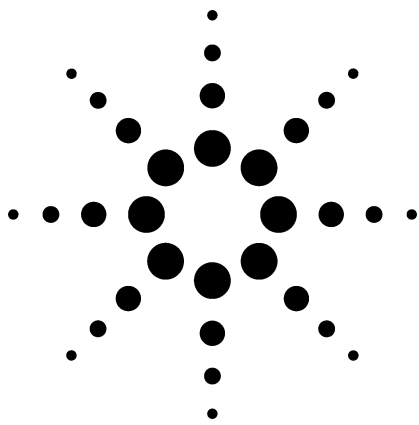


ニッケル合金の生産管理に使用するレーザー アブレーション(LA)-ICP-MS アプリケーション



金属組成分析

著者

Ed McCurdy and Glenn Woods
Agilent Technologies UK Ltd.
5500 Lakeside, Cheadle Royal Business Park
Stockport, Cheshire, SK8 3GR, UK

Peter Scrimshire
IncoTest (Special Metals Wiggin Ltd.)
Holmer Road, Hereford, HR8 9SL, UK

要旨

ニッケル合金は、過酷な使用状況下で重要な機能を果たすために必要な機能性部品など、広範囲に及ぶ産業で使用されています。そのため、このような合金の物理的、化学的、および機械的な特性をよく理解し、これらの特性に深く影響を及ぼす微量金属汚染レベルは厳しく管理しなければなりません。InCoTest (Special Metals Wiggin Ltd. の試験部門) は LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) を評価し、幅広い範囲の微量元素をより低いレベルで検出し、コントロールできることを確認しました。これは従来の分析技法である蛍光 X線法や 発光分光法よりも優れています。異なる分析技法を使用して取得したデータが比較され、すべての事例について、LA-ICP-MSを使用して取得した検出下限、正確さ、回収率、および長期的な安定性は許容範囲内でした。

はじめに

Special Metals Corporation は Inco Alloys グループを1998年に買収し、高ニッケル、高機能性材料の開発、製造、および供給において世界のリーダーとなりました。Inco Alloys グループには、Nimonic、Inconel、Incoloy、Udimet、Monel、および Nilo アロイグループが含まれます。主要工場は米国のウェストバージニア州ハンティントン、ニューヨーク州ニューハートフォード、および英国のピアフォードにあります。Incotest 研究所は、最先端の化学分析と物性試験サービスを種々の材料に対して広範囲に提供しています。

耐熱 Ni合金は、「超合金」と呼ばれる材料グループに属します。これらの材料は、「高温での用途に開発された合金で、通常はVIII A 族元素をベース金属にしています。比較的厳しい機械ストレスに曝され、しばしば高い表面安定性が必要とされます」[1]として定義されます。これは、まさしくガスタービン内部の条件を示すもので、初期の Ni 合金の開発は、まさに、1940 年代初頭のジェットエンジンの開発により促されたものでした。新しい合金材料は高温、厳しい機械ストレス、エンジンのさまざまな部品の腐食環境に耐え得るように開発されました。種々の配合成分を持つさまざまな合金が必要になり、合金元素と不純物元素の両方の役割を深く理解して、合金の物理的特性を決定することが求められるようになりました。

超合金は、広く 3 つのグループに分けることができます。Ni をベースにして Cr を加えたもの、Co をベースにしたもの、Fe をベースにしたものです。Cr をベースにした合金もありますが、それは一般的に超合金とはみなされていません。ジェットエンジンの構成要素は今後も Ni をベースにした超合金の重要な応用分野ですが、近年は多くの新しい用途が開発されています。たとえば、海洋や地上のガスタービン、原子炉や石油化学プ



Agilent Technologies

ラントの構成要素、ロケットエンジン、宇宙船、および自動車の排気装置や触媒などが含まれます。

多くの Ni 合金は機械的強度を持っていますが、これらの用途で必要とされる高温下での表面耐酸化性を備えていません。これらの合金の持つ耐熱性や耐腐食性は、合金元素の添加によるもので、特に Cr は合金製部品の表面にCr2O3 を含む耐腐食性の堅牢な皮膜を形成します。同様に、Ti や Al を合金元素 [2] として追加することにより、強度が増します。追加される元素の正確なレベルは、個々の機械要素に必要とされる特性を提供する上で重要です。たとえば、Al、Ti、および Nb などの硬化性元素のレベルを、合計 16% から 20% に増加させると、合金は 4 倍の硬さになります。合金中の結晶粒界は、C および B を加えることにより強靱になります。これらおよびその他の一般的な合金元素添加による有益な特性は、表 1 にまとめられています。

元の純粋な Ni 素材にはない有益な特性を得るため合金元素を意図的に配合する以外に、多くのほかの元素は合金の汚染物や不純物として微量レベルで存在します。

不純物元素は、固溶合金マトリックスで均一に融解するか、不連続な結晶粒や封入物として存在し、最終製品の特性に大きな影響を与える可能性があります。たとえば、Ti、Nb および Al の不純物は、金属酸化物粒子を形成し、クラックを誘起し、寿命を短くし、金属疲労の原因になります。このような結晶粒界の結合性能を弱めて、脆性破壊特性を低下させる不純物には、Bi、Te、Se、Pb、および Tl があり、すべては 100 ppm 以下の含有量で有害な影響があり、Bi は最も低い含有量で最大の影響があります。低い含有量で展性および延性を低下させるその他の不純物元素には、As、Ba、Ca、Li、Mg、Sb、Sn、および Sr があります。おそらく、これらの元素は結晶粒界の結合性能に影響があるためです。

Ni ベースの超合金に含まれるいくつかの個々の不純物元素について一般的な現行の仕様を表 2 に示します。またこれらの仕様が時代と共にどのように変遷したかも、モニタする元素の数と各不純物で最大許容可能なレベルの両方ので示します。

従来の分析技法による検出下限 (DL) は高度な仕様レベルで微量の元素をモニタするのに充分かもしれませんが、より厳格な仕様で不純物元素の許容レベルが引き下げられると、新しい分析技法が必要となります。それと同時に、極微量のレベルでモニタされ、コントロールされる元素の中には、発光分析技法では低レベルを定量するのが極めて困難なものがあります。これらの要因により、IncoTest 社では、Ni 合金製造における不純物元素の定常的なモニタリングに、LA-ICP-MS の導入を検討しました。

表1 Niベースの超合金で一般的な合金元素配合の目的

目的	合金元素													
	Cr	Al	Co	Fe	Mo	W	Ti	Ta	Nb	Hf	C	B	Zr	Mg
マトリックス強靱化	X		X	X	X	X								
ガンマプライム形成		X					X	X	X					
カーバイド形成	X				X	X	X	X	X	X				
酸化スケール形成	X	X												
粒界強靱化										X	X	X	X	X

表2 Niベースの超合金での現在および過去の最大不純物元素レベル

仕様	不純物元素仕様 (すべての値は ppm 単位)													
	Ag	Zn	Cd	Ga	In	Tl	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Se	Te	
1975年以前	5							10			1			
AMS 2280 (1975-1992)														
合計400 ppm 最大 [4]	50	50	50	50	50	5	50	5	50	50	0.5	3	0.5	
現在の一般値	5	5	0.2	30	0.2	0.2	30	5	30	3	0.5	1	0.5	

金属バルクの分析に LA-ICP-MS を広範に採用することの主な制限は、用意するキャリブレーション標準試料のマトリックスを、分析するサンプルのマトリックスとほぼ一致させる必要があることです。ほとんどの市販レーザーシステムはより一般的な「組成」分析用に設計されており、その場合は小さなクレータサイズが便利です。それでもなお、サンプルの大きな領域をサンプリングできるようにするには、保存パターンを使用して、材料表面の線や面（ラスタライズ）上をレーザーアブレーションし、バルク分析ができるようにします。最近になって、特に、より大きなクレータサイズで、アブレーションするサンプル領域をさらに拡大した New Wave UP Series Laser の新しいバージョンが設計され、この研究にはこの新しいレーザー装置を使用しました。さらに、レーザー技術の進歩、特に、より低く、より一貫したエネルギー密度やより優れたアブレーション安定性を基本的に指向した開発により、様々な種類の材料を一貫した条件でアブレーションできるようになり、材料のより広い範囲にわたってキャリブレーションができるようになりました。

実験

この実験に使用した LA システムは、New Wave UP266 MACRO (New Wave, Fremont, CA USA) で、ICP-MS システムは Agilent 7500a でした。レーザーメソッドと ICP-MS チューニングおよび測定パラメータは、メーカーの推奨値に設定しました。主要な操作パラメータを表 3 にまとめます。

表3 LA-ICP-MSシステムの主要操作パラメータ

パラメータ	値
New Wave UP266 MACRO	
スポットサイズ (μm)	515
エネルギー (%)	60
照射周波数 (Hz)	10
ライン速度 (μm/s)	30
Agilent 7500a	
RF (W)	1350
キャリアガス流量 (L/min)	1.2

ハイマトリックスサンプルを対象とするどのような ICP-MS 分析においても、多原子イオンの形成によって起きる重なり合いや干渉の可能性を考慮しておく必要があります。これらの干渉は、サンプルマトリックスやプラズマガス流の成分に由来するもので、スペクトロメータに検出されます。Ni 合金材料の分析でこのような重なり合いを生じさせる可能性がある主な多原子物質を、表 4 に示します。

表4 Niマトリックスサンプルで主要マトリックスにより干渉を受ける元素

マトリックス干渉物質	干渉を受ける測定元素
$^{62,64}\text{Ni}^{2+}$	^{31}P , ^{32}S
$^{58,62,64}\text{Ni}^+\text{H}^+$	^{59}Co , $^{63,65}\text{Cu}$
$^{60,61,62,64}\text{Ni}^{16,18}\text{O}^+$	$^{76,77,78,80,82}\text{Se}$
$^{58,62,64}\text{Ni}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	^{75}As , $^{79,81}\text{Br}$
$^{58,61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$	^{98}Mo , ^{101}Ru
Ni_2^+	$^{118,120}\text{Sn}$, $^{121,123}\text{Sb}$, ^{127}I , $^{125,126}\text{Te}$

これらの干渉物質のほとんどは、非常に低いレベルで形成される一方（たとえば、酸化物による干渉は、ネブライザーによる水蒸気発生に比べて低いので、レーザーによりサンプルが導入されると大幅に低下します）。他にも容易に干渉を避ける方法があります（Mo の場合、干渉を受けるアイソトープの質量 98 で分析せずに、代わりに質量 95 のアイソトープで分析するなど）。その他の干渉を受ける元素について言えば、Ni 合金の製造者は微量元素のブランクレベルを含めて組成のよくわかった基準参照物質を社内に保有しています。そのため、マトリックス性の多原子イオンによる影響は容易に定量、補正、差し引くことができます。

結果と考察

Ni 合金試料を、プリアブレーションした後アブレーションをして測定する方法は、試料表面を代表した領域を測定するのに適していますが、スパーク放電発光、中空陰極管、または蛍光 X 線を使用して測定したものよりもサンプリング領域がはるかに小さくなります。したがって、レーザー方式は従来技法で測定したより大きなサンプリング領域からの「平均」した信号で得られる再現性と照合した場合に不利な点がありますが、レーザー方式ではいくつかの補足情報が得られます。それぞれのサイトで報告された平均結果には、標準偏差 (SD) が付いています。つまり 1 cm の線分をスキャン測定する毎に、幅 0.5 mm × 長さ 3 mm を 3 回測定することになります。異なったサンプリングサイトからの 3 回の測定により、中空陰極管に匹敵する平均値が得られますが、サンプリングした各領域内で試料の均質性に関する補足情報も得られます。このような補足情報は、これまでのような単純なバルクサンプリング法では得られません。

レーザーサンプリング法の試料を、図 1 に示します。上述の

アブレーション法によるアブレーション後のNi合金試料の写真です。この特別な試料で明瞭に認められる結晶粒組織にご注目ください。

微量元素を添加した標準サンプルでは、微量元素の分布における大きな不均一性が存在することがわかりました。この標準サンプルは、通常の製造サンプルよりも微量元素がはるかに高い含有率で添加されています。このよう

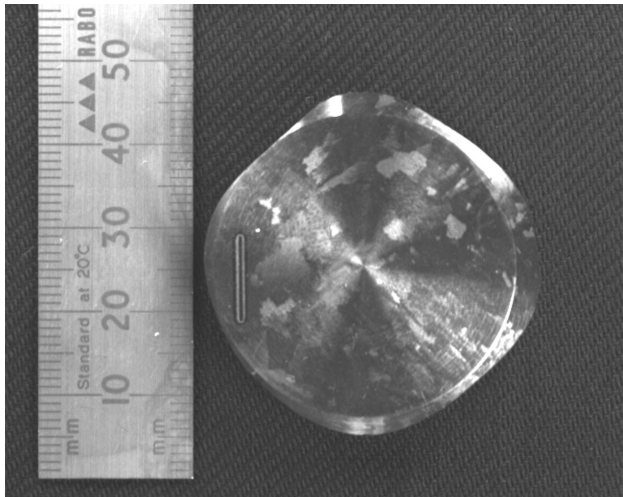


図1 レーザアブレーション分析した後のNi合金サンプル

な状況では、微量元素は結晶に組み込まれることもなく、またマトリックス組織の中に完全に分散されることもありません。結果として汚染物質のほぼ純粋な包摂物が存

在することになります。このことは、このような包摂物をレーザーアブレーションでサンプリングしたときの取得される測定データの極端に高い標準偏差から容易に識別できます。複製サンプルの1つは包摂物により影響を受け、残りの複製サンプルでは、比較的低い「バックグラウンド」の元素信号が観測されます。この情報は、従来の分析技法では得られません。従来の技法では、たいていの場合1つまたは複数の包摂物がすべてのサンプリング箇所に含まれるため、より一貫した平均結果が得られていますが、微量元素の分布や包摂の存在に関する情報はありませんでした。

微量元素がマトリックス中で均一に分布している場合、各サイトにおける3回の分析で、一般的に5% RSD前後の精度が達成されます。このことは、元素 Ga および As について図2の検量線に示されています。どちらの場合も、それぞれのキャリブレーション標準試料を2回分析し、キャリブレーションポイントは重ね描きされています。それぞれのキャリブレーションポイントは、3回の測定の実測値であり、エラーバーは3回の分析の標準偏差（キャリブレーションのデータテーブルにも示されています）を示しています。

新しい分析技法を検証するため、LA-ICP-MSデータを従来の分析技法のものと比較しました。表5のデータは、検定済みのNi合金標準材料について新しいLA-ICP-MS技法を使用して2週間にわたり分析した結果を示し、さらに、以前に測定した中空陰極管発光分光法(OES)による結果と比較しています。

この表から、新しいLA-ICP-MS技法は長期間にわたって

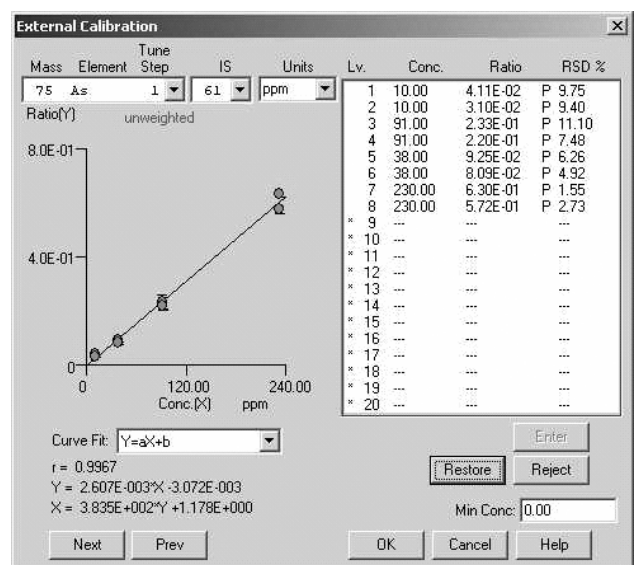
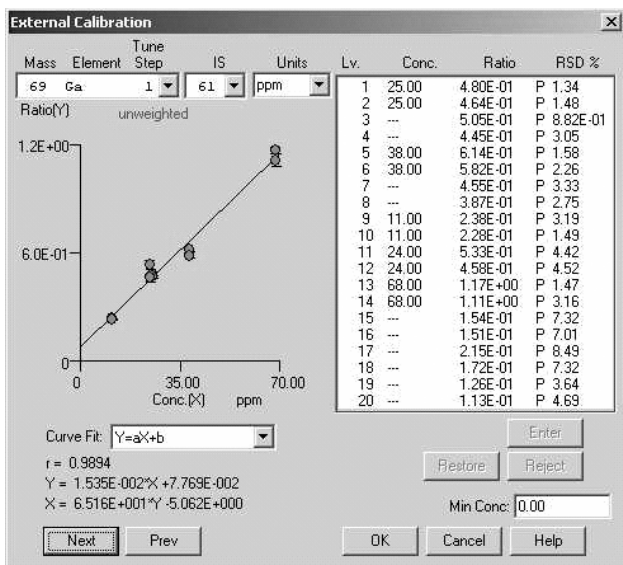


図2 LA-ICP-MSによるNi合金標準試料のGa (m/z 69)およびAs (m/z 75)の検量線

安定した結果が得られており(実際に、中空陰極管発光分光技法よりも狭い範囲で結果が得られています)。また、室内繰り返し精度も良好で(一般的にRSDが5%~10%)、この材料について 検定された値と許容範囲内で一致します。

表5 ニモニック Ni合金Standard 5657 (中空陰極管発光分光分析の QC チェック基準試料に使用) の LA-ICP-MSによる分析結果。中空陰極管発光分光による結果と比較

元素	質量	検定値 ppm	Hollow Cathode		5月20日		5月25日		6月4日	
			平均 ppm	許容 範囲	平均 ppm	RSD %	平均 ppm	RSD %	平均 ppm	RSD %
Zn	66	22	23	17-30	19.7	4.6	20.6	0.9	18.8	4.2
Ga	69		4.9	2.3-7.5	2	2.7	2.4	4.5	1.3	10.4
As	75	9	10.6	6.7-14	10.8	5	11	5.2	10.6	3.7
Se	82		0.23	0-0.8	1.2	14.5	2.3	8.3	1.3	22.9
Ag	107	9.8	10.6	7.1-14	13	4.6	13	3.6	14.5	3
Cd	111	0.6	0.47	0.3-0.6	0.4	14.2	0.5	6.2	0.8	12.4
In	115		0.01	0-0.03	0.1	13.7	0.1	11	0.1	9.6
Sn	118	53	50	38-62	57	4	56.7	3.9	48.8	4.7
Sb	121	25	21	13-28	28.9	4.5	27.2	2.8	27.7	4.3
Te	125		9	6.4-12	10.7	15.9	8.6	5.6	10.8	9.1
Tl	205		0.18	0-0.25	0.2	3.9	0.2	7.6	0.2	3.8
Pb	208	12	11.5	8.7-14	13.5	4.5	13.8	6.1	15	13.4
Bi	209	8.4	8.8	6.8-11	12	4.75	11.5	5.4	13.2	16.7

結論

InCoTestは、Niをベースにする超合金の微量元素の不純物を定期的に監視するための、LA-ICP-MSシステムの導入と実施に成功しました。新しいLA-ICP-MS方式は対象の微量元素のDLと安定性について許容される数値を提供するのに加えて、従来の中空陰極管発光分光法にも匹敵しています。新しい方式は、社内の参照材料と等価な結果が得られるだけでなく、いくつかの重要な汚染元素の検出限界を低くし、合金サンプルの中で微量元素の分布に関する追加情報を提供します。

参照文献

1. C. T. Sims, and W. C. Hagel, (Eds.), Preface, "The Superalloys", John Wiley and Sons, New York (1972).
2. R. Stickler, Phase Stability in Superalloys, in "High Temperature Materials in Gas Turbines", P. R. Sahm, and M. P. Speidel, (Eds), Elsevier, (1974).
3. G. B. Thomas and T. B. Gibbons, 1984, Materials Science and Engineering, 67, 13-23.
4. "Trace Element Control - Nickel Alloy Castings", SAE Aerospace Material Specification AMS 2280, SAE, Warrendale, PA 15096, 1992, pp. 1-4.

さらに詳しくは...

弊社製品とサービスについて更に詳しい情報をご希望のお客様は弊社Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

お問い合わせは： 0120-477-111

横河アナリティカルシステムズ株式会社

〒192-0033 東京都八王子市高倉町9-1

Agilent は、万一この資料に誤りが発見されたとしても、また、本資料の使用により付随的または間接的に損害が発生する事態が発生したとしても一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

© Agilent Technologies, Inc. 2005

Printed in the USA
July 21, 2005
5989-3254JAJP