技術報告

チタンおよびチタン合金の機器分析用標準試料の調製

松村哲夫，小谷直美，工藤 豊，長谷川信弘，山下 孝*

(1970 年 6 月 16 日受理)

チタン合金の合金成分，純チタン中の不純物元素用の標準試料を調製した。

調製方法は実際の分析試料と同一履歴を有する製品ピレットから選別して得た以外に消耗電極式アーク溶解法，ボタン溶解法，焼結法などにより調製した試料についてはそれぞれに応じた偏析試験を行ない，標準試料としての適否を判定した。

得られた標準試料は合金系 8 シリーズ，33 試料，純チタン系 1 シリーズ，5 試料で対象元素は前者の場合アルミニウム，コバルト，クロム，鉄，モリブデン，スズ，タンタル，バナジウム，ジルコニウム，後者の場合アルミニウム，クロム，鉄，マンガン，モリブデン，パラジウム，ケイ素，スズ，バナジウム，ジルコニウムである。

均一度試験の結果は含有率に対する標準偏差率で示すと製品ピレット 0.46～1.57%，消耗電極式アーク溶解による大型インゴット 0.50～0.55%，ボタン溶解インゴット 0.53～2.97% であった。

以上のように消耗電極式アーク溶解では大量に均一試料ができる方法を確認し，アークボタン溶解では容易に任意の組成のチタン合金を製作できることを示した。また不純物元素を目的とした純チタン標準試料ではボタン形状より円柱インゴットを得る溶解法を試み満足すべき結果が得られた。

1 緒 言

これまで発光分光分析，けい光 X 線分析によるチタン中の不純物元素あるいは合金元素の定量法について報告したが¹⁾²⁾，これら機器分析にとって必要不可欠な条件は適切な標準試料の獲得にあり，正確度を含めた信頼性はこの標準試料の良否にかかっているといっても過言ではない。このような標準試料に要求される条件としては，(1) 分析対象試料と成分含有率を除いたすべての点で同一特性をもつ材料でなければならない。(2) 分析法に対して要求される精度以上の均一性を有すること，(3) 信頼しうる標準値が付けられていること，(4) その他，形状に対する要求，保存に耐えることなどがある。厳格に考えれば実現不可能な条件を，いかに克服するかが標準試料に課せられた問題といえよう。

現在チタン合金の分析標準試料は米国 National Bureau of Standards (NBS) から化学分析用として 3 種類，分光分析用 (ディスク) として 9 種類 (8Mn 系 3 種，2Cr-2Fe-2Mo 系 3 種，6Al-4V 系 3 種) が市販されているのみで，多様なチタン合金の分析のすべての要

求を満たさない。

この報告ではチタンおよびチタン合金の分析にあたって必要とした標準試料の調製過程，均一度試験結果などを述べる。なお，標準試料は一次標準試料と二次標準試料に分けることができるとされているが³⁾，ここでいう標準試料とは二次標準試料の範囲にはいるものである。

2 使用装置

消耗電極式アルゴンアーク溶解炉：金属チタンあるいはチタン合金製造用に開発されたもので，多量の標準試料作製を必要とする場合に使用した。

島津-Degussa アークボタン溶解炉：この溶解炉は Degussa 方式の炉を改良してつくったもので，水冷のつぼおよび電極を含めた溶解炉しょう部，油拡散ポンプおよび油回転ポンプの真空ポンプを含めた排気系および不活性ガス導入部，シリコン整流器を含めた電源部からなっている。

ボタン溶解炉：この溶解炉は消耗電極式アーク溶解の電極の溶接用につくられたもので溶解炉箱が非常に大きい。この溶解炉は通常大気圧 +100 mmHg の加圧ふんい気で溶解する。

その他，旋盤，ボール盤など試料加工に使用した。

3 試作標準試料の種類

この実験で調製した標準試料はインゴットまたはピレ

* 株式会社神戸製鋼所中央研究所：神戸市葺合区脇浜町 1 丁目

ット 6 個, 角型ボタンインゴット 24 個, 円柱型ボタンインゴット 5 個, 焼結材 4 個, その他小型ボタン, 再溶解ボタン数十個などで, おもなものを組成とともに Table I にまとめて示す。

4 標準試料の溶解, 加工と分析結果

4.1 大型インゴット

消耗電極式アルゴンアーク溶解炉で作製したインゴットのうち 6Al-4V 系 (目標成分 Al : 5%, V : 5%) 試料の例について述べる。

4.1.1 標準試料溶解工程

1 次溶解から 3 次溶解まで成分偏析を監視しながらくりかえした。まずブリケットにした電極をアルゴンガスふんい気で 130 mmφ 水冷銅のつぼを用いて溶解した。その操業状況を Table II に示した。1 次溶解でのインゴットは Fig. 1 に示すように、130 mmφ×385 mm でスタブとともに 22.4 kg となった。インゴットの黒線部

Fig. 1 Dimension and analytical results of 1st melting ingot

分を 5 mm 切削, 除去したのちに分析用試料を採取し分析を行なった。その結果, bottom 側にかなり大きな偏析がみられた。2 次溶解でのインゴットは外周約 5 mm を切削して clean 状態にし, さらに縦割りを行ない, その片面 42 箇所, top 3 箇所, bottom 3 箇所から分析試料各 3 g をボール盤で採取し分析を行なった。その結果を Fig. 2 に示す。この分析結果から判断すると一般製品としては偏析はほとんど無視できるが, 標準試料としてはじゅうぶん均一性があるとはいえないので 3 次溶解を行なった。clean インゴットを再度縦割りし, 不活性ガスチャンバ溶接機に入れて溶接したものを電極として溶解した。3 次溶解後の試料採取位置と分析結果を Fig. 3 に示すが, bottom 側に大きな偏析を生じた。これは炉底に charge したスタブなどの影響によるものである。以上の結果から 3 次溶解インゴットの bottom 25 mm (d) を切断することにより 2 次溶解インゴットよりも均一性のよいものが得られた。

Fig. 2 Dimension and analytical results of 2nd melting ingot (V%)

Table I Prepared standard samples (%)

Alloy	Al	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Pd	Si	Sn	Ta	V	Zr	Remarks
Ti-5Al-5Sn-5Zr 2Cr-1Fe	2.73		3.19	0.38					3.56			6.47	Button
	5.59		1.89	1.83					6.56			2.87	Button
	5.24		2.16	1.32					5.03			4.28	Billet
	3.81		3.48	1.39					2.78			3.84	Button
	6.89		0.92	0.25					5.74			7.32	Button
Ti-5Al-2Cr-1Fe	3.04		2.22	2.22									Button
	3.86		0.89	1.49									Button
	5.68		2.64	1.15									Billet
	5.66		2.94	0.77									Button
	6.76		4.54	2.79									Button
Ti-5Al-2.5Sn	1.83								2.04				Button
	2.82								1.15				Button
	5.37								2.85				Billet
	5.92								2.80				Button
	6.79								1.59				Button
Ti-15Mo-4Zr						12.52						3.86	Button
						16.81						3.16	Button
						14.84						4.07	Billet
						13.61						5.63	Button
						17.91						6.87	Button
Ti-8Al-1Mo-IV	6.05					0.39					0.14		Button
	6.59					1.23					1.44		Button
	8.33					1.03					1.02		Billet
	9.77					2.16					1.86		Button
	8.50					1.76					0.26		Button
Ti-8Al-4Co	5.97	1.21											Button
	7.18	2.12											Button
	4.95	3.22											Button
	9.31	5.31											Button
Ti-6Al-4V	5.50										5.15		Ingot
Ti-5Ta											4.61		Sinter
											5.22		Sinter
											0.91		Sinter
Pure Ti	0.049		0.092	0.032	0.041	0.036	0.007	0.010	0.161		0.077		Button
	0.031		0.052	0.021	0.024	0.013	0.013	0.013	0.081		0.045	0.017	Button
	0.012		0.027	0.011	0.015	0.008	0.025	0.024	0.046		0.021	0.025	Button
			0.013	0.009	0.006	0.009	0.050	0.048	0.038		0.009	0.049	Button
	0.006		0.008	0.008	0.003	0.008	0.094	0.103	0.034			0.100	Button

Table II Melting conditions for Ti-5Al-5V alloy

	1st melt	2nd melt	3rd melt
Electrode	80 mm ϕ $\times$ 1730 mm (25.6 kg)	130 mm ϕ $\times$ 385 mm (22.0 kg)	Clean ingot from 2nd melt (16.0 kg)
Stub	80 mm ϕ $\times$ 50 mm $\times$ 1 (0.8 kg)	80 mm ϕ $\times$ 55 mm $\times$ 3 (2.4 kg)	80 mm ϕ $\times$ 55 mm $\times$ 3 (2.4 kg)
Melting time	26 min	13 min	15 min
Arc current	1500 A	1500~4000 A	1500~2600 A
Arc voltage	33~40V	34~38V	34~40V
Ingot	130 mm ϕ $\times$ 385 mm (22.4 kg)	180 mm ϕ $\times$ 180 mm (23.5 kg)	175 mm ϕ $\times$ 160 mm (17.0 kg)

4.1.2 標準試料の加工方法 3次溶解インゴットのbottom (d) を切断したものから化学分析用切粉試料, 機器分析用試料(30 mm $\times$ 40 mm $\times$ 150 mm より 40mm ϕ $\times$ 30 mm のデスクに成形加工)を採取した。

4.1.3 標準値の決定と精度 分析は社内標準化学分析法(アルミニウム:原子吸光分析, バナジウム:硫酸第一鉄アンモニウム滴定)により, 分析結果は Table III に示した。チタン合金調査試料溶液(チタン合金を酸で分解して均一溶液とした)より求めた分析結果, および NBS チタン合金標準試料による結果も参考のために示した。この両者の変動と比較しても試作標準試料は満足すべき均一性を有していることがわかった。

Table III Standard values compared with the results of reference analysis ($n: 10$) (%)

Element	Prepared standard sample	Synthetic sample from solution	NBS No. 173 standard sample
Al	$\bar{x}$	5.50	6.16
	σ	0.030	0.041
	ν	0.55	0.67
V	$\bar{x}$	5.15	5.14
	σ	0.026	0.022
	ν	0.50	0.43

$\bar{x}$: Average; σ : Standard deviation; ν : Coefficient of variation in %; Values in parentheses represent those of certified NBS standards

4.2 製品ビレット

実際の生産工程に流れているビレットから最も均一と

Table IV Results of segregation test of billet for standard samples (%)

Element		KS155ASZ	KS130ACF	KS115AS	8Al-1Mo-1V	15Mo-4Zr
Al	$\bar{x}$	5.24	5.69	5.36	8.33	
	σ	0.030	0.045	0.046	0.041	
	ν	0.58	0.79	0.86	0.50	
Cr	$\bar{x}$	2.16	2.64			
	σ	0.010	0.017			
	ν	0.46	0.66			
Fe	$\bar{x}$	1.32	1.17			
	σ	0.014	0.017			
	ν	1.07	1.48			
Mo	$\bar{x}$				1.02	14.84
	σ				0.014	0.089
	ν				1.38	0.60
Sn	$\bar{x}$	5.03		2.83		
	σ	0.032		0.028		
	ν	0.63		1.00		
V	$\bar{x}$				1.03	
	σ				0.010	
	ν				0.98	
Zr	$\bar{x}$	4.28				4.07
	σ	0.037				0.064
	ν	0.88				1.57

$\bar{x}$: Average; σ : Standard deviation; ν : Coefficient of variation in %

Fig. 3 Dimension and analytical results of 3rd melting ingot

考えられる部分を採取し標準試料に加えた。均一性試験の結果じゅうぶん利用できるものであることがわかった。試料採取位置は省略するが、ビレット内の偏析試験結果を Table IV に示した。

4.3 ボタン溶解標準試料-チタン合金

4.3.1 溶解 すべての標準試料が分析対象試料と同一履歴を有していることが理想的ではあるが、機器分析用標準試料系列には、いわゆる規格外の組成をもった試

料が必要となる。このような要求を簡単に満足させるためにボタン溶解試料を利用することにした。

調製はスポンジチタン (2~20 メッシュ) に各添加元素の金属を加えて 45 mmφ のブリケット (150 g) に成形しボタン溶解炉で溶解した。溶解条件は 760 mmHg + 100 mmHg アルゴンガスふんい気、電流 600 A、電圧 20 V、溶解回数は均一性を上げるため表裏交互に 6 回くりかえした。

4.3.2 偏析試験 ボタンインゴットの偏析を調べるため、Fig. 4 に示す 8 箇所からボール盤で 0.3 g の分析試料を採取した。得られた結果の 1 例を Table V に示す。これより標準試料としてじゅうぶん使用できると判断し各ボタンインゴットを 40 mmφ、厚さ 10 mm のデスク試料 (2 個) に成形し、その表面から切削試料をとり、Table I に示したような標準分析値を決定した。

なお、この試料についてはけい光 X 線分析によっても偏析調査を行なったので、KS-130 ACF (5Al-2Cr-1Fe)

Fig. 4 Dimension of a button ingot and sampling position

Table V Results of segregation test of button ingot for standard samples

Titanium alloy	Average (%)	Standard deviation (%)
3Al-4Sn-6Zr-2.5Cr-0.5Fe	Al 2.83	0.054
6Al-7Sn-3Zr-1.5Cr-2.0Fe	5.68	0.051
4Al-3Sn-4Zr-3.5Cr-1.5Fe	3.86	0.085
7Al-6Sn-7Zr-1.0Cr-0.25Fe	6.94	0.069
3Al-2.5Cr-2.0Fe	2.93	0.056
4Al-1.0Cr-1.5Fe	3.86	0.060
6Al-3.0Cr-0.5Fe	5.85	0.010
7Al-4.0Cr-3.0Fe	6.86	0.056
3Al-3.5Sn	1.76	0.032
4Al-2.0Sn	2.77	0.046
6Al-3.0Sn	5.97	0.032
7Al-1.5Sn	6.90	0.113
6Al-0.5Mo-0.25V	6.07	0.041
7Al-1.5Mo-1.5V	6.57	0.067
10Al-2.5Mo-2.0V	9.60	0.087
9Al-2.0Mo-0.5V	8.47	0.129
6Al-1Co	6.04	0.179
7Al-2Co	7.13	0.118
5Al-3Co	4.81	0.071
9Al-5Co	9.29	0.057
12.0Mo-4Zr	Mo 12.36	0.184
16.5Mo-3Zr	16.89	0.408
13.5Mo-6Zr	13.27	0.170
18.0Mo-7Zr	17.34	0.215

の例について試験結果を述べる。Fig. 5 はさきに得られた2個のデスク試料間の差を示したものである。斜線部はくりかえし測定の違いを表わす。ほとんどの試料は均一とみなせるが、No. 7 のように大きな偏析のある試料も存在する。Fig. 6 には表面より1 mm 単位で削り込み、面間における含有率の変動を示した。鉄は表面ほど富化されていることがわかり、No. 7 は全般に偏析が現われ

Fig. 5 Difference between two specimens taken from one button ingot (hatching : difference of two measurements)

Fig. 6 Layer segregation of the elements in button ingot (Sample No. 1 and No. 7)

ている。

この形のボタンインゴットの偏析についてはさらに詳しい研究がなされており、別の機会に報告する予定である⁴⁾。

4.4 ボタン溶解標準試料-純チタン中の不純物元素

多くの微量不純物元素を偏析なく均一溶解するには層状に凝固する大型の消耗電極アーク溶解では不適當であると考え、ボタン溶解法をとることにした。Table I に示した不純物元素をスポンジチタンに添加し、150 g のブリケット2個をそれぞれについて調製する。これをボタン溶解炉に入れ、4.3.1 に示した溶解条件で溶解した。このようにして Fig. 4 のボタン2個が得られた。次に均一性を増し形状を整えるためそれぞれのボタンを3等分した計6個をふたたびアーク溶解し、Fig. 7 に示

Fig. 7 Schema of crucible for pure Ti melting

a : Electrode; b : Water cooled Cu crucible; c : Sheet of pure Ti 0.3 mm

Table VI Difference of concentration between top and bottom of titanium ingot (%)

		Al	Cr	Fe	Mn	Mo	Pd	Si	Sn	V	Zr
A	{Top	0.045	0.082	0.33	0.038	0.034	0.006	0.010	0.171	0.082	—
	{Bot	0.053	0.102	0.30	0.043	0.037	0.007	0.010	0.150	0.072	—
	{ $\bar{x}$	0.049	0.092	0.32	0.041	0.036	0.007	0.010	0.161	0.077	—
	{R	0.008	0.020	0.03	0.005	0.003	0.001	0.000	0.021	0.010	—
B	{Top	0.032	0.052	0.22	0.024	0.014	0.012	0.013	0.079	0.042	0.015
	{Bot	0.030	0.052	0.20	0.024	0.011	0.013	0.013	0.083	0.047	0.018
	{ $\bar{x}$	0.031	0.052	0.21	0.024	0.013	0.013	0.013	0.081	0.045	0.017
	{R	0.002	0.000	0.02	0.000	0.003	0.001	0.000	0.004	0.005	0.003
C	{Top	0.011	0.025	0.11	0.014	0.008	0.023	0.022	0.046	0.021	0.025
	{Bot	0.013	0.029	0.11	0.016	0.008	0.026	0.026	0.045	0.020	0.025
	{ $\bar{x}$	0.012	0.027	0.11	0.015	0.008	0.025	0.024	0.046	0.021	0.025
	{R	0.002	0.004	0.00	0.002	0.000	0.003	0.004	0.001	0.001	0.000
D	{Top	0.005	0.013	0.10	0.006	0.009	0.049	0.043	0.039	0.009	0.048
	{Bot	0.006	0.013	0.07	0.006	0.008	0.050	0.053	0.037	0.008	0.049
	{ $\bar{x}$	0.006	0.013	0.09	0.006	0.009	0.050	0.048	0.038	0.009	0.049
	{R	0.001	0.000	0.03	0.000	0.001	0.001	0.010	0.002	0.001	0.001
E	{Top	—	0.008	0.08	0.003	0.008	0.093	0.092	0.034	—	0.103
	{Bot	—	0.008	0.08	0.003	0.007	0.094	0.113	0.033	—	0.097
	{ $\bar{x}$	—	0.008	0.08	0.003	0.008	0.094	0.103	0.034	—	0.100
	{R	—	0.000	0.00	0.000	0.001	0.001	0.021	0.001	—	0.006

のように、装入したボタンインゴットを均一な溶融状態にしたのち 0.3 mm 厚のチタン円板を溶かし抜き 34 mm ϕ るつぽに鑄込んだ。

得られたインゴットは 34 mm ϕ ×45 mm の円柱でこれを中央から切断し 2 個のデスク (約 70 g) として top, bottom 面の成分比較を行なうとともに切断面から切粉を採取し 標準値決定のための化学分析試料に供した。top, bottom の比較分析結果は Table VI に示した。不純物元素定量の精度を考慮し実用的にじゅうぶんな均一性を有しているものと判断できる。

4.5 焼結試料

チタン合金の試料調製は粉末焼結法でも可能である。本研究では Ti-5Ta 合金試料について検討した。合金成分の金属粉末を混合しブリケットにしたのち、約 1400 °C で真空中で強熱して焼結合金を得た。

4.6 再溶解分析試料

最近の発光分光、けい光 X 線分析においては一定形状 (ディスク) の試料が多く用いられる。そのため不定形試料 (切粉, 線, 板片など) の分析には、ボタン溶解炉を用いて再溶解し所定の形状を得るという手段が講ぜられる。標準試料作製を目的とした溶解技術の修得により再溶解試料の分析についての可能性を確かめておくことにした。この場合処理前後における組成の同一性が絶対必要条件となる。したがって、もとの成分が再溶解により揮散消失しないことを確かめておく必要があり、これについては蒸気圧の低いマンガンは例外として良好な結果が得られている⁴⁾。Table VII は本研究で行なった実験の 1 例であるが、じゅうぶん実用可能であることがわ

Table VII Example of analyses of remelted samples (%)

Sample	Al	Cr	Fe	Sn	V
Ingot	5.67				5.15
Remelted sample 1	5.69				5.17
Remelted sample 2	5.67				5.13
Ingot	5.19			2.79	
Remelted sample	5.14			2.79	
Ingot	5.68	2.46	1.08		
Remelted sample	5.68	2.39	1.01		

かる。

このような技術は添加法による未知試料の分析が可能となることを示唆し、実際の実験でも良好な結果が得られた。Fig. 8 は 5Al-5V 合金に純チタンを添加し、1 系列の試料を溶製して検量線を作成したものである。溶

Fig. 8 Analytical curves for Al and V on remelting samples

解炉は島津-Degussa 真空アーク炉を使用した。Fig. 8 には上面と下面の測定値をプロットしたが、特に大きな差は認められず既製検量線とよく一致した。このことは基準試料が1個あれば分析対象濃度範囲での検量線の作成が可能であり、したがって共存元素の影響を考慮することなく分析が可能となることを意味する。この方法によれば、新しいチタン合金の開発においても容易に標準試料の作製が可能となり、これら試料の分析にけい光X線分析法を導入することができる。

5 考 察

標準試料作製について：標準試料に要求される条件のなかで最もたいせつなことは均一性の保証である。これには均一性の判定基準をどのようにして設定するのか、および均一性確認のための測定方法をいかにするかという二つの問題がある。NBS チタン合金標準試料においては、“Material was accepted for use as standard samples when the overall variation in composition of the cross section and along the length did not exceed plus or minus one percent of the amount shown to be present by the specific testing employed” という基準を設けている⁵⁾。ソ連においてチタン-鉄合金の標準試料調製が行なわれたという報告によれば0.15~0.30%の鉄の分析の許容誤差は $\pm 10\%$ (relative)で、標準試料としての均一度はこれの1/10~1/5でなければならないという基準が示されている⁶⁾。

また中島ら⁷⁾はジルカロイ-2 標準試料の均一度について、けい光X線分析法を用い測定誤差を基準に均一性の尺度を設定している。中島らは同じ報文のなかで測定方法についても詳しく述べているが、本報の対象と材質、含有率などが異なるのでこれを直接適用することはできない。

本実験で行なったインゴットの偏析試験結果では、(d)部を除いて $\sigma_{Al}: 0.030\%$, $\sigma_V: 0.026\%$ となりNBSの基準をじゅうぶん満足させている。標準値決定においてランダムサンプリングした試料の分析結果は、均一溶液試料による分析誤差と同程度であり、同時分析したNBS試料より変動が小さいことからNBS標準試料にまさるとも劣らないものであるといえよう。

製品ビレットより抽出した標準試料は分析試料とほぼ同一履歴を有するという点で問題は少ない。一方新たに調製する標準試料について考察すれば、消耗電極式アーク溶解は水冷銅のつぼ中で溶湯は層状に凝固していくため偏析の生ずる危険度は大きいと考えられるが、適切な母合金の使用やブリケットの製作、あるいは1次溶解イ

ンゴットを縦割りして、top, bottomの組み合わせを逆転させ再溶解の電極にするなどの技術により標準試料作製にじゅうぶん使用できることがわかった。NBS標準試料は“by a triple-arc melting process under vacuum”とのみ記されており詳細は不明である。

ボタン溶解標準試料はFig. 5に示すように異常に大きな偏析を生ずる場合があるので、理想的な方法とはいえないが、4.6で述べたように再溶解による不定形試料の分析、添加法による未知試料の分析に適用できるなど利用価値は非常に高い。この際併行して2試料作製するなどの方法を取り、分析精度の維持と異常値の発生を防止するという注意が必要であろう。

焼結法の場合、けい光X線分析用標準試料としてはやや問題がある。Ti-5Ta合金を用い、 TaL_α , TaL_β 線について計数値を検量線上にプロットすると圧延材の場合と異なり、 TaL_α , TaL_β 線では明確な差を生ずる(Fig. 9)。圧延材と焼結材では試料の履歴が異なり、また TaL 線の近傍では対陰極より発生するWL線による励起が考えられるので、 TaL_β , TaL_α 線で励起される割合が試料によって異なるのではないかと推察された。ある元素を励起するにはその元素の吸収端よりわずかに短波長のX線が最も有効であるが、この場合 TaL_α に関係ある L_{III} 吸収端よりわずかに短波長側に WL_{β_2} が存在し、連続X線のほかに WL_{β_2} による励起も考えられる。 TaL_β 線に関係する L_{II} 吸収端より短波長側には WL_{γ_1} の弱い線しか存在しない。したがって管球より発生する特性X線のみによる励起を考えれば TaL_β 線より TaL_α 線のほうがよく励起されることになる。同一材質の試料ではこの割合は一定に保たれ、 TaL_α , TaL_β 線のいずれにおいても良好な検量線が得られるはずであるが、試料の密度が異なると密度の小さいもののほど一次X線は深

Fig. 9 Analytical curves for Ta compared between TaL_α and TaL_β on sintered samples

くはいり、二次X線がわずかに強く励起されるために焼結材では検量線からはずれて高くなったものと思われる。試料の密度は焼結材 3.99 g/cm³、圧延材 4.69 g/cm³と焼結材のほうが非常に小さな値を示した。

機器分析用標準試料としての評価について：本報において作製した6系列の標準試料は機器分析における検量線の作成が可能になったという点に大きな意義をもつ。検量線は分析の正確度に対して決定的役割を果たすのでこの点について詳細に考察するならば、次のようなことがいえるであろう。

まず精度については適用する機器分析に固有のものとして正確度と切り離して考えることにする。一方正確度は使用する標準試料の標準値の信頼性によって決まる。正確度を標準化学分析値と機器(けい光X線)分析値との差の標準偏差で表示するとすれば $\sigma_d = \sqrt{\sigma_{\text{chem}}^2 + \sigma_{\text{X-ray}}^2}$ となる。今回の実験結果でアルミニウムを例について考えれば、 $\sigma_{\text{chem}} = 0.010 \sim 0.179\%$ であり、 $\sigma_{\text{X-ray}}$ を0と仮定しても機器分析の正確度は $0.010 \sim 0.179\%$ になることを意味する。けい光X線分析による分析例では $\sigma_{\text{X-ray}} = 0.0285$, $\sigma_d = 0.1775$ というデータが示されている²⁾。これらの数値をみる場合 σ_{chem} には成分偏析による変動が加味されていること、およびけい光X線の立場から σ_d は合金別検量線を作成することにより若干低下するという点に注意する必要がある。 σ_{chem} については今回成分偏析の変動と分析誤差による変動の分離を行っていないのは実際分析の正確度を論ずる場合、実際試料は標準試料と同等の偏析があり、分析誤差を含めた状態で比較が行なわれること、および検量線作成において今回のボタン試料のような1デスク作製では成分偏析の試験が困難であることなどによる。標準試料と関連してもう一つ考慮すべき要因としては分析数や検量線作成に使用する試料数の問題がある。すなわち精度の比較的わるい分析法により標準値を決定したと仮定しても分析数が多ければ信頼性の高い標準値が得られ、さらに検量線作成に多数の標準試料を使用すれば同一の効果により信頼度の高い機器分析が行なえることになるであろう。実際分析にはこれらの配慮が払われることは当然のことで標準化学分析より機器分析の精度が高い場合には日常工程管理分析などにおいては信頼性の高い標準試料を用いることにより後者の分析値がより高い信頼性をもつことになると思われる。

6 結 言

この報告では発光分光、けい光X線分析に用いられるおもにディスク状標準試料調製方法の詳細を述べた。

使用した溶解法は消耗電極式アーク溶解、アルゴンアーク溶解法で、チタン合金の合金成分、純チタン中の不純物元素用標準試料を試作した結果9系列38個の試料が得られた。消耗電極式アーク溶解では大量に均一試料ができる方法を確認し、アークボタン溶解では容易に任意の組成のチタン合金を製作できることを示した。また不純物元素を目的とした純チタン標準試料ではボタン形状より円柱インゴットを得る溶解法を試み満足すべき結果が得られた。

なお、ここで試作した標準試料群は実際分析に適用し、良好な正確度、精度が得られている。

終わりに、チタン標準試料の実際の作製指導にあたられた福原義浩氏、寺田好則氏に対し感謝の意を表します。

(1970年4月、日本金属学会)
(第66回講演会において発表)

文 献

- 1) 水野知巳, 松村哲夫: 金属誌, **33**, 944 (1969).
- 2) 松村哲夫, 小谷直美, 五藤 武: 本誌, **19**, 1393 (1970).
- 3) 池上卓穂, 神森大彦, 河島磯志, 山口直治: 同上, **13**, 1060 (1964).
- 4) 松村哲夫, 工藤 豊, 長谷川信弘, 西村 孝, 河原弘道: 日本金属学会第67回秋季大会発表(1970).
- 5) R. E. Michaelis: *Appl. Spectry.*, **15**, 7 (1961).
- 6) M. I. Tsekhauskii, G. I. Khramtsov: *Chem. Abstr.*, **69**, 113291 (1968).
- 7) 中島篤之助, 高島教一郎, 伊藤照一: 金属誌, **31**, 993 (1967).

☆

Preparation of spectrochemical standard samples of titanium and its alloys. (Spectrochemical analysis of titanium and its alloy. III.) Tetsuo MATSUMURA, Naomi KOTANI, Yutaka KUDO, Nobuhiro HASEGAWA and Takashi YAMASHITA (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., Fukiai-ku, Kobe-shi)

Spectrochemical standard samples of titanium and its alloy were prepared. The various sample preparation alternatives are employed: (1) the extraction of billet from the products, which has an advantage of the same metallurgical history as analytical samples, (2) consumable argon arc melting, which is suitable to get a large scale ingot, (3) button arc melting, which is easy to obtain for all interesting alloying elements in varying concentrations in different kinds of samples, and (4) sintering of metallic powder.

Prepared standards are eight series of thirty three samples for alloys and one series of five samples for titanium. The elements are aluminum, chromium, cobalt, iron, molybdenum, tantalum, tin, vanadium and zirconium in alloys, and aluminum, chromium, iron, manganese, molybdenum, palladium, silicon, tin, vanadium and zirconium in titanium. Homogeneity

of the samples was 0.46 to 1.57% as coefficient of variation for billet, 0.50 to 0.55% for ingot by consumable argon arc melting, and 0.53 to 2.97% for button ingot.

The remelting procedure to form a button ingot and the technique to get a cylindrical ingot for a

disc sample were successfully used for X-ray analysis.

The criteria of evaluation and the performance for standards are discussed with the practical application to the X-ray analyses.

(Received June 16, 1970)

書 評

松浦良平・高島良正・田中省三 著

“無 機 化 学”

A 5 177 ページ (900 円) 広川書店 (1970)

今日無機化学の様相が 10 年前に比べて大きく変わったことは驚くばかりである。ウランの核分裂に始まる超ウラン元素の発見、希元素の化学から普通元素の化学への移行、新化合物の合成、さらに溶液化学や構造化学からみたとき従来無機化学の一分野にすぎなかった錯塩化学が有機金属化合物を含めてクローズアップされてきたこと、また材料としての高純度金属製造の要求などがその背景になっている。一口にいうと、19 世紀前半以来有機化学・物理化学の新しい台頭に押され気味であった無機化学がルネッサンスを迎えたのである。これにともなう、この 10 年間に出版された無機化学に関する書物がその内容を一新するに至ったのも道理である。これらに共通した特徴は、各論のほか総論を加えることによって、従来の記述的化学を化学の基礎概念に基づいて統一的に理解しようとする試みであったといえよう。

本書のまえがきに記されているように、無機化学に対するイメージが教授者によってかなり異なっているのはまちがいない事実であろう。無機化学を化学のなかで最も基礎的な分野の一つとして、また化学のその他の分野と密接な関連をもつ分野の一つとして捕える立場から著者らが出発していることにさしあたって異論はないであろう（他の科学に関連して化学をどのように位置づけるか、さらに化学をどのように分類するかという問題に関連して、この立場は今後議論の対象になるかもしれない）。このような立場から、本書は大学教養部または学部 3 年程度ではじめて無機化学を学ぶ者を対象にした入門教科書といえる。内容をみると、第 1 章 原子の構造 (28 ページ)、第 2 章 分子の構造と化学結合 (7)、第 3 章 固体状態と結晶構造 (17)、第 4 章 溶液の化学 (10)、第 5 章 配位化合物 (13)、第 6 章 非遷移元素 (典型元素) (54)、第 7 章 遷移元素 (42) から構成

され、章ごとに問題があげられている。1~5 章が総論、6~7 章が各論に相当し、さかれたページ数はほぼ 3:4 である。第 1 章で原子核に関する記述がやや詳しいのに対し、第 2 章の結合に関する記述は簡単である。第 3 章に格子欠陥と転位、固体のバンド理論、第 4 章に溶解、第 5 章に磁性などの節が設けられているのは本書の特徴の一つかもしれない。物理化学や分析化学での教授内容に対する配慮から説明は簡単かつ手際よくなされている。その反面やや説明不足というか、そのままでは誤解されやすいような記述がないわけではない。同じことは各論の部分についてもいえるように思う。これは、化学が本来個別科学であるという本質にかかわる問題であり、あなたがち著者らのせいとはいえないであろう。各論では最新の事がらを入れようとして、各族ごとに有機金属化合物その他興味ある化合物があげられているのも特徴の一つであり、おそらく初歩学生の関心をひくだろう。入門教科書として標準的な内容というものが定まっているわけではないが、加水分解、疑似ハロゲンとか液体アンモニアの性質、酸素の常磁性などについてはまったく触れられていない。全体として説明が必ずしもじゅうぶんでないという印象は残るが、ページ数からみてやむを得ないであろう。いろいろ欠点がないではないが、新しい入門教科書という所期の目的は一応達せられているように見える。180 ページにも満たない教科書だけに、著者らは何を取り上げ何ページをさくかについてたいへん苦心されたであろうことは容易に想像でき、払われた努力と試みに対し敬意を表したい。本書を教科書に使って著者から直接講義を受ける学生は恵まれていると思う。

(守永健一)