

討27

X線分析法の活用

住友金属工業(株) 中央技術研究所 藤野 允克
松本 義朗
落合 崇

1. 緒言

鉄鋼業におけるX線の分析への応用は、蛍光X線分析法が導入されて以来、初期には鉍滓、鉍石等へ活用されたが、その後は鉄鋼成分にまで範囲は拡大され、日常管理分析として極めて有効に使用されている。また、蛍光X線分析方法の日本工業規格(JIS)も鉄鋼成分の対象も広げられ、近く鉄鉍石成分の規格も完成される予定である。この様に蛍光X線分析法は完成された分析技術となってきたが、¹⁾この方法の有用な面を利用して、さらに従来の分析業務の範疇に入らないいわゆるオン・ライン分析、すなわち製造工程管理としての活用、品質管理への特殊な応用、研究的な新しい用途及び装置について、現在の状態を示し、さらに将来の展望を行った。

一方、X線の利用としてX線回折分析があるが、現在日常管理分析としての利用の例は少ないが、物質の同定や定量分析としての応用は広く行なわれており、製品管理技術としての実例について紹介を行い、より多分野への活用を期待するものである。

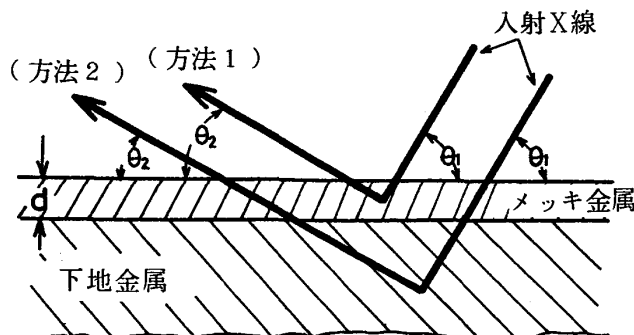
2. 蛍光X線分析法

(1) 成分分析上の問題点

鉄鋼の成分分析については年々対象元素、検出限界、精度も向上し、最近要求される低P、S材についての迅速分析では著しい進歩が行われている。しかしながらppmオーダーの分析においては、試料調製上の影響が大きく、この問題の解決が必要である。また、新規の添加成分の管理には極めて優れた性能を有するが、標準物質の不足、化学分析法の追従が遅いことから、含有率を決定するための独自の手法が必要となっている。鉄鉍石中のT. Feについてはガラスビード法と共存元素補正法によって実用的には定量が可能となっており、この定量精度の向上が期待されている。

(2) 被膜厚測定

メッキ厚測定法は実用化されており、亜鉛メッキ、スズメッキ、熔融アルミメッキ鋼板等ではJISも制定されている。¹⁾また、カラータンの塗装膜厚の測定、Cuメッキへの応用も報告されている。²⁾厚さの計算式は単色の照射X線を用いると極めて簡単な形となり、次の式となる。このモデルを図1に示す。二次蛍光については詳細な計算もあるが実用面では問題がないので省略する。³⁾



μ_i^λ / ρ_i : メッキ金属の照射X線(波長 λ)に対する質量吸収係数
 μ_i^{ip} / ρ_i : メッキ金属の蛍光X線(波長 ip)に対する質量吸収係数
 $\mu_{ii}^{FeK\alpha} / \rho_i$: メッキ金属の下地の蛍光X線(波長 $FeK\alpha$)に対する質量吸収係数
 ρ_i : メッキ金属の比重

図1. メッキ厚の蛍光X線による測定

(a) メッキ金属の蛍光X線強度を測定する方法(方法1)

この場合はメッキ厚が無限大となったときとの対比をとれば、 d の厚さのメッキ層からの蛍光X線強度比は

$$I_d/I_\infty = 1 - \exp(-a \rho_i d) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$a = (\mu_i^\lambda / \rho_i) \operatorname{cosec} \theta_1 + (\mu_i^{\text{ip}} / \rho_i) \operatorname{cosec} \theta_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。

(b) メッキ下地の蛍光X線強度を測定する方法(方法2)

この場合はメッキ厚が0のときとの対比をとることにより下地(Fe)からの蛍光X線強度比は

$$I_d/I_0 = \exp(-a \rho_i d) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$a = (\mu_i^\lambda / \rho_i) \operatorname{cosec} \theta_1 + (\mu_i^{\text{Fe K}\alpha} / \rho_i) \operatorname{cosec} \theta_2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。

しかしながら最近の合金メッキの場合には組成及び被膜厚さの同時測定が要求される。^{3) 4)} Ni-Zn合金メッキに応用した例では(3)式の a が合金組成によっても変化が少いことを利用して d を決定し、この d を(1)式に代入して合金組成を決定したものである。図2~4にその結果を示す。

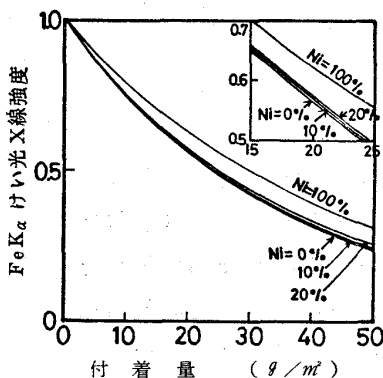


図2. 理論計算によるFeK α けい光X線強度とメッキ被膜の付着量およびNi量との関係

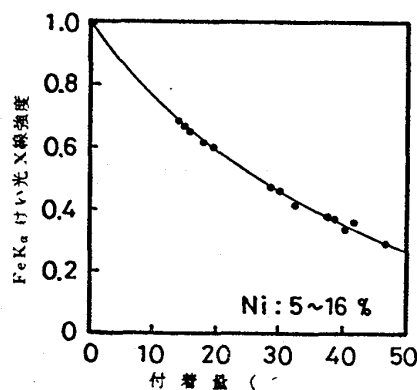


図3. FeK α けい光X線強度とメッキ被膜付着量の関係

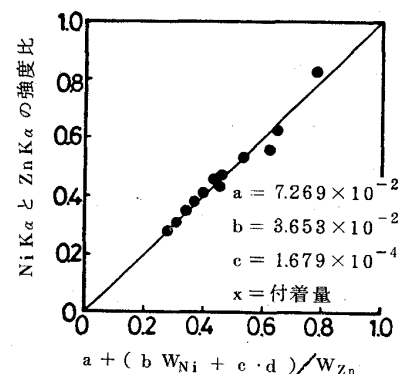


図4. Ni K α とZn K α のけい光X線強度比とメッキ被膜中の成分量および付着量との関係

(3) 表面分析への応用

表面分析への応用は被膜分析と原理的には全く変わらないが用途的に異った使い方が⁶⁾ある。このような例として、冷延鋼板を対象としたものをあげれば次のようなものがある。

- 鋼板は着炭素量の測定 (CK α)
- ECL焼鈍品の汚れ管理 (Si K α)
- 焼鈍によるPの表面濃化の測定
- 化成処理による化成被膜の測定
- クロメート耐食被膜厚測定

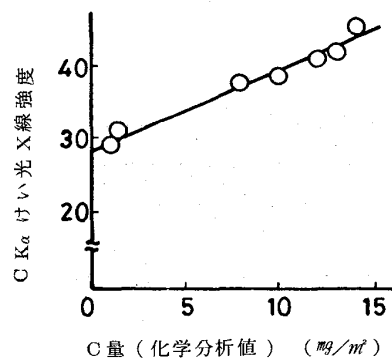


図5. 鋼板付着炭素量の測定

3. オン・ライン分析

オン・ライン分析には狭義の生産ラインにおける分析、或いは製品の成分チェックを目的としたライン上での鋼種弁別、異材検査などの成分分析、或いは既述したメッキ厚測定など動的な対象と、ライン中での迅速分析とがあるが、ここでは動的な対象に対する分析法を検討した。

(1) 組成分析

オン・ライン分析においては、ラインの構造上、或いは整備上の利約から

- (a) 完全な非接触、非破壊検査であること、また必然的に真空が用いられないこと。
- (b) 通常の分析条件に比し、著るしく測定環境、試料状態が悪いこと。
- (c) 迅速性及分析条件からの制限が大であり、分析精度の限界が決ること。

が挙げられる。

蛍光X線分析法は、原理的にオン・ライン分析に適した手段であるが分光器を用いる波長分散方式では、保守面や振動の存在、測定対象の位置のズレ等の要因から非分散方式（エネルギー分散）が採用されている。⁷⁾ 非分散方式では半導体検出器（Si(Li)）や比例計数管が用いられる。

Si(Li)半導体検出器を用いた圧延材のオン・ライン分析の際の位置変動及検量線を図6、7に示す。

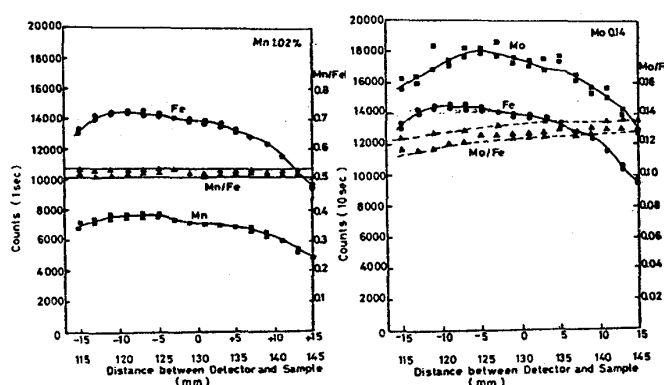


図6. Mn及Moの位置変動による強度変化及比

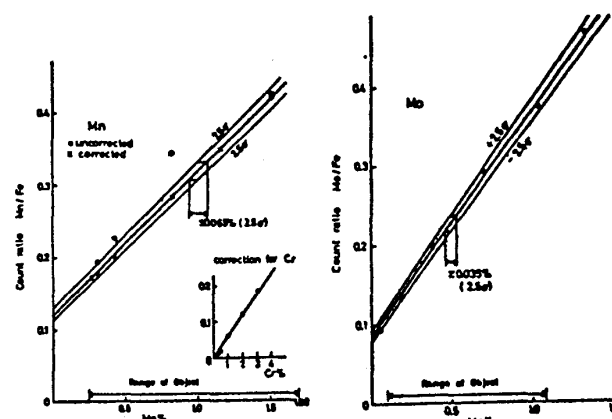


図7. Mn及Moの検量線

(2) メッキ液分析⁴⁾

メッキ溶液の成分管理に蛍光X線を用いた例の測定結果を図8、9に示す。この場合相互に吸収の影響が示されるので、連立方程式によって濃度に換算する必要がある、この定量結果を図10、11に示す。蛍光X線を用いた場合に比較するために、吸収法の結果を図12、13に比較した。

(3) フェライト及オーステナイトの定量⁸⁾

残留オーステナイトや二相組織合金（9%Ni鋼、二相ステンレス合金）においては、フェライト（ α 相）とオーステナイト（ γ -相）を定量する必要があるが、集合組織の影響の現れる場合も多く、多指数の回折線より集合組織を推定し、定量する必要がある。この測定を試験片の切出しを行わず、且つ迅速に行うため、半導体検出素子による回折法により、多数の指数の同時測定を行うことで解決した。このとき Bragg の条件は

$$2d \sin \theta = \lambda = \frac{12.4}{E} \quad (5)$$

d : 格子面間隔 λ : 波長 (Å)

θ : 入射角及回折角 (一定)

E : X線エネルギー (keV)

で示され、 θ を一定にして連続X線の選択回折によって同時に多数の d が測定できる。

この測定結果を図14に示す。

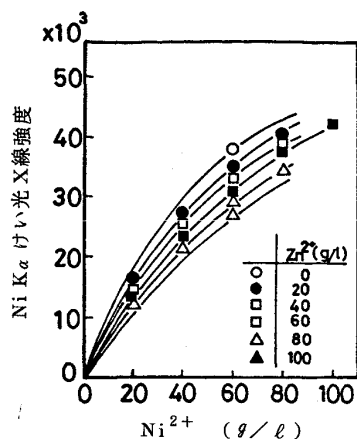


図 8. Ni Kα けい光 X 線強度とメッキ浴濃度の関係

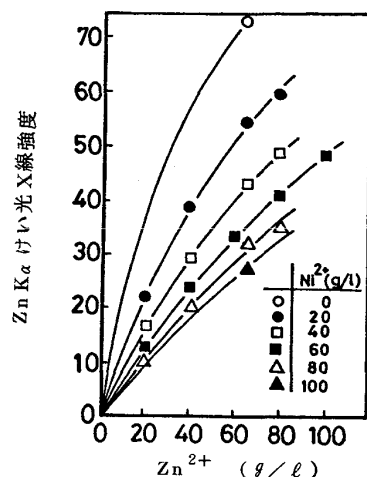


図 9. Zn Kα けい光 X 線強度とメッキ浴濃度の関係

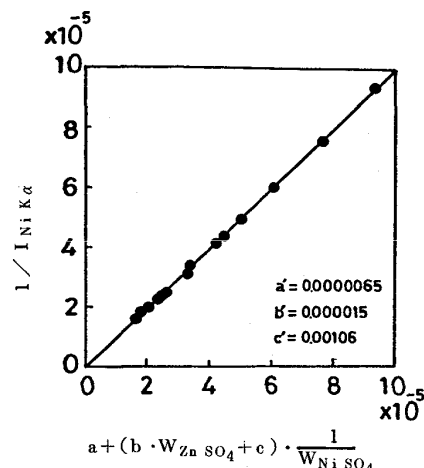


図 10. Ni Kα けい光 X 線強度とメッキ浴濃度の関係

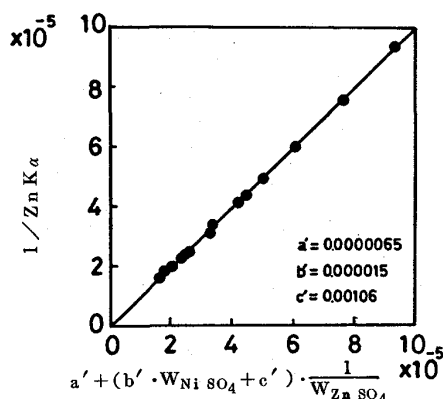


図 11. Zn Kα けい光 X 線強度とメッキ浴濃度の関係

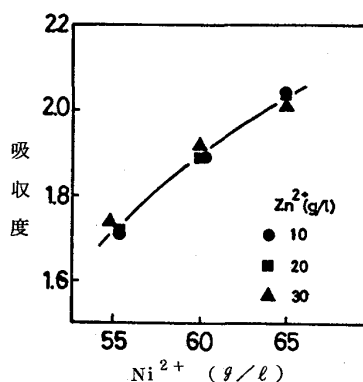


図 12. X線吸収法による Ni²⁺ 量 測定の見量線

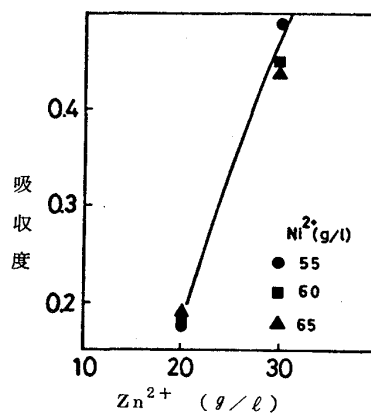


図 13. X線吸収法による Zn²⁺ 量 測定の見量線

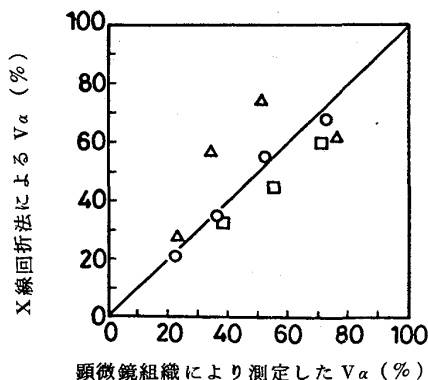


図 14. 連続 X 線法 (エネルギー分散法) による 2 相ステンレス鋼のフェライト量測定結果

引用文献

- 1) 渡辺：第 61 回西山記念講座「鉄鋼における最近の進歩・蛍光 X 線分析法」鉄鋼協会，1979
- 2) 白岩他：鉄と鋼，60 (1974)，p. 1910
- 3) T. Shiraiwa et al.：Adv. in X-Ray Anal., 12 (1969)，p. 446
- 4) 渋谷他：鉄と鋼，65 (1979)，S 383
- 5) 藤野他：鉄と鋼，65 (1979)，S 991
- 6) 津村他：鉄と鋼，63 (1977)，p. 102
- 7) T. Shiraiwa et al.：Adv. in X-Ray Anal., 19 (1976)，p. 239
- 8) 藤野他：鉄と鋼，65 (1979)，S 992

4. 今後の展望

蛍光 X 線分析技術は現在ではほぼ完成された段階に達していると考えられるが，サンプリング，サンプル処理等に関する問題が精度向上に残された事であろう。また他の分析方法と複合化された自動装置も近い将来出現すると考える。また X 線吸収による状態分析や応力解析についても触れる予定である。

5. 結 言

X 線分析法の現状と新しい応用例を示し，今後の発展について展望した。今後の課題としてサンプル処理の問題，X 線吸収状態分析，X 線回折の多方面への活用についての問題点を示した。