

## 蛍光X線分析法によるアルミニウム合金中シリコン定量時の鉄の影響

高川 貫仁\*、池 浩之\*\*、勝負澤 善行\*  
茨島 明\*

蛍光X線分析によるアルミニウム合金中シリコン定量時の鉄の影響を調べるために、Al-Si-Mg合金およびAl-Si-Mg-Fe合金におけるシリコンのX線強度測定、組織観察およびX線回折を行った。その結果、Al-Si-Mg合金において、シリコンの化学分析値( $W_{Si}$ )とシリコンのX線強度( $I_{Si}$ )は良好な直線関係を示し、正確度の良い検量線が得られた。Al-Si-Mg合金に鉄を添加した場合、 $W_{Si}$ とシリコンのX線分析値( $X_{Si}$ )との偏差は大きくなった。しかし、その偏差に対する鉄含有量、シリコン含有量、金属組織および生成相の影響は見られなかった。そこで、JIS G 1256で示されている補正式を用いて、鉄の総合吸収補正係数( $d_{Fe}$ )を求めた。 $d_{Fe}$ は、0.02577と求められ、良好な検量線が得られた。

キーワード：蛍光X線分析、アルミニウム合金、シリコンの定量分析、鉄の総合吸収補正係数

### Effect of Iron on Quantitative Analysis of Silicon in Aluminum Alloy by X-ray Fluorescence Analysis

TAKAGAWA Takahito, IKE Hiroyuki, SHOUBUZAWA Yoshiyuki,  
and BARAJIMA Akira

Effect of iron on quantitative analysis of silicon in aluminum alloy by X-ray fluorescence analysis were investigated by measurement of X-ray intensity of silicon, metallographic observation and X-ray diffraction analysis on Al-Si-Mg alloys and Al-Si-Mg-Fe alloys. As the results, in Al-Si-Mg alloys, the relation between chemical analyzed value of silicon ( $W_{Si}$ ) and X-ray intensity of silicon ( $I_{Si}$ ) showed the linear function, and the good calibration curve was obtained. When iron was added in Al-Si-Mg alloys, the difference of  $W_{Si}$  and X-ray analyzed value ( $X_{Si}$ ) increased. However, there was no effect of content of iron, content of silicon, metallurgical structure and product phase for the difference of  $W_{Si}$  and  $X_{Si}$ . Then, the common correction factor for X-ray absorption of iron ( $d_{Fe}$ ) was calculated on the basis of the formula described in JIS-G-1256. The  $d_{Fe}$  was obtained with 0.02577, and good calibration curve was obtained in Al-Si-Mg-Fe alloy.

key words : X-ray fluorescence analysis, aluminum alloy, quantitative analysis of silicon,  
the common correction factor for X-ray absorption of iron

#### 1 緒 言

県内のアルミニウム合金鋳造業・ダイカスト業では、溶湯品質管理の一貫として地金および溶湯の成分分析を行っている。しかし、分析装置を有している企業は少なく、分析業者に依頼している企業が多い。

工場の品質管理に適した機器分析法として、蛍光X線分析装置がある。蛍光X線分析法は、アルミニウム合金の成分分析法としてJISでは規定されていないが、測定および試料調整が簡単で、迅速性に優れた分析方法である。そこで、蛍光X線分析装置を県内アルミニウム合金

鋳造業の品質管理に活用するため、アルミニウム合金標準試料5点を用いてアルミニウム合金用の検量線の作成を試みた。しかし、シリコンやマグネシウム等の軽元素に関しては、信頼性のある検量線は得られなかった<sup>1)</sup>。

この様に、軽元素の定量分析を困難にする要因として、アルミニウム合金中の鉄・銅・マンガン・亜鉛などの重元素が、軽元素の蛍光X線を吸収してしまうことやアルミニウム合金の組織の影響などが考えられている<sup>2) 3)</sup>。

そこで本研究では、アルミニウム合金中シリコン定量値に及ぼす重元素の影響を明らかにするために、Al-Si-

\* 金属材料部

\*\* 金属材料部 (現在 企画情報部)

Mgの3元系合金において検量線を作成し、その後、Al-Si-Mg-Fe合金を用いてシリコン定量時における鉄の影響について検討を行った。

2 実験方法

2-1 標準試料の作製

まず、アルミニウム地金(99.99mass%Al[以下%と記す])、マグネシウム地金(99.9%Mg)および電解シリコン(99.999%Si)を高周波溶解炉において溶解し、AC4C(Al-6.6%Si-0.4%Mg)組成のAl-Si-Mg合金を作製した。AC4C組成を選択した理由は、県内のアルミニウム合金鋳造業において通常よく利用されている材種であり、軽元素のシリコン、マグネシウムを主要元素としているためである。標準試料は、このAC4C材を黒鉛るつぼに入れ電気炉において973Kで溶解し、これに先述のアルミニウム地金、電解シリコンおよび電解鉄(99.9%Fe)を目的組成になるように添加し、分析用金型に鑄込み急冷させ作製した。シリコン含有量は、1.2、4.4、6.6、8.6、10.5および13.5%の6レベルに変化させ、またシリコン含有量1.2~6.6%の試料については鉄を0.2~1.3%添加した。マグネシウムの含有量範囲は、0.01~0.4%である。

2-2 標準試料の諸試験

作成した標準試料について、蛍光X線分析装置によりシリコンのX線強度を測定した。また、シリコンのX線強度がアルミニウム合金組織に影響されることも考えられるため、光学顕微鏡による組織観察、X線回折を行った。なお、X線回折は、Cu-K $\alpha$ 線を使用し、40kV-30mAの条件で $2\theta=20\sim90^\circ$ の範囲で行った。

2-3 蛍光X線分析の分析条件

蛍光X線分析装置は、理学電機工業(株)製のシステム3270を使用した。また、Si-K $\alpha$ の分析条件を表1に示す。標準試料の分析面は、高速切断機を用いて褐色溶融アルミナ質製切断砥石により切断し、切断面をそのまま分析に用いた。

3 実験結果および考察

3-1 Al-Si-Mg合金

3-1-1 Al-Si-Mg合金の組織

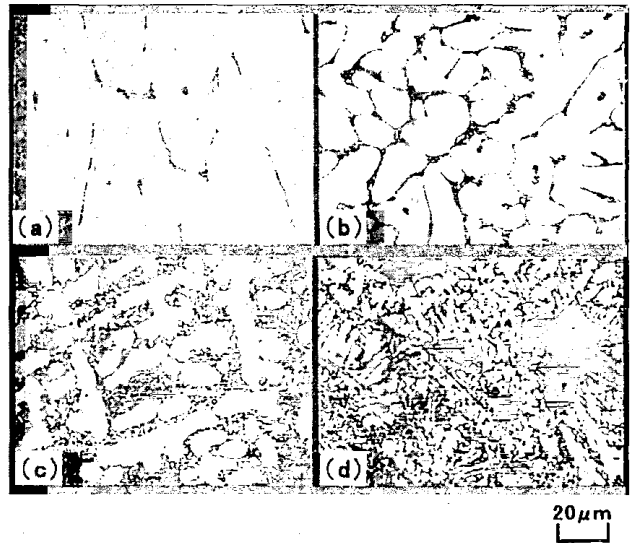
図1にAl-Si-Mg合金の組織観察写真を示す。1.2%Siでは、初晶 $\alpha$ -Alの粒界にシリコンが細長く成長しており、シリコン含有量の増加にともない粒状の共晶シリコンが粒界に増加した。共晶組成(11.7%Si)以上の13.5%Siになると、針状の共晶シリコンに加え、多角形状の初晶シリコンが観察された。また、X線回折結果では、アルミニウムとシリコンが同定された。

3-1-2 Al-Si-Mg合金中のシリコンの検量線

図2にAl-Si-Mg合金におけるシリコンのX線強度( $I_{Si}$ )とシリコンの化学分析値( $W_{Si}$ )の関係を示す。 $I_{Si}$ と $W_{Si}$ は良好な直線関係を示し、シリコンのX線強度に及ぼすマグネシウムの影響および亜共晶組成から過共晶組成

表1 Si-K $\alpha$ の分析条件

管球	分光結晶	管電圧/電流	ワウ径	測定時間
Rh	PET	50kV/50mA	10mm	40sec



(a)1.2%Si,(b)4.4%Si,(c)10.5%Si,(d)13.5%Si

図1 Al-Si-Mg合金の組織観察写真

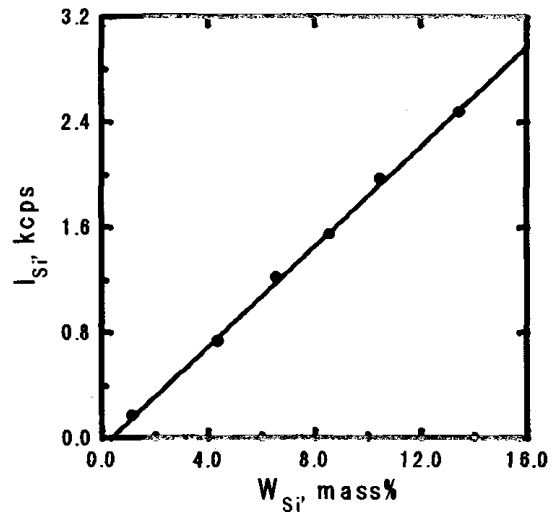


図2 Al-Si-Mg合金におけるシリコンのX線強度( $I_{Si}$ )とシリコンの化学分析値( $W_{Si}$ )の関係

にかけての組織の影響はほとんど現れなかった。ここで、最小二乗法により次の関係式を得た。

$$W_{Si} = 5.2674I_{Si} + 0.3616 \dots\dots(1)$$

よって、シリコンの検量線は次のように表される。

$$X_{Si} = 5.2674I_{Si} + 0.3616 \dots\dots(2)$$

ここに、 $X_{Si}$ :シリコンのX線分析値

検量線(2)式の相関係数(r)は0.9993であり、正確度( $\sigma$ )は0.1810である。このことから、重元素の影響がなければ、 $I_{Si}$ と $W_{Si}$ により良好な検量線が得られることが分かった。

### 3-2 Al-Si-Mg-Fe合金

#### 3-2-1 Al-Si-Mg-Fe合金の組織

代表例として、Al-6.6%Si-Mg-Fe合金の組織観察写真を図3に示す。鉄含有量の増加に伴い $\alpha$ -Alの結晶粒は細くなった。またAl-6.6%Si-Mg-Fe合金において、鉄含有量が0.4%以上になるとシリコンと連なった針状の化合物が観察され、鉄含有量の増加に伴いその量は増加した。この化合物は、Al-4.4%Si-Mg-Fe合金においても、鉄含有量が0.8%以上の組成で観察され、X線回折の結果、その化合物は $Al_3FeSi_3$ であると推測された。

#### 3-2-2 Al-Si-Mg-Fe合金中シリコンの検量線

シリコン定量時における鉄の影響を検討するために、検量線(2)式を用いてAl-Si-Mg-Fe合金中シリコンのX線分析値を求め、鉄が入ることにより化学分析値とどの程度ズレが生じるかを調べた。図4に、 $W_{Si}$ と $X_{Si}$ の偏差( $\Delta Si$ )に及ぼす鉄含有量( $W_{Fe}$ )の影響を示す。鉄の添加により、シリコンのX線分析値にバラツキが生じ、検量線(2)式はAl-Si-Mg-Fe合金において検量線としては使用できないことが分かった。そのため、 $X_{Si}$ に対して鉄による補正を加えることが必要であると考えた。共存元素の影響を補正するためには、鉄および鉄鋼の蛍光X線分析において、次の補正式が用いられる<sup>4)</sup>。

$$\hat{W}_i = X_i(1 + d_j W_j) \dots \dots (3)$$

ここに、 $\hat{W}_i$  : 定量成分iの補正定量値

$d_j$  : 定量成分iに対する共存成分jの総合吸収補正定数

ここで図4において、 $\Delta Si$ の変化には、 $W_{Fe}$ および $W_{Si}$ の定量的な影響は見られず、また鉄添加に伴う生成相および組織変化の影響も見られなかったが、(3)式によりAl-Si-Mg-Fe合金におけるシリコンの検量線の作成を試みた。まず、Al-Si-Mg-Fe合金における $X_{Si}$ を用いて、(4)式より鉄の総合吸収補正定数( $d_{Fe}$ )を求めた。

$$W_{Si} = X_{Si}(1 + d_{Fe} W_{Fe}) \dots \dots (4)$$

その結果、 $d_{Fe}$ は0.02577と求められた。

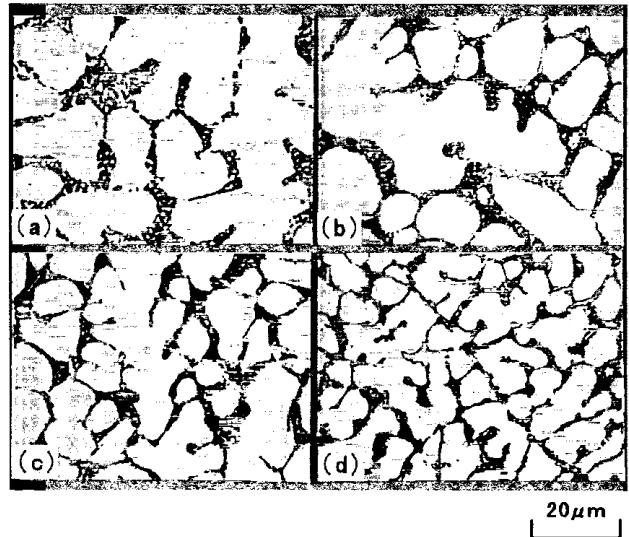
次に、(3)において $\hat{W}_{Si}$ を $W_{Si}$ に、また $X_{Si}$ をシリコンの推定基準値( $\hat{X}_{Si}$ )に置き換えて $\hat{X}_{Si}$ を求め、 $\hat{X}_{Si}$ と $I_{Si}$ の関係式を最小二乗法により求めた。 $\hat{X}_{Si}$ は(5)式の様になり、検量線(6)式が得られた。

$$\hat{X}_{Si} = 5.2391 I_{Si} + 0.4325 \dots \dots (5)$$

$$\hat{W}_{Si} = (5.2391 I_{Si} + 0.4325)(1 + 0.02577 W_{Fe}) \dots \dots (6)$$

検量線(6)式の相関係数(r)は0.9989であり、正確度( $\sigma$ )は0.1708である。この結果、Al-Si-Mg合金における検量線とほとんど変わらない正確度で検量線を得ることができ、シリコンの定量分析において、充分使用できる鉄の補正值を得ることができた。

これらのことから、シリコン分析値に及ぼす重元素一つ一つの影響を調べることにより、多元系アルミニウム合金中シリコンの分析も正確にできるようになるものと考えられる。また、今回の実験において、鉄の影響を0.2~1.2%Feの範囲で検討したが、鉄含有量の範囲をさ



(a)6.6%Si, (b)6.6%Si-0.45%Fe,  
(c)6.6%Si-0.85%Fe,(d)6.6%Si-1.19%Fe

図3 Al-6.6%Si-Mg-Fe合金の組織観察写真

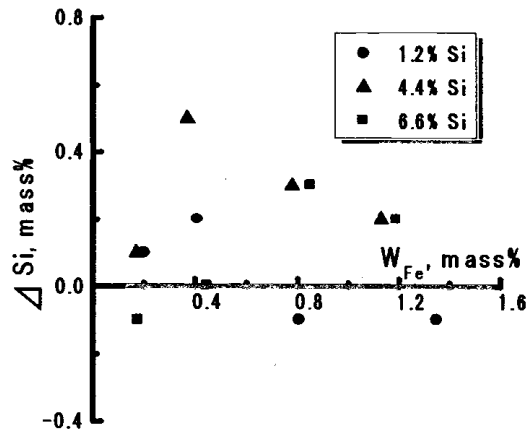


図4  $\Delta Si(=W_{Si}-X_{Si})$ に及ぼす鉄含有量( $W_{Fe}$ )の影響

らに広げることにより、より明確に鉄の影響を検討できるものと考えられる。

## 4 結 言

蛍光X線分析によるアルミニウム合金中シリコン定量時の鉄の影響を調べるために、Al-Si-Mg合金およびAl-Si-Mg-Fe合金におけるシリコンのX線強度測定、組織観察およびX線回折を行った。得られた結果を次に示す。

- (1) Al-Si-Mg合金において、 $W_{Si}$ と $I_{Si}$ は良好な直線関係を示し、次の検量線を得た。  $X_{Si} = 5.2674 I_{Si} + 0.3616$
- (2) Al-Si-Mg-Fe合金において、鉄含有量の増加に伴い $\alpha$ -Alの結晶粒は細くなり、また $Al_3FeSi_3$ の生成が確認された。
- (3) Al-Si-Mg合金に鉄を添加することにより、 $X_{Si}$ と $W_{Si}$ との間にバラツキが生じた。
- (4) Al-Si-Mg-Fe合金において、 $\Delta Si(=W_{Si}-X_{Si})$ に及ぼす組織および化合物の影響は認められなかった。

(5) 鉄の総合吸収補正定数( $d_{Fe}$ )は0.02577と求められた。

(6) Al-Si-Mg-Fe合金において、次の検量線を得た。

$$W_{Si} = (5.2391I_{Si} + 0.4325)(1 + 0.02577W_{Fe})$$

本研究を遂行するにあたり、多大な御協力をいただいた(株)ニッテツ・ファイン・プロダクツ釜石試験分析センター 東野武美氏および藤原利隆氏、岩手県非鉄金属加工技術研究会会員の方々に深く感謝する。

なお、本研究を遂行するにあたり、使用した蛍光X線

分析装置、X線回折装置、高周波溶解炉および高速切断機は、日本自動車振興協会の補助金により購入したものである。

#### 文 献

- 1) 岩手県非鉄金属加工技術研究会資料(1997.8.8)
- 2) 「蛍光X線分析の手引」理学電機工業(株)(1993)
- 3) 小谷直美, 五藤武, 松村哲夫, 成田貴一: 日本金属学会誌 63(1974)
- 4) JIS G 1256-1997「鉄及び鋼-蛍光X線分析方法」