カントレコーダによる白鑄鉄中のリンの定量*

岡 友美**・根本 弘**・倉田 栄**

(昭和37年9月24日受理)

Quantometric Analysis of Phosphorus in White Cast Iron

Tomomi OKA, Hiroshi NEMOTO and Sakae KURATA

(Kantô Special Steel Co., Ltd.)

For the purpose of establishing routine quantometric analysis of phosphorus in white cast iron, a study has been made on various conditions of analytical techniques with the following results.

- (1) Excitation by a low voltage discharge (L: 360 μ H, C: 30 μ F, R: 50 Ω) gives satisfactory results.
- (2) Good results with reproducibility of below 4% variation are obtained by 10 sec. of pre-spark time and 20 sec. of constant integration time, the internal standard method being not used.
- (3) This procedure can be applied to the determination of phosphorus content in the range from 0.04% to 0.6%.
- (4) To raise the accuracy in this procedure, the following effects on the result should be taken into consideration:
 - a) Effect of metallurgical history of the sample.
 - b) Effect of cracks on the sample surface.
 - c) Effect of change in relative positions between exit slit and spectral lines by temperature variation.

1. 緒 言

炭素, リン, イオウの諸元素は, 従来から分光分析によつて定量することが困難視されていたが, 最近, P I 2149.11Å と Cu II 2148.97Å, Fe I 4298.04Å を大形回折格子分光器の2次スペクトルを用いて分離し, 光電測光によつて分析する方法が見出されてからカントメータによる鋼中のリン分析が国内においても1~2¹⁾²⁾³⁾で実用化されている. しかし, 鑄鉄中のリン分析は実用化されているところがないようである. ごく最近, 真空発光分光分析によつて鋼中のリンが⁴⁾⁵⁾⁶⁾炭素, イオウおよび他の元素とともに定量されているが, 鑄鉄については検討されても国内では, 実用化するところまでに

はいたっていないようである.

外国においては, 鑄鉄鉄の現場分析に実用化している例として, Motor Casting Co.⁷⁾ がある.

筆者らは, 鑄鉄中のリン分析を湿式化学分析によつていたが, 他の元素に比較して特に長時間を要し, 非効率であるので, 作業合理化のため, カントレコーダによる定量法について研究を試みた.

検討の結果, 一応の結論をえたのでここに報告する.

2. 装 置

1. 島津 GQ-220 大形回折格子分光器

凹面曲率半径	2218mm
1mm当り線数	1200本/mm
測定波長範囲	2100Å~5200Å (1次)
分散度	3.8Å/mm (1次)

* 昭和36年11月10日, 日本分光学会講演会にて一部を発表

** 関東特殊製鋼株式会社 (藤沢市辻堂1110)

1) 島津, 吉野, 佐野: 分光研究, **3**, 20 (1955).

2) 河合, 浦野, 宮原: 鉄と鋼, **10**, 1081 (1960).

3) 遠山: 最新の分析化学, 第**12**集, 123 (1961).

4) 浜口: 最新の分析化学, 第**12**集, 51 (1961).

5) 真鍋, 金原: 鉄と鋼, **10**, 1503 (1961).

6) R.E. Michaelis: 1961 Pittsburgh Conference, 198.

7) E.L. Roth, G. Autonic: Foundry, **3**, 149 (1961).

- 分散系 1.9Å/mm (2次)
Bausch and Lomb 社製凹面
回折格子の Paschen Runge
mounting
入口スリット 最小目盛0.001mm(常時50μ)
出口スリット Fe 2714Å 100μ
P 2149Å×2 30μ
2. 測光装置 (島津社製)
Integrators 18
Channels 47
Channel selectors 7
3. 発光装置
島津高性能発光装置
電源 A.C. 200V, 10kW
4. 分析線対
Fe II 2714.4Å
P I 2149.1Å×2
P I 2149.11Å は Cu II 2148.97Å が重複する
ので、2次を用いて Cu の影響をスリット
で除去した。さらに2次に重複する Fe I
4298.04Å はプリズム、ミラーおよびカバー
によって防除した。
5. 附帯設備
1) 除震設備
2) 定電圧装置 (富士電機製15KVA)
3) 恒温恒湿設備
大阪金属社製
温度 22°C±1°C 湿度 55%±5 %
コンプレッサー 3HP 2台

3. 実験および考察

3.1. 標準試料

高周波炉にて溶成した試料を標準試料とした。標準試

Table 1. Chemical compositions of standard samples.

Sample No.	Chemical compositions (%)								
	P	C	S	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu
CK-1	0.092	3.12	0.010	1.40	0.93	1.63	1.82	0.19	0.41
CK-2	0.189	3.45	0.005	1.23	0.67	1.85	1.57	0.22	0.27
CK-3	0.28	3.20	0.005	1.03	0.49	2.33	1.28	0.27	0.23
CK-4	0.38	3.09	0.011	0.82	0.37	2.68	1.04	0.31	0.19
CK-5	0.47	3.20	0.005	0.62	0.36	3.15	0.71	0.35	0.14
CK-6	0.54	2.90	0.013	0.36	0.28	3.38	0.44	0.39	0.09
CK-7	0.64	2.85	0.014	0.28	0.15	3.98	0.35	0.43	0.05

料の一例を Table 1 に示す。

3.2. 発光条件について

1) Fe および P の測光回路の安定度

Table 2 に示すごとく変動係数は約 0.3% にて測光回路の安定度は良好である。

Table 2. Precision of recording console.

Spectral lines	PI 2149 × 2	PI 2149 × 2	FeII 2714	FeI 3205
Att. scale	18—0	18—0	2—0	0—0
Sense	× 1	× 2	0	0
1	41.0	48.7	30.2	39.7
2	41.0	48.9	30.2	39.8
3	41.0	49.0	30.2	39.9
4	41.2	48.7	30.3	39.8
5	41.0	48.9	30.2	39.8
6	40.8	48.8	30.2	39.8
7	41.2	48.8	30.2	39.9
8	41.0	48.5	30.2	39.8
9	41.0	48.7	30.1	39.9
10	41.2	48.7	30.2	39.8
11	40.9	48.7	30.1	39.9
Mean value of reading	41.0	48.8	30.2	39.8
Standard deviation	0.13	0.14	0.055	0.07
Coefficient of variation (%)	0.32	0.29	0.18	0.18

2) 励起条件について

励起条件を決定するために、P 含有量 0.092%, 0.47% の 2 個の試料を用いて回路常数 L, C, R を種々に組み合わせて得られる放電のうち、若干の励起条件をえらび、それぞれの積分強度 (チャートのよみ) を求めた。

発光条件は 1 次電圧約 190V, 試料間隙 2 mm, 予備放電時間 10 秒, 積分時間 27 秒, 対電極 6.2mmφ 黒鉛電極である。得られた結果は、Table 3 に示す。

Table 3 からみれば明らかに $R^2 > 4L/C$ の条件でなければ分析は不可能である。すなわち、Case 8~14 の励起条件についてくりかえし精度の比較を試みた結果を Table 4 に示す。Case 14 は最も L/B 比が大きいものの 1 つであるが、放電火花のふらつきが非常に顕著であるため、精度が悪い。Case 11 が他に比較してすぐれている。よつて Case 11 を採用することにした。鋼の場合も、Case 11 が最もよいという結果が発表されている²⁾。

Table 3. Preliminary experiment for determining excitation conditions.

Case No.	C (μ F)	R (Ω)	L (μ F)	V _f	V _s	A. Intensity** P 0.092%	B. Intensity** P 0.47%	A—B
1	5	10	50	190	840	12	12.5	0.5
2	10	1.25	50	190	860	16.5	18	1.5
3	10	1.25	360	190	860	18	24.5	6.5
4	10	5	50	190	860	12.5	14	1.5
5*	10	5	360	190	850	18	21	3
6*	10	10	360	190	850	16	18	2
7*	10	30	360	190	850	13	22	9
8*	20	50	50	192	875	25	69.5	44.5
9*	20	50	360	192	875	25	67	42
10	30	50	50	190	900	16.5	24	7.5
11*	30	50	360	190	910	66.5	100	33.5
12*	35	50	360	190	920	68	113	45
13*	50	50	50	192	980	90	153	63
14	50	50	360	194	990	88	125	37
15	High voltage spark L=0 C.E.=W V _f =140V					16	16.5	0.5

* Recorder zero 20, sense $\times 4$.

** Chart reading.

Table 4. Comparison of excitation conditions for cases 11, 12 and 14 of Table 3.

Kind of samples		CK—1		CK—5		CK—2		CK—4	
Phosphorus (%)		0.092		0.47		0.189		0.38	
Elements		Fe	P	Fe	P	Fe	P	Fe	P
Att. scale		2—0	18—0	2—0	18—0	2—0	18—0	2—0	18—0
Case 11	M	56.3	51.6	63.0	90.6	59.8	72.7	63.5	97.9
	σ	2.21	1.42	2.23	2.75	2.64	1.55	4.21	3.74
	V	3.93	2.75	3.54	3.04	4.41	2.14	6.63	3.82
Case 12	M	49.6	46.9	55.9	122.2	*67.4	*82.0	*82.5	*93.6
	σ	2.81	1.47	4.96	4.02	9.24	3.49	10.06	5.49
	V	5.67	3.13	8.88	3.29	13.70	4.26	12.19	5.87
Case 14	M	86.0	75.5	112.1	150.0	—	—	—	—
	σ	12.92	9.87	23.12	23.91	—	—	—	—
	V	15.02	13.07	20.62	15.94	—	—	—	—

Case 11: C; 30 μ F, R; 50 Ω , L; 360 μ H, V_f; 170 V (1.0 A), Gap; 2mm, pre-spark time; 10 sec., Integ. time; 25 sec., Counter electrode; Graphite.

Case 12: C; 35 μ F, R; 50 Ω , L; 360 μ H, V_f; 170V (1.25A) [*150V (1.1A)], Gap; 2 mm [*1 mm], Pre-spark time; 10 sec. [*20 sec.], Integ. time; 25 sec., Counter electrode; Graphite.

Case 14: C; 50 μ F, R; 50 Ω , L; 360 μ H, V_f; 170 V (1.75 A), Gap; 2 mm, Pre-spark time; 10 sec., Integ. time; 25 sec., Counter electrode; Graphite.

M: Mean value of reading (n: 11). σ : Standard deviation. V: Coefficient of variation (%).

3) 予備放電時間について

予備放電時間を決定するために、各励起条件にてPのスペクトルの瞬間強度を profile して、その瞬間強度の時間的変化を求めた。それぞれ、8~20秒にてやや安定するごとく思われるが明確な判断がつかないので、Case 11 の励起条件にて予備放電時間 10 秒と20秒の比較実験を行なった。その結果を Table 5 に示した。

Table 5 の結果によると、定時間積分法による予備放電時間10秒が最もよい。

内標準の FeII 2714Å はP I 2149.1Å×2 よりもスペクトル強度が不安定である。よつて内標準を使用するよりも定時間積分方式の方がすぐれた結果をうることができる。

4) 試料間隙について

試料間隙は通常 2 mm を使用している。こころみに 1 mm を使用して比較を行なった。その結果は、Table 5 に示したごとく大差はないが、2 mm の方がやや優れているように思われる。日常は 2 mm にて分析を行なっているので作業上からも 2 mm が都合がよい。

5) 一次電圧について

一次電圧の影響について検討を行なった。Table 6 に示したごとく、150V, 170V, 190V の電圧では精度に影響はおよぼさない。ややよい結果を表わした 170V に一次電圧を決定した。

6) その他

対電極は黒鉛の外に銀を使用して検討したが、両者の優劣は認められなかった。経済上および取り扱い上から黒鉛が有利であるので、黒鉛を使用することにした。

以上より発光条件として次の条件を確立した。

一 次 電 圧	170V
静電容量(C)	30 μ F
抵 抗(R)	50 Ω
自己誘導(L)	360 μ H
試 料 間 隙	2 mm
対 電 極	黒鉛 6.2mm ϕ 尖端120°円錐形
予備放電時間	10秒
積 分 時 間	20秒一定時間積分方式 (Fe 内標準は使用せず)
試 料 極 性	(+)極

Table 5. Test of pre-spark time.

Kind of samples		CK— 1		CK— 5		Notes	
Conditions	Elements	Fe	P	Fe	P		
Fe 2—0, P 18—0, Gap: 1 mm, Pre-spark time: 10sec.	M σ V	79.0 6.7 8.5	23.5 1.34 5.7	97.0 2.89 3.0	61.0 4.68 7.7	Constant time integration	
Fe 1—0, P 18—0, Gap: 2 mm, Pre-spark time: 10sec.	M σ V	76.5 8.0 10.5	27.5 0.8 2.9	74.5 5.4 7.3	66.0 2.9 4.4		Constant time integration
Fe 1—0, P 18—0, Gap: 2 mm, Pre-spark time: 20sec.	M σ V	69.5 2.75 4.0	37.0 1.22 3.3	70.5 12.5 17.7	59.5 3.98 6.7		
Fe 2—0, P 18—0, Gap: 1 mm, Pre-spark time: 20sec.	M σ V	91.5 7.7 8.4	76.0 0.81 1.1	119.0 4.7 4.0	107.0 6.2 5.8	Constant time integration Recorder sence $\times$ 2	
Fe 2—0, P 18—0, Gap: 2 mm, pre-spark time: 20sec.	M σ V	50.0 6.1 12.2		68.0 7.4 10.9			Internal standard method (FeI 2715Å)
Fe 2—0, P 18—0, Gap: 2 mm, pre-spark time: 10sec.	M σ V	43.0 8.3 19.3		77.0 2.78 3.6			

Excitation conditions: C; 30 μ F, R; 50 Ω , L; 360 μ H, Vs; 910V, Integration time; 27 sec., n: 5.

Table 6. Test of power circuit.

Kind of samples		CK-1		CK-5		Notes
Elements		Fe	P	Fe	P	
Conditions						
V_f : 190V, V_s : 910V, A_s : 1.25A, Fe 1-0, P 18-0.	M	76.5	27.5	74.5	66.0	
	σ	8.0	0.8	5.4	2.9	
	V	10.5	2.9	7.3	4.4	
V_f : 170V, V_s : 790V, A_s : 1.1A, Fe 1-0, P 18-0.	M	66.5	61.0	74.0	107.0	Recorder sense $\times 2$
	σ	3.5	1.2	2.4	2.1	
	V	5.3	2.0	3.2	2.0	
V_f : 150V, V_s : 700V, A_s : 1.0A, Fe 2-0, P 18-0.	M	53.0	58.0	60.5	100.5	Recorder sense $\times 2$
	σ	2.5	1.5	3.3	3.2	
	V	4.7	2.6	5.5	3.2	

Excitation conditions: C; 30 μ F, R; 50 Ω , L; 360 μ H, Gap; 2mm, Pre-spark time; 10sec., Constant time integration; 27sec., Counter electrode; Graphite.

M: Mean value of chart reading (n ; 5).

σ : Standard deviation.

V: Coefficient of variation (%).

Table 7. Effect of grinding of samples.

Kind of samples		CK-2		CK-4	
Spectral lines		Fe (2714 Å)	P (2149 Å $\times 2$)	Fe (2714 Å)	P (2149 Å $\times 2$)
Grade of emery-paper					
#80	M	55.9	61.3	58.7	81.4
	σ	1.86	0.78	3.50	1.96
	V	3.43	1.27	5.96	2.41
#80→#120	M	57.0	63.6	62.2	83.3
	σ	3.62	1.96	1.51	1.73
	V	6.35	3.08	2.43	2.05
#80→#180	M	60.4	60.6	67.4	81.7
	σ	1.69	0.50	2.50	2.57
	V	2.81	0.83	3.71	3.15

Excitation conditions: C; 30 μ F, R; 50 Ω , L; 360 μ H, Gap; 2mm, Pre-spark time; 10sec., Constant time integration; 27sec., Counter electrode; Graphite.

M: Mean value of chart reading (n : 5).

σ : Standard deviation.

V: Coefficient of variation (%).

3.3. 試料の調製

試料調製の検討は、グラインダーにて粗仕上げし、電気ベルタにて研磨布の粒度 #80, #80→#120, #80→#180 で仕上げてそれぞれを比較した。検討結果を Table 7 に示した。Table 7 によると、それぞれの精度の優劣は判別し難かった。

つぎに、研磨の仕上程度の検討を行なった。すなわち #80→#120 にて仕上げをなし、その研磨面が日常作業よりやや悪く研磨された試料と、極めて丁寧に研磨し、微細クラックを見わけて良部のみを放電しうるようにした試料との比較を行なった結果を、Table 8 に示した。

これによると、極めて丁寧に研磨し微細クラックを見わけて良部のみを放電すれば優秀な結果が得られることがわかる。試料面の良い部分とクラックおよび研磨不良の部分とを放電し、その比較を行なった結果は、Table 9に示した。

これによつても研磨不良、クラック等が誤差の原因となることがわかる。また、クラック部は研磨不良部より誤差が大きい。結局、研磨布の粒度が分析に適合することが必要であるが、研磨面を丁寧に一定でかつ一様に仕上げると共に微細クラック等を避けて放電することが精度を維持するために必要である。

異状部分を発見するためには、できるだけ細い粒度の研磨布を使用する方が有利である。

日常作業として試料の調製は、グラインダーにて粗仕上げをし、電気ベルトにて粒度 #80 で中仕上げ後極めて丁寧に粒度 #120 で一定でかつ一様に仕上げをすること

に決定した。

Table 8. Effect of polishing of samples.

Kind of samples		CK-1	CK-3	CK-5
Conditions				
Unsuitable polishing	M	50.8	73.0	86.2
	σ	1.28	3.58	5.54
	V	2.52	4.90	6.43
Suitable polishing	M	52.3	78.1	94.2
	σ	1.22	1.91	1.80
	V	2.33	2.45	1.91

Excitation conditions: same as above (Table 7.)

Polishing: grinder (#60)→#80→#120.

M: Mean value of chart reading (n: 5).

σ : Standard deviation.

V: Coefficient of variation (%).

Table 9. Analytical results for P with various conditions of sample surface.

Sample No.	Chemical result P (%)	Surface conditions		
		Suitable part P (%)	Crack part P (%)	Unsuitable part P (%)
1	0.37	0.37	0.38, 0.42	—
2	0.21	0.21	0.23	—
3	0.22	0.23	0.26	—
4	0.34	0.34	0.34, 0.37	—
5	0.36	0.37	0.41, 0.47	—
6	0.43	0.42	0.45	—
7	0.44	0.44	0.36~0.40	—
8	0.33	0.33	0.29~0.34	—
9	0.43	0.42	0.38~0.45	—
10	0.39	0.38	—	0.39
11	0.13	0.14	0.15	—
12	0.18	0.18	0.20	—
13	0.22	0.21	0.22~0.24	—
14	0.20	0.19	0.17~0.19	—
15	0.18	0.19	0.19~0.20	—

3.4. 試料の熱履歴および共存元素の影響

試料の分析面のマイクロ組織は採取時および調製時の熱履歴によつて変化する。また含有する成分の量によつてもことなる。そこで、使用する標準試料と被検試料との間にてマイクロ組織等が相違すると、分析値の正確度に影響する。日常作業として、試料の採取および調製は一定の条件にて行ない、熱履歴および含有量の類似した標準試料によつてえた検量線にて被検試料を測定してい

る⁸⁾⁹⁾。

白鑄鉄中のリンについても熱履歴の影響があることが予想できるので検討を行なった。金形にて鑄造し、ただちに水冷却した試料（炉前迅速分析用）と鑄造後放冷し 550°C × 2 h. にて焼鈍した試料（鍋下試料）によりえた検量線を比較した。その結果を Fig. 1 に示す。

8) 岡, 根本, 倉田: 分光研究, 4, 201 (1961).

9) 岡, 根本, 倉田: 学振報告19委-6054 (1960).

それぞれの検量線はやや差異があり、焼鈍試料による検量線は、水冷試料の検量線より下部になり、スペクトル強度は弱い。

共存元素の影響は、Table 1 に示した程度の含有量にては認められなかった。

銅の影響は、銅の場合と同様に 0.4% までは認められなかった¹⁾。

Fig. 1. Comparison of analytical results for P with annealed samples and water quenched samples.

炭素の影響は、Table 10. に示すごとく、2.5~3.8% には影響は認められない。

3.5. 精 度

上述の発光条件によつて、精度を検討した結果の例を、Table 11 に示した。この結果によると、変動係数は、2~4%にて炉前迅速分析には使用できることが判る。なお、試料の分析面に注意して定量すれば精度はさらによくなり、変動係数は3%以下になる。

Table 10. Effect of carbon contents.

Sample No.	Carbon contents (%)	Chemical results of P (%)	Quantometric results of P (%)
1	3.76	0.33	0.335
2	3.56	0.32	0.33
3	3.42	0.32	0.225
4	3.36	0.32	0.32
5	3.24	0.32	0.33
6	2.93	0.35	0.36
7	2.86	0.35	0.37
8	2.80	0.35	0.355
9	2.68	0.35	0.36
10	2.58	0.35	0.35

Table 11. Precision of analysis.

Kind of samples Express	CK-2	CK-4	F1075	10891
1	70	97	89.5	73.5
2	73	97	90.5	76
3	72	101.5	90.5	79
4	74	94	92	76
5	74.5	93.5	92.5	76
6	72	100	92	77.5
7	74	98	95.5	81
8	71	93.5	94	75
9	73	96	91.5	77.5
10	74	101.5	87.5	79.5
11	72.5	101	94.5	74
M	72.7	97.9	91.8	76.8
σ	1.42	3.74	2.32	2.35
V	1.95	3.8	2.52	3.06
Range	70~74.5	93.5~101.5	87.5~95.5	73.5~81

M: Mean value of chart reading (n: 11).

σ : Standard deviation.

V: Coefficient of variation (%).

3.6. 検量線

Fig. 2 に検量線の一例を示す。

定量適用範囲は、0.04～0.6% であるが、0.08% 以下にて検量線はやや屈折する傾向がある。

Fig. 1, Fig. 2 の検量線は、発光条件は同一であるにもかかわらず時差によつて平行移動をしている。分光器内の温度変化による原因、または作業中におこるところの電圧差異、レコーダ部の zero 調節、sense 調節の差異等の原因により検量線は移動することが判る。

約30分にて検量線が相当のずれを生じた経験がある。検量線は分析時直前に作成することがのぞましい。

Fig. 2. Working curves for phosphorus in white cast iron.

3.7. 実際試料における正確度について

実際試料によつて、化学分析値と比較検討した結果を、Table 12 に示した。(Fig. 3 参照)

分析値の差は、 $-0.02 \sim 0.025\%$ にて炉前迅速分析としては許容誤差範囲内である。偏差率の平均は、2.20% である。

Fig. 3. Comparison with chemical analysis and quantometric analysis.

Table 12. Comparison with chemical analysis and quantometric analysis.

Sample No.	Chemical results (%) [JIS]	Quantometric results (%)	Difference
1	0.25	0.245	-0.005
2	0.39	0.39	0
3	0.39	0.395	0.005
4	0.41	0.405	-0.005
5	0.41	0.435	0.025
6	0.41	0.41	0
7	0.21	0.21	0
8	0.24	0.23	-0.01
9	0.33	0.315	-0.015
10	0.32	0.33	0.01
11	0.15	0.15	0
12	0.40	0.42	0.02
13	0.35	0.355	0.005
14	0.39	0.37	-0.02
15	0.39	0.38	-0.01
16	0.14	0.14	0
17	0.43	0.43	0

Range of difference: $-0.02 \sim 0.025$.

Mean of deviation rate: 2.20%.

5. 結 言

1) カントレコーダにより、白鑄鉄中のリン定量を検討し、炉前迅速法に適用できることを確認した。

2) 0.04～0.6% の含有量範囲において、下記の条件のもとに炉前迅速分析用として十分使用できる。変動係数は、2～4%，分析所要時間は、約5分である。

3) 発光条件は、

C; 30 μ F, R; 50 Ω , L; 360 μ H, 一次電圧; 170V, 試料間隙; 2 mm, 定時間積分方式積分時間; 20 秒, 試料極性; (+) 極, 予備放電時間; 10秒。

4) 試料採取は、他の元素の分析試料の場合と同様にできるだけ同一条件にて採取し、分析面のマイクロ組織を一定かつ一様にすれば、正確度は高められる。

測定は、被検試料と同様のマイクロ組織でかつ、リン以外の元素の含有量の類似した標準試料によりつくられた検量線を使用することがのぞましい。

5) 分析面の調製は、丁寧に一定かつ一定になるように注意して行なわねばならない。白鑄鉄試料は、クラックが出やすいので、放電する際は、クラックの部分を避けて行なうことが定量の要点の一つである。

6) 分光器内の温度変化によつておこる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特に大きい。