

Ti焼結体を利用した軽元素同時分析技術の確立

金属系チーム 丸岡 智樹, 塩見 昌平, 南 秀明
研究フェロー 菊内 康正

要 旨

本研究は、GD-OESを用いて軽元素と金属元素の定量分析を同時に行う、「軽元素同時分析技術」を確立するために、放電プラズマ焼結法による酸素および窒素の検量線用焼結体試料の作製について検討した。また、GD-OESによる酸素および窒素の分析についても試みた。

作製した焼結体はGD-OESによる測定が可能であり、それぞれの濃度と発光強度には良好な相関関係があることがわかった。

本法で検討した焼結法による酸素および窒素の検量線用焼結体試料はGD-OESにおける酸素および窒素の半定量分析として利用できる可能性が示唆された。

1. 緒言

金属材料の製造現場では低コスト化、省資源化、リサイクル化、歩留まり向上などの要求が高まり、金属材料の高強度化プロセスや製造プロセスの見直しが盛んに行われている。

近年、製造プロセスとして最終製品形状に近い形で合金作製ができる粉末冶金法が再注目されており、水素(H)、炭素(C)、酸素(O)および窒素(N)などのユビキタス元素を利用した材料開発が盛んに進められている。特に、高機能であるが原材料価格が高価であるNi合金やTi合金の分野において粉末冶金法によるユビキタス元素を用いた種々の検討^{1~3)}がなされている。

したがって、高機能な材料開発を進めて行く上ではH、C、OおよびNの濃度およびその分布を知ることが重要であると考えられる。

日々の依頼試験や技術相談業務においても、一般的な金属元素に加えて、H、C、OおよびNの濃度や分布について知りたいという要望は多い。現状の対応では、Cは炭素分析装置、H、OおよびNは酸素窒素水素分析装置⁴⁾、Fe、Al、CuおよびTiなどの主元素はICP発光分析法、蛍光X線分析装置もしくは電子線マクロアナライザーを使用する必要があるため、依頼者や作業者にコストや納期の面での負担がかかる課題が生じている。

近年、登場したグロー放電発光分光分析装置(以下、GD-OES)⁵⁾は水素からウランまでの全元素が測定可能であり、表面から深さ方向への元素分布分析が可能な装置

であることから、GD-OESを用いて軽元素と金属元素の定量分析を同時に行う、「軽元素同時分析技術」を確立することができれば、現状の課題解決に期待ができる。

GD-OESにて「軽元素同時分析技術」を確立していくためには、標準試料の存在が必要不可欠となる。主元素であるFe、Al、CuおよびTiは蛍光X線分析用の標準試料を用いることができる。一方で、水素、炭素、窒素および酸素については市販の標準試料は存在するものの粉末や小粒であり、GD-OESにて利用できる形状のものはほとんど見当たらない。

当研究所では、これまでGD-OESにおける水素分析技術の確立^{6~8)}を目指して、水素分析用標準試料を作製するために放電プラズマ焼結法⁹⁾を用いたTi-TiH₂焼結体の作製方法について検討してきた。そこで、水素と同様に炭素、窒素および酸素についても、原材料として炭化チタン粉末、窒化チタン粉末および酸化チタン粉末を用いて焼結体を作製できれば、炭素、窒素および酸素の検量線用標準試料に適用できる可能性がある。

本研究では、今後需要が高まるTiに注目し、GD-OESでのTi中のH、C、OおよびNの成分の分析手法について検討することを目的とした。JIS規格によれば、純Tiの化学成分は、H:130ppm以下、N:500ppm以下、C:800ppm以下、およびO:4000ppm以下と規定されている。また、Tiの金属積層造形では窒素雰囲気を用いる場合もあることから、高濃度の窒素(0.5%以上)の定量分析が求められている。

そこで、本報では放電プラズマ焼結法を用いて、上記の濃度範囲に対応できる酸素および窒素の検量線用焼結

体試料の作製について検討した。また、GD-OESによる酸素および窒素の定量分析についても試みた。

2. 実験方法

2.1 原材料

原材料として高純度化学製Ti粉末（平均粒径：45 μ m）、TiH₂粉末（平均粒径：45 μ m）、TiO₂粉末（平均粒径：50 μ m）、TiN粉末（平均粒径：53 μ m）を用いた。

酸素の検量線用試料では、酸素量が3,500ppmおよび9,000ppmとなるようにTi粉末とTiO₂粉末を配合した。高濃度窒素の検量線用試料では、窒素量が2,500ppm、12,000ppmとなるようTi粉末およびTiN粉末を配合した。低濃度窒素の検量線用試料では窒素量が700ppmおよび2,000ppmとなるように、Ti粉末およびTiH₂粉末（窒素含有）を配合した。配合後の各試料は、めのう乳鉢にて15min混合した。

2.2 焼結体の作製

内径40mm ϕ のカーボン製焼結型に混合粉末を16g充填し、上下を40mm ϕ のカーボン製パンチで挟み込み、放電プラズマ焼結装置（(株)シンターランド製LABOX-650F、以下SPS）に装填した。酸素の検量線用試料および高濃度窒素の検量線用試料の焼結条件は、焼結温度：1000 $^{\circ}$ C、焼結圧力：45MPa、保持時間：20minおよび真空雰囲気にて行った。低濃度窒素の検量線用試料の焼結条件は、焼結温度：800 $^{\circ}$ C、焼結圧力：45MPa、保持時間：20minおよび真空雰囲気にて行った。

2.3 焼結体の評価

作製した焼結体の評価は、酸素窒素水素分析装置（(株)堀場製作所製 EMGA930、以下ガス分析装置）にて、酸素量および窒素量の測定、X線回折（(株)Rigaku製Smartlab、以下XRD）による相の同定、電子線マイクロアナライザー（(株)日本電子製JXA-8230、以下EPMA）による断面観察およびTi、OおよびNの面分析、グロー放電発光分光分析装置（(株)堀場製作所製GD-Profiler2、以下GD-OES）による酸素および窒素の深さ方向の元素分布分析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 分析結果

表1に作製した焼結体の酸素および窒素分析結果を示す。表1よりほぼ原材料の配合通りの組成で検量線用焼

結体試料を作製できた。前報^{6~8)}のTi粉末とTiH₂粉末の焼結の場合では、焼結中にTiH₂粉末中の水素放出が生じたため、焼結後の水素量は目標組成よりも低くなった。本報のTiO₂粉末およびTiN粉末の場合では、焼結中の真空度の変化がわずかであったことから、酸素および窒素の放出が生じなかったため、原材料の配合組成に近い焼結体試料が得られたと考えられる。

表1 酸素および窒素の検量線用試料

サンプル名	酸素量 (ppm)	窒素量 (ppm)	備考
Ow1	3,546	42	酸素の検量線用試料
Ow2	8,651	88	
NwH1	3,319	2,230	高濃度窒素の検量線用試料
NwH2	3,508	11,181	
NwL1	3,852	676	低濃度窒素の検量線用試料
NwL2	4,112	1,960	
Ti-blk	474	83	純チタン試料

3.2 X線回折

酸素の検量線用焼結体試料のX線回折の結果を図1に示す。Ow1では焼結前後ともにTiO₂の回折ピークは認められなかった。原材料のTiO₂添加量が少ないため、TiO₂の回折ピークが検出されなかったと考えられる。一方、Ow2の焼結前では原材料由来のTiO₂の回折ピークが認められたが、焼結後は認められなかった。これは、焼結前後において酸素量に差異がないことから、原材料TiO₂中のOが焼結中にTiへと拡散し、Ti中に固溶したものと考えられる。焼結後：Ow1においても、同様の現象が生じているものと考えられる。

次に高濃度窒素の検量線用焼結体試料のX線回折の結果を図2に示す。図2より焼結前：NwH2ではTiNの回折ピークが見られた。焼結前：NwH1では、TiNの添加量が少ないため、TiNの回折ピークが検出されなかったと考えられる。次に、焼結後：NwH2では焼結前に見られたTiNの回折ピークが消失した。これは、TiNのNが焼結中にTiへと拡散し、Ti中に固溶したことが考えられる。NwH1では焼結前後にTiNの回折ピークが確認できなかったが、同様の現象が生じているものと考えられる。

低濃度窒素の検量線用焼結体試料のX線回折の結果を図3に示す。NwL1およびNwL2の焼結後においてTiH₂の回折ピークが検出された。高濃度窒素の検量線用焼結体試料と同様に低濃度窒素の検量線焼結試料においても、窒素はTi中に固溶していると考えられる。

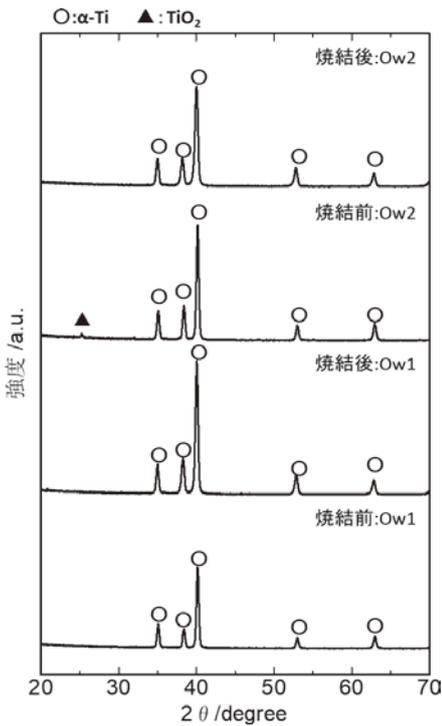


図1 酸素の検量線用焼結体試料のX線回折結果

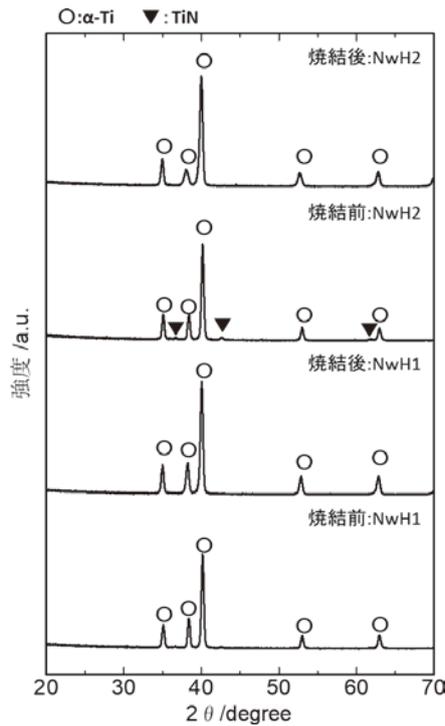


図2 高濃度窒素の検量線用焼結体試料のX線回折結果

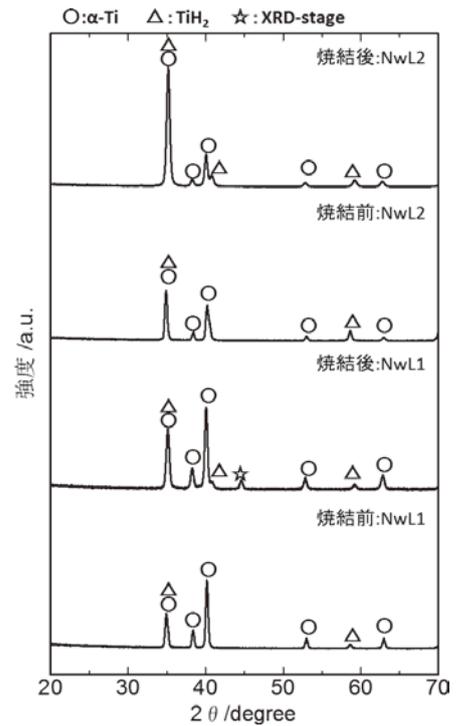


図3 低濃度窒素の検量線用焼結体試料のX線回折の結果

3.3 断面観察および面分析

図4にEPMAによる断面観察および面分析結果を示す。各試料の反射電子像より、Ow1、Ow2、NwH1およびNwH2ではボイド(図中↓箇所)が少ないことがわかった。これは、焼結温度が高いため、焼結が進行し緻密な焼結体となったためである。一方で、NwL1およびNwL2では、ボイド(図中↓箇所)が確認された。これは、焼結温度が低いことが要因であることが考えられる。

次に、面分析により各元素の分布状態を確認した。まず、Ow1およびOw2のO-K α像より、酸素の強度が高い箇所と低い箇所が分布していることから、酸素が濃化していることがわかった。次に、窒素含有試料であるNwH1およびNwH2のN-K α像より、窒素の強度分布が明確に認められ、窒素の濃化が認められた。NwL1およびNwL2における反射電子像の黒色部ならびにTi-K α像の低強度の箇所はTiH₂であることを過去の検討^{6~8)}により確認している。N-K α像は、EPMAでは検出が難しい濃度範囲であるため、NwH1およびNwH2のような窒素の濃化を検出できなかったと考えられる。

3.4 GD-OES

図5に酸素の検量線用焼結体試料のGD-OES結果、図6に高濃度窒素の検量線用焼結体試料のGD-OES結果お

サンプル名	反射電子像	Ti-Kα	O-Kα	N-Kα	Lv
Ow1 20μm					
Ow2 20μm					
NwH1 20μm					
NwH2 20μm					
NwL1 20μm					
NwL2 20μm					

図4 断面観察およびTi、OおよびNの面分析

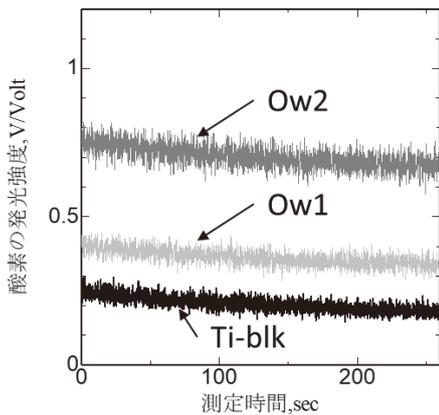


図5 酸素の検量線用焼結体試料のGD-OES結果

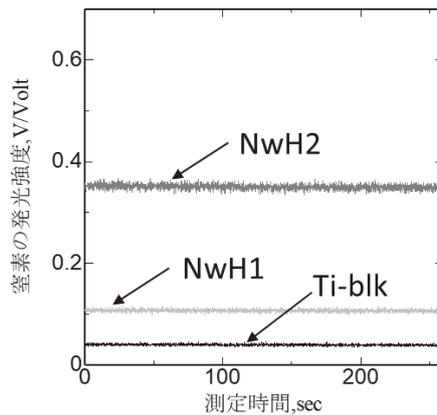


図6 高濃度窒素の検量線用焼結体試料のGD-OES結果

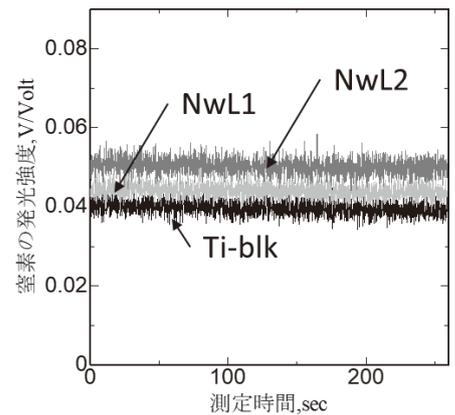


図7 低濃度窒素の検量線用焼結体試料のGD-OES結果

よび図7に低濃度窒素の検量線用焼結体試料のGD-OES結果を示す。

図5より酸素は表面から深さ方向へと均一に分布していることがわかった。図4のEPMAの面分析結果では、酸素はミクロに偏析をしていたが、GD-OESの測定径が4mmφと面分析の範囲よりも十二分に広いことから、平均化されているものと考えられる。

次に、図6の高濃度窒素および図7の低濃度窒素でも、酸素と同様に均一に窒素が分布している結果が得られた。また、いずれの試料においても、添加元素の濃度が増えるにしたがって発光強度は上昇していることがわかった。これは、添加元素の濃度と発光強度には相関関係があることを示唆している。

表2 検量線評価試料

サンプル名	酸素量 (ppm)	窒素量 (ppm)	備考
A	2,950	364	酸素および低濃度窒素評価用
B	3,319	2,230	酸素用評価試料 (高濃度窒素の検量線用試料 NwH1)
C	3,531	6,480	酸素および高濃度窒素評価用
D	3,852	676	酸素および低濃度窒素評価用
E	3,546	42	低濃度窒素評価用 (酸素の検量線用試料Ow1)
F	8,651	88	低濃度窒素評価用 (酸素の検量線用試料Ow2)

3.5 検量線

GD-OESによる定量分析について検討するために、ガス分析装置の分析値とGD-OESの発光強度をもとに検量線を作成し、別途準備した検量線評価用焼結体試料についてGD-OESによる定量計算を行い、ガス分析装置による分析値との比較検討を行った。表2にガス分析装置により得られた検量線評価用焼結体試料の酸素量および窒素量を示す。

図8に酸素の検量線を示す。酸素分析値とGD-OESの平均発光強度の相関係数は0.995であり良好な関係であることがわかった。次に、図9に検量線評価用焼結体試料を用いて酸素分析値とGD-OESの定量計算値を比較した結果を示す。図9より酸素分析値とGD-OESの定量計算値はほぼ近い値を示すことがわかった。しかし、窒素量が少量の試料 (A,D) ではガス分析装置による酸素分析値より若干高め、窒素量が多い試料 (B,C) では酸

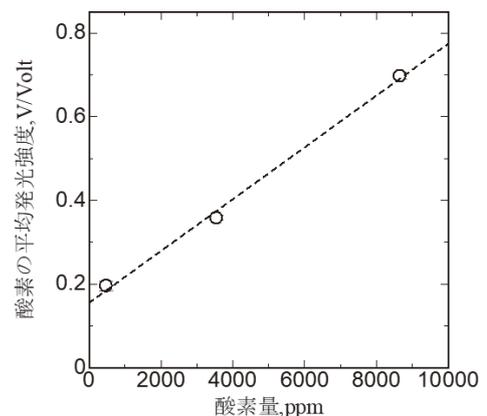


図8 酸素の検量線

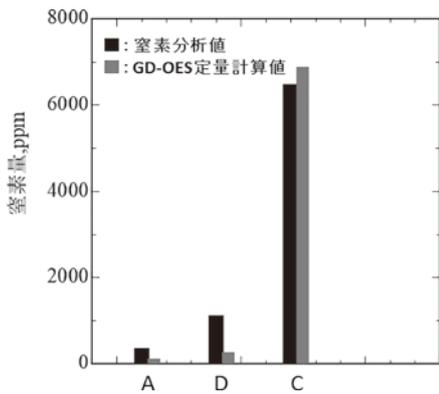


図9 酸素分析値とGD-OESの分析値

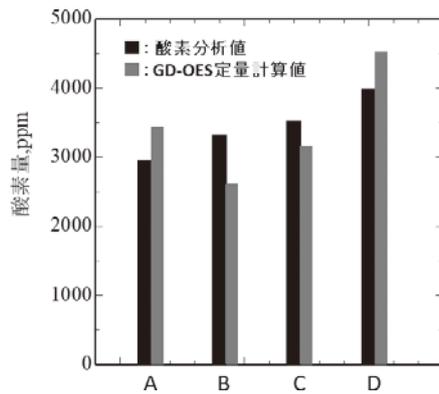


図10 高濃度窒素の検量線

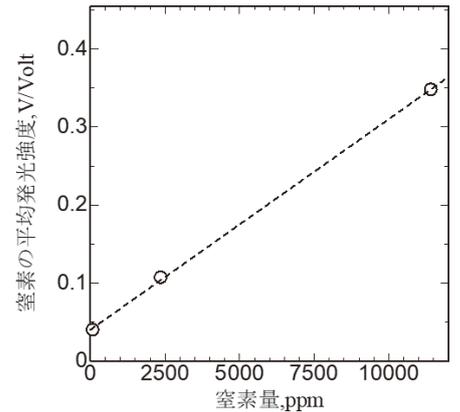


図11 窒素分析値とGD-OESの分析値

素分析値より若干低めの傾向があった。今後、図4の酸素のマッピングの結果でみられた酸素の偏析を焼結条件の見直しや均質化熱処理などを行うことで均質化することができれば、精度向上が期待できる。また、GD-OESの酸素の発光強度が測定時間と共に減少傾向にあることも定量精度に影響する一因とも考えられる。

図10に高濃度窒素の検量線を示す。窒素分析値とGD-OESの平均発光強度の相関係数は0.999であり良好な関係であることがわかった。図11に検量線評価用焼結体試料を用いて、窒素分析値とGD-OESの定量計算値と比較した結果を示す。図11より、窒素量の多いサンプルCについては窒素分析値とGD-OESの定量計算値は近い値となったが、濃度が低い、サンプルAおよびサンプルDでは誤差が大きかった。これは、検量線の濃度範囲が広いため生じた誤差であると考えられる。

図12に低濃度窒素の検量線を示す。窒素分析値とGD-OESの平均発光強度の相関係数は0.991であり比較的良好な相関関係であることがわかった。図12より、窒素量の低いサンプルAおよびDは前述の高濃度窒素の検量線の時よりも、誤差は小さくなった。これは、分析対象と検量線の濃度範囲がマッチしているためであると考えられる。しかし、GD-OES定量計算値は窒素分析値よりも高くなる傾向がある。低濃度におけるGD-OESの窒素の発光強度は非常に低くS/N比が小さいため誤差も大きくなったと考えられる。今後は測定方法や前処理についてさらに検討する必要がある。

以上、SPSにより作製した、酸素および窒素の検量線用焼結体試料を用いて、GD-OESによる酸素および窒素の分析について検討した。ガス分析装置とGD-OESの定量計算値にはまだまだ誤差はあるが、半定量分析として利用できる可能性が見込めた。今後は、試料作製方法や

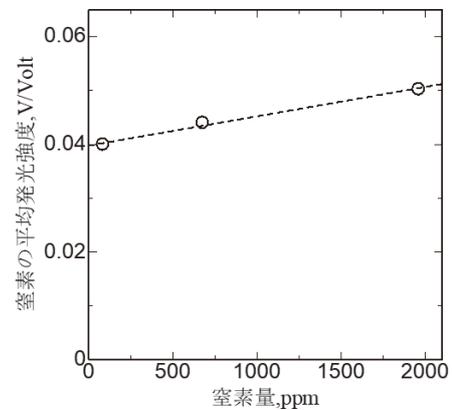


図12 低濃度窒素の検量線

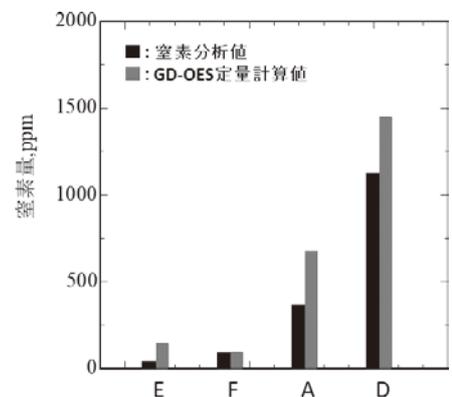


図13 窒素分析値とGD-OESの分析値

GD-OESの測定条件について検討することで、精度の向上を図る予定である。

4. 結論

GD-OESにより軽元素と金属元素を同時に定量分析できるような、「軽元素同時分析技術」を確立するために、放電プラズマ焼結法による酸素および窒素の検量線用焼結体試料の作製について検討を行い、GD-OESによる酸

素および窒素の分析についても試みた。得られた結果を以下に示す。

- 1) Ti粉末, TiO₂粉末, TiN粉末およびTiH₂粉末を組み合わせることで、酸素量および窒素量の異なる焼結体試料を作製できることがわかった。
- 2) X線回折およびEPMAを行った結果、酸素の検量線用試料では酸素はTi中に固溶し、窒素の検量線用試料では窒素はTi中に固溶することが示唆された。
- 3) GD-OESにて元素分布分析を行った結果、表面から深さ方向に酸素および窒素が均一に分布していることがわかった。また、添加元素の濃度と発光強度には良い相関関係があった。
- 4) 放電プラズマ焼結装置を用いて作製した、酸素および窒素の検量線用焼結体試料はGD-OESにおける酸素および窒素の半定量分析として利用できる可能性が見込めた。

謝 辞

本研究で使用した、試料自動研磨装置エコメット250-オートメット250, グロー放電発光分光分析装置GD-Plofiler2は平成22年度, 電子線マイクロアナライザーJXA-8230は平成23年度, 雰囲気加熱炉は平成31年度にそれぞれ日本自転車振興会設備拡充補助事業により設置された装置であり付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 大野卓哉 他：軽金属, 59, 12 (2009)
- 2) 孫斌 他：スマートプロセス学会誌, 1, 6 (2012)
- 3) 山辺康宏 他：粉体および粉末冶金, 64, 6 (2017)
- 4) 仲山剛：ぶんせき, 6, 406 (1988)
- 5) 中村龍人 他：ふえらむ, 19, 2 (2014)
- 6) 丸岡智樹 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.6, p.12 (2016)
- 7) 丸岡智樹 他：京都市産業技術研究所研究報告, No.7, p.6 (2017)
- 8) 丸岡智樹 他：第85回日本熱処理技術協会講演大会概要集, 7 (2018)
- 9) 鴫田正雄 他：粉体工学会誌, 30, 1 (2006)