

螢光 X 線分析法による特殊鋼中の主成分元素の定量*

桃木弘三**・平野四蔵***・小泉武二****・沢井富美雄****

Determination of Alloyed Elements in Special Steel by Fluorescent X-ray Spectrometry.

Kōzō Momoki, Shizō Hirano, Takeji Koizumi and Fumio Sawai

Synopsis:

Fluorescent X-ray spectrometry was successfully applied to the determination of alloying elements in special steels, including super-heat-resistant alloys, as follows:

Tungsten, 2 to 19% in high speed steel, 3 to 5% in super-heat-resistant alloy, and 2 to 9% in a low-alloy steel, were determined with standard deviation of 0.34%, 0.16%, 0.083% tungsten, respectively. Molybdenum, 1 to 8% in high speed steel, 3 to 5% in super-heat-resistant alloy, and 0.2 to 0.7% in low-alloy steel, was determined with standard deviation of 0.15%, 0.11%, 0.018% molybdenum, each. Cobalt, 2 to 12% in high speed steel, was determined with standard deviation of 0.15% cobalt. Vanadium, 1 to 5% in high speed steel, was determined with standard deviation of 0.053% vanadium. Nickel, 7 to 14% in stainless steel, 18 to 22 in super-heat-resistant alloy, and 0.2 to 3% in low-alloy steel, was determined with standard deviation of 0.074%, 0.096%, 0.056% nickel, respectively. Chromium, 13 to 22% in stainless steel, 18 to 22% in super-heat-resistant alloy, and 0.2 to 5% in low-alloy steel, was determined with standard deviation of 0.081%, 0.087%, 0.056% chromium, each. Niobium, 0.5 to 5% in super-heat-resistant alloy, was determined with standard deviation of 0.060% niobium.

The method was found to be very simple, rapid, and accurate, enough to be applicable for a routine analysis of these alloying elements in many types of special steel samples.

I. 緒 言

X線を試料にあて試料構成元素から発生する特性X線を測定してこれら元素の定性定量を行なう螢光X線分析法は、装置の進歩とともにいちじるしく発達し、欧米においてすでに工業分析の広い分野に近代機器分析法の花形として活躍している^{1)~3)}。鉄鋼分析の分野においてもその特徴を生かして光学的発光分析では困難、かつ湿式化学分析では長時間を要する、高合金鋼や超耐熱合金中の主成分元素の非破壊迅速な定量にしたいに有効に用いられるようになってきた^{4)~6)}。

本報告はこれら特殊鋼中の主成分元素の定量についてわが国で発達の遅れている螢光X線分析法の鉄鋼分析への適用性を検討したものである。本実験では国産の機械を使用し、高速度鋼、不銹鋼、超耐熱合金、低合金鋼の特殊鋼全般にわたり、主成分元素である W, Mo, Ni, Cr, Co, V, Nb の 7 元素を、1 元素当り数分以内の迅速さと分学分析値に比し満足すべき正確度と精度で日常分析し得ることを明かにした。

II. 試料および実験方法

(1) 試料の作成

本実験で対象とした試料は低合金鋼、不銹鋼、高速度鋼、超耐熱合金の特殊鋼全般にわたり実用性の高い鋼種であつた。X線用試料の作成にはいずれも 1 kg のトリベ試料の中心部から約 4×4cm, 0.7cm厚の試片をエメリーソーで切断し、正方形の 1 面を 100 番のベルトグラインダーで辺と平行に一樣方向のヤスリ目がつくように表面仕上げをしてX線照射面とした。

(2) 螢光X線分析装置

理化学電機製装置を使用した。1 次 X 線管球に Machette OEG 50-W 管球、分光用に LiF 平面結晶 ($2d = 4.05 \text{ \AA}$)、計数管に NaI (Tl) シンチレーション計数管を用い、pulse height analyzer を併用した。またソーラスリットは 0.15mm 巾のものを用いた。

(3) 分析線強度の測定条件

前記の簡単迅速な方法で作成した試料は表面キズの影響はまったくなく測定されたが、ときにX線照射方向の違いによる分析線強度の変動が認められたので、WIT-TIG⁷⁾にしたがい、ヤスリ目の方向とX線パスの方向を

* 昭和 35 年 4 月 本会講演大会にて発表

** 横浜国立大学工学部

*** 東京大学工学部

**** 特殊製鋼株式会社

常に一致させるように装置した。またX線照射の面積を一定にするため $1.5 \times 2.0 \text{ cm}$ の Al 製マスクを試料直前に固定して常に測定した。

分析線強度の測定には、まず計数管を手動操作して各分析線のピーク位置 (2θ) を求めた。ついで計数管をこれらの 2θ に固定したままそれぞれの位置におけるエネルギー分布曲線を求め、これに基づいて pulse height analyzer の gain, base line, window を各元素ごとに定めた。さらに管球電圧電流と統計変動を考慮した定数 (fixed count) を決定し、定数法による 3~4 回の平均値によつて cps (counts per second) を求めた。これらの具体的な手続については別に発表した⁸⁾。

こうして各元素に対する分析線についてそれぞれ決定された測定条件は Table 1 のごときものであつた。なおバックグラウンドは常法のごとくピークの両端付近で測定したが、いずれの分析線に対するものも試料による差はほとんど認められなかつたのでとくにバックグラウンドの補正は行なわなかつた。

II. 実験結果

(1) 検量線の作成

定量元素の分析線強度 (cps) よりその濃度 (%) を知るための検量線には、これらの元素が適当な濃度で含まれた標準特殊鋼を組合せて各元素および適当な鋼種、

鋼質のグループごとに作成した関係曲線を用いた。ここに使用した標準特殊鋼の鋼種、鋼質、試料数、定量元素の濃度範囲を Table 2 に示す。検量線の濃度軸にはトリベ試料の残部についての JIS 法化学分析値の平均値を採用した。

得られた検量線は Fig. 1~7 に示すごとく各元素についておおむね高速度鋼、不銹鋼、超耐熱合金、低合金鋼の4種に大別することができた。さらに高速度鋼中の Mo, Co, V はW量により、また不銹鋼中の Cr は Ni 量により、ともに影響されて細分された。また超耐熱合金については試料の関係で Co 基合金をおもに Fe 基合金は参考程度にせざるを得なかつたが、W, Mo, Nb においては Co 基と Fe 基の検量線はほぼ一致するごとくで、Ni および Cr において、かなりいちじるしい差が見られるようであつた。これらの検量線について YODEN の方法⁹⁾にしたがつて求めた標準偏差を Table 3 に示した。

(2) Wの定量

励起源に管球を使用したがこのによる影響は見られず検量線は Fig. 1 のようであつた。とくに高速度鋼の鋼質による組成の大きな変動がまったくあらわれていないことは、超耐熱合金や低合金鋼のベースのまったく異なつたものでも検量線がきわめて接近して平行に位置する点とともに興味深い。高速度鋼の標準偏差がやや大きい

Table 1. Conditions for the determination of alloying elements in special steels by the fluorescent X-ray spectrometry.

Element	Spectrum	Peak (2θ)	Sample *	Pulse height analyzer			X-ray tube		Fixed-counts ($\times 10^3$)	Statistical deviation σ (%)
				Gain	Base line (V)	Window (V)	Voltage (kV)	Amperage (ma)		
W	$L_{\alpha 1}$	$42^\circ-59'$	A	5	5	20	40	10	64	0.40
			C	5	5	20	40	10	64	0.40
			D	5	5	20	40	20	64	0.40
Mo	K_{α}	$20^\circ-15'$	A	5	18	20	40	5	64	0.40
			C	5	18	20	40	5	64	0.40
			D	5	18	20	40	10	64	0.40
Co	K_{α}	$52^\circ-47'$	A	5	6	12	40	5	128	0.28
V	K_{α}	$76^\circ-56'$	A	7	4	20	40	20	32	0.56
Ni	K_{α}	$48^\circ-40'$	B	5	4	20	30	5	128	0.28
			C	5	4	20	40	5	64	0.40
			D	5	4	20	40	20	32	0.56
Cr	K_{α}	$69^\circ-21'$	B	5	4	20	40	5	64	0.40
			C	5	4	20	40	5	64	0.40
			D	5	4	20	40	10	32	0.56
Nb	K_{α}	$21^\circ-20'$	C	5	18	20	40	5	64	0.40

* A: High speed steel, B: Stainless Steel, C: Super-heat-resistant alloy, D: Low-alloy steel.

Table 2. Standard samples for the calibration curves.

Sample type	No. of samples	Composition (conc %)						
		Ni	Cr	W	Mo	V	Co	Nb
Mo-high speed steel	3	—	4 *	2~8	2~6	1~2	—	—
Mo, Co- "	5	—	4 *	5~7	5~8	1~3	2~12	—
W, V- "	3	—	4 *	9~13	—	4~5	5	—
W, Co- "	5	—	4 *	18	1	1~2	5~10	—
W- "	3	—	4 *	18	—	1~2	—	—
Cr-stainless steel	4	—	13~16	—	—	—	—	—
Ni, Cr- "	5	7~14	16~22	—	—	—	—	—
Co base, super-heat-resistant alloy	4	18~22	18~22	3~4	3~5	—	41~44	3~5
Fe-base, super-heat-resistant alloy	2	19~22	16~22	1~4	2~4	—	17~21	0.5~1.5
Ni, Cr-low alloy steel	4	1~3	0.1~0.8	—	—	—	—	—
Cr, W, V- "	5	—	0.2~2.5	1.5~6	—	0.14~0.15	—	—
Ni, Cr, Mo- "	7	0.1~4.5	0.5~7	—	0.5	—	—	—
Cr- "	3	—	0.5~2	—	0.5	—	—	—
Cr, Mo- "	3	—	1	—	0.5	—	—	—

* Determination of Cr in high speed steel has not be obtained in this report.

Table 3. Standard deviation of each calibration curves in Fig. 1~7.

Sample	High speed steel				Stainless steel		Super-heat-resistant alloy					Low-alloy steel			
	W	Co	Mo	V	Ni	Cr	W	Mo	Ni	Cr	Nb	W	Ni	Cr	Mo
Std. dev. (conc %)	0.34	0.15	0.15	0.053	0.074	0.081	0.16	0.11	0.096	0.087	0.060	0.083	0.056	0.056	0.018

のは、主としてこの検量線が 2~19% の広範囲を含むためであると思われる。

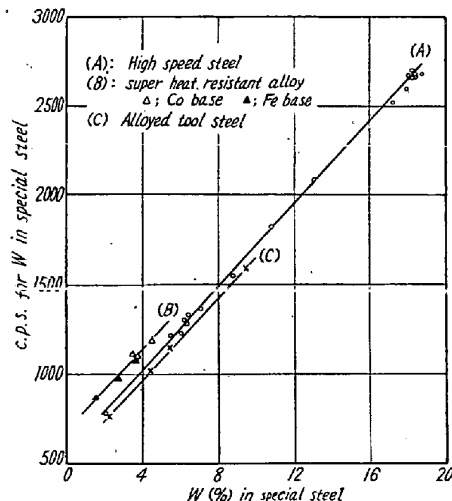


Fig. 1. Calibration curves of W in special steel.

(3) Mo の定量

高速度鋼の検量線は Fig. 2 に見るごとく W 量に対応した点線の 3 部分に細分され、また・の点は W のとくに少ないもの (約 2%) で明らかに強い強度を与えており、

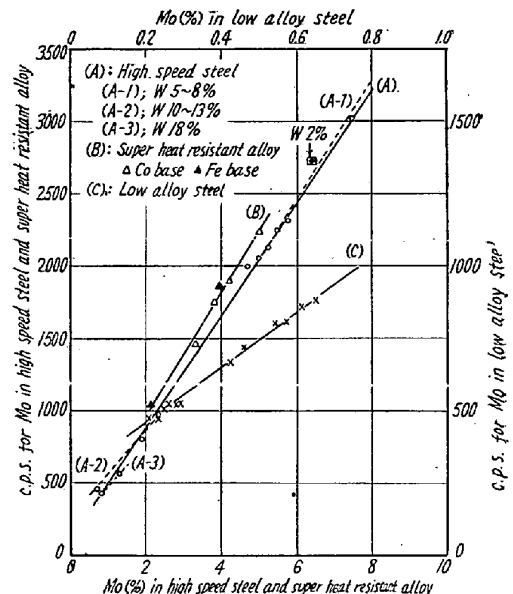


Fig. 2. Calibration curves of Mo in special steel.

W の影響がかなりあるように見られた。しかし・点のごとく特殊なものを除いて 1 本の検量線を用いても標準偏差は充分小さなものであつて、(A) なる実線で示した 1 本の検量線を 1~8% の Mo の定量に用いること

ができた。

低合金鋼の場合は図のごとく他元素の影響もなく強度もかなり強く0.2%程度の低濃度まで容易に定量が可能であつた。

(4) Co の定量

Co K_{α} 線 ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$) は Fe K_{β} 線 ($\lambda = 1.76 \text{ \AA}$) と近くピークの一部が重なるが、上記の装置、条件で Co K_{α} 線を用いてきわめて感度よく定量されることがわかつた。Fig. 3 に示す高速度鋼の検量線はW量に影響されたが、鋼種によつてW量はほぼ決つており、現在のところ図で見る2本の検量線のみを用意すれば充分であつた。それぞれ W 5~7% および 9~18% に対応しており、後者のうち W 9~13% のものは2本の検量線の間中に位置する傾向が見られて、W量の多いほど検量線は下がるように思われた。

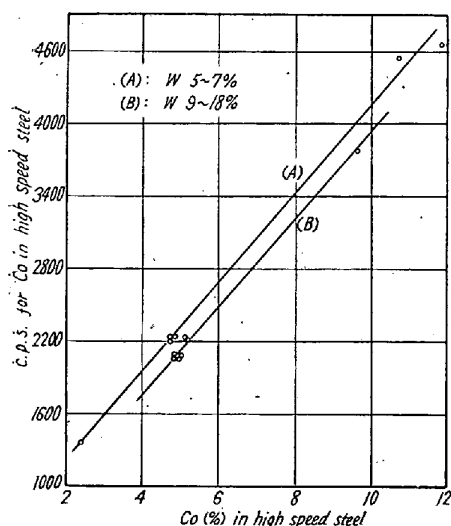


Fig. 3. Calibration curves of Co in high speed steel.

(5) V の定量

V K_{α} 線 ($\lambda = 2.50 \text{ \AA}$) は波長が長く、装置の関係で空気パスを用いた本実験では高合金鋼のみ定量可能であつた。検量線は Fig. 4 に見るごとくW量の影響を相当にうけて3部に別れる。しかし初めにWを定量しておけば、空気パスという悪条件でも1%程度まで満足すべき定量が可能で、その標準偏差もかなり小さいものであつた。

(6) Ni の定量

Fig. 5 に見るごとく検量線は不銹鋼、超耐熱合金、低合金鋼に分類すれば充分であつた。とくに Ni K_{α} 線 ($\lambda = 1.66 \text{ \AA}$) が FeK 吸収端 ($\lambda = 1.74 \text{ \AA}$) の近接短波長側にあるにも拘わらずまったく影響をうけていないことは注目すべきであつて、螢光X線強度の解釈に重要

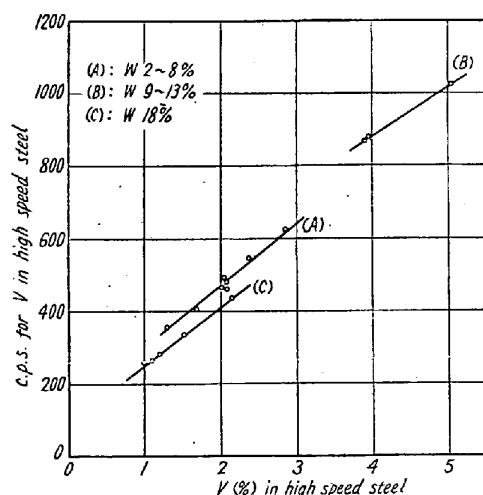


Fig. 4. Calibration curves of V in high speed steel.

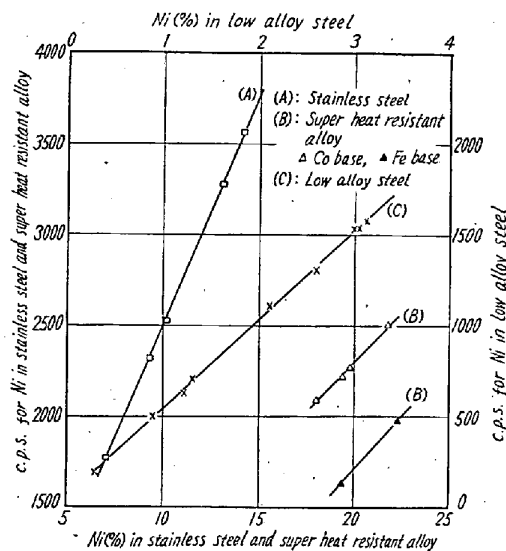


Fig. 5. Calibration curves of Ni in special steel.

な例を与えるものと思われる。また低合金鋼中とくに低濃度のものは0.2%程度までの定量が可能であつた。

(7) Cr の定量

高速度鋼中の Cr はほぼ一定濃度(約4%)を有するがほかの元素に比し共存元素の影響がいちじるしく問題があつた。引続き目下検討中であるが、本実験では Fig. 6 のごとく不銹鋼、超耐熱合金、低合金鋼のみについて定量を行なつた。図に示されたように Ni 量の影響をいちじるしくうけており、Ni を最初に定量してから図の検量線を用いなければならない。Ni 量の多いほど弱い Cr 線強度を与えることはふたたび螢光X線強度の解釈に重要な例を加えるものと見られる。また低合金鋼中Wのとくに多いものはW量に応じて Cr 強度が下つており、W量もまた影響をおよぼすことを示していた。

(8) Nb の定量

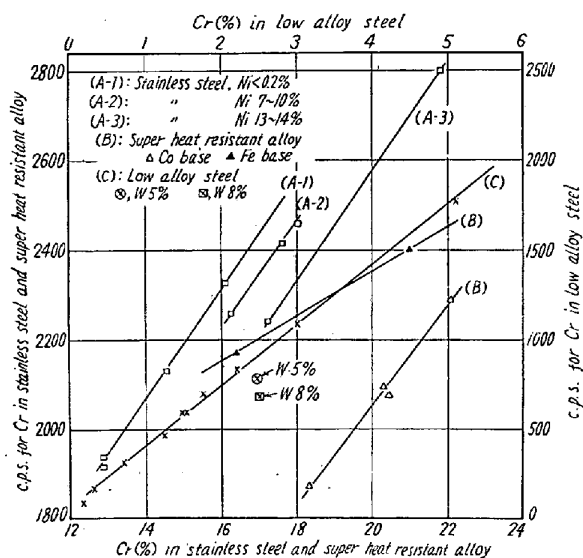


Fig. 6. Calibration curves of Cr in special steel.

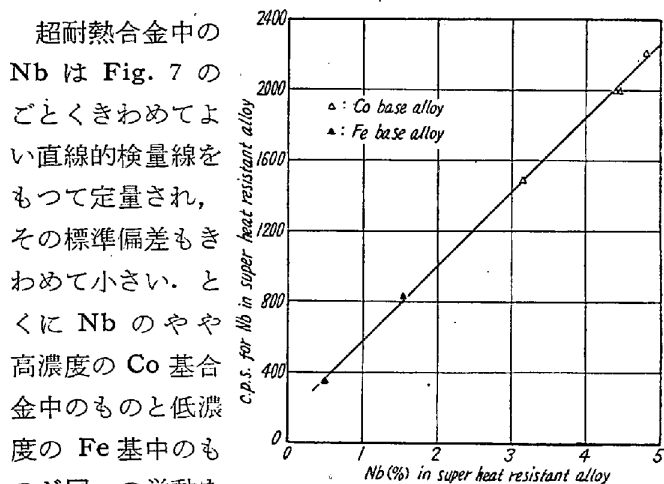


Fig. 7. Calibration curves of Nb in super-heat-resistant alloy.

Nb K_{α} 線 ($\lambda = 0.75 \text{ \AA}$) のとき短波長X線に対しては Co でもでも Fe ほとんど同一の質量吸収係数を示すことによるものであろう。

IV. 日常分析への応用

(1). 定量の精度

Table 4. Precision of the fluorescent X-ray determination.

Source of deviation*	I	II	III	IV
Elements (conc %)	W (18.37%)	Mo (4.73%)	W (6.42%)	W (18.22%)
Average C.P.S.	2227	1027	1233	2171
Std. dev. (C.P.S.)	5.9	6.6	7.1	24.0
Coeff. of std. dev. (%)	0.26	0.65	0.57	1.13

* I = change of samples. II = resetting of goniometer. III = resetting of X-ray. tube voltage and amperage. IV = total, including. I ~ IV = within 8 hours a day.

上に得られた結果を日常分析に応用する場合の定量精度について検討した。すなわち Fig. 1~7 の検量線を用いて定量を行えば Table 3 に示す標準偏差が得られたがこれは装置は一定条件におき試料のみ取換えて一連の計数を行なった結果であつた。日常分析においては (I) 試料の取換え, (II) ゴニオメーターの移動, (III) 管球電圧電流の変更, が試料や定量元素の変つたさいに計数強度におもな変動を与えるものと思われる。さらに定数値および pulse height analyzer の変更もあるがこれはほとんど問題にならなかつた。そして1日数時間作業したさいの日中変動(IV)にはこれらが重なつた上に数時間における電源の shift が算入される。(I)~(IV)の精度を Table 4 に示す。すなわち日中変動の大部分は管球電圧電流を変更したさいにこれを元の目盛に戻しても管球電圧電流は完全には復元し難い点に起因していると見られる。

つぎに Fig. 1~7 の検量線が連日の作業に適用され得るかどうかについて3種の試料中のW強度を7日間にわたり測定して Table 5 の結果を得た。すなわち一定試料中の一定元素についても cps 強度は日々にかなり変動するが、相対強度は統計変動程度にすぎない。これは検量線全体が平行に移動することを示しており、したがつて数コの試料を標準として毎日チェックすれば上の検量線は日常分析にも充分使用され得るものであつた。管球電圧電流を変更復元した場合もかようなチェックを行なえば日中変動もさらに小さくなる。

このような注意を払えば蛍光X線分析による日常分析の定量精度は統計変動の高々2倍程度であつて、日常分析法として充分であることが明らかになった。

(2) 分析所要時間

定数法を採用しているため計数に要する時間は元素の濃度によつて異なり、高濃度のものほど短時間に計数される。上の条件では試料のセット, 3回計数, 計算, 検量線えの当はめを行なつて1元素当り 3~6 分で充分であつた。さらに試料の作成に 10~15 分, 日ごと検量線のチェックに1元素当り約5分を要するが、試料作成の

Table 5. Precision of the fluorescent X-ray determination for a week
(element, observed; W)

Day	Intensity (C.P.S.) for W			Intensity ratio for W	
	Sample I W=7.11%	Sample II, W=12.45%	Sample III, W=18.20%	of sample I to sample II	of sample II to sample III
1	1365	1997	2691	1.463	1.348
2	1292	1899	2583	1.470	1.360
3	1380	2014	2723	1.459	1.352
4	1365	2016	2727	1.476	1.355
5	1319	1938	2630	1.469	1.356
6	1347	1986	2700	1.475	1.360
7	1338	1971	2667	1.473	1.353
Average, C.P.S.	1344	1974	2674	1.469	1.355
Std. dev. (C.P.S.)	30.4	41.4	52.3	0.00619	0.00441
Coeff. of std. dev. (%)	2.26	2.10	1.96	0.42	0.33

 Table 6. Results of the fluorescent X-ray determination of W, Mo, Co
and V in high speed steel.

Sample type	W			Mo			Co			V		
	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)
Mo-high speed steel	6.70	6.32	+0.32	5.64	5.74	-0.10	—	—	—	2.99	2.86	+0.13
Mo-high speed steel	8.10	8.34	-0.24	6.85	6.69	+0.16	—	—	—	2.73	2.67	+0.06
Mo-Co-high speed steel	6.15	6.20	-0.05	5.25	5.83	-0.58	7.99	7.91	+0.08	2.56	2.65	-0.09
Mo-Co-high speed steel	6.30	6.25	+0.05	5.43	5.66	-0.23	7.85	7.94	-0.09	2.80	2.78	+0.02
W-V-high speed steel	11.01	11.00	+0.01	—	—	—	4.91	4.87	+0.04	4.24	4.05	+0.19
W-V-high speed steel	11.05	11.02	+0.03	0.82	0.86	-0.04	4.98	4.94	+0.04	4.35	4.09	+0.26
W-Co-high speed steel	18.28	18.18	+0.10	0.85	0.87	-0.02	9.58	9.75	-0.17	1.20	1.24	-0.04
W-Co-high speed steel	18.05	18.05	0.00	—	—	—	5.00	5.13	-0.13	1.26	1.27	-0.01
W-high speed steel	17.65	17.70	-0.05	—	—	—	—	—	—	1.00	1.05	-0.05
W-high speed steel	17.86	17.74	+0.12	—	—	—	—	—	—	1.08	1.09	-0.01

Table 7. Results of the fluorescent X-ray determination of Ni and Cr in stainless steel:

Sample type	Ni			Cr		
	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)
Cr-stainless steel	—	—	—	13.55	13.51	+0.04
Cr-stainless steel	—	—	—	13.65	13.70	-0.05
Cr-Ni-stainless steel	10.39	10.35	+0.04	17.85	18.07	-0.22
Cr-Ni-stainless steel	10.25	10.20	+0.05	18.82	18.73	+0.09
Cr-Ni-stainless steel	11.13	11.32	-0.19	19.06	19.23	-0.17

 Table 8. Results of the fluorescent X-ray determination of Ni, Cr
and Mo in low alloy steel.

Sample type	Ni			Cr			Mo		
	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)
Cr-steel	—	—	—	1.11	1.11	0.00	—	—	—
Cr-steel	—	—	—	1.34	1.30	+0.04	—	—	—
Cr-Mo-steel	—	—	—	1.05	1.05	0.00	0.21	0.21	0.00
Cr-Mo-steel	—	—	—	1.21	1.14	+0.07	0.24	0.22	+0.02
Ni-Cr-Mo-steel	1.98	1.88	+0.10	0.55	0.54	+0.01	0.26	0.27	-0.01
Ni-Cr-Mo-steel	1.89	1.85	+0.04	0.59	0.60	-0.01	0.25	0.26	-0.01

Table 9. Results of the fluorescent X-ray determination of W, Mo, Ni, Cr and Nb in Co base super heat resitnant alloy.

Sample No.	W			Mo			Ni		
	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)
1	4.12	4.14	-0.02	4.41	4.45	-0.04	20.28	19.95	+0.33
2	4.12	3.85	+0.27	4.40	4.30	+0.10	19.78	19.80	-0.02
3	3.66	3.87	-0.21	4.42	4.14	+0.28	20.23	20.15	+0.08

Sample No.	Cr			Nb		
	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)	X-ray (%)	Chemical (%)	Difference (%)
1	19.45	19.53	-0.08	3.93	3.77	+0.16
2	19.71	19.93	-0.22	4.25	4.02	+0.23
3	20.06	20.24	-0.18	4.18	4.47	-0.29

能率化を計れば 1 日 100 元素程度の処理も余り困難ではなく、迅速分析法としても優秀なことがわかった。

(3) 日常試料の分析結果

以上の結果にもとづき数十種の特種鋼の日常試料について各元素の定量を行なった。すなわち検量線をチェックしたのち各元素に大きな影響を与える W をまず定量し、また不銹鋼については Ni の定量を行ない、ついで Mo, Co, V, Cr, Nb の分析線強度を上条件で測定し、それぞれ適当な検量線から濃度を求めた。

定量結果の一部を Table 6~9 に示す。化学分析値と比較して充分満足できるものであつて、迅速さとともに本法が日常分析用としてきわめて優秀であることも示している。

V. 結 言

特種鋼中の主成分元素について蛍光 X 線分析法による定量法の基礎的研究を行なった結果、共存元素による影響は比較的発光分光分析よりも少なく検量線作製は容易であること、分析操作は簡単であり、精度は充分高く、分析所要時間も短いことを知った。この方法により特種鋼中の W, Mo, Co, V, Cr, Ni, Nb の日常分析を行ない、

1 元素当り約 5 分の迅速さで、化学分析値と充分一致した定量値を得ることができた。また超耐熱合金中 Fe 基のものの検量線を参考的に求めた。

これらの結果から特種鋼、超耐熱合金における主成分元素の定量には将来装置の発展とあい待つて蛍光 X 線分析法が有効な機器分析方法として活用し得られるとの確信を得た。(昭和 35 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) H. A. LIEBHAFSKY, E. H. WINSLOW: Anal. Chem., 30 (1958), p. 580
- 2) F. BROWN: Analyst, 84 (1959), p. 344
- 3) 桃木: 分析化学, 8 (1959), p. 679
- 4) R. M. BRISSEY: Anal. Chem., 25 (1953), p. 190
- 5) J. R. MIHALISM: Iron Age, 174 (1954), p. 108
- 6) A. M. REITH, E. D. WEISERT: Metal Progress, 70 (1956), p. 83
- 7) W. J. WITTIG: Norelco Reporter, VI (1959) 1, p. 17
- 8) 平野, 桃木, 小泉, 沢井: 学振資料, 19 委 5908, 分光 28
- 9) W. J. YODEN: Anal. Chem., 19(1947) p. 946

正 誤 表 (第 7 号)

正		誤	
797 ページ	右下より 6 行目	金場の上端	金物の上端
〃	〃 4 行目	炉胸上端の内径とし	炉胸上端の内径を内径とし