

ノート

レーザーマイクロプローブによるバイメタルの分析

武 藤 五 生*

1. 緒 言

厚さ 0.1～0.5mm で、二層以上より成る合金の合板を、通常の分析方法を用いて定性分析、定量分析することはむずかしい。筆者は厚さ 0.1～1.0mm のバイメタルについて定性分析と定量分析を検討した。

一般のバイメタルは Table 1 に示すように熱膨張の異なる 2 種類以上の金属層から成る板で種類も多い。三層より成るバイメタルの中心部分の分析は従来の方法では非常にむずかしい。そこで、レーザーマイクロプローブを発光分光分析の分光器に接続することにより定性分析することを試みた。一方、定量分析は正確な定性分析をすることにより含まれている物質を知り、溶解に用いる最適な酸を選択すればよい。代表的なバイメタルの切断面を Photo. 1～6. に示す。光学顕微鏡で 14 倍で撮影した。

Photo. 1 一般用のバイメタル、厚さ 0.2mm .

Photo. 2 高感度用のバイメタル、厚さ 0.9mm . 高膨張側に純銅を用いている。

Photo. 3 高温用のバイメタル、厚さ 0.5mm . 中心に純銅を用いている。

Photo. 4 高温用のバイメタル、厚さ 1.2mm . 中心に純銅を用いている。

Photo. 5 高温用のバイメタル、厚さ 0.7mm . 中心に純ニッケルを用いている。

Photo. 6 レーザー光線で発光させた跡、直径は 20 μ である。

2. 定性分析

バイメタルの分析する両面と切断面を金属研磨剤(たとえばピカール)を用い油、酸化被膜、よごれを取り除いたのち、アセトンを用い研磨剤を取り除く。

一般に用いられる発光分光分析は試料を放電電極の一

方に保持させたり、電極に成形したり、試料をそのまま電極に用い、両電極間でアークやスパーク放電を行なわせることによって、次の二段階を同時に行なっている。

1) 試料の蒸発気化

2) 蒸発気化した試料の励起

レーザーマイクロプローブは上記の二段階を別々に行なうものである。すなわち、試料の蒸発気化をレーザー光を用いることによって直径 10～50 μ の部分に短時間高エネルギー(急速短時間加熱)を与え、試料の表面を深さ 1～20 μ 蒸発気化させる。蒸発気化した直後、試料上部の補助炭素電極間でスパーク放電をさせ試料の励起を行なう。

試料の発光部分の直径と深さはレーザーのエネルギーを電圧調整することによって自由に選択できる。したがって、分析試料の厚さや幅を顕微鏡で観察することによって分析する場所を正確に選ぶことが可能である。Photo. 6 は三層バイメタルの中心を発光させた跡で、直径は 20 μ である。

定性分析の条件は次のとおりである。

レーザー発生装置

日本電子: JLM - 01 型

レーザー; Ruby (0.69 μ)

入力 3.3kV

補助電極; 入力 2.0kV

電極間隔; 3.0mm

絞 り; 3

分光器

1) 島津製作所: 平面回折格子 GE - 340

スリット幅; 50 μ

フィルム ; Kodak TRI - X Pan

(ASA400)

2) 島津製作所: QF - 60

スリット幅; 20 μ

乾 板; Agfa 68 A56

この条件で撮影した結果非常に鮮明なスペクトルを撮影することができ、二層、三層のバイメタルを他の部分を侵すことなく正確に定性分析することができた。



Photo. 1 一般用のバイメタル, 厚さ 0.2mm。

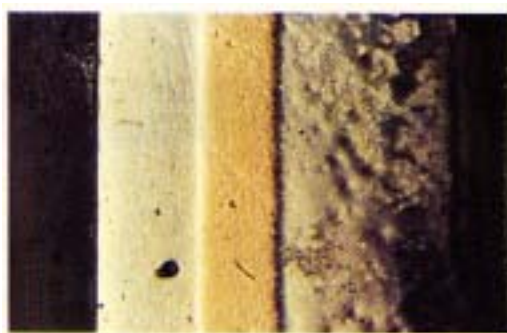


Photo. 4 高温用のバイメタル, 厚さ 1.2mm。中心に純銅を用いている。

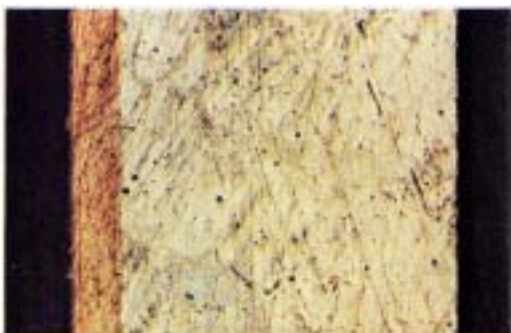


Photo. 2 高感度用のバイメタル, 厚さ 0.9mm。高膨張側に純銅を用いている。



Photo. 5 高温用のバイメタル, 厚さ 0.7mm。中心に純ニッケルを用いている。



Photo. 3 高温用のバイメタル, 厚さ 0.5mm。中心に純銅を用いている。



Photo. 6 レーザー光線で発光させた跡, 直径は 20 μ である。

3. 定量分析

定性分析と同様に研磨処理をした試料を用意し、断面及び定量しない片側の面をコロジオン又はワックスを用いて被覆する。定性分析の結果より溶解に用いる酸を選ぶ。Table 2 にバイメタルの溶解に用いる酸の種類、酸の濃度と溶出率の関係を示す。このようにバイメタルの種類によって溶出が大きく変わる。試料の溶解方法は加熱した酸をこまごめピペット等を用いて被覆しない部分に一滴（約 0.2～0.5ml）落す、2～3 秒で溶解が始まり 10 秒ほどで溶解が終了する。この場合、試料面に落す酸の量が多いと溶解反応が激しくなり、他の試料面を侵すことになるので、バイメタルの厚さによって酸の量を調整する必要がある。溶解反応が終了したらピーカーに

水で洗い入れる。この操作を 5～10 ケ所行なった後、溶液を砂皿上で加熱濃縮し、冷却後塩酸を加えて硝酸を揮散させ 1 / 5 N 塩酸酸性にする。冷却後メスフラスコで定容とし、原子吸光度計で定量分析する。

定量分析の結果を Table 3 に、繰返し精度の結果を Table 4 に示す。定性分析でバイメタルの種類を正確に知ることにより溶解させる酸を選べば非常に正確な定量値をうることができる。

4. 考 察

二層のバイメタルと三層のバイメタルの両面についての問題はないが、三層の中心部分についてはこの方法で定量分析することはできない。三層のバイメタルの中心を定性分析するのは Photo.6 に示したように難かしく

Table 1 Typical examples of commercial bimetals

	Low expanding side (%)	Middle layer (%)	High expanding side (%)
High sensitivity	Fe 64, Ni 36	—	Mn 72, Cu 18, Ni 10
"	Fe 58, Ni 42	—	Fe 67, Ni 25, Cr 8
"	Fe 58, Ni 42	—	Fe 75, Ni 22, Cr 3
"	Fe 64, Ni 36	—	Ni 100 or Cu 100
"	Ni 100	—	Fe 75, Ni 22, Cr 3
High temperature	Fe 64, Ni 36	Cu 100	Fe 75, Ni 22, Cr 3
"	Fe 64, Ni 36	Ni 100	Fe 75, Ni 22, Cr 3
Generality	Fe 64, Ni 36	—	Fe 76, Ni 14, Mn 10
"	Fe 64, Ni 36	—	Cu 60, Zn 35, Ni 5

Table 2 Relationship between acid concentration and recovery of metals

	Dissolution time (sec)	Low e.s. (%)		High expanding side (%)								
		Fe	Ni	Mn	Cu	Ni	Fe	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni
		64	36	72	18	10	75	22	3	60	35	5 ※
6 N HCl 1	10											
6 N HNO ₃ 1		82	18	78	21	1	87	11	2	65	27	8
Conc. HCl 3	10											
Conc. HNO ₃ 1		81	19	79	21	0	85	14	1	61	32	7
Conc. HCl 1	10											
Conc. HNO ₃ 3		65	35	76	20	4	77	20	3	60	33	7
Conc. HCl 1	10											
Conc. HNO ₃ 1		64	36	79	19	2	75	22	3	60	35	5
Conc. HNO ₃	10	32	68	72	18	10	30	58	12	58	8	10

Composition(%)of bimetal informed by the maker

Table 3 Results of analysis by commercial bimetals

Low expanding side		High expanding side								
Fe	Ni	Mn	Cu	Ni	Fe	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni
※ 64	36	※ 72	18	10	※ 75	22	3	※ 60	35	5
64.2	35.8	71.4	18.4	10.2	74.8	22.2	3.0	59.7	35.5	4.8
64.1	35.7	72.1	18.1	9.8	75.0	22.3	2.7	59.5	34.8	5.0
64.2	35.9	72.1	17.8	10.1	75.1	21.7	3.2	60.1	34.9	5.0
64.0	35.7	71.8	18.0	10.2	74.7	22.4	2.9	59.9	34.9	5.0
64.3	35.8	71.4	18.5	10.1	74.9	22.1	3.0	60.3	34.8	5.2
64.3	35.1	71.9	17.7	10.4	75.0	22.2	3.2	59.5	35.1	4.9
63.9	35.9	72.0	17.8	10.2	74.9	21.8	2.9	60.0	35.2	5.3
64.1	35.8	71.9	17.7	10.4	75.3	21.8	2.9	59.6	34.8	5.1

Composition(%)of bimetal informed by the maker

Table 4 Repeatability

	Low expanding side		High expanding side								
	Fe	Ni	Mn	Cu	Ni	Fe	Ni	Cr	Cu	Zn	Ni
Data (n)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Mean value ($\bar{x}$)	64.17	35.83	71.81	18.04	10.15	74.96	22.06	2.98	59.86	35.00	5.14
Range (R)	0.4	0.4	0.7	0.8	0.6	0.6	0.7	0.5	0.8	0.7	0.7
Standard deviation (s)	0.1375	0.1375	0.2800	0.2872	0.1679	0.1241	0.2267	0.1562	0.2644	0.2345	0.2851
Coefficient of variation (cv)	0.0021	0.0038	0.0039	0.0159	0.0165	0.0017	0.0103	0.0524	0.0044	0.0067	0.0555

ないが、定量分析となると簡単には行かない。しかし、幸いなことに三層バイメタルの中心は純銅又は純ニッケルが用いられるので、正確な定性分析を行ない確認すればよい。もし、定量分析の必要があれば片面を研磨機を用いて研磨した後、前述の定量分析法に従って行なえば良い。

定性分析における試料断面の処理方法、レーザーのエネルギー及び発光条件、また、定量分析における試料溶解に用いる酸の種類、酸の濃度、溶解時間を選択することによって容易に、正確かつ精度良く定性分析及び定量分析をすることができた。

(本研究は第8回税関分析研究発表会において一部発表)

A Study on Chemical Analysis of Bimetal by Laser Microprobe

Itsuo MUTO

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, Japan.

- Received Sept. 30, 1972 -