

直流ヘリウムグロー放電質量分析法による ステンレス鋼分析

伊藤 真二*・山口 仁志*・保母 敏行*²・小林 剛*

Analysis of Stainless Steels by Direct Current Helium Glow Discharge Mass Spectrometry

Shinji ITOH, Hitoshi YAMAGUCHI, Toshiyuki HOB0 and Takeshi KOBAYASHI

Synopsis : The analysis of stainless steel by means of the direct current helium glow discharge mass spectrometry (GDMS) has been studied. Disk samples were specular grinding with alumina paste (1 μm) and preliminary exposed to glow discharge for 7.2 ks in the discharge cell. Ion beam intensities of discharge gas ionic species were measured as a function of discharged voltage (500–2000 V). The generation of excessive diatomic molecule ion (He_2^+) was not found at a range of 1250–2000 V. Optimum glow discharge conditions were examined and we adjusted the discharge voltage and current to 1000 V and 3 mA, respectively. The relative sensitivity factors ($\text{RSF}_{\text{X,Fe}}$; $\text{Fe}=1$) for fifteen analytes obtained using the JSS CRMs, NIST and IARM SRMs were almost less than 1. The analytical results of a practical sample, stainless steel, showed good agreement with results obtained by X-ray fluorescence spectrometry based on the fundamental parameter method and by the chemical analysis.

Key words: stainless steels; elemental analysis; relative sensitivity factor; fundamental parameter/X-ray fluorescence spectrometry; helium glow discharge mass spectrometry.

1. 緒言

ステンレス鋼は優れた耐食性、耐熱性、機械的特性を備えている。近年、美観性などや使用中の環境に対する負荷の観点から、土木、建築分野での需要が増加している。また、精錬プロセスの向上により、特性向上や新機能発現を目指して C, N, O などガス形成元素や P, S など不純物元素を極限まで低減した材料開発が進められている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として開発されたが、現在では鉄鋼²⁻⁴⁾をはじめとして、銀合金⁵⁾、ジルコニウム合金⁶⁾ など、合金元素の高精度な定量分析が報告されている。しかし、C, N, O など、いわゆるガス形成元素は第1イオン化電圧 (I_{p1}) が高く、他の元素と比較して励起効率が悪く、特に N, O の相対イオン収率は C の 0.02 程度であることが報告されている⁷⁾。

著者らは通常放電ガスとして使用されているアルゴンに替えて、ヘリウムガスを用いるグロー放電質量分析法の特性について検討し、特に軽元素の励起に有効なプラズマであることを示した⁸⁾。

そこで、He グロー放電質量分析法を C, N, O などガス形成元素を含むステンレス鋼分析に適用することを検討した。ステンレス鋼標準試料を用いて、He グロー放電での各元素の相対感度係数 (RSF) 値を求め、Ar グロー放電で

の RSF 値と比較した。分析対象元素は C, N, O, Al, Si, P, S, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb および Mo の 15 元素である。また、実用ステンレス鋼分析を行い、He グロー放電質量分析法の有用性の確認したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 装置および測定条件

実験には VG 9000 二重収束型質量分析計を使用した。グロー放電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、1000 V–3 mA とした。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

Table 1. Instrumental parameters of glow discharge mass spectrometer.

Mass spectrometer	Thermo Elemental -VG 9000
Mass resolution	>4000 ($m/\Delta m$: 5% at peak height)
Detector	Faraday cup Daly multiplier-pulse counting
Glow discharge	Constant current mode
Discharge current	3mA
Discharge voltage	1000V
Discharge cell	Mega flat cell
Discharge gas	He (99.9999%)

平成 14 年 4 月 9 日受付 平成 14 年 6 月 4 日受理 (Received on Apr. 9, 2002; Accepted on June 4, 2002)

* 物質・材料研究機構 (National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305-0047)

*2 東京都立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University)

Table 2. Chemical composition of the JSS CRMs, NIST and IARM SRM stainless steels.

Element	Certified values, w (mass %)						
	JSS650-6 Series	JSS650-8 Series	NIST 1185	NIST 1219	NIST D845	IARM 152A	IARM 157A
C	0.046~0.067	0.013~0.050	0.11	0.149	-	0.075	0.023
N	0.016~0.027	0.0107~0.0326	-	0.078	-	0.0277	0.20
O	-	-	-	-	-	0.0021	-
Al	-	0.005~0.018	-	-	-	1.18	0.021
Si	0.31~1.28	0.38~0.67	0.40	0.545	0.52	0.39	0.39
P	0.017~0.031	0.022~0.035	0.019	0.026	-	0.026	0.014
S	0.005~0.010	0.0015~0.018	0.016	0.001	-	0.001	0.001
V	-	-	-	0.056	0.05	0.12	0.044
Cr	16.16~24.83	16.79~24.95	17.09	15.64	13.31	16.37	20.7
Mn	0.44~1.72	0.56~1.79	1.22	0.42	0.77	0.83	0.35
Co	0.032~0.45	0.028~0.27	-	-	-	0.11	0.045
Ni	0.20~20.33	0.29~19.08	13.18	2.16	0.28	7.21	23.8
Cu	0.026~0.31	0.024~0.39	0.067	0.162	0.065	0.40	0.14
Nb	0.59	-	-	-	0.11	0.18	0.019
Mo	0.016~2.32	0.014~2.13	2.01	0.164	0.92	0.44	0.44

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 He (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 $\phi 15$ mm を用い、試料と陽極の絶縁には内径 $\phi 25$ mm のドーナツ型アルミナ (Al_2O_3) 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。質量分解能 ($m/\Delta m$: 5% peak 高さ) は約 4000 に調整した。試料をイオン源チャンバーに挿入、真空度が安定した後、グロー放電を点灯し、7.2 ks (120 min) の予備放電を行った。内標準元素 Fe のイオン強度に対する各元素のイオン強度比 (IBR) M^+/Fe^+ 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 PW2400 である。X 線管球はエンドウィンドー型 Rh 対陰極 (3 kW) で印加電圧・電流、分光結晶等の測定条件は既報⁶⁾と同様である。なお、各元素の分析線はすべて $K\alpha$ 線である。使用した試料ホルダーは内径 $\phi 27$ mm で、内径 $\phi 25$ mm のコリメータマスクを用いて試料ホルダーからの X 線を除去した。定量分析プログラム Super-Q (Ver. 4) で測定し、ファンダメンタル・パラメータ (FP) プログラム UniQuant (Ver. 4) で補正定量計算した。

化学分析値を求めるために、N および O は不活性ガス搬送融解・熱伝導度法および不活性ガス搬送融解・赤外線吸収法を用いる TC436 型、C および S は燃焼・赤外線吸収法を用いる CS444 型、P の吸光光度測定には可視紫外分光光度計 UV-160 を使用し、それぞれに最適な測定条件で測定した。市販標準試料を測定し、作成した検量線から、それぞれの定量値を求めた。

2.2 試料および試料形状

実験に用いた試料はいずれもディスク試料で RSF 値を

求めるために日本鉄鋼認証物質 JSS SRMs 650-6~655-6, 650-8~655-8 および IARM SRM 152A, 157A, NIST SRM D845, 1185, 1219 の 17 種を用いた。酸素の認証値は IARM SRM 152A のみ与えられ、その値は 0.0021 mass% である。それらの化学組成を Table 2 に示す。試料調整は測定面をアルミナバフ研磨 ($1 \mu\text{m}$) による鏡面仕上げをした。アルコール洗浄後、真空乾燥し、測定に供した。

3. 実験結果および考察

3.1 放電パラメータの検討

3.1.1 放電電圧

試料として IARM SRM 152A を用いて、放電電流を 3 mA とし、放電ガス He に起因するイオンおよび Fe イオン電流値と放電電圧の関係を求め、Fig. 1 に示した。放電電圧の上昇、すなわち He ガス導入量の減少に伴い、図中(■)で示した Fe のイオン電流値は直線的に上昇した。Fe²⁺ の Fe⁺ に対する IBR 値は 500~1500 V では約 0.05 程度であったが、それ以上では急激に増加し、2000 V では 0.25 となり、イオン電流が大きくなり、マルチプライヤー測定ができなかった。また、既報⁸⁾で示した He²⁺ (図中△) の過剰生成は 1250V 付近で He⁺ (○) と逆転した。He の多原子分子イオンは放電電圧の上昇に伴い、減少する傾向が認められた。これは放電セル中の He ガス粒子が希薄になり、2 原子分子イオンなどを生成する衝突の割合が減少することによるものと推察される。

分析対象元素の IBR 値と放電電圧 (500~2000 V) との関係について、一例として Fig. 2 に Al, Cr, Mn および Ni の結果を示した。いずれの元素も放電電圧の上昇とともに各元素のイオン電流値は上昇したが、Cr (●) の IBR 値は電圧の上昇に伴い、減少した。C, N, O, P, S も同様な挙動を示

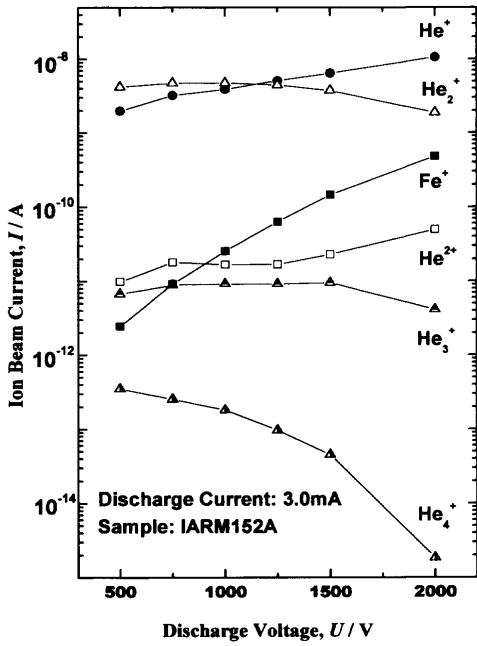


Fig. 1. Influence of discharge voltage on ion beam currents of each ion species.

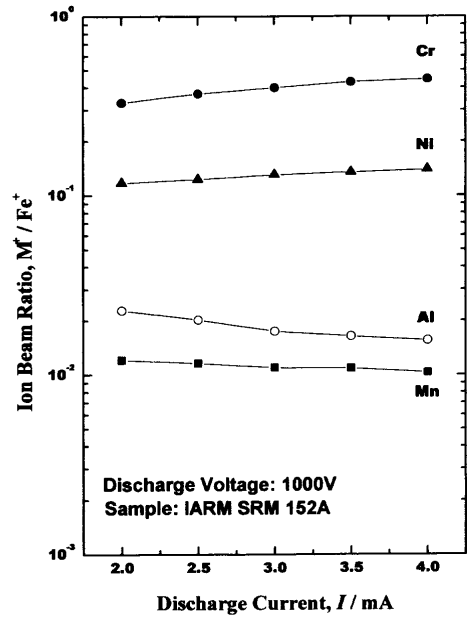


Fig. 3. Influence of discharge current on ion beam ratios of each analytes.

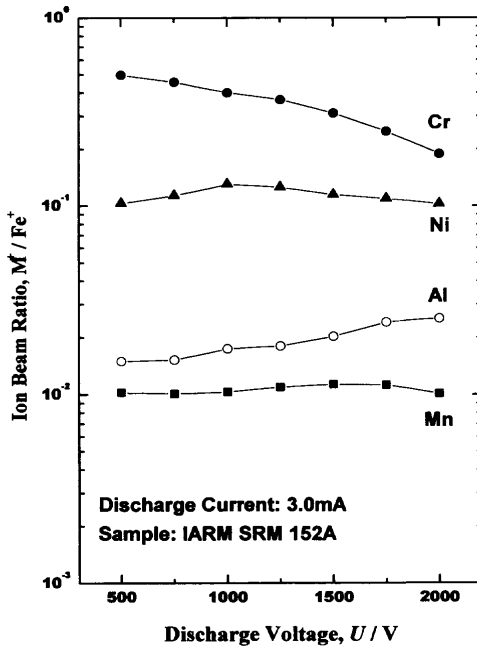


Fig. 2. Influence of discharge voltage on ion beam ratios of each analytes.

した。特に N, O では顕著であった。図中 (■) で示した Mn の場合、ほとんど変化しなかった。Si も同様であった。Ni (▲) は 1000 V 辺りが最大値となる変化を示した。同様の变化を示す元素は Cu および Mo であった。Al (○) は放電電圧の上昇とともに IBR 値は漸次増加し、V, Nb も同様であった。

3.1.2 放電電流

放電電圧を 1000 V と一定にして、放電電流を 2.0~4.0 mA の範囲で変化させ、各元素の IBR 値との関係を調べ、

結果を Fig. 3 に示した。放電電圧と同様に Fe イオン電流値および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、Al (○) の IBR 値は Fig. 2 に示した放電電圧の変化に対する挙動とは逆に放電電流の増加に伴い、減少した。Mn (■) は放電電圧に対してはほとんど変化しなかったが、放電電流の増加に伴い、僅かながら減少し、S も同様であった。Cr (●) および Ni (▲) も放電電圧の変化とは異なる挙動を示し、放電電流の増加に伴い、IBR 値は増加した。Co, Cu など、多くの元素も同様であった。また、V および Si の IBR 値は放電電流の変化に対してほとんど変化しなかった。

定量精度を考慮した場合、IBR 値が高く、かつ変動の小さいことが望ましい。更に、放電の安定性やスリットの損傷を考慮して、放電パラメータとして、Fe イオン電流値が高く、各元素のイオン強度の変化が少ない、1000 V-3 mA を選択した。

3.2 スペクトル干渉

測定対象元素の中でスペクトル干渉を起こす可能性のある主成分元素および放電ガスに起因するイオン種、すなわち、Fe, Cr, Ni および He に関わる妨害イオン種について検討した。

Ar グロー放電による鉄鋼分析で、Fe の 2 価イオンが $^{27}\text{Al}^+$, $^{28}\text{Si}^+$ の低質量側に出現することが、よく知られている^{2,9)} が、He グロー放電ではそのイオン強度は Ar グロー放電に比較して 1 桁以上大きい値であった。また、Ar グロー放電での Ni 基合金分析¹⁰⁾ において観察されている合金元素 Ni の 2 価イオンは、本研究でも $^{31}\text{P}^+$ の低質量側近傍に $^{62}\text{Ni}^{2+}$, $^{32}\text{S}^+$ に $^{64}\text{Ni}^{2+}$ が認められた。これら両者の質量スペクトルの分離に必要な質量分解能はそれぞれ 3230 および

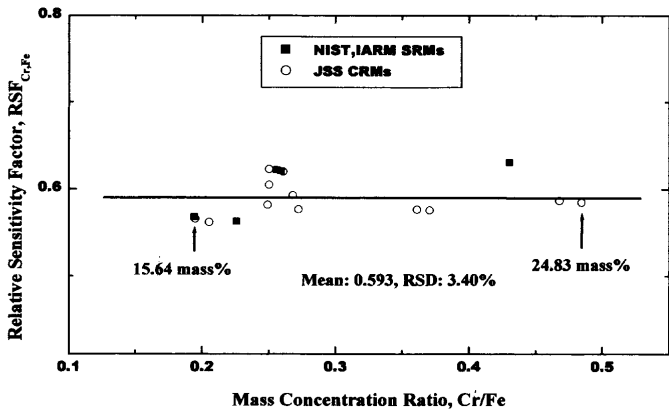


Fig. 4. Relative sensitivity factor for chromium in iron matrix.

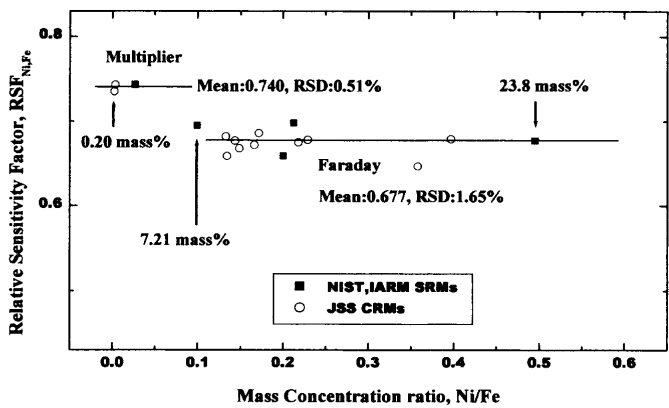


Fig. 5. Relative sensitivity factor for nickel in iron matrix.

3960と計算され、本実験条件の質量分解能で分離できるが、特に微量のP,S定量では分析精度に与える影響は大きいと思われる。

3.3 相対感度係数 (RSF_{X,Fe})

相対感度係数の算出には、内標準元素 (Fe) 濃度 C_S を考慮した次式を用いた。

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

C_X および C_S の値は、それぞれ分析元素濃度および内標準元素 (Fe) 濃度を表し、単位は質量%である。また、I_X および I_S はそれぞれ分析元素および内標準元素のイオン強度を表す。Fig. 4 および Fig. 5 には結果の一例として、主成分元素である Cr および Ni の Fe に対する元素濃度比と RSF 値との関係を示した。Fig. 4 を見ると、図中 (■) で表した外国標準試料と、(○) で表した JSS 標準試料との間で、RSF 値の偏りは認められないが、全試料から得られた RSF 値の相対標準偏差 (RSD) は 3.40% で、FP/XRF の Ni 基合金分析で示されている正確さ⁹⁾ より劣る値である。また、Fig. 5 を見ると、検出器に感度差があることが明瞭であるが、検出器毎の RSF 値を適用することで対応できる。Ni のファラデー検出器測定での RSD は 1.65% で、Cr のそれと比べて半分以下の値であり、Cr の正確さより優ることが

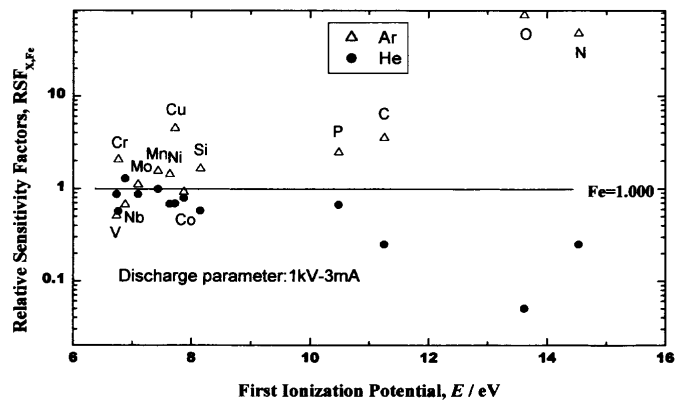


Fig. 6. Relation between relative sensitivity factors and first ionization potential of each element. ● He discharge, △ Ar discharge.

Table 3. Analytical results of stainless steel.

Element	m/z	GDMS	FP/XRF*	Chemical values, w (mass %)
		w (mass %)	w (mass %)	
C	13	0.0137	-	0.0128 ^{*2}
N	14	0.0176	-	0.0170 ^{*3}
O	16	0.00246	-	0.0028 ^{*4}
Al	27	0.0100	0.0062	-
Si	28	0.504	0.534	-
P	31	0.0254	0.0355	0.026 ^{*5}
S	32	0.0030	0.0015	0.0028 ^{*6}
V	51	0.0721	0.0749	-
Cr	52	16.39	16.72	-
Mn	55	0.649	0.658	-
Co	59	0.185	0.183	-
Ni	60	13.81	13.85	-
Cu	63	0.244	0.275	-
Nb	93	0.0091	0.0039	-
Mo	95	2.18	2.10	-

N=2

*:Fundamental parameter/X-ray fluorescence spectrometry.

*2: Infrared absorptiometric method after combustion in the current of oxygen.

*3: Inert gas carrier melting thermo-conductimetric method.

*4: Inert gas carrier melting infrared absorptiometric method.

*5: Reduced molybdphosphate spectrophotometric method.

*6: Infrared absorptiometric method after combustion in the current of oxygen.

分かった。

市販のステンレス鋼標準試料 17 種から得られた He グロー放電および Ar グロー放電での RSF 値を Fig. 6 に示した。横軸は各元素の I_{p1}¹¹⁾ を表している。図中 (●) で示した He グロー放電の場合、C, N, O など I_{p1} が高い元素を含めて、ほとんどの元素が 1 以下である。このことから、He グロー放電は 2 価イオンなどを多量に生成するなどの欠点があるが、軽元素のみならず、多くの元素に対しての高感度化に有効なプラズマであることを示している。

3.4 実用ステンレス鋼分析

実用ステンレス鋼分析を行い、GDMS 定量値、FP/XRF 定量値および化学分析値を Table 3 に示した。化学分析値で C および S は燃焼・赤外線吸収法、N は不活性ガス搬送融解・熱伝導度法、O は不活性ガス搬送融解・赤外線吸収法、P はモリブドリン酸吸光光度法で求めた。不純物で

ある P, S などから合金成分である Cr, Ni などいずれの元素も FP/XRF 定量値あるいは化学分析値とよい一致が得られた。

4. 結言

ヘリウムグロー放電質量分析法によるステンレス鋼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) 最適な放電パラメータについて検討した結果、放電電圧・電流に対する各元素の IBR 値の変化は多様であることが分かった。

(2) ステンレス鋼標準試料で得られた RSF 値は JSS, NIST など国内外間の偏りは見られなかった。

(3) He グロー放電の場合、マトリックスである Fe の 2価イオン (Fe^{2+}) のイオン強度は Ar グロー放電と比べて、約 1 桁高くなり、少量あるいは微量の Si および Al 定量に影響することが分かった。

(4) He グロー放電は軽元素のみならず、多くの元素に対しての高感度化に有効なプラズマであることを示した。

以上のようにヘリウムグロー放電質量分析法は主成分から微量成分までの、ステンレス鋼の高感度な実用分析法として利用できる。

文 献

- 1) K.Hoshino: *Met. Technol. (Jpn.)*, **71** (2001), 31.
- 2) P.M.Charalambous: *Steel Res.*, **58** (1987), 197.
- 3) S.Itoh, F.Hirose and R.Hasegawa: *Spectrochim. Acta*, **47B** (1992), 1241.
- 4) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Yoshioka, T.Kimura and T.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 666.
- 5) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 776.
- 6) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 53.
- 7) K.Tanaka, A.Ono, M.Saeki, O.Kikuchi and T.Takahari: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1843.
- 8) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Kimura, T.Hobo and T.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 742.
- 9) D.Stuewer: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **337** (1990), 737.
- 10) S.Itoh, H.Yamaguchi, T.Kobayashi and R.Hasegawa: *Bunseki Kagaku*, **45** (1996), 529.
- 11) J.Emsley: *The Elements*, 2nd ed., Oxford University Press, London, (1990), 15, 47, 53, 55, 57, 113, 119, 127, 129, 131, 137, 141, 175, 183, 211.