

# 固体発光分析法による球状黒鉛鋳鉄の製品分析に関する研究

## ～亜共晶球状黒鉛鋳鉄の前処理法について～

分析課 新井 洋 大多和直樹 小林 正和  
福島 清 石川 隆朗

Study on Determining the Chemical Composition of Cast-Iron Products  
by Atomic Emission Spectrometry Using Spark Excitation System  
～Pre-Treatment of Hypoeutectic Ductile Cast Irons～

Hiroshi ARAI Naoki OHTAWA Masakazu KOBAYASHI  
Kiyoshi FUKUSHIMA Takaaki ISHIKAWA

これまで困難とされていた鋳鉄製品の固体発光分析法による成分分析について検討した。C-Fe 平衡状態図から、熱処理による分析用サンプルの調質に最適な温度について考察した。その結果、亜共晶の鋳鉄製品について、固体発光分析法を適用する上で問題となるグラファイトの結晶を適当な熱処理を施すことによりマトリックスに溶解させるサンプル前処理方法を考案した。考案したサンプル処理方法により固体発光分析装置で発光可能なことを確認し、その分析値と化学分析法による分析値との比較を行った。

### 1 はじめに

固体発光分析法(スパーク放電発光分光分析法)は迅速かつ手軽に多元素を同時に分析できる優れた分析手法であり、これまで金属のバルク分析の分野では蛍光X線分析法と並び広く用いられている機器分析法である。特に蛍光X線分析装置に比べて軽元素の分析や低い濃度範囲の分析において優れた能力を持つ。

しかし、これまでこの分析手法が鋳鉄の製品分析に用いられることはなかった。これは鋳鉄製品が多く黒鉛(グラファイト)の結晶を含むため、分析の際に必要な発光を正常に行うことができないことに起因している。

一方、鋳造メーカーでは鋳造前の溶湯の成分分析に固体発光分析装置(スパーク放電発光分光分析装置)を用いる場合が多く、多くの企業で固体発光装置を所有している。鋳造前の溶湯の成分分析では溶湯を急冷凝固させ黒鉛を析出させない白銹化した組織の分析サンプルを作り、固体発光分析装置を利用している。

また一度鋳込んで製品となってしまった鋳鉄については、真空中で完全に溶解したのち急冷し、白銹化した組織を持つ分析専用サンプルを作り、固体発光分析装置で分析する手法が確立されている。

しかし、この方法はあまり一般的とは言えない。鋳鉄を溶解できるような温度まで昇温できる真空溶解炉は汎用的なものでも価格は高く、さらに溶解後に凝固偏析を防ぎ、サンプルの均一性を保ちつつ急冷できるような構造を持つ炉となると分析サンプル作製専用炉となり価格は非常に高価なものになってしまう。このような炉は研究用として一部普及している程度であり、あまり一般的とは言えない。このため、これまで鋳鉄製品の組成分析には、主として手間と時間がかかる湿式分析法が用いられてきた。

もし簡易的なサンプル処理だけで固体発光分析法を鋳鉄の製品分析に適用する手法を確立することができれば、溶湯の工程分析の手法として多くの鋳造メーカーが所有する固体発光分析装置を有効に利用できるため、鋳造メーカーにとって、そのメリットは非常に大きい。

そこで、本研究では固体発光分析装置による鋳鉄の製品分析を簡易な熱処理により可能とするサンプル調整方法について検討する。

### 2 理論

#### 2.1 マッフル炉による熱処理

鋳鉄製品の工程分析としての分析法を確立する

には、サンプル処理は誰にでも簡単にでき、かつ確実な方法でなければならない。また、実験室レベルではなく実用化ということを考慮にいれると、使用する機器もなるべく簡単であり、かつイニシャルコスト、ランニングコストの低い手法が望ましい。

これらの条件を満たすサンプル手法として、電気炉（マッフル炉）による大気雰囲気での熱処理を検討する。マッフル炉は汎用的な炉であり価格が安い。また扱いが簡単であるため、一度条件を決めてしまえば誰にでも安定したサンプル処理を行うことができる。このため分析用のサンプル処理として非常に適した手法と言えよう。

また、分析サンプルを安定的に作成することを考えると真空中又は不活性ガス中でのサンプル処理が望ましいが、イニシャルコスト、ランニングコストなどの面から企業への技術の普及を考えて真空炉ではなく大気雰囲気での熱処理を検討する。

## 2. 2 サンプル処理温度の検討

図1に2%SiにおけるC-Feの平衡状態図を示す。いま、この状態図上で亜共晶の鑄鉄の溶湯と過共晶の鑄鉄の溶湯が冷却する様子を考えてみる。

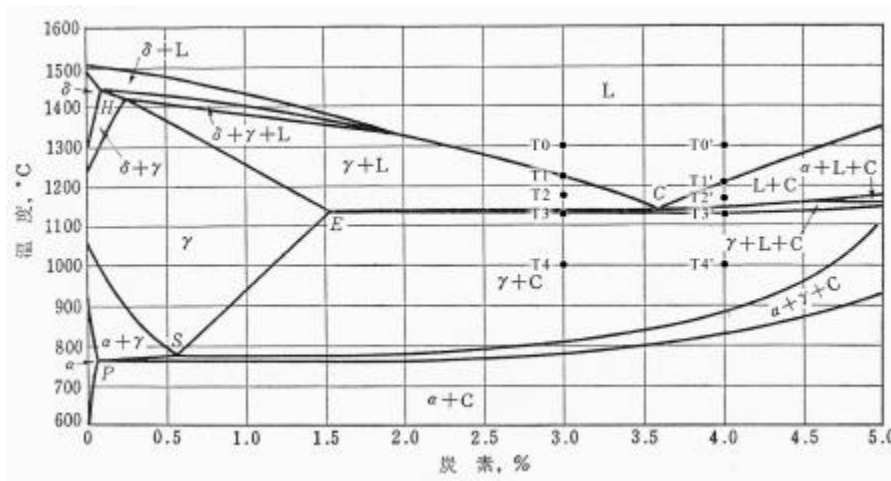


図1：2%SiにおけるC-Fe平衡状態図

亜共晶の鑄鉄の場合、

- T0：液相線温度よりも上の温度  
完全な熔融状態
- T1：液相線温度  
凝固開始、初晶はオーステナイト（ $\gamma$ 相）
- T2：液相線と固相線の間の温度  
オーステナイトの結晶が成長、  
固液混合状態
- T3：固相線温度  
共晶細胞の析出開始と成長  
共晶細胞はオーステナイト（ $\gamma$ 相）と  
グラファイト、セメンタイト  
融液の凝固完了
- T4：固相線温度以下  
オーステナイトとグラファイト、  
セメンタイトからなる組織

一方、過共晶の鑄鉄の場合、

- T0'：液相線温度よりも上の温度  
完全な熔融状態
- T1'：液相線温度  
凝固開始、初晶はグラファイト
- T2'：液相線と固相線の間の温度  
グラファイトの結晶が成長、  
固液混合状態
- T3'：固相線温度  
共晶細胞の析出開始と成長  
共晶細胞はオーステナイト（ $\gamma$ 相）と  
グラファイト、セメンタイト  
融液の凝固完了
- T4'：固相線温度以下  
オーステナイトとグラファイト、  
セメンタイトからなる組織

という凝固過程をたどる。

固体発光分析法の適用にはグラファイトを無くすことが必要不可欠である。もし鑄鉄の組織が平衡状態図の通りに変態すると仮定すると、図1からグラファイトを再溶解するためには、亜共晶の鑄鉄の場合には固相線温度以上での加熱保持が、過共晶の鑄鉄の場合には液相線温度以上での加熱保持が必要であることが分かる。

既に述べたが、このうち液相線温度以上で過熱後、凝固偏析を防ぎサンプルの均一性を保ちつつ急冷して分析サンプルを作製する方法は、装置のイニシャルコストなどの問題はあるが、既に実用化されている手法である。

後に述べるが、液相線温度以下、固相線温度直上という温度での加熱には分析サンプルを作製する上で多くのメリットが予想される。このため本研究ではサンプルを亜共晶の鑄鉄に絞り、固相線と液相線の間の温度領域による熱処理について検討する。

### 2. 3 半溶解のメリット

固相線温度直上では、鑄鉄は完全には溶解しておらず固液混合状態で存在する。分析サンプルを完全には溶解せずに半溶解状態である固液混合状態から急冷することは、様々なメリットが考えられる。

大気中でサンプルを完全に溶解してしまうと、脱炭や大気の巻き込みを起こす可能性があり、分析用のサンプル作成法としてはあまり好ましい方法ではない。このため分析サンプルを完全に溶解させることを考えると、真空中、又は少なくとも不活性ガス雰囲気中でのサンプル処理が必要となり、イニシャルコスト、ランニングコストの増加につながる。一方、固液混合状態からの急冷では、

完全溶解に比べて大気による影響が少なくサンプル表面を除去してしまえば、分析サンプルとして使用するサンプル内部では、ほとんど分析に有害な影響が無いと予想される。

また、鑄鉄製品を分析する目的の一つに製品の均一性を確かめるという目的があることを考えれば、分析サンプルを完全に溶解させることは、元々サンプルが持っていた情報を消去することにつながり、必ずしも好ましい手法とは言えない。この点、固液混合状態から急冷では、原子の移動がそれほど活発に行われるとは考え難く、固体発光分析法での分析領域（約 $\phi$ 5~8mm）程度の範囲内での原子の移動・拡散にとどまることが期待される。

さらに、サンプルを完全に溶解させてしまえば、再凝固する際の偏析を防ぐため、溶液を攪拌するなど偏析の問題を解決しなければならない。これは簡易に安定して分析サンプルを作製するという目的に反する。固液混合状態から急冷では原子の移動がそれほど活発に起こらないと予想されることから再凝固の際の偏析の問題は、ほとんど考慮しなくてもよいと思われる。

このように、分析サンプルを完全に溶解せずに半溶解の状態から急冷する手法には多くの利点が考えられる。

## 3 実験方法

### 3. 1 サンプル

実験に使用するサンプルとして約 $\phi$ 200mm×150mmの異形円筒状のFCD500相当のダクタイル鑄鉄製品を用意した。これをサンプル中心から放射状に4等分し、それぞれの部位から約20mm×20mm×30mmのサンプルを複数個切り出した。

(写真1参照)



写真1：実験サンプル（左：切り出し前，右：切り出し後）

表 1 : 実験サンプルの化学分析値

[wt%]

	C	Si	Mn	S	Cr	Mg	Cu	炭素飽和度	炭素当量
S1	3.50	2.13	0.39	0.0043	0.042	0.044	0.40	0.975	4.21
S2	3.48	2.15	0.40	0.0047	0.043	0.045	0.40	0.971	4.20
S3	3.51	2.16	0.39	0.0048	0.041	0.045	0.40	0.981	4.23
S4	3.53	2.14	0.39	0.0049	0.041	0.043	0.40	0.984	4.24
Avg.	3.50	2.15	0.39	0.0047	0.042	0.044	0.40	0.977	4.22

放射状に4等分したそれぞれの部位の主要元素を化学分析により分析し炭素当量並びに炭素飽和度を計算した。その分析値を表1に示す。分析にあたっては表2に示す分析法により分析を行った。

元素により、若干のばらつきはあるが、今回のサンプルは部位による大きな偏析がほとんど無いことが確かめられた。

### 3. 2 固相線及び液相線温度

使用するサンプルの固相線及び液相線温度を確認するため示差熱分析装置による熱分析を行った。表3に示差熱分析装置による熱分析結果を示す。

それぞれ切り出した部位から各々2サンプルを分析し平均値並びに標準偏差をもとめた。

この結果、

液相線温度：約 1162 度

固相線温度：約 1172 度

であることが分かった。

サンプル処理温度としては、1165～1170 度が適当と思われる。

### 3. 3 サンプル処理条件

示差熱分析の結果を参考にし、サンプル処理条件を決定した。決定したサンプル処理条件を表4に示す。

比較のため、示差熱分析装置により求めた温度条件の他に、固相線温度直下の 1,000 度でのサンプル処理を併せて行うこととする。

C-Fe 平衡状態図によれば、この温度で熱処理によりグラファイトが消えることはない。しかし、もしこの温度でのサンプル処理が有効であるとすれば、熱処理用いる炉の発熱体、温度センサは、Fe-Ni-Cr 系、Fe-Cr-Al 系の電熱用合金線、K 熱伝対という組み合わせの炉を用いることができ、イニシャルコストを大幅に下げることができる。

表 2 : 分析元素と分析方法

元素名	分析方法
C	燃焼-赤外線吸収法
Si	重量法
Mn	ICP 発光分光分析法
S	燃焼-赤外線吸収法
Cr	ICP 発光分光分析法
Mg	ICP 発光分光分析法
Cu	ICP 発光分光分析法

表 3 : 示差熱分析装置による分析結果

Sample Name	固相線温度	液相線温度
S1	1,163.6	1,171.0
	1,161.0	1,171.4
S2	1,161.9	1,172.9
	1,161.4	1,171.7
S3	1,163.5	1,171.9
	1,163.8	1,171.3
S4	1,160.8	1,172.3
	1,163.1	1,170.9
標準偏差 $\sigma$	1.2461	0.6777
平均値	1,162.4	1,171.7
平均値-2 $\sigma$	—	1,170.3
平均値+2 $\sigma$	1,164.9	—

表 4 : サンプル処理条件

	加熱温度 [°C]	保持時間 [min]	冷却方法
条件 1	1,000	60	水冷
条件 2		120	水冷
条件 3		180	水冷
条件 4		240	水冷
条件 5	1,165～1,170	30	水冷
条件 6		60	水冷

4 実験結果と考察

4.1 金属組織 (条件1~4)

写真2に熱処理前のダクタイル鋳鉄製品の標準組織を、また写真3~6に条件1~4による熱処理後のサンプルの金属組織を示す。

熱処理前の金属組織はマトリックスがパーライト及びフェライトになっているが、熱処理後の組織はマルテンサイトになっている。

保持時間を変えても、1,000度という加熱温度ではグラファイトがほとんどそのまま残っていることが分かる。

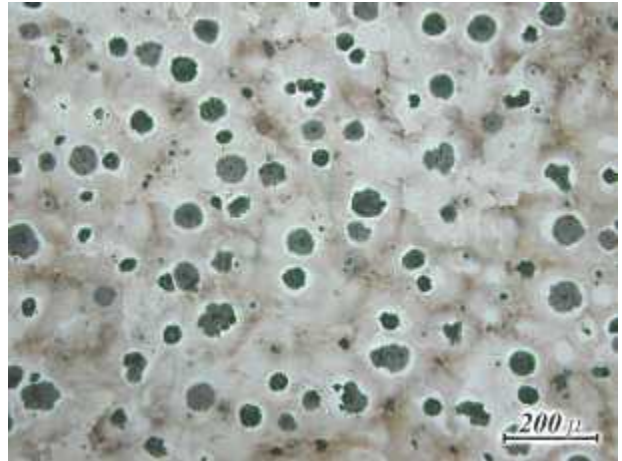


写真2 : FCD500 製品標準組織 (熱処理なし)

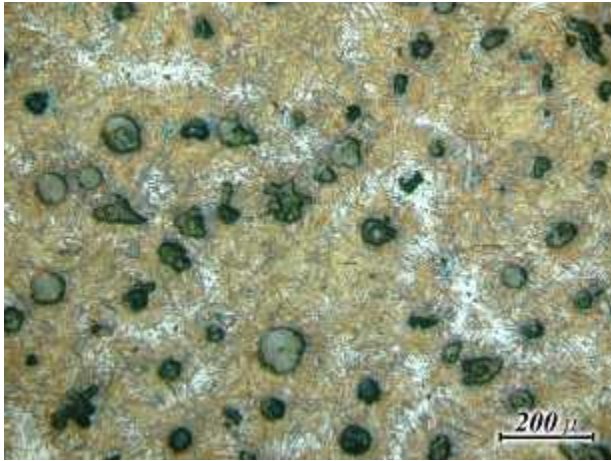


写真3 : 1,000°C, 60分保持, 水冷 (条件1)

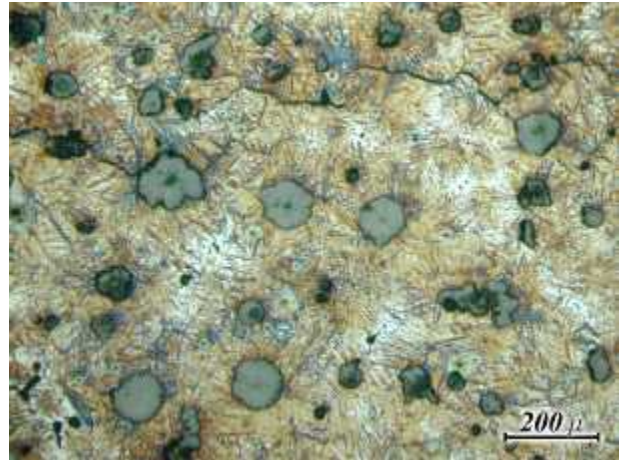


写真4 : 1,000°C, 120分保持, 水冷 (条件2)

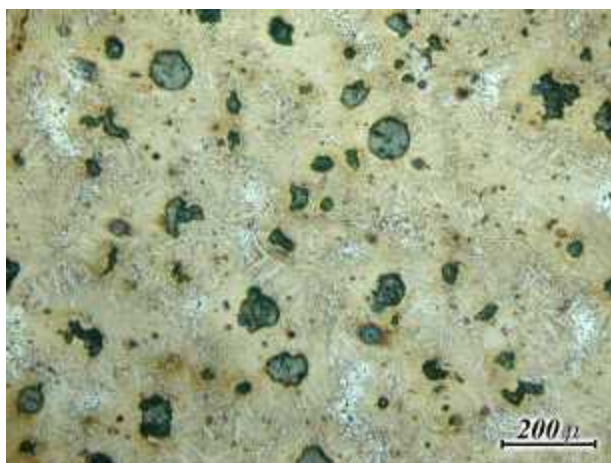


写真5 : 1,000°C, 180分保持, 水冷 (条件3)



写真6 : 1,000°C, 240分保持, 水冷 (条件4)

#### 4. 2 金属組織（条件5, 6）

写真7, 8に条件5, 6により熱処理された金属組織の写真を示す。

表4の条件では加熱温度の目標値は, 1,165~1,170度となっているが実際の過熱温度は表4の加熱温度から若干低めに外れてしまい, 1,163~1,168度であった。

今回の実験では, 温度はサンプル近傍を熱伝対で温度計測しているため, 実際のサンプル表面や内部での温度について完全には把握できていない。

参考として, ほぼ同じ成分値の鋳造品の分析用白銹化組織を写真9に示す。これは鋳造前の溶湯の工程分析用サンプルとして用いられているものである。

写真7（条件5）は, まだかなり大きなグラファイトの結晶が残っているが, 写真2の熱処理をしていない標準組織に比べてグラファイトの数はかなり減っている。白い斑点はセメンタイトで, グラファイトが溶けて, カーボンの濃度が高い部分がセメンタイトとして残ったものと思われる。

写真8（条件6）では, グラファイトの結晶は完全には消えていないが, 写真7に比べるとその大きさはかなり小さくなっていることが分かる。セメンタイトの白い斑点が消えているのは, 温度保持中に初晶オーステナイトの溶解も進み, 溶けたグラファイトがオーステナイト中に拡散し, 均一な組成に近づくためと思われる。

分析用白銹化組織（写真9）では, 上下方向に組織が一方方向に並んでいる様子がうかがえる。これは, 完全溶解している溶湯を急冷するため, その急激な温度勾配により組織が冷却する方向に向かって並ぶためと思われる。

これに対し, 条件6により熱処理されたサンプル（写真8）では組織の方向は一定しておらず, 不規則な方向を向いている。これはサンプルが完全溶解しておらず, 半溶解状態である固液混合状態から急冷するため, 完全溶解の場合ほど原子が自由に移動できないためと思われる。このことから, 条件6の熱処理では金属組織写真上は均一に見えるが, それほど大きな距離の原子の移動はないのではないかと予想される。

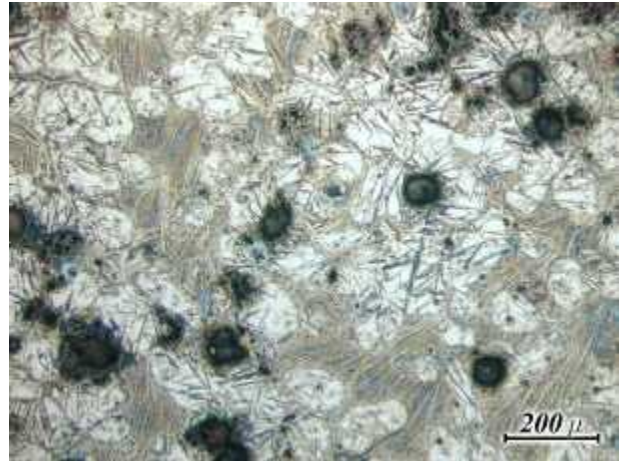


写真7 : 1,163~1,168°C, 30分保持, 水冷 (条件5)

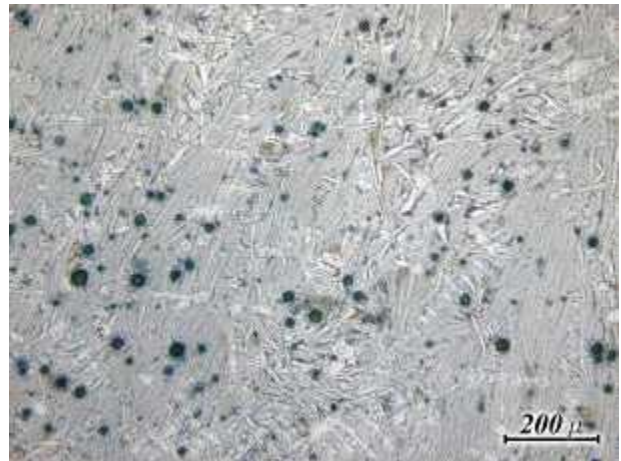


写真8 : 1,163~1,168°C, 60分保持, 水冷 (条件6)



写真9 : 分析用白銹化組織

4. 3 固体発光分析結果

固体発光分析装置による分析結果を表5に示す。分析値は、標準試料を使って作製した検量線により校正してある。

全24サンプルを固体発光装置にかけたが、そのうち正常な発光が出来たのは、条件6の8サンプルうちの3サンプルだけであった。条件6の中でも発光できるサンプルと発光できないサンプルがあるのは、熱処理に使った炉の中の温度が一定でなく、サンプル毎に実際には熱処理条件が違ってしまったことなどが考えられる。

分析値は表1の化学分析値に比べるとCr, Mgの値がやや高めに、Cuの値がやや低めに分析されている。また、Sの値のばらつきが大きい。

これらのことから、今回のサンプル処理条件としては、条件6のサンプル処理がもっとも良い条件と言えるが、安定性的に分析サンプルを作製するところまでは条件が詰められていないことが分かる。

写真10に正常な発光痕と正常な発光ができず、途中で発光が止まったときの発光痕を示す。

表5：固体発光分析結果

No.	C	Si	Mn	S	Cr	Mg	Cu	処理条件
1				発光できず				条件1※
2				発光できず				
3				発光できず				条件2※
4				発光できず				
5				発光できず				条件3※
6				発光できず				
7				発光できず				条件4※
8				発光できず				
9				発光できず				条件5※
10				発光できず				
11				発光できず				
12				発光できず				
13				発光できず				
14				発光できず				
15				発光できず				
16				発光できず				
17				発光できず				条件6※
18				発光できず				
19				発光できず				
20				発光できず				
21				発光できず				
22	3.56	1.94	0.39	0.0049	0.056	0.058	0.37	
23	3.46	1.98	0.38	0.0029	0.056	0.061	0.35	
24	3.38	2.01	0.37	0.0037	0.055	0.063	0.35	

- ※ 条件1：加熱温度1,000，60分保持後急冷
- 条件2：加熱温度1,000，120分保持後急冷
- 条件3：加熱温度1,000，180分保持後急冷
- 条件4：加熱温度1,000，240分保持後急冷
- 条件5：加熱温度1,163～1,168度，30分保持後急冷
- 条件6：加熱温度1,163～1,168度，60分保持後急冷

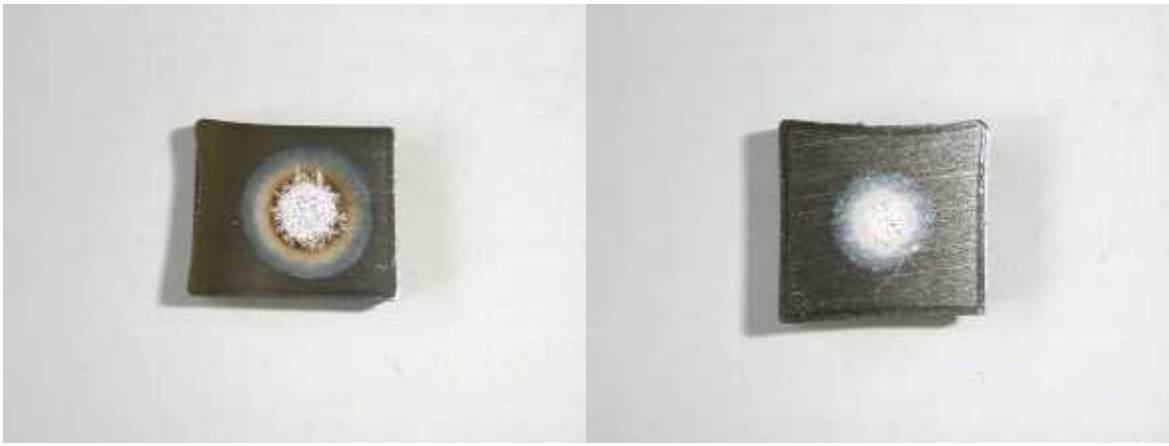


写真10：発光痕（左：正常，右：異常）

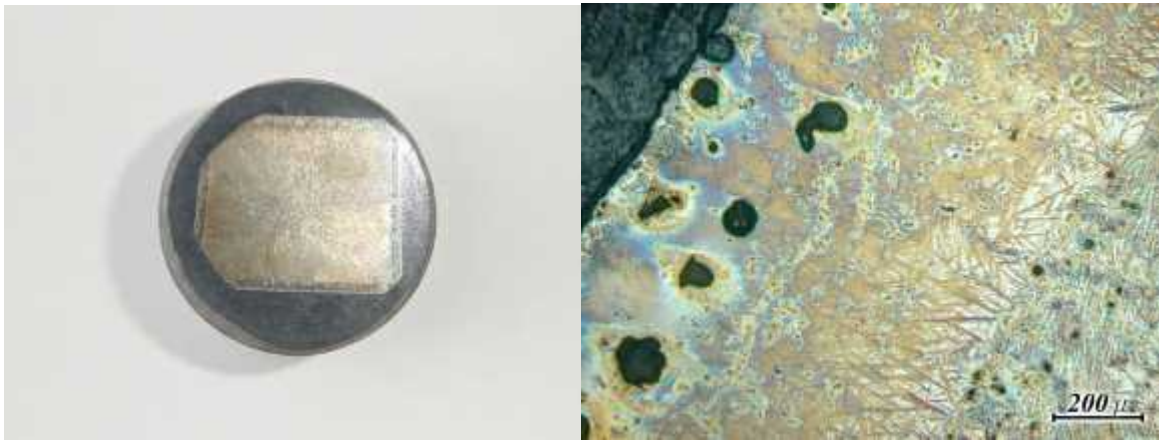


写真11：大気の影響（左：影響部マクロ組織 条件6，右：影響部ミクロ組織 条件6）

#### 4. 4 大気の影響

写真11は、条件6により熱処理されたサンプルのマクロ組織写真（左）とミクロ組織写真（右）である。サンプル表面から約1mmにわたり、サンプル内部の組織と比べて、明らかに違う組織が存在している。これが大気雰囲気中での熱処理による影響部と考えられる。

このことから、大気雰囲気中で熱処理を行った影響は表面約1mm程度にとどまっていると考えられる。

#### 5 まとめ

亜共晶の鋳鉄製品の固体発光分析用分析サンプルの作製方法として、固相線温度と液相線温度の間の温度による熱処理が有望であることが分かった。

金属組織写真から、この温度による熱処理では、原子の移動が少なく、固体発光分析が可能な程度にグラファイトがマトリックスに溶け込んでいる様子がうかがえた。

実際に固体発光分析装置により発光分析を行い、一部サンプルではあるが正常な発光が可能であることが確認できた。

結果として、この温度で熱処理を行うことについての様々な知見を得ることができた。

問題点としては、金属組織写真を見る限り、完全にはグラファイトが消えていないこと、化学分析値に比べて、分析値がシフトする元素、分析値がばらつく元素があることなどがあげられる。

また、実際の熱処理を安定して行うための温度計測など装置の条件が完全には把握できておらず、熱処理を安定して行うためのシステム設計が十分ではないと思われる。化学分析値の詳細な比較を行うためにも、今後は安定したサンプル作製の手法を確立することが重要と思われる。

最後にサンプルの熱処理にあたり、様々な助言をいただき、快く設備をお貸しいただきました、株式会社 坂口電熱の佐藤様に謝意を表し心より御礼申し上げます。



参考文献

- 1) 鋳鉄の生産技術編集教本編集部会：鋳鉄の生産技術，財団法人 素形材センター，(1993)
- 2) 大和久重雄：JIS 鉄鋼材料入門，大河出版，(1992)
- 3) (社) 日本鋳物工業会編：鋳鉄の材質，コロナ社，(1982)
- 4) Taylor Lyman：METALS HANDBOOK 8<sup>th</sup> Edition, THE AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 414(1973)