

# マグネシウムおよびその合金中の不純物酸素分析手法

## — 研究開発と併行した国際標準化への取り組み —

柘植 明\*、兼松 渉

マグネシウムおよびその合金中の不純物酸素を対象とする簡便かつ信頼性の高い分析手法を開発した。今回、分析対象の不純物酸素を直接分析するのではなく、不純物酸素が含まれる酸化物の部分を試料から分離した後に酸素分析を行うという「多段階昇温法」を考案した。酸化物中の酸素の分析は、金属中酸素の分析手法として広く用いられている不活性ガス融解-赤外線検出法を用いて試験装置毎の温度校正を行うことで、十分な精度での分析が可能であることを実証した。また、これらの研究開発と併行して国際標準化の準備を進めた。韓国への技術協力により日韓両国で整合性のあるデータが得られることを示し、ISO専門委員会への提案を円滑に進めることができた。

**キーワード:** マグネシウム、マグネシウム合金、酸素分析、不活性融解-赤外線検出法、多段階昇温、国際標準化

## An analysis method for oxygen impurity in magnesium and its alloys

### – International standardization activity in parallel with R&D –

Akira TSUGE\* and Wataru KANEMATSU

A simple and reliable analysis method has been developed to measure oxygen impurity in magnesium (Mg) and its alloys. Instead of directly analyzing oxygen impurity of an analyte, a multi-step heating-up method has been invented, in which oxide, compound of oxygen impurity with metals, is first separated from an analyte and then oxygen content analysis is carried out. The oxygen analysis of the oxide has been performed by Inert Gas Fusion-Infrared Absorptiometry widely used as a method for oxygen analysis in metals. We verified that analysis with adequate accuracy can be achieved with temperature calibration of each equipment. In parallel with R&D of the analysis method, we performed international standardization activity. It has been shown that consistent data can be obtained both in Japan and Korea through our technical assistance to Korea, and a proposal to the ISO technical committee for Mg and its alloys has been submitted smoothly.

**Keywords:** Magnesium, magnesium alloy, oxygen analysis, inert gas fusion-infrared absorptiometry analysis, multistep heating procedure, international standardization

### 1 はじめに

マグネシウム (Mg) は、その比重が  $1.8 \text{ g/cm}^3$  と鉄 (比重:  $7.8 \text{ g/cm}^3$ ) に比べて  $1/4$ 、アルミニウム (比重:  $2.7 \text{ g/cm}^3$ ) に比べて  $2/3$  という代表的な軽量金属であり、自動車等輸送機械への使用により、大きな二酸化炭素削減効果が期待されている。我が国において輸送機械が年間に排出している二酸化炭素は、2億5千万トンと見積もられており、その55%を自家用車が占めている<sup>[1]</sup>。各種の自動車部材を軽量化することで仮にその重量を  $3/4$  に軽減することができれば燃費は約20%向上し、自家用車だけでも2億5千万トン  $\times$   $0.55 \times 0.2 = 2,750$  万トンの二酸化炭素の排出を削減できることとなる。

このような環境負荷低減効果に優れた Mg 材料の利用研究は、ヨーロッパや米国において国家政策として大規模

に行われており、EU の「EUCAR プロジェクト」やドイツの「SFB390 プロジェクト」、米国の「USCAR プロジェクト」等が広く知られている。しかし、実際の自動車一台あたりの Mg の使用量は、2005 年度の時点で、先進的なヨーロッパにおいても 6 kg とまだ限定的ではある。日本での使用量は 2 kg であり、これよりもさらに少ない状態にある<sup>[2]</sup>。

Mg は酸素親和性が高く、酸化物 (非金属介在物) として存在する不純物酸素が、強度や疲労寿命等の機械的特性に悪影響を及ぼすことが知られており<sup>[3][4]</sup>、これが自動車用をはじめとする各種構造部材への Mg の使用量増大の障害となっていると考えられる。また、Mg に関しては工業的な酸素分析方法が確立されておらず、試験片の鑄肌観察や、CT スキャン画像内の酸化物の目視等の精度や正確さに欠ける方法で評価が行われているのが現状である。こ

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98  
Research Institute of Instrumentation Frontier, AIST 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan  
\* E-mail: akira-tsuge@aist.go.jp

Original manuscript received September 9, 2011, Revisions received November 15, 2011, Accepted November 22, 2011

のことはリサイクルシステムの構築という観点からも障害となり、Mg 使用量増大をさらに難しくしている。

すなわち、酸素親和性の高い Mg においては、その部材化工程や部材の使用過程で表面の酸化が起りやすく、部材化時に生じる端材やリユース部品の再原料化使用にあたっては、酸素含有量のチェックとその評価結果に基づく酸化物清浄化処理が必要不可欠であるが、生産現場で適用可能な酸素分析方法のないことがリサイクル推進の障害となっているのである。

Mg 材料および部材の製造技術という観点からは、我が国は世界的に優位にあり、特に酸素遮蔽下での融解鋳造技術や半溶融状態での射出成形加工を行う技術では、世界をリードしている。これらの部材化技術は、加工時の酸素増加を原理的に起こさない技術であり、製造された部材の酸素含有量が低いことが知られている<sup>[5]</sup>。Mg を巡る国際市場においては、我が国は「原料輸入加工品輸出国」と位置付けることができる。同様の位置付けにあるといわれている韓国では、比較的大規模な事業者が、押し出し成形による棒材や双ロール圧延による薄板等加工用素材の製造を行うという形が多い。

一方、図 1 に示すように Mg 地金の世界シェアのうち約 85 % を中国の熱精練地金が占めており、中国は現在「原料輸出国」として位置付けられているものの、将来的には合金や部材の製造に力を入れてくると考えられている<sup>[2]</sup>。このように、現状では東アジアの主要国が三者三様の形で世界市場に参入しており、ライバルであるとともに協調・協力関係を構築できる可能性を秘めているのが Mg 材料業界の特徴の一つであるといえる。

地球環境保護という観点からは、Mg 材料の利用拡大を図るべきであることは論を待たない。酸素分析手法の普

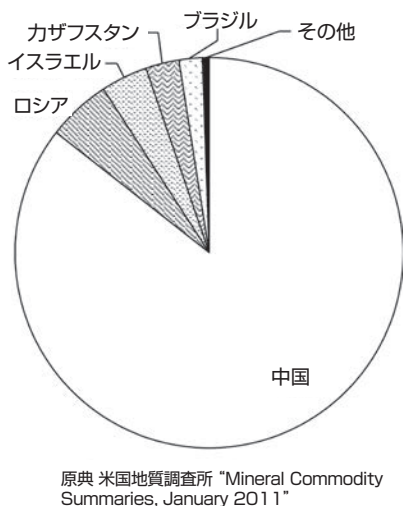


図 1 マグネシウム地金の世界シェア

及は、材料・部材の品質・信頼性の裏付けを容易にし、これらの向上に大きく貢献することが期待される。同時に、Mg 部材加工技術に関しては世界のトップクラスにある我が国の製品の優秀性をアピールすることも可能になる。そこで我々は、部材製造現場での工程管理等にも利用可能な簡便かつ信頼性の高い酸素分析手法を開発することとした。この研究の成果は、当初から産業界への普及を意識したものであるが、本格的に研究開発プロジェクトに着手する段階で、開発した手法を国際規格として提案することを最終的な目標に設定した。国際規格が、世界市場における製品特性評価の公正な物差しとなることを期待したものである。この報告では、酸素分析手法を構成する要素技術の開発と、手法の信頼性を検証した過程を紹介するとともに、国際標準の提案に向けた国際協力の経緯についても述べる。

## 2 国際標準化に必要な要素技術・課題

### 2.1 基本となる技術の開発

工業材料の分析方法の標準化にあたっては、単に分析技術からの視点以外に考慮すべき要素として汎用性がある。例えば、酸素の分析方法としてよく知られる放射化分析法等は、結果の正確さにおいては優れているものの、放射化に用いる原子炉や加速器の使用は一般に制約が大きく、生産現場で日常的に分析する方法としては適さない。また、過去には主流であった湿式操作を伴う分析法は、分析者が分析操作に習熟を要するため敬遠される面があり、他に汎用的な機器分析法がない時に限って標準化されているのが実情である。

このような背景から、金属中の酸素の工業的計測手法としては、一般に不活性ガス融解-赤外線検出 (IGF-IRA) 法が用いられている<sup>[6]</sup>。IGF-IRA 法による酸素分析は、鉄鋼業界を始めとする産業界で広く用いられており、自動化された装置も多数普及している。また、外注分析を受託できる分析会社も数多く存在する。これらの点から、Mg の酸素分析においても、この方法が標準化に適していると考えられた。

IGF-IRA 法の測定原理を図 2 に模式的に示す。ヘリウム等の不活性ガス気流下にある黒鉛るつぼ中に入れた試料を、黒鉛るつぼに通電することによって加熱し、試料中の



図 2 不活性ガス融解法の概念図

酸素をるつぼ材の炭素と反応させることによって還元し、一酸化炭素として抽出する。さらに、ヘリウム気流中の一酸化炭素濃度を赤外線吸収検出器で計測・積算することで試料中の酸素を定量する。分析に利用している反応は、炭素による試料の還元反応であり鉄鉱石から鉄を精錬する反応と同じである。このことは、この手法が鉄鋼産業で考案され発展してきた分析法であることに由来する。

すでに確立されているこの方法によって、Mg 中酸素の測定が可能となれば、Mg 中の酸素分析に対するニーズに速やかに応えることが可能であるが、Mg の沸点が低く酸素親和性が高いために、一般にはこの方法は Mg 中の酸素分析には適用できないとされてきた。

図3に酸化マグネシウムを黒鉛るつぼ中に入れ、印加電力を増加させながら一酸化炭素の抽出量をモニターした結果(昇温不活性ガス融解プロファイルと呼ぶ)を示す。2,400 W 付近から一酸化炭素の抽出が始まっているが、この印加電力に対応する黒鉛るつぼの温度は約 2,000 °C と見積もられ<sup>注1)</sup>、Mg の沸点である 1,090 °C よりもはるかに高い。すなわち、Mg 中に存在する酸化マグネシウムが炭素と反応を始めるよりも先に、より低い温度で母材である Mg が沸騰をはじめてしまうことになる。試料が沸騰すると、その発生蒸気の中で溶融した試料がるつぼから飛び出し、分析は困難となる。

我々はその解決法として、試料中の酸化物を試料から分離して、分離後に酸素分析を行うという「多段階昇温法」を新たに考案した。その考え方のヒントは鉄と Mg の精錬法にあった。

IGF-IRA 法は、前述のように炭素による試料の還元反応を利用している。そしてその反応は、反応生成物である二酸化炭素あるいは一酸化炭素が気体として反応系から脱離する不可逆反応である。この不可逆反応の反応後の液相(金属)を得るのが鉄の精錬であるのに対して、反応後の気相(一酸化炭素)を得るのが酸素分析であると考えられることができる。

Mg の代表的な熱精錬法であるピジョン法では、原料の

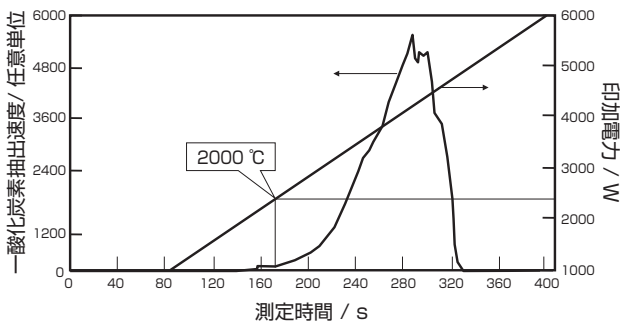


図3 酸化マグネシウムの昇温不活性ガス融解プロファイル

酸化マグネシウム鉱物は、鉄-ケイ素系合金(フェロシリコン)の粉末と混合され加熱される。酸化マグネシウムの酸素がフェロシリコンに移動すると金属となった Mg が蒸発して反応系から除かれるため、この反応は逆反応を起すことなく進行して酸素はフェロシリコンに移動し、蒸発した Mg は低温部で凝固して回収される。つまりこの製錬工程では、不可逆反応の気相の Mg の方から金属が得られていることになる。そこで我々は、酸素を測定するためには逆に酸素が残留する液相の方を測定すればよいと考えたわけである。

何らかの Mg より沸点の高い金属を酸素の受容体として Mg 試料と混合した後、Mg を蒸発させれば試料中の酸素は受容体金属に残留するはずである。そして、Mg と分離された酸素は受容体金属中の酸素として測定できることになる。

研究開始当初は、Mg 試料中の酸化物の酸素を酸化還元反応によって受容体に移す必要があると考えていたため、アルミニウムのような酸素親和性のより強い金属を受容体候補として検討していた。しかしその後、試料中の主たる酸化物と考えられる酸化マグネシウムを、そのまま受容体に移してもかまわないことに気づき、酸素受容金属としてスズを選択することとした。スズは融点が 232 °C と低い一方、沸点は 2,602 °C と高いために融解した Mg と液体状態で混ざり合い、酸化物の受け取りが容易に進行することが期待される。また、スズは不活性ガス融解では浴金属として使用されることの多い金属であり、酸素含有量の低いものの入手が容易であることも選択の理由となった。一方、アルミニウムは通常の不活性ガス融解で浴金属として使用されることはないため、酸素含有量の低いものの入手は困難である。

図4に、今回開発した、酸素受容金属としてスズを用いる分析方法の概念図を示す。Mg 0.3 g をスズ 0.5 g と約 900 °C で共融させた後、1,000 秒以上の時間を掛けて穏やかに 2,000 °C まで昇温すると、るつぼの底の残留物は 0.5 g を幾分下回る重さとなった。2,000 °C におけるスズの蒸気圧は数 kPa であることから、若干のスズの蒸発が生じてスズの重量が投入量を下回ったものと考えられる。また、こ

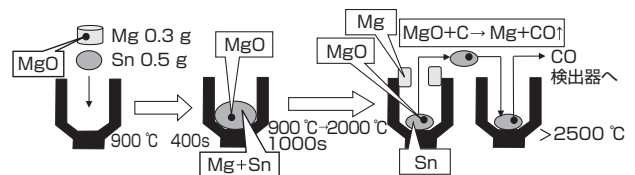


図4 多段階昇温法によるマグネシウム中酸素の分析手法の概念図



の温度は Mg の沸点を大きく超えており、Mg はほとんど完全に蒸発分離できたものと考えられた。昇温の速度や加熱時間を変えてこの共融物の重さを測定し、Mg と受容体を分離できる適切な昇温条件の範囲を明らかにした。

るつぼ中の残留物は、スズと Mg 中の酸化マグネシウムからなると考えられるので、図 3 の分解プロファイルに示されるように黒鉛るつぼの中で 5,000 W 以上の電力で加熱すると、酸素を一酸化炭素として完全に抽出できることが予想される。そこで、Mg 0.3 g、Sn 0.5 g に酸化マグネシウム 10 mg を添加したモデル試料を用いて Mg を分離し、残留物を 5,000 W で加熱した時に抽出・検出される一酸化炭素中の酸素の量が、添加した酸化マグネシウムから予想される酸素量約 4 mg（酸化マグネシウム中酸素の化学量論組成は 39.7 %）に対して、どの程度の比率（回収率）になるかを調べた。ところがこの実験において回収率は 2 割程度に留まり、この原因究明に少なからぬ時間を要することとなった。最終的には、るつぼの縁についた Mg をそのままにして加熱すると、残留物から発生する一酸化炭素中の酸素と再結合したためであることをつきとめ、再結合を防止するためには炉を開けて黒鉛るつぼから残留物を取り出し、炉内の Mg を除去後に新しい黒鉛るつぼで測定すればよいという簡単な手順を思いつくに至った。

Mg 蒸気と発生した一酸化炭素との反応性が予想以上に高く、IGF-IRA 法は一連の分析操作を不活性ガス気流下で行わなくてはならないという自らの固定観念に捕らわれていたために、原因究明に時間を要することとなった。なお、分析の途中で大気中に残留物を取り出すことによって試料の酸化が起こることが懸念されたが、試料をるつぼに入れずに分析を行って確認したところ、その影響はほとんどないことが分かった。

## 2.2 試料採取法についての検討

規格にしたがって測定された分析値は、商取引において対象物全体を代表する値として取り扱われるため、分析手法を標準化するにあたっては基本となる分析手順以外に試

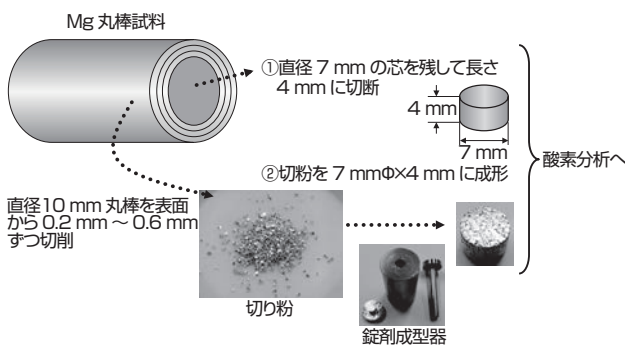


図 5 切粉採取方法および分析用試料作成方法

料全体を代表する分析値が得られるような試料採取方法を規定する必要がある。このため、通常は測定対象物の複数か所から分析に用いる量より相当に大量の試料を採取し、それらをよく混ぜ合わせて均質化を図ること（均質化操作）が行われる。この研究でも、当初は金属中の主成分や不純物の化学分析に広く用いられ、試料採取物の均質化操作が可能な「切粉採取法」を検討した。これは、測定対象物の複数か所からドリル穿孔によって採取した切粉に対して均質化操作を行い、分析試料を得るものである。

しかし、Mg がとても酸化されやすいため、簡便で実用的な酸素遮蔽では切粉採取に伴う試料の酸化が避けられないことが分かったため、均質化操作を行うことはできないが酸化の影響が小さいコアドリル採取法について検討した。以下に、試料採取法の検討結果と、その過程で得られた標準化に資すると期待される知見について述べる。

### 2.2.1 切り粉採取法

通常の切粉採取法では、切粉生成段階で試料は大きな表面積をもつことになるため、Mg のように酸素親和性の高い材料では表面の酸化が避けられず、これをそのまま適用することは難しいことが予想された。

そこでまず、簡便な酸化防止処置を施した状態で切り粉採取を試みることにした。図 5 に模式的に示すように、窒素パージしたグローブボックス内でミニ旋盤を用いて直径 10 mm の丸棒を表面から 0.2 ~ 0.6 mm ずつ切削し、その切粉を錠剤成形器に量りとりパスボックスを通じて外に出してからプレスしたものを試料とした。これを分析したところ、図 6 に示すように、窒素パージ中で採取した切粉は材料の芯の部分よりも高い酸素濃度を示しており、窒素パージしたグローブボックス内で切粉を採取するという手順をとっても大気中での作業と同じく切粉の酸化が避けられないということが分かった。

これは、用いたグローブボックスが、真空パージができ

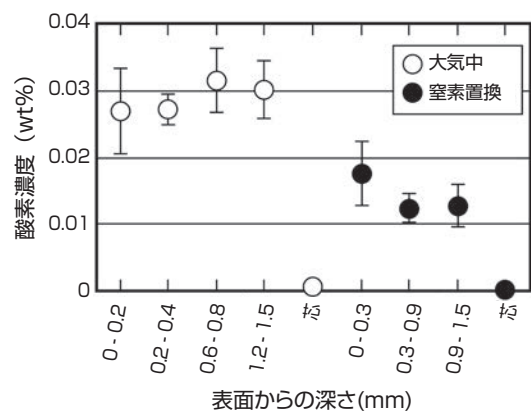


図 6 切粉採取時の雰囲気による表面酸化の影響

ないタイプであり、窒素を吹き捨てる形でパージを行ったものの、わずかな酸素が残ってしまい切粉の酸化が生じたと考えられる。

このように切粉の酸化を避けるためには、とても慎重な作業を必要とすること、また、グローブボックス中で切粉を作製し錠剤成型器に採取する操作は相当に難しく熟練を要するばかりでなく、回転機械である旋盤を厚みのある手袋を通して操作することは危険性を伴う作業であることから、作業現場において簡便に実施可能であることが望ましい分析方法としてはふさわしくないと考え、切り粉採取法の採用は見送ることとした。

一方、以上のような切り粉採取に関する実験結果から、その後の研究遂行に役立つ二つの貴重な知見を得ることができた。まず一つは、図6の芯の部分の測定結果からわかるようにバルク体の表面の酸素の影響は、今回開発した分析方法ではほとんど問題にならない程度であることがわかった。これは、Mgは酸素親和性が高く大気中で簡単に表面が酸化される試料ではあるが、その酸化は表面のごく薄い層に限られていることを意味している。これにより、体積に対して表面積が比較的少ない形状を採用するなら、表面酸化の影響はこの分析法の検出限界と同等程度に抑えられることが明らかとなり、次に示すコアドリル法の開発につながった。他の一つは、切り粉を同じ厚さとすればある程度酸素量の揃った切り粉成形体が得られるという結果であり、これは分析値の妥当性検証試験や共同分析試験等に用いる試料を準備する上で重要な知見となった。

### 2.2.2 コアドリル法

2.2.1で述べたように、体積に対して表面積の少ないバルク体を試料とすることで、表面酸化の影響を抑えることができる。その一方で、試料採取法として充たすべき要件として、さまざまな形状が予想される測定対象物の任意の位置から測定に適した大きさの試料を偏りなく、かつ簡便に採取できることがある。その他にもIGF-IRA法固有の条件として、試料を黒鉛るつぼに確実に投入できる

ことが必要である。IGF-IRA法の市販装置では、最初に炉内の不活性ガスパージを行い黒鉛るつぼの脱ガスの後、試料を直径8 mmほどの試料落下経路を自重で落下させながら投入することとなる。鉄等の試料では、比重が大きいため問題とならないが、Mgの場合は比重が小さいために、何らかの原因で経路の途中で引っかかる恐れがある。これら二つの要件を充たすためには、試料を小さく、形状を球体に近づければよい。一方、試料投入量と測定値の精度はトレードオフの関係にあり、球体の測定試料を得るためには加工の手間がかかり加工中の酸化の影響が大きくなることが予想される。この研究では、これらの条件を勘案し、できるだけ簡便に採取できる形状として円柱形を選び、測定精度を維持しつつできるだけ小さな寸法として試行錯誤の結果、直径7 mm、長さ4 mmとした。

この形状の試料を、測定対象物から効率よく採取するために、直径7 mmの丸棒をくりぬくことができるコアドリルを試作した。試作したコアドリルにより、測定対象物の任意の位置から丸棒をくりぬいて採取し、任意の深さの部分を丸棒から切り出すことで試料を作成した。コアドリルの写真を図7に示す。図8に直径170 mm、長さ500 mmの押出用ピレットから系統的に130個の試料を切り出した事例を示す。このような、大型試料の分布解析用試料の切り出しも2日間以内に可能である。

### 3 国際標準化に向けての手法の信頼性検証

国際標準化を行うためには、これまでに述べた要素技術の確立に加えて、それを各国の専門家からみて標準化にふさわしいレベルの分析法であることを示す必要がある。具体的には、1) 分析値が精確に対象物中の酸素を測定していること、2) 分析法を適用可能な合金の範囲が明らかであること、3) 市販されている不活性ガス融解法の装置においてこの分析法を適用した際に再現性のよい結果が得られること等である。以下に国際標準化に向けて、これらの点に関して検討した結果について述べる。



図7 試料くりぬき用コアドリル (内径 7 mm)

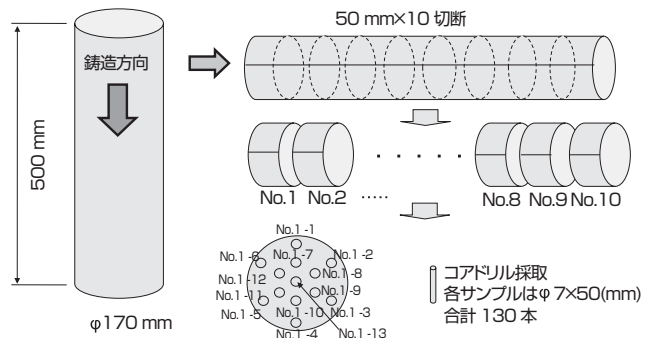


図8 押出用ピレット中酸素分布測定のためのコアドリルによる試料採取例

### 3.1 分析値の妥当性の検証

新たな分析法を開発した場合に、分析値が精確に測定試料中の分析対象の含有量を表しているかどうかを確認するのは当然のことであるが、開発した分析法が新規性の高いものであるほど実際の確認は困難なものとなる。例えば、その分析対象の含有量が明らかな認証標準物質が頒布されていれば、その標準物質を分析し分析値が認証値に近い値となるかどうかを確認すればよい。しかし、これまで測ることが困難とされていたものを対象とする分析法の場合は、当然のことながらそのような認証標準物質は存在しない。このような場合には、ISOの発行している文書「ISO Guide 34 General requirements for the competence of reference material producers」<sup>注2)</sup>に記述されているトレーサビリティ、バリデーション、データの評価の考え方に準拠し、測定可能な他の方法で得られる分析値との比較によって妥当性を検証することが広く行われている。

ここでは比較対象として、まず「フェノール溶解法」を選んだ。これはMgがフェノールと反応してフェノキサイドを生成して溶解するのに対して、Mg中の酸化マグネシウムはフェノールに不溶であることを利用して、Mg中の酸化マグネシウムを定量する方法である。その操作の概容を図9に示す。フェノール溶解法では適用対象は試料が溶解の容易な切粉状試料に限定される。また、溶解や希釈に用いるフェノールやメタノール中に水分を含む場合は生成したフェノキサイドが加水分解して水酸化マグネシウムを形成する。これは酸素含有量を過剰に見積もることになるため、フェノール溶解法は湿度に敏感である。この湿度による影響を除去するには湿式分析の煩雑な操作に習熟することが必要ことから、部材製造現場にも適用できる標準的な分析手法としては適当ではない。

図10に種々のMg試料をIGF-IRA法とフェノール溶解法で分析した結果の比較グラフを示す。分析値と酸素の含有量との間には相関が得られているが、フェノール溶解法の結果が幾分高めになっている。この原因としては上述の

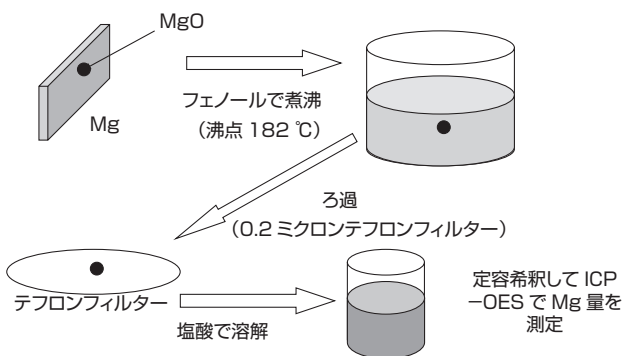


図9 フェノール溶解法の概念図

水分の影響が考えられる。

次に比較対象として用いたのは、荷電粒子放射化分析法である。この方法は、測定試料にヘリウム原子核(α線)を照射し試料中の酸素を放射性のフッ素原子に放射化した後、そのフッ素原子の放射線量から試料中の酸素量を求める分析法である。荷電粒子放射化分析法は加速器を必要とするため、現場で日々の分析には用いることができないものの、合金開発の段階等ではMg等の酸素含有量の測定には比較的よく用いられており、豊富な実績を有する分析機関も複数存在する方法である。荷電粒子放射化分析法の概容を図11に、その結果を表1に示す。用いた試料は純Mgの押し出し材(No.1)と、その押出材を大気中で厚み0.2mmの切粉に加工した後に錠剤に成型したもの(No.2)、さらにその切粉を湿度100%のデシケーター中に3日間放置して酸化を進めた後に錠剤に成型したもの(No.3)である。No.1試料は酸素濃度がIGF-IRA法の定量下限に近いために平均値に対して大きな標準偏差となったが、No.1およびNo.2試料において、IGF-IRA法と荷電粒子放射化分析法の分析値は標準偏差の範囲内で一致した。No.3試料の分析値はIGF-IRA法の分析値が荷電粒子放射化分析法による分析値より幾分低いものとなった。これは、荷電粒子放射化分析法は、試料中の酸素は水分等であってもすべて検出されるのに対して、IGF-IRA法はその分析原理からわかるように安定な酸化物となっている酸素のみを定量しているためであると考えられる。特にNo.3試料は水蒸気により酸化を進めたために安定な酸化物となっておらず、水分や水酸化物が含まれていたものと考えられた。これらの事情を勘案すると、水分の影響を受けていないNo.1およびNo.2試料では荷電粒子放射化分析法とIGF-IRA法の分析値は標準偏差の範囲で一致しているとみなしてよく、後者の分析値の妥当性は確認されたと言える。

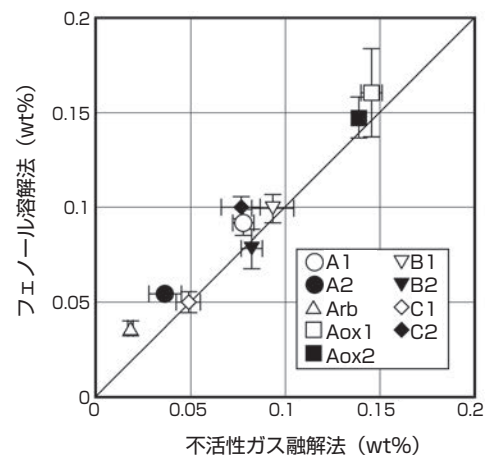


図10 不活性ガス融解法とフェノール溶解法の分析値との関係



### 3.2 適用可能な合金の範囲

Mg合金に関しては、企業等から合金組成や不純物量の明らかな標準物質が多数頒布されている。しかし、それらの標準物質のうち酸素含有量が認証されているものはない。そこで、それらの市販標準物質を用いて、今回開発した手法の測定操作上の問題を生じないかという点についてのみ検討を行うこととした。その結果、表2に示すように現在市販されているほとんどのMg合金においてこの測定操作は可能であることがわかった。例外的に認められた操作上の障害は、アルミニウムの含有量が6%を超える試料について、Mgを蒸発分離した後のスズがるつぼに固着すること、アルミニウムの含有量が9%を超えるとるつぼの底に広がりながら固着することがわかった。これは、アルミニウムが炭化物を作りやすく、また炭素に対して濡れ性がよいことによると考えられる。固着に関しては、るつぼを破壊すれば残留物を取り出すことが可能であることから、この方法の規格化において適用範囲をMg合金一般としても問題がないと判断した。

### 3.3 分析装置の適用範囲

不活性ガス融解法の分析装置は、現在国内外を通じて2社のみから市販されているが、装置の年式により種々の型番がある。分析装置を用いる分析方法を規格化する場合には、現場で使用されている分析装置のメーカー・型番を可能な限り広く包含するように配慮した規定内容としなくてはならない。そこで、まず国内において参加機関を募り、共同で分析試験を行った。その際、我々が使用している装置とは異なるメーカーの分析装置に関しては、そのメーカーの協力を得て装置に適合した印加電力や加熱時間等の分析条件を明らかにした。3.1で述べた試料を供試材とし、黒鉛るつぼにかける電圧によって加熱条件を指定した。

その結果と3.1で示した荷電粒子放射化分析の結果とを表3に示す。ここでは、条件提示の協力が得られた装置メーカー（分析所B）と我々（分析所D）の値は荷電粒子放射

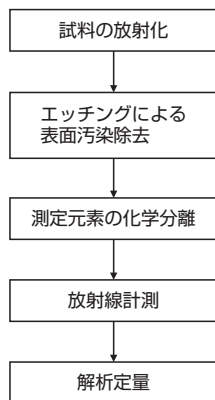


図11 荷電粒子放射化分析の分析フロー図

表1 不活性ガス融解法と荷電粒子放射分析法との分析結果比較

試料 No.	不活性ガス融解法	荷電粒子放射分析法
No.1	0.0006±0.0005 (mass%)	0.0001(mass%)
No.2	0.0165±0.0023 (mass%)	0.0180(mass%)
No.3	0.0480±0.0052 (mass%)	0.0600(mass%)

表2 各種合金への適用の可否

試料名	形状	合金化成分(濃度)	分析の可否 (○:可,△:障害, ×:不可)
MBH C61XMgp10	切粉	—	○
MBH C61XMgp30	切粉	—	○
MBH C63XMge30	切粉	Mn(2.36%)	○
MBH C65XMga50	切粉	Al(6.01%),Zn(0.411%)	△(融解物固着)
MBH C66XMgc40	切粉	Zn(6.81%),Mn(0.166%)	○
MBH C67XMgf30	切粉	希土類(2.4%),Zn(3.18%)	○
MBH C67XMgg40	切粉	Zn(5.47%),Th(1.85%)	○
MBH C68XMgh40	切粉	Ag(2.05%),希土類(2.4%)	○
MBH C69XMgy4-a	バルク体	Zn(0.5%),Mn(0.1%), Nd(2.4%),Gd(1.5%)	○
HMP A-41-T05	バルク体	Al(4.1%),Zn(0.2%), Mn(0.4%),Si(1.2%)	○
HMP STD1/85	バルク体	Al(9.5%),Si(1.1%)	○
市販 AZ91	バルク体	Al(約9%),Zn(約1%)	△(融解物固着)
市販 AM60b	バルク体	Al(約6%),Mn(約0.1%)	△(融解物固着)
市販 ZK61a	バルク体	Zn(約6%),Zr(約0.7%)	○
市販 AMX602	バルク体	Al(約6%),Mn(約0.1%), Ca(約2%)	△(融解物固着)
市販 AZX1211	バルク体	Al(約12%),Zn(約1%), Ca(約1%)	△(融解物固着)

表3 国内共同分析試験の結果

試料	分析所A	分析所B	分析所C	分析所D	荷電粒子
No.1	ND	0.0014	突沸	0.0006	0.0001
No.2	0.0015	0.0212	突沸	0.0165	0.0180
No.3	0.0021	0.0492	突沸	0.0480	0.0600

化分析のそれと大きく異なることはなかったが、沸騰により試料がるつぼから飛び出したため測定ができなかった例（分析所C）、蒸発除去が不完全であるため残留物中の酸素分析時にMg蒸気が発生して一酸化炭素を再度酸化物に戻したため低値となったものと推定される例（分析所A）があった。これらのことから、用いる装置や型番により「印加電力-黒鉛るつぼ温度」の関係が異なっていると推定された。つまり、規格における加熱条件としては印加電力ではなく、るつぼ温度を規定することが必要であり、そのためには装置毎の温度-印加電力検量線を得る方法を規定しなくてはならないことがわかった。

検量線を得る方法に関しては、図12に示すように印加電力を少しずつ上昇させながら、黒鉛るつぼ内の融点の明らかな金属粒の融解を観測することによって行うこととした。この手法は、るつぼ内の試料温度を直接測ることが難しい黒鉛通電加熱炉においては、以前から測定者の間でよく用

いられてきた温度確認方法である。図 13 (a) に 5 種類の金属を用いて求めた関係を示す。一般には、検量線は図に示すような曲線となるのであるが、Mg の蒸発除去を行う 900 °C ~ 2,000 °C の範囲ではその曲率は十分小さく、図 13 (b) に示すように銅およびクロムの粒が融解する際の電力を測定して、直線近似しても問題がないことが分かった。

#### 4 国際規格提案にむけた取り組み

分析手法を国際規格として提案する場合、技術的な信頼性を高めて手法として確立するための研究開発を行うとともに、国際的に共通な技術ニーズに合致したものであることを国内外に広く認知させ、他国に先駆けて規格提案の意思表示をすることが重要になる。以下においては、これらに関する我々の取り組みを紹介する。

##### 4.1 日本マグネシウム協会による意見集約

我々は、この分析法の技術要素確立の後、それを ISO 規格として提案することを目標とする研究開発プロジェクトを提案したが、その準備段階から産業界の意向を把握するため、業界団体であり ISO 規格の国内審議団体でもある日本マグネシウム協会と密な連携を維持してきた。筆者の一人は、2006 年度の酸素分析手法の開発初期段階から、同協会の分析委員会の委員として研究進捗の報告を行うとともに産業界のニーズに対応した分析手法の開発を目指した。また 2007 年度には、同協会の会員企業を対象に酸素

表 4 国際標準化に向けての取り組み

2008	2009	2010	2011	2012
4月			3月	
METI 基準認証研究開発制度 「マグネシウム地金・合金中の酸素分析方法の標準化」				
	5月	5月	5月	
	★ ISO/TC79/SC5 東京会議で 基本概念説明	★ ベルリン会議で 経過報告	★ ロンドン会議で 規格原案の概要説明	
		韓国への 技術協力		
			6月	
			★ 新業務項目 (NWIP) 案提出	
			7月 10月	作業原案 (WD) 審議
				NWIP 投票

分析のニーズについてアンケート調査を行った。その結果、「今すぐ必要」とする企業が 2 割、「将来は必要」と回答した企業が 5 割あった。このアンケート結果は、産業界における酸素分析手法のニーズの強さを示すものであり、この後に続く研究開発プロジェクトの提案および遂行の過程で我々を支える強力な情報となった。

##### 4.2 ISO 専門委員会での事前活動、韓国との協力

2008 年度より 3 年間、経済産業省基準認証研究開発制度の下で不純物酸素分析に関する ISO 規格案作製のための研究開発を行うこととなった。我々はこの研究開発段階から Mg に関する ISO の専門委員会 ISO/TC79/SC5<sup>注3)</sup> への事前活動を開始した。この間の取り組みについて表 4 に示す。まず、2009 年の 5 月に東京で行われた同委員会の会議で「将来の提案課題」としてこの分析法の基本概念の紹介とこの方法を用いた ISO 規格提案を検討している旨を表明した。翌 2010 年 5 月にベルリンで行われた同会議においても、サンプルの採取法や荷電粒子放射化分析法の結果との比較等、開発の途中経過を中心に報告した。その際、韓国から「前年、東京で示された条件ではうまく分析できない」という情報が伝えられた。韓国には鉄鋼生産と Mg の部材生産の両方を行っている大企業等があるため、鉄鋼業ではよく使用される IGF-IRA 法への理解が深い。また韓国の主たる Mg 製品が特定の機能をもたせた部

銅またはクロムの粒が融解した時の印加電力を記録する

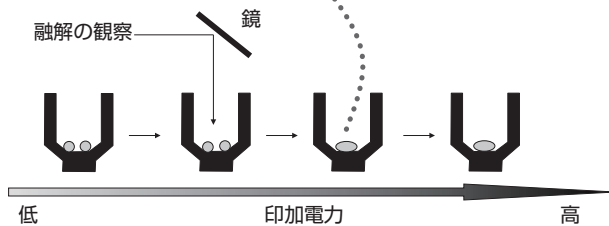


図 12 黒鉛るつぼの温度校正の概念図

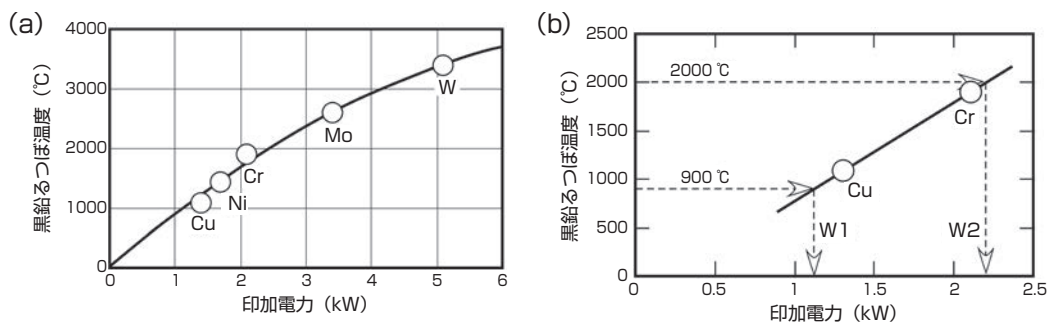


図 13 印加電力と黒鉛るつぼ温度との関係

(a) 融点の異なる 5 種の金属による校正曲線 (b) 900 °C ~ 2,000 °C の範囲での校正方法



品ではなく板材等の素材であり、酸素量等の品質保証への要求が高いこと等が、酸素分析手法に強い興味を示し、独自に追試を行ったことと関係していると推測された。このように韓国は近年 Mg の素材供給国としての位置付けを明確にして SC5 の中でも発言力を増しつつあることから、この機会をとらえて技術的な協力関係を構築することは、その後の規格案提案プロセスで有利に働くと考えられた。さしいわい、この時点では 3.3 で述べた装置や型番の違いにより「印加電力-黒鉛るつぼ温度」の関係が異なっていることを把握していた後であったので、韓国に対してその問題の原因と解決策を提示することができた。2011 年 2 月には日本マグネシウム協会の調査団が韓国を訪問する機会があり、韓国側からは我々が提案した手法で温度校正を行うことで安定した分析値が得られるようになったこと、独自の試料を用いて荷電粒子放射化分析との比較を行ったところ良好な結果が得られたこと等の情報もたらされた。2011 年 5 月にロンドンで行われた ISO/TC79/SC5 の会議においては、黒鉛るつぼの温度校正の方法と上記のような韓国との協力について報告したところ、国際幹事から「良く検討されているので新規提案を歓迎する」というコメントが得られた。

このように、ISO の専門委員会において早めの意思表示と手法の開発状況を逐次報告することによって、建設的な議論を行う雰囲気醸成され、幹事国やその他の P メンバー国<sup>註4)</sup>に対しても「大きな摩擦なく規格化が可能」というよい印象を与えることができたと考えている。黒鉛るつぼ温度の校正方法も含んだ分析法の素案は日本マグネシウム協会の標準化委員会の審議を経て、2011 年 6 月に ISO/TC79/SC5 に提案され、現在、NWIP（新業務項目提案）として 3 ヶ月間の投票に付されている。

## 5 今後の展開

分析法や評価法の標準化という業務は、すでに開発され使用されている方法を基本として、各国における条件の違いを調整しながら統一的方法を規格化することが多く、我々の経験したような基本方法の開発から出発し、それを普及させる目的で規格へ提案するという一貫した取り組みはまれなケースと思われる。分析・評価に関するフロンティア技術が普及して広く使われるようになることは、計測分析技術開発に携わる研究者や技術者の夢である。規格化はフロンティア技術を普及させるために必要不可欠であるとする。

この分析法は、現在、経済産業省の戦略的基盤技術高度化支援事業（サポートインダストリー）の「耐熱・難燃性マグネシウム合金鍛造によるパワートレイン耐熱部材の開

発」の中で耐熱・難燃性マグネシウムの製品管理技術として応用がなされようとしている。Mg を輸送機関等に使用する上で大きな問題となる難燃化に関しては、カルシウムを添加した合金が産総研で開発されている<sup>7)</sup>。また、高温部材として使用するための耐熱化については、希土類元素やケイ素の添加が有効であることも公知である。しかし、これらの添加金属は、いずれも酸素親和性が高い金属であり、その添加により合金中の酸化物の増加を伴う。さらに部材化技術として鍛造はコスト的に優れた方法であるが、鍛造工程では作製した部材に湯道や押し湯と呼ばれる付属部分が生じ、それらの鍛造用の溶湯への再利用はコスト上昇を抑えるために必要不可欠である。この再利用材の再溶湯化も酸化物増加の原因となる。この分析法のような工場内で工程中の材料の酸素量を測定できる方法は、工程管理技術・品質管理技術として強いニーズがある。このサポートインダストリー事業は企業の製品開発を支援する目的の事業であり、製品が普及するのに合わせて、この分析法も産業内に普及し定着していくものと期待される。現在は、この手法を品質管理技術として高度化することを目指した研究開発に取り組んでいる。

## 謝辞

この研究の一部は、経済産業省・NEDO の委託研究「マグネシウム地金・合金中酸素分析方法の標準化」の下で行われたことを記すとともに、同プロジェクトの遂行に御協力いただいた運営委員会委員および日本マグネシウム協会に対して謝意を表します。

**注1)** 2,400 W 印加時の黒鉛るつぼの温度は後出の図13 (a) との対比から約2,000 °Cと見積もられる。

**注2)** 比較する分析法が検証したい分析法と原理的に大きく異なる場合に両者の分析値が近い値を示すなら、その分析値を妥当と見なすことができる。これは、比較する複数の分析法が真値に対してそれぞれ誤差をもっていた場合でも、原理的に異なる方法であればその誤差の影響が同じになる可能性は大変低いため、互いに近い分析結果が得られるなら誤差の影響は少なく、得られた分析値は真値に近いものと考えられるからである。（対応するJIS規格は「JIS Q 0034 : 2001 標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」）

**注3)** ISO規格案はその技術的内容に対応した専門委員会（TC）またはその下部組織となる分科委員会（SC）で審議される。ISO/TC79/SC5とは、TC79の5番目の分科委員会SC5を意味し、その名称は、“Magnesium and alloys of cast or wrought magnesium”（マグネシウムおよびその鍛造合金）である。なおTC79の名称は“Light metals and its alloys”（軽金属及びその合金）である。

**注4)** ISOのTCおよびSCに参加する国々は、規格案の票決など委員会業務に積極的に参加する義務を負うPメンバーと、オブザーバーとしての業務を行うOメンバーに分けられる。ISO/TC79/SC5のPメンバーは、日本、中国、韓国、ドイツ、英国、イタリア、ロシア、スペイン、ルーマニアの9カ国で、幹事国は中国となっている。

## 参考文献

- [1] 社団法人中部経済連合会:「温暖化問題と交通体系のありかた」(2007).
- [2] 日本マグネシウム協会:「平成16年度自動車用Mgの実用化に関する調査」(2005).
- [3] A. G. Haerle: The effect of non-metallic inclusions on the properties of die cast magnesium, *SAE Technical Paper* 970331, Detroit, MI, (1997).
- [4] H. Hu and A. Luo: Inclusion in molten magnesium and potential assessment technique, *JOM*, 10, 47-51 (1996).
- [5] 西直美: ダイカストの歩み, *軽金属*, 57, 163-170 (2007).
- [6] R. Inoue and H. Suito: Determination of oxygen in iron-aluminum alloy by inert gas fusion-infrared absorptiometry, *Material Transactions, JIM*, 32 (12), 1164-1169 (1991).
- [7] 坂本 満、上野英俊: 部材の軽量化による輸送機器の省エネ化-難燃性マグネシウムの研究開発-, *Synthesiology*, 2 (2), 127-136 (2009).

## 執筆者略歴

柘植 明 (つげ あきら)

1983年、工業技術院名古屋工業技術試験所入所後、ファインセラミックスの化学分析方法の研究開発に従事。産総研となってから工業標準に関する研究にも従事し、これまでにJIS R1603, R1616 原案作成・改訂において、ファインセラミックス原料粉末中の不純物酸素・窒素・炭素の分析手法開発を担当してきた。現在、計測フロンティア研究部門不均質性解析研究グループ主任研究員。この研究では、経済産業省基準認証研究開発制度による委託研究において、分析手法の開発・ISO素案作成を行うとともに、ISO/TC79/SC5 会議への参加等を通じて規格案提案に向けた事前活動にも取り組んだ。



兼松 渉 (かねまつ わたる)

1984年、工業技術院名古屋工業技術試験所入所後、構造用セラミックスの機械的特性、加工損傷に関する研究に従事。産総研となってから工業標準に関する研究にも従事し、これまでにJIS R1674 原案作成委員会主査、ISO/TC206 (ファインセラミックス) /WG31 コンピナー、同WG36 プロジェクトリード等を務める。現在、計測フロンティア研究部門不均質性解析研究グループ、グループ長。この研究では、経済産業省基準認証研究開発制度による委託研究のコーディネーター、ISO素案作成等に従事した。



## 査読者との議論

### 議論1 全般

コメント(岡路 正博: 産業技術総合研究所 (現: (株)チノー))

当初から産業界への貢献を明確に目指し、また出口として標準化を見据えた研究開発を進めており、シンセシオロジー誌にふさわしい内容の論文と思います。

### 議論2 国際的な状況

コメント(長谷川 裕夫: 産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門)

「はじめに」で日本、中国、韓国の状況が述べられていますが、原料生産、製品生産に関する世界各国のシェアを、参考図として示していただければ、業界の状況を理解しやすくなると思われます。

回答(兼松 渉)

米国地質調査所の報告を元に作成したマグネシウム地金の国別生産量円グラフを図1として1章に追加し、世界シェアの数値をこれに合わせて修正(95%→85%)しました。なお製品生産に関しては、他の非鉄金属製品に比較して市場規模が小さく、業界団体等による統計にもマグネシウム製品が独立した調査対象項目となっていないというのが実態です。

### 議論3 IGF-IRA法を選択した経緯

コメント(岡路 正博)

いくつかある酸素分析法の中からIGF-IRA法を選択した経緯について、よりシナリオドリブ的な見地から示していただけたいと思います。

2章1節で、いきなり不活性ガス融解-赤外線検出(IGF-IRA)法から始められていますが、3章1節で示されているフェノール溶解法、荷電粒子放射化分析法との比較を最初に取り上げて、標準化に向けてなぜIGF-IRA法が最適かを示される方が論理的には分かり易いと思います。論理展開の順序を再考していただければ幸いです。

回答(柘植 明)

IGF-IRA法を選択した経緯につきまして“2.1基本となる技術の開発”の最初の部分に、IGF-IRA法が標準化に最適である理由がより明確に理解されるように、放射分析法や湿式操作を伴う分析法等の問題点やIGF-IRA法が広く産業界に普及しており標準化に適していること等の文章を書き加えました。

### 議論4 試料採取法の選択の経緯

コメント(岡路 正博)

議論3におけるコメントの趣旨と同じですが、同様に試料採取法についても、両者(切り粉採取法、コアドリル法)の比較検討を最初に簡潔に記述した方が、筋道が自然で理解しやすいと思います。

回答(柘植 明)

“2.2試料採取法について”の冒頭部分から“2.2.1切り粉採取法”の最初の部分にかけて加筆し、一般的な切り粉採取法ではマグネシウムのように酸素親和性の高い材料における表面酸化の影響が避けられないこと、したがって均質化操作を行うことはできないが酸化の影響が小さいコアドリル採取法を採用した経緯を示し、筋道をより明確化しました。

### 議論5 荷電粒子法の一致の妥当性の根拠

コメント1(岡路 正博)

3章1節の終段で、この方法と荷電粒子法の一致の妥当性の根拠を説明されていますが、データが不一致である原因の説明には推定が入っており、より客観的な説明が求められると思います。例えば、後段の、“No.3試料は...、水分や水酸化物が含まれていたものと考えられた。”では、水分や酸化物の濃度を具体的に測られた結果なのでしょうか?また、一致度に関しては、不確かさの要求レベルとの比較で、十分満足できると言えるのでしょうか?

回答1(柘植 明)

水分、水酸化物等については測定していません。この実験に用いたNo.3の試料が、切粉を湿度を上げて酸化させた試料であることから推測した誤差要因です。

不確かさの要求レベルということに関しましては、もともとIGF-IRA法による金属中酸素の分析値は相対標準偏差で2%-10%程度(試料の投入量によって変わります)の変動をもつことが許容されているものです。この比較的低い精度を許容している背景には、金属中酸素分析値が、日常的な製品の工程管理において値が一桁高くなるような不具合の検出等に用いられることが多いということがあります。そういう意味では、この方法が生産現場で用いられる際の不

確かさの要求レベルは満たしていると考えております。

コメント2（長谷川 裕夫）

3章で二つの分析方法と比較し、この分析方法との隔たりの原因について議論していますが、確たる理由を推定できるのなら、その理由を除いて一致がよくなることを検証すべきなのではないでしょうか。それをしないのであれば、測定誤差範囲で一致という議論にとどめるべきと思われます。

回答2（柘植 明）

No.3の試料に関して誤差内一致に至らなかったために、その隔たりの原因について検討をしております。もともと、分析原理の異なる分析法間の結果比較においては、分析原理によって異なる部分（不活性ガス融解法=試料に酸化物として含まれる酸素、荷電粒子放射分析=試料に含まれる酸素は形態を問わずすべてを分析対象とする）について考察することは、たとえ誤差内で一致する結果を得たとしても必要な検討であると考えております。今回については、その異なる部分がNo.3の試料で誤差範囲を超えて出たものと考えております。

## 議論6 共同分析実験の結果の妥当性

コメント（岡路 正博）

3章3節において、産総研+3機関での共同分析実験の結果、産総研と1機関は値を出せたとのことですが、それらのデータが示されていないため、読む方としては妥当性が確認できません。「印加電力-黒鉛るつぼ温度」の関係がわかれば、一致度がどれだけ上がるのか、具体的なデータで示す必要があると思います。

回答（柘植 明）

表3に国内共同試験の結果をまとめて具体的な数値を示しました。また、それぞれの分析値の解析やND（定量不能）の理由も付け加えました。

## 議論7 国際規格化

コメント1（長谷川 裕夫）

国際標準化に向けたプロセスは、国際標準化に関わる関係者にとって参考になるものと思われます。プロセスを年表として示していただければ、そのような取り組みの参考になると思われます。

回答1（兼松 渉）

国際標準化に向けてどのような取り組みを行ったかは、4章におよそ時系列に述べています。読者によりよく理解していただくために、これらの内容を表4にまとめて示しました。

コメント2（岡路 正博）

4章2節において、このままではISO規格提案における、韓国の立場がよくわかりません。国際間の協力体制の構築は重要ですので、日本から協力をもちかけて参加してもらったのか、彼らが主体的に手を挙げたのか、標準化への道筋について背景・経緯をより詳しく記述される方がよいと思います。

回答2（兼松 渉）

韓国国内にはマグネシウム素材を供給する大企業があり、彼らは元々、酸素分析法自体には強い興味がありました。したがって、追試は日本の要請ではなく独自に行われました。我々の活動に対して彼らが積極的に協力してくれた背景についても推測を交えて説明を加えました。

質問3（長谷川 裕夫）

SC5における韓国の役割はどのようなものでしょうか。また、韓国が前向きに評価することは、専門委員会における議論に大きく影響したと考えてよいでしょうか。

回答3（兼松 渉）

1章に述べているようにマグネシウムの世界市場において韓国は素材供給国としての位置付けを明確にしつつあります。そのためSC5のPメンバーの中でも影響力は大きく、ISOに提案しようとしている分析法の確かさを韓国が検証してくれたことは、他のPメンバー国によい印象を与えたことは間違いないと考えています。この旨を明示するために文章を加筆しました。