

高 Si アルミニウム合金の ICP 発光分析 — 多元素同時定量分析のための前処理方法 —

キーワード: 高 Si アルミニウム合金、ICP 発光分析法、多元素同時定量分析、前処理、開放型、密閉型

1. はじめに

高 Si アルミニウム合金は、湯流れが良好なことから、鋳物、ダイカスト用として多用されています。この種の合金は、Cu や Mg など他の元素と合金化することにより優れた機械的特性を発揮することから、様々な新規合金の研究開発が盛んです。研究開発にあたっては、組成分析が欠かせませんが、開発材については固体標準試料は存在しないため、スパーク放電発光分析は適用できません。したがって、標準試料を自在に溶液調製できる ICP 発光分析を適用する必要があります。加えて、元素の偏析や化合物の析出などの金属組織を反映した組成分析を行うためには、1 回のサンプリングにより、分析対象となる元素を全て同時に分析できることが必要です。

アルミニウム合金の ICP 発光分析法の JIS において、Si の分析 (JIS H 1352) ではアルカリ (NaOH)、その他の合金元素の分析 (JIS H 1307) では酸 (塩酸、硝酸) による前処理が規定されています。このため、Si とその他の合金元素を併せた多元素同時分析にあたっては、新たな分析前処理を考案し確立することが不可欠です。ここでは、高 Si アルミニウム合金の前処理について検討した結果を紹介し

ます。

2. 分析試料

分析試料としては、AlSi10Mg 相当のアルミニウム合金 (ハイドロ社製市販標準物質) を用い、前処理の妥当性を評価しました。表 1 にそのミルシートと対応する ISO の成分規定を示します。なお、AlSi10Mg は JIS における AC4A に類似の材料です。

3. 密閉型前処理の検討

高 Si アルミニウム合金は、塩酸や硝酸だけでなくフッ酸も添加すれば容易に分解が進みますが、Si が SiF_4 として揮散するデメリットがあり、開放型で完全分解を達成することには大きな困難が予想されます。(注: 目視によって不溶物が認められない状況を分解、分析によって完全に不溶物がないことや揮散の影響もないことまで確認できた場合を完全分解と記載します。) そこで、金属の完全分解に有用な密閉型のマイクロ波加熱処理について検討を行いました。

表 2 に分析重量ならびに混酸 8mL (塩酸 4mL、硝酸 4mL) へのフッ酸の添加量を変化させた場合の処理状況を示します。不溶物が認められた場合にはその色と量を、分解は○印で示

表 1 高 Si アルミニウム合金の化学成分および成分規定 (mass%)

	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn
AlSi10Mgミルシート	0.095	11.5	0.565	0.20	0.38	0.35
AlSi10Mg (ISO)	0.10以下	9.0~11.0	0.20~0.45	0.10以下	0.55以下	0.45以下
AC4A (JIS)	0.25以下	8.0~11.0	0.30~0.6	0.25以下	0.55以下	0.30~0.6
	Ni	Ti	Pb	Sn	Cr	Al
AlSi10Mgミルシート	0.26	0.076	0.16	0.050	0.011	-
AlSi10Mg (ISO)	0.05以下	0.15以下	0.05以下	0.05以下	-	残部
AC4A (JIS)	0.10以下	0.20以下	0.10以下	0.05以下	0.15以下	残部

表 2 AlSi10Mg 相当アルミニウム合金のマイクロ波加熱処理状況

分析重量	フッ酸の添加量							
	0.02mL	0.05mL	0.1mL	0.2mL	0.3mL	0.5mL	0.7mL	1mL
0.1g	-	-	黒多	黒多	白多	白多	白多	白多
0.05g	黒多	黒多	黒少	白多	-	白多	-	白多
0.025g	黒多	黒少	○	-	-	-	-	-

しました。フッ酸添加量が少ない場合には分解されない主に Si と思われる黒色不溶物が認められました。一方、フッ酸添加量が増加すると、細かい白色不溶物の発生が認められました。これを蛍光 X 線分析および X 線回折で同定したところ、 AlF_3 であることがわかりました。フッ酸濃度が高いと、 AlF_3 の飽和溶解度に達し沈殿が生成したと考えられます。分解条件が 0.025g で見出されましたが、分析元素が微量の場合（今回の試料では Ti や Sn に相当）には感度不足となります。また、マイクロ波加熱処理においては分析重量や酸の使用量に制限があり、これ以上の詳細な検討ができません。したがって、開放型の前処理を工夫して確立することを以下に検討しました。

4. 開放型前処理の検討

開放型において、完全分解ができる処理条件を検討しました。試料 0.1g について、混酸（水 10mL、塩酸 10mL、硝酸 5mL）にフッ酸 1mL を添加した溶液を用いて室温で処理したところ、分解できました。しかし、分析値は表 3-a) に示すように Si のみが低くなっており、完全分解とはなりません。そこで、加熱処理について再検討しました。その結果、5 分間程度の短時間加熱処理が有効であり、表 3-b) に示すように Si も正確な分析値を得ることができました。加熱処理は揮散を促進すると思われましたが、短時間ではその影響はなく、目視で確認できない不溶 Si が消失し完全分解できたと考えられます。

最後に、より安定した前処理として、アルカリ（NaOH）を用いた開放型の加熱処理を検討しました。図 1 にその手順を示します。これは Si の揮散がない点で有利ですが、操作上

の注意点があります。①の過程で、急激な反応が生じないように蒸留水を少しずつ加えること、突沸に注意しつつ加熱を十分に行うこと、冷却を十分に行い分解された溶液の水洗による飛散を防止することが重要です。これらの処理を適切に行うことで、表 3-c) に示すように全元素について正確な分析値を得ることができました。

上記 2 つの前処理方法は、Si 量が 20%程度の新規の高 Si アルミニウム合金⁽¹⁾についても適用でき、精度良く分析できることを確認しています。

PTFE 製のビーカーと時計皿、ホットプレート

分析試料：0.1g

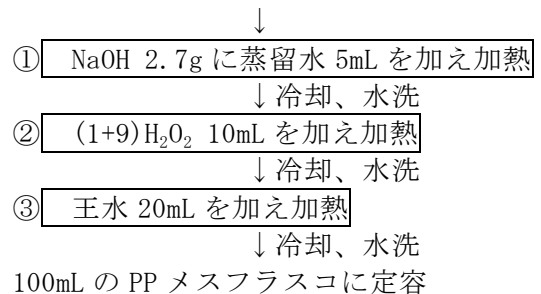


図 1 アルカリを用いた開放型加熱処理手順

5. おわりに

ICP 発光分析を適用するための金属材料の完全分解には、材種や組成に応じて前処理を検討する必要があります。それには、温度と時間の制御など、経験と慣れも影響します。当所では様々なアルミニウム合金の分析に対応していますので、お気軽にご相談ください。

参考文献

(1) 松室光昭、武村 守、岡本 明：（公社）日本鑄造工学会関西支部秋季講演大会講演概要集、p. 1 (2014)

表 3 AlSi10Mg 相当アルミニウム合金の開放型での各処理における分析結果 (mass%)

	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn
a)フッ酸開放型(室温)	0.10	10.9	0.57	0.20	0.39	0.35
b)フッ酸開放型(加熱)	0.11	11.4	0.58	0.21	0.40	0.36
c)アルカリ開放型(加熱)	0.10	11.3	0.56	0.20	0.37	0.35
	Ni	Ti	Pb	Sn	Cr	Al
a)フッ酸開放型(室温)	0.26	0.08	0.19	0.05	-	-
b)フッ酸開放型(加熱)	0.27	0.08	0.19	0.05	-	-
c)アルカリ開放型(加熱)	0.26	0.08	0.18	0.05	-	-