

(214) Mo 高速度鋼の定量発光分光分析

(ダイレクトリーターによる鉄鋼分析—Ⅱ)

特殊製鋼

津金不二夫・〇沢井富美雄・斎藤 伸

Emission Spectrochemical Analysis of Mo High Speed Steel.

(Spectrochemical analysis of iron and steel by direct reader—Ⅱ)

Fujio TUGANE, Fumio SAWAI and Hiromu SAITO.

I. 緒 言

光電測光式発光分析法による鉄鋼分析についてはすでにかなり多くの研究報告がなされているが、そのほとんどは炭素鋼、低合金鋼を対象としたもので、高合金鋼については比較的少なく、とくに成分組成の複雑な高速度鋼の分析に関する研究はあまりおこなはれていないようである。

われわれは多鋼種生産工場としての特殊性からいろいろの特殊鋼の管理分析をおこなう必要があるため、この問題をとりあげ日常分析への適応化について研究をおこなっている。したがって前報¹⁾では W-, W-Co 系高速度鋼を対象としておこなった実験結果から、本法の実用性を報告したが、今回引続いて Mo-高速度鋼をとりあげて分析方法の検討をおこなった。

その結果、黒鉛棒を対電極とする酸素気流中における高圧スパーク放電により、各種 Mo 高速度鋼中の Si, Mn, Ni, Cr, Mo, W, Co, V, Cu を日常管理分析法として、ほぼ満足できる精度、正確度で定量できることを確認したので、検討実験結果をとりまとめて報告する。

II. 装 置

装置は Baird-Atomic 社製の direct reader (16 元素同時定量用) を使用した。分光器の回折格子は Eagle Mounting 方式で、入光スリット巾は 75 μ, 出口スリット巾は測定元素のスペクトル線により 25 μ~300 μ で、すべて固定されている。本実験に用いた各元素の分析線は Table 1 に示すとおりである。内部標準線には 2 本の Fe スペクトル線を用い、イオン線、中性線とに区別して線対とした。

発光装置は Air Jet 方式の高圧スパーク放電装置で、測光方式は dial clock 表示である。

Table 1. Spectral lines for analysis.

Element	Wavelength (Å)	Slit width (μ)
Si	Si I 2881.58	25
Mn	Mn I 2933.06	25
Ni	Ni I 3414.77	150
Cr	Cr I 2989.19	150
Mo	Mo I 3864.11	150
W	W I 4008.75	150
V	V I 3102.30	25
Co	Co I 3453.51	25
Cu	Cu I 3273.96	150
Reference(A)	Fe I 3227.75	300
" (B)	Fe I 3719.94	300

III. 検 討 実 験

1. 標準試料

標準試料は冶金履歴による分析値への影響をできるだけ小さくするために、実際の分析試料と同一条件で採取した。すなわち溶鋼を鑄鉄製鑄型 (70×40mm φ) に鑄込み、底部 25mm を分光分析用標準試料とし、上部は焼鈍して湿式化学分析用試料を採取し、繰返し化学分析値の平均値をもつて標準値とした。

2. 発光放電条件

現場作業の分析としては、放電回路の回路常数は、できるだけ固定することが望ましいため、前報の W-高速度鋼の場合と同一放電条件で各種 Mo 高速度鋼中の各成分について繰返し分析をおこなった結果、分析精度が十分でなく、とくに Mn, Cr, V の精度がわるかった。Mo 高速度鋼は Mo, W, Co, V などの含有量が比較的高いために各元素の励起状態が変わり安定した発光がなされないためであると考えられた。したがって各元素の励起、気化の反応が平衡に達する時間、すなわちスペクトル線強度が安定する放電時間を調べてみた。

その結果、予備放電時間を長くすることにより精度の向上が認められ、この傾向は Mn, Cr, V においてとくにいちじるしく、予備放電時間 60sec 程度で各元素ともほぼ安定してくることがわかった。

3. 酸素気流中放電

分析間隙に酸素気流を吹付けて、酸素気流中でスパーク放電²⁾をおこなうことにより励起気化の反応が安定することをすでにわれわれは確認しているため³⁾、酸素気流中放電の適応性を検討した。

酸素流量を変化させ、各スペクトル線強度に対する酸素の影響を調べた結果は Fig. 1 に示すごとくで、中性線スペクトルの強度は酸素流量の増加とともに減少し、イオン線スペクトルはほとんど影響されないことが知れる。これは酸素気流を吹付けることにより、放電が arc-like になるものと考えられ、放電痕跡からもこのようすをうかがうことができた。また測定精度は Fig. 2 に

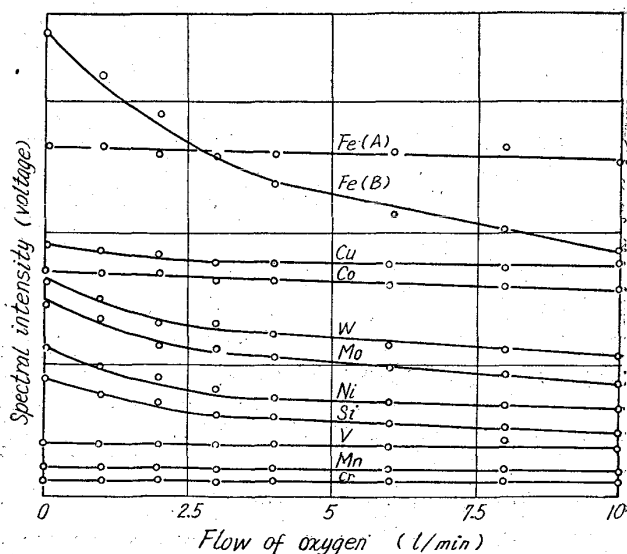


Fig. 1. Relation between the flow of oxygen and spectral line intensity.

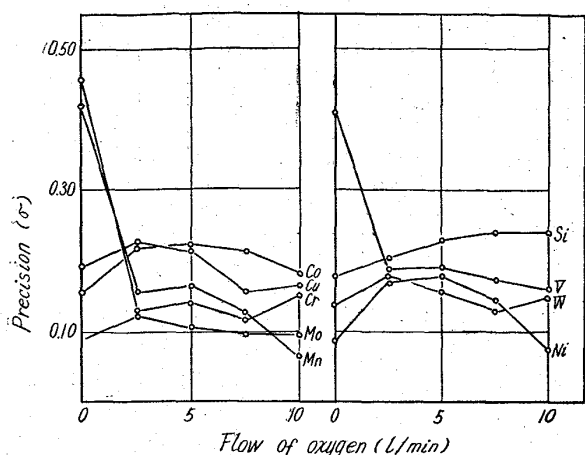


Fig. 2. Relation between the blow of oxygen and measuring precision.

示すごとく、酸素気流中で放電をおこなうことにより Mn, Cr, V の精度がいちじるしく向上し、Si は若干低下する傾向にあるが、その他の元素については酸素の影響はほとんど認められない。さらに大気中放電と比較して、検量線の勾配もよくなること、予備放電時間も短縮されることなどがわかり、Mo 高速度鋼の放電条件として好ましいことが知れた。

4. 対電極

酸素気流中で放電をおこなう場合、対電極に Ag などの金属製電極を使用すると電極の消耗が激しく適当でなかつた。したがって対電極には黒鉛棒を使用し、検討の結果その先端角度は 160° が良好であった。

5. 試料の研磨

放電面の研磨粗度による分析精度への影響を調べた結果、研磨粗度が細かくなるにしたがつて、各元素とも精度が向上する傾向にあつたため、#240 の研磨紙を用いて試料調整をおこなうことにした。切断面の研磨が不十分の試料では、異常値を示す場合があつたので、試料調整は慎重におこなう必要があつた。

6. 分析条件

以上の検討実験結果にもとづいて確立した Mo 高速度鋼の分析条件は Table 2 に示すようである。

7. 検量線

鋼種による matrix の変動が大きいため、検量線は

Table 2. Analytical condition.

Discharge method	Air jet H. V. spark
Primary voltage	225 V
Primary resistance	12Ω
Secondary resistance	0Ω
Inductance	Residual
Capacitance	0.0025 μF
R. F. Current	14 A
Pre burning time	45 sec
Exposure time	21 sec
Analytical gas spacing	2.8 mm
Flow of oxygen	5 l/min
Counter electrode	Carbon (6 mmφ, 160°)

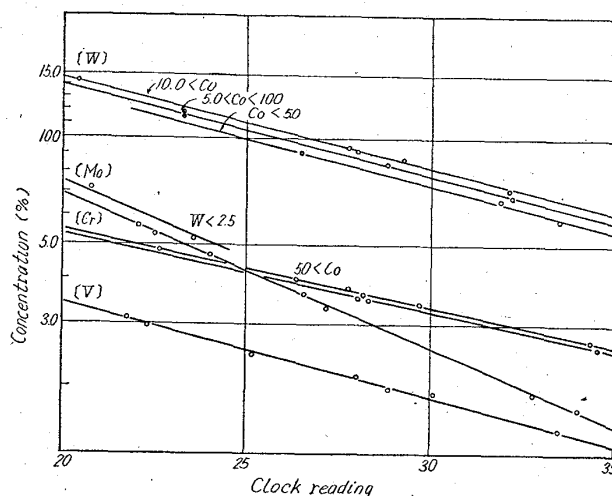


Fig. 3. Working curve for Cr, Mo, W, V in Mo high speed steel.

Fe 量補正法により作成する必要がある。各種 Mo 高速度鋼の標準試料を用いて作成した検量線のうち、一例として Cr, Mo, W, V の検量線を Fig. 3 に示す。

Mn, V の検量線は各鋼種共通で、Si は Mo により、Ni, Cr, W は Co により、Mo は W によつて影響されるため、それぞれ影響を与える元素の含有量に応じて層別する必要があつた。また Co は含有量範囲に応じた検量線を必要とし、さらに Co が 10% 以上の試料では各元素とも Co による影響があらわれてくるため Co 量による補正が必要であつた。これは Co が高くなるにし

Table 3. Result of Precision test.

		Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Cu	V	Co
MOH ₂	\bar{x}	0.310	0.326	0.060	4.218	5.579	6.299	0.032	1.994	
	σ	0	0.0051	0	0.0307	0.0738	0.0315	0.0041	0.0221	
	$\sigma/\bar{x} \times 100$	0	1.56	0	0.73	1.32	0.50	12.81	1.11	
MOH ₆	\bar{x}	0.305	0.500	0.138	4.190	5.290	6.426	0.080	2.109	5.153
	σ	0.0082	0	0.0041	0.0229	0.0841	0.0856	0	0.0097	0.0478
	$\sigma/\bar{x} \times 100$	2.69	0	2.97	0.55	1.59	1.33	0	0.44	0.93
MOH ₈	\bar{x}	0.290	0.320	0.085	4.243	5.678	7.273	0.067	3.098	12.962
	σ	0.0063	0	0.0052	0.0505	0.0859	0.0943	0.0047	0.0259	0.1417
	$\sigma/\bar{x} \times 100$	2.17	0	6.11	1.19	1.51	1.30	7.01	0.84	1.09

\bar{x} : Mean value

σ : Standard deviation.

Table 4. Result of accuracy test.

	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Cu	V	Co
N	30	30	30	34	30	28	30	26	12
\bar{D}	0.023	0.023	0.016	0.054	0.112	4.121	0.009	0.037	0.096
σ	0.0207	0.0207	0.0139	0.0483	0.0993	0.1070	0.0077	0.0330	0.0850
Content	0.01~0.40	0.10~0.55	0.03~0.15	3.00~4.75	1.10~10.50	0.70~13.85	0.03~0.13	0.65~3.85	1.10~13.70

N : Number of samples. σ : Standard deviation. \bar{D} : Mean deviation. $\sum(X_{D-R} - X_{chem.})/N$

たがって励起発光の状態が変わってくるために生じた現象であると考えられる。

IV. 分析精度および正確度

同一試料を用いて連続繰返し分析をおこない分析精度を調べた結果は Table 3 に示すようであった。主成分元素の Cr, Mo, W, V, Co の変動係数は 0.5~1.5%程度で、分析精度としては十分満足できるものと思われる。Co の高い試料では若干精度が落ちるが、繰返し分析をおこなうことにより精度不足をカバーできる。

また湿式化学分析法との併行分析により調べた正確度は Table 4 に示すようであった。

V. 結 言

光電測光式発光分光分析による高速度鋼の分析方法を確立するため、前報に引続いて今回は Mo 高速度鋼を対象として実験検討をおこなった。

その結果、黒鉛棒を対電極とし、分析間隙に酸素気流を吹付けて、酸素気流中における高圧スパーク放電をおこなうことにより、分析精度が向上すること、予備放電時間が短縮されることなどが明らかとなり、各種 Mo 高速度鋼中の Si, Mn, Ni, Cr, Mo, W, Co, Cu の同時定量法として良好なる結果を得ることができた。

文 献

- 1) 津金, 沢井, 斎藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1607
- 2) Robert S. HULLINGS: Applied Spectroscopy, 15 (1961), p. 99
- 3) 小泉, 津金, 沢井: 学振19委 6731, 分光 132

543.423 : 537.5234 : 506.293-13

546.46 : 669.131.7

(215) アルゴンガス中のスパーク放電によるダクタイル鋳鉄中のマグネシウムの定量

神戸製鋼所

水野知己・工藤康雄・西崎協治

Spectrographic Determination of Magnesium in Ductile Cast Iron by Spark Discharge in Argon-Gas Atmosphere.

Tomomi MIZUNO, Yasuo KUDŌ and Kyoji NISHIZAKI.

I. 緒 言

ダクタイル鋳鉄中の Mg の定量法については現在までに多くの報告がなされているが、その大半は化学分析によるものであり、分光分析の場合でも溶液法によるものが多い⁽¹⁻⁵⁾。これらの方法は偏析あるいは黒鉛組織の影響が軽減される点で妥当な方法といえるが、操作が煩雑であり迅速性、経済性などの面で日常管理分析法としてはかならずしも適切なものとは考えられない。そこで著者らは日常管理分析としての諸要求を満たし従来の方法にかわるものとして Point-to-plane 法による発光分光分析をとり上げいろいろ検討を加えた。その結果、Si, Mn をも含めた同時定量法を確立することができ、現在日常管理分析法として満足すべき成果をあげている。

以下にこの分析法確立にいたった実験経過と得られた結果の概要を述べ諸賢の御参考に供する次第である。

II. 使用装置および材料

- (1) 回折格子分光写真器 (島津 GE-340 型)
- (2) ライスキー式火花発生装置 (自社製)
- (3) 自動記録式マイクロホトメーター (理学電機)
- (4) Jaco. photoprocessing unit.
- (5) 電極支持台 (島津 SA 型)
- (6) フジプロセス
- (7) 分光分析用黒鉛棒 (日立)

III. 実 験

1. 試料 分析試料は成分偏析を除きかつ黒鉛組織が分析値に与える影響をさける目的で白鉄化されたものを使用しなければならなかつた。このため Cu ならびにセラミック材を組み合わせた鑄型を作製し、これにより試料採取もおこなった。標準試料は主として日常分析試料より適当なものを選び化学分析法で標準値を決定した。したがって分析試料と標準試料はまったく同一の冶金履歴を有しその形状は、40mm ϕ \times 20mm である。

2. 分析線対 Mg のスペクトル線は 2800Å 近傍に数本分析に使用し得るものがあるが、妨害の少ない線であつたスパーク線であることから下に示すスペクトル線を選んだ。Si, Mn および内標準線については良好な精度を与えるという観点より選択した。なお(f)はフィルターを測定することを示す。

I Mg 2802.70(f) / II Fe 2831.56(f)

Mn 2933.06 / II Fe 2926.59(f)

I Si 2881.58 / II Fe 2883.70

3. 分析精度を左右する要因 経験的に精度に影響をおよぼす因子として放電回路における静電容量(A)、自己インダクタンス(B)、制御間げき(C)、分析間げき(D)あるいは対電極の材質(E)、およびその角度(F)や予備放電時間(G)そのほか試料表面の研磨の仕方(H)などが考えられる。これら8因子について直交配列による実験をおこない精度に対する寄与率を調べた結果、予備放電時間Gが最も重要な因子であることがわかつた。したがって放電中に励起される Mg の挙動を詳細に調べ