

ものづくり基礎講座 金属の魅力をみなおそう 観察・分析編 第2回 組成分析（第50回技術セミナー）

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

1. はじめに

金属の機能は大きくわけて、組織、組成、製造条件、使用環境に影響を受けます（図1）。前回（第49回技術セミナー）は組織を紹介しましたが、今回は組成について解説します。金属は単体の元素より他の元素と合金化させることで、強度や延性等の機能が改善されます。そして合金化も単に「混ぜる」だけでなく、母体の金属に固溶させるのか、それとも固溶ではなく別の形態（析出物）として存在させるのか、その時も存在させる箇所がマトリックス内部なのか粒界など特別のサイトなのかによって、機能は変わります。「組成分析」とは「物質の化学組成を決める方法」そのものを称し、「成分分析」や「化学分析」とも称します。また物質の同定を「定性分析」、量の決定を「定量分析」と言います。

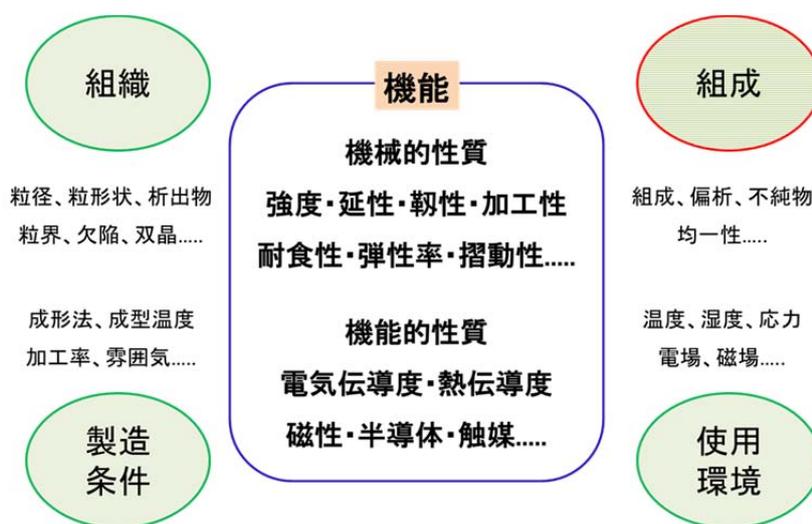


図1 金属の機能を決める因子

組成分析を行う理由は、材料の機能が組成によって変わるからです。これを製品製造や研究開発の現場の立場でひもとくと、以下ようになります。すなわち製造現場では、「製品が均一かどうか確認したい」「製品の信頼性を検証したい」「製品不具合の原因を究明したい」などの要請に答えるために実施します。また研究開発の現場では、「開発した製品を科学的に検証したい」「製造プロセスを最適化したい」「競合製品を調査したい」等の目的で組成分析を行います。そして組成分析の担当

者は、「依頼者の要望に対してどの実験が適切か」を検討して実験を行い、結果が出たら、まず「信頼度（誤差）はどの程度か」を考え、場合によっては再実験や他の分析手法で検証します。組成分析結果を依頼者に報告するだけでなく、内容によっては「なぜこの結果になったのか」「結果から何が言えるのか」を分析依頼者と調べます。製品や物質の組成を分析することは、新製品の開発だけでなく、現在製造している製品の品質管理が可能で、組成分析は重要な工程と言えます。

図2はFe-Cr二元合金のビッカース硬さの温度依存性です。Fe-Cr合金はCr量の増加と共に耐食性が著しく改善され、「ステンレス」として知られています。なお、ステンレスの定義はJISは「耐食性を向上させる目的でCr又はCrとNiを合金化させた合金鋼、一般にはCr含有量が約11%以上の鋼」と定め、国際標準は「Crを10.5%以上、Cを1.2%以下含む合金鋼」と定めています。図2から500°C近傍と800°C近傍で、硬度が異常に増加しています。500°C近傍の硬化は、低Crのフェライト相 α と高Crのフェライト相 α' のスピノーダル分解と称する整合する二種類の相が微細に析出することに起因し、800°C近傍の硬化はFeCrを基本とした σ 相という金属間化合物に起因します。共に「へき開破壊」が起こり易く、500°C近傍を「475°C脆性」、800°C近傍を「 σ 脆性」と称します。すなわち、Fe-Cr二元合金のCr量は耐食性や脆性に深く関与し、成分組成を適切に選ぶために、製鋼プロセスでの調整が重要となり、組成分析の役割が大きくなります。

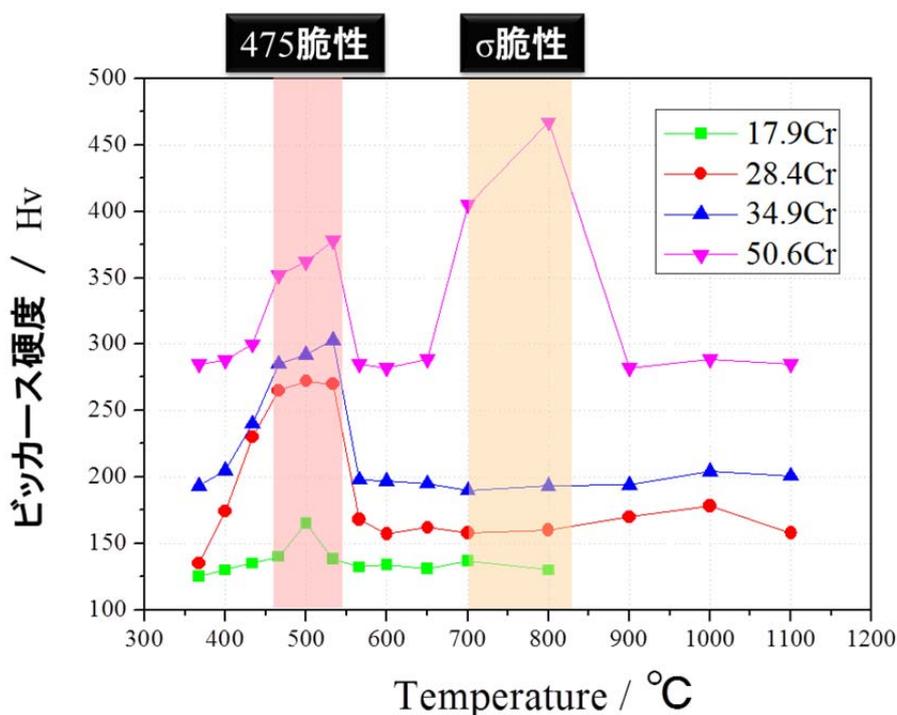


図2 Fe-Cr 二元合金のビッカース硬さの温度依存性

2. 組成分析の手順

組成分析にどのような方法を採用するかは、知りたい元素の種類、分析したい元素のオーダー（パーセントレベルか ppm レベルか）、共存する元素の種類、試料の形状・サイズ・状態、等により異なります。すなわち知りたい情報によって、最適な分析手法を選ぶ必要があります。しかし、どのような方法であっても、試料のサンプリングには細心の注意が必要です。まず、サンプリングは物質の組成を代表する箇所から採取しなければなりません。汚れが付着していたり、酸化して錆びたりすると本来の知りたい情報は得られません。図3は基本的な金属の組成分析手法ですが、この図では試料の形態を「粉末」と「塊」に分類し、測定方法を記載しました。特に、粉末は表面積が大きいことに加え、粉末採取の加工時に熱が加わるため酸化し易くなりますし、採取時に使用する工具の機械油混入が起こり易いので注意が必要です。

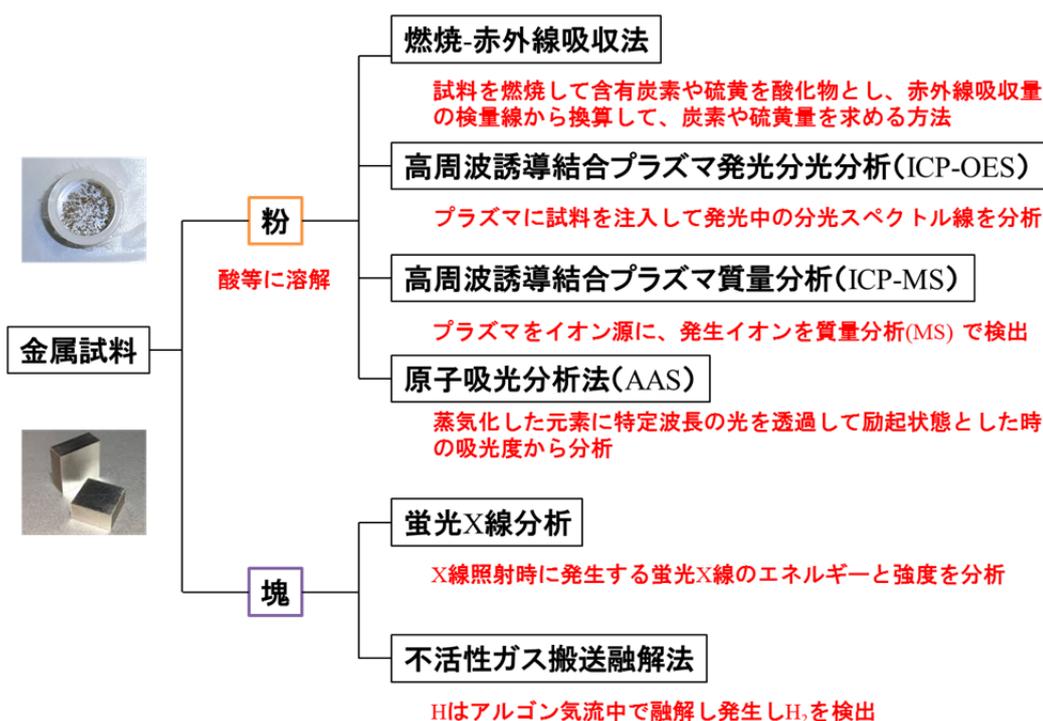


図3 基本的な金属の組成分析手法

図3に記載した分析は、分析試料を固体として扱いますが、分析には液体に溶かして分析する「湿式分析」もあります。湿式分析では試料を溶液にしますが、多くの場合、酸を使用します。図4に代表的な溶液を示しますが、複数の元素が混在する場合は溶液の種類と濃度の最適化が必要ですし、アルカリ金属やアルカリ土類金属の分析の場合には水との反応に注意しなければなりません。

	酸化分解力が大きい ほとんどの金属を分解	Hよりイオン化傾向 の大きな金属を分解	高温ほど 酸化力大	ガラスを 侵食	両性金属 を溶解	強酸化力 酸化物分析
	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HF	NaOH	H ₂ O ₂
HNO ₃	Ag, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Bi, Te, V, Ti					
HCl	Au, Pd, Pt, Sn, Bi, Fe, Ge, V	Al, Be, Cr, Fe, Mg, Mn, Sn, Ti, Zn, Co				
H ₂ SO ₄			Sn, Zn, Mn			
HF	Pb, Mo, Zr, Hf, Ti, W, Sb, Si	Mo, Zr, Hf, Ti, W, Sb	Ti, Zr	Ti, Zr		
NaOH					Al, Zn	
H ₂ O ₂		Cu, Au, Pt, Pd			Ge	WO ₃

図4 湿式分析で分析する金属元素と使用する代表的な溶液

組成分析のもう一つのポイントは、どのような組成分析手法があり、それぞれの手法の特長は何かを知っておくことです。複数の分析手法を採用することで、より精度の高い結果を得ることができます。さらに、測定値には必ずバラツキがあり、平均値だけでなく誤差にも注意を払うことも必要で、4節で詳述します。

3. 組成分析方法

分析は、スペクトロスコープに代表される「物理的分析」、滴定や質量分析などの「化学的分析」、人体全般、血液、分泌液等を対象に臨床化学で行われる「生物的分析」の三種類に大別されます。特に、元素の物理的（電磁波、電気、分離、熱等）性質（物性）を利用し、これらの物性変化を測定できる特殊な装置を使用する分析を「機器分析」と称します。その長所は、①選択性が高く、化学分析では得られない知見が得られる。②迅速である。③操作が容易で個人差が少ない。④分析感度が良く、サンプルの量が少ない。⑤分析の自動化または連続化が可能である点です。一方、短所は、①標準物質が必要。②分析値の有効桁数が少ない。③機器が高価である。④機器の保守が面倒である点です。

図5に金属元素の主な機器分析を纏めます。ここでは、試料のバルク組成を分析する「バルク分析」、試料の表面を分析する「表面分析」、試料中の有機物を分析する「有機分析」、そして無機物を分析する「無機分析」として分類しましたが、分類の仕方は何に注目するかによりますので、他にもいろいろな形で分類できます。

バルク分析		
電子線マイクロアナライザー	Electron Probe Micro Analyzer (EPMA)	電子線照射発生の特異X線
アトムプローブ電界イオン顕微鏡	Atom Probe Field Ion Microscopy (APFIM)	電解蒸発イオンのTOF分析
電子エネルギー損失分光法	Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS)	非弾性散乱電子の分光分析
エネルギー分散X線分光法	Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS, EDX)	電子線照射発生の特異X線
表面分析		
X線光電子分光法	X-ray Photoelectron Photoemission Spectroscopy (XPS)	最表面の元素組成
オージェ電子分光法	Auger Electron Spectroscopy (AES)	Li以上の元素の分析
二次イオン質量分析法	Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)	最高感度で不純物分析
有機分析		
質量分析	Mass Spectrometry (MS)	イオンの質量/電荷比を測定
発生ガス分析	Evolved Gas Analysis	加熱発生気体の定性・定量
無機分析		
ICP発光分光分析法	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)	無機元素を定量分析
原子吸光分析法	Atomic Absorption Spectrometry (AAS)	無機元素を定量分析
ICP質量分析法	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)	高感度無機元素分析
グロー放電質量分析法	Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS)	標準試料不要、半定量
蛍光X線分析法	X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)	迅速に定性・定量分析

図5 金属の主な組成分析法

どの手法を採用するかは、調べたい元素の種類と量に依存します。Evans Analytical Group の HP (http://www.nanoscience.co.jp/bubble_chart/index.html) には、機器分析の分析領域、検出限界、検出元素量が纏めてありますので一度ご覧下さい。

図6は、各種表面分析の分析領域を表面からの深さで示したものです。この図から、例えば、最表面を原子レベルで分析したいときには飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) が有利ですが、さらに深い領域の分析を行ないたい時は、エネルギー分散質量分析 (EDS) や X 線回折 (XRD) が有用であることが判ります。

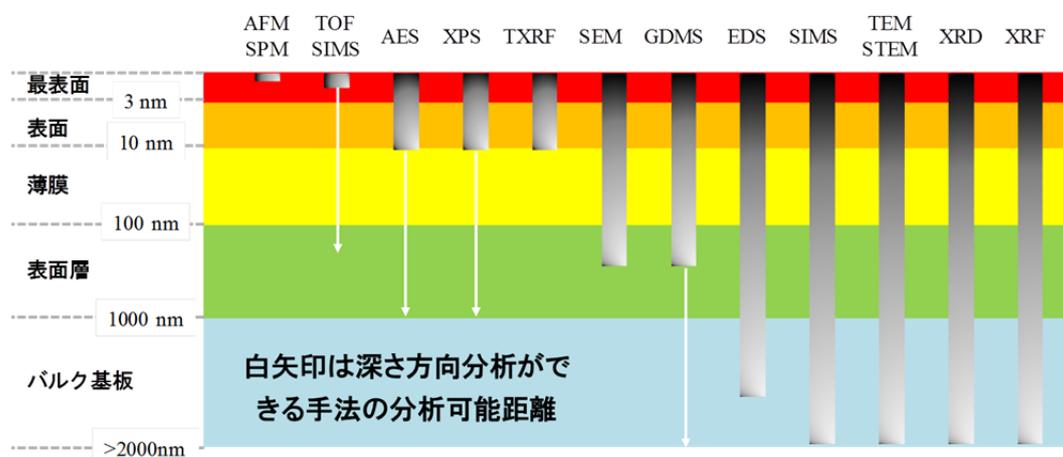


図6 各表面分析の深さ方向領域

4. 測定データの取り扱い

組成分析の結果は数値として得られますが、そのバラツキや精度を知っておくことは、分析値の信頼度を考える上で重要です。バラツキ等は分析そのものによる場合と、2節で紹介した分析試料のサンプリングによる場合があります。後者は、例えば、溶解鋳造したインゴットの組成分析を行う際、サンプリング箇所が、最初に凝固するボトム部や周辺部なのか、最後に凝固するトップ部や中心部なのかによって値は変わります。特に合金の場合には、概して溶質元素は最終凝固部に集積する傾向にあります。これらの凝固による元素分布を「凝固偏析」と称しますが、サンプリング箇所を予め決めておくことは必要です。

バラツキは真度と精度で評価します。真度とは真の値 (X) からの離れ具合を、精度とは繰り返し測定による値の分布 (標準偏差) をさします。図7は真度と精度が異なる場合のバラツキを図示したものです。(a)は、真度が高く、精度が高い場合で、分析結果の信頼性が最も高い場合です。(b)は、真度は高いのですが精度が低く、バラツキは一様に広がっている場合です。(c)は、精度は高いのですが、真度が低い場合で、測定値のバラツキは低い一方で、全体として真の値からずれています。そして(d)は、真度も精度も低い場合で、真の値からのずれが大きだけでなく、そのバラつきも大きく、信頼度が最も低いケースです。

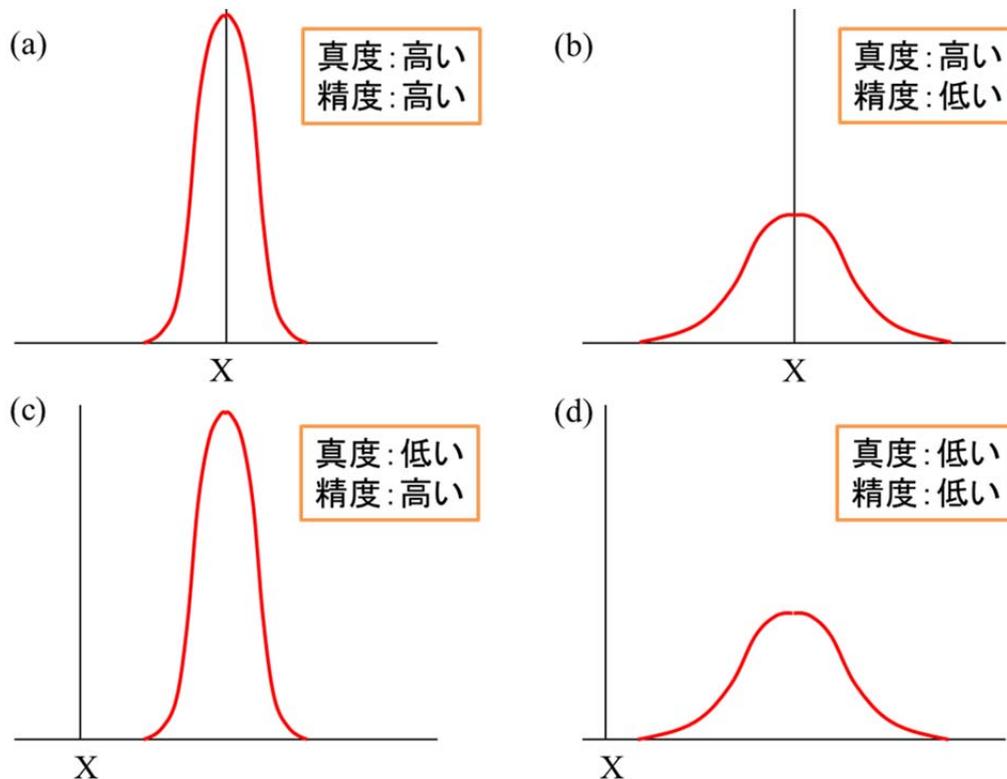


図7 真度と精度

真度を決める真の値 (X) がどこにあるかは、あらかじめ組成がきまっている標準試料を用いるか、他の分析法との併用などで決めます。標準試料の作製準備は時間を要しますが、分析対象の試料の組成が、ある幅にある場合には有用です。また、一つの分析手法だけではなく、異なる分析手法を用いて組成を求めることは、各分析手法の特徴を活かすことになり、真の値を求めるのに役立ちます。一方、精度 (標準偏差) でバラツキを評価することも必要です。統計的に便利な指標に「誤差」と「分散」があり、測定を複数回行うことで求めることができます。誤差 (ϵ) は、測定値 x と真の値 X との差ですが、 ϵ/X を「相対誤差」と称します。測定を N 回繰り返して、 $x_1, x_2, x_3 \dots, x_N$ の N 個の値を得た時、 N を限りなく大きくし、横軸に測定値を縦軸にその値が現れた回数をプロットすると図 8 のような曲線になります。図中の σ を標準偏差と称し、 σ^2 を分散と言います。共にバラツキを評価する指標で、 σ は下式で計算できます。なお、 σ はデータと同じ単位ですが、分散の単位はデータの単位の自乗となりますから、直感的には標準偏差が判りヤシでしょう。それに対して、分散は平均値との差を調べる上で有効な考え方です。すなわち、 σ を自乗することで、プラスにずれていてもマイナスにずれていても必ず正の値になりますので、バラツキ具合を把握するのに便利です。

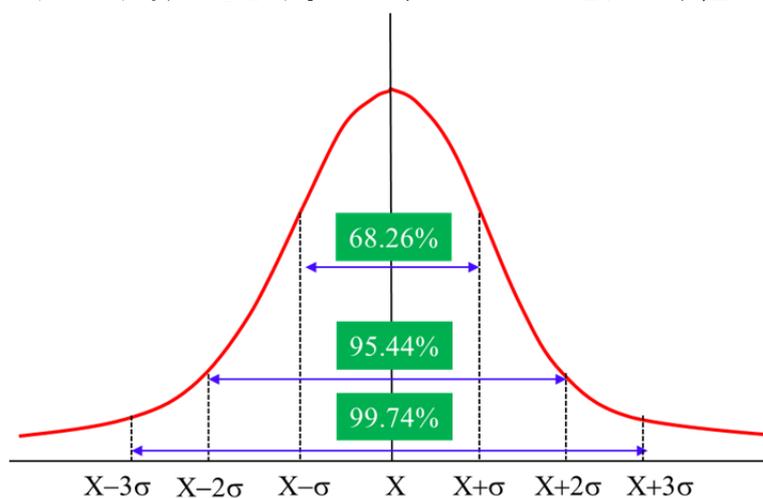


図 8 測定値の分散

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - X)^2 / N}$$

図 8 で緑で記した数値は、平均値 X の $\pm\sigma$ の範囲内、すなわち 68.26% の確率でデータが納まるという意味で、 $\pm 2\sigma$ には 95.44% の確率で納まる、 $\pm 3\sigma$ には 99.74% の確率で納まるということになります。平均と標準偏差の値が変わっても、その分布が図 7 で現せる限りこの比率は変わらず、このような分布を「正規分布」と称します。分析値のバラツキを調べるうえで、標準偏差 σ や分散 σ^2 を計算しておくことは有意です。

5. 走査型電子顕微鏡で組成を決める

前回（第 49 回技術セミナー）の「組織観察」で取り上げた「走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）」は、研磨や導電処理以外に特別な試料調整が不要なことから、広く利用される装置です。この装置は試料に電子線を照射して発生する二次電子や反射電子（図 9）の特性を利用し、二次電子では試料の幾何学的な形状観察に、反射電子は構成元素の分布の把握に使用します。そして、試料からは元素固有のエネルギーを持つ特性 X 線が発生し、そのエネルギー位置と強度を測定することで、試料を構成する元素量を定量化し、組成を決めることが可能です。

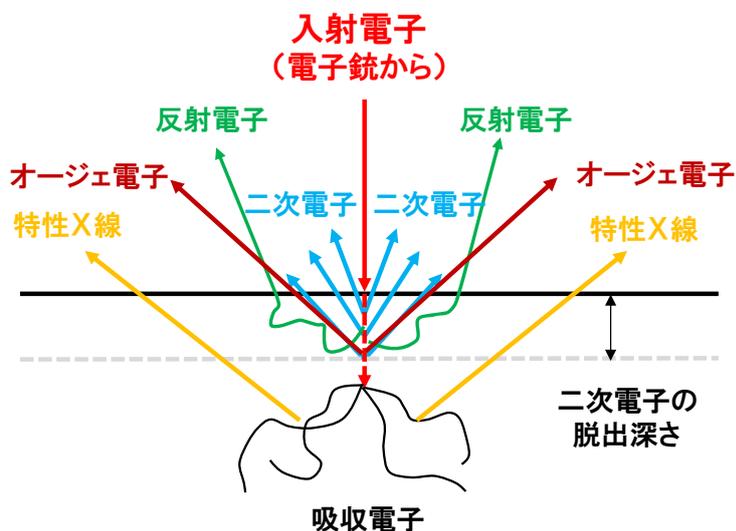


図 9 電子線を照射した試料から発生するシグナル

測定にはエネルギー分散型 X 線分析（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX）と波長分散型 X 線分析（Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy, WDX）があり、前者は走査型電子顕微鏡に取り付けられ SEM-EDX として、後者は EPMA（Electron Probe Micro-analyzer）として使用されています（なお EDX は EDS と称することもあります）。EDX では、試料から発生した特性 X 線を半導体検出器に取り込み、その時の電流値で強度を、波長で元素を特定します。一方、WDX では微弱な特性 X 線を効率よく検出するために、湾曲状の分光結晶で集光し、比例計数管に取り込ん

表 1 EDX と WDX の比較

	EDX	WDX
原理	エネルギー分散	波長分散
分析可能元素	B~U	B~U
分解能	130~140 eV	20 eV
分析時間	短い	長い
複数元素同時分析	可能	不可能
試料の汚染	少ない	多い
検出限界	1500~2000 ppm	10~100 ppm
単位電流あたりの X 線検出量	多い	少ない

で強度を、分光結晶の移動距離（試料と分光結晶と比例計数管の配置から波長に相当します）から元素を特定し、組成分析を行います。EDX は同時に多数の元素を分析できることからマッピングに多用されますが、分解能が低いため X 線の波長が近接する元素の分析には注意が必要です。一方、WDX は分解能が高く、ほとんどの元素の分離検出が可能で、微量元素の分析や定量マッピングには有利です。表 1 に EDX と WDX の特長の比較を纏めます。

図 10 は、TiNbSn 合金に陽極酸化処理で表面に TiO₂ を担持後に、日本白色家兎にインプラントして 6 週間後に取り出した試料の EDX マッピング結果です。SEM による二次電子像（左上の写真）から、TiO₂ は 11.5 μm の膜厚で TiNbSn 合金に担持され、TiO₂ と骨組織が密着していることが観察できます。写真の赤枠で囲んだ領域を FIB（Focused Ion Beam）でサンプリングした後、EDX でマッピングを行いました。上段真ん中の写真は透過電子顕微鏡で観察した赤枠内の TiO₂ 部の組織ですが、サブミクロンサイズのポア（矢印）が多数観察できます。EDX でマッピングした結果、この領域内のポアに骨の成分である Ca や P が濃化していることが判ります。すなわち TiO₂ に Ca や P が浸透し、骨組織との密着性の向上がうかがえます。

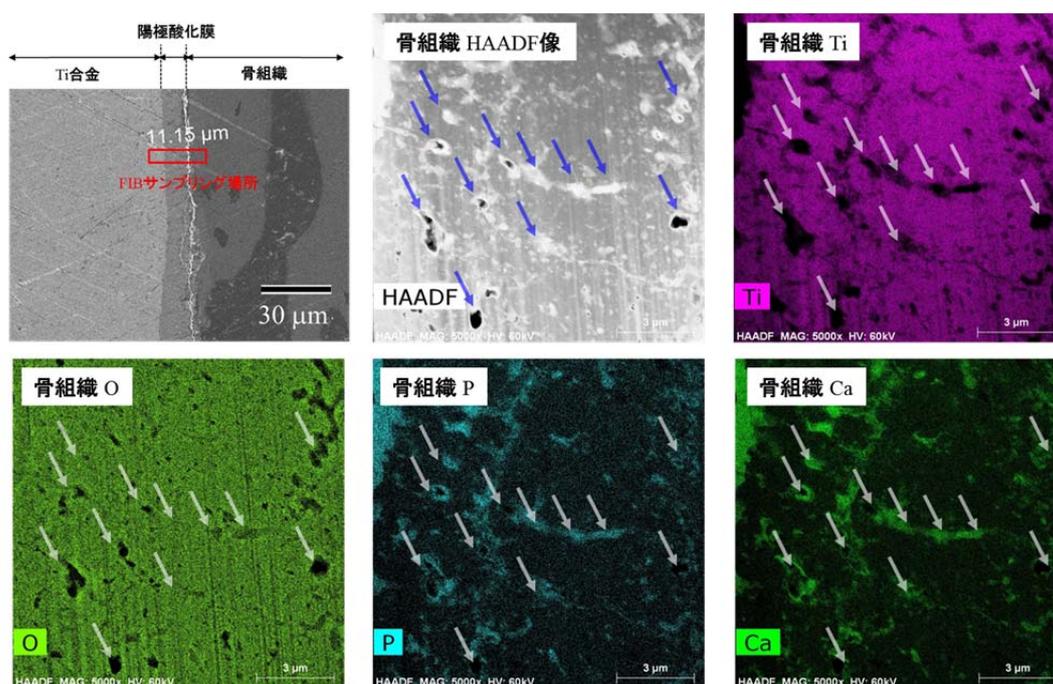


図 10 陽極酸化 TiNbSn 合金を兎にインプラント 6 週間後の酸化膜の EDX マッピング

6. 質量分析で組成を決める

前節の EDX や WDX と同様に、組成分析に多用される機器として質量分析 (Mass spectrometry, MS) があります。質量分析とは、試料を構成する原子や分子等の粒子を真空中で高圧を印加してイオン化の後に、電磁気力で検出器まで飛行させ、質

量電荷比(質量 m と価数 z の比、 m/z) としてイオンを分離・測定する方法です。図 11 はその概略図ですが、イオンは図中緑色の磁石の磁場中を飛行すると、横向き力を受けます。その力はイオンの質量に依存し、重い質量はイオンの飛跡への影響は少ないのですが、軽い質量はイオンの

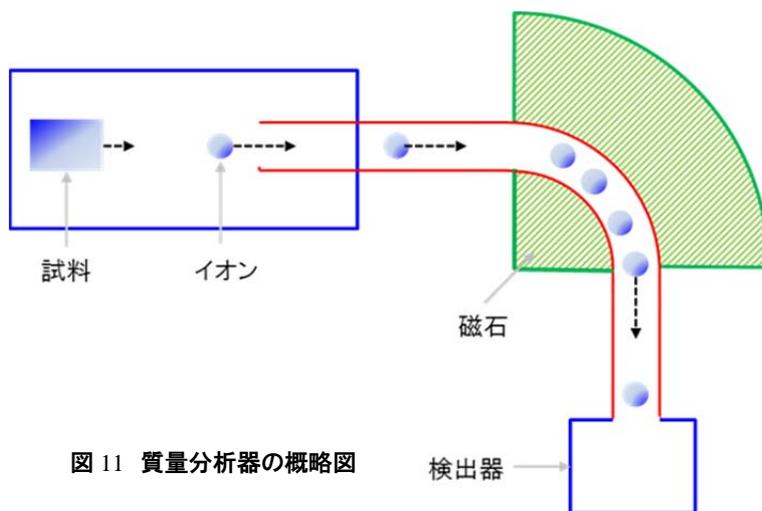


図 11 質量分析器の概略図

の飛跡への影響は大きくなります。より具体的には、イオンが横から力を受けて曲がるときの曲がり具合は、イオンの持つ運動量に比例し、外部から印加する磁場の強度に反比例します。すなわち、磁場強度をかえることで、イオン質量に応じた力を付与することができ、特定のイオンだけを検出器に捕獲することが可能となります。質量分析では、 m/z を横軸に強度を縦軸にとってプロットしたマススペクトルで評価します。また、質量分析器では試料をイオン化する必要がありますが、試料導入部を測定部と分離する場合と、直接試料を測定部に導入する場合に大別され、前者は主として有機系の試料、後者は無機系の試料を対象とします。

図 12 は、原子レベルで材料解析を行う電解イオン顕微鏡 (Field Ion Microscopy、FIM) の模式図です。FIM 装置では、顕微鏡チャンバーに He や Ne などの不活性ガスを導入します。針状に調整した試料に高圧の正電位を印加することで、試料直上にある不活性ガス原子の電子準位が下がり、ガス原子の電子が試料表面の原子に移動します。この電子移動は試料表面の原子ステップほど起こり易く、イオン化したガスは、正電位がかかった試料から蛍光板に向かって飛行します。その結果、試料先端の原子の配列が蛍光板に投影されます。一方、試料表面の構成元素は電解蒸発によりイオン化され、蛍光スクリーン中央にあけた「プローブホール」を通して質量検出器に入ります。電位パルスを試料に印加して蒸発を開始した時間と、イオンが検出器に入るまでの時間からイオンの飛行時間を求めることで原子を特定し、原子レベルでの組成分析が可能となります。これを、アトムプローブ電界イオン顕微鏡 (Atom Probe Field Ion Microscopy、APFIM) と称します。なお、電位パルスは 100%、イオンに伝達されないことがあり、その場合は正確な飛行時間が測定できなくなります。そこでイオン化のエネルギー差を補正するため静電レンズを搭載し、エネルギー補償を行う「リフレクトロン」と称する静電反射板が装備されます。

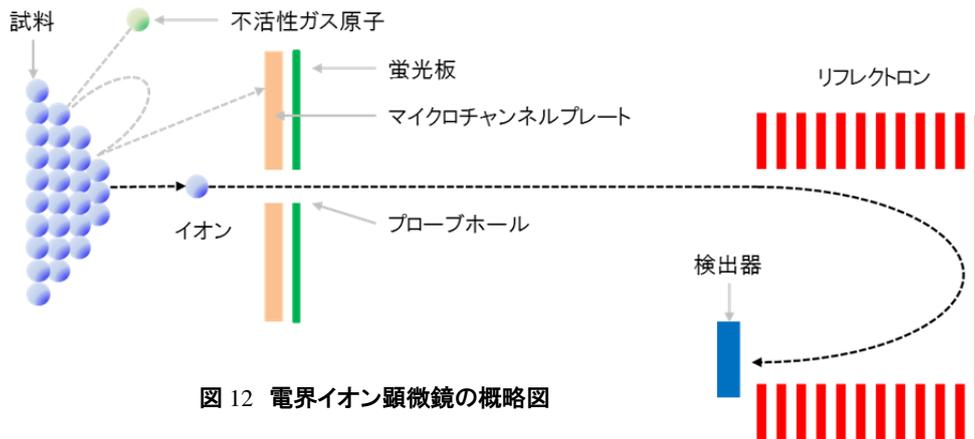


図 12 電界イオン顕微鏡の概略図

材料の性質は微量元素の分布に依存し、特に粒界での特定元素の偏析は性質に影響を与えることがあります。Ni 基超合金の強化相である Ni_3Al 金属間化合物は、強度の正の温度依存性という特徴を示しますが、脆性のため単体での使用ができません。しかし、Ni を化学量論組成 (Ni と Al の原子比率が 3:1 の組成) よりわずかに Ni 過剰側として、ボロン (B) を微量添加すると室温で圧延ができるほど延性が改善されます。図 13 は B 添加 Ni_3Al 金属間化合物の APFIM 像 (a) と、マトリックス (b) と粒界 (c) のマススペクトルですが、(a) の写真から GB とラベルした粒界に沿って明るい輝点が観察できます。この部分を分析すると (c) のようにボロン (B) を検出できますが、その量はマトリックス (b) よりも多いことが判りました。そして組成を計算すると、ボロンは粒界にマトリックスの 6.8~12.1 倍濃化し、Ni もごくわずかですがマトリックスより粒界に濃化していることが明らかになりました。

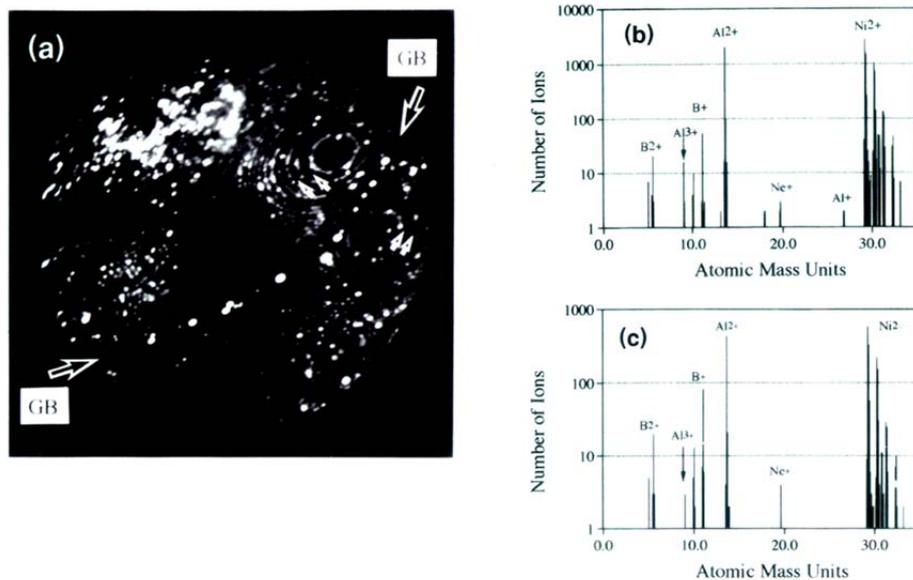


図 13 B 添加 Ni_3Al の FIM 像(a)と、マトリックス(b)および粒界(c)のスペクトル

7. おわりに

本稿では金属を対象とした組成分析を紹介しました。金属の精錬や表面処理等の現場では、合金元素や不純物量が目標値に近いかを調べるために、オンライン組成分析を行います。目標値と差がある場合、成分調整が必要ですが、操業を遅らせるわけにはいきませんから、高い分析精度に加え、迅速性が求められます。例えば、製鋼現場では、蛍光 X 線分析法 (XRF) やスパーク放電発光分光分析法 (カントバック, QV) を用いて、短時間で複数元素の同時分析が行われています。

1978 年に埼玉県の稲荷山古墳で出土した鉄製の剣 (図 14) は、東国の豪族の子弟が代々大和の大王家に仕えたと記した文と、雄略天皇を示す「ワ加多支 (かたけ) ル大王」の文字が記載され、古代国家統一を示す資料として考古学史上最大の発見と言われています。剣身中央に切っ先から柄に向かって 115 文字が刻まれた金象眼には、「辛亥年」(471 年) と記載され、古墳時代後期の製作と考えられます。この金象眼の XRF 分析の結果、金が 72~73% で、残りのほとんどは銀であることが判りました。中国の装飾品の金は 86.5% 程度と高純度であることから、大和王権はこの時期に独自に金を精製したことが判りました。XRF は、5 節で紹介した EDX や WDX などの特性 X 線を用いて組成分析を行う手法で、励起源が X 線である点が、励起源が電子線の EDX や WDX と異なる点です。



図 14 鉄剣(稲荷山古墳出土)

組成分析は、上記の様な考古学の分野だけでなく、隕石や惑星鉱物などの分析による星の誕生や宇宙の起源を研究する宇宙物理学や、血液や尿など生体中の有害物質の分析等の臨床化学にも利用されています。さらに、空気や水中の有害物質などの環境分析分野でも広く利用されます。例えば大気中の一酸化炭素やオゾン健康への影響が取りざたされていますが、地球規模の生態系への影響も懸念されます。一酸化炭素とオゾンは、それぞれ赤外線と紫外線の波長領域に吸収帯があることを利用し、吸光度から濃度を決定します。また飲料水道水は法律 (水道法) で、シアン・水銀など有害物質を含まないこと、銅、鉄、など許容量を超えないこと、病原生物に汚染されていない等の要件を満たさなくてはなりません。各自治体の水道局は、こうした要件を満たすために有害物質の組成を常時モニターし、私たちに安全な水道水を提供してくれます。

本稿では、紙面の制限があるため、「組成分析」を極めて大雑把に紹介しました。読者の皆さんが「組成分析」について、少しでも理解を深めることができれば幸いです。