

© 1987 ISIJ

鉄鋼の発光分光分析における放電硬化層形成に関する実験的検討

技術報告

杉原孝志*・斉藤啓二*・合田明弘*²・畑 俊彦*²

An Experimental Investigation on Formation of Electrical Discharge Hardening Layer on Emission Spectrometric Analysis of Steels

Takashi SUGIHARA, Keizi SAITO, Akihiro GODA and Toshihiko HATA

Synopsis:

In the emission spectrometric analysis of steels, the influence of surface structure and microstructure on an analytical result and its prevention were investigated. The followings were obtained.

(1) The analytical precision was markedly influenced by the presence of surface oxidized layer but not by the surface roughness.

(2) Microstructural effect on analytical results was found to be due to the unusual emission caused by preferential discharge into pearlite. This effect was remarkable in the analysis of carbon.

(3) The preferential discharge was improved by the rapid formation of electrical discharge hardening layer, which was achieved by the prolonged preburn time or the discharge with high energy spark.

Key words: emission spectrometric analysis; element analysis; surface structure; electrical discharge hardening layer; surface roughness.

1. 緒 言

鉄鋼の発光分光分析法において、非金属介在物や金属組織などが発光強度に影響を及ぼすことは一般に知られており¹⁾²⁾、影響除去に予備放電時間の延長や高いエネルギー容量の放電を適用すれば効果があることが報告されている^{3)~5)}。これらは目的元素の発光強度が安定になったのち測定（積分）を開始し分析する簡便な方法で実作業にも適用されている。しかしながらその効果の原因究明にまで言及した報告は少ない。

一方、筆者らは先に銑鉄試料中の析出グラファイトが発光強度に及ぼす影響について研究し、放電硬化層の形成が安定な発光強度を得るための条件の一つであることを明らかにした⁶⁾。本報告では鉄鋼試料の分析面の性状が測定全元素に、また金属組織は特定の元素の発光強度に影響を及ぼすことに着目し検討を行い、放電硬化層の形成が影響除去に効果があることを確認したので報告する。

2. 実験方法

2.1 装置

発光分光分析装置は島津製作所製真空型カントメーター GVM 100 を用いた。この装置は既報⁶⁾で使用した装置で LVS-SG 400 およびエネルギー容量の大きい LVS-SG 200 の発光ソースに切り換え可能で RE 11 型測光装置（パルス分布測定処理機能）を付帯している。

この装置の励起条件および測定条件を Table 1 に示す。測定データの処理は島津製作所製小型電算機 QT 630 システムによった。

2.2 試料の溶製

市販の標準試料では共存する他元素が目的元素のスペクトル線に重なりの影響を与えることが考えられる。そのため、転炉で精錬した不純物元素含有量の極めて少ない鋼を 50 kg 高周波炉で再溶解し、これに目的元素を単独にかつ段階的に添加し、この溶鋼から採取したボンブ試料を供試料とした。試料中央部を切断し、ボトム側断面を切削して試料を調製し化学分析法によりその化学組

昭和 56 年 4 月・58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 8 月 29 日受付 (Received Aug. 29, 1986)

* 川鉄テクノリサーチ(株)総合検査分析センター水島事業所 (Chemical Analysis and Physical Testing Center Mizushima Branch, Kawasaki Steel Techno-research Corporation, 1 Mizushimakawasakidori Kurashiki 712)

*² 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Instrumental and operating parameters.

Spectrometer : Shimadzu vacuum quantorecorder GVM-100		
Operating parameters		
Excitation sources :	SG-400*	SG-200*
Inductance (μH) :	3	150
Capacitance (μF) :	5	15
Discharge per second :	400	200
Peak potential (V) :	420	420
Peak current (A) :	180	320
Duration (μs) :	60	250
Burning (Ar : 15 l/min)		
Preburn time (s) :	3	4
Integration time (s) :	3 ± 0.5	7 ± 1

* Triggered capacitor discharge source unit.

Table 2. Chemical composition of typical specimens.

Chemical composition (%)				
C	Mn	S	Mo	Cr
0.007	0.01	0.010	<0.001	<0.01
0.007	0.09	0.005	<0.001	0.26
0.03	0.01	0.009	0.005	<0.01
0.25	0.05	0.009	0.056	0.03
0.49	0.01	0.012	0.003	<0.01
0.52	0.36	0.020	<0.001	<0.01
0.68	0.01	0.008	0.050	0.32
0.69	0.05	0.020	<0.001	0.05

Note : Contents of other elements are below 0.001% for V, Al and Nb, and below 0.01% for Si, Cu and Ni.

Table 3. Influence of cutting time on analytical precision of carbon and sulfur.

				(%, n=10)*1
Element	Standard deviation			polished (#100)
	Cutting time (s)*2			
	3	5	10	
C	0.004	0.006	0.023	0.003
S	0.0002	0.0007	0.0018	0.0003

C : 0.31%, S : 0.018% *1 : Using SG-400, *2 : Nonpolished

成を求めた。代表的な試料の組成を Table 2 に示す。

2.3 実験方法

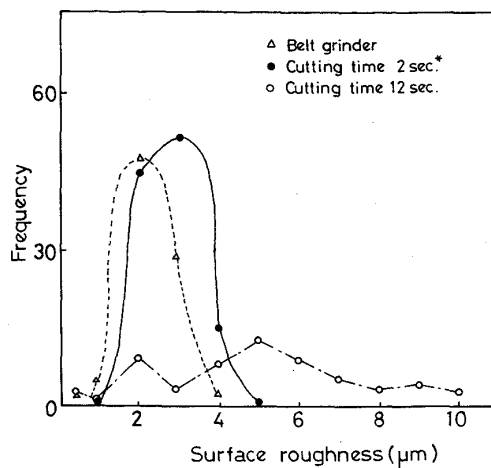
工程分析と同様に急冷しエンドレスベルトサンダーで研磨した試料と熱処理などの前処理を施した試料を発光分光分析し、それぞれの発光強度の差から目的元素に対する影響量を求めるとともに、発光強度と放電時間の関係（以後 $I-t$ 曲線と記す。）から発光強度の変動を調査した。

分析面の表面組織は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察し、表面性状は表面粗度計およびマイクロビッカース硬度計を用いて測定した。なお、試料の熱処理方法としては、工程分析と類似させるため試料を A_3 変態点以上の 950°C で 3 h 保持したのち水冷および炉内徐冷する方法を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 表面性状の影響

鉄鋼試料の発光分光分析法における分析時間は現状で



* : Cutting machine : QD 6 type (Nippon Cut-off Machine Co., LTD)

Generating power : 15 kW

Whetstone : 510 mm ϕ $\times$ 3.5 mm (Resin combined)

Fig. 1. Roughness distribution in surface of specimens.

Table 4. Influence of surface roughness on analytical precision.

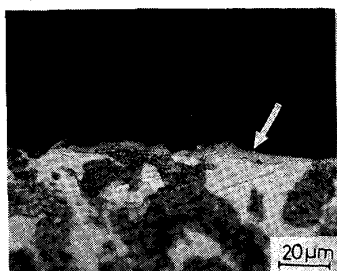
Belt grinder	Standard deviation				
	C (0.25)	Mn (0.05)	S (0.009)	Mo (0.056)	Cr (0.03)
# 36	0.004	0.004	0.0005	0.001	0.008
# 60	0.003	0.005	0.0003	0.002	0.009
#100	0.004	0.004	0.0003	0.001	0.007
#200	0.003	0.003	0.0003	0.001	0.009

* : Using LVS SG-400

はわずか十数秒を要するのみで迅速性は限界に達している。しかし、その試料の調製時間は冷却、切断、研磨などの煩雑な作業を含み数十秒を必要としており、迅速性や自動化を進める検討項目となつている。このうち特に研磨工程が省略できれば処理が簡素化でき大幅な時間短縮も可能である。試料を切断のみで分析した場合、Table 3 に示したように通常分析条件では分析精度が非常に悪く、また分析できない試料も発生する。

そのため分析面の粗度を調べた結果、Fig. 1 に示したように切断時間の短い試料は一定の粗度分布を示しベルトサンダーで研磨した場合と類似しているが、切断時間の長い試料は粗度も大きく分布も不均一である。しかしベルトサンダーで試料を研磨して粗度を变化させた試料の分析結果を Table 4 に示したが粗度の影響はない。

切断時間 10 s で切断した試料の分析面の断面を Photo. 1 に示したが明らかに素地と異なっている。これは試料を切断のみで調製した場合、切断時の摩擦熱により分析面に酸化層が形成しそれが発光強度に影響を及



The arrow shows oxidized layer.

Photo. 1. Appearance of specimen after cutting. (cross section)

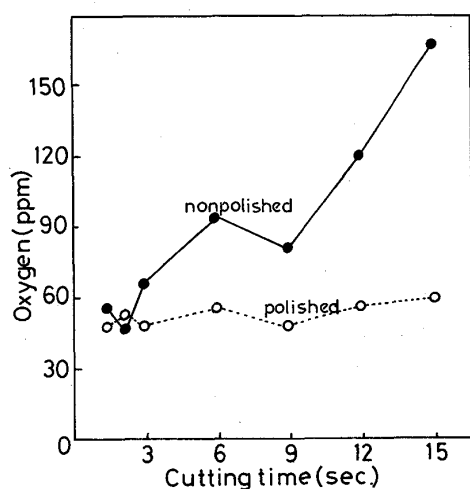


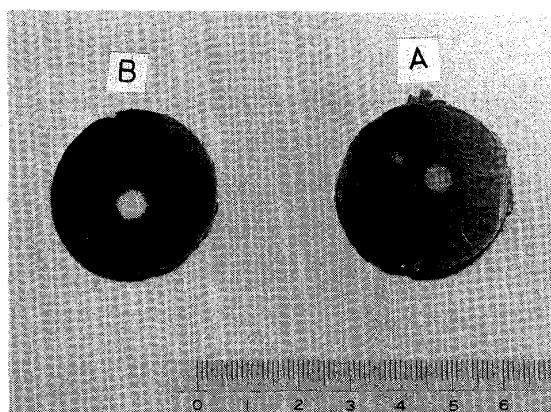
Fig. 2. Relation between cutting time and oxygen contents.

ぼすものと考えられる。

Fig. 2 に試料切断時間と試料の酸素量（酸化層の厚さ）との関係を示したように切断時間が長くなるほど酸化層も厚くなる。しかし酸化層の厚さは必ずしも普遍的なものでなく試料形状や切断砥石の種類などによつて異なることが予想される。ここで酸素量の測定にはポンプ試料を切断しスライス状（30 mmφ×5 mm）とした試料からブロック約 0.5 g を切り出し、切断面以外をベルトサンダーで研磨し抵抗加熱溶融電気伝導度法により求めた。

次に、酸化層が発光強度に及ぼす影響を、切断時間が 10 s の試料について研磨した場合としない場合の C (I) 193.1 nm, S (I) 180.7 nm と Fe (II) 287.4 nm の $I-t$ 曲線より調べた。結果を Fig. 3 に示したが研磨しない試料は放電初期の立ち上がりが緩やかで変動も大きく安定な発光強度に達するまでに 20 s 以上を要している。

酸化層は誘電率が低くそのため Photo. 2 にも示したように放電初期の放電ストリーマーが拡散され、溶融蒸



A: Cutting time 10 s B: Cutting time 2 s Excitation source: LVS SG-400 Discharge time: 5 s

Photo. 2. Appearance of specimens after spark discharge.

Table 5. Influence of microstructure on analytical precision and accuracy.

Element	Standard deviation	Heat treatment	
		Water quenched	Furnace annealed
C	σ	0.0021	0.0058
	σ_d	0.0032	0.0075
Si	σ	0.031	0.035
	σ_d	0.039	0.028
Mn	σ	0.006	0.005
	σ_d	0.007	0.008
P	σ	0.0020	0.0017
	σ_d	0.0011	0.0012
S	σ	0.0016	0.0018
	σ_d	0.0010	0.0015

(% , n=10)

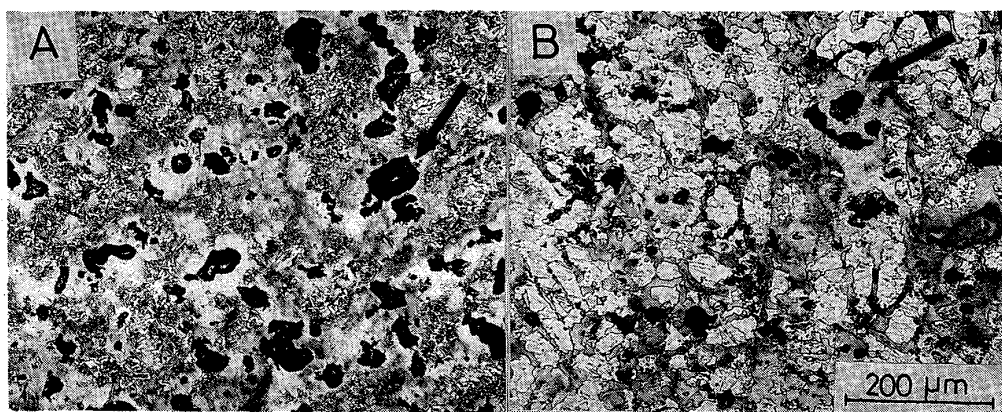
$$* : \sigma_d = \left(\frac{\sum d^2 - (\sum d)^2 / n}{n-1} \right)^{1/2}, \quad d : \text{Difference between standard value and analytical value.}$$

発があまり起こらず放電痕が不鮮明である。しかし、切断時間の短い場合は鮮明な放電痕となつている。放電をつづけることにより酸化層が除去され、素地へ放電され始めることにより安定な発光強度が得られるものと思われる。

3.2 冶金履歴の影響

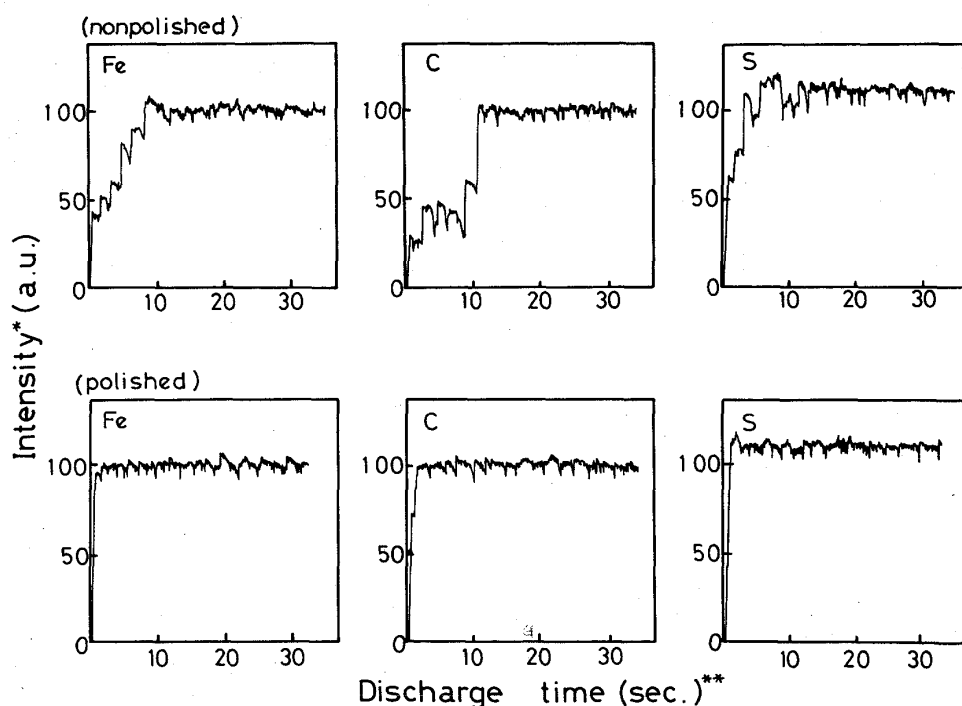
発光分光分析で鉄鋼試料を分析するとき、金属組織が発光強度に影響を及ぼすことはすでに知られている。筆者らの追認確認の結果、急冷した場合と徐冷した場合の試料について C, Si, Mn, P および S の分析精度の例を Table 5 に示したように、明らかに C については徐冷試料は急冷試料と比較して精度、正確さともに悪くなっている。また LVS-SG 400 の励起条件では、C 含有量が 0.4% までは徐冷試料と急冷試料の間に定量値に差が認められた。

分析面を観察した場合、Photo. 3 に示したように組



The arrow shows discharge spots. A: Water quenched B: Furnace annealed Excitation source: LVS SG-400 Discharge time: 0.25 s C: 0.21%

Photo. 3. Comparison of analytical surfaces after spark discharge.



*: Using SG-400 Note: Cutting time 10 s

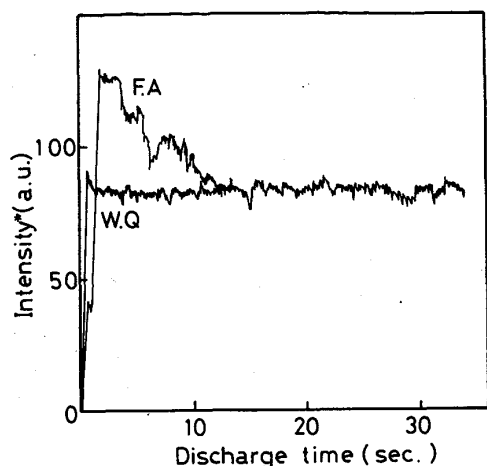
Fig. 3. Intensity-time curves of iron, carbon and sulphur.

織にも差があり急冷試料はマルテンサイトであるのに対し、徐冷試料ではフェライト・パーライトである。また放電スポットは急冷試料では組織が均一なためランダムな分布であるのに対し、徐冷試料ではパーライト部に多く存在する。

次に徐冷試料と急冷試料の定量値が差を示す原因を $I-t$ 曲線により調べた。Fig. 4 は C の発光強度の変化を示したものであるが、徐冷試料は急冷試料と比較して放電初期における発光強度の立ち上がりが急激で、かつ強度水準が高くなっているが時間の経過とともに低下し

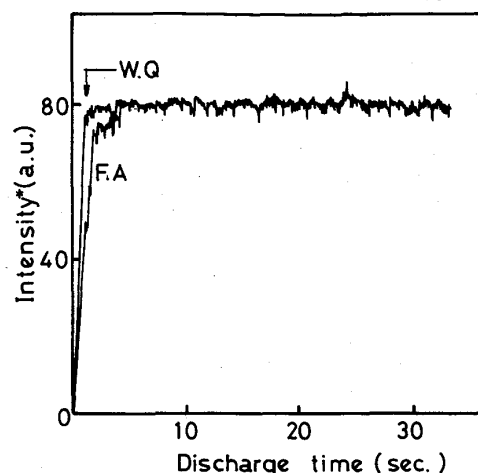
10 s 以上放電をつづけると急冷試料と同水準の強度となる。内標準元素である Fe の $I-t$ 曲線を Fig. 5 に示したが、徐冷試料の放電初期の立ち上がりは C に比較し緩やかであるが安定に達するまでの時間が約 3 s と早い。

徐冷試料はフェライト・パーライト組織となっており、周知のようにパーライトはフェライトとセメンタイトが層状に生成した共析層であるので組成が異なる境界面は非金属介在物の例のように荷電蓄積され誘電率が高くなりパーライトに選択的に放電しやすいと推測され、



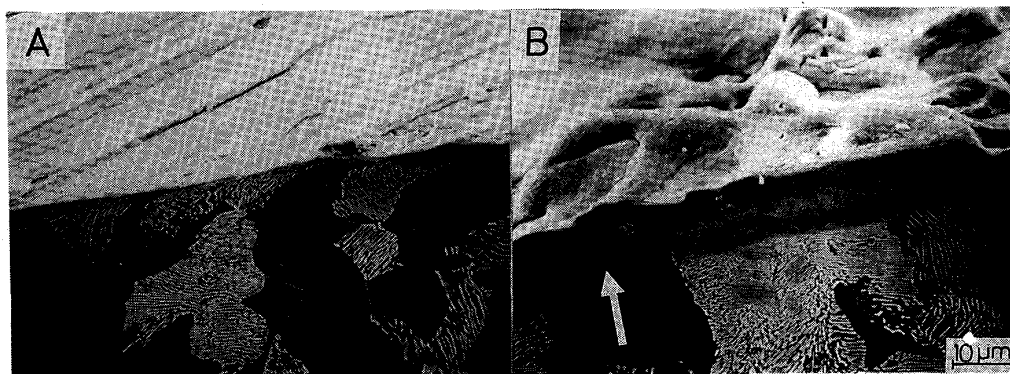
*: Using SG-400 F. A: Furnace Annealed W. Q: Water Quenched

Fig. 4. Intensity-time curves of carbon.



*: Using SG-400

Fig. 5. Intensity-time curves of iron.



The arrow shows hardening layer. A: Before discharge B: After discharge Excitation source: LVS SG-400 Discharge time: 10 s C: 0.07%

Photo. 4. Comparison of analytical surfaces (cross section).

セメンタイトはC含有量が多いためCの発光強度が高くなるものと考えられる。急冷試料は一般にはマルテンサイトでありこの影響はほとんどない。

3.3 放電痕の観察およびその考察

Fig. 3, Fig. 4で放電をつづけることによつて一定の発光強度になることは放電痕が別の組織に変化していくと考えられるためその放電痕について観察を行った。徐冷試料について放電前後の断面を Photo. 4に例として示したが、放電後は明らかに放電硬化層が形成されており、またパーライト部は放電硬化層⁷⁾がより深く形成され選択放電が観察できる。放電前の断面には非常に薄い熱変化層が観察されるにすぎない。

放電硬化層の結晶粒はきわめて微細なものであるが、硝酸やピクリン酸アルコールなどのエッチング剤では腐食されず顕微鏡ではその本質が何であるのか判断できない。おそらくスパーク放電による急激な温度上昇と素地

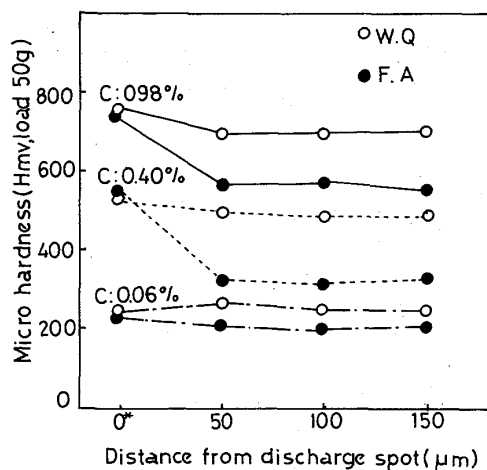
による冷却のくり返しにより、非常に微細なマルテンサイトに変態したものと考えられる。

Fig. 6に分析面の断面をマイクロビッカース硬度計を用いて徐冷試料と急冷試料の硬度を測定した結果を示した。これによると素地の硬度は徐冷試料と急冷試料とは当然異なるが、放電硬化層ではほとんど同一の硬度を示している。

これらの結果から既報⁶⁾でも述べたように放電時間の経過により放電ストリーマーが安定し、かつ素地が均質になることによつて発光強度が一定になることが推測できる。

3.4 異常放電による影響の除去

表面性状の影響、組織の影響とともに放電硬化層を形成したのち測定(積分)を開始すれば影響を除去することが可能であり、そのため銑鉄の析出グラファイトの影響除去に実施している予備放電時間の延長と強力な放電



* : Center of discharge spot

Fig. 6. Hardness distribution in discharged surface.

を適用すればよい。

3.4.1 予備放電時間の延長

Table 6 に徐冷試料と急冷試料の C を例として、予備放電時間と分析精度の関係を示したが徐冷試料では予備放電を延長することにより明らかに分析精度は向上している。

3.4.2 放電エネルギーの大きい LVS の適用

Fig. 7 に酸化層が厚く形成している試料の LVS-SG 400 と LVS-SG 200 で求めた C の $I-t$ 曲線の例を示したが、LVS-SG 200 が安定に達するまでの時間が短くなっている。これはエネルギー容量 $\int i dt \div VC$ (V : Voltage, C : Capacitance) が LVS-SG 200 (0.022 クーロン) は LVS-SG 400 (0.007 クーロン) よりかなり大きく、そのため早く放電硬化層が形成されるものと考えられる。

4. 結 言

発光分光分析における放電硬化層の形成について検討を行い次の知見を得た。

(1) 分析面の性状が発光強度に及ぼす影響は表面粗度でなく酸化層の厚さによるものとわかった。また切断時間を短くすることによりベルトサンダー研磨と同等な分析面の性状が得られることもわかった。

(2) 冶金履歴が及ぼす影響は組織がフェライト・パーライトの場合、パーライトに選択的に放電し特に C に影

Table 6. Effect of the prolonged preburn time on carbon determination.

Heat treatment	Preburn time (s)					
	2	5	8	10	12	15
Water quenched	0.003	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002
Furnace annealed	0.050	0.021	0.012	0.002	0.003	0.002

Note: Contents of carbon are 0.13%.

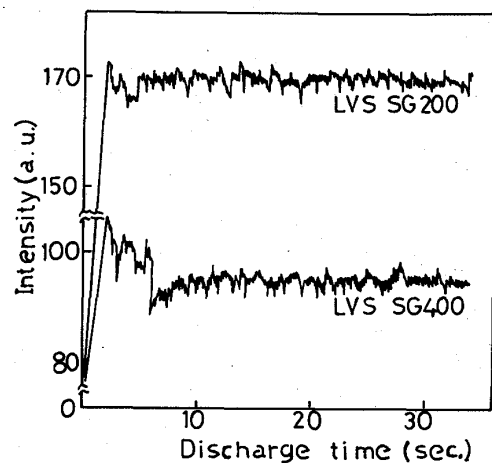


Fig. 7. Intensity-time curves of carbon.

響を及ぼすことを確認した。

(3) これらの影響は放電硬化層を形成させたのち目的元素の発光強度の測定を開始することにより除去できる。また放電エネルギーの大きい放電を適用することにより発光強度の安定に達するまでの時間が短くなり分析所要時間の短縮に有効である。

文 献

- 1) JIS G 1253 (1983)
- 2) 日本鉄鋼協会共同研究会: 日本鋼管(株) (私信) 1984 年 6 月
- 3) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 松村泰治: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1401
- 4) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 甲斐梶朗: 鉄と鋼, **65** (1979), S 363
- 5) 柴田 勉, 浜田 栄, 奥山祐治, 柏尾義隆: 分析化学, **33**(1984), p. 315
- 6) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 松村泰治: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 523
- 7) 鈴木正敏: 鉄と鋼, **48** (1962), p. 50