スポンジチタンの真空溶融ガス分析試料の調製法*

小田 伸彬** 片山 上** 遠藤 主計**

Nakaaki Oda, Noboru Katayama and Kazue Endo: Investigation of Sample Preparation of Sponge Titanium by Vacuum-Fusion Gas Analysis(Determination of Oxygen and Hydrogen in Titanium, 3rd Report). In the previous report, the authors reported mainly on the influences of some factors in analytical method on the precision and accuracy in determination of gas contents in titanium by vacuum fusion technique with tin bath. The distribution of the grain size of sponge titanium produced by Kroll process is spread over so wide a range that it is presumed that there are segregations of gas impurities, especially oxygen. Therefore, segregation should be averaged so as to obtain the representative contents in any sample preparation. Under such consideration, advantages and disadvantages between a few procedures of sample preparation were investigated on the basis of experimental designation. Consequently, it has been confirmed that Pench-dividing procedure is the more desirable one compared with any other method of sample preparation. This procedure obtained by improvement of the previous one(mentioned in the first report)made it possible not only to determine gas quantities in sponge titanium itself, but also to obtain high precision in the result.

(Received January 14, 1961)

I. 緒 言

Kroll 法にて製造されるチタンはスポンジ状でその粒度分布はかなりの巾を有し、出荷製品としては通常 2~20 メッシュ範囲のものを種々の割合で混合している。このような混合試料では分析試料の調製法自体に問題が含まれるのみならず、著者らの常行分析では粒度によつて O_2 がかなり偏析していることが経験された。一方真空溶融法によるガス分析試料の採取量は通常 0.2~0.3 g を標準としているので、かかる試料を相当数調製しそれらの分析値を平均しても十分に全組成を代表させ得るか否かに疑問がもたれ、しかも信頼し得る代表値が得られたとしても常行分析の立場上手数がかかり、また装置上の制約も考慮に入れる必要がある。かかる観点から本報ではできるだけ単一の分析でスポンジチタン自体の O_2, H_2 に関する平均組成を得ることを目的として選定した 2, 3 の試料調製法相互の得失を比較検討した。

II. 比較実験とその結果

スポンジチタンのように粒度によるガス成分の偏析が認められる不均質試料の平均組成を得る方法としては、一般に試料をなんらかの手段によつて均質化するか、または代表試料を得るための方策を講ずることが望まれる。

著者らはスポンジチタンの均質化の手段として 1 気圧のアルゴンガスを導入したアーク溶融炉内でスポンジチタンを溶融するアークメルト法、また代表試料を得る方法としてスポンジチタンを 20 t/cm² の加圧下で固結させるコ

ンパクト法をそれぞれ適用した。このように前処理した試料からガス分析試料を採取するための方法として (1) 大気中でアークメルト溶塊の数ヶ所をドリルで穿孔し、得られた切屑を十分混合の上分析試料を採取するアークメルトドリル法、(2) 溶塊から数ヶの試片をほぼ立方体に金鋸で切り取るアークメルトセグメント法、(3) コンパクト試料を酸化防止のためドライアイス気流下で穿孔し、そのドリル屑から分析試料を採取するコンパクトドリル法を取上げた。またスポンジチタン自体のガス成分を直接定量する方法として (4) スポンジチタンを 2~5, 6~14, 15 メッシュ以下の 3 層に層別し、各層毎の重量に応じてベンチで数多くの分析用細粒を砕取するベンチ砕取法を採用し、前 3 者との比較を試みた。

実験に用いたスポンジチタンは全量 200 g を 4 分法で 4 群に分割して上述の各試料調製法にランダムに割当てた。分析試料は (2) では試片 1 ケの重さが 0.2 g に達するようにヤスリで表面を軽く研磨し、既報⁽¹⁾に従つて脱脂後錫カプセルで包んだ。(1) と (3) によるドリル屑は脱脂乾燥後 0.2 g を秤取し錫カプセルに封入した。また (4) の細粒はそのまま錫カプセルに 0.2 g 封入して実験に供した。比較実験は 1 ケの坩堝で連続分析可能な試料数 (8 ケ)⁽²⁾を考慮して上述の分析試料を 3 回に分けて行つた。この実験の型は乱塊法[†]と呼ばれる 2 元配置実験で、繰返し 2 回の分析結果を便宜上 Table 1, Table 2 にそれぞれ示す。

実験が管理状態にあることを確かめてから分散分析によるデータの解析を行つた結果、 O_2, H_2 とも試料調製法に

** 日本曹達株式会社高岡工場

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表; 金属チタン中の酸素および水素分析法 (第 3 報); また一部はチタン JIS 原案委員会に「チタン中の水素定量方法」として発表 (1959 年 7 月~12 月)

(1) 小田, 藪: チタニウム, No.25(1955), 5.

(2) 小田, 片山, 遠藤: 本誌, 22(1958), 408.

† 本実験では各試料調製法にて調製した分析試料を母数模型にとり、坩堝は対応のある変量模型と考えて解析した。

よつて分析結果への効果が異なり、1% 水準で有意な差があると認められた。これに対し坩堝を毎回更新することに

Table 1 Analytical results of oxygen (%) obtained for the different sample preparations.

Crucible No.	Arc-melt drilling procedure	Arc-melt segment procedure	Compact-driving procedure	Pench-dividing procedure
1	0.138 134	0.105 104	0.098 92	0.097 94
2	140 153	108 096	99 90	96 89
3	157 137	105 101	96 99	90 95
Estimated mean value & its 99% C.L.	0.143 ±0.007	0.103 ±0.007	0.096 ±0.007	0.093 ±0.007

Table 2 Analytical results of hydrogen (%) obtained for the different sample preparations.

Crucible No.	Arc-melt drilling procedure	Arc-melt segment procedure	Compact-driving procedure	Pench-dividing procedure
1	0.0028 33	0.0019 23	0.0026 22	0.0010 11
2	26 34	18 19	24 29	08 13
3	31 24	22 25	32 21	10 08
Estimated mean value & its 99% C.L.	0.0029 ±0.0004	0.0021 ±0.0004	0.0026 ±0.0004	0.0010 ±0.0004

よる効果は有意でなく、従つてその分析結果に及ぼす変動は殆んど考慮に入れる必要がない。次に各試料調製法の母平均間の差の検定を行つた結果 O_2 に関してはアークメルトードリル法とアークメルトーセグメント法の間に高度の有意差が認められ、アークメルトーセグメント法とコンパクトードリル法間では有意水準5%で差があつた。また H_2 に関しては O_2 の場合と異なりアークメルトーセグメント法とベンチ砕取法間に高度の有意差が認められ、アークメルトーセグメント法とコンパクトードリル法間に5%水準で有意差が認められた。このように試料調製法によつて分析結果が異なり、また O_2 に関し差が認められないベンチ砕取法とコンパクトードリル法間においても H_2 では分析結果に高度の有意差が認められた。しかるに著者らはできるだけ単一の分析でスポンジチタン自体のガス成分の実態を分析により把握することを目的としているから、前述の前処理を行う各試料調製法はベンチ砕取法との比較からこの目的に対し不適当であり、また前処理の管理を厳重にして酸化、吸湿を防ぎ得たとしてもそのために装置の複雑化や操作の煩雑さを招き、常行分析における試料調製法としては好ましくないと考えられる。従つて上述の目的に対し現段階ではベンチ砕取法が最も信頼し得る試料調製法である

と判断される。それでこの方法に関しさらに精密な実験による検討を行つた。

III. ベンチ砕取法に関する諸問題

出荷スポンジチタンを詳細に観察すると見掛上金属光沢の異なる2種のものが混在していることがしばしばみられた。しかるにこれらを比較分析の結果スポンジチタンの粒度にほぼ無関係に O_2 , H_2 が分布していることが認められた。

次にスポンジチタンの分光分析や化学分析の結果から一般にスポンジチタンの小粒の方に不純元素が多く、またその変動が大きいことが知られており、これら不純元素の一部は酸化物や窒化物として存在する可能性があるかと推定される。またスポンジチタンの内部よりも表面が酸化や吸湿に与かる機会が多いと推測されるので、かかるスポンジチタンからベンチで分析試料を砕取する場合砕取部位によるガス成分の変動が予想される。このために Table 3 に示す工業用スポンジチタンを前述の比較実験に従つて2~5, 6~14, 15メッシュ以下に層別し、このうち2~5メッシュのものは特に表面と内部からそれぞれ分析試料をベンチ砕取法によつて採取して、粒度および粒内部位による O_2 , H_2

Table 3 Sponge titanium used for the stratified experiment.

	Mesh size	Weight (g)	Ratio of weight (%)
Large sponge†	2~5	265	60.4
Middle sponge	6~14	155	35.3
Small sponge	less than 15	19	4.3

† After classifying into outer parts and inner parts, sample is taken from both parts, respectively.

の偏析の状況を調べた。

1. 実験の方針とその結果

上述の偏析の状況を調べるためには層別試料(4水準)を因子とした1元配置実験によるのが妥当であると考えられ

Fig.1 Graphical procedure for determining the sample size of stratified experiment.

るが、装置上の制約を受けて何回も繰返し実験ができないので、外気との接触がなく、ガス成分の変動が少ないと推定

される大塊内部を常に対照試料とした 2 水準による有意差検定を計画した。しかるにガス成分の粒度による偏析は拡散速度などから推測して O_2 よりも H_2 が内部まで速く均一に拡散すると考えられ、また H_2 は燃焼法にてもある程度求まり真空溶融法は O_2 の分析を主とするので、 H_2 よりも O_2 の偏析に着目して各層個々に必要な最少限の分析回数を決めた。すなわち対照試料とみなした大塊内部と大塊表面、中塊、小塊との O_2 値の水準差はあらかじめ分析の結果、それぞれ 0.006, 0.011, 0.019 (%) であったので、第 2 種の過誤を避ける意味も含めて近似的に Fig.1 のごとく

4 本の O.C. 曲線を作成し、この曲線群と Tang の表* から求めた曲線 (Fig.1 で $\alpha=0.05$, $\beta=0.10$ と記した曲線) との各交点の横軸の値から大塊表面 11 回、中塊 4 回、小塊 2 回強の分析回数が得られた。これらの結果はたとえば中塊については 4 回分析すればその分析結果の危険率は 5%, 信頼度は 90% であることを意味する。しかるに 1 ケの坩堝で連続分析可能な試料数を考慮して小塊の分析回数は 4 回に増やすことに決めた。

分析値およびその検討結果を Table 4~6 に示す。データの解析は原則として F 表による等分散検定を行って分析

Table 4 Comparisons of oxygen analytical values between the standardized sample and large sponge.

Exp. No.	O ₂ found (%)		
	Standardized sample	Outer parts of large sponge	
1	0.047	0.057	F -test : $F_0 = V_2/V_1 = 6 \times 10^{-6}/5 \times 10^{-6} = 1.2$ (where $V_2 > V_1$) $F(0.05)$ (d.f.10, 10) = 2.98 $\therefore F_0 < F$ (not significance) T -test : $t_0 = D/\sigma_{\bar{D}}/\sqrt{n}$ where $\bar{D}$: difference between a pair of two data. $\sigma_{\bar{D}}^2 = (D_1^2 + D_2^2 + \dots + D_{11}^2 - n\bar{D}^2) \times 1/n - 1$, and $n=11$. $t_0 = 7.9/3.02 \times \sqrt{11} = 8.68$ (highly significance) $t(10, 0.02) = 2.76$.
2	47	50	
3	44	53	
4	43	56	
5	49	55	
6	46	53	
7	47	56	
8	49	53	
9	45	51	
10	46	55	
11	41	52	
$\bar{X}$	0.0458	0.0537	
S.S.	60×10^{-6}	50×10^{-6}	
V.	6×10^{-6}	5×10^{-6}	
S.D. (σ)	2.5×10^{-3}	2.2×10^{-3}	
C.V. ($\sigma\%$)	5.3	4.2	

Table 5 Comparisons of oxygen analytical values between the standardized sample and middle sponge.

Exp. No.	O ₂ found (%)		
	Standardized sample	Middle sponge	
1	0.045	0.060	F -test : $F_0 = 4.3/1.7 = 2.5$ $F(0.05)$ (d.f.3, 3) = 9.28 $\therefore F_0 < F$ (not significance) Confidential limits (95%) : $\pm t(7, 0.05) \sqrt{V/V/n}$ $= 2.45 \times \sqrt{(4.3+1.7) \times 10^{-6}/\sqrt{4}} = \pm 0.0029\%$
2	42	58	
3	44	57	
4	47	59	
$\bar{X}$	0.0445	0.0585	
S.S.	13×10^{-6}	5×10^{-6}	
V.	4.3×10^{-6}	1.7×10^{-6}	
S.D. (σ)	2.1×10^{-3}	1.3×10^{-3}	
C.V. ($\sigma\%$)	4.7	2.2	

Table 6 Comparisons of oxygen analytical values between the standardized sample and small sponge.

Exp. No.	O ₂ found (%)		
	Standardized sample	Small sponge	
1	0.046	0.072	F -test : $F_0 = 10.9/3 = 3.63$ $F(0.05)$ (d.f.3, 3) = 9.28 $\therefore F_0 < F$ (not significance) Confidential limits (95%) : $\pm t(7, 0.05) \times \sqrt{(3.0+10.9) \times 10^{-6}/\sqrt{4}}$ $= \pm 0.0044\%$
2	49	69	
3	45	64	
4	46	68	
$\bar{X}$	0.0465	0.0683	
S.S.	9.0×10^{-6}	32.7×10^{-6}	
V.	3.0×10^{-6}	10.9×10^{-6}	
S.D. (σ)	1.7×10^{-3}	3.3×10^{-3}	
C.V. ($\sigma\%$)	3.7	4.9	

値に有意なバラツキがないことを確かめた後、対応のある平均値の差の検定を実施した。

Table 4 において F 検定の結果対照試料と大塊表面の分析値のバラツキに差がなく、 t 検定では有意水準 1% で平均値の差が有意と認められるから大塊表面の方が内部より O_2 値が確かに大きい。また各平均値の 95% の信頼区間は ± 0.0021 (%) であった。

Table 5 における対照試料と中塊の分析値のバラツキに有意差がなく、また中塊の平均値は Table 4 の大塊表面のそれよりも大きいから t 検定を行うまでもなく対照試料に対し高度に有意である。

次に小塊について分析した結果は対照試料の分析値が 0.047, 0.044, 0.049, 0.048 (%) で、その平均値と不偏分散はそれぞれ 0.047 (%), 4.7×10^{-6} % であるのに対し、小塊の分析値は 0.068, 0.067, 0.077, 0.057 (%), 平均値は 0.067 (%) でその不偏分散は 67×10^{-6} % であった。 F 検定の結果は 5% 水準で有意を示したので分散が等しくなかった。等分散の仮定が成立しない時の平均値の差の検定法は別にあるが、この原因が小塊の分析試料採取時に作意的に大きい方の粒と粉末に近い微粒を多く含んだ試料とを別個に調製して分析に供したことに起因すると考えられたので、実際問題としては Table 3 に示すごとく小塊の重量比は僅か 4.3% で、スポンジチタン自体の分析値に与える影響は小さいのであるが、改めて試料を無作為に採取し分析した結果を Table 6 に示す。

この場合 Table 6 における分析値のバラツキおよび小塊の平均値と対照試料の平均値との差に関しては Table 5 の中塊と同様の結論が得られる。

なお H_2 値に関しても O_2 と同時に得られたが、対照試料の平均値との有意差検定を行うにはデータの数不足しているため、各層別試料の平均値と変異係数を次に示す。すなわち対照試料: 0.00065 (%), 14.4% (測定数 $n=11$)、大塊表面: 0.00076 (%), 16.8% ($n=11$)、中塊: 0.00065 (%), 18.1% ($n=4$)、小塊: 0.00068 (%), 14.9% ($n=4$) であった。著者らは常行分析において H_2 値 0.0007 (%) 水準における変異係数が 15% ($n=7$) である結果を得ており、これに比し上述の分析値のバラツキは大きくないものと考えられる。

2. 実験結果の考察

各層別試料の O_2 値の有意差検定に用いた対照試料間の O_2 の平均値およびそのバラツキの間には有意な差が認められず、その全平均値は 0.0457 (%), 変異係数は 4.9% であった。これに対して大塊表面と中塊間、中塊と小塊間にはそれぞれ O_2 の平均値が 5% 水準で有意と認められた。各層別試料毎の平均値とその 95% 信頼区間を図示すると Fig. 2 のごとくなる。平均値に関しては図にみられるごとく大塊内部(対照試料)、大塊表面、中塊、小塊の順に殆んど直線的に O_2 値が増加している。つまりスポンジチタンの表面は内部よりも、また粒度が小さくなるにしたが

い、 O_2 値が増えるといえる。 H_2 値については分析回数が少ないため厳密な意味での検定はできないが、層別試料間

Fig. 2 Oxygen analytical values and its deviations obtained for each stratified samples.

には有意差がないものと考えてよからう。しかし O_2 値については明らかに偏析が認められたから、層別試料調製法を常行分析に採用する場合には 1 試料につき少くとも各層より 1 ケずつ計 4 ケの分析試料を必要とし、装置の分析能力では 1 日僅か 2 試料しか分析できないことになる。しかも分析結果は各層別試料個々の分析値の加重平均で示さねばならないから、大塊内部と表面の重量比をどのように仮定するかによつて加重平均値が変動する。いま重量比を等比と仮定して供試料のスポンジチタン全体の代表値を計算で求めると O_2 : 0.0538 (%), H_2 : 0.00068 (%) となる。これに対し各層の重量比に応じて層別試料を採取し、これらをあらかじめ混合して平均試料を調製の上、単一の分析で平均組成を代表させることは実用的には妥当と考えられる。この場合大塊に関しては特に部位による差異を考慮して内部と表面から等比で試料を採取する。この方法によつて調製した試料の O_2 , H_2 の分析結果を Table 7 に示す。この結果から前述の 4 回分析の加重平均値に対し、単一の分析で極めて良い一致を示す試料調製法が得られたと考えられる。なお本法で調製した試料を既報⁽¹⁾の分析法で分析した場合の標準誤差は繰返し 44 回の分析結果より推定して O_2 分析値の変異係数の約 11% であった。

IV. 結 言

スポンジチタンの粒度 (2~20 メッシュ) および粒内部位

* 統計学上 $\phi = \frac{\sqrt{r}}{\sigma} \cdot \frac{D}{2}$ で表わされる。標準偏差が大きな値をとれば ϕ は小となり、繰返し数 (r) が増す。本実験では安全率をみて標準偏差を既報⁽²⁾の数値 (変異係数で 5%) より大きく 7% として ϕ を計算した。

* この意味の詳細および O.C. 曲線の求め方は専門の成書を参考されたい。たとえば日科技連: 統計的方法, 第三巻, p. 252~257。

(2~5 メッシュの表面と内部) によるガス成分特に O_2 の偏析が実験により明らかにされたので、真空溶融法によるス

Table 7 Analytical results of sponge titanium by the proposed sampling technique.

Sample No.	O_2 found (%)	H_2 found (%)
1	0.057	0.0006
2	53	7
3	54	7
4	51	8
5	53	6
6	58	7
7	52	9
8	55	7
$\bar{X}$	0.0542	0.00071
S.S.	40.9×10^{-6}	6.9×10^{-8}
V.	5.8×10^{-6}	0.99×10^{-8}
S.D. (σ)	2.4×10^{-3}	0.99×10^{-4}
C.V. (σ %)	4.5	14.0

ポンジチタンのガス分析では試料調製法は重要な要因をなすものと考えられる。スポンジチタンの平均組成を目的とするガス分析の試料調製法につきアークメルト-ドリル法、アークメルト-セグメント法およびコンパクト-ドリル法とスポンジチタンをペンチで砕取した細粒をそのまま分析試料とするペンチ砕取法を比較した結果、前3者は後者に比して O_2 , H_2 の増加をとめない、しかもこれを抑制する

ためにはさらに厳密な操作管理を要すると予想されるので常行分析法としては不適当と考えられる。これに反しペンチ砕取法は試料調製に伴うガス成分の誤差変動は上述の諸法に比して有意な差が認められず、しかもスポンジチタン自体のガス成分を知る目的に合致していることから、現段階においてはペンチ砕取法が最も信頼し得る試料調製法であることを確認した。本法による調製法は実用上は下記の手順によるのが良いと考える。

(1) 試料を大塊 (2~5 メッシュ), 中塊 (6~14 メッシュ), 小塊 (15 メッシュ以下) の3層に篩分けする。

(2) 大塊の表面と内部および他の2層につきそれぞれ重量比に応じて細粒 (5~10 mg/粒以下) をペンチで砕取し十分に混合する。ただし大塊の表面と内部の重量比は実用上等比と仮定してもさしつかえない。

(3) 単一分析に要する試料は通常ペンチで砕取した細粒より約 0.2 g を秤取し、これを約 0.5 g の錫カプセルに封入して分析試料とする。

終りに本研究に対し種々御討議下さいました東大平野四蔵教授並びに社外発表を許可された日本曹達株式会社社長大和田悌二氏をはじめ上司各位に対し深く感謝する。また本研究の統計的手法に関し有益なる助言を頂いた当研究室の角尾貞之氏に謝意を表する。