

3D プリントに用いられる鉄鋼材料の 主要成分分析法の検討 (1)

城田 はまな (化学技術部 化学評価グループ)

1. はじめに

近年注目を集める 3D プリントでの積層造形技術は、プラスチック材料だけではなく、鉄鋼材料やアルミニウム合金、チタン合金等の金属材料にも応用されている。金属材料を用いることで、機械的強度や熱伝導性、電気伝導性などの特徴を生かしつつ、従来では困難であった試料形状を造形でき、軽量化や低コスト化を図り、新たな機能・性能を持たせることが可能となる。

積層造形技術の金属製品への実用化においては品質管理が重要であり、材料粉末及び製品の分析依頼が当研究所にも寄せられている。依頼内容としては、鉄鋼材料やチタン合金に含有する主要成分の分析や微量炭素・酸素成分のガス分析である。従来の金属材料分析を応用することで対応できることは多いが、分析事例の少ない金属材料であったり、含有元素の濃度が極めて低濃度であったりするために分析条件の検討を必要とする事例もある。今回、積層造形技術で用いられる金属材料の成分分析法を検討し、今後も継続した技術支援を着実に実施するための技術的蓄積を図ることとした。

本報告では、高合金鋼 (マルエージング鋼相当品) を検討試料として用いた分析事例を紹介する。検討した分析元素は、鉄鋼材料の主要成分である炭素 (C)、硫黄 (S) 及びニッケル (Ni) とした。炭素・硫黄成分については、鉄鋼材料分析では欠かせない元素であり、高合金鋼での微量濃度域の分析条件を検討した。また、ニッケル成分については、妨害成分を高濃度含有する高合金鋼に対して高精度な定量分析を行うために、容量法での分析を検討した。

2. 実験と結果

2. 1 分析装置・試薬

今回、市販標準物質 SE24-01 を検討試料として選択した。検討試料の主要成分は表 1 のとおりである。標準試料として社団法人日本鉄鋼連盟の鉄鋼標準物質を選択した。

炭素・硫黄成分の分析については、炭素硫黄分析装置 (以

表 2 CS 分析装置の仕様・測定条件

| 装置 | EMIA-Expert, 堀場製作所製 |
|------|---------------------|
| 測定方法 | 高周波誘導加熱燃焼 - 赤外線吸収法 |
| 試料量 | 1.0 g |
| るつぼ | セラミックス製 (空焼き実施) |
| 助燃剤 | タングステン・すず |

表 1 検討試料 SE24-01

(単位:% (質量分率))

| 元素 | C | Si | Mn | P | S | Ni | Co | Mo | Ti |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|------|------|
| 認証値 | 0.0048 | 0.0222 | 0.0203 | 0.0013 | 0.0026 | 18.85 | 11.46 | 4.64 | 1.28 |

下 CS 分析装置とする) を用いた。CS 分析装置の仕様・測定条件は表 2 のとおりである。

ニッケル分析用の滴定装置は、主に JIS 規格を参考とし、ガラス製ビュレットを用いた。試薬は主に関東化学の特級品を用いた。

2. 2 分析操作

検討試料は、主要な合金成分としてニッケル等を高濃度で含有し、また微量濃度で炭素・硫黄を含んでいる。今回、分析元素として炭素、硫黄及びニッケルの 3 元素を選択した。

分析方法として、炭素・硫黄については、高周波誘導加熱燃焼 - 赤外線吸収法とした。一般に軽元素成分の微量分析は難しいことが多いが、本方法は、鉄鋼材料に特化した極めて実用的で定量性のある元素分析法であり、依頼分析での利用頻度が高い。また、ニッケルの分析は容量法とし、高精度な分析操作を検討した。分析方法としては、日頃、依頼分析で実施している EDTA 滴定法を適用することとした。

2. 2. 1 炭素・硫黄の定量

炭素・硫黄成分の分析については、高周波誘導加熱燃焼 - 赤外線吸収法を用いた。測定条件は表 2 のとおりであり、鉄鋼の基本的な条件である。標準試料については、炭素・

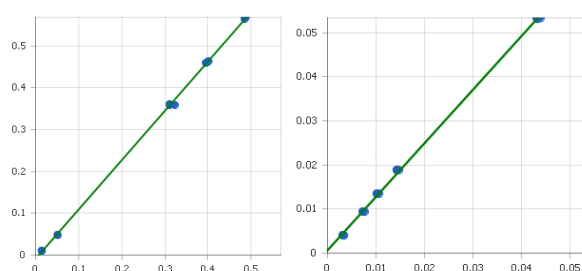
表 3 C・S 分析用標準試料

| 番号 | 種類 | 合金種 | C 認証値 (%) | S 認証値 (%) |
|----|------------|----------|-----------|-----------|
| 1 | JSS 003-1 | 高純度鉄 | 0.0011 | 0.0004 |
| 2 | JSS 650-10 | SUS 430 | 0.046 | 0.0053 |
| 3 | JSS 652-14 | SUS 316 | 0.0358 | 0.00135 |
| 4 | JSS 653-14 | SUS 309S | 0.0564 | 0.00094 |
| 5 | JSS 656-1 | SUS 315 | 0.0049 | 0.00188 |

表 4 検討試料の C・S 分析結果

| 測定順 | 試料量 (g) | C 測定値 (%) | S 測定値 (%) |
|-----|---------|---------------------|---------------------|
| ① | 1.0012 | 0.004548 | 0.002551 |
| ② | 1.0040 | 0.004784 | 0.002627 |
| ③ | 1.0039 | 0.004880 | 0.002599 |
| | 分析値 | 0.0047 ₃ | 0.0025 ₉ |

図 標準試料の測定結果 (横軸：検出値, 縦軸 含有量)
[炭素] [硫黄]



硫黄成分同時測定が可能となるように、各認証値の範囲を検査し、表3のとおり、純鉄1点及びステンレス鋼4点を選択した。標準試料を各3回ずつ測定した。続けて、検討試料を各3回ずつ測定し、平均値を分析値とした。

校正に用いた標準試料の測定結果は図のとおりであり、二成分とも直線性のある検量線を得ることができた。特に、炭素成分については、依頼分析で頻繁に持ち込まれる炭素鋼（例えばS45Cであれば約0.45%）よりも微量な濃度域（0.05%以下）においても、精度よく分析が可能であることが確認された。硫黄成分についても、通常の依頼分析のとおり、微量域でも精度よく分析できることを確認した。

検討試料の結果は表4のとおりである。炭素・硫黄成分の分析値は認証値に近い値となり、高合金鋼を標準試料として用いた今回の分析結果が妥当であると考えられる。

2. 2. 2 ニッケルの定量

ニッケルの分析については、ジメチルグリオキシム分離EDTA滴定法を用いた。試料量は0.15gとした。標準試料として、社団法人日本鉄鋼連盟の鉄鋼標準物質JSS 654-10を用いた。標準試料および検討試料を以下の方法で分析操作を行った。

はかりとった試料をコニカルビーカー（容量300 mL）に入れ、時計皿をのせ、王水(1+1)20 mLを添加し、ホットプレート上で加熱分解した。放冷後、くえん酸溶液を10 mL添加し、純水で壁面を洗い流した。検討試料にはコバルトを多量に含んでいるため、コバルトの酸化処理を行った。臭素酸カリウム1gを加え、ホットプレート上で10分間穏やかに加熱した。放冷後、純水で壁面を洗い流し、液量を100 mLとした後、アンモニア水25 mLを添加した。煮沸近くまで加熱し、ジメチルグリオキシム溶液を加えた。添加量は、ニッケル及びコバルトの計算値から、標準試料には30 mL、検討試料には46 mLとした。1時間放冷し、

表5 検討試料のNi分析結果

| | 番号 | 試料量(g) | 滴定量(ml) | 力価 (Ni mg/ml) |
|----------|----|---------|---------|---------------|
| 標準 試料 | ① | 0.15008 | 48.83 | 0.58765 |
| | ② | 0.15002 | 48.83 | 0.58742 |
| | ③ | 0.15019 | 48.90 | 0.58724 |
| | | 平均 | | 0.58743 |
| | 番号 | 試料量(g) | 滴定量(ml) | Ni 測定値 (%) |
| 検討 試料 | ① | 0.15008 | 47.68 | 18.662 |
| | ② | 0.15047 | 47.73 | 18.633 |
| | ③ | 0.15009 | 47.68 | 18.661 |
| | | 分析値 | | 18.65 |

生成した沈澱をろ過(5A)し、純水で洗浄した。熱硝酸(1+1)20 mLと温水を用いて、沈澱をろ紙から溶解した。その後、数分間煮沸した。放冷後、指示薬を数滴添加し、酢酸アンモニウム溶液を徐々に加えておき、溶液が黄色から赤紫になったところで、さらに10 mL加えた。煮沸近くまで加熱し、直ちにEDTA溶液にて滴定した。標準試料から力価を求め、検討試料に含まれるニッケル量を計算した。分析結果は表5のとおりである。認証値18.85%に比べて低値ではあるが、JIS規格での許容差等を考慮すると妥当な範囲であると考えられる。そのため、今回の試料は本分析方法で分析可能であると判断した。

3. 考察及び今後の展望

鉄鋼標準試料を用いた主要成分元素の分析結果より、炭素・硫黄成分については、今回の高合金材料についても、通常の鉄鋼材料と同様の条件で分析可能であることが確認できた。ニッケル成分についても、EDTA滴定法にて分析できることが確認された。

今回、検討した分析方法を用いることで、炭素・硫黄・ニッケル成分を精度よく分析可能であることを確認した。加えて炭素・硫黄成分の分析では極めて簡易で定量範囲が広く、また、ニッケル成分の分析では、ステンレス鋼だけではなく、類似の高ニッケル材料にも応用が可能であることが確認された。今後の展望として、今回の検討成果を技術支援を中心とした幅広い分野に応用していく。

今回は3元素のみを分析したが、他の高濃度含有元素であるコバルト・モリブデン等の分析法についても今後さらなる検討が必要である。これらの元素については、依頼分析では主にICP発光分光分析で対応しているが、高濃度域で要求される分析精度を考慮すると、吸光度法などの化学分析法が適していると考えられる。

【謝辞】

CS分析装置は、公益財団法人JKAの平成28年度RING!RING!プロジェクト機械工業振興補助事業による補助を受けて導入したものである。