

レーザマイクロプローブによるセラミックスの分析Ⅱ

丸山 憲和*, 高津 泰治*, 廣瀬 和志*, 葛谷 幹夫**

Quantitative Analysis of Ceramics by Laser Microprobe Analyzer II

Norikazu MARUYAMA*, Taiji TAKATSU*, Kazushi HIROSE*,
and Mikio KUZUYA**

(Received June 15, 2001)

A quantitative elemental analysis of ceramics was carried out with a laser microprobe analyzer. A Q-switched Nd:YAG laser (90mJ, 10ns) was focused on ceramic targets in an argon atmosphere at reduced pressure, and the emission spectra from laser-induced plasma were measured using time and spatially-resolved spectroscopy. The experimental results showed that in argon at around 100Torr, the maximum line-to-background ratio was obtained by observing the laser plume at a height of 1.5mm above the sample surface. Under this condition, linear calibration curves with a slope of unity were obtained for the analysis of Mg, Ca, Fe and Ti in ceramics samples by measuring the emission spectrum for a period of 0.4-0.8 μ s for Mg and Ca, 0.4-1.2 μ s for Fe, and 0.4-1.6 μ s for Ti 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小部分に集光照射して試料の一部を蒸発励起させ、その際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の分析性能向上および実用化を目的として、各種雰囲気条件のもとでスペクトルの時間・空間分解測定ができ、しかも、コンピュータによるオンライン分析が可能な本格的なLMAシステムを開発した。そして、本システムを用いて各種金属材料を分析するとともに雰囲気ガスの種類・圧力、レーザエネルギー、時間および空間分解パラメータなどについて検討し、分析に最適な条件を明らかにしてきた⁴⁻¹³⁾。

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

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

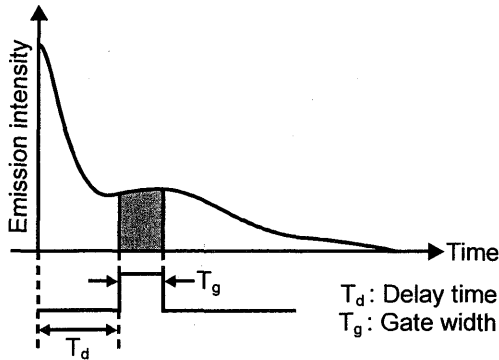


Fig.2 Time-resolved spectroscopy.

とし、発光スペクトルの強度測定には時間分解測光法を用いた。時間分解測光法は、Fig.2に示すように、スペクトル線強度の測定開始時間(Delay time: T_d)と測定時間幅(Gate width: T_g)を変化させて行った。 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、雰囲気ガスにはアルゴンを用いた。スペクトルの取り込みに用いたアパーチャは直径3mmで、その中心の高さを試料上方1.5mmとした^{11,12)}。

試料は、Brammer社のセラミックス標準粉末試料を用い、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、乾燥させたものを使用した。これは、前報¹⁶⁾と同じである。本論文で用いた分析線はマグネシウム:Mg I 285.21nm、カルシウム:Ca I 431.86nm、鉄:Fe I 381.99nm、チタン:Ti I 365.35nmである。

Table I Composition of standard ceramic samples [%].

Sample	Si	Mg	Ca	Fe	Ti	Other
BCS 313/1	46.56	0.001	0.004	0.008	0.010	53.40
ECRM 777-1	44.44	0.043	2.02	0.231	0.266	52.58
GBW 03117	33.25	2.388	4.55	0.126	0.034	58.29
IRSID 608-1	28.23	0.810	6.22	0.999	0.428	58.05
ECRM 776-1	29.34	0.287	0.221	4.0	0.969	49.68
BCS 309	15.91	0.102	0.157	1.057	1.152	49.32

3. 結果と考察

スペクトル線強度の圧力依存性 まず、アルゴンガスの圧力を大気圧から2Torrまで減圧させながら、マグネシウムのスペクトル線強度(Mg I 285.21nm)およびバックグラウンド(284.1nm)を全発光時間にわたって測定

した。Fig.3にその結果を示す。スペクトル線強度は圧力が300Torr付近で最大となるのに対し、バックグラウンドは150Torrより高くなると急激に増大することがわかる。この結果から、L/B比(スペクトル線強度とバックグラウンドの比)を求めたところ100Torr付近で最大となり、以下のセラミックスの分析に用いるアルゴンガスの圧力は100Torrとした。この雰囲気条件は、前報¹⁶⁾のセラミックス中のアルミニウムの分析の場合と同じである。

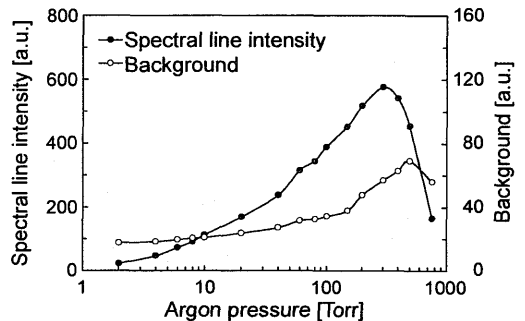


Fig.3 Effect of argon pressure on the spectral line intensity (Mg I 285.21nm) and the background at 284.1nm.

セラミックスの分析 まず、セラミックス中のマグネシウムを分析し、検量線を作成した。Fig.4にその結果を示す。検量線(a)は、スペクトル線を全発光時間にわたって測定した場合で、高濃度領域でスペクトル線強度は元素濃度に比例して増大せず、検量線は湾曲している。そこで、時間分解測光法を用いて分析を行った結果、(b)に示すように遅延時間 $T_d=0.4\mu\text{s}$ 、ゲート幅 $T_g=0.4\mu\text{s}$ のとき

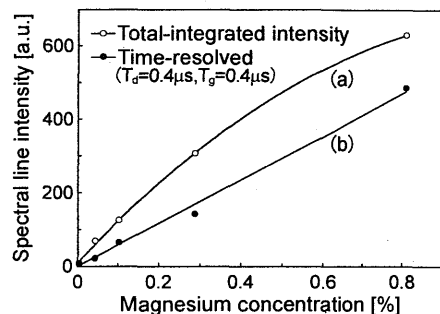


Fig.4 Calibration curves obtained for the analysis of Mg (0.001-0.81%) in ceramic samples in argon at a pressure of 100Torr.

スペクトル線強度と元素濃度の間に比例関係が成立し、検量線は直線となり、セラミックス中のマグネシウムの分析が可能である。他の成分元素のカルシウム、鉄およびチタンを時間分解測光を用いて分析し、検量線を作成した。その結果をFig.5 (a) (b) (c)に示す。(a)カルシウムは $T_d=0.4\mu\text{s}$, $T_g=0.4\mu\text{s}$ 、(b)鉄は $T_d=0.4\mu\text{s}$, $T_g=0.8\mu\text{s}$ 、および(c)チタンは $T_d=0.4\mu\text{s}$, $T_g=1.2\mu\text{s}$ のとき検量線は直線となり、定量分析が可能であることがわかった。

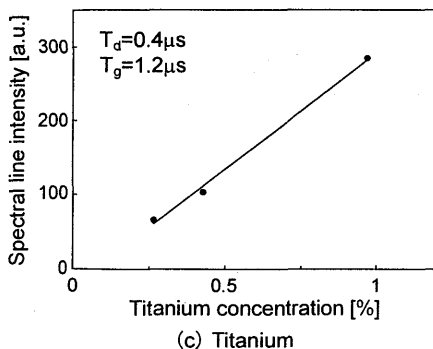
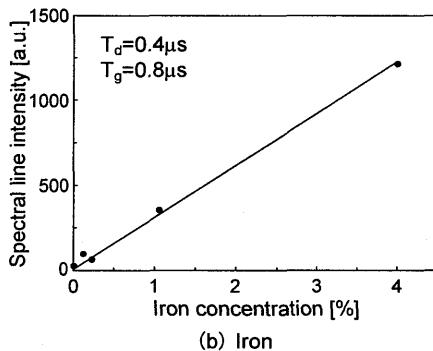
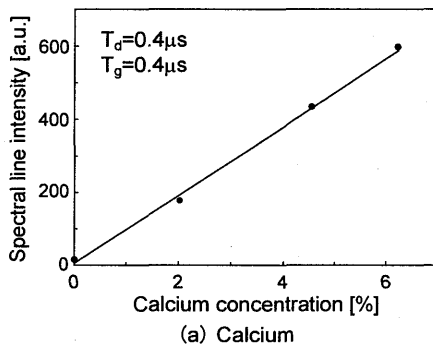


Fig.5 Calibration curves obtained for the analysis of (a) Ca, (b) Fe and (c) Ti in ceramic samples in argon at a pressure of 100Torr.

4. 結 論

LMAの非伝導性物質の分析への応用を目的として、セラミックス中の成分元素であるマグネシウム、カルシウム、鉄およびチタンの分析を行った。その結果、レーザエネルギーを90mJ/pulseとし、100Torrの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することにより検量線は直線となることがわかった。この場合の時間分解測定範囲は、マグネシウムとカルシウムに対しては0.4~0.8 μs (アルミニウムに対しても同じ数値¹⁶⁾、鉄は0.4~1.2 μs 、そしてチタンは0.4~1.6 μs である。本結果と前報のアルミニウムの分析結果から、LMAはセラミックス中の成分元素の分析が可能なることがわかった。

なお、今回の実験結果から、検量線が直線となるスペクトル線の時間分解測定領域は元素依存性を示し、融点と沸点が高い元素ほど、ゲート幅が長くなる傾向がある。この点については、分析元素が少ないため、今後は、他の元素を分析し、関連性を調べる予定である。

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) 松本斉, 葛谷幹夫, 三上修: 中部大学工学部紀要**29**, 55 (1993).
- 9) 松本斉, 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).
- 15) J. A. Bolger : Appl. Spectrosc. **54**, 181 (2000).
- 16) 荒浪久登, 舟橋徹, 松岡拓也, 大塚智也, 葛谷幹夫: 中部大学工学部紀要**35**, 19 (1999).

誤植訂正

前報の論文(Vol.35, pp.19-23 (1999))で、p.20のFig.1中にStepping Motorが2箇所ありますが、下の装置はステッピングモータコントローラですので、Stepping Motor(誤)→Stepping Motor Controller(正)と訂正します。