

材料の分析技術の向上（第1報）

Improvement of Material Analysis Technology (1st Report)

鋳鉄の化学成分定量への蛍光 X 線分析法の適用可能性

Applicability of X-Ray Fluorescence Analysis for Quantification of Chemical Composition of Cast Iron

田中 俊行

Toshiyuki Tanaka

機械素材研究所 無機材料グループ

蛍光 X 線分析法は鋳鉄において重要な化学成分分析手法の一つである。前処理に湿式分解を行う化学分析方法は手間のかかる作業であるが、全成分を網羅的に一斉分析可能な蛍光 X 線分析法でこれを置き換えられれば作業時間を大幅に短縮できる可能性がある。本技術レポートでは、当センターでこれまでに実績にある化学分析方法と蛍光 X 線分析法の違いを検討した。鋳鉄を特徴づける主たる化学成分のうち、けい素、マンガ、りん、および硫黄については化学分析方法と蛍光 X 線分析法の結果がよく一致していたが、炭素については一致性が悪く、試料の前処理について今後の検討の余地が見いだされた。

1. はじめに

鋳鉄は全鋳物生産量の中で最も多い7割近くを占め、わが国では月あたり30万t程度(2020年12月・鋳鋼を除く)生産されている¹⁾。鋳鉄には主要な5つの元素〔炭素(C)、けい素(Si)、マンガ(Mn)、りん(P)、および硫黄(S)]をはじめとした様々な合金元素が添加され、これらの含有率(化学成分)を調整することで組織を変化させ、ひいては製品に求められる性質(材質)を得ている²⁾。当センターにおいてもこれまでに、銅(Cu)、ニッケル(Ni)や硫黄の積極的な添加による機械的性質の変化に取り組んできた^{3),4),5)}。合金元素の添加は鋳鉄の材質制御手法の基本であり、裏を返せば、製品の化学成分を定量的に把握するための分析技術は新製品開発や品質管理の観点から重要である。ところが、鋳鉄は炭素の黒鉛化を目的としてけい素を高濃度(1~3mass%)に添加(接種)するため、湿式分解を前処理に用いた化学分析の際に未分解残さができやすく、専門知識を要する複数の分析手法を組み合わせることとなる。すなわち、鋳鉄は分析の作業に時間が長

くかかる傾向にある。しかしながら、本県鋳物製造業においては、顧客リードタイム短縮のため、化学成分の把握に係る分析作業の迅速化が求められている。一方、試料の前処理に化学反応を伴わない機器分析方法の一種に蛍光 X 線分析法がある。本法は試料へ X 線を照射し、試料から発生した蛍光 X 線の強度を測定し、試料に含まれる元素を定性・定量する手法である⁶⁾。この分析手法は化学分析と比べ試料の前処理が簡略であり、さらには全化学成分の網羅的な一斉分析が可能であるため、当センターで実施してきた化学分析方法の代替となれば分析作業時間の短縮が可能となる。当センターでは令和元年度に新たに波長分散型蛍光 X 線分析装置を導入し、様々な材料の化学成分分析に威力を発揮しつつある。

本技術レポートでは、鋳鉄の物性を左右する主要5元素に着目し、元素分析の方法として当センターにおいてこれまでに実績のある化学分析方法〔重量法、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、赤外線吸収法〕と、蛍光 X 線分析法とを比較し、この方法の鋳鉄への適用可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材の加工⁷⁾

供試材は県内鋳物製造業の作業中の作業現場にて鑄造された。棒状の試験片に旋盤加工する際のチップを採取し、2.2の湿式分解に使用した。加工した棒状の試験片を軸に垂直な方向に切断し、2.3の蛍光X線分析法で使用するものは高さ20mm程度の円柱状に切り出した。この中から2.2の炭素と硫黄の分析で使用するものはさらに細かく0.5~1gの塊状に切断した。

2.2 化学分析方法による定量

炭素および硫黄について、炭素硫黄同時分析装置(LECO ジャパン製 CS844)を用い、燃焼-赤外線吸収法にて定量した^{8),9)}。けい素について、二酸化けい素重量法に準じて定量した¹⁰⁾。マンガンおよびりんについて、2.1で細かく切断した塊の約1gをはかりとり、王水で分解し、過塩素酸白煙処理後、ろ過洗浄したろ液および洗液を合わせた液を希釈し分析試料とした。これをICP 発光分光分析装置(SII ナノ

テクノロジー製 SPS3100H24) のアルゴンプラズマ中に噴霧し、各元素の発光強度からその濃度を算出し、供試材中の化学成分(質量百分率)に換算した。検量線は化学分析用の鉄鋼認証標準物質を適宜使用して作成した。また、いずれの分析試料においても内標準としてイットリウムの標準液を所定量添加した強度比法を適用した¹¹⁾。

2.3 蛍光X線分析法による定量

2.1で切り出した円柱の端面をベルトグラインダー(アルミナ砥粒:#240)で研磨した後、エタノールを含ませた紙ワイパーで軽く拭き上げ分析試料とした¹²⁾。主要5元素すべてについて波長分散型蛍光X線分析装置(リガク製 Primus IV)のみを用い定量した¹³⁾。検量線は川鉄テクニロジー製鋳鉄標準物質(1994年製造)を使用して作成した。

2.4 両手法で得られた定量値の解析

2.2で求めた化学分析方法による定量値に対し、2.3で求めた蛍光X線分析法による定量値をプロットし

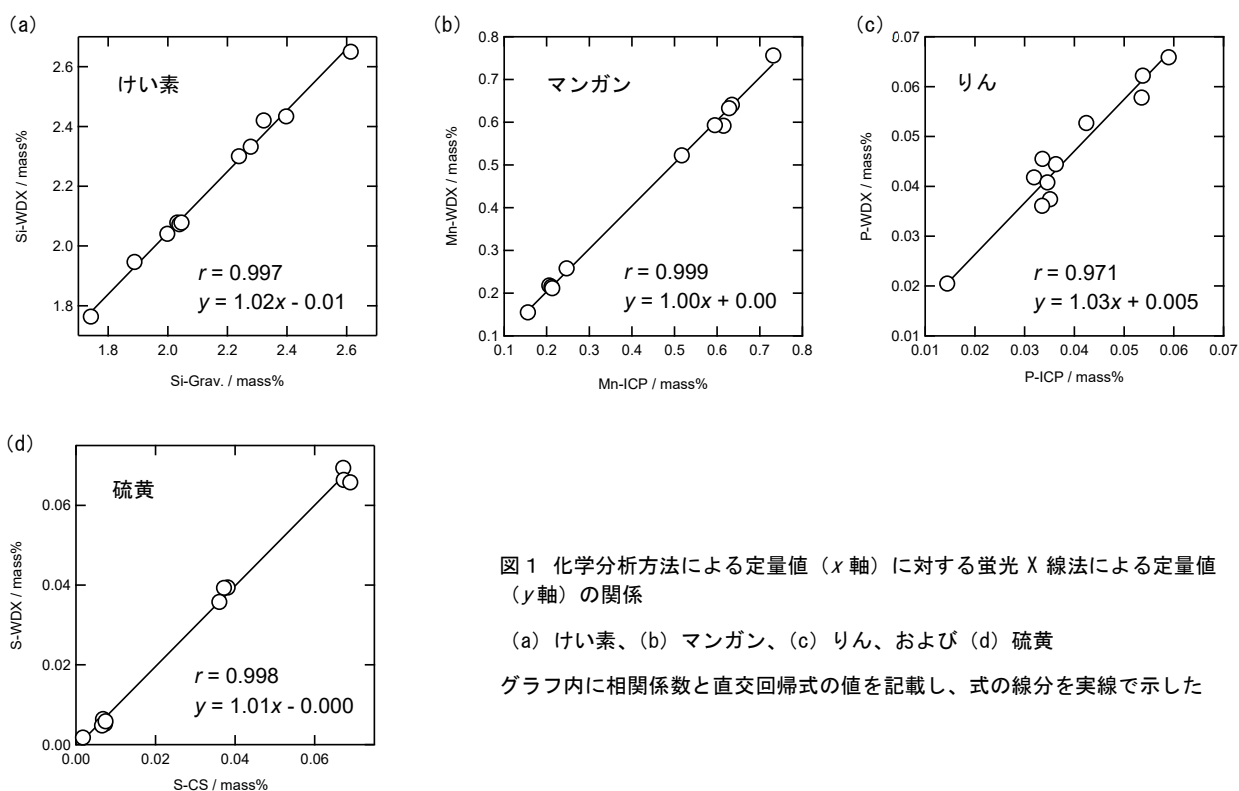


図1 化学分析方法による定量値(x軸)に対する蛍光X線法による定量値(y軸)の関係

(a) けい素、(b) マンガン、(c) りん、および(d) 硫黄
グラフ内に相関係数と直交回帰式の値を記載し、式の線分を実線で示した

た散布図を作成し相互検証を行った。プロット（サンプル数：11）の相関性について、ピアソンの積率相関係数 (r)¹⁴⁾、およびデミングの直交回帰式¹⁵⁾で検討した。本直交回帰では、化学分析方法 (x 軸) と蛍光 X 線分析法 (y 軸) のデータのばらつきは同程度と仮定し、各データ点と近似直線との距離の平方和が最小になるような切片と傾きを求めた。

3. 結果と考察

化学分析方法による定量値に対し、蛍光 X 線法による定量値をプロットした散布図の中で、相関がよかったグループ（けい素、マンガン、りん、および硫黄）を図 1 に示す。なお、グラフ内には相関係数と直交回帰式の値を記載し、式の線分を図示した。図 1 の散布図では、プロットの概形は一本の直線上に分布しており、相関係数が 1、回帰線の傾きが 1、および切片が 0 に近いことから両手法で得られた定量値はよく一致している。

一方で相関がよくなかった炭素の散布図を図 2 に示す。図 2 では相関係数と $y=x$ の直線をグラフ内に図示した。プロットの概形は一本の直線上に分布しておらず、相関係数も低い値であり、両手法で得られた定量値の一致性は低いといえる。

炭素の一致性が低い理由について図 3 の結果を踏まえ次のように考察した。蛍光 X 線分析の検量線作成

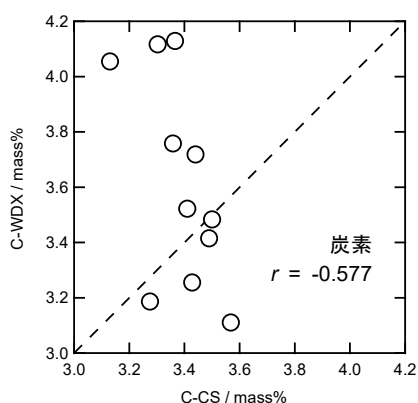


図 2 炭素の化学分析方法による定量値 (x 軸) に対する蛍光 X 線法による定量値 (y 軸) の関係

グラフ内に相関係数の値を記載し、 $y = x$ の直線を破線で示した

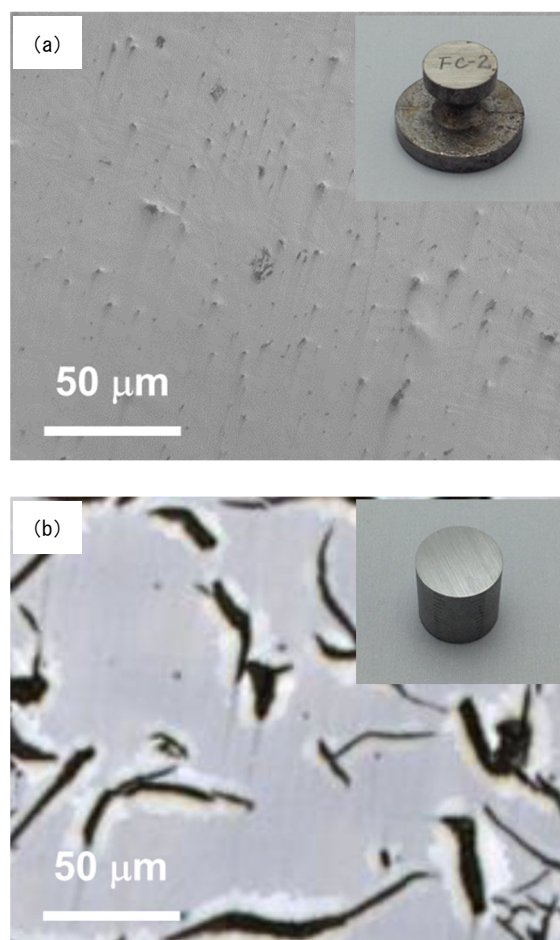


図 3 試料表面の組織写真（鏡面研磨後・エッチングなし）
(a) 鑄鉄標準物質、および (b) 試験片を加工した分析試料

に使用した鑄鉄標準物質と試験片から作製した分析試料の組織写真を図 3 に示す。標準物質は黒鉛が観察されないのに対し、試験片では片状黒鉛が観察された。蛍光 X 線法では分析対象が軽元素の場合は組織の影響を受け観測 X 線強度が変動することが知られている¹⁶⁾。燃焼-赤外線吸収法では炭素の化学状態に関係なく塊状試料全体の総炭素が燃焼され検出される。これに対し、蛍光 X 線法では鉄中炭素の X 線は分析面の極表層からのみ脱出でき検出されるため、組織が均質でなく偏りがある場合、試料全体の平均的な炭素量を反映できていない可能性がある。従って、均一性の高い組織で作成した検量線では片状黒鉛組織の蛍光 X 線強度を炭素濃度へと適切に換算できなかったものと考えている。以上より、蛍光 X 線法で炭素の定量をする場合は、組織の影響を標

準試料とそろえるため、熔融後急冷し白銑化¹⁷⁾した分析試料を準備するのが望ましいと考える。

4. おわりに

主要5元素のうち、けい素、マンガン、りん、および硫黄については、化学分析方法と蛍光X線分析法の定量値がよく一致しており、蛍光X線分析法が化学分析方法の代替として十分活用できるものと判断する。ところが、炭素については化学分析方法と蛍光X線分析法の一致がよくなかった。これは、標準物質と分析試料の組織の違いの影響が大きいためと考えている。試料の熔融・白銑化等により標準物質と組織をそろえることで改善の余地があると予想しており、今後の課題である。一方で、蛍光X線分析法においては、従来の化学分析方法でボトルネックであった①切削チップの採取、②湿式分解や強熱といった化学反応を伴う前処理、および③ICP 発光分光分析と炭素硫黄同時分析の人手による操作といった一連の手続きが省け、試料の前処理は事実上、切断とベルトグラインダー研磨のみである。さらに、波長分散型蛍光X線分析装置は分析試料を設置すれば人手を介さない自動分析も可能である。従って、上述した課題が解決されれば、分析作業時間削減に大いに貢献するものと考えており、今後も検討を進める予定である。

謝 辞

本検討は公益財団法人 JKA からの補助を受けた設備を利用して行いました。また、本技術レポートは当センター令和2年度次世代自動車関連技術研究会事業 軽量化技術分科会の取り組みによる成果であり、供試材を提供いただいた(株)松田安鐵工および(株)米子鉄工所をはじめ、当該事業に協賛いただいた関係各位の皆様にご心より感謝いたします。

文 献

- 1) 鑄造工学編集委員会; 鑄造品生産量推移, 鑄造工学, 93(3), p.167(2021).
- 2) 中江 秀雄, 平塚 貞人; 鑄鉄の諸性質に及ぼす合金元素の影響, 鑄造工学, 92(11), p.595-605(2020).
- 3) 菊井 一樹; キューポラ溶解における合金添加について, 鳥取県工業試験場研究報告, 8, p.52-61(1986).
- 4) 菊井 一樹; 電気炉による高機能鑄鉄の製造研究(第1報), 鳥取県産業技術センター研究報告, 1, p.30-33(1999).
- 5) 菊井 一樹, 鈴木 好明; 球状黒鉛鑄鉄の銅添加効果について, 鳥取県産業技術センター研究報告, 9, p.15-16(2007).
- 6) 日本産業規格; 蛍光X線分析通則, JIS K 0119, p.1-54(2008).
- 7) 日本産業規格; 鉄及び鋼—化学成分定量用試料の採取及び調製, JIS G 0417, p.19-20(1999).
- 8) 日本産業規格; 鉄及び鋼—炭素定量方法, JIS G 1211-3, p.1-28(2018).
- 9) 日本産業規格; 鉄及び鋼—硫黄定量方法, JIS G 1215-4, p.1-30(2018).
- 10) 日本産業規格; 鉄及び鋼—けい素定量方法, JIS G 1212, p.3-6(1997).
- 11) 日本産業規格; 鉄及び鋼—ICP 発光分光分析方法, JIS G 1258-3, p.7-8(2014).
- 12) 本間 寿; 蛍光X線分析の実際, 第2版, 朝倉書店, p.70-89(2016).
- 13) 日本産業規格; 鉄及び鋼—蛍光X線分析方法, JIS G 1256, p.1-36(2013).
- 14) Miller, J. N., Miller, J. C.; データのとり方とまとめ方 第2版 —分析化学のための統計学とケモメトリックス, 共立出版, p.133-137(2004).
- 15) 丹羽 誠; これならわかる 化学のための統計手法 —正しいデータの扱い方, 化学同人, p.108-111(2010).
- 16) 松井, 浩.; 鑄鉄の蛍光X線分析, 分光研究, 22(2), p.99-99(1973).
- 17) 松下 幸雄; 化学大辞典, 7, 共立出版, p.54-55(1964).