

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-308347

(P2006-308347A)

(43) 公開日 平成18年11月9日(2006.11.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 21/67 (2006.01)	GO 1 N 21/67 A	2 GO 4 3
GO 1 N 33/20 (2006.01)	GO 1 N 33/20 J	2 GO 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-129135 (P2005-129135)	(71) 出願人	000232793
(22) 出願日	平成17年4月27日 (2005. 4. 27)		日本冶金工業株式会社
			東京都中央区京橋 1 丁目 5 番 8 号
		(74) 代理人	100090941
			弁理士 藤野 清也
		(74) 代理人	100076244
			弁理士 藤野 清規
		(74) 代理人	100113837
			弁理士 吉見 京子
		(74) 代理人	100133905
			弁理士 石井 良夫
		(74) 代理人	100127421
			弁理士 後藤 さなえ
		最終頁に続く	

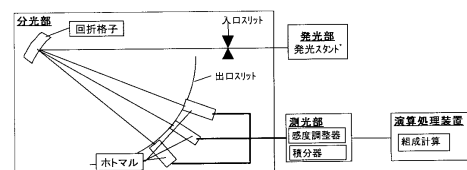
(54) 【発明の名称】 発光分光分析による介在物組成定量方法

(57) 【要約】

【課題】 スパーク放電式発光分光分析方法を用いて、金属材料中に存在する介在物組成を迅速に定量分析する方法に関する。

【解決手段】 金属試料と対電極との間でスパーク放電を飛ばし、そこから得られる各元素の発光強度から金属試料中に存在する介在物を測定する際、スパーク放電毎に得られる発光スペクトル強度線の強度値をマトリックス元素の強度で割った強度比を用いて、予め設定している放電時間で各元素の地金部分と非金属介在物起因の異常に高い強度比に分割して求め、該当非金属介在物分の強度比から予め標準試料で求めた強度比と組成との検量線に基づき組成に変換し、この操作を各元素毎に行い、非金属介在物組成を求めることを特徴とする金属試料中非金属介在物組成測定方法である。

【選択図】 図 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発光分光分析装置を用いて不活性ガス雰囲気中で、金属試料と対電極との間でスパーク放電を飛ばし、そこから得られる各元素の発光強度から金属試料中に存在する介在物を測定する方法であって、予め、金属材料に含まれる介在物の組成が分析されて既知になっているサンプルを標準試料として用い、スパーク放電毎に得られる該標準試料中の介在物形成元素の固有スペクトル強度をマトリクス元素のスペクトル強度で割り求めた強度比から、各元素毎に介在物の組成と強度比との関係を求めておき、それらの関係から、対象とする金属材料において測定される、介在物起因で起こる固有スペクトル強度から求めた強度比を、各元素の組成に換算することにより、金属材料中の介在物の組成を定量分析することを特徴とする発光分光分析法による金属材料中の介在物の分析方法。

【請求項 2】

標準試料として金属材料中の介在物の組成をエネルギー分散型分析装置または波長分散型分析装置により求めることを特徴とする請求項 1 に記載の分析方法。

【請求項 3】

標準試料としての金属材料中の介在物の組成を化学抽出法により抽出し、化学分析によりその組成を求めることを特徴とする請求項 1 に記載の分析方法。

【請求項 4】

測定する介在物の元素は、O、N、S、Al、Si、Ca、Mn、Cr、Ti、Mg、Zrであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 つに記載の分析方法。

【請求項 5】

標準試料として、介在物の組成が異なる 10～400 個のサンプルを用いることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 つに記載の分析方法。

【請求項 6】

測定対象とする金属材料は、ステンレス鋼、Fe-Ni 合金、Ni 基合金であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載の分析方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光分光分析法を利用して金属材料中の非金属介在物の組成を定量分析するものであり、特に、上工程での事前介在物組成の把握による金属材料の品質管理、工程変更のための試験、及び検査に有用な発光分光分析法に係わる。

【背景技術】

【0002】

ステンレス鋼中には、種々の介在物が存在しており、それらの介在物の組成は製品の品質に大きく影響するため、当該組成を定量し、評価することは重要である。例えば、ステンレス鋼中に Al_2O_3 - MgO からなるスピネル系介在物が多数存在すれば、圧延時にそれを起因とした割れや、疵が生じ易く、該当製品の品質が悪化する。そのため、金属材料中の非金属介在物の組成を把握し、評価する必要がある。ここでの「金属材料」とは、合金塊、合金スラブ又は合金板を意味する。

【0003】

金属材料中の非金属介在物の評価方法としては顕微鏡試験方法が多用されており、JIS G 0555 に規定される標準図を用いた評価法や点算法による清浄度評価法がある。これらの方法は、金属試験片表面を研磨し、顕微鏡で観察するものであるが、前処理である試料の切り出し、研磨から測定までに数時間ほど要し、迅速性に欠けると共に、顕微鏡による検査であるため介在物組成の識別が困難であり、熟練が必要という欠点がある。

【0004】

また、別の方法として、ハロゲン溶解法や酸分解法等の化学抽出法を用いて介在物を金属材料中から抽出し、その後、抽出した非金属介在物を評価する方法もある。しかしなが

ら、この方法は、試料の溶解に時間を要するために迅速性に欠け、介在物の形態によっては抽出できず溶解してしまう欠点もある。さらに、走査電子顕微鏡（SEM）にて観察し、エネルギー分散型分析装置（EDS）を用いて金属材料中の介在物を分析するという方法もあるが、この方法も、機器の操作や各種演算処理が複雑で、また、試料の前処理にも時間がかかり、迅速性に欠け、迅速に金属試験片の介在物を評価することはできなかった。

【0005】

そこで、金属材料中の介在物を迅速に評価する方法として、発光分光分析法を利用した金属材料中の介在物の測定方法がいくつか提案されている。これらは、介在物の粒径測定による粒度分布測定、組成同定、含有量測定の方法である。（特許文献1、特許文献2）

【0006】

しかしながら、これまでに提案されてきた発光分光分析方法は、金属試料と対電極との間でスパーク放電を飛ばし、励起光を分光し、含有元素のそれぞれのスペクトル波長及び強度から介在物の組成を定性的に測定するものであったり、金属試料中における該当介在物の含有量を求めるものであった。これらの方法では、スペクトル強度から介在物の組成を定性的に求めることはできても、定量的に測定することはできなかった。

ここでの「金属試料」とは、測定する際、試料調整を施した試験片を意味する。

ここで、「介在物の組成」とは、金属材料中に存在する介在物を構成する非金属化合物の組成割合（mass%）を意味する。

【特許文献1】特開平9-43150号公報

【特許文献2】特開平9-43151号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、スパーク放電式発光分光分析方法を用いて、金属材料中に存在する介在物の組成を迅速に定量分析する方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するため本発明では、金属試料と対電極との間で一定の放電回数のスパーク放電を飛ばし、そこから得られる各元素の発光強度から金属試料中に存在する介在物を測定する際、スパーク放電毎に得られる発光スペクトル強度線の強度値をマトリックス元素の強度値で割った強度比を用いて、各元素の固溶体部分と非金属介在物起因の異常に高い強度比に分割して求め、当該非金属介在物分の強度比を、予め標準試料で求めた強度比と組成との関係から求められる検量線に基づき組成に変換し、この操作を各元素毎に行い、非金属介在物の組成を求めることを特徴とする金属試料中の非金属介在物組成測定方法である。強度比を採用するのは、1パルス毎のスペクトル強度のばらつきを補正するためであり、地金部分の値のばらつきが少なくなるので、介在物による異常発光スペクトルが精度良く判定できる。

なお、本発明では、金属材料中の非金属介在物構成元素のうち、非金属元素が酸素または窒素である。

【0009】

以下、本発明の内容を説明する。金属試料中の非金属介在物は、エネルギー分散型分析装置（EDS）もしくは波長分散型分析装置（EPMA）により、その組成を求め、スパーク放電式発光分光分析方法による当該非金属介在物分の強度比から、非金属介在物組成を求めることが可能かを調査した。

【0010】

スパーク放電式発光分光分析方法は、金属試料中の多元素同時分析が可能な分析方法である。一般に、この方法では、金属試料中の各元素の平均含有量を定量することに用いられている。スパーク放電により発光した各元素からの発光スペクトル強度線の強度値をマトリックス元素の発光スペクトル強度線の強度値で割り求めた強度比のうち異常に高い強度比は、スパーク放電がマトリックス元素と非金属介在物とで選択的な放電を起こすた

10

20

30

40

50

めであると考えられている。

【0011】

図1は、発光分光分析によって得られた介在物形成元素の発光強度比を放電順に並べたものである。なお、金属試料はSUS304ステンレス鋼の連続鑄造スラブから切り出したサンプルである。図1より、介在物を構成する各元素毎に介在物起因の異常発光が認められる。また、複合介在物が存在した場合には、同時に複数の元素において異常発光が起きていることもわかる。

【0012】

これより、介在物形成元素において発光スペクトル強度線の強度値をマトリックス元素の発光スペクトル強度線の強度値で割り求めた強度比を用いて、しきい値を設け非金属介在物部分とそれ以外の部分に分け、介在物起因のスペクトル強度比を抽出し、その値から非金属介在物の組成を求めることが可能と考えた。なお、図1にて介在物による異常発光と認識されるピークは、30点ほどである。すなわち、本発明の方法では数十点の介在物を2～5分ほどの時間で測定できる。一方、従来のEDSによる測定では、10点を測定するのに約1時間を必要とすることから、本発明の方法では、より多くの介在物を短時間に測定することが可能である。そのため、より真値に近い、すなわち代表値として、よりふさわしい値を求めることが可能といえる。

【0013】

次に、予めEDSにより金属試料中の非金属介在物を分析した標準試料においてスパーク放電を行い、各元素から異常に高いスペクトル強度比を抽出し、得られた強度比の積分値に、下記(式1)で表される各金属元素の酸化物への換算係数

[式1]

$$\frac{[M_xO_y]}{x [M]}$$

$[M_xO_y]$ ：金属酸化物の分子量

$[M]$ ：金属元素の原子量

を乗じた値（異常発光の強度比）と、EDSによる分析により得られた酸化物濃度の測定値（mass%）との関係を図2に示す。なお、介在物が窒化物の場合は、式1のOをNに置き換えればよい。

標準試料としては、地金部分が同じで介在物の組成が異なる金属材料をサンプルとして用いる。また、精度の高い検量線を作成するためにはできるだけ多くの標準試料を用いる必要があり、10個～400個程度のサンプルを用いることが望ましい。下限を10個とした理由は、10個未満では検量線の精度が十分に得られないからである。

【0014】

図2より、EDSによる分析結果と、発光分光分析による結果との間に相関関係があることがわかり、これらの検量線よりサンプルと同じ測定条件で発光分光分析を行えば、非金属介在物の組成を求めることができることを見出した。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、金属試料中の非金属介在物の組成を迅速かつ精度良く測定することができる。また、本発明により非金属介在物の組成を求めることで、分析業務の効率化、測定結果の製造へのフィードバックによる歩留り向上、製造コスト低減に大きな効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の実施形態を説明する。図3は、本発明により金属試料中の非金属介在物の組成

を測定したスパーク放電式発光分光分析装置の構成図である。装置は、スパーク放電を飛ばし、金属試料を励起させる発光部と、励起光を各元素固有のスペクトル線に分光する回折格子、各元素毎にスペクトル線を検出する光電子増倍管（ホトマル）からなる分光部、スペクトル線を電流値に変換して測定を行う測光部、スペクトル線の強度値から非金属介在物の組成を求める演算処理装置とで構成される。ここでは、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 SiO_2 から構成される非金属介在物を測定した例で、実施の形態を説明することとした。

【0017】

まず、試料と対電極の間で5000回スパーク放電を飛ばし、スパーク放電毎の発光を分光したスペクトル線を分光器で検出し、各元素のスペクトル強度線を測光する。その際、発光スペクトル強度線の強度値をマトリックス元素の発光スペクトル強度線の強度値で割り求めた強度比のうち異常に高い強度比を介在物起因の異常発光によるものと見なして、しきい値を用いて、各スパーク放電毎に異常発光による強度比とそれ以外の強度比とに分ける。

10

【0018】

当該元素の強度比から求めた値が異常発光による強度比の場合には、演算処理装置において、スペクトル強度比をとり、それら強度比の積分値を、予め設定した介在物組成とスペクトル強度比との検量線より、非金属介在物の組成に変換を行う。介在物の組成と異常発光による強度比との検量線は各元素毎に作成する。

【実施例】

【0019】

20

SUS304ステンレス鋼、Fe-36%Ni合金、PC（パーマロイC）合金を対象として測定した例を説明する。なお、試験片は、電気炉で原料を溶解し、AOD及び／またはVODにて、脱炭、Cr還元（SUS304ステンレス鋼のみ）、脱酸、脱硫し、最終的に連続鑄造機で鑄造して得たスラブから切り出した。

〔表1〕に、本発明及びEDSによる測定時間を比較して示す。表からわかるように、本発明の方法によれば、前処理から分析を含めても、1試料10分程度で分析を行うことができた。一方、比較例として示したEDSを用いた介在物の組成の定量方法では、1試料にかかる時間は、前処理及び分析で3～4時間を要していた。

なお、本測定は5 μm 以上の介在物を対象とした。

【表 1】

従来の EDS および本発明による試料調整および測定時間

	金属材料	試料調整	試料調整から測定までに要した時間
発光分光分析による 介在物組成定量方法 (本発明例)	SUS304 Fe-36%Ni 合金 PC 合金	スラブ片から、30×30×15mm のブロックを切り出して、#90 研磨を行う。	10～15 分/1 試料
EDS による介在物組成定量方法 (比較例)	SUS304 Fe-36%Ni 合金 PC 合金	スラブ片から、50×50×10mm 程のブロックを切り出し、そこから、さらに 10×10×5mm ほどのブロックを切り出す。それを樹脂に埋め込み、#120→#240→#400→#800→6 μ m ダイヤモンドペースト→超音波洗浄→1 μ m ダイヤモンドペーストの仕上げ研磨（鏡面仕上げ）を行う。	3～4 時間/1 試料 (180～240 分/1 試料)

10

20

【0020】

〔表 2〕は実際に、異なる 10 チャージの SUS304 ステンレス鋼のスラブについて測定した結果を示す。このように、スラブ中に存在する介在物の組成が、定量的に、かつ迅速に得られるため、これらの値を用いて、迅速な品質管理が可能になる。

【表 2】

本法による介在物組成測定結果 (mass%)

試料No.	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
1	25.7	1.7	48.5	8.4	14.1
2	10.2	1.3	24.5	24.8	36.4
3	19.5	1.9	30.7	19.2	27.3
4	11.7	1.2	36.1	22.9	26.8
5	22.9	0.8	38.9	19.9	16.5
6	12.0	1.0	36.6	21.8	27.3
7	16.7	1.3	54.7	9.9	16.2
8	20.5	1.9	54.1	13.1	29.3
9	25.8	1.3	46.4	7.9	17.5
10	14.7	0.9	26.4	27.6	28.8

30

40

【0021】

なお、〔表 1〕において、スラブ片とは 200mm 厚×750～1600mm 幅×6～10m の長さのスラブから、コーナー部分を一部溶断した鋼塊であり、サイズは 200mm×70mm×70mm 程度のものである。

50

また、実施例に示した金属材料の概略の化学成分は、下記の通りである。

SUS304ステンレス鋼：Fe-18%Cr-8%Ni-0.5%Si-1%Mn

Fe-36%Ni合金：Fe-36%Ni-0.04%Si-0.3%Mn

PC合金：Ni-4%Mo-5%Cu-13%Fe

【0022】

また、非金属介在物組成を求めるのに要した時間は、EDSや他の分析方法に比べ本発明では著しく短い。なお、本実施例では対象元素をAl、Ca、Mg、Mn、Si、Oとしているが、その他N、S、Cr、Ti、Zrについても検量線を用いることにより対象とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

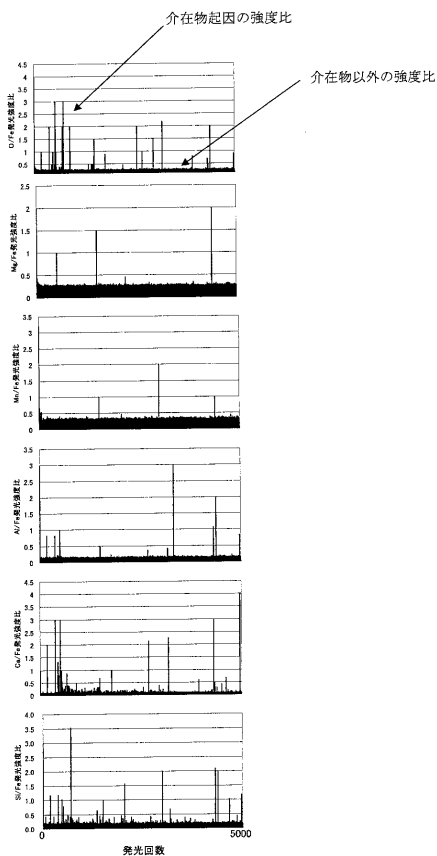
【図1】 介在物に含まれる各元素の発光強度比を示した図

【図2】 各元素の発光分析の強度比からの値と非金属介在物の組成の関係図を示す図

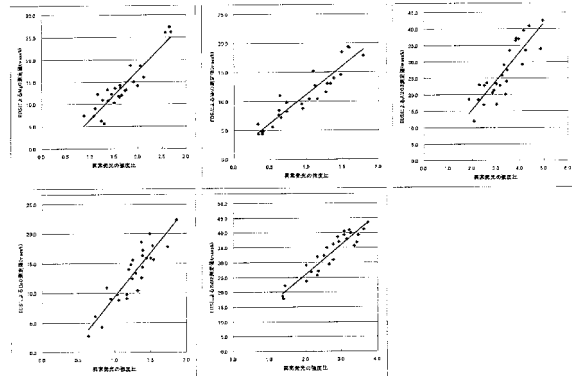
【図3】 スパーク放電式発光分光分析装置模式図

10

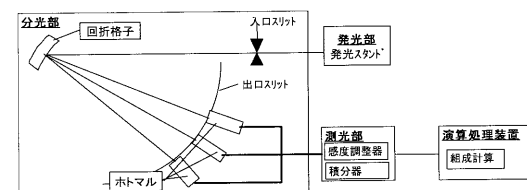
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 暢之
神奈川県川崎市川崎区小島町4-2 株式会社YAKIN川崎内

(72)発明者 中澤 徳男
神奈川県川崎市川崎区小島町4-2 株式会社YAKIN川崎内

(72)発明者 神戸 雄一
神奈川県川崎市川崎区小島町4-2 株式会社YAKIN川崎内

(72)発明者 轟 秀和
神奈川県川崎市川崎区小島町4-2 株式会社YAKIN川崎内

Fターム(参考) 2G043 AA01 BA01 BA03 BA07 BA09 BA11 CA05 DA08 DA09 EA09
FA07 JA04 LA02 NA01 NA11
2G055 AA01 BA01 EA07 EA08 FA02 FA06