

© 1991 ISIJ

論文

蛍光X線分析法による高合金鋼中の微量成分分析

秋吉 孝則^{*1}・塚田 鋼二^{*2}・杉本 和臣^{*2}
松丸 直人^{*2}・辻 猛志^{*3}

Analysis of Trace Elements in High Alloy Steel by
X-ray Fluorescence Spectrometry

Takanori AKIYOSHI, Koji TSUKADA, Kazukiyo SUGIMOTO,
Naoto MATSUMARU and Takeshi TSUJI

Synopsis :

The X-ray fluorescence method was examined for determination of trace elements in high-alloy steels. Background intensities of XRF were varied with chemical composition of steel. This variance was caused by the absorption and enhancement effects of coexistent elements to background X-ray. In elements which have rather large atomic number, the background X-ray was found to be mainly composed of the compton scattered X-ray of the primary X-ray. In these elements the factor of interelement effect on background intensity was considered same as that in true fluorescent X-ray intensity from the sample. Thus the correction equation of interelement effect was shown below

$$W_i = X_i (1 + \sum d_{ij} W_j) - \sum (l_{ij} + b \cdot d_{ij}) W_j$$

where W_i and X_i are corrected and uncorrected values of element i , b is the constant in calibration equation ($X_i = aI + b$), l_{ij} is the correction factor for spectral overlap, d_{ij} is the correction factor for interelement absorption effect and W_j is the content of coexistent element j . The validity of this equation was confirmed by experiments.

The application of this correction equation improved accuracies in determination of Sn, Sb, Zr and Pb. The value of accuracy ($\sigma d = \sqrt{(\sum d^2)/(n-1)}$) was decreased to $1/2 \sim 1/7$ in comparison with the conventional method.

Key words : element analysis; high alloy steel; trace element; X-ray fluorescence spectrometry; correction method; background intensity; compton scattered X-ray.

1. 緒 言

蛍光X線分析法は、迅速かつ高精度の組成分析法としてさまざまな分野で利用されているが、鉄鋼業においてもスパーク発光分光分析法と並ぶ迅速機器分析法としてほとんどの製鉄・製鋼所で採用されている。そして、蛍光X線分析法は、組織の影響等が小さくスパーク発光分析法より正確さのすぐれた分析法として評価され、銑鉄や合金鋼等の分析の主流となっていて、JIS¹⁾として広い鋼種への適用が認められている。

しかし、蛍光X線分析法においては共存元素の影響量は、吸収励起に関しては分析対象成分の濃度と共存元

素濃度の積の量で、スペクトル線の重なりは共存元素量に比例した量となる。そのため、低合金鋼レベルで共存元素量が少ない鋼では十分な正確度であるが、高合金鋼レベルで共存元素が多量に含まれるものについて十分な正確さをたもつためには、共存元素の厳密な数式補正あるいは類似成分系の標準試料の整備が必要とされる。類似成分系の標準試料の整備はその標準値決定に多大の労力を要する等問題点が多いため、共存元素の厳密な数式補正を行うことにより正確度を維持する方が一般的で汎用性も高い。そしてその補正法について、主成分、特にNi, Crに関しては多くの検討が行われ、種々報告されている^{2)~6)}。それに対し、合金鋼微量元素に関しては共

平成元年10月本会講演大会にて発表 平成3年3月19日受付 (Received Mar. 19, 1991)

* NKK京浜製鉄所(現: NKK中央研究所)(Keihin Works, Now Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

^{**} NKK京浜製鉄所(Keihin Works, NKK Corporation)

^{***} NKK中央研究所(Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

存元素の影響等の調査報告は講演概要報告⁷⁾にバックグランド強度への影響に対する定性的記述が見られる程度で詳細な報告はほとんど無い。これは、前述したように蛍光 X 線分析では共存元素の影響の主因である吸収起が分析対象成分の濃度と共存元素濃度の積となるため微量含有成分では影響量が無視でき、スペクトル重なり影響については各元素の X 線波長が既知のため影響する元素の組合せが波長表から求められ、その重なり影響量の定量的把握は装置特性に依存する普遍性に乏しいものとされているためと思われる。一方、鋼の品質向上として不純物成分の規制が厳しくなりそれら微量成分について正確な分析値を製鋼工場へ迅速に報告する必要が生じてきた。よって蛍光 X 線分析法の合金鋼中の微量成分への適用について検討し、各元素に対する共存元素の影響についての新たな知見と補正法を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 装置

蛍光 X 線分析装置は理学電機工業(株)製 System 3530 およびフィリップス社製 PW 1404 を用いた。両装置の分析条件を Table 1 に示す。

2.2 試料

検量線作成用標準試料として NIST 標準試料 SRM 1261～1265 の試料群を用いた。またバックグランドの影響検討用試料として日本鉄鋼協会製の鉄-X 元素二元系標準試料 (FXS 試料) を用いた。さらに細部の検討においてはフィリップス社製高周波誘導溶解-遠心鋳造装置により検討対象の組成となる試料を作製し、JIS G 1200番台に規定された鉄鋼の化学分析法により正確にその組成を決定した。

3. 結 果

3.1 高合金鋼主成分の微量測定元素バックグランド強度への影響

FXS 二元系試料を用いて、共存元素の含有率の変化

Table 1. Analytical conditions of XRF spectrometer.

	Rigaku system 3530	Phillips PW 1404
Spectrometer X-ray tube	Simultaneous type Rh target	Sequential type Sc target
Voltage	End window type 50 kV	Side window type 50 kV
Current	50 mA	60 mA
Measuring area	30 mm ϕ	25 mm ϕ
Spectral line	SnK α , SbK α , ZrK α , PbL β	LiF(200)
Crystal	LiF(200)	SC
Detector	SC	0.1°/point
Background measurement	0.25°/point 1s integration	0.1°/point 1s integration

による各微量元素の測定値の変動を調査した。Fig. 1 に理学製装置 (Rh 管球使用) による Sn の測定結果を示す。Cr については、Sn の見かけ定量値が Cr 含有率に比例して高くなり、JIS¹⁾におけるスペクトル重なり (補正係数 L_j) に相当する影響があることが認められた。また、Ni, Mo, W, Co については、各成分含有率と Sn の見かけ定量値は負相関となり、ほぼ直線関係とみなしてよい高い相関を示して共存元素から負のスペクトル重なりに相当する影響を受けていることが確認された。なお、各成分の相関の濃度ゼロ点の見かけ定量値がゼロとならないのは FXS 試料中の不純物定量元素の含有量がおのおの異なっていると推定されるためである。

他の微量元素 (Sb, Zr, Pb) についても Sn と同様の共存元素影響が認められた。これらの元素の結果を Fig. 2～4 に示す。これらの影響についての定量的取扱いは考察の章に示す。

3.2 バックグランド強度へのマトリックス効果

蛍光 X 線分析でのバックグランド強度に及ぼす試料組成の影響調査のため異なる試料組成の強度-波長プロファイルを測定した。試料としては純鉄、Fe-Cr 系 (Cr 30%) 試料、Fe-Ni 系 (Ni 35%) 試料、Fe-Mo 系 (Mo 7%) 試料、ガラスピード (Fe_2O_3 10% - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 90%) を用いた。

Fig. 5, 6 は純鉄とガラスピードの強度-波長プロファイルを描いたもので、Fig. 5 は Rh 管球を励起線源とした装置の、Fig. 6 は Sc 管球を用いた装置のプロファイルである。これらの図より、バックグランド強度は、今

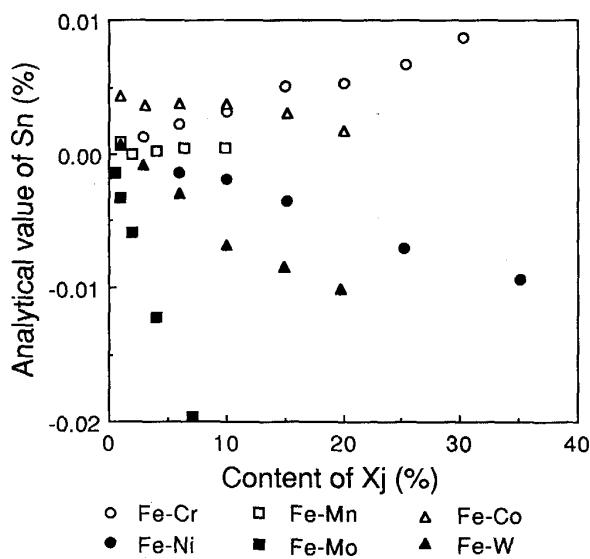


Fig. 1. Effect of coexistent element (X_j) in Fe-X_j binary alloys on analytical value of background intensity of Sn.

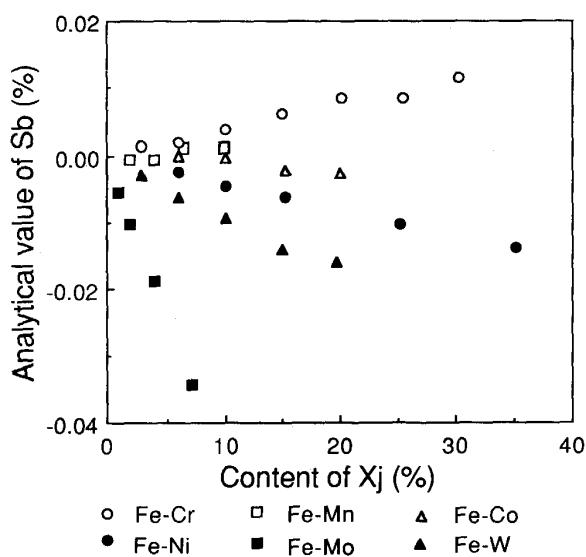


Fig. 2. Effect of coexistent element (X_j) in $Fe-X_j$ binary alloys on analytical value of background intensity of Sb.

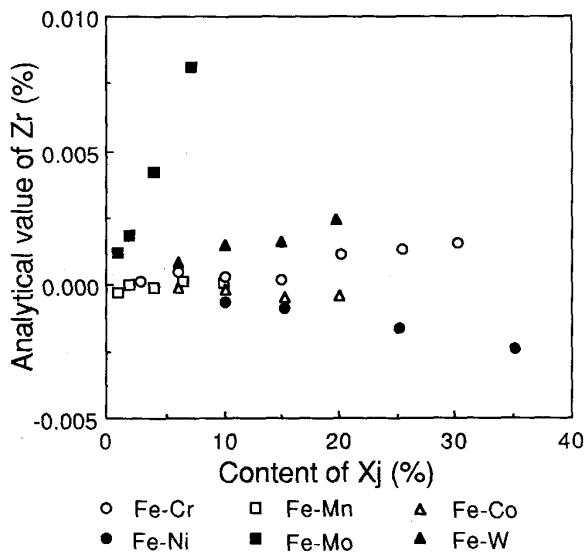


Fig. 3. Effect of coexistent element (X_j) in $Fe-X_j$ binary alloys on analytical value of background intensity of Zr.

回調査波長範囲(0.04 nm~0.13 nm)全体について試料組成の影響を受けることが確認された。またこれらの図に示されるデータより、全般にガラスピードと鉄のバックグラウンド強度比は5~8程度で、その比の波長による変動はRh線の近傍を除き管球が異なってもほぼ等しいことから、バックグラウンド強度の試料組成による変動は普遍性を持つとみなせる。一方、Fig. 5においてRh κ 線のトムソン散乱線相当強度(近傍のバックグラウンド強度を差し引いたピーク分強度)は、鉄とガラスピードと

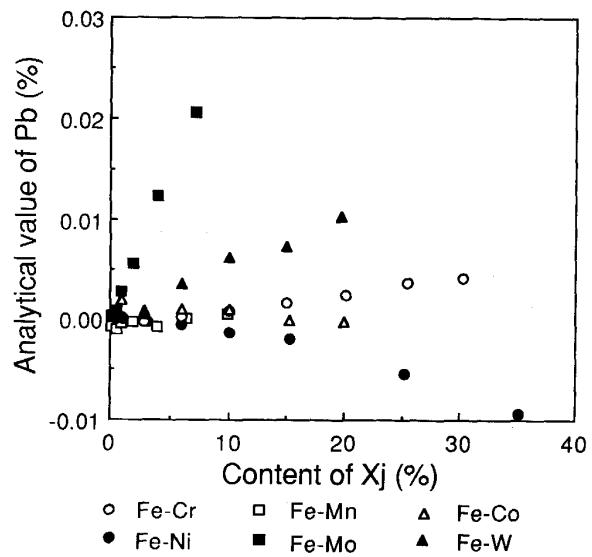


Fig. 4. Effect of coexistent element (X_j) in $Fe-X_j$ binary alloys on analytical value of background intensity of Pb.

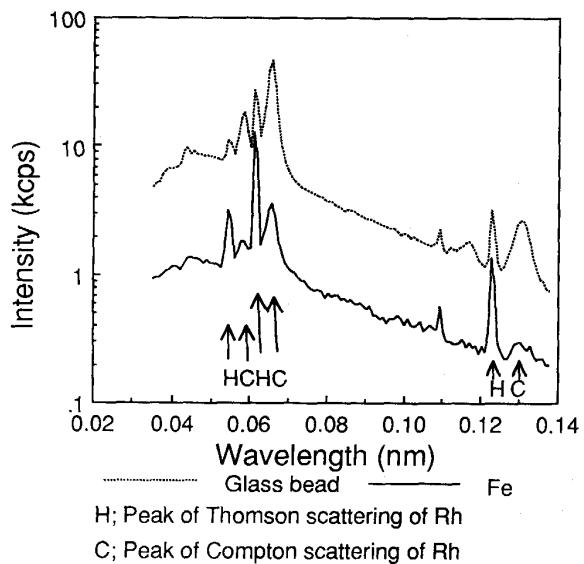


Fig. 5. Comparison of background XRF spectra of pure iron and glass bead on Rh tube XRF spectrometer.

で2倍程度の差しかなく、コンプトン散乱線および他のバックグラウンド強度に比べ試料組成による変動はかなり小さいと判断された。

Fig. 7は、Rh管球装置での $Fe-X_j$ 二元系試料の各波長におけるX線強度とその波長における純鉄のX線強度との比がX線波長によりどう変動したかを図示したものである。各点の強度測定の積分時間が短いことや不純物混入のためデータにはらつきがあるものの、短波長域(<0.06 nm)ではCr系で1.05、Ni系で0.95、Mo

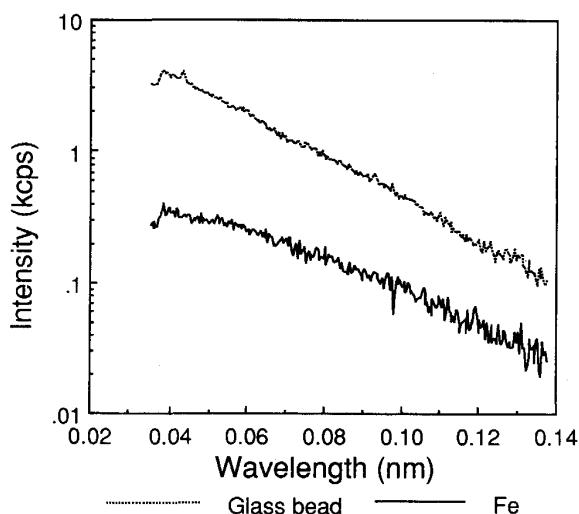


Fig. 6. Comparison of background XRF spectra of pure iron and glass bead on Sc tube XRF spectrometer.

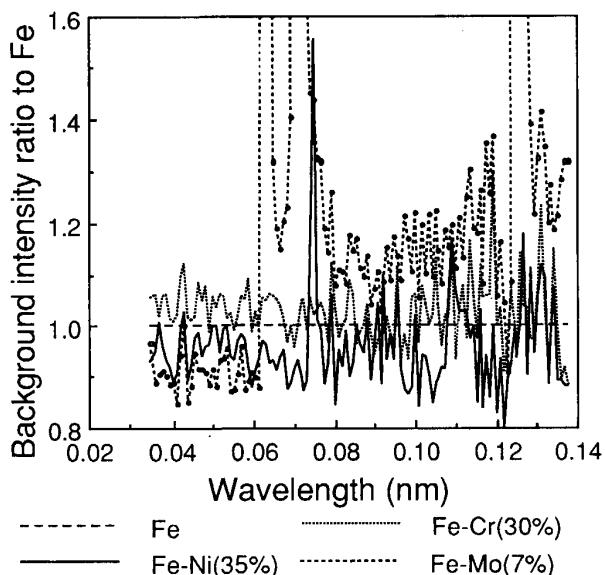


Fig. 7. Profiles of background intensity ratio of Fe-X_j binary alloys to Fe.

系で 0.9 程度の比となり, 0.1 nm 近傍では Cr 系で 1~1.05, Ni 系で 0.9, Mo 系で 1.15 程度の比となっている。各系の強度比-波長プロファイルは、Cr 系で一部鉄より強度が低下する部分を除いて、定性的には鉄と X_j 元素の各波長域での X 線吸収係数の大小により生じているものと説明できる。

4. 考察

4・1 バックグラウンド X 線の発生原因

ある試料を蛍光 X 線分析装置により分析対象元素の

蛍光 X 線強度を測定したとき、その強度は試料中元素から生じる真の蛍光 X 線強度とその元素に無関係なノイズ強度（バックグランド強度）の和となって測定される。そしてノイズ強度については、一次 X 線の散乱線、回折 X 線、試料マスク等装置構成物から生じる蛍光 X 線、等が考えられる。このうち、装置構成物から生じるものは、絞りや分析対象外元素によるめっき等で除去可能で、現実としても通常の分析においては除去して測定しているため考慮しなくてよい。また、回折 X 線についても、それが測定されるのは測定波長と同波長の回折 X 線がその元素の測定チャンネルにはいる場合で、試料結晶構造（格子定数）および装置構造（対陰極材質、測定系取出角等）がその条件を満たす場合は非常に少ないため通常は無視できる。よって、一般にバックグランドとして測定されている X 線は一次 X 線の散乱線とみなせる。X 線の散乱には、波長が変わらないトムソン散乱と散乱時にエネルギーを失って波長が変化するコンプトン散乱とがあるが、Fig. 5 での RhK 線強度にみられるようにトムソン散乱は共存元素の影響は少なく、コンプトン散乱は試料の X 線吸収係数に大きく依存する。

これは、X線が原子と衝突を繰り返して散乱するとき、その衝突回数 n のべき乗でトムソン散乱比率が減少するため、トムソン散乱は内部からの散乱が少なく表面付近の散乱が主体となって試料のX線吸収係数の寄与が小さい。一方、コンプトン散乱は内部からの散乱が主体となるため内部に到達するX線総量すなわち試料のX線吸収係数に依存するものと推定される。

4・2 バックグラウンド強度の共存元素補正式の検討

成分 i 蛍光 X 線強度 I_i と試料中含率 W_i の関係および共存元素 j の含率 W_j の影響について考察する。Fe- i 成分二元系の強度と含率の関係（基準検量線）は下式で示される。

この関係を Fig. 8 において実線で示す。

上式の関係を検量線として表すときは

とするのが標準で、

の関係となり、 X_i は定量値（未補正定量値）である。共存元素の影響補正について従来の JIS¹⁾ による補正式を下に示す。

$$W_i = (1 + \sum d_{ii} W_i) X_i - \sum l_{ii} W_i \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

X線のスペクトル重なり係数 l_{ij} が無視できるとき、共存元素の影響を強度として観測する式は(2),(3),(4)より

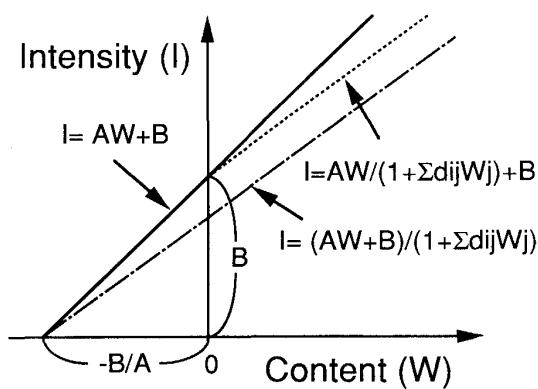


Fig. 8. Illustration of interelement effect in conventional correction method and the new correction method.

$$I_i = AW_i / (1 + \sum d_{ij} W_j) + B \quad \dots \dots \dots (5)$$

となる。(5)式に従った共存元素 j の影響による強度変動を Fig. 8 に点線として図示する。共存元素の影響は、トータル強度よりバックグラウンドを引いた強度分のみにかかることとなる。

バックグラウンド強度の主因がトムソン散乱や試料マスクからの X 線であれば、バックグラウンド強度が試料中共存元素の影響を受けず一定値であるとの前提に問題はないが、バックグラウンド強度の主因がコンプトン散乱線である場合はその強度は上述したように試料中の共存元素の影響を受けて変化する。よって共存元素の影響についてバックグラウンドを含めたトータルの X 線強度に対して補正を行う必要がある。そしてその影響度は、バックグラウンド X 線も試料中の元素から生じる真の蛍光 X 線も同一波長であるため同一であるとみなす。すなわち、Fig. 8 の一点鎖線部のように共存元素の影響があると考え、元素のバックグラウンドを含めた X 線強度全体に同一の吸収励起補正を行うこととする。この場合の共存元素補正式は下記のように表される。

$$I_i = A(W_i + B/A) / (1 + \sum d_{ij} W_j) \quad \dots \dots \dots (6)$$

(1)～(3)より

$$W_i = X_i(1 + \sum d_{ij} W_j) - b \sum d_{ij} W_j \quad \dots \dots \dots (7)$$

これにスペクトル線の重なりの式を加えたものが一般式となる。

$$W_i = X_i(1 + \sum d_{ij} W_j) - \sum (l_{ij} + b \cdot d_{ij}) W_j \quad \dots \dots \dots (8)$$

上式は、検量線の読み取り値に、吸収励起、重なり補正を行う通常の JIS 補正にバックグラウンドの吸収励起の補正を行った項を加えたもので、 b は検量線式(2)の定数項であり、BEC (Background Equivalent Concentration; バックグラウンド相当濃度) を意味する。

(8)式は、バックグラウンド補正項を含んでいるが、見

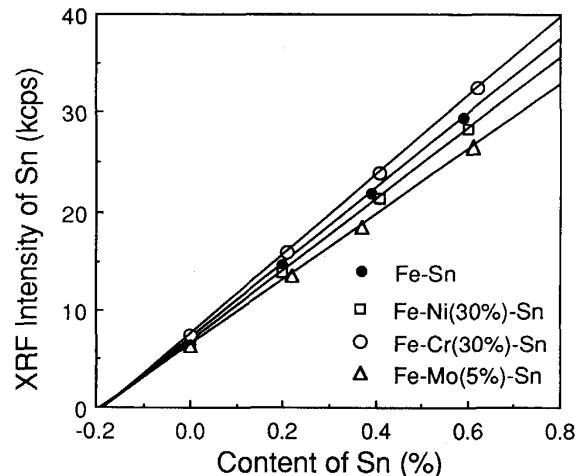


Fig. 9. Effect of coexistent element on XRF intensity of SnK α in Fe-X $_j$ -Sn ternary alloys.

かけ上は成分含有量に無関係な、共存元素量のみより定まる項として、従来の JIS 補正式のなかでの l_{ij} 項のみの補正と同じ取扱いとなる。

4・3 BEC への共存元素の影響

(8)式に示した改善補正式は、BEC が共存元素の影響を受けず一定であるとの前提をおいている。その前提の妥当性調査のため、高周波溶解-遠心铸造法により Fe-Sn 二元系および共存元素 X $_j$ の量がほぼ一定での検量線を変えた Fe-X $_j$ -Sn 三元系試料を作製しておののの系での検量線を作成してその BEC を調べた。結果を Fig. 9 に示す。各三元系の検量線は Ni, Cr, Mo の吸収励起により Fe-Sn 二元素の検量線と一致しないが、それぞれの BEC は一致していることが確認された。よって改善補正式の前提が、Sn については正しいことが実験的に確認された。

4・4 バックグラウンド補正係数

共存元素 j と鉄の二元系試料（分析成分濃度ゼロ）における分析成分読み取り値 X_0 と共存元素含有率 W_j との関係は(7)式より

$$X_0(1 + d_{ij} W_j) = b \cdot d_{ij} W_j \quad \dots \dots \dots (9)$$

となる。 $d_{ij} W_j \ll 1$ では

$$X_0 = b \cdot 2d_{ij} W_j \quad \dots \dots \dots (10)$$

とみなせ、 $b \cdot d_{ij}$ 値は Fig. 1～4 に示した測定元素のバックグラウンド調査結果を解析して求められる。得られた結果を Table 2 に示す。

一方、鉄鋼試料での i 成分に対する共存元素 j の影響係数 d_{ij} と質量吸収係数 μ_{ij} の関係は、吸収端等の影響が無視できる場合は下式で近似できる。

$$d_{ij} = (\mu_{ij} - \mu_{iFe}) / \mu_{iFe} \quad \dots \dots \dots (11)$$

ここで、 μ_{iFe} ; 成分 i に対する鉄の質量吸収係数

Table 2. Correction coefficient ($b \cdot d_{ij}$) for background XRF intensity.

Coexistent element (X_j)	Analytical element (X_i)	Correction coefficient (%/ $X_j\%$)			
		Sn	Sb	Zr	Pb
Cr	Measured coefficient	0.00028	0.00051	0.00007	0.00016
	Theoretical coefficient	0.00040	0.00058	0.00007	0.00016
	Ratio*	0.70	0.88	1.00	1.00
Mn	Measured coefficient	0.00006	0.00014	0.00001	0.00013
	Theoretical coefficient	0.00022	0.00032	0.00004	0.00008
	Ratio*	0.27	0.44	0.25	1.62
Co	Measured coefficient	-0.00010	-0.00019	-0.00003	-0.00007
	Theoretical coefficient	-0.00017	-0.00025	-0.00004	-0.00015
	Ratio*	0.59	0.76	0.75	0.47
Ni	Measured coefficient	-0.00030	-0.00039	-0.00008	-0.00024
	Theoretical coefficient	-0.00035	-0.00052	-0.00008	-0.00020
	Ratio*	0.86	0.75	1.00	1.20
Mo	Measured coefficient	-0.00286	-0.00475	0.00124	0.00299
	Theoretical coefficient	-0.00427	-0.00626	0.00017	0.00045
	Ratio*	0.67	0.76	7.29	6.64
W	Measured coefficient	-0.00059	-0.00084	0.00013	0.00053
	Theoretical coefficient	-0.00300	-0.00438	0.00026	-0.00043
	Ratio*	0.20	0.20	0.50	-1.23

Ratio* : Ratio of measured coefficient to theoretical coefficient.

文献⁸⁾記載の μ 値より求めた理論 $b \cdot d_{ij}$ 値および実測値と理論値との比を Table 2 に併記した。Table 2 中で測定値と理論値の比の大きい Zr, Pb への Mo の影響はスペクトル線の重なりによるものである。

実測値は理論値よりプラスの値、すなわち見かけの重なり係数がさらに加わった値となっているものが多い。これは、(1)二元系試料作製時に添加共存元素から微量元素が不純物として含まれる。(2)スペクトル線の重なりがある。(3)理論 d_{ij} 値の推定誤差、等によるものと思われる。質量吸収係数の文献値より求めた理論値と実測値の差はそれほど大きくなく、正負傾向はほとんど一致しているため、理論 d_{ij} 値を利用することにより影響量についての半定量的推定は可能である。

Fig. 7 に示した Fe-X_j 二元系の鉄との強度比-波長プロファイルにおける強度比もその理論値が(6)式と理論 d_{ij} 値より求められる。測定波長域(0.04~0.13 nm)全体について Fe-Ni 系は 0.93 程度、Fe-Cr 系では 1.07 前後の値となり、Fe-Mo 系は 0.05 nm では 0.86, 0.1 nm では 1.04 との理論値となる。これらの理論値は低波長域の方がより実測値に近く、この補正法が低波長域でより有効であることを示しているといえる。

4・5 補正法適用結果

Sn の標準値と蛍光 X 線分析値との関係を Fig. 10 に示す。(A) は従来法による分析結果で、○の低合金鋼試料と□の高合金鋼試料とでは特に微量域で一致しないが、(B) に示すように、今回の検討した補正式による基準値計算を行うことにより両者が一致してくる。

従来法、および改善法による合金鋼微量元素成分分析精度

を Table 3 に示した。試料は Cr-Mo 鋼、高合金鋼に区分して調査した。各成分とも補正式適用で正確度 ad は向上し 2~4 倍の向上が認められ、特に Sn, Sb でその効果は著しい。

4・6 本補正法適用範囲

(8) に示した補正式は、前提としてバックグラウンドと真の蛍光 X 線とで共存元素の影響が同じであるとみなしている。この前提是重元素レベルの波長域では問題無いことを確認しているが、合金鋼マトリックス成分の吸収端が関係してくる波長域では、真の蛍光 X 線に対する共存元素の影響は蛍光 X 線発生前の影響度と発生後の影響度とで大きく異なる等複雑なため前提が保証されない。またバックグラウンド強度の構成要因として、鉄の蛍光 X 線ピークの裾部としてのスペクトル線の重なりの寄与率が高くて一次 X 線の散乱線の寄与率が低下している波長域では共存元素の影響は共存元素と鉄の裾スペクトルの重なりの差が影響係数となり補正式は(8)式とは異なってくる。軽元素領域でのバックグラウンド強度は共存元素の影響はほとんど無く、従来の補正式が適用される。

5. 結 言

合金鋼中微量元素の分析について蛍光 X 線分析法の適用を検討し以下の知見、成果を得た。

(1) 合金鋼微量元素の蛍光 X 線測定強度は、共存元素の影響によりバックグラウンド強度の変動が認められた。その影響は共存元素のスペクトル線の重なりではなく、一次 X 線の散乱線、特にコンプトン散乱線に対する

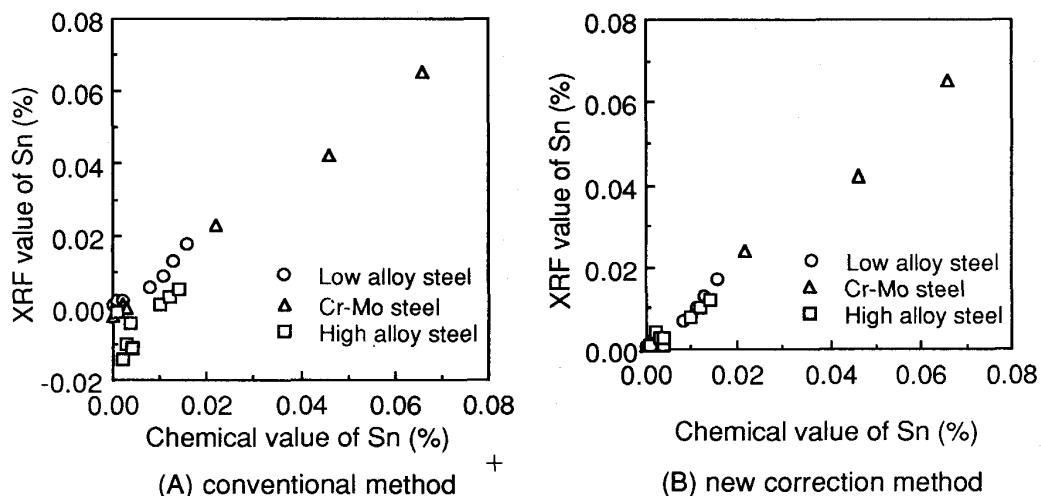


Fig. 10. Comparison of XRF correction method.

Table 3. Comparison of accuracies obtained with conventional method and new correction method.

	Element	Sn		Sb		Zr		Pb	
	Correction method	Conventional	New	Conventional	New	Conventional	New	Conventional	New
Cr-Mo steel (Cr; 2~9%, Mo; 0.5~2%, Fe; 89~96%)	Number Content(%) Accuracy(%)	5 0~0.022 0.0021	0~0.012 0.0012	11 0~0.025 0.0029	0~0.019 0.0019	10 0~0.030 0.0019	0~0.015 0.0015	5 0~0.006 0.0008	0~0.006 0.0006
High alloy steel (Ni; 0.2~74%, Cr; 1~30%, Mo; 0.01~7% Co; 0.01~8%, Nb; 0~1%, Fe; 6~86%)	Number Content(%) Accuracy(%)	12 0.002~0.022 0.0090	0~0.016 0.0016	6 0~0.012 0.0017	0~0.014 0.0014	12 0~0.017 0.0026	0~0.018 0.0018	13 0~0.010 0.0045	0~0.015 0.0015

$$\text{Accuracy}(\%) = \sqrt{(\sum d^2)/(N-1)} \text{ where } d; (\text{analytical value}) - (\text{chemical value}) \quad N; \text{number}$$

る吸収励起効果によるものが主体である。

(2) 共存元素の影響について、従来の試料中分析成分から生じる真の蛍光X線について補正を行うのではなく、バックグランドを含めたトータルのX線強度に対して補正を行う必要がある。その共存元素影響係数は、重元素波長域では、バックグランドX線も試料中の元素から生じる真の蛍光X線も同一であるとみなせる。

(3) よって重元素波長域では、共存元素補正是従来の補正式にバックグランド補正項 $b \cdot d_{ij}$ (検量線定数 b と吸収励起補正係数 d_{ij} の積) を加えた式

$$W_i = X_i(1 + \sum d_{ij} W_j) - (l_{ij} + b \cdot d_{ij}) W_j$$

と表されることとなる。バックグランド補正項が $b \cdot d_{ii}$ となることを実験的に確認した。

(4) Sn, Sb, Zr, Pbについて、新補正式適用で正

確度は2~7倍に向上し、特にSn, Sbでその効果は顕著であった。

文 献

- 1) JIS G 1256-1982 鉄及び鋼の蛍光X線分析方法
- 2) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: Jpn. J. Appl. Phys., 5 (1966), p. 886
- 3) S. D. RASBERRY and K. F. J. HEIRICH: Anal. Chem., 46 (1974), p. 81
- 4) R. JENKINS: Adv. X-Ray Anal., 22 (1979), p. 281
- 5) M. ITO, S. SATO and M. NARITA: X-Ray Spectrom., 10 (1981), p. 103
- 6) T. MOCHIZUKI, T. AKIYOSHI and H. IWATA: Fres. Z. Anal. Chem., 327 (1987), p. 474
- 7) 伊藤六仁, 佐藤昭喜, 成田正尚: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1053
- 8) 化学便覧基礎編改訂2版(日本化学会編)(1975), p. 1558 [丸善]