

論文

光電測光式発光分光分析法を利用したマグネシウム合金分析法の開発

佐々木幸夫^{*1)} 石田直洋^{*1)} 佐藤健二^{*2)}

Determination of elements in Mg alloy using a photoelectric emission spectrochemical analysis

Yukio SASAKI, Naohiro ISHIDA and Kenzi SATOU

Abstract In this study, we examined the quantitative-analysis method of Mg Alloy using a photoelectric emission spectrochemical analysis. The analytic wavelength of emissions and the analytic conditions were determined using a standard sample of Mg alloy. Changing the discharge voltage of Zn to 18kv enabled us to obtain useful data. Working curves were formed by correlating the intensity of the emission with the mass%. The accuracy and precision were statistically calculated. The accuracy of the quantitative analysis of major elements in Mg alloy was within 5%. The precision was within 5% in relative error. This analysis determined the quantity of chemical elements of Mg alloy in only 15 minutes. It confirms the practicality of this analytical method.

Keywords Mg alloy, photoelectric emission spectrochemical analysis, Working curve, Accuracy, Precision

1. はじめに

マグネシウム合金は1995年以後、携帯電話やノートパソコンの本体等及び電子部品等の構造用材料として急速な需要の伸びを示した。この需要の背景には軽量で切削性や放熱性が良いといったマグネシウムの特性が、構造体に求められていた軽量化や薄肉化を可能にしたためと考えられる。さらに、高純度合金の開発如何では、次世代の耐高温性の構造用材料として注目されている。一方、マグネシウム合金分析法は、前処理に長時間を必要とする溶液化による分析手法が公定法となっている。新たなマグネシウム合金に対応するためにも、迅速・簡便かつ高精度なマグネシウム合金分析法の開発が求められている。著者らは、鉄鋼・アルミニウム合金等の公定法である光電測光式発光分光分析法の迅速、簡便で高感度多元素同時定量(ppm~%)という特徴を生かしたマグネシウム合金分析法の開発を行った。試料には、市販のマグネシウム合金標準試料等を用いて構造用材料の主力であるマグネシウムダイカスト(MD)の成分元素の定量精度、正確さ及び試料の許容測定厚を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 分析装置の概要

分析装置の測光部、分光部及び発光部の概要を表1に示す。

表1 装置概要

装置 光電測光式発光分光分析装置 HVM-1015S(島津製)			
測光部	測光方法	パルス分布測光法	全積分測光法
	受光部	光電子倍增管	48本
分光部	分散系	パ-シェンルンゲウマウティング	
	回析格子	凹面曲率半径	1000mm
		みぞ数	2160本/mm
		分散	0.467nm
測定波長		165.0nm~415.0nm	
発光部	放電形式	低圧スパーク(300V)	高圧スパーク(18kV)
	放電回数	330回/s	100回/s
	放電間隙	4mm	3mm
	電極	タングステン(30°円錐)	カ-ボン(120°円錐)
	雰囲気ガス	アルゴン:純度99.999%	大気
	流量	:6L/min	

2.2 試料

試料は、検量線作成用としてマグネシウム合金の標準試料を46個、回帰式(検量線)の定量精度と正確さを検定するために化学分析値既知の3試料(MP7相当, AZ31相当, AZ91D相当)の計49個を用いた。

2.3 試料の前処理

試料の表面切削には、切削盤(立谷川機械:形式-500 TLS)を用いた。切削バイトには、三菱ダイヤモンド3G3を使用した。

2.4 分析波長

マグネシウム合金中の各元素の分析波長及び内標準元素マグネシウム(Mg)の波長を表2に示す。内標準法は、亜鉛(Zn)を除く6元素に適用した。

*1) 材料技術グループ *2) 加工技術グループ

表2 分析波長

分析元素	分析波長 : nm
内標準元素: マグネシウム (Mg)	278.2
1 アルミニウム (Al)	237.2
2 亜鉛 (Zn)	334.5
3 ケイ素 (Si)	251.6
4 マンガン (Mn)	293.3
5 銅 (Cu)	224.2
6 鉄 (Fe)	259.9
7 ニッケル (Ni)	243.7

2.5 分析条件

2.5.1 分析時間

分析時間は、前放電、積分時間（測定時間）など発光強度が安定しているところを目安に、時間 - 強度曲線から求めた。電極清掃時間を含め概ね 42 秒 (S) で定量結果が求められる。表 3 にその分析条件を示す。

表3 分析時間

発光条件	予備放電(s)	分析時間(s)	対電極清掃(s)
Normal Spark	5.5	3	0.15
Special Combined	5.5	3	0.15
High Voltage Spark	15	10	-

2.5.2 測定条件

それぞれの元素の測定条件は、低電圧方式（Normal spark, Special combined : 300V）とした。但し、Zn のみは高電圧（High Voltage : 18kV）の放電条件で行った。測定エリア、測定方法などの測定条件を表 4 に示す。

表4 測定条件

対象元素	発光条件	測定エリア	測定方法
Al, Mn, Si, Cu	Normal Spark	ト - タル	PDA法*
Fe・Ni	Special Combined	ア - クト - タル	PDA法*
Zn	High Voltage Spark	電圧	全積分方式

(* PDA : パルス度数分布)

鉄鋼・アルミニウム合金等の測定条件では、発光条件が SC(Special Combined) で測光法は PDA 法が一般的な使用方法である。しかしながら、マグネシウム合金の場合は、対象元素によって、NS(Normal Spark), SC 及び HVS(High Voltage Spark)の放電形式を用いることで定量分析が可能となった。つまり、1 試料に対して定量分析を 3 回行った。特に Zn の場合、NS 及び SC のいずれの方式も発光強度と検出感度が変動し定量値に誤差が生じることが分かった。そこで、HVS の放電形式を用いて発光強度と検出感度を検討した。その結果、再現性の良い安定した発光強度と検出感度が得られたことで Zn の精度の良い定量が可能となった。Zn の低電圧による定量値の誤差は、他の元素より組織面に対して放電エネルギー - が低か

ったため、発光強度及び検出感度に変動が生じたと考えられた。

3. 結果及び考察

3.1 検量線の作成

主要元素及び微量元素の検量線は、MD に対応した mass% の範囲で作成した。図 1~7 の検量線は、縦軸が強度比（測定元素の強度 / 内標準元素の強度）及び亜鉛は強度（電圧）、横軸に濃度（mass%）である。図中の r は相関係数で分散分析による変動因子の全体平方和 (St) と回帰平方和 (Sr) から次の式で求めた。¹⁾

$$r = (Sr / St)^{0.5}$$

各検量線の相関係数はほぼ 1 に近い値で、強度比及び強度と mass% は密接に関係がある。図 1, 2 は、主要元素の Al, Zn であり、図 3, 4 は、準微量元素の Si, Mn で、図 5, 6, 7 は、微量元素の Cu, Fe, Ni の順に示した検量線図である。

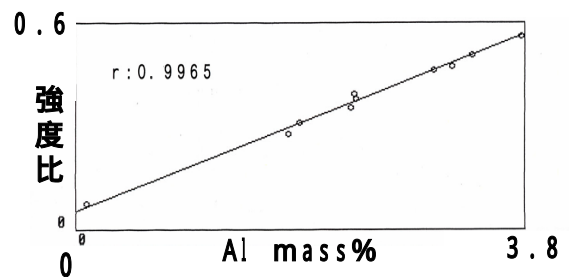


図1 Al 4mass%以下の検量線

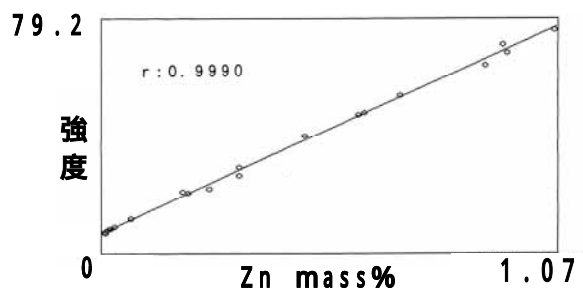


図2 Zn 1mass%以下の検量線

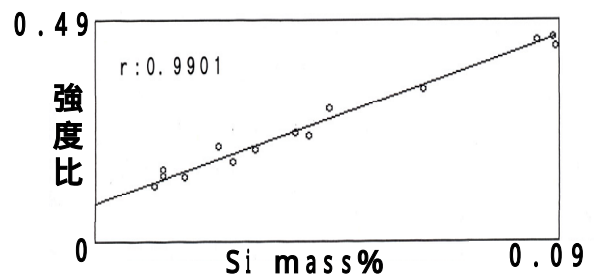


図3 Si 0.095mass%以下の検量線

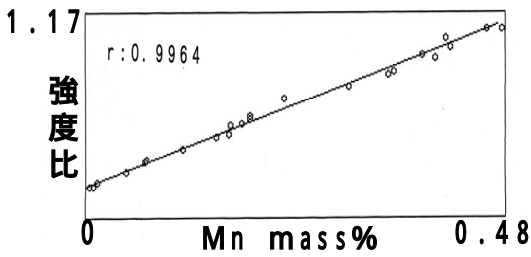


図4 Mn 0.5mass%以下の検量線

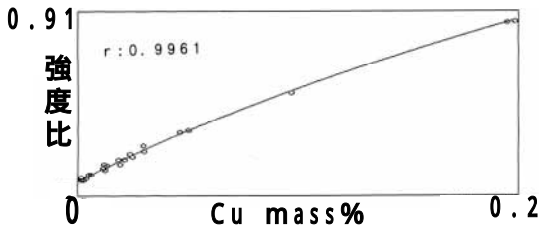


図5 Cuの検量線

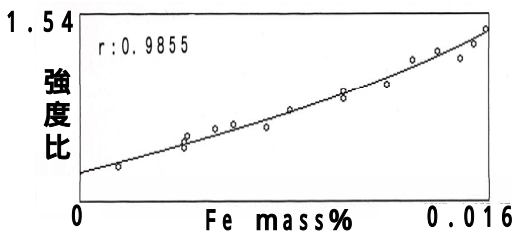


図6 Feの検量線

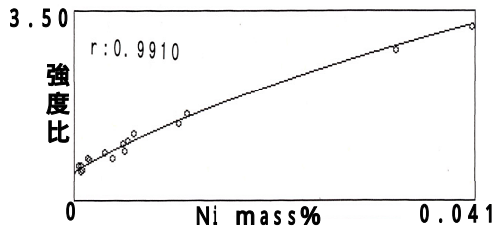


図7 Niの検量線

強度比及び強度とその元素の mass%の相対法から最小二乗法で求めた検量線の回帰式を表5に示す。表中のSKIP方式は, mass%範囲の広い Al, Zn, Mn, Si の4元素について, 指定した mass%を超えた場合, 下段の式で定量結果を求める方式である。各元素の回帰式には, マトリクス効果として, 金属組織, 介在物や析出物及び共存元素が定量値に影響を与えることが知られているため, 共存元素の影響について検討した。²⁾この方法は, 補正元素の mass%と被補正元素の絶対誤差 (mass%) との相関及び直線回帰式 ($d = ax + b$) を求め, このとき相関係数 (r) が 0.9 を超えた場合, 補正元素の mass%に回帰式の a (影響係数) を乗じて補正を行う。相関係数と回帰式の結果, 被補正元素の Mn は Cu 及び Fe, Si は Ni, Cu は Al の干渉を受けることが明らかとなり影響係数を乗じて Mn, Si, Cu の定量値を補正した。

3.2 検出限界値

表5に示した各回帰式の定量下限を知るために JIS G 1253 解説に記載の方法で行った。²⁾この方法は, 推定バック

グラント mass%の標準偏差の3倍を検出限界としている。計算は, 各試料 (主に低 mass%が対象) の実測強度を相対法で求めた基準検量線の回帰式に代入して定量値を求め, その定量値の標準偏差を算出する。次に求めた標準偏差とその試料の mass%から表6に示す推定バックグラント mass% () の直線回帰式 (1次式) を求めた後, 回帰式の切片に3倍を乗じて検出限界値を求めた。表中から, 検出限界範囲は, 0.000197mass% ~ 0.075mass%であった。

表5 検量線の回帰式

元素	基準検量線の回帰式	SKIP方式
Al	Al=9.461 -2.131	Al:4%
	Al=0.684 ² +7.654 -0.4401	
Zn	Zn=5.048E-6 ² +0.0144 -0.1001	Zn:1%
	Zn=2.526E-5 ² +0.112 -9.279E-4	
Mn	Mn=0.7113 -0.4253	Mn:0.5%
	Mn=0.7789 -0.4703	
Si	Si=0.3602 -0.0859	Si:0.095%
	Si=0.6044 -0.2335	
Cu	Cu=0.1247 ² +0.1485 -0.03516	
Fe	Fe=-0.01255 ² +0.05288 -0.03523	
Ni	Ni=6.1348E-3 ² -7.1656E-3 -7.949E-3	

表6 バックグラント mass%とその検出限界値

元素	バックグラントの回帰式	検出限界値 %
1 アルミニウム (Al)	=6.17E-3 +2.35E-2	7.05E-02
2 亜鉛 (Zn)	=2.98E-2 +5.1E-4	1.53E-03
3 マンガン (Mn)	=9.21E-3 +1.48E-3	1.44E-03
4 ケイ素 (Si)	=-2.68E-2 +1.67E-3	5.01E-03
5 銅 (Cu)	=4.77E-3 +3.16E-4	9.48E-03
6 鉄 (Fe)	=2.91E-2 +5.96E-4	1.79E-03
7 ニッケル (Ni)	=3.60E-1 +6.58E-5	1.97E-04

3.3 定量精度と許容測定厚の検討

標準試料 46 個を基に作成した検量線の回帰式での定量精度を検討した。この検討には, mass%の異なる3試料 (MP7 相当, AZ31 相当, AZ91D 相当) を用いた。結果を表7に示す。表の右上の n は, 測定回数を示す。さらに, 構造体の薄肉化に対応するため厚さ (mm) に対する定量精度も併せて検討した。まず, 表中の主要元素 (Al, Zn) の定量精度は, 5%以内であった。この定量精度は, 標準試料の定量精度においても主要元素が5%以内を推移していることから本法の定量精度も同一の水準であることが分かった。他の元素については, 試料 MP7 相当で Fe, 試料 AZ31 相当で Mn, Ni, 試料 AZ91D 相当では Mn, Cu, Ni, Fe の精度が特に悪かった。試料 AZ31 相当と AZ91D 相当の Mn は結晶粒の分布が不均一であることが要因と考えられる。Cu, Fe 及び Ni の精度の変動要因として, これらの元素濃度が検出限界に近いためと考えられた。また, 標準試料との定量精度の比較から, 測定回数は少なくとも10回行えば精度の高い平均値の分布幅となり, さらに化学分析値との差が均衡することで標準偏差も低くなり変動係数 (定量精度) が向上する。この測定回数を実施するためには, 試料の表面積は 510mm²が必要である。

次に, 構造体の薄肉化に対する試料の測定許容厚さを以下

の要領で行った。試料の許容測定厚は、放電が起きると同時に金属組織の蒸発により試料の肉厚が薄くなることを利用する。つまり、連続放電を行い段階ごとの試料厚に対する貫通（振動音を確認するまで）に要した時間と切削・分析時間との関係から厚さを求める。試料の作製は、標準試料（25，厚さ20mm）の厚さを5段階に分けてワイヤ放電（銅線）により切断し1mm,0.8mm,0.6mm,0.4mm,0.2mmの試料厚さとした。放電を300V(低電圧：スパーク放電)で行った時の貫通時間と厚さの関係を図8に示す。図中の縦軸が貫通時間、横軸に厚さ及び線の横には括弧内に貫通時間(秒)を記してある。図から厚さが減少すると共に貫通時間が短くなるのが分かる。また、縦軸の横線と垂線(点線)は、切削・分析時間に対する厚さの関係を示した。つまり、研削・分析時間(約50秒)に対して厚さ0.4mm以上が適当であった。

表7 定量精度 n=13~16

試料	元素	定量値mass%	標準偏差±	定量精度%
1.MP7相当	Al	1.98(8)	0.0344	1.73
	Zn	0.087	0.003	3.45
	Mn	0.43	0.031	7.21
	Si	0.072	0.00215	2.98
	Cu	0.02	0.000704	3.52
	Fe	0.003	0.000627	20.9
	Ni	0.001	-	-
2.AZ31相当	Al	3.04	0.059	1.94
	Zn	1.146	0.022	1.92
	Mn	0.25	0.027	10.8
	Si	0.137	0.0029	2.12
	Cu	0.027	0.00105	3.88
	Fe	0.0098	0.000531	5.42
	Ni	0.003	0.000278	9.26
3.AZ91D相当	Al	9.03	0.135	1.5
	Zn	0.78	0.025	3.21
	Mn	0.199	0.028	14.07
	Si	0.0141	0.000302	2.14
	Cu	0.003	0.00132	44
	Fe	0.004	0.000633	15.83
	Ni	0.00071	0.000533	75.07

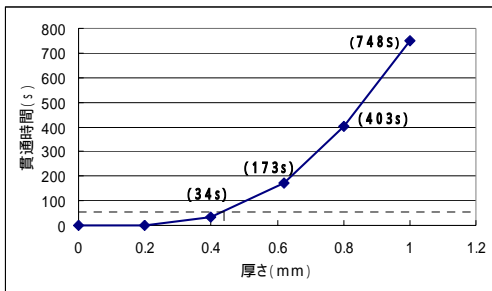


図8 貫通時間と厚さ

試料厚0.4mm以上について実用的な試料厚を検討した。まず、図から厚さ0.5mmでは貫通時間が77秒で貫通速度が0.0065mm/秒となる。その貫通速度を用いて分析時間(約50秒)から試料厚に換算すると0.33mmとなる。これに切削による厚さの減を考慮すると許容測定の厚さが0.5mmで充分測定が可能である。なお、厚さ0.5mmときの主要元素の定量精度が5%以内であることも確認した。

3.4 定量値の正確性

定量精度に用いた3試料について定量値の正確性を相対誤差³⁾と差の有意さ検定⁴⁾で評価した。相対誤差は、平均

値と化学分析値の絶対誤差の割合から求め、差の有意さ検定(対応あるデ-タの方法から)は平均値と化学分析値との差から危険率5%の両側検定で求めた。結果を表8に示す。表中の*印は、差に有意さが無いことを示している。

表8 正確性 n=13~16

試料	元素	定量値mass%	化学分析値mass%	相対誤差%
1.MP7相当	*Al	1.98(8)	2	0.6
	*Zn	0.087	0.088	1.14
	*Mn	0.43	0.44	2.27
	Si	0.072	0.08	10
	Cu	0.02	0.024	16.67
	Fe	0.003	0.004	25
	Ni	0.001	0.001	-
2.AZ31相当	*Al	3.04	3.06	0.65
	Zn	1.146	1.098	4.37
	*Mn	0.25	0.26	3.85
	Si	0.137	0.142	3.52
	Cu	0.027	0.036	25
	*Fe	0.0098	0.01	2
	Ni	0.003	0.005	40
3.AZ91D相当	*Al	9.03	9.06	0.33
	Zn	0.78	0.76	2.63
	*Mn	0.199	0.2	0.5
	Si	0.0141	0.0095	48.42
	Cu	0.003	0.001	-
	Fe	0.004	0.001	-
	Ni	0.00071	0.001	28.6

差の有意さは、*印が少ないものの相対誤差では全般的に5%以内を推移していた。また、各元素の相対誤差は、試料MP7相当でCu、試料AZ31相当ではCu, Ni また試料AZ91D相当においてはSi, Niが高い値であった。また、試料AZ91D相当のCu, Feは、絶対誤差が大きいため相対誤差を求めなかった。次に、3.3 定量精度と許容測定厚で記述した測定回数を検討したところ、10回が同一水準(5%以内)の相対誤差であることが検証された。このことにより、1試料に要する分析の所要時間は、15分(分析時間50秒×測定回数10回+放電形式の変更及び表面切削で7分)で行える正確性のある簡便・迅速な分析法であることが確認された。

4. まとめ

マグネシウム合金の分析に光電測光式発光分光分析を応用することで次のことが明らかとなった。

1. 分析時間は、現行法(約5日)に対し15分でmass%の結果が求められる。
2. 試料の厚さ0.5mmまでなら主要元素の定量精度が5%以内で測定が可能。

以上のことから、光電測光式発光分光分析法がマグネシウム合金の成分分析に有効であることが確認された。

参考文献

- 1) 現代統計実務講座テキスト，実務教育研究所,12-13(1980).
- 2) 鉄及び鋼の光電測光法による発光分光分析方法，JIS G 1253,10-16(1983).
- 3) 化学演習:産業図書,7-9(1962).
- 4) 現代統計実務講座テキスト，実務教育研究所,283-285(1980).

(原稿受付 平成16年8月6日)