

アナリティカルレポート

コバルト合金分析のためのアルゴングロー放電質量分析法

伊藤 真二^{®1}, 山田 圭¹, 小林 剛¹

1 緒 言

Co 合金は耐摩耗性や耐食性に優れ、ガスタービンやジェットエンジンなど耐熱性部材や石油化学工業関連材料としても広く利用されている。更にプラズマ溶射を利用して、Co 合金粉末を材料の表面に被覆することで耐摩耗性などの機能性を向上させることができ、広範囲な産業分野への広がりに関心が高まっている。磁気材料関連では保持力の高い Sm・Co 合金をベースにして、合金元素の組み合わせ、あるいは少量添加元素による新機能発現など、新たな合金系の開発も進められている。

Co 合金は宇宙・航空機関連材料としても利用され、例えば、市販の Haynes188 は Cr: ~23 質量濃度 (mass%), Ni: ~23 mass%, W: ~15 mass% 程度含有し、これらを主成分とする炭化物析出強化型合金で Fe: ~2 mass%, La や B を少量含む。

現在まで湿式化学分析技術の伝承が円滑に行われているとは言い難く、あるいは現場技術者の不足という問題を考えると、実用 Co 合金中の主成分である Co を含む合金元素の高精度定量分析には、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法や原子吸光分析法 (AAS) などの機器分析技術を適用できることが望ましい。しかし、Co 合金では多量に存在する Cr, W の影響で通常の鉍酸による溶液化が困難な場合が多く、加圧分解容器を用いるマイクロウェーブ試料前処理装置などによる分解法が採られる。また、分析元素によっては、溶液化後に硫酸白煙処理などを伴う場合があり、操作が煩雑となっている。

一方、グロー放電質量分析法 (GD-MS) は高感度な固体試料の直接分析法であり、これまで鉄鋼分析¹⁾をはじめとして、Ag 合金分析²⁾、Zr 合金³⁾、Cu 合金⁴⁾、Ni 合金⁵⁾の合金元素及び微量元素定量が報告されている。GD-MS 定量分析では分析信号であるマトリックス元素のイオン強度に対する分析元素のイオン強度の比 (IBR) を分析元素濃度に変換するために相対感度係数 (RSF) による補正が必要となる。正確な定量分析にはマトリックスごとの RSF 値が必要不可欠である。著者らは異なるマトリックスにお

ける RSF 値の一元化の可能性について示した⁶⁾。

本報告では市販 Co 合金標準試料 6 種を測定し、Co マトリックスに対する $RSF_{(X,Co)}$ を求めた。なお、標準物質の認証値が与えられていない元素、例えば La は他のマトリックスに対して示されている値から、本研究のマトリックス、Co に対する RSF 値として計算したものをを用いた。更に、これらの値を用いて、実用合金の Ar グロー放電による測定で得られたイオン電流値に同位体比補正及び RSF 値による補正を行い、GD-MS 定量値として求めた。GD-MS 定量値、化学分析値及びファンダメンタル・パラメーター/蛍光 X 線分析 (FP/XRF) 値を比較し、その定量値の精度、正確さなどを確認することで本法の有用性を示すことを目的とした。

以上述べたように、GD-MS による Co 合金中の B, C, Al, Si, P, S, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Nb, Mo, Sn, La 及び W の 17 元素の定量分析について検討し、その結果について報告する。

2 実験方法

2.1 装置及び測定条件

実験にはサーモフィッシャー・サイエンティフィック製 VG 9000 二重収束型質量分析計を使用した。測定条件を Table 1 に示した。グロー放電は定電流モード 3 mA で操作し、放電電圧はガス導入量を変化させることで 1 kV に調整した。放電セルはディスク試料用の Mega flat cell を用い、いずれも絶縁用窒化ホウ素を介して液体窒素で冷却した。放電ガスには超高純度 Ar (99.9999%) を用いた。ディスク試料の試料マスク (Ta 製: 陽極の一部) は内径 12 mm を用い、試料と陽極の絶縁には内径 17 mm のドーナツ型アルミナ板 (Al_2O_3) を用いた。イオン電流値の検出・測定にはファラデーカップ (Faraday 検出器) 及びダイナミック電子増倍管・パルス計数器 (Daly 検出器) を用いた。各質量スペクトルは一定の質量範囲の 60 ポイントを低質量側から走査し、各ポイントでの積分時間は Faraday 検出器では 160 ms, Daly 検出器では 200 ms とした。質量分解能 ($m/\Delta m$: 5% peak 高さ) は約 5000 に調整した。試料をイオン源チャンバーに挿入後、Ar ガスを導入し、イオン源チャンバーの圧力が安定した後、グロー放電を点

¹ 物質・材料研究機構分析支援ステーション: 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

灯し、3.6 ks (60 min) の予備放電を行った。各元素の IBR 値 (M^+/Co^+) はいずれも予備放電終了後、測定 5 回の平均値とした。

比較分析に使用した蛍光 X 線分析計は PANalytical 製 PW2400 を使用し、管球の印加電圧・電流、分光結晶等の測定条件は測定プログラム Super-Q (Ver.3) での一般的な使用方法に準拠し、使用した試料マスクは内径 27 mm、各測定波長における検出器の積分時間は 4~12 秒である。液体試料カップにポリプロピレンフィルム (6.3 μm) を貼り、その上に試料を乗せて測定した。得られた XRF 測定データは FP プログラム UniQuant (Ver.5)⁷⁾ で処理、定量した。Co マトリックスでの各元素の XRF の感度係数 (K_{ij}) は、あらかじめ後述の 2・2 で示した Co 合金標準物質を同

一条件で測定し、最適な値に調整したものを使用した。

2・2 試料及び試料形状

Co マトリックスに対する各元素の RSF 値算出のために Co 合金標準物質 6 種 (NIST SRMs 1199 及び 1200, MBH CRMs 12670, 14937, 14942 及び X403) を使用し、それぞれの化学組成を Table 2 に示した。ただし、マトリックス元素である Co 濃度はすべての認証値の総和を 100% から差し引いたものを示した。試料表面の前処理は測定面をジルコニア研磨布 #120 を用いた乾式ベルト研磨により表面仕上げをした。エタノール洗浄後、真空乾燥し、測定に供した。

3 実験結果及び考察

3・1 相対感度係数 ($RSF_{X,Co}$)

Table 1 に示した測定条件で Co 合金標準物質を測定し、得られた各元素の IBR 値を用いて、RSF 値を次式により算出した。

$$RSF_{X,S} = (C_X / C_S) \times (I_S / I_X) \quad (1)$$

ここで添字 X 及び S はそれぞれ分析元素及び内標準元素 (Co)、 C 及び I はそれぞれ質量濃度 (mass%) 及び同位体比⁸⁾ 補正されたイオン電流値を表す。Table 3 に Co マトリックスでの各元素の RSF 値を示した。既報⁶⁾ で示した RSF 値との差異は認められなかった。

3・2 スペクトル干渉

マトリックス元素及び放電ガス (Co, Cr, Ni 及び Ar)

Table 1 Instrumental parameters of glow discharge mass spectrometer and X-ray fluorescence spectrometer

Mass spectrometer	Thermo Fisher Scientific VG 9000
Mass resolution	>5000 ($m/\Delta m$: 5% at peak height)
Detector and integration time	Faraday cup, 160 ms/point Daly multiplier-pulse counting, 200 ms/point
Glow discharge	Constant current mode
Discharge current	3 mA
Discharge voltage	1000 V
Discharge cell	Mega flat cell
Discharge gas	Ar (99.9999%)
Pre-sputtering time	3.6 ks (60min)
Sample mask	12 mm (inner diameter)
X-ray spectrometer	PANalytical PW 2400
Target	Rh anode (3kW)
Measuring program	Super-Q version 3
FP program	Uni-quant version 5

Table 2 Chemical compositions of Co-based alloys MBH and NIST SRMs used for calculation of RSF values

Element	Certified values, w (mass %)					
	NIST 1199	NIST 1200	MBH 12670	MBH 14937	MBH 14942	MBH X403
B	—	—	—	0.0104	—	0.006
C	0.14 ^{a)}	0.40 ^{a)}	—	0.308	0.090	0.52
Al	—	—	—	1.38	0.18	—
Si	0.83	0.86	0.70	0.767	1.02	0.85
P	0.005 ^{a)}	0.015 ^{a)}	—	0.010	—	0.021
S	—	—	—	0.0158	—	0.022
Ti	<0.01 ^{a)}	0.03 ^{a)}	—	0.409	—	—
Cr	19.9	19.9	19.52	24.56	28.47	25.03
Mn	1.42	1.34	0.55	0.408	0.46	0.69
Fe	0.65	3.19	0.91	2.04	1.09	1.06
Ni	10.20	20.0	0.46	2.65	0.29	10.40
Cu	—	—	0.05	0.080	—	—
Nb	<0.02 ^{a)}	3.18	2.53	0.098	—	—
Mo	<0.02 ^{a)}	4.00	—	6.96	6.22	—
W	15.4	3.86	10.80	3.37	1.67	7.82
Co ^{b)}	51.45	42.14	64.43	56.93	60.51	53.58

a) Not certified values ; b) Values calculated from 100% minus sum of indicated values

に起因するスペクトル干渉の有無について検討した。

Mo について, 鉄鋼分析では FeAr^+ の影響のない ^{100}Mo が使用されているが, Co 合金の分析では合金元素のアーガイドイオン $^{60}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$ の大きい干渉がある。そこで, Takahashi らの鉄鋼分析での matrix argide の影響に関する実験結果⁹⁾を考慮して, 最適な測定同位体として $^{95}\text{Mo}^+$ を用いた。この場合, $^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}^+$ の影響が危惧されるが, Ni 基合金分析⁵⁾で示した理由により, $^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}^+$ の影響は無視

した。

その他のスペクトル干渉としては Fig. 1 に示した $^{139}\text{La}^+$ に対する $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$ の干渉が確認されたが, 図で分かるように, 本実験条件下ではスペクトルは分離することができた。また, $^{31}\text{P}^+$ に対する $^{62}\text{Ni}^{2+}$, $^{32}\text{S}^+$ に対する $^{64}\text{Ni}^{2+}$ の干渉がいずれも低質量側の裾に見られたが測定値に影響はなかった。

3.3 実試料分析

実用 Co 基合金 Haynes188 の GD-MS 定量結果及び化学分析結果を Table 4 に示した。化学分析値はいずれも 2 回繰り返しの平均値である。B は加圧酸分解/蒸留分離/ICP 発光分析法 (ICP-OES), C 及び S は燃焼/赤外線吸収法, Si はモリブドケイ酸青吸光光度法, P はモリブドリン酸青吸光光度法, Cr, Mn, Fe, Ni 及び W は同じく加圧酸分解/ICP-OES, La は加圧酸分解後の試料溶液を硫酸白煙処理し, ICP-OES で測定した。主成分の Cr, Fe, Ni, W の FP/XRF 定量値は GD-MS 定量値及び化学分析値とよく一致し, その分析精度は Cr (相対標準偏差, RSD: 0.18%) ~ W (0.46%) と良好な値であった。しかし, Cu, La など少量濃度では若干高値で, しかも RSD で 10~17% を与えた。

一方, GD-MS 定量値は微量不純物レベルの P, S あるいは少量成分から主成分まで, いずれも化学分析値とよく一致した。また, GD-MS 定量値の分析精度は RSD で表して主成分の Cr は 1.2%, Ni は 1.0%, W は 0.89%, 極微量濃度の S で 4.5%, 少量成分を含めてほとんどの元素で

Table 3 RSF values obtained by Faraday and Daly detectors for the Co matrix

Element	Relative sensitivity factors (RSF _{X,Co})			
	Mean	n	σ	RSD, %
^{11}B	1.366	2	0.094	6.88
^{12}C	3.524	3	0.154	4.38
^{27}Al	1.385	1	—	—
^{28}Si	1.832 (F) ^{b)}	5	0.122	6.67
^{31}P	2.159	2	0.084	3.89
^{32}S	2.834	2	0.068	2.42
^{48}Ti	0.585 (F) ^{b)}	1	—	—
^{52}Cr	2.074 (F) ^{b)}	6	0.112	5.41
^{55}Mn	1.542 (F) ^{b)}	6	0.086	5.61
^{56}Fe	1.150 (F) ^{b)}	6	0.077	6.67
^{59}Co	= 1	—	—	—
^{60}Ni	1.525	5	0.077	5.04
^{63}Cu	4.848	2	0.381	7.87
^{93}Nb	0.702	1	—	—
^{95}Mo	1.343 (F) ^{b)}	3	0.056	4.14
^{139}La ^{a)}	0.744	—	—	—
^{182}W	1.732 (F) ^{b)}	6	0.104	5.99

a) The values recommended from Thermo Fisher Scientific Ltd.; b) Faraday detector used

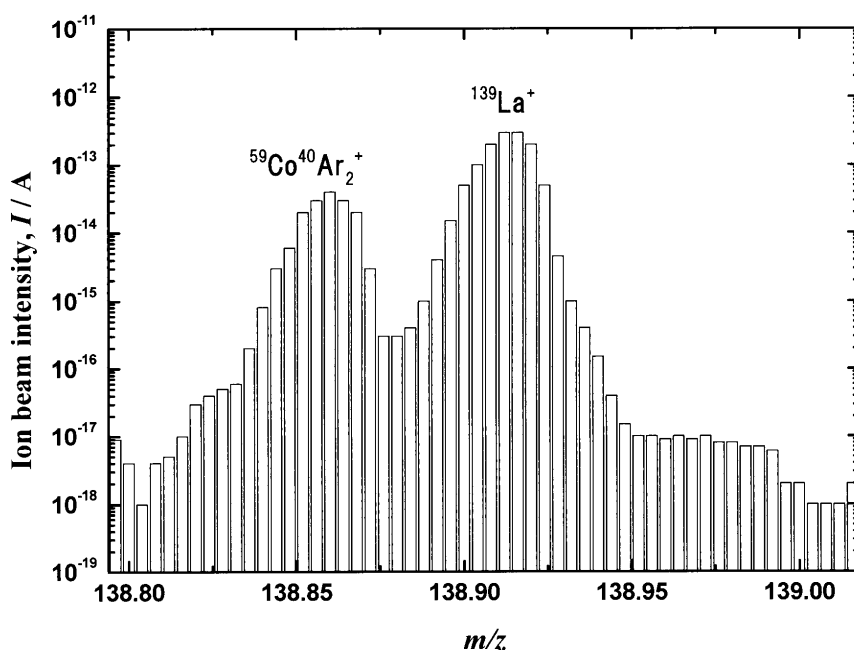


Fig. 1 Mass spectra of $^{139}\text{La}^+$ and these isobar species around them
Sample: Haynes188, La: 0.040 mass% (Chemical analysis)

Table 4 Analytical results of Haynes188 Co alloy by GD-MS, the chemical and FP/XRF analysis

Element	Analytical values (mass %)			
	GD-MS		Chemical	FP/XRF ^{a)}
	IBR ($\times 10^{-3}$)	Found		
¹¹ B	146.6	0.0107	0.012 ^{b)}	—
¹² C	796.0	0.0891	0.087 ^{c)}	—
²⁷ Al	5450	0.279	—	0.35 $\pm$ 0.018
²⁸ Si	7180	0.440	0.44 ^{d)}	0.36 $\pm$ 0.009
³¹ P	19.74	0.00158	0.002 ^{e)}	—
³² S	2.089	0.00022	0.0003 ^{c)}	—
⁴⁸ Ti	1630	0.0349	—	0.023 $\pm$ 0.0016
⁵² Cr	267600	21.72	22.0 ^{f)}	21.75 $\pm$ 0.038
⁵⁵ Mn	11970	0.738	0.75 ^{f)}	0.74 $\pm$ 0.009
⁵⁶ Fe	39720	1.688	1.68 ^{f)}	1.70 $\pm$ 0.009
⁵⁹ Co	1000000	37.06	Bal.	36.39 $\pm$ 0.076
⁶⁰ Ni	414820	23.52	23.3 ^{f)}	23.75 $\pm$ 0.041
⁶³ Cu	173.1	0.0309	—	0.051 $\pm$ 0.0087
⁹⁵ Mo	10360	0.427	—	0.37 $\pm$ 0.009
¹³⁹ La	1540	0.0423	0.040 ^{g)}	0.056 $\pm$ 0.0057
¹⁸³ W	227000	13.82	13.6 ^{f)}	13.37 $\pm$ 0.062

a) Fundamental parameter/X-ray fluorescence spectrometry ; b) ICP-OES measurement after treatment of sample solution with (H₂SO₄ + H₃PO₄) distillation ; c) Infrared absorptiometric method after combustion in the current oxygen ; d) Reduced molybdosilicate spectrophotometric method ; e) Reduced molybdophosphate spectrophotometric method ; f) ICP-OES measurement after decomposition of acids mixture (HCl + HF + HNO₃) in a microwave vessel ; g) ICP-OES measurement after treatment of sample solution with H₂SO₄ fuming

RSD として約 2% 以内で定量できることが分かった。

4 結 言

グロー放電質量分析法によるコバルト合金分析について検討した。得られた主な結果を以下に示す。

(1) スペクトル干渉について検討したところ、La など幾らかの元素でスペクトル干渉が認められたが、最適な測定同位体を選択することで対応できることが分かった。

(2) Co 合金標準物質を測定して得られた RSF 値はこれまでに示されている RSF 値と差異が認められなかった。

(3) 実試料 Haynes188 の FP/XRF 定量値は GD-MS 定量値及び化学分析値とよく一致し、その分析精度は Cr (RSD: 0.18%) ~ W (0.46%) と良好な値であった。しかし、Cu, La など少量濃度では若干高値でしかも RSD で 10 ~ 17% を与えた。

(4) 実試料 Haynes188 の GD-MS 定量値は少量成分及び微量不純物元素まで、化学分析値あるいは FP/XRF 値と非常によく一致した。分析精度は RSD として少量成分で 2% 以内、P 及び S など mass ppm レベル以下の極微量不純物元素で 5% 以内であった。

本法により、Co 及び Co 合金分析において、多元系 Co

合金標準試料の測定で求めた RSF 値の適用により、固体試料中の合金成分から極微量成分までの化学計測評価を、正確に、精度よく、短時間に行うことができる。

文 献

- 1) 伊藤真二, 山口仁志, 浜野 勲, 保母敏行, 小林 剛: 鉄と鋼, **89**, 962 (2003).
- 2) 伊藤真二, 山口仁志, 保母敏行, 小林 剛: 日本金属学会誌, **64**, 776 (2000).
- 3) 伊藤真二, 山口仁志, 保母敏行, 小林 剛: 日本金属学会誌, **65**, 53 (2001).
- 4) 伊藤真二, 山口仁志, 保母敏行, 小林 剛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 261 (2002).
- 5) 伊藤真二, 山口仁志, 小林 剛, 長谷川良祐: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 529 (1996).
- 6) 伊藤真二, 小黒信高, 小林 剛: 鉄と鋼, **94**, 265 (2008).
- 7) "Uniquant, Version 5, User manual", (2004), (Omega Data Systems, Netherlands).
- 8) J. Emsley: "TheElements, 2nd Edition", p. 15, p. 35, p. 47, p. 53, p. 57, p. 97, p. 101, p. 113, p. 119, p. 127, p. 129, p. 141, p. 175, p. 183, p. 199, p. 201, p. 203 (1990), (Oxford University Press, Oxford).
- 9) T. Takahashi, T. Shimamura: *Anal. Chem.*, **66**, 3274 (1994).

Glow Discharge Mass Spectrometry for Cobalt Alloys Analysis

Shinji ITOH¹, Katsura YAMADA¹ and Takeshi KOBAYASHI¹

¹ National Institute for Materials Science, Materials Analysis Station, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047

(Received 26 August 2008, Accepted 27 October 2008)

A comparison of results obtained using argon/glow discharge mass spectrometry (Ar/GD-MS) and fundamental parameter/X-ray fluorescence analysis (FP/XRF) was made by analyzing of cobalt (Co) alloys. The relative sensitivity factors (RSF) used for GD-MS quantitative analysis were determined using six commercial Co alloy standard reference materials. The analysis objects comprised 16 elements contained in Co alloys : C, Al, Si, P, S, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Nb, Mo, Sn, La, and W. A glow-discharge cell for disk samples was used. A sample mask made from Ta, a part of the anode, was employed ; it had an internal diameter of 12 mm. The discharge parameters were 1 kV and 3 mA. Samples were put on a liquid sample cup with an adherent 6.3- μ m-thick polypropylene film and subjected to a FP/XRF measurement. The sensitivity coefficients (K_{ij}) of XRF for Co alloys were determined through measuring identical standard substances, such as GD-MS, and processing thereof using UQ5 software. A commercial Co alloy, Haynes188, was subjected to chemical analysis ; the GD-MS, chemical analysis, and FP/XRF results were compared. The FP/XRF results of the main components (Cr, Fe, Ni, and W) agreed well with the GD-MS and chemical analysis results. The analytical accuracy was satisfactory as 0.18% (Cr) $\sim$ 0.46% (W) in RSD. However, some overestimation occurred for minor elements such as Cu and La, at low concentrations, where RSD was 10 $\sim$ 17%. On the other hand, the GD-MS results agreed well with results of chemical analysis obtained from P and S at the trace impurity level, minor components, to main components. The analytical accuracy of GD-MS was shown to be within 2% as RSD for most elements, from main components, such as Cr (RSD : 1.2%), Ni (1.0%), and W (0.89%), to elements of trace impurity level, like S (4.5%), including minor components.

Keywords : relative sensitivity factor ; cobalt alloys ; glow discharge mass spectrometry ; fundamental parameter/X-ray fluorescence spectrometry.