

Table 4. Result of accuracy test.

	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Cu	V	Co
N	30	30	30	34	30	28	30	26	12
\bar{D}	0.023	0.023	0.016	0.054	0.112	4.121	0.009	0.037	0.096
σ	0.0207	0.0207	0.0139	0.0483	0.0993	0.1070	0.0077	0.0330	0.0850
Content	0.01~0.40	0.10~0.55	0.03~0.15	3.00~4.75	1.10~10.50	0.70~13.85	0.03~0.13	0.65~3.85	1.10~13.70

N : Number of samples. σ : Standard deviation. \bar{D} : Mean deviation. $\sum(X_{D-R} - X_{chem.})/N$

たがって励起発光の状態が変わってくるために生じた現象であると考えられる。

IV. 分析精度および正確度

同一試料を用いて連続繰返し分析をおこない分析精度を調べた結果は Table 3 に示すようであった。主成分元素の Cr, Mo, W, V, Co の変動係数は 0.5~1.5%程度で、分析精度としては十分満足できるものと思われる。Co の高い試料では若干精度が落ちるが、繰返し分析をおこなうことにより精度不足をカバーできる。

また湿式化学分析法との併行分析により調べた正確度は Table 4 に示すようであった。

V. 結 言

光電測光式発光分光分析による高速度鋼の分析方法を確立するため、前報に引続いて今回は Mo 高速度鋼を対象として実験検討をおこなった。

その結果、黒鉛棒を対電極とし、分析間隙に酸素気流を吹付けて、酸素気流中における高圧スパーク放電をおこなうことにより、分析精度が向上すること、予備放電時間が短縮されることなどが明らかとなり、各種 Mo 高速度鋼中の Si, Mn, Ni, Cr, Mo, W, Co, Cu の同時定量法として良好なる結果を得ることができた。

文 献

- 1) 津金, 沢井, 斎藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1607
- 2) Robert S. HULLINGS: Applied Spectroscopy, 15 (1961), p. 99
- 3) 小泉, 津金, 沢井: 学振19委 6731, 分光 132

543.423 : 537.5234 : 506293-13

546.46 : 669.1317

(215) アルゴンガス中のスパーク放電によるダクタイル鋳鉄中のマグネシウムの定量

神戸製鋼所

No. 64377

水野知己・工藤康雄・西崎協治
Spectrographic Determination of Magnesium in Ductile Cast Iron by Spark Discharge in Argon-Gas Atmosphere.

772136~2138
Tomomi MIZUNO, Yasuo KUDŌ and Kyoji NISHIZAKI.

I. 緒 言

ダクタイル鋳鉄中の Mg の定量法については現在までに多くの報告がなされているが、その大半は化学分析によるものであり、分光分析の場合でも溶液法によるものが多い⁽¹⁻⁵⁾。これらの方法は偏析あるいは黒鉛組織の影響が軽減される点で妥当な方法といえるが、操作が煩雑であり迅速性、経済性などの面で日常管理分析法としてはかならずしも適切なものとは考えられない。そこで著者らは日常管理分析法としての諸要求を満たし従来の方法にかわるものとして Point-to-plane 法による発光分光分析をとり上げいろいろ検討を加えた。その結果、Si, Mn をも含めた同時定量法を確立することができ、現在日常管理分析法として満足すべき成果をあげている。

以下にこの分析法確立にいたった実験経過と得られた結果の概要を述べ諸賢の御参考に供する次第である。

II. 使用装置および材料

- (1) 回折格子分光写真器 (島津 GE-340 型)
- (2) ライスキー式火花発生装置 (自社製)
- (3) 自動記録式マイクロホトメーター (理学電機)
- (4) Jaco. photoprocessing unit.
- (5) 電極支持台 (島津 SA 型)
- (6) フジプロセス
- (7) 分光分析用黒鉛棒 (日立)

III. 実 験

1. 試料 分析試料は成分偏析を除きかつ黒鉛組織が分析値に与える影響をさける目的で白鉄化されたものを使用しなければならなかつた。このため Cu ならびにセラミック材を組み合わせた鋳型を作製し、これにより試料採取もおこなった。標準試料は主として日常分析試料より適当なものを選び化学分析法で標準値を決定した。したがって分析試料と標準試料はまったく同一の冶金履歴を有しその形状は、40mm ϕ \times 20mm である。

2. 分析線対 Mg のスペクトル線は 2800Å 近傍に数本分析に使用し得るものがあるが、妨害の少ない線であかつスパーク線であることから下に示すスペクトル線を選んだ。Si, Mn および内標準線については良好な精度を与えるという観点より選択した。なお (f) はフィルターを測定することを示す。

I Mg 2802.70 (f) / II Fe 2831.56 (f)

Mn 2933.06 / II Fe 2926.59 (f)

I Si 2881.58 / II Fe 2883.70

3. 分析精度を左右する要因 経験的に精度に影響をおよぼす因子として放電回路における静電容量 (A), 自己インダクタンス (B), 制御間げき (C), 分析間げき (D) あるいは対電極の材質 (E), およびその角度 (F) や予備放電時間 (G) そのほか試料表面の研磨の仕方 (H) などが考えられる。これら 8 因子について直交配列による実験をおこない精度に対する寄与率を調べた結果、予備放電時間 (G) が最も重要な因子であることがわかつた。したがって放電中に励起される Mg の挙動を詳細に調べ

る必要があり、対電極の材質、角度、静電容量さらに放電雰囲気（空気中の放電と Ar ガス中の放電）をいろいろ変化させ予備放電曲線について検討をおこなった。得られた予備放電曲線の例を Fig. 1 に示した。

この実験結果より Ar ガス中で黒鉛対電極を使用した場合静電容量のいかんにかかわらず約 60sec 後に Mg は安定した蒸発励起をおこなうことがわかった。Ar ガス雰囲気における放電発光については著者らの研究室にお

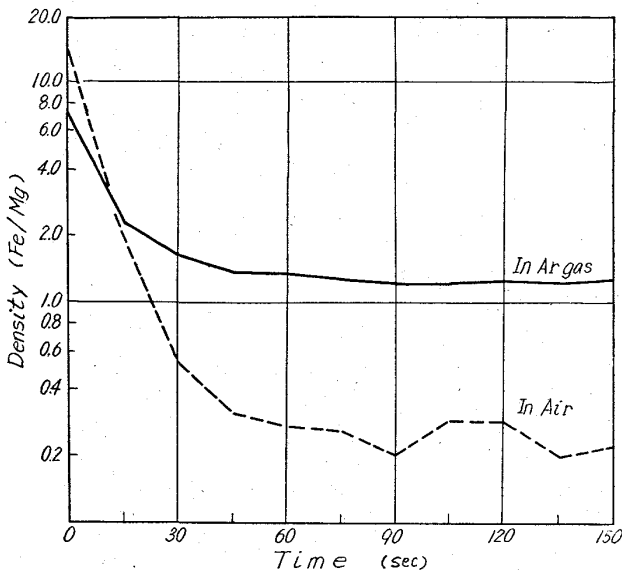


Fig. 1. Moving plate study.

いてすでにその効果をいろいろ検討調査しているが、安定した蒸発励起をおこない分析精度の向上を目的とする場合 Ar ガス雰囲気の効果はきわめて大きく、とくに point-to-plane によるスパーク放電において著しい。本実験でとりあげた Mg, Si, Mn も空気中の放電にくらべ安定した蒸発励起をおこなうが Mg のみは Si, Mn あるいは内標準 Fe と少しばかり異なつた挙動を示す。すなわち後者の元素は放電開始時よりほぼ一定のスペクトル線強度を示すが Mg は 0~60sec 間に急激な蒸発励起がおこなわれその後にはほぼ一様となる。Mg は分光学的に非常に活性な元素であり、対電極中にも微量含有されていることや汚染の機会も比較的多いことなどを考慮し放電初期に蒸発励起されるものは撮影することをさけた。さいわい分析対象とした濃度範囲ではそれほど高感度を必要とはしない。

4. 黒鉛組織の影響 均質な白鉄試料を得ることは良好な分析結果を得るための必要条件である¹⁰⁾。白鉄試料とネズミ鉄試料の両者を比較分析すると Table 1 に示したような結果が得られた。Mg について白鉄試料はネズミ鉄試料より平均して 0.023% 高値となるが、Si, Mn についてはそれぞれ \bar{d} が 0.002 となりいずれも分析誤差範囲内である。この結果より Si, Mn に関しては組織の相違による差はないが、Mg は組織差の影響を受けているものと考えられる。しかも 2 回分析の差を比較するとネズミ鉄試料のバラッキはきわめて大きい。著者らのとりあげた Mg, Si, Mn の 3 元素に関する検討結果では、黒鉛組織の影響は Mg のみあらわれる特異な現

Table 1. Effect of microstructure of samples on analytical value (Comparison of white cast iron with gray cast iron).

Sample No.	Mg%			Si%			Mn%		
	White	Gray	\bar{d}	White	Gray	\bar{d}	White	Gray	\bar{d}
X4007	0.019	0.008	0.011	2.71	2.79	-0.08	0.16	0.15	0.01
X4463	0.035	0.014	0.021	3.32	3.41	-0.09	0.26	0.25	0.01
X4464	0.047	0.032	0.015	3.11	3.06	0.05	0.26	0.24	0.02
X4505	0.055	0.031	0.024	3.09	3.14	-0.05	0.26	0.28	-0.02
X4509	0.085	0.055	0.030	3.24	3.14	0.10	0.31	0.34	-0.03
X4541	0.060	0.025	0.035	3.10	3.04	0.06	0.27	0.27	0
\bar{d}			0.0227			-0.002			-0.002

Table 2. Summary of analytical conditions.

Excitation conditions	Photographing conditions	Photographic processing
Raiskii spark excitation unit; Transformer: 2 kW Electric capacitance: 0.005 μ F Self-inductance: 0.8 mH Primary resistance: 14 Control gap: 3.5 mm Analytical gap: 2.0 mm Break number: 1/half cycle Argon flow: 5l/min Sample electrode: Disc type Counter electrode: Graphite rod	Ebert plane grating spectrograph Grating constant: 600/mm Dispersion: 2.5 \AA /mm Slit: 30 μ \times 2 mm Diaphragm: No. 2 Wavelength center: 5650 \AA Filter: 2 steps (15%, 100%) Pre-spark time: 60 sec Exposure time: 60 sec	Jaco. photoprocessing unit Plate: Fuji process Development FD-R, 20 C/3 min Fixing: Fuji fix 10min Plate calibration (7 steps filter method) Fe line: 2831.56 \AA

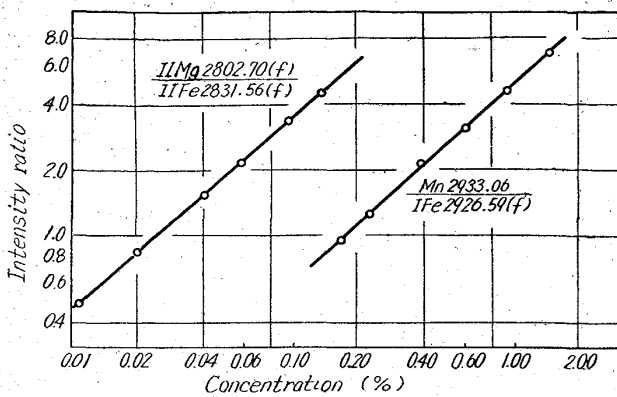


Fig. 2. Working curve for Mg and Mn in ductile cast iron.

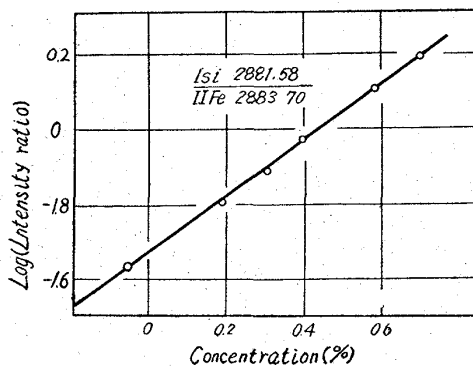


Fig. 3. Working curve for Si in ductile cast iron.

Table 3. Repeatability of this method.

n	Mg%			Mn%	Si%
	A	B	C	B	B
1	0.027	0.062	0.101	0.29	3.34
2	0.027	0.064	0.100	0.28	3.26
3	0.027	0.064	0.104	0.28	3.22
4	0.028	0.063	0.102	0.28	3.37
5	0.029	0.060	0.105	0.28	3.35
6	0.029	0.062	0.101	0.27	3.28
7	0.030	0.064	0.104	0.28	3.25
8	0.030	0.063	0.098	0.27	3.17
9	0.028	0.064	0.103	0.28	3.17
10	0.029	0.067	0.101	0.28	3.32
11	0.028	0.061	0.095	0.28	3.26
\bar{x}	0.028	0.063	0.101	0.28	3.27
σ	0.00112	0.00189	0.00290	0.00539	0.0683
C.V.(%)	4.00	4.68	2.87	1.93	2.09

象である。

IV. 結 果

1. 分析条件 まとめて Table 2 に示す。
2. 検量線 Si, Mn の同時定量もおこなうため, Mg に対する最適条件でそれぞれの検量線を作成すると Fig. 2, 3 に示すごとくなる。なお Si については, 高濃度域であるため検量線による読取り精度を考慮して正方眼紙を用いることにした。

3. 精度と正確度 本法の精度については, 日常試料中より Mg 含有量 0.020~0.100% 範囲の試料を 3 個選びだし, それぞれの繰返し精度を求めた。その結果を Table 3 に示す。

また, 日常試料より 15 個を無作為に抜き取り化学分析値との比較をおこなったところ信頼限界 95% で有意差は認められなかった。

V. 結 言

回折格子分光写真器を用い, Ar ガス雰囲気中のスパーク放電による point-to-plane 法で鑄鉄中の Mg, Si Mn の同時定量法を確立した。そして今回の実験においてつぎのような点が明らかとなった。

- 1) 銅製の鑄型とセラミックリングを用いてチルキャストをおこなうことにより均質な白銑平面試料を採取した。
- 2) 要因実験によつて, 精度に大きな影響を与える因子は予備放電時間であることがわかつた。
- 3) Ar ガス雰囲気と黒鉛対電極の組み合わせによつて Mg の蒸発励起を安定させることができた。
- 4) 黒鉛組織は Mg の定量結果に大きな影響を与えるため, 試料はすべて白銑組織のものを使用すべきである。
- 5) 定量範囲は Mg 0.010~0.150%, Si 0.80~5.00%, Mn 0.10~1.50% である。
- 6) 分析精度 (変動係数) は Mg 2.9~4.7%, Si 2.1%, Mn 1.9% である。
- 7) 化学分析値と分光分析値の間には有意差は認められなかった。
- 8) 分析所要時間は化学分析の約 1/3 である。
- 9) Point-to-plane 法を採用した本法は, 溶液法に比較しても, とくに時間的経済的な面において, はるかに優れていることは明らかである。

文 献

- 1) 後藤, 大槻: 日本金属学会誌, 15 (1951), p. 4
- 2) 鹿島, 安田, 中田: 球状黒鉛鑄鉄の研究, (1952), p. 125
- 3) A. C. OTTOLINI: Anal. Chem., 31 (1959), p. 447
- 4) T. H. ZINK: Appl. Spectroscopy, 13 (1959), p. 94
- 5) 横山: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 802
- 6) 塚本, 遠山: 分光学会講演会, (1961年10月於京都)
- 7) 小田, 細田, 小野: 学振19委-4181 (1956)