金属チタンおよび合金のカントメーター による分析

沢 田 敏 男*

Analysis of titanium and its alloy by the production control quantometer
(UDC 545.82 : 669.295)

SAWADA Toshio*

By use of ARL 1.5m production control quantmeter, analysis of titanium and its alloys have been carried out through point-to-plane method.

The operation conditions are established as follows:

	Impurity Elements	Alloying Elements
Inductance, μH	50	50
Resistance, Ω	200	5
Capacitance, μF	20	12
Pre-spark (Arc), sec.	10	20
Integration time, sec.	about 20	about 20
Upper electrode	flute sample, positive	
Lower electrode	graphite rod 1/4 inch dia. 120cone	
Analytical gap, mm	3	

The results of analysis for Fe, Si (impurities) ; Ni, Cr, Mn (alloying elements) are successfully carried out on a routine analysis, and these elements are determinable with coefficient of variation of about 4-10%.

(Received July 31, 1961)

1. 緒 言

金属チタンおよびチタン合金の工業分析に分光分析法がしばしば用いられている。すなわち溶液試料をポーラスカップの補助電極でスパーク法を用いて定量する方法¹⁾ また炭素電極に含浸させてアーク法を用いて定量する方法²⁾ あるいは酸化物にして定量する方法がある。しかし金属工業における日常分析には、これらの方法では、溶液試料の調製、炭素補助電極の成形、品質などの問題があつて、操作上手数がかかり、また誤差の生じやすい欠点がある。J.T. Rozsa³⁾ は金属試料を用いての分光分析法を述べているが、鉄鋼、アルミニウム工業に広く利用されているように金属試料を用いれば、さらに迅速となつて便利で、とくにカントメーター分析ができれば一層迅速となつて広く利用されるであろう。

そこでアルミニウム合金および銅合金用に組立てられたカントメーターを用いて、鍛造材、圧延材の製品、半製品を対象として、不純物成分の Fe, Si, 合金成分の Cu, Ni, Cr, Mn の定量分析方法についての実験検討を行ない、適当な分析条件を選びえたので報告する。

2. 実験方法

装置には、A. R. L 製の 1.5M - Production Control Quantometer と発光装置に A. R. L 製の High precision source unit を用いた。受光スリットが固定であつて、スペクトル線を選択することができないので Table 1 に示すようなスペクトル線対を用いた。また内部標準には基金属である Ti スペクトル線を用いるのが一般の方法であるけれども、本装置に含まれている Ti スペクトル線は、微量を定量するための感度の高い 3372.8Å で

* 住友軽金属工業(株) Sumitomo Light Metal Works

Table 1 Line Pairs

Element	Wave length
Fe	2739. 2×2
Si	2831. 6
Mn	2949. 2×2
Cr	2677. 2×2
Ni	3003. 6×2
Cu	5051. 5
Refl. Beam	Inst. Stand.

あつて内部標準としては不適當である。その代りに、零次線を受光する Reflected Beam があるので内部標準に Reflected Beam を用いることにした。

標準試料および実験試料は金属組織、共存元素の影響がしばしば問題になるが、本実験では圧延材、鍛造材のなかから適当な含有量のものを選び、合金元素には二元合金の圧延材を用いて、正確な化学分析値を求めて標準試料とした。試料の表面は旋削するか、圧延材の場合にはスクレーパで削つて平滑にした。

励起条件にアルミニウム合金、鉄鋼の分析によく用いられている Table 2 に示すような種類を選び、予備放電時間、試料間隙、試料大きさなどの操作の上の諸条件を検討して、検量線、再現性の分析精度について比較実験した。

3. 実験結果とその検討

3.1 予備放電時間について

予備放電時間を選定するために上記の3種類の発光条件について、約1分間、それぞれのスペクトル線の強度変化の瞬間値を観察した。Fig.11に、高圧スパーク法の放電における強度と放電時間との関係を Mn 3%, Fe 0.3%の試料について結果を示す。Fig.1より R. B (内部標準線)は最初から約20秒の間は強度が増加して、20~30秒に最高となる山がある。30秒後はわずかに減少した強度で変化の少ない状態が60秒まで続いた。しかしバラツキが大きい。これは放電中に発生する熱や対電極の黒鉛棒の消耗による間隙の変化、電極棒の先の表面状態

の影響とも考えられるので、強度の減少する30秒で放電を止め、新しい電極と取替えて、放電跡を再び放電して、強度変化の瞬間値を観察した。この結果、図中の(A)で示したようにバラツキも少なく最高の強度で約30秒

Fig. 1 Intensity-Time curves for R.B., Fe, Mn with H.V.S.

Fig. 2 Intensity-Time curves for R.B., Fe, Mn with L.V.S.

Fig. 3 Intensity-Time curves for R.B., Fe with L.V.A.

Table 2 Excitation Conditions

	High voltage spark	Low voltage spark	Low voltage arc
Inductance (μ H)	360	50	50
Capacitance (μ F)	0.0007	12	20
Resistance (Ω)	residual	5	200
Out-put voltage (V)	15K	940	940

Counter - electrode 120° cone 1/4" graphite (-)

Sample flat (+)

の間は変らなかつた。この現象は Mn 2949.2×2のスペクトル線にも見られた。Fe 2739.2×2のスペクトル線では含有量が少ないために約30秒で強度の減少はみられず、変化のない状態が続くと考えられる。

Fig. 2 に、低圧スパーク法における実験結果を示す。R.Bは高圧スパーク法の場合とちがつて最初から強度の高い値を示し、約10秒の間は徐々に減少して以後は変化のない状態が約60秒までは続く。Mn, Feのスペクトル線は最初から約20秒の間は徐々に増加して、以後は変化のない状態が続くとみられる。

Fig. 3 には、低圧アーク法における R.B, Feの実験結果を示す。図に示すように R.B, Feともに最初から約10秒の間は増加する。10秒以後はわずかに増加する傾向がみられるが、10秒後の約20秒間は変化がないともみられる。しかし放電時間が長くなると放電熱のために強度が高くなった。

以上の実験結果から高圧スパーク法では、予備放電時間に30秒を選び、新しい黒鉛電極棒と取替えて約20秒間放電する。低圧スパーク法では20秒、低圧アーク法では10秒の予備放電時間を与えて積分時間に約20秒を用いる条件を選んだ。高圧スパーク法のみ新しい黒鉛電極と取替える方が、よいことは、高圧スパーク法の放電が一周波の間に4回行なわれ、低圧スパーク法、低圧アーク法では一周波の間に1回の放電するのみで、時間当りの放電回数が4倍となつて放電熱、対電極の放電面の状態の影響があるものと考えられる。

3.2 試料間隙について

試料間隙の変動は強度に影響して誤差の原因となるので正確に合せることはもちろん必要なことである。一般に、試料間隙には2, 3mmの両者が用いられてるので、いずれにすべきかを定めるために、2および3mmの場合における強度の比較を調べた。すなわち、金属チタニウム中のFe (0.3%)について、3種類の励起方法で予備放電を与えずに放電し、放電時間との積分量(記録計上の読みで示す)との関係を調べた。その結果を**Fig. 4**に示す。この実験中は記録装置のアテネータ、感度調節などの測光条件をすべて同一に行なつたもので、**Fig. 4**より試料間隙と強度の関係は、高圧スパーク法では差がみられなく、低圧スパーク法、低圧アーク法には3mmの間隙の場合の方が強くなつた。また3種類の励起方法の比較ではアーク法が強いことは当然考えられることであるが、スパーク法では3mm間隙の低圧スパーク法の方がやや強い。このような結果は R.B, Si, Mn, Niでも認められた。またそれぞれの条件における関係線は前項で選定した予備放電時間に相当する高圧スパーク法の30秒、低圧スパーク法の20秒、低圧アーク法の10秒のところで折れて、強度変化がみられる。しかし、以後は直線

(1) H.V.S. Gap 3mm (2) H.V.S. Gap 2mm (3) L.V.S. Gap 3mm (4) L.V.S. Gap 2mm (5) L.V.A. Gap 3mm (6) L.V.A. aGp 2mm

Fig. 4 Relation between ΣI_{Fe} and integrating time under various conditions. (excitation, gap)

関係になつて変化のない状態が続くことを示すもので、試料間隙が2mmでも3mmでも分析はできるが、試料間隙の3mmの場合の方が強度が高いため3mmを用いることにした。

3.3 試料の厚さについて

鍛造材、圧延材の分析試料には、薄い板材とか大きい鍛造材の種々の形状のものがあり、当然、分析試料の大きさ(厚さ)の限界が問題となる。試料の大きさの影響を調べるために、まず鍛造材(Fe 0.27, Si 0.09)から厚さ約10mmの試料を4枚切出して残部の鍛造材(厚さ約50mm)とを放電してFe, Siの偏析状態を調べたが、それぞれの試料間には有意差がなく厚さ約50mmと約10mmとは差のないことがわかつた。次に4枚の試料を1, 2, 5, 10mm(厚さ)の50×50mm²の板状に仕上げて薄い試料の3種類の放電条件における影響を実験した。厚さによるFe, Siの記録計上の読みと放電時間との変化を**Fig. 5**に示す。図より高圧スパーク法では放電時間が厚さの薄くなるにつれて短くなつて、1, 2mm厚の試料は非常に短かく、半分あるいはそれ以下になつた。すなわちR. B, Feの読みが100になるまでの時間が短いのであるから、放電の全体の光の強度が強くなることを示す。Feは2mmまでは差がみられないが、1mmになると急激な増加がみられる。Siは2mmまで少しづつ減少する傾向がみられて、1mmになるとFeと同様

に発生する熱のために手の触れることができない程にあつくなくて、試料の放電跡を観察すると、裏面に放電熱による紫色の斑点が生じ、とくに1 mmの試料では放電跡と同程度の大きな跡が残っており、1 mmの厚さの試料が強度の強くなるのも熱によることがわかった。

低圧スパーク法、低圧アーク法では放電時間にわずかな増加、あるいは減少の傾向がみられるけれども、大体において許容誤差範囲内(±1秒)になつて厚さの影響

Fig. 5 Effect of the thickness on chart reading and integrating time.

Fig. 6 Working curves for iron in titanium metal with H.V.S., L.V.S., L.V.A.

Fig. 7 Working curves for ilcon in titanium metal with H.V.S., L.V.S., L.V.A.

* Fe.6および7は検量線が重なるので読みを平行移動して画いたもので、読みの値は実験値ではないただ読みの差と含有量との関係を知るために示したものである。

Table 3 Accuracy of the analysis

(L. V. A)

Elemnet	Fe (%)		Si (%)	
	A	B	A	B
1	0.23	0.030	0.085	0.008
2	0.26	0.045	0.085	0.009
3	0.28	0.045	0.100	0.012
4	0.24	0.030	0.085	0.009
5	0.28	0.045	0.085	0.009
6	0.28	0.045	0.100	0.011
7	0.26	0.030	0.080	0.009
8	0.29	0.050	0.090	0.009
9	0.30	0.030	0.100	0.009
10	0.30	0.030	0.080	0.005
$\bar{x}$	0.272	0.038	0.089	0.009
σ	± 0.023	$\pm 0.008^1$	$\pm 0.008^6$	$\pm 0.001^8$
C. V.	8.5	21.1	9.7	20.0

x : Average. σ : Standard deviation

C. V. : Coefficient of variation

Table 4 Accuracy of the analysis for the binary alloys (standard samples)

n = 8

Ti - Mn alloy	Content (%)	1.10	3.18	4.17	5.40
	H. V. S σ	± 0.065	± 0.081	± 0.21	± 0.18
	L. V. S σ	± 0.050	± 0.057	± 0.085	± 0.145
	Content (%)	7.42	9.75		
	H. V. S σ	± 0.17	± 0.26		
	L. V. S σ	± 0.20	± 0.046		
Ti - Ni alloy	Content (%)	1.05	3.06	4.99	7.03
	H. V. S σ	± 0.046	± 0.16	± 0.26	± 0.56
	L. V. S σ	± 0.020	± 0.10	± 0.086	± 0.10
Ti - Cr alloy	Content (%)	0.17	0.53	0.96	2.96
	H. V. S σ	± 0.011	± 0.066	± 0.057	± 0.16
	L. V. S σ	± 0.018	± 0.026	± 0.022	± 0.033
Ti - Cu alloy	Content (%)	0.20	0.58	1.00	3.10
	H. V. S σ	± 0.12	± 0.12	± 0.076	± 0.11
	L. V. S σ	± 0.073	± 0.088	± 0.075	± 0.10

 σ : standard deviation

に急激に増加する。厚さ 1, 2 mm の薄い試料は放電中を受けないと考える。Fe, Si も 2 mm までは影響がみられず, 1 mm になると高圧スパーク法ほどの急激な増加はみられないが増加する傾向にある。

以上の結果からいずれの放電条件においても試料の厚さによる影響は 1 mm の薄い試料では高値となる影響があつて, 2 mm 以上の試料にはみられない。また 1 mm の試料では放電熱のためにバラツキの大きい値となつて分析試料には 2 mm 以上の厚さに統一する必要がある。

3.4 検量線および再現性について

前項までに選定した分析条件にもとづいて金属チタン中の不純物 Fe, Si について 3 種類の放電条件による検量曲線を求めた。Fig. 6 に Fe, Fig. 7 に Si の検量曲線*を示す。それぞれの放電の積分時間を約 20 秒にして求めたもので, Fig. 6 に示すように Fe は高圧スパーク法の場合には直線となり, 低圧スパーク法, 低圧アーク法の場合には 0.3 % 附近から曲線となる検量線がえられて, 0.3 % 以下の範囲ではいずれの放電条件でも直線となる。

Table 5 Accuracy of analytical results

Element	Q. A	C. A	Δ
Fe	0.045	0.048	-0.003
	0.120	0.130	-0.010
	0.060	0.062	-0.002
	0.040	0.050	-0.010
	0.055	0.048	+0.007
Si	0.009	0.005	+0.004
	0.015	0.013	+0.002
	0.020	0.017	+0.003
	0.010	0.008	+0.002
	0.007	0.004	+0.003
Mn	4.09	4.13	-0.04
	4.12	4.13	-0.01
Cr	0.92	0.87	+0.05
	0.93	0.86	+0.07
Ni	4.91	5.03	-0.08
	4.85	4.95	-0.10

Q. A : Quantometric Anal Δ : Difference
C. A : Chemical Anal.

また図中に標準偏差を示したが、高圧スパーク法では σ 0.01%, 低圧スパーク法、低圧アーク法では σ 0.02%となつてバラツキは高圧スパーク法が少ないけれども、感度が前にも述べたようにアーク法がよくて検量線の勾配も大きい。Si では Fig. 7 に示すように3種類の放電条件ともに直線となる検量線がえられ、標準偏差は低圧アーク法が0.3%以下で σ 0.01 以下の小さい値を示し、バラツキが少なくしかも勾配も他の放電条件の場合よりも大きい。実際の金属チタン中の Fe, Si の量は少ないので分析には低圧アーク法を用いるのがよい。

Table 3 には2個の試料について10回の繰返し分析値から再現性を検討した結果を示す。Fe, Si ともに0.1~0.3%の含有量に対しては、標準偏差率10%, 0.1%以下の微量では、20%の再現性がえられた。

合金元素の場合には含有量が多いためにアーク法は不適当と考えてスパーク法の実験を行ない、二元合金の圧延材で検量曲線を調べたが、その形は直線あるいは直線に近い曲線となつた。Table 4 には標準試料の標準偏差を示したが偏差率は大体4%前後の値となり、日常分析として十分実用できる再現性がえられた。

4. 分析結果

金属チタン中の Fe, Si を低圧アーク法で、合金中の Mn, Cr, Ni を低圧スパーク法でそれぞれ分析を行ない、化学分析値と比較した結果を Table 5 に示す。カ

ントメータ分析値は1試料について3回分析した平均値で示し、放電後の試料から JIS に準じて化学分析を行なつて比較したが、工業的日常分析法として実用できる満足な結果がえられた。

5. 結 言

チタン中の不純物の Fe, Si, 合金成分の Cr, Ni, Mn の定量方法として、平面試料によるカントメータ分析を内部標準に Reflected Beam を用いて試み、次の条件を選んだ。

1) 低含有量には、低圧アーク法 ($L=50\mu H$, $C=20\mu F$, $R=200\Omega$) の予備放電時間0秒、試料間隙3mm 電圧940Vの条件が適当である。

2) 合金元素には、低圧スパーク法 ($L=50\mu H$, $C=12\mu F$, $R=5\Omega$) の予備放電時間10秒の条件が適当である。

3) 試料の厚さは2mm以上が必要である。

以上の条件による分析結果は日常分析として実用し得る正確さのものがえられた。

参 考 文 献

- 1) M. T. Paterson : Anal. Chem. **11** (1950) 1398
- 2) 小田, 角尾, 橋本 : 日本金属学会誌 : **22** (1958) 468, **23** (1959) 86
- 3) J. T. Rozsa. Iron Age. **17** (1953) Sept.