

論 文

Ni-Zn 合金電気めつき被膜のオンライン分析計

藤野 允克*・松本 義朗*²・渋谷 敦義*²
 中原 秀翼*³・中瀬 郁夫*⁴・小泉 明宏*⁴

On-line Analyzer for Ni-Zn Alloy Electroplated Film on Steel

Nobukatsu FUJINO, Yoshiro MATSUMOTO, Atsuyoshi SHIBUYA,
 Hideyoku NAKAHARA, Ikuo NAKASE, and Akihiro KOIZUMI

Synopsis:

The Ni-Zn electroplated steel sheet shows good corrosion resistance. On producing this sheet it is important to control the coating weight and the Ni content of alloy film for quality assurance. On-line X-ray fluorescence analyzer has been developed for the determination of the coating weight and the Ni content of alloy film.

The main features of the instrument are as follows:

(1) Analysis can be done full automatically. (2) The X-ray fluorescence method is used. In the analysis system, X-ray intensities are measured by two detectors (ionization chambers), one is with Fe filter and the other with Ni filter. The coating weight and the Ni content are calculated from the intensities measured by the two detectors. (3) This analyzer is running for about two years without any trouble.

1. 緒 言

Ni-Zn 合金電気めつき鋼板は、電気めつき法の特徴を生かし、めつき被膜の改質をはかり、被膜自身の耐食性を向上させた高耐食性を有する電気めつき鋼板である¹⁾。このめつき鋼板の被膜は Ni を 10~16% 含有する光沢のある Ni-Zn 合金被膜であり、析出相は Ni-Zn 合金の γ 相で電位的に鋼板より卑な電位を示し、犠牲防食性を有している¹⁾。このめつき鋼板が耐食性の面より安定した品質を有するためには、めつき被膜の Ni 量および付着量が重要な管理規準となる。

被膜の分析については、簡便さ、迅速性の点から、蛍光 X 線分析によるものが多い。単一成分めつき被膜の厚さ測定は鋼板上の亜鉛めつき層^{2)~4)}、スズめつき層^{3)5)~7)} などについて行われている。オンライン分析も連続溶融亜鉛めつきラインでの亜鉛付着量測定^{8)~13)}、スズめつきラインでのスズ付着量測定¹⁴⁾ など分析計として確立されている。合金めつき被膜の分析も数種類の被膜についての報告がある^{15)~21)} が、オンラインで合金めつき被膜

の被膜厚さと組成の同時分析を行つた例は少ない。著者らは上記の Ni-Zn 合金電気めつき被膜の管理用として、被膜厚さ(付着量)と組成を分析するオンライン分析計を開発したので、その概要を述べる。

2. 測定原理

複数成分の被膜の被膜厚と組成を蛍光 X 線分析法により測定する方法としては被膜成分の蛍光 X 線強度から求める方法、被膜および下地成分の蛍光 X 線強度から求める方法が考えられる。被膜成分の蛍光 X 線強度を用いる方法としては、Fe-Ni 被膜¹⁵⁾¹⁸⁾²²⁾、Pb-Sn 被膜(ターンシート鋼板¹⁹⁾)などに、被膜および下地成分の蛍光 X 線強度から求める方法としては鋼の上の Cu-Zn めつき被膜¹⁷⁾²¹⁾などに 2, 3 の報告がされている。今回開発した Ni-Zn 合金めつき被膜の厚み(付着量)および組成(Ni%) のオンライン分析は以下のような検討結果に基づいている。

蛍光 X 線分析法によるめつき被膜の厚さの測定原理は従来から、よく知られており^{4)20)23)~25)}、この原理を

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 10 日受付 (Received Mar. 10, 1983)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*³ 住友金属工業(株)和歌山製鉄所(現: 鹿島製鉄所) (Wakayama Steel Works, Now Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*⁴ 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 (Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

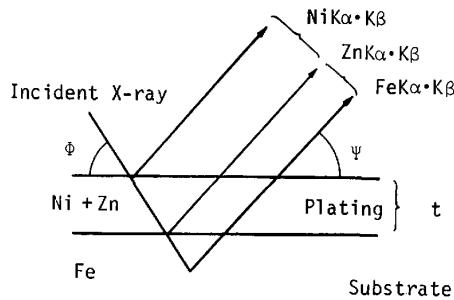


Fig. 1. Fluorescent X-rays from Ni-Zn plated steel.

Ni-Zn 合金めつき鋼板のめつき被膜に適用すると Fig. 1 の原理図で表される. このときの強度式は一次励起の蛍光X線のみを考えると, 合金めつき被膜中の Ni, Zn および下地金属の Fe について, それぞれ次のように表される.

$$I_{NiK\alpha} = \frac{k_{Ni} \cdot I_0}{\sin \phi} \cdot \frac{W_{Ni} \cdot [1 - \exp\{- (\mu'_{Ni} \cdot W_{Ni} + \mu'_{Zn} \cdot W_{Zn}) \rho t\}]}{\mu'_{Ni} \cdot W_{Ni} + \mu'_{Zn} \cdot W_{Zn}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\mu_j = \mu_j^i / \sin \phi + \mu_j^{NiK\alpha} / \sin \phi$$

$$I_{ZnK\alpha} = \frac{k_{Zn} \cdot I_0}{\sin \phi} \cdot \frac{W_{Zn} \cdot [1 - \exp\{- (\mu''_{Ni} \cdot W_{Ni} + \mu''_{Zn} \cdot W_{Zn}) \rho t\}]}{\mu''_{Ni} \cdot W_{Ni} + \mu''_{Zn} \cdot W_{Zn}} \dots \dots \dots (3)$$

$$\mu_j = \mu_j^i / \sin \phi + \mu_j^{ZnK\alpha} / \sin \phi$$

$$I_{FeK\alpha} = \frac{k_{Fe} \cdot I_0}{\sin \phi} \cdot \frac{\exp\{- (\mu'''_{Ni} \cdot W_{Ni} + \mu'''_{Zn} \cdot W_{Zn}) \rho t\}}{\mu'''_{Fe} / \sin \phi + \mu'''_{FeK\alpha} / \sin \phi} \dots \dots \dots (3)$$

ここで,

$I_{NiK\alpha}$, $I_{ZnK\alpha}$, $I_{FeK\alpha}$: NiK α , ZnK α および FeK α の蛍光X線強度

I_0 : 照射X線の強度

W_{Ni} , W_{Zn} : めつき被膜中の Ni および Zn の重量分比

μ_j^i , μ_{Fe}^i : j 元素 (めつき被膜中の Ni, Zn) および Fe (下地金属) による波長 λ の照射X線の質量吸収係数

$\mu_j^{NiK\alpha}$, $\mu_j^{ZnK\alpha}$: j 元素 (Ni, Zn) による NiK α 線および ZnK α 線の質量吸収係数

$\mu_{Fe}^{FeK\alpha}$: Fe による FeK α 線の質量吸収係数

ϕ , ψ : 照射X線の入射角および蛍光X線の取出角

k_{Ni} , k_{Zn} , k_{Fe} : 定数

ρ : Ni-Zn 合金めつき被膜の密度

Table 1. Mass absorption coefficients (cm²/g).

Element	Line	
	0.8Å	FeK α
Ni	60	94
Zn	73	116

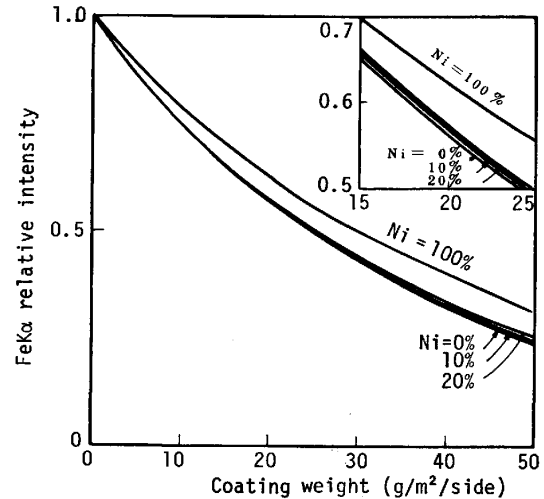


Fig. 2. Theoretical intensity of fluorescent X-ray FeK α from Ni-Zn plated steel.

t : Ni-Zn 合金めつき被膜の厚さ

これらの強度式を Ni-Zn 合金めつき被膜の付着量の定量に適用する. 被膜中の Ni 量が 10~16% 程度に変化するめつき被膜を対象にする場合, (1), (2)式では NiK α 線および ZnK α 線の強度は被膜中の Ni 量の差の影響を重量分比の大きさでうけるので, NiK α 線あるいは ZnK α 線のいずれか一つの強度測定によるめつき被膜付着量の測定は適当ではない. これに対し, 下地金属の FeK α 線強度を表す(3)式では Ni 量の差の影響を $\exp\{- (\mu'''_{Ni} \cdot W_{Ni} + \mu'''_{Zn} \cdot W_{Zn}) \rho t\}$ の大きさでうける. この大きさの程度を照射X線を 0.8Å の単色X線, $\phi = 60^\circ$, $\psi = 35^\circ$ とし, 質量吸収係数に Table 1 の値²⁶⁾²⁷⁾を用いて計算すると Fig. 2 の結果が得られる. 0.8Å および FeK α の蛍光X線に対する Ni, Zn の吸収量の差が少ないため, Ni 量が 10~16% の被膜の付着量を対象とするめつき被膜では一本の検量線で付着量の測定が可能であることがわかる. 被膜中の Ni 量の定量についての計算結果は特に示さないが, 上述したように Ni 量が同じでも付着量の差により, Ni および Zn の蛍光X線強度は大きく変化することがわかる.

以下, 波長分散型の蛍光X線装置による基本的な実験により上記の理論による検討結果を確認した. 装置は理学電機工業製 IKF-4 型蛍光X線分析装置を用いた. 試料は硫酸ニッケル, 硫酸亜鉛にて調製しためつき浴によ

り、ビーカー中で脱脂酸洗した冷延鋼板にめつきしたものをを用いた。Ni含有量の違うめつき被膜を得るため、めつき浴中の Ni^{2+} 、 Zn^{2+} の濃度を変え、pH を硫酸で調節し、種々の付着量にめつきした。このようにして作製した標準試料を、重量法にて付着量を、 $HCl+H_2O_2$ 溶液にて被膜を溶解し原子吸光光度法により Ni 量および Zn 量を分析した。原子吸光光度法分析用の試料を採取した近傍から蛍光 X 線分析用の試料を採取した。Fe K_{α} 線強度と付着量の関係を Fig. 3 に示すが良い相関が得られていることがわかる。

めつき被膜中の Ni 量と Ni K_{α} 線強度との関係を Fig. 4 に示すが付着量の多いものでは Ni K_{α} 線強度が大きく、付着量についての補正が必要であることがわかる。

一方、オンラインにおける測定では、蛍光 X 線測定方法以外にラインで用いる検出器について考える必要がある。

オンライン分析に用いられる検出器には(1)エネルギー分散型の比例計数管(2)フィルターとイオンチェンバーを用いる方法²⁸⁾が一般的なもので、その他に Si(Li) 半導体検出器を用いるエネルギー分散型のもの¹⁸⁾、分光結晶を用いる波長分散型のものが考えられる。

エネルギー分散型の比例計算管は Zn めつき鋼板の Zn 付着量の測定に用いられ⁹⁾、Fe と Zn の蛍光 X 線スペクトルの分離は行えるが、対象とした Ni-Zn めつき鋼板の Fe, Ni, Zn の蛍光 X 線については分離が困難である。このため、測定方法としてはフィルターとイオンチェンバーによる方法²⁹⁾を採用した。Fe フィルターとイオンチェンバーの測定系により、Fe の蛍光 X 線強度、Ni フィルターとイオンチェンバーの測定系により、Ni および Fe の蛍光 X 線強度を測定し、演算によりめつき被膜の付着量と Ni% を算出することにした。

3. オンライン分析計の測定方法

測定方法は次の方法によつた。(1)Ni-Zn めつき鋼板から発生する蛍光 X 線を Fe フィルターを透過させることにより、Ni および Zn の蛍光 X 線強度を Fe の蛍光 X 線強度より減少させ、この測定強度から付着量を算出する。(2)Ni-Zn めつき鋼板から発生する蛍光 X 線を Ni フィルターを透過させ、Ni および Fe の蛍光 X 線強度の検出率を Zn のものより向上させ、この強度と(1)で求めためつき被膜の付着量とから演算により Ni 量を定量する。

ここで計算により Ni-Zn めつき鋼板から発生する蛍光 X 線がフィルターにより吸収される量の差の程度を評価すると以下ようになる。質量吸収係数は H. A. LIEBHAFSKY らによるもの²⁷⁾を用いた。Fe K_{α} 、 K_{β} 、Ni K_{α} 、 K_{β} 、Zn K_{α} 、 K_{β} に関する値は内そうし算出した。イオンチェンバーでは K_{α} と K_{β} の分離が困難である^{30)~32)}ため強度は K_{α} と K_{β} が分離されない強度とし、その蛍光 X 線を K と表した。フィルターに対する K 線の質量吸収係数 μ^K は K_{α} 線および K_{β} 線の質量吸収係数 $\mu^{K_{\alpha}}$ および $\mu^{K_{\beta}}$ を用い、フィルター透過後の X 線強度 I は関係式

$$I = I_0^{K_{\alpha}} \cdot e^{-\mu^{K_{\alpha}} \cdot \rho_f \cdot t_f} + I_0^{K_{\beta}} \cdot e^{-\mu^{K_{\beta}} \cdot \rho_f \cdot t_f} \approx I_0^K \cdot e^{-\mu^K \cdot \rho_f \cdot t_f} \dots \dots \dots (4)$$

から算出した。ここで I_0^K : K_{α} 、 K_{β} が分離されないときの K 線の入射 X 線強度

$I_0^{K_{\alpha}}$ 、 $I_0^{K_{\beta}}$: K_{α} 線および K_{β} 線の入射 X 線強度

σ_f 、 t_f : フィルターの密度および厚さ

このとき K_{α} 線と K_{β} 線の強度比 $I_0^{K_{\alpha}} : I_0^{K_{\beta}}$ は 150 : 20³³⁾ とした。めつき鋼板から発生する Ni, Zn および

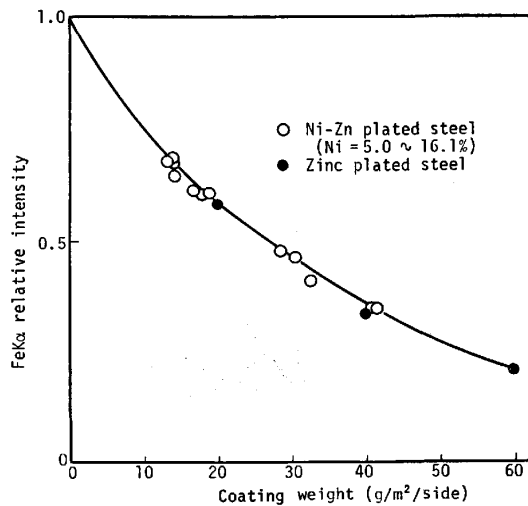


Fig. 3. Experimental results of Fe K_{α} intensity from Ni-Zn and Zinc plated steels.

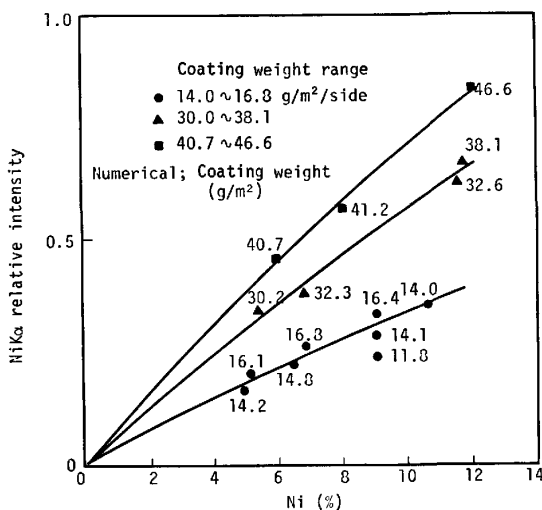


Fig. 4. Experimental results of Ni K_{α} intensity from Ni-Zn plated steel.

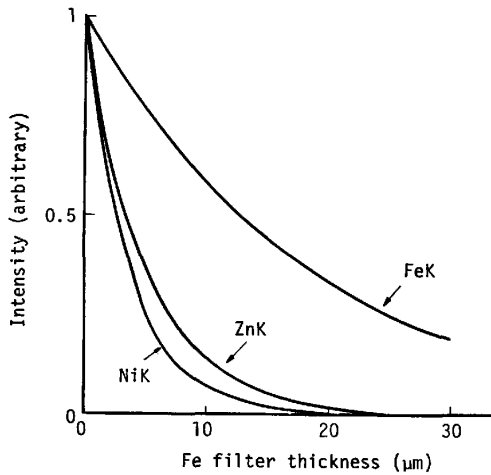


Fig. 5. Transmittance of fluorescent X-ray as a function of the thickness of Fe filter.

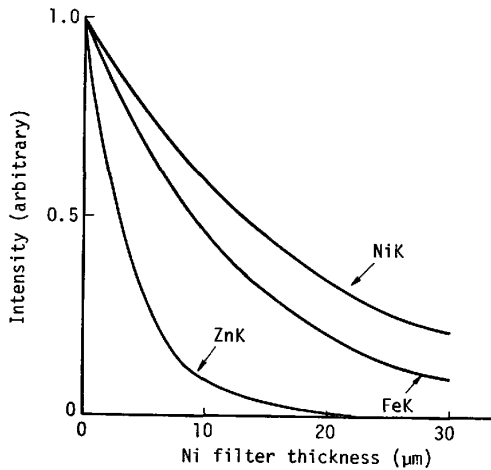


Fig. 6. Transmittance of fluorescent X-ray as a function of the thickness of Ni filter.

Fe のそれぞれの蛍光X線とフィルター透過後の透過X線強度比を Fe および Ni フィルターについて、フィルター厚さとの関係を計算した結果を Fig. 5, 6 に示す。これらの結果から Fe フィルターは Ni および Zn の蛍光X線より Fe の蛍光X線を透過しやすく、分析計に用いた 20 μm Fe フィルターでは、検出される強度は、近似的に Fe のものであることがわかる。また、Ni フィルターは Zn の蛍光X線を良く吸収し、分析計に用いた 20 μm Ni フィルターでは、検出される強度は Fe と Ni の蛍光X線と近似される。

以上の結果から、めつき附着量の定量については Fe フィルターを用いた検出器のX線強度から測定できることがわかる。このときの強度式は次式で表される。

$$N_{Fe} \approx \frac{k_{Fe} \cdot I_0}{\sin \phi \cdot (\mu_{Fe}^{\lambda} / \sin \phi + \mu_{Fe}^{FeK} / \sin \phi)} \cdot \exp\left\{-\left(\frac{\mu_{Ni-Zn}^{\lambda}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Ni-Zn}^{FeK}}{\sin \phi}\right) \rho \cdot t\right\} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、

N_{Fe} : 20 μm Fe フィルターを用いた検出器における測定X線強度

I_0 : 照射X線強度

ϕ, ϕ' : 照射X線の入射角および蛍光X線の取出角

$\mu_{Fe}^{\lambda}, \mu_{Fe}^{FeK}$: Fe による波長 λ の照射X線および FeK 線の質量吸収係数

$\mu_{Ni-Zn}^{\lambda}, \mu_{Ni-Zn}^{FeK}$: Ni-Zn 合金による波長 λ の照射X線および FeK 線の質量吸収係数

ρ, t : Ni-Zn 合金めつき被膜の密度および厚さ

k_{Fe} : 定数

めつき被膜の Ni 量については、Ni フィルターを用いた検出器の測定X線強度 N_{Ni} と Fe フィルターを用いた検出器の測定X線強度 N_{Fe} の比を用いる。20 μm の Ni フィルターおよび 20 μm の Fe フィルターを用いたときにイオンチェンバーで検出されるX線の強度はそれぞれ

$$N_{Ni} = g_{Ni}^{FeK} \cdot I_{FeK}^0 + g_{Ni}^{NiK} \cdot I_{NiK}^0 + g_{Ni}^{ZnK} \cdot I_{ZnK}^0 \dots\dots\dots (6)$$

$$N_{Fe} = g_{Fe}^{FeK} \cdot I_{FeK}^0 + g_{Fe}^{NiK} \cdot I_{NiK}^0 + g_{Fe}^{ZnK} \cdot I_{ZnK}^0 \dots\dots\dots (7)$$

ここで、

$I_{FeK}^0, I_{NiK}^0, I_{ZnK}^0$: めつき鋼板から発生したそれぞれ FeK, NiK および ZnK の蛍光X線強度

$g_{Ni}^{FeK}, g_{Ni}^{NiK}, g_{Ni}^{ZnK}$: FeK, NiK および ZnK の蛍光X線が 20 μm Ni フィルターを透過したときの減衰量を表す係数

$g_{Fe}^{FeK}, g_{Fe}^{NiK}, g_{Fe}^{ZnK}$: FeK, NiK および ZnK の蛍光X線が 20 μm Fe フィルターを透過したときの減衰量を表す係数

Fig. 7, 8 の計算結果を適用すると(6), (7)式は近似的に

$$N_{Ni} = 0.21 I_{FeK}^0 + 0.35 I_{NiK}^0 \dots\dots\dots (8)$$

$$N_{Fe} = 0.33 I_{FeK}^0 \dots\dots\dots (9)$$

となる。 N_{Ni} と N_{Fe} の比は、 k, k' を定数とすると

$$N_{Ni}/N_{Fe} = k + k' \cdot I_{NiK}^0 / I_{FeK}^0 \dots\dots\dots (10)$$

となる。 I_{NiK}^0, I_{FeK}^0 に対しては

$$I_{NiK}^0 = \frac{k_{Ni} \cdot I_0 \cdot W_{Ni}}{\sin \phi} \cdot \frac{[1 - \exp\{-\left(\frac{\mu_{Ni-Zn}^{\lambda}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Ni-Zn}^{NiK}}{\sin \phi}\right) \rho \cdot t\}]}{\mu_{Ni-Zn}^{\lambda} / \sin \phi + \mu_{Ni-Zn}^{NiK} / \sin \phi} \dots\dots\dots (11)$$

$$I_{FeK}^0 = \frac{k_{Fe} \cdot I_0}{\sin \phi} \cdot \frac{1}{\mu_{Fe}^{\lambda} / \sin \phi + \mu_{Fe}^{FeK} / \sin \phi} \cdot \exp\left\{-\left(\frac{\mu_{Ni-Zn}^{\lambda}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Ni-Zn}^{FeK}}{\sin \phi}\right) \rho t\right\} \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 μ_{Ni-Zn}^{NiK} : Ni-Zn 合金による FeK 線の質量吸収係数

が成り立つ。 I_{NiK}^0 と I_{FeK}^0 の比について \exp の指数部の項を Taylor 展開⁸⁴⁾し、2次の項まで採用し

$$\mu_{Ni-Zn}^{\lambda} = \mu_{Ni}^{\lambda} \cdot W_{Ni} + (1 - W_{Ni}) \cdot \mu_{Zn}^{\lambda}, \mu_{Ni-Zn}^{FeK} = \mu_{Ni}^{FeK} \cdot W_{Ni} + (1 - W_{Ni}) \cdot \mu_{Zn}^{FeK}, \mu_{Ni-Zn}^{NiK} = \mu_{Ni}^{NiK} \cdot W_{Ni} + (1 - W_{Ni}) \cdot \mu_{Zn}^{NiK}$$

$$\frac{I_{NiK}^0}{I_{FeK}^0} = \frac{k_{Ni} \cdot W_{Ni}}{k_{Fe}} \left[\frac{\mu_{Fe}^{\lambda}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Fe}^{FeK}}{\sin \phi} \right] \rho \cdot t \cdot \left[1 + \left\{ \left(\frac{\mu_{Zn}^{\lambda}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Zn}^{FeK}}{\sin \phi} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_{Zn}^{\lambda}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Zn}^{NiK}}{\sin \phi} \right) \right\} \cdot \rho \cdot t + \left\{ \left(\frac{\mu_{Ni}^{\lambda}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Ni}^{FeK}}{\sin \phi} \right) - \left(\frac{\mu_{Zn}^{\lambda}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Zn}^{FeK}}{\sin \phi} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_{Ni}^{\lambda}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Ni}^{NiK}}{\sin \phi} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_{Zn}^{\lambda}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Zn}^{NiK}}{\sin \phi} \right) \right\} W_{Ni} \cdot \rho \cdot t \right] \dots (13)$$

ここで、
 $\mu_{Fe}^{\lambda}, \mu_{Ni}^{\lambda}, \mu_{Zn}^{\lambda}$: Fe, Ni および Zn による波長 λ の X 線の質量吸収係数
 $\mu_{Fe}^{FeK}, \mu_{Ni}^{FeK}, \mu_{Zn}^{FeK}$: FeK 線の Fe, Ni および Zn による質量吸収係数
 $\mu_{Ni}^{NiK}, \mu_{Zn}^{NiK}$: NiK 線の Ni および Zn による質量吸収係数
 k_{Ni}, k_{Fe} : 定数
 となる。(10)式と(13)式とから k_0, k_1, k_2 および k_3 を定数とし

$$\frac{N_{Ni}}{N_{Fe}} = k_0 + k_1 \cdot W_{Ni} \cdot \rho \cdot t + k_2 \cdot W_{Ni} (\rho t)^2 + k_3 \cdot (W_{Ni} \cdot \rho \cdot t)^2 \dots (14)$$

となる。さらに x_{Ni} をめつき被膜中の Ni の単位面積あたりの付着量 ($x_{Ni} = W_{Ni} \cdot x$), x を(全)付着量とすると

$$\frac{N_{Ni}}{N_{Fe}} = k_0 + k_1 \cdot x_{Ni} + k_2 \cdot x_{Ni} \cdot x + k_3 \cdot x_{Ni}^2 \dots (15)$$

となる。
 以上の検討結果より、めつき被膜の付着量、Ni 量の定量には(5)(15)式を用いることとした。

この蛍光X線分析のオンライン分析システムの測定ブロック図を Fig. 7 に示す。測定ヘッドは X 線管球と 2 個の検出器から構成されている。X 線の入射角、取出角はそれぞれ 45°, 80° である。検出器によつて測定された X 線強度から I/O (インターフェース), CPU (計算機) を経て、付着量と Ni 量が求められる。X 線管球 (励起効率を向上させるためラジオアイソトープを用いず X 線管球を用いている) には、W ターゲットのものを、励起は 30 kV_p-140 μ A で行っている。検出器にはイオンチェンバーを用い、Fe フィルターおよび Ni フィルター (いずれも 20 μ m 厚さ) をそれぞれの検出

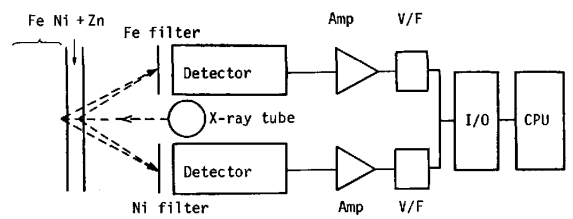


Fig. 7. Schematic diagram of X-ray fluorescence measurement.

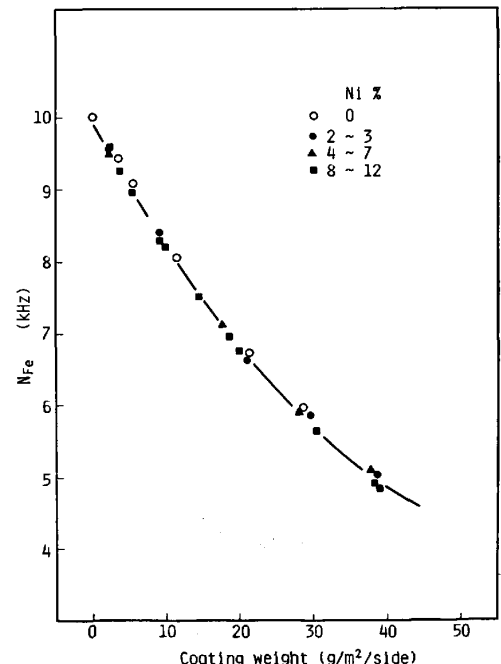


Fig. 8. Experimental results of X-ray intensity from Ni-Zn plated steel measured by a detector (ionization chamber) with 20 μ m Fe filter.

器の前に置いている。付着量および Ni 量の異なる試料を用いて、本分析システムで行つた測定実験結果を次に示す。Fig. 8 に Fe フィルターを用いた検出器の X 線強度 N_{Fe} と付着量の関係を示すが、Ni 量の影響をうけずに一つの検量線になることがわかる。 N_{Ni} と N_{Fe} の比は Fig. 9 のように Ni の単位面積あたりの付着量と良い相関関係が得られている (付着量の範囲が異なると検量線は別のものとなる)。次に、これらの検量線で(5), (15)式を適用し、個々の試料の強度から、それらの付着量と Ni 量を求め、化学分析値と比較した。付着量および Ni 量についての比較を Fig. 10, 11 に示すが、蛍光 X 線分析値と化学分析による値は良く一致している。このときの分析値と標準値との差 d から算出した正確さ $\sigma_d = \sqrt{\sum d^2 / (n-1)}$ (n = 試料数) は付着量, Ni 量について、それぞれ 0.23 g/m², 0.55% と良い結果が得られた。

4. オンライン分析計の構成および性能

4.1 分析計の概要

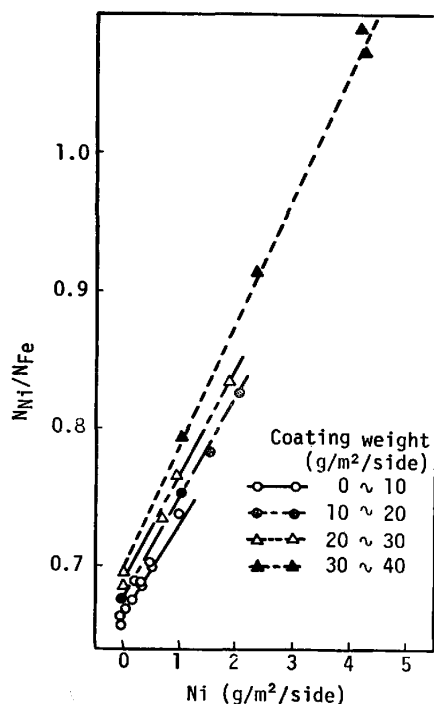


Fig. 9. Experimental results of X-ray intensity ratio N_{Ni}/N_{Fe} for Ni-Zn plated steel. N_{Ni} is intensity measured by a detector with $20\ \mu\text{m}$ Ni filter, and N_{Fe} is with $20\ \mu\text{m}$ Fe filter.

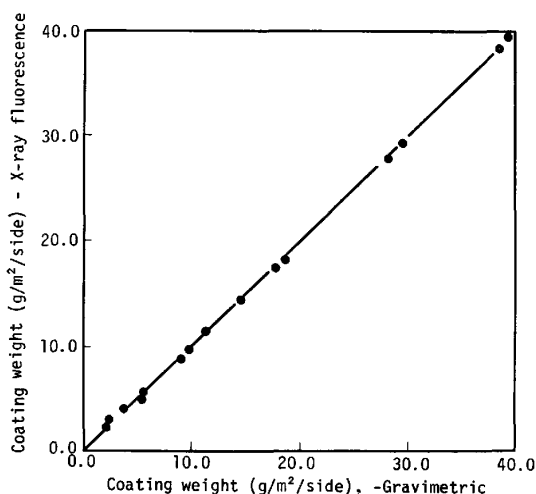


Fig. 10. Comparison of coating weight obtained by X-ray fluorescence and gravimetric method.

オンライン分析計の測定系統図を Fig. 12 に示す。めつきを完了した鋼板ラインの上下に、測定ヘッドを設置し、測定ヘッドにより検出した蛍光X線強度から附着量と Ni 量を演算により同時に求める。製造管理規準となる附着量および Ni 量の上下限値の設定がなされており、この範囲をこえるとアラーム信号が出され警告されるようになっていいる。測定モードは測定ヘッドの走行により Fig. 13 の 3 種類のものを選べる。連続測定は測定ヘッドが鋼板上を連続的に走査（スキャン）しながら測定する。その時のスキャン速度は $25\ \text{mm/s}$ である。3 点測定は鋼板中央、および両端の 3 点を測定する（各点の測定時間は $4\ \text{s}$ ）。1 点測定は鋼板上の 1 点を連続的に測定する。分析の操作は制御盤で行う。(i)分析値の表示(ii)上下限値の設定(iii)測定モードの選択(iv)測定値の記録などが行え、日常管理を、この制御盤で行える。

4.2 分析計の性能調査

分析計の性能について、温度特性、距離特性および角度特性の調査を行った。

温度特性についての調査結果を Fig. 14 に示す。外気温度が変動すると空気密度に差ができること、測定素子の特性が変わることなどにより分析値が変動する。実ラインにおいては校正試料を測定し、校正する。距離特性の調査結果を Fig. 15 に示す。試料と測定ヘッドの設定距離 $42\ \text{mm}$ に対し、 $2\ \text{mm}$ の変動があると N_{Fe} , N_{Ni}

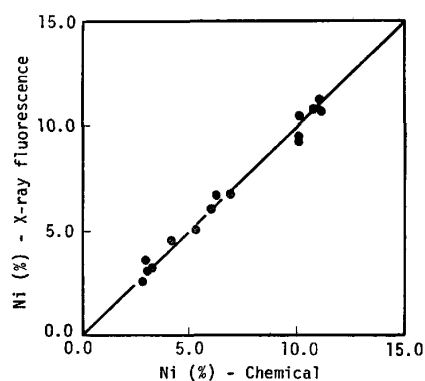


Fig. 11. Comparison of Ni content of films obtained by X-ray fluorescence and chemical analysis method.

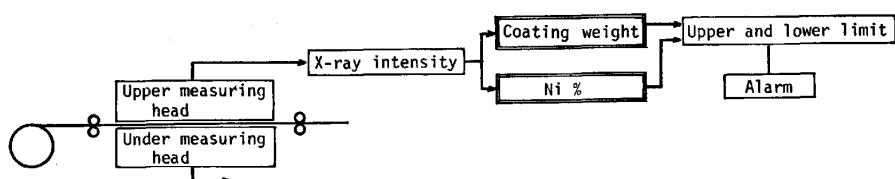


Fig. 12. System blockdiagram of on-line analyzer for Ni-Zn plated steel.

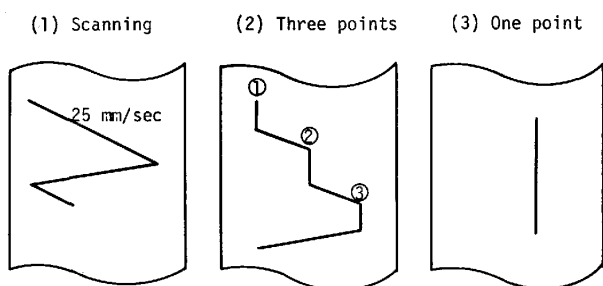


Fig. 13. Measuring mode.

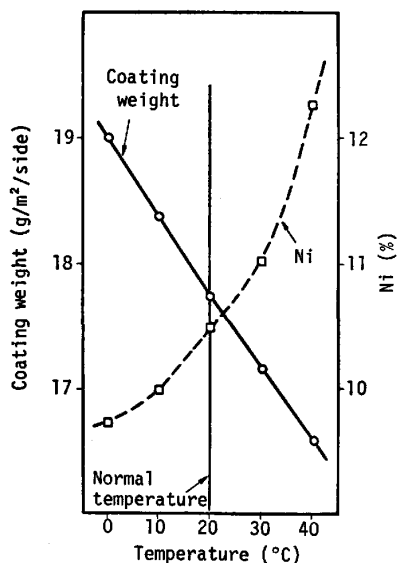


Fig. 14. The influence of atmosphere temperature on analytical values.

の強度が低下するため、付着量では、 $0.2\sim 0.3\text{ g/m}^2$ の分析値の増加、Ni量では、 $0.1\sim 0.2\%$ の減少が認められる。角度特性は次のとおりである。ライン方向の測定ヘッドと試料の角度変動 α については、 $\pm 1^\circ$ の変化に対して、付着量では $\pm 0.05\text{ g/m}^2$ 以下、Ni量では $\pm 0.1\%$ 以下の変動量である。板幅方向の変動 β については $\pm 1^\circ$ の変化に対して付着量では $\pm 0.1\text{ g/m}^2$ 程度、Ni量については、 $\pm 1\%$ 程度の変動量である。

これらの特性については、実ライン設置の誤差要因の目安となるものであり、分析計設置場所の振動対策などの規準となる。

4.3 実ラインにおける測定結果

分析計の実ラインにおける性能調査および管理状態の把握を目的として、オンラインによる蛍光X線分析値をオフラインによる化学分析値と比較した。比較測定方法は、次のとおりである。鋼板が分析計を通過する際、分析個所のマーキングとその個所の蛍光X線分析値の測定値表示盤からの読み取りを同時に行う。マーキングした個所について、試料を採取し、化学分析を行い、その値を化学分析値とする。それらの蛍光X線分析値と化学分

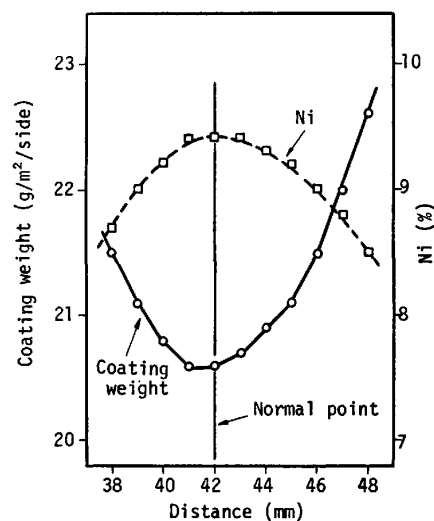


Fig. 15. The influence of distance between measuring head and strip surface on analytical value.

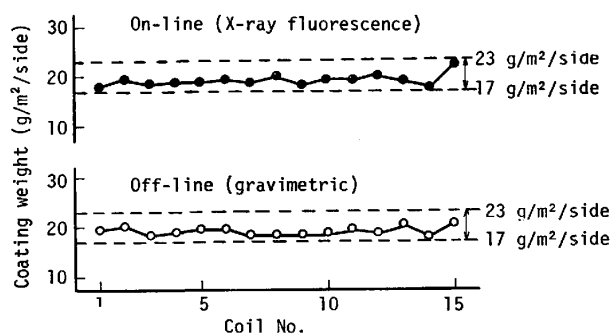


Fig. 16. Analytical results for coating weight by on-line and off-line analysis. Broken lines are controlled range.

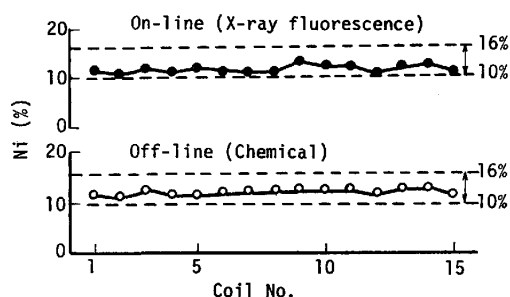


Fig. 17. Analytical results for Ni content by on-line and off-line analysis. Broken lines are controlled range.

析値を比較した。

比較調査の対象としたコイル数は15コイルである。付着量についての結果を Fig. 16 に示す。オンラインにおける分析値はオフラインにおける分析値と良く一致しており、その時の正確さ σ_d は 0.77 g/m^2 と良い結果が得られた。Ni量についても Fig. 17 のようにオンラインにおける分析値はオフラインにおける分析値とよく一

致し、正確さ σ_d も 0.89% と良い結果が得られた。

本分析計は、純亜鉛電気めつき被膜にも適用し、管理分析計として、完全無人化、24 時間操業で製造ラインで順調に稼動している。

5. 結 論

Ni-Zn 合金電気めつき鋼板のめつき被膜の付着量および Ni 量のオンライン管理分析計を開発し、次の結果を得た。

(1) 完全無人化、24 時間操業が可能な装置を開発、製作した。

(2) 測定方式は検出器 (イオンチェンバー) を 2 本用い、それぞれに Fe フィルターおよび Ni フィルターを置き、2 本の検出器の測定強度から付着量および Ni 量を分析する蛍光 X 線分析方式とした。

(3) オンラインにおける分析値の正確さは付着量および Ni 量について、それぞれ 0.77 g/m² および 0.89% と良好な結果が得られた。

(4) 本分析計は純亜鉛電気めつき被膜にも適用し、管理分析計として、製造ラインで順調に稼動している。

文 献

- 1) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 771
- 2) J. A. DUNNE: Advances in X-ray Analysis, 6 (1963), p. 345
- 3) 浅田栄一, 安達孝明: 分析化学, 14 (1965), p. 1100
- 4) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: Advances in X-ray Analysis, 12 (1969), p. 446
- 5) H. F. BEEGLY: J. Electrochem. Soc., 97 (1950), p. 152
- 6) G. E. PELLISSIER and E. W. WICKER: Elec. Mfg., 49 (1952), p. 124
- 7) H. A. LIEBHAFSKY and P. Z. ZEMANY: Anal. Chem., 28 (1956), p. 455
- 8) 渡辺俊雄: 第 61・62 回西山記念技術講座「鉄鋼分析における最近の進歩・けい光 X 線分析法」(1979), p. 47 [日本鉄鋼協会]
- 9) 松永寿男, 中村豊之, 村上 毅, 三田村淳吉: 神戸製鋼技報, 26 (1976), p. 81
- 10) 森本磨瑛雄, 尾崎康二, 前原一雄, 小田機東, 安藤成海: 鉄と鋼, 62 (1976), S192
- 11) 征矢 昇, 田伏建二: 日新製鋼技報, (1977) 37, p. 93
- 12) 石川康昭, 中井 尚, 藤田貞智, 北村洋一: 住友金属, 30 (1978), p. 73
- 13) 白岩俊男, 藤野允克, 小田泰雄, 山中和夫: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1910
- 14) Norelco Repr., 3 (1956), p. 580
- 15) K. HIROKAWA, T. SHIMANUKI, and H. GOTO: Z. Analyt. Chem. (1962), p. 309
- 16) E. P. BERTIN: Advances in X-ray Analysis, 10 (1967), p. 462
- 17) J. GIANELOS: Advances in X-ray Analysis, 17 (1974), p. 325
- 18) D. LAGUITTON and W. PARRISH: Anal. Chem., 49 (1977), p. 1152
- 19) 渡辺俊雄, 橋口栄弘, 佐藤秀之: 鉄と鋼, 64 (1978), S360
- 20) N. L. VERHEIJKE and A. W. WILMER: Spectrochimica Acta, 33B (1978), p. 817
- 21) R. L. M. LINGEN, H. E. C. SCHUURS, G. J. VEENSTRA, J. M. B. ROES, and E. C. J. LOEF: Talanta, 27 (1980), p. 641
- 22) M. J. SCHINDLER, A. MONTH, and J. ANTALEG: Pittsburgh Conf. Anal. Chem. Appl. Spectrosc. (1961)
- 23) H. A. LIEBHAFSKY, H. G. PFEIFFER, E. H. WINSLOW, and P. D. ZEMANY: X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry (1960), p. 146 [John Wiley & Sons. Inc. New York]
- 24) E. P. BERTIN: Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis (1970) [Plenum Press New York]
- 25) H. EBEL: Z. Metallkd., 56 (1965), p. 802
- 26) L. S. BIRKS: Electron Probe Microanalysis (1963), p. 201 [Interscience publishers]
- 27) H. A. LIEBHAFSKY, H. G. PFEIFFER, E. H. WINSLOW, and P. D. ZEMANY: X-rays, Electrons and Analytical Chemistry (1972), p. 525 [John Wiley & Sons. Inc. New York]
- 28) Z. SHANFIELD and M. BERTIN: Advances in X-ray Analysis, 21 (1978), p. 93
- 29) たとえば, G. L. CLARK: Encyclopedia of X-rays and Gamma rays (1963) [Reinhold Publishing Corporation, New York]
- 30) W. J. PRICE: Nuclear Radiation Detection (西野 治訳) (1966), p. 61 [コロナ社]
- 31) 菊田惺志: 日本物理学会誌, 32 (1977), p. 37
- 32) International Tables for X-ray Crystallography, III (1962) [Kynoch Press, Birmingham]
- 33) E. W. WHITE and G. G. JOHNSON, Jr.: X-ray Emissions and Absorption Wavelengths and Two-theta Tables, 2nd ed. ASTM DS-37 (1970), [ASTM]
- 34) たとえば, 高木貞治: 解析概論 (1961), p. 61 [岩波書店]