

© 1985 ISJ

軟X線を用いた合金めつき被膜の 蛍光X線分析

|||||
論 文
|||||

松本 義朗*・藤野 允克*²・土屋 伸一*³

X-ray Fluorescence Analysis of Alloy-electroplated Film with Soft X-rays

Yoshiro MATSUMOTO, Nobukatsu FUJINO and Shinichi TSUCHIYA

Synopsis :

Chemical composition and coating weight are important parameters for the characterization of alloy electroplated steel sheets. In X-ray fluorescence analysis of alloy films, fluorescent X-ray intensities are generally the functions of coating weights and contents of alloy films.

The X-ray fluorescence analysis using soft X-rays was applied to the analysis of alloy films. Soft X-rays, L series X-rays of the film elements, are absorbed by the plating film higher than K series X-ray. The influence of variation in coating weights on the intensity of L series X-rays is less than on K series X-ray intensity. The results are as follows :

(1) It was theoretically and experimentally confirmed that the contents of the alloy films of Fe-Zn and Ni-Zn electroplated steel sheets are analyzed by using L series X-rays, the Zn L_{α} line, of the alloy element which are not influenced by the variation of coating weights in the normal coating weight range.

(2) The intensities of K series X-rays are the functions of coating weights and contents of alloy films.

The coating weight is analyzed from both of the K series X-ray intensity and the content determined from L series X-ray intensity by the method of (1).

1. 緒 言

高耐食性を目的とした Fe-Zn 合金電気めつき鋼板¹⁾, Ni-Zn 合金電気めつき鋼板²⁾ などの合金めつき鋼板が開発されている。これらの合金めつき被膜については、付着量および組成が重要な品質管理規準となる。めつき被膜の分析には蛍光X線分析法が広く用いられる^{3)~7)}が、合金めつき被膜の蛍光X線分析では、蛍光X線強度が一般に、めつき被膜の付着量(厚さ)と組成の関数となり、定量方法としては被膜成分の蛍光X線強度を用いる方法^{8)~10)}, 被膜および下地成分の蛍光X線強度を用いる方法が考えられる¹¹⁾¹²⁾。しかし、鋼板の主成分である Fe 分がめつき被膜にも含有されている Fe-Zn 合金めつき鋼板では、蛍光X線分析に一般に用いられる Fe および Zn の K 系列の蛍光X線強度を用いて分析を行うのは困難となる¹³⁾。従来、Cr~Zn (Z=24~30) の原子番号付近の元素のめつき被膜の分析には K 系列の蛍光X線が用いられていたが、今回、軟X線^{14)~28)} (およそ 3~20 Å) の領域に入る L 系列の蛍光X線をめつき被膜の分析に適用することを試みた。軟X線領域の X 線分析法には、質量吸収係数の測定^{14)~16)}, 分析装置^{17)~23)},

Na および F のセメント成分の分析^{24)~26)} などについての報告がある。また、下地成分と同一成分が、被膜層にも含有されている被膜層の厚さの分析に適用した例として、Si 上の SiO₂ の厚さ²⁷⁾, Fe 上の Fe₂O₃ あるいは Fe₃O₄ の厚さ²⁸⁾, Ti 上の TiO₂ の厚さ²⁸⁾ のように酸化被膜厚さを分析した例があるが、被膜の組成分析に適用した例は少ない。著者らは合金めつき被膜の組成分析で軟X線領域の Zn L_{α} 線強度により、被膜厚さの影響をうけずに分析可能かどうかを示すことを主な目的とした。L 系列の蛍光 X 線はめつき被膜による X 線吸収量が K 系列の蛍光 X 線より大きく、したがって蛍光 X 線強度に対する付着量の影響が小さく、その強度は組成のみの関数となる。Fe-Zn 合金めつき被膜について、L 系列の蛍光 X 線 (Zn L_{α} 線) 強度から組成を求め、さらに、組成と付着量の関数となる K 系列の蛍光 X 線 (Zn K_{α} 線) 強度を用い、付着量の分析も行った。また、この方法を Ni-Zn 合金めつき被膜にも適用した。

2. 測定原理

合金めつき鋼板のめつき被膜あるいは下地鋼板成分の蛍光X線強度は、後述する Fe-Zn 合金めつき被膜鋼板

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 3 月 4 日受付 (Received Mar. 4, 1985)

* 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)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

の場合の理論強度式, (1)および(2)式からもわかるように, めつき被膜の組成および付着量の関数となる. ここで, 付着量と被膜厚さの差について述べる. 付着量は単位面積あたりの重量のことであり, 一方, 蛍光X線分析では被膜厚さの語がよく用いられる. しかし, 厳密には, 蛍光X線分析で測定されるのは単位面積あたりの重量 (ρt , ρ :密度, t :厚さ) である. したがって, 合金めつき被膜のように密度が組成によつて変わり, かつ, 実用上, 付着量で表示されるような場合には付着量を用いる方が便利である. しかし, 蛍光X線分析では厚さと表現するのが, 従来から一般的であるので本報では「付着量」と「厚さ」を適宜, 使いわけた. さて, 合金めつき被膜の成分の蛍光X線強度はめつき被膜の厚さが一定の厚さより大きいとき, すなわち, 臨界厚さ²⁹⁾³⁰⁾より大きいときは組成のみの関数となる. この臨界厚さは, 後述の(3)式でも示されるように照射X線の種類(波長), 照射X線の入射角, 蛍光X線の取出角, 被膜の組成, 被膜の密度, 検出する蛍光X線の種類(K_α 線, K_β 線, L_α 線, ...)などの蛍光X線分析条件によつて変わる.

分析の対象を Fe-Zn 合金めつき鋼板, Ni-Zn 合金めつき鋼板とした場合, Fe-Zn 合金めつき被膜, Ni-Zn 合金めつき被膜から発生する蛍光X線のうち, K系列の蛍光X線強度は, 通常, 製造される電気めつき鋼板の付着量範囲 (20~40 g/m² 程度) では組成と付着量の両方の関数となる. これに対し, L系列の蛍光X線強度では, K系列の蛍光X線の場合に比較し, 臨界厚さが小さいので, 付着量が一定の値より大きい場合, 無限厚みとして扱うことができ, その強度は組成のみの関数となる. なお, Fe-Zn めつき鋼板の Fe の蛍光X線強度は K系列, L系列いずれもめつき成分の蛍光X線強度以外に下地鋼板成分のものが加わつたものとなる. 今, 蛍光X線理論強度式^{29)~32)}を用いてこの関係を調べた.

Fig. 1 のような鋼板上に Fe-Zn 合金めつきされためつき鋼板からの蛍光X線強度は, 一次励起の蛍光X線のみを考えた場合, 次のように表される.

$$I_{ZnL\alpha} = \frac{k_{ZnL\alpha} \cdot I_0 \cdot W_{Zn}}{\sin \phi}$$

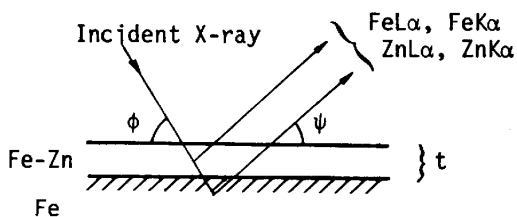


Fig. 1. Fluorescent X-rays from Fe-Zn plated steel.

$$\frac{[1 - \exp\{- (\mu_{Fe-Zn}^\lambda / \sin \phi + \mu_{Fe-Zn}^{ZnL\alpha} / \sin \phi) \rho_{Fe-Zn} \cdot t\}]}{\mu_{Fe-Zn}^\lambda / \sin \phi + \mu_{Fe-Zn}^{ZnL\alpha} / \sin \phi} \dots \dots \dots (1)$$

$$I_{FeL\alpha} = \frac{k_{FeL\alpha} \cdot I_0 \cdot W_{Fe}}{\sin \phi}$$

$$\frac{[1 - \exp\{- (\mu_{Fe-Zn}^\lambda / \sin \phi + \mu_{Fe-Zn}^{FeL\alpha} / \sin \phi) \rho_{Fe-Zn} \cdot t\}]}{\mu_{Fe-Zn}^\lambda / \sin \phi + \mu_{Fe-Zn}^{FeL\alpha} / \sin \phi} + \frac{k_{FeL\alpha} \cdot I_0}{\sin \phi} \cdot \frac{\exp\{- (\mu_{Fe-Zn}^\lambda / \sin \phi + \mu_{Fe-Zn}^{FeL\alpha} / \sin \phi) \rho_{Fe-Zn} \cdot t\}}{\mu_{Fe-Zn}^\lambda / \sin \phi + \mu_{Fe-Zn}^{FeL\alpha} / \sin \phi} \dots \dots \dots (2)$$

$$\mu_{Fe-Zn}^\lambda = \mu_{Fe}^\lambda \cdot W_{Fe} + \mu_{Zn}^\lambda \cdot W_{Zn} = \mu_{Fe}^\lambda + (\mu_{Zn}^\lambda - \mu_{Fe}^\lambda) \cdot W_{Zn}$$

$$\mu_{Fe-Zn}^{ZnL\alpha} = \mu_{Fe}^{ZnL\alpha} \cdot W_{Fe} + \mu_{Zn}^{ZnL\alpha} \cdot W_{Zn} = \mu_{Fe}^{ZnL\alpha} + (\mu_{Zn}^{ZnL\alpha} - \mu_{Fe}^{ZnL\alpha}) \cdot W_{Zn}$$

$$\mu_{Fe-Zn}^{FeL\alpha} = \mu_{Fe}^{FeL\alpha} \cdot W_{Fe} + \mu_{Zn}^{FeL\alpha} \cdot W_{Zn} = \mu_{Zn}^{FeL\alpha} + (\mu_{Fe}^{FeL\alpha} - \mu_{Zn}^{FeL\alpha}) \cdot W_{Fe}$$

ここで, $I_{ZnL\alpha}$, $I_{FeL\alpha}$: めつき鋼板からの ZnL_α 線および FeL_α 線の強度

I_0 : 入射X線の強度

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

ρ_{Fe-Zn} : めつき被膜の密度

t : めつき被膜の厚さ

ϕ , ψ : 入射角および取出角

$k_{ZnL\alpha}$, $k_{FeL\alpha}$: 定数

μ_{Fe-Zn}^λ , $\mu_{Fe-Zn}^{ZnL\alpha}$, $\mu_{Fe-Zn}^{FeL\alpha}$: Fe-Zn めつき被膜に対する入射X線 (λ), 蛍光X線 ZnL_α 線および FeL_α 線の質量吸収係数

μ_{Fe}^λ , μ_{Zn}^λ : Fe および Zn に対する入射X線 (λ) の質量吸収係数

$\mu_{Fe}^{ZnL\alpha}$, $\mu_{Zn}^{ZnL\alpha}$: Fe および Zn に対する ZnL_α 線の質量吸収係数

$\mu_{Fe}^{FeL\alpha}$, $\mu_{Zn}^{FeL\alpha}$: Fe および Zn に対する FeL_α 線の質量吸収係数

上記の式は L_α 線についての式であるが, K_α 線についても同様な式となる. 強度式は Zn および Fe の蛍光X線強度について示したが, 計算結果は実験に用いた Zn の蛍光X線強度についてのみ以下に示す. また, Ni-Zn 合金めつき被膜の強度式についても同様な式となる. 計算に用いた質量吸収係数¹⁵⁾³³⁾の値を Table 1 に示す. また, これらの質量吸収係数を用いての, 透過X線強度 I が入射X線強度の 1/1000 になるときの被膜の厚さ $t_{1/1000}$ を LAMBERT-BEER の法則 ($I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot \rho t)$, μ : 質量吸収係数, ρ : 密度, t : 厚さ) から

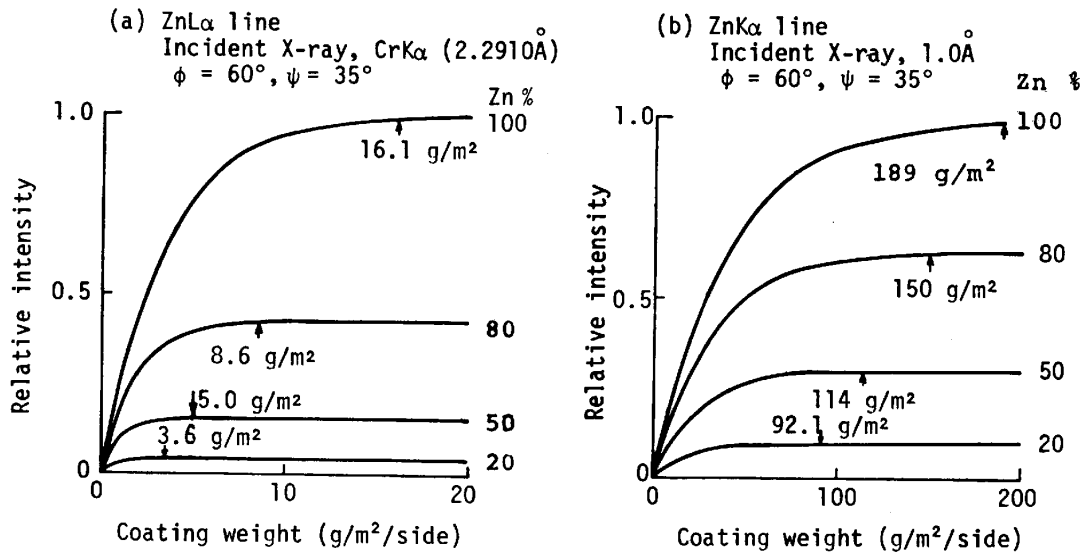


Fig. 2. Theoretical intensities of ZnL_{α} and ZnK_{α} lines from Fe-Zn alloy films. Arrows show critical coating weights.

Table 1. Mass absorption coefficients (cm^2/g).

Line Absorber	FeL_{α} 17.6 Å	NiL_{α} 14.6 Å	ZnL_{α} 12.3 Å	FeK_{α} 1.94 Å	NiK_{α} 1.66 Å	ZnK_{α} 1.44 Å
Fe	2149	13210	8775	66.4	370	258
Ni	2745	1801	10900	88.6	56.5	297
Zn	3424	2237	1520	117	74.6	49.1

Table 2. Calculated effective film thicknesses ($t_{1/1000}$, μm).

Line Absorber	FeL_{α} 17.6 Å	NiL_{α} 14.6 Å	ZnL_{α} 12.3 Å	FeK_{α} 1.94 Å	NiK_{α} 1.66 Å	ZnK_{α} 1.44 Å
Fe	4.08	0.664	1.00	132	23.7	34.0
Ni	2.83	4.31	0.712	87.6	137	26.1
Zn	2.92	4.46	6.57	85.3	134	203

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot \rho \cdot t), t \text{ at } I/I_0 = 1/1000$$

計算した結果を Table 2 に示す。この計算結果から L_{α} 線の $t_{1/1000}$ と K_{α} 線の $t_{1/1000}$ の比は $1/29.2 \sim 1/36.7$ の範囲にあり、 L_{α} 線の $t_{1/1000}$ は K_{α} 線のものよりかなり小さいことがわかる。

Fe-Zn合金めつき被膜について、 ZnL_{α} 線および ZnK_{α} 線の各強度とめつき被膜の付着量、組成との関係を計算した結果を Fig. 2 に示す。このときのX線の光学系は走査型X線分析装置に用いられる入射角 $\phi = 60^\circ$ 、取出角 $\psi = 35^\circ$ とした。さらに、 ZnL_{α} 線および ZnK_{α} 線の強度について、各めつき被膜の組成における無限厚み(付着量)に対する強度の99%に対する付着量を計算した。(1)式で組成が W_{Zn} のめつき被膜について無限大厚さ(付着量)における強度 I_{∞} との比をとると

$$\frac{I}{I_{\infty}} = 1 - \exp\{- (\mu_{Fe-Zn}^L / \sin \phi$$

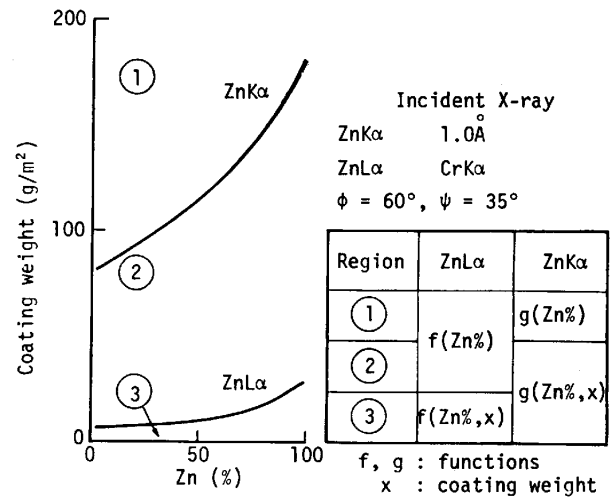


Fig. 3. Calculated critical coating weights for ZnL_{α} and ZnK_{α} fluorescent X-rays in the analysis of Fe-Zn alloy film ($I_c/I_{\infty} = 0.99$, I_c is the intensity at the critical coating weight).

+ $\mu_{Fe-Zn}^{ZnL_{\alpha}} / \sin \phi$ } $\rho_{Fe-Zn} \cdot t$ } (3)
 となる。この式において I が I_{∞} の 99% になるときの付着量 ($\rho_{Fe-Zn} \cdot t$)_c を臨界付着量と呼ぶことにし Fig. 2 に示す。 ZnL_{α} 線および ZnK_{α} 線はそれぞれ Fe の L_{I} , L_{II} , L_{III} の吸収端の波長および Fe の K 吸収端の波長より短く、Fe に対する X 線吸収量が Zn に対するものより多いため、Zn% が少ないほど、その臨界付着量は小さくなっている。 ZnL_{α} 線と ZnK_{α} 線の場合を比較すると Zn=80% では、 ZnL_{α} 線で 8.6 g/m², ZnK_{α} 線で 150 g/m², Zn=20% では ZnL_{α} 線で 3.6 g/m², ZnK_{α} 線で 92.1 g/m² である。 ZnL_{α} 線を用いることにより、付着量が少ない場合でも組成分析が行えることがわかる。また、Fig. 3 に ZnL_{α} 線および ZnK_{α} 線

の臨界付着量を Zn% との関係で示す。この図において ZnK α 線の臨界付着量より大きい付着量・組成範囲①では ZnL α 線および ZnK α 線のいずれの強度も付着量に依存せず Zn% のみの関数となる。すなわち、この領域の試料に対しては、この条件(入射 X 線波長, 入射角, 取出角の条件)での ZnL α 線あるいは ZnK α 線を用いての組成分析は可能であるが、付着量の分析は不可能であることを示している。②の付着量・組成範囲は付着量が ZnK α 線の臨界付着量より小さく、ZnL α 線の臨界付着量より大きい範囲にあり、ZnL α 線強度は Zn% のみの関数となるのに対し、ZnK α 線は組成と付着量の両方の関数となる。この領域では ZnL α 線強度から組成を求め、組成と付着量の関数である ZnK α 線強度に ZnL α 線強度から求めた組成を代入し、関数式を解くことにより付着量を求めることができる。本報ではこの方法により定量実験を行った。③の範囲では ZnL α 線および ZnK α 線のいずれも Zn% と付着量の関数となり、この領域では ZnL α 線と ZnK α 線強度から連立方程式を解くことにより組成と付着量を求めることができる。

②の領域における付着量の定量については次の式を用いた。ZnK α 線強度 $I_{ZnK\alpha}$ については(1)式と同様な式が成立するが、その式を TAYLOR 展開し、2次の項までで近似すると、次のようになる。

$$I_{ZnK\alpha} = \frac{k_{ZnK\alpha} \cdot I_0 \cdot W_{Zn}}{\sin \phi} \cdot \left[\rho_{Fe-Zn} \cdot t - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_{Fe}^i}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Zn}^i}{\sin \phi} \right) \right] + \left(\frac{\mu_{Fe}^{ZnK\alpha}}{\sin \phi} + \frac{\mu_{Zn}^{ZnK\alpha}}{\sin \phi} \right) \cdot \left[\rho_{Fe-Zn}^2 \cdot t^2 \right] \dots (4)$$

ここで、 $k_{ZnK\alpha}$: 定数、 μ_{Fe}^i 、 μ_{Zn}^i : Fe および Zn に対する入射 X 線 (λ) の質量吸収係数
 $\mu_{Fe}^{ZnK\alpha}$ 、 $\mu_{Zn}^{ZnK\alpha}$: Fe および Zn に対する ZnK α 線の質量吸収係数

この式で、 $x_{Fe-Zn} (= \rho_{Fe-Zn} \cdot t)$ を付着量、 a, b, c, d を定数とすると

$$I_{ZnK\alpha} = a \cdot (Zn\%) \cdot x_{Fe-Zn} + b \cdot (Zn\%) \cdot x_{Fe-Zn}^2 + c \cdot (Zn\%)^2 \cdot x_{Fe-Zn}^2 + d \dots (5)$$

と変形できる。ただし、定数 d はバックグラウンド強度の項である。この式を用いて付着量の定量を行った。

Ni-Zn 合金めつき被膜についても NiL α 、ZnL α 、NiK α および ZnK α の各蛍光 X 線の臨界付着量と付着量・組成との関係を計算した。その結果を Fig. 4 に示す。定量実験は上記の Fe-Zn 合金めつき被膜の場合と同様な方法で行った。

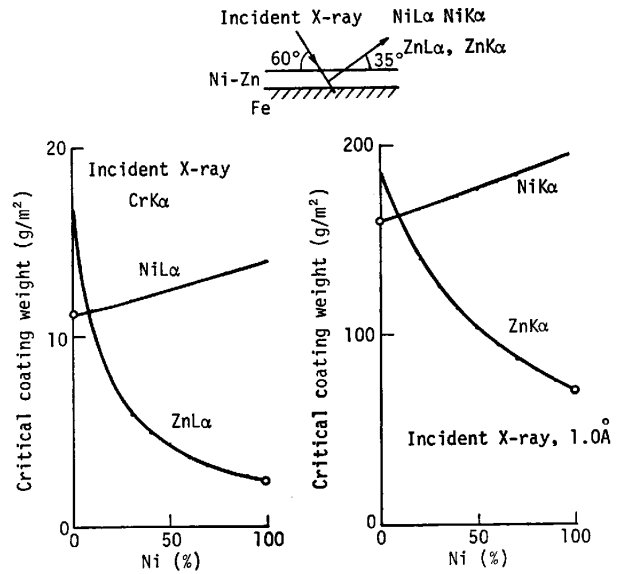


Fig. 4. Calculated results of critical coating weights for NiL α , ZnL α , NiK α , and ZnK α fluorescent X-rays in the analysis of Ni-Zn alloy film ($I_c/I_{\infty}=0.99$).

Table 3. Specifications of the X-ray fluorescent analyzer, Rigaku IKF-4, used for experiments.

X-ray tube	Maker Type Target Rating Window	Philips Side window Cr 2.7 kW Be 400 μ m
Detector	ZnL α	NiK α , ZnK α
Crystal	F-PC P-10 (Ar 90%, CH $_4$ 10%) Mayler 1 μ m HV 1 900V	SC HV 800V
Evacuation	RAP (001)	LF (200)
	10 ⁻¹ ~ 10 ⁻² Torr	

Table 4. Analytical conditions.

Alloy film	Fe-Zn		Ni-Zn	
	ZnL α	ZnK α	ZnL α	NiK α
Analytical line	ZnL α	ZnK α	ZnL α	NiK α
kV-mA	50-50	50-50	40-50	40-2
Measuring time (s)	200	20	100	20
Crystal	RAP (001)	LiF (200)	RAP (001)	LiF (200)
Mask	Ti ϕ 5 mm		Ti ϕ 30 mm	

3. 実 験

3.1 実験装置

蛍光 X 線分析装置には、Table 3 の波長分散・走査型の理学電機工業製 IKF-4 型の装置を用いた。分析条件を Table 4 に示す。X 線管球には Cr ターゲットのものを用いた。分光結晶には、L 系列の X 線 (ZnL α 線) では RAP (RbHC $_8$ H $_4$ O $_4$, Rubidium acid phthalate,

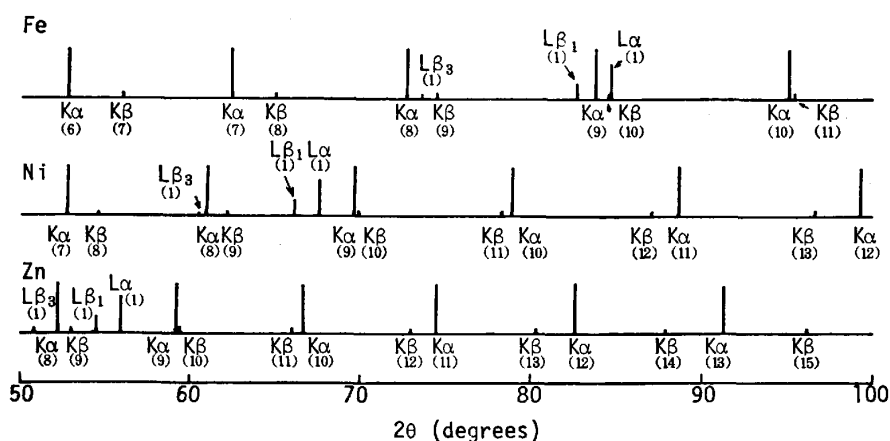


Fig. 5. Calculated diffraction angles for K and L lines of Fe, Ni, and Zn elements in a RAP analyzing crystal. The integers in parentheses give the orders of the reflection.

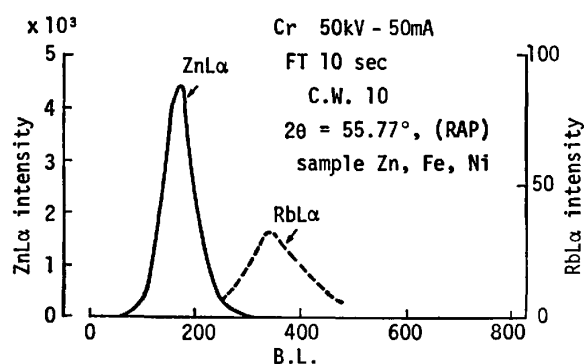


Fig. 6. Experimental pulse-height distribution curve for the samples of Zn, Fe, and Ni.

Table 5. Fe-Zn film samples used for experiments.

No.	Substrate	Zn%	Coating weight (g/m ²)	Remark
Cu-1	Copper	88.7	29.9	Zn rich
Cu-2		80.3	27.7	
Cu-3		81.3	19.0	
Cu-4		84.3	9.3	
S-1	Steel	79.0	17.9	
S-2		77.2	17.7	
S-3		89.6	16.7	
S-4		75.4	18.5	
S-5		72.2	18.6	
Cu-5	Copper	5.1	10.3	Fe rich
Cu-6		11.0	9.8	
Cu-7		17.8	10.3	
Cu-8		33.6	11.0	

$2d=26.1 \text{ \AA}$)²³⁾, K系列のX線 (NiK_α 線, ZnK_α 線) では LiF (200) を用いた. L系列のX線の検出器にはガスフロー型比例計数管を用い, P-10 ガス (Ar 90%, CH₄ 10%) を用いた. K系列のX線の検出器にはシンチレーションカウンターを用いた. L系列のX線について, RAP 分光結晶でのK系列のX線の高次線の重なりを BRAGG の式 ($2d \cdot \sin \theta = n\lambda$, d : 分光結晶の格子面間隔, θ : BRAGG 角, λ : X線の波長, n : 次数) を用いて回折角 2θ を計算した結果を Fig. 5 に示す. L系列の蛍光X線の強度測定では, K_α 線あるいは K_β 線の高次線の重なり²⁵⁾があるが, これは Fig. 6 のように波高分析

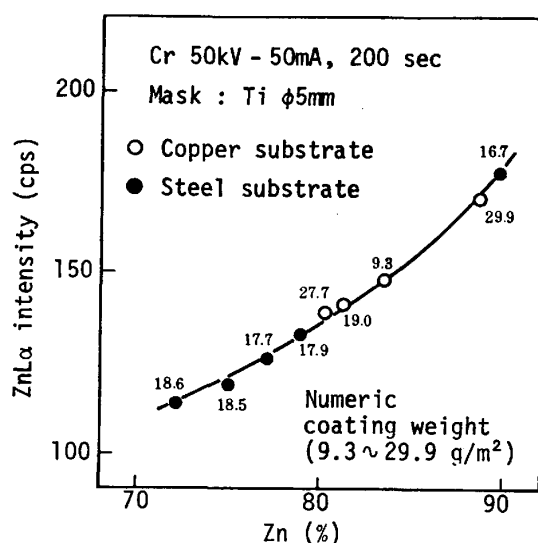


Fig. 7. Experimental results of ZnL_α intensity from Fe-Zn plating.

器により除くことができる. なお, この波高曲線では RAP 分光結晶中の Rb の蛍光X線 (RbL_α, 7.3 Å) が現れている²³⁾.

3.2 実験結果および考察

Fe-Zn 合金めつき被膜の分析を行った. 実験に用いた試料を Table 5 に示す. 硫酸鉄(II), 硫酸亜鉛にて調製しためつき浴により, ビーカー中で冷延鋼板および銅板に電気めつきをした. 組成の違うめつき被膜を得るため, めつき浴中の Fe²⁺, Zn²⁺ 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 HCl 溶液にて被膜を溶解し ICP 発光分光分析法により, Fe 量および Zn 量を分析した. ICP 発光分光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. 試料の Zn% の範囲は 72.2~89.6%, 付着量の範囲は 9.3~29.9 g/m² である. Fig. 3 の臨界付着量の計算結果から, この範囲の Zn%, 付

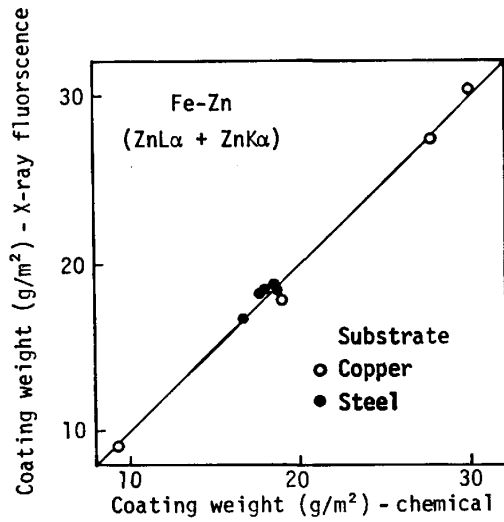


Fig. 8. Comparison of coating weights obtained by X-ray fluorescence and chemical analysis method.

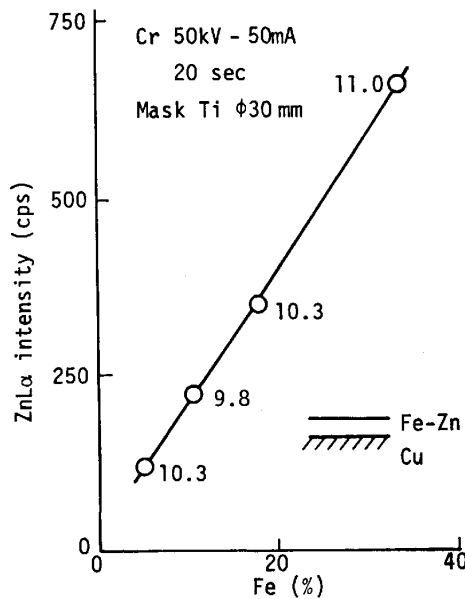


Fig. 9. Experimental results of ZnL_{α} intensity from Fe-Zn plating.

着量では、 ZnL_{α} 線強度からめつき被膜の付着量の差の影響をうけずに組成の分析が可能であることがわかる。 ZnL_{α} 線強度と $Zn\%$ との関係の検量線は Fig. 7 のように 1 本の検量線になっている。鋼板上にめつきした試料と銅板上にめつきした試料とは同じ検量線上にある。めつき被膜の酸による溶解では、鋼板部の溶解により ICP 発光分光分析値に誤差が生じる可能性があるが、鋼板上のものと銅板上のものが同じ検量線上にあることから、この誤差は少ないことがわかる。また、検量線は ZnL_{α} 線の X 線吸収量が Zn より Fe に対する方が多いため下に凸の形状になっている。 ZnL_{α} 線強度と

Table 6. Ni-Zn film samples used for experiments.

No.	Ni%	Coating weight (g/m ²)
1	0.0	23.5
2	6.7	22.0
3	7.6	15.7
4	13.3	39.0
5	11.9	20.0
6	11.2	53.8
7	20.9	12.7
8	8.4	15.6
9	6.7	20.2
10	13.0	38.1
11	12.1	19.2
12	11.2	53.2
13	20.0	12.8
14	8.9	14.9

Note: the substrate is steel

$Zn\%$ の関係を 2 次回帰式を用いて表し、その関係式に個々の試料の X 線強度を代入して組成を定量した。このときの定量値の正確さ $\sigma_d (= \sqrt{\sum d^2 / (n-1)})$, d : X 線分析値 - 標準値, n : 試料数は 0.70% と良好な結果が得られた。次に、 ZnK_{α} 線強度から付着量を定量した。演算には (5) 式を用いた。Fig. 7 の試料について、 ZnK_{α} 線強度と付着量および $Zn\%$ の値から重回帰により定数 a, b, c, d を求め、それぞれの試料の付着量を定量した。定量においては ZnK_{α} 線強度および先に ZnL_{α} 線強度から求めた $Zn\%$ の値を用いた。この方法により定量した付着量の分析結果を Fig. 8 に示す。定量値の正確さ σ_d は 0.63 g/m² と良好であった。Fe が高濃度のめつき被膜について分析を行った。Zn 5.1~33.6%, 付着量 9.8~11.0 g/m² の範囲のめつきを銅板上に行つた試料での ZnL_{α} 線強度と $Zn\%$ の関係を Fig. 9 に示す。用いた試料の付着量範囲は 9.8~11.0 g/m² と狭いため、実験上では付着量の影響がないかどうかは明確ではないが、Fig. 3 に示した理論計算結果から、この程度の付着量範囲では ZnL_{α} 線強度は付着量の影響をうけないと考えてよい。なお、Fe が高濃度のめつきでは、用いた試料の付着量範囲が比較的狭く、かつ、付着量分析の例は Zn が高濃度のもので示されているため、組成分析のみにとどめた。

次に、Ni-Zn 合金めつき被膜について分析を行った結果を述べる。実験に用いた試料を Table 6 に示す。いずれも鋼板上にめつきしたものである。Ni-Zn 合金めつき被膜からの ZnL_{α} 線強度と Ni% との関係を Fig. 10 に示す。実験に用いためつき被膜の範囲は Ni 0~20.9% 付着量 12.7~53.8 g/m² であり、この範囲では ZnL_{α} 線強度は付着量の影響をうけずに組成だけの関数になっている。このときの組成の定量の正確さ σ_d は 0.36% と良好な結果が得られた。付着量の定量については (i) NiK_{α} 線強度あるいは ZnK_{α} 線強度を用い、 NiL_{α} 線あるいは ZnL_{α} 線の強度から求めた組成とか

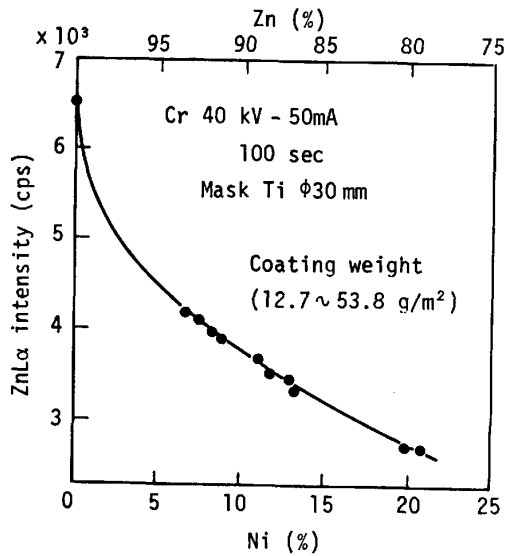


Fig. 10. Experimental results of ZnL_α intensity from Ni-Zn plating.

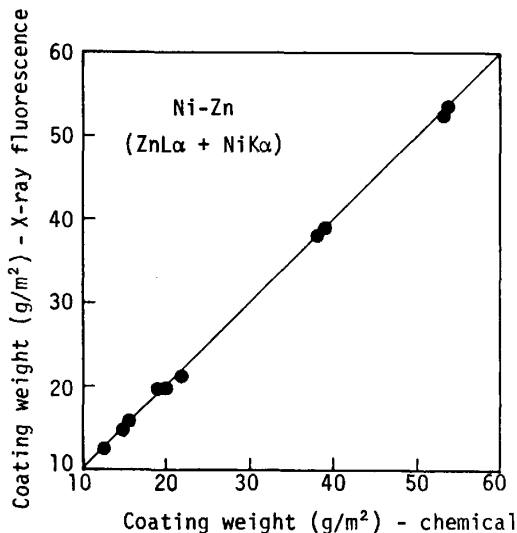


Fig. 11. Comparison of coating weights obtained by X-ray fluorescence and chemical analysis method.

ら演算する方法(ii)下地鋼板からの FeK_α 線の強度を用いる方法³⁴⁾などが考えられる。(i)項については Fe-Zn 合金めつき被膜の場合の(5)式と同様な演算式となる。NiK_α 線についてのものを示すと次の式となる。

$$I_{NiK\alpha} = a' \cdot (Ni\%) \cdot x_{Ni-Zn} + b' (Ni\%) \cdot x_{Ni-Zn}^2 + c' \cdot (Ni\%)^2 \cdot x_{Ni-Zn}^2 + d' \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 $I_{NiK\alpha}$: NiK_α 線の強度 x_{Ni-Zn} : Ni-Zn めつき被膜の付着量 a', b', c', d' : 定数

ZnL_α 線強度から求めた組成の定量と NiK_α 線強度とから付着量の定量を行つた結果を Fig. 11 に示す。正確さ σ_d は 0.39 g/m² と良好な結果が得られた。なお、本実験での軟X線の蛍光X線強度測定においては Cr ターゲット, RAP 分光結晶を用いたが感度面で Rh ター

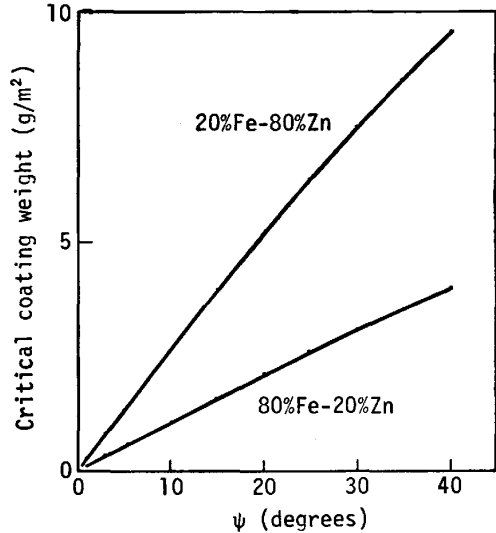
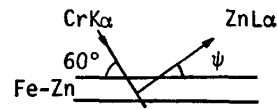


Fig. 12. Relationship between critical coating weights for ZnL_α line and take-off angles in the Fe-Zn alloy film analysis.

ゲット, TAP 分光結晶の方が優れており²³⁾, 分析精度はさらに向上すると考えられる。また、めつき被膜の組成が深さ方向に不均一である場合は、特に、付着量の多い試料の組成分析では平均組成である化学分析値とに差が生じる可能性があるので注意を要する。

以上、合金めつき鋼板のめつき被膜の組成分析に軟X線を用いる方法を試みた。これは臨界厚さ(付着量)を小さくする条件を選択したものである。臨界厚さに影響を与える因子としては、蛍光X線の波長以外に、入射角、取出角などが挙げられる。ここで取出角の影響を理論計算により検討した。Fe-Zn めつき被膜について ZnL_α 線の臨界付着量を計算した結果を Fig. 12 に示す。取出角が小さくなると蛍光X線の被膜中での通過距離が $t/\sin \psi$ に従って大きくなるため臨界付着量 ($\rho_{Fe-Zn} \cdot t$)_c が小さくなることを示すものである。取出角を変化させることによつても、かなり薄いものでも付着量の影響のない条件での組成分析が可能となることがわかり¹³⁾, 本方法の適用範囲の拡大ができる。

4. 結 言

合金めつき被膜の蛍光X線分析に軟X線領域の被膜成分のL系列の蛍光X線を適用し次の結果を得た。

(1) Fe-Zn 合金めつき鋼板のめつき被膜について ZnL_α 線の強度から、一般に製造される付着量範囲では、付着量の差の影響をうけずに組成分析ができることを理

論計算および実験により明確にした。付着量については ZnK_{α} 線強度と ZnL_{α} 線強度から求めた組成とから理論計算にもとづく演算式により定量した。このときの定量の正確さは組成 0.70%, 付着量 0.63 g/m^2 と良好な結果であった。

(2) Ni-Zn 合金めつき被膜の分析についてもこの方法を適用し、組成および付着量について、それぞれ 0.36% および 0.39 g/m^2 の良好な正確さを得た。このときの定量では組成を ZnL_{α} 線強度から付着量を NiK_{α} 線強度と ZnL_{α} 線強度から得られた組成の値から求めた。

最後に、本研究の機会を与えられ、発表を許可された住友金属工業(株)常務取締役中央技術研究所長西岡邦夫博士、同副所長寺崎富久長博士、同所次長大森靖也博士に感謝いたします。

文 献

- 1) たとえば福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 807
- 2) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 771
- 3) J. A. DUNNE: *Advances in X-ray Analysis*, 6 (1963), p. 345
- 4) 浅田栄一, 安達孝明: 分析化学, 14 (1965), p. 1100
- 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) K. HIROKAWA, T. SHIMANUKI and H. GOTO: *Z. Analyt. Chem.*, 190 (1962), p. 309
- 9) D. LAGUITTON and W. PARRISH: *Anal. Chem.*, 49 (1977), p. 1152
- 10) M. J. SCHINDLER, A. MONTH and J. ANTALEC: *Pittsburg Conf. Anal. Chem. Appl. Spectrosc.* (1961)
- 11) J. GIANELOS: *Advances in X-ray Analysis*, 17 (1974), p. 325
- 12) 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
- 13) 藤野允克, 松本義朗: 日本材料学会第 21 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集 (1984), p. 111
- 14) B. L. HENKE and R. L. ELGIN: *Advances in X-ray Analysis*, 13 (1970), p. 639
- 15) B. L. HENKE and E. S. EBISU: *Advances in X-ray Analysis*, 17 (1974), p. 150
- 16) B. L. HENKE and M. L. SCHATTENBURG: *Advances in X-ray Analysis*, 19 (1976), p. 749
- 17) B. L. HENKE: *Advances in X-ray Analysis*, 4 (1961), p. 244
- 18) W. L. BAUN: *Advances in X-ray Analysis*, 13 (1970), p. 49
- 19) A. K. BAIRD: *Advances in X-ray Analysis*, 13 (1970), p. 26
- 20) B. L. HENKE and M. A. TESTER: *Advances in X-ray Analysis*, 18 (1975), p. 76
- 21) A. J. BUREK and R. L. BLAKE: *Advances in X-ray Analysis*, 16 (1973), p. 37
- 22) W. L. BAUN and E. W. WHITE: *Advances in X-ray Analysis*, 13 (1970), p. 237
- 23) 田中英樹: 日本化学会誌 (1977) 2, p. 232
- 24) 内川 浩, 沼田全弘: 分析化学, 19 (1970), p. 812
- 25) 内川 浩, 沼田全弘, 大川時夫, 砂田鷹一: 分析化学, 19 (1970), p. 1476
- 26) 内川 浩, 沼田全弘: X線分析の進歩, III (1972), p. 170 [サイエンスプレス]
- 27) M. F. EBEL, H. EBEL and J. WERNISCH: *X-ray Spectrom.*, 9 (1980), p. 66
- 28) J. E. HOLLIDAY: *Advances in X-ray Analysis*, 16 (1973), p. 53
- 29) H. A. LIEBHAFSKY, H. G. PFEIFFER, E. H. WINSLOW and P. P. ZEMANY: *X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry* (1960), p. 146 [John Wiley & Sons, Inc., New York]
- 30) E. P. BERTIN: *Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis* (1970) [Plenum Press, New York]
- 31) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: *Advances in X-ray Analysis*, 12 (1969), p. 446
- 32) N. L. VERHEIJKE and A. W. WILMER: *Spectrochimica Acta*, 33B (1978), p. 817
- 33) *International Tables for X-ray Crystallography*, III (1962) [Kynoch Press, Birmingham]
- 34) 藤野允克, 松本義朗, 渋谷敦義, 中原秀翼, 中瀬郁夫, 小泉明宏: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 128