

委員会報告

UDC 543.063 : 543.05 : 669.1

日本鉄鋼標準試料微量元素シリーズBの
製造とその品質について*

針間矢 宣 一**

Preparation and Quality Test of Minor Element Series B of
Japanese Standards of Iron and Steel

Sen-ichi HARIMAYA

標準値及び分析精度については、鉄と鋼、60(1974)No.
14, N245 を参照されたい。

1. ま え が き

日本鉄鋼標準試料委員会では、鉄鋼製造技術の進歩によつて、鉄鋼の高品質化がはかられ、多様化する鋼種に対応して、その重要度や普及率を配慮しながら、標準試料の拡充、整備に不断的努力を払っている。

当委員会の活動状況については、昨年第50回会議開催を迎え、それを記念して出版した“日本鉄鋼標準試料の歩み”¹⁾に詳細に解説されているし、本誌《鉄鋼分析》特集号²⁾にも当委員会の歴史と活動実績について述べられている。さらに委員会ニュースとして本誌巻末(黄頁)に年報、技術解説などを掲載しているの、重複することをさけ、今回は標準試料がどのようにして製造され、またどのような技術的検討を加えて製品化されているのかを、最近製造された微量元素シリーズBについて紹介することにす。

2. 微量元素シリーズBの構成と形状

鉄鋼標準試料の拡充・整備をさらに強化する目的で計画された鋼種であり、鋼中微量成分が鋼の性質に及ぼす影響も次第に明らかにされているので、その管理のための標準試料として製造されたシリーズである。

このシリーズは、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ふことができる。

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。Table 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、

3. 製 造 方 法

製造工程の概要を Fig. 1 に示した。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(60 kg 又は 100 kg)を溶製する。その鋼塊を120 mm 角に鍛造して一次鋼片とする。鋼片の Top, Bottom を切断除去したのち各面の脱炭層、鍛造キズなどを皮削りして除去する。マクロテスト、サルファプリント及び化学分析による偏析試験を行ない、それらの試験結果から総合的に判断して、偏析の小さいことを確認した良好部分を素材に用いる。

化学分析用のチップ試料は、偏析部分を残すようにして切削するが、機器分析用のディスク試料では素材の偏析はそのまま試料の偏析となるので、Fig. 1 に示したようにして偏析部を切削除去した後、この二次鋼片を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て、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で製造したものである。

4. 試料内、試料間偏析の試験結果

標準試料として最も重要な試料内、試料間の成分変動を確認するため、標準試料委員会内規は次のように決めている。

「機器分析用標準試料は、調製完了後その1/10を抜き取つて、素材製造担当会社において、適当な機器分析方法によつてチェック分析を行ない、均質であることを

* 昭和52年7月1日受付 (Received July 1, 1977)

** 鉄鋼標準試料委員会委員 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

Table 1. Chemical composition of minor element series B.

Element	JSS 168-1	JSS 169-1	JSS 170-1	JSS 171-1	JSS 172-1	JSS 173-1	JSS 174-1	JSS 175-1
C	0.055	0.054	0.062	0.081	0.081	0.079	0.071	0.083
Si	(0.24)	(0.21)	(0.20)	(0.20)	(0.21)	(0.21)	(0.21)	(0.21)
Mn	(0.41)	(0.41)	(0.42)	(0.42)	(0.42)	(0.42)	(0.41)	(0.41)
P	(0.005)	(0.005)	(0.005)	(0.003)	(0.004)	(0.003)	(0.003)	(0.003)
S	(0.013)	(0.010)	(0.009)	(0.009)	(0.008)	(0.009)	(0.009)	(0.009)
Ni	0.013	0.038	0.070	0.100				
Cr	0.012	0.094	0.037	0.067				
Mo	0.095	0.067	0.011	0.038				
V					0.010	0.035	0.062	0.093
Co					0.055	0.030	0.020	0.010
Ti	0.065	0.013	0.097	0.038				
Al	0.047	0.046	0.049	0.052	0.015	0.024	0.032	0.054
As	0.010	0.005	0.028	0.046				
Sn	0.005	0.011	0.053	0.032				
B					0.0021	0.0031	0.0052	0.0085
Nb					0.053	0.032	0.021	0.011
Zr					0.009	0.019	0.028	0.048
Sb					0.0019	0.0047	0.0100	0.019
Ca	0.0007	0.0013	0.0017	0.0027				
Fe	(99.0)	(99.0)	(98.9)	(98.9)	(99.1)	(99.1)	(99.1)	(99.0)

() ; Uncertified value.

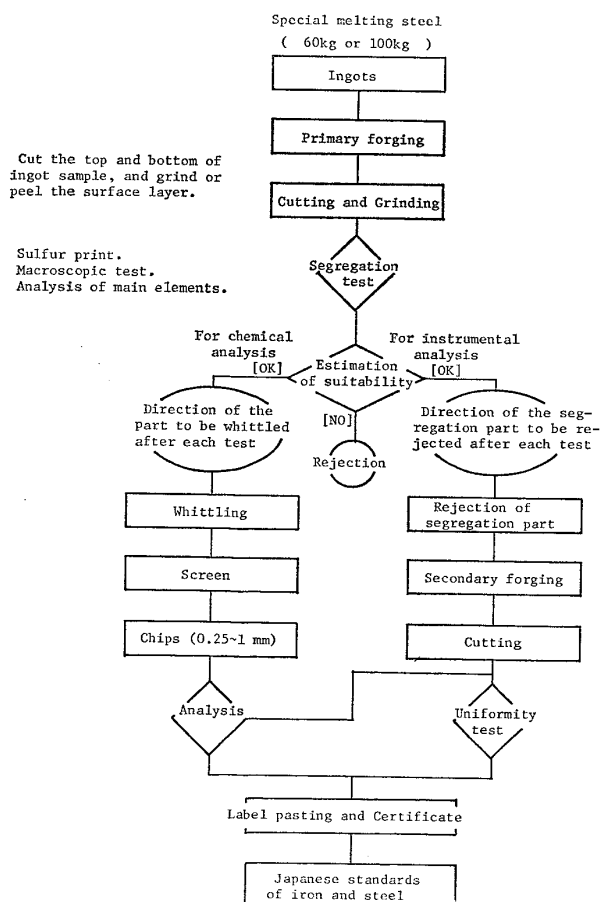


Fig. 1. Preparation process of minor element series B.

確認する.]

従つて、調製した標準試料の試料内、試料間の均質性を判定するため、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会発光分光分析分科会で実施した共同実験方法³⁾を参考にして次の実験を行なった。

微量元素シリーズBの成分範囲を満足するNBS標準試料及びBAS標準試料 10 種を選定し(以後「比較用標準試料」と略記する)、これらの試料と比較することにした。

比較用標準試料の成分組成を Table 2 に示した。

()内は参考値であり、[]内の数値はこのシリーズの含有率範囲と若干ずれているため、この実験の計算に用いなかった標準値である。また使用した分析装置及び分析条件を Table 3, 使用した分析線を Table 4 に示した。

4.1 試料内偏析について

最初に比較用標準試料について、同一分析面を発光分光分析装置で4点発光させ、日常分析の検量線を用いてそれぞれの元素を定量し、その平均値(A_N)と標準偏差(σ_{wN})を求めた。つぎに σ_{wN} は、分析成分の含有率によつて異なるのが一般的であるから、 σ_{wN} とそれに対応する分析値との関係を一次回帰式として求めた。また回帰からの変動を表わすため、回帰からのばらつきの標準偏差($\sqrt{V_{yx}}$)を求め、その結果を回帰式とともに Table 5 に示した。

つぎに調製した8種の標準試料からランダムに抜き取ったおのおの10個の試料について、比較用標準試料と同様にして同一分析面を4点発光させ、その平均値(A_J)

Table 2. Chemical composition of NBS and BAS standards.

Element	(%)										RANGE
	NBS 1161	NBS 1162	NBS 1163	NBS 1164	NBS 1166	NBS 1167	NBS 1168	BAS SS-50	BAS SS-59	BAS SS-432	
C	0.15	[0.40]	0.19	[0.54]	0.065	0.11	[0.26]	(0.22)	(0.16)	0.093	0.065 -0.19
Si	0.047	0.28	0.41	0.48	0.025	0.26	0.075	(0.024)	(0.15)	0.042	
Mn	0.36	0.94	1.15	1.32	0.113	0.275	0.47	(0.19)	0.12	1.10	
P	0.053	0.045	0.031	0.017	0.012	0.033	0.023	(0.019)	(0.029)	0.016	
S	(0.02)	(0.02)	(0.02)	(0.02)	(0.01)	(0.01)	(0.02)	(0.009)	(0.021)	0.053	
Ni	[1.73]	[0.70]	[0.39]	0.135	0.051	0.088	[1.03]	0.022		[0.24]	0.022 -0.135
Cr	0.13	[0.74]	[0.26]	0.078	[0.011]	0.036	[0.54]	0.131		[0.21]	0.036 -0.131
Mo	[0.30]	0.080	0.12	0.029	0.011	0.021	[0.20]	[0.22]		0.039	0.011 -0.120
V	0.024	0.058	0.10	[0.295]	0.007	0.041	[0.17]		0.083		0.007 -0.10
Co	[0.26]	[0.11]	0.013	0.028	0.046	0.074	[0.16]		0.070		0.013 -0.074
Ti	(0.01)	0.037	0.010	0.004	0.057	[0.26]	0.011	0.021			0.004 -0.057
Al	0.005	0.023	0.027	0.005	0.015	[0.16]	0.042	0.013	0.058	0.020	0.005 -0.058
As	0.028	0.046	[0.10]	0.018	0.014	[0.14]	0.008	0.031			0.008 -0.046
Sn	0.022	0.066	0.013	0.043	0.005	0.10	0.009	0.085		0.016	0.005 -0.085
B	0.0002	0.0005	0.0012	0.005	(0.0002)	(0.0002)	[0.009]		[0.008]		0.0002-0.005
Nb	0.011	0.096	[0.195]	0.037	0.005	[0.29]	0.006			0.029	0.005 -0.096
Zr	(<0.005)	0.063	0.20	0.010	(<0.005)	0.094	(<0.005)				0.005 -0.094

() ; Uncertified value.

[] ; Standard value, not used for the calculation in this work.

Table 3. Apparatus and analytical condions.

Spectrometer and Excitation source	Shimadzu Co. Vacuum Quantorecoder GVM 100 Shimadzu Co. High speed unit SG-400 low voltage Spark Capacitance 5 μ F Inductance 5 μ H Resistance 2 Ω Output voltage 420 V
Electronic console	Shimadzu Co. Recording console 241000.
Electrode	Silver 6 mm ϕ
Analytical gap	5 mm
Ar gas flow and Exposure condition	Initial flush 1.5 ℓ /min $\times$ 4 sec Preburn period 2.5 ℓ /min $\times$ 7 sec Integration period 2.5 ℓ /min $\times$ 5 sec
Abrasive*	AA #60

* Preparation of Sample : The surface of the sample for the determination of aluminum is finished with a dry silicon carbide abrasive belt of 80 grit.

Table 4. Analytical lines.

Element	Wave length ($\text{\AA}$)	Element	Wave length ($\text{\AA}$)
Carbon	C I 1930.9	Arsenic	As 1972.6
Nickel	Ni II 2316.0	Tin	Sn I 1899.9
Chromium	Cr II 2677.2	Boron	B I 1826.4
Molybdenum	Mo 2020.3	Niobium	Nb II 3195.0
Vanadium	V II 3110.7	Zirconium	Zr II 3392.0
Cobalt	Co I 3453.5	Calcium	Ca II 3933.7
Titanium	Ti II 3372.8	Iron	Fe II 2714.4
Aluminum	Al I 3961.5		

と標準偏差 (σ_{wJ}) を求め、その σ_{wJ} を Table 6 に示した。

さらに、調製した標準試料の標準値を Table 5 の式に代入して、 σ_{wcJ} を求め、 σ_{wJ} と σ_{wcJ} を比較し、その結果を Table 6 の σ_{wJ} 値の左肩に a, b, c の記号を用いて示した。a は $\sigma_{wJ} \leq \sigma_{wcJ} + \sqrt{V_{yx}}$, b は $\sigma_{wcJ} + \sqrt{V_{yx}} < \sigma_{wJ} \leq \sigma_{wcJ} + 2\sqrt{V_{yx}}$, c は $\sigma_{wJ} > \sigma_{wcJ} + 2\sqrt{V_{yx}}$ である。

[[全般的に a 記号がしめ、微量元素シリーズ B の試料内

偏析は、分光分析的に優れたものであることが確認された。

Ca は比較用標準試料に標準値が表示されていないので σ_{wN} が求められず、Sb は発光分光分析の分析感度が不足して測定できなかつた。しかし Ca については、調製した標準試料の測定結果による σ_{wJ} を Table 6 に記載した。表中無記号の試料は、比較用標準試料の成分範囲を越えるため比較できなかつたものである。

4.2 試料間偏析について

試料間の成分変動をしらべるため、前節と同じ考え方で実験した。すなわち、比較用標準試料の同一分析面を4点発光させ、それぞれの元素を定量し、その平均値 (A_{N1}) を求め、さらに分析面を研磨してから同じようにして分析し、それを10回繰り返して行ない $A_{N1} \sim A_{N10}$ を求めるとともに、 $A_{N1} \sim A_{N10}$ のそれぞれについて標準偏差 (σ_{bN}) を算出した。次に σ_{bN} とそれに対応する分析値との関係を一次回帰式として求め、さらに前節

と同様にして回帰からのばらつきの標準偏差 $\sqrt{V_{yx}}$ を求めてその結果を Table 7 に示した。

調製した標準試料から採取つた試料については、前節の実験で各試料ごとの定量値 (A_J) が求められているので、その 10 個の A_J 値から σ_{bJ} を算出して Table 8 に示した。

以下前節と同様にして、調製した標準試料の標準値を Table 7 の式に代入して σ_{bcJ} を求め、 σ_{bJ} と σ_{bcJ} を比較して Table 8 の σ_{bJ} 値の右肩に a, b, c の記号で示した。比較用標準試料は同じ試料での繰り返し測定結果であり、このシリーズは抜き取つた 10 個の試料間測定結果とを比較したことになるが、全般的に a 記号が付けられ、このシリーズは試料間偏析が小さく、優れたものであることを確認した。

5. 検 量 線

発光分光分析で Table 3 の分析条件を用いて、この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 Fig. 2 に示した。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には、この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。

このシリーズと標準化シリーズによる検量線では、ほう素の検量線にかたよりが生じたが、これは試料の冶金履歴の差、あるいは試料の介在物、析出物の形態による

Table 5. Calculating formulas of the measurment repeatability in a sample derived from the results of the comparative sample.

Element	Concentration range (%)	Formula	Root-Dispersion ($\sqrt{V_{yx}}$)
C	0.065 ~ 0.19	$\sigma_{wN} = 0.00149 + 0.0265 \text{ C}\%$	0.00104
Ni	0.022 ~ 0.135	$\sigma_{wN} = 0.00049 + 0.0118 \text{ Ni}\%$	0.00065
Cr	0.036 ~ 0.131	$\sigma_{wN} = 0.00054 + 0.0035 \text{ Cr}\%$	0.00028
Mo	0.011 ~ 0.120	$\sigma_{wN} = 0.00021 + 0.0193 \text{ Mo}\%$	0.00031
V	0.007 ~ 0.10	$\sigma_{wN} = 0.00013 + 0.0144 \text{ V}\%$	0.00035
Co	0.013 ~ 0.074	$\sigma_{wN} = 0.00015 + 0.0126 \text{ Co}\%$	0.00030
Ti	0.004 ~ 0.057	$\sigma_{wN} = -0.00003 + 0.0357 \text{ Ti}\%$	0.00040
Al	0.005 ~ 0.058	$\sigma_{wN} = 0.00056 + 0.0058 \text{ Al}\%$	0.00030
As	0.008 ~ 0.046	$\sigma_{wN} = 0.00160 + 0.0145 \text{ As}\%$	0.00053
Sn	0.005 ~ 0.085	$\sigma_{wN} = 0.00039 + 0.0101 \text{ Sn}\%$	0.00031
B	0.0002 ~ 0.005	$\sigma_{wN} = 0.000032 + 0.0466 \text{ B}\%$	0.00028
Nb	0.005 ~ 0.096	$\sigma_{wN} = -0.00028 + 0.0608 \text{ Nb}\%$	0.00051
Zr	0.005 ~ 0.094	$\sigma_{wN} = 0.00128 + 0.0255 \text{ Zr}\%$	0.00084

Table 6. Test results on segregation within sample by spectrochemical analysis.
(a)

Element	JSS No.	Standard Value (%)	Repeatability [σ_{wJ}] ($10^{-3}\%$)									
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C	168-1	0.055	2.0	1.0	3.3	1.1	1.5	1.4	1.6	1.4	3.3	0.7
	169-1	0.054	2.5	3.1	3.3	1.4	0.7	1.4	2.9	1.4	0.9	2.3
	170-1	0.062	1.4	3.9	0.8	2.5	2.8	2.7	1.5	1.7	2.6	1.2
	171-1	0.081	3.9 ^a	1.3 ^a	3.7 ^a	3.2 ^a	0.9 ^a	1.4 ^a	1.1 ^a	1.9 ^a	3.5 ^a	2.8 ^a
	172-1	0.081	2.6 ^a	4.0 ^a	2.0 ^a	1.2 ^a	2.1 ^a	2.6 ^a	4.3 ^a	2.5 ^a	2.6 ^a	2.4 ^a
	173-1	0.079	1.4 ^a	2.6 ^a	2.7 ^a	2.4 ^a	2.8 ^a	4.4 ^a	2.7 ^a	2.7 ^a	2.3 ^a	4.8 ^b
	174-1	0.071	4.2 ^a	2.8 ^a	3.4 ^a	4.0 ^a	4.9 ^b	2.9 ^a	2.2 ^a	2.1 ^a	2.5 ^a	0.6 ^a
	175-1	0.083	3.4 ^a	4.6 ^b	2.2 ^a	2.2 ^a	4.0 ^a	4.3 ^a	2.1 ^a	2.7 ^a	2.6 ^a	2.9 ^a
Ni	168-1	0.013	0	0.4	0.5	0.8	0.4	0.5	0.4	0.8	0.9	0.8
	169-1	0.038	1.5 ^a	0.8 ^a	0	0.5 ^a	0	0.8 ^a	0.8 ^a	0.9 ^a	1.1 ^a	0.5 ^a
	170-1	0.070	0.9 ^a	0.8 ^a	1.3 ^a	0.5 ^a	1.8 ^a	2.1 ^b	0.8 ^a	1.2 ^a	1.5 ^a	1.5 ^a
	171-1	0.100	3.1 ^b	2.0 ^a	2.1 ^a	1.1 ^a	1.7 ^a	0.5 ^a	1.3 ^a	1.1 ^a	3.4 ^b	0.9 ^a
Cr	168-1	0.012	0.1	0.2	0.4	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	0.2
	169-1	0.094	1.4 ^b	0.5 ^a	0.4 ^a	0.7 ^a	0.5 ^a	0.8 ^a	1.1 ^a	0.8 ^a	0.8 ^a	0.5 ^a
	170-1	0.037	0.4 ^a	0.2 ^a	0.4 ^a	0.2 ^a	0.6 ^a	0.6 ^a	0.3 ^a	0.2 ^a	0.4 ^a	0.5 ^a
	171-1	0.067	0.9 ^a	0.6 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a	1.0 ^a	0.2 ^a	0.5 ^a	0.4 ^a	1.0 ^a	0.4 ^a
Mo	168-1	0.095	0.5 ^a	0.7 ^a	0.8 ^a	1.1 ^a	0.9 ^a	0.9 ^a	0.8 ^a	0.9 ^a	1.5 ^a	1.0 ^a
	169-1	0.067	1.2 ^a	0.6 ^a	0.4 ^a	0.8 ^a	0.2 ^a	0.5 ^a	0.8 ^a	0.9 ^a	0.9 ^a	0.3 ^a
	170-1	0.011	0.3	0.2	0.4	0.1	0.5	0.6	0.2	0.4	0.5	0.5
	171-1	0.038	0.8 ^a	0.6 ^a	0.6 ^a	0.3 ^a	0.8 ^a	0.1 ^a	0.5 ^a	0.3 ^a	1.1 ^a	0.3 ^a

Table 6. Test results on segregation within sample by spectrochemical analysis.
(b)

Element	JSS No.	Standard Value (%)	Repeatability [$\sigma_w J$] (10^{-3} %)									
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
V	172-1	0.010	0.2 ^a	0.2 ^a	0.2 ^a	0.2 ^a	0.3 ^a	0.2 ^a	0.1 ^a	0.1 ^a	0.2 ^a	0.3 ^a
	173-1	0.035	0.4 ^a	0.3 ^a	0.4 ^a	0.5 ^a	0.3 ^a	0.4 ^a	0.3 ^a	0.2 ^a	0.4 ^a	0.9 ^a
	174-1	0.062	0.8 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a	0.6 ^a	0.6 ^a	0.2 ^a	0.6 ^a	0.3 ^a	0.1 ^a	0.7 ^a
	175-1	0.093	0.7 ^a	0.2 ^a	1.1 ^a	0.7 ^a	1.0 ^a	0.7 ^a	0.6 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a	0.4 ^a
Co	172-1	0.055	0.7 ^a	0.4 ^a	0.5 ^a	0.8 ^a	1.1 ^b	0.8 ^a	0.5 ^a	0.6 ^a	0.4 ^a	0.8 ^a
	173-1	0.030	0.5 ^a	0.6 ^a	0.4 ^a	0.7 ^a	0.5 ^a	0.7 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a	0.8 ^b	1.0 ^b
	174-1	0.020	0.8 ^b	0.7 ^a	0.6 ^a	0.4 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a	0.7 ^a	0.6 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a
	175-1	0.010	0.1 ^a	0.4 ^a	0.9 ^a	0.4 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a	0.4 ^a	0.4 ^a	0.4 ^a	0.4 ^a
Ti	168-1	0.065	0.7 ^a	0.4 ^a	0.6 ^a	0.8 ^a	1.3 ^a	1.3 ^a	0.6 ^a	0.8 ^a	1.4 ^a	1.0 ^a
	169-1	0.013	0.2 ^a	0.3 ^a	0.4 ^a	0.3 ^a	0.3 ^a	0.1 ^a	0.3 ^a	0.2 ^a	0.1 ^a	0.4 ^a
	170-1	0.097	0.9	1.8	1.1	0.6	1.2	0.8	0.8	0.7	0.9	0.7
	171-1	0.038	0.5 ^a	0.2 ^a	0.4 ^a	0.2 ^a	0.6 ^a	0.2 ^a	0.4 ^a	0.4 ^a	0.2 ^a	0.3 ^a
Al	168-1	0.047	0.3 ^a	1.2 ^b	0.2 ^a	1.4 ^b	0.4 ^a	1.2 ^b	0.8 ^a	0.2 ^a	0.4 ^a	0.3 ^a
	169-1	0.046	1.4 ^b	1.1 ^a	0.6 ^a	0.5 ^a	1.1 ^a	0.2 ^a	0.6 ^a	0.3 ^a	0.6 ^a	0.4 ^a
	170-1	0.049	0.9 ^a	1.1 ^a	0.3 ^a	0.1 ^a	0.9 ^a	0.5 ^a	1.4 ^b	1.2 ^b	0.8 ^a	0.2 ^a
	171-1	0.052	1.0 ^a	0.9 ^a	0.7 ^a	0.2 ^a	0.2 ^a	1.4 ^b	0.3 ^a	0.4 ^a	0.4 ^a	0.2 ^a
	172-1	0.015	0.2 ^a	0.4 ^a	0.7 ^a	0.1 ^a	0.3 ^a	0.1 ^a	1.2 ^b	0.6 ^a	0.3 ^a	0.1 ^a
	173-1	0.024	0.6 ^a	0.1 ^a	0.3 ^a	0.5 ^a	0.1 ^a	0.1 ^a	0.3 ^a	0.2 ^a	0.1 ^a	0.1 ^a
	174-1	0.032	0.1 ^a	0.1 ^a	0.4 ^a	0.1 ^a	0.4 ^a	0.2 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a	0.4 ^a	0.4 ^a
	175-1	0.054	0.3 ^a	0.5 ^a	0.2 ^a	0.5 ^a	0.8 ^a	0.1 ^a	0.2 ^a	0.5 ^a	0.8 ^a	0.4 ^a

(c)

Element	JSS No.	Standard Value (%)	Repeatability [$\sigma_w J$] (10^{-3} %)									
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
As	168-1	0.010	2.0 ^a	0.7 ^a	2.2 ^a	2.1 ^a	1.7 ^a	1.3 ^a	1.1 ^a	1.0 ^a	1.2 ^a	1.6 ^a
	169-1	0.005	0.6	0.4	0.3	0.9	0.3	0.4	1.4	1.7	0.2	0.3
	170-1	0.028	1.2 ^a	1.3 ^a	1.5 ^a	0.7 ^a	2.2 ^a	2.9 ^b	1.4 ^a	2.0 ^a	2.7 ^b	2.7 ^b
	171-1	0.046	2.8 ^a	2.7 ^a	3.3 ^b	1.4 ^a	2.5 ^a	1.8	1.9 ^a	1.6 ^a	3.3 ^b	2.4 ^a
Sn	168-1	0.005	0.2 ^a	0.1 ^a	0.3 ^a	0.3 ^a	0.3 ^a	0.3 ^a	0.2 ^a	0.2 ^a	0.4 ^a	0.3 ^a
	169-1	0.011	0.5 ^a	0.3 ^a	0.4 ^a	0.2 ^a	0.1 ^a	0.2 ^a	0.3 ^a	0.4 ^a	0.1 ^a	0.1 ^a
	170-1	0.053	0.6 ^a	1.5 ^b	0.9 ^a	0.8 ^a	0.9 ^a	1.3 ^b	1.0 ^a	1.4 ^b	1.2 ^a	1.2 ^a
	171-1	0.032	0.9 ^a	0.6 ^a	0.7 ^a	0.3 ^a	0.7 ^a	0.4 ^a	0.6 ^a	0.5 ^a	1.0 ^a	0.5 ^a
B	172-1	0.0021	0.08 ^a	0.07 ^a	0.04 ^a	0.04 ^a	0.05 ^a	0.04 ^a	0.05 ^a	0.05 ^a	0.05 ^a	0.04 ^a
	173-1	0.0031	0	0.13 ^a	0.07 ^a	0.04 ^a	0.05 ^a	0.10 ^a	0.07 ^a	0.10 ^a	0.08 ^a	0.13 ^a
	174-1	0.0052	0.10 ^a	0.07 ^a	0.09 ^a	0.13 ^a	0.14 ^a	0.04 ^a	0.12 ^a	0.11 ^a	0.17 ^a	0.12 ^a
	175-1	0.0085	0.15	0.11	0.17	0.04	0.26	0.16	0.08	0.21	0.12	0.15
Nb	172-1	0.053	1.6 ^a	1.3 ^a	0.4 ^a	1.0 ^a	1.2 ^a	0.9 ^a	1.2 ^a	0.5 ^a	1.0 ^a	1.7 ^a
	173-1	0.032	0.6 ^a	0.6 ^a	0.6 ^a	0.6 ^a	0.5 ^a	0.7 ^a	0.6 ^a	0.3 ^a	0.7 ^a	1.5 ^a
	174-1	0.021	0.9 ^a	0.6 ^a	0.6 ^a	0.6 ^a	0.6 ^a	0.3 ^a	0.6 ^a	0.3 ^a	0.3 ^a	0.6 ^a
	175-1	0.011	0.4 ^a	0.1 ^a	0.8 ^a	0.5 ^a	0.7 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a	0.3 ^a	0.5 ^a	0.3 ^a
Zr	172-1	0.009	0.5 ^a	0.2 ^a	0.4 ^a	0.3 ^a	0.2 ^a	0.5 ^a	0.6 ^a	0.5 ^a	0.8 ^a	0.4 ^a
	173-1	0.019	0.8 ^a	0.8 ^a	0.9 ^a	0.8 ^a	0.6 ^a	0.2 ^a	0.8 ^a	0.2 ^a	1.0 ^a	1.5 ^a
	174-1	0.028	1.7 ^a	0.7 ^a	1.7 ^a	1.2 ^a	0.7 ^a	0.9 ^a	0.4 ^a	1.6 ^a	0.4 ^a	2.0 ^a
	175-1	0.048	0.9 ^a	0.6 ^a	0.4 ^a	1.7 ^a	2.4 ^a	1.0 ^a	1.4 ^a	1.4 ^a	0.9 ^a	0.8 ^a
Ca	168-1	0.0007	0.12	0.03	0.12	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	169-1	0.0013	0.04	0.05	0.08	0.04	0.08	0.05	0.10	0.04	0.10	0.05
	170-1	0.0017	0.25	0.12	0.09	0.24	0.05	0.07	0.08	0.02	0.10	0.07
	171-1	0.0027	0.20	0.15	0.09	0.08	0.04	0.22	0.13	0.08	0.04	0.18

影響と考えられる（この問題について、現在調査検討中である）。しかし、他の元素ではすべて同一検量線上にプロットされた。

6. 標準値の決定

日本鉄鋼標準試料の標準値決定方法は、鉄鋼標準試料委員会内規に決められ、その手順は Fig. 3 に示すとおりである。適用する分析方法は、JIS 法あるいはそれに

準ずる方法と決められている。これは標準試料が、JIS K 501（化学標準物質通則）に、高純度標準物質と並んで組成標準物質に属し、その組成が JIS に規定されている分析方法で確定されたものを言うとして定義されていることに基いている。

しかし、最近は JIS 分析法にこだわらず、分析担当所が鋼種、成分含有率、共存元素などを考慮して、最も正確な分析値が得られると判断した方法を採用して分析す

Table 7. Calculating formulas of the measurment repeatability between samples derived from the results of the comparative sample.

Element	Concentration range (%)	Formula	Root-Dispersion ($\sqrt{V_{yx}}$)
C	0.065 ~ 0.19	$\sigma_{bN} = 0.00079 + 0.0138 \text{ C } \%$	0.00074
Ni	0.022 ~ 0.135	$\sigma_{bN} = 0.00080 + 0.0085 \text{ Ni } \%$	0.00043
Cr	0.036 ~ 0.131	$\sigma_{bN} = 0.00028 + 0.0046 \text{ Cr } \%$	0.00016
Mo	0.011 ~ 0.120	$\sigma_{bN} = 0.00016 + 0.0122 \text{ Mo } \%$	0.00020
V	0.007 ~ 0.100	$\sigma_{bN} = 0.00001 + 0.0093 \text{ V } \%$	0.00032
Co	0.013 ~ 0.074	$\sigma_{bN} = 0.00042 + 0.0041 \text{ Co } \%$	0.00033
Ti	0.004 ~ 0.057	$\sigma_{bN} = 0.00012 + 0.0189 \text{ Ti } \%$	0.00028
Al	0.005 ~ 0.058	$\sigma_{bN} = 0.00035 - 0.0018 \text{ Al } \%$	0.00014
As	0.008 ~ 0.046	$\sigma_{bN} = 0.00093 + 0.0179 \text{ As } \%$	0.00036
Sn	0.005 ~ 0.085	$\sigma_{bN} = 0.00022 + 0.0085 \text{ Sn } \%$	0.00017
B	0.0002 ~ 0.005	$\sigma_{bN} = 0.000051 + 0.0109 \text{ B } \%$	0.000044
Nb	0.005 ~ 0.096	$\sigma_{bN} = 0.00032 + 0.0119 \text{ Nb } \%$	0.00026
Zr	0.005 ~ 0.094	$\sigma_{bN} = 0.00057 + 0.0198 \text{ Zr } \%$	0.00154

Table 8. Test results on segregation between samples by spectrochemical analysis.

Element	Repeatability [σ_{wJ}] ($10^{-3} \%$)							
	168-1	169-1	170-1	171-1	172-1	173-1	174-1	175-1
C	2.9	2.2	1.8	3.2 ^b	3.3 ^b	3.2 ^b	2.3 ^a	3.3 ^b
Ni	0.8	1.1 ^a	0.9 ^a	2.4 ^b				
Cr	0.5	1.0 ^b	0.4 ^a	0.3 ^a				
Mo	1.2 ^a	0.9 ^a	0.3	0.5 ^a				
V					0.1 ^a	0.4 ^a	0.6 ^a	0.5 ^a
Co					0.4 ^a	0.5 ^a	0.4 ^a	0.3 ^a
Ti	0.9 ^a	0.2 ^a	0.8	0.5 ^a				
Al	0.4 ^a	0.2 ^a	0.2 ^a	0.3 ^a	0.4 ^b	0.3 ^a	0.3 ^a	0.3 ^a
As	1.8 ^b	1.1 ^a	1.3 ^a	2.2 ^a				
Sn	0.4 ^a	0.4 ^a	0.5 ^a	0.5 ^a				
B					0.07 ^a	0.05 ^a	0.06 ^a	0.12 ^a
Nb					0.7 ^a	0.5 ^a	0.6 ^a	1.8 ^a
Zr					0.4 ^a	0.9 ^a	0.8 ^a	0.4 ^a
Ca	0.04	0.08	0.05	0.12				

る傾向が強くなっている。一つの方法による分析値は、その分析方法によつては“かたより”の生ずる場合もあるが、多くの分析方法を採用した場合は、真の組成値に近づくことになると考えられる。しかも、各分析担当所が最善とした分析方法は、日本鉄鋼協会内に設置されている共同研究会・鉄鋼分析部会や ISO/TC17/SC1 (鉄鋼分析) 国内委員会ならびに日本鉄鋼連盟主催の ISO/

TC 102/SC2 (鉄鉱石分析) の国内委員会で十分検討された方法であることが多い。

このシリーズの標準値決定のために採用された分析方法を各成分別に Table 9 に示した。また標準値決定分析における分析精度 (σ_x) を一次回帰式として Table 10 に示した。

7. 化学分析用標準試料の使用例

日本鉄鋼標準試料を使用する際の選び方や取扱い方については、“日本鉄鋼標準試料の歩み”¹⁾に解説したので、それを参照して頂くとして、このシリーズと微量元素シリーズ A の化学分析用標準試料を用いて、吸光光度法や原子吸光法の検量線作成に利用した使用例を次に示す。

鉄鋼中の各成分を吸光光度法や原子吸光法で定量するための検量線作成は、純鉄に定量元素の標準溶液を段階的に添加して、それらを定量操作に準じて操作して作成するのが基本であるが、分析試料と組成が類似する数個の標準試料を用いて検量線を作成することができる。

この微量元素シリーズ B とシリーズ A は、Fe 含有率

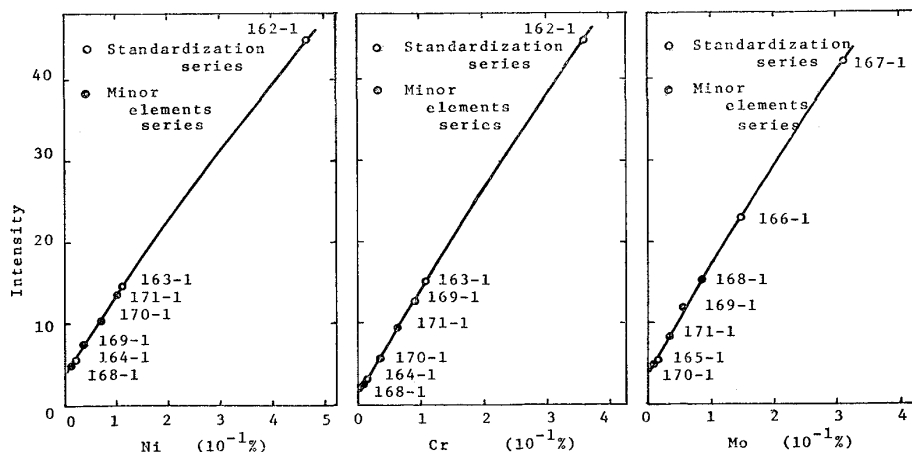


Fig. 2—A. Calibration curve for each element in the sample of Minor element series B and Standardization series A by emission spectrometric method.

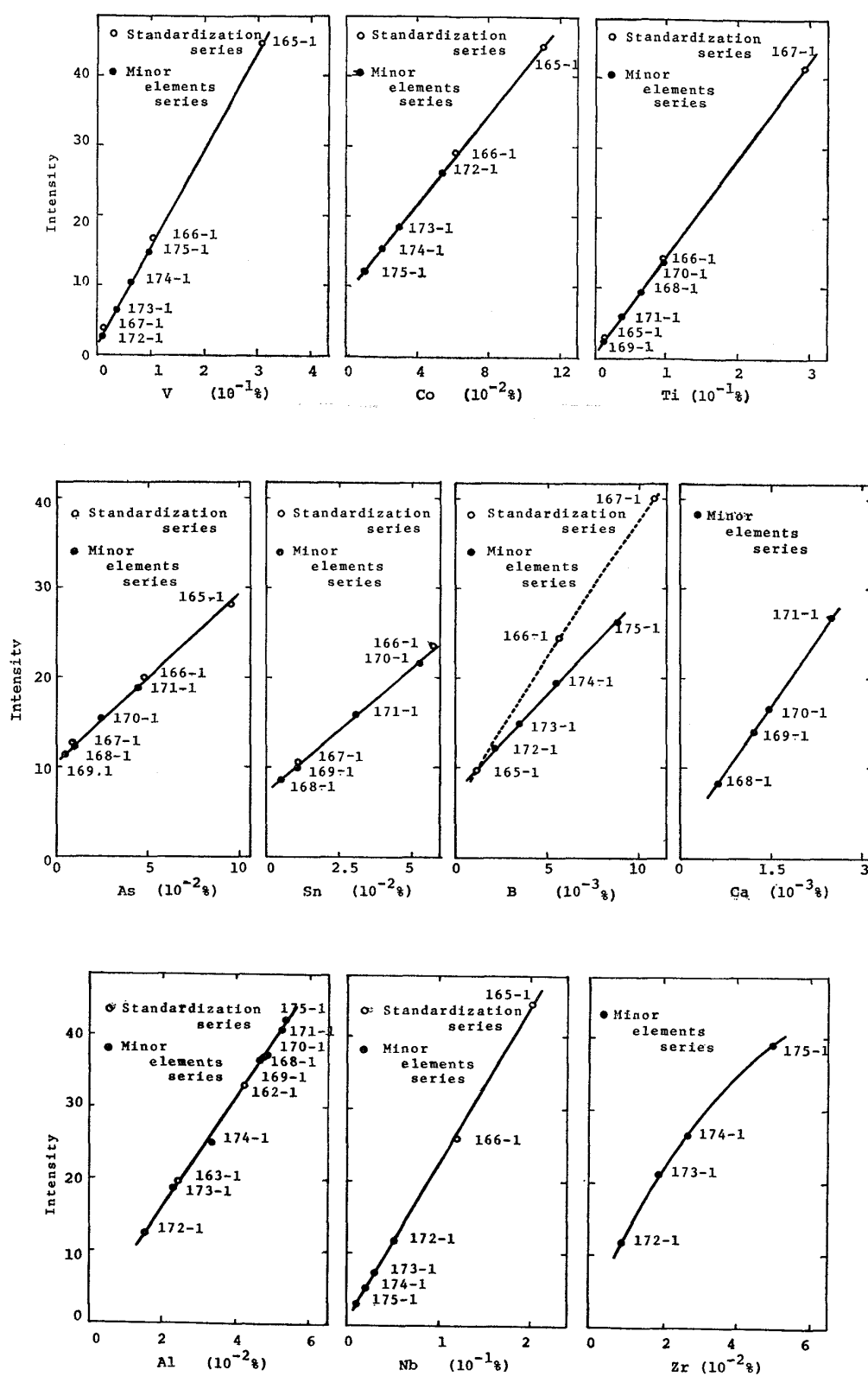
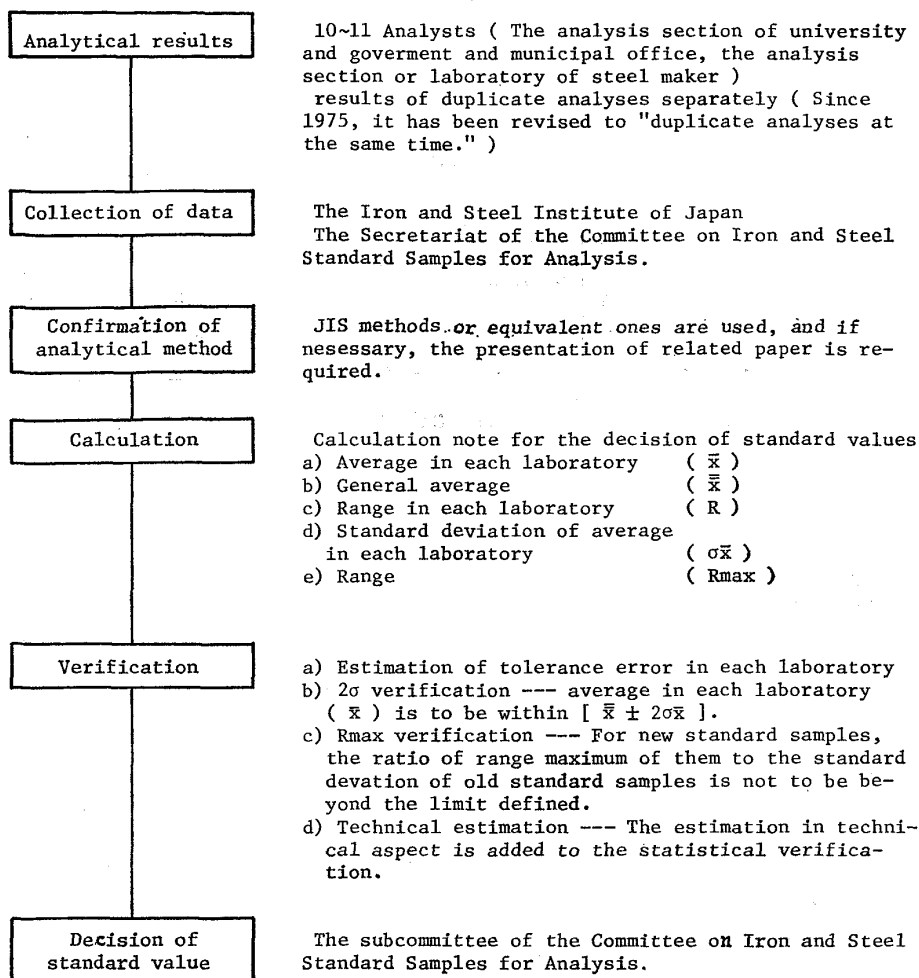


Fig. 2—B. Calibration curve for each element in the sample of Minor element series B and Standardization series A by emission spectrometric method.



The averages shown in Certificate are the arithmetic mean calculated from the remain not rejected by each verification.
(Since 1975, the standard deviations of the data adopted have been added.)

Fig. 3. Procedure for the decision of standard value.

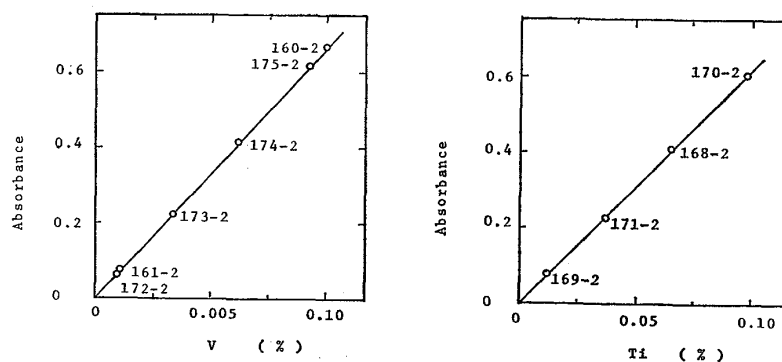


Fig. 4. Calibration curves for V and Ti by spectrophotometric method.
V : JIS G 1221 N-BPHA Extraction Spectrophotometric Method.
Ti : Diantipyrylmethan Spectrophotometric Method.

Table 9. Analytical methods used for the determination of standard values.

Element	Method
C	JIS G 1211-1969 Combustion-Coulometric Method.
	JIS G 1211-1969 Combustion-Electro Conductometric Method.
Ni	JIS G 1216-1969 Dimethylglyoxime Spectrophotometric Method after Separating Ferric Hydroxide.
	JIS G 1257-1975 Atomic Absorption Method.
Cr	JIS G 1217-1969 Diphenylcarbazide Spectrophotometric Method.
	JIS G 1257-1975 Atomic Absorption Method.
Mo	JIS G 1218-1969 Thiocyanate Spectrophotometric Method.
	JIS G 1218-1969 Thiocyanate Extraction Spectrophotometric Method.
	JIS G 1257-1975 Atomic Absorption Method.
V	JIS G 1221-1969 N-BPHA Extraction Spectrophotometric Method.
	JIS G 1257-1975 Atomic Absorption Method.
Co	JIS G 1222-1969 β -nitroso- α -naphthol Extraction Spectrophotometric Method.
	JIS G 1222-1969 Nitroso R Salt Spectrophotometric Method.
	Nitroso R Salt-TOA Chloroform Extraction Spectrophotometric Method.
	JIS G 1257-1975 Atomic Absorption Method.
Ti	JIS G 1223-1969 TOPO Extraction Thiocyanate Spectrophotometric Method.
	JIS G 1223-1969 Hydrogen peroxide Spectrophotometric Method.
	Diantipyrylmethane Spectrophotometric Method.
	JIS G 1257-1975 Atomic Absorption Method.
Al	JIS G 1224-1969 Chromazurol S Spectrophotometric Method.
	JIS G 1257-1975 Atomic Absorption Method.
As	JIS G 1225-1969 Arsenic Iodide Extraction Molybdenum Blue Spectrophotometric Method.
Sn	JIS G 1226-1969 Tin Iodide Extraction Phenylfluorone Spectrophotometric Method.
	JIS G 1257-1975 Atomic Absorption Method.
B	JIS G 1227-1969 Methylene Blue Extraction Spectrophotometric Method.
	JIS G 1227-1969 Curcumin Spectrophotometric Method after Distillating.
	Quinalizalin Spectrophotometric Method after Distillating.
	Emission Spectrographic Method-Solution Technique.
Nb	Sulphochlorophenol S Spectrophotometric Method.
	JIS G 1231-1969 Thiocyanate Spectrophotometric Method.
	JIS G 1231-1969 Pyrogallol Spectrophotometric Method.
Zr	JIS G 1232-1969 Xylenol Orange Spectrophotometric Method.
	Arsenazo-III Spectrophotometric Method.
Ca	JIS G 1257-1975 Atomic Absorption Method.
Sb	Brilliant Green Spectrophotometric Method.
	Rhodamine B Spectrophotometric Method.
	JIS G 1257-1975 Atomic Absorption Method.

が 98.2~99.4 の範囲にあつて、炭素鋼や低合金鋼中の各元素の検量線作成や検量線管理用として、最も適した標準試料である。Fig. 4 に V 定量法 (N-BPHA 抽出吸光光度法) と Ti 定量法 (ジアンチピリルメタン吸光光度法) の検量線の一例を示した。また、Fig. 5 には Ni, Cr, Co, Mo の原子吸光法による検量線の一例を示した。

8. あとがき

日本鉄鋼標準試料“微量元素シリーズB”の製造過程とその品質についての試験結果をまとめた。

その結果は、分光分析的にみて比較試料とした NBS 標準試料の 1160 番シリーズ及び BAS 標準試料の SS 試料と比べて何ら遜色のないことを確認した。しかし、問題が皆無であつたわけではなく、分光分析法の検量線を作成した場合に、標準化シリーズとほう素の検量線にかたよりを生じたことがある。この問題については、現在検討中であり、今後更に各所の協力を得て、標準試料の技術的検討を行つている在京委員会で討議し、解決したいと考えている。その他、標準値の決定方法や微量元素の分析精度、あるいは化学分析用標準試料の実用例な

Table 10. Calculating formulas of reproducibility on the measurement for the determination of standard values.

Element	Concentration range (%)	Formula (%)
Ni	0.01 ~ 0.10	$0.00121 + 0.0088 \times \{ \text{Ni} (\%) \}$
Cr	"	$0.00045 + 0.0253 \times \{ \text{Cr} (\%) \}$
Mo	"	$0.00069 + 0.0168 \times \{ \text{Mo} (\%) \}$
V	"	$0.00039 + 0.0236 \times \{ \text{V} (\%) \}$
Co	0.01 ~ 0.05	$0.00030 + 0.0303 \times \{ \text{Co} (\%) \}$
Ti	0.01 ~ 0.10	$0.00072 + 0.0203 \times \{ \text{Ti} (\%) \}$
Al	0.01 ~ 0.05	$0.00104 + 0.0116 \times \{ \text{Al} (\%) \}$
As	"	$0.00023 + 0.0390 \times \{ \text{As} (\%) \}$
Sn	"	$0.00051 + 0.0333 \times \{ \text{Sn} (\%) \}$
B	0.002 ~ 0.01	$0.00019 + 0.0137 \times \{ \text{B} (\%) \}$
Nb	0.01 ~ 0.05	$0.00023 + 0.0401 \times \{ \text{Nb} (\%) \}$
Zr	"	$0.00109 + 0.0185 \times \{ \text{Zr} (\%) \}$
Ca	0.0005 ~ 0.003	$0.00007 + 0.0443 \times \{ \text{Ca} (\%) \}$
Sb	0.002 ~ 0.02	$0.00014 + 0.0301 \times \{ \text{Sb} (\%) \}$

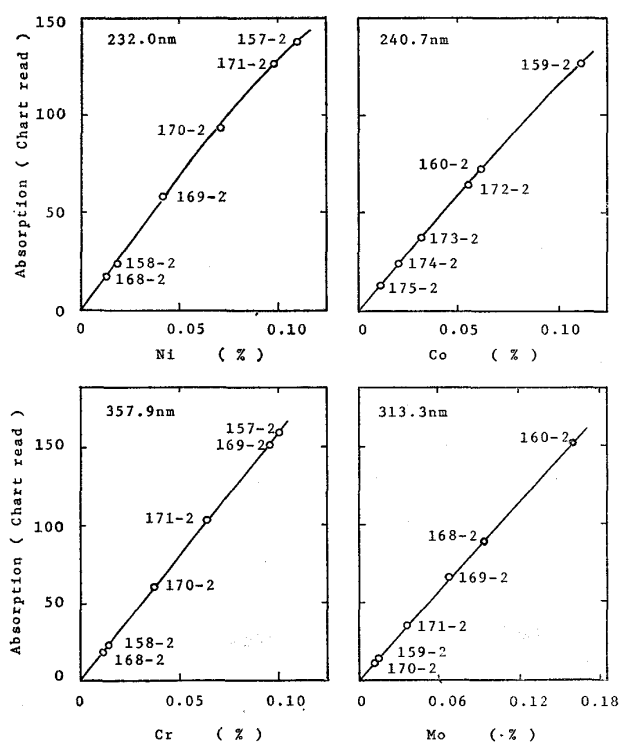


Fig. 5. Calibration curves for Ni, Cr, Co and Mo by atomic absorption method.

どについても言及した。

終りに、この標準試料の調製及び報告書作成について有益な御助言をいただいた当標準試料委員会の池野委員長、大槻幹事に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 日本鉄鋼協会編：日本鉄鋼標準試料の歩み，(1977)
- 2) 池野輝夫，大槻 孝：鉄鋼標準試料委員会，鉄と鋼，60 (1974)，p.1768~1777
- 3) 岡崎 和，河島磯志：鉄と鋼，58 (1972)，p. 533~548