報 文

移動電極による低合金鋼の分光分析*

萩 原 卓**・原 田 守**

(昭和37年9月28日受理)

Spectrochemical Analysis of Low Alloy Steels by Moving Electrode Method

Taku HAGIHARA and Mamoru HARADA

(Nisshin Steel Works, Ltd., Amagasaki Works)

Emission spectrochemical analysis of steel products is considerably affected by segregation of elements and inclusions in specimens. To cope with this inconvenience in routine check analysis of low alloy steels, "movable electrode stand" has been devised with which the electric discharge is obtained while the test piece is being moved.

In using this method, proper choice of excitation conditions is necessary, for the intensity ratio of spectrum lines is different from what the usual method gives, and careful designing of the electrode assembly, the constancy of moving velocity in particular, is important for the assurance of reproducibility of analysis.

1. 緒 言

金属試料の発光分光分析では発光個所が小さいので、介在物や偏析の影響をうけ易い、したがって断面積の大きい鋼材についてその平均的分析値を求めようとする場合に困難を感じる。このような場合に従来用いられている方法は、試料の数個所を発光してその平均値を求めるのであるが、これをもつと迅速に行なうには試料を移動しながら発光すればよい。この方法は鉄鋼の偏析部の調査方比としてかなり以前から研究されていた¹⁾²⁾、またこの方法ではある元素は感度が増すので微量成分の定量にも用いられている³⁾。

筆者らは鋼材の日常のチェック分析を目的として設計された電極スタンドを用いて、普通鋼低合金鋼の定量分析の研究を行なったのでその結果を紹介しよう。

2. 実 験 装 置

実験に使用した装置は何れも日常分析に使用している

ものであつて、おおむね次の通りである。

(1) 分 光 器

島津製作所製 大型水晶分光写真器 QL-170⁴⁾

(2) 発 光 装 置

中野電子工業(株)製 RF-1 型

(3) 乾板濃度測定装置

島津製作所製 読取式測微光度計

(4) 電極スタンド

中野電子工業(株)製 NH 型

電極スタンドは次の条件に適するように設計された。

- A) 相当大きい試料まで使用できること。試料の最大寸法 $150 \times 150 \times 100$ mm, 最大重量 20 kg.
- B) 試料の成形、とりつけが容易なこと。
- C) 移動速度にむらのないこと。
- D) 移動速度の調節が容易なこと。

移動速度 0.15 cm/sec~0.08 cm/sec

E) 光軸に対する試料の傾斜角度を任意に調節することができること。

F) 通常の静止型電極スタンドとしても、使用できること。

G) 保守の容易なこと。

Fig. 1 は電極スタンドの略図を示した。Fig. 1a はス

* 昭和37年5月30日分析討論会において講演

** 日新製鋼株式会社尼崎工場品質課

1) J. Convey, J. H. Old field: *J. Iron Steel Inst.*, **195**, 473 (1945)

2) J. K. Hurwity: *Metal Prog.*, **75**, No. 5, 72(1950)

3) S. Eckard, Walter Koch: *Arch. für Eisenhütt.*, **28**, 731 (1957)

Fig. 1

タンドの一部を断面で示した正面図で、分光器側から見た図であり、Fig. 1b はその側面図、Fig. 1c は上から見た図を示したものである。試料台は約 90° の切り込みを有する円板であり、普通のベトリスタンドと同様に試料を載せる。試料台はベークライト円筒上に固定されており、この円筒の下端は金属円筒を介して円錐コロ軸受の内輪にハメ合わされている。軸受の外輪は角型の受台上に固定され、受台はさらにベッド上を前後に摺動できるようになっている。受台上にとりつけられた小型同期電動機によって金属円筒に固定されたフランジを駆動すれば、ベークライト円筒と共に試料台を回転させることができる。この回転角度を制限するためにマイクロスイッチを設け、対電極と試料台間に放電が起こることを防いでいる。回転方向は正逆いずれにも切り換えができる。また対電極支持はターレット型になっている上に、電極全部の取り換えは電極支持円板ごとさしかえるので容易にまた迅速に行なうことができる。

さて、このスタンドで試料台を回転しながら発光すれば、その時の放電位置の軌跡は、軸受の中心線（すなわち試料台の中心）と対電極との距離 r を半径とする円周になる。したがって回転速度を一定とすれば発光部分の移動速度は r に比例するから、 r を変更することによって移動速度を変えることができる。 r の変更はベッド上

の受台の位置を前後に移動させることによって得られる。この方式では試料の移動は光軸に対し直角かつ水平に行なわれるが、光軸に沿って移動を行なうには、ベッド上にもう一機の小型同期電動機を設けて受台を前後に摺動させればよいが、今回の実験では前者の方式のみについて行なった。

光軸に対する試料の傾斜角度の調節は、ベッド下方の調整ネジによって行なうことができる。またこのスタンドの取り付けは、分光器の従来のスタンドを取り去って、そのオプティカルベンチをまたいで設置し、取り付けネジでベンチに固定する。集光レンズとの距離、光軸合わせはトースカンを使用することによって行なうことができる。

3. 発光条件および分析線対の検討

移動電極法による発光は、個々の発光部分について考えれば予備放電をほとんどせずに短時間の発光を行なっていることになる。したがってスペクトル線強度が発光の初期に高く出る元素はこの方法では感度が増すものと推定される。また一般に放電の初期は不安定である。したがって移動電極法では発光条件と分析線対の選択には特に検討が重要である。

今回の実験では Mn, Cu, 高濃度 Cr の分析には、Raikij source を用い Table 1 の放電条件を検討し、其他の成分すなわち Si, Ni, Cr, Sn などの分析には、Pfeilsticker の断続弧光装置により Table 2 の放電条件を検討した。

火花放電では Mn の検量線が S 字型に曲る傾向があったために多くの放電条件を試み、結局 S—6, 7, S—11, 12, 13, 14 などの Inductance の低い条件が検量線が使用できそうなことを認め、この内から S—7 を最終的に選び出した。各放電条件による Mn の検量線は Fig 2 に示すごとくである。

このような傾向が Mn だけに現われる理由はわからないが、放電が不安定な場合にこの現象が起こるようである。固定電極による発光の場合にも S—7 に相当する放電条件が再現性がよい。このことは S. Levy⁴⁾ が指摘しているように、高い電流密度の短時間継続する放電が放電間びきのガスの温度を高める一方、電極の温度上昇が少ないために、スペクトル線強度比を安定にするためと思われる。ことに移動発光のときには放電が速かに安

4) S. Levy; *J. Opt. Soc. Am.*, **35**, 2, 21 (1945)

Table 1. Excitation conditions (Raiskij spark source)

		S—1	S—2	S—3	S—4	S—5	S—6	S—7
1	Capacitance, μF	0.011	0.011	0.008	0.006	0.006	0.003	0.006
2	Inductance, μH	400	600	400	400	200	Res.	Res.
3	Control gap, mm	4	4	4	4	4	4	4
4	Discharge per half cycle	5	5	6	7	7	8	8
5	Discharge current, rfa	4.4	3.6	3.8	3.2	3.8	6.5	10.5
6	Peak breakdown voltage, kV	17.0	17.0	15.3	14.5	14.5	13.6	14.5
7	Peak discharge current, A	89.2	72.8	68.3	56.2	79.3	74.4	1,123
8	Total energy in watt-sec.	952	953	672	531	531	262	521
9	Discharge frequency MC/S.	0.076	0.062	0.089	0.103	0.145	2.90	2.00
10	Predischarge time in sec.	5	5	5	5	5	5	5
11	Exposure time in sec.	50	50	50	50	50	50	50
		S—8	S—9	S—10	S—11	S—12	S—13	S—14
1	Capacitance, μF	0.008	0.008	0.006	0.003	0.006	0.003	0.006
2	Inductance, μH	800	200	10	Res.	Res.	Res.	Res.
3	Control gap, mm	4	4	4	5	5	3.5	3.5
4	Discharge per half cycle	6	6	7	6	4	7	5
5	Discharge current, rfa	3.1	5.4	9.5	7.5	10.3	6.0	9.0
6	Peak breakdown voltage, kV	15.3	15.3	14.5	15.1	16.7	12.1	12.8
7	Peak discharge current, A	48.3	96.7	355	1,210	1,290	663	992
8	Total energy in watt-sec.	67.2	67.3	522	263	401	264	425
9	Discharge frequency MC/S.	0.063	0.10	0.65	2.98	2.05	2.98	2.05
10	Predischarge time in sec.	5	5	5	5	5	5	5
11	Exposure time in sec.	50	50	50	50	50	50	50
	Following conditions were employed for spark and arc discharges.							
12	Analysis gap, 2 mm							
13	Counter electorode, Hitachi spectroscopic graphite electrode Regular Grade, 6mm ϕ Shaped 120° cone							
14	Moving velocity of specimens, 1 mm/sec. (Moving radius, 40 mm)							

定状態に達することが最も必要なので、このことがより重要になるものと考えられる。なお R.A. Wolfe ら⁵⁾が検討している放電条件と S—7 を比較すると、放電の全エネルギーや放電のピーク電流などが近い値を示している。ただし Table 1 中に示した計算値はよく知られている次の簡略式によつて計算をしたものである。

$$\text{放電ピーク電流: } I_p = E_p \sqrt{C/L} \quad [\text{A}] \cdots (1)$$

$$\text{放電周波数: } f = 1/2\pi \sqrt{L \cdot C} \quad [\text{c/s}] \cdots (2)$$

$$\text{放電全エネルギー: } W = nCE_p^2/2 - I^2R \quad [\text{W/s}] \cdots (3)$$

ここに C : コンデンサー容量 $[\text{F}]$

L : インダクタンス $[\text{H}]$

R : 抵抗 $[\Omega]$

I : 放電実効電流 $[\text{A}]$ ——熱電型高周波電

流計 (RF Meter) により測定す。

n : 1秒間の放電回数——オッシロスコープにより観測す。

E_p : 放電ピーク電圧 $[\text{V}]$

放電ピーク電圧の推定は次のように行なつた。すなわち高圧トランスの電圧を次第に上昇させて行き、コントロールギャップに放電が開始する時をオッシロスコープで観測して、その時の一次側電圧に高圧トランスの巻線比を乗じて求めた。したがつてトランスの結合度を1と仮定している点、およびコントロールギャップの放電を分析間げきの放電と同じに考えている点で多少の問題はあるがおおよその比較にはなるであらう。

つぎに弧光放電については移動発光法では感度が低下するので、最初に低圧交流の連続弧光放電を行なつて見たところ、電極の移動方向に弧光がゆれうごいて分光器

5) J. H. Enns, R. A. Wolfs: *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 298 (1949)

Fig. 2 Analytical curves for Mn in various source conditions

の光軸を外れるので定量ができなかつた。それで対極を銅に変えて見てもこの傾向が変らなかつた点から考えて、この現象は単に陰極点のこう着現象のみに原因するものとは思われない。ついで断続回数を毎秒2回にして見たが再現性は良くなかつた。最後に断続比を変更して、点弧時間をある程度長くすることにより、感度および再現性を改善できて Table 2 に示す放電条件を決定した。点弧時間が長ければ弧光は安定して来るが、一方試料の温度上昇があることと先にのべた弧光の移動が起こるので、点弧時間すなわち断続比にも限度があること

Table 2. Excitation conditions
(Intermittent arc source)

1. Arc source voltage,	a.c. 220 V
2. Arc current (rms),	5 A
3. Ignitor,	Feussnor H.V. Spark
Primary voltage (rms),	70 V
Capacitance,	0.003 μ F
Inductance,	Residual
4. Rate of interruption per sec.,	16 (discharge)/34 (Stopping)
5. Igniting cycle per sec.,	1

がわかつた。

分析線対については日常分析に使用しているものを一部変更したものを採用しこれを Table 3 に一括して示

した。このうち Mn については MnII 3460.328 Å, MnII 3482.909 Å, FeI 3465.863 Å の線対につき検討をしたが、再現精度がやや低いので採用しなかつた。また高 Cr 用の Fe 線として FeI 3399.336 Å も使用できないことはなかつたが、幾分黒化度がうすいので採用しなかつた。また筆者らが試みた高压火花の条件では一般に Si の感度が低かつたので、Si については弧光放電によつて分析を行なつた。

Table 3. Wave length of line pairs

Analytical line pairs (Å)	
FeII 2926.587/MnII 2933.063	
Fe I 3286.755/Cu I 3273.962	
Fe I 3413.135/Ni I 3414.765	For spark disch.
Fe I 3053.707/Ni I 3050.819	For arc disch.
Fe I 3407.461/CrII 3408.765	For spark disch.
Fe I 2845.595/CrII 2843.252	For arc disch.
Fe I 2874.172/Si I 2881.578	
Fe I 3268.236/Sn I 3262.328	
Fe I 3091.578/Al I 3092.713	
FeII 2926.587/Fe I 2929.008	For spark disch.
Fe I 2929.008/FeII 2926.587	For arc disch.

4. 検 量 線

今までのべて来た条件によつて自社製標準試料および B.A.S. 標準試料を用いて検量線を描けば Fig. 3 ないし Fig. 10 のごとくになる。図中には固定電極法の場合 S と、移動電極法の場合 M の両方を示したが両者を比較して見ると、Mn では濃度の高いところではおおむね

Fig. 3 Analytical curves for Mn
S: Stationary sample electrode
M: Moving sample electrode

Fig. 4 Analytical curves for Cu

Fig. 7 Analytical curves for Si

Fig. 5 Analytical curves for Cr
(high concentration) Fig. 8 Analytical curves for Cr
(low concentration) Fig. 6 Analytical curve for Ni
(high concentration) Fig. 9 Analytical curves for Ni
(low concentration)

Fig. 10 Analytical curves for Sn

平行であるが、低濃度の方では少し立つてきて、全体として下向きに反る傾向を示す。Cu はわずかに立つ傾向があり、濃度の低い Cr は弧光放電を用いるがこの時には Fig. 5 に示すように立つて来る。Si, Sn でも立つ傾向を示している。

検量線の変動については各標準試料の示すスペクトル線強度比の変動を調べておおよその見当をつけて見ると、いま Table 4 に示したスペクトル線強度比の測定値について、固定電極法 (S) と移動電極法 (M) の場合を比較すると、後者の方がバラツキの範囲 (R) は一般に大きい、変動係数 (C.V.) は余り差がみられず、

Table 4. Intensity ratio of spectrum lines in various discharge conditions

Line pair Discharge cond.		FeII 2926.587/MnII 2933.063				FeI 3286.755/CuI 3273.962			
		Static		Moving		Static		Moving	
		S-6	S-7	S-11	S-7	S-6	S-7	S-11	S-7
K	n	9	9	10	5	9	9	10	5
	R	0.06	0.07	0.15	0.11	0.05	0.51	0.21	0.21
	$\bar{X}$	0.502	0.498	0.873	0.586	1.87	1.83	1.64	1.70
	σ	0.0209	0.0198	0.0432	0.0344	0.157	0.160	0.0665	0.0669
	C.V.	4.15	5.95	4.93	5.87	8.38	8.74	4.06	3.95
L	n	9	9	10	5	9	9	10	5
	R	0.07	0.10	0.30	0.16	0.14	0.10	0.15	0.13
	$\bar{X}$	0.380	0.379	0.743	0.474	1.13	1.15	1.04	1.03
	σ	0.0309	0.0332	0.0938	0.0512	0.0351	0.0314	0.0478	0.0476
	C.V.	8.13	8.76	12.6	10.8	3.10	2.73	4.57	4.63
M	n	9	9	10	5	9	9	10	5
	R	0.06	0.08	0.15	0.07	0.12	0.32	0.17	0.15
	$\bar{X}$	0.193	0.191	0.387	0.215	0.563	0.598	0.574	0.546
	σ	0.0236	0.0280	0.0438	0.0134	0.0419	0.0962	0.0629	0.0525
	C.V.	12.2	14.7	11.3	6.24	7.44	16.1	10.9	9.61
G	n	9	9	10	5	9	9	10	5
	R	0.07	0.09	0.17	0.06	0.23	0.16	0.15	0.14
	$\bar{X}$	0.278	0.277	0.563	0.318	0.762	0.798	0.742	0.707
	σ	0.0257	0.0306	0.0494	0.0259	0.0637	0.0505	0.0584	0.0487
	C.V.	9.26	11.0	8.79	8.13	8.36	6.33	7.87	6.87

移動電極法の変動が大きいとは限らない。またスペクトル線強度比は移動電極法では Mn は 2 倍の値を示し、Cr も大きい値を示している。これは Mn, Cr の感度が増大しているためである。

5. 分析値の検討

分析値の検討は同一試料をくりかえし分析して、分析

値の再現精度と化学分析値のかたよりを調べた。用いた標準試料は自社製のものを 30×80×10 mm の扁平に鍛造したものである。分析試料は当工場の製品中から選んだ、クロム鋼 1 種 (100×53mm 角材) と機械構造用炭素鋼 8 種 (直径 85 mm 丸鋼) およびクロムモリブデン鋼 3 種 (130×130 mm 角材) であつて、前者は圧延方向に平行に切断した面について、後の 2 ケは圧延方向に

Table 5. Chemical composition of samples

		Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Sn	Mo	V
B.A.S. Std.,	B.C.S. 2/2	0.28	0.34	2.23	0.42	0.20		1.05	0.23
	B.C.S. 3/1	0.65	0.84	1.00	0.99	0.39		0.67	0.51
Standard samples for routine works	K	0.07	0.70	0.05	0.029	0.56	0.163		
	L	0.15	0.54	0.09	0.054	0.32	0.086		
	M	0.23	0.27	0.28	0.104	0.13	0.051		
	G	0.48	0.39	0.12	0.100	0.19	0.025		
	CK	0.23	1.70	0.33	0.30	0.17	0.180		
	CL	0.61	1.21	0.17	0.72	0.18	0.09		
	CM	0.47	0.90	0.09	0.96	0.27	0.06		
	CG	0.36	0.75	0.08	1.16	0.39	0.03		
Steel sample (billet)	SCr 1	0.28	0.55	0.08	0.93	0.14			
	S 45 C	0.22	0.60	0.05	0.055	0.12			
	SCM 3	0.28	0.72	0.06	1.10	0.13			

直角に切断した面について分析を行なつた。使用した標準試料および鋼材の化学分析値をまとめて Table 5 に示した。

分光分析の結果は Table 6 に示したように、再現精

度については移動電極法は固定電極法に較べて Cu, Si が幾分劣り, Ni, Sn はやや改善され, Mn, Si ではほとんど差がない。また分析値のかたよりについては, Mn, Ni がやや高目に, Si が低目に出る傾向を示して

Table 6. Comparison of reproducibility and accuracy

Element	Samples	Chemical analysis	Usual method (S-7)					Moving electrode method (S-7)				
			$\bar{X}$	R	n	σ	C.V.	$\bar{X}$	R	n	σ	C.V.
Mn	B.C.S. 2/2	0.34	0.348	0.02	9	0.0079	2.26	—	—	—	—	—
	B.C.S. 3/1	0.84	0.829	0.08	10	0.0212	2.56	—	—	—	—	—
	SCr 1	0.55	0.571	0.04	10	0.0094	1.65	0.590	0.06	6	0.0158	2.68
	S 45 C	0.60	0.587	0.05	9	0.0176	3.00	0.600	0.03	6	0.0115	1.91
	SCM 3	0.72	0.718	0.04	5	0.0133	1.85	0.746	0.03	6	0.0120	1.61
Cu	B.C.S. 2/2	0.20	0.199	0.02	10	0.0084	4.21	—	—	—	—	—
	B.C.S. 3/1	0.39	0.404	0.04	10	0.0041	1.00	—	—	—	—	—
	SCr 1	0.14	0.126	0.01	10	0.0049	3.99	0.142	0.02	7	0.0064	4.88
	S 45 C	0.12	0.111	0.02	10	0.0071	6.48	0.115	0.03	8	0.0103	8.92
	SCM 3	0.13	0.120	0.02	10	0.0045	3.75	0.164	0.04	7	0.0139	8.48
Cr	B.C.S. 2/2	0.42	0.417	0.04	10	0.0148	3.56	—	—	—	—	—
	B.C.S. 3/1	0.99	0.958	0.08	10	0.0294	3.07	—	—	—	—	—
	SCr 1	0.93	0.988	0.06	10	0.0168	1.70	0.934	0.15	14	0.0522	5.58
	SCM 3	1.10	1.150	0.07	5	0.0276	2.40	1.092	0.14	9	0.0474	3.99
	S 45 C	0.055	0.040	0.02	14	0.0026	6.52	0.0521	0.01	4	0.0044	8.38
Ni	SCr 1	0.078	0.112	0.07	14	0.0293	26.6	0.102	0.01	7	0.0044	4.27
	S 45 C	0.046	0.041	0.06	14	0.0151	36.7	0.067	0.02	5	0.0083	12.4
	SCM 3	0.064	—	—	—	—	—	0.075	0.02	7	0.0050	6.67
Si	SCr 1	0.28	0.293	0.11	13	0.0390	13.1	0.256	0.10	14	0.0300	11.7
	S 45 C	0.22	0.231	0.06	12	0.0173	7.48	0.205	0.06	14	0.0184	8.98
	SCM 3	0.28	—	—	—	—	—	0.269	0.08	10	0.0230	8.54
Sn	SCr 1	—	0.024	0.03	14	0.00741	30.9	0.024	0.01	7	0.00319	13.1
	S 45 C	—	0.023	0.02	13	0.00686	29.8	0.022	0.01	5	0.00245	11.3
	SCM 3	—	—	—	—	—	—	0.034	0.01	7	0.00319	9.3

いるが特に大きなかたよりはない。

つぎに限定線対比の変動を調べて見ると、Table 7 に示すように移動電極法は固定電極法よりもばらつきは小

さいようであるが、限定線対比そのものが後者よりもずっと小さいために変動係数 (C.V.) としてはやや大きくなっている。

Table 7. Intensity ratio of spectrum lines

Std. samples	Method	Spark FeII 2926.587/FeI 2929.008					Arc FeI 2929.008/FeII 2926.587				
		n	R	$\bar{X}$	σ	C.V.	n	R	$\bar{X}$	σ	C.V.
K	S	8	0.18	0.494	0.05000	10.1	8	0.07	0.297	0.03027	10.2
	M	10	0.04	0.159	0.01073	6.76	5	0.12	0.491	0.11755	24.0
L	S	8	0.06	0.491	0.01929	3.93	8	0.07	0.279	0.02492	8.93
	M	10	0.04	0.159	0.01205	7.60	5	0.09	0.535	0.03391	6.34
M	S	8	0.04	0.494	0.01944	3.93	8	0.03	0.307	0.01089	3.58
	M	10	0.04	0.156	0.01273	8.19	5	0.26	0.605	0.08497	1.40
G	S	8	0.12	0.510	0.03657	7.17	8	0.06	0.306	0.02185	7.15
	M	10	0.04	0.157	0.01323	8.04	5	0.22	0.755	0.09705	12.9

S: Usual method (static electrode)

excitation condition S—8

M: Moving electrode method

excitation condition S—7

6. 放電痕の観測

固定電極法でも知られている通り、放電を行なつた試

料の部分（放電コンと呼ぶことにする）が全体に白くなるときと黒くなるときがある。移動電極法ではこの放電コンが帯状になるが、帯状放電コンが一様に同じ変化を

Table 8. Appearance of discharge craters

Excitation conditions			S—13	S—14	(a) S—11	(b)	(a) S—12	(b)
Capacitance, μ F			0.003	0.006	0.003	0.003	0.006	0.006
Primary voltage, V			210	220	200/220	250	160	200/230
Control gap, mm			3.5	3.5	5.0	5.0	5.0	5.0
Peak breakdown voltage, kV			12.1	12.8	15.1	15.1	16.7	16.7
Number of discharges per sec.			840	600	600	720	240	480
Discharge current, rFA			6.0	9.0	6.6	7.5	7.3	10.3
Peak discharge current, A			663	992	855	1,210	1,290	1,290
Total energy in watt-sec.			264	425	219	263	200	401
Discharge frequency MC/S			2.98	2.05	2.98	2.98	2.05	2.05
Appearance of discharge craters	Std. sample	CK	⊙	○	●	●	⊙	▲
		CL	●	▲	●	●	⊙	▲
		CM	⊙	●	●	●	○	▲
		CG	●	●	●	●	⊙	▲
		K	○	●	⊙	●	⊙	▲
		L	⊙	▲	●	●	⊙	▲
		M	○	▲	⊙	●	⊙	▲
		G	○	●	⊙	●	⊙	▲

○.....Gray belt, uniform.

⊙.....Black rim, inside gray belt.

⊙.....Somewhat black belt, uniform.

●.....Black belt, uniform.

▲.....Black belt, lack of uniformity.

するとき、やむらになつて変化するときがある。また筆者らの経験では火花放電の場合にインダクタンスが大きいときに放電コンは白くなり、インダクタンスが小さいときには黒くなる傾向がある。同一放電条件で発光を行なつても黒くなるべき放電コンが白くなる場合がある。このような時には明らかに検量線を外れて異常値を示す。したがつてこれは直接分析精度に関連あることなので放電条件は、常に一定な放電コンを示す条件を採用しなければならないことになる。

Table 8 には同一試料について4ヶの放電条件で発光を行なつた時の放電コンの状態を示した。この結果から判断すると S—11 b が良好で S—12 b は放電コンはそろっているがむらを生じ試料面のあれが目立つて来ている。これらの放電ピーク電流と放電エネルギーと放電コンの関係を考えて見ると、放電ピーク電流がある程度以上（この場合には1,200 A 以上）大きく、また放電エネルギーがある程度（この場合 260 W/S）大きいことが放電コンを安定させる。すなわち安定な放電を起こさせるに必要なことが推定される。ただし放電エネルギーはあ

まり大きいと S—12 b のように放電面があれて放電コンにむらを生ずるものと思われる。

7. 鋼材の分析例

本実験の目的は移動電極法によって、鋼材の平均分析値を迅速に知るのが目的であつた。それで移動電極法で測定した傍を固定電極法で3ヶ所分析を行ない、それぞれ化学分析値と比較しいずれの方法が最も精度がよいかを調査して見た。試料は Fig. 11 に示すように移動発光で a, b のコースを発光したのち、固定電極法によりそれぞれ1, 2, 3の位置を発光した。分析値は Table 9 に示した。この実験は大ざつぱであり化学分析値も発

Fig. 11 Discharge craters on used specimens

Table 9. Check analysis of steel billet

Element	Samples	Course	Usual method (S—7)				Moving electrode method	Chemical analysis
			Analyzed point			Mean		
			1	2	3			
Mn	SCr 1	a b	0.53 0.59	0.52 0.58	0.52 0.59	0.52 0.59	0.51 0.55	0.55
	S 45 C	a b	0.62 0.61	0.57 0.61	0.56 0.60	0.58 0.61	0.60 0.66	0.60
	SCM 3	a b	0.70 0.72	0.73 0.72	0.74 0.71	0.72 0.72	0.80 0.71	0.72
Cu	SCr 1	a b	0.13 0.14	0.13 0.15	0.13 0.15	0.13 0.15	0.14 0.15	0.14
	S 45 C	a b	0.11 0.12	0.10 0.12	0.12 0.12	0.11 0.12	0.13 0.13	0.12
	SCM 3	a b	0.14 0.15	0.13 0.15	0.13 0.13	0.13 0.14	0.13 0.16	0.13
Cr	SCr 1	a b	0.87 0.90	0.85 0.97	0.86 0.90	0.86 0.92	0.89 0.82	0.93
	SCM 3	a b	1.04 1.01	1.06 1.08	1.06 1.03	1.05 1.07	1.11 1.08	1.10

光局部の詳細なチェックをやつていないので十分な判定は下せないが、ここに示された化学分析が発光部分の平均値を正しく示していると考えれば、移動電極法によつ

ても正しい平均値が得られないことがこの表の結果からいえる。むしろ固定電極法で数ヶ所発光してその平均値を求めた方が現段階ではよいのではないかという気がす

る。すなわち後に考察するように移動電極法には未だ検討を要する問題があり実用の域には達していないと考える。

8. 其 他 の 検 討

以上の他に分析精度を改善する目的で次のような検討を行なった。

(1) 移動速度のむら

移動速度のむらは重大な影響を与えるのが予想されたので、スタンドの設計に当っては駆動機構にギャビッチが出ないようにフリクション伝導を採用したが、フリクションロールのゴムの老化によつてスリップを生じて問題を生じたことがあった。しかも移動速度のむらは分析値に直接影響を与えることがはっきりしたので今後はウォーム伝導に変更する予定である。

(2) 光軸に対する試料の傾斜角度

試料の傾斜は充分にとつていないと、試料の回転によつて光をける場合があるので注意を要する。

(3) 分析間げきについて

移動電極法では試料の移動につれて火花がゆれうごく傾向がある。これに対して分析間げきを変えて見ることと間げきに空気を吹き付ける実験を行なつて見たが、分析間げきは2 mm が適当でこれより小さくしても効果はなく、また空気吹き付けも効果はなかつた。結局放電条件を適当に選ぶことが重要であることがわかつた。

(4) 光軸合わせ

分析間げきのどの位置に分光器の光軸を合せるかは、一般に重要な問題であるが、移動電極法においては試料に近い部分を分析するのが良いことが実験の結果わかつた。すなわち試料間げき2 mm として光軸は試料から0.5 mm の位置に合せることにした。

(5) 電極スタンド設計上の問題点

前述(1)のほかに電極スタンドの設計上検討を要するいくつかの点がわかつたが、具体的な結論が出ていないので省略する。

9. 結 果 の 考 察

移動電極法による分光分析は普通法にくらべて幾つかの問題があり、われわれは検討の結果かなり改善をし普通法に相当する程度にはなつたが、その目的とする鋼材

の平均分析値を迅速に求めるには到っていない。今まで筆者らが知り得たことをまとめて見ると次の通りである。

(1) 放電の不安定性

移動電極法では発光部分がたえず移動するために放電が不安定になり易い。しかもほとんど予備放電を行なうことができない。これはこの方法のハンディキャップである。したがつてなるべく早く安定になるような放電条件を選ぶ必要がある。

(2) 移動速度の影響

試料の移動速度が変化すれば放電の状態が變つて来て直ちに分析結果に影響を与える。それで速度むらは充分に気をつけなければならない。もちろん移動速度を変更すれば検量線も別に作らなければならない。

(3) 放電条件

(1)にのべたことにも関連するが、火花放電では放電ピーク電流の大きいかつ放電エネルギーの大きい放電を行なう必要がある。ただしあまり放電エネルギーが大ききときには試料面があるうえに、試料の温度上昇が著しくなり、分析精度はかえつて低下する。

弧光放電では断続比を幾分長くして感度の低下を補う必要がある。連続弧光は弧光のゆれが著しくて定量は出来ない。弧光放電では火花放電ほど発光および定量上の困難はない。

(4) 電極スタンドの取り付け

本実験では作業の都合上毎日移動電極スタンドをとり外さなければならなかつた。それでスタンドのとりつけの問題が分析精度にかなり影響を与えた恐れがある。さきにトースカンを用いればとりつけは容易であるといつたが、このような方法は少し大ざつぱすぎたかも知れない。

(5) 電極の移動方向

電極の移動方向は今回の実験のように光軸に直角よりも S. Eckhard ら⁹⁾のごとく光軸に沿つて移動する方が、弧光のゆれによる影響が少ないようである。

以上のことを総合して考えると、移動電極法には未だ検討を要する点のがこされておられ、現状ではその特長を示すに到っていない。さらに実用しうよう今後も検討をつづけるつもりである。