

Table 1 Analytical Conditions.

Excitation conditions	Photographing conditions	Photographic processing
Raiskji spark excitation unit: Transformer: 2kW Electric capacitance: 0.08 $\mu$ F Self-inductance: 0.08mH Control gap: 3.5mm Analytical gap: 3.0mm Break number: 2/h.C. Primary resistance: 7.5 $\Omega$ Argon flow: 10l/mn Sample Electrode: Disk Counter Electrode: Carbon rod (90° Cone)	Ebert plane grating spectrograph. Grating constant: 600/mm Dispersion: 2.5 $\text{\AA}$ /mm Slit: 20 $\mu$ ×2mm Diaphragm: No. 2 Wave center: 630 $\text{\AA}$ Pre-spark time: 30s Exposure time: 45s	Jaco. photoprocessing unit Plate: Kodak SA-1 Development: D-19 20°C 3mn Fixing: Fuji fix 10mn Analysis line pair Nb II 3163.40 $\text{\AA}$ Nb II 3194.98 $\text{\AA}$ Fe II 3163.10 $\text{\AA}$ Fe II 3166.70 $\text{\AA}$

影響を黒化度に与えることがわかつたのでこれについてやや詳しく調べた。Fig. 3 にその結果を示すが、分析間隙 3mm が最も黒化度が高く、それより大きくても小さくても減少する傾向にある。

つぎにアルゴン流量を 5, 12.5, 25 l/mn とし、それによつて検量線がどのようにかわるかについて検討したが、高濃度、低濃度域でわずかに差があらわれるようである。Nb 含有量 0.064% の試料についての黒度差を調べると 95% 信頼度で差がないことがわかつた。したがつてアルゴン流量は 10 l/mn にすることにした。前に述べた励起条件にこれらの実験結果を加味し、さらに精度実験をおこない得られた結果にもとづき、Table 1 の分光分析条件を決定した。

この分析条件による 2 回分析値のバラツキを Table 2 に示した。これより標準偏差率はほぼ管理状態にあることがわかる。

また N. B. S. 標準試料により B. C. S. 試料を定量した結果を Table 3 に示す。

IV. 結 言

鋼中特殊元素の定量分光分析法研究の 1 つとして、普

Table 2 Data on precision.

	1st analysis $x_1$	2nd analysis $x_2$	Average $\bar{x}$	$x/\bar{x}-1$
1	0.023	0.023	0.023	0
2	0.035	0.037	0.036	0.028
3	0.037	0.038	0.037 <sub>5</sub>	0.013
4	0.051	0.050	0.050 <sub>5</sub>	0.010
5	0.059	0.059	0.059	0
6	0.062	0.071	0.066 <sub>5</sub>	0.063
7	0.100	0.097	0.098 <sub>5</sub>	0.015
8	0.120	0.116	0.118	0.017
9	0.157	0.149	0.153	0.026
10	0.200	0.192	0.196	0.020

Table 3 Determination of Nb in B. C. S. standard samples.

	SS-11	SS-14	SS-15	SS-16	SS-17
Nb contents %	0.110	0.050	0.035	0.055	0.021
Found	0.118	0.059	0.036	0.053	0.023

通鋼・低合金鋼中のニオブ定量を試みた。エバート型回折格子分光写真器にライスキー式火花発生装置を用い試料放電雰囲気アルゴンガスにすることによつて非常に精度のよい分析法を確立することができた。

この方法の適用される材料はニオブ 0.02~0.20% を含む普通鋼低合金鋼で、0.035% Nb 含有試料の分析精度は変動係数で 1.5~2.0% であつた。高合金鋼に本法を適用する場合には共存元素による影響を考え再検討する必要があるだろう。

分析に要する時間は試料研磨も含めて、10 試料につき 3~4h である。

543.423.5 : 546.27 : 669.14  
 018.8 : 669.15'24'26'28 - 194.56

(182) オーステナイト系ステンレス鋼中のボロンの定量 63372

(鋼中ボロンの発光分光分析法の研究-I)

神戸製鋼所中央研究所 1605~1607

川口武彦・工藤康雄・松村哲夫

Determination of Boron in Austenitic Stainless Steel.

(Spectrographic analysis of boron in steel - I)

Takehiko KAWAGUCHI, Yasuo KUDŌ and Tetsuo MATSUMURA.

I. 緒 言

鋼中のボロンの定量分光分析法については、すでにかなり多くの研究報告がなされ、実用化されているが、それらの大部分は低合金鋼中の微量ボロンを対象としたもので、今回とりあげたステンレス鋼中の 0.015%~0.25% B については未だ報告は少ない。

著者らは含ボロン鋼研究上における必要性からこの問題を取りあげ、当所に設置されている 3.4 M エバート型回折格子分光写真器を使用して種々実験をおこなつた結果、満足すべき定量分光分析法を確立することができた。これらの実験経過とその間に得られた 2, 3 の知見を交え、以下に報告する。

II. 使用装置

- (1) 回折格子分光写真器 (島津 GE-340 型)
- (2) 断続弧光発生装置 (島津万能発光装置)

Table 1. The effect of arc current and exposure time on precision (n=6).

Arc current	7 A		5 A		4 A	
	10 s	20 s	10 s	30 s	20 s	40 s
Mean (%)	0.074	0.076	0.076	0.075	0.075	0.077
Standard deviation (%)	0.0105	0.0032	0.0042	0.0028	0.0017	0.0083
Coeff. of variation (%)	10.5	4.2	5.5	3.8	2.3	10.8

Table 2. Chemical composition of standard sample (%).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	B
1	0.20	0.49	1.64	0.010	0.015	0.06	12.55	17.54	2.58	0.21
2	0.18	0.52	1.72	0.009	0.015	0.06	12.73	17.59	2.56	0.094
3	0.11	0.55	1.66	0.009	0.014	0.06	12.91	17.57	2.56	0.050
4	0.23	0.57	1.74	0.036	0.014	0.06	12.67	17.71	2.57	0.033
5	0.11	0.60	1.74	0.011	0.014	0.06	12.85	17.71	2.57	0.016

(3) 読取式測微光度計 (島津)

(4) Jaco photoprocessing unit.

## III. 実 験

1. 分析線 発光分光分析において利用し得るボロンスペクトル線は、BI 2497.73Å と BI 2496.78Å の2本に限られ、しかも前者は鉄線の妨害を受けるので後者を使用することにした。内標準は主成分元素である鉄を用い、このスペクトル線はボロン線の近辺で励起の性質がよく似た FeI 2487.06Å を選んだ。線対の選択にはアルゴン気流中でアーク励起をおこなうという簡単な実験によつて適切な線対を判定することができた。

2. 発光源 分析線の制限から励起はアーク的な発光源を選ばねばならない。直流連続アーク、交流連続アーク、交流断続アーク、マルチ・ソース発光源を比較検討した結果、交流断続アークが最も安定した励起がおこなわれることを示したので、これを使用し以下の実験をすすめた。蒸発励起曲線の1例を Fig. 1 に示す。

3. 電極 試料極は再現性の良好である上に分析上の便宜も考慮し平面試料を採つた。対極には、アルミニウム、亜鉛、銅、銀、黒鉛などについて検討し銅対極の良好なることがわかつた。なおこの対極材料を鉄内標準の代りに使用することを試みたが、原因不明の系統誤差が導入され実用化するまでには至らなかつた。

4. 分析間隙とアーク・カラム中の元素分布 放電をおこなう分光分析においては、放電間隙とその間に存在する励起原子の分布状態が、最終分析値に与える影響は

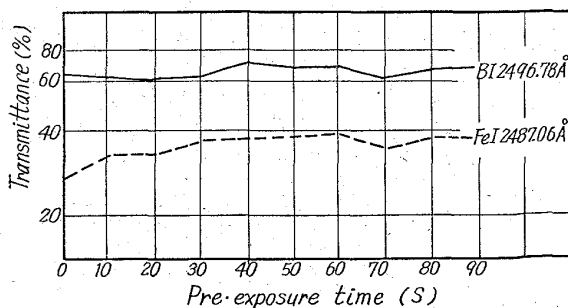


Fig. 1. Moving plate study (Intermittent a. c. arc)

Table 3. Analytical conditions.

Arc current	6 A (28Ω)
Arc voltage	220 V
Ratio of intermittent arc	1 : 10
Period of intermittent arc	2 r.p.s.
Analytical gap	2 mm
Sample electrode	Disk-type
Counter electrode	Copper-rod (90° cone)
Slit width	20 μ
Wave center	5000 Å (2nd order)
Pre-exposure time	10 s
Exposure time	20 s
Plate	Fuji process
Analytical line pair	FeI 2487.06 Å / B2496.78 Å

Table 4. Data on precision (n=5~10)

Sample No.	Mean (%)	Standard deviation (%)	Coeff. of variation (%)
1	0.287	0.0008	0.3
2	0.094 <sub>6</sub>	0.0019	2.0
3	0.076 <sub>0</sub>	0.0033	4.4
4	0.040 <sub>0</sub>	0.0026	6.5
5	0.026 <sub>5</sub>	0.0009	3.8

極めて大きいことは容易に想像される。分析間隙を種々にかえ、入射スリットの縦方向のスペクトル線の分布を調べた結果、分析間隙が大なる場合は一様な増減を示す。また試料極と対極の位置を逆にすると、増減の傾向は対称的に変化する。したがつて Point-to-plane 法ではとくにこの点に留意し分析条件を決定すべきである。Fig. 2 に分析間隙 3mm の場合の例を示す。

5. 露光時間と電流値 乾板上において適度の黒化度を得るためには露光時間の長短と電流値との関係により調節することができる。Table 1 にこの関係で精度比較をおこなつた結果を示した。露光時間の長短について統計的検定をおこなうと 5%危険率で有意差があり、電流値の如何にかかわらず 20 s 前後の露光で最良の精度が得られる。

Table 5. Comparison of spectrographic and chemical analysis.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Chem. (%)	0.009	0.015	0.015	0.023	0.031	0.040	0.049	0.051	0.081	0.23	0.27
Spect. (%)	<0.01	0.012	0.013	0.023	0.031	0.032	0.048	0.059	0.089	0.23	0.28
d	—	0.003	0.002	0	0	0.008	0.001	-0.008	-0.008	0	-0.01

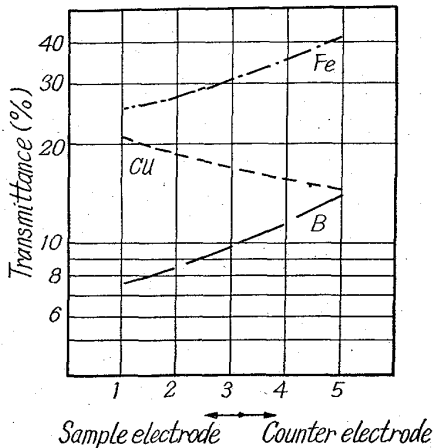


Fig. 2. Longitudinal distribution of elements in arc.

6. 放電面の粗密と予備放電時間 試料面をグラインダー砥石 (#80) とエンドレスベルト (#120) で仕上げた場合を比較するとエンドレスベルトで仕上げた方が黒化度は大になる傾向があり、また予備放電時間は 0~20 s について調べたが、得られた黒化度差に影響を与えないことがわかった。これは蒸発励起曲線が安定していることから予想されたことである。

7. 励起条件の決定 上に述べた各要因以外に断続回数、断続比およびこれらの交互作用などを  $L_{16} (2^{15})$  直交配列実験により総合的に検討し、Table 3 に示すような分析条件を決定することができた。

IV. 結果

以上の実験にもとづき Table 3 に示したような定量条件を確立した。

1. 標準試料 標準試料は 500 g タンマン炉にて溶製し、ボロンは化学分析によつて標準値を決めた。Table 2 に化学組成を示す。

2. 分光分析条件 (Table 3)。

3. 精度と正確度 Table 4 に標準偏差と変動係数の形で本法の精度を示した。また化学分析値と比較した結果を Table 5 に示す。t 検定の結果化学分析と分光分析との間に有意差はないことがわかった。

V. 結論

オーステナイト系ステンレス鋼中のボロン定量分光分析法を検討した結果、エバート型回折格子分光写真器を使用し断続交流アークによつて平面試料を励起する方法を確立することができた。本法で対象とする濃度範囲は 0.015~0.25% B で、約 5% の分析精度 (変動係数) が得られた。また化学分析値と分光分析値とを比較した結果有意差は検出されなかつた。

543.423, 5.08 = 669.14.025  
(183) 高速度鋼の定量発光分光分析

(ダイレクトリーターによる鉄鋼分析—I)

特殊製鋼川崎製造所 63373

津金不二夫・沢井富美雄・斎藤伸

Emission Spectrochemical Analysis of High Speed Steel. 1607-1609

(Direct reading analysis of iron and steel—I)

Fujio TSUGANE, Fumio SAWAI and Hiromu SAITO.

I. 緒言

近年、製鋼工場における光電測光式発光分光分析法の応用は著しく、製鋼工程の管理、製品の検定分析にしたいに実用され、その効果は周知のとおりである。

当社においても昭和 35 年 12 月にダイレクトリーター装置を設置以来、炭素鋼、低合金鋼、不銹鋼、合金工具鋼などの日常分析に実用化し、適応鋼種の拡大をはかっているが、このたび高速度鋼についても、その他の鋼種と同様に迅速分析法として適用するために実験・検討を試みた。

しかし、高速度鋼のごとき成分組成の複雑な鋼種では、matrix effect, 共存元素、冶金履歴などの影響が多く、したがつて、その分析は困難なものとなされ、分析法についての研究もあまり行なはれていないようである。

高速度鋼は鋼種により化学成分組成が非常に異なっているため、今回は、高速度鋼第 2 種、3 種、4 種甲を対象として検討を行なつた。その結果から、これら鋼種の Si, Mn, Ni, Cr, W, Cu, V, Co を日常作業分析法として、ほぼ満足できうる精度、正確度で分析できることを確認したので、その結果を報告する。

II. 装置

装置は、米国 Baird-Atomic 社製のダイレクトリーター (16 元素同時定量用) を使用した。回折格子は Eagle Mounting 方式で、曲率半径 3 m, 分散度  $2.78 \text{ \AA}$  (1 st. order) のもので、入光スリット巾は  $75 \mu$ , 出口スリット巾はスペクトル線により  $25 \mu \sim 300 \mu$  で、すべて固定されている。

発光装置は、高圧火花、高圧弧光、低圧弧光、直流弧光用で、測光方式はダイヤルクロック表示である。

III. 検討実験結果

1. 分析線対

本装置にプログラミングされているスペクトル線のうちから、高速度鋼の分析に用いた分析線対は Table 1 に示すとおりである。

これらの各スペクトル線について、共存元素による妨害スペクトル線の影響を調べた結果、Ni に対する Co の影響が顕著にあらわれ、また Co は内標準の Fe スペ