

真空形直読式発光分光分析装置
による高合金鋼の分析

Determination of High-alloy Steel with Vacuum Direct-reading Spectrometer

宮原 和男* 二岡 良一*
Kazuo Miyahara Ryôichi Futaoka

要 旨

鉄鋼分析の合理化を目的として設置した直読式発光分光分析装置について実用化のための検討実験を行ない、各種の合金工具鋼、ステンレス鋼、高速度鋼について定量条件を確立した。
使用した装置は曲率半径2 mの回折格子分光器を主体とする真空形直読式発光分光分析装置で、発光条件はMultisource回路の低圧コンデンサ放電で、各鋼種についてS/N比および測光精度のすぐれた6 μ F, 50 μ H, 5 Ω の条件である。
実用化に当たり、測光精度はすぐれても試料調製法、装置の安定性、検量法などに分析精度を左右する問題のあることを知った。

1. 緒 言

直読式発光分光分析装置による分析は、湿式化学分析法に比較し所要時間の短縮または経費の節減ができ、製品成分の均斉性の向上、直接材料費の節減など生産性に資するところ大であるが、物理的手段による比較分析法であるために測光精度はよくても精度の維持、正確度の向上のためには試料の特性、装置の安定性、検量法などに多くの問題点がある。
試料調製条件と分析値の関係、熱処理条件と分析値の関係を整理するとともに試料の特性、装置の安定性、検量法などの問題点について報告する。

2. 分 析 条 件

発光分析では回路定数などの発光条件の選定のみでなく、日常分析で厳密に規制すべき因子を摘出して分析のための最適条件を標準

化しておくことが精度を向上するための不可欠な条件である。分析試料の採取法、研磨法、放電方法などがこれに該当する。

各因子の主効果が検出できるようH_{2,36}直交配列表⁽¹⁾に表1に示すような因子と水準をわりつけ2回宛放電し記録計読みを特性値として分散分析を行なった。供試料はSUS27とSKH3でそれぞれ同一スプーンに炉内溶湯を金型およびシェルケースに採用し、水冷後切断して切断試料のT部(切断面)、B部(定盤接触面)を分析に供した。分散分析の結果、表2の項目で有意差が認められた。条件をい

表1 要因と水準のわりつけ (H_{2,36}表)

(列) 要因 水準	(11)	(12)	(14)	(15)
	研磨紙粒度	試料放電方向	試料採取鑄型	試料放電位置
0	AA60#	研磨面に対して 水平	金型(銅定盤)	定盤接触面を 研磨後
1	AA80#	直 角	シェルケース (銅定盤)	試料切断面を 研磨後

分 析 表
SKH3のC

	変 動	自由度	不 偏 分 散	分 散 比
全変動	9.50	15		
(11)	0	2	—	—
(12)	0	2	—	—
(14)	0	2	—	—
(15)	8.0	2	4.00	18.7**
級 間	1.5	7	0.214	

SKH3のCr

	変 動	自由度	不 偏 分 散	分 散 比
全変動	46.875	15		
(11)	0.125	2	0.0625	0.027
(12)	1.125	2	0.5625	0.241
(14)	1.125	2	0.5625	0.241
(15)	28.125	2	14.0625	6.02*
級 間	16.375	7	2.34	

SKH3のV

	変 動	自由度	不 偏 分 散	分 散 比
全変動	8.875	15		
(11)	1.125	2	0.5625	2.86
(12)	0.125	2	0.0625	0.32
(14)	0.125	2	0.0625	0.32
(15)	6.125	2	3.0625	15.65**
級 間	1.375	7	0.196	

表2 分 散

SUS27のC

	変 動	自由度	不 偏 分 散	分 散 比
全変動	1.875	15		
(11)	1.125	2	0.5625	10.50**
(12)	0.125	2	0.0625	1.16
(14)	0.125	2	0.0625	1.16
(15)	0.125	2	0.0625	1.16
級 間	0.375	7	0.0536	

SUS27のSi

	変 動	自由度	不 偏 分 散	分 散 比
全変動	9.50	15		
(11)	0	2	—	—
(12)	8.0	2	4.00	18.7**
(14)	0	2	—	—
(15)	0	2	—	—
級 間	1.5	7	0.214	

SUS27のP

	変 動	自由度	不 偏 分 散	分 散 比
全変動	4.00	15		
(11)	0	2	—	—
(12)	0.5	2	0.25	1.75
(14)	2.0	2	1.00	6.97*
(15)	0.5	2	0.25	1.75
級 間	1.0	7	0.143	

* $F_{7^2}(0.05)=4.74$ ** $F_{7^2}(0.01)=9.55$

* 日立金属株式会社安来工場

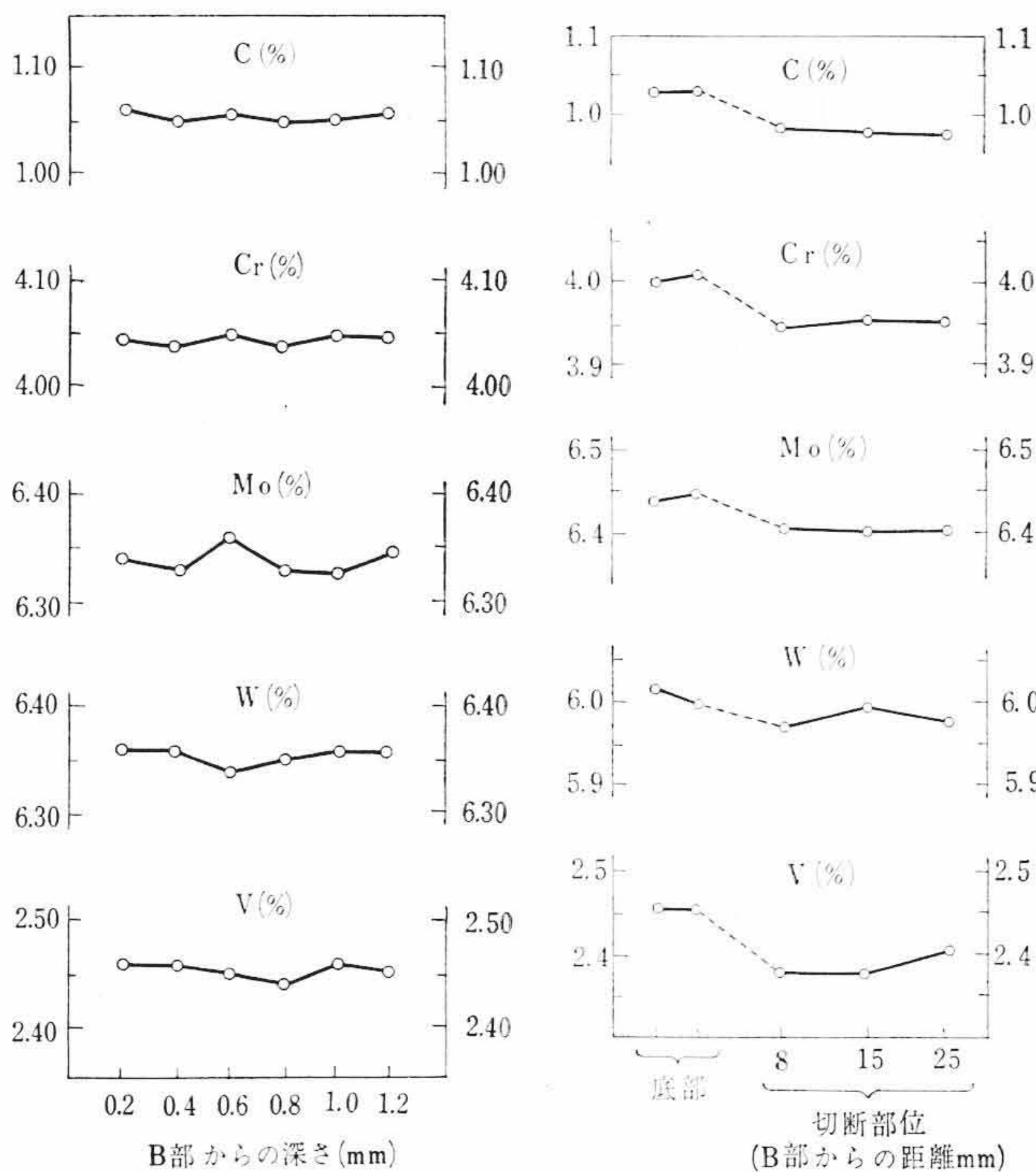


図1 底部付近の分析値

図2 切断部と底部の比較

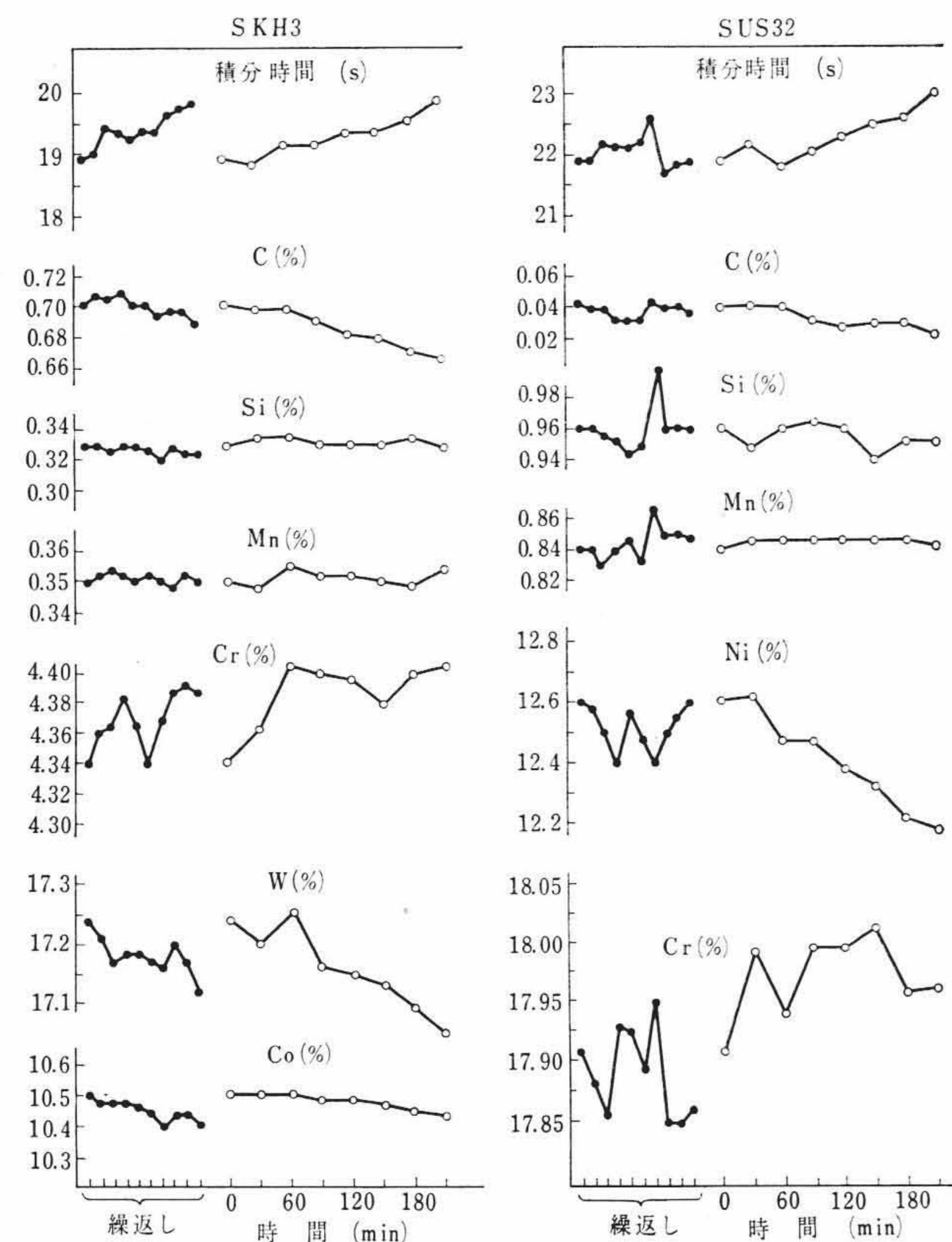


図3 分析値の経時変化

いずれか一方に規制するために研磨紙粒度と試料放電方向については、2水準の強度と再現性の比較で、粒度AA60#研磨、研磨面を放電方向に直角に設定することにした。試料採取には凝固時のガス抜きが良好でピンホールの生成を抑え比較的良好な試料の得やすいシェルケースを自家製、使用することにした。放電位置については高合金鋼の場合特に冶金組織のうえで問題が考えられたが、定盤接触面付近での分析値変化は高速度鋼の例で図1のようにほとんど無視し得る程度であること、図2に示すように切断した部分の分析値

表3 分析条件

試料	シェルケース（銅定盤）にスプーンくみ取採取 底部急冷面を46#と石研磨後60#エメリー仕上	
発光条件	発光種別	Multisource（低圧蓄電放電）
	回路定数	6 μ F, 50 μ H, 5 Ω , 1,000 V
	試料極性	負
	対電極	6.2 mm ϕ , 90°C one 銀
分光器真空度	火花間隙	6 mm
	分光器真空度	0~10 μ Hg
発光部雰囲気 (Ar)	放電時間	予備20秒 積分15~20秒
	放電時間	予備20秒 積分15~20秒
付帯条件	集光レンズ	週1回清拭または交換
	同上保護板	1 shift 1回清拭
	対電極	1 shift 2回成形
	研磨紙	40~60 面研磨ごとに交換

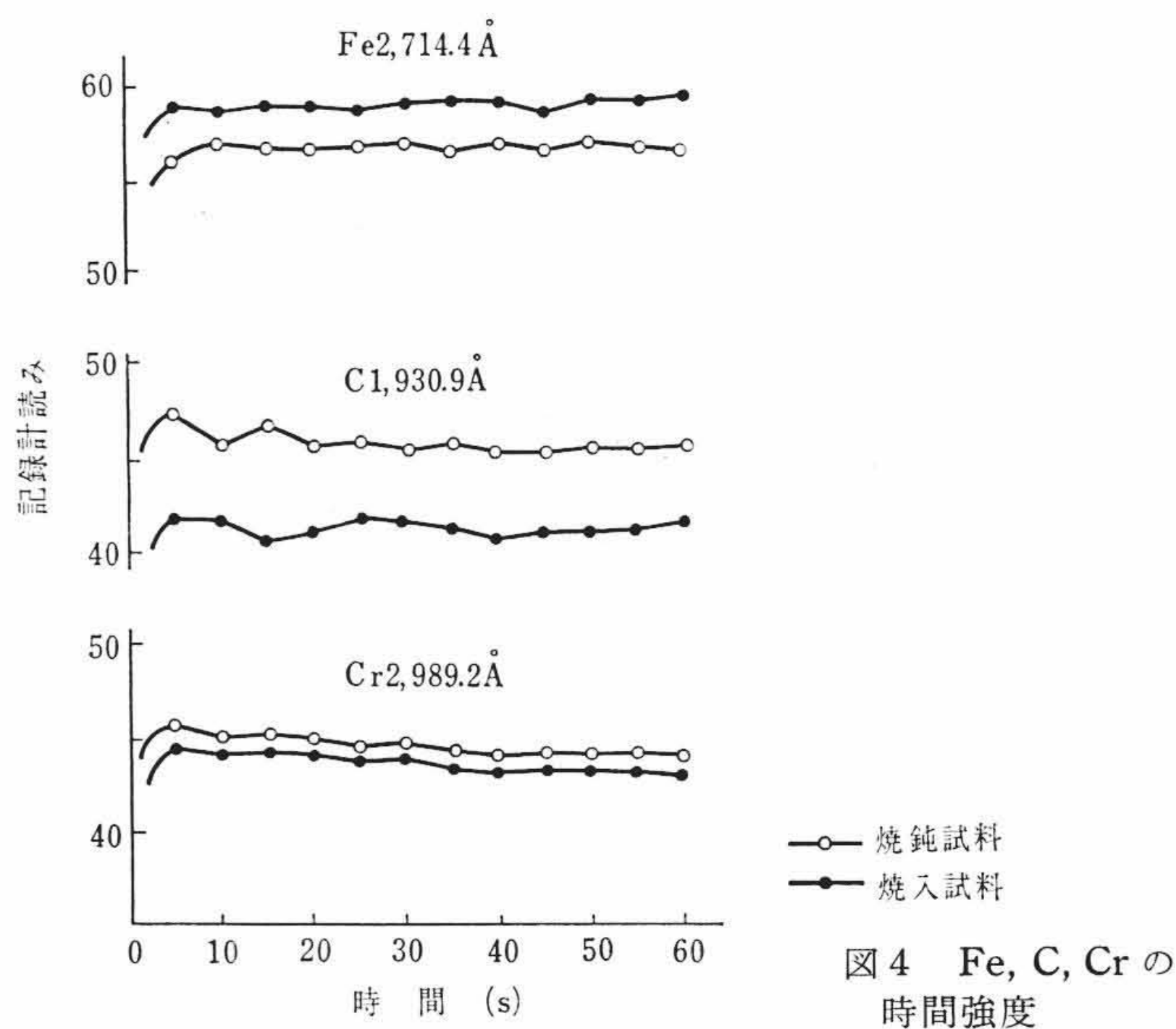


図4 Fe, C, Cr の時間強度

はどの部分でも熱効果を受けて0.5 mm程度まで低値を示した。そこで作業性も考慮して定盤接触面をそのまま研磨して分析に供することを作業規準とした。

次に分析値の経時変化の問題について考える。経時変化を一定時間間隔での分析値の動向でみると図3のように、C, W, Niなどは積分時間が長くなるとともに低値を示すが、比較的安定した傾向であるので変動の原因は測光系の安定性による経時変化と考えるより装置全体の状態、すなわち装置の安定性、放電履歴による総合的影響と考えられた。集光部の集光レンズ、同石英保護板の耐用回数、対電極、研磨紙の耐用度について繰返し実験で、影響の程度を各要因独立に検討し最終的に表3の分析条件を決定した。実際作業に当たっては標準試料で積分時間を主として監視し、標準に対して5(%)以上長くなった時点で各条件を更新し装置の再標準化を行なうことを原則とした。

3. 熱処理と分析値

鉄鋼中のC分析について試料の冶金学的履歴による影響はすでに指摘されているところで、川村⁽²⁾、萩原⁽³⁾氏は焼鈍試料、パーライトの発達した試料ではCスペクトル強度が強く表われることをのべている。著者らの2(%)C~13(%)Crの試料について熱処理と分析値の関係をみた実験でも積分時間およびC, Crで強度の有意差が認められ、試料分析面での炭化物の挙動と励起現象の間に密接な関係があるものと考えられた。Fe, C, Crのスペクトル線の時間強度を焼鈍試料と焼入試料について比較すると図4のとおりで、C, Cr

で焼鈍試料の線強度がより強いことは、炭化物が熱処理の条件により分析表面でどのような挙動を示すかということと結びつけて考えられる。したがって炭化物形成元素を多種多量に含有する高速度鋼の分析では、試料の冶金学的特性が分析値に影響すると考えなければならない。代表的な鋼種試料について表4の条件で熱処理を行ない分析した結果、Si, Mn, P, S, Ni, Co, Cuでは分析値に差は表われなかったがC, Cr, Mo, W, Vでは図5のような結果を得た。いずれも焼入試料で低値を示した。Cを除いては分析誤差として許容し得る程度と考えられるが、個々の分析が試料の特性によって誤った結果を得ないように特にCの分析では留意しなければならない。JIS⁽⁴⁾でも標準試料と分析試料の組成および冶金学的履歴がよく近似していなければならないと規制しており、標準法にかなう状態で分析するようにしなければならない。

4. 検量法の問題

検量線の作製にあたり、共存元素の影響、内標準元素量の影響をどのように補正するかは、試料の冶金学的特性の相異、均質性、装置の管理方法の適否などとともに正確度を左右する大きな要因である。共存元素の影響は、分析スペクトル線の近傍に共存元素のスペクトル線があり、十分に分散されず重複して出口スリットに入射する場合、特定の元素の共存、その含有量の大幅な変化で試料の励起状況が変化し、同一含有量でも内標準元素との強度比が異なって表われる場合などがある。使用したスペクトル線を表5に示す。影響の確認されたものは表6のとおりであった。たとえば、高速度鋼のCr分析にあたりVが2(%)を越える場合、Cr, V以外の成分組成の近似した試料でも低Vの試料と検量線が一致しない(図6)。また、高Cr試料の分析でC含有量によってCrの検量線が層別される(図7)。いずれの場合にも類別した検量線単位に含有量と、その程度を確認し、記録計読みまたは読みとった分析値を補正することにした。

内標準元素含有量の大幅に変わる場合も、特にステンレス鋼の炉前分析などでは補正法によって正確度が大きく左右される。Fe量補正に逐次近似法⁽⁵⁾やSum corrector法⁽⁶⁾があるが、実際には第3元

表4 試料の熱処理温度

焼 鈍	No.	SKH 9	SKH 3
		温度(°C)	温度(°C)
焼 入	No. 1	850°C	850°C
	No. 2	1,220°C	1,290°C
焼 戻	No. 3	500°C	500°C
	No. 4	550°C	550°C
	No. 5	600°C	600°C
	No. 6	750°C	750°C

表5 使用したスペクトル線

元 素	波 長 (Å)		元 素	波 長 (Å)	
Fe	2,714.4	内標準用	Mo	2,775.4	
C	1,930.9		W	2,204.5	
Si	2,516.1		V	3,110.7	
Mn	2,933.1		Co	2,580.3	
P	1,774.9		Cu	2,136.0	
S	1,807.4		Sn	1,899.9	
Ni	2,316.0	低濃度用	Ti	3,372.8	
	2,277.3	高濃度用	Al	3,082.2	
Cr	2,677.2	低濃度用			
	2,989.2	高濃度用			

表6 共存元素の影響

鋼 類 影響元素	合金工具鋼	ステンレス鋼, 耐熱鋼, 高Crダイス鋼		高速度鋼
		Cr 系	Ni Cr 系	
C		Mn, S, Cr, Ho, W, Co		
Mn			Cr	
S	Mn	C, Mn, Cr	C, Si, Mn, P, Ni, Cr, Mo	Mn
Cr	Al			
W	P, Si	P, Si	P, Si	
V	Si, Cr	Si, Cr		Cr
Cu	P	P	P	P
Al	C, Si, W	C	C	
Ti			Si, P, Ni, Cr, Cu	

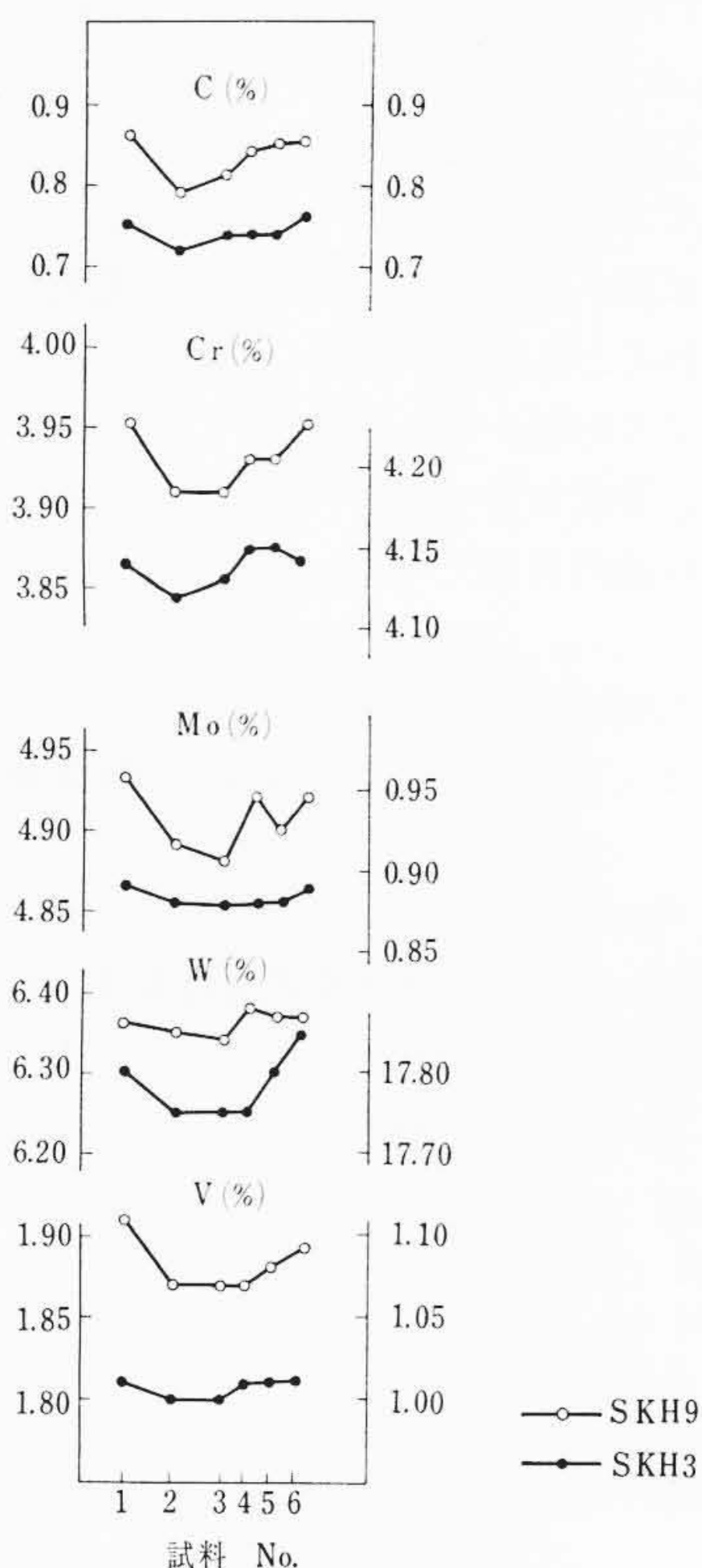


図5 熱処理と分析値

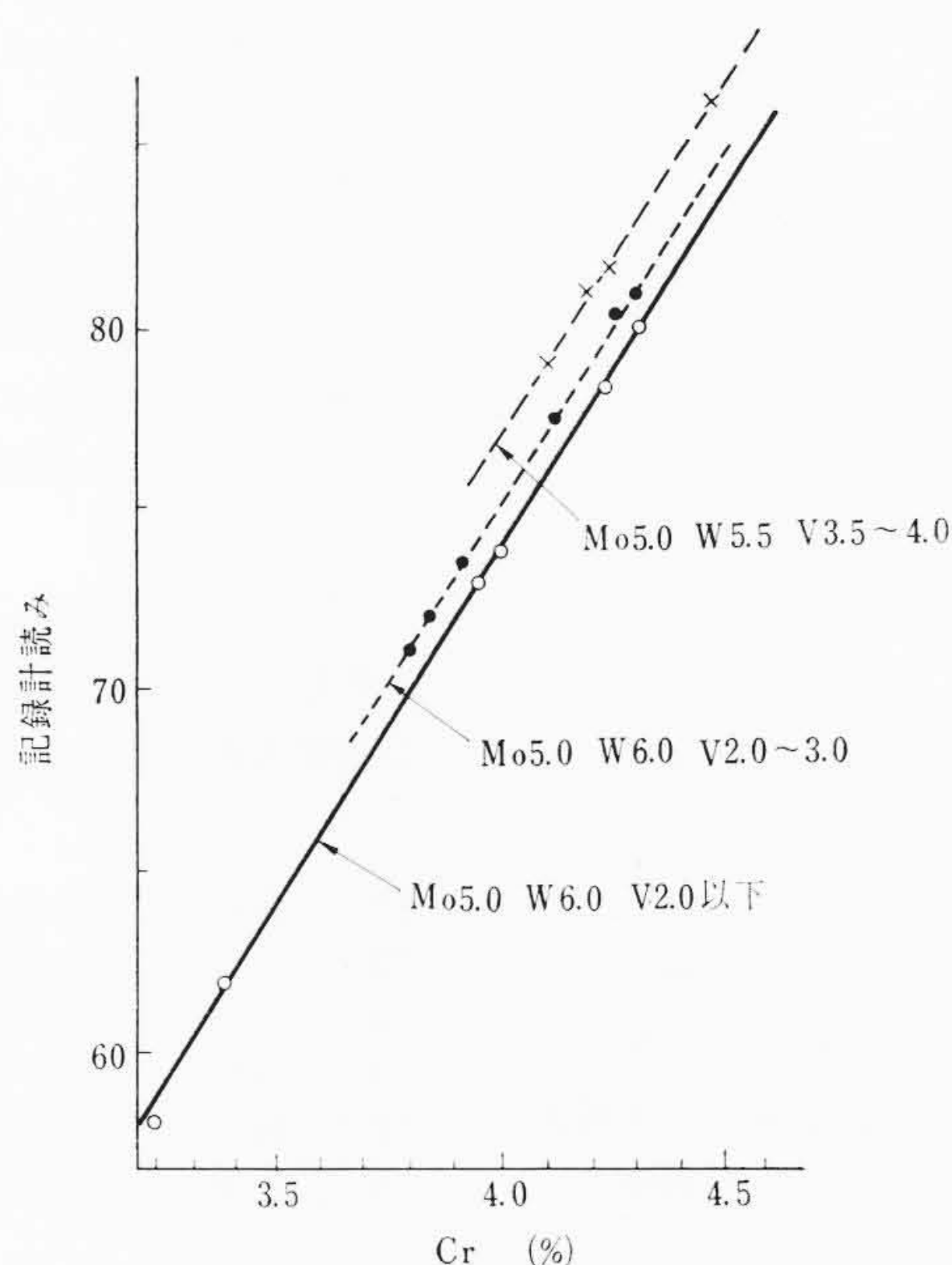


図6 Cr検量線とV(%)の関係

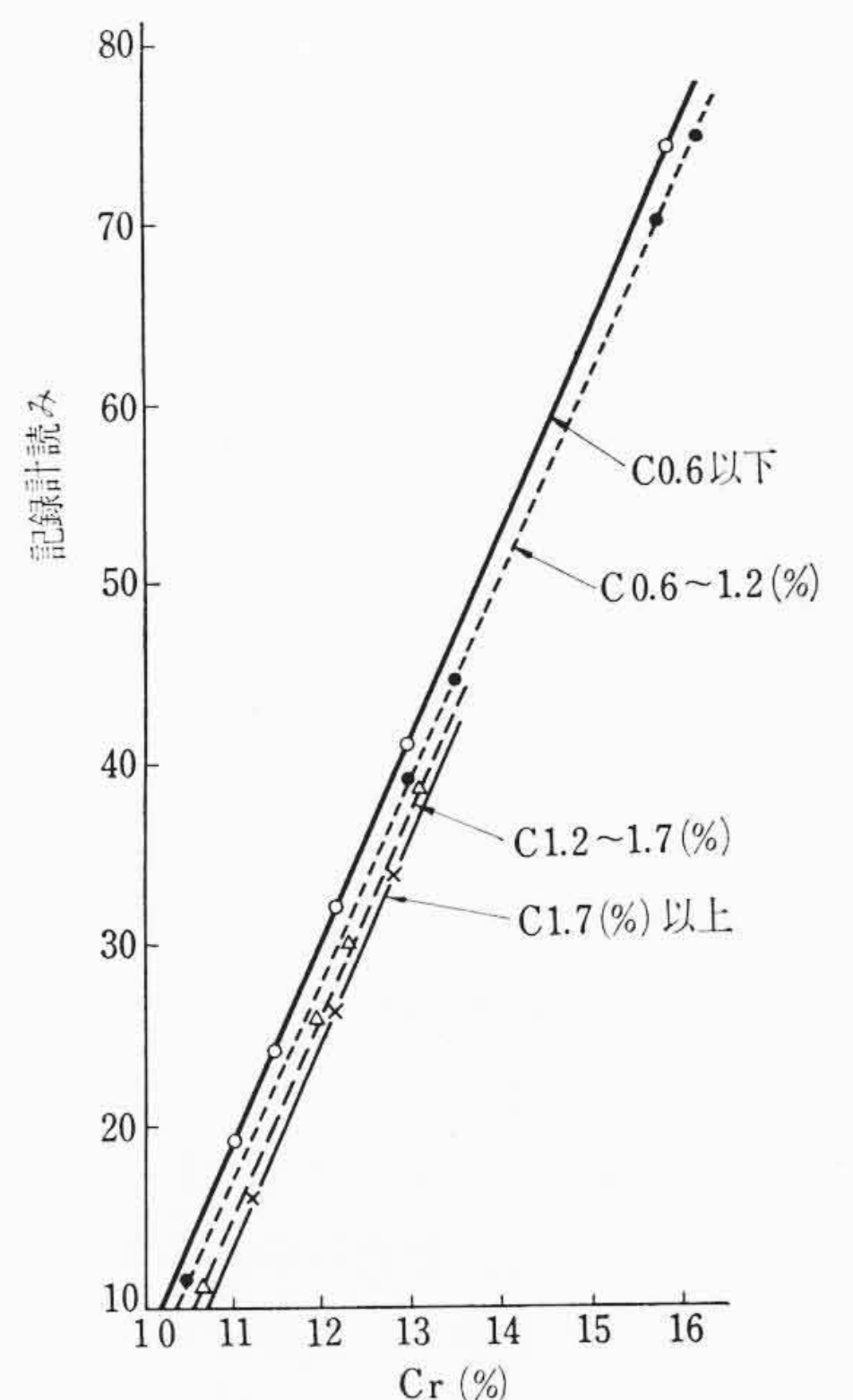


図7 Cr検量線とC(%)の関係

表 7 正 確 度 の 一 例 (%)

鋼 種		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Co	Cu
SNC2	$\bar{V}$	0.30	0.30	0.55	0.020	0.009	2.60	0.78	0.05				0.14
	σ_{sc}	0.011	0.017	0.015	0.0018	0.0018	0.041	0.019	0.009				0.009
SKD61	$\bar{V}$	0.39	0.98	0.43	0.018	0.006	0.10	4.97	1.28		0.72		0.09
	σ_{sc}	0.009	0.019	0.014	0.0015	0.0008	0.007	0.063	0.023		0.012		0.005
SUS22	$\bar{V}$	0.15	0.52	0.81	0.022	0.011	0.30	12.30					0.20
	σ_{sc}	0.009	0.017	0.017	0.0007	0.0016	0.009	0.135					0.006
SUS27	$\bar{V}$	0.07	0.65	1.75	0.032	0.012	9.65	18.65					0.30
	σ_{sc}	0.007	0.026	0.031	0.0018	0.0021	0.136	0.132					0.006
SUS32	$\bar{V}$	0.03	0.55	1.65	0.030	0.010	12.15	17.10	2.65				0.28
	σ_{sc}	0.007	0.014	0.038	0.0016	0.0011	0.160	0.105	0.025				0.005
SKH9	$\bar{V}$	0.85	0.27	0.36	0.016	0.006	0.05	4.00	5.15	6.50	1.88	0.50	0.09
	σ_{sc}	0.022	0.014	0.009	0.0013	0.0007	0.008	0.041	0.050	0.084	0.027	0.009	0.004
SKH3	$\bar{V}$	0.79	0.28	0.35	0.015	0.005	0.05	3.98	0.65	17.76	0.98	4.89	0.09
	σ_{sc}	0.019	0.008	0.012	0.0015	0.0011	0.007	0.042	0.018	0.164	0.023	0.055	0.002

$\bar{V}$: 分析値平均
 σ_{sc} : 化学分析からの偏りの標準偏差
 di = 発光分析値 - 化学分析値
 $K=30$ (試料数)

$$\sigma_{sc} = \sqrt{\frac{\sum (di - \bar{di})^2}{K-1}}$$

素の影響の表われ方が大きく、共存元素の影響と錯綜して補正が複雑になり、検量線の層別は避けられず、いたずらに作業を煩雑にし検量過誤の原因になるので、まず鋼種を類別して層別検量線を作り、Fe 量を変化させる主元素の量によって間接的に被検元素の Fe 量補正を行なうことにした。一般にある元素 A を定量する場合、記録計に表われる測定値 R_A は内標準法であるから A 元素の濃度 C_A と、内標準元素量 C_{Fe} との関数関係は

$$R_A = f(C_A / C_{Fe})$$

であらわされる。ここで C_{Fe} は A 以外の元素の量 $C_B, C_C, C_D, \dots$ から

$$C_{Fe} = 100 - (C_A + C_B + C_C + \dots)$$

であるから

$$R_A = f(C_A / 100 - C_A - C_B - C_C - \dots)$$

となる。Cr 系ステンレス鋼の Cr 分析について考えると

$$R_{Cr} = f\{C_{Cr} / 100 - C_{Cr} - \sum C_n\}$$

で、この場合 Cr と Fe 以外の含有量は低いので、変化の程度は 100 (%) に比べて非常に少ないから

$$100 - \sum C_n = K \text{ (一定)}$$

$$R_{Cr} = f\{C_{Cr} / K - C_{Cr}\}$$

となり、この場合は C_{Cr} だけで R_{Cr} はきまってくる。したがって

$$R_{Cr} = FC_{Cr}$$

の関数の形を求めておけば R_{Cr} を測定することで Cr を定量することができる。しかし低含有量元素の場合は分析元素の量だけでは測定量は定まらず

$$R_A = f\{C_A / 100 - C_{Cr} - C_A - C_{etc}\}$$

$$R_A = f\{C_A / K - C_{Cr} - C_A\}$$

となり、Cr の変動の大きいことを前提とすると、 R_A は C_A および C_{Cr} によって定まってくるものであり、 R_A が測定されても Cr が定量された後ではじめて元素 A の定量が可能になる。したがって Cr 量を通して Fe 量の補正をしなければならないことになる。

最後に、正確度について代表的鋼種の化学分析値からの偏りは標準偏差で表 7 に示すとおりである。この値は化学分析および発光分析双方の分析者、分析日による変動、試料特性による偏り、単純測定誤差などの累積された結果であることを考えると十分な精度で、

従来の化学分析法を代行できると考えられる。

5. 結 言

真空形直読式発光分光分析装置による高合金鋼の分析について検討し、次の結論を得た。

- (1) 試料の調製は、シェルケース(銅定盤)にスプーンくみ取採取、水冷後底部をと石研磨、60# エメリーソーで仕上研磨し、研磨面条こんの向きが集光レンズ光軸に直角になるように設定することにした。
- (2) 発光条件は 6 μ F, 5 Ω , 50 μ H のやや振動的放電で、アルゴンガスは 10 秒間の予備置換を含め 15 l / min である。
- (3) 装置の較正 (Standardization) は、週 1 回の集光レンズの交換、各交替番ごとの対電極および集光レンズ保護板の交換、約 50 試料ごとの研磨紙の更新をしたうえで、積分時間の変化を指標として行なうことにした。
- (4) 冶金学的履歴を異にする場合、スペクトル線の励起過程に影響を及ぼし分析値に差ができる。その程度は発光条件に固有のものと考えられるが、鋼種や元素の種類およびその量で異なり、C に対する影響が最も大きい。
- (5) 近接妨害スペクトル、励起効果などの共存元素の影響は、検量線の層別、または読取値補正によってほとんど補償することができる。
- (6) 内標準元素含有量の大幅に変化する場合は、主として変化させる主元素の量によって間接的に被検元素の Fe 量補正を行なう。
- (7) 化学分析値に対する一致性は良好である。

終わりに臨み、種々ご助言賜わった日立金属株式会社安来工場冶金研究所新持副所長、一安主任研究員に深甚なる謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) 島田： 直交配列の話 (昭 36 日本規格協会)
- (2) 川村ほか： 富士鉄技報 (昭 39-12)
- (3) 萩原ほか： 鉄と鋼 (昭 40-4)
- (4) JIS： G1203-1963
- (5) 島津： 工業物理学講座物理分析編 (日刊工業新聞社)
- (6) 大藤： 日本金属学会誌 (昭 36-12)