

## タングステン鋼中のタングステンならびにニッケル-クロム鋼中のニッケル, クロムの蛍光 X 線分析について\*

広 川 吉 之 助\*\*

Kichinosuke Hirokawa: X-ray Fluorescent Analysis of Nickel and Chromium in Nickel-Chromium Steel and Tungsten in Tungsten Steel. (Determination of Alloying Elements in Special Steels by X-ray Fluorescent Spectroscopy, 1st Report).

In order to determine alloying elements in some special steels, a calibration curve method, in which the metal of sample holder was used as the compensative reference, was tried. This method was recognized to be simpler and more suitable to rapid analysis than other methods. Then the influence of other coexisting elements on the results of tests using the calibration curves of binary system, and some others topics were discussed.

(Received March 23, 1960)

### I. 結 言

今まで非鉄地金<sup>(1)</sup>, 2, 3 元系合金<sup>(2)</sup>, スラッグ<sup>(3)</sup>などの分析に対し蛍光 X 線法をどのように応用したらそれらが迅速かつ非破壊, 非分離で定量できるかを研究して来た. 著者はさらにこの蛍光 X 線法を二三の鉄鋼材料特にタングステン鋼中の W の定量に応用し, その結果従来研究されていた方法<sup>(4)(5)(6)(7)(8)(9)(10)(11)</sup>に一二の知見を加え, さらに

これらの場合共存元素の影響を前以つて半定量的に求める方法をも研究した. 第 1 報ではこのうち検量線法について

\*\* 東北大学大学院工学研究科

\* 蛍光 X 線法による特殊鋼中の合金成分の定量, 第 1 報

(1) 広川: 本誌, **24**(1960), 555.  
 (2) 広川: 本誌, **24**(1960), 559.  
 (3) 広川: 本誌, **23**(1959), 376.

(4) K.P.Koh, B.Caugherty: J. Appl. Phys., **23**(1952), 427.  
 (5) H.J.Beatlie, R.M.Brissey: Anal. Chem., **26**(1954), 980.  
 (6) H.D.Brunham, J.Hower, L.C.Jones: Anal. Chem., **29**(1957), 1827.  
 (7) R.M.Brissey: Anal. Chem., **25**(1953), 190.  
 (8) A.M.Reith, E.D.Weisert: Met. Progress, (1956), 83.  
 (9) J.R.Mihalism: Iron Age, **174**(1954), 108.  
 (10) W.W.Houk, L.Silverman: Anal. Chem., **31**(1959), 1069.  
 (11) R.W.Jones, R.W.Ashley: Anal. Chem., **31**(1959), 1627.

述べる。

II. 装置、試料ならびに実験方法

1. 装置

G.E.XRD-5 型蛍光 X 線装置, Machlett AEG-50 S タングステン管球, LiF アナライザー, 0.01" スペースのソーラースリット, G.E.製 2 SPG 計数管を使用した。この他, 試料保持器の保持板として従来の Al 製の板以外に X 線照射面積が 3.0 mm × 17.0 mm および 3.5 mm × 12.0 mm の Zn 製の板や Pb 製の板ならびに Cu 製の板 (いずれも純度 99.9% 以上) を使用した。試料の保持状態の略図を Fig.1 に示す。この Fig.1 より明らかなように計数管

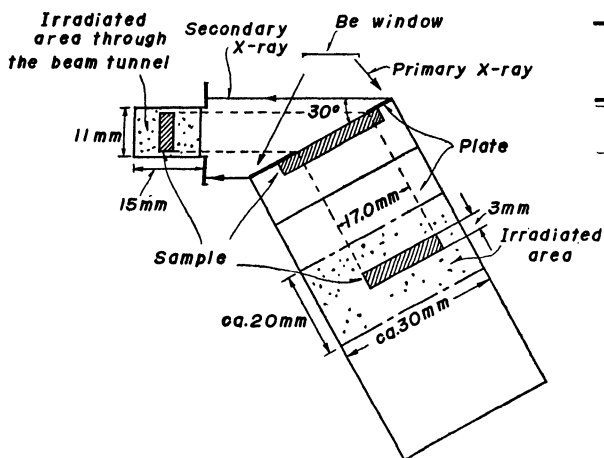


Fig.1 Schematic diagram of sample holder.

に向く X 線の flux は beam tunnel で規制されているので試料照射窓が beam tunnel からはずれた位置に来ぬかぎり, 照射窓の前後左右の変動は無視できる。ただし試料保持板が Pb のように軟質金属で上下に凸凹になり易い場合, 計数値に変動が現われることがあるので注意が必要である。

2. 試料

高速度鋼中の W の定量に使用した標準試料の組成を Table 1 に示す。同じく Ni-Fe 系, Cr-Fe 系の試料については Table 2, Table 3 に示す組成のものを使用した。

Table 1 Chemical composition of Fe-W standard samples.

Sample	W (%)	Other elements (%)
W-0.5	0.46	Mn : 0.45
W-1.0	1.13	Mn : 0.50
W-2.5	2.46	Mn : 0.47
W-6	6.99	Mn : 0.43
W-8	10.03	Mn : 0.71
W-12	13.15	Mn : 0.88
W-16	15.10	Mn : 0.41
W-20	25.65	Mn : 0.51
W-27	28.38	Mn : 0.69
CoW-2.5	2.66	Mn : 0.60 , Co : 5.30

試料は直径 5.0~8.0 mm, 長さ約 30 mm の棒状試料であり, それを縦に半分にて切断し, 一方を化学分析試料, 他方を X 線試料とし, その切口の平面をバイト仕上げして X 線

照射面とした。面仕上げについては鋸で切り出したまま, ならびに各種エメリーで研磨した場合で X 線強度にいくら

Table 2 Chemical composition of Fe-Ni standard samples.

Sample	Ni (%)	Other elements (%)
N-1	10.97	Mn : 0.25
N-2	19.71	Mn : 0.11
N-3	20.05	Mn : 0.16
N-4	38.46	Mn : 0.16
N-5	49.78	Mn : 0.14
N-6	59.74	Mn : 0.16
N-7	69.70	Mn : 0.17
N-8	79.76	Mn : 0.14
N-9	89.41	Mn : 0.16
N-10	99.9	

Table 3 Chemical composition of Fe-Cr standard samples.

Sample	Cr (%)	Other elements (%)
C-0.2	0.35	Mn : 0.20
C-2	1.20	Mn : 0.1
C-6	3.44	Mn : 0.1
C-8	7.81	Mn : 0.28
C-10	5.73	Mn : 0.1
C-16	9.54	Mn : 0.08
C-24	10.72	Mn : 0.1
C-28	29.90	∥
C-30	18.38	∥
C-33	33.78	∥
C-38	37.42	Mn : 0.46
C-40	40.50	Mn : 0.51
C-45	44.06	Mn : 0.24
C-50	48.52	Mn : 0.36
C-55	52.90	Mn : 0.58
C-60	59.96	Mn : 0.48
C-100	99.9	

かの差が生ずることはすでにかかりの報告が見られるが, ここでは迅速かつエメリー紙などの砂が金属表面に入ったりする恐れなどを考えてバイトのおくりを細かくして, グラインダー仕上げなどよりも清浄かつ平滑な面を出した。

3. 実験方法

分析方法としては電源電圧の変動, その他を考慮に入れて比較標準を用いる検量曲線法を採用した。この場合標準物質として従来非破壊分析の場合に用いられて来たものは (1) 試料中の主成分<sup>(1)</sup>, (2) 被分析成分の純金属<sup>(2)(4)(5)(6)</sup>, (3) 試料と近似した組成を持つ試料<sup>(7)(8)(9)</sup> などであった。これらのうち (1) の試料中の主成分を標準とする方法は共存元素の多い特殊鋼などには適用できない。(2)(3)の方は常にある一定以上の大きさの X 線照射面を持つ試料を保持する必要がある。これらの点をさらに簡単にし標準試料を保持する必要をなくする方法として, 試料保持板からのスペクトル線を標準とする方法を研究した。この方法は X 線管球から出る 1 次 X 線が試料保持台上に結ぶ focus が同一条件では同じ面積, 同じ強さであるとして行うものである。この場合試料保持板として使用できる金属の条件として次のようなことが考えられる。

(1) 試料中にその元素が含有されている可能性がないこと, (2) 板状でかつ純度の高い金属が安価に入手できること

と、(3) 保持板に使用した金属の X 線スペクトルが目的成分の比較的近くにあり、しかもバックグラウンドなどに大きな影響を与えないことなどである。

以上の条件を満すような試料保持板として Pb, Zn, Cu の試料保持板を作製し、それより生ずる 蛍光 X 線の強度を標準とした。なおそれと同時に分析試料と近似した組成を持つ試料、被分析成分の純金属などを標準とした場合についても検討した。

管球電圧電流は 20 kV, 15 mA または 35 kV, 15 mA などを使用した。

使用したスペクトル線ならびにバックグラウンドは Table 4 に示すとおりである。これらの選択は従来と

Table 4 Analytical spectral lines used for analysis.

Element	At. No.	Spectral line	Wave length (Å)	2θ angle LiF crystal	
				Spectral line	Back-ground
W	74	L <sub>α1α2</sub>	1.476	43.0	30.0
				1.487	
W	74	L <sub>β1</sub>	1.282	37.12	30.0
Ni	28	K <sub>α</sub>	1.659	48.64	46.5
Cr	24	K <sub>α</sub>	2.291	69.34	74.0
Pb	82	L <sub>α1α2</sub>	1.175	34.0	30.0
				1.186	
Pb	82	L <sub>α1 2nd</sub>	1.175	71.39	73.0
Zn	30	K <sub>α</sub>	1.437	41.80	46.5

同様に θ を変えてスペクトルをとり、それらの状態など検討して決定した。

計数法は Table 4 に示す各ゴニオメーターの固定位置に計数管を固定しバックグラウンドにおいては 100~400 カウントの時間を、他の各スペクトル線では 1000~20000 カウントの時間を測定する定計数法を用いた。

### III. 実験結果ならびに考察

#### 1. タングステン鋼の検量曲線

タングステン鋼など W-Fe 系の合金中の W を定量するために外部標準すなわち試料保持板として使用できる金属としては II-3 で述べた条件を満すことが必要である。これらの点から Zn, Cu ならびに Pb 板で X 線照射面積 3.0mm × 17.0 mm を有する試料保持板を作製し、スキャンさせたところ Fig. 2 のようになり、Zn, Cu はバックグラウンドの影響が大きく、しかもこれら金属の照射面積が比較的大きいため W より量子計数効率が高い Cu, Zn の X 線強度が強すぎ数え落しなどの恐れもあるので Pb 板を採用した。その結果 35 kV, 15 mA の管球電圧電流にて、この試料保持板からの Pb L<sub>α1α2</sub> の 1 次線を標準とした場合の検量曲線ならびに一般に行われているように金属 W を標準とした場合の検量曲線をとりまとめて Fig. 3 に示す。これらの検量線で見られることは対陰極として W を

使用しているため各検量線は W 含有量が 0% でも X 線強度は 0 でなく高いバックグラウンドを示している。また W

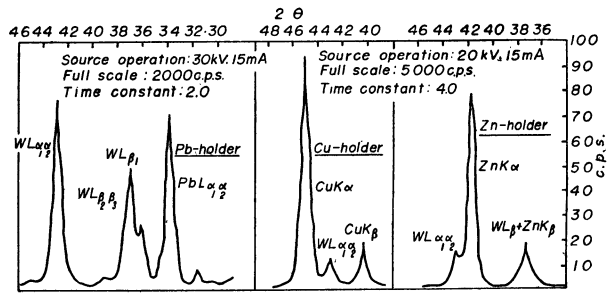


Fig. 2 Spectrograms used various sample holders.

の L<sub>α</sub>, L<sub>β</sub> 線に対しては Fe の質量吸収係数が大きいため吸収効果が認められ検量線は上に凹になった。

#### 2. ニッケル-クロム鋼の検量曲線

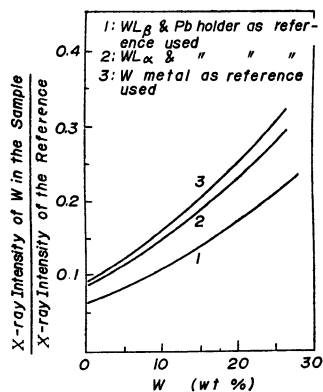


Fig. 3 Calibration curves of W. Cr を標準とした Cr の検量曲線は上に凸となり Koh<sup>(4)</sup> らの作製した検量曲線と同じ状態を示した。著者ならびに Koh らの実験値から Sautier や Brissey らの方法により Fe が吸収体の場合の Ni および Cr の吸収のパラメーターを計算して示すと

ニッケル-クロム鋼に関しては前に述べたようにすでに数篇の論文<sup>(4)(5)(6)(7)</sup>が発表されているので簡単に報告する。

Ni-Fe 系において金属 Ni を標準とした Ni の検量曲線は上に凹、同じく Cr-Fe 系において金属

Table 5 Absorption parameters of Ni in Fe-Ni alloys and Cr in Fe-Cr alloys.

Author	Tube source	Parameter of Ni	Parameter of Cr	Apparatus
Hirokawa	20kV, 15mA	2.314	0.572	G. E. XRD-5
〃	35kV, 15mA	—	0.525	〃
〃	30kV, 10mA	2.318	0.509	〃
P. K. Koh	20kV, 34.5mA	2.750	0.860	G. E. XRD-3
B. Caugherty <sup>(5)</sup>	35kV, 34.5mA	2.153	0.708	〃
〃	50kV, 34.5mA	1.845	0.688	〃
H. D. Burnham, J. Hower, L. C. Johnes <sup>(6)</sup>	30kV, 10mA	2.279	0.541	North American Philips
B. J. Beattie,	48.5kV, 24.1mA	2.420	—	G. E. XRD-3S
R. M. Brissey <sup>(5)</sup>	48.5kV, 49.6mA	—	0.721	〃

Table 5 のようになる。

これらによると同一励起電流の場合電圧を高くすると吸収のパラメーターは小となる。この現象については Koh<sup>(4)</sup> にも触れているが如何なる理由によるかは述べられていない。著者はこの理由について次のように考えた。励起電圧が高くなると W 対陰極により励起される白色 X 線の短波

長側の限界波長は  $\lambda_c = 12.4/V$  (Å) の Daune-Hunt の法則により次第に短波長側に移動する。それにより極大波長  $\lambda_{max}$  も  $\lambda_{max} = 1.5 \lambda_c$  により次第に短波長側にずれることになる。このことから試料中の物質で短波長の特性線を発するものが次第に強く X 線を発するようになり、しかも高い励起電圧を持つていて、それまで特性 X 線を発していなかったような物質も短波長の X 線を発するようになる。これらの結果全体として短波長の X 線量が増し、しかも短波長の X 線に対する各種元素の質量吸収係数が小であるから吸収効果が小さくなるのではないかと考えられる。この意味でも試料の測定は検量曲線を作製した場合と同一の励起条件で行うべきである。なお同一装置、同一励起条件ならパラメーターは同じ値を示すであろうが装置が異なれば計数管の計数効率や窓の吸収状態で同一励起条件でも差が認められるわけである。

さらに Ni については Zn の試料保持板、Cr については Ni と同一の Zn の試料保持板ならびに Pb の試料保持板を

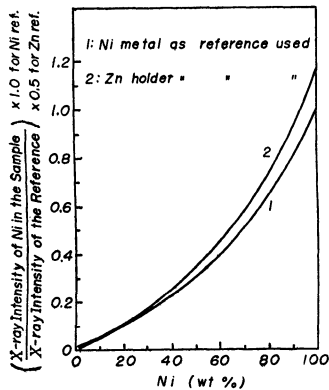


Fig. 4 Calibration curves of Ni.

使用して検量曲線を作製した。これらの試料保持板の X 線照射面積は 3.5 mm × 12.0 mm である。

Zn の試料保持板を使用した場合の使用スペクトル線は Table 4 の通りであり、励起電圧電流は 20 kV, 15 mA を使用した。なお Pb 製試料保持板で Cr の検量線を作製した場合は Pb の  $L_{\alpha 1\alpha 2}$  の 2 次線を使用し、励起電圧電流は 35 kV, 15 mA を使用した。これらの結果を Ni については Fig. 4, Cr については Fig. 5 に示す。これらの検量線はいずれもマトリックスの Fe により Ni は吸収効果、Cr はいわゆる mutual enhancement effect を示している事が認められた。

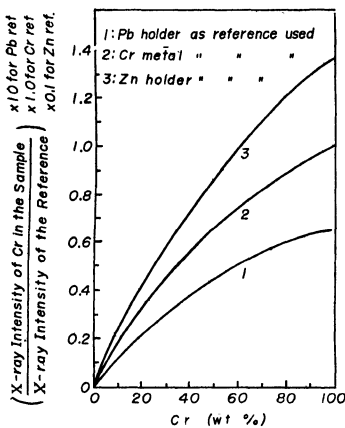


Fig. 5 Calibration curves of Cr.

### 3. 実験試料の分析結果

Ⅲ-1.2 で得られた Fig. 3 から Fig. 5 の検量線を使用してタングステン鋼中の W, Ni-Cr 鋼中の Ni, Cr ならびに Cr 鋼中の Cr などを定量した。これらの結果をとりまとめ

て Table 6 に示す。なお Table 7 にはこれらのうちの一部につき例としてその再現性<sup>(12)</sup> すなわち標準偏差  $\sigma$  の値

Table 6 Determination of W in W steel, Ni and Cr in Ni-Cr steel, and Cr in Cr steel.

Sample	Element	Chemical analysis (%)	X-ray analysis (%)	Other elements (%)
W steel	A	W 18.87	18.90	Cr: 3.76, Mn: 0.38, V: 0.97
	B	W 19.74	19.75	Cr: 4.62, V: 1.42, Co: 16.48, Mn: 0.73
	C	W 11.11	11.50	Cr: 4.40, V: 2.07, Mn: 0.31
	D	W 11.98	12.25	Cr: ca 4, V: ca 5
	E	W 3.28	3.40	Cr: 4.62, V: 2.03, Mo: 9.42, Mn: 0.49
Ni-Cr steel	A	Ni 19.98, Cr 18.91	19.65, 18.00	
	B	Ni 19.81, Cr 19.51	19.90, 18.50	Nb: 0.66
	C	Ni 19.82, Cr 19.74	19.80, 18.30	Ti: 0.064, Mn: 0.069
	D	Ni 20.03, Cr 19.62	20.05, 17.85	
	E	Ni 19.81, Cr 19.15	20.00, 16.55	Mo: 4.03
	F	Ni 20.58, Cr 24.29	20.70, 22.60	Si: 1.83, Mn: 1.43, Mo: 0.33
	G	Ni 21.15, Cr 24.16	20.70, 22.35	Si: 0.79, Mn: 0.38
Cr steel	A	Cr 10.72	10.75	Mn: 0.46
	B	Cr 18.23	18.60	Mn: 0.32

Table 7 Precision of the analytical results of some samples.

Sample	Element	Analytical result (%)	c. p. s.	$\pm \sigma$	$\sigma \%$
W steel	A	W 18.87	418.1	2.5	0.59
	C	W 11.11	343.9	2.9	0.86
Ni-Cr steel	A	Ni 19.65, Cr 18.00	331.1, 204.8	2.1, 1.5	0.64, 0.75
	E	Ni 20.00, Cr 16.55	354.0, 189.3	2.3, 1.2	0.64, 0.61
	G	Ni 20.70, Cr 22.35	348.5, 250.2	2.2, 2.0	0.63, 0.81
	A	Cr 10.75	135.8	0.8	0.57

を示す。これらの X 線分析の結果は 5~10 回の平均値を示し、この結果から一般的に次のことが知られる。すなわちタングステン鋼中の W, ならびに Ni-Cr 鋼中の Ni などは Fig. 3, Fig. 4 の Fe-W 系, Fe-Ni 系の広い濃度範囲に亘って作製した検量線が、ほぼそのまま使用できるということである。

(12) 中島, 他: 分析化学, 8(1959), 248; 池田, 他: 分析化学, 8(1959), 518; その他。

まずタングステン鋼中の W についてであるが、W の  $L_{\alpha}$  線 ( $\lambda=1.476\sim 1.487$ ) ならびに W の  $L_{\beta}$  線 ( $\lambda=1.242\sim 1.279$ ) に対する Fe の質量吸収係数は 300~200 前後、そして Co はそれより少し大きく、Mn, Cr, V は 250 ならびに 100 前後と僅か小さくなる。そのため W に対してもつとも大きい効果を示すのは含有量が多く、質量吸収係数も大きい鉄であり、そのため Fe-W 系の検量曲線を作製すれば Fe に近い質量吸収係数を持つ Co, V, Cr などが数% 入っておつても使用できることが知られる。しかも Cr, V, Mo など W  $L_{\alpha}$ , W  $L_{\beta}$  線に対し、Fe より質量吸収係数が小さいものが増加すると W の定量値も増すのではないかと推定されるが、このことも Table 6 の値から認められる。Ni-Cr 鋼中の Ni に関しては化学分析値と Ni-Fe 系の検量線を用いた X 線分析値の間には Cr が 20% 前後入つても大差が認められない。このことは Ni の  $K_{\alpha}$  線に対し、マトリックスの中で最も大きい吸収作用を示すのは Fe で、Mn, Cr, Ti, Mo の順になる。そのため Fe-Ni に関して検量曲線を作製しておけば Fe よりやや質量吸収係数の小さい Mn, Cr, Ti の存在はほとんど影響がなくなり、Mo, Si など質量吸収係数の少ないものが存在した場合、Fe-Ni 系の検量曲線を使用したのでは、いくらか高い値を得ることが推定される。これらのことは Table 6 より認められる。次に Ni-Cr 鋼中の Cr であるが、これは Cr-Fe 系の検量曲線を使用したのでは全部低値を与える。このことは Cr の  $K_{\alpha}$  線に対する Fe の質量吸収係数は 115 であるのに対し、Ni は 145 と大きく、さらに Nb は 415, Mo は 439, Ti は 603 と非常に大きくなる。そのため Fe-Cr 系で作製した検量曲線は Cr-Fe 系の合金以外にはほとんど使用できない。そのため Ni-Cr 鋼中の 20% 前後の Cr を定量する場合には Ni の含有量は 10% 以下の変化、Mo, Nb は 1% 以下、Ti は 0.5% 以下の変化しかないような標準

試料を選ぶ必要がある。これは Ni にして約 15%, Mo, Nb は約 2%, Ti は 0.5% 程度含有されていると 20% 前後の Cr は 1~2% 低値を与えるからである。このように try and error により共存元素の影響を検討することはかなりせまい組成範囲内の試料について Brissey ら<sup>(7)(8)(9)</sup>も行っており、できるだけ被分析試料に近い組成の標準試料で検量線を作製すれば誤差は少なくなることが認められた。

しかしこのような共存元素の影響を質量吸収係数などから半定量的に求めることが出来るか否か、また手もとの標準試料で作製した検量線を用いればその組成範囲内に入る合金はどの程度の誤差で定量できるかについて引き続き研究したのでそれらの結果については次報で述べる。

#### IV. 結 言

タングステン鋼中の W, Ni-Cr 鋼中の Ni, Cr などを蛍光 X 線法で非破壊分析する方法を研究し次のような結論を得た。

(1) 検量曲線法にて外部標準として従来のように成分元素の純金属または試料に近い組成の標準試料を保持する必要のない試料保持板を標準とする方法を研究し満足すべき結果を得た。

(2) タングステン鋼中の W, Ni-Cr 鋼中の Ni など被分析元素が共存元素の中で最も多量に存在する Fe の影響を一番強く受ける場合は単に Fe-W 系、Fe-Ni 系の検量曲線を使用しても大きな誤差は認められないが、Cr のように少量の Mo や Ti の影響が大きいものは出来るだけ被分析元素の組成に近い組成の標準試料を使用すべきであることが認められた。

終りに本研究を行うに当り終始御指導を賜つた後藤秀弘先生に深謝すると共に、X 線装置の使用に際し御援助下さつた小川四郎先生並びに共通 X 線室の方々に感謝する。