

業 務 報 告 書

昭和58年度

滋賀県立機械金属工業指導所

彦根市岡町5番地

目 次

I 概 要

1 沿 革	1
2 規 模	1
3 組 織	3
4 職 員	3
5 予算および決算	4
6 試験研究設備の整備状況	6
7 主要設備	7

II 依頼業務

1 依頼試験受付件数および調定額	11
2 設備使用件数および調定額	11

III 指導業務

1 技術アドバイザー指導事業	13
2 一般巡回技術指導	13
3 公害防止巡回技術指導	14
4 生産管理に関する技術指導	14
5 簡易巡回技術指導	15
6 技術相談	15
7 調 査	15
8 技術普及講習会	16
9 地場産業振興高等技術者研修	16
10 出版刊行物	17
11 生産技術研究会	18

IV 研究業務

1 金属材料の破壊機構に関する研究	19
2 パルプ材料の低温強度に関する研究	32
3 マイコン制御による自動化に関する研究（その2）	43
4 金属の摺り合せ摩耗に関する研究	61
5 高周波誘導結合プラズマ発光分析法による鉄鋼分析の迅速化に関する研究 （その2）	74
6 高周波誘導結合プラズマ発光分析法による銅合金中微量成分の定量に関する研究	98

I 概 要

1. 沿 革
2. 規 模
3. 組 織
4. 職 員
5. 予算および決算
6. 試験研究設備の整備状況
7. 主要設備

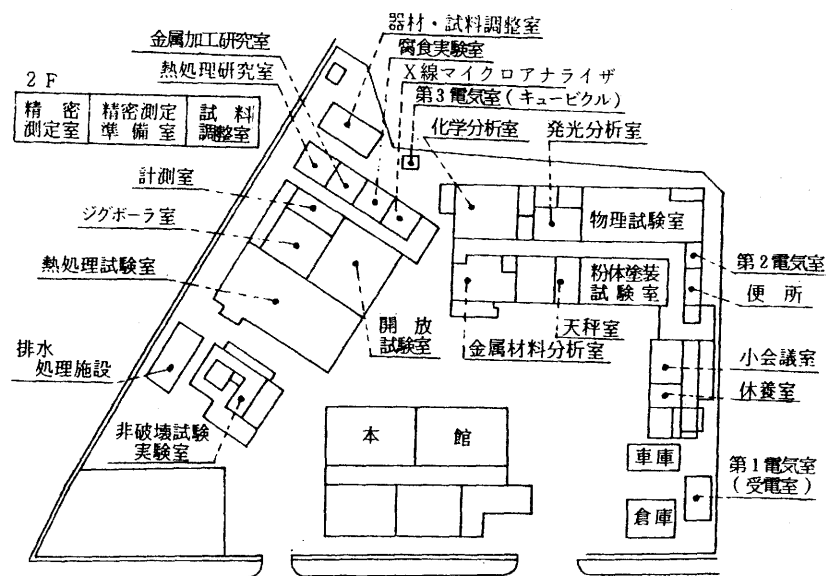
1. 沿革

昭和21年 4月	長浜市に県立長浜工業試験場を設置、機械、繊維の2部制とする。
昭和23年 7月	木工部を増設
昭和27年 4月	工業試験場を機械部門と繊維部門に分割し、機械部は木工部を合わせて滋賀県立機械金属工業指導所と称す。
昭和34年 4月	本指導所の整備計画ならびに彦根市に移築を決定
昭和35年10月	庁舎竣工新庁舎にて業務を開始
昭和38年 3月	別館（精密機械加工室、熱処理中間試験室、ジグボアラ室、その他）を増築
昭和43年 1月	別館2階実験研究室を増築
昭和45年12月	R1透過試験棟を増築
昭和46年 9月	試料調整室を増築
昭和49年10月	本館 竣工

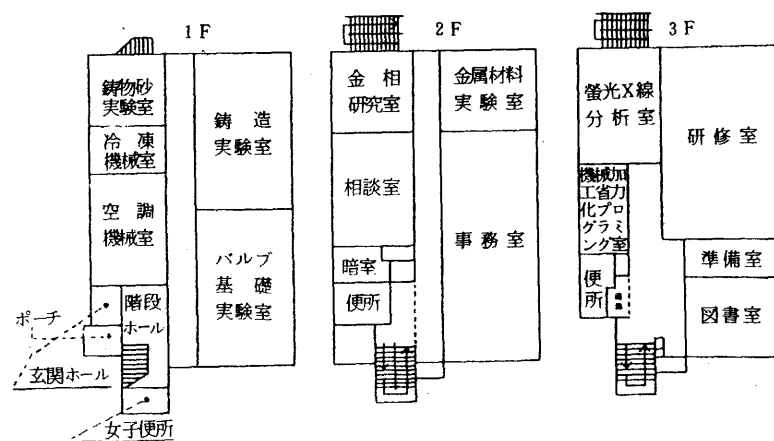
2. 規模

敷地面積	3,400.69 m^2
建物総面積	2,273.42 m^2
本館	1,017.96 m^2 （鉄筋コンクリート三階建）
別館	562.96 m^2 （鉄筋コンクリート補強ブロック平屋建）
実験研究棟	487.96 m^2 （鉄筋コンクリート補強ブロック一部二階建）
非破壊試験棟	78.70 m^2 （鉄筋コンクリート補強ブロック平屋建）
その他	126.27 m^2

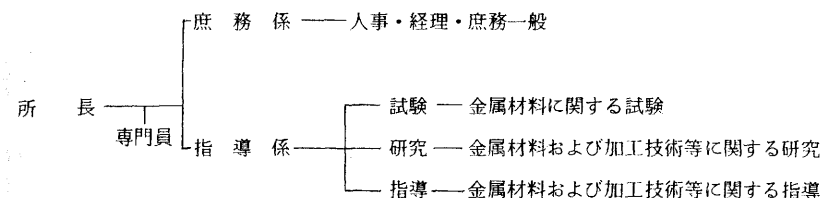
建物配置図



本館の各室配置図



3. 組織



4. 職 員

4-1 職員構成（昭和58年4月1日現在）

所 長	水 原 康 視
専 門 員	河 崎 勲
庶 務 係	係 長 居 原 田 浩 一
	主 事 斎 藤 俊 美
指 導 係	係 長 村 口 明 義
	主 査 中 山 勝 之
	“ 松 川 進
	“ 樋 口 英 司
技 師	佐 藤 真 知 夫
	“ 西 内 廣 志
	“ 宮 川 栄 一
	“ 月 瀬 寛 二
	“ 酒 井 一 昭
	“ 松 本 正

4-2 職員の異動（昭和59年4月1日）

	新 所 属	氏 名	旧 所 属
転 入	所 長	瀬 利 幸 次	計量検定所所長
転 出	工業技術センター 開設準備室技師	松 本 正	技 師
退 職		水 原 康 視	所 長

5. 予算および決算

(1) 昭和58年度 歳入予算収入状況

科 目				予 算 通知額	調 定 額	収入済額	収 入 未 済 額
款	項	目	節				
使用料及 手数料				15,000,000 ^円	16,429,500 ^円	16,429,500 ^円	0 ^円
	使用料	商工使用料	機械金属 工業指導所	230,000	232,600	232,600	0
	手数料	商工手数料	機械金属 工業指導 所 試験	14,770,000	16,196,900	16,196,900	0
諸 収 入				18,850,000	18,850,000	18,850,000	0
	雑 入	雑 入	機械工業 振興事業費 補助金	18,850,000	18,850,000	18,850,000	0
合 計							0

(2) 昭和58年度 歳 出 状 況

科 目					令達予算額	支出済額	残 額	備 考
款	項	目	節	細 目				
02 総 務 費	01 総務管理費				1,396,400	1,396,400	0	
		01 一般管理費	01 報酬		466,400	466,400	0	
		07 財産管理費	15 工事請負費		490,000	490,000	0	
			11 需用費	02 その他 需用費	140,000	140,000	0	
			13 委託料	14 県有財産 調査委託料	300,000	300,000	0	
総 務 費 計					1,396,400	1,396,400	0	
07 商 工 費					63,657,672	63,632,480	25,192	
	01 商工業費	03 工業振興費			3,886,672	3,886,672	0	
			01 報酬		3,000,000	3,000,000	0	
			09 旅 費		662,672	662,672	0	
			11 需用費	02 その他 需用費	154,000	154,000	0	
			12 役務費	02 その他 役務費	70,000	70,000	0	

科 目					令達予算額	支出済額	残 額	備 考
款	項	目	節	細 節				
	02 中小企業費				59,771,000	59,745,808	25,192	
		02 中小企業 指導費			3,792,000	3,792,000	0	
			08 報 償 費		1,209,000	1,209,000	0	
			09 旅 費		919,000	919,000	0	
			11 需 用 費		1,448,000	1,448,000	0	
				01 食 糧 費	109,000	109,000	0	
				02 その他 需用費	1,339,000	1,339,000	0	
			12 役 務 費	02 その他 役 務 費	100,000	100,000	0	
			14 使用料及び 賃借料		114,000	114,000	0	
			19 負担金補助 及び交付金	01 技術者研修 協会加入会 費負担金	2,000	2,000	0	
		03 中小企業 振興費	09 旅 費		23,000	23,000	0	
		06 機械金属 工業指導所費			55,956,000	55,930,808	25,192	
			08 報 償 費		63,000	63,000	0	
			09 旅 費		1,376,000	1,375,528	472	
			11 需 用 費		12,845,000	12,845,000	0	
				01 食 糧 費	363,000	363,000	0	
				02 その他 需用費	12,482,000	12,482,000	0	
			12 役 務 費	02 その他 役 務 費	1,896,000	1,896,000	0	
			13 委 託 料		1,307,000	1,283,120	23,880	
				01 電気保安業 務委託料	184,000	183,120	880	
				02 恒温恒湿点 検委託料	188,000	180,000	8,000	

科 目					令達予算額	支出済額	残 額	備 考
款	項	目	節	細 節				
				03 警 備 業 務 委 託 料	420,000	408,000	12,000	
				04 浄 化 槽 等 維 持 管 理 業 務 委 託 料	127,000	126,400	600	
				05 ボ イ ラ ー 整 備 検 査 委 託 料	66,000	66,000	0	
				06 火 災 報 知 器 設 備 保 安 検 査 委 託 料	35,000	34,800	200	
				07 排 出 水 の 分 析 委 託 料	125,000	124,800	200	
				08 冷 凍 機 保 守 点 検 委 託 料	162,000	160,000	2,000	
			14	使用料及び 賃 借 料	98,000	98,000	0	
			18	備品購入費	38,350,000	38,350,000	0	
			19	負担金補助 及び交付金	7,000	6,960	40	
			27	公 課 費	14,000	13,200	800	
				01 冷 凍 設 備 保 安 協 会 負 託 金				
商 工 費 計					63,657,672	63,632,480	25,192	
合 計					65,054,072	65,028,880	25,192	

6. 試験研究設備の整備状況（昭和58年度）

品 名	数量	型 式	製 造 者	備 考
X線マイクロアナライザ	1式	EPM-810I	㈱島津製作所	日本自転車振興会補助物件
小型超低温恒温器	1台	MC-71	タバイエスペック㈱	"
微小硬度計	1式	MVK-Eシステム	㈱明石製作所	"
オシロスコープ	1台	COS-5060	菊水電子工業㈱	県 単

7. 主要設備

品 名	規 格	購入年月日	備 考
万 能 研 削 盤	三井精機製MUG 25×50	37. 6. 29	日本自転車振興会 補助物件
ソルトバス電気炉	友信工業㈱製LSB-30	37. 7. 9	県 単
治 具 中 ぐ り 盤	三井精機製JBD型No 3	38. 6. 17	日本自転車振興会 補助物件
万 能 投 影 機	イタリア、マイクロテクニカ 社製MT型	38. 8. 16	"
平 面 研 削 盤	三正製作所製G-D64型	38. 12. 20	"
万 能 工 具 研 削 盤	牧野フライス社製C-40	38. 12. 23	"
万 能 顕 微 測 定 器	三井精機製MLD1000	40. 1. 14	"
ロックウエル硬度計	明石製作所ORK型（電動）	40. 8. 20	"
二連オートメット 研磨テーブル	米国ビュラー製64-1912	41. 9. 30	"
旋 盤	大阪工作所製BC型	43. 3. 19	"
超 硬 工 具 研 磨 盤	アサヒダイヤモンド工業製 SDG型	43. 9. 10	"
表 面 粗 さ 計	テラーボブソン社製 タリサーフ4型	43. 11. 30	"
万 能 フ ラ イ ス 盤	日立精機製MS型U	43. 12. 28	中小企業庁補助物件
プロジェクション オペチメーター	カールツァイスイエナ社製 MOD20/20	44. 10. 21	日本自転車振興会 補助物件
金 属 顕 微 鏡	日本光学製ME型	"	"
キ ャ ス 試 験 機	東洋理化学製CASSER-1	44. 10. 29	"
流速効果腐食試験装置	山崎精機研究所VF-1	"	"
カット・オフ（帯鋸盤）	アマダ製CRH-300S	45. 8. 30	"
シ ョ ア 硬 さ 試 験 機	三光計器製S44計量研型	45. 9. 25	中小企業庁補助物件
ブリネル硬度計	三精工業製SDLB計量研型	45. 9. 29	"
工業用赤外線温度計	旭産業製TA-1	45. 10. 20	日本自転車振興会 補助物件

品 名	規 格	購入年月日	備 考
デ ジ マ イ ク ロ	オリンパス製 DM 253 顕微鏡 STM	45. 10. 30	中小企業庁補助物件
液化炭酸超低温装置	柳本製作所製 OTS-60	45. 10. 31	日本自転車振興会 補助物件
島津万能試験機	電子管式 REH-100型	46. 9. 29	中小企業庁補助物件
オームバス電気炉	東洋電熱工業社製 NC-25PLS	46. 11. 8	日本自転車振興会 補助物件
周波数自動分析記録装置	国際振動研究所製 SM-2200	47. 9. 28	"
エレマ電気炉	東海興商製 CE-20	47. 10. 30	"
高温鑄物砂試験機	東京衡機製力量500kg	47. 10. 31	"
直示式鑄物砂熱膨張計	小沢製作所製 EOS-1	47. 11. 20	"
曝熱試験器	小沢製作所製 MO-1	"	"
定電位電解分析装置	柳本製作所 AFS-4 4連式	47. 9. 8	"
ニッサンセドリックパン	日産自動車工業排気量2000cc	48. 7. 31	中小企業庁補助物件
ばいじん量測定装置	D-20SC	49. 8. 12	"
メモーション測定装置	松下電器製	49. 7. 31	"
万能基準硬さ試験機	明石製作所製 計量研型 SHT-3型計算装置付	49. 10. 28	"
高周波誘導電気炉	FTH-30Mサイリスタ式	49. 10. 31	"
蛍光X線分析装置	理学電機工業製 ガイガーフレックス3063 P4	52. 3. 30	"
CEメーター	リーズ・アンド・ノースロップ社 TECTIPマークⅢ-H	52. 3. 23	"
可傾式金型鑄造機	新東工業 PLS-33R	53. 8. 11	"
自動平衡型温度記録計	千野製作所 EK100-06	53. 8. 25	"
塗型用噴霧機	岩田塗装製	53. 12. 20	"
PHメーター	東亜電波製 HM-20B	53. 7. 10	県 単
シャルピー衝撃試験機	島津製 30kgf-m	54. 1. 17	"

品 名	規 格	購入年月日	備 考
普通騒音計	倅ノード DS-101C	54. 8. 20	中小企業庁補助物件
高周波誘導焼入装置	富士電波工業製 FRT-40H、FQB-800	54. 11. 10	日本自転車振興会 補助物件
精密低温恒温槽	田葉井製作所製 K-3473-D1	54. 10. 31	"
ストレンメーター	新興通信工業 DPU-100 PS-7513-50	54. 9. 5	"
分光光度計	島津製作所 UV-150-02	54. 8. 10	"
STメーター (残留ひずみ測定器)	福井技研標準型	54. 10. 5	"
水圧ポンプ	山本水圧工業製 PH-60	54. 7. 14	県 単
ジェットエロージョン 試験機	倅山崎精機製 JVE-12	55. 8. 10	中小企業庁補助物件
ピンホール探知器	倅サンコウ電子製 TRC-20A	55. 7. 17	"
静電粉体塗装装置	小野田セメント倅製 GX101、TYPE6132-1	55. 7. 25	"
C-S同時定量装置	米国LECO社製 LECO-CS-144型	55. 8. 9	日本自転車振興会 補助物件
かじり摩耗試験機	倅京都試作研究所製	55. 10. 31	"
空気圧実習装置	太陽鉄工倅製 当所仕様	56. 7. 30	中小企業庁補助物件
ブリネル硬さ試験機	倅島津製作所製 最大荷重 3,000kg	56. 9. 16	日本自転車振興会 補助物件
万能試験機	倅島津製作所製 オートグラフ DCS-25T型	56. 9. 19	"
電動ビッカース硬度計	倅明石製作所製 AVK-A型	56. 10. 31	"
高周波プラズマ分析装置	倅島津製作所製 ICPV-1000型	57. 12. 10	"
マイクロコンピュータ システム	シャープ倅 MZ-2000	58. 1. 14	"
X線マイクロアナライザ	倅島津製作所製 EPM-810I	58. 11. 21	"
小型超低温恒温器	タバイエスベック倅製 MC-71型	58. 11. 22	"
微小硬度計	倅明石製作所製 MVK-Eシステム	58. 11. 25	"
オシロスコープ	菊水電子工業倅 COS-5060	58. 7. 29	県 単

Ⅱ 依 頼 業 務

1. 依頼試験受付件数および調定額
2. 設備使用件数および調定額

Ⅱ 依 頼 業 務

1. 依頼試験数および調定額

調 定 額	16,196,900 円	
。強度試験	7,050,800 円	3,443 試料 (8,837 試験)
（内 訳） 抗 折		1,348 試験
引 張		3,179 "
耐力、降伏点		692 "
伸 び		1,588 "
硬 さ (HB)		1,707 "
" (その他)		126 "
そ の 他		197 "
。分析試験	7,667,300 円	926 試料 (4,252 成分)
（内 訳） ねずみ鑄鉄		209 "
球状黒鉛鑄鉄		
青 銅 鑄 物		540 "
そ の 他		177 "
。その他の試験	819,500 円	285 " (489 試験)
（内 訳） 金属組織写真		377 試験
そ の 他		112 "
。副 本	659,300 円	2,137 通
（内 訳） 和 文		1,955 通
英 文		182 通

2. 設備使用件数および調定額

調 定 額	233,000 円	
（内 訳） 治具中ぐり盤		32 件 (139 時間)
平面研削盤		5 件 (32 時間)
鑄物砂試験機		9 件 (48 回)
そ の 他		2 件

Ⅲ 指 導 業 務

1. 技術アドバイザー指導事業
2. 一般巡回技術指導
3. 公害防止巡回技術指導
4. 生産管理に関する技術指導
5. 簡易巡回技術指導
6. 技術相談
7. 調 査
8. 技術普及講習会
9. 地場産業振興高等技術者研修
10. 出版刊行物
11. 生産技術研究会

Ⅲ 指導業務

1. 技術アドバイザー指導事業

- 期 間 昭和58年4月1日～昭和59年3月31日
実施日数 延べ250日
- 技術アドバイザー氏名 中 川 悟 孝 福 井 清 神 沢 一 吉 中 石 実
(関係分のみ) 大 槻 泰 幹 松 浦 宏 明 池 田 寿 紀 田 北 進 之 十
武 部 正 幸 山 下 等 加 藤 薫
- アドバイザー補助指導員 滋賀県立機械金属工業指導所職員
- 実施企業名 新旭電子工業㈱、高橋金属㈱、㈱住吉製作所、㈱協和商会、福原電機、
丸万工業㈱近江工場、宮部鉄工㈱、㈱田中鉄工所、三和技研、シガメタル㈱、
ツヅキ電子、平和精機㈱、東洋プレス工業㈱滋賀事業所、みさか工業㈱、
飛田鉄工所、光製作所、昭和エンジニアリング、㈱栄立電機製作所、
大和バルブ工業㈱彦根工場、エスピーバルブ工業㈱、㈱金寿堂、㈱ヤマト精工、
㈱酒井工業所、㈱矢島製作所、㈱前田製作所、貴生川精機㈱、㈱センサーテック、
㈱長浜コルク工業所、油野プレス工業㈱、セキシン電子㈱、㈱川合製作所、
伊藤工機㈱滋賀工場、新光工業㈱、オ・エム・マシン㈱、㈱中川製作所、
㈱奥村製作所、湖北工業㈱、関西産業㈱、㈱清水商店、㈱比叡ゆば本舗ゆば八、
吉川板金店、瀬川忠竹材工業㈱
- 主な指導項目
- | | |
|---|---------------------|
| { | 製品試作、技術開発に関する指導 |
| | マイコン技術、情報処理技術に関する指導 |
| | 機械工作、治工具等に関する指導 |
| | プレス、自動化機器に関する指導 |
| | 油空圧、流体、材料力学に関する指導 |
| | 新素材、塑性加工に関する指導 |
| | 生産管理技術に関する指導 ほか |

2. 一般巡回技術指導

- 溶接技術
- 期 間 昭和58年6月24日～25日、7月1日～2日
- 指 導 員 滋賀技能開発センター
溶接科 教導 長 朔 男
滋賀県立機械金属工業指導所
指導係長 村 口 明 義
主 査 中 山 勝 之
- 対象企業 龍谷鉄工所、㈱中野製作所、神港精機㈱、㈱南製作所
- 防食技術
- 期 間 昭和58年9月8日～9日、9月12日

指導員 大阪府立大学工学部
金属工学科教授 山川 宏 二

滋賀県立機械金属工業指導所

主 査 松 川 進

技 師 西 内 廣 志

対象企業 ㈱奥村製作所、伊藤工機㈱滋賀工場、兵神装備㈱滋賀工場
。熱処理技術

期 間 昭和59年3月1日～2日、3月5日

指導員 安倍技術士事務所

所 長 安 倍 駿一郎

滋賀県立機械金属工業指導所

主 査 中 山 勝 之

“ 松 川 進

技 師 西 内 廣 志

対象企業 湖北工業㈱、中村製作所、㈱中川製作所

3. 公害防止巡回技術指導

。工場内を中心とする騒音および振動の測定と防止対策

期 間 昭和58年12月20日～23日、26日

指導員 技術士 高 崎 秀 平

滋賀県立機械金属工業指導所

主 査 松 川 進

技 師 宮 川 栄 一

“ 月 瀬 寛 二

“ 松 本 正

対象企業 貴生川精機㈱、㈱酒井工業所、村井鉄工所、マツイ機器工業㈱、高橋金属㈱

4. 生産管理に関する技術指導

。J I S表示許可工場の認可のための指導

(社内規格、品質管理、社内体制のあり方、各種資料の作成法等)

期 間 昭和59年3月15日、16日、19日

指導員 巽生産管理事務所

技 術 士 巽 茂 蔵

滋賀県立機械金属工業指導所

指導係長 村 口 明 義

主 査 松 川 進

“ 樋 口 英 司

対象企業 中川商産㈱、㈱西村鉄工、㈱福徳铸造所彦根支店

5. 簡易巡回技術指導

。県下の金属製品製造業者および一般機械器具製造業者に対する技術指導

期 間 昭和58年8月～10月

指導員 滋賀県立機械金属工業指導所職員

企業数 30企業

6. 技 術 相 談

金 属 材 料	1 5 1 件
熱 処 理 技 術	6 2 件
機 械 加 工 技 術	8 8 件
試験法および測定法	6 3 7 件
鑄 造 技 術	4 3 件
金 属 組 織	8 4 件
分 析 一 般	2 2 3 件
防 食 技 術	6 3 件
電 子 技 術	3 2 件
実 施 指 導	1 8 件
そ の 他	8 1 9 件
計	2, 2 2 0 件

7. 調 査

(1) 彦根バルブ生産動向調査 2 3 企業

1—四半期ごとに企業訪問して実施

(2) 設備近代化資金および設備貸与貸付申込み企業の事前調査

設備近代化関係 1 9 企業

設備貸与関係 1 9 企業

8. 技術普及講習会

年 月 日	題 目	講 師	場 所	受講人員
58. 5.17 (木)	アイデアと新技術・製品開発	㈱京都試作研究所 所長 中川 悟 孝	指導所研修室	25 名
58. 8.25 (木)	・現場でできる品質管理データの解析法 ・昭和57年度研究成果発表会	ヤンマーディーゼル㈱ 滋賀生産事業所 品質管理課長 中本 鎮 衛 指導所職員	"	40 名
58.10.21 (金)	ステンレス鋼の熱処理について	大阪府立大学 教授 木村 弘	"	41 名
59. 1.24 (木)	多品種少量生産の自動化について	泉産業㈱ 代表取締役 北口 時 太郎	彦根市民会館 第1会議室	30 名
59. 3.13 (木)	製品開発の考え方について	草津電機㈱ 代表取締役 高田 三 郎	指導所研修室	38 名

9. 地場産業振興高等技術者研修

(1) コース名 マイクロコンピュータの応用技術

(2) 実施期間および時間数

昭和58年9月1日～11月9日 105時間

(3) 場 所 彦根商工会議所・滋賀県立機械金属工業指導所

(4) 受講者および修了者 受講者 25名
修了者 20名

(5) 講 師

滋賀大学

助教 教授 法 雲 俊 巴

㈱公共試作研究所

所 長 大 貫 信 彦

ミカサ商事株式会社

システム開発・管理部

係 長 川 崎 博 史

滋賀県立機械金属工業指導所

主 査 樋 口 英 司

技 師 月 瀬 寛 二

大阪府立工業技術研究所

研究員 杉 左 近 隆

研究員 杉 井 春 夫

(6) 研修科目と時間数

科 目	内 容	時間数
マイクロコンピュータの応用と今後の動向	マイコンの誕生、製品技術・生産技術としてのマイコン技術、現状と今後の動向	時間 3
マイクロコンピュータの基礎知識	マイクロプロセッサの種類と動向 マイコンの構成 (演算部、入出力部、メモリ部、他)	9
	2進法と論理回路、CPUの働きと構造	
	メモリの働きと構造、I/Oの働きと構造	
ソフトウェアの基礎	機械語とアセンブラ	6
	CPU8085の命令とその機能	
プログラミング演習	プログラミング技法と演習 (命令セット、スタック、サブルーチン、マシンサイクル、割込み、他)	24
	CP/Mの利用法とアセンブラ	
マイコンのハードウェアおよびインターフェイス回路の製作実習	汎用LSIの機能と使い方 アナログ信号とデジタル信号の入出力	15
マイコンによる制御演習	実習用マイコン応用機器の解説	15
	実習用マイコン応用機器の動作演習	
企業におけるマイコン活動の現状	マイコンによって解決できた実例 (製品開発、コストダウン、省力化等)	3
マイコン応用プログラム開発 (ゼミナールと論文作成を含む)	●ステッピングモータ駆動制御 ●白熱灯の照度制御 ●シリンダのシーケンス制御 ●DCサーボモータによる位置制御 ●圧力と温度の自動制御 ●XYテーブルの2軸制御 ●形状選別システムの制御	30
計		105

10. 出版刊行物

業務報告書	1 回
研究報告書	1 回
機工指だより	No.22 } 各1回 No.23 } No.24 }

11. 生産技術研究会

(1) 昭和58年度役員

会 長	増 田 米 男 (日の本弁工業KK)
幹 事	磯 嵐 喜久男 (広瀬バルブ工業KK)
"	川 部 朝 男 (KK川部バルブ製作所)
"	木 村 一 夫 (KKイズミ製作所)
"	森 田 幸 彦 (KK清水鉄工所)
"	中 山 勝 之 (滋賀県立機械金属工業指導所)
"	佐 藤 真知夫 (")
(事務局)	
会計監事	坂 東 一 男 (中嶋バルブ工業KK)
"	森 毅 (大和バルブ工業KK)

(2) 行 事

ア. 技術講習会	5 回
イ. 工場見学会	2 回
◦ 東亜精機㈱近江工場	
◦ 村田機械㈱犬山工場	
ウ. 研 究 会	1 回
「X線マイクロアナライザについて」	
エ. 総 会	1 回
オ. 幹 事 会	3 回
カ. 新春懇談会	1 回
キ. 会 報 27号 28号	2 回

IV 研 究 業 務

1. 金属材料の破壊機構に関する研究
2. バルブ材料の低温強度に関する研究
3. マイコン制御による自動化に関する研究 (その2)
4. 金属の摺り合せ摩耗に関する研究
5. 高周波誘導結合プラズマ発光分析法による鉄鋼分析の迅速化に関する研究 (その2)
6. 高周波誘導結合プラズマ発光分析法による銅合金中微量成分の定量に関する研究

金属材料の破壊機構に関する研究 (オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食について)

主査 松 川 進
技師 西 内 広 志

1. 緒 言

近年、装置・配管機器等の使用中における腐食・破壊事故にともなう原因究明とその対策のための相談・依頼が激増している。

これらのトラブルは経済的損失のみならず、保安管理・資源保護の面からも重大であり、早急に対処する必要がある。

従来の腐食・破壊にともなう事故品の解析は機械的物性・分析・金属組織等のマクロ試験により個別に処理してきたが、これらの試験は材料の性質を知るうえで重要であるが、根本的な原因究明には情報不足である。総合的な解析を行うには材料の局所破壊部における偏析・介在物・析出物の分析と面および点における破壊機構の観察・検討をつけくわえなければならない。

そこで、今回は化学プラント用配管・装置材料の腐食原因とその防食対策を目的として、比較的相談件数の多いオーステナイト系ステンレス鋼について環境劣化試験（腐食試験）を行い、微小部領域における解析をX線マイクロアナライザ（以下EPMAという）を用いて実施した。

2. 実験装置および方法

2-1 実験装置

写真1に示す島津製作所製X線マイクロアナライザ（EPM-8101システム）を使用して、試料の熱履歴および腐食の解析を行った。

本装置の原理は図1のとおりで、金属表面および内部に進行した腐食試料に細く絞った電子ビームを照射し、試料から発生する特性X線や二次電子線、反射電子線の像をブラウン管上に写し、試料表面の観察とその構成元素分布を知ることができる。

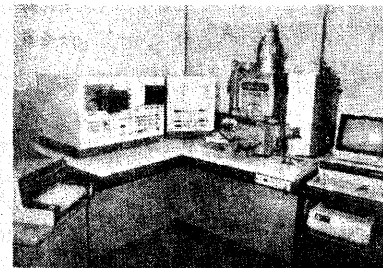


写真1 EPM-8101

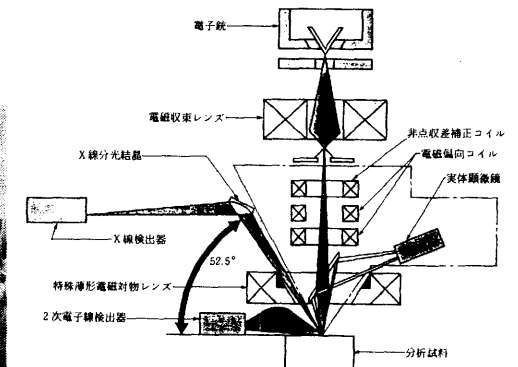


図1 EPM-8101の原理図

本装置の主な仕様は表1のとおりである。

表 1 EPM-810 I の仕様

項 目	仕 様
型 式	電子線マイクロアナライザ EPM-810 I 2 Ch
電子線分解能	100 Å
倍 率	×20~×400,000
試 料 寸 法	102mm φ × 40mm t (最大)
X線取出角度	52.5°
分 光 結 晶	LF、ADP、RAP、PbSD
分 析 元 素	5B~92U
試 料 調 整	コンパクトコーティング イオンコーター

2-2 供試材および熱処理

実験用に用いた供試材は表2に示す化学成分のオーステナイト系ステンレス鋼で、その形状および寸法は32φ×10hである。

表 2 供試材の化学成分

種類	成分(%) 記号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
ステンレス鋼棒	SUS 303	0.06	0.45	1.96	0.033	0.193	8.59	17.41
"	SUS 303	0.05	0.50	1.99	0.028	0.015	9.65	17.51
"	SUS 304 L	0.01	0.42	0.51	0.036	0.007	9.04	18.08

熱処理はオーステナイト系ステンレス鋼における粒界腐食を迅速に検知させるために鋭敏化処理を、また熱履歴における耐食性能を調べるために固溶化熱処理を施した。その熱処理条件を表3に示す。

表 3 供試材の熱処理条件

種 類	条 件
鋭 敏 化	650℃×1000分 空冷
固溶化	303 1100℃× 30分 水冷
	304 L 1050℃× 30分 水冷

参考のため熱処理後の表面硬さを図2に示す。

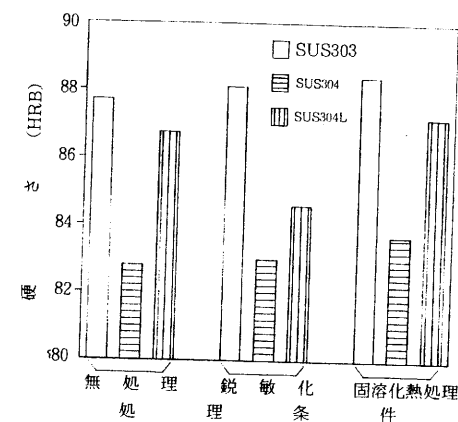


図 2 処理条件と硬さの関係

2-3 腐食試験方法

2-3-1 Cass試験

熱履歴による表面層の耐錆性を調べるために表4に示す条件でCass試験を行った。

表 4 Cass試験条件

項 目	条 件
噴霧液の組成	NaCl 5% CuCl ₂ · 2H ₂ O 0.26g/l
噴霧液の比重	1.04 (25℃)
噴霧液の pH	3.2
室の暴露帯における温度	49℃
噴霧時間(hr)	170

2-3-2 硫酸・硫酸銅腐食試験

(Strauss試験)

JIS G 575に準じ、粒界腐食を調べるために行った。試験方法は図3に示す立型逆流コンデンサ付ガラス製フラスコ(試験液約2ℓ)を用い、連続24時間試料と銅片を接触させながら浸漬沸騰させる。

浸漬後、試料に付着した腐食物を流水でブラシを用いて除去し、乾燥後秤量して、次式に

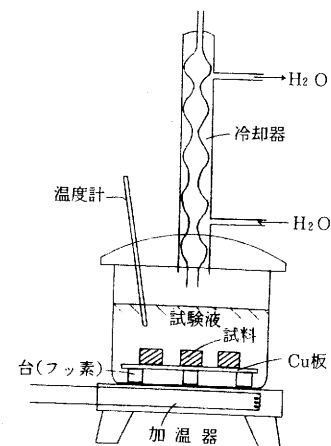


図 3 硫酸・硫酸銅腐食試験装置の略図

より腐食減量を求めた。

$$\text{腐食減量 (mg/cm}^2\text{)} = (a - b) / S$$

a : 腐食前重量 (mg)

b : 腐食後重量 (mg)

S : 試料表面積 (cm²)

なお、試験液は下記に示すとおりである。

〔 試験液 : CuSO₄ · 5H₂O 100gをH₂O 700mlに溶解し、H₂SO₄ (比重1.84) 100mlを
加え、H₂Oによって1000mlに調整したもの 〕

2-3-3 硝酸・フッ化水素酸腐食試験

JISG574に準じ粒界腐食を迅速に検知するために、10%硝酸・3%フッ化水素酸による浸漬腐食試験を行った。恒温槽で70℃に保持したテフロン製ビーカー中 (試験液量 : 約200cc) で連続2時間浸漬した。なお、腐食生成物の除去方法および腐食減量の求め方は2-3-2と同様である。

2-4 X線マイクロアナライザ (EPMA) による組成解析

熱履歴 (熱影響、腐食表面層、腐食断面層) による組成解析 (二次電子像、反射電子像、特性X線像、線分析) をEPMAにより行った。試料調整および測定条件を表5に示す。

表 5 EPMAによる像観察条件

像の種類 条件		二次電子像 (SEM)	反射電子像 (BSE)	X線像
加速電圧	KV	25	25	軽元素と 重元素により 条件が異なる
試料電流	nA	0.1	10	
Beam径	μm	5~8	5~13	
試料	表面層	金蒸着	金蒸着	金蒸着
	断面層	バフ研磨後 金蒸着	バフ研磨後 金蒸着	バフ研磨後 金蒸着

3. 実験結果および考察

3-1 オーステナイト系ステンレス鋼の熱履歴について

3-1-1 鋭敏化処理 (Sensitizing heat treatment)

SUS303等の汎用の炭化物非安定型オーステナイト系ステンレス鋼は環境中における粒界腐食や粒界型応力腐食割れが数多く見られ、この原因の究明と対策に苦慮されてきた。

材料側の因子 (要因) としては炭化物の析出温度域 (一般的には450~870℃) での加熱の際に生じる粒界部分での組織変化、すなわち鋭敏化が最も重要とされている。

そこで、種々検討し、表3に示した条件で鋭敏化処理を施した。

その結果は写真2に示す顕微鏡組織から、下記のごとく炭素量の低下に伴い結晶粒が粗大化

することが明確になった。

(粗) 303 > 304 > 304L (細)
C:0.06% C:0.05% C:0.01%

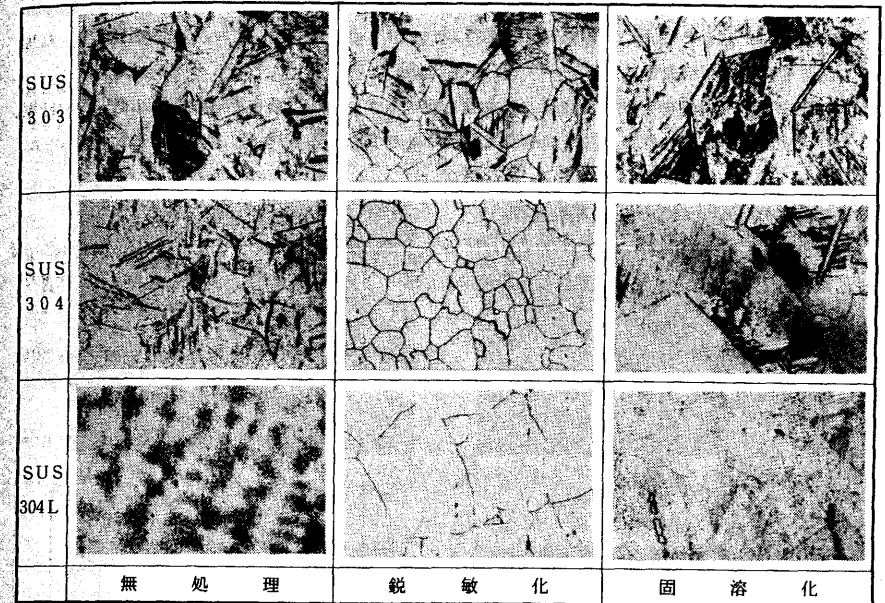


写真2 組織写真 ×400

次に、SUS303の粒界付近の炭化物の析出状況を調べるためEPMAで組成解析をすると、写真3に示すとおり特性X線像 (CKα)、および線分析により (Cr Fe)₂₃C₆ からのものと推測される。

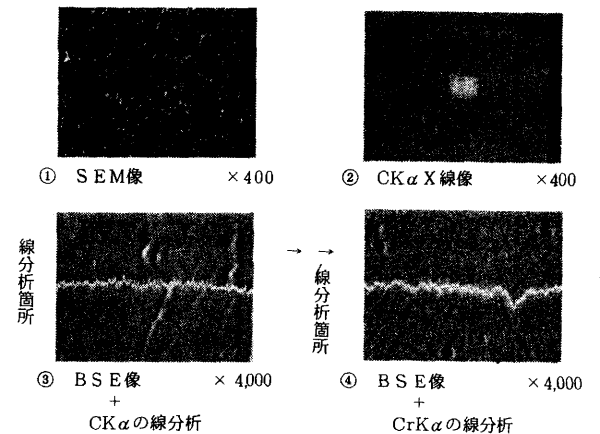


写真3 SUS303における鋭敏化処理後の組成像 (腐食試験無し 表面観察)

また、粒界付近をCrK α 特性X線で線分析した結果、粒界付近、あるいは炭化物近傍でCr濃度が低下していることが判った。このことにより粒界付近はCr欠乏帯の生成が起ることが確認された。

3-1-2 固溶化熱処理 (Solution heat treatment)

オーステナイト系ステンレス鋼は950℃以上に加熱すると冷間、または熱間加工で生じた加工歪や炭化物が消去されて、オーステナイト組織になると云われている。

そこで、Cr炭化物を固溶化させ、耐食性を向上させる目的で固溶化熱処理を行った。その結果、写真2に示したとおり結晶粒はやや粗大化したものの、成熟されたオーステナイト地となった。

3-2 Cass試験について

3-2-1 マクロ観察および腐食減量

表4に示した暴露条件で各処理後の試料についてCass試験を行った。この試験は噴霧液がpH3程度で、従来の塩水噴霧試験よりも錆の進行が速く、屋外暴露試験と近似しており、操作性・経済性等から広く採用されている方法である。

結果は写真4、および図4に示すとおり、無処理の場合は含有炭素量が増すにつれ表面層の錆が顕著になり、腐食量は増加した。

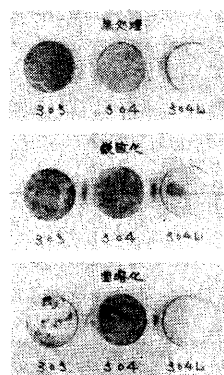


写真4 Cass試験後の表面状態

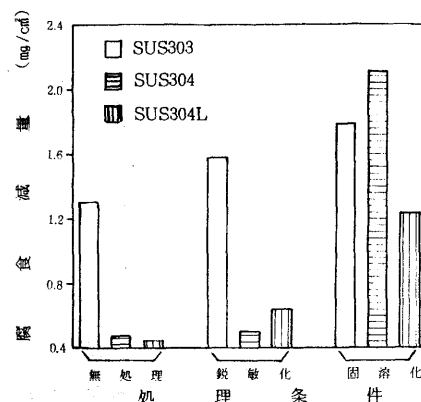


図4 Cass試験における処理条件と腐食減量の関係

従って、無処理の腐食順位は次のとおりとなる。

303 > 304 > 304L

このことは303のように炭素量の高いオーステナイト系ステンレス鋼では炭素(C)と鉄(Fe)がpH3の電解質の環境下で、FeがAnode側、CがCathode側になり、Anode > Cathodeの面積比により相対的に全面腐食が生じたと考えられる。

また、固溶化熱処理を施した場合は無処理、鋭敏化処理に比べ腐食量は増加し、わずかながら孔食が発生した。

このことは溶体化後、水で急冷したために厚い酸化スケールができ、特に側表面における酸化スケールがエンドレスペーパーでは完全に除去できなかったために不均一な表面酸化層のス

ケール付着による隙間形成の電池作用とCl⁻の濃縮とが相乗し、ステンレス鋼特有の不働態皮膜が破壊され、孔食が発生し、増大したものと考えられる。

3-2-2 E P M Aによる無処理および鋭敏化処理SUS303の表面腐食層の組成解析

結果を写真5に示すが、無処理における錆層の状況は①のSEM像で明らかとなり鱗片状で不規則である。CIK α で線分析すると錆層が顕著に表われているところはCl濃度が高いことが判った。

一方、鋭敏化処理すると④のBSE像から表面層の錆が凹凸になっており、CIK α の線分析から、前述の無処理と同様にこの箇所のCl濃度が高いことが確認できた。

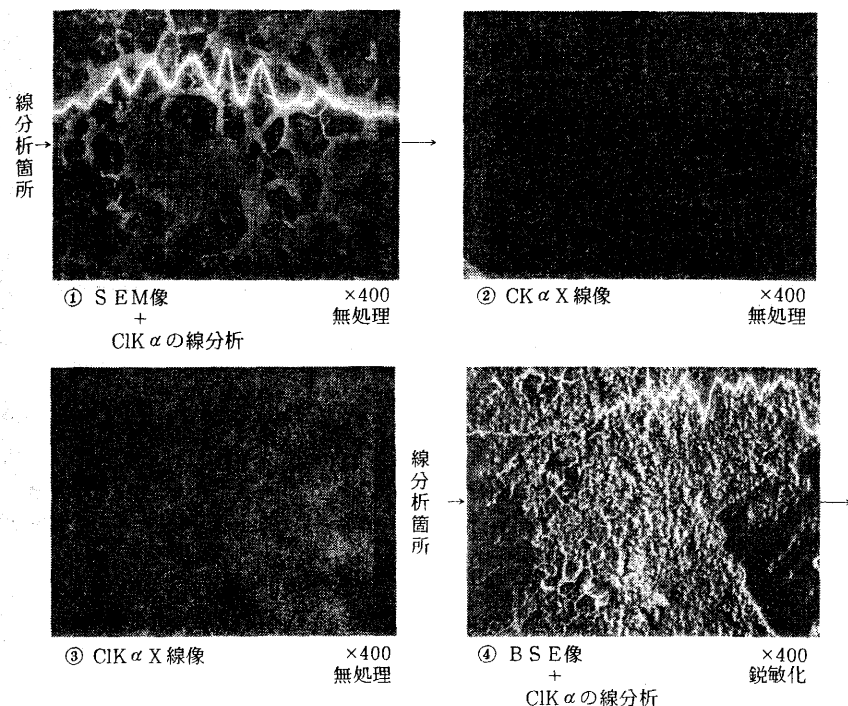


写真5 Cass試験後の組成像 (SUS303、無処理、鋭敏化表面観察)

3-3 硫酸・硫酸銅腐食試験について

3-3-1 腐食減量

一般にオーステナイト系ステンレス鋼は硝酸のような酸化性環境下では優れた耐食性を示すが、硫酸等の非酸化性の酸については抵抗力が弱いと云われている。

例えば、湿式廃煙脱流プラント等において溶接補修等の鋭敏化をうけた18-8 ステンレス鋼を使用すると粒界腐食を生じやすい。

そこで、実験室的に腐食状況を調べるため2-3-2の条件で試験を行った。

その結果は図5に示すとおり、無処理の場合は材質における差はなく、全体に腐食量は少ない。これに対し、鋭敏化されるとCass試験結果同様に炭素量の高い303は特に腐食されやすいことが判った。

また、鋭敏化されると無処理に比べ材質に関係なく腐食が進行した。

これは粒界におけるCr炭化物((Cr, Fe)₂₃C₆)の析出、および粒界近傍におけるCr欠乏層の相乗作用により、不動態が破壊され、活性溶解されるためと考えられる。

一方、固溶化熱処理についてはCr炭化物の固溶化により、鋭敏化に比べ約2倍の耐食性を示した。

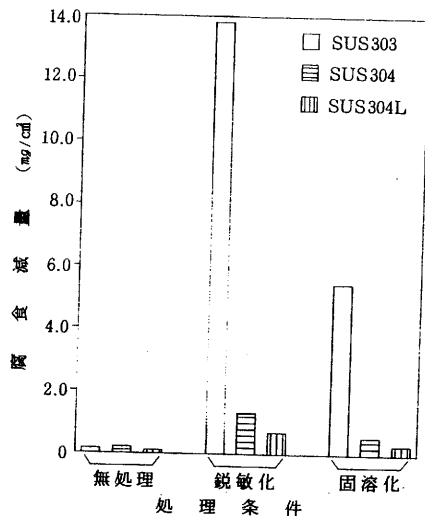


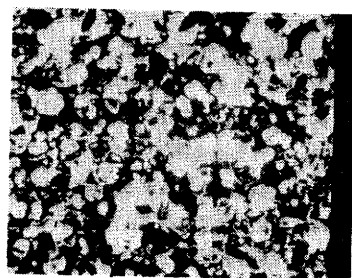
図5 硫酸腐食試験における処理条件と腐食減量の関係

3-3-2 EPMAによる鋭敏化処理SUS303の組成解析

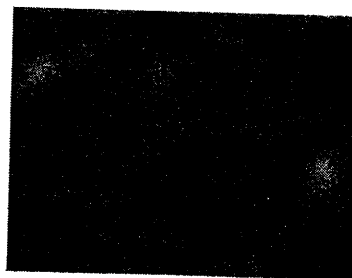
3-3-2-1 表面腐食層の解析

試験結果を写真6・7に示す。SEM像、X線像から不動態が活性溶解された箇所(①の白い部分)はC.P.S.Cuが偏在していることが判る。また、活性溶解された箇所をCrKα、CuKαで線分析すると、この白い部分はCr濃度が低下しており、面分析でCrKαの分布を調べた結果、腐食によるCr欠乏帯が生じていることが判った。同時にCu濃度が高いことも判明した。

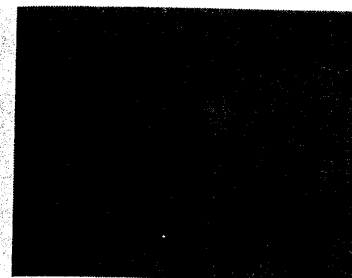
以上のことから、白い部分はFe、CrのAnode溶解から生じた表面層のCathode反応Cu²⁺ + e → Cu⁺によるCuの析出層および硫化物侵食層であることが推定される。



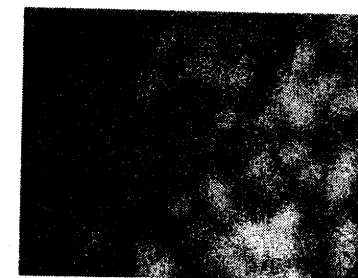
① SEM像 ×400



② CrKα X線像 ×400

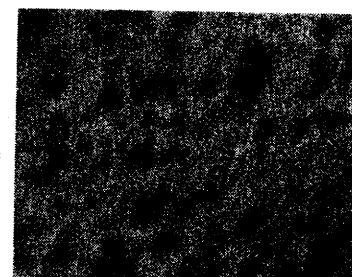


③ PKα X線像 ×400

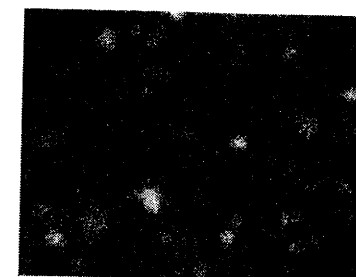


④ SKα X線像 ×400

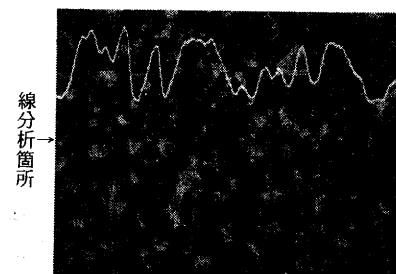
写真6 硫酸・硫酸銅腐食試験後の組成像 (SUS303、鋭敏化処理、表面観察)



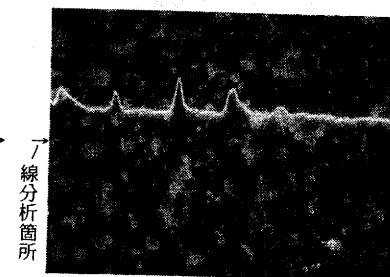
① CrKα X線像 ×400



② CuKα X線像 ×400



③ SEM像 + CrKαの線分析 ×400



④ SEM像 + CuKαの線分析 ×400

写真7 硫酸・硫酸銅腐食試験後の組成像 (SUS303、鋭敏化処理、表面観察)

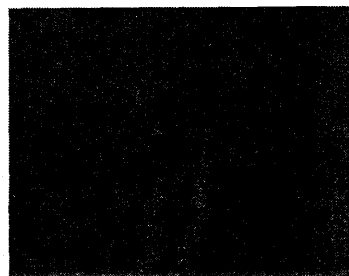
3-3-2-2 断面層の解析

腐食試験片の断面を鏡面仕上げした後、塩化第2鉄溶液でエッチング、金蒸着を施し観察した。

その結果は写真8に示すとおり、粒界に(Cr, Fe)₂₃C₆の析出と粒界近傍のCr欠乏層により粒界が局部的に破壊され、硫化物による侵食を受けていることが判明した。



① BSE像 ×400



② SKα X線像 ×400

写真8 硫酸・硫酸銅腐食試験後の組成像
(SUS303、鋭敏化処理、断面観察)

3-4 硝酸・フッ化水素酸腐食試験について

3-4-1 腐食減量

前述したように、オーステナイト系ステンレス鋼は硝酸等の酸化性の環境下では良好な耐食性を示すとされているが、図6に示す過不働態領域においては酸化性の環境下でも粒界腐食が起る可能性があるとして報告されている。また、溶液中にフッ素のハロゲンイオンが存在するとき、図7に示す不働態領域内h点において孔食が発生すると予測される。

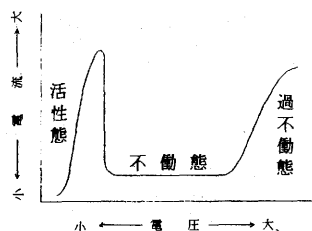
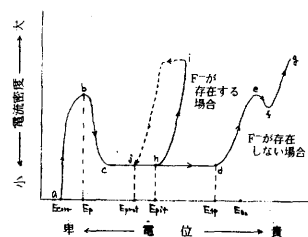


図6 ステンレス鋼における模式的アノード分極曲線



{ Ecorr: 自然電極電位 Ep: 不働態化電位
Eprot: 保護電位 Epi+: 孔食電位
Etp: 過不働態電位 EO₂: 酸素発生電位

図7 溶液中のF⁻イオン存在、不存在におけるステンレス鋼の分極曲線

このことを想定し、2-3-3に示す条件で試験したが、その結果は図8に示すように処理条件、材質の違いにかかわらず腐食された。

個々に比べてみると、無処理、固溶化は鋭敏化に対し腐食量は少なく優れた耐食性を示した。しかし、鋭敏化処理した303、304は無処理、固溶化したそれに比較して、約4倍の腐食量を示し、フッ素のハロゲンイオンが存在する環境下では大巾に腐食が進行することを証明した。

しかし、304Lは低炭素のため(Cr/Fe)₂₃C₆の析出、Cr欠乏帯における粒界腐食は起らず、無処理・固溶化のそれと同程度の耐食性を示した。

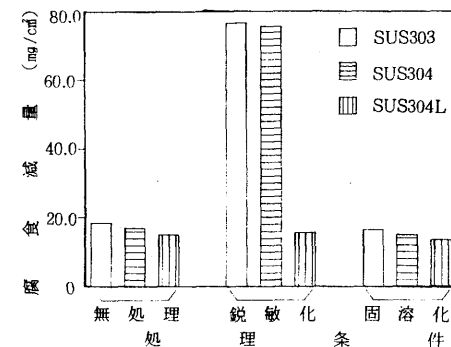


図8 硝酸・フッ化水素酸腐食試験における処理条件と腐食減量の関係

3-4-2 EPMAによる鋭敏化処理SUS303の断面層の解析

3-3-2-2と同様の前処理を行い、断面のBSE像によるEPMA観察をした。その結果を写真9・10に示す。



① BSE像 ×400

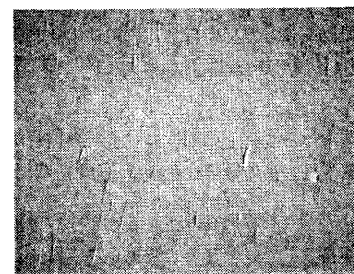


線分析箇所

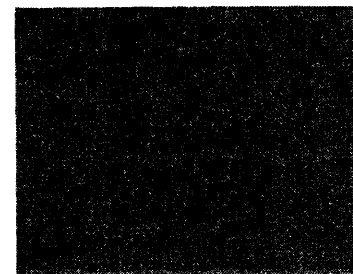
② BSE像 ×400

+ CKαの線分析

写真9 硝酸・フッ化水素酸腐食試験後の組成像
(SUS303、鋭敏化処理、断面観察)

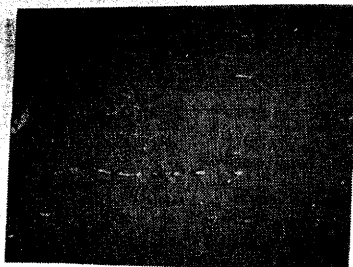


① BSE像 ×400



② CKα X線像 ×400

写真10 硝酸・フッ化水素酸腐食試験後の組成像
(SUS303、無処理、断面観察)



① BSE像 ×400



② CKα X線像 ×400

写真11 硝酸・フッ化水素酸腐食試験後の組成像
(SUS303、固溶化処理、断面観察)

炭化物析出層が選択的に腐食されていることがCKαの線分析によって判った。また、写真9-①の結晶粒界・粒間における孔食は前述したF⁻等のハロゲンの影響によるものであると推測される。

一方、無処理303、固溶化303は写真から明らかなとおり、炭化物析出層がなく、粒界腐食は起こしていないが、F⁻によるわずかな孔食が見られた。

4. ま と め

以上の実験結果を要約すると次のとおりである。

(1) Cass試験における腐食順位は次のとおりであった。

(大) SUS303 > SUS304 > SUS304L (小)
(無処理の場合)

固溶化熱処理の場合は表面酸化スケールの影響で無処理、鋭敏化に比べ腐食量が増大し、わずかな孔食が発生した。

(2) 鋭敏化熱処理した場合の硫酸・硫酸銅腐食試験結果は粒界における(Cr Fe)₂₃C₆の析出と、それにとまうCr欠乏層の影響で腐食量が固溶化熱処理に比べ、約2倍となった。

また、結晶粒界での炭化物析出にとまうCr濃度の低下、および粒界部のSの集積による粒界腐食状況がEPMA観察によって明らかになった。

(3) 硝酸・フッ化水素酸腐食試験結果は無処理、固溶化熱処理の場合、鋭敏化に比べ優れた耐食性を示した。しかし、鋭敏化処理した303、304は無処理、固溶化熱処理に比べ約4倍の腐食量を示した。

上記の結果を総合的に判断すると、オーステナイト系ステンレス鋼における粒界腐食が起りやすい要因は含有(固溶)C量の相違による鋭敏化(感受性)後の粒界炭化物析出状況、およびCr欠乏層領域の差によるものと考えられる。

その対策としては、鋭敏化による炭化物析出を防止することが肝要である。そのためにはC量の含有をできるだけ低減することが望ましい。(含有C量の少ないSUS304Lは全ての腐食試験において、耐食性が良く、粒界腐食も起らなかった)

やむをえず、溶接補修等の鋭敏化が避けられないステンレス鋼種については析出炭化物の固溶化

熱処理が必要と考えられる。

終りに、今回の実験で得られた教訓は材料の良否、あるいは腐食等の破壊機構を解明する場合、材料のキャラクタリゼーションが必要であり、特にEPMAによる微小部領域の観察、分析(線・面分析状態等の分析)が不可欠であり、有効的な手段であることである。

5. 今後の検討課題

今回の実験から今後検討を加えなければならない点を以下に挙げる。

- ① 孔食におよぼす表面仕上げの影響
- ② EPMAによる腐食生成物の状態分析
- ③ EPMAによる相変態の定量
- ④ 分極曲線によるステンレス鋼の腐食挙動
- ⑤ 二相ステンレス鋼の検討

なお、研究に使用した「X線マイクロアナライザ」は日本自転車振興会の補助を受けたものであることを付記しておく。

(参 考 文 献)

- 1) 山 川 宏 二：腐食防食の基礎
- 2) 伊 藤 伍 郎：腐食科学と防食技術(コロナ社)
- 3) 日本鉄鋼協会：鋼の熱処理(丸善)
- 4) 日本金属学会：金属の化学的測定法
- 5) 内 山 郁：X線マイクロアナライザ(日刊工業新聞社)
- 6) 日本材料学会：腐食防食部門委員会資料 JUL. 9. 1973
(腐食研究と機器測定)
- 7) 島津製作所：島津科学機器ニュース VoL 22/No 6 表面分析特集号
- 8) 松川・西内：滋賀県立機械金属工業指導所研究報告(昭和56年度)
- 9) JISGO574-1970：ステンレス鋼の硝酸・フッ化水素酸腐食試験方法
- 10) JISGO575-1970：ステンレス鋼の硫酸・硫酸銅腐食試験方法

バルブ材料の低温強度に関する研究

一 球状黒鉛鑄鉄 (F C D50相当) における最適シャルピー衝撃試験方法について

技 師 酒 井 一 昭
主 査 中 山 勝 之

1. はじめに

当所では、水道用弁 (JIS B 2062, 2063) について、これまで凍結実験を実施し、破壊に至るまでのバルブ製品の変形現象を調べてきた。しかし、その製品を構成している材料自体の各種使用温度条件下 (特に低温域) での材質特性が明確化されていないため過酷な環境を想定した強度評価は困難なのが実状であった。低温貯槽用に使用される結晶構造が面心立方格子をもつステンレス鋼などは脆性破壊に対しての問題は少ないが、逆にあまり低温でもないのに、一率に低温用金属材料を使用することも不経済であり問題がある。1) 材料の要求される使用温度下での強度と必要十分な低温靱性を満足すればよいのである。このような考え方でバルブ主要材料の1つである球状黒鉛鑄鉄をみる時、低温用材としての一般的要求事項である使用温度における延性と衝撃値が適正に評価されることが必要である。JIS Z2242には金属材料衝撃試験方法が規定されているが、衝撃値の低い鑄鉄、ダイカスト用合金については詳しい試験方法についての適用がない。したがって、このような材料の低温衝撃特性を知ることは新材料の開発、衝撃試験法の評価という点から重要な意味を持つことになる。

本研究は、シャルピー衝撃試験機において球状黒鉛鑄鉄 (F C D50相当) の低温靱性と試験温度が常温 (20℃) から低温 (-20℃、-60℃) に移行しても、なおかつ安定性のある衝撃値を得る試験方法についてを考察したものである。

2. 衝撃特性 (衝撃値に影響する主因子) と強度評価の方針

2-1 試験片形状の影響

衝撃値は試験片の寸法・形状により変るが、試験片の長さおよび支持間隔を一定とすると、切欠底の丸み半径は小さいほど吸収エネルギーは減少し、試験片がほとんど変形を起さないで破断するような場合は他因子との関係が大きい。丸み半径にはあまり影響しない。また切欠の深さは深くなるほど衝撃値は小さくなる。これらの関係は、一般に次式で示される。

$$E = A (1 + Br) bh^n \quad (2 \cdot 1 \cdot 1)$$

r がほぼ一定の場合、

$$E = cbh^n \quad (2 \cdot 1 \cdot 2)$$

E : エネルギー kgf·m
b : 幅 mm
h : 切込み部の高さ mm
r : 切込み底の丸み半径 mm
A、B、n、c : 材料により定まる定数

焼戻し温度が低いか、焼なましした材料ではnの値は2より小さくなり、脆い材料では1に近づ

く。切込み深さは2 mm以上あれば、衝撃値にはほとんど影響しないなどの記述が文献に見られる。²⁾

以上のことから考えると、切込み部の高さ (ノッチ深さ)、試験片の幅、ノッチの形状が衝撃値を変化させる要因になる。

2-2 熱処理条件の違い

鑄鉄使用基準³⁾として靱性を必要とするものに球状黒鉛鑄鉄の焼なまし材が示されているように、鑄鉄品は必要に応じて焼なましその他の熱処理が施され使用される。球状黒鉛鑄鉄鑄物の熱処理は、必要な機械的性質を満足させるための重要な製造工程の一つになっている。鑄鉄の機械的性質は組織を構成する基地と遊離黒鉛によって支配され、遊離黒鉛の量と形状分布が、有効断面の減少と切欠作用による応力集中から材料を弱める原因と考えられている。しかし、球状黒鉛鑄鉄の場合、黒鉛が球状となっていることにより材料の脆弱性は減少し、その機械的性質は黒鉛以外の基地の性質に近づくものと考えられる。⁴⁾

したがって、強度を変化させるための熱処理は材料の主組織の変化と見なせよう。つまり、組織の状態がフェライト地、パーライト地、マルチンサイト地だという具合にである。

ここで、低温用材として期待される一性質 (衝撃値) について考えてみる。耐衝撃強さはその組織と成分によりかなり影響を受けることが知られている。化学成分に関しては近年コバルトを添加させるなどしての靱性向上の研究結果が報告されている。実験に用いた供試用材料は全て、成分、鑄造が同じロットのものから採り熱処理を施したので、衝撃値を変化させる組織はおおむね3つに分けて考えることができる。

2-3 試験温度の影響

衝撃値は試験温度によっても変り、特に低温域では材料が脆弱化の傾向を見せるためその値は大きく低下する。特にフェライト地の組織では常温から-60℃に温度が降下するに従い顕著に低下する。⁴⁾

2-4 強度評価の方針

2-1~2-3に示したように衝撃特性により、応力が高速で作用する時の材料の挙動を知ろうとする場合、衝撃値に影響する各要因への配慮と、試験温度を変え実験する時の温度変化の割合も同時に考慮する必要がある。

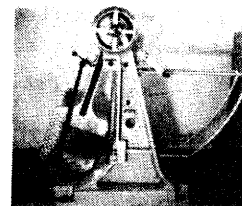
3. 実験計画

3-1 試験条件と加工条件の相違

実験計画に際して、シャルピー衝撃試験時の試験条件 (試験法) と加工条件を明確に区別して考える必要がある。今回、第1目的としている、より安定性のある衝撃値を得るための試験方法を見出す場合、扱うべき試験条件と加工条件とを分けて考えそれぞれの要因は何かをまず検討してみることにした。

試験機は写真3-1に示すひょう量30kgf-mのシャルピー衝撃試験機を用いることにし、主要因をハンマの持ち上げ角度とした。

また、試験片が取り出されてから衝撃までの時



間と取出器具も要因となった。ただし、試験時には冷却又は加熱用装置で試験片を設定温度に十分安定させなければならない。金属材料衝撃試験方法⁶⁾には、試験温度についての規定があるため、衝撃までの時間と取出器具により衝撃破断瞬時に実際上期待される試験片の温度は、設定試験温度と食い違ふと予測できるため、試験片の温度変化に影響するものを要因として上げた。材料の検査に試験温度や試験片の寸法形状（切欠形状）などが指定されることからこれらも要因となる。その他に化学成分、熱処理、試験機の違いなど多くの要因があるが、本実験で対象としている材料および試験機は限定されているので、これらのその他の要因は今回の研究とは別問題として取り上げないことにした。

ここで、試験条件の要因と加工条件のそれとを分類すれば、(1)試験条件…ハンマの持ち上げ角度、ノッチ形状、ノッチ深さ、試験片の幅、庫内取出から試験までの時間、試料取出器具、試験温度 (2)加工条件…熱処理となる。試験温度と試験片の寸法形状は試験条件とは考えにくように思われ易いが、材料の検査時に指定される要因であることと、目的に合った試験法の組合せを知るために組入れた。

3-2 要因と水準の選定

3-2-1 特性値

解析の対象である目的特性はシャルピー衝撃値 ($\text{kgf}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$) で (3・2・1) 式により計算されるエネルギー E ($\text{kgf}\cdot\text{m}$) を切欠き部の原断面積 (cm^2) で除した値とした。⁶⁾

$$E = WR (\cos \beta - \cos \alpha) \quad (3 \cdot 2 \cdot 1)$$

ここに W :ハンマの重量 kgf

R :ハンマの回転軸中心から重心までの距離 m

α :ハンマの持ち上げ角度 deg

β :試験片破断後のハンマの振上がり角度 deg

3-2-2 各種試験方法の組合せ

試験温度に関する因子は実験試料の材料特性を、試験片の寸法・形状の因子はJIS Z2202の4号、5号衝撃試験片を基準として試料の加工手順をできるだけ配慮し、実験因子と水準を表3-2-2-1のように定めた。制御因子を実験計画法⁷⁾でいう直

交表 L_{18} の内側因子とし試験法の異なる実験番号 $\text{No. } 1 \sim \text{No. } 18$ の組合せを作った。

3-2-3 供試材と実験方法

寸法 $25\text{mm} \times 250\text{mm} \times 400\text{mm}$ の FCD 50 板 (铸造状態) に熱処理を施して表3-2-3-1に示す I、II、III の 3 種の供試材を作る。I ~ III の各々において3-2-2で決められた $\text{No. } 1 \sim \text{No. } 18$ の試験方法で繰返し3回として実験を実施した。

表3-2-2-1 実験因子と水準

因子の種類	要因と記号	水準	1	2	3
因子	ノッチ形状	A	U	V	—
	ハンマの持ち上げ角度 deg	B	100	120	140
	ノッチ深さ mm	C	0	2	4
	幅 mm	D	5	10	15
	庫内取出しから試験までの時間 sec	E	8	13	18
	試料取出具	F	金属	竹	ゴム
	試験温度	G	(常温) 20℃	(低温) -20℃	(低温) -60℃

表3-2-3-1 供試材の熱処理と主組織

供試材	I	II	III
主組織	フェライト	パーライト	マルテンサイト
熱処理条件	焼なまし、徐冷 (900℃で約2時間、 その後730℃で約4 時間保持、以降炉冷)	铸造状態	焼入れ、急冷 (930℃状態から油冷 600℃で約1時間保 持後空冷)

表3-2-3-2 供試材の化学成分 (%)

	供試材 (3種相当)	JIS参考値 1種~6種
C	3.08	2.5以上
Si	2.20	—
Mn	0.68	—
P	0.013	—
S	0.020	0.02以下
Ni	0.013	—
Cr	0.026	—
Mg	0.034	—
Cu	0.018	—

表3-2-3-3 供試材の機械的性質

	記号	引張試験			硬さ HB
		耐力 kgf/mm^2	引張強さ kgf/mm^2	伸び %	
供試材	FCD50 相当	39	56	6	217
JIS参考値 3種	FCD50	33以上	50以上	7以上	170~ 241

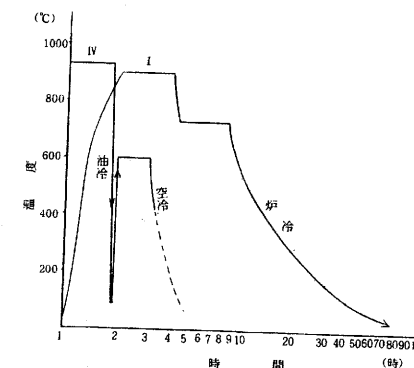


図3-2-3-1 熱処理条件

铸造状態での化学成分および機械的性質は表3-2-3-2、表3-2-3-3のとおりであるが、IIを铸造状態のままとし、I、IIは図3-2-3-1に示した熱処理を施

した供試材で、この熱処理によりI~IIIはロックウェル硬さHRCでI、II、III順に 72.0 ± 5.1 、 88.5 ± 5.5 、 107.0 ± 1.5 (符号±の数値は標準偏差を示す。) の硬度差をつけることができた。図3-2-3-2に試験片を示した。試験片の冷却は、温度範囲が $-75 \sim +100^\circ\text{C}$ である。タバイエスベック製「小型超低温恒温器 MC-71型」を使用した。

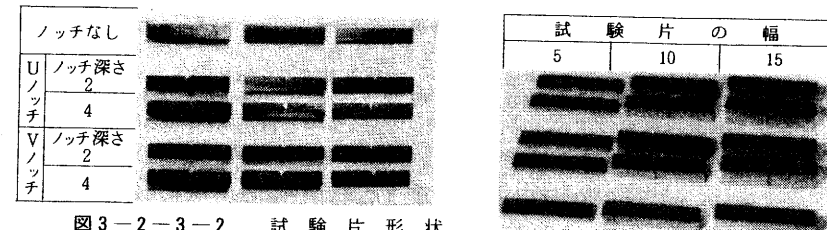


図3-2-3-2 試験片形状

4. 新しい特性値による実験結果の解析

4-1 衝撃値のSN比変換

この実験における衝撃値は、平均値が大きく、ばらつきは小さい方が望ましいので、データを一種の望大特性として考え、得られた3個の衝撃データを(4-1-1)式により変換した。8)

$$\eta = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum \left(\frac{1}{y_i} \right)^2 \right] \quad (4-1-1)$$

nはデータ数でy_iはデータであるから、(4-1-1)式より

$$\eta = -10 \log \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{y_1^2} + \frac{1}{y_2^2} + \frac{1}{y_3^2} \right) \right] \quad (4-1-2)$$

(4-1-2)式として計算できる。例えば、表4-1-1に示した供試材Iの実験結果から実験番号No.1のデータにより計算すると、(4-1-2)のデシベル値ηは、

$$\eta = -10 \log \left[\frac{1}{3} \times \left(\frac{1}{4.03^2} + \frac{1}{10.84^2} + \frac{1}{9.24^2} \right) \right] \\ = 15.64 \text{ dbとなる。}$$

他の実験番号についても、同様にしてデシベル値を求めた。

4-2 分散分析

表4-2-1は分散分析のために、主効果を求めるための補助表である。

表4-2-1 補助表(供試材I)

要 因	水 準			計
	1	2	3	
A 計	64.08	30.24	—	94.32
B 計	25.28	40.06	28.98	94.32
C 計	72.71	8.43	13.18	94.32
D 計	36.10	36.61	21.61	94.32
E 計	34.12	33.79	26.41	94.32
F 計	37.45	28.72	28.15	94.32
G 計	64.00	19.42	10.90	94.32

これから、各要因の変動を求める。

$$S_T = 15.64^2 + 13.98^2 + \dots + 0.82^2 + (-6.70)^2 - \frac{94.32^2}{18} = 966.56 \quad (f=17)$$

$$S_A = \frac{64.08^2 + 30.24^2}{9} - cF = 63.62 \quad (f=1)$$

$$S_B = \frac{25.28^2 + 40.06^2 + 28.98^2}{6} - cF = 19.72 \quad (f=2)$$

表4-1-1 供試材Iの実験データ

実験番号 No.	衝 撃 値 kgf·m/cm	η db
1	4.03, 10.84, 9.24	15.64
2	12.46, 11.15, 3.08	13.98
3	10.69, 1.49, 9.79	8.05
4	1.58, 1.50, 1.42	3.50
5	2.77, 2.11, 2.52	7.68
6	1.60, 1.31, 1.63	3.47
7	2.29, 1.97, 2.03	6.38
8	0.66, 0.96, 1.32	-1.20
9	1.86, 2.28, 2.37	6.58
10	10.82, 2.07, 1.23	5.21
11	1.72, 8.07, 10.78	9.18
12	12.32, 11.95, 9.05	20.65
13	0.70, 0.75, 1.08	-1.93
14	2.26, 1.74, 2.23	6.15
15	0.18, 1.01, 0.86	-10.44
16	2.49, 2.30, 2.19	7.30
17	1.00, 1.44, 1.00	0.82
18	0.47, 0.51, 0.42	-6.70
計		94.32

同様に以下の効果について求めた。

$$S_C = 427.68 \quad (f=2)$$

$$S_D = 24.18 \quad (f=2)$$

$$S_E = 6.33 \quad (f=2)$$

$$S_F = 9.06 \quad (f=2)$$

$$S_G = 271.09 \quad (f=2)$$

$$S_e = S_T - S_A - S_B - S_C - S_D - S_E - S_F - S_G = 144.88 \quad (f=4)$$

供試材II、IIIの実験データについてIと同様にSN比の変換とSN比を新しい特性値とした主効果の変動を求めると表4-2-2の分散分析表が得られた。この表で、●印の小さな要因はプールの誤差分散を求めた。またF表で有意な要因を整理し、効果の大きな要因を寄与率で示すことにより試験法検討の判断とした。なお、寄与率は(4-2-1)式により求めた。

$$P = \frac{S_n - \phi_n V_e}{S_T} \times 100 \quad (4-2-1)$$

ここで P : 寄与率

S_n : 要因の変動

φ_n : 要因の自由度

V_e : 誤差分散

S_T : 総変動

表4-2-2 SN比を新しい特性値としたANOVA

供 試 材	自 由 度	I				II				III			
		S	V	F ₀	ρ(%)	S	V	F ₀	ρ(%)	S	V	F ₀	ρ(%)
ノッチ A	1	19.72	●9.86	—	—	9.10	●4.55	—	—	18.78	9.39	2.29	3.26
持上げ角 B	2	63.62	63.62	3.74	4.82	12.09	12.09	2.18	0.90	9.17	9.17	2.24	1.56
深 さ C	2	427.68	213.84	12.57	40.73	453.77	226.89	40.95	60.77	247.16	123.58	30.14	73.68
巾 D	2	24.18	●12.09	—	—	26.82	13.41	2.42	2.16	6.66	●3.33	—	—
庫内からの取出時間 E	2	6.33	●3.17	—	—	7.35	●3.68	—	—	6.69	●3.34	—	—
取出器具 F	2	9.06	●4.53	—	—	1.33	●0.67	—	—	8.38	●4.19	—	—
試験温度 G	2	271.09	135.54	7.97	24.53	180.41	90.21	16.28	23.24	6.49	●3.24	—	—
誤 差 e	4	144.88	36.22			37.60	9.40			20.97	5.24		
●印プール e'		204.17	17.01		29.92	55.38	5.54		12.93	49.19	4.10		21.50
合 計 T	17	966.56			100.00	728.48			100.00	324.30			100.00

5. 最適水準の推定と低温脆性に対する検討

5-1 最適水準の推定

表4-2-2で有意となった要因についてその効果を推定した。F表で95%信頼限界を(5-1-1)で示すものとして、各要因の影響を調べたのが図5-1-1である。

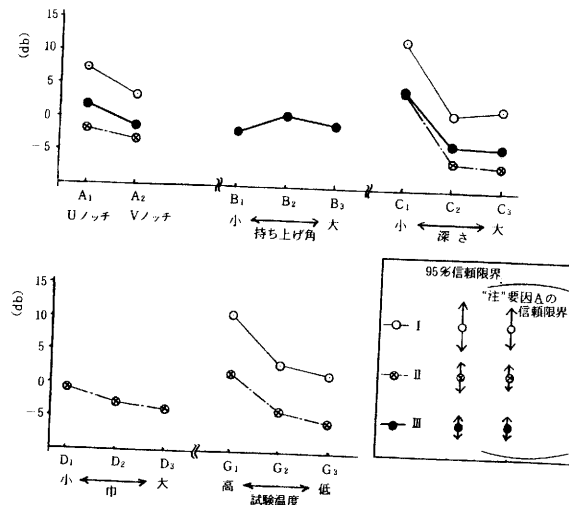


図5-1-1 効果とデジベル値

このことを供試材Ⅰについて主効果と最適条件を調べてみると主効果とその信頼限界を計算すれば、

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{array}{l} A_1 = 7.12 \pm 3.20 \\ A_2 = 3.36 \quad " \\ C_1 = 12.12 \pm 3.92 \\ C_2 = 1.40 \quad " \\ C_3 = 2.20 \quad " \\ G_1 = 10.67 \quad " \\ G_2 = 3.24 \quad " \\ G_3 = 1.82 \quad " \end{array} \right. \quad \pm \sqrt{F \times V_e \times \left(\frac{1}{n_e} \right)} \quad (5-1-1) \\
 & \text{ただし、} \quad \frac{1}{n_e} = \frac{\text{主効果自由度} + \text{一般平均自由度}}{\text{全データ} - 1} \\
 & \left\{ \begin{array}{l} \text{例：要因Cの信頼限界} \\ \pm \sqrt{F \times V_e \times \left(\frac{1}{n_e} \right)} \\ = \pm 5.12 \times 17.01 \times \left(\frac{2+1}{17} \right) \\ = \pm 3.92 \text{ db} \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

となり、最適条件は $A_1 C_1 G_1$ の組合せが考えられる。

また、この組合せによるSN比の推定値は、要因の平均値を用いれば、

$$\begin{aligned}
 & (A-1) + (C-1) + (G-1) + 1 = A + C + G - 2 \text{ より} \\
 & \bar{\mu} = \bar{A}_1 + \bar{C}_1 + \bar{G}_1 - 3 \times m \quad (m = \text{総平均}) \\
 & = \frac{64.08}{9} + \frac{72.71}{6} + \frac{64}{6} - 2 \times \frac{94.32}{18} = 19.42 \text{ db が期待される。}
 \end{aligned}$$

$\bar{A}_1$ 、 $\bar{C}_1$ 、 $\bar{G}_1$ は各要因におけるSN比の高い水準の平均値を表している。 μ のSN比の95%信頼限界は、

$$\begin{aligned}
 & \pm \sqrt{F \times V_e \left(\frac{1}{n_e} + 1 \right)} \\
 & = \pm \sqrt{5.12 \times 17.01 \left(\frac{1+2+2}{17} + 1 \right)} \\
 & = \pm 10.62 \text{ db}
 \end{aligned}$$

であるから、供試材Ⅰの最適組合せによる試験では

$$\mu = 19.42 \pm 10.62 \text{ db}$$

という高いSN比が推定される。これは、表3-2-2-2の実験番号No.1~No.18で最も高いSN比20.65 dbを示している実験番号No.12と同程度に良い試験組合せと考えられる。供試材Ⅱ、Ⅲについても最適試験組合せとその組合せにより期待されるSN比の推定値は次のようになる。

供試材Ⅱの場合、

$$\begin{aligned}
 & \text{最適試験組合せ} \quad \underline{A_1 C_1 D_1 G_1} \\
 & \text{SN比の推定値} \quad 11.51 \pm 6.33 \text{ db}
 \end{aligned}$$

供試材Ⅲの場合、

$$\begin{aligned}
 & \text{最適試験組合せ} \quad \underline{A_1 B_2 C_1} \\
 & \text{SN比の推定値} \quad 6.65 \pm 5.21 \text{ db}
 \end{aligned}$$

ここに、Ⅰ~Ⅲの最適試験方法が決められたわけであるが、組合せた A_1 (ノッチ形状U)とC、(ノッチなし)が選定されたことはもともと材質的に大きなばらつきがあることによると推測できる。つまり、ばらつきの度合いが試験片にノッチをつけないことで衝撃破断時のノッチがある場合とは異なる試験片内の応力分布を与えるため、互いにばらつきが打消されるものと考えられる。この結果、SN比の大きな試験法の組合せとなって選定されたと思われる。

したがって、衝撃値が小さくばらつきの大きい材料はこうにして試験すれば安定性のあるデータが得られることを意味していると思われる。逆に、衝撃値が強く安定性のあるものは、さらにもう一度試験法の研究と確認を必要としていると考えられる。

5-2 低温脆性に対する検討

各種試験法の相違は望大特性値として計算したSN比の変動として図5-2-1で表わされる。図5-2-1で分るように供試材Ⅰ(実験番号No.11、12)とⅢ(No.2)のSN比の傾向を除いてⅠ~Ⅲは各実験に対して同様なSN比の変動傾向が見られる。このことは、Ⅰ~Ⅲの低温脆性を同時評価しようとする場合、同一試験でⅠ~Ⅲの衝撃値を比較することの妥当性を意味しているものと言えよう。ここで、5-1で得られた最適試験条件下で実験してⅠ~Ⅲを比較してみる必要も生じてくる。この時、Ⅰ~Ⅲ各供試材それぞれ最も高いSN比が期待できる試験法で実験し、それによって得られた衝撃特性値を比較するのが望ましい。しかし、今回のこの実験計画では試験温度を制御因子に選んでいるので、求められた最適試験条件で、完全な形で試験組合せによる低温脆性を知る事はできないため、試験温度要因Gを除いた数種の寄与率の高いⅠ~Ⅲに共通な組合せにより比較する事を試みた。表4-2-2から $A_1 C_1$ の組合せを選んで低温脆性について検討してみることが、要因 $A_1 C_1$ の寄与率の面からもⅠ~Ⅲに共通して言えることであり、S

N比も高いので意味があると考えられる。したがって、図5-2-2、図5-2-3を作成し、この図をもとに熱処理条件の違いによる低温脆性の相違に関する考察とした。

図5-2-2はA₁C₁の組合せによる試験温度と衝撃値の関係であるが、図ではデータ不足により特異的な衝撃値の影響が大きくなり、目的とする低温脆性を知る事ができない。そこで試験温度毎に整理して図5-2-3を得た。この図で分るように、Ⅲの現象が予想に反する以外は明らかに試験温度が20℃から-60℃に移行した場合、低温による脆性の影響も含めて衝撃値は低下傾向にある。-60℃での衝撃値は常温時に比べてⅠで約60%、Ⅱで約30%の低下である。しかし、正確には脆化現象の割合は、要因B（ハンマの持上げ角）、つまり試験時の衝撃力が違うため（衝撃力の変化が衝撃値に与える程度を定量的に評価できない以上）、低温脆性のみによる影響と考えることは危険である。特にⅢの場合、要因Bが有意となっているので、この要因が図の結果に関与していることも十分予想される。

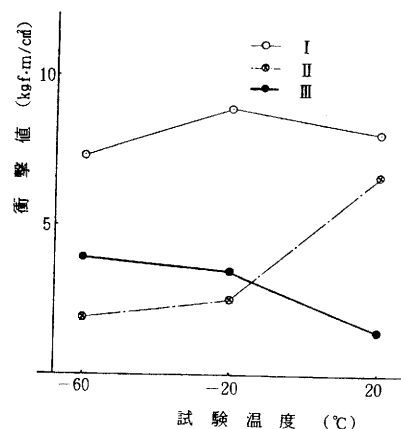


図5-2-2 A₁C₁の組合せでの衝撃値

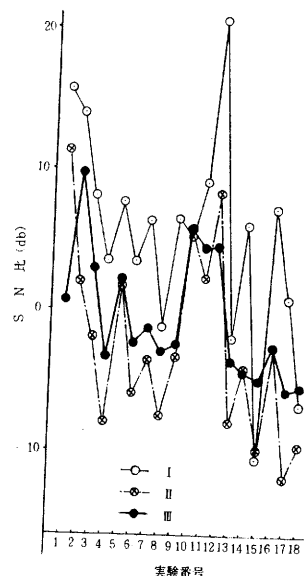


図5-2-1 実験番号とSN比

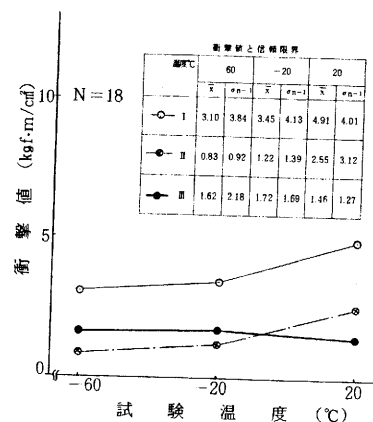


図5-2-3 試験温度と衝撃値

さて、ここでⅠ～Ⅲの衝撃値の違いを常温での試験データについて図から判断すると、焼なまし徐冷材のⅠと焼入れ急冷材のⅢの明確な衝撃値の違いが認められる。主組織がフェライトであるⅠ供試材の方がマルテンサイト組織のⅢより約3.4倍衝撃値が高い。また、パーライト基地組織

の場合はその中間的衝撃値が得られる事が分った。フェライト地の場合の方が他の場合より衝撃値が高く低温脆性の著しいことは多くの実験結果で示されているので、この点において本実験結果の解析でも一致した結果が得られた。

6. ま と め

球状黒鉛鋳鉄（FCD50相当）に適当な熱処理を施して得た基地組織が異なる3種の供試材、Ⅰ（フェライト）、Ⅱ（パーライト）、Ⅲ（マルテンサイト）について、常温から低温（-20℃、-60℃）にわたり、実験計画法の直交表L₁₈を使用して組合せた各種の試験方法で衝撃試験を行った。測定値として得られる衝撃値をデータとし、一種の望大特性によって算出されるSN比を新しい特性値にとり分散分析を行った結果、次のような目的に対する結論が見い出された。

(1) 最適試験方法について

分散分析で寄与率が有意となった要因について高いSN比が期待される試験方法の組合せを調べると、供試材Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの順にA₁C₁G₁、A₁C₁D₁G₁、A₁B₂C₁、でのSN比の推定値は95%信頼限界をとると19.42±10.62、11.51±6.33、6.65±5.21(db)の順となることが分った。したがって、これらの要因組合せでⅠ～Ⅲの各供試材に応じた最適試験法で衝撃試験を行った場合、本研究で実施した実験番号No.1～No.18のどの試験よりも高いSN比（大きい衝撃値）が得られると予測される。

(2) 低温脆性について

最適試験法が調べられるように実験計画で試験温度を制御因子にわりつけたため、詳細な低温脆性現象については今後の検討が必要となった。しかし、衝撃力（ハンマの持上げ角）の違いがⅠ～Ⅲの衝撃値に同程度に影響するものとすれば、フェライト基地のⅠの方が他のⅡ、Ⅲの組織に比べて低温脆性は顕著であると言え、既に知られている実験結果と一致していることが分る。また常温時の衝撃値は組織により大きく変り、特にⅠがⅢの約3.4倍を呈する事を知った。

以上、上記1)、2)のように化学成分は同じであるが熱処理条件が異なる場合の最適試験法を調べ、その結果を利用して低温脆性についても検討を行ってみた。しかし、試験温度の寄与率の大きさは材料の低温脆性のため予想していたことではあるが、試験片の形状（ノッチ深さの寄与率が高く、試験片の幅も供試材Ⅱでは有意となっている。）の影響が大きい事は試験をする時重要な問題となり、強度を比較する場合、特に注意が必要となる。このため、化学成分やその他の材料強度に影響する要因も条件に含めて本研究と同様な実験計画で試験法を検討してみることが課題となる。この試験法が定まり、加工方法の違いについて調べた後、始めて適切な低温脆性現象（温度変化が静的な場合、動的な場合など）が評価できると考えられる。また、試験片の衝撃破断面についての解析も必要と思われるので別の機会に検討したい。

終りに本研究を実施するに際して、実験計画の立案に適切なご指導とご助言を賜った工業技術院計量研究所・矢野宏計測機構課長ならびに技術的な指導と協力をいただいた指導所の水原所長と職員の皆様に厚くお礼申し上げます。

なお、研究に使用した「小型超低温恒温器」は日本自転車振興会の補助を受けたものであることを付記しておく。

〈参 考 文 献〉

- 1) 高 野 真 延：配管技術 Vol. 24. No11 (1982)
- 2) 日本材料学会編：金属材料強度試験便覧（義賢堂），（1977）
- 3) 千 々 岩 健 児：鑄造品の設計と材質（朝倉書店），（1965）
- 4) 日本金属学会：球状黒鉛鑄鉄の理論と実際（丸善），（1966）
- 5) 愛知工技センターニュース，第293号，（1983）
- 6) 日本工業規格，JIS Z 2242，JIS B 7722
- 7) 計量管理協会編：統計手法と計測上、下，（コロナ社），（1977）
- 8) 田 口 玄 一：標準化と品質管理 Vol. 36. No 1（1983）

マイコン制御による自動化に関する研究 （そ の 2）

主 査 樋 口 英 司
技 師 月 瀬 寛 二

1. 緒 言

地場産業のバルブ業界においてもNC工作機械の普及はいちじるしく、特に下請加工の小企業での導入がさわだっている。

この様な状況下で昨年度より実施した汎用旋盤のNC化をさらに飛躍させるために、昨年の結言にもふれた ①ワンボードマイコンへの組替え ②フィードバック制御による高精度化 ③省力化の推進、の3項の中からワンボードマイコンへの組替え・マイクロシーケンサの導入および省力化の推進を図る目的で改造・改良を行った。

対象加工物について、昨年はJIS Z 2201に規定されている8号試験片（8C）に限定して実施したが、今年は青銅鑄物や球状黒鉛鑄鉄品等に使用される4号試験片も加工できる併用策を最重点に実施した。

2. 制御装置の概要

2-1 旋盤の改造

基本仕様における変更は心押台のセンタ出し入りを油圧制御に、送りシリンダの位置制御センサとして4回路仕様のリミットスイッチを昨年の3個から5個に増設した。改造状況を写真2-1に示す。基本仕様を表2-1に、旋盤の座標系を図2-1-1、8号および4号試験片の寸法とセンサ位置の関係を図2-1-2に示す。

旋盤の基本構成および油圧回路を図2-1-3、図2-1-4に、タイムチャートを図2-1-5に示す。

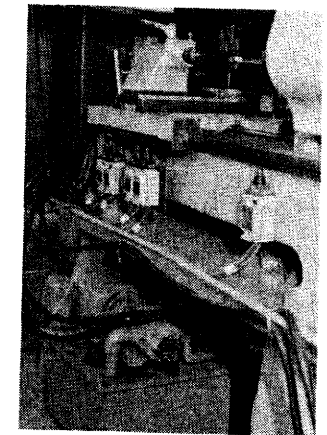


写真2-1 改造状況

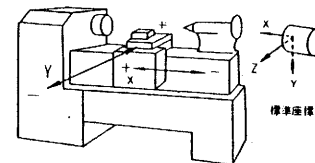


図2-1-1 旋盤の座標系

表2-1 基本仕様

項 目	仕 様	
	マイコン制御	油圧制御
制 御 軸	X（送り方向）Y（切込み方向）	長手方向送り、心押台送り
同時制御軸数	同 時 2 軸	
送り速度	X・Y軸 78 mm/min	4800 mm/min
切削送り速度	直線部 39 mm/min 曲線部 26 mm/min	260 mm/min
移動距離	X軸 70 mm Y軸 45 mm	250 mm

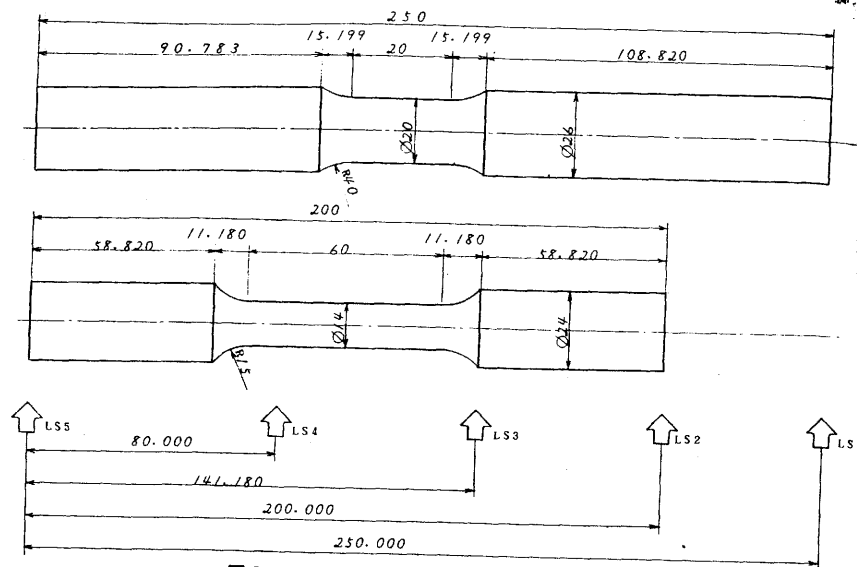


図 2-1-2 試験片の寸法とセンサ位置

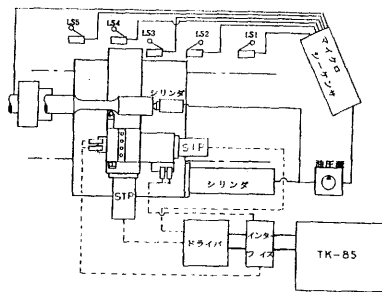


図 2-1-3 改造旋盤の基本構成

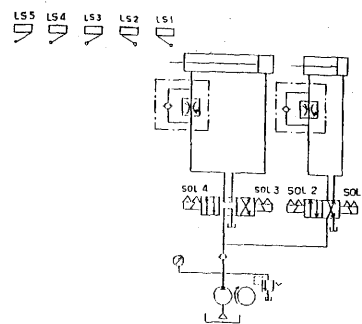
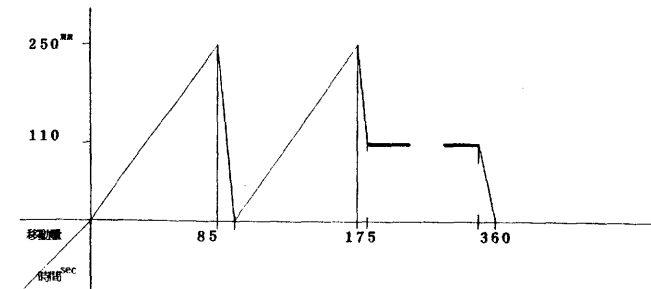
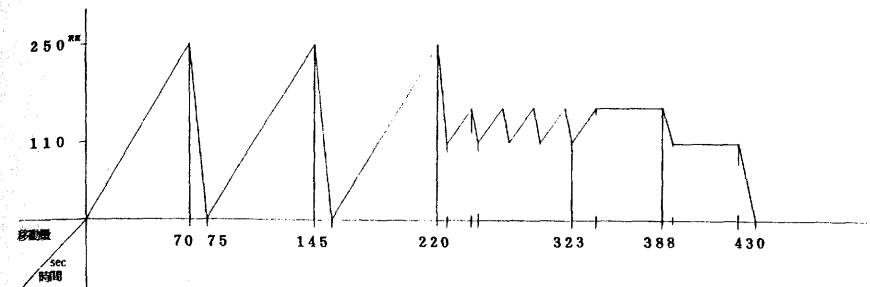


図 2-1-4 油圧回路



8 号試験片



4 号試験片

図 2-1-5 油圧制御タイムチャート

2-2 マイクロシーケンサ

プログラマブルコントローラ (PCと呼ぶ) と呼ばれてすでに久しいが、マイコンとの対話形式の制御を行う場合、特に電気制御回路にある程度の変更に即応できるだけの十分なフレキシビリティが求められる。

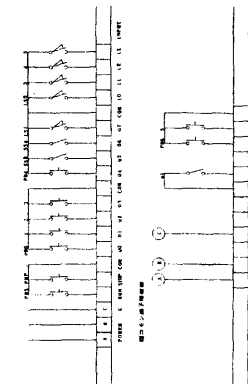


図 2-2-1 入力ユニットの接続

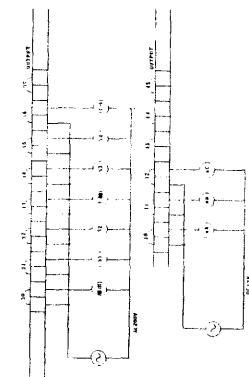


図 2-2-2 出力ユニットの接続

この様に自由度の高い電気制御回路となれば、リレーや無接点リレーのようなハードロジックで構成する制御回路では不可能である。そこで昨年のハードロジックからPCへの転換をメインテーマとして回路設計、仕様変更をやりやすくするために、最もポピュラなストアードプログラム方式の三菱電機製マイクロシーケンサF-20シリーズを使用した。

ストアード方式はデジコン(デジタルコンピュータ)と同様な構造を持ちRAMに書き込んだプログラムを頭から順番に読み出して、命令の解釈、実行を行なうもので、プログラムの最終ステップまでの実行が終了と直ちに先頭ステップに戻り、再び頭からプログラムの読み出しを行うという繰返し動作を行うもので、RAMに書いてあるプログラムを変更するだけで制御動作が変わることになり、変更がきわめて容易である。

使用したマイクロシーケンサの基本仕様を表2-2に、入出力ユニットの接続状況を図2-2-1および図2-2-2に示す。

表2-2 マイクロシーケンサの基本仕様

項 目	仕 様		備 考
	F-20形基本ユニット	F-10ER形増設ユニット	
電 源	入 力 電 圧	AC100~110V(85~110%) 50/60Hz	基本、増設各ユニットに電源表示付端子台構造
	消 費 電 力	基本ユニット 11VA以下 増設ユニット 8VA以下	
入 力	点 数	基本ユニット 12点+2点(運転停止用) 増設ユニット 4点(一括コモン)	端子台構造 一括コモン(コモン端子3点) フォトカプラ絶縁
	入 力 機 器 形 態	無電圧接点あるいはNPNトランジスタオープンコレクタ	
出 力	電 流	8mA/DC24V 7mA/DC20V	入力電源内蔵 端子台構造 カード交換は基本、増設共8点単位
	点 数	基本ユニット 8点 増設ユニット 6点(全点コモン分離)	
リレータイプ	電 流	2A/点/DC24V, AC100V, AC200V, cosφ=1	全点独立コモン 開路漏れ電流 2mA/AC2200V
	電 圧	2A/点/DC24V, AC100V, AC200V, cosφ=1	
タイマ	点 数	8点(基本ユニット内)	オンディレータイマ 設定値2桁、最単位0.1秒
	時 限	0.1~99秒	
カウンタ	点 数	8点(基本ユニット内)	リセット優先 計数値保持
	計 数 値	1~99カウント	
補助リレー	点 数	64点(基本ユニット内)	内16点はバッテリーにより停電保持可
	方 式	ストアードプログラム方式	
命 令	リレーシフト方式	(14種)	
演 算	メ モ リ	C-MOS RAM (内蔵) C-MOS RAM (内蔵) P-ROMカセット (別売)	基本ユニット内
	ステップ容量	320ステップ	
速 度	100μsec/ステップ(平均)		基本ユニット内
	CPUエラー表示		
プログラミング機器	F-20P形プログラミングパネル		RAMへの書き込み、オンラインモニタ付、アドオンタイプ
	F-20H形プログラムローダ(C,D,P)		
一 般 環 境	F-20MW形ROMライタ		RAM、ROM、CMT間の転送、比較、回路図作成
バ ッ テ リ	リチウム標準装置		基本ユニット内 放電寿命 7年
	瞬 停 対 策	20msec以下の瞬時停電に対して運転継続	
周 囲 温 度	0~55℃		端子一括/アース間
	周囲湿度 85%RH以下(結露しないこと)		
絶 縁 抵 抗	DC500V, 5MΩ以上		端子一括/アース間
	絶 縁 耐 圧	AC1500V, 1分間	
ノ イ ズ 耐 量	1000V, 1μsec		ノイズシミュレータによる

2-3 マイコン制御部

2-3-1 システム構成

図2-3-1は全体の旋盤制御システム構成である。昨年度は、制御用マイコンとしてパーソナルコンピュータMZ-2000を用いていたが、今年度は、NECのワンボード・マイコンTK-85に変更している。TK-85のI/Oポートとしてプログラマブル周辺インターフェイス8255を自作し、入力ポートであるポートA、ポートCはプルアップした。

写真2-3-1にマイコン制御部を示す。

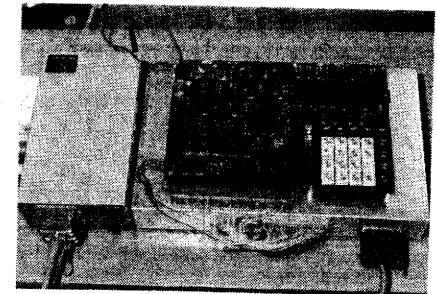


写真2-3-1 マイコン制御部

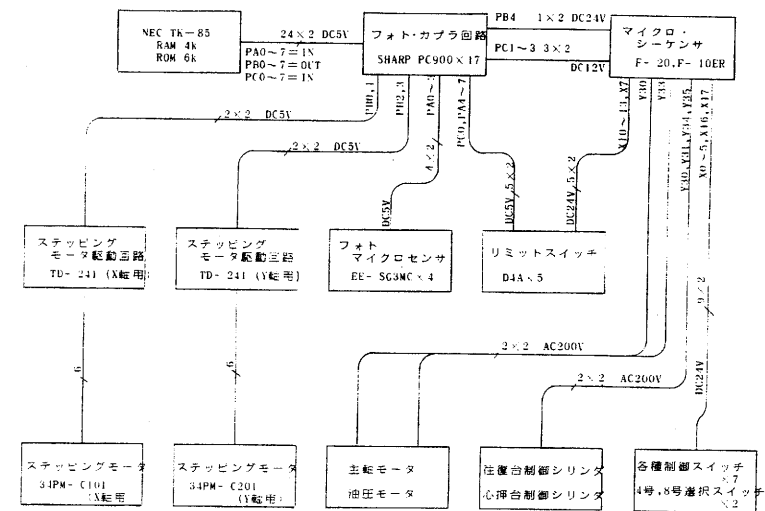


図2-3-1 旋盤制御システム構成

2-3-2 RAM回路の増設

TK-85は標準でRAMが1kしか付いておらず、しかも、モニタのスタック・ワーキングエリア等にも使われるので、実質ユーザがプログラムできるのは913バイトでしかない。デバッグなどはRAM上で行う必要があるため、プログラム容量等を考慮し、3kバイトのRAM増設を行った。TK-85カードエッジより出力されている74LS139のアドレス・デコード信号を利用し、RAM2114 6個により行った。アドレスは8400H~8FFFHである。

2-3-3 8255ポート構成

8255はモード0で使用し、ポートA、ポートCがINPUT、ポートBがOUTPUTとした。

PAポート (INPUT) PULL UP=LS ON~"L"

7	6	5	4	3	2	1	0
往復台 中間位置 LS4	往復台 中間位置 LS3	往復台 4号原点 LS2	往復台 8号原点 LS1	刃物台 Y方向 原点 LS3	刃物台 Y方向 前進端 LS4	刃物台 X方向 前進端 LS2	刃物台 X方向 原点 LS1

PBポート (OUTPUT) "L"出力

7	6	5	4	3	2	1	0
シーケンサ への信号	シーケンサ への信号	シーケンサ への信号	シーケンサ への信号	ステッピング モータ・Y軸 +方向	ステッピング モータ・Y軸 -方向	ステッピング モータ・X軸 +方向	ステッピング モータ・X軸 -方向

PCポート (INPUT) PULL UP=LS ON,シーケンサ信号ON~"L"

7	6	5	4	3	2	1	0
シーケンサ からの信号 C	シーケンサ からの信号 C	シーケンサ からの信号 C	シーケンサ からの信号 C	シーケンサ からの信号 B	シーケンサ からの信号 B	シーケンサ からの信号 A	往復台 前進端 LS5

図2-3-3 8255入力ポート接続配分

(コントロールワード=99H) 各ポートの接続配分を図2-3-3に示す。ポートAの0~3ビットは、刃物台の原点および移動限界位置を知るフォトマイクロセンサの入力信号で、“L”レベルでセンサONである。PA2とPA3の入力は、配線ミスから逆入力となってしまったが、ソフト上でビット操作を実施し相互の信号交換をした。ポートAの4~7ビットおよびポートCの0ビットは、往復台の移動停止位置を示す5個のリミットスイッチ入力で、“L”レベルでスイッチONである。このリミットスイッチは4回路仕様 (OMRON D4A) で、シーケンサへの入力と同時にON/OFFができる。今回のプログラムでは、往復台の全動作においてシーケンサとマイコンの同期が図れたので読み込みは行っていない。ポートCの1~3ビットはシーケンサからの信号で、この組合せは、

- (1) PB2, PB3 ON=START
- (2) PB1, PB2 ON=4号試験片加工
- (3) PB1, PB3 ON=8号試験片加工
- (4) PB1 ON=バイト切込みおよび往復台停止
- (5) PB1, PB2, PB3 ON=緊急停止

の5通りとした。

ポートBの0~3ビットは、ステッピングモータへのパルス信号出力である。また、ポートBの4ビットはシーケンサへの出力信号で、シーケンサからの信号に基づいたマイコンの処理が終了したことを伝える信号である。

2-3-4 メモリマップ

表2-3-4にTK-85システムメモリマップを示す。モニタのMASK ROM 2K, EPROM

6 K, RAM 4Kという構成である。制御プログラムは、1000H~17FFH番地にROM化し、ワーキングエリアとして、8C00H~8FFFH番地を割付けた。

表2-3-4 TK-85メモリマップ

アドレス	容量 (バイト)	ROM or RAM	備 考
FFFFH }	28k	---	未使用
9000H }			
8FFFH }	1k	RAM	増設RAM No3
8C00H }			制御プログラム・ワーキング
8BFFH }	1k	RAM	増設RAM No2
8800H }			デバッグ時などに使用
87FFH }	1k	RAM	増設RAM No1
8400H }			デバッグ時などに使用
83FFH }	55	RAM	モニタ・ワーキングエリア
83B1H }			
83C8H }	24	RAM	RSTジャンプテーブル
83B1H }			
83B0H }	32	RAM	モニタ・スタックエリア
8391H }			
8390H }	913	RAM	デバッグ時などに使用
8000H }			
7FFFH }	24k	---	未使用
2000H }			
1FFFH }	2k	EPROM	ユーザース・エリア (未使用)
1800H }			
17FFH }	2k	EPROM	制御プログラム
1000H }			円弧補間プログラム
0FFFH }	2k	EPROM	ユーザース・エリア (未使用)
0800H }			
07FFH }	2k	MASK ROM	TK-85 モニタプログラム
0000H }			

2. 雑音対策

昨年度の研究で旋盤主軸モータから考えられるノイズを拾いパソコンが誤動作したので、今年度新たに次の雑音対策を実施した。

- (1) 各信号ケーブルを、すべてシールドケーブル化した。シーケンサとの信号伝達はDC 24V、24Vで、電流も7mA~2A程度流れるのでシールドケーブルは用いていない。
- (2) 入出力信号は、負論理構成とした。
- (3) RAM基板、I/O基板、フォトカプラ基板等をアルミシャーシ内に納めた。(埃、切粉などから保護するためでもある)

3. ソフトウェア

3-1 シーケンサのソフトウェア

図3-1-1にシーケンサのコントロールフローを示す。

シーケンサの利点として、次の4点があげられるが、この中でも最大の利点は、

- (1) リレーやタイマ数をあまり制限することなく、複雑な制御回路でも構成が可能である
 - (2) カウンタやシフトレジスタが利用できる
 - (3) ハードロジックに比べ大幅に小形化できる
 - (4) キー操作により制御回路の変更ができる
- リレーやタイマ数があまり制限されないことや、キー操作によって制御回路の変更およびデバッグが簡略化される点であり、今回の改造においてもこれらの利点から最大の効果をあげることができた。

シーケンサのソフトウェアはカタログ手順にしたがって

次のとおり実施した。これらの手順の中で特に考慮しなければならない注意点を合せて列記する。

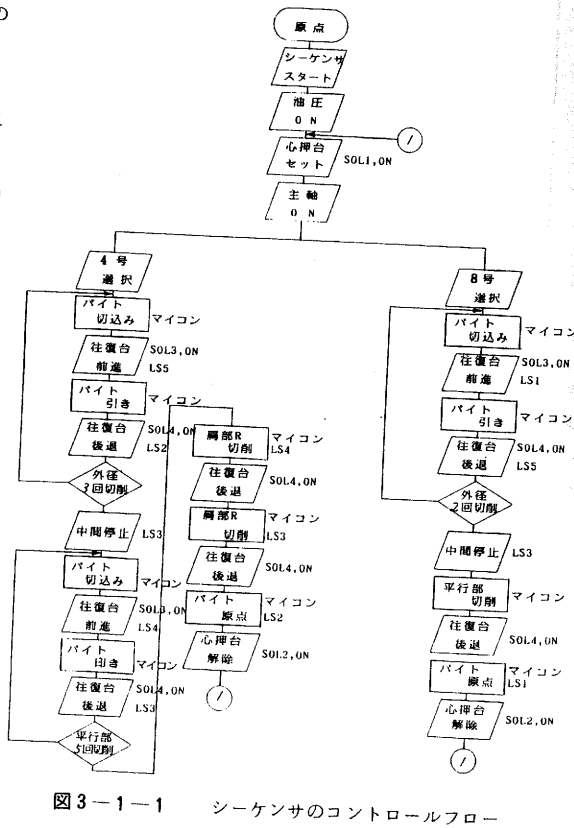


図3-1-1 シーケンサのコントロールフロー

3-1 入出力の割付け

- 入力信号
- リミットスイッチ 5個
 - セレクトスイッチ 1個(2接点)
 - 押釦スイッチ 7個
 - マイコンからの入力信号 1個

これら入出力の割付けを図3-1-2に、制御ボックスの全景を写真3-1-1に示す。

※注意点~使用するすべての入力信号接点はa接点(常開接点)を使用する。

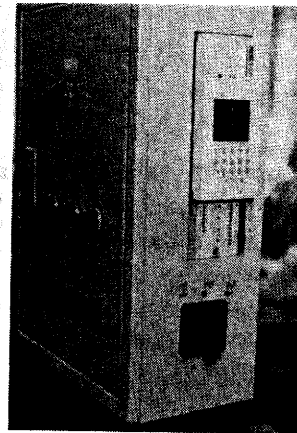


写真3-1-1 制御ボックス

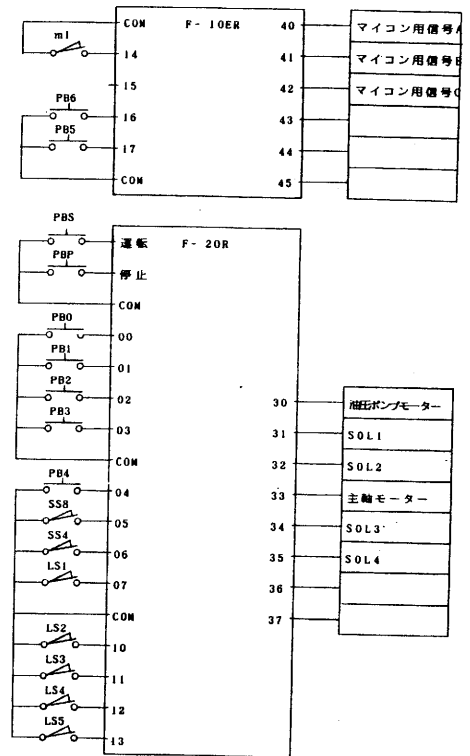


図3-1-2 入出力の割付け

3-1-2 シーケンス回路の設計

シーケンサのもつ機能を最大限に利用した回路設計が必要で、特にカウンタ・シフトレジスタの有効な利用が最大のポイントである。今回の回路設計においても、当初マイコンへの出力信号をタイマ接点を活用した回路を組んだところ、結果的には不十分な回路でステップ数が増加するにたがって誤動作を生じ、デバッグの段階でシフトレジスタの活用に変更した。これらのシフトレジスタ回路およびカウンタ回路の一部を図3-1-3、図3-1-4に示す。

※注意点~シーケンサの保有する数多くのリレーおよび補助リレーを使用して二重コイルの使用をなくす。二重コイルの使用を行うとコイル動作が不定となり誤動作を生じる。

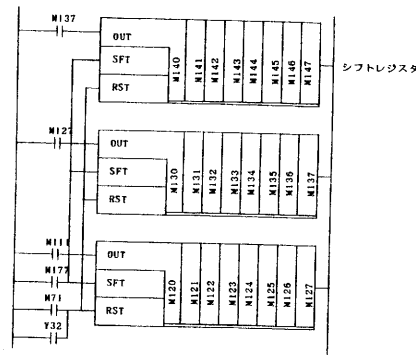


図 3-1-3 シフトレジスタ回路

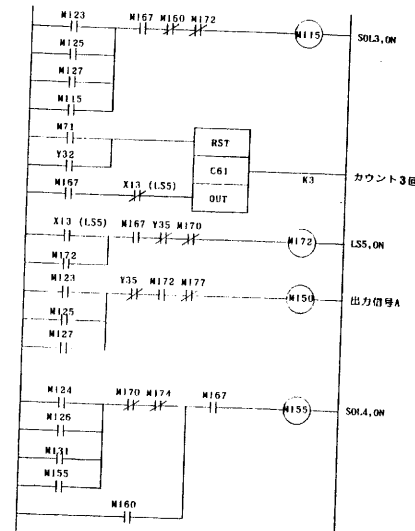


図 3-1-4 カウンタ回路

3-1-3 コーディングシートの作成

プログラミング時に便利なプログラム表として作成するが、プログラム命令を熟知すれば直接プログラムすることはたやすく、コーディングシートへの記入まちがいを防ぐうえからも有用である。

図 3-1-5 に回路とコーディングの一部を示す。

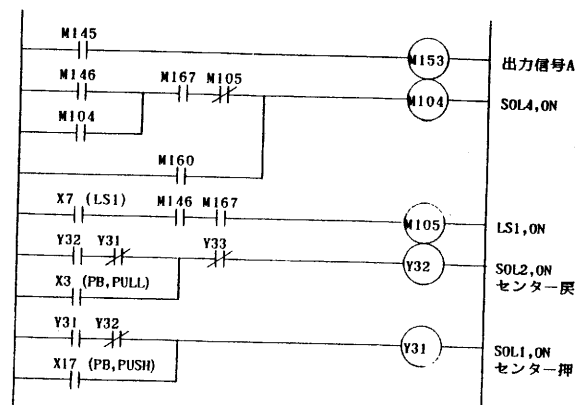


図 3-1-5 回路とコーディング

No.	命 令	要 素 番 号
000	LD	M145
001	OUT	M153
002	LD	M146
003	OR	M104
004	AND	M167
005	ANI	M105
006	OR	M160
007	OUT	M104
008	LD	X7
009	AND	M146
010	AND	M167
011	OUT	M105
012	LD	Y32
013	ANI	Y31
014	OR	X3
015	ANI	Y33
016	OUT	Y32
017	LD	Y31
018	ANI	Y32
019	OR	X17
020	OUT	Y31

3-1-4 モニタリングとデバッグ

プログラム書込み後、それぞれのステップ動作の変更・修正および確認を容易にするモニタ

機能を備えているが、これらは試運転後のデバッグに最大の効果をあげた。各動作段階毎に END 命令を入れ制御回路のチェックを行う上でハードロジックのように回路の結線変更をすることなく、命令の削除や挿入によって回路の作成や変更を繰返しながら目的にあった回路へのデバッグが短時間で実施できることは、回路設計者やオペレータにとって大へん便利で大巾な時間短縮と労力の低減から有効なシステムである。

完成時の全回路図を図 3-1-6 に、改造後の全景を写真 3-1-2 に示す。

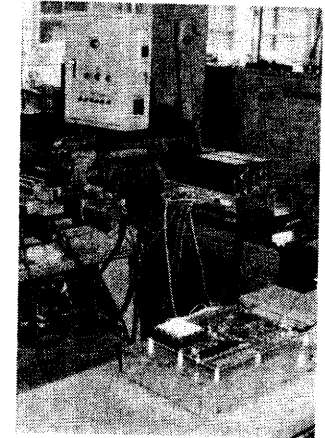


写真 3-1-2 改造後の全景

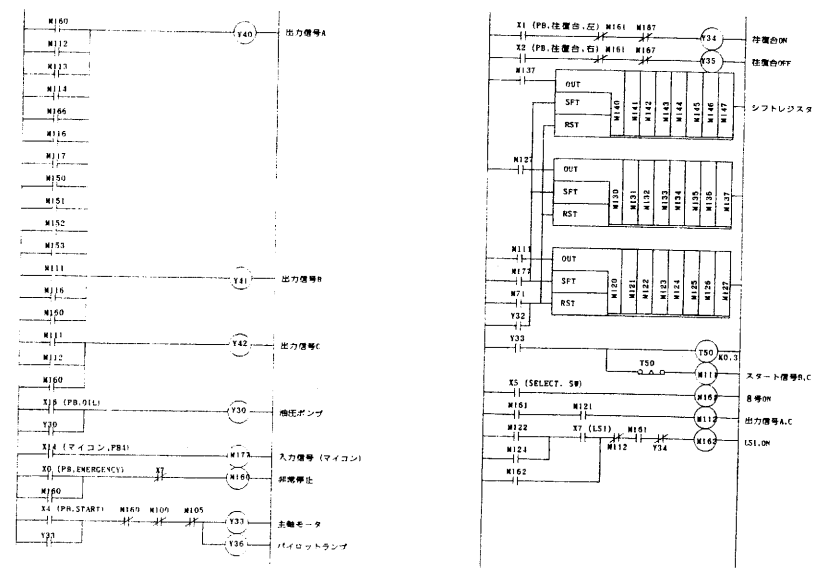
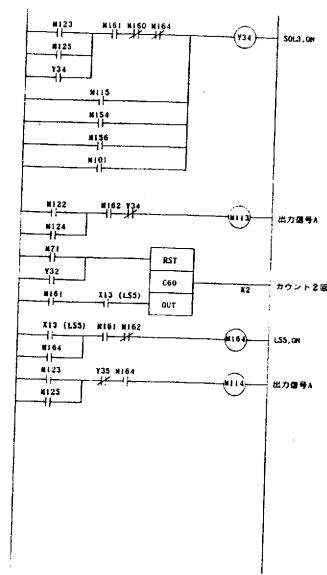
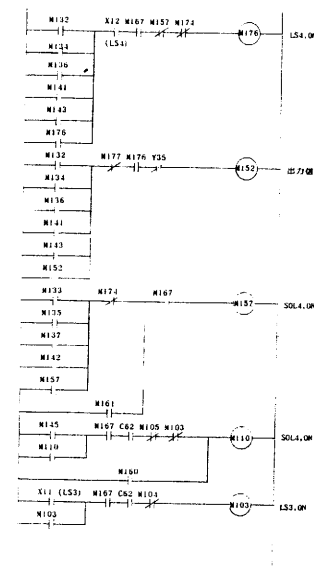
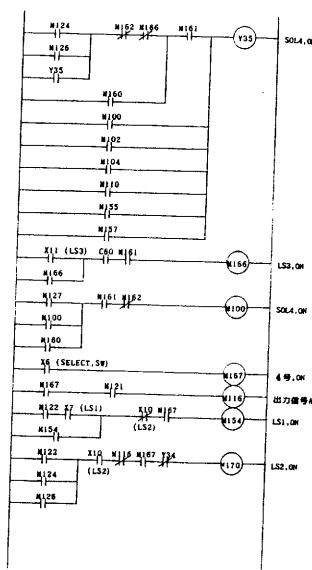


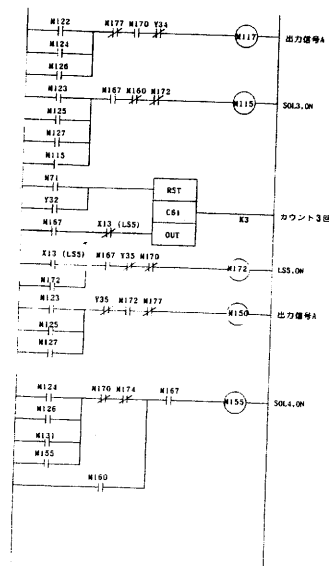
図 3-1-6 電気回路全図 (1)



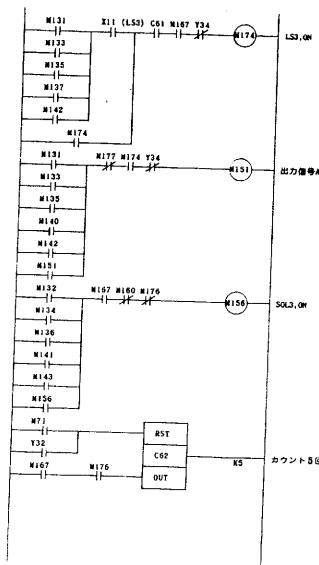
電気回路全図 (2)



電気回路全図 (4)



電気回路全図 (3)



3-2 マイコンのソフトウェア

3-2-1 フローチャート

プログラムは大きく分けて次の8ルーチンから成っている。

- (1) メインプログラム
- (2) バイト初期位置設定サブルーチン
- (3) マニュアル操作サブルーチン……TK-85のキー操作による刃物台の移動
- (4) R部切削サブルーチン……円弧補間データによるR部の切削
- (5) シーケンサとの信号伝達サブルーチン
- (6) ステッピングモータ駆動サブルーチン
- (7) バックラッシュ補正サブルーチン
- (8) 緊急時動作サブルーチン

図3-2-1に、フローチャートを示す。フローチャート入力信号中「マニュアル?」は、TK-85「WR/ENT」KEYによりマニュアル切換を行い、他の入力信号はすべてシーケンサからの信号パターン読み込みである。また、「終了信号」はシーケンサへの出力信号である。

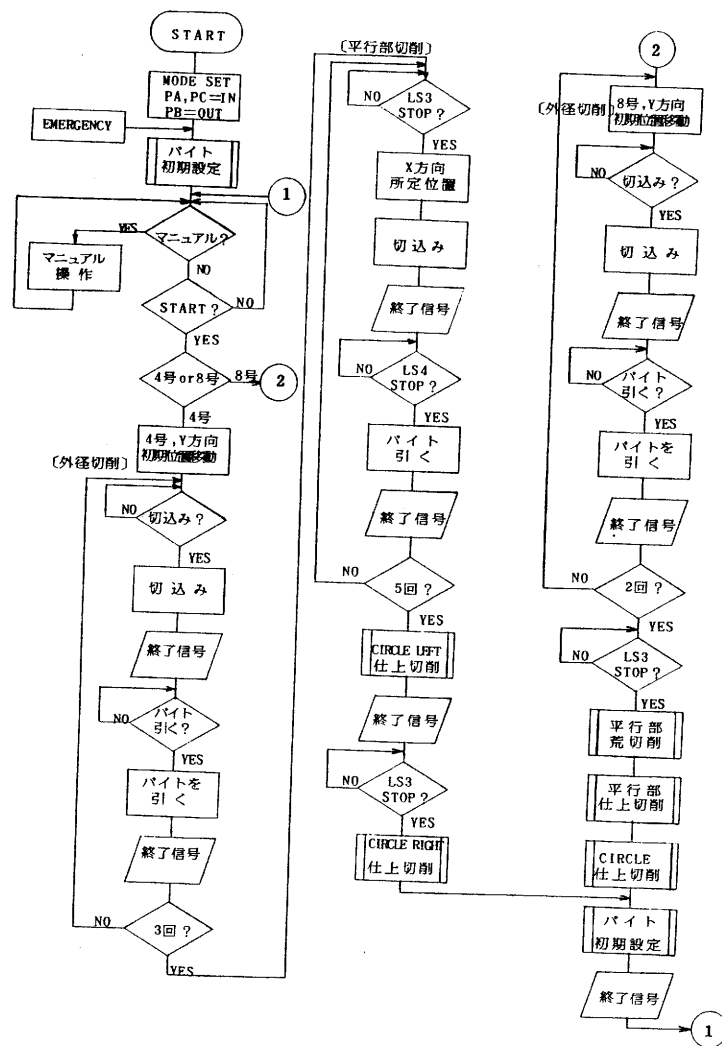


図3-2-1 マイコン・フローチャート

3-2-2 シーケンサとの信号伝達

シーケンサからの信号は2-3-2項で示した3ビットのリレー接点出力でフォトカブラを介してマイコンに入力した。マイコンでは、チャタリングを考慮した読み込みを行い所定の処理（ステッピングモータ駆動）を実施した後、シーケンサへポートB 4ビットから信号を約1.5秒間出力した。この信号はフォトカブラを介しマイクロ・リードリレー ON/OFF出力となる。シーケンサでは、このパルス立上がりを検知しシフトレジスタを行っている。

3-2-3 円弧補間

図3-2-3(A)のような円弧の方程式は、

$$X^2 + Y^2 = R^2$$

である。任意の点 $P_i(X_i, Y_i)$ とおくと判別式は次式となる。

$$D = X_i^2 + Y_i^2 - R^2$$

$D > 0$ のとき P_i は 円弧の外側

$D = 0$ のとき P_i は 円弧の線上

$D < 0$ のとき P_i は 円弧の内側

となる。

したがって、

$D \geq 0$ ならば X方向に1パルス

$D < 0$ ならば Y方向に1パルス

のようにパルスを発生させ円弧補間を行った。

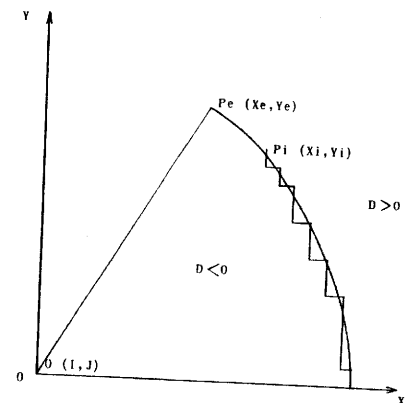


図3-2-3(A) 円弧補間

```

724:                                     :
725:                                     :
726:                                     :
727:                                     :
728:                                     :
729:                                     :
730:                                     :
731: 151B E5      RCIRC: PUSH      H
732: 151C 3E04    RCIRC3: MVI      A,04H      :4 PASS
733: 151E 32208C  STA      KPASS      :KPASS DATA 4PASS
734: 1521 1A      LDAX      D          :A reg = OUT OF PLUSE DATA
735: 1522 6F      MOV       L,A        :L reg
736: 1523 F6FC    RCIRC2: ORI      0FFH    :END ?
737: 1525 D6FF    SUI       0FFH
738: 1527 C22C15 JNZ      RCIRC4
739: 152A E1      POP       H
740: 152B C9      RET
741:                                     :
742: 152C 7D      RCIRC4: MOV       A,L
743: 152D F6FD    ORI      0FDH      :1111 11*1
744: 152F 07      RLC        :1111 1*11
745: 1530 07      RLC        :1111 *111
746: 1531 67      MOV       H,A      :H reg = Y PULSE DATA
747: 1532 7D      MOV       A,L      :A reg = OUT OF PULSE DA
748: 1533 F6FE    ORI      0FEH      :1111 11*1
749: 1535 07      RLC        :1111 1*1
750: 1536 A4      ANA       H        :1111 *1*1
751: 1537 0381    OUT
752: 1539 CD9A15  CALL      SDELAY
753: 153C CD3016  CALL      EMGCY      :EMERGENCY STOP ?
754: 153F 3EFF    MVI      A,0FFH
755: 1541 0381    OUT      81H
756: 1543 CD8215  CALL      LDELAY
757: 1546 3A208C  LDA      KPASS      :A reg =DATA COUNT
758: 1549 3D      DCR
759: 154A CA5715  JZ      RCIRC1      :4 PASS END ?
760:                                     :
761: 154D 32208C  STA      KPASS      :KPASS = DRAW DATA COUNT
762: 1550 7D      MOV       A,L      :NO => HIGH BIT DATA
763: 1551 0F      RRC
764: 1552 0F      RRC
765: 1553 6F      MOV       L,A
766: 1554 C32315 JMP       RCIRC2
767:                                     :
768: 1557 13      RCIRC1: INX      D      :4 PASS END -> NEXT DATA
769:                                     :
770: 1558 C31C15  JMP      RCIRC3      :DE reg ADDRESS + 1
771:                                     :

```

図3-2-3(C) R部右側切削プログラム

今回の研究では、円弧補間によるデータをあらかじめBASICにより図3-2-3(B)データのように得、機械語による制御プログラムでは、これをデータテーブル群として入力した。

円弧補間データは8ビットで4回分の補間から成っており、ビット操作により順次ドライバに出力した。対象ビットが“11”で補間終了である。図3-2-3(C)に、円弧補間データによるR部右側切削プログラムを示す。

3-2-4 バックラッシュ補正

X方向で約0.5mm、Y方向で約1.5mmのバックラッシュがある。X方向については、刃物台移動方向が変わる際計算上と現実とではバイト刃先に誤差が生じるので、サブルーチンによりこれを補正しバックラッシュの蓄積が無いようにした。Y方向については、常に1.5mm以上動作させ、バイト移動がゼロとなることを解消した。

3-2-5 緊急時動作

シーケンサからの緊急停止信号（ポートC、1～3ビットON）もしくは、刃物台のフォトマイクロセンサON（刃物台移動量オーバ）の際には刃物台が原点復帰とした。このルーチンを、ステッピングモータに1パルス出力する度にCALLして緊急時のチェックを行っている。

3-2-6 プログラムサイズ

ROM上で1000H番地から17FAH番地までの2kである。

4. 結果および考察

4-1 切削時間

- ・JIS 4号引張試験片 7分0秒
- ・JIS 8号(C)引張試験片 5分35秒

「倣い旋盤」では同様の切削加工に約10分要するので、3分間程度短縮できた。また8号試験片は、昨年度のパソコン——ワイヤロジックシーケンスによる切削時間が約6分2秒で、今年度若干短くなっている。これは主に油圧系とマイコンとの信号伝達方法の改善、ステッピングモータ動作順序の再検討によるものである。

円弧補間によるR部の切削では、昨年度パソコン（BASIC）による演算処理速度の関係から時間短縮が困難であった。今年度は機械語によるデータ化された円弧補間切削で、大巾な短縮を予定していた。ところがパルス巾を短くすると特にY軸のステッピングモータが脱調現象を生じ、結局若干の切削時間の短縮にしかならなかった。

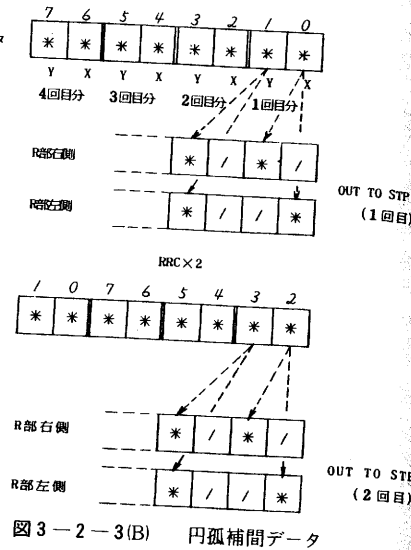


図3-2-3(B) 円弧補間データ

写真4-1に4号、8号引張試験片加工物を示す。

4-2 マイクロシーケンサの採用

ハード的な配線の手間が少なく、デバッグ時の配線変更も不必要でシーケンサのプログラム変更のみで能率的であった。ただメモリ容量が477ステップ（7進数）で、今回のシーケンサプログラムは最終的に460ステップ（7進数）と、一時はメモリ容量不足を感じた。

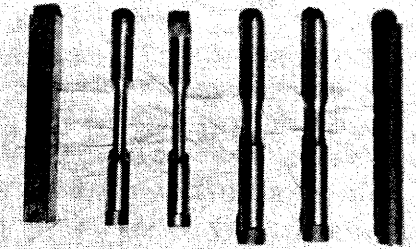


写真4-1 引張試験加工物

また、マイコンとの信号伝達では、マイコンからの信号のパルス立ち上がりを検知して作動し応答性（100μsec×305以下）が良いので無駄な時間が無くなった。

4-3 操作性

マイコンは手動操作時を除けば、すべてシーケンサからの信号のみにより動作するので、切削加工時操作盤のスイッチのみの操作となり単純化された。またマイコンのプログラムのROM化で、電源ON時の立ち上がり操作も簡単となった。

4-4 ノイズ

(1) 信号線のシールドケーブル化 (2) 負論理システム (3) アルミシャーンによる基板の遮閉 (4) ソフトによるチャタリング対策 (5) フォトカブラの採用 などにより現在のところ安定した動作を示している。

4-5 緊急時動作の問題点

緊急時「EMERGENCY」ボタンONにより、往復台は原位置へ戻り主軸が停止し、マイコンへも信号が出力される。マイコンでは、ステッピングモータの原点復帰停止をし、次の信号待ちとなる。

ところが現実の切削加工では次の2点の問題が生じる。

- (1) ステッピングモータ動作中のみしか緊急時動作信号の読み込み判断を実施していないので、停止中では、マイコンは何ら反応を示さない。
- (2) ステッピングモータ動作中に押されても、往復台復帰（油圧）が速く、ステッピングモータ原点復帰が遅れてしまう。結果として、試料もしくは心押台にバイトが接触することがある。

この点について次年度改良を試みたいが対策として、

- (1) 緊急時動作の割込み処理の活用
- (2) 油圧系の緊急時動作の変更

などが考えられる。

5. 結 言

本年度の目的は全て達成でき、次のような成果が得られた。

- (1) 所内においても、4号、8号引張試験片の加工が可能となり依頼試験等にも活用可能と

なった。

- (2) マイクロシーケンサ制御技術の修得
- (3) マイコンによるステッピングモータ制御技術の確立
- (4) シーケンサとマイコンの同期制御技術の確立
- (5) 制御プログラムの蓄積

プログラムは、パソコンに登録されているので、中小企業の要望によりプログラムを供給できる。
最後に、本研究の遂行にあたりご指導と、ご協力を賜りました先進公設試験研究機関の関係各位に厚くお礼申し上げます。

〈参 考 文 献〉

- (1) JIS Z 2201 金属材料引張試験片
- (2) JIS G 5501 ねずみ鋳鉄品
- (3) JIS G 5502 球状黒鉛鋳鉄品
- (4) 米沢工業高等学校機械科職員グループ, 応用機械工学, 24-7 (1983), 112.
- (5) 曾我武宏, 応用機械工学, 24-9 (1983), 74.
- (6) 8080/8085 アセンブリ言語プログラミングマニュアル, インテルジャパン.
- (7) '82三菱半導体 マイクロコンピュータ関連LSI編, 誠文堂新光社.
- (8) IC規格表'83, CQ出版社.

金属の摺合せ摩耗に関する研究

(ステンレス鋼の微速領域における凝着性)

主 査 中 山 勝 之
技 師 酒 井 一 昭

1. は じ め に

金属間摺動部分の摩耗現象は、材質、使用条件、環境因子等によって大きく左右されるが、現実には、いかに当初の健全な状態を持続させるかに努力が払われている。しかし、要因が複雑であるため、その対策も万全を期し難く、その都度、妥当と思われる方法で処理されている。

摩耗試験機や試験法にしても、数十種類のものが発表されており、それぞれ独自に研究されているが、相互に比較できない弱点を持っている。すなわち、摩耗現象というものは画一的に評価することが困難であるばかりでなく、条件が違えば全く別次元の特性を示すものといえるからである。このことから実態に近い強制試験法を模索しながら、実態との対応付けを図る必要が生じてくる。

本報告は以上の理由から、比較的低速度において摺動するステンレス鋼の摩耗特性の評価を検討したものである。

2. ステンレス鋼の凝着性と摩耗傾向について

金属摺動部の組合せの原則は、凝着（かじり、焼付き）を起こさないためにも異種金属が適当であるが、構造物に熱変動がともなう時など条件的にどうしても異種金属が使えない場合もあり、その時は止むを得ず同種金属同士の組合せ、いわゆるともがねが用いられている。

従来からの研究では、ステンレス鋼の凝着性と試験片硬さの関係等については、熱処理条件を含めてある程度把握することができた。すなわち、凝着と「硬さの差の方向性」の関係も本研究が明らかにしたものである。しかし、全体として流れはつかめたものの要因の絡み等の関係から、一条件で適切であっても他の条件が入ってくると相反した結果となることもしばしばであった。

凝着性と摩耗量との関係も比較的不是なことは確認できたが定量的な相互の関係は明確なものとはいえなかった。

3. 試験片による摩耗量の相違

熱処理によって硬さに差をつけたSUS420J2を用いて摩耗量を調べた。詳しい実験方法は昨年度の研究報告で示したので省くが、要は摺動子と固定子を一对として、圧着荷重毎の摺動子摩耗量、固定子摩耗量およびその両者を加えた総摩耗量を測定した。この実験は凝着荷重を求めた時に付随して行ったものである。圧着荷重速度の異なる4種類の方法で凝着が生じた時点から継続して所定の荷重Wに増加、以後30秒間負荷した結果を用いている。したがって、凝着性の難易により条件が変わることになり、時間的な誤差を含んでいる。

摩耗量のような特性値は少ない程良いといえるが、このようなものを望小特性といい次式によりSN比に変換する。

$$\eta = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum (Y_i)^2 \right] \quad (\text{db})$$

$$= -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum (Y_i)^2 \right] \quad (\text{db})$$

SN比に変換する理由は、相対的な比較が容易にまとめられ、平均値とばらつきの大きさを同時に評価できるためである。すなわち、SN比は実験計測誤差の誤差分散の逆数であり、そのデシベル値を大きくする組合せが、結局、誤差分散を小さくする適当なものといえるからである。

表1に試験条件を、表2に一定荷重W₃の場合のデータ例を示した。表2は荷重W₃における摺動子摩耗量であるが、この実験では、このような表が全部で12枚得られた。

表 1 試 験 条 件

	1	2	3	4
摺動子硬さ R' HRC	9.96(0.64)	24.13(0.66)	36.93(0.68)	—
固定子硬さ S HRC	8.35(0.73)	27.19(0.66)	34.77(0.71)	—
圧着 荷重 W Kgf	17.68	42.43	63.42	73.38
摺動速度 V mm/sec	110			
試験片材質	SUS420J2			

表 2 W₃における摺動子摩耗データ (mg)

摺動子 固定子	R ₁ (軟)	R ₂ (中)	R ₃ (硬)
S ₁ (軟)	469, 546, 602	209, 271, 309	49, 65, 77
S ₂ (中)	564, 561, 540	493, 315, 492	77, 68, 77
S ₃ (硬)	491, 483, 485	401, 460, 459	87, 71, 96

R₁ S₁ について計算すると、

$$\eta = -10 \log \left[\frac{1}{3} (Y_1^2 + Y_2^2 + Y_3^2) \right]$$

$$= -10 \log \left[\frac{1}{3} \times (469^2 + 546^2 + 602^2) \right]$$

=54.68 (db) となる。

以下同様にして各荷重毎に、3種類の摩耗量データからSN比に変換したデシベル値が求められた。

荷重条件毎にそれぞれのSN比を分散分析して、寄与率を求めたのが表3である。この表から全体的に荷重条件にかかわらず、摩耗特性は摺動子硬さの影響を強く受けていることが分る。しかし、細かく見ると摺動子硬さは摺動子摩耗量、固定子硬さは固定子摩耗量に寄与しており、その量には明らかな差が認められる。荷重についてはW₁が総じて寄与率が低く、

表 3 SN比の寄与率 (%)

		(摺)摩耗量	(固)摩耗量	総摩耗量
(摺・硬)	W ₁	43.1	23.2	32.5
	W ₂	98.1	56.9	92.8
	W ₃	94.8	62.0	98.6
	W ₄	95.2	58.1	92.0
(固・硬)	W ₁	—	—	—
	W ₂	—	19.8	3.4
	W ₃	1.5	11.6	—
	W ₄	—	13.9	2.2

不安定な結果を示している。

寄与率が有意とみなされたSN比の水準の平均値を図1に示した。この図からもW₁については95%信頼限界の幅も大きく、あまり安定的でないことが分る。摺動子摩耗は、その硬さが硬くなる程少なくなる。すなわち、耐摩耗性は良好という結果が得られた。一方、固定子のグラフにおいても同じ傾向を示すが信頼限界幅は大きくなっている。

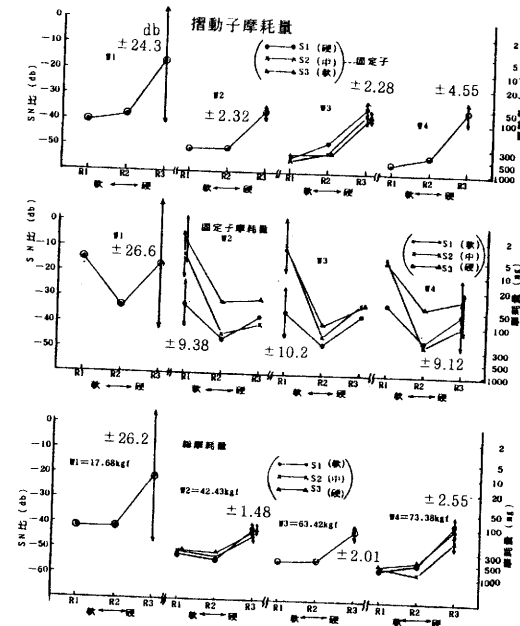


図 1 摩耗量を特性値としたSN比グラフ

4. 摩耗の時間的傾向と単位摩耗量

当初、一定の圧着荷重値を与えておき、時間経過に伴う摩耗減量を調べた。試験開始時に27.2 kgfの圧着荷重を与え、そのまま試験機を駆動させ、試験片の損耗量（この場合は摺動子摩耗量+固定子摩耗量）を30秒毎に採取した。試験片はSUS420J2を用い、熱処理により表4のような硬さ水準を作った。

摺動子と固定子の組合せ毎に、単位時間当りの摩耗量を計測し、それを望小特性のSN比として計算した。図2に単位時間当りの摩耗曲線を示した。この図中、時間経過と共に単位摩耗量が少なくなっているが、これは試験片が損耗すると寸法が減じ、その分だけ圧着力が弱くなるためと思われる。また、摩耗の時間的経過に

表 4 試験片硬さ HRA(σ)

水準	1	2	3	4
硬さ				
摺動子 R'	47.12 (0.35)	59.45 (0.83)	65.30 (0.83)	72.64 (0.94)
固定子 S'	54.57 (0.59)	66.30 (0.77)	73.07 (0.64)	—

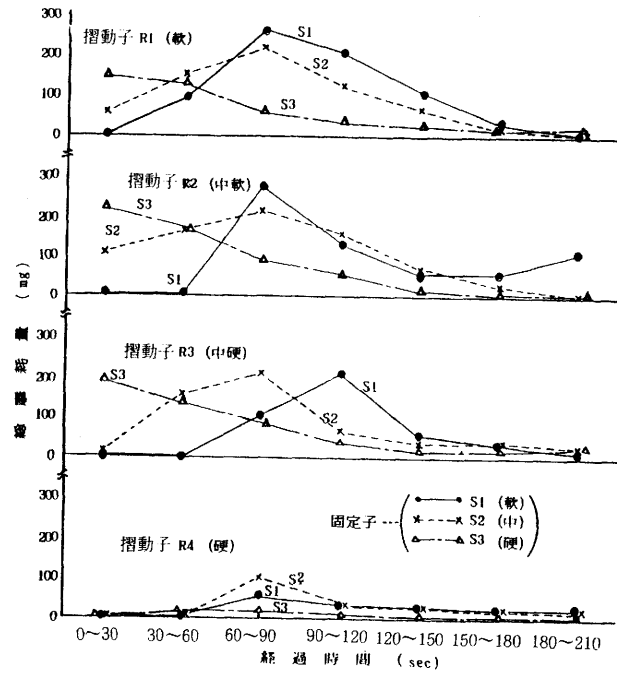


図 2 単位時間毎の総摩耗量

伴って、摩耗パターンが異っている。試験片硬さによってそのパターンが変わるが、摺動子硬さの最も強いR₄については摩耗量が少なくなっている。固定子硬さが硬いものについては初期摩耗が大きく、時間経過と共に次第にその量を減じていく。それに対し、固定子硬さの軟かいものは摩耗の最大値に時間的な遅れが生じている。図3にS/N比と等価平均の値を示した。

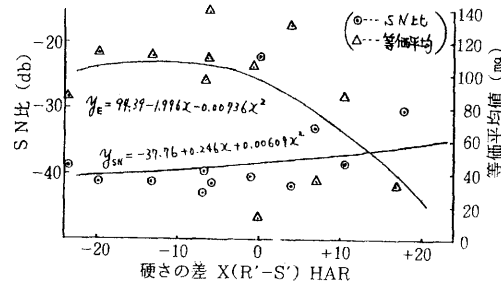


図 3 S/N比と等価平均値

$$S/N \text{ 比 } \eta = -10 \log \left\{ \frac{1}{n} (Y_1^2 + Y_2^2 + \dots + Y_n^2) \right\} \quad (\text{db})$$

$$\text{等価平均値 } E = \sqrt{\frac{1}{n} (Y_1^2 + Y_2^2 + \dots + Y_n^2)} \quad (\text{mg})$$

ここに、 η は0～210秒間に30秒毎に採取した単位摩耗量をデシベル値に変換したもので、この値が大きいく、耐摩耗性が良好といえる。一方、等価平均値というのは、実際のデータはいろいろとばらつきを見せるが、もし、同一の値をとるとしたらどれ位の値と等しいかを示すものである。図

3は試験片の硬さの差（摺動子硬さR'-固定子硬さS'）の順に配列し、S/N比と等価平均値を表わした。この関係を2次回帰曲線で示すと

$$Y_{SN} = -37.76 + 0.246X + 0.00609X^2$$

$$Y_E = 94.39 - 1.996X - 0.00736X^2 \quad \text{となる。}$$

〔ここに、 Y_{SN} はS/N比の、 Y_E は等価平均値の回帰式、 X は摺動子と固定子間の硬さの差を示している。〕

5. 総合的な摩耗特性評価について

前項までは、定荷重における摩耗減量を特性値として、各試験片毎の違い、時間的な摩耗傾向を検討したが、ここでは、圧着荷重増加方式により、凝着を生じた時の荷重値、凝着を生じるまでの時間、さらに凝着試験開始後2分間の総摩耗量の3つを特性値として取り上げた。この3つの特性値はいずれも同一試験条件から得た結果であるため、比較、検討する場合に好都合である。実験の因子と水準を表5に示した。ここで、凝着を発生させる信号因子に何を選ぶかが問題となったが、摺動子Aと固定子Bとの硬さの差によって凝着現象に差があることが、今までの実験結果から、あるいは経験的に知られている。したがって、AとBの硬さの差をMとし、Mと凝着する時の荷重Yの関係を求めたところ図4のような関係が得られた。種々の条件によって異なるが、一応MとYの関係は直線的効果が大いものと仮定して、真値不明の場合として計算した。

表 5 凝着摩耗試験と因子と水準

因子	水準	1	2	3
摺動子材質A		SUS304	SUS403	SUS420J2
固定子材質B		SUS304	SUS403	SUS242J2
固定子表面粗さ(R _{max})C		4～6μm	10～18μm	25～35μm
摺動子硬さ(HRA)D		42～48	58～63	63～70
固定子硬さ(HRA)E		52～53	59～63	62～70

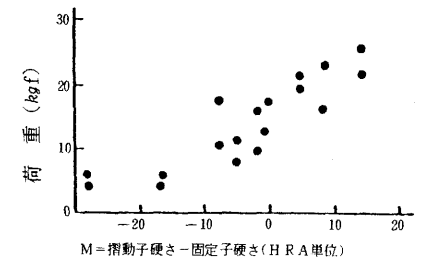


図 4 硬さの差と凝着荷重

6. 凝着荷重値に与える要因の効果

凝着現象は通常の状況で起ることは少なく、むしろ突発的な事象である。このため、事例としても数多くある訳ではなく、膨大な量の実態調査から抽出したわずかの資料を基に推定を加えて今回のような強制試験を実施、そのデータの処理から要因効果を模索する方法をとった。したがって、実験データも相当なばらつきがあり、一見しただけではその傾向も分りにくいものもあったが新しい手法の導入によってかなり絞り込むことができた。

(1) 荷重値を特性値としたS/N比データ

凝着荷重は、大きければ大きい程、好ましい特性といえるため、望大特性として解析を行った。

$$\eta = -10 \log \left\{ \frac{1}{n} \sum \left(\frac{1}{Y_i} \right)^2 \right\} \quad (\text{db})$$

制御因子の水準は表5のとおりであるが、それぞれ2回のくりかえしデータを求めたところ表6のようなデータが得られた。2個の特性値を Y_1 、 Y_2 としたときのS/N比を全データについて計

表 6 凝着荷重データの一部 (kgf)

固定子	摺動子	A ₁			A ₂			A ₃		
		D ₁	D ₂	D ₃	D ₁	D ₂	D ₃	D ₁	D ₂	D ₃
B ₁	C ₁	E ₁	9.8 7.4	13.9 13.1	13.1 11.5	10.6 13.9	17.2 16.4	18.8 20.6	15.6 13.9	11.5 10.5
		E ₂	13.9 13.1	7.4 6.6	11.5 9.0	8.3 12.3	16.4 15.6	18.8 21.3	12.3 11.5	9.0 8.3
		E ₃	7.4 9.0	8.3 5.7	11.5 11.5	12.3 11.5	15.6 12.3	21.3 17.2	4.9 9.0	8.3 9.0
	C ₂	E ₁	22.9 20.5	18.0 15.6	17.2 21.3	13.1 7.4	22.9 15.6	21.3 27.0	22.9 27.0	22.9 27.0
		E ₂	17.2 22.9	16.4 16.4	16.4 19.7	4.9 6.6	22.9 34.4	22.9 27.0	22.9 27.0	22.9 27.0
		E ₃	19.7 19.7	23.7 18.0	22.9 19.7	8.3 8.3	22.9 27.0	22.9 27.0	22.9 27.0	22.9 27.0
	C ₃	E ₁	10.6 9.0	4.4 4.9	4.4 4.9	4.4 4.9	4.4 4.9	4.4 4.9	4.4 4.9	4.4 4.9
		E ₂	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1
		E ₃	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1	11.1 11.1

算した。表6でA₂B₁C₁
D₃E₂の組合せなら

$$\eta = -10 \log \left[\frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{Y_1^2} + \frac{1}{Y_2^2} \right) \right]$$

$$= -10 \log \left[\frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{18.0^2} + \frac{1}{21.3^2} \right) \right]$$

$$= 25.78 \text{ (db) となる。}$$

このようにして全数S/N比に変換したデータが表7である。

そこで、S/N比の値を新しい特性値として各要因

A、B、C、D、Eの多元配置の分散分析を行ったが、その結果を表8に示した。この表の寄与率から効果の大きな要因についての

判断ができる。凝着荷重値を特性値とした場合の要因効果はかなり分散している

ことが分った。すなわち、摺動子材質と各試験片の硬さ、表面粗さに影響度が大きく、それらを含む交互作用の影響もある。ただ、固定子材質については効果が認められないことはこれまでの結果から予測され、その再現性が確かめられた。相対的な尺度であるS/N比等を比較する場合、従来の不変分散F₀の検定はあまり意味を持たないため、効果の大きさの判断は寄与率で行う。なお、寄与率

表 7 荷重をS/N比に変換したデータ (db)

固定子	摺動子	A ₁			A ₂			A ₃		
		D ₁	D ₂	D ₃	D ₁	D ₂	D ₃	D ₁	D ₂	D ₃
B ₁	C ₁	E ₁	18.4 22.5 18.1	22.5 16.8 16.4	21.7 20.0 21.9	21.5 19.6 21.4	24.4 24.0 22.7	25.8 25.7 25.5	23.3 21.4 15.6	20.8 19.4 20.5
		E ₂	26.6 25.7 25.8	24.4 24.2 26.1	25.5 25.0 26.4	19.1 14.9 18.9	25.2 28.6 29.6	27.5 29.0 26.6	18.1 23.0 21.9	23.2 26.4 30.3
		E ₃	19.7 22.1 18.2	13.3 16.7 16.2	13.7 10.7 8.5	26.2 19.5 16.0	24.2 19.1 20.8	22.1 24.0 18.9	22.7 21.4 17.8	32.5 20.8 20.2
	C ₂	E ₁	22.1 21.2 12.9	19.4 13.4 14.2	22.0 13.8 17.2	24.2 12.1 17.2	27.3 20.1 21.4	26.7 20.1 26.1	25.4 20.1 16.1	28.0 26.8 19.7
		E ₂	24.4 23.7 17.1	21.7 22.3 18.9	22.2 24.0 14.9	22.9 22.3 14.5	30.1 30.0 24.9	21.6 28.9 28.1	29.1 24.2 15.1	29.9 27.4 20.9
		E ₃	21.5 16.1 16.8	13.1 14.7 14.4	11.4 8.5 15.7	24.2 18.6 18.6	28.8 31.6 26.3	28.6 25.9 25.2	27.4 27.5 22.0	30.2 28.9 28.8
	C ₃	E ₁	15.4 18.8 18.9	15.6 18.9 20.8	23.3 21.4 20.7	18.6 11.7 14.9	23.3 15.6 21.5	25.4 23.5 25.6	24.2 18.1 19.0	26.5 18.2 18.1
		E ₂	23.3 21.0 21.4	23.2 19.7 18.4	27.4 22.5 22.1	17.9 12.9 14.4	25.1 23.0 22.2	27.4 26.0 21.3	29.4 25.7 24.6	29.4 25.7 15.8
		E ₃	17.7 25.3 23.6	21.1 26.4 16.8	18.7 19.4 11.7	22.8 27.1 12.2	30.6 27.7 19.4	25.7 25.4 25.4	31.4 25.0 12.1	33.0 29.0 22.8

の算出式は次のとおりである。

$$\text{寄与率 } P = \frac{(\text{その要因の変動}) - (\text{その要因の自由度}) \times (\text{誤差分散})}{\text{総変動}} \times 100 (\%)$$

効果の大きいと思われるS/N比の平均値を
図5に示した。寄与率の大きい摺動子材質は
A₃であり、次いでA₂、A₁の順となる。すなわ
ち耐凝着性はSUS 420 J2が最も優れている。
また、摺動子硬さは硬い方が、固定子硬さは軟
かい方が好結果となっている。以上は主効果
についてであるが、交互作用が生じているこ
とに注意しなければならない。

表 8 S/N比を新しい特性値とした
多元配置の分散分析表

要 因	f	S	V	ρ %
A (摺動子材質)	2	1199.99	599.99	○ 18.34
B (固定子材質)	2	13.10	6.55	—
C (固定子粗さ)	2	351.09	175.54	○ 5.17
D (摺動子硬さ)	2	466.73	233.37	○ 6.98
E (固定子硬さ)	2	481.59	240.79	○ 7.19
A × B	4	317.73	79.43	○ 4.39
A × C	4	441.85	110.46	○ 6.31
A × D	4	687.98	172.00	○ 10.13
A × E	4	50.13	12.53	○ 0.24
B × C	4	260.81	65.20	○ 3.50
B × D	4	43.29	10.82	○ 0.13
B × E	4	85.96	21.49	○ 0.79
C × D	4	213.09	53.27	○ 2.76
C × E	4	81.74	20.44	○ 0.73
D × E	4	83.83	20.96	○ 0.74
e × (誤差)	192	1671.55	8.71	33.69
T (合計)	242	6450.45		100.00

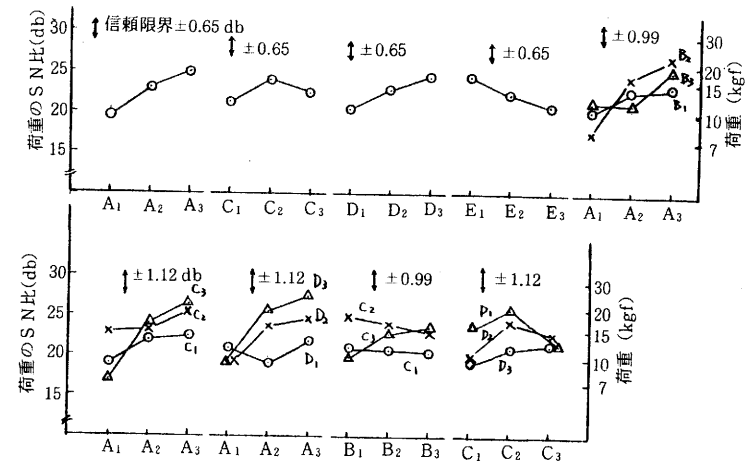


図 5 凝着荷重の平均値

図5中の平均値の信頼限界を求めると、

$$\pm \sqrt{F_{192}(0.05) \frac{V_e}{n_e}}$$

ここに、 $\frac{1}{n_e} = \frac{\text{無視しなかった要因の自由度} + \text{一般平均の自由度}}{\text{全データ数} - 1}$

主効果 (A, C, D, E) の場合

$$\pm \sqrt{3.89 \times 8.70 \times \frac{3}{242}} = \pm 0.65 \text{ db}$$

交互作用 (A × B, B × C) の場合

$$\pm \sqrt{3.89 \times 8.70 \times \frac{7}{242}} = \pm 0.99 \text{ db}$$

交互作用 (A × C, A × D, C × D) の場合

$$\pm \sqrt{3.89 \times 8.70 \times \frac{9}{242}} = \pm 1.12 \text{ db}$$

となったが、その信頼限界幅は図中の矢印で示した。

(2) SN比の比較と実態との対応

図5で明らかになったことは、SN比の大きな条件を選ぼうとすると、その因子の水準の組合せが複雑になることである。大まかにいえば、摺動子の材質はA₃が良く、しかも硬さは硬い方D₃が良い。ところが、固定子の材質がB₂なら摺動子A₂、A₃でも良く、固定子の粗さがC₃ならばA₂、A₃でも良い。すなわち、最適な条件は限定されるけれども、ある程度の満足は相反する条件でも得られることになる。したがって、経験的に最適条件を探す場合には、その条件に幅が出ることになるかと推定される。

ただ、ここで注意が必要なことは、予備実験における最適特性値として荷重値を選んだ時の試験条件では、今回の実験ほどには因子の種類が多くなかったことである。したがって、今回は後の項でも述べる凝着時間や摩耗量を新たな特性値として加えている。

(3) 最適条件の推定

最適条件同士を組合せた時のSN比の推定を行う。表8で寄与率が大きいと判断 (P > 1%) した因子の組合せをあたかも自由度の和の形のよう、次の式で表わす。

$$(A-1) + (C-1) + (D-1) + (E-1) + (A-1)(B-1) + (A-1)(C-1) + (A-1)(D-1) + (B-1)(C-1) + (C-1)(D-1) + 1 \\ = -2A - 2B - 2C - D + E + AB + AC + AD + BC + CD + 2$$

以上の因子の組合せによる推定値 $\hat{\mu}$ は、最後の項2を2mと表わし、

(m: 総平均値, $\bar{A}$ 等: 各因子の水準の平均値)

$$\hat{\mu} = -2 \times (\bar{A} + \bar{B} + \bar{C} - m) - \bar{D} + \bar{E} + \bar{AB} + \bar{AC} + \bar{AD} + \bar{BC} + \bar{CD}$$

として求める。最適条件として各因子の水準の高いものを選ぶとA₃B₂C₂D₃E₁となり、

$$\hat{\mu} = -2 \times (24.94 + 22.82 + 24.11 - 22.55) - 24.06 + 24.19 + 26.03 + 25.89 \\ + 27.60 + 23.90 + 26.23 = 31.4 \text{ dbとなる。}$$

信頼限界は

$$\pm \sqrt{F_{19,2}^{(0.05)} \times V_e \left(\frac{1}{n_e} + 1 \right)} \\ = \pm \sqrt{3.89 \times 8.70 \times \left(\frac{1}{242} + 1 \right)} = \pm 6.16 \text{ db}$$

したがって $\mu = 31.14 \pm 6.16 \text{ db}$

$$= 36.6 \pm 2.0 \text{ kgfととなり、もし同一条件で再現すればこうなるであろうという推}$$

測値である。しかし、この推定には若干の問題を含んでいる。それは交互作用の要因効果も加味しているからである。交互作用が果してこのような加法性を持っているか疑問だからである。安全な評価としては主効果のみを考え、

$$\hat{\mu} = (A_3 - m) + (C_2 - m) + (D_3 - m) + (E_1 - m) + m$$

$$\mu = 24.94 + 24.11 + 24.06 + 24.20 - 3 \times 22.56$$

$$= 29.65 \text{ db}$$

信頼限界は

$$\pm \sqrt{3.89 \times 8.70 \times \left(\frac{9}{242} + 1 \right)} = \pm 5.92 \text{ db}$$

したがって $\mu = 29.65 \pm 5.92 \text{ db}$

$$= 30.4 \pm 2.0 \text{ kgfとなる。}$$

7. 凝着までの時間が特性値の場合

前項と同様の実験から、凝着までの時間値を計測し特性値とした。この時間は大きい程良い特性として解析した。

(1) SN比に変換

もとのデータとSN比に変換した値の一部を表9に示し、表9全てのデシベル値をデータとして

表 9 凝着までの時間データ (秒) と SN比に変換したデータ (db)

因子	水準	A ₁ 材質 (S U S 3 0 4)											
		D ₁ 硬さ			D ₂			D ₃			D ₄		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
固定子	C ₁	E ₁	24	12	23.62	25	24	27.77	23	18	26.04	15	31
		E ₂	36	21	28.18	12	15	22.44	18	9	21.12	22	21
		E ₃	18	15	24.24	12	9	12.20	24	15	25.1	27	17
	C ₂	E ₁	26	25	29.25	30	27	29.06	15	30	25.56	10	9
		E ₂	35	45	31.03	12	14	22.58	21	27	27.4	2	2
		E ₃	33	30	29.93	25	30	29.93	54	27	28.66	2	2
摺動子	B ₁	E ₁	12	12	21.58	7	8	17.44	18	12	20.7	2	2
		E ₂	22	24	27.2	7	8	17.44	2	5	11	2	2
		E ₃	15	12	22.44	21	4	14.09	6	6	11	2	2
	B ₂	E ₁	27	15	25.36	21	25	27.97	22	2	2	2	2
		E ₂	27	22	27.64	6	9	16.9	2	2	2	2	2
		E ₃	18	12	20.72	9	4	16.9	2	2	2	2	2
固定子	C ₁	E ₁	34	45	31.03	12	14	22.58	21	27	27.4	2	2
		E ₂	33	30	29.93	25	30	29.93	54	27	28.66	2	2
		E ₃	15	12	22.44	21	4	14.09	6	6	11	2	2
	C ₂	E ₁	27	15	25.36	21	25	27.97	22	2	2	2	2
		E ₂	27	22	27.64	6	9	16.9	2	2	2	2	2
		E ₃	18	12	20.72	9	4	16.9	2	2	2	2	2

表 10 SN比の分散分析表

要因	f	S	V	F ₀	P %
A	2	2978.53	1489.26	67.64	20.04○
B	2	22.55	11.27	—	—
C	2	147.98	73.99	3.36	0.71
D	2	1145.28	572.64	26.01	7.52○
E	2	1284.43	642.15	29.17	8.47○
A × B	4	515.57	128.89	5.85	2.92○
A × C	4	882.32	220.58	10.02	5.42○
A × D	4	1742.41	435.60	19.78	11.30○
A × E	4	42.67	10.67	—	—
B × C	4	455.27	113.81	5.17	2.51○
B × D	4	143.50	35.87	1.63	0.38
B × E	4	335.00	83.75	3.80	1.69○
C × D	4	434.90	108.72	4.94	2.37○
C × E	4	109.89	27.47	1.25	0.15
D × E	4	172.22	43.05	1.95	0.57
e	192	4226.82	22.01	—	35.95
T	242	14645.38	—	—	100.00

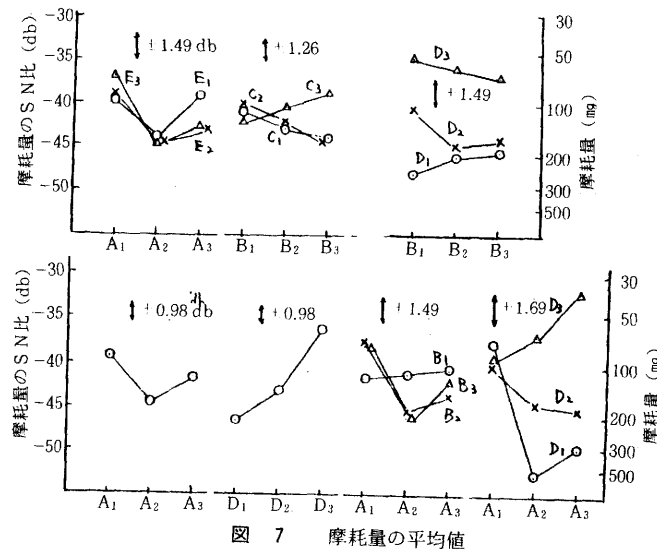


図 7 摩耗量の平均値

らを重視するかによって推定方法が変わる。

摺動子材質 A を重視した場合の推定は $A_1 B_1 C_3 D_1 E_3$ で

$$\mu = -32.40 \pm 9.20 \text{ db}$$

$$= 41.7 \begin{smallmatrix} -0.4 \\ +2.9 \end{smallmatrix} \text{ mg} \text{ となり、}$$

摺動子硬さ D を重視した場合の推定は $A_3 B_1 C_2 D_3 E_1$ の組合せ条件で

$$\mu = -27.13 \pm 9.20 \text{ db}$$

$$= 22.7 \begin{smallmatrix} -0.4 \\ +2.9 \end{smallmatrix} \text{ mg} \text{ となる。}$$

この両方を比較すると、摺動子硬さ D を重視した方が最適条件としては大きい効果を期待できることになる。

また、交互作用を無視し、主効果のみを取り上げ、安全な評価をすると、

$$\mu = -32.88 \pm 8.85 \text{ db}$$

$$= 44.1 \begin{smallmatrix} -0.4 \\ +2.9 \end{smallmatrix} \text{ mg} \text{ となる。}$$

結局、摩耗量を一番小さくする組合せとしては $A_3 B_1 C_2 D_3 E_1$ で -27 db、次いで $A_1 B_1 C_3 D_1 E_3$ の -32 db となる。この組合せ方法を見ると、因子の組合せがそれぞれ異なり独自の効果を生じていることが分る。したがって、水準のずれから起る誤差を考慮すると、主効果のみで最適条件を推定した方が不変性があるように思われる。

9. ま と め

ステンレスの凝着性と摩耗性を探るためにこの実験を実施したが、それぞれの実験方法あるいは特性値の取り方によって結果に特徴がみられた。それぞれの特徴による相違を今回は、ある程度、

定量的に把握することができた。

実験を実施する場合、特性値に何を選ぶかが最も大切な事柄である。すなわち、計測項目の選定であるが、それが選べるということは、背後での現象、つまり、何が良くて何が悪いかが分っていることになるが、実際はこのことが不明確なまま適当な代用特性で処理されていることも多い。しかし、一方では何が良いか悪いかがそのものが定かでない場合も現実には起っている訳であるから、その手順としては (1) 何が良いかを漠然と検討をつけ、(2) それを成立させている条件を選び出し、(3) その条件の組合せで実験を行い、(4) 得られた結果と実態を比較し、(5) 得られた結果に妥当性があればそれを第 1 近似として、さらに実験を重ねるという過程をたどることになる。このような考え方を図式化すれば図 8 のようになる。

最近の凝着現象に関する研究は、これと同じような考えに基づいて実施してきたが、さらに実績を積上げてこうした方法の妥当性を明らかにしなければならない。

おわりに本研究を実施するにあたり、終始、懇切なご指導、ご助言、さらには文献を引用させていただいた工業技術院・計量研究所第一部計測機構課・矢野宏課長と同課の皆様方に深謝いたします。

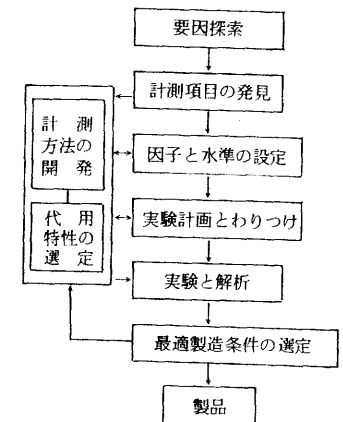


図 8 計測項目の選定と改善

＜参 考 文 献＞

- (1) 佐藤健児：金属の摩耗とその対策
- (2) 広根徳太郎：金属便覧
- (3) 小川喜代一：金属の潤滑摩耗とその対策
- (4) 中山勝之：滋賀県立機械金属工業指導所研究報告（昭和54・55年度）
- (5) 中山勝之・矢野宏：SUS 420 J2におけるかじり摩耗について（材料試験技術 Vol.24 1979年10月号）
- (6) 田口玄一：統計解析
- (7) 田口玄一：規格値の決め方—望大特性のパラメータ設計（標準化と品質管理 Vol.36 1983. 1）
- (8) 矢野 宏：統計手法と計測
- (9) 矢野 宏：測定技術研究開発のリフトウェア（精密機械 Vol.46 1980年1月号）
- (10) 中山勝之・矢野宏：パルプのかじり試験評価法の検討（標準化と品質管理 Vol.35 1982. 8）

＜引 用 文 献＞

- ・矢野 宏：計測管理工学入門——計測項目の選び方と最適製造条件——（菱光技報, 58. 10. 1 第20巻237号）

高周波誘導結合プラズマ 鉄鋼分析の迅速化に関する

による

川 栄

1. はじめに

高周波誘導結合プラズマ発光分析法(以下ICP分析法)が、その優位性を認められ、各分野において注目、利用され始めている。この分析法では、溶液試料を約7000°Kまで高温励起させるため、元素間の化学干渉がほとんどなく、高感度で広い濃度範囲にわたり多元素同時分析することが可能である。

当所において、昭和57年度にICP分析装置を導入し、この装置を使って鉄鋼分析の迅速化に関する研究を行い、その結果、炭素、硫黄の2元素を除く鉄鋼中の各元素が、高精度かつ正確に同時分析することが可能であることが分った。しかし、けい素の分析において、炭素鋼、ステンレス鋼などのけい素含有量の少ない試料(0.5%以下)については、本装置による同時分析が可能であるが、依頼試料中、最も頻度の高い鑄鉄の高含有試料(1.5%以上)については、通常の前処理方法では完全なけい素回収が困難であり、従来のJIS重量法分析に頼っているため、迅速化に欠けている。また、モリブデンを含有する場合、分析線の重複によるスペクトル干渉により、けい素分析値に正の誤差を与え、補正が必要となってきた。

このことから、本研究において、けい素高含有試料の同時分析可能な溶解方法について検討した結果、硝酸一過塩素酸溶解法により、溶液としてけい素を100%回収できる方法が見い出せ、また、モリブデンの影響についても、一次的な補正で正確な分析が可能であることが分ったので、以下に報告する。

また、主要元素以外の鑄鉄材料の性質に影響を及ぼす微量成分の分析についても、分析条件等を検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1 実験装置

この研究で使用した主な装置は次のとおりである。

- (1) 高周波誘導結合プラズマ発光分析装置 島津製作所製 ICPV-1000型
- (2) データ処理装置 QC-5型

2-2 試料

実験用の試料として、以下に記した市販の標準試料および当所に依頼試験として持ち込まれた鉄鋼材料のうち、ねずみ鑄鉄(F C 2 0)と球状黒鉛鑄鉄(F C D 4 5)を使用した。化学分析値の決定は、各試料をJ I Sの分析方法に従い、独立3回の分析を行い、その平均値によった。

NBS342a, NBS5L, NBS6g, NBS 122g, NBS 122e

JSS 030-1, JSS 030-3, JSS 050-2, JSS 057-2, JSS 066-2

JSS 652-3, JSS 652-6, JSS 651-6, JSS 651-3, JSS 654-4

2-3 試薬

検量線作成用の標準溶液は、原子吸光分析用標準溶液(濃度1000ppm、半井化学薬品製)を使用した。ただし、りんについては、りん酸二水素ナトリウムより濃度1000ppm溶液を調製し、内標準元素イットリウム水溶液は、酸化イットリウム(純度99.99%)6.350gを(1+1)塩酸50mlに溶解した後、500mlのメスフラスコに移し調製した(濃度10000ppm)。

2-4 内標準法による分析

分析目的元素の分析線と内標準線(イットリウム)のスペクトル強度比は、

$$\frac{I}{I_Y} = K \frac{N}{N_Y} \exp\left(-\frac{E_Y - E}{kT}\right) \quad \dots\dots(1)$$

表 1 分析条件

ただし、I : スペクトル強度
N : 濃度
E : 励起エネルギー
K, k : 定数
T : 絶対温度

となり、この式から、プラズマの温度の変動などによって強度比が影響されないため、精度や正確度が一段と向上するので、この方法により分析した。

2-5 分析条件

本研究では、昭和57年度の研究結果得られた最適同時分析条件を使用した(表1)。

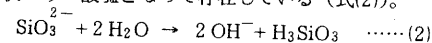
1	高周波電源周波数	27.120 MHz
2	高周波電力	1.20 kW
3	反射波電力	5 W以下
4	冷却ガス流量	Ar 15.0 ℓ/min
5	プラズマガス流量	Ar 1.2 ℓ/min
6	キャリアガス流量	Ar 1.1 ℓ/min
7	光軸高さ	15 mm
8	内標準元素	Y (100 ppm)
9	水吸入時間	60 sec
10	試料吸入時間	80 sec
11	積分時間	20 sec

3. 実験結果および考察

1. けい素高含有試料の溶解方法

従来、鉄鋼中のけい素の分析は、JIS G 1212 (1981)に基づき、二酸化けい素重量法により分析を行ってきたが、昨年度の研究において、鑄鉄などのけい素高含有試料の完全な溶解が困難なため、ICP分析装置による同時分析が困難となり、迅速化に今一歩欠けている。

これは、けい素高含有試料を酸に溶解した際、けい素は、一旦はけい酸イオンとして溶けるものの、けい酸は弱酸であるため、可溶性のけい酸塩は水溶液中で加水分解して、ある程度コロイド状のけい酸塩となって存在している(式(2))。

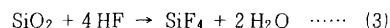


しかし、加熱や酸によって、さらに加水分解が進み、不溶性の含水けい酸 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ となって析出し、これが凝固してゼラチン状のヒドロゲルが生成する。この含水けい酸が遊離炭素などの他元素に吸着が起るため、完全な溶液化が難しく、ろ過操作等によって除外され、これが定量されずに負の誤差を生ずることとなる。

炭素含有量の少ないステンレス鋼、炭素鋼などは、ろ過操作が不要のため、そのままICP同時分析が可能である。

しかし、近藤喜代太をはじめ、㈱日本製鋼所、㈱室蘭製作所等のけい素の分析方法に関する研

究で、溶解したけい素の加水分解防止に、溶解時に酒石酸を添加することによって、けい素含有量3%まで分析可能であると報告されており、その他一般に、フッ化水素酸溶解法(式(3))および普通酸溶解フッ化ナトリウム添加法が報告されている。



本研究では、JIS G 1257 (1975) 鉄及び鋼の原子吸光分析方法に基づく溶解方法をはじめ、鉄鋼、金属関係企業で検討された溶解方法を含めて、8種類の溶解方法を検討した。

1-1 けい素の分析条件

1-1-1 キャリヤガス流量

けい素濃度150ppm(含有量3%相当)の調製溶液について、キャリヤガス流量を変化させた時のスペクトル強度を測定し、その結果を図1に示す。

最適同時分析条件であるアルゴンガス流量1.1ℓ/minの時に、強度が最高位置を示している。

1-1-2 光軸高さ

同じ調製溶液について、光軸高さを変化させた時のスペクトル強度を測定し、その結果を図2に示す。

光軸高さ14mmの時、強度が最高位置を示し、最適同時分析条件とほぼ一致している。

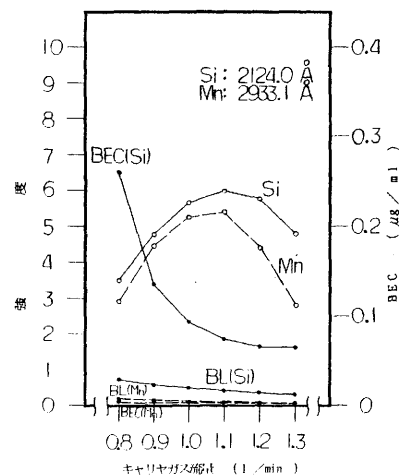


図1 キャリヤガス流量と強度の関係

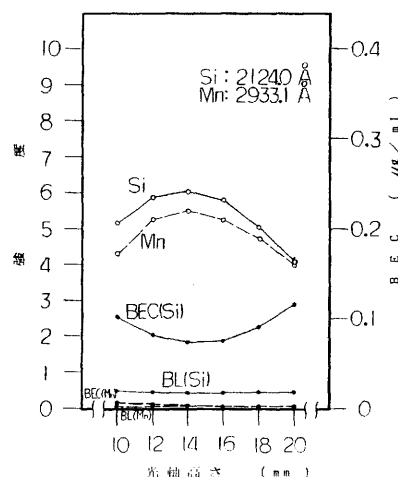


図2 光軸高さと強度の関係

1-2 けい素の検量線の作成

マトリックスとして、純鉄(含有量90%相当)を溶解した水溶液に、けい素の標準溶液を添加

表2 けい素の検量線式

元素	分析波長(Å)	含有量範囲(%)	検量線式	R	STD	BEC
Si	2124.0	0~3	$W_{\text{Si}} = 0.40383I - 0.13545$	0.00672	0.00793	0.1355

して検量線用の溶液を調製し、これを単独5回分析して、そのスペクトル強度を測定し、その平均値を強度として検量線を作成した。その時の検量線式を表2に示し、検量線を図3に示す。

1-3 試料の溶解方法の検討

表3に示す8種類の溶解方法について検討し、いずれも酸で溶解後、遊離炭素を除去するためろ過操作を行い、けい素回収率として検討した。ろ過操作をしないと、沈殿物等により溶液が不均一となり、また、ICP分析装置の試料吸入キャピラリーおよびネブライザーが目詰まりを起すためである。

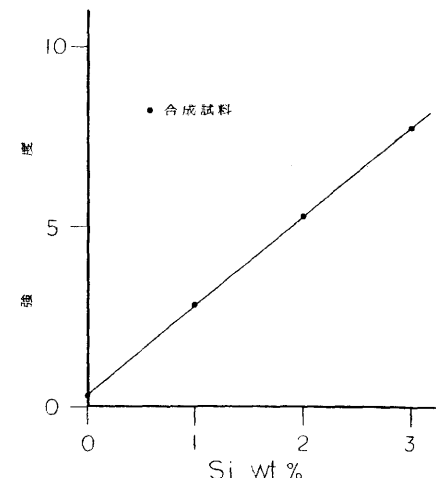


図3 けい素の検量線

表3 試料の溶解方法

実験No.	溶解方法
1	(1+1) HCl 20 ml + 30% H ₂ O ₂ 10 ml → 口過
2	(1+1) HCl 20 ml + 30% H ₂ O ₂ 10 ml + cHN O ₃ 5 ml → 口過
3	(1+1) HCl 20 ml + cHN O ₃ 5 ml → 口過
4	(2+1+3) HN O ₃ , HCl, H ₂ O 20 ml → 口過
5	王水 30 ml + 30% H ₂ O ₂ 1 ml → 口過
6	15% H ₂ O ₂ 20 ml + (2+5+13) H ₂ SO ₄ , HN O ₃ , H ₂ O 20 ml → 口過
7	15% H ₂ O ₂ 20 ml + (2+2+5+11) H ₂ SO ₄ , HCl, HN O ₃ , H ₂ O 20 ml → 口過
8	(1+1) HN O ₃ 20 ml + 60% HCl 0.4 20 ml → 口過

1-4 各種溶解方法によるけい素回収率の検討

8種類の溶解方法によって調製した試料溶液を、ICP分析した結果を表4に示す。試料が完全に溶解したかを確認するため、けい素とともにマンガンと同時に分析した。

実験No.8による溶解方法で、ほぼ完全にけい素が回収できており、その他の方法では、平均で回収率76.99%~91.50%であった。また、試料別にみると、342a、122g、122eの標準試料の回収率が良く、5L、6gは低い結果であった。

表 4 分析結果 (1)

	342a (2.73%)		5L (1.83%)		6g (1.05%)		122g (0.517%)		122e (0.510%)		平均
	ICP 分析値	回収率	ICP 分析値	回収率	ICP 分析値	回収率	ICP 分析値	回収率	ICP 分析値	回収率	
1	2.418	88.57	1.048	57.27	0.706	67.21	0.472	91.30	0.474	93.02	79.47
2	2.481	90.88	1.298	70.93	0.820	78.10	0.486	94.00	0.449	88.04	84.39
3	2.534	92.82	1.568	85.68	0.903	86.00	0.471	91.10	0.467	91.63	89.45
4	2.666	97.66	1.311	71.64	0.781	74.39	0.429	82.96	0.426	83.49	82.03
5	2.253	82.53	1.198	65.46	0.736	70.10	0.438	84.68	0.419	82.18	76.99
6	2.698	98.83	1.403	76.67	0.955	90.95	0.496	95.94	0.485	95.10	91.50
7	2.649	97.03	1.161	63.44	0.798	76.03	0.510	98.61	0.508	99.55	86.93
8	2.733	100.11	1.839	100.49	1.055	100.48	0.514	99.50	0.510	100.00	100.14
平均	2.554	93.55	1.353	73.93	0.814	80.41	0.477	92.26	0.467	91.65	86.36

1-5 酒石酸添加によるけい素回収率の検討

近藤らの報告によれば、けい素の加水分解防止用には、測定溶液中0.5g/100ml程度までの酒石酸の添加が望ましく、8種類の溶解操作中試料が完全に溶解した時に、酒石酸(1.0g/200ml)を添加した。その後、口過操作を行い、ICP分析した結果を表5に示し、各実験結果を図4に示す。

表 5 分析結果 (2)

	342a (2.73%)		5L (1.83%)		6g (1.05%)		122g (0.517%)		122e (0.510%)		平均
	ICP 分析値	回収率	ICP 分析値	回収率	ICP 分析値	回収率	ICP 分析値	回収率	ICP 分析値	回収率	
1	2.619	95.93	1.434	78.36	0.922	87.83	0.515	99.43	0.513	100.55	92.41
2	2.553	93.52	1.404	76.72	0.838	79.81	0.514	99.44	0.502	98.41	89.58
3	2.531	92.71	1.279	69.89	0.816	77.71	0.456	88.10	0.453	88.86	83.45
4	2.595	95.05	1.210	66.12	0.733	69.81	0.419	81.01	0.424	83.14	79.03
5	2.205	80.77	1.193	65.19	0.727	69.23	0.470	90.83	0.466	91.39	79.48
6	2.754	100.83	1.650	90.16	1.013	96.48	0.520	100.66	0.510	100.04	97.65
7	2.651	97.11	1.301	71.09	0.805	76.64	0.525	101.57	0.520	101.48	89.69
8	2.739	100.33	1.810	98.91	1.051	100.10	0.517	100.00	0.512	100.31	99.92
平均	2.581	94.54	1.410	77.05	0.863	82.20	0.492	95.16	0.488	95.59	88.91

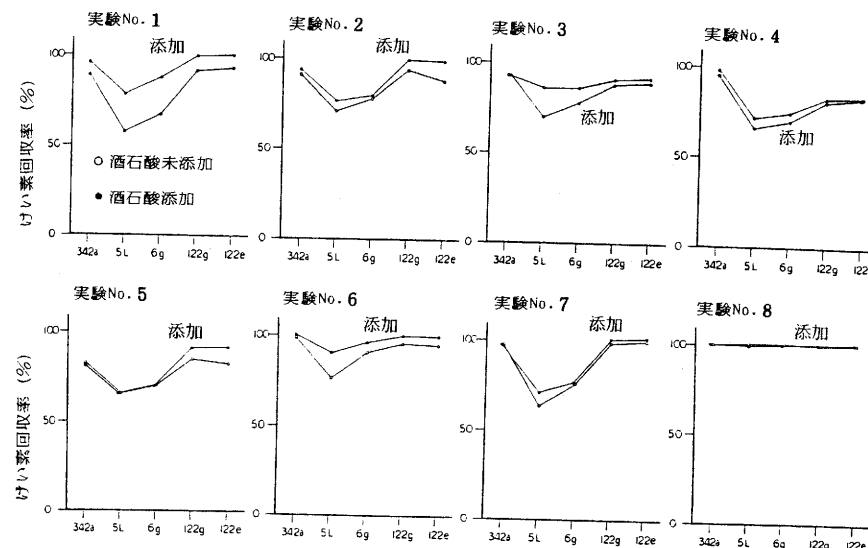


図 4 酒石酸添加によるけい素回収率

けい素回収率は、酒石酸を添加しない場合の回収率とほぼ同様の傾向がみられるが、実験No. 3, 4では逆に酒石酸を添加しない場合の方が、回収率が良かった。

1-6 酒石酸添加による強度への影響

酒石酸の添加によって、試料溶液と検量線溶液の条件が変化するため、これが強度に及ぼす影響をみるため、けい素濃度10ppmの溶液において、順次酒石酸を添加した調製溶液について、そのスペクトル強度を測定し、その結果を図5に示す。

この結果、酒石酸の添加量によって、強度は影響を受けないことが認められた。

1-7 口過操作によるけい素回収率への影響

8種類の溶解方法による実験結果から、けい素含有量が約0.5%と比較的少い122g、122eのけい素回収率が、酒石酸を添加しても、実験No. 3, 4で90%以上にならないことから、口過操作によりけい素の損失が起ると考えられるため、口過操作の不要な炭素含有量の少い炭素鋼(C 0.18~0.85%、5試料)を用い、実験No. 3の溶解方法で、口過の影響を調べた。結果を図6に示す。

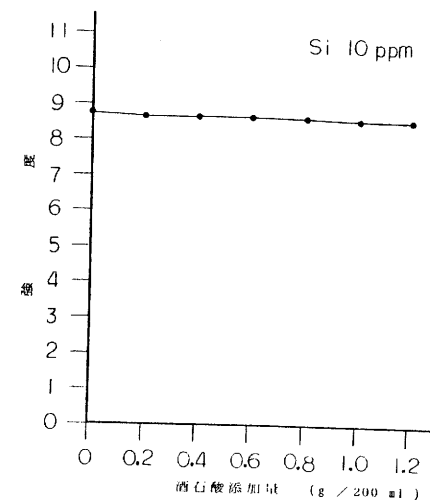


図 5 酒石酸添加量によるけい素回収率の影響

いずれの試料溶液についても、口過操作によって約5%前後けい素が未回収となり、何らかの形で損失しているものと考えられる。

1-8 けい素未回収の検討

8種類の溶解方法で口過操作によってけい素が損失し、未回収の原因となっているが、溶解時に浮遊する遊離炭素の影響が最も大きいと考えられるため、実験No.1~8の結果から、試料中の炭素含有量とけい素未回収の関係を図7に示した。しかし、両者の間に良

い相関関係は認められず、炭素含有量だけが影響しているのではないと考えられる。また、標準試料5Lについて、いずれの溶解方法でもけい素回収率が一番悪く、試料中の炭素量とともに、けい素量および硫黄量が影響していると考えられ、C・Si・S値を求め、これとけい素未回収率の関係を図8に示す。

これによると、8種類の溶解方法について、いずれも一次的な正の相関関係が認められる。

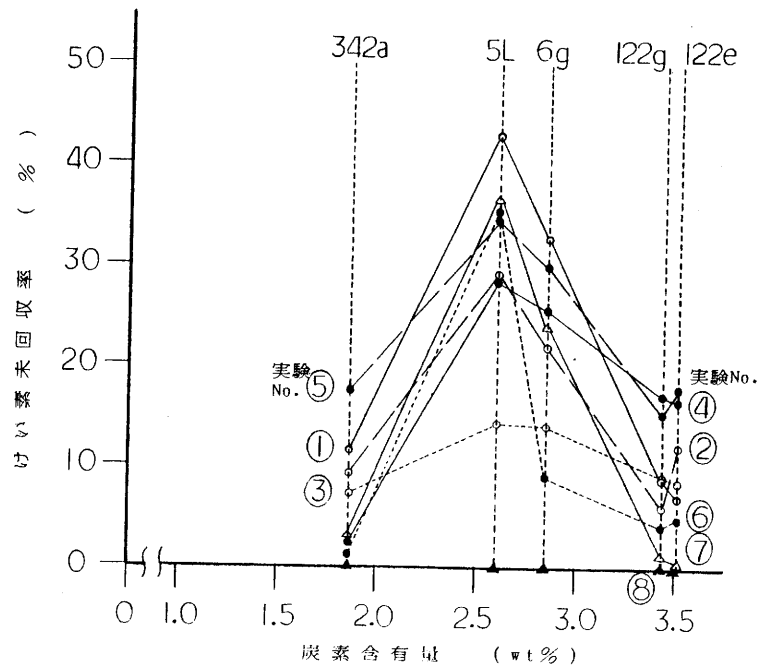


図7 けい素未回収率と炭素含有量との関係

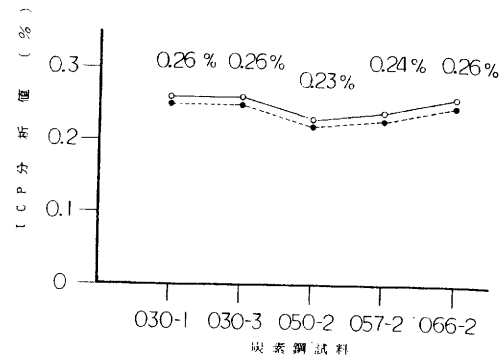


図6 口過によるけい素回収率の影響

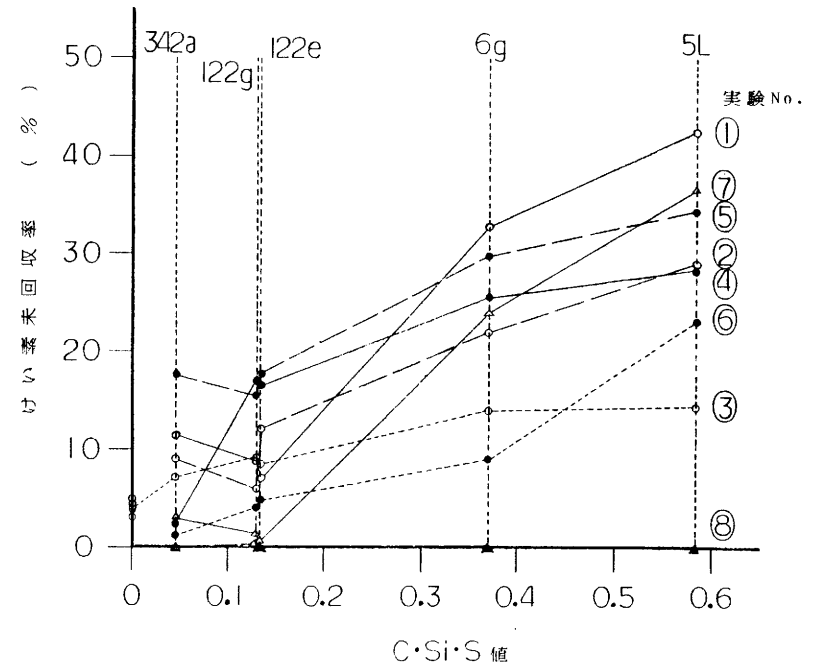


図8 けい素未回収率とC・Si・S値との関係

2. 硝酸一過塩素酸溶解方法(実験No.8)の検討

実験No.1~7による溶解方法では、全ての標準試料でけい素回収率100%達成は難しく、同時分析による定量は困難と考えられる。しかし、実験No.8による溶解方法では、いずれの標準試料についてもけい素回収率がほぼ100%であり、その分析値もJISの化学分析許容差(対標準試料)の範囲内で、依頼分析に充分活用出来、同時分析の溶解方法として採用が可能と考えられ、この方法について詳細に検討した。

この硝酸一過塩素酸溶解方法は、JISによるけい素の重量法分析の前処理操作であり、試料分解後、強熱を続けて二酸化けい素として析出させる方法である。

このため、けい素含有量が高い鉄試料では、分解後の加熱時間や、過塩素酸添加量によって、けい素回収率が大きく影響されると考えられ、溶解時間と過塩素酸添加量について検討した。

2-1 試料前処理操作の検討

2-1-1 溶解時間

標準試料342a(けい素2.73%)を使用し、試料1.0gを(1+1)硝酸20mlで分解し、二酸化窒素を追い出した後、60%過塩素酸を添加した後の加熱時間とけい素回収率の関係を調べた。溶解した試料溶液を加熱し続け、順次ある時間毎に加熱を止め、ただちに口過洗浄して分析試料溶液を調製した。12分間加熱続けた時に白煙が発生し始め、15分後には完全な白煙処理に入っている。

実験結果を表6と図9に示す。

これより、白煙が出始める直前までに加熱を止めた試料溶液では、ほぼ定量的にけい素が回収出来ていることが分る。

表 6 溶解時間とけい素回収率の関係

試料の前処理 (溶解時間)	ICP分析値	けい素回収率
1 硝酸分解後、過塩素酸を添加し、酸化窒素放出後、直ちに口過	2.732	100.07
2 " 2分間加熱後、口過	2.725	99.82
3 " 7分間加熱後、口過	2.733	100.11
4 " 12分間加熱後、口過	0.118	4.33
5 " 15分間加熱後、口過	0.000	0.00

2-1-2 過塩素酸添加量

実験No.8では、過塩素酸20mlの添加量で良好な結果が得られた。しかし、過塩素酸の添加量によって、噴霧溶液の液性（比重、粘度、表面張力）が変化して起る物理的の干渉が強度に影響を及ぼし、分析精度を悪くする恐れがあるため、硝酸分解後の過塩素酸添加量について検討した。

実験結果を表7に示す。

この中で、口過時の洗浄液に溶液中に含まれていない温塩酸を使用した場合、影響を受ける可能性も考えられ、温硝酸洗浄と併せて検討した。温塩酸を使用した場合、鉄

が黄色に発色するため、充分洗浄出来ているかどうかの確認が容易であるためである。

実験結果から、過塩素酸添加量および口過洗浄液に関係なく全ての実験で、分析値の正確度も高く、ほぼ100%のけい素回収率が得られている。

以上の実験結果から、硝酸一過塩素酸溶解法に

表 7 過塩素酸添加量とけい素回収率の関係

(1+1) 硝酸量 (ml)	60%過塩素酸添加量 (ml)	(1+10) 硝酸洗浄		(1+10) 塩酸洗浄	
		ICP分析値	けい素回収率	ICP分析値	けい素回収率
20	5	2.747	100.62	2.740	100.37
20	10	2.735	100.18	2.739	100.37
20	15	2.723	99.74	2.741	100.40
20	20	2.735	100.18	2.726	99.85
20	30	2.731	100.04	2.723	99.74
平均		2.734	100.15	2.734	100.15

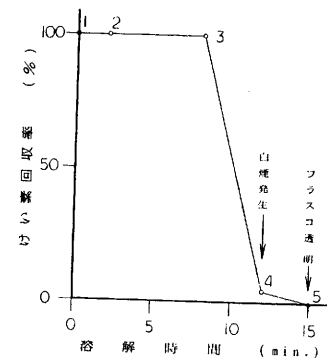


図9 溶解時間とけい素回収率の関係

よるけい素高含有試料の試料溶液調製最適条件は表8のようになる。

表 8 けい素高含有試料の最適調製方法

試料はかり量 (g)	(1+1) 硝酸 (ml)	60%過塩素酸 (ml)	溶解後の加熱時間 (分)	口過洗浄液
0.5~1.0	20	5~20	1~5 (白煙発生前のみ)	(ただちに口過後) (1+10) 温塩酸

2-2 JIS重量法との比較

5個の実験試料（ねずみ

鉄、球状黒鉛鉄）を、JISに基づく重量法、およびICP分析法により分析した結果を表9に示す。

この結果、JIS法とICP法の差|d|は0.019wt%であり、繰返し精度については、分析精度の非常に良いJIS法に比べICP法の方が約6倍良好であった。

これにより、従来、操作が煩雑で長時間要したJIS重量法に代って硝酸一過塩素酸溶解法によって精度も正確度も一段と良い同時分析が可能となり、鉄鋼分析の迅速化に大きく貢献すると考えられる。

2-3 調製試料溶液の保存性

硝酸一過塩素酸溶解法により調製した試料溶液は、時間経過とともにけい素が析出して、ICP分析値に影響を及ぼすことが考えられ、調製した試料溶液（標準試料342a）を最高24日間保存し、随時ICP分析を行った。

実験結果を表10に示す。

結果から、日間による変動はほとんどなく、6回分析のRは0.022wt%と小さく、また標準値との差|d|も0.003wt%とJISの化学分析許可差（対標準試料）の範囲内で、日が経っても正確度の高い分析値を得ることが可能であると分った。

表 9 分析結果（JIS重量法との比較）

実験試料名	JIS重量法		ICP法		d
	化学分析値	R	ICP分析値	R	
No. 1 (FC-20)	1.873	0.003	1.860	0.0002	-0.013
No. 2 (FCD-45)	2.581	0.011	2.583	0.0045	0.002
No. 3 (FCD-45)	2.868	0.016	2.883	0.0007	0.015
No. 4 (FCD-45)	2.767	0.022	2.719	0.0031	0.048
No. 5 (FC-20)	1.877	0.019	1.861	0.0031	-0.016
R	0.014		0.0023		d 0.019

表 10 調製試料溶液の保存性

試料調製後の経過時間	ICP分析値	d
調製日	2.733	0.003
7日	2.726	-0.004
12日	2.728	-0.002
15日	2.732	0.002
21日	2.732	0.002
24日	2.711	-0.019
平均値	2.727	d 0.003
R	0.022	—
σ	0.0083	—
CV	0.3040	—

2-4 繰り返し再現精度

2-3で調製した試料溶液を使用して、10回繰り返し ICP 分析した結果を表11に示す。

単純繰り返し精度は、良好な結果が得られ、Rは0.0066wt%で変動係数CVも0.0733%であり、精度良い分析が可能である。

2-5 けい素含有量と変動係数の関係

標準試料（鋳鉄5個、ステンレス鋼5個）、実験試料（ねずみ鋳鉄2個、球状黒鉛鋳鉄3個）および検量線用合成溶液（4溶液）について、10回繰り返し分析した時の含有量に対する変動係数の関係を示すと図10のようになる。

図中の近似式は、各試料溶液のけい素含有量と分析時の変動係数を指数関数で最小二乗近似を行って求めたもので、Cはその時の相関係数を示す。

けい素含有量0.48wt%以上の試料で変動係数が0.1%以下、0.08wt%以上で0.2%以下となり、通常の鋳鉄試料では、変動係数0.05%前後で精度良く ICP 分析できることが分る。

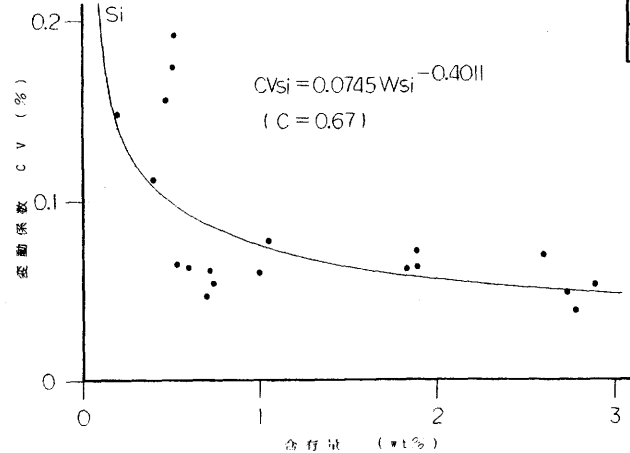


図 10 けい素含有量と変動係数の関係

3. モリブデンによるけい素のスペクトル強度に及ぼす影響とその補正方法

ステンレス鋼のうち、モリブデンを1.2~6wt%含有するSUS316、317や、0.15~0.45wt%含有するクロムモリブデン鋼などの鋼種のけい素の分析において、けい素の分析線（2124.15Å）にモリブデンの分析線（2124.10Å）が重ってスペクトル干渉を起し、けい素をICP同時分析した場合、正の誤差を生ずる。ハード的には、分光器の分解能をあげて近接線と完全に分離するか、線引きの溝数の多い回折格子を用いて分解能をあげる方法があるが、これが困難なため、ICP分析値から、モリブデン含有量に対する影響量を算出し、その補正方法を検討した。

表11 単純繰り返し再現精度

繰り返し回数	ICP分析値
1	2.731
2	2.730
3	2.730
4	2.729
5	2.733
6	2.726
7	2.727
8	2.729
9	2.730
10	2.728
平均値	2.729
R	0.0066
C	0.0020
CV	0.0733

3-1 試料（ステンレス鋼）の溶解方法

試料1.0gを0.1mgの桁まで正確に秤り取り、(1+1)塩酸20mlで静かに加熱分解し、30%過酸化水素水数mlを加えて完全に分解した後、硝酸5mlを加え、しばらく加熱後冷却し、メスフラスコに移して内標準元素としてのイットリウムを最終濃度100ppmとなるよう加えて調製した。

3-2 検量線の作成

マトリックスとして純鉄を溶解した水溶液に、けい素の標準溶液だけを添加した溶液（No.1~5）と、けい素濃度を一定（含有量0.2wt%相当）にし、モリブデンを一定量毎に添加した溶液（No.6~10）およびステンレス鋼の標準試料（5個）を溶解した溶液を調製し、これを単独5回分析して、そのスペクトル強度を測定し、その平均値を強度として検量線を作成した。その時の検量線式を表12に示し、検量線を図11に示す。

この図から、ステンレス鋼標準試料は全て正の誤差を生じ上方に外れており、特にモリブデンを2wt%以上含有する652-3、652-6は検量線から大きく離れている。

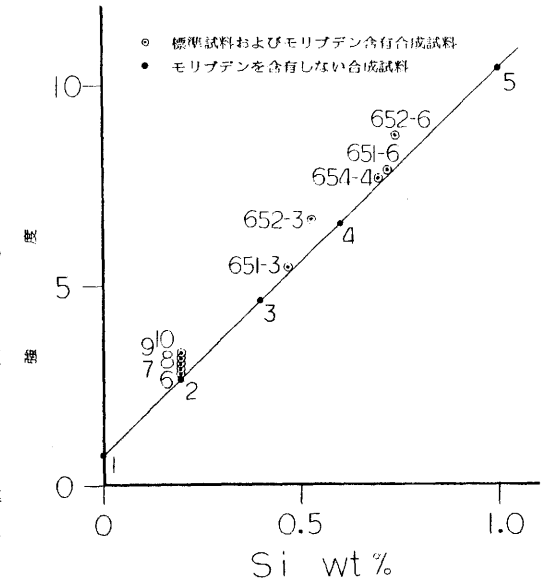


図 11 けい素の検量線

表 12 けい素の検量線式

元素	分析波長 (Å)	含有量範囲 (%)	検量線式	R	STD	BEC
Si	2124.0	0~1	$W_{Si} = 0.10315I - 0.07427$	0.00066	0.00082	0.0743

3-3 モリブデンの影響量の検討

3-3-1 影響量と補正方法

作成した検量線を使用して、調製した試料溶液の分析結果を表13に示す。

この結果、けい素のICP分析値(Psi)は、モリブデンを多く含有する試料程、標準値から外れており、このモリブデン影響量を図12に示す。この図から影響量はモリブデン含有量に対して一次的関係を持っていると分る。

従って、ICP分析値(Psi)とけい素の標準値(Wsi)との差d(Psi-Wsi)を求め、この影響量をモリブデン含有量1%当りに換算した値を表13に示す。

モリブデンを0.5%以上含有する試料溶液についてほぼ同じ値が得られ、その平均値を影響量の一次係数として求め、次の補正式を求めた。(式4)

$$Q_{Si} = P_{Si} - 0.0282 \cdot W_{Mo} \quad \dots\dots(4)$$

ただし、 Q_{Si} : 補正值
 P_{Si} : ICP分析値
 W_{Mo} : モリブデン含有量

この補正式を用いて全ての P_{Si} から補正後の Q_{Si} を求め、補正方法を確認すれば表13に示すとおりとなり、けい素の標準値 W_{Si} との差 d ($Q_{Si} - W_{Si}$)の平均値 $|\bar{d}|$ は0.0009 wt%となり、ほとんど標準値と一致し、JISの化学分析許容差(対標準試料)の範囲内に入っている。

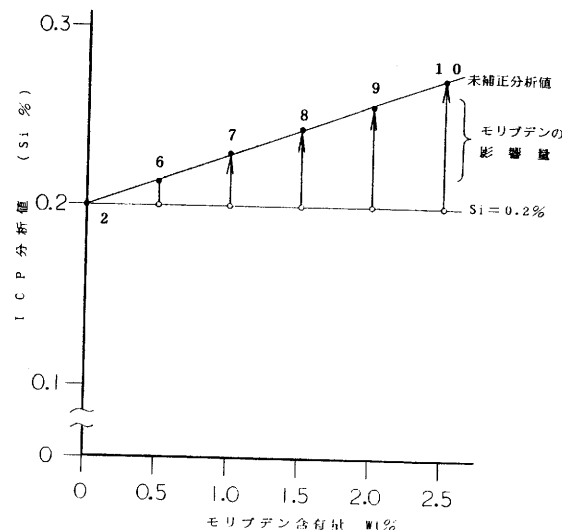


図 12 モリブデンの影響

表 13 モリブデンを含有する合成試料と標準試料の分析結果

試料名	モリブデン含有量 %	けい素含有量 W_{Si} %	ICP分析値 P_{Si} %	d ($P_{Si} - W_{Si}$)	Mol%当りの影響量 %	補正值 Q_{Si} %	d ($Q_{Si} - W_{Si}$)
2	0	0.2	0.2005	0.0005	—	0.2005	0.0005
6	0.5	0.2	0.2131	0.0131	0.0262	0.1990	-0.0010
7	1.0	0.2	0.2287	0.0287	0.0287	0.2005	0.0005
8	1.5	0.2	0.2427	0.0427	0.0285	0.2004	0.0004
9	2.0	0.2	0.2555	0.0555	0.0278	0.1991	-0.0009
10	2.5	0.2	0.2711	0.0711	0.0284	0.2006	0.0006
652-3	2.47	0.53	0.6004	0.0704	0.0285	0.5307	0.0007
652-6	2.33	0.74	0.8083	0.0683	0.0293	0.7426	0.0026
651-6	0.084	0.72	0.7231	0.0031	0.0369	0.7207	0.0007
651-3	0.073	0.47	0.4716	0.0016	0.0219	0.4695	-0.0005
654-4	0.071	0.70	0.7038	0.0038	0.0535	0.7018	0.0018
平均値				0.0282	$ \bar{d} $	0.0009	

3-3-2 補正式を用いた分析結果

3-3-1で得られた補正式を用いて、5個のステンレス鋼標準試料を10回ICP分析した結果を表14に示す。

この結果、正確度は非常に高く、 $\bar{R}$ は0.042%、標準偏差の平均値 $\bar{\alpha}$ は0.0012%、変動係数の平均値 $\bar{CV}$ は0.2118%と非常に精度良い分析結果が得られ、けい素の分析に当って、モリブデンの影響を完全に排除することが可能となった。

表14 繰り返し再現精度(ステンレス中のけい素)

繰り返し回数	652-3 (0.53%)	652-6 (0.74%)	651-6 (0.72%)	651-3 (0.47%)	654-4 (0.70%)
1	0.5345	0.7440	0.7232	0.4725	0.7033
2	0.5318	0.7429	0.7216	0.4707	0.7016
3	0.5310	0.7411	0.7214	0.4701	0.7001
4	0.5300	0.7422	0.7206	0.4695	0.7006
5	0.5300	0.7419	0.7196	0.4702	0.6999
6	0.5287	0.7416	0.7197	0.4681	0.7012
7	0.5295	0.7420	0.7197	0.4688	0.7011
8	0.5293	0.7425	0.7197	0.4671	0.7009
9	0.5288	0.7417	0.7204	0.4687	0.7015
10	0.5293	0.7415	0.7206	0.4688	0.7006
平均値	0.5305	0.7421	0.7207	0.4695	0.7011
R	0.0058	0.0029	0.0036	0.0054	0.0034
α	0.0018	0.0008	0.0011	0.0015	0.0010
CV	0.3319	0.1118	0.1582	0.3217	0.1355

$$R = X_{\max} - X_{\min}$$

$$\alpha = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$$

$$CV = \alpha / \bar{x} \times 100$$

4. 鋳鉄材料の性質に影響を及ぼす微量成分の分析

鋳鉄中には成分として添加されている元素だけでなく、不純物として様々な元素が含まれており、その微量成分が鋳鉄の性質に影響を及ぼすことがある。

微量のニッケル、モリブデン、バナジウムなどは、組織に好影響を与え、強度と靱性が増加し、銅やコバルトも黒鉛組織を良好にする。

また、タングステン耐熱性を向上させるなどの良い影響を与える一方、銅が多過ぎると加工割れを生じたり、アルミニウムが多いと湯流れが悪くなるといった悪影響を生じる。

このため、鋳鉄の組織や機械的性質について検討する場合、これらの微量成分の存在とその含有量が増えらるることになる。

本研究では、標準試料および鋳鉄中に含まれる微量成分のICP同時分析について検討した。

4-1 各元素の分析条件の検討

本研究では、ニッケル、銅、バナジウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、コバルト、タングステンの8元素について検討した。以下に示す結果よりほとんどの元素について前述の最適同時分析条件の使用が可能と考えられる。

4-1-1 キャリヤガス流量

各8元素を含む調製溶液について、キャリヤガス流量を変化させた時のスペクトル強度を測定し、その結果を図13~15に示す。

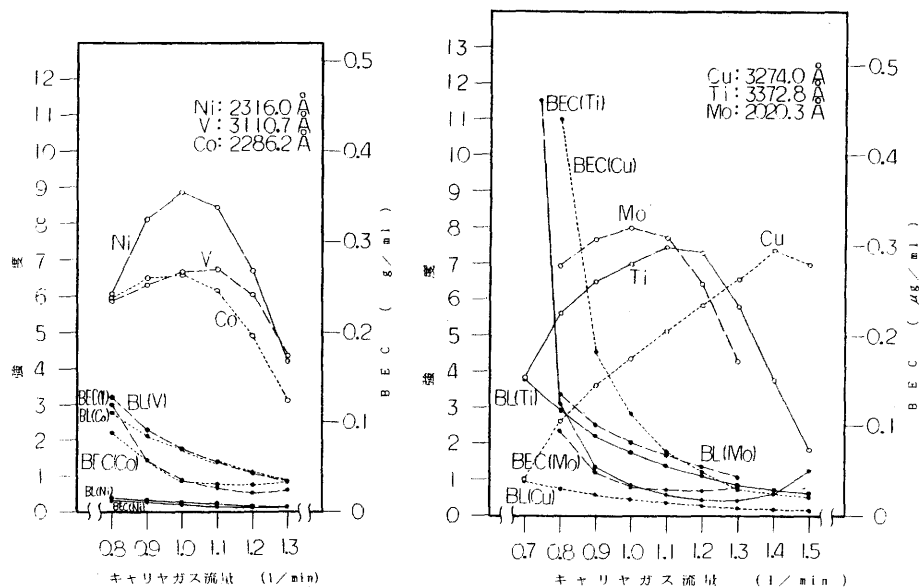


図13 キャリヤガス流量と強度の関係

図14 キャリヤガス流量と強度の関係

6元素については、スペクトル強度にピークが見られるが、これは測定する分析線がイオン線であるため、ピークを示す時のキャリヤガス流量で最もイオン化率が高く、発光強度が増大するためである。しかし、アルミニウムとタングステンについては、キャリヤガス流量が大きくなる程強度が下がり、ピークがみられないのはイオン化率が低く測定する分析線が中性線であると考えられるためである。

4-1-2 光軸高さ

キャリヤガス流量と同様に

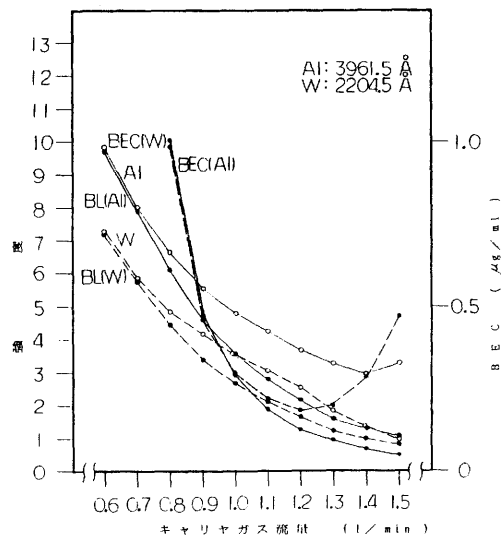


図15 キャリヤガス流量と強度の関係

光軸高さを变化させた時のスペクトル強度を測定し、その結果を図16~18に示す。

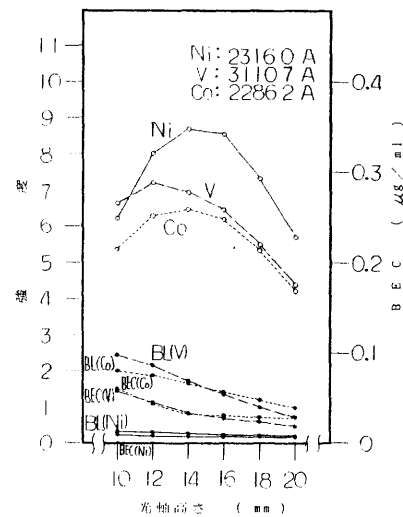


図16 光軸高さと強度の関係

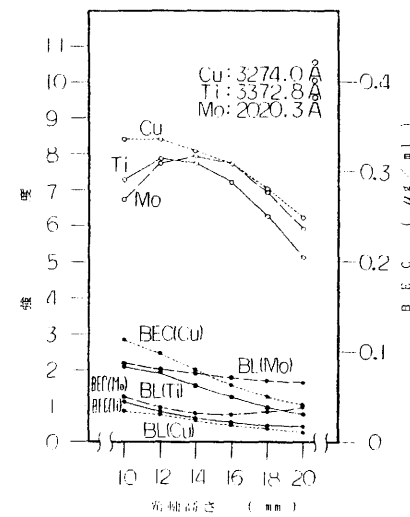


図17 光軸高さと強度の関係

光軸高さ12mmと14mmにピークを示す元素が多く、アルミニウムとタングステンでピークがみられない。

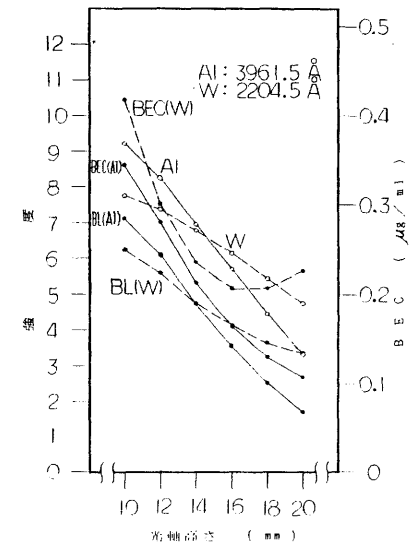


図18 光軸高さと強度の関係

4-2 他元素による強度への影響

他元素の強度に及ぼす影響を調べた結果を図19に示す。

これによると、鉄（含有量90%相当）を添加した場合、全ての元素でスペクトル強度の上昇がみられ、ニッケル、銅、バナジウム、チタン、アルミニウム、コバルトの6元素については、鉄を除くいずれの元素を添加しても、ほぼ一定の強度に安定している。しかし、モリブデンとタンゲステンは、その元素のみの時の強度から大きく上下に変動しており、これが他元素の影響かどうかは判別し難い。

このため、検量線用標準溶液を調製する場合、最低限鉄の添加が必要である。

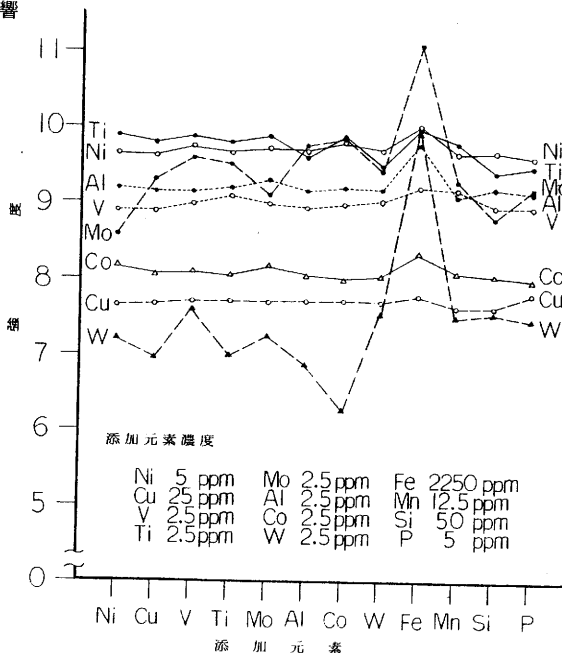


図 19 他元素の強度に及ぼす影響

4-3 各元素の検量線の作成

マトリックスとして純鉄（含有量90%相当）を溶解した水溶液に、各元素の標準溶液を添加して、検量線用の標準溶液として調製し、これを単独5回分析して、そのスペクトル強度を測定し、その平均値を強度として検量線を作成した。

その時の検量線式を表15に示し、検量線を図20～27に示す。

表 15 各元素の検量線式

元素	分析波長 (Å)	含有量範囲 (%)	検量線式	R	STD	BEC
Ni	2316.0	0 ~ 0.2	$W_{Ni} = 0.02570I - 0.04297$	0.00023	0.00028	0.0430
Cu	3274.0	0 ~ 1	$W_{Cu} = 0.15230I - 0.04980$	0.00024	0.00029	0.0498
V	3110.7	0 ~ 0.1	$W_V = 0.01585I - 0.02366$	0.00041	0.00049	0.0237
Ti	3372.8	0 ~ 0.1	$W_{Ti} = 0.01385I - 0.01783$	0.00078	0.00112	0.0178
Mo	2020.3	0 ~ 0.1	$W_{Mo} = 0.01733I - 0.02854$	0.00142	0.00205	0.0285
Al	3961.5	0 ~ 0.1	$W_{Al} = 0.02434I - 0.13395$	0.00234	0.00347	0.1340
Co	2286.2	0 ~ 0.1	$W_{Co} = 0.01478I - 0.02389$	0.00058	0.00082	0.0239
W	2204.5	0 ~ 0.1	$W_W = 0.04606I - 0.30267$	0.00086	0.00126	0.3027

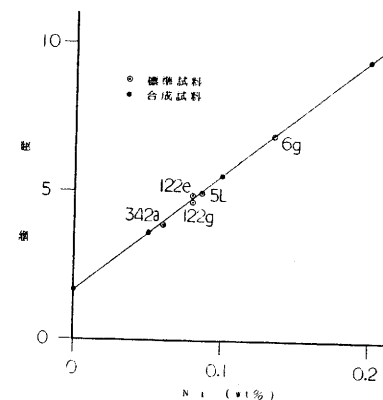


図20 ニッケルの検量線

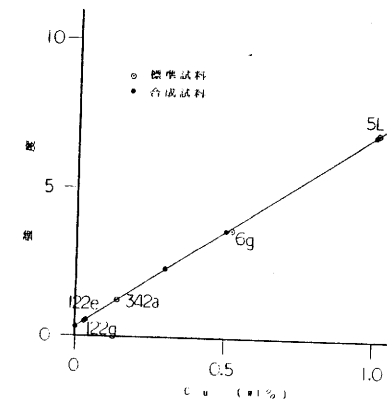


図21 銅の検量線

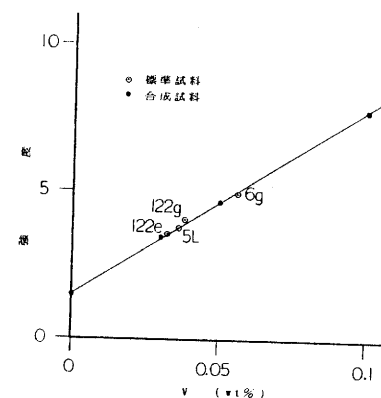


図22 バナジウムの検量線

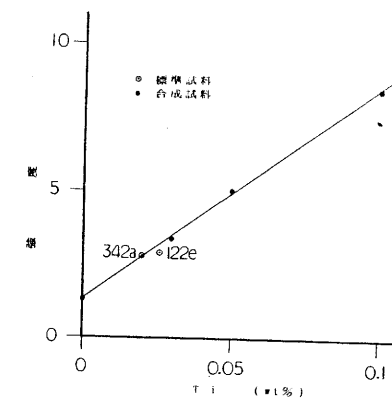


図23 チタンの検量線

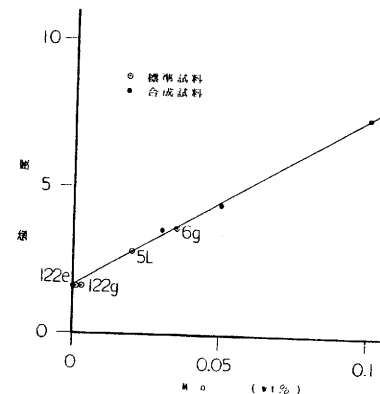


図24 モリブデンの検量線

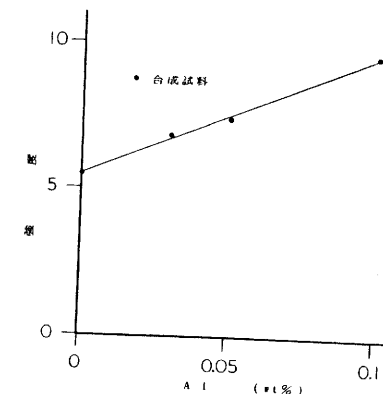


図25 アルミニウムの検量線

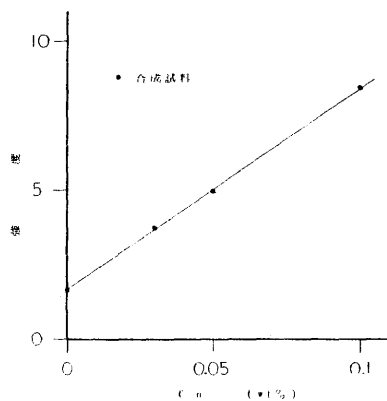


図26 コバルトの検量線

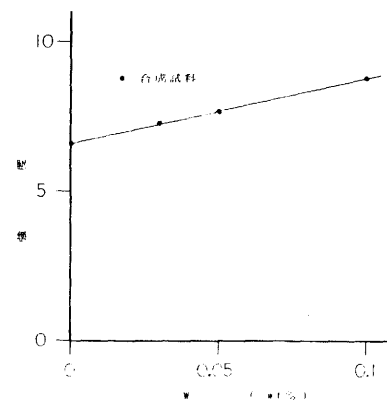


図27 タングステンの検量線

4-4 標準試料および実験試料の分析結果

標準試料および実験試料の10回 ICP 同時分析した結果を表16および表17に示す。

表 16 標準試料の分析結果

試料名	Ni				Cu				V				Ti				Mo			
	標準値	ICP	d		標準値	ICP	d		標準値	ICP	d		標準値	ICP	d		標準値	ICP	d	
342a	0.06	0.056	-0.004		0.14	0.137	-0.003		—	0.019	—		0.020	0.020	0		—	0	—	
5f	0.086	0.083	-0.003		1.01	1.005	-0.005		0.036	0.036	0		—	0.052	—		0.020	0.020	0	
6g	0.135	0.134	-0.001		0.502	0.496	-0.006		0.056	0.055	-0.001		—	0.050	—		0.035	0.034	-0.001	
122g	0.087	0.076	-0.011		0.030	0.028	-0.002		0.038	0.040	0.002		—	0.029	—		0.003	0.001	-0.002	
122e	0.080	0.083	0.003		0.033	0.031	-0.002		0.032	0.033	0.001		0.026	0.022	-0.004		0.001	0.001	0	
rd	0.003				0.004				0.001				0.001				0.001			

表 17 実験試料の分析結果

試料名	Ni		Cu		V		Ti		Mo		Al		Co		W	
	ICP	R	ICP	R	ICP	R	ICP	R	ICP	R	ICP	R	ICP	R	ICP	R
1	0.0204	0.0004	0.1040	0.0008	0.0143	0.0003	0.0244	0.0002	0.0012	0.0003	0.0049	0.0019	0.0021	0.0002	0.0049	0.0005
2	0.0077	0.0005	0.2365	0.0006	0.0019	0.0003	0.0105	0.0003	0.0013	0.0004	0.0237	0.0024	0	0	0.0026	0.0020
3	0.0061	0.0008	0.0229	0.0011	0.0041	0.0004	0.0137	0.0004	0.0010	0.0003	0.0313	0.0022	0	0	0.0056	0.0029
4	0.0081	0.0004	0.0245	0.0008	0.0039	0.0004	0.0200	0.0003	0.0021	0.0005	0.0180	0.0019	0.0007	0.0003	0.0017	0.0004
5	0.0264	0.0006	0.0746	0.0011	0.0170	0.0005	0.0179	0.0005	0.0029	0.0004	0.0066	0.0017	0.0026	0.0003	0.0028	0.0017
R	0.0005		0.0009		0.0004		0.0003		0.0004		0.0020		0.0002		0.0027	

この結果、標準試料の同時分析において、標準値の分っている5元素はいずれも正確度の高い分析結果が出ており、JISの化学分析許容差(対標準試料)の範囲内で迅速な同時定量が可能であると考えられる。

しかし、実験試料の同時分析において、含有量の少ないアルミニウムとタングステンのバラツキが非常に大きくなっている。

4-5 繰り返し再現精度

ねずみ鉄鉄(F C 20)の実験試料1を使用して、微量8元素を10回繰り返し同時分析した結果を表18に示す。アルミニウムとタングステンについて、検量線では直線関係が得られているものの、バックグラウンドの信号が強く、検量線のBEC値がかなり高いためバラツキも大きく精度も悪くなっている。その他の各元素はバラツキも小さく精度も良い。

表 18 高周波プラズマ分析の繰り返し再現精度(実験試料1)

繰り返し回数	Ni	Cu	V	Ti	Mo	Al	Co	W
1	0.0206	0.1043	0.0144	0.0245	0.0013	0.0057	0.0022	0.0068
2	0.0202	0.1038	0.0142	0.0244	0.0011	0.0044	0.0021	0.0046
3	0.0204	0.1041	0.0144	0.0245	0.0013	0.0053	0.0022	0.0045
4	0.0204	0.1041	0.0143	0.0245	0.0012	0.0047	0.0021	0.0051
5	0.0204	0.1037	0.0142	0.0244	0.0012	0.0042	0.0020	0.0050
6	0.0203	0.1037	0.0142	0.0243	0.0011	0.0040	0.0020	0.0037
7	0.0204	0.1044	0.0144	0.0246	0.0013	0.0059	0.0020	0.0053
8	0.0206	0.1040	0.0143	0.0244	0.0012	0.0050	0.0021	0.0048
9	0.0203	0.1037	0.0142	0.0244	0.0012	0.0040	0.0021	0.0056
10	0.0205	0.1041	0.0143	0.0245	0.0014	0.0048	0.0021	0.0033
平均値	0.0204	0.1040	0.0143	0.0244	0.0012	0.0049	0.0021	0.0049
R	0.0004	0.0007	0.0002	0.0003	0.0003	0.0019	0.0002	0.0035
CV	0.0012	0.0027	0.0004	0.0007	0.0008	0.0063	0.0007	0.0010
CV	0.5879	0.2597	0.6303	0.2864	6.5574	12.990	3.3175	20.070

$$R = X_{\max} - X_{\min}$$

$$\sigma = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$$

$$CV = \sigma / \bar{x} \times 100$$

4-6 各元素の含有量と変動係数の関係

微量各8元素の10回繰り返し ICP 同時分析した時の、元素含有量に対する変動係数の関係を

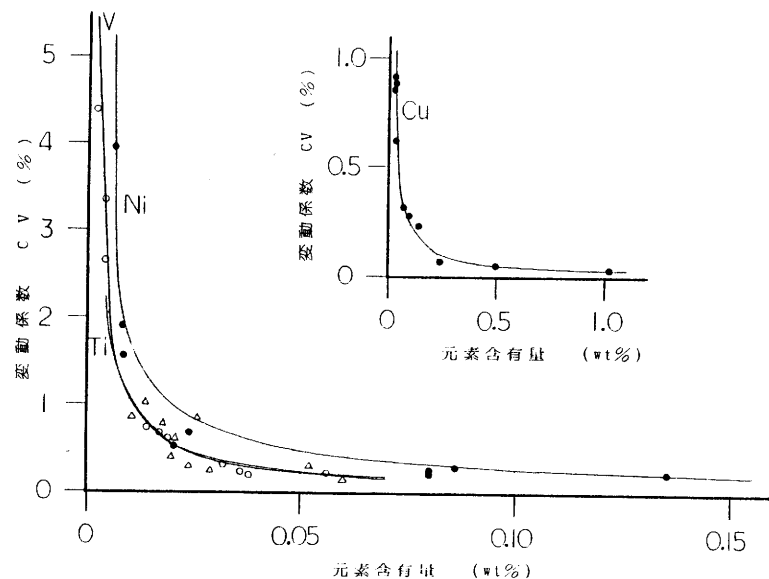


図 28 元素含有量と変動係数の関係

図28~30に示し、両者の値を最小二乗近似して求めた相関関係式と、その時の相関係数を表19に示す。

これらの図から、いずれも指数関数で良く近似できていることが分り、表20に変動係数1%以内で分析可能な各元素含有量の下限値を示す。

これらの結果、今回実験に供したねずみ鋳鉄および球状黒鉛鋳鉄の同時分析において、銅、チタンについては精度や正確さには全く問題はなく、ニッケル、バナジウム、コバルトについても比較的精度良く分析することが可能である。しかし、モリブデン、アルミニウム、タングステンについては、鋳鉄中の含有量も少く、分析時の変動係数が大きいため、同時分析によって精度良い

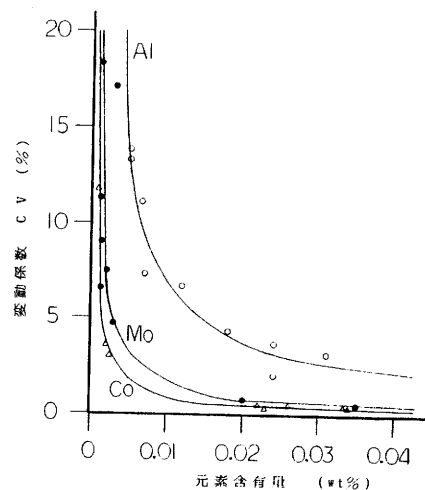


図 29 元素含有量と変動係数の関係

結果を得ることは難しいと考えられ、表中の元素含有量以下の試料を分析する場合、それぞれの元素に対して最適な分析条件を設定した方がより正確で精度良い分析値が得られると考えられる。

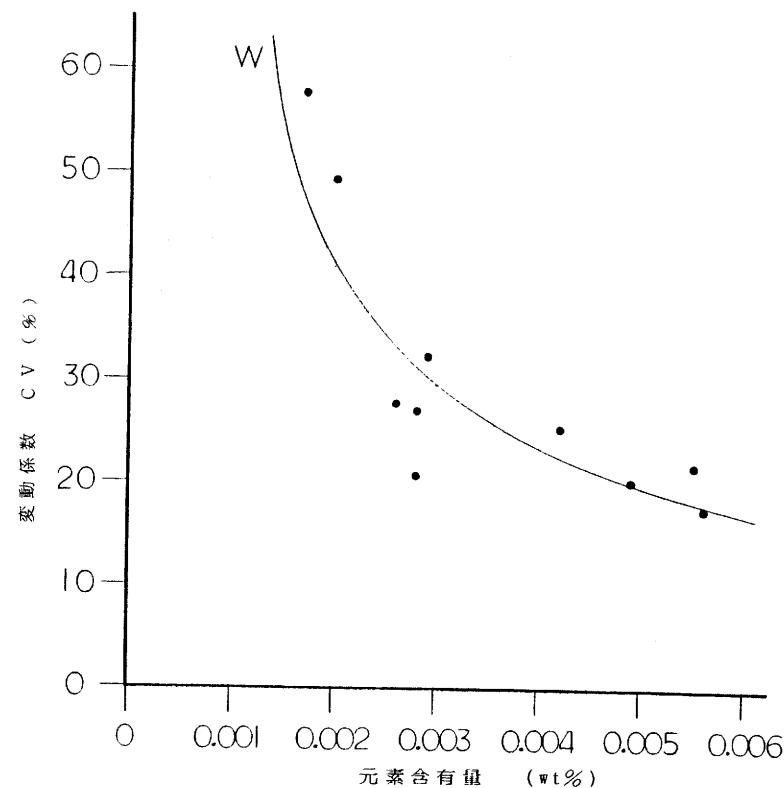


図 30 元素含有量と変動係数の関係

表19 変動係数と元素含有量の相関関係

元素名	相 関 関 係 式	相 関 係 数
N i	$CV_{Ni} = 0.0459 W_{Ni}^{-0.7773}$	0.87
C u	$CV_{Cu} = 0.0271 W_{Cu}^{-0.9428}$	0.98
V	$CV_V = 0.0101 W_V^{-1.0049}$	0.99
T i	$CV_{Ti} = 0.0124 W_{Ti}^{-0.9656}$	0.80
M o	$CV_{Mo} = 0.0231 W_{Mo}^{-0.9278}$	0.92
A l	$CV_{Al} = 0.1132 W_{Al}^{-0.8925}$	0.95
C o	$CV_{Co} = 0.0140 W_{Co}^{-0.9097}$	1.00
W	$CV_W = 0.2808 W_W^{-0.8014}$	0.86

表20 変動件数1%で分析可能な元素含有量 (wt%)

元素名	元素含有量 (wt%)
N i	0.019
C u	0.022
V	0.010
T i	0.010
M o	0.017
A l	0.034
C o	0.009
W	0.091

4. 分 析 時 間

鑄鉄の場合、通常の依頼分析成分は、炭素、けい素、マンガン、りん、硫黄の5成分であり、このうち炭素、硫黄は、燃焼赤外線吸収法による同時分析装置で迅速に分析出来る。しかし、けい素の分析において、従来、JISに基づく二酸化けい素重量法による分析のため、分析に長時間を要していたが、今回の研究により、同時分析可能な溶解方法が見い出せたため、5成分分析の大巾な迅速化が可能となった。

また、モリブデンの影響についても、その一次補正係数を算出し、予めデータ処理装置に情報を入力しておけば、同時分析が可能である。

このことから、炭素、硫黄以外の成分の定量は全てICP同時分析が可能となり、分析に先立って予め標準溶液を調製し、検量線を作成しておけば、約1時間で1試料（多元素同時分析のため分析元素数は関係しない）の分析が可能である。

5. ま と め

実験結果をまとめると次のようになる。

1. けい素を高含有する鑄鉄は、硝酸一過塩素酸溶解法により、同時分析できる試料溶液の調製が可能である。
2. この方法により調製した溶液の分析については、その調製試料溶液の保存性も良く、JIS重量法と比較してもはるかに精度良く、正確に分析出来、依頼分析に充分活用出来る。
3. 調製溶液中への酒石酸添加法は、けい素高含有試料に対して決定的な溶解法とはならない。
4. 硝酸一過塩素酸溶解法以外の各種溶解方法では、一旦は溶解するものの、ろ過操作によって、けい素が何らかの形で除外され負の誤差を与える原因となっており、 $C \cdot Si \cdot S$ 値と良い相関関係がある。
5. モリブデンの強度に及ぼす影響は一次的であり、予め標準溶液により補正式を求め、その係数をデータ処理装置に入力しておけば、他元素と同様に同時分析が可能である。
6. 鑄鉄中の微量成分の同時分析について、銅、チタン、ニッケル、バナジウム、コバルトについては、その含有量範囲で精度良く分析出来るが、モリブデン、アルミニウム、タングステンについては含有量も少く、分析時の変動係数も大きいことから正確な分析値が期待出来ないため、それぞれの元素での最適分析条件による分析が必要と考えられる。

〈 参 考 文 献 〉

1. JIS G 1201—1980 鉄および鋼の分析方法の通則
2. JIS G 1212—1981 鉄および鋼中のけい素定量方法
3. JIS G 1257—1975 鉄および鋼の原子吸光分析方法
4. JIS Z 8402—1974 分析試験の許容差通則
5. 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分析分科会編：鉄鋼および原材料の原子吸光分析法（1975）
6. 不破敬一郎，原口紘彦編：“ICP発光分析”，化学の領域増刊127号，（1980），（南江堂）
7. 日本学術振興会編：鉄鋼迅速分析法（続）（丸善）
8. 日本学術振興会編：鉄鋼化学分析全書（日刊工業新聞社）
9. 日本化学会編：実験化学講座 15（丸善）
10. 化学大辞典編集委員会編：化学大辞典（共立出版）
11. 鑄物技術講座編集委員会編：普通鉄鑄物（日刊工業新聞社）
12. 斎藤弥平：鑄鉄工学（丸善）
13. 遠藤芳秀，坂尾則隆：分析化学，Vol30，433（1981）
14. 杉前昭好：公害と対策，Vol117，No 4，307
15. JIS压力容器編集委員会編：JIS压力容器（日本規格協会）
16. 宮川栄一，松本正：滋賀県立機械金属工業指導所研究報告書（昭和57年度）

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法による 銅合金中微量成分の定量に関する研究

技 師 松 本 正

1. は じ め に

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（以下 ICP 法と略記する）は、高感度で化学的干渉がほとんどなく、ダイナミックレンジも広く、そのうえ同一条件下で多元素同時分析が可能であるという効率性により、鉄鋼・非鉄金属分野で急速に普及している分析法である。最近その応用分野は益々広がり、医学・薬学・農学・生物化学・石油化学工業など多くの方面で利用化の研究が進められている。昨年、当所でも、銅合金中の銅・すず・亜鉛等の多量必須元素を対象にし、ICP法を用いた多元素同時定量分析による銅合金分析の迅速化の研究を行い、年々増加する依頼試験への対応に成功した。

ところで、銅合金中には、銅・すず・亜鉛・鉛等のマトリックス元素の他に、ひ素・アンチモン等の微量に含まれる元素が存在する。前者は、銅合金の組織を形成する重要な元素であるが、一方後者はその組織に悪影響を与え、引張り強度・伸び等の物理的性質を悪くする元素であることから、最近では、特に強度が重要なものに関して、依頼試験において、ひ素・アンチモン等の微量元素の定量を依頼されるケースが出てきている。これらの元素の分析法は JIS 法で規定されているが操作が煩雑で時間を要し、精度も良くない。そこで、ICP 法による銅合金中の微量成分の定量分析法を確立すべく研究を行ったが、ICP 法においても微量元素ゆえにマトリックス元素による干渉など多くの干渉をかなり受けることがわかった。今回、種々の干渉とその補正方法について検討を行ったので報告する。

2. 装置および試薬・試料

2-1 装 置

島津製作所製真空形高周波プラズマ分析装置 ICPV-1000 型（固体発光装置付）を使用して実験を行った。本装置は 1.0m のパッシェンルンゲ型真空分光器に ICP 光源機構が装備されたものであり、分光器とプラズマトーチの間の光路はアルゴンガスで置換される仕組みになっており、真空紫外域のスペクトル線も感度よく測定できる。また、0.5m のツェルニー・ターナ型分光器のモノクロメーター CTM-50 型および測定データーを処理し、自動的に含有量に直したり、検量線を作成・記憶したりできるデータ処理装置 QC-5 型を備えている。他にはオートサンプラーを付属している。

2-2 測定条件および分析線

本研究での ICP 法の測定条件を Table 1 に、使用した分析線を Table 2 に示す。

Table 1 Instruments and operating conditions

Instrument system	Shimadzu ICPV-1000
Spectrometer	
Polychromator	RE-10; Paschen-Lunge mounting Focal length: 1000mm
Monochromator	CTM-50; Czerny-Turner mounting Focal length: 500mm
Radio frequency	27.120MHz
Output power	1.2 kW
Reflected RF power	maximum 10 W
Observation height above top of induction coil	14 mm
Coolant gas flow rate	Ar 15.0 l/min.
Plasma gas flow rate	Ar 1.2 l/min.
Carrier gas flow rate	Ar 1.1 l/min.
Purge gas flow rate	Ar 3.5 l/min.
Sample uptake rate	2.5 ml/min.
Integration time	20 sec.
Pre-spraying time	80 sec.
Cleanout time	60 sec.
Internal standard element	Yttrium
Nebulizer	Concentric type glass nebulizer

2-3 試 薬

(1) 純銅溶液は、99.999% 以上のものを王水に溶解して調製した。

(2) ひ素・アンチモン等の標準溶液は、原子吸光分析用標準溶液（1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；半井化学薬品製）を使用した。

(3) 試料の分解に使用した酸等試薬は特級もしくはそれに準ずるものを使用した。

2-4 実験用試料

実験用試料は市販の BCS、NBS および BAM の標準試料

を使用した。その名称および標準値を Table 3 に示す。

Table 2 Analytical lines (nm)

Y II	371.03	As I	197.26
Fe II	271.44	Sb I	187.12
Cu I (L)	327.04	Ni II (L)	231.60
Cu I (H)	296.10	Ni II (H)	225.39
Sn II (L)	189.99	P I	178.29
Sn I (H)	317.50	Co II	228.62
Pb I	405.78	Cd II	214.40
Zn I (H)	334.50	Bi I	306.77
Zn II (L)	206.19		

H: used for high concentration sample

L: used for low concentration sample

Table 3 Chemical composition of standard samples (%)

Element Name	As	Sb	Cu	Sn	Zn	Pb	Al	Ni	Fe
B AM 211	0.0213	0.033	87.71	10.60	0.56	0.74	—	0.122	0.110
B AM 222	0.0092	0.0084	85.08	0.284	0.94	0.150	9.43	0.254	1.91
B AM 223	0.0084	0.0040	58.74	0.089	38.82	2.13	< 0.002	0.0214	0.091
B AM 224	0.0025	0.0026	57.40	0.066	39.40	1.13	0.0012	0.038	0.136
B AM 227	0.081	0.160	85.57	6.01	3.46	4.12	—	0.284	0.129
B C S 207/2	0.066	0.10	87.35	9.74	1.60	0.70	0.013	0.28	0.029
B C S 183/3	0.15	0.25	84.5	6.69	3.25	3.40	—	1.52	0.028
B C S 364	0.06	0.18	80.6	9.35	0.13	9.25	—	0.28	—
N B S 37e	—	—	69.61	1.00	27.85	1.00	—	0.53	0.004
N B S 872	—	—	87.36	4.16	4.00	4.13	—	—	0.003
N B S 184	—	—	88.96	6.38	2.69	1.44	—	0.50	0.005

3. 実験および考察

3-1 分析条件の検討

ICP光源は高周波電場アルゴンガスを通じると、高周波がガス中に誘導されてガスが電離しプラズマが形成され、エアロゾルとして噴霧された原子がこのプラズマをエネルギー源として励起され、再びエネルギー準位の低い状態に戻る時に発光する仕組みになっている。したがって、プラズマの温度・質・安定性等に影響を与える因子の変化により、絶対的な発光強度が変化するし、測光位置等の違いにより、測光される発光強度が変化するものと思われる。本研究では、微量成分の定量分析を目的としているうえに、ひ素・アンチモンというICP法においても感度の悪い元素を対象にしているので、感度・S/N比等の最良となる最適分析条件で分析を行わねばならない。

3-1-1 高周波出力

高周波出力(電)力は、プラズマ炎の温度・安定性に重大な影響を与えと考えられる。本装置では、高周波出力を0.8kwから2.0kwまで、0.2kwごとに变化できるようになっている。昨年度の研究において、高周波出力が大きくなればスペクトル線強度は高くなるが、バックグラウンドはその割合以上に高くなりS/N比が悪くなり、一方弱すぎるとプラズマ炎の安定性が悪化することが明らかになっているので、今回も同様にスペクトル線強度が比較的強く、S/N比のよい1.2kwで使用した。

3-1-2 ガス流量

プラズマ炎はアルゴンガスによって形成されているので、その流量はプラズマ炎の安定性、発光強度に影響を与える重要な因子であると考えられる。本装置のガス系は冷却ガス、プラズマガス、キャリアガス、パージガスの4系統より成っているが、昨年度の研究により冷却ガス、プラズマガス、パージガスの流量はスペクトル線強度にあまり大きな影響を与えないことがわ

かっている、ここでは発光強度に重大な影響を与えるキャリアガス流量の検討を行った。

Fig.-1にキャリアガス流量とスペクトル線強度、バックグラウンド強度、およびB. E. C. (Background Equivalent Concentration) との関係を示す。

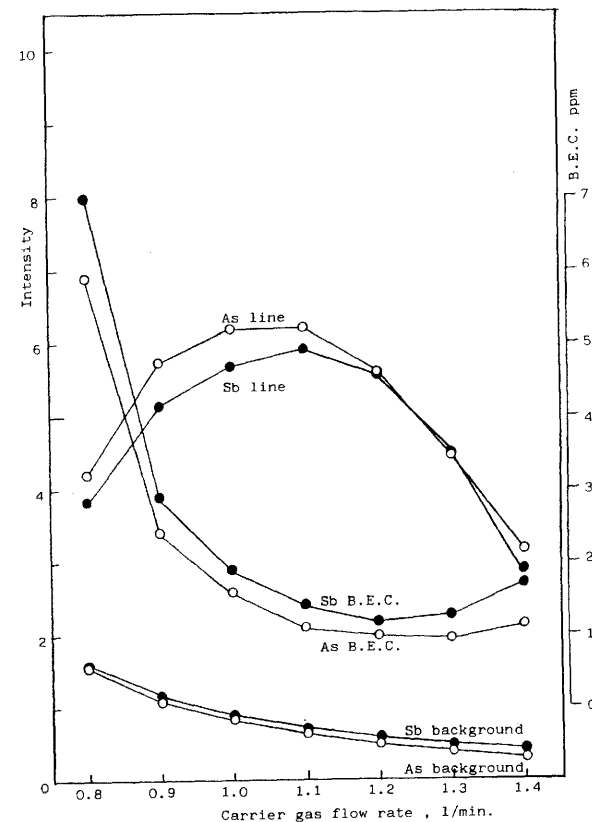


Fig. 1 Effect of carrier gas flow rate on intensities, backgrounds and B.E.C. of As 197.3nm and Sb 187.1nm

ひ素・アンチモンともに、スペクトル線強度は1.1l/minをピークにし、ガス流量が増減しても低くなっている。これはキャリアガス流量が増加すると試料吸上げ量が増加し、励起される原子数が増加し、発光強度が強くなるが、一方噴霧される試料エアロゾルの量も増加するので、キャリアガス流量が増加しすぎると、過剰のエアロゾルによりプラズマ炎の温度が低下し、励起能力の低下から発光強度が減少するためであると考えられる。スペクトル線強度が強く、かつB. E. C. が低い点が最適となるので、キャリアガス流量は1.1l/minに設定することにした。

3-1-3 測光位置

プラズマ炎は高さ方向に対して均一な温度分布をしていないので、測光位置によりスペクトル線の測定強度は変化する。最適測光位置を決定するため、高周波コイルのセンター上端から

測光位置までの距離とスペクトル線強度、バックグラウンド、B.E.C.との関係を求めたところ、Fig.-2のようになった。ひ素・アンチモンともよく似た挙動を示しており、センター上端から14mmの位置はスペクトル線強度が強く、また、B.E.C.が低く最適測光位置と考えられるので、測光位置は誘導コイルセンター上端上14mmの位置に決定した。

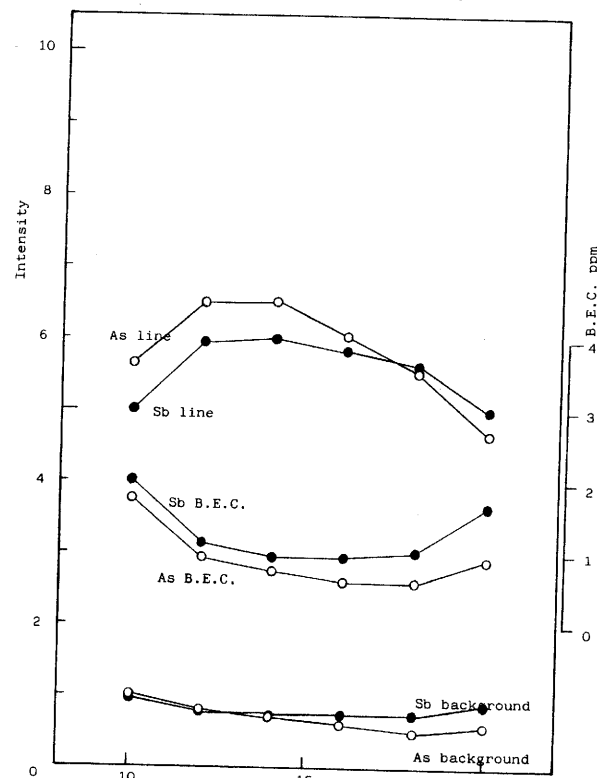


Fig. 2 Observation height above top of induction coil, mm
Effect of observation height above top of induction coil on intensities, backgrounds and B.E.C. of As 197.3nm and Sb 187.1nm

3-2 干渉

3-2-1 銅の物理的干渉

定時間積分法において、ひ素に対する銅濃度の影響を調べてみたところ、Fig.-3のようになった。この場合の濃度は、固体試料中の銅の含有率に相当し、検液は1gの試料を溶解し、100mlにフィルアップしたのと同様になるように調製した。Fig.-3より、銅共存時のひ素の発光強度から銅のバックグラウンドを差し引いた値は、銅濃度の増加とともに減少しているのがわかる。この現象は、アンチモンについても見られた。今度は同様にして、内標準法において、ひ素に対する銅濃度の影響を調べたところ、Fig.-4のようになり、銅のバックグラウンドを差し引いた発光

強度値は、銅濃度に影響されないことがわかる。また、この場合もアンチモンは同様の傾向を示した。

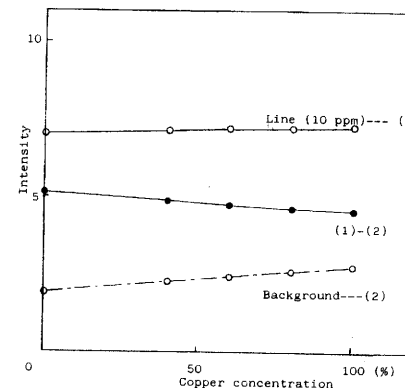


Fig. 3 Effect of copper concentration on As (constant time integration method)

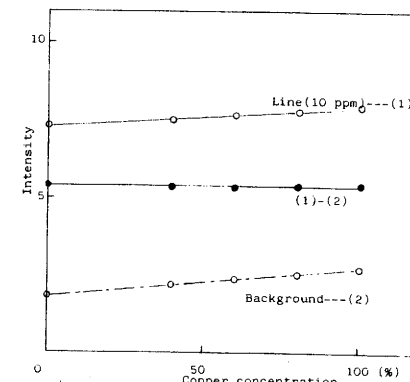


Fig. 4 Effect of copper concentration on As (internal standard method)

このような現象がおこる原因は、銅濃度の増加によって検液の粘性が高まり、ネブライザーからの噴霧量が減少し、絶対的な発光強度が低下したためであると思われる。また、内標準法においては発光強度が変化しなかった理由は、目的元素の絶対的な発光強度は低下したが、内標準元素も同様の挙動を示すため、補正された発光強度値は変化しないためであると思われる。

したがって、このような銅による物理的な負の干渉は、内標準法を用いて分析することによって防止できることがわかる。

3-2-2 酸の干渉

酸の種類・濃度の違いにより、試料溶液の粘度等の物理的な因子や種々の化学的な因子が変化し、発光強度に影響を与えると思われるので一般的に使用する酸について、その濃度と発光強度との関係を目的元素、測定方法別に調べた。ひ素について、定時間積分法を用いて強度測定を行った結果、Fig.-5のように各酸とも濃度の増加に伴って発光強度の低下が見られた。しかし、これを内標準法を用いて測定すると、Fig.-6のように発光強度の低下はかなり緩和されていることがわかる。これは酸濃度の増加に従って、試料溶液の粘度が高くなり、噴霧量が減少し、絶対的な発光強度が低下したことにより、定時間積分法で測定される発光強度は低下するが、内標準元素であるイットリウムも同様の挙動を示すため、内標準法では補正され緩和されるためであると思われる。実際、イットリウムはひ素とよく似た挙動を示すことが確認された。

全く同様にして測定したアンチモンの結果をFig.-7およびFig.-8に示す。

アンチモンは、ひ素とは異なり、定時間積分法の場合において、発光強度は酸濃度による影響を受けないことがFig.-7よりわかる。さらに、Fig.-8より内標準法を用いると、逆に酸濃度は正の干渉を与えることがわかる。このことは、アンチモンはひ素、イットリウムとは違う挙動を示し、ひ素、イットリウムの絶対発光強度が低下している場合でも、アンチモンのそれは変化せず、定時間積分法で測定すれば発光強度は変化しないが、内標準法ではイットリウムの絶

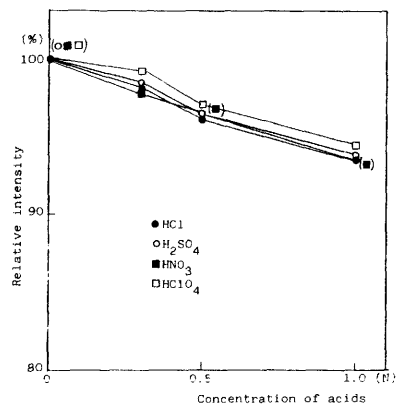


Fig. 5 Effect of concentration of acids on intensity of As (Constant time integration method)

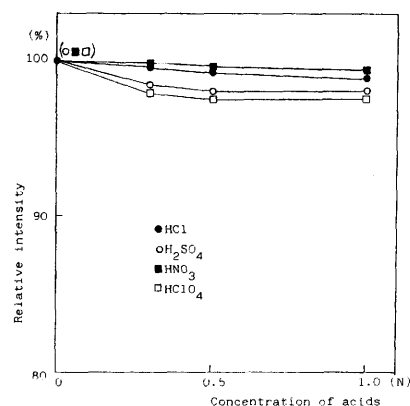


Fig. 6 Effect of concentration of acids on intensity of As (internal standard method)

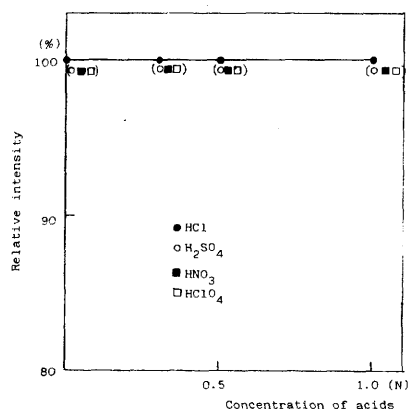


Fig. 7 Effect of concentration of acids on intensity of Sb (constant time integration method)

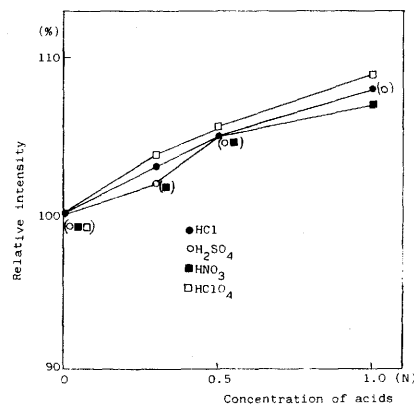


Fig. 8 Effect of concentration of acids on intensity of Sb (internal standard method)

対発光強度が低下した分、相対的に発光強度が増加したと考えれば理解できる。しかし、試料溶液の粘度の増大による物理的干渉はひ素・イットリウムの場合だけおこり、アンチモンの場合にはおこらないとは考え難く、同じ溶液について同時に測定していることなのでアンチモンの噴霧量も減少していると考えた方が妥当である。したがって、アンチモンの場合には酸濃度の増加にともなう、何らかの（おそらく化学的な）正の干渉の存在が予想され、この干渉と粘度増加による物理的干渉が打ち消し合い、絶対発光強度が変化していないように見えたと考えればうまく理解できる。しかし、この干渉が実際に存在するのか、また、なぜ存在するのかは現在不明である。

3-2-3 主成分元素の影響

銅合金中には主成分元素として銅の他にすず・亜鉛・鉛・アルミニウム等が含まれるので、これらの元素が分析しようとする微量のひ素およびアンチモンに対して与える影響を調べた。

Fig.-9はひ素の分析線197.26nmを中心に、 ± 1 nm走査した時の各元素のスペクトルのプロ

ファイルを示す。実際の試料になるべく近くなるように、銅は8 mg/ml、その他の元素は500 μ g/mlの溶液を用いてプロファイルを行った。プロファイルはポリクロメータの入口スリットを移動させることにより行った。この図より、鉛はひ素に対して近接するスペクトル線による分光学的なかなり大きな正の干渉を与えることがわかる。また、銅およびアルミニウムはバックグラウンドの増大による正の干渉（迷光干渉）を与えるが、すずはほとんど影響を与えず、亜鉛は近くにスペクトル線が存在するものの、ひ素の分析線には影響を与えないことがわかる。さらに、共存元素が存在しない場合のバックグラウンドは、波長が短くなるに従って低下することがわかる。

Fig.-10はアンチモンの分析線187.12nmを中心にしてひ素の場合と全く同様にプロファイルした時の結果である。この図よりアンチモンの場合には近接線による分光学的な干渉は受けなが、アルミニウム、銅、すずによりバックグラウンド増大による正の干渉（迷光干渉）を受けることがわかる。さらに、鉛は、近くにスペクトル線が見られるものの、アンチモンの分析線にはほとんど影響を与えないことと、ひ素の場合と同様に共存元素が存在しない時には、波長が短くなるに従ってバックグラウンドが低下することがわかる。

3-3 干渉の補正

3-3-1 マトリックス元素の物理的干渉の補正

3-2-1により銅の物理的干渉は内標準法を用いることにより防止できることが明らかに

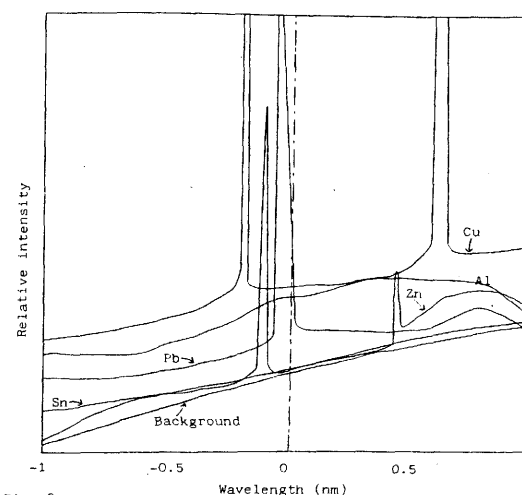


Fig. 9 Profile of emission spectrum of copper, tin, zinc, lead and aluminum neighbouring with analytical line of As.

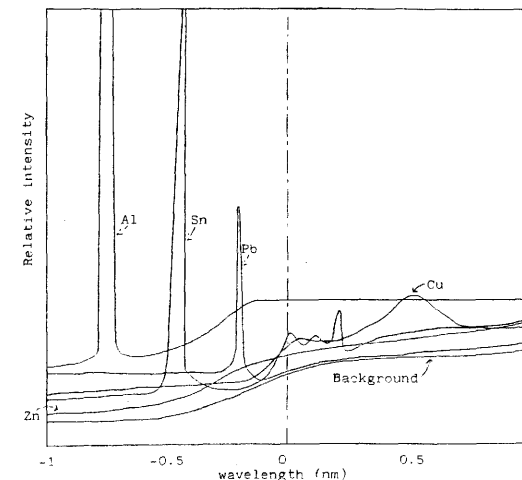


Fig. 10 Profile of emission spectrum of copper, tin, zinc, lead and aluminum neighbouring with analytical line of Sb.

なっているので、補正は内標準法を用いて行うことにした。また、この種の干渉はマトリックスが銅以外のもの、例えばアルミニウム、すず、亜鉛等においても見られ、これらはすべて内標準法により補正できると考えられる。

3-3-2 酸の干渉の補正

3-2-2において、各酸はひ素に対して物理的な負の干渉を与え、この干渉は内標準法を用いることにより、緩和されることが明らかになっている。一方アンチモンは物理的な負の干渉を同様に受けるが、これを打ち消すだけのなんらかの正の干渉の存在が予想され、これにより定時間積分法においては酸濃度に影響を受けないが、内部標準元素であるイットリウムとは挙動を異にするため、内標準法では正の干渉を受けることが明らかになっている。

3-3-1においてマトリックス元素の物理的干渉の補正のためには、ひ素、アンチモンとも内標準法を使用する必要があることが結論されているが、ここではひ素については内標準法、アンチモンについては定時間積分法で分析を行うのが望ましいという結果が出ており、アンチモンの場合相反する。しかし、実際の試料を分析する場合には、標準試料と分析試料のマトリックス成分を完全に一致させることは不可能に近いが、酸濃度を一致させることは容易であるので、分析の際には、すべての酸濃度を一致させることにより、アンチモンも内標準法を用いて分析することにした。

3-3-3 主成分元素の干渉の補正

3-2-3によりひ素、アンチモンとも主成分元素により干渉を受けることが明らかになっているので、ここではその防止法および補正法について検討した。

主成分元素の干渉の防止法・補正法には次にあげるいくつかの方法が考えられる。

- ① 被分析溶液と同じマトリックス組成で分析対象元素を含まないバックグラウンド溶液を調製し、分析溶液と同一条件で分析する方法（バックグラウンド溶液法）
- ② あらかじめ、それぞれのマトリックス元素が分析元素に与える影響量を測定し、補正係数（単位量のマトリックス元素が与える影響量）を算出し、マトリックス元素も同時に分析し、対象元素の分析値を補正する方法（マトリックス補正法）
- ③ 近接線を用いバックグラウンド補正を行う方法（近接線法）
- ④ 目的元素を溶媒抽出し、マトリックス成分と分離する方法（溶媒抽出法）
- ⑤ ひ素・アンチモンは水素化物となるので、水素化はう素ナトリウム等で還元、水素化物とし気化分離させ、プラズマ中に直接導入して分析する方法（気化分離法）

①のバックグラウンド溶液法は、分析線がたとえ分光干渉を受けたとしても、バックグラウンド溶液も全く同様に分光干渉を受けるので、この影響が相殺されうまく補正ができると考えられるが、その都度分析溶液のマトリックス成分を分析し、バックグラウンド溶液を調製しなければならず、手数と時間がかかり無駄も多い。

②のマトリックス補正法は、影響を与える全マトリックス成分の補正係数を求めなければならないが、ICP法の特長を生かし、マトリックス成分も同時に分析し、コンピューターによる補正演算処理を行えば簡単に補正することができる。ただし、分光学的干渉・迷光干渉以外は補正できないと思われる。

③の近接線法は、未知の試料に対して極めて有効であるという報告があるが、今回使用した装

置にはバックグラウンド補正装置が付属していなく、近接線の測定が不可能なため現状では使用できない。

④の溶媒抽出法はうまく抽出できれば、主成分元素の干渉は全く考えなくてすむが、微量のひ素・アンチモンを100%抽出することは難しく誤差が大きかったので、今回の実験には使用しなかった。

⑤の気化分離法は、目的成分を気体にしてマトリックスから分離するので、溶媒抽出法と同様に干渉を考えなくてすむうえに、感度が著しく上昇し、ppbオーダーまで分析が可能になるが、特別の水素化物発生装置が必要で、しかも気体の導入方法に工夫が必要になるので、今後これについての研究を進めたいと考えている。

以上の理由により、本実験では②のマトリックス補正法を用いて補正を行うことにした。

あらかじめ、共存元素が存在しない状態でひ素およびアンチモンの検量線を作成しておき、

それぞれの10 μ g/ml溶液にマトリックス成分元素を種々の濃度で添加して分析し、先の検量線上での濃度を求め、影響量から補正係数を求めた。分光干渉および迷光干渉なので影響は加算的に現れると考え、補正係数を計算した。求めた補正係数をTable 4 に示す。

補正前の含有量をQ(%)、補正後の含有量をQ₀(%)、マトリックス成分の含有量をQ_i(%)、補正係数をliとすれば補正は次式により行うことができる。

$$Q = Q_0 + \sum li \cdot Q_i$$

3-4 銅合金中微量ひ素・アンチモンの定量

3-4-1 試料溶液の調製

試料2gを正確に秤り取り、王水（硝酸：塩酸 1：3；容量比）40mlに加熱溶解し、内部標準元素としてイットリウムを最終濃度が100ppmとなるように添加し、水で200mlにフィルアップした。

3-4-2 検量線の作成

ひ素およびアンチモンの検量線は原子吸光用の標準溶液を用い、共存元素が存在しない状態での発光強度値より作成した。主成分元素の検量線は、Table 3の標準試料を用いて作成した。

3-4-3 定量結果

Table 3の標準試料の数種を分析試料とし、3-3-3で求めた補正係数（Table 4）を使用し、マトリックス補正法によりひ素およびアンチモンを定量した結果をTable 5に示す。分析はマトリックス成分も含めて全て同時に行い、データ処理装置QC-5型により、補正処理を行った。定量結果と標準値とを比較してみると、かなりの開きがあり本法をそのまま依頼試験等の一般分析試験に使用することはできない。しかし、補正を全く行わない状態で定量分析を行うと、定量結果は微量成分のため1桁～2桁違った値になるが、本法では値は違っているもののオーダーは全て一致しており、補正は正しい傾向に働いていることがわかる。今回は分光学的干渉および迷光干渉による加算的な干渉だけが存在するものとして補正係数を算出したが、実

Table 4
Coefficient of correction

	As	Sb
Cu	2.13×10^{-4}	1.70×10^{-4}
Sn	1.28×10^{-3}	2.97×10^{-3}
Zn	1.84×10^{-3}	7.52×10^{-3}
Pb	8.02×10^{-3}	0
Al	4.20×10^{-3}	4.46×10^{-3}

際は他の化学的な干渉等が関与し、加算的な干渉と剰算的な干渉が存在しているものと思われ、そのため正確な補正ができなかったと考えられる。今後、剰算的な干渉も含めた正確な補正方法の確立を検討したいと考えている。

Table5 Analytical results of trace amounts of arsenic and antimony by ICP-AES used matrix correction method

Sample	Arsenic		Antimony	
	Standard Value	Matrix correction method	Standard Value	Matrix correction method
BCS 183/3	0.15	0.156	0.25	0.273
BCS 207/2	0.066	0.071	0.10	0.112
BCS 364	0.06	0.063	0.18	0.173
BAM 211	0.0213	0.0324	0.033	0.021
BAM 222	0.0092	0.0115	0.0084	0.0097
BAM 223	0.0084	0.0085	0.0040	0.0025
BAM 224	0.0025	0.0031	0.0026	0.0030
BAM 227	0.0081	0.0095	0.160	0.142

4. お わ り に

本研究では、ICP法による銅合金中の微量成分の定量を目的に、ひ素・アンチモンを例に種々の干渉とその防止法・補正法を検討してきたが、その結果、次の知見を得た。

- 1) 最適分析条件はひ素・アンチモンともに、測光位置は誘導コイルセンター上14mm、キャリアガス流量は1.1ℓ/minである。
- 2) マトリックス濃度の増加は被検液の粘性を高め物理的干渉を招くが、内標準法を用いることによって防止できる。
- 3) 酸濃度の増加は被検液の粘性を高め、物理的干渉を招く。ひ素・アンチモンとも酸濃度の増加にともない絶対的発光強度の低下が予想されたが、アンチモンは低下が見られなかった。これは、物理的干渉を打ち消す正の干渉（たぶん化学的な干渉）が存在するためであると考えられる。このため、ひ素は内標準法、アンチモンは定時間積分法で分析すれば、酸濃度の影響を防止できる。
- 4) バックグラウンドは波長が短くなるに従って低下する。
- 5) ひ素に対して、鉛は近接線による分光学的干渉を、銅・アルミニウムは迷光干渉を起こす。またアンチモンに対して、銅・すず・アルミニウムは迷光干渉を起こす。
- 6) 主成分元素の干渉の防止法・補正法にはバックグラウンド溶液法、マトリックス補正法、近接線法、溶媒抽出法、気化分離法の5つの方法が考えられる。
- 7) バックグラウンド補正法は適切な補正が可能であるが、分析試料の主成分組成の分析を行い、全く等しいバックグラウンド溶液を調製しなければならない時間を要する。

8) 気化分離法は主成分元素から分離されるため干渉を考えなくてすみ、感度も著しく向上するので、今後研究を進めて行く必要がある。

9) マトリックス補正法を使用し、銅合金中のひ素・アンチモンを定量したところ、オーダーは一致したものの標準値からは開きがあった。この原因は、本研究では分光学的干渉および迷光干渉による加算的な干渉のみが存在するものと見て補正係数を算出したことにあると思われる。実際は剰算的な干渉が同時に作用していたと思われ、今後、剰算的な干渉も考慮した補正法を検討する必要がある。

〈 参 考 文 献 〉

1. 不破敬一郎、原口紘彦：「ICP発光分析」南江堂 1980
2. 田中 勇、田原貞夫、大槻 孝、佐藤公隆、松本龍太郎：分化 28、371（1979）
3. 遠藤芳秀、坂尾則隆：分化 30、433（1981）
4. 田中俊徳、山田鉄男、城ノ口隆、山田淳郎、熊本和夫、服部荘寛：分化 31、385（1982）
5. 遠藤芳秀、坂尾則隆：鉄鋼 68、2578（1982）
6. 遠藤芳秀、坂尾則隆：分化 32、T50（1983）
7. 内川 浩、吉田力久、三原康央：分化 32、291（1983）
8. 宮川栄一：滋賀県立機械金属工業指導所研究報告（昭和57年度）：55（1983）
9. 松本 正：滋賀県立機械金属工業指導所研究報告（昭和57年度）：67（1983）