

の現象は約 650°C 以上の温度から焼入れることにより生じ、(焼戻状態では可逆変化する。) 第二段の析出現象とは別個に存在すると考えられる。(昭和35年9月寄稿)

文 献

- 1) E. E. REYNOLD, J. W. FREEMAN and A. E. WHITE: NACA Technical Note No. 2449 (1951)
- 2) " : J. Metals, 171 (1952), 4, p. 946~958
- 3) W. O. BINDER: J. Iron & Steel Inst.(U.K.) 167 (1951), 2, p. 121~134
- 4) J. W. FREEMAN, E. E. REYNOLD and D. N. FREY: NACA Technical Note No.1867 (1949)
- 5) J. W. FREEMAN, E. E. REYNOLD and A. E. WHITE: Amer. Soc. Test. Mat., 49 (1949), p. 618~645
- 6) D. N. FREY, J. W. FREEMAN and A. E. WHITE: NACA Technical Note, No.1001 (1950)
- 7) D. N. FREY, J. W. FREEMAN and A. E. WHITE: NACA Technical Note, No.2385 (1951)
- 8) D. N. FREY, J. W. FREEMAN and A. E. WHITE: NACA Technical Note, No.2472 (1952)
- 9) J. W. FREEMAN and H. C. CROSS: NACA Technical Note, No.1230 (1947)
- 10) 出口: 鉄と鋼, 38 (1952), 2, p. 95~101
- 11) " : " , 38 (1952), 3, p. 133~137
- 12) " : " , 40 (1954), 12, p. 1119~1127
- 13) 長谷川, 落合, 桑, 山本: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 780
- 14) 武田, 花井, 湯川: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 320
- 15) W. C. HAGEL and H. J. BEATTIE: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), p. 978~1004
- 16) 今井, 増本: 日本金属学会講演 (1959) 秋期, (1960) 春期.
- 17) H. W. MEAD and C. E. BIRCHENALL: J. Metals, 8 (1956), 10, p. 1337~1339
- 18) V. LINNENBOM, M. TETENBAUM and C. CHECK: J. Appl. Phys., 26 (1955), p. 491
- 19) R. E. HOFFMAN, F. W. PIKUS and R. A. WARD: J. Metals, 8 (1956), 5, p. 483~486
- 20) H. W. PAXTON and E. G. GONDOLF: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), 1, p. 55~60
- 21) C. WELLS, W. BATZ and R. F. MEHL: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), 4, p. 553~560
- 22) E. B. PAUL, P. H. DONALD and C. WELLS: J. Metals 8 (1956), 8, p. 686~687

鋼中微量アルミニウムの定量分光分析*

高尾善一郎**・三好敏***

Spectrochemical Determination of Small Amount of Aluminium in Steel.

Zenichiro TAKAO and Satoshi MIYOSI.

Synopsis:

The determination of total aluminium in steel is of essential importance because of its vital basis decisive to a series of problem on structure and composition of steel.

A spectrographic analysis applicable to the minute total aluminium (0.005~0.100%) in steel was established as given hereinunder by means of a combination use of a medium sized quartz spectrograph and a grating spectrograph of Ebert type with an AC intermittent arc source unit.

Precision in the term of coefficient of variance attained to 3~5%, while accuracy thereof showed quite comparable to results obtained by wet chemical analysis.

Austenitic grain size was able to be proved by this method in a few hours after ingot-making which was distinguished to ensure the quality of products.

I. 緒 言

製鋼精錬過程において、アルミニウムは脱酸剤のみならず鋼のオーステナイト結晶粒度調整剤として広く用いられており、その調整効果のいかに鋼質に大きな影響

をおよぼすことは良く知られている。したがって鋼中のアルミニウムを迅速かつ正確に定量し、調整効果を早期

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表

** 株式会社神戸製鋼所研究部 工博

*** 株式会社神戸製鋼所研究部分析課

に判定することは製鋼技術上重要な課題である。

化学分析法は操作が複雑で長時間を要し、多数チャージの分析を要する場合は処理し切れないなどの難点がある。そこで著者らは、この目的に分光分析法を応用することに着目し、主として中型石英分光写真器によつて検討を行ない、のちにエバート型回折格子分光写真器を用いて追試を行ない、精度、正確度、所要経費および時間のいずれもほぼ満足する結果を得たので、その経過を取りまとめ報告する。

II. 装 置

分光写真器：中型石英分光写真器 (NQM-60 型)

エバート型平面回折格子分光写真器 (GE-340型)

発光装置：ファイルスティッカー式交流断続弧光発生装置

測光装置：読取式マイクロホトメータ

III. 分光分析法要旨

レードル試料、ブルーム、ピレットなどのピン試料または平面試料を自電極または対電極との極間を 2mm としたのち、断続弧光発生装置により交流 220V, 3~6A の断続弧光 (断続比 1:10, 断続回数毎秒 1 回) を発生し 20 秒の予備放電ののち、20~40 秒間露光しスペクトログラムを得る。この乾板を中型分光器では Fe 3116・63 A/Al 3082・16A を分析線対として黒度比較法により、格子分光器では Al 3082・16A/Fe 3093・36A または Fe 3095・27A を分析線対として強度比較法によりそれぞれ測定し 0.005~0.100% の鋼中 Σ Al を定量する。なおレードル試料のピン、平面試料のサンプリングはそれぞれ Photo. 1, 2 に示すごとき小容量の鑄型にチルキャストニングして行ない、放電面の研磨および成型には炭化けい素系グラインダ砥石を用いた。

IV. 検 討 実 験

(1) 分析線

Al の分析線としてはつぎの 4 本の中性原子スペクトル線が考えられる。

I Al 3961・53A, I Al 3944・03A, I Al 3092・71A,
I Al 3082・16A

中型分光器にありては前二者は隣接線 (Fe, Mo) の妨害、重複のため使用することができぬが後二者は Al 3092・71A に対する V 3093・13A の妨害の他はほとんど無視し得る。

回折格子器にありては、その 2 次スペクトル (ただし分

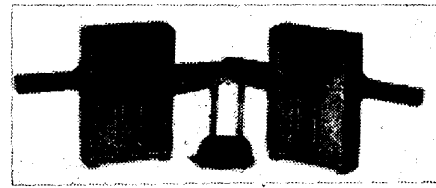


Photo. 1. Mold for pin samples.
(100 ml vol.)

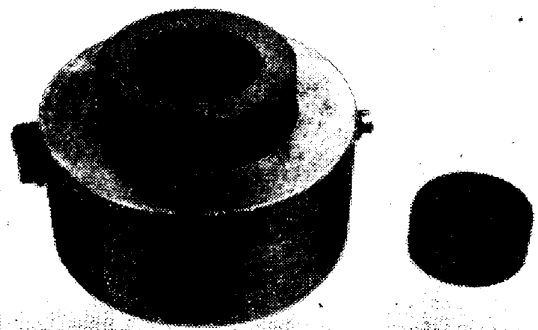


Photo. 2. Mold for disc samples
(40 ml vol.)

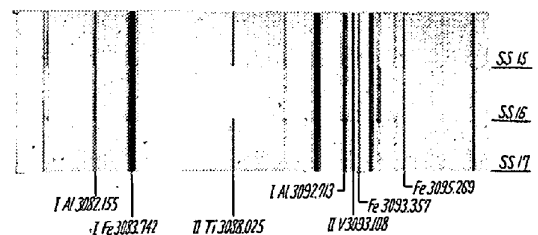


Photo. 3. Photograph taken with an
Ebert type grating spectrograph.

散度: 2.4A/mm) をもちいれば以上のごとき難点を解消することができる。実用上の濃度範囲および他元素との同時定量を考慮し、Al 3082・16A を分析線とした。

回折格子器で撮影したスペクトログラムを Photo. 3 に掲げる。

(2) 電極形状

一定 Al 濃度においてスペクトル線強度が背影強度の 1.3 倍になるような露光時間の長短を感度判定の規準として繰返し精度のすぐれた条件を電極形状、弧光電流その他について主として中型分光器により検討した。

自電極法は(イ) 90° 回錐形、(ロ) 1mm 平方の屋根形、(ハ) 点対平面型の 3 種類を、対電極法は(ニ) 銅および(ホ) 炭素棒をいずれも 120° 円錐形にしたものについて弧光電流を 5A とし、同一供試材 (Σ Al: 0.0054%) をそれぞれ同一乾板に 5 回繰返えし撮影を行ない、Table 1 のごとき線対の両現性を測定した結果、自電極、対電極 (炭素棒) のいずれも、点対平面型が優れていることが判つ

Table 1. The coeff. of variation on the electrode combination of several types. (n: 5)

Plate	Electrode type	Self electrode			Counter electrode	
	Line-pair, measured	Point	1 mm square	Point to plane	Cu point to plane	Carbon point to plane
Fuji process	Background/Al 3082*16	8*1	7*1	4*5	13*1	3*7
	Fe 3116*6/Al 3082*16	11*4	13*9	6*8	11*1	7*5
Kodak SA-1	Background/Al 3082*16	14*6	10*3	7*6	12*1	5*6
	Fe 3116*6/Al 3082*16	13*6	13*3	7*8	14*1	6*7

た。
 (3) 弧光電流
 弧光電流を 3, 5, 10, 13 および 18A の 5 段階に分け、分析線の感度、分析線対の ΔS の再現性について検討した結果、自電極法には 3A, 対電極法には 6A が好ましいことが判つた。
 また電流値が 10A 以上になると (i) 自電極の場合は中間絞りをを用いても露光時間が短きに過ぎ、(ii) 対電極法の場合は炭素棒の消耗率が高はだしく、露光中逐次電極間隙が開いてゆくなどの精度を低下せしめる傾向が認められた。同一供試料 (ΣAl: 0.014%) について、4 名の実験者がケース 1 からケース 5 までの条件を無作為に 11 回繰り返して撮影を行ない、それぞれ分析線対 ΔS の再現性を測定した結果を Table 2 に示す。

(4) 発光時のアルミニウム、アルミナ、窒化アルミニウムの挙動
 1940~1949 年代における欧米の鋼中アルミニウムの分光分析^{1)~4)}は、そのほとんどが溶液法を採用し、それぞれ ΣAl, soluble Al, insoluble Al など各個に定量している。CASTRO¹⁾は Al 含有量 0.004~0.15% の範囲について検討し、「分光分析における本質的な難点は soluble Al および insoluble (介在物の状態で存在するアルミナおよびアルミニウム化合物) の両者の存在に有り、金属電極間の火花法は soluble Al に関してのみ正確な結果をあたえアルミナが幾分量でも存在するときは分光溶液分析法を奨める。また金属電極法では鋼中アルミナの不規則な分布とアルミナの分光感度低下のために、分光定量値は soluble Al および ΣAl の中間値が得られる」と述べている。一方近年においては、たとえば Timken Roller Bearing Co.⁵⁾ではレードル試料中の ΣAl 量をカントメータで定量し、製品本体の Mc Quaid-Ehn 粒度との有意な相関性から粗粒鋼、細粒鋼の区別を行なつている。

著者らが確立した分析方法では以下に述べる実験事実
 に徴し、アルミニウム、アルミナ、窒化アルミニウム相互の間になら分別蒸留的な気化は行なわれず、一様に発光に寄与した結果、ΣAl としての定量値が得られることが判つた。すなわち

i) 検量線の直線性

本研究に用いた標準試料は低炭素電気炉精製鋼を原料とし、これを塩基性 100kVA 高周波炉にて熔解し、取鍋中で Al 添加を行ない 15kg 丸型鋼塊に作成しこれを 15mm 角 (F.R=10) に鍛造せるもの数 10 チャージの中から 6 チャージを選び化学分析試料採取後、さらに 8mm 角に鍛造し旋盤で 6mm 角に仕上げたものでその化学成分は Table 3 に示すごとく ΣAl 中のアルミニウム量は約 0.001~0.1%, アルミナ、窒化アルミニウムはそれぞれ 0.001~0.01% にわたつている。

交流断続弧光発光法を用いる本法により ΣAl 値を図示すれば Fig. 1 のごとき円滑な検量線が得られる。

ii) 分光分析値, 化学分析値の一致

Al 型試料……電解鉄を真空溶解し、脱ガス後炉中 Al

Table 2. Reproducibility test (preliminary experiments)

n: 11

Operating conditions					Results obtained				
Method	Types of electrode combination	Diaphragm	Arc current (A)	Exp. time (s)	Operators				Average (%)
					A	B	C	D	
Case 1	Self	No use	3	20	3.3	7.6	4.4	4.7	5.0
// 2	Counter	//	6	20	4.0	4.0	6.5	7.2	5.4
// 3	Self	Use	10	8	8.5	11.5	9.1	8.0	9.3
// 4	Self	//	6	27	5.9	5.6	3.5	8.9	6.0
// 5	Counter	//	10	25	8.8	10.0	9.0	8.7	9.1

Table 3. Composition of standards, % (Used for analysis with the medium quartz spectrograph)

St'd	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	As Al ⁻ (Al ₂ O ₃)	ΣAl
A-1	0.21	0.65	0.41	0.009	0.015	0.03	0.01	0.08	None	0.003	0.014
2	0.21	0.65	0.41	0.009	0.015	0.03	0.02	0.05	〃	0.011	0.032
4	0.20	0.65	0.39	0.009	0.014	0.03	0.04	0.06	〃	0.009	0.059
5	0.19	0.64	0.41	0.009	0.013	0.03	0.05	0.06	〃	0.011	0.118
6	0.23	0.69	0.40	0.011	0.015	0.03	0.01	0.09	〃	0.0017	0.0054
8	0.21	0.69	0.40	0.011	0.015	0.03	0.01	0.04	〃	0.0017	0.0089

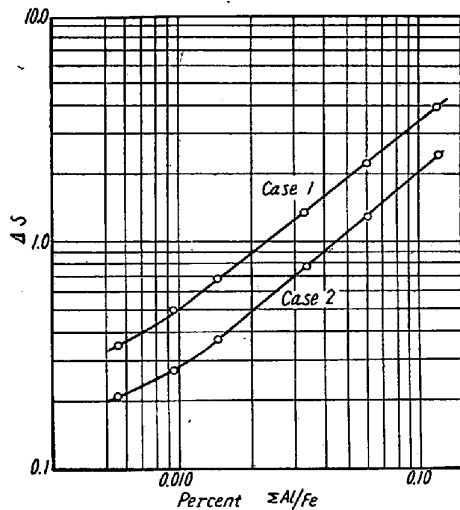


Fig. 1. Working curves using a medium quartz spectrograph.

添加を行なったもの

AIN 型試料……炉中で CaCN₂ を添加し加窒後取鍋中 Al 添加を行なったもの

Al₂O₃ 型試料……普通溶解し、取鍋中 Al 添加せるもの

以上の3型態の試料、数10チャージを試験溶解し鍛

造 (F.R=10) 後、化学法および分光法で分析を行なった結果、ΣAlとして0.010~0.100%の範囲にある37チャージについて、両分析値間にはカタヨリは認められず、両者の差のバラツキの変動係数は17.5%であった。アルミニウムの結合状態を異にし、かかる微量範囲の供試料中のΣAlの分析としてはかなりの一致が見られたといえる。

正確度の他の例としてTable 4に、Ladle sampleについて行なった化学分析と分光分析の比較を示す。表に見るごとく両者の間に有意な差は認められなかつた。

iii) 化学試薬による実験結果

アルミニウム、アルミナはそれぞれ分析用試薬特級品を用い、窒化アルミニウムはアルミニウムを精製アモニアガスで窒化したものを、また200メッシュの純炭素粉をそれぞれ一定量精秤したのち、磁製蒸発皿に採取しこれにブチル・アルコールを1.5ml/gの割合で加え、ペースト状とし、温煎上で1時間乾燥しつつ硝子篋で十分攪拌混合したのち、さらに空気浴中で110°C、1時間乾燥し、これら合成粉末を各1g宛、錠剤器にて加圧し、径15mm、厚み4mmの錠剤を数個作製し、これを未知試料列とし、アルミニウムと炭素粉末を混合し錠

Table 4. Comparison of results of the chemical and the spectral analysis using a medium quartz spectrograph.

Ladle samples of Cr-Mo steels

Heat No.	Chem.	Spect.	Diff.	Heat No.	Chem.	Spect.	Diff.
8762	0.030	0.029	-1	8937	0.028	0.028	0
8763	0.029	0.028	-1	8961	0.026	0.024	-2
8765	0.030	0.031	1	7437	0.029	0.025	-4
7299	0.025	0.023	-2	8973	0.024	0.022	-2
8766	0.030	0.030	0	8981	0.024	0.023	-1
8778	0.027	0.029	2	7503	0.029	0.026	-3
8781	0.028	0.025	-3	7556	0.025	0.030	5
8783	0.027	0.024	-3	7561	0.031	0.033	2
8786	0.028	0.027	-1	9164	0.030	0.025	-5
8788	0.024	0.021	-3	7654	0.032	0.032	0
7337	0.026	0.023	-3	9283	0.028	0.032	4
8725	0.028	0.024	-4	9272	0.023	0.024	1
8902	0.026	0.025	-1	7674	0.027	0.024	-3
8910	0.027	0.025	-2	7682	0.023	0.025	2
8927	0.025	0.026	1				

$n = 29$ $\bar{d} = 0.0008_6$ $\sigma_e = 0.0024_2$ $t_0 = 1.92 < t(28, 0.05) = 2.048$

Table 5. Composition of synthetic samples and analytical results.

	Sample No.	Carbon (g)	Al (g)	Al ₂ O ₃ (g)	AlN (g)	Sum (g)	% Σ Al added.	% Σ Al founded
Standard series	S-1	9.9950	0.0050			10	0.05	
	S-2	9.9900	0.0100			10	0.10	
	S-3	4.9850	0.0150			5	0.30	
Unknown series	U-4	9.9811		0.0189		10	0.10	0.11 ₂
	U-5	9.9848			0.0152	10	0.10	0.09 ₀
	U-6	7.4890	0.0025	0.0047	0.0038	7.5	0.10	0.11 ₁

Table 6. Operating conditions.

Spectrograph	Quartz, medium	Grating, Ebert
Dispersion, A/mm	14.9	2.4 (2nd order)
Slit width, mm	0.025	0.025
Step filter (% Tr)	15%, 100%	15%, 100%
Diaphragm	No. 1	No. 2
Electrode	Case 1 : Self (1 mm sq. roof type) Case 2 : Point-to-plane (Graphite rod : 1/4 inch with 120° tip)	} Same as the procedure of quartz, medium
Excitation source	A.C. Intermittent arc	
Voltage	220V	A.C. Intermittent Arc 220V
Amperage	Case 1 : 3A Case 2 : 6A	Case 1 : 5A Case 2 : 6A
Rate of intermittent arc	1 : 10	1 : 10
Period of intermittent arc	1 r.p.s	1 r.p.s
Pre-exposure, sec	10	20
Exposure, sec	Case 1 : 20 Case 2 : 20	Case 1 : 30 Case 2 : 40
Analysis line pair	Fe 3116.63/Al 3082.16	Al 3082.16/Fe 3093.36 Al 3082.16/Fe 3095.27 7 step filter method
Plate calibration	—	Calibration iron line: Fe 3125.65
Plate Developer	Fuji process ID-13, (20°C, 3mn)	Fuji process FD-R (20°C, 3mn)

剤としたものを標準列として分析を行なった結果、Table 5に示すごとく添加 ΣAl量の ±10% 以内で一致する結果を得た。

(5) エバート型回折格子分光写真器による追試

後に The Bureau of Analysed Samples, Ltd. (英国) 製分光分析用標準試料が入荷したのでエバート型回折格子分光写真器を用い追加実験を行ない、中型分光器に用いた実験条件を Table 6 のごとく修正した。

(i) 分析線対

当所における鋼の組織調整に関する研究結果⁹⁾ から、組織調整には焼準温度 (925°C) においてオーステナイト結晶粒度を 7~8 にすればよいことが判り、かつそれには ΣAl として 0.015% 以上含有せしめる必要があることが明らかになった。そこで分析線対の選定点が 0.015% 前後になるように線対を選択検討し Table 6 に記載した線対を決定した。

(ii) 予備放電

発光時の挙動を moving plate 法により検索した結

果上記2本の Fe 線は Al 線と類似の挙動をし分析線対強度比はそれぞれ約 20 秒後に安定することが判つた。そのプロフィールを Fig. 2 に示す。

(iii) 乾板較正

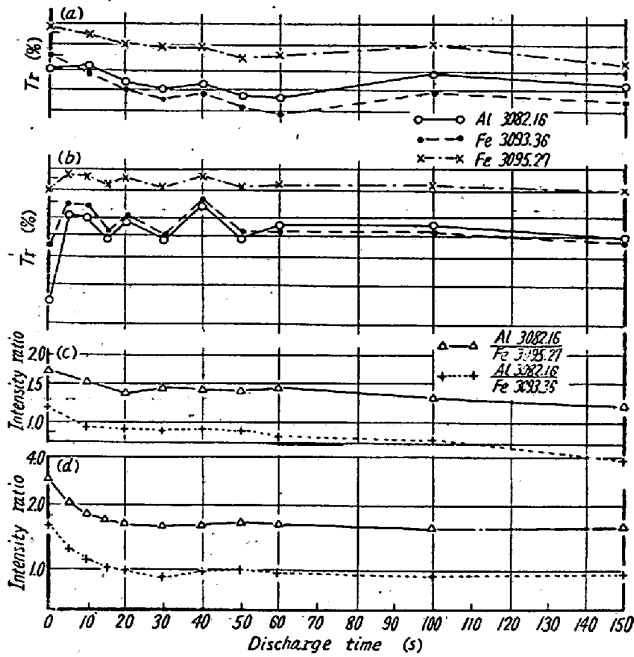
従来の ΔS 法と併用し下記のごとき ΔI 法をも採用した。ΔS-log C 検量法は毎回の分析に標準試料と未知試料を同一乾板に撮影する不便があるが、ΔI-log C 検量法によれば標準試料の撮影を乾板較正を行なうことにより、省略し得る利点を有しているので分析時間を短縮し得る。

Plate calibration 法にはいろいろの方法が発表⁷⁾ されているが、今回の実験には相対強度既知の7段フィルター (Hilger社製) を用いる方法に拠つた。

なお ΔS 法における2つの選定点を用いる r-消去法⁸⁾ によつても ΔI 法と同じ所要時間で分析を行ない得る。

(iv) 標準試料

普通鋼中の residual 元素の分光分析用に作製された



- (a) Relationship of percent transmission of Fe lines and Al 3082Å vs. discharge time. (Disc sample)
- (b) Relationship of percent transmission of Fe lines and Al 3082Å vs. discharge time. (Pin sample)
- (c) Relationship of intensity ratio of anal. line pair vs. discharge time. (Disc sample)
- (d) Relationship of intensity ratio of anal. line pair vs. discharge time. (Pin sample)

Fig. 2. Profile of Arc discharge.

Table 7. Standard value of total aluminium (Used for analysis with a grating spectrograph)

Standard sample No.	Al (Total) %	Al (Acid sol.) %
S.S. No. 11	0.008	0.008
12	0.068	0.064
13	(0.060)	
14	0.032	0.029
15	(0.020)	
16	(0.025)	
17	(0.015)	

Remarks	Spectral value by the authors, %
Non-standardized	0.05 ₈
Non-standardized	—
“	0.024
“	0.018

前記英国製標準試料 (No. SS 11~No. SS 17) は Σ Al に関しては SS-11, SS-12, SS-14 の3種が標準値として公表され、他は参考値であるのでこの3種を標準試料

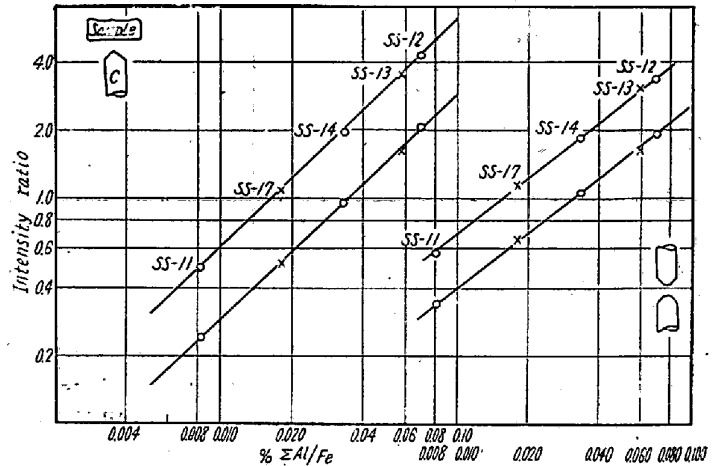


Fig. 3. Working curves using an Ebert type grating spectrograph.

Table 8. Reproducibility of index point.

Analysis line-pair		Case 1		Case 2
		ΔS	ΔI	ΔI
Al 3082·16	<i>n</i>	57	18	10
Fe 3095·27	\bar{X}	0.015 ₁	0.0164	0.0160
	<i>S</i>	0.0010 ₆	0.00114	0.0010 ₀
	Coeff. of var.	7.04	6.80	6.25
Al 3082·16	<i>n</i>	57	18	10
Fe 3093·35	\bar{X}	0.0303	0.0312	0.0329
	<i>S</i>	0.0019 ₈	0.0011 ₇	0.0019 ₂
	Coeff. of var.	6.52	3.75	5.84

とし Table 6 の分析条件で SS-13, SS-16, SS-17を未知試料とし 30 枚の乾板に撮影し分析した結果を当所における標準値とした。

Table 7 にそれらの標準値を示し、Fig. 3 に検量線を示す。

(v) 本法の精度

a) 同一試料 (鍛造材) を棒状、平板状の2種類に成型し 19 回の繰返し撮影を行ない分析した結果 Case 1 (Pin試料法) では 5.34%, Case 2 (Disc 試料法) では 3.06% の標準偏差率を示した。

b) 長期にわたる両現性のチェックとして約1年間にわたり撮影した 57 枚の乾板から選定点のバラツキを調べた結果は Table 8 のごとくである。

以上の精度実験の結果から本法の分析精度は 1σ で $0.001 \sim 0.002$ であることが判る。したがって日常作業分析としては同一試料を3回繰返し分析を行ない、その平均値を採れば実用上十分な精度であると考えられる。

vi) 本法の正確度

を行なった結果を比較し、化学値、分光値 case 1, 分

a) 前節 (v)-a で述べた同一試料と、7回化学分析

光値 case 2, の3者の分散比を Bartlett の検定法で

Table 9. Bartlett test of variance ratio.

No. of runs	Chem. anal. %	Spectrographic		No. of runs	Chem. anal. %	Spectrographic	
		Case 1	Case 2			Case 1	Case 2
1	0.017	0.017	0.017	12		0.018	0.018
2	0.017	0.018	0.017	13		0.018	0.018
3	0.019	0.017	0.018	14		0.017	0.017
4	0.019	0.016	0.017	15		0.018	0.018
5	0.017	0.019	0.017	16		0.019	0.016
6	0.017	0.017	0.018	17		0.016	0.018
7	0.017	0.018	0.017	18		0.016	0.017
8		0.017	0.017	19		0.018	0.018
9		0.018	0.017				
10		0.018	0.017	\bar{X}	0.0176	0.017 ₄	0.017 ₃
11		0.016	0.017	S	0.0009 ₀	0.0009 ₃	0.0005 ₈
				Coeff. of var.	5.11	5.34	3.06

	Si	ϕ_i	V_i	log V_i	$\phi_i \log V_i$
Chem. Anal.	5.71	6	0.952	-0.021	-0.126
Spectrographic: Case 1	16.64	18	0.924	-0.034	-0.612
Case 2	6.11	18	0.339	-0.470	-8.46
	28.46	42			-9.198

$$\chi^2 = 2.3026 (\phi \log V - \sum \phi_i \log V_i)$$

$$= 3.45 (5.99 - \sum \frac{1}{2}(0.05))$$

Table 10. Data on accuracy.

Pin samples										Disc samples				
Ladle-AS method					Bloom-AS method					Billet-AI method				
Heat No.	Type	Chem.	Spect.	Diff.	Heat No.	Type	Chem.	Spect.	Diff.	Heat No.	Type	Chem.	Spect.	Diff.
1892	F 5	0.014	0.012	-2	X 1896	STF42D	0.011	0.011	0	14	Ni-Cr1	0.004	0.005	1
695	"	0.021	0.024	3	X 2473	S CM21	0.029	0.026	-3	16	10C	0.065	0.065	0
9856	"	0.019	0.020	1	X 3985	F 5	0.019	0.020	1	23	Cr-Mo	0.010	0.009	-1
9899	"	0.015	0.019	4	X 3987	"	0.012	0.013	1	29	"	0.012	0.012	0
1873	SH85B	0.028	0.030	2	X 3994	"	0.017	0.019	2	30	Ni-Cr	0.007	0.010	3
1783	F 5	0.013	0.017	4	X 3995	"	0.017	0.018	1	31	SAE 8630	0.011	0.011	0
9915	SH85B	0.031	0.030	-1	X 4042	"	0.012	0.014	2	32	Fs 1117	0.004	0.005	1
1902	F 5	0.017	0.022	5	X 4623	"	0.019	0.019	0	438	SCM 3	0.018	0.018	0
1883	"	0.019	0.016	-3	X 5004	"	0.017	0.015	-2	498	"	0.020	0.017	-3
1867	"	0.018	0.017	-1	X 5033	"	0.016	0.018	2	642	SCM 2	0.015	0.016	1
267	"	0.015	0.015	0	X 5114	S FA55	0.021	0.021	0	854	SNC 22	0.026	0.029	3
672	"	0.010	0.009	-1	X 5115	"	0.024	0.022	-2	863	SNC 2	0.013	0.014	1
706	S CM21	0.018	0.020	2	X 5116	"	0.021	0.023	2	6607	"	0.011	0.008	-3
1328	"	0.023	0.022	-1	X 5705	F 5	0.019	0.016	-3	8600	SCM 3	0.017	0.017	0
1448	F 5	0.016	0.014	-2	X 5706	"	0.020	0.021	1	8606	"	0.016	0.019	3
3664	"	0.017	0.016	-1	X 5707	"	0.021	0.020	-1	8842	SNC 2	0.013	0.015	2
1555	"	0.020	0.017	-3	X 5955	"	0.019	0.020	1	9031	"	0.013	0.012	-1
1571	"	0.017	0.019	2	X 6055	"	0.012	0.013	1	9264	"	0.016	0.015	-1
					X 6056	"	0.019	0.021	2	D-4	SCM 21	0.035	0.032	-3
					X 6057	"	0.018	0.017	-1	D-6	"	0.027	0.025	-2
										D-7	"	0.029	0.029	0
$n=18 \quad \bar{d}=0.0004 \quad \sigma_e=0.0025$ $t_0=0.73 < t(17, 0.05)=2.110$					$n=20 \quad \bar{d}=0.0002 \quad \sigma_e=0.0017$ $t_0=0.54 < t(19, 0.05)=2.093$					$n=21 \quad \bar{d}=0.00024 \quad \sigma_e=0.0018$ $t_0=0.59_5 < t(20, 0.05)=2.086$				

解析を行なった結果 Table 9 に示すごとく3つの分散の間に差は認められなかつた。

b) レードル試料, プルーム, ビレットなどの実際試料について, それらのピン試料, または平面試料を本法により分析し, 同一試料の化学値と比較検討した結果 Table 10 に示すごとく両者の間に有意な差は認められなかつた。

vii) 本法の分析所要時間および生産性

試料調整から分析値算定までの分析所要時間は, 試料が1件のみの場合, 4S法, 4I法, γ -消去法の順にそれぞれ45分, 25分, 24分である。連続して数チャージを分析する場合は, たとえば2時間では4S法で12件, 4I法, γ -消去法でそれぞれ20件の分析を行なうことができる。

一方当所の化学分析(水銀陰極電解-アルミノン吸光度法)で同時間内に処理できる件数は4件であるから本法は化学法にくらべ3~5倍の作業能率が発揮できるので分析コストを低減せしめ得る。

レードル試料とプルーム材本体の間の Σ アルミニウム含有量の相関はすでに多数のデータから回帰式が得られている。したがってレードル試料の分光分析値から本体の Σ Al量が推定可能となり, 粒度調整効果が造塊後3~4時間後に判明するようになった。そのため爾後の鋼塊の適切な取り扱い, 製品の品質確保の面に寄与することができた。

V. 結 言

鋼中微量アルミニウムの分析法確立のため, 中型分光写真器, エバート型回折格子分光写真器ならびに交流断続弧光装置を用いて種々検討を行ない満足すべき結果を

得た。

その結果を要約するとつぎのごとくである。

(1) 本法の発光法によれば, アルミニウムならびにその化合物の間になんら分別蒸溜的な気化現象は認められない。

(2) 本法による定量可能範囲は Σ Al 0.005~0.100%である。

(3) 回折格子分光写真器を用いた場合の精度はつぎのとおりである。ピン試料の場合5.34%, 平面試料の場合3.06% また本法によりレードル試料, プルーム材ビレット材を分析した値と化学分析値との間に有意な差はない。

(4) 本法によりレードル試料を分析することにより粒度調整効果が造塊後3~4時間後に判明する。

終りに本研究に終始協力して頂いた成田貴一, 野田忠夫, 国井和扶, 石橋稔の諸氏に深く感謝の意を表す。

(昭和35年8月寄稿)

文 献

- 1) R. CASTRO: Spectrochimica Acta, 3(1946), 18
- 2) O. SCHLISSMAN: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1940), 295
- 3) C. G. CARLSSON: Jernkont. Ann. 126 (1942), 161
- 4) R. H. COLIN, D. A. GARDNER: Anal. Chem., 21 (1947), 701
- 5) G. E. RESSLER: J. Metals, Dec., (1953), 1622
- 6) 神戸製鋼: 研報 1071 号 結晶粒度調整に関する検討
- 7) ASTM (Committee E-2): Methods for Emission Spectrochemical Analysis (1957)
- 8) 飯島 弘: 分光研究, 7 (1954), 23