

Table 3. X-ray diffraction data of synthetic oxides.

A		B		C	
d (Å)	Intensity	d (Å)	Intensity	d (Å)	Intensity
10.6	S	10.6	S	10.6	WW
9.41	W	9.42	W	9.39	m
8.82	m	8.85	S		
7.22	S	7.22	S	7.22	S
6.97	SS	6.98	SS	6.98	SS
5.66	WW	5.77	WW	5.74	WW
		5.33	WW	5.43	WW
		4.98	WW	4.98	WW
		4.74	WW	4.72	WW
		4.27	WW	4.27	WW
3.916	W	3.850	WW	3.835	WW
3.852	W				
3.776	W				
3.648	WW	3.552	WW		
3.617	W				
3.509	W	3.507	W		
3.472	W			3.476	W
		3.453	WW		
3.372	W	3.371	W	3.363	W
				3.249	WW
3.207	W	3.202	mW	3.193	W
3.103	W	3.106	W	3.085	W
3.056	mW	3.059	W	3.056	W
3.009	m	3.009	m	2.999	m
		2.906	W	2.908	W
2.797	WW	2.714	WW	2.714	WW
2.630	WW	2.659	WW		
		2.492	WW		
		2.438	WW		
		2.370	WW		
2.269	m	2.267	m	2.261	m
2.172	W	2.172	WW	2.171	WW

A : fused mixtures of 70% V₂O₅ and 30% Na₂SO₄

B : washed A with water, C : remelted B.

(S : strong, m : medium, W : weak)

2) G. W. CUNNINGHAM and A. BRASNAS: Corrosion, 12 (1956) 8, p. 389t

(207) 発光分光分析法による18-8系ステンレス鋼の分析

(発光分光分析法による鉄鋼分析の研究—IV)

特殊製鋼

津金不二夫・沢井富美雄・○齋藤 伸

Emission Spectrochemical Analysis of 18-8 Stainless Steel.

(Study on emission spectrochemical analysis of iron and steel-IV)

Hujio TSUGANE, Humio SAWAI and Hiromu SAITO.

I. 緒 言

高合金鋼の発光分光分析においては、高含有量成分測定値の若干のバラツキが大きな分析誤差となり、また共存元素による影響も無視できない場合が多く、これら二つの点が大きな課題となる。

われわれは、前報で高速度鋼を対象として、共存元素の影響に関する補正法について報告したが¹⁾、今回は、18-8 ステンレス鋼の日常作業分析への実用化に至った経過から、検討実験結果を報告するものである。

大気中で発光放電を行なった場合、異状放電を生ずるといわれ²⁾、分析精度が非常に悪い高Siの試料、およびTi, Mo, Zrなどを含有し、一般に精度の低下がみられる試料は、分析間隙に酸素気流を流し、酸素気流中で放電することにより、安定した放電が行なわれ、測定精度が向上することを確認した。

共存元素の影響について調べた結果、Si, Moが発光励起過程において、他元素のスペクトル強度に影響をおよぼし、Ni スペクトル (Ni 3414Å) に重複するZrが比較的低含有量でも無視することができないことが知れ、これらの影響は、いずれの場合においても簡単な一次式で補正することができた。

2. 装置および分析線対

Baird-Atomic 社製、Direct-Reader および Air-jet 式、高圧スパーク放電装置を使用した。

分光器の回折格子は曲率半径 3m、刻線数 1200 本/mm で、分散度は 2.73Å (1次) である。また、光学系は Eagle-mounting 方式で入光スリット幅は、75μ、出光スリットは、固定式で 25~300μ となっている。

使用した分析線は Table 1 に示すごとくで、内標線は、分析元素のスペクトルにより、アーク線およびイオン線を使用した。なお、分散度と各元素の出光スリットの幅から受光波長域を計算し、妨害を予想される隣接線を波長表³⁾より調べた結果、Ni に Zr II 3414.66 (20, 15), Fe (A) に、Mn 3227.09 (100, 100), Fe (B) に、Mo 3720.25 (10, 40), Mo 3719.74 (一, 30) などがあつた。

3. 検討実験結果

3-1 放電条件

日常作業の立場から、放電条件は、できるかぎり同一であることが望ましいので、放電回路定数は低合金鋼などの場合と同じく、一次電圧：225V、一次抵抗：12Ω、L: residual, C: 0.0025 μF, RF 電流：14 A、分析間隙：2.8 mm、対電極：160° カーボン、のように設定したが、18-8 系ステンレス鋼では、放電不良の試料が、しばしばあり、分析精度の低下が目立つた。とくに高 Si, 含 Mo, 含 Ti, 含 Zr などの試料にこの傾向が大きかつた。

それで分析間隙に酸素気流を流し、酸素気流中放電に

Table 1. Analytical line pairs.

Element	Spectrum (Å)	Slit width(μ)	Reference
Si	Si I 2881.58	25	B
Mn	Mn I 2933.06	25	A
Ni	Ni I 3414.77	150	B
Cr	Cr I 2989.19	150	A
Mo	Mo I 3132.59	150	B
Cu	Cu I 3273.96	150	B
Ti	Ti I 3372.21	25	A
Zr	Zr I 3391.98	25	A

A : Fe I 3227.75

B : Fe I 3719.94

Table 2. Results of precision test for spark discharge condition.

Sample	O ₂ flow rate (l/min)	Si	Mn	Ni	Cr	Cu
A	(C)	0.78	1.34	10.26	19.62	0.10
	0	0.020	0.030	0.057	0.198	0.002
	5	0.024	0.014	0.039	0.077	0.001
B	(C)	3.00	1.00	8.17	19.28	0.03
	0	0.049	0.036	1.146	0.407	0.011
	5	0.012	0.012	0.102	0.120	0.002
C	(C)	0.56	1.87	14.76	20.11	0.09
	0	0.037	0.031	0.154	0.240	0.002
	5	0.017	0.008	0.061	0.108	0.002
D	(C)	0.65	0.89	8.64	18.11	0.09
	0	0.026	0.044	0.126	0.318	0.004
	5	0.010	0.008	0.059	0.094	0.001
E	(C)	0.64	1.77	9.36	17.65	0.16
	0	0.040	0.032	0.111	0.169	0.001
	5	0.010	0.007	0.111	0.077	0.001
F	(C)	0.64	1.57	9.30	17.89	0.08
	0	0.040	0.036	0.106	0.336	0.002
	5	0.008	0.006	0.070	0.096	0.001
G	(C)	0.59	1.55	12.20	18.10	0.09
	0	0.040	0.033	0.111	0.170	0.001
	5	0.010	0.007	0.111	0.077	0.001

(C) : composition

Remarks C-(C)=Mo : 3.03, D-(C)=Ti : 0.50,
E-(C)=S : 0.244, F-(C)=Zr : 0.24, G-(C)=
Nb : 0.69

$$\sigma = \sqrt{(\bar{x}-d)^2/n-1} \quad n = 11$$

についての検討を行なった。Table 2 は、各種 18-8 ステンレス鋼を大気中でした場合と酸素気流中で放電した場合の単純繰返し精度を示すものである。

Table 2 から、酸素気流中放電により Ni, Mo などは、若干良くなる程度であるが、分析線としてイオン線を用いている Mn, Cr, Ti では、精度の向上が著しく、とくに高 Si, 含 Ti, 含 Zr の試料において顕著に現われている。これは、酸素気流中で放電を行なった場合、酸素の作用により、放電面の酸化が促進され一般に“燃えない”といわれる現象に対して、酸素の補助的効果により放電が安定化するためと考えられる。

なお、酸素流量と分析精度との関係について調べた結果、2 l/min 程度では、むしろ悪くなる傾向があり、5 l/min 以上において安定してくることがわかった。このことから、スパーク柱付近は単に酸素が多いただけでなく、ほとんど空気と置換され、酸素雰囲気の状態になっていることが必要なものと思われる。

3.2 共存元素の影響

18-8 ステンレス鋼は主成分の Ni, Cr 含有量により、Fe 量の変動が大きく、Fe 補正が必要であり、補正法は前報¹⁾と同様にした。

共存元素による分析値の偏りの原因として、スペクトルの重複妨害、および発光励起過程における相互作用などが考えられるが、これらの影響は、すでに報告したごとく、測定値の偏差 (Δt_{ij}) と影響元素含有量との間には、つぎの関係がある。

$$\Delta t_{ij} = K \{a_{sj} - a_{ij}\} w_j / 1 + a_{ij} w_j \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 K は定数、 a_{sj} , a_{ij} はそれぞれ j 元素によって受ける内標線と、 i 元素分析線の影響係数、 w_j は j 元素の重量%である。(1) 式を展開し、2 次項以下を無視すると、つぎの一次近似式で表わすことができる。

$$\Delta t_j = A_{ij} w_j \dots \dots \dots (2)$$

したがって、標準試料の中から w_j の近似した試料を選び基準検量線を作成し、 w_j の異なる試料について、 w_j と Δt_{ij} の関係から補正係数 (A_{ij}) を求めることにより共存元素の影響を補正することができる。まず、Si 含有量の低い (0.1~0.2%) 試料を用い各元素の基準検量線を作成し、Si 含有量が異なつた場合の基準検量線からの偏差と Si 含有量の関係を調べた結果、Fig. 1 に

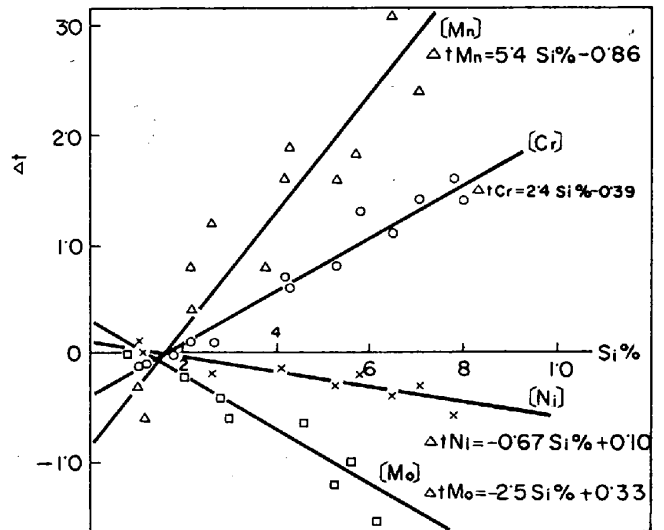


Fig. 1. Relation between deviation of Mn, Cr, Ni and Mo with Si content.

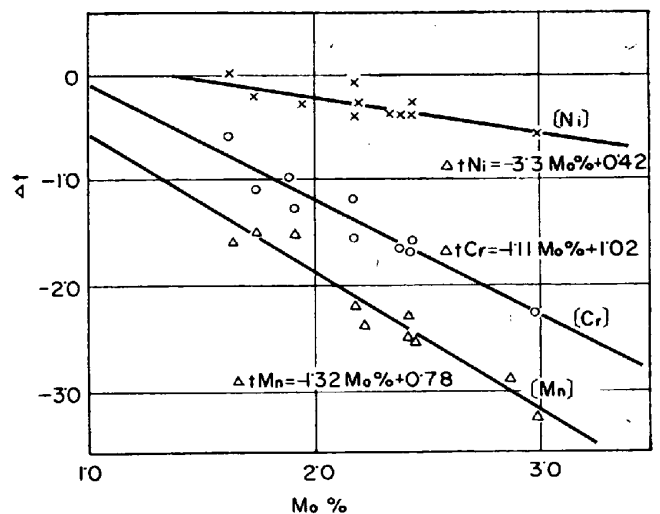


Fig. 2. Relation between deviation of Ni, Cr and Mn with Mo content.

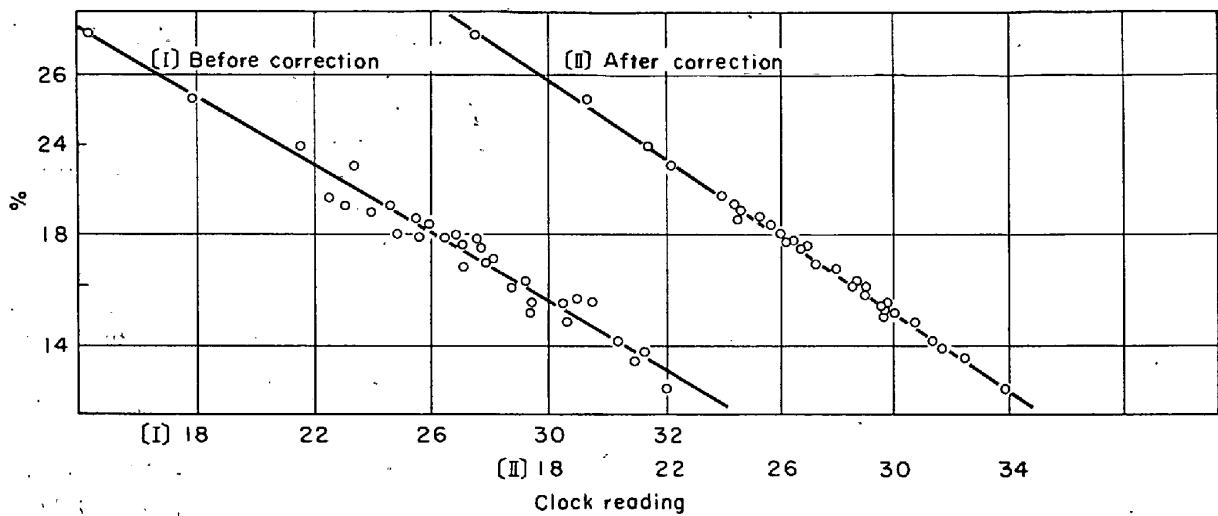


Fig. 3. Working curve of Cr for many types of stainless steels.

示すような相関関係が得られた。同様に、Mo 含有量と偏差の関係を Fig.2 に示す。

Fig.1, Fig.2 から Mo の含有により各元素は低値を示す影響を受けるのに対し、Si による場合は、Mn, Cr のイオン線と、Ni, Mo のアーク線とで反対の影響を受けていることは興味深いことである。

このことより、Si, Mo は発光励起過程に影響するもので、分析元素のスペクトルと同時に、内標線にも大きく作用するものと考えられる。また、スペクトルの性質により、共存する元素の影響の度合が異なるため、同時測定を目的とする光電測光式分光分析では、単に放電条件の選定のみで、これらの影響を解決することは非常に困難であるものと思える。

また、重複スペクトルによる影響として、Ni 3414.8 に対する Zr 3414.7 が以外に大きく、Ni 8% に対して 0.1% 程度の Zr 含有量で影響が見られ、その相関関係はつぎのようであった。

$$\Delta t_{NiZr} = -4.19Zr\% + 0.28$$

3.3 検量線

検量線の一例として Fig. 3 に、各種 18-8 系ステンレス鋼の Cr の検量線を示す。なお検量線式はつぎのように表わすことができる。

$$\log Cr\% = -0.019t_{Cr} - 0.046Si\% + 0.021Mo\% + 1.7395$$

Fig. 3 より、共存元素による影響を補正することにより直線性が良くなり、その有効性をうかがうことができる。

3.4 湿式化学分析値との比較

Table 3. Accuracy tests of Ni and Cr.

Element	Samples	N	Content range (%)	σ
Ni	Molten samples	86	7~15	0.130
	Ladle samples	37	7~11	0.108
Cr	Molten samples	93	10~26	0.186
	Ladle samples	36	16~19	0.127

N : number of samples. $\sigma = R/d_2$ ($1/d_2 = 0.8862$)

日常の作業分析において、製鋼精錬過程の溶鋼試料および、取鍋試料の Ni, Cr について湿式化学分析法と併行分析を行なった結果を Table 3 に示す。

この結果から、本法による分析値と湿式法による分析値は、良く一致していることが知れる。

取鍋試料に比して溶鋼試料のパラッキが若干大きいのは、試料状態が悪いこと、炉中分析としての時間的制約があることなどに起因しているものと考えられる。

4. 結 言

高圧スパーク放電による、各種の 18-8 ステンレス鋼の分光分析における分析精度ならびに、共存元素の影響について検討を行なった。その結果、

(1) 分析間隙に酸素気流を吹きつけ、酸素気流中で放電を行なうことにより分析精度が向上し、とくに大気中放電の場合精度の悪い含 Ti, 含 Mo, 含 Zr, ならびに高 Si の試料において、その効果が顕著であった。

(2) Si, Mo は、他元素の分析値に影響を与え、これにより生ずる偏りは、Si, Mo の含有量との間に相関関係があり、簡単な一次式で補正を行なうことにより、正確度を向上することができた。

(3) Ni 3414.7 に隣接する Zr 3414.6 が重複妨害線となり、Zr 含有量が比較的少ない場合でも補正を行なう必要があつた。

文 献

- 1) 津金, 沢井, 斎藤: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 769
- 2) H. E. BEFER and S. LEUY: J. Opt. Soc. Am., 49 (1959), p. 349
- 3) G. R. HARISON: MIT Wavelength Table
- 4) 小泉, 津金, 沢井: 学振 19 委 6731, 分光 132
- 5) R. S. HULLING: Appl. Spec. Scop., 15 (1961) 4, p. 99