ノート

蛍光 X 線分析における FP 法定量分析の検討

毛利　敦雄*

Investigation of Fundamental Parameter Method in X-Ray Fluorescence Analysis

MOURI Atsuo*

1. 緒　　言

ファンダメンタルパラメータ法（以下 FP 法）は，X 線測定強度から化学成分の含有量を理論強度計算により求める手法である。本研究では鉄系材料（ステンレス鋼（SUS304），クロムモリブデン鋼（SCM435），ねずみ鋳鉄（FC300）），非鉄金属材料（銅合金鋳物（Cu 合金），アルミニウム合金鋳物（Al 合金））を対象として，他分析法と FP 法定量分析結果（以下 FP 法結果）との対比を行うとともに，表面粗さが FP 法結果に及ぼす影響の検討を行った結果を報告する。

2. 実　　験

2.1 試　料

依頼試験などで当所に持ち込まれた試料を試験に供した。これらの試料について，蛍光 X 線検量線法，炭素硫黄分析（鉄系材料），ICP（Si 以外の Al 合金，Cu 合金），湿式重量分析（Al 合金中 Si）で分析を行った。結果を表 1 に示す（以下分析結果）。これにより Cu 合金は鉛入り青銅鋳物材の CAC406（旧 BC6）に，Al 合金は Al-Cu-Si 系合金の AC2B に近い材質であることを確認した。

2.2 試料調整

鉄系材料についてはベルト研磨（#120，砥粒コランダム（Al_2O_3））を，非鉄金属材料については旋盤加工を行った。これらは文献 [1] で推奨する試料調整である。これに加えて，耐水研磨（#220，砥粒 SiC）と鏡面研磨（砥粒 3μm ダイヤモンド

*　県央技術支援センター

表 1　試料分析結果

鉄系材料（%）

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SUS304	0.06	0.57	0.97	0.029	0.008	8.52	18.1	0.23	0.11
SCM435	0.34	0.29	0.81	0.010	0.005	0.13	1.19	0.17	0.13
FC300	3.23	1.83	0.82	0.056	0.058	---	0.03	0.01	0.47

銅合金鋳物（%）

	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Si
Cu合金	4.13	5.28	6.92	0.20	0.26	0.01

アルミニウム合金鋳物（%）

	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Cr
Al合金	1.80	4.32	0.84	0.77	0.79	0.13	0.04	0.06	0.05

表 2　算術平均粗さ（Ra）（μm）

	SUS304	SCM435	FC300	Cu合金	Al合金
鏡面研磨	0.007	0.006	0.11	0.010	0.031
旋盤加工	---	---	---	0.15	0.14
耐水研磨（#220）	0.19	0.52	0.24	0.59	0.81
ベルト研磨(#120)	1.8	1.2	1.3	---	---

表 3　蛍光 X 線分析 FP 法測定条件

SEA6000VX

測定条件	管電圧（kV）	管電流（μA）	フィルタ	照射域（mm□）	雰囲気	測定時間（s）
1	50	1000	ユニ	3	大気	30
2	50	1000	Pb用		大気	30
3	15	83	なし		Heパージ	30

S8 TIGER 4kW

測定条件	分光結晶	管電圧（kV）	管電流（mA）	フィルタ	照射径（mmφ）	雰囲気	走査角度（°）
1	LiF200	60	67	Cu200μm	18	真空	5.5-24.6
2		60/50	60/50	なし			3.4-142.2
3	PET	30	135	なし			51.7-148.5
4	XS-55	30	135	なし			17.0-53.9

またはシリカ懸濁液）を行った。試料調整後の表面粗さを算術平均粗さ（Ra）として求めた。表面粗さ測定装置はアメテック（株）製フォームタリサーフ PGI430 である。5 回測定の平均値を表 2 に示す。

2.3　蛍光 X 線分析

（株）日立ハイテクサイエンス製 SEA6000VX と，ブルカー・エイエックスエス（株）製 S8 TIGER 4kW の 2 種類の蛍光 X 線分析装置を使用した。前者は W 管球，エネルギー分散型で検出対象元素は Na〜U，後者は Rh 管球，波長分散型で，検出対象元素は O〜U である。両者の FP 法測定条件を表 3 に示す。測定後，得られたチャートから元素を取捨選択し，FP 法計算を行った。測定は各条件 5 回行い平均値を求めた。

2.4　結果と考察

2.4.1　鉄系材料

鉄系材料の FP 法結果を表 4 に示す。FP 法では分析実施元素以外の成分も検出されたが，Fe 以外の元素は除外した。

表 4 からは，S8 TIGER 4kW の FP 法結果は SEA6000VX よりも分析結果に近いこと，SEA6000 VX では軽元素である Si, Mo（SUS304, SCM435），Cr（FC300）など，含有量の低い成分で分析結果との差が大きくなる傾向が見られた。これは SEA6000VX では，S8 TIGER 4kW よりも波長分解能が低いこと，Si など軽元素の感度が低いことなどが原因と考えられる。

蛍光 X 線分析では， X 線強度は表面粗さの影響を受けることが報告されているが [2)]，表 4 からは粗さと FP 法結果の傾向は特に見られなかった。図 1 に SUS304 の算術平均粗さ（Ra）と，規格化

表 4　鉄系材料 FP 法測定結果

SUS304　（%）

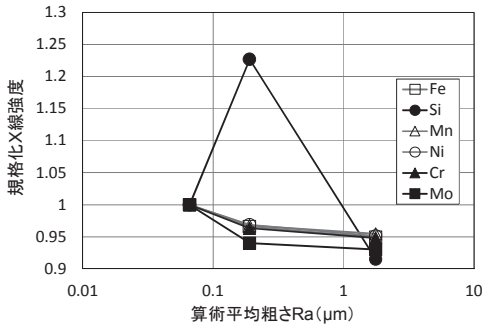
成分		Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
分析結果		---	0.06	0.57	0.97	0.029	0.008	8.52	18.06	0.23	0.11
FP法結果 SEA6000VX	鏡面研磨	71.21	---	1.15	0.97	---	---	7.81	19.53	0.43	---
	耐水研磨紙(#220)	70.26	---	1.08	0.97	---	---	7.90	19.36	0.43	---
	ベルト研磨(#120)	70.26	---	1.01	0.96	---	---	7.82	19.51	0.43	---
FP法結果 S8 TIGER 4kW	鏡面研磨	70.72	---	0.54	0.94	---	---	8.45	18.71	0.23	0.12
	耐水研磨紙(#220)	70.86	---	0.53	0.94	---	---	8.38	18.64	0.23	0.11
	ベルト研磨(#120)	70.94	---	0.52	0.95	---	---	8.46	18.52	0.23	0.12

SCM435　（%）

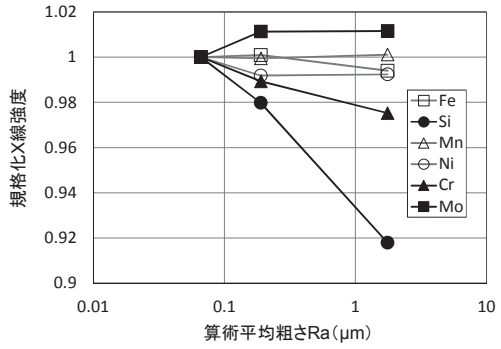
成分		Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
分析結果		---	0.34	0.29	0.81	0.010	0.005	0.13	1.19	0.17	0.13
FP法結果 SEA6000VX	鏡面研磨	96.30	---	0.74	1.03	---	---	0.08	1.36	0.37	0.11
	耐水研磨紙(#220)	96.30	---	0.73	1.04	---	---	0.09	1.35	0.38	0.11
	ベルト研磨(#120)	96.11	---	0.90	1.05	---	---	0.08	1.38	0.37	0.12
FP法結果 S8 TIGER 4kW	鏡面研磨	97.29	---	0.32	0.85	---	---	0.05	1.22	0.15	0.12
	耐水研磨紙(#220)	97.20	---	0.34	0.84	---	---	0.05	1.22	0.15	0.12
	ベルト研磨(#120)	97.31	---	0.28	0.84	---	---	0.06	1.22	0.15	0.12

FC300　（%）

成分		Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
分析結果		---	3.23	1.83	0.82	0.056	0.058	---	0.03	0.01	0.47
FP法結果 SEA6000VX	鏡面研磨	95.93	---	2.43	1.09	---	---	---	0.11	---	0.43
	耐水研磨紙(#220)	95.84	---	2.47	1.10	---	---	---	0.12	---	0.43
	ベルト研磨(#120)	95.87	---	2.49	1.10	---	---	---	0.11	---	0.42
FP法結果 S8 TIGER 4kW	鏡面研磨	96.75	---	1.73	0.89	---	0.083	---	0.03	---	0.49
	耐水研磨紙(#220)	96.70	---	1.83	0.89	---	0.067	---	0.03	---	0.43
	ベルト研磨(#120)	96.75	---	1.70	0.90	0.063	0.074	---	0.03	---	0.44



SEA6000VX



S8 TIGER 4kW

図 1　算術平均粗さと規格化 X 線強度（SUS304）

X 線強度（鏡面研磨を 1 とした時の相対値，5 回測定平均）の関係を示す。SEA6000VX では，研磨剤（SiC）の影響が見られる耐水研磨紙処理の Si を除き，粗さが増すほど X 線強度が低下する傾向があった。FP 法では，検出された元素全体の合計が 100%となるように各元素の含有量を計算する。このため，FP 法結果は粗さの影響を受けにくくなるものと考えられる。

S8 TIGER 4kW では，蛍光 X 線エネルギーが低く X 線の透過長が短い Si, Cr 以外の重元素では，規格化 X 線強度に顕著な違いは見られなかった。これは，S8 TIGER 4kW では管球出力が SEA6000VX の数十倍あり，試料に侵入する X 線量が大きくなって粗さの影響を緩和するためではないかと考えられる。

2.4.2　非鉄金属材料

今回使用した Cu 合金（CAC406）では Sn，Zn，Pb が数%添加されている。このうち Sn，Zn は Cu に固溶し α 相を形成するが，Pb は固溶せず Cu マトリックス中に Pb 相が分散する。また Al 合金（AC2B）では Cu，Si が数%，Mg が 1%未満添加されているが，α 相のマトリックス中に，固溶化しきれない Cu，Si などが Al_2Cu 相，共晶 Si 相などとして分散する [3]。

Cu 合金，Al 合金の FP 法結果を表 5 に示す。なお，SEA6000VX による Al 合金の分析では，AlKα

表 5　非鉄金属材料 FP 法測定結果

Cu合金　（%）

成分		Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Si
分析結果		---	4.13	5.28	6.92	0.20	0.26	0.01
FP法結果 SEA6000VX	鏡面研磨	83.49	4.07	3.95	7.00	0.28	0.43	0.78
	旋盤加工	84.71	4.11	2.39	7.14	0.27	0.44	0.93
	耐水研磨紙(#220)	84.17	4.13	3.31	7.03	0.28	0.43	0.65
FP法結果 S8 TIGER 4kW	鏡面研磨	84.33	4.09	3.91	6.98	0.22	0.31	---
	旋盤加工	85.60	4.18	2.53	7.06	0.22	0.31	---
	耐水研磨紙(#220)	84.87	4.18	3.26	7.02	0.22	0.31	---

Al合金　（%）

成分		Al	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Cr
分析結果		---	1.80	4.32	0.84	0.77	0.79	0.13	0.04	0.06	0.05
FP法結果 SEA6000VX	鏡面研磨	89.00	1.57	7.65	---	0.69	0.76	0.14	0.03	---	0.05
	旋盤加工	88.92	1.73	7.39	---	0.76	0.84	0.15	0.04	---	0.04
	耐水研磨紙(#220)	89.28	1.56	7.33	---	0.69	0.78	0.14	0.03	---	0.05
FP法結果 S8 TIGER 4kW	鏡面研磨	90.59	1.55	5.39	0.63	0.71	0.72	0.13	0.04	0.05	0.05
	旋盤加工	91.42	1.55	4.49	0.67	0.72	0.74	0.13	0.04	0.06	0.05
	耐水研磨紙(#220)	90.87	1.56	5.01	0.66	0.72	0.74	0.13	0.04	0.06	0.05

線と MgKα 線が明確に分離しなかったため Mg は非検出とした。表 5 からは鉄系材料の場合と同様に，粗さが FP 法結果に及ぼす影響は特に見られなかった。また, Cu 合金の Pb, Al 合金中 Si など，マトリックスと別相を形成する元素，Cu 合金の Si（SEA6000VX）などの軽元素で分析結果と FP 法結果の差が大きかった。FP 法では試料が均一であるとの前提で計算を行うため，含有量が比較的多く，マトリックスと別相を形成するこれらの元素では，分析値と FP 法結果との差が大きくなったものと思われる。

別途，非鉄金属表面の走査型電子顕微鏡 EDX 分析を行ったところ，Cu 合金 Al 合金とも Pb, Al がマトリックス相と別相となっていることを確認した。また研磨によっては，これらの相のだれ，脱落が観察された。これらも FP 法結果に影響を及ぼしていることが推察される。

3. 結　　言

（1）表面粗さによる FP 法結果への影響は認められなかった。

（2）エネルギー分散型である SEA6000VX では，鉄系材料，非鉄金属材料ともに，Si などの軽元素, 含有量の少ない元素で FP 法結果と分析結果との差が大きかった。

（3）非鉄金属材料では，マトリックス金属と別相を形成する元素で，FP 法結果と分析結果の差が大きくなることを確認した。

参考文献

1）中井泉，“蛍光 X 線分析の実際”，朝倉書店，2005，pp.68.

2）中井泉，“蛍光 X 線分析の実際”，朝倉書店，2005，pp.63.

3）(財)素形材センター編，“素形材の組織”，日刊工業新聞社，1988，pp.79-97.