技術論文

グロー放電質量分析法によるニッケル基耐熱合金の分析

伊藤 真二^{®*}, 山口 仁志^{*}, 小林 剛^{*}, 長谷川良佑^{*}

Glow discharge mass spectrometric analysis of nickel-based heat-resisting alloys

Shinji ITOH, Hitoshi YAMAGUCHI, Takeshi KOBAYASHI and Ryosuke HASEGAWA^{*}^{*}National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

(Received 10 January 1996, Accepted 6 March 1996)

GD-MS analysis of nickel-based heat-resisting alloys has been performed using a VG 9000 glow discharge (GD) mass spectrometer. Concentrations of not only alloying elements (Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Y, Nb, Mo and W) but also trace elements (B, C, Mg, P, S, Zn, Ga, As, Zr, Cd, Sn, Sb, Te, Pb and Bi) were successfully determined in disk shaped samples. The examination of spectral interference confirmed the following. The influence of manganese argide ($^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}^+$) on the ion beam intensity of $^{95}\text{Mo}^+$ was negligible because manganese content of the alloys is usually less than 1 mass%. Mass spectra of $^{31}\text{P}^+$ and $^{32}\text{S}^+$ may be affected by the spectral interference of $^{62}\text{Ni}^{2+}$ and $^{64}\text{Ni}^{2+}$, respectively, due to the matrix element. However, these ion species were sufficiently separated at the mass resolution 5000 ($m/\Delta m$, at 5% peak height) used in this study. Relative sensitivity factors (RSFs) were determined by analyzing standard reference materials: JAERI CRMs, a NIST SRM, a BS CRM, BCS CRMs and the alloys prepared in our Institute. The average RSF-values obtained for Ni=1 were 0.436 for Al, 0.826 for Si, 0.281 for Ti, 0.375 for V, 1.480 for Cr, 1.122 for Mn, 0.754 for Fe, 0.653 for Co, 3.321 for Cu, 0.303 for Y, 0.436 for Nb, 0.862 for Mo, 0.935 for Ta and 1.052 for W. The analytical accuracy (σ_d) obtained was comparable to that of FP-XRF analysis, except for chromium and iron determinations. Relative standard deviations (RSDs) of five replicate measurements were within about 2.5%, except for phosphorus (P; 0.003 mass%, RSD; 3.31%) and sulfur (S; 0.005 mass%, RSD; 3.08%). GD-MS analytical values for ODS MA6000 alloy were obtained using a RSF correction program, and the values were in good agreement with those obtained by FP-XRF and by chemical analysis.

Keywords : nickel-based heat-resisting alloys; GD-MS; trace elements; relative sensitivity factor; fundamental parameter-X-ray fluorescence analysis.

1 緒 言

ニッケル基耐熱合金は、耐熱性、耐酸化性に優れており、今日では苛酷な環境での使用を目的とした種々の合

金が設計・開発され、原子力、エネルギーなどの広範囲な工業分野で利用されている。これらの合金は、従来のNi基合金と比較して、添加される合金元素の種類、量が増加し、複雑な組成を有する。極限状態で使用されるこれらの合金では、合金成分のバランスのみならず、材料の粒界特性などに影響を与える微量不純物をも含め

^{*} 科学技術庁金属材料技術研究所: 305 茨城県つくば市千現 1-2-1

た、総合的な化学計測評価が必要となる。これまでに、クロムや鉄等の合金成分分析には、蛍光 X 線分析法 (XRF)¹⁾や誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES)²⁾等が日常分析法として位置付けられてきた。微量元素に関して、米国航空機材料規格 (AMS 2280) に規定されている有害微量不純物、例えば鉛、ビスマス等の定量に関しては、黒鉛炉原子吸光法による分析例が報告されている³⁾。又、材料の特性を改善する有用な元素⁴⁾、例えばホウ素やジルコニウム等の定量には化学分析法あるいは ICP-AES 等が適用されている。しかし、非金属元素の定量に関しては、いまだに単一分析法に頼らざるを得ないのが実情であり、例えば、炭素の分析にはもっぱら燃焼-赤外線吸収法が使われている。

一方、固体試料の高感度直接分析法として、グロー放電質量分析法 (GD-MS) が高純度金属や半導体材料の分析に利用されつつある。GD-MS の特徴は、非金属元素を含む主成分から超微量成分までの定量が原理的に可能なことである。GD-MS により日常分析で正確な定量を行うためには、実測されたイオンビーム強度を質量濃度に変換するための相対感度係数 (RSF) による補正が必要となる。Vieth らは統計熱力学計算に基づく理論式による補正法を示した⁵⁾が、ベニングイオン化断面積などの評価の困難さや、幾つかの因子の不確かさにより、実用的な精度を得るまでには至っていない。正確な定量分析を行うためには、標準試料を用いて実験的に求められる RSF 値による補正が不可欠である。一般に、RSF 値を実験的に求める際には、分析試料の組成と類似する組成を有する複数の標準試料を使用することが望ましい。複数の標準試料を用いる必要性は既報のチタン合金分析⁶⁾、鉄鋼分析⁷⁾の結果より明らかである。GD-MS による Ni 基合金の分析例は Charalambous によって報告されている⁸⁾が、RSF 値については十分な検討がなされていない。

本研究では自家製標準試料を含む 16 種類の Ni 基合金標準試料を用いて、合金元素 (Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Y, Nb, Mo, Ta 及び W) 並びに微量元素 (B, C, Mg, P, S, Zn, Ga, As, Zr, Cd, Sn, Sb, Te, Pb 及び Bi) の定量について検討した。はじめにスペクトル干渉について調べ、次いでこれらの元素の RSF 値 (Ni=1) を実験的に求めた。又、正確さに関して、Ni 基合金の日常分析法として広く使用されているファンダメンタル・パラメーター法による XRF (FP-XRF) との比較を行った。更に、新たに決定された RSF 値を用いて、酸化物分散強化型 (ODS) Ni 基耐熱合金の一つである MA6000 の定量分析を行い、多く

の元素について、FP-XRF 定量値や化学分析値とほぼ同じ値が得られることを示した。

2 実験方法

2・1 装置及び測定条件

実験には FI エレメンタル製 VG 9000 二重収束型質量分析計を使用した。GD は定電流モードで操作し、その値は 3 mA とした。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。使用した放電条件において、イオン源チャンバー内の真空ゲージで測定した圧力は、ほぼ $5\sim6\times10^{-3}$ Pa であった。放電セル (mega flat cell: Ta 製) は、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。イオン電流の検出にはファラデーカップ及びダイリー光電子増倍管・イオン計数器を用いた。あらかじめ $^{60}\text{Ni}^+$ を用いてパルス計数効率を測定し、両検出器の感度差を校正した。スキャン回数は各元素 1 回 (160 ms あるいは 200 ms/チャンネル) とした。平板試料の試料マスク (Ta 製: 陽極の一部) は内径 15 mm を用い、試料と陽極との絶縁には内径 25 mm のドーナツ型アルミナ (Al_2O_3) を用いた。試料調整並びに予備放電などの諸条件は既報⁷⁾と同様である。GD-MS 測定値はいずれも 60 分間の予備放電終了後、5 回測定の平均値とした。質量分解能 ($m/\Delta m$, 5% ピーク高さ) は約 5000 に調整した。

比較分析に使用した蛍光 X 線分析装置は、Philips 製 PW2400 型で、X 線管球はエンドウィンドー型の Rh 対陰極である。装置の制御及びデータ処理に用いるコンピュータ DEC Lpx に搭載した FP プログラムは、De Jongh が開発した UniQuant⁹⁾である。管球の印加電圧・電流、分光結晶等の測定条件は UniQuant の一般的な使用方法に準拠し、試料マスクは内径 27 mm、各測定点での積分時間は 4~12 秒である。

2・2 試料

Table 1 に GD-MS 及び FP-XRF 測定に使用した Ni 基合金標準試料とその化学組成を示す。Table 1 の試料のうち、メカニカルアロイング法で作製した HM4 を除く HM1~HM6 は、いずれも母合金 (Ni-X) を用いてアルゴンアーク溶解法により作製したものである。それらの化学組成は、原子炉用ニッケル基、鉄基耐熱合金の分析方法¹⁰⁾に準拠し、化学分析法により求められた。

又、Table 2 には有害微量元素 (Sn, Pb 等) の GD-MS 測定に用いた Ni 基合金標準試料 BCS CRM の化学組成を示した。

Table 1 Chemical compositions of the nickel-based alloys used as analytical standards

Element	<i>m/z</i>	Certified values, <i>w/mass%</i>																
		JAERI						NIST				BS						
		CRM R1	CRM R2	CRM R4	CRM R5	CRM R6	CRM R9	SRM 1189	CRM 750	HM1 ^{a)}	HM2 ^{a)}	HM3 ^{a)}	HM4 ^{b)}	HM5 ^{a)}	HM6 ^{a)}			
B	11	0.0068	0.0033	0.0111	0.0049	<0.0001	0.0005	—	(0.0036)	—	—	0.004	—	0.014	—			
C	12	0.036	0.020	0.15	0.055	0.036	0.061	0.041	0.042	—	0.067	0.029	0.054	0.146	—			
Al	27	1.22	0.81	6.28	0.10	0.42	0.26	1.21	0.67	1.44	0.15	0.73	0.39	4.30	5.75			
Si	28	0.11	0.075	0.049	0.41	0.69	0.34	0.92	0.24	—	—	0.28	—	—	—			
P	31	0.002	0.001	0.003	0.008	0.001	0.013	—	0.005	—	—	0.012	—	—	—			
S	32	(0.005)	(0.004)	(0.005)	0.004	(0.006)	(0.002)	—	0.0016	—	0.0014	0.0018	0.0009	0.0010	—			
Ti	48	2.44	2.75	0.71	0.18	0.49	0.004	2.52	2.59	1.31	—	0.95	0.46	1.80	0.93			
Cr	52	13.1	15.5	13.6	16.0	17.7	21.5	20.30	15.50	17.29	25.30	18.67	20.04	15.40	8.31			
Mn	55	0.82	0.082	<0.01	0.31	0.63	0.33	0.81	0.12	0.64	0.004	0.19	—	—	—			
Fe	56	9.12	6.28	0.19	8.42	11.3	17.6	1.40	6.92	14.74	0.27	17.25	0.90	0.10	—			
Co	59	0.062	0.025	0.39	0.14	0.011	1.18	0.06	(0.026)	2.17	—	0.059	—	10.00	10.11			
Ni	60	72.4	73.9	71.9	74.2	68.6	49.3	72.6	72.49	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal			
Cu	63	0.097	0.003	0.006	0.070	0.100	0.043	—	0.22	—	—	0.059	—	—	—			
Y	89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.466	—	—			
Zr	91	(0.02)	(0.03)	(0.1)	—	—	—	—	(0.017)	—	0.032	—	—	0.040	—			
Nb	93	0.70	0.77	2.10	—	—	—	—	1.02	—	—	4.73	—	2.00	—			
Mo	95	—	—	4.51	(0.1)	—	9.10	—	0.12	4.65	0.53	3.13	—	2.14	0.69			
Ta	181	(0.08)	(0.02)	0.008	—	—	—	—	(0.035)	—	0.88	0.37	—	—	2.70			
W	182	—	—	(0.06)	—	—	(0.55)	—	—	4.57	16.85	—	—	3.90	10.02			

Values in parentheses are reference ones and not certified. a) Prepared by arc melting in our Institute. b) The same composition with the commercially available alloy.

3 実験結果及び考察

3・1 スペクトル干渉

Ni 基耐熱合金中の合金元素の定量に際して、スペクトル干渉を起こす可能性のあるマトリックス元素及び放電ガスに起因するイオン種すなわち、Ni 及び Ar にかかわる妨害イオン種について検討した。

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、Ni 合金の分析では $^{60}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$ の非常に大きい干渉がある。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¹¹⁾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、 $^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}^+$ の影響が危ぶまれるが、以下の理由でその影響はほとんど無視できると推測した。まず第一に、その影響量は Mn 濃度の 1 質量 % 当たり、Mo 濃度に換算すると 60 質量 ppm に相当する¹¹⁾。実際、Ni 基合金では Mn 濃度はたかだか 1 質量 % である。次に Mo は、ほとんど多くの合金系で添加元素であり、10 質量 % 近く含まれる。こうした推論を確かめるために Ni 基合金標準試料の Mn 表示値と後述の計算式から求められた実測の Mo の RSF 値の関係を Fig. 1 に示した。両者には相関が見られず、実験的にも $^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}^+$ の影響は無視できることを確認した。

有害微量不純物元素については、前述のスペクトル干渉以外にも、合金元素相互あるいは残留ガス不純物で形

Fig. 1 Plot of RSF values of Mo vs. certified values of Mn

Table 2 Chemical compositions of the nickel-based alloys used as analytical standards

Element	m/z	Certified values, $w/\text{mass}\%$		Element	m/z	Certified values, $w/\text{mass}\%$	
		BCS CRM 345	BCS CRM 346A*			BCS CRM 345	BCS CRM 346A
B	11	0.019	—	Mg	24	5	130
C	12	0.153	—	Zn	66	<0.5	29
Al	27	5.58	—	Ga	69	8	—
Si	28	—	—	As	75	—	51
P	31	—	—	Se	82	<0.5	6
S	32	—	—	Ag	107	<0.2	42
Ti	48	4.74	—	Cd	111	<0.1	0.4
V	51	1.00	—	Sn	117	6	93
Cr	52	9.93	—	Sb	123	<2	45
Mn	55	—	—	Te	128	<0.2	9
Fe	56	—	—	Pb	208	0.2	22
Co	59	14.70	—	Bi	209	<0.2	10
Ni	60	Bal	—				
Cu	63	—	—				
Y	89	—	—				
Zr	91	0.044	—				
Nb	93	—	—				
Mo	95	3.01	—				
Ta	181	—	—				
W	182	—	—				

* The chemical composition of this alloy is similar to that of BCS CRM 345, ie C0.15%, Cr10%, Mo3%, Al5.5%, Co15%, Ti5%, V1%.

成される複合分子イオン ($M_1M_2^+$ あるいは MO^+ 等, 例えば $CoNi^+$ あるいは NiO^+) についても検討した.

セレンについては, 放電ガス Ar に起因する妨害を避けるために, m/z 82 を測定した. m/z 82 には Kr の同重体も存在する. 放電ガスに含まれる極微量の不純物でも, その影響が大きいと推測される Kr の影響を見るために, m/z 83 も測定した. m/z 83 で Kr のピークが確認されたので, ^{82}Se のイオン強度を数学的に補正する, すなわち m/z 82 で測定された強度から, m/z 83 で測定されたイオン強度に $^{82}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}$ の同位体存在比の比 (0.991) を乗じた値を差し引くことにした. しかし, 測定イオン強度が m/z 83 > m/z 82 の場合もあり, 定量は困難であると判断した. Se を定量する場合は Ar 以外の放電ガスの使用が必要である. 又, 銀について, Ag をほとんど含まない標準試料 BCS CRM345 (Table 2 を参照) を用いて, m/z 107 及び 109 を測定したところ, ピークが確認された. この両者のイオン強度比 m/z 107/ m/z 109 は, Ag の同位体存在比の比 ($^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}=1.076$) とは大きく異なり, 1.667 であった. この標準試料は, V 及び Mo を合金成分として含むことから, m/z 107 及び 109 で測定されたイオン強

Fig. 2 Mass spectra of $^{24}\text{Mg}^+$, $^{31}\text{P}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$ and $^{123}\text{Sb}^+$ and those of isobar species around them

度はそれぞれ, $^{95}\text{Mo}^{12}\text{C}^+$ あるいは $^{51}\text{V}^{56}\text{Fe}^+$ 及び $^{97}\text{Mo}^{12}\text{C}^+$ あるいは $^{51}\text{V}^{58}\text{Ni}^+$ によるものと判断され, 本実験条件では分離できず, 定量は不可能であった. そのほかのスペクトル干渉としては, Fig. 2 に示すような

Table 3 Relative sensitivity factors for various elements in the GD-MS analyses of nickel-based alloys

Element	Relative sensitivity factors (RSF _{x,Ni})					
	This study					Other studies
	Mean	n	σ	RSD, %	FI ^{a)}	
B	0.690	4	0.009	1.31	0.859	0.851
C	1.924	12	0.125	6.50	3.336	3.96
Al	0.736	13	0.034	4.62	0.916	0.883
Si	0.826	9	0.056	6.81	1.227	1.31
P	1.416	4	0.066	4.65	2.099	4.56
S	1.191	4	0.077	6.53	2.593	2.27
Ti	0.281	12	0.012	4.30	0.320	0.259
V	0.375	1	—	—	0.373	0.370
Cr	1.485	14	0.027	1.83	1.468	1.62
Mn	1.122	9	0.044	3.94	0.969	1.02
Fe	0.748	13	0.020	2.63	0.664	0.649
Co	0.653	11	0.022	3.32	0.728	0.629
Ni	=1	—	—	—	=1	=1
Cu	3.321	8	0.118	3.57	3.418	4.25
Y	0.303	1	—	—	0.363	—
Zr	0.369	2	—	—	0.565	—
Nb	0.436	6	0.019	4.31	0.521	0.409
Mo	0.862	8	0.018	2.15	0.744	0.935
Ta	0.935	3	0.024	2.59	0.797	—
W	1.052	4	0.038	3.61	0.891	1.03
Mg	0.827	2	—	—	1.024	0.883
Zn	2.855	1	—	—	3.837	—
Ga	1.549	1	—	—	3.030	—
As	2.195	1	—	—	3.372	—
Cd	1.135	1	—	—	3.791	—
Sn	1.320	2	—	—	1.638	—
Sb	1.766	1	—	—	3.498	—
Te	1.450	1	—	—	2.297	—
Pb	1.464	2	—	—	1.700	—
Bi	2.092	1	—	—	2.690	—

a) The values recommended from FI Elemental Analysis Ltd.

b) Converted from RSF_{x,Fe} in Ref. 5 were obtained from a single standard sample.

²⁴Mg⁺ に対する ⁴⁸Ti²⁺ 及び ¹²C₂⁺, ³¹P⁺ に対する ⁶²Ni²⁺, ⁶³Cu⁺ に対する ²⁷Al³⁶Ar⁺, ¹²³Sb⁺ に対する ⁶¹Ni⁶²Ni⁺ (⁵⁹Co⁶⁴Ni⁺) 等の干渉が見られたが, 本実験条件下では, 両者のピークは分離し, 測定値に影響はなかった。

3・2 相対感度係数

相対感度係数の算出には, マトリックス元素の濃度 C_s を考慮した次式⁵⁾を用いた。

Fig. 3 Relation between the certified values and the RSF values of S

$$(C_x/C_s) = \text{RSF}(x/s) \times (I_x/I_s) \quad (1)$$

C_x 及び C_s の値は, それぞれ分析元素濃度及びマトリックス元素 (Ni) 濃度を表し, 単位は質量 % である。Table 3には, Table 1 及び Table 2 に示した標準試料 16 種の測定値から式 (1) に基づいて計算された各元素の RSF ($\text{Ni}=1$) の平均値及び標準偏差を示した。又, 装置のソフトウェアに組み込まれている推奨 RSF 値 (FI と略記した欄) を併記した。ホウ素については, JAERI CRM 4 種から得られた値を用いた。リンについて, 全 8 試料から得られた RSF 値は 1.143~3.564 と, 大きく変動した。微量濃度域での表示値の信頼性を考慮して, 0.005 質量 % 以上の 4 試料 (Table 1 参照) で評価した。硫黄について, 濃度と RSF 値の関係を Fig. 3 にプロットした。自家製標準試料 HM2~5 の表示値は JIS 法¹²⁾に準拠して求めた値である。Fig. 3 より BS CRM 750 及び JAERI CRM R5 の S 表示値は認証値自体に問題があると判断して, S の RSF 値としては HM 2~5 の 4 試料から得られた値で評価した。この RSF 値を用いて, JAERI CRM R5 (0.004 質量 %) の S 定量を行った結果, 0.00189 質量 % が得られ, 参考値として示されている同位体希釈質量分析法による値

0.0018 質量 % と非常によく一致した。又、タンタルの場合は、高純度 Ni を測定して得られた $^{181}\text{Ta}^+$ のイオン強度を放電セルに起因する空試験値として、各試料の測定イオン強度から差し引いた値で計算した。

式(1)で求められる RSF 値は、原理的には 1 個の標準試料の測定からでも求めることができる。そこで、1 個の Ni 基合金標準試料 (NIST SRM C2402: Hasteloy) から得られた値 (Table 3 中 literature の欄)、推奨 RSF 値及び本研究で得られた RSF 値との比較を行った。文献値⁵⁾は $\text{Fe}=1$ として示されているので、 $\text{Ni}=1$ の場合の RSF 値に換算した。RSF 値の比較の結果、V については 3 者が非常によく一致したが、そのほかには一致するものがほとんど見られず、特に P は 3 者の値が大きく異なった (1.416~4.56)。又、主要合金元素である Cr では、本研究で得られた値と推奨値とは相対誤差 1% 以内で一致しているが、1 個の標準試料の分析結果に基づく文献値とは相対誤差で約 10% あり、許容できる範囲にあるとはいえない。このような結果から、特に合金成分の正確な定量には、複数の標準試料による RSF 値の評価が不可欠であると判断した。

3.3 正確さの比較

ここでは、定量値と表示値の差の標準偏差 (σ_d) から正確さを評価した。Table 1 及び Table 2 で示した Ni 基合金標準試料 16 種を測定して得られた RSF 値を用いて計算した GD-MS での σ_d を各元素の濃度範囲とともに Table 4 に示した。又、同一の Ni 基合金標準試料を、De Jongh が開発した UniQuant⁹⁾ による FP-XRF で測定し、定量値と表示値から、GD-MS の場合と同様にその σ_d を求め、Table 4 に併記した。GD-MS で求めた主要合金成分である Cr 及び Fe の σ_d は、Table 3 で示した RSF 値の相対標準偏差 (Cr; 1.83%, Fe; 2.63%) を反映し、Ni 基耐熱合金の日常分析に使用されている XRF あるいは FP-XRF の σ_d より劣るものであった。正確さが劣る原因を明らかにすることはできなかったが、Cr を例にとると、Cr 濃度が 20 質量 % であるとすれば、単純計算で RSF 値の RSD が 1% 程度になればその正確さは 0.2% となり、Table 4 に示した FP-XRF による値と同等のものとなる。そのほかの合金成分では、FP-XRF とほぼ同等に、又 XRF では感度が不十分で測定できない微量成分 (B, C 等) についても、日常分析に適用できるものであると判断した。

3.4 分析精度

本法の分析精度を Ni 基合金標準試料 JAERI CRM

Table 4 Analytical accuracies of GD-MS and FP-XRF for various elements in nickel-based alloys

Element	Concentration range, w/mass %	Analytical accuracies (σ_d) [†]	
		GD-MS	FP-XRF
B	0.0005 ~ 0.0111	0.0001	—
C	0.020 ~ 0.15	0.0048	—
Al	0.10 ~ 5.75	0.139	0.102
Si	0.049 ~ 0.92	0.021	0.055
Ti	0.18 ~ 2.75	0.044	0.083
Cr	8.11 ~ 25.30	0.288	0.195
Mn	0.12 ~ 0.82	0.020	0.009
Fe	0.10 ~ 17.6	0.175	0.133
Co	0.025 ~ 10.11	0.068	0.042
Cu	0.0031 ~ 0.22	0.0022	—
Nb	0.70 ~ 4.73	0.050	0.066
Mo	0.12 ~ 4.65	0.069	0.065
Ta	0.37 ~ 2.65	0.024	0.019
W	3.90 ~ 16.85	0.180	0.143

[†] Accuracies were given by the standard deviation calculated from difference between analytical values and certified values.

Table 5 Reproducibility of analytical values of a nickel-based certified material JAERI CRM R4 by GD-MS Analysis

Element	Certified values, w/mass %	GD-MS analytical values, w/mass %		
		Mean	σ	RSD, %
B	0.0111	0.0106 ₂	0.0002	2.26
C	0.15	0.13 ₂	0.0015	1.14
Al	6.28	6.38 ₈	0.13	2.07
Si	0.049	0.055 ₆	0.0008	1.47
P	0.003	0.0035	0.0001	3.31
S	0.005 [†]	0.0032	0.0001	3.08
Ti	0.71	0.69 ₄	0.0024	0.37
Cr	13.6	13.5 ₃	0.067	0.49
Mn	<0.01	0.0073	0.0001	0.66
Fe	0.19	0.17 ₄	0.0023	1.33
Co	0.39	0.39 ₇	0.0059	1.50
Cu	0.006	0.0052	0.0001	0.94
Zr	0.1 [†]	0.088	0.0017	1.90
Nb	2.10	2.09 ₄	0.033	1.61
Mo	4.51	4.46 ₀	0.036	0.84
Ta	0.01 [†]	0.0076	0.0002	2.45
W	0.06 [†]	0.056 ₆	0.0014	2.49

n=5. [†] Values are not certified, but are given for information only.

R4 を用いて求めるために、試料研磨、測定の繰り返し実験を行った。放電こん (痕) を取り除くためには、約 50 μm 程度の研磨が必要であった。Table 5 に各元素の

表示値, 繰り返し回数が 5 回 ($n=5$) の場合の GD-MS 定量値及び精度を示した. 各元素の定量値は表示値と非常によく一致し, 又分析精度は RSD で, 微量の P (0.003 質量 % で RSD 3.31%) 及び S (0.005 質量 % で RSD 3.08%) を除いて, 2.5% 以内と良好な結果が得られた.

3.5 実試料の分析

酸化物分散強化型 Ni 基耐熱合金 MA 6000 の定量を行った. RSF 値による補正値は既報⁶⁾と同様に補正計算プログラムを用い, パーソナルコンピュータにより迅速かつ正確に求められた. Table 6 に GD-MS 定量値, FP-XRF 定量値及び化学分析値を示した. いずれも測定回数 2 回の平均値で示した. 化学分析値で, B はクルクミン吸光光度法, C 及び S は燃焼-赤外線吸収法, P はモリブドリン酸抽出吸光光度法, Si はモリブドケイ酸青吸光光度法, Mn, Co 及び Cu はフレイム原子吸光法, 有害微量不純物である As, Sn, Sb, Pb 及び Bi は黒鉛炉原子吸光法³⁾により求めた. Ti 及び Ta の GD-MS 定量値が FP-XRF 値に比較して若干高い値であったが, Al, Cr, Fe, Y, Mo 及び W 定量値は FP-XRF 法による値と非常によく一致した. 又, B, C, P, S, Si, Mn 及び Cu の GD-MS 定量値は, 化学分析値あるいはフレイム原子吸光法による値と良い一致が見られた. 有害微量不純物元素 (As, Sn, Sb, Pb, Bi) に関して, BCS CRMs を測定して求めた RSF 値で計算した GD-MS 定量値は, 黒鉛炉原子吸光法による値と非常によく一致した. これらにより, GD-MS が Ni 基耐熱合金の主成分から微量成分までの日常分析法として適用できることを確認した.

本法は, Ni 基耐熱合金中の有害不純物などの超微量成分定量をも含めた総合的な化学計測評価を, 固体試料で短時間で行うことができる, 優れた分析法である.

文 献

- 1) S. Itoh, K. Sato, J. Takahashi, H. Okochi: *Mater. Trans., JIM*, **31**, 1072 (1990).
- 2) M. Kohri, O. Kujirai, K. Yamada, H. Okochi: *Anal. Sci.*, **4**, 293 (1988).
- 3) 小林 剛: 日本金属学会報, **33**, 313 (1994).
- 4) R. T. Holt, W. Wallace: *Int. Metal. Rev.*, **21**, 1 (1976).
- 5) W. Vieth, J. C. Huneke: *Spectrochim. Acta*, **46B**, 137 (1991).
- 6) S. Itoh, F. Hirose, S. Hasegawa, R. Hasegawa: *Mater. Trans., JIM*, **36**, 664 (1995).
- 7) 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑: 日本金属学会

Table 6 Comparison of analytical results of an ODS MA 6000 alloy

Element	Analytical values, $w/\text{mass}\%$		
	GD-MS	FP-XRF	Chemical
B	0.0097	—	0.0080 ^{a)}
C	0.059 ₄	—	0.059 ^{b)}
Al	4.58	4.52	—
Si	0.028	0.046	0.029 ^{c)}
P	0.0003	—	0.0002 ^{d)}
S	0.0022	—	0.0018 ^{b)}
Ti	2.43	2.17	—
V	0.0037	—	—
Cr	14.92	14.78	—
Mn	0.0060	0.013	0.0056 ^{c)}
Fe	1.01	1.00	—
Co	0.0088	—	0.0099 ^{c)}
Ni	67.9	67.7	—
Cu	0.0043	—	0.0044 ^{c)}
Y	0.87	0.86	—
Zr	0.155	0.124	—
Nb	0.0031	0.016	—
Mo	1.99	2.11	—
Ta	1.90	1.79	—
W	4.03	4.09	—
Analytical values, $w/\text{mass ppm}$			
Mg	0.5	—	—
Zn	0.6	—	—
Ga	16	—	—
As	5.0	—	5.8 ^{f)}
Cd	6.0	—	—
Sn	7.8	—	7.5 ^{f)}
Sb	1.4	—	1.9 ^{f)}
Te	4.6	—	—
Pb	2.2	—	2.3 ^{f)}
Bi	<0.01	—	<0.1 ^{f)}

$n=2$. a) Curcumine spectrophotometric method. b) Infrared absorptiometric method after combustion in the current of oxygen. c) Reduced molybdosilicate spectrophotometric method. d) Molybdphosphate extraction spectrophotometric method. e) Flame atomic absorption spectrometry. f) Graphite furnace atomic absorption spectrometric method.

誌, **58**, 526 (1994).

- 8) P. M. Charalambous: *Steel Research*, **58**, 197 (1987).
- 9) UniQuant, Version 2, User Manual, by Omega Data Systems bv, Neptunus 2, NL-5505 Veldhoven, The Netherlands.
- 10) 日本原子力研究所研究報告 JAERI 1249: 原子炉用ニッケル基, 鉄基耐熱合金の分析—標準試料の作製と分析方法の開発 (1977).

- 11) T. Takahashi, T. Shimamura: *Anal. Chem.*, **66**, 3274 (1994). 12) JIS G1215, 鉄及び鋼中の硫黄定量方法 (1982).

要 旨

グロー放電質量分析法 (GD-MS) により, ニッケル基耐熱合金中の合金元素 (Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Y, Nb, Mo, Ta 及び W) 並びに微量元素 (B, C, Mg, P, S, Zn, Ga, As, Zr, Cd, Sn, Sb, Te, Pb 及び Bi) の定量法を検討した. スペクトル干渉などについて詳細に調べた結果, Se, Ag を除いてその影響がないことを確認した. JAERI CRM, NIST SRM, BS CRMs, BCS CRMs 及び自家製 Ni 合金標準試料の 16 種を測定し, 表示値と GD-MS 測定値から得られた相対感度係数 (RSF) を評価した. RSF 値による補正を行った GD-MS 定量値の正確さ (σ_d) をファンダメンタル・パラメータ法-蛍光 X 線分析法 (FP-XRF) による値と比較した結果, Cr, Fe ではやや劣るものの, そのほかの合金元素は FP-XRF による定量値の正確さとほぼ同等であった. 繰り返し分析精度は, P, S を除いて相対標準偏差 (RSD) で 2.5% 以内と良好な値であった. 実用 ODS 合金 MA 6000 の合金成分の定量値は, FP-XRF 定量値とよく一致した. 又, 有害微量不純物元素などの定量結果は, 黒鉛炉原子吸光法による値あるいは化学分析値と一致し, 本法が Ni 基耐熱合金の合金成分から微量成分元素定量に適用できることを確認した.