金属分析を顧みて

須 藤 恵美子*

1. はじめに

金属分析法の発展は実にめざましく、化学量論的湿式分析より出発し、特にわが国金属工業に急速な技術革新が行なわれ、それに伴って迅速化、省力化の要求により、精度、正確さの高い各種の高度な機器分析法が開発され、今や驚異的な発展をとげた。これらに関しては欧米とくらべ決して遜色がないといっても過言ではない。

現在機器分析として広く活用されている発光分光分析法も、1940年ツェイス QU 24 型分光写真器が東北大学金属材料研究所に初めて輸入された。またその頃吸光光度計のただ一つの装置ともいべきプルフリッヒの光度計(現在は影をとどめていない)が輸入され、それから約10年後ベックマン DU 型光電分光光度計が、また1958年頃 GE 社のけい光 X 線分析装置が同研究所に設置され、見学者がたえなかったことを思いおこすとき、実に隔世の感がある。しかし金属分析への課題はさらに広範囲で、この40年の業績をふまえて、さらに新しい飛躍が期待される。

ここでは紙数がかぎられているので、一般に実用化されている金属分析を主体として、その歩みと成果の概略、金属分析のこれからの課題についてふれてみたいと思う。

2. 今日までの歩みと成果

金属の分析を行うにあたって、現在広く用いられている日本工業規格法(JIS法)と学振分析法の流れおよび現在一般に用いられている分析手法にわけてみる。

(1) JIS法および学振法について

鉄および鋼中の炭素分析法が1927年JES法(日本標準規格)として決定されたのをはじめ Si, Mn, P, S など計14成分の分析法が完成したのが1933年である。戦後(1949年)新しく日本工業規格法が公布され、当時のJES法が旧式であることから金属関係のJIS分析法が誕生し、30規格が制定され、今日のJIS法に至っている。鉄鋼、フェロアロイ、鉍石、および各種非鉄金属材料に

ついて実に多くの分析法が確立され、常に時代の要求に応じた新しい精度の高い方法が制定され、高く評価されていることは周知のとおりである。

学振法に関しては1934年日本学術振興会、製鋼第19委員会第1分科会において優れた分析法が検討され学振法として決定、わが国鉄鋼技術の向上に大きな貢献をした。1956年までに研究報告2600編の審議がなされ、分析方法131をまとめ「鉄鋼迅速分析法 解説付」が刊行され、工場における日常作業分析に役立ってきた。次の1964年までの研究報告2000編が審議決定され、102分析法を「鉄鋼迅速分析法 続 解説付」として刊行、さらにその後決定された百数十の分析法が「鉄鋼迅速分析法 続(二) 解説付」として今年刊行された。この中には鉄鋼中の各元素の分析のみならず、非金属介在物、スラグ、鉍石の分析からガス分析およびガス分析において最も大切な試料採取方法などが網らされ、工場その他現場にただちに役立つ分析法が集録されている。現在なお時代に即応した環境分析法も含めて研究が続けられている。

(2) 分析手法から振り返って

金属材料の性質を知る上で元素の組成を知ることが先ず第1であることは論を俟たない。共存微量成分および不純物は材料の電気的、光学的、磁気的な物性に大きな影響を与える。したがってこれらの微量元素の分析はきわめて重要である。のみならず金属あるいは合金中に存在する非金属介在物および析出物のそれぞれの形態を分析するいわゆる状態分析(狭義の状態分析)を行い得ることによって、さらに金属材料の材質をあきらかにすることができる。

(i) 組成元素分析

(a) 湿式による化学分析法

重量法、容量法をはじめとする化学量論的分析法ならびに吸光光度法は現在でも広く応用され、鉄鋼をはじめ各種金属工業を背景とし、数多くの研究が精力的に地道に行われ、その成果はJIS法、学振法として決定されるにおよんでいる。その他JISで規定されない元素についても数多くの研究がなされ実用化されており、今日までに多くの定量法が確立された。各々の紹介は割愛する

* 金属材料技術研究所分析室長
Analysis of Metals; Emiko Sudo (National Research
Institute for Metals, Tokyo)
1977年8月1日受理

が、機器分析法のチェック、標準試料の標準値の決定および特殊な材料の分析には不可欠な方法である。

(b) 機器分析法

鉄鋼業の生産態勢の合理化に関連し、製造過程の進歩発展に伴い、品質管理の迅速化の要請が強くなり、化学量論的湿式分析では時間がかかり過ぎることから、物理化学的手段による多元素同時定量を目的とした機器化の要望により、1961年海外視察団が組織された(団長は当時後藤秀弘東北大学教授)。欧米の実情の視察、調査の結果わが国の製鉄工場の分析がはじめて機器化された。その後鉄鋼のみならず各種非鉄金属の分析にも機器分析法は広く用いられ、湿式化学分析にとって代った。

発光分光分析法：1940年ツェイスQU-24型中型石英分光写真器の輸入により活発な研究が行われ、1962年自記記録装置付エバート型分光器が開発され研究が一段と進歩した。多元素同時定量方式で微量まで測定でき、応用性が広く、製鋼の炉前分析をはじめ、鉄鋼、非鉄金属をとわずあらゆる方面の分析に実用され、JIS法にも採用されていることは周知のとおりである。DCアーク法により約70元素が簡単に検出できる。

けい光X線分析法：1958年頃GE-XRD5型装置が輸入され、その後わが国でも装置が開発されるに及び活発な研究が行われはじめたのは1960年頃で、現在製鋼の炉前分析から製品分析、各種非鉄金属の分析に応用されている。多元素同時定量、非破壊分析の利点により広い範囲に活用され、JIS法にも採用されている。またマクロの表面分析にも用いられる。

原子吸光法：1955年Alan Walshにより開発され、わが国では1960～1963年にかけ一応の基礎的実験がなされ、実用化の段階に入り、鉄鋼および非鉄金属中の各種成分の分析に広く活用されているが、JIS法としての採用は比較的新しい。さらに原子化の手段に大きな飛躍がなされ、高温炉を用いるフレイムレス法の開発により測定対象元素の拡大と、分析感度の格段の向上により、ほとんどの元素(69元素)の定量が可能となり、広く活用されるに至った。分析試料量5～200 μ l、固体なら1mg以下で検出限界 10^{-10} ～ 10^{-14} gの段階までできるようになった。

固体質量分析法(スパークイオン源質量分析法)：約40年前にMattauchらにより二重収束型の装置が完成され、固体試料中に含まれる全元素を標準試料なしで、高感度で多元素同時定量できる超微量成分分析の有力な手段として注目された。わが国でも1963年頃から基礎研究および実用化が行われ、各種金属または高純度金属中の微量不純物の検出、定量に用いられ、検出限界はppm～ppbである。写真検出法の場合は定量に時間がかかるが、電算機との連動により迅速化され、電気検出法

を併用することにより、さらに便利となる。また同位体試料と組合せることにより、さらに精度および感度のよい定量ができる利点により広く活用されている。

その他機器分析法の開発発展については放射化分析法やポーラログラフiever、クーロメトリーなどがあるが、放射化分析法は感度の点ですぐれているばかりでなく、試料操作の大部分を放射化したのち実施するので、汚染の心配がないなどの点で、微量分析の手法として発展した。他方元素がかぎられることと装置の費用、設置場所の問題がある。ポーラログラフieverの発展もめざましく、ストリップング・ボルタンメトリーの開発により、極微量元素を選択的に定量できることから興味の対象になっている。ただJIS法に採用されている元素については、ポーラログラフieverは水銀を用いるため環境問題から一般にはずされる傾向にある。

(c) ガス分析法

金属材料中に含有される酸素、水素、窒素などのガス成分は製錬や加工の工程で吸収され、これが不純物として材料に大きな影響を及ぼすことから、約40年前より日本学術振興会製鋼第19委員会が中心となり、鉄および鋼中に含有されるガス成分の正確な定量法の研究に着手した。真空融解法による酸素分析が確立され、試料採取法とともに学振法としてきめられた。技術革新により製鋼の段階で酸素含有量をコントロールすることが要求され、非破壊のまま微量まで迅速に分析できる中性子放射化分析法が確立された。さらに溶鋼の状態で脱酸調整が可能な酸素分析法として、20秒以内で測定できる固体電解質法が開発され鉄工業の省力化に大いに貢献した。

金属材料の脆性破壊、遅れ破壊の原因となる水素分析の研究も詳細に行われ、真空加熱法、真空融解法が確立された。鋼中の窒素は焼入時効、低温脆性、耐食性の劣化などの原因となる。窒素の分析は、他のガス同様真空融解法でも測定できるが、酸に溶解後アンモニアとして蒸留し定量する湿式分析法が標準法としてJIS法に採用されている。また鋼中窒素は機械的強度を増す利点があり、窒素添加の鋼が実用化された。この場合には、窒素の総量の把握のみならず、固溶窒素と窒化物窒素をそれぞれ定量することが必要で、水素ふん囲気中で加熱し、抽出されるアンモニアのクーロン滴定法による。温度差により窒素の状態分析法を行う方法を確立した。

酸素、水素、窒素いずれも真空融解法の他に不活性ガス融解法が開発された。迅速性、その他蒸気圧の高い金属中のガス定量に有効であるなどの利点があるが、金属によってはまだ問題が残されているので従来の標準法といわれている真空融解法(窒素の場合は湿式法)と比較検討して適用すべきである。また分析の際の試料採取法お

よび試料調製法が分析値を左右するので十分の注意が必要である。

鉄鋼以外に戦後チタン、ジルコニウム、タンタルなどの金属材料の国産化に伴い、品質保証のためガス成分の分析の必要性により、定量法が確立され、JIS 法として制定された。また金属材料中のガス分析通則が JIS 法として制定され詳しく記載されている。

(ii) 非金属介在物および析出物の状態分析

鋼などの諸性質に多大の影響をおよぼす酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、金属間化合物などの分析が重要視され、それらを解決する分析の情報は、存在量、結晶構造、分布、形状などで化学分析と機器分析により、広範囲の情報を得てはじめて可能となる。約 30 年前頃より非金属介在物の存在量についての分析手法が学振で取り上げられ、ここ約 10 年間に急激な発展をみた。

湿式法による抽出分離法は古くから手がけられ、高価な装置を必要とせず迅速法として用いられている。マトリックスのみを薬品で溶解して目的とする介在物は溶解することなく分離する方法、またはマトリックスを選択的に溶解して介在物を抽出分離する定電位電解法がある。前者は対象となる介在物が化学的に安定なもので、たとえばキルド鋼中の酸化物系介在物は温硫酸法、リムド鋼中の酸化物系介在物はよう素-アルコール法が推奨され、鋼中炭化物対象としては定電位電解法などが推奨される。定電位電解法によるとほとんどの介在物が定量的に抽出分離できる可能性があり標準法として、採用され、また自動操作の装置も開発されている。介在物量を求めるには 2 次分離が必要で、化学的分離方法と物理的分離方法が用いられるが、前者は目的介在物の損失がおこりやすい。物理的方法として、超音波磁気分離法、超音波ふるい分け法などが用いられ、介在物残渣中の目的としないセメントの除去に用いられる。2 次分離後の介在物量は、それぞれ組成元素の定量値を求め介在物の化合形を定める。このような間接法の他に直接法として従来からの X 線回折分析、赤外吸収分析(鋼中極微量の窒化ほう素、炭化バナジウムなどの定量)による方法も適用される。鋼中に微量ほう素を添加することにより、鋼の焼入性の著しく向上することから、近年多くの高張力鋼にも添加されている。この場合焼入効果をもたらす、Effective B の定量が望まれ、鋼中ほう素の状態分析が確立された。すなわち強りん酸分解法で全ほう素を定量し、別に試料をよう素-メタノールに溶解し残渣より Ineffective B (BN) の値を求め、全ほう素量の差より Effective B を定量する。

薬品による化学的安定度の差を利用する各種化合物形態分離法には鋼種や、析出形態により介在物および析出物挙動が異なるので、十分の注意を要する。なおこれら

の方法はおのずと限界があり、これらの分野は今後さらにイオンマイクロアナライザーや光電子分光装置などの開発により、方法の確立、体系化が望まれる。

3. 最近の動向としての新しい分析法

最近新しい装置の開発により、極微量分析、微小部局所分析、表面分析、および状態分析など新しい分析が研究されているので、若干取りあげる。

新しいフレーム分析法として分子発光キャビティ分析 (MECA) が開発され、硫黄含有化合物の硫黄の形態分析が可能となった。すなわち硫酸、硫黄、メタ重亜硫酸、チオンアン酸、過硫酸などの各種イオンの定量が高感度で検出できることから興味をもたれている。3~5 μl 試料液をキャビティ内にとり、キャビティを定速で回転させ、その入口部が窒素希釈の水素炎中に入るようにする。硫黄含有化合物は高温フレーム中で S_2 を生成し、その発光強度を測定する。

原子けい光分析 (AFS) は原子吸光法 (AAS) にくらべ感度が高いことで注目されていたが、フレームレス原子吸光法が普及し、 10^{-10} ~ 10^{-14}g 領域の高感度分析が可能になったことにより、特に利点がない。ただ AAS は単元素の定量に適すのに対し、AFS は多元素同時または連続分析に適す。また P, S, I など真空紫外域に共鳴スペクトルを持つ元素の高感度分析手法として有望である。今後、高輝度励起光源の開発とともに、微弱光の測定技術の普及により、AFS の特長を生かし実用化が期待される。AAS はフレームレス方式の開発により高感度が得られるようになったが、さらにゼーマン効果を用いた原子吸光装置の開発により、バックグラウンドの補正が正確になり、前処理が簡単に抽出分離の手法を併用しなくとも直接測定が可能となった。高周波プラズマ分析 (ICP) は感度が検出限界 0.001~0.01 $\mu\text{g/ml}$ ときわめてよく、濃縮することなく同一条件で 61 元素の同時定量が可能である。プラズマ (マルゴンの高温電離気体) 光源をマルチチャンネル形式の光電式発光分光分析装置と組み合わせることにより、理想的な分析法として注目されてきた。わが国でも研究されているが外国では数多くの分析例があり鉄鋼中の微量元素の定量がなされている。今後、実用化が期待される。

その他微量分析法としてストリッピング・ボルタンメトリーがあげられ、 10^{-11}g の検出感度で、興味をもたれ、広く、実用化が期待される。

微小部、局所分析には電子線マイクロアナライザー (EPMA) が最も万能で元素の定量性が高い (分解能は約 1 μm)。検出限界は通常元素で 0.1~0.01% で、1 μm 程度の表面分析が可能である。鉄鋼中の非金属介在物、析出物、偏析、表面分析などに広く用いられている。走

査型電子顕微鏡(SEM)も最近半導体検出器の発達により広範囲分析および凹凸のある面についての分析が容易になり、活用範囲が拡大された。長波長元素に対してはイオンマイクロアナライザー(IMMA)がすぐれているが、微小部分解能はEPMAと同程度であるが、検出限界はppm~ppbである。水素をはじめ全元素分析の表面分析が可能で、しかも深さ(100 Å程度)方向の分析が可能である。EPMAでは困難なB, Be, Na, Liなどが感度が高い。比較的多くの研究が行われているが、定量理論が確立していないが検量線法を用いれば実用できる。

光電子分光法はAuger電子分光(AES)や光電子分光法(XPSまたはESCA)などの新しい方法が相次いで開発され、数Å~数十Åという極く表面層の分析が可能で、元素の結合状態についての情報が得られることから、鉄鋼への応用の研究が盛んになってきている。しかし定量分析の理論は未確定である。

その他新しい装置、手法については、今後の紹介にゆずる。

4. 金属分析の課題と問題点

金属分析の目的は論ずるまでもなく、材料の組成と構造決定にある。つまり、どのような組成で、どこにどんな形態で、どれだけ存在しているかを知ることである。これによって材料の物性研究を知ることができ、また材料の調製など実用においても極めて重要であり、新しい材料の開発にもつながる。40年の歴史により既成の金属分析に関しては一応組成元素分析法が確立され、鉄鋼の介在物、析出物についての主として化学的手法による分析法も確立された。今後は新しく開発された装置を駆使することにより金属分析の本命である組成分析と構造解析の系統化と組織化をめざして、いわゆるcharacterizationの発展が望まれる。最近characterizationという言葉をよく耳にするが、材料分析の課題はこの言葉につくる。昔からこの目的にむかって努力がなされてきたが、今までの装置、手法には限界があり、光電子分光をはじめとする新しい装置の開発によりやっと手がかりが得られ、これから開発される分野である。しかし材料が複雑化、高度化し、組成と構造がはっきりしなくなり、高度な分析技術と、物理化学的知識により、材料屋と、分析屋が密接な連絡を取り協力してはじめて完成される分野でもある。

一方これからますます開発されなければならない、たとえば原子炉材料や原子力材料としての耐食、耐熱超合金、またはガスタービン、ジェットエンジン用耐熱合金など、この方面の工業技術の進歩は、材料の開発で、材料に対する要求条件はますます拡大される現状である。Ni基合金が主流をなし、耐熱を向上させる方法として、添加元素の質や量をかえ合金自体を改良する方法がとられているが、その分析法の確立の問題。さらに高温のみならず衝撃の問題も加味され高融点金属中に低融点金属が極微量存在しても脆化、破壊の原因となることからこれら極く微量不純物の定量的問題。これらの分析法は重要かつ急務である。しかもこれらの分析はいずれを考へても、今までの金属材料に比し、微妙な成分系の変化と、熱処理その他、これらの材料の環境下における状態変化も相俟って、定量はむずかしくなるばかりである。characterizationの第1の手法は組成の定量であり、局所分析であり、表面分析である。第2の手法が構造決定であろう。機器分析が華やかに脚光をあびている現在、化学量論的分析技術者が漸減の方向にあることは事実である。この基本となる分析技術者を今後どのようにして保持、養成してゆくのかが大きな問題で、金属分析の課題として忘れてはならないことをつけ加えたい。

また機器分析の活用範囲の拡大の問題として、試料調製の問題がある。不定形小形試料、粉末試料の前処理について、ガラスビード法または高周波溶解遠心鑄造法などが研究され一部応用の段階に入っているが、標準試料のない分析試料を定量するための検量線用試料作成の簡易化も課題と考えられる。

5. おわりに

金属分析は化学量論的湿式分析の積みあげのもとに現在実用されている機器分析法が発展した。機器分析の目ざましい発展は装置の開発により、ここ10数年来のことである。40年の歴史は重く、研究の数々は枚挙にいとまない。発光分光分析も、けい光X線分析も湿式法を併用すればさらに微量まで定量できる方法であることは周知のとおりで割愛した。また方法それぞれの感度の比較など省略した。新しい装置、分析法などについても略記し、詳細な紹介は他にゆずり定性的にまとめた。

最後に40年間の輝かしい業績を挙げた諸先生、諸先輩に心からの敬意を表すると共に今後の発展を期待する。