

## 各種金属材料の発光分析法による定量値の信頼性評価 ～アルミニウム鋳造品のスパーク放電発光分析～

金属分析室 福島清, 大多和直樹, 田中弥

### Reliability Evaluation of Quantitative Value by Spectrometric Analyzing Method of Various Metals

～SparkDischarge Atomic Emission Spectrometric Analysis for Aluminium Castings～

KiyoshiFUKUSHIMA, Naoki OTAWA and WataruTANAKA

スパーク放電発光分光分析装置を用いて、アルミニウム鋳造品の定量分析を行い、元素成分の均一性や分析精度の検討を行った。内蔵検量線により成分含有率の判明している標準試料を定量分析した場合、元素あるいは元素含有率によって一部に分析精度が良好でないものが認められた。この方法より、標準試料を用いた検量線法による定量分析の方が良好であった。鋳造品試料では鋳造品表面部と内部では元素成分含有率が異なった。また、材質によっては、試料採取位置によっても成分含有率が少し異なった。

#### 1. はじめに

スパーク放電発光分光分析装置(以下、発光分析装置)は、製鉄製鋼等の金属関連企業で多く使用されている極めて迅速で簡便な分析装置であり、鉄鋼材料の発光分析に関しては既に日本工業規格(以下、JIS規格)に規定されている(JIS G 1253)。また、アルミニウム(以下、Al)材料製造企業でもその方法で分析していることが多い。しかし、Al材料については、未だJIS規格化されていない。

本研究では、発光分析装置を用いてAl鋳造品を定量分析した。鋳造位置による分析値のばらつき、鋳造品表面と内部の違い等々、鋳造品の均一性や定量分析する際の注意事項等について検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 実験装置と標準試料

発光分析装置は、ドイツのスペクトロ社製のSPECTROLAB M型を使用した。

発光分析で使用する標準物質あるいは標準試料と呼ばれるものは、次のとおり3種類存在する。

- (1) CRM(Certified Reference Material 認証標準物質)：認証された保証機関により保証されたもの
- (2) RM(Reference Material 標準物質)：認証されていないが、民間企業等が独自に製造しているもの

(3) SUS(Setting Up Sample 標準化用試料)：発光分析装置を安定して使用できるように校正(キャリブレーション)を行うためのもので、試料の均質性を重視したもの

これらのうち、本研究では(2) RM試料と、(3) SUS試料を使用した。SUS試料の元素成分含有率を

表1 SUS試料の元素成分含有率(%) p:ppm

品番	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
SUS	30p	5p	2p	<1p	<1p	<3p
RA10/1						
VAW	0.012	0.013	0.02	0.006	0.005	0.005
E-8/3						
SUS	15	0.03	4	0.01	0.2	0.3
RA13/14						
SUS	1	1.2	0.5	0.02	5	5
RA14/15						

表2 RM試料の元素成分含有率(%)

材質	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
AC5A	0.289	0.386	3.97	0.102	1.54	0.051
AC2A	4.41	0.511	3.82	0.464	0.198	0.203
ADC10	9.45	0.697	3.52	0.318	0.151	0.606
AC8B	9.50	0.599	2.92	0.096	0.992	0.306
AC8A	12.27	0.355	1.22	0.059	1.50	0.056
ADC1	13.21	1.264	0.565	0.307	0.194	0.533

表1に、RM試料のそれを表2に示す。なお、本研究では、表に示した主要な6元素を定量分析した。

発光分析装置で分析するには、まず該当するプログラムNo.を選択し、内蔵検量線を呼び出す。

次に、未知試料を定量分析する方法は、概ね次の2とおりある。(1)装置の内蔵検量線をSUS試料により校正した後、未知試料を測定する。(2)内蔵検量線とは別に、RM試料あるいはCRM試料により検量線を作成し未知試料の定量を行う。

## 2.2 Al 鋳造品試料

Al 鋳造品の分析用試料は企業が製造したものを用いた。Al合金鋳物(以下、AC)ではポンプ用クランクケースでAC4AとAC4B材を、Alダイカスト(以下、ADC)ではポンプ用ギヤケースADC12材と自動車部品ケースAl-Si-Mg系ダイカスト材を分析した。なお、Al-Si-Mg系ダイカストは、JIS規格には存在しない材料である。

分析試料は、AC材は4箇所、ADC材は2箇所、別々の位置から板状又はそれに近い形状のものを採取した。例えば、AC4A材の採取場所は、1-1は鋳造品の上面、1-2は内側部、1-3は下面、1-4は脚部である。試料は概ね $30 \times 100 \times t$  (mm)のサイズに切り出して、それから $30 \times 40 \times t$  2個を分析用、残材を金属組織試験用試料とした。

分析用試料の1個は外表面側からフライス盤により切削して分析し、それを繰返し、板厚のほぼ中央まで行った。別の1個は内表面側から同様のことを行い、これらを合わせて1個試料を分析したとみなした。なお、試料表面は塩酸洗浄、又、凹凸があるものは軽くサンドペーパーで擦り酸洗洗浄した後に発光分析した。1試料面について5回発光させて平均値を求め、実測値とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 RM試料の分析

内蔵検量線に基づき元素成分値(標準値)の判明しているRM試料を分析し、実測値と標準値とを比較した。その分析結果の例を図1に示す。なお、3.2項では、これらの図をRM試料による検量線として使用することになる。

図1では、Si、Cu、Znの3元素について、ある分析時の標準値  $x$  と実測値  $y$  の関係を示している。相関係数  $R^2$  は9が並ぶほど直線性が良く、図1ではSiがその例である。なお、CuやZnは直線性がそれほど悪いということではない。

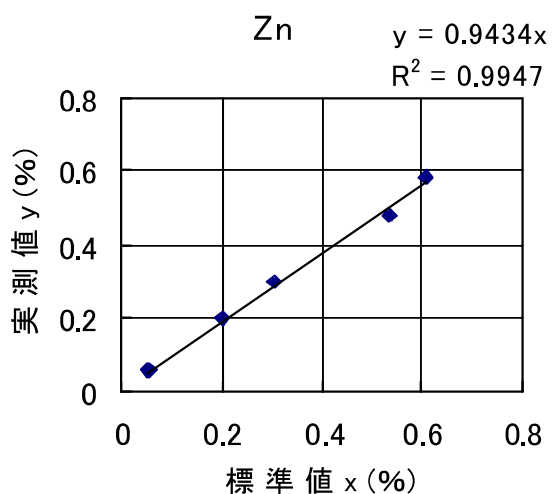
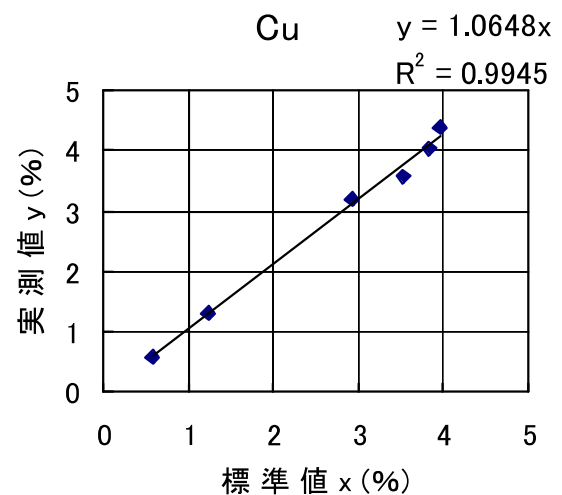
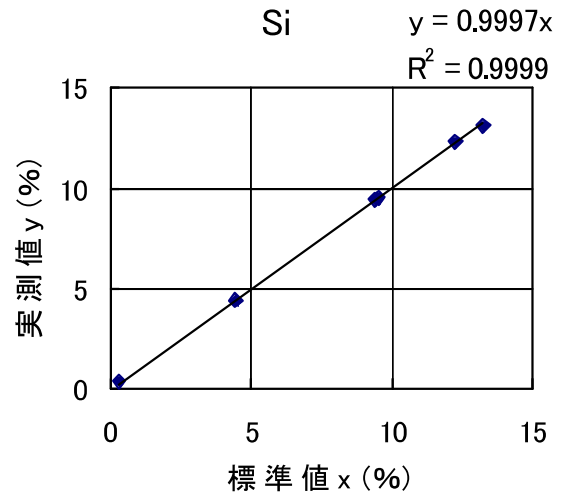


図1 内蔵検量線によるRM試料の分析例  
(標準値  $x$  と実測値  $y$ )

このように、RM試料を10日分、10回分析し解析した結果を表3に示す。平均値/標準値の項で、

表3 内蔵検量線によるRM試料の分析(n=10)

元素	標準値 [%]	実測値の解析結果			
		最大値～ 最小値 [%]	平均 値 [%]	標準値 との比	標準 偏差 $\sigma$
Si	0.289	0.316～0.292	0.305	1.055	0.0077
	4.41	4.48～4.23	4.40	0.998	0.0789
	9.45	9.55～8.95	9.35	0.989	0.1768
	9.50	9.75～9.15	9.53	1.003	0.1869
	12.27	12.56～11.84	12.26	0.999	0.2326
	13.21	13.33～12.52	13.07	0.989	0.2620
Fe	0.386	0.381～0.344	0.368	0.953	0.0096
	0.511	0.535～0.478	0.516	1.011	0.0164
	0.697	0.713～0.644	0.697	1.000	0.0214
	0.599	0.622～0.571	0.610	1.018	0.0163
	0.355	0.354～0.328	0.347	0.977	0.0081
	1.26	1.34～1.20	1.30	1.030	0.0427
Cu	3.97	5.68～4.22	4.57	1.152	0.5398
	3.82	5.15～3.96	4.21	1.101	0.4601
	3.52	4.62～3.56	3.77	1.070	0.4130
	2.92	4.05～3.18	3.37	1.155	0.3535
	1.22	1.69～1.31	1.39	1.141	0.1547
	0.565	0.718～0.545	0.585	1.035	0.0666
Mn	0.102	0.106～0.098	0.103	1.012	0.0022
	0.464	0.482～0.433	0.468	1.010	0.0148
	0.318	0.328～0.300	0.321	1.010	0.0087
	0.096	0.104～0.097	0.102	1.062	0.0021
	0.059	0.064～0.060	0.062	1.050	0.0011
	0.307	0.325～0.300	0.318	1.037	0.0078
Mg	1.54	1.57～1.51	1.55	1.005	0.0218
	0.198	0.216～0.191	0.205	1.036	0.0082
	0.151	0.175～0.150	0.164	1.084	0.0086
	0.992	1.06～1.03	1.05	1.058	0.0108
	1.50	1.69～1.65	1.67	1.115	0.0124
	0.194	0.195～0.179	0.185	0.953	0.0062
Zn	0.051	0.058～0.034	0.042	0.830	0.0079
	0.203	0.203～0.195	0.199	0.980	0.0025
	0.606	0.597～0.563	0.580	0.957	0.0093
	0.306	0.305～0.293	0.298	0.975	0.0033
	0.056	0.053～0.037	0.045	0.806	0.0052
	0.533	0.477～0.466	0.472	0.886	0.0033

各元素6種の含有率のうち、平均値と標準値の違いについてその最大値をみると、大きいものは

Zn : 0.806, Cu : 1.155, Mg : 1.115

であり、小さいのは、

Si : 1.055, Fe : 0.953, Mn : 1.062

となった。

例えば、Znについては0.806～0.980で、実測値は標準値より低めに測定される。Zn含有率が低いほど違いが大きい、図1に示したようにばらつきが大きいということではない。

内蔵検量線による定量分析では、元素あるいは元素含有率によって分析精度が良かったり悪かったりして、全体的には特に良好であるとはいえない。当研究所で保有しているSUS試料4個のうち、2個は純Al系試料であり、内蔵検量線はAl合金の汎用的なものである。個別材質別の内蔵検量線が設定されていれば、それを用いることにより分析精度を良くすることができるであろう。それには、SUS試料を数多く保有することも必要である。

次に、図1 Cuで6試料のうち、実測値と標準値で最も値が異なるのは、実測値4.371%、標準値3.97%の試料である。この場合、実測値/標準値=1.101となる。

また、図1でRM6試料のうち、直線から一番はずれた1点を除外し、5試料で検量線を作成し、その検量線に基づき除外した1試料を分析したらどうなるかを検討した。それは、除外した1試料が最も違いが大きいからである。

図1 Cuで、Cu≒3.5%の試料を除外すると、

$$y=1.0810x \quad R^2=0.9983$$

となる。当然、 $R^2$ は図1より改善される。この検量線に基づき除外した1試料について計算すると、その計算値/標準値=0.9358となる。

以上のことをまとめると、内蔵検量線に基づきRM試料を分析すると、これを分析時、Cuの違いの

表4 5点検量線による1RM試料の分析(n=10)

元素	解析結果
	計算値/標準値の範囲
Si	0.9824～1.0180
Fe	0.9210～1.0302
Cu	0.9453～0.9504
Mn	0.9811～1.0397
Mg	0.8996～0.9269
Zn	1.0271～1.0649

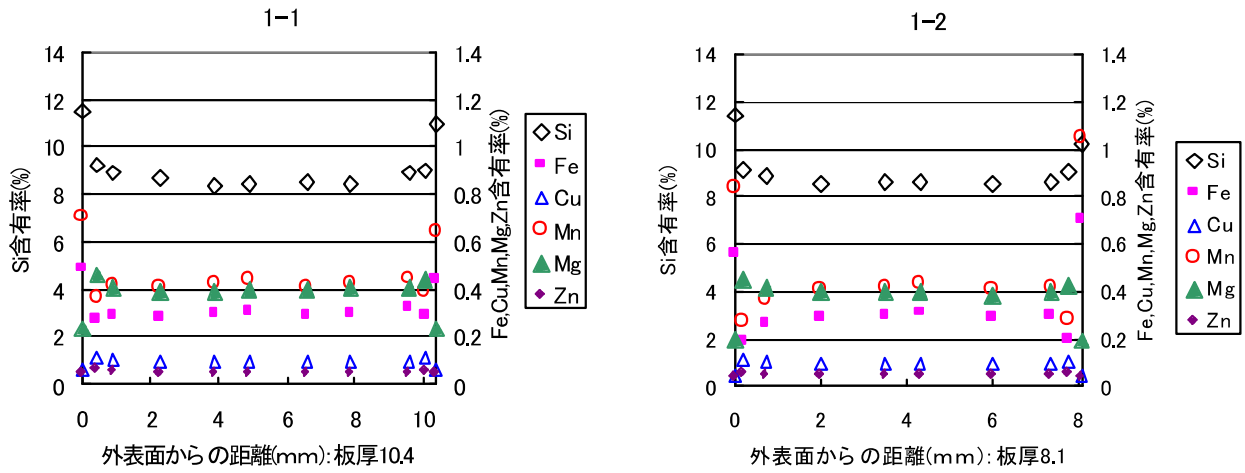


図2 AC4A材の分析結果例

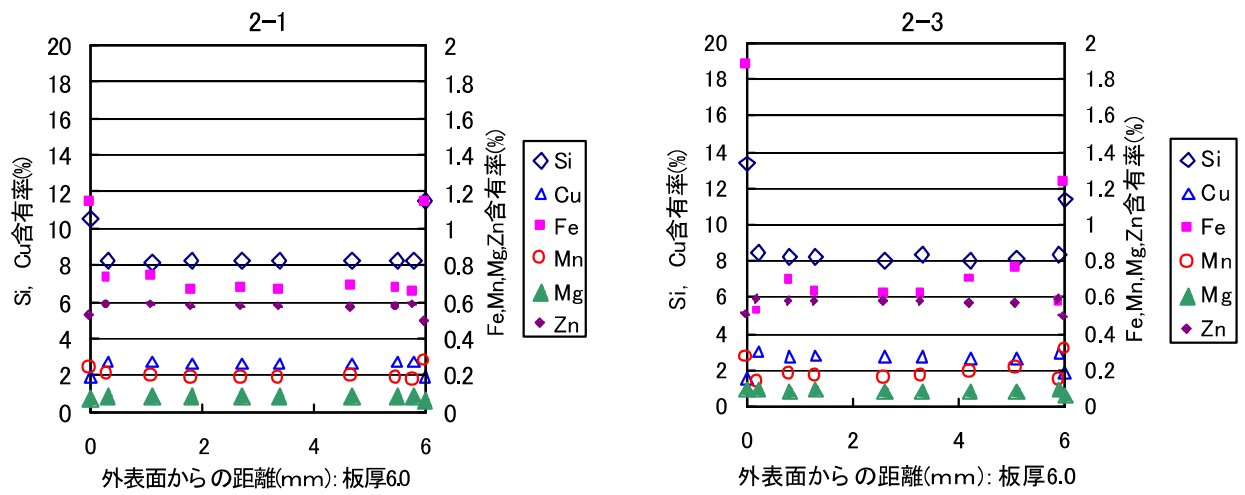


図3 AC4B材の分析結果例

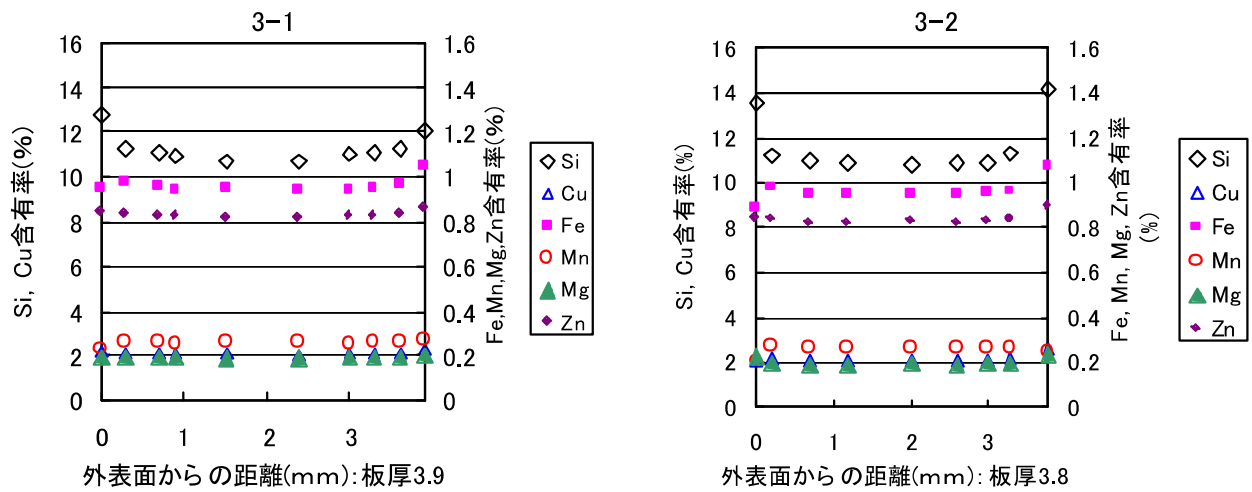


図4 ADC12材の分析結果

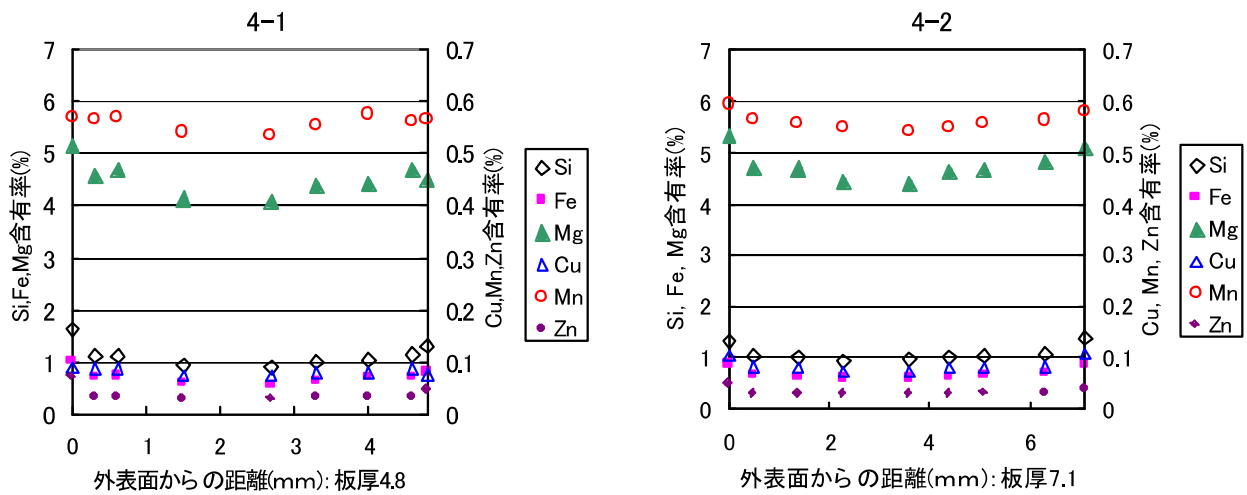


図5 Al-Si-Mg系ダイカスト材の分析結果

表5 Al製造品の表面部以外の分析集計結果  
AC4A(1-1~1-4), AC4B(2-1~2-4)  
ADC12(3-1~3-2), Al-Si-Mg系(4-1~4-2)

試料	成分含有率(%)					
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
1-1	8.71	0.295	0.101	0.411	0.409	0.052
1-2	8.75	0.266	0.100	0.373	0.409	0.050
1-3	8.71	0.264	0.099	0.371	0.407	0.051
1-4	8.61	0.275	0.100	0.377	0.410	0.049
max/min	1.016	1.117	1.020	1.108	1.007	1.061
2-1	8.21	0.685	2.69	0.183	0.086	0.569
2-2	8.45	0.676	2.92	0.168	0.093	0.584
2-3	8.22	0.637	2.78	0.167	0.089	0.574
2-4	8.17	0.688	2.72	0.181	0.087	0.569
max/min	1.034	1.080	1.085	1.096	1.081	1.026
3-1	10.98	0.951	2.11	0.260	0.191	0.820
3-2	10.97	0.952	2.14	0.260	0.191	0.824
max/min	1.001	1.001	1.014	1.000	1.000	1.005
4-1	1.03	0.644	0.080	0.555	4.40	0.030
4-2	1.02	0.632	0.079	0.552	4.39	0.029
max/min	1.010	1.019	1.013	1.005	1.002	1.034

最大値は前記のとおり+10.1%となるが、RM試料を検量線とした場合のそれは-6.42%となる。後者の方法が分析精度は良い。

このようにして、全ての元素について計算した結果を表4に示す。計算値と標準値の違いについて、表3と比べると分析精度は良好である。

なお、SUS試料を数多く保有し個別材質別の内

蔵検量線を用いるべきと前述したが、このことはRM試料についても同義であり、SUS試料を充実させるか、RM試料を充実させるかである。前者の場合は装置のソフトウェアの調整が必要であり、後者の方が自由度は大きい。

### 3. 2 Al製造品の分析

Al製造品は、RM試料を発光させて図1のように検量線を作成し、それにより定量分析した。

AC4AとAC4B材の各々4個試料のうち2個の分析結果を図2~図3に示す。表面と内部では分析値がかなり異なる。Si, Fe, Mnは表面でその元素含有率が多く、Cu, Mg, Znは逆に少ない。また、Fe, Mnは表面は元素リッチであるがその直下では元素プアーになり、Znはその逆の現象が認められる。

ADC12とAl-Si-Mg系ダイカストについては、各々2個の試料の分析結果を図4~図5に示す。表面は内部と分析値が異なる元素もあるが、前記のAC材ほどではない。

いずれにしても、発光分析の際は製造品表面を切削除去して分析する必要がある。

以上のように、鋳物表面部は内部と分析値が異なるので、内外表面の2箇所の分析値を除いて平均値を計算した。その結果を表5に示す。各試料の分析値の違いは、AC材では11.7%(FeやMnの違いが大きい)、ADC材では3.4%が最高であった。

AC材は試料採取場所によって分析値が異なることがあるが、ADC材ではそういうことは殆んど無いといえる。AC材では、分析用試料は数ヶ所から採取しなければ製品の平均的な値は得られない。



砂型鋳物とダイカストでは、鋳造時の冷却凝固速度の違いが金属組織や分析値に影響していると思われる。

次に、AC4B材とADC12材について、表面から1mm深さの位置の金属組織をEPMAにより各元素の面分析を行った。AC4B材の面分析写真を、写真1に示す。

その結果は次のとおりである。(1)Si結晶のある箇所はAlが少ない。(2)Feの多い箇所は、Mnも多い。(3)MgとZnは金属組織全体に均一に存在しているように見える。ADC12材についても、ほぼ同様の結果が得られている。

鋳造時の冷却凝固現象等の冶金学的考察は、今回は行わなかった。

#### 4. まとめ

発光分析装置を用いて、Al鋳造品の定量分析について検討し、得られた結果は次のとおりである。

- (1) 内蔵検量線による定量分析では、元素あるいは元素含有率によって、一部に分析精度が良好でないものが認められた。標準試料を用いた検量線法による分析の方が精度は良かった。
- (2) Al合金鋳物やAlダイカスト材では鋳造品表面と内部では元素成分含有率が異なり、特に前者が顕著である。表面部を除いた分析では、前者は試料採取位置によっても若干含有率が異なったが、後者はほぼ同一値となった。Al鋳造品を発光分析するには、表面部を切削し、材質によっては製品分析値の平均化のため数個の試料を採取する必要がある。

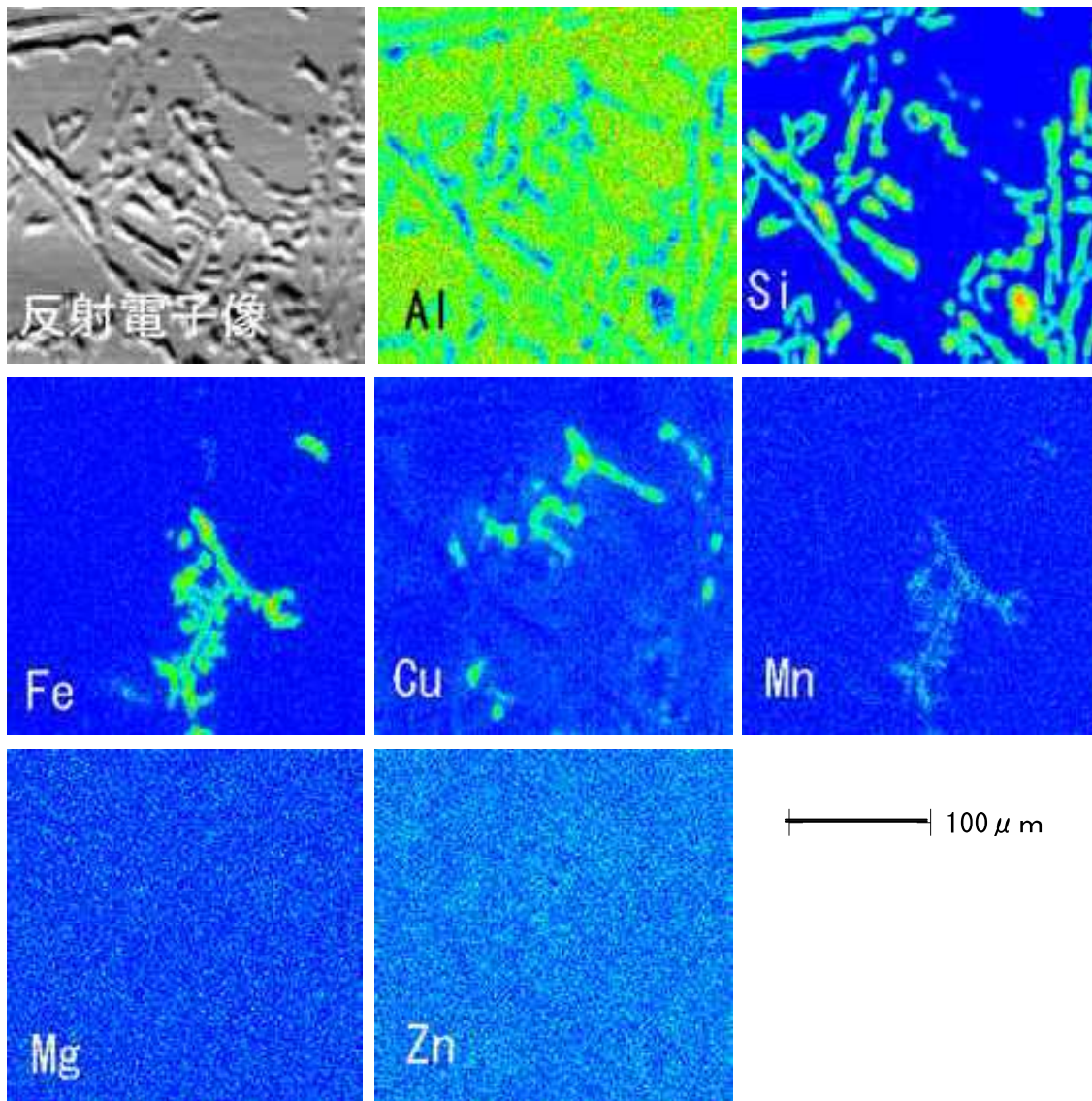


写真1 EPMAによる面分析写真