真空溶融法による Ti 中 O, H の分析の精度と 正確度に及ぼす諸要因の影響*

小田 伸彬** 片山 上** 遠藤 主計**

Nakaaki Oda, Noboru Katayama and Kazue Endo: Influences of Critical Factors on Precision and Accuracy in Determination of Oxygen and Hydrogen in Titanium by the Vacuum Fusion Method (Determination of Oxygen and Hydrogen in Titanium II).

In the previous report, the authors described that the vacuum fusion gas analysis using tin bath is an accurate and useful one for the simultaneous determination of oxygen and hydrogen in titanium. But it seems that papers on the influences of critical factors on precision and accuracy using the tin technique are scarce, so the authors have investigated about these influences and the following results were obtained: (1) It was ascertained that the operating temperature and the surface condition of graphite chips, especially its size, were the main critical factors for analytical procedures, and found that the most optimum conditions were 1920~1950° and, 18~20 mesh, respectively. (2) Solidification of bath and "gettering" action were observed, and we found both have tendency to decrease the rate of gas extraction. But useful techniques for restraining these influences have been found by the present authors. (3) The influence

** 日本曹達株式会社高岡工場

* 1957年4月本会東京大会に発表; 金属チタニウム中の酸素及び水素分析法 (第2報)

of Cl in Ti (produced by Kroll process) on the oxygen and hydrogen values was also discussed. (4) About 98% of oxygen was recovered by the proposed technique which gave about 5% deviation in the terms of coefficient of variance for 0.01% oxygen level, and about 8% for 0.001% hydrogen level. Moreover, the lowest limit of determination were 0.003% for oxygen and 0.0002% for hydrogen.

(Received May 15, 1958)

I. 緒 言

著者らは先に Sn 浴による真空溶融ガス分析法を各種 Ti 中の O, H の同時定量に適用して好結果を得たことを報告した⁽¹⁾。本報はさらにその精度と正確度に及ぼす諸要因の影響につき研究したものである。

Sn 浴法の精度と正確度についてはすでに Walter⁽²⁾, Yeaton⁽³⁾ らの報告があるが、いずれもこれらとその要因との関係については殆んど触れていない。また Albrecht⁽⁴⁾ らはグラファイトカバーの効果や Sn 融剤の量について論じているが、分析中に経験される各種のトラブルやその対策、浴の硬化、炉壁蒸着物のゲッター作用、および Kroll 法による Ti 中の共存塩素の挙動などに関する研究はいまだに殆んど報ぜられていない。他方これらの関係性を明らかにすることは本法の実用性の向上や常行分析における条件管理などのために重要なことである。かかる考慮の下に著者らは分析の精度と正確度に及ぼす諸要因の影響について二三の実験を行い、かつ常行分析のデータを統計的に処理して若干の知見を得たのでこれらの成果につき報告する。

II. 装 置 お よ び 材 料

装置は既報⁽¹⁾と同様に火花間隙式高周波誘導加熱方式による N. R. C. 09-1240 型真空溶融ガス分析装置を用いた。坩堝などのグラファイト製品は日本カーボン、日本坩堝製の高純度品を併用し、融剤用 Sn は試薬特級品を既報⁽¹⁾の方法で調製して使用した。

III. 諸 要 因 の 影 響

分析の精度と正確度に影響を及ぼす諸要因を分析法自体に限定すれば溶融炉を主体とする反応系、ガス循環部とガス量測定部とよりなる分析系のおのおのに介在する要因に大別される。後者につき酸化銅の加熱温度や McLeod 計の読みに付随する誤差などを検討した結果、いずれも再現性が極めてよいことを認めたのでここでは前者についてののみ検討する。その主なる要因としては(1)ガス抽出温度、(2)反応用グラファイトチップ(以下チップと略記)の粒度とその性状、(3)グラファイト坩堝などの脱ガス温度とその時間、(4)ブランク値、(5)浴の硬化、(6)試料および坩堝類中の不純元素によるゲッター作用、および(7)Kroll 法による Ti 中に共存する Cl の挙動などが考えられる。

以下これらの影響につき(1)~(5)については主として常行分析のデータをもとにして考察し、(6)、(7)についてはそれぞれ実験によって検討した。なお本報に示す常行分析および以下の実験における試料量とチップの量はいずれもそれぞれ約 0.2g, 3~4g である。

1. 抽出温度、チップの粒度や性状の影響

Ti 中の H は加熱によって抽出される⁽²⁾⁽⁴⁾が、O は試料

とチップとの高温接触による酸化還元反応により CO の形で抽出されるから抽出温度およびチップの粒度や性状が O の抽出に大きく影響するものと考えられる。これらの影響を明らかにするためにつぎの条件で行った常行分析のデータにつき統計的解析を試みた。分析条件のうちチップの粒度は 14~16, 18~20 メッシュの 2 水準を選び、抽出温度は既報の内標準試料⁽¹⁾の抽出曲線を管理の基準として 1800~2000° の範囲内で適宜に調節し、その他の条件は一定とした。また抽出時間は一定時間ごとの抽出ガス量(以下ガス量と略記)が恒量を示すことによって判定した。このようにして行った総計 119 回の正常な常行分析のデータを Table 1 に示すようにまず 2 水準の抽出時間に層別し、これをさらに温度 3 水準、粒度 2 水準に群分けし、おのおのの場合の分析回数求めた。

Table 1 Influences of operating temperature and size of chips on the extraction time.

Extraction time (min)	Run Number					
	25~30			35~50		
Size of Chips (mesh)	14~16	18~20	Total	14~16	18~20	Total
Operating temp. (°C)						
1900	4	12	16	8	7	15
1920	7	11	18	6	4	10
1950	10	30	40	12	8	20
Total	21	53	74	26	19	45

Table 1 から抽出温度は 3 水準のうち温度が高くなるに従い、またチップの粒度は小なる場合々にそれぞれ抽出時間が短縮され、これらの場合には Table 2 のごとくブ

Table 2 Blank values in various cases ($\mu\text{Hg}\cdot\text{l}$).

Blank value of graphite only	3~5
Total blank (graphite+Sn flux)	10~16
An example of oxygen value in Ti (0.2g)	160

ランク値も低減されることを認めた。

なお抽出温度については 1900° 以下になると Fig. 1 のごとくに Table 1 の 3 水準に比して抽出速度が鈍る結果、ガス抽出に長時間を要し、そのためにブランク値の増加や抽出の不完全などの事例をしばしば経験した。他方 1950° 以上ではブランク値の増加だけではなく、7~8 個の試料を連続分析する際にブランク値が大きく変動し精度が低下することを認めた。またチップについては粒度が 14 メッシュより大きくなるに従って反応は困難となり、逆に 20 メッシュより細くなるとガス放出が急激な時にはチップが坩堝から噴出し、装置の分解掃除を余儀なくされることも

† 粒度を分析時間別にブールした横の合計 (16:15, 18:10, 40:20) を比較することにより温度効果が求まり、3 水準のうち高い方の 1950° が有効であることが判る。

‡ 同じように縦の合計 (21:26, 53:19) を比較することにより、粒度効果として 18~20 メッシュは抽出時間に対して有意差があることが判る。

(1) 小田、蔵：チタニウム，22 (1955)，137.

(2) D. I. Walter, Anal. Chem., 22 (1950), 297.

(3) R. A. Yeaton: Vacuum, 2 (1952), No. 2, 115.

(4) M. W. Mallett, W. M. Albrecht: Anal. Chem., 26 (1954), 401.

しばしば経験した。この現象は粒度が 14~18 メッシュの場合でも起ることがあるのでチップの粒度以外にその性状

Fig. 1 Gas extraction curve of Ti in various operating temperature.

にも関係するようであるが明らかではない。このようなトラブルに対しては試料分析前に予め約 0.2 g の Ti 板を浴に投下し 1950° で 20 min, 2000° で 30 min の加熱を順次に行いチップを十分にシンターすることにより防止し得ることを認めた。

2. 坩堝などの脱ガス条件の影響

坩堝やチップなどのグラファイトによるブランク値の低減とチップの反応性の増大のためにはこれらの脱ガスをできるだけ高温で行うことが望ましいが、グラファイトの製造条件や性状から温度は 2400° 以下に制限される⁽⁵⁾。こ

Fig. 2 Some examples of gas extraction curve at optimum condition. Real lines show the cumulative gas volume and dotted the interval.

Fig. 3 Gas extraction curve in the case of solidification of bath was happened. Curve No. ①~⑦ show the run order of sample. h_b means the reading of McLeod Gauge in blank run.

のことに前述の噴出に及ぼすグラファイトの反応性とを考慮して脱ガス条件を検討した結果、抽出温度が 1900~1950° では脱ガスは 2300~2400° で通常約 4hr 行うことが適当であり、この条件下でのブランク値は Table 2 の第 1 列に示すごとくに極めて小さく約 $4 \mu \text{Hg} \cdot \text{l}$ である。

3. ブランク値の影響

既報の錫調製法⁽¹⁾で調製した錫融剤を含む全ブランク値を常行分析のデータで示せば Table 2 の第 2 列に示すごとくに極めて小さく、その変動も無視できるほど小さい。しかし温度が 1950° 以上になるとブランク値は Fig. 1 のごとく上述の 2~4 倍に増え、かつその変動も大きくなる。従ってこれが分析精度低下の原因になる可能性が大きくなる。

4. 浴硬化の影響

脱ガス温度、抽出温度、およびチップの粒度を前述の適正条件に規正すると、Ti 試料のガス抽出は Fig. 2 に示すごとくその全ガス量の大小およびガス量の時間的変化 (Fig. 2 の点線) の如何にかかわらず通常 40 min 程度で殆んど完了することを認めた。

しかるに 7~8 個の試料を連続定量する場合にガス抽出状態が分析順位によって異なり、中程の順位ではガス量が上位に比して減少し逆に後位の試料ではガス量が増加することがしばしばみられた。Fig. 3 (a) は同一試料によるその一例で順位 1~4 の曲線はほぼ重なる正常な抽出曲線を示すが、これらに比して順位 5 の曲線はかなり低く、逆に順位 6, 7 ではガス量が増加し、その勾配も緩慢な上昇を示したまま分析の終点に至っている。かかる現象は当然分析の精度や正確度に大きな影響を及ぼすのでその原因と対策につき種々検討の結果、分析の途中 (通常 4 と 5 の間) でチップを浴に追加することによりこれを防止し得ることを認めた。このことから Fig. 3 (a) の順位 5 の曲線のごときガス量の低下現象は分析順位の増加とともに浴内に TiC が蓄積し反応に預かるチップが減少するために浴が次第に硬化し、その結果チップと試料の接触が不十分となり、O の抽出が困難になったものとする。このような現象は鉄浴においてはすでに認められている⁽⁶⁾が錫浴ではまだ報告されていないようである。なお上述の現象

は Albrecht ら⁽⁴⁾の Ti 試料とチップの重量比にはある限界が存在するとの考察からもうなずかれるように思う。つぎに順位 6, 7 のガス量が順位 5 に比して逆に増加している現象は反応が緩慢となった前位試料 5 の残留ガスがこれらの順位に抽出されたものとする。さらに順位 5 と 6, 7 の現象は一見相反するようであるが各順位のブランク値を差引いた試料のみの抽出曲線 (Fig. 3 (b)) はそれぞれある時間以後に降下を示すことから前位試料の未抽出分は次位試料の分析まで浴内に残留する以外にその一部が前位試料の

(5) E. Booth, F. J. Bryant & A. Paker: Analyst, **82** (1957), 50.

(6) R. S. McDonald, J. E. Fagel & E. W. Wallis: Anal. Chem., **27** (1955), 1632.

直後に行われるブランク値の測定の時にも抽出されていることが判る。たとえば Fig. 3-(a) の順位 7 の試料のように見掛け上のガス量 (h^2) が他に比して増加していても試料のみのガス量 (h^2-h^2) は Fig. 3-(b) にみられるごとく減少している。

つぎに浴の硬化を避けるために分析途中で抽出温度を高めることも試みたが逆に硬化が促進されることを認めた。このことは抽出温度を高めることにより TiC の生成が一層助長されたものと推定され、上述のガス量低下は浴の硬化によるものと考えを裏付けるものと考えられる。

5. ゲッター作用の影響

坩堝の保持や熱絶縁に同一グラファイト粉末を長期間連用して分析した場合、ガス量が Fig. 4 (全部同一試料使用) のごとくに順位 5 以後が漸次低下し、かつ前述の浴硬化と異なる現象を経験した。この原因につき検討の結果、かかる場合には炉壁にゲッター性の強い Al, Ca などを含む暗黒色の蒸着薄膜の形成がみられ、上述の異常現象はかかる薄膜のゲッター作用によるものと推定してつぎのごと

Fig. 4 Gas extraction curve in the case of "gettering" action was happened.

き確認実験を行った。すなわち同一試料を用い浴に Sn を添加した場合と添加しない場合の抽出曲線を比較した結

Fig. 5 Comparison of gas extraction curves in the case of Sn added and not.

果、Fig. 5 のごとくにそれぞれガス量は異なるが曲線の形状が相似し、かつ Sn 不添加の場合には抽出曲線は Fig. 4 の異常現象の場合と同様な傾向を示すことを認めた。これらのことから上述のガス量の低下は浴の硬化によるもの

とは考えられない。他方グラファイト粉末の使用回数を制限し、または粉末を酸処理後十分に洗滌乾燥してから使用するなどの対策を講ずると薄膜の形成およびガス抽出の異常現象を著しく低減し得ることを知見した。このようなことから薄膜の形成はグラファイト粉末の性状およびその使用期間の長短などに関係するものと推定され、上述のガス抽出の異常現象は薄膜のゲッター作用に起因するものと考えられる。

6. 共存塩素の挙動

Ti に共存する Cl の影響を検討するためにつぎの実験を行った。すなわち Cl 約 0.1% 含む Kroll 法 Ti を試料とし、分析装置の炉とポンプを結ぶガス導管内に Cl 固定用銀網 (250~350° に加熱) を挿入し、その他の条件は前述の常行分析と同様にして 6 試料連続分析した結果を銀網を挿入しない場合の分析値と比較した。その結果銀網の挿入はガス抽出曲線および O, H の分析結果に影響を及ぼさず、また分析後の銀網には Cl が捕捉されていないこと、および上述のいずれの場合にも炉壁から Mg が検出されることが判った。つぎに Mg を含まない沃化法 Ti に $MgCl_2$ を添加した試料につき同上の実験を行い、炉壁蒸着膜の分光分析の結果 Mg が存在することを認めた。以上の結果から Kroll 法 Ti のように Cl が遊離状態ではなく主として $MgCl_2$ の形で存在すると考えられる場合には Cl は一応 $MgCl_2$ のままで炉壁に凝結し分析系内へは導入されていないものとする。従って Kroll 法 Ti 中に共存する Cl は O, H の分析結果に影響を及ぼさないものと推定する。

IV. 適正分析条件における正確度と精度

前述の適正条件における正確度を検討するために沃化法で精製した純 Ti に純度既知の TiO_2 を添加し溶融せずにそのまま Sn 箔で包みその O 回収率を測定した結果を Table 3 に示す。

Table 3 Accuracy of analysis (oxygen recovered).

Run No.	Sample No.	Sample weight added (TiO_2) (mg)	Ti weight added (g)	Oxygen calculated (A) (mg)	Oxygen founded (B) (mg)	Oxygen recovery (B)/(A) × 100 (%)
I	1	1.446	0.1744	0.5784	0.5683	98.3
	2	0.618	2015	2472	2418	98.0
	3	1.279	1999	5116	4993	97.8
	4	0.796	1990	3184	3124	98.1
II	5	1.481	2029	5924	5804	98.0
	6	0.882	1965	3448	3401	98.7
III	7	1.482	2008	5928	5874	99.1
Mean Stand. dev.						98.3 0.4

† TiO_2 以外の酸化物中の O はすべて TiO_2 に換算して加算し、また沃化法 Ti 中の O は差引いた値を示す。

Sn 浴法による O 回収率についてはすでに Walter⁽²⁾ と Mallett⁽⁴⁾ らの報告があり、前者は O を吸着させた Ti および Ti に TiO_2 を加えて溶融したものについていずれも略々 100% に近い回収率を得ている。また後者は沃化法による Ti 棒中に TiO_2 を埋めてアーク溶融したものを試料とし、ほぼ同上の結果を得ている。しかしいずれもその実験内容の詳細および測定の精度などが明らかにされていないので、それらの結果と Table 3 の測定値との比較検

討は困難である。しかし O の増減を伴いやすい溶融処理を避けた試料による著者らの実験が 98.3% の回収率を示し、かつ試料形態を異にする前二者の結果とかなりよい一

Table 4 Precision of analysis.

Analytical elements Sample No.† Run No.	O			H		
	1	2	3	1	2	3
1	0.078	0.097	0.216	0.0007	0.0010	0.0934
2	74	94	222	6	11	956
3	80	96	218	6	9	935
4	79	89	225	7	10	904
5	77	90	226	9	9	952
6	77	101	213	8	10	947
7	78		220	7		961
8			219			940
9			238			940
10			222			924
11			232			908
Mean	0.078	0.095	0.223	0.0007	0.0010	0.0936
C. V. (σ (%))	3.4	4.2	3.4	15	7.5	2.1

† Sample No. 1, 2 and 3 means sponge, powder, and ingottitanium, respectively.

致を示すことから上述の分析条件は適正であり、本法は信頼度が高いと考える。なお Table 3 の結果が 100% を僅

かに下廻る値を示す原因については今後浴中に残留する O 値などからも検討したいと考えている。つぎに本法の精度は Table 4 のごとく低 H 域 (0.001%) を除けばいずれも再現性は極めてよく、定量範囲は O 2~0.003%, H 0.3~0.0002% であることを認めた。

V. 結 言

以上を要約するに真空溶融法による Ti 中 O, H の分析の精度と正確度に及ぼす諸要因の影響および従来しばしば経験された二三の異常現象の原因とその対策を明らかにし、かつこれらの結果から本法の適正分析条件を求めた。また Ti 中共存 Cl は O, H の分析結果に影響を及ぼさないことを実験的に認めた。本法による精度を変異係数で示すと O 5% 以内, H 8% (0.001% 水準), O の回収率は約 100%, 定量下限は O 0.003%, H 0.0002% である。

終りに本稿に対し御討議下さったチタニウム懇話会分析委主査宗宮尚行博士、ならびに御討議と御校閲を頂いた東北大学金属材料研究所後藤秀弘教授および本研究に対し終始御懇切な御鞭撻と御配慮を頂いた日本曹達株式会社社長大和田悌二氏、副社長田中東馬氏、常務取締役大我勝躬氏、取締役高岡工場長日比野英一氏を始め上司各位に対し謹んで深甚なる敬意と謝意を表する。