分光分析用鑄鉄試料の採取法について

鹿島 次郎*・久保田 正明*

(昭和39年7月7日受理)

Studies on Sampling of Cast Iron for Spectrographic Analysis

Jiro KASHIMA and Masaaki KUBOTA

(Castings Research Laboratory, Waseda University)
(500, Tozuka-1 tyome, Shinzyuku-ku, Tokyo)

On cast iron samples for spectrographic analysis, the matrix effect and segregations are studied.

Standard samples are prepared by copper mold and various analytical samples are obtained by the use of several kinds of molds—shell, CO₂ process, isolite and copper mold—in order to vary the cooling rate of the molten metal and by additions of 0.5~2.0% Te or 0.008~2.0% Ce.

The results are the following; copper chill samples are suitable for spectrography, but in the other samples, segregations of Si, Mn and Ce and the influence of matrix effect on the spectral line intensity are observed. No significant difference in coefficient of variation is found between the samples obtained by the use of shell, CO₂ process and isolite mold.

When the molten metal has high carbon equivalent or long period of solidification, it is necessary to add 1% Te or 0.1% Ce in order to increase chilling tendency.

1. 緒 言

発光分光分析の再現性については機器の精度ばかりでなく、用いる試料に関連してくるところが少なくない。特に鑄鉄中の諸元素を定量しようとする際には成分偏析やマトリックス効果等により正確度の高い分析値を得るのは中々困難であり試料採取法が問題になっている¹⁾。

鑄鉄の組織は冶金履歴の相違により種種変化する。それに伴ない分光分析値も変動するという現象は、鑄鉄ばかりでなく銅やその他の合金にも見られるのであるが、組織がスペクトル線強度に影響する程度において鑄鉄が特に著しい。また分析値のばらつきは成分偏析によるところも大きいのであるが、この点に関しては冷却速度を大きくすればある程度防ぎ得るから標準試料は白鉄化して用いるのが普通である。したがって分析試料も標準試料と同じ採取法によつて同じような組織のものとすることができれば、マトリックス効果のために生ずる誤差を除く処置ともなつて好都合であるが、実際に定量を依

頼される試料ではネズミ銑組織の場合も少なくない。そこで本実験では鑄型と添加元素を変えることにより各種の冶金履歴をもつ試料を作成し、Si と Mn とを分光分析することによつて成分偏析とマトリックス効果に関する調査を試みた。さらにその結果から鑄鉄試料の採取法について検討したのでその内容をここに報告する。

2. 装置および材料

実験に用いた主な装置および材料は次の通りである。

発光装置：理学電機KK製鑄研式万能発光装置

分光写真器：島津 GE-340 型回折格子分光器

測光装置：島津 PD-20 型測微光度計

乾板処理装置：島津自動現像装置

乾板：SPECTRO SCOPIC FUJI PLATE Process type 10.1×25.2 cm

炭素極：日立分光分析用 6φ×150 mm 先端角 120°

3. 鑄込み条件

3.1 鑄型

試料採取に用いた鑄型を Fig. 1 に示す。

* 早稲田大学鑄物研究所。 東京都新宿区戸塚1丁目500番地

1) 浜口：分光研究 12, 30 (1963).

Fig. 1. Schematic diagram of molds used for sampling

イソライトは電気炉等に用いられる断熱煉瓦に穴をあけたものであり、溶銑の冷却速度は最も遅くなると考えられる。ガス型 (CO₂ process)、シェル型 (Shell mold) は円筒形とし、シェル型の場合のみチルプレートを使用して底面からの冷却を促進させた。金型は最も冷却速度の大きな試料を得るため銅製の割型を用い、板状と棒状の試料を同時採取した。割型の両端間隙に各種厚さの銅板をはさむことにより嚙み合い巾を変え板状部厚さ 2, 3, 4, 5 mm の 4 種試料を作成し、直接圧延により採取した厚さ 2 mm の板状試料と比較して試料の厚さに関する検討も行なった。

3.2 添加元素

白銑化試料を得るためには冷却速度を大きくするばかりでなく、黒鉛化阻害元素の添加も考えられる。しかし単に黒鉛化を妨げるだけでは分光分析用試料への添加剤として不適当であり、次のような条件をも同時に満足するものでなければならない。

すなわち、溶銑中にほとんど含まれていない元素であること、あるいは含まれていたとしてもそれ自体の定量分析が要求されない元素であること、他の元素を分光分析する際に妨害線となるスペクトル線をもたないこと、添加が容易で歩留りが良好なこと。

E.L. Both and George Antonic は Bi または Te あるいは両者を一緒に添加することにより、分光分析用白

銑試料を得たことを報告している²⁾。

以上のことを考えあわせて今回は Te の溶湯添加を試みることにした。Te 分光分析ができれば添加元素の分布状況を知ることもできるわけであるが、妨害線等によりこの試みは失敗に終わった。そこで新たに Ce を添加した試料を作成し Ce を分光分析することによって添加元素の挙動を検討した。Ce の添加のために用いたミッシュメタルの組成は次の通りである。

稀土類計	95.10%	{Ce 45%, La 30%, Pr 4%, Sm 6%, Nd 15%
鉄	3.60%	

こうして採取した試料の化学分析値および顕微鏡組織を Table 1 に示す。

4. 予 備 実 験

4.1 線対の選択と放電条件の決定

分析線対としては JIS およびハリソン波長表のスペクトル線強度を参考にして次のような組み合わせを選択し、それらを用いた予備実験を行なって放電条件を決定した。

2881.58 Si I / 2929.01 Fe I,
2881.58 Si I / 2936.91 Fe I
2933.06 Mn II / 2926.59 Fe II
4186.60 Ce II / 4184.90 Fe I
4186.60 Ce II / 4200.93 Fe I

内標準の鉄スペクトル線として 2936.91 Fe I を用いることは再現性の点であまり好ましくなかったが、試料のけい素含有量が高い場合には 2881.58 Si I の強度が非常に大きくなるためそれに匹敵する強度をもつ鉄線としてこの線を使用することにし、したがって放電条件は弱くして実験を行なった。Ce の分析の際にはかなり放電条件を強くする必要があり、そのためにバックグラウンドが上昇して感度が落ちることや、中性線とイオン線の組み合わせを使用せざるを得ないこと、あるいは妨害線の影響も原因して定量値の正確度は低くなった。この方法で Ce の分析を行なうには線対および放電条件に一層の検討を加える必要がありそうである。

予備実験の結果定量条件は Table 2 のごとく決定した。

- 2) E.L. Both and George Antonic: *Foundry*, **3**, 149 (1961).

Table 1. Chemical composition and microstructures of samples

Sample Mark	Chemical composition, wt%			Microstructure	Sampling method		Note						
	Si	Mn	Te or Ce		Mold	Addition agent, wt%							
A-1 B-1 C-1 D-1 A-2 B-2 C-2 D-2	2.18	0.41	—	P+G+(L) P+G P+G L+P	Shell Isolite CO ₂ process Direct rolling	No.	2 mm thick						
			Te 0.31	P+G+L P+G+(L) L+P L+P	Shell Isolite CO ₂ process Direct rolling	Te 0.5	2 mm thick						
A-3 B-3 C-3 A-4 B-4 C-4			1.99	0.40	—	P+G+L P+G+L P+G+L (P+G)+L	Shell Isolite CO ₂ process	No.					
					Te 0.27	P+G+(L) (P+G)+L	Shell Isolite CO ₂ process	Te 1.0					
A-5 B-5 C-5 A-6 B-6 C-6					2.23	0.40	—	P+G+L P+G+L P+G+L L+P	Shell Isolite CO ₂ process	No.			
							Te 0.33	(P+G)+L (P+G)+L	Shell Isolite CO ₂ process	Te 1.5			
A-7 B-7 C-7 A-8 B-8 C-8							2.44	0.36	—	P+G+L P+G+L P+G+L P+G+L	Shell Isolite CO ₂ process	No.	
									Te 0.24	(G)+L+P	Shell Isolite CO ₂ process	Te 2.0	
E-1 E-2 E-3 E-4 E-5	0.93 0.93 0.98 1.02 1.08	— 0.19 0.16 0.16 0.16	Ce trace 0.02 0.04 0.05 0.21	P+G+L P+G+L L+P L+P (G)+L+P					Shell	No. Ce 0.0085 0.017 0.085 0.428			
F-1 F-2 F-3 F-4	1.56 1.69 1.66 1.60	0.50 0.46 0.48 0.42	—	L+P L+P L+P L+P						Copper	No.	2 mm thick 3 mm thick 4 mm thick 5 mm thick	
S-1 S-2 S-3 S-4 S-5 S-6	0.65 1.07 1.46 2.19 3.17 5.05	0.171 0.256 0.475 0.712 1.083 —	—	L+P L+P L+P L+P L+P L+P	Copper	No.			2 mm thick 2 mm thick 2 mm thick 2 mm thick 2 mm thick 2 mm thick				
SC-1 SC-2 SC-3 SC-4 SC-5	—	—	Ce 0.03 0.85 0.15 0.28 0.56	L+P L+P L+P L+P L+P	Shell	Ce 0.12 0.30 0.57 1.0 2.0							

L : ledebulite P : pearlite G : graphite

Table 2. Analytical conditions for spectrographic analysis

Condition		I	II	III
Excitation	C, μF	10	10	60
	R, Ω	30	20	30
	L, μH	300	300	400
	E, volt	600	700	960
	Pre-Spark time, sec	10	10	10
	Exposure time, sec	20	20	120
	Slit width, μ	15	40	20
	Interdiaphragm	Wholly open	Wholly open	Wholly open
Analytical Gap, mm		2	2	2
Photographing	Development	4 min. $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$	4 min. $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$	5 min. $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$
	Fixing	15 min.	15 min.	15 min.
	Wash	15 min.	15 min.	15 min.
Photometry	Slit width, mm	10	10	10
	Slit height, mm	5	5	5
	Sensitivity	$\times 1$	$\times 1$	$\times 1$
	Chart speed, mm/min	25	25	25
	Scanning speed, mm/min	2	1	1
Line pairs	Si	2936.91 Fe I / 2881.58 Si I	2936.91 Fe I / 2881.58 Si I 2920.01 Fe I / 2881.58 Si I	
	Mn	2926.59 Fe II / 2933.06 Mn II	2926.59 Fe II / 2933.06 Mn II	
	Ce			4184.90 Fe I / 4186.60 Ce II 4200.93 Fe I / 4186.60 Ce II

4.2 検量線の作成

Si, Mn 標準試料として試料 S を, Ce の標準試料として試料 Sc を用い Table 2 の定量条件によりスペク

トル線強度を測定して Fig. 2, 3, 4 に示すような検量線を作成した。

Fig. 2. Working curves of silicon and manganese obtained by analytical condition I

Fig. 3. Working curves of silicon and manganese obtained by analytical condition II

Fig. 4. Working curves of cerium obtained by analytical condition III

なお試料 S は厚さ 2 mm の板状部と直径 5.5 mm の棒状部とがあり両者の形状の相違によるスペクトル線強度への影響も調査したが、線対比としてはそれほどの相違が見られなかった。しかし棒状部では直径がこれ以下となるとスペクトル線強度の低下を招いたので、今回は板状部のみを標準試料として使用した。

5. 分析値のばらつき

5.1 偏析の傾向

シェル型、ガス型、イソライトに铸込んだ試料の偏析を調べるためこれらを縦に切断あるいはグラインダーで研磨して縦断面をいくつか作り、この断面で試料上部より下部へほぼ一定間隔に分析個所をとって放電を行なった。一縦断面につき 4~5 ケ所、底面でも 3~4 ケ所選択し、一試料あたりの分析個所は平均 15 ケ所である。

Si や Mn の分析値を出すためには、検量線によりその線対比に相当する濃度 (%) を読みとれば良いわけであるが、先に述べたように標準試料と被検試料との間で冶金履歴に相違がある場合には正しい定量値を得られない。そこで分析値と線対比との間に相関関係があることを利用して分析個所によって変化する元素濃度すなわち偏析の傾向を線対比によって示すこととした。Fig. 5, 6, 7 は調査した結果をこのようにして表わした一部であり、線対比の平均値からのずれを見て偏析の傾向を推察することができる。

シェル型に铸入んだ試料では下部にゆくほど含有量の高くなる傾向が見られるが、この場合には底面にチルブ

Fig. 5. Segregations of Silicon and manganese found in sample A, B, C (Analytical condition I)

Fig. 6. Segregations of silicon and manganese found in sample F (Analytical condition II)

Fig. 7. Segregations of cerium found in sample E (Analytical condition III)

レートを用いたため下部ほど白鈍化が進行しており、マトリックス効果とも関連させて考えねばならない。

ガス型やイソライト鑄込みの試料では線対比はかなり変動するが、切断面に巣の見られることがその原因になっている。一般に分光分析を行なう場合には巣のある箇所を避け、表面状態の良い分析箇所を選ぶようにすべきである³⁾ からこれほどばらつき値の得られることは稀である。この実験では試料に関する研究を主題としているので、分析箇所の選択について特別な配慮は行わず、得られた結果の中でも明らかに操作上の問題から生じたと思われる誤差を含むデータ以外は除外しなかつたので、ばらつきの程度はかなり大きくなった。

金型鑄込み試料では試料表面で縦方向に10ヶ所、横方向に6ヶ所選んで分析箇所としたが、Fig. 6は縦方向での線対比の変動を示したものである。試料の最上部および最下部で少し平均値よりずれるが全体のばらつきの程度は他の鑄込んだ試料に比較してはるかに小さい。

添加元素であるCeもFig. 7におけるE-2, E-3, E-4からはほとんど偏析していないかのようにであるが、この場合にはCeの含有量が低いこととバックグラウンドが高いこと等起因する分析上の問題点を含んでいるので一概に断定できない。Ce含有量の高いE-5試料ではやはりばらつきが見られるのである。

5.2 採取法と変動係数との関係

分析値のばらつき具合については次式を用いて算出した。すなわち変動係数 v は

$$v = \frac{100}{x_0} \sqrt{\frac{\sum (x_0 - x_i)^2}{n-1}}$$

ただし x_i は線対比、 x_0 は線対比の平均値、 n は分析箇所数である。

ばらつきの程度と採取法との関係をFig. 8, 9に示す。

Fig. 8は鑄型がそれを用いて得られた試料のSi, Mnのばらつき程度にどのような影響を与えるか算出した値である。Siではシェル型の場合に、Mnではガス型の場合に、比較的ばらつきは少なくイソライト型ではSi, Mnいずれも大きなばらつきが見られる。しかしこの3種の鑄型の間ではそれほど大きな相違はないと見た方が妥当であろう。これに対して金型に鑄込んだ試料ではFig. 6にも示されたごとくほとんど偏析を起こしていないと考えられる。なお金型に鑄込んだ試料の内では板状部の厚さ3mmのものが最も変動係数は小さかつた。2mmの場合には鑄込みがむずかしいばかりでなく強い

Fig. 8. Relation between coefficient of variation and molds used for sampling

Sample: A, Analytical condition: I

Sample: E, Analytical condition: II

Fig. 9. Relation between coefficient of variation and addition agents

—○— 2926.59 FeII/2933.06 MnII
—×— 2936.91 FeI/2881.58 SiI

放電条件に対して厚さが不十分であり、表面状態の良否に起因する分析値のばらつきも認められる。この事実

3) 岡, 根本, 倉田: 分光研究 11, 110 (1962).

については直接圧延法によつて採取された厚さ 2 mm の試料についても同じような結果が示された。厚さが 5 mm になると棒状部の直径は 8.5 mm となる中心部が斑鉄化する恐れもあり、化学分析を必要とする際粉砕が困難となる理由もあつて、板状部 3~4 mm の試料が適当と思われた。

Fig. 9 は添加元素の含有量と Si, Mn のぼらつきの程度との関係を示している。Te の場合にはその含有量が多くなるほど Si のぼらつきは少なくなるようであるが Mn はほとんど無関係である。なお Te 含有量を化学分析した結果によると添加量が 0.5~2.0% の範囲ではその多少にかかわらず含有量は 0.3% 内外に留まり溶湯添加による歩留りの限度が明らかとなつた。Ce の場合には含有量が 0.04% 附近の時 Si, Mn 共にぼらつきは最小となるようであるが、このことは白鉄組織にネズミ鉄組織の混在している E-1 と E-5 の試料が、完全白鉄化の E-2, E-3, E-4 試料より変動係数の大きいことを意味しており、結局は添加量より組織に依存すると考えた方が適当である。

5.3 顕微鏡組織との関係

放電する前にすべての試料に関して顕微鏡組織の観察を行なつたが、Fig. 10~13 はその一部を示したものである。図中の○内の数字は Fig. 5 および 7 の試料断面図に示されている分析個所であり、bottom とあるのは底面での組織である。

シェル型に鑄込んだ試料では添加剤なしの場合、Fig. 10 A-3 ① のように片状および塊状黒鉛があらわれたネズミ鉄組織となるが、試料の下部では A-3 ⑤ のように方向性をもつたレデライト(共晶セメントイト)が見られ、チルプレートの効果を確認することができる。A-3 ② は丁度ネズミ鉄組織と白鉄組織との境界部でありこのような部分の前後ではスペクトル線の強度に変化が見られる。たとえば試料 A-2 にも、Fig. 10 の A-2 ① および A-2 ④ のごとく組織変化が見られるがその影響は、Fig. 5 の A-2 に見られるような線対比の変化となつてあらわれている。図中の分析個所 ③ と ④ の間でネズミ鉄から白鉄組織に変つているわけであり偏析のみが原因してスペクトル線強度が変化しているのではないことになる。

シェル型鑄込み試料に Te が 1% 添加されると全域にわたつて Fig. 10 A-4 ② のようなレデライトとパーライト組織を示すようになるが微細な黒鉛の析出も認められ完全な白鉄組織とはいえない。Te の歩留りの最も良かった A-6 試料のみほぼ完全に白鉄化されていた。

Ce を添加剤として用いた場合には、添加量が少なければ Fig. 11 E-2 ① のように試料上部に塊状または球状の黒鉛がわずかながら現われるが試料下部では Fig. 11 E-2 ⑤ のような完全白鉄組織でありこれは底面での組織 Fig. 11 E-2 bottom と全く同じである。そして Ce の含有量が 0.04% 以上の E-3, E-4 試料になると試料

Fig. 10. Microstructures of samples obtained by shell mold casting

Fig. 11. Microstructures of samples obtained by shell mold casting

Fig. 12. Microstructures of samples obtained by isolite mold casting

全域にわたってこのような完全白鉄組織となり、E-5 試料でわずかに微細黒鉛が見られたにすぎない。

こうして見ると白鉄化に対しては Te より Ce の方がより効果的のようであるが、これは試料 A より試料 E の方の Si 量のはるかに低いいため白鉄化が容易であるこ

とに原因しているにすぎない。Ce が添加されない場合には試料上部で Fig. 11 E-1 ③ のごとく E-1 ⑤ のようなレデブライトが下部のみにしか現われない点で A-3 の場合と全く同様であり、炭素当量が低い溶湯でもチルプレートだけでシェル型鑄込み試料全体を完全白鉄

Fig. 13. Microstructures of samples obtained by CO₂ process

化することは困難なことが証明された。したがって Te または Ce の添加が白鉄化に対して効果のあることは事実であるが、添加して得られた試料が果して分析値のばらつかない良い試料であるかどうかは別問題であるが、この点についてはすでに Fig. 9 に関連して述べた通りであった。

冷却速度の遅いイソライト型鋳込み試料では底面にいたるまで Fig. 12 B-1 ② のような片状黒鉛が析出しており、Te を添加しても B-2 試料ではまだネズミ鉄である。Te を 1% 以上添加した試料 B-4, B-6, B-8 にいたってようやくレデブライトが現われるが、いずれも組織中に微細な黒鉛の析出が認められ班鉄の部分が少ない。これに対しガス型に鋳込んだ試料では添加剤なしの場合は、Fig. 13 C-1 ② のごとく B-1 と同様なネズミ鉄であるが、C-4 ④ になるとシェル型鋳込み試料に見られたようなレデブライトおよびパーライト組織となつてほぼ完全白鉄化する。ただし試料上部のみはわずかに黒鉛の析出が認められた試料も二、三あった。

金型鋳込み試料および直接圧延試料はいずれも完全に白鉄化しており、その顕微鏡組織は Fig. 11 E-1 ⑤ と同様である。

Fig. 14 は試料を組織の上で次の 4 種に分類し、Si, Mn の変動係数を比較したものである。

P+G: 分析個所がすべてネズミ鉄組織を呈するもの。

P+G+(L): 分析個所の多くはネズミ鉄組織で白鉄組織の部分も少し入っているもの。

(P+G)+(L): 分析個所の多くは白鉄組織でネズミ鉄組織の部分も少し入っているもの。

L+P: 分析個所がすべて白鉄組織を呈しているもの。

Fig. 14. Relation between coefficient of variation and microstructure of samples

Fig. 14 でははっきりした傾向はつかみにくい、Fig. 10 A-3 や Fig. 12 B-4 に見られるような白鉄組織とネズミ鉄組織とが混在している試料において Si, Mn のばらつきは大きいようである。このことは偏析のためばかりでなく、マトリックス効果によつてスペクトル線強度が影響されることも原因となつていゝるわけであるが、いずれにせよ試料内の組織が1つに統一されていることが変動係数を小さくする唯一の要因である。したがつて必ずしも白鉄組織でなくとも B-1, C-1 のように均一に黒鉛が分布した組織なら良いわけであるが、偏析およびマトリックス効果の両者を同時に解決する手段として標準試料被検試料共に完全白鉄化するの是最良の方法といえる。

6. 化学分析値との比較

6.1 分光分析値と化学分析値のずれ

Fig. 2, 3 の検量線を用いて分光分析値を求めたところ、試料F以外では化学分析値とのずれがはなはだしかった。Fig. 15 はその一例である。Si, Mn の検量線作成に用いた試料は銅鑄型に鑄込んだものであり、これと同様にして採取した試料 F-1~4 では分光分析値が化学分析値と比較的良く一致するが、シェル型に鑄込んだ試料Aの分光分析値を同じ検量線から求めると化学分析値と大きくずれる。

Fig. 15. Comparison of silicon and manganese values obtained by chemical analysis and spectrographic analysis

- (1) Standard samples and Analytical samples: Copper mold casting
- (2) Standard samples: Copper mold casting, Analytical samples: Shell mold casting

標準試料が完全白鉄化しているのに対し、A-1, A-2, A-3 はネズミ鉄組織の混在した試料であるから、このずれは予想されたが、ほぼ完全に白鉄化している A-4 試料でも化学分析値とははるかにずれた分光分析値となつて現われている。このことはガス型鑄込み、イソライト型鑄込み試料でも同様であり、したがつて標準試料に用いたと同じ鑄型に鑄込みをしないと分光分析値の正確度は非常に低くなることが明らかとなり、しかも同じようなレデライト+パーライトの組織を示していてもこうした傾向の見られたことは、冶金履歴として冷却速度の大小がスペクトル線強度に著しい影響を与えるように思われた。冷却速度の大小はレデライト組織の大小と比較してみることもできそうであるが、Mn がレデライトの微細化に関連している⁴⁾ ことも考慮する必要があるので、Mn 含有量の異なる試料間で組織を比較することはむずかしい。

標準試料と被検試料の冶金履歴が全く同じ場合には化学分析値とかなり良く一致するが、この場合の正確度を標準偏差で示すと Table 3 のごとくである。

Table 3. Accuracy of values of spectrographic analysis

Sample Mark	No. of Determination	Chemical composition		Standard deviation	
		Si, %	Mn, %	Si, %	Mn, %
F-1	15	1.56	0.50	0.15	0.08
F-2	15	1.69	0.46	0.12	0.02
F-3	16	1.66	0.48	0.12	0.05
F-4	16	1.60	0.42	0.24	0.02

Analytical condition: II.

$$\text{Standard deviation: } \sigma = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

分析個所の選択に注意を払えばさらに正確度は上昇するわけであるから実用上としても充分使用可能である。

6.2 マトリックス効果

一般にマトリックス効果と呼ばれている現象により化学分析値とずれを生ずるのは、組織によつて内標準および合金元素のスペクトル線強度が変つてくるからであるが、その程度が Si で大きく Mn で小さいというように元素によつて差のある^{5), 6)} ことは、内標準元素である鉄のスペクトル線強度変化は比較的少なく合金元素のスペクトル線強度が大きく変わると推察される。

4) 茨木, 岡: 鑄物 **32**, 482 (1960).

5) 前川, 鈴木: 鑄物 **28**, 628 (1956).

6) 川津: 日本金属学会, 日本鉄鋼協会講習会(1963) “最近の鑄鉄分析講習会テキスト” p. 115.

Fig. 16. Relation between microstructure and spectral-line intensities

G: gray cast iron L: white cast iron
 ▲ 2933.06 MnII × 2926.59 FeII
 ○ 2936.91 FeI ◎ 2881.58 SiI

Fig. 16 は組織の相違によるスペクトル線強度の変化を示しており、上記の考えの正しいことを証明している。一つの試料内でネズミ銑組織の部分と白銑組織の部分とが約半々である試料をとりあげて、それぞれの組織でのスペクトル線強度の平均値を求め比較を行なったものであるが、もちろん Si や Mn のスペクトル線強度は偏析にも関係しておりそれを無視できないにしても、Fe 線強度が同様な変化を示している事実はマトリックス効果の存在を裏づけるものである。Fe スペクトル線の強度が変わるからには Si, Mn に限らずあらゆる他の合金元素に関して、分光分析の際マトリックス効果の影響が考えられる。

したがってすでに述べたようにマトリックス効果による影響をなるべく受けたくない試料採取法を用いるのが理想的であり、やむを得ず組織の統一が得られなかった場合には、予備放電時間を長くしたり、放電を弧光的にする等、放電条件の選択に留意することにより影響をできるだけ避け得るかも知れないが、標準試料と異なる

鑄型を用いて分析試料を採取する場合には、検量線の適当な補正法を考慮せねばならないことになる。

7. 総 括

以上の結果を総括すると次のようになる。

(1) イソライト、ガス型、シェル型に鑄込んだ試料では、偏折とマトリックス効果の両方の影響を受けて Si, Mn の分析値がかなりばらつく。ばらつきの程度はこの三種の鑄型の間にそれほど差が見られない。

(2) 銅鑄型に鑄込んだ厚さ 5 mm までの試料は完全に白銑化し偏析をほとんど示さない。したがって銑鉄を分光分析するには、励起条件を強くする必要から試料の熱影響をも考慮せねばならない場合を除けば、厚さ 3~4 mm の板状試料または直径 5~8 mm の棒状試料とするのが良く、同じ金型に鑄込んで標準試料を用意しておくのが理想的である。

(3) Te や Ce の添加は白銑化を促進し Si, Mn の変動係数を幾分小さくする。したがって冷却能の低い鑄型を用いる場合や、炭素当量の高い溶銑を鑄込む場合には、Te 1% または Ce 0.1% を添加するのが良い。

(4) 標準試料と被検試料との冶金履歴が異なる場合には、分光分析値と化学分析値との差がはなはだしい。同じような白銑組織を呈していても鑄型が異なるとこの傾向が認められる。

(5) マトリックス効果による影響は、Si, Mn のスペクトル線ばかりでなく、Fe のスペクトル線強度にもあらわれる。したがって他の諸元素を分光分析する際にもマトリックス効果を考慮する必要がある。

放電条件を変えることによりマトリックス効果の影響をどの程度消去できるかについては、逐次研究を進めるつもりである。

なお本研究を行なうにあたっては富士製鉄中央研究所の御援助を載しました。ここに厚く感謝の意を表します。