普通鋼, 低合金鋼中微量ホウ素の 定量分光分析法の研究*

川口 武彦** 工藤 康雄*** 徳田 利幸***

Takehiko Kawaguchi, Yasuo Kudo and Toshiyuki Tokuda: Quantitative Spectrographic Determination of Minute Boron in Plain Carbon Steel and Low Alloy Steel. Generally, a relatively small amount of the element boron is added to steel for the purpose of increasing the hardenability of steel. Quantitative spectrographic analysis with the point-to-plane technique was attempted to determine the microamount of boron in steel. In this experiment, it was found that (1) BI 2497.733 Å was interfered with FeII 2497.717 Å in case of exciting a sample by multi-source unit; (2) the maximum detectability of boron was obtained when a sample was excited by d.c. arc and its polarity was positive; (3) the detectability and precision of analysis were increased by the superimpose exposure technique; and (4) the size and form of unknown samples were desirable to be processed to those of standard samples as much as possible, since the effects of the volume of samples on the analytical value were significant. The final spectrographic conditions and results are as follows:

The samples were excited by d.c. arc at 5 amp. using carbon rods as counter electrode. The analytical line was BI 2497.733 Å, and FeI 2494.250 Å or Fe 2485.985 Å was used as an internal standard line. The coefficient of variation of the method was about 10% at 1~100 p.p.m. boron.

(Received June 10, 1964)

I. 結 言

鋼, とくに構造用鋼に極微量 (10^{-3} ~ 10^{-4} %) のホウ素を添加することで鋼の焼入れ性が著しく改善され, 特殊元素の節減に大いに利用されている。

しかしこの濃度域の分析はホウ素の最強線 BI 2497.733 Å が鉄スペクトル線の妨害を受け, 分析線として使えないことから非常に困難な分析法の一つとして数えられてきた。

発光分光分析による鋼中微量ホウ素の分析法に関する研究は, これまで多くの研究者により発表され^{(1)~(6)}, また妨害線の問題についても 2,3 発表^{(4)~(6)}されているが, BI 2497.733 Å に対する妨害線としては Fe II 2497.820 Å のみが問題とされている。

しかしながら著者らの研究においては, ある励起条件のもとで Fe II 2497.717 Å の妨害も無視できないことを認

めた。

そこで妨害線の問題も含めて, 分析感度に対する極性の効果, 重複露光の効果, 試料体積の相違が分析結果におよぼす影響などについて若干の実験を point to plane 法についておこない, 実用に適する方法を得ることができたので以下に報告する。

II. 装 置 お よ び 材 料

実験に用いた装置および材料はつぎの通りである。

- (1) 島津製 3.4 m エバート型回折格子分光写真器 (分散度: 1.25 Å/mm)
- (2) 島津製高性能発光装置
- (3) ペトリ型電極支持台
- (4) 理学電機製自動記録式測微光度計
- (5) Jarrel Ash 社製恒温現像装置
- (6) Kodak Spectrum Analysis No.1 Plate.
- (7) 日立製分光分析用高純度炭素棒

III. BI 2497.733 Å に対する妨害の問題

Table 1 に BI 2497.733 Å に近接して現われるスペクトル線を, Photo. 1 に分散度 1.25 Å/mm (1200 lines/mm の回折格子の 2nd order) の回折格子により撮影した写真を示す。

微量ホウ素の分析において, ホウ素のスペクトル線が中性原子線であるため励起源にはアークが用いられてきた。

この場合, 問題とされた Fe II 2497.820 Å は Photo. 1 に見るごとく完全に分離し得るのであるが, つぎに問題となる Fe II 2497.717 Å の妨害は, D.C アークとマルチソース火花 (60 μF, 50 μH, 45 Ω, over dumped discharge) に

** 阪神密接機材株式会社 (Hanshin Yosetsukizai Co., Ltd., Osaka)

*** 株式会社神戸製鋼所中央研究所 (Central Research & Development Laboratory, Kobe Steel Works, Ltd., Kobe)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表

- (1) ASTM Methods for Emission Spectrochemical Analysis, (1953), 211~213.
- (2) ASTM Methods for Emission Spectrochemical Analysis, (1953), 232~236.
- (3) J.E. Paterson and W.F. Grims: Anal. Chem., **30** (1958), 1900.
- (4) E.F. Runge, L.S. Brooks and F.R. Bryan: Anal. Chem., **27** (1955), 1543.
- (5) W. G. Kirchengsener and N. A. Ffunke: Anal. Chem., **25** (1953), 1034.
- (6) C.H. Corliss and B.F. Scribner: J.R. Nat'l. Bur. Stds., **36** (1946), 351.

より 5 p.p.m., 45 p.p.m. の試料を用いて分析感度を調べた結果, スペクトル線黒度は 5 p.p.m. の試料ではマルチ

Table 1 Spectral lines near BI 2497.733 Å.

Wave length (Å)	Intensity		$d\lambda$ (Å)
	Arc	Spark	
FeII 2497.820	15	50	0.087
NiII 2497.817	—	5	0.084
Mn 2497.780	—	3hr	0.047
Hg 2497.77	—	3	0.037
BI 2497.733	500	400	0.000
Sn 2497.720	8	—	0.013
FeII 2497.717	1	3	0.016
Ru 2497.678	50	1hr	0.055
Ca 2497.66	—	5	0.073
VI 2497.655	4hr	—	0.078
Th 2497.59	3	12hr	0.143

るため Fig. 1 に示す化学処理によりホウ素を含まない試料を調製した。

試料はホウ素をメチルボレートとして揮散させた溶液から酸化物とし, また比較試料として塩酸溶解後の溶液を酸化物として炭素棒に充填し, D.C. アーク, マルチソース火花により励起した。

その結果は脱ホウ素処理をおこなった試料については, マルチソース火花で励起した場合のみスペクトル線を認めた。

また未処理の試料では D.C. アークで励起した場合の黒度が高いことから, D.C. アークを用うればその励起は完全に抑制できることを認めた。

以下の実験においては励起法として D.C. アークを用い

Photo.1 Spectrogram near BI 2497.733 Å.

ソース火花で, また 44 p.p.m. の試料では D.C. アークで励起した場合のスペクトル線黒度が高値を示した。

これはマルチソース火花がグロー放電の領域において相当に高い励起電圧を示すため, イオン線である Fe II 2497.717 Å が励起されたものと考え, この妨害を確認す

ることにした。

IV. 分析条件の検討

1. 極性の効果

Fig. 2 は試料の極性を変えた場合の BI 2497.733 Å の黒度と背景黒度を比較したものであるが, 試料の極性を陽極にした場合, とともに良好な結果を得た。

Fig. 3, 4 は分析間隙 2 mm, 3 mm の場合のスリット面上に照射される光の分布を調べたものである。

以上の実験からわかったことは

(1) Fe II 2503.870 Å を除いて分析間隙 3 mm, 試料の極性が陽極の場合光の分布はより均一である。

(2) 分析間隙を大きくするとスペクトル線黒度は低くなる。

(3) 試料の極性が陽極の場合, BI 2497.733 Å の黒度は高くなり, また Fe 2485.985 Å, FeI 2494.250 Å, Fe 2507.430 Å の黒度は低くなる。

(4) しかしイオン線 Fe II 2503.870 Å の黒度は極性による差は認められない。

Fig.1 Preparation of boron free sample.

(5) また Fe II 2503.870 Å の光の分布は，陽極の場合試料側で極端に低くなる。

Fig.2 Transmission curves near BI 2497.733 Å.

Fig.3 Intensity plotted against the distance from one end of the slit. (anal. gap. 2 mm)

この結果より分析間隙は 2 mm，試料の極性は陽極とした。

2. 励起特性

対極材として炭素(6 mm φ)，銅(8 mm φ)，銀(6 mm φ)，アルミニウム(6 mm φ)を選び励起特性を調べた。

BI 2497.733 Å は対極材に関係なくほぼ一定した放電状態を示すが，鉄スペクトル線は対極材により相当に大きく

変動し，その変動の大きさが対極材の融点[†]の低いものほど大きい傾向を認めた。

電極先端部の温度は対極材によりわずかな差はあろうが，おそらく 5000°C 近い値であることが推定される。

融点の低い対極材はその溶融飛散により分析間隙の変動が大きく，したがって励起状態が絶えず変動しているためであろうと考え対極材としては炭素を選んだ。

Fig.5 に炭素を対極材とした時の励起特性を示し，予備放電時間は Ignitor spark の点火期間を除くため 5 秒とした。

なお対極材として用いた炭素棒中に含有されているホウ素は定性分析結果でそのスペクトル線を認めないぐらいの微量であつた。

3. 重複露光の効果

Runge, Brooks および Bryan⁽⁴⁾らはホウ素の放電特性を調べた結果，ホウ素は放電中しだいに試料から揮散して失われ，また酸化被膜の生成により感度は著しく低下することを認め重複露光法を提案している。

しかし著者らは Fig.5 に見るごとく上述の特性を認めることはできなかったが，ホウ素の偏析を考慮すれば重複露光は有効な方法である。

全露光時間を一定にし重複回数 1, 2, 4 回のスペクトル線黒度を比較すると Fig.6 のごとくなり，重複回数を増すと BI 2497.733 Å の黒度は高くなるが，逆に Fe 2485.985

Fig.4 Intensity plotted against the distance from one end of the slit. (anal. gap 3 mm)

Å の黒度は低くなる。

これは Fe 2485.985 Å に比べ BI 2497.733 Å の励起が放電の初期に盛んであることを示している。

また繰返し精度は重複回数を増すと高くなり， $n=1$ で 18.00%， $n=2$ で 11.17%， $n=4$ で 7.03% と $n=2, 4$ では $n=1$ のほぼ $1/\sqrt{n}$ になる。

† アルミニウム 660.2°C 銅 1083°C
銀 960.5°C 炭素 3700°C

この結果から重複回数は2~4とした。

露光時間はホウ素含有量 10 p.p.m. 以下と 10 p.p.m.

Fig.5 Pre-arcing curves. (counter electrode: carbon 6 mmφ)

Fig.6 Effect of super-impose exposure.

Table 2 Analytical condition.

Source	: d. c. arc, 220 V
Current	: 5 A
Polarity	: anode
Counter electrode	: carbon rod(6 mmφ) 120° cone
Slit width	: 20/1000 mm
Filter	: 2 step filter(15%, 100%)
Exposure time	: 1~10 p. p. m. (25 sec × 2 or 13 sec × 4)
	: 10~100 p. p. m. (13 sec × 2 or 6 sec × 4)
Analytical line pairs:	1~10 p. p. m. Fe 2485.985/BI 2497.733
	10~100 p. p. m. FeI 2494.250/BI 2497.733

以上に区別し、全露光時間をそれぞれ 50 秒、25 秒とした。

以上の実験結果より Table 2 に示す分析条件を決定した。

V. 試料体積の相違が分析値におよぼす影響

ホウ素が熱に対して非常に鋭敏な挙動⁽⁶⁾をとることから、試料体積の相違が分析値におよぼす影響を調べるため、同一チャージの試料を Table 3 に示す 9 種類の大きさに切断した。

なお標準試料の体積は 6~10 cm³ である。

試料体積が小さくなると分析値は高値になる。これを統

Table 3 Influence of sample volumes.

(Boron contents. 36 p.p.m.)

cm ³	27.8	12.5	10.1	6.0	5.6	4.8	3.2	2.0	1.0
(B Found)	32 33	28 30	33 37	31 37	35 34	37 41	36 43	51 48	81 82

計的方法を用いて解析した結果、3.2~27.8 cm³の間では体積の相違による影響は認められなく、したがって同一体積とみなしてもよい。しかし 2.0 cm³以下になると同一体積と認められない。したがって試料の体積は標準試料の体積によりその範囲を規正しなければならない。

VI. 標準試料

本研究に用いた標準試料は N.B.S.1100 series と B.C.S. (residual series) であるが、N.B.S. 1166.1167 の標準値が Not certified values であることからつぎの方法でチェックをおこなった。

正方眼紙上で縦軸に黒度関数を、横軸にボロン含有量を取り、そして検量線は微小域で直線となり、原点を通るものと仮定した。また黒度関数としては $\text{Log}(J\text{Fe}/JB - J\text{Fe}/Jb.g.)$ ⁽⁷⁾を用いた。

Fig.7 Calibration curves for boron.

Fig.7 は N. B. S. 1161, 1162, 1165, 1166, 1167 を同一乾板に各 6 回ランダムに撮影し、その平均値を Fe 2485.985/BI 2497.733 についてプロットしたものである。

† Tukey の方法。

(7) 小田, 井戸原: 本誌, 25(1961), 52.

図中点線で示したものは N. B. S. 標準値と黒度差を回帰分析により求めたものであるが，これは原点を通らないことが明らかになり，これを原点を通る直線にしたものが図

VIII. 結 言

鋼中微量ホウ素の定量分光分析法の研究をおこないつぎ

Table 4 Modified values of B contents in Nat'l. Bur. St'd. samples. (p.p.m.)

	N.B.S.1165			N.B.S.1166			N.B.S.1167		
	Fe 2485.985 BI 2497.733	Fe 2507.430 BI 2497.733	FeI 2494.250 BI 2497.733	Fe 2485.985 BI 2497.733	Fe 2507.430 BI 2497.733	FeI 2494.250 BI 2497.733	Fe 2485.985 BI 2497.733	Fe 2507.430 BI 2497.733	FeI 2494.250 BI 2497.733
1	2.0	1.9	2.0	2.7	2.7	3.0	2.5	2.1	2.7
2	1.5	1.7	1.7	2.5	2.9	2.7	2.4	2.2	2.4
3	1.4	1.6	1.6	2.2	3.0	2.3	2.0	1.9	2.1
4	1.5	1.7	1.6	2.1	2.5	2.4	2.4	2.3	2.5
5	1.4	1.6	1.5	2.3	2.4	2.3	2.2	2.0	2.5
6	1.2	1.4	1.3	2.3	2.4	2.3	2.3	2.1	2.4
X	1.5	1.7	1.6	2.4	2.7	2.5	2.3	2.1	2.4
σ	0.27	0.16	0.23	0.22	0.26	0.29	0.18	0.14	0.20
C.V.(%)	18.00	9.64	14.37	9.17	9.62	11.60	7.83	6.67	8.34

Fig.8 Calibration curves for boron.

中実線で示したものである。

同様の方法により Fe 2507.430/BI 2497.733, FeI 2494.250/BI 2497.733 について求め Table 4 に示した。

この値は N. B. S. 標準値に比べわずかに 差が認められ，この値を標準値とすることには問題があろうが，1165: 1.6 p.p.m. 1166: 2.5 p.p.m. 1167: 2.3 p.p.m とし，現時点における仮標準値とした*。

検量法はホウ素含有量 10 p.p.m. 以下ではザイデル法**により，10 p.p.m. 以上では強度法により検量した。

検量線の一例を Fig.8 に示す。

VII. 分 析 精 度

本法の分析精度は Table 5 に示すごとく 変動係数で約 10% である。

* これについては Nat'l Bur. St'd. に照会中である。

** $\log(JFe/Jx-1)/(Jo-Jx)/(Jo-JFe)$

Table 5 Precision of analyses. (p.p.m.)

	A	B	C	D
1	50	15	42	1.5
2	46	14	38	1.4
3	37	11	37	1.8
4	39	11	41	1.3
5	48	13	35	1.6
6	42	11	36	1.8
7	37	13	41	1.7
8	39	12	34	1.4
9	48	—	37	—
10	41	—	42	—
11	36	—	34	—
12	38	—	36	—
13	47	—	—	—
14	41	—	—	—
15	37	—	—	—
16	39	—	—	—
X	42	13	38	1.6
σ	4.7	1.5	3.0	0.19
C.V.(%)	11.17	11.64	7.98	12.05

の結果を得た。

(1) 分散度 $1.25 \text{ \AA/mm}$ の回折格子を用うれば最強線 BI 2497.733 $\text{\AA}$ の使用が可能であり，1~100 p.p.m. のホウ素を変動係数約 10% の精度で分析することができる。

(2) 励起源にマルチソース火花を用いた場合，FeII 2497.717 $\text{\AA}$ が励起され，とくに 10 p.p.m. 以下の分析は不可能である。

(3) 試料の極性を陽極にした場合，分析感度，背影黒度ともに良好な結果をあたえる。

(4) 重複回数を増せば分析精度，分析感度ともに良好な結果をあたえる。とくに重複回数(n)と分析精度の関係は $n=1$ の場合の分析精度の約 $1/\sqrt{n}$ になることを認めた。

(5) 試料体積の相違が分析値におよぼす影響は大きく，したがって試料は標準試料に近い体積に加工することが望ましい。