報 文

Multisource 発光法の検討
(第2報)**

— 鉄鋼定量上の諸問題 —

浜口 隆 信*・仲 尾 伸 治*

On the Source Condition in Multisource Method (2nd Report)
Problems in Quantitative Analysis of Iron and Steel

Takanobu HAMAGUCHI and Nobuharu NAKAO

(Industrial Research Institute, Osaka Prefecture)

As a continued work to the 1st report, various problems concerning quantitative analysis of iron and steel are discussed by using photographic method with multisource for which Littrow spectrograph and Quantometer of photoelectric method are employed. Subjected specimens are low alloy steels including carbon steel, cast iron, stainless steel, high speed steel and boron steel. Using photoelectric and photographic methods on the components of high content applied for small quantities of the specimens, line-pair, source condition, working curve etc. are studied and ascertained that multisource can be used for photographic method.

Summary of the result is as follows:

1. Among the applicable line-pairs for Quantometer, only Mo 2816.2A comes into question, which is affected by the presence of Mn and Al.
2. Selection of standard sample is important. Influence of Cr cannot be neglected in the case of cast iron. In general, metallurgical history must be taken into consideration.
3. Influence of heat treatment can be neglected except for spring steel.
4. With high alloy steel of varying Fe content, calibration of internal standard line seems difficult owing to metallurgical history and other causes.

〔1〕 緒 言

Multisource 発光法は Quantometer の場合^{1)・2)・3)・4)・5)}だけでなく、写真測光法の場合でも、高感度で、微量成分の定量とともに、合金中の高含有量の成分についても、高い正確度でもって、充分定量可能であることを第1報で銅合金について、精細に報告した^{6)・7)}。

引続き鉄鋼について、ボロン鋼のBから、高合金鋼の不銹鋼、高速度鋼の各元素まで、微量成分より、高含有量成分の定量について、第1報と同様に、Multisource を用い Littrow 型分光写真器により、写真測光法で実験を行い、Quantometer により、先に報告した^{8)・9)}鉄鋼の定量に際して、2次スリットの固定のため検討できなかった分析線対について検討を加えるとともに、Multisource 発光法が鉄鋼定量上、写真測光法でどの程度の精度で可能か検討を行つた点について報告する。

* 大阪府立工業奨励館（大阪市西区江ノ子島上ノ町）

**昭和32年6月 日本分光学会にて講演

- 1) M. F. Hasler: *J. Opt. Soc. Am.* **33**, 688 (1943).
- 2) M. F. Hasler: *J. Opt. Soc. Am.* **34**, 21 (1944).
- 3) M. F. Hasler, H. W. Diatert: *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 751 (1944).
- 4) M. F. Hasler, R. W. Lindburt, J. W. Kempt: *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 789 (1944).
- 5) M. F. Hasler, R. W. Lindburt, J. W. Kempt: *J. Opt. Soc. Am.* **39**, 1060 (1945).
- 6) 浜口, 吉仲: 分光研究 **5**巻3号 14 (1957).
- 7) Frederich. V. Schatz; *J. Inst. Metals* **80**, 77 (1951).
- 8) 大藤, 浜口, 松本, 吉仲, 仲尾: 金属学会誌 **19**巻12号 696 (1955).
- 9) 大藤, 浜口, 松本, 吉仲, 仲尾: 金属学会誌 **19**巻12号 700 (1955).

〔2〕 実験装置および条件

(1) 装 置

実験に使用した装置は、第1報と全く同じで、Industrial Research Quantometer (A. R. L. 製) と、QL-170 Littrow 型、分光写真器(島津製)を用い、Quantometer の Spectrometer 前面にある speak-stand より光を中間結像法により、分光写真器に撮影して実験を行った。

この Quantometer の spark-stand を用いる方法は、第1報の場合と同じく、光電測光と写真撮影を同時に行うのではなく、また、この事は、露出時間の相違等より困難で、単に、実験試料が、ボロン鋼を除いて、板状試料 (disk type) であるため他に意味はない。

(2) 実験条件

実験に用いたQuantometerの測光部の条件は、Table 1

Table 1. Specification of receiver.

Element	Wavelength	Percentage range	Slit		Phototube		
			Frame	Width	Type	Class	
Fe II	2714.4	Int. St'd	Movable	4	75 μ	1 P 28	C
Cu I	3274.0	0.01~ 0.80 0.01~ 2.00	"	2	"	"	"
Si I	2516.1	0.01~ 1.50 0.5 ~ 4.00	Fixed	1	"	"	"
Mn II	2933.1 $\times$ 2	0.01~ 1.20 0.5 ~ 5.00	Movable	9	30 μ	"	"
Cr II	2677.2	0.01~ 3.00 0.5 ~ 5.00	Fixed	1	"	"	B
Cr II	2862.6	4.0 ~14.0 10.0 ~25.0	Movable	7	"	"	C
Ni II	2316.0	0.01~ 4.00 8.0 ~20.0	Fixed	1	"	"	"
Mo II	2816.2 $\times$ 2	0.01~ 1.00 0.3 ~ 4.00	"	3	75 μ	"	B
V II	3110.7 $\times$ 2	0.01~ 0.50 0.3 ~ 2.00	"	3	"	"	C
W I	4008.8	0.05~ 4.00	Movable	8	"	1 P 21	B
W I	3300.8	8.0 ~20.00	Fixed	1	"	1 P 28	"
Co II	2580.3	1.0 ~10.0 8.0 ~18.0	Movable	1	"	"	"
Fe I	4404.8	Int. St'd	Fixed	2	75 μ	1 P 21	E
B I	2496.8 $\times$ 2	0.001~0.10	"	1	"	1 P 28	C

Table 2. Analytical-line-pairs.

Element	Low alloy steel and Cast iron	Stainless steel	High speed steel
Cu	Fe I 3286.8/Cu I 3274.0 Fe II 3227.8/Cu I 3274.0		
Si	Fe I 2874.2/Si I 2881.6 Fe II 2880.8/Si I 2881.6		
Mn	Fe II 2926.6/Mn II 2939.3 Fe II 2953.8/Mn II 2939.3	Fe II 2926.6/Mn II 2939.3 Fe II 2714.4/Mn II 2939.3	Fe II 2926.6/Mn II 2939.3
Cr	Fe I 2689.2/Cr II 2677.2 Fe II 2684.8/Cr II 2677.2	Fe II 2714.4/Cr II 2677.2 Fe II 2714.4/Cr II 2862.6 Fe II 2684.8/Cr II 2677.2	Fe II 2714.4/Cr II 2677.2 Fe II 2714.4/Cr II 2862.6
Ni	Fe I 3399.3/Ni I 3414.8 Fe I 3407.5/Ni I 3414.8	Fe I 3407.5/Ni I 3414.8 Fe I 3407.5/Ni I 3458.5	
Mo	Fe II 2828.6/Mo II 2816.2 Fe I 2813.3/Mo II 2816.2	Fe II 2714.4/Mo II 2816.2	
V			Fe II 2714.4/V II 3110.7
W			Fe I 4045.8/W I 4008.8
Co			Fe II 2714.4/Co I 3453.5
B	Fe I 2498.9/B I 2496.8		

に示す如く、既に set されており、可動の場合も、2 次スリットの可動範囲が限定されている。また、全部まとめてあるが、低合金鋼および鉄は A-group, ボロン鋼中の B 等の微量成分の定量は、B-group, 高合金鋼は C-group と分けられているが、A および C-group は、発光条件も同じであり、また、使用線対も Cr を除いて同一である。尚、percentage range は同一の channel で行い得る範囲を示してあるのみである。

写真測光法の場合の分析線対は Table 2 に示す通りで、学振法の分析線対を中心として、Quantometer に用いた分析線対も併せて検討を加えた。勿論、Littrow type の分光写真器では、一枚の乾板での撮影可能範囲に制限があるので Ni II 2316.0 Å の線対は、検討できなかったし、また、Fe II 2714.4 Å および Fe I 4404.8 Å の内標準線については、何れかに接近したものを用いた。

Table 3 は、写真測光法の各条件を示しているが、前述の通り、Littrow type の分光写真器の一枚の乾板の撮影範囲は鉄鋼の種類により撰択し、高速度鋼の場合は、WI 4008.8 Å を充分撮影するために、長波長部に、ボロン鋼の場合は、BI 2496.8 Å のため、短波長部に撮影範囲をもつて来てあるが、他の場合は、2500~3600 Å の範囲を用いたので、前述の Table 2 に示す Quantometer に用いてある Ni II 2316.0 Å および高速度鋼における Co II 2580.3 Å は、写真測光法の場合には、使用できなかった。

次に発光条件であるが、Multisource の回路は、第 1 報にも述べた如く、Capacitance C_2 , Resistance R_2 , Inductance L_2 を種々の値に、且つ、種々の割合に組合

せる事が可能で、これらの組合せにより、spark-like にも、arc-like にもできるが、Quantometer の場合は、各元素の同時定量の点より、種々、検討を加え、Table

Table 3. Operating conditions of spectrographic method.

Spectrograph	Littrow spectrograph (Shimazu. QL-170)	
Excitation	Pre spark time	10 sec
	Exposure time	
	Low alloy steel	30, 90 sec
	Stainless steel	30 sec
	High speed steel	70 sec
	Boron steel	40 sec
	Cast iron	30, 90 sec
	3 stepped filter	
	Stainless steel	Cr, Ni
	High speed steel	Cr, Co
	Slit width	0.03 mm
	Spectral region	
	Low alloy steel	2500~3600 Å
	Stainless steel	2500~3600 Å
	High speed steel	2700~4200 Å
	Boron steel	2200~2800 Å
	Cast iron	2500~3600 Å
	Electrode	point-to-plane
Photographic plate	Spectroscopic Fuji plate 10''×4'' (process type)	
Development	FD-31	2.0 min. at 20°C

Table 4. Multisource conditions.

Condition		Case	A arc-like	B spark-like	C arc-like	D arc-like
Capacitance	[C_2]	μF	10	5	50	40
Resistance	[R_2]	ohm	3	10	50	50
Inductance	[L_2]	μH	360	50	360	360
Power circuit	[V_1]	volt.	210	230	210	210
Out put volt	[V_2]	volt.	1000	1000	1000	1000
Out put circuit	[A]	amp.	1.2	0.2	2.5	2.5
Discharge point control	[D.P.C.]		90°	90°	30°	30°
Int. st'd recording time	[sec.]		20	30	16	16

4 に示す case B が適当であつたが、arc-like について比較検討のため、critically damped の case B の外に oscillating の case A も併せて実験した。尚、微量成分としてのボロン鋼中の B の定量には case C および case

D を加えた。Table 4 において内標準線の recording time は、case A を 20 秒として、他の case B, C, D を行つた時の内標準線の recording time で、時間の長さは、スペクトル線の強度を示す。即ち、case C, D は、

線強度が大きく、case B は線強度の小さい事を示すものである。

〔3〕 実験方法および結果

(1) 低合金鋼

1) 標準試料

炭素鋼を含めた低合金鋼に使用した標準試料は、Table 5 および Table 6 に示す。Table 5 の S-S-series は英國の Bureau of Analyzed Sample Lt'd 製の Spectro-

Table 5. Standard samples (low alloy steel).

S \ E	Cu %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Mo %	V %
SS 1	0.09	0.013	0.165	0.044	5.15	0.185	0.034
2	0.11	0.245	0.016	0.20	4.10	0.007	0.46
3	0.495	0.18	0.355	0.355	2.92	0.94	0.22
4	0.11	0.295	0.525	0.535	2.08	1.29	0.52
5	0.24	0.625	1.11	0.96	0.565	1.41	0.265
6	0.23	0.13	1.21	2.34	0.185	0.535	0.36
7	0.305	0.375	1.42	1.72	0.84	0.32	0.115
8	0.185	0.81	0.79	3.07	0.048	0.425	0.645

Table 6. Standard samples (low alloy steel).

S \ E	Cu %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Mo %
S 1	0.135	0.03	1.10	0.15	0.12	0.165
2	0.72	0.70	0.15	0.14	0.13	0.29
3	0.055	0.12	0.30	0.46	0.80	—
4	0.16	0.285	0.28	0.98	0.48	0.06
5	0.44	0.07	0.57	0.29	0.18	0.50
6	0.135	0.21	0.34	1.25	1.66	—
7	0.01	0.36	0.34	2.74	3.11	—

graphic Standard であり、この標準試料は、Fe の含有量が、94.5%と一定しており、且つ、各元素の濃度範囲と比率が適当であるが、直径 1/2" の丸棒を pin type と disk type に兼用し得る様工作したので、試料形状および、後述の検量線の項に説明する冶金履歴の点より若干の問題があり、実用合金とは冶金履歴が異なると考えられる。この事は、次の Table 6 に示す S-series の国産試料も同じであるが、この試料は、形状の点より実用上、若干適当と思われる。使用した標準試料は、上記 2 組であるが、この外に実用合金として、Cr-Mo 鋼、バネ鋼等 2, 3 種類実験に用いた。

2) 検量線

適当な低合金鋼の標準試料を撰び、case B の発光条件により、各元素の輝線強度の放電時間に対する特性曲線を求めたのが Fig. 1 である。これは Quantometer に使用した線対について求めたものであるが、各元素共、殆んど同傾向の曲線を示している。次に、Quantometer

Fig. 1. Characteristic curve for low alloy steel.

の検量線の一例として、Si, Mn の検量線を Fig. 2 に、Cr, Ni の検量線を Fig. 3 に示す。これらの検量線は、S-S-series および S-series の標準試料について、同一グラフ上に作図したものであるが、両試料群の検量線は、必ずしも一致しない。この検量線の不一致は各元素について言える事であり、Cr, Ni は、他の Si, Mn に比べて、非常に小さいが、これは、Fig. 4 に示す通り、pin

Fig. 2. Working curve for Si, Mn in low alloy steel (Quantometric).

Fig. 3. Working curve for Cr, Ni in low alloy steel (Quantometric).

Fig. 4. Sketch of steel samples.

Fig. 5. Working curve for low alloy steel (Spectrographic). Comparison of "S-S-series" and "S-series".

type と disk type の試料の形状、即ち、放電面が、光軸に対して異なるためと、前述の冶金履歴の相違に基づくものと思われる。この現象を写真測光法により求めたのが、Fig. 5 で Quantometer と同一線対でも、また、線対を変えてみても、検量線の一致はみられなかった。また、Fig. 6 の如く写真測光法において、case A (arc-

Fig. 6. Working curve for Cu, Si and Mo in low alloy steel (Spectrographic). Comparison of "case A" and "case B".

like) と case B (spark-like) の場合の検量線を比較したが、Mn, Cr, Ni において変化なく、Si, Mo のみ、case A において、傾角が少々大となり、Cu は、0.4% 位から含有量が増すにつれて、傾角が小となる傾向がある。これは、自己吸収と考えられるが、実用上著しい変化は、認められない。更に、線対の影響を調べたが、線対を変えても各元素の検量線には、殆んど影響がなかった。

3) 分析線対の検討

Quantometer においては、例えば、Cr-Mo 鋼で Mn の含有量が高い 1% 程度の試料では、前記 2 組の標準試料においても Mo の分析値が高く出る傾向があるので、Mo II 2816.154 Å の線について Mn の妨害を調べた。隣接する Mn 2816.324 Å は、Harrison の波長表によれば、非常に弱い線であるが、Multisource 発光法の場合には強く出るため、妨害する。即ち、Mn 1% に対して、Mo の値が、0.1% 位高く出る傾向にある。使用した Littrow type の分光器の場合、分散度は、2500~3000 Å において、3.4~4.5 Å/mm であり、スリットの幅が 0.02 mm の場合の分離の限界は、乾板上において 0.053 mm である。Mo と Mn の波長差が 0.170 Å、乾板上の距離が 0.061 mm であるため、Mn の妨害は写真測光法の Littrow type の分光器では、問題はないが、Quantometer では、1 次スペクトルの場合、その分散度は 6.9 Å/mm、2 次スペクトルで 3.45 Å/mm と

なり、2次スリットの幅が 75μ であるので Mn の影響が出て来る。最近、Quantometer では、不銹鋼など、Mo の含有量の高い場合以外は、 2816.154Å を使用せず、 3170.35Å を使用してその影響を避けている。要するに、Quantometer において、2次スリットが固定のため、分析線対の検討はできなかつたが、今回の実験では Mo の線対について、問題のある事を認めた。そのため、Mo の線対については、発光方法を検討して、Mn の線を極端に弱くするか、または、2次スリットの幅を狭

くして避けるか、Mo 3170.35Å の線を使用しなければならない。

尚、Mo 2816.154Å は、更に Al 2816.18Å の妨害をうける事は Mn と同様で、この場合も、Mo 2816.154Å の使用を避けなければならない。Al を含有する Al-Cr-Mo 鋼が、この例である。

次に Table 7 は、Quantometer の場合の各元素の定量値の再現性を、Table 8 は、写真測光法の場合の標準偏差率を示す。

Table 7. Reproducibility of low alloy steel (Quantometric).

Element		Cu	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
Chemical analysis	%	0.18	0.41	0.52	0.62	1.77	0.52
Quantometric analysis	%	0.181	0.407	0.515	0.617	1.773	0.523
Standard deviation	%	0.004	0.006	0.005	0.006	0.026	0.011
Coefficient of variation	%	2.61	1.89	1.17	1.16	1.63	2.96

Table 8. Reproducibility of low alloy steel (Spectrographic).

Element		Cu	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
Chemical analysis	%	0.18	0.41	0.49	0.62	1.77	0.52
Spectrographic analysis	%	0.181	0.409	0.488	0.620	1.777	0.518
Standard deviation	%	0.007	0.010	0.010	0.013	0.046	0.014
Coefficient of variation	%	4.96	3.09	2.78	2.38	3.06	3.51

何れも、実験回数は、10回である。これらの表より、写真測光法の場合の再現性は、Quantometer の場合より劣るが、実用上、従来の鉄鋼発光定量分光分析に比し、充分な精度である。

4) 熱処理の影響の問題

熱処理の影響を調べるため、Cr-Mo 鋼およびバネ鋼について実験を行つた。Table 9 の如き方法で、熱処理

Table 9. Methods of heat-treatment.

KCM 4 & KCM 6	Pre-heating	15 min at 600°C
	Hardening	$850\sim 870^{\circ}\text{C}$ oil-quenching
	Hardening hardness	RC. 49~50
	Tempering	30 min at 600°C air-cooling
SUP 6	Tempering hardness	RC. 40~42
	Hardening	850°C oil-quenching
	Hardening hardness	RC. 52~59
	Tempering	$450\sim 520^{\circ}\text{C}$ air-cooling
	Tempering hardness	RC. 45~47

を行い、検討したが、Cr-Mo 鋼においては、熱処理後

の影響は殆んど認められず、再現性が少し良くなる程度で、分析値には全然影響はなかつた。バネ鋼については、熱処理前の試料は、再現性が悪く、分析値が、ばらつくが、熱処理後は、再現性が良くなり、分析値のばらつきもなくなる。この様に、一般的に熱処理によつて、分析値は、影響を受けないが、再現性は、若干ではあるが、良くなり、バネ鋼の場合、は、熱処理を行わないと、分析値が信用できない結果となる。

5) ボロン鋼のBの定量

Quantometer によるボロン鋼中の B の定量については、既に報告したが¹⁰⁾、写真測光法による場合については、断続弧光法等では困難である。Multisource 発光法は、微量成分の定量に写真測光法でも、どの程度可能か、また、Quantometer による定量の際、検討できなかった線対についても併せて検討した。

発光条件は、case C および D の arc-like で、標準試料は、Table 10 に示す National Bureau of Standard

10) 大藤、浜口、松本、吉仲、仲尾：金属学会誌 20, No. 6, 315 (1956).

Table 10. Boron steel standard samples (N. B. S.).

Sample No.	425	426	427	428	429	430
Analysis percent	0.0006	0.0011	0.0027	0.0059	0.0091	0.019

の 400 series の pin type dia 7/32" で行つた。他の条件は、〔2〕の項で述べた実験条件の通りである。case C および D の発光条件で B 2496.8 Å および Quantometer における Fe 4404.8 Å の代りに用いた内標準線の Fe 2498.9 Å の輝線強度の放電時間に対する特性曲線を求めたのが Fig. 7 で、Capacitance の大きい case C は、

Fig. 7. Characteristic curve for Fe and B in boron steel.

case D に比べて輝線強度が少々大きいと、放電時間 10 sec から、50 sec の傾角が大きい様であるが両 case 共、精度上余り問題にならないので、実験は主として case C によつた。Fig. 8 は、Quantometer の検量線を

Fig. 8. Working curve for B in boron steel (Quantometric).

示す。この場合の Fe の内標準線は、Fe 4404.8 Å を用いているが、写真測光法の場合は、Fig. 9 に示す通り、B 2496.8 Å の近くの Fe 2498.9 Å を用いた。Fig. 9 において、不銹鋼の試料をボロン鋼と同じ検量線に示してあるが、これは B の添加されない不銹鋼と、Cr-Mo 鋼

Fig. 9. Working curve for B in boron steel and stainless steel.

にて、Quantometer の B の零点を求めた場合、同一の点であつたので、N. B. S. の前記標準試料を用いて未知の不銹鋼中の B を、Quantometer により求め、この分析値を写真測光の場合に用いたのである。要するに、Quantometer の分析値と、写真測光法と同一である事を示すが、これは後述の BI 2496.8 Å に対する Fe の妨害に関連する。即ち、Littrow type の分光器にて撮影した乾板の一部を拡大して示した Fig. 10 より、BI 2496.8 Å に

Fig. 10. Spectral line of B and other elements.

隣接する Fe 2496.99 Å および Fe 2496.53 Å の妨害は、grating の場合の分散度は、6.9 Å/mm で、2 次スペクトルを用いても 3.45 Å/mm となり、スリットの幅が 75 μ であるため、Fe 2496.99 Å および 2496.53 Å の妨害は避け難い様であるが、前記、B の含まない不銹鋼および Cr-Mo 鋼の Quantometer の B の零点が一致す

Table 11. Reproducibility of boron steel.

Method	Specimen	Chemical analysis %	Each method analysis %	Standard deviation %	Coefficient of variation %
Quantometric	429	0.0091	0.00901	0.00025	3.20
	428	0.0059	0.00598	0.00014	3.03
	427	0.0027	0.0026	0.00020	8.07
Spectrographic	SB-18		0.0033	0.00010	5.77
	SB-14		0.00334	0.00018	8.10

るのは、一応、矛盾する様な結果となるが、これは、実用上、余り問題にならない様に思われる。Table 11 は、ボロン鋼の試料について Quantometer と、写真測光法の今回の実験とを比較したもので、実用上、充分の精度である。

(2) 鋳鉄

1) 標準試料

鋳鉄の標準試料は、Table 12 および Table 13 に示

Table 12. Standard samples (cast iron).

S	E	Cu %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %
C	1	0.21	3.90	1.85	0.44	0.39
	2	0.46	2.44	0.75	0.20	0.33
	3	0.78	0.86	0.37	0.12	0.05
	4	0.82	0.37	0.18	trace	trace
2	S	0.51	2.45	0.79	0.24	0.33
A		0.07	2.98	0.25	1.42	trace
B		0.14	2.36	0.29	2.07	0.07

Table 13. Standard samples (cast iron).

S	E	Cu %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %
B	1	0.22	0.38	1.09	0.10	0.55
	2	1.06	1.71	0.41	0.29	0.21
	3	0.52	3.20	2.12	0.31	0.20
	219		2.41	0.52	1.84	
	228		2.89	0.45	1.68	

す。鋳鉄の場合、低合金鋼の如く、信頼のおける標準試料が市販されていないため、当館で均質性などについて冶金学的に検討して作製したもので、分析値については、充分、慎重な化学分析の後決定した。

Table 12 の C-series の標準試料は、金型鑄造のままのものと、焼鈍したものとに分け、分析結果におよぼす炭素の組織の影響を検討するために備えた。尚、Table

13 の B-series の試料は、すべて焼鈍したものである。

2) 検量線

Fig. 11 は case B の発光条件により求めた鋳鉄中の各元素の放電時間に対する特性曲線を示す。Quantometer に使用した各線対について求めたものであるが、Ni I 3414.8 Å のみ、少々、異なる曲線を示しているが、これは、実験に使用した試料の Ni の含有量が低いためである。

Fig. 11. Characteristic curve for cast iron.

Fig. 12. Working curve for Si, Mn in cast iron and Cr-cast iron (Quantometric).

Fig. 12 は、Quantometer の検量線の一例であるが、普通鋳鉄に比し、クロム鋳鉄は、Si は下に、Mn は上に検量線が移動する。

これは、クロム鋳鉄中の Cr 1~2% 程度含有された

場合にみられる現象である。この場合、クロム鉄では、内標準線の積分時間が相当長くなるが、これは、Fe のスペクトル線の輝線強度が普通鉄より弱い事を示し、従つて、Fe, Si, Mn の励起または、気化が普通鉄より変つたものと考えられる。この現象を写真測光で求めたのが Fig. 13 で、Quantometer と同一の線対でも、

Fig. 13. Working curve for Si, Mn in cast iron and Cr-cast iron (spectrographic).

また、線対を変えても、検量線の一致は、みられなかつた。

次に、炭素の組織の影響を調べるため、前述の C-series の標準試料を用い、“as cast sample” と、“annealing sample” について検量線を求めた。Fig. 14 および Fig.

Fig. 14. Working curve for Si, Mn, in cast iron (Quantometric). Comparison of “as cast sample” and “annealing sample”.

15 は、Quantometer における検量線であり、Fig. 16 および Fig. 17 は、写真測光により求めたものである。Quantometer, 写真測光法共に、Cu, Si, Mn, Cr については、“as cast sample” の検量線は“annealing sample”のそれよりも上に移動し、Ni のみ、下に移動する。これは、線対を変えても同じである。また、クロム鉄の場合は、普通鉄とは、逆に、Si, Mn, Cr については“as cast sample”の検量線は、“annealing sample”の検量線よりも、下に移動する。これらの現

Fig. 15. Working curve for Cu, Cr and Ni in cast iron (Quantometric). Comparison of “as cast sample” and “annealing sample”.

Fig. 16. Working curve for Si, Mn in cast iron (Spectrographic). Comparison of “as cast sample” and “annealing sample”.

Fig. 17. Working curve for Cu, Cr and Ni in cast iron (Spectrographic). Comparison of “as cast sample” and “annealing sample”.

象は、クロム鉄の場合、Cr 1~2%, C 3.0~3.5%にて、パーライトが多くなり、熱処理によるも、黒鉛は、余り発生しない。また普通鉄鉄の as cast の場合は、炭素は、セメントイトとなり、熱処理により分解して黒鉛がでる等の炭素の組織により、Fe 等の各元素の励起または気化に影響をうけたものと思える。この事は、Quantometer の場合は、Fe の内標準線の積分時間の相違および、写真測光の場合は、Fe の黒化度の相違より明瞭で

Fig. 18. Working curve for Si, Mn and Cr in cast iron (Spectrographic). Comparison of line-pairs.

Fig. 19. Working curve for Cu, Si and Mn in cast iron (Spectrographic). Comparison of "case A" and "case B".

ある。尚、鉄の場合も、低合金鋼の場合と同様、冶金履歴の関係で若干、検量線が相違する。その他 Fig. 18 は線対を変えた場合の検量線の比較をまた、Fig 19 は、発光条件を case A にした場合の検量線の比較を示すが、何れも、低合金鋼同様、著しい変化は認められなかつた。Table 14 は、Quantometer の場合の再現性を、Table 15 は、写真測光の場合の再現性で、写真測光の場合、低合金鋼より、少し、劣るようであるが、実用上余り問題にならない。

Table 14. Reproducibility of cast iron (Quantometric).

Element		Cu	Si	Mn	Cr	Ni
Chemical analysis	%	0.22	1.66	1.09	1.61	0.19
Quantometric analysis	%	0.213	1.655	1.092	1.629	0.191
Standard deviation	%	0.004	0.016	0.016	0.047	0.002
Coefficient of variation	%	1.98	1.18	1.91	2.96	1.88

Table 15. Reproducibility of cast iron (Spectrographic).

Element		Cu	Si	Mn	Cr
Chemical analysis	%	0.25	1.66	0.77	0.37
Spectrographic analysis	%	0.250	1.664	0.774	0.370
Standard deviation	%	0.011	0.092	0.032	0.018
Coefficient of variation	%	4.83	5.75	5.37	5.27

(3) 不 銹 鋼

1) 標準試料

不銹鋼の標準試料は、後述の高速鋼の場合と同様、適当な標準試料がなく、また、鉄の如く作製する事も困難であるから、市販のこれら鋼種より撰出し、2, 3カ所にて、化学分析を行い標準分析値を決定したが、化学分析法による標準値の決定については、相当困難を感

じた。Table 16 は、13Cr 系不銹鋼で、試料中、HC は、炭素が少々高く、NT-3 は、as cast の所謂、鉄鋼であるので、13Cr 系の St-1~3 とは、当然、冶金履歴が異なるのは、止むを得ないが、13Cr 系不銹鋼では、Fe-Cr の二元系で、他の Si, Mn, Cu は、比較的微量であるので、問題にならなかつた。Table 17 は、18-8 系不銹鋼で、JIS の Ti (C%×4 以上) を含む不銹鋼を除く全部で

Table 16. Standard samples (13-Cr steel).

S \ E	Cu %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Fe %
St-1	0.19	0.26	0.41	12.04	0.02	86.8
2	0.18	0.26	0.45	13.19	0.43	85.2
3	0.15	0.47	0.54	12.16	0.37	85.6
11 Cr	0.17	0.07	0.26	10.45	0.28	88.5
HC	0.08	0.22	0.29	17.52	trace	81.6
Nt-3	0.11	0.51	0.74	25.30	trace	73.0

Table 17. Standard samples (18-8).

S \ E	Cu %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Mo %	Fe %
St-4	0.17	0.44	1.43	18.20	8.97	0.11	70.4
5	0.13	0.62	1.68	18.34	8.94	0.33	69.7
6	0.08	0.32	1.17	19.03	8.94	0.03	70.1
7	0.11	0.60	1.42	17.56	12.57	2.15	65.4
8	0.25	0.47	1.48	18.32	12.64	2.35	64.4
9	1.69	0.66	2.06	21.40	22.63	1.35	59.3
10	0.25	0.45	0.90	22.84	15.41	3.05	56.8
12	0.22	0.66	1.26	28.80	14.85	3.16	51.0
MGS	1.43	0.48	1.31	17.50	12.06	2.08	64.9
8 AS	1.13	0.65	1.55	18.30	11.12	2.12	65.8

ある。

2) 検量線

写真測光法の露出時間の決定を兼ねて、Quantometer の使用線対についての各輝線強度と放電時間の特性曲線を求めたのが Fig. 20 で、不銹鋼の標準試料の内より撰

Fig. 20. Characteristic curve for stainless steel.

んだが、Mo を除いて低合金鋼に比し、各元素の含有量が高いが、3~4 秒で、傾角が 45° になり、40~50 秒で傾角は小さくなる。写真測光の露出時間としては、傾角から 4~20 秒が適当と思えるが、階段フィルターを用いたので 30 秒とした。また、Mo 2816.2 Å は Mn および Al の妨害のある事は既に述べたが、不銹鋼の Mo は、

1.5% 以上であるので、その影響は、比較的小であるから高合金鋼の場合は、Mo 2816.2 Å を用いても余り問題はない様である。

Quantometer の場合の検量線を示すと Fig. 21 が、

Fig. 21. Working curve for Cu, Mn and Mo in stainless steel (Quantometric).

Cu, Mn, Mo で Fig. 22 は Cr, Ni である。Fig. 23 は、写真測光法の Cr で 13Cr 系および 18-8 系標準試料を同一乾板に、同一条件にて撮影して検量線を作ると、略々同一になるが、Cr 25% の試料には、問題があり、少々低くするのは、Quantometer と同じで、また線対を

Fig. 22. Working curve for Cr, Ni in stainless steel (Quantometric).

Fig. 23. Working curve for Cr in stainless steel (Spectrographic).

変えても同じ傾向であつた。Fig. 24 は、18-8 系の Ni で、Ni 3414.8 Å および 3458.5 Å 共に同じ傾向を示している。

Fig. 25 は Mo, Mn の検量線で Quantometer の場合と同じ傾向であつた。Fig. 23 の Cr および Fig 24 の

Fig. 24. Working curve for Ni in stainless steel (Spectrographic).

Fig. 25. Working curve for Mn, Mo in stainless steel (Spectrographic).

Ni の検量線で、両対数グラフ用紙の目盛では無理で、読み取りの誤差は避け難い事は、第1報の銅合金の場合と同じで、高含有量の成分の分析には、この点からも問題があり、calculator が必要と思われる。Table 18 は、不銹鋼の各元素の定量値の再現性を標準偏差率で示したも

Table 18. Reproducibility of stainless steel.

Element	Quantometric method				Spectrographic method			
	Chemical analysis	Quantometric analysis	Standard deviation	Coefficient of variation	Chemical analysis	Spectrographic analysis	Standard deviation	Coefficient of variation
	%	%	%	%	%	%	%	%
Cr	16.93	17.03	0.32	1.88	17.56	17.38	0.54	3.54
	17.56	17.54	0.27	0.91	17.86	17.59	0.18	1.32
Ni	12.56	12.47	0.21	1.71	12.64	12.52	0.36	3.64
	12.06	11.98	0.27	2.21	12.57	12.84	0.58	4.80
Mo	2.21	2.24	0.029	1.26	1.40	1.39	0.04	3.00
	2.73	2.38	0.04	2.06	2.39	2.30	0.07	3.45
Mn	1.68	1.63	0.06	3.95	1.45	1.42	0.08	6.85
	1.42	1.35	0.062	3.83				

ので、略々、実用し得るものと思う。

不銹鋼および次の高速度鋼の場合に問題になるのは、内標準線の Fe の含有量の相違に対する補正であるが、この事は、第 1 報の銅合金で、その方法について精細に報告したので省略するが、13Cr 系の場合 88~73% Fe、18-8 系の場合は、70~51% Fe と大幅に相違し、当然、補正が必要と思えるが、実際には補正以前の問題として、例えば、18-8 系不銹鋼は、Cr の含有量が、内標準線の Fe の強度に何等かの影響を与え、Fe の含有量には、比例しないこと、即ち、理論的には、光電測光の場合は、積分時間が、写真測光の場合には、黒化度が Fe の含有量により、比例的に変化する筈であるが、実際には、Cr、

C, P と言った成分の影響により¹¹⁾、Fe の励起または気化に何らかの影響を与えて、Fe の輝線強度が変化すると云った補正以前の問題がある様に思える。尚、今回の実験に用いた標準試料の Fe 含有量の範囲では、Quantometer の内標準線の感度調整として行う sum corrector での補正はできない。この事は、高速度鋼の場合も同様で、要するに、補正の必要性は当然であるが、前述の如く困難で、この点については、将来、尚、検討して行きたい。

(4) 高速度鋼

1) 標準試料

高速度鋼の標準試料は、Table 19 に示す通り、第 2

Table 19. Standard samples (high speed steel).

S	E	Cu %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	W %	V %	Co %	Fe %
H-2		0.16	0.48	0.30	4.08	0.05	18.04	0.75	trace	75.6
5		0.09	0.11	0.31	3.88	0.06	18.41	1.22	trace	75.4
8		0.20	0.18	0.31	3.54	0.07	12.11	1.63	0.20	82.1
6		0.14	0.21	0.39	3.72	0.09	12.34	1.79	4.77	76.6
7		0.30	0.32	0.37	3.87	0.15	15.23	1.83	9.51	68.4
301		0.25	0.44	0.46	4.14	0.10	17.34	0.70	5.56	70.5
401		0.18	0.21	0.20	4.74	0.10	20.09	2.07	12.16	59.7

種より第 4 種甲迄で高速度鋼の場合も、不銹鋼と同じく、市販の鋼種より適宜撰び、2, 3 カ所で化学分析を行い標準値を決定したが、この標準値の決定には、問題があつた。尚、高速度鋼中の Cu, Si, Mn, Ni については、今回の実験では省略し、Cr, W, V, Co のみとし、唯、Mn のみ、他の成分と比較するため、再現性を出して参考とした。

2) 検量線

先ず、写真測光法の露出時間の決定を兼ねて使用線対について、各輝線強度の放電時間に対する特性曲線求めたのが Fig 26 で、不銹鋼の場合と異り、W を除いて

Fig. 26. Characteristic curve for high speed steel.

Fig. 27. Characteristic curve for high speed steel.

含有量が低いので、放電時間 6~60 秒迄傾角は適当であつたから、不銹鋼より露出時間を長くしなければならない。W は、Fe, Cr, V, Mn, Co に比し、輝線強度が大幅に異なるので、Fig. 27 に示す通り、W 4008.8 Å および 3300.8 Å は、内標準線の Fe に比し、傾角が非常に小さく、写真測光法では Quantometer に使用した W の線対 3300.8 Å は、Fig. 27 の特性曲線よりわかる通り、困難であるから W 4008.8 Å で実験した。また、Fig. 27 に示す通り、発光条件を case A の arc-

11) L. J. Compdy; T. Harris, Jr, J. F. Woodrull: J. Opt. Soc. Am. 43, 145 (1953).

like に変えても、 $\text{Fe } 2714.4 \text{ \AA}$ と W の傾角は変らなかつた。要するに $\text{W } 4008.8 \text{ \AA}$ および $3300.8 \text{ \AA}$ 共に励起または、気化が困難でこれは、高速度鋼中の W は、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ の炭化物となるためと思える。

Fig. 28 は、Quantometer による W の検量線で使用

Fig. 28. Working curve for W in high speed steel (Quantometric).

Fig. 29. Working curve for Co in high speed steel (Quantometric).

Fig. 30. Working curve for W in high speed steel (Spectrographic).

Fig. 31. Working curve for Co in high speed steel (Spectrographic).

Fig. 32. Working curve for Cr in high speed steel (Spectrographic).

Fig. 33. Working curve for V in high speed steel (Spectrographic).

線対は、前述の通り、3300.8 Å であるが、Co を含有する SKH3 および 4A と Co を含有しない SKH2 とは、検量線が異なる。これは、内標準線の Fe の含有量の相違のみでなく、Co は matrix に固溶され、これが $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ の炭化物として存在する W の励起または、気化に何らかの影響をあたえるものと思う。Fig. 29 は、Co の検量線を示す。Fig. 30 は、写真測光法による W 4008.8 Å の検量線で前述の Quantometer の場合の W 3300.8 Å と全く同じく Co の含有により検量線の異なることを示す。Fig. 31 は、Co の検量線で、次の Fig. 32 の Cr および Fig. 33 の V と共に特異な現象は認めなかつた。

高速度鋼は、通常熱処理を行って使用するが、これら熱処理により、素材に比し、分析値に或は、再現性に如

何なる影響を与えるか、Table 20 に示す如き条件によ

Table 20. Methods of heat-treatment.

KH 2	Pre-heating 10 min at 850°C
	Hardening 1280°C oil-quenching
	Hardening hardness RC. 63~64
	Tempering 20 min at 560°C air-cooling
	Tempering hardness RC. 63

り、高速度鋼第2種の試料につき熱処理を行い、素材と共に、正確度および再現性につき実験を行つたが、何らの影響も見られなかつた。

Table 21 は Quantometer および写真測光法による再現性を標準偏差率で示したもので、写真測光法では、

Table 21. Reproducibility of high speed steel.

Element	Quantometric method				Spectrographic method			
	Chemical analysis %	Quantometric analysis %	Standard deviation %	Coefficient of variation %	Chemical analysis %	Spectrographic analysis %	Standard deviation %	Coefficient of variation %
W	18.10 20.40	18.50 20.35	0.39 0.69	2.64 4.07	17.24 17.34	17.24 17.29	0.62 0.46	4.00 2.82
Co	4.03 4.77	3.98 4.81	0.042 0.063	1.21 2.24	5.56 5.32	5.56 5.40	0.34 0.27	6.45 5.72
Cr	3.94 4.16	3.97 4.03	0.07 0.09	2.06 2.71	4.14 3.88	4.16 4.15	0.11 0.05	9.10 4.70
V	0.88 1.48	0.85 1.42	0.011 0.045	1.47 3.78	0.70	0.696	0.022	4.10
Mn	0.29	0.26	0.005	2.72	0.46	0.463	0.008	2.23

若干劣るが、再現性については、高速度鋼の各成分を同時定量のため個々の元素、例えば W については、最適の条件とは、言い難い点があり、実用上充分とは言えないが、要は、高含有量の W, Co, Cr 等を写真測光法により可能である事を確め得た。尚、精度の向上は、補正の問題と共に今後、検討を加えたい。

〔4〕 要約 (結果に対する考察)

第1報の銅合金に続いて鉄鋼について Multisource 発光法を検討し、写真測光法による可能性および鉄鋼定量上の線対および冶金履歴の影響等について種々検討を加えたが、その結果を要約すると次の通りになる。

1) Multisource 発光法により、鉄鋼の定量を行つたが、写真測光法でも実用上充分なる結果であつた。

2) Quantometer に使用した分析線対で問題になるのは、Mo 2816.2 Å のみで、これは、Multisource 発光法での Mn, Al の影響によるものと思える。

3) 鋳鉄の場合、Cr の影響は無視し得ないし、且、

as cast の影響も考慮する必要がある。

4) 標準試料の撰択には、特に考慮する必要があり、冶金履歴をできる限り同一にする必要がある。

5) 鉄鋼において、Cr-Mo 鋼、高速度鋼については、熱処理の影響がでなかつたが、バネ鋼については、若干の問題がある。

6) 高速度鋼、不銹鋼において、Fe の含有量の相違による補正の問題があるが、銅合金の場合と同様に Multisource 発光法にても第3元素の影響および冶金履歴の相違等により、補正は困難に思われる。

尚、Multisource 発光法の条件の撰択については、同時定量のため、全部の条件については、検討できなかつたが、発光条件の撰択如何により、精度は、向上するものと思う。

最後に、始終御熱心に指導を得た当館高瀬第2部長および大藤分析課長に感謝の意を表し、本報告を終る。