

## 蛍光 X 線分析法による青銅合金の迅速定量分析

斎藤 隆之, 高野 明富, 長野 伸泰

### Rapid Quantitative Analysis of Bronze by X-Ray Fluorescence Spectrometry

Takayuki SAITOH, Aketomi TAKANO, Nobuhiro NAGANO

#### 抄 録

青銅合金（BC6種：銅 83.0－87.0%、鉛 4.0－6.0%、すず 4.0－6.0%、亜鉛 4.0－6.0%）を対象として湿式分析法に比べてより迅速な蛍光 X 線（XRF）分析法を検討した。この合金の XRF 分析には、試料と標準試料の熱履歴の差に起因する分析誤差を解消するため再溶融－鑄造法が有効とされているが、分析試料の再溶融により亜鉛が揮発し濃度が下がるという問題がある。本研究では青銅鑄物（BC6種）の生産工程で作成した分析用試料を再溶融せず XRF 分析することを試みた。金型を用いて急冷鑄造した実試料と同様な方法で作成した標準試料を用いれば、検量線法により実用上十分な精度と正確さで分析が可能だった。精度は銅：0.15%、鉛：0.05%、すず：0.03%、亜鉛 0.02% で、正確さは銅：0.3%以内、鉛、すず、亜鉛：0.1%程度であった。また試料を鑄造するときの溶湯の量にはかなりの許容範囲があった。

#### 1. はじめに

青銅は一般に黄銅よりも耐食性、耐摩耗性に優れ鉛を多く含むものは被削性もよく給水栓、バルブ類、ポンプ部品、軸受けおよび一般機械部品などに用いられている。道内にも不凍給水栓等を製造している青銅鑄物工場が幾つかあり、工程管理のための迅速な組成分析が望まれている。日本工業規格（JIS）に定められている銅及び銅合金の分析方法の中で、銅（JIS H 1051）は電解重量法のみが規定されており、鉛、すず、亜鉛（H 1053、H 1052、H 1062）は幾つかの方法があるが、すべて試料の溶解を伴う湿式分析法である。これらは工程に即座に反映させるためには時間を要しすぎる方法である。一方、固体試料を多元素同時（逐次）分析できる蛍光 X 線分析法は迅速でありこのような目的に適している。銅合金に関する蛍光 X 線分析方法は、黄銅のみが JIS に規定されており（H 1292）、青銅は規格化されていない。

蛍光 X 線分析では成分の偏析がない均一な試料が望ましく、不均一になると共存元素間の吸収励起効果などの X 線的な影響が異なってくる。また 10 μm オーダーの表面分析であ

るため組織の微細構造により分析値は影響を受ける。本研究で取り上げた青銅中の鉛やすずは各種の偏析を起こすことが知られている。特に鉛は銅にはほとんど固溶しないので、合金の熱履歴により様々な粒径で単独相として析出し、この組織の違いが蛍光 X 線強度に影響する。

このような微視的には不均一な青銅合金に蛍光 X 線分析法を適用するために、合金を溶液にしてから分析する溶液法<sup>1)</sup> やろ紙法<sup>2)</sup>、通常は非金属に適用するガラスビード法<sup>3)</sup>などが試みられている。これらはいずれにしても一度合金を溶液化するの湿式分析法に比べてそれほど迅速ではなくなる。さらにろ紙法やガラスビード法では銅の分析精度が電解重量法に及ばないという問題もある。また標準試料と定量する試料の組織を同一にするため再溶融－鑄造して分析する方法も行われている。これにより、検量線法<sup>4)</sup>とファンダメンタルパラメーター法<sup>5)</sup>で銅、鉛及びすずは正確に定量できたが、亜鉛は溶融により揮発するので低値となったと報告されている。

これらのことから本研究では、生産工程で得られた X 線分析用の試料を溶解や再溶融することなく分析することを目的とし、実試料と類似の熱履歴で鑄造した標準試料を用いる方法を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作成

蛍光 X 線分析用試料と作成に用いた鋳型を図 1 に示す。鋳型は試料を急冷し、より均一化するため金型（鋳鉄製）を用いた。分析値への冷却速度の影響を調べるため試料の一つを砂型でも鋳造した。まず検量線に用いた標準試料は以下のように作成した。アルミナ製のつばに BC6 地金の小片と試薬の金属を亜鉛と鉛の揮発を考慮して総量で約 300g となるよう配合し、あらかじめ 1160℃ としておいた電気炉に入れ溶融し、完全に溶融した後と注湯直前に十分攪拌し金型に注いだ。このとき熱電対で測定した溶湯の温度は約 1100℃ だった。溶湯を注いでから約 10 秒で、金型からはずし直ちに水中に投入して冷却した。

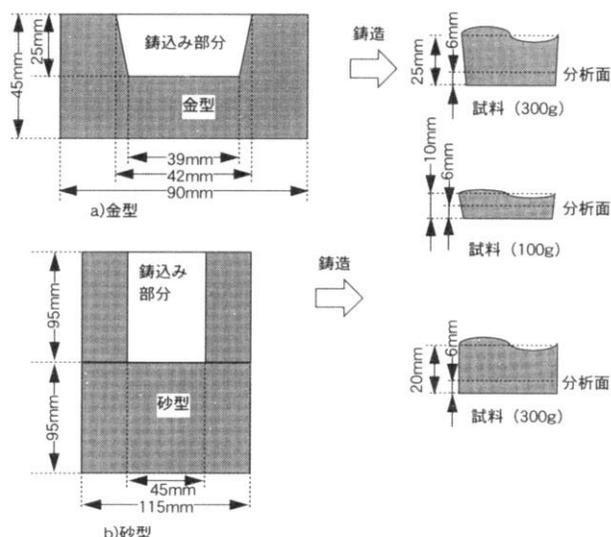


図1 蛍光X線分析用試料と作成に用いた鋳型

分析用には 3 種類の試料を作成した。

- ① 青銅鋳物（BC6）工場の生産工程において、その溶湯から標準試料と同じ方法で試料を鋳造した。注湯直前の温度は 1117～1134℃ だった。
- ② 溶湯量の違いによる冷却速度の差が分析値に与える影響を見るため、標準試料と同様な方法で約 100g の試料も作成した。
- ③ 金型に比較して徐冷した場合の影響を見るためほぼ同型の砂型で約 300g の試料を鋳造した。これは注湯した後、そのまま自然放冷した。

これらの試料を底面より 6mm±1mm まで削り分析面とした。面は旋盤を用いて回転数 1000rpm、送り  $\phi$ 0.02mm/rev で超硬バイトによって仕上げた。また分析面直前、約 1mm の層の切粉を湿式分析し標準値とした。銅は JIS H 1051 による電解重量法（硝酸・ふっ化水素酸・ほう酸法）で 2 回

測定し、鉛、すず及び亜鉛は王水で分解して ICP 発光分光法で 3 回測定し平均値を用いた。なお銅について、電解重量法での同一試料に対する 2 回の分析値の差 ( $n = 17$ ) を用いて、この分析法での定量精度を求めたところ絶対精度で 0.07% だった。正確さについては推定するほかはないが、測定原理が重量による絶対測定なので 0.1% 以内の誤差と考えられる。

### 2.2 蛍光 X 線の測定

装置は理学電気工業(株)製の蛍光 X 線分析装置 RIX3000 を用いた。表 1 に示した測定条件で銅、鉛、すず及び亜鉛の測定を行った。測定スペクトルは感度、他元素との重なり、分析深さなどを考慮して決めた。測定精度を上げる目的で銅はバックグラウンドの測定を省略し、また測定時間を 100 秒にした。

表1 測定条件

測定元素	銅	鉛	すず	亜鉛
X線管	Rh 50kv-50mA			
測定径	20mm (試料ホルダーをスピン)			
分光結晶	LJF (200)			
スリット	0.45mm			
検出器	シンチレーション計数管			
アッテネーター	1/10	1/1	1/1	1/1
測定スペクトル	Cu K $\alpha$	Pb L $\beta$	Sn K $\alpha$	Zn K $\beta$
波高分析器	79-398	81-300	110-296	69-364
ピーク (2 $\theta$ deg)	45.02	28.24	14.04	37.52
測定時間 (sec)	100	40	40	40
バックグラウンド (2 $\theta$ deg)	-	26.50/29.80	14.65	36.02/38.48
測定時間 (sec)	-	20	20	20

2.3 X 線マイクロアナライザー (XMA) による試料の観察  
作成した試料の組織を比較するため、日本電子(株)製の走査顕微鏡 JSM-5800LV にオックスフォードインストルメント(株)製の高速エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー LINK ISIS 300-IA を接続した装置で観察した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 蛍光 X 線強度の再現性の測定

同一試料の X 線強度の再現性を確認するため、BC6 相当の青銅試料により蛍光 X 線強度の日間変動を測定した。試料の作成法は標準試料と、また測定条件は表 1 と同様である。表 2 は、3 つの試料について、およそ 2 週間内の異なる日の 5 回の測定の結果である。ただし標準化試料によって標準化を行っている。銅についてはその X 線強度の変動係数は 0.06～0.14% である。一方、銅以外の元素では 0.08～0.4% である。各元素の 3 つの試料の中での最大の標準偏差は、銅 85%、他の元素を 5% として濃度に換算すると、銅：0.12%、鉛：0.013%、すず：0.016%、亜鉛 0.019% となる。これは、測定した試料の作成と測定条件の下で可能な、定量精度の上限と見られる。

表2 同一試料のX線強度(標準化後)の日間変動

	N = 5 (kcps)											
	試料1				試料2				試料3			
	CuKα	PbLβ	SnKα	ZnKβ	CuKα	PbLβ	SnKα	ZnKβ	CuKα	PbLβ	SnKα	ZnKβ
平均	167.012	28.360	38.498	8.5564	167.062	28.556	37.794	8.8634	167.418	28.392	37.498	8.5818
標準偏差σ	0.233	0.042	0.030	0.0155	0.098	0.053	0.031	0.0326	0.135	0.075	0.121	0.0155
変動係数(%)	0.14	0.15	0.079	0.18	0.059	0.19	0.083	0.37	0.081	0.26	0.32	0.18

3.2 検量線の作成

共存元素の補正法は鉄及び鋼の蛍光X線分析方法(JIS G 1256)でも用いられているdj補正法を用いた。定量する元素の補正定量値は以下の式で表される。

$$W_i = X_i (1 + \sum d_j \cdot W_j) - \sum l_j \cdot W_j$$

- W<sub>i</sub> : 定量する元素iの補正定量値(%)
- X<sub>i</sub> : 定量する元素iの未補正定量値(%)
- W<sub>j</sub> : 共存元素jの含有率(%)
- d<sub>j</sub> : 元素iに対する元素jの総合吸収補正係数
- l<sub>j</sub> : 元素iに対する元素jの重なり補正係数

X<sub>i</sub>とX線強度の関係は基準検量線と呼ばれ1次または2次式で近似する。今回の測定条件では重なり補正は不要だっ

表3 共存元素の補正係数(d<sub>j</sub>)と検量線の正確度

測定元素 \ 共存元素	銅	鉛	すず	亜鉛
銅	—	ベース	ベース	ベース
鉛	0.00854	—	0.01917	-0.00736
すず	0.01649		—	
亜鉛	ベース			—
正確度*(%)	0.154	0.052	0.026	0.021

ベース: 測定元素に対する基元素

\* : 検量線の正確度は次式で求めた

$$A = \sqrt{\frac{\sum (C_{xi} - C_i)^2}{(n-m)}}$$

- A : 正確度
- C<sub>xi</sub> : X線分析値
- C<sub>i</sub> : 標準値
- n : 標準試料数
- m : 回帰計算の自由度  
(補正元素数+検量線の次数+1)

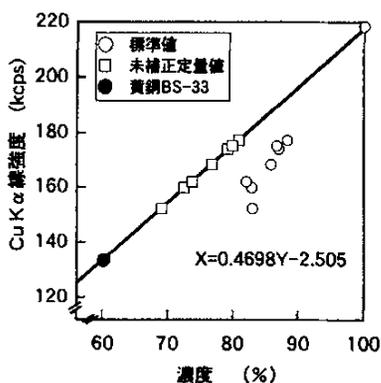


図2 銅の検量線

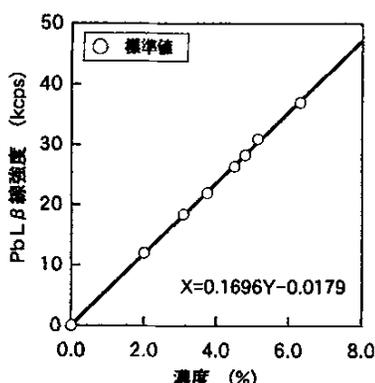


図3 鉛の検量線

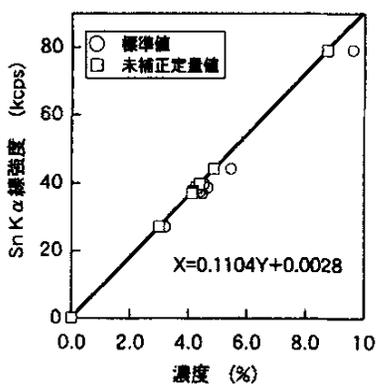


図4 すずの検量線

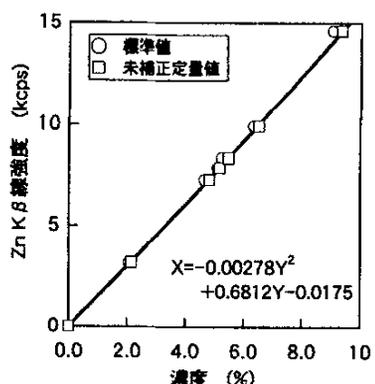


図5 亜鉛の検量線

た。検量線を図2～5に、各元素に対する補正係数と検量線の正確度を表3に示す。

銅については亜鉛を基元素に選び、鉛とすずを補正元素として非線形回帰計算で基準検量線を得た。青銅系の標準試料のみを使って得られた回帰直線に、純銅(市販の蛍光X線分析用4N純銅)及び黄銅(日本伸銅協会 黄銅標準試料BS-33)のX線強度の実測値が良く一致した。そこで、検量線定数と補正係数の信頼性を上げるため上の2つも標準試料に加えて回帰計算を行い、得られた直線を最終的に検量線とした。銅合金中の銅の定量の際には共存する鉄の補正を行うと良い場合もある<sup>6)7)</sup>。しかし標準試料も含めて測定した試料中の鉄は0.08%以下で今回の定量精度では補正の必要は認められなかった。検量線の正確度は0.154%で広い組成範囲にわたり1次式で良く近似されているが、実際の青銅系標準試料の範囲である82～88%で適用するべきと考えられる。なお標準試料と

して加えた純銅については他の元素の検量線にも濃度が0.00%の試料として用いた。

鉛の検量線は特に補正しなくても、1次式で良く近似された。正確度は0.052%で組成範囲が似ているはずと亜鉛に比べて悪くなっている。これは後述するように、鉛が表面加工の影響を受けやすいためと思われる。

すずの検量線は鉛を補正元素として非線形回帰計算したところ、1次式で良く近似され正確度は0.026%となった。

亜鉛の検量線は鉛を補正元素として同様に回帰計算を行ったところ、1次式では0.076%であった正確度が2次式では0.021%となったため、2次の検量線とした。検量線が曲がる理由として、ここで用いたZnKβ線に対する亜鉛の質量吸収係数(36cm<sup>2</sup>/g)よりも銅のそれ(246cm<sup>2</sup>/g)が非常に大きいことが上げられる。

3.3 蛍光X線分析結果及びその正確さと精度

蛍光X線分析用試料の湿式分析と蛍光X線分析した結果を表4に示す。実際の生産工程で作成した試料1、2及び3においては湿式分析値と銅で0.29%以内、他の元素では0.12%以内で一致していることから、実試料と類似する熱履歴の標準試料を用いることで正確な結果が得られることが分かった。砂型鑄造の試料Sは標準試料と熱履歴が明らかに違い、銅、鉛、すずにおいて湿式分析値と蛍光X線分析値の差が著しかった。

また標準試料と比べ質量が約1/3の試料M1～4では、湿式分析値と銅で0.22%以内、他の元素ではM2の鉛を除いて

0.13%以内で一致した。このことから、用いた金型ではこの程度溶湯の量の変動しても、分析値にほとんど影響がないことが分かる。

これらの結果から本法による蛍光X線分析の正確さは銅で0.3%以内、鉛、すず及び亜鉛で0.1%程度である。定量精度は各元素の検量線の正確度より銅:0.15%、鉛:0.05%、すず:0.03%、亜鉛:0.02%である。銅について正確さと精度は電解重量法にやや及ばないが、他の元素は湿式分析と比べて正確さは同等で精度は上回るとと思われる。既に示したように、今回の試料作成及び測定条件の下での定量精度の上限は銅、鉛、すず及び亜鉛についてそれぞれ0.12%、0.013%、0.016%、0.019%と推定される。実際は試料の鑄造や加工に伴う個体差が変動要因に加わることになる。上に得た精度は銅、すず及び亜鉛についてはこの上限より2倍以内になっている。しかし鉛は推定される上限よりかなり悪くなっている。これは村口<sup>8)</sup>の指摘のように、鉛は単独で析出しかつ柔らかいため、加工時に表面での伸展が起こりX線強度に変動を与えるためと考えられる。

本法での4元素の正確さと精度は十分実用的であるが、銅についてはいままし向上することが望ましい。用いた装置のX線強度の日内変動は、非常に平滑な試料を使い本法と同じ測定条件で約200kcpsの強度のCuKα線を測定したところ、変動係数σ<sub>in</sub>は0.04%だった。異なる日のX線強度は、標準化試料の2回の測定を介して標準化されるので、日間変動σ<sub>out</sub>は0.07%程度になる(σ<sub>out</sub><sup>2</sup>≒3σ<sub>in</sub><sup>2</sup>)と推定できる。このことから、銅の測定精度は表面をより平滑に仕上げることで向上する可能性があるため、今後検討したい。

表4 試料の湿式分析及び蛍光X線分析結果

試料名	元素 (%)			
	銅	鉛	すず	亜鉛
1	84.87	4.79	4.84	5.42
	85.16	4.79	4.57	5.39
	-0.29	0.00	+0.07	+0.03
2	84.81	4.83	4.56	5.61
	84.88	4.88	4.45	5.49
	-0.07	-0.05	+0.11	+0.12
3	84.93	4.80	4.52	5.42
	85.07	4.84	4.40	5.30
	-0.14	-0.04	+0.12	+0.12
S	88.70	3.35	3.86	4.34
	88.78	4.44	4.61	4.25
	+1.94	-1.09	-0.75	+0.09
M1	88.29	3.09	7.35	1.20
	88.44	2.96	7.48	1.19
	-0.15	+0.13	-0.13	+0.01
M2	87.49	4.00	6.20	2.20
	87.71	3.79	6.29	2.23
	-0.22	+0.21	-0.09	-0.03
M3	87.37	4.92	4.74	2.64
	87.57	4.85	4.73	2.72
	-0.20	+0.07	+0.01	-0.08
M4	85.99	6.34	4.23	3.00
	86.16	6.34	4.21	3.05
	-0.17	0.00	+0.02	-0.05

上段:X線分析値 中段:湿式分析値 下段:X線分析値 - 湿式分析値  
 1~3 : 図1の金型で青銅牌物(BC6)の生産工程で鑄造された試料(質量約300g)  
 S : 図1の砂型で鑄造された試料(質量約300g)  
 M1~M4 : 図1の金型で鑄造された試料(質量約100g)

3.4 熱履歴による組織の変化と分析値への影響

前述したように合金の熱履歴によって蛍光X線強度は変化する。金型と砂型で鑄造したほぼ同一組成の2つの試料について、X線マイクロアナライザー(XMA)で観察した銅と鉛の分布を図6に示す。鉛は合金中で単独相として析出してお

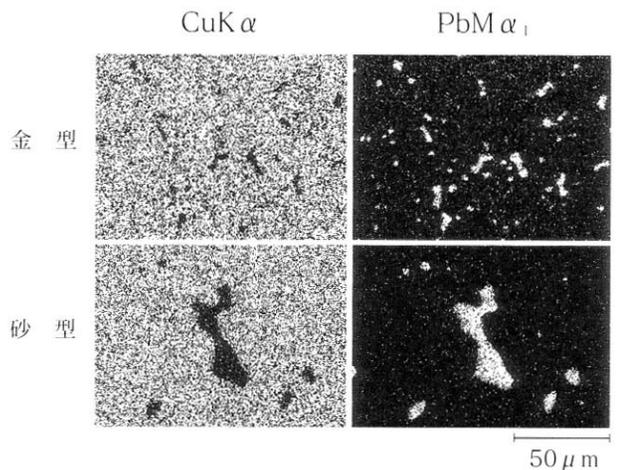


図6 金型と砂型で鑄造された試料(ともにBC6相当)の特性X線像

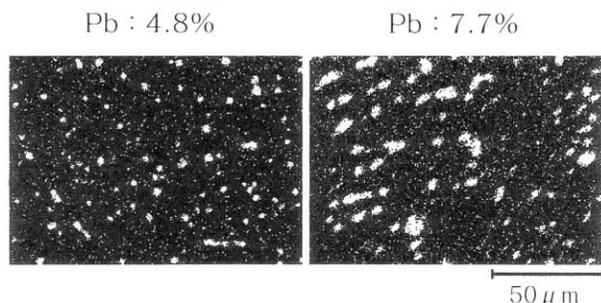


図7 金型で鑄造された異なる鉛濃度の試料の特性X線像 (PbMα1)

り、金型で鑄造された試料のほうで鉛粒子が微細になっている。これらのことは安田ら<sup>9)</sup>などによっても既に確認されている。なお、あまり顕著ではないが、すずも銅と同様な分布をしていた。亜鉛はほぼ均一に分布していた。金型鑄造の試料と比べ鉛粒子の粗い砂型の試料で得られた銅と鉛の分析値(表4)から、鉛粒子の粗いほうが微細なものに比べて銅のX線強度は高めに鉛は低めになることが分かる。これは岩崎ら<sup>4)</sup>の考察のように鉛による銅のX線の吸収効果が低減されるとともに鉛に対しては1次X線の照射効率が下がるためと考えられる。以上より、青銅合金の蛍光X線分析の際には試料と標準試料は鑄型を統一することが必要である。また鑄込み温度も熱履歴を規制するから同様と考えられる。

金型で鑄造した試料において、鉛のX線強度はその濃度がおおよそ7%を越えると今回の検量線よりも下にはずれる現象が見られた。このとき検量線を2次式で近似しても原点を通らなかった。この原因を探るために図6の金型の試料(鉛濃度4.8%)と、同じく金型鑄造で鉛濃度7.7%の試料を鑄造しXMAにより比較した(図7)。詳細な解析は行っていないが、濃度が高い方が鉛粒子の平均的な粒径が大きくなっている。このことから、鉛粒子の粗大化により1次X線の照射効率が低下することが示唆される。以上のことから、青銅合金中の鉛については急冷による鉛粒子の微細化に限界があり、通常の検量線法では定量できる上限があると思われる。しかし今回の検量線では6.3%までは定量可能なので、鉛が4~6%のBC6種の青銅に適用するには問題ない。

#### 4.まとめ

青銅合金(BC6)について蛍光X線分析法を適用することを検討し、以下の結果が得られた。

(1) 標準試料及び実試料を、金型を用いて急冷鑄造することにより正確で精度の良い分析結果が得られた。正確さは湿式分析値との差で表すと銅については、0.3%以内、そのほかの元素については0.1%程度であった。精度は銅:0.15%、鉛:0.05%、すず:0.03%、亜鉛:0.02%である。銅の正確さと精度は電解重量法にやや及ばないが、十分実用性のある値である。

(2) 分析試料を鑄造する際の注湯量にはかなり許容範囲があり、今回の鑄造法では100g~300gの範囲で分析値への影響はなかった。

(3) 銅合金の中の鉛は粒状に析出するが、その粒径は鑄造時に冷却速度が緩慢な場合だけでなく急冷条件でも鉛濃度が高い場合粗大化し、X線強度が低下する。BC6種の青銅を定量する上で問題はなかったが、鉛の検量線を原点から引くと1次または2次式で近似するには上限があると思われる。

#### 5.謝辞

最後に、試料の鑄造に対し多くのご協力をいただいた(株)光合金製作所へ深くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 岩崎 廉：神奈川県工業試験所研究報告，第47号，30(1977)。
- 2) 桜井 定人，酒井 光生，水野 孝一，蟹江 照行：名古屋市工業研究所研究報告，第65号，17(1982)。
- 3) 水野 孝一，蟹江 照行，桜井 定人，酒井 光生：X線分析の進歩12，91(1980)，(科学技術社)
- 4) 岩崎 廉，日吉 康明：分析化学(*Bunseki Kagaku*)，37，T152(1988)。
- 5) 園田 司，赤松 信：X線分析の進歩17，177(1986)，(アグネ技術センター)
- 6) JIS H 1292，銅合金の蛍光X線分析方法 解説(1984)。
- 7) 日本伸銅協会技術標準JBMA T 402，銅合金の蛍光X線分析方法 解説(1992)。
- 8) 村口 明義：滋賀県立機械金属工業指導所業務報告書，昭和55年度，115(1981)。
- 9) 安田 英雄，西内 滋典，中島 弘，木村 善保：京都市工業試験場研究報告，第10号，121(1982)。