

Al-Mn/GA複層めっき鋼板のめっき層の蛍光X線分析

森 茂之*・松本 義朗*²・阿部 賢*³

X-Ray Fluorescence Analysis of Al-Mn Coating in Al-Mn/GA Dual Coated Steel Sheets

Shigeyuki MORI, Yoshiro MATSUMOTO and Masaru ABE

Synopsis : Al-Mn electroplated galvanized steel sheet has been developed due to its corrosion-resistibility. In the analyses of metal coatings, the x-ray fluorescence analysis (XRFA) has been applied because of its advantage on speed and non-destructive nature. The XRFA needs, in general, the analytical curves that describe the relationships between the fluorescent x-ray intensity and the coating weight or the composition. To establish the analytical curve, many standard specimens are required, that need lots of money and time to prepare.

Although the standard-less analysis technique of XRFA known as the fundamental parameter (FP) method has solved this problem, it sometimes brings errors to the analytical values. It is because the FP method assumes that the specimen is completely free of inhomogeneity, i.e. the coating weight and the composition is constant at least over the irradiated area.

Therefore, we developed the analysis method for the specimens that have inhomogeneity to some extent; the measured intensity was corrected according to the inhomogeneity; using this corrected intensity, the specimens were analyzed by FP method. As a result, the Al-Mn coating weight and the Mn concentration were determined as accurate as 0.24 g/m² and 0.96 mass%, respectively.

Key words : element analysis; x-ray; x-ray fluorescence; fundamental parameter method; metal coating; homogeneity.

1. 緒言

Al-Mn/GA (Zn-Fe) 複層めっき鋼板は、Al-Mn層による優れた裸耐食性とGA層による傷付部耐食性とを兼備しており、自動車用次世代防錆鋼板、家電および建材としての適用を狙って開発が進められてきた^{1)~4)}。このめっき鋼板の生産では、Al-Mn層を耐食性と経済性が両立するような最適な目付量にコントロールするとともに、光沢のある平滑なめっき面が得られるようなMn含有率に管理する必要がある。

Al-Mnめっき層の目付量・組成分析には、迅速非破壊に結果を得る必要性から蛍光X線分析を適用した⁵⁾。蛍光X線分析の定量計算には、多数の基準試料の現場での作製・採取が困難であるため、少数の基準試料での定量を可能とするファンダメンタル・パラメータ (FP) 法⁶⁾⁷⁾を用いた。

ところが、FP法では試料がX線分析的に均一であることが前提となるため、Al-Mn/GA複層めっきの分析では、目付量・組成等のわずかなめっきむらに起因する測定強度の変動のために分析誤差が増大することが少なくない。そこで、Al-Mnめっき目付量およびMn含有率の狙い域での、分析条件およびめっきむらの補正法を検討した。その結果、

Al-Mn目付量およびMn含有率が良好な正確度で分析可能となったので報告する。

2. 実験

2.1 供試料

目付量：表面30g/m²、裏面60g/m²、Fe含有率：表・裏面とも7.7~10.8mass% (以下%と記す)のGA鋼板(100mm



Fig. 1. Secondary electron image of specimen (G2-3) cross-section.

平成7年6月26日受付 平成7年7月24日受理 (Received on June 26, 1995; Accepted on July 24, 1995)

- * 住友金属工業(株)総合技術研究所 (現:(財)造水促進センター) (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now Water Re-use Promotion Center, 2-3-4 Akasaka Minato-ku Tokyo 107)
- * 2 住友金属工業(株)総合技術研究所 (現:(株)イオン工学研究所) (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now Ion Engineering Research Institute Cooperation)
- * 3 住友金属工業(株)東京本社 (Tokyo Headquarters, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Characteristics of specimens.

mark	Al-Mn layer		GA layer	
	coating wt (g/m ²)	Mn conc. (mass%)	coating wt (g/m ²)	Fe conc. (mass%)
G1-1 30	2.5	19.5	32.1	10.0
G1-2 30	4.5	19.7	34.0	10.8
G1-3 30	9.3	19.6	30.0	11.1
G2-1 30	2.7	25.2	30.6	10.8
G2-2 30	5.0	26.4	31.4	9.7
G2-3 30	10.0	25.6	35.3	10.6
G3-1 30	3.4	32.9	36.1	10.4
G3-2 30	6.6	32.7	33.5	11.1
G3-3 30	11.3	32.1	31.9	10.7
G1-1 60	3.0	18.4	57.3	8.6
G1-2 60	5.7	19.5	63.2	8.8
G1-3 60	11.2	19.5	60.6	8.9
G2-1 60	3.1	26.0	60.4	9.0
G2-2 60	6.0	26.4	57.7	8.1
G2-3 60	11.5	25.5	62.0	8.9
G3-1 60	3.7	33.5	59.7	8.8
G3-2 60	7.1	34.8	66.3	8.8
G3-3 60	10.5	32.2	59.7	8.6

角)上に渋谷らの条件²⁾で溶融塩めっきを行った。その後、中央部から25mmφの供試料を切出した。Al-Mn層のMn含有率約25%の供試料断面の二次電子像をFig. 1に示す。蛍光X線分析の正確度を評価するため、X線強度測定後に測定面の皮膜分析を行った。皮膜溶解は、非測定面をシールの後、10% HClにイビット710N(朝日化学社製)を0.1vol%添加した溶液20mlを用い、加熱しながら行った。溶液中Al, Mn, Zn, FeのICP分析値から得られた供試料のAl-Mn目付量、Mn含有率、GA目付量およびFe含有率をTable 1に示す。

2・2 X線強度測定

分析線強度の測定には、走査型の蛍光X線分析装置(フィリップス社製 PW2400)を用いた。測定条件をTable 2に示す。各分析線の両側2点でバックグラウンド(BG)強度を測定後、測定強度を分析線位置に内挿して得た強度を分析線のピーク強度から差引くことにより分析線正味の強度(Net強度)を求めた。BG強度の測定時間はピーク強度の測定時間の1/2とした。なお、強度測定は数え落とし補正が可能な範囲内で行った。

2・3 定量計算

定量計算は、一次励起(入射X線による蛍光X線励起)および層内・層間の二次励起(入射X線により励起された他の蛍

Table 2. X-ray measurement condition.

Tube target	Rh	Tube: Philips PW2592/15
Target angle	90°	
Be window thickness	0.150mm	
Analyzing x-tal	AlKα: PET(002), MnKα: LiF(200)	
Detector	AlKα: F-PC*1; MnKα: DU*2	
Incident & take-off angles	60°, 40°	
Tube voltage & current	60kV-10mA	
Measurement time	AlKα: 50s, MnKα: 120s	
Sample mask	Au 10mm φ	
Sample rotation	30 rpm	
Diffraction angles 2θ _{Peak}	AlKα: 144.960°, MnKα: 62.940°	
Diffraction angles 2θ _{BG}	AlKα: 143.860°, 146.560°; MnKα: 61.740°, 63.840°	

*1. Flow type proportional counter, *2. In series type (flow+Xe-sealed) proportional counter

光X線による蛍光X線励起)を考慮したテクノス社製FP法ソフトを用い、Table 2に示した測定条件下で行った。

定量計算に用いた試料モデルは、平坦な鉄板上にGAめっき層およびAl-Mnめっき層が順に形成された二層めっきである。上層および下層めっきの目付量・組成を同時に求める場合、未知数は上層のAl-Mn目付量 t_{Al-Mn} 、Mn含有率Mn%、下層のGA目付量 t_{GA} 、Fe含有率Fe%の4つである。これら未知数を同時に求めるためには、関係式

$$I_{AlK\alpha} = F_{AlK\alpha}(t_{Al-Mn}, Mn\%, t_{GA}, Fe\%)$$

$$I_{MnK\alpha} = F_{MnK\alpha}(t_{Al-Mn}, Mn\%, t_{GA}, Fe\%)$$

$$I_{ZnK\alpha} = F_{ZnK\alpha}(t_{Al-Mn}, Mn\%, t_{GA}, Fe\%)$$

$$I_{FeK\alpha} = F_{FeK\alpha}(t_{Al-Mn}, Mn\%, t_{GA}, Fe\%)$$

が各々独立とならねばならない。そこで、各未知数の変化に対して最も感度の高い分析線(以後、未知数に対する指標と呼ぶ)を見出すとともに、分析線相互の独立性を調査した。

定量計算の基準試料として、AlKαの場合純Alおよび供試料G2-1 60の2点を、MnKαの場合純Mnの1点を用いた。未知数の個数4と既知数(AlKα, MnKα, ZnKα, FeKα強度)の個数が同じであるため、理論的には4つの未知数を同時に求めることが可能であるが、恐らくめっき各層の目付量・組成等のむらが無視できないために、同時分析では定量計算が未収束の場合が少なくなかった。そこでGAめっきの目付量、Fe含有率が既知の条件で、AlKαおよびMnKα強度からAl-Mn目付量およびMn含有率を分析する場合の正確度を求めた。

3. 結果および考察

3・1 分析線の感度比較

本節と次節では定量計算の準備として、未知数と強度の相関が強く互いに独立な分析線を決定するための検討を行った。Fig. 2に、FP法の理論強度計算により求めたAl-Mn

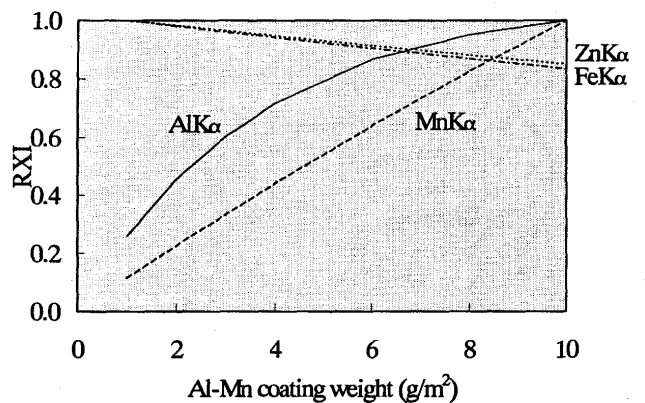


Fig. 2. Relationship between Al-Mn coating weight and RXI. Mn concentration: 25 mass%, GA coating weight: 45g/m², Fe concentration: 10 mass%.

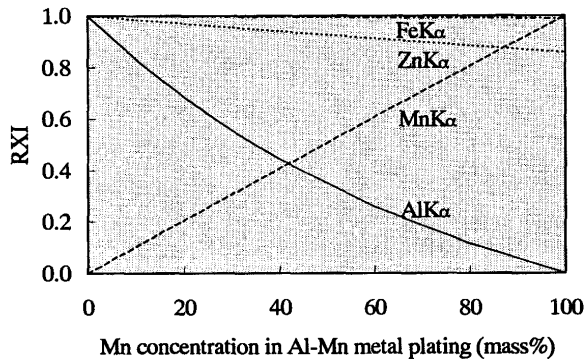


Fig. 3. Relationship between Mn concentration and RXI. Al-Mn coating weight: $4\text{g}/\text{m}^2$, GA coating weight: $45\text{g}/\text{m}^2$, Fe concentration: 10 mass%.

目付量分析用の検量線を示す。定量計算過程で用いられる縦軸の相対X線強度RXI (Relative X-ray Intensity) は、以後各分析線につき横軸の区間における理論強度の最大値で規格化した値とする。Al-Mn目付量 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下ではZnK α およびFeK α 強度は目付量への感度が低いこと、逆にAlK α およびMnK α 強度はAl-Mn目付量への感度が充分に高いことがわかった。Al-Mn目付量が $10\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、AlK α およびMnK α 強度は飽和し、逆にZnK α およびFeK α 強度の感度が高くなる。従って、Al-Mn目付量分析にはAlK α またはMnK α 強度を用いることができる。

Fig. 3に理論強度計算により求めたAl-Mnめっき中Mn含有率の検量線を示す。ZnK α およびFeK α 強度はMn含有率への感度が低いこと、AlK α およびMnK α 強度はMn含有率への感度が充分に高いことがわかった。従って、Mn含有率分析には、AlK α またはMnK α 強度を用いることができる。

3.2 分析線の独立性

Fig. 4に、Al-Mn目付量およびMn含有率変化時のAlK α とMnK α 強度の独立性を示す。RXIの値は、Al-Mn目付量およびMn含有率の中間値 $4\text{g}/\text{m}^2$, 25%で規格化した。Al-

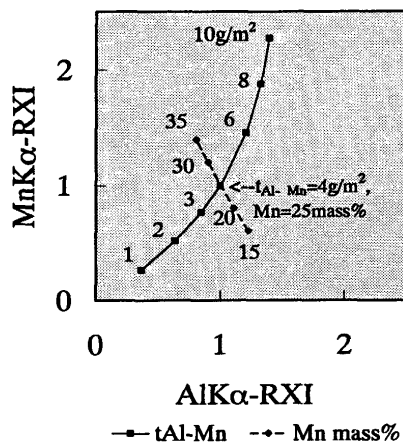


Fig. 4. Independence between AlK α - and MnK α -RXI when Al-Mn coating weight and Mn concentration change.

Mn目付量変化時の軌跡とMn含有率変化時の軌跡が約 60° の角をなすことから、AlK α とMnK α はほぼ独立で、FP法における解の収束性が良く、分析線として適正であることがわかる。すなわちMn含有率が増減した際のAlK α およびMnK α 強度の変化を示したFig. 4中の破線がシフトし、Al-Mn目付量が増減した際の分析線強度を示す実線に近づいた場合(独立性が薄い場合)を仮に考える。この場合には、AlK α およびMnK α の測定強度がともに理論強度より大きいと、理論強度を測定強度に一致させるためにAl-Mn目付量、Mn含有率のどちらを増大させても良いことになり、正しい定量値(収束値)が得られなくなる。

従って前節での検討結果と併せ、Al-Mn目付量の指標としてAlK α 強度を、Mn含有率の指標としてMnK α 強度を(AlK α とMnK α とを入れ替えても良い)用いることにした。

3.3 AlK α の感度校正直線

Fig. 5に、供試料についてAlK α の理論強度と測定強度との関係(感度校正直線)を示す。理論強度は、Table 1に示した供試料の各層の目付量・組成から計算した。純Alと供試料G 2-1 60の2つのデータを結んだ太い実線が他の供試料のデータ群のほぼ中心を通ることからこの直線を感度校正直線とした。

AlK α の理論強度は、ほぼ10%と一定であるGA層のFe含有率を除き、一定の測定条件ではAl-Mn目付量、Mn含有率およびGA目付量(FeK α , ZnK α によるわずかな二次励起)のみの関数であるため、めっき各層に目付量・組成等のむらがないければ全てのデータが感度校正直線上に乗るはずである。ところが実際には、各データはMn含有率レベル毎にわずかにシフトした別の直線上に乗っていた。これはMn含有率レベル毎に目付量または組成等のむらの状況が異なるためである。Al-Mnめっきの目付量むらを確認するため、供試料G 1-1 60表面の二次電子像を観察した。Fig. 6に示すとおり、直径 $20\sim 30\mu\text{m}$ のAl-Mnめっきの厚い領域aおよ

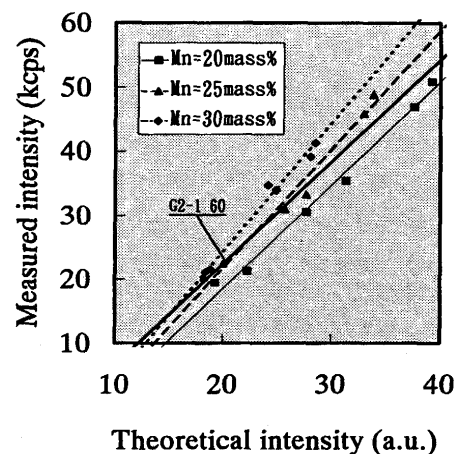


Fig. 5. Relationship between theoretical and measured intensity of AlK α . The bold solid line indicates reference instrument calibration line used.

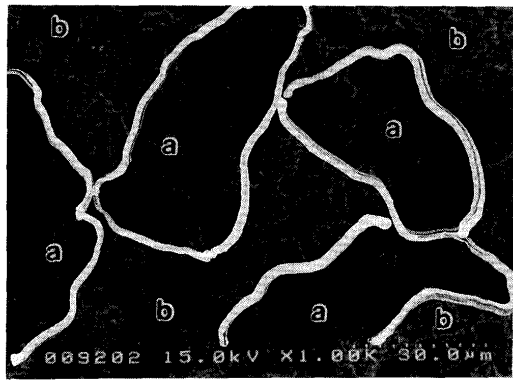


Fig. 6. Secondary electron image of Al-Mn coating surface. Al-Mn coating is (a) thick and (b) thin.

び薄い領域bの2種が分布していることがわかった。

目付量・組成等のむらを考慮しないFP法で、むらを有する実試料を定量する際の誤差の発生を抑えるため、経験定数を導入してむらを補正した。すなわち、Al-Mn目付量、Mn含有率、GA目付量のうちAlK α の感度校正直線に最も影響を及ぼす因子を特定し、この因子の値のレベルが変化しても感度校正直線がシフトしないように、予めこの因子のレベル毎にAlK α 測定強度を補正し、この補正強度を用いてFP法で分析値を算出した。ここで影響を及ぼす因子を特定するために、“規格化誤差”を導入する。ここで誤差とは感度校正直線 (Fig. 5 中太い実線) と供試料の測定強度 (Fig. 5 のY値) から変換強度 (Fig. 5 のY値に対応するX値) を求め、

$$\text{誤差} = \text{変換強度} - \text{理論強度}$$

の式で算出した値である。誤差は一般に理論強度の増大とともに大きくなるため、相対的な誤差の大きさを規格化誤差として次式で定義した。

$$\text{規格化誤差} = \text{誤差} / \text{理論強度}$$

Table 3 にAlK α の規格化誤差を示すとおり、規格化誤差の平均値はMn含有率20%レベルでの値Ave(Mn=20%) = -0.08から25%レベルでの値+0.02を経て30%レベルでの値+0.09まで大きく変化した。これに対し、GA目付量が30→60g/m²と変化しても規格化誤差の平均値は+0.05→+0.02とほとんど変化しなかった。またAl-Mn目付量が3→10g/m²と変化しても、規格化誤差の平均値は-0.02→+0.04とそれほど大きく変化しなかった。従ってAlK α の感度校正直線に大きく影響する因子はMn含有率である。

そこでMn含有率のレベルが変化しても、感度校正直線がシフトしないように予めレベル毎にAlK α 測定強度を補正する方法を考える。Mn含有率レベルL, Mでの感度校正直線は、b, c, b', c'を定数としてそれぞれ

$$y = b'x + c' \quad [\text{Fig. 5 中細い実線}] \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$y = bx + c \quad [\text{Fig. 5 中破線}] \quad \dots\dots\dots(2)$$

Table 3. Normalized error of AlK α .

Specimen	Theoretical intensity I _t (a.u.)	Transformed intensity I _{t'} (a.u.)	Error E (a.u.)	Normalized error E _{norm}
G1-1 30	19.29	18.11	-1.18	-0.06
G1-2 30	27.71	25.08	-2.63	-0.10
G1-3 30	37.63	35.38	-2.25	-0.06
G2-1 30	18.26	18.70	0.44	0.02
G2-2 30	25.73	25.40	-0.33	-0.01
G2-3 30	32.95	34.73	1.78	0.05
G3-1 30	18.37	19.18	0.81	0.04
G3-2 30	24.91	27.25	2.35	0.09
G3-3 30	28.52	31.86	3.34	0.12
Ave. of E _{norm} with t _{GA} =30g/m ²				0.01
G1-1 60	22.25	19.27	-2.98	-0.13
G1-2 60	31.38	28.13	-3.25	-0.10
G1-3 60	39.25	37.86	-1.39	-0.04
G2-1 60	20.00	19.99	-0.01	0.00
G2-2 60	27.71	26.82	-0.89	-0.03
G2-3 60	33.85	36.62	2.78	0.08
G3-1 60	18.83	19.42	0.59	0.03
G3-2 60	24.19	27.72	3.53	0.15
G3-3 60	28.10	30.53	2.43	0.09
Ave. of E _{norm} with t _{GA} =60g/m ²				0.00
Ave. of E _{norm} with t _{Al-Mn} = 3g/m ²				-0.02
Ave. of E _{norm} with t _{Al-Mn} = 6g/m ²				0.00
Ave. of E _{norm} with t _{Al-Mn} = 10g/m ²				0.04
Ave. of E _{norm} with Mn=20mass%				-0.08
Ave. of E _{norm} with Mn=25mass%				0.02
Ave. of E _{norm} with Mn=30mass%				0.09

Where normalized error was considerable is shaded.

と表せる。(1)式は次のように変形できる。

$$Y = bX + c$$

ただし

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + C \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここに、

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & b/b' \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} 0 \\ c - b \cdot c'/b' \end{pmatrix}$$

で、S, CはMn含有率の影響を表す行列である。すなわち、予めMn含有率レベルL, M毎に感度校正直線が求められていれば(b, c, b', c'が既知であれば),(3)式を用いてレベルLでの測定強度yをレベルMでの測定強度に等価な補正強度Yに変換できる。未知試料のMn含有率レベルが不明である時は、中間的Mn含有率レベルを仮定し、このレベルに応じて補正した強度を用いて得られた分析値が仮定したレベル内にあれば矛盾なし(self-consistent)とする。分析値が異なるMn含有率レベルに入れば、そのレベルに固有な係数を用いて補正強度を求めなおし、再度分析値を求める。

Mn含有率以外に影響因子が存在し(X, Y)→(X', Y')と再補正する必要がある場合は、行列S', C'を用い、

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \end{pmatrix} = S' \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} + C' \quad \dots\dots\dots(4)$$

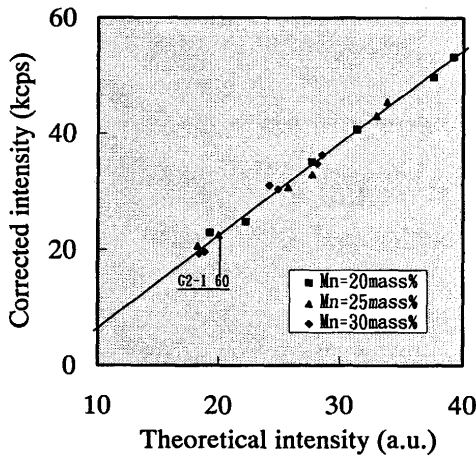


Fig. 7. Relationship between theoretical and corrected intensity of AlK α .

と書き表せる。(3)式を(4)式に代入することにより、

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \end{pmatrix} = S' \cdot S \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + S' \cdot C + C' \quad \dots\dots\dots (5)$$

となり、 $(x, y) \rightarrow (X', Y')$ へは容易に変換できる。すなわち一度(3)式中 b, b', c, c' のような変換係数から $S' \cdot S$ (2×2 行列)および $S' \cdot C + C'$ (2×1 行列)を求めておけば、(5)式のような簡単な形の変換式により複数の因子による補正強度が得られる。Fig. 7に、供試料についてAlK α 線の理論強度と、Mn含有率およびAl-Mn目付量レベル毎に補正して求めた強度との関係を示す。各データはMn含有率およびAl-Mn目付量レベルによらずFig. 5と同一の感度校正直線にほぼ乗るようになった。

3・4 MnK α の感度校正直線

Fig. 8に供試料についてMnK α の理論強度と測定強度との関係を示す。純Mnのデータと原点とを結んだ直線が他の供試料のデータ群のほぼ中心を通ることから、この直線を感

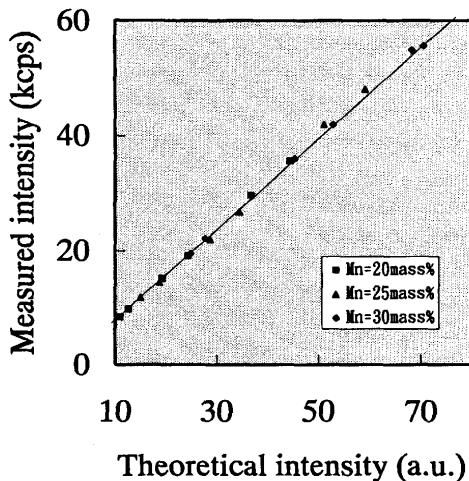


Fig. 8. Relationship between theoretical and measured intensity of MnK α .

Table 4. Normalized error of MnK α .

Specimen	Theoretical intensity I_t (a.u.)	Transformed intensity I_{tr} (a.u.)	Error E (a.u.)	Normalized error E_{norm}
G1-1 30	11.01	10.63	-0.38	-0.03
G1-2 30	19.17	19.12	-0.05	0.00
G1-3 30	36.72	37.51	0.79	0.02
G2-1 30	15.00	14.91	-0.09	-0.01
G2-2 30	28.59	27.81	-0.78	-0.03
G2-3 30	51.18	53.16	1.98	0.04
G3-1 30	24.88	24.68	-0.20	-0.01
G3-2 30	45.28	45.56	0.28	0.01
G3-3 30	70.56	70.41	-0.15	0.00
Ave. of E_{norm} with $t_{GA}=30g/m^2$				0.00
G1-1 60	12.65	12.30	-0.35	-0.03
G1-2 60	24.35	24.17	-0.18	-0.01
G1-3 60	44.43	45.12	0.69	0.02
G2-1 60	18.65	18.23	-0.42	-0.02
G2-2 60	34.40	33.90	-0.50	-0.01
G2-3 60	59.13	60.90	1.77	0.03
G3-1 60	27.66	27.94	0.28	0.01
G3-2 60	52.90	53.12	0.22	0.00
G3-3 60	68.32	69.41	1.09	0.02
Ave. of E_{norm} with $t_{GA}=60g/m^2$				0.00
Ave. of E_{norm} with $t_{Al-Mn}=3g/m^2$				-0.01
Ave. of E_{norm} with $t_{Al-Mn}=6g/m^2$				-0.01
Ave. of E_{norm} with $t_{Al-Mn}=10g/m^2$				0.02
Ave. of E_{norm} with Mn=20mass%				-0.01
Ave. of E_{norm} with Mn=25mass%				0.00
Ave. of E_{norm} with Mn=30mass%				0.00

度校正直線とし、MnK α の基準試料として純Mnを用いた。MnK α の場合、全てのデータが感度校正直線の近傍に存在した。

Table 4にMnK α の規格化誤差を示す。規格化誤差の平均値は、Mn含有率が20→30%と、Al-Mn目付量が3→10g/m²と、またGA目付量が30→60g/m²と変化してもほとんど変化しなかった。すなわち、Mn含有率、Al-Mn目付量、GA目付量ともにMnK α の感度校正直線にほとんど影響を及ぼさなかった。従って、MnK α の測定強度は未補正のまま定量計算に用いた。

3・5 定量結果

Table 5にAlK α およびMnK α の測定強度を用いて計算した場合の定量の正確度、AlK α のMn含有率およびAl-Mn目付量レベル毎の補正強度およびMnK α の測定強度を用いて分析した場合の定量の正確度を示す。

正確度 σ_d は補正強度を用いた場合、Al-Mn目付量6g/m²レベルで0.24g/m²、Mn含有率25%レベルで0.96%と測定強

Table 5. Analytical accuracy obtained using measured or corrected intensity of AlK α and measured intensity of MnK α .

	AlK α intensity	Coating weight (g/m ²)			Mn (mass%)		
		3	6	10	20	25	30
σ_d	measured	0.24	0.71	1.38	1.95	1.37	2.99
	corrected	0.11	0.24	0.33	0.66	0.96	0.84

$\sigma_d^2 = \sum_i (X_i - C_i)^2 / (n-1)$, X_i : results by x-ray, C_i : results by chemical analysis, n : number of specimens

度を用いた場合のそれぞれ0.71g/m², 1.37%に比べると, Al-Mn目付量, Mn含有率定量の正確度がともに向上した。すなわち, Table 2 に示した条件で得られたAlK α 測定強度を予想されるMn含有率レベルおよびAl-Mn目付量レベル毎に予め補正し, この補正強度を用いFP法で定量することにより, Al-Mn目付量, Mn含有率が良好な正確度で定量できた。

3.6 Al-Mnめっきむらの分析値への影響

AlK α の感度校正直線がMn含有率のレベル毎に層別された原因を調べるため, Al-Mnめっきむら(目付量, Mn含有率)の感度校正直線への影響を計算した。計算に際しての以下の仮定はFig. 6 からはば妥当である。

- ① Al-Mnめっき層は目付量またはMn含有率の異なる2種類の柱状領域からなる。
- ② 2種類の柱状領域は, 偏りなく分布している。
- ③ 2種類の柱状領域の直径は, X線の侵入深さよりも充分に大きくX線の照射領域よりも充分に小さい(10 μ m~1mm)。
- ④ 2種類の柱状領域の面積率は, 50:50とする。

モデル試料から発する分析線強度は, 2種の柱状領域から発する分析線強度を個別に計算し, それぞれの強度に面積

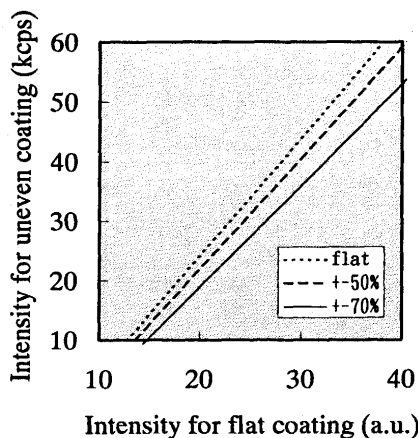


Fig. 9. Relationship between AlK α theoretical intensities for samples with flat and uneven Al-Mn coating at 30 mass% Mn in coating. Intensity for (un)even coating is rescaled to meet measured intensity.

率の重み0.5を乗じて足しあわせた値とした。

Fig. 9 にAl-Mn目付量むらがAlK α の感度校正直線に及ぼす影響を示す。Mn含有率30%では目付量むらがないと仮定した。未知試料のAl-Mn目付量に $\pm 50\%$, $\pm 70\%$ のむら(段差)があると, むらのない場合に比べ, Mn含有率30%におけるAlK α の感度校正直線は下方にシフトし, それぞれMn含有率25%, 20%での感度校正直線に近づくことがわかった。一方, 未知試料のMn含有率に16%+40%ものむら(濃度差)がある場合でも, Mn含有率28%と一定の場合に比べ, AlK α の感度校正直線はほとんどシフトしないことがわかった。MnK α の感度校正直線に及ぼすAl-Mn目付量およびMn含有率のむらの影響は小さかった。

すなわち, Mn含有率の低下に伴いAl-Mn目付量むらが増大するならば, Fig. 5 に示したAlK α の感度校正直線のシフトを説明できる。

4. 結論

Al-Mn/GA鋼板のAl-Mn目付量およびMn含有率の蛍光X線分析法をGA層の目付量およびFe含有率が既知の条件下で検討し, 以下の知見を得た。

- 1) Al-Mn層の目付量およびMn含有率は, FP法により, AlK α およびMnK α 強度から正確に求められる。この時, GAめっき層が分析値に及ぼす影響は小さい。
- 2) AlK α の測定強度を予想されるMn含有率レベルおよびAl-Mn目付量レベル毎に予め補正することにより, 分析の正確度 σ_d はAl-Mn目付量6g/m²レベルで0.24g/m², Mn含有率25%レベルで0.96%と良好な値となった。

文 献

- 1) 山本康博, 渋谷敦義, 津田哲明, 内田淳一, 瀬戸宏久, 福井国博: 自動車技術会, 学術講演会前刷集 912192 (1991)
- 2) 渋谷敦義, 津田哲明, 山本康博, 内田淳一, 瀬戸宏久: 溶融塩, 33 (1990), p.129
- 3) 内田淳一, 津田哲明, 山本康博, 瀬戸宏久, 阿部 賢, 渋谷敦義: 鉄と鋼, 77 (1991), p.931
- 4) 内田淳一, 渋谷敦義, 津田哲明, 山本康博, 瀬戸宏久: 住友金属誌, 42 (1990), p.129
- 5) 森 茂之, 松本義朗: 材料とプロセス, 8 (1995), p.369
- 6) J.W.Criss and L.S.Birks: Anal. Chem., 40 (1968), p.1080
- 7) M.Mantler: Adv. in X-Ray Anal., 27 (1984), p.433