ガラスビード法によるチタン合金のけい光 X 線分析*

水 野 知 巳** 松 村 哲 夫**
小 谷 直 美** 五 藤 武**

Tomomi Mizuno, Tetsuo Matsumura, Naomi Kotani and Takeshi Goto: The X-Ray Fluorescence Analysis of Titanium Base Alloys Using the Glass Bead Sample Technique. (Spectrochemical Analysis of Titanium and Its Alloy, II) The determination of various alloying elements in Ti-base alloys by X-ray fluorescence spectroscopy was investigated in order to develop a rapid quantitative method for the analysis of a large number of samples.

Measurement are made with Fluroprint Mk-II spectrometer, using W-tube rating at 50 kV-20 mA.

The drilled sample is converted to an oxide directly with the ignition in the electric furnace or by chemical treatment. Oxide powder ground under 100 mesh (1 g) is fused with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (15 g) in Pt crucible to a complete molten glass, which is poured into a graphite mold preheated at $350^\circ\sim 400^\circ\text{C}$ to form a glass bead. The glass bead has satisfactory homogeneity for X-ray fluorescence analysis, which was proved by the segregation tests of chemical analysis and autoradiography.

Optimum operating conditions for determining Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Pd, Sn, Ta, V, W and Zr in the concentration from 0.1 to 15% are given. The sensitivity is within 0.1% for heavy elements on the uses of K X-ray spectral lines as the detecting source. The precision is within 5% of the amount present. Results agree well with those obtained by the routine method for chemical analysis and the calibration curves prepared from synthetic standards having a different history, are linear over most of all the concentration range of the analytical elements in various samples.

This study suggests that the method could be applicable easily to the analysis of the other kinds of alloy after some modifications.

(Received November 29, 1969)

I. 結 言

チタンおよびチタン合金の機器分析法研究の一環として、さきに Point-to-plane 法発光分光分析法によるチタン

中の不純物元素の定量について報告した⁽¹⁾。ここではチタ

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., Kobe)

* 1969 年 10 月本会広島大会に発表

ン合金中の合金元素を対象としたけい光X線分析法の検討結果について述べる。

チタン合金として分析の対象となるおもな合金は Table 1 のようなものである。これらすべての材料規格は制定されておらず、分析法も JIS 法として決定されていないのが

Table 1 Ti-alloys analysed and concentration range Alloys

Binary	Ti-Mn, Ti-Pd, Ti-Ta, Ti-Zr					
Tertiary	Ti-Al-Co, Ti-Al-Cu, Ti-Al-Mn, Ti-Al-Mo, Ti-Al-Nb, Ti-Al-Sn, Ti-Al-V, Ti-Al-W, Ti-Mn-Pd, Ti-Mo-Zr					
Quaternary	Ti-Al-Cr-Fe, Ti-Al-Mo-V, Ti-Al-Sn-V, Ti-Al-Sn-Zr, Ti-Al-Cr-V					
Quinary	Ti-Al-Cr-Fe-Sn-Zr					
<hr/>						
Concentration range (%)						
<hr/>						
Al	2.0~ 9.0	Mn	2.0~10.0	Ta	4.0~ 6.0	
Co	2.0~ 4.0	Mo	0.5~17.0	V	0.5~15.0	
Cr	1.0~12.0	Nb	0.5~ 2.0	W	0.5~ 1.0	
Cu	0.5~ 2.0	Pd	0.1~ 0.3	Zr	0.1~ 6.0	
Fe	0.5~ 2.0	Sn	1.0~ 6.0			

現状である。これまで報告された分析法は化学分析法が多く、いずれも合金元素を有機試薬などを用いて分離するというきわめて熟練と長時間を要する操作を必要とする。このような化学分析法に代る方法としてけい光X線分析法の導入を試みることにした。一般にけい光X線分析法では試料に固体金属デスクを用いるのが、操作上においても精度の観点からも良好な結果を期待できるが、所要の大きさのデスクが得られなかったり、新しい合金では標準試料が準備されていない場合があるので、固体法に先立ち汎用性の高いガラスビード法を検討することにした。この方法は初めにエレクトロスラグの分析に利用し⁽²⁾、ついでジルコニウム合金の合金成分の定量で良好な結果を得⁽³⁾、その後マンガン鉱石の分析⁽⁴⁾などで経験を積み、ここではさらにその適用範囲を広げる目的でとり上げた。

ガラスビードの均一性およびガラスビード法の感度という面から検討した結果を以下に報告する。

II. 使用装置と材料

けい光X線分析装置は Hilger & Watts 社製 Fluoroprint Mk. II である。X線管球にはW対陰極 (Philips PW 25714/60) を使用した。分光計は真空ポンプで排気され 100 μ Hg 以下に保持されている。スリットは 0.01 と 0.02 インチ、分光結晶は LiF, PE をそれぞれ分析元素により使い分けた。検出器はシンチレーション計数管とガスフロー型比例

計数管がX線の通過する方向に併列にセットされ、比例計数管には増幅を安定させるために恒温槽より一定温度の水を循環させている。各元素の計数時間は、光学系にモニター方式を採用しているので照合検出器によって定めた計数値で決められる。

試料調製には電気炉、ガスバーナー、めのう乳鉢、白金るつぼ (30 mL)、グラファイトモールドを使用した。融剤には無水ホウ酸ナトリウム (試薬級) を用い、標準試料の合成には各元素の酸化物試薬 (特級) および純金属を使用した。

III. 実験と結果

1. 標準試料の調製

標準試料としてのガラスビードを得る方法には、含有率既知の試料から調製する場合と合成する場合とがある。

(a) 直接酸化法 - 化学分析法 含有率既知の試料切粉約 1 g を磁器るつぼにとり、これを電気炉中で 1000°C で 1~2 hr 強熱酸化したのち、めのう乳鉢で粉碎し 100 メッシュ以下にする (粒度が大であれば融解に長時間必要とする)。このとき酸化されていない金属があればこれが誤差の原因となるばかりでなく、ガラスビードを作製する際白金るつぼの破損の原因となる。

(b) 試薬混合法 - 粉末添加合成法 この方法は酸化物試薬のみを用い、目標量配合して標準試料とする。おのおのの試薬を金属として 100% になるよう計算しこれを酸化物に換算してはかりとり、めのう乳鉢で混合した。

(c) 水酸化物沈澱法 - 溶液添加合成法 純 Ti 切粉 1 g を正しく白金皿にはかりとり少量の水を加えたのちフッ酸 20 mL と少量の硝酸を加える。これを熱板上で加熱分解する。硝酸数滴を加え溶液を酸化し透明にして分解が完全であることを確かめたのち硫酸 10 mL を加えて白煙がたつまで濃縮する。このとき白金皿に Ti が付着しないように気をつける。これを 500 mL のピーカーに移し、他元素の標準溶液を目標量添加し、水を加えて全量を 300~400 mL にする。これにアンモニア水を加えて水酸化物の沈澱を作る。沈澱は温水で 2~3 回デカンテーションして洗浄したのち No. 5 A・15 cm のろ紙でろ過し希アンモニア水で数回洗浄する。これを乾燥後磁器るつぼに入れ電気炉中で 800°C で約 1 hr 強熱して酸化物とする。

上のようにして得た酸化物粉末 1 g と Na₂B₄O₇ 15 g を白金るつぼにはかりとりじゅうぶん混合したのちガスバーナーでマッフルを用いて融解し、グラファイト・モールドの中に流し込みX線分析用ガラスビードを作製する^{(2)~(4)}。

2. 分析試料の調製

試料切粉を標準試料の調製法に準じて酸化物とし、ガラスビードを作製する。この分析試料の処理過程での変化をX線回折で調べた結果、酸化物はルチル型でガラスビード

(1) 水野, 松村: 金属学会誌, **33**(1969), 944.

(2) 水野, 松村, 小谷, 五藤: 金属学会誌, **31**(1967), 1186.

(3) 松村, 小谷, 五藤: 分析化学, **17**(1968), 933.

(4) 水野, 松村, 小谷, 五藤: 日本金属学会昭和 44 年度春期 (第 64 回) 大会にて発表.

は完全に非晶質になっていることがわかった。

3. 測定条件

X線管球の出力はすべての元素に対し 50 kV-20 mA である。スペクトル線は強度の高い $K\alpha$ 線を原則として使用した。V $K\alpha$ 線は Ti の妨害を受けるので $K\beta$ 線を使用した。その他の条件は Table 2 に示す。照合計数(R.C.) 10^5 は約 35 sec の計数時間となる。

Table 2 Operating conditions

Element	Line (Order)	Pulse height analyser	Reference counts	Slit	Crystal
Sn	$K\alpha$ (1)	12.5 V disc.	10^5	0.01"	LiF
Pd	$K\alpha$ (1)	12.5 V disc.	3×10^5	0.01	LiF
Mo	$K\alpha$ (1)	12.5 V disc.	10^5	0.01	LiF
Nb	$K\alpha$ (1)	12.5 V disc.	10^5	0.01	LiF
Zr	$K\alpha$ (1)	12.5 V disc.	3×10^5	0.01	LiF
W	$L\beta$ (1)	12.5 V disc.	3×10^5	0.01	LiF
Ta	$L\beta$ (1)	12.5 V disc.	10^5	0.01	LiF
Cu	$K\alpha$ (1)	12.5 V disc.	10^5	0.01	LiF
Fe	$K\beta$ (1)	12.5 V disc.	3×10^5	0.01	LiF
Co	$K\alpha$ (1)	12.5 V disc.	10^5	0.01	LiF
Mn	$K\alpha$ (1)	12.5 V disc.	3×10^5	0.01	LiF
V	$K\beta$ (1)	12.5 V disc.	3×10^5	0.01	LiF
Cr	$K\alpha$ (1)	12.5 V disc.	3×10^5	0.01	LiF
Al	$K\alpha$ (1)	LL 15V, WW 30 V	10^6	0.02	PE

Tube : Tungsten target, Tube rating : 50 kV-20 mA

4. 検量線

検量線を作成するために調製したガラスビードは、直接酸化法、試薬混合法、水酸化物沈澱法を合せ約 100 個である。これらの試料により共存元素の影響を調べ、得られた検量線の例を Fig.1~4 に示した。対象とした濃度範囲では共存元素の影響も認められず、Al と Sn を除いて試料調製法による差もあらわれなかった。

Al は全般にバラツキは大きかったが、とくに (c) 法水酸化物沈澱によるものが目だって大きい。この傾向は重元素である Sn においてもあらわれた (Fig.3)。

Fe, Mn, Ta の検量線は各法で標準試料を作成しプロッ

Fig.1 Calibration curve for iron in titanium alloy
(b) : Oxide reagent mixture
(c) : Hydroxide precipitation from solution mixture

トしたが、いずれも完全な一致を示した (Fig.1, 2)。またいずれも広濃度範囲にたつて直線性のよい検量線が得られた。

Fig.2 Calibration curve for manganese in titanium alloy
(a) : Direct ignition
(b) : Oxide reagent mixture
(c) : Hydroxide precipitation from solution mixture

Fig.3 Calibration curve for tin in titanium alloy
(a) : Direct ignition
(b) : Oxide reagent mixture
(c) : Hydroxide precipitation from solution mixture

Fig.4 Calibration curve for low concentration zirconium
(c) : Hydroxide precipitation from solution mixture

Cr, Co, Mo, Cu, W などは試薬混合法により検量線を作成した。Cu, W は、X線管球を含め装置より生じたバックグラウンドのため SN 比は悪くなっている。

微量元素として Zr の測定例を Fig.4 に示した。(c) 法により添加合成した標準試料と未知試料を添加法⁽²⁾により定量したものを同時にプロットしたが良好な一致を示している。

5. 精度と正確度

本法の精度を Table 3 に示した。微量含有率の Zr を除き、変動係数で 3% 以下である。

Table 3 Reproducibility of the method

Element	Number of samples	Concentration (%)	Standard deviation (%)	Coefficient of variation (%)
Al	10	5.49	0.0756	1.37
Co	11	3.66	0.0220	0.60
Cu	11	0.69	0.0070	1.01
Fe	11	1.02	0.0212	2.08
Mn	11	0.51	0.0100	1.96
Mo	11	0.40	0.0082	2.07
Nb	11	0.69	0.0098	1.42
Sn	11	1.04	0.0299	2.87
Ta	5	3.96	0.0250	0.63
V	11	1.11	0.0256	2.31
W	11	0.35	0.0050	1.45
Zr	5	0.13	0.0063	4.85

Table 4 Comparison of results of chemical and X-ray analyses

Element	Chemical (%)	X-ray ^a (%)	X-ray ^b (%)
Al	8.02	—	7.77
	8.07	—	8.10
	7.81	—	7.92
	6.11	—	6.05
Co	0.56	—	0.49
	<0.10	—	<0.05
Cr	<0.10	—	<0.05
	<0.10	—	0.20
Cu	1.10	—	0.78
	1.00	1.02	1.00
	1.90	2.02	1.90
	1.40	1.54	1.40
Fe	0.45	0.56	0.45
	<0.01	0.10	<0.05
	0.49	0.51	0.51
	1.05	—	0.95
Mn	0.68	0.69	0.69
Mo	1.06	—	1.04
Nb	<0.10	—	0.30
	2.89	—	2.91
	2.90	—	2.86
	0.75	—	0.75
Ta	3.01	3.30	3.30
	1.52	1.30	1.26
	0.16	0.15	0.15
	0.60	—	0.60
V	1.11	—	1.03
	2.58	—	2.50
	5.15	—	5.18
	0.43	—	0.35
W	<0.10	0.03	<0.01
	0.66	0.62	0.65
	1.12	1.08	1.15

a : Hydroxide precipitation, b : Direct oxidation

正確度については、方法の異なる合成試料、処理方法の異なる分析試料でプロットした検量線が一致することにおいてじゅうぶんな信頼度をもった方法といえるであろう。実際試料について化学分析値と比較した例を Table 4 に示した。現在化学分析においてもまだ標準分析法が確立されていない元素もあるが、日常よく分析される Ta, Sn, V, Fe などは良好な一致を示している。Zr, Ta, Nb, Mn については水酸化物沈澱法と直接酸化法間で分析値に差が現われなかった。Fe においては約 0.10% の差が現われているが、これについてはじゅうぶんな検討を加えていない。他の Cu, W, Cr, Co, Mo, Mn, Nb などは比較試料が少ないためくわしいことはいえないが、ほぼ満足すべき結果である。Al は軽元素であり、1 次 X 線源としても軽元素に対しては励起効率の低い W を使用しているため、全般に変動も大きい。化学分析(クペロン分離-アルミ重量法)の精度を考慮すれば妥当な値である。

IV. 考 察

1. 標準試料調製法

この実験では大別して三つの方法を用いたが、Fig.1~4 にみられるようにいずれの方法でも良好な直線性を示しよく一致している。しかし Al, Sn においては水酸化物の生成が定量的にすすまず、直接酸化法と水酸化物沈澱法の間には差を生じる場合がある。たとえば Al について考えると水酸化物の沈澱を生成する際 Ti の沈澱を完全にするため、じゅうぶんアルカリ性とするが強アルカリ性では水酸化アルミニウムは再溶解し定量的に沈澱させることはむずかしい。

試薬混合法においては使用する試薬が完全に安定な酸化物であることが必要で、使用前に分析試料と同一条件で加熱しておく方がよい。また試料の秤量誤差、混合時の誤差を考慮し、数 g の単位で混合操作を行なわねばならない。直接酸化法はもっとも操作が簡単で誤差要因も少ない。

2. ガラスビードの偏析

この方法では X 線測定の対象となるガラス中に試料が均一に分布していることが必要条件となる。Parker⁽⁵⁾は X 線マイクロアナライザーにより Fe についてガラス・デスクの中心切断面における偏析を調べ、ガラス・デスク中における分布がけい光 X 線分析で取り扱う範囲内において一様であると述べている。本研究においてはつぎのような方法でガラスビードの均一性を調べ Parker と同様の結論を得た。

第 1 の方法は鉄鉱石 1 g をガラスビードとし、これをダイヤモンド・カッチングで 6 等分したのち、それぞれについて重クロム酸滴定法により Fe を定量する。この結果 Fe 含有率 $3.860 \pm 0.018\%$ が得られ、Fe の定量誤差を考慮す

(5) A.Parker : Anal. Chim. Acta, **40**(1967), 513.

ると偏析であるとはいえない。また同じガラスビードで表裏をけい光X線測定した結果も、両者間に有意差は認められず均一性が保証された。

第2の方法は特級試薬 Fe_2O_3 を放射化し (TRIG-II 型, Flux 5×10^{11} n/cm²/sec, 2 hr), これをガラスビードに調製したのち ^{59}Fe についてオートラジオグラフをとった。均一な受光面を示す写真が得られ、マイクロホトメーターによりガラスビードの中心線に沿って透光度を測定した結果、Fig.5 のパターンが得られた。両端はわずかに透光度が高くなっているが、これはガラスビードの厚さの効果 (おもに τ 線による) がでているものと解釈される。厚さの影響を考慮しなくても実際の照射面内では均一とみなすことができるであろう。

Fig.5 Transmittancy of autoradiograph of a glass bead. Rigaku denki microphotometer MP-3. Scanning slit: $50 \mu \times 2$ mm, Field slit: 1 mm, Scanning speed: 4.0 mm/min, Chart speed: 40 mm/min, Sensitivity: 1, Multiplier: $\times 2$

3. ガラスビード法の感度

ガラスビード法における検出感度を重元素 (K 線波長 0.5~2.3 Å) について調べた。ガラスビードはマトリックスが軽元素のためバックグラウンドが一般に高く、したがって変動も大きいため重元素を添加し、マトリックス効果を減少する試みがなされる⁽⁶⁾。Fig.6 は融剤 (a), TiO_2 1g 添加 (b), La_2O_3 0.5g 添加 (c), La_2O_3 1g 添加 (d), 金属 Ti (e) についてバックグラウンド強度を波長に対してプロットしたものである。金属 Ti の場合は例外的にバックグラウンドは低い。他は低角度 (2θ) になるにつれて急激に上昇する。 TiO_2 と La_2O_3 を比較するとマトリックスの吸収を一樣にするために La_2O_3 を加える意味はきわめて少ないことがわかる。

つぎに Table 5 は融剤のみのブランクに対し、各元素の X 線強度を Counts/mg で示したものである。検出限界がバックグラウンドの変動 (標準偏差) の 3 倍に相当するシグナルを与えるものとすれば、Mo 以下の元素は 1mg の検出がじゅうぶん可能であることを示す。バックグラウンドの高い重元素から軽い方へ行くにしたがって感度が上昇

(6) たとえば, H. J. Rose, Jr., Isidore and F. J. Flanagan: Appl. Spectroscopy, 17 (1963), 81.

Fig.6 Background intensity of glass bead

Table 5 Data on sensitivity of the glass bead method

Element	Counts/mg*	Standard deviation of background σ	Counts/mg per 3σ	Limit of detection (%)
Sn	2.63×400	1.25×400	0.70×400	0.24
Mo	7.37	1.08	2.27	0.075
Nb	7.73	1.03	2.50	0.068
Zr	7.62	0.99	2.56	0.066
Cu	5.41	0.59	3.05	0.055
Co	5.56	0.33	5.61	0.030
Mn	2.49	0.25	3.32	0.051
Cr	1.58	0.21	2.51	0.068

* Background corrected, Approx. analysis time: 35 sec

し、Co で最高となったのちふたたび下降の傾向をたどる。ちなみに 1mg の検出限界とは、試料に TiO_2 1g を採取するものとすれば $\text{Ti}/\text{TiO}_2 = 0.5995$ g であるからほぼ 0.17% に相当する。マトリックスの吸収効果により条件はさまざまに変わるが、本法において Pd, Zr は 0.1% を定量していることなども考慮し、ガラスビード法の定量下限は一般に約 0.1% と考えてよいであろう。

V. 結 言

チタン合金を対象にガラスビード法によるけい光X線分析法の研究を行なった。ガラスビード法における標準試料調製について種々の方法を検討し、二、三の元素を除いて一般にいずれの方法でも良好な標準試料が合成できることを確かめた。ガラスビードの均一性およびこの方法の感度についても調査し、チタン合金にじゅうぶん適用可能な定量法であることを明らかにし、日常分析のための定量条件を決定した。対象とした元素は、Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Pd, Sn, Ta, V, W, Zr で濃度範囲は 0.1~15%, 精度は変動係数で 0.5~5% であった。