

理論 α 係数を用いる補正法によるニッケル基耐熱合金の 蛍光 X 線分析

伊藤真二[®]， 佐藤幸一， 井出邦和， 大河内春乃*

(1985 年 10 月 24 日受理)

ニッケル基耐熱合金中の合金元素の種類及びその濃度範囲は広く、正確な分析結果を得るためには一般的に用いられている JIS 法では多数の標準試料を必要とする。本報告では検量線作成用標準試料に NBS, JAERI 及び自家製のニッケル基標準試料を合計 8 個用いた。de Jongh による理論 α 係数を用いる補正を行った結果、未補正值に比較して正確さ (σ_d) が向上し、特にクロム、鉄では顕著であり理論 α 係数の有効性が確認された。本法の繰り返し分析精度は微量のアルミニウムを除いてはいずれも相対標準偏差で 0.25~1.27% と良好であった。本法を用いての各種実用ニッケル基耐熱合金の分析結果は化学分析値と良い一致を示した。

1 緒 言

ニッケル基耐熱合金は耐食、耐酸化性にも優れ、その特性から高温ガス炉、航空機などのタービンブレードやディスクなどに用いられている。今日では更に膨大な需要を背景として種々の合金が設計、開発され、それについて主成分元素以外の合金元素の種類や量が増加し、これらの材料を精度良く迅速に定量する分析法が要求されている。材料の機械的性質に悪影響を及ぼす有害不純物元素については原子吸光光度法や質量分析法などが研究されており、主成分あるいは合金元素については Raspberry-Heinrich による蛍光 X 線分析¹⁾、JIS 法による蛍光 X 線分析²⁾、高周波溶解-発光分光分析法³⁾ などの報告が見られる。

蛍光 X 線分析法はその非破壊、高精度及び迅速性という観点から広く材料分析に適用されている。蛍光 X 線分析では共存元素の影響を除去するための種々の補正法が提案されているが、著者らは既にスラグ分析⁴⁾ において良好な結果を得ている de Jongh⁵⁾ による理論 α 係数を用いる補正法を種々のニッケル基耐熱合金の分析に適用することを検討した。

本報告ではニッケル基耐熱合金中の主成分及び合金元素であるクロム、鉄、モリブデン、タングステン、コバルト、チタン、アルミニウム、ニオブ及びマンガンの 9 元素を分析対象元素として検討を行った。検量線作成用

標準試料における補正值の正確さ (σ_d) を求め、理論 α 係数の有効性を確認した。又、同一ニッケル基標準試料を用いて JIS 法による補正を行い、その正確さを求め本法と比較した。少数の標準試料を用い、理論 α 係数を用いる補正法を適用し、正確、高精度及び迅速性に優れたニッケル基耐熱合金の蛍光 X 線分析法を確立した。

2 実 験

2.1 装置及び測定条件

蛍光 X 線分析装置はフィリップス製 PW 1400 型、X 線管球は PW 2182 (ロジウム対陰極) を用いた。本報告ではアルミニウムを分析対象元素とし、又試料形状も多岐にわたっている都合上から試料調製は研磨布 (SiC 系, CC-#80) を用いた乾式研磨で行い、試料ホルダーは銅製 (分析面 20 mm ϕ) を用いた。分析線はタングステンのみ L_{α} 線を、その他の元素についてはすべて K_{α} 線を使用した。測定条件は各元素の測定精度の向上及び迅速性を考慮して Table 1 に示したように定めた。

2.2 検量線作成用標準試料

各測定元素の検量線は NBS 製, JAERI (日本原子力研究所) 製及び自家製ニッケル基標準試料を測定して作成した。市販の耐熱合金標準試料には鉄基, ニッケル基, コバルト基などがあるが、本報告で対象としているニッケル基耐熱合金では、主成分及び合金元素の種類や量が広く変化しており、通常の方法では多数の標準試料を必要とするが、理論 α 係数を用いる場合必要最小限の

* 金属材料技術研究所：153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

Table 1 Instrumental parameters

Element	Rh tube		Crystal	Collimator	Detector	2 θ angle (°)		Counting time/s	
	kV	mA				PK	BG	PK	BG
Cr	50	60	LiF (2 2 0)	Fine	FC+SC	107.17	± 1.50	20	10
Mo	50	60	LiF (2 0 0)	Fine	SC	20.29	+0.60	20	10
W	60	50	LiF (2 2 0)	Fine	FC+SC	62.51	-0.70	100	20
Co	50	60	LiF (2 2 0)	Fine	FC+SC	77.93	+1.20	50	20
Ti	50	60	LiF (2 0 0)	Fine	FC+SC	86.19	-1.20	50	20
Al	40	75	TIAP	Coarse	FC	37.85	± 1.50	50	20
Nb	50	60	LiF (2 0 0)	Fine	SC	21.35	+0.60	20	10
Fe	50	60	LiF (2 2 0)	Fine	FC+SC	85.73	± 2.50	20	10
Mn	50	60	LiF (2 2 0)	Fine	FC+SC	95.21	+1.50	50	20

TIAP : thallium acid phthalate; FC : flow counter; SC : scintillation counter; PK : peak; BG : background

Table 2 Chemical compositions of nickel-based standard sample for preparing calibration curves

Sample	Chemical components, %								
	Cr	Mo	W	Co	Ti	Al	Nb	Fe	Mn
JAERI-R4	13.6	4.51	(0.06)	0.39	0.71	6.28	2.10	0.19	0.01
NBS SRM 1201	20.7	9.1 ₈	(0.15)	0.56	(0.01)	—	(0.02)	23.2	—
NBS SRM 1204	12.75	4.28	0.028	—	0.63	5.60	1.31	(3.1)	0.41
NBS SRM 1205	13.82	5.75	0.019	—	0.36	6.68	1.95	(1.55)	0.29
NBS SRM 1208/1	17.5	3.2 ₄	—	0.82	0.46	(0.15)	5.3 ₈	19.2	0.38 ₈
N-1†	17.29	4.65	4.57	2.17	1.31	1.44	—	14.74	0.64
N-2†	26.49	1.09	0.42	4.83	0.35	1.24	—	19.83	0.65
N-3†	15.90	1.73	2.48	8.90	3.44	3.48	0.88	0.12	0.002

† Home-made standard samples

標準試料は 6 個⁶⁾と報告されている。そこで、本報告では対象元素である 9 元素について必要試料数を満足するため、Ni-Mo と Ni-W 粉焼結体及び各種フェロアロイなどを母材料としてアーク溶解後、高周波溶解遠心铸造法により作製した自家製標準試料 3 個を含む合計 8 個のニッケル基標準試料を使用した。自家製ニッケル基標準試料の組成は鉄鋼及び鉄鉱石の JIS 法^{8)~13)}に準拠して求めた。その化学組成を Table 2 に示した。

2.3 重なり補正

対象元素の中で重なり補正が必要となるマンガン、コバルト、ニオブ及びタングステンについて高周波溶解-遠心铸造法により作製した各元素及び妨害元素のニッケル 2 元系合金 (Ni-X) 及び日本鉄鋼標準試料 JSS-FXS 鉄 2 元系合金とにより各分析線に対する重なり補正係数を Ito ら⁶⁾の方法と同様に求めた。本法の重なり補正係数 (m_j) 及び JIS 法⁷⁾の重なり補正係数 (l_j) を Table 3 に示した。W L_{α} 線に対する Ni K_{β} 線及び Mo K_{α} 線については十分な相関が得られなかった。又、補正係数の安定性については Mn K_{α} 線に対する Cr K_{β} 線の

Table 3 Correction coefficientse for spectral line overlap to use nickel-base binary calibration curve

Element to be determined	Spectral line	Interfering element	Correction coefficient for spectral overlap	
Mn	K_{α}	Cr	l_j Cr	0.0013
			m_j Cr	0.0019
Co	K_{α}	Fe	l_j Fe	0.0010
			m_j Fe	0.0010
Nb	K_{α}	Mo	l_j Mo	0.0009
			m_j Mo	0.0005

l_j =JIS method; m_j = α -method

Table 4 Stability of correction coefficient for spectral line overlap to use nickel-base binary calibration curve

Spectral line		Correction coefficient		
		Date		
		13-May	11-Jun	23-Jul
Mn K_{α}	l_j Cr	0.0013	0.0014	0.0013
	m_j Cr	0.0020	0.0018	0.0020

l_j =JIS method; m_j = α -method

Table 5 Theoretical alpha coefficients for nickel-based alloys

Interfering element	Analyte								
	Al K α	Ti K α	Cr K α	Mn K α	Fe K α	Co K α	Nb K α	Mo K α	W L α
Al	-0.814	0.093	0.091	0.105	0.210	-0.396	-0.890	-0.890	-0.884
Ti	-0.537	0.390	3.428	3.500	3.945	1.503	-0.476	-0.475	-0.468
Cr	-0.395	-0.219	0.782	0.779	5.210	2.146	-0.338	-0.338	-0.329
Mn	-0.306	-0.236	0.564	0.989	1.375	2.248	-0.257	-0.258	-0.254
Fe	-0.210	-0.081	0.052	0.840	1.637	0.129	-0.180	-0.181	-0.173
Co	-0.113	-0.127	-0.133	-0.144	0.889	0.253	-0.092	-0.091	-0.091
Nb	-0.357	2.195	2.196	2.230	2.503	0.707	-0.057	-0.014	-0.742
Mo	-0.335	2.371	2.379	2.420	2.716	0.817	-0.147	0.036	-0.716
W	-0.289	2.498	2.673	2.835	3.311	1.229	1.081	1.090	-0.341

重なり補正係数で調べた。その結果を Table 4 に示した。両方法の重なり補正係数 m_j , l_j とも大きな変動は見られなかった。

2.4 理論 α 係数法

理論 α 係数は共存元素の影響の大きさを理論的に追求するために設計された“ALPHAS”プログラムを用いて求められ、本報告で使った理論 α 係数は既報⁴⁾と同様にフィリップスX線分析応用研究所より提供されたものであり、2.1 で示した装置及びX線管球を用いた装置条件のもと、基元素をニッケルとして計算した値である。本法においてはバックグラウンド補正、重なり補正、理論 α 係数による補正などは PW 1400 標準ソフトウェアを用いて自動的に計算される。使用した補正式は

$$C_i = (D_i + E_i R_i) (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} C_j)$$

で示され、 C_i は i 元素濃度、 E_i は検量線の傾き、 D_i は検量線の切片、 R_i は測定X線強度、 α_{ij} は j 元素の理論 α 係数、 C_j は j 元素濃度である。Table 5 に理論 α 係数値を、Table 6 に検量線定数を示した。

Table 6 Calibration constants

Element	E	D
Cr	0.16682	0.10472
Mo	0.07444	0.06272
W	1.08961	-0.02089
Co	0.30636	-0.08440
Ti	0.18479	-0.00031
Al	1.20563	-0.04448
Nb	0.09057	-0.00445
Fe	0.09883	-0.01683
Mn	0.14848	-0.00024

E : inverse slope of the calibration line in concentration units; D : intercept of the concentration axis in concentration units

3 結 果

3.1 理論 α 係数による補正の効果

共存元素の影響を補正する理論 α 係数の効果を調べるために Table 2 に示した検量線作成用標準試料を用いて、各元素の補正の有無による定量値と標準値との差の標準偏差を正確さ (σ_d) として比較した。その結果を Table 7 に示した。各元素とも理論 α 係数を用いる補正により正確さが向上し、特にクロム、鉄などの主成分元素においては顕著であった。又、正確さの向上を期待して検量線作成用標準試料に新たに JAERI-R2, NBS SRM 1203 を加え 10 個とした場合及び更に JAERI-R3, NBS SRM 1208/2 を加え 12 個とした場合についても同様の補正を行い、その結果を Table 8 に示したが、大きな変化は認められなかった。これにより少数の標準試料を用いる本法の有効性が確認された。

3.2 JIS 法との比較

伊藤ら²⁾は鉄基基準検量線を用いる JIS 法をニッケル

Table 7 Comparison of accuracies (σ_d) in calibration curves

Element	Concentration range, %	Without correction	With correction†
Cr	12.75 ~ 26.49	1.009	0.267
Mo	1.09 ~ 9.1 ₈	0.076	0.060
W	0.019 ~ 4.57	0.118	0.010
Co	0.39 ~ 8.90	0.067	0.059
Ti	0.35 ~ 3.44	0.042	0.033
Al	0.15 ~ 6.68	0.095	0.039
Nb	0.88 ~ 5.3 ₈	0.035	0.020
Fe	0.12 ~ 23.2	1.078	0.127
Mn	0.01 ~ 0.65	0.041	0.012

† Theoretical alpha coefficients used. Accuracies were calculated as standard deviation obtained for a series of differences between analytical values and certified values.

Table 8 Comparison of accuracies (σ_d) between α -correction method and JIS method

Element	Correction method	Without correction	With correction		
			(8)	(10)	(12)
Cr	α -method	1.009	0.267	0.272	0.271
	JIS		0.234	0.210	0.199
Mo	α -method	0.076	0.060	0.062	0.062
	JIS		0.109	0.113	0.105
Al	α -method	0.095	0.039	0.049	0.044
	JIS		0.100	0.098	0.093
Fe	α -method	1.078	0.127	0.115	0.106
	JIS		0.987	0.940	0.940

Figures in parentheses are the number of setting-up standard samples. Accuracies were calculated as standard deviation obtained for a series of differences between analytical values and certified values.

Table 9 Reproducibility of analytical values of JAERI-R9

Element	Certified value, %	Found, %		
		$\bar{X}$	σ	r.s.d., %
Cr	21.5	21.69	0.146	0.59
Mo	9.10	9.08	0.0542	0.60
W	(0.55)††	0.58	0.0070	1.21
Co	1.18	1.15	0.0063	0.55
Ti†	2.59	2.73	0.0070	0.25
Al	0.26	0.27	0.0082	3.01
Nb†	1.02	1.00	0.0042	0.42
Fe	17.6	17.60	0.100	0.57
Mn	0.33	0.33	0.0042	1.27

$n=10$; † BS750; †† Not certified.

基合金の分析に適用し、良好な結果を得ているが、かなり多数の標準試料を使用して行っている。本報告では参考として、3.1と同様に検量線作成用標準試料を用いて JIS 法による補正の正確さを調べた。JIS 法の補正係数 d_j は JIS G 1256⁷⁾ 解表 10 に示されているものを用い、重なり補正係数 l_j は Table 3 に示したものを用いた。Table 8 で示したようにクロムについては理論 α 係数法より若干良好であり、試料数の増加につれて正確さが向上しているが、その他の元素については最大 12

個の検量線作成用標準試料を用いても正確さは不十分であった。この原因としては、使用した総合吸収補正係数 d_j と検量線作成用標準試料群が十分に対応していなかったことにあると考えられた。

3.3 繰り返し精度

本法における繰り返し再現精度を求めた。使用した試料は測定元素 9 元素をできるだけ多く分析可能なものとして JAERI-R9 を選択した。測定回数 10 回の繰り返し測定の平均値及び相対標準偏差を求め、その結果を

Table 10 Comparison of X-ray and chemical analytical values of nickel-based heat-resisting alloys

Sample	Analytical values, %								
	Cr	Mo	W	Co	Ti	Al	Nb	Fe	Mn
Inconel 617									
Chemical	21.94	8.96	0.032	12.10	0.28	1.27	0.10	1.82	0.07
X-ray	22.00	8.95	(0.01)	(12.35)	(0.27)	1.26	(0.10)	1.75	0.08
Inconel 713LC									
Chemical	11.38	3.96	0.033	0.23	0.70	5.70	1.74	0.16	0.003
X-ray	(11.42)	3.85	0.02	0.22	0.71	5.74	1.79	0.18	<0.01
IN-738LC									
Chemical	15.87	1.78	2.52	9.00	3.40	3.52	0.86	0.08	0.004
X-ray	15.47	1.74	2.51	8.82	3.44	3.48	0.86	(0.05)	<0.01
IN-792-5A									
Chemical	12.25	1.84	3.97	9.99	3.99	3.38	—	0.06	0.005
X-ray	(11.80)	1.77	3.93	(10.04)	3.66	3.37	—	(0.04)	<0.01
Inconel-W									
Chemical	15.26	0.10	—	—	3.00	0.81	—	7.18	0.005
X-ray	15.63	(0.08)	—	—	3.05	0.79	—	7.34	<0.01
Mar-M247									
Chemical	8.11	0.69	10.02	11.11	0.93	5.75	—	—	0.007
X-ray	(7.92)	(0.69)	(10.07)	(11.98)	0.90	5.69	—	—	0.01
Mar-M421									
Chemical	15.26	2.05	3.90	10.70	1.80	4.11	2.00	0.14	0.004
X-ray	15.50	2.03	3.88	(10.88)	1.89	4.20	2.00	(0.12)	<0.01

$n=2$; Figures in parentheses are extrapolated values.

Table 9 に示した. ただしチタンは 0.004%, ニオブは含有していないので BS 750 の定量値を示してある. チタンが若干高値を示したが, いずれの元素も標準値とよく一致し, 又相対標準偏差もアルミニウムの 3.01% を除いては 0.25~1.27% と良好であった. なお, アルミニウムの含有量が少ないことから考えると相対標準偏差は妥当なものと考えられる.

3.4 実験試料の分析

本法を用いてニッケル基耐熱合金の定量を行い, 化学分析値と比較した結果を Table 10 に示した. 化学分析値はクロムは過硫酸アンモニウム酸化-過マンガン酸カリウム滴定法⁸⁾, タングステンはシンコニン重量法又はチオシアン酸アンモニウム吸光光度法⁹⁾, コバルトはニトロソR塩吸光光度法¹⁰⁾, ニオブは五酸化ニオブ重量法¹¹⁾, 鉄は塩化スズ(II)還元二クロム酸カリウム滴定法¹²⁾又は原子吸光法¹³⁾, その他の元素は原子吸光法¹³⁾で求めた. 本実験で用いた各元素の検量線の濃度範囲を超えるものについては外挿値としてかっこ内に示した. いずれの定量値も化学分析値とよく一致した満足する値であり, 理論 α 係数を用いる補正法によりニッケル基耐熱合金の正確で迅速な分析法が確立された. なお, 検量線作成用標準試料として各元素を広範囲に含有し, 又標準値の信頼性が高い標準試料を少数入手可能であれば更に正確さの向上が期待できるであろう.

終わりに, 本研究に当たって湿式分析全般にわたり御協力をいただいた当所化学分析室広瀬文雄氏に深く感謝の意を表します.

(1985 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 34 年会において一部発表)

文 献

- 1) K. F. J. Heinrich, S. D. Rasberry: *Advances in X-Ray Analysis*, **17**, 309 (1974).
- 2) 伊藤六仁, 佐藤昭喜, 成田正尚: 鉄と鋼, **69**, 169 (1983).
- 3) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 金属誌, **44**, 324 (1980).
- 4) 佐藤幸一, 伊藤真二, 井出邦和, 大河内春乃: 分化, **34**, T57 (1985).

- 5) W. K. de Jongh: *X-Ray Spectrom.*, **2**, 151 (1973).
- 6) M. Ito, S. Sato, M. Narita: *X-Ray Spectrom.*, **11**, 46 (1982).
- 7) JIS G 1256, 鉄及び鋼の蛍光X線分析方法 (1982).
- 8) JIS G 1217, 鉄及び鋼中のクロム定量方法 (1981).
- 9) JIS G 1220, 鉄及び鋼中のタングステン定量方法 (1980).
- 10) JIS G 1222, 鉄及び鋼中のコバルト定量方法 (1981).
- 11) JIS G 1237, 鋼中のニオブ定量方法 (1981).
- 12) JIS M 8212, 鉄鉱石中の全鉄定量方法 (1983).
- 13) JIS G 1257, 鉄及び鋼の原子吸光分析方法 (1975).

☆

X-Ray fluorescence analysis of nickel-based heat-resisting alloys by matrix correction using theoretical alpha coefficients. Shinji Itoh, Koichi Sato, Kunikazu Ide and Haruno Okochi (National Research Institute for Metals, 2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153)

The study of the X-ray fluorescence analysis of main component and alloying elements in nickel-based heat-resisting alloys has been performed. The calibration curves were made by using NBS SRM's, JAERI and home-made nickel-based standard samples and the correction was made for the matrix effects using theoretical alpha coefficients. Accuracies (σ_d) for respective element obtained from those curves with correction were improved, especially for chromium and iron, in comparison with uncorrected ones. The relative standard deviation for each element was in the range of 0.25~1.27% with the exception of aluminum (0.26 Al%; r.s.d. 3.01%). The analytical ranges were as follows; Cr(12.75~26.49%), Mo(1.09~9.18%), W(0.019~4.57%), Co(0.39~8.90%), Ti(0.35~3.44%), Al(0.15~6.68%), Nb(0.88~5.38%), Fe(0.12~23.2%), Mn(0.01~0.65%). The analytical values of nickel-based heat-resisting alloys such as Inconel 713LC, Mar-M247 and so on, showed good agreement with those determined by chemical analysis.

(Received October 24, 1985)

Keyword phrases

X-ray fluorescence analysis using theoretical α 's coefficient; determination of Cr, Mo, W, Co, Ti, Al, Nb, Fe and Mn in nickel-based heat-resisting alloys.