

グロー放電質量分析法による鉄鋼中炭素および窒素定量における測定条件の最適化

伊藤 真二*・山口 仁志*・吉岡 孝之*・木村 隆*・小林 剛*

Optimization of Measuring Condition for the Determination of Carbon and Nitrogen in Steel by Glow Discharge Mass Spectrometry

Shinji ITOH, Hitoshi YAMAGUCHI, Takayuki YOSHIOKA,
Takashi KIMURA and Takeshi KOBAYASHI

Synopsis : The optimization of measuring condition for the determination of carbon and nitrogen in steels by means of the glow discharge mass spectrometry (GDMS) has been studied. A double focusing glow discharge mass spectrometer, Fisons Instruments (UK) VG 9000, was used. A disk sample were dry-polished with 120-grit zirconium oxide endless-paper and preliminary exposed to glow discharge for 30 min in the discharge cell. The optimum values of discharge parameters and the suitable size of tantalum front mask were examined. The relative sensitivity factor (RSF) of each analyte was evaluated by analyzing the five standard reference materials: IARM CRMs and the high alloy steels prepared in our Institute. The average RSF-values obtained were 2.493 for carbon and 26.34 for nitrogen. The regression analysis for nitrogen showed that the slope of regression line for each alloy types was different. The concentration of matrix element required was determined by the fundamental parameter/X-ray fluorescence spectrometry. The GDMS analytical value of each analyte in high tensile steel HT80 was in good agreement with chemical analytical values.

Key words: steels; elemental analysis; determination of carbon and nitrogen; relative sensitivity factor; fundamental parameter/X-ray fluorescence spectrometry; glow discharge mass spectrometry.

1. 緒言

製鋼，精錬技術の向上により高純度鋼の生産が行われ，鋼中微量成分を含めた総合的な分析評価技術の高度化が要望されている。金属不純物元素の定量に関しては黒鉛炉原子吸光法や誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法あるいはICP質量分析法など高感度な機器が導入され，成果を収めている。炭素，窒素，酸素など非金属元素に関して，炭素定量については燃焼-赤外線吸収法がJIS法に規定されており，定量下限は1質量ppmである。この方法は助燃剤や燃焼のつぼの空試験値の低減，試料表面汚染を除去するための前処理法が必要となる場合がある。窒素定量では不活性ガス搬送融解-熱伝導度法が用いられているが，定量下限は数質量ppm程度であり，今後想定される到達濃度に対して十分であるとは言い難い。また，工程管理のための迅速分析法として発光分光分析法による鋼中窒素定量の共同実験が行われ，試料組織，共存元素の影響などを検討し，鋼中20質量ppmレベルで精度(1 σ)2ppmで定量可能であると報告している¹⁾。

グロー放電質量分析法(GDMS)は高感度な固体試料の直接分析法であり，現在まで鉄鋼²⁾をはじめとして，チタン合金³⁾やニッケル基耐熱合金⁴⁾中の合金元素および微量元

素定量が報告されている。この分析法は原理的に非金属元素を含めた，主成分から微量成分まで，同時定量が可能である。田中ら⁵⁾は鉄鋼中炭素，窒素および酸素定量について報告しているが，炭素および酸素の検量線と比較して窒素の検量線の相関は十分であるとは言い難い。

GDMS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: Ion Beam Ratio)を分析元素濃度に変換するために相対感度係数(RSF: Relative Sensitivity Factor)による補正が必要となる。マトリックス元素濃度が既知であること，あるいは全元素の測定が必要となるため，マトリックス濃度が大きく変化する合金中の単元素分析はほとんど行われていない。そこでマトリックス元素濃度を迅速に定量できる方法を併用する方法を提案した。分析方法としては非破壊分析法である蛍光X線分析法を選択し，補正定量法としてファンダメンタル・パラメータ(FP)法を適用することにより，これらの問題の解決を図った。

GDMSによる炭素および窒素定量における最適な測定条件について調べ，最適測定条件で得られたIBR値を用いて後述の式(1)より新しいRSF値を求めることとした。新たに求めたRSF値が，マトリックス元素濃度が大きく変化する鉄鋼全般に利用することができるかどうかを確認する

Table 1. Operating conditions.

| | |
|-------------------|--|
| Mass spectrometer | FI-VG 9000 |
| Mass resolution | >4000(m/Δm:5% at peak height) |
| Detector | Faraday cup Daily multiplier-pulse counting |
| Glow discharge | Constant current mode |
| Discharge current | 2mA, 4mA(preliminary) |
| Discharge voltage | 1kV |
| Discharge cell | Mega flat cell |
| Discharge gas | Ar(99.9999%) |

必要がある。すなわち鉄鋼標準試料群，例えばステンレス鋼，強靱鋼など，鋼種による偏りがあるかどうかをGDMS定量値と認証値を回帰分析し，その勾配および切片の値により判断することとした。また，鋼種による偏りの原因について鋼中での炭素および窒素の存在状態との関係を明確にする必要があり，各鋼種について電子線マイクロアナライザーによる組織観察，析出物同定などを行った。さらに従来法との比較を行い，本法の分析精度を確認した。

2. 実験

2.1 測定装置と測定条件

実験には二重収束型質量分析計 (FI エレメンタル社製 VG 9000) を使用した。質量分析計の測定条件を Table 1 に示す。グロー放電は定電流モードで操作し，放電電圧はガス導入量を変化させることで調整した。放電セルはディスク試料用の Mega flat セルを用い，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アルゴン (99.9999%) を用いた。ディスク試料の試料マスク (タンタル製：陽極の一部) は内径 15 mm を用い，試料と陽極の絶縁には内径 25 mm のドーナツ型アルミナを用いた。イオン電流の検出・測定にはファラデーカップおよびデイリー光電子増倍管・パルス計数器を用いた。各質量スペクトルは 1 回の走査 (160 ms あるいは 200 ms/チャンネル) で得ることとした。試料をイオン源チャンバーに挿入後，約 1 時間放置した後，グロー放電を点灯し，高出力 (1 kV-4 mA) で 30 分間の予備放電を行った。各元素の IBR 値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炭素定量装置はレコー社製 CS444 型，窒素定量装置はレコー社製 TC436 型で，それぞれに最適な測定条件で定量した。また，後述の実試料のマトリックス元素 (Fe) 濃度を求めるために，蛍光 X 線分析装置 (フィリップス社製 PW2400) を使用した。測定データは De Jongh が開発した FP プログラム UniQuant (Ver. 3)⁶⁾ で処理，定量した。試料の組織観察には電子線マイクロアナライザー (日本電子製 JXA8900) を使用した。

2.2 供試料と試料調整

実験に用いた試料はいずれもディスク試料で RSF 値を求めるために自家製基準試料 3 種 (CN1~CN3) ならびに市販標準試料 IARM152A および 157A を用いた。その化学組

Table 2. Chemical composition of reference materials used for calculation of RSF-values.

| Sample | Certified values, mass % | | | | | | | |
|-----------|--------------------------|--------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| | C | N | Fe | Cr | Ni | Mo | Mn | Al |
| CN1 | 0.0128 | 0.0100 | Bal. | 16.63 | 14.43 | 2.32 | 20.34 | 0.003 |
| CN2 | 0.0057 | 0.124 | Bal. | 16.62 | 14.39 | 2.26 | 20.06 | 0.009 |
| CN3 | 0.0036 | 0.395 | Bal. | 16.91 | 14.29 | 2.18 | 20.02 | 0.010 |
| IARM 152A | 0.075 | 0.0277 | Bal. | 16.37 | 7.21 | 0.44 | 0.83 | 1.18 |
| IARM 157A | 0.023 | 0.20 | Bal. | 20.7 | 23.8 | 6.18 | 0.35 | 0.021 |

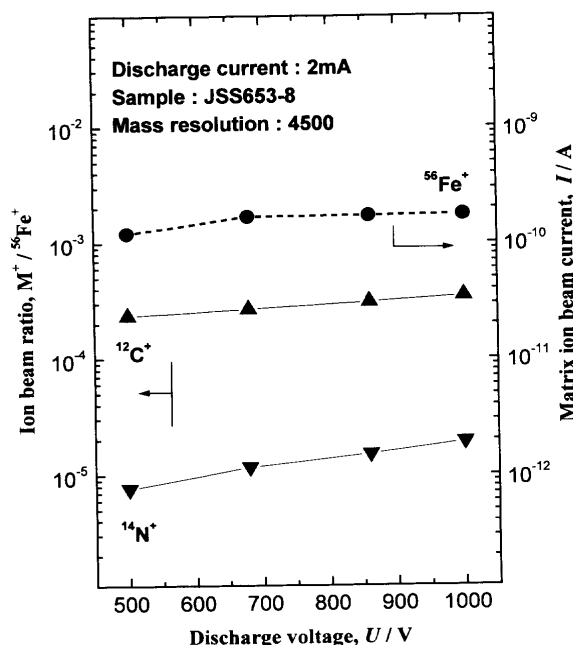


Fig. 1. Influence of discharge voltage on ion beam current of matrix element and ion beam ratios of carbon and nitrogen.

成を Table 2 に示す。また，本法の正確さを評価するために日本鉄鋼標準試料 JSS500-3~505-3 および JSS506-4~511-4 (強靱鋼シリーズ) 12 種，JSS650-8~655-8 (ステンレス鋼シリーズ) 6 種，JSS600-6~605-6 (工具鋼シリーズ) 6 種および JSS606-5~611-5 (高速度鋼シリーズ) 6 種を用いた。実試料は高張力鋼 HT-80 である。試料調整は測定面をジルコニア系研磨布 #120 を用いて乾式ベルト研磨を行い，アルコール洗浄後，真空乾燥し，測定に供した。組織観察用試料はアルミナ (0.05 μm) によるバフ研磨により，鏡面仕上げをした。

3. 結果と考察

3.1 測定条件の最適化

3.1.1 放電パラメータ

放電電流を 2 mA と一定にしてマトリックス (Fe) イオン電流値ならびに炭素および窒素の IBR 値と放電電圧との関係を調べた。供試料ステンレス鋼 JSS 653-8 であり，その結果を Fig. 1 に示す。500~1000 V の範囲で図中 (●) で示したマトリックスイオン電流値は放電電圧の増加に伴い漸次増加し，また各元素の IBR 値 (炭素: ▲，窒素: ▼) は

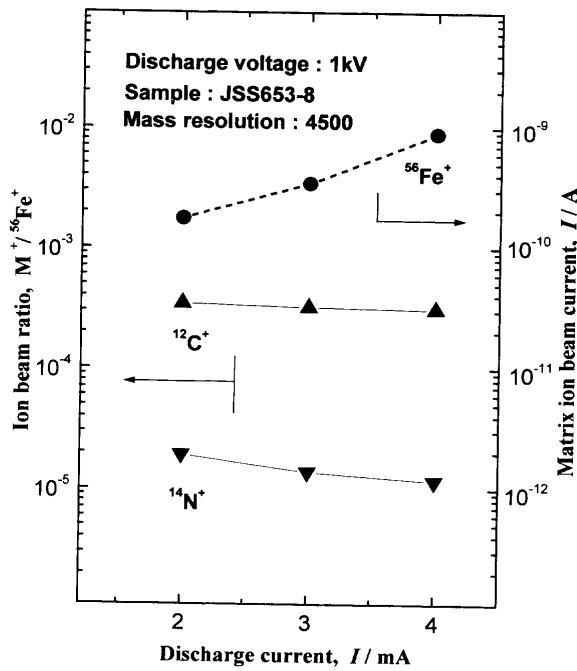


Fig. 2. Influence of discharge current on ion beam current of matrix element and ion beam ratios of carbon and nitrogen.

1000 Vでは500 Vの時と比較して約1.6倍となった。最適な放電電圧として1000 Vを選択した。

同様に放電電圧を1000 Vと一定にして、放電電流とそれらの関係を調べた。結果をFig. 2に示した。マトリックスイオン電流値(●)と各元素のイオン電流値は放電電流の増加に伴い上昇したが、各元素のIBR値(▲および▼)は減少することが分かった。最適な放電電流として、高いIBR値が得られた2 mAを選択した。

3.1.2 試料マスク径の影響

放電パラメータの影響と同様に試料マスク径の関係について調べた。放電電圧1000 V、放電電流2 mAとして、試料マスク径10, 12および15 mmの3種類について測定した。その結果をFig. 3に示した。試料マスク径が大きくなるに伴い、マトリックスイオン電流値(●)はほとんど変化しないが、各元素のIBR値(▲および▼)は増大した。このことから、試料マスク径は15 mmとした。

3.2 相対感度係数(RSF)

マトリックス元素に対する炭素および窒素の $\text{RSF}_{\text{X,Fe}}$ (X: C or N) 値は次式を用いて求めた。

$$C_{\text{X}}/C_{\text{Fe}} = \text{RSF}_{\text{X,Fe}} \times (I_{\text{X}}/I_{\text{Fe}}) \dots\dots\dots (1)$$

$\text{RSF}_{\text{X,Fe}}$ 値は1個の標準試料の測定により求めることができるが、本研究では炭素および窒素濃度の異なる5種の標準試料を測定し、得られた $\text{RSF}_{\text{X,Fe}}$ 値の平均値を用いることとした。炭素および窒素の結果をそれぞれFig. 4およびFig. 5に示す。窒素の $\text{RSF}_{\text{N,Fe}}$ 値は大きく、炭素と比べて約1桁感度が悪いことが分かった。また、それら $\text{RSF}_{\text{C,Fe}}$ および $\text{RSF}_{\text{N,Fe}}$ 値の精度は相対標準偏差(RSD)でそれぞれ0.5お

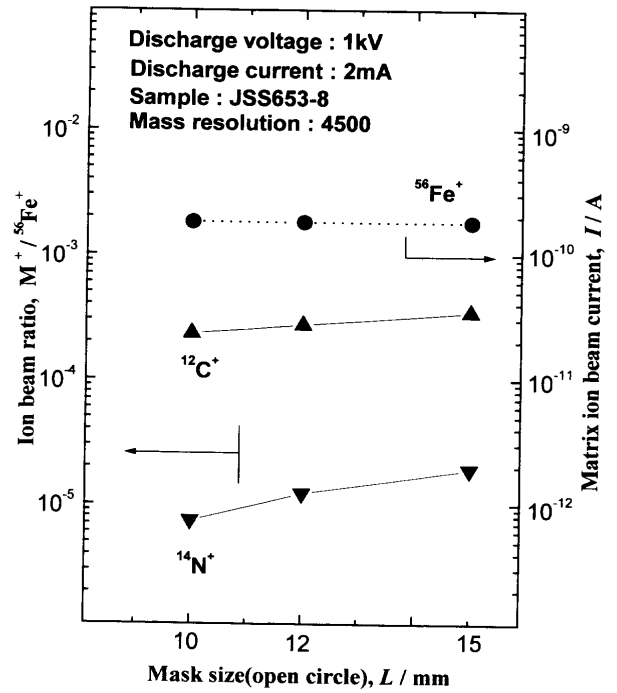


Fig. 3. Influence of mask size on ion beam current of matrix element and ion beam ratios of carbon and nitrogen.

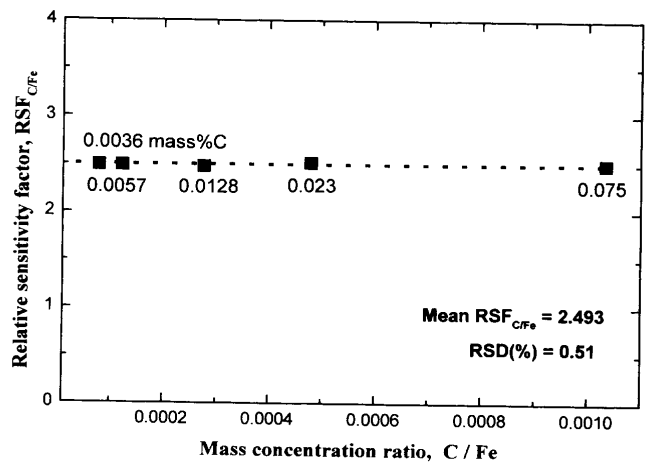


Fig. 4. Relative sensitivity factor for carbon in iron matrix.

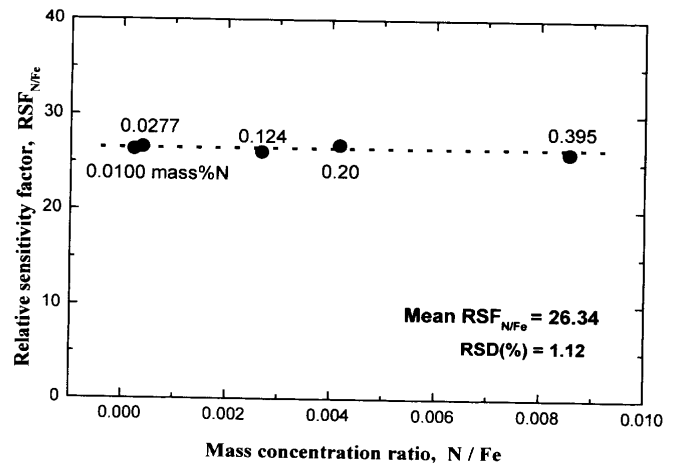
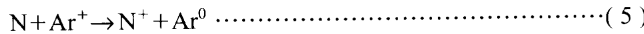
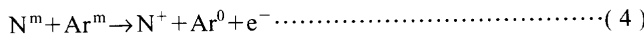
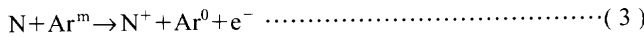
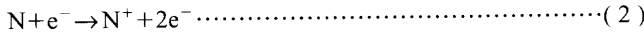


Fig. 5. Relative sensitivity factor for nitrogen in iron matrix.

よび1.1%であった。これらの値は炭素および窒素定量での分析精度に影響するものと思われる。

3.3 イオン化機構

窒素のイオン化の機構を考えてみると、以下に示す式であらわされる衝突によるイオン化が想定される。



式(2)はいわゆる電子衝撃イオン化である。窒素の第1イオン化ポテンシャルは14.53 eVであり、式(3)であらわされるグロー放電での重要なイオン化機構であるアルゴン準安定原子 Ar^m (11.55, 11.72 eV) によるペニングイオン化はエネルギー的に考えて起こり得ないが、式(4)であらわされる励起された N^m 原子からのイオン化は十分に考えられる。また、式(5)の反応は電荷移動あるいは電荷交換イオン化と呼ばれる反応で電子を放出しないので高い生成効率を得るためにはエネルギー共鳴が必要となる。 $Ar^+ \rightarrow Ar^0$ で放出されたエネルギーに適合する励起状態・準位が存在しなければこの反応は起こりにくい⁷⁾。

放電電圧を増加すること、放電電流を減少させること、またマスク径を大きくして同じ放電パラメータを維持すること、このいずれの条件設定も放電ガス導入量を減少することでなし得ることから、放電ガス導入量の変化がスパッタリングあるいはイオン生成にかかわる粒子の衝突に影響することが推定される。

3.4 正確さの評価

本法での定量値の正確さは標準試料群を測定し、得られたGDMS定量値と認証値を用いて回帰分析⁸⁾を行い、誤差分散の偏差値(δ)で評価した。誤差分散の推定値 $V_{y/\mu}$ および δ は次式で与えられる。

$$V_{y/\mu} = \frac{\sum \{y_i - (a + b\mu_i)\}^2}{n-2} \dots\dots\dots (6)$$

$$\delta = \sqrt{V_{y/\mu}} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 y_i および μ_i はそれぞれ分析元素のGDMS定量値および認証値、 a および b は推定される回帰線の切片および勾配をあらわす。

Table 3 に示した回帰分析結果で炭素の各合金種ごとの傾きは1、切片は零と見積もることができるが、窒素の回帰分析結果において工具鋼の勾配は1.205、高速度鋼は2.226であり、強靱鋼、ステンレス鋼などと大きく異なる値であった。

Table 3. Results of regression analysis of carbon and nitrogen.

| Element | High strengthened steel | Tool steel | High speed steel | Stainless steel |
|-----------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Carbon | | | | |
| Slope | 0.970 | 0.981 | 1.075 | 0.959 |
| Interrupt | 0.0484 | 0.0002 | -0.0698 | 0.0022 |
| Correlation | 0.986 | 0.999 | 0.998 | 0.996 |
| Mean Con. | 0.33 ₆ | 0.81 ₂ | 0.89 ₅ | 0.039 ₂ |
| Deviation(δ) | 0.0098 | 0.0200 | 0.0113 | 0.0013 |
| Nitrogen | | | | |
| Slope | 1.068 | 1.205 | 2.226 | 0.918 |
| Interrupt | -0.0008 | 0.0011 | -0.01047 | -0.0010 |
| Correlation | 0.991 | 0.906 | 0.987 | 0.996 |
| Mean Con. | 0.0092 | 0.0147 | 0.0345 | 0.0170 |
| Deviation(δ) | 0.0004 | 0.0043 | 0.0060 | 0.0008 |

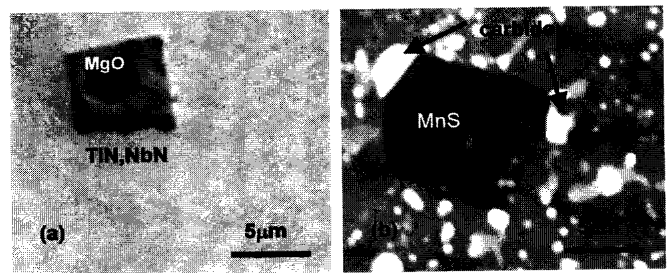


Fig. 6. SEM photograph of (a) IARM CRM 152A and (b) JSS CRM 603-6.

Table 4. Comparison between GDMS analytical and chemical values of high tensile strengthened steel HT-80.

| Number of measurement | Analytical value of C(mass %) | | Analytical value of N(mass ppm) | |
|-----------------------|-------------------------------|----------|---------------------------------|----------|
| | GDMS | Chemical | GDMS | Chemical |
| 1 | 0.125 | 0.122 | 57.6 | 60.6 |
| 2 | 0.125 | 0.125 | 56.3 | 58.9 |
| 3 | 0.120 | 0.122 | 57.7 | 59.3 |
| 4 | 0.121 | 0.125 | 54.6 | 58.9 |
| 5 | 0.123 | 0.124 | 58.0 | 61.2 |
| 6 | 0.122 | 0.124 | 54.5 | 57.9 |
| 7 | 0.120 | 0.124 | 53.8 | 59.8 |
| Mean | 0.122 | 0.124 | 56.1 | 59.5 |
| σ | 0.0019 | 0.0011 | 1.63 | 1.03 |
| RSD(%) | 1.62 | 0.94 | 2.90 | 1.74 |

*Infrared absorptometric method after combustion in the current oxygen.

*2 Thermal-conductimetric method after melting in the current of inert gas.

3.5 組織観察

前述の回帰分析結果より、合金種による偏りが確認されたので、試料中の窒素の存在形態による影響であるかどうかを調べるためにそれぞれの合金種について電子線マイクロアナライザーによる組織観察および析出物の同定を行った。その結果の一例をFig. 6に示す。Fig. 6(a)に示したIARM 152Aでは(Ti, Nb)NおよびAlNなど窒化物が観察された。しかし、Fig. 6(b)に示すようにその他の合金系ではMnSなど硫化物やW, Moなどを含有する複合炭化物が観察された。本研究で検討した合金種では窒素定量値の偏りを説明できる明瞭な差異は認められなかった。

3.6 実試料の分析

本研究では窒素については合金種ごとのRSF_{N,Fe}値を用いて定量計算を行うこととし、高張力鋼HT-80中の炭素および窒素定量を行った。マトリックス元素であるFe濃度はファンダメンタル・パラメータ法を用いる蛍光X線分析

法により求めた。Fe濃度の平均値 ($n=7$) は96.02 質量%, RSDは0.05%であった。GDMS定量値は式(1)より計算され, 結果をTable 4に示す。比較分析法による炭素および窒素定量結果を併記した。GDMS定量値の測定7回での平均値は化学分析値と非常に良く一致した結果が得られたが, 分析精度はRSDで炭素および窒素でそれぞれ1.61%および2.90%で燃焼-赤外線吸収法および不活性ガス搬送融解熱伝導度法による定量値の精度より若干劣る結果であった。これらの値は $RSF_{C, Fe}$ および $RSF_{N, Fe}$ 値のRSDを反映したものであり, 妥当な値であるといえる。

4. 結論

グロー放電質量分析法による鉄鋼中の炭素および窒素定量における測定条件の最適化について検討した。本研究により得られた結果の概要を示す。

(1) 放電条件として, ガス導入量を減少することにより, 各元素のイオン強度比が増加した。放電ガス導入量の変化がスパッタリングあるいはイオン生成にかかわる粒子の衝突に影響することが推定される。

(2) 新しく求めた相対感度係数を用いて得られたGDMS定量値と認証値を回帰分析し, その誤差分散の偏差(δ)を正確さとして求めた。その結果, 窒素について各合

金種ごとの回帰線の勾配は合金種による顕著な偏りが認められた。

(3) その原因として試料中窒素の存在形態の差異によるものとして組織観察を行った結果, 一部の試料にTiNあるいはNbNと確認された析出物が認められたが, 鋼種による差異は確認できなかった。

(4) 実際試料の炭素および窒素のGDMS定量値を化学分析値と比較した結果, GDMS定量値の繰返し分析精度はやや劣るものの, 両者は良く一致した結果が得られた。

文 献

- 1) K.Chiba, M.Yamaji, T.Watanabe, K.Hirokawa, A.Akimoto, A.Mori, Y.Yamamoto, S.Sato, O.Kataoka, T.Numata, Y.Oka, T.Oishi, S.Nakayama, A.Honji and I.Fukui: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 47.
- 2) S.Itoh, F.Hirose and R.Hasegawa: *Spectrochim. Acta B, At. Spectrosc.*, **47B** (1992), 1241.
- 3) S.Itoh, F.Hirose, S.Hasegawa and R.Hasegawa: *Mater. Trans., JIM*, **36** (1995), 664.
- 4) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Kobayashi and R.Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **45** (1996), 529.
- 5) K.Tanaka, A.Ono, M.Saeki, O.Kikuchi and T.Takahari: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1843.
- 6) UniQuant Ver.2 User Manual, Omega Data Systems bv, Veldhoven.
- 7) E.B.M.Steers and R.J.Fielding: *J. Anal. At. Spectrom.*, **2** (1987), 239.
- 8) 石川 馨, 藤森利美, 久米 均: 化学者および化学技術者のための統計的方法, 東京化学同人, 東京, (1974), 178.