

ジスプロシウム鉄合金の分析

宗像 健人*, 石川 友洋*, 小曾根 一欽*

A study of the method for analyzing Dy-Fe alloy

Kento MUNAKATA*, Tomohiro ISHIKAWA*, Kazuyoshi KOSONE*,

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

A subdivision for alloys was newly established by the tariff revision in 2018, and so we conducted a quantitative analysis of Dy and Fe in Dy-Fe alloy using X-ray fluorescence spectrometry (energy dispersive type and wavelength dispersion type). We also examined appropriate measuring conditions for X-ray fluorescence analysis in comparison with quantitative results of the ICP method. As a result, the quantitative values of Dy and Fe were more accurate when at least one of the selected X-ray fluorescence analysis lines was the β line.

1. 緒 言

ジスプロシウム鉄 (Dy-Fe) 合金は、希土類元素の一つであるジスプロシウム (Dy) と鉄 (Fe) で構成される合金で、ハイブリッド自動車や電気自動車などに用いられる希土類磁石の製造に不可欠な材料であり、関税率表第 38.24 項のその他のものに分類される。平成 30 年度関税改正により、当該品目を掲げる細目が新設されるところ、ジスプロシウム及び鉄の定量分析並びに分析条件の検討を行うことにした。

現在、関税中央分析所においては、誘導結合プラズマ (以下、ICP と略記) 発光分析により微量の金属元素の定量を行っており、当該分析法は検量線法によるためジスプロシウムと鉄の定量分析を行った場合の定量値は正確なものと考えが、各税関にも配備されている蛍光 X 線分析装置においても定量分析を可能とするため、蛍光 X 線分析によるファンダメンタル・パラメーター法 (以下、FP 法と略記) により正確な定量分析ができないか考えた。FP 法とは試料を構成している元素の種類と組成がすべて分かれば、それぞれの蛍光 X 線の強度が理論的に計算でき、標準試料を用いずとも簡易に定量が可能というものである。

蛍光 X 線分析装置にはエネルギー分散型 (以下、EDX と略記)、波長分散型 (以下、WDX と略記) の 2 種類がある。EDX では試料から発生した特性 X 線のエネルギーを直接検出するため、隣接するピークの重なりが測定値に影響を及ぼす可能性がある。したがって、分光結晶により分光し測定を行う WDX より精度は劣るとされている¹⁾。しかしながら、EDX には試料を非破壊で分析可能なことや試料の形状・サイズを問わず測定できるといった利点もある。また、蛍光 X 線分析においては試料表面の粗さが定量結果に大きな影響を及ぼすと言われている²⁾。これは、試料表面から発生した特性 X 線が検出器に入るまでの過程でさらなる励起を起こすためと考えられる³⁾。

これらのことから、本研究ではジスプロシウムと鉄の蛍光 X 線分析において、正確な定量分析の条件を検討するため、分析線の組み合わせを検討し定量分析を行った。また、ジスプロシウム鉄合金の表面の研磨を行い、研磨前後の測定値を統計的手法によって比較した。さらに ICP

の定量結果と蛍光 X 線分析 (EDX 及び WDX) の定量結果を統計的手法により比較し、蛍光 X 線分析装置にて定量分析を行う場合の最適な条件を検討した。

2. 実 験

2.1 試料及び試薬

ジスプロシウム鉄合金 (経済産業省を通じて入手したもの 2 検体)
(以下、合金試料)
鉄標準液 (和光純薬工業株式会社)
ジスプロシウム標準液 (和光純薬工業株式会社)
塩酸 (和光純薬工業株式会社)

2.2 分析装置及び条件

2.2.1 蛍光 X 線分析装置 (EDX)

装置 : SEA6000VX (SII ナノテクノロジー株式会社)
測定時間 : 100 秒
管電圧 : 30 kV
フィルター : Pb

2.2.2 蛍光 X 線分析装置 (WDX)

装置 : ZSX Primus II (株式会社リガク)
管電圧 : 30 kV

2.2.3 ICP 発光分光分析装置

装置 : ICPS-8100 (株式会社島津製作所)

2.2.4 研磨機

装置 : Doctor-Lap (株式会社マルトー)
研磨剤 : アルミナサンドペーパー (#220)

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

2.2.5 ハンマードリル

装置 : GBH 2-24 DSR (ボッシュ電動工具)

ドリル材質 : コバルトハイス鋼

2.3 実験方法

2.3.1 EDX による定性分析及び定量分析

合金試料入手時においては凹凸な面 (以下, 面 1 と略記) と, 比較的平滑な面 (以下, 面 2 と略記) が見られた。面 1, 面 2 をそれぞれ Fig1, Fig2 に示す。表面を研磨していない合金試料の定性分析を行い, その後 FP 法によるジスプロシウム及び鉄の定量分析を面 1 及び面 2 について行った。



Fig 1-1 Surface 1

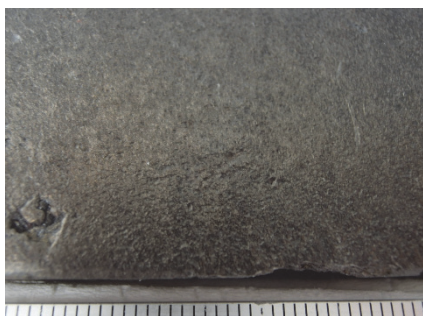


Fig 1-2 Surface 2

Fig. 1 Photos of surface 1 and surface 2.

2.3.2 WDX による定量分析

表面を研磨していない合金試料について, FP 法によりジスプロシウム及び鉄の定量分析を面 1 及び面 2 について行った。

2.3.3 合金試料の研磨後における EDX 及び WDX による定量分析

実験 2.3.1 および 2.3.2 において測定した面 1 及び面 2 を研磨機によって研磨した。研磨は表面に見られた凹凸が見られなくなるまで行った。研磨した表面について, 再度 FP 法によるジスプロシウム及び鉄の定量分析を行った。

2.3.4 EDX 及び WDX による定量分析 (切粉)

研磨後の合金試料の任意の 1 面をハンマードリルで切削し, 得られた切粉を加圧成形してブリケットを作成し FP 法によるジスプロシウム及び鉄の定量分析を行った。

2.3.5 ICP 発光分光分析法による定量分析

実験 2.3.4 で得られた切粉 50 mg をテフロン容器に量り取り, 塩酸を 4 mL 加え常温で 1 時間静置した。切粉の溶解を確認した後, 超純水を用いて 100 mL 容メスフラスコに定容した。さらにこれを超純水で 50 倍希釈し 100 mL 容メスフラスコに定容した。これをメンブレンフィルターにてろ過したものを検液とし, 3 点検量線法にてジスプロシウム及び鉄の定量分析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 研磨前後における鉄の含有率

EDX 及び WDX にて測定した合金試料の研磨前後における鉄の含有率を Table 1~3 に示す。Table 1 (実験 2.3.1 及び実験 2.3.3) は EDX における同一面内での研磨前後の鉄の含有率の比較, Table 2 (実験 2.3.3) は EDX における研磨後の面 1 と面 2 の鉄の含有率の比較である。Table 3 (実験 2.3.2 及び実験 2.3.3) は WDX における研磨前後の鉄の含有率である。なお本研究で用いた合金試料は定性分析の結果, ジスプロシウム及び鉄の 2 成分系であった。このことからジスプロシウムの含有率については全体から鉄の含有を引いた値となるので省略する。Table 1 ではほぼ全ての分析線の組み合わせにおいて研磨前と研磨後の鉄の定量値の間に有意差が認められた。研磨前で鉄の含有率が高かったのは, 合金試料の粗い表面から発生した特性 X 線が検出器に入るまでの過程でさらなる励起を起こしたためと考えられる。また, Table 2 では, 研磨後において, ほとんどの分析線の組み合わせで面 1 と面 2 の鉄の平均含有率の有意差は認められていない。これらのことから, 試料の表面を研磨し測定面を平滑にすることは正確な定量分析を行うために重要であることが分かった。また, WDX の結果である Table 3 では測定した鉄の含有率は Table 1, Table 2 の EDX の結果と比べて全体的に高くなっていた。鉄とジスプロシウムの特性 X 線エネルギーはそれぞれ Table 4³⁾に示すとおりであるが, α 線同士あるいは β 線同士のエネルギーが近いことから近接するスペクトルの重なり補正が適切にできていない可能性がある。また WDX においては正確な分析の為に検量線法を用いるところであるが, 本研究では含有率既知の標準試料の入手が困難であったため FP 法による簡易定量を行った。したがって, 濃度既知の標準試料を入手し検量線法により定量を行うことで精度が改善する可能性がある。

Table 1 Results of comparison of the Fe content of alloy 1 before and after polishing of the same surface

		surface1			surface2		
		Combination of analysis lines=(Fe,Dy)			Combination of analysis lines=(Fe,Dy)		
		(K α , L α)	(K α , L β)	(K β , L α)	(K α , L α)	(K α , L β)	(K β , L α)
before polishing	point1	26.5	25.4	24.0	20.3	18.0	18.9
	point2	25.0	24.9	24.7	21.6	19.3	19.1
	point3	25.5	24.8	24.7	21.6	16.6	19.6
	point4	24.9	25.8	25.2	20.5	18.2	17.9
	point5	24.5	23.2	24.7	20.4	18.4	19.6
	average	25.3	24.8	24.6	20.9	18.1	19.0
after polishing	point1	21.4	20.4	20.0	22.6	20.0	20.6
	point2	20.8	19.9	19.8	22.3	19.6	20.3
	point3	23.2	19.9	22.0	22.3	19.6	19.9
	point4	20.8	19.9	19.7	21.6	19.2	19.8
	point5	22.0	21.0	20.6	22.4	19.8	20.9
	point6	21.5	20.5	20.4	22.2	19.7	20.4
	point7	21.8	20.8	20.7	22.0	19.4	19.9
	point8	21.3	20.4	20.2	× ^{b)}	21.8	20.2
	point9	22.5	21.8	20.9	22.7	20.0	20.5
	point10	22.1	21.0	21.3	22.1	19.6	20.2
	point11	21.5	20.4	20.0	22.8	20.1	20.8
	point12	22.1	21.0	21.2	20.1	19.8	20.9
	point13	22.0	20.8	20.4	22.7	20.0	20.7
	point14	21.4	20.2	19.9	22.6	20.1	20.6
	point15	22.0	20.9	21.2	22.7	20.1	20.8
	point16	22.0	20.7	20.3	22.5	19.9	20.6
	average	21.8	20.6	20.5	22.2	19.9	20.4
"p" value(Comparison before and after polishing) ^{a)}		0.000(*)	0.000(*)	0.000(*)	0.001(*)	0.000(*)	0.000(*)

Table 1 shows the results of measurement using EDX.

a) (*) Significant difference before and after polishing, by t-test, p -value < 0.01

b) "×" is considered an outlier value as a result of Dixon's Q-test.

Table 2 Results of comparison of the Fe content of alloy 1 between surface 1 and surface 2 after polishing of alloy 1

		Combination of analysis lines=(Fe,Dy)					
		(K α , L α)		(K α , L β)		(K β , L α)	
		surface1	surface2	surface1	surface2	surface1	surface2
after polishing	point1	21.4	22.6	20.4	20.0	20.0	20.6
	point2	20.8	22.3	19.9	19.6	19.8	20.3
	point3	23.2	22.3	19.9	19.6	22.0	19.9
	point4	20.8	21.6	19.9	19.2	19.7	19.8
	point5	22.0	22.4	21.0	19.8	20.6	20.9
	point6	21.5	22.2	20.5	19.7	20.4	20.4
	point7	21.8	22.0	20.8	19.4	20.7	19.9
	point8	21.3	× ^{b)}	20.4	21.8	20.2	20.2
	point9	22.5	22.7	21.8	20.0	20.9	20.5
	point10	22.1	22.1	21.0	19.6	21.3	20.2
	point11	21.5	22.8	20.4	20.1	20.0	20.8
	point12	22.1	20.1	21.0	19.8	21.2	20.9
	point13	22.0	22.7	20.8	20.0	20.4	20.7
	point14	21.4	22.6	20.2	20.1	19.9	20.6
	point15	22.0	22.7	20.9	20.1	21.2	20.8
	point16	22.0	22.5	20.7	19.9	20.3	20.6
	average	21.8	22.2	20.6	19.9	20.5	20.4
"p" value(Comparison before and after polishing) ^{a)}		0.048		0.001(*)		0.604	

Table 2 is the result of measurement using EDX.

a) (*) Significant difference in iron content of surface 1 and surface 2 after polishing, by t-test, p -value < 0.01

b) "×" is considered an outlier value as a result of Dixon's Q-test.

Table 3 Results of comparison of the Fe content of alloy 1 between surface 1 and surface 2 after polishing of alloy 1

alloy 1	Combination of analysis lines=(Fe,Dy)					
	(K α , L α)		(K α , L β)		(K β , L α)	
	surface1	surface2	surface1	surface2	surface1	surface2
before polishing	27.9	35.1	29.0	33.0	28.7	35.4
after polishing	22.3	20.8	24.0	22.4	22.4	21.2
	22.4	20.8	24.0	22.6	22.2	21.1
	22.5	21.1	23.9	22.7	22.0	21.2
(average)	22.4	20.9	24.0	22.6	22.2	21.2
"p" value(Comparison before and after polishing) ^{a)}	0.000(*)		0.000(*)		0.001(*)	

Table 3 is the result of measurement using WDX.

a) (*) Significant difference in iron content of surface 1 and surface 2 after polishing, t-test, p -value < 0.01

Table 4 Characteristic X-ray energy of Fe and Dy³⁾

Energy (keV)				
	K α	K β	L α	L β
Fe	6.398	7.057		
Dy			6.494	7.246

The energy of the K α line of Fe and that of the L α line of Dy are similar.

The energy of the K β line of Fe and that of the L β line of Dy are similar.

3.2 切粉におけるジスプロシウム及び鉄の含有率

EDX 及び WDX にて測定した、合金試料を切削して得られた切粉の鉄の含有率の平均値及び標準偏差(SD)を Table 5 (実験 2.3.4) に示す。切粉の状態においても EDX や WDX といた装置の違いで定量値が変わることが示唆された。

Table 5 Content of Fe in the cutting powder of alloy 1 by EDX and WDX

	Combination of analysis lines =(Fe,Dy)	average	SD
EDX (n=16)	(K α , L α)	22.3	0.72
	(K α , L β)	21.4	0.49
	(K β , L α)	20.7	0.43
WDX (n=3)	(K α , L α)	23.2	0.50
	(K α , L β)	24.8	0.62
	(K β , L α)	23.0	0.50

3.3 分析線の組み合わせによる測定値の比較

研磨後の合金表面と切粉について、分析線の組み合わせによる比較の結果を Table 6 に示す。ほとんどの場合において有意差が認められることから、分析線の選択が測定値に影響を及ぼすことが分かった。

Table 6 Effect of combination of analysis lines

		Combination of analysis lines =(Fe,Dy)	average	SD	"p" value ^{a)}
EDX (n=16)	surface1 of alloy 1	(K α , L α)	21.8	0.61	0.000(*)
		(K α , L β)	20.6	0.51	
		(K β , L α)	20.5	0.64	
	surface2 of alloy 1	(K α , L α)	22.2	0.67	0.000(*)
		(K α , L β)	19.9	0.56	
		(K β , L α)	20.4	0.36	
	Cutting powder of alloy 1	(K α , L α)	22.3	0.72	0.000(*)
		(K α , L β)	21.4	0.49	
		(K β , L α)	20.7	0.43	
WDX (n=3)	surface1 of alloy 1	(K α , L α)	22.4	0.10	0.000(*)
		(K α , L β)	24.0	0.06	
		(K β , L α)	22.2	0.20	
	surface2 of alloy 1	(K α , L α)	20.9	0.17	0.000(*)
		(K α , L β)	22.6	0.15	
		(K β , L α)	21.2	0.06	
	Cutting powder of alloy 1	(K α , L α)	23.2	0.50	0.014
		(K α , L β)	24.8	0.62	
		(K β , L α)	23.0	0.50	

a) (*) Significant difference of the iron content measured by each analysis line at the same measurement location, t-test, p -value < 0.01

3.4 ICP 発光分光分析装置におけるジスプロシウム及び鉄の定量結果

3 点検量線法にて定量したジスプロシウム及び鉄の含有率を Table 7 (実験 2.3.5) に示す。なお、実験 2.3.4 で切削する際、多少の火花が

出たことにより合金試料が酸化している可能性があったことから検量線法で算出した値を合計値が 100 % になるように規格化している。また、ICP 発光分光分析法と蛍光 X 線分析法の定量値を有意水準 1 % の t 検定で比較した表を Table 8 に示す。合金の状態での分析におい

て、(Fe,Dy)=(K α ,L β) (K β ,L α)の組み合わせは、(Fe,Dy)=(K α ,L α)の組み合わせと比較して、ICP 発光分光分析法の定量結果との有意差が小さくなった。一方で、WDX の定量結果は鉄の含有率が高く算出されたため ICP 発光分光分析法の定量結果と比較するとほとんどの場合に

において有意差が認められた。

Table 7 Contents of Dy and Fe by the ICP method

			Content ratio(%)	After standard
alloy 1	sample1	Fe	19.5	19.3
		Dy	81.5	80.7
	sample2	Fe	19.2	19.4
		Dy	80.0	80.6
	sample3	Fe	19.4	19.5
		Dy	80.3	80.5
	average	Fe		19.4
		Dy		80.6
alloy 2	sample1	Fe	18.9	20.2
		Dy	74.6	79.8
	sample2	Fe	18.6	20.0
		Dy	74.3	80.0
	sample3	Fe	18.6	20.1
		Dy	73.8	79.9
	average	Fe		20.1
		Dy		79.9

The content of dysprosium and iron in alloy 1, alloy 2. After calculating the content by the calibration curve method, the total content is standardized to be 100%.

In the calibration curve method, the correlation coefficient of Fe is 0.9999, and that of Dy is also 0.9999.

Table 8 Comparison of iron content by ICP method and X-ray fluorescence spectroscopy

	EDX(n=16)			WDX(n=3)		
	Combination of analysis lines=(Fe,Dy)			Combination of analysis lines=(Fe,Dy)		
	(K α , L α)	(K α , L β)	(K β , L α)	(K α , L α)	(K α , L β)	(K β , L α)
alloy 1	22.0(*)	20.3(i)	20.5(*)	21.7(*)	23.3(*)	21.7(*)
cutting powder of alloy 1	22.3(*)	21.4(*)	20.7(*)	23.2(*)	24.8(*)	23.0(*)
alloy 2	21.7(*)	20.8(i)	20.6(i)	-		
cutting powder of alloy 2	22.9(*)	21.0(*)	20.7(*)	20.4(i)	21.9(*)	20.6(*)

(*) indicates a significant difference compared to the ICP method.

Condition (i) is considered to be an alternative method because there was no significant difference in comparison with the ICP method.

4. 要 約

蛍光X線分析法及び ICP 発光分光分析法にてジスプロシウム鉄合金中のジスプロシウム及び鉄の定量分析を行った。蛍光 X 線分析法においては合金の表面を研磨し表面粗さを少なくすることが正確な定

量分析を行う上で重要である。また ICP 発光分光分析法の定量結果と比較したところ、EDX を用いた蛍光 X 線分析においては鉄とジスプロシウムの分析線の組み合わせを(Fe,Dy)=(K α ,L β) (K β ,L α)とすることで ICP 発光分光分析法に比べ謙遜ない定量分析が可能であることが示唆された。

文 献

- 1) 河合潤 : JAIMA セミナー講演要旨集,P331(2017)
- 2) 市川慎太郎 : JAIMA セミナー講演要旨集,P339(2017)
- 3) J.McNab and A.Sandborg:The EDAX EDITOR, Vol. 14, No.1, p.37