

543.423:546.78.062
 :669.14.018.25:669.15.27-194.3
 P.523~524

(106) カントレコーダーによる高合金
 工具鋼中 W の分析について

日立金属工業安来工場

河合重徳・○浦野元一・宮原和男

Analysis of W in High-Alloy Tool
 Steel with a Quanto-Recorder.

Shigenori KAWAI, Motokazu URANO
 and Kazuo MIYAHARA.

I. 緒 言

高合金工具鋼中の合金元素含有量は製品品質に対して大きな影響を与え、溶製時に正確な調整を要求される。

しかし化学分析では迅速性に欠け、特に W については信頼度、迅速性の点から従来事実上不可能であった。

筆者らは当所に設置した直読式発光分光分析装置を用い、高合金工具鋼の分析方法について検討した結果 W 含有量 10% までの高合金工具鋼の分析方法を確立、炉中分析に適用し良好な結果を得たのでここに報告する。

II. W の分析方法

当所の装置は島津製カントレコーダで、昭和 34 年秋に設置したものである。内標準スペクトル線としては FeI 2714.4Å および FeI 4404.8Å を有し、W のスペクトル線としては WI 4008.8Å および WI 2397.7Å を有する。一般に W の分析には 4008.8Å を使用することが多く、筆者らも低合金鋼、5% Cr 鋼中 W の定量にはこの線を使用して良好な結果を得ている。当所の装置ではこの他に WI 3300.8Å を使用する計画であったので、最初この 2 本についていろいろの検討を加えたが、十分な再現性を得られず、分析不可能であった。そのため新たに 2397Å を入れ、これについて検討し、良好な再現性を得られる見通を得、これを使用することにした。

線対として WI 2397 Å/FeI 2714 Å を用い、放電条件として高圧火花放電 $C=0.007 \mu F$, $L=\text{residual}$, $R=\text{residual}$ を使用し、電極および放電ギャップ長さについて検討を行なった。対極として黒鉛を用いた場合は W の励起が不十分のよう金属電極について検討し、入手、成型の容易な Cu 対極を使用することにした。

Cu 対極は放電時に消耗がはげしく先端形状に変化を生じ、分析結果に影響をおよぼすので 8mm φ Cu 棒を使用し、先端を 30°, 60°, 90°, 120° に成型、研磨し先端角度による再現性および同一試料における W スペクトル線強度を比較した。10 回繰返し分析における標準偏差率およびレコーダー読みは Table 1 のごとくで、対極先端角度の鋭角になるほど、同一条件におけるスペクトル線強度(レコーダー読み)は大で、W の励起が強くなる。W は比較的励起困難な元素であり、励起が不十分な場合には当然再現性は劣化すると考えられ、Table 1 においても先端角度が小さくなるにつれ、再現性は良好になつている。先端をさらに鋭角にすれば再現性のさらに向上することが期待されるが、一方先端角度の変化による影響も大きく、使用時の研磨を考慮して 30° コーンを採用した。

放電ギャップ長さも W の励起に影響を与え、かつ火花のゆらぎなどにも関係する。30° の対極を用いてギャ

Table 1. Effect of cone angle.

Angle of the cone		30°	60°	90°	120°
Specimen A (9.57%W)	C. V. (%)	1.00	1.27	1.32	1.46
	Reading	110.5	101.2	95.2	92.8
Specimen B (5.81%W)	C. V. (%)	0.73	0.85	1.29	1.45
	Reading	56.1	49.4	46.1	44.4

Table 2. Effect of spark-gap.

Spark-gap		0.5mm	1.0mm	2.0mm
Specimen A (9.57%W)	C. V. (%)	0.93	1.20	1.00
	S-N ratio	1.53	1.35	1.19
Specimen B (5.81%W)	C. V. (%)	0.72	0.70	0.73
	S-N ratio	0.74	0.61	0.60
Specimen C (4.25%W)	C. V. (%)	0.91	0.96	0.98
	S-N ratio	0.63	0.52	0.48

ップ長さについて検討した結果は Table 2 に示すごとくであった。

この結果では顕著な差はないが、0.5mm の時にやや再現性がよい。0.5mm の時はギャップ設定時の誤差が大きく影響すると考えられるが、SN 比の検討の結果最も大きいので、ギャップ設定を注意することによつて、かなり良い結果が期待できたので、ギャップ長さ 0.5mm を用いることにした。

検量線は冶金履歴による影響を除くため、検量線作成用試料は炉前分析試料と同じ条件で採取した。この試料を焼鈍し、一部を化学分析用として、他部を分光分析用として用い、検量線を作成したが、これは炉中分析に適用できず、明らかに焼鈍による影響の顕著なことを知った。そのため採取した試料を切断し、一方のみ焼鈍して化学分析試料を採取し、他方焼鈍しない方で検量線を作成した。得られた検量線は Fig. 1 のごとくで、鑄放し試料と焼鈍試料の間には大きな差が認められる。

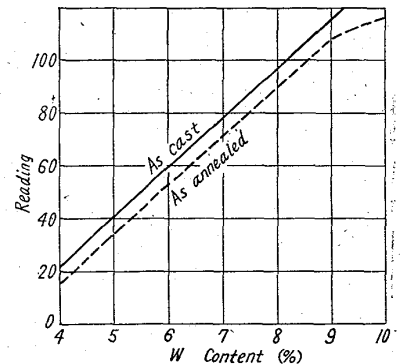


Fig. 1. Calibration curves of W.

III. 再現性および分析結果

以上により作成した検量線を用いて W 含有量 10% 以下の熱間工具鋼について分析した結果、時間的な安定も良く、十分実用に供しうることがわかつた。その再現性の一例を Table 3 に示す。標準偏差率で 1% 程度であり、JIS 化学分析の許容誤差と比較すれば 3~4 回の分析値を平均することにより、炉中分析として十分満足しうる値となる。

3 回の分析値を平均することにより求めた分析値と、

Table 3. Example of reproducibility.

No. of specimen	26892	58798	59129	26891
Content (%)	9.60	9.42	5.70	5.19
Standard deviation (%)	0.072	0.087	0.063	0.049
Coeff. of variation (%)	0.75	0.92	1.11	0.94
Allowance (JIS) (%)	±0.078	±0.077	±0.058	±0.056

Table 4. Result of analysis.

No. of specimens	59250	59251	59291	59292
Kind of steel	YDC	YDC	HDC	HDC
Chemical analysis (%)	5.73	5.40	9.61	9.87
Quantometric analysis (%)	5.70	5.20	9.65	9.80
Difference (%)	(-)0.03	(-)0.20	(+)0.04	(-)0.07
No. of specimens	59359	59360	27007	27043
Kind of steel	YDC	YDC	YDC	HDC
Chemical analysis (%)	5.50	5.48	5.16	9.28
Quantometric analysis (%)	5.55	5.45	5.05	9.35
Difference (%)	(+)0.05	(-)0.03	(-)0.11	(+)0.07

化学分析値との一致は Table 4 に示すごとく良好であった。

以上のように W 10% までの高合金鋼については良好な分析結果をうるが、WII 2397・1Å には V と Co の妨害線があるため、ある種の高速度鋼についてはさらに検討の必要がある。

IV. 結 言

以上 WII 2397・1Å による高合金鋼中 W 分析について報告した。現在この方法により溶製時における成分管理を行ない良好な結果を得ているが、さらに V および Co の影響を検討し、高速度鋼における W の分析方法を確立することが今後の課題である。

(107) 蛍光 X 線分析法による鋼滓塩基度の迅速測定について

愛知製鋼

宮川哲夫・○小田昭午・小島 林

Rapid Determination of Slag Basicity by X-Ray Spectroscopy.

Tetsuo MIYAGAWA, Shōgo ODA and Hayashi KOZIMA.

I. 緒 言

鋼滓塩基度の迅速測定法については従来、いろいろの

方法が検討されて来ているが、それぞれ一長一短があり、あまり実用されていないのが実状である。鋼滓の塩基度を CaO/SiO_2 で現わすこととして蛍光 X 線分析法による迅速測定を検討し精度、正確度および分析所要時間の点で極めて良好な結果が得られたので報告する。ただ本法は高価な装置を必要とすることが難点であるが、分析作業者の削減が可能である点などを考慮すれば管理用に本法を採用することは決して原価面においても不利ではないと考える。

II. 装置の概要

理学電機(株)製 D-3F 型で、X 線管球はマクレット社製密閉式 W 管球、ソーラースリットは 0.15mm、単結晶は ADP、X 線通路は He ガス、計数管はガスフロー型プロポーションナルカウンターなどを使用し、平行 X 線束法によつた。

III. 測定諸条件の検討

(1) スペクトル線の選定

塩基度を $\text{CaO}(\%)/\text{SiO}_2(\%)$ で現わすこととして Ca と Si のスペクトル線を検討した。鋼滓中に含有される CaO 、 SiO_2 以外の共存成分は多種にわたり、かつその含有量もかなり変動しているので実際の鋼滓について基礎実験を行なつた結果 Si の測定には $\text{SiK}\alpha$ ($2\theta=84^\circ 00'$) Ca の測定には $\text{CaK}\beta$ ($2\theta=70^\circ 93'$) を用いることとしバックグラウンドには Si の場合 $2\theta=86^\circ 00'$ 、Ca の場合 $2\theta=75^\circ 00'$ を使用することとした。

(2) 1 次管球電圧および電流の選定

管球電圧および電流によつても分析結果に大きな影響をもたらすので、この選定にも十分な配慮が必要であるが、新井¹⁾のセメントについて行なつた報告によれば Si は 45 KVP, 40 mA, Ca は 45 KVP, 30 mA を採用しているので本実験では迅速測定を目的として分析元素が変わるたびに電圧、電流を変えることを避け、かつ Ca と Si はいわゆる軽元素の範囲に入るので同一条件にしても大差はないと考えられるので 45 KVP, 30 mA を採用した。

(3) 波高分析器の調整

Fig. 1 に $\text{SiK}\alpha$ 、 $\text{CaK}\beta$ の波高分析曲線を示す。この結果 $\text{SiK}\alpha$ についてはベースライン 8V, チャンネルウイズ 20V, $\text{CaK}\beta$ についてはベースライン 15V, チャンネルウイズ 20V を測定条件とした。

(4) X 線通路の He ガス流量

Si および Ca はその波長が長波長域に属しており、X 線強度が小さいため X 線通路を He または H_2 ガスで置換する必要がある。Fig. 2 は He ガス流量と $\text{SiK}\alpha$ の

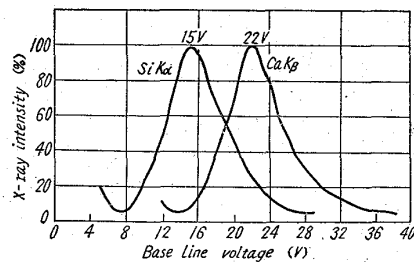


Fig. 1. Pulse height analyzing curves of $\text{SiK}\alpha$ and $\text{CaK}\beta$.