あり、折れ口附近では他の部分よりも多少大きいやうであるが、十分確かではない。

V. 總 括

(1) 25Sの減衰能は焼入後常温時効させたものでは振幅と共に大になる。

(2) これに僅かな繰返し荷重を 2×10^7 程度かけると振幅に無関係になる。又 150° で焼戻したものでは初めから振幅に無関係である。

(3) 減衰能はこの程度の小さな繰返應力の作用で次第に減少する傾向がある。

(4) 繰返荷重が大になつて疲労破壊を起すやうな場合には破壊直前に至ると減衰能は振幅と共に急激に増大するやうになる。

(5) 破壊を起すやうな繰返應力下では、減衰能は初め減少し、次に安定な状態が相當長く続き、破壊に近づくとき急激に増加する。

(6) X線写真は小さな繰返荷重下では殆んど變化なく、破壊を起すやうな荷重下でもあまり著しい變化はないが、 5×10^6 回程経た後には多少斑點の形、大いさ等が變化する。格子常數の方は繰返數の多くなつた時及び破断面に近い所では多少大になるらしい。

(7) 疲労及び減衰能に關する限りピンホールの多いものと少いものとの間には何等本質的な差は認められなかつた。

以上の實驗は日本學術振興會及び文部省科學研究費の補助によつてなされたものである。茲に厚く謝意を表す。

アルミニウム合金分光定量分析 に使用するスペクトル線の研究*

門 川 勳** 長 田 欽 也** 青 木 外 茂 三**

Isao Kadokawa, Kinya Nagata, and Tomozo Aoki: An Investigation of the Quantitative Spectrographic Analysis of Al-alloys. The present study has been made for the spectrum lines, most fitted for quantitative spectrographic analysis of Si, Mn, Cu, Ni, Mg, and Fe in the Al-alloy series.

The most suitable line-pairs found are as follows.

Si		Mn	
Si	2435.2/Al 2652.5	Mn	2949.2/Al 2652.5
Si	2519.2/Al 2568.0	Cu	
Ni		Cu	3274.0/Al 3082.2
Ni	3101.6/Al 2652.5	Cu	3247.5/Al 3082.2
Fe		Mg	
Fe	2607.1/Al 2652.5	Mg	2790.8/Al 2660.4
Fe	2598.4/Al 2652.5	Mg	2852.1/Al 2660.4. etc.

(Received August 11, 1941)

I. 緒 言

著者等は嘗つて、鐵鋼に關する分光定量法の實驗⁽¹⁾を報告したが、この度は輕合金の方面に就ての研究結果を報告する。

この度の研究はアルミニウム合金の分光定量分析に際して、如何なる線組を使用すれば良いか、即ち Al を基底元素とするところの Si, Mn, Cu, Ni, Mg, Fe 等の合金に

就て使用可能ならんと考へらるる凡ゆるスペクトル線に就ての組合はせを採つてその定量上の諸要素に關する偏差を求めて、その中使用可能と考へらるる線組を得て、その較正曲線を探つて見たのでその結果を報告する。定量理論、定量操作、その他基礎的問題は既に發表⁽¹⁾したものと略々同様である故にここでは省略することとする。

本研究に於て調査した組成範圍は次の通りである。

Si 7.5~13%, Mn 0.20~1.00%, Cu 0.55~4%

Ni .2~4%, Mg 0.14~2.3%, Fe 0.30~1.50%

即ち標準試料として用ひたアルミニウム合金の組成は Table 1 の如きものである。

** 川崎重工業株式會社製鋼工場

* この研究は昭和 16 年 4 月本學會第 9 回東京大會で講演した。

(1) 門川, 長田; 鐵と鋼, 25 (1939), 1943.

従つて以下述べるところの使用線組及びそれに伴ふ操作条件,その他の注意事項はいづれも Table 1 の組成範囲の全部若しくはその一部に對して適用せらるべきもので,それ以上又は以下の組成範囲に於ては使用不能のものもあり又より優秀なる線組の存するものもあらう。使用乾板は富士プロセスであるが迅速高感度を必要とする点より考へれば使用線の波長を含む小範囲に關して更に高感度の乾板が望ましい。

Table 1

Analysis Sample No.	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Ni
Al 1	0.55	0.14	7.47	0.36	0.20	—
Al 2	0.87	0.34	8.28	0.42	0.29	—
Al 3	1.19	0.53	8.85	0.44	0.38	—
Al 4	1.64	0.73	9.83	0.54	0.47	—
Al 5	1.75	0.98	10.47	0.62	0.56	—
Al 6	2.16	1.35	11.89	0.68	0.70	—
Al 7	2.55	1.58	12.93	0.92	—	—
Al 8	3.05	1.97	—	1.38	—	2.04
Al 9	3.59	2.25	—	1.64	—	3.06
Al 10	4.03	—	—	—	—	4.00

操作条件に就ては實際作業に活用する場合を念頭に置き再三再四變更し大體次の如き条件を得て研究を進めた。尤もこれは各元素を通じて共通に決定し得る条件のみであつて嚴密に調査を要する操作条件は各元素毎に研究して決定した。即ち共通条件としては

1. 撮影

分光寫眞器 カール・ツァイス Qu 24
スリット 3/100mm
プリズム部の絞り 1:15
火花發生機回路 標準
" タップ 4 番目 (最高)
露出時間 1 分

2. 現像 メトールハイドロ液 20° 3 分間

3. 測定 微光度計スクリーン上への擴大 25 倍。
然し實際分析に當つては別にこれを嚴守する必要はないのみか寧ろ時に應じ大なり小なり加減を要する。尙試料の形は徑6mmの丸棒とし,その切斷面即ち圓形の面を放電面とした。

II. 操作条件の決定

操作条件の決定に當つて一應報告すべきものは

1. 特性曲線 2. 電極間の距離 3. 豫備放電時間の三つである。

(1) 特性曲線

使用し得べき線組の各スペクトル線の特性曲線は Fig. 1 に示す通りである。これに依つて使用し得べき線黒化度の範囲を決定し且つ階調 γ の模様を検して定量

誤差の減少を期した。

(2) 電極間の距離

電極の距離に關しては Si, Mg, Mn, Fe, Cu, Ni の各元

素毎に $\Delta S^{(2)}$ の測定を行ひ,その定常となる距離を求めた。

Fig. 2 はその一例で 4mm にて大體定常となる。他の元素に就ても略々同様である。

(3) 豫備放電の所要時間

この問題はアルミニウム合金は鋼等に比してその決定は非常

に困難である。原因は種々あらうが化合物を形成する元素の優先的に現出する現象等に因るものならんと考へられる。Si, Mn, Cu, Mg, Fe, Ni について豫備放電時間— ΔS 曲線を求めて見ると Fig. 3~12 の如くである。これ等の圖より ΔS の大體定常となるべき時間を求めて豫備放電を施行するのであるが大體各成分元素を通じて前述の撮影条件に於て約 1.5 分を良好とする。

Fig. 2

Fig. 3

(2) (1) 参照. 1045 頁.

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

Fig. 12

III. 定量線の決定

(1) Si 定量用線組の選擇

Si の定量線は各特性曲線の走向及び黒度の範囲等によつて使用に耐へると考へらるる種々の線組の組合せを採つてそのうち比較的優秀と思はるる次の a, b, c, d, e の 5 線組に就て調査した結果を報告する。

- (a) Si 2519.2/Al 2652.5
- (b) Si 2528.5/Al 2652.5
- (c) Si 2519.2/Al 2660.5
- (d) Si 2519.2/Al 2568.0
- (e) Si 2435.2/Al 2652.5

この各校正曲線は傾斜角も略々似てをり、使用には差支へないが、(a), (b), (c) は他の添加元素線との重合の懸念がある。この點から云へば (d) が比較的優秀である。(e) は (d) 以上に定量感受性が優れて居るが曲線の走向から見て (d) は低 %, (e) は高 % に使用して良好と思はれる。

Table 2.
Si 2435.2/Al 2652.5 の ΔS

Plate No.	Al 1	Al 2	Al 4	Al 5	Al 7
1	1.742	1.891	1.932	1.964	0.006
2	1.761	1.898	1.922	1.968	0.007
3	1.817	1.932	1.958	1.968	0.011
4	1.852	1.901	1.930	1.964	0.036
5	1.857	1.927	1.947	1.956	1.985
6	1.850	1.908	1.952	1.974	0.019
7	1.840	1.945	1.976	1.988	0.001
8	1.838	1.900	1.949	1.969	0.027
9	1.811	1.963	1.946	1.982	0.021
10	1.821	1.871	1.935	1.941	0.047
Mean value of ΔS	1.819	1.913	1.945	1.967	0.016
Absolute value of mean error	0.039	0.028	0.043	0.016	0.018

(e), (d) 兩線組の $\Delta S = \log(J_{Al}/J_{Si})$ は Table 2, 3 校正曲線は Fig. 13, 14 に示す。

Table 3
Si 2519.2/Al 2568.0 の ΔS

Plate No.	Al 1	Al 2	Al 4	Al 5	Al 7
1	0.082	0.107	0.184	0.196	0.284
2	0.070	0.108	0.222	0.242	0.318
3	0.062	0.117	0.233	0.272	0.301
4	0.067	0.141	0.228	0.222	0.248
5	0.057	0.163	0.251	0.232	0.324
6	0.090	0.185	0.245	0.297	0.337
7	0.089	0.188	0.245	0.254	0.286
8	0.060	0.203	0.232	0.283	0.304
9	0.081	0.180	0.229	0.251	0.287
10	0.078	—	0.268	—	0.212
Mean value of ΔS	0.073	0.155	0.234	0.250	0.300
Absolute value of mean error	0.012	0.037	0.022	0.031	0.025

Fig. 13

Fig. 14

(2) Mn 定量用線組の研究

定性用投影器上の黒度, 特性曲線の階調 γ 及び使用黒度範囲等より次の4組の線組を選出して ΔS の偏差及び校正曲線を求めて見た。即ち

(a) Mn 2801.1/Al 2816.2

(b) Mn 2939.3/Al 3082.2

(c) Mn 2949.2/Al 3066.2

Table 4
Mn 2949.2/Al 2652.5 の ΔS

Plate No.	Al 1	Al 3	Al 5
1	—	1.871	0.047
2	—	1.854	0.051
3	1.622	1.846	0.065
4	1.696	1.868	0.073
5	1.705	1.819	0.039
6	1.701	1.835	0.047
7	1.684	1.831	0.028
8	1.683	1.820	0.035
9	1.611	1.823	0.053
10	1.637	—	0.014
Mean value of ΔS	1.667	1.841	0.045
Absolute value of mean error	0.035	0.020	0.017

(d) Mn 2949.2/Al 2652.5

初め (a), (b), (c) を試みたが満足なる校正曲線を得られ

なかつた故に他に更に適當なる線組を求めて, (d) を試みた。この (d) 組線は ΔS の偏差は (a), (b), (c) より小である。然し2線間の距離が大なる故測定にも多少慣れを要し且つ誤差を生じ易い。(階調の関係上) (d) の ΔS は Table 4, その校正曲線は Fig. 15 にある。

Fig. 15

(3) Cu 定量用線組の研究

Cu は使用可能の線極めて少く 5000 Å 及び 2300 Å 附近に適當な黒化度を有する數線が存在するが重合又は波長差大の爲適せず, 残るは Cu 3274.0, Cu 3247.5 であるが共に黒化度大なる故微量の場合以外は使用困難である。即ち Cu 3247.5/Al 2660.4 は微量の分析には有効であるが 0.5~2.0% の如きものでは使用不能である。但し

Table 5
Cu 3274.0/Al 3082.2 の ΔS

Plate No.	Al 1	Al 2	Al 3	Al 4	Al 6	Al 7
11	1.365	1.590	1.617	1.841	1.880	1.869
..	1.360	1.574	1.578	1.818	1.870	1.861
12	1.365	1.606	1.628	1.802	1.849	1.843
..	1.378	1.586	1.686	1.798	1.862	1.897
13	1.395	1.574	1.709	1.789	1.827	1.863
..	1.333	1.471	1.626	1.754	1.857	1.832
14	1.378	1.457	1.713	1.751	1.858	1.829
..	1.354	1.501	1.676	1.777	1.792	1.845
15	1.304	1.477	1.683	1.824	1.764	1.840
..	—	1.542	1.680	1.810	1.780	1.823
Mean value of ΔS	1.359	1.538	1.659	1.796	1.834	1.850
Absolute of mean error	0.027	0.056	0.044	0.029	0.041	0.022

Table 6
Cu 3247.5/Al 3082.2 の ΔS

Plate No.	Al 1	Al 2	Al 3	Al 4	Al 6	Al 7
11	1.494	1.696	1.770	1.919	1.955	1.983
..	1.516	1.701	1.748	1.907	1.961	1.977
12	1.507	1.727	1.776	1.902	1.957	1.960
..	1.526	1.712	1.825	1.902	1.959	1.984
13	1.526	1.715	1.831	1.907	1.969	1.974
..	1.482	1.644	1.771	1.886	1.962	1.957
14	1.520	1.667	1.833	1.892	1.952	1.948
..	1.504	1.674	1.802	1.903	1.958	1.971
15	1.474	1.655	1.820	1.934	1.923	1.962
..	1.434	1.702	1.824	1.904	1.919	1.956
Mean value of ΔS	1.498	1.689	1.800	1.906	1.952	1.967
Absolute value of mean error	0.029	0.028	0.031	0.013	0.017	0.012

この場合にも黒化度を小とする爲にスリットの前にフィルターを用ふる時は別である。研究の結果中間絞りを加

Fig. 16

減しCu線を弱めて且つ普通の条件では使用不能なるべきところの強力なるAl線3082.2と組合はせて稍使用可能なる校正曲線を得た。即ち

- I. Cu 3274.0/Al 3082.2
II. Cu 3247.5/Al 3082.2

の2線組でその ΔS はTable 5, 6に、又校正曲線

はFig. 16に示す。

(4) Ni 定量用線組の研究

Ni線の選擇は最初投影器下で検し、特性曲線の走向、重合の有無及び黒化度の模様等を調べて適當と思はれる

Table 7
Ni 3101.619/Al 2652.5 の ΔS

Plate No.	Al 8	Al 9	Al 10
1	0.059	0.207	0.349
2	0.074	0.237	0.329
3	0.048	0.200	0.341
4	0.043	0.199	0.354
5	0.038	0.196	0.371
6	0.033	0.211	0.370
7	0.035	0.257	0.329
8	0.016	0.213	0.359
9	0.032	0.216	0.330
10	0.033	0.217	0.354
Mean value of ΔS	0.041	0.215	0.349
Absolute value of mean error	0.016	0.019	0.016

ものに就て數線組を選び、その中より更に次の線組を探つた。

Ni 3101.6/Al 2652.5

他にも尙優秀なる線組が有るかも知れぬがこの線組でも十分使用し得ると考へられる。その ΔS 及び校正曲線はそれぞれTable 7, Fig. 17に示す。2線の波長差大なるにも拘らず ΔS の振れは小であり又校正曲線の走向も直線的である。

Fig. 17

(5) Mg 定量用線組の研究

現在のスペクトログラフの条件の下に於ては、Mgは各種の線黒化度を有する點でNiと共に恵まれて居るが、目ばしい線の數に於てはNi, Feに劣る。研究中非常に期待を裏切られたものはMg 2779.8/Al 2652.5である。

ΔS の振れも小であり、2線の黒化度は實に好適であるが校正曲線が80°前後の傾斜角を持つのである。その他Cu研究用に撮影した乾板中よりMg 2852.1/Al 3082.2を発見して調査したが振れが大で駄目だった。

故に上記以外の次の線組を研究した。

(a) Mg 2779.8/Al 2652.5

(b) Mg 2790.8/Al 2660.4

(c) Mg 2852.1/Al 2660.4

(a)は校正曲線の走向で不適、(b), (c)は使用可能で(b)

Table 8
Mg 2790.8/Al 2660.4 の ΔS

Plate No.	Al 3	Al 4	Al 6	Al 7	Al 9
1	1.637	1.865	0.041	0.142	—
2	1.638	1.809	0.085	0.275	0.309
3	1.561	1.779	0.121	0.223	0.220
4	1.616	1.754	0.088	0.118	0.307
5	1.587	1.823	0.091	0.200	0.218
6	1.589	1.855	0.090	0.259	0.261
7	1.575	1.791	0.110	0.210	0.176
8	1.579	1.779	0.155	0.195	—
9	1.574	1.749	1.123	0.222	0.177
10	—	1.777	1.102	0.212	0.256
Mean value of ΔS	1.595	1.798	0.101	0.206	0.240
Absolute value of mean error	0.028	0.039	0.030	0.047	0.052

Table 9
Mg 2852.1/Al 2660.4 の ΔS

Plate No.	Al 1	Al 2	Al 3	Al 4
1	—	0.386	0.521	0.595
2	0.055	0.397	0.519	0.608
3	0.079	0.359	0.468	0.620
4	0.103	0.346	0.509	0.572
5	0.110	0.400	0.456	0.619
6	0.101	0.376	0.502	0.655
7	0.076	0.386	0.480	0.646
8	0.112	0.378	0.494	0.668
9	0.085	0.379	0.439	0.631
10	0.084	0.351	—	0.644
Mean value of ΔS	0.089	0.376	0.488	0.626
Absolute value of mean error	0.019	0.018	0.029	0.029

Fig. 18

Fig. 19

は高%, (c)は低%に適する. その ΔS は Table 8, 9 に, 又校正曲線は Fig. 18, 19 に示す.

(6) Fe 定量用線組の研究

Fe の定量用線組に就ては未だ研究中である.

現在迄試みたものは次の三つである.

Table 10
Fe 2607.1/Al 2652.5 の ΔS

Plate No.	Al 5	Al 7	Al 9
1	1.817	1.835	1.972
2	1.816	1.882	1.994
3	1.787	1.848	0.011
4	1.758	1.867	1.967
5	1.798	1.840	1.996
6	1.799	1.841	1.947
7	1.761	1.895	1.934
8	1.751	1.878	1.934
9	1.687	—	1.972
10	—	1.881	—
Mean value of ΔS	1.775	1.863	1.970
Absolute value of mean error	0.041	0.022	0.027

Table 11
Fe 2598.4/Al 2652.5 の ΔS

Plate No.	Al 5	Al 7	Al 9
1	1.852	1.862	1.997
2	1.860	1.934	0.047
3	1.827	1.894	0.035
4	1.806	1.908	0.066
5	1.828	1.888	0.012
6	1.836	1.936	0.042
7	1.806	1.902	0.019
8	1.813	1.920	0.034
9	1.743	—	1.993
10	—	1.887	—
Mean value of ΔS	1.819	1.903	0.027
Absolute value of mean error	0.034	0.024	0.024

Fig. 20

より考察しても事實その必要がある。(c)は黒化度に於て

不適當であつた。(a)及び(b)の ΔS 及び校正曲線はそれぞれ Table 10, 11, Fig. 20 にある. 然しこの2線組とても校正曲線に難點がある上に, 豫備放電上 ΔS の變化が大である故尙他の線組に就て研究の餘地がある.

IV. 結 論

この度の研究はアルミニウム合金中に存する Si, Mg, Fe, Cu, Ni, Mn 等に就て各元素に屬するスペクトル線と基底元素たる Al 線との可能な組合はせを片端から求めて, 如何なる線組が最良の定量性を示すかを試験調査した結果を報告したので, 要するに Al 中に他元素を加へて同一條件に於て片端から強度を試験したところ何%が最高の強度を示したと云ふのと同様の意味あひのものである. 然してアルミニウム合金に於ては Al 線自身が小數故に, 同一の Al 線を廣範圍の波長分野に使用する必要を生じそれに伴ふ困難はかなりある. 斯くして得られた各元素の線組の個々に關しての追及は將來の問題であつて今後はこれ等個々の線組に就て精度の向上, 化合物の崩壊に伴ふ定量上の誤差その他に就て研究を進めてゆき度いと思ふ.

Table 12

Si	{	Si I 2435.2	abs
	{	Al I 2652.5	
Mn	{	Mn II 2519.2	abs
	{	Al I 2568.0	
Cu	{	Cu I 3274.0	abs LL
	{	Al I 3082.2	
	{	Cu I 3247.5	abs LL
	{	Al I 3082.2	
Ni	{	Ni I 3101.6/9	abs
	{	Al I 2652.5	
Mg	{	Mg II 2790.8	abs
	{	Al I 2660.4	
	{	Mg I 2852.1	LL
Fe	{	Al I 2660.4	
	{	Fe II 2607.1	abs
	{	Al I 2652.5	
	{	Fe II 2598.4	abs
	{	Al I 2652.5	

この度の研究より Si, Mn, Cu, Ni, Mg, Fe に就て使用可能と考へらるる線組は Table 12 に示す如きものである. 表中 abs. は吸収スペクトルにても觀られる線, LL は永存線である.