定時間積分-発光分光分析法による工具鋼と高速度鋼の 検量線の1元化と補正法の検討*

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

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 1 (1981), pp. 100~106

Fixed Time Integration-Emission Spectrochemical Analysis of Tool Steels
and High Speed Steels by Unified Calibration Curves and Study
of a Correction Method

Haruno Okochi**, Katsuyuki Takahashi**, Shunichi Suzuki** and Emiko Sudo**

Unification of calibration curves for analysing micro-amounts of elements (N, S, C, Mo, Si, Ni, Mn, Cu) in tool steels and high speed steels was investigated. Iron contents in them vary from ca. 65 to 95%, so that classified calibration curves or correction of amounts of iron are necessary in the case of the internal standard method, while satisfied results were obtained by the fixed time integration method.

For correction of interfering elements, iron base binary alloys were used for tool steels and multiple alloys were needed for high speed steels. Further, in order to decide coefficients of correction for high speed steels, the use of multiple regression analysis was investigated, using the calibration curves for only tool steels corrected with binary alloys, high speed steels were determined and the differences between the analytical values and the standard ones were used for calculation. Consequently, coefficients of correction were decided by using binary alloys for tool steels and by multiple regression analysis for high speed steels.

The relation between sensitivities of analysis and coefficients of correction was also examined. As sensitivities the gradients of the calibration curves were chosen, and when the calibration curves were not straight, the gradients of regression lines in the trace region were used. The relation of hyperbola was observed between them; the larger the sensitivities the smaller became the change of coefficients of correction, and the lesser the sensitivities the smaller became the number of interfering elements.

In tool steels, emission intensities were not affected by amounts of carbon from 0.2 to 1.4%, while they decreased in larger amounts of carbon (ca. 1.3%) in high speed steels.

Tool steels and high speed steels were analysed with unified calibration curves. According to the results of the F-test, it was not concluded that there were differences in variance between tool steels and high speed steels and the accuracies of analysis were sufficiently high.

(Received November 7, 1980)

I. 緒 言

著者はすでに、定時間積分法を主成分元素が試料間で大きく変化するニッケル基超耐熱合金⁽¹⁾、および高速度鋼⁽²⁾に適用し、内標準法では、当然、層別検量線や鉄量(またはニッケル量)補正が必要な所、検量線の1元化に良好な結果を得た。

本報においては、主成分元素量が試料間で、さらに大きく変化する工具鋼と高速度鋼の検量線も、微量元素に関しては、1元化の可能性が予測され研究を行った。その結果、N, S, C, Mo, Si, Ni, Mn, Cu の定量に良好な検量線が作成された。

発光分光分析において、共存元素の影響の補正は重要な問題であり、多くの研究が発表されている。最近、鉄基2元系試料による検討がかなり行われ、有用な知見が得られている^{(3)~(8)}。遠藤ら⁽⁴⁾は2元系および3元系試料により相乗干渉の研究を行い興味ある結果を報告している。

通常、実際の分析に際しては、補正式を求めた時と同一測定条件で定量が行われる。また、各所で算出した補正係数が統計処理されている場合もある⁽³⁾。測定条件が変化した場合、補正係数がどのように変化するかに関しては、いまだ知見が得られていない。本報においては、測定感度と補正係数の関連について詳細に検討した結果、注目すべき結論が得られた。

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

* 1980年10月日本分析化学会第29年会上に発表

高速度鋼において近接線の影響を検討する場合、鉄基 2 元系試料は不適當で、高速度鋼に類似した多元系試料を用いる必要があることを前報⁽²⁾で報告した。本報においては、鉄基 2 元系試料で補正した工具鋼のみの検量線で高速度鋼を定量し、表示値との差より重回帰分析で補正係数を算出する方法を試み満足すべき結果を得た。以上の方法は、多元系試料中に含まれる目的定量元素のブランク値の問題がなく、興味深い方法と思われる。

II. 実験方法

使用した発光分光分析装置、再溶解装置および発光分光分析条件は前報⁽²⁾の通りである。

使用した標準試料は日本鉄鋼標準試料機器分析用工具鋼 (JSS 600~605-1,6) と高速度鋼 (JSS 606~611-3,5) および NBS SRM D837, 838, 840, 841 である。再溶解試料の作製に際しては、日本鉄鋼標準試料化学分析用を用いた。近接線の影響の検討には、日本鉄鋼標準試料鉄基 2 元系試料を使用した。

検量線の多項式近似、高速度鋼の補正係数の重回帰分析および F 検定等はすべて電算機を使用した。

III. 統一検量線の試み

始めに、工具鋼(鉄量: 約 90~95%), 高速度鋼(鉄量: 約 65~85%) および比較のために、鉄量が 95~97% と多い強靱鋼 (JSS 500~505) を同時に定時間積分法で測定し、検量線の作成を試みた。Fig.1 に硫黄 (I 180.73 nm) と窒素 (I 174.53 nm) の例を示す。共存元素の影響は鉄基 2 元系

Fig.1 Unification of calibration curves of sulfur or nitrogen.

Fig.2 Calibration curve of tungsten.

試料を用いて補正した。硫黄の場合は Mn, V, W, Mo, Cr, Ni による妨害を補正し、窒素の場合は, Mn, Mo, W, Ni, V, Ti, Cr に関して補正を行った。なお、硫黄の分析は、高周波溶解遠心鋳造法による再溶解試料を使用した。本試料は機器分析用標準試料に比較し、硫化マンガンによる偏析がなく、分析精度が良好となる⁽²⁾。両者共、かなり良く一本の検量線上に乗ることが分る。

次に、高含有量成分の一例として、タングステン (II 220.45 nm) の検量線を Fig.2 に示す。比較として、Fe-W 2 元系試料 (JSS FXS 375~380) を同時に測定した。本測定条件では、近接線の影響がなく⁽²⁾、補正の必要はない。高含有量領域で、2 元系試料と高速度鋼との間に大きな開きが見られる。化学組成と電極消耗量の間に相関があることが知られている⁽⁹⁾。Si, Cr, Mo 等は消耗量を減ずる効果を持つ。検量線の開きの原因として、消耗量の差が考察される。一方、微量域では、両者はほとんど一致している。消耗量による差の絶対値が少なくなり、定量値の桁数が減少すれば、誤差範囲となることが考えられる。

以上の事実より、工具鋼と高速度鋼の微量元素に関しては、統一検量線作成の可能性が予想され検討を行った。

IV. 共存元素の影響

高速度鋼は内標準法では鉄量の影響を大きく受けるが、定時間積分法では影響を受けない⁽²⁾。工具鋼の鉄量変化は約 90~95% で高速度鋼に比較すると小さいが、内標準法と定時間積分法の比較を行った。他の合金元素量は一定で、鉄量が 88~96% まで変化する工具鋼を高周波溶解遠心鋳造機で作製した。JSS 603-3 (化学分析用) 8.966 g に鉄を変化して加え、変化分は金属ニッケルまたはクロム (Fe-

Cr 合金として添加)で補正し, 1 個 23 g の試料を 5 種類ずつ作製した. 発光分光分析の結果, N, P, Ni, Mn, V 等は, 内標準法では鉄量の影響を示したが, 定時間積分法では一定値を与えた. さらに, 工具鋼と高速度鋼を同一検量線で測定する場合, 鉄量変化は 65~95% となり, 内標準法では, 当然, 鉄量補正を必要とする.

前報⁽²⁾において, 高速度鋼における共存元素の影響は多元系試料で検討する必要を報告した. 今回, 微量元素の定量に際し, 改めて補正法を検討した. 例として, ニッケル (II 231.60 nm) 測定におけるコバルトの影響について調べた. ニッケル 0, 0.05%, 0.11% に対し, それぞれ, コバルト, 0, 2, 5, 7, 10% 含有する 2 元系ないし 3 元系試料を作製した. 母材として, ニッケルスポンジ (JMC Spectrographically standardised), 金属コバルト (99.5%), および電解鉄を用い全量 40 g として, 0.3% アルミニウムを

加え再溶解した. 工具鋼および高速度鋼試料としては, JSS 601-5 22.50 g, または, JSS 611-2 22.00 g にコバルトを 0~2.5 g まで変化して加え, 電解鉄を加え全量 25.00 g として再溶解した. これらの試料の測定結果を Fig. 3 に示す. 各直線の勾配は, 高速度鋼の 3.2s 以外は約 3.8 とほぼ一定値を示した. 以上の結果より, 工具鋼は 2 元系試料で補正すればよく, 高速度鋼の場合は, 前報⁽²⁾通り, 多元系試料の必要を確認した.

高速度鋼の場合, 高炭素含有試料は発光強度が低下するため, 層別検量線の必要を認めた⁽²⁾. 同様の検討を工具鋼について行った. 工具鋼 JSS 603-5 に炭素量調整用とし

Fig. 3 Effect of amounts of cobalt on intensities of nickel.

Fig. 4 Effect of carbon content in tool steels on intensities.

Fig. 5 Calibration curve of nickel.

Fig. 6 Calibration curve of manganese.

て, JSS 110-4(鉄鉄)を変化して加え, 変化分は鉄を添加し, 炭素添加量 0.2~1.4% の試料を作製した. 測定の結果, Fig. 4 に示すように, 一定の発光強度を示すことが判明した.

前述の補正法で補正値を求め検量線を作成した. 高速度鋼補正用試料としては, 前報⁽²⁾で作製した V, Mo, W, Co 系試料を用いた. 工具鋼の場合は, Fe-V, Mo, W, Co, Cr 系について検討した. ニッケル(II 231.60 nm)とマンガン(II 293.31 nm)の検量線の例を Fig. 5 と Fig. 6 に示す. 標準試料と同時に測定した 2 元系と多元系試料により, 発光強度の読みを補正している. 補正の結果, 一直線上に乗ることが分る. 使用した試料は, JSS 600~605-6 と JSS 606~611-5 で, マンガンの場合は, さらに JSS 606~611-3 を追加している. なお, マンガンの検量線において未補正の点がない工具鋼は, 未補正も補正もほとんど差がないものである.

V. 測定感度と補正係数

測定感度のめやすとして, 検量線の勾配を取り, 3 段階に感度を変えて測定した. 横軸に検量線の勾配を取り, 縦軸に 2 元系ないし多元系試料より求めた妨害元素の影響の勾配[発光強度の読み/妨害元素量(%)]をプロットすると, その間に直線関係があることが見出された. 一例として, Fig. 7 に炭素(I 193.09 nm)に対するタングステンの妨害を示した. 横軸の切片は 2 元系試料と多元系試料で一致した. 妨害元素に対する補正式を $d_M = \alpha \cdot C_A(\%)$ [d_M : 定量元素 M の誤差(%), α : 補正係数, C_A : 妨害元素 A の濃度

Fig. 7 Effect of tungsten on the determination of carbon (I 193.09 nm).

Gradient (trace range) of calibration curves, reading / %.

Fig. 8 Effect of interfering elements on the determination of chromium (II 298.92 nm).

(%)とすると, 検量線の勾配と補正係数の間には Fig. 7 のような双曲線の関係が存在する. 補正係数 α は, 検量線が直線の場合は[妨害元素の影響の勾配]/[検量線の勾配]より算出され, 検量線が曲線の時は, 前報⁽¹⁾⁽²⁾のように求める. また, 検量線が曲線の時は, 測定感度のめやすとして, 定量元素の微量域より求めた 1 次回帰式の勾配を取ることにより, 同様の直線関係が得られる. 一例として, クロム(II 298.92 nm)の場合を Fig. 8 に示す. 一定の定量元素においては, 横軸の切片は妨害の程度が大きいほど原点に近く, 妨害が小さいほど原点より遠くなる. 以上の検量線とは, 前報⁽¹⁾⁽²⁾のように近接線の影響を補正した検量線を意味する. なお, 測定感度を変えて測定する場合, 記録計のほぼ同じ領域で測定し, 注意深くデータ処理する際に, 上記の相関が観察された.

VI. 重回帰分析による補正係数の算出

高速度鋼妨害元素補正用試料は自家製であり, 特に微量定量に際しては, これら試料中の目的元素量の把握が煩雑な問題となる. 以上の欠点を解決するために下記の事を検討した. すなわち, 前記の補正法により統一検量線の作成が可能であるということを前提として, 検量線は鉄基 2 元系試料で補正した工具鋼のみで作成し, 高速度鋼を分析する. 定量値と表示値との差 d_M より, 重回帰分析で補正係数を算出する. 妨害が予想される元素は, 2 元系試料の結果より推定する. なお, 重回帰分析に際し, 定数項は 0 となるように計算し, 負の補正係数は妨害はないと仮定した.

Multiple regression analysis (Si)

Grad. of c. c.	Coeff. of correction			T - TEST			R
	Mo	W	Co	Mo	W	Co	
107.9	0.029	0.0046	0.0005	15.14	9.45	0.51	0.9973
200.4	0.028	0.0057	0.0017	51.43	42.35	6.26	0.9998
222.0	0.028	0.0058	0.0016	66.22	54.12	7.06	0.9999

n = 8 ($\lambda = 4$, $P = 0.05$, $t = 2.776$)

Fig.9 Calculation of coefficient of correction for high speed steels by multiple regression analysis.

一例としてけい素の場合を Fig.9 に示す。2 元系試料の測定より, Mo, W, Co が妨害元素として予想され重回帰分析を行うと表に示す結果が得られる。使用した試料は工具鋼 JSS 600~605-6, 高速度鋼 JSS 606~611-5, NBS SRM D 840, 841 で, 測定感度を 3 段階に変えた。試料数 8, 自由度 4, 確率 5% における t 分布に従う確率変数は 2.776 で, 勾配 107.9 の場合のコバルトの補正係数 0.0005 を除き, t 検定の結果, いずれも有意であると結論された。重相関係数も十分大きい。これらの数値より, V. で述べた勾配の関係をプロットすると, Fig.9 のように直線関係が得られ, 横軸の切片は 2 元系と一致した。以上の結果より, 高速度鋼の補正係数は重回帰分析で算出することが可能であることが判明した。

VII. 工具鋼と高速度鋼の分析

分析に先立ち, 工具鋼は鉄基 2 元系試料で, 高速度鋼は重回帰分析で, 補正係数を算出した。その結果を Table 1 に示す。波長表⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾に見られる近接線(分析線 ± 0.1 nm⁽³⁾)の例を()内に示した。検討対称にした妨害元素は, 標準試料中含有量が大きく変化する合金元素, V, Mo, W, Co, Cr である。算出に使用した標準試料は Table 2 と同

Table 1 Formulae for correcting interferences.

Analytical lines (nm)	Formulae for correcting interferences		Examples of neighbouring spectral lines(± 0.1 nm)
	Tool steels	High speed steels	
N I 174.53	N=0.0077 V(%) N=0.00434 W(%) N=0.00188 Mo(%) N=0.00171 Cr(%)	N=0.00386 W(%) N=0.00210 Mo(%) N=0.00273 Cr(%)	174.622(Mo)
S I 180.73	S=0.00083 W(%) S=0.00067 Mo(%) S=0.00061 Cr(%)	S=0.000848 W(%) S=0.00116 Mo(%) S=0.000265 Co(%)	180.763, 180.791(Mo) 180.635(Co)
C I 193.09	C=0.0139 Cr(%) C=0.0063 Mo(%) C=0.0025 W(%)	C=0.0026 Mo(%) C=0.00805 W(%)	192.996(Cr) 193.051, 193.098(Mo)
Mo II 202.03	Mo=0.0046 W(%)	Mo=0.00256 W(%)	201.957, 202.013(W)
Si I 212.42	Si=0.0327 Mo(%) Si=0.0051 Cr(%) Si=0.0036 W(%)	Si=0.0288 Mo(%) Si=0.00559 W(%) Si=0.00172 Co(%)	212.484, 212.511(Mo) 212.460(W)
Ni II 231.60	Ni=0.0036 W(%) Ni=0.0016 Mo(%)	Ni=0.00093 W(%) Ni=0.00009 Mo(%) Ni=0.00584 Co(%)	231.502, 231.626(W) 231.563, 231.617(Mo) 231.616, 231.686(Co)
Mn II 293.31	Mn=0.0048 V(%) Mn=0.0044 Cr(%) Mn=0.0018 Mo(%) Mn=0.0014 W(%)	Mn=0.0028 Mo(%) Mn=0.00230 W(%)	293.232, 293.322(V) 293.347, 293.397(Cr) 293.218, 293.320(Mo) 293.221, 293.298(W)
Cu I 327.40	Cu=0.00064 Mo(%) Cu=0.00044 V(%) Cu=0.00035 Cr(%) Cu=0.00016 W(%)	Cu=0.00478 V(%) Cu=0.00023 Cr(%) Cu=0.000498 W(%)	327.357, 327.418(Mo) 327.302(V)

Table 2 *F*-test for differences in variance of analytical results between high speed steels and tool steels.

	Content (%)	Grad.* of c.c.	High speed steels			Tool steels			F_0	<i>F</i> -table
			<i>N</i>	$\sqrt{V}$	ϕ	<i>N</i>	$\sqrt{V}$	ϕ		
C	0.33 ~ 1.44	76.2	12	0.01 ₀	10	10	0.01 ₃	8	1.81	$F(10\%) = 2.38$
S	0.004 ~ 0.017	2960	10	0.000 ₅	8	6	0.000 ₆	4	1.47	$F(25\%) = 1.66$
Si	0.14 ~ 0.53	185	14	0.00 ₆	12	10	0.00 ₄	8	2.04	$F(10\%) = 2.50$
Ni	0.038 ~ 0.10	549	9	0.001 ₂	7	8	0.001 ₆	6	1.83	$F(10\%) = 2.83$
Mn	0.15 ~ 0.48	165	14	0.00 ₈	12	7	0.00 ₉	5	1.52	$F(25\%) = 1.54$
Cu	0.022 ~ 0.078	718	9	0.001 ₃	7	6	0.000 ₉	4	2.08	$F(10\%) = 3.98$
N	0.010 ~ 0.042	410	10	0.002 ₄	8	8	0.003 ₁	6	1.65	$F(25\%) = 1.78$
Mo	0.035 ~ 0.86	(49.8)**	9	0.01 ₅	6	10	0.00 ₉	7	2.74	$F(10\%) = 2.83$

* Reading/% ** Gradient of the regression line in trace range

じである。補正係数の有効数字は目標許容差を定量元素含有率 0.0 x% に対し 0.001%, 0.00 x% に対し 0.0001% として⁽⁸⁾, 妨害元素濃度が最高の値を基準として決定した。従って, 工具鋼におけるコバルト等の影響は関係ないものとし, 2 元系試料の結果は, 高速度鋼のコバルト等の補正係数算出のための情報として使われた。

以上の結果より補正値を計算し, 工具鋼と高速度鋼の標準試料より, 多項式近似で検量線の式を求めた。それぞれの不偏分散 (*V*) を算出し, 不偏分散の比 (F_0) より, 両者の分散の違いについて *F* 検定を行った⁽¹²⁾⁽¹³⁾。*F* 表より求めた F_0 に近い値を Table 2 に示した。いずれの場合も, 有意水準 10% ないし 25% において, 両者に分散の違いがあることは否定された。正確度⁽⁶⁾のめやすとしての $\sqrt{V}$ も十分小さく満足すべき値である。

使用した標準試料は, 特記しない限り, 工具鋼は JSS 600~605-1, 6 の 12 個, 高速度鋼は JSS 606~611-3, 5 (610 は高炭素含有のため除く⁽²⁾) および NBS SRM D 837, 838, 840, 841 の計 14 個である。

炭素の場合は, 600, 604-1 は除外した。

硫黄は標準試料が硫化マンガンによる偏析のため, 精度が悪いので⁽²⁾, 高周波溶解遠心铸造試料を用いた。工具鋼は JSS 600-5, 6, 602-1, 5, 604-1, 605-6 の計 6 個を用いた。603 と 605 は検量線上に乗らない場合が多かった。高速度鋼は JSS 606-1, 607~611-2, および JSS 606~611-5 (いずれも 610 を除く) の計 10 個である。

ニッケルは, JSS 606~611-3 が表示値に問題があり⁽²⁾, 除外し, 再溶解試料 JSS 607~611-6 を追加した。

マンガンは, 604-1 が異常値を与え除外した。

銅の場合は, JSS 600~605-1 と JSS 606~611-3 が表示値に問題が考えられ採用しなかった。高速度鋼は JSS 607~611-6 の再溶解試料を追加した。

窒素の場合は, 高速度鋼として JSS 606~611-5 と再溶解試料 JSS 606~611-5 (0.3% Al 脱酸) を用いた。なお, 脱酸剤を加えない再溶解試料は低値を示した。工具鋼としては, JSS 601~604-6 と再溶解試料 (600-6 を 2 個, 601-5,

603-3) を用いた。この分析においては, 工具鋼で作成した検量線の外挿点で高速度鋼を定量し, 補正係数を算出したため, 正確さが劣ることが考えられる。

モリブデンの場合は, 高速度鋼としてはモリブデン含有量の低い JSS 606~608-3, 5 と再溶解試料 JSS 607, 608-6 および NBS SRM D 841 を用いた。工具鋼は JSS 604 は含有量が多く除外した。また, 検量線用試料が不十分のため, Fe-Mo 系標準試料 JSS FXS 344, 345 を追加して検量線を作成した。検量線の式は 2 次式のため, 勾配は微量域の 1 次回帰式の勾配を示してある。

以上の他, 本測定条件で記録計をオーバーした試料が除外されている。

VIII. 結 言

(1) 微量元素 (N, S, C, Mo, Si, Ni, Mn, Cu) 定量のための工具鋼と高速度鋼の検量線の 1 元化を試みた。

(2) 近接線の影響の補正式は, 工具鋼は鉄基 2 元系試料で, 高速度鋼は多元系試料を用いて求めることが出来る。

(3) 高速度鋼の補正係数を, 重回帰分析で求める方法を検討し, 良好な結果を得た。

(4) 測定感度と補正係数の間に双曲線の関係があることを見出した。

(5) 測定感度が高いほど, 補正係数の変化は小さく, 測定感度が低いほど, 妨害元素の数は減る。

(6) 工具鋼では炭素量 0.2~1.4% において影響はなかった。

(7) 工具鋼は鉄基 2 元系試料で, 高速度鋼は重回帰分析で補正係数を算出した。

(8) 工具鋼と高速度鋼を統一検量線で分析し *F* 検定した結果, 両者の分散に差があるとは言えないと結論された。正確度も十分満足すべき値を示した。

終りに, 重回帰分析のプログラム作成に際し, 御指導頂いた電子計算室の栗原 豊主任研究官に深く感謝の意を表します。

また, 東海大学工学部工業化学科 大久保 昭氏に実験の御協力を頂き, 御礼申し上げます。

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, **44**(1980), 324.
- (2) 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, **44**(1980), 331.
- (3) 井樋田 睦, 佐藤利光: 鉄と鋼, **66**(1980), 1718.
- (4) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 斉藤啓二, 松村泰治: 鉄と鋼 **65**(1979), 1774.
- (5) 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.
- (6) 高張友夫, 山本佳博, 山藤嘉久: 鉄と鋼, **62**(1976), 238.
- (7) 田中 勇, 佐藤公隆, 松本龍太郎: 分析化学, **24**(1975), 423.
- (8) 井樋田 睦, 河島磯志: 鉄と鋼, **60**(1974), 1752.
- (9) 萩原 卓, 榎木兼俊, 田中清之: 分光研究, **15**(1966), 1.
- (10) A.N.Zaidel, V.K.Prokof'ev, S.M.Raiskii, V. A.Slavnyi and E.Ya.Shreider: Table of Spectral Lines, IFI/PLENUM, (1970).
- (11) R. L. Kelly: Vacuum Ultraviolet Emission Lines(Below 2000Å).
- (12) 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, **42**(1978), 409.
- (13) 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, **43**(1979), 146.