

# 銅合金の定量分析とマッチング機能による 品種判別

田村 祐樹

## ユーザーベネフィット

- ◆ EDXRFは、WDXRFより設置面積が小さく、冷却水等の付帯設備も不要です。
- ◆ 試料形状の制限が少ないため、手間のかかる前処理を要することなく簡便に分析ができます。
- ◆ 標準搭載されているマッチング検索機能を用いることで、試料の品種判別ができます。

## ■はじめに

銅合金は、切削性、耐摩耗性、耐食性の向上などを目的として、銅に亜鉛や鉛、錫などを添加した合金です。組成により、1000~7000番台までの銅合金に分類されます。

エネルギー分散型蛍光X線分析装置（以下EDXRF）は操作性や試料の取り扱いの簡便さから、リサイクル材の受入検査などの用途で広く使用されていますが、金属の製造工程では高精度な波長分散型蛍光X線分析装置（以下WDXRF）が主に使用されています。しかし、近年ではEDXRFの定量精度が向上したため、製造工程内での利用など、今後の用途の広がりが期待されています。

本稿では、銅合金の分析について、EDX-7200の分析機能を、下記の項目について評価した結果を紹介します。

1. 検量線法による定量分析  
(検量線の正確度、定量下限、繰り返し再現性)
2. FP定性定量分析とマッチング機能

## 1. 検量線法による定量分析

### ■ 試料

評価に用いた標準試料および未知試料を示します。

- (1)標準試料：LGC Standards社製 銅合金標準試料（表1）
- (2)未知試料：銅合金試料 1点

表1 標準試料一覧

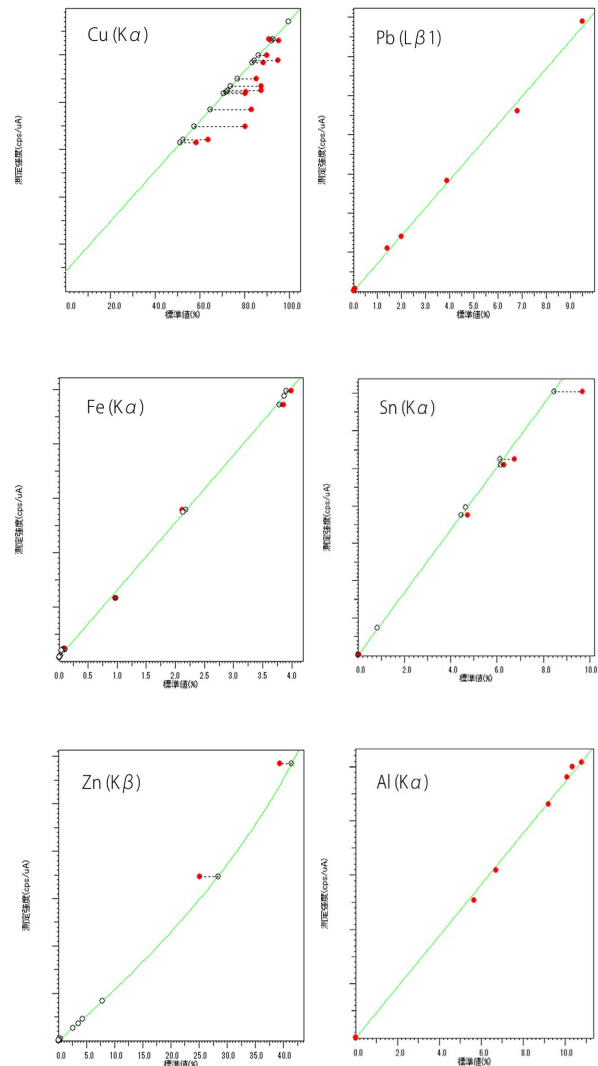
#	標準試料名	種別
1	CDA110	純銅
2	CDA314	鉛青銅
3	CDA510	リン青銅
4	CDA544	リン青銅
5	CDA623	鍛造アルミ青銅
6	CDA630	ニッケルアルミ青銅
7	CDA642	アルミ青銅
8	CDA655	シリコン青銅
9	CDA675	マンガン青銅
10	CDA863	マンガン青銅
11	CDA922	鉛スズ青銅
12	CDA932	鉛スズ青銅
13	CDA937	鉛スズ青銅
14	CDA954	アルミ青銅
15	CDA955	ニッケルアルミ青銅

### ■ 測定元素

Cu、Pb、Fe、Sn、Zn、Al、Mn、Ni、P、Si

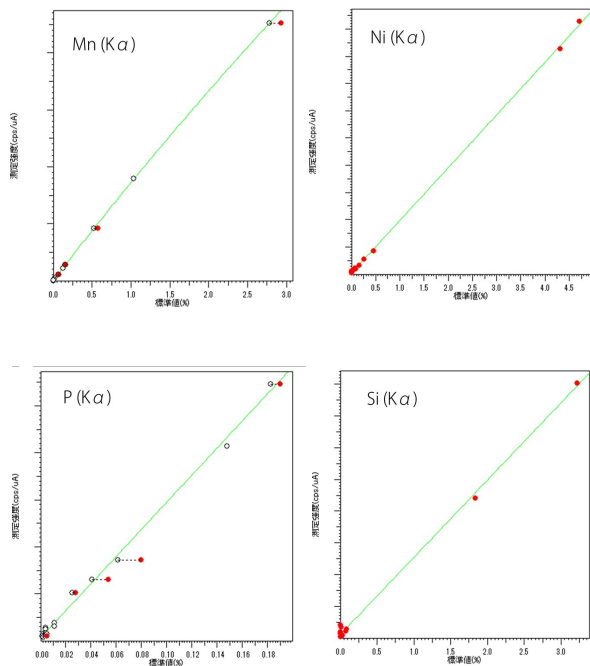
## ■ 検量線

標準試料を用いて10元素（Cu、Pb、Fe、Sn、Zn、Al、Mn、Ni、P、Si）の検量線を作成しました。作成した検量線を図1に示します。共存元素による影響の補正が必要な場合には、各元素についてdj法による吸収励起補正や重なり補正を行いました。これら共存元素補正の詳細を表2に、検量線範囲、正確度および理論統計変動から算出される検出下限、定量下限を表3に示します。



横軸：標準値 (%)  
縦軸：測定強度 (cps/μA)

図1 検量線（次頁に続く）



横軸：標準値 (%)  
縦軸：測定強度 (cps/μA)

図1 検量線 (前頁からの続き)

表2 共存元素補正

補正元素	定量元素									
	Cu	Pb	Fe	Sn	Zn	Al	Mn	Ni	P	Si
Cu										
Pb	○			○					×	
Fe	○				○		○			
Sn	○									
Zn	○									
Al	○									
Mn	○		×							
Ni	○		○				○			
P										
Si	○									

○：吸収励起補正 (dj)  
×：重なり補正 (lj)

表3 検量線の範囲、正確度および検出下限・定量下限

単位 [wt%]

元素 (分析線)	Cu (Ka)	Pb (Lβ1)	Fe (Ka)	Sn (Ka)	Zn (Kβ)
検量線範囲	58.7~99.9	0.0003~9.50	0.0005~3.99	0.0002~9.70	0.001~39.3
正確度 <sup>*1</sup>	0.1796	0.1145	0.0357	0.0499	0.0517
検出下限 <sup>*2</sup>	— <sup>*4</sup>	0.0018	0.0022	0.0010	0.0121
定量下限 <sup>*3</sup>	— <sup>*4</sup>	0.0061	0.0074	0.0033	0.0405
元素	Al (Ka)	Mn (Ka)	Ni (Ka)	P (Ka)	Si (Ka)
検量線範囲	0.001~10.8	0.0002~2.93	0.0001~4.71	0.002~0.19	0.0003~3.22
正確度	0.1158	0.0030	0.0299	0.0036	0.0510
検出下限	0.0085	0.0018	0.0037	0.0025	0.0059
定量下限	0.0284	0.0060	0.0123	0.0084	0.0196

\*1 正確度：誤差 (定量値-標準値) の標準偏差  
\*2 検出下限：検量線から求めた理論再現精度の3倍  
\*3 定量下限：検量線から求めた理論再現精度の10倍  
\*4 Cuは主成分のため、検出下限および定量下限の記載なし

## ■ 定量分析・併行分析精度

未知試料の単純10回繰り返し再現性試験結果を表4に示します。  
含有量が微量 (1%以下) の元素では変動係数が約1~5%、それ以上では0.05~0.5%程度となり、高精度に分析できていることがわかります。

表4 未知試料の単純繰り返し再現性試験結果

単位 [wt%]

元素	Cu	Pb	Fe	Sn	Zn
平均値	87.5	1.52	0.119	6.20	4.37
標準偏差	0.043	0.004	0.001	0.009	0.020
変動係数 [%]	0.05	0.3	1.0	0.14	0.5
元素	Al	Mn	Ni	P	Si
平均値	ND <sup>*1</sup>	ND <sup>*1</sup>	0.261	0.035	ND <sup>*1</sup>
標準偏差	—	—	0.003	0.002	—
変動係数 [%]	—	—	1.2	5.2	—

\*1 ND：検出下限未満

## 2. FP定性定量分析とマッチング機能

### ■ 概要

マッチング機能では、分析結果と登録済みのライブラリデータを比較し、どの品種に近いかを検索できます。マッチング結果は算出された相違度が低いもの（一致度が高いもの）から順に表示されます。

### ■ 試料

銅合金試料3点

- ・サンプル① リン青銅
- ・サンプル② 黄銅
- ・サンプル③ 洋白

試料画像を図2に示します。

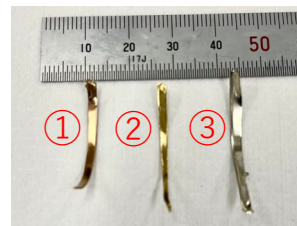


図2 試料画像

### ■ FP定性定量分析結果とマッチング結果

サンプル①～③それぞれに対するFP定性定量分析結果およびマッチング結果を図3～5に示します。

マッチング検索結果より、サンプル①はC5191、サンプル②はC2801、サンプル③はC7521とわかりました。幅2mm程の小さい試料でも、品種判別が可能です。

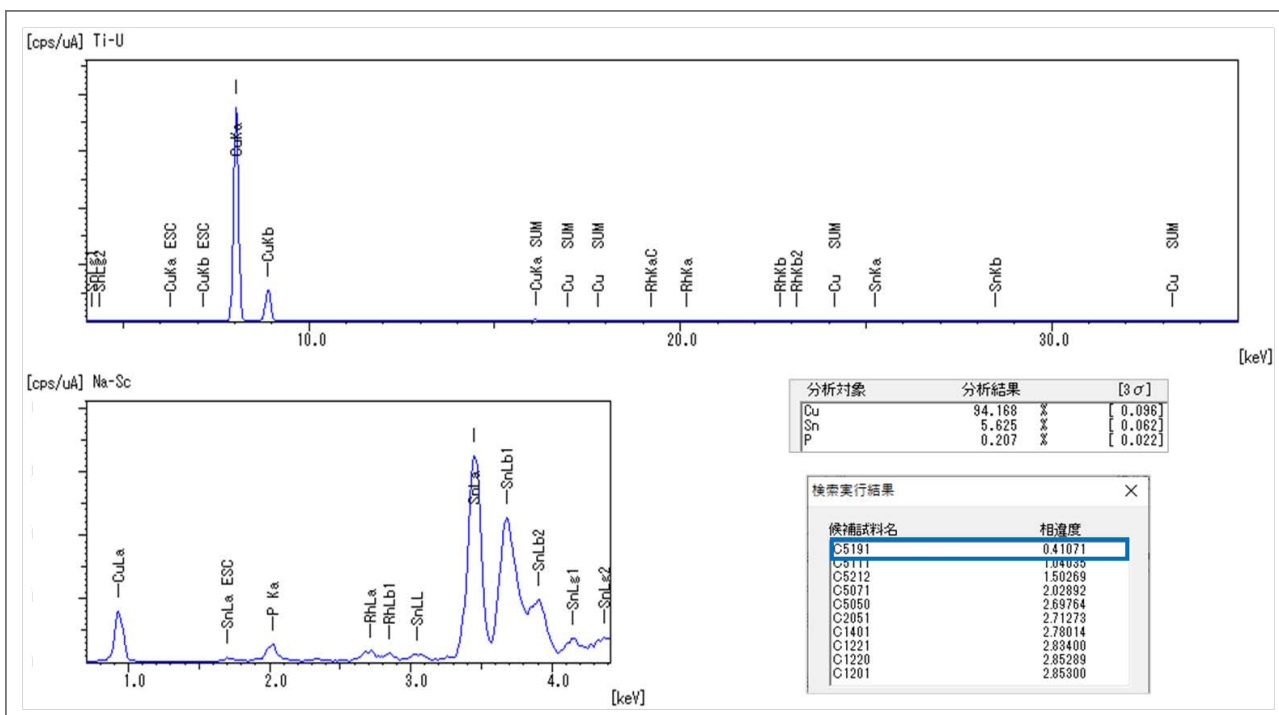


図3 FP定性定量分析結果およびマッチング検索結果（サンプル①リン青銅）

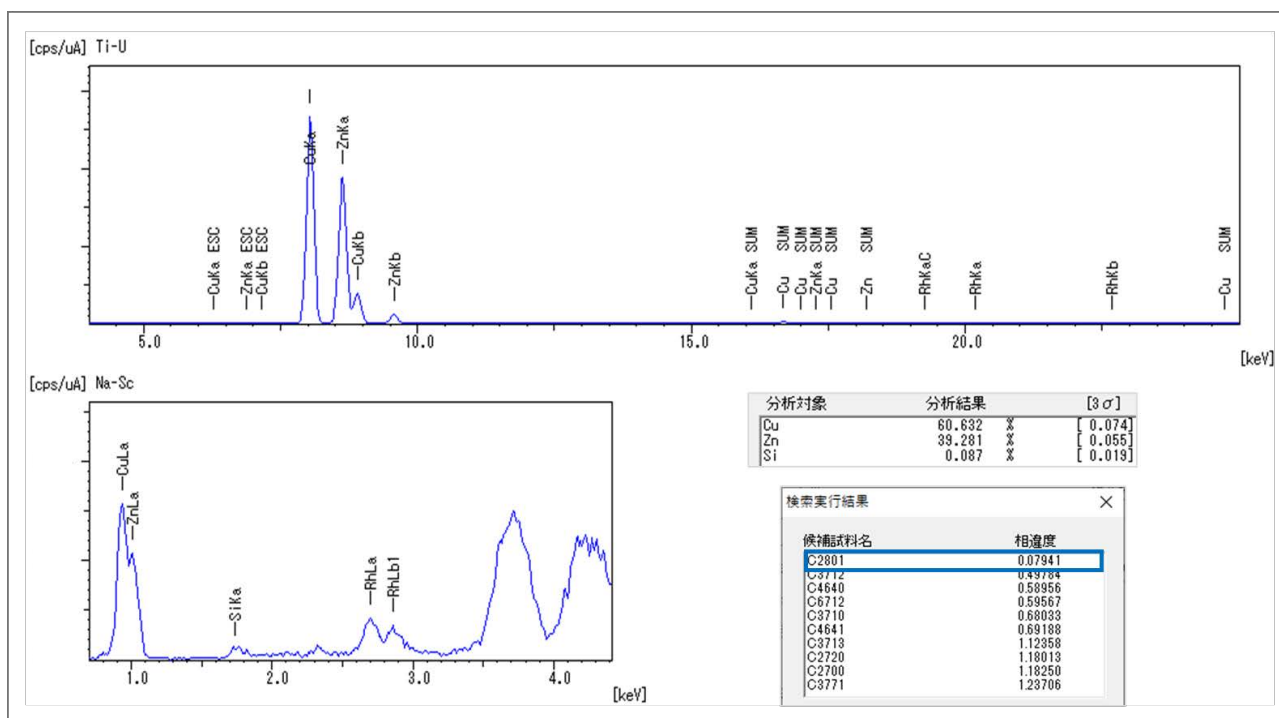


図4 FP定性定量分析結果およびマッチング検索結果（サンプル②黄銅）

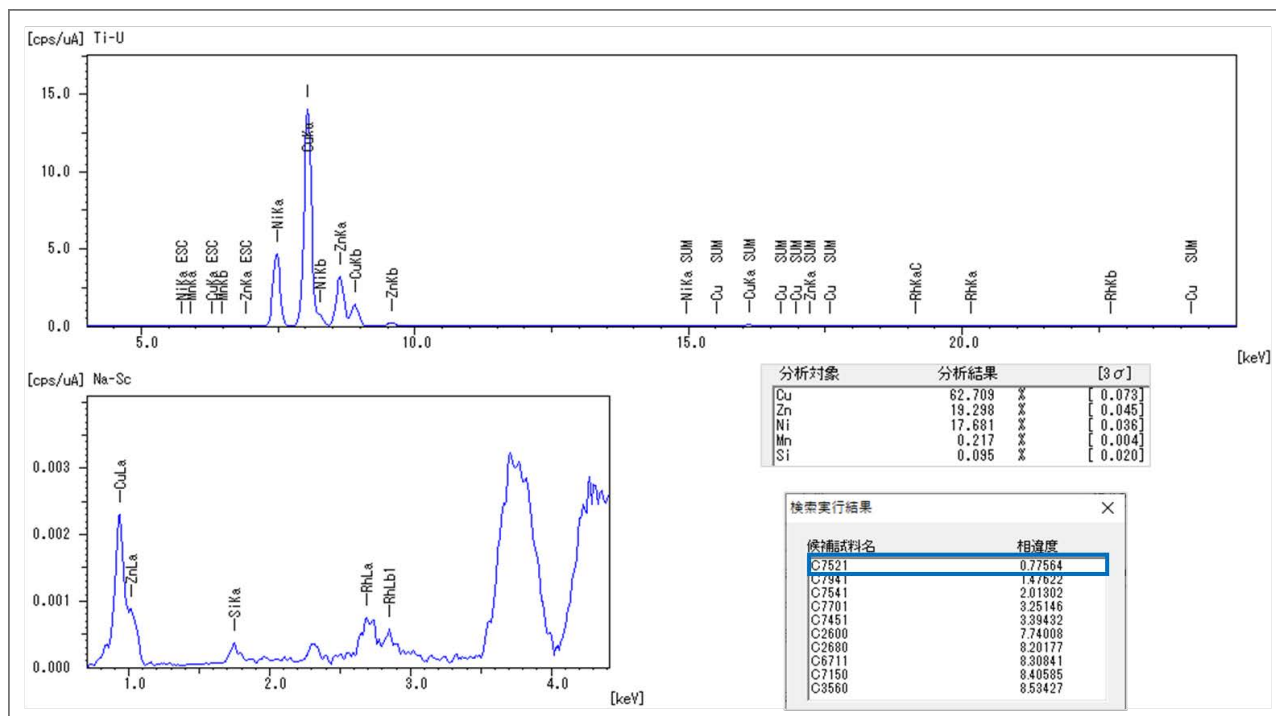


図5 FP定性定量分析結果およびマッチング検索結果（サンプル③洋白）

## ■ 分析条件①：検量線法

表5 分析条件（検量線法）

装置	EDX-7200
元素	Cu、Pb、Fe、Sn、Zn、Al、Mn、Ni、P、Si
分析グループ	検量線法
検出器	SDD
X線管球	Rhターゲット
管電圧	15[kV] (Al、P、Si) 50[kV] (Cu、Pb、Fe、Sn、Zn、Mn、Ni)
管電流	Auto[μA]
コリメータ	10[mmφ]
1次フィルタ	なし (Al、P、Si)、#3 (Fe、Mn、Ni)、 #4 (Cu、Pb、Zn)、#1 (Sn)
雰囲気	真空
積分時間	100[秒] × 4Ch
デッドタイム	最大30[%]

## ■ 分析条件②：FP定性定量分析

表6 分析条件（FP定性定量分析）

装置	EDX-7200
元素	Na-U
分析グループ	定性定量
検出器	SDD
X線管球	Rhターゲット
管電圧	15[kV] (Na-Sc) 50[kV] (Ti-U)
管電流	Auto[μA]
コリメータ	1[mmφ]
1次フィルタ	なし
雰囲気	真空
積分時間	60[秒] × 2Ch
デッドタイム	最大30[%]

## ■ まとめ

本稿では、銅合金の分析を例に、EDX-7200の分析機能について評価した結果をご紹介します。

検量線法による定量分析では、繰り返し再現性を評価し、信頼性の高い分析結果が得られることを示しました。

また、FP法による定性定量分析においても、マッチング検索機能を利用することで試料の品種判別が容易に行えることを示しました。

このように、EDX-7200は優れた分析能力を備え、設置面積が小さく、冷却水等の付帯設備も不要であること、試料形状にも制限が少なく、製品の形状のままでも高精度に分析できること、などのメリットも併せ持ちます。

このため、従来はWDXRFを用いていた分析にもその用途が広がることが期待されます。