

鉄鋼標準試料委員会ニュース

I 試料入庫状況

168-1~175-1 (微量元素 B シリーズ) 機器分析用*

160-2~165-2 (標準化シリーズ) 機器分析用

246-6, 241-4 (いおう専用鋼), 430-8 (普通鋼)

* 新製品

II 技術解説

微量元素シリーズ B について

1. 構成および形状

鉄鋼標準試料の拡充、整備をさらに強化することを目的として計画された鋼種の一つである本シリーズは、Ni, Cr, Mo, As, Sn, Ti, Ca を段階的に含有する 4 種と、V, Co, Al, B, Zr, Nb, Sb を段階的に含む 4 種の計 8 種から構成された新鋼種であり、Ca, Sb については、国内で最初に標準値が決定された標準試料ということができる。

化学分析用のチップ状試料と機器分析用のディスク状試料 (35 mm ϕ $\times$ 20 mm) があり、機器分析用は 8 種 1 組となつている。表 1 に機器分析用試料の組成を示す。化学分析用試料は成分含有率に若干の違いがあり、標準値および分析精度については、鉄と鋼, 60 (1974), No 14, N245 本欄 No 25 を参照されたい。

表 1 微量元素シリーズ B 機器分析用組成 (%)

JSS No	C	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	As	Sn	Ca
168-1	0.055	0.013	0.012	0.095	0.047	0.065	0.010	0.005	0.0007
169-1	0.054	0.038	0.094	0.067	0.046	0.013	0.005	0.011	0.0013
170-1	0.062	0.070	0.037	0.011	0.049	0.097	0.028	0.053	0.0017
111-1	0.081	0.100	0.067	0.038	0.052	0.038	0.046	0.032	0.0027

JIS No	C	V	Co	Al	B	Zr	Nb	Sb	
172-1	0.081	0.010	0.055	0.015	0.0021	0.009	0.053	0.0019	
173-1	0.079	0.035	0.030	0.024	0.0031	0.019	0.032	0.0047	
174-1	0.071	0.062	0.020	0.032	0.0052	0.028	0.021	0.0100	
175-1	0.083	0.093	0.010	0.054	0.0085	0.048	0.011	0.019	

2. 製造方法

機器分析用試料を例として、製造方法をつぎに示す。

真空溶解炉で電解鉄をベースとして目標成分を含有する鋼塊を溶製し、鋼塊表面の手入れを行なったのち、100~150 mm 角に鍛伸して一次鋼片とする。この一次鋼片について表面状況、内部欠陥、マクロ組織、サルファープリントおよび化学分析による偏析試験を行ない、欠陥、偏析のないことを確認した良好部分を二次鋼片として素材に用いる。

この素材を 35 mm ϕ の丸棒に鍛伸し、さらに偏析試験用試料を切出し、発光分光分析法によつて成分変動を調査し、標準試料としてじゅうぶんな試料間精度を有することを確認している。このシリーズは、川崎製鉄株式会社技術研究所に製造を依頼している。

3. 試料内、試料間偏析の試験結果

試料内および試料間の成分変動状況を表 2 に示す条件で発光分光分析法で調査し、とりまとめた結果を表 3 に示した。

なお微量元素シリーズ B の成分範囲を満足する NBS 標準試料および BAS 標準試料 10 種 (NBS 1161, 1162, 1163, 1164, 1166, 1167, 1168; BAS SS50, SS59, SS432) を選定し、同様な条件で分析した結果と比較して優れた精度をもつことを確認した。一詳細なデータについては後日“委員会報告”として本誌に発表する予定である。

表 3 中で As についての偏差率が 10% を越えるものも一部あるがこれは発光分光分析の感度的に定量下限に近い濃度域であるためである。また Ca については比較する市販標準試料がなく、Sb については発光分光分析の感度不足で測定できなかった。

試料内精度と試料間精度とを比較しても、いずれも 2 以内であり、試料間に有意な差がないことを示している。

表 2 分析条件

発光条件		分析線対	
発光装置	: SG-400	Fe II	2714.4
二次電圧	: 420V	C I	1930.9
静電容量	: 5 μ F	Ni II	2316.0
自己誘導	: 5 μ H	Cr II	2677.2
二次抵抗	: 2 Ω	Mo	2020.3
電流	: 6A	V II	3110.7
研磨材*	: AA #60	Co I	3453.5
対電極	: Ag 6 mm ϕ 45°	Ti II	3372.8
試料間隙	: 5 mm	Al I	3961.6
Ar 置換	: 15 l / min $\times$ 4 sec	As	1972.6
Ar 流量	: 2.5 l / min	Sn II	1899.9
予備放電	: 7 sec	B I	1826.4
積分時間	: 5 sec	Zr II	3392.0
		Nb II	3195.0
		Ca II	3933.7

* Al 分析時に CC #80 はを使用した。

島津製 GVM 100 真空型発光分光分析装置

表 3 試料内および試料間における成分変動調査結果

元 素	JSS No	標 準 値 (%)	試料内精度*		試料間精度**		$\sigma\bar{x}/\sigma w$
			σw	偏 差 率	$\sigma\bar{x}$	偏 差 率	
C	168-1	0.055	0.0019	3.5	0.0029	5.3	1.5
	169-1	0.054	0.0022	4.1	0.0022	4.1	1.0
	170-1	0.062	0.0023	3.7	0.0018	2.9	0.8
	171-1	0.081	0.0026	3.2	0.0032	4.0	1.2
	172-1	0.081	0.0028	3.5	0.0033	4.1	1.2
	173-1	0.079	0.0030	3.8	0.0032	4.1	1.1
	174-1	0.071	0.0030	4.2	0.0023	3.2	0.8
	175-1	0.083	0.0032	3.9	0.0033	4.0	1.0
Ni	168-1	0.013	0.0006	4.6	0.0008	6.2	1.3
	169-1	0.038	0.0008	2.1	0.0011	2.9	1.4
	170-1	0.070	0.0013	1.9	0.0009	1.3	0.7
	171-1	0.100	0.0019	1.9	0.0024	2.4	1.3
Cr	168-1	0.012	0.0003	2.5	0.0005	4.2	1.7
	169-1	0.094	0.0008	0.9	0.0010	1.1	1.2
	170-1	0.037	0.0004	1.1	0.0004	1.1	1.0
	171-1	0.067	0.0007	1.0	0.0003	0.4	0.4
Mo	168-1	0.095	0.0009	0.9	0.0012	1.3	1.3
	169-1	0.067	0.0007	1.0	0.0009	1.3	1.3
	170-1	0.011	0.0004	3.6	0.0003	2.7	0.8
	171-1	0.038	0.0006	1.6	0.0005	1.3	0.8
V	172-1	0.010	0.0002	2.0	0.0001	1.0	0.5
	173-1	0.035	0.0004	1.1	0.0004	1.1	1.0
	174-1	0.062	0.0005	0.8	0.0006	1.0	1.2
	175-1	0.093	0.0007	0.8	0.0005	0.5	0.7
Co	172-1	0.055	0.0007	1.3	0.0004	0.7	0.6
	173-1	0.030	0.0006	2.0	0.0005	1.7	0.8
	174-1	0.020	0.0006	3.0	0.0004	2.0	0.7
	175-1	0.010	0.0005	5.0	0.0003	3.0	0.6
Ti	168-1	0.065	0.0010	1.5	0.0009	1.4	0.9
	169-1	0.013	0.0003	2.3	0.0002	1.5	0.7
	170-1	0.097	0.0010	1.0	0.0008	0.8	0.8
	171-2	0.038	0.0004	1.1	0.0005	1.3	1.2
Al	168-1	0.047	0.0008	1.7	0.0004	0.9	0.5
	169-1	0.046	0.0008	1.7	0.0002	0.4	0.2
	170-1	0.049	0.0008	1.6	0.0002	0.4	0.2
	171-1	0.052	0.0007	1.3	0.0003	0.6	0.4
	172-1	0.015	0.0005	3.3	0.0004	2.7	0.8
	173-1	0.024	0.0003	1.2	0.0003	1.2	1.0
	174-1	0.032	0.0004	1.2	0.0003	0.9	0.7
	175-1	0.054	0.0005	0.9	0.0003	0.6	0.6
As	168-1	0.010	0.0016	16.0	0.0018	18.0	1.1
	169-1	0.005	0.0008	16.0	0.0011	22.0	1.4
	170-1	0.028	0.0020	7.1	0.0013	4.6	0.6
	171-1	0.046	0.0025	5.4	0.0022	4.8	0.9
Sn	168-1	0.005	0.0003	6.0	0.0004	8.0	1.3
	169-1	0.011	0.0003	2.7	0.0004	3.6	1.3
	170-1	0.053	0.0009	1.7	0.0005	0.9	0.6
	171-1	0.032	0.0007	2.2	0.0005	1.6	0.7
B	172-1	0.0021	0.00005	2.4	0.00007	3.3	1.4
	173-1	0.0031	0.00009	2.9	0.00005	1.6	0.6
	174-1	0.0052	0.00011	2.1	0.00006	1.2	0.5
	175-1	0.0085	0.00015	1.8	0.00012	1.4	0.8

元 素	JSS No	標準値 (%)	試料内精度*		試料間精度**		$\sigma\bar{x}/\sigma w$
			σw	偏差率	$\sigma\bar{x}$	偏差率	
Nb	172-1	0.053	0.0012	0.4	0.0007	1.3	0.6
	173-1	0.032	0.0007	2.2	0.0005	1.6	0.7
	174-1	0.021	0.0006	2.9	0.0006	2.9	1.0
	175-1	0.011	0.0005	4.5	0.0004	3.6	0.8
Zr	172-1	0.009	0.0005	5.6	0.0004	4.4	0.8
	173-1	0.019	0.0008	4.2	0.0009	4.7	1.1
	174-1	0.028	0.0013	4.6	0.0008	2.9	0.6
	175-1	0.048	0.0013	2.7	0.0018	3.8	1.4
Ca	168-1	0.0007	0.00006	8.6	0.00004	5.7	0.7
	169-1	0.0013	0.00007	5.4	0.00008	6.2	1.1
	170-1	0.0017	0.00013	7.6	0.00005	2.9	0.4
	171-1	0.0027	0.00014	5.2	0.00012	4.4	0.9

* 試料内精度：ランダムに 10 セット（製品の約 10% 相当量）を抽出し、各試料について同一放電面を 4 点発光させて定量した値の標準偏差の平均値

** 試料間精度：上述の 4 点発光させて定量した値の平均値の 10 試料間の標準偏差

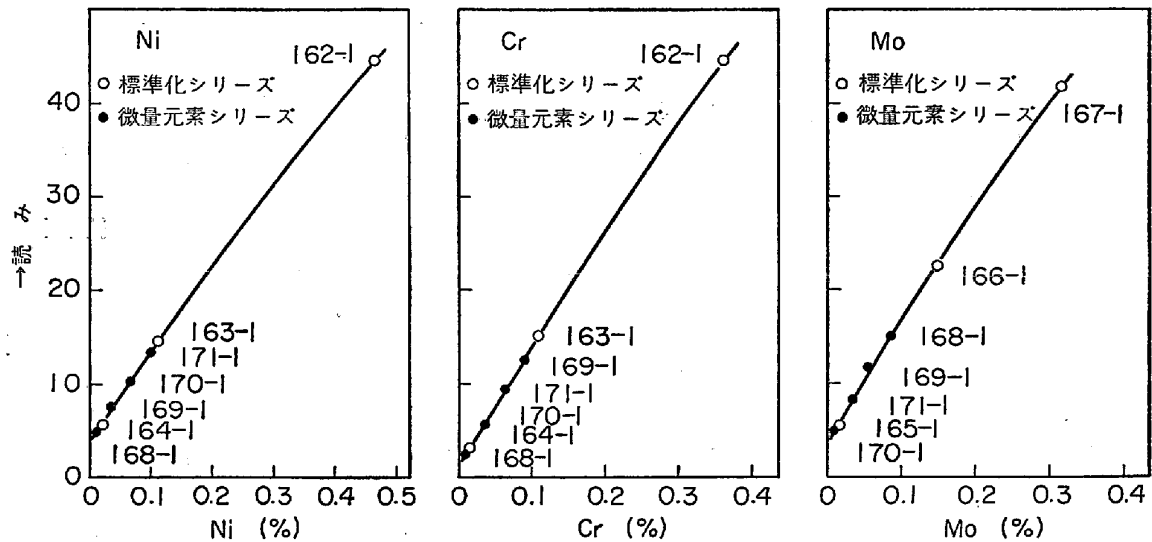


図1 Ni, Cr, Mo の検量線

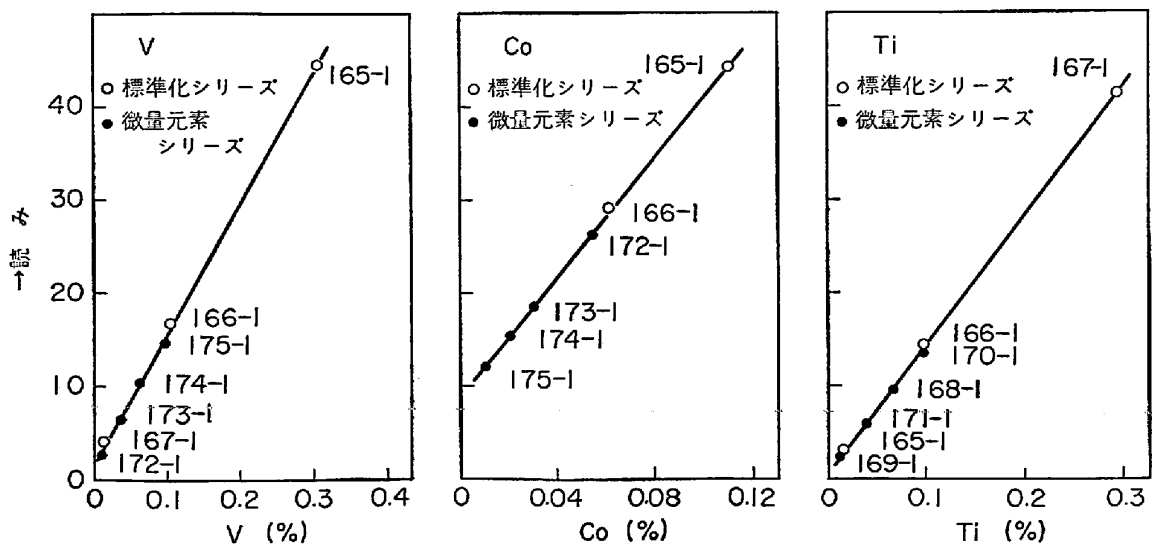


図2 V, Co, Ti の検量線

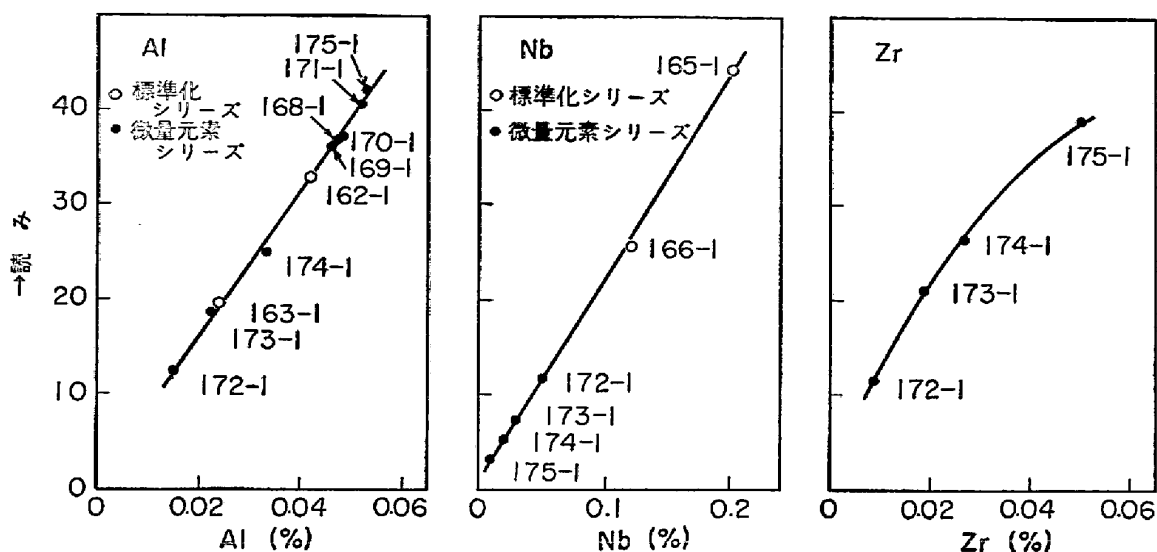


図 3 Al, Nb, Zr の 検 量 線

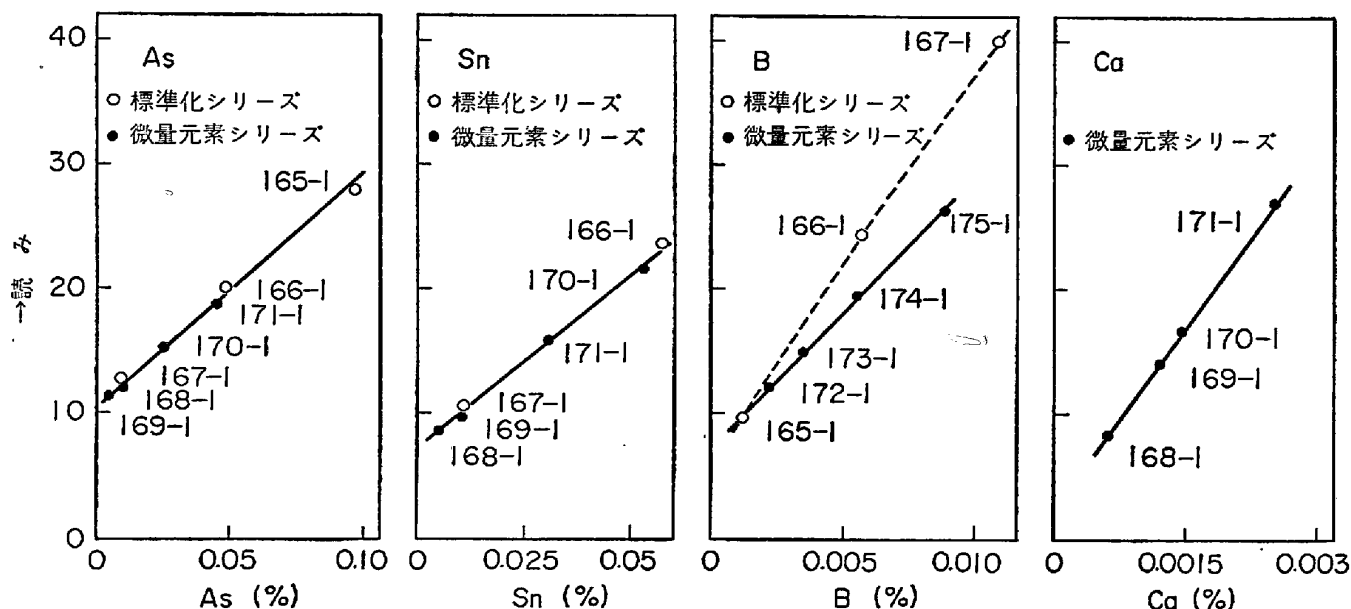


図 4 As, Sn, B, Ca の 検 量 線

4. 検量線

発光分光分析で表2の分析条件を用いて、本シリーズと標準化シリーズ(JSS 162-1~167-1)による検量線の一例を図1~4に示す。厳密には発光分光分析特有な試料の冶金履歴の差、あるいは試料の介在物析出物の影響を受けることが知られているので、実際試料を分析する際本シリーズのみで検量線を作成することはできず、それぞれの事業所による対象鋼種、成分の含有範囲、冶金履歴などを考慮した標準試料群を選定することが望ましい。

本シリーズと標準化シリーズによる検量線では、ほう素の検量線にカタヨリが生じたが、これは前述の理由によるためと考えられ、他の元素では同一検量線上にプロットされた。

5. 標準値の決定

標準値の決定方法については、本委員会ニュースで幾度となく記載されたので省略する。ただ分析方法について、以前はJIS鉄鋼化学分析方法に準じた方法が採用されることが多かったが、最近ではJIS法にこだわらず、分析担当事業所がそれぞれ最も正確な値を得ると考えられる方法で分析しようとする傾向があり、本シリーズでも同一方法のみで標準値が決定された成分はAs, Caだけで、他の元素は複数の分析方法が採用されている。さらに分析精度も向上し、本シリーズの標準値決定に際する化学分析法の分析精度(σ)を一次回帰式として表4に示した。