

論 文

パルス分布測光-発光分光分析法による
鋼中ボロンの定量

伊藤 六仁*・佐藤 昭喜*・伏田 博*・成田 正尚*

Emission Spectrochemical Determination of Boron in Steels with
Pulse Height Distribution Analyzer

Minao ITO, Shoki SATO, Hiroshi FUSHIDA, and Masanao NARITA

Synopsis :

The method for rapid determination of total, acid soluble and insoluble boron was established by using emission spectrochemical apparatus equipped with pulse height distribution analyzer. By using the analyzer, emission intensity can be expressed as different level intensity of pulse height distribution. It was made clear that soluble and insoluble boron had different contribution degree to each intensity and that this contribution degree varied at different pre-spark. Therefore, it is necessary for accurate determination of boron that this contribution degree should be corrected by using two intensities, of which contribution degrees are different. It was found on this two intensities method that total and soluble boron corresponded well to 50% intensities at zero pre-spark and at 2000 pre-spark and that insoluble boron corresponded well to 70% intensity at zero pre-spark and 50% intensity at 2000 pre-spark.

1. 結 言

鉄鋼中の B は微量の存在で鉄鋼材料の焼入性はじめ種々の機械的性質に大きな影響を及ぼすため、製造工程中の B 含有率の把握が必要である。鉄鋼中の微量 B の定量法としてはメチレンブルー吸光光度法などの湿式化学分析、酸溶解後の溶液発光分光分析などがあるが、鉄鋼中の B 含有率を迅速に把握するためにはブロック試料を用いる迅速分析が望ましい。このため発光分光分析によるブロック試料の B 定量法の検討が古くから行われ、鉄鋼の発光分光分析の JIS¹⁾でも 0.001% 以上の含有率の B に適用可能としている。一方鉄鋼中の B は溶鋼中の酸素あるいは窒素などにより酸化物あるいは窒化物などを生成したり、ほう化鉄あるいは炭ほう化鉄として存在するといわれ、この B の存在状態の差により鉄鋼材料に対する B の影響が異なることがよく知られている。そしてこの鉄鋼中の B の存在状態を明らかにするため各種 B 化合物を選択溶解して定量する方法の研究²⁾が多数行われ、酸溶解法、ヨウ素・メタノール溶解法あるいは中性塩電解法による態別定量法が報告されている。したがってブロック試料の発光分光分析でもこの態別定量ができることが望ましい。

一方、鉄鋼の発光分光分析は試料が均質な固溶体のときは精度のよい分析法であるが、非金属介在物などが測定面に存在すると放電がその不均質相の周辺に集中して誤差の原因となる³⁾⁴⁾。このため試料の採取法および試料調製過程における熱履歴を一定にしたり、予備放電時間を長くしたり、あるいは不均質相を固溶化する熱処理をしたりして精度を改善する方法⁵⁾が試みられている。また初期放電時にこの不均質相周辺での選択放電が多いことを逆に利用する B の態別定量法の検討⁶⁾も行われている。これらの検討はすべて一定の測定時間中に行われる多数回の放電の発光強度を集めて測定する全積分法で行われている。一方、小野寺ら⁷⁾は測定時間中の多数回放電を 1 放電ごとの発光強度の度数分布として発光強度を求め、その強度分布状態の解析を行い、内標準元素である Fe が異常強度を示すときの放電を除き、かつ測定強度の度数分布の中央値を測定強度の代表値とすることにより、不均質相が存在する試料に対しても良い精度および正確さで発光分光分析ができることを明らかにした。この方法は PDA (Pulse height distribution analysis) 法と名付けられ、不均質な成分の定量に非常に有効であり、Al の態別定量において予備放電時間を変えたときの前述の中央値の変化量から酸不溶性 Al の定量

昭和 53 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 57 年 2 月 1 日受付 (Received Feb. 1, 1982)

* 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

が精度よく行われることが示されている。この PDA 法について小野ら⁶⁾は発光強度の度数分布形状の詳細な検討を行い、予備放電後の強度が安定した時点での度数分布の中央値から全 Al を、また高強度側への分布の歪み状態から酸不溶性 Al を定量できることを示し、この方法が Al の態別定量法として広く用いられている。しかし PDA 法による B の態別定量法についてはその可能性が示唆されているのみである。

本報告では PDA 法による B の発光分光分析の各種強度についてその経時変化と酸可溶性および酸不溶性 B の発光強度に対する影響について検討を行い、迅速な態別定量法を確立した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 装置

本検討に使用した装置は(株)島津製作所製光電測光式真空型発光分光分析装置で凹面曲率半径 1000 mm の回折格子を使用した分光器 GVM-100、発光装置 SG-800、測光装置 RE-7 およびパルス強度分布分析器 REM-1200 からなり、その測定条件を Table 1 に示した。

2.2 試料

実験試料としては酸可溶性 (Sol.) B および酸不溶性 (Insol.) B 含有率をできるだけ広く変化させた自社製試料 24 個を用いた。これら試料は溶鋼からスプーンで金

Table 1. Measuring conditions.

Spectrometer : GVM-100	
Dispersion : 0.46 nm/mm	
Blaze wavelength : 200 nm	
Entrance slit width : 30 μ	
Exit slit width : B 50 μ , Fe 100 μ	
Analytical line : B I 182.64 nm, Fe I 382.04 nm	
Excitation source : SG-800	
Secondary voltage : 400 V	
Capacitance : 5 μ F	
Inductance : 2 μ H	
Resistance : 2 Ω	
Discharge per sec : 800 in analysis	
Counter electrode : W-rod, 6.2 mm, 30° cone	
Analytical gap : 5 mm	
Argon gas flow rate : 10 l/min (in preflash)	
5 l/min (in analysis)	

Table 2. Content ranges of the samples used.

Element	Content range (%)
C	0.04 ~0.42
Si	0.13 ~0.81
Mn	0.50 ~2.06
P	0.003 ~0.013
S	0.009 ~0.026
Cu	0.02 ~0.14
Ni	0.02 ~0.13
Cr	0.04 ~1.12
Mo	0.01 ~0.47
Ti	0.01 ~0.17
Total B	<0.0002~0.0051
Sol. B	<0.0002~0.0045
Insol. B	<0.0002~0.0031

型鑄型に採取し、凝固後急冷した試料であり、その成分含有率範囲を Table 2 に示す。これら試料中の B 含有率は試料を硫酸 (1+6) で溶解し、過酸化水素水 (15%) で Fe などを酸化し、ろ紙 5 種 C を用いてろ過し、このろ液および残さ中の B をメチレン青吸光光度法によつて定量し、ろ液中の B を Sol. B、残さ中の B を Insol. B として定めた。またその含量を全 (Total) B とした。

2.3 測定方法

試料の測定面をコランダム系 #40 または #80 研磨布を用いて研磨し、放電初期および予備放電回数 2000 回での強度分布の中央値を測定し、さらに研磨および測定を 10 回繰り返したときの精度を比較した結果、#40 および #80 研磨布での仕上げ面間で大きな差はなかつたので、測定面の研磨は #40 研磨布を用いることにした。

PDA 法では 1 回の放電ごとに内標準元素である Fe の強度を測定し、その Fe 強度が異常値を示すときの測定値を除くことができる。この B の測定では Fe 強度の平均値に対して 120% および 85% の強度を上限および下限とし、Fe 強度がその限界を越えたときの測定は発光が異常であるとして棄却した。

また PDA 法では通常 1000 回または 2000 回の放電を行わせ、その強度を集めてデータ処理をする。この検討で使用した装置 REM-1200 の記憶容量は 4096 回の放電までなので、この範囲の中で強度の経時変化を明確に把握するため、1000 回の放電強度をサンプリングすることにした。また 4096 回以上放電させたときの強度を調べる必要があるときには、全放電終了後、試料を動かさず同じ放電位置で再び放電を開始し、再放電時の予備放電回数に初回放電時の 4096 回を加算した。

3. 実験結果および考察

3.1 B の発光強度の経時変化

一般に発光分光分析では発光強度が安定するまで予備放電を行つてから測定が行われる。そこで Insol. B 含有率が異なる 3 試料について B の瞬間強度と放電開始からの時間との関係、いわゆる I-t 曲線を求めると Fig. 1 のごとくになった。この B の I-t 曲線は山田らの報告⁶⁾と同様に Insol. B 含有率が多いと初期の発光強度が高くかつ発光強度が安定するまでの予備放電時間が長くなることを示している。すなわち Insol. B が 2 ppm 以下の試料では約 2000 回の放電で安定となるが、Insol. B が 31 ppm の試料では放電が安定するまでに約 6000 回の予備放電が必要である。次に各単位放電ごとの測定強度を強度の大きさに従つて並べた度数分布を予備放電時間を変えて測定すると Fig. 2 のごとくになった。すなわ

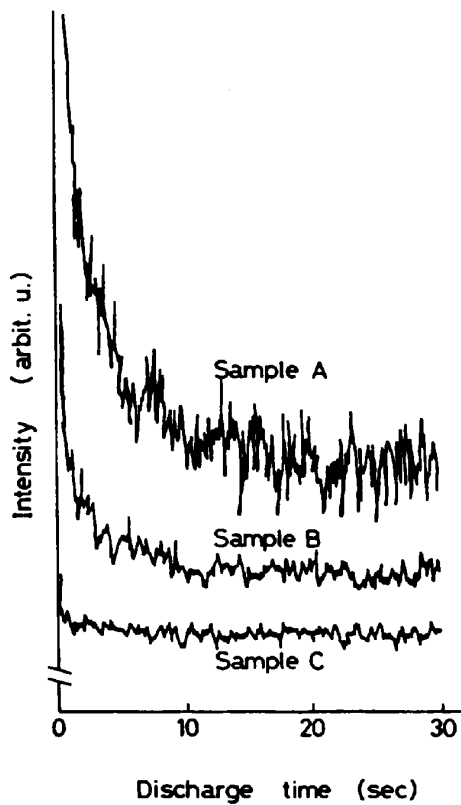


Fig. 1. Intensity-time curves of three samples. Insoluble boron content of sample A is 31ppm, B, 15ppm and C, <2ppm. A second of discharge time corresponds to 400 discharges.

ち予備放電 0 回の場合には度数分布の山が強度の高い側に大きくすそをひき、このすそは Insol. B 含有率が多いほど大きく、Insol. B 定量の可能性を示している。しかし放電が安定するまで予備放電を行つた場合はこの度数分布の強度の高い側へのすその広がりほとんどなくなつている。このことは B 定量の場合、放電が安定するということは Insol. B に起因する度数分布の歪みがなくなることを意味し、度数分布の歪み解析による B の態別定量には放電が安定するより前の測定が必要なことを示している。また Fig. 1 に示したように放電安定に必要な予備放電時間は Insol. B 含有率によつて変化するので、Insol. B 含有率が少ない場合を考えると予備放電がないときの情報を把握することが望ましい。

3.2 初期放電時の発光強度

前述のごとく予備放電なしのときの強度分布は強度の高い側にすそをひいていて、この歪みが Insol. B と関係する情報と考えられる。この歪みの解析方法としては測定された強度分布が 2 種類の強度分布の和であるとして 2 ケの強度分布関数に分解して解析を行う成田らの強度関数分離法⁹⁾と測定強度分布からすそ部の強度の合計量を推定する小野らの方法⁸⁾(以下歪み強度推定法とい

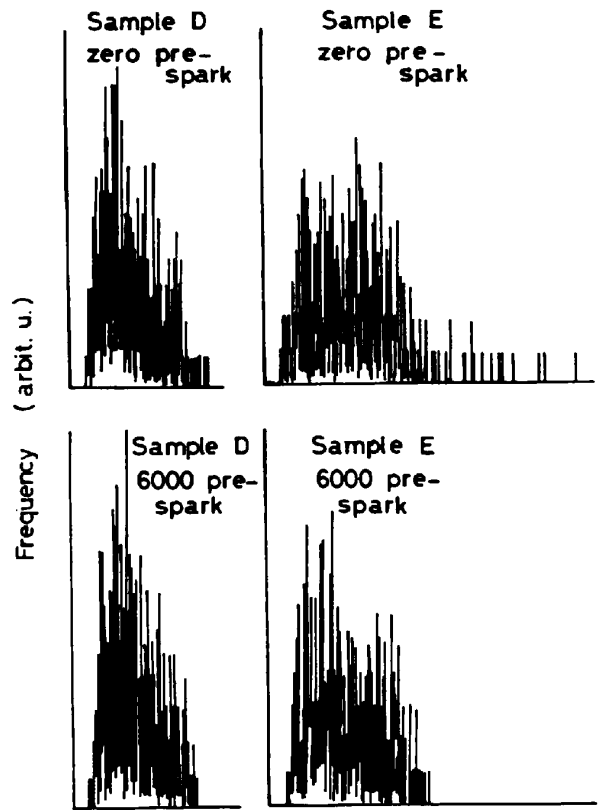


Fig. 2. Intensity distributions at zero and after 6000 pre-spark pulses. Sample D contains 6 ppm of sol. boron and 2 ppm of insol. boron and E, 5 ppm sol. and 15 ppm insol. boron.

う)がある。ここでは計算が簡単な歪み強度推定法に従つて解析を進めることにした。小野らは鉄鋼中の Al の形態別定量において次のごとく歪み部を推定している。すなわち高強度側に歪みがある強度分布を模式的に表した Fig. 3 において強度の低い側から x% 番目の強度を I_x とし、 I_a において最多頻度を示すとする。この I_a にピークがある分布 A が Sol. Al からの信号であり、全分布から分布 A を除いた残りの分布 B が Insol. Al からの信号であるとする。今、分布 B の中央値を I_b 、全度数を N 、分布 B を構成する度数を n 、 I_a と I_1 の強度差を i 、 I_b と I_a の強度差を $k \cdot i$ 、 k は常数とする。これらの数値を(1)~(5)式のごとく定めたとときの $I_b \times (n/N)$ および $I_a - I_b \times (n/N)$ が Insol. Al および Sol. Al とよく対応することを明らかにした。

$$\begin{aligned}
 I_a &= I_{30} \dots \dots \dots (1) \\
 I_b &= I_{30} + k \cdot i \dots \dots \dots (2) \\
 k &= 1.5 \dots \dots \dots (3) \\
 i &= I_{30} - I_1 \dots \dots \dots (4) \\
 n &= N(1 - b/100) \dots \dots \dots (5)
 \end{aligned}$$

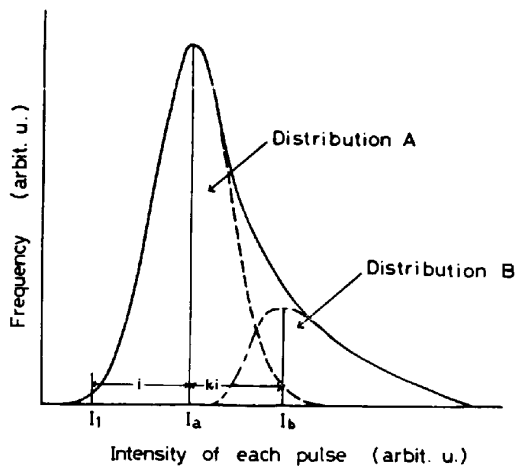


Fig. 3. Illustration of distortion analysis method for determining sol. and insol. aluminum.

ここで b は (2) 式による I_b 強度値が全分布の何%目にあたるかを調べて推定する。もちろん試料中の Al がすべて Sol. Al または Insol. Al として存在するときにはこの考え方に適合しない点はあるが、この考え方による Al の形態別定量法が広く採用されていることから、この歪み強度推定法を予備放電 0 回の B の強度分布に適用を試みた。

Table 2 に示した低合金鋼試料を予備放電なしで 1000 回放電の測定を行い、B の発光強度分布を測定した。この強度分布は Fig. 2 の予備放電回数 0 に例示したように最多頻度を示す強度は 30 ないし 50% の間の位置にあると判断される。そこで (1) 式の a を 30, 40 および 50, (2) 式の k を 0.75, 1.00, 1.25 および 1.50 と変化させたときの I_b および n を求め、 $I_a - I_b \times (n/N)$ と Sol. B 含有率および $I_b \times (n/N)$ と Insol. B 含有率との回帰式を求めた。次にこの回帰式による定量値と B 含有率との差の標準偏差として正確さ σ_d を求めた。これを Fig. 4 に示す。これより $I_a - I_b \times (n/N)$ と Sol. B との対応は著しく悪いこと、また $I_b \times (n/N)$ と Insol. B とはある程度の対応があり、 $a=40$ および $k=1.00$ のときの対応がもつともよくて正確さが $\sigma_d=3.5$ ppm となることがわかった。この歪み強度推定法の効果を見るため I_{30} , I_{50} および I_{70} 強度と Total B, Sol. B, および Insol. B 間回帰式を求め、その回帰式による定量値の正確さを求めると Table 3 のごとくになった。一方、検討試料中の B 含有率の試料間のばらつきは標準偏差として Total B 9.9 ppm, Sol. B 15.4 ppm および Insol. B 9.4 ppm であることを考えると、予備放電 0 回の各強度は Total B および Sol. B とはほとんど対応はなく、Insol. B とはある程度対応していることがわかる。Insol. B との対応は強度分布の代表値とし

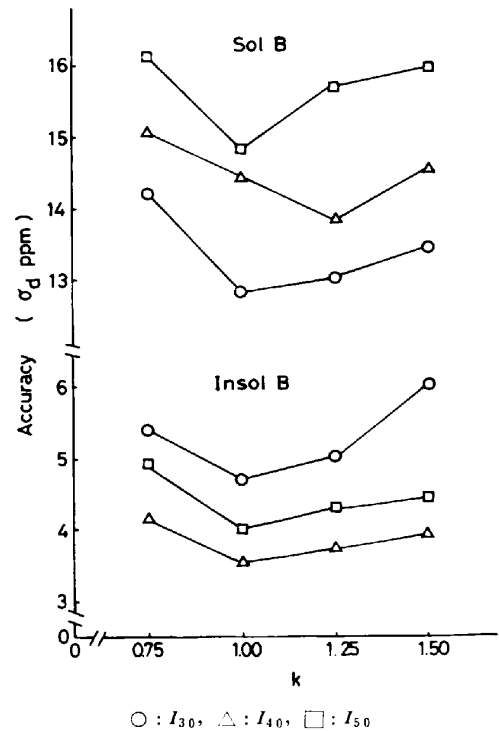


Fig. 4. Accuracies of boron determination by the distortion analysis method at zero pre-spark.

Table 3. Relation between total, sol. and insol. boron contents and emission intensities, I_{30} , I_{50} and I_{70} at zero pre-spark, expressed as accuracies.

Intensity	Accuracy (σ_d ppm)		
	Total B	Sol. B	Insol. B
I_{30}	9.6	14.6	6.1
I_{50}	9.8	13.9	5.3
I_{70}	9.7	13.8	4.2

て I_{70} をとると $\sigma_d=4.2$ ppm であり、歪み強度推定法を適用して I_{40} で $k=1.00$ をとると $\sigma_d=3.5$ ppm まで改善されることがわかった。しかしこの歪み強度推定法による正確さではまだ十分とはいえない。また放電初期の測定のため測定ごとのばらつきが大きいことも予想される。その確認のため正確さが一番よかつた I_{40} , $k=1.00$ の条件で 2 回の定量を行い、各定量値の差 R_2 の平均から Insol. B 定量の精度を求めた結果 $\sigma=2.9$ ppm であつた。これに対して Table 3 で示した予備放電 0 回での I_{30} , I_{50} および I_{70} の各強度による Insol. B 定量の繰り返し精度は標準偏差として 0.7, 1.0 および 0.7 ppm であり、歪み強度推定法よりは良好であつた。

以上の検討結果より次のことがわかつた。放電初期の発光強度の中に Insol. B の情報が含まれており、それをもつともよく表すのが歪み強度である。しかし放電初期の歪み強度は繰り返し精度が悪く、精度の改善なしでは正確さの改善は期待し得ない。これに対して放電初期

の I_{30} などの発光強度は Insol. B 含有率に対して歪み強度ほど対応はよくないが、それよりも繰り返し精度がよく、正確さが改善されれば良好な定量法となる可能性を持っている。

3.3 予備放電後の発光強度

先に述べたごとく Insol. B 含有率の多い試料では B の発光強度が安定するまでに約 6000 回以上の予備放電が必要である。しかし使用したパルス強度分布分析器は 4096 回放電までの記憶容量しかないので、6000 回の予備放電は実用的でない。このため Fig. 1 で発光強度の変化率が小さくなる予備放電 2000 回で 1000 回放電の測定を行い、3.2 と同じ方法で各種発光強度と Total B, Sol. B および Insol. B との関係調べた。

まず各試料の発光強度の度数分布において強度の高い側へすそを引く歪み状態を見ると、予備放電 0 回の場合には Insol. B が 4 ppm 以上の試料には明瞭に認められていたものが、予備放電 2000 回後では Insol. B が 20 ppm 以下の試料では不明瞭になる。このことは歪み強度推定法による Insol. B 定量が困難なことを示唆しているが、確認のためピーク強度 I_{30} , I_{40} および I_{50} , $k = 0.75, 1.00, 1.25$ および 1.50 として歪み強度を求め、Insol. B との対応を検討した。その結果、どの条件でも正確さが 7 ppm を越える結果となつた。

次に度数分布の I_{30} , I_{50} および I_{70} 強度と各 B 含有率との関係を調べた。これを Table 4 に示す。これより各強度は Total B とよい対応を示すが、Sol. B および Insol. B とはほとんど対応がないことが認められる。また Total B との対応では I_{50} 強度がもつともよい対応を示し、正確さとして $\sigma_d = 4.3$ ppm が得られた。

3.4 ボロンの発光強度の構成

前述の検討の結果、B の発光強度は放電時間の経過とともに変化するが、放電初期では発光強度に対する Insol. B の寄与率が高く、放電時間の経過とともに Insol. B の発光強度が弱まって Sol. B の寄与率に近づき、その結果として発光強度と Total B との対応がよくなつてくることがわかつた。このことは各発光強度に

対して Sol. B と Insol. B が異なる重みで寄与しており、その重みの比率が放電時間の経過とともに変化していると考えられる。そこで予備放電回数を t 回としたときの B の発光強度の度数分布において $a\%$ 番目の発光強度 $I_{a(t)}$ と Sol. B および Insol. B との間に次式が成り立つと想定した。

$$I_{a(t)} = I_{a(t)} \cdot \text{Sol. B} + m_{a(t)} \cdot \text{Insol. B} + n_{a(t)} \dots \dots (6)$$

ここで $I_{a(t)}$ および $m_{a(t)}$ は予備放電回数および強度の種類によつて決まる値であり、 $I_{a(t)}$ と $m_{a(t)}$ の比が Sol. B と Insol. B の寄与率の比を示すと考えられる。また $n_{a(t)}$ は予備放電回数、強度の種類および共存元素の影響があればその含有率によつて決まる値である。一方、B の測定線 182.64 nm には鉄-共存元素の二元系試料を用いた共同実験¹⁰⁾で Si, Mn, S, Cu, Ni, Mo, Co, W および V の 9 元素が影響を与えることが明らかにされている。この影響を共存元素量の一次式で表すとすると $n_{a(t)}$ は次式で表される。

$$n_{a(t)} = n'_{a(t)} + \sum_j b_{j,a(t)} \cdot W_j \dots \dots (7)$$

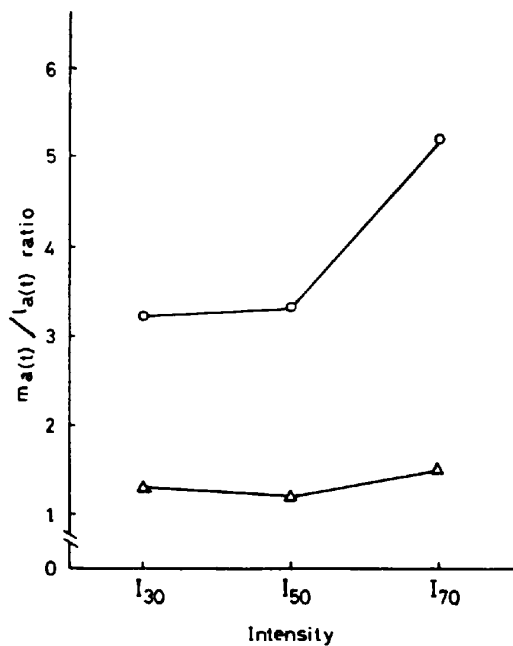
ここで $n'_{a(t)}$ は予備放電回数および強度の種類によつて定まる値であり、 $b_{j,a(t)}$ は予備放電回数、強度および共存元素の種類によつて定まる値、 W_j は共存元素 j の含有率である。この (6) および (7) 式から B の発光強度は (8) 式で表される。

$$I_{a(t)} = I_{a(t)} \cdot \text{Sol. B} + m_{a(t)} \cdot \text{Insol. B} + \sum_j b_{j,a(t)} \cdot W_j + n'_{a(t)} \dots \dots (8)$$

今、共存元素としては検討試料中に含まれていない W, V および Co を除いた Si 以下の 6 元素をとり、予備放電回数 0 および 2000 回のときの I_{30} , I_{50} および I_{70} 強度と (8) 式の各変数との関係を最小二乗法で求めた。得られた回帰式における $m_{a(t)}$ と $I_{a(t)}$ の比を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より Insol. B の寄与率のもつとも大きい強度は $I_{70(0)}$ であり、Insol. B と Sol. B の寄与率がかなり近い強度は $I_{30(2000)}$ および $I_{50(2000)}$ であることがわかる。このことは Table 2 および 3 に示した B 定量の正確さの中で、Total B と比較的良好に対応するのは $I_{50(2000)}$ および $I_{30(2000)}$ 強度であり、Insol. B と比較的良好に対応するのは $I_{70(0)}$ 強度であることおよびどの強度も Sol. B とはあまり対応しないことと一致し、(8) 式の考え方の妥当性を示すものと思われる。一方、Fig. 5 から次のことが明らかである。すなわち Insol. B の寄与率の高い $I_{70(0)}$ には Sol. B が 1/5.2 の比率で寄与しているので、 $I_{70(0)}$ を用いる Insol. B の正確な定量にはこの Sol. B の寄与分を補正する必要がある。また Sol. B の寄与率のもつとも大きい $I_{50(2000)}$ でも Insol. B は

Table 4. Relation between total, sol. and insol. boron contents and emission intensities, I_{30} , I_{50} and I_{70} after 2000 pre-spark pulses, expressed as accuracies.

Intensity	Accuracy (σ_d ppm)		
	Total B	Sol. B	Insol. B
I_{30}	4.8	14.3	9.2
I_{50}	4.3	13.9	9.4
I_{70}	6.0	13.5	9.4



○ : zero pulse pre-spark, △ : 2000 pulse pre-spark

Fig. 5. Influence degree of sol. and insol. boron on emission intensities. $m_a(t)$ shows influence of insol. boron, $I_a(t)$, sol. boron.

Sol. B の 1.2 倍の寄与率なので、 $I_{50(2000)}$ を用いる Sol. B の定量にはこの Insol. B の寄与分を差引く必要があり、Total B 定量には Insol. B の影響を 1/1.2 に補正する必要がある。従つて B の正確な定量には Sol. B と Insol. B の寄与率が異なる強度を 2 ケ用いて寄与率の補正をする必要がある。今、(6)式において $a(t) = 1$ および 2 のときの強度を I_1 および I_2 として Sol. B および Insol. B を連立方程式の解として求めるとそれぞれは I_1 および I_2 の一次式として表される。また Total B はその和としてやはり I_1 および I_2 の一次式として表される。この 3 式の各常数を簡略化すると(9)~(11)式のごとくなる。

$$\text{Sol. B} = p_s I_1 + q_s I_2 + r_s \dots\dots\dots (9)$$

$$\text{Insol. B} = p_i I_1 + q_i I_2 + r_i \dots\dots\dots (10)$$

$$\text{Total B} = p_T I_1 + q_T I_2 + r_T \dots\dots\dots (11)$$

ここで p および q は 2 ケの強度の種類によつて定まる値であり、S, I および T はそれぞれ Sol., Insol. および Total B を求める式の常数を示す。この連立方程式を解くとき元の 2 式の常数項 n_1 および n_2 はすべて(9)~(11)式の r 項に入るので、 r は 2 ケの強度の種類および共存元素量によつて定まる値となる。この(9)~(11)式を用いれば Sol., Insol. および Total B が測定条件を変えた 2 強度を用いることにより定量できることになる。この方法は山田らの時差法による Insol. B 定量法⁶⁾の拡大であり、2 つの強度の一次式として態別定量を行

う方法なので以下二強度法と呼ぶ。

3.5 ボロンの態別定量

3.4 に述べた二強度法を用いる B の態別定量に際して、 I_1 強度として $I_{30(0)}$, $I_{50(0)}$ および $I_{70(0)}$ 強度を、また I_2 強度として $I_{30(2000)}$, $I_{50(2000)}$ および $I_{70(2000)}$ 強度をとり、各組み合わせ強度について(9)~(11)式の常数を最小二乗法により定めた。この強度の選び方としては I_{30} , I_{50} および I_{70} 強度に限定されるものではなく、また予備放電回数 0 または 2000 回に限定されるものでもない。しかし Fig. 1 および 2 から判断されるように発光強度は連続的に変化するものであるから、強度のレベルあるいは予備放電回数の小さな差はほとんど影響しないと考えられる。このため 3.2 および 3.3 で単独強度と各 B 含有率との対応を検討した前述の 6 強度を用いて検討を進めることにした。ただし r 項については共存元素の影響があるので次式で表わすことにし、共存元素としては前述の Si 以下の 6 元素をとつた。

$$r = r' - \sum_j b_j \cdot W_j \dots\dots\dots (12)$$

次に得られた定量式により各 B 定量値を求め、その正確さを求めた。これを Table 5 に示す。これより Total B および Sol. B に対しては $I_{50(0)}$ と $I_{50(2000)}$ との組み合わせが、また Insol. B に対しては $I_{70(0)}$ と $I_{50(2000)}$ との組み合わせがもつとも正確さがよい結果となり、いずれも実用的に満足できる正確さである。この良好な正確さの組み合わせとして Total および Sol. B 定量のときに $I_{50(2000)}$ が入り、また Insol. B 定量に $I_{70(0)}$ が入つたことは Fig. 5 の寄与率が一番大きい強度であるから当然と言える。この寄与率が大きい強度を選んで定量できる点に PDA 法の価値が大きいと考えられる。

一方、発光強度の時間差を用いる Insol. B 定量法および十分な予備放電後の発光強度を用いる Total B 定量法と比較するため $I_{50(0)}$ と $I_{50(2000)}$ の 2 強度を用いる Total B および $I_{70(0)}$ と $I_{70(2000)}$ の 2 強度を用いる Insol. B 定量式を次に示す。

Table 5. Accuracies of two intensities method with correction of co-existing element effects.

First intensity I_1	Second intensity I_2	Accuracy (σ_d ppm)		
		Total B	Sol. B	Insol. B
$I_{30(0)}$	$I_{30(2000)}$	2.2	3.5	2.1
"	$I_{50(2000)}$	1.6	3.0	2.0
"	$I_{70(2000)}$	2.4	3.5	2.3
$I_{50(0)}$	$I_{30(2000)}$	2.7	3.2	2.6
"	$I_{50(2000)}$	1.4	1.7	1.8
"	$I_{70(2000)}$	2.4	2.3	2.0
$I_{70(0)}$	$I_{30(2000)}$	1.9	4.0	1.8
"	$I_{50(2000)}$	1.6	2.8	1.6
"	$I_{70(2000)}$	3.5	3.8	1.7

$$\text{Total B} = -7.51I_{50(0)} + 67.19I_{50(2000)} - 61.2 - \sum b_{Tj} \cdot W_j \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$\text{Insol. B} = 13.72I_{70(0)} - 5.78I_{70(2000)} - 6.8 - \sum b_{Ij} \cdot W_j \quad \dots\dots\dots (14)$$

(13)式で $I_{50(0)}$ の係数が $I_{50(2000)}$ の係数に比しかなり小さいことは近似的には $I_{50(0)}$ 項を省略できる可能性を示すと考えられる。また(14)式 $I_{70(2000)}$ の係数が $I_{70(0)}$ の係数と符号が逆で約 2/5 の値を示しているのは I_{70} 強度の時間差を取り得る可能性を示すと考えられる。そこで(15)および(16)式により各係数を求め、その定量式による正確さを求めた。

$$\text{Total B} = u_T I_{50(2000)} + v_T - \sum b_{Tj} \cdot W_j \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{Insol. B} = u_I [I_{70(0)} - I_{70(2000)}] + v_I - \sum b_{Ij} \cdot W_j \quad \dots\dots\dots (16)$$

(15)式による Total B 定量の正確さは $\sigma_d = 2.4$ ppm, また(16)式による Insol. B 定量の正確さは $\sigma_d = 1.8$ ppm であつた。この値は Table 5 に示した二強度法の正確さに比べてやや悪い。しかし(15)および(16)式は二強度法に比べて定量式が簡便なので有用な補正式と考えられる。

以上の検討のごとく、この二強度法による B の態別定量は B の発光強度が異なる比率で Sol. および Insol. B 含有率に依存するとき正確さのよい定量法である。更に二強度法の優れた特徴は Sol. B を発光強度から直接求めることができる点である。ブロック試料の発光分光分析は比較分析法であるため、その正確さは比較される標準試料の標準値の正確さにも依存する。これは二強度法を用いても同様である。しかし B の態別定量で通常求めたいのは Sol. B であり、時差法では Sol. B を直接定量できないので、Total および Insol. B を定量してその差として Sol. B を求めなければならない。この間接的な Sol. B 定量では Total および Insol. B の標準値決定の誤差までが Sol. B 定量の誤差に入ってくるが、二強度法ではその心配はない。一方、歪み強度推定法は考え方としては Sol. B を直接定量できるが本実験では十分な正確さが得られなかつた。また強度関数分離法⁹⁾も Sol. B を直接定量できるが、二強度法は定量式の簡便さに利があると考えられる。

4. 結 論

PDA 法を用いる発光分光分析による鉄鋼中ボロンの態別定量に際し、予備放電回数を変えて各種発光強度とボロン含有率の関係を検討し次の事項を明らかにした。

(1) ボロンの発光強度は放電初期に強く、放電の経過と共に強度が弱くなる。この強度変化は酸不溶性ボロ

ン含有率に依存する。PDA 法による強度分布は酸不溶性ボロン含有率に応じて強度の高い側に歪みを示すが、放電時間の経過による強度変化と歪み部強度の減少とはほぼ対応する。

(2) ボロンの発光強度に対する酸可溶性ボロンと酸不溶性ボロンの寄与率は予備放電回数によつて変化し、また発光強度の種類によつても変化する。この寄与率の異なる 2 強度を用いることにより、全、酸可溶性および酸不溶性ボロンを良好な正確さで定量できる。

(3) 予備放電回数 0 および 2000 回の I_{30} , I_{50} および I_{70} 強度の組み合わせの中で、正確さのよい組み合わせは全ボロンおよび酸可溶性ボロンの場合は $I_{50(0)}$ と $I_{50(2000)}$ の組み合わせ、また酸不溶性ボロンの場合は $I_{70(0)}$ と $I_{50(2000)}$ の組み合わせであつた。それぞれの組み合わせ強度を用いたときの正確さは σ_d として 1.4, 1.7 及び 1.7 ppm であつた。PDA 法は各ボロンの定量に最適な強度を選択して使用できる点で有効である。

(4) 予備放電回数 0 および 2000 回の同じレベルの各強度を組み合わせた定量式の係数値を調べた結果、全ボロン定量には $I_{50(2000)}$ 強度を、また酸不溶性ボロン定量には $I_{70(0)}$ と $I_{70(2000)}$ 強度の差を用いることが可能で、それぞれの正確さは σ_d として 2.4 および 1.8 ppm であり、かなりよい正確さで定量できる。

(5) 歪み強度推定法による酸不溶性ボロンの定量は予備放電回数 0 のとき、かなりよい正確さが得られる。しかし繰り返し精度が悪く実用困難であつた。

文 献

- 1) JIS G1253-1976
- 2) 川村和郎, 大坪孝至, 古川 洸: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1944 など
- 3) 萩原 卓, 檜木兼俊, 田中清之: 分光研究, 15 (1966), p. 1
- 4) 遠藤芳秀, 杉原孝志, 松村泰治: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1401
- 5) 藤野允克, 猪熊康夫, 落合 崇, 海野正英: 鉄と鋼, 63 (1977), S 366
- 6) 山田雄康, 檜原基隆: 三菱製鋼技報, 4 (1970), p. 116
- 7) 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: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 2002
- 8) 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 島津評論 (1978), p. 15
- 9) 成田貴一, 原 寛, 徳田利幸, 森田 茂, 野々村英造, 成田多喜子: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 1036
- 10) 井樋田睦, 佐藤利光: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1718