

© 1983 ISIJ

論文

ニッケル基合金の蛍光X線分析

伊藤 六仁*・佐藤 昭喜*・成田 正尚*

X-ray Fluorescence Analysis of Nickel Base Alloys

Minao ITO, Shoki SATO, and Masanao NARITA

Synopsis :

In Japanese Industrial Standards (JIS), the method of using iron base binary calibration curve is adopted for X-ray fluorescence analysis of steels, and is defined to be applicable to the analysis of nickel base alloys. In this report, some problems were studied for applying the JIS method to the analysis of practical nickel alloy samples. Also, the correction factors of interelement effects suitable for those practical samples were determined. Moreover, the method of using nickel base binary calibration curve was compared with that of using iron base binary calibration curve, the JIS method, for the analysis of nickel base alloys. As the result, the accuracy of both methods had no difference and it was confirmed that the method of using iron base binary calibration curve was applicable to nickel base alloys, even if the content of iron was less than 10%.

1. 緒 言

蛍光X線分析法は迅速かつ高精度などの特徴を持ち、鉄鋼の主要な管理分析用機器の一つとして広く用いられ、JIS¹⁾にも採用されている。蛍光X線分析法で良好な正確さを得るには共存元素の影響の補正が必要で、JISでは吸収強調効果の補正係数を用いて多元系試料からFeと定量元素の二元系検量線を推定し(以下鉄基の基準検量線という)、蛍光X線強度をその検量線の読取値である未補正定量値に換算してから必要な共存元素の影響を補正している。さらにJISではこの鉄基の基準検量線法の適用範囲を鉄鋼からNiまたはCoが主成分である超耐熱合金まで含めている。

ニッケル基の超耐熱合金のような高含有率の多成分系試料の分析に対しては蛍光X線分析法の特徴である高精度が十分発揮されるので、古くはR. M. BRISSEYの検討²⁾に始まり、以後多くの研究が行われてきた。また良好な正確さを得るために共存元素の影響の補正方法の検討が多数行われている^{3)~10)}。しかしこれらの検討では分析試料の測定蛍光X線強度を純物質の測定蛍光X線強度に対する強度比として標準化してから補正を行っており、蛍光X線強度を鉄基基準検量線での読み取り値に換算してから補正するJIS法を適用した報告は少ない。望月¹¹⁾¹²⁾はJIS法における吸収強調効果の補正係数である総合吸収補正係数を基礎定数法で定め、試料中のFe

の含有率の変化によつて特定の元素に対する補正係数の値が若干変化することを明らかにした。さらにその総合吸収補正係数を実用ニッケル合金に適用して良好な補正結果を得ている。また日本原子力研究所が主催した共同研究¹³⁾では前述の基礎定数法で求めた総合吸収補正係数を用いて實用ニッケル合金を定量して良好な結果を得ているが、正確さをより向上させるためには多数の實用ニッケル合金を用いてそれら試料に最適な総合吸収補正係数を求めることが望ましいとしている。すなわちJIS法は基準検量線を用いることにより補正係数値の誤差の影響を軽減しているが¹⁴⁾、各元素の含有率が広く変化している試料群を分析するときには最適の総合吸収補正係数値が必要である。一方、ニッケル合金中の各元素を鉄基の基準検量線法で分析すれば、当然のこととしてニッケルの影響の補正量が大きくなり、それに伴う誤差が考えられる。その対策の一つとしてニッケル基の基準検量線法が考えられるがその得失は明確にされていない。著者らはこの鉄基基準検量線法を用いるJIS法を実用ニッケル合金に適用する上でのこれら問題点の検討を行つたので報告する。

2. 実 験

2.1 装置および試料

使用した蛍光X線分析装置は理学電機工業(株)製サイマルチックス4B型で、Rh 3kW X線管を用い、管出

昭和55年4月本会講演大会にて発表 昭和56年11月17日受付 (Received Nov. 17, 1981)

* 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

Table 1. Measuring conditions.

Element	Spectral line	Crystal
Si	K _α	InSb
P	K _α	Graphite
W	L _α	LiF
Al	K _α	EDDT
Ta	L _β	LiF
Fe	K _β	LiF
Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, } V, Co, Ti, Nb & Zr }	K _α	LiF

Table 2. Content ranges of binary samples used together with FXS 301~381 to estimate correction factors for spectral line overlap.

Matrix element	Added element	Number of samples	Content range (%)
Fe	V	1	3.45
Fe	Ta	10	~13.78
Ni	Mn	4	~2.57
Ni	Cr	9	~29.31
Ni	V	5	~14.16
Ni	Co	9	~24.33
Ni	Fe	4	~0.21

Table 3. Content ranges of multi-component nickel base alloy samples, and accuracy after correction for interelement effects.

Matrix element	Element to be determined	Content range of elements to be determined (%)	Number of samples	Accuracy* (σ _d %)
Fe	Si	0.21 ~ 2.07	47	0.024
Fe	Mn	0.50 ~ 3.42	43	0.023
Fe	P**	0.001 ~ 0.021	90	0.0020
Fe	Cu	0.20 ~ 6.33	31	0.032
Fe	Ni	31.6 ~ 96.1	143	0.227
Fe	Cr	5.16 ~ 27.3	95	0.145
Fe	Mo	1.00 ~ 27.7	81	0.088
Fe	W	1.02 ~ 11.9	39	0.069
Fe	V	0.21 ~ 2.14	22	0.021
Fe	Co	2.01 ~ 29.9	65	0.083
Fe	Nb	0.88 ~ 9.4	30	0.066
Fe	Ti	1.03 ~ 10.2	66	0.052
Fe	Al	0.91 ~ 9.9	50	0.056
Fe	Zr	0.10 ~ 0.75	27	0.009
Fe	Ta	0.22 ~ 10.0	21	0.047
Ni	Cr	5.16 ~ 27.3	95	0.143
Ni	Co	2.01 ~ 29.9	65	0.073
Ni	Fe	4.72 ~ 55.1	51	0.160

* Accuracy was calculated as standard deviation obtained for a series of differences between X-ray fluorescence and chemical analytical results.

** P was determined with equation (2). The other elements were determined with equation (1).

力 50 kV-50 mA, 積分時間 40 s とした。各元素の測定線及び分光結晶を Table 1 に示す。

JIS の鉄基基準検量線法におけるスペクトル線の重なり測定には日本鉄鋼標準試料 FXS 301~381 の鉄系二元合金試料及び Table 2 に示す自社製二元合金試料を用いた。次に総合吸収補正係数 d_j の決定及び補正効果の検討用には Table 3 に示した多元系ニッケル合金試料を用いた。Table 3 の試料は NBS 6 種類, INCO 社標準試料 11 種類及び日本原子力研究所製標準試料 7

種類の市販標準試料とニッケル基耐熱合金, 電磁材料などの自社製試料 119 ケの計 143 ケである。自社製標準試料の組成は鉄鋼またはニッケルクロム鉄合金の JIS 分析法に準じて湿式化学分析を行って定めた。これらの試料の Al の蛍光 X 線強度の測定にはカーボランダム系, またその他の元素の測定にはコランダム系の研削紙を用いて測定面を調製した。

2.2 実験方法

2.1 の二元系合金試料を用いて, 鉄基またはニッケル基基準検量線を用いるときの妨害スペクトル線の重なり補正係数を JIS 法²⁾ に準じて定めた。ただし基元素のスペクトル線が重なるときは, 基元素と定量元素を除く他元素の含有率の合計に対する補正係数として表した。

つぎに総合吸収補正係数 d_j の求め方として, JIS 法では①重回帰法, ②個別三元法及び③理論計算法を規定している²⁾。この検討では Table 3 の多元系ニッケル合金試料から求めるため, ①の重回帰法を用いることにした。この重回帰法で正確な補正係数を求めるには定量元素含有率の有効けた数が大きいことと, 共存元素含有率の変動幅が十分大きいことが必要である。しかしニッケル合金中の一部元素については高含有率の試料を十分確保できなかつたので, Table 3 に定量元素の下限含有率として示したように, かなり低含有率の試料まで用いた。これら検討試料中の C 含有率は 0~0.22% である。この C 及び特定の定量元素の検討用試料群中の Si, Mn, Cu 及び V は含有率の変動幅がやや小さいので, 補正係数値の誤差が大きくなるおそれがある。従つてこれら元素についてはニッケル合金分析用に JIS G1256-1973 の解表 10 (以下 JIS 解表 10 という) に記載されている補正係数値 d_j を固定値として用いることにした。この場合 d_j 値が記載されていない Zr (K_{α} 0.0787 nm) や Ta (L_{β} 0.1327 nm) を定量するときは測定波長が近接している Nb (K_{α} 0.0728 nm) または W (L_{α} 0.1476 nm) 定量のときの d_j 値を用いることにした。この Zr や Ta を共存元素とする場合で, その含有率変動幅が小さいときは, 原子番号が近接している Nb または W とほぼ同じ d_j 値であると仮定し, Nb+Zr または W+Ta の含量に対して d_j 値を求めた。ただし Nb 定量のときの Zr は Nb に代えて次に原子番号に近い Mo と Zr の含量に対して d_j 値を求めた。

次に重回帰法では通常二元系合金試料を用いて検量線を作成するが, 鉄基及びニッケル基の二元系試料を完備することは困難なので, 重回帰法の変形として多元系試料のみを使用する近似重回帰法¹⁵⁾を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 スペクトル線の重なり

前述の鉄系二元合金試料を用い、鉄基の基準検量線における重なり補正係数を求めた。有意な重なりを認めた元素の組み合わせを Table 4 に示す。一般に基元素が異なると蛍光X線強度は変化する。しかしJIS法の重なり補正係数は二元系検量線での含有率の読取値として表

Table 4. Correction factors for spectral line overlap to use iron base binary calibration curve.

Element to be determined	Interfering element	Correction factor for spectral overlap
Mn	Cr	0.0042
P	Cu	0.0008
P	Mo	0.0113
P	W	0.0010
P	Nb	0.0007
Cu	Ni	0.0015
Cu	Mo	0.0031
Cu	W	0.0017
Cu	Ta	0.0106
Cr	V	0.0259
W	Ni	0.0013
W	Mo	0.0052
W	Nb	0.0207
W	Ta	0.0121
V	Ti	0.0034
Co	ΣW_j	-0.0041
Nb	Mo	0.0015
Nb	Ta	0.0032
Al	Cr	0.0023
Zr	Nb	0.0016
Ta	Mo	0.0019
Ta	W	0.0041
Ta	Nb	0.1090

ΣW_j show sum of all the elements in a sample except iron and an element to be determined.

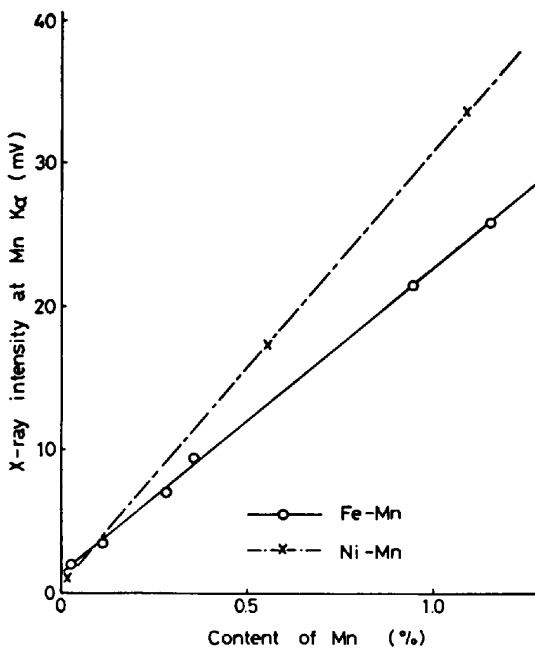


Fig. 1. Calibration curves of Mn by using Fe-Mn and Ni-Mn binary alloys.

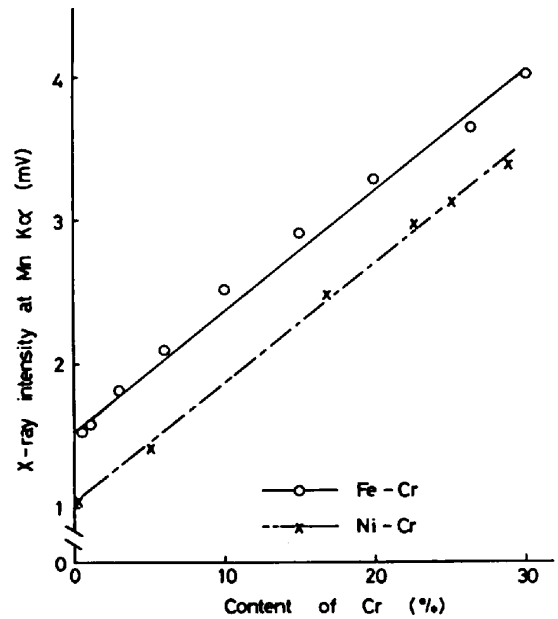


Fig. 2. Spectral overlapping intensities of Fe-Cr and Ni-Cr binary alloys at Mn K α .

されるので、基元素が鉄であるかニッケルであるかによつては変化しないことが予想される。これを確認するため、Mn に対する Cr の重なり及び Cr に対する V の重なりについて調べた。まず基元素による強調効果に差がある Mn K α 線に対する Cr K β 線の重なりを比較するため、鉄及びニッケル基での Mn の基準検量線を Fig. 1 に示す。Mn K α 線は基元素による強調効果のため、ニッケル基では鉄基の場合よりも勾配が高くなっている。また Mn に対する Cr の重なり量を見るため、Mn K α 線ピーク位置において Fe-Cr 及び Ni-Cr 二元系試料の X 線強度を測定すると Fig. 2 のようになる。CrK β 線による MnK α 線への重なり強度として、ニッケル基合金中ではバックグラウンド強度の分が低くなるが、感度的にはほとんど変わらない。このために MnK α 線に対する Cr K β 線の重なり補正係数は Table 4 及び 5 の Mn に対する Cr の重なり欄に示すように、ニッケル基基準検量線法の場合鉄基基準検量線法と比較してかなり小さな値となる。一方 Cr K α

Table 5. Correction factors for spectral line overlap to use nickel base binary calibration curve.

Element to be determined	Interfering element	Correction factor for spectral overlap
Mn	Cr	0.0024
Cr	V	0.0234
Co	Fe	0.0013
Fe	Co	0.0045

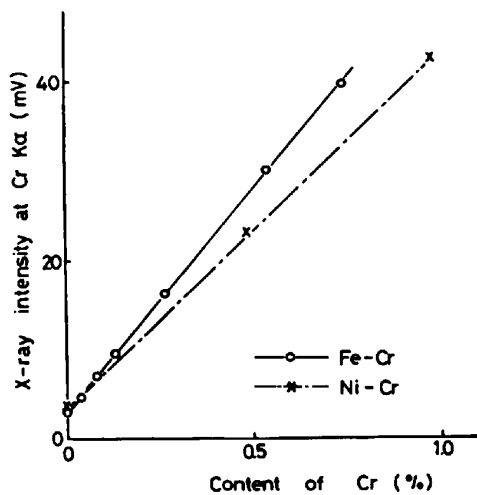


Fig. 3. Calibration curves of Cr by using Fe-Cr and Ni-Cr binary alloys.

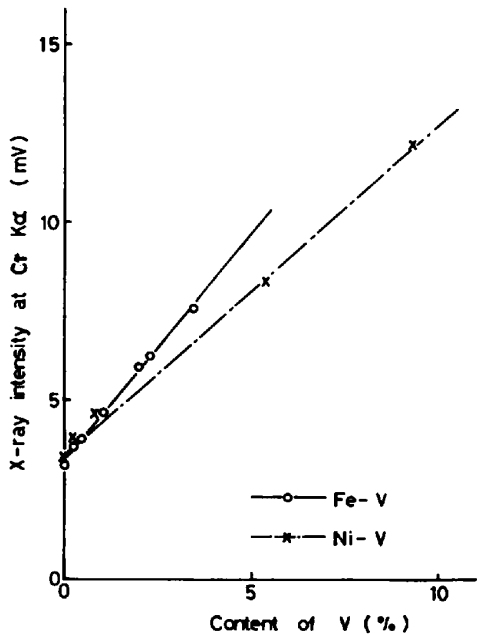


Fig. 4. Spectral overlapping intensities of Fe-V and Ni-V binary alloys at Cr K α .

線に対する VK_{β} 線の重なりの場合には Fig. 3 及び 4 のように、ニッケル基合金中では CrK_{α} 線の感度も低くなる。重なり量を定量元素の含有率で表示する基準検量線法では、重なり補正係数は Table 4 と 5 の Cr に対する V の重なりの場合に示すようにほとんど差がない。したがって基元素による強調効果に大きな差がなければ重なり補正係数は同一とみなすことができる。鉄基とニッケル基との比較で強調効果に差がでるのは Mn, Fe 及び Co の 3 元素の K 線であり、これらが関与する重なりは基元素によつて重なり補正係数が異なり、それ以外はほとんど影響がないと考えられる。

3.2 Cr 定量における鉄基準検量線法とニッケル基準検量線法の比較

基準検量線法の補正式は次式で表される。

$$\hat{W}_i = X_i \left\{ 1 + \sum_{j \neq i, m} (d_j W_j) \right\} - \sum_{j \neq i, m} (l_j W_j) \quad \dots (1)$$

ここに \hat{W}_i : 定量元素 i の補正定量値, (%)

X_i : 定量元素の未補正定量値, (%), X 線強度の関数として 2 次式で表す。

d_j : i 元素に対する共存元素 j の総合吸収補正係数

W_j : 共存元素 j の含有率, (%)

l_j : i 元素に対する妨害元素 j のスペクトル線の重なり補正係数

m: 基元素である Fe または Ni

ニッケル合金を基準検量線法で分析する場合、基元素を Fe または Ni とすることによる正確さの変化を Cr の定量について比較した。Table 3 の検討試料を用い、2.2 で述べた総合吸収補正係数 d_j の算出法に従つてその値を求めた。計算の結果得られた鉄基またはニッケル基基準検量線に対する d_j 値を Table 6 及び 7 の定量元素 Cr の欄に示す。このニッケル基での総合吸収補正係数の算出には、C 及び Cu に対する d_j 値を鉄基での値に固定した。鉄基及びニッケル基に対して得られた各元素の d_j を比較して大きな差がないことから、C と Cu の d_j 値を鉄基での値に固定したことはほとんど影響がなかったと考えられる。この総合吸収補正係数は共存元素と基元素との吸収強調効果の差として与えられる補正係数なので、一般に基元素が異なれば数値も異なるはずである。しかし Fe と Ni は原子番号の差が小さいので、各測定スペクトルに対する吸収強調効果の差は基元素の蛍光 X 線の波長の差が影響するような一部の元素の測定スペクトルを除けば小さく、したがって総合吸収補正係数の差も小さいはずである。また測定蛍光 X 線に対する質量吸収係数は一部測定元素を除けば Fe の方が Ni の場合より小さい。このことは Table 6 の定量元素 Cr の欄に示した鉄基基準検量線における総合吸収補正係数が Table 7 の定量元素 Cr の欄に示したニッケル基基準検量線における総合吸収補正係数より大きいものが多いことから裏付けられる。また Cr 定量における総合吸収補正係数と各共存元素の CrK_{α} 蛍光 X 線に対する質量吸収係数との関係を図示すると Fig. 5 のようになる。鉄基またはニッケル基の点をなめらかに結ぶと Fe または Ni の質量吸収係数の値のとき総合吸収補正係数がほぼ 0 になることが認められる。

Table 6 及び 7 の総合吸収補正係数を用い (1) 式によ

Table 6. Common correction factors ($\times 10^{-4}$) for using iron base binary calibration curve.

Element to be determined	Interfering element														
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	W	V	Co	Nb	Ti	Al	Zr	Ta
Si	-164*	—	-15*	35*	29	-17	-22	-2	-45*	9	-221	-198	-19	-221	-2
Mn	-59*	53*	—	29	-36	32	137	47	348	-44	48	297	-273	48	47
Cu	-95*	-80*	-15*	—	-69	-7	-44	-19	-34*	35	-130	-49	-111	-130	-19
Ni	-80*	-23	-31	-72	—	-18	-56	-50	-27	-72	-62	-36	-96	-55	-48
Cr	-227*	103	98	35*	11	—	288	319	153	-7	265	408	59	265	325
Mo	-100*	-83*	-200	-7	13	-33	—	128	-83	6	-17	-52	-79	-17	76
W	-256*	-75*	-10*	-79*	39	-20	-38	—	-285	-16	-7	-41	17	-7	13
V	-66*	86*	-64*	32	-12	40	232	1	—	-108	121	306	-247	121	389
Co	-32*	23*	284	-51*	-16	226	78	108	26	—	88	139	-35	88	99
Nb	-103*	86*	-11*	31*	25	-27	-71	141	34	49	—	-101	-134	-71	42
Ti	-70*	78*	-52*	24*	20	10	318	317	253	-3	321	—	50	321	356
Al	-166*	-201*	-13*	16*	-4	-35	4	-27	-53*	-33	-147	-47	—	-147	-7
Zr	-103*	-86*	-11*	31*	5	68	-247	-25	-29*	-135	291	514	31	—	294
Ta	-256*	-75*	-10*	-79*	-35	-109	67	-44	-29*	-2	-40	-367	275	-40	—

* The values are fixed as those of JIS G 1256-1973 Appendix Table 10.

Table 7. Common correction factors ($\times 10^{-4}$) for using nickel base binary calibration curve

Element to be determined	Interfering element														
	C	Si	Mn	Cu	Cr	Mo	W	V	Co	Nb	Ti	Al	Zr	Ta	Fe
Cr	-227*	89	81	35*	—	248	277	118	-17	227	356	43	227	281	-10
Co	-32*	23*	318	-51*	265	104	134	62	—	119	172	-33	119	125	13
Fe	-9*	69*	498	15	530	271	298	620	105	249	327	209	249	298	—

* The values are fixed as those of JIS G 1256-1973 Appendix Table 10.

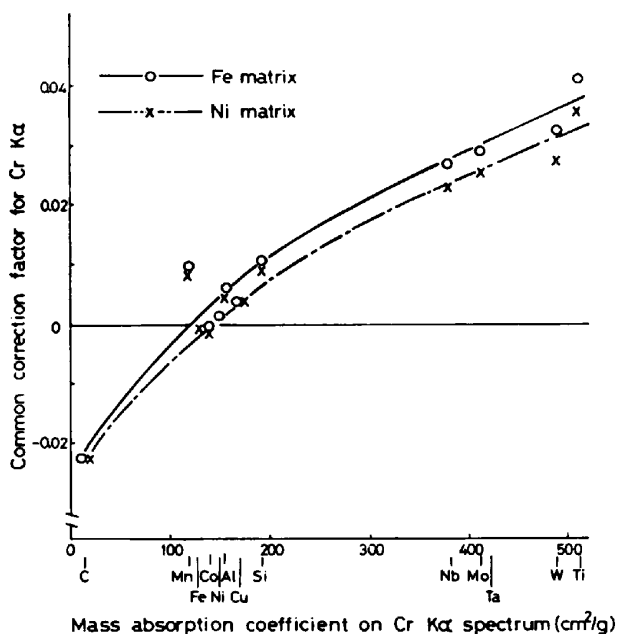


Fig. 5. Relation between mass absorption coefficient on Cr K_{α} spectrum and common correction factor for Cr K_{α} .

り Cr の補正定量値を求め、補正定量値と標準値との差の標準偏差として正確さを求めた。これを Table 3 の Cr の正確さの欄に示す。基元素を Fe または Ni としても Cr 定量の正確さにはほとんど差はない。これは主成分元素を基元素としなくても、換言すれば未補正定量値に対する補正量が大きくても、正確さにはほとんど影

響しないことを意味している。Fe-Ni 系の合金では鉄鋼とニッケル合金とを成分含有率で明確に区別しにくいことを考慮すると、これらを一括して取り扱い、鉄基基準検量線を採用している JIS 法の妥当性がここに示されていると考えられる。

ニッケル合金中の多くの元素を蛍光X線分析するとき補正計算に用いる共存元素の含有率は多くの場合未知である。このような場合、(1)式の未補正定量値 X_i をX線強度から各元素について求め、これを第一近似値として(1)式の真の含有率 W_j の代わりに用い、第一回の近似計算をして第二近似値が求められる。同様な方法で第一近似値以下を求め、一連の近似値が収れんするまで行つて、収れんした値を分析値とする方法が取られる。このような方法を用いるとき、未補正定量値が真値に近いほど計算回数が少なくてすむことになる。鉄基またはニッケル基基準検量線法による Cr の未補正定量値と標準値との関係を Fig. 6 に示した。主成分元素を基元素としたニッケル基による未補正定量値は当然のことながら標準値に対する近似度がよく、上述の繰り返し補正計算回数も少なくてすむことになる。

一方、一次式の形で表される吸収強調効果の補正式で共存元素の含有率が大幅に変動すると補正係数の値が変化することが知られている²⁾¹⁶⁾。JIS 解表 10 でも Fe 含有率によつて Cr 定量時の補正係数 d_{Ni} が次式に従つて変化するとしている。

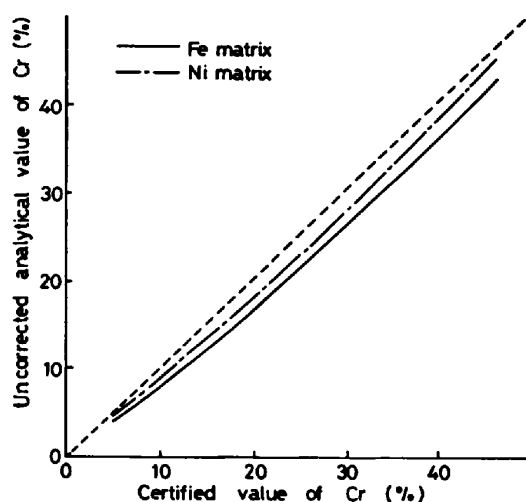


Fig. 6. Relation between uncorrected analytical values and certified values of chromium.

Table 8. Influence of iron content on analytical results of chromium.

Content range of iron (%)	Number of samples	Mean bias of chromium determination (\bar{d} %)	Accuracy (σ_d %)
0~10	72	0.026	0.147
10~52	24	-0.027	0.130

$$d_{Ni} = 0.0020 + 0.00004(W_{Fe} - 10)$$

今回の Cr 定量用総合吸収補正係数の算出においては d_{Ni} を一定値として求めたが、各試料を Fe 含有率で層別して正確さに差が有するかどうかを調べた。この結果を Table 8 に示す。Table 8 から σ_d 間にはほとんど差はなく、 \bar{d} 間には 0.053% の差が認められる。しかし \bar{d} 間の差を有意差検定した結果、危険率 5% では差があるとは認められない。今後検討試料を十分整備できたときには Fe 量によつて層別して d_{Ni} を検討する必要がある。

3.3 基元素のスペクトル線が重なる元素の定量

鉄基の基準検量線で Co を定量するとき、Co K_α 線に対して基元素である Fe の K_β 線が重なり、妨害をする。一方、基準検量線法では基元素の分析はできないので重なり補正に必要な Fe 含有率は他元素の含有率の和から推定することになる。この Fe 含有率の変化の内、定量元素 Co の含有率の変化による影響は Fe-Co の基準検量線に含まれている。したがつて、基元素の Fe と定量元素の Co を除いた他の共存元素含有率の合計量により Fe による重なりを補正することになる。このため Fe による重なり補正係数は Table 4 に示したように Fe と Co 以外の全元素の合計に対して、負の係数値で定められる。一方、ニッケル基の基準検量線の場合には Fe が定量可能なので Fe 量に対して通常の重なり補正係数が定められる。これを Table 5 に示す。ニッケル合金を分析する場合には、Table 3 に示すように Fe 量が大幅に変化するため重なり補正量が大きく変動することになる。この影響を確認するため基元素が Fe と Ni の両方の場合について総合吸収補正係数を求め、正確さの検討を行った。

Table 3 に示した試料中より Co 含有率 2% 以上の試料に対して 2.2 で述べた総合吸収補正係数 d_j の計算法に従つてその値を求めた。このとき C, Si 及び Cu に対する d_j 値は JIS 解表 10 の値に固定し、Zr に対する d_j 値は Nb に対する d_j 値とほぼ同じとみなして Nb+Zr の含量で d_j 値を求めた。計算の結果得られた鉄基及びニッケル基基準検量線に対する d_j 値を Table 6 及び 7 の定量元素 Co の欄に示す。Table 6 及び 7 の d_j 値を用い (1) 式により補正定量値を計算し、正確さを求めた。これを Table 3 の正確さの欄に示す。鉄基基準検量線のときの正確さとニッケル基基準検量線のときの正確さを比較するとニッケル基のときのほうがややよいがそれほど大きな差ではない。

Co 定量のときの重なり補正量の大きさを考えると鉄基の基準検量線法の場合、Table 3 の全検討試料における Fe と Co 以外の元素の合計含有率は約 45% から 98% なので重なり補正量 $\sum I_j W_j$ は -0.18% から -0.40% となる。ニッケル基の基準検量線法の場合は Fe 含有率の変化が 0.03% から 55% なので補正量は 0% から 0.07% となる。この負の補正量が大きいことは Co 含有率が少ないときに (1) 式の未補正定量値 X_i が負になる可能性を示す。したがつて Co 量が少なくなれば鉄基基準検量線法では Co 定量の正確さが悪くなることが予想される。そこで Co 含有率が 2% 以下の試料に補正式を適用してみると Table 9 に示す正確さが得られた。すなわち Co 含有率が 2% 以上の試料では基元素が Fe でも Ni でも正確さはほとんど変化しないが、低含有率領域の Co 定量では鉄基の基準検量線法のときの正確さはニッケル基法に比べかなり悪い。したがつて、Co 含有率が少ないときは基元素を Ni にした方がよい。またこのことはニッケル基の基準検量線法をとるときの Cu および W の定量にもあてはまり、含有率が少ない Cu および W の定量には鉄基の基準検量線の

Table 9. Accuracy of determining less than 2% of cobalt.

Calibration curve	Number of samples	Accuracy (σ_d %)
Fe-Co	51	0.086
Ni-Co	51	0.028

Table 10. Accuracy of determining silicon, manganese, phosphorus and zirconium for correction of only spectral line overlap.

Element	Content range of element (%)	Number of samples	Accuracy (σ_d %)
Si	0.01 ~ 2.07	100	0.036
Mn	0.01 ~ 3.42	120	0.085
P	0.001 ~ 0.021	91	0.0035
V	0.04 ~ 2.14	26	0.141
Zr	0.01 ~ 0.75	41	0.021

方が正確さが良いと推定される。

3.4 鉄基基準検量線法における総合吸収補正係数

吸収強調効果の補正は一般に定量元素の含有率が多いときに効果が現れる。このため Table 3 で定量元素としての含有率が比較的少ない Si, Mn, P, V 及び Zr について(2)式により重なり補正のみを行つたときの検量線を求め、その補正定量値の正確さを求めた。このとき重なり補正係数 l_j は Table 4 に示した値を用いた。得られた結果を Table 10 に示す。

$$\hat{W}_1 = aI_1^2 + bI_1 + c - \sum l_j W_j \dots\dots\dots (2)$$

Table 10 から、含有率の少ないこれらの元素でもニッケル合金の場合は共存元素量の変動が大きいので、重なり補正だけでは実用的に正確さが不十分と判断される。従つて Si, Mn, V 及び Zr については、定量元素としての含有率が少ないので共存元素の補正係数値の誤差が大きくなるおそれがあるが、吸収強調効果の補正係数を求めることにした。しかし P は含有率が低すぎるので、Table 3 の多元系試料を用いて重回帰法により重なり補正係数の最適値を求め、それで補正することにした。この結果、P に対する l_j 値として $l_{Cu} = 0.0008$, $l_{Mo} = 0.0074$, $l_W = 0.0007$, $l_{Nb} = 0.0007$ が得られ、二元系試料から求めた Table 4 の l_j 値使用のときの正確さ $\sigma_d = 0.0035\%$ に対して、この重回帰法の l_j 値を用いたときの正確さは $\sigma_d = 0.0020\%$ と改善された。重回帰法による l_j 値が二元合金試料により得られた l_j 値と異なるのは、吸収強調効果の影響を含んだ補正となつたためである。共存元素含有率が大幅に変動するニッケル合金で重なりだけの補正を行うときには、多元系実用合金試料から重回帰計算によつて l_j 値を求める事が正確さの改善に役立つことを示すものと考えられる。

つぎにニッケル合金中の Si, Mn, Cu, Ni, Mo, W, V, Nb, Ti, Al, Zr 及び Ta の各元素について、鉄基の基準検量線を用いる場合の総合吸収補正係数を前述の Cr 及び Co と同じ方法で求めた。得られた d_j 値を Table 6 に示す。またこの d_j 値を用いて補正定量値を求め、正確さを計算した。これを Table 3 に示す。どの元素も良好な正確さで実用的に十分満足できる数値で

ある。

3.5 基準検量線法での基元素の分析

基元素及び定量元素からなる二元系基準検量線法で分析を行うとき、一般に基元素は分析対象となつていない。鉄鋼分析では Fe を分析しないことが通例なので支障はないが、ニッケル合金では Fe の分析が必要なことが多い。このため鉄基の基準検量線法を採用している JIS では、Fe の定量にだけニッケル基基準検量線を用いることを規定している²⁾。しかし重なり補正係数の測定や個別三元法による総合吸収補正係数の決定などに対して、ニッケル系の二元または三元合金試料が必要となり不便なことが多いので、他元素定量値の合計を 100% から差し引く残方式との比較を行つた。まずニッケル基基準検量線法による Fe の定量には Table 5 に示した Co による重なり補正係数を使用し、(1)式を用いて d_j 値を求めた。これを Table 7 に示す。この d_j 値を用いて補正定量値を求め、Fe 定量の正確さを計算した。これを Table 3 に示す。つぎに残方式による Fe の定量は Fe 以外で 0.01% を越える元素の含有率をすべて合計し、100% から差し引く方法で求めた。このとき他元素の含有率は蛍光X線分析値を用いたが、蛍光X線分析法で定量できない C は他の分析方法によつて得られた含有率を用いた。残方式による定量値の正確さを求めた結果、 $\sigma_d = 0.334\%$ が得られた。この残方式の正確さは、Table 3 の定量元素 Fe の欄に示したニッケル基基準検量線法により直接 Fe を定量したときの正確さ 0.160% よりかなり悪く、Fe は別の基元素による基準検量線を用いて補正定量する必要がある。またこの残方式による正確さは Table 3 の鉄基の場合の各元素の正確さの平方和の平方根 0.327% にはほぼ等しく、残方式を実用化するには各元素(特に Ni, Cr)の補正定量の正確さをさらに向上させる必要がある。

4. 結 論

鉄鋼の蛍光X線分析における吸収強調効果及び妨害スペクトル線の重なるの共存元素の影響を補正する JIS の鉄基基準検量線法を耐熱合金・電磁材料など実用ニッケル合金に適用して総合吸収補正係数を決定し、正確さを求めた。また主成分元素を基元素とするニッケル基基準検量線法との比較を行つて次の結論を得た。

(1) 耐熱合金・電磁材料など実用ニッケル合金から鉄基基準検量線法における総合吸収補正係数を多元合金を用いた重回帰法により求めた。得られた係数を用いて実用ニッケル合金を分析したときの正確さは良好であつた。

(2) Cr の定量において主成分元素の Ni を基元素としたときの総合吸収補正係数を求め、その数値を用いて補正の正確さを求めた。これを鉄基基準検量線を用いる JIS 法と比較するとほぼ同程度であつた。したがつて鉄基の基準検量線でニッケル合金を分析することは鉄鋼とニッケル合金の区別が明瞭でないことを考えると妥当といえる。

(3) スペクトル線の重なり補正係数は基準検量線の基元素が Fe から Ni に変わつてもほとんど変化しない。ただ基元素による強調効果が大きく変わるときには重なり補正係数が変化する。

(4) 鉄基基準検量線法の場合、基元素である Fe の蛍光 X 線が重なりを与える Co の定量のとき、鉄含有率が少なくなると未補正定量値が負になることがあり、低含有率の Co の場合には誤差が大きくなる。したがつて低含有率の Co の定量にはニッケル基基準検量線を用いることが望ましい。

(5) 基準検量線法における未補正定量値の標準値に対する近似度は Ni を基元素にした方がよい。補正計算における共存元素量として未補正定量値を用いて近似計算を繰り返し実施するときには計算回数が少なくてすむ。

(6) 鉄基基準検量線法では Fe は直接定量できない。鉄基基準検量線法で他元素を定量し、100% から他元素の含有率合計を差し引いた残を Fe 含有率とする間接法で Fe を定量すると誤差が大きいので、Fe はニッ

ケル基基準検量線法で定量する必要がある。

文 献

- 1) JIS G 1204-1978
- 2) JIS G 1256-1973
- 3) R. M. BRISSEY: Anal. Chem., 25 (1953), p. 190
- 4) W. K. de JONGH: X-Ray Spectrometry, 2 (1973), p. 151
- 5) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: X-Ray Spectrometry, 3 (1974), p. 64
- 6) S. D. RASBERRY and K. F. J. HEINLICH: Anal. Chem., 46 (1974), p. 81
- 7) R. TERTIAN: X-Ray Spectrometry, 3 (1974), p. 102
- 8) J. M. GRIFFITHS and H. R. WHITEHEAD: X-Ray Spectrometry, 4 (1975), p. 178
- 9) V. E. CALDWELL: X-Ray Spectrometry, 5 (1976), p. 31
- 10) A. R. HAWTHORNE and R. P. GARDNER: Anal. Chem., 48 (1976), p. 2130
- 11) 鉄鋼の工業蛍光 X 線分析方法 (鉄鋼分析部会蛍光 X 線分析分科会編) (1973), p. 140 [日本鉄鋼協会]
- 12) 同上 p. 67
- 13) 日本原子力研究所報告, JAERI 1249 (1977), p. 81
- 14) K. KAWAMURA: Trans. ISIJ., 15 (1975), p. 471
- 15) 足立敏夫, 伊藤六仁: 電気製鋼, 37 (1966), p. 208
- 16) M. ITO, S. SATO, and M. NARITA: X-Ray Spectrometry, 10 (1981), p. 103