

波長分散型蛍光 X 線分析装置の測定精度向上に関する研究

阿部 治・尾形 正岐・山田 博之

Study on Accuracy Improvement of Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Analysis

Osamu ABE, Masaki OGATA and Hiroyuki YAMADA

要 約

低合金鋼およびステンレス鋼の標準試料を用いて、試料表面の加工方法（ベルト研磨、手動研磨、フライス加工）が WDXRF による半定量測定に与える影響について調べた。その結果、加工に由来する元素の混入や、各元素の測定値の傾向について把握できた。Si については、表面粗さが大きくなるにつれて、質量濃度が小さくなる傾向が見られ、ベルト研磨ではアルミナ砥粒の番手が#240 以上、フライス加工では送り速度が 300mm/min 以下であれば、認証値との誤差が概ね 10%以内となることがわかった。

また測定面が曲面の場合に WDXRF による半定量測定に与える影響について調べた。その結果、円柱側面や円筒面を測定する場合には、サンプルスピンを行わず、マッピング測定の機能により試料の向きを制御しながら測定することが必要であることがわかった。また微量元素の測定値が重要になる場合には曲率半径が 30mm 以上であることが望ましいことがわかった。

1. 緒 言

蛍光 X 線分析装置は、試料に X 線を照射したときに発生する蛍光 X 線を分析することで試料を構成する元素の種類と量を調べる装置で、材料の組成分析、有害元素の含有量調査、異物の調査など様々な用途に用いられている。当センターでも公益財団法人 JKA の助成により、平成 24 年度に波長分散型蛍光 X 線分析装置を導入し、県内企業からの技術相談、依頼試験、設備使用に対応している。

波長分散型蛍光 X 線分析（Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Analysis, 以下 WDXRF と記す。）は、分光結晶を用いて蛍光 X 線の特定波長だけが検出器に到達するようにして測定を行う方式であり、スペクトルの分解能や S/N 比が優れている。そのため数 ppm 程度の微量元素も検出可能である。一方、定量分析を行うためには、標準試料を用いて検量線を作成する必要があり、測定試料と組成が近い標準試料が必要となるため、検量線を作成できない場合も多い。そのため、検出された X 線強度を用いてファンダメンタルパラメータ（FP）法による含有量の算出を行う半定量測定が行われることが多い。正確な定量値が必要な場合には、ICP 発光分光測定や原子吸光測定等が必要となるが、湿式分析で 1 元素ずつ測定するため時間と費用がかかる。そのため、簡便でコストが安く、比較的精度の良い測定結果が得られる WDXRF での半定量測定のニーズが増えている。

定量測定、半定量測定いずれの場合においても、X 線を照射する試料表面は、平滑で平たんであり均質で所定の厚さが求められる。しかし、実際の試料表面の状態や処理方法の違いによって、測定結果がどのように変わるのかについての報告^{2,3)}は少ない。また企業から持ち込まれる試料によっては円柱側面などの曲面を測定しなければならない場合などがあり、測定面の形状が測定にどの程度影響しているか不明な場合がある。そこで、試料表面の状態、処理方法、形状等による WDXRF の測定結果への影響について調べた。

2. 実験方法

2-1 測定方法

WDXRF には、(株)リガク製 ZSX Primus II 4.0kW を用いた。測定時の X 線の励起、20 スキャン、光学系（アッテネータ・スリット・分光結晶・検出器）の条件については、装置にあらかじめ保存されている測定条件である EZ スキャンと同一とし、その他の測定条件は表 1 のとおりとした。なお本装置では、図 1 に示すように円筒状の試料ホルダに試料をセットし、ホルダの上面に開いた円形の開口部に現れる試料に対して X 線を照射して測定を行う。なお X 線の照射ステージに試料ホルダをセットする際に、試料ホルダの円周方向の位置は制御しない。そこで、測定時の位置によるばらつきを平均化するために、測定時に試

料ホルダの円周方向に 30min^{-1} で回転させるサンプルスピ
ンを行った。測定結果については装置内蔵の SQX ソフト
ウェアを使用して、FP 法による半定量測定を行った。

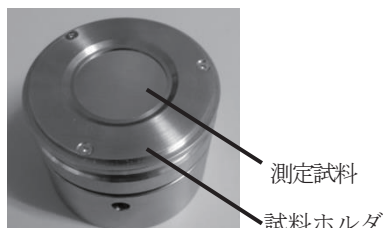


図1 試料ホルダ

表1 EZ スキャンの測定条件

測定径	30mm
定性範囲	B~U
成分形態 (試料タイプ)	金属
測定時間	標準
残分	なし

2-2 測定面の加工方法の影響

試料の測定面の加工方法の影響を調べるための測定には、
低合金鋼またはステンレス鋼の標準試料 (BAS 社製、
38mm 径円盤状試料) を用いた。表 2 に測定に用いた標準
試料の認証値を示す。

表2 測定に用いた標準試料の認証値 (単位 mass%)

標準 試料	低合金鋼		ステンレス鋼		
	SS-CRM No.				
元素	402/2	405/2	406/2	468/1	475
C	1.311	0.044	0.173	0.143	0.050
N	0.0069	—	—	—	—
Al	0.161	0.330	0.013	—	0.013
Si	0.111	0.947	0.342	1.41	0.21
P	0.0161	0.0095	0.0102	0.014	0.037
S	0.0138	0.058	0.043	0.020	0.008
V	0.194	0.411	0.010	—	—
Cr	0.652	0.206	2.001	17.96	14.14
Mn	0.228	0.903	0.447	1.70	0.89
Co	—	—	—	0.018	0.22
Ni	0.808	0.102	1.62	8.90	5.66
Cu	0.302	0.022	0.289	—	1.94
As	—	—	0.012	—	—
Nb	—	—	—	—	0.22
Mo	0.140	0.025	0.98	—	1.59
Sn	—	—	—	—	0.015
Pb	—	—	0.0002	—	—

標準試料の測定面には、ベルト研磨、手動研磨、鏡面加
工、フライス加工の4種類の加工を行った。

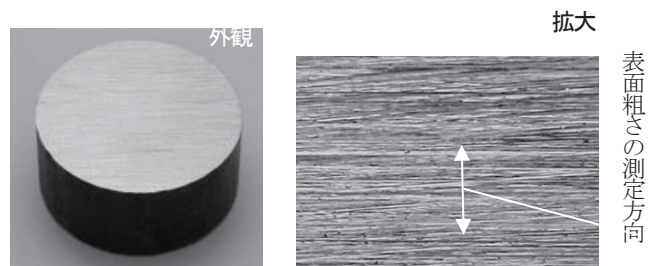
ベルト研磨は、ベルト研磨紙 (住友スリーエム(株)製レ
ジンボンドクロスベルト 363A, アルミナ砥粒#400/#240
/#40) を用いて、ベルト速度 $432\text{mm}/\text{min}$ で行った。

手動研磨には、耐水研磨紙 ((株)コバックス製ネクスト
タイスーパー, SiC 砥粒#220) を用いた。

鏡面加工は、耐水研磨紙 ((株)コバックス製ネクストタ
イスーパー, SiC 砥粒#2000) で手動研磨した後に、
ダイヤモンドペースト (丸本ストルアス(株)製 DP-スプ
レー, 粒径 $3\mu\text{m}$) を用いた自動研磨盤による加工を行っ
た。

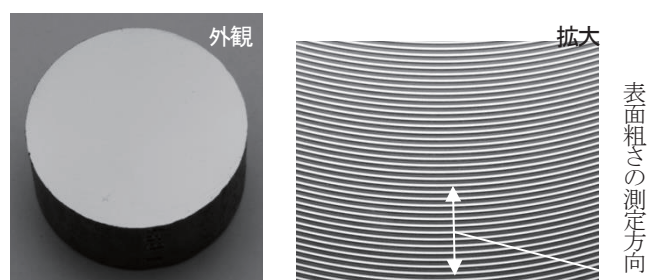
フライス加工は、加工径 $\phi 50\text{mm}$ の3枚刃フェイスマル
を用いて、回転数 770min^{-1} , 切込量 0.5mm の条件で加工
した。なおフェイスマルに取り付けたチップは富士元工業
(株)製 T33GUR-NK2020 (超硬 M20 種) であり、送り速度
 300 および $600\text{mm}/\text{min}$ の場合は、表面粗さを制御するた
めにチップを1枚のみ取り付けて加工を行った。また送り
速度 $20\text{mm}/\text{min}$ の場合には表面粗さをなるべく小さくする
ためにチップを3枚取り付けて加工を行った。

図2にベルト研磨した標準試料の例を、図3にフライス
加工した標準試料の例を示す。またこれらの加工を行った
測定面の表面粗さを表3に示す。なお図2および図3に示
すとおり、測定面には加工痕があるため、表面粗さはこの
加工方向に垂直な方向で測定した。



(アルミナ砥粒#400の場合)

図2 ベルト研磨した標準試料の例



(送り速度 $300\text{mm}/\text{min}$ の場合)

図3 フライス加工した標準試料の例

表3 加工方法ごとの測定面の算術平均粗さ

標準試料		低合金鋼		ステンレス鋼		
		SS-CRM No.				
加工方法		402/2	405/2	406/2	468/1	475
鏡面加工		0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
手動研磨 SiC#220		0.325	0.239	0.263	0.244	0.218
ベルト研磨	アルミナ 砥粒#400	0.237	0.226	0.237	0.226	0.237
	アルミナ 砥粒#240	0.624	0.324	0.624	0.324	0.624
	アルミナ 砥粒#40	2.072	3.201	2.214	1.920	1.925
フライス加工	送り速度 20mm/min	0.577	0.087	0.254	0.125	0.087
	送り速度 300mm/min	3.062	3.034	3.021	3.074	2.913
	送り速度 600mm/min	17.731	16.738	18.302	17.441	16.813

(単位 μ mRa)

2-3 測定面が曲面の場合の影響

測定面が曲面の場合の影響を調べるための測定には、シムテープ ((株)ミスミ製 FGSMW0.1, 厚さ 0.1mm, 材質 SK 材) を用いた。平面の状態で測定した場合を基準として、円筒状にしたシムテープを試料ホルダに図4のようにセットした場合に、測定にどのような影響があるかを調べた。円筒面の曲率半径は 15mm, 24mm および 30mm の3種類とした。

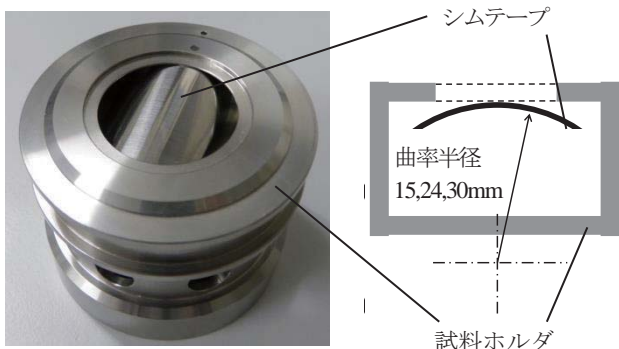


図4 円筒状のシムテープを試料ホルダにセットした様子

3. 結果および考察

3-1 測定面の加工方法と Al の質量濃度

図5から図9に、測定した5種類の標準試料の Al の質量濃度を示す。ベルト研磨および手動研磨を行った場合には、Al の質量濃度が認証値よりも大幅に増加しており、Al の残留が見られた。SiC 研磨紙にも Al が含まれている

ため、研磨紙の砥粒に由来すると推測される。また鏡面加工やフライス加工においても、認証値よりも最大で 0.06 ポイント高い質量濃度が測定された。研磨紙由来の Al は多くはないが、研磨盤やチップからの Al の付着の可能性が考えられる。本実験での測定面の加工方法における FP 法による半定量測定では、Al の質量濃度が高めに出ることに注意が必要である。

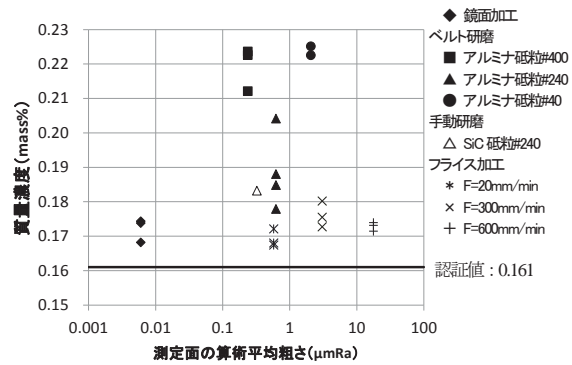


図5 標準試料 SS-CRM No.402/2 の Al の質量濃度

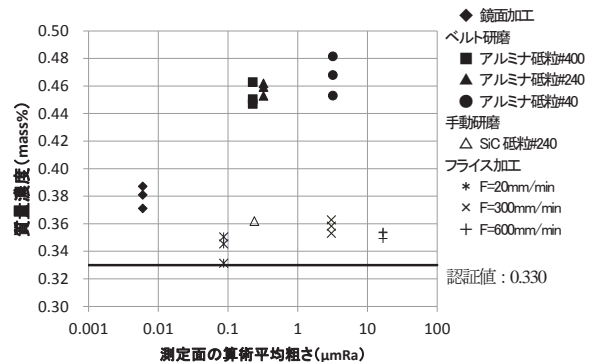


図6 標準試料 SS-CRM No.405/2 の Al の質量濃度

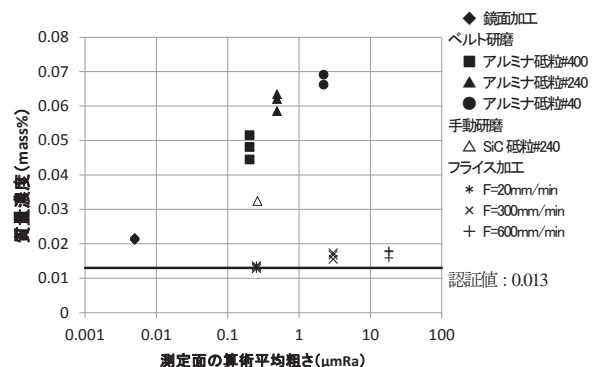


図7 標準試料 SS-CRM No.406/2 の Al の質量濃度

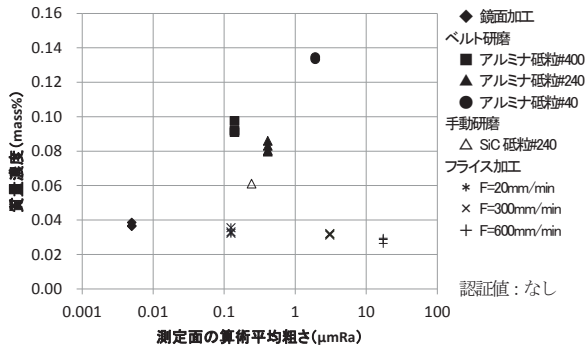


図 8 標準試料 SS-CRM No.468/1 の Al の質量濃度

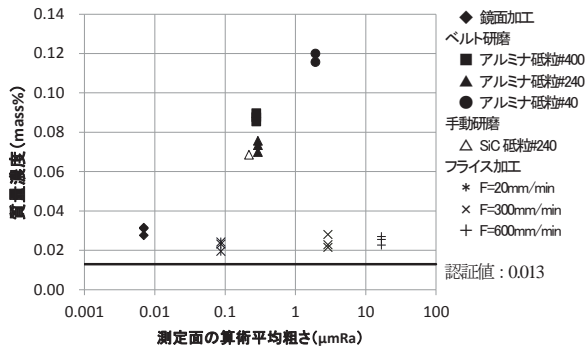


図 9 標準試料 SS-CRM No.475 の Al の質量濃度

3-2 測定面の加工方法と Si の質量濃度

図 10 から図 14 に、測定した 5 種類の標準試料の Si の質量濃度を示す。SiC 砥粒#220 の研磨紙を使用した場合には、砥粒に由来すると推測される Si の質量濃度が大幅に増加しており、砥粒の残留が認められた。

ベルト研磨を行った場合には、砥粒の番手が大きくなるにつれて、Si の質量濃度の測定値が小さくなる傾向が見られた。また、ベルト研磨ほど顕著ではないが、フライス加工においても、送り速度が 600mm/min の場合には、Si の質量濃度の測定値が小さくなる場合も見られた。これは図 15 に示すように、測定面が粗いと 1 次 X 線が一樣に試料面に照射されず、結果として測定面から発生する蛍光 X 線強度が小さくなる⁴⁾ためだと考えられる。なおベルト研磨の砥粒の番手が#40 の場合と、フライス加工で送り速度が 300mm/min の場合では、表面粗さは同程度であるが、ベルト研磨の方が質量濃度が小さく測定されている。WDXRF 測定時に試料を回転させている一方で、図 1 および図 2 に示すように、加工方向に垂直な方向のみで表面粗さを測定している。そのため、加工方法が異なる場合には、質量濃度と表面粗さが単純な相関関係ではないことに注意が必要である。

ベルト研磨では砥粒の番手が#240 以上、フライス加工では送り速度が 300mm/min 以下であれば認証値との誤差

が概ね 10%以内となることがわかった。

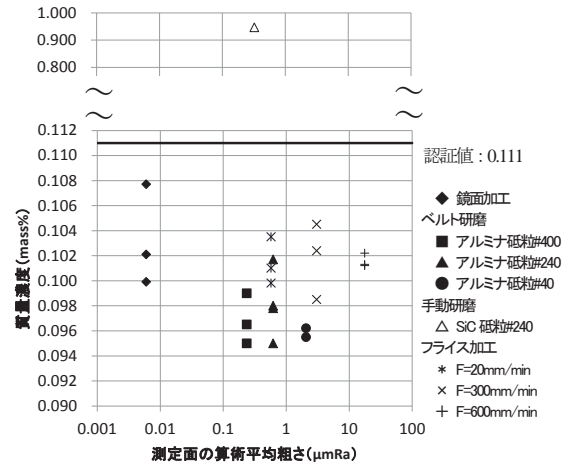


図 10 標準試料 SS-CRM No.402/2 の Si の質量濃度

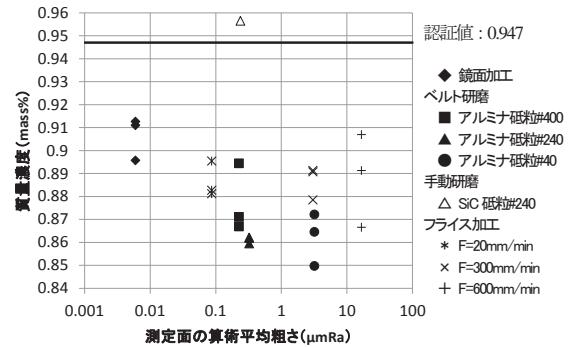


図 11 標準試料 SS-CRM No.405/2 の Si の質量濃度

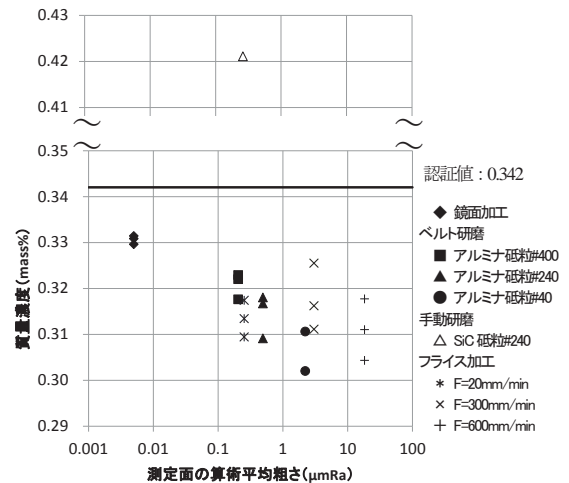


図 12 標準試料 SS-CRM No.406/2 の Si の質量濃度

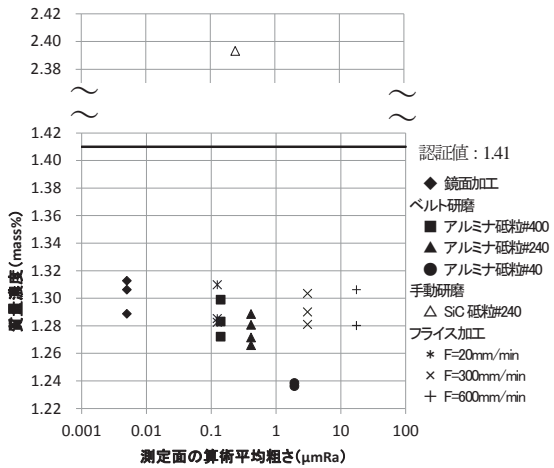


図 13 標準試料 SS-CRM No.468/1 の Si の質量濃度

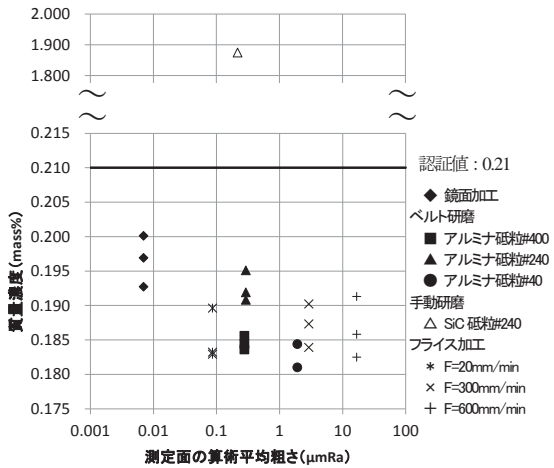


図 14 標準試料 SS-CRM No.475 の Si の質量濃度

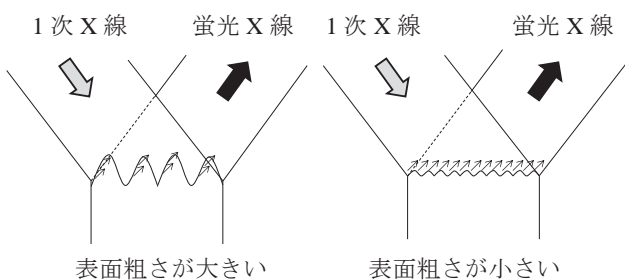


図 15 表面の状態と蛍光 X 線の発生の様子

3-3 測定面の加工方法と Al, Si 以外の元素の質量濃度

WDXRF による鋳鉄の定量測定の際の依頼試験では Si に加えて P, S, Mn を測定することが多い。また鉄鋼材料の材質判別の相談では、Cr, Ni を測定することが多い。そこで Al, Si 以外の元素については P, S, Mn, Cr, Ni について報告する。

P, Mn, Cr, Ni については加工方法の違いによる測定

値の変化は見られなかった。Mn, Cr, Ni については認証値とのずれは±15%以内であった。P については認証値とのずれが大きく最大で±30%であったが、これは認証値が小さいため、ずれの絶対値が大きくなっていると考えられる。図 16 から図 19 に P, Mn, Cr, Ni の質量濃度をそれぞれ示す。

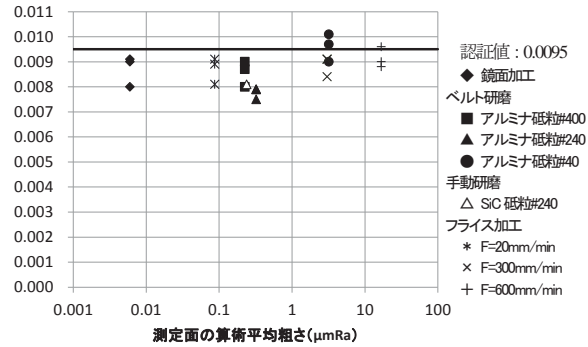


図 16 標準試料 SS-CRM No.405/2 の P の質量濃度

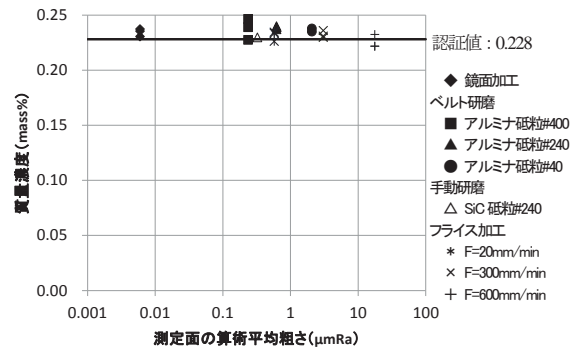


図 17 標準試料 SS-CRM No.402/2 の Mn の質量濃度

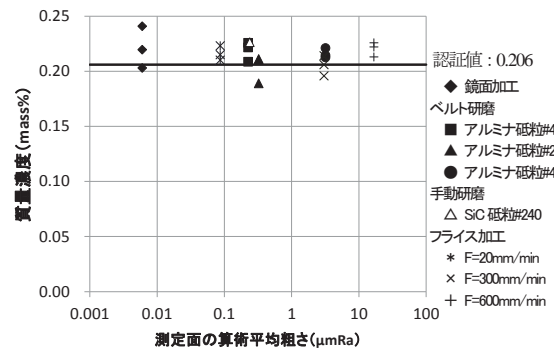


図 18 標準試料 SS-CRM No.405/2 の Cr の質量濃度

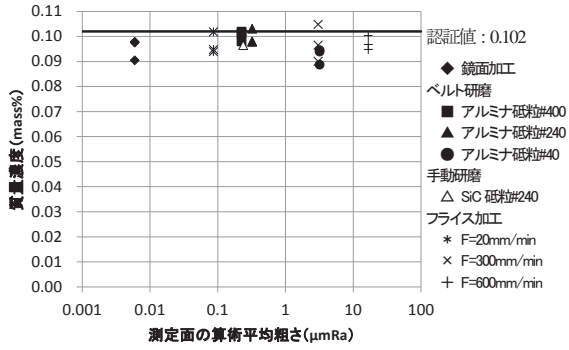


図 19 標準試料 SS-CRM No.405/2 の Ni の質量濃度

図 20 に S-K α 線のスペクトルを示す。Mo の濃度が高くなると、Mo の L α 線のピークにより S の K α 線のピークが消失することがわかる。そのため SS-CRM No.406/2 および No.475 では S が検出されなかった。Mo の濃度が高い試料の S を測定する場合には注意が必要である。

図 21 に No.405/2 の S の質量濃度を示す。S の質量濃度は認証値よりも高めになる傾向が見られた。研磨紙の接着剤成分やフライス加工時の切削油に由来する S の付着の可能性が考えられる。本実験での測定面の加工方法における FP 法による半定量測定では、S の質量濃度が高めに出的ことに注意が必要である。

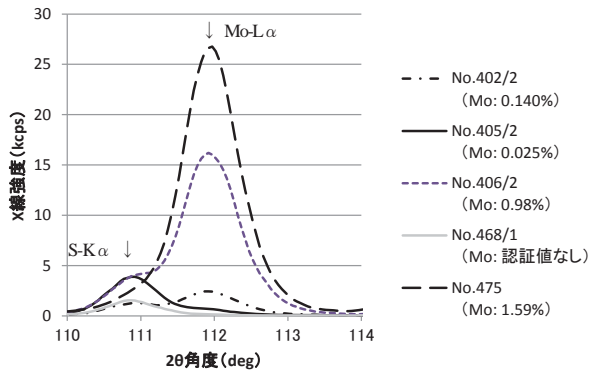


図 20 S-K α 線のスペクトル

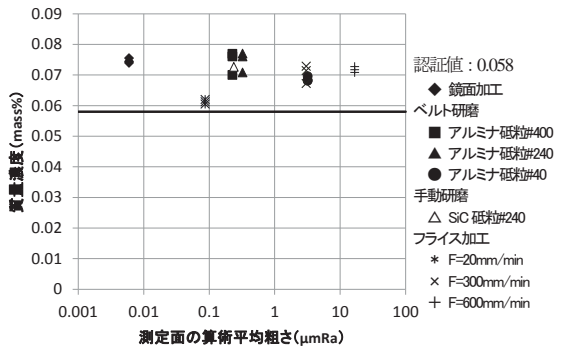


図 21 標準試料 SS-CRM No.405/2 の S の質量濃度

3-4 測定面が曲面の場合の影響

表 4 に測定したシムテープの質量濃度を示す。網掛け表示にした元素は、平面での測定時には検出されなかった元素であり、円筒面の曲率半径が小さいほど検出元素が多いことがわかる。試料が円筒状であるため、X線を照射する際の試料の向きにより、発生する蛍光 X線の強度が変化する。そのため試料を回転させながら測定すると、測定中に X線強度が変化し、本来存在しないピークが出現してしまうことが原因である。図 22 および図 23 に平面状のシムテープおよび曲率半径 15mm の円筒状シムテープの重元素スペクトルを示す。曲率半径 15mm 円筒面の場合には、本来存在しないピークが出現していることがわかる。

曲率半径が 30mm 以上であれば、不要なピークがほとんど出現しないことから、試料の向きによる X線の強度変化は小さいと思われるが、円筒状の試料を測定する場合には、元素の誤検出をしないために、試料の回転は行わない方が良いことがわかった。

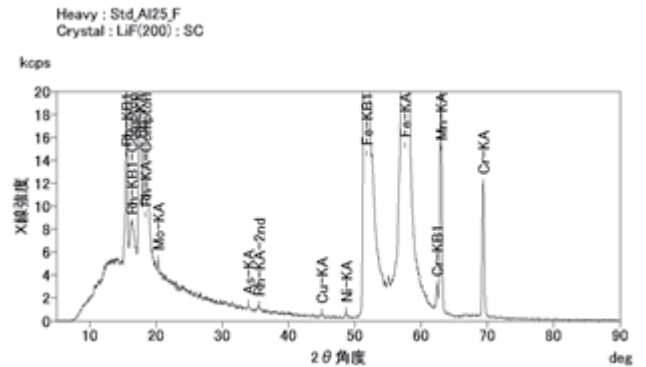


図 22 平面状のシムテープの重元素スペクトル

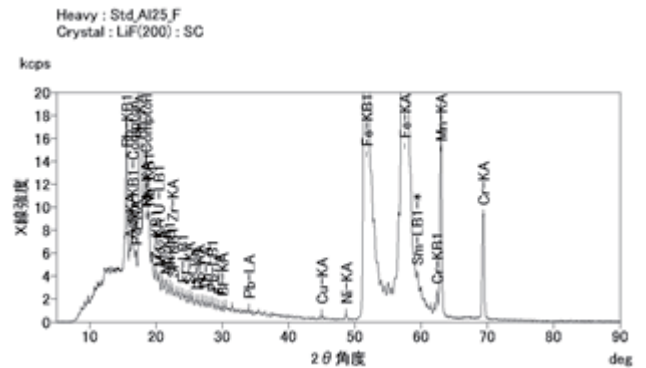


図 23 曲率半径 15mm の円筒状シムテープの重元素スペクトル

表4 シムテープの質量濃度 (サンプルスピンあり)

元素	曲率半径 15mm	曲率半径 24mm	曲率半径 30mm	平面
B	0.7466	0.8584	0.7992	0.7735
C	2.9156	3.0072	2.8357	2.8966
N	0.4584	0.4308	0.3619	0.3431
O	2.893	3.1496	2.6356	2.6757
Al	0.1963	0.2402	0.2032	0.209
Si	0.2765	0.3184	0.2914	0.2844
P	0.0166	0.0194	0.018	0.0174
S	0.0156	0.015	0.0143	0.0144
Cr	0.2153	0.2603	0.2307	0.2345
Mn	0.4902	0.5196	0.4486	0.4666
Fe	91.567	91.13	92.147	92.057
Ni	0.015	0.016	-	0.0126
Cu	0.008	0.0079	0.0086	0.0066
As	-	-	0.0033	0.0045
Mo	0.0032	0.0045	-	0.0036
Na	0.0321	0.0119	-	-
Mg	0.006	-	-	-
Br	0.0038	-	-	-
Rb	0.0036	-	-	-
Sr	0.0043	-	-	-
Y	-	0.0037	-	-
Zr	0.032	0.0032	-	-
Nb	0.0056	0.004	0.0028	-
Pd	0.0261	-	-	-
Ag	0.0307	-	-	-
Pb	0.0114	-	-	-
Fr	0.0105	-	-	-
Th	0.0089	-	-	-
U	0.0076	-	-	-

(単位:mass%)

しかし X 線を照射する際の試料の向きにより、発生する蛍光 X 線の強度が変化するため、測定時の試料の向きは重要である。本装置では通常、試料ホルダの円周方向 (サンプルスピンの回転方向) の位置は制御しないが、マッピング測定時には試料ホルダが特定の方向にセットされる。そこで、マッピング測定用試料ホルダに円筒状試料をセットする際に、マッピング測定位置指定画面において図 24 に示すような位置になるようにセットし、試料中心から $\phi 30\text{mm}$ の範囲をマッピング測定することで、試料の円周方向の位置を制御して測定を行った。

そのときのシムテープの質量濃度を表 5 に示す。またそ

のときの重元素スペクトルを図 25 に示す。試料の回転に起因するピークは見られなくなったが、曲率半径が小さくなるにつれて Mo, As, Cu といった微量元素のピークが小さくなることがわかった。これにより曲率半径 15mm の円筒面では Mo, As, Cu が検出されず、曲率半径 24mm の円筒面では Mo が検出されなかった。しかし、その他の元素については大きな変化もなく測定できていた。曲率半径 30mm の円筒面では、平面での測定と同程度の半定量結果が得られることがわかった。

以上から、円柱側面や円筒面を測定する場合には、サンプルスピンを行わず、マッピング測定機能により試料の向きを制御しながら測定することが必要であることがわかった。また微量元素の測定値が重要になる場合には曲率半径が 30mm 以上であることが望ましいことがわかった。

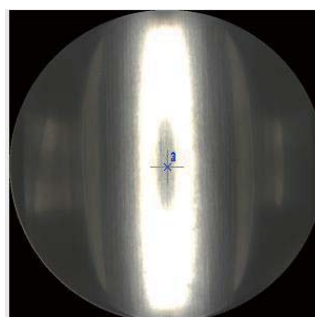


図 24 マッピング位置指定画面での円筒状試料の向き (画面上下方向が円筒の軸方向と一致)

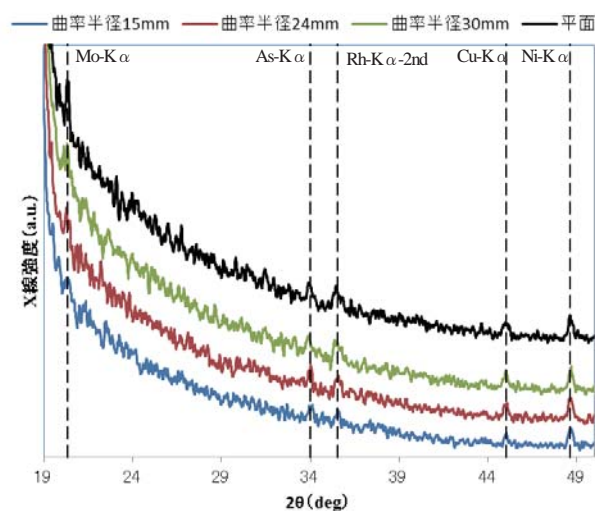


図 25 シムテープの重元素スペクトル

表5 シムテープの質量濃度（サンプルスピンのない）

元素	曲率半径 15mm	曲率半径 24mm	曲率半径 30mm	平面
B	0.8386	0.7648	0.7301	0.7735
C	2.8793	3.0287	2.8771	2.8966
N	0.416	0.3782	0.3997	0.3431
O	2.9037	2.9311	2.8303	2.6757
Al	0.2153	0.2162	0.2097	0.209
Si	0.3031	0.2889	0.2832	0.2844
P	0.0169	0.0174	0.0176	0.0174
S	0.0154	0.0144	0.0148	0.0144
Cr	0.235	0.2146	0.2134	0.2345
Mn	0.4498	0.4526	0.4568	0.4666
Fe	91.71	91.664	91.936	92.057
Ni	0.0173	0.0141	0.0161	0.0126
Cu	-	0.0084	0.0092	0.0066
As	-	0.0064	0.0033	0.0045
Mo	-	-	0.0028	0.0036

(単位:mass%)

4. 結 言

低合金鋼およびステンレス鋼の標準試料を用いて、試料表面の加工方法（ベルト研磨、手動研磨、鏡面加工、フライス加工）が WDXRF による半定量測定に与える影響について調べた。その結果、次のことがわかった。

- ・アルミナ研磨紙では Al, SiC 研磨紙では Al および Si の質量濃度がフライス加工よりも高くなっており、砥粒の残留が推測される。
- ・Al および S については、いずれの加工方法においても認証値よりも高い測定値が得られる傾向が認められた。研磨盤やチップからの Al の付着、研磨紙の接着剤成分やフライス加工時の切削油からの S の付着が考えられる。
- ・P, Mn, Cr, Ni については加工方法の違いによる測定値の変化は見られなかった。Mn, Cr, Ni については認証値とのずれは±15%以内であった。P については認証値とのずれが大きく最大で±30%であったが、これは認証値が小さいため、ずれの絶対値が大きくなっていると考えられる。
- ・Si については、表面粗さが大きくなるにつれて、質量濃度が小さくなる傾向が見られた。ベルト研磨ではアルミナ砥粒の番手が#240 以上、フライス加工では送り速度が 300mm/min 以下であれば、認証値との誤差が概ね 10%以内となった。

また円筒状のシムテープを用いて、測定面が曲面の場合

に WDXRF による半定量測定に与える影響について調べた。その結果、次のことがわかった。

- ・試料を回転させながら測定した場合、測定中に X 線強度が変化し、本来存在しない元素を誤検出する可能性があることがわかった。
- ・試料を回転させないで測定した場合、曲率半径が小さくなるにつれて Mo, As, Cu といった微量元素のピークが小さくなることがわかった。
- ・円柱側面や円筒面を測定する場合には、サンプルスピンを行わず、マッピング測定の機能により試料の向きを制御しながら測定することが必要であることがわかった。また微量元素の測定値が重要になる場合には曲率半径が 30mm 以上であることが望ましいことがわかった。

参考文献

- 1)日本工業規格 JIS K0119 蛍光 X 線分析通則
- 2)河野久征：蛍光 X 線分析 基礎と応用，リガク，P.188-192 (2011)
- 3)佐藤健，毛利敦雄：新潟県工業技術総合研究所 工業技術研究報告書，No.40，P.58-60 (2010)
- 4)中井泉：蛍光 X 線分析の実際，朝倉書店，P.63 (2005)