

鉄鋼標準試料委員会ニュース

〔技術解説〕

工具鋼シリーズ A (機器分析用) をけい光 X 線分析用として使用する場合の問題点について

1. まえがき

近く工具鋼シリーズ A として JSS 600-6~605-6 の 6 種類の機器分析用標準試料が頒布される予定であるが、これらについて素材製造担当所 (旧特殊製鋼(株)) でけい光 X 線分析法により、既頒布の JSS 600-1~605-1 を標準としてチェック分析を行なった結果、とくに JSS 600-6 の W の分析値においては試料間の変動が大きくしかも化学分析法による分析値との間にも大きな差のあることが認められた。

そこで、当委員会の在京委員会においてその原因を明らかにする目的でこれら標準試料の成分偏析、内部組織などについて 2, 3 の調査実験が行なわれた。以下にその結果を報告し、本工具鋼シリーズをけい光 X 線分析用

として使用する場合の参考に供する。

2. けい光 X 線分析値の試料内変動の調査結果

前述のように JSS 600-6 の W の分析値は試料間変動の大きいことが認められたが、これは抜き取った数個の機器分析用試料 (直方体状) についてそれぞれの測定面として調製された特定の面を 1 回ずつ分析した結果によるものである。しかし、実際には同一面内でも研磨操作を含めたくり返し分析を行なう場合、あるいは同一試料内でも測定面を変えて分析する場合には分析値は変動すると考えられ、これらが前述のように見かけの試料間変動を大きくした可能性がある。

そこで、問題の JSS 600-6 および比較のための JSS 602-6 と 603-6 の 3 種類の工具鋼シリーズ標準試料より

表 1 けい光 X 線分析値の試料内変動調査結果 (%)

元 素	試 料 (JSS)	分 析 面					平均値	標 準 偏 差	JSS 標準値*
		①	②	③	④	⑤			
Si	600-6	0.316	0.312	0.318	0.313	0.309	0.3136	0.0035	0.31
	602-6	0.220	0.216	0.216	0.222	0.211	0.2170	0.0042	0.22
	603-6	0.330	0.337	0.334	0.337	0.326	0.3328	0.0048	0.32
Mn	600-6	0.407	0.406	0.407	0.406	0.411	0.4074	0.0021	0.41
	602-6	0.354	0.356	0.355	0.356	0.354	0.3550	0.0010	0.36
	603-6	0.301	0.294	0.302	0.300	0.301	0.2996	0.0032	0.31
Cu	600-6	0.044	0.045	0.048	0.046	0.046	0.0458	0.0015	0.042
	602-6	0.030	0.029	0.031	0.032	0.031	0.0306	0.0011	0.029
	603-6	0.061	0.058	0.058	0.060	0.058	0.0590	0.0014	0.056
Ni	600-6	0.058	0.059	0.057	0.059	0.059	0.0584	0.0009	0.056
	602-6	0.039	0.042	0.041	0.040	0.040	0.0404	0.0011	0.038
	603-6	0.086	0.085	0.085	0.087	0.085	0.0856	0.0009	0.085
Cr	600-6	0.884	0.886	0.884	0.883	0.881	0.8836	0.0018	0.85
	602-6	0.497	0.493	0.498	0.492	0.491	0.4942	0.0031	0.49
	603-6	2.329	2.320	2.331	2.332	2.327	2.3278	0.0048	2.32
Mo	600-6	0.111	0.110	0.109	0.111	0.111	0.1104	0.0009	0.11
	602-6	0.105	0.106	0.104	0.103	0.103	0.1042	0.0013	0.10
	603-6	0.132	0.134	0.133	0.132	0.133	0.1328	0.0008	0.14
W	600-6	5.039	4.866	5.026	5.292	4.849	5.0144	0.1783	4.35
	602-6	3.434	3.404	3.432	3.411	3.412	3.4186	0.0135	3.42
	603-6	5.597	5.524	5.577	5.598	5.568	5.5728	0.0302	5.46
V	600-6	0.044	0.043	0.044	0.044	0.043	0.0436	0.0005	0.041
	602-6	0.309	0.312	0.312	0.305	0.308	0.3092	0.0029	0.31
	603-6	0.450	0.448	0.445	0.450	0.446	0.4488	0.0018	0.46

* 機器用分析用試料の正式標準値は未決定であるため化学分析用試料の標準値を示す。

表 2 オートラジオグラフィ用供試料の成分組成 (%)

JSS	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	V
600-6	1.33	0.31	0.41	0.013	0.017	0.042	0.056	0.85	0.11	4.35	0.041
602-6	1.23	0.22	0.36	0.010	0.012	0.029	0.038	0.49	0.10	3.42	0.31
603-6	0.29	0.32	0.31	0.012	0.013	0.056	0.085	2.32	0.14	5.46	0.46
600-1	1.30	0.28	0.36	0.014	0.014	0.058	0.10	0.90	0.18	4.17	0.13
603-1	0.28	0.31	0.27	0.015	0.012	0.072	0.072	2.81	0.16	5.42	0.41

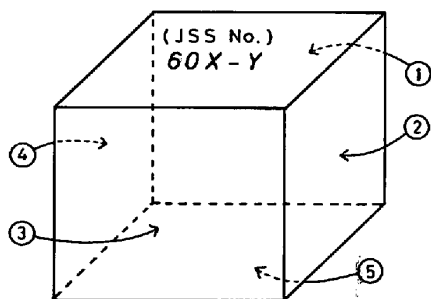


図 1 試料内変動の測定面

それぞれ1個ずつを抜き取り、けい光X線分析法によりそれらの測定面を変えてWなど数元素を分析し、同一試料内の測定面間における分析値の変動を調査した。図1に測定した各面の位置を示し、表1にそれらの面についての分析結果を示す。各元素の検量線は既頒布のJSS 600-1～604-1を用いて作成した。それらのうちとくにWの検量線を図2に実線で示した。また図2には比較のため2元系合金Fe-Wシリーズ(FXS 375～378)による検量線も点線で示した。

表1より、JSS 600-6のWの分析値は試料内変動がきわめて大きく、化学分析法による標準値に比べても異常な高値となつていることがわかる。そのようなことは図2にも測定値の変動範囲として図示してある。また図2によれば、JSS 600-1～604-1によるWの検量線はわん曲しており、それはとくにJSS 600-1と602-1のけい光X線強度が2元系Fe-Wシリーズに比べて高いためであることがわかる。

今回調査の対象としたJSS 600-6、602-6および603-6の3試料を比べると、JSS 602-6および603-6はそれぞれ類似組成の(表2参照)既頒布試料であるJSS 602-1および603-1とよく一致した傾向を示しているが、JSS 600-6のみが異常に大きな変動を示しているように見える。そこで、既頒布のJSS 600-1および603-1についても測定面を変えてけい光X線分析を行なう場合の分析値の試料内変動を調査した。その結果によるとWの場合、JSS 600-1では $\bar{x}=4.338\%$ ($n=5$ 面)、 $\sigma=0.157\%$ 、またJSS 603-1では $\bar{x}=5.318\%$ ($n=5$ 面)、 $\sigma=0.018\%$ となり、JSS 600-1も試料内変動が

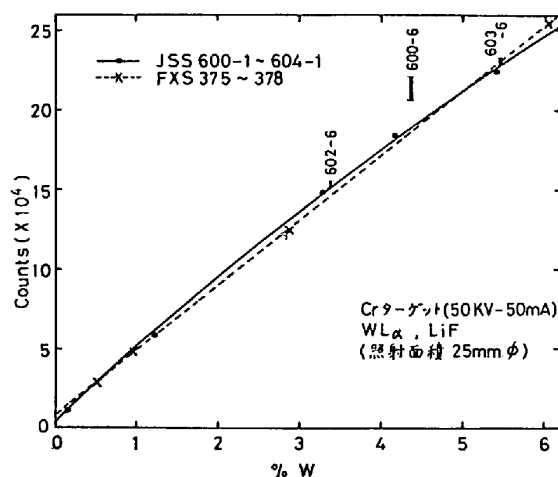


図 2 けい光X線分析におけるWの検量線

表 3 オートラジオグラフィにおける実験条件

試料形状	1×35×35 mm
放射化	TRIGA-II型原子炉のサーマル コラム ($3 \times 10^{10}n/cm^2/sec \times 6h$)
冷却	放射化後 60～140h
フィルム	工業用X線フィルム Type 80
露出	0.5～4.0h

なり大きく、JSS 600-6と同様の傾向を示していることがわかった。(JSS 600-1の同一面の連続くり返し精度は、 $\sigma=0.0144\%$ ($n=10$)であった。)

なおJSS 600-1と603-1については研磨操作を含めた同一面内でのくり返し分析($n=10$)を行なつた場合の変動も調査した。その結果によると、JSS 600-1については大きな変動が認められ($\bar{x}=4.334\%$ 、 $\sigma=0.131\%$)、したがって類似組成のJSS 600-6についても同様の傾向があるものと推察された。

3. オートラジオグラフィによる偏析調査結果

前記調査結果よりJSS 600-6のW分析値の試料内変動が異常に大きいことが判明したので、その原因を明らかにする目的で熱中性子放射化法によるオートラジオグラフィにより試料内におけるWのマクロ的およびミクロ的な偏析を調査した。

供試料としては表2に示すようにJSS 600-6およびこ

れと比較するための4種類のJSSを用いた。試料の放射化ならびにオートラジオグラフィにおける諸条件は表3のとおりである。表2のような組成の試料を表3のように熱中性子で照射した場合、生成される放射性核種としては (n, γ) 反応による ^{187}W の生成量が圧倒的に多く、したがってこのような条件下で撮影されるオートラジオグラフは試料中のWのみの分布状態を示しているとみなすことができる。

図3はそのことを各元素の熱中性子に対する放射化反応断面積と成分組成から計算によつて確認したものであり、図4は同一条件下で熱中性子照射後の試料放置時間のみを変えて数回にわたつてオートラジオグラフを撮影し、それらのフィルムの黒化度の放置時間による変化を求め、それが半減期24.0hの ^{187}W の減衰とよく一致することを実験的に確認したものである。また図5は各試料のオートラジオグラフの平均黒化度がWの含有率に比例することを示している。

図3によると ^{51}Cr の生成量も比較的多いが、 ^{51}Cr はその壊変形式(EC; γ (9%))から推察されるように、

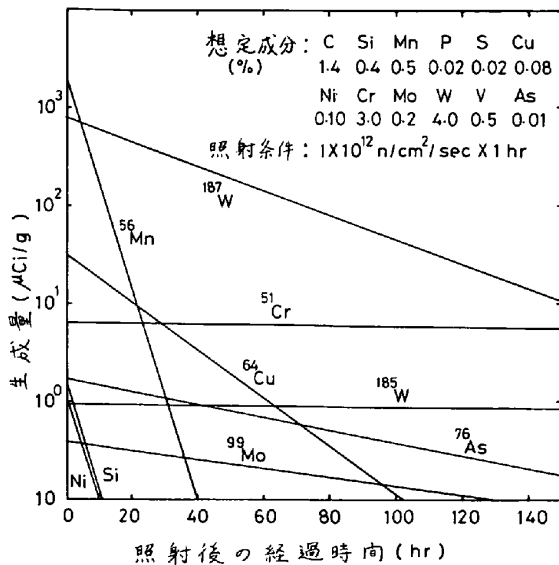


図3 工具鋼を放射化したときのおもな生成核種とその減衰

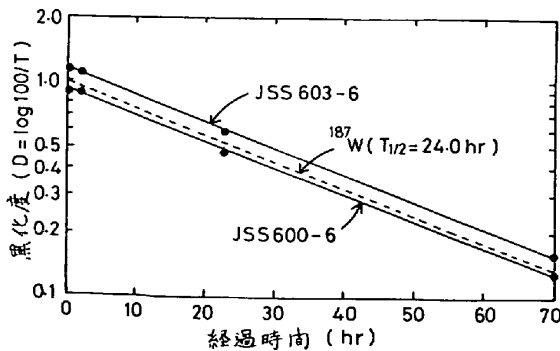


図4 オートラジオグラフ黒化度測定法による半減期測定結果

実際にはオートラジオグラフィにおける検出感度が、 $^{187}\text{W}(\beta^-; \gamma)$ よりもはるかに低くほとんど問題とならない。

前記のような方法により、各供試料の所定の面より採取した板状試料について同一条件下で撮影したオートラジオグラフを写真1に示す。写真1では白く写っている部分が ^{187}W のおもに β^- 線によつて強く感光した部分であり、Wの正偏析部に相当する。JSS 600-6については6面体状試料の3面について撮影し、他の試料については機器分析用の測定面として調製された面(図1の面⑤)についてのみ撮影した。これらのオートラジオグラフより各試料の各面の表面層におけるWのマクロ的およびミクロ的な偏析状況を定性的に観察することができる。また各試料についてオートラジオグラフのフィルムの黒化度を、マイクロフォトメーターにより測定視野を $0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ の大きさにして測定した結果を図6に示す。

写真1によればJSS 603-1および603-6ではWの濃度分布はきわめて均一であり、マクロ偏析はほとんど認められず、ミクロ偏析もオートラジオグラフの分解能の範囲内ではわずかに認められる程度である。しかし、JSS 600-1、600-6および602-6については造塊時の凝固偏析に、起因するミクロ偏析が認められ、とくにJSS 600-1と600-6ではW系の化合物と思われる比較的大きい析出物も一部に認められる。しかもこれらのミクロ偏析および析出物分布の状況が同一試料内でも面によつて、あるいは同一面内でも場所によつて異なっている。

一方、図6によれば各試料における偏析の傾向が定量的にわかる。JSS 600-6では各面のWの平均濃度はほとんど等しく、マクロ的には偏析は認められないが、面によつてミクロ偏析の状況がかなり異なっていることがわかる。また、JSS 603-1と603-6はミクロ偏析の度合いがきわめて小さく、JSS 602-6も600-1と600-6に

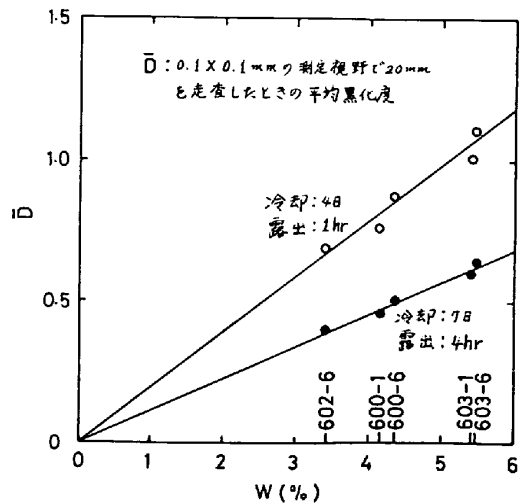


図5 オートラジオグラフの平均黒化度とWの化学分析値の関係

オートラジオグラフ (X1)			
JSSNo., 撮影面	602-6, ⑤	603-6, ⑤	603-1, ⑤
JSS標準値(%)	W: 3.42 C: 1.23	W: 5.46 C: 0.29	W: 5.42 C: 0.28
600-6, ⑤	600-6, ④	600-6, ③	600-1, ⑤
	W: 4.35 C: 1.33		W: 4.17 C: 1.30

写真 1 各供試料の ^{187}W によるオートラジオグラフ

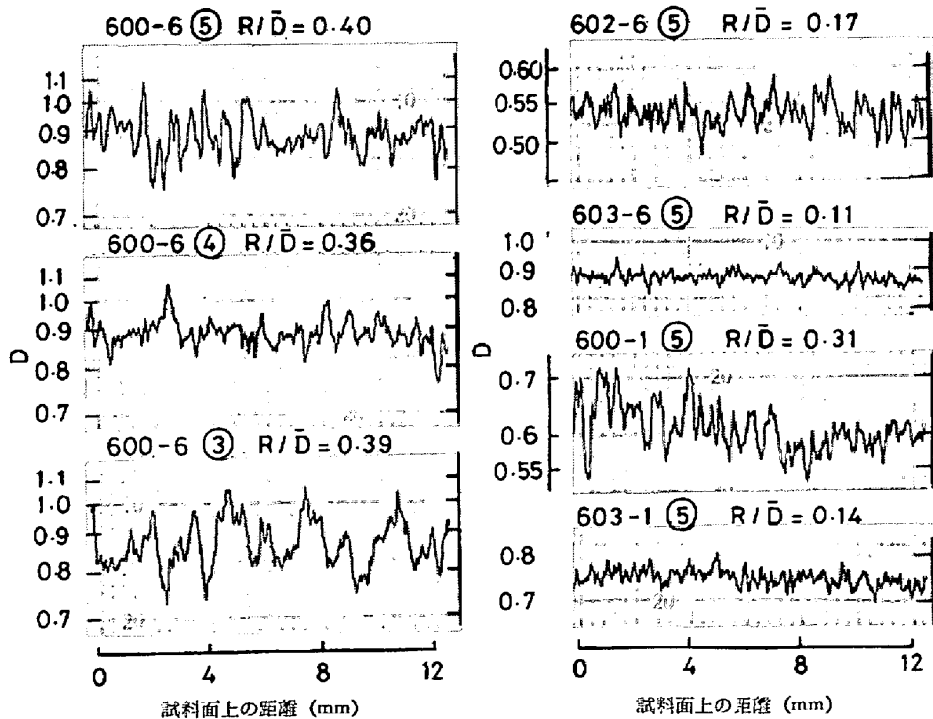


図 6 ミクロフォトメーターによるオートラジオグラフのフィルム黒化度測定結果の例

比べるとマイクロ偏析の度合がやや小さいことがわかる。

4. その他の2, 3の調査結果

以上のような調査の他にいろいろな観点から JSS 600-6 の W のけい光 X 線分析における異常値の問題をチェックするため下記のような調査も行なわれた。

(1) JSS 600-6 は高 C 含有鋼であり、もし C の偏析がある場合には W 系の炭化物の析出ならびに分布状態にその影響が現われ、W のけい光 X 線分析値の試料内および試料間変動が大きくなることも考えられる。そこで、発光分光分析法によるチェックなどが行なわれたが、C の偏析はとくに認められなかった。しかし、凝固偏析に起因するマイクロ偏析の傾向は C についても W の場合と同様であると考えられ、写真 1 の W の正偏析部は C の正偏析部とほぼ一致し、したがってそこでは炭化物の析出量も多いと考えられる。

(2) 化学分析法による JSS 標準値に比べて W のけい光 X 線分析値が異常な高値を示したが、この点をより厳密な方法で再確認するため、供試料 JSS 600-6 の機器分析用測定面 (図 1 の面 ⑤) の表面層より、チップ状試料を採取し、化学分析法によりその面における W 含有率をチェックした結果、標準値とよく一致した値が得られ、けい光 X 線分析値の方が異常値であることが確認された。

(3) その他に光学顕微鏡による金属組織の調査、硬度測定による調査なども行なわれたが、今回の調査の範囲内では、これらの結果とけい光 X 線分析値の異常現象

との明確な相関は得られなかった。

5. まとめ

(1) W および C の含有率の高い JSS 600-6 および 600-1 には凝固偏析に起因するマイクロ偏析が認められ、W 系の化合物の思われる比較的大きい析出物も認められる。これら試料のけい光 X 線分析値が化学分析値に比べて異常な高値を示すのは、ミクロ的な正偏析部に析出していると考えられる微細なものも含めたこれら析出物の存在が一因であり¹⁾、また試料内変動が大いのもこれらの析出、分析状態が測定面によつて変り、あるいは同一面内でも研磨操作のくり返しによつて表面層が更新されて変化するためであると考えられる。

(2) しかしながら、W の濃度分布をマクロ的に見た場合には試料内および試料間の偏析はほとんどなく、また JSS 600-6 などに認められるマイクロ偏析も造塊過程でこの種合金鋼に必然的に生じる程度のものであり、素材の材質面に特に問題があるとはいえない。

(3) すなわち、W のけい光 X 線分析における前記異常値の問題はこの種の合金鋼を金属ディスク法により非破壊分析する場合に必然的に付随する問題点であり、したがって本標準試料の使用に際してはこれらの点を十分に認識しておく必要がある。

文 献

- 1) J. BRUCH and D. THIERIC: Rev. Mét., 72(1975). 7~8, p. 601

「鉄と鋼」特集号原稿募集のお知らせ

テーマ：特殊精錬法

原稿締切 昭和 52 年 2 月 24 日 (木)

鋼材の品質に対する要求が高まるにつれて、これに応えるように色々な特殊精錬法が開発され改良されてまいりました。そうしたすばらしい技術の進歩の後をトレースし、総括するとともに明日の進歩の手がかりを得るために、特集号を編集することになりました。

つきましては、下記の内容に関する論文あるいは技術報告を多数ご投稿下さいますようお願い申し上げます。

記

- 内 容 1. 真空脱ガス法 2. 取鍋精錬法 3. AOD法 4. 取鍋合金添加法
5. 真空溶解法 6. エレクトロスラグ溶解法 7. その他の特殊溶解法
- 原稿締切日 昭和 52 年 2 月 24 日 (木)
- 原稿枚数 (論文) 本会所定の原稿用紙 (450 字詰) 図, 表, 写真を含め 50 枚以内 (刷り上り 10 頁以内)
(技術報告) 本会所定の原稿用紙図, 表, 写真を含め 35 枚以内 (刷り上り 7 頁以内)
- 発 行 鉄と鋼, 第 63 年第 13 号 (昭和 52 年 11 月号)
- 原稿送付先 100 東京都千代田区大手町 1-9-4 経団連会館 3 階
日本鉄鋼協会編集課 (電 03-279-6021)

(投稿に当つては、原稿表紙に“特殊精錬法特集号”と朱書き下さるようお願いいたします)