グロー放電質量分析法による鉄鋼分析における 相対感度係数[†]

伊藤 真二 広瀬 文雄 長谷川 良佑

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 5 (1994), pp. 526-531

Relative Sensitivity Factors in Glow Discharge Mass Spectrometric Analysis of Steels

Shinji Itoh, Fumio Hirose and Ryosuke Hasegawa

National Research Institute for Metals, Tokyo

For the analysis of steels by glow discharge mass spectrometry (GDMS), the relative sensitivity factors (RSFs) of alloying elements, C, Si, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo and W, and trace impurities, P, S and N, have been determined using 30 samples selected from 5 kinds of the Japanese Standards of Iron and Steel (JSS) certified reference materials. The measurement was made by using a VG 9000 type GDMS instrument. Preliminary discharge was conducted for about 60 min after a disk sample was mounted in the discharge cell (Mega flat cell) cooled with liquid nitrogen. RSF-values were calculated individually for the Faraday collector and for the Daly collector. Analytical values of a heat-resisting superalloy JSS CRM 680-3 were obtained by using a newly designed correction program RSFATOM, and the values were in good agreement with the certified values. Relative standard deviations (RSDs) for the alloying elements were within 1%.

(Received December 3, 1993)

Keywords: relative sensitivity factors, steel, alloying elements, glow discharge mass spectrometry

I. 緒 言

グロー放電質量分析(GDMS)法は固体試料直接分析法である。鉄鋼分析では主として低合金鋼についての検討が行われ⁽¹⁾⁽²⁾, さらにC, N, O等のガス成分の定量⁽³⁾も試みられている。GDMSの性能の一つは感度が極めて高いことであり、半導体、高純度金属分析⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾における超微量不純物の定量ではその性能が十分に発揮されている。期待されるもう一つの性能は、主成分から微量成分までの広範囲な濃度領域での定量が原理的に可能なことである。そのため、鉄鋼分析の関係ではポスト発光分光分析あるいはポストXRF分析としての関心が集まっている。

GDMSによる定量分析では、測定されたイオン強度を質量濃度に変換する必要がある。この変換を理論式に基づく計算で行うためには、

- (1) イオン源での相対イオン収率
- (2) イオン光学系を経由して質量分析系に導入されるイオンの相対透過率
- (3) 検出器の相対検出率

があらかじめ求められていなければならない。しかし、いまの

ところ、これらの値を正確に評価することは難しい。例えば、(1)に関しては陰極すなわち試料のスパッタリング、イオン化、再結合、拡散およびイオン抽出などの素過程が関与することが考えられる。スパッタリングを取りあげても、均一固体での特性は理論的に評価されつつあるが、均一系とは特性が大きく異なる合金系についてはいまだ明確にされていない⁽⁷⁾。ViethとHuneke⁽⁸⁾は、標準試料の測定結果と統計熱力学に基づく理論式を対比する補正法を検討したが、相対イオン収率を求める際のペニングイオン化断面積や原子およびイオンの分配関数などのパラメータの違いなどを反映して、精度の点で実用的とはいえない。Viethらも実験的に求めたRSF値の適用を強く推奨している。

このように、理論的な定量法が確立されていない現在、正確な定量値を得るためには、実験的に求めた相対感度係数(RSF)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した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。複数の標準試料の必要性は既報のTi合金分析⁽⁹⁾の結果を見ても明らかである。

本報告では鉄鋼分析におけるRSF値の分析元素濃度依存性および鋼種依存性について調べた。マトリックス元素(Fe)のイオンビーム強度に対する各元素のイオン強度比(Ion Beam Ratio: IBR)と予備放電時間および試料マスク径との関係な

[†] 1993年10月日本金属学会秋期大会において発表

らびにスペクトル干渉の有無を詳細に調べ、さらに複数の標準試料を測定して得られた RSF 値を評価した。標準試料として低合金鋼、強靱鋼、工具鋼、高速度鋼およびステンレス鋼の 5 鋼種から、30 試料を選んで用いた。また、定量元素としては、これらの 5 鋼種に共通な元素として C, N, Si, P, S, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo および W の 13 元素を取りあげた。

II. 実験方法

1. 装置および測定条件

実験には VG MICROTRACE 社製 VG 9000 二重収束型質量分析計を使用した。グロー放電は定電流モードで操作し、その値は 3 mA とした。放電電圧はガス圧力を変化させることで調整し 950 V とした。イオン源チャンバーの圧力は、試料マスク $\phi 15$ mm 使用時では $5 \sim 6 \times 10^{-4}$ Pa であった。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、電流値が約 $5 \sim 6 \times 10^{-13}$ A 以上の場合にはファラデーカップを、それ以下の場合にはデシリフトマルチプライヤーを用いた。両検出器の感度差を校正するために、イオン電流値を $2 \sim 3 \times 10^{-13}$ A 程度に調整した $^{57}\text{Fe}^+$ のイオンビームを先ずファラデーカップで直接計測し、続いてデシリフトマルチプライヤー (1 count が 1.6×10^{-19} A に相当) で計数して、デシリフト検出器のパルス計数効率を求めた。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) 行った。平板試料ホルダーの試料マスク (Ta 製: 陽極の一部) には内径 $\phi 15$ mm を用い、試料と陽極を絶縁するためのインシュレータとしては内径 $\phi 25$ mm の Al_2O_3 製ドーナツ型円板を使用した。なお、パルス計数効率の測定は、入手した高純度金属試料の大きさの関係でマスク径を $\phi 5$ mm とし、Ta 製ダミー陰極を使用した。放電セル (Mega flat cell) および供試料は Cu 製クランプを介して液体窒素により冷却した。GDMS による定量値はいずれも予備放電終了後、3 回の平均値とした。スペクトル干渉の影響を極力小さくするために、質量分解能 ($M/\Delta M$ 5% valley) を約 6500 に調整した。

2. 試料

実験に用いた試料は日本鉄鋼標準試料 JSS 機器分析用デ

スク試料で、検量線用シリーズ (150-5~155-5)、強靱鋼シリーズ (500-3~505-3) 工具鋼シリーズ (600-6~605-6)、高速度鋼シリーズ (606-5~611-5) およびステンレス鋼シリーズ (650-6~655-6) である。試料の分析面の研磨には 2 種類の方法、すなわち AA #100 の研磨布による乾式ベルト研磨および粒径 $1 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 による鏡面研磨を用いた。測定前にエタノールによる洗浄を数回繰り返して行い、真空乾燥器内 (90°C) で乾燥後、試料ホルダーに装着した。使用した JSS 標準試料の化学組成および測定質量数 (m/z) を Table 1 に示す。なお、デシリフト検出器のパルス計数効率の測定には、高純度金属 Mo (ニラコ製: 99.95 mass%), Ni (ニラコ製: 99.7 mass%), Cu (ニラコ製: 99.9 mass%), V (ニラコ製: 99.7 mass%), W (ニラコ製: 99.95 mass%), Cr (高純度化学製: 99.9 mass%), Mn (高純度化学製: 99.9 mass%), Fe (昭和電工製: 99.999 mass%) および半導体用 Si ウェハを用いた。また、分析精度の確認には耐熱超合金 JSS CRM 680-3 を使用した。

III. 実験結果および考察

1. 試料研磨および予備放電の影響の検討

試料の分析面の研磨法の違いによる影響および予備放電時間の影響を、ステンレス鋼 JSS CRM 651-6 を用いて調べた。各元素についての影響の度合いを IBR 値で評価し、Table 2 にその結果の一例を示した。合金元素である Si および Cr の IBR 値はグロー放電開始後、約 30 min 以降はほぼ一定となり、分析面の研磨法の違いによる差は認められなかった。C および N については、いずれの方法で研磨した試料についても、約 60 min 程度予備放電時間が必要であることがわかった。これらの検討結果から、以下の測定では AA #100 研磨布による乾式研磨を行い、60 min の予備放電を行うこととした。また、IBR 値は 3 回の測定の平均値を用いることとした。なお、Table 2 の結果から、酸素の分析では分析試料の表面状態の影響が大きいことがわかる。乾式ベルト研磨では 80 min の予備放電後も高値であり、正確な分析値を得るためには Al_2O_3 による鏡面研磨あるいはそれ以上の精密研磨法の適用が必要であると判断される。

Table 1 Chemical composition of the Japanese Standards of Iron and Steel (JSS) certified reference materials used for measuring RSF-values of various alloying elements in steel analysis by GDMS.

Element	m/z	Certified values, w/mass%				
		JSS 150-5~155-5	JSS 500-3~505-3	JSS 600-6~605-6	JSS 606-5~611-5	JSS 650-6~655-6
C	12	0.25~0.37	0.20~0.42	0.37~1.33	0.75~1.28	0.046~0.067
N	14	0.007~0.013	0.0052~0.0114	0.008~0.025	0.021~0.059	0.016~0.027
Si	28	0.17~0.63	0.25~0.30	0.22~1.05	0.26~0.30	0.31~1.28
P	31	0.014~0.026	0.018~0.029	0.010~0.020	0.013~0.020	0.017~0.031
S	32	0.020~0.030	0.009~0.020	0.005~0.017	0.007~0.009	0.005~0.010
V	51	0.003~0.43	0.004	0.033~0.51	0.84~3.23	—
Cr	52	0.15~3.06	0.50~1.10	0.49~4.92	3.96~4.29	16.16~24.83
Mn	55	0.27~1.17	0.49~0.74	0.31~0.85	0.31~0.35	0.44~1.72
Co	59	—	—	—	0.36~9.45	0.032~0.45
Ni	60	0.038~4.11	0.049~2.64	0.038~1.50	0.054~0.084	0.20~20.33
Cu	63	0.086~0.46	0.068~0.12	0.029~0.078	0.032~0.053	0.026~0.31
Mo	100	0.054~1.32	0.013~0.22	0.10~1.07	0.56~5.21	0.016~2.32
W	184	—	—	0.014~5.46	6.25~17.18	—

Table 2 Effect of preliminary sputtering time on the analysis of a stainless steel (JSS CRM 651-6).

Element	Sample treatment	Ion Beam Ratio (X^+/Fe^+) $\times 10^{-6}$					
		30 min	40 min	50 min	60 min	70 min	80 min
C	AA #100	234	217	205	210	204	204
	Al ₂ O ₃ -1 μ m	216	215	208	206	208	207
N	AA #100	7.63	6.98	6.80	6.54	6.64	6.47
	Al ₂ O ₃ -1 μ m	7.14	6.36	6.58	6.35	6.48	6.72
O	AA #100	28.5	20.8	13.7	11.0	10.2	8.02
	Al ₂ O ₃ -1 μ m	2.86	2.92	2.76	2.63	2.77	2.96
Si	AA #100	6000	5940	6010	5980	5940	6010
	Al ₂ O ₃ -1 μ m	5910	5860	5960	5930	5950	6020
Cr	AA #100	126000	127000	127000	128000	129000	128000
	Al ₂ O ₃ -1 μ m	124000	123000	128000	128000	124000	129000

2. 試料マスクの検討

低合金鋼 JSS CRM 153-5 を用いて、試料マスクの口径の違いが及ぼす影響について検討した。φ5, 10, 12 および 15 mm の 4 水準の口径について比較した。一般に、平板試料を用いる測定では、試料マスク径より大きめの Al₂O₃ インシュレータを使用するのが普通であり、本研究では φ25 mm のインシュレータを用いた。単純に計算すると、試料マスク径が φ5 mm の場合の試料電流値 ($A \cdot cm^{-2}$) は、φ15 mm の場合の約 9 倍である。したがって、同じグロー放電電圧を維持するためには多量の放電ガスを導入することが必要となり、イオン源チャンパーの圧力の上昇が予想される。実際、φ5 mm の場合のチャンパーの圧力は $1 \sim 2 \times 10^{-2}$ Pa であり、φ15 mm の場合の 50 倍程度上昇した。Table 3 にマトリックスイオン強度および各元素の IBR 値を示した。マトリックスイオン強度はおおむね試料マスクの半径の 2 乗に比例して増大した。

他方、各元素のイオン強度もマトリックスイオン強度と同様にマスク半径とともに増大したが、その割合は元素によって一様ではなく、IBR 値として増える場合と減る場合が認められた。Cr の場合はマスク径が小さくなるにつれて IBR 値は増加し、φ5 mm では φ15 mm の約 3 倍の値になった。このような傾向が認められる元素としては、Cr の他に C, N, Si, P, S, Mn, Ni, Cu があつた。一方、V の場合は φ5 mm の IBR 値は φ15 mm の約 1/6 であり、Co, Mo, W も同様な減少傾向を示す元素グループに属することがわかった。

マスク径の大小によって元素の IBR 値が大きく変化する原因としては、電場勾配の変化や放電ガス圧の変化による影響がマトリックス元素の場合と比べて大きいことなどが考えられる。

以下の測定では、放電の安定性などを考慮して、試料マスクの口径を φ15 mm とした。

3. 相対感度係数

相対感度係数 (RSF) の評価については既報⁹⁾と同様に次式を適用した。

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

ただし、ここで C_x および C_s はそれぞれ分析元素およびマトリックス元素の原子濃度である。

RSF 値と濃度 (鋼種) との関係性を調べた。一例として、Ni の

Table 3 Influence of mask diameter on the ion beam ratios of analytes and on the ion beam intensity of matrix element.

Mask size (ϕ mm)	IBR (I_x/I_{Fe}) $\times 10^{-6}$		Ion beam intensity of Fe ($\times 10^{-9}$ A)
	Cr	V	
15	5044	4506	5.38
12	5512	4160	4.02
10	5872	3382	3.81
5	15054	797	0.61

Fig. 1 Relation between the certified values and the relative sensitivity factors for nickel. (A) uncorrected, and (B) corrected.

○● Low alloy steel, □ High tensile structural steel, △ Tool steel, ◇ High speed steel, ◆ Stainless steel.

場合を Fig. 1 に示す。Fig. 1(A)に見られるように、図中(◆)で示したステンレス鋼および(●)で示した低合金鋼試料のフェラデー検出器による測定で得られた RSF の平均値 1.37 と、白抜き印で示したデイリー検出器による測定で得られた RSF 値との間には明らかに差が認められる。その原因としては、デイリー検出器で測定される Ni イオンの計数効率性が校正に用いた Fe イオンと異なるためと判断した。

デシリ-検出器のイオン検出機構は、目的のイオンがデシリ-電極に衝突した際に放出される2次電子を光子のパルスに変換し、増幅して計数するシステムであり、元素イオンの種類による2次電子の放出の難易によって計数効率が若干変わることが予想される。材料からの2次電子放出に関してはもっぱら希ガスイオンを対象に種々の測定がなされているが⁽¹⁰⁾、それ以外の元素イオンについては見あたらない。そこで、鉄鋼分析の対象元素について、それぞれの高純度金属を用いて、元素イオンのパルス計数効率を測定した。結果をTable 4に示す。計数効率の校正をFeで行った場合、Table 4のほとんどの元素について相対誤差は5%以内であるが、CoおよびNiに対しては約10%、Cuに対しては20%の誤差を生じる。しかし、Cuの定量について考えてみると、鉄鋼分析ではほとんどすべてのCuの測定はデシリ-検出器で行うため、実用分析での問題はないが、正確なRSF値という観点では問題となる。Fig. 1(B)に、実測の⁶⁰Ni⁺の計数効率で校正したデシリ-検出器測定でのRSF値を示したが、検出器の違いによるRSF値の差異は相変わらず認められる。

これらのことから判断して、ここでは検出器毎に各元素のRSF値を求めることにした。Table 5に各元素のRSFの平均値を示した。C, Si, V, Cr, Mn, Co, Ni, CuおよびMoについて

Table 4 Pulse counting efficiency of Daly multiplier measured for various alloying elements by using each high-purity metals.

Element	Pulse counting efficiency* (%)
C	85.65
Si	86.56
V	86.52
Cr	87.24
Mn	84.91
Fe	84.31
Co	76.61
Ni	76.26
Cu	70.54
Mo	88.79
W	83.77

* The values are normalized respectively by the ion beam intensity measured on Faraday cup for each pure metal.

Table 5 Relative sensitivity factors obtained by Daly and Faraday collectors for the analysis of steels with GDMS.

Element	Relative sensitivity factor (RSF _{X, Fe})			
	Daly collector		Faraday collector	
	Mean	σ	Mean	σ
C	14.9	0.41	—	—
N	69.3~214	—	—	—
Si	3.28	0.16	—	—
P	3.23~4.51	—	—	—
S	4.04~6.90	—	—	—
V	0.569	0.030	0.564	0.012
Cr	2.34	0.08	2.21	0.05
Mn	1.53	0.04	1.47	0.03
Co	0.985	0.061	0.872	0.008
Ni	1.68	0.06	1.37	0.04
Cu	4.65	0.17	—	—
Mo	0.670	0.025	—	—
W	0.317~0.415	—	0.310~0.450	—

Table 6 Analytical values of a heat-resisting superalloy JSS CRM 680-3.

Element	Certified values (mass%)	Analytical values (mass%)		
		Mean	σ	RSD (%)
C	0.051	0.056 ₁	0.0016	2.92
Si	0.44	0.46 ₅	0.0024	0.53
P	0.00009*	0.0011 ₆ * ²	0.00002	2.14
S	0.0018	0.0024 ₅ * ²	0.00011	4.72
V	—	2.6 ₃ * ³	0.045	1.67
Cr	20.92	20.22 ₀	0.102	0.51
Mn	0.95	0.94 ₉	0.0082	0.86
Co	0.40	0.40 ₉	0.0037	0.90
Ni	32.80	32.92 ₂	0.157	0.48
Cu	0.20	0.22 ₉	0.038	1.67
Mo	—	<0.2* ³	—	—
W	—	0.3 ₆ * ³	0.0089	24.8

N=5

* Reference value, not certified.

*² Information only.

*³ mass ppm unit.

Fig. 2 Relation between the certified values and the relative sensitivity factors for nitrogen.

○ Low alloy steel, □ High tensile structural steel, ▽ Tool steel, △ High speed steel, ◇ Stainless steel.

は鋼種の違いによる差は見られなかった。デシリ-検出器で測定されたRSF値は精度が比較的良好で、超微量濃度域でも適用できる可能性を示唆している。他方、N, P, SおよびWについて得られたRSF値は、それぞれ69.3~214, 3.23~4.51, 4.04~6.90および0.31~0.45の範囲に渡っており、鋼種の違いによるバラツキが大きい。とくに、Fig. 2に示したNについては、0.02 mass%程度の濃度域において、図中(◇)で示したステンレス鋼で大きく(IBR値が低い)、(△)で示す高速度鋼で小さいという顕著な差が見られた。この原因としては、これらの元素(N, P, S)が粒界偏析しやすいことやスパッタリング過程での収率の差を反映していることが考えられる。

4. 分析精度

本法の分析精度を耐熱超合金 JSS CRM 680-3 を用いて求めた。前述のRSF値計算および未知試料の定量は、パーソナルコンピュータ用に開発したプログラム、RSFATOM(Fig. 3を参照)で処理した。Table 6に、測定日を替えて独立5回測定

Fig. 3 Flow diagram of a newly designed correction program, RSFATOM.

での平均値、標準偏差および相対標準偏差(RSD)を示した。Feの定量値には、測定元素の表示値の総和を差し引いた残量を用いた。Cr, Mn, CoおよびNiについてはフェラデー検出器によるRSF値を用いた。CおよびCuの定量値は若干高めであったが、その他の元素については標準試料の表示値と良く一致した分析値が得られた。分析精度は、主成分元素のCrおよびNiで0.5%, 合金元素Si, MnおよびCoでRSD 1%以内であった。CuのRSD 1.67%を除けば、おおむね満足すべき結果であった。

IV. 結 言

グロー放電質量分析法を鉄鋼分析に適用した。相対感度係数について調べ、次の知見を得た。

(1) 試料の分析面を乾式ペルト研磨(AA #100 研磨布)した場合も鏡面研磨した場合も、予備放電を60 min程度行うことにより、各元素のイオン強度比は一定となった。酸素分析を行う場合には鏡面研磨と同等以上の研磨法の適用が必要であると判断された。

(2) 試料マスクの口径の影響をφ5~15 mmの4水準で調べた結果、口径が小さくなるにつれてイオン強度は減少するが、

その割合は元素種に対して一様ではなく、イオン強度比が増大する元素グループ(Crなど)と減少するグループ(Vなど)に分けられた。

(3) デイリー検出器のパルス計数効率の校正を、鉄鋼分析で通常用いられている $^{57}\text{Fe}^+$ のイオン強度で行った場合、計数効率の低い分析元素(本研究ではCo, NiおよびCu)については相対的に約10~20%低いイオン電流値となる。その他の元素については誤差5%以内と推定される。

(4) 二、三の分析元素を除くと、RSFの実測値はそれが含まれる鋼種に依存しなかったが、検出器の違いによる差が見出された。正確な定量を行うためにはそれぞれの検出器について求めたRSF値による補正が必要である。なお、N, P, SおよびWについてはRSF値のバラツキが大きく、特にNでは鋼種による差が顕著に認められた。

(5) 得られたRSF値を用いて耐熱超合金を分析した結果、主成分元素の場合も含めて合金元素の定量値は試料の表示値と良く一致した。分析精度は相対標準偏差で1%以内であった。

本研究で提示したRSF値は、鉄鋼材料の主成分元素を含む合金元素の定量分析の精度向上に有用である。また、標準試料の入手が困難な超微量濃度域での分析へも適用が可能と考えら

れ、超微量濃度域での定量値の正確さがさらに向上することが期待される。

文 献

- (1) P. M. Charalambous: *Steel Research*, **58**(1987), 197.
- (2) S. Itoh, F. Hirose and R. Hasegawa: *Spectrochim. Acta*, **47B**(1992), 1241.
- (3) 田中幸基, 小野昭紘, 佐伯正夫, 菊池 修, 高張友夫: *鉄と鋼*, **77**(1991), 1843.
- (4) A. P. Mykytiuk, P. Semeniuk and S. Berman: *Spectrochimica Acta Rev.*, **13**(1990), 1.
- (5) 中村 靖, 前田繁則, 永井 巖, 井上久成, 大瀧光信, 山崎正行, 細井 学, 新沢香代子, 佐山恭正, 川端智子: *分析化学*, **40**(1991), T209.
- (6) 溝田隆之, 中村徹也, 岩崎 廉: *分析化学*, **41**(1992), 425.
- (7) 志水隆一, 山村泰道, 松波紀明, 森田健治, 西堂雅博, 伊藤憲昭: *応用物理*, **50**(1981), 470.
- (8) W. Vieth and J. C. Huneke: *Spectrochim. Acta*, **46B**(1991), 137.
- (9) 伊藤真二, 廣瀬文雄, 長谷川信一, 長谷川良佑: *日本金属学会誌*, **57**(1993), 1186.
- (10) B. Chapman: *Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching*, Wiley, New York, (1980), 76.