

新日本製鐵株式会社

製品技術研究所

渡辺俊雄 ○橋口榮弘

1. 緒言：最近の鉄鋼材料または鉄鋼原料の分析においては，単に元素分析だけでなく，いかなる結合状態であるかを把握する必要が強くなっている。一方，特性X線が元素の結合状態によって微細に変化する（ケミカルシフト）ことが知られている。この状態分析法としてのケミカルシフトと，微小分析を併わせて行なうためにE P M Aの改造を行ない，E P M Aによるケミカルシフト分析上の問題点の検討を行なって，本法の有効性を見出したので報告する。

2. 装置改造：ケミカルシフトは極く微細な変化であり，その測定には十分な精度，分解能が要求される。そのためにX線スペクトル測定はステップスキャンニング法により行なうべきであるが，市販の装置ではマニュアルで測定せざるをえない。この場合，測定に大変な労力と時間を要し，スキャンニングの精度も悪い。そこでステップスキャン，測定，記録を自動化することにして，そのための付属装置を当所のE P M Aの200mm Rのチャンネルに付けた。この装置は5 R P Mの駆動モーターにより自動的に微小な波長ステップ送りしながら，X線強度を印字およびグラフ化するものである。

3. 検討方法および結果： i) 測定精度の確認 微細な波長変化の測定には装置の波長測定の高い精度が必要であるが，本装置の繰り返し精度は $\text{AlK}\alpha_{1,2}$  ( $8.34 \text{ \AA}$ ) 測定で $\sigma = 0.0001 \text{ \AA}$ であった。スペクトルのピーク波長を求めるためのピーク位置決定のために，ピーク近傍の（波長-X線強度）の関係を2次式で近似してその頂点をピーク位置とする方法で精密，簡便な決定ができる。 ii) 測定位置の変動による波長シフト 測定位置の変動 ( $\Delta X$ ,  $\Delta Z$ ) の測定波長 ( $\lambda$ ) への影響 ( $\Delta \lambda$ ) を計算すると，

$$\Delta \lambda = \frac{d}{R} \sqrt{\frac{4d^2}{\lambda^2} - 1} (\sin \alpha \cdot \Delta X + \cos \alpha \cdot \Delta Z) \quad (1)$$

となる。ここで， $d$ ：回折結晶の面間隔， $R$ ：ローランド円の半径， $\alpha$ ：X線取り出し角， $\Delta X$ ：水平方向の変動， $\Delta Z$ ：垂直方向の変動である。 $\text{AlK}\alpha_{1,2}$  測定での具体例を(1)式からの計算および実測例で図1に示した。 iii) 電子線照射に伴うコンタミの影響はコンタミ防止機構の使用によって無視できる。 iv) 電子ビーム径の変動および分析面の凹凸の影響は通常の分析条件では無視できることが判った。

また鉄鋼研究する上で重要な元素であり，ケミカルシフトが顕著であるとされているAlを対象に結合状態の差がいかに表われるかを調べた結果，金属Al，Al酸化物の二形態 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) は図1に示すように顕著な変化を示す。特に成分的に同一でも形態の違いがスペクトルの変化から区別できることが判る。

4. 結言：E P M Aを用いるケミカルシフト分析上の問題点を検討の結果，本分析法が状態分析の手法として実用的にも活用しうる可能性の大きいことが判明した。

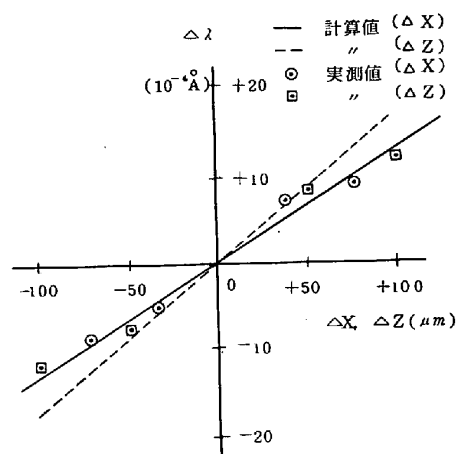


図1. 測定位置変動 ( $\Delta X$ ,  $\Delta Z$ ) と測定波長変動 ( $\Delta \lambda$ ) との関係

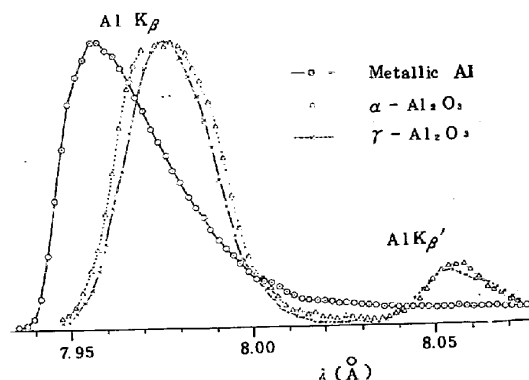


図2. 形態別のAl Kβ スペクトル