

岛津能量色散 X 射线荧光测试普通黄铜

EDX-003

摘要：普通黄铜中相关元素的分析一般采用化学滴定、直读光谱或波长色散型荧光 (WDXRF)。化学滴定人为误差难以控制，直读光谱对样品表面形貌要求严格，而 WDXRF 造价昂贵。采用能量色散 X 射线荧光建立了更为简便的普通黄铜中相关元素的分析方法。

关键词：普通黄铜 能量色散型 X 射线荧光分析仪 (EDX)

铜合金 (copper alloy) 是以纯铜为基体加入一种或几种其他元素所构成的合金。纯铜呈紫红色, 又称紫铜, 具有优良的导电性、导热性、延展性和耐蚀性。除紫铜外, 常用的铜合金分为黄铜、青铜、白铜 3 大类。黄铜是以锌作主要添加元素铜合金的统称, 具有美观的黄色, 机械性能和耐磨性能都很好, 可用于制造精密仪器、船舶的零件、枪炮的弹壳等。白铜, 又称铜镍合金, 是以镍为主要添加的铜镍锌合金, 颜色为银白色, 具有强度坚硬和可塑性高、抗腐蚀性较好以及电阻率较高等性质, 主要用于装饰品、给水器具、仪器器械和货币的制造。青铜, 原指铜锡合金, 后除黄铜、白铜以外的铜合金均称青铜, 并常在青铜名字前冠以第一主要添加元素的名称。

普通黄铜是黄铜中成分较为简单的一类, 也称简单黄铜。它是由铜和锌组成的合金, 牌号一般用“H + 数字”表示, H 表示黄铜, 数字表示铜的质量分数。如 H68 表示含铜量为 68%, 含锌量为 32% 的黄铜。普通黄铜牌号有 H59、H62、H65、H90、H96 等, Cu 含量跨度 57~97%。当含锌量小于 35% 时, 锌能溶于铜内形成单相黄铜, 塑性好, 适于冷热加压加工。当含锌量为 36%~46% 时, 形成双相黄铜, 塑性减小而抗拉强度上升, 只适于热压力加工。若继续增加锌的质量分数, 则抗拉

强度下降, 无使用价值。因此 Zn 含量对普通黄铜的性能至关重要。

普通黄铜的分析中, CuZn 含量是主要关注对象, 其它杂质含量总合要求低于 0.2%~0.5%。杂质元素一般为 Pb、Ni 和 Fe 等。目前普通黄铜的分析以湿化学、直读光谱和波长色散 X 射线荧光光谱为主。化学方法对高含量的 Cu 可以准确测试, 但需要使用大量化学试剂且人为误差难以控制。在直读光谱分析中, 过高的 Cu 含量使得直读光谱无法直接测试, 只能通过测定所有其它元素后以剩余量得到 Cu 的含量。而另一主量元素 Zn(3~43%) 含量高时在直读光谱中测试效果也不理想, 导致 Cu 的测试精确度不足, 不能满足分析要求。波长色散型 X 射线荧光光谱 (WDXRF) 擅长常量和微量元素的分析, 可以完全满足其成分分析要求, 但该仪器造价昂贵, 在企业中应用较少。

能量色散型 X 射线荧光 (EDXRF, 简称 EDX) 测试性能与 WDXRF 相似, 仪器成本仅为其 30% 左右。本文使用 EDX 建立了普通黄铜中各种元素的分析方法, 并使用多个样品与湿化学法进行对照, 以确认 EDX 能够完全取代湿化学法对主量元素的分析。

实验部分

1.1 仪器

EDX-8000 能量色散型 X 射线荧光分析仪



1.2 测试条件

靶材: Rh

氛围: 大气

电压 - 电流: 50 kV- 自动; 15 kV- 自动

准直器: 10 mm

滤光片: 1#/4#

积分时间: 60 s

1.3 样品

1.3.1 标准样品

中铝洛阳铜业有限公司研制的普通黄铜标准样品 (GSBH62011-1996—GBSH-04-1824~1828-2005), 标准值如下表, Zn 为余量:

(%)	Cu	Pb	Fe	Ni	Sb	P	As	Bi	Al
H03	60.33	0.074	0.048	—	0.016	0.0092	—	0.0049	—
H04	62.4	0.132	0.018	—	0.0026	0.0046		0.00075	—
H05	65.73	0.013	0.251	—	0.025	0.041	0.016	0.0084	—
H06	68.39	0.028	0.153	—	0.0051	0.022	0.048	0.0016	—
H10	58.96	0.391	0.338	—	0.011	0.013	0.088	0.003	—
H11	71.88	0.251	0.473	—	0.02	0.038	0.129	0.0061	—
H12	55.39	0.563	—	—	—	0.062	—	—	—
H62	60.04	0.082	0.12	0.48	0.0067	0.019	—	0.0024	0.24
H65-1	64.23	0.031	0.1	0.2	0.0065	0.012	—	0.0021	—
H68	68.5	0.03	0.083	0.3	0.006	0.012	0.046	0.0022	—
H85	85.09	0.029	0.14	0.3	0.0046	0.0084	0.044	0.0021	—
H96	95.49	0.03	0.073	0.25	0.005	0.0085	—	0.0022	—

1.3.2 试样

浙江宁波某合金材料有限公司, 生产车间取样。

1.4 样品前处理

块状铜合金, 使用车床处理表面, 收集该表面加工的铜屑用于湿化学分析, 加工好的样块进行 EDX 分析。

■ 测试部分

2.1 校准曲线

考虑到前处理中不同操作者的操作方式对样品表面加工形貌可能引入的差异, 在方法建立时我们没有使用工作曲线法, 而采用了基本参数法 (FP 法)。FP 法可以修正样品表面形貌的差异, 并且能够处理元素间的吸收增强效应, 由于归一化的作用, 建立的曲线长期稳定性更好, 使用更为灵活。虽然标样中含有 P、Al 和 Bi 元素, 但没有设置测试。本试验关注对象为主量元素, 虽然 FP 法中, 归一化的计算方式使得未测试元素会影响主量元素的准确度, 但标准样品的理论强度中已考虑以上元素, 且实际试样中以上元素含量均低于 0.01%, 对主量的影响可以忽略。使用 FP 法建立各元素的校正曲线如下:

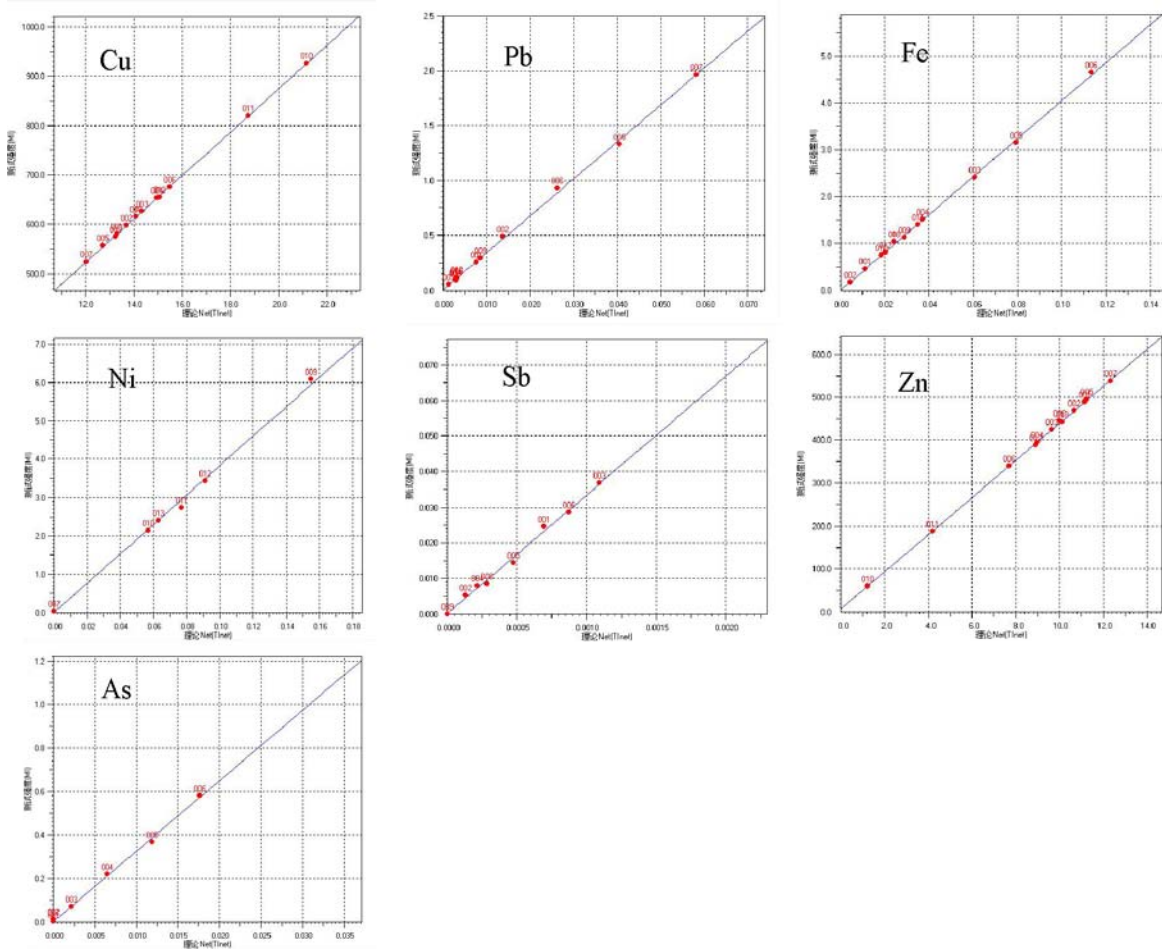


图1 各元素校正曲线

类似铅黄铜中 Fe 和 Ni 的分析情况，分别设置了重叠校正系数和光谱参数，得到了理想的校正曲线。As 元素 $K\alpha$ 与 $PbL\alpha$ 重叠，也通过设置重叠校正系数得到了良好的校正效果。

2.2 准确度验证

方法完成后，我们测试了从宁波某合金材料有限公司取到的炉前样品，将 EDX 的测试结果与企业内部实验室湿法得到的结果进行对照，比较了 Cu 元素的测试效果。对照样品一共选取 50 个，涵盖 H62、H65、H68 和 H80，对照数据情况如下图：

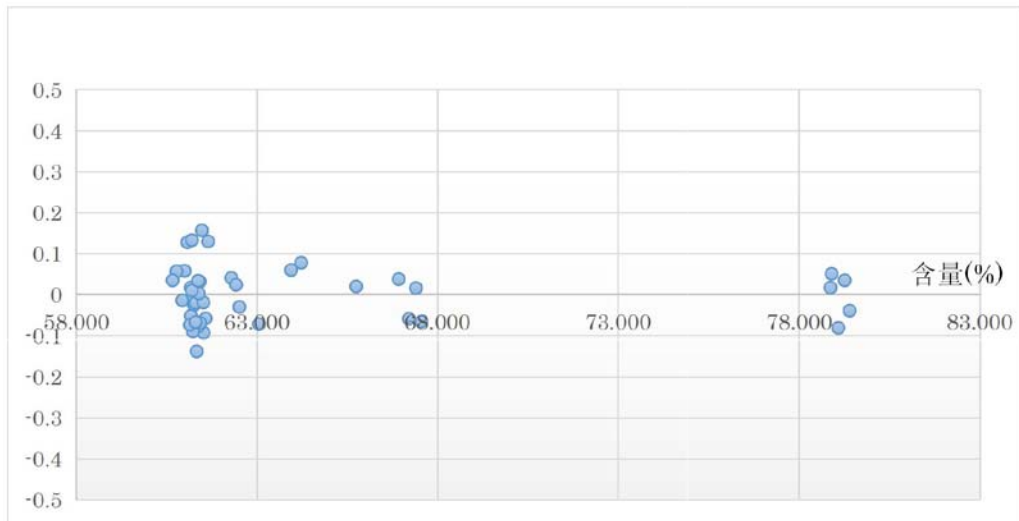


图2 对照样品的EDX测试值与湿化学测试值差异分布图

上图中数据的差异主要集中在 $-0.1\sim 0.1\%$, 50 个样品中仅有 5 个样品的绝对差异超出 0.1% , 使用 EDX 测试 Cu 含量, 已完全可以满足国标 $+0.12\%$ 的要求。

■ 结论

本文使用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱 (EDX) 建立了普通黄铜中主量元素 Cu 的分析方法, 并与湿化学法进行了对照。结果表明, EDX 完全可以代替湿化学法, 且测试速度快、操作方便, 可在铜加工行业中推广。