

討26 鉄鋼分析における超軟X線域 けい光X線分析法の活用

新日本製鉄(株)基礎研究所 佐藤公隆,
○田中 勇, 大槻 孝, 松本龍太郎

1. はじめに

けい光X線分析法は、発光分光分析法などの他の分析手法と比較して再現性がよく安定で、しかも非破壊で分析できることから、原料としての鉄鉱石や焼結鉱、スラグ、鉄鋼材料や表面処理材料などの材質評価の管理分析法として有効に活用されている。しかし、従来から鉄鋼分析の主力手段として普及しているけい光X線分析装置は、通常、軟X線域(0.3~2 nm)および硬X線域(<0.3 nm)に固有X線をもつ元素を対象としているため、フッ素より原子番号が小さい軽元素の分析は困難で、例えば、C K α 線(4.459 nm)を用いて炭素の分析を行うとすれば、開放型X線管を備えた特殊分析装置を用いるか、あるいは電子ビームやプロトンなどのイオンビームの励起による必要があった^{1)~3)}。

ところが、最近では、けい光X線分析法が種々のすぐれた特徴を有することに対する認識から、その適用分野の拡大を図る検討が鋭意推進されている。超軟X線域の有効活用もその方策の一つとして興味深い課題であり、すでにその例として鋳鉄や鋼中の炭素、スラグ中のフッ素(F K α : 1.83 nm)などの分析が試みられている。

ここでは、鉄鋼分析における超軟X線域けい光X線分析法の有効活用という観点から、多元素同時分析方式装置による炭素の分析⁴⁾、スラグ試料のガラスビード化とそれを用いるフッ素の分析^{5)~7)}などの検討例を通してこの分野の今後の方向をさぐってみたい。

2. 鋼中の炭素の分析

けい光X線分析法によって炭素の分析の実用化を図るためには、封入型X線管を用いて超軟X線域にあるC K α 線(4.459 nm)をいかに効率よく励起させるかが大切な点となる。それを解決するために封入型X線管のみならず、分光素子、検出器などの問題点が一つ一つめられて、現在では鋼中の炭素で0.1~0.2%以上の定量が可能であるとされるに至っている⁸⁾。

2.1 主な測定関与因子

封入型X線管として賞用されているロジウム管は窓をできるだけ薄くし、励起効率を高くすることが必要である。厚さが125 μm のベリリウム窓をもつ Machlett 社製のロジウム管では、管電圧は30 kV ではば最大値となり、20~40 kV が実用的であるとされている⁹⁾。

分光素子については、全反射ミラーが用いられており、図1に示すような種々の軽元素を含む試料でもかなりの強度が得られているところから多くのスペクトル線が混入しているものと考えられる。しかし、実用上は軽元素の含有率が少ないので無視できることから炭素が優先的に検出されるものと思われる。

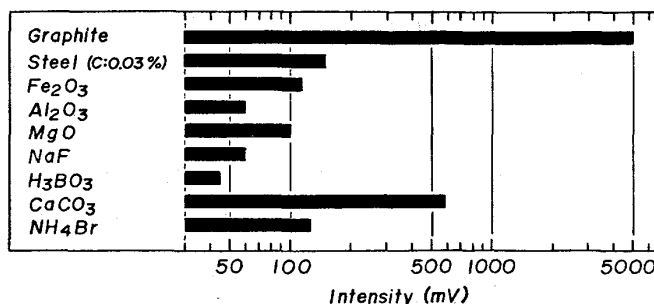


図1 炭素分光素子による種々の軽元素含有物質の検出(吉川ら⁴⁾)。

(炭素はR α L線で励起されるとされているが、その中には、酸素、窒素、ホウ素などの軽元素のスペクトル線も混入しているものと推定される。)

検出器としては、通常、ガスフロー型比例計数管が用いられており、その窓材にはポリプロピレンが有効とされている。

また、鉄鋼のように炭素が黒鉛、セメントイト (Fe_3C) などの種々の形態で存在する材料にとって、その化学結合の影響も無視することができない。しかし、汎用の分光器では分解能が悪く、かつ炭素のけい光収率が0.038%程度と悪いことから、分解能よりも強度の方が重要な因子となる。

2.2 試料調製による影響

炭素の分析は、その分析操作の過程で汚染(コンタミネーション)の影響を受けやすいため、特に試料調製に十分注意しなければならない。その例として、試料表面の研磨について、アルミナ質研磨紙や研削と石などを用いて種々の観点から検討されている。標準試料JSS 460/5 (C: 0.60%) を用いて、繰り返し研磨による再現精度 ($n=10$) をアルミナ質研磨紙で比較したところでは、

#40: $\bar{x} = 0.638$, $\sigma = 0.028$, C.V. = 4.43(%)

#80: 0.599, 0.017, 2.92

#120: 0.623, 0.027, 4.42

となり、#80が適当であった。

2.3 共存元素の影響

JSS 三元合金標準試料を用いて共存元素の影響の度合を調べた結果を図2に示す。この結果から、重なり補正を必要とする元素としてタングステン、モリブデン、ニオブがあり、また吸収補正を必要とする元素としてケイ素などが認められる。これに、従来から重なり補正が必要とされているタンタルを加えて、補正式を求めたところ、次式のようなになった。

$$C_{Wi} = C_{Xi} - (0.175 \cdot Mo + 0.116 \cdot Nb + 0.135 \cdot W + 0.295 \cdot Ta - 0.035 \cdot Si)$$

C_{Wi} : けい光X線分析値

C_{Xi} : 検量線からの値

この補正式を用いて補正した効果を示したのが図3である。特に、0.2%程度のところでの補正効果は顕著であることが認められる。

2.4 長時間安定性と正確さ

標準試料NBS 1263 (C: 0.62%) と比較試料として白鉄とした鉄鉄 (C: 3.56%) を用いて、

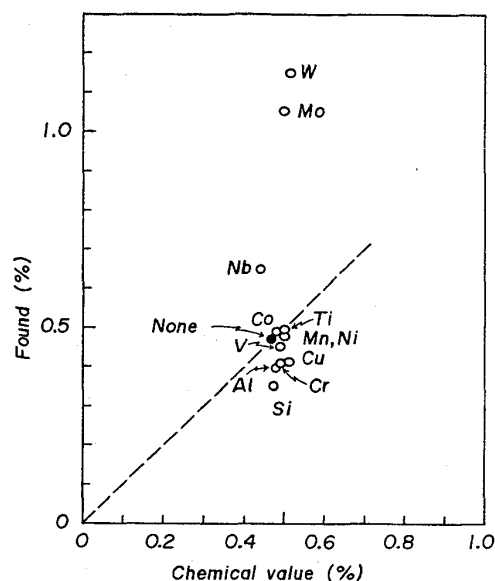


図2 炭素の分析値に与える共存元素の影響(吉川ら⁴⁾).

(三元合金 Fe-C-X 系による)

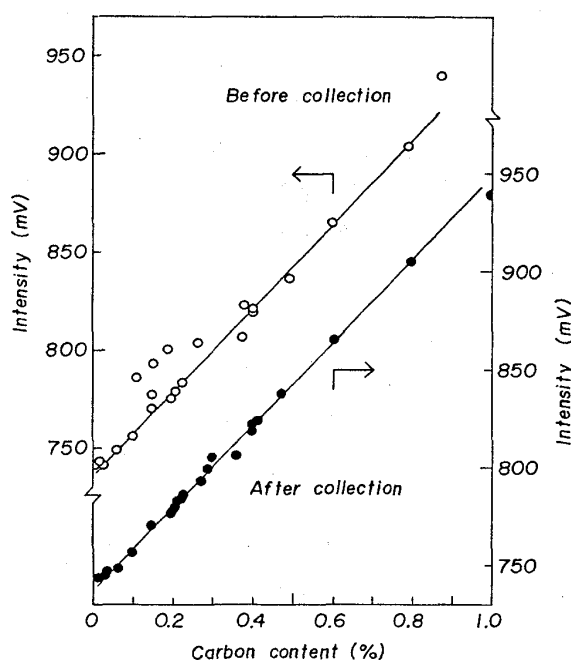


図3 炭素の分析値に対する重なり補正 (Mo, W, Nb, Ta) および吸収補正 (Si) の効果(吉川ら⁴⁾).

分析値の長時間安定性を調べた。その結果はつぎに示すように良好な安定性が認められる(30分毎に8時間測定)。

NBS 1263: $\bar{x} = 369.3 \text{ mV}$, $\sigma = 2.1 \text{ mV}$, C.V. = 2.74%

白鉄化鉄鉄: 548.7, 2.7, 0.98

さらに、市販標準試料(NBS, JSS)および社内標準試料(NSS) 17種を用いて正確さ(σ_d)の検証を行ったところ、図4に示すような結果が得られ、炭素の含有率範囲0.03~0.87% (平均0.32%) に対して0.022%となり、良好な分析が可能であることが認められた。

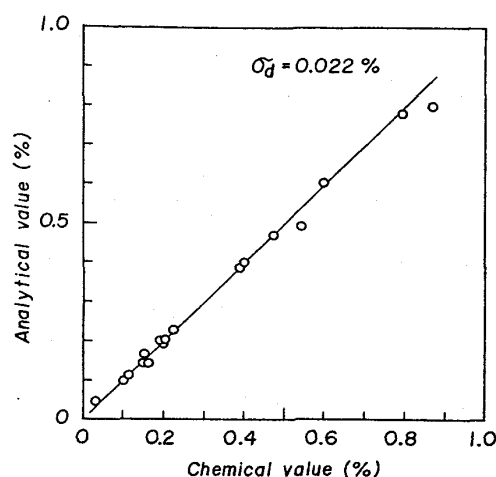


図4 鋼中炭素の化学分析値(標準値)とけい光X線分析値との相関(吉川ら⁴⁾)。

3. スラグ中のフッ素の分析

含フッ素スラグ中のフッ素の挙動特性を把握する上で、精度のよいフッ素の定量法が必要とされる。ここでは、含フッ素スラグの効果的なガラスビードの調製と超軟X線域0.4~7 nmを対象とする高真空けい光X線分析装置によるその分析法の検討結果を述べる。

3.1 融解法による試料調製

けい光X線分析のための試料調製法として、融解法はつぎのような利点をもつことに注目したい。(1)マトリックス効果の低減、(2)試料の均質化、(3)試料粒度、結晶度の影響の除去、(4)試料表面状態の改善、(5)試料調製の迅速化。

融解剤の配合割合は、種々検討の結果、スラグ試料、融解剤、消泡はく離剤がそれぞれ重量比で10:100:1が適当であった。

融解温度については、特にフッ素のように揮散しやすい元素を含む場合、さわめて大切に注意が必要である。その融解温度を決めるために、900~1100°Cの範囲で、温度を変えて同一試料のガラスビードを調製し、そのけい光X線強度を比較した一例を図5に示す。ガラスビードの性状なども考慮の上、基本的な融解温度は950°Cに設定することにした。

さらに、融解操作の手順は、白金るつぼの保持、消泡はく離剤の効果的な添加などを配慮して、種々の操作過程をつめた結果、図6に示す手順が最もよいことを見出した。

3.2 けい光X線によるフッ素の分析

けい光X線分析には、高感度分析をする必要があるところから、超軟X線域0.4~7 nmに

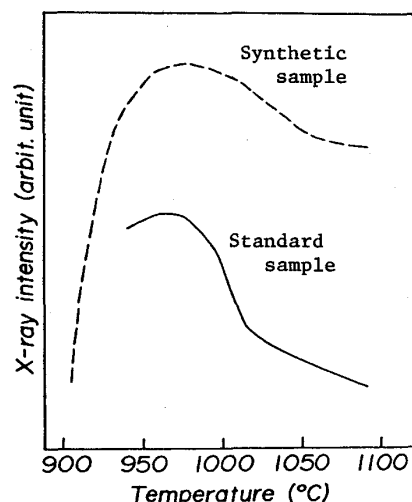


図5 スラグの融解温度とけい光X線強度との関係(田中ら^{5)~7)}。

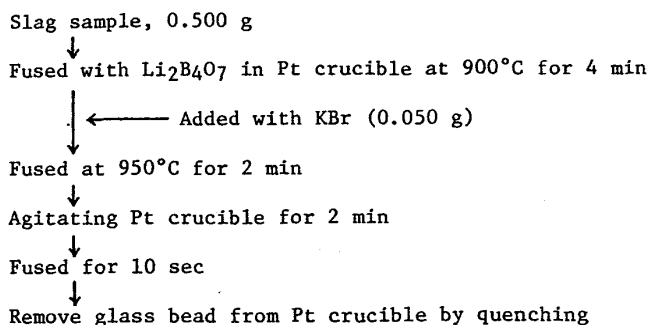


図6 融解操作の手順(田中ら^{5)~7)}。

適用可能な高真空けい光X線分析装置を採用した。この装置の主な構成はつぎのとおりである。X線管は開放型で、ベリリウム(厚さ $125\mu\text{m}$)薄膜およびニッケルメッシュ支持アルミニウム箔(厚さ $1\mu\text{m}$)の管窓を有しており、その容量は $3.2\text{ }\mu\text{C}$ で通常 $16\text{ }\mu\text{V}$ – 200 mA で作動する。また、真空排気系はロータリポンプ、油拡散ポンプおよびイオンポンプから成り、その到達真空度は、X線管で $5\times 10^{-7}\text{ Torr}$ 、試料室で $1\times 10^{-5}\text{ Torr}$ 、また分光室で $5\times 10^{-5}\text{ Torr}$ である。けい光X線分析の主な条件を表1に示す。

$\text{FK}\alpha$ 線(1.83 nm)のこの励起条件での感度は、フッ素含有量1%が 500 cps に相当する。この値は $50\text{ }\mu\text{V}$ – 50 mA の励起条件をもつ、通常のけい光X線分析装置の場合と比較して4~5倍の感度である。

検量線は、図7に示すように、 $0.1\sim 35\%$ のきわめて広い濃度範囲で良好な直線性が認められる。

また、このフッ素の定量値に対する正確さ(σ_d)は表2に示すように、 $0.10\sim 16.78\%$ (平均 6.96%)の11試料に対して 0.18% となり、良好な分析ができる。

なお、フッ素以外のスラグ中の主要成分(SiO_2 , CaO , Al_2O_3 など)も同一のガラスビードで分析が可能である。

4. ま と め

けい光X線による軽元素の分析は、これまで超軟X線域を対象としなければならないことから種々の制約がともない、これまで普及していなかったが、最近のエレクトロニクスや真空の技術の進歩によって実用化が図られるようになった。

この分野は、改良が加えられて、さらに新しい展開がなされるであろうし、酸素や窒素の分析的活用、 $K\alpha/K\beta$ や $L\alpha/L\beta$ を利用した状態分析などの導入により、その適用領域はますます拡大するものと期待される。

《 文 献 》

- 1) 佐藤公隆: 分光研究, 29 (1980), No. 1.
- 2) 佐藤公隆: ぶんせき, (1979), p. 550.
- 3) 佐藤公隆: ぶんせき, (1979), p. 702.
- 4) 吉川, 加島, 田中, 佐藤, 大槻, 松本: 日本鉄鋼協会第99回講演大会(1980. 4; 東大)講演予定.
- 5) 田中, 大槻, 佐藤: 分析化学, 28 (1979), p. 293.
- 6) K. Sato, I. Tanaka, and T. Otsuki: X-ray Spectrom., 8 (1979), p. 68.
- 7) 佐藤, 田中, 大槻: X線分析の進歩, XI, 印刷中.
- 8) 例えば, 新井, 宇高, 庄司: 金属臨時増刊号, p. 107 (1979).
- 9) I. Iwamoto, Y. Ueda, H. Ochi, and H. Tsukiyama: Jpn. J. Appl. Phys., 17 (1978) Suppl. 17-2, p. 415.

表1 フッ素のけい光X線分析の適用条件(田中ら^{5)~7)}。

Instrument	Rigaku soft X-ray spectrometer
X-ray tube	Cu-target
Voltage	16 kV
Current	200 mA
Window	Al (1 μm thick) with Ni mesh
Path of X-ray	Vacuum ($\sim 10^{-7}$ torr)
Mask of sample holder	30 mm diameter (Fe)
Crystal	RAP $2d = 2.6121\text{ nm}$ (100)
Detected X-ray	$\text{FK}\alpha$ (1.83 nm)
Detector	Gas flow proportional counter (polypropylene window coated with Al)
Integration time	80 sec (X 2)

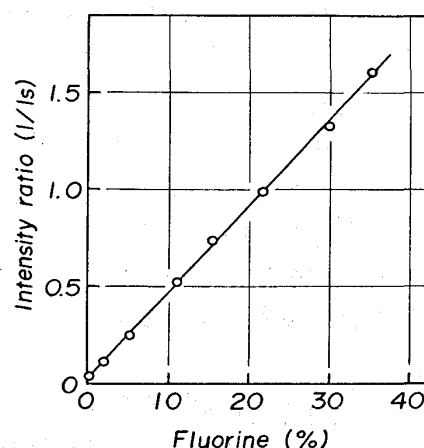


図7 スラグ試料中のフッ素の検量線の一例(田中ら⁵⁾。

表2 フッ素の定量値に対する正確さ(田中ら^{5)~7)}。

No.	Standard value (%)	Analytical value (%)	d (%)
1	0.10	0.10	0.00
2	1.05	1.02	-0.03
3	1.95	1.96	0.01
4	3.60	3.62	0.02
5	3.89	3.87	-0.02
6	4.86	4.73	-0.13
7	6.71	6.27	-0.44
8	8.66	8.61	-0.05
9	14.43	14.48	0.05
10	14.60	14.53	-0.07
11	16.78	16.41	-0.37

σ_d

0.18

Average of standard value: 6.96%.

$\sigma_d = \sqrt{\sum (x - c)^2 / (n - 1)}$, where x is analytical value, c is standard value and n is number of samples.