

カントレコーダによる鋼中Wの定量について

Determination of W in Steel with Quantorecorder

河合重徳* 浦野元一* 宮原和男*
Shigenori Kawai Motokazu Urano Kazuo Miyahara

内 容 梗 概

カントレコーダ（直読光電式発光分光分析装置）を用いて、炉前分析に適用する鋼中Wの分析方法および誤差の要因の二、三について検討を試みた。その結果線対として WI 4008.8 Å/Fe I 4404.8 Å を用い、低合金工具鋼については 15 μF, 150Ω, 360 μH の発光条件により、5%Cr 工具鋼については 10 μF, 10Ω, 50 μH, 逆極性の発光条件により良好な結果を得た。

誤差の要因としては、スペクトル線ピークと出口スリットの位置的關係、試料採取方法、分析面研磨方法による影響の大きいことを知った。

1. 緒 言

分光分析は、従来写真測光を行い、乾板上の黒化度から元素含有量を求めていたが、電子工学の発展に伴い光電測光技術が開発され、分析速度が飛躍的に向上するに至った⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。この種の分析装置としては 1946年アメリカで作製された Quantometer が最初のものであるが、最近では国内でも製作されている。

日立金属工業株式会社安来工場では、国産カントレコーダを設置し、炉前分析に適用して効果をあげている。筆者らは実用化の過程で特に鋼中Wの分析方法について検討を加え、良好な結果を得た。さらに誤差の要因についても検討を加えたので、これらの結果を合せて報告する。

2. カントレコーダの概要

カントレコーダは、高性能発光装置、分光器、測光記録装置の三部分より構成されている。

高性能発光装置は放電の電源部で、高圧火花放電部(H. V. S)および低圧火花放電、弧光放電用の電源部 (Multisource) を有する。Multisource は L, C, R が相当広範囲にわたって可変であり、特性の異なった各種の放電が使用可能である。

分光器には、試料発光部、分光器(凹面回折格子)、受光部があり、試料と対極の間の放電による光が入口スリットを通過して入射し、回折格子によって分光され、出口スリットを経て光電子増倍管にはいる。凹面回折格子はボッシュ・ロム製で、線数 1,200本/mm, 線引面積は、40×95mm², 分散一次 3.8Å/mm, 二次 1.9Å/mm (ローランド円上にて), 曲率 2.2 m, Paschen-Runge 形の配置を用いている。

測光記録装置は光電子増倍管よりの光電流を積分する積分コンデンサ、この電圧を増幅する振動容量形電位計増幅器および電子管式自動平衡形記録計を有し、内標準スペクトル線強度の時間積分値に対する分析スペクトル線強度時間積分値の比率 (スペクトル線強度比) を求められる。内標準用スペクトル線としては Fe I 4404.8 Å, を使用し、W分析用スペクトル線としては W I 4008.8 Å, W II 2397.1 Å (いずれもスリット固定) を使用する。

カントレコーダにより分析を行う場合には、電源電圧、震動、温度変化などが誤差の原因となるので、これらの影響を除く必要がある。そのため付属設備として、日立製作所製 15kVA 安定電源装置 (磁気増幅器制御電動発電機式)、およびパッケージ形エアコンディショナを使用した恒温恒湿設備を設置してある。これらにより電圧

第1表 代表的な該当鋼種

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Cu
SGT	0.90~1.00	0.15~0.35	0.90~1.20	<0.030	<0.010	<0.25	0.50~1.00	—	0.50~1.00	—	<0.25
YTT	0.45~0.55	0.15~0.35	0.30~0.50	<0.030	<0.010	<0.25	0.50~1.00	—	0.50~1.00	—	<0.25
SAB	1.00~1.10	0.15~0.35	<0.50	<0.030	<0.010	<0.25	0.20~0.50	—	0.50~1.00	0.10~0.25	<0.25
SA 1	1.00~1.10	0.15~0.35	0.50~0.80	<0.030	<0.010	<0.25	0.50~1.00	—	1.00~1.50	—	<0.25
SAD	1.00~1.10	0.15~0.35	0.80~1.00	<0.030	<0.010	<0.25	0.50~1.00	—	1.00~1.50	—	<0.25
YHA	1.10~1.20	0.15~0.35	0.35~0.50	<0.030	<0.010	<0.25	0.20~0.50	—	2.00~2.50	—	<0.25
YHB	1.10~1.20	0.15~0.35	0.50~0.70	<0.030	<0.010	<0.25	0.50~1.00	0.15~0.35	1.00~1.50	0.10~0.30	<0.25
青 2	1.00~1.20	0.10~0.20	0.20~0.30	<0.025	<0.004	<0.10	0.20~0.50	—	1.00~1.50	—	<0.10
青 1	1.20~1.40	0.10~0.20	0.20~0.30	<0.025	<0.004	<0.10	0.30~0.50	—	1.50~2.00	—	<0.10
SAV	1.10~1.20	0.15~0.25	0.20~0.30	<0.030	<0.010	<0.25	0.10~0.35	0.10~0.20	1.30~1.50	0.10~0.20	<0.25
SBD	1.20~1.30	0.15~0.35	0.90~1.20	<0.030	<0.010	<0.25	1.00~1.50	—	1.20~1.70	—	<0.25
SPB	0.75~0.85	<0.30	<0.50	<0.030	<0.010	<0.25	0.25~0.50	—	1.50~2.50	0.15~0.30	<0.25

変動は0.5%以下(負荷25~100%変動時), 温度 22°C±1°C, 湿度 50%±5%に制御されている。

以上の組合せによる総合安定性を、一定電流を通じたランプを光源とするランプテストの繰返再現性で求めた結果は、標準偏差率で約0.3%以下である。

3. 低合金鋼中 W の分析方法

低合金鋼でWを含む鋼種は、ほとんど合金工具鋼である。成分的にはCが1%前後, Crが1~2%, Wが0.5~2.5%または4~5%である。この高Wの鋼種は比較的少いので、2.5%までのWを対象にして検討を行った。該当する鋼種の代表的なものを第1表に示した。

検討は第一に S/N比(Signal Noise Ratio) を求め、ついで再現性を検討し、その後検量線を作製して化学分析値との比較を行った。Wのスペクトル線としては、W II 2397Å は S/N 比が小さいので、WI 4008Å を用いた。

3.1 S/N 比について

W含有量の異なる試料2個を用い、Multisource の代表的条件で放電を行い、得られたWの積分強度(レコーダ上でのふれ)から計算によって S/N 比を求めた。得られた結果を第2表に示す。振動的放電、臨界減衰的放電は S/N 比が低く、過減衰的放電の場合に大きい。コンデンサ容量を大きくすれば S/N 比は大きくなる。インダクタンスは 50 μH, 360 μH 大差なく、抵抗を変化させた場合には

* 日立金属工業株式会社安来工場

第2表 Signal-Noise-Ratio

インダクタンス (μH)	キャパシタンス (μF)	レジスタンス (Ω)	No.42のS/N比 (0.75%W)	No.88のS/N比 (1.50%W)
360	2	2	0.450	0.900
360	2	10	0.370	0.740
50	2	2	0.320	0.640
50	10	150	1.439	2.879
50	15	150	1.597	3.195
50	20	150	1.928	3.857
360	10	50	1.515	3.030
360	10	100	1.649	3.297
360	10	150	1.432	2.863
360	10	200	1.351	2.702
360	15	50	1.640	3.279
360	15	100	1.818	3.635
360	15	150	1.714	3.427
360	15	200	1.662	3.324
360	20	50	1.646	3.391
360	20	100	1.923	3.846
360	20	150	1.871	3.742
360	20	200	2.072	4.144

第3表 低合金鋼Wの再現性

キャパシタンス (μF)	レジスタンス (Ω)	K	No.31の(1.26%W)			No.76の(0.73%W)		
			読み平均値	偏差	濃度偏差	読み平均値	偏差	濃度偏差
10	150	0.0088	63.30	7.2	±0.032	3.175	1.4	±0.006
15	150	0.00925	68.64	5.6	±0.026	11.10	5.0	±0.023
20	150	0.00885	105.80	8.0	±0.035	45.80	10.2	±0.045
15	100	0.01356	72.93	5.6	±0.0379	33.85	4.2	±0.0285

100~150Ω程度にピークの出る傾向にある。

3.2 再現性について

以上の結果をもとにして、再現性の比較を試みた。インダクタンスは360 μH固定とし、コンデンサ容量、抵抗を変えて放電を行った。この場合にもW含有量の異なる試料2個を用い各条件で4回発光し、レコーダ上のふれを求め、この値からレコーダ1日当りの濃度変化を算出し、この値に、各試料のふれの最大値と最小値の差を乗じて濃度偏差とし、これによって再現性の比較を試みた。電圧1,000V、放電ギャップ長さ2 mm、対極6 mmφ黒鉛(頂角120°コーン)、予備放電20秒、積分時間約15秒、内標準Fe II 2714.4Åによって比較した結果を第3表に示す。

一般的にS/N比の大きい条件のほうが再現性にとって有利と考えられるが、S/N比の大きいコンデンサ容量の大きい放電では放電火花のふらつき、ゆらぎが非常に顕著になり、むしろ再現性劣化を生ずる。このことはPの分析の際などにも認められる⁽⁵⁾。第3表の結果では、15 μF、150Ωが最良であった。

ギャップ長さを短くすると放電火花のふらつき、ゆらぎが減少し、再現性の向上が期待される。前述の条件でギャップ長さを1mmに短縮した実験を試みた。同時に内標準スペクトルとしてFe I 4,404 Åを用いた場合の状況を調べるため、4,404 Åの積分強度も求め、計算によって4,404 Åを一定にした場合のW4,008 Åのふれを求めて同様な計算により偏差を比較した。

以上の結果を第4表に示す。第3表と比較すれば、今回の結果が多少良好であり、15 μF、150Ω、内標準Fe I 4,404 Åが最良であった。

Multisourceの放電電圧は950~1,000Vが標準であるが、H. V. Sの放電では一次電圧150Vが標準である。一次電圧150Vでは二次電圧約600Vであり、この状態で分析できれば実際操作上有利であり、これについて検討を行ったが、ほとんど第4表と同程度の結果を得た。

第4表 ギャップ長さ1 mmの時の再現性 W 4,008.8 Å/Fe 4,404.8 Åの場合

キャパシタンス (μF)	レジスタンス (Ω)	K	No.31			No.76		
			読み平均値	偏差	濃度偏差	読み平均値	偏差	濃度偏差
10	150	0.0142	49.6	4.2	±0.0299	12.35	1.8	±0.0128
15	150	0.0114	71.13	1.9	±0.0108	24.53	0.9	±0.005
15	100	0.0121	84.60	4.3	±0.0256	40.68	1.4	±0.0084
20	150	0.0107	69.43	5.7	±0.0304	19.75	1.5	±0.0080

W 4,008.8 Å/Fe 2,714.4 Åの場合

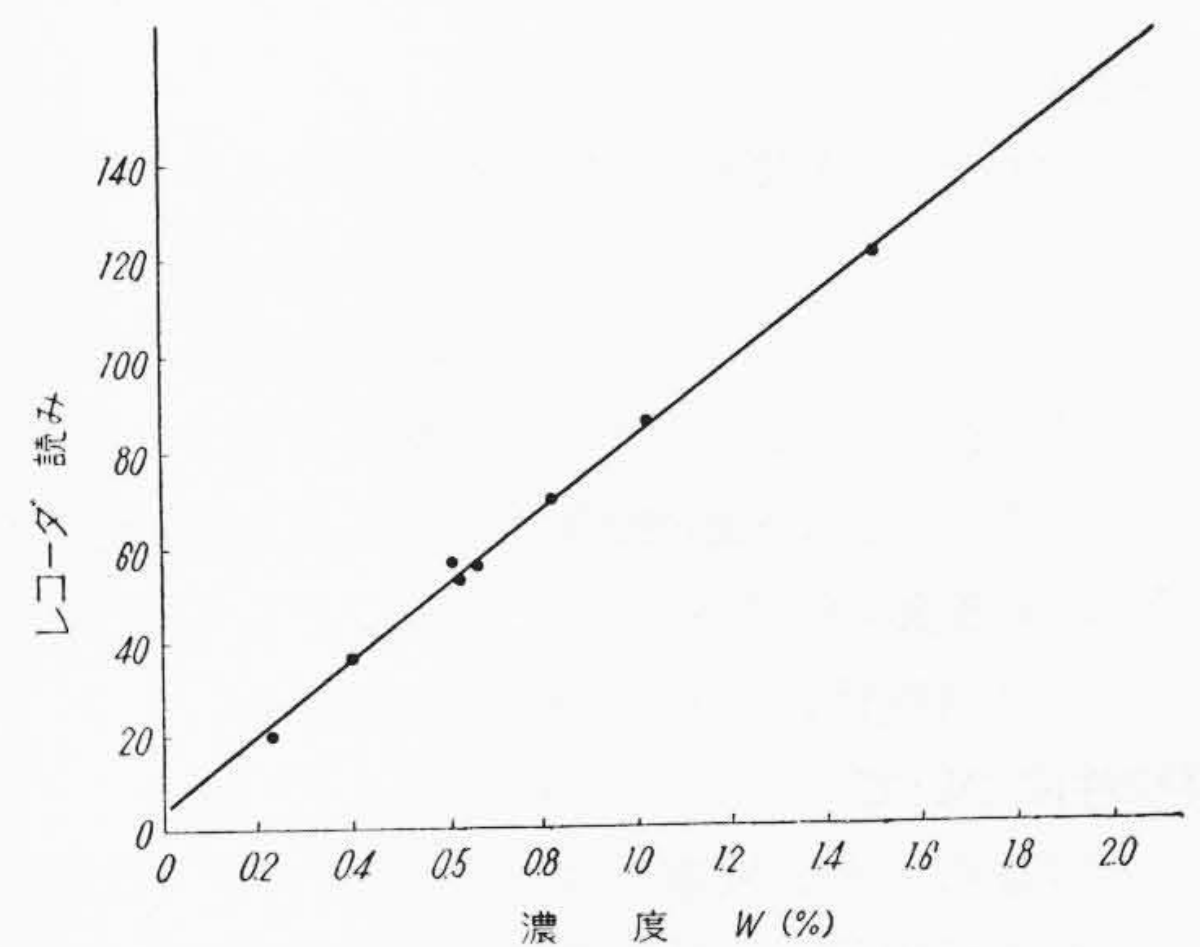
キャパシタンス (μF)	レジスタンス (Ω)	K	No.31			No.76		
			読み平均値	偏差	濃度偏差	読み平均値	偏差	濃度偏差
10	150	0.0132	78.175	4.1	±0.0271	38.05	4.5	+0.0297
15	150	0.0102	75.65	5.3	±0.0270	23.65	3.6	+0.0184
20	150	0.0127	77.60	4.7	±0.0297	35.75	2.3	+0.0146

第5表 10回繰返分析の再現性

試料番号	No.88	No.64	No.23
化学分析値 (%)	1.50	0.66	0.21
読み平均値	120.14	55.92	20.28
読み標準偏差 (σ)	1.408	0.962	0.565
検量線こう配 (K)	0.0136	0.0130	0.0120
分析値標準偏差 (Kσ)	0.01915	0.0125	0.00678
標準偏差率 (%)	1.275	1.895	3.23

第6表 低合金鋼と同一条件で分析した際の5%Cr鋼中Wの再現性

試料番号	No.232	No.139	No.141	No.140
化学分析値 (%)	0.58	1.14	1.18	1.35
読み平均値	49.71	97.32	107.24	109.62
読み標準偏差 (σ)	1.47	2.696	2.632	0.878
検量線こう配 (K)	0.0135	0.0135	0.0135	0.0135
分析値標準偏差 (Kσ)	0.01985	0.0364	0.03552	0.01185
標準偏差率 (%)	3.42	2.75	3.18	0.88

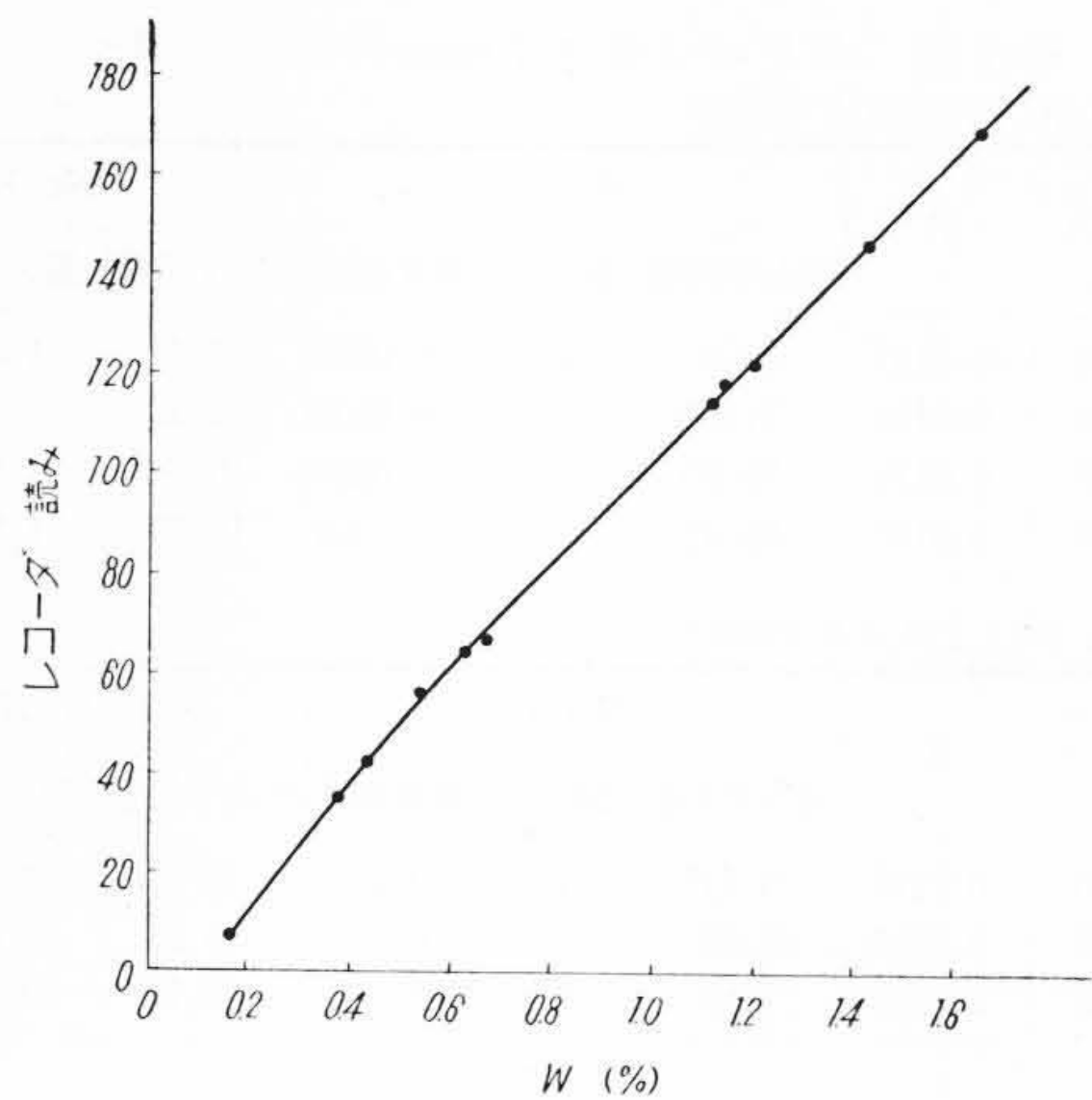


第1図 低合金鋼中W分析の検量線

以上の検討の結果から分析条件として15 μF、150Ω、360 μH、一次電圧150V(放電電圧約600V)、放電ギャップ長さ1 mm、対極6 mmφ黒鉛(頂角120°コーン)、予備放電20秒とし、W I 4,008.8 Å/Fe I 4,404.8 Åによる分析検量線を作製した。得られた検量線は第1図のような直線である。この条件により3個の試料を用いて10回繰返再現性試験を行った結果は第5表のとおりであった。JIS、W分析法(重量法)の許容誤差は

$$\pm \{0.03 + (0.005 + W\%) \}$$

であるから⁽⁶⁾、第5表の結果から分析誤差を±2σと考えれば、低W領域では十分この範囲に入り、1.5%Wの結果がこの許容誤差一杯である。したがって当初目標とした炉中分析に対しては十分適用可能と判断されるが、1.5%W以上の場合には多少誤差が大きくなる可能性があり、注意を要する。第1図の検量線による分析値は、許容誤差の範囲内で化学分析値と一致する結果を得た。



第 2 図 5%Cr 鋼中 W 分析の検量線

4. 5%Cr 鋼中 W の分析方法

この鋼種の代表的なものはダイキャスト型用鋼の DBC であり、C: 0.4%, Si: 1%, Cr: 5%, Mo: 1.2%, W: 1.2%, V: 0.3% である。

前記低合金鋼と同じ条件で W 含有量の異なる試料 4 個について繰返再現性を調べた結果は第 6 表のとおりであった。この結果は良好なものではなく、分析困難である。放電状況および放電跡が低合金鋼の状況と異っており、おそらく W の励起が困難になるものと考えられる。

各種の放電条件について予備試験した結果は類似のもので、再現性の向上は得られなかった。高 Cr 鋼の場合には逆極性にした振動的放電が比較的安定で、かつ元素の励起が強行されるので、これを用いた実験を試みた。

4.1 S/N 比について

代表的な振動的条件、逆極性(試料側を負にする)で求めた S/N 比は第 7 表のとおりであった。この結果では極度に振動的な放電 ($R^2 < 4L/C$ で差の大きいもの) よりも臨界減衰的放電 ($R^2 = 4L/C$) に近い条件で S/N 比が大きい。使用した W のスペクトル線がアーク線であることを考えて、比較的振動的条件に近い過減衰的放電で求めた S/N 比は第 8 表のとおりであった。これらの結果をもとにして放電条件を選び再現性についての検討を試みた。

4.2 再現性について

コンデンサ容量の大きい放電では S/N 比は大きくなるが、火花のふらつき、ゆらぎが顕著で、再現性をそこのうので、比較的コンデンサ容量の小さい条件を選んだ。

第 7 表 逆極性にした代表的な振動的放電における S/N 比

L=μH	C=μF	R=Ω	No.232 の S/N 比	No.140 の S/N 比	
360	2	2	0.582	1.355	逆極性
360	2	10	0.482	1.123	逆極性
50	2	2	0.428	0.996	逆極性
360	62	2	0.893	2.059	逆極性
360	30	2	0.609	1.417	逆極性
360	30	5	0.522	1.215	逆極性
50	25	2	0.465	1.082	逆極性
360	57	5	1.501	3.494	逆極性
360	12	10	0.664	1.545	逆極性
50	47	2	0.575	1.399	逆極性
50	7	5	0.373	0.868	逆極性

第 8 表 比較的振動的放電に近い過減衰的放電における S/N 比

L=μH	C=μF	R=Ω	No.232の S/N 比	No.140の S/N 比
50	5	2	0.500	1.164
50	5	5	0.394	0.914
50	10	3	0.194	0.453
50	10	5	0.581	1.352
50	10	10	1.236	2.876
50	15	5	1.052	2.448
50	15	10	0.866	2.016
50	15	15	0.946	2.202
50	2	5	0.492	1.144
			(0.58%W)	(1.35%W)

放電電圧 1,000V, 対極 6 mmφ 黒鉛, 予備放電 10 秒として、低合金鋼の場合と同様な方法で再現性の比較を試みた。放電ギャップ長さはふらつきを考慮して 1 mm および 2 mm とし、線対は WI 4,008.8 Å/Fe I 4,404.8 Å とした。その結果を第 9 表に示す。

第 9 表の結果によれば、放電ギャップ長さは 1 mm が良好であり、また極度に振動的な条件の一例として選択した 2 μF, 2 Ω, 360 μH はあまり良好でなかった。この結果のうち比較的良いであった 3 種の条件

- (1) 5 μF, 2 Ω, 50 μH
- (2) 10 μF, 5 Ω, 50 μH
- (3) 10 μF, 10 Ω, 50 μH

について、同一試料による 10 回繰返再現性試験を試みた。その結果は第 10 表のとおりである。これによれば、10 μF, 10 Ω, 50 μH における再現性が最良である。前述の W 分析許容誤差と比較すれば、低含有量の場合には許容誤差の範囲内にはいるが、高含有量の場合には限界付近であり、注意を要する。この条件で求めた分析検量線は第 2 図のとおりであり、これを用いて求めた分析値と、化学分析

第 9 表 5%Cr 鋼中 W の再現性比較

L=μH	C=μF	R=Ω	Gap (mm)	検量線こう配(K)	No.252 (0.13%W)		No.232 (0.58%W)		No.140 (1.35%W)	
					読み偏差	濃度偏差	読み偏差	濃度偏差	読み偏差	濃度偏差
50	5	2	2	0.0106	—	—	4.2	±0.0222	8.0	±0.0424
50	5	2	1	0.0226	2.2	±0.0248	1.1	±0.0125	1.3	±0.0147
50	10	3	2	0.0118	—	—	7.7	±0.0455	9.0	±0.0531
50	10	3	1	0.0191	—	—	0.4	±0.0038	1.8	±0.0172
50	10	5	2	0.0110	5.2	±0.0286	3.7	±0.0204	2.8	±0.0514
50	10	5	1	0.0198	1.2	±0.0119	8.8	±0.0376	1.4	±0.0139
50	10	0	2	0.0077	5.8	±0.0224	4.5	±0.0174	4.4	±0.0150
50	10	0	1	0.0104	1.6	±0.0083	2.7	±0.0141	4.8	±0.0251
50	15	5	2	0.0096	2.8	±0.0135	4.7	±0.0226	9.2	±0.0442
50	15	5	1	0.0091	3.7	±0.0168	2.7	±0.0123	6.8	±0.0309
360	2	2	1	0.0117	—	—	5.7	±0.0332	5.4	±0.0316
—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—

第10表 10回繰返し分析における再現性

発光条件	50 μ H, 5 μ F, 2 Ω			50 μ H, 10 μ F, 5 Ω			50 μ H, 10 μ F, 10 Ω		
	試料番号	252	232	140	252	232	140	252	232
化学分析値 (%)	0.13	0.58	1.35	0.13	0.58	1.35	0.13	0.58	1.35
読み平均値	—	36.25	89.77	10.92	36.31	94.50	-13.64	16.65	76.65
読み標準偏差	—	1.15	2.317	0.927	1.124	1.427	0.674	0.982	0.846
検量線こう配	0.01438			0.01323			0.01283		
分析標準偏差	—	0.01654	0.03332	0.01226	0.01487	0.01888	0.00865	0.0126	0.01085
標準偏差率	—	2.85	2.47	9.43	2.56	1.39	6.65	2.17	0.81
濃度偏差	—	± 0.029	± 0.048	± 0.0198	± 0.0258	± 0.0291	± 0.016	± 0.0199	± 0.0167

値とは、ほぼ許容誤差の範囲内で一致する結果を得た。

5. 分析結果に影響を与える二、三の要因

5.1 スペクトル線と出口スリットの位置的関係

出口スリットはスリットフレームに固定してあるが、温度そのほかの影響により、スペクトル線の位置と出口スリットとの関係にずれを生ずることがある。このずれは外部から微動ダイヤルによって調整可能である。著者らの観察の結果では各種の外部条件の変動により、最高約10 μ 程度のずれの生ずることを認めた。このずれは微動ダイヤルの目盛2目に相当する。設定後に、このようなずれの生じた場合に分析値、および分析値のばらつきに現われる影響について検討した。

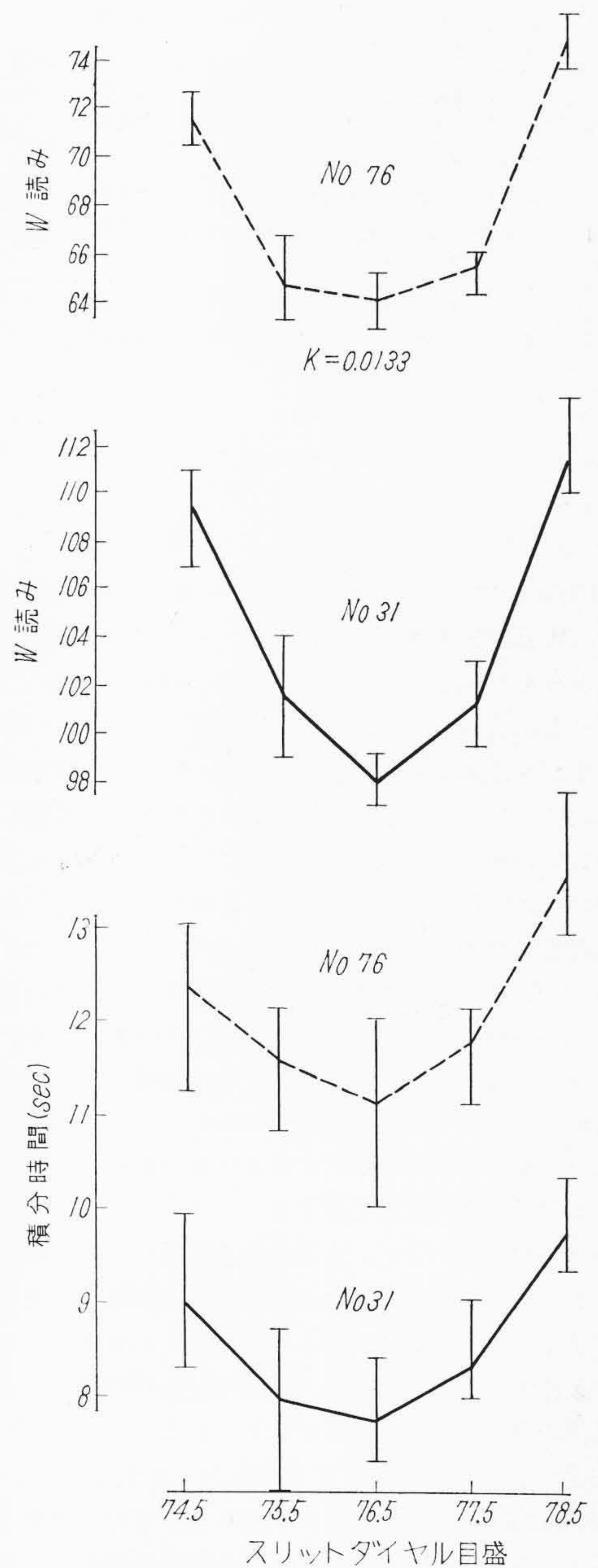
スペクトル線のくる位置を出口スリットにより走査し、スペクトル線強度の最高の位置を求め、この位置で測光記録装置の感度、零点などの設定を行う。この時のダイヤル目盛を真中にし、前後に2目あてずれた状態で5回の分析を行い、得られた分析結果を比較した。その結果をまとめて示すと第3図のようになる。この図には平均値を線を結んで示し、各位置におけるばらつきの範囲をも併記した。スリット位置がスペクトル線ピーク位置からはずれるにつれてWの分析値は高値を示すようになる。これはFe 4,404Åの強度の低下により積分時間が長くなり、W 4,008Åは強度変化が少ないことを示すものである。出口スリット幅およびスペクトル線自身の幅との関係に基因するものであり、有力な誤差の原因となる。

5.2 試料採取法および分析面研磨状況による影響

炉前試料採取時には、Ca-Si または Al などを用いて鎮静を行う。採取した試料は切断後エンドレスベルトにより研磨し、研磨面を分析に使用する。試料採取時の鎮静方法および分析面研磨状況による影響について、直交配列表 H_{3.9} を用いて実験を行った⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。時間の影響を避けるため(1)列を除き(2),(3)列に要因をわりつけた。要因および水準は第11表のとおりである。実験には低合金鋼試料を用い、前述の条件で5回分析し、レコーダの読みを求めた。実験の結果を第12表に、Wの読み平均値についての分散分析表を第13表に、Wの読みの最大値と最小値の差(R)についての分散分析表を第14表に示した。第13表の結果からは、同一熔鋼から採取した試料の分析値は鎮静方法、分析面研磨状況によって有意な差を生じないことが知られる。しかし各条件における分析値のばらつき(R)は同一熔鋼から採取した試料の場合でも、鎮静方法、研磨状況によって有意の差を生ずる。第12表についてみれば、試料採取時に鋳型内にCa-Siを入れておいた場合にばらつきが大きく、エンドレスベルト60#で仕上げた分析面でばらつきが小さい。積分時間のばらつきについて分散分析した結果は第15表のとおりで、時間のばらつきには有意差が認められない。したがってWの分析値のばらつきの差はFe 4,404Åの励起状況の変化ではなく、W 4,008Åの励起に変動を生ずることに起因するものである。共存するSiによってWの励起に影響があり、Siの分布が一様でない場合にはばらつきの大きくなる可能性が考えられ、他方60#で研磨した面はあらい、

第11表 要因内の水準

	(2) 列	(3) 列
	試料採取法	試料研磨状況
0	Al線で鎮静	エンドレスベルト #60 で研磨仕上
1	採取スプーンにCaSiを入れて鎮静	エンドレスベルト #150 で研磨仕上
2	試料鋳型にCaSiを入れて鎮静	エンドレスベルト #400 で研磨仕上



第3図 スリット位置による影響

換言すれば突出部の長い状況で局部的な温度上昇が起る可能性があり、そのため比較的励起されにくいWの励起が十分に行われ、ばらつきの減少することが考えられる。

第12表 実験結果

No.	採取法 (2)	研磨法 (3)	(積分時間) W読み				\bar{X}	R
			(10.2)	62.1	(9.3)	60.4		
1	0	0	(9.5) 62.0 (9.6) 61.8 (9.8) 60.6	(9.68)	61.38	(0.9)	1.7	
2	1	1	(9.8) 61.5 (9.9) 58.9 (9.6) 61.5 (8.5) 61.4 (10.7) 58.0	(9.24)	60.26	(2.2)	3.5	
3	2	2	(8.5) 60.0 (7.3) 57.2 (10.6) 60.4 (8.1) 62.0 (9.6) 63.0	(8.82)	60.52	(3.3)	5.8	
4	0	1	(11.5) 62.0 (12.9) 61.8 (13.5) 63.1 (11.7) 64.0 (12.1) 61.4	(12.34)	62.46	(1.8)	2.6	
5	1	2	(11.5) 62.4 (10.9) 61.6 (11.1) 62.4 (11.4) 59.4 (11.9) 61.1	(11.36)	61.38	(1.0)	3.0	
6	2	0	(13.8) 61.3 (10.0) 62.8 (13.5) 62.0 (11.9) 64.0 (11.7) 61.8	(12.18)	62.38	(3.8)	2.7	
7	0	2	(11.0) 60.8 (11.1) 62.0 (10.8) 63.0 (11.3) 62.3 (11.0) 64.0	(11.04)	62.42	(0.5)	3.2	
8	1	0	(9.8) 60.4 (11.6) 60.4 (9.6) 62.4 (9.2) 61.5 (10.2) 61.9	(10.08)	61.32	(2.4)	2.0	
9	2	1	(11.1) 60.3 (11.4) 62.9 (11.8) 63.0 (11.4) 60.5 (11.3) 64.7	(11.40)	62.28	(0.5)	4.4	

6. 考 察

Wの分光分析に使用するスペクトル線はWI 4,008.8 Å, WI 3,300.8 Å, WII 2397.1 Åがあり、このうち低WにはWI 4,008.8 Åが好結果を与えるが、これはおそらくほかの2本に比してS/N比が大きいことによるものであろう。内標準としてはFe II 2,714.4 Åよりも、Fe I 4,404.8 Åのほうが良いが、これは比較的近いスペクトル線であり、アーク線であることから励起状況が類似しており、内標準としての補償が相当有効に作用していることを示すものと思う。この場合には積分時間が変動しても再現性は良好である。

低圧火花放電の場合には火花のふらつき、ゆらぎが大きく、再現性に影響を与える。このことはS/N比の大きい条件が有利と考えられるにもかかわらず、たとえばコンデンサ容量の大きい放電条件がかならずしも再現性は良好でなく、また放電ギャップ長さ2 mmよりも1 mmのほうが良好な結果を得られたことから知られる。しかしギャップ長さが短い場合には長さ自身の変動による影響の大きいことが当然予想され注意を要する。

5%Cr鋼中のWの分析には逆極性を使用してはじめて良好な結果を得られた。このことは低合金鋼の場合とは励起状況が異なることを意味する。事実、積分時間とW分析値とをプロットすると、低合金鋼の条件で放電を行った場合には積分時間の変動は少ないが、Wの分析値の変動の大きいことが認められる。これはFeの励起は比較的安定であるのに対し、Wの励起が不安定なことを示すもので、Cr含有によってWの励起が困難になるものと想像される。

出口スリットとスペクトル線の位置的關係にずれを生じた場合には、スペクトル線強度比に変化を生じ、分析誤差を生ずる。またずれた位置ではS/N比の低下が考えられ、これがばらつきの原因となる可能性がある。採取法、研磨状況はいずれもWの励起に変動を与える結果、分析値にばらつきを生ずるものと思われる。

第13表 W読み平均(\bar{X})についての分散分析表

要因	SS	df	SS/df	Fo
全変動	56200.00	8		
(2)採取法	18872.00	2	9436.00	1.043
(3)研磨法	1162.66	2	581.33	0.064
(e)誤差項	36165.33	4	9041.33	

$F_4^2(0.05)=6.94$ $F_4^2(0.01)=18.00$

第14表 W読みRについての分散分析表

要因	SS	df	SS/df	Fo
全変動	1262.88	8		
(2)採取法	550.22	2	275.11	※7.218
(3)研磨法	560.22	2	280.11	※7.349
(e)誤差項	152.44	4	38.11	

$F_4^2(0.05)=6.74$ $F_4^2(0.01)=18.00$

第15表 積分時間Rについての分散分析表

要因	SS	df	SS/df	Fo
全変動	1159.55	8		
(2)採取法	323.55	2	161.77	0.922
(3)研磨法	134.88	2	67.44	0.384
(e)誤差項	701.11	4	175.27	

$F_4^2(0.05)=6.94$ $F_4^2(0.01)=18.00$

7. 結 言

低合金工具鋼および5%Cr鋼中Wのカントレコードによる分析方法を検討し、次の結論を得た。

- (1) 低合金工具鋼中のW分析に対しては、発光条件15 μF, 150 Ω, 360 μH, 線対WI 4,008.8 Å/Fe I 4,404.8 Å放電ギャップ長さ1 mm, 対極6 mmφ黒鉛で良好な結果を得た。放電電圧による影響は再現性に対しては認められなかった。
- (2) 5%Cr鋼中のW分析に対しては、発光条件10 μF, 10 Ω, 50 μH, 逆極性, 放電ギャップ長さ1 mm, 線対WI 4,008.8 Å/Fe I 4,404.8 Åの場合に良好な結果を得た。この条件では電圧が低いと放電が困難になる。
- (3) Wの分析の際には、出口スリットとスペクトル線の位置的關係による影響が大きく、分析値および再現性ともに変化するので調整に注意しなければならない。
- (4) 試料採取時に、鋳型内にCa-Siを添加、採取した試料は再現性が悪い。分析面はエンドレスベルト60#程度の粗面のほうが再現性が良好であった。

終りに臨み、種々ご助言を賜った浅田課長はじめ、関係者各位に深甚なる謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) D. Manterfield and W. S. Syks: Journal of the Iron and Steel Institute 185, 105 (Jan. 1957)
- (2) 応用物理学会編: 分光分析, 245 (昭 33, 丸善)
- (3) 応用物理学会編: 工業物理学講座 2 分光分析法, 39 (昭 31 日刊工業新聞社)
- (4) V. H. Diebel and W. Hanle: Archiv für das Eisen Hüttenwesen 28, 127 (Mar. 1957)
- (5) 河合, 浦野, 宮原: 鉄と鋼, 46, 1081 (昭 35-9)
- (6) JIS G 1201-1958, 鋼および銑鉄の分析方法の通則
- (7) 日本分析化学会編: 新分析化学講座 12, 166 (昭 35, 共立)
- (8) 島田: 直交配列の話 (昭 34, 日本規格協会)
- (9) 田口: 実験計画法上, (昭 32, 丸善)