



研 究 所 報 告

No.10 (1997. 7)

大阪府立産業技術総合研究所
Technology Research Institute of Osaka Prefecture

新しい「産業技術総合研究所報告」の発行にあたって

読者の皆様にはすでにご存じの通りですが、当研究所は昨年4月に従前の主要な組織を整備統合し、新築移転とともに設備・機器などの内容も全国的に充分面目を保ち得る規模にまで一新しました。そして所員一同も先端科学技術に立脚した革新的産業技術推進のための研究に新たな決意に燃えつつ努力させて頂きたいと念願しております。

これを機に、長らく皆様に親しまれてきた産業技術総合研究所の所報が、この10号から装いも新しく「産業技術総合研究所報告」としてお目見えすることになりました。編集の方針も大幅に変更し、まず広い各種領域に互って活躍する当研究所の所員が情熱を込めて行った高度な研究成果に基づく解説的内容を盛り込んだ「技術報告」の欄を設け、ここではご関係の各位様にすぐにお役に立つような情報を執筆しております。さらに当然のことながら研究所として生み出されるホットな研究成果も1次情報としてなるべく早く皆様にお伝えするため、「技術論文」のセクションも設けています。一方、研究員が権威ある各種学会のジャーナルに投稿した業績も数多くありますので、それらは内容の重複を避けて概要だけを本「報告」に掲載しております。なお学会における口頭発表についてもその概要を掲載しました。この概要欄をご覧になってご関心のある課題があればそのオリジナルをご照会戴くだけでなく、ご遠慮なく直接当研究所にお問い合わせ下されば幸甚です。

このような趣旨ですから、当研究所における研究活動は年1回発行される本報告で網羅されることになり、それらの成果を蓄積した総合的解説をあわせてお読みいただくことによって当研究所の使命である技術支援の面でのお役に立ちたいと考えています。新しい編集方針に沿って、本号では早速と所内から4件の「技術報告」が執筆され、あわせて「技術論文」にも4件の投稿がありました。いずれも当研究所独自の研究成果に基づく業績が纏められたもので、所員の汗の賜物と自負しています。今後ともこの新しい「所報」が当研究所の顔となり、しかもその内容が一流の権威あるものとして各界に評価されるよう努力して行きたいと決意しています。

ご高覧下さる各位様にもお気づきの点をどしどしお寄せ戴き、本報告がよいよ意義あるものに成長するようご叱咤下さるようお願い申し上げます。

平成9年7月

大阪府立産業技術総合研究所

所長 松田 治和

目 次

技術報告

1. 材料の課題解決は—まず分析から — 無機材料分析法概要 —	玉置省三	1
2. 金属材料の破壊原因の調査方法	辻 栄治・水越朋之・花立有功 藤田直也・藤井俊之・足立振一郎	19
3. 金型製作における放電加工面のトラブル事例とその対策	増井清徳・曾根 匠・佐藤幸弘	28
4. 金属材料の腐食とその防止	佐藤幸弘	36

技術論文

1. ロボット言語による全方向移動台車の自律誘導	杉井春夫・浅岡武之・谷口正志 大川裕蔵・朴 忠植	47
2. 合金の分析結果とJIS規格を照合するコンピュータプログラム	水野利昭	52
3. 炭素ススを用いた吸着型ガスセンサの開発	野坂俊紀・櫻井芳昭・夏川一輝 四谷 任・西田勝美・赤江奈美子	58
4. 繊維状活性炭による低濃度NOの吸着除去	森 正博・青木 啓・磯田 徹 表原靖男	62

他誌掲載論文等概要

1. Acoustic Emission Monitoring of the Progress of Damage during a Short-Term Creep Test on Notched Plain Woven E-Glass/Epoxy Composites	上野谷敏之	71
2. The Role of Benzyl Alcohol in the Solvent-Assisted Dyeing of the Wool Fiber	上甲恭平・古賀城一	71
3. EPMA, XPSおよびSIMSによるTiN皮膜中の酸素の定量精度	三浦健一・石神逸男・佐藤幸弘 久野正人	71
4. 織物強化複合材料における界面破壊のAE解析	上野谷敏之	72
5. Acoustic Emission and the Fiber/Matrix Interface Failure Progress and Strength in Glass Fiber/Epoxy Laminates	上野谷敏之	72
6. 誰にもわかる皮革の試験法 (10) クリーニング試験法	稲次俊敬	72
7. モノアルキルリン酸エステル加脂クロム革の水分吸着特性	佐藤恭司・増岡岑夫	73
8. 接着の科学 その1 — 接着機構と接着強度	三刀基郷	73
9. 中小企業のPL法への取り組み	野上良亮	73
10. 全国公設試験研究機関におけるレーザ加工機のアンケート調査結果について	野口修一	73
11. GFRPの小径穴あけ加工における加工面品質	北原洋嗣・青山栄一・廣垣俊樹 井上久弘・野辺弘道・郡嶋宗久 片山伝生	74

12. GFRPのレーザ穴あけ加工における穴品質に関する研究	北原洋爾・青山栄一・廣垣俊樹 井上久弘・野辺弘道・郡嶋宗久 片山伝生	74
13. フッ素化合物をプラズマ重合処理した羊毛織物の防縮性	田原 充・中島陽一・高岸 徹	74
14. フッ素化合物をプラズマ重合処理した綿および羊毛織物の洗濯耐久性	田原 充・中島陽一・宮崎克彦 高岸 徹	75
15. 種々のpH緩衝液中におけるプラズマ処理羊毛の収縮性	田原 充・木村裕和・高岸 徹	75
16. 前処理・染色・加工プロセスでの酵素利用技術 ーセルロース系繊維への応用を中心としてー	上甲恭平	75
17. EWSにおけるネットワーク環境の整備	竹田裕紀・吉野正紀・吉田総夫	76
18. 多孔筒を利用した予蒸発予混合バーナのNOx排出特性	磯田 徹・東 忠宏・表原靖男 上根成介・西河 中・江藤恭明 野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭夫 鈴木義彦・小川倉一・美馬宏司	76
19. Thin Solid Films (Preparation of Pd Thin Film Photo-Cathodes Using Ion-Beam Sputtering)	蔵本暢浩	77
20. ヘテロアリアルアゾ系色素LB膜の赤外, X線光電子分光法による構造評価 (色素LB膜の構造と機能に関する研究, 第1報)	蔵本暢浩	77
21. ヘテロアリアルアゾ系色素LB膜の熱および酸・塩基処理による凝集状態の制御 (色素LB膜の構造と機能に関する研究, 第2報)	蔵本暢浩	77
22. 円柱を有する流路内における液晶高分子溶液の流れの偏光顕微鏡観察	吉川忠作・森 教安・中村喜代次	77
23. Acoustic Emission Analysis on Interfacial Fracture of Laminated Fabric Polymer Matrix Composites	上野谷敏之	78
24. 研究所・試験所紹介 大阪府立産業技術総合研究所	寺岸義春	78
25. 種々の熱処理を施した球状黒鉛鋳鉄の耐食性に及ぼす黒鉛粒径の影響	池永 明・新田康寛・川本 信 曾根 匠・荒木弘治	78
26. 重金属錯体が関連する廃水・廃液処理と全シアン分析	山崎 清	79
27. カーペットの汚染性および評価方法	呼子嘉博・小河 宏	79
28. In Situ Failure Test of High Water Content Soft Clay Embankments Reinforced by GHDs	嘉門雅史・赤井智幸・福田光治 楠部義夫	79
29. ジオシンセティック水平排水材を用いた粘性土補強盛土	赤井智幸・福田光治・楠部義夫 嘉門雅史	80
30. クロム革の再鞣がリン酸化染料の染着性や染色堅ろう度に及ぼす影響	川口美智子・稻次俊敬・佐藤恭司	80
31. 革の疎水化による快適性因子の改善	佐藤恭司	80
32. Influence of Hydrophobicity on Physical Properties of Chrome Leather Fatliquored with Monoalkyl Phosphates	佐藤恭司・中村 蔚	81
33. Interaction of Collagen with Monoalkyl Phosphate Studied by Isotherms, Circular Dichroism and Relative Fluorescent Intensity	佐藤恭司・後藤幸男	81

口頭発表概要

1. 単発放電による微小液滴中の電極消耗	谷村 毅・○他	85
2. 単発放電による微小液滴中の加工現象	谷村 毅・○他	85
3. 修飾セルラーゼの特性とその応用	○菅井実夫・上甲恭平・他	85
4. 綿繊維の機能性素材としての応用	○近藤 敬	85

5. Residual Stress Due to Transformation and Plastic Deformation in Multi-Indented Surface Layer of Partially Stabilized ZrO ₂	○村田一夫・水谷勝己・他	85
6. 部分安定化ジルコニアの多数圧子押し込み面残留応力	○村田一夫・水谷勝己・他	85
7. Surface Modification of Tool Steels by Alloying Method Using EDM Process	○増井清徳・出水 敬・佐藤幸弘 曾根 匠	85
8. シリコン粉末添加放電加工による加工面の機能性向上	上田順弘・佐藤幸弘・○増井清徳	86
9. 減圧雰囲気における放電加工	○増井清徳・曾根 匠・佐藤幸弘 畑中貞男	86
10. 放電加工における異常アーク面の改善	○増井清徳・佐藤幸弘・曾根 匠 他	86
11. 放電加工における異常アーク面の解析とその改善	○増井清徳・佐藤幸弘・曾根 匠 他	86
12. 金型放電加工面の高品位・高機能化	○増井清徳	86
13. 粒子離散モデルによる粉体成形挙動の準静的シミュレーション (第3報: 実験結果との比較)	○木下俊行・和田林良一・他	86
14. 土中埋設下で耐食性を有する球状黒鉛鋳鉄の開発 ー酢酸水溶液中における球状黒鉛鋳鉄の耐食性改善ー	○橘堂 忠・武村 守・佐藤幸弘	86
15. 板材の張出し成形におけるM-Kモデルの考察	○白川信彦・他	86
16. 側壁部に孔を有する容器の深絞り成形	○白川信彦・和田林良一	87
17. 化学発光分析法の表面分析への応用 ールミノール発光試薬による表面過酸化物の検出ー	○中島陽一・田原 充・佐藤幸弘	87
18. 新規なクチクル分解性酵素による羊毛の防縮加工	○高塚 正・上甲恭平・木村和臣 他	87
19. Experimental Report on Fiber Bind Test Using Japanese Equipment	○木村裕和・小河 宏・呼子嘉博 他	87
20. The Role of Benzyl Alcohol in Solvent-Assisted Dyeing of the Wool Fiber	○上甲恭平・他	87
21. 1:1クロム含金染料染色羊毛の染料分布 ーSEM/EDXSによる測定ー	○上甲恭平・他	87
22. Investigation on Damage in Small Diameter in GFRP	北原洋爾・○他	87
23. Study on Laser Drilling in PWB	北原洋爾・○他	88
24. Study on the Small Diameter Drilling in GFRP	北原洋爾・○他	88
25. プリント基板用GFRPの小径穴あけ加工に関する研究	北原洋爾・○他	88
26. GFRPの小径穴あけ加工における加工面品質	北原洋爾・○他	88
27. GFRPのレーザ加工に関する研究 (小径穴あけ時の加工穴品質と加工条件について)	北原洋爾・○他	88
28. プリント基板用FRPの小径加工穴における穴品質とスルーホールメッキ性の関係	北原洋爾・○他	88
29. 製造業におけるネットワーク型生産管理システムの開発事例	○吉野正紀	88
30. 金型製造業におけるネットワークシステムの開発事例 ー作業実績管理システムー	○吉野正紀・竹田裕紀・吉田総夫	88
31. 仕上げ放電加工での異常アークの回避方法	○袖岡孝好・増井清徳	89
32. 光源の変動にロバストな色度パターン検出によるカラー画像中の多色物体認識	○森脇耕介・中谷幸太郎 杉井春夫	89
33. NOx Emission Characteristics of Premixed-Prevaporized Combustion System for Liquid Fuels	○磯田 徹・東 忠宏・表原靖男	89

34. 予蒸発・予混合方式小型バーナのNOx排出特性	○磯田 徹・東 忠宏・表原靖男	89
35. セメントスラッジの有効利用に関する研究	○井本泰造・宮内修平・岩崎和弥 佐藤幸弘・高橋弓弦・北原洋爾	89
36. 住宅用セメント系サイディング材の有効利用に関する基礎研究	○岩崎和弥・井本泰造・宮内修平 高橋弓弦・佐藤幸弘・藤田直也	89
37. 単一レーザービーム照射によるレインボーカラー発色可能材料	○永田伍雄	90
38. カーボン繊維表面のプラズマ重合被膜処理による樹脂との 接着性の向上	藤島征雄・曾根 匠・○他	90
39. Fabrication of Ultrasonic Sensor Using Silicon Membrane	○鈴木義彦・井上幸二・小川倉一	90
40. 真空蒸着法によるフラーレンの分離	○野坂俊紀	90
41. Gettering Effects of Sputtered Zr Atoms in the Reactive Ion Beam Sputtering Process	○吉竹正明・野坂俊紀・岡本昭夫 小川倉一	90
42. Preparation of CrOx Thin Film and Its Application to Pressure Sensor	○鈴木義彦・野坂俊紀・小川倉一 他	90
43. Preparation of Pd Thin Film Photo-Cathode by Ion Beam Sputtering	○野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭夫 他	90
44. Structure of Gold-Hydrocarbon Composite Thin Films Deposited Using Low Voltage Plasma Sputtering Method	○岡本昭夫・野坂俊紀・吉竹正明 鈴木義彦・小川倉一・他	90
45. Excited Oxygen Beam by R. F. Type Multicapillary Ion Source	○岡本昭夫・小川倉一・他	91
46. 窒素,酸素混合ガス雰囲気中におけるZrの反応性スパッタ	○吉竹正明・野坂俊紀・岡本昭夫 小川倉一	91
47. 真空蒸着法によるフラーレンの分離	○野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭夫 小川倉一・他	91
48. 励起ビームアシスト法による化合物薄膜の作製	○岡本昭夫・野坂俊紀・吉竹正明 鈴木義彦・小川倉一	91
50. 酸化物超伝導体を用いた赤外線センサ	○寛 芳治・日下忠興・四谷 任 鈴木義彦・小川倉一・他	91
51. HCD方式イオンプレーティング法により形成したチタン窒化物 皮膜の [N] / [Ti] と膜質の関係について	○三浦健一・石神逸男・水越朋之 久野正人	91
52. HCD方式とRF方式イオンプレーティング法におけるTiN皮膜に およぼす酸素の影響に関する検討	○石神逸男・三浦健一・久野正人 水越朋之・浦谷文博	91
53. HCD-IP法におけるチタン窒化物皮膜形成におよぼす不純物酸素 の影響	○石神逸男・三浦健一・久野正人 小川倉一	92
54. 焼結ステンレス鋼のイオン窒化とその耐食性	○横山雄二郎・曾根 匠・他	92
55. 二, 三の繊維状活性炭の低濃度NOの除去特性	○森 正博・青木 啓・磯田 徹 表原靖男・他	92
56. 銅-亜鉛系合金の自発的形狀変化と耐食性	○藤田直也・松本元一・山内尚彦 花立有功	92
57. Determination of the "Virgin Hardness" and Fracture Toughness of Glass by the Flat Punch	小川倉一・宮本大樹・垣辻 篤 久米秀樹・○他	92
58. ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ 系固溶体粉末の合成とHIP焼結	稲村 偉・○他	92
59. TiN-AlN系固溶体薄膜の腐食挙動 (1) XPSによる表面酸化の検討	稲村 偉・○他	92
60. TiN-AlN系固溶体薄膜の腐食挙動 (2) X線分析とMO計算による解析	稲村 偉・○他	93
61. PHIP法による繊維強化TiAl基複合材料の作製	○垣辻 篤・他	93
62. 切削加工油の初期劣化に関する細菌の分離	藤原信明・○他	93

63. 有機ポリシランのパターン染色	○櫻井芳昭・夏川一輝・蔵本暢浩	93
64. Pattern Coloring of UV-Light Imaged Polysilane Films Using Electrochemical Deposition of Pigment Micelle	○櫻井芳昭・夏川一輝・他	93
65. フォトクロミズムを示すスピロピランLB膜の構造 ーFT/IRによる研究ー	蔵本暢浩・○他	93
66. スクアリリウム色素LB膜の構造に及ぼす累積表面圧の影響 ー赤外、紫外可視スペクトルからの検討ー	○蔵本暢浩・他	93
67. アゾ色素LB膜の熱、酸・アルカリ処理による色調変化	○蔵本暢浩・夏川一輝・櫻井芳昭	94
68. ポリ(N, N-ジアルキルアクリルアミド)を1成分とする 高分子多成分系の表面	○坂本義章・遠藤仁子	94
69. Recycling of Vulcanized Rubber Wastes Including Tire	坂本義章・遠藤仁子・三刀基郷 ○他	94
70. 熱硬化性樹脂廃棄物のPVC分解ガス(塩化水素ガス)による 分解生成物	○吉岡弥生・大西 均・広畑 健 水谷 潔・木本正樹・浅尾勝哉	94
71. 沈澱重合法によるポリイミド微粒子の調製	○浅尾勝哉・三刀基郷	94
72. 沈澱重合法によるポリイミド微粒子の調製 [II]	○浅尾勝哉・三刀基郷	94
73. 炭素繊維複合材料の動力学的性質におよぼす炭素繊維 表面処理の影響	○木本正樹・大西 均・他	94
74. 熱可塑性ポリイミドおよびイミドオリゴマー混合による エポキシ樹脂の強じん化	○木本正樹・吉岡弥生・水谷 潔 三刀基郷	94
75. イミド系樹脂混合によるエポキシ樹脂の強じん化と炭素繊維 複合材料への応用	○木本正樹・吉岡弥生・水谷 潔	95
76. Effect of Fiber Surface Treatment on Dynamic Mechanical Properties of Carbon Fiber-Epoxy Composites	○木本正樹・大西 均・他	95
77. エポキシ樹脂の強じん化 ー熱可塑性樹脂ブレンドを中心としてー	○木本正樹	95
78. 液晶高分子の複雑形状流路内の流れの偏光顕微鏡観察	○吉川忠作・他	95
79. 急縮小・急拡大流路における液晶高分子の流れの数値解析	○吉川忠作・他	95
80. GAを用いた三次元強化複合材料の最大破壊強度設計法	○奥村俊彦・他	95
81. 二色層状複合成形品の成形における最適化手法の適用	奥村俊彦・○他	95
82. 熱成形における最適化手法の適用	奥村俊彦・○他	96
83. Closed Process of Electrolytic Ni-P Alloy Plating	○横井昌幸・中出卓男・森河 務 他	96
84. 実用複合材料における繊維/樹脂界面強度評価とAE	○上野谷敏之・小栗泰造	96
85. 高分子複合材料における損傷進展とそのメカニズム	○上野谷敏之	96
86. 高分子複合材料における微視的破壊過程のAEによる推定	○上野谷敏之・小栗泰造	96
87. Acoustic Emission and the Fiber/Matrix Interface Failure Progress and Strength in Glass Fiber/Epoxy Laminates	○上野谷敏之	96
88. 高分子基複合材料における繊維/樹脂界面破壊のAE キャラクタリゼーション	○上野谷敏之・小栗泰造	96
89. 繊維強化複合材料の損傷評価とそのサーモグラフィ/AE ハイブリッド非破壊解析によるアプローチ	○上野谷敏之・他	97
90. 織物強化積層材料における実損傷のサーモグラフィック評価の試み	○上野谷敏之・小栗泰造 森岡亮次郎, 他	97
91. GHD (ジオシンセティック水平排水材) 補強高含水比粘性土 盛土実験	○赤井智幸・松本 哲・他	97
92. ジオシンセティック水平排水材 (GHD) の物性について	○松本 哲・赤井智幸・他	97
93. ジオシンセティック水平排水材の排水性	○赤井智幸・松本 哲・他	97

94. ジオテキスタイル水平排水材の敷設ピッチと排水能	赤井智幸・○他	97
95. ジオシンセティック水平排水材 (GHD) の高含水比粘性土 盛土試験施工への適用	赤井智幸・○他	97
96. GHD補強高含水比粘性土盛土崩壊実験 (その1) －用いた材料物性と試験盛土の設計の考え方－	赤井智幸・○他	98
97. GHD補強高含水比粘性土盛土崩壊実験 (その2) －盛立てならびに載荷状況と崩壊結果－	○赤井智幸・松本 哲・他	98
98. GHD補強高含水比粘性土盛土崩壊実験 (その3) －盛立て中ならびに崩壊時の挙動計測結果－	赤井智幸, ○他	98
99. GHD補強高含水比粘性土盛土崩壊実験 (その4) －GHD補強材の排水効果の計測結果－	赤井智幸・○他	98
100. GHD補強高含水比粘性土盛土崩壊実験 (その5) －設計の考え方と実験結果の対比－	赤井智幸・○他	98
101. GHD補強高含水比粘性土盛土崩壊実験 (その6) －GHDに生ずる引張力の安定計算からの逆算値と材料試験値との対比－	赤井智幸, ○他	98
102. Interaction between Collagen and Monoalkyl Phosphate (MAP) Studied by Binding Isotherms, Circular Dichroism and Relative Fluorescent Intensity	○佐藤恭司・他	98
103. 耐水処理革の洗濯による面積と風合いの変化	○稲次俊敬・佐藤恭司	98
104. キノン系色素の ab initio 計算	○汐崎久芳・他	99
105. ナフトキノン系色素の分子軌道計算	○汐崎久芳	99
106. MO Calculations of Quinoid Dyes for 3rd Order NLO Materials	○汐崎久芳・他	99
107. アミノナフトキノン系色素の互変異性と自己集積能	汐崎久芳・○他	99
108. アミノナフトキノン色素の互変異性と分子軌道計算	○汐崎久芳・他	99
109. タンパク質分解酵素を使った擬餌用魚皮の試作	○奥村 章	99

(○印は講演者, 他は職員以外の共同研究者)

技 術 報 告

材料の課題解決は — まず分析から

—— 無機材料分析法概要 ——

Solution of Problems on Materials begins with Analyses.

— A Review of Analyses for Inorganic Materials —

玉置 省三 *

Shozo Tamaki

(1997年2月12日 受理)

キーワード：材料の課題解決、分析法概説、無機材料、最表面層分析法、表面層分析法、バルク分析法

1. はじめに

・ステンレスのスポット溶接がうまくいかない。・銅の電気接点に小さい異物が付着して接触不良を生じた。・ブローチの表面に褐色の斑点が生じた。・プリント基板の電極が変色した。これらは日常よく起こるトラブルである。また、・シリコンウエハの酸化膜形成条件を決めるため、水素の深さ方向分布を知りたい。・半導体製造装置の配水管の素材を決定するのに、ウエハ最表面の残留元素を知りたい。・蒸着で作った薄膜が予測と異なる特性を示した。・添加元素の濃度分布を制御して、傾斜機能金属材料を開発したい。・金属材料に耐食性をもたせるための表面処理法を開発したい。これらは新技術、新材料を開発しようとする積極的な試みである。

トラブルの解決や開発に当たり、やみくもに種々の対策を講じて、その中から最適のものを見出すやり方では、非科学的で手間も時間もかかって素早い対応ができないし、経費も高くつく。その上新たに不都合が生じたとき、また手探りで対策を考えねばならない。

材料に関するトラブルの原因考察や、思いがけない測定結果の解析、材料技術の進展等は、材料の該当個所にどのような元素が、どんな状態で、どれだけ存在し、その部分の構造がどうなっているのかを調べることで、すなわち分析からスタートする。そこに不審な元素があれば、製造・処理工程のどこで入ったかを検討しなければならない。またその箇所にあつてはならない化学結合状態が見つかれば、工程をたどって、それがなぜ生じたかを考

えればよい。

分析法は実に数多くあるので、ほしい情報が得られるように最適の方法を選ぶ必要がある。本稿を執筆したのは、そのために少しでも役立つ資料になればと願ったことである。紙数が限られているので、ここでは対象を無機材料の分析法に絞ったが、筆者の専門から、その中でも表面分析にやや重きを置くことになった。他の方法との違いや特徴を中心に、最表面層（最表面および表面の数原子層）の分析法、表面層（表面の厚さ数10 μ mの層）の分析法、およびバルク（材料の内部または全体の平均）の分析法の主なものを、数式を使わずに説明した。さらに各分析法の特徴を一見して比較できる表および、目的に応じて分析法を決定するのに役立つフロー図を最後に付け加えた。

2. 分析法の分類

無機材料の分析法だけを見ても数十種類に上る。分析は、材料に何らかの働きかけ（励起）をし、それに対する材料の応答（信号）を検知することにより行われる。それゆえ励起に用いる手段と、信号検出に用いる手段によって分析法を分類するのが通例であり、筆者もこれまでそれに従ってきた¹⁾。

しかしこの分類法を見ただけでは、各々の分析法で材料について何がわかるのかが明らかでない。それゆえ、材料からどんな情報を取り出すか（何を測定するか）の観点から、表1のように分類する方が良い。①は全て質量分析法である。材料中の原子をイオンとして取り出し、

表1 無機材料の主要分析法（材料から取り出す情報による分類）
（〔は、同一または、ほぼ同一の分析法であることを示す。）

①材料中の原子の重さを測定する方法

- 〔 ・ S I M S (Secondary Ion Mass Spectrometry, 2次イオン質量分析法)
- ・ I M A (Ion Micro-Analysis, イオンマイクロアナリシス)
- ・ S N M S (Sputter Neutral Mass Spectrometry, スパッタ中性粒子質量分析法)
- ・ S S M S (Spark Source Mass Spectrometry, スパーク型質量分析法)
- ・ E S D - M S (Electron Stimulated Desorption - Mass Spectrometry, 電子衝撃脱離質量分析法)
- ・ T D - M S (Thermal Desorption - Mass Spectrometry, 熱衝撃脱離質量分析法)
- ・ G D - M S (Glow Discharge - Mass Spectrometry, グロー放電質量分析法)
- ・ I C P - M S (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, 誘導結合高周波プラズマ質量分析法)

②材料原子の電子の結合エネルギーを測定する方法

- ・ A E S (Auger Electron Spectroscopy, オージェ電子分光法)
- ・ S A M (Scanning Auger Microprobe, 走査型オージェ電子分光法)
- 〔 ・ X P S (X-ray Photoelectron Spectroscopy, X線光電子分光法)
- ・ E S C A (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, エスカ)
- ・ U P S (Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy, 紫外光電子分光法)
- 〔 ・ X F S (X-ray Fluorescence Spectroscopy, 蛍光X線分光法)
- ・ T X R F (Total X-ray Reflection Fluorescence, 全反射蛍光X線分光法)
- ・ P I X E (Particle Induced X-ray Emission, 粒子励起X線分光法)
- 〔 ・ E P M A (Electron Probe Micro-Analysis, 電子線マイクロアナリシス)
- ・ X M A (X-ray Micro-Analysis, X線マイクロアナリシス)
- ・ I C P - A E S (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy, 誘導結合高周波プラズマ発光分光法)
- ・ O E S (Optical Emission Spectroscopy, 光電測光式発光分光法)
- ・ G D - A E S (Glow Discharge - Atomic Emission Spectroscopy, グロー放電発光分光法)
- ・ A A (Atomic Absorption, 原子吸光分析法)
- ・ E X A F S (Extended X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収端微細構造解析法)
- ・ D A F S (Diffraction Anomalous Fine Structure, 回折吸収スペクトル微細構造解析法)

③励起子（プローブ）のエネルギー損失を測定する方法

- ・ E E L S (Electron Energy Loss Spectroscopy, 電子エネルギー損失分光法)
- 〔 ・ I B S (Ion Back Scattering, イオン後方散乱法)
- ・ R B S (Rutherford Back Scattering, ラザフォード後方散乱法)
- ・ I S S (Ion Scattering Spectrometry, 低速イオン散乱法)

④材料からの反射波を検出する方法

- ・ L E E D (Low Energy Electron Diffraction, 低速電子回折法)
- ・ X R D (X-ray Diffraction, X線回折法)

⑤材料表面の観察

- ・ S E M (Scanning Electron Microscopy, 走査型電子顕微鏡法)
- ・ T E M (Transmission Electron Microscopy, 透過型電子顕微鏡法)

その重さを測定して構成元素を決定する。②は原子内の電子準位（エネルギー）またはその差を測定して、構成元素や、原子の状態または位置を決定する。③は照射した電子またはイオンが、材料原子を励起したり、散乱されたりしたときに失うエネルギーが、原子の電子準位や重さで決まることを利用する。④は照射した電子線やX線が材料により反射されて起こる回折が、材料の結晶性に敏感であることを利用する。

（以下本稿においては、慣例に従い各分析法をアルファベットによる略称で記した。）

3. 最表面分析法

(1) AES

【原理】高温の合金を低圧の酸素ガス中に置いたとき、表面の組成が時間と共にどう変わるかを知りたい。合金の破断面に微小な析出物があり、その組成が均一かどうか確認したい。このような要求に応えてくれるのがAESである。材料に高いエネルギーのイオンや電子、X線を当てると、そのエネルギーをもらって、図1のように材料原子の内殻電子がとび出し、電子の空席ができる。その電子より高いエネルギー準位の電子がこの空席に遷移し、余ったエネルギーを同じ準位の別の電子がもらってとび出してくる。この電子を発見者の名を冠してオージェ電子という。図1のオージェ電子はKLLオージェ電子であるが、余ったエネルギーを同じ準位の電子がもらう確率が大きいので、KLLオージェ電子（主に原子番号14程度までの軽元素）やLMMオージェ電子（主に原子番号12~40のやや重い元素）が多く観測される。工業的によく用いられる元素はほとんどこれらの原子番号の範囲に入るので、AESは最もよく使われる分析法の

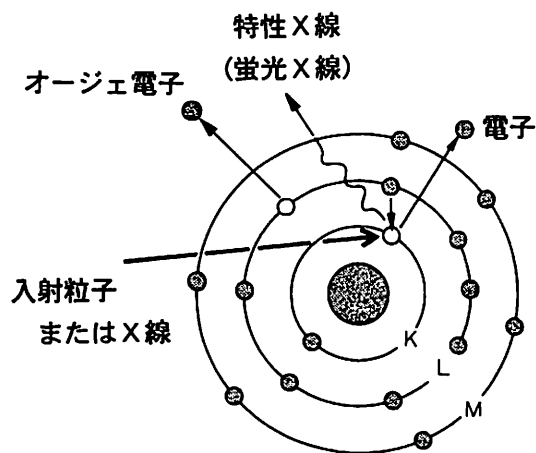


図1 原子構造のモデルと、粒子またはX線照射による電子およびX線の放出（文献38）図5より一部改作）

一つになっている。特に、通常の処理における表面の汚れや吸着物の主成分であるC, N, O に対して感度が高いことが、AESの有用性を高めている。

材料内部で生じたオージェ電子が材料中を移動すると、原子や電子との相互作用でエネルギーを失い、やがて静止する。生成時のエネルギーを持つオージェ電子の数は、1 nmの移動で数分の1程度に減ってしまう²⁾。そのため、表面にごく近いところで生まれたオージェ電子だけが、エネルギーを失わずに材料表面からとび出して検出される。これからAESが最表面層の分析法であることがわかる。

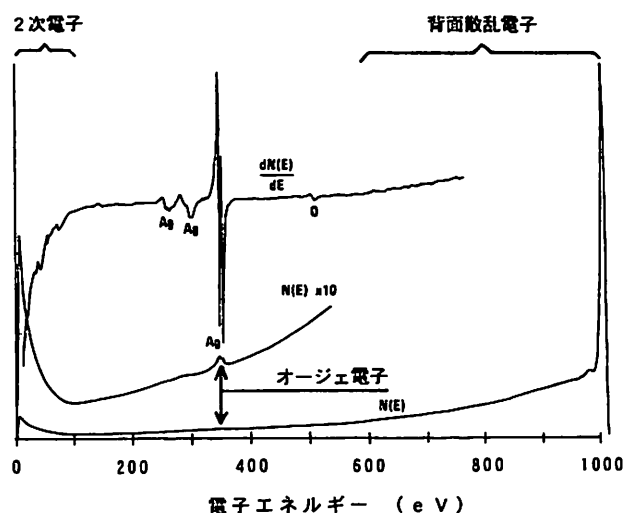


図2 Agに1000eVの電子を照射したときの電子エネルギースペクトル²⁾

図2は、1000eVの電子をAgに照射したとき、とび出してくる電子のエネルギースペクトル²⁾で、背面散乱電子（弾性および非弾性散乱）や2次電子がみられる。その中にオージェ電子も含まれるが、信号が小さくて主成分でも判別が難しい。しかしスペクトルの微分曲線(dN/dE)をみると、信号を明確に読み取ることができる。この理由でAESでは微分信号が使われる。

1次電子のビーム径をいくら小さくしても、材料中でビームが広がってオージェ電子を発生させるので、最小分析領域を1 nm程度より小さくすることはできない。

また材料表面の2次元元素分布を知りたいときは、その一定の領域を細いビームで走査しながら、特定元素のオージェ電子を検出して電子像を得る。この方法をSAMというが、感度はAESより約1桁低い。

【応用例】図3は、Nimonic 80A ボルト材の粒界破断面の介在物をAESで調べた結果³⁾である。小さい介在物の各部分を調べるため、1 μmφより細い1次電子ビームを用いている。母材の分析結果(a)と比べれば明らか

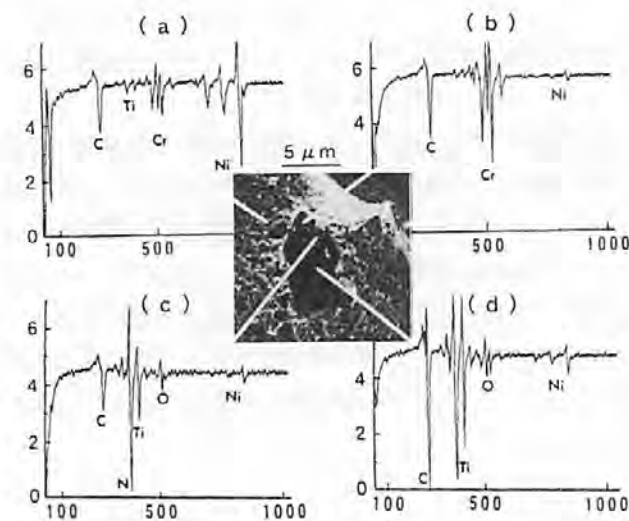


図3 Nimonic 80A の粒界破断面に現れた介在物の各部位のオージェ電子スペクトル³⁾

のように、介在物の(b)はCrリッチの領域、(c)はTiおよびNリッチの領域、(d)はTiおよびCrリッチの領域で、介在物の部位により組成が大きく異なる点が興味深い。

金属材料のほか電子材料でも、例えば最適の熱処理条件を探ったり⁴⁾、蒸着膜電極のクラックの原因を調べたり⁵⁾するのにAESは重宝されている。

【感度】上述のように、背面散乱電子の妨害が大きいこと、表面から1 nm程度以下の薄い表面層中で生じたオージェ電子しか検出されないこと、オージェ電子の生成確率があまり大きくないこと等により、AESの検出感度は表面分析法の中では低く、多くの元素で0.1~1%である。

【定量】材料に当たった1次電子が、表面から少し内部の原子により背面散乱され、表面近くの原子からオージェ電子を放出させることがある。これは1次電子によるオージェ電子と異なる副次的なものであり、両者の区別ができないから、AESで定量分析する場合の誤差の原因になる。1次電子がどの深さの原子に散乱されるかは、母材の種類や照射条件で変わるので、正規のオージェ電子に対するこのノイズ成分の割合も一定ではないが、例えば数~10 keVの1次電子をFeに照射すると、ノイズは正規信号の半分程度に達する。それで標準試料に対する同条件での測定結果と比較して、未知試料の元素濃度を算定する。このほかオージェ電子の脱出深さに関する補正も加えれば、AESでは数%の誤差で定量することができる⁶⁾。

【深さ分析】AES装置にはArイオン源が装備されていて、イオン照射しながら測定すれば、深さ分析を行うことができる。そのイオン電流密度は一般に 10^{-5} Acm^{-2} オーダーであり、エッチング速度が小さいので、AES

による深さ分析は表面からサブミクロン程度までの浅い領域に限られる。

(2) SIMS (IMA)

【原理】ステンレスを酸洗いすると、メッキやスポット溶接の歩留まりが悪い。どうすればよいか。合金の表面から深さ数 μm まで、元素の濃度分布を正確に測定したい。Feの構造材が破断したので、破断面の最表面に、どんな微量元素がどのように分布しているか知りたい。小さい結晶粒から成る合金の粒界面にある元素を知りたい。このような場合にSIMS (シムス) は最も確に答えを出してくれる。数100V~20kVに加速したイオンを真空中で材料に当てると、図4のように、材料中でイオンと原子、および原子同士の衝突が多数起こり、表面から浅いところにあった原子がとび出してくる。これらの大部分は励起された中性原子であるが、1~数%が正または負にイオン化している。また図4のように、材料の構成原子がいくつかたまって出てくることもある。図4の現象をスパッタリングという。SIMSでは材料にイオンを照射し、また材料からイオンを取り出すので、前者を1次イオン、後者を2次イオンとして区別している。1次イオンとして通常 Ar^+ 、 O_2^+ 、 Cs^+ 、 Ga^+ 、 In^+ が用いられる。

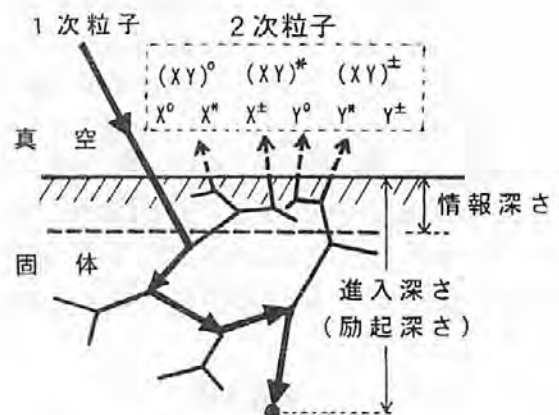


図4 固体表面のイオンスパッタリングによる2次粒子放出機構

【装置】SIMSは、2次イオンの重さを計測(質量分析)することにより、材料を構成する元素の種類と含有量をしらべる方法である。1次イオンを細く絞って微小部分分析をする方法を特にIMAという。SIMS装置の構成を図5に示す。質量分析器にはセクター電磁場型、四重極型、飛行時間型がある。四重極型はイオン透過率が高く、質量数が1000程度までの広い範囲のイオン検出に有効である。イオンの飛行時間により質量分離を行う飛行時間型は、質量数の制限がないので特に重いイオン

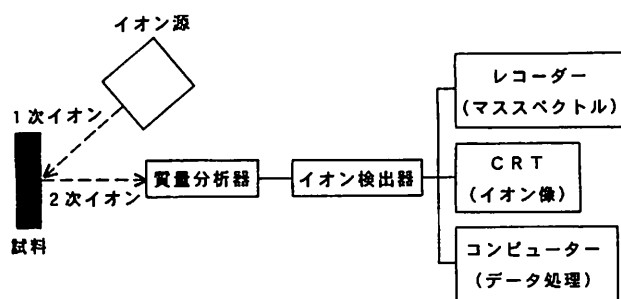


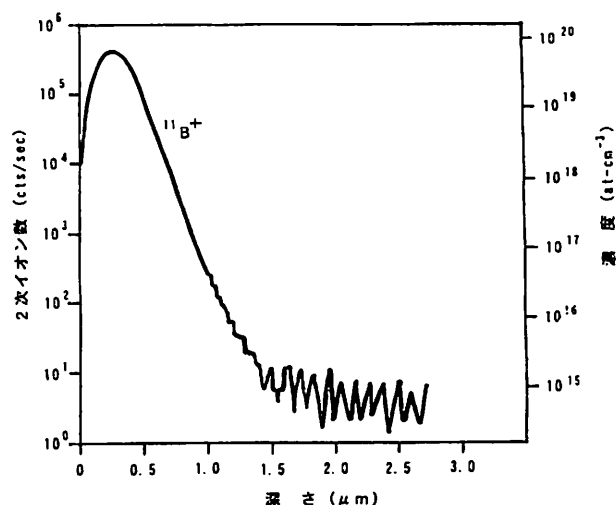
図5 SIMS装置の基本構成

に向いており、有機分子の分析に盛んに用いられるようになってきた。

【特徴】SIMSの特徴を以下に要約する。

- ①検出感度が高い。(正イオンになりやすい微量元素は O_2^+ 照射, 負イオンになりやすい元素は Cs^+ 照射により分析する⁹⁾。)
- ②微小部分分析ができる。(分析できる領域の大きさは、 Ar^+ , O_2^+ , Cs^+ 照射の場合で直径100nm, Ga^+ , In^+ 照射では10nmオーダーである。)
- ③最表面層の分析を行う。
- ④絶縁物でも分析できる。
- ⑤薄膜の分析ができる。(固体中での透過性が高い電子ビームやX線を用いる分析法では、薄膜を載せている下地からの信号が大きいため、薄膜の部分のみから信号を得ることは難しい。SIMSでは、材料表面の、厚さ数原子層の領域から出たイオンのみを検出するので、薄膜も一般材料と同じように扱うことができる。)
- ⑥全元素の分析ができる。
- ⑦試料の前処理が不要で所要時間が短い。
- ⑧2次元および3次元の元素分布が得られる。
- ⑨同位体比の測定ができる。
- ⑩破壊分析である。(分析により、材料表面の該当箇所は元の状態でなくなるので、同一箇所をいくつかの方法で分析するときは、SIMSを最後にする。)
- ⑪2次イオン生成過程が複雑で、標準試料がないときの定量分析に問題がある。
- ⑫元素による感度差が大きい。(感度差は4桁以上もあり、感度の低い元素を極微量まで分析するには、1次イオンの選定や1次イオンを含む分子イオンの検出など、一定の経験と工夫が必要である。)
- ⑬結合状態の分析や結晶性の解析は一般に困難である。

【元素の深さ方向分布】無機材料では、表面に別の材料を被覆したり、表面から深さ方向に元素濃度を変えたりして、例えば耐摩耗性や耐食性を増したり、材料に特別な機能を持たせたりすることが多い。SIMSでは、原子層をスパッタリングで取り除きながら分析するので、他の分析法のように別のイオン源を取り付けなくても自

図6 BF_2^+ をイオン注入したSiウエハー中のBの深さ分布 (SIMSによる)⁷⁾

動的に深さ分析ができる。

図6は、 BF_2^+ をイオン注入したSiウエハー中の、Bの深さ分布をSIMSによって測定した結果⁷⁾である。表面から深さ約0.25μmの位置に極大をもつガウス分布が、濃度100ppbの領域まで観測されている。このように4桁以上におよぶ濃度差の確認は、感度が高いというSIMSの特長を生かした利用法の一つである。

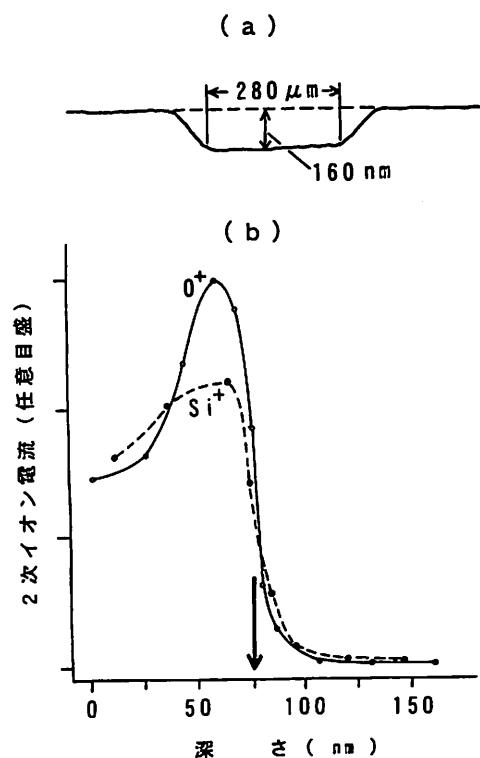


図7 (a)Siウエハーの Ar^+ (7 keV, $1 \times 10^{-4} \text{Acm}^{-2}$, 27分)照射により生じたクラターの形状, (b)Siウエハー自然酸化層のSIMSによる深さ分析結果。矢印は酸化層と未酸化Siの界面の推定位置を示す。

切り出したSiウエハーの表面には、空気中で厚さ約75nmの自然酸化膜ができる。これに Ar^+ を照射して求めた深さ分析の結果を図7に示す。(a)は、均一の Ar^+ ビームを長時間同じ位置に当てたとき生じたクレーターの表面粗さ計による形状である。深さは約160nm、底部の直径は約280 μm である。(b)は、イオン照射中に測定した Si^+ および O^+ の変化で、自然酸化層の厚さから逆算して、矢印の位置が酸化層と下地との界面である。矢印より右側の O^+ は、酸化層中の酸素がイオン照射により内部に押し込まれたことに起因する。酸化層がなくなったところで Si^+ も急減するのは、 Si のイオン化が、共存する酸素によって強く促進される結果である。図7で用いたような均一なイオンビームは得にくいので、通常はビームを走査しながら2次イオン電流を測定して深さ分析を行う。

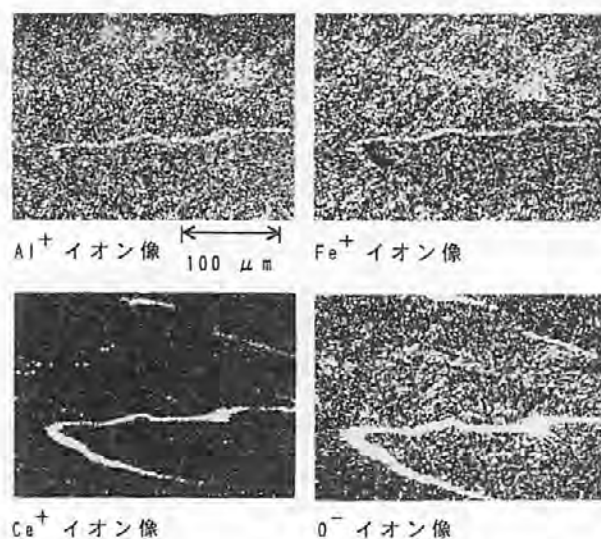


図8 合金鋼粒界領域の2次イオン像（輝点が元素の存在を示す。）⁸⁾

【元素の2次元分布】材料中の元素濃度が既知であっても、その値が深さ方向に一定であるとは限らないし、材料中のある面内にその元素が均一に分布しているという保証もない。元素の深さ方向分布は、上述したようにSIMSが得意とする対象であるが、2次元分布も、イオン像を利用して容易に調べることができる。試料表面の一定の領域を細いイオンビームで走査しながら、特定の元素のイオンを検出すれば、その元素がその領域内でどんな分布をしているかがわかる。図8は、合金鋼の約300x200 μm の領域のイオン像⁸⁾で、S字形の結晶粒界が見える。母材であるFeおよびAlの分布は均一であるが、O(酸素)は粒界に多く集まっており、Ceは粒界のみに集中している。Ceは脱酸剤として添加されるもので、イオ

ン像からその働きを確認することができるが、0.59%のCeでは、結晶粒内の酸素を十分脱酸するに至っていないといえる。このように、イオン像により元素の2次元分布を知ることもSIMSの有効な利用法の一つである。

なお現在では液体金属イオン源の採用で、サブミクロンの直径の1次イオンビームが得られるようになり、イオン像の画質が著しく向上した。

【定量分析】元素分析においては、元素名の特定だけでなく、含有量も知りたいという希望が大変強い。しかしSIMSの定量分析技術は、まだ十分確立されたとはいえない。SIMSの定量が難しい理由は、イオン化率の元素による差が4桁以上に及ぶこと、同じ元素でも、どの元素と結合しているかでイオン化率が変わること

(これをマトリクス効果という)、材料表面の状態、特に酸素の量が測定条件によって異なり、それがイオン化率を大きく左右していること、イオン生成機構がわからないこと等である。そのため検量線法で定量しても、相対誤差を10%以下にするのが難しいほどである。また2次イオン数と濃度の比を特定元素と比較する相対感度係数法による定量では、誤差100%程度、すなわち測定値が真値の1/2~2倍の範囲にある場合が多い⁹⁾。

検量線法と相対感度係数法は比較的手軽であるが、いくつかの標準試料が必要である。試料の組成が不明のとき、或いは他の添加元素の濃度が高くて、検量線法が使えないとき、標準試料なしで定量ができれば大変便利である。そのためには2次イオン生成機構が明らかになっていなければならないが、これまでに提案されている多くの機構¹⁰⁾には決定的なものがない。そのいくつかは関与しているように思われ¹¹⁾、しかも測定条件や試料によって有力な機構が変わると考えるのがよい¹²⁾。これらのことから筆者らは、試料が1つしかないときでも使える定量法として、局所熱平衡プラズマモデルに基づく計算法を取り上げ、いくつかのタイプの材料について定量の可否を調べてきた。

この定量計算法では、試料表面のイオン照射部に熱平衡プラズマが生じ、プラズマ中のイオン化率に応じて、各元素の2次イオンがとび出すと仮定する。厚い濾紙に通常のSIMSの条件でイオンビームを当てると、その部分が瞬時に黒化することから考えて、この仮定はあながち不当とはいえない。それで筆者らは、表面のイオン照射部で、系全体がプラズマになっていなくても¹³⁾、スパッタされた原子とイオン、および電子の状態だけでも、熱平衡プラズマに近づけることができれば定量も可能であると考えた。それを検証するため、数種類の材料について、測定条件を選び、定量の限界を調べた。まず最初に、2次イオン数から元素濃度を計算する方法を改善した¹⁴⁾。その上で材料の種類ごとに、組成既知の材

料に対して種々の条件で2次イオン数を測定し、上記仮説に基づく濃度計算を行って、元素濃度をどこまで化学分析値に近づけることができるかを調べた。

表2 低合金鋼のSIMS-局所熱平衡プラズマモデルによる定量分析結果¹⁵⁾

元素	化学分析値	SIMS値	相対誤差 (%)
Al	0.0901	0.0222	-75
Si	0.881	0.628	-29
Ti	0.0272	0.0319	17
V	0.0132	0.0134	1.3
Cr	0.796	0.562	-29
Mn	0.682	0.629	-7.8
Fe	95.6	95.9	0.32
Ni	1.80	2.08	16
Cu	0.0324	0.0320	-1.1
Mo	0.0643	0.0758	18

(各元素濃度 : at %)

結果の一例として、低合金鋼に対する化学分析値と筆者らが求めた計算値、およびその相対誤差を表2に示す¹⁵⁾。Alを除く全元素の濃度が30%未満の誤差で求められており、定量が難しいSIMSとしては高い精度を得ているといえる。また濃度が小さい元素でも、精度の点で他と遜色がないことは特筆すべきで、微量元素の分析を得意とするSIMSの定量としては、好ましい結果である。筆者らは、このほかにNi-Cr合金¹⁶⁾やステンレス¹⁷⁻¹⁸⁾についても同様の結果を得ている。ここに述べた3種類の材料では、 O_2^+ を照射したり、酸素雰囲気中で Ar^+ を照射したりすることにより、1次イオン照射部に存在する酸素の量を多くするほど、各元素のイオン化が促進され、局所熱平衡プラズマにより近い状態になる結果、定量精度が高くなるといえる。

筆者らはAlを母材とする合金でも良好な結果を得ているが、Cu合金についてはまだ成功していない。

【Static SIMS】 大きい有機分子や生体分子は、高エネルギーのイオンが当たると原子間結合が切れて壊れやすいが、1個のイオンの衝撃でバラバラになることはない。それゆえ、スパッタリングによって分子が下地から離れ、イオン化してとび出すまでの間に受けるイオン衝撃の回数を減らせば、分子の形を保ったイオンを検出できる可能性が高くなる¹⁹⁾。また無機材料でも、表面に1原子(分子)層程度しかない微量のものを検出するには、イオン衝撃の回数を減らして、測定時間中にそれがなくならないように工夫しなければならない¹⁹⁾。この考え方で、1次イオンの電流密度を、上に述べてきた測定モードより1桁以上低くし、同時にエネルギーも数分の1以下に下げて照射する方式を静的(Static) SIMSと呼ぶ。これと区別するため通常のSIMSを動的(Dynamic) SIMSと呼ぶこともある。両者の区分は厳密ではないが、表3²⁰⁾が概略の目安である。

Static SIMSで有機分子(Mとする。)を分析すると、分子が壊れたことによる種々のフラグメント(CH_3 、 C_2H_5 、 OH 等、壊れた分子の”破片”といえるもの)とともに、 $(M\pm H)^+$ や $(M-COOH)^+$ などの2次イオンが多く検出される²¹⁾ので、それらを手がかりにして分子の形を推定する。この方法で多くの分子が分析されている¹⁰⁾が、飛行時間型質量分析器の導入で、分子量の大きい分子の高感度分析が可能になってきており、今後多くの分野で活用されるだろう。

上述したように、Static SIMSは無機材料でも有用で、表面の極微量元素を調べたり、金属の酸化²²⁾や薄膜蒸着の最初期がどのような過程を経るか²³⁾を検討するのに用いられている。

(3) SNMS

数100V~20kVに加速したイオンによる材料表面のスパッタリングでは、材料の構成原子の大部分が中性のままとび出しており、SIMSではそれを全て捨ててしまっ

表3 Dynamic SIMS と Static SIMS の区分の目安²⁰⁾

		Dynamic SIMS	Static SIMS
1次イオン	制御系	高精度の収束・加速系	複雑なレンズ系不要
	ビーム径	0.5 $\mu m \sim 1 mm$	数100 $\mu m \sim$ 数mm
	電流密度	$10^{-4} \sim 10^{-3} Acm^{-2}$	$10^{-9} \sim 10^{-6} Acm^{-2}$
	エネルギー	3~20keV	0.5~3keV
	照射角	0~45°	0~70°
試料室真空度		$10^{-6} \sim 10^{-5} Pa$	$10^{-6} \sim 10^{-4} Pa$
質量数		数100まで	数1000まで
質量分解能		数100~数1000	数100~10000

ている。これらが、イオンを照射した材料表面近傍に留まっているときに、そこにレーザー光を当てたり、磁場で電子ビームを閉じ込めて、原子と衝突させたりすることにより、少しでもイオン化できれば、質量分析に利用できる。この方法をSNMS、またはポストイオン化SIMSという。イオン化の割合が高いほど、SIMSに比べてさらに感度が高くなると期待されるが、現状では、その割合があまり高くない一方で、SIMSでも、1次イオン種の選定や照射条件の最適化により、2次イオン数を多くすることができるので、期待どおりの感度向上には至っていない。

一方定量に関しては、特定元素（例えばFe）に対する相対感度係数がほぼ一定であることを利用して、かなり良い結果が得られており、SNMSは定量では有望と思われる²⁴⁾。ただ材料に含まれる元素によりスパッタリング速度が大きく異なる場合²⁵⁾や、スパッタ粒子の角度分布が組成によって変わる場合²⁶⁾等では、まだ克服しなければならない問題も多い。

(4) XPS (ESCA)

Feの酸化物には①Fe₂O₃（赤褐色）、②Fe₃O₄（黒色）、③FeO（黒色）等がある。試料が一種類の酸化物のみから成るときは、色の違いで①と②は区別できるが、②と③の区別は難しい。一方酸化がわずかしき進んでいないときや、他の化合物と混在しているとき等、色の違いによる区別ができない場合、酸化状態の違いを機器分析で見分けられないだろうか。それを可能にするのが以下に述べる分析法である。

材料にX線を当てると、そのエネルギーを直接もらって、材料の構成原子から光電子がとび出す（図1）。図1ではK電子の放出を示したが、L電子やM、N殻の電子も勿論出てくる。光電子のエネルギーは、当てたX線のエネルギーと、光電子を原子に束縛していたエネルギー（結合エネルギー）との差にほぼ等しいので、光電子エネルギーの測定から結合エネルギーが得られる。それ

は元素固有の量であるから、これにより元素分析ができる。この方法をXPSまたはESCA（エスカ）と呼ぶ。図9は、酸化Si膜の光電子スペクトル²⁷⁾で、膜の主要構成元素のピークがみられる。ピークが現れる結合エネルギーから元素を判定する。

測定される光電子数を表す式に、標準試料を用いて得た装置定数やパラメータを代入して計算すれば、数%の相対誤差で定量分析もできる。X線は材料表面から深くまで入り込むが、光電子はごく浅いところからしか脱出できない²⁹⁾ので、XPSで分析できるのは厚さ数nmの最表面層である。Ar⁺によるスパッタリングを続けながら測定すれば、深さ方向分析もできるが、せいぜい0.1 μm程度の深さまでである。

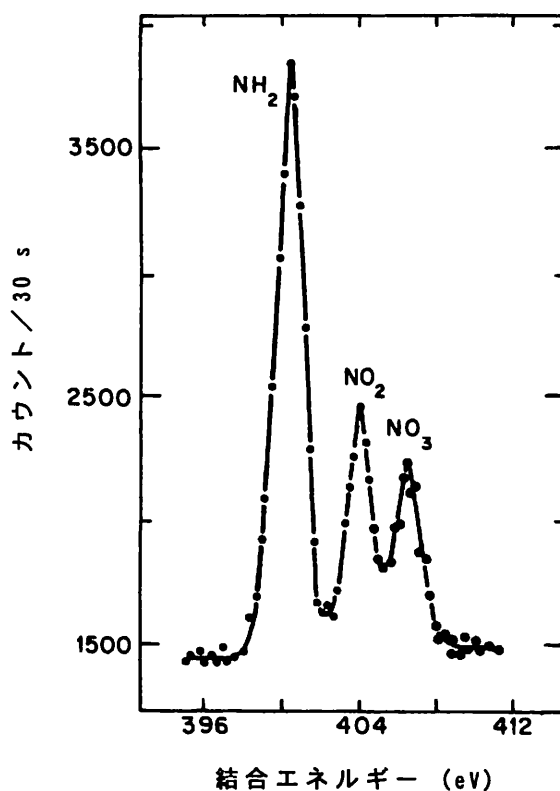


図10 trans-[Co(NH₂CH₂CH₂NO₂)₂]NO₃分子のN1s光電子スペクトル³⁰⁾。(N1s準位の化学シフトを表す。)

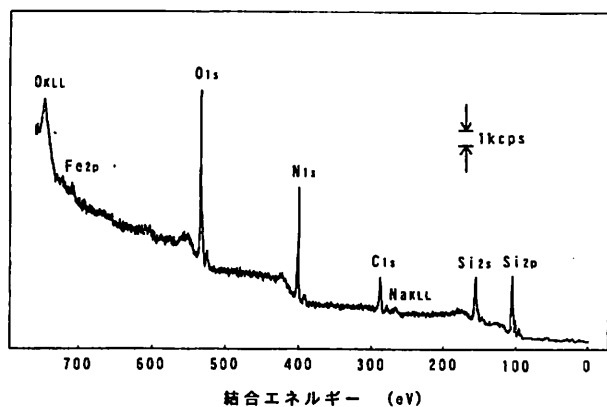


図9 酸化Si膜の光電子スペクトル²⁷⁾

ところで、固体材料や分子中の原子は、必ず他の原子と結合している。結合により、原子内の電子状態は孤立しているときと異なるものになるので、K、L、M等の電子の結合エネルギーも、孤立原子のものとは違ってくる。これを化学シフトと呼ぶ。シフトの大きさは、結合の数および結合相手の元素の種類により変わる。図10は、trans-[Co(NH₂CH₂CH₂NO₂)₂]NO₃分子中のNから放出された1s電子のエネルギースペクトル³⁰⁾である。同一分子中でも、Nの結合状態が3種類あるので、それに対応

して、Ni s電子の結合エネルギーが少しずつ違っている。別の測定から、 NH_2 、 NO_2 および NO_3 のNi sピークが現れる結合エネルギーがわかっているので、各ピークがどのNによるものかが、図中の記載のように判定できる。1つの元素が、材料や分子の中で、どういう化学結合状態にあるかを明確に識別する分析は、ほとんどXPSの独壇場で、この特長を活かすのがXPSのもっとも有効な使い方である。とくに最近では、モノクロメータを通して単色のX線を当てることにより、化学シフトのわずかの違いを判別し、化学結合を正確に判定できるようになっている。

現実的な材料の状態分析をXPSで行った例を図11に示す²⁷⁾。これは、電着Sn溶融光輝度化処理、およびクロメート処理をしたSnメッキ鋼板の表面を、 Ar^+ エッチングで少しずつ削りながら測定したSnおよびCrの光電子スペクトルである。破線はそれぞれ、記載した化学結合を表す光電子の出現位置である。図より、表面は SnO_2 および Cr_2O_3 から成るが、Snは、表面から深くなるにつれて急速に酸化の度合いを失って金属Snになるのに対し、Crは、 Cr_2O_3 からやや還元された状態のまま層をなし、6分のスパッタリングでその層がほぼ削り取られたことがわかる。このように、結合状態の深さ方向の変化もXPSで調べることができる。

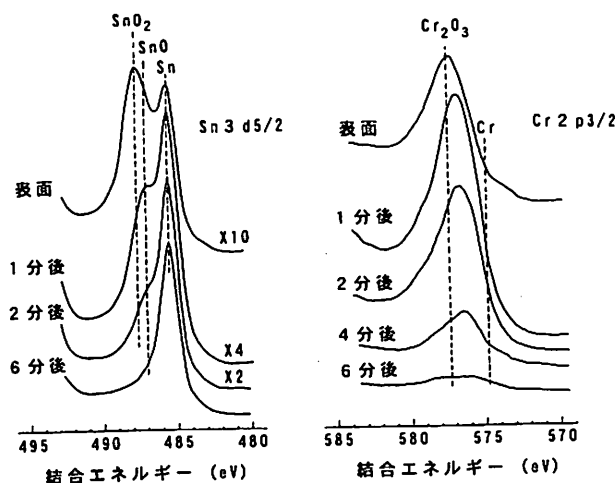


図11 電着Sn溶融光輝度化処理およびクロメート処理をしたSnメッキ鋼板の、 Ar^+ エッチングによるSnおよびCrの光電子スペクトルの変化²⁷⁾。破線は図示した化合物のSnまたはCrの光電子が現れる位置を示す。

(5) AP-FIM

HeやNeガス中で、針状電極と対向電極（スクリーン）の間に直流高電圧を印加すると、電極先端の原子ステッ

位置に特に高い電界が生じ、そこでイオン化したHeやNeが、高電圧で加速されてスクリーンを光らせる。こうしてスクリーンには電極先端の原子分布の像ができる。個々の原子を簡単に観察できるこの装置を電界イオン顕微鏡(FIM)という²⁸⁾。高電圧をさらに少し高くすると、電極先端表面から1原子層ずつ蒸発が起り、原子がイオンとなってスクリーンに向かう。それでスクリーンに小穴をあけ、その後ろに置いた飛行時間型質量分析器で、穴を通ってきたイオンの質量分析をすれば、針状電極表面の原子1個がどんな元素であったかがわかる。これを繰り返せば、電極先端の特定の原子位置で、表面から深さ方向の元素分布を、1原子層ずつ調べることができる³¹⁾。この方法は元素の軽重も問わず、まさに究極の元素分析法である。1～数nmで構造や組成が変わり、しかも軽元素を含む各種の超微結晶軟磁性材料や高密度記録用合金薄膜の分析に威力を発揮している³¹⁾。針状電極先端という制約は、金属以外の材料には不利であるが、リソグラフィーとマイクロエレクトロポリッシング技術を組み合わせて、厚さ2μm程度の薄膜からも試料を作ることができるようになっており³²⁾、今後利用が広がると思われる。

4. 表面層分析法

(1) XFS, TXRF

材料を壊すことなく、手軽に短時間で定量分析したいとき、これに最も適した方法はXFSである。材料にX線を照射すると、入射角（材料表面の法線と入射方向のなす角）と等角度にX線が反射される。また材料内部に入ったX線は材料の構成原子に吸収され、その元素に特有な波長の蛍光X線が放出される。蛍光X線の波長と強度を測定するのがXFSで、感度、操作性等の理由により、照射X線の入射角は通常あまり大きくしない。そのためX線は表面から最大100μm程度の深さまで侵入し、その厚さの層全体から信号が出てくる。

原子からのX線放出にはマトリクス効果がなく、また材料内部で発生した蛍光X線が表面に出るまでの吸収についても、計算方式が確立されているので、標準試料がなくても高い精度で定量ができる。但しその定量値は、表面から深さ数10μm程度までの層の平均値であるから、濃度が均一な試料でのみ意味を持つ。したがってXFSはバルク分析法の中に入れるべきであるが、TXRFと対比する必要からここに述べた。

一方表面付着物や、材料の厚さ数nmの表面層を分析したいときは、X線の入射角を大きくとって、材料表面にほぼ平行にX線を照射し、表面に垂直な方向に検出器を置いて蛍光X線を測定する（図12）。上記の反射X線

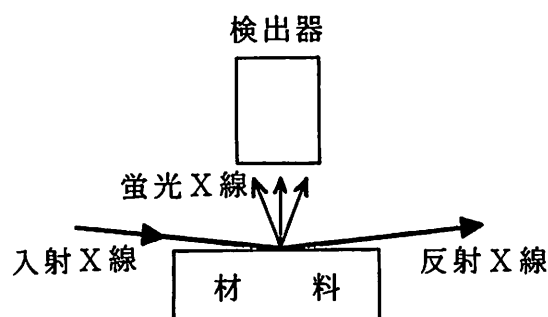


図 1 2 TXRF の測定原理

は、蛍光 X 線の測定の邪魔になるノイズ成分であるが、図 1 2 のようにすれば、その割合を減らすことができるので、最表面層の微量元素分析が可能になった。これは TXRF と呼ばれ、手軽さ、感度の高さ、高い定量性に加えて、付着物や表面層の分析ができること、装置が比較的安いこと等の特長をもつため、近年特によく使われるようになってきた。

(2) EPMA (XMA)

透過型電子顕微鏡 (TEM) では、少しでも厚い材料の高分解能観察ができるように、加速電圧が 200kV 以上のものが主流になっている。また観察だけでなく、分析も同時にできるように X 線検出器を搭載したものも多い。これは、観察と同時に、図 1 で示した特性 X 線による元素分析を行うもので、分析機能付透過型電子顕微鏡 (分析電顕) という。

一方走査型電子顕微鏡 (SEM) は、端緒からすでに 60 年、商品化されて盛んに用いられるようになってからでも 30 年を経過し、電子ビームを細く絞って材料に照射する技術は十分な蓄積がある。SEM 像観察のために電子ビームを照射すると、材料から特性 X 線が出るので、その波長から元素の種類を、強度から元素の濃度を調べることができる。この分析法が EPMA (または XMA) である。これは原理的には、SEM に X 線検出器を取り付けたもので、SEM と共に発展普及し、現在最も広く使われる分析法の一つになっている。

照射した電子が、材料中の電子や原子核で散乱されることによるカスケードは、通常の照射条件では、横方向にも深さ方向にも 1 ～数 μm の広がりをもつ。そのため、電子ビームを細く絞れば絞るほど、分析領域がどこまでも小さくなるというわけではなく、軽元素では 1 μm 、重元素では数 μm までが限度である。検出される特性 X 線は、厚さ 1 μm 程度の表面層中で発生したもので、分析結果はこの層の平均値とみなすべきである。それゆえ最表面やバルクの分析はできない。また元素の検出下限は、波長分散型 X 線検出器を用いたとき 50 ～ 100 ppm、エネルギー分散型では 1500 ppm (0.15%) ～ 2000 ppm (0.20%) である。

このように分析領域に関しても、また感度においても他の分析法より優れているとはいえないのに、EPMA が最も広く用いられている理由の一つは、高精度の定量分析が容易にできる点にある。定量精度を下げる要素、すなわち、照射した電子が、材料中の原子を励起せずに、反射電子として材料の外にとび出すことによる損失 (原子番号 (Z) 補正)、材料内で発生した特性 X 線が、表面から出てくるまでに吸収されることによる損失 (吸収 (A) 補正)、特性 X 線による材料原子の励起で、2 次的に放出される蛍光 X 線の除去 (蛍光 (F) 補正) の 3 つについて、理論式および実験式がほぼ確立されており³³⁾、それを組み込んだ定量計算プログラムが装置に搭載されているので、命令を入力するだけで、誤差 1% オーダーの高い精度で元素濃度を求めることができる。この方法による鉄鋼 (ステンレス) 試料 SRM 348 の定量分析結果を表 4³⁴⁾ に示す。多くの元素で化学分析値 (真の値) に十分近い濃度が得られており、誤差がやや大きい元素でも実用に耐える値になっている。また同系統の標準試料が複数あれば、検量線法でも同程度の高精度定量分析ができることはいうまでもない。このように、大きさ数 μm 領域の高精度定量分析が簡単にできる点は、EPMA の優れた特長である。

表 4 鉄鋼試料 SRM 348 の EPMA による定量分析結果 (ZAF 補正)³⁴⁾

元素	化学分析値	EPMA 値
Al	0.23	0.25
Si	0.54	0.55
Ti	2.24	2.12
V	0.25	0.23
Cr	14.54	14.66
Mn	1.48	1.39
Fe	53.3	53.21
Ni	25.8	25.98
Cu	0.22	0.33
Mo	1.3	1.29
合計	99.90	100.00

(各元素濃度 : wt %)

EPMA の便利な使い方に像の利用がある。SEM と同様、材料表面のある領域を電子ビームで走査しながら特定元素の特性 X 線を検出すれば、領域内のその元素の分布が像として得られる。図 1 3 は 18-8 ステンレス鋼 (組成を図中に示す) に生じた、大きさ数 μm の析出物近傍の X 線像³⁵⁾ である。Ti は析出物全体に分布するが、

Cは周辺部に、Nは中心部にみられる。このことから析出物の周辺部はTiC、中心部はTiNであることがわかったわけで、両者が固溶し合っているとする従来の説が覆された³⁵⁾



図13 18-8ステンレスの析出物の光学像およびTi, C, Nの特性X線像³⁵⁾

この他、波長分散型X線検出器を用いると、高い分解能で特性X線のスペクトルが得られるので、ピークのわずかなシフトを見分けることができる。特性X線の波長は、原子のエネルギー準位の差に対応するので、他の原子との化学結合状態が違えば、2つの準位のシフトの違いがピークのシフトとして現れる。このことを利用してXPSと同様の結合状態分析ができる³⁶⁾。これはXPSを補完するEPMAの有効な使い方である。

なおEPMAに関する詳細は文献36)を参照されたい。

(3) EXAFS, DAFS

材料にX線を当てると、材料中の原子から図1の機構で放出された電子が波として周辺に伝播し、隣接原子で散乱されて、散乱波として戻ってくる。このとき同じ原子から別の電子が放出されて、波として広がっていくと、散乱波との干渉が起こる。こうして原子周辺の電子分布、つまり電場が定常状態から変動すると、原子のX線吸収確率にも変動が現れる。それゆえ、当てるX線のエネルギー(波長)を変えていくと、その変化が原子からとび出す光電子のエネルギー、したがって干渉の程度に反映され、X線吸収端から高エネルギー側約1keVの範囲に、図14のように吸収係数の振動が現れる。この振動をフーリエ変換すると、当該原子からみた最近接原子の種類、個数および距離が得られる³⁷⁾。これがEXAFS(エグザフス)で、原子間距離、すなわち材料中の局所構造が、きわめて正確に求められる点が高い特長である。

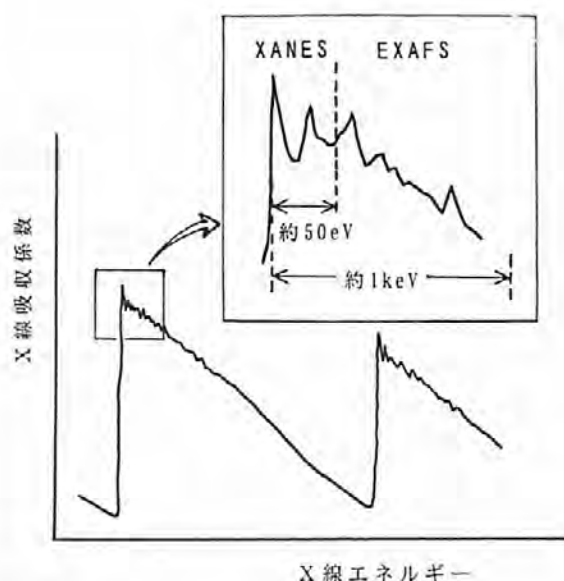


図14 材料中の原子によるX線吸収スペクトル(概念図)

同様にX線の回折強度スペクトルの解析からは、EXAFSに加えて材料の長周期構造もわかるので、微量元素の空間的配置、ならびにその周辺の局所構造が解析できる³⁷⁾。これがDAFSで、材料中の原子配置を調べる究極の方法といえる。

なおこれら2つの方法では、一般に軽元素にはK吸収端、重元素にはL吸収端が用いられる。また吸収端のごく近傍(高エネルギー側約50eVまで)にも、X線吸収スペクトルの振動が現れる。これを用いて、当該原子と周辺との化学結合状態を解析する方法(XANES、エグザネス)もあるが、まだ上記2法ほどには発展していない。EXAFSおよびXANESは、ともにX線吸収の微細構造を調べるので、両者を併せてXAFS(X線吸収微細構造解析)という。

(4) ERDA, RBS, PIXE

10^6 V(MV)オーダーの電圧で加速したイオンを材料に当てると、イオンの入射角(材料表面の法線からの角度)に応じて色々の信号が得られる。イオンエネルギーが高いので、イオン照射による材料表面層の破壊はあまり起こらず、微量の試料で短時間に、深さ方向分布を含む分析ができる。

入射角が大きいとき、イオンは材料の内部まで入らず、ごく表面の原子で散乱される。同時に、イオンと同等またはそれより軽い原子が表面層中にあれば、それをイオンとして叩き出す。通常、1次イオンとして He^{2+} を用いるので、Hの分析に都合がよい。Siウエハー中のHを調べる場合、Si原子は He^{2+} 衝突の影響をほとんど受けず、Hのみが検出される。散乱され、表面からやや内部に入った He^{2+} によって、内部からも H^+ が出てくるが、表面近く

の浅いところからきた H^+ とはエネルギーが異なるので、 H^+ のエネルギー分布を測定し、衝突の理論と比較することにより、 H の深さ方向分布が得られる。この分析法をERDA（エルダ）という。試料がSiウエハー等に限られるが、 H の深さ方向分布が得られるのは、これとSIMSぐらいである。ERDAの分析能力の目安は、検出下限が0.1at%，深さ分解能が数10nmである³⁸⁾。

他方1次イオンの入射角が小さいとき、イオンは材料表面からかなり深くまで入っていき、その途中で自分より重い原子に散乱される。この過程で材料からとび出してくる1次イオン（後方散乱イオン）のエネルギーが、相手原子の重さを反映するので、そのエネルギー分布の解析から、材料に含まれる元素の種類と分布を求めるのがIBS（またはRBS）である。1次イオンが材料中で分散するので、1 μm 以下の超微小領域の分析はかなり難しい。また重元素の識別が難しい欠点もある。これらの欠点にもかかわらず、IBSがよく用いられるのは、標準試料がなくても、かなりの精度で微量元素の定量分析ができるからである。

軽元素については、1次イオンを後方散乱する確率が小さいので、イオンと核反応を起こさせ、発生する α 粒子や γ 線を高感度検出して、数10ppmの感度を得ている。

材料が結晶の場合、低指数方向の近くで角度を変えながら1次イオンを照射して、後方散乱イオンのエネルギー分布を解析すれば、材料表面層の結晶性がどの程度乱れているか、不純物原子が格子の位置にあるのか、または格子間にあるのか等を調べることができる。これはIBSの独壇場である。

またIBSと同様、 10^6 eV (MeV) オーダーのエネルギーで照射したイオンが、材料内で多数回の散乱を受け、イオンエネルギーが低くなると、材料原子から特性X線が放出される。これを検出して元素分析を行う方法がPIXE（ピクシー）である。これも超微小部分分析はできないが、連続X線が少ないので、XFSやEPMAより1桁程度感度が高い。PIXEで波長分散型X線検出器を使えば、元素数は限られるが、材料原子の化学結合状態を調べることもできる。

以上の3つの方法は、やや大型で高価ながら1つの装置で兼用でき、その装置も市販されているので、ここでまとめて述べた。

(5) OES

微小部分分析や深さ方向分析は必要としないが、金属材料中の多元素を、かなりの高精度で定量分析したい。それも製造ラインから日常的にサンプリングして、組成の変動を監視しなければならないので、試料の数は多い。この目的にかなうのはOESである。Ar中でスパーク放電させると、試料表面の約6mm ϕ の領域内で、毎秒数100

回のスパークが起こる。その部分の表面が高温になって試料原子が蒸発し、スパーク中で励起されて、元素特有の光を放出する。これを分光するのがOESである。最も手軽な金属材料の分析法としてJISで公認され、広く用いられている。

コンピュータにインプットした標準試料による検量線を利用して、多元素の定量が数%の誤差で、短時間でできる点が優れた特長である。感度は母材により異なるが、10～数10ppmである。試料の組成が全く不明の場合は、非破壊のXFSでまず概略の組成を求めた後に、OESを適用する。

なお1回の測定で厚さ10 μm 程度の表面層が蒸発し、その平均組成を求めるので、本稿では表面層の分析法として扱ったが、バルクの分析にも多く使われている。

(6) GD-AES

金属や半導体で、表面から深さ方向に元素の濃度勾配を作って、特別の機能を持たせたり、鉄鋼など一般の金属材料の表面に厚さ数 μm の多層膜をつけて、新しい機能を持たせた“複合材料”が多く使われるようになってきた。これらを作るときの最適条件を決めるには、深さ10～20 μm までの深さ方向分析が重要になる。この目的に最もかなっているのはGD-AESである。Ar雰囲気中で、試料と対電極（陽極）の間でグロー放電を起こすと、 Ar^+ 衝撃によるスパッタリング（3-（2）参照）で試料原子が飛び出し、グロー中の高エネルギー電子で励起されて元素特有の光を出す。そのスペクトルを分光して試料中の元素とその量を判定する。

このようにGD-AESは、試料を削りながら分析するので、多元素について上記の深さ方向分析が数10秒～数10分でできる点が最大の特長である。深さ分解能（深さの曖昧さ）は0.5 μm 程度である。標準試料があれば定量も容易である。感度は、均一試料では0.01%オーダー、深さ分析では“ため込み”をせずに、刻々データを取らねばならないので0.1%オーダーである。またグロー放電の広がり直径数mmになるので、分析領域もその大きさとなり、微小部分分析はできない。

図15はGD-AESで求めたカレートタンの各元素の深さ分布³⁹⁾を示す。鉄板の上にZnメッキ層、クロム燐酸処理によるクロム燐酸の層、クロメートの層がこの順に載っており、さらに最表面に厚さ約10 μm の塗膜があることがわかる。既知試料において、予測される表面の層構造と測定結果が完全に一致することから、GD-AESの高い深さ分析能力が確認できる。最近の装置では高周波電圧によりグロー放電をさせるので、この試料のような、最表面に絶縁膜があるものでも支障なく分析ができるようになった。GD-AESは実用的に大変有用な分析装置である。ことに10～20 μm までの深さ方向

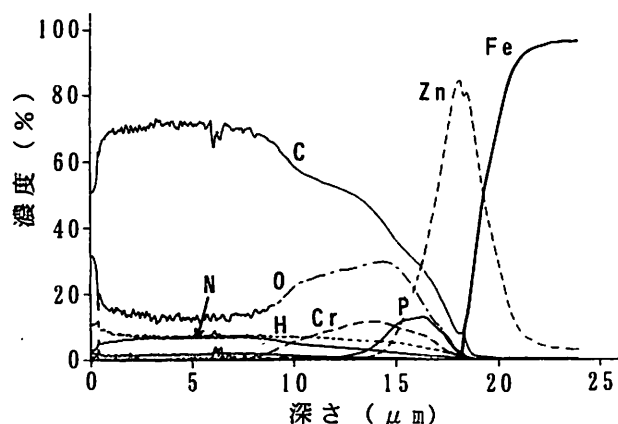


図 15 カラートタンのGD-AESによる深さ分析結果³⁹⁾

分析ができるのは、実質的にこの方法しかない。

なおこれと類似の方法にSSMSがある。これはスパークによってとび出した試料原子を質量分析する。GD-AESよりずっと早く材料を削り取るので、深さ分析には不向きであるが、感度（検出限界：数10ppb）の点できわめて優れているので、バルクの超微量元素分析に威力を発揮する。ただスパークを起こす必要から、表面に絶縁皮膜がある材料は取り扱うことができない。

5. バルク分析法

(1) ICP-AES, ICP-MS

表面から内部まで組成が均一な材料の分析をしたい。均一ではないが、材料の平均組成を知りたい。このような場合、勿論、これまで述べてきた全ての分析法が利用できる。さらに、分析を行った後に、その材料の分析前の状態を保存しなくてよければ、以上の方法と全く異なる方法が使える。

材料を溶媒に溶かし、その溶液をArガスの流れに乗せて高周波トーチ中に噴射すると、トーチ内に生じたプラズマの高温で材料原子が遊離される（これを材料の原子化という。）と共に、励起またはイオン化される。励起された原子が放出する光を分光するのがICP-AES、イオンを取り出して質量分析するのがICP-MSである。いずれも感度が大変高く、前者でppmオーダー、後者ではppb～pptオーダーに達する。ことに後者は、感度の点で全ての機器分析の最高位にあり、技術の進展の中で、超微量不純物が問題となる場合に威力を発揮する。またそれだけに分析に当たり、材料の取り扱いに十分な注意が要求される。なおこれら2つの方法では、標準試料による検量線を使って、かなり高精度の定量もできる

(2) AA

ICP-AESが、励起した材料原子が出す光を分光

するのに対し、原子の吸光を使って分析を行うのがAAである。材料を溶媒に溶かして、アセチレン等の炎（フレイム）の中に噴射することにより、原子の励起を起こさぬように材料を原子化し、光を当てて、その吸収の度合いから溶液中の原子数を求める。吸収線は極めて細いので、有効なデータを取るため、目的元素固有の共鳴線（その元素が放出するのと同じ波長の光）を照射する。それに必要な光源として、共鳴線を放射する中空陰極ランプが用意されており、一つの元素に対して一つのランプが必要になる。この点は全くの未知材料では不利であるが、元素を予測できたり、調べたい元素が決まっている場合は問題ではない。定量性が高く、装置が小型安価で使いやすいので、オンライン分析によく用いられており、感度も0.01～0.1ppmと大変高い。ただH, C, N, O, P, Cl等が分析できないのが欠点である。

フレイムを用いず、材料を溶かした溶液の直接加熱により、原子蒸気を作って分析する方法をフレイムレスAAと呼ぶ。上記のAAより1～2桁感度が高いので、これもよく用いられている。

6. 分析法の比較

主な無機材料分析法の概略について、上に述べてきたことから明らかなように、どの方法もそれぞれに長所短所をもっているし、材料に関して、どんな情報を取り出すのかについても違いがある。従って材料に関する課題解決に分析結果を役立てるには、欲しい情報が得られるよう、分析法を十分考えて選ぶ必要がある。その選定に当たり、感度、定量精度、分析領域の大きさ等について分析法を比較するとき、表5が役立つ。表中の数値は現時点でのほぼ最高値であり、例えば、感度の限界を調べるときは、精度その他の各項について制限をつけない。それゆえ、表5のいくつかの項目について、最高値を同時に実現することは一般に難しいので注意を要する。

7. 分析法の選定

分析したいのが材料の付着物や極表面なのか、表面層か、内部か。あるいは材料全体の平均値が欲しいのか。また微小部か否か。さらに材料のそうした部分の何を知りたいのか。元素分析なら微量元素まで必要かどうか。分布や化学結合状態、結晶構造等は不要か。このように、分析の前に決めておかねばならぬ要件は多岐にわたる。それらを順次選択していけば、自動的に分析法が決まるようなフローチャートがあれば、分析に携わっていない人にも便利であると思って作ったのが図16である。図の左端から始めて、判断記号内の項目を選びながらたど

表 5 主な無機材料分析法とその特徴

	分析法	検出下限	定量の誤差	最小分析領域	情報の深さ	深さ分析	備考
最 表 面 層	AES	0.01~1%	数%<	10nm	<1nm	可	元素による感度差小
	SAM	1%		30nm	<1nm		像による分布
	s-SIMS	ppb~ppm (10^{-4} 原子層)		1nm	表面1~2原子層		生体分子
	d-SIMS	ppb~ppm (10^{-4} 原子層)	10%<	50nm~0.5 μ m	<3nm	可	微量元素分析、分布
	XPS	0.1~1%	5~20%	30 μ m~1mm	<数nm	可	結合状態分析、有機物
	ESD-MS	0.01原子層		1nm	<表面1~2原子層		吸着物分析、吸着状態
	ISS	0.1~1%		100 μ m	最表面原子層		
層	AP-FIM	1原子		1原子	最表面原子層	可	針状金属尖端の分析
表 面 層	EPMA	波長分散型 50~100ppm エネルギー分散型 0.15~0.2%	1%	軽元素 >1 μ m 重元素 >数 μ m	表面~1 μ m	否	短時間で高精度の定量
	IBS (RBS)	10ppm (10^{-4} 原子層)	5~20%	数10 μ m	数nm~数 μ m	可	定量、表面層の結晶性
	TXRF	ppb~ppm	数%	10 μ m	表面~数nm	否	高感度、表面層の定量
	OES	1ppm	数%	数mm	表面~10 μ m	否	短時間多元素定量
	GD-AES	0.01~0.1%	数%	数mm		可	深さ分布、定量
	SSMS	数10ppb	5~30%	数10 μ m	10 μ m	否	微量元素分析
バ ル ク	XFS	10ppm	0.1~2%	数 μ m	20nm~100 μ m	否	重元素、高精度の定量
	ICP-AES	1ppm	<数%				試料を酸等に溶かす
	AA	1ppm	<数%				試料を酸等に溶かす
* 表面から深さ方向に濃度傾斜がない場合、および試料の前処理により濃度傾斜のある表面層を除去できる場合は、上記の最表面層および表面層の分析法すべてが利用できる。							

っていけば、要求にかなう分析法に行き着く。数値を選択しなければならぬ場合も多いが、図に記載した数値は現時点での目安である。

なお材料の形態観察は、分析ではないので、本文では説明を割愛したが、必要性が高いので図に加えた。

8. おわりに

材料に関する課題の解決は分析からスタートする。分析装置はいずれも高価であり、維持にも費用と時間がかかるので、日常的に必要なもののみを手元に設置し、それ以外は、分析サービスをしている機関を利用するのが賢明である。分析の対象は広いので、本稿では無機物に絞って、その主な分析法を比較しながら概説した。どの方法にも一長一短があり、万能のものはない。材料に関してどんな情報を得たいかを明確にし、それに合った最適の方法を選ぶこと、1つの材料に複数の方法を適用して、結果を総合的に判断することが大切である。

各分析法について、本稿では概要しか述べていないので、分析法が決まれば文献により詳しく調べて頂きたい。またここに紹介したもの以外にも、重要な、あるいは特殊な方法が多くあるので、それらについても文献を参照されたい。分析の基礎となる諸現象も含めて手軽に調べるには文献(40)を、また材料の表面や表面層の微小部分析に関しては、定評あるハンドブック(文献3))をお勧めしたい。

最後に本稿執筆に当たり、当所評価技術部金属分析Gの浦谷文博氏、材料技術部金属材料Gの水越朋之氏他のご教示を得たことを記して謝辞といたします。

参 考 文 献

- 1) 玉置省三, 「材料分析法」, (財)大阪高等技術研修所, 地場産業振興高等技術者研修・材料科学コーステキスト(1989)
- 2) Joshi, A., Davis, L.E., Palmberg, P.W., in *Methods of Surface Analysis*, ed. Czanderna, A.W. (Elsevier, Amsterdam, 1975), Chap. 5
- 3) マイクロビームアナリシス, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編(朝倉書店, 1985)
- 4) 藤原賢三, 大谷 誠, 金山 清, 尾形仁士, 三菱電機技報, 51, 559 (1977)
- 5) Ogawa, M., J. Appl. Phys., 51, 406 (1980)
- 6) オージェ電子分光法の定量化, VAMAS-表面化学分析作業部会報告書(1989)
- 7) CAMECA IMS 3F カタログ
- 8) 日立 IMA テクニカルデータ No. 13
- 9) Smith, D.H., Christie, W.H., Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 26, 61 (1978)
- 10) Benninghoven, A., Ruedenauer, F.G., Werner, H.W., *Secondary Ion Mass Spectrometry*, (Wiley, New York, 1987)
- 11) Tamaki, S., Yoshitake, M., Kuroda, T., J. Trace & Microprobe Techn., 7, 17 (1989)
- 12) Tamaki, S., Yamauchi, N., Kuroda, T., Yagi, H., Japan. J. Appl. Phys., 34, 1968 (1995)
- 13) Wittmaack, K., Nucl. Instr. Methods, 168, 343 (1980)
- 14) Tamaki, S., Mikrochimica Acta (Wien), 1985 III, 1
- 15) Yamauchi, N., Tamaki, S., J. Mater. Sci. Lett., 12, 739 (1993)
- 16) Tamaki, S., Matsuda, H., *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV*, ed. Benninghoven, A., Okano, J., Shimizu, R., Werner, H.W., (Springer, Berlin, 1984) p. 85
- 17) Kuroda, T., Tamaki, S., Mikrochimica Acta (Wien), 1986 III, 105
- 18) Tamaki, S., Yamauchi, N., Kuroda, T., J. Mass Spectrom. Soc. Japan, 41, 25 (1993)
- 19) Benninghoven, A., Surf. Sci., 35, 427 (1973)
- 20) 玉置省三, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会第9回 Local Meeting 資料(1981.7.) p. 7
- 21) Tamaki, S., Sichtermann, W., Benninghoven, A., Japan. J. Appl. Phys. 23, 544 (1984)
- 22) Mueller, K.H., Beckmann, P., Schemmer, M., Benninghoven, A., Surf. Sci., 80, 325 (1979)
- 23) Prigge, S., Bauer, E., *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS II*, ed. Benninghoven, A., Evans, Jr., C. A., Powell, R.A., Shimizu, R., Storms, H.A., (Springer, Berlin, 1979) p. 133
- 24) 一村信吾, 清水 肇, ぶんせき, 1990年4月号, 62
- 25) Shimizu, H., Ono, M., Nakayama, K., Surf. Sci., 36, 817 (1973)
- 26) Wucher, A., Reuter, W., J. Vac. Sci. Technol., A6, 2316 (1988)
- 27) 島津 ESCAアプリケーションデータ
- 28) Mueller, E.W., Tsong, T.T., *Field Ion Microscopy*, (Elsevier, New York, 1969)
- 29) Briggs, D., Seah, M.P., *Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Wiley, Chichester, 1990) Chap. 5
- 30) Briggs, D., Seah, M.P., *Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Wiley, Chichester, 1990) Chap. 3

- 31) 宝野和博, 桜井利夫, 日本応用磁気学会誌, 18, 1 (1994)
- 32) Hasegawa, N., Hono, K., Okano, R., Hujimori, H., Sakurai, T., Appl. Surf. Sci., 67, 407 (1993)
- 33) 村山順一郎, 「X線マイクロアナリシス」, (財)大阪高等技術研修所, 地場産業振興高等技術者研修・機器分析応用コーステキスト (1991)
- 34) 坂東 篤, Readout, No. 1, 66 (堀場製作所, 1990)
- 35) 島津アプリケーションニュース, 電子線マイクロアナライザ No. 7
- 36) 副島啓義, 電子線マイクロアナリシス, (日刊工業新聞社, 1987)
- 37) 水木純一郎, 放射光学会誌, 6, 21 (1993)
- 38) 小西郁夫, 藤田広之, 小河 潔, 小西善之, 坂内尚史, 久米 博, 開本 亮, 林 茂樹, 貝野正知, 浅利正敏, 島津評論, 50, 379 (1994)
- 39) G D-A E S 装置カタログ (理学電機工業株)
- 40) 玉置省三, 機器分析の基礎と応用, ((財)大阪高等技術研修所, 1991)

金属材料の破壊原因の調査方法

Steps to Find Factors Causing Ruptures of Metallic Materials

辻 栄治* 水越 朋之* 花立 有功*
Eiji Tsuji Tomoyuki Mizukosi Yukoo Hanatate

藤田 直也* 藤井 俊之* 足立 振一郎*
Naoya Fujita Toshiyuki Fujii Shinichirou Adachi

(1997年2月27日 受理)

キーワード：金属材料，破壊，破面解析，フラクトグラフィ，延性破壊，脆性破壊，疲労破壊，環境破壊，
応力腐食割れ，水素脆性

1. はじめに

鉄鋼を初めとして銅やアルミニウム合金などの金属材料は、工場の生産設備、機械装置類、自動車、電気製品など、あらゆる製品に利用されている。これらの製品は十分な強度計算に基づいて設計され、細心の注意をはらって製造されているはずで、故障したり壊れたりするかも知れないということを想定して作られているわけではない。しかし、短期間で故障する製品があることも事実である。破壊事故が起きれば原因調査が行われる訳であるが、時には責任回避のための調査と思われるものもある。破壊事故の調査目的は事故の再発防止にあるべきで、そのためには、関係者は事故品にかかわるすべての事実や現象を明らかにして、真の原因を探索せねばならない。破壊原因の調査は破断品の調査と同時に破壊力学による検証を併用することが理想的であるが、ここではこれまで手がけてきた事故調査に基づいて、破面解析を中心とした破断品の調査に的を絞って話を進める。

2. 調査方法

金属材料が何らかの原因で破壊したとき、まず、その材料がどのような割れ方（破壊様式）をしたかを調べることから始める。金属材料は割れ方により、それぞれ異なる特徴を破断面に残す。いわば破断面は破壊過程の記録といえる。この破断面の観察、調査は、フラクトグラフィまたは破面解析と呼ばれ、原因調査の有

力な手法となっている。破面解析により、破壊様式が、例えば疲労破壊ということがわかれば、何故そのような破壊が起こったのか、材質、形状、使用状況など色々な角度から検討し、主因と思われる要素を推定して対策を打ち出す。このような調査活動の手順は図1のようにまとめられるが、図1の流れに沿って具体的に説明する。

(1) 情報収集

破面解析が事故調査において中心的な役割を果たすことは言うまでもないが、実際には、図1に示したような手順で総合的調査を行い、結論として対策を打ち出す。図1の情報収集の欄で多くの内容を列挙したが、これらは、破面解析により明らかになった破壊様式が、どのような要因で引き起こされたのかを判断するのに必要となる。例えば、負荷がかかっていない銅パイプが応力腐食割れであるとわかったとき使用環境が重要となる。月に数万個単位で生産される機械部品の場合、事故率により必要な情報の内容が変わる。事故率が0.1%以上あるような場合は全製品に共通の欠陥が考えられ、将来、事故が多発する恐れもある。このような場合、使用材質や製造履歴が重要となる。しかし事故率が0.01%以下で、万に1つというような場合は事故品そのものに特有の原因があると思われる。過去の使用実績などを考慮すれば材質や製法などの基本的変更の必要はなく、また、すでに使用中の同一品の信頼性も揺るがないであろう。このようにして、破壊様式によって必要な情報の内容も異なるが、できるだけ多くの情報を集めておくことが肝要で、一見、不要と思える情報でも後の原因推定や対策の段階で大変役に立つことがある。

(2) 破断部の調査

* 材料技術部 金属材料グループ

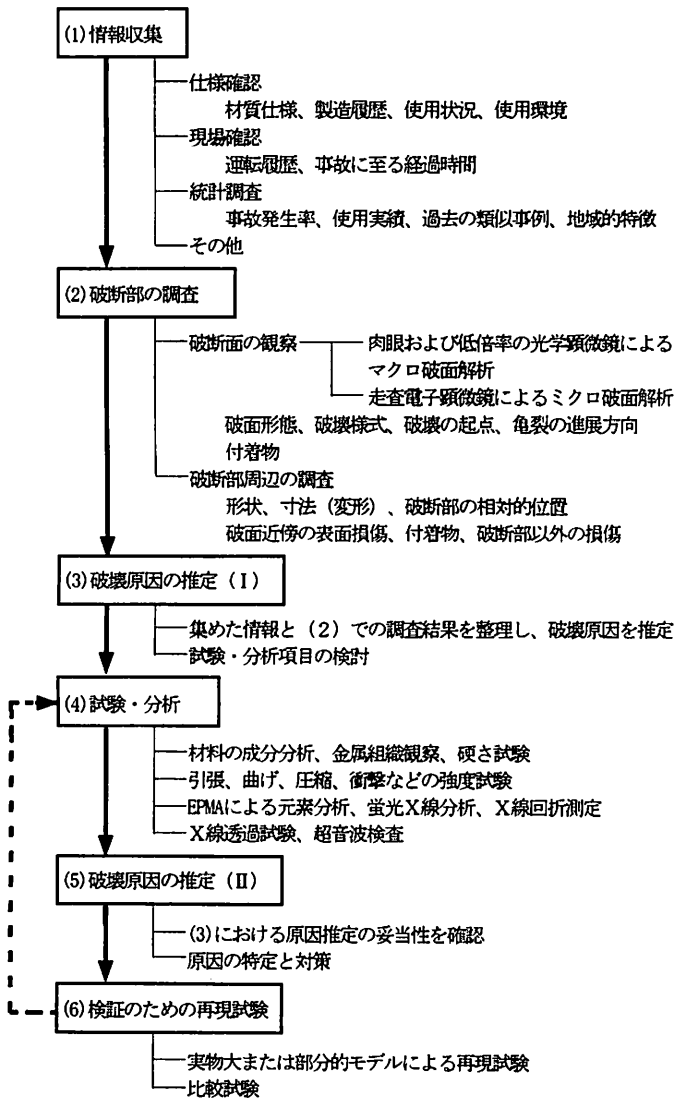


図1 破壊事故調査活動の流れ

(2)-(A) 破面解析

破断面の観察による破面解析（フラクトグラフィ）は事故調査の第1歩で最も重要な作業である。これにより金属材料が、どのような割れ方をしたかという破壊様式、どの部分から割れが開始したかという破壊の開始部位、そして、亀裂の進展方向などがわかる。破面解析は2通りに大別され、肉眼、ルーペ、低倍率の光学顕微鏡（実体顕微鏡）によるマクロ破面解析と走査電子顕微鏡によるミクロ破面解析があり、通常両者を併用して破面解析を行う。金属材料の破壊様式は、塑性変形を起こした後に破壊する延性破壊、塑性変形をほとんど伴わずに破壊するぜい性破壊、繰り返し応力により徐々に亀裂が進展する疲労破壊、そして、腐食環境が破壊に重要な役割を果たす環境破壊

の4種類に大別される。表1に、工業用によく使用されている金属材料について、各破壊様式とマクロ的、ミクロ的特徴を列記する。そして、実際に手掛けた事例の破面写真に基づいて各破壊様式を説明する。

(a) 延性破壊

延性破壊とは、端的にいうと、破断に至るまでに大きな変形を伴う破壊であり、金属の特徴の1つともいえるもので、ほとんどの金属材料にみられる。

マクロ的特徴としては、破断面は鈍い灰白色（銅合金では素地に応じた色）を呈し、図2に示すように、部材の外周部では鍛造品のバリのように破面から立上がったシャーリップと呼ばれる部分が現れる。シャーリップはせん断破壊であり、部材の外周部で変形が拘束されない状態で発生する。疲労破壊の最終破断部や全面的に脆性破壊であってもシャーリップが現れることがあるが、この部分は延性破壊である。

ミクロ的特徴は、図3、4に示すように、ディンプルと呼ばれる凹凸の連続模様と、図5に示すようなすべり面破壊によって生じるうねった縞模様であるが、通常、ディンプルが観察される場合が多い。ディンプルには均一引張りにより生じる

表1 破壊様式と破面の特徴

破壊様式		破面の特徴	
		肉眼又は実体顕微鏡によるマクロ観察	走査電子顕微鏡によるミクロ観察
延性（塑性）破壊		鈍い灰白色 シャーリップ：せん断破壊 最終破断部	等軸ディンプル：引張り破壊 伸長ディンプル：せん断破壊 うねった縞模様：すべり面破壊
脆性破壊		キラキラした銀白色の反射 シェフロンパターン（山形模様）： 粒内型急速破壊、亀裂の進展方向 放射状模様：亀裂の進展方向	擬へき開破面 リバーパターン 粒状破面 複雑破面
疲労破壊		ビーチマーク（貝殻状模様） ラチェットマーク： 複数の応力集中ヶ所 フィッシュアイ：破壊の起点 放射状模様：亀裂の進展方向	ストライエーション： 応力サイクルと対応 ストライエーション状模様： 応力サイクルと対応しない 二次クラック ラブマーク又は無特徴破面
環境破壊	水素脆性	キラキラした銀白色の反射	粒状破面 ヘークアーマ
	応力腐食割れ	部分的な反射 発錆変色	粒状破面 羽毛状模様
	高温破壊		粒状破面 ディンプル 引け果

等軸ディンプルとせん断や引き裂きにより生じる伸長型ディンプルがある。伸長型ディンプルでは伸びの方向から亀裂の進展方向がわかる。一般に、ディンプルの凹凸の大きさや深さは材料の変形量によって変化する。縞模様には細かいリップと呼ばれる模様も現れることがあるが、これらは後に述べる疲労破壊のストライエーション模様とよく似ており混同しないように注意する必要がある。

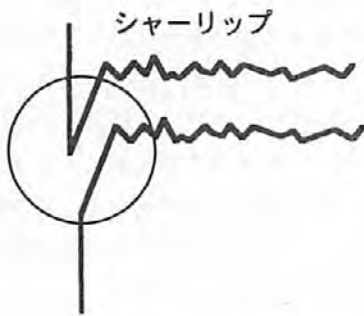


図2 シャーリップの模式図

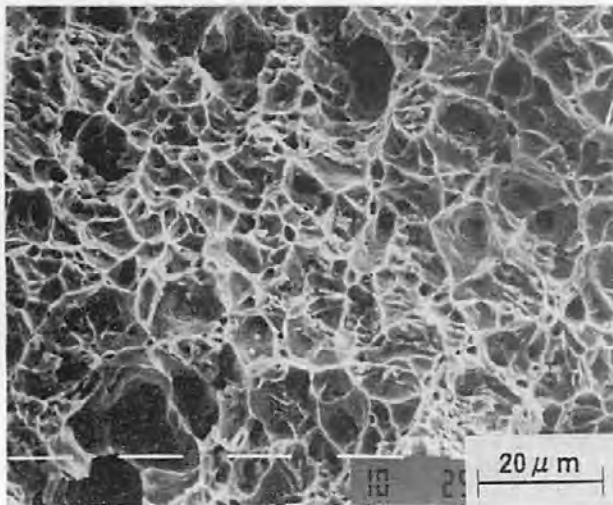


図3 等軸ディンプル (SS400)

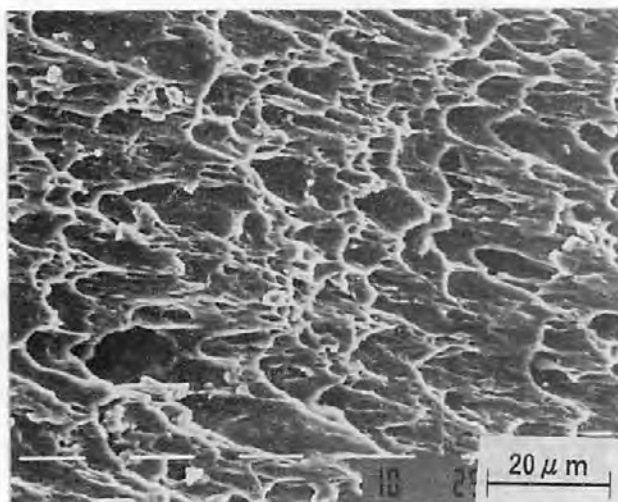


図4 伸長型ディンプル (SS400)

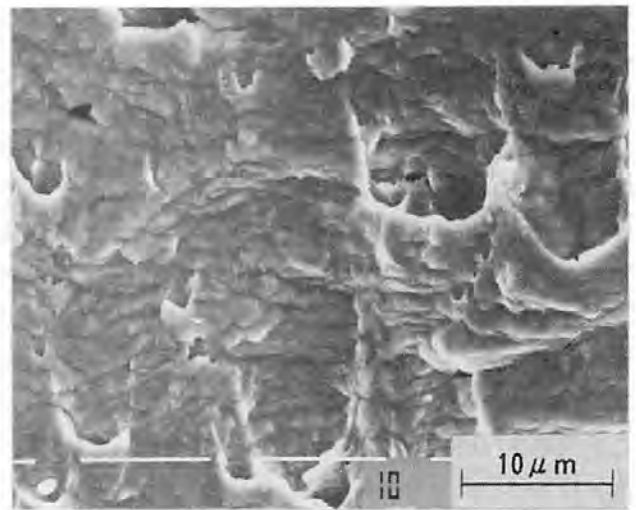


図5 すべり面破壊による縞模様

(b) 脆性破壊

脆性破壊とは、ほとんど塑性変形を伴わず、かなり速い速度で亀裂が伝播する破壊のことで、亀裂の進行中に破面の周辺に塑性変形を生じることなく、分離によって破断が進行する。感覚的には、ガラスやセラミックスの破壊と同様である。脆性破壊は焼き入れされた炭素工具鋼、ある程度大型の調質鋼、マイナス数十度の低温にさらされた一般構造用鋼、ある種の鋳鉄などにみられる。さらに、通常は延性を示す鋼材でも、大型材になったり、ボイラーの爆発のように破断速度が異常に大きい場合、脆性破壊となる。また、冷間で大きな加工を受けたSS材や、結晶粒が異常に粗大化した耐熱鋼においても脆性破壊する場合がある。

脆性破面のマクロの特徴としては、破面全体が銀白色で、刃物や鋳鉄の場合を除いて、破面を動かすとキラキラ光り、微小な反射面のあることがわかる。特徴的模様としては、図6で示すようなシェフロンパターン（山形模様、山笠模様）や後述の図15に類似した放射状模様が見られ、亀裂の進展方向がわかる。しかし、必ずしもこのような模様が現れるとは限らず、無特徴な破面を呈する場合も多くある。

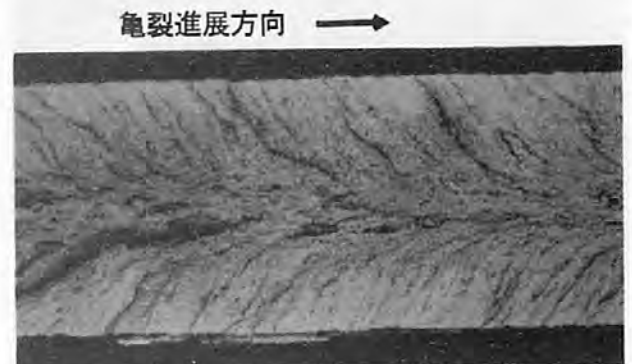


図6 シェフロンパターン⁽¹⁾

工業用金属材料のうち、通常の使用状況のもとで、脆性破壊を生じるのは大半が鉄鋼材料であり、それらのミクロの特徴は擬へき開破面とリバーパターン、粒状破面、複雑破面に分けられる。金属は、ある特定温度（遷移温度）以下では、一定の結晶面において破壊し、へき開破壊と呼ばれるが、へき開破壊に類似しているがへき開面であるかどうか明瞭でない場合、擬へき開破壊と呼ばれる。鉄鋼材料の中では一般構造用鋼材や機械構造用鋼に擬へき開破壊で割れる例が多くみられるが、その例を図7、8、9に示す。図7は冷間で大きな塑性加工を受けた後使用され破壊した一般構造用圧延鋼材（SS材）で、図8は1000℃以上の高温に晒され結晶粒が100 μ m以上に粗大化したFe-Cr-Al系合金である。両破面共に岩を割ったような比較的単純な状態で、破面上には明瞭なりバーパターンが観察される。リバーパターンとは小さな流れが合流して大きな流れになる川の様子と似ていることが

らつけられた名称で破面上でのミクロな亀裂伝播方向がわかる。図9は調質された機械構造用炭素鋼（S45C）の大型材の破面で、前2者に比べて凹凸の多い微細な破面となっており、ディンプルが混在する 경우가多く、わずかの塑性変形を伴っていると思われる。図10、11に粒状破面の例を示す。図10は、工具鋼（SK5）を860℃より水焼入れした後、強制破壊した破面で、ほぼ破面全体が粒状となっている。粒界割れとなるような熱処理は、製品の形状が複雑であれば、焼き割れを生じる危険性があり、また使用中の衝撃荷重に弱いと思われる。図11は短期間で疲労破壊した歯車の歯の表面部位で、歯車は浸炭処理されたクロームモリブデン鋼（SCM材）である。浸炭層がこのような粒状破面になり易い組織は、SK材の場合と同様、衝撃力に弱く、外部の衝撃荷重により予想以上に簡単に亀裂を生じ、疲労破壊に発展する。浸炭層が粒状破面となる原因は結晶粒の粗大化、大小結晶粒の混在、粒

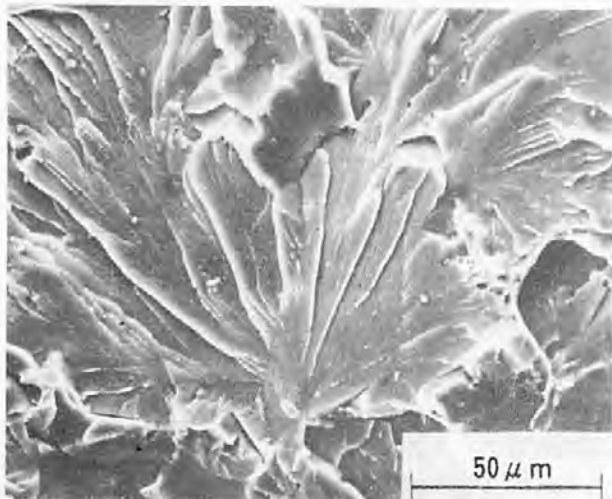


図7 擬へき開破面、冷間加工されたSS400の脆性破面

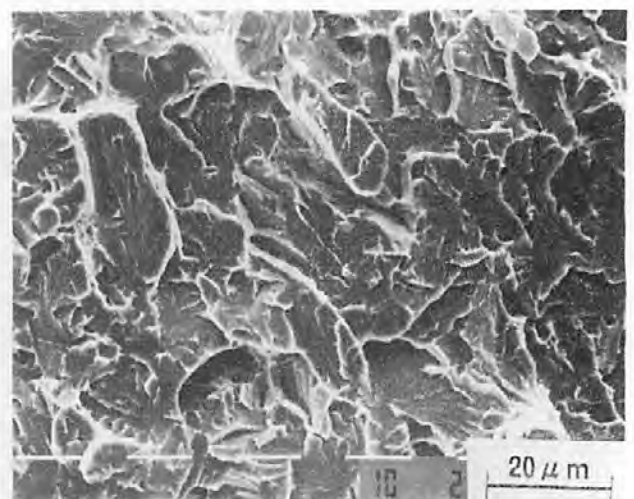


図9 擬へき開破面、調質されたS45Cの大型材

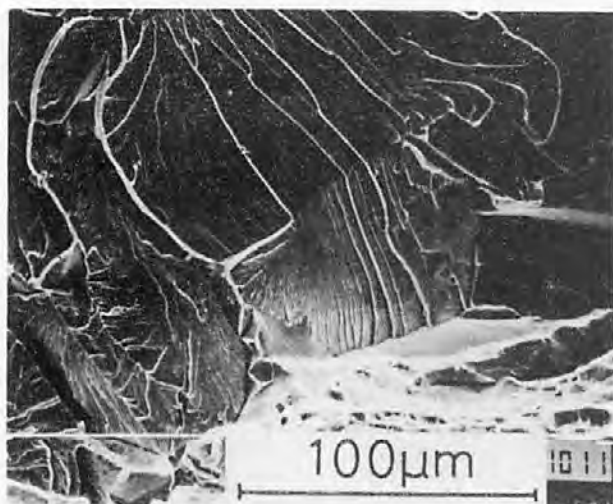


図8 擬へき開破面、結晶粒が粗大化したFe-Cr-Al合金の脆性破面（100 μ m）

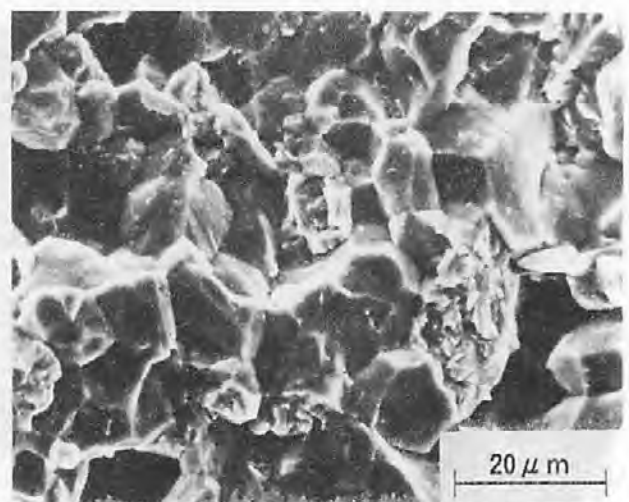


図10 粒状破面、水焼入れされたSK5の脆性破面

界酸化が考えられる。脆性破壊ではあるが、前2者と異なり特徴的な模様のない複雑な破面を図12に示す。図12は、工具鋼(SK5)を860℃より油焼き入れした後、強制破壊した破面で、図10の水焼き入れの場合の破面と全く異なった凹凸の激しい状態で表現し難い破面である。

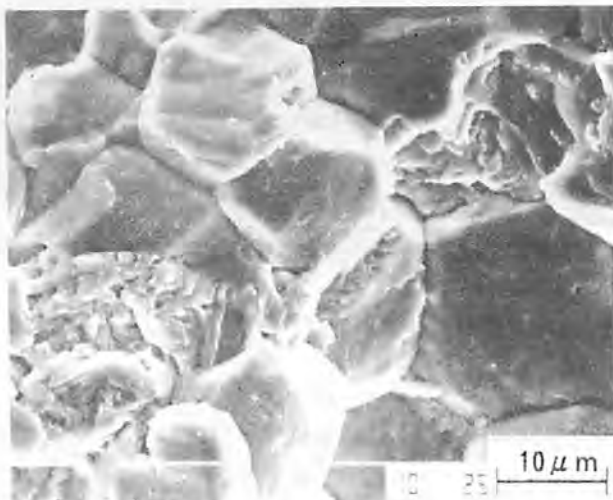


図11 粒状破面、SCM材の浸炭部

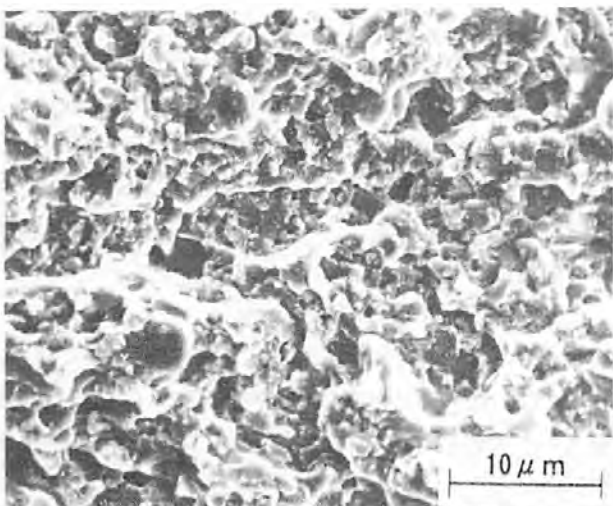


図12 複雑破面 油焼入れされたSK5の脆性破面

(c) 疲労破壊

繰り返し荷重を受けて徐々に亀裂が進展する破壊を疲労破壊と呼ぶが、機械構造物の破壊の7～8割は疲労破壊であるといわれている⁽²⁾。疲労破壊した部材は、外観的に伸びやくびれなどの変形がなく脆性的であるが、ミクロ的には著しい塑性変形を伴っている。破壊は、材料表面で塑性すべりにより、引張り応力と45°方向に発生した亀裂がその方向に進展する第1段階(1結晶程度)、これに続いて引張り応力に垂直に進展する第2段階、そして最終的な機械的破断の第3段階に分けられる。この内、主要部分を占めるのは第2段階でマクロ的、ミクロ的特徴が破面に現れる。

目視では、部材がロッド状の場合、丁度、大根を2つに輪切りにしたような状態で、破面は比較的平滑な場合が多い。マクロ的特徴的な模様としては、図13、14、15で示すような、ビーチマーク(又は貝殻模様)、ラチェットマーク、放射状模様が多く観察され、破壊の開始部位や亀裂の進展方向がわかる。ビーチマークは繰り返し荷重の大きさが、時により異なったり、不規則であったりする場合に現れやすい。図13は、多数の同心円からなる典型的なビーチマークで、起点は円の中心付近、亀裂の進展は円周と垂直方向である。ラチェットマークは応力集中部が多数有り、それぞれを起点として亀裂が発生し、結合する際に生じた段である。図14では、破面外周部のいたる所から、中心に向かう長さ2～3mmの線状に見える模様である。図15のような放射状模様は、肉眼では判別しにくい、低倍率の実体顕微鏡で十分観察できる。放射状模様は応力が高く、亀裂進展速度が大きい場合に現れる。これらの特徴以外に、破壊の起点を示すフィッシュアイと呼ばれる模様がある。破壊の起点は通常材料



図13 ビーチマーク、調質されたマルテンサイト系ステンレス鋼のピストンロッド



図14 ラチェットマーク、SUS 364製シャフト

表面にあるが、高硬度材や表面硬化材などでは、表面下の介在物を起点とすることがあり、破面の部材表面近傍で円形の模様として観察される。

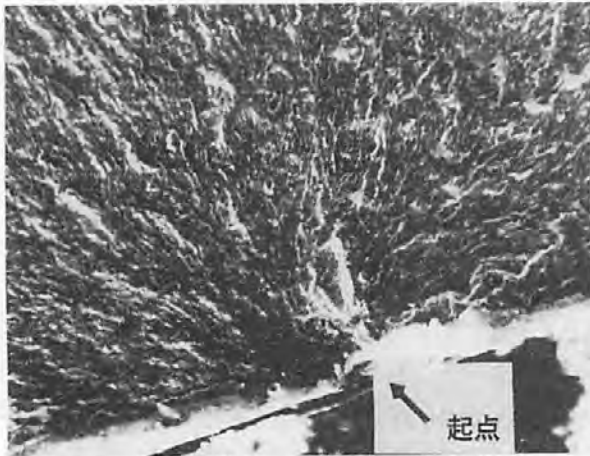


図15 放射状模様、SUP材コイルバネの疲労破壊

ミクロの特徴模様の最も重要なものは、ストライエーションと呼ばれ、繰り返す応力に対応する縞模様と、ストライエーションに酷似しているが、応力サイクルに対応しないため、ストライエーション状模様と呼ばれる縞模様である。それぞれの例を図16、17に示す。これらの縞模様は亀裂進展方向に沿ったプラトー又はパッチと呼ばれる帯状の部分に進展方向に垂直に形成される。ストライエーションは、アルミ合金や銅合金などの面心立方金属で生じやすく、鉄系合金などの体心立方金属では生じにくいと言われている。体心立方金属では図17のようなストライエーション状模様が観察されることが多い。

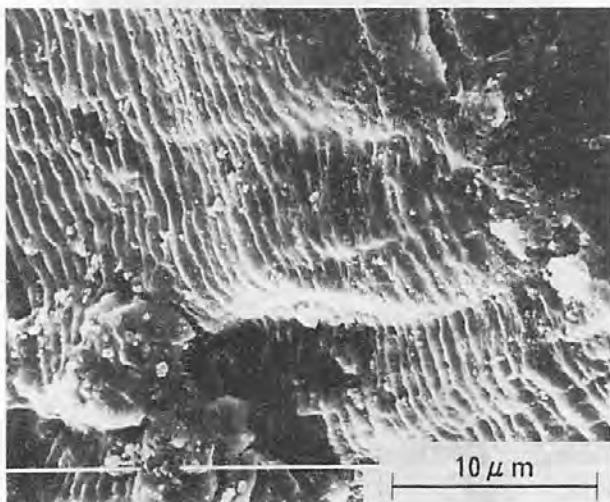


図16 ストライエーション、SUS304製ガスケットリングの疲労破壊

そして、同じ結晶系でも硬い材料ではストライエーションはより生じにくく、軸受け鋼や超硬合金では観察されていない。1つの応力サイクルごとに1つの縞が形成され、その間隔を測定すれば、亀裂の進展速度が計算でき

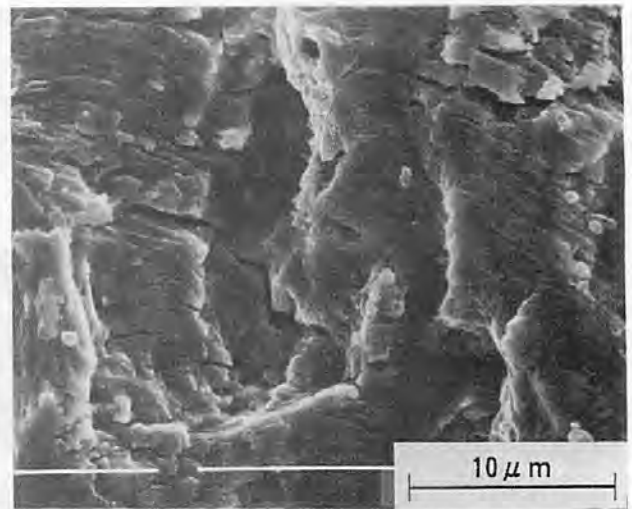


図17 ストライエーション状模様、S45C材の疲労破壊

るストライエーションに比べて、不規則なストライエーション状模様は、この様な数値解析はできないが、疲労破壊であることを確認する重要な証拠である。実際の事故調査においては、マクロの特徴や使用状況から判断して、疲労破壊であると推定できる場合でも、破面からストライエーションやストライエーション状模様が観察できない例が多くある。それらの例を図18、19、20に示す。図18は、明瞭なビーチマークが現れ、明らかに疲労破壊であると思われる図13の破面のミクロの特徴である。ストライエーション状模様は図17に見られるような、二次亀裂（もしくは裂け目）をしばしば伴うが、図18は亀裂の進展方向に垂直に形成された二次亀裂だけで、ストライエーション状模様は観察されない。この様な特徴は、調質鋼やバネ材などの比較的硬い鉄鋼材料でよく観察される。図19は、ばね鋼鋼材（SUP材）のコイル巻バネの破面で、二次亀裂とかすかなストライエーション状模様が観察されるが、全体的には丸みを帯びた無特徴破面であ

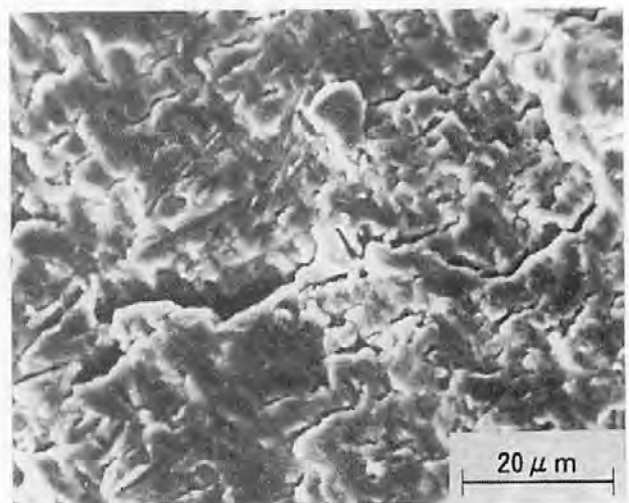


図18 二次亀裂、調質されたマルテンサイト系ステンレス鋼の疲労破壊

る。図20は図16のような明瞭なストライエーションが観察された破面の他の部分である。場所的には、亀裂進展の比較的初期の破面で、全体的に何らかの特徴的模様が見られない。これは、繰り返し応力により、相対する破面が繰り返し押しつけられ、こすれ合って、模様を消してしまったためと思われる。時にはこのように、相対する破面がこすれ合う場合、ラブマークと呼ばれるすり傷のような条痕が観察されることがある。このような無特徴な破面は、疲労破壊特有の模様ではないが、繰り返し応力を受けたことを示す証拠であり、破面解析をする上で有力な情報の1つである。

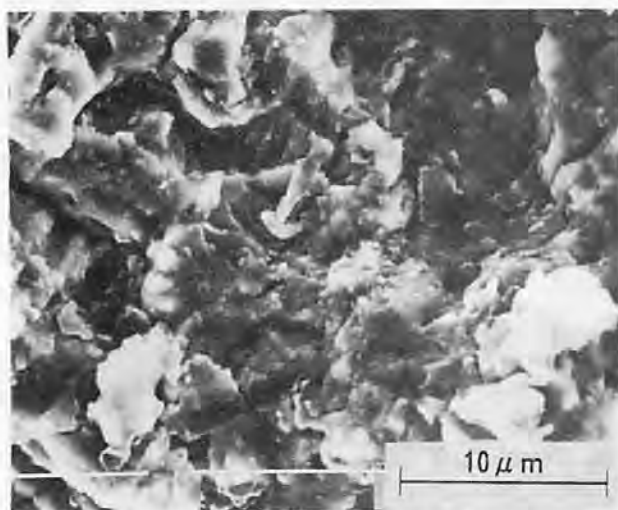


図19 無特徴模様、SUP材コイルバネの疲労破壊

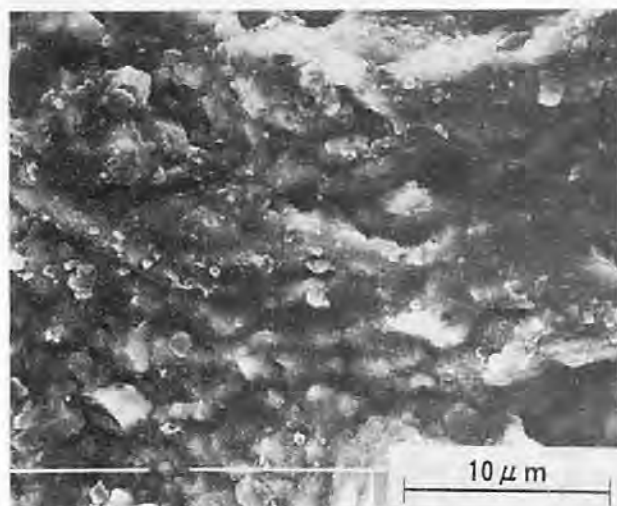


図20 無特徴模様、SUS304製ガスケットリングの疲労破壊

(d) 環境破壊⁽³⁾

一般に、腐食環境中では、表面や亀裂の先端における腐食、酸化などにより破壊強度が低下するが、このように環境に促進されるような破壊を環境破壊と呼ぶ。環境破壊は水素脆性と応力腐食割れに分類されるのが普通であ

るが、広義の意味では、高温雰囲気も環境の1つと考えられるので、表1では、高温破壊も環境破壊の1つに分類した。しかし、高温破壊については適当な事例を入手できなかったため、ここでは、水素脆性と応力腐食割れについて説明する。高温破壊については他の文献を参照されたい。水素脆性が実用上重要な問題となっている金属材料は鉄鋼材料であり、特に断らない限り、水素脆性といえば鉄鋼材料に関するものであると思って差し支えないであろう。水素脆性は材料中の水素の影響により脆化する現象で、水素は溶接、メッキ、水素雰囲気中での熱処理など部材の製造工程で進入する場合と、使用環境例えば腐食反応や電気防食により進入する場合がある。そして、水素脆性に対する感受性は、一般に、材料の強度や硬さが大きい程大きくなるといわれている。

応力腐食割れは材質、外部応力または内部歪み、腐食環境の三つの要因が同時に満たされたときに生じる。応力腐食割れを生じる材料としてはオーステナイト系ステンレス鋼、純銅および銅合金がよく知られているが、その他各種鉄鋼材料、アルミニウム合金などほとんどの工業用金属材料で生じる。

マクロ的特徴としては、水素脆化割れ、応力腐食割れ共に脆性的破壊であるため、破断部周辺で伸びやくびれなどの変形は生じない。破面は一般に銀白色を呈し、また、キラキラした微小な反射面が認められる。破面以外に、よく知られている特徴的現象としては時間依存性があり、遅れ破壊を生じることである。特に、鋼の水素脆性は特有の時間依存性があり、このため、鋼の水素脆性にたいして別名「遅れ破壊」と呼ばれることが多い。水素脆化割れの破面形成、成長機構は、他の脆性破壊と異なり、特に引張強さが 120kg/mm^2 を超えるような鋼では、破面にその特徴が顕著に現れる。通常、脆性破壊した鋼の破面は、全面ほぼ同じ模様が形成され、観察部位で大きく変化することはない。しかし、高強度鋼の水素脆化割れは、破壊の進行（応力拡大レベルの増大）とともに粒界割れ→擬へき開→ディンプルと変化する。特に、この場合の粒状破面は、先に述べた脆性破壊（図10、図11）や次に述べる応力腐食割れの粒状破面（図22）に比べて特徴的模様がみられる。図21にタッピングネジの浸炭部の水素脆化割れ破面を示す。この粒状破面には、細い線状のヘアライン（テアライン）と呼ばれる模様やディンプルが観察され、塑性変形を伴ったことを示しているが、他の粒状破面にはそれらが観察されない。応力腐食割れによる事故発生率の最も高い実用金属材料はオーステナイト系ステンレスであり、破壊は粒界型と粒内型がある。それぞれの破面を図22、23に示す。粒界型は、溶接や使用環境温度による部材の鋭敏化が原因で発生するが、単なる粒界腐食と異なり、部材に引張り応力が作用していないと

生じない。図23の粒内型破面は、羽毛状模様または流れ模様と呼ばれており、特定の結晶面に沿う腐食溶解により生じると考えられている。大きな塑性加工を受けた部材によく発生する。図24は、40%Zn黄銅の粒界型応力腐食割れ破面で、やはり塑性加工を受けた部材で発生しやすい。

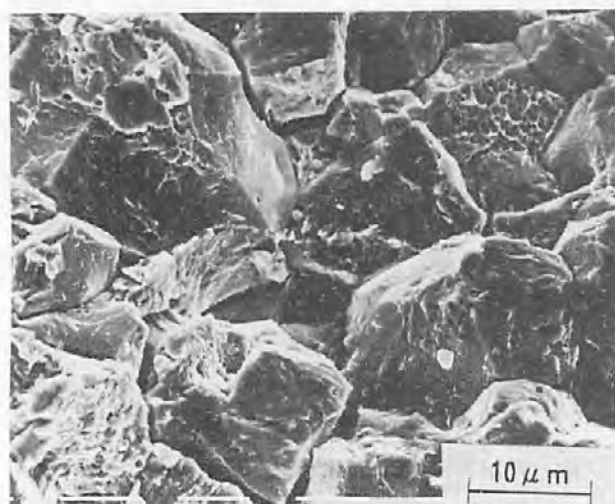


図21 粒状破面、ヘアーラインとディンプルが混在、ネジ浸炭部の水素脆化割れ

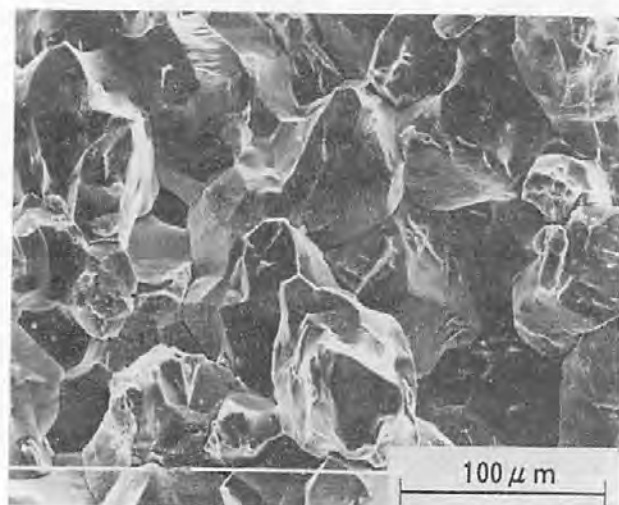


図22 粒状破面、SUS304材溶接部の粒界型応力腐食割れ

(2)-(B) 破断部周辺の調査

本来、破壊するはずのないものが破壊するのであるから、破断部周辺の部材には、破壊する前と比べて、何らかの変化や、破壊に関与したと思われる要因の痕跡が残っている場合が多くあり、これらは、原因の推定の際に有力な情報となりうる。破断部周辺の調査対象としては、段付きシャフトのRの取り方、変形に伴う寸法変化、表面の摩耗痕、亀裂の有無、腐食性付着物、腐食孔などがあり、原因の絞り込みに大変役立つ。時には、破断部とある程度距離があり、直接関係がないような部分、例え

ば軸受け部の摩耗状況、フレームの寸法精度などの調査が重要な手がかりとなる場合もある。回転軸が軸受けのずれにより疲労破壊したような場合、破断部をいくら調べても欠陥は見つからない。

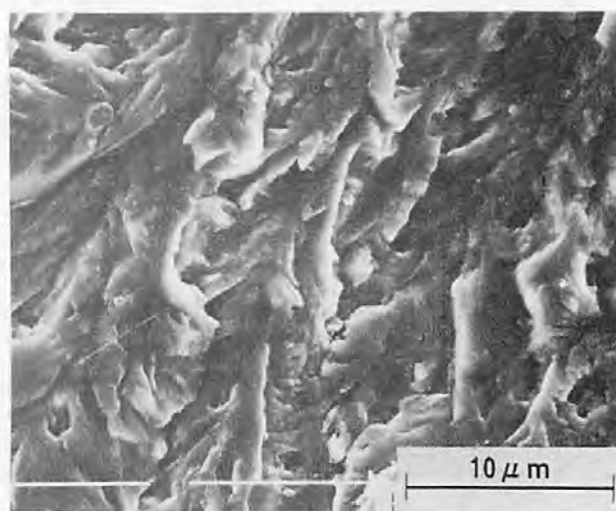


図23 羽毛状模様、SUS304の粒内型応力腐食割れ

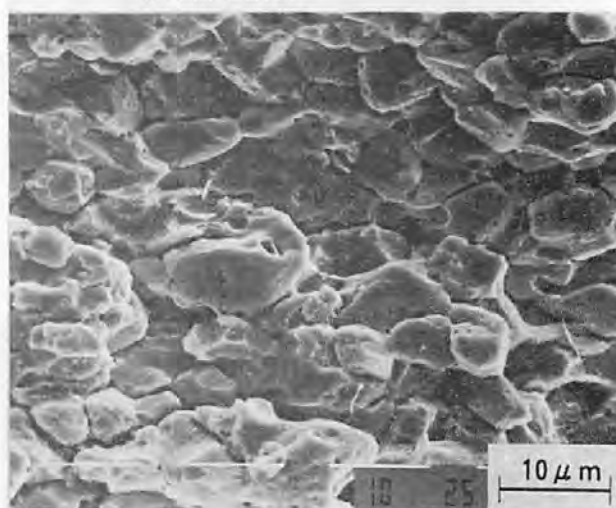


図24 粒状破面、40%Zn黄銅の応力腐食割れ

(3) 破壊原因の推定 (1)

前述の(1)と(2)の結果をつき合わせて破壊原因として最も可能性の高い要因を推定する訳であるが、まだこの時点では2、3の疑わしい要因が残る。そこで、これらの残った要因を消去し、推定した主要因の妥当性を確認するため、図1(4)の欄で示した試験、分析を行なう。必要な試験、分析は事故の種類、言い換えれば、破壊様式によって、その都度判断し、さらに必要があれば、事故品と類似した材料の破壊実験に関する文献を調査し、推定の参考にする。

(4) 試験・分析

事故調査でよく行われる試験・分析の種類を図1(4)の欄に列挙する。ほとんどは材質検査に関するものであるが、EPM A (X線マイクロアナライザー) や蛍光X線

は、応力腐食割れの場合、付着物の分析に大きな威力を発揮する。図1に記述していないが、事故が起こる前に実施される検査として部材表面の応力測定がある。事故が起こったときの被害が甚大であるような大型構造物や機械、例えば鉄橋や大型船舶に対して応力が集中すると思われる部分に歪ゲージを貼り付けて、一定期間表面応力の連続測定が行われる。また、重要な化学プラントでは全ての溶接箇所の残留応力が測定されているようである。

(5) 破壊原因の推定 (Ⅱ)

この段階で初めて破壊原因の推定 (Ⅰ) で推定した破壊要因がより確実性の高いものになり、これに基づいて対策を打ち出すことができる。通常は、これで調査終了ということになるが、破壊原因を完全に解明したことにはならない。なぜなら、主要因が決まれば、それを除去することにより、事故は起こらなくなる筈で、実物大または部分的なモデルによる再現試験で破壊しないことを確認する必要があるからである。この再現試験で破壊した場合、破壊原因の推定 (Ⅰ) または (Ⅱ) で下した破壊要因に対する判断が誤りであったことになり、別の要因を捜さねばならない。そのためには、図1の破線で示したように、別の試験・分析を行い、破壊原因の推定 (Ⅱ) に到ることになる。事故の大きさにもよるが、この再現試験は、大変な経費と時間を必要とするため、実際には行われない場合が多いようである。ただし、簡単な比較試験で検証できる場合は、それを行うに越したことはないであろう。一例を挙げると、タッピングネジの

破壊原因が電気メッキ後のベーキング不足による水素脆性であると判断したとき、所定のベーキング処理を施せば脆化しなくなるはずで、このようなケースでは、ハンマーで強制的に破壊し、破面を比較観察すれば直ちにその判断が正しいかどうかわかる。

3. おわりに

最初に少し触れたように、当初から事故を想定して機械を作ったり、使用したりする人はいないであろう。しかし、時には事故が起こるのも事実で、一旦、事故が起これば、これまで述べてきたような面倒な調査をしなければならない。しかし、ものは考えようで、事故品を1つの貴重な実験試料と考え、調査結果や事故にかかわる色々な事実や現象を整理し、蓄積すれば、再発防止だけでなく、機械や装置の改良や開発に大変役立つことと思われる。

参考文献

- 1) 北川英夫, 小寺沢良一 共編, フラクトグラフィ, 培風館, 1977, p 65
- 2) 辻, 花立, 藤田, 藤井, 水越, 大阪府立産業技術総合研究所報告, 5, 81 (1996)
- 3) 小寺沢良一, フラクトグラフィとその応用, 日刊工業新聞社, 1981, p 155

金型製作における放電加工面のトラブル事例とその対策

Technical Know-How for EDMed Surface in Die and/or Tool Making

* ** ***
増井 清徳 根 曾 匠 佐藤 幸弘
Kiyonori Masui Takumi Sone Yukihiro Sato

(1997年2月27日 受理)

キーワード：金型，放電加工，加工変質層，型割れ，チッピング，腐食，マイクロクラック，異常アーク，仕上げ研磨

1. はじめに

放電加工機は，プレス加工やプラスチック成形をはじめ，ダイカストや鍛造などの各種金型製作には，欠くことのできない加工機として広く使用されている。

元来，放電加工は，火花放電による材料の熱的な溶融除去現象を利用するので，加工された表面には，母材とは質的に異なった「加工変質層」が形成される。例えば，焼入れ鋼や超硬合金の加工では，その表面にマイクロクラックが発生しやすく，金型としての使用の際に，チッピングや割れなどのトラブルの原因になることがある。

最近の放電加工機は，高度なNC制御をはじめ，加工に関する自動化が進んでいるが，精密な金型の加工においては，こうした加工面に対する性状の把握とともに，適切な仕上げ処理が必要である。

そこで本報では，形彫り放電加工による金型製作において，金型の品質や寿命に影響を及ぼすと思われる加工面のトラブル事例とその対策法について紹介する。

2. 形彫り放電加工面のミクロ観察 (合金工具鋼の加工面)

図1は形彫り放電加工で合金工具鋼（SKD11）を加工した場合の，加工面のSEM（走査型電子顕微鏡）写真と断面組織を示す。加工表面は溶融物で覆われ，そこには発生ガスによる孔や，溶融金属の凝固過程で生じたと考えられるマイクロクラックが観察される。最表面の「溶融再凝固層」は，加工断面の組織写真では白色を呈する

ことから，別名「白層」とも呼ばれる。鋼の加工におけるマイクロクラックは，ほぼ白層内に留まっているが，放電のエネルギーが高いと，さらに奥深く母材にまで進展する場合がある。

白層に続く内部の黒ずんだ部分は，溶融には至らなかったものの，かなりの高温にさらされたため「熱影響層」として区別される。焼入焼戻し材の加工では，この



図1 形彫り放電加工面のミクロ写真（SKD11）

* 生産技術部 機械加工グループ

** 評価技術部 金属分析グループ

*** 評価技術部 表面化学グループ

層を「焼戻し層」と呼ぶこともある。本図は、放電エネルギーの比較的低い中加工面の例であるが、表面には 20 数 μm の加工変質層が存在するため、その後の仕上げ研摩代としては、それ以上が必要である。

3. 放電加工面のトラブル事例とその対策

(1) 冷間鍛造金型の型割れ（腕時計用金型 SKH51）

鍛造金型のように使用中に大きな衝撃力を受ける金型では、型寿命は放電加工やその後の仕上げ状態の影響を顕著に受ける。

図2は型割れ箇所の拡大写真と近傍の断面組織を示す。本例の金型は、放電加工後に仕上げ研摩が施されたにも



図2 型割れ箇所の拡大写真と断面組織
(腕時計用鍛造金型 SKD11)

- *1) 電極ジャンプ：加工中の電極を上下に運動させ、加工液のフラッシング効果を高めることにより、加工屑や発生ガスの排出を促し、加工状態を安定にする方法。
- *2) 揺動機能：加工中の電極と工作物の間に微小な相対運動を与えて、加工液のフラッシング効果を高めることにより、加工状態を安定にする機能。
- *3) 正極性仕上げ加工：工作物を陽極、電極を陰極とし、放電のピーク電流が数アンペアで、その持続時間が数 μ 秒なるパルス波形による加工。
- *4) ガラスブラスト：微細径のガラスビーズを圧縮空気とともに噴射させ、部品のバリ取りやスケール・さびの除去、梨地処理などを行う噴射加工法の一つ。

かかわらず、表面には放電加工で形成された白層にマイクロクラックが観察される。特に、プレス加工のように衝撃力を受ける金型では、放電加工時の表面欠陥は、金型のチッピングや型割れなどのトラブル原因になりやすい。

こうしたトラブルの対策としては、放電加工時の表面欠陥層を極力少なくすることと、さらにその後の仕上げ研摩で欠陥層を十分に除去することが必要である。

放電加工面の改善には、電極のジャンプ動作^{*1)}や揺動機能^{*2)}を活用し、局所的な放電の集中や異常放電の発生を抑制するとともに、放電時間幅の短いパルスによる正極性仕上げ加工条件^{*3)}が有効である¹⁾。

また、放電加工後の仕上げ処理には、各種のハンドラッピングの他に、ガラスビーズを用いたブラスト処理^{*4)}がある。この場合、ブラスト処理を施すとピーニング作用により放電加工面に存在する引張り残留応力が圧縮側に改善され、型寿命の延長効果も期待できる。

(2) マイクロクラックの発生

(粗大な炭化物の影響 SKD11)

放電による熱的な溶融除去作用を利用する放電加工では、加工表面の性状は工作物素材の影響を大きく受ける。加工面を細かく均一に仕上げるには、緻密で均質な材料組織が望ましい。しかし、合金工具鋼 (SKD11) のように粗大な炭化物が存在すると、条件によっては、図3のような炭化物にクラックが発生し、前項と同様にチッピングや型割れなどの原因になる。

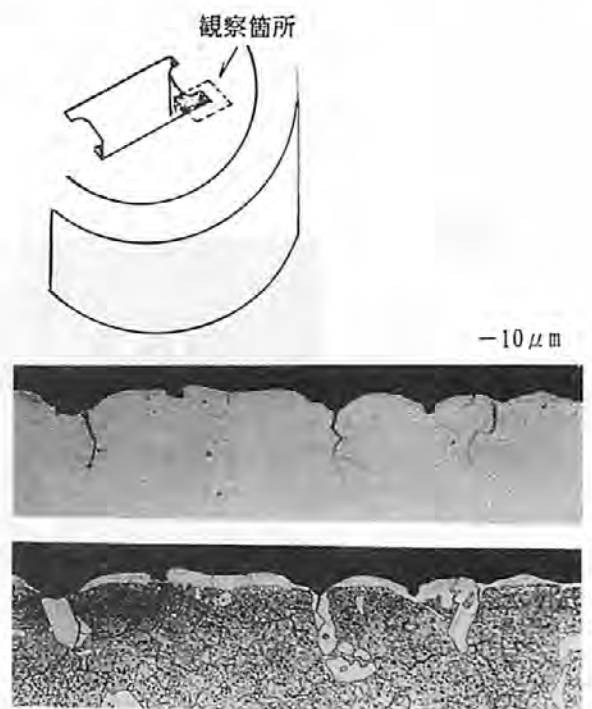


図3 粗大炭化物のマイクロクラック (SKD11)

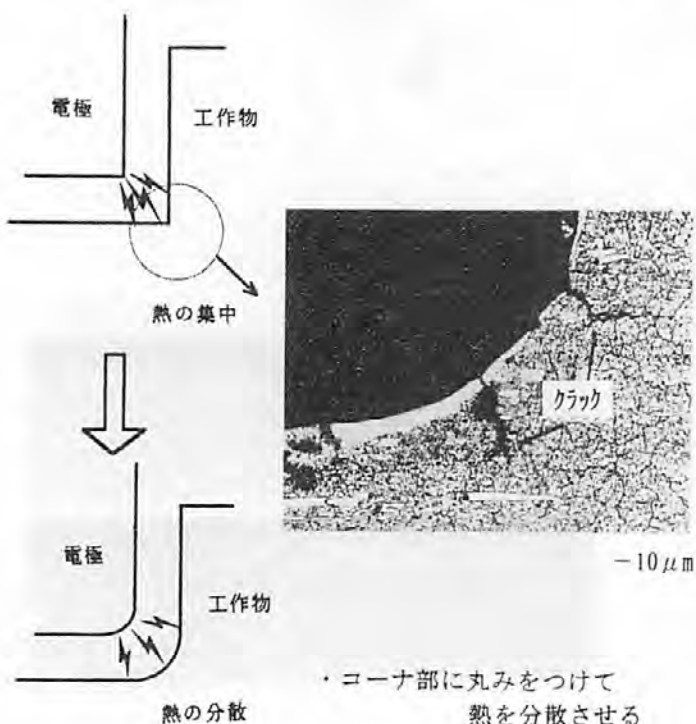
こうしたトラブルを防止するには、加工条件としては放電のエネルギーはあまり高くせず、さらに、休止時間を長くするなど、熱の局所的な集中を抑えることが必要である。また、平均加工電圧を高く設定し、加工間隙を広くするのも効果的である。

(3) エッジやコーナ部でのクラック (SKD11)

図4のように電極面にシャープなエッジやコーナ部が存在する場合、工作物側に大規模なクラックが発生することがある。この原因としては、荒加工条件で放電のエネルギーが高いか、または、放電の休止時間が短いために、エッジやコーナ部において局所的な発熱を生じ、結果的にクラックが発生したと考えられる。一旦、荒加工で大規模なクラックが発生すると、後の仕上げ放電加工で完全に除去できないばかりか、ノッチ効果が作用し、さらに深く進展することもある。

この場合の対策法として、荒加工時の放電のエネルギーはあまり高くせず、放電の休止時間を長くし、平均加工電流を低くすることで発生熱の分散化を図る。また、電極を荒加工と仕上げ加工用として複数本使用する場合は、同図のように荒加工用電極のエッジやコーナ部に丸みをつけると熱の分散効果が高めることができる。

なお、SKD11は硬さを優先して耐摩耗性の向上を図るために、所定の温度で焼入れ後、150～200℃で焼戻しを行う、いわゆる低温焼戻し材が使用される場合がある。しかし、低温焼戻し材では、焼入れ時に発生する応力がかなり内在するため、それが放電加工中、応力解放にと



もなう素材の変形やクラックの発生を助長すると考えられる。したがって、放電加工を行う工作物 (SKD11) としては、硬さはやや低下するが、内部応力が少なく高い靱性が得られる高温焼戻し材 (JIS焼戻し温度: 500～530℃) の使用が望ましい。

(4) 異常アークの発生 (腕時計用金型 SKD11)

通常、放電加工における異常アークは、加工屑の局所的な堆積や、さらに、加工液からの熱分解カーボンの生成などによる放電の集中状態をいう。このような異常アークは、図5に示すような加工屑の排出し難いリブ形状や突起部、また、表面積の大きい仕上げ加工などに多く発生しやすい。

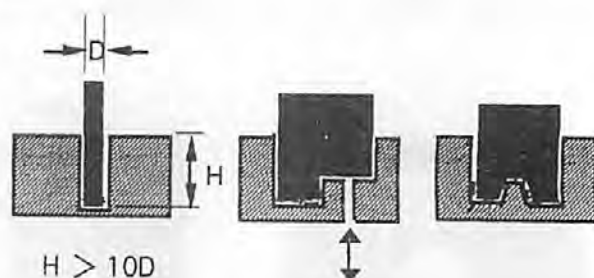


図5 異常アークの発生しやすい形状



図6 異常アークの発生箇所とその拡大

図6は異常アークの発生箇所とその拡大写真を示す。放電が集中すると熱分解カーボンが堆積し、さらにこうした状態が続くとクラックの発生につながる。

異常アークの発生は、加工速度の低下や電極の異常消耗のみならず、金型ではオシヤカに至るなど、致命的なトラブルにつながりかねない深刻な問題である。

図7は腕時計用鍛造金型に発生した異常アーク痕の写真を示す。異常アークとそれにとまなうクラックは突起部で発生している。本例の場合、加工液のフラッシングや加工屑の排出状態が比較的良好であったにもかかわらず、こうしたトラブルを生じたのは、荒加工時における放電の休止時間が短く、必要以上に高い平均加工電流（通常 10 A/cm^2 以上）で加工したことが原因であると考えられる。



図7 腕時計用鍛造金型での異常アーク痕 (SKD11)

電極と工作物が十分馴染んでいない加工開始時は、部分的な箇所放電が集中し、加工面にクラックを生じたり、電極面を損なうことがある。加工の開始時は、電極をジャンプさせながら図8のように放電のピーク電流は低く、また、休止時間はやや長めに設定し、加工の進行とともに平均加工電流を徐々に高めるような操作が必要である。

また、底付き加工やリブなどの深溝加工では、加工液のフラッシング状態が悪化するので、電極ジャンプのストロークを長くし、その場合のジャンプ速度もやや高くすると良い^{2, 3)}。

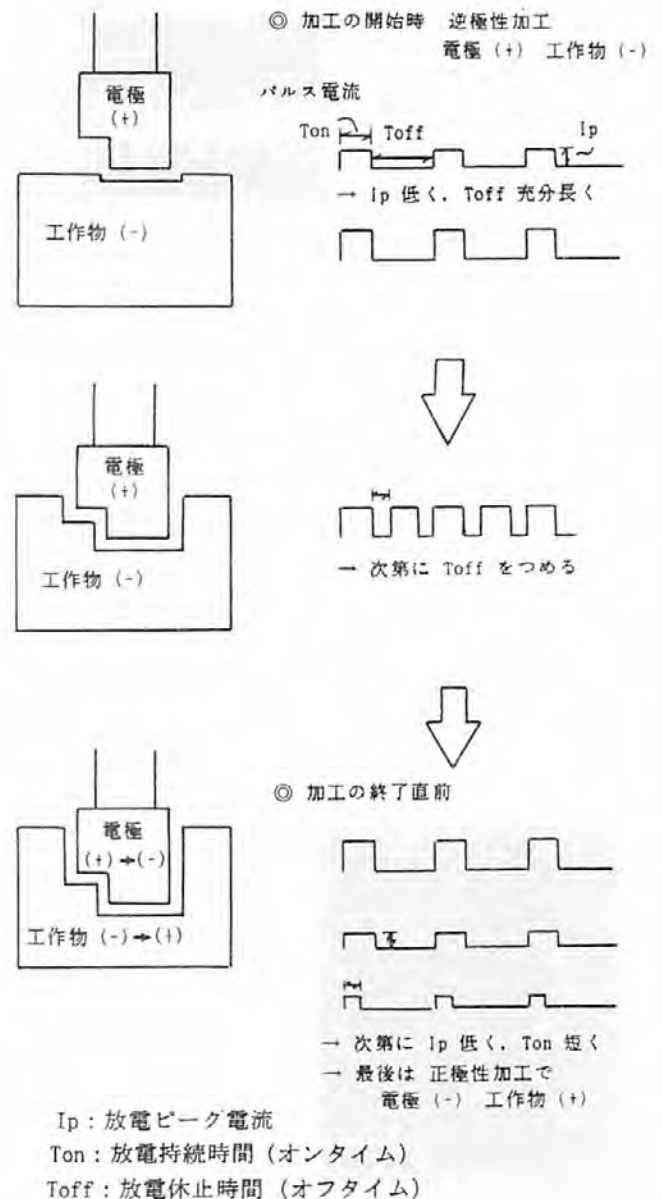


図8 放電パルスの設定

図9はオシロスコープによる加工間隙における電圧・電流波形の観測例を示す。加工状態が不安定になると、本例のように定常的な波形に変動が現れ、放電による生成物を介した漏れ電流（矢印）が流れるので、やがて異常アークや短絡などのトラブルに陥ることをある程度予測することができる。このように放電加工におけるオシロスコープの活用は、外部から見ることでできない加工状態の判断には、極めて有用なモニター手段である^{4, 5)}。

(6) 工作物の異常組織（偏析 SKD11）

丸棒や角棒などの圧延材を使用する場合、図10のように圧延方向に垂直なXY断面の中央部では、炭化物がファイバーフローとして偏析しやすい。したがって、できる限りこうした箇所の使用を避けるとともに、十分に鍛造された型材の使用が望まれる。

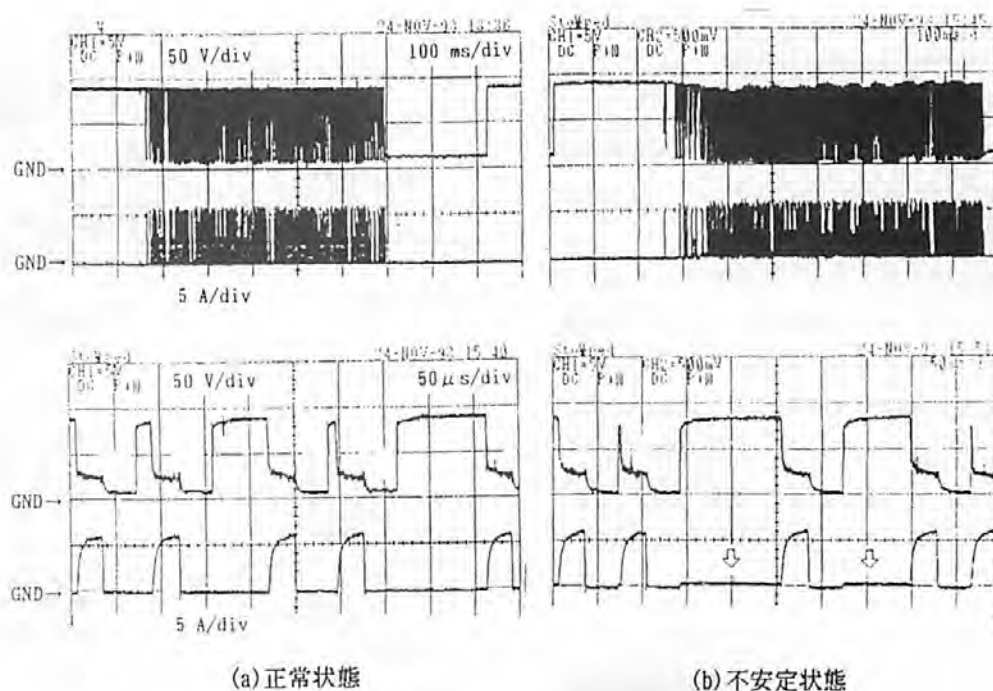


図9 オシロスコープによる加工状態の観測
加工間隙の電圧(上)・電流波形(下)

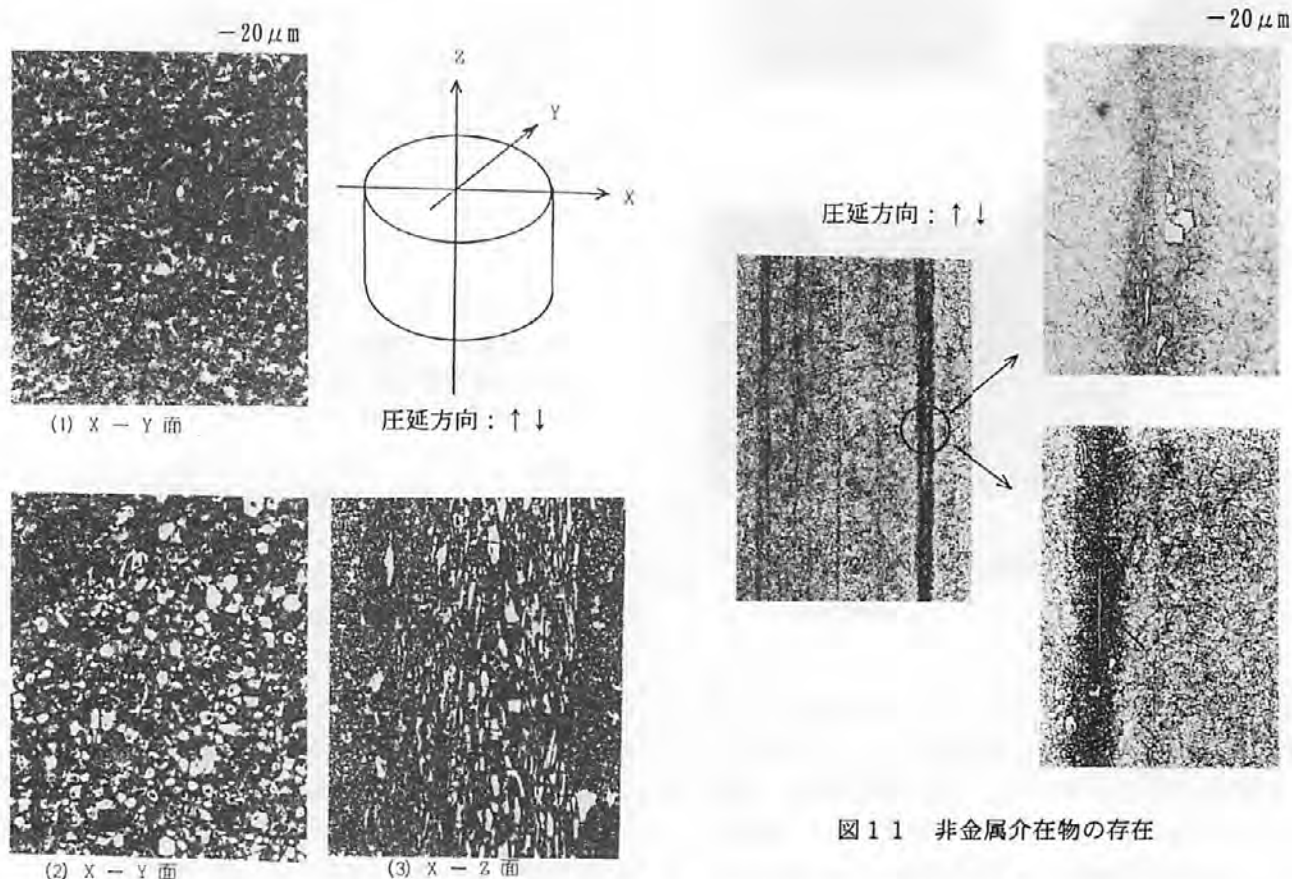


図10 工作物の異常組織
(炭化物の偏析 SKD11)

図11 非金属介在物の存在

また、図11のように非金属介在物が素材に存在すると、放電加工面にピンホールや縞模様が現れる。

こうした炭化物の偏析や非金属介在物の存在は、素材を鏡面にラッピングすると、100~200倍程度の顕微鏡で容易に観察することができるので、高精度加工にはこのような素材管理が重要であろう。

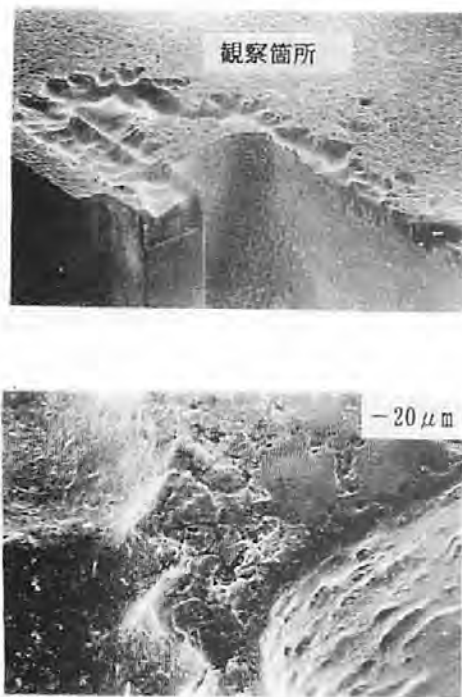


図12 プラスチック成形金型の腐食例
(SUS420J2)

(7) プラスチック成形金型の腐食 (放電シボ加工面 SUS420J2)

放電加工で形成される梨地面は、プラスチック成形金型のシボ加工面として多く使用されている。しかし、塩化ビニルや難燃剤が添加された複合プラスチックなどの成形では、使用中に金型表面に腐食が発生しやすい。

図12はマグネットコイルのボビン用金型に発生した腐食箇所のSEM写真、及び、断面組織を示す。本例は放電加工で $R_{max} 5 \mu m$ 程度に仕上げられていたものである。腐食は放電加工で形成された白層のマイクロクラックが起点となり、孔食としてさらに内部に進展している。

放電加工面をシボ加工面としてそのまま使用する場合、前項で示した正極性低電流パルスによる加工条件を設定し、クラックの発生しない滑らかな仕上げ面を得る必要がある。

また、放電加工面に発生する引張り残留応力も腐食を助長すると考えられるので、放電加工後にガラスプラス



図13 クロムめっき膜の剥離
(ICモールド金型 SKD11)

トによるピーニング処理を施すと、さらに耐食性が向上する^(6, 7, 8)。

(8) 放電シボ加工面でのクロムめっき膜の剥離 (ICモールド金型 SKD11)

前項と同様に、放電によるシボ加工面をICのモールド金型として使用する場合、離型性を高めるためにクロムめっきが施される。

図13は金型としての使用中にめっき膜が剥がれた箇所の断面組織を示す。本例の放電加工面には、マイクロクラックをともなった白層が $20 \mu m$ 以上も存在し、それがめっきの付着効果を妨げたと考えられる。

元来、放電加工面に形成される白層には、めっきの付着性が低いので、放電加工時の白層をできる限り薄く、さらに、クラックの発生を少なくするような条件が必要である。例えば、低電流パルスによる仕上げ加工の安定化を図るために、電極のジャンプ動作や揺動機構を効果的に活用すべきであろう。

(9) 揺動加工の落とし穴

揺動加工は、加工中の電極と工作物の間に微小な相対運動を与え、加工液のフラッシング効果を高めることにより、安定な加工状態を維持する加工法である。通常、中加工以降に使用され、特に、加工間隙の狭い仕上げ加工において効果が得られる。

しかし、放電エネルギーの高い荒加工では、図14に示すような電極に突起がある場合は、揺動の動作を円または四角モードで行うと、突起部で放電が集中し、クラックを生じることがある。

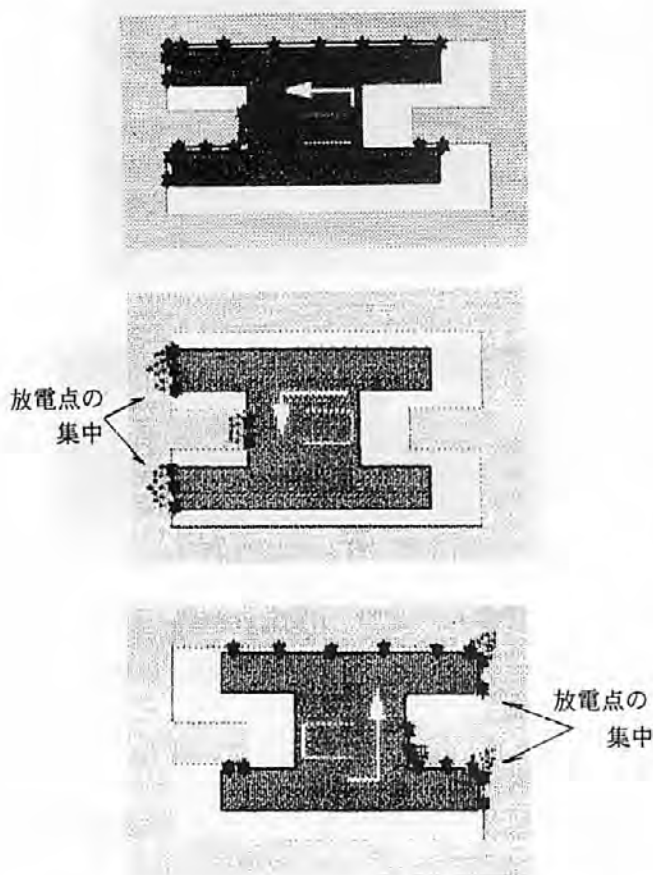


図1-4 揺動加工時の放電集中（四角モード）

揺動加工時の放電の集中を抑えてその分散化を図るには、図1-5に示す対角方向の揺動モードが望ましい。なお、荒加工では、加工速度の低下やコーナ部でのクラックの発生を防ぐために、揺動動作よりも電極のジャンプ動作が多く使用されている。

以上、これまで述べた放電加工面のトラブル事例と、その対策法についての早見表を表1に示す。

通常、こうしたトラブル対策の実施に際しては、例えば、加工速度が低下するなど能率面での問題点は否めない。しかし、加工された金型の品質や信頼性、さらには経済効果を考慮すると、極めて重要な対策手段であると思われる。

4. あとがき

本稿のトラブル事例は、放電加工面に関する代表的なものを紹介したが、それらの原因としては、放電加工がきっかけになっているが、放電以外にいくつかの因子が複雑に絡み合っている場合が多い。金型製作において放電加工をより効果的に活用するためには、加工状態の適

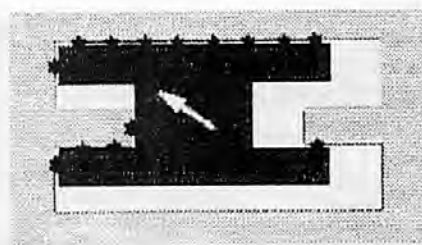


図1-5 対角モードによる放電の分散

切な把握はもとより、被加工材（工作物）の種類や前熱処理をはじめとする熱履歴などの素材管理も極めて重要である。

最近の放電加工機は、高度な制御機能が装備されているとはいうものの、加工中の異常状態を完全に回避するには至っていない。作業者にとっては、加工中の放電音や火花の色、電圧・電流計の振れ、さらにはオシロスコープを用いた波形観測などとともに、得られた加工面との因果関係を知ることも必要である。当所では、伝統的にこうした加工中のモニター法や加工面の観察法についての有効性を提案している。ご関心のある方は、ぜひ照会されたい。また、異常アークの回避法については、放電加工の作業現場を対象とした研修用ビデオの貸し出しも行っている。

最後に本稿の事例にご協力頂いた関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 増井ら：単発放電痕の性状解析，電気加工学会全国大会講演論文集，(1991)119
- 2) 増井ら：減圧雰囲気中における放電加工，型技術，10，7(1995)126
- 3) 増井ら：放電加工における異常アークの回避，型技術，11，13(1996)84
- 4) 五十鈴川ら：放電加工における電流モニターについて，電気加工技術，6，17(1983)1
- 5) 谷村：簡易放電電流波形モニター，センサ技術，4，3(1984)71
- 6) 佐藤ら：放電加工したプラスチック用金型材の耐食性評価法，防錆管理，34，9(1990)5
- 7) 増井ら：放電加工面の耐食性とその改善，電気加工技術，14，44(1990)12
- 8) 増井ら：放電加工面のプラスチック成形雰囲気中における耐食性とその改善，電気加工学会誌，26，52(1992)36

表1 金型製作における放電加工面のトラブル事例とその対策

放電加工面のトラブル例	原因	対策
(1) 冷間鍛造金型の型割れ (腕時計用金型 SKH51)	・放電加工面にマイクロクラック ・放電加工面の仕上げ研磨不十分	・低電流パルスによる正極性加工 ・各種のハンドラッピング ・放電加工面にブラスト処理
(2) マイクロクラックの発生	・材料組織の不均一, 偏析	・加工前に素材の組織観察 ・平均加工電圧を高く ・放電の休止時間を長く
(3) エッジやコーナ部での クラック発生 (SKD11)	・低温焼き戻し材による内部残留応力の存在 ・荒加工時の放電のエネルギーが高い	・高温焼戻し材の使用 ・荒加工時の放電のエネルギーを低く ・放電の休止時間を長く ・平均加工電流を低く ・荒加工用電極のエッジやコーナ部に丸みをつけて熱の分散効果を高める
(4) 異常アークの発生 (腕時計用金型 SKD11)	・加工屑の局所的な堆積 ・加工液のフラッシング不足 ・荒加工時の放電の休止時間が短い ・加工中の平均電流が高すぎる	・十分な加工液のフラッシング ・電極ジャンプのストロークを長く ・電極ジャンプの速度を高く ・平均加工電流を低く
(6) 工作物の異常組織 (SKD11) (ピンホールや縞模様の発生)	・非金属介在物の存在	・加工前に素材をラッピングし組織を観察
(7) プラスチック成形金型の腐食の発生 (放電シボ加工面 SUS420J2)	・放電加工面が粗い ・放電加工面にマイクロクラック ・放電加工面に引っ張り残留応力	・低電流パルスによる正極性加工 ・放電加工後にガラスブラスト処理
(8) 放電シボ加工面でのクロムめっき膜の剥離 (ICモールド金型 SKD11)	・放電加工面にマイクロクラック	・低電流パルスによる正極性加工 ・電極のジャンプや揺動機能の活用
(9) 揺動加工の問題点 (エッジやコーナ部でのクラックの発生)	・荒加工時に円または四角揺動を使用 ・エッジやコーナ部に放電が集中	・荒加工では電極のジャンプ動作 ・対角方向の揺動モードの使用 ・揺動機能は中, 仕上げ加工で使用

当所での放電加工面性状に関する参考文献

- 増井ら：放電加工における加工面性状, 応用機械工学, 30, 12(1989)90
- 増井ら：放電加工面の性状と高品位化, 精密工学会誌, 57, 6(1991)13
- 増井ら：放電加工による表面の合金化処理, 電気加工技術, 16, 53(1992)38
- 増井ら：放電加工面の高機能化, 電気加工技術, 18, 58(1994)3
- 増井ら：放電加工面の高機能化, 大阪府立産業技術総合研究所研究報告要旨集, (1994)6
- 上田ら：シリコン粉末添加放電加工による加工面の機能性向上, 電気加工技術, 19, 62(1995)19
- 増井ら：金型放電加工面の高品位・高機能化, 型技術, 10, 11(1995)54
- 上田ら：プラスチック成形雰囲気中における金型の耐食性評価, 43, 2(1997)58
- 袖岡ら：インターネット技術を応用した放電加工トラブル回避に関する技術支援システムの構築について, 平成8年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, 59

金属材料の腐食とその防止

Introduction to Corrosion and Corrosion Control

佐藤 幸弘*

Yukihiro Sato

キーワード：金属材料，防食，応力腐食，擦過腐食，異種金属腐食，腐食電池，腐食疲労，水素脆性，電気防食，金属被覆

1. 腐食防食の重要性

橋梁，ビル，ガスや水道配管，機器・装置，など多くの分野で金属材料が用いられている。しかしながら，このような金属は，一般に酸化物や硫化物などの鉱石を精錬（還元）して作られたものである。熱力学的には不安定な状態であり，腐食（酸化）によって元の安定な状態に戻る。また，これらは，多量のエネルギーと資源を消費して作られており，このような金属材料の腐食現象と防食方法を正しく理解することは，単に経済的な損失を防ぐだけでなく，資源と環境の保護にも必要なことである。表1に腐食によって生じる損失，表2に腐食の軽減対策を示す。これらの表から，腐食による損失の軽減の第一歩が腐食・防食知識の普及であることに注目したい。本稿では，腐食の発生とその防止方法の概略を説明する。

表1 腐食によって生じる損失

- | |
|---|
| 1. 腐食の発生による直接損失
① 運転休止
② 製品の汚染、漏洩による歩どまり低下
③ 事故による災害、公害発生
④ 部品交換の費用
2. 防食設計に要する費用
⑤ 耐食材料、防食施工費用
⑥ 過剰設備、部品の過剰保管
⑦ 維持点検の付加設備
⑧ 防止法、材料開発の研究費
⑨ 保険料
3. エネルギー・資源の浪費 |
|---|

表2 損失を少なくするための方法

- | |
|--|
| ① 既存知識の普及
② 防食技術の改善
③ 現有防食方法の管理・維持を厳しくする
④ 現有材料はそのままデザインを改良する
⑤ ユーザーが腐食事例をよく認識すること
⑥ 新材料の使用
⑦ 投資の有効性を調べる
⑧ 使用経験を速やかにフィードバックして活用する
⑨ 規格の改訂
⑩ 腐食機構の基礎研究
⑪ 関連部局間の連携の強化
⑫ 材料保管施設の改善
⑬ 施設の腐食性の周知方
⑭ 非破壊試験方法の改良
⑮ 部品の標準化の促進
⑯ 頻繁なる施設点検又は点検時間の延長 |
|--|

2. 金属の腐食

2.1 湿食と乾食

金属が使用環境において，化学的あるいは電気化学的な反応によって侵食される現象が腐食である。このとき，水分が関与する場合を湿食といい，水分が伴わない場合は乾食という。腐食はこの二つに大別される。湿食は水中，地中，あるいは大気中など比較的低温でみられ腐食の大部分をしめる。一方，乾食は高温の空気あるいはガスによる酸化反応で，高温酸化とも呼ばれている。表3はこれらの腐食の分類表である。

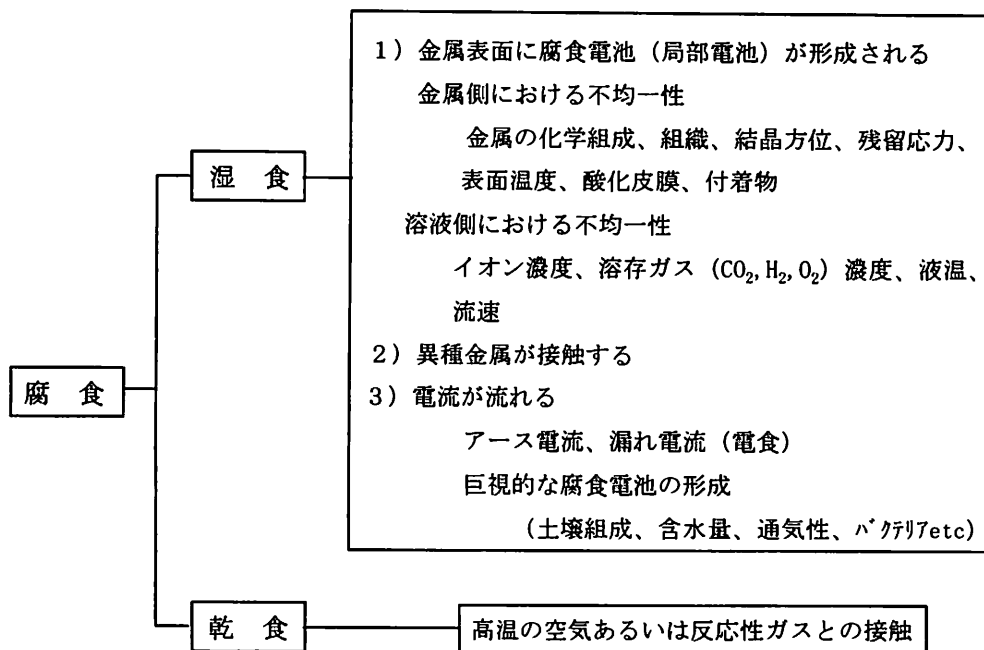
2.2 腐食の電気化学的機構

水中における金属の腐食は，電気化学的反応に基づいて進行する。この反応は酸化反応（アノード反応）と，

同時に還元反応（カソード反応）を伴う。腐食が進行すると金属は，金属イオンとなって溶液中に移行し，水素イオンは，水素ガスあるいは溶存酸素によって水になる。これらを反応式であらわすと次のようになる。

* 評価技術部 表面化学グループ

表3 腐食の分類



アノード $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$

カソード

（酸性溶液，水素発生） $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

（酸性溶液，酸素還元）

$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

（中性またはアルカリ性，酸素還元）

$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

このように，金属が腐食する場合には，アノードとカソード反応が金属表面で等しい速度で同時に起こる．これらの反応は極く近い箇所で起こる場合もあるが，別の場所で起こる場合の方が多い．いま，中性溶液中で鉄が腐食する場合の反応式は

アノード $2\text{Fe} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^-$

カソード $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

$2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$

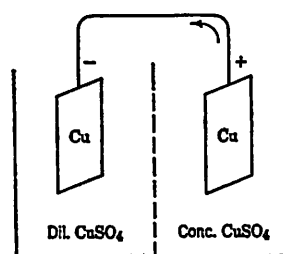
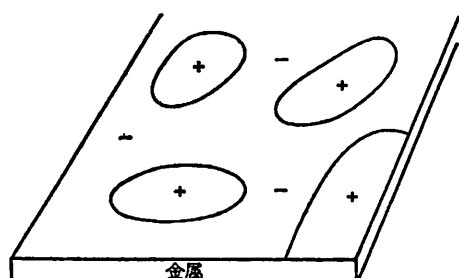
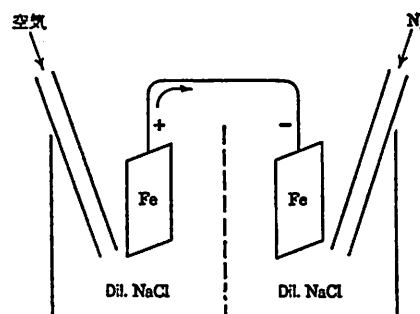
となり，この化合物に酸素および水の供給を受けて，

$2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3$

赤さびとなる．さらに，この化合物は，水和酸化鉄($\text{FeO}(\text{OH})$)または $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に変化する．このとき，もし酸素が不足すると $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （黒さび）となる．実際の鉄のさびは，表面が赤さび，その下地が黒さびの2層構造となっていることが多い．

2. 3 腐食電池の形成

金属が腐食するための腐食電池あるいは局部電池として，次の3種類の電池がある．腐食の多くはこれらの腐食電池の組み合わせで起こる．

図2 塩濃淡電池¹⁾図1 金属表面の局地電池¹⁾図3 通気差電池¹⁾

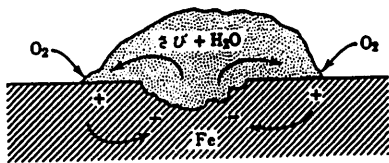


図4 鉄の表面に存在するさびによって形成した通気差電池¹⁾

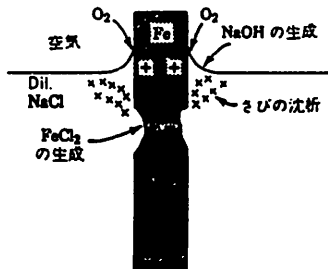


図5 水面に生じる通気差電池¹⁾

(1) 異種電極電池

異種金属との接触，あるいは同一種類であっても組成比，組織および結晶方位が異なる金属表面において形成される腐食電池である(図1)。

(2) 濃淡電池

腐食電池の中で最も多くみられる腐食電池で，同一の金属が濃度の異なる同種の電解質溶液に別々に浸漬されたときに形成される電池であるが，これには次の二種類がある。

a) 塩濃淡電池：塩濃淡電池は図2のように，一対の銅電極の一方を濃厚溶液中に，他方を希薄溶液に浸漬し，短絡すると希薄な溶液中では銅が溶出し(アノード)，濃厚溶液中では溶液から銅電極表面に銅が析出する(カソード)。このように，溶液に濃度差があると，希薄溶液に接した箇所腐食が起こる。

b) 通気差電池：図3に通気差電池の形成の様子を示す。図のように同一濃度の溶液であっても溶存酸素量に差があると空気が飽和した方の極がカソード，空気を含まない極がアノードとなって電流が溶液中に流出(腐食)する。このような通気差電池による腐食事例は多い。その例を図4および図5に示す。図4のようにさびが生成すると，さびの真下は周辺部より酸素不足となり，この部分がアノードとなり腐食される。また，図5では，水面付近は大気からの酸素の供給が多くカソード部となるが，その下では酸素が少なくアノード部となって腐食する。

また，金属の合わせ目，ボルトの下，ガスケット面および他の物質の付着面などでみられる隙間腐食(crevice corrosion)は，このような濃淡電池の形成による。この場合は，酸素の少ない内部がアノードとなって腐食



図6 温度差電池²⁾

表4 標準電極電位(水素電極基準)

金 属	電 極 反 応	電位 (V) 25℃
金	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} = \text{Au}$	+1.498
白金	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}$	+1.229
銀	$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	+0.799
水銀	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}$	+0.788
鉄	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0.771
銅	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+0.337
水素	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0.000
鉛	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	-0.126
すず	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0.136
ニッケル	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0.250
コバルト	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0.277
カドミウム	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	-0.403
鉄	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0.440
クロム	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0.744
亜鉛	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0.763
アルミニウム	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1.662
マグネシウム	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2.363
ナトリウム	$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2.714
カリウム	$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	-2.925

されるが，進行すると金属イオンや水素イオンが蓄積し，塩濃度の増加とpHの低下により腐食は一層加速される。

(3) 温度差電池

温度差電池とは，温度変化によって生じる電位差による電池で，図6のように，暖部がアノード，冷部がカソードとなる。ボイラー，熱交換器，投込みヒーターなどで発生することがある。

2. 4 金属の電位

金属の腐食傾向は，腐食電池の起電力E (V) の大きさによって表すことができ，Eの値が大きいことは，反応が進行する傾向が大きいことを示している。これには，反応に伴う自由エネルギーの変化(ΔG)をみればよく，起電力とは次のような関係式が成り立っている。

$$\Delta G = -nEF$$

ここで

n=反応に関与する電子の数，

F=F a r a d a y 定数(96,500クーロン/グラム当量)である。しかしながら，この式は，どのような反応が起こるかを定めることはできるが，進行速度は決められない。

表5 海水中における金属および合金の自然電位列⁹⁾

流速 13ft/s, 25℃

金 属	電位 (V vs SCE)	金 属	電位 (V vs SCE)
(アノード側, 腐食側)			
マグネシウム	-1.50	丹 銅	-0.33
亜 鉛	-1.03	青 銅 (composition G)	-0.31
アルミニウム (Al clad)	-0.94	アドミラルティ黄銅	-0.29
アルミニウム 3S-H	-0.79	90-10キュプロニッケル	-0.28
アルミニウム 61S-T	-0.76	70-30キュプロニッケル (0.06%Fe)	-0.27
アルミニウム 52S-H	-0.74	70-30キュプロニッケル (0.47%Fe)	-0.25
カドミウム	-0.70	430ステンレス鋼 (17%Cr) (不動態)	-0.22
鋳 鉄	-0.61	ニッケル	-0.20
炭 素 鋼	-0.61	316ステンレス鋼 (18%Cr, 12%Ni, 3%Mo) (活性)	-0.18
430ステンレス鋼 (17%Cr) (活性)	-0.57	インコネル	-0.17
ニレジスト鋳鉄 (20%Ni)	-0.54	410ステンレス鋼 (13%Cr) (不動態)	-0.15
304ステンレス鋼 (18%Cr, 8%Ni) (活性)	-0.53	チタン (工業用)	-0.15
410ステンレス鋼 (13%Cr) (活性)	-0.52	銀	-0.13
鉛	-0.50	チタン (高純度)	-0.10
ニレジスト鋳鉄 (30%Ni)	-0.49	304ステンレス鋼 (18%Cr, 8%Ni) (不動態)	-0.08
ニレジスト鋳鉄 (20%Ni+Cu)	-0.46	ハステロイCh	-0.08
半田 (50/50)	-0.45	モネル	-0.08
す ず	-0.42	316ステンレス鋼 (18%Cr, 12%Ni, 3%Mo) (不動態)	-0.05
ネーバル黄銅	-0.40	黒 鉛	+0.25
黄 銅	-0.36	白 金	+0.26
銅	-0.36	(カソード側, 防食側)	

このような起電力は、直接測定することはできないが、ある標準の電極と組合わせて、これに対する相対値として表わすことができる。その基準として、1気圧の水素で飽和した白金黒 (Pt板にPtめっきを施したもの、表面の非常に細かい凹凸のため黒く見える) でつくられた水素電極が用いられている。この標準水素電極基準による各金属の標準電極電位 (E^0) を大きさの順にならべたものを電気化学列といい、それを表4に示す。この表で負の大きな値を卑あるいは電位が低い (あるいはイオン化傾向が大きい)、正の大きな値を貴あるいは電位が高い (イオン化傾向が小さい) と表現されることが多い。表4に示された電位列により、金属の基本的な腐食傾向がわかる。しかしながら、実際の電位は、環境と金属の表面状態で異なる。一例として、表5に海水中における各種金属の自然電位列を示す。

2. 5異種金属の接触と腐食

電極電位が異なる金属が接触し、それに電解質溶液が存在すると卑な金属が腐食される。これは、異種金属接触腐食あるいはガルバニック腐食 (galvanic corrosion) と呼ばれている。この腐食程度は、接触する金属の電位差が大きい程、さらに卑な金属に対する貴な金属の表面積が相対的に大きい程、影響は大である。

その関係を式で表すと次のようになる。

$$P = P^0 (1 + B/A)$$

P : 貴な金属に接触後の卑な金属の腐食速度

P^0 : 卑な金属の単独での腐食速度

B : 貴な金属の表面積

A : 卑な金属の表面積

2. 6脱成分腐食

腐食により合金成分の特定元素が選択的に溶出する現象を脱成分腐食、または選択腐食と呼ばれている。このような腐食をうけた金属は、寸法変化は少ないものの表面に変色がみられ、強度や延性の低下が著しい。水道用金具としてよく使われている銅亜鉛合金の真ちゅうで起こる腐食は、合金組成の亜鉛が溶出したもので、脱亜鉛腐食と呼ばれている。そのほか、Au-AgおよびAu-Cuのような貴金属合金にも、分金といわれる脱成分腐食がみられ、Auより卑な金属が溶出する。

3. 機械的促進を伴う腐食

3. 1応力腐食割れ・腐食疲労と水素脆性

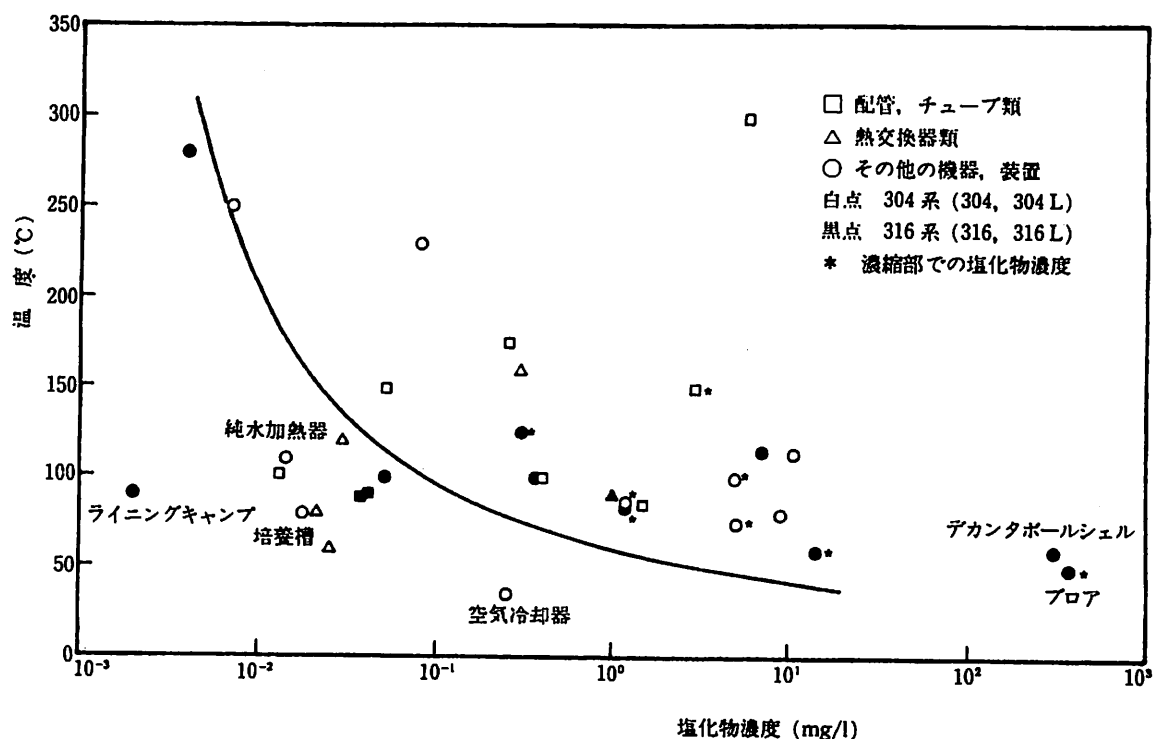
(1) 応力腐食割れ

引張り応力や残留応力が存在する金属材料が、その応力がたとえ材料の引張り強さ以下であっても腐食を伴って破壊されることがある。これは応力腐食割れと呼ばれ、次のような特徴がある。

- 割れ発生の環境と金属材料に特有な組合わせがある。
- 主として合金だけに起こり、純金属は感受性がきわめて低い。

表6 応力腐食割れの条件²⁾

金 属	環 境
アルミニウム	水及び水蒸気; NaCl, 海洋大気と海水を含む, 空気, 水蒸気
銅	熱帯大気; 水銀; HgNO ₃ ; 臭化物; アンモニア; アンモニア化合物
アルミ青銅	水及び蒸気; H ₂ SO ₄ ; 強酸・強アルカリ
オーステナイト系 ステンレス鋼	塩化物, FeCl ₂ , FeCl ₃ , NaClを含む; 海洋環境; H ₂ SO ₄ ; 弗化物; 塩化物水蒸気からの凝縮水
フェライト系 ステンレス鋼	塩化物, NaClを含む; 弗化物; 臭化物; 珪化物; 強酸・強アルカリ; 硝酸塩; 水; 水蒸気
炭素鋼および 低合金鋼	塩酸; 強酸・強アルカリ; 硝酸塩; HNO ₃ ; HCN; 溶融亜鉛およびNa-Pb合金; H ₂ S; H ₂ SO ₄ -HNO ₃ ; H ₂ SO ₄ ; 海水
高抗張力鋼 (降伏点200psi以上)	海岸および工業地環境
マグネシウム	NaCl, 海岸環境を含む; 水および水蒸気; 強酸・強アルカリ; N ₂ O ₄ ; 田圃あるいは海岸大気; 蒸留水
鉛	鉛加速溶液
ニッケル	臭化物; 強酸・強アルカリ; H ₂ SO ₄
モネル	溶融水素酸; 塩酸および弗化水素酸
インコネル	苛性ソーダ溶液; 微少の溶存酸素を含む高純度水
チタン	海洋環境; 288°C (550°F) 環境のNaCl; 水銀; 溶融水素酸; 銀およびAgCl; マルチハライド; 発煙硝酸; N ₂ O ₄ ; 塩素化または弗素化炭化物

図7 ステンレス鋼の応力腐食割れに対する温度と塩化物濃度の影響^{2), 8)}

c) 熱処理による組織変化も感受性に影響を及ぼす。

d) カソード防食によって防止できる。

応力腐食割れは、電気化学的腐食と応力による機械的な破壊が、交互に加って進行する。また、割れの形態は、環境の組合せで異なるが、結晶粒界や結晶粒内、さらに

分岐や貫通などで、最終的には機械的な破壊に至る。これらは、金属顕微鏡や走査型電子顕微鏡によって観察できる。表6に種々の金属材料の応力腐食割れと環境の組み合わせを示す。また、図7は、最も身近に見られるステンレス鋼割れと水中の塩素イオン濃度と温度との腐食

事例である。なお、図中の実線は、安全使用領域のおおよその目安であるが、パイプや熱交換器のように、局所的な塩化物の濃縮が起こりやすい箇所ではバラツキが大となる。

(2) 腐食疲労

腐食疲労は、金属材料が腐食性の環境下で、引張り応力を繰返し、または交番応力を頻繁に受けた場合に生じる割れである。これは、応力腐食割れの一種と考えられており、割れの先端では常に腐食がみられる。腐食疲労をおこす環境の種類は多く、応力腐食割れのように、ある環境との組み合わせのときにだけ割れが発生するといった特異性は認められない。一般に金属材料は、乾燥空气中で繰返し応力を受けるとき、繰返し回数が増えても割れに至らない応力の上限（疲労強度）が存在する。しかしながら、腐食環境中ではこのような疲労限は存在しない。腐食疲労に対する抵抗性は、それらの金属の機械的強度よりむしろ腐食に対する抵抗性に比例する。たとえば、ステンレスやニッケル合金は炭素鋼より腐食疲労に強い。

(3) 水素脆性

酸洗やめっき工程を経た部品の折損、あるいは使用中の高張力鋼ボルトがわずかな腐食を伴って破損することがある。このような現象は、水素脆性あるいは遅れ破壊とよばれ、硬さの高い鋼、油井鋼管のように弱酸性の硫

化物を含む雰囲気などでも見られる。これらは、工程中に金属材料に侵入した水素、あるいは腐食でカソード領域で発生した水素が原因となっていることが多い。割れは主として結晶粒内でおこっている。その他、マルテンサイト系ステンレス鋼や水素を吸蔵しやすい純チタンおよびその合金などにもみられる。応力腐食割れではその抑制は、カソード分極でも可能であるが、水素脆性はカソード分極でより一層促進される。表面処理の工程で、このような水素脆性を避けるには、錆の除去に酸を用いずブラストで行う、酸洗やめっきによって吸蔵した水素を加熱により除去する、あるいは材料の硬さを可能な限り下げるなどが有効である。

3. 2 腐食摩耗

腐食摩耗は、エロージョン・コロージョンともいわれ、流動する液体中で発生する腐食損傷で、このような腐食は熱交換器の復水管などでみられ、流動液体により金属表面の保護皮膜が物理的に取除かれて進行する。また、キャビテーション・エロージョンとよばれている腐食は、ポンプローターやプロペラの背面、比較的流れの速い配管内など流速が急激に変化する箇所が発生する。これらは、急激な圧力低下により流体中に溶存するガスが気泡（キャビティ）となって発生し、これが崩壊するときに生じる高圧が金属表面の保護皮膜を破壊する。このような腐食を回避するには、液体の流速を下げる、乱流を起こ

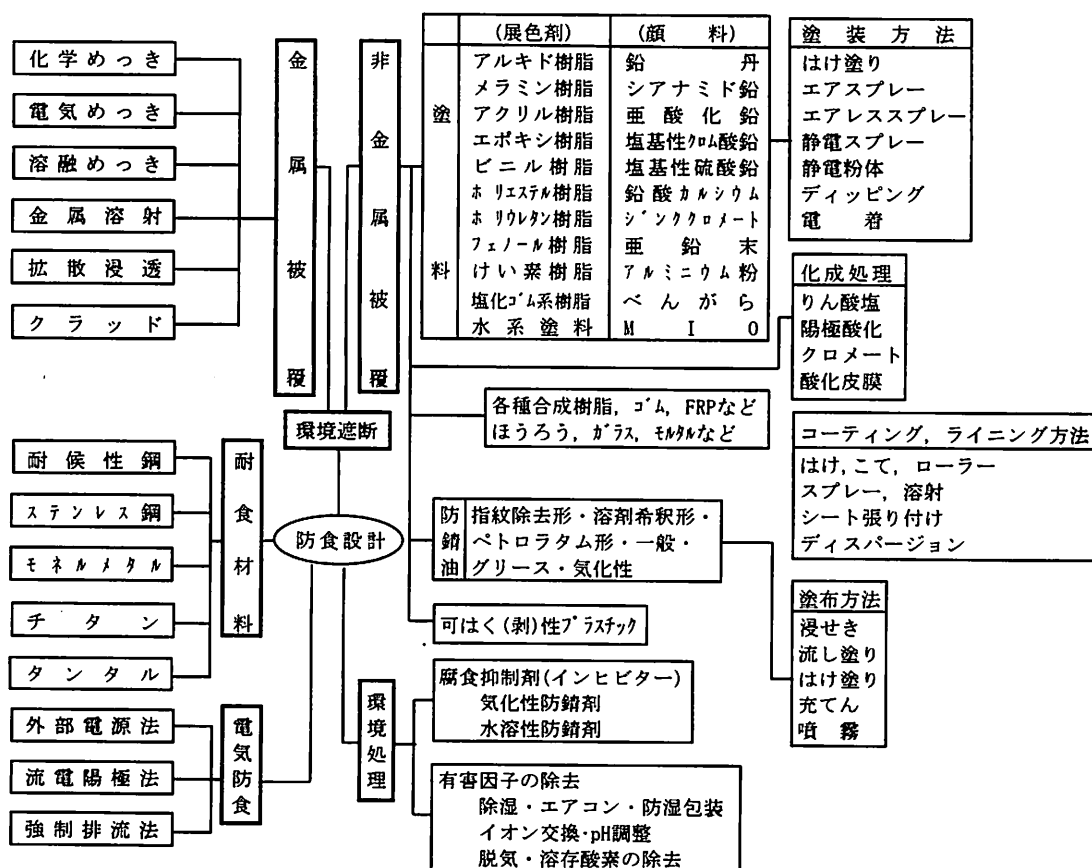


図8 防食方法の概略³⁾

さない配管設計，流体圧差を最小限度，硬さおよび靱性の高い材料の使用，カソード防食などが有効である。

3. 3 擦過腐食

擦過腐食は，一方または両方が金属の接触面で，ごくわずかな相対的運動で生じるすべり（例えば振幅の小さい振動）が存在する箇所で見られ，腐食生成物の大部分が金属酸化物であるのも特徴である。この腐食は，生じた酸化物および金属摩耗粉により促進される。また，乾いた空気中よりも湿った空気中の方が軽く，不活性ガスではさらに少ない。しかしながら，乾燥した空気中では，高温より室温の方が損傷は大きいこと，繰返し速度が大きくなると表面温度が高くなるにもかかわらず損傷が小さくなること，鉄の酸化物は $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ が主であり高温酸化物の Fe_3O_4 がほとんど認められないことから，擦過腐食は単なる高温酸化現象でないといわれている。軸受，振動機械，電気リレーの接点，希れなケースとして輸送中の積み重ね金属板などでもみられる。

防止対策として次のようなものが考えられる。

- 1) 振動が伝達されるような設計を避ける。
- 2) 軟らかい金属と硬い金属を組み合わせる。
- 3) テフロンのように摩擦係数の低いものを用いる。
- 4) 潤滑剤を使用する。

4. 防食方法

多種多様な環境から金属材料の腐食を防止する防食方法は，図8の概略のように次の四つに大別できる。

- 1) 環境処理。
- 2) 環境遮断。
- 3) 材料の選択。
- 4) 電気防食。

これらの中から，耐食性，コストなどを考慮して使用条件に適合した防食方法を選択する。以下それらの防止方法の詳細を説明する。

4. 1 環境処理

環境処理の例として，電気製品や金属製品の輸送あるいは保管中の変色・腐食対策には，防湿包装材料を用い

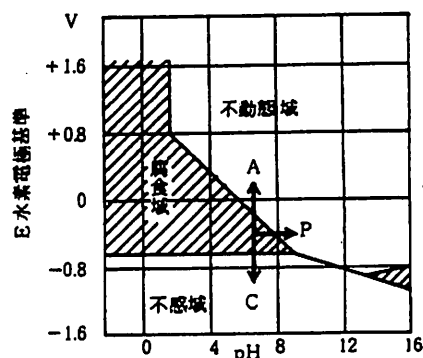
て，腐食要因の酸素と水分の透過量をコントロールする。また，ボイラー，プラントや自動車のラジエーターの冷却水には，水質管理の徹底，脱酸素あるいは腐食抑制剤（インヒビター）の添加による腐食の軽減が行われている。

4. 2 環境遮断

環境遮断には，各種金属のめっきや金属溶射のような金属被覆，あるいは塗装，アルミニウムの陽極酸化（アルマイト），りん酸塩処理，ほうろう質又はガラス質による非金属被覆がある。最近では，これらの複合処理が併用されることが多い。また，表面処理鋼板は，工場で金属被覆と有機被覆を連続的に施したものである。この鋼板は，そのままプレスができるので，加工後のめっきや塗装工程が不用となり，製品のコストダウンと廃液処理などの公害の低減につながっている。

4. 2. 1 金属被覆

金属被覆には1) 電気めっき，2) 溶融めっき，3) 溶射などがある。電気めっきや溶融めっきは処理槽を使用する関係上処理物の大きさに限界がある。それに対して溶射は，橋梁などのように，屋外の広い面積を被覆するのに都合がよい。最近では真空技術を応用した蒸着めっきもある。これらのめっきに使われる金属材料として，亜鉛，アルミニウム，ニッケル，クロム，などがある。溶射では，これらのほか，ステンレスのような合金，タングステンなどの高融点・高硬度の金属材料の被覆も可能である。



9 鉄の電位 - pH 図²⁾

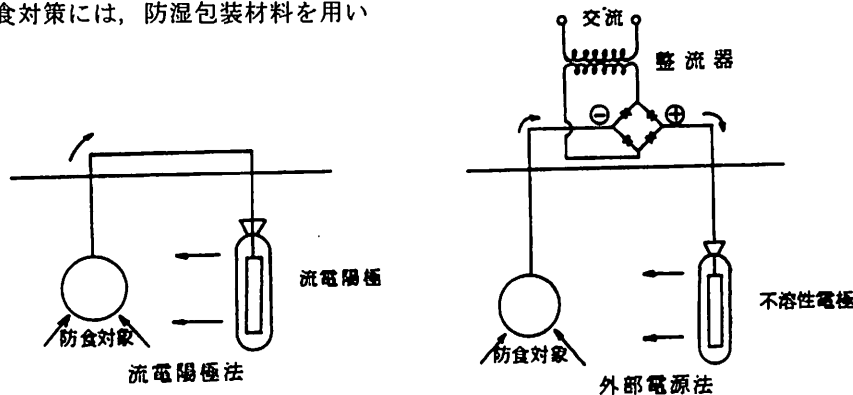


図10 電気防食の種類¹⁾

4. 2. 2 非金属被覆

非金属被覆には、1) 塗料、2) 化成処理、3) 防錆油、4) ほうろうなど無機質の被覆、5) ライニングなどがある。この中で塗料は、経済的に最も大切な非金属被覆処理方法であり、防食方法の大部分を占めている。塗料の耐食性は、樹脂成分およびその塗装方法に左右される。塗装製品のトラブルは、主に脱脂・洗浄、クロメート処理、りん酸塩処理などが塗装の良否に起因するといつて過言でない。

4. 3. 耐食材料

金属材料の耐食性は、使用環境によって変わるので、材料選定については、種々の金属の耐食性を表示した実用事例集などを参考に行われている。材料の決定には、耐食性のほか、加工性、強度、入手の容易さ、および価格なども考慮される。

4. 4. 電気防食

電気防食の原理は、図9の電位-pH図で説明される。

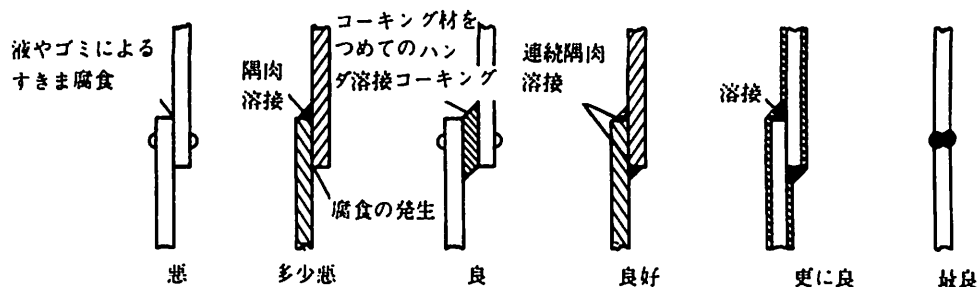


図 1 1 溶接箇所の改善例⁷⁾

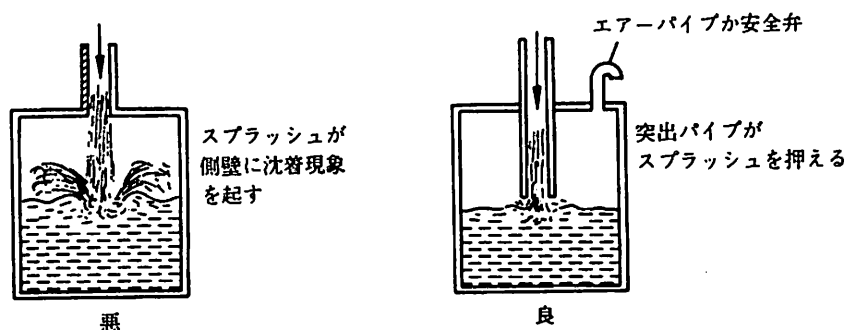


図 1 2 貯蔵タンクの改善⁷⁾

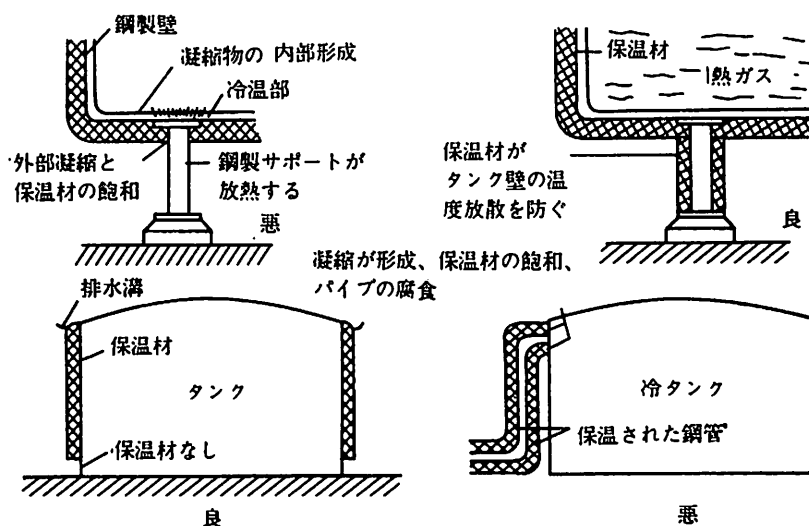


図 1 3 保温タンクの保温材の施工方法⁷⁾

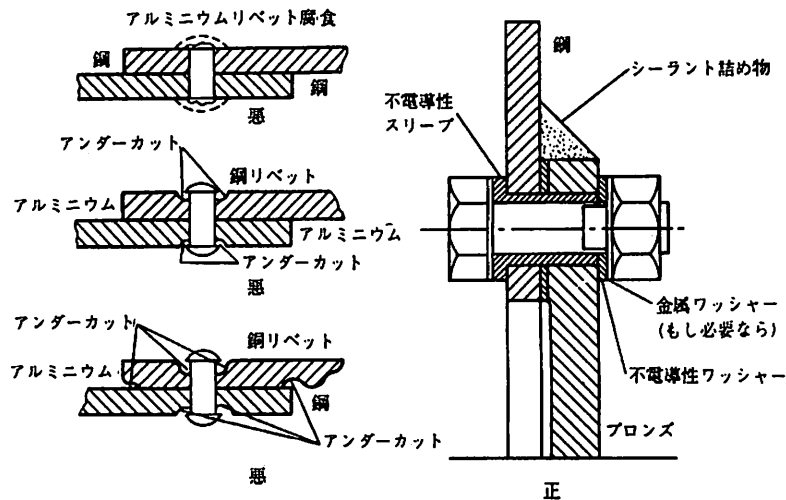


図14 異種金属接触の防止方法⁷⁾

自然腐食状態にある金属の電位をC方向に下降させて不感域に移行させるのが陰極防食であり、A方向に上昇させて不動態域に移行させるのが陽極防食である。また、P方向のようにpHによっても不動態域に移行できる。

電気防食は水中や土中の装置や施設に広く採用されている。装置や施設の防食状態は、電位を測定することで容易にでき、その信頼性も高い。さらに、腐食抑制剤の添加など、他の防食方法を併用すると、防食効果は一層向上する。

このように、電気防食では、金属の電位を電流により変化させて金属の腐食を防止する。この方法は、防食電流の供給の仕方では、流電陽極法と外部電源法に区分される。その防食模型を図10に示す。流電陽極法では、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどの低電位金属を陽極とし、両者の電位差を利用して防食電流を発生させる。外部電源法では、不溶性電極（例えばPtめっきしたTi、炭素電極など）を陽極として、適当な低圧直流電源を用いて防食対象物を保護する。電気防食の詳細については、専門書が発行されており、これらの本を参考されることをお奨めします。

4. 5. デザインによる腐食の軽減

表面処理や電気防食に頼らず腐食を軽減するには、材料の組立方法あるいは施工法の変更も有効である。それらの例を図11～図14に示しておく。

5. おわりに

最近、プラントの冷却や表面処理に使用される水質の悪化が懸念されている。これらは、配管材料や製品の品質にも影響を及ぼすおそれがある。さらに、大気環境は、

酸性物質と紫外線の増加傾向にあり、このような環境下で金属材料や有機材料が使用されると、劣化が促進され材料寿命は短くなる恐れがある。また、一方では材料の長寿命化への要望、さらに使用環境の過酷化により、高耐食性材料や処理法の開発が望まれている。このような要望に対応するため、腐食現象を正しく理解し、経済的にも有効な手法の選択が必要である。

参考文献

- 1) H. H. ユーリック著、松島 巖訳、腐食反応とその制御、産業図書（1989年第3版）
- 2) 腐食防食協会編、防食技術便覧、日刊工業新聞社（和61年）
- 3) 日本規格協会、防錆防食技術マニュアル、（財）日本規格協会（1984年）
- 4) 電気学会・電食防止研究委員会編、最新電食土壌ハンドブック、コロナ社（昭和57年）
- 5) 幡野佐一、化学装置材料耐食性表、（株）化学工業社（昭和61年10月）
- 6) 長坂秀雄、緑川真知子訳、防食材料選定便覧、新技術開発センター（1979年）
- 7) V. R. ブルーデック著、（社）日本防錆技術協会訳、最新防食設計とエンジニアリング、ジャテック出版（昭和55年）
- 8) 日本機械学会編、腐食と破壊、日本工業出版（昭和60年）
- 9) F. L. LaQue, Corrosion Testing, ASTM 44th Annual Meeting, P44(1951)