

鉄鋼材料中のボロンの高精度分析

キーワード：鉄鋼、ボロン、発光分析、ICP、干渉、吸光光度法、ICP-質量分析

はじめに

ボロンは極微量の添加で鉄鋼材料の焼入性を改善することが知られており、Crなどの金属と比較してリサイクルが容易で、原料価格も低く抑えられるという特徴があるため、ボロンの鉄鋼材料への添加が注目されています。

JIS(日本工業規格)では、ボロン鋼としての規格はありませんが、含有量0.0008%以上で合金元素とみなすとされ、AISI(アメリカ鉄鋼協会)、SAE(米国自動車技術会)の規格ではボロン鋼として0.0005%以上、0.003%以下とする規格があります。

この様に鉄鋼中のボロン含有量は、他の成分と比較して2桁ほど低く、微量域での高精度な分析が要求されます。本シートでは鉄鋼材料中のボロン含有量の主な分析方法とその問題点を示すとともに、ICP-質量分析を適用した結果について紹介します。

ボロン含有量の分析

鉄鋼材料の最も一般的な分析方法としてスパーク放電発光分析があげられます。これは固体試料をスパーク放電により励起発光させ、分光分析する方法です。定量分析では、含有量既知の標準試料の発光強度を測定して検量線を作成し、分析試料の発光強度を比較して含有量を求めます。そのため、ボロンの分析濃度領域で安定した含有量を持つ標準試料が必要となります。しかし、ボロンの規格値は前述の通り、鉄鋼材料中において0.0005%(5ppm)付近と非常に低く、5ppm付近の濃度域におけるJIS認定の標準試料は多くはありません。また、含有濃度が低いため、0.0002%(2ppm)以下では発光強度による定量性が乏しく、分析結果の信頼性が問題となります。

さらに、スパーク放電発光分析では一定面積以上の固体試料が必要なため、その規定を満たさない試料は別の分析方法によらざるを得ません。その場合、多用される方法はICP発光分析法です。これは、酸分解等により試料を液化し、アルゴンプラズマ中に噴霧して、励起発光させ分光分析する方法です。含有成分を液中に添加するだけで標準試料を容易に作製できることが利点です。しかし、欠点としては試料を液化するため、固体状態より濃度が希釈されること、ボロンの分析の場合、高価な石英ガラスの使用が必要であるなどの問題があります。また、鉄鋼材料中のボロンの場合は、図1の様にボロンの発光ピークに鉄のピークが重なるという問題が生じ、精度の高い測定が行えません。この干渉を排除するために、鉄とボロンを蒸留分離する方法がJISに定められていますが、石英ガラスの蒸留装置が必要となる等の問題があり、容易に行えません。

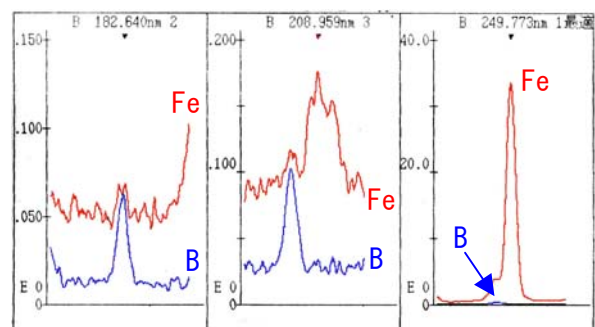


図1 ボロンと鉄の発光ピークの干渉

その他の方法では、吸光光度法があげられます。これは、酸分解等により試料を液化、分析対象元素を反応呈色し、その色の濃さを標準液による検量線と比較し、定量分析する方法です。

試料調整の方法はJISでもいくつか定められていますが、その内で蒸留分離法を用いな

いクルクミン吸光光度法によりボロンの分析を試みました。ボロン含有量が 9.6ppm、標準偏差 0.4ppm の既知試料を分析した結果、分析値 8.7ppm、標準偏差 0.6ppm と比較的良好な結果が得られました。

しかし、吸光光度法は試料調整時間がかかる、熟練技術を必要とする、呈色時間に制約があるなどの問題点があります。

ICP-質量分析

そこで、試料分解の簡便化、分析精度の向上を目的として、ICP-質量分析による鉄鋼材料中のボロン含有量の分析を検討しました。

この分析法は、アルゴンプラズマにより元素のイオン化を行い、その質量スペクトルを測定するもので、非常に高感度な分析を行えるという特徴があります。当所では本装置を平成 18 年度に導入しました。

試料の分解にはマイクロ波分解装置を使用しました。この方法は、テフロン製の密閉容器中で試料をマイクロ波により加熱、酸分解する方法であり、含有元素の気散が少なく、精度のよい分析に適しています。また、加熱に関してもプログラムにより制御が可能で、容易に試料調整が行えます。

この方法で試料調整を行い、吸光光度法と同様のボロン含有量 9.6ppm、標準偏差 0.4ppm の既知試料について分析を行いました。この時の標準試料による検量線を図 2 に示します。検量線は、直線性が非常に高い、良好なもの

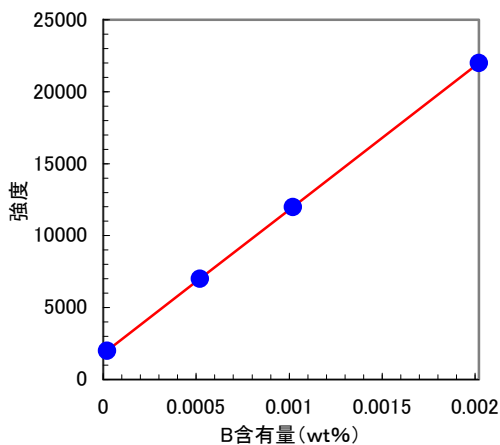


図 2 ICP-質量分析による検量線

が得られています。

この結果、分析値はボロン含有量 9.3ppm、標準偏差 0.2ppm が得られ、吸光光度法と比較して非常に高い精度の分析値が得られました。

焼入性に対するボロンの影響

前述のようにボロンは焼入性、価格、リサイクルの観点から今後使用の増加が考えられますが、熱処理特性に関する問題が生じ始めています。それは、同じボロン量の材料で焼入性に違いが生じる現象であり、焼入れに有効なボロンと、関与しないボロンが存在しているのがその理由だと考えられています。例えば、窒素と結びついたものなどは焼入性に寄与しないとされています。そのため、正確な焼入性を把握するためには、今後有効ボロン量を把握する必要があると考えられます。

マイクロ波分解装置において試料は残渣なく溶解できますが、通常の酸分解法では若干の残渣が見られます。これをろ過して、ろ液のみを分析し、マイクロ波で分解したものと比較することにより、酸可溶成分と不溶成分を分離評価できるかどうかを ICP-質量分析を用いて検討しました。その結果を表 1 に示します。

表 1 分解法によるボロン含有値の比較

	B 分析値	標準偏差
マイクロ波分解	9.3ppm	0.2ppm
通常分解、ろ過	8.9ppm	0.2ppm
差	0.4ppm	

不溶性のボロン量は、マイクロ波分解とろ過試料との差 0.4ppm と考えられます。この値は、標準偏差が 0.2ppm であるため、測定誤差ではなく、有意性のある数値と判断できます。

可溶、不溶成分の比較で有効ボロンを評価できるかどうか等、検討すべき問題がありますが、ICP-質量分析による鉄鋼中のボロンの微量分析は非常に精度の高い、有効な分析法であると考えています。