

アルゴンアーク溶解試料成型による鉄鋼の発光分光分析*

遠藤 芳秀**・畑 俊彦**・斎藤 啓二**

The Emission Spectrophotometric Analysis of Steel

Sample Prepared by Ar-Arc Melting Furnace

Yoshihide ENDO, Toshihiko HATA, and Keiji SAITO

Synopsis:

On applying the emission spectrophotometric analysis to steel, we have usually determined using complicated corrections and layer-separated calibration curves in accordance with the difference of its metallurgical history. Besides it couldn't be applied to irregular shaped samples such as the chipped and wire.

The following method was examined to solve above problems: melting irregular shaped samples such as the chipped, block and wire by Ar-arc melting furnace, casting as the bottom and determining by the emission spectrophotometric analysis.

It was showed that this method didn't require the correction by its metallurgical history and was satisfactory in regard of precision and accuracy.

Significant improvement in operation efficiency is expected by simultaneous determination of many elements by this method, compared with the chemical analysis as before.

(Received June 16, 1969)

1. 緒 言

製鉄所における鉄および鋼の工程分析には真空分光器を用いる発光分光分析法が広く用いられている。これは迅速性、能率性、作業性など種々の点ですぐれているためである。しかし、この方法は必ずしも万能的な方法ではなく試料の冶金履歴の影響により発光強度が異なるため、製品、半製品あるいは切削試料の分析にはいまだ化学分析の依存度が高いのが現状である。

したがって、これらの分析に簡便な発光分析法が使用できるとすれば多成分が同時に定量されるので作業能率の向上が多いに期待できる。そのため試料を酸などで溶液として発光分析を行なう溶液発光法、あるいは試料を再溶解して発光分析を行なうなどの方法が検討されている。しかしながら前者は、試料を溶液とするため、炭素リン、イオウなどの軽元素の定量には適用できない。また後者についても種々検討されているが¹⁾²⁾、いまだ実用化されている例は少ない。

著者らは切削試料あるいはブロック試料をアルゴン雰囲気中におけるアーク溶解法により再溶解して、ボタン状の試料を作製し、発光分析法により各冶金履歴の異なる試料を対象とし定量をこころみたところ、各対象ごとの発光強度の変化は認められず、精度、確度ともに十分満足な結果が得られ、日常作業分析に適用可能なことがわかった。

2. 装 置

アルゴンアーク溶解炉は、島津デグサ真空アルゴンアーク炉（島津製作所製）、発光分析装置は真空型 カントレコーダー GV 200（島津製作所製）を使用した。

2.1 溶解炉

本装置は不活性雰囲気（Ar, He）中において、電極と溶解台におかれた試料との間にアークを発生させ、そのアーク熱により短時間で試料を溶解できる。本装置は炉体と、直流電源装置から構成される。

炉体（Fig. 1 および Fig. 2 参照）は、デスク形のケースに取付けられた基板、気密ベル、溶解台、電極および排気セットから構成され、ケースにはつぎの部品が取付けられている。

直流電圧計（0～100V）

直流電流計（0～500A）

圧力計（760～0 Torr）真空バルブ付

照明灯コンセント

電源スイッチ

真空ポンプスイッチ

基板には排気バルブ、ガス導入バルブ、真空リークバルブおよび電極真空シールがフランジ付けで、気密ベル

* 昭和44年 6月16日受付

** 川崎製鉄（株）水島製鉄所

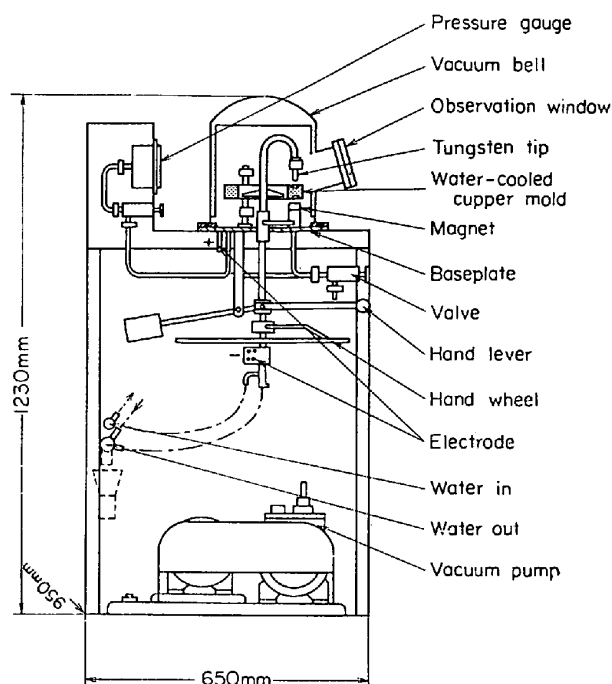


Fig. 1. Sectional view of Arc melting furnace.

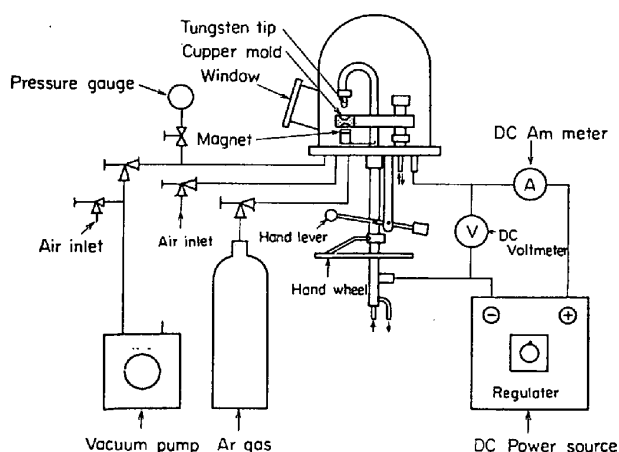


Fig. 2. Blockdiagram of arc melting furnace.

は防熱板を内部にもち前部に観察窓が付いている。

溶解台は銅製、内部水冷式で上面下面が溶解台として使用でき、溶解個数は最大8個である電極は銅製水冷式で先端は非消耗電極（トリウム・タングステン）を用いる電極と連動したマグネットが台の下部に取り付けられてあり、溶湯の攪拌を行なう。雰囲気ガス置換用として回転真空ポンプを用いる。

直流電源装置には3相全波整流方式によるシリコン整流器を使用しており電流調整は連続調整式である。

形 式	VOLIO
溶解数量	8 個
溶解寸法	20 mm ϕ $\times$ 10 mm h (標準)
定格電流	300 A (15~300 A)

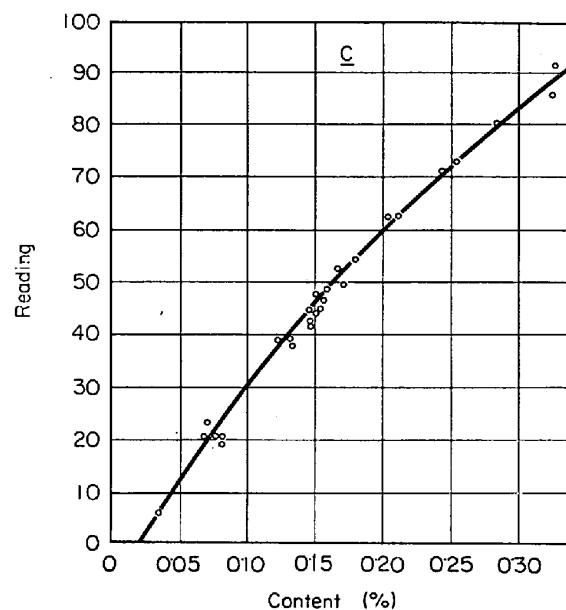


Fig. 3. Working curve for 0.04~0.30% carbon in steel.

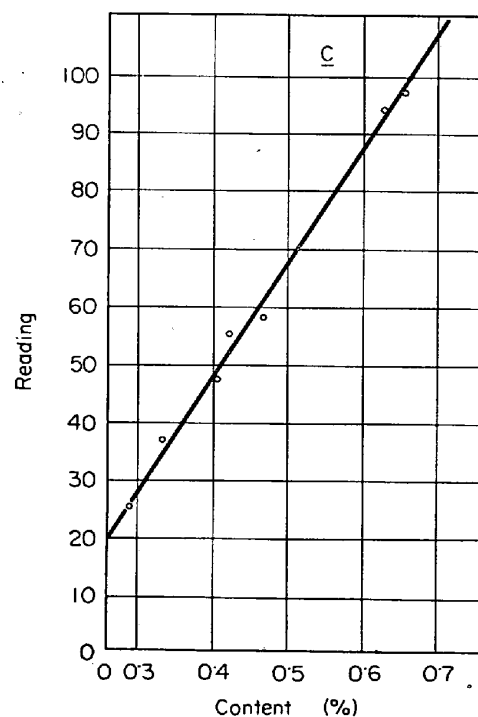


Fig. 4. Working curve for 0.3~0.7% carbon in steel.

真空ポンプ 50 l/min
電 源 3 ϕ 60C/S 200V 23kVA
冷 却 水 1 kg/cm² 15 l/min

2.2 分析装置

真空型カントレコーダー
発光器 GV 200 型
測光装置
モジュラ発光装置

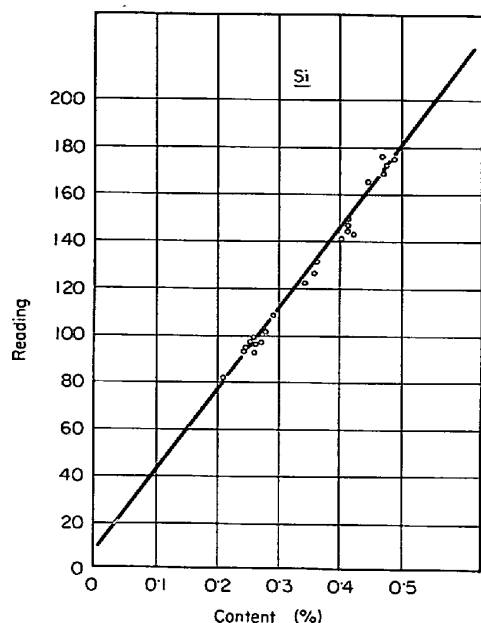


Fig. 5. Working curve for silicon in steel.

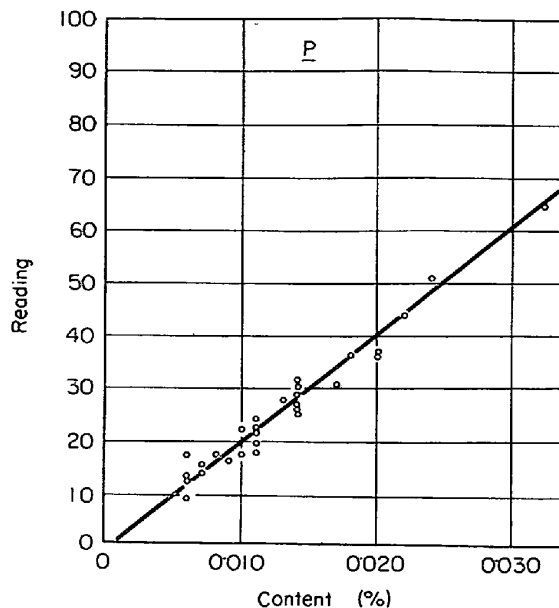


Fig. 7. Working curve for phosphorus in steel.

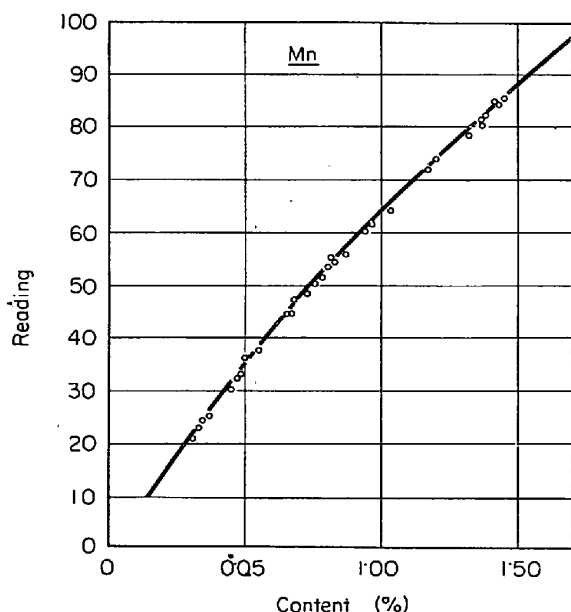


Fig. 6. Working curve for manganese in steel.

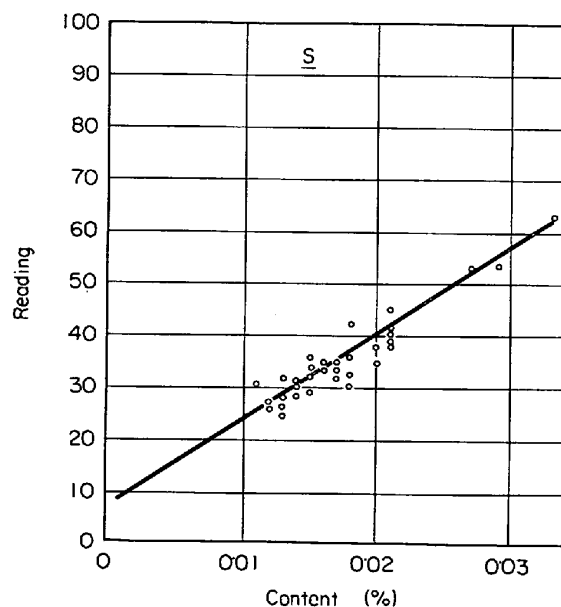


Fig. 8. Working curve for sulfur in steel.

3. 実 験

3.1 予備成型

各鋼種、各形状の試料約 20 g をつぎのように成型し分析試料とした。

ボール盤、旋盤あるいはニブラによる切削試料は溶解台に装填する場合、容積が大きくなるので油圧プレスを用いて圧縮し 20 mm ϕ $\times$ 15 mm h 程度にし、溶解試料を均一にするためアルミニウム線を試料 20 g に対し 0.1 g 混入させた。

ブロック試料は、ブロックより約 20 g を切り出したものとした。アルミニウム線は 0.1 g を溶解のさいに加えた。線材は研磨した試料を 20~25 mm に切断し、試料 20 g に対し 0.1 g のアルミニウム線で束ねた。

3.2 溶解

上記 3.1 で成型した試料を溶解台に装填し、10 min 間排気し真空にする。排気後、高純度アルゴンを 500 Torr になるまで送入し再び排気を行ない、真空としアルゴンを 500 Torr まで再送入する。つぎにアーク条件を 18V, 280A (試料形状の大きいものや、炭素含有量の高いものは 150A で溶解する) で放電を行ない、溶け落

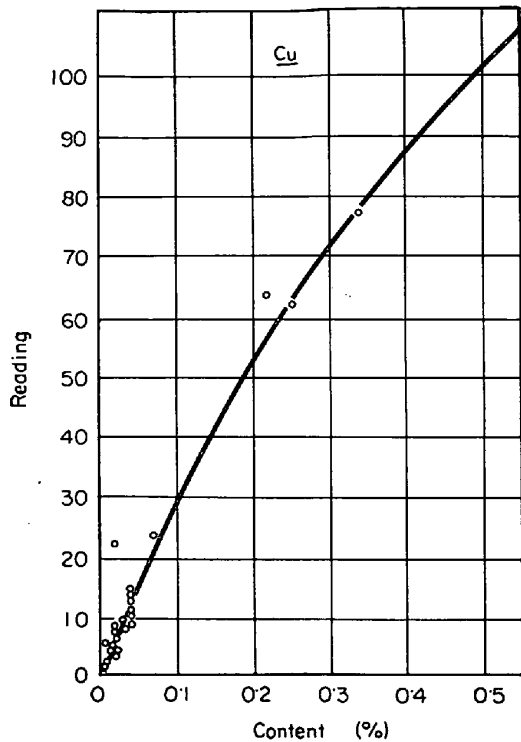


Fig. 9. Working curve for copper in steel.

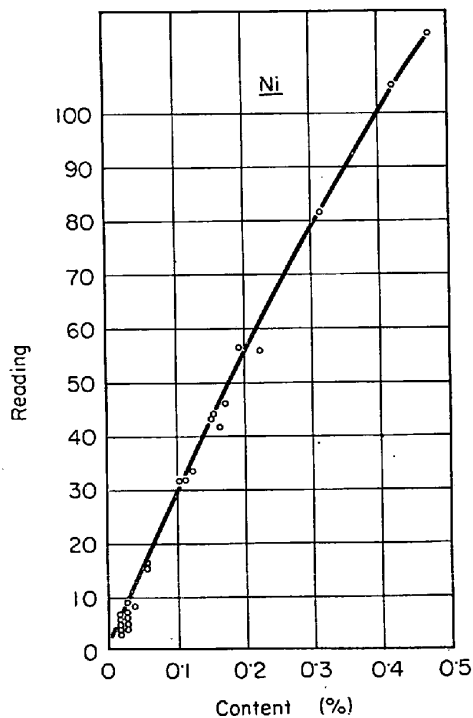


Fig. 10. Working curve for nickel in steel.

ち後約 40 sec 間継続する。放電停止後排気を行ない、アルゴンを 500 Torr 送入し、つぎの試料を上記条件で溶解させる。装填試料全部を溶解後 3 min 程度放置し、大気を送入し試料を取り出す。このときの試料の形状は 20 mm ϕ $\times$ 14 mm h 程度のボタン状の試料となる。

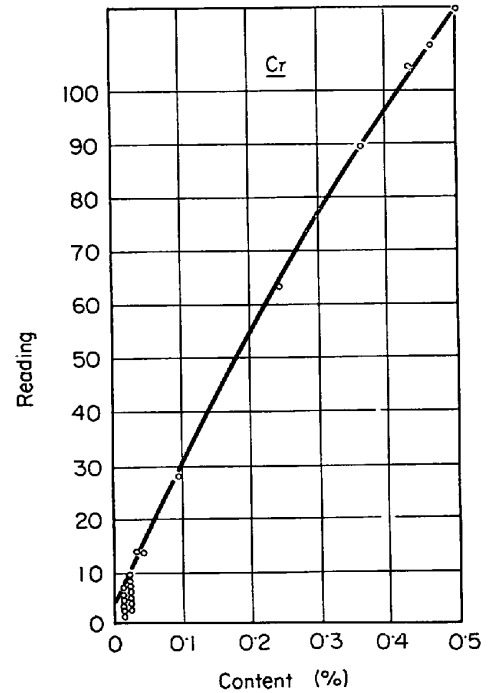


Fig. 11. Working curve for chromium.

3.3 研 摩

溶解台に接する試料の底部を 0.5 mm 以上研磨し発光面とする。

3.4 分 析

研磨後の試料をつぎの分析条件で分析した。

使用スペクトル線

C	1930.9Å
Si	2881.6Å
Mn	2933.1Å
P	1775.0Å
S	1807.3Å
Cu	3274.0Å
Ni	2316.0Å
Cr	2677.2Å

発光条件 LVS $R=3\Omega$ $C=6\mu F$ $L=50\mu H$ $V=220$

対電極 銀 90° 円錐 6.2 mm ϕ

電極間隙 6 mm

Ar 流量 15 l/min

予備放電 20 sec

積分時間 15 sec (約)

試料形状 平面

3.5 再溶解による成分の損失

アルゴンアーク炉で溶解したボタン状の試料を分光分析で定量する場合、作製した試料の条件として溶解により試料が化学変化を起こさないこと、また偏析が少ないことなどがあげられる。特に炭素、リン、イオウについ

Table 1. Change of chemical composition by arc melting method.

Sample No	C %			Mn %			P %			S %		
	B.M	A.M	d	B.M	A.M	d	B.M	A.M	d	B.M	A.M	d
1	0.008	0.07	-0.01	1.17	1.14	-0.03						
2	0.48	0.46	-0.02	0.79	0.77	-0.02						
3	0.21	0.21	0	0.92	0.90	-0.02						
4	0.24	0.24	0	1.02	0.99	-0.03						
5	0.15	0.13	-0.02	1.32	1.29	-0.03						
6	0.42	0.42	0	0.76	0.76	0						
7	0.22	0.22	0	0.46	0.45	-0.01						
8	0.67	0.68	+0.01	0.45	0.45	0						
9	0.16	0.16	0	1.42	1.40	-0.02						
10	0.14	0.14	0	1.16	1.14	-0.02						
11	0.35	0.34	-0.01	0.69	0.67	-0.02	0.009	0.010	+0.001	0.013	0.011	-0.002
12	0.15	0.16	+0.01	1.42	1.38	-0.04	0.028	0.026	-0.002	0.014	0.014	0
13	0.18	0.17	-0.01	1.42	1.38	-0.04	0.022	0.024	+0.002	0.034	0.035	+0.001
14	0.13	0.13	0	1.18	1.13	-0.05	0.016	0.016	0	0.026	0.027	+0.001
15	0.15	0.16	+0.01	0.80	0.77	-0.03	0.015	0.017	+0.002	0.022	0.023	+0.001
16	0.47	0.48	+0.01	0.74	0.74	0	0.021	0.020	-0.001	0.026	0.026	0
17	0.13	0.13	0	0.95	0.92	-0.03						
n	17			17			6			6		
$\bar{d}$	-0.0018			-0.023			+0.0003			+0.0002		

B.M : Before melting

A.M : After melting

d : A.M-B.M

Table 2. Comparison of analytical error by arc melting method and by chemical method.

Composition			C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
Sample	Method									
A	C	(%) [*]	0·16	0·44	1·36	0·012	0·014	0·02	0·02	0·02
	A.M	(σ) ^{**}	0·0036	0·012	0·011	0·0009	0·0009	0	0	0
	C.M	(σ) ^{***}	0·0036	0·0093	0·0201	0·0009	0·0012	0·0035	0·0063	0·0023
B	C	(%)	0·42	0·29	0·82	0·014	0·015	0·01	0·02	0·03
	A.M	(σ)	0·0082	0·013	0·004	0·0004	0·0009	0	0·004	0
	C.M	(σ)	0·0066	0·0091	0·0126	0·0010	0·0013	0·0033	0·0063	0·0024
C	C	(%)	0·22	0·03	0·94	0·010	0·021	0·07	0·09	0·02
	A.M	(σ)	0·0054	0·0004	0·009	0·0004	0·0004	0	0·004	0
	C.M	(σ)	0·0043	0·0086	0·0143	0·0008	0·0014	0·0043	0·0068	0·0023
D	C	(%)	0·57	0·24	0·70	0·022	0·011	0·08	0·04	0·05
	A.M	(σ)	0·0082	0·0004	0·004	0·0009	0·0004	0	0	0
	C.M	(σ)	0·0084	0·0090	0·0109	0·0015	0·0012	0·0045	0·0065	0·0027

* C (%) : Content

** A.M (σ) : Precision of arc melting method*** C.M (σ) : Precision of chemical analysis

Chemical method used JISG 1211~G 1219 (1968)

Table 3. Effect addition of aluminium on arc melting method.

Sample	C%	σ	
		No addition	Addition of Al
A	0.16	0.0052	0.0036
B	0.42	0.0142	0.0082
C	0.22	0.0061	0.0054
D	0.57	0.0151	0.0082

ては、アルゴン置換が不完全な場合には燃焼による損失が考えられる。そこで化学分析によつてあらかじめ各元素を定量した数個の試料を溶解し、溶解後再び化学分析により定量し、その前後の変化を測定した。その結果を Table 1 に表わす。

Table 1 に示すように、炭素、リン、イオウについてはほとんど損失はないようにみられるが、マンガンは偏析あるいは蒸着によるものか若干低値を示しているののでさらにこの点の検討を進めている。

Table 4. Comparison of analytical results by arc melting method and by chemical method.

Sample No	C%		Si%		Mn%		P%		S%		Cu%		Ni%		Cr%	
	Chem	Q.V	Chem	Q.V	Chem	Q.V	Chem	Q.V	Chem	Q.V	Chem	Q.V	Chem	Q.V	Chem	Q.V
1	0.12	0.12	Tr	Tr	0.86	0.86	0.009	0.008	0.027	0.024						
2	0.14	0.14	0.35	0.37	1.27	1.28	0.012	0.012	0.012	0.012						
3	0.13	0.13	0.01	0.01	0.58	0.57	0.009	0.009	0.021	0.016						
4	0.17	0.16	0.26	0.28	0.89	0.91	0.011	0.010	0.017	0.017						
5	0.15	0.16	0.41	0.40	1.32	1.32	0.015	0.015	0.022	0.023						
6	0.26	0.24	0.02	0.01	1.30	1.29	0.008	0.007	0.025	0.022	0.36	0.37				
7	0.13	0.13	0.42	0.44	0.89	0.86	0.016	0.014	0.019	0.018	0.31	0.30	0.17	0.17	0.51	0.52
8	0.08	0.07	0.03	0.04	1.17	1.15	0.009	0.008	0.013	0.012	0.04	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06
9	0.48	0.46	0.25	0.26	0.79	0.79	0.028	0.027	0.014	0.015	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
10	0.25	0.23	0.32	0.34	1.56	1.52	0.015	0.015	0.025	0.024	0.02	0.02	0.02	0.01	0.42	0.41
11	0.21	0.23	0.34	0.35	0.94	0.96	0.022	0.021	0.034	0.033	0.16	0.15	0.13	0.12	0.17	0.17
12	0.42	0.43	0.30	0.29	0.76	0.78	0.013	0.010	0.013	0.011	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
13	0.24	0.22	0.26	0.26	0.49	0.50	0.014	0.011	0.022	0.019	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01
14	0.24	0.22	0.02	0.01	1.29	1.28	0.007	0.007	0.025	0.026	0.35	0.35	0.03	0.02		
15	0.23	0.21	0.02	0.01	0.88	0.86	0.010	0.009	0.035	0.034						
15	0.24	0.24	0.03	0.03	1.02	1.03	0.016	0.014	0.026	0.026						
17	0.57	0.56	0.27	0.28	0.87	0.86	0.022	0.021	0.016	0.015	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
18	0.17	0.16	0.26	0.26	0.88	0.87	0.011	0.014	0.017	0.016						
19	0.05	0.05	Tr	Tr	0.46	0.46	0.010	0.009	0.017	0.016	0.03	0.03				
JSS 150-1	0.27*	0.27	0.35*	0.38	0.21*	0.22	0.016*	0.018	0.024*	0.026	0.06*	0.07			0.48*	0.49
JSS 151-1	0.25*	0.24	0.03*	0.04	1.38*	1.40	0.025*	0.024	0.015*	0.013	0.50*	0.50			0.12*	0.13
JSS 153-1	0.26*	0.27	0.23*	0.24	0.77*	0.80	0.048*	0.046	0.019*	0.021	0.13*	0.14				
JSS 154-1	0.29*	0.28	0.55*	0.55	1.05*	1.07	0.014*	0.013	0.016*	0.017	0.22*	0.23	0.49*	0.51		
JSS 155-1	0.35*	0.37			0.10*	0.11	0.017*	0.016	0.034*	0.032	0.30*	0.31	0.05*	0.04		
JSS 502-1	0.42*	0.41	0.24*	0.26	0.71*	0.72	0.018*	0.016	0.012*	0.012	0.06*	0.07	0.06*	0.05		
JSS 512-1	0.08*	0.08	0.13*	0.14	0.40*	0.42	0.011*	0.010	0.013*	0.012	0.07*	0.08	0.04*	0.04	0.05*	0.04
JSS 513-1	0.17*	0.16	0.25*	0.26	0.79*	0.80	0.012*	0.011	0.010*	0.010	0.07*	0.08	0.13*	0.14		
JSS 603-1	0.29*	0.30	0.31*	0.33	0.27*	0.29	0.019*	0.020	0.013*	0.015	0.07*	0.08	0.09*	0.09		
JSS 605-1	0.54*	0.55	0.26*	0.28	0.87*	0.90	0.016*	0.016	0.005*	0.006	0.08*	0.08				
$\frac{n}{d}$	29		28		29		29		29		21		16		11	
$\bar{d}$	-0.0038		0.0075		0.0034		-0.0008		-0.0006		-0.0033		-0.0013		0	
σ_d	0.0124		0.0128		0.0177		0.0015		0.0017		0.0079		0.0075		0.0091	
d_{max}	0.02		0.03		0.04		0.003		0.005		0.02		0.02		0.01	

Chem: Value of chemical analysis

Q.V: Value of emission spectro photometric analysis

*: Standard value

3.6 再溶解精度

再溶解精度をしらべるために単独におのおの5個宛溶解し発光分析により定量した。その結果は Table 2 に示す。(検量線は 4.1 のものを使用した。)

Table 2 に示すように各成分ともバラツキは少なく、化学分析に比して遜色のない結果が得られた。

3.7 アルミニウム添加の効果

アルミニウム線を溶解試料の均一化のために添加してみたが、その効果について Table 2 の再溶解による成分の変化の試験に用いた試料を単独におのおの5個宛アルミニウム線を添加しない方法で溶解しその差を調べた。その結果を Table 3 に示す。

Table 3 に示すように炭素については明らかに添加の効果があり、精度は向上した。

4. 分 析

4.1 検量線作製

当所、転炉鋼、鑄込試料を主体とし、それに厚板、棒鋼試料を加えたものより、おのおのの切削試料を採取して二分し、一方は化学分析を行ない、他は 3.1 にしたがって処理し、3.4 の条件で分析し、各分析線の強度と化学値の関係線を求め検量線とした。検量線の一例を Fig. 3 ~ Fig. 11 に示す。

各成分の含有量の範囲は、C: 0.03~0.70%, Si: 0.01~0.49%, Mn: 0.3~1.45%, P: 0.006~0.045%, S: 0.011~0.035%, Cu: 0.01~0.50%, Ni: 0.01~0.50%, Cr: 0.01~0.50% である。

4.2 並行分析

日本鉄鋼標準試料 (JSS)、当所の厚板、棒鋼、線材成品および転炉鋼鑄込試料を切削し、3.1 により処理し、

3.4 の分析条件で分析し、4.1 の検量線より定量し、J S S の標準値、当所の化学分析値との比較を行なった。その結果を Table 4 に示す。

Table 4 に示すように各成分ともよく化学分析値と一致した。マンガンについては、Table 1 にみるように化学分析では溶解前後において差があつたが、Table 4 では化学分析と分光分析の結果がほぼ一致している。これは再溶解前の化学分析値を標準として、再溶解試料のスペクトル線から検量線を作製したため、検量線作製の段階で誤差が修正されたものと考えられる。

以上の結果より、再溶解処理後発光分析法で定量しても十分作業分析に実用可能なことがわかつた。

本装置による場合、従来の切削試料による化学分析と比較したところ、鉄鋼10成分 (C, Si, Mn, P, S, Cu, Ni, Cr, Mo, V), 8 試料を定量するのに、化学分析では約 30hr を要したが、アルゴンアーク法では約 1/20 の 1.5hr で定量可能であり、大幅な作業能率の向上が期待される。また、本装置は発光分析で定量する関係上、試料成分数の多いほど有利であり、蛍光X線分析による定量も可能であろう。

5. 結 言

アルゴンアーク溶解炉により試料を溶解し、冶金履歴の影響を除去して真空型発光分光分析装置を用い、多成分同時定量の検討を行なつたところ、従来冶金履歴の影響が特に大きかつた炭素、イオウなども一本の検量線で定量できた。今回は成分濃度範囲 C : 0.01~0.70%, Si : 0.01~0.50%, Mn : 0.30~1.50%, P : 0.005~0.045%, S : 0.008~0.035%, Cu : 0.01~0.50%, Ni : 0.01~0.50%, Cr : 0.01~0.50% の低合金鋼についての検討を行なつたが、今後は含有量範囲の拡大、高合金鋼、鋳鉄への適用の検討を行なう予定である。本装置を用いることにより従来の切削試料による化学分析の大幅な合理化が期待できる。

(日本鉄鋼協会第78回大会に講演)

文 献

- 1) 鹿島次郎, 久保田正秋: 分光研究, 16, (1967), 3, p. 119~113
- 2) 鹿島次郎, 久保田正秋: 分光研究, 17(1969) 5, p. 215~223