

7. 試料と前処理

一般の分析と同様に、使命とその努力の間に、妥協策を見つけなければならないことがあります。スクラップ・ヤードで金属部品の分類をするのか、または航空機製造産業などでサンプルの状態、時間の制約、求められる正確度などに従って特殊合金を管理するのか、いろいろ異なった要求は確かにあります。しかし、発光分光法を用いた分析では、試料および前準備に関する基本的な規則があります。

基本的に電気放電は異なった電荷を持つ 2 つの電極間にて起ります。従って試料は伝導体に限って測定する事が可能です。一般に全ての金属あるいはグラファイトなどの伝導体材料に埋め込まれた材料を意味します。さらに試料の表面は、汚れが付着してない事などです。

スパーク・チャンバー内に不活性ガス雰囲気を使用した測定では、チャンバーの開口部を試料でカバーし、中に空気特に酸素が侵入しないようにする必要があります。一般に平滑な表面を持っている試料は少ないため、分析の前に形を整える必要があります。材料の判別あるいは混合した材料の管理(第4章)を専門に測定する可搬型分光器では、試料の整形加工はあまり重要ではありません。この様な場合は アルゴン雰囲気ではなく、空气中でアーク放電を使って試料を測定します。

測定する試料の特性と成分は、分析の品質に大きく影響を及ぼします。従って、この章では試料の採集法と準備を詳細に取り扱います。

7.1 適切な試料

それぞれの試料は発祥の源が異なります。アプリケーションの分野に依存しますが、試料は溶鉱炉から直接採集されたもの、または未加工か加工済みのパーツのものもあります。試料がどこから来るのかによりますが、分析の開始前に、重要な項目を検討する必用があります。結論として、試料はできるだけ分析をする材料を代表しなければなりません。従って、次の副章にて特殊なタイプの試料とその特徴を細かく説明します。

7.1.1 溶鉱炉からの試料

溶鉱炉からの試料は、溶解の工程を管理する任務を果すので、分析は迅速に行われなければなりません。試料の採集場所は現場の適応した所で行われ、作業員は操作法に充分精通してなければなりません。試料を摘出した後、試料の前処理と分光器への搬送にかなりの時間が掛り、最後の段階で測定となります。

試料は、良い均質性を得るのと沈殿を避けるため(铸件の中の炭素)迅速に冷却する必要があります。取鍋で試料を取出し、鑄型(銅製の鑄型が望ましい)に注ぎ、試料を鑄造します。試料を急速に冷却する事は、良好な再現性と正確度を伴った測定結果を得るのに重要な必要条件です。この鑄型は繰返して使われるので、採集の際に最適な温度の条件を常に保障できるように、また試料の表面が汚れないように規則的に清掃する事が必要です。

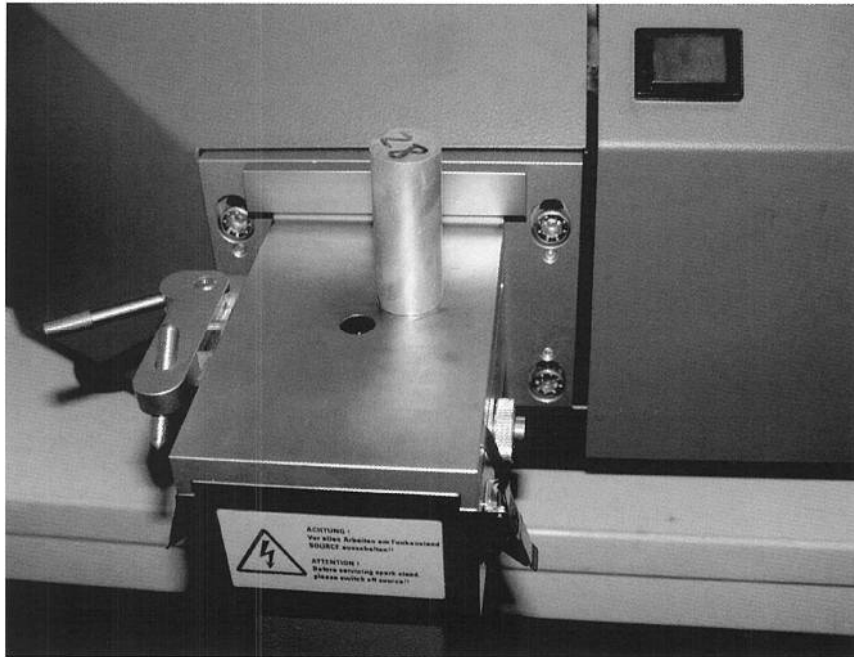


図 25 スパーク・スタンドと試料

試料の数はできるだけ限定し、冷却はできるだけ早く行います。試料の形状（硬貨型、ロリポップ型、ピン型など）に依存しますが、図に示されているように、分光器のサンプル・スタンドで直接測定が出来る事を保証しなければなりません。またサイズは、スパーク・チャンバーの開口部をカバーできるような大きさになければなりません。この開口部の直径は、装置によって異なりますが、12-15ミリです。試料の面積は、数回の繰返し測定ができるように十分な大きさが必要です。

鋳型には、合金の材料、操作条件、予測される汚染などの条件に依存しますが、種々の異なったデザインがあります。特に最適といわれる形状はありません。状況に応じてどの鋳型をどういう特殊な場合に使用するかという質問は、本書の目的の範囲から離れていますので、文献[1]と[2]に説明されている詳細を参照ください。

溶鉱炉から、試料をすくう方法の他にプローブを使って採集する事も可能です。長い棒の先端に付着したプローブを、溶解した材料の中に直接差し込みます。試料は細いチューブの中を通過して、小さいサンプル室に満たされます。凝固した後に、硬貨に取っ手が付いた形態の典型的な試料が得られます。この試料採集法は簡単で迅速です。さらにプローブ先端の槍の部分は、溶解物に深く浸透し、材料を代表する良好な試料を採集できる利点を持っています。異なったデザインは鋳型レイ、鋳型鍋、溶解用の団粒を抜取ることができます。



図 26 溶鉱炉からの試料

7.1.2 加工済みと未加工の試料

加工済みあるいは未加工の部分品の試料には、数多くの異なった形状とサイズがあります。従ってサンプル・スタンドの上で直接測定するのに常に適しているとは限りません。また、試料の大きさと重さが超過した場合は、試料の一部を機械で切断する事が必要になります。もしこの加工が不可能な時、あるいは許されない場合は、可搬型分光器を使用して分析する事ができます。この場合は、分析の精度と微量元素の検出に限度があります。

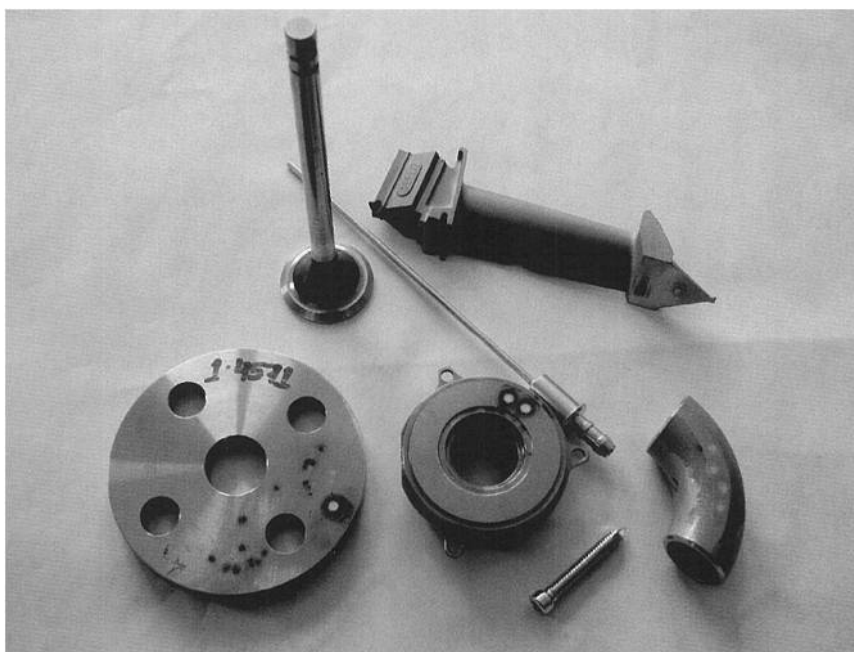


図 27 異なった出所の加工済みパーツ

反面、試料が小さすぎたり、あるいは形状が異なったりすると、スパーク・スタンドの開口部(標準直径 12mm)をカバーできない場合が発生します。従来のスパーク・チャンバーは空気中の酸素が入らないよう、開口部を試料の底部によって完全に密閉しなければなりません。これを保障するには、分光器メーカーは、試料の中心上で試料を押さえて、酸素の進入を防ぐアダプターを提供しています。図 28 は分析が可能な棒状と小さなパーツの試料を示しています。

他にも、簡単な対策法がよく見られます。例えば、金槌で試料を必要な幅になるように叩き伸ばす事により測定が可能になります。他には、パーツが非常に小さい場合あるいは実際に再溶融が不可能な場合、適切な油圧プレスを使って圧延し、面積を広げる事が出来ます。

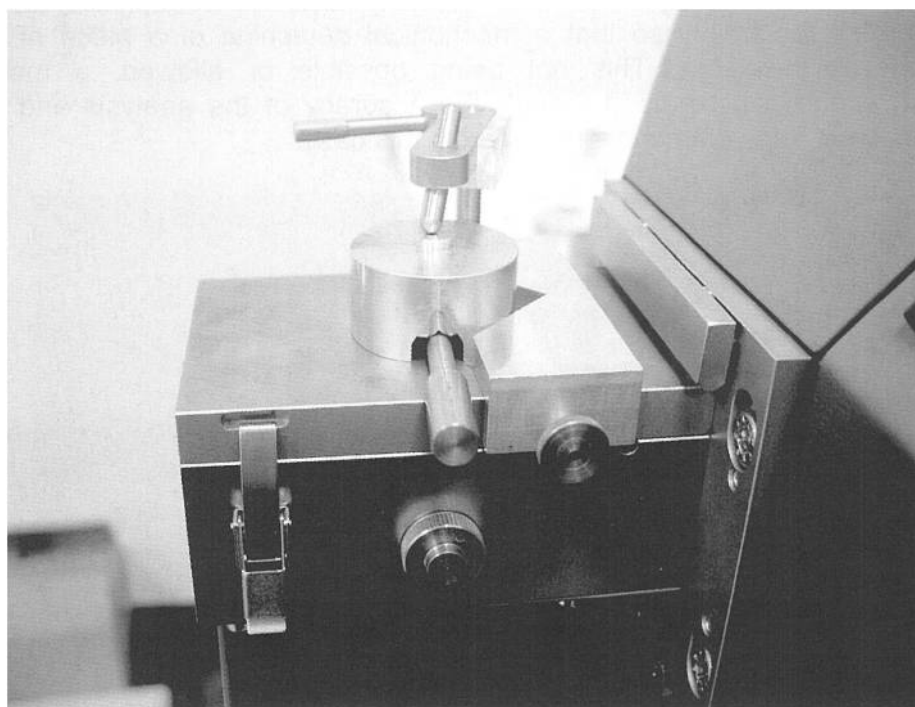


図 28 ワイヤーアダプター

薄い金属板の測定には、大きな銅のブロックを試料の上に乗せて測定する事を推奨します。熱は有効に放出され、金属を通して燃焼する事はありません。非常に薄い金属あるいはフォイルは、測定の前に数回折り重ねてから測定する事が可能です(図 29)。

針金の場合、通常ワイヤーアダプターを使いますが、直系 1 ミリ以下の試料は低エネルギーの条件を使っても、燃えつきて変形が避けられないため、限られた範囲にて測定可能です。針金の分析は簡単によりねじる事によって分析できます。

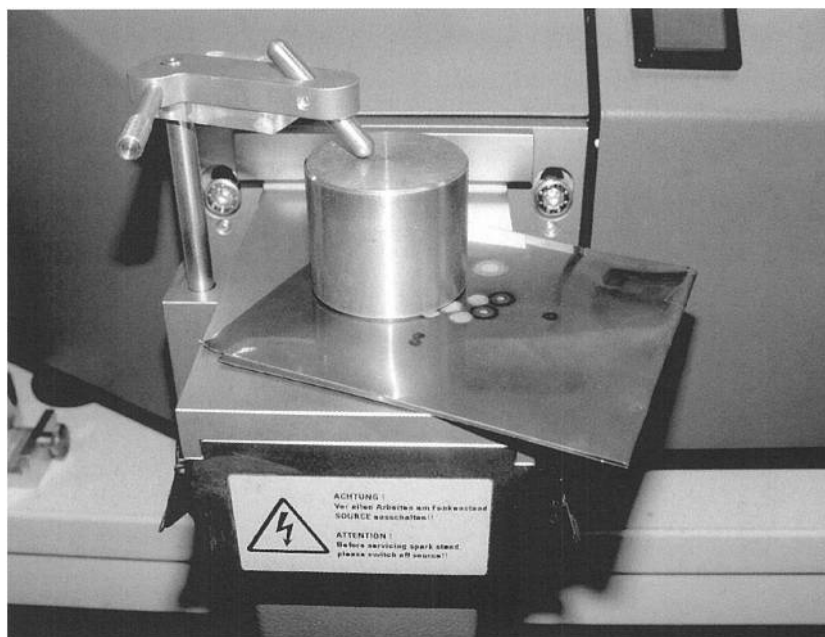


図 29 薄い試料の測定

ジェット・ストリームと呼ばれる技術[5]の導入は、極めて重大な単純化をもたらしました。スパーク・チャンバー全体ではなく、電極と電極の外側のシールドとの空間だけに、小容量のアルゴンを流します。励起領域は常に不活性ガス雰囲気の状態にありますが、ジェット・ストリームにより開口部がカバーしていない時にでも、励起領域と同じ良好な状態になります。必要なアダプターの個数は、試料を中心に合わせる役目をするだけで、沢山は必要ありません。

第 30 図は、試料(上部の長方形のブロック)と先端が尖った棒状の電極(下部)の間の放電領域を示します。少量のアルゴンの流れは、電極と外側のシールドの間(図では一部分が見られる)に導かれ、電極と試料の間の放電領域を完全に満たします。この方法はサンプル・チャンバー全体をパージングする必要がないので、アルゴン・ガスの消費をかなり軽減する事ができます。

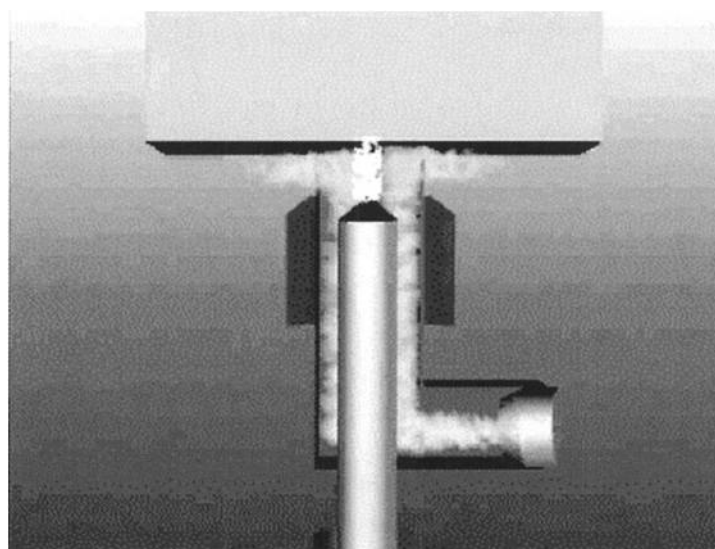


図 30 ジェット・ストリーム法 (OXFORD(旧 WAS AG)社製品 ドイツ Uedm)

従来の装置でもできるだけ小型のスパーク・チャンバーが基本的には好まれます。理由は、チャンバーの空間が狭ければ、高速のアルゴン気流は残留している酸素を測定中に簡単に取除く事ができるからです。

さらに溶解中に発生する不均質性および測定される成分への影響も考慮しなければなりません。製造過程において発生する沈殿物、例えば快削鋼で発生する沈殿物などは、個々の測定に相違をもたらし、さらに不溶解性の元素(例えば硫化マンガン)は試料の励起条件を悪化させます。ネズミ鉄の材料は限られた範囲に限定され直接測定する事が可能です。スパーク放電は発光痕を単に散乱燃焼するだけで、十分な発光は起きません。従って、誤った結果を生じます。前の説明のとおり、数個の放電チャンネルは沈殿物の周辺だけで発生し、スパークの定常状態には到達せず、試料のアイソフォーム(異構造物)は起きません。

同じ発光痕にスパークを繰り返す事は、沈殿物の減少とスパーク放電の定常状態の回復をもたらします。試料の材料は予め知られているものと推定して、キャリブレーション・カーブが合うように算術的に調節する方法は認められています。表面硬化鋼あるいは調質鋼の試料の表面上で、浸炭処理あるいは脱炭処理が原因で、誤った結果が発生する事があります。

7.2 試料の前処理

スパーク励起法に対する試料の前処理は、アーク励起法に比較し一層重要な役割を担います。放電は直流と類似しているため、アークは必要なだけ長い時間に渡って維持されます。従ってイオン化は試料と電極の間のギャップで行われます。試料の材料は約 5,000–6,000K の高温プラズマの中で蒸化されそして噴霧化されます(第 3 章参照)。しかしアークでの測定は、RSD が(5–10%)と劣るので、判別分析あるいは混合の管理の目的に限って使われます。

数秒の測定時間と、また試料が部分的に酸化しているものあるいはうろこ状であっても、試料の前処理なしに測定ができるので、分析のタイプによってはアーク励起法で十分です。試料の処理を簡単に行っても、一日に求められる分析量が数千におよぶと、対処する事は不可能です。もし高い精度と正確度の分析を必要な場合は、アルゴン雰囲気のスパーク放電が必然となります。

最適条件である集中的なスパーク放電に影響を与える基本的な要因は次に掲げられます。

- 酸化物
- 沈殿物、欠陥、有孔性
- 潤滑油、冷却剤
- うろこ状の表面
- 化学処理表面

表面にある酸化物、沈殿物、欠陥、有孔性などはスパークの点火の接地点として有利です。しかしスパークの点火は次に放電する新しいスポットを繰り返して探し、そしてエネルギーは多数の放電のチャンネルの周囲に広がり、より広大な区域に拡大してしまいます。これは散乱放電と呼ばれ、白色の発光痕を生じます。(図 31 参照)

必要なプラズマの温度(この場合 6,000–10,000K)を得るためには、適した放電チャンネルの周りで集中的な放電が必要です。再融解された区域の中心に、放電の焦点が絞られたスポットとその外周に沈殿した金属が凝縮した黒い輪が見られます。(図 32)。

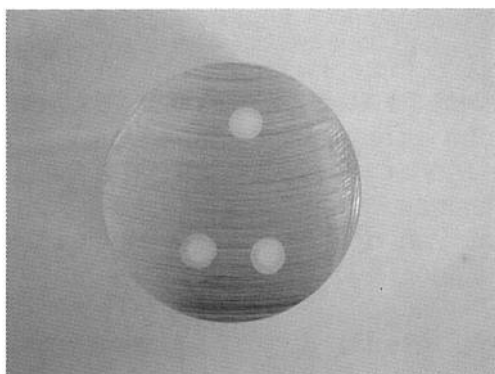


図 31 スパーク不良の発光痕

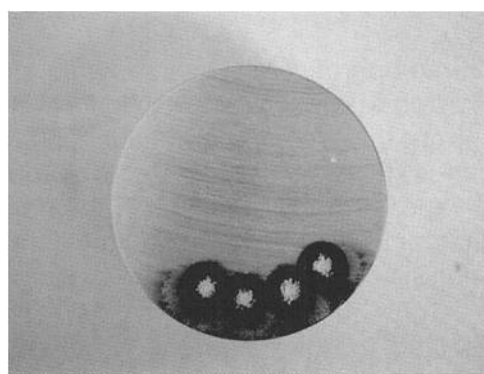


図 32 良好な発光痕

酸素との高い類縁性を持った金属、例えばチタン、アルミ、ジルコニウムおよび純粋な鋼鉄は、測定の前直前に処理すべきです。もし時間が経過すると、酸素層が発生するからです。また試料表面には、工程途中に使われる潤滑油あるいは冷却剤などの残留物を一切含まないようにします。鉄、ニッケル、クロム、コバルトなど高硬度の金属の試料は、ほとんどの場合、研磨による処理を行います。ディスクあるいはベルト研磨機で 40 あるいは 200 番の酸化アルミあるいは酸化ジルコニウム製研磨紙を使って研磨します。鋳鉄には回転研磨盤を使う事を勧めますが、研磨むらを防ぐために定期的に回転研磨盤を研ぐ必要があります。

一枚の研磨紙で、30 個程度の試料まで処理する事ができます。鈍い研磨紙を使うと、試料は変色する可能性があるため、研磨紙を使い減らさないよう注意が必要です。さらに、同じ研磨紙を他の合金に使用すると、研磨剤の媒体による相互汚染が起る可能性があります。研磨に変る方法として、旋盤加工があります。硬度が高い金属および非鉄金属に対して、優れた表面を得る事ができ、汚染の危険性も低減します。

加工済みあるいは未加工のパーツの試料の処理は、試料の形状と成分によっても問題を生じることがあります。このような試料の形状の数を下記に示します。

- 針金、棒、チューブ
- 薄いフォイル
- コイル バネ
- ねじ



図 33 ベルト研磨装置 (Neiderrheinische Maschinenfabrik ドイツ、Kleve)

もし試料に汚染がある場合で、試料を安定な状態で研磨機に掛けられない、あるいは半加工された製品を切断する事が不可能な場合は、メチルアルコールを使って有機の付着物を取除く事ができます。しかしこの方法は、特に高合金中にある低濃度の成分、例えば炭素に影響が及ぼされるため注意が必用です。

7.3 再溶解の方法

試料の材料の大きさと構成分の理由で、発光ができない事があります。これらは、例えばひとつのグループでは、削りくず、粉体、ベアリング材、微小部分品、粒子などがあり、もうひとつは小さな試料として、ネズミ鉄、鉄合金、調合用合金などがあります。これらの場合、試料を再融解して発光が可能な形態にします。この変換法では、揮発性元素が蒸発する可能性があるので、濃度が変わる事があります。

最も一般的な再融解の方法は、誘導加熱法による実験室用の小型溶鉱炉が最適です。このような装置を使用する際は、酸化を避けるため真空に引くか、不活性ガスでフラッシングする必要があります。

用途に適した試料の処理方法を調べるには、アプリケーションを説明した文献(第8章の[1]と[2]を)を参照して研究する事を薦めます。次は、問題が発生する可能性のある数例をあげます。鉄の削りくずを再溶解する工程で、揮発しやすい元素であるマンガンは、全てあるいは部分的に蒸化する事があります。球状鉄中のマグネは完全に蒸化してしまうため、分析は不可能です。また鋼鉄の脱炭を避けるため、予防策が必要です。微量分析の際は、セラミック・ルツボの材料(ジルコニウム、アルミ、珪素、その他)による汚染を考慮しなければなりません。