

.....  
**論 文**  
 .....

UDC 543.423 : 669.14-413 : 621.9.014.8

## 鋼板切粉の発光分光分析に関する一試行\*

小野寺 政 昭\*\*・佐 伯 正 夫\*\*

西 坂 孝 一\*\*・坂 田 忠 義\*\*

### Investigation for Emission Spectroscopic Analysis of Chip-Briquetted Steel Products

*Masaaki ONODERA, Masao SAEKI,*

*Kōichi NISHIZAKA, and Tadayoshi SAKATA*

#### Synopsis:

This paper deals with an investigation of a chip-briquette method for eliminating the effect of microstructure and segregation in the emission spectroscopic analysis of low carbon steel products. In the method, when the chips for analysis are obtained from rolled steel product by sawing, its microstructure, having been passed through any process of heat treatment, are transformed intensely into similar fine grains. And by mixing of chips before briquetting for analysis, sample uniformity at the size of analytical spot is made better. Consequently, it is possible to eliminate their effects in the analysis. The analytical results of various low carbon steel products are improved.

(Received Dec. 22, 1973)

#### 1. 結 言

発光分光分析についての研究の歴史は古く、多くの人々によつておこなわれ、鉄鋼の分析について学振<sup>1)</sup>、日本鉄鋼協会共同研究会などでも検討され、JIS<sup>2)</sup>にも採用されている。

ことに鋼の分析では低圧火花発生装置 (Low Voltage Spark Unit) をもつ光電測光式真空型発光分光分析装置が多く使用されている。この発光分光分析法で正しい分析値を得るため、試料の金属組織が分析値におよぼす影響について多く研究され<sup>2)3)4)5)</sup>、標準試料の組織と同様の組織とするのに急冷などによつて一定化した試料を分析することは、なかば常識とされている。さらに分析試料中に偏析がないことも母材の成分を正しく推定するうえで必要であり、金属組織の一定化と偏析のないことは発光分光分析試料として不可欠の条件である。それゆえに低炭素鋼板とか、スラブ、インゴットなどのようにそれぞれ本来冶金履歴のちがいがから異なる組織、偏析を有する母材から切出した固体を、発光分光分析試料として分析すると正確さが悪く、またバラツキも大きいので、正確な母材の代表値を要する場合には適用できなかつた。

このような試料を分析するには、溶液発光分光分析法とか、ドリル切粉を再溶融し急冷して金属組織を一定化した供試料を得る再溶融-発光分光分析法<sup>6)7)</sup>がおもに採用されている。このほか金属組織や偏析による影響を除くための方法として、第 3 元素の添加による方法<sup>8)</sup>とか、雰囲気効果を利用する方法<sup>9)10)11)12)13)</sup>とか、ドリル切粉ブリケット試料の多点分析法<sup>14)15)16)17)</sup>などいろいろな観点からの研究がなされ、それぞれの効果をあげているが化学的処理とか、熱処理をせず、できるかぎり母材のままで精度よく迅速に定量できることが成品分析を多量に取扱う現場では 1 つの願望であつた。

著者らは、金属組織の影響の除去と、偏析を有する母材から代表値となりうるような試料調製法として、分析するスパーク点に平均組織の試料が供給でき、さらにその金属組織が放電によつて選択蒸発しない方法を模索検討した結果、金属組織の微細な切粉を母材から得て、これを加圧成型した試料を発光分光分析の供試料とすることにより従来の課題が解決できることを見出した。

\* 昭和47年10月本会講演大会にて発表  
昭和48年12月22日受付

\*\* 新日本製鉄(株)広畑製鉄所

この方法を鋼板の分析に適用した結果、最も金属組織の影響を受けやすかった C を始め他元素についても精度よく定量できたのでここに報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 装置

#### 2.1.1 分析装置

発光装置は低圧整流スパーク発生装置、(280000 型) 分光器は真空型分光器 (GV-200 型)、測光装置は真読型 (241000 型) : (島津製作所製) を使用した。

#### 2.1.2 切粉作製機および成型機

切削機には油圧電動鋸盤を使用し、成型は簡易油圧プレスを使用した。

### 2.2 ブリケット作製方法

母材から切出した固体の表面を予めグラインダーで研磨してスケールなどを除き、電動鋸盤の固定チャックに Fig. 1 のように偏析部を包括する位置におき固定する。

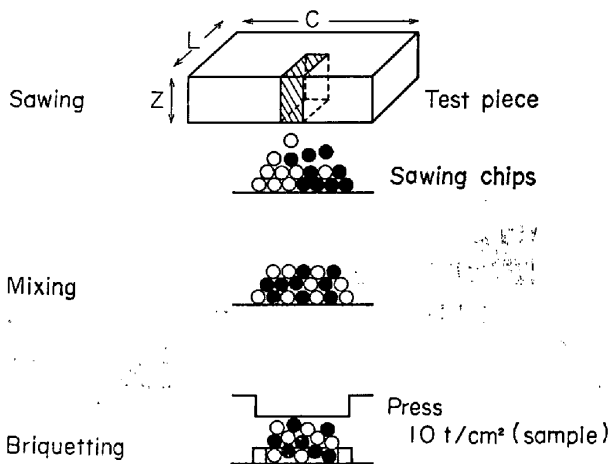
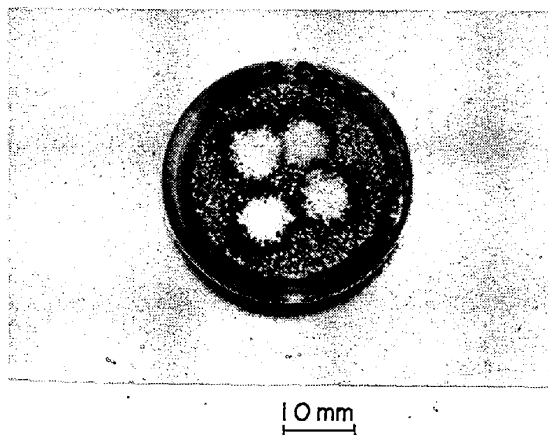


Fig. 1. Schematic diagram of samples preparations.



Conditions : chip size about 40~200 mesh  
briquetting pressure 10t/cm<sup>2</sup> sample.

Photo. 1. A view of analysed briquet sample.

金鋸で切削し、その切粉を集めてよく混合し、アルミニウムリングの中に入れ、プレス成型しブリケットをつくり、これを発光分光分析用試料とする。Photo. 1 に分析後のブリケット試料を示す。

### 2.3 定量条件

発光条件:  $L=50\mu\text{H}$ ,  $C=6\mu\text{F}$ ,  $R=5\Omega$ , 60 放電/秒

定量条件: 予備放電時間, 20 秒

積分時間, 20 秒

Ar 流量 5 l/分

検量線 : 急冷固体標準試料を用いて作成した検量線を使用した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 分析試料作製のための検討

鋼板のように冶金履歴のまちまちな対象試片において成分偏析を少なくし、かつ金属組織を微細にした試料を発光分光分析装置の放電面に供給することを前提にして切粉ブリケット法を検討した。

#### 3.1.1 切粉の大きさと形状

偏析部を有するために分析値が母材の代表値になりえないのは、基本的には偏析部の大きさ (例えば鋼板の厚み 30 mm) に対して、発光分光分析での分析部位の大きさ (6 mm  $\phi$ ) が小さいことに起因する。したがってその影響を除き母材の代表成分値を得ようとする場合、発光分光分析の放電部位において母材の代表成分値になるように、母材から多数サンプリング (例えば鋼板の厚み方向全体から) して放電部位に供給する必要がある。すなわち、鉄鉱石などの品位決定のサンプリング方法と同じ手法が用いられると考えられた。しかも一回の放電で満足した結果を得ようとする場合、放電面積はほぼ一定であるから、この面積の中に代表成分になりうる微小粒群 (切粉) を供給する必要がある。すなわち放電箇所をかえて分析して得られる測定値の変動 (くりかえし誤差) を小さくするためには、統計的にみれば、一スポットの分析値の変動を小さくすることであるから、一放電面内の切粉の個数は多いほどよい。すなわち切粉の大きさは小さいほどよい。Fig. 2 に鋼板から milling machine で切出した化学分析用切粉を用いて粒度と発光分光分析値の変動の大きさ ( $R$ ) を調べた結果を示す。この切粉の母材の S の偏析率は最大値で約平均値の 150% であった。この図から切粉の粒度が小さくなるほど面内くりかえし誤差は小さくなることが判明し、予想した結果となった。比較のため Fig. 3 にドリル切粉をブリケットした試料の S の分析結果を示すが、バラツキが大きく、C についても同様であった。

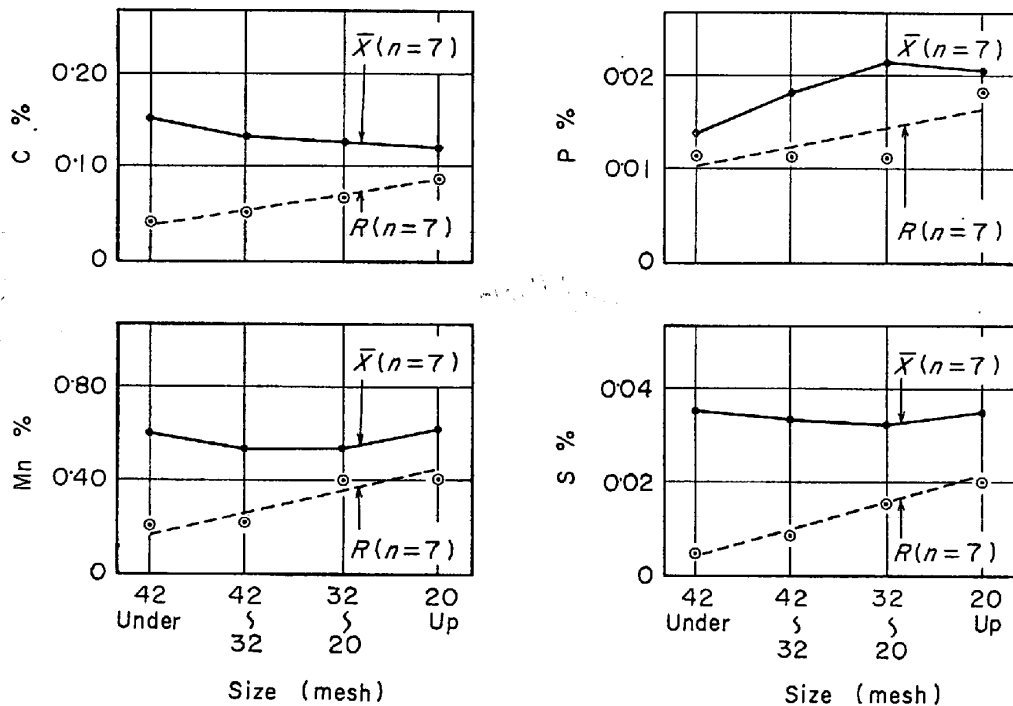


Fig. 2. The effects of the particle size of chips on spectroscopic data.

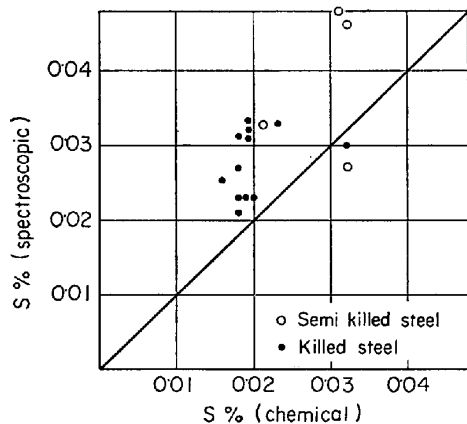


Fig. 3. Comparison of spectroscopic and chemical determinations of sulfur, on drilling chips briquetted.

切粉の大きさの下限は切粉の作製手段によって決定されようが、分析供試料として極端に酸化しないこと、ブリケット化が容易であることも、考慮することが重要である。

切粉の形状については混合、プレスしてブリケット化するため、この過程で選択的に方向が定まるような形状は好ましくなく、扁平なものとか針状のものより球形に近いもののほうがよりよいことが考えられる。

ここでは比較的大きさがそろいやすく、かつ大きさが選択できること、さらにブリケット作製時に一定方向になりにくい形状であること、能率的に作製できること、後述する金属組織を微細化できるなどを考慮して、金鋸

による切粉を使用することとし、粒度は 40~150mesh とすることを目的にした。

### 3.1.2 切粉作製による組成変化

鋼板を切削して 40~150mesh の細粒を得ようとする場合、まず第一に金属組織のちがいによる選択細粒化のため粒度別に切粉の組成が変わらないかという疑問がある。Fig. 4 は同一母材から切出した試験片を種々熱処理して組織をかえ、その試験片を切削してそれぞれについて粒度別の組成を化学分析法と発光分光分析法で測定した結果を示す。粒度別にみると 150mesh 以下の微粉ではどの処理の場合でも C と S は若干高目の分析値を得た。パーライト組織の発達した炉冷試料については、C が特に選択細粒化のため極端に異常となると考えられたが、その程度は比較的少く、むしろ切削時の鋸刃からのよごれとか、介在物の一部脱落によるものと考えられる。しかし切削の仕方によってはこの傾向は必ずしも一定でなく、ゆつくり静かに切削することが一つのポイントかもしれない。

切粉のよごれについては切削用鋸刃の消耗量として測定した結果を Table 1 に示す。焼入鋼では採取切粉量の約 0.2wt%, 焼なまし鋼では 0.03wt%, に相当する量だけ消耗した。よごれの機構はあきらかではないが、均等に分散するとすれば、焼入鋼を高速度鋼製 (SKH 9) の鋸刃を使用して切削すると切粉の分析値は約 0.002% 高くなる。したがって硬い材質の試験片を切削する場合、鋸刃からのよごれを考慮する必要があるが軟質材で

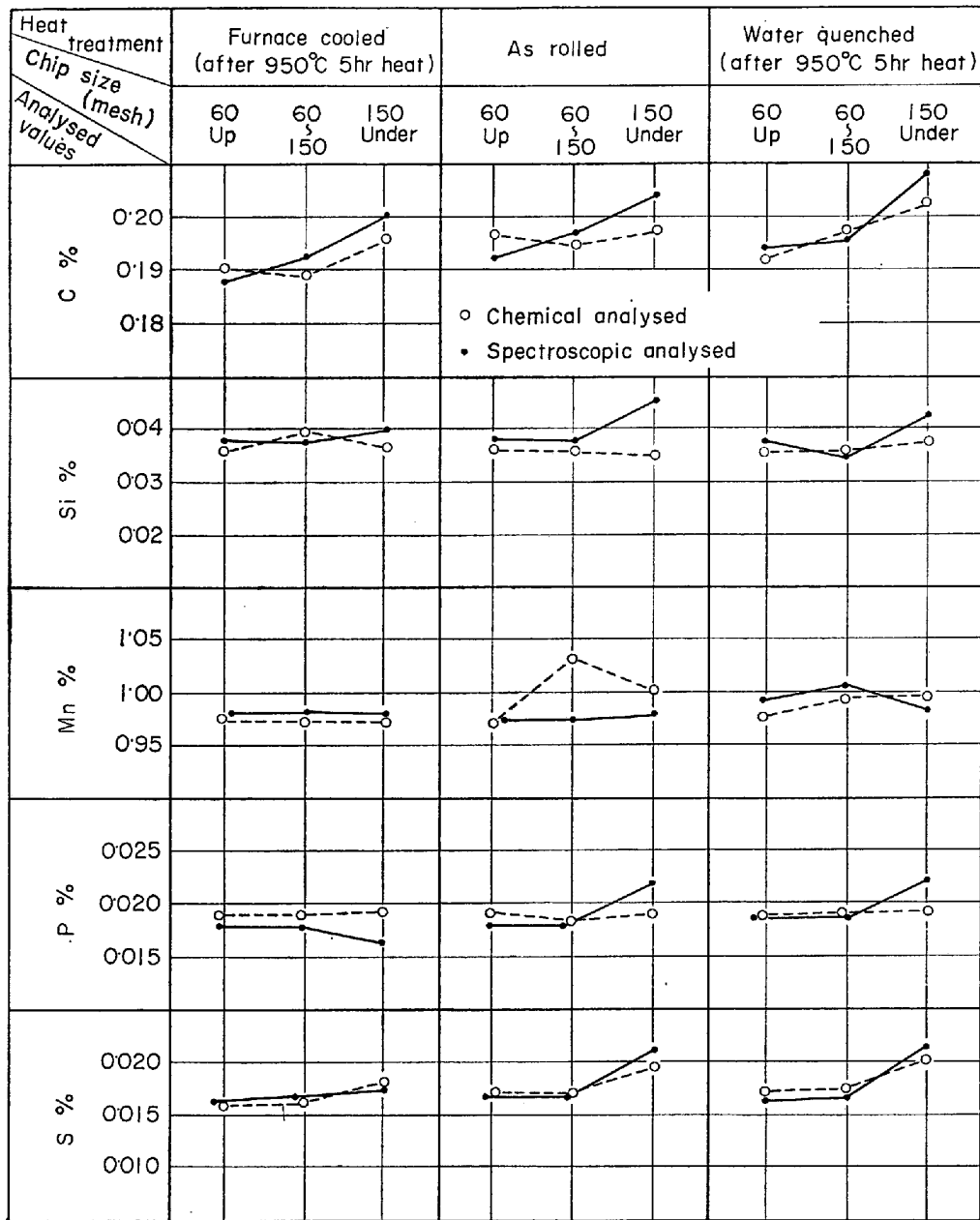


Fig. 4. Influence of the particle size on analytical results of the samples with various heat treatment conditions.

Table 1. Contamination of chip-samples by sawing.

Sample	Indicator
	Consumption weight of saw (g) Sawed chips weight (g)
Low alloy steel (Water quenched)	$\frac{0.046 \text{ g}}{20 \text{ g}}$
Low carbon steel (Annealed)	$\frac{0.015 \text{ g}}{50 \text{ g}}$

は無視してよい。

切削による空気酸化はドリル切削の場合にもみられる

より多く、粒度別に酸素分析した結果は、20~60 mesh では約 200ppm, 66~150mesh で約 350ppm, 150 mesh 以下では約 800ppm, となり 150mesh 以下では酸化がはげしいと共に大型介在物の一部が脱落混合していることも考えられる。いずれにしても分光分析用試料として 150mesh 以下の微粉にすることは好ましいことではない。

3.1.3 切粉の混合効果

発光分光分析の放電箇所代表的成分を供給するための前提として、切粉をよく混合することが重要である。

切粉の大きさは上述のことから 60~150mesh 内のもの

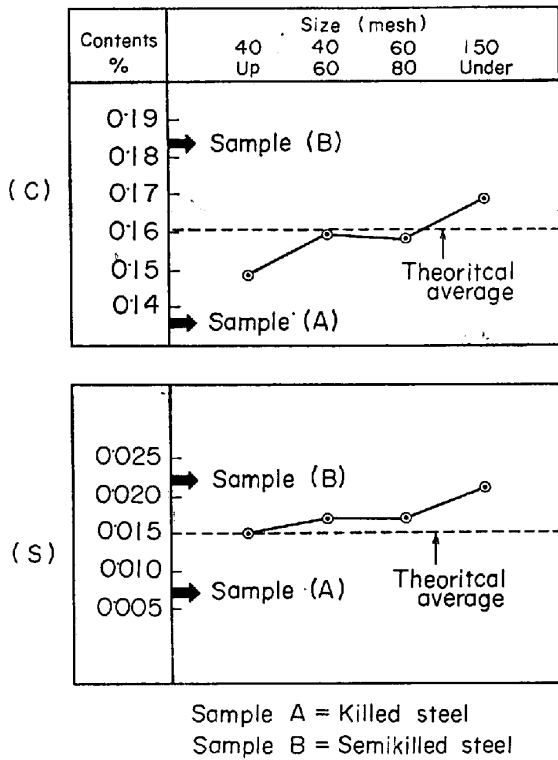


Fig. 5. Mixing effects of the chip samples with various particle sizes.

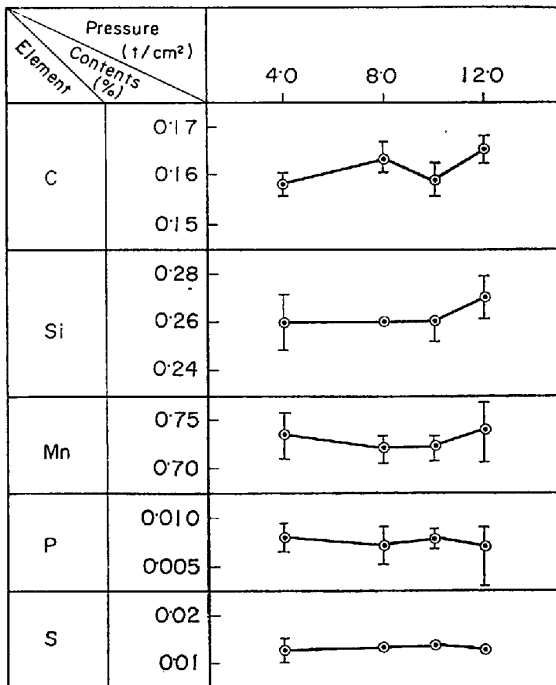


Fig. 6. Influence of briquetting pressure.

をブリケットに用いるとしたが、この程度の切粉において実際放電面で母材の代表的成分が得られるかどうかを調査した。実験は組成の異なる2枚の鋼板を重さね合わせて同時に切削し、できた切粉を混合しブリケット試料

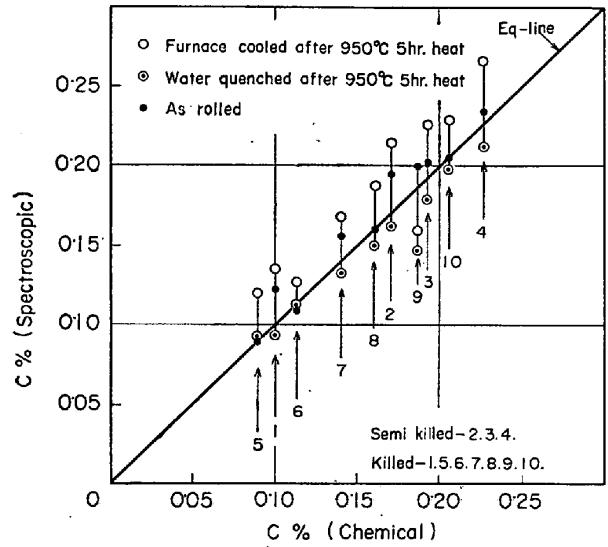


Fig. 7. Comparison of chemical and spectroscopic determinations of carbon for block samples with various heat treatment conditions.

をつくらせて発光分光分析で同一面内の測定値を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。40~150 mesh 間においては理論平均値に近く、バラツキも小さいがそれ以上、以下では若干バイアスを生じている。ことに 40mesh 以上の切粉ブリケット試料の分析値はいずれの元素も鋼板 A の値に近く、混合の不十分さがみられる。しかし一枚の母材から切粉を得る場合には特別な大偏析部がない限り選択細粒化はほとんどないものと考えられ、実用的には 60~150mesh を主体とした切粉を得ることによって混合効果をあげることがわかった。

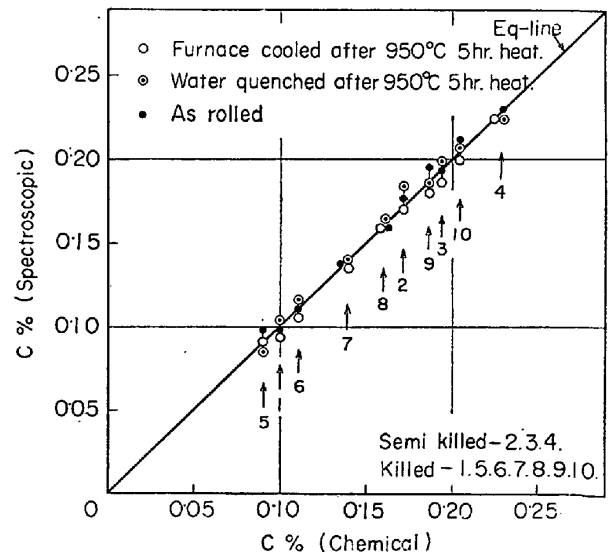
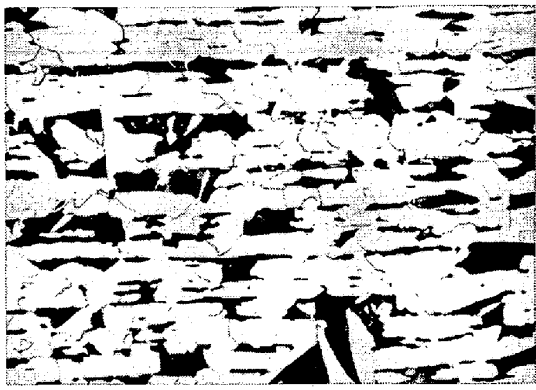
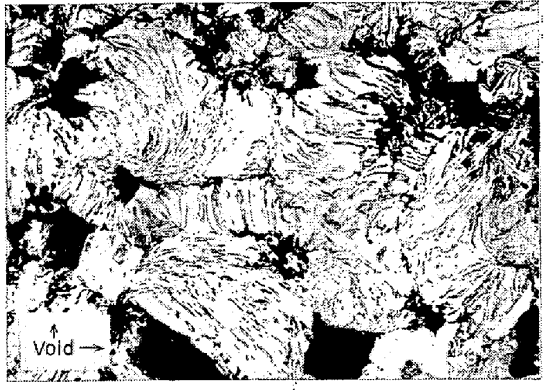
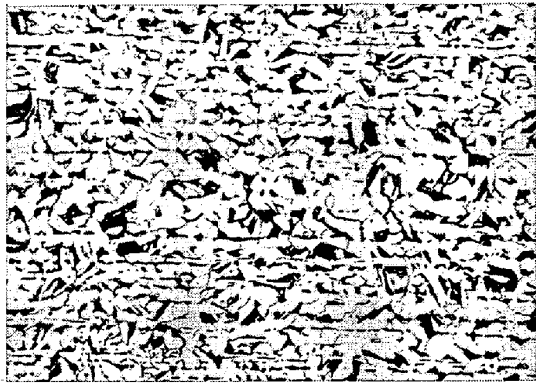


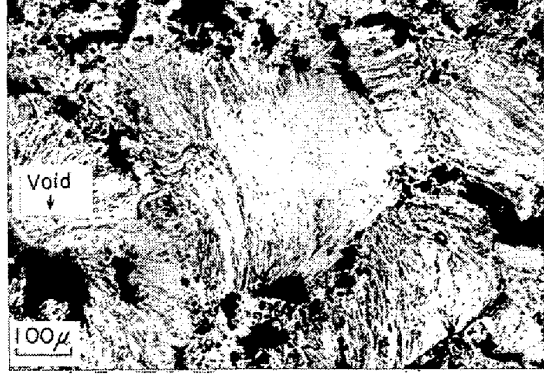


Fig. 8. Comparison of chemical and spectroscopic determinations of carbon for chip-briquetted samples with various heat treatment conditions.

		Samples	
		Block	Chip-briquet
Heat treatment conditions	Furnace cooled (after 950°C 5hr heat)		
	As rolled		
	Water quenched (after 950°C 5hr heat)		

- Test piece semi killed steel (C≒0.17%, Si≒0.03%, Mn≒0.97%)
- Etching 3% nital

Photo. 2. Microstructures of block and chip-briquetted sample with various heat treatments.

### 3.1.4 ブリケットプレス圧の影響

ブリケットプレス圧と発光分光分析値との関係をFig. 6に示す。切粉が放電中にはく離せず、また空隙が放電に影響しない程度のプレス圧が必要である。実験結果では、ブリケット単位面積あたり約 150 kg/mm<sup>2</sup> の圧力でプレスすればよかつた。発光条件の相違とか、発光スタンドの構造によつてはブリケット中の空隙率を少なくし、

発光雰囲気中に空気が混入しないようにするためさらにプレス圧をあげても分析値への影響は比較的小さい。

### 3.2 分析値の挙動とその考察

低炭素鋼において金属組織のちがいによる分析値への影響はCについて特に顕著であり、徐冷試料ほど発光分光分析値の急冷試料のそれより高くなる。これは徐冷試料においてパーライト部への優先放電<sup>18)</sup>とこれに付随し

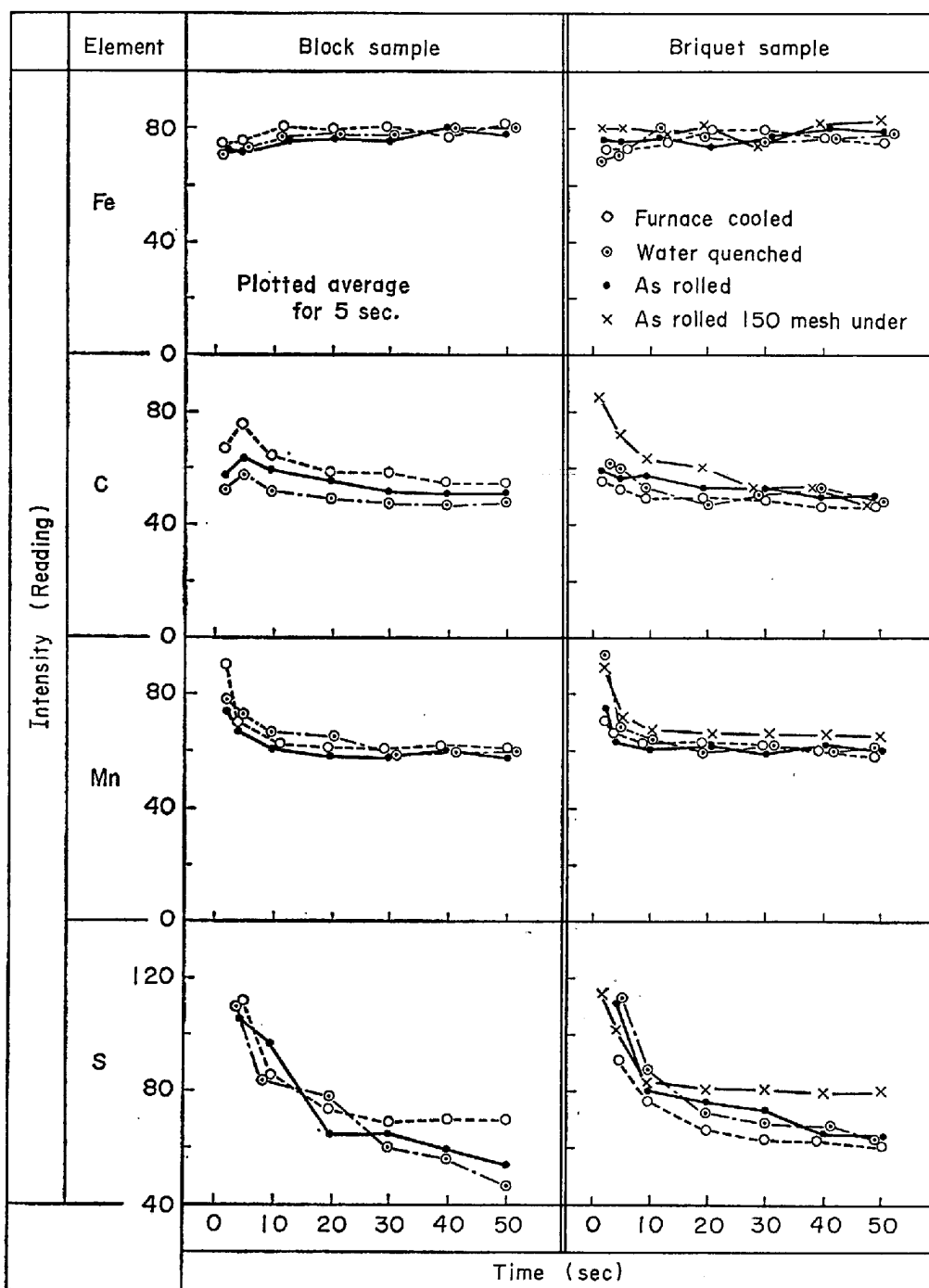


Fig. 9. Intensity-Time curves of block and chip-briquetted samples with various heat treatments.

て放電中の C 蒸気濃度が高くなる<sup>5)19)</sup>といわれている。さらに萩原ら<sup>19)</sup>によれば放電時間を長くすれば金属組織による影響が少なくなると述べているように、放電面の組織を何らかのかたちで微細化すれば解消できるという示唆を与え、切粉の一つひとつに機械的に力を加え金属組織を変形かつ微細化することによつても同じ効果が期待できると考えた。

### 3.2.1 金属組織と C の発光分光分析値

Fig. 7 は低炭素鋼および低合金鋼の鋼板をそれぞれ熱処理し固体のまま発光分光分析したときの C 分析値とその化学分析値との関係を示す。Fig. 8 は上記同じく熱処理した同一試験片からの切粉ブリケット試料のそれを示す。固体のまま分析したとき得られた値はその熱処理条件、すなわち組織の差の影響を顕著にうけるがブリケット試料ではどの熱処理条件、すなわちどの組織の

試験片から作成したものでほとんど同じ分析値を得た。この関係は Fig. 7 および Fig. 8 中に示した一試料 (No. 2 低炭素セミキルド鋼) についてその固体試料とブリケット試料の金属組織 (Photo. 2) により推定できる。徐冷した固体試料の金属組織は整然としかつ大きい。ブリケット試料のそれは変形し、細長くひきのばされ一部で微細化されていることがわかる。熱処理による組織変化はブリケット試料についてもなお残っているが、固体試料に比べ微細化が進んでいることがうかがわれる。ブリケット試料にすることによつて、徐冷組織試料の分析値の改善はこれら金属組織の変形による微細化によるものと思われる。すなわち (1) ブリケット試料では放電しやすい共析組織の境界がひきのばされ優先放電がおこりにくくなつた (2) 優先放電したとしても共析部 (C の濃化部) が、細長くひきのばされているから、放電蒸発部にしめる共析部の割合が小さくなり、初析フェライト部を含む近傍一帯から蒸発がおこる。このため、単位放電あたりの全蒸発量の中にしめる C 濃度がより平均化された。 (3) 微小切粉の集合であるため放電する箇所は切粉の突起部にとびやすく、優先放電しにくくなつた。などと考えられる。さらに切粉作製時に熱により切粉が熱影響をうけて一種の焼もどしがおこつたとも考えられたが、ブリケット試料の拡大顕微鏡観察の結果その可能性のうすいことがわかつた。

このような結果から機械的な力を利用して発光分光分析において組織の影響をうけない試料を得ることがわかつたため、鋼板などのように冶金履歴が不明確な試験片からも、発光分光分析に適した試料をつ

ることができる。微細化の程度は、放電において生じる micro spot の大きさを尺度とした観点から論じる必要があるが、またその調査が必要であるが、実験の困難性から推論するにとどまつた。

また放電特性をかえるような元素を含む試料 (たとえば合金鋼) のいわゆるマトリックスの影響は、その機構を異にすることから別途検討する必要がある。

C 以外の元素については金属組織の影響を比較的うけにくい。熱処理条件によつて鋼中の添加元素の反応が促進され、新たな生成物が発生するとか、成長する場合には必ずしも同一条件では満足しないが、実際の試料の分析結果では、Table 2 に示すように良好な結果を得た。

### 3.2.2 I-T 曲線の比較

Fig. 9 に主要元素の I-T 曲線を示す。Fe については、固体試料もブリケット試料もほとんど同様な結果であり、熱履歴の影響があらわれていない。ただ強度が安定するまでの時間が、ブリケット試料の場合若干長い。

C については、固体試料の I-T 曲線とブリケット試料のそれとは異なり、後者ではスペクトル強度自体がどの熱処理試料でもほぼ同じであることがわかる。

S については、ブリケット試料の I-T 曲線は減衰するが、その程度は小さい。この理由は、ブリケット試料において、固体試料と比べ放電分布が異なること、あるいは硫化物が切削時に変形、かつ微細化が促進された結果おこると考えられる。

粒度別にみた場合、150mesh 以下の切粉をブリケットした試料では、放電が特異になりやすく、空気酸化による切粉の酸化とか、脱落介在物の影響をうけやすい条件と

Table 2. Analytical results of actual steel plates

E A S	Analysed values (%)										Remarks
	C		Si		Mn		P		S		
	Spec.	Chem.	Spec.	Chem.	Spec.	Chem.	Spec.	Chem.	Spec.	Chem.	
1	0.133	0.130	0.29	0.29	1.36	1.33	0.015	0.018	0.008	0.008	Low alloy steel // // //
2	0.202	0.206	0.007	0.010	0.78	0.77	0.017	0.017	0.020	0.023	
3	0.146	0.157	0.43	0.44	1.44	1.41	0.018	0.022	0.013	0.012	
4	0.153	0.150	0.25	0.25	0.69	0.68	0.012	0.014	0.005	0.006	
5	0.202	0.215	0.03	0.04	1.02	1.00	0.010	0.011	0.016	0.016	
6	0.124	0.141	0.26	0.24	0.84	0.80	0.016	0.015	0.016	0.016	
7	0.150	0.147	0.26	0.25	0.69	0.67	0.011	0.013	0.006	0.006	
8	0.135	0.147	0.23	0.24	0.66	0.69	0.024	0.025	0.013	0.015	
9	0.164	0.170	0.02	0.02	0.79	0.79	0.015	0.017	0.018	0.019	
10	0.157	0.168	0.28	0.28	0.92	0.95	0.029	0.025	0.014	0.015	
11	0.174	0.176	0.01	0.01	0.96	0.98	0.017	0.017	0.016	0.015	
12	0.100	0.091	0.26	0.26	0.96	0.97	0.008	0.009	0.004	0.005	
13	0.221	0.216	0.24	0.24	1.17	1.16	0.014	0.016	0.004	0.005	
14	0.135	0.129	0.36	0.38	1.44	1.42	0.012	0.012	0.004	0.004	
15	0.190	0.185	0.20	0.20	1.22	1.20	0.010	0.009	0.017	0.017	

E: Element A: Analytical technique S: Sample No



Table 3. Precision and accuracy by chip-briquetted method.

Element	Contents range (%)	Repeatability $\sigma_r$ (%)	Accuracy (Vs. chem.) $\sigma_d$ (%)
C	0.10 ~ 0.25	0.002 <sub>2</sub>	0.004 <sub>2</sub> *
Si	0.20 ~ 0.50	0.006 <sub>4</sub>	0.001 <sub>4</sub> *
Mn	0.50 ~ 1.50	0.01 <sub>4</sub>	0.02 <sub>1</sub>
P	0.005 ~ 0.025	0.001 <sub>6</sub>	0.001 <sub>9</sub> *
S	0.003 ~ 0.035	0.000 <sub>4</sub>	0.001 <sub>2</sub>

\* revised with interelement effects.

なることから、放電は不安定になりやすく注意を要する。

### 3.3 実用鋼板の分析結果

検討結果をもとにして、低炭素鋼板と一部低合金鋼板を分析した結果の一例を Table 2 に示す。

切粉の作製は Fig. 1 のようにしておこない。切削鋸は高速度鋼製 (SKH 9) 24 刃/in を使用した。このときの一試料の粒度分布は 150 mesh 以下は約 10 wt, 150~40 mesh は約 60wt%, 40~20 mesh は約 30wt% であった。

さらに多くの試料を分析し、測定精度を調べた結果は Table 3 に示すが、これらの結果から鋼板などの分析に実用できる見通しをえた。

## 4. 結 言

鋼板から切出した試験片などのように分析試料内に偏析を有し、冶金履歴のちがいでそれぞれ異なる金属組織を有する供試料の発光分光分析法の一つとして、切粉ブリケット法について述べた。従来この種の供試料の発光分光分析では課題とされてきた金属組織と偏析に関する問題を、本法では発光分光分析における放電による micro spot の大きさと、一分析のための放電面積の大きさを一つの尺度とした観点での均一化効果をあげることによって解決した。

実用鋼板の分析に適用した結果、分析精度もほぼ満足でき、また化学的処理、熱的処理をしないため設備的にも作業的にも簡単であり、鋼の成品試料の機器分析化に有力な手段となつた。

## 文 献

- 1) 学振製鋼 19 委員会編: 鉄鋼化学分析全書 2, (1964), p. 225 [日刊工業新聞社]
- 2) 日本規格協会: 鉄および鋼の光電測光法による発光分光分析法, JIS. G 1253 (1973)
- 3) 佐野, 松井: 分光研究, 7 (1959) 4, p. 37.
- 4) P. HÖLLER: Spectrochimica Acta, 23 B (1967) p. 1
- 5) 川村, 北山, 市島: 富士鉄技報, 12 (1963), p. 67
- 6) 鹿島, 久保田: 分光研究, 16 (1967), 3, p. 119
- 7) 遠藤, 畑, 斎藤: 鉄と鋼, 55 (1969), 13, p. 1270
- 8) 鹿島, 久保田: 分光研究, 16 (1968), 5, p. 207
- 9) D. L. FRY and T. P. SCHREIBER: Appl. Spectroscopy, 11 (1957), p. 1
- 10) R. S. HULLINGS: Appl. Spectroscopy, 15 (1961), p. 99
- 11) 吉野, 酒井, 金子: 分光研究, 10 (1961), p. 45
- 12) B. R. BOYD, A. GOLDBLATT: Appl. Spectroscopy, 19 (1965), p. 22
- 13) H. MAYER: Z. Anal. Chem, 249 (1970), p. 375
- 14) K. OHLS, K. H. KOCH and G. BECKER: Z. Anal. Chem, 250 (1970), p. 369
- 15) S. ECKHARD: Z. Anal. Chem, 208 (1964), 7, p. 241
- 16) S. ECKHARD: Z. Anal. Chem, 208 (1964), 9, p. 401
- 17) K. H. KOCH and G. BECKER: Z. Anal. Chem, 231 (1967), 3, p. 173
- 18) 大藤: 金属学会誌, 6 (1942), 8, p. 424
- 19) 萩原, 檜木, 田中: 分光研究, 15 (1966), 1, p. 1