

部 会 報 告

UDC 543.426.8.088

蛍光X線分析法による鉄鋼分析の共存元素の
影響補正法の検討*

川 村 和 郎**

Study on the Analysis of Iron and Steel by X-Ray Fluorescence
Using an Correction Technique

Kazuo KAWAMURA

1. はじめに

この報告は日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会けい光X線分析分科会が、鉄鋼のけい光X線分析における共存元素の影響の補正方法について行なつた共同研究の内容をとりまとめたものである。鉄鋼のけい光X線分析方法についてはすでに十数年の経験がもたれ、その実用性は高く評価されている。この方法の特徴は非破壊測定であること、金属非金属を問わず迅速に分析できることのほか、何よりもその測定精度がきわめてよくかつそれを自由にコントロールできる点にあると考えられる。しかるにX線の性質上試料中の共存元素の影響により目的元素のスペクトル線強度が変化するため、その含有率との関係が一義的に得られない場合があるので、多元素を含有する特殊鋼試料の分析では各所それぞれの補正法を用いているため正確さについての相互の理解が得られず、本法が化学分析法を上まわる測定精度を有するにもかかわらず信頼性を評価されるには到らなかつたきらいがあつた。

上に述べた共存元素による影響のうち、スペクトル線の重なりによるものは比較的簡単に補正が可能であり問題は無いが、X線の吸収、励起にもとづくものは複雑でその補正方法についても多くの研究報告があるにもかかわらず信頼性や実用上の面から普遍性にとぼしく広く一般にとり入れられるには到っていないうらみがあつた。

当分科会においてもステンレス鋼分析方法の共同研究の際種々この補正方法の検討が行なわれ、それらの補正効果を確認したものの、その後作成公布されたJIS法では定量法として結局はつぎのような表現をとらざるをえなかつた。

測定値と被検元素の含有率との関係を標準試料によつて求めて検量線を作成し、これを用いて分析試料の測定値から被検元素を定量するものとする。標準試料と分析

試料の成分元素の含有率の差が大きくそれによる影響が被検元素の定量値に許容しえない誤差を与える場合は、組成の近似した別の標準試料群を用いて定量するかまたは適当な方法で結果を補正する。

これはその時点において補正方法における補正式の適用範囲や補正定数の普遍性などについていくつかの疑義が残されていたためであつた。上記の表現とJIS化学分析方法の表現とを比較すると、後者においては操作手順が具体的に明示されているためその方法によつてえられる分析値の精度や正確度が客観性を有しているが、前者においては標準試料群のちがいや定量方法の差により、測定条件の規制により精度を保証することはできても正確さに対する何らの保証もなしえないものとなつている。そこでこのような内容ではJIS化本来の意義を失わせ単なる名目的JISとしての存在価値しかないのではないかとの意見もあつたが、その後もこの問題の解決を見ることなく前記ステンレス鋼に引続き制定された鉄鉄、鑄鉄、炭素鋼および低合金鋼についてのJIS法²⁾においても内容的にはやはりステンレス鋼の場合とあまり変わらないものとなつた。

しかしながら、けい光X線分析法はX線の発生や吸収ならびに励起効果などの機構が理論的によく解明され、実用的にもそれらに対する補正が十分可能であることが認められており、分析方法としては独特の長所をもつているからこれを活かすならば鋼種別に方法を規定する意味はあまりなく、鉄鋼一本に統一することも可能ではないかとの意見も多く、具体性のある分析方法とするためには補正式の適用範囲や補正定数の普遍性を確認することが必要であつた。そこで補正方法のこれらの問題を分科会の研究テーマとして取り上げることとし、さきに大同製鋼(株)より提案された方法(付として末尾に掲載)を軸として共同研究を進めることになつたもので、本

* 昭和46年9月13日受付

** 共同研究会鉄鋼分析部会蛍光X線分析分科会主査

報告はとりあえず鉄鋼中のクロム定量における補正方法についての研究結果をとりまとめたものである。

2. 補正定量法の概要

共同研究のもととなつた大同製鋼(株)提案の二元系還元補正法は、被検元素に対するすべての共存元素の効果をあらかじめ求めた補正定数を用いて計算により基元素の鉄の効果の増減に還元して得られた被検元素の推定二元系標準値(鉄と被検元素の二元系検量線上での被検元素の読取値を推定した値)と測定値との関係を求めて標準検量線とし、これを用いて分析試料の被検元素を定量し、逆計算を行なつて共存元素の効果による影響を還元し補正定量値とするもので、住友金属工業(株)より提案された理論計算法³⁾の場合とほぼ同様な考え方にもとづくものである。

ここに用いる補正定数は被検元素のスペクトル線に対する共存元素の吸収、励起効果と基元素の鉄のそれとの差にもとづくもので、その差の大きい元素ほど補正定数は大となる。この補正定数が装置、測定条件、被検元素および共存元素の含有率の差によつて異なることが考えられ、また定数の決定方法による誤差も不明であるところに補正定量法の統一に対する問題があつたわけである。しかしながら二元系還元補正法では標準値を推定二元系

標準値に還元する場合と読取値から補正定量値へ還元する場合に、同一補正定数を用いることによつて上記の諸誤差を消去しようとするもので、推定二元系検量線を作成して定量値を求める点が本法の大きな特徴である。以下本補正定量法の手順を述べればつぎのとおりである。

(1) (1)式により各標準試料の標準値より推定二元系標準値を求める。

$$F(I_i) \text{ cal} = \frac{W_i + D_i}{1 + \sum d_j \cdot W_j} \dots \dots \dots (1)$$

- ここに $F(I_i) \text{ cal}$: 推定二元系標準値
- W_i : 被検元素の標準値
- D_i : 被検元素のスペクトル線に対する共存元素の重なるの補正量
- d_j : 補正定数
- W_j : 共存元素の含有率

(2) 測定値と $F(I_i) \text{ cal}$ との関係を求めて推定標準検量線とする。

(3) この検量線から分析試料の被検元素の定量値(読取値)を求める。

(4) (2)式により補正定量値を求める。

$$\hat{W}_i = F(I_i) (1 + \sum d_j \cdot W_j) - D_i \dots \dots \dots (2)$$

- ここで \hat{W}_i : 補正定量値
- $F(I_i)$: 定量値 (読取値)

表 1 第 1 回 共 同 実 験 試 料

試 料		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
FXS-200	\bar{x} σ	0.048	0.010	0.008	0.003	0.008	0.011	0.034
-201	\bar{x} σ	0.034	0.014	0.006	0.003	0.009	0.004	5.23 0.076
-202 A	\bar{x} σ	0.047	0.049	0.056	0.003	0.010	1.17 0.037	10.50 0.062
-203	\bar{x} σ	0.038	0.019	0.006	0.003	0.011	0.095	19.27 0.109
-204	\bar{x} σ	0.037	0.020	0.007	0.003	0.012	0.20	30.23 0.27
-202 B	\bar{x} σ	0.011	0.066	0.006	0.006	0.009	0.006	9.72 0.046
-205	\bar{x} σ	0.008	0.69	0.006	0.006	0.009	5.02 0.050	9.77 0.058
-206	\bar{x} σ	0.007	0.70	0.004	0.006	0.008	9.96 0.11	9.76 0.046
-207	\bar{x} σ	0.008	0.28	0.01	0.005	0.008	20.03 0.12	9.66 0.14
-208	\bar{x} σ	0.010	0.78	0.01	0.006	0.007	29.82 0.38	9.85 0.088

Cr および Ni は 10 事業所での各独立 2 回の化学分析の平均値である。

表 2 第 1 回共同実験における測定条件および d_j 値

事業所	1	2	3	4	5	6	7	8	1	9	10	10	10
装置名	島津 XQP-12	VPXQ	VXQ 25000	島津 XQP-II	ノレルコ 100KV	ノレルコ 100KV	ファイリス プス PW 1210	フロップロ リント MK-II	理学 K-3	理学 D9C KG3-Ecp2	島津 FXS-402	VXQ	VXQ
入射角	90°	90°	90°	90°	68.5°	68.5°	67°	80°	53.5°	約30°	60°	90°	90°
取出角	35°	35°	35°	30°	30°	30°	67°	30°	36.5°	約30°	30°	52.5°	52.5°
ターゲット	W	Pt	Pt	W	W	W	W	W	W	W	W	W	Rh
30kV	0.0116	0.0078	0.0116	0.00591	-0.0024	0.0094	0.0049	0.00755	0.0099	0.0100	0.0094	0.0060	0.0043
	0.8667	0.950	1.5092	0.08353	-1.36	—	-0.34	0.948	0.6883	1.83	-4.0000	-1.1667	-1.5000
	0.0054	0.0054	0.0044	0.00543	0.0017	0.0070	0.0044	0.00485	0.0050	0.0060	0.0016	0.0056	0.0020
	0.0052	0.0053	0.0053	0.00519	0.0035	0.0057	0.0050	0.00528	0.0045	0.0063	0.0050	0.0060	0.0055
	0.0049	0.0047	0.0048	0.00475	0.0035	0.0046	0.0044	0.00493	0.0044	0.0054	0.0028	0.0038	0.0031
0.0047	0.0047	0.0046	0.00452	0.0038	0.0047	0.0045	0.00470	0.00470	0.0041	0.0049	0.0033	0.0039	0.0032
測定精度 C. V. %	0.23	0.12	0.142	0.35	0.23	0.35	Cr% 0.035	0.16	0.25	0.17	0.5	0.5以下	0.5以下
45kV	0.0099	0.167	0.0107	0.00619	-0.0044	0.0043	0.0090	0.00772	0.0066	0.0089	0.0085	0.0043	0.0060
	0.8667	0.0053	1.2089	0.06666	-2.07	0.0044	0.34	1.069	0.3437	1.52	-3.6667	-1.1667	-0.6667
	0.0058	0.0059	0.0045	0.00533	0.0016	0.0044	0.0046	0.00583	0.0048	0.0048	0.0086	0.0020	0.0024
	0.0051	0.0059	0.0053	0.00527	0.0030	0.0055	0.0058	0.00565	0.0047	0.0061	0.0068	0.0057	0.0048
	0.0047	0.0049	0.0046	0.00469	0.0033	0.0049	0.0050	0.00528	0.0046	0.0052	0.0029	0.0036	0.0035
0.0046	0.0051	0.0045	0.00456	0.0036	0.0038	0.0046	0.0046	0.00514	0.0044	0.0049	0.0035	0.0038	0.0066
測定精度 C. V. %	0.23	0.18	0.23	0.35	0.17	0.35	Cr% 0.035	0.16	0.25	0.15	0.5	0.5以下	0.5以下

(5) 補正定数は鉄と被検元素の二元標準試料系列を用いて作成した、検量線を用いて多数の分析試料を定量し、その読取值から重回帰分析によつて決定するかまたは本共同研究のように共存元素を含む三元標準試料を定量して読取值から求める。あるいは理論計算によつて求める場合もある。

(6) 重なり補正量 D_i は装置ごとに測定して求める。

3. 共同実験

さきに述べたように本補正方法については種々の問題点が指摘されたが、とくに補正定数の普遍性に対しては d_j が定量元素の含有率により変化しないか、 d_j が共存元素の含有率により変化しないか、装置条件(管電圧、ターゲットの種類、取出角のちがい)のちがいによる変化はないかとの意見が出され、これらの確認のため3回にわたり共同実験が行なわれた。

3-1 第1回共同実験経過⁴⁾

Fe-Cr 系および Fe-Cr-Ni 系の試料を用いて d_{Ni} 値の所間差および Ni 量によつてどう変化するかを 10 事業所参加して行なうこととした。すなわち純 Fe-Cr 系試料で標準検量線を求め、純 Fe-Cr-Ni 系試料について標準検量線による読取值を求めれば定まるとの考えから表 1 に示す試料を用い、Cr 定量における Ni の補正定数 d_{Ni} が加速電圧、管球ターゲット、照射角、取出角でどのように変化するかを目的とした。参加事業所の実験条件を表 2 に示す。測定は CrK α 線を用い、統計変動

が 0.5% 以下の精度で各試料を独立 2 回測定した。標準検量線は Fe-Cr 系試料 (FXS 200, 201, 202B, 203, 204) を用いて次式により求めた。

$$W_{Cr} = aI^2 + bI + c \dots\dots\dots (3)$$

ただし I は測定強度、 W_{Cr} は Cr の標準値である。

つぎに FXS 202B, 202A, 205, 206, 207, 208 の試料について次式により d_{Ni} を求めた。

$$\frac{\frac{W_{Cr}}{aI^2 + bI + c} - 1}{W_{Ni}} = d_{Ni} \dots\dots\dots (4)$$

この結果を表 2 に示す。この結果からは目的である加速電圧、管球ターゲット、照射角、取出角によつて d_{Ni} が変化するかどうかは明確にはならなかつたが、高 Ni 含有試料で各所の d_{Ni} 値がかなり一致していることがわかつた。今回の共同実験の問題点としてつぎの諸点の指摘がなされた。

- ① 広範囲の Cr 濃度について二次式の検量線を求めると回帰に誤差を与える。
- ② 低 Ni 含有率では Ni 標準値の正確さが d_{Ni} に大きく影響する。
- ③ Cr についても標準値の正確さおよびけい光 X 線強度の測定精度の影響をさけるため高含有率のものを使用する方が好ましい。
- ④ Ni, Cr 以外の不純元素はできるだけ少なく、またできるだけ検量線試料と同一含有量にしないとその吸収励起効果の影響がある。

表 3 第 2 回 共同 実験 試 料

試 料	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
FXS-209	\bar{x} σ 0.009	0.30	0.013	0.003	0.012	<0.02	0.010	15.78 ₂ 0.057	0.004
-210	\bar{x} σ 0.007	0.28	0.007	0.003	0.012	<0.02	0.007	18.05 ₄ 0.09 ₁	0.003
-211	\bar{x} σ 0.010	0.33	0.006	0.003	0.013	<0.02	0.008	18.79 ₇ 0.09 ₂	0.006
-212	\bar{x} σ 0.011	0.33	0.007	0.003	0.013	<0.02	0.007	21.46 ₉ 0.116	0.004
-213	\bar{x} σ 0.010	0.34	0.006	0.003	0.014	<0.02	9.517 0.042	20.21 ₁ 0.10 ₆	0.018
-214	\bar{x} σ 0.006	0.32	0.006	0.004	0.016	0.04	18.907 0.084	19.88 ₇ 0.06 ₇	0.017
-215	\bar{x} σ 0.012	0.33	0.006	0.004	0.018	0.05	28.598 0.157	20.41 ₅ 0.09 ₇	0.002
-216	\bar{x} σ 0.011	0.32	0.007	0.003	0.012	<0.02	0.007	21.23 ₂ 0.07 ₉	1.05 ₆ 0.04 ₄
-217	\bar{x} σ 0.011	0.33	0.007	0.003	0.012	<0.02	0.007	20.24 ₉ 0.13 ₂	1.95 ₈ 0.05 ₇

Cr, Ni および Mo は 9 事業所での各独立 2 回の化学分析の平均値。

表 4 第2回共同実験における測定条件および d_j 値

事業所	6	8	8	7	3	5	9	2	4	8	1	10			
装置名	VXQ	VXQ	VXQ	島津 XQP	島津 XQP-II	ノレル コ 100kV	ノレル コ 100kV	フルロ プリント MK-II	フィリ ップス PW 1210	島津 FX- 402	VXQ	理学			
入射角	90° 35°	90° 35°	90° 35°	90° 35°	90° 30°	68.5° 30°	68.5° 30°	80° 30°	67° 67°	60° 30°	90° 35°	30° 30°			
ターゲット	Pt	W	Rh	W	W	W	W	W	W	W	Pt	W			
30kV	FXS-213	Cr 20.21 ₁ 19.88 ₇ 20.41 ₅	Ni 9.50 ₈ 18.90 ₇ 28.57 ₅	0.0037 0.0038 0.0038	0.0037 0.0037 0.0035	0.0033 0.0032 0.0029	0.0042 0.0038 0.0036	0.0038 0.0039 0.0039	0.0043 0.0041 0.0039	0.0041 0.0039 0.0039	0.0042 0.0042 0.0039	0.0052 0.0041 0.0037	0.0034 0.0034 0.0031	0.0045 0.0046 0.0049	0.0046 0.0039 0.0040
	216	Cr 21.21 ₇ 20.24 ₈	Mo 1.05 ₆ 1.95 ₈	0.033 0.031	0.022 0.020	0.028 0.023	0.022 0.025	0.029 0.028	0.031 0.030	0.031 0.028	0.032 0.028	0.036 0.028	0.029 0.027	0.028 0.031	0.032 0.031
	215											(Cr%) 0.066			
	測定精度 (Cv %)	0.35			0.20	0.5			0.15	0.16					
45kV	FXS-213			0.0038	0.0042	0.0032	0.0036	0.0040	0.0038	0.0043	0.0045	0.0053	0.0031	0.0052	0.0044
	214			0.0039	0.0043	0.0034	0.0040	0.0041	0.0043	0.0045	0.0043	0.0042	0.0038	0.0046	0.0040
	215			0.0039	0.0038	0.0031	0.0036	0.0040	0.0038	0.0040	0.0040	0.0040	0.0036	0.0048	0.0039
	216			0.034	0.026	0.024	0.029	0.029	0.035	0.034	0.036	0.037	0.025	0.035	0.026
217			0.030	0.022	0.024	0.030	0.029	0.028	0.029	0.028	0.031	0.027	0.035	0.029	
測定精度 (Cv %)	0.41			0.20	0.5			0.18	0.16		(Cr%) 0.090				

表 5 第3回共同実験試料

試料	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Mo	Cr	その他
FXS-218	\bar{x} σ 0.92 0.03	0.29	<0.01	0.002	0.008		0.06	0.009	20.05 0.67	
219	\bar{x} σ 0.005	1.87 0.06	<0.005	0.004	0.010				20.28 0.13	
220	\bar{x} σ <0.001	0.017	<0.005	0.004	0.010				20.23 0.12	Ti 0.84 0.02
221	\bar{x} σ 0.003	0.007	19.90	0.003	0.014		0.067		19.64 0.17	
222	\bar{x} σ 0.015	0.57	0.075		0.009	2.83 0.11			19.08 0.14	
223	\bar{x} σ 0.01	0.44	0.13	0.012					19.64 0.13	Nb 1.00 0.02 Ta 0.065
224	\bar{x} σ 0.29	0.37	0.30	0.018	0.012	0.02	0.13	0.09	25.71	W 10.25 0.24
225	\bar{x} σ								19.77 0.41	V 5.68 0.25
227	\bar{x} σ								19.91 0.15	Al 3.72 0.20
228	\bar{x} σ 0.02	0.19	0.03	0.004	0.012	0.01	0.01	0.04	18.90 0.12	Co 19.49 0.64 Cu 0.01

表 6 第 3 回 共 同 実 験 に お け る

事業所	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
装置名	ノレルコ 100KV	ノレルコ 100KV	フィリップ ブス PW 1210	島津 XQP-12	島津 FX402	フロロブ リント MK-I	VPXQ	島津 XQP-II	VXQ	
入射角 取出角	68.5° 30°	68.5° 30°	67° 67°	90° 35°	60° 30°	80° 30°	90° 35°	90° 30°	90° 35°	
ターゲット	W	W	W	W	W	W	Pt	W	Pt	
元素	電圧	di								
C ₍₁₎	30kV	-0.032	-0.022	-0.026	-0.029	-0.059*	-0.024	-0.020	-0.026	-0.020
	45	-0.040	-0.020	-0.029	-0.039	-0.020	-0.025	-0.023	-0.023	-0.021
C ₍₂₎	30	-0.025	-0.029	-0.030	-0.040	-0.064*	-0.029	-0.024	-0.026	-0.020
	45	-0.031	-0.024	-0.027	-0.045	-0.019	-0.030	-0.023	-0.024	-0.020
C ₍₃₎	30	-0.048	-0.037	-0.042	-0.020	-0.019	-0.039	-0.039	-0.036	-0.024
	45	-0.045	-0.038	-0.036	-0.024	-0.013	-0.037	-0.038	-0.035	-0.024
Si	30	0.0041	0.0052	0.0053	0.0035	0.0174*	0.0051	0.0096	0.0036	0.0063
	45	0.0026	0.0047	0.0038	0.0032	0.0149*	0.0034	0.0085	0.0045	0.0062
Mn	30	0.0036	0.0033	0.0037	0.0032	0.0047*	0.0033	0.0043	0.0037	0.0039
	45	0.0035	0.0035	0.0036	0.0030	0.0056*	0.0033	0.0043	0.0038	0.0038
Cu	30	0.0032	0.0015	0.0028	0.0028	0.0005	0.0031	0.0087	0.0036	0.0044
	45	0.0012	0.0038	0.0030	0.0014	0.0031	0.0008	0.0082	0.0033	0.0046
Ni	30	0.0039	0.0041	0.0042	0.0041	0.0038	0.0040	0.0045*	0.0042	0.0040
	45	0.0036	0.0043	0.0042	0.0044	0.0040	0.0039	0.0047*	0.0042	0.0042
Mo	30	0.0287	0.0271	0.0256	0.0316	0.0359	0.0281	0.0302	0.0302	0.0307
	45	0.0271	0.0282	0.0253	0.0271	0.0262	0.0273	0.0307	0.0287	0.0307
V	30	0.0022	0.0030	0.0057	0.0031	0.0046	0.0027	0.0069	0.0025	0.0038
	45	0.0014	0.0033	0.0061	0.0037	0.0033	0.0019	0.0063	0.0020	0.0039
Al	30	0.0080	0.0064	0.0047	0.0040	0.0282*	0.0061	0.0090	0.0048	0.0071
	45	0.0060	0.0065	0.0048	0.0037	0.0176*	0.0046	0.0086	0.0043	0.0072
Co	30	0.0007	0.0005	0.0004	0.0047	0.0014*	0.0005	0.0009	0.0006	0.0004
	45	0.0003	0.0007	0.0009	0.0001	0.0005	0.0002	0.0009	0.0004	0.0003
W	30	0.0310	0.0307					0.0338	0.0304	0.0326
	45	0.0306	0.0304					0.0342	0.0305	0.0330
Nb	30	0.0321	0.0256	0.0240	0.0229	0.0381	0.0251	0.0353	0.0240	0.0294
	45	0.0256	0.0277	0.0245	0.0197	0.0414	0.0224	0.0359	0.0277	0.0272
Ti	30	0.035	0.032	0.033	0.036	0.035	0.036	0.053	0.033	0.044
	45	0.029	0.033	0.035	0.028	0.044	0.032	0.051	0.037	0.043

* 乗却値, C₍₁₎ 油焼入れ, C₍₂₎ 空冷焼戻し, C₍₃₎ 炉冷.

これらを配慮の上第2回共同実験を行なうことにした。

3.2 第2回共同実験⁵⁾

第1回の経緯から d_j を精度よく求めるためにつぎのように実験要領を改めた。

① Cr 標準検量線は表3の FXS 209, 210, 211, 212 の4試料を用い 15.8~21.5% の範囲で1次回帰する。

② Ni 含有率 10, 20, 30% について d_{Ni} を求める。

またさらに Mo 含有率 1 および 2% について d_{Mo} を求める。

③ 不純元素量を揃えるため全試料を同一事業所で溶製する。

こととして第1回同様実験を行なった。実験試料の標準値を表3に、また得られた d_j 値を表4に示した。

この結果から

① 第1回共同実験における d_{Ni} より値が小さくな

測定条件および d_j 値						\bar{d}_j	σd_j	\bar{d}_j	σd_j	試料名
10	11	12	14	15	16					
VXQ	ノレルコ オートロ メーター	VXQ	VXQ	VXQ	島津-ARL フィリップ ス					
90° 35°	69° 21°	90° 35°	90° 35°	90° 35°	90° 35°					
Rh	W	Cr	Rh	Rh	W	棄却後		30kV, 45 kV平均		
di										
-0.036 -0.025	-0.029 -0.033	-0.271* -0.323*	-0.018 -0.019	-0.019 -0.015	-0.024 -0.017	-0.025 ₀ -0.024 ₉	0.005 ₅ 0.007 ₁	-0.025 ₀	0.006 ₃	FXS 218 ⁽¹⁾
-0.034 -0.025	-0.029 -0.035	-0.416* -0.412*	-0.019 -0.022	-0.032 -0.028	-0.027 -0.017	-0.028 ₀ -0.026 ₄	0.005 ₅ 0.007 ₁	-0.027 ₂	0.006 ₃	218 ⁽²⁾
-0.046 -0.040	-0.041 -0.060	-0.412* -0.161	-0.023 -0.027	-0.012 -0.011	-0.027 -0.023	-0.032 ₄ -0.033 ₈	0.011 ₄ 0.011 ₈	-0.033 ₁	0.011 ₀	218 ⁽³⁾
0.0012 0.0064	0.0061 0.0038	-0.0001 0.0030	0.0059 0.0057	0.0068 0.0098	0.0020 0.0061	0.004 ₆ 0.005 ₁	0.002 ₅ 0.002 ₁	0.004 ₉	0.002 ₃	219
0.0036 0.0040	0.0036 0.0029	0.0020* 0.0036	0.0039 0.0041	0.0036 0.0044	0.0036 0.0039	0.003 ₆ 0.003 ₇	0.000 ₃ 0.000 ₄	0.003 ₇	0.000 ₄	221
0.0019 0.0031	0.0056 -0.0108*	-0.0154* -0.0141*	0.0036 0.0041	0.0042 0.0112	0.0041 0.0063	0.003 ₆ 0.004 ₂	0.002 ₀ 0.002 ₉	0.003 ₉	0.002 ₄	222
0.0031* 0.0038	0.0039 0.0038		0.0031* 0.0035	0.0035 0.0036	0.0040 0.0042	0.004 ₀ 0.004 ₀	0.000 ₂ 0.000 ₃	0.004 ₀	0.000 ₃	214
0.0282 0.0327	0.0235 0.0290	0.0251 0.0319	0.0296 0.0302	0.0330 0.0316	0.0240 0.0262	0.028 ₃ 0.028 ₈	0.002 ₉ 0.002 ₄	0.028 ₆	0.002 ₆	217
0.0061 0.0068	0.0019 -0.0009	0.0016 0.0051	0.0023 0.0030	0.0070 0.011*	0.0029 0.0039	0.003 ₈ 0.003 ₆	0.001 ₈ 0.002 ₁	0.003 ₈	0.001 ₉	225
0.0061 0.0068	0.0054 0.0047	0.0021 0.0052	0.0062 0.0065	0.0055 0.0099	0.0063 0.0083	0.005 ₈ 0.006 ₂	0.001 ₇ 0.001 ₈	0.006 ₀	0.001 ₇	227
0.0003 0.0004	0.0005 -0.0010*		0.0002 0.0001	0.0007 0.0013	0.0001 0.0005	0.000 ₅ 0.000 ₅	0.000 ₂ 0.000 ₃	0.000 ₅	0.000 ₃	228
0.0309 0.0331						0.0316 0.0319	0.001 ₃ 0.001 ₇	0.031 ₈	0.001 ₅	224
0.0272 0.0277	0.0294 -0.0330*	0.0087* -0.0041*	0.0288 0.0315	0.0310 0.0447	0.0337 0.0304	0.029 ₀ 0.027 ₃	0.004 ₆ 0.011 ₃	0.028 ₂	0.004 ₆	223
0.036 0.041	0.046 0.028	0.051* 0.047	0.037 0.039	0.031 0.045	0.032 0.047	0.035 ₈ 0.038 ₅	0.004 ₃ 0.007 ₆	0.037 ₂	0.000 ₃	220

り、またバラツキも少なくなつたと考えられるが、この原因は第1回の試料中の Si の影響と考えられ、これを除くと両者の値は一致するのではないか。

② Cr 含有率 20% の所で濃度が 0.1% 変動すると d_{Ni} は 0.0004~0.0005 の変動になるので化学分析値の信頼性を考慮して d_{Ni} 値を判断しなければならないのではないか。

などの意見があつた。しかし今回の結果から実験方法を

指定しても d_{Ni} 値および d_{Mo} 値の装置条件による差は確認できなかったし、含有率により差も明らかではなかつた。しかし限られた範囲内では実用上問題とならないので実用値として取り扱うこととし、さらに他元素の補正定数を求めることとした。

3.3 第3回共同実験^{6)~8)}

Cr 定量に補正の必要と考えられる C, Si, Mn, Cu, Ni, W, V, Co, Ti, Nb, Al の d_j を求めることにな

り、表 3 および表 5 の試料を用いて測定を行なった。この中で C については油焼入れ、空冷焼戻し、炉冷の 3 種類の熱処理を施した試料を作製し、組織の差で d_j が変化するか否かを見ることとした。なお今回の測定事業所は 16 となつたので、すでに行なつた Ni および Mo についても再測定することとした。各所の測定条件と得られた d_j 値を表 6 に示す。表 6 においては各所の測定値をトンプソン棄却検定を行なつて平均値を求めた。ただ注意しなければならないのは d_{Nb} は Fe-Cr-Nb 試料中に Ta が 0.065% 含まれ、 d_w は Fe-Cr-W 中に Mo, Si, C が含まれているのでこれらの元素の影響が合成されている恐れがある。さらに d_v については VK_β 線が CrK_α と重なりがありこれを補正していないので注意されたい。

さて表 6 で得られた数値でも本共同実験の目的であつた装置条件、管電圧などのちがいが確認されず実用的には差がないと判断された。また第 2 回および第 3 回の共同実験で得られた d_{Ni} および d_{Mo} の値は実験方法を指定すれば良好な一致を見ることがわかる。ただ Cr 定量的場合のクロムターゲットの使用は棄却値が多いことから Cr 定量には不適と考える。

4. 補正定数を求める他の方法

今回の共同実験で採用した個別の三元系試料から補正定数を求める方法以外に、多重回帰法と理論計算法により求める方法とがあるので述べておきたい。

4.1 多重回帰法によつて求める方法

二元系検量線を使用する方法：濃度既知の多元系試料（実際試料の中から濃度を広く選択したもの）のけい光 X 線強度を、二元系試料より作成した検量線の読取値 $F(I_i)$ に換算し、次式により d_j を多重回帰により求める方法である。

$$\hat{W}_i = F(I_i) (1 + \sum d_j W_j) - D_i \dots\dots\dots (5)$$

二元系検量線を使用しない方法：定量範囲に限つた場合(5)式の $F(I_i)$ を 1 次式または 2 次式に近似させ

$$\hat{W}_i = (a_0 + a_1 I_i + a_2 I_i^2) (1 + \sum d_j W_j) - D_i \dots\dots (6)$$

として、限られた濃度範囲内の多元系試料（実際試料よ

り選択したもの）のけい光 X 線強度より各定数を求める方法である。二元系検量線を用いる方法により大同製鋼（株）中央研究所¹³⁾にて得られた値を表 7 に示す。

4.2 理論計算によつて求める方法

任意の組成の試料よりのけい光 X 線強度を理論計算によつて求める方法が住友金属工業（株）中央研究所⁴⁾⁹⁾¹⁰⁾より示されている。すなわち測定元素 i のけい光 X 線強度は W_i と共存する元素 $W_{j1}, W_{j2} \dots$ によるので

$$I_{(i)} = f(W_i, W_{j1}, W_{j2}, \dots) \dots\dots\dots (7)$$

となりこれをテーラ展開し、一次項まで近似すると i 元素のけい光 X 線強度の変動量 $\Delta I_{(i)}$ は

$$\Delta I_{(i)} = \sum_j \left(\frac{\partial I_{(i)}}{\partial W_j} \right) \Delta W_j \dots\dots\dots (8)$$

であり j 元素に対する補正係数は $\frac{\partial I_{(i)}}{\partial W_j}$ であり、鉄と j とが置換した場合の係数を A_{j-Fe} と定義している。補正式はつぎのように与えられる。

$$I_0 = I (1 + \sum A_{j-Fe} \Delta W_j) \dots\dots\dots (9)$$

ここで I_0 は補正強度、 I は測定強度、 ΔW_j は j 元素の微小変化量、 A_{j-Fe} は j 元素が鉄と置換したときの補正係数である。 I_0 は Fe-i 系の二元系または他の第三元素を一定にした二元の検量線にて i 元素量に変換される。

（検量線は理論強度、直線近似、放物線近似、双曲線近似、実験による検量線のいずれでもよい）。この場合 X 線強度を補正する点が他の方法と異なつている。この補正係数を表 8 に示す。

4.3 実験係数と理論計算によつて求める方法

補正定数を最小限の実測値から基礎的な係数を求め、これから BIRKS の励起補正係数式と BEATTIE らの吸収補正係数式を用い、X 線の質量吸収係数にもとづいて補正定数を算出する方法が日本冶金工業（株）¹⁴⁾より提案された。この方法によつて得られた補正定数の一例を表 9 に示す。ただしこの表の d_e については散乱 X 線による修正を加える必要があつた。

5. 補正定数の適用例

表 6 に示した共同実験により得られた補正定数を用いての適用結果を示す。

表 7 二元系検量線—多重回帰法により得られた補正定数

補正元素	定 量 元 素							
	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	W	V	Co
C	-0.0041	-0.0023	-0.0014	-0.0287	-0.0096	-0.0263	0.0244	-0.0311
Si	0.0009	0.0011	-0.0060	0.0094	-0.0089	-0.0002	0.0058	-0.0536
Mn		-0.0042	-0.0011	0.0041	-0.0011	-0.0118	0.0742	0.0766
Cu	-0.0083		-0.0084	0.0011	0.0082	0.0255	-0.0068	-0.0076
Ni	0.0003	-0.0064		0.0035	0.0015	-0.0008	-0.0033	0.0056
Cr	0.0002	-0.0002	-0.0022		-0.0037	-0.0016	0.0038	0.0286
Mo	0.0112	0.0004	-0.0063	0.0348		-0.0089	0.0276	0.0086
W			0.0365	0.0365	0.0099		0.0272	0.0107
V			0.0123	0.0123	0.0037	-0.0018		0.0197
Co			0.0011	0.0011	0.0005	0.0004	0.0016	

表 8 住友金属工業(株)における理論計算による補正定数

試料 SUS No.	成分 (%)				補正定数						
	Ni	Cr	Fe	C	Si	Ti	Mn	Ni	Cu	Nb	Mo
21	0	13	87	0.72	-0.49	-3.15	-0.35	-0.33	-0.43	-2.26	-2.39
22	0	12.5	87.5	0.72	-0.49	-3.18	-0.35	-0.33	-0.43	-2.27	-2.40
23	0	13	87	0.72	-0.49	-3.15	-0.35	-0.32	-0.43	-2.26	-2.39
24	0	17	83	0.72	-0.47	-3.09	-0.34	-0.31	-0.42	-2.20	-2.32
27	9.5	19	71.5	0.67	-0.44	-2.87	-0.34	-0.28	-0.40	-2.03	-2.19
28	11	19	70	0.67	-0.44	-2.86	-0.34	-0.28	-0.40	-2.03	-2.18
29	11	18.5	70.5	0.67	-0.45	-2.89	-0.35	-0.29	-0.41	-2.05	-2.18
32	12	17	71	0.66	-0.46	-2.89	-0.35	-0.28	-0.41	-2.05	-2.19
33	14	17	69	0.66	-0.45	-2.86	-0.35	-0.29	-0.40	-2.03	-2.17
35	12	18	70	0.66	-0.44	-2.86	-0.34	-0.27	-0.40	-2.02	-2.17
36	14	18	68	0.67	-0.45	-2.86	-0.35	-0.29	-0.39	-2.02	-2.18
37	0	12.75	87.25	0.72	-0.49	-3.16	-0.35	-0.33	-0.43	-2.26	-2.38
38	0	12.75	87.25	0.72	-0.49	-3.16	-0.35	-0.33	-0.43	-2.26	-2.38
39	7	17	76	0.68	-0.47	-3.01	-0.35	-0.30	-0.42	-2.13	-2.26
40	9.5	18	72	0.65	-0.46	-2.90	-0.35	-0.29	-0.41	-2.03	-2.21
41	13.5	23	63.4	0.64	-0.42	-2.78	-0.35	-0.25	-0.38	-1.96	-2.12
42	20.5	25	54.5	0.63	-0.40	-2.65	-0.33	-0.22	-0.36	-1.87	-2.00
43	11	18.5	70.5	0.67	-0.45	-2.86	-0.35	-0.29	-0.41	-2.05	-2.18
44	1.875	16	80.125	0.69	-0.46	-3.07	-0.35	-0.34	-0.43	-2.19	-2.31

表 9 日本冶金工業(株)における理論計算による補正定数

補正元素	鋼種			
	Ni 20%	Ni 40%	Ni 75%	LCN
Al	0.0060	0.0059	0.0057	
Si	0.0094	0.0093	0.0091	0.0090
Ti	0.0358	0.0357	0.0355	
Mn	0.0033	0.0032	0.0030	0.0029
Co	0.0002	0.0002	0.0001	0.0004
Ni	0.0038	0.0031	0.0002	0.0026
Cu	0.0054	0.0046	0.0018	
Nb	0.0256	0.0255	0.0253	0.0252
Mo	0.0281	0.0280	0.0278	0.0277
W	0.0329	0.0323	0.0327	0.0324
	-0.0216	-0.0160	-0.0059	

表 10 適用試料 (大同製鋼(株))

元素	濃度範囲	元素	濃度範囲
Cr	2.3 ~ 20.2%	Ni	0.01 ~ 17.0
C	0.03 ~ 2.3	Mo	0.01 ~ 10.1
Si	0.01 ~ 2.4	W	0 ~ 21.8
Mn	0.08 ~ 21.4	V	0 ~ 5.8
Cu	0.01 ~ 1.7	Co	0 ~ 26.0

試料数 57

表 11 適用結果 (大同製鋼(株))

標準検量線作成法	4.1 法	3.1 法
\bar{d}	-0.002%	+0.014%
σ_d	0.067	0.070

5.1 大同製鋼(株)における適用例¹³⁾

表 10 の試料の Cr についての分析結果を表 11 に示す。大同製鋼(株)、共同実験の両定数を用いてともに良好な結果を得ている。

5.2 特殊製鋼(株)における適用例¹⁴⁾

表 12 に示す。表 6 の棄却前の平均値を用い(2)式に従って表 12 の試料群を用いて標準検量線を求め補正を行なった。この結果 No 1~5 については良好な結果を得ているが、それ以外はややかたよりが大きいがこれを修正すれば問題はない。

5.3 日本冶金工業(株)における適用例¹⁵⁾

この実施例では補正定数のもつ誤差や補正量の大きい場合の共存元素の検量線読取値と真値との差からくる計算誤差などを少なくする目的で、分析鋼種グループの中心付近の組成の特定試料(以下基準試料という)の組成を基準として共存元素はこれとの差のみを補正した検量

線(以下基準検量線という)を用いて定量し、結果もこれからの共存元素の微小変動分について補正計算を行っている。基準検量線法は標準検量線法からつぎのように導くことができる。

(1)式の

$$W_j = W_{j0} + \Delta W_j \dots \dots \dots (10)$$

ここに W_{j0} は基準試料の共存元素含有率、 ΔW_j は基準試料との共存元素の含有率の差である。

(10)式により(2)式をつぎのように変形できる。

$$\hat{W}_i = F(I_i) (1 + \sum d_j \cdot W_{j0}) \cdot \left\{ 1 + \sum \left(\frac{d_j}{1 + \sum d_j \cdot W_{j0}} \cdot \Delta W_j \right) \right\} \dots \dots (11)$$

(11)式における ΔW_j は小さいので

$$\frac{d_j}{1 + \sum d_j \cdot W_{j0}} \cdot \Delta W_j = d_j \cdot \Delta W_j$$

表 12 適用試料および適用結果 (特殊製鋼(株))

適用鋼種	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Cu	Al	V	Co	Nb	Ti	\bar{d}	σ_d
低合金鋼	0.1	0.1	0.3	0.02	0.08			0.09						-0.008	0.014
	0.5	2.1	1.9	4.5	2.8	0.5	0.08	0.8	0.04	0.3	0.2	0.04	0.05		
Cr系	0.08	0.01	0.3	0.1	8.4			0.07						-0.010	0.120
	0.8	2.5	0.8	1.4	24.8	0.07		0.2							
C-Cr系	1.0	0.1	0.3	0.1	5.0	0.1		0.05						0.020	0.135
	2.2	0.6	0.7	1.9	18.7	1.0		0.2	0.04	3.0					
Ni-Cr系	0.07	0.01	0.1	7.1	10.2									0.050	0.075
	0.3	0.9	1.9	24.5	25.2	6.0	2.6	0.4				0.1	0.04		
Ni-Cr-Cu系	0.04	0.1	0.4	4.0	11.5			1.2						-0.050	0.105
	0.4	0.9	1.5	30.0	20.2	2.5		4.8				0.4			
Ni-Cr-Mn系	0.2	0.1	4.8	4.0	8.3			0.01						-0.176	0.188
	0.5	0.6	9.7	10.72	20.9	1.8	2.1	0.08				0.6			
Ni-Cr-Co系	0.3	0.4	0.9	13.3	13.2	1.9		0.02			10.9			-0.083	0.142
	0.5	1.0	1.9	21.8	20.3	4.2	4.4	0.04			42.9	4.8			
Ni系	0.02	0.1		58.6	15.4									0.856	0.889
	0.2	0.9	0.8	74.3	20.3	9.3		0.08	1.2		10.6	2.1	2.6		
Cr-W系	0.3	0.02	0.2		2.5		3.9	0.02		0.1				-0.166	0.174
	1.6	0.4	0.4	0.2	4.2	1.8	18.2	0.08		5.2	25.0				
Cr-Mo-W系	0.5	0.04	0.2	0.05	2.6	3.7	1.8	0.06		0.4	1.1			-0.166	0.182
	1.0	0.3	0.5	0.3	4.3	6.7	6.2	0.07	0.03	2.6	7.8				

に近似でき実用上は $\frac{d_i}{1 + \sum d_j \cdot W_{j0}} = d_j$ とすることができ

る。したがって(11)式の

$$F(I_i) (1 + \sum d_j \cdot W_{j0})$$

を基準検量線から求めて $F(I_i)'$ とすれば

$$\hat{W}_i = F(I_i)' (1 + \sum d_j \cdot \Delta W_j) \dots\dots\dots (12)$$

$$\hat{W}_i = F(I_i)' (1 + \sum d_j \cdot W_j - \sum d_j \cdot W_{j0}) \dots\dots\dots (13)$$

$\sum d_j \cdot W_{j0} = C$ とすれば

$$\hat{W}_i = F(I_i)' (1 + \sum d_j \cdot W_j - C) \dots\dots\dots (14)$$

この方法でステンレス鋼の Cr を定量した結果表 13 のとおり σ_d が 0.03% であった。

5.4 山陽特殊製鋼(株)における適用例¹⁶⁾

表 14 に示すような好結果を得た。

5.5 新日本製鉄(株)光製鉄所における適用例¹⁷⁾

表 6 の値を適用したところ σ_d が 0.134% であり、また自事業所での d_j 値を適用したところ 0.076% となった。

5.6 住友金属工業(株)中央技術研究所での適用例^{18)~20)}

4.2 で述べた方法を適用して Cr は σ_d が 0.167% となり、Mn は 0.044% であった。

5.7 別に求めた補正定数の適用例

4.1 で述べた方法で、各事業所で求めた補正定数を適用した日本鋼管(株)、京浜製鉄所²¹⁾では σ_d が 0.142%、(株)神戸製鋼中央研究所²²⁾では σ_d が 0.110% となつて

表 13 日本冶金工業(株)における適用例

試料	定量値	標準値	差	計算式
JSS 650	16.41	16.45	-0.04	$X_i \times 0.9432$
651	18.55	18.65	0.10	$X_i \times 0.9813$
652	17.43	17.44	0.01	$X_i \times 1.0628$
653	22.30	22.50	-0.20	$X_i \times 1.0000$
654	24.73	24.71	+0.02	$X_i \times 1.0220$
655	18.55	18.54	+0.01	$X_i \times 1.0081$
NBS1184	19.45	19.44	+0.01	$X_i \times 1.0869$
845	13.34	13.31	+0.03	$X_i \times 0.9883$
846	18.46	18.35	+0.11	$X_i \times 1.0239$
847	23.59	23.72	-0.13	$X_i \times 0.9953$
848	9.22	9.09	+0.13	$X_i \times 0.9909$
849	9.48	5.48	0	$X_i \times 0.9955$
850	3.02	2.99	+0.03	$X_i \times 1.0409$

σ_d 0.031

表 14 適用例 (山陽特殊製鋼(株))

鋼種	鋼種別検量線法		3.1 法	
	\bar{d}	σ_d	\bar{d}	σ_d
Cr ステンレス	0.142%	0.158%	-0.166%	0.116%
Ni-Cr ステンレス	0.279	0.242	-0.180	0.189
Ni-Cr-Mo ステンレス	0.192	0.129	-0.270	0.143

いる。

6. 本補正法についての補足検討 および問題点

6.1 けい光X線強度に対する鋼組織の影響

第3回共同実験にて熱処理条件により d_c がかなりちがった値となることが知られたが、大同製鋼(株)中央研究所の検討²³⁾によれば

① 一次X線のピーク強度と重なる元素の分析、たとえばW管球によるW分析では表6に示すように熱処理の差によりバックグラウンド量に変化し、その大きさはWにおいては1%にもなる。この変動量は装置によつて異なり、また測定元素の含有率とは無関係である。

② 他方被検元素の含有率に比例する変動が別にあり表6に示すように炭素含有率が高いほど大きく現われる。C 2.2%、Cr 13.8% の試料では熱処理の差により1.15%のCrの差があらわれることを明らかにした²⁴⁾。

6.2 補正法の問題点

今後さらに解明すべき問題として2,3の指摘をしておく。

① 共同実験によつて得られた補正定数の信頼度

本来 d_j 測定用の試料は純2元素または純3元素でなければならぬが、本実験ではこれらに問題もあり若干の誤差を伴っていると考えられる。しかし今回の d_j は鉄鋼分析の範囲では実用上差し支えないことが確認された。またこれらを求める場合吸収励起効果とは別のスペクトルの重なりをさきに補正しなければならないが、今回はこれを行なっていないので d_v は重なりの影響が含まれていると考えられる。

② 補正定数は恒数か

二元系還元補正法においては通常鉄鋼の成分組成範囲では d_j が一定との立場をとつている。しかし定量元素の含有率、ターゲット、印加電圧、管球窓の材質、X線取出角などにより変化するとの意見もあつたが、共同実験の結果からはこれらによる定数の変化の有無の確認を得られなかつた。ただ各所で得られた定数はよく近似し、実用的には一定と見なしうものとなつている。しかし補正定数は共存元素の組成によつても定量元素の濃度によつても異なることが理論的にも明らかであり、補正式も共存元素の濃度との1次的な近似を求めているにすぎないので、はなはだしく組成の異なる試料を同一水準で補正することが困難な場合がある。補正定数を求める方法もおのおの長所短所があり、多重回帰法では回帰に用いた試料群の組成範囲によつてカタヨリを生ずるおそれがあり、理論的に求める場合は吸収係数などの物理定数の不たしきさや1次X線の有効波長の定め方などの問題があり、共同実験の方法でも単純系で求めた定数が多元系において差がでないかなどが十分明らかでなく、そのほかスペクトル線の重なりやバックグラウンドの補正方法も検討の余地があろう。

③ 標準試料の市販

2元素もしくは3元素の標準試料群を市販することにより、随時各所で補正法を検討できるようにすることが望ましい。もちろん共同実験結果をそのまま使用しても大きな誤差がないことが確認はされたが、分析精度がきびしい場合各所で d_j を定めておくことは必要なことである。そのためには必要な標準試料の市販が前提となる。

7. 結 び

けい光X線分析法を鋼種ごとに検量線を定める従来の方法を改め、あらゆる鋼種に適用できる補正定量法の検討を行ない、2元素還元補正法がその目的にかなうか否かについて鉄鋼中のCr行補正定量法の共同研究を行なつた結果、十分実用性が得られることが確認された。補正定数も実用上その普遍性が確認され、補正式もかなり広範囲を満足させることが明らかになつた。今後各所でこの方法の有用性と正確さの向上について検討され、ご意見ならびにご批判を賜われれば幸いである。

付 録

大同製鋼(株)提案の鉄鋼中のクロム補正定量法 (FX 143-2 (1968))

1 総 則

1.1 適用範囲

この規格は鉄および鋼の塊状または板状試料のクロムのけい光X線分析方法について規定する。

1.2 定量範囲

この方法はクロムの0.01%以上20%未満の試料に適用する。このときの共存元素の含有率は表1に示す数値未満とする。

表 1 共存元素の含有率上限

共存元素	含有率上限	共存元素	含有率上限
C	2.4%	W	22.0%
Si	3.5	V	6.0
Mn	22.0	Co	27.0
Cu	4.1	Nb	1.0
Ni	25.1	Ti	0.6
Mo	11.0	Al	4.0

1.3 一般事項

けい光X線分析に共通な一般事項は JIS G 1204 による。

2 定量方法

2.1 測定条件の選択

JIS G 1204 に定めるけい光X線分析装置をクロムの定量に用いるときの設定方法はつぎによる。

- (1) スペクトル線 CrK_α の1次線を用いる。
- (2) X線管ターゲット タングステン、白金またはロジウムを用いる。
- (3) 管電圧、管電流および計数時間

管電圧は 30kV 以上 50kV 未満とし、管電流は計数回路の数え落しの少ない範囲内なるべく大きくする。管電圧、管電流および計数時間は統計誤差または連続繰返し精度が各クロム含有率にたいし表 2 に示す精度より小さくなるようにする。

表 2 クロム含有率による所要精度

クロム含有率	所要精度 (標準偏差)
5% 未満	クロム含有率として 0.01%
5~15%	0.05%
15% 以上	0.10%

(4) 分光結晶 L_iF

(5) 補償方式

同一検量線使用時間中の繰返し精度が表 2 の所要精度より小さくなるように補償方式および検量線の標準化間隔を定める。

2.2 試料の調整

試料は塊状または板状試料の一面を 60 番以上に研磨して X 線照射面とする。高炭素鋼では大きな炭化物が析出している恐れがあるときは、炭化物はできるだけ固溶させるように熱処理をした試料を用いねばならない。

2.3 標準試料および標準検量線

標準検量線用標準試料としてはクロムおよび共存元素の含有率が既知でバナジウムを含まない標準試料を用いる。

2.2 および 2.4 にしたがって標準試料のけい光 X 線強度を測定し、各標準試料の標準検量線用標準値とけい光 X 線強度との関係線を求めこれを標準検量線とする。標準試料の標準検量線用標準値はつぎのごとく計算する。

$$\text{標準検量線用標準値} = \frac{W_{Cr}}{1 + \sum d_j \cdot W_j}$$

W_{Cr} : クロムの標準値

d_j : クロム定量用補正式の定数で、表 3 の数値を用いる。

Σ : 鉄およびクロムを除いた各元素について合計する。ただし $W_{Cr} \times d_j \times W_j$ の値が 0.01% 未満のときは、その元素の項を省略してもよい。

W_j : 鉄およびクロムを除いた元素の含有率

表 3 クロム定量用補正式の定数

共存元素	d_j	共存元素	d_j
C	-0.0287	W	0.0365
Si	0.0094	V	0.0123
Mn	0.0041	Co	0.0011
Cu	0.0011	Nb	0.0320
Ni	0.0035	Ti	0.0488
Mo	0.0348	Al	0.0006

備考 1 バナジウムを含む試料を分析するときには本文による標準検量線とバナジウムの重なるの補正線を作成しなければならない。バナジウムの重なるの補正線の

作成はつぎのごとく行なう。バナジウムを含む標準試料についてけい光 X 線強度を測定し、標準検量線により標準検量線読取値を求める。標準検量線読取値と共存元素含有率から、次式にしたがつてバナジウムの重なり補正前のクロム含有率を求める。

$$\text{バナジウムの重なり補正前のクロム含有率} = F(I_{Cr}) \times (1 + \sum d_j \cdot W_j)$$

$F(I_{Cr})$: 標準検量線読取値

バナジウムの重なり補正前のクロム含有率からクロム標準値を差引き、その差とバナジウム含有率の関係線を求め、これをバナジウムの重なるの補正線とする。

2.4 測定

試料を試料室に正しく装着し、あらかじめ設定した測定条件により X 線を照射して発生したクロムのけい光 X 線強度を測定し、2.3 で定められた標準検量線により標準検量線読取値または基準検量線読取値を求める。試料中に共存元素があるときはその含有率を求めておかなければならない。

注(1) けい光 X 線分析が可能な元素は本分析法と同じくその元素の標準検量線読取値または基準検量線読取値を求めて、その値で含有率を代表させることができる。

2.5 定量

標準検量線読取値と共存元素含有率とから次式にしたがつてクロム含有率を求める。

$$\text{クロム \%} = F(I_{Cr}) (1 + \sum d_j \cdot W_j) - D_{Cr}$$

$F(I_{Cr})$: 標準検量線読取値

Σ : 鉄およびクロムを除いた各元素について合計する。ただし $W_{Cr} \times d_j \times W_j$ の値が 0.01% 未満のときはその項を省略してもよい。

d_j : クロム定量用補正式の定数で、表 3 の数値を用いる。

W_j : 共存元素の含有率

D_{Cr} : バナジウムの重なるの補正量。2.3 備考 1 のバナジウムの重なり補正線からその試料のバナジウム含有率を用いて求める。

備考 1 一定鋼種の試料を分析する場合で共存元素の含有率の変動が小さくそれによる誤差が許容差内にあることが確認されている場合は、標準検量線読取値から鋼種別検量線を作成する。

$$\hat{W}_i = F(I_i) (1 + \sum d_j \cdot M_j)$$

\hat{W}_i : 補正定量値, $F(I_i)$: 標準検量線読取値,

M_j : 鋼種グループの平均共存元素含有率

$F(I_i) (1 + \sum d_j \cdot M_j)$ と I_i の関係を求めて検量線とする。また特定の共存元素の含有率のみが定量元素の読取値の関数で表わされる場合もつぎのように鋼種別検量線を得る。

$$W_{j1} = G[F(I_i)]$$

W_{j1} : 特定共存元素の含有率

$$\hat{W}_i = F(I_i) \{1 + d_i \cdot G[F(I_i)] + \sum d_j \cdot M_{j1}\}$$

d_i : 特定元素の補正定数
 M_j : W_j 以外の共存元素の平均含有率
 $F(I_i) \{1 + d_i \cdot G[F(I_i)] + \sum d_j \cdot M_j - 1\}$ と I_i の関係を
 求めて鋼種別検量線とする.

文 献

1) JIS G 1254-1966 ステンレス鋼のけい光X線分析
 方法
 2) JIS G 1255-1970 銑鉄, 鋳鉄, 炭素鋼および低合
 金鋼のけい光X線分析方法
 3) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部けい光X線
 分析分科会資料 FX- 34 (1963)
 4) " FX-155 (1968)
 5) " FX-163 (1968)
 6) " FX-173 (1969)
 7) " FX-174 (1969)
 8) " FX-176 (1969)
 9) T. SHIRAIWA, et al., JJAP, 5 (1966), p. 886
 10) T. SHIRAIWA, et al., Advances in X-Ray Anal.,
 11 (1968), p. 63
 11) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部けい光X線
 分析分科会資料 FX-182 (1969)
 12) " FX-220 (1971)

13) " FX-219 (1971)
 14) " FX-179 (1969)
 15) " FX-180 (1969)
 16) " FX-206 (1970)
 17) " FX-207 (1970)
 18) " FX- 77
 19) " FX-138
 20) " FX-139
 21) " FX-166 (1969)
 22) " FX-167 (1969)
 23) " FX-181 (1969)
 24) 足立, 伊藤: 電気製鋼, 36 (1965) No 6
 分科会委員
 主査 川村和郎 新日本製鉄(株)
 委員 河島磯志 同上
 " 瀬野英夫 日本鋼管(株)
 " 阿部忠広 川崎製鉄(株)
 " 藤野允克 住友金属工業(株)
 " 松村哲夫 (株)神戸製鋼
 " 伊藤六仁 大同製鋼(株)
 " 望月平一 日本冶金工業(株)
 " 斉藤 伸 特殊製鋼(株)
 幹事 渡辺俊雄 新日本製鉄(株)