

金属系材料の蛍光X線分析について

田 中 耕 治

1) はじめに

蛍光X線分析法は、金属材料をはじめセメント、ガラス、石油化学工業などで比較的微量成分から主成分に至る無機元素の分析に広く利用されている。表一1にわが国における鉄鋼分析への適用状況および定量限界を示したが、装置の自動化により多成分多試料の管理分析法としてきわめて有用である。分離濃縮操作を併用すれば極微量成分分析法としても利用できるが、むしろ固体はそのまま分析できることに特長があり、美術工芸品の鑑定、貨幣の鑑定、その他顔料中の重金属、石油中のイオウなど公害に関係のある分析などに威力を発揮している。また化学的に同族の元素、とくに希土類の分析にも適する。装置が高価で、11 Na以下の元素には普通の装置では適用できず、マトリックス効果が大いことなどの欠点もあるが、十分注意を払って操作すれば正確な値を迅速に得ることができ、精度も1%以下にすることができ、なおこの分析法を利用してメッキ層や蒸着膜の厚みを測定することも可能である。

表一1 鉄鋼分析への適用状況と定量限界

元 素	定量範囲 (%)	定量限界 (%)
Si	0.1 ~ 3	0.09
Mn	0.03 ~ 3	0.01
Ni	0.01 ~ 22	0.01
Cr	0.01 ~ 26	0.008
Co	0.01 ~ 0.5	0.01
Mo	0.01 ~ 5	0.004
Cu	0.01 ~ 2.5	0.004
V	0.05 ~ 1	0.005
W	0.1 ~ 5	0.013
Ti	0.05 ~ 0.6	0.001
Nb	0.01 ~ 1	0.003

図一1に市販されている装置の各種類についての具体的構成を示す。

分析法は、原理的には電磁波分析であり、X線領域での分光分析の一種といえる。つまりX線を物質に照射した際、一部のX線は物質を構成する元素固有のX線を発生させる、この固有X線はけい光X線（二次X線）ともよばれ、けい光X線を分光して波長を測定し、どの元素に基づくものであるかを調べて定性分析を行ない、またその強度を測定して定量分析を行なう。最近の強力で安定したX線管球の開発と放射線測定技術の進歩により、この二次X線分析法を有能なものとし、正確な分析値を得るためのキーポイントとなる。 工程・製品の分析においては、次のような方法が行なわれている。

マトリックス効果の処理法として、特に生産工程・製品の分析においては、次のような方法が行なわれている。

① 前述のように鋼種ごとと製品ごとに検量線をつくっておく。たとえばステンレス鋼材中のクロムを分析する場合に、その強度はモリブデンの影響を受けるので、高モリブデン鋼と低モリブデン鋼

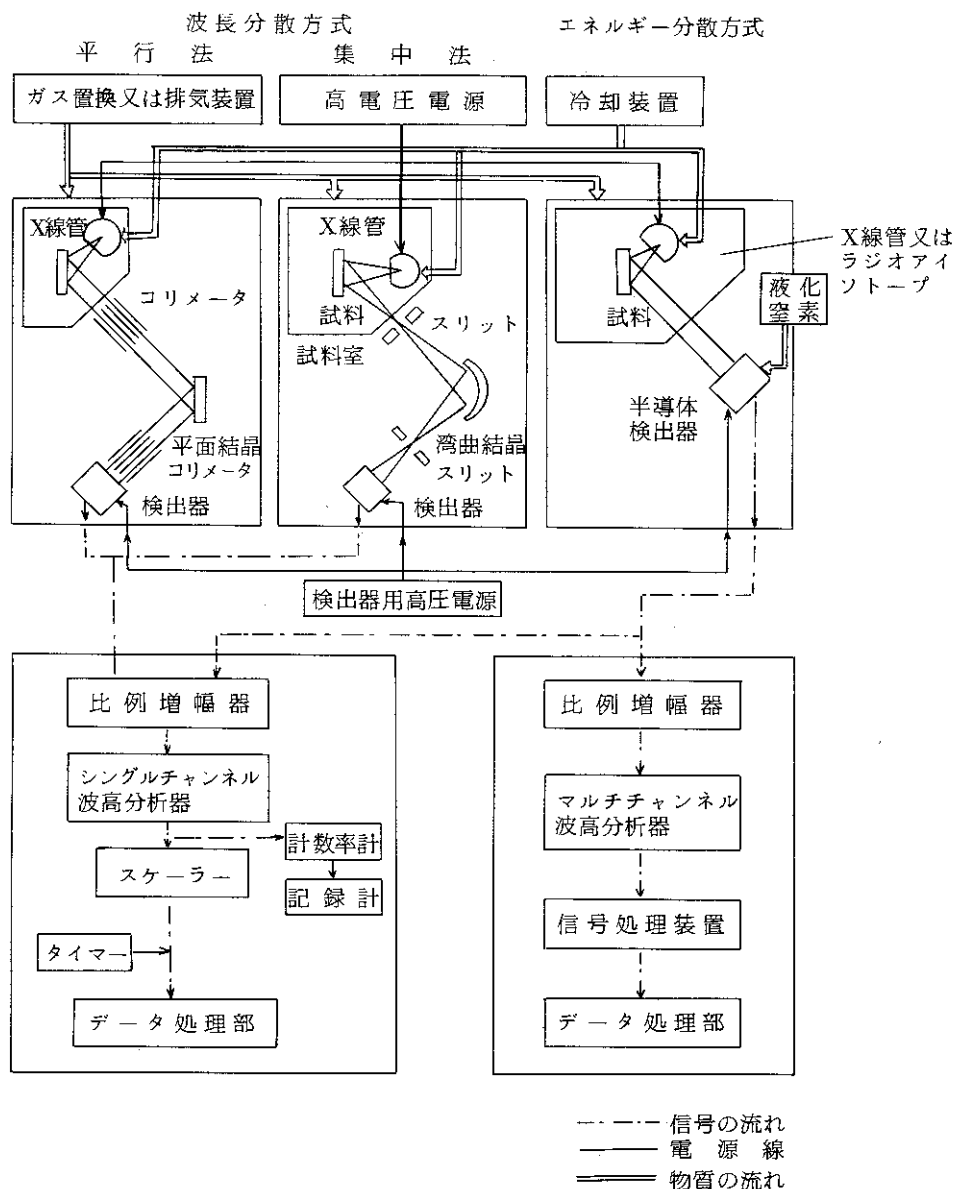


図-1 装置の具体的構成図

は検量線を分けて作成しておく方法。

② 次式のような関係式から、共存する元素の影響を補正する方法。

$$x(\%) = c + b I_c + a I_s$$

a, b, c : 定数

I_c : 分析元素のけい光X線強度

I_s : I_c に影響を与える成分のけい光X線強度

またその他に試料の前処理としての表面調整もX線強度に大きな影響を与える。

一般に試料は一面を60番以上の仕上げを行い、表面の粗さを許容される範囲に調整する必要がある。また研磨材からの汚染には研磨材の成分が試料表面に付着して汚染する場合と、研磨材が前に研磨した試料によって汚染され、それが後の試料

を汚染する場合とがある。前者の例として、微量アルミニウムの分析のときアルミナ系研摩材を、また微量けい素の分析のとき炭化けい素系研摩材を用いると、アルミニウム、けい素のX線測定値の誤差が大きくなる。後者の例として、鉛、硫黄を多量に含有する試料又は高合金鋼試料を研摩した後に、試料の鉛、硫黄のX線測定値が高値になる。そのほか照射面に付着したばかり、手あかなどによっても、けい素、硫黄などのX線測定値が高値を示すことがあるので注意する必要がある。最後に本分析法と関係するJISとその内容について表記しておきたい。

1) K0119：蛍光X線分析方法通則

用語の説明、装置、測定操作、測定結果の整理、装置点検等

2) G1204：鉄及び鋼のけい光X線分析方法通則

鉄及び鋼の塊状又は板状試料のけい光X線分析方法について、装置、試料、測定方法、定量方法、定量範囲、誤差、安全管理についての記載。各元素の最低励起電圧の表示。

3) G1254：ステンレス鋼のけい光X線分析方法

定量元素と定量範囲（表－3）

表－3

元 素	成 分 含 有 率 %	
マンガン	0.40 以上	2.00 未満
ニッケル	0.10 以上	0.60 未満
	1.25 以上	2.50 未満
	6.00 以上	22.00 未満
クロム	11.00 以上	26.00 未満
モリブデン	0.01 以上	3.00 未満
銅	0.01 以上	2.50 未満
ニオブ	0.01 以上	1.00 未満
チタン	0.10 以上	0.60 未満

4) G1255：鉄鉄、鋳鉄、炭素鋼及び低合金鋼のけい光X線分析方法

けい素、マンガン等 11 元素の定量範囲

5) G1256：鉄及び鋼の蛍光X線分析方法
29 元素の定量範囲

6) G1351：フェロアロイのけい光X線分析方法

7) H1292：銅合金の蛍光X線分析方法
定量元素と定量範囲（表－4）

表－4

元 素	成 分 含 有 率 %
銅	55.0 ～ 75.0
鉛	0.01 ～ 0.10
鉄	0.01 ～ 0.10

8) H1669：ジルコニウムおよびジルコニウム合金のけい光X線分析方法

定量元素と定量範囲（表－5）

表－5

元 素	成 分 含 有 率 %
鉄	0.05 ～ 0.3
ニッケル	0.005 ～ 0.2
クロム	0.02 ～ 0.2
す ず	0.02 ～ 3
ニ オ ブ	0.1 ～ 5

9) その他 Z2616には金属材料中の硫黄定量方法について、Z8762では公害関係のイオウ酸化物の測定方法が採用されている。

2) 実験及び結果

現在までの事例について結果を集計整理したもののについて以下に記述してみる。

使用機種：理学電機ガイガーフレックスEG-4型

① 一般鋼材中のニッケル、マンガン、クロム、モリブデンの分析法

◎ ニッケル：0～0.1%未満の範囲について以下の測定条件で実験を試みた。

NiK α - 48.64° LiF

W, 30KV - 20 mA

FT法：10 sec

Symbol	Ni (%)	n	$\bar{n}$
512-1	0.031	6095 6110 6018 6172 5978	6074
155-1	0.046	6700 6504 6680 6694 6509	6617
502-1	0.050	7201 7147 7182 7206 7232	7194
501-1	0.063	8357 8376 8232 8197 8102	8253
506-1	0.081	9986 10011 9956 10126 9956	10007

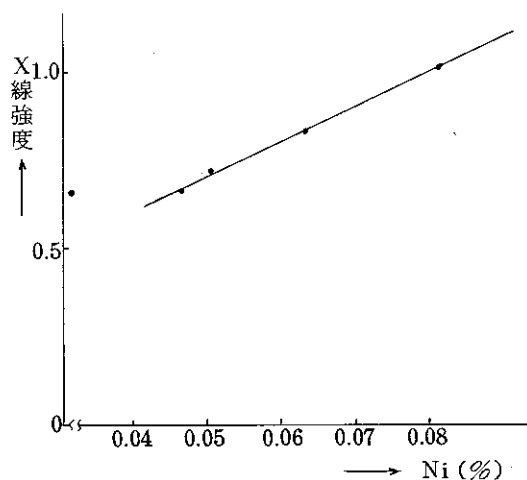


図-2 一般鋼中のNiの検量線

◎ マンガン：0～1.0%の範囲について以下の測定条件で実験を試みた。

MnK α - 62.95° LiF

W, 30KV - 20 mA

FT法：10 sec

Symbol	Mn (%)	n	$\bar{n}$
155-1	0.10	1414 1461 1457 1414 1469	1443
150-1	0.20	2406 2429 2477 2437 2451	2440
152-1	0.44	4802 4944 4917 4873 4929	4893
153-1	0.77	8301 8274 8334 8262 8275	8289
154-1	1.04	11241 11218 11379 11223 11234	11261

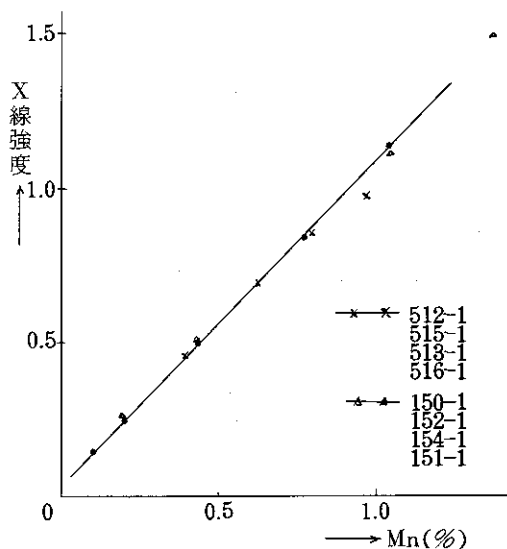


図-3 一般鋼中のMnの検量線

◎ クロム：0～2.0%の範囲について以下の測定条件で実験を試みた。

$\text{CrK}\alpha - 69.5^\circ$ LiF

W, 30 kV - 20 mA

FT法：10 sec

Symbol	Cr (%)	n			$\bar{n}$
151-1	0.11	1215	1269	1238	1236
		1224	1236		
150-1	0.46	4498	4508	4594	4542
		4539	4572		
152-1	0.66	6102	6213	6107	6136
		6150	6111		
153-1	1.10	9947	10029	10056	9998
		9957	10004		
154-1	1.95	17489	17671	17579	17572
		17616	17505		

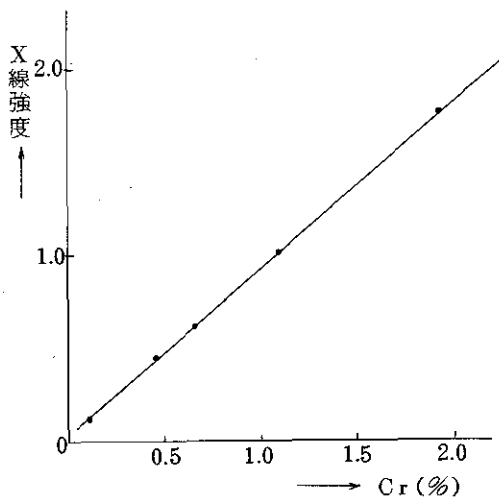


図-4 一般鋼中のCrの検量線

◎ モリブデン：0～1.5%の範囲において以下の測定条件で実験を試みた。

$\text{MoK}\alpha - 20.4^\circ$ LiF

W, 30 kV - 20 mA

FT法：10 sec

Symbol	Mo (%)	n			$\bar{n}$
151-1	0.053	2980	3001	3047	3002
		3014	2971		
150-1	0.23	4851	4873	4822	4854
		4885	4841		
155-1	0.42	6407	6573	6433	6483
		6589	6413		
154-1	0.68	8865	8903	8891	8879
		8852	8884		
152-1	0.92	11464	11472	11456	11453
		11467	11407		
153-1	1.26	15434	15483	15460	15460
		15453	15470		

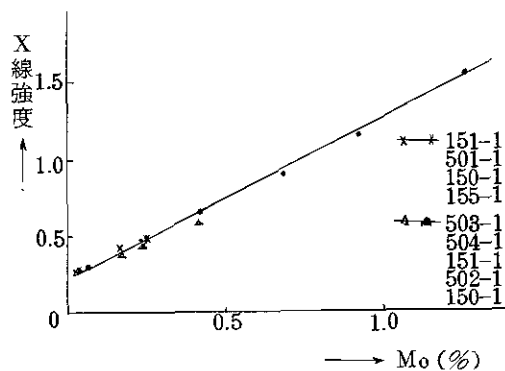


図-5 一般鋼中のMoの検量線

※ 0～0.5%の低濃度で精度の高い事が認められた。

② ステンレス鋼材中のニッケル、マンガン、クロム、モリブデンの分析法

◎ ニッケル：0～15%の範囲について以下の測定条件で実験を試みた。

$\text{NiK}\alpha - 48.64^\circ$ LiF

W, 25 kV - 10 mA

FT法：BL-60, CW-300

測定結果 (図-6)

Symbol	Ni (%)	n			$\bar{n}$
151-1	2.86	703	705	698	702
150-1	4.14	1029	958	1059	1015
651-1	8.86	2345	2215	2342	2301
655-1	11.53	2903	2986	3120	3003
653-1	13.67	3837	3859	3760	3819

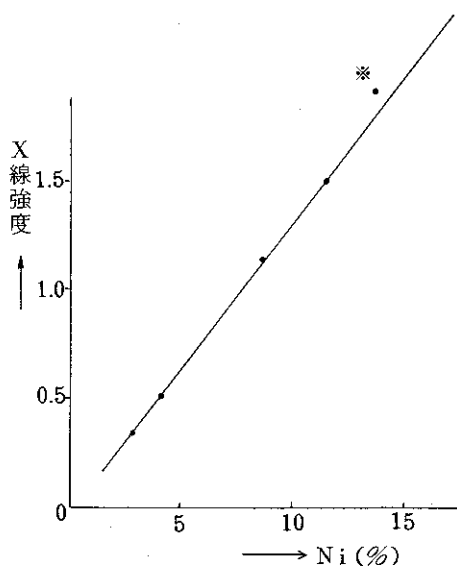


図-6 ステンレス鋼中のNiの検量線

*NiK α 線はCrのマトリクス効果の影響を受けやすい。

◎ マンガン：0～2.0%の範囲について以下の測定条件で実験を試みた。

MnK α —6295° LiF

W, 25KV—10mA

FT法, BL—80, CW—260

測定結果 (図-7)

Symbol	Mn (%)	n			$\bar{n}$
650-1	0.37	1699	1700	1609	1669
153-1	0.77	3261	3143	3207	3204
151-1	1.37	5785	5721	5725	5744
655-1	1.58	6224	6307	6421	6317
651-1	1.78	7197	7107	7130	7145

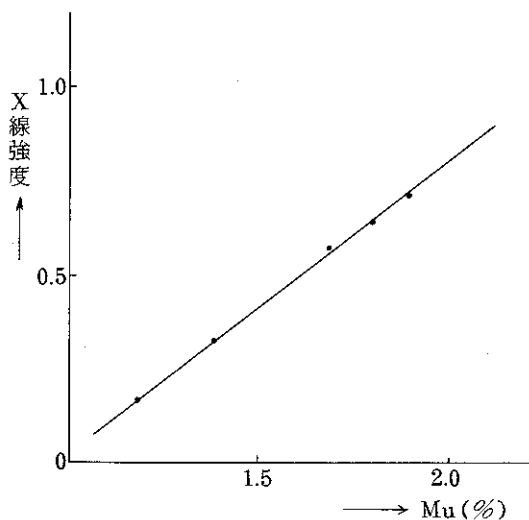


図-7 ステンレス鋼中のMnの検量線

◎ クロム：5～25%の範囲について以下の測定条件で実験を試みた。

CrK α —6934° LiF

W, 25KV—10mA

FT法, BL—60, CW—300

測定結果 (図-8)

Symbol	Cr (%)	n			$\bar{n}$
604-1	5.34	1955	2046	2090	2030
650-1	16.45	5510	5576	5624	5570
651-1	18.65	5964	6020	5842	5942
653-1	22.50	6971	6986	7024	6994
654-1	24.71	7575	7292	7202	7356

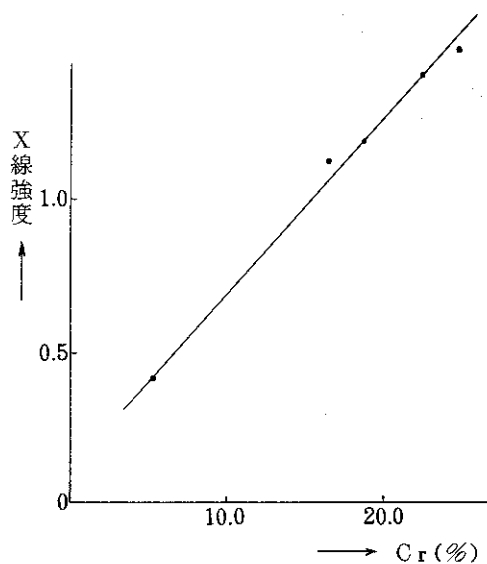


図-8 ステンレス鋼中のCrの検量線

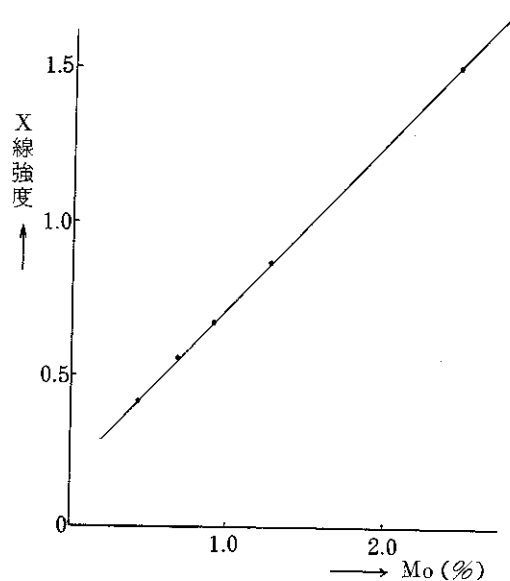


図-9 ステンレス鋼中のMoの検量線

◎ モリブデン：0.5～2.5%の範囲について以下の測定条件で実験を試みた。

MoK α —20.4° LiF

W, 25 KV—10 mA

FT法, BL—140, CW—180

測定結果 (図-9)

Symbol	Mo (%)	n			$\bar{n}$
155-1	0.42	856	809	830	832
154-1	0.68	1121	1108	1049	1093
152-1	0.92	1321	1353	1307	1327
153-1	1.26	1724	1756	1762	1747
652-1	2.46	3014	3072	3011	3032

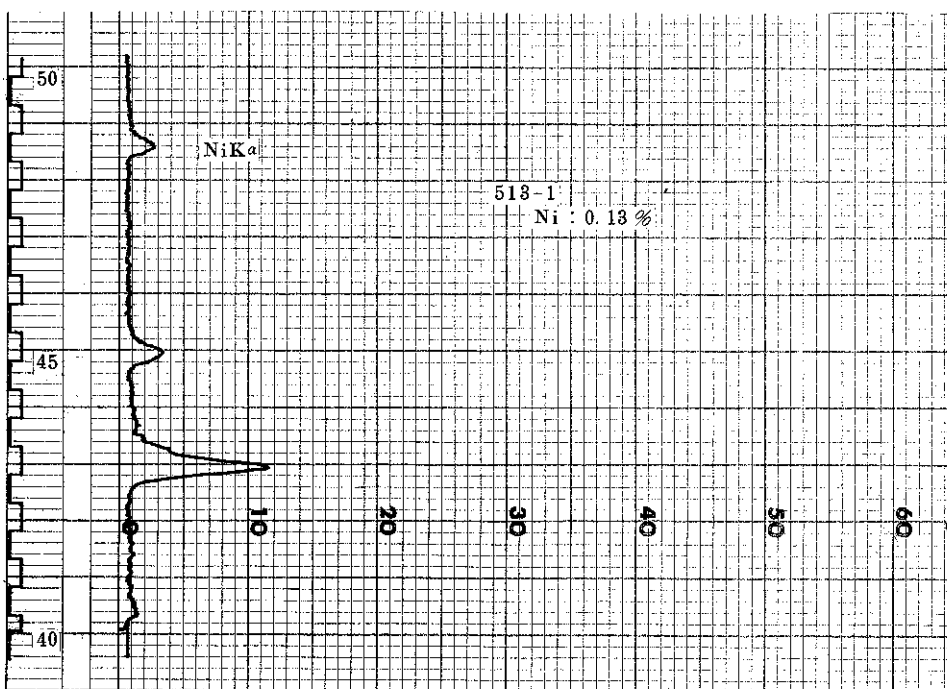
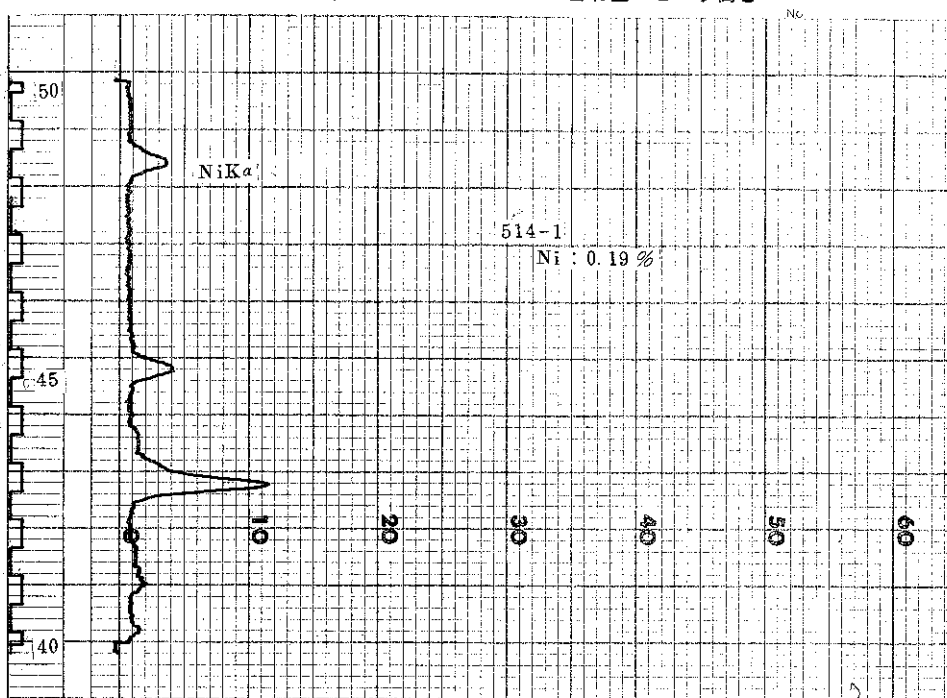
③ X線強度のチャート記録による半定量法，ニッケル，クロムの $K\alpha$ 線を標準試料を使用してチャート記録のピーク高さ（X線強度）と濃度の関係を以下の条件で実験を試みた。

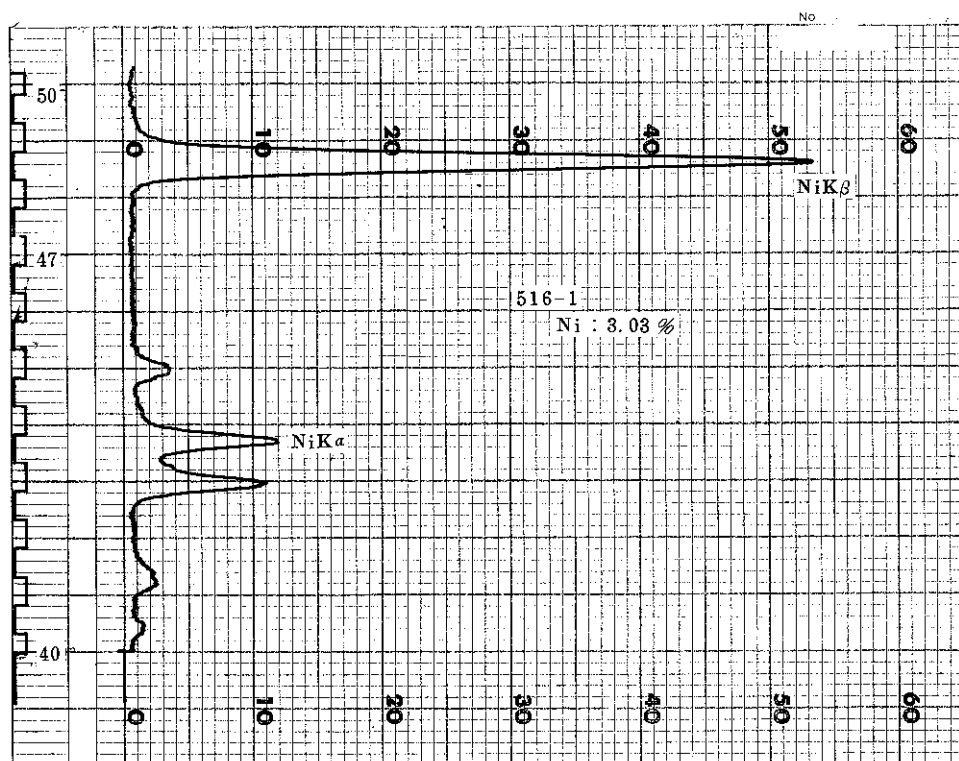
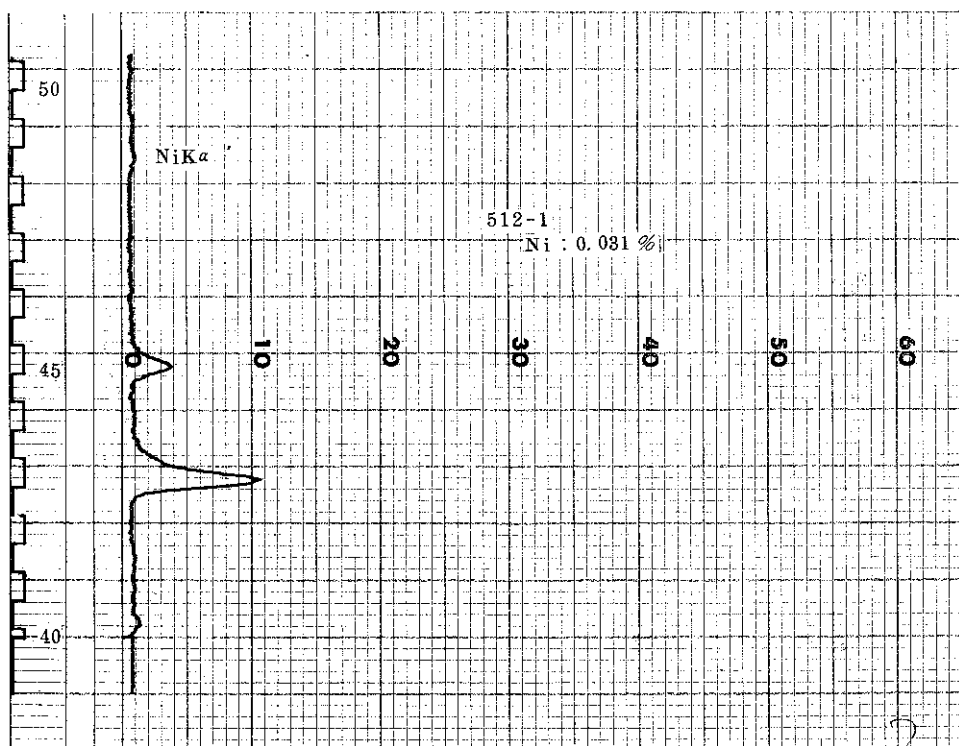
◎ニッケル： $NiK\alpha - 48.64^\circ$ LiF, W,
40KV-10mA INT, VAC, SC,
(図-10)

◎クロム： $CrK\alpha - 69.4^\circ$ LiF, W,
40KV-10mA INT, VAC, SC,
(図-11)

図-10

蛍光Xray 定性チャート NiK α 含有量-ピーク高さ





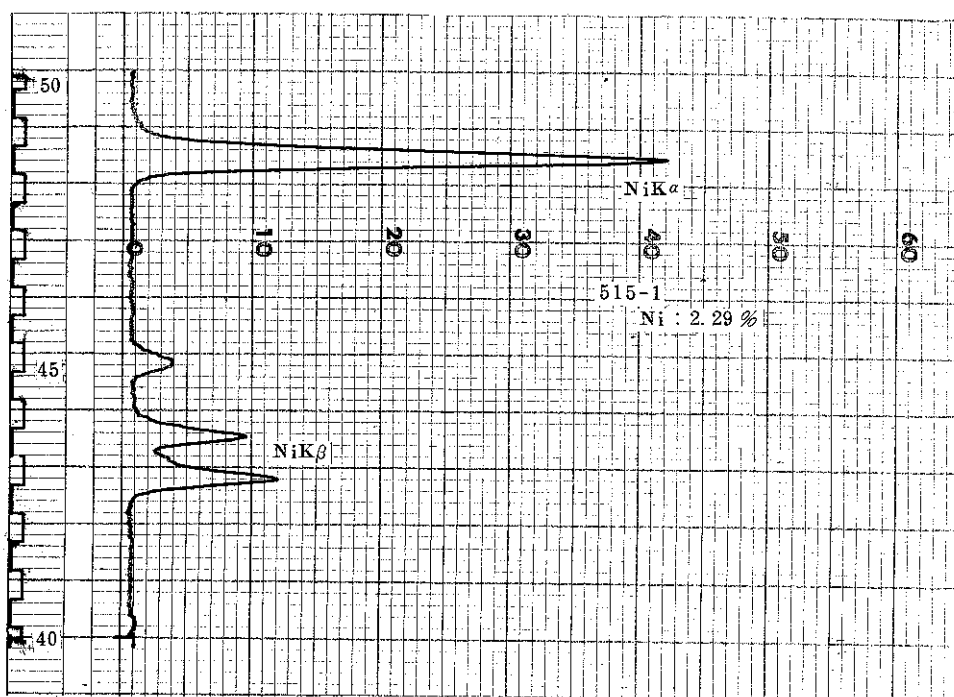
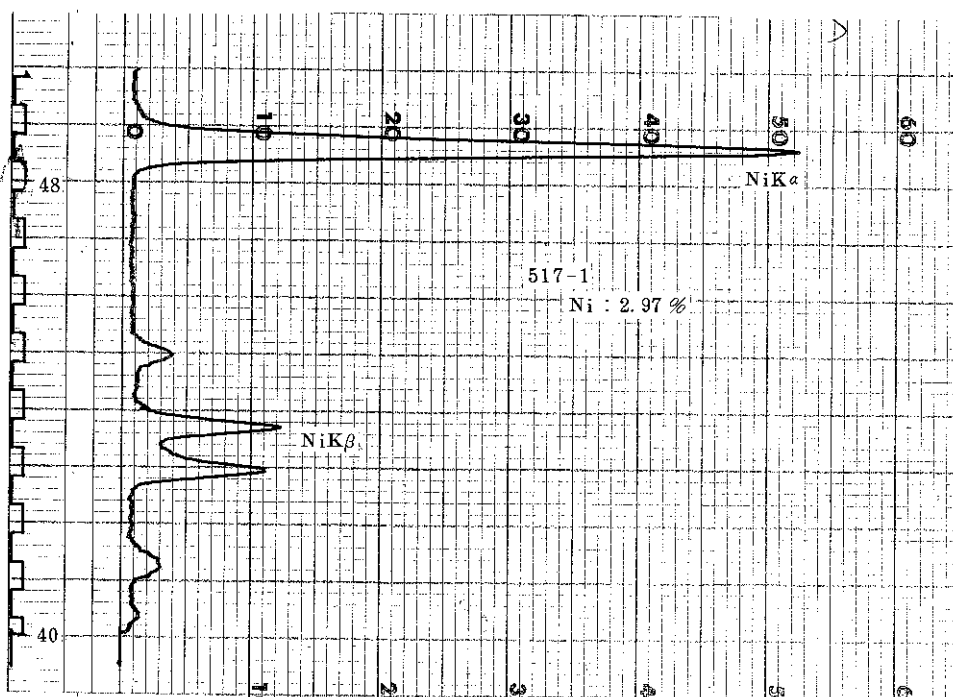
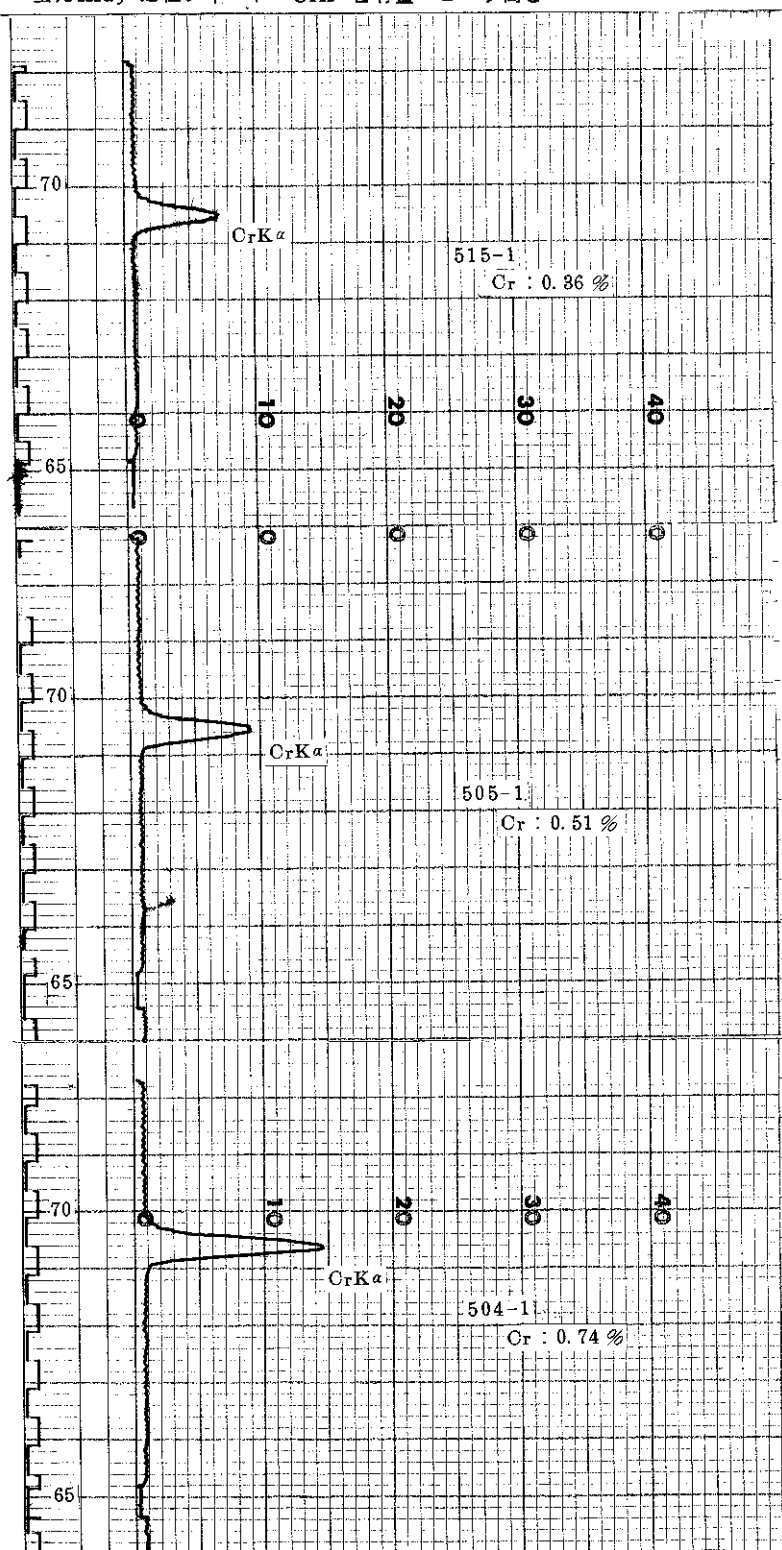
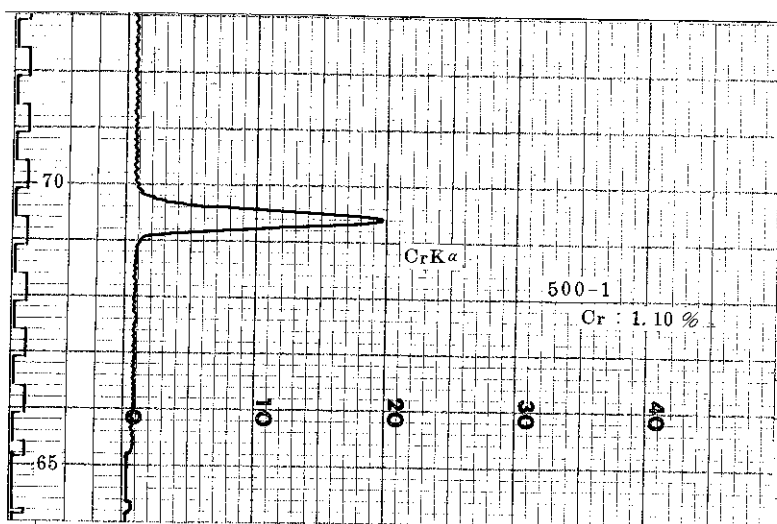


図-11

蛍光Xray 定性チャート CrK α 含有量ーピーク高さ





3) あとがき

一般鋼材，ステンレス鋼材中のニッケル，クロム，マンガン，モリブデンについてF.T法による定量分析の各事例を集計整理し，高精度の検量線管理が可能になったことがわかった。

またピーク高さ(X線強度)と各試料濃度の関係

は，相関性を示し簡易迅速な判定法として素材の判定に応用出来るものと思われる。さらに他元素についても実験を試み，非鉄金属，複合材，新素材中の元素分析にまでその実用性を試みてみたい。

最後に使用された標準試料：(社)日本鉄鋼協会—機器分析用鉄鋼標準試料:の成分表を付しておく。

1) 強靱鋼シリーズ A

(表-6)

No. Symbol	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Ni%	Cr%	Mo%	Ti%
500-1 SCM 432	0.32	0.29	0.49	0.025	0.010	0.12	0.10	1.10	0.19	0.007
501-1 SCM 430	0.33	0.27	0.74	0.024	0.014	0.10	0.063	1.04	0.17	0.018
502-1 SCM 440	0.42	0.25	0.71	0.018	0.011	0.066	0.050	1.00	0.17	* V 0.004
503-1 SNC 236	0.33	0.27	0.63	0.029	0.020	0.083	1.24	0.70	0.014	* V 0.004
504-1A SNC 631	0.29	0.25	0.50	0.020	0.013	0.10	2.67	0.74	0.020	—
505-1 SNCM 420	0.20	0.30	0.63	0.021	0.009	0.10	1.81	0.51	0.22	—

2) 強靱鋼シリーズ B

(表-7)

No. Symbol	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Ni%	Cr%	Mo%
506-1	0.30	0.31	0.76	0.018	0.016	0.17	0.081	0.90	0.019
507-1 SCM 435	0.36	0.24	0.70	0.020	0.011	0.12	0.12	0.98	0.17
508-1 SNC 836	0.38	0.28	0.49	0.020	0.017	0.12	3.20	0.76	0.020
509-1 SNCM 630	0.29	0.26	0.47	0.011	0.012	0.17	2.56	2.73	0.54
510-1 SNCM 240	0.42	0.25	0.76	0.014	0.016	0.15	0.50	0.44	0.17
511-1 SNCM 439	0.40	0.26	0.66	0.017	0.027	0.14	1.80	0.70	0.17

3) 肌焼鋼シリーズ A

(表 - 8)

No. Symbol	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Ni%	Cr%	Mo%	V%
512-1 S09CK	0.084	0.14	0.40	0.011	0.011	0.068	0.031	0.036	0.007	0.002
513-1 SCr 415	0.16	0.25	0.79	0.012	0.010	0.074	0.13	1.16	0.010	0.005
514-1 SCM 420	0.23	0.30	0.76	0.012	0.011	0.089	0.19	1.06	0.26	0.007
515-1 SNC 415	0.18	0.24	0.63	0.011	0.013	0.080	2.29	0.36	0.020	0.006
516-1	0.22	0.28	0.97	0.011	0.013	0.084	3.03	1.63	0.40	0.010
517-1 SNCM 616	0.19	0.26	1.07	0.013	0.012	0.072	2.97	1.52	0.52	0.006

4) 検量線用専用鋼シリーズ A

(表 - 9)

No. Symbol	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Ni%	Cr%	Mo%	V%
150-1	0.25	0.36	0.20	0.017	0.023	0.060	4.14	0.46	0.23	0.006
151-1	0.25	0.038	1.37	0.026	0.014	0.47	2.86	0.11	0.053	0.057
152-1	0.28	0.15	0.44	0.032	0.017	0.41	1.86	0.66	0.92	0.11
153-1	0.24	0.23	0.77	0.049	0.018	0.13	1.06	1.10	1.26	0.22
154-1	0.29	0.57	1.04	0.015	0.016	0.21	0.51	1.95	0.68	0.32
155-1	0.35	0.61	0.10	0.016	0.033	0.30	0.046	3.00	0.42	0.43

5) ステンレス鋼シリーズ A

(表 - 10)

No. Symbol	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Ni%	Cr%	Mo%	V%
650-1 SUS 430	0.055	0.66	0.37	0.023	0.005	0.080	0.24	16.45	0.011	—
651-1 SUS 304	0.067	0.47	1.78	0.040	0.005	0.084	8.86	18.65	0.072	0.23
652-1 SUS 316	0.062	0.54	1.94	0.037	0.008	0.22	11.79	17.44	2.46	—
653-1 SUS 309S	0.068	0.72	1.61	0.038	0.006	0.055	13.67	22.50	0.081	—
654-1 SUS 310S	0.053	0.70	1.54	0.021	0.010	0.066	19.80	24.71	0.069	—
655-1 SUS 347	0.055	0.60	1.58	0.033	0.006	0.089	11.53	18.54	0.052	Nb 0.59 Ta 0.03

6) 工具鋼シリーズ A

(表 - 1 1)

No. Symbol	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Ni%	Cr%	Mo%	W%	V%
600-1	1.30	0.28	0.36	0.014	0.014	0.058	0.10	0.90	0.18	4.17	0.13
601-1 SKS 2	1.03	0.26	0.75	0.012	0.004	0.079	0.064	0.93	0.035	1.22	0.016
602-1 SKS 11	1.24	0.26	0.33	0.013	0.017	0.019	0.015	0.44	0.082	3.28	0.20
603-1 SKD 4	0.28	0.31	0.27	0.015	0.012	0.072	0.087	2.81	0.16	5.42	0.41
604-1 SKD 6	0.38	1.00	0.32	0.020	0.008	0.081	0.15	5.34	1.32	0.14	0.53
605-1 SKT 4	0.55	0.28	0.87	0.017	0.005	0.083	1.64	0.87	0.42	—	0.17

7) 高速度鋼シリーズ A

(表 - 1 2)

No. Symbol	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Ni%	Cr%	Mo%	W%	V%	Co%
606-1 A	0.79	0.19	0.38	0.017	0.005	0.062	0.14	4.26	0.56	17.55	0.87	—
607-1	0.76	0.20	0.34	0.018	0.007	0.053	0.12	4.12	0.64	17.14	0.85	4.84
608-1	0.78	0.30	0.36	0.014	0.006	0.048	—	4.20	0.57	17.59	1.21	9.63
609-1	0.85	0.19	0.35	0.020	0.005	0.053	—	4.19	5.25	6.68	1.92	5.08
610-1	1.34	0.25	0.32	0.020	0.004	0.060	—	3.82	3.30	11.02	3.42	11.23
611-1	0.84	0.31	0.35	0.020	0.005	0.064	0.069	3.95	4.85	6.40	1.92	—