

蛍光X線分析法によるチタン合金の分析

今北 毅*・小谷 直美*2

X-ray Fluorescence Spectrometric Analysis of Titanium Alloy

Tsuyoshi IMAKITA and Naomi KOTANI

Key words : X-ray fluorescent analysis ; titanium and titanium alloys ; dj coefficient correction method ; detection limits of impurities in titanium alloys ; fundamental parameter method ; alpha coefficients method.

1. 緒言

チタン合金は軽くて、強く、耐熱、耐食性に優れているので、航空機、船舶、自動車、化学機器等の材料として広く用いられ、また新合金の開発も進められている。これら材料特性をいかして、種々のチタン合金の製造、加工、製品化が進められているが、チタンに添加される元素とその量は用途によって大きく異なるため、品質保証上それら合金成分及び不純物成分の分析は重要な項目となっている。その分析には、迅速性に優れ、高精度分析が可能な蛍光X線分析が有用であるが^{1)~3)}、技術的に十分に検討された公定法はまだきめられておらず、わずかにASTMに6Al-4V合金が定められているにすぎない⁴⁾。このため、日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会第8回機器分析分科会（主査：小野昭紘／新日鉄先端研、昭和63年5月）において、「蛍光X線分析法によるチタン合金の分析」をテーマとするワーキンググループ(WG、リーダー：小谷直美／神戸製鋼所・コベルコ科研)が9分析所の参加を得て発足した。同WGで昭和63年11月～平成4

年11月までの間、主要合金種を対象とする実用的な分析法を確立するため、試料研磨条件、スペクトル線の重なり補正、マトリックス補正法などについて共同実験を行った。本報告はそれらの結果をとりまとめたものである。WG参加分析所と委員をまとめて表1に示す。

2. WG活動の目的と進め方

共同実験を実施するにあたって、WG参加各分析所(A~I)におけるチタン合金分析の実情調査を行い、以下に示す調査結果をもとに共同実験の進め方を決定した。

①日常分析の合金種としては、Ti-6Al-4V、純Ti、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-5Al-2.5Snが多く、その他Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-3Al-2.5V、Ti-2Sn、Ti-5Al-2Sn-5V、Ti-3Al-15V、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn、Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo、Ti-6Al-4V-2Sn、Ti-22V-4Alなどが取り上げられている。

②日常分析法としては、蛍光X線分析法が多く5分析所で使用されており、その他では湿式化学分析またはICP発光分析が用いられている。蛍光X線分析を適用していない理由は、検量線用試料が十分でないこと、試料が小さいことなどがあげられていた。

以上の点から、分析成分は、Al、Sn、V、Fe、Cr、Mo、Zr、Mn、Cu、Ni、Siの11元素として以下の項目について調査・検討することとした。

- ①試料研磨方法：研磨紙粗さと種類の影響
- ②試料熱履歴の影響
- ③測定マスク径と分析精度
- ④定量下限
- ⑤スペクトル線の重なりの影響：重なり補正係数の算出
- ⑥マトリックス補正方法：総合吸収補正係数の算出

表1 WG参加分析所及び委員

分析所	WG委員
㈱コベルコ科研神戸事業所分析解析工務室 同 分析解析研究室	小谷 直美 今北 毅
㈱神戸製鋼所高砂事業所鋳鍛鋼工場品質保証室	沼田 武
新日本製鉄㈱光製鉄所品質保証企画室	山本 佳博
新日本製鉄㈱総合技術センターTSセンター	高部 光雄
住友金属工業㈱製鋼所技術開発室	赤崎 勝彦
住友金属工業㈱小倉製鉄所開発試験室	吉原 正任
大同特殊鋼㈱特殊鋼研究所分析研究室 同	成田 正尚 富山 茂樹
日本鋼管㈱基盤技術研究所無機分析研究室	秋吉 孝則
日立金属㈱安来工場分析課	本司 明弘

平成5年6月10日受付 平成5年7月2日受理 (Received on June 10, 1993; Accepted on July 2, 1993) (依頼技術資料)
* (株)コベルコ科研西神事業所 (Seishin Laboratories, KOBELCO Research Institute, INC., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-22)
* 2 (株)コベルコ科研神戸事業所 (Kobe Laboratories, KOBELCO Research Institute, INC.)

3. 実験

3・1 測定条件と供試料

(1)測定条件

蛍光X線の測定は、検討結果が日常分析に活用できるように各分析所が日常用いている測定条件で行った。その条件を表2に示す。

(2)供試料

市販されているチタン合金の標準試料は種類、濃度範囲ともに限られているので、これを補うため各分析所で保有している標準試料(自家製を含む)を持ち寄って供試料とした。C, E, F, G, H, I分析所から提供された55試料を使用した。供試料を表3に示す。

3・2 試料研磨条件

3・2・1 実験方法

試料の研磨条件として、研磨紙の粗さ、種類について検討した。研磨紙には、アルミナ系の60, 80, 120番、炭化けい

素系の60, 80, 120番、ジルコニア系の80番を使用し、研磨紙毎に検量線を作成して繰り返し分析精度を求めた。分析精度は測定毎に研磨を行って10回繰り返し測定してその標準偏差とした。実験はA, D分析所で実施した。

3・2・2 実験結果

(1)研磨紙粒度の影響

分析精度に対する粒度の影響は、アルミナ系、炭化けい素系ともに顕著な傾向は認められなかった。

(2)研磨紙材料の影響

Siについては他元素に比較して研磨紙材質の影響が顕著で、表4に示すように炭化けい素系では研磨紙からの汚染による大きなバラツキを示した。アルミナ系研磨紙によるアルミニウムへの影響、ジルコニア系研磨紙によるジルコニウムへの影響は、他の研磨紙に比べて顕著な傾向は認められず、研磨紙としてはジルコニウム系を使用することとした。

3・3 試料の熱履歴の影響

3・3・1 実験方法

試料の熱履歴すなわち試料のマイクロ組織の差によってX線強度に差が生じるかどうかを確認するために、熱履歴を変

表2 分析装置及び測定条件

分析所	A	B*	C	D	E	F	G	H	I
装置	SYSTEM 3530 3080E	SYSTEM PW1404	Simutix 7 150A	VXQ- 3080E2	SYSTEM 6 150	Simutix 6 150	VXQ- 150	VXQ- 150	VXQ- 160S
	理学**	理学	理学	島津	理学	理学	島津	島津	島津
X線管	Rh	Rh	Sc	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh
管電圧(kV)	50	50	50	50	40	50	50	45	40
管電流(mA)	50	50	60	50	70	50	50	60	70
積分時間(sec)	40	40	20	40	40	40	40	40	40
分析線	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α
マスク材質	Fe	SUS	SUS	Ti	SUS	Ti	Ti	SUS	SUS(Auメッキ)
マスク径(mm)	30	30	20	30	30	30	25	30	32

* B分析所の [] 内は重なり補正係数調査実験以降の実験に使用。

** 理学：理学電機工業，島津：島津製作所

表4 研磨紙の種類と粒度のSi分析精度への影響

分析所	Si分析精度(%)						
	アルミナ系			SiC系			ジルコニア系
	#60	#80	#120	#60	#80	#120	#80
A	0.0019	0.0018	0.0046	0.012	0.012	0.012	0.0016
D	0.0023	0.0019	0.0018	0.020	0.012	0.010	0.0046

供試料：PS1004 (Si含有率：0.50%)

表3 供試料の組成

No	試料	Al	V	Sn	Fe	Cr	Mo	Zr	Mn	Cu	Ni	Si (%)
1	NBS 最小	(0.001)	(0.001)	(0.002)	1.36	1.03	1.11	(0.001)	(0.019)	(0.010)	(0.007)	(0.015)
3	3種 最大	(0.005)	(0.001)	(0.016)	2.14	3.43	3.61	(0.001)	(0.047)	(0.096)	(0.015)	(0.063)
4	MBH 最小	1.50	(0.001)	(0.026)	0.02	(0.001)	(0.002)	(0.001)	(0.002)	(0.002)	(0.001)	(0.001)
11	11種 最大	6.39	4.35	11.25	0.26	(0.027)	4.12	5.34	1.43	(0.016)	(0.011)	0.44
15	PSA 最小	3.02	(0.001)	0.009	(0.049)	(0.001)	(0.004)	(0.001)	0.002	0.002	0.009	(0.011)
8	8種 最大	8.21	4.46	5.17	0.41	0.099	5.45	4.09	0.063	0.10	0.037	0.022
23	PS 最小	0.005	(0.001)	0.020	0.025	0.005	(0.002)	(0.001)	0.002	(0.001)	0.020	0.010
5	5種 最大	0.025	(0.015)	0.090	1.08	0.11	(0.002)	(0.001)	0.087	(0.002)	(1.06)	1.06
28	150D 最小	3.81	(0.001)	2.46	1.07	1.89	(0.001)	2.87	(0.025)	(0.010)	(0.002)	(0.010)
4	4種 最大	5.95	(0.013)	6.56	1.83	3.48	(0.009)	5.33	(0.033)	(0.017)	(0.004)	(0.023)
32	AS 最小	1.83	(0.039)	1.59	(0.015)	(0.012)	(0.002)	(0.001)	(0.002)	(0.003)	(0.001)	(0.005)
2	2種 最大	6.79	(0.042)	2.04	(0.024)	(0.016)	(0.003)	(0.001)	(0.003)	(0.005)	(0.002)	(0.011)
34	811 最小	8.22	0.26	(0.025)	(0.026)	(0.001)	1.03	(0.001)	(0.005)	(0.006)	(0.001)	(0.017)
3	3種 最大	9.77	1.86	(0.034)	(0.047)	(0.005)	2.16	(0.004)	(0.006)	(0.007)	(0.002)	(0.022)
37	MZ-5	(0.131)	(0.001)	(0.001)	(0.048)	(0.025)	17.91	8.87	(0.028)	(0.025)	(0.006)	(0.030)
38	T3 最小	4.93	4.98	1.42	0.08	0.011	0.012	(0.001)	0.002	0.20	0.017	(0.016)
3	3種 最大	6.17	6.08	2.58	1.12	0.023	0.054	(0.024)	0.015	1.04	0.06	(0.057)
41	T4 最小	7.36	0.67	0.01	0.21	0.022	0.73	(0.006)	0.003	0.03	0.022	(0.014)
3	3種 最大	8.57	1.30	0.048	0.51	0.061	1.32	(0.040)	0.014	0.011	0.067	(0.095)
44	T8 最小	2.47	1.95	0.01	0.11	0.011	0.022	0.01	0.011	0.011	0.022	(0.025)
2	2種 最大	3.63	3.15	0.023	0.41	0.022	0.032	0.056	0.024	0.029	0.04	(0.038)
46	T-4 最小	2.90	(0.001)	(0.001)	0.07	(0.001)	(0.002)	(0.001)	(0.002)	(0.001)	(0.002)	0.003
10	10種 最大	6.27	15.03	2.89	1.06	11.35	15.84	5.85	(0.022)	0.50	(0.011)	(0.054)
55	pure-Ti	0.003	0.001	0.001	0.005	0.003	0.0002	0.001	0.001	0.0002	0.002	<0.005

* NBS：National Bureau of Standards (米国)，MBH：MBH Analytical Limited. (英国)，その他：自家製試料

含有率は、NBS,MBHは認証値を、自家製試料は各分析所の化学分析値を、() 付きはC分析所での蛍光X線分析値を示す。

えた試料を数種作製し、X線強度を測定し分析誤差を生じるか検討した。

3・3・2 試料の熱処理方法

チタン合金のミクロ組織は最密六方晶の α 型、体心立方晶の β 型及び $\alpha+\beta$ 型に大別される。ここでは $\alpha+\beta$ 型の代表的な合金を対象とし、6Al-4V（試料A、C）、4Al-20V（試料B）、6Al-2Sn-4Zr-6Mo（試料D）の3合金種、計4試料を

表5 試料の熱処理条件

試料No.	合金種	熱処理方法
A-1	Ti-6Al-4V	955℃×1hr→WQ
A-2		955℃×1hr→WQ→540℃×4hr→AC
B-1	Ti-4Al-20V	955℃×1hr→WQ
B-2		955℃×1hr→WQ→540℃×4hr→AC
C-1	Ti-6Al-V4	700℃×2hr→FC
C-2		700℃×2hr→WQ
C-3		1050℃×2hr→FC
C-4		1050℃×2hr→WQ
C-5		未処理(1200℃ β 鍛造→950℃ α - β 鍛造材)
D-1	Ti-6Al-2Sn-	700℃×2hr→FC
D-2	4Zr-6Mo	700℃×2hr→WQ
D-3		1050℃×2hr→FC
D-4		1050℃×2hr→WQ
D-5		未処理(1200℃鍛造→950℃ α - β 鍛造材)

WQ：水冷，AC：空冷，FC：炉冷

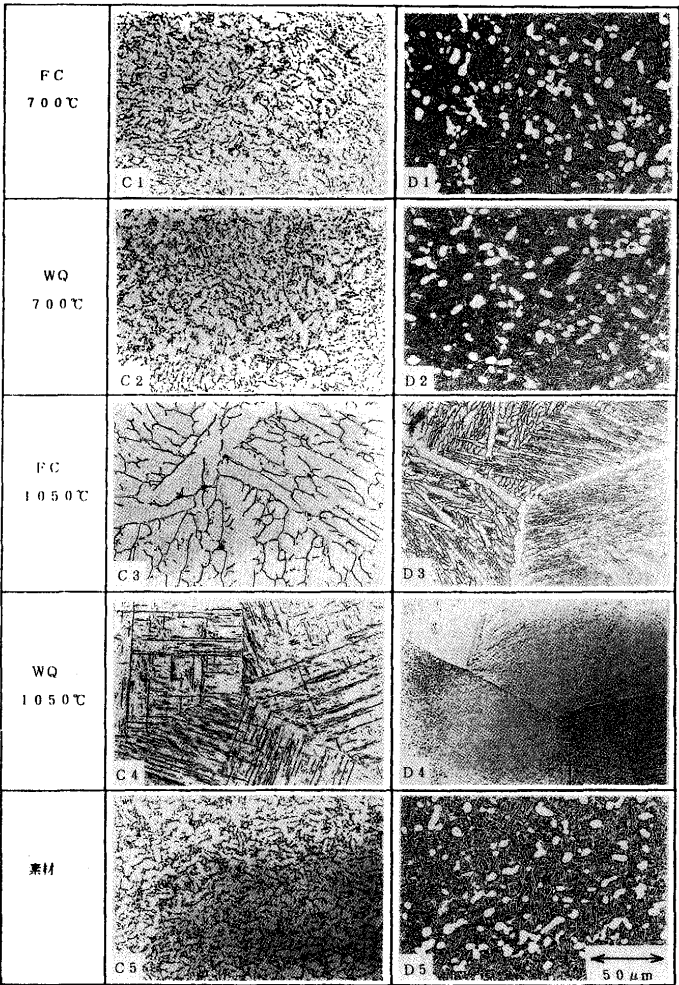


図1 熱処理試料のミクロ組織

用いた。チタン合金の $\alpha+\beta$ 合金の状態図によれば、 $\alpha+\beta$ 相から β 相に変化する温度は6Al-4Vで995℃程度、6Al-2Sn-4Zr-6Moで960℃と考えられることから、熱処理は表5に示す条件で行った。A、B試料はC分析所で、C、D試料はH分析所で熱処理を実施した。

一例としてC、D試料の熱処理前後のミクロ組織を図1に示す。白色部分の α 相と黒色部分の β 相をみると、C1、C2では粒状の等軸 α 相がみられ、C3では α 相が粗大化しており、またC4では α 相が針状となっていた。熱処理によって各相の割合、各相の粒の大きさ、形状の異なったミクロ組織を持つ試料が作製できた。

3・3・3 実験結果

熱処理後の試料A、BについてC分析所で再研磨独立2回分析を実施し、定量値の平均値の差を検定した。測定条件は表2に示す条件で、検量線はC分析所の日常使用している検量線を使用した。対象とした11成分について熱処理条件によって定量値に有意な差があるか検定したところ、差は認められなかった。

同様に試料C、DについてH分析所で分析した結果、熱処理条件による分析値の差は、図2に示すように再研磨分析精度の $\pm 2\sigma$ 以内で、熱処理の影響は実用上問題とならないことがわかった。

3・4 マスク径と積分時間の影響

3・4・1 実験方法

X線強度の測定条件のうち、試料マスク径の分析精度に及ぼす影響について検討した。試料として表3のNo.23~30、38~40の11個を使用し、マスク径及び積分時間を変えて検量線を作成し、対象とした11元素の繰り返し分析精度を求めた。測定はC及びH分析所で行った。

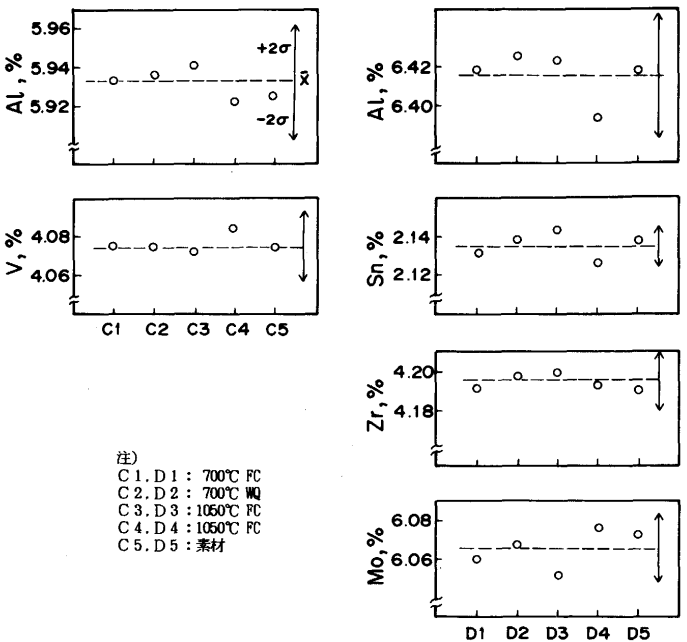


図2 熱処理試料の分析値の比較

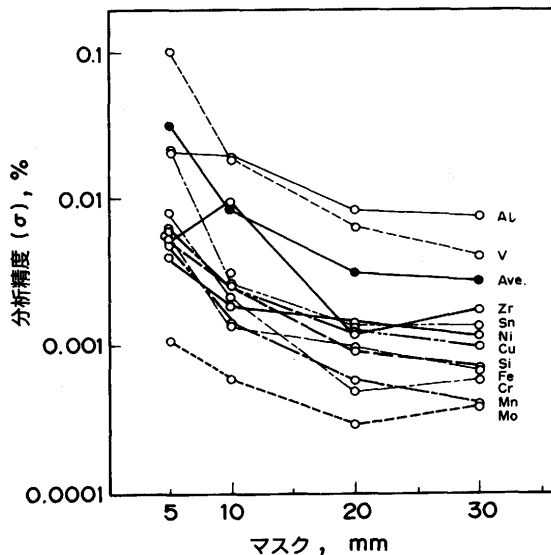


図3 分析精度に対するマスク径の影響

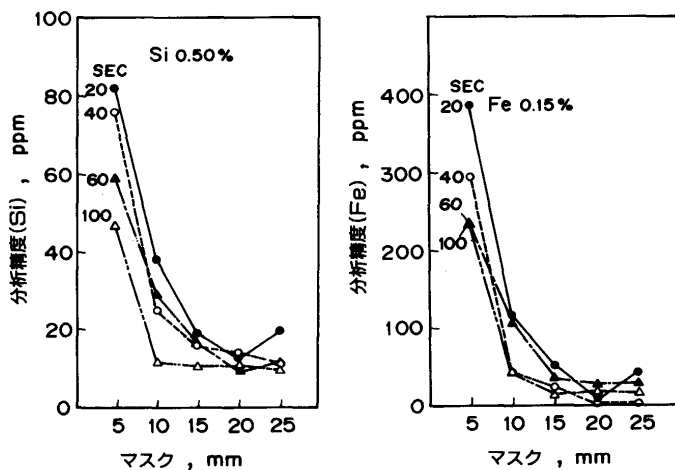


図4 分析精度に対するマスク径及び積分時間の影響

3.4.2 実験結果

C分析所で求めたマスク径と分析精度の関係を図3に、H分析所で求めたマスク径及び積分時間と分析精度の関係を一例を図4に示す。図3、4からマスク径が15mmφ以上であれば、ほぼ良好な分析精度で定量可能であり、積分時間についても、マスク径が15mmφ以上の場合、20秒あれば十分であった。

3.5 検出限界

3.5.1 実験方法

対象成分のうちSn, Fe, Cr, Mo, Mn, Cu, Ni, Siの8元素についてその検出限界を求めた。検量線は表3に示す試料から各元素毎に4個選択して作成した。

検出限界は、連続10回の繰り返し測定精度を求めたのち、測定精度に検量線の勾配を乗じて求めた分析精度($\sigma\%$)と含有率(W_i)との回帰式($\sigma\% = a \times W_i + b$)を求め、その係数bの3倍とした。

3.5.2 実験結果

実験の結果から得られた各元素の検出限界を表6に示す。

表6 検出限界

成分	Sn	Fe	Cr	Mo	Mn	Cu	Ni	Si
A	7.8	37.9	12.5	9.5*	13.9	5.7	7.9	7.0
B	9.4	10.7	15.4	2.3	7.9	5.0	10.8	13.1
C	5.9	6.1	3.4	3.4	2.5	3.7	4.9	5.8
D	6.3	3.1	8.1	2.3	6.0	9.4	8.9	6.5
E	7.7	9.9	7.3	1.8	10.8	6.6	6.1	11.3
F	8.7	23.5	9.5	2.5	14.0	5.9	7.6	4.2
G	11.3	20.9	83.4*	2.9	13.9	6.5	9.1	7.4
H	7.8	98.9*	15.9	2.3	10.8	8.8	10.4	10.6
I	17.3*	5.1	17.9	2.3	5.4	5.2	6.4	7.4
平均	8.1	14.6	11.2	2.5	9.5	6.3	8.0	8.1
最小	5.9	3.1	3.4	1.8	2.5	3.7	4.9	4.2

参考データ (製鋼試料⁵⁾の場合)

平均	19	145	16	17	22	19	20	24
最小	14	21	3.6	4.2	6.5	3.9	0.2	6.3

*Grubbsの検定により棄却。

各元素の検出限界は10ppm前後で、チタン合金の分析には十分な感度であった。検出限界を従来の鋼の結果⁵⁾と比較した場合、平均値で見ると大幅に向上していた。各分析所の検出限界のうち最小値で検出限界を比較した場合、Sn, Feを除くとはほぼ鋼と同程度の値となっていた。

3.6 スペクトル線の重なりの影響

3.6.1 実験方法

スペクトル線として影響が予想される、CrK α に対するVK β の重なり、MoK α に対するZrK β の重なり、VK α に対するTiK β の重なり、の3組について調査を行った。

重なり補正係数(I_j)は、分析成分の検量線からみかけの含有率(ΔX_i)を求め、 ΔX_i と重なり成分の含有率(W_j)との関係式、 $\Delta X_i = a \times W_j + b$ の係数aとした。

供試料には表3のNo.23~27, 38~40, 55の9個の試料と次項の表7に示す2元系試料14個の計23個を使用した。2元系試料の調製方法は次項3.6.2に示した。測定は表2に示す条件、測定回数は1回で行った。

3.6.2 2元系試料の作製

純チタンと添加元素の金属をあわせて100gとして溶解炉(日本特殊機械(株)製プラズマ溶解炉 E1602)に入れ、プラズマを照射してインゴットを溶製した。このインゴットを上下裏返して溶解する操作を5回繰り返して均一化をはかった。溶製後のインゴットを34mmφ×13mmのディスク試料に加工した。

以上の溶製及び加工はH及びI分析所で実施した。

溶製試料はH分析所でICP発光分析法によって分析した。その結果を表7に示す。分析結果の確認のため、C分析所で

表7 2元系溶製試料の組成

Ti-Al系 No. Al%	Ti-V系 No. V%	Ti-Sn系 No. Sn%	Ti-Zr系 No. Zr%
Al-1 2.49	V-1 1.90	Sn-1 2.99	Zr-1 2.55
Al-2 4.96	V-2 3.87	Sn-2 5.92	Zr-2 5.15
Al-3 7.48	V-3 5.93	Sn-3 8.73	Zr-3 7.19
Al-4 9.95		Sn-4 12.05	

表 8 スペクトル線の重なり補正係数

分析線 重なり線	CrK α VK β	MoK α ZrK β	VK α TiK β			
重なり 補正係数	l_V (一次)*	l_{Zr} (一次)	l_{Al} (一次)	l_{Zr} (一次)	l_{Sn} (一次)	l_{Sn} (二次)
A	0.0660	0.0985	-0.0118	-0.0261	-0.0535	0.00148
B	0.0370	0.0148	-0.0665	-0.138	-0.286	0.00761
C	0.0483	0.0271	-0.0160	-0.0342	-0.0699	-0.00187
D	0.0497	0.146	-0.0672	-0.137	-0.273	0.00757
E	0.0351	0.0135	-0.0035	-0.0090	-0.0185	0.00046
G	0.0713	0.213	-0.0294	-0.0649	-0.134	0.00384
H	0.0826	0.0810	-0.0242	-0.0568	-0.112	0.00258
I	0.0491	0.125	-0.0396	-0.0869	-0.181	0.00529
平均	0.0476	0.0899	-0.0323	-0.0691	-0.141	0.00337

*一次は重なり補正係数を一回帰式から算出, 二次は二次回帰式から算出し, それぞれその一次項, 二次項を示す。

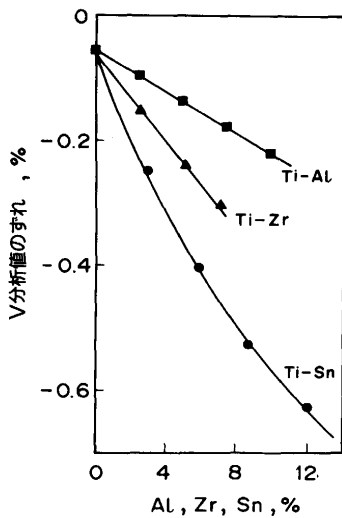


図 5 VK α に対するTiK β の重なりによる分析値の変動

蛍光X線分析法により定量した結果は表の結果とほぼ一致し, 重なり補正係数調査用試料として満足できるものであった。

3・6・3 実験結果

蛍光X線の測定結果から3・6・1にしたがって算出した重なり補正係数を表 8 に示す。

表に示したようにVK α に対するTiK β の重なりについては, TiK β そのものではなく合金成分であるAl, Sn, Zrに対する補正係数として求めた。Al, Sn, Zrの含有率と ΔX_i の関係線の一例を図 5 に示す。

いずれの元素の場合も重なり補正係数は測定装置によって大きく異なっていたため, 重なり補正係数は測定装置ご

表 9 dj算出元素の定量範囲 (%)

定量 元素	試料 数	検量線 範囲	V	Sn	Mo	Zr	Si+Al	Cr+Fe+Mn	Fe+Mn	Cu+Ni
Al	46	最小 最大	0.005 9.77	0.005 9.77	0.001 11.25	0.001 15.84	0.001 8.87	— 11.622	0.029 —	0.003 1.1
V	23	最小 最大	0.26 15.03	— 5.17	0.005 2.16	0.003 1.05	0.011 9.789	0.032 11.622	— 1.1	0.004
Sn	34	最小 最大	0.009 11.25	0.001 6.08	— 17.91	0.001 8.87	0.001 8.221	0.161 4.895	0.029 —	0.005 0.217
Mo	29	最小 最大	0.012 17.91	0.001 6.08	0.001 11.25	— 8.87	0.001 9.789	0.016 5.617	0.032 1.1	0.004
Zr	17	最小 最大	0.01 8.87	0.001 3.15	0.001 11.25	0.001 17.91	— 8.221	0.161 4.895	0.035 —	0.010 0.069
Cr	23	最小 最大	0.005 11.35	0.001 15.03	0.002 3.46	0.001 0.393	0.001 5.33	0.016 8.665	— 2.187	0.003 1.1

とに求めておく必要があった。

なお, VK α にかわってVK β が使用できないか確認したが, VK β に対するCrK α の影響は他の測定波長に比べ異常に大きく, Cr含有率が高いチタン合金についてはVK β の使用は不適当と考えられる結果であった。

3・7 総合吸収補正係数の算出

3・7・1 実験方法

共存元素による吸収・励起効果の影響を補正する方法として, 鉄鋼試料ではdj補正法⁹⁾が広く採用されている。ここではチタン合金へdj補正法を適用し, 補正効果を確認した。

次式に示す総合吸収補正係数djを求めるために, 3 元素標準試料を必要としない重回帰法を用いた。

$$W_i = X_i(1 + \sum dj W_j) - \sum l_j W_j$$

W_i : 定量元素 i の化学分析値(%), X_i : 定量元素 i の未補正定量値(%), dj : i 元素に対する j 元素の総合吸収補正係数, W_j : 共存元素 j の化学分析値(%), l_j : i 元素に対する j 元素のスペクトル線の重なり補正係数
あらかじめC分析所で行った予備実験の結果から, dj補正法の対象をAl, V, Sn, Cr, Mo, Zrとし, 含有率の低いFe, Mnなどは定量元素の波長に対する質量吸収係数の近似した元素同士をグルーピングしてdj係数を求めることにした。対象元素の含有率範囲を表 9 に示す。

表 3 のうちNo. 1 ~ 22, 26, 27, 29 ~ 54 の 50 試料を供試料として再研磨独立 2 回測定し, その平均値を用いてdj補正係数を算出した。

3・7・2 実験結果

各分析所で求めたdj補正係数を解析した結果, 一部の分析所のデータは検出器の数え落としによる検量線の湾曲が生

表10 共同実験で求めたdj係数

定量元素\共存元素	Al	V	Sn	Mo	Zr	Cr	Fe	Mn	Cu	Ni	Si
Al	—	0.00131	0.00545	0.00201	0.00241	-0.00314	-0.00314	-0.00314	-0.00173*	-0.00173*	—
V	0.00156*	—	0.04833	0.06364	0.01191	0.00331	0.00331	0.00331	0.02046	0.02046	0.00156
Sn	0.00392*	0.00044	—	0.05255	0.04554	-0.00195	-0.00195	-0.00195	—	—	0.00392
Mo	-0.00308	-0.0151*	0.00125	—	0.00574	0.01103	0.01103	0.01103	—	—	-0.00308
Zr	-0.00896*	0.00402*	-0.00112*	0.00205	—	0.00489	0.00489	0.00489	—	—	-0.00896
Cr	-0.01574	-0.01414	0.01413	-0.00653	-0.01082	—	-0.02961	-0.02961	—	—	-0.01574

*異常値を棄却して算出した。

表11 補正有無及び各種補正法による検量線の正確さの比較

(%)

成分	Al	V	Sn	Zr	Fe	Cr	Mo	Mn	Cu	Ni	Si
検量線 範囲 (%)	0.005 ~9.77	0.26 ~15.04	0.01 ~11.25	0.01 ~8.87	0.01 ~2.14	0.01 ~11.35	0.01 ~17.91	0.01 ~1.43	0.01 ~1.04	0.01 ~0.10	0.01 ~1.06
無補正											
最小	0.0942	0.2502	0.2611	0.0974	0.0185	0.1661	0.1116	0.0091	0.0043	0.0019	0.0142
σd最大	0.1125	0.5756	0.3483	0.2997	0.0274	0.3457	0.4999	0.0169	0.0070	0.0045	0.0205
平均	0.1003	0.4126	0.2846	0.1871	0.0219	0.2493	0.2378	0.0139	0.0053	0.0028	0.0161
dj補正 (各所のdj) 有り											
最小	0.0662	0.0271	0.0251	0.039	—	0.0137	0.0924	—	—	—	—
σd最大	0.0869	0.0461	0.0711	0.2266	—	0.0308	0.1565	—	—	—	—
平均	0.0793	0.0371	0.0336	0.0469	—	0.0214	0.1051	—	—	—	—
dj補正 (平均のdj) 有り											
最小	0.0725	0.0327	0.0297	0.0442	—	0.0161	0.0931	—	—	—	—
σd最大	0.0877	0.0739	0.1057	0.2266	—	0.0342	0.1882	—	—	—	—
平均	0.0816	0.0476	0.0412	0.0533	—	0.0256	0.1068	—	—	—	—
α係数補正法											
σd	0.075	0.148	0.0434	0.0580	—	0.0334	0.0932	—	—	—	—
ファンダメンタルパラメーター法											
σd	0.091	0.062	0.037	0.083	0.022	0.134	0.170	0.020	0.010	0.002	0.021

σdの平均は各分析所データの2乗和の平均。

じ、このため異常なdj値となっていた。これを棄却して求めたdj値の平均値を表10に示す。無補正検量線の湾曲の度合いを高含有率部分20%と低含有率部分20%の強度の比で評価し、その比が0.6未満のデータを棄却した。

各分析所で求めたdj補正係数を用いて求めた検量線の正確さを、無補正での正確さとあわせて結果を表11に示す。dj補正法により正確さの大幅な向上を図ることができた。正確さは、各分析所で求めたdjを用いた場合と平均djを用いた場合でほとんど差はなく、dj平均値は実用分析に十分適用可能であることがわかった。

3・7・3 その他補正法の検討

dj補正法のほかにマトリックス補正法としてα補正法^{7)~9)}、ファンダメンタルパラメーター法¹⁰⁾についてもそれぞれB分析所、E、H分析所でその正確さについて確認した。

α補正法は、供試料50個から次式に示すα係数を算出した。

$$W_i = R_i \times (1 + \sum \alpha_{ij} \cdot W_j)$$

R_i : i 元素の相対強度, α_{ij} : i 元素に対する j 元素の補正係数

ファンダメンタルパラメーター法では、各元素毎に1~3個の標準試料を用いて元素毎の理論強度を算出し、これを用いて分析した。

両法によって得られた正確さを表11に示す。dj法に比べてやや劣るものの十分実用性があることを確認した。

4. 結言

蛍光X線分析では、一般に成分濃度の異なる多数の標準試

料を必要とするが、チタン合金の場合、市販標準試料は非常に少なく、また自家製標準試料の作製もチタン合金の溶製が難しいために、1分析所で多数の標準試料を準備することは困難であった。さらに、チタン合金は成分とその濃度範囲が広いとため、マトリックス補正に関しては十分な検討ができない面があった。

今回、当WGでは、各所が手持ちの標準試料を提供して、成分濃度範囲の大きく異なる実験供試料を用意し、これら試料を用いて試料調製、分析精度、dj補正係数の算出等について、検討することができた。マトリックスの補正に関する実験結果では多種多用の標準試料の使用により、信頼度の高いデータが得られていると考えられる。

以上のように、一分析所では困難であったチタン合金の蛍光X線分析法について、機器分析分科会場で共同実験を行うことにより、チタン合金の蛍光X線分析に関する有用なデータを得ることができた。

文 献

- 1) 松村哲夫, 小谷直美, 五藤 武: 分析化学, **19** (1970), p.1393
- 2) 松村哲夫, 小谷直美, 五藤 武: 分析化学, **20** (1971), p.493
- 3) 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄と鋼, **77** (1991), p.179
- 4) 米国材料試験協会規格 ASTM E539, (1975)
- 5) 日本鉄鋼業における分析技術 (日本鉄鋼協会編), (1982), p.390
- 6) JIS G1256 鉄及び鋼の蛍光X線分析法
- 7) J.Sherman: Spectrochim. Acta, **7** (1955), p.283
- 8) H.J.Beattie and R.M.Brissey: Anal. Chem., **26** (1954), p.980
- 9) G.R.Lachance and R.J.Traill: Can. Spectros., **11** (1966), p.63
- 10) 伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順次, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **52** (1988), p.797