

## 論 文

UDC 543.423.05 : 669.14.018.8

## 発光分光分析によるステンレス切削片の分析\*

高張 友夫\*\*・山本 佳博\*\*・浜本 正延\*\*

## Spectrochemical Analysis of Stainless Steel Chips

Tomoo TAKAHARI, Yoshihiro YAMAMOTO, and Masanobu HAMAMOTO

## Synopsis:

A report is given the method for preparing the sample with stainless steel chips from lath (Kieseling) machine for spectrochemical analysis of stainless bloom. Each stainless steel chip was needed to be embedded some material to remove oil and scale from the surface with belt grinder. Lead and tin were most suitable materials for embedding the chips because no interfering elements for the analysis of stainless steel were contained in them. Procedure of the preparation of the sample was as follows;

Aluminum ring (diameter 25 mm) was put into die of briquetting press and was filled with granule lead or tin. The stainless steel chip was cut into 24 mm×20 mm and was put on the lead or tin and then was pressed with 20 tons. The briquetting sample could be grinded and was suitable for spectrochemical analysis.

After the analysis, the stainless steel chip was easily removed from briquetting lead or tin by wrench both side of the sample with a pair of pinchers or pliers.

By this procedure, the analytical results were obtained within 6 minutes and good accuracy and reproducibility were obtained.

(Received Aug. 24, 1973)

## 1. 緒 言

ステンレス鋼塊より各種形状および種々のサイズの熱間押出鋼管をつくる場合、鋼塊から中間成品であるブルーム(丸鋼)を分塊圧延によつて製造する。同一鋼種のブルーム束への他鋼種の混入の有無の判定およびブルームの製造履歴の確認のため全数について化学成分をしらべる必要がある。このため従来はハンドドリルで切粉試料をとり、湿式化学分析を行なつていたが、サンプリングに人手がかかること、分析所要時間が長いこと、穿孔するため鋼材の歩留りを悪くするという問題点があつた。これを解決するため、切削片を利用して発光分光分析で分析する方法を検討した。できるだけ肉厚の大きい、広幅の切削片を得るために、熱間押出鋼管製造工程をしらべたところ、ブルーム表面のスケール(酸化物)を取除くためのキーゼリングによる旋削工程から得る切削片が適当であつたので、これを適当な大きさに切断し、カントバック(真空型発光分光分析装置)用の試料に成型することを試みた。埋込み材としては粒状鉛又はずずを用い、アルミニウムリング中でプレスすることにより、研磨可能な成型試料を得ることができた。本法の特徴は、従来法のように熔融金属を用いずに粒状鉛または粒状ずずの

上に試料をプレスで密着させているため作業性の良いこと、粒状鉛または粒状ずずの回収は成型試料を振るだけで簡単に行なえることなどである。発光分光分析による定量値も化学分析値と比較して遜色のない値が得られたので報告する。

## 2. 分析試料

試料採取のために用いた装置はドイツ製の Kiesering-Solingen 旋削装置である。バイトは通常の作業に用いているものを使い、特別に分析試料採取のための考慮はしなかつた。切削片の外観を Fig. 1 に示す。この試料は裏側に黒色のスケールが付着してあり、全体に切削油がついている。また、かなりヒビ割れが全面に入っているため、割れがなるべく表面まで達していない肉厚の厚い幅 30 mm 以上の切削片を分析試料とした。

## 3. 装置および分析条件

## 3-1 試料成型用プレス

試料の成型には島津製作所製ブリケッティングプレスを用いた。油圧電動で加圧し、最大荷重 38 t である。

\* 昭和48年8月24日受付

\*\* 新日本製鉄(株)光製鉄所

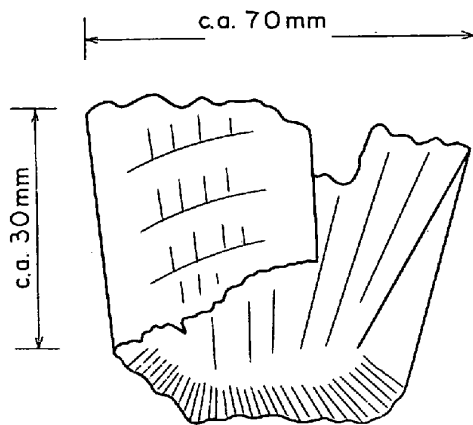


Fig. 1. Appearance of stainless steel chip from Kieseling machine.

### 3.2 分析装置および分析条件

分析に用いた真空型発光分光分析装置は島津製作所製 GV 200 型で、分析条件はつぎのようである。

発光条件：LVS 回路定数，容量  $7\mu\text{F}$ ，抵抗  $5\Omega$   
自己誘導  $50\mu\text{H}$ ，電圧  $950\text{V}$

測定条件：各元素の分析線対を Table 1 に示す。

## 4. 試料調製方法

キーゼリングの切削片をカントバックで分析するためつぎのようにして試料を調製した。

ブリケッティング・プレスのダイスにスラグ分析用のアルミニウムリング(直径  $25\text{mm}$ )をはめ，粒状鉛または粒状すずを約  $20\text{g}$  入れる。キーゼリングの切削片をペンチなどで約  $24\text{mm} \times 20\text{mm}$  の大きさに切断し，その上にのせる。  $20\text{t}$  の荷重を数秒間かけ，切削片を鉛またはすずの中に埋込む。成型試料の試料面を #80 のエンドレスペーパーで研磨し，発光分光分析用試料とする。

## 5. 検討経過

### 5.1 埋込み材の選定

キーゼリングで採取した試料は螺旋状をしており，肉厚が薄いため，このままでは研磨困難である。そこで，何らかの金属中に埋込むか裏打ちする必要があるため適切な金属材料の選択を行なった。その条件としては次

のことが考えられる。(1)研磨のとき，埋込み材の一部が試料表面に付着することが考えられるため，その中に分析目的元素の定量を妨げる元素が含まれていないこと，(2)試料との密着性の良いこと，(3)再三繰り返して使用するため，容易に回収できるようにやわらかい材料であること。

#### 5.1.1 妨害元素の検討

分析対象鋼種は SUS 405, SUS 410, SUS 430, SUS 434, SUS 304, SUS 310S, SUS 316, SUS 321, SUS 347 が主であり，この主成分としては，炭素，けい素，マンガン，リン，いおう，ニッケル，クロム，モリブデン，チタン，ニオブ，アルミニウムである。これらの主成分の発光スペクトルに近接していたり，重複するスペクトルを出す材料は埋込み材として用いることはできない。Table 2 に妨害する可能性のある元素を示す。

周期律表から Table 2 に含まれていない元素で，埋込み材として適当なものをみると，鉛，すず，ゲルマニウムであることがわかった。ゲルマニウムは高価であるので検討しなかつた。鉛，すずのほか，アルミニウムリングを用いることとしたため，アルミニウムについてもしらべた。

#### 5.1.2 埋込み材の純度の検討

埋込み材としては妨害元素の含まれていない純度の良いものが適当である。そこでカントバックにより，鉛，すずおよびアルミニウムについて空試験の発光強度をしらべた。結果を Table 3 に示すが，これは一定時間 ( $20\text{sec}$ ) の放電による積分量をチャートの目盛数で読んだものである。比較のため純鉄の空試験値を併記した。

Table 3 より 1 級試薬にもかかわらず，鉛の発光強度が低く，純度も良いと考えられたので埋込み材としては適していることがわかった。すずはいおうと銅の発光強度が高かつたが，そのほかの元素は鉛と同等であつた。アルミニウムは炭素の定量に妨害すると考えられたが，空試験値は鉛，すずと同等であり，ニッケル以外の定量には問題はないと考えられる。

### 5.2 プレス成型法の検討

スラグ成型用プレスのダイスに粒状鉛を入れ，試料を

Table 1. Analytical lines.

Element	Wave length (Å)	Region (%)	Element	Wave length (Å)	Region (%)
C	1930.9	0.005~0.1	Ni	2277.3	5.0~15.0
Si	2516.1	0.01~1.0	Cr	2989.1	15.0~30.0
Mn	2933.1	0.01~2.0	Mo	2775.4	0.01~2.0
P	1775.0	0.005~0.1	Cu	3274.0	0.005~0.1
S	1807.4	0.005~0.1	Fe	2714.4	Internal standard

Table 2. Analytical lines and their interfering elements<sup>4)5)</sup>.

Element	Wave length A	Overrapped elements	Neighboring elements
C	1930.9	Zn, Mo, Pd, Al, Co, Ru, Ag	Fe, In, Mo, Co, Mn, Ni, Bi, Rh, Pd
Si	2516.1	In, Cd, Fe, V, Re, Ta, Mo, Ti, Ru, Zn	Ta, Rh, Cr, W, Se, Fe, Te, La, Ru, U, V, Bi, Mo
Mn	2933.1	U, In, Ru, V, Mo, Ir, Th, Sm, Tb, Ho, W, Tm, Eu	Ir, U, Ta, Ti, Sm, Ce, Mn, Re, Cr, Nb, Th, Th, Ni, In, Tm
P	1775.0	Sb, Au, Pd, Pt, Te, Cu, Hf, In, Ga, Nb	Ce, Mo, Co
S	1807.4	Mo, Al, Ni, Rh	Mo, Cu, Ca, Ag
Cu	3274.0	Ta, Na, Mo, Ce, Ti, Th, In, Sb, Ca, Co, Au, Hf	Ir, Ta, Fe, Ag, Th, Eu, Ru, Sc, U, Mo, Nb, Os
Ni	2277.3	W, Cr, Ir, Nb, Ag, Au, Rh, Hf, Zr, Fe, U	Ir, Rh, Ni, Fe, Au, Mo, Lu, Co, V, Pt, W, Ti, Zr
Cr	2989.1	Yb, Ru, Ce, W, Mn, Te, Pt, V, Pd, Cs, Fe	U, Nb, Cd, Ce, Hf, Iv, Ru, Mn
Mo	2775.4	Cr, Mn, Re, Ru, Co, Ir, U, Yb, In, Ta, Ni, Hf, Ce	Ru, Ta, U, Rh, V, Sb, Cd, W, Ir, Co, Os, Th
Ti	3242.0	Cs, Fe, Th, Se, Ru, Zr, Ce, Ta, Sm, W	Ta, Ce, Nb, Dy, Sm, Nb, Nb, Ir
Nb	3195.0	U, Mo, Fe, Ba, Ru, Ar, Eu, W, V, Ir, Ta, Ce	Ni, Ce, U, Cs, Kr, V, Os, Th, In, Ti, Ca
Al	3082.2	Ta, Re, Ce, Rb, Sm, Mo, Th, Y, V, Er, Mn, U, Gd, S, W	Au, Ru, La, Fe, Rh, Re, Hf, Te] Mn, Cd, Co, Ti, U, Tm, Sc, V, Fe, Nb U, I, Th, Mo, Y

Table 3. Purity of each metal (background intensity).

Material	Grade	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
Sn	Special grade	76	5	29	61	>100	>100	30	4	6
Pb	First grade	70	40	29	29	59	12	20	15	6
Al	99.99%	68	11	41	8	15	17	<100	9	5
Fe	Pure iron	77	78	70	33	42	28	67	47	42

Table 4. Reproducibility of the sample

Element No	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
1	0.022	0.64	1.61	0.025	0.020	0.39	14.70	16.70	2.16
2	0.024	0.62	1.66	0.025	0.016	0.39	14.40	16.65	2.13
3	0.020	0.63	1.65	0.026	0.015	0.39	14.40	16.80	2.15
4	0.019	0.64	1.67	0.025	0.014	0.39	14.40	16.95	2.20
5	0.020	0.64	1.67	0.025	0.018	0.39	14.65	16.85	2.18
$\bar{X}$	0.021	0.63 <sub>4</sub>	1.65 <sub>2</sub>	0.025 <sub>2</sub>	0.016 <sub>6</sub>	0.39	14.51 <sub>0</sub>	16.79 <sub>0</sub>	2.16 <sub>4</sub>
R	0.005	0.02	0.06	0.001	0.006	0	0.30	0.30	0.07
$\sigma$	0.002 <sub>0</sub>	0.008 <sub>3</sub>	0.02 <sub>5</sub>	0.0004 <sub>5</sub>	0.002 <sub>4</sub>	0	0.151 <sub>7</sub>	0.119 <sub>4</sub>	0.027 <sub>0</sub>
C.V.	9.52	1.40	1.51	1.79	14.46	0	1.05	0.71	1.25
Other method*	0.02 <sub>0</sub>	0.63	1.67	0.025	0.012	0.35	14.10	16.75	2.20

\*The results were obtained vom block sample.

においてプレスすると鉛がダイスの隙間に入って成型試料がはずれがたくなる上に、鉛が変形して割れた。このため、アルミニウムリングをダイスにはめ込み、その中に粒状鉛と切削片を入れてプレスしたところ、試料もはずれやすく割れることもなくなり、研磨可能の分析試料をつくることができた。この際、成型試料表面に露出される鉛の面積ができるだけ狭くなるように大きな切削片を用いるほうが分析しやすい。鉛のかわりにすずを用いてもうまく成型することができた。鉛は粒状のもの約 20 g (すずは 35 g) をダイスに入れると切削片は十分に鉛や

すずと密着する。このとき埋込み材の量が少ないと空隙を生じ、研磨しても平面がでないことがある。成型試料の外観を Fig. 2 に示す。

### 5.3 研磨方法の検討

キーゼリング切削片の表面に付いている黒皮や油を除去するため、プレス成型後研磨する必要がある。このとき水を用いてはならない。水は微細な割れ目に入り発光不良の原因になる。また、研磨は割れと平行に行なうことが必要である。

Table 5-1. Analytical precision of the samples made from SUS 304 and SUS 304L chips.

Element	C			Cr			Mo		
	Q.V.	C.A.	diff.	Q.V.	C.A.	diff.	Q.V.	C.A.	diff.
1	0.055	0.050	0.005	18.51	18.52	-0.01	0.03	0.03	0
2	0.045	0.048	-0.003	18.57	18.52	0.05	0.03	0.03	0
3	0.021	0.023	-0.002	18.30	18.33	-0.03	0.07	0.08	-0.01
4	0.047	0.045	0.002	18.34	18.35	-0.01	0.03	0.04	-0.01
5	0.052	0.050	0.002	18.47	18.28	0.19	0.03	0.03	0
6	0.060	0.054	0.006	18.31	18.40	-0.09	0.02	0.03	-0.01
7	0.050	0.047	0.003	18.43	18.30	0.13	0.03	0.03	0
8	0.046	0.045	0.001	18.58	18.45	0.13	0.04	0.03	0.01
9	0.059	0.055	0.004	18.40	18.32	0.08	0.02	0.03	-0.01
10	0.041	0.043	-0.002	18.52	18.21	0.31	0.03	0.04	-0.01
$\bar{X}$			0.001 <sub>6</sub>			0.07 <sub>5</sub>			-0.004
R			0.009			0.28			0.02
$\sigma$			0.003 <sub>1</sub>			0.119 <sub>2</sub>			0.006 <sub>9</sub>

Table 5-2. Analytical precision of the samples made from SUS 316 and 315L chips.

Element	C			Cr			Mo		
	Q.V.*	C.A.**	diff.	Q.V.	C.A.	diff.	Q.V.	C.A.	diff.
1	0.043	0.046	-0.003	16.65	16.69	-0.04	2.28	2.32	-0.04
2	0.015	0.018	-0.003	16.15	16.29	-0.15	2.27	2.32	-0.05
3	0.021	0.020	0.001	16.57	16.36	0.21	2.29	2.33	-0.04
4	0.034	0.040	-0.006	16.27	16.22	0.05	2.30	2.30	0
5	0.023	0.024	-0.001	16.48	16.36	0.12	2.26	2.30	-0.04
6	0.035	0.042	-0.007	16.40	16.31	0.09	2.29	2.30	-0.01
7	0.021	0.020	0.001	16.59	16.49	0.10	2.25	2.22	0.03
8	0.045	0.044	0.001	16.59	16.65	-0.06	2.21	2.23	-0.02
9	0.021	0.021	0	16.56	16.49	0.07	2.23	2.25	-0.02
10	0.036	0.040	-0.004	16.25	16.36	-0.11	2.30	2.28	0.02
$\bar{X}$			-0.002 <sub>3</sub>			0.028			-0.017
R			0.008			0.36			0.08
$\sigma$			0.003 <sub>1</sub>			0.113 <sub>6</sub>			0.027 <sub>1</sub>

\* Q.V.: The results which were obtained with photoelectric emission spectrochemical analysis.

\*\* C.A.: The results with chemical analysis.

Table 5-3. Analytical precision of the samples made from SUS 321 chips.

Element	C			Cr			Ti		
	Q.V.	C.A.	diff.	Q.V.	C.A.	diff.	Q.V.	C.A.	diff.
1	0.054	0.046	0.008	17.52	17.34	0.18	0.39	0.39	0
2	0.048	0.048	0	17.74	17.58	0.16	0.38	0.40	-0.02
3	0.045	0.042	0.003	17.38	17.26	0.12	0.47	0.48	-0.01
4	0.054	0.053	0.001	17.53	17.46	0.07	0.42	0.42	0
5	0.050	0.050	0	17.20	17.14	0.06	0.39	0.38	0.01
6	0.056	0.056	0	17.52	17.57	-0.05	0.42	0.42	0
7	0.062	0.056	0.006	17.62	17.68	-0.06	0.42	0.42	0
8	0.062	0.060	0.002	17.50	17.18	0.32	0.44	0.46	-0.02
9	0.049	0.052	-0.003	17.46	17.36	0.10	0.42	0.42	0
10	0.063	0.060	0.003	17.35	17.18	0.17	0.42	0.46	-0.04
$\bar{X}$			0.002 <sub>1</sub>			0.10 <sub>7</sub>			-0.008 <sub>0</sub>
R			0.011			0.38			0.05
$\sigma$			0.003 <sub>4</sub>			0.112 <sub>4</sub>			0.014 <sub>8</sub>

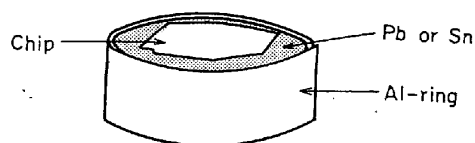


Fig. 2. Appearance of the sample.

#### 5.4 埋込み材の回収方法

鉛およびすずは高価であるため、反覆使用することが望ましい。アルミニウムリングの左右を2組のペンチではさみ、振ると切削片と埋込み材とが簡単にはずれる。しかも、埋込み材は粒状になるので再使用に都合がよい。

#### 5.5 分析精度

上述のようにして成型した試料につき、カントバックにより分析を行ない、再現精度および正確度を検討した。これらの分析値はいずれも別々に成型した試料を用いて求めた。再現精度をしらべた結果を Table 4 に示す。

一番下段にレードル分析値を参考に付記した。ニッケルが本法によると高目にてているのは Table 3 に示したようにアルミニウム・リングによるものと思われる。

鋼種判定または製造履歴確認のためには、炭素、クロムおよび添加元素であるモリブデン、チタンなどの値が正確にわかればよい。SUS 304, 304L, 316, 316L, 321の炭素、クロム、モリブデンまたはチタンについて化学分析値と比較した結果を Table 5-1~3 に示す。

以上示したように、化学分析値と比較してほぼ遜色のない結果が得られた。

## 6. 結 論

(1) 熱間押出鋼管素材のステンレスブルームの分析を発光分光分析で行なうため、キーゼリング切削片を利用した試料調製法について検討した。

(2) ステンレス鋼の主要成分の定量を妨害しない鉛および、すずが埋込み材として適当であつた。

(3) 試料調製方法は、ブリケッティングプレスのだいすにアルミニウムリングを入れ、その中に粒状鉛またはすずを充し、24 mm×20 mm程度に切断したキーゼリング切削片をおきプレスする。取り出して研磨ベルトで研磨し発光分光分析で定量する。

(4) 成型試料の左右を2コのペンチではさみ、反対方向に振ることにより、粒状鉛またはすずを容易に切削片と分離し回収できる。

(5) 本法によれば、試料調製から分析終了までの所要時間は約6 minであり、得られた分析値もほぼ化学分析値と一致した結果が得られた。

### 文 献

- 1) 鉄鋼共同研究会分析部会発光分析分科会資料 No 60, 日本製鋼所室蘭製作所. 昭和38年9月14日
- 2) S. ECKHARD: Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie 208 (1965), p. 241; *ibid.* 208 (1965). p. 401
- 3) K. H. KOCH and G. BECKER: Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie 231 (1967), p. 173
- 4) 河島磯志, 宮崎武志, 田中勇: 分光研究, 16 (1967), p. 103
- 5) 河島磯志: 私信