

川崎製鉄技報  
KAWASAKI STEEL GIHO  
Vol.21 (1989) No.2

Fe-P/Zn-Fe 二層型合金電気めっき鋼板のオンライン分析

On-line Analysis for Fe-P/Zn-Fe Double-Layer Electroplated Steel Strip

山本 公(Akira Yamamoto) 谷本 亘(Wataru Tanimoto) 槇石 規子(Noriko Makiishi) 松村 泰治(Yasuharu Matsumura) 牧野 義和(Yoshikazu Makino) 安部 忠廣(Tadahiro Abe)

要旨：

Fe-P/Zn-Fe 二層型合金電気めっき鋼板の上層・下層めっき付着量、下層 Fe 含有率のオンライン分析装置を開発した。塩化物浴めっきで形成される Zn-Fe 金属間化合物結晶の格子定数が Fe 含有率と強い相関があることを応用して、X線回析法で格子定数を測定し Fe 含有率を求める。一方、Zn の蛍光 X 線を 2 つの取り出し角で測定し、取り出し角の違いによる強度差を理論強度式から導いた近似強度式をもとに解析して上層・下層めっき付着量を算出する。本装置のオンライン分析正確さ( $\sigma d$ )として、上層・下層めっき付着量、Fe 含有率についてそれぞれ  $0.11 \text{ g/m}^2$ ,  $0.53 \text{ g/m}^2$ ,  $0.42\%$ を得た。

Synopsis :

On-line analyzer for Fe-P/Zn-Fe double-layer electroplated steel strip has been developed by using the X-ray diffraction method and X-ray fluorescence method with two take-off angles, and put into practical use. Fe content in the Zn-Fe layer is determined by the diffraction angle of the alloy whose shift has a strong correlation to Fe content. Coating weights of Zn-Fe and Fe-P layers are calculated respectively from the Fe content and the fluorescent X-ray intensities of Zn in the Zn-Fe layer measured at two take-off angles. Analytical accuracy ( $\sigma d$ ) in on-line analysis was  $0.11 \text{ g/m}^2$  for the Fe-P layer  $0.53 \text{ g/m}^2$  for the Zn-Fe layer and  $0.43\%$  for Fe content.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

## On-line Analysis for Fe-P/Zn-Fe Double-Layer Electroplated Steel Strip



山本 公  
Akira Yamamoto  
技術研究本部 計測・物性研究センター 主任研究員



谷本 立  
Wataru Tanimoto  
技術研究本部 計測・物性研究センター



横石 規子  
Noriko Makiishi  
技術研究本部 計測・物性研究センター



松村 泰治  
Yasuharu Matsumura  
技術研究本部 計測・物性研究センター 主任研究員



牧野 義和  
Yoshikazu Makino  
千葉製鉄所 設備技術部電気・計装技術室 主査



安部 忠廣  
Tadahiro Abe  
川鉄テクノリサーチ(株) 総合検査・分析センター 技術部長

### 要旨

Fe-P/Zn-Fe 二層型合金電気めっき鋼板の上層・下層めっき付着量、下層 Fe 含有率のオンライン分析装置を開発した。塩化物浴めっきで形成される Zn-Fe 金属間化合物結晶の格子定数の変化が Fe 含有率と強い相関があることを応用して、X線回折法で格子定数を測定し Fe 含有率を求める。一方、Zn の蛍光 X 線を 2 つの取り出し角で測定し、取り出し角の違いによる強度差を理論強度式から導いた近似強度式をもとに解析して上層・下層めっき付着量を算出する。本装置のオンライン分析正確さ ( $\sigma_d$ ) として、上層・下層めっき付着量、Fe 含有率についてそれぞれ  $0.11 \text{ g/m}^2$ ,  $0.53 \text{ g/m}^2$ ,  $0.42\%$  を得た。

### Synopsis:

On-line analyzer for Fe-P/Zn-Fe double-layer electroplated steel strip has been developed by using the X-ray diffraction method and X-ray fluorescence method with two take-off angles, and put into practical use. Fe content in the Zn-Fe layer is determined by the diffraction angle of the alloy whose shift has a strong correlation to Fe content. Coating weights of Zn-Fe and Fe-P layers are calculated respectively from the Fe content and the fluorescent X-ray intensities of Zn in the Zn-Fe layer measured at two take-off angles. Analytical accuracy ( $\sigma_d$ ) in on-line analysis was  $0.11 \text{ g/m}^2$  for the Fe-P layer  $0.53 \text{ g/m}^2$  for the Zn-Fe layer and  $0.43\%$  for Fe content.

## 1 緒 言

合金電気めっきは薄目付で高耐食性を有し、また溶接性、塗装性にも優れためっき鋼板である。近年さらにこれらに加えて、化成処理性や耐水二次密着性を向上させるために、Zn-Fe 合金めっき層の上に Fe を高い含有率で含む Fe-P めっきを施した Fe-P/Zn-Fe 二層型合金電気めっき鋼板 (Fe-P/Zn-Fe めっき鋼板) が開発され、自動車用防錆鋼板として用いられている。

この Fe-P/Zn-Fe めっき鋼板の優れた品質特性は上層 (Fe-P 層)、下層 (Zn-Fe 層) のめっき付着量および下層の合金含有率に強く依存しているので、それぞれを同時に最適範囲に制御しなければならない。そのためにオンライン分析装置の開発が望まれていたが、Fe-P/Zn-Fe めっき鋼板では Fe の蛍光 X 線が上層・下層めっき、下地鋼板のすべてから発生し、それらを区別できないので、Zn めっき鋼板や Zn-Ni めっき鋼板のオンライン分析に採用してきたよう

な蛍光 X 線強度からめっき付着量、合金含有率を分析する方法<sup>1,2)</sup>がそのまま適用できない。

単層 Zn-Fe 合金めっき鋼板の分析方法についてはこれまでにいくつかの報告<sup>3,4)</sup>があるが、実際にオンライン分析に適用した例はない。また Zn-Fe 系二層めっきの非破壊分析法については報告例もない。したがって、これまでには一定頻度でめっき鋼板を打ち抜いた後、グロー放電発光分光分析法により分析を行っていた<sup>5)</sup>。

そこで新たに、X線回折法と蛍光 X 線法を用いた Fe-P/Zn-Fe めっき鋼板の上層・下層付着量、下層 Fe 含有率のオンライン分析装置を開発し、1987 年に千葉製鉄所の電気亜鉛めっきライン (EGL) に設置した。この装置により非破壊連続分析による操業条件の迅速な制御、さらにめっき鋼板の全長にわたる品質保証を達成した。

本論文では分析方法と装置の概要およびオンライン分析結果について報告する。

## 2 分析方法

オンライン分析には安定性、迅速性という観点から、X線回折法と蛍光 X 線法の適用を検討した。

これまでに塩化物浴めっきで形成される Zn-Fe 金属間化合物結

\* 平成元年 3 月 1 日原稿受付

品の格子定数が Fe 含有率によって変化し、それらの間には強い相関があることが実験的にわかつている。この格子定数の変化を、特定の格子面の回折角の変化として X 線回折法により測定し、Fe 含有率を分析することが出来る。

一方、蛍光 X 線法では Zn の蛍光 X 線強度を 2 つの異なった取り出し角で測定する。取り出し角が異なれば、Zn の蛍光 X 線のめっき層中通過距離が変化し測定強度に差が生じる。この強度差と Fe 含有率から上層・下層のめっき付着量を算出することが出来る。

以下に、それぞれの分析法の開発実験の結果を示す。

## 2.1 Fe 含有率の分析

### 2.1.1 実験装置

オンライン分析では鋼板のバストライン変動により試料の測定面位

置が変化することが予想されるので、集中ビーム光学系より位置変化の影響を受けにくい平行ビーム光学系 X 線回折装置<sup>④</sup>を用いた。装置の光学系概略を Fig. 1 に示す。

### 2.1.2 実験結果

下層の Fe 含有率がそれぞれ 15.4%、20.9% の試料の X 線回折プロファイルを Fig. 2 に示した。図からわかるように Fe 含有率が高くなると回折角が高角側にシフトするので、この関係を用いて回折角から Fe 含有率を求める方法を検討した。

オンライン分析装置では保守管理上できるだけ駆動部が小さいことが望ましい。そこで先に入射角 ( $\theta$ ) を固定し、回折角 ( $2\theta$ ) だけを走査させる方法を検討した。その結果、入射角を走査範囲の中心 (57°) に固定したとき、 $\theta-2\theta$  法とはほぼ同じ回折角が得られたので、以後は入射角を固定して実験した。

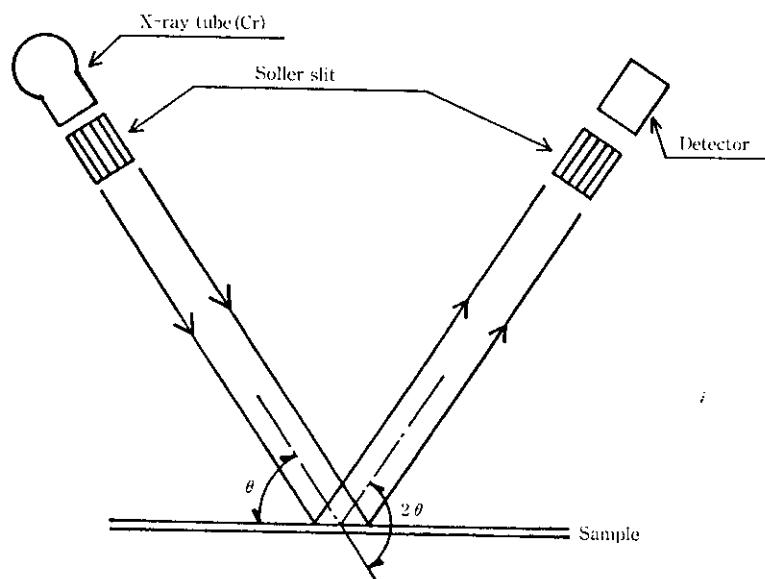


Fig. 1 Parallel beam method diffractometer

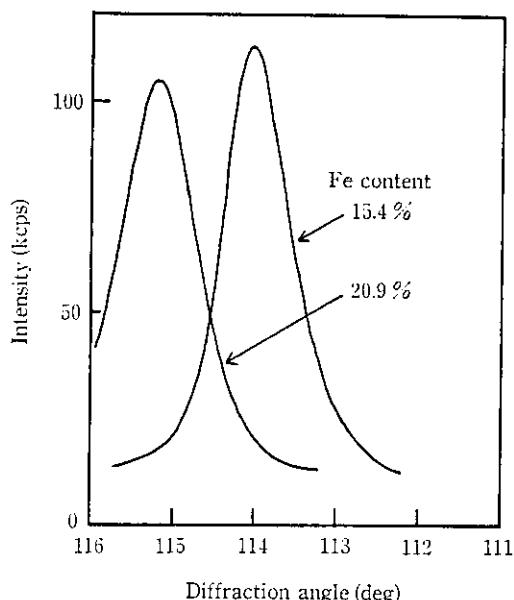


Fig. 2 Shift of diffraction angle with Fe content of Zn-Fe layer

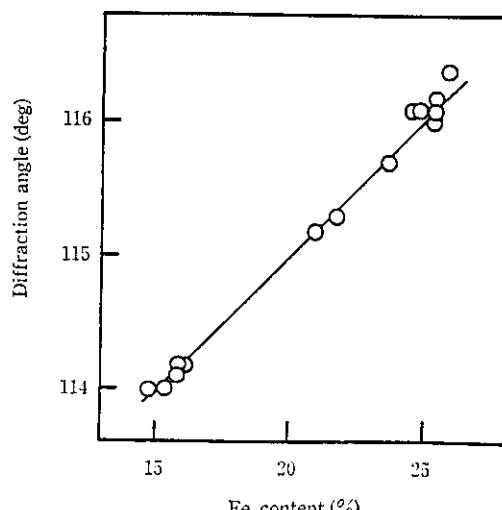


Fig. 3 Correlation between diffraction angle and Fe content of Zn-Fe layer

Fe 含有率の異なる多数の試料について回折角を測定し、Fe 含有率化学分析値<sup>7)</sup>との相関を調べた結果を Fig. 3 に示す。これより Fe 含有率と回折角の間には強い相関があり、回折角を測定すれば Fe 含有率が分折できることがわかる。なお Fig. 3 における分析正確さ ( $\sigma_d$ ) は 0.23% であった。

## 2.2 上層・下層めっき付着量の分析

### 2.2.1 実験装置

実験に用いた 2 つの取り出し角をもつ蛍光 X 線装置の光学系概略を Fig. 4 に示す。入射角はパスライン変動の影響を小さくするために 90° とし、取り出し角は高角、低角それぞれ 70°、30° とした。X 線管球には測定元素に対して励起効率のよい W 管球を用いた。光学系は蛍光 X 線測定強度を大きくし、また分解能を向上させるために集中ビーム光学系とした。高角側、低角側で視野を等しくするため視野制限スリットを設けた。分光結晶には LiF を用いた。

### 2.2.2 分析方法の概要

Fe-P/Zn-Fe めっき鋼板から発生する Zn の蛍光 X 線強度は一次励起蛍光 X 線だけを考慮すると、(1) 式に示す論理強度式で表される<sup>8)</sup>。

$$I_{Zn}^{\theta} = K I_0 W_{Zn} \exp \left\{ -T_2 \left( \frac{\mu_2^2}{\sin \phi} + \frac{\mu_2^{ZnK\alpha}}{\sin \theta} \right) \right\} \\ \times \left[ 1 - \exp \left\{ -T_1 \left( \frac{\mu_1^2}{\sin \phi} + \frac{\mu_1^{ZnK\alpha}}{\sin \theta} \right) \right\} \right] \\ \times \frac{1}{\frac{\mu_1^2}{\sin \phi} + \frac{\mu_1^{ZnK\alpha}}{\sin \theta}} \quad (1)$$

$I_{Zn}^{\theta}$ : 取り出し角  $\theta$  における Zn の蛍光 X 線強度

$I_0$ : 入射 X 線強度

$\phi$ : 入射角

$\theta$ : 取り出し角

$K$ : 定数

$T_1, T_2$ : 下層、上層のめっき付着量

$\mu_1^{ZnK\alpha}, \mu_2^{ZnK\alpha}$ : ZnK $\alpha$  線に対する下層、上層の質量吸収係数

$\mu_1^2, \mu_2^2$ : 入射 X 線に対する下層、上層の質量吸収係数

(1) 式において、Zn 含有率  $W_{Zn} = 1 - W_{Fe}$  ( $W_{Fe}$ : Fe 含有率) は X 線回折法によって求められているので、(1) 式を  $T_1, T_2$  の 2 つの未知数からなる方程式として取り扱うことができる。そこで (1) 式の指標項を級数展開し、 $T_1, T_2$  についてそれぞれ三次以上の項を省略すると (2) 式を得る。

$$I_{Zn}^{\theta} = a W_{Zn} T_1 + b W_{Zn} T_1^2 + c W_{Zn}^2 T_1^2 + d W_{Zn} T_1 T_2 \\ + e W_{Zn} T_1^2 T_2 + f W_{Zn} T_1^2 T_2 + g W_{Zn}^2 T_1 T_2^2 \\ + h W_{Zn} T_1^2 T_2^2 + k W_{Zn}^2 T_1^2 T_2^2 + l \dots \quad (2)$$

$a \sim l$ : 係数

多数試料の上層・下層めっき付着量を蛍光 X 線測定強度による重回帰分析で (2) 式の各係数を決定すれば、Zn 蛍光 X 線の強度近似式が得られる。

(2) 式において取り出し角  $\theta$  を変えれば、Zn 蛍光 X 線のめっき層内通過距離が変わるために、めっき層で吸収される蛍光 X 線量が変化し測定強度も変化する。したがって、2 つの取り出し角で測定すれば、(2) 式における係数の異なった 2 つの強度近似式が得られる。この 2 つの強度近似式を  $T_1, T_2$  に関する連立方程式として解けば、上層・下層めっき付着量を求めることができる。

しかし (2) 式は項数が多く複雑であり、さらに 2 つの取り出し角で得られた強度近似式を連立方程式にすると、 $T_1$  (あるいは  $T_2$ ) に関する六次方程式を解くことが必要になる。そこで重回帰分析を用いて (2) 式の簡略化について検討した。具体的には、(2) 式から高次項を除いた (3) 式に高次項を順次つけ加えていき、それまでの強度近似式について前述の重回帰分析を行う。強度近似式に上層・下層めっき付着量の化学分析値を代入して求めた近似強度と測定強度の差の標準偏差 ( $\sigma$ ) で、得られた強度近似式の近似精度を評価し比較した。

$$I_{Zn}^{\theta} = a W_{Zn} T_1 + b W_{Zn} T_1^2 + c W_{Zn}^2 T_1^2 + d W_{Zn} T_1 T_2 + e \dots \quad (3)$$

その結果 (3) 式に  $W_{Zn} T_1^2 T_2, W_{Zn}^2 T_1^2 T_2$  の項を追加した強度近似式の  $\sigma$  は、取り出し角 30°, 70° についてそれぞれ 0.4, 0.5 kcps

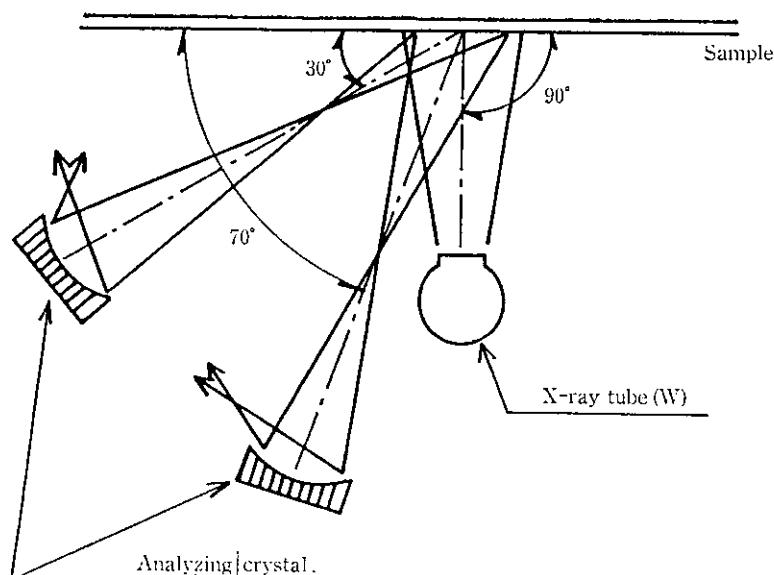


Fig. 4 X-ray fluorescence spectrometer with two take-off angle

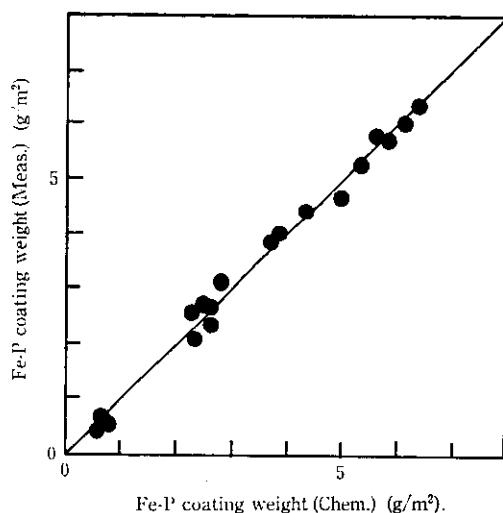


Fig. 5 Comparison of Fe-P coating weight measured by X-ray fluorescence with that obtained by chemical analysis

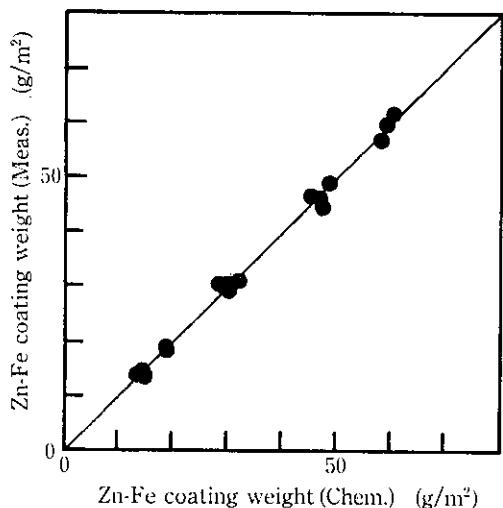


Fig. 6 Comparison of Zn-Fe coating weight measured by X-ray fluorescence with that obtained by chemical analysis

であり、(2) 式での  $\sigma$  の 0.4, 0.4 kcps とほぼ等しくなり、(4) 式により十分な精度で測定強度が近似されたことがわかったので、付着量算出には(4)式を用いることにした。

$$I_{Zn,r} = aW_{Zn}T_1 + bW_{Zn}T_1^2 + cW_{Zn}^2T_1^2 + dW_{Zn}T_1T_2 + eW_{Zn}T_1^2T_2 + fW_{Zn}^2T_1^2T_2 + g \quad (4)$$

### 2.2.3 実験結果

上述の方法で上層・下層付着量を求めた結果を、化学分析値と比較して Fig. 5 および 6 に示す。分析正確さ ( $\sigma_d$ ) は上層・下層付着量についてそれぞれ  $0.3 \text{ g/m}^2$ ,  $1.5 \text{ g/m}^2$  であり良好な分析精度が得られた。

## 3 オンライン分析装置の開発

これまでの結果は、試料を光学的に正しい位置に設定して得られた結果である。実際のオンライン分析においては、めっき鋼板の測定位置は板厚および板厚変化とともにパスライン変動により変化する。X線回折法は平行ビーム光学系なのでパスライン変動の影響はほとんど受けないが、蛍光X線法では集中ビーム法を採用してい

るのでめっき鋼板測定位置が変化すれば蛍光X線強度が変化し分析誤差を生ずる。そこでこのパスライン変動の影響を補正する方法を検討した。

またオンライン分析ではできる限り短い測定時間で連続的に測定することが望まれる。そのためにX線回折法の測定器を固定チャンネル型に変更した。

### 3.1 パスライン変動補正法

パスライン変動による蛍光X線強度変化は、変動距離が小さいときはX線管球-測定面間、測定面-検出器間の距離変化に起因すると考えてよい。したがって Zn の蛍光X線強度変化率と Fe の蛍光X線強度変化率の間には相関があると考えられる。実際に測定位置をX線入射面方向（試料面に垂直）に基準面を中心にして  $\pm 3 \text{ mm}$  の範囲を  $1 \text{ mm}$  間隔で変化させて測定を行い、Zn と Fe の強度変化率を比較した。結果を Fig. 7 に示す。図より Zn と Fe の強度変化率に相関があることが確認でき、パスライン変動によって変化した Zn の蛍光X線強度を Fe の蛍光X線で補正できることがわかった。

Zn めっき鋼板、Zn-Ni めっき鋼板のように単層で、めっき成分に Fe を含まないめっき鋼板のオンライン分析では、めっき成分の蛍光X線強度と下地鋼板から発生する Fe の蛍光X線強度との比を変数にした検量線を作成すれば、パスライン変動の影響を受けずに分析できる<sup>9,10)</sup>。しかし Fe-P/Zn-Fe めっき鋼板では、Zn の蛍光X線強度から強度近似式を解いて上層・下層めっき付着量を算出しているため、この方法をそのまま適用することはできない。そこで以下に示す補正法を検討した。

Fig. 7 に示す関係は(5)式で表される。

$$1 - \frac{I_{Zn,r}}{I_{Zn,s}} = a \left( 1 - \frac{I_{Fe,r}}{I_{Fe,s}} \right) \quad (5)$$

$I_{Zn,r}$ ,  $I_{Fe,r}$ : 測定位置を  $r \text{ mm}$  変化させたときの Zn および Fe の蛍光X線強度

$I_{Zn,s}$ ,  $I_{Fe,s}$ : 基準位置での Zn および Fe の蛍光X線強度

オンライン分析で測定される Zn の蛍光X線強度は(5)式の  $I_{Zn,r}$  に相当するから、これを補正して  $I_{Zn,s}$  を求めればよい。(5)式において  $I_{Zn,s}$  を求めるためには Fe の強度変化率を知る必要があ

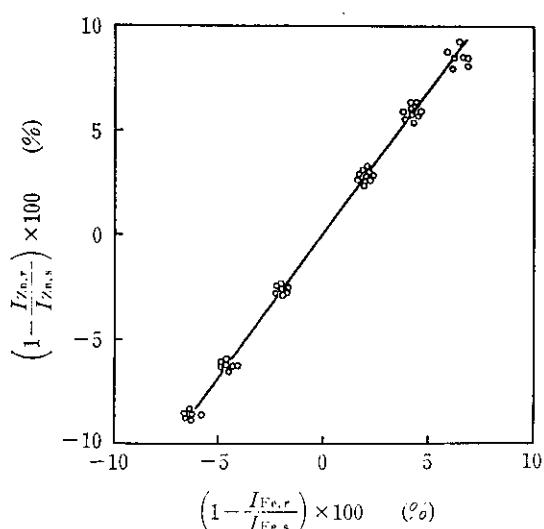


Fig. 7 Correlation between relative variation in Zn fluorescent X-ray intensity and that of Fe along with passline fluctuation ( $r$ )

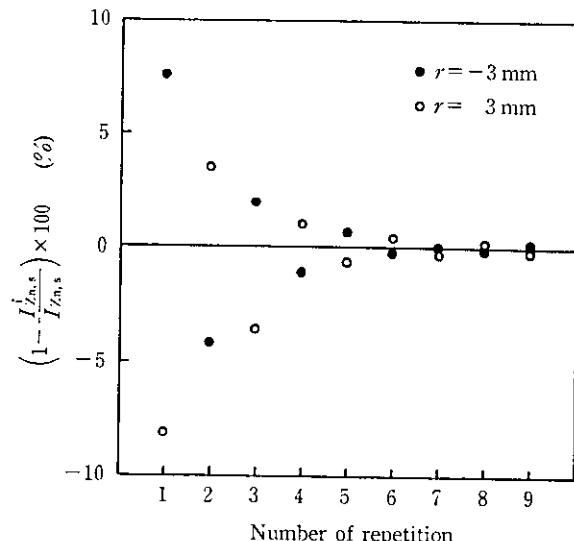


Fig. 8 Convergent behaviour of Zn fluorescent X-ray intensity calculation for correcting pass-line effect

るが、オンライン分析時には  $I_{Zn,s}$  はわからない。一方、基準位置での Fe の蛍光 X 線強度近似式を 2.2.2 と同様の方法で検討したところ、(4) 式と同じ近似式で表されることがわかった。

そこで、はじめに取り出し角 30°, 70° の蛍光 X 線強度から算出された  $T_1$ ,  $T_2$  を、Fe の強度近似式に代入して得られる Fe の近似強度 ( $I_{Fe,cal}^1$ ) で  $I_{Fe,s}$  を近似する。つぎに、この  $I_{Fe,cal}^1$  と測定強度  $I_{Fe,r}$  の比から (5) 式により補正された Zn の蛍光 X 線  $I_{Zn,s}^i$  を求める。この一連の計算を  $I_{Fe,cal}^i/I_{Fe,cal}^{i-1}$  が 1 に収束するまで繰り返し、パスライン変動の影響を補正した  $T_1$ ,  $T_2$  を求める ( $i$ : 計算繰り返し数)。

測定位置を変化させて測定した Zn の蛍光 X 線強度が、この繰り返し計算によって基準位置での蛍光 X 線強度に収束するようすを Fig. 8 に示す。

この補正法を用いることにより、試料の測定位置を ±3 mm の範囲で変化させて分析したときの分析正確さ ( $\sigma_a$ ) は、上層・下層付着量についてそれぞれ 0.69 g/m² から 0.23 g/m², 2.71 g/m² から 1.41 g/m² に向上し、パスライン変動の影響を補正することができた。

### 3.2 固定チャンネル X 線回折法

2.1.1 に示した実験装置は、検出器を所定の回折角範囲を走査させ回折角を求める通常のゴニオ方式である。したがってオンライン分析時に短時間で回折角を検出するためには高速走査する必要がある。しかし、高速走査すれば、各測定角あたりの積分時間が短くなるため、回折ピークの S/N 比が低下し分析精度が悪くなるという問題がある。さらに、より本質的な問題として、検出器が走査している間にめっき鋼板も通過していくので、各測定角ごとにめっき鋼板上の測定面が変わるという問題がある。また検出器は高速走査を繰り返すので回転部の摩耗等の耐久性の問題も生じる。

そこでこれらの問題を解決するために、オンライン分析装置には固定チャンネル型 X 線回折装置を用いた。固定チャンネル型 X 線回折装置では、検出部に 15 個の検出器を 0.7° 間隔で固定配置し 15 の測定角で同時に強度測定し、得られた各強度をもとに回折角を算出する。検出部の概略を Fig. 9 に示す。なお各検出器は感度が同一となるよう較正した。

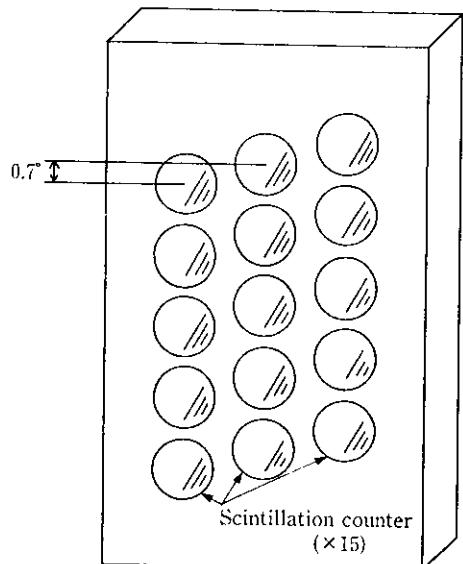


Fig. 9 Multichannel detector of X-ray diffractometer

固定チャンネル型装置で複数の試料を用いて Fe 含有率の検量線を作成した結果、前述のゴニオ方式とはほぼ同等の分析正確さが得られた。測定時間は強度測定から回折角算出までを約 4 秒に短縮できた。

### 3.3 オンライン分析システム

開発したオンライン分析システムの概要を Fig. 10 に示す。システムは測定ヘッド部および機側制御盤とシステム制御盤により構成されている。

測定ヘッド部は蛍光 X 線装置の上に X 線回折装置を重ねた構造とし、走行用トラバース上に設置されている。測定ヘッド部にはめっき鋼板の板端検出装置を設置し、三点測定、定点測定、スキャニング測定を可能にした。

オンライン分析の制御、データ処理、測定ヘッド部の状態診断等はすべて EGL 運転室内に設置されたシステム制御盤で実行される。

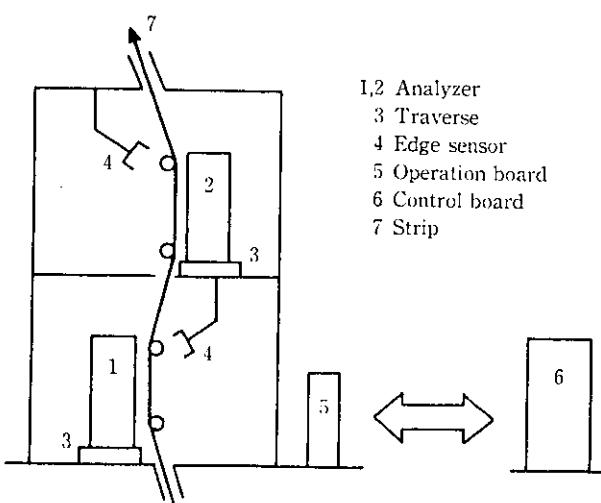


Fig. 10 Outlook of on-line analyzing system

## 4 オンライン確性試験

### 4.1 実験方法

オンライン分析をしためっき鋼板の一部を採取して化学分析し、オンライン分析精度を確認した。

具体的にはオンライン分析の結果出力チャート上にめっき鋼板溶接部のオンライン分析装置通過信号を取り込み、この溶接部直後のめっき鋼板を採取して化学分析し、オンライン分析値と比較した。

### 4.2 実験結果

Fig. 11 にオンライン分析値と化学分析値の比較を、上層付着量、下層付着量および Fe 含有率について示す。Fig. 11 の横軸は測定した試料の番号、縦軸はオンライン分析値と化学分析値の差である。

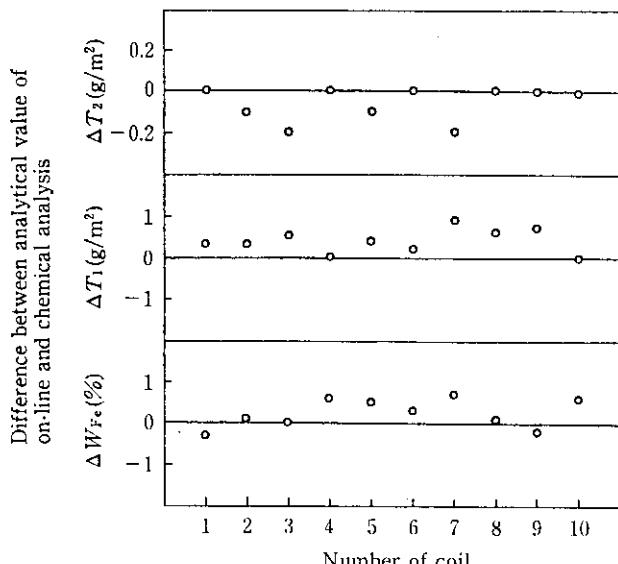


Fig. 11 Comparison of analytical value measured by on-line analysis with that obtained by chemical analysis

化学分析値に対するオンライン分析値の分析正確さ ( $\sigma_d$ ) は、上層めっき付着量、下層めっき付着量、Fe 含有率に対して、それぞれ  $0.11 \text{ g/m}^2$ 、 $0.53 \text{ g/m}^2$ 、 $0.43\%$  であり、良好なオンライン分析精度が得られた。

## 5 結 言

Fe-P/Zn-Fe めっき鋼板の上層・下層めっき付着量、下層 Fe 含有率を非破壊分析する方法を X 線回折法と蛍光 X 線法を用いて検討し、その結果をもとにオンライン分析装置を開発した。この結果は以下のとおりである。

### (1) 分析方法

- (a) 塩化物浴めっきで形成される Zn-Fe 金属間化合物の格子定数と Fe 含有率の間に相関があることを利用して、X 線回折法で測定される格子定数から Fe 含有率を求める。
- (b) Zn の蛍光 X 線を高角、低角 2 つの取り出し角で測定し、取り出し角の違いによる蛍光線強度差を、強度近似式をもとに解析し、上層・下層めっき付着量を算出する。

### (2) オンライン分析装置

- (a) 複数の検出器を固定設置する固定チャンネル型 X 線回折法を用いて、Fe 含有率分析の測定時間短縮、測定精度向上を実現した。
- (b) 蛍光 X 線法において、オンライン分析で予想されるめっき鋼板のバースライン変動による上層・下層めっき付着量の分析誤差を補正する方法を考案し、オンライン分析精度の向上を図った。
- (c) オンライン分析精度 ( $\sigma_d$ ) は上層めっき付着量、下層めっき付着量、下層 Fe 含有率に対して、それぞれ  $0.11 \text{ g/m}^2$ 、 $0.53 \text{ g/m}^2$ 、 $0.43\%$  であった。

開発したオンライン分析装置は Fe-P/Zn-Fe めっき鋼板の他にも Zn めっき鋼板、Zn-Ni めっき鋼板、クロメート皮膜のオンライン分析ができ、1987 年に千葉製鉄所の EGL に設置以来順調に稼働している。

終りに、オンライン分析装置は(株)島津製作所と共同開発したものであり、第二科学計測事業部 柴田澄男氏をはじめとする関係者の方々のご協力に謝意を表する。

## 参 考 文 献

- 1) E. P. Bertin: "Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis", (1970), [Plenum Press], New York
- 2) R. Tertian and F. Claisse: "Principle of Quantitative Fluorescence X-ray Analysis", (1982), [Heyden]
- 3) 藤野允克、松本義朗: 鉄と鋼, 71 (1985), 2, A157
- 4) 今井清隆、小峯 勇、西藤勝之: 鉄と鋼, 73 (1987) 5, S403
- 5) 古主泰子、大橋哲治: 鉄と鋼, 72 (1986) 11, 1767
- 6) 川辺順次、藤永忠男、木村 肇、押場和也、安部忠廣、高橋俊雄: 川崎製鉄技報, 18 (1986) 2, 129
- 7) 京馬幸子、船橋佳子、松村泰治、針間矢宜一: 鉄と鋼, 72 (1986) 13 S1295
- 8) 白岩俊男、藤野允克: 住友金属, 19 (1967) 2, 202
- 9) 藤野允克、松本義朗、渋谷敦義、中原秀翼、中瀬郁夫、小泉 宏: 鉄と鋼, 70 (1984) 1, 128
- 10) 北山 実、齊藤隆穂、渡辺 靖、岡 裕二、三吉康彦: 鉄と鋼, 68 (1982) 2, A65