

(411) 蛍光X線分析によるCu-Zn 2元合金めっきCu含有率と付着量の理論的定量法

川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 〇桃尾章生、新井和夫、上杉康治
川鉄鋼線工業(株) 片岡図彦

1. 緒言 一般に、蛍光X線分析による成分元素の定量において、主に検量線方式が適用されているが、X線分析の高精度性を十分に活用した定量がなされ難い。加えて、真の値を知り得ない、という致命的な欠点がある。そこで、理論表式にX線強度値を適用することによって、2元合金めっきの元素含有率と付着量を算出する方法を開発した。Cu-Zn 2元合金への適用例について報告する。

2. 理論表式の導出 Cu-Zn合金について記述し、添字C、ZをそれぞれCu、Znとする。

CuとZnの蛍光X線分析による被検重量をそれぞれ m_C , m_Z で表記し、X線強度 I_C , I_Z との間で、めっき等の微小付着量域において、(1)式のような比例関係にあるものとする。

$$m_C = \xi_C \cdot k_C \cdot I_C \cdot \sigma^{-1}, \quad m_Z = \xi_Z \cdot k_Z \cdot I_Z = \xi_Z \cdot \varepsilon_Z \cdot k_C \cdot I_Z; \quad \varepsilon_Z = k_Z/k_C \quad \dots\dots (1)$$

ξ_C , ξ_Z : 計測補正係数、 σ : めっき下層による遮蔽効果補正係数

a) Cu含有率 Cu含有率 P_C はCuの被検重量比から、(2)式の如く表される。

$$P_C = \frac{m_C}{m_C + m_Z} = (1 + m_Z/m_C)^{-1} = \left\{ 1 + \varepsilon_Z \cdot \frac{I_Z}{I_C} \cdot \frac{\xi_Z}{\xi_C} \cdot \sigma \right\}^{-1} \quad \dots\dots (2)$$

ここで、一般に $\xi_k = 1.0$ 、 $\sigma = 1.0$ の場合について、 $I_k = a \cdot I_{\nu_k} \cdot n_k$ と仮定し、 $m_k = A_k \cdot n_k$ と定義して、3つの物理則: $I_{\nu_k} = \frac{c}{8\pi} \rho_{\nu_k}$...経験則、 $\rho_{\nu_k} = \frac{8\pi\nu_k^2}{c^3} \cdot k_B \cdot T$...レーリイ・ジーンズの式、および $\nu_{ka} = R_{\infty}(Z-1)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$...モーゼレイの式を適用することにより、 $\varepsilon_{n+1} = \frac{A_{n+1}}{A_n} \cdot \left(\frac{Z_n-1}{Z_{n+1}-1}\right)^4$

... (3) を得た。a: 定数, I_{ν_k} : 輻射のスペクトル輝度, n_k : カウント原子個数, A_k : 原子量, Z_k : 原子番号, ρ_{ν_k} : 輻射密度,

ν_{ka} : $K\alpha$ 線の振動数, R_{∞} : リドベルグ数, C : 光速, k_B : ボルツマン定数, T : 被検材温度 (標準サンプル方式では、 $P_C = \{1 + (P_{C_s}^{-1} - 1) \kappa / \kappa_s\}^{-1}$; $\kappa = I_Z/I_C$, $\kappa_s = I_{Z_s}/I_{C_s}$ 、0付は標準サンプルとなる。)

b) めっき付着量 ε_{n+1} 表式導出の過程でCuの比例係数が $k_C = \frac{C^2 \cdot A_C \cdot (4/3)^2}{a \cdot k_B \cdot R_{\infty}^2 (Z_C - 1)^4}$ で与えられ、付着量 M_{CZ} は、めっき重量/母材重量比で定義し、(4)式で表される。

$$M_{CZ} = 4 k_C \cdot I_C / (d \cdot s \cdot \rho_F \cdot P_C); \quad d: \text{材料外径}, s: \text{被検面積}, \rho_F: \text{Fe密度} \quad \dots\dots (4)$$

なお、標準サンプルのCu含有率 P_{C_s} と付着量 M_{CZ_s} が既知の場合、 M_{CZ} は(5)式で与えられる。

$$M_{CZ} = R_C \cdot \frac{P_{C_s}}{P_C} \cdot M_{CZ_s} \cdot \left(\frac{S_0 \cdot d_0}{S \cdot d}\right); \quad R_C = I_C/I_{C_s} \quad \dots\dots (5)$$

3. 分析定量結果: 理論定量表式の検証 Fig. 1には(2)式によるX線分析Cu含有率 P_C と原子吸光分析Cu含有率 P'_C の対照例を示す。対象材は鋼線径0.31~1.56mm ϕ 、めっき厚さ0.20~2.0 μ m Cu含有率0.60~0.72の範囲のCuを下層とする熱拡散プラスめっき(推定表面Cu含有率0.56)層である。 $\varepsilon_Z/\varepsilon_C = 1.0$, $\sigma = 1.0$, $\varepsilon_Z = 0.8942$ を適用して、X線分析値は原子吸光分析値とほぼ一致しており、本サンプルの条件ではCu遮蔽効果がほとんど認められない。また、パラメータ ε_Z 表式(3)の妥当性が証明された。Fig. 2には同じサンプル群における標準サンプル方式の付着量の対照例を示すが、両者はほぼ一致しており、理論表式(5)の妥当性が確認できた。

4. 結言 本理論の一般化を図るために、未拡散材を含め任意拡散材の遮蔽効果補正係数同定、Cu-Zn以外合金への適用を検討していく。

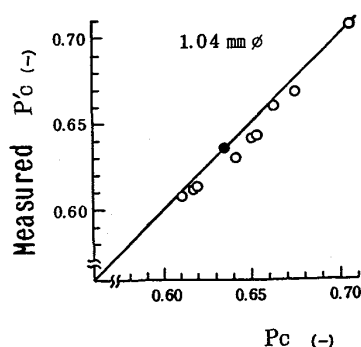


Fig. 1

Pc - P'c contrast

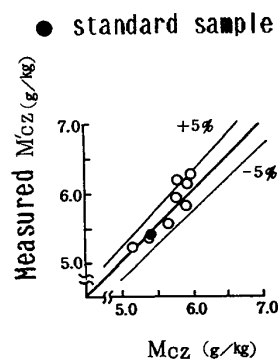


Fig. 2

Mcz - M'cz contrast