

(195) 鋼試料の組織と発光

(カントバック分析の研究—II)

日新製鋼, 呉製鉄所

萩原 卓・梶木 兼俊・○田中 清之

On the Microstructure and Emission of Steel Sample.

(Studies on the quantovac analysis—II)

Taku HAGIHARA, Kanetoshi NARAKI
and Kiyoyuki TANAKA.

1. 結 言

鉄鋼のカントバック分析において、分析値に影響を与えているいわゆるマトリックス効果を解明するには、試料から光の情報をうるまでのプロセスを、試料の気化過程と気化試料の励起発光過程とに分けて考える必要がある。このような観点から筆者らは、炭素定量値におよぼす試料の熱処理の影響を、試料組織の変化とスペクトル線強度変化との関連から解明してさきに第1報¹⁾として報告した。その後ひき続き発光部の顕微鏡観察、冷陰極放電管による実験、発光による試料の消耗量の調査などを行ない金属組織と発光の関係を検討したのでこれらをまとめて報告する。

2. 金属組織内の優先放電の調査²⁾

第1報に報告したように、パーライトのほうがフェライトより放電しやすい、また結晶粒界に放電しやすい傾向があるので組織内の優先放電について調査した。

2.1 サンドウィッチ試料による実験

熱延帯鋼を黒皮のまま積み重ね、同一材質または炭素量の違う材質の組合せでサンドウィッチ状に構成して、その断面(圧延方向に直角)を発光して放電コンを観察した。この結果は短時間の放電では圧延スケールと地金との境界および非金属介在物と地金との境界に優先的に放電あと(microspot)が発生している。Photo. 1は介在物における放電あとを示す電顕写真である。またこの傾向は材質(主として炭素量の差)と関係がないことが明らかになった。放電時間が長くなるとこのmicrospotは全般に分布してくるが、ある種の介在物ではその周辺に放電が密集し、他の介在物には放電が発生しているがその周辺だけは放電がほとんど発生しない。また多くの介在物では放電の分布に影響を与えていない。1例をPhoto. 2に示す。このように介在物の種類により放電の分布に与える影響が異なることもわかった。しかしこのような現象が起こる理由が不明なので次の実験を行った。

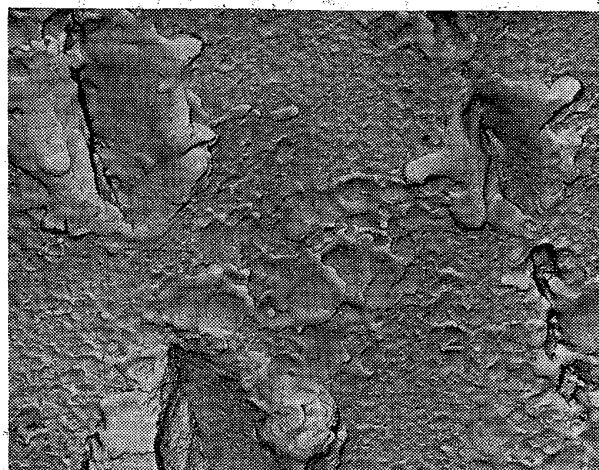
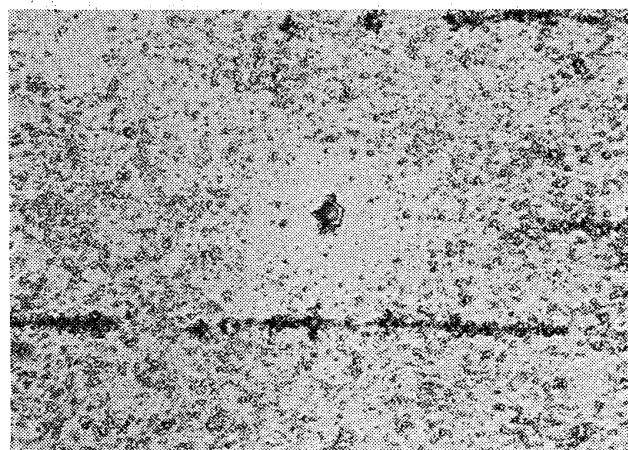
2.2 鑄鉄試料による実験

鉄と黒鉛が接するときの放電の発生状況を調べるために普通鑄鉄と銑鉄の試料について短時間放電を行なつて見た。その結果はPhoto. 3に示すように黒鉛と地金との境界に細かい放電が密集し地金中の介在物に大きい放電が発生している。

2.3 人工キズによる実験

共析晶や介在物での優先放電の原因として考えられるものは次の2項による電位分布の不均等である。すなわち、硬度の差によつて研磨時に生ずる試料面の幾何学的形状の差および熱電子放射の仕事関数の差によつて発生

する接触電位差である。前者については試料表面にマイクロヴィツカース硬度による圧コン、エメリー紙による線条など人工キズをつけて放電を行なつて見た。その結果はこれらの人工キズよりも介在物に放電がしやすいことがわかった。Photo. 4, 5にその例を示す。後者について介在物の多くは複雑な金属間化合物で多くは酸化物

Photo. 1. Electron microscopic photograph of discharged surface. $\times 5000(3/5)$ Photo. 2. Microscopic photograph of discharged surface. $\times 400(3/5)$ Photo. 3. Discharged surface of cast iron specimens. $\times 400(3/5)$

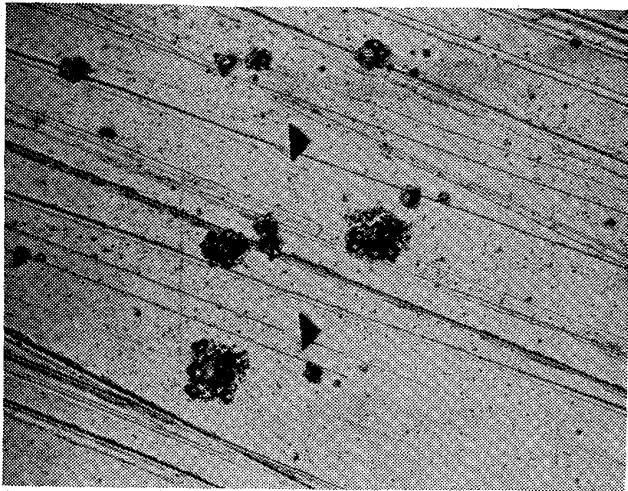


Photo. 4. Discharged surface of artificial defaced specimens. $\times 400(3/5)$



Photo. 5. Discharged surface of artificial defaced specimens. $\times 5000(4/7)$

を含んでいることから、上述の人工キズにアルミナを主成分とする研磨剤や黒鉛粉末を詰めて放電して見るとキズの部分での microspot の発生がいくらか見られた。しかし実験の困難さのために決定的な結論は得られなかったが優先放電の原因としてはおそらく上述の2因子の組みあつたものと推定された。

3. 組み合わせ電極による実験

炭素鋼試料の表面に $0.6\text{ mm } \phi$ 、深さ 3 mm の孔をあけこれに異種金属線を圧入したのち鏡面研磨を施し、カントバックで短時間放電を行ない放電コンを顕微鏡で観察した。また同じ試料について $\text{Fe II } 2714.4\text{ \AA}$ のスペクトル線強度の時間変化を調べた。その結果 Fe-Ni の組み合わせは境界にそつて大きなスポットが発生しているほかは鋼だけの場合とあまり変らない。 Fe-Cu の組み合わせでは境界にそつて微細な放電がならび鋼内でのスポット数は少ない。また境界での鋼の浸食が認められた。 Fe-Al の組み合わせの場合には放電は境界部に集中されその部分の浸食は強くアルミニウムの表面は溶融し反応生成物が付着している。しかし周辺の鋼ではほとんど放電していない。これらも接触電位差が主原因と思われる。

次に埋め込んだ金属の Fe スペクトル線強度に対する

影響も多少見られ Cu 、 Al 、 Ni の順にその強度が低下する傾向を示し、これは上述の放電コンの観察結果とも一致すると考えられる。

4. 試料の消耗量の測定

スパーク放電の放電条件と電極物質の消耗量との関係に関する最近の研究³⁾によれば、電極物質の消耗量は半サイクルあたりの放電数、コンデンサー容量、電圧の $3/2$ 乗に比例し抵抗に逆比例する。またインダクタンスにはほとんど無関係である。したがつて消耗量は放電電流の平均値に比例する。さらに銅電極をアルゴンガス中でスパーク放電したさいの消耗量の研究報告⁴⁾は次の3項を示している。(1) 電極消耗量は陰極のみで見られる。(2) 放電電流の時間積つまり電極間で消耗される電気量と電極消耗量とはいちような関係をもつ。(3) 電極消耗量はスペクトル線強度とはいちような関係を有しわずかに二次効果として放電電流波形の影響が現われてきている。緒言に述べた試料の気化過程の検討方法として上述の研究結果から電極消耗量の測定が有力な手段であることがわかつたので、実際にカントバックで分析を行なつてい

る試料についてその測定を行なつた。測定方法としては、カントバック用試料を $5\sim 10\text{ mm}$ に切断し全面をグラインダー研磨後に発光面を $\#120$ エメリーで研磨、石油ベンジンでふきとり発光前後の重量差を求め消耗量とした。放電は 2 min 間ずつ 4 カ所について行ない 1 min 間あたりの重量減 mg/min で表わした。また日常の分析条件で積分時間を測定し、試料中の鉄量 (%) および消耗量との積を求めた。それらの結果を Table 1 に示す。

積分時間は鉄スペクトル線 ($\text{Fe II } 2714.4\text{ \AA}$) の強さに逆比例すると考えられるから、もし試料の分別蒸発が起こらず、また蒸発した試料中の鉄量に応じた鉄スペクトル線が発生してそのまま測光されていると仮定すれば、積分時間と鉄量の積は一定値をとるはずであるが、上表では鋼種によつて違つた値を示し、そして当然のことながらこの値の小さいものほど消耗量が多い。

このように消耗量の違うのは試料の化学組成によることも考えられるので、熱処理条件を一定とした場合に次の関係が成立すると仮定して見た。

$$xC + y\text{Si} + z\text{Mn} + l\text{Ni} + m\text{Cr} + n\text{Mo} = \text{R.E.} \dots (1)$$

ここに R. E. は消耗量、C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo は各元素の濃度 (%), x, y, z, l, m, n はそれぞれの係数を示す。

(1) 式に実測値を代入して得られる連立方程式を解くと次のような関係式が得られた。

炭素鋼について

$$\text{R. E.} = 11.7\text{C} - 16.7\text{Si} + 10.6\text{Mn} \dots (2)$$

合金鋼について

$$\text{R. E.} = 70.7\text{C} - 3.04\text{Si} + 9.19\text{Mn} + 0.262\text{Ni} - 4.62\text{Cr} - 32.3\text{Mo} \dots (3)$$

ステンレス鋼について

$$\text{R. E.} = 12.7\text{Mn} + 0.841\text{Ni} - 0.122\text{Cr} - 1.10\text{Mo} \dots (4)$$

消耗量の測定精度が十分でないために係数の値はあまり信頼性はないが、各鋼種を通じて C, Mn, Ni は消耗量を増し、Si, Cr, Mo は減ずる効果を示しているのは

Table 1. Experimental results (mean value).

Type of steels*	(A) Rate of erosion (mg/min)	(B) Integrating time (sec)	Chemical compositions (%)							(B) ×(C) /100	(A) ×(B) ×(C) /100
			(C) Fe	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo		
SNM6	6.47	24.0	97.37	0.12	0.82	0.28	0.52	0.52		23.4	129
SCM21	6.50	24.1	97.30	0.33	0.71	0.33	0.09	1.05		23.5	152
SKS 51	6.25	25.9	96.19	0.26	0.37	0.26	2.24	0.02		24.9	156
SK 5	5.51	23.6	96.34	0.23	0.34	0.23	0.07	0.02		22.8	143
SUP 6	5.37	26.4	96.69	1.66	0.86	1.66	0.06	0.02		25.5	137
SNC21	6.56	24.3	96.24	0.26	0.50	0.26	2.30	0.36		23.4	153
SUS 24	7.13	29.6	82.31	0.52	0.32	0.52	0.14	16.54		24.4	174
SUS 27	7.32	33.9	70.00	0.57	1.09	0.57	9.24	18.54	0.31	23.7	173
SCR 5	8.25	23.6	97.71	0.27	0.86	0.27	0.08	0.46		23.0	190
SUS 32	7.50	35.6	65.41	0.55	1.42	0.55	12.87	16.95	2.54	23.3	175
SUS 39	6.88	32.7	74.28	0.57	1.02	0.57	6.96	16.95	0.04	24.3	167

きわめて興味深い。すなわち鋼中の合金元素の効果は一般に知られているように、C, Ni, Mnなどは A_3 変態の温度と速度を下げ、Cr, Mo, Siなどは A_3 変態の温度を上げ速度を下げる効果がある。また最近の報告⁵⁾では $1000^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上の急速加熱を行なうと炭素鋼はほとんどオーステナイトのまま残る。第1報に示したように試料表面には急速加熱冷却による白色層が生ずるがここにはオーステナイトが残留しやすい。しかるにオーステナイトなどの面心立方晶はもつともスパッターされやすい⁶⁾から、オーステナイトが残る試料ほど消耗量は増加するしFeに固溶しうる元素の分析にも都合がよいと考えられる。またCについてはHol-Dien and Chang Kung-Sooの報告⁷⁾で説明しているように、焼入試料において合金元素のある固溶体中にCが存在すると高温で難揮発性の安定な酸化物の形成を少なくする傾向も考えられる。

5. 結 言

鉄鋼試料の組織がカントバック分析に与える影響を解明するためにいくつかの実験を試みた結果、金属組織内の優先放電、表面組織の変化、蒸発と組成との関係などについて知ることができた。これらの知見から従来経験的にいわれていたマトリックス効果のいくつかの説明が可能になった。さらに従来の予備放電に対する考えを試料の表面処理の点から再検討すべきことが教えられたので今後これらにつき検討を進める予定である。

文 献

- 1) 萩原, 榎木, 山本, 田中: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 842
- 2) 萩原: 分光分析光源に関する夏期セミナー (日本分光学会), (1965) p. 27 に一部発表
- 3) 河口, 中島: 分光研究, 13 (1965), p. 125
- 4) 吉野, 高橋: 分光研究, 13 (1964), p. 58
- 5) V. N. GRIDNEV, Yu. Ya. MESHKOV & S. P. OSHKADEROV: Uoprosy Fiz. Met. Metalloved., (1964) 19, p. 165
- 6) Gottfried K. WEHNER: Physical Review, 102 (1956), p. 690; G. S. ANDERSON & G. K. WEHNER: J. Appl. Physics, 31 (1960), p. 2305
- 7) Hol-DIEN & Chang KUNG-SOO: Spectrochimica. Acta, 11 (1957), p. 205

(196) 高速度鋼の発光分光分析における共存元素の影響について

(鉄鋼の発光分光分析に関する研究—Ⅲ)

特殊製鋼

津金不二夫・〇沢井富美雄・斎藤 伸

On the Effect of Co-Existent Elements in Emission Spectrochemical Analysis of High Speed Steel.

(Study on emission spectrochemical analysis of iron and steel—Ⅲ)

Hujiro TSUGANE, Humio SAWAI and Hiromu SAITO.

1. 緒 言

発光分光分析法による鉄鋼分析は鉄鋼製造工場および各研究機関などで広範囲に活用されていることは周知のとおりであるが、高合金鋼の分析に関しては研究も比較的少なく、実用上まだかなり多くの問題がある。

筆者らは高合金鋼の分光分析について、前報¹⁾²⁾でW-Mo系高速度鋼をとりあげ、本法の実用性を報告したが、高速度鋼のごとき合金元素含有量が高く成分組成の複雑な鋼種では、Matrix Effect、共存元素の影響などが著しく現われるため、類似鋼種内における層別検量法によるなければならない。

したがって、今回は分光分析でしばしば問題となる共存元素の影響とその補正法について、前報と同様に高速度鋼を対象として実験検討を行なった。まず分析元素に対する共存元素の影響を調べ、それによつて生ずる測定値のカタヨリを本装置の測定理論式から求めた補正式で補正することにより、単一検量線で分析することができ、さらに分析精度も明らかに向上することが認められたので、これらの結果を報告する。

2. 装置および実験条件

2.1 装 置

装置は Baird Atomic 社製の Direct Reader を使用した。分光系は Eagle Mounting 方式で、曲率半径 3 m, 分散度は 2.78Å (1st order) のもので、入光スリット巾は 75μ である。発光方式は Air jet 式高圧スパーク放電で、測光は Dial clock 表示である。

2.2 放電条件および分析線対