- (16) J.L.Straalsund and D.Bruce Masson : Trans. Met.Soc.AIME, **242**(1968), 190.
 (17) R. P. Anantatmula : Mat. Science and Engineering, **19**(1975), 123.
 (18) R.P.Anantatmula : Scripta Met., **9**(1975), 223.
 (19) A.Ya.Shinjaew : Izv.Akad.Nauk.SSSR Met., **2**(1975), 162.
 (20) N.F.Mott and H.Jones : *The theory and properties of metals and alloys*, Dover, (1958).
 (21) R.P.Anantatmula : Scripta Met., **9**(1975), 281.
 (22) 若松良徳, 佐村光太郎, 大西正己 : 日本金属学会誌, **41**(1977), 664.

高周波溶解遠心鑄造による検量線作成用試料調製の検討*

大河内 春 乃** 高 橋 且 征**
 鈴 木 俊 一** 須 藤 恵美子**

Haruno Okochi, Katsuyuki Takahashi, Shunichi Suzuki and Emiko Sudo : High Frequency Induction Melting and Centrifugal Casting Method of Preparing Samples for Working Curves. Suitable metallic standard samples are not often obtained in photo-electric emission spectrochemical analysis. In this investigation the method for preparing samples which were used for working curves was studied.

At first, iron base samples containing a series of small amounts of one element (W, Co, Ni, Mo, Nb, Cr, V systems) were made. These samples were compared with NBS 1161~1168, and both showed good coincidence when influences of adjacent spectral lines were corrected for NBS standard samples.

The remelting samples containing niobium, chromium or vanadium which have low ionization potentials were necessary to contain carbon.

Next, it was examined that a series of samples for the working curve were prepared by an iron dilution method from a high alloy standard steel and that iron dilution samples of same kind of alloys were analysed with them.

As high alloy steels, stainless steels (JSS 651, 652, 654) (Cr, Ni, Mn, Mo) and high speed steels (JSS 608, 610, 611) (W, Co, Mo, Cr, Mn) were chosen and two series of samples were compared with each other. When the effect of interfering lines were large, they were corrected. Satisfactory results were obtained.

The equation of working curves were derived by a curve fitting with orthogonal polynomials. The F-test was performed for comparison of mean squares of data from the equations of working curves.

(Received October 24, 1977)

I. 緒 言

光電測光発光分光分析においては、しばしば適当な金属標準試料が得られず、湿式化学分析に頼らざるを得ない場合がある。そこで、検量線作成用試料調製を目的として研究を行なった。

すでに、著者らが開発した電解鉄希釈再溶解法⁽¹⁾⁽²⁾が、かなりの元素に対して、計算量の金属を再現性良く再溶解鑄造することを示した。また、高周波溶解遠心鑄造法が均一性の点でもすぐれていることを考え合わせると、本法が自家製標準試料の作成に適しているものと判断される。金属の標準試料作成に関する研究は、主として大量に均一試

料を調製することに関するものであり、身近な研究用鋼等の分析には要求が間に合わない場合が多い。少量の標準試料作成の報告としては、チタンおよびチタン合金をアークボタン溶解で作成⁽³⁾したものが見られるが、高周波溶解遠心鑄造法による研究は発表されていない。

電解鉄希釈再溶解法を用いて、始めに単一微量元素の分析を目的として、鉄基微量元素用検量線作成試料の調製を試みた。次に、多元素同時定量を目的として、1種類の高合金鋼標準試料を種々の希釈率で電解鉄希釈再溶解して検量線用試料を作成し、類似の組成の高合金鋼電解鉄希釈試料を分析する可能性について検討した。

評価の方法は次のように行なった。前者においては、同

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1977 年 10 月日本金属学会広島大会に発表

時に発光分光分析した NBS 標準試料より検量線を多項式近似⁽⁴⁾で電算機を用いて求めた。多項式の次数は F 検定により決定した⁽⁵⁾。それに関して、標準試料と作成試料の不偏分散の比を求め F 検定⁽⁶⁾⁽⁷⁾を行なった。後者の場合は、2 種類の同鋼種間で、一方より検量線を求め、同様にして不偏分散を比較し F 検定を行なった。計算に際しては小数点以下 4 桁まで求めた。Table に示す場合は小数点以下 2 桁とした。

II. 装置と試料

使用した再溶解装置および発光分光分析装置は既報⁽¹⁾の通りである。放電痕の観察には日本電子製走査顕微鏡 JSM-T 20 型を使用した。数値解析には日本電気製電算機 NEAC-3100 を用いた。

鉄基微量元素用試料作成においては、NBS 1161~1168 相当の単一目的元素を含む試料 (W, Co, Ni, Mo, Nb, Cr, V, Mn 系) を溶解作成した。母材としては後述の日本鉄鋼標準試料、フェロニオブ (Nb: 55.4%), フェロマンガ (Mn: 2.25%) および電解鉄を用いた。フェロニオブを使用した場合は、けい光 X 線分析で含有量を再確認した。炭素添加用には JSS 110-2 (鋳物用鉄 1 種 1 号 A) を用いた。

高合金鋼用試料作成においては、後述の標準試料 (ステンレス鋼, 高速度鋼) を種々の希釈率で電解鉄希釈再溶解した。

電解鉄は特に記述しない限り粒状のものを使用し、脱酸剤としてのアルミニウムは前者の場合は 0.3%, 後者の場合は 0.7% 添加した。電解鉄等のブランクはすべて補正した。

発光分光分析は前者においては 3 回、後者においては 2 回繰り返し測定し、数値解析には平均値を用いた。

III. 鉄基微量元素用試料作成

1. 鉄基タングステン, コバルト, ニッケル, およびモリブデン系試料の作成

Table 1 に示す母材より Fe-W, Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Mo

系試料を作成し、NBS 標準試料と共に発光分光分析した。その結果の一例として Fe-W 系試料の場合を Fig. 1 に示す。

Fig.1 Working curve for tungsten.

●印は NBS 1161~1168 である。この値に対して、前報⁽²⁾で求めた近接線の影響の補正式を用いて補正値を求めプロットし直すと○印となる。これより最小二乗法により検量線を求めると、本研究で作成した Fe-W 系試料 (△印) が検量線によく一致することがわかる。以上の結果は前報⁽²⁾で求めた補正式の妥当性を示すと共に、溶解試料の良好さを示すものである。

作成試料の評価のために数値解析を行なった。まず、NBS 標準試料の補正値を用いて多項式近似で検量線を作成する。得られた式は Table 1 に示す。この検量線を基準として標準試料と再溶解試料の読みの不偏分散 (V) を計算し、両者の分散の比 (F_0) を求め F 検定を行なった。その結果を Table 1 に示す。いずれも F 表より求めた $F_{0.2}^{0.1}(2.5\%)$ の F 値より小さく、有意水準 5% において両者の分散に差がないと結論された。不偏分散の値も十分小さく満足すべき結果を与えている。なお、散布図の作成より、Fe-Ni 系において、NBS 1161, 1164 相当含有量の試料が異常値を示したので数値解析の際除いた。また、パナ

Table 1 F-test for the difference in mean squares between remelted and standard samples.

Sample	Mother material (JSS)	Working curve	V				F_0	$F_{0.2}^{0.1}(2.5\%)$
			Standard	ϕ	Remelted	ϕ		
Fe-W	600-1	$y = 240x + 6.5$	1.45	6	1.89	6	1.30	5.82
Fe-Co	610-2	$y = 265x + 7.1$	1.79	6	0.73	6	2.46	5.82
Fe-Ni	654-1	$y = 20.7x^3 - 81.0x^2 + 156x + 4.0$	0.09	4	0.79	2	8.94	10.6
Fe-Mo	153-1	$y = 237x - 1.0$	0.62	6	1.69	6	2.73	5.82
Fe-Nb Fe-Nb-C	655-1 & Ferro-Nb	$y = 262x + 3.5$	0.11	5	1.74 0.74	4	15.4 6.60	7.39
Fe-Cr Fe-Cr-C	155-2	$y = -262x^2 + 336x + 9.3$	0.64	4	8.08 3.01	4	12.7 4.72	9.60
Fe-V Fe-V-C	611-1	$y = 110x^3 - 232x^2 + 318x + 3.8$	0.48	4	6.36 1.14	6	13.1 2.35	9.20

x : Content (%), y : Reading

ジウムの測定において NBS 1162 と 1163 が補正值を用いてプロットする場合、特にはずれるため除いた。

Fe-W 系試料作成においては、発光分光分析(W: 209.86 nm)の際にアルミニウムが妨害する⁽²⁾ため、脱酸剤の添加は行わずに溶解した。

2. 鉄基ニオブ、クロム、バナジウム、マンガン系試料の作成

一方、ニオブ、クロム、バナジウム系試料を作成し、同様に数値解析を行なったところ、Table 1 に示すように危険率 5% で差があるという結果が得られた。しかし、ニオブ系試料をけい光 X 線分析したところ満足すべき結果を与えた。

Fig. 2 に各種金属元素のイオン化電位を示している。問題とする元素はいずれもイオン化電位の低い元素である。プラズマ温度と元素のイオン化電位との間には正の直線関係がある⁽⁸⁾⁽⁹⁾。また、低イオン化電位の金属蒸気のわずかな量が、アーク電圧に影響を与えることが知られている⁽¹⁰⁾。プラズマはアーク電圧に依存する。以上の事を考慮すると、スパーク放電においても、ニオブ、クロム、バナジウム系試料が低値を示す原因としてプラズマ温度の低下の可能性がある。これらの観点より、イオン化電位の高い炭素の添加を試みた。

Fig. 2 Ionization potential of elements.

Fe-Nb 系(Nb: 0.26%)に炭素を 0.1 から 0.5% まで変化して加え再溶解した。その結果、Fig. 3 に示すように、0.3% 以上の炭素量で一定値を与えた。一方、NBS 1161~1168 において特に炭素量の少ない 1165 と 1166 を除く平均炭素含有量は 0.28% である。以上の結果より、再溶解時に炭素を 0.35% 添加して、ニオブ、クロム、バナジウム系試料を調製した。発光分光分析の結果、ニオブ、バナジウム系に対して、Table 1 に示すように良好な結果が得られた。なお、ニオブ系試料において、NBS 1163, 1167 相当含有量の試料は母材にフェロニオブを使用した。その他は母材にステンレス鋼(JSS 655-1)を用い

Fig. 3 Effect of the quantities of carbon added on the determination of niobium and chromium.

た。後者の場合、共存元素による影響を補正式⁽²⁾から求めるとニオブ含有量の約 5.7% となり無視出来ない量となるため、数値解析の際は補正した。また、NBS 1162 相当含有量の試料は溶解時のミスのため除いた。

他方、クロム系試料においては、なお低値を示した。原因追求のため、湿式分析およびけい光 X 線分析を行なったが、いずれも低値を与えた。そこで炭素を更に多く添加したところ、Fig. 3 に示すように、炭素 1% 以上で一定値を与えることが判明した。炭素 1% 添加の Fe-Cr 系試料を作成した結果、Table 1 に示す満足すべき分析値を与えた。

クロム系試料において炭素添加量を多くしなければならぬ理由としては次のように考察する。

Fig. 4 に金属元素と金属酸化物の蒸気圧が 0.1333 kPa となる温度⁽¹¹⁾を図示した。クロムは金属元素自身が蒸発しやすいばかりでなく、三酸化クロムがさらに揮発し易く、蒸気圧が 0.1333 kPa となる温度が約 240°C と非常に低い。そのため、溶解時に酸素が出来るだけ存在しないことが望ましく、結局、炭素がアルミニウム (0.7%) と共に脱酸剤として働き、三酸化クロムの生成が阻止されたと同時に、炭素添加によりプラズマ温度が上昇したと理解される。

Fig. 4 Temperatures for 0.1333 kPa of partial pressures of various elements and oxides.

Photo.1 Microstructures of the craters on the surface of remelted samples after sparking for 40 s.

炭素(約 0.5%)を添加した場合としない場合のニオブ系試料とバナジウム系試料の約 40 秒スパーク放電した後の放電痕の違いを走査型顕微鏡で観察した。結果を **Photo.1** に示す。ニオブ系およびバナジウム系試料とも、炭素を添加した方のクレーターがより大きいことが観察される。これは炭素添加によりプラズマ温度が上昇したことを裏付けるものと考えられる。

マンガンは **Fig.4** より分かる通り、蒸発し易い元素であるため、溶解がむずかしい。本実験においては **Fig.5** に示すように特に高含有量の部分において標準試料より低値を示した。けい光 X 線分析結果も発光分光分析結果と同じであった。硫黄 0.1% の添加が若干の改良を与えたが完全に一致するには至らなかった。なお、溶解にはブロック状電解鉄を用い、アルミニウム脱酸剤は 0.7% 添加した。マンガン含有量の高い 3 個の試料は母材としてフェロマンガンを使用した。

Fig.5 Working curve for manganese.

IV. 高合金鋼電解鉄希釈検量線用試料作成

1 種類の標準試料、または 1 種類の化学分析値既知の金属試料があれば、それを種々の希釈率で電解鉄希釈再溶解することにより一連の検量線を作成することが可能である。これを使用し、化学組成が類似の試料の電解鉄希釈再溶解試料を分析出来れば、容易に標準試料が得られない場合に好都合である。その上、同一条件で溶解することにより、蒸発し易い元素の歩留りも一定となり定量精度が向上したり、炭素量の調整も可能である。化学組成の差による影響は前報⁽²⁾で求めた補正式より推定が出来、必要な場合は補正が可能である。

以上の観点より、ステンレス鋼と高速度鋼に関して検討し、満足すべき結果を得た。

1. ステンレス鋼

ステンレス鋼として JSS 651, 652, 654 を選択し、これらを **Table 2** に示す希釈率で 1 個ずつ溶解した。

Table 2 Dilution rates of remelted samples.

Sample (JSS)	Dilution rate
651-2 652-2 654-2	(1 : 2) (1 : 2.5) (1 : 3) (1 : 4) (1 : 6) (1 : 10) (1 : 16) (1 : 40)
608-2	(1 : 2) (1 : 3) (1 : 8) (1 : 17) (1 : 40) (1 : 70) (1 : 181)
610-1	(1 : 2) (1 : 3) (1 : 4.5) (1 : 8) (1 : 40) (1 : 100) (1 : 130)
611-2	(1 : 2) (1 : 3) (1 : 4.5) (1 : 8) (1 : 17) (1 : 50) (1 : 110) (1 : 161)

試料間の検量線を比較する際、目的元素に対し近接線の影響が無視し得ない場合には補正を行う必要がある。選択した3種類のステンレス鋼に対し予想される近接線の影響を **Table 3** に示す。これは前報⁽²⁾において求めた補正式より得られた値である。なお、マンガン(II 293.306 nm)の分析において、ニッケル5%以上では影響が無視し得ないことを新たに見出し、 $\Delta M = 0.0040 \text{ Ni}(\%) - 0.0230$ の補正式を追加した。Table 3 より、クロム、ニッケルの測定は問題ないが、マンガンおよびモリブデンの定量には近接線の影響が大きいことが判明した。そこで数値解析にあたっては、濃度 x を補正し、 $x(1 + \Delta M/M)$ を濃度とした。

Table 3 Estimated errors in analysis of stainless steels.

Element	Sample (JSS)	$M(\%)$	$\Delta M(\%)$	$\Delta M/M$
Cr	651-2	18.62	0.00 ₈	0.000 ₄
	652-2	17.41	0.00 ₉	0.000 ₅
	654-2	24.68	0.00 ₇	0.000 ₃
Ni	651	8.88	0.00 ₂	0.000 ₂
	652	11.81	0.00 ₂	0.000 ₁
	654	19.79	0.00 ₁	0.000 ₁
Mn	651	1.77	0.11 ₀	0.062
	652	1.94	0.11 ₈	0.061
	654	1.54	0.18 ₄	0.120
Mo	651	0.074	0.11 ₄	1.53
	652	2.46	0.11 ₉	0.049
	654	0.071	0.15 ₂	2.13

M : Analytical element

ΔM : Corrected value for interference lines

3種類の検量線を比較検討した結果を **Table 4** に示す。2種類の検量線の比較に際しては、Table 中の試料(a)より多項式近似で検量線を求め、それに対する(a)、(b)試料の読みの不偏分散を求めF検定を行なった。いずれの場合も有意水準5%において分散に差がないことが確

認された。なお、数値解析にあたっては、検量線の濃度領域よりはずれる試料を除いた。

2. 高速度鋼

高速度鋼として JSS 608, 610, 611 を選択し、Table 2 に示す希釈率で、各々1個ずつ再溶解調製した。

高速度鋼の測定元素における近接線の影響は **Table 5** に示す通りである。タングステンとクロム以外の元素に対して補正を行なった。

2種類の検量線間の相互比較の結果を **Table 6** に示す。いずれも有意水準5%において分散に違いがないと結論された。不偏分散も十分小さく望ましいものである。なお、数値解析にあたっては、検量線よりはずれる濃度領域の試料および散布図より明らかに異常なデータは除いた。

Table 5 Estimated errors in analysis of high speed steels.

Element	Sample (JSS)	$M(\%)$	$\Delta M(\%)$	$\Delta M/M$
W	608-2	17.12	0.19 ₉	0.012
	610-1	11.02	0.26 ₀	0.024
	611-2	6.41	0.15 ₁	0.024
Co	608	10.26	0.20 ₃	0.020
	610	11.23	0.14 ₀	0.012
	611	(0.55)	0.09 ₃	0.17
Mo	608	0.65	0.07 ₆	0.12
	610	3.30	0.08 ₇	0.026
	611	4.82	0.04 ₅	0.009
Cr	608	4.24	0.03 ₉	0.009
	610	3.82	0.03 ₀	0.008
	611	4.19	0.02 ₃	0.006
Mn	608	0.37	0.04 ₈	0.13
	610	0.32	0.05 ₁	0.16
	611	0.35	0.04 ₅	0.13

M : Analytical element

ΔM : Corrected value for interference lines

Table 4 F-test for the difference of the mean squares in analysis of stainless steels.

	Sample (a)/(b)	Working curve	V				F_0	$F_{\phi_2}^{*1}(2.5\%)$
			Standard (a)	ϕ	(b)	ϕ		
Cr	654/651	$y = 0.299x^3 - 5.65x^2 + 48.2x + 3.0$ $y = 0.639x^3 - 9.12x^2 + 57.6x - 3.1$	3.83	4	9.31	3	2.43	9.98
	654/652		3.83	4	5.93	3	1.55	9.98
	651/652		2.15	4	4.87	4	2.27	9.60
Ni	654/651	$y = 0.581x^3 - 8.72x^2 + 59.8x - 1.1$ $y = 1.98x^3 - 18.6x^2 + 79.8x - 10.9$	3.75	4	5.77	3	1.54	9.98
	654/652		3.75	4	4.03	3	1.07	9.98
	652/651		1.70	4	1.59	4	1.06	9.60
Mn	652/651	$y = 107x + 0.7$ $x = 107x + 0.1$	0.70	6	0.72	6	1.03	5.82
	652/654		0.70	6	0.54	6	1.30	5.82
	651/654		0.44	6	0.54	6	1.23	5.82
Mo	651/654	$y = 126x + 3.1$	0.06	6	0.10	6	1.62	5.82

x : Content(%), y : Reading

Table 6 F-test for the difference of the mean squares in analysis of high speed steels.

	Sample (a)/(b)	Working curve	V				F_0	$F_{\phi_2}^2(2.5\%)$
			Standard (a)	ϕ	(b)	ϕ		
W	608/610 608/611 610/611	$y = -1.42x^2 + 68.4x - 178$ $y = -1.68x^2 + 69.8x^2 - 179$	2.83	4	1.91	4	1.48	9.60
			2.83	4	4.38	5	1.55	9.36
			1.10	4	3.88	5	3.52	9.36
Co	608/611 610/608	$y = -5.77x^2 + 77.4x - 91.1$ $y = 1.30x^3 - 13.3x^2 + 87.0x - 93.1$	1.58	4	1.02	5	1.55	7.39
			0.76	3	5.83	2	7.71	16.0
Mo	611/608 611/610 610/608	$y = 13.2x^2 + 146x - 46.5$ $y = -5.9x^2 + 137x - 46.4$	0.37	5	1.18	3	3.22	7.76
			0.37	5	1.74	3	4.74	7.76
			0.53	4	3.15	3	5.97	9.98
Cr	610/608 610/611 611/608	$y = 25.0x^3 - 86.5x^2 + 180x - 63.1$ $y = 35.1x^3 - 107x^2 + 192x - 64.0$	0.69	3	1.35	1	1.96	17.4
			0.69	3	1.01	3	1.47	15.4
			0.24	3	2.79	1	11.60	17.4
Mn	610/608 610/611 611/608	$y = 570x - 1.6$ $y = 584x - 2.0$	0.85	5	1.21	4	1.41	7.39
			0.85	5	0.76	6	1.12	5.99
			0.07	6	0.14	4	1.93	6.23

x: Content (%), y: Reading

V. 結 言

(1) 単一目的元素の定量を目的として、鉄基微量元素用検量線作成試料(W, Co, Ni, Mo, Nb, Cr, V 系)を調製し、満足すべき結果を得た。

(2) 低イオン化電位の元素(Nb, Cr, V)の場合は、炭素の添加を必要とした。

(3) 炭素添加によるプラズマ温度の上昇を放電痕の走査型電顕観察により裏付けた。

(4) 特に、酸化物が揮発し易いクロム系試料においては、炭素添加量を増加し、炭素の脱酸作用を必要とした。

(5) 高合金鋼の多元素同時定量を目的として、1種類の標準試料から電解鉄希釈再溶解により検量線用試料を作成し、同種の試料の分析の可能性を検討し、満足すべき結果を得た。

(6) 高合金鋼としては、ステンレス鋼(Cr, Ni, Mn, Mo)と高速度鋼(W, Co, Mo, Cr, Mn)を検討した。

(7) 評価の方法としては、多項式近似で検量線を求め、それに関して不偏分散を比較し、F検定を行なった。

終りに、計算機のプログラム作成に際し御助言を頂いた電子計算機室の栗原 豊氏に深く感謝申し上げます。ま

た、湿式分析およびけい光X線分析をして頂いた広瀬文雄氏と佐藤幸一氏に心より感謝申し上げます。

文 献

- (1) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **40**(1976), 638.
- (2) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **41**(1977), 492.
- (3) 松村哲夫, 小谷直美, 工藤 豊, 長谷川信弘, 山下孝: 分析化学, **20**(1971), 91.
- (4) 鈴木孝範, 浅川秀夫, 西山昇三: 鉄と鋼, **62**(1976), 1560.
- (5) 芳賀敏郎: 品質管理, **16**(1965), 50.
- (6) 石川 馨, 中里博明, 松本 洋, 伊東静男: 初等実験計画法テキスト, 日本科学技術連盟, (1964), 22.
- (7) N.R.Draper, H.Smith(中村慶一訳): 応用回帰分析, 森北出版, (1967), 60.
- (8) G.Svehla 編: *Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*, V, Elsevier scientific publishing Co., (1975), 52.
- (9) L.H.Ahrens and S.R.Taylor: *Spectrochemical Analysis*, II nd. Ed., Pergamon Press, (1961), 21.
- (10) R.Avni: *Spectrochim. Acta*, Part B, **23**(1968), 597.
- (11) O. Kubaschewski, E.L.L. Evans and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, IV th, Ed., Pergamon Press, (1967), 409.