

## 論 文

UDC 543.423 : 546.621-3 : 669.14-194

発光分光分析による鋼中アルミニウムの  
形態別分析法の研究小野寺政昭\*\*・佐伯 正夫\*\*・西坂 孝一\*\*・坂田 忠義\*\*  
小野 準一\*\*\*・福井 勲\*\*\*・今村 直樹\*\*\*Investigation on the Metallographic Analysis of Small Amount of  
Aluminium in Steel by Emission Spectroscopic AnalysisMasaaki ONODERA, Masao SAEKI, Kōichi NISHIZAKA, Tadayosi SAKATA  
Junichi ONO, Isao FUKUI, and Naoki IMAMURA

## Synopsis:

In previous papers described for analysis of Al in steel by emission spectroscopy, the analytical values were affected mainly by the amounts of  $Al_2O_3$  in the sample, the difference in a situation of the grinding of the sample surface and so on.

For the elimination of these affections, a study has been carried out on the behaviors of integrated photo-current pulses occurred from every unit discharge.

As the result of many considerations, it was found that Al in steel has been able to be determined metallographically; Al as in the homogeneous state (acid-soluble Al at chemical analysis) and as in the inhomogeneous one (insoluble Al) respectively. The efficient and appropriate informations used to the metallographic analysis was derived from the distribution of integrated photo-current pulses.

This distribution was obtained by the following techniques. The pulses occurred from every unit discharge were shaped and amplified suitably and must be put through multi-channel pulse height analyzer circuit. After treatment in P. H. A., the output pulse amplitude shows the distribution due to the metallographical state of Al in the sample.

The median value shows T. Al, and the shift of the median values during spark time show insol. Al in the sample, respectively.

In this method, the results obtained are 0.0015% Al ( $\sigma$ ) (at the range of 0~0.05% Al) for T. Al and 0.0018% Al ( $\sigma$ ) (at 0~0.04% Al) for sol. Al respectively.

(Received March 6, 1974)

## 1. 緒 言

光電測光方式による低圧スパーク発光分光分析法は、鉄鋼の分析法として広く普及しており、定量にあたっては多数回放電でのスペクトル強度の積分値が用いられている。Al については、日常の分析結果をみても、他の微量成分 (Ni, Cr など) に比べてとくに微量域 (0.01% 以下) で再現精度が悪い。

Al の発光分光分析については多くの報告がある。一般的にこれらの報告の中では、Al 定量値のバラツキの原因は、鋼中での存在形態が一樣でないためである<sup>1)</sup>としており、ことに不均一系形態 (主として酸化物系介在物、以下酸不溶性アルミニウム; insol. Al と略す。) として

の  $Al_2O_3$  量がふえると高目の誤差とバラツキを生じやすく<sup>2)</sup>、比較的  $Al_2O_3$  量が少ない場合には定量精度がよい<sup>3)</sup>。一方、発光分光分析における放電においては、優先放電現象がある<sup>4)</sup>とされ、萩原ら<sup>5)6)</sup>は、試料中の異質形態物の近傍への放電が優先的に起こられることを示し、また現象としてスペクトル強度が強くなることを指摘している。Al と同族の B についても同じような挙動がある<sup>7)</sup>、とした報告もみられる。このように、鋼中に存在する形態が異質な元素のスペクトル強度の挙動を調

\* 昭和49年4月本会講演大会にて発表  
昭和49年3月6日受付

\*\* 新日本製鉄(株)広畑製鉄所

\*\*\* (株)島津製作所

べることは、発光分光分析による定量精度の向上をはかるうえではもちろんのこと、さらに発光現象を解析して形態別含有量の定量化を試みるうえで興味あることである。

また、発光分光分析においては、発光の機構に不明確な点が多く、この解明のため種々の角度から検討もされている。たとえば時間分解法の検討<sup>9)</sup>とか、放電機構の検討<sup>9)</sup>がある。しかしながら実用の分析にあたっては、多数回放電でのスペクトル強度の積分値を用いる方法がおこなわれている。

筆者らは、新しい試みとして、Al について単位放電ごとのスペクトル強度の挙動を調査解析した。すなわち多数回断続放電において、一放電ごとに発生するスペクトル強度を、その強度に比例した波高をもつ一つのパルスに変換し、パルス波高の挙動として調べた。時間分解法が  $\mu$  sec order のスペクトル強度を解析する方法であるのに対し、本法は一放電ごとの m sec order のスペクトル強度の挙動を調べたものである。

その結果、特徴ある挙動を確認し、その挙動から形態別定量のための情報を見出した。その情報値を新しい測定方式によつて求め、精度よく形態別定量ができることがわかった。

従来の積分方式ではとかく精度の悪かった T. Al についても一段と良好な精度で定量できた。

## 2. 実験方法

### 2.1 装置

発光分光分析装置は、光電測光式真空型発光分光分析装置（島津製作所製）を使用し、分光器は真空型分光器型式 GV-200、および GVM-100、また発光装置は、低圧スパーク発生装置 LVS、および高速度発光装置 SG-400、測光装置は型式 241000 を使用した。

単位放電ごとのスペクトル強度（以下単位スペクトル強度；elementary spectrum intensity と称す）の調査にあたってはオッシログラフ（三栄測器製 Visigraph）を使用し、スペクトル強度分布解析装置；Pulse Height Distribution Analyzer (P. D. A)、およびインターフェースは自作したものを使用した。

おもな分析条件は次のとおりである。

発光条件；

SG-400 :  $L=5\mu\text{H}$ ,  $C=7\mu\text{F}$ ,  $R=2\Omega$ , 電圧 400V, 放電回数 400回/sec

LVS :  $L=50\mu\text{H}$ ,  $C=6\mu\text{F}$ ,  $R=5\Omega$ , 電圧 1000V, 放電回数 60回/sec

対電極；Ag,  $45^\circ$  cone,  $6.2\text{mm}\phi$ ,

分析間隙；6 mm

Ar 流量；2 l/min (GVM-100)

10 l/min (GV-200)

波長；Al I 3 082Å, および Al I 3 961Å, Fe I 2 714Å, および Fe I 3 930Å.

### 2.2 実験方法

単位スペクトル強度およびその強度分布測定法の基本ブロックダイヤグラムを Fig. 1 に示す。

光電子増倍管からの単位放電ごとの光電流は、積分ホールド回路によつて単位スペクトル強度に比例した電圧（パルス波高）として出力される。この出力は増幅器を通してオッシログラフに記録される。また、この出力は度数分布記憶装置に入力され、マルチチャンネルパルス波高分析回路によつて、単位スペクトル強度（パルス波高）を横軸、出現頻度を縦軸として多数回放電したときの度数分布が記憶される。この結果は X-Y レコーダーなどに記録される。

実際には、多元素同時にこの度数分布が測定されるようになっていく。

### 2.3 試料

市販標準試料；BAS, SS 50 シリーズ GK 1 000（関西鉄鋼標準試料）シリーズ、自家製試料；溶鋼段階で採取した急冷試料、および鋼片から切出した試料を原子吸光法および、溶液発光分光分析法によつて sol. Al と insol. Al をそれぞれ独立 2 回分析し、標準値とした試料。なお、試料の溶解については、原子吸光法では塩酸と過酸化水素を用い、溶液発光では混酸（塩酸 1, 硝酸 3）を使用し、検量線は、JSS 標準試料および標準溶液を基準にしたものを使用した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 単位スペクトル強度の挙動解析

発光分光分析による鋼の固体試料中の Al の分析において、特に微量域では溶液発光分光分析法に比べて、再現性および正確さが非常に悪い。このことは、固体試料中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などが何らかのかたちで大きく影響していることが推察される。

そこで固体試料における単位スペクトル強度の挙動を調査解析した。

#### 3.1.1 単位スペクトル強度の出現パターン

多数回放電における単位スペクトル強度をパルス波高としてオッシログラフに記録させた。その結果を Photo. 1 に示す。写真中(A)は insol. Al が少ない試料で、(B)は insol. Al が多い試料である。

この写真からもあきらかなとおり、次のことがわか

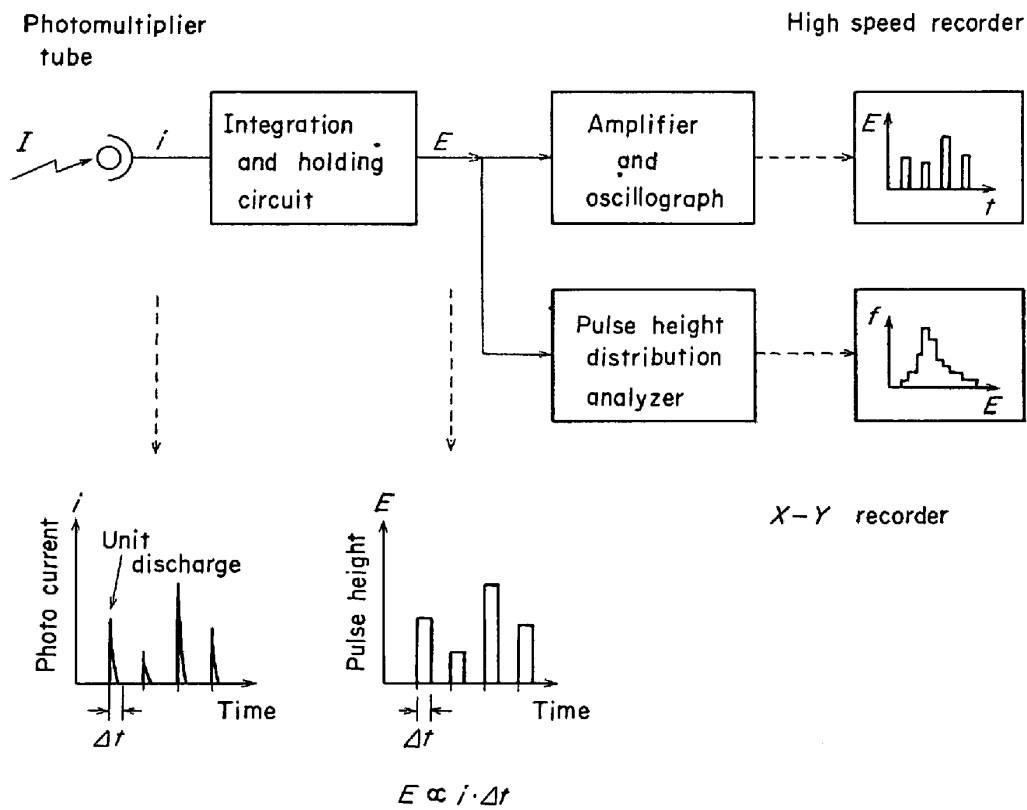


Fig. 1. Schematic diagram for elementary spectrum measurement.

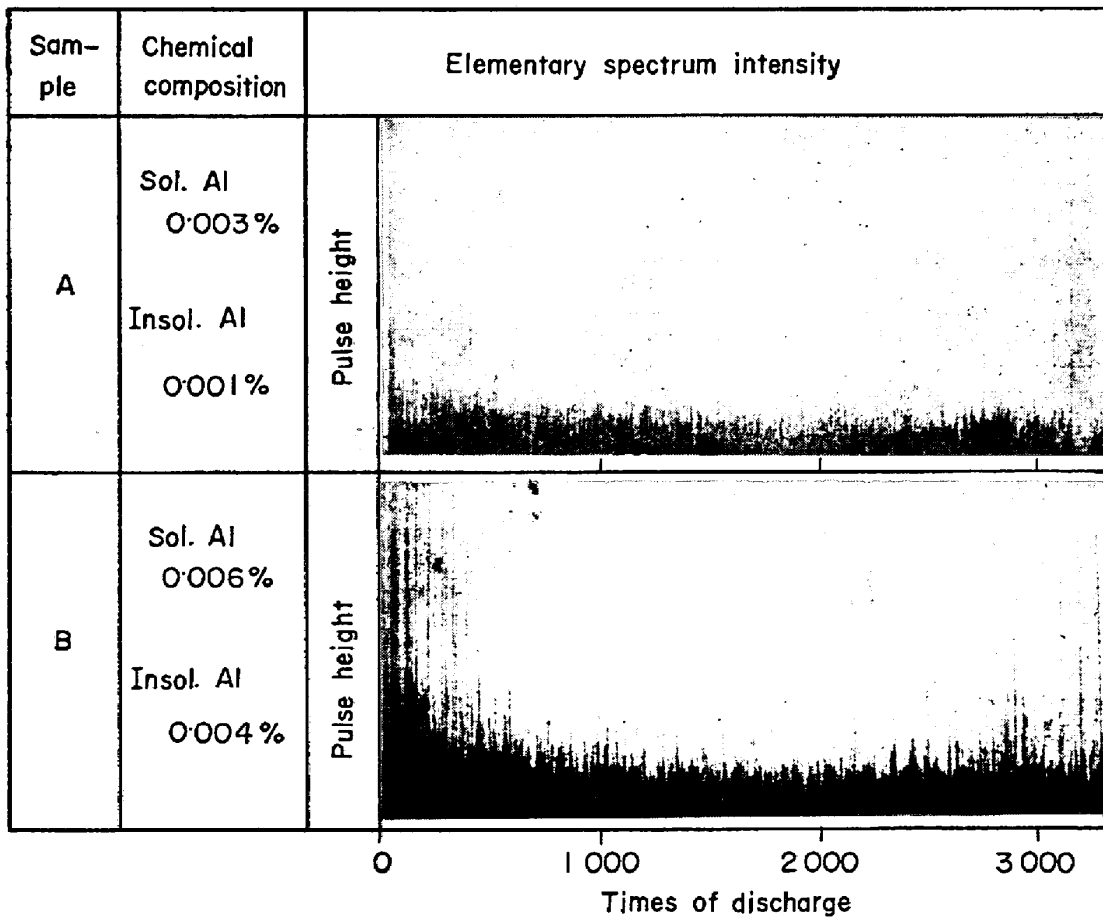
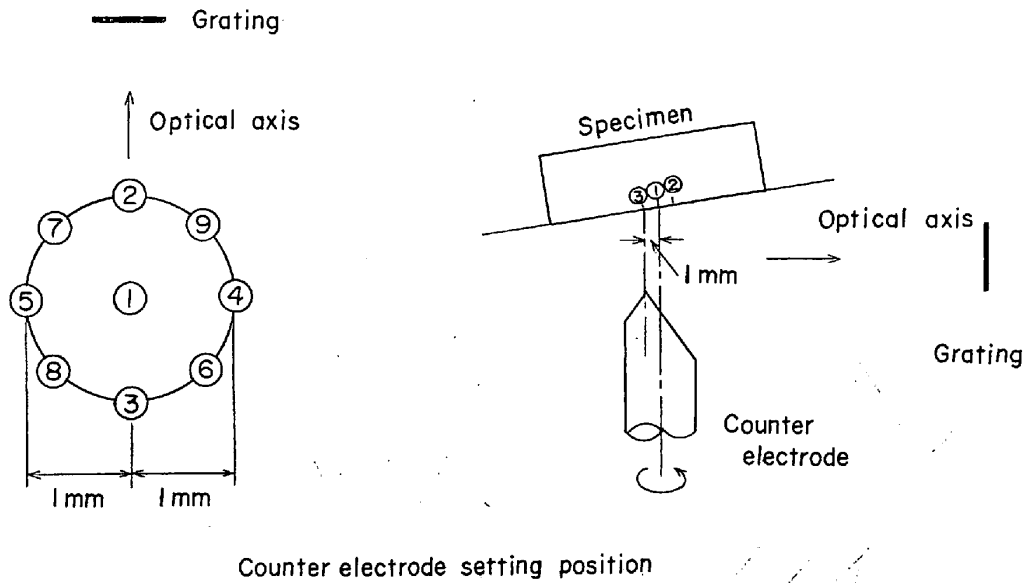
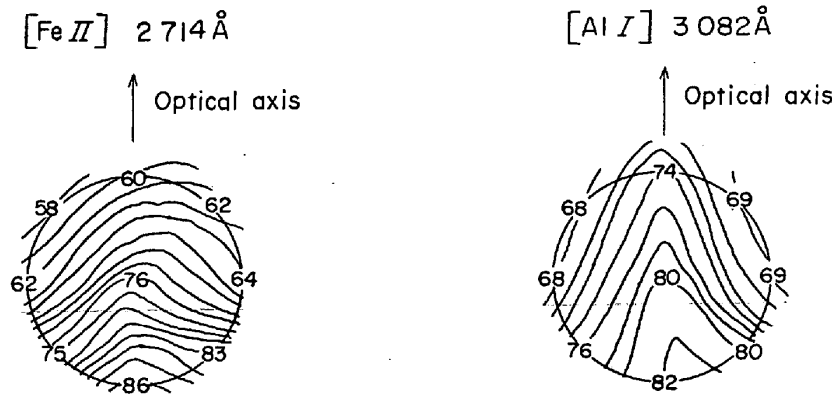


Photo. 1. Elementary spectrum intensity of Al I.



Counter electrode setting position



Relative intensity maps

Fig. 2. Relative intensity maps of Fe II and Al I spectrum with eccentric electrode discharges.

る:

- (i) 各パルス波高は大きくバラツキている。
- (ii) 特徴的なことは、試料中に insol. Al が多いとその波高のバラツキ、すなわち、単位スペクトル強度のバラツキが大きい。
- (iii) 放電回数の増加と共に、その波高は低下し、高い波高のパルスの出現頻度は少なくなっているが、依然として発生している。
- (iv) 放電の初期には、特に波高の高いパルスが多い。これは鋼中の insol. Al 量の多少にかかわらずみられる傾向である。

3.1.2 単位スペクトル強度の変動要因

単位スペクトル強度に影響する要因は種々あるが、それらについて調査した。

(1) 光源位置による影響

通常一回の分析における放電痕は、約 6 mm φ である。すなわち、6 mm φ の平面において光源位置が不規則に移動している。これら光源位置の移動はスペクトル強度の変動をもたらすはずである。

このような現象がどの程度影響するかを調べた結果を Fig. 2 に示す。

実験は電極先端を 1 mm 偏芯させたものを使用し、電極軸を中心として、電極先端位置を変えて発光させた。そして各位置で一定回数の放電によつて得られたスペクトル強度を積分値で求めた。この結果から、光源位置のズレによつてスペクトル強度が大きく変わることがわかる。したがつて、この要因によるスペクトル強度の変動は無視できない。

(2) 同時事象における Fe と Al の単位スペクトル強度の関係

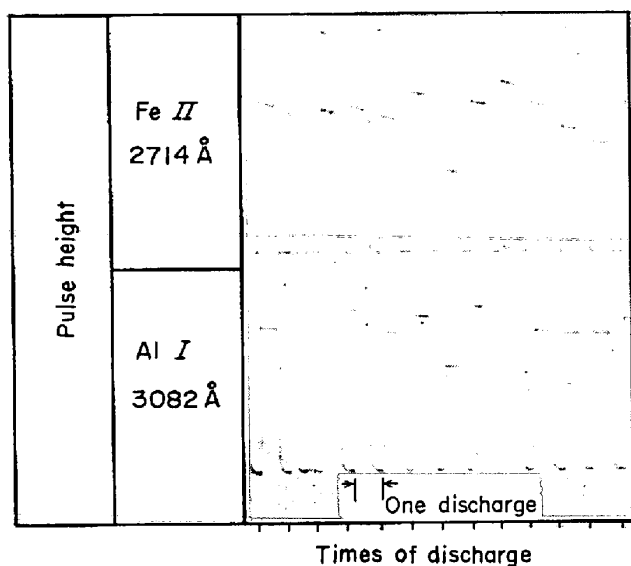


Photo. 2. Observed elementary spectrum intensities of Fe II and Al I at the same discharge on oscillograph recorder.

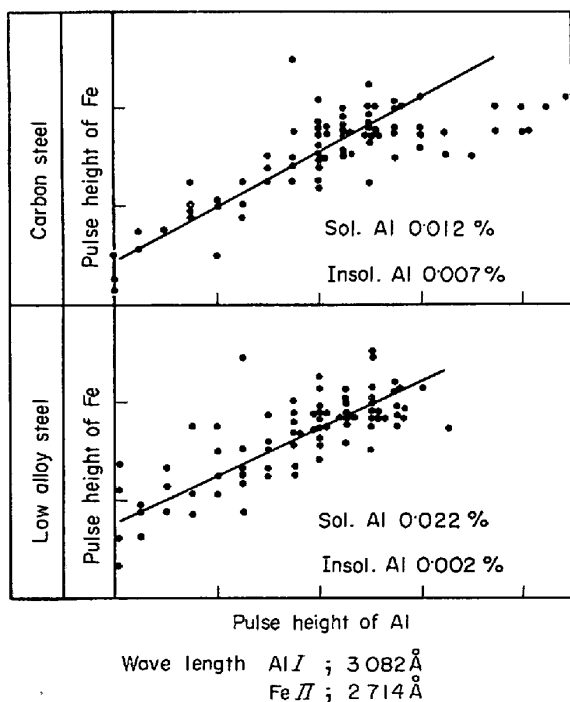


Fig. 3. Relation between pulse heights of Al I and Fe I at the same discharge with steel samples.

Fig. 2にも示されるように Fe と Al のスペクトル強度比は、放電位置によつて変る可能性がある。

そこで単一放電ごとに生ずる Fe および Al の単位スペクトル強度を、同時測定したときの各々のパルス波高の挙動を Photo. 2 に示す。

また、Fe と Al の同時測定でのパルス波高の相関関係を Fig. 3 に示す。この結果から、Fe のパルス波高値と

Al のそれとは正相関が認められるが、個々のパルス波高値の対応をみると、かなりバラツキが大きい。

特に Fe が低い場合には、Al のパルス波高が極端に低い場合が多い。この相関は、鋼種によつて多少の差がみられる。たとえば低合金鋼では、Fe のパルス波高値に対して Al のそれの変動が大きい。また Fe のパルス波高値が比較的高い単位放電においても Al のそれが低いこともあるが、Fe の平均的波高値において、Al の波高値が非常に高い場合が多数あることは注目すべきことであり、先に述べた Al パルス波高の挙動、すなわち単位スペクトル強度の挙動と insol. Al 量との関係があることを示唆している。このうちでとくに、Fe の単位スペクトル強度が極端に弱い場合では、発光が不完全であつたとか、光源位置が極端にずれたなどの原因が考えられ、同時測定した Al の単位スペクトル強度についても定量に真に有効であるといがたい。さらに、これらの結果から従来の Fe 内標準法についてもいろいろの問題が内在していることがわかる。

### (3) 金属組織の影響

スペクトル強度に対する金属組織の影響については、C などでもおもに検討されてきた。Al の場合では、金属組織の影響があまりない、とされているが、経験的には、熱履歴の異なる試料を分析すると、定量値はわずかながら違いがみられる。その原因をさぐるため、同一鋼板の隣接する部分から2個の試片を切り出し、熱処理をおこなつて、一方は急冷試料、他方は炉内徐冷試料を得、これらの試片について、Al の単位スペクトル強度を、パルス波高分布としてとつた結果を Fig. 4 に示す。

分布パターンをみると、その分布のモード値（最多数波高値）は同じであるが、徐冷試料の場合は急冷試料に比べて波高の低い方に分布が広がっている。そのため波高分布の平均値、すなわちスペクトル強度の積分値をとつて比較すると、徐冷試料の場合がいくらか低値であつた。この原因は、徐冷試料において、パーライト部への優先放電によつて、その部分で Al 含有率が少ないため、副次的に生じる結果とも考えられる。金属組織の影響は、C などに比べると比較的小さいが、積分方式を用いる場合には注意を要する。

### (4) アルミナの介在による影響

電解鉄粉中に焼成アルミナ（純度 99% 以上）を 350 メッシュ以下に粉碎した粉末を混合し、ブリケット試料を作り、無研磨のまま発光させて得た単位スペクトル強度分布を Fig. 5 の(1) に示す。図中(2)は、アルミナ粉末を添加しない場合である。アルミナの添加割合は、0.2% をめどにし、アルミナの介在による単位スペクトル

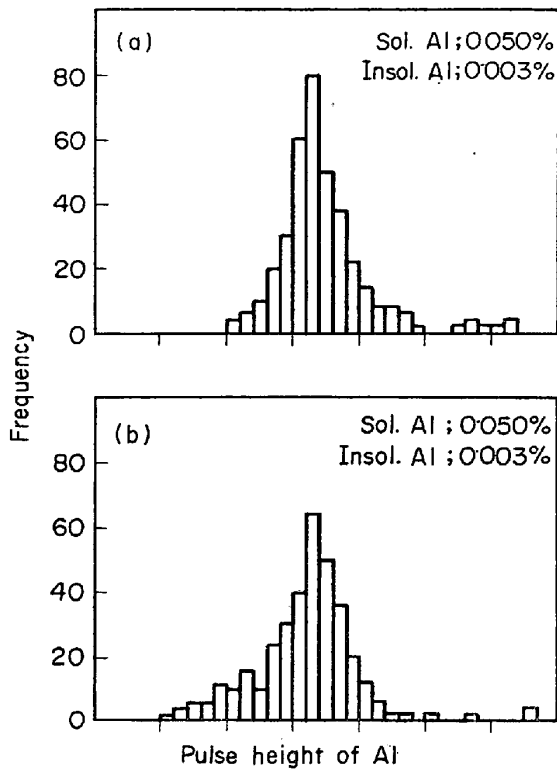


Fig. 4. Influence of heat-treatment of steel on Al I elementary spectrum intensity distribution.

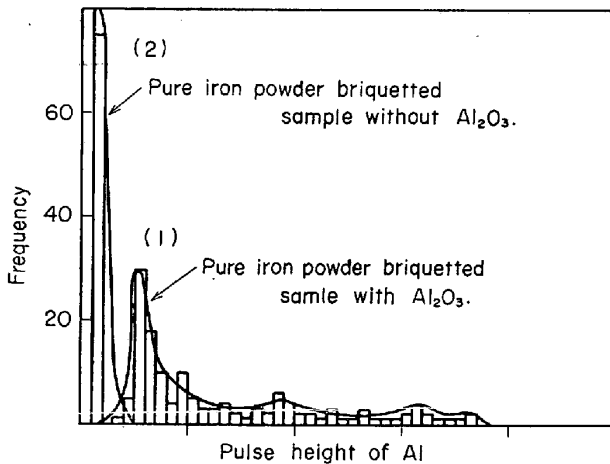


Fig. 5. Distribution of elementary spectrum intensity of Al I on synthetic sample.

ル強度分布を調べた。得られたパルス波高分布は正規分布ではなく、波高の高い方に分布が広がっている。合成した試料と実際試料とでは、試料中に介在している状態が異なるが、放電によつて得られる単位スペクトル強度と、放電位置に存在する Al 量との関係においては同一条件と考えられ、Fig. 5 の(1)は、アルミナを添加しない(2)の場合に比べて、添加した試料の Al の単位スペクトル強度は、どの放電の場合でも強くなっている。このことは、ほとんどの放電において介在するアルミナが

発光にあずかったことを示している。

アルミナの介在による影響については、どの単位スペクトルでも強度は強くなる傾向で、しかも介在するアルミナの粒度に左右されながら影響している。

(5) 試料の表面研磨粗度の影響

試料の表面粗度のスペクトル強度に対する影響については、すでにいろいろ検討されているが、ことに insol. Al が多い試料の場合と、少ない試料の場合についてスペクトル強度への影響を調査した。その結果を Photo. 3 に示す。実験では通常使用しているコランダム系 (#80) エンドレスペルトを用い、研磨使用回数および、そのときの試料表面粗度を金属表面粗度計で測定し、条痕の平均深さを一つの尺度として試料のスペクトル強度の経時間変化を調べたものである。この結果からわかるように、insol. Al の含有量が多い試料で、かつ、条痕深さが深い場合ではスペクトル強度が安定するのに時間がかかる。したがって insol. Al の含有量の多い試料では研磨の影響を考慮する必要がある。

しかしその影響は、試料表面荒さが管理できるような研磨方法をとることと、定量時に予備放電回数を適当に長く(約 1000 回放電)することによつて無視しうる程度に小さくすることができる。

3.2 形態別定量のための検討

ここでいう形態別定量とは、鋼中で比較的大型の(約  $5\mu$  以上) 介在物形態で存在する Al 量と、それ以外の Al 量を区別して定量する試みである。前者を不均一系 Al、後者を均一系の Al とするならば、(均一系 Al) + (不均一系 Al) = (全 Al) とすることができ、化学分析値との比較においては同じく (sol. Al) + (insol. Al) = (total Al) とすることができる。前述の単位スペクトル強度の挙動を調査した結果において、単位スペクトル強度の変動は大きい、その変動の中には不均一系 Al 量に関係した特異な挙動があることを確認した。ほんらい、発光分光分析法は原理的に含有量の総量値定量法であり、本法でも形態別定量の基本として T. Al の測定法についても検討した。

3.2.1 スペクトル強度測定安定化

単位スペクトル強度は発光の良否、放電位置の変動などによつてかわる。このため Fe による内標準法がとられており、この場合、測定元素のスペクトル強度の積分値は、Fe のそれと比をとることによつて補償をおこなっている。しかし全部の単位スペクトルが必ずしも定量に有効な単位スペクトルとはいえない。そのため、より有効な単位スペクトルのみを定量に用いる目的から、Fe gate-trigger discrimination method (以下 Fe トリ

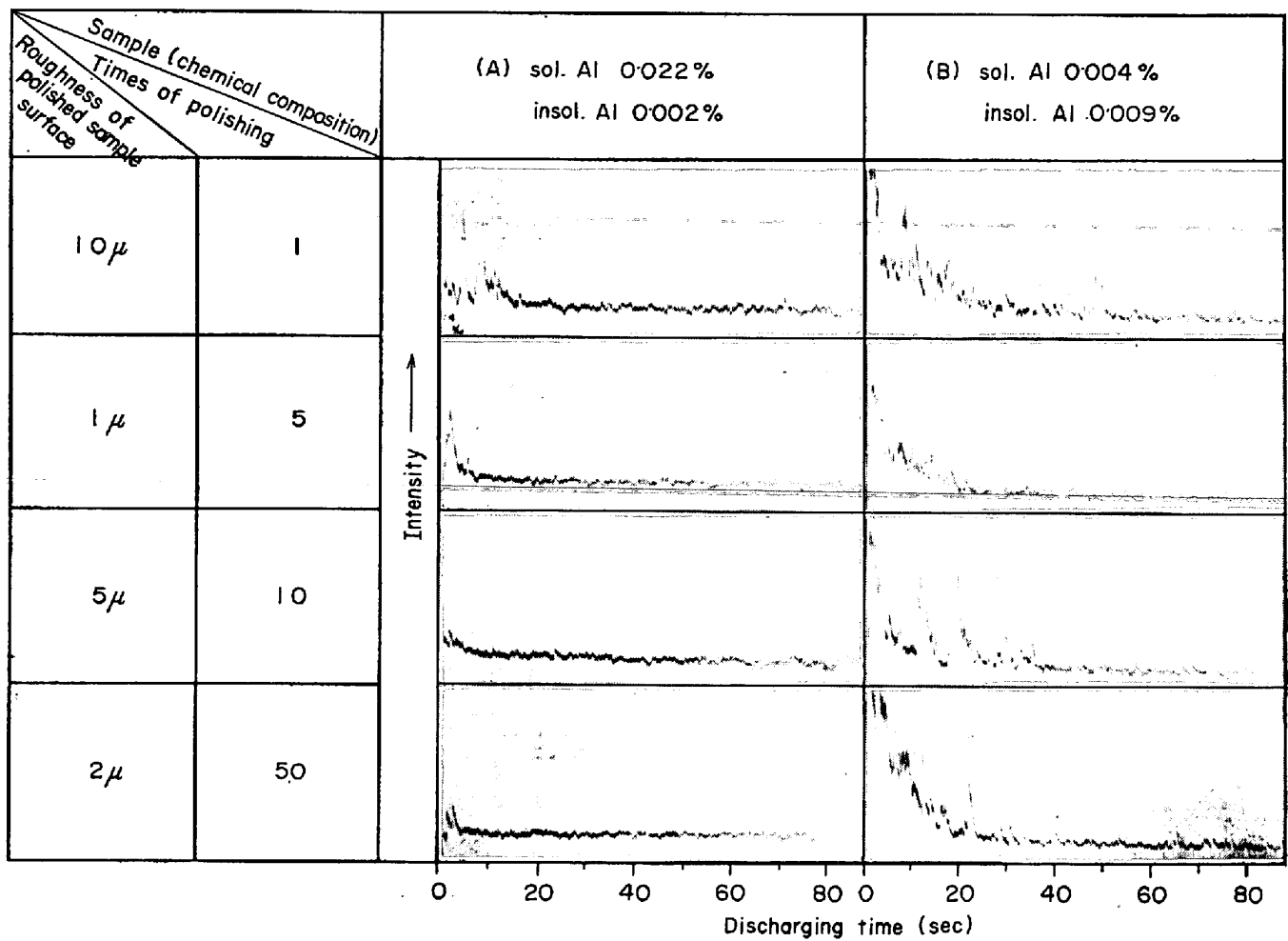


Photo. 3. Influence of surface roughness on intensity-time curve.

Table 1. Effects of discrimination method using Fe gate-trigger circuit.

Chemical composition	Sample. 1 sol. Al 0.018% insol. Al 0.010%		Sample. 2 sol. Al 0.012% insol. Al 0.007%		
	Gate-trigger circuit	off	on	off	on
Reproducibility $\bar{R}/d_2 \left( \begin{matrix} n=2 \\ k=18 \end{matrix} \right)$		Al% 0.0035	Al% 0.0015	Al% 0.0018	Al% 0.0014

ガー方式と略す), による単位スペクトル強度別の選択を試みた. すなわち, Fe の単位スペクトル強度が, ある適切な強度範囲内に入っている場合, 同時に得られた測定元素の単位スペクトル強度を測定用として採用し, Fe のそれが強度範囲から外れたものをカットする方式をとった.

Table 1 は, 同一試料について Fe トリガー方式をとる場合と, とらない場合についてスペクトル強度を, 積分方式で測定したときの繰り返し精度を示す. トリガー

レベルは, Fe の平均パルス波高値の約 65% に相当する電圧レベルに設け, それより高い Fe のパルス波高が得られた場合の Al のパルスのみを測定に用いた. この場合, 全放電回数の約 30% がカットされている. Fe トリガー方式を採用した場合と, しない場合についての単位スペクトル強度分布の一例を Fig. 6 に示す. insol. Al が多く, 従来再現性の悪かった試料でも, Fe トリガー方式を採用すると良い結果がでることがわかった.

### 3.2.2 単位スペクトル強度分布と Al の形態別含有量

Fig. 7 は同一条件で, 形態別含有量の異なる試料の単位スペクトル強度をパルス波高分布で記録した結果を示す. Al 波長 3961Å, 予備放電回数 2000 回, 測定放電回数 2000 回によつて得たもので, この図からも明らかとなり, insol. Al の含有割合の違いによつて, そのパルス波高分布パターンに違いがあることがわかる. このとき従来の積分方式によつて得られた Al の値は(A)の試料では 0.013% であつたのに対し, (B)の試料では, 0.010% であり, insol. Al の多い試料(A)では化学分

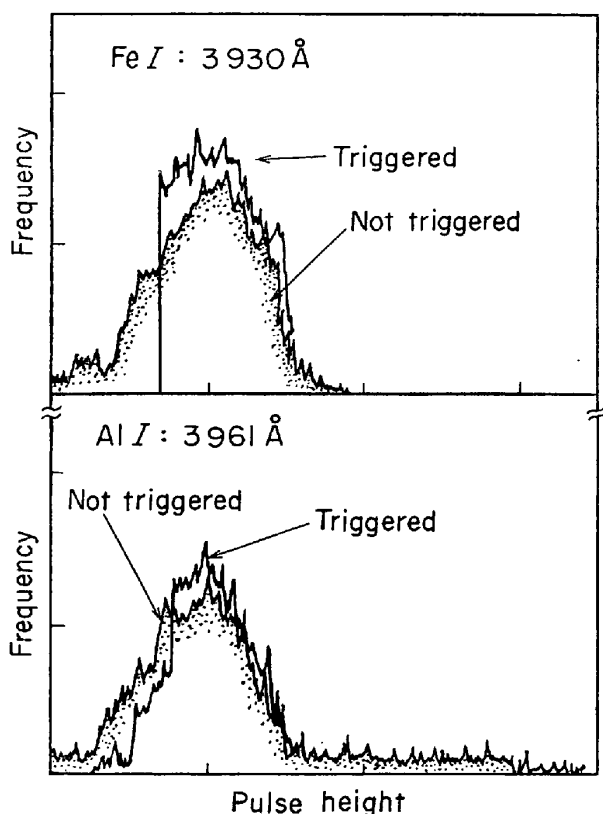


Fig. 6. Effect of Fe gate-trigger discrimination method on Al I elementary spectrum intensity distribution

析値より高い値を得た。しかしながらモード値はむしろ (A) 試料の方が低目となっている。このように試料中の sol. Al, insol. Al の割合, すなわち均一系, 不均一系形態量の割合によつて, 総量値 (T. Al) 測定においても積分方式では差がでる。

基準値として化学分析値を用いる以上, T. Al の場合でも最も対応性のある情報源を求める必要がある。

同図に示した試料 (A) と試料 (C) の分布を比較すると, sol. Al が等しくても T. Al 値が違えばスペクトル強度分布は強度の強い方に移行することを示し, 得られるスペクトル強度のモード値は T. Al 値に対応する情報である。

### 3.2.3 形態別含有量測定のための有効情報の導出

多数回放電によつて得られるスペクトル強度の代表値として, 積分値を求めると必ずしもよくないことがわかつた。形態別定量にあつては, より正確な T. Al 情報を導出する必要がある。

#### (1) T. Al 情報の導出

まず積分方式にかわる方法として, 単位スペクトル強度を測定し, その強度分布から, より適切な T. Al 情報の導出を試みた。その方法として, 予備放電 4000 回からの 1000 回放電のパルス波高分布の中央値を求める

Table 2. Comparison of determination methods of T. Al with the same samples.

Determination method		"Integration" method	"Medium" method	"Mode" method
Results	Accuracy ( $\sigma_d$ )	Al% 0.0028	Al% 0.0015	Al% 0.0023
	Reproducibility ( $\sigma_r$ )	Al% 0.0016	Al% 0.0008	Al% 0.0014

$$d = (\text{spectroscopic value}) - (\text{chemical value})$$

方式と, モード値を求める方式を試みた,

Table 2 は従来の積分方式および多数回放電によつて得たパルス波高分布の中央値測定方式, 同じくモード値測定方式によつてスペクトル強度の代表値を定量に用いた場合の各々の方式での定量精度を比較して示す。

このうちで再現性および正確度が最もよいのは, 中央値測定方式であつた。その理由としては次のことが考えられる。パルス波高分布において insol. Al を多く含む場合は波高のバラツキが大きく, その分布は左右対称でなくなり, 強度の強い方にかたより, かつ分布のすそも長くなる。中央値測定方式によると, これらの異常に強い単位スペクトル強度の影響をうける割合が, 従来の積分方式に比べて小さいため, 正確な代表値が得られるものと考えられる。モード値法の場合は分布のピークが二つ出現したとき, どちらのピークを選択するかの不確かさはいりこみ, 中央値法より精度がおちた。なお中央値測定方式と同じく, 異常スペクトルを除く方式として, 限定範囲内の Al の単位スペクトル強度を積分して求める区間積分法も試みたが, 再現性は従来法より向上するが中央値法より悪く, 区間設定のむずかしさから以降検討から除外した。

#### (2) insol. Al 情報の導出

Fig. 7 に示したように, 単位スペクトル強度分布パターンは, insol. Al の多少によつて変化する。

また, そのスペクトル強度分布は経時間的に変化的ことがわかつたので, その現象を分布パターン変化としてとらえてみた。insol. Al が異なる試料について同一分析位置で予備放電の時間を変えた場合の単位スペクトル強度分布パターンの変化の一例を Fig. 8 に示す。予備放電時間を変えてえた二つの分布の中央値の変化量と, 試料中の insol. Al 量の相関をとると, Fig. 9 のような結果となり, 十分定量可能なことがわかつた。しかしこれらの変化量は, 発光条件および測定時間帯のとりかた, 測定パルス数によつてかわる。時間差のとりかたに



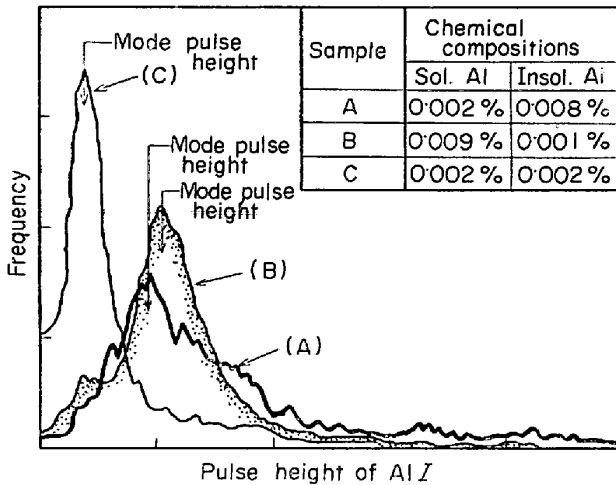


Fig. 7. A comparison of patterns for pulse height distribution with various samples.

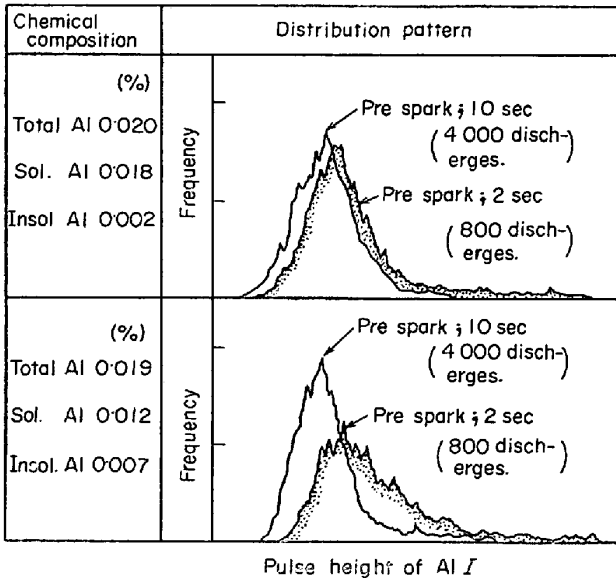


Fig. 8. Shift of distribution pattern with the pre-spark time exposed.

よつて情報値のかわる程度を同じ Fig. 9 に示す。

この結果から測定時間帯のとりかたは、一回目測定の予備放電回数 800 回、二回目測定の予備放電回数 4000 回、各々での測定放電回数 1000 回の場合が、この発光条件では最もよい。

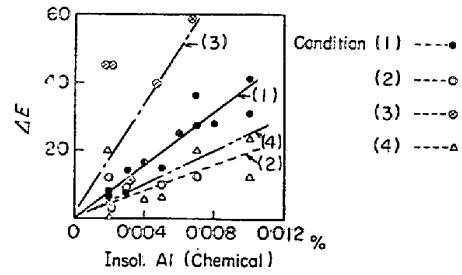
(3) sol. Al 情報の導出

上記(1) T. Al 情報から(2) insol. Al の情報の減算から sol. Al 情報を演算した。

3.3 検量線および各種実試料の分析結果

T. Al 測定のための検量線を Fig. 10 に示し、Fig. 9 の condition (1) で求めた不均一系形態量と化学分析で得た insol. Al との関係を Fig. 11 に示す。

また、化学分析の sol. Al 値と本法で得られた sol.



$$\Delta E = (E_f) - (E_s)$$

$E_f$ ; medium value of pulse height distribution in the first measurement.

$E_s$ ; medium value of pulse height distribution in the second measurement.

Sampling program of informations

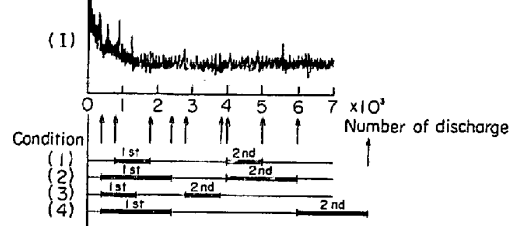


Fig. 9. Calibration curves for insol. Al determination under various analytical conditions.

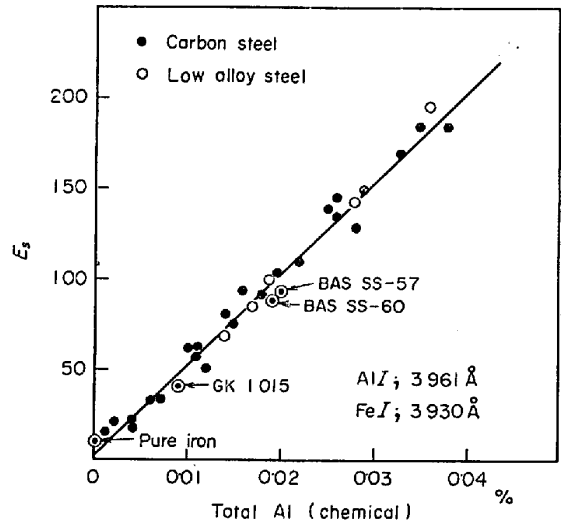


Fig. 10. Calibration curve for total Al determination.

Al 値 (T. Al 値と insol. Al 値の差) との対応を Fig. 12 に示す。上記測定値はすべて、Fe トリガー方式を採用したときのデータである。

実験の分析におけるパルスのサンプリングプログラムは Fig. 9 の condition (1) とした。

3.4 総合考察およびまとめ

発光分光分析による、固体試料のまま、鋼中 Al の形態別分析方法について検討した。検討結果を要約すると次のことがいえる。

- (1) 単位スペクトル強度は相当バラツキしていること

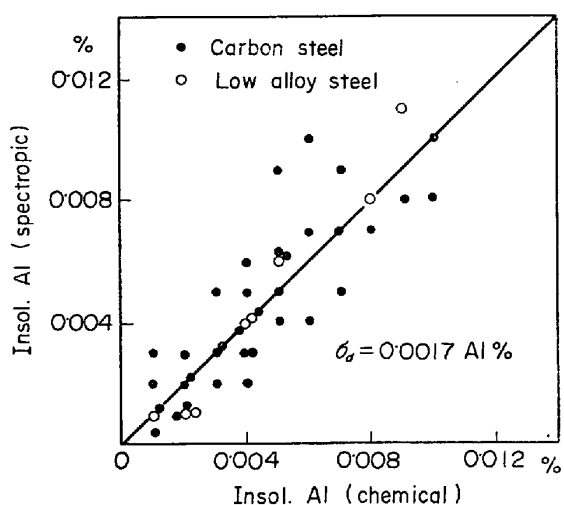


Fig. 11. Comparison between chemical and this spectroscopic values of insol. Al in various kinds of steel.

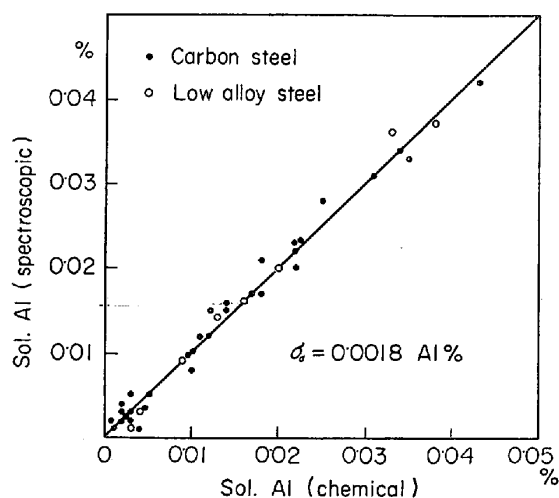


Fig. 12. Comparison between chemical and this spectroscopic values of sol. Al in various kinds of steel.

がわかつた。そのバラツキの原因として、放電ごとの光源位置の移動、金属組織、および表面粗度などの影響に加えて、試料中の不均一系形態として介在する  $Al_2O_3$  の影響がある。後者の  $Al_2O_3$  の影響量を明確に区分し、情報量として取出すためには前者のバラツキ要因を除去する必要がある。

(2) 従来の積分方式での Fe 内標準法では、これらの要因を完全に、除去できなかつた。これは、個々の単位スペクトル強度が相当バラツキしているためで、同時放電における Fe と Al の単位スペクトル強度を個々に標準化する必要があることがわかつた。

本法では、Fe トリガー方式によつて、正常な Al の単位スペクトル強度のみを選別して分析に用いる方式を

採用してみた。

(3) 鋼中 Al の析出状態量と、Al の単位スペクトル強度分析の挙動とが相関をもつことを認めたので、単位スペクトル強度をパルス波高値に変換し、その分布を求める装置を開発した。

(4) この分布から得られる情報の中で、分布の中央値が、化学分析の T. Al 値と強い相関がある。( $\sigma_d = 0.0015$  Al %)

(5) 分布の中央値の経時変化量が、化学分析の insol. Al 値と強い相関がある。( $\sigma_d = 0.0017$  Al %)

(6) これらによつて求められた (T. Al-insol. Al) は化学分析の sol. Al とよい一致をみた。( $\sigma_d = 0.0018$  Al %)

(7) この方法は Al の形態別含有量を、25 sec で定量可能であり、しかも他元素と同時測定ができる。

(8) 分光分析法で求めた形態別定量値については、いろいろ意味づけられようが、発光分光分析による定量法の基本が、化学分析値との比較分析法である以上、その基準となる化学分析法での形態名を意味するとしてよい。しかし、ここで求めた insol. Al 値は分光分析で得られるスペクトル強度の経時間変化量を情報としており、この現象が試料中の非金属介在物存在形態（化学組成、析出形状など）に関係ある現象と解釈されることから、これら不均一系形態でも酸に可溶性のものが存在するなら、結果において化学分析値より高い値になり、また逆に、試料中にほとんど均一に、きわめて微細な析出状態で insol. Al が存在する場合には、化学分析値より分光分析値は低い値になると考えられる。

#### 4. 結 言

発光分光分析による鋼中 Al の形態別定量について検討した結果を述べた。放電ごとの単位スペクトル強度の挙動についていろいろな知見が得られ、適切な分析条件と、新しいスペクトル強度の測定処理方式をとることによつて、ほぼ満足できる精度で形態別定量ができることがわかつた。しかし発光分光分析法における試料内の目的元素の析出状態と発光現象との関係などは、本質的な問題として今後さらに検討を続ける予定である。

ここで用いたスペクトル強度測定およびデータ処理法は、鋼の発光分光分析において Al 以外の元素分析においても適用できる方法である。とくに Al と同じように不均一系形態、不均一系形態の両形態で存在する元素に応用すると、また興味ある結果も得られると思われる。

#### 文 献

1) R. CASTRO: Spectrochimica Acta, 3 (1946), p.

- |   |  |
|---|--|
| <p>18</p> <p>2) 前川, 鈴木: 分析化学, 14 (1965) 5, p. 424</p> <p>3) 高尾, 三好: 鉄と鋼, 47 (1961) 2, p. 53</p> <p>4) 大藤: 金属学会誌, 6 (1942) 8, p. 424</p> <p>5) 萩原, 檜木, 田中: 分光研究, 15 (1966) 1, p. 1</p> <p>6) P. HÖLLER : Spectrochimica Acta, 23 B (1967),</p> | <p>p. 1</p> <p>7) 山田, 檜原: 三菱製鋼技報, 4 (1970) 2, p. 116</p> <p>8) たとえば, G. GORDON, W. M. CADY: I. Opt. Soc. Am., 40 (1950), p. 852 など</p> <p>9) たとえば, 高橋, 吉野: 分光研究, 13 (1964) 2, p. 58 など</p> |
|---|--|

### 「分 析 研 究 者 へ の 提 言」

わが国鉄鋼技術の発展には、分析研究者・分析技術者のたゆまない研鑽と努力に負うところが大きく、この紙面をかりて関係各位に心から敬意を表します。

鉄鋼界も、量的拡大から質的向上への転換が要求されてきましたが、特に最近では企業の地域社会に対する責任を強く問われています。分析に携わっている方々は、このような時代に即応できるよう、発想なり姿勢の転換が必要だと考えます。

従来、分析研究者は業務の性格上とかく“縁の下の力持ち的存在”となり、自己の分野に埋没しがちであったことは否定できません。しかしこれからは、分析以外の分野にまで視野を広げ、分析法の開発から分析値の評価に至るまで、開発研究者と密接に連携し活動していただきたいと思います。企業ひいては社会に繁栄をもたらす公害防止策の推進、新製品の開発に、今日ほど分析研究者の力を必要とする時はありません。

技術的には、微量成分に対する精度、確度の向上、省力のための分析の機器化、自動化に積極的に取り組んでいただきたいものです。

—川崎製鉄(株)常務取締役技術研究所長 三本木貢治—