

蛍光X線分析による鉄鋼分析*

望 月 平 一**

X-ray Fluorescence Analysis of Iron and Steel

Heiichi MOCHIZUKI

1. はじめに

けい光X線分析がわが国において鉄鋼分析に応用されるようになってから十数年になるが、この間における装置や機器のめざましい進歩と共にたゆみない応用技術の研究開発によつて、今日のように鉄鋼分析の一翼を担う有力な分析手段となるにいたつた。日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会では、いち早くこれによる分析技術の確立を目的として、けい光X線分析分科会を発足させ以来約十年にわたる共同研究を続けてきた。この成果はすでに本誌にもその一部が報告されて居り、日本工業規格(JIS)にも採り入れられて高く評価されている。ここではその共同研究の成果にもとづいて、けい光X線分析による鉄鋼分析方法の概要と特徴などについて簡単に解説する。

2. けい光X線分析の原理と特性

けい光X線分析についてはすでに多くの成書によつて詳細に解説されているので一般的な事柄はそれらを参考にさせていただき、簡単に方法の概要を述べることにする。

けい光X線分析はX線分光分析とも呼ばれ一般的にはX線管で発生させた一次X線(連続X線)を試料面に照射して試料中の各元素のけい光X線を発生させ、このX線を波長によつて分光してそれぞれの強度を測定して定量分析を行なうものである。けい光X線分析が研究されはじめたのは1930年代からであるが現在のように本格的な工業分析に利用されるようになったのはここ十年ぐらいである。工業分析の手段として本法のこのような急速な普及には管球や測定系における電子技術に負うところが極めて多い。

工業分析に利用されるX線は0.5~12Å ぐらいの波長範囲にあるが、このようなX線はそれより波長の短いX線で試料を照射して得られる。すなわち試料を適当な

X線で照射すると、試料の構成元素の原子から固有のエネルギーをもつけい光X線が放射される。これを模型的に示すと図1のようにエネルギーの大きい一次X線によつて原子の内殻軌道電子(内側からK, L, M殻)がたたき出されて空位となり、ここに外側の軌道から電子が落ちこむ。その際に両方の軌道エネルギーの差が電磁波として放射されるのがけい光X線である。

このけい光X線はK殻とL殻との間のエネルギーの差から生じたものを K_{α} 線、同じくK殻とM殻のものものを K_{β} 線と呼び、同様にL殻とその外側の殻の電子との間のものを L_{α} 線、 L_{β} 線などと呼ぶ。これらは各元素固有のエネルギーをもち一定波長を示すので分光系によつて波長ごとに分離することができる。

このようにけい光X線分析は試料を破壊することなくそのまま一次X線で照射して元素の定性および定量分析ができるので操作が迅速なこと、測定精度の高いことなどの特徴がある。一般に3Å以下の短波長のけい光X線を発生する元素を重元素、3Åを超える長波長のけい

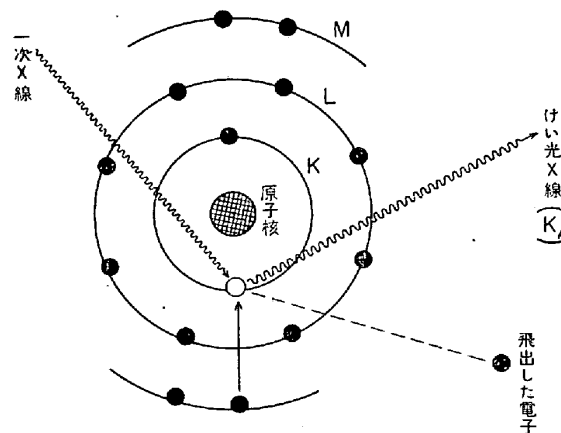


図1 けい光線の発生原理

* 昭和49年2月26日受付(依頼技術資料)

** 日本冶金工業(株)川崎製造所

光X線を発生する元素を軽元素として分けており、後者は通常大気による吸収を避けて真空中で測定される。鉄鋼分析ではこの範囲にアルミニウム、燐、いおうなどの重要元素が含まれるので装置はほとんど真空形のものが用いられている。しかし炭素やほう素のような超軽元素は現段階でも測定が困難であるため別の分析手段を併用する必要がある。この点が鉄鋼分析における本法の唯一の弱点といえよう。また0.5Å以下の波長のけい光X線は発生が困難になるが、この領域のタングステンや鉛のような重元素はK系列のX線の代わりにもつと長波長のL系列の線が利用できるので測定上の制約はない。

つぎにけい光X線分析の利点の1つである非破壊分析は逆に共存元素の影響(マトリックス効果)を避けられないという欠点となり、合金鋼のような複雑な組成の試料の分析を難しくしてきた。

3. 装置の進歩

けい光X線分析の発展が機器分析の通性として装置の進歩に負うところが多いことはすでに述べた。けい光X線分析装置の基本構成は図2に示すように元素を励起するための1次X線を発生させる線源部、このX線を試料に照射して発生するけい光X線を波長によつて分ける分光部、これを検出器で検出してその強度を測定する測定部の3つに大別される。

線源部は高压電源とX線管から成り、30~100kVの高电压をX線管のターゲットに加えて連続X線を発生させる。初期にはこの高压電源として全波整流方式の直流が用いられていたが近年はその脈流を平滑回路で除いたコンスタントポテンシャル形のもので一般的になり実効X線強度の増大が図られている。X線管はターゲットに用いた金属によつて連続X線に含まれる特性X線が異なるため有効X線強度の波長分布に差がある。従来主として

表1 分光結晶

結 晶	化 学 式	対象元素
ADP	$NH_4H_2PO_4$	Mg
Gypsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Mg
EDDT	$C_6H_{14}N_2O_6$	Al, Si, P, S, Ca
PET	$C(CH_2OH)_4$	Al, Si, P, S, Ca
Germanium	Ge	P, S
Li-Fluoride	LiF	Ti 以上の重元素
Topaz	$Al_2(SiO_4)F_2$	Mn

タングステンをターゲットに用いたX線管が一般に用いられてきたが、これは軽元素領域に対する有効X線強度が小さいため、現在では全域を通じて適当な強度が得られるロジウムターゲットのX線管が多く用いられている。またクロムターゲットや銀ターゲットのX線管も目的によつて使用されている。分析時間を短縮する必要性から強力な1次X線を得るため管球出力もできるだけ大きいものが要求され60mA以上の管電流の流せる3kWの管球が用いられるようになって微量の軽元素の分析が容易になった。これによつて鉄鋼分析におけるけい光X線分析の有用性は飛躍的に高められた。

つぎに分光部はX線を照射する試料室、発生したけい光X線を波長によつて分光するゴニオメーター、スリット、分光結晶、検出器などから成る。軽元素のけい光X線は強度が弱く大気に吸収されやすいので、分光部は真空系内に納められる。分光結晶は、表1に掲げたような各種のものが分解能とX線の反射強度を考慮して使い分けられる。この分光結晶には平面結晶と湾曲結晶とがありそれぞれソーラーズリットまたはスリットとともに分光系を構成する。前者は構造、調整が比較的簡単であること、後者は検出感度が高いことが特徴である。図3に両者の分光系を示す。

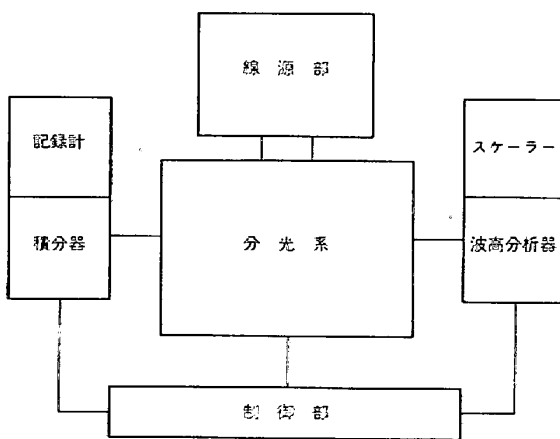


図2 けい光X線分析装置の構成

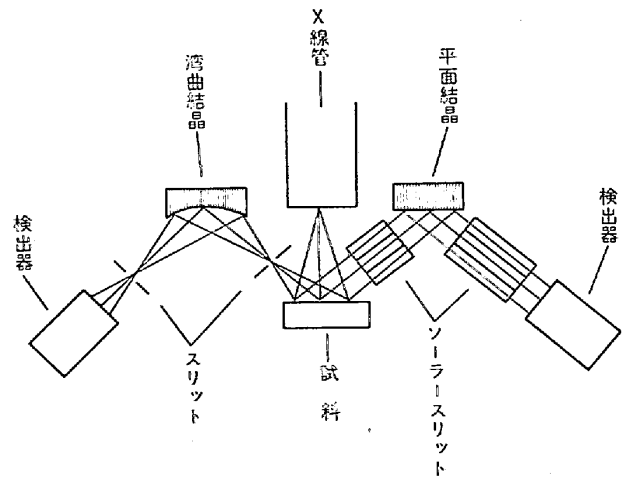


図3 X線分光系

検出器は測定系に属するものであるが機構上分光系に密着している。これには従来用いられている重元素用のシンチレーション計数管や軽元素用のガスフロー比例計数管のほか、窓の材料と封入ガスを変えて波長選択性をもたせた特殊な検出器も各種用いられている。

測定部には波高分析器、計数器、積分器、記録電位計、プリンターなどのほか検出器用の高圧電源や自動操作機能が組み込まれている。なお最近ではこれに簡単な電子計算機を用いたデータ処理装置を包含しているものも多い。測定方式には検出器の出力の電気パルスを直接計数するものと、その出力で一定時間積分器のコンデンサーを充電したのち電圧を測定するものがある。また分光系を移動させて1元素ずつ逐次測定していく走査形の装置と多数の元素を同時に測定できるマルチチャンネル形とがあり後者の方が迅速分析に適している。

以上のような装置各部の総合機能の進歩により工業分析用のけい光X線分析装置の性能は、ここ十数年間に飛躍的に向上し光電測光式発光分析と並ぶ鉄鋼分析の主要機器となり湿式化学分析以上の高精度で1試料1分以内の測定を可能とするにいたつたのである。

4. 鉄鋼分析への応用技術の確立

装置の性能が低かつた初期の段階では、けい光X線分析は主として重元素の分析にのみ利用されていたので主要元素に軽元素が含まれる鉄鋼分析においてはあまり有力な分析手段とはいええず、どちらかといえば発光分光分析の補助的役割に甘んじていた。しかし前述のようにハードウェアの発達によつてそれらの弱点がつつぎと解決されるに及んで有用性が改めて認識されるようになり、鉄鋼分析に対するソフトウェアの開発も急速に進展するに到つた。以下本法による鉄鋼分析技術の現況を説明する。

4.1 試料の調製

通常溶湯鑄込試料または圧延素材からの切出し試料などの一面を平面に研磨してX線照射面(分析面)とする。発生するけい光X線の強度はX線管のターゲットから分析面までの距離によつて大きく変化するためこの面は十分平坦で装置の試料室に正確に装着できることが必要である。一般に20~35mmφ×5~30mm tの盤状試料の端面を研磨して用いる。X線強度はまた分析面の粗さおよびX線照射面積にも関係するから一定にしなければならない。通常分析面は100番以上の粒度の研磨布で仕上げX線照射面積が25~30mmφ程度になるように管球の絞りか試料マスクで規制する。

研磨機はアルミナ質のものを用いることが多いがアル

ミニウムを定量する場合は炭化けい素質のものを用いなければならない。このような研磨機の成分による分析面の汚染のほか砥粒中の不純物や固着剤などによつても同様な誤差を定量値に与えることがあるので注意しなければならない。この汚染効果は微量元素を定量する場合とくに問題となり本法の適用を困難にするからこのような場合は表面を金やすりや旋盤などを用いて切削する。

4.2 けい光X線の発生と測定

X線照射面積を規制するために試料マスクを用いる場合はマスクの材質に定量元素が含まれないこと、バックグラウンドが増大しないことなどに注意する。装置は分光系が通常 10^{-2} mm Hg以下の真空に保たれているので、試料室に試料を装着すると急速に排気して真空状態になつてからX線を照射するようになつている。

発生したけい光X線は分光系で分光されたのち検出器で検出される。検出器からの電気出力は測定系に導かれて波高分析器などを経て計数回路でパルスを計数するか、あるいはこれを一定時間積分コンデンサーに充電したのちその電圧を測定し、X線強度としてレコーダーやプリンターなどで表示される。測定精度を高めるためには計数量を多くして統計誤差を小さくする必要があるが、このためには測定時間を長くするか、計数率を高くしなければならない。しかし分析作業の迅速化の上から測定時間の増大は好ましくなく、一方計数率の増加には測定系の数え落し効果などの制約もあつて測定時間は装置の性能によつて20~120sec程度となつている。

4.3 定量分析

けい光X線分析における定量方法は発光分光分析と同様に標準試料比較法であるから測定したX線強度と元素の含有率との関係を検量線によつて求める。段階的に元素含有率の異なる一連の標準試料群を分析試料と同一条件で測定し、X線強度と含有率(標準値)とで得られる検量線を用いて分析元素を定量する。しかしX線強度は共存元素の影響をうけて変化するので、この共存元素が一種類の場合(定量元素と基元素との二元系試料)以外は比例性のよい検量線が得られないことが多い。二元系では定量元素のX線強度に対する共存元素(基元素)の影響量が両者の濃度比で定まるので簡単である。すなわちX線が吸収されるか、励起されるか、影響をうけないかのいずれかによつて検量線は図4のようにA、CまたはBようになる。

しかし共存元素の種類や量の多い多元系の実用鋼種ではこの影響が複雑で検量線の作成が容易ではない。そこで一般に行なわれている定量方法としては共存元素の量がほぼ同程度の鋼種別に試料を分類して影響量を一定と

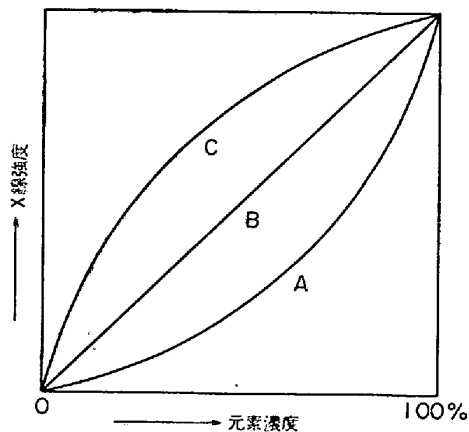


図4 二元系検量線

見なしうる層別検量線（鋼種別検量線）を用いるか、共存元素の影響を計算によつて補正する方法の2つがある。

4.3.1 鋼種別検量線法

試料中の各共存元素の影響による定量誤差が許容差を越えないように組成の近似した鋼種別に試料群を層別し、それぞれの群を代表する標準試料を選んで専用の検量線を作成して行なう定量法である。この方法は操作が簡単でよいが試料鋼種が多い場合や共存元素の変動量が多い場合は検量線の数が多くなつて繁雑である。ことに共存元素の含有率が高くなるとその変動幅を狭くしなければならないので、このように限定した標準試料系列の選定が困難になることが多い。したがつて本法は比較的組成の簡単な限られた試料のみを常時分析する現場の作業分析に適している。

4.3.2 補正定量法

共存元素の影響量は元素の種類と含有率によつて定まるので、これがわかつていればその影響による誤差を計算して補正することができる。この補正方法には種々の手法が考えられているが日本工業規格に制定された方法について述べればつぎのとおりである。

この方法の考え方は定量元素 i と基元素の Fe との二元系を基準とするもので第三元素 j を共存元素として j と Fe の影響量の差のみを補正するものである。そして各 j 元素と Fe の影響量の差を補正係数 d_j として求めておいて検量線は常用標準試料の標準値からこの d_j を用いて二元系検量線上で得られる値（基準値）を推定計算して作成する。この推定二元系検量線（基準検量線）を用いて得た分析試料の定量値を同一 d_j を用いて計算して元に戻し、これを補正定量値とする。このように同一 d_j を検量線作成時と定量値の補正計算時の両方に用いることによつて補正係数 d_j の多少の誤差があつても

ほとんど打ち消されるので実用上共通の値とすることができる。補正計算はつぎの手順による。

(1) 分析試料群と同種の共存元素を含む標準試料を選定し、補正係数 d_j を用いて次式により基準値を計算する。この場合近接スペクトル線が分光系で完全に分離できない元素はその重なり分も同時に計算する。

$$\hat{X}_i = \frac{W_i + (l_j \cdot W_j)}{1 + \sum d_j \cdot W_j} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 \hat{X}_i : i 元素の基準値
 W_i " の標準値
 W_j : j 元素の "
 d_j : 吸収補正係数
 l_j : 重なり補正係数

(2) この基準値とけい光 X 線強度（測定値）とで基準検量線を作成し、これを用いて分析試料の定量値を求める。

(3) 得られた定量値から次式によつて補正定量値を算出する。

$$\hat{W}_i = X_i (1 + \sum d_j \cdot W_j) - (l_j \cdot W_j) \dots \dots \dots (2)$$

ここに、 \hat{W}_i : i 元素の補正定量値
 \hat{X}_i : " 未補正定量値

補正定量法は同一検量線で多鋼種の試料の分析が可能であるが補正計算に少し手間がかかるから迅速分析を要する場合は小形の電子計算機を用いる。

補正係数 d_j はけい光 X 線分析の本質的に避けられないマトリックス効果によるもので、装置や測定条件によつて若干その値が異なるが上述のようにすることによつて実用上共通的に用いることができる。ただこの d_j 値を正しく決定することは實際上容易でないことは事実である。これは JIS G-1256-73 の解説中にも 2, 3 例示されており、その求め方も重回帰計算法、個別三元法、理論計算法など種々の方法が提案されているがいずれにも一長一短がある。前述のけい光 X 線分析分科会では個別三元法によつて d_j 値を求める共同実験を行なつた。この詳細は本誌の分科会研究成果報告に盛られているが、この場合に用いた標準試料の製造上の制約から元素濃度の不適当なものがあつたり、標準値決定上の誤差や X 線強度の測定精度不足などの影響もあつて一部に問題のあるものも見られるがおおむね満足すべき結果が得られている。

しかしかりにこの方法で誤差のない正しい値 d_j が求められたとしても、この値は j 元素の濃度によつても変化するので特定濃度の三元系試料で得られたものを広い濃度範囲に適用することは難しい。この補正定量法では d_j 値に誤差があつても、その用い方で影響が打ち消され

表 2 適用した d_j 値

補正係数	j 元素 $\times 10^{-4}$							
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Co
d_v	-420	137	-23	10	122	416	379	-12

表 4 測定条件

項目	条件
装置	島津・ARL VXQ-120
X線管	Rh ターゲット (3 kW)
励起条件	40 kV 60 mA
スペクトル線	V K_{α}
測定時間	30 sec

るようになってきていることはすでに述べたが、さらに補正誤差が(2)式からわかるように d_j と W_j の積に関係することに注目して同一群内の W_j の変動量を制限した微小変動補正法も必要に応じて適用することが考慮されている。

これらの詳細や適用例については前掲の JIS G-1256-73 および「鉄鋼の工業用蛍光X線分析方法 (日本鉄鋼協会)」を参照されたい。ここでは簡単に工具鋼中のバナジウム定量の1例を掲げておく。この結果から定量値の誤差は未補正で $\sigma d = 0.33\%$ が補正後 0.04% に減少し本法の信頼性の高いことが証明されている。

4.4 本法の長所と短所

けい光X線分析は発光分光分析に遅れて導入され、装置の進歩もこれに一步ゆずつたので同じ機器分析としてよく対比して論じられる。しかし現段階では操作性、迅速性ともに両者ほとんど差がないうえ、定量範囲は発光分光分析を上廻り、測定精度もそれを凌駕しているが炭素の定量が困難なことが鉄鋼分析では大きな弱点となっている。さらに非破壊分析である点が本法の長所の1つになっているが、このことが試料の分析面の汚染の影響を避けられない短所ともなる。分析面を研磨することは発光分光分析と同様であるが、この際研磨材による表面

汚染を発光ではスパークで除去できるのに対してけい光にはその手段がない。このため微量の元素の分析には試料の調製方法を別に考えなければならない。なお前述の補正計算の面倒さも本法の短所の1つといえるかもしれないが、この点は幸いにして簡単な電子計算機の利用によつて解決できるようになった。

5. 粉体試料への応用技術

前述のようにけい光X線分析は鉄鋼試料をそのまま非破壊で分析する方法として発展してきたが一方では本法が試料の形態による制約が少ないことから鉍石やスラグなどの粉体試料の分析技術の開発も進められてきた。前記分科会の共同実験でもこれらが工程管理分析に十分利用できることが確認されている。粉体分析には2つの方法がある。その1つは試料をそのまま微粉碎して適当なバインダーを混合して加圧整形するブリケット法で、いま1つはほう砂などのフラックスを用いて試料を加熱融解し鑄型に鑄込んで調製するガラスビード法である。前者の粉碎ブリケット法による共同実験では振動ミルを用いた湿式粉碎と乾式粉碎とにおいて前者がすぐれ、10分間で大部分が 5μ 以下の粒度に粉碎されることがわかった。また鉄鉍石は鉍柄によつて粉碎されやすいものと

表 3 供試料の組成

種類	No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Co	V
TSK*	28	1.31	0.39	0.69	0.93	1.01	0.71	0.67	0.02	0.88
	270	0.65	0.39	0.42	0.08	1.97	1.68	0.02	0.03	0.94
	1052	0.91	1.96	0.35	0.03	4.27	2.49	0.31		1.04
	1059	0.96	1.01	0.55	0.14	3.54	2.24	0.01		1.19
	105	0.82	0.31	0.29	0.06	4.14	0.85	10.45	1.60	2.19
	217	0.72	0.26	0.38	0.08	4.22	0.43	17.93	10.10	1.24
	627	1.21	0.30	0.30	0.11	4.66	0.32	17.44	0.61	4.12
	838	0.84	0.24	0.31	0.12	4.23	0.81	10.22	1.50	1.90
	870	1.03	0.26	0.50	0.12	4.19	5.85	8.00	7.80	2.65
NBS	836	(0.8)**	0.32	0.21	0.10	6.02	2.80	9.70		0.63
	837	(0.7)	0.53	0.48		7.79	1.50	2.80	2.90	3.04
	838	(0.7)	0.17	0.20		4.66	8.26	1.70	4.90	1.17
	839	(0.9)	0.21	0.18		2.72	4.60	5.70	7.80	1.50
	840	(0.8)	0.14	0.15		2.12	0.07	13.00	11.80	2.11
	841	(0.7)	0.16	0.27		4.20	0.84	18.50		1.13
FXS***	225					19.77				5.68

* Tokushu-Seiko's sample 特殊製鋼提供試料, ** Quantovac's result カントバック値, *** Co-operated sample 共同実験値

表 5 定 量 結 果

試 料	W_o (%)	$1 + \Sigma d_j \cdot W_j$	\hat{X}_o (%)	未補正 (%)	差 (%)	補正 (%)	差 (%)	
TSK	28	0.88	1.0160	0.87	1.10	0.22	0.86	-0.02
	270	0.94	1.0754	0.87	1.21	0.27	0.96	0.02
	1052	1.04	1.1551	0.90	1.32	0.28	1.07	0.03
	1059	1.19	1.1091	1.07	1.45	0.26	1.19	0
	105	2.19	1.4494	1.51	2.15	-0.04	2.23	0.04
	217	1.24	1.7096	0.73	1.10	-0.14	1.35	0.11
	627	4.12	1.6836	2.45	3.29	-0.83	4.07	-0.05
	838	1.90	1.4386	1.32	1.82	-0.08	1.99	0.09
	870	2.65	1.5478	1.71	2.34	-0.31	2.62	-0.03
NBS	836	0.63	1.5278	0.41	0.55	-0.08	0.60	-0.03
	837	3.04	1.2368	2.46	3.31	0.27	3.03	-0.01
	838	1.17	1.4314	0.82	1.10	-0.07	1.17	0
	839	1.50	1.3959	1.07	1.42	-0.08	1.48	-0.02
	840	2.11	1.4753	1.48	1.85	-0.26	2.07	-0.04
	841	1.13	1.7595	0.64	0.82	-0.31	1.06	-0.07
FXS	225	5.68	1.2412	4.58	6.23	0.55	5.67	-0.01
\bar{d}						-0.022		0.004
σ_d						0.330		0.045

表 6 鉄鉱石分析の正確度 (σ_d)

分析 方法	T-Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
粉碎ブリケット法	0.79	0.15	0.16	0.05
融 解 法	0.19	0.12	0.08	0.04

そうでないものがあつたが電炉スラグは粉碎が容易でその差も認められなかつた。これらの試料によるX線強度は粒度が小さくなるほど増加する元素と減少する元素とがあつた。この結果にもとづいて湿式10分間粉碎-ブリケット法によつて鉄鉱石の分析を行ない、鉄についてはコバルト内標準法を応用してマトリックス効果を補償し $\sigma_d=0.79\%$ の正確度が得られた。硝子ビード法についてはフラックスの種類、融解条件、鑄込条件などの検討が進められており適当な条件ではブリケット法以上の正確さが得られている。表6に鉄鉱石分析における両者の正確度の比較例を示す。

6. お わ り に

鉄鋼分析におけるけい光X線分析の現況を簡単に述べたが具体的な事柄については他にゆづつて本稿では前記分科会の研究経過にしたがつて本法の概要を解説した。しかし筆者の浅学非才のため限られた紙面で十分意を尽しえなかつたことはまことに申し訳ない次第である。

なお、ここではラジオアイソトープや電子線励起によるX線分析や半導体検出器を用いた非分散のけい光X線分析には触れなかつたが、これらも含めて管球、分光結晶、検出器などの装置、機器の進歩と相まつてX線分析技術の開発もさらに進められ、ますます応用範囲の拡大と感度、精度の追求が行なわれていくものと考えられる。

文 献

- 1) 鉄共研鉄鋼分析部会：鉄鋼の工業けい光X線分析方法 (1973), [日本鉄鋼協会]
- 2) 日本工業規格 JIS G-1256-73: 鉄および鋼のけい光X線分析方法, [日本規格協会]
- 3) 日本工業規格 JIS G1204-66: 鉄および鋼のけい光X線分析方法の通則, [日本規格協会]