

Fig. 2 The relation between the decarburization and the quantities of black residues of steels annealed in  $H_2$ -gas.

Table. 2 の如くなり、これを図示すれば Fig. 2 の如くなる。

この場合 1350°C の方が 1000°C に比して脱炭を多く受けなかつたにも拘らず黒色残渣量は少しだけ多く減少した。

\* Table 1. の硫酸法 (2) の黒色残渣量が硫酸法 (1) より少いのは空気中の酸素の酸化を受けなかつた事による。従つて硫酸法 (1) のものは既に暗赤色迄に酸化が進んでいるものもあり空気中での露出時間が長いので 3 価の鉄の生成の増量も考えられ、事実硫酸法 (2) でも述べた如く硫酸法 (1) の方が少いのである。

### III. 結 言

1. 黒色残渣量は Rod の脱炭と共に減少した。また 1350°C の焼鈍の方が 1000°C の方より多く減少した。
2.  $H_2$  焼鈍 Rod の上層部、中間層部、中心部の何れも黒色残渣量並びに炭素量には大きな差はなかつた。
3. Rod は水素焼鈍した方が黒色残渣の析出量がスエーデン材のそれに少しだけ近ずいた。
4. 水素焼鈍 Rod 鋼片より得られた黒色残渣の化学成分についても調べた。

### 文 献

- 1) 木内: 鉄と鋼 38 年 第 9 号 44~49.
- 2) 木内: 鉄と鋼 39 年 第 2 号 123~128.
- 3) 木内: 鉄と鋼 38 年 第 10 号 187~188.
- 4) 木内: 鉄と鋼 40 年 第 2 号 120~125.
- 5) 持田: 鉄と鋼 27 年 第 4 号 260~266.

## (85) 分光分析の精度向上について (I)

(熔鋼試料)

### On the Elevation of Accuracy for Spectrographic Analysis

(Samples of Molten steel)

Takanori Suzuki et alius.

株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究課

前川 静 弥

○鈴木 孝 範

### I. 緒 言

定量分光分析の鉄鋼への応用は中型分光器より大型或いはカントメーターに移行しつつある。中型は大型或いはカントメーターに比し、分解能、分散度ともに小さく鉄鋼の様に複雑な輝線を示すものにおいては、若干の影響がありその分析条件に制約を受けることがある。また試料の採取、調製、発光条件、乾板の品質、およびその処理方法更に測光時の誤差等精度を左右する因子が存在し、化学分析に比し巨大誤差の頻度も多く信頼性に欠ける傾向がある。従つて分光分析は日常作業分析に適用されているが、対外的な検定分析、或いは審判分析等に使用されることなく、社内における Check analysis の域を脱していない。然し分光分析は化学分析に比して経済的で少人数にて大量の試料を処理でき、乾板の保存により再測定が常に可能であり種々有効な点があることは衆知の通りで、これが広範囲に亘り活用されるためには、分析精度の向上を図り信頼性を増すことがまず必要である。筆者等が現在行つている分光分析は Pin 試料と平面試料との 2 種であるが、Pin 試料に Si および Mn の巨大誤差を生ずることが多くその原因追及のため試料採取法の再検討を実施した。その結果 Pin 試料は母材の分析値と必ずしも一致せず、一方平面試料採取用金型を一部改良することによつて実用的で然も Pin 試料に優ることが判つたのでその結果の概要を取纏めて報告する。

### II. 検 索 実 験

#### (1) Pin 試料の分光精度

日常作業分析として熔鋼試料を化学分析と平行して Pin 試料によつて分光分析を行つているが、そのうちある区間の Si、および Mn の分光値について化学分析値を正値として偏差率を求めた結果、Si 6.56%、Mn 5.32%、でその相関図を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。

回歸線より J.I.S. による化学分析の許容差の線を引くと、Si 約 40%, Mn 約 30% が範囲外となり安定な定量値とはいえない。

分光分析を操作上から大別すると、試料の採取並びに調製と、撮影および測定との段階となる。このうち撮影と測定操作はある程度迄人為的に監視ができ、また再三検討を行ってきたので今回は Pin 試料採取法について再検討を行った。

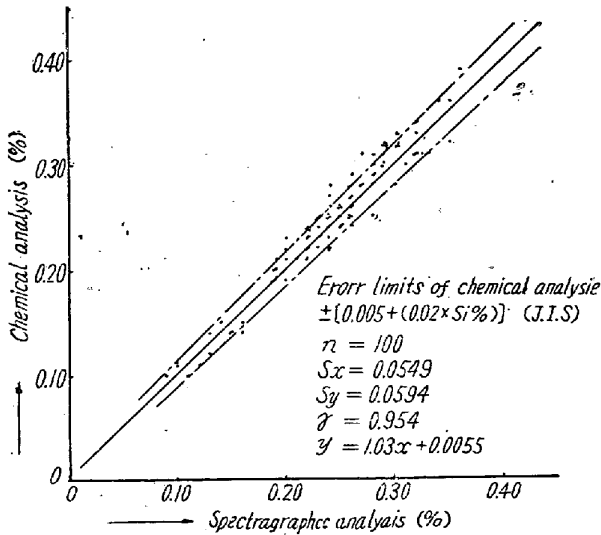


Fig. 1 Correlation of Si in carbon steel

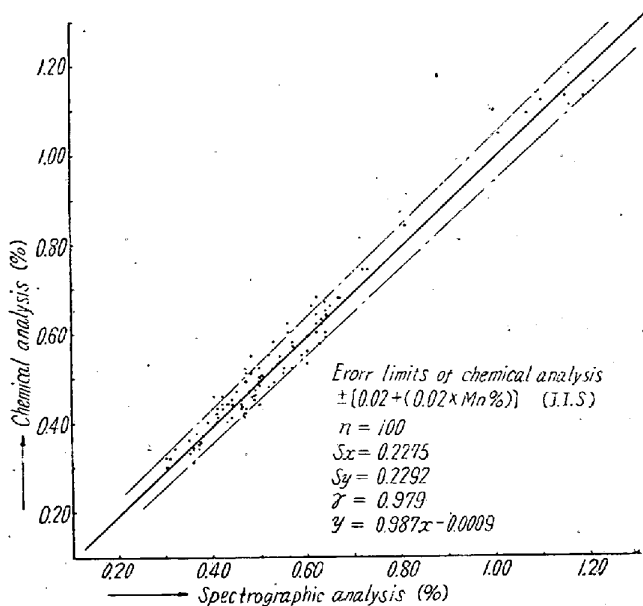
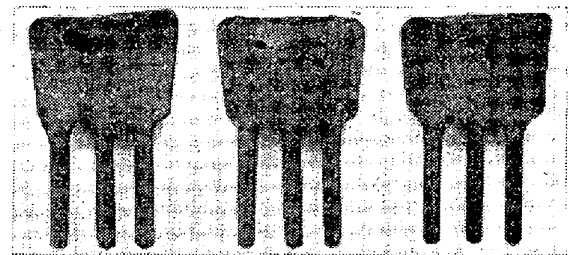


Fig. 2 Correlation of Mn in carbon steel

(2) Pin 試料塊の肉眼的観察

Pin 試料塊の気泡、パイプ、亀裂、内部の不健全性介在物、偏析等を肉眼的に観察する目的で酸性平炉、塩基性平炉、および塩基性電気炉の炭素鋼についてサルファ

ープリント並びにマクロ腐蝕を行った。サルファープリントにおいては金型による小鑄塊なので特異な点は認められなかったが、マクロ腐蝕では写真の如く 3 鋼種共脚部に気泡、パイプ、亀裂等が多く塩基性平炉および電気炉鋼においては脚部および本体に続く漏斗状の部分の随所に多くの異状磨痕を生じ、大きいものでは 3mm 径程度のものもあつた。なお脚部の気泡やパイプがグラインダー若しくはペーパー仕上げによつて表われるか否かについて、研磨表面の良好なものを放電しその放電痕を調査したが 10:1 の割合で不良なものを発見した。然し放電痕の不良なものが必ずしも分析値に変動がある訳ではないが誤差の確率が多い。



A.O.H. Steel B.O.H. Steel B.H.E. Steel  
Macro-etch. of samples by the pin type mold

(3) Pin 試料塊の偏析試験

マクロ腐蝕面を軽く研磨し試料平面の分析箇所を 1mmφ の凹状ポンチを打刻、凹部にパラフィン塗布し純亜鉛を対極として放電した。即ち凹状のポンチによつて放電面積を規正し火花を安定せしめる。この際標準試料も同様の放電法を行った。なお分析諸条件中予備放電時間 60 秒、露出時間 120 秒の他は総て Pin 法の諸条件に準じた。定量結果は脚部および漏斗状の部分において分析値の変動があり、マクロ腐蝕試験で現われた不健全部と何等かの関連性がある様である。

(4) 平面試料塊の肉眼的観察並びに偏析試験

Pin 試料塊において急冷部分に不健全部の多い事実より、急冷を避け常に一定量の試料光を得、しかも現場作業に適する如く種々検討を行い Fig. 3 (図省略会場で掲示) に示す金型を試作した。これは予備試料の採取をも兼ねて型の子熱を行い、可及的に急冷を避けている。なお、これ等の型によつて採取した試料塊を Pin 試料の場合と同様にサルファープリントおよびマクロ腐蝕を行ったが何れも良好であつた。また偏析試験も Pin 試料と同様にして行つたが定量値に大きな変動なく均一な組成のものと思われる。不健全部と定量値との関係については成分の偏析、或いは火花におよぼす組織の影響等が考えられるが、この点に関しては目下自硬性の強い元素の増加、或いは熱処理による影響等について引き続き実

Table 1. Comparison of the value obtained by spectrographic and chemical analysis

No.	Element	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Cu (%)
K 1	Spec. analysis	0.29	0.52	0.09	0.08	0.13
	Chem. analysis	0.28	0.50	0.09	0.09	0.13
" 2	Spec.	0.31	0.56	0.14	0.09	0.15
	Chem.	0.31	0.54	0.13	0.10	0.17
" 3	Spec.	0.28	0.46	0.09	0.06	0.14
	Chem.	0.29	0.48	0.08	0.06	0.16
" 4	Spec.	0.24	0.49	0.11	0.10	0.13
	Chem.	0.23	0.51	0.12	0.10	0.14
" 5	Spec.	0.33	0.51	0.15	0.13	0.15
	Chem.	0.32	0.48	0.15	0.16	0.17
" 6	Spec.	0.31	0.53	0.21	0.07	0.15
	Chem.	0.29	0.53	0.21	0.08	0.15
" 7	Spec.	0.30	0.52	0.50	0.09	—
	Chem.	0.27	0.55	0.54	0.10	0.18
" 8	Spec.	0.33	0.49	0.48	0.09	0.16
	Chem.	0.31	0.47	0.50	0.11	0.18
" 9	Spec.	0.34	0.56	0.13	0.07	0.14
	Chem.	0.34	0.53	0.14	0.08	0.15
" 10	Spec.	0.26	0.47	0.10	0.09	0.10
	Chem.	0.28	0.51	0.09	0.10	0.10

験中で、今回は精度向上のために比較的均一組織が得られる平面試料について検討した。

#### (5) 平面試料の放電について

平面試料は Pin 試料の場合と異なり分析に供せられる放電箇所は一ヶ所であり、その局所の値が試料の母材を代表するか否か問題で、これに関しては前述した 1m/m  $\phi$  ポンチを使用しての局部分析値の結果より急冷試料でない限りその虞のないことが判つた。一方熔鋼試料の日常作業分析では 2.5m/m  $\phi$  のポンチを用いて行つてゐるが Table 1. に示す如く良好な結果を得ている。なおその他重複露出或いは平面廻転放電等も行つたが何れも再現性が若干劣る様である。

### III. 結 言

日常作業分析として熔鋼試料を分光分析で行う場合時折原因不明の誤差を生ずるので分析精度向上のために、既に種々討議され学振法にも決定された方法ではあるが、試料採取法について再検討を行つた。その結果を括約すると次の如くなる。

(1) 熔鋼試料として金型に採取される pin 試料は急冷されるため内部に不健全部を生じ良好なる試料とはい

い難い。

(2) 徐冷試料は一部パイプ、気泡等を生ずるが、pin 試料より均一なる組成を有し平面試料が良好なる結果を示している。

(3) 試料採取に注意し組成の均一な試料を得れば、放電ヶ所は 1ヶ所で充分である。なお多少繁雑であるがポンチ打刻は各撮影毎の黒化度を均一にし良好な結果を得ている。

なお pin 試料による巨大誤差の原因として、成分の偏析或いは組織の火花におよぼす影響等が考えられるがこれについては現在更に検討中である。

#### (8) 真空熔融ガス分析法の作業分析への適用に就いて

(Study of Gas Analysis by Vacuum Fusion Method Applied to the Routine Work.)

Sakuei Shinoda, et alii.