

- 3) H. J. French: 'The Quenching of Steels' - 4) 山中, 日下: 鐵と鋼, 38 (1952) No. 11. 923 (1930) 58

## 高圧交流弧光の鐵鋼分光分析への應用

(昭和 28 年 4 月本会講演大会にて講演)

三橋鐵太郎\*\*・中島篤之助\*・白石 裕子\*\*\*

### APPLICATION OF THE HIGH VOLTAGE A. C. ARC SOURCE TO SPECTROGRAPHIC ANALYSIS OF STEELS.

*Tetsutaro Mitsuhashi, Dr. Eng., Tokunosuke Nakashima\* & Miss Yuko Shiraishi*

#### Synopsis:

Apparatus of the high voltage a. c. arc source (4400-2A; 2200V-4A) as the light source of spectrographic analysis was designed and manufactured, and the quantitative spectrographic analysis of manganese, titanium, silicon, nickel, chromium, and arsenic in steel was carried out by it. It was ascertained that the quantitative analysis which had been impossible for small amount of the above elements in steel in the usual spark discharge method, became possible in high sensitivity and about 3~8 percent reproducibility by the above apparatus.

As for the other characteristic, it was proved that there was practically no continuous background and few loss of testpieces on account of a lower temperature of the electrode.

#### I. 序 論

高圧交流弧光は Duffendack 及び Wolf 等<sup>1)</sup>が定量分光分析用光源として用いて以来、特に米国、ソビエトに於て広く應用されているようであるが、吾国では未だ殆んど用いられなかつたようである。著者等は昨年機械試験所鐵鋼研究室に於て此の装置を設計自作し、分光分析用光源として色々の目的に使用して居るが、本報にはその鐵鋼分光分析への應用について報告する。

高圧交流弧光装置は容易に自作も出来、又安価でもある。著者等は最初危険性についてかなり懸念したのであるが、既に 8 ヶ月以上使用した結果、II. に述べる程度の注意を払えば殆んど心配はないと考えられるので、各方面で利用される事を望みたい。

本報では鐵鋼中の定量を要求される多くの元素の内、Mn, Ti, Si, Ni, Cr, As について検討したのであるが、之等を選択したのは特別な理由ではなく、単に標準試料の入手の關係若しくは、分光器の分散度により制約

された為である。又分析線対の撰定、発光条件の撰定等について充分微細な検討を行う事も目的として居ない。要するに、高圧交流弧光の (availability をテストするのに鐵鋼という試料を用いたと云う事である。その為乾板処理法も第 1 表の如く極く普通の方法を用い、光度測定も通常の Twyman 法 (マイクロ・フォトメーターのガルバの振れの比の対数を直接濃度比の対数に対してプロットする方法) を用いた。

高圧交流弧光が優れて居る点として

- 1) 感度 (Sensitivity) は火花法より遙かによい。
- 2) スペクトルの地 (background) が少ない。
- 3) 極温の上昇が少く、直流弧光に比べて試料の損失が少く、之に反しガス温度は却つて高いと言われている<sup>2)</sup>。

\*\* 工業技術院機械試験所, 工博

\*\*\* 同機械試験所員

\* 東京工業試験所

4) 再現性は殆んど火花法に匹敵し、稍劣る程度と考えられる。

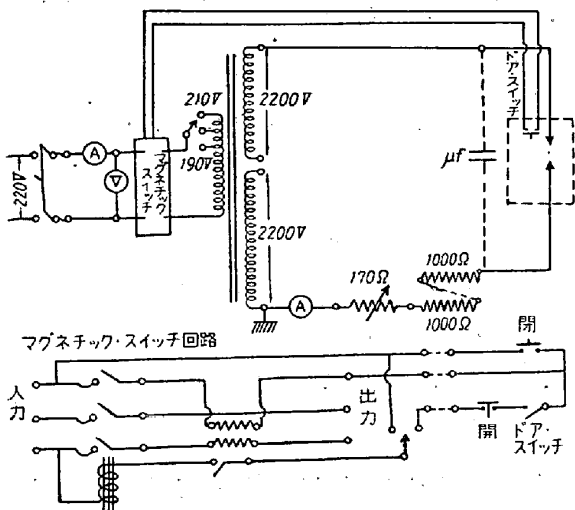
5) 露出時間は火花法に比べて一般に短い。

以上の結果から考えて鉄鋼の場合、火花法で定量が困難な低濃度試料及び火花法で著しく感度の低い As, Sn 等の分析に特に有効であると考えられる。

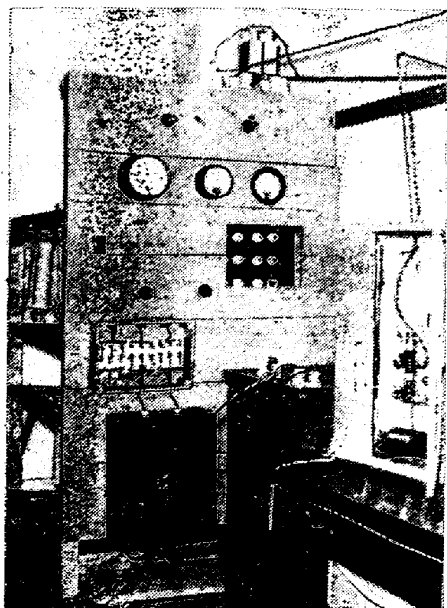
以下装置について説明し、各元素の内 Mn についてだけ稍々詳細に、他は同様であるから一括して表その他に示すこととする。

## II. 装 置

配線は第1図の如く極めて簡単である。トランスは一次・220V#(210, 200, 190V タップ付)、二次巻線は 2200V V 巻線 2ヶを有し直並列につないで夫々 2200V—4・4A



第1圖 高壓交流弧光配線圖

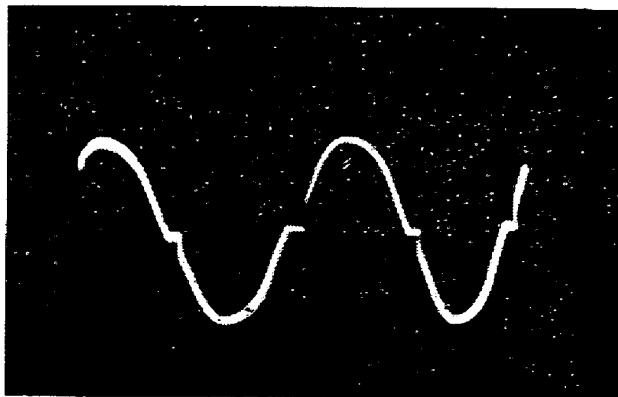


第2圖 高壓交流弧光装置 (前面)



第3圖 高壓交流弧光装置 (背後)  
白き筒は抵抗器

4400V—2・2A まで用いられる。抵抗器は 径 0・5mm のアドヴァンス線 (Ni-Cu 合金, 温度係数 0) を 68ヶの素焼製ボビンに巻き碍子に吊つてある。可変部分は最もアース側に近くし長いエポナイト・シャフトで絶縁し発光中でも操作出来るようになってゐる。隔離用を兼ねたパネルを設け、之に計器類, メインスイッチ, マグネチックスイッチ, トランス二次巻線の直並列切換え及び抵抗器の直並列切換え用端子板, 起動ボタン及びパイロット・ランプを取り付けた。切換端子板はパネルから内側に引込めてある。アーク・スタンドは外側をアースした金属板で張つた木箱で囲い、此の箱の戸にスイッチを設け、戸を閉めなければ決してトランスに電流が流れぬ様にした。以上の如くして置けば危険は全くない。尚二次回路の電流計は変流器 (Current Transformer) を用いた方がよい。二次回路にも電圧計を入れた方がよいが、なくとも良い。主トランスには有り合せの柱上変圧器を用いても一向差支へはない。



第4圖 電流波形

電流波形は第4図の写眞の如く電流0の附近を除けば電源そのままの正弦波形である。

III. 其の他の装置及び操作条件

その他の装置及び操作条件を第1表に示す。

分析線対を一括して第2表に示す。電極の形状は第5図の形状のものを用いた。カーボンに対極にする時は端を尖らせたものを用いた。

第1表 操作条件

|         |  |
|---------|--|
| 分光器     | Zeiss Qu-24 絞り 1:15                      |
| 結像法     | 中間結像法                                    |
| スリットの開き | 2/100mm                                  |
| 弧光間隙    | 1mm                                      |
| 発光条件    | 4400V, 2A.                               |
| 乾板      | 富士プロセス・ハード                               |
| 現像条件    | 富士指定 ED-3I を2倍にすすめ、18°C, 6分ブラシ現像, 酸性硬膜定着 |
| 露出時間    | 20秒又は45秒                                 |
| 測光      | 島津讀取式測微光度計                               |

第2表 分析線対

| 元素   | 分析線          | 内標準線         |
|------|--------------|--------------|
| マンガン | Mn I 2939.3Å | Fe I 2941.3Å |
| チタン  | Ti I 3088.0Å | Fe I 3116.6Å |
| 珪素   | Si I 2881.6Å | Fe 2883.7Å   |
| クロム  | Cr 3014.9Å   | Fe 3014.2Å   |
| ニッケル | Ni 3050.8Å   | Fe 3063.9Å   |
|      | Ni 3050.8Å   | Fe 3014.2Åの  |
| 砒素   | As 2860.4Å   | Fe 2853.7Åの  |

a) クロム含量が多い時は適當でない。  
b) As 2340Å は弱いバンド・スペクトルがあり、検量線が寝る事がある。



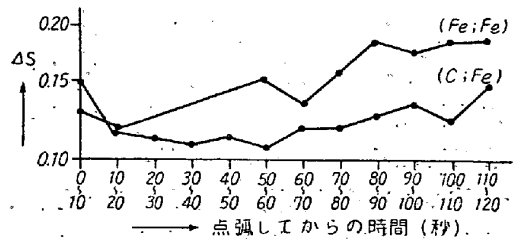
第5図 電極の形状

IV. 各元素の分析について

イ) マンガン

第6図は Mn 2939—Fe 2941Å なる分析線対の時間的变化を示す。カーボンに対極にした方が安定して居る様に見える。露出時間 20 秒で得られた検量線を7図(A)に示す。マンガン含量 0.04% の試料で Mn 2939 Å の黒度は約 0.6 であり、更に低濃度の試料の乾板示性曲線の直線域に入るが、実際の場合かゝる低濃度域は必要でない。又露出時間とスペクトル線の黒度との関係は第8図のようになり、露出時間の延長により黒度をかなり増すことが出来る事が明らかである。之は火花法より優れている点と考えられる。露出を増しても地は余り強くない。

Mn その他について所謂再現性をテストしたデータと標準偏差率  $\frac{\sigma}{M} \times 100 (\sigma = \sqrt{\sum(M - X_i)^2/n})$  を第3表に掲げておいた。



第6図 點弧後の経過時間と分析線対の黒度差の関係

第3表

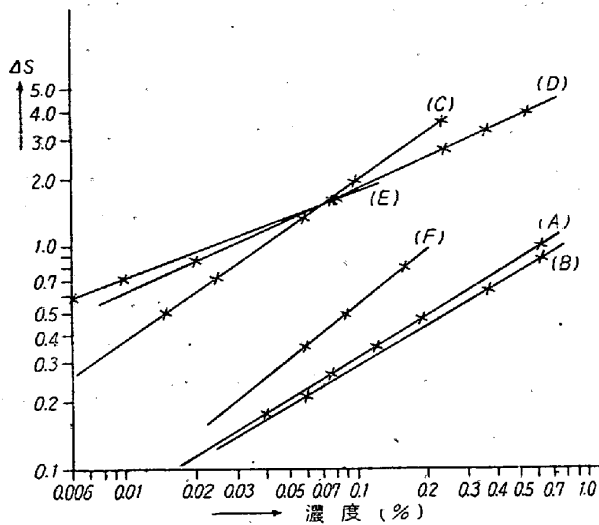
| SpNo.                 | Mn 分析値 | Mn 分析値               | As 分析値                | Cr 分析値               |
|-----------------------|--------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| 1                     | 0.193  | (片方C極)               | 0.058                 | 0.020                |
| 2                     | 0.220  | 0.073                | 0.063                 | 0.022                |
| 3                     | 0.240  | 0.086                | 0.060                 | 0.023                |
| 4                     | 0.245  | 0.074                | 0.062                 | 0.023                |
| 5                     | 0.251  | 0.086                | 0.059                 | 0.023                |
| 6                     | 0.260  | 0.067                | 0.062                 | 0.024                |
| 7                     | 0.193  | 0.076                | 0.063                 | 0.022                |
| 8                     | 0.197  | 0.080                | 0.060                 | 0.023                |
| 9                     | 0.260  | 0.078                | 0.056                 | 0.025                |
| 10                    | 0.230  | 0.083                | 0.058                 | 0.024                |
| 11                    | 0.230  | 0.080                |                       |                      |
| Mean                  | 0.027  | 0.0763               | 0.0601                | 0.0229               |
| $\alpha$              | 0.019  | $6.1 \times 10^{-3}$ | $2.38 \times 10^{-3}$ | $1.1 \times 10^{-3}$ |
| $\alpha/M \times 100$ | 8.2%   | 8.0%                 | 4.0%                  | 4.8%                 |
| 化學分析値                 | 0.24%  | 0.076%               | 0.060%                | 0.023%               |

(ロ) チタン

検量線を第7図(B)に示す。

(ハ) 珪素

検量線を第7図(C)に示す。



第7圖 檢量線圖

用いた標準試料は National Bureau of Standards のもので、珪素の最低濃度が 0.015% であつたが、黒度及び background が殆んど無視出来る点から考えて乾板の示性曲線直線域だけを用いて約 0.005% 迄の定量は露出 45 秒で可能であると推定される。0.00 n% と云う化学分析値のある試料を検量線を外挿して分析して見たが、分光分析とかなりの偏差を示す場合がある。分光分析値の再現性を考慮に入れて見ると、此の範囲では化学分析は特に注意して行ふのでなければ不確実なものではないかと思う。

分光分析の時注意を要するのは試料成型の際グラインダー加工によると珪素が混入し易く高い分析値を与える事があるから注意を要する。鉄ヤスリで仕上げる方が良い。但し 0.02% 以上の含量のものでは此の影響は殆んど見出されなかつた。

(=) クロム

檢量線を第7図 (D) に示す。

此の線対では定量下限は 0.01% である。クロム含量 0.02% の試料について此の線対の振れの比の標準偏差率は 2.6% (n=10) であつた。

(\*) ニッケル

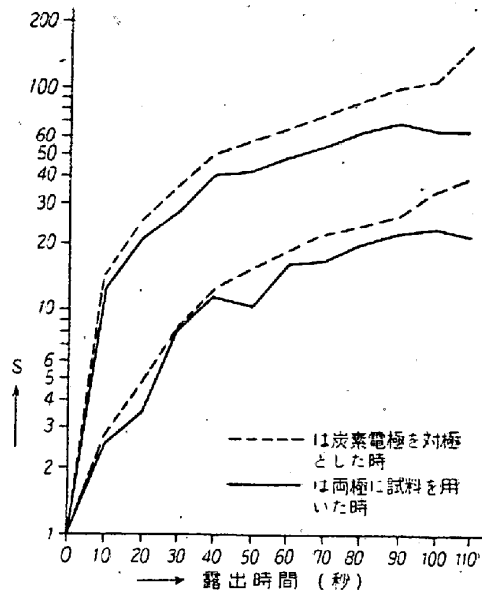
檢量線を第7図 (E) に示す。

定量下限は 0.006% であるが、大型分光器を使用してもつと永存度の良いスペクトル線 (例えば Ni-3414 Å) を使用すれば更に微量の分析も可能である。

(-) 砒素

檢量線を第7図 (F) に示す。

砒素含量 0.06% の試料について振れの比の再現性を測定して見ると 6.0% となる。(n=10)



第8圖 露出時間と分析に用いた線スペクトルの黒度の關係

吾国の鋼材には著しく砒素が多い。著者等の行つた手許にあつた鋼材では、大体 0.06~0.13% の範囲であつた。

(ト) その他の元素について

その他最近注目されて居るボロン鋼についても実験を行つたが、Zeiss Qu-24 ではスリットを非常に細くして (5/1000mm) B-2496Å のスペクトル線を分離する事は可能であつたが、測光は困難であつた。尙分析値の確実な標準試料が得られなかつた為に検出感度も明らかにし得なかつたが、C.H. Corliss 等<sup>2)</sup>によれば 0.0006% の B を高圧弧光を用いて定量している。著者等は交流及び直流断続弧光を用いて比較を試みたが、感度は約 30A の電流を用いた断続弧光と殆んど同程度である。然し試料の消耗は断続弧光の方が甚だしい。

錫、ゲルコニウム、テルル等最近注目されている鋼中の微量元素の定量には最も良い発光装置であると考えられるが、分光器の分散度、標準試料等の関係で実験を行う事が出来なかつた。

V. 蓄電器を入れた回路

第1図に破線で示した様に 1~2μf の蓄電器をジャントとして得られる放電は極めて興味のあるスペクトルを与える。交流の火花のエネルギーは次式で与えられるから、(但し損失はないものと仮定して)

$$P = C V_0^2 f$$

C: コンデンサーの容量, f: 電源周波数

V<sub>0</sub>: 二次回路の尖頭電圧値

之を例えば島津製の火花発生装置と比較して見ると約40倍となる。スペクトルを見ると普通励起され難い高次のスペクトルが出て来る。S, Se, Br, Cl 等励起し難い元素の発光に用いる事が出来るので、之等についても若干の実験を行つたが、鉄鋼中の C, P, S の定量に用い得る為には尙多くの難点を解決しなければならない。之等についても別の機会に譲る事とするが、著者等の実験によつても瞬間電流は数百 A 以上に達する事が認められた。

## VII. 結 論

高圧交流弧光装置を自作し、それを鉄鋼中の Mn, Ti, Si, Ni, Cr, As 等の分光分析に応用し 3~8% 位の再現性で従来の火花法の及ばなかつた高感度で定量分光分

析が可能である事を確認した。之以外の微量な或いはスペクトル線の励起困難な元素の分光分析にも有望である。

終りに当り、標準試料その他鉄鋼分光分析について種々御配慮、御教示を載いた日本鋼管の松原技師、飯島技師、日亜製鋼の河端氏、並に日本製鋼所阿部氏の御厚意に対し感謝するものである。(昭和 28 年 6 月寄稿)

## 文 献

- 1) O. S. Duffendack and K. B. Thompson.,  
Proc. A.S.T.M., 36, (1936) 301
- 2) O. S. Duffendack and J. M. LaRue.,  
J. Opt. Soc. Am., 31 (1941) 146
- 3) C. H. Corliss and B. F. Seribner.,  
J. Research of N.B.S. 36, (1946) 351