

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大き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3m、分散度は 2.78\AA (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

Table 1. Analytical line pairs.

Elements	Spectrum (Å)	Slit width	Reference
Si	Si I 2881.6	25 (μ)	B
Mn	Mn II 2933.1	25	A
Mi	Ni I 3414.8	150	B
Cr	Cr II 2989.2	150	A
W	W I 4008.8	150	B
V	V II 3102.3	25	A
Co	Co I 3453.5	25	B

A: Fe II 3227.7, B: Fe I 3719.9.

Table 2. Concentration range of samples used.

	C	Si	Mn	Ni	Cr
Concentration range, per cent	0.52/ 1.56	0.01/ 0.45	0.1/ 0.45	0.06/ 0.33	2.4/ 4.9
	W	V	Co	Mo	Cu
Concentration range, per cent	10.2/ 18.9	0.02/ 0.51	0.3/ 15.2	0.5/ 1.8	<0.15

発光放電条件は前報と同様の高圧スパーク放電により、放電回路定数は C: 0.0025 μF, L. および R. はともに Residual, Break Down は 13~14 回, RF 電流は 14A である。また予備放電時間は 45s, 積分は 21s × 1/2 おこない、対電極には 160° Cone に加工した黒鉛棒 (6mm φ) を用いた。

本実験で使用した分析元素のスペクトル線を Table 1 に示す。

2.3 実験試料

実験の対象とした試料は W を 10% 以上含有する W-V 系高速度鋼で、炉中溶鋼試料およびトリベ試料の実際分析試料のなかから選定したものを用いた。これら試料の化学成分範囲は Table 2 に示すごとくである。

3. 実験検討結果

3.1 Fe 量補正法

合金元素の含有量により、Matrix (Fe) が大巾に変動する高合金鋼の分光分析では、その影響を無視することはできないため、Fe 量補正を行なわなければならない。すでに種々の補正法の報告がなされているが^{3)~5)}、われわれは次に示す方法にしたがった。すなわち、各元素の標準値 W_i を

$$\hat{W}_i = K / (M + W_i) \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式により補正する。ここで、 \hat{W}_i は補正標準値、 M は Fe 含有量で、 K は任意に決めることのできる定数であるが、 $(W_i + M)$ に近似した値が好ましく、 W では $K = 90$ 、その他の元素は $K = 70$ とした。

この場合、検量線は \hat{W}_i で作成するため、分析値は

$$f_i = \hat{W}_i / (K - \hat{W}_i) \dots\dots\dots (2)$$

$$W_i = 100 f_i / (1 + \sum_1^m f_i) \dots\dots\dots (3)$$

(2), (3) 式の計算によつて求めることになる。

実際の作業においては (2) 式をその都度計算する必要

はなく、あらかじめ f_i 表を作つておくか、もしくは検量線に直接 f_i 値を目盛つておくこと (3) 式の計算だけでよい。

3.2 共存元素の補正式の説明

本装置による分析元素の測定値は次式で表示される。

$$t_i = RC \ln V_s / V_i \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 t_i は i 元素の測定値、 V_s は Fe スペクトルの充電圧、 V_i は i 元素スペクトルの充電圧、 R は Fe の放電抵抗値、 C はコンデンサー容量で、時定数 $(RC) = 20$ となつている。したがつて検量線は (4) 式から、

$$\ln W_i = -\alpha_i t_i + E_i \dots\dots\dots (5)$$

で示され、 W_i は i 元素の重量%、 α_i は検量線の勾配、 E_i は定数である。

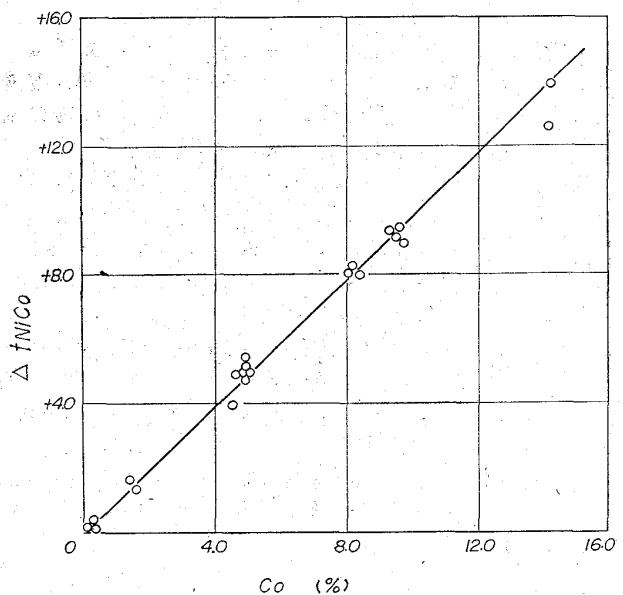


Fig. 1. Relation between shift of measuring value of Ni and Co content.

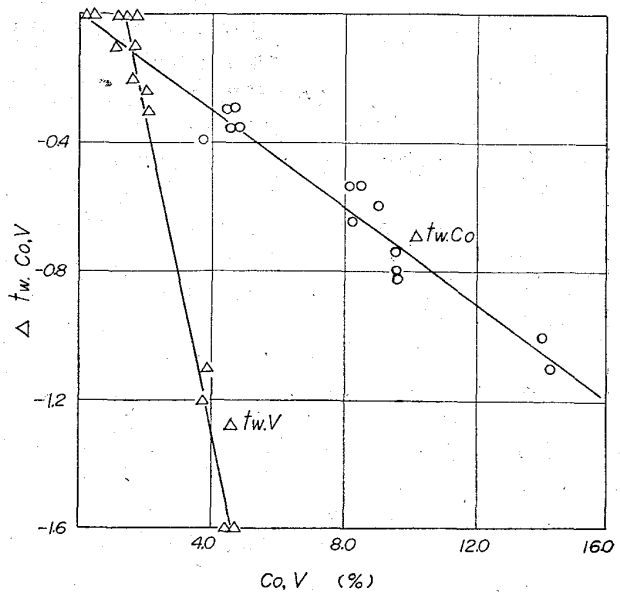


Fig. 2. Relation between shift of measuring value of W and Co, V content.

共存元素の影響により、測定値 t_i が t'_i になつたとすると、

$$t'_i = RC \ln V_s(1+a_{sj}W_j)/V_i(1+a_{ij}W_j) \dots\dots (6)$$

で示され、 a_{sj} 、 a_{ij} は共存元素 j による Fe および i 元素のスペクトルに対する影響係数である。したがつて、測定値のカタヨリは、

$$\Delta t_{ij} = t'_{ij} - t_i \dots\dots (7)$$

(7)式に(4)、(6)式を代入すると

$$\Delta t_{ij} = RC \ln (1+a_{sj}W_j)/(1+a_{ij}W_j)$$

$$\frac{1+a_{sj}W_j}{1+a_{ij}W_j} = 1 + \frac{\Delta t_{ij}}{RC} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\Delta t_{ij}}{RC}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\Delta t_{ij}}{RC}\right)^3 + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{\Delta t_{ij}}{RC}\right)^n$$

に展開され、 $\Delta t_{ij}/RC \ll 1$ であるから、

$$\Delta t_{ij} = RC \left\{ \frac{(a_{sj}-a_{ij})W_j}{1+a_{ij}W_j} \right\} \dots\dots (8)$$

の関係式に整理される。(8)式から、分析元素に対する共存元素の影響は、

- i) Fe スペクトル線強度に影響がある場合、 $a_{ij} \neq 0$, $a_{sj} \approx 0$.
- ii) 分析元素スペクトル線に影響がある場合、 $a_{ij} \approx 0$, $a_{sj} \neq 0$.
- iii) 両スペクトル線強度に影響がある場合、 $a_{ij} \neq 0$, $a_{sj} \neq 0$.

の原因によるが、(8)式を展開して二次項以下を無視するといずれの原因においても、

$$\Delta t_{ij} = \hat{A}_{ij}W_j \dots\dots (9)$$

の一次近似式が成立する。ここで、 \hat{A}_{ij} は i 元素の測定値に対する共存元素による補正係数である。

したがつて、多くの合金元素を共存する試料中の i 元素の分析値は、(5)、(9)式から

$$\ln W_i = -\alpha_i(t_i + \Delta t_{i1} + \Delta t_{i2} + \Delta t_{i3} + \dots) + E_i$$

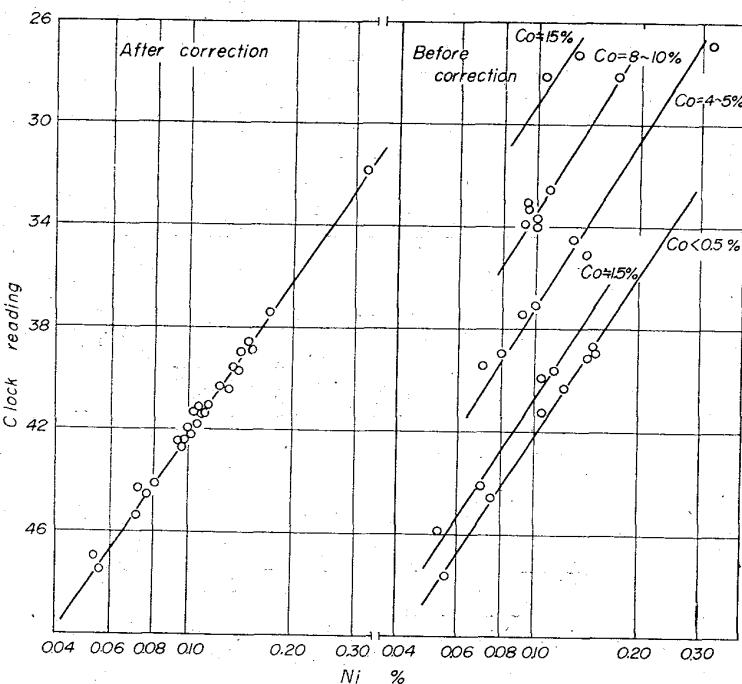


Fig. 3. Working curve for Ni in many type of high speed steel.

$$= -\alpha_i t_i + A_{i1}W_1 + A_{i2}W_2 + A_{i3}W_3 + \dots\dots + E_i (A_{ij} = -\alpha_i A_{ij})$$

となり、

$$\ln W_i = -\alpha_i t_i + \sum_{j=1}^m A_{ij}W_j + E_i (i \neq j) \dots\dots (10)$$

で示される。よつて、 i および j 元素含有量の異なる多数の試料を用いて、 α_i 、 A_{ij} 、 E_i を推定することにより共存元素の補正係数を含めた i 元素の検量線を求めることができる。

(10)式の計算は電子計算機によらねばならないが、比較的簡単に補正係数を求めるには次のようにすればよい。すなわち、目的元素以外の共存元素含有量が近似した試料群で(5)式の検量線を求める。そして、その他の試料の測定値と検量線とのズレから Δt_{ij} を求め、影響元素量 W_j との関係を求めればよい。ただしこの場合の関係式は、

$$\Delta t_{ij} = \hat{A}_{ij}(W_j - b_j) = \hat{A}_{ij}W_j - B_{ij}, (B_{ij} = \hat{A}_{ij}b_j) \dots\dots (11)$$

で示される。ここで b_j は検量線を求めた試料群によつて決まる定数で、

$$b_j = \frac{\sum W_j}{n}, (n: \text{試料数})$$

の関係にあるため、 $b_j = 0$ の必要はなく、 b_j により検量線が平行移動することになる。

3.3 共存元素の影響

前報でも報告したごとく Table 2 に示す成分組成範囲の試料においては、Si, V, Co の分析に対する共存元素の影響はほとんど認められず実用上問題とならなかつたが、Mn, Ni, Cr, W については共存元素の影響が現われ、層別検量線が必要であつた。

したがつて共存元素によつて影響されるこれらの分析元素に対する補正式を(11)式にしたがつて求めた。その結果から、Mn には Cr, Ni には Co, Cr および W には V, Co の影響が認められた。一例として Ni に対する Co ならびに W に対する V, Co の影響を Fig. 1, Fig. 2 に示す。また得られた補正式は次のようである。

$$\begin{aligned} \Delta t_{Mn, Cr} &= -0.738Cr\% + 2.88 \\ \Delta t_{Ni, Co} &= 0.981Co\% + 0.06 \\ \Delta t_{Cr, V} &= 0.867V\% - 0.57 \\ \Delta t_{Cr, Co} &= -0.081Co\% + 0.068 \\ \Delta t_{W, V} &= -0.428V\% + 0.476 \\ \Delta t_{W, Co} &= -0.0745Co + 0.002 \end{aligned}$$

これらの補正式で共存元素による影響を補正することにより、Fig. 3, Fig. 4 に示すごとく、検量線の相関性は著しく向上する。とくに Ni に対する Co の影響は補正係数からも知れるように大きい。補正後のみごとな直線関係から、本法の有効性をうかがうことができる。

高速度鋼のごとき合金成分の複雑な試料では、共存元素による影響は単に隣接妨害スペクトルによるだけではなく、発光蒸発過程における影響に基因する場合が多いものと考えられる。

3.4 補正法適用の効果

層別検量法と補正法との分析精度を比較するた

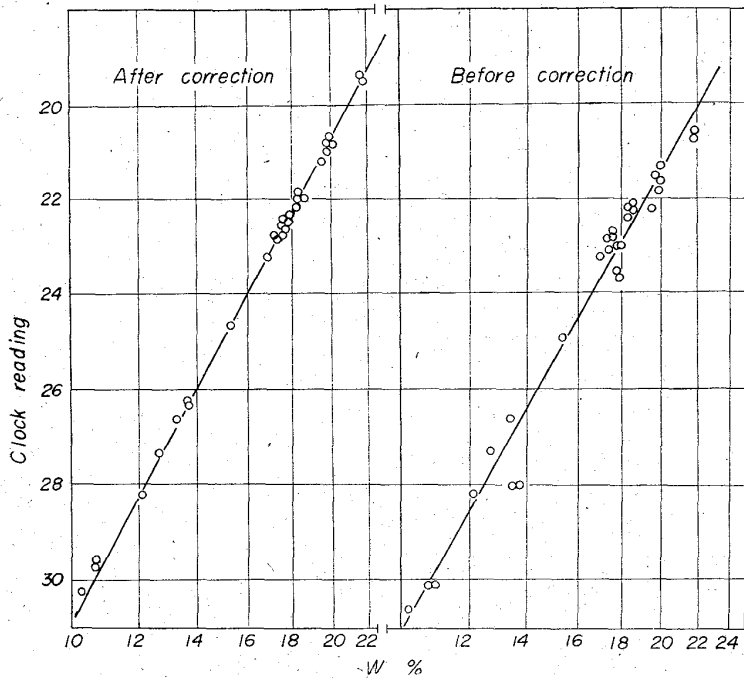


Fig. 4. Working curve for W in many type of high speed steel.

Table 3. Accuracy test of W.

Type of steels	Parallel curve method		Correction method	
	$\bar{\alpha}$	σ	$\bar{\alpha}$	σ
W-high speed steel	+0.063	0.124	-0.076	0.109
W-Co high speed steel	+0.025	0.310	-0.049	0.109
Total	+0.046	0.202	-0.067	0.109

$\bar{\alpha}$: Bias. σ : Standard deviation.

めに、同じ測定値からそれぞれの方法による分析値を求めて、温式化学分析値と対比した。その結果の一例として、Wの結果を Table 3 に示す。これより、V, Coが共存する高速度鋼においては補正法による効果が顕著にあらわれていることが知られる。

4. 結 言

高速度鋼の発光分光分析における共存元素の影響とその補正法について検討した。その結果、Si, V, Coには実用上問題となるほどの影響は認められなかったが、Mn は Cr, Ni は Co, Cr および W は V, Co によつて影響されることが明らかとなった。これらの影響は本装置の測光理論式より導いた一次近似式によつてみごとに補正されることを確認し、補正法による分析精度の向上を認めた。なお今後、今回対象とした鋼種以外の高合金鋼の分光分析法についても検討を行なつて行く予定である。

文 献

- 1) 津金, 沢井, 斎藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1607
- 2) 津金, 沢井, 斎藤: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2134
- 3) M. F. HASLER: The Iron Age, Nov. 3, 96 (1949)
- 4) 浜口, 吉伸: 分光研究, 8, 19 (1959) 1

5) A.S.T.M. Method for the Emission Spectrochemical Analysis (1960)

(197) 溶鋼中酸素および水素の迅速分析用試料採取方法について

特殊製鋼

津金不二夫・鎌倉 正孝

The Sampling Method for the Rapid Analysis of Oxygen and Hydrogen in Molten Steel.

Fujio TSUGANE and Masataka KAMAKURA.

1. 言 緒

溶鋼中ガス分析用試料採取方法については古くから各種の方法について数多くの実験が行なわれ発表されてきている^{3)5)~9)}。さらに日本学術振興会¹⁾²⁾からも酸素、水素両者に関する各種の採取方法について出版物が刊行されている。これらの方法はそれぞれ特徴を有するが最近のように製鋼過程の合理化にともなつて迅速にしかも正確な分析値が要求されるようになると必ずしも十分な方法とはいえず何らかの改善が必要になってくる。このため、最も正確な値が得られると思われる真空採取法を採用し、しかも迅速に処理できる採取器を製作した。実際操業中の溶鋼試料採取に適用し、試料内偏

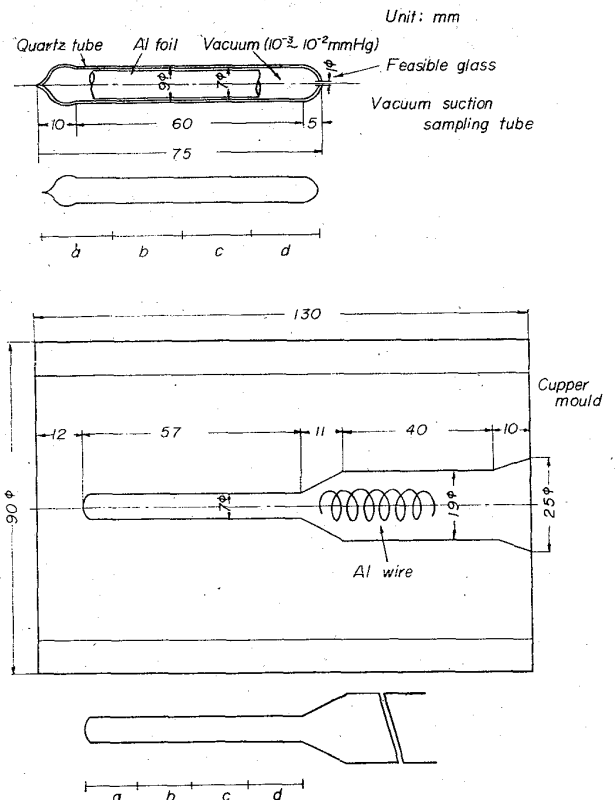


Fig. 1. Vacuum suction sampling tube and copper sampling mould.