

Ru-Mo-W 合金分析のための試料前処理 ～アルカリ溶融法と Sn 溶融法の比較～

○梶沢 祐輔^{a)}

^{a)}東北大学 総合技術部

1. はじめに

著者の実務先である東北大学金属材料研究所 材料分析研究コアでは、学内外の分析依頼に対応して金属材料等の化学分析を行っている。今回、耐久性・室温加工性に優れる抵抗発熱体用材料として新規開発された Ru-Mo-W 合金^[1] について、主成分および微量成分 (Al、Cu、Fe、Ta、Zr 等) の分析依頼を受けたことから、ICP 発光分光分析法 (ICP-OES) によって定量するための溶液化前処理方法を検討した。

Ru 合金は極めて耐食性が高く、単純な酸溶解による溶液調製は困難であるが、Na₂O₂ 等の氧化物系フラックスを用いた溶融 (アルカリ溶融) や、Sn 等の金属フラックスを用いた溶融によって酸可溶性の溶融生成物にする前処理方法が報告されている。^{[2], [3]} しかし、今回のように Mo と W が主成分として共存し、かつ微量成分も分析対象であるような場合にアルカリ溶融や Sn 溶融を使用した事例が無い場合、試料を完全溶液化可能な溶融処理条件を確認し、操作性や分析結果の比較を行った。

2. アルカリ溶融・Sn 溶融処理条件の確認

Ru-Mo-W 合金 (仕込み組成: Ru 50 mass%、Mo 12 mass%、W 38 mass%) は、直径 0.7 mm のワイヤーを約 1 mm に切断して分析用試料とした。試料 10 mg と各種フラックスを坩堝中で所定温度まで加熱、所定時間保持して溶融処理を行った後、溶融生成物を HCl+HF 混酸 (Sn 溶融生成物には+H₂O₂) で酸溶解して溶液を調製し、ICP-OES (SPECTRO ARCOS MV130) によって測定した。

表 1 に溶融処理条件および主成分の定量結果を示す。Na₂O₂+Na₂CO₃ フラックス・700°C 加熱・2 時間保持条件では酸溶解後に未溶解残渣が見られたが、それ以外の条件では完全な溶液化が可能であった。しかし、Na₂O₂+Na₂CO₃・3 時間保持条件では W が低値となり、W₂O₃ の揮散損失が疑われる。また、Na₂O₂+NaOH 条件では加熱中に融液が坩堝壁を伝って外に溢れ出すことがあり、操作に注意が必要であった。

表 1 アルカリ溶融・Sn 溶融処理条件および主成分定量結果

アルカリ溶融処理条件					定量値 [mass%]			
Na ₂ O ₂	Na ₂ CO ₃	NaOH	加熱温度	保持時間	Ru	Mo	W	Total
0.6 g	0.4 g		700°C	2 時間	49.2	11.4	35.2	95.7
0.6 g	0.4 g		700°C	3 時間	50.4	11.5	35.1	97.1
0.5 g		0.5 g	700°C	3 時間	51.0	11.9	37.9	100.8

Sn 溶融処理条件				定量値 [mass%]			
Sn	加熱温度	保持時間		Ru	Mo	W	Total
0.2 g	1200°C	5 分間		49.7	12.0	37.5	99.2
0.2 g	1350°C	5 分間		49.3	12.5	37.8	99.6
0.2 g	1500°C	5 分間		50.1	11.7	37.5	99.3

3. 主成分定量におけるフラックス成分の影響

溶融処理によって溶液を調製した場合、合金試料の10倍量以上共存する余剰フラックス成分がICP-OES測定時に分光干渉や物理干渉等の影響を及ぼす。例えば主成分定量に用いた各測定波長において、単純な酸溶液と比較してフラックス共存時には発光強度が5~20%程度低くなるため(表2)、精確な定量を行うためには検量標準溶液に同量のフラックスを共存させる必要があった。

表2 フラックス共存時の各測定波長における発光強度比(フラックス未共存:1.00)

	Ru		Mo		W	
	240.3 nm	267.9 nm	203.9 nm	204.7 nm	207.9 nm	224.9 nm
Na ₂ O ₂ +Na ₂ CO ₃	0.79	0.81	0.85	0.85	0.85	0.85
Sn	0.92	0.90	0.97	0.97	0.95	0.95

Sn溶融処理では、溶融生成物を酸溶解する際にH₂O₂を添加せずにHCl単独またはHCl+HF混酸を使用すると、余剰Snフラックスのみを選択的に溶解除去して主成分を含む残渣を分離することができるため、ICP-OES測定におけるフラックス共存の影響を回避可能であった。なお、余剰Sn溶解除去後の残渣は、溶融処理条件において各主成分とSnの2元系状態図^[4]から生成が予測される化合物Ru₃Sn₇とMoSn₂、および単体Wの混合物であった。

4. 微量成分定量における主成分・フラックス成分の影響

試料中含有率0.1mass%未満の微量成分では、フラックス成分に加えて主成分であるRuとWからも分光干渉等の影響を受けた。TaやZrは、ICP質量分析法による測定が分光干渉を回避に有効であった。またAl、Cu、Fe、Ni等は、Sn溶融処理によって溶液を調製した場合であれば、HCl+HF液性条件下で陰イオン交換分離を行うことによって、主成分・フラックス成分から分離可能であった。

なお、アルカリ溶融処理によって溶液を調製した場合、アルミナ坩堝や金属坩堝を使用するためAl、Zr、Ni等の坩堝由来成分の汚染が酷く、これらの成分を定量不可能であった。一方、Sn溶融処理では高純度の黒鉛坩堝を使用可能なため、溶融処理時の汚染を抑制でき微量成分定量に有利であった。

参考文献

- [1] R. murakami, K. Kamada, K. Umetsu, T. Yoshida, K. Oikawa, J. Kido and A. Yoshikawa : *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **114** (2023), Article 106235
- [2] Y. Danzaki and K. Wagatsuma : *BUNSEKI KAGAKU*, **52**, 1047 (2003)
- [3] M. Fukuda, K. Shimura and M. Takeya : *BUNSEKI KAGAKU*, **48**, 835 (1999)
- [4] T. B. Massalski (Ed.) : “*Binary Alloy Phase Diagrams*”, 2nd ed. (1990), (ASM International)

謝辞

本発表の内容は、令和5年度東北大学金属材料研究所テクニカルセンター技術開発助成の支援を受けて行った。