

波長分散型蛍光 X 線分析装置による炭素量の測定精度向上

花房龍男, 水成重順, 森 健太郎

Improvement in measurement accuracy of the amount of carbon, used fluorescent X-ray analysis device of wavelength dispersion

HANAFUSA Tatsuo, MIZUNARI Shigeyuki and MORI Kentaro*

We easily improved in the measurement accuracy by setting the optimum conditions to presume the amount of carbon in steels, used fluorescent X-ray analysis device of wavelength dispersion. Therefore we were able to obtain the good linearity and little variety calibration line from 0.30mass%C to 3.95mass%C. When actually measuring carbon steels, alloy tool steels and cast irons, it became a nearly value to the chemical analysis value in carbon steels and alloy tool steels, but it became a low value in cast irons.

波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて鉄鋼中の炭素量を推定するための最適条件を求めることで、簡易的に測定精度を向上させた。これにより 0.30~3.95mass%までの炭素量についてよい直線性を持ちばらつきの少ない検量線を得ることができた。実際に炭素鋼,合金工具鋼およびねずみ鋳鉄を測定した場合、炭素鋼および合金工具鋼では化学分析値と近い値となったが、ねずみ鋳鉄では化学分析値より低い値となった。

キーワード：波長分散型蛍光 X 線分析装置、炭素量、定量分析、検量線

1. 緒 言

広島県立東部工業技術センターにおける鋼材材質調査は、炭素と硫黄については HORIBA 製炭素・硫黄分析装置(EMIA-520)を、その他の元素については蛍光 X 線分析装置を用いて行っている。炭素・硫黄分析装置では精度の良い分析を行うため、炭素含有量の違いにより鋳鉄、過共析鋼、亜共析鋼そして微量元素含有鉄の範囲に分けて検量線を作成している。炭素・硫黄分析装置は試料を燃焼させて測定するため、炭素量未知で少量の試料の場合、使用する検量線が決定できず精度の良い測定を行うことができない。そこで、非破壊分析である蛍光 X 線分析装置を用いて鉄鋼中の炭素量を推定することが求められている。

一般的には、蛍光 X 線による炭素量の定量分析は全反射型の蛍光 X 線分析装置を用いて行われる。しかし、分光結晶の作成技術向上および X 線検出器の性能向上により、汎用型の蛍光 X 線分析装置においても軽元素の精度良い分析が可能になってきている。そこで、現在広島県立東部工業技術センターの所有する波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて鉄鋼中の炭素範囲を推定することを目的とした。

2. 実験装置

2.1. 標準試料

バックグラウンド測定用に日本鉄鋼協会機器分析用標準試料の微量元素シリーズ(JSS168)、鉄鋼材料測定用に日本鉄鋼協会機器分析用標準試料の工具鋼シリーズ(JSS620~625)、鋳物材料測定用に分光分析標準試料の鋳物(Nos.5/6~10/6)を用いた。各標準試料の炭素量範囲を表1示す。

表1 標準試料の炭素量範囲

標準試料	炭素量範囲(mass%)
バックグラウンド用	0.049
工具鋼シリーズ	0.30~1.22
鋳物用	2.23~3.95

2.2. 蛍光 X 線分析装置

本計測では波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いた。表2に仕様を示す。

表2 蛍光 X 線の仕様

ターゲット	⁴⁵ Rh
最大負荷	4.0kW
窓位置	end-window
X線照射タイプ	下面照射

なお、分析試料の研削は卓上グラインダーを用い、砥石には株式会社エフエスケー製の白色アルミナグラインダー砥石を用いた。グラインダー砥石の仕様を表3に示す。

表3 グラインダー砥石の仕様

と粒	粒度	結合度	組織	結合剤
WA	80	K	8	V

3. 現状把握

3.1. 現状での検量線

当センター所有の蛍光 X 線分析装置には、解析ソフト中に定量分析用アプリケーション作成機能がある。その機能を用いた際の検量線を図1に示す。

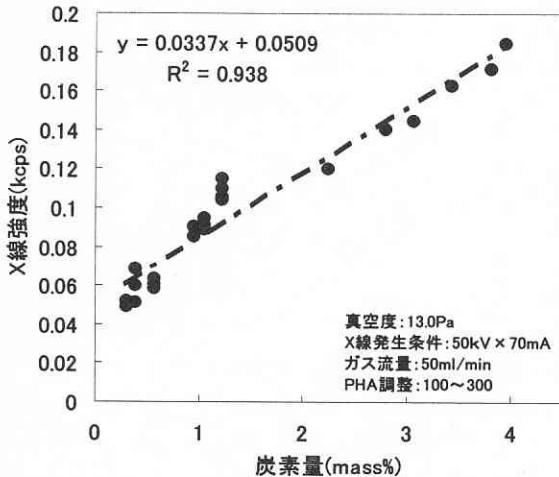


図1 従来方法による炭素量検量線
(アプリケーション使用)

図からわかるように相関は0.93であるが、検量線から大きくずれているものもある。例えば 1.22mass%C の標準試料でこのまま定量を行うと、X 線強度と検量線の関係式から 1.59mass%~1.90mass%の分析値が算出される。ばらつきも大きく、正確でない。そのため、炭素量の範囲を推定することはできず、良い検量線であるとはいえない。

3.2. 誤差要因

炭素量定量分析値がばらつく要因として、

- ・ X 線強度のばらつきが大きい
- ・ 検量線の傾きが小さい

ことが考えられる。特に、検量線の傾きが小さいと X 線強度のばらつきの影響が大きい。このことから、炭素量測定の精度向上には、

- ・ X 線強度のばらつきを小さくする
- ・ X 線強度を高くする

必要がある。そこで、X 線強度算出方法、X 線発生条件、真空度、ガス流量に着目し、測定の精度を向上させるための最適条件を求める。以下に測定精度向上のために行った改善のフローチャートを図2に示す。



図2 測定精度向上へのフローチャート

4. 計測条件の最適化

4.1. X 線強度の誤差低減

X 線による定量分析を行うためには、得られたスペクトルデータから目的元素の X 線強度を求めなければならない。X 線の強度を求める方法は、スペクトルのピーク位置での計数値を X 線強度とする方法とピーク範囲の計数値を積分する方法に大別できる。波長分散型蛍光 X 線では、ピーク位置での X 線強度を用いるものが比較的多い。そこで、従来方法(図3: 定量分析機能の方法)と、得られたスペクトルからバックグラウンドスペクトルを差し引き積分カウントを用いる方法(図4: 改良した方法)について比較することにした。

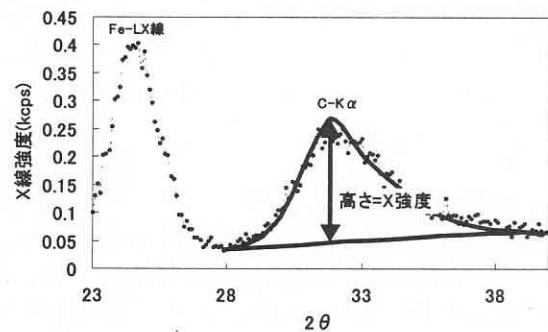


図3 従来方法の X 線強度算出方法

従来方法: スペクトルからバックグラウンドを計算でフィッティングした後、差し引き、C-Kα ピーク位置での計数値を X 線強度とする

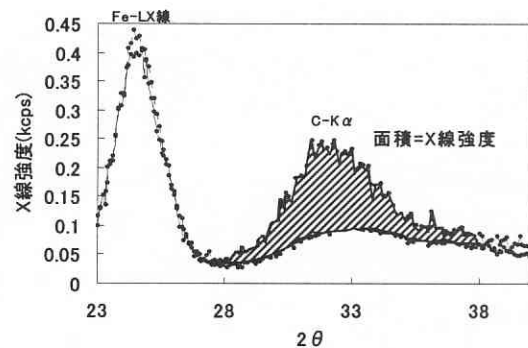


図4 改良した X 線強度算出法

改良した方法: 得られたスペクトルからバックグラウンドスペクトルを差し引いた後、C-Kα ピーク範囲の計数値を積分する

JSS622(工具鋼シリーズ: 1.22mass%C)を20回測定した時のばらつき(変動係数)を図5に示す。なお、改良した方法では JSS176(微量元素分析用シリーズ: 0.049mass%C)を3回繰り返し測定したものをバックグラウンドとした。

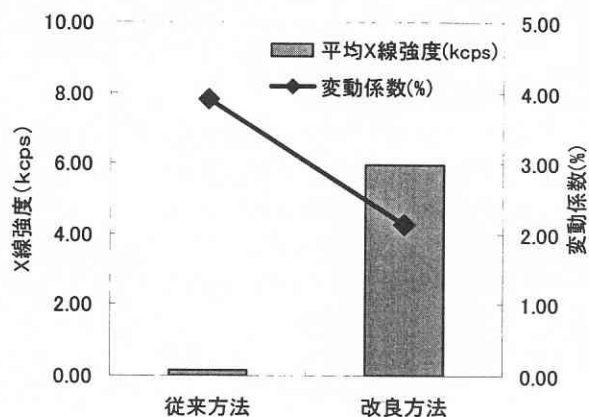


図5 X線強度の誤差低減

改良した方法で X 線強度を求めた場合、X 線強度が高くばらつきが小さい。そこで、X 線強度の算出は、得られたスペクトルからバックグラウンドのスペクトルを差し引いた後、C-K α ピーク範囲の計数値を積分することで行うこととした。

4.2. X線の発生条件

安定的に X 線が発生させるためには、励起電圧の 3 倍以上を印可電圧とすることが望ましい。また、バックグラウンドとなる連続 X 線の強度は次のような関係があるため¹⁾、

$$I \propto \varepsilon W \propto iV^2Z$$

ε : 1 次 X 線発生効率

Z : 対陰極元素の原子番号

i : 管電流

V : 印可電圧

できるだけ印可電圧を低くするほうが良い。そこで印可電圧は従来の 50 kV より低電圧の 30 kV とし、その際電流を変化させたときの X 線強度変化を調べた。その結果を図 6 に示す。

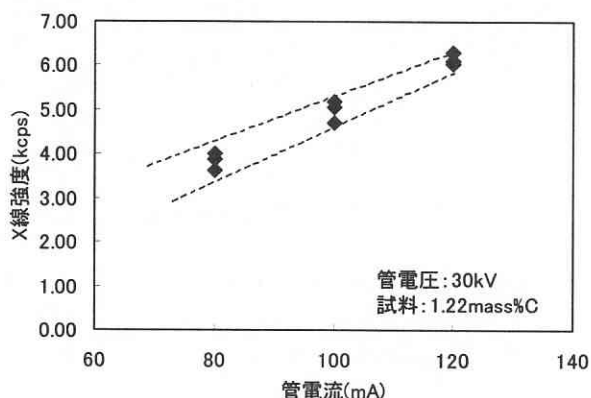


図6 管電流と X 線強度の関係

管電流が大きくなることによって、検出される X 線強度が直線的に大きくなるのが分かる。また、X 線強度のばらつきは電流が高くなるほど小さくなっている。そこでばらつきが少なく高い X 線強度を得るため、X 線発生条

件を 30 kV $\times$ 120 mA とした。

4.3. 真空度の影響

X 線の検出強度は、X 線が発生してから検出器に入射するまでに失ったエネルギーに影響するため、測定系の真空度が重要となる。そこで測定室の真空度を変化させて X 線強度を測定したときの、真空度と X 線強度との関係を調べた。その結果を図 7 に示す。

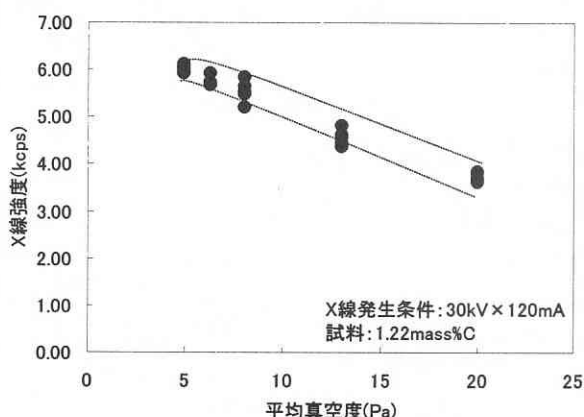


図7 真空度と X 線強度の関係

ばらつきはほぼ変わらないが、真空度が高いほど X 線強度が高い。そこで真空度 6.3 Pa にて測定することとした。

4.4. F-PC のガス流量

本測定装置の X 線検出はガスフロー型プロポーションナルカウンタ(F-PC)を用いている。これは、検出器内に PR ガス(アルゴン+メタン)を流しながら、検出器内に入射してきた X 線によって生じるイオン対を計数するものである。そのためガス流量によって X 線の計数が変化する可能性がある。そこで、ガス流量を変化させたときの X 線強度の変化を測定した。その結果を図 8 に示す。

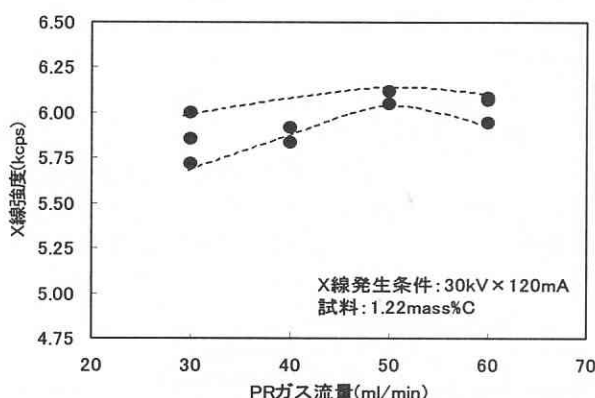


図8 PR ガス流量と X 線強度の関係

ガス流量 50 ml/min のとき X 線強度が高くばらつきも小さい。そこでガス流量は 50 ml/min とし計測することとした。

5. 実験結果および考察

5.1. 検量線の作成

前述の計測条件の最適化により、炭素量を高強度でばらつきが少なく測定するための条件を求めた。炭素量を測定するための測定条件を表4にまとめる。

表4 炭素量測定条件

真空度	6.3Pa
X線発生条件	30kV×120mA
ガス流量	50ml/min

この条件により表1に示した炭素量範囲の標準試料を用いて計測を行い、検量線を作成した。その結果を図9に示す。

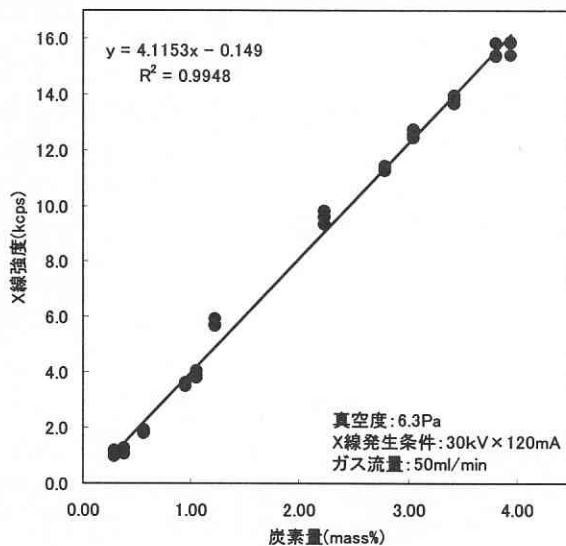


図9 炭素量検量線

工具鋼シリーズおよび鋳物の標準試料を用いて0.30～3.95mass%までの炭素量についてよい直線性を持ちばらつきの少ない検量線を得ることができた。

5.2. 実際の分析への応用

予め炭素・硫黄分析装置によって測定した炭素鋼(SC材)合金工具鋼(SKS2)およびねずみ鋳鉄(FC材)の分析を上記条件で作成した検量線を用いて蛍光X線によって行った。各試料の炭素・硫黄分析装置による炭素含有量は表5の通りである。

表5 炭素鋼および鋳物の炭素量

鋼種	炭素量(mass%)
炭素鋼(SC材)	No.1
	No.2
	No.3
合金工具鋼(SKS2)	
ねずみ鋳鉄(FC材)	

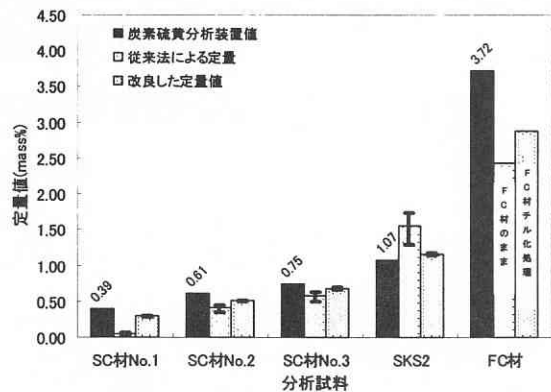


図10 実測定による炭素量測定

SC材およびSKS材を測定した場合、炭素・硫黄分析装置の値より、SC材については約0.1mass%低めに、SKS材については約0.1mass%高めに計算されたが、分析のばらつきは小さい。炭素・硫黄分析装置における炭素量推定には使用可能であると思われる。

FC材の分析値は炭素・硫黄分析装置の値より1.3mass%低い値となった。これは、標準試料はチル化させたものであるが、通常のFC材の組織中には黒鉛があるため、研削時に黒鉛が脱落し、炭素の定量分析に影響を及ぼした可能性が考えられる。そこで、YAGレーザーを用いてFC材表面のチル化を行ったのち研削し、炭素量の測定を行った。FC材のままの分析値より炭素・硫黄分析装置の値に近い値となったが0.8mass%低い。今後鋳物の炭素量分析を行う場合は、チル深さなどのチル化の条件およびレーザー照射にともなう脱炭を考慮することで精度の良い分析が行える可能性があると思われる。

6. 結 言

- 1) X線強度に、バックグラウンドスペクトルを差し引いた後の積分カウントを用いることで、X線強度が高く、ばらつきが小さい測定ができた。
- 2) 高いX線強度が得られるように測定条件を最適化することで、0.30～3.95mass%までの炭素量についてよい直線性を持ちばらつきの少ない検量線を得ることができた。
- 3) 炭素鋼および合金工具鋼を測定した場合、ばらつきが小さく測定でき、蛍光X線分析装置での炭素量推定を行うことができるようになった。
- 4) 鋳鉄を測定した場合、炭素・硫黄分析装置の値より低い値となった。チル化の条件を最適化することにより実際の鋳鉄の分析を行える可能性がある。

文 献

- 1) 理化学工業株式会社 蛍光X線分析の手引