

蛍光 X 線による溶融亜鉛めっき浴試料の Al の定量

© 1992 ISIJ
 ///////////////
論 文
 ///////////////

松 本 義 朗*

Determination of Al in Sample of Zn Hot Dip Galvanizing Bath by X-ray Fluorescence Spectrometry

Yoshiro MATSUMOTO

Synopsis:

In the production of Zn hot dip galvanized steel sheets, the concentration of Al in the galvanizing bath must be maintained within a limited range to ensure optimum performance. For this purpose, an accurate determination of Al by X-ray fluorescence spectrometry was studied.

The results were as follows:

(1) The AlK α line intensity increased with the lapse of time after sample preparation because of the enrichment of Al in the near surface of the samples.

(2) An accurate analysis was performed by preparing a sample with an SiC abrasive paper of coarse grit size 40 and starting the X-ray intensity measurement at a short time elapsed of 3 min after sample preparation.

Key words: Al concentration; Zn hot dip galvanizing; X-ray fluorescence analysis; sample preparation.

1. 緒 言

溶融亜鉛めっき鋼板の製造では、めっき被膜の密着性を向上させるために、亜鉛めっき浴中の Al の濃度を一定の水準に維持することが必要となる¹⁾。めっき浴中の Al の濃度の分析には、分析時間が短い点から、蛍光 X 線分析法が広く用いられる²⁾。しかし、蛍光 X 線分析法では、試料研磨後の時間の経過とともに酸化による試料表面での Al 成分の濃化により AlK α 線の測定強度が上昇するため、分析の精度・正確さが劣化する。この分析についての研究は比較的少なかった。今回、(i) 試料の研磨粗さ (ii) 試料研磨後蛍光 X 線強度測定開始までの経過時間が AlK α 線強度および分析の精度・正確さにおよぼす影響について検討したので、その結果を述べる。

2. 実験方法

実験には走査型の蛍光 X 線分析装置 (理学電機工業, IKF-4 型) を用いた。分析線には AlK α および ZnK α 線を選び AlK α 線の強度は Cr 管球 40 kV-60 mA, 分

光結晶 PET(002)³⁾ (Pentaerythritol, C(CH₂OH)₄), ZnK α 線の強度は Cr 管球 25 kV-2 mA, 分光結晶 LiF(200) (Lithium Fluoride), のそれぞれの条件で測定した。

また、試料表面の Al の濃化状況をグロー放電発光分光分析⁴⁾ および EPMA (Electron Probe Microanalysis)⁵⁾ により調べた。グロー放電発光分光分析は電極径 ϕ 6 mm, 放電電圧 1000 V (定電圧モード), Ar 圧力 530 Pa, 分析線 AlI 396.15 nm, ZnI 334.50 nm の条件で行った。EPMA による分析は加速電圧 15 kV, 試料電流 40 nA の条件により, ADP(110) (Ammonium Dihydrogen Phosphate, NH₄H₂PO₄) 分光結晶を用い AlK α 線強度を, RAP (Rubidium Acid Phtalate, RbHC₈H₄O₄)⁶⁾ 分光結晶を用い OK α 線強度をそれぞれ測定した。

基準試料は実験室で作製し, 酸溶解後 ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometry) により Al の濃度を求めた。分析試料の表面の研磨にはグリッド・サイズ (以下略) 40, 320 および 600 番の SiC 研磨紙 (以下研磨紙)^{7)~9)} を用いた。

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 7 日受付 (Received Mar. 7, 1991)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

3. 実験結果および考察

(1) 蛍光 X 線強度の時間的变化

試料研磨後、 $AlK\alpha$ 線および $ZnK\alpha$ 線の強度が試料研磨後の時間経過とともにどのように変化するかを調べた。試料研磨後、蛍光 X 線分析装置の試料室に分析試料を装入し、分析試料室内を 1.3 Pa の真空状態にし、試料を 30 rpm で回転させ、レートメーターの時定数を 20 s として蛍光 X 線強度の測定を連続的に行った。分析装置への試料装着および排気操作が必要なため試料研磨終了から X 線強度測定開始までを 3 min としこの時間を X 線強度開始点、また、それぞれの研磨紙粗さの場合に測定開始時の強度を基準強度とし規格化して整理した結果を Fig. 1 に示す。なお、予備実験により、大気状態（試料室を大気圧にし、 $AlK\alpha$ 線強度測定時のみ間欠的に 1.3 Pa の真空状態にした場合）と試料室を常時、1.3 Pa の真空状態にした場合とで $AlK\alpha$ 線強度の変動には大きな差がないことを確認した。60 min 経過後の $AlK\alpha$ 線強度は 40, 320, および 600 番の研磨紙について、研磨 3 min 後の測定強度と比較するとそれぞれ 1.1, 1.2 および 1.3 倍程度となり、粗い研磨紙の方が $AlK\alpha$ 線強度の変動が少ない結果となった。この $AlK\alpha$ 線強度が時間経過とともに強くなる現象は Fig. 2 のように 120 h 放置した実験でも観察された。なお、この実験では、大気中で試料を放置し、 $AlK\alpha$ 線強度の測定を 1.3 Pa の真空状態にし 100 s 行った。

ここで、Zn 中 Al の分析における $AlK\alpha$ 線強度が試料研磨後の時間経過とともに変化する程度を Zn 試料の $ZnK\alpha$ 線強度および鋼試料の $AlK\alpha$ 線強度と比較した。

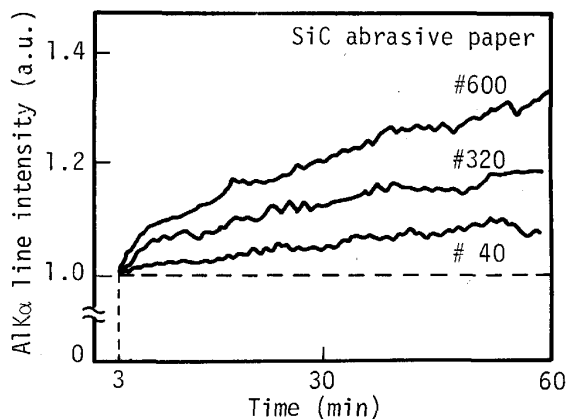


Fig. 1. Variation in the $AlK\alpha$ line intensity as a function of the time elapsed after sample preparation with SiC abrasive papers of 40, 320 and 600 grit size. The Al content in the Zn sample used for the experiment was 0.13%.

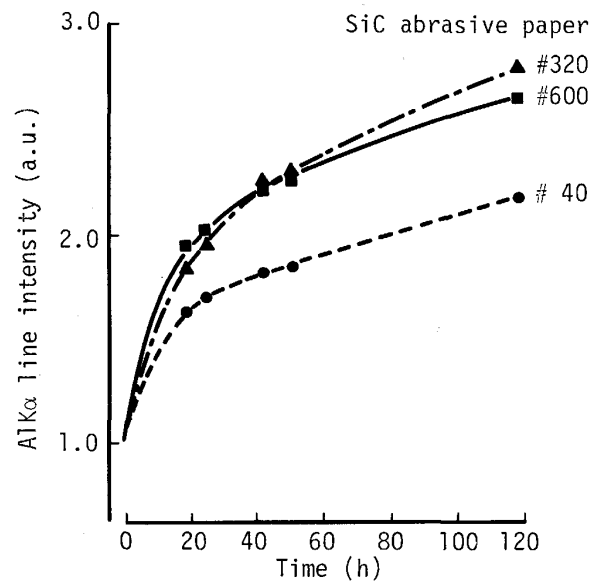


Fig. 2. Variation in the $AlK\alpha$ line intensity as a function of the time elapsed after sample preparation. The observation period was 120 h (See Fig. 1).

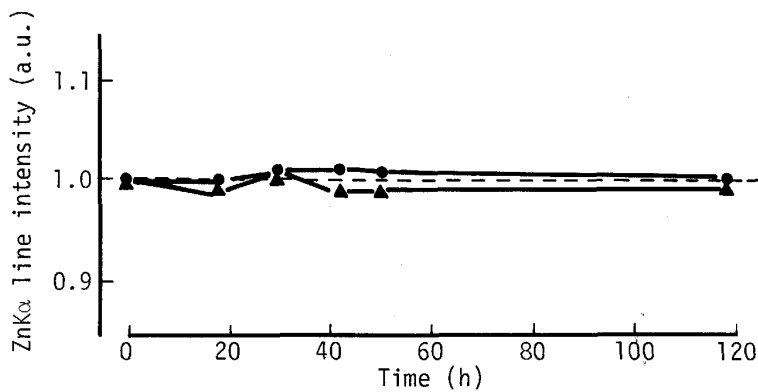
Zn 試料の $ZnK\alpha$ 線強度を Fig. 3 に、Fe-Al 二元系試料として日本鉄鋼標準試料 JSS FXS353 試料 (Al = 0.18%)¹⁰⁾ の $AlK\alpha$ 線強度を Fig. 4 に示す。いずれも Zn 試料の $AlK\alpha$ 線強度に比較し、時間的な変動が少ないことがわかる。

(2) 試料表面の Al の濃化

研磨後の時間経過とともに $AlK\alpha$ 線強度が高くなる原因として試料表面の Al の濃化が考えられるのでグロー放電発光分光分析法および EPMA により Al の濃化の現象について調べた。試料研磨 (320 番研磨紙) 後、16 h 経過 (Al の濃化現象を調べやすくするため長時間放置した) 後、グロー放電発光分光分析法により深さ方向の Al と Zn のプロフィール測定を行った。その結果を Fig. 5 に示す。試料表面部の測定となる放電開始時では Al の発光強度は強く、Zn の発光強度は弱いことから試料表面に Al が濃化していることがわかる。また、EPMA により研磨後 150 h 経過 (Al の濃化現象を調べやすくするためグロー放電発光分光分析の場合より細かい 600 番研磨紙を用い、さらに長時間放置した) 後の試料表面での $AlK\alpha$ 線と $OK\alpha$ 線の強度を試料研磨後放置せずに分析を開始した場合と比較した。その結果を Fig. 6 に示す。研磨後 150 h 経過した試料では $AlK\alpha$ 線および $OK\alpha$ 線の強度が強いことから、試料表面に酸化反応による Al の濃化が生じたと考えられる¹¹⁾。

(3) 研磨粗さの影響

$AlK\alpha$ 線強度の時間的変動を入射および検出 X 線の



SiC abrasive papers : ●; #40, ▲; #600

Fig. 3. Variation in the ZnK α line intensity as a function of the time elapsed after sample preparation.

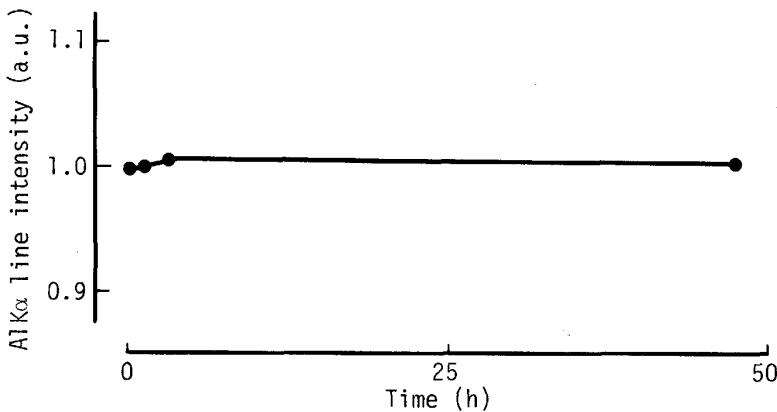
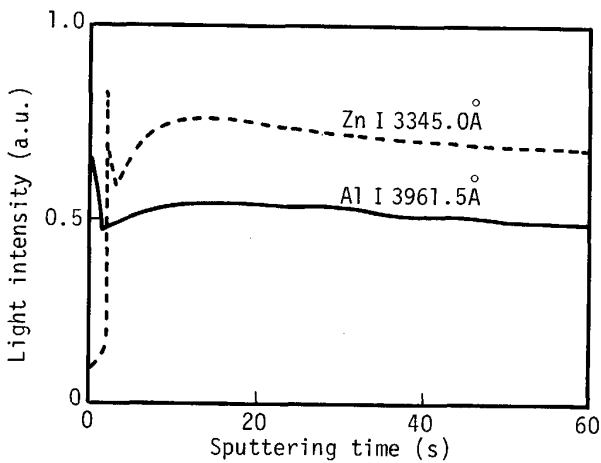


Fig. 4. Variation in the AlK α line intensity as a function of the time elapsed after sample preparation for JSS standard sample FXS 353 (Fe-0.18%Al). The sample was surfaced with an SiC abrasive paper of 40 grit size.



Sample preparation : SiC abrasive paper of 320 grit size
 Diameter of electrode : ϕ 6 mm
 Ar gas pressure : 530Pa
 Discharge voltage : 1 000 V const
 Analytical lines : Al I 396.15 nm, and Zn I 334.50 nm

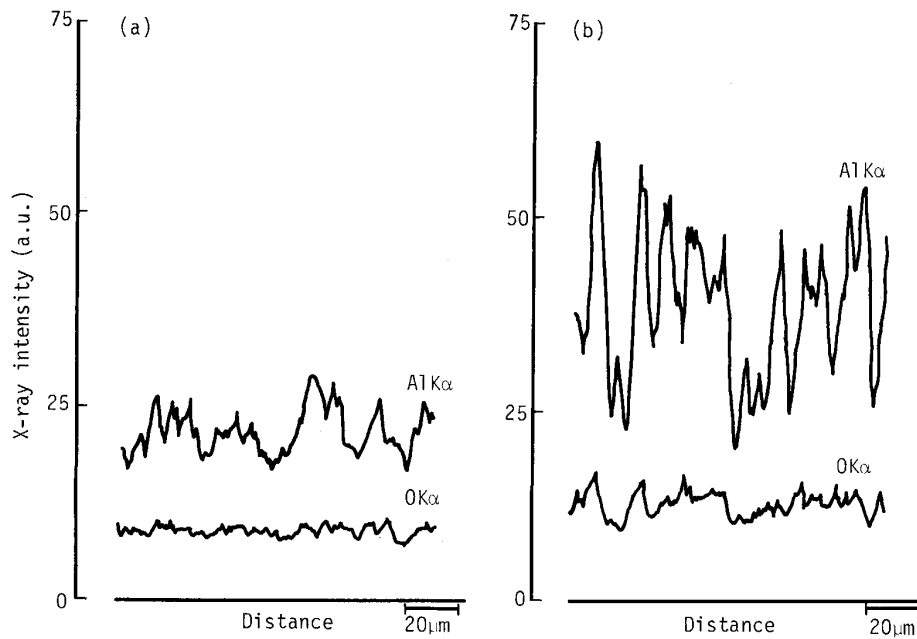
Fig. 5. Glow discharge spectrometric depth profile of a Zn sample containing 0.13%Al measured at 16 h after sample preparation.

研磨方向に対する角度が直角の場合と平行の場合で比較⁷⁾¹²⁾した結果を 40, 320 および 600 番の研磨紙について Fig. 7 に示す。320, 600 番では直角と平行の場合とで AlK α 線強度の時間的変動にほとんど差がない。しかし、40 番では平行の場合には時間的経過とともに変

動するのに対して、直角の場合には時間的な変動は少ない。ここで AlK α 線について無限大厚さの試料で検出される強度の 99% が得られる厚さ (有効厚さ)¹³⁾ を入射 X 線 CrK α 線, 入射角 60°, 取出角 35°, Zn の CrK α 線および AlK α 線に対する質量吸収係数をそれぞれ 180 cm²/g¹⁴⁾ および 4 200 cm²/g¹⁴⁾ として計算すると 0.86 μ m となる。それぞれの研磨紙での研磨の深さは 40 番研磨紙の場合では検出される AlK α 線は試料表面の研磨筋の山の極先端部だけからであることがわかる。この場合、研磨筋に平行に X 線の照射・検出を行うと Al の濃化の現象が AlK α 線強度の上昇として現れる。これに対して、直角方向の X 線照射・検出では試料方向の谷の方に生じた Al の濃化は X 線のシールド効果⁵⁾ のため、AlK α 線強度の上昇として検出され難く、その結果として時間的な AlK α 線強度の上昇は少ないと考えられる。

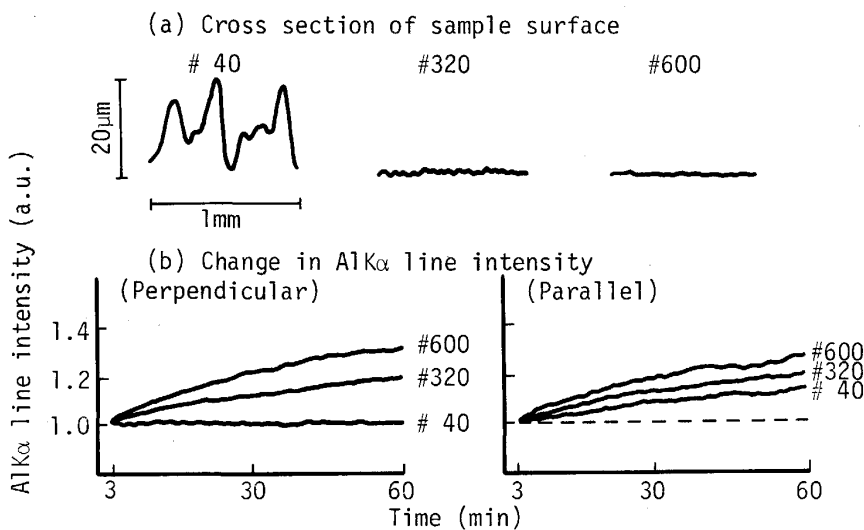
(4) 分析の正確さ

AlK α 線強度と Al 量の関係を Fig. 8 に示す。研磨を行って 60 min 経過では 3 min 経過後測定を開始した場合に比較し、それぞれの試料の強度は増加しており検量線は高強度側になっている。60 min 経過の 0.15% Al 試料を 3 min での検量線により定量すると 40, 320, 600 番研磨紙において、それぞれ 0.010, 0.020, 0.046% 高く定量されることになる。このため、研磨終了から測



Sample preparation : SiC abrasive paper of 600 grit size Electron acceleration voltage : 15 kV
 Specimen current : 40 nA Analyzing crystals : ADP for AlK α line and RAP for OK α line

Fig. 6. Electron probe microanalysis of the polished surface of a Zn sample containing 0.13%Al. The analysis began at (a) 3 min and (b) 16 h after sample preparation.



Perpendicular : The polishing striations perpendicular to X-ray beam
 Parallel : The polishing striations parallel to X-ray beam

Fig. 7. Effect of abrasive paper grit size and the direction of X-ray beam to sample surface striations on AlK α line intensity-time curves.

定開始までの時間を規定せずに X 線強度測定を行うと分析の精度・正確さが劣ることがわかる。

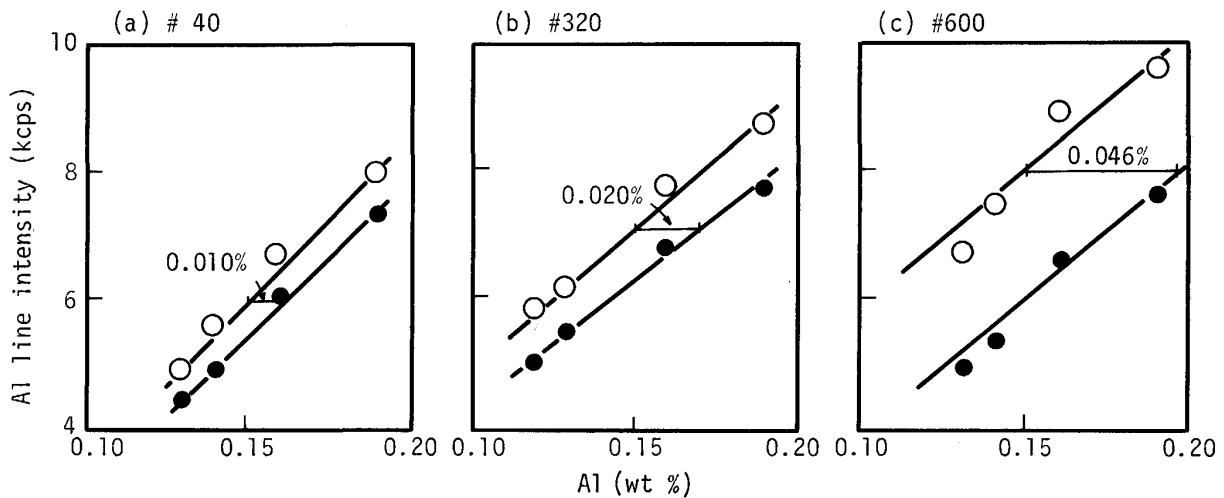
ここで、分析の正確さ $\sigma_a (= \sqrt{\Sigma d^2 / (n-1)})$, $d =$ 蛍光 X 線分析値-化学分析値, $n =$ 試料数) を Table 1 のように 40, 320, 600 番の研磨紙および 3 min, 60 min の経過時間について求めた。研磨後 3 min での分析では 40, 320, 600 番の研磨紙について、正確さはそれぞれ 0.002%, 0.003%, 0.004% と研磨粗さの粗い方が分析の正確さは良好であった。また、研磨後 60 min 経過において X 線測定を行った場合に 60 min 経過の検量線で

Table 1. Analytical accuracy (σ_d , wt%),

Time (min)	SiC abrasive paper		
	#40	#320	#600
3	0.002	0.003	0.004
60	0.004	0.004	0.007

Note; Time means the X-ray measurement starting time after sample preparation.

定量すると 40, 320, 600 番研磨紙について、それぞれ 0.004%, 0.004%, 0.007% となった。研磨後 3 min の正確さよりやや劣るが、それぞれの試料について経過時



X-ray measurement starting time after sample preparation : ●; 3 min, ○; 60 min

Fig. 8. Analytical curves as a function of the time elapsed after surface preparation and SiC abrasive paper grit size.

間に対する Al の濃化の状況がほぼ等しいと考えられるため比較的良好な正確さが得られたと考えられる。

金属試料中の Si, Al, Mg 等の軽元素の蛍光 X 線分析においては 2, 3 μm より深い研磨痕では分析の正確さを著しく劣化させるため細かい試料研磨が良いとされている³⁾⁷⁾¹³⁾¹⁵⁾。しかし、本研究で対象にした Zn 中の Al の蛍光 X 線分析では時間の経過とともに試料表面に酸化による Al の濃化が生じ、バルクと蛍光 X 線分析で対象となる試料表面部とで Al 濃度が異なるという現象が生じる。この時、細かい研磨紙による試料研磨では試料表面の Al の濃化による AlKα 線測定強度の上昇速度が速いため、320, 600 番の細かい研磨より 40 番の粗い研磨紙の方が AlKα 線測定強度の時間的な変動を小さくでき良い分析の正確さが得られる結果となった。

4. 結 言

Zn 中の Al の蛍光 X 線分析においては研磨後の時間経過とともに試料表面の Al の濃化が進み AlKα 線強度が上昇する。上昇の程度は試料研磨粗さにより異なり、研磨終了後 60 min では 40, 320, 600 番の SiC 研磨紙の場合に、それぞれ研磨後 3 min の 1.1, 1.2 および 1.3 倍であった。このため分析の精度・正確さを維持するには試料の研磨終了から X 線強度測定開始までの時間を 3 min 程度の一定時間にする必要がある。研磨後 3 min で測定を行った場合の分析の正確さ(σ_d)を 40, 320, 600 番の研磨紙について比較すると、それぞれ 0.002, 0.003, 0.004% であり AlKα 線強度の上昇速度が最も

遅い 40 番研磨紙で最も良い結果が得られた。

文 献

- 1) 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 705
- 2) 加島尚武, 佐伯正夫: 日本鉄鋼業における分析技術(日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会編) (1982), p. 141
- 3) H. K. HERGLOTZ and L. S. BIRKS: X-Ray Spectrometry (1978), p. 10, p. 279, p. 282, p. 316 [Marcel Dekker, New York and Basel]
- 4) 広川吉之助, 岡垣 博: 原子スペクトル分析(日本分析化学会編) (1979), p. 190 [丸善]
- 5) K. F. J. HEINRICH: Electron Probe Microanalysis (1981) [Van Nostrand, New York]
- 6) 田中英樹: 日本化学会誌 (1977)2, p. 232
- 7) R. TERTIAN and F. CLAISSE: Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis (1982), p. 317 [Heyden London]
- 8) JIS R6252 (1976)
- 9) R. JENKINS, R. W. GOULD and D. GEDOCKE: Quantitative X-Ray Spectrometry (1981), p. 371 [Marcel Dekker, New York and Basel]
- 10) 鉄鋼の工業用 X 線分析法(日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会 X 線分析分科会編) (1973), p. 177
- 11) 前田重義, 浅井恒敏, 鈴木堅市, 樋口正順: 鉄と鋼, **64** (1978), A139
- 12) E. P. BERTIN: Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis (1978), p. 403 [Plenum, New York]
- 13) E. P. BERTIN: Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis (1970), p. 457 [Plenum New York]
- 14) L. S. BIRKS: Electron Probe Microanalysis (1963), p. 201 [Interscience Publishers, New York]
- 15) H. A. LIEBHAFSKY, H. G. PFEIFFER, E. H. WINSLOW and P. D. ZEMANY: X-Ray, Electrons, and Analytical Chemistry (1972), p. 442 [Wiley-Interscience, New York]