状に施工される粉粒体または練り土状の不定形耐火物等がある。さらに使用環境に合わせ化学的性質の異なるSiO₂、ZrO₂など酸性酸化物を主体にした酸性耐火物、MgOやCaOといった塩基性酸化物を主体とする塩基性耐火物、そのどちらにも属さない中性耐火物があり、各用途に対応している。こうした耐火物の性能を最大限に発揮するために、用途に応じた耐火物を構成する元素成分の管理を精確に行う必要がある⁽¹⁾。

蛍光X線分析は迅速さ、精確さに優れた元素分析の定量手法として知られ、耐火物分析においてJIS化されている⁽²⁾。精確な分析を行うため、耐火物では鉍物効果、粒度効果の影響を低減させるガラスビード法で行う。

リガクは波長分散型蛍光X線分析装置のZSXシリーズ（1998年～）から顧客の要望に応え、耐火物をはじめとした定量アプリケーションパッケージを他に先駆けていち早くパッケージ化した。X線分析の経験が少ないオペレーターであっても簡便にかつ高精度な定量分析が可能となったことで好評を得てきた。

今回は、酸性耐火物の珪石質の耐火物のアプリケーションパッケージを使用した分析例を紹介する。珪石質の耐火物は、600℃以上では容積変化が小さいため、加熱冷却を繰り返す作業に対して有効である。また、優れた熱間特性を持つことからコークス炉、熱風炉、ガラス溶解室といった建設炉として広く使用されている。珪石質の耐火物は焼結助剤に4～5 mass%程度のAl₂O₃やFe₂O₃等を添加する必要がある。ただしガラス溶解室で用いる場合、雰囲気中のアルカリ蒸気に侵さ

れないために低気孔率でAl₂O₃などアルカリ成分が少ないものを用いる必要があるといわれており⁽¹⁾、共存元素についても精確な分析が要求されている。

2. 試料処理

試料には、アプリケーションパッケージで使用している耐火物蛍光X線分析用標準物質珪石質JRRM 220シリーズを用いた。ガラスビード作製に関する一般的な知見に関してはリガクジャーナル等を参照されたい^{(3),(4)}。今回は耐火物JIS R 2216の手法に準じて作製した。ガラスビード作製装置はリガク製高周波ビードサンプラを使用した。1150℃で7分間の溶融を行った。ガラスビード作製では融解温度や融解時間といった作製条件をガラスビード質量検定およびガラスビードの均等性の検定を行い、評価することが精確な分析を行うために必要である。表1は耐火物標準物質JRRM221を用いたガラスビード質量検定の測定データである。るつぼ（ガラスビード作製容器）と試料、融剤および酸化剤を量り、ガラスビードを作製したのち、るつぼごと量り、ガラスビード自体の質量を求める。同じ作業を繰り返し計6個のガラスビードの質量データをまとめた。ガラスビード質量の変動係数は式(1)を用いて計算し、CV_m < 0.1を満たさなければならない。

$$CV_m = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \bar{m})^2}{6-1}} / \bar{m} \quad (1)$$

ここで、CV_m：測定条件検定ビード質量の変動係数(%)

m_i：i測定条件検定用ビードの質量(g)

m：測定条件検定用ビード質量の平均(g)

表1の測定データを式(1)で評価したところ、CV_m = 0.02でありJIS R 2216の規格を満たしていることがわ

表1. 測定条件検定用ビード質量測定値データ。

ガラスビード番号, i	1	2	3	4	5	6
質量, g	4.3953	4.3949	4.3962	4.3942	4.3945	4.3943

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

**株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX（現：品質保証部大阪管理部）

表2. ガラスビードの主要成分の均等性測定データ.

	ガラスビード番号, i	1	2	3	4	5	6	平均	σ
SiO ₂	測定値, 積算カウント	7638800	7647120	7640120	7640720	7656680	7637080	7643420	0.08050
Al ₂ O ₃	測定値, 積算カウント	1073784	1072972	1095972	1073604	1082300	1069852	1078081	0.09024

表3. 測定条件.

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO
分析線	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α
kV-mA	50-50						
1次X線フィルター	Out						
スリット	S4	S4	S2	S4	S2	S4	S4
アッテネーター	Out	Out	Out	Out	Out	Out	Out
分光素子	PETH	PETH	LiF (200)	LiF (200)	LiF (200)	LiF (200)	RX25
検出器	F-PC	F-PC	SC	F-PC	SC	F-PC	F-PC
測定時間 (sec)	40	40	40	40	40	40	40

成分	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	I [*]
分析線	K α	K α	K α	K α	L α	L α
kV-mA	50-50					
1次X線フィルター	Out					
スリット	S4	S4	S4	S2	S4	S4
アッテネーター	Out	Out	Out	Out	Out	Out
分光素子	RX25	LiF (200)	GeH	LiF (200)	GeH	LiF (200)
検出器	F-PC	F-PC	F-PC	SC	F-PC	F-PC
測定時間 (sec)	40	40	40	40	40	40

*Measuring line for iodine correction in fusion bead.

かる.

次にガラスビードの均等性の検定の例を示す. 測定したX線強度は評価できる基準値を十分に満たしている. 検定は8 mass%以上の成分に対して行う. SiO₂, Al₂O₃が8 mass%以上のJRRM221で測定を行った結果を表2に示す. X線強度は通常用いているkcps (Kiro Count Per Seconds: 単位時間当たりのカウント) をカウント (Count) に変換している.

$$\sigma = \frac{\sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{6-1}}}{\bar{Y}} \times Z \quad (2)$$

ここで, σ : 測定成分の標準偏差 [% (質量分率)]

Z : 測定成分の含有率 [% (質量分率)]

Y_i : 測定条件検定用1ビードのX線強度測定値 (カウント)

Y : 測定条件検定用ビードのX線強度測定値の平均 (カウント)

式(2)に従って表2を計算した結果, $\sigma(\text{SiO}_2) = 0.081$, $\sigma(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.009$ であった. JIS R 2216によると, 含有率が $Z > 40$ であれば $\sigma < 0.15$, $8 \leq Z \leq 40$ であれば $\sigma < 0.10$ であり, 規格は満足しており, 今回用いたガラスビード作製条件は問題ないことがわかった.

3. 測定装置及び測定条件

X線分析装置はリガク製波長分散型蛍光X線分析装置ZSX Primus IVを用いた. 測定条件を表3に示す. 測定条件は定量アプリケーションパッケージに基づいている. 耐火物のJISによれば, 精度を満足するために必要なX線計数値について記載されており, 表3の条件はそれを満たしている.

4. 検量線作成

検量線作成の標準試料は耐火物蛍光X線分析用標準物質珪石質JRRM 220シリーズ (頒布開始日: 2017年7月3日) を用いた. 作成した検量線を図1に示す.

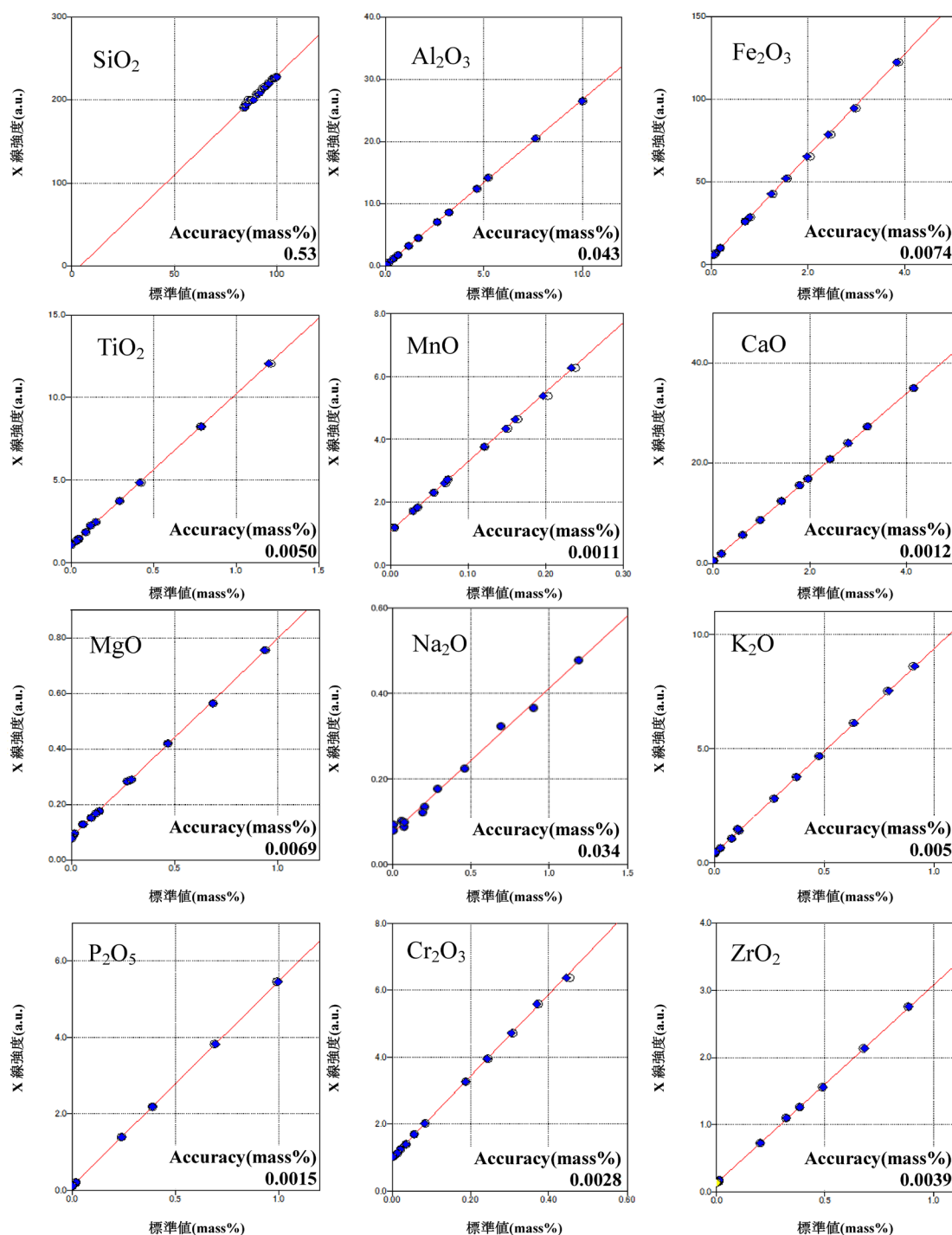


図1. 検量線図.

検量線図には精度さ (Accuracy) を記載している。

分析成分の蛍光X線強度は、自身の含有率以外にも共存元素の種類やその含有率に依存して変化を及ぼす。これは試料中で発生した蛍光X線が共存元素によって吸収や励起されるためである。これを吸収励起効果と呼び、補正することを吸収励起補正 (マトリックス補正) と呼ぶ⁽⁵⁾。補正係数は鉄鋼のJISでは個別三元法を用いて二元系と三元系標準試料を実測することにより係数を求める方法の記述がある⁽⁵⁾。また、数十点の無相関の標準試料を用いて非線形回帰法により

補正係数を求めることがあるが、この方法は標準試料の数が少ないと補正定数の信頼性が低下する。

近年では、FP法 (ファンダメンタル・パラメーター法) を用いて蛍光X線の理論強度の計算を行うことが容易となった。この理論強度を用いて補正定数を算出することが可能であり、得られた係数を理論マトリックス補正係数と呼ぶ。上記2つの方法より信頼性が高い係数が得られ、理論計算だけで補正係数を求めるこの手法が主流となりつつある⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。

ガラスビードによる希釈効果でマトリックスの影響

表4. JRRM221の単純10回繰り返し定量分析結果.

単位: mass%

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
n=1	83.30	9.931	1.574	0.041	0.149	2.797	0.674	0.405	0.265	0.014	0.022	0.007
2	83.29	9.950	1.579	0.042	0.150	2.795	0.672	0.421	0.264	0.013	0.022	0.009
3	83.30	9.965	1.577	0.041	0.150	2.789	0.675	0.406	0.265	0.014	0.021	0.009
4	83.32	9.959	1.577	0.041	0.149	2.794	0.684	0.401	0.265	0.013	0.021	0.008
5	83.35	9.970	1.576	0.041	0.150	2.795	0.688	0.426	0.264	0.014	0.021	0.008
6	83.35	9.966	1.578	0.040	0.149	2.791	0.689	0.417	0.264	0.014	0.022	0.007
7	83.36	9.945	1.578	0.042	0.149	2.792	0.684	0.401	0.264	0.014	0.021	0.008
8	83.41	9.962	1.574	0.041	0.150	2.794	0.683	0.422	0.264	0.014	0.022	0.009
9	83.27	9.961	1.574	0.041	0.149	2.789	0.683	0.419	0.264	0.014	0.021	0.009
10	83.36	9.963	1.578	0.040	0.148	2.790	0.668	0.400	0.264	0.014	0.022	0.009
平均	83.33	9.957	1.576	0.041	0.149	2.793	0.680	0.412	0.264	0.014	0.021	0.008
標準偏差	0.042	0.012	0.002	0.001	0.001	0.003	0.007	0.010	0.0003	0.0004	0.000	0.001

表5. 珪石質煉瓦 (Silica Brick: BAS314) の定量分析結果.

単位: mass%

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
定量分析値	96.4	0.75	0.48	0.19	0.004	1.80	0.05	0.08	0.02	0.006	0.07
認証値	96.2	0.77	0.53	0.19	< 0.01	1.81	0.05	0.09	—	—	—

表6. 粘土質煉瓦の分析精度.

単位: mass%

成分	含有率範囲	Low Conc.	Middle Conc.	High Conc.
	mass%	(Std.dev. [σ]/mass%)	(Std.dev. [σ]/mass%)	(Std.dev. [σ]/mass%)
SiO ₂	37–86	0.027/42	0.033/62	0.039/81
Al ₂ O ₃	6.1–49	0.014/10	0.023/28	0.03/45
Fe ₂ O ₃	0.25–4.5	0.0013/0.67	0.0023/2.4	0.0029/4
TiO ₂	0.056–3.4	0.0015/0.39	0.0028/1.7	0.0037/3
MnO	0.008–0.37	0.00048/0.044	0.00077/0.19	0.00096/0.33
CaO	0.11–2.8	0.0015/0.38	0.0027/1.5	0.0034/2.5
MgO	0.084–3.1	0.0054/0.39	0.0098/1.6	0.013/2.8
Na ₂ O	0.072–3.2	0.0096/0.39	0.017/1.6	0.023/2.9
K ₂ O	0.23–3.1	0.0016/0.52	0.0027/1.7	0.0035/2.8
P ₂ O ₅	0.046–4.9	0.0022/0.53	0.0046/2.5	0.0061/4.4
Cr ₂ O ₃	0.01–1.3	0.00099/0.14	0.0018/0.64	0.0025/1.2
ZrO ₂	0.023–1.1	0.0016/0.13	0.003/0.57	0.0039/1
SiO ₂ (高感度RX4)	37–86	0.018/42	0.022/62	0.026/81
MgO (高感度RX35)	0.084–3.1	0.0032/0.39	0.0055/1.6	0.0072/2.8
Na ₂ O (高感度RX35)	0.072–3.2	0.0056/0.39	0.0093/1.6	0.012/2.9

は低減しているがさらに検量線の精確さを向上させるため、上記の理論マトリックス補正係数を用いて検量線を作成し、精確さの高い検量線が得られた。

5. 定量結果

測定精度の確認のため、JRRM221に対し単純10回繰り返し定量分析を行なった結果を表4に示す。良好な繰り返し精度が得られている。

未知試料の定量分析例として、珪石質煉瓦標準物質 (Silica Brick: BAS314) の定量分析結果を表5に示す。

定量分析値と標準値と良く一致しており、定量アプリケーションパッケージが有用であることが分かった。

6. まとめ

今回、耐火物の珪石質のみであるが定量アプリケーションパッケージを紹介した。定量アプリケーション

表7. クロム・マグネシア質煉瓦の分析精度.

単位: mass%

成分	含有率範囲	Low Conc.	Middle Conc.	High Conc.
	mass%	(Std.dev. [σ]/mass%)	(Std.dev. [σ]/mass%)	(Std.dev. [σ]/mass%)
SiO ₂	0.93–11	0.0092/1.9	0.016/5.7	0.021/9.6
Al ₂ O ₃	2.9–29	0.015/5.6	0.025/16	0.033/27
Fe ₂ O ₃	1–27	0.004/3.6	0.0079/14	0.011/24
TiO ₂	0.006–1.2	0.0016/0.13	0.0025/0.61	0.0032/1.1
MnO	0.006–0.18	0.00052/0.023	0.00068/0.091	0.00081/0.16
CaO	0.071–4.1	0.0023/0.47	0.0043/2.1	0.0056/3.7
MgO	11–88	0.045/18	0.075/49	0.096/80
Cr ₂ O ₃	2.8–52	0.0083/7.8	0.017/28	0.022/47
SiO ₂ (高感度RX4)	0.93–11	0.0064/1.9	0.011/5.7	0.014/9.6
MgO (高感度RX35)	11–88	0.026/18	0.042/49	0.054/80

試料: 融剤=1:20

パッケージにより, 簡便にかつ高精度に定量分析が行えることを示した.

最後に, 代表的な酸性耐火物の粘土質煉瓦及び塩基性耐火物のクロム・マグネシア質煉瓦の測定精度を表6, 表7にそれぞれ示す. 精度表には, 高感度の分光素子RX35 (Na, Mg用) およびRX4 (Si用) を用いたときの精度も加えた.

耐火物試料の定量アプリケーションパッケージ化は進んでおり, 多くの産業分野に不可欠な耐火物の元素分析に貢献できると考えている. また, 最近では標準物質を使用しないデータベースでセットアップできるブリアプリケーションパッケージも開発しており, 各種酸化物試料に対応したOXIDE-FB-PAKを製品化している⁽⁹⁾. 今後もユーザーが, より手軽に精確な定量分析ができるようアプリケーションパッケージを開発する予定である.

参 考 文 献

- (1) 耐火物技術協会: 耐火物手帳, 東京, (2015), 2–131.
- (2) JIS R 2216: 2005, 耐火物製品の蛍光X線分析法.
- (3) 渡辺 充: リガクジャーナル, **45** (2014), No. 2, 19–24.
- (4) 渡辺 充: リガクジャーナル, **46** (2015), No. 1, 14–18.
- (5) 高原晃里: X線分光法, 辻 幸一, 村松康司編, (2018), 79–83.
- (6) JIS G 1256: 2013, 鉄及び鋼—蛍光X線分析法.
- (7) 日本鉄鋼協会: 鉄鋼の工業用X線分析法, (1973), 132–156.
- (8) T. Shiraiwa and N. Fujino: *Japanese Journal of Applied Physics*, **5** (1966), 886–899.
- (9) 高原晃里: X線分析の進歩, **47** (2016), 271–277.