

蛍光X線分析法における試料調製

第6回 金属試料処理

森山 孝男*・古澤 衛一*

1. はじめに

前回まで粉末試料を中心に蛍光X線分析法（XRF）による試料調製を紹介してきた。今回は金属試料の試料調製について紹介する。測定再現性がICPや発光分析より優れている蛍光X線分析において、これまで述べてきた粉末試料等の試料処理同様、分析誤差の大半は試料自体の性質とその処理方法に起因していると言っても過言ではない。金属試料では、①内部偏析、②表面欠陥、③表面の粗さおよび平面度、④表面の変質するもの、そして⑤冶金的履歴などが誤差の要因であり、これらを検討することにより正確さのよい分析が可能となる。

2. XRFにおける一般的な金属試料調製法

金属試料の一般的な試料調製法を図1に示す。鑄込みを行って作製する金属試料は、表面研磨を行いディスクにして測定を行う。試料内偏析のある金属試料はドリル、フライス等で削り、切削片を融解して鑄込みを行う。また、溶液にし、測定に供する場合もある。

3. 金属試料のサンプリングおよび分析試料作製

融解した金属に対し鑄込みを行い、鑄込み試料を作製する場合の注意点について述べる。鑄込み試料を作

製した時に、図2(a)のように試料の表面に穴があく“引け巣”や“ガスホール”，また析出物や異物，表面汚れがあると正確な分析はできない。

さらに、鑄込み時の冷却条件の差が金属組織に影響を及ぼし、分析誤差となることがある。例えば、鉄鋼において炭素含有率の高い銑鉄、鑄鉄試料等では、鑄込み時の冷却スピードの差が誤差要因となる。図3は鑄鉄中の珪素の検量線であるが、2つの検量線が分かれている⁽¹⁾。これは、鑄込み試料作製時に異なる鑄型で作製されており、冷却スピードの差によるものと推測される。このような現象は炭素、マグネシウム、珪素、リン、硫黄等といった表面の影響を受けやすい軽元素に現れる。

このことは、JIS G 1256:2013「鉄及び鋼—蛍光X線分析方法」において鉄鋼認証標準物質と分析試料との冶金的履歴が異なると蛍光X線の定量値に差が生じることがあると記述されている⁽²⁾。このことは銅合金についても同じことが言える⁽³⁾。

また、アルミニウム合金でも同様の問題が発生する。アルミニウム合金において4%以上Siが含有している試料の場合、冷却スピードの差によりSiの析出が異なるため、急冷し、金属組織の微細化（チル化）させる。除冷するとSiの島状の組織ができる。従っ

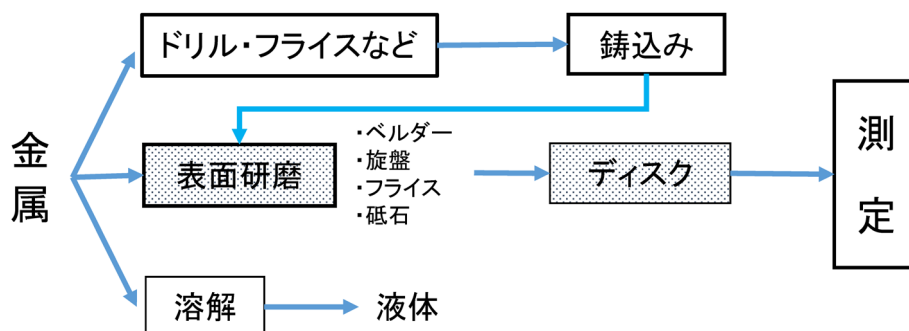


図1. 金属試料の試料調製法。

* 株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX 大阪分析センター

て、通常は急冷する条件に統一して試料を作製し、分析する。微粒子化材としてリン系やナトリウム系の化合物をアルミニウム合金に加えることがある⁽⁴⁾。

このように蛍光 X 線分析において融解金属の鑄込み試料は分析に大きく影響し、急冷することによるチル

化を行い、“巣”や析出物をなくすこと、また標準試料と分析試料の冶金履歴に注意することが正確な分析を行うための必須条件であるといえる。もし、分析試料の作製に問題があった場合、図1のスキームに従い、分析試料をドリル、フライス等で削り、再鑄込みを行い、新たに分析用の鑄込み試料を作製する。急冷によるチル化を行い、できるだけ標準試料との冶金履歴を同じにする。

4. 金属試料の表面処理

4.1. 表面粗さと表面研磨

蛍光 X 線分析は表面状態の影響を受ける。正確な定量分析を行うためには採取した金属試料の分析面を研磨し、平坦にすると同時に面の粗さを統一する必要がある。分析面の粗さは蛍光 X 線強度に影響する。図4は表面研磨の模式図である。(A)は表面が粗く、(B)は細かい、図から蛍光 X 線強度は (B) の方が (A) より強く、分析深さが浅い軽元素の X 線は粗さの影響を受けやすいといえる。

表1は、同一の鉄鋼試料 (JSS654-11) に対してベルトグラインダーの研磨剤粒度を変えたときの X 線強度を示した。粒度が小さいほど強い X 線強度が得られる。

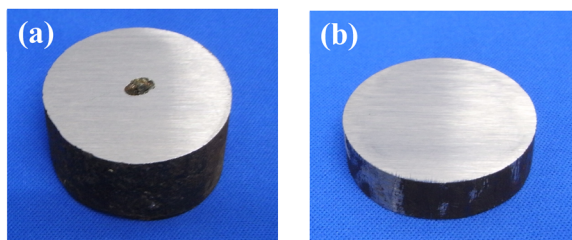


図2. 表面研磨した金属試料表面の例。
(a) 巣がある試料, (b) 正常な試料。

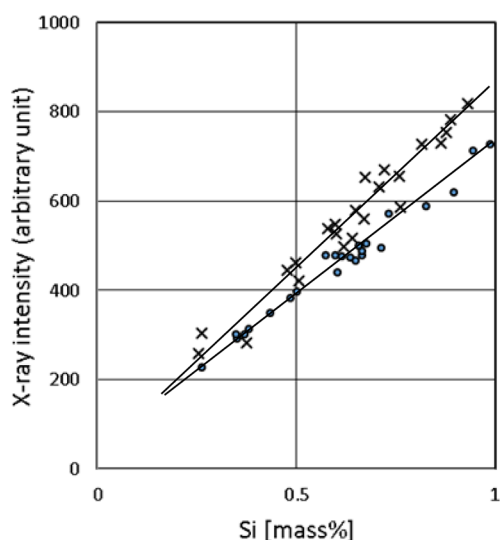


図3. 鑄鉄中の Si 分析例。
● Chilled pig iron, × Sand mould pig iron.

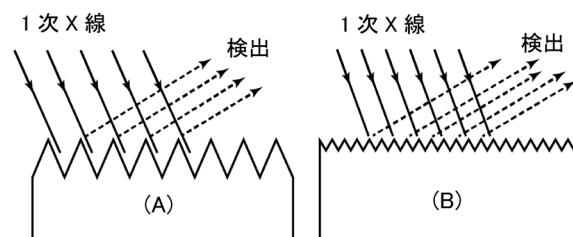


図4. 金属表面粗さと X 線強度の模式図。

表1. 鉄鋼試料における研磨剤粒度と X 線強度。

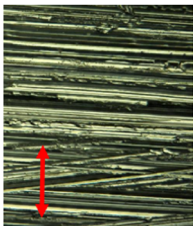
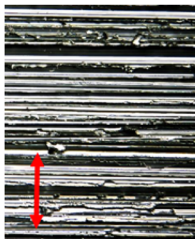
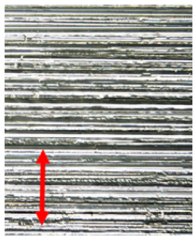
元素	含有率 (mass%)	研磨剤粒度		
		80	120	240
		X 線強度 (kcps)	X 線強度 (kcps)	X 線強度 (kcps)
Ni	18.80	53.1832	53.931	54.5669
Cr	24.74	89.4099	90.4461	91.0231
Si	0.39	5.1666	5.3047	5.4502
表面疎度 (矢印の尺度 100 μm)				

表2は銅合金中のCuのX線強度について、表面仕上げとそのX線強度、測定精度についてまとめた。表面粗さが小さくなるほど、X線強度が強くなる。ま

表2. 銅合金の表面処理におけるX線強度と測定精度.

No.	表面処理法	表面粗さ μm	X線強度比	同一試料処理 でのばらつき (mass%)
1	旋盤	3~4	100%	—
2	〃	10~20	99.73	0.037
3	〃	50~100	99.62	0.034
4	ベルト 仕上げ 400番	5~10	99.94	0.025

た、同じ試料処理した場合は再現性が向上する。

表3に各金属材料における代表的な研磨方法をまとめた。表面粗度を標準試料、分析試料とも一定にすることが分析のポイントであると言える。

4.2. 組成、組織の変化と分析位置

金属試料のサンプリングにおいて、鋳込み試料として作製する場合、急冷してチル化させる必要がある。チル化した鋳鉄試料では表面から約0.5 mmまでは成分変化が激しく分析に利用できない。図5(a)に示すこの部分は一般に“黒かわ”といって研磨する必要がある部分である。図5(b)に鋳鉄の模式図を示すが、深さ方向においても、分析に使用できる領域は2~3 mmまでであり、それ以上はチル化していない。図5(c)に研磨された鋳鉄試料を示す。

表3. 金属試料の代表的な表面研磨方法一覧.

試料の種類	区 分	研 磨 方 法	研磨・分析上の注意点	備 考
鉄 鋼	一 般 (炭素分析 なし)	ベルトグラインダー (# 60~ # 240) で研磨、一般には # 80 アルミナ系使用	新品のベルトのドレッシング、研磨個数の確認 (粗さ変化)、ベルトからの汚染、アルミニウム分析用には炭化珪素 (カーボランダム)、珪素分析用はアルミナ系を使用する。リン、硫黄の汚染にも注意のこと。	ベルトグラインダーは手軽なので、広く利用されている
	炭素分析 試 料	グラインダー (ホワイト・アル ミナ系) # 36~# 80 を使用	砥石表面をドレッシングし、平面を出すこと。 試料表面に焼けがないこと、溶剤等で表面をふかないこと。 分析面は手でさわらないこと。	鋳鉄など白銹化した試料の研磨にグラインダーは最適
銅 合 金	一 般	旋盤により表面を仕上げる (10 μm 以下)	仕上げを良好にするため、また油の汚染を防ぐため、バイトの先端にトルエン等をつけながら研磨する。また中央に突起が残らないようにすること。	亜鉛合金・鉛合金など、硬度が低く、ねばりのある試料の研磨に適す
アルミニウム 合金	一 般	旋盤により表面を仕上げる (10 μm 以下)	同上の注意が必要。銅、亜鉛を2%程度以上含む試料は特に注意する。	
	珪素 含有率 4%以上	ヤスリまたはグラインダーで 表面はやや粗目に仕上げる	珪素がつぶ状、または島状に入っており、研磨時に珪素を余分に落とさないようにする。	
貴 金 属	金など	研磨することもあるが、切断 面または製品を加圧成形して 表面を出す。溶剤で表面ク リーニングをする	薄い試料は手で押すと、平面が凸凹になることがある。	やわらかい試料に応用可、固い試料は旋盤などで研磨

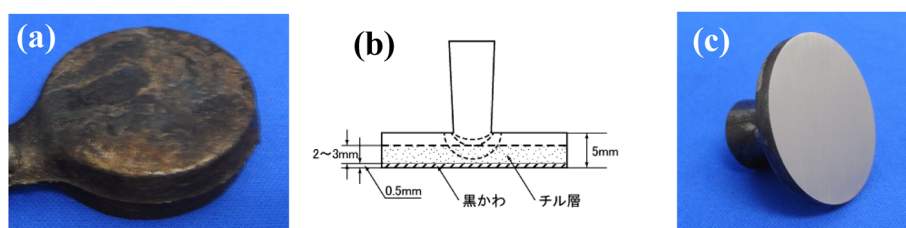


図5. 鋳鉄試料.

(a) 黒かわの例, (b) 模式図, (c) 研磨された鋳鉄試料.

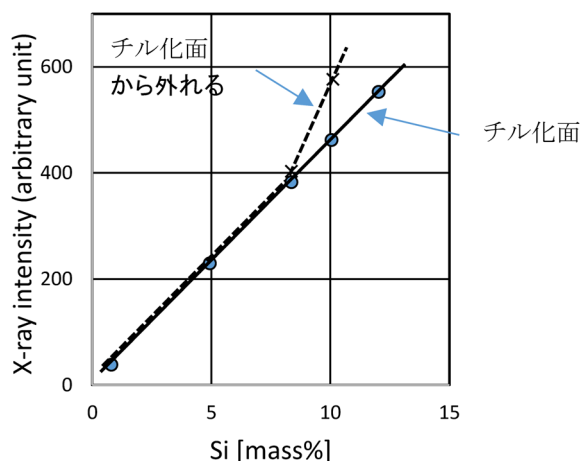
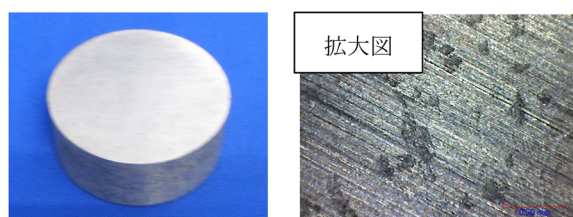


図6. アルミニウム合金中のSi検量線.


 図7. アルミニウム合金の表面.
(試料MBH 55XG28J2: Si 17 mass%含有)

同様のことは珪素含有率の高いアルミニウム合金でも同じであり、チル化領域からはずれた位置を分析すると検量線が図6のように折れ曲がる。

既に述べた高含有率珪素を含むアルミニウム合金は、図7のように珪素が微粒子状で分析面に黒く点在している。これを施盤で最上に仕上げると、この微粒子が表面から剥がれ落ち、研磨するたびに分析値が変動する。この場合、切断面をヤスリなどで粗く仕上げると研磨再現性、検量線の正確度が改善する。

4.3. 表面汚染（コンタミネーション）

試料の表面研磨における次の注意事項は研磨剤からの汚染である。ベルトグラインダーを利用したとき、炭化珪素系の研磨ベルトからは珪素のコンタミネーションが起り、アルミナ系からはアルミニウムの汚染があるのはよく知られている。また研磨剤の接

着剤にスルホン系の硬化剤が使用されているときは、微量硫黄の定量に影響がでる。汚染をなくし極微量の硫黄を分析するには、グラインダー、やすりによる研磨が有効である。

4.4. 試料の保管と再研磨時期

金属試料は保管が簡単である。しかし研磨直後から、分析面の変化が(1) 試料表面の酸化、(2) 試料表面への付着、吸着など、両方とも放置時間が長くなるほど変化量が大きいと言える。デシケータ等で保管管理することにより、研磨後、ある程度放置しても測定値の変化を少なくすることができる。

また、空気中の埃（珪素など）やガス（硫黄など）が試料表面に付着して分析に悪影響を与えることがある。また湿度が高いと鉄鋼試料ではさびが発生する。分析をくり返しているとX線照射に起因する変化も起こることがある。

一般的に、試料表面に変色が確認されたら、再研磨を推奨する。

5. まとめ

蛍光X線分析における金属の試料処理について方法と注意点についてまとめた。試料内の偏析、組織の差、試料表面の汚染と表面粗さ、表面研磨、試料表面の変質（酸化）により、分析値に影響があることを示した。また、アルミニウム合金の高含有率Si分析では、試料の性質により、試料処理方法も常に最小限の表面粗さに仕上げるのではなく、粗く仕上げるといった特異的なものがあり、試料前処理は奥が深い。多種多様な金属試料があり、作業性と必要精度の観点から、試料に応じた試料前処理法があるが、この報文が少しでも正確さの高い分析に寄与できれば幸いである。

引用文献

- (1) 松村哲夫, 五藤武, 成田貴一: 鉄と鋼, **58** (1972), 2049-2059.
- (2) JIS G 1256:2013 鉄及び鋼—蛍光X線分析方法.
- (3) JIS H 1292:2005 銅合金の蛍光X線分析方法.
- (4) 蛍光X線分析の手引 (第5版), 株式会社リガク, (2008).