日本金属学会誌 第 45 巻 第 12 号 (1981) 1257~1262

グリムランプによる銅合金の発光分光分析と共存元素の影響

長 沼 勝 義*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 12 (1981), pp. 1257~1262

Analysis of Copper Base Alloys by Grimm Glow Discharge-Emission Spectrometry and Effects of Coexistent Elements on Intensities of Spectral Lines

Katsuyoshi Naganuma*

Effects of manganese and lead added to Cu-Zn alloys on the intensities of CuI (391.41 nm) and ZnI (481.05 nm) lines, and determinations of large amounts of zinc and lead in copper-base alloys were studied by using a Grimm glow lamp with anode inner diameter of 4.5 mm.

Manganese and lead affect the intensities of CuI and ZnI lines; linear relations between the sputtering yield of copper and the intensity of CuI line for Cu-Zn-Mn and Cu-Zn-Pb alloys differ from that for Cu-Zn alloy, and the same are true for zinc. Furthermore, the addition of manganese to Cu-Zn alloy decreases the sputtering yield of the alloy. Zinc added to copper was determined over the concentration range 0 to 52 mass% Zn ($\text{Zn/Cu} \approx 1.1$) with a single working curve irrespective of the presence of manganese. The working curve of zinc for Cu-Zn-Pb alloys containing about 5 mass% of lead differs from that for Cu-Zn alloys. Lead was determined with a single working curve over the concentration range 0 to 14 mass% Pb ($\text{Pb/Cu} \approx 0.2$) in Cu-Zn-Pb alloys containing different concentrations of zinc. The concentration ratio of alloying element to copper must be taken as abscissa of the working curve when copper is used as an internal standard.

(Received July 4, 1981)

I. 緒 言

アークまたはスパーク放電を光源とする発光分光分析法は試料の原子化に溶解をとまなうため、銅合金中の各元素の定量には適していない。実用銅合金は亜鉛、スズ等を広い濃度範囲にわたって多量に含有し、それ等の濃度が合金の熱的性質に影響するとともに、化学組成の差異が組織を変化させる。そのため、アークやスパーク放電では広い濃度範囲にわたって分析することは困難である。したがって、現在スパーク放電を光源としてはごく限られた濃度範囲の銅合金の分析がなされているにすぎない。

一方、グリムランプは試料の原子化に溶解をとまなわないスパッタリングを利用しているために銅合金中の各元素の定量分析に適し、広い濃度範囲の銅-ニッケル2元系合金の定量が可能であること⁽¹⁾、銅-アルミニウム合金の組織の差異は定量値に影響しないこと⁽²⁾、銅合金中の多くの元素の定量ができ、亜鉛は40%まで定量が可能であること⁽³⁾等が報告されている。しかし、グリムランプによる銅-亜鉛系合金の分析においては、共存元素の影響、さらに40%以上の亜鉛の分析についての報告はみられない。そして、これ等を検討することは実用上不可欠である。本報は、銅-亜鉛合金の基地に固溶せず析出する鉛および固溶するマンガンを添加した試料により共存元素の影響を検討するとともに、銅中の亜鉛、鉛の定量可能な濃度範囲の

拡大を目指したものである。多相から成る合金試料の各相間のスパッタリング速度の差はグリムランプの放電面積を小さくすると少なくなる⁽⁴⁾⁽⁵⁾ことが明らかになっている。そして本実験に用いた銅合金も多相から成っているため、放電面積の小さなグリムランプを用いて実験を行なった。

II. 実験方法および試料

グリムランプの放電面積は試料(陰極)と対面した陽極管の内径によって決まり、本実験では陽極管の内径が4.5 mm(放電面積: 15.9 mm²)のランプ⁽⁴⁾を用いた。ランプの放電条件は、特に記さない限り、アルゴンガス圧力 1060 Pa (8 Torr)、端子間電圧 1040 V 一定(電流約 40 mA)である。スペクトル線強度はジャーレル・アッシュ製 0.75 m パッシェンロンゲ形の真空分光器(分散: 0.52×10^{-6} (0.52 nm/mm))を用いて光電測光し、用いたスペクトル線は CuI (391.41 nm), ZnI (481.05 nm), PbI (405.78 nm), MnI (279.83 nm), SnI (189.98 nm), AlI (396.15 nm) である。スパッタリング量は、120 s 放電の放電痕から求めたもので、放電痕の深さをあらかじめ測定器(小坂研究所製 SE-3C, 送り速度: 1×10^{-4} m/s (6 mm/min))で測定し、得られたスパッタした体積と各試料の密度の積である。

本実験には銅-亜鉛系合金(銅-亜鉛, 銅-亜鉛-マンガ、銅-亜鉛-鉛)および銅-スズ合金を用いた。試料

* 名古屋工業技術試験所 (Government Industrial Research Institute, Nagoya)

採取用インゴットは銅-亜鉛(約 35% $\uparrow$ Zn)地金に所定の組成になるように銅, 亜鉛, 鉛の純金属, 銅-マンガン合金を秤量, 添加し, 高周波溶解炉で 0.9~1.5 ks (15~25 min) 間溶解した後, 溶湯を黒鉛の鑄型($\phi 40$ mm $\times$ 50 mm)に鑄込んで作製した。試料はこのインゴットから $\phi 40$ mm $\times$ t15 mm の大きさに切り出し, 80 番のサンドペーパーで研磨し, 放電に供した。また銅-スズ合金試料も銅-亜鉛合金試料と同様な操作で, 銅-スズ(8%Sn)地金, 純銅, 純スズを用いて調製した。

銅-亜鉛合金の組織は亜鉛濃度増加にともなって α 相 $\rightarrow$ α 相+ β 相 $\rightarrow$ β 相 $\rightarrow$ β 相+ γ 相と変化する。そして, 本報における銅-亜鉛合金は亜鉛濃度を 4.5~51.7% の範囲で変化させ, α 相, α 相+ β 相, β 相, β 相+ γ 相の組織をもつ試料を準備した。Photo.1 (a), (b) は α 相+ β 相(37.7% Zn), β 相+ γ 相(51.7% Zn)の組織である。Photo.1 (c), (d) は銅-亜鉛-マンガン合金((c): Cu-35.0%Zn-1.13% Mn, (d): Cu-37.7%Zn-13.8%Mn)の組織で, (d) には β 相の中に化合物 T (CuMnZn) の析出がみられる。さらに,

Photo.1 Microstructures of copper-base alloys. ($\times 140$)

(a) Cu-4.5 mass%Zn, (b) Cu-51.7 mass%Zn, (c) Cu-35.0 mass%Zn-1.13 mass%Mn, (d) Cu-37.7 mass%Zn-13.8 mass%Mn, (e) Cu-11.1 mass%Zn-13.3 mass%Pb, (f) Cu-21.6 mass%Sn

$\uparrow$ 溶質濃度はすべて質量百分率 (mass%) で示す。

Photo.1 (e) は銅 - 亜鉛 - 鉛合金 (13.3%Pb) の鉛の分布を示すもので, Photo.1 (f) は銅 - スズ合金 (21.6%Sn) の組織で α 相 + ($\alpha + \delta$) 相からなっている。

III. 実験結果および考察

1. 銅 - 亜鉛系合金の共存元素の影響

Fig.1 は各種銅合金の全スパッタリング量中の銅の量 (以下, 銅のスパッタ量, Q_{Cu} , という) と銅のスペクトル線強度 (I_{Cu}) の関係である。ここで Q_{Cu} は試料中の各相間にスパッタリング速度の差はないものとして計算し, I_{Cu} は放電開始後 60~120 s 間の積分強度である。この結果は, すでに純銅⁽⁵⁾, 銅 - アルミニウム合金⁽²⁾, 铸铁⁽⁶⁾ について報告されているスパッタ量とスペクトル線強度の直線的な関係が銅 - 亜鉛系合金においても成り立つことを示している。しかし, この直線関係は同種の合金においてのみ成り立ち, 銅 - 亜鉛系合金においてはマンガンおよび鉛の添加が I_{Cu} - Q_{Cu} の直線を変化させることがわかる。本実験に用いた銅 - 亜鉛 - マンガン合金のマンガン量は 13.8, 13.0, 5.08, 1.13%, 亜鉛量は 35~40% であり, 組織はマンガン量によって異なる (Photo.1 (c), (d))。しかし, それ等の各合金は組織に差異にかかわらず I_{Cu} - Q_{Cu} の関係が同一直線上に載るとみなすことができる。すなわち, 銅 - 亜鉛および銅 - 亜鉛 - マンガン合金の I_{Cu} - Q_{Cu} 直線の差は, マンガン添加による組織変化の影響ではなく, マンガンがスパッタリング速度を小さくし (Fig.1 中の○で囲んだプロットは約 46%Cu の試料), スペクトル線強度を高めるように作用したためと考えられる。また, 亜鉛に対しても銅と同様の影響がみられた。

Fig.1 Relations between intensity of CuI (319.41 nm) and sputtering yield of copper for copper-base alloys.
 ● : Cu-Zn, × : Cu-Zn-Mn, □ : Cu-Zn-Pb,
 ▲ : Cu-Sn, ● : Cu-Zn (46 mass%Cu), ⊗ : Cu-Zn-Mn (46 mass%Cu)

銅 - 亜鉛 - 鉛合金中の鉛は基地にほとんど固溶せず, 基地 (α 相) 中に鉛粒となって析出する (Photo.1 (e))。そのため, 基地と鉛粒間にスパッタリング速度の差が生じる。Jäger と Blum⁽⁷⁾ がすでに述べているように鉛粒は基地よりもスパッタリング速度が小さく, 鉛粒はスパッタ表面に凸部として観察された (Photo.2 (a))。これはすでに明らかにされている铸铁中の黒鉛のスパッタリングによる凸部形成⁽⁶⁾ と同様に鉛粒近傍の電界の歪によって形成されたもの

Photo.2 Sputtered surfaces of Cu-11.1mass%Zn-13.3 mass%Pb (a) and Cu-21.6 mass%Sn (b) alloys. Discharge time : (a) 30 s, (b) 60 s

Fig.2 Intensity-time curves for copper-base alloys.
 (a) Cu-4.5 mass%Zn, (b) Cu-51.7 mass%Zn,
 (c) Cu-37.7 mass%Zn-13.8 mass%Mn,
 (d) Cu-25.5 mass%Zn-9.31 mass%Pb

と考えられる。このように基地は鉛粒よりもスパッタリング速度が大きいために、基地に含まれる銅のスパッタ量は基地と鉛粒間のスパッタリング速度の差がないものとして計算した量よりも多くなり、Fig.1における銅-亜鉛-鉛合金の真の $I_{Cu}-Q_{Cu}$ 直線は図中の位置よりも右の方にずれると考えられる。しかし、後に述べるように、銅-亜鉛と銅-亜鉛-鉛合金の亜鉛の検量線が一致しないことから、銅-亜鉛-鉛合金の真の $I_{Cu}-Q_{Cu}$ 直線が銅-亜鉛合金のそれと同一直線になると考えるべきではない。

銅-スズ合金は銅-亜鉛合金と同一 Q_{Cu} に対し異なった I_{Cu} を示し、 I_{Cu} は強くなることも明らかになった。さらに、スパッタ量とスペクトル線強度の直線関係は銅、亜鉛はもとより、銅-亜鉛-マンガン合金中のマンガン、銅-亜鉛-鉛合金中の鉛、銅-スズ合金中のスズに対しても成り立っていた。また、銅-亜鉛合金に添加されたマンガン、鉛は銅、亜鉛のスペクトル線強度の時間的変化 (Fig.2 (b), (c), (d)) に対しほとんど影響せず、 $I_{Cu}-Q_{Cu}$ 関係のみに影響することが分った。一方、銅-亜鉛合金中の亜鉛量によって銅のスペクトル線強度の時間的変化に差がみられた (Fig.2(a), (b))。

2. 銅-亜鉛-鉛、銅-スズ合金のスパッタリング

スペクトル線強度-時間曲線は、グリムランプにおける発光領域である負グロー中の元素量、すなわち、スパッタリング速度の時間的変化を表わしていることはすでに報告されている⁽⁵⁾。さらに、銅-亜鉛系合金中の銅、亜鉛、マンガン、鉛および銅-スズ合金中の銅-スズのスパッタ量とそれ等の元素のスペクトル線強度は、同種の合金では直線関係が成り立っていた。したがって、銅-亜鉛系合金 (Fig.2) および銅-スズ合金 (Fig.3, Fig.4) のスペクトル線強度-時間曲線は合金中の各相のスパッタリング速度の時間的変化を表わしていると考えてよい。

Fig.3 Intensity-time curves for Cu-21.6 mass%Sn alloy.

Argon gas pressure : (a) 1060 Pa (8 Torr),
(b) 1600 Pa (12 Torr)
Voltage and current : (a) 1040 V const. (about 40 mA),
(b) 60.5 mA const. (about 600 V)

Fig.4 Intensity-time curves for Cu-21.6 mass%Sn alloy. Discharge was intermitted during the period from 60 to 180 s.

銅-亜鉛-鉛合金の基地と鉛粒のスパッタリング速度の時間的変化は、Fig.2(d)に明瞭に表われている。すなわち、基地のスパッタリング速度がほとんど変化しないにもかかわらず、鉛粒のスパッタリング速度は放電時間と共に急激に増大し、放電開始約 60 s で鉛粒のスパッタリング速度が一定になったものと考えられる。このような合金中の特定な相のスパッタリング速度の時間的変化は銅-スズ合金においてさらに顕著に表われる。Fig.3(a)はPhoto.1(f)に示した銅-スズ合金のスペクトル線強度-時間曲線で、銅のスペクトル線強度は時間的に大きな変化がないにもかかわらず、スズのスペクトル線強度は時間と共に急激に強くなる。これは、銅の多い α 相のスパッタリング速度が時間的に大きな変化がないにもかかわらず、スズの多い $(\alpha+\delta)$ 相のスパッタリング速度が時間と共に急激に増大したためである (Photo.2(b))。この両相のスパッタリング速度の差異の原因が放電による試料温度上昇によるものであるか否かについて検討した。Fig.4はFig.3(a)と同一試料を同一条件で放電させ、放電を 60 s で止めて 120 s 間そのままの状態に放置し、再放電した場合のスペクトル線強度-時間曲線である。再放電時の試料温度はほぼ室温程度であった。再放電後スペクトル線強度は強くなり、特にスズの線強度の増加が著しく、試料温度が高い場合のそれ等の強度 (Fig.3(a)における 60 s 以降の強度) とは明らかに異なっている。この結果は試料を冷却すると試料表面特性が変化し、 $(\alpha+\delta)$ 相のスパッタリング速度が増加すること。すなわち、試料温度の上昇は α 相と $(\alpha+\delta)$ 相のスパッタリング速度の差を小さくするように作用することを示している。この場合、陽極とスパッタ面のスパッタ途中の距離は Fig.3(a)における 60 s と Fig.4における 180 s では等しい。したがって、この距離が Fig.3(a)および Fig.4のスペクトル線強度の差の原因ではない。そして、この結

果は、アルミニウム-銅-ケイ素合金において報告されている。試料を小さくすると放電による試料温度上昇が高くなり、銅のスペクトル線強度の時間的変化が小さくなるとの実験結果⁽⁵⁾に一致した。 α および $(\alpha+\delta)$ 相のスパッタリング速度の差は、鋳鉄における基地と黒鉛のスパッタリング速度の差の原因⁽⁶⁾と同様に、両相の電気的性質の違いによる電界の歪によって生じたものであろう。しかし、この両相のスパッタリング速度は放電を弱くすること、例えばアルゴンガス圧力 1600 Pa (12 Torr)、電流 60.5 mA 一定 (約 600 V)、によって等しくすることができる (Fig.3(b))。

3. 検量線

Fig.5 に銅-亜鉛系合金中の亜鉛の検量線を示した。銅-亜鉛合金に添加されたマンガンは亜鉛の検量線に影響しないが、鉛は影響し、銅-亜鉛および銅-亜鉛-鉛合金中の亜鉛の検量線は異なっていた。本実験に用いた銅-亜鉛合金は 0~3% 程度の鉛を含有しており、鉛量の少ない場合は亜鉛の検量線に対する鉛の影響は認められないが、約 5% 以上の鉛を含有する銅-亜鉛-鉛合金では、銅と亜鉛の線対比に対する鉛の影響が現われるために、銅-亜鉛合金とは区別する必要がある。したがって、銅中の亜鉛を定量する際は必ず鉛も同時に定量せねばならない。一方、銅-亜鉛合金中の亜鉛量による銅のスペクトル線強度の時間的変化に差があるが、この差の検量線への影響は認められなかった。

Fig.5 Working curves for zinc in copper-base alloys.
●: Cu-Zn, ×: Cu-Zn-Mn, □: Cu-Zn-Pb
Pre-exp. time: 20 s, Exp. time: 15 s

Fig.6 は銅-亜鉛-鉛合金中の鉛の検量線で、合金中の亜鉛量 (約 10~25% Zn, Zn/Cu=0.11~0.4) にかかわらず検量線は 1 本となった。ただし、鉛を定量する場合、鉛のスペクトル線強度は時間的変化が大きく、放電開始後約 60 s で一定となるために、亜鉛、マンガン、アルミニウム等の元素を定量する場合よりも予備放電時間を長くす

Fig.6 Working curve for lead in Cu-Zn-Pb alloy.
Zn/Cu: △: 0.36-0.39, ×: 0.25-0.29,
●: 0.19-0.22, □: 0.11-0.15
Pre-exp. time: 60 s, Exp. time: 15 s

る必要がある (予備放電時間が 20 s では Pb/Cu=0.1 以上で再現性は悪く、定量はできない)。また、銅-亜鉛系合金中の諸元素の定量分析においては、内標準となる銅量が添加元素の量によって大きく変化するため、多量に含有する元素のみならず微量元素についても検量線の横軸は濃度ではなく、銅量との比で作成しなければならない。銅-亜鉛-鉛合金に少量添加したアルミニウム (0.1~0.7% Al, Al/Cu=0.002~0.01) は横軸に Al/Cu をとることによって、亜鉛、鉛の量にかかわらず 1 本の検量線で定量することができる。そして、銅-亜鉛、銅-亜鉛合金の銅に対する亜鉛、鉛の強度比の再現性は良く (Table 1)、本法は広い濃度範囲の亜鉛、鉛の定量が可能である。

Table 1 Coefficients of variation of I_{Zn}/I_{Cu} and I_{Pb}/I_{Cu} on copper base alloy samples.

Alloy	mass%Zn	mass%Pb	C.V./%	
			I_{Zn}/I_{Cu}	I_{Pb}/I_{Cu}
Cu-Zn	1	4.54	1.22	—
	2	37.7	0.63	—
	3	51.7	0.51	—
Cu-Zn-Pb	1	15.6	2.25	2.59
	2	15.3	1.48	3.00

(n=5)

IV. 結 言

陽極管内径 4.5 mm のグリムランプを用いる発光分光分析において、銅-亜鉛系合金の分析におよぼす共存元素の影響を検討するとともに、銅中の亜鉛、鉛の定量可能な濃度範囲の拡大のための実験を行なった。

銅-亜鉛合金に添加されたマンガンは銅、亜鉛のスペクトル線強度に影響するが、両線強度の比に対する影響は認められなかった。一方、銅-亜鉛合金に添加された鉛は

銅，亜鉛の線強度のみならずそれ等の比に影響を与えた。そして $I_{Cu}-Q_{Cu}$ の直線関係は合金の種類によって異なった。銅中の亜鉛は約 52% ($Zn/Cu \approx 1.1$) まで定量が可能であるが、約 5% 以上の鉛を含有する銅-亜鉛-鉛合金中の亜鉛の検量線は銅-亜鉛合金のそれと異なった。また、銅-亜鉛-鉛合金中の鉛は亜鉛濃度にかかわらず約 14% ($Pb/Cu \approx 0.2$) まで定量が可能であった。銅-亜鉛系合金中の元素の定量分析の際、検量線の横軸は被分析元素の濃度ではなく銅に対する比で作成することによって、他の元素の濃度の影響を取り除く必要があることがわかった。銅-亜鉛-鉛合金は基地と鉛粒間でスパッタリング速度の差がみられ、鉛のスペクトル線強度は放電時間と共に強くなった。このような各相間のスパッタリング速度の差異は銅-亜鉛-鉛合金よりも銅-スズ合金においてさらに顕著に現われる。銅-スズ合金では ($\alpha+\delta$) 相が α 相よりもスパッタリング速度が大きく、スズのスペクトル線強度は時間と共に急激に強くなった。そして、この原因が放電による試

料温度の上昇ではないこと、さらに放電を弱くすることによって 2 相間のスパッタリング速度の差がなくなることを明らかにした。

終りに本実験の遂行に際し御助言賜わった、名古屋大学工学部 水池 敦教授ならびに河口広 司助教授に深甚なる謝意を表します。

文 献

- (1) 広川吉之助：分光研究, **22**(1973), 317.
- (2) T. Yamada, J. Kashima and K. Naganuma : Anal. Chim. Acta, **124**(1981), 275.
- (3) R. A. Kruger, L. R. P. Butler, C. J. Liebenberg and R. G. Böhmer : Analyst, **102**(1977), 949.
- (4) 長沼勝義, 久保田正明, 鹿島次郎：分析化学, **26**(1977), 25.
- (5) K. Naganuma, M. Kubota and J. Kashima : Anal. Chim. Acta, **98**(1978), 77.
- (6) M. Fujita, J. Kashima and K. Naganuma : Anal. Chim. Acta, **124**(1981), 267.
- (7) H. Jäger and F. Blum : Spectrochim. Acta, **29 B**(1974), 73.