

# 金属分析における考え方・分析法と分析事例 —品質管理，クレーム処理，製品開発等へ向けて—

## *Understanding, Method and Case Study on Metal Analysis for Quality Control, Trouble Settlement and Product Development*

岡本 明\*  
Akira Okamoto

(2012年7月17日 受理)

キーワード：金属分析，鉄鋼材料，非鉄金属，分析方法，分析装置，分析事例

### 1. はじめに

金属製品がさびた，材料が折れた，部品が摩耗したといったトラブルに対して，日本の製造業は高いものづくり技術と品質管理によって，それらの軽減を図ってきた。しかし，経済のグローバル化が進み，中国や東南アジアでの製造業が活発化し，さらには円高の影響によって，海外において生産された部品，素材，製品の輸入が急激に増加してきている。このような状況において，国内での工業製品の製造量は縮小し，それに伴ってものづくりの品質管理の弱体化が懸念されている。

海外製の材料や部品の一部には，品質保証や性能が十分に確保されていないものがあり，それらを活用した製品においては，これまで見られなかったような事故や製品トラブルも発生している。実際，当所に対しての材料，部品，製品などに関連する組成分析やクレーム処理に関わる技術相談は増加する傾向にある。金属材料では，材料組成はその強度や耐食性などを発揮させる“要”であり，安全，安心できる製品づくりにおいて金属分析は欠かせないものとなっている。

ここでは，金属分析に関係する規格としての分析法，分析装置，分析手順の概要を紹介するとともに，当所に持ち込まれた組成に関する分析事例について紹介する。

### 2. JIS における対象元素と分析法

金属材料は大きくは鉄鋼と非鉄金属に分けられ，それぞれに関係した JIS (日本工業規格) が数多く存在する。ここでは，金属の組成の観点から，JIS で扱われる金属分析法を分類する。

#### 2.1 鉄鋼材料分析<sup>1-5)</sup>

鉄鋼材料は日常最も多く使用される材料であり，鋼材の JIS における規定は約 200 で，規定される鋼種は 2000 を超え，これらの鋼種において 27 元素が規定されている。なかでも C(炭素)，Si(珪素)，Mn(マンガン)，P(燐)，S(硫黄)の 5 元素に関する規定が多い。これらは鉄鋼の 5 元素と呼ばれ，その含有量が鋼材の特性に大きく影響する。次いで多い規定元素は，Cr(クロム)，Ni(ニッケル)，Cu(銅)，Mo(モリブデン)である。これらは鋼材の特性改善のために添加される代表的な元素であり，規定されることが多い。

鉄鋼材料の JIS における定量分析としては表 1 に示す 34 元素が規定されている。これらの分析で使われる方法は，次のように分類される<sup>6,7)</sup>。

#### 1) 湿式分析法

- ①重量・滴定・吸光光度法など (JIS G 1211 ~ 1237)
- ②原子吸光法 (JIS G 1257)
- ③ ICP 発光分析法 (JIS G 1258)

#### 2) 固体分析法

- ④スパーク放電発光分析法 (JIS G 1253)
- ⑤蛍光 X 線分析法 (JIS G 1256)

\* 金属表面処理科

表1 鉄鋼分析法規格における元素および適用範囲<sup>6)</sup>

元素	鋼種規定	分析方法					適用下限 (%)	適用上限 (%)
		①	②	③	④	⑤		
Al	○	○	○	○	○	○	0.0005	12
As		○	○		○	○	0.0003	0.3
B	○	○		○	○		0.00005	5.0
Bi		○	○			○	0.0005	0.2
C	○	○			○		0.0003	
Ca	○		○		○	○	0.0001	0.1
Ce	○				○	○	0.003	0.6
Co	○	○	○	○	○	○	0.001	60
Cr	○	○	○	○	○	○	0.001	
Cu	○	○	○	○	○	○	0.001	10
Fe	○					○	0.003	50
La	○				○	○	0.002	0.2
Mg	○		○		○	○	0.001	0.2
Mn	○	○	○	○	○	○	0.001	30
Mo	○	○	○	○	○	○	0.001	30
N	○	○			○		0.0005	0.5
Nb	○	○		○	○	○	0.001	10
Nd						○	0.003	0.3
Ni	○	○	○	○	○	○	0.002	99.5
P	○	○	○	○	○	○	0.0003	1
Pb	○	○	○		○	○	0.0002	0.5
Pr						○	0.002	0.1
S	○	○			○	○	0.0002	
Sb		○	○		○	○	0.0005	0.7
Se	○	○	○		○	○	0.0002	0.5
Si	○	○		○	○	○	0.002	10
Sn	○	○			○	○	0.0003	0.6
Ta	○	○			○	○	0.0005	15
Te			○		○	○	0.0005	0.3
Ti	○	○	○	○	○	○	0.0005	10
V	○	○	○	○	○	○	0.001	6
W	○	○		○	○	○	0.01	25
Zn			○			○	0.0005	0.1
Zr	○	○			○	○	0.001	2

①は基準分析で標準物質の分析値を決定する方法として、②は標準物質の微量域の分析値の決定方法として、③は分析操作が容易で多元素同時分析の方法として使われる。これらの湿式分析法は、④と⑤の固体分析法の補完や分析結果の信頼性チェックとしても利用される。④と⑤は、金属そのものを対象とする分析法であり、炭素鋼・合金鋼などに対して多元素同時分析が可能で、簡便かつ迅速であることから製造工程管理などに多用されている。

①については、JISで各元素ごとに定量法が規定されている。②については、原子吸光法を適用できる個々の元素が附属書に分けて規定されている。③～⑤につ

いては、多元素同時定量法を規定し、それらが適用できる元素とその定量範囲が規定されている。

鉄鋼分析法には多くの元素が規定されており、製品出荷の検査報告書(ミルシート)には、添加元素の含有量が数値で記載される。各分析の信頼性は分析法で異なるが、検査報告書に記載された値は製造者が保証する値として扱われており、購入者や利用者が分析に採用された分析法について考慮する必要はないとされている。

## 2.2 非鉄金属材料分析<sup>5,8)</sup>

非鉄金属材料は主成分がFe以外を対象とし、JISに数多くの非鉄金属について通則や分析法が規定さ

れている。Cu 及び Cu 合金, Ni 及び Ni 合金, Mg 合金, Al 及び Al 合金, Ti 及び Ti 合金, Zr 及び Zr 合金, Ta, Ti 鉱石については通則と分析法に制定されている。これら以外の各種地金や貴金属, りん銅ろうなどで分析法のみ制定されている非鉄金属もあり, 分析において JIS を参照する際には注意を要する。非鉄金属の JIS における定量分析でも鉄鋼と同様に①～⑤を使用し, 主成分や材質によってその選択肢が異なる。主成分は, Cu などの一部の元素では, 古典的な分離法と容量法や重量法などの組み合わせにより定量分析されるが, 一般的には差数法(残部)により求められる。合金元素については, 鉄鋼材料と同様に各種定量分析法が規定されている。近年では, 多元素同時分析ができる ICP 発光分析法やスパーク放電発光分析法の規定が増えており, 簡便かつ迅速な分析が必要な現場で多用されている<sup>9)</sup>。

### 3. 金属の分析方法

#### 3.1 評価方法

金属分析は, 目的に対して正確な数値を得て適切な評価が行えるかにかかっている。ここでは金属分析における分析法とポイントについて述べる。

##### 3.1.1 定量分析

金属材料中の元素含有量を数値で表す定量分析には必要な前提がある。これは, 金属分析の全般フローを把握し, 場合に依じた適切な分析法を選択するうえでの要点であり, 特に理解しておく必要がある。

第一には, 定量分析を行うには, どのような材質であるか, 分析したい元素の概算量はどの程度か, どの程度の精度で分析するかなどを予め知っておく必要がある。予めとは, 鉄, 銅, アルミニウム, 亜鉛の分析という単純なことではなく, JIS<sup>1,2)</sup>における SCM435, SUS304, CAC406, AC4C, ZDC2 などの具体的な材質における主成分ならびに含有元素の種類と量を意味する。組成が未知の金属材料に対して, むやみに定量分析を始めれば, 分析時間と経費がかかるばかりでなく, 最終的に誤った材質の特定に至る可能性もある。

第二には, 定量分析では, 分析試料に類似する標準試料が必要である。標準試料とは, 含有元素の種類と量が既知の試料のことである。分析したい元素について標準試料の既知含有量と比較することで, 高精度の定量分析が可能となる。

図 1 に定量分析で作成する検量線の例と分析試料中の元素含有量の算出例を示す。横軸は元素含有量, 縦軸は強度を示す。標準試料を分析して検量線(○印)

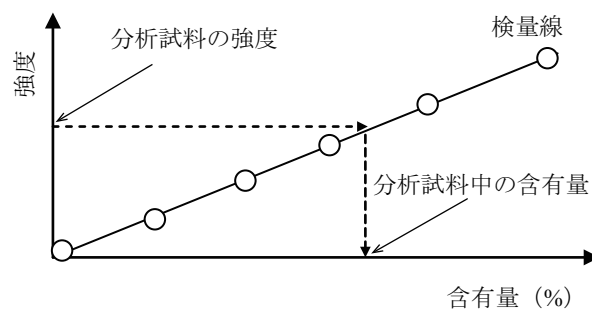


図 1 定量分析における検量線と分析試料中の含有量の算出

を作成した後, 分析試料の強度から含有量を求める。より高精度に定量分析を行う場合は, 内標準元素との比をとる強度比法や共存元素の影響を考慮した標準添加法を採用する。

標準試料は, 鉄鋼材料ならば(社)日本鉄鋼連盟標準化センターから頒布されている日本鉄鋼認証標準物質が代表的である。それらは, 分析方法と対象鋼種からなり, 化学分析用(高純度鉄 3 品種, 炭素鋼 6 品種, 銑鉄・鋳鉄 3 品種, 低合金鋼 6 品種, 微量元素 8 品種, 専用鋼 31 品種, 強靱鋼 3 品種, 肌焼鋼 4 品種, 工具鋼 4 品種, 高速度鋼 4 品種, ステンレス鋼 6 品種, 耐熱鋼 1 品種, 耐熱超合金鋼 2 品種, フェロアロイシリーズ 2 品種), 機器用高純度鉄 1 品種, 鋼中ガス分析用管理試料 1 品種, 鋼中介在物抽出分離定量専用鋼(炭化物シリーズ 4 品種, 硫化物シリーズ 6 品種), 蛍光 X 線分析用認証標準物質(貸し出し用)がある<sup>10)</sup>。非鉄金属では, (社)日本伸銅協会からの銅及び銅合金分析用, (社)日本チタン協会からのチタン及びチタン合金分析用, (社)日本アルミニウム協会及び合金協会からのアルミニウム及びアルミニウム合金用がそれぞれ頒布されている。これら以外については国産品を入手することは困難で, BCR(Community Bureau of Reference), IRMM(Institute for Reference Materials and Measurements), ERM(European Reference Materials), NIST(National Institute of Standard and Technology)などの国際機関からのものを利用する<sup>11-13)</sup>。また他にも ICP 発光分析や原子吸光分析で使用する無機標準物質<sup>14)</sup>を含め, 標準物質総合情報システム RMinfo<sup>15)</sup>により国内で入手可能な標準物質の情報を得ることができ

##### 3.1.2 定性分析

定性分析は, おおまかな材質判定, 元素の有無の確認, 定量分析が困難などの場合に適している。また, 定量分析の参考とするために行われることも多い。

金属の種類は, 外観, 比重, 硬さ, 磁性などで簡易

的に判別できる場合がある。蛍光 X 線分析装置などの定性分析を行うと、標準試料による検量線法を適用せずとも、検出元素の相対的な定量値も得られる。

### 3.2 分析前処理

正確な分析結果を得るためには、目的、試料、分析装置に適した分析前処理を行うことが重要である。前処理については、金属材料ごとに分析方法通則として JIS に多数の規定がある<sup>3,16)</sup>。

湿式分析、固体分析に関わらず、まず分析試料から分析誤差の要因となる汚染を除去する。汚染は一般的に有機溶剤による洗浄や工具による研削で除去できるが、このような試料調製での二次汚染は防ぐ必要がある。切断や粉砕を伴う場合は、特に注意深く行う。湿式分析では、分析に応じた純度の薬品を使うだけでなく、清浄な分析器具類を正しく選択する。また、人由来の汚染が起らないよう、必要に応じてマスクや手袋などを着用する。分析試料は、指定箇所があるなどの特別な場合を除き、試料を代表する部位から作製する。分析装置については、分析経路や検出器などで内部汚染が生じないように日常の管理を徹底する。

湿式分析は少量の試料にも対応するが、定量分析を行うには分析感度の観点から最低限に必要な分析試料量がある。1 検体で最低限に満たない量の場合は、複数検体を無作為抽出し、足し合わせて分析試料とする。検体それぞれが全て同一とは限らない場合には、分析試料を複数用意し、結果に違いが現れるか確認する。例えば、複数の同形状物で構成される金網やより線では、幾つかの材質の線材を組み合わせて製造されることも多く、注意が必要である。

### 3.3 分析装置

金属分析に使用する主要な分析装置の概要について述べる。

#### 3.3.1 固体分析法

##### (1) スパーク放電発光分析

この分析は、JIS G 1253 鉄及び鋼—スパーク放電発光分光分析方法<sup>3)</sup>を代表として様々な金属材料に対して JIS 化されている<sup>4)</sup>。

図 2 にスパーク放電発光分析装置の概略と外観写真を示す。分析試料と対電極の間にスパーク放電を発生させることで、試料表面の一部が蒸発気化し、プラス

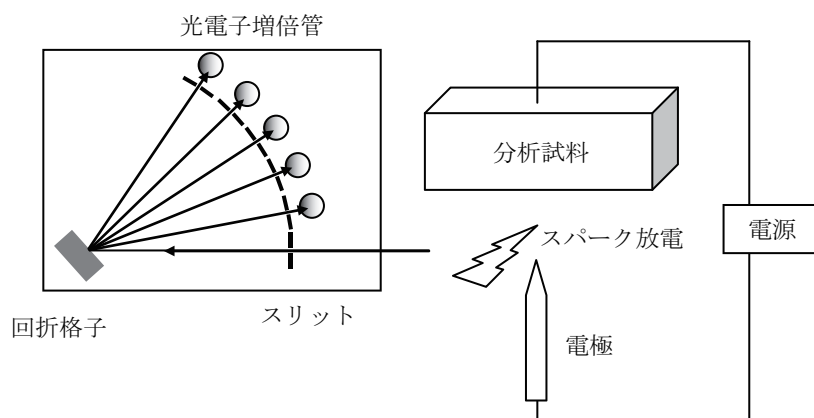
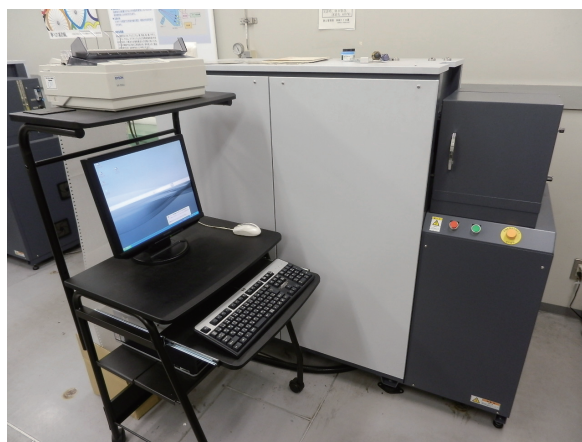


図 2 スパーク放電発光分析装置の外観写真と分析概略図  
(多元素同時分析 ポリクロメータ；パッシェンルンゲマウンティング方式)

マとなって励起して発光する。この発光スペクトルを分光することによって含有元素の種類、発光強度から含有量を調べる。

本分析法では、分光室内に各元素に対応した光電子増倍管が配置され、数 cm 程度に調製した分析試料に研磨ベルトなどで清浄な平面部を確保できれば、金属そのもので簡便かつ迅速に多元素同時定量分析ができることが大きな特長である。

短所としては、小さい、薄い、細い試料の分析ができない、放電現象、発光強度の理論的説明が不十分で経験に頼るところが大きい、極微量元素の定量分析は困難である、金属組織や介在物が分析精度に影響する、装置は大型で高額であるなどが挙げられる。また、光電子増倍管の配置上の制約から、分析元素が大きく異なる鉄鋼と非鉄では別々に装置が必要となる。

定量分析は、低合金鋼、高合金鋼、鋳鉄といったように材質ごとに標準試料を揃え検量線法で行う。標準試料が揃っていない材質、検量線の濃度範囲から逸脱、標準試料がない元素については定量分析ができない。なお、検量線の濃度範囲に収まっても、その材質に類似した標準試料がない場合には、分析値の妥当性を検討する必要がある。また、元素が偏在している試料に

ついては注意が必要である。浸炭、窒化、めっきなどの表面層がある試料では、それらの層を確実に除去してから分析する。それでも分析値にばらつきが生じる場合は、試料自体に起因するものか、分析法に問題があるのかを検討する。

(2) 蛍光 X 線分析

この分析は、JIS G 1256 鉄及び鋼—蛍光 X 線分析方法<sup>3)</sup>を代表として様々な金属材料に対して JIS 化されている<sup>4)</sup>。

図 3 に蛍光 X 線分析装置の概略と外観写真を示す。X 線管から放射された一次 X 線を分析試料に照射し、励起・放出された特性 X 線スペクトルを検出する。特性 X 線スペクトルの波長から元素の種類を定性分析し、その強度を解析することで含有量を調べる。

本分析法の特長は、標準試料がなくても種々の材質において比較的簡便に多くの元素について定性分析ができることである。また、分析試料の大きさや形状の自由度が比較的高く、固形、粉末、平面、曲面、微少物などを非破壊で分析可能である。しかし、装置に導入できる分析試料の大きさには限界があり、サイズに応じて分析試料の切断、研磨を行う。

簡易的な定量値は、FP(ファンダメンタルパラメー

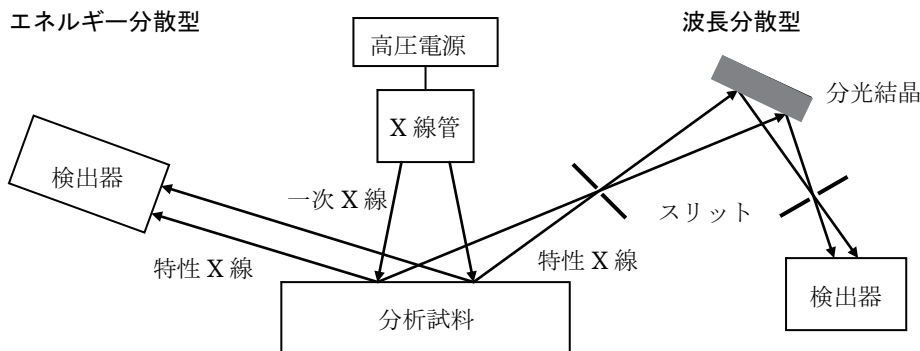


図 3 蛍光 X 線分析装置の外観写真と分析概略図

タ)法と呼ばれる理論計算法で算出できる。FP法は、検出した元素に基づいての相対的な定量値となる。測定誤差は、試料の大きさ、形状、表面状態などによって異なる。厳密な定量値を得るには、分析試料と材質や形状が近い標準試料を用意し、検量線法で分析する。

蛍光X線分析では、軽元素(C, O, Nなど)の検出感度が低く、測定精度が悪い。このため、C量に細かい規定のある鉄鋼材料では、鋼種の推定が困難である。

分析深さは表面から数十μmの領域であるため、分析試料の表面状態には注意を要する。例えば、試料調

製として表面研磨に使用するやすり、グラインダ、研磨ベルトなどからの研磨粒子が残留すると、誤った分析結果に至る可能性がある。また、表面処理が施されている場合は、その層を完全に除去しないと、分析結果に大きな影響が生じる。

### 3.3.2 湿式分析法

#### (1) 古典的な分析法

JISでは、重量法、滴定法、吸光光度法などの湿式分析が使用されている<sup>3,8)</sup>。これらは、古くから行われてきた基本的な分析法であり、高額な分析装置が無

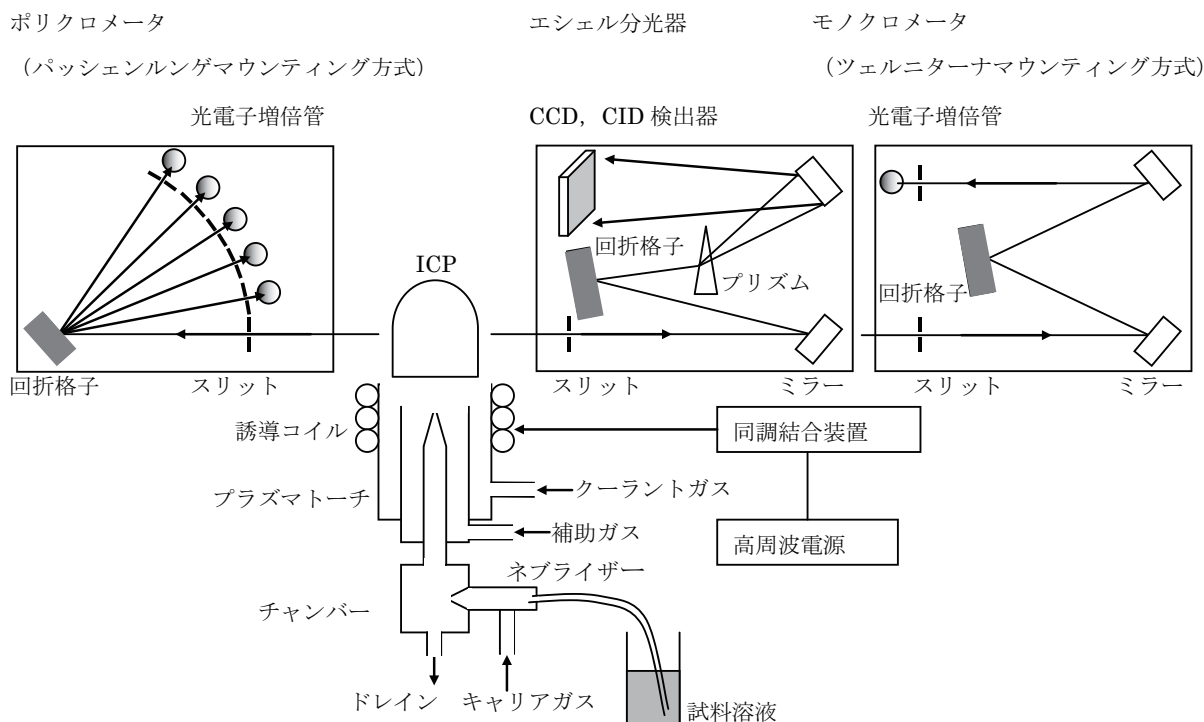


図4 ICP 発光分析装置の外観写真と分析概略図

くても精密な定量分析を行うことができる。しかし、溶液化、抽出、濃縮、分離、pH 管理などの複雑な操作が必要であり、分析者の経験や技量に頼るところが大きい。わずか1元素の分析であっても数日を要することもある。現在では、簡便かつ迅速な多元素同時定量分析が求められるようになり、金属分析では、スパーク放電発光分析、ICP 発光分析などの機器分析が主流になっている。

(2) ICP(高周波誘導結合プラズマ)発光分析

この分析は、JIS G 1258 鉄及び鋼—ICP 発光分光分析方法<sup>3)</sup>を代表としてJISで多数制定され、様々な金属材料に適用されている<sup>4)</sup>。

図4にICP発光分析装置の概略と外観写真を示す。アルゴンガスに誘導結合方式により高周波を印加させ、生成したアルゴンプラズマ中にネブライザーを通じて試料溶液を噴霧し、得られる発光スペクトルを分光して、分析元素特有の波長とその強度から定量分析を行う。

本分析法は、試料溶液中の ppm オーダーの微量域

から%オーダーの高濃度域までの多様な分析に対応し、検量線のダイナミックレンジも広いことが特長で、現在では金属分析の主流となってきている。ICP 発光分析装置には、迅速な多元素同時定量分析ができるマルチ型と各元素に対応してより高分解能分析ができるシーケンシャル型がある。マルチ型では、分光室内に光電子増倍管を円周上に配列したポリクロメータが主流であったが、近年ではポリクロメータより分析できる元素数が多い CCD や CID 検出器を搭載した装置が普及してきている。シーケンシャル型では、高分解能化が進み、短波長の極紫外領域まで分析できる装置が汎用化している。

ICP 発光分析は溶液を対象とする分析であるため、スパーク放電発光分析のような試料形状の制約が少なく、材質や分析濃度に合わせて標準試料を弾力的に調製できることも大きな利点である。しかし、分析前処理である酸・アルカリ等による適切な溶液化や分光干渉に注意した解析処理に経験と技量が必要である。また、試料の局所や微小部だけを正確に採取し溶液化す

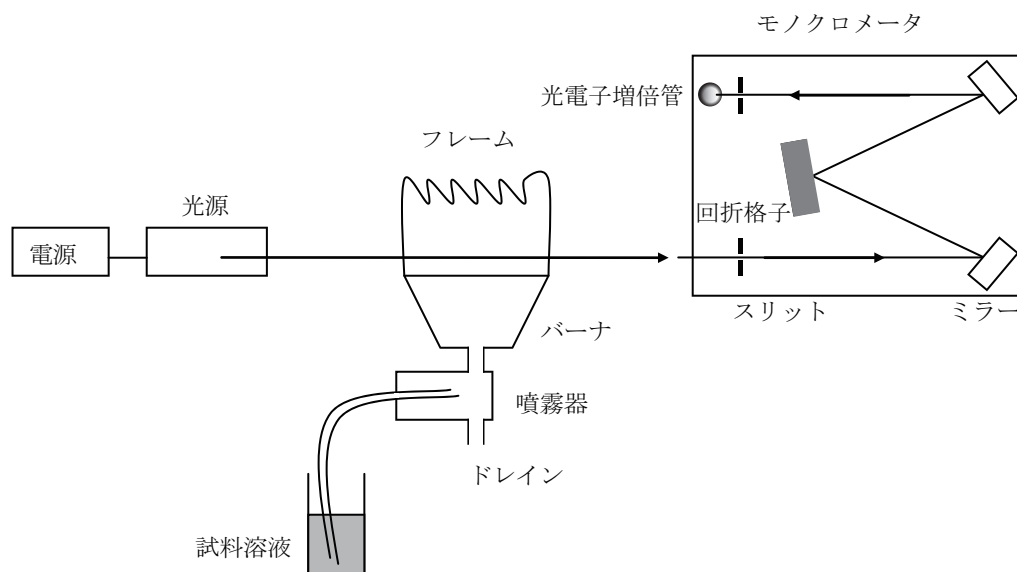


図5 原子吸光分析装置の外観写真と分析概略図

ることは困難で、表面処理層や溶接部、偏析のある試料における定量分析は厳密性に欠ける。

(3) 原子吸光分析

この分析は、JIS G 1257 鉄及び鋼—原子吸光分析方法<sup>3)</sup>を代表として JIS で多数制定されている<sup>4)</sup>。

図5に原子吸光分析装置の概略と外観写真を示す。試料溶液を加熱によって基底状態の原子蒸気とし、分析元素から発光する原子線の光を入射することで、基底状態の原子がその光を共鳴吸収する現象を利用する。実際には、試料溶液をフレーム(アセチレン等のガス炎)中に噴霧して原子化し、ホロカソードランプ光を照射し、その吸光度を測定する。なお、吸光度は試料溶液中の濃度に比例するので、濃度既知の標準溶液で検量線を作成しておき、試料溶液の吸光度から定量分析を行う。

本分析法の特長としては、分析元素によっては ICP 発光分析よりも感度が高く低濃度まで分析できる場合

があること、共存元素の影響が比較的小さいこと、装置が小さくメンテナンスが容易でランニングコストが安いことなどがある。しかし、光源の中空陰極ランプは単元素用で多元素同時定量分析ができないこと、検量線のダイナミックレンジが狭いことなどの短所があり、現在では ICP 発光分析が使用されることが多い。

(4) ICP 質量分析

図6に ICP 質量分析装置の概略と外観写真を示す。この装置は、ICP をイオン源として用い、大気圧のプラズマと真空の質量分析を組み合わせている。分析試料は ICP 発光分析、原子吸光分析と同様に溶液で準備する。ICP 発光分析と同様にネブライザーで霧状にされた試料溶液は高温のプラズマ中でイオン化され、質量分析器で検出される。濃度既知の標準溶液を用いて検量線を作成し、定量分析を行う。

本分析法の特長として、ICP 発光分析と比較して2～3桁ほど高感度で金属中の超微量元素の測定が可能

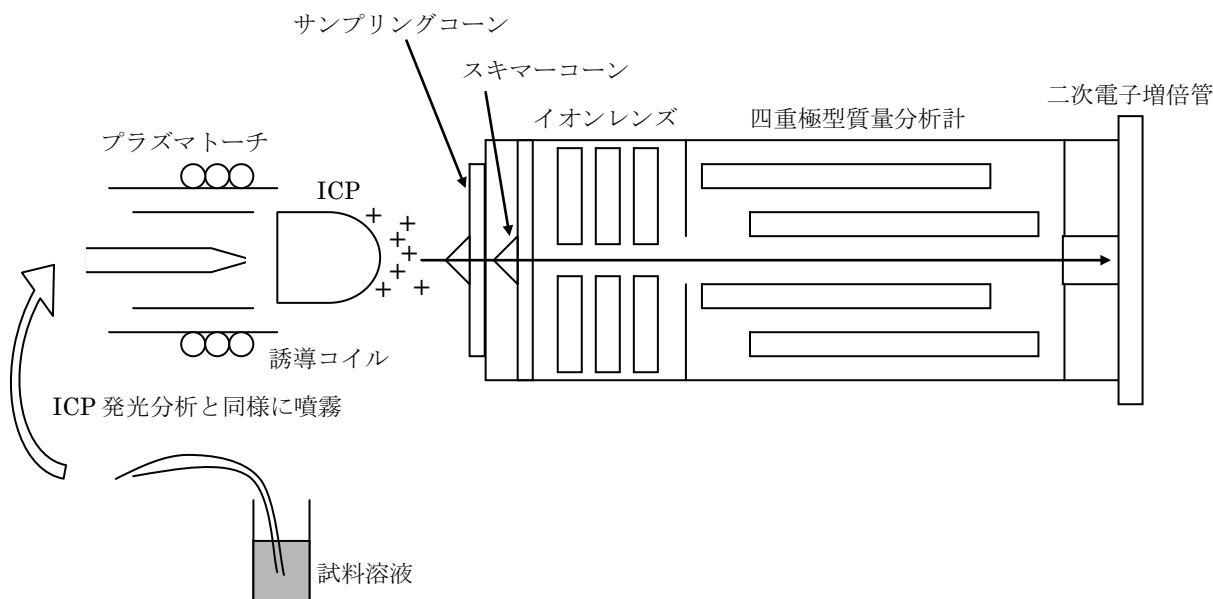
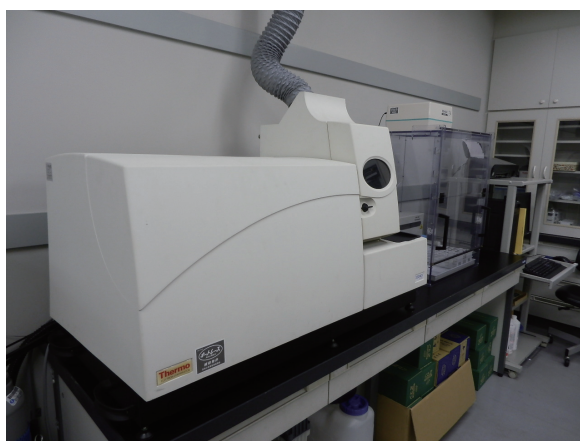


図6 ICP 質量分析装置の外観写真と分析外略図



であること、スペクトル干渉が比較的小さいこと、同位体比の測定もできることなどが挙げられる。しかし金属分析では、多量に存在するマトリックスの分析元素に対する質量干渉が大きく、定量分析が困難な場合がある。金属分析の事例はまだ多くないが、抽出、分離、濃縮を組み合わせた微量元素の分析、半導体など高純度材料における微量元素の分析などへ今後ますます適用が進むと考えられる<sup>17-20)</sup>。

3.3.3 燃焼-赤外線吸収法

金属材料中のC(炭素), S(硫黄), N(窒素), O(酸素), H(水素)は、延性、韌性、強度、加工性、製品寿命などの特性に大きく影響するため、厳密な濃度管理が求められる。特に鉄鋼材料中のC, Sは微量でも硬さや溶接性において違いが生じるため、定量分析が必要である。定量分析は、古典的な湿式分析(重量法, ガス容量法, 中和滴定法, 導電率法, 電量法など)により行われてきたが、迅速で高精度な分析装置の開発が進められ、現在では専用の分析装置が使われるようになった。ここでは、一般に用いられる鉄鋼材料の燃焼

-赤外線吸収法によるC, Sの分析について述べる。

燃焼-赤外線吸収法によるC, Sの分析は、それぞれJIS G 1211 鉄及び鋼-炭素定量方法およびJIS G 1215 鉄及び鋼-硫黄定量方法に規定されている<sup>3)</sup>。この方法は、鉄鋼材料中のC, Sの定量分析を精度良く行えることから、製鉄所の汎用基準法として最も多用されている。

図7に炭素・硫黄同時分析装置の概略と外観写真を示す。分析試料を助燃剤(スズ、タングステンなど)とともに燃焼するつぼに入れ、これを酸素気流中で燃焼させ、ダストを除去した後、C, SをそれぞれCO<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub> + COの場合もある)とSO<sub>2</sub>に変換し、水分を吸収除去してそれぞれを赤外線検出器で検出する。燃焼方式としては、高周波誘導加熱炉あるいは管状電気抵抗炉が用いられる。定量分析は、C, S量が既知の標準試料による検量線法で行う。

有機溶剤、機械油、埃など多くの物質がCの分析に悪影響を与えるため、前処理には注意を要する。微量のCの分析は、予め1000℃以上で空焼きしてデシ

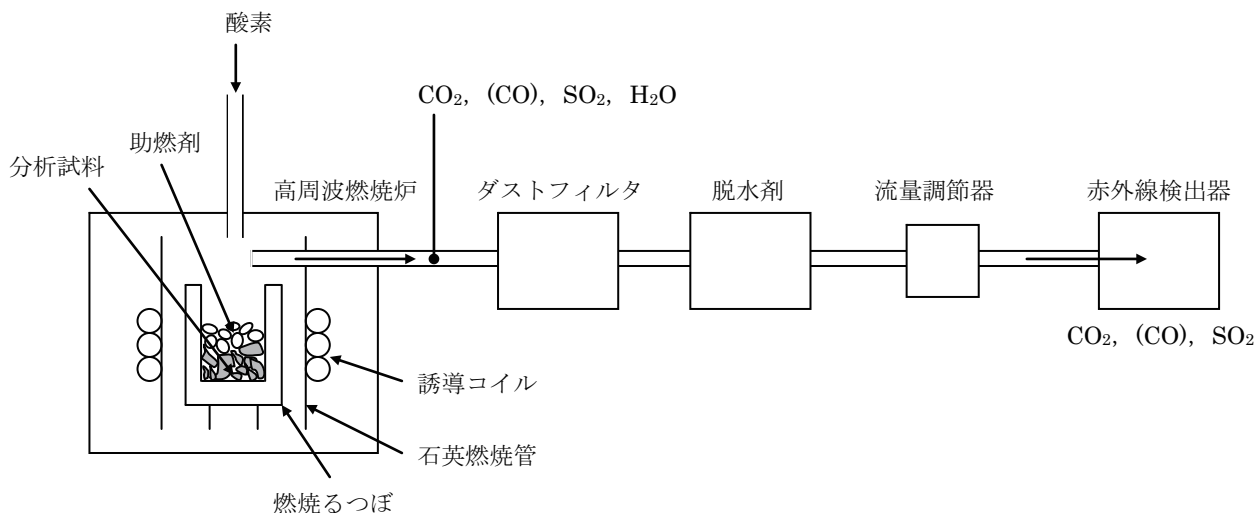


図7 炭素・硫黄同時分析装置の外観写真と分析概略図

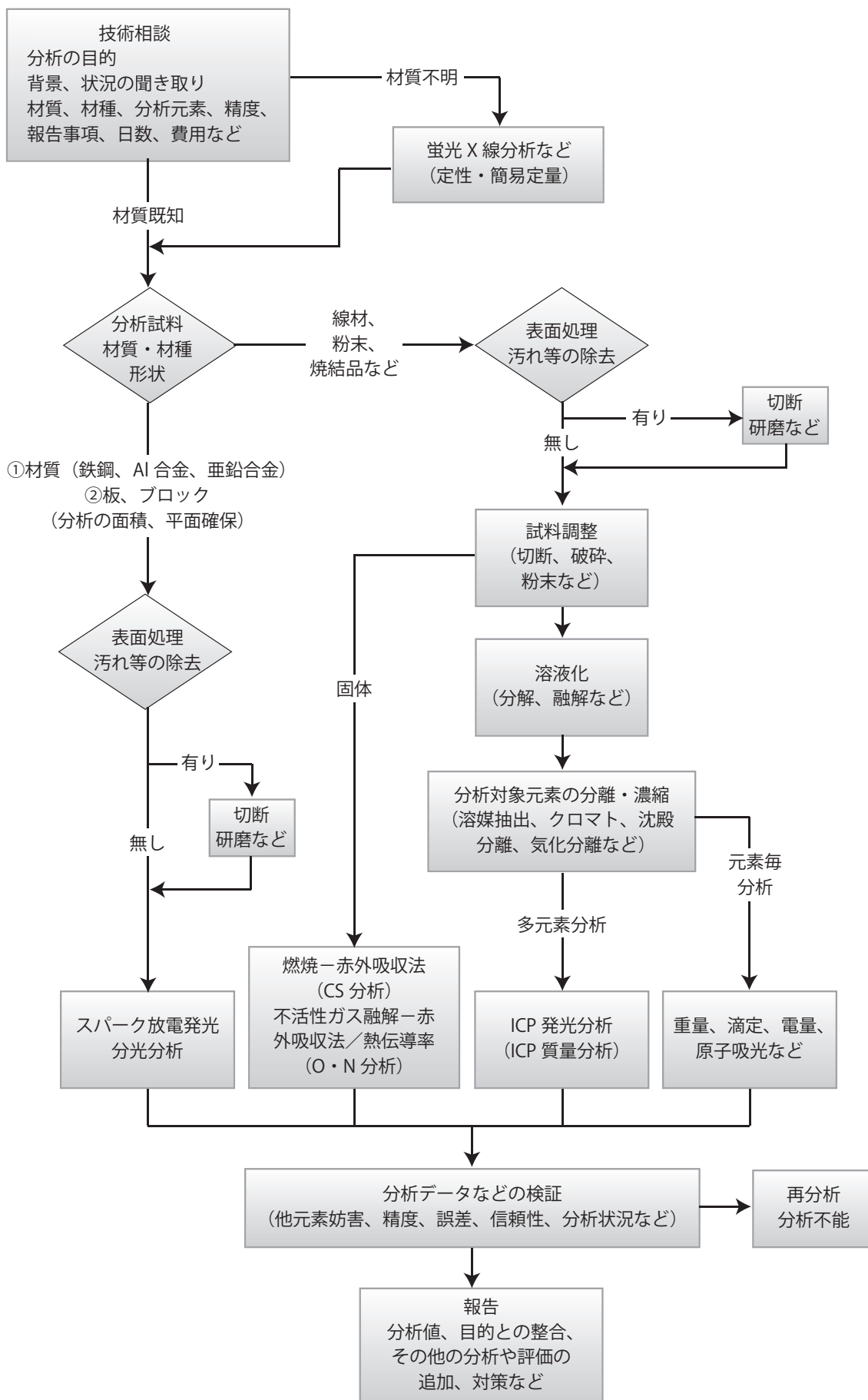


図8 産技研における金属分析のフローイメージ

ケータール中で放冷した燃焼るつぼを用いて行う。鉄鋼材料で行われる浸炭、脱炭層の存在に気付かずに試料採取すると、誤った定量値を得るので注意する。

なお、金属材料中の N や H の分析には不活性ガス燃焼-熱伝導度 (TCD) 法が、O や H には不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法が適用でき、それぞれの検出器を搭載した N, O, H 同時分析装置が利用される。

3.4 分析フロー

図 8 に当所における金属分析を行う際のフローイメージをまとめる。分析にあたっては目的を明確にしたうえで材料についての情報を収集し検討を行い、材質が既知の場合は定量分析へ、不明な場合には定性分析を行った後に定量分析へ進む。定量分析を実施して、組成が想定から著しく異なる、分析過程で予想外の元素の妨害があるなどの場合には、定性分析に戻って再検討することも必要である。

4. 金属分析事例

4.1 結果の注意事項

何の知見もなく金属材料の定量分析値だけを見て材質を推定することは危険なことである。表 2 に、SUS304 ステンレス鋼として持ち込まれた材料の分析例を示す。ステンレス鋼の流通に関する知識を持っていれば、オーステナイト系の中の SUS304 の規定外と推定できるかもしれない。しかし、各種ステンレス鋼の組成規定と照合すれば、他の材質となることもありうる。表 3 は、JIS G 4303 ステンレス鋼棒から

の成分表の抜粋である。これと照合すると表 2 の成分は SUS302 にも合致する。一般に、SUS304 として持ち込まれる場合には、Mo や Cu の分析は行わないが、表 2 の材料で Cu 量が多いなら SUS304J3 に合致する可能性もある。定量分析においては、分析対象外の元素について全くの不明であることが最大の弱点である。SUS304 ステンレス鋼として持ち込まれた場合であっても、厳密に材質を特定するには、Cu や Mo など規定外の元素の分析も適宜行う必要がある。

近年、海外で製造された鋼材の輸入が増えている。この場合、指定が無ければその生産国の規格に準拠して製造、出荷されている可能性があるため、同等鋼種であっても JIS の組成から若干異なっていることがある。輸入材を扱う場合には、生産国の規格と照合することも必要である。

4.2 分析例

4.2.1 ステンレス鋼の腐食トラブル

SUS304 などのオーステナイト系ステンレス鋼は、優れた耐食性を有し、さびにくい鋼材として使用される<sup>2)</sup>。しかし、SUS304 を使用したにも関わらず、極めて短期間で腐食が発生した事例が多く認められる。

表 4 にこのような腐食が起こったトラブル品の分析の一例を示す。表 3 に示す SUS304 と比較すると、Ni と Cr の含有量が明らかに低く、逆に Mn が極めて高い。ステンレス鋼は鉄鋼に Cr を 12% 以上含有させ、表面に Cr 酸化物等の不動態皮膜を形成させることにより耐食性を向上させている。しかし、このトラブル品では、Cr 量が 12% を下回っており、明らかにステンレ

表 2 試料の分析例

mass%						
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.05	0.50	1.00	0.025	0.005	8.5	17.5

表 4 早期に腐食したステンレス鋼の分析例

mass%						
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.10	0.50	10.0	0.050	0.005	0.50	5.0

表 3 JIS G 4303 ステンレス鋼棒の成分表 (一部抜粋)

	mass%							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
SUS302	0.15 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.030 以下	8.00~ 10.00	17.00~ 19.00	
SUS304	0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.030 以下	8.00~ 10.50	18.00~ 20.00	
SUS304J3	0.08 以下	1.00 以下	2.00 以下	0.045 以下	0.030 以下	8.00~ 10.50	17.00~ 19.00	1.00~ 3.00

表5 JIS G 4303 ステンレス鋼棒の成分表 (一部抜粋)

	mass%							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
SUS201	0.15 以下	1.00 以下	5.50~ 7.50	0.060 以下	0.030 以下	3.50~ 5.50	16.00~ 18.00	0.25 以下
SUS202	0.15 以下	1.00 以下	7.50~ 10.00	0.060 以下	0.030 以下	4.00~ 6.00	17.00~ 19.00	0.25 以下

表6 粒間腐食を生じた亜鉛合金ダイカストの分析例と JIS H 5301 亜鉛合金ダイカストの ZDC2 成分値の比較

	mass%						
	Al	Cu	Mg	Fe	Pb	Cd	Sn
粒間腐食品	3.00	0.01	0.010	0.01	0.020	0.010	0.010
ZDC2	3.5~ 4.3	0.25 以下	0.020 ~0.06	0.10 以下	0.005 以下	0.004 以下	0.003 以下

ス鋼ではなく、耐食性が悪いと考えられる。JIS では高 Mn ステンレス鋼として表 5 に示すような材質もあるが、これとも明らかに異なる。Mn は、鉄鋼材料におけるオーステナイト安定化元素であり、このトラブル品は SUS304 などと同様に非磁性であった。したがって、これは磁石に付かない性質を利用して一般鋼材と区別できても、SUS304 に混入してしまうと容易に区別できなくなる。

また、オーステナイト系ステンレス鋼の腐食トラブルとして C 量が高い事例も多い。C 量が高いと Cr 炭化物を形成する鋭敏化を生じやすく、不動皮膜の形成が阻害され、耐食性は低下する。このため、C 量は必ず規定範囲内に収めておくことが重要である。

#### 4.2.2 亜鉛合金ダイカストの粒間腐食トラブル

亜鉛合金ダイカストは、アルミニウム合金やマグネシウム合金ダイカストに比べ、湯流れ性、寸法精度、表面処理性に優れることから、薄肉部品に多く活用され、錠前、金具類、ケーシング、レバー、ノブなどに使用されている。近年、多くは海外から輸入された製品において、数年の使用の後に破損する事例が発生している。

図 9 に、このような破損が起こった亜鉛合金ダイカスト製品の破断面と光学顕微鏡組織写真 (約 100 倍) を示す。破断面によれば、中央部は正常な銀白色を呈しているが、外周部は異常な灰色を呈していた。光学顕微鏡組織から、外周部では結晶粒界で優先的に腐食が起こったことがわかる。この製品は、表面に塗装をしていたにもかかわらず、腐食が徐々に進行し、数年後に使用強度に耐えられなくなって破損したものと推定される。表 6 に粒間腐食を起こした亜鉛合金ダイ

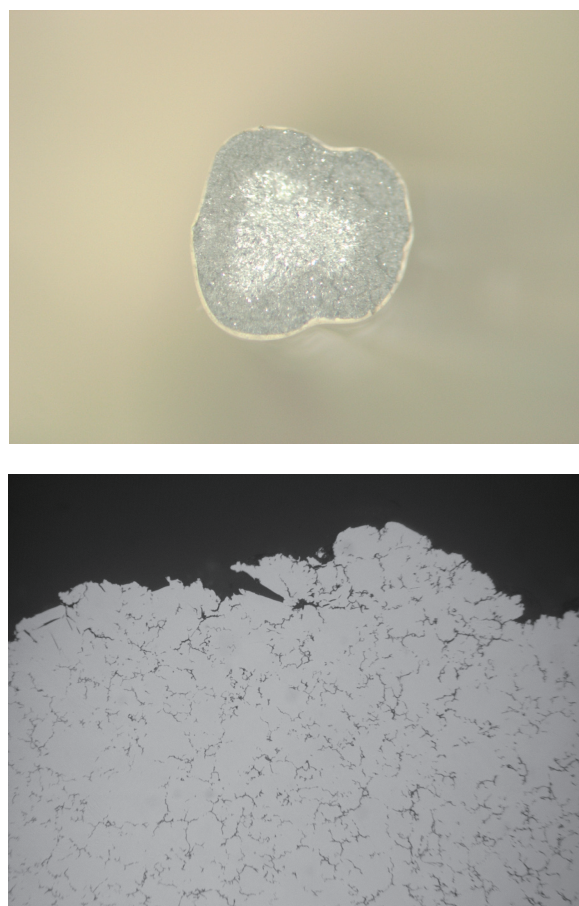


図9 粒間腐食を起こした亜鉛合金ダイカストの破断面の外観(上)と光学顕微鏡組織(下)

カスト製品の分析例を JIS H 5301 亜鉛合金ダイカスト ZDC2 の規定とともに示す。破損品では、Pb, Cd, Sn の含有量が規定範囲を大きく上回り、Al, Mg は下回っていることが大きな特徴である。亜鉛合金ダイカストでは、製造時に不純物元素の Pb, Cd, Sn が規定

以上に混入すると、粒間腐食が極めて起こりやすくなる<sup>22)</sup>。JIS H 5301でも元素ごとの濃度範囲の規定とは別に不純物元素の合計量が0.010%を超えないように管理すべきとも明記されており、特に注意を要する。また、Al, Mgが規定を下回っていることから、鑄造プロセス全般に何らかの問題を抱えているものと推定され、不純物管理と併せて全面的な鑄造プロセスの見直しが必要である。

一般的に粒間腐食は徐々にしか進行せず、鑄造後に数年以上経過して破損事故に至る。したがって、鑄造直後の強度試験に合格しても、将来的に破損が起こらないことの保証にならない。当所に持ち込まれた粒間腐食品の組成分析では、そのほとんどで組成異常が生じており、粒間腐食と組成の関連性は強い。粒間腐食を避けるためには、正規のダイカスト地金を使用するなど鑄造プロセスの適正化を図るとともに、組成分析を行って管理することが望ましい。

#### 4.2.3 鑄鉄における鑄造不良

JISの鑄鉄品において、オーステナイト鑄鉄品を除き、ねずみ鑄鉄品(FC)、球状黒鉛鑄鉄品(FCD)などでは組成の規定がなく、受渡当事者間の協定によるとされている(JIS G 5502 球状黒鉛鑄鉄品には解説参考表1, JIS G 5504 低温用厚肉フェライト球状黒鉛鑄鉄品には参考表1の化学成分表が存在する)。これは、鑄鉄では組成以外にも鑄造プロセスが強度に大きく関係するため、引張強度200 MPa以上のFC200や450 MPa以上のFCD450といったように分類される。しかし、大きさ、肉厚、冷却速度などに応じて、ある程度の目安となる元素含有量の範囲が存在する。FCではC, Si, Mn, P, Sの基本5元素、FCDではMgも含めた6元素の分析が一般的である。これら以外に、

Cu, Ni, Cr, Mo, V, Tiなどを分析することもある。

鑄鉄では、組成分析で問題がなくても、強度試験や組織観察で鑄造不良が発覚することが多い。しかし、FCDの球状化不良は組成分析だけで強く疑われる場合があり、以下に事例を紹介する<sup>23)</sup>。

MgはFCDの黒鉛球状化に有効で、Mgを含有した球状化材が鑄造時に添加されて、一部のMgはFCDに残留する。一般的に残留Mgの適正量は0.030～0.040%程度であるが、これより低い場合は、球状化材の添加の不足、添加後の時間経過によるフェーディングの発生、他の元素との配合バランスの不具合などによりMg量が低下した可能性がある。これらの要因は全て球状化不良に直結するため、注意が必要である。

SはFCDの球状化阻害元素として代表的である。Sはそれ単独での阻害だけでなく、MgSの形成とそれに伴うMgの低減で球状化不良がさらに助長される。図10にSが原因で球状化不良を生じたFCDの光学顕微鏡組織を示す。これはFCDの鑄造時に鑄型からSが混入したもので、写真左側の鑄物表面から一定の深さまで球状化不良が生じている。一般的にFCDのS量は数十ppmであるが、百ppmを超える場合には球状化不良が疑われる。原材料や鑄造プロセスにおいてS量が多い場合は、球状化材を多めに添加するが、残留Mg量が高くなると鑄物の中心部で図11の右上に認められるような硬くて脆い炭化物が晶出した逆チルが生じる可能性も考えておく必要がある。逆にS量が低すぎても相対的にMg量が高くなり逆チルを生じる場合もあり、SとMg量の管理は極めて重要である。

SとMg量が適正であっても、他の微量元素の影響で球状化不良が起こることがある。そのような元素としてTiがあり、海外で調達した原料鉄鉄にTiが多く含まれていたために球状化不良を起こした例があ

表面 → 内部

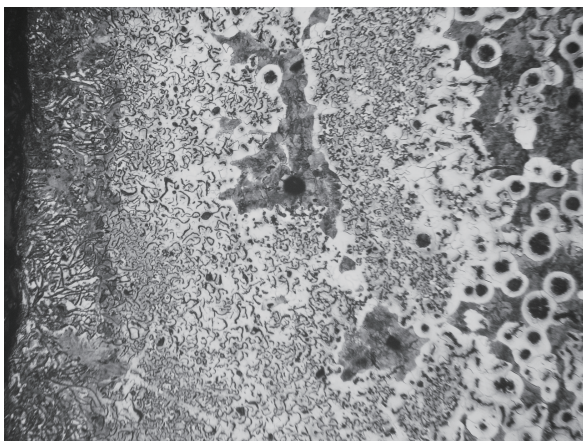


図10 Sの混入により表面部に球状化不良を生じたFCDの光学顕微鏡組織

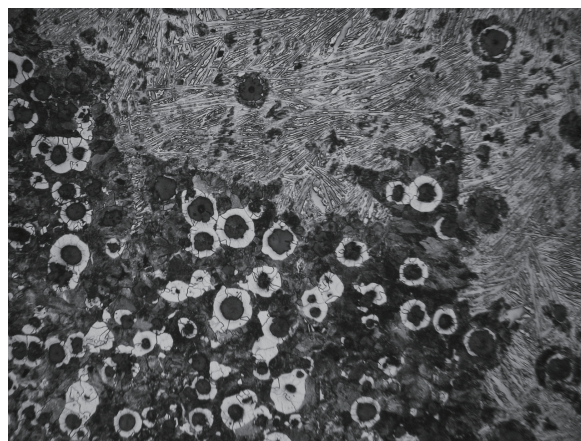


図11 FCD内部で生じた逆チル(左上部)の光学顕微鏡組織

る<sup>24)</sup>.

## 5. おわりに

金属分析は金属の原材料の評価と製品の品質管理で重要な役割を果たしてきた。近年では、装置の進歩に著しいものがあり、ボタンを押せば結果がすぐに出てくるとの風潮すらある<sup>25)</sup>。これは、金属分析技術が毎日の現場で満足になされており、トラブルなしに活用されていた証拠でもあった。事実、材料のトラブル(折れ、曲がり、破損、異常摩耗、腐食など)が起こった場合には、“まずは加工法、処理法などを疑え”とさえ言われていた。

しかし、経済のグローバル化が進むにつれて、海外から輸入される材料や部品は増加し、それらの中には品質保証や組成証明がなされていないものが増えてきている。このような材料を用いた場合に起こったトラブル解析は、組成分析による材質の確認から始めざるを得ない。一方、機能性材料開発や材料の高性能化、製造プロセスの高度化においては、極微量元素の存在、分析が困難であった元素類(H, Oなど)や多元素の成分比の物性への影響評価などが求められ、高精度、高感度、迅速な分析が益々重要になっている。

金属材料が高品質で持続的に社会に供給され続けるには、高精度、高感度、迅速な分析データの提供が不可欠であり、技術者には、材料の分析技術、組成が及ぼす特性や組織等への影響などの知識を保有し、分析技術の信頼性を確保、維持することが求められる。本解説がものづくりの製造や品質管理に取り組む一助になれば幸いである。

## 参考文献

- 1) 社団法人日本分析化学会編：鉄鋼分析，丸善出版株式会社 (2011).
- 2) 財団法人日本規格協会編：JIS ハンドブック鉄鋼 I，財団法人日本規格協会 (2011).
- 3) 財団法人日本規格協会編：JIS ハンドブック金属分析 I 鉄鋼，財団法人日本規格協会 (2011).
- 4) 佐伯正夫：鉄鋼の迅速分析，地人書館 (1998).
- 5) 平井昭司監修：社団法人日本分析化学会編，現場で役立つ金属分析の基礎，オーム社 (2009).
- 6) 稲本 勇：ぶんせき，(2003) 387.
- 7) 秋吉孝則：ぶんせき，(2007) 569.
- 8) 財団法人日本規格協会編：JIS ハンドブック非鉄，財団法人日本規格協会 (2011).
- 9) 中村 靖：ぶんせき，(2003) 446.
- 10) 一般社団法人日本鉄鋼連盟標準化センター：日本鉄鋼認証物質一覧 (2012).
- 11) 井田 巖，林部 豊：ぶんせき，(2010) 29.
- 12) 千葉光一：ぶんせき，(2010) 494.
- 13) 四角目と広：ぶんせき，(2010) 562.
- 14) 日置昭治：ぶんせき，(1999) 815.
- 15) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 HP，<http://www.rminfo.nite.go.jp>，(2012).
- 16) 財団法人日本規格協会編：JIS ハンドブック金属分析 II 非鉄，財団法人日本規格協会 (2011).
- 17) 望月 正：ぶんせき，(1999) 1019.
- 18) 芦野哲也：ぶんせき，(2006) 575.
- 19) 猪瀬匡夫，藤本京子，城代哲史，千野 淳：BUNSEKI KAGAKU，**56** (2007) 93.
- 20) 井出邦和，中村佳右，長谷川信一，山口仁志：BUNSEKI KAGAKU，**52** (2003) 931.
- 21) 大和久重雄：JIS 鉄鋼材料入門，株式会社大河出版 (1978) 104.
- 22) 竹内宏昌：鑄造工学，**69** (1997) 862.
- 23) 井川克也ら：球状黒鉛鑄鉄の基礎と応用，丸善株式会社 (1992) 17.
- 24) 橘堂 忠：大阪府立産業技術総合研究所テクニカルシート，No.01001 (2001).
- 25) 池田重良：鉄と鋼，**77** (1991) 1749.