

# ハンドヘルド型蛍光 X 線分析法による PMI 検査

高橋 剛<sup>\*1</sup>  
Takahashi Tsuyoshi

海外の石油・化学プラント向け鉄鋼製品（バルブ、配管等）を中心に、品質保証・品質管理の観点から、プラント建設現場や工場で行う PMI 検査の需要が高まっている。現在では、PMI 検査の方法は発光分光分析法か蛍光 X 線分析法が主流となっている。

当社では可搬型発光分光分析法の PMI 検査装置を所有しているが、平成 24 年度にハンドヘルド型蛍光 X 線分析法による PMI 検査装置を導入したので、本装置の分析精度や可搬型発光分光分析法装置との性能や利用範囲の比較結果について紹介する。

キーワード：ハンドヘルド、材質判定、PMI、蛍光 X 線分析、発光分光分析

## 1. はじめに

近年、国内では海外向けの石油・化学プラントなどで使用されるバルブや流量計などの鉄鋼品を中心に、品質保証・品質管理の観点から、製品を製造する際に購入した金属材料について、材質を保証または確認する目的で PMI（Positive Material Identification：現地材質判定）検査が実施されるようになってきた。

また、過去（2006、2010 年）に鉄鉱石や鉄鋼原材料の価格が高騰したことがあり、その際に外国製鉄鋼材料の偽造品や粗悪品が国内に流通したことがあった。現在でも一部の外国製鉄鋼材料は要求規格とは異なる場合がある。そのため、メーカー側も受入材の材質確認やミルシート（検査証明書）通りの材料を使用した製品であることを保証する目的で、また最近ではエンドユーザーからの製造仕様書に「PMI」が要求事項として盛り込まれていることが多くなってきたことなど、PMI 検査の需要が高まっている。

PMI 検査の方法は多数知られているが、現在では発光分光分析法か蛍光 X 線分析法の二つが主流となっている。

当社では可搬型発光分光分析法の PMI 検査装置（写真 1）を所有しているが、社外で実施する出張検査の要請にも迅速に対応し、持ち込み検査を含めた PMI 検査の能力向上を目的として平成 24 年度にハンドヘルド型蛍光 X 線分析法による PMI 検査装置（Bruker AXS 社製：写真 2）を導入した。



写真 1 発光分光分析法 PMI 検査装置

\*1：計測事業部 化学環境部 課長



写真2 ハンドヘルド型蛍光X線分析法PMI検査装置

既に稼働中である可搬型発光分光分析法のPMI検査装置との用途や特徴について比較し、ハンドヘルド型蛍光X線法によるPMI検査装置の材質判定への有効性を調査したのでその概要を紹介する。

## 2. 蛍光X線の原理

物質に加速電子やX線を照射すると特性X線が発生する(図1)。励起された原子が基底状態(最低エネルギーの状態)に戻るときに元素特有(固有)のエネルギーが発生するが、X線を照射した際に発生する特性X線を蛍光X線という。この特性X線のエネルギーを強度として計測することにより、非破壊で多元素の同時分析が可能になる

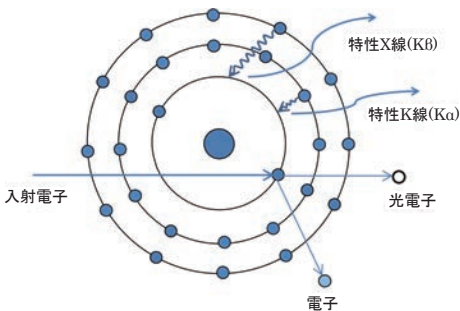


図1 特性X線の発生概略図

(図2)。また、前処理が他の分析方法に比べると簡素で粉末、液体、固体試料中の元素分析にも対応できる。

## 3. PMI検査の概要

鋼材を購入した際に添付されるミルシート(Mill Sheet: 材料証明書)には、鋼材の製造者名、証明書番号や材料規格の他に機械試験結果、成分分析結果などが記載されている。

製品がミルシートに記載されている材料規格(AMS、JIS等)やエンドユーザーの要求通りの材料規格で、製造・製作されたかをその製品に対して直接検査するのがPMI検査である。そのため、試料形状が機器分析用標準試料のような平面部が無い場合や検査箇所を研磨できないなどさまざまな要因により分析精度が維持できない場合がある。

よって、PMI検査は、含有されている組成成分の真値を求める定量分析ではなく、各組成成分の測定値が対象試料に規定されている成分規格の範囲内であるか否かを判定するものである。例えば、SUS304材(JIS G4303)のPMI検査ではニッケル(Ni)とクロム(Cr)が主な検査対象元素となり、その測定結果が成分規格の範囲内(Ni: 8.00% - 10.50%、Cr: 18.00% - 20.00%)か否かを調査することになる。SUS304L材ならば、これに炭素(C:  $\leq 0.08\%$ )が追加される。

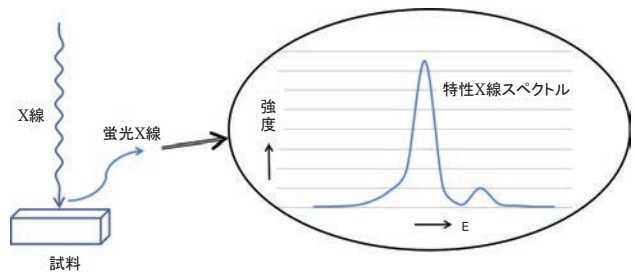


図2 蛍光X線と特性X線スペクトル

現在のPMI検査では、発光分光分析法（スパーク法&アーク法）と蛍光X線分析法の2種類の方法が主流である。

#### 4. ハンドヘルド型蛍光X線分析装置の特徴

本装置は、ロジウム（Rh）ターゲットのX線管球を用いたエネルギー分散型蛍光X線分析（EDXRF：Energy Dispersive X-ray Fluorescence）装置であり、軽量かつ可搬性に優れた装置である。

写真2に装置全体を示す。ノーズ部に赤外線センサーが備えられており、試料のない状態では、X線が発生しない様にセーフロック機構が装備されている。

本装置は、金属材料のみを対象としたPMI専用の検査装置であり、低合金鋼やステンレス鋼などの鉄基材の他に耐熱鋼（ニッケル鋼）、真鍮、銅合金鋼、コバルト合金鋼、ジルコニウム合金鋼、チタン合金鋼、アルミニウム合金鋼など多種多様な鋼材に対応可能である。ただし、蛍光X線分析法では、軽元素である炭素（C：カーボン）を分析することはできない（可搬型発光分光分析装置は分析可）。

#### 5. ハンドヘルド型蛍光X線分析装置の用途

表1にPMI検査におけるハンドヘルド型蛍光X線分析装置と可搬型発光分光分析装置の特徴を比較した結果を示す。

ハンドヘルド型蛍光X線分析装置は、複雑な装置較正が不要なため熟練の測定員が不要であり、重量も1.5kg程度と可搬型発光分光分析装置（本体30kg程度）に比べて大幅に軽い。また、一般的な低合金鋼・ステンレス鋼などの鉄基材の他に、耐熱鋼などの非鉄鋼材にも幅広く対応できる。

ハンドヘルド型蛍光X線分析装置は機動性・操作性に優れ、非破壊で迅速な測定ができる点では可搬型発光分光分析装置よりも優位性がある。しかし、軽元素である炭素（C：カーボン）が測定できないため炭素鋼やLow Carbon鋼（例：SUS304とSUS304Lの区別）の材質判定には向かない。また、X線を使用しているため、放射線の漏洩対策（放射線防護）や放射線管理など放射線に関する対応や知識が必要となる。

以上の特徴に加え、測定項目や試料形状、更には周辺環境（検査場所）等の検査条件を考慮して測定方法を選択することが望ましい。

#### 6. 測定精度と適応範囲

本装置の定量分析は、FP法（Fundamental Parameter Methods）を適用している。FP法の定量値は蛍光X線強度からの計算値であるため、鋼種や測定箇所（凹凸の有無・大小や平面・局面等の形状違い）、周辺環境（気温、湿度）の変化によって測定値にバラつき（測定誤差・許容差）が生じる。

本項では、測定精度の確認と測定箇所による適

表1 PMI検査における蛍光X線法と発光分光法の特徴の比較

項目	ハンドヘルド型 蛍光X線法	可搬型 発光分光法	解説
C(炭素)	分析不可	<b>分析可</b>	決定的な違い
分析痕	<b>無</b>	有	非破壊
機動性	1.44kg	30kg(本体+プローブ)	持ち運びが容易
操作性	較正不要	要較正	取扱容易
対応鋼種	左記+ <b>Ti, Co, Zn</b>	<b>Fe, Ni, Al, Cu</b>	全ての鋼種に対応
突合せ溶接部	対応可	形状により対応可	試料形状による
隅肉溶接部	形状により対応可	対応不可	試料形状による
養生	要放射線管理	不要	フィルムバッチ着用

応範囲を把握するために、FP法による感度係数の較正や試料の表面状態の違いによる測定結果への影響の有無、微小部の測定可否について調査を実施したので、その結果を以降に記す。

測定結果に対する評価については、PMI検査の合否判定では一般的な判定基準となっている「分析許容差±10%以内（溶接部は±12.5%以内）」を適用する。この判定基準は、石油関連では世界的トップメーカーのある米国企業に規定されている「PMI Procedure」が基になっており、SASES-A-206.9 Acceptance Criteria（サウジアラムコ）などや個別の案件ごとに同様の内容を規定しPMI検査を実施している。日本では合否判定について統一基準としての公的規定は存在しないが、上記「PMI Procedure」の規定に則り合否判定を実施しているのが実態である。

本装置は材質判定を原則とするので、以降に示す測定結果についてはPMI検査での合否判定基準である「分析許容差±10%以内」を適用し、標準試料の値付け値に対して測定結果が±10%以内であることを確認するものとした。

## 6.1 感度係数の較正

通常、元素の定量分析には検量線法が用いられ

るが、供試料に適した標準試料が準備できないなどの場合にはFP法を用いて含有量の定量値を推定する。FP法は装置固有の係数（1次X線分布、入射角など）や物理定数（質量吸収係数、蛍光収率など）などから、蛍光X線の強度を用いて理論的に計算し、近似法により試料の組成成分を算出する方法である。

本装置のFP法では、装置に内蔵されている感度係数パラメータ（傾き・切片）を基に、各鋼種の元素毎に係数を較正することができる。感度係数の較正は数種類の鋼種について実施したが、本項ではコバルト合金の標準試料（NBS1199）と日本鉄鋼協会のステンレス鋼シリーズ（JSS650-11～655-11）およびアルミ合金の標準試料6種類について感度係数の較正結果を表2、3、4に記す。

当社所有の標準試料NBS1199（L605、NBS：National Bureau of Standards 現NIST：アメリカ国立標準技術研究所）を用いて複数回測定し平均値を算出した。試料中の各元素の偏析による測定結果への影響を排除するために測定箇所は同一箇所とした。

その結果、ケイ素（Si）の測定値は、平均値と標準試料分析成績書の値付け値とで大きな違いがあることが判明した。（表2参照）

表2 標準試料NBS1199（コバルト合金）の成分分析結果

	Si	Mn	Cr	Fe	Co	W	Ni
分析①	0.28	1.43	20.11	0.69	51.70	15.41	10.23
分析②	—	1.47	19.90	0.71	51.80	15.66	10.28
分析③	0.30	1.51	19.79	0.68	51.80	15.52	10.31
分析④	—	—	19.87	0.68	52.15	15.34	10.20
分析⑤	0.28	1.49	19.98	0.69	51.95	15.32	10.16
分析⑥	0.12	1.44	19.87	0.72	52.00	15.47	10.27
分析⑦	0.20	1.49	19.98	0.68	51.83	15.63	10.05
分析⑧	—	1.57	20.05	0.69	51.91	15.49	10.18
上記平均値	0.24	1.49	19.94	0.69	51.89	15.48	10.21
値付け値	0.83	1.42	19.90	0.65	51.60	15.40	10.20
感度係数変更後	0.59	1.51	19.93	0.66	51.59	15.46	10.14

単位:w/w%

赤字:許容差±10%以上の測定値

そこで、感度係数較正の専用プログラムを使用し、感度係数を較正した。その後再度同試料を複数回測定し平均値を算出した。その結果が表 2 中の感度係数変更後の欄に示した値である。

その結果からケイ素 (Si) とマンガン (Mn) を除く 5 元素の平均値は、値付け値との差が最大で 0.06w/w% で許容差も ±2% 以下であり、測定誤差としては低い結果となった。マンガン (Mn) の平均値は値付け値に対して 0.09w/w% 高い値を示し

たが、許容差が ±10% 以下なので測定誤差の範囲内と判断できる。ケイ素 (Si) の測定値は、較正前の平均値 0.24w/w% から較正後の 0.59w/w% と約 2 倍の測定結果となったが、値付け値に対しては 7 割程度しか改善されなかった。

ステンレス鋼材、アルミ合金材の標準試料についても同様に感度係数較正を実施した。その較正実施後の結果を表 3 および表 4 に示す。

表 3 ステンレス鋼標準試料の成分分析結果 (感度係数較正後)

標準試料名	Si	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo	Nb	Fe
JSS650-11	—	16.95	0.56	0.22	0.02	0.05	—	81.88
	0.38	16.66	0.55	0.30	0.02	0.04	—	81.97
JSS651-11	0.37	18.39	1.75	10.24	0.39	0.16	—	68.54
	0.42	18.47	1.70	10.11	0.39	0.16	—	68.53
JSS652-11	0.41	16.86	1.69	11.26	0.16	2.12	—	67.38
	0.40	16.85	1.71	11.15	0.14	2.13	—	67.33
JSS653-11	0.31	22.57	0.89	13.49	0.06	0.01	—	62.62
	0.49	22.26	0.95	13.50	<0.01	0.01	—	62.69
JSS654-11	0.35	25.10	1.66	18.96	0.16	0.10	—	53.53
	0.39	24.74	1.68	18.80	0.08	0.10	—	53.87
JSS655-11	0.38	18.36	1.74	9.37	0.14	0.10	0.55	69.34
	0.67	17.47	1.77	9.41	0.12	0.10	0.54	69.64

上段: 測定平均値

下段: 値付け値

単位: w/w%

赤字: 許容差 ±10% 以上の測定値

表 4 アルミ合金標準試料の成分分析結果 (感度係数変更後)

標準試料名	Cu	Si	Zn	Mg	Fe	Mn	Ni	Cr	Ti	Pb	Zr	Al
APEX35-M7	11.15	0.52	0.52	0.05	1.19	0.31	0.21	0.00	0.05	0.11	0.18	85.50
	11.12	0.52	0.51	0.06	1.28	0.34	0.21	0.05	0.07	0.11	0.17	85.47
APEX35-M8	9.19	1.47	1.08	0.18	0.73	0.72	0.70	0.10	0.19	0.05	0.12	85.43
	9.10	1.58	1.08	0.13	0.80	0.78	0.58	0.15	0.18	0.05	0.12	85.40
SSXB16-C-19	3.98	0.73	0.15	0.87	0.85	0.62	0.05	0.07	0.07	0.10	0.00	92.48
	3.95	0.81	0.14	0.99	0.80	0.61	0.06	0.11	0.08	0.10	0.00	92.36
ZM	-0.05	0.16	4.62	1.26	0.21	0.65	0.00	0.18	0.02	0.00	0.00	92.95
	0.02	0.15	4.51	1.10	0.20	0.60	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	93.19
75A	1.33	0.19	5.47	2.57	0.21	0.06	0.00	0.20	0.01	0.00	0.00	89.96
	1.28	0.10	5.35	2.44	0.20	0.02	-	0.24	<0.01	-	-	90.37
AL-61	1.29	2.14	0.14	0.04	1.07	0.19	1.42	-0.01	0.05	0.00	0.00	93.83
	1.30	2.13	0.16	0.18	0.93	0.16	1.30	0.03	0.06	-	-	93.75

上段: 測定平均値

下段: 値付け値

単位: w/w%

赤字: 許容差 ±10% 以上の測定値

ステンレス鋼標準試料の成分分析結果(表3)から、材質判定に必要な元素(表中太字)であるクロム(Cr)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo: JSS652-11)、ニオブ(Nb: JSS655-11)は、許容差が±10%以下の結果となった。ただし、JSS650-11のニッケル(Ni)は含有量が少ないため7割程度の値しか示さなかった。

また、ケイ素(Si)については、JSS652-11以外は許容差が±10%以上となり、JSS650-11については測定値が示されず、JSS655-11は6割程度の測定値しか示さなかった。

アルミ合金標準試料の成分分析結果(表4)から、各標準試料の材質判定に必要な主要元素(表中の太字)では許容差が概ね±10%以内となった。

しかし、含有量1w/w%以下の微量元素については、標準試料により許容差±10%以内の測定結果を示した元素(表中黒字)と許容差±10%以上の結果を示した元素とがあった。

以上の結果から、感度係数を校正すれば主要元素は許容差が±10%以内になり、材質判定が可能であることが確認できた。しかし、標準試料の種類に関わらず含有量1w/w%以下の微量元素については、標準試料の値付け値に対して許容差±10%を超える場合があった。これについては、特定の鋼種や元素に共通した結果ではないことから、エネルギー分散型蛍光X線分析によるFP法

での測定値には、含有量が少ない元素に対する分析精度の問題や感度係数校正の限界など幾つかの要因が考えられる。

## 6.2 測定箇所による影響

測定箇所における表面状態の違いが測定結果にどのように影響するのか、また影響した場合、材質判定が可能か調査した。

PMI検査を実施する際、測定箇所(被検部)は研磨して母材(素地)を露出させることが一般的である。対象試料をより正確に分析するため、塵埃や油分等の影響を除去する目的でも行われる。しかし、検査対象が完成品であったり、機械加工面であったりするなど測定箇所を研磨ができない場合がある。

蛍光分光分析法では研磨を実施しないと発光不良等により測定できない場合があるが、蛍光X線分析法では測定が可能かを調査するために、ステンレス鋼棒材を模擬試料として調査を実施した(写真3)。

棒材の断面を母材が露出した研磨部とし、棒材の表面(R部)を未研磨部として測定した。

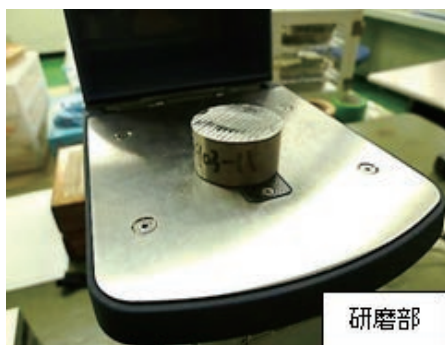


写真3 ステンレス鋼棒材を用いた表面状態の比較

表5 ステンレス鋼棒材を用いた表面状態による成分分析結果の比較

	Si	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo
研磨部(断面)	0.35	18.17	1.38	8.64	0.41	0.33
未研磨部(表面)	0.48	17.89	1.32	8.60	0.43	0.34

単位:w/w%

赤字:許容差±10%以上の測定結果

測定結果を表5に示す。測定方法は、各測定面の任意の場所で測定を複数回実施した。試料中の各元素の偏析による測定結果への影響を排除するために測定箇所は同一箇所とした。その結果から平均値を算出し、研磨部(断面)と未研磨部(表面)を比較した。

測定結果からケイ素(Si)以外の元素については、許容差±10%以内であったが、ケイ素(Si)は測定結果に0.13w/w%の差があった。主要元素やケイ素(Si)以外の他の元素が許容差10%以内であったことを考慮すれば、表面状態の違いによる影響は少なく、研磨の有無に関わらず材質判定は十分可能であると考えられる。

しかし、表面の油分や塵埃等の影響も考えられるので、材質判定の精度をより向上させるためには、できるだけ測定箇所を研磨し母材を露出させてPMI検査を実施した方が良い。

### 6.3 微小供試料分析

微小部や局面部(R部)など測定箇所において平面部が確保できない試料を測定する場合、装置測定部(X線照射部・検出部)が供試料によって完全に遮蔽できない。そのような場合でもハンドヘルド型蛍光X線装置を使用して材質判定することが可能かを調査するために、コバルト合金製溶接棒(Stellite6 φ4mm)とステンレス鋼製のネジについて調査を実施した。本項ではコバルト合金製溶接棒について記す(写真4)。

測定結果を表6に示す。調査方法は、溶接棒の局面部(R部)の中心が装置測定部の中心にあたるように設置し、任意の箇所で測定を複数回実施した。試料中の各元素の偏析による測定結果への影響を排除するために測定箇所は同一箇所とした。その結果から平均値を算出し、ミルシートの値付け値と比較した。

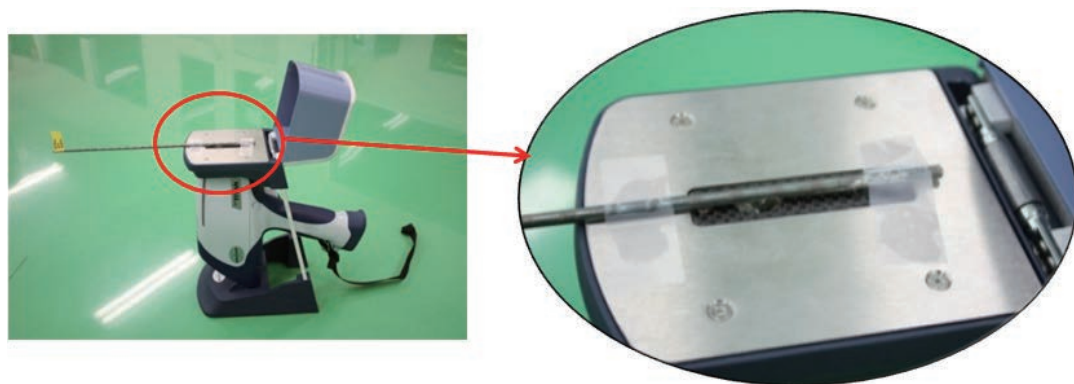


写真4 微小部を模擬した供試料の成分分析

表6 微小部を模擬したコバルト合金製溶接棒 (Stellite6) の成分分析結果

	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	W
Stellite6	1.09	29.51	0.14	2.22	61.31	2.08	0.00	4.07
ミルシート値付け値	1.33	29.40	0.06	2.16	Bal.(59.35)	2.06	0.03	4.15

単位:w/w%

赤字:許容差±10%以上の測定値

測定結果から、材質判定に必要な主要元素（表中太字）は、許容差±10%以内であり、ミルシートの値と同程度の結果を示した。しかし、ケイ素（Si）については8割程度の測定値しか示さず、マンガン（Mn）についてもミルシートの値とは大きく違う結果を示した。マンガン（Mn）やモリブデン（Mo）については含有量が微量であったことが許容差を大きくした要因と考えられる。

以上の結果から、微小部についても主要元素を材質判定の対象元素とすれば、可搬型発光分光分析装置で対応できないような微小な試料についても、ハンドヘルド型蛍光X線装置なら材質判定が可能である。ただし、専用の架台を使用するなど、放射線の漏洩対策について十分注意する必要がある。

## 7. まとめ

今回のさまざまな調査により、新規導入したハンドヘルド型蛍光X線法によるPMI検査装置は、材質判定を行う上で有効な手段として使用できることが確認できた。

測定精度については、各鋼種で感度係数の校正を実施することにより材質判定に必要な主要元素の測定精度（測定許容差）を向上させることができた。

また、発光分光分析装置では対応ができなかった未研磨部や微小部を模擬した調査でも、ハンドヘルド型蛍光X線装置の測定結果では材質判定が可能と判断できる結果となった。

しかし、含有量1%以下の微量元素については、鋼種に関わらず測定許容差が大きい元素があるため、材質判定には注意が必要である。

PMI検査を実施する上で、ハンドヘルド型蛍光X線分析装置での対応可否を判断する基準は、①炭素（C）の値が重要項目でない、②製品への疵を容認しない、③可搬型発光分光分析装置では対応不可な材質（コバルト合金、チタン合金等）、④可搬型発光分光分析装置本体の設置位置と測定箇所が4m以上ある場所（検出器のケーブル長さ4m）となる。以上の条件下では本装置は有効な検査装置である。



計測事業部  
化学環境部  
課長

高橋 剛

TEL. 045-791-3516

FAX. 045-791-3541