

レーザマイクロプローブによるセラミックスの分析

荒浪 久登*, 舟橋 徹*, 松岡 拓也*, 大塚 智也*, 葛谷 幹夫**

Quantitative Analysis of Ceramics by Laser Microprobe Analyzer

Hisato ARANAMI*, Tohru FUNAHASHI*, Takuya MATSUOKA*
Tomoya OHTSUKA* and Mikio KUZUYA**

(Received June 15, 1999)

A quantitative elemental analysis of ceramics was carried out with a laser microprobe analyzer. A Q-switched Nd:YAG laser was focused on ceramic targets in an argon atmosphere, and the emission spectra from laser-induced plasma were measured using time and spatially resolved spectroscopy. A linear calibration curve with a slope of unity was obtained for the analysis of aluminum (0.019-5.26%) in ceramics samples in argon at 100Torr by observing the laser plume at a height of 1.5mm above the sample surface for a period of 0.4-0.8 μ s after the laser shot.

Keywords : Laser microprobe analyzer, Time-resolved spectroscopy, Calibration curve, Ceramic samples, Argon atmosphere

1. 緒言

レーザマイクロプローブアナライザ (LMA:Laser Microprobe Analyzer) は、高出力パルスレーザを試料の微少部分に集光照射した際に生成される発光プラズマを分光分析することにより、試料の局所元素分析を行うものである¹⁻³⁾。

我々は LMA の分析性能の向上を目的として、レーザ生成プラズマの発光特性に与える雰囲気ガス及びレー

ザエネルギーの影響について検討し、スペクトル線の自己吸収の除去に減圧雰囲気が有効であること、時間および空間分解測光法の適用により S/N 比が改善できることを明らかにしてきた⁴⁻¹³⁾。

ところで、LMA の特長の一つに非伝導性物質の分析が可能ながある。これまでに Grant ら¹⁴⁾が鉄鉱石中の元素分析を行っているが、非伝導性物質に関する報告はあまりされていない。そこで、本論文では、セラミックス試料中のアルミニウムの分析を行い、非伝導性物質の分析の可能性について検討を行った。その結

*電気工学専攻大学院生(Graduate Student, Electrical Engineering)

**電子工学科(Department of Electronic Engineering)

果、100Torrの減圧アルゴン雰囲気を用い、ゲート幅を $0.4\mu\text{s}$ 、遅延時間を $0.4\mu\text{s}$ としてスペクトル線強度を時間分解測定することにより、検量線の傾きは1となり、セラミックス中のアルミニウムの定量分析が可能であることがわかった。なお、この条件は雰囲気ガス圧力以外、金属材料に対する前報^{11,13)}の結果とほぼ同じである。

2. 実験装置と方法

実験には当研究室で開発したLMAシステム(Fig.1)を使用した⁸⁾。レーザはNd:YAGレーザ(Lumonics, HY-400)をQスイッチモードで使用し、発振波長1064nm、パルス幅10ns、繰り返し周波数10Hzである。レーザ光は対物レンズ($f=50\text{mm}$)で試料表面上に集光照射し、レーザ生成プラズマは集光レンズ($f=50\text{mm}$)を用いて光ファイバの入射面におかれたアパーチャ上に1:1で結像される。光ファイバの出力は二分岐となっており、一方は分光器(JEOL, JSG-125)へ、他方はモノクロメータ(Nikon, P-250)へ接続されている。分光器の検出器にはゲート機能付きフォトダイオードアレイ検出器(PDA)を用い、スペクトル線強度及び時間分解測定を行う。PDAの制御とスペクトルデータ処理

にはオプティカルプロセッシングシステム(セキテック ノトロン MDS, SK-296)を使用した。モノクロメータの検出器には光電子増倍管(PMT)を用い、その出力をデジタルオシロスコープに送り、スペクトル線強度の時間変化を測定した。試料ステージはステッピングモータにより回転させ、モータの回転軸とレーザ光軸をずらすことにより、レーザショット毎に新しい試料表面を分析することができる。また、試料室は雰囲気ガスの種類、圧力を調節できるようになっている。なお、レーザ発振と周辺装置の動作タイミングは当研究室で製作したパルスジェネレータによってコントロールしている。

実験は、レーザエネルギーを前報¹³⁾で報告した自己吸収の少ない 90mJ/pulse とし、プラズマの発光スペクトルを時間分解測定した。スペクトル線強度の時間分解測定は、Fig.2に示すように、スペクトル線強度測定開始時間(Delay Time: T_d)と測定時間幅(Gate Width: T_g)を変化させて行い、 T_d と T_g の設定はMDSに付属のコンピュータ(PC-9801)から制御した。また、雰囲気ガスには5~760Torrのアルゴンを用いた。スペクトル取り込み用のアパーチャは直径3mmで、その中心の高さを試料上方1.5mmとした^{11,12)}。

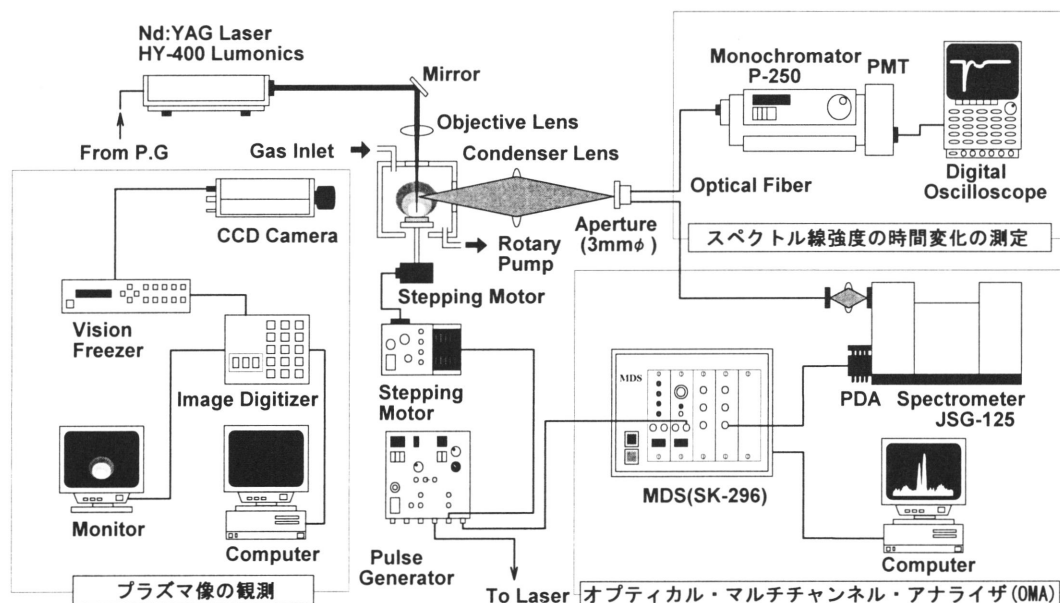


Fig.1 Schematic diagram of the laser microprobe analyzer (LMA) system.

試料は、Brammer社のセラミックス標準試料を用い、その組成を Table I に示す。分析試料は、セラミックス粉末 1g とポリビニルアルコールを混ぜ合わせ、58kN の圧力を加えてペレット状(直径 13mm, 厚さ 4mm)に成型した後、乾燥させたものを用いた。本論文では、成分元素のアルミニウムを分析し、分析線はアルミニウムの共鳴線 Al I 308.22nm および Al I 309.27nm を用いた。

Table I Composition of standard ceramic samples [%].

Sample	Si	Al	Ti	Ca	Other
BCS 313/1	46.56	0.019	0.010	0.004	53.403
ECRM 777-1	44.44	0.421	0.266	2.020	52.853
GBW 03117	33.25	1.360	0.034	4.550	60.806
IRSID 608-1	28.23	5.260	0.428	6.220	59.862

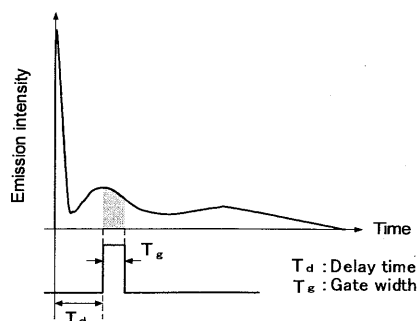
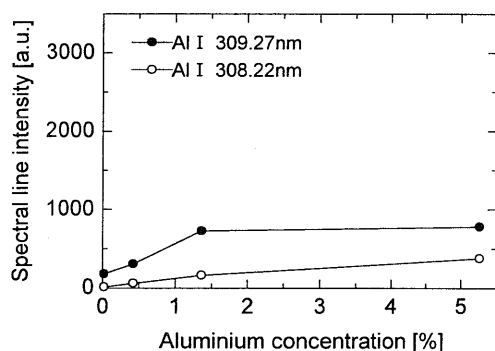


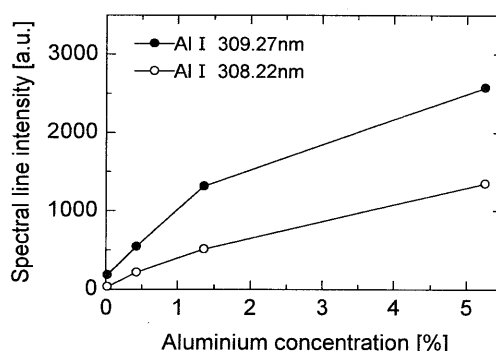
Fig.2 Time-resolved spectroscopy.

3. 結果と考察

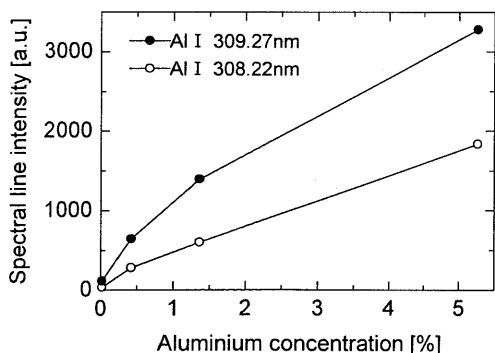
まず、アルゴンガスの圧力を変化させながら、スペクトル線 (Al I 308.22nm, Al I 309.27nm) 強度を全発光時間にわたって測定し、検量線を作成した。Fig.3 にその結果を示す。減圧雰囲気 (5, 50, 100Torr) を用いた場合、高濃度領域でスペクトル線強度と元素濃度の比例関係



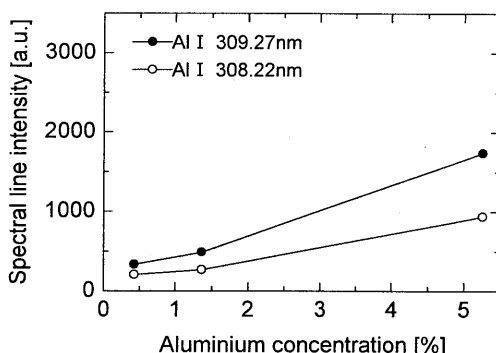
(a) 5Torr



(b) 50Torr



(c) 100Torr



(d) 760Torr

Fig.3 Calibration curve obtained for the analysis of Al (0.019-5.26%) in ceramic samples in argon at pressures of (a) 5Torr, (b) 50Torr, (c) 100Torr and (d) 760Torr.

が成立せず、検量線は湾曲している。また、ガス圧力が低くなるにつれて、スペクトル線強度は低くなる。特に、(a) 5 Torr の場合、スペクトル線強度が他の場合に比べて弱く、アルミニウムの濃度が 1.36% と 5.26% のときのスペクトル線強度の変化が小さい。大気圧の (d) 760 Torr では、減圧した場合に比べてバックグラウンドが大きく、S/N 比が低下し、濃度 0.019% のアルミニウムのスペクトル線の検出ができず、低濃度での分析が困難となる。以上の結果から、アルゴンガス圧力が 100 Torr のとき、スペクトル線強度が強く、比較的直線性の良い検量線が得られ、自己吸収の影響を小さくすることができると考えられる。

そこで、アルゴンガス圧力を 100 Torr とし、時間分解測光法を用いることにより分析感度の改善を試みた。Fig.4 はその結果で、遅延時間 T_d は $0.4\mu\text{s}$ 、ゲート幅 T_g は $0.4\mu\text{s}$ である。両スペクトル線 (Al I 308.22nm, Al I 309.27nm) とも、検量線は直線となり、スペクトル線強度と元素濃度の間に比例関係が成立し、セラミックス中のアルミニウムの分析が可能である。

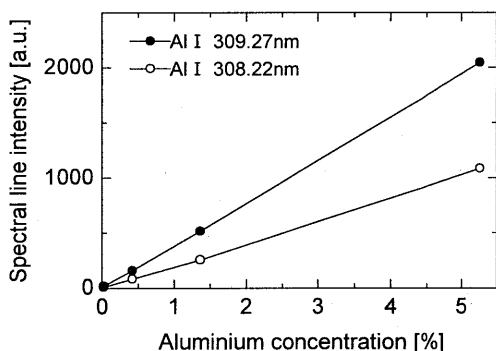


Fig.4 Calibration curve obtained for the analysis of Al (0.019-5.26%) in ceramic samples in argon at a pressure of 100 Torr. The gate width is $0.4\mu\text{s}$. The delay time is $0.4\mu\text{s}$.

ところで、前報^{12,13)}の真鍮中の銅(濃度:53.5~95.0%)の分析において、雰囲気ガス圧力を 2 Torr 付近に減圧することにより傾き 1 の検量線が得られること、また、大気圧(760 Torr)でも時間分解測光法を適用することにより、直線性のある検量線が得られることを示した。しかし、すでに報告したように⁷⁾、雰囲気ガス圧力を 1 Torr 付近に減圧したとき、および大気圧付近でスペク

トル線強度は弱くなるため、今回のセラミックス中のアルミニウム(濃度:0.019~5.26%)では、低濃度での分析が困難となる。したがって、雰囲気ガス圧力として、高いスペクトル線強度が得られる 100 Torr を用いたが、これはノーマルレーザの場合の自己吸収が少なく、かつ高いスペクトル線強度が得られる圧力条件とほぼ同じである^{5,6)}。

4. 結 言

LMA による非伝導性物質の分析の可能性を調べるため、試料にセラミックスを用い、成分元素のアルミニウムの分析を試みた。レーザエネルギーを 90mJ/pulse とし、減圧アルゴン雰囲気中で時間分解測光法を用いてスペクトル線強度を測定し、検量線を作成した。その結果、アルゴンガス圧力を 100 Torr とし、プラズマ生成後 $0.4\sim 0.8\mu\text{s}$ の間のスペクトル線強度を時間分解測光することにより、傾き 1 の検量線が得られ、セラミックス中のアルミニウムの分析が可能なが分かった。したがって、LMA は非伝導性物質の分析への応用が期待できる。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、有益なご助言を頂いた三上修教授、ならびに試料の作成にご協力いただいた電気工学科寺田弘助教授に心より感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) K. Laqua : *Analytical Laser Spectroscopy*, Ed. N. Omenetto (Wiley, New York, 1973) p.47.
- 2) E. H. Piepmeier : *Analytical Application of Lasers*, Ed. E. H. Piepmeier (Wiley, New York, 1986) p.627.
- 3) L. Moenke-Blankenburg : *Laser Microanalysis* (Wiley, New York, 1989) p.1.
- 4) M. Kuzuya and O. Mikami : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 1568 (1990).
- 5) M. Kuzuya and O. Mikami : J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, 493 (1992).
- 6) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, and O. Mikami : J. Spectrosc. Soc. Jpn. **41**, 327 (1992).

- 7) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Takechi, and O. Mikami : Appl. Spectrosc. **47**, 1659 (1993).
- 8) 松本齊, 葛谷幹夫, 三上修 : 中部大学工学部紀要 **29**, 55 (1993).
- 9) 松本齊, 坂梨弘明, 竹本友彦, 葛谷幹夫, 三上修 : 中部大学工学部紀要 **30**, 31 (1994).
- 10) M. Kuzuya, H. Matsumoto, H. Sakanasi, T. Takemoto, and O. Mikami : J. Spectrosc. Soc. Jpn. **43**, 80 (1995).
- 11) 鈴木和昭, 大岡泰, 田辺淳一, 葛谷幹夫 : 中部大学工学部紀要 **32**, 63 (1996).
- 12) M. Kuzuya, J. Tanabe, and K. Suzuki : J. Spectrosc. Soc. Jpn. **46**, 293 (1999).
- 13) 田辺淳一, 大岡泰, 加藤裕美, 葛谷幹夫 : 中部大学工学部紀要 **33**, 43 (1997).
- 14) K. J. Grant, G. L. Paul, and J. A. O'Neill : Appl. Spectrosc. **45**, 701 (1991).