EPMA による チタン合金微小領域の 合金元素濃度の定量について

徳田 祥一* 河原 弘道**

Shoichi Tokuda and Hiromichi Kawahara : On Quantitative Analysis by EPMA for the Concentration of Alloying Elements in the Micron-Area of Titanium Alloys. As a series of the work to quantitatively make clear the microsegregation in the abnormal microstructure formed in some titanium alloys, the authors tried, at first, to obtain the working curves for Al, Fe, Cr, Mo and V in titanium alloys with the purpose of quantitative analysis by EPMA. The accuracy of the analysis by means of the working curves and the possible minimum size of area for micro-area-analysis were also examined. The results are as follows :

(1) Working curves were obtained in the form of a quadratic or linear equation for each alloying element which was less than 20 wt% in content, using 43 kinds of standard specimens of titanium and titanium alloys. The distribution rate which was obtained from the regression analysis was more than 99% for each working curve, the error of the working curves being within the range of 0.09~0.38 wt%.

(2) In quantitative analysis of Ti-Fe binary alloys, the measured Fe concentrations of the α and β phases were compared with those of the α and β phases which were easily assumed from Ti-Fe binary equilibrium diagram, and the results showed good agreement. It was also found that an area of 3μ square would be sufficient to measure the concentration in the micro-area quantitative analysis.

(3) The quantitative analysis of concentrations in a micro-area, namely the microsegregation analysis of the abnormal microstructures of titanium binary and multiple alloy systems has proved great possibilities by the use of the working curve method with EPMA.

(Received December 16, 1970)

I. 緒 言

EPMA によるチタン合金中の微小領域の濃度不均一、すなわち、ミクロ偏析や非金属介在物などの定量については、報告がほとんどみあたらない。筆者らは、すでに報告⁽¹⁾したように、チタン合金の熱間圧延板などにあらわれる異常組織が合金元素の濃縮—ミクロ偏析—に起因していることを知った。しかし、定量的にその偏析を解析するまでには至らなかった。そこでこうしたチタン合金中のミクロ偏析を EPMA により定量的に把握することを試みたが、実用合金は、一般に 3 元、あるいは 4 元合金であるので検量線を用いる方法を採用することにし、まずそれを求めた。そして、検量線による定量の精度および検出可能な限界を把握し、EPMA による微小領域の定量について検討をしたのでここに報告する。

II. 試験材および試験方法

試験材として、Ti-Fe 2 元系、Ti-Cr 2 元系、Ti-V 2 元系をそれぞれ 5 種類、Ti-Mo 2 元系、Ti-Al 2 元系をそれ

ぞれ 6 種類、実用合金を 5 種類、3 元および 4 元系の人工合金を 10 種類、および back ground を知るための高純度チタン 1 種類を用いた。試料の溶解は、実用合金の 5 種類を除きすべて Ar 雰囲気中のタングステン・アークによるボタン溶解法で行ない、約 150 g のボタン鋳塊を作った。実用合金は、コンセル・アーク溶解で約 50 kg 鋳塊を溶製した。これらの素材を鍛造で約 10 mm ϕ に鍛伸した後、機械加工で 8.5 mm ϕ $\times$ 10 mm に仕上げ供試材とした。各試料の合金元素含有量は化学分析により正確に分析したが、その結果を用いた合金の種類とともに Table 1 に示した。

試験方法は次の通りである。まず検量線を求めるための試料は、各合金の β 相域で均一に溶体化処理し (Table 1 参照)、約 0°C の氷水中に焼入れた。冷却速度は、計算値で 4200°C/min である。それらの試料断面のほぼ中央付近で、30~100 μ 間隔で任意に各合金元素毎に最低 30 点⁽²⁾の測定位置をえらび、10 sec 間の定時測定を行ない、それらの計測値と試料の分析値との関係を電子計算機 (IBM 360 Model 40 G) によって処理し、検量線を

$$y = ax^2 + bx + c$$

(1) 徳田、河原、谷口、津森：金属学会誌，**34** (1970)，949。

(2) 鈴木 他：金属学会誌，**33** (1969)，839。

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

** 株式会社神戸製鋼所機械事業部チタン部 (Titanium Department, Machinery Division, Kobe Steel, Ltd., Kobe)

Table 1 Chemical composition and heat treatment condition of alloys

Alloys	Element (wt%)					Heat treatment
	Al	Cr	Fe	Mo	V	
Ti-1 Fe			0.90			950°C×1 hr W.Q.
Ti-3 Fe			2.99			950°C×1 hr W.Q.
Ti-5 Fe			5.03			950°C×1 hr W.Q.
Ti-8 Fe			7.69			950°C×1 hr W.Q.
Ti-10 Fe			10.17			950°C×1 hr W.Q.
Ti-2 Cr		2.41				950°C×1 hr W.Q.
Ti-4 Cr		4.20				950°C×1 hr W.Q.
Ti-11 Cr		11.04				950°C×1 hr W.Q.
Ti-15 Cr		14.86				950°C×1 hr W.Q.
Ti-21 Cr		21.08				950°C×1 hr W.Q.
Ti-1 Mo				1.03		950°C×1 hr W.Q.
Ti-3 Mo				3.04		950°C×1 hr W.Q.
Ti-6 Mo				5.71		950°C×1 hr W.Q.
Ti-10 Mo				9.54		950°C×1 hr W.Q.
Ti-15 Mo				15.43		950°C×1 hr W.Q.
Ti-20 Mo				20.11		950°C×1 hr W.Q.
Ti-1 V					0.85	950°C×1 hr W.Q.
Ti-4 V					3.96	950°C×1 hr W.Q.
Ti-10 V					9.79	950°C×1 hr W.Q.
Ti-16 V					15.97	950°C×1 hr W.Q.
Ti-19 V					18.85	950°C×1 hr W.Q.
High purity Ti	—	—	<0.009	—	—	700°C×1 hr W.Q.
Ti-5 Al-2 Cr-1 Fe	5.61	2.50	0.96	—	—	1050°C×1 hr W.Q.
Ti-8 Al-1 Mo-1 V	8.14	—	—	1.01	1.03	1150°C×1 hr W.Q.
Ti-6 Al-4 V	5.71	—	—	—	4.40	1050°C×1 hr W.Q.
Ti-4 Al-3 Mo-1 V	4.25	—	—	3.04	1.24	1050°C×1 hr W.Q.
Ti-16 V-2.5 Al	2.36	—	—	—	16.08	950°C×1 hr W.Q.
Ti-5 Al-5 Cr-1 Fe	4.91	4.88	1.14			1050°C×1 hr W.Q.
Ti-5 Al-10 Cr-1 Fe	5.00	9.78	1.14			1050°C×1 hr W.Q.
Ti-10 Al-2 Cr-1 Fe	10.15	1.94	1.30			1100°C×1 hr W.Q.
Ti-5 Al-2 Cr-5 Fe	4.97	1.93	5.25			1050°C×1 hr W.Q.
Ti-5 Al-2 Cr-10 Fe	5.04	1.96	10.23			1050°C×1 hr W.Q.
Ti-4 Al-7 Mo-1 V	4.23			7.63	0.98	1100°C×1 hr W.Q.
Ti-4 Al-10 Mo-1 V	4.12			10.29	1.01	1100°C×1 hr W.Q.
Ti-8 Al-4 Mo-1 V	8.17			4.14	1.01	1100°C×1 hr W.Q.
Ti-8 Al-8 Mo-1 V	8.12			8.41	0.93	1100°C×1 hr W.Q.
Ti-6 Al-10 V	6.13			—	9.50	1100°C×1 hr W.Q.
Ti-1 Al	1.25					1050°C×1 hr W.Q.
Ti-5 Al	4.91					1150°C×1 hr W.Q.
Ti-8 Al	7.99					1200°C×1 hr W.Q.
Ti-11 Al	11.24					1200°C×1 hr W.Q.
Ti-16 Al	16.35					1250°C×1 hr W.Q.
Ti-22 Al	21.99					1300°C×1 hr W.Q.

の2次式で近似した。ここで、 y は計測値(count/10 sec), x は合金元素含有量(wt%), a , b および c は回帰係数および定数である。検量線を式で示すにあたっては、回帰係数のF検定を行ない、5%有意水準で有意であることを確かめ、それらの係数と計測値のバラツキや相関係数、寄与率も求めた。なお、2元系と多元系とは、電子線や特性X線の吸収などの効果が当然異なるので、同一元素に対する検量線をそれぞれについて求めた。

次にこれらの検量線を使って、2相合金における各相についてどの程度の微小領域まで定量が行なえるかを確認するために、Ti-Fe 2元系合金を β 溶体化処理後、 $\alpha+\beta$ 相温

度で保持し、その α 相、 β 相の平衡状態図で示されるFe濃度を検出しようかどうかを試験した。すなわち、Ti-1 Fe(Fe:1.03 wt%), Ti-3 Fe(Fe:3.17 wt%) 2元系合金を950°C×1 hr、溶体化処理し、830°, 750°, 650°Cの各温度に焼入れ、5時間保持後、0°Cの水水中に焼入れた試験片について、 α 相と β 相中のFe濃度を定量し、平衡状態図から得られるFe濃度と比較した。測定法は、10 secの定時点分析法をとり、一試片について最低30点を測定した。測定点はあらかじめ光学顕微鏡写真をとって α 相、 β 相を区別して決めておき、実際の測定にあたってはそれと対比しながら行なった。測定の前には、三つ以上の標準試料(検量線を求めたときの試料)でX線強度を必ず測定して検量線を確認するようにした。

EPMA装置は、島津製ARL-EMX 2型で、設定は加速電圧が20 keV、結晶はLiF(Fe, Cr, Vに対して)、ADP(Moに対して)、およびKAP(Alに対して)、電子線径は約1 μ 、特性X線は、 $K\alpha$ (Fe, Cr, V, Al)および $L\alpha$ (Mo)を用いた。測定試片の調整は、樹脂にマウントし、測定面をアルミナでパフ研磨し、そのあと硝酸で軽くエッチした。

III. 試験結果

1. 検量線

検量線用試料によって測定した結果を電子計算機で処理し、回帰式として検量線を数式で求めたが、それらを回

帰分析結果とともにTable 2に示す。縦軸に計測値、横軸に各元素の含有量(化学分析値)をとって、グラフ化して示したものがFig.1~Fig.5であり、2元系と多元系とを区別して記した。また、多元系では、対象とする元素の計測値の平均値もプロットした。

CrとVの検量線は、2元系と多元系で差が認められず、同一の検量線で定量できるが、とくにVは非常によい一致をし、2次式としてあらわすことができた。Fe, Mo, Alは、2元系と多元系で検量線が異なり、2元系では2次式で、多元系では1次式であらわすことができた。 σ_y と $\sigma_{(y-m)}$ とを比較することによって、両者が各元素ともほ

Table 2 Result of regression analysis and equations of working curve for each elements

Element	Alloy system	Equation of working curve	σ_a	σ_b	σ_y	$r(\%)$	D.R. (%)	$\sigma_{(y_m-\hat{y})}$
Fe	binary multiple	$y = -92.10x^2 + 5562x + 742$	2.3	22.7	454	99.96	99.92	450
		$y = 4268x + 910$	—	7.9	388	99.96	99.93	387
Cr	binary and multiple	$y = -10.56x^2 + 2303x + 280$	0.38	7.5	287	99.98	99.95	285
Mo	binary multiple	$y = -6.35x^2 + 1914x + 642$	0.58	11.4	377	99.95	99.91	374
		$y = 1574x + 725$	—	9.1	477	99.65	99.31	477
V	binary and multiple	$y = -14.63x^2 + 2216x + 1155$	0.33	6.0	187	99.99	99.98	194
Al	binary multiple	$y = -6.99x^2 + 2458x + 1152$	1.29	28.8	896	99.87	99.73	892
		$y = 2625x + 925$	—	6.4	309	99.91	99.82	305

y : Counting rate (Counts per 10 sec)

x : Content (wt%)

 σ_a : Standard error of coefficient for x^2 σ_b : Standard error of coefficient for x σ_y : Standard error of y

r : Multiple correlation coefficient (%)

D.R. : Distribution rate (%)

 y_m : Measured counting rate (C.P. 10 sec) $\hat{y}$: Assumed counting rate (C.P. 10 sec) $\sigma_{(y_m-\hat{y})}$: Standard error of $(y_m-\hat{y})$

Fig.1 Working curves of Fe in titanium binary and multiple system

Fig.2 Working curve of Cr in titanium binary and multiple system

ば完全に等しく、検量線を示す式が正しいことがわかる。また、寄与率(D.R.)は、すべて99%以上であり、一般には95%以上であればかなりの正確さがあると判断してよいので、ここに得た検量線の信頼度はかなり高いものと考えることができる。相関係数(r)も参考までに併記したが、測定値の推定値からのバラツキをあらわしていると考えてよい。

求めた検量線の誤差は、試料の化学分析の誤差も含んだ計測値の標準誤差 σ_y から知ることができる。各合金元素含有量の範囲は1~20 wt%であり、5wt%前後の含有量で誤差を考えるとTable 3に示すとおりである。補正計

算で定量する方法の場合は、かなり条件のよいときでも8~9%の誤差⁽³⁾になるとされているが、ここで求めた検量線の誤差はそれよりもずっと小さく、かなり精度のよいことを示している。

2. 定量分析試験

2相合金の各相の微小領域の合金元素濃度が精度よく検出にかかるかどうかを確かめるためのものである。すでにのべた熱処理をしたTi-1Fe、Ti-3Fe合金の光学顕微鏡組織をPhoto.1, 2に示す。10 sec間の点分析結果を検量線

(3) N.Swindells : J. Inst. Metals, 95 (1967), 316.

Fig.3 Working curves of Mo in titanium binary and multiple system

Fig.4 Working curve of V in titanium binary and multiple system

を用いて Fe 濃度定量値になおし、その最大、最小濃度を Ti-Fe 2 元系平衡状態図⁽⁴⁾に書き入れたものが Fig.6 である。各試料について得られた Fe 濃度に対する測定数の分布を Fig.7 に示す。830°C で恒温変態処理をした試料で

(4) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company Inc., (1958), 723.

Fig.5 Working curves of Al in titanium binary and multiple system

Table 3 Accuracy of working curves obtained

Element	Alloy system	Quantitative error obtained from σ_y (wt%)	Mean error of working curve at about 5 wt%
Fe	binary	0.15	abt. 3.0
	multiple	0.09	abt. 1.8
Cr	binary and multiple	0.13	abt. 2.6
Mo	binary	0.20	abt. 4.0
	multiple	0.30	abt. 6.0
V	binary and multiple	0.09	abt. 1.8
Al	binary	0.38	abt. 7.6
	multiple	0.12	abt. 2.4

は、Photo.1, 2 の組織、および Fig.7 の測定値の分布からわかるように、 α 相と β 相とを十分区別して測定でき、それらの Fe 濃度は状態図の濃度とかなりよい一致を示した。また、750°C の試料では、 α 相と β 相が一見区別しにくいように見え、Fig.7 から測定値の分布は、低濃度と高濃度側に分離はしないが、状態図の Fe 濃度とかなり一致をし、 β 相濃度の定量ができることを示している。しかし、650°C の試料では、 β 相の Fe 濃度は状態図のそれと一致せず、ずっと低い値しか得られなかった。これは β 相量が非常に少なく、したがって、 β 相の面積が小さいため隣接する α 相にも電子線があたり、結果として β 相と α 相の平均した Fe 濃度を測定することになったためと、650

Fig.6 Concentration spread of Fe in Ti-1 Fe and Ti-3 Fe isothermal treated

°C $\times$ 5 hr の熱処理では未だ平衡状態に達していないと考えられ、これら二つの原因によるものと思われる。しかしいずれにしても、求めた検量線を使った Fe 濃度の定量は、Photo.1, 2 からわかるように、 3μ 平方程度の面積があれば (750°C 恒温変態の組織) 十分可能であり、Fe 以外の元素についても、いわゆる微小領域の濃度定量がかなりよい精度で行なえることを示していると考えてよからう。

IV. 考 察

得られた検量線で特長なことは、2 元系がすべて 2 次曲線で示され、多元系のうち Fe, Mo, Al が直線であること、および Al の場合のみが多元系が 2 元系よりも等しい

Al 含有量に対して X 線強度が高いことである。

2 元系では、X 線に対する種々の要因の影響、たとえば吸収や蛍光励起作用があるため、検量線は 1 次ではなく、当然 2 次曲線になる可能性が強いと考えられる。多元系における Fe, Mo, Al の検量線の直線性について考えてみると、対象とする元素の特性 X 線の発生挙動は、2 元系であれ、多元系であれ全く同様であり、第 3 あるいは第 4 元素の含有量が一定であれば 2 元系と同じく 2 次曲線になるはずである。しかしここでは、第 3 あるいは第 4 元素の含有量が変化しているため、2 元系における傾向はそのまま来たと考えられる。とはいうものの、直線性を与えることにはならず、不規則性が予想されるが、統計解析による 95% 信頼限界では直線による近似が、この実験の範囲内では最も精度がよいという実験結果を示しているものと解釈できる。また Mo, Al の場合の多元系では、2 元系の場合よりも対象とする元素の含有量が低く、10 wt% 程度までであったため、ゆるやかな曲線部分の一部として直線性が生まれたことも考えられるが、いずれにしても、第 3 および第 4 元素の影響が入りこんで、統計的あるいは実験的にみて直線性が得られたと考えた方がよさそうである。

次に 2 元系における検量線の 2 次項の符号について考えてみよう。それには、各元素の質量吸収係数⁽⁵⁾、蛍光励起効果の程度を示す Excitation efficiency⁽⁶⁾ および原子番号

Fig.7 Distribution of measurement frequency in Fe concentration for Ti-1 Fe and Ti-3 Fe isothermal treated

Table 4 Mass absorption coefficient of Al, Cr, V, Fe and Mo

X-ray	Absorber					
	Al	Ti	V	Cr	Fe	Mo
Al K α	300	2200	2480	2700	3200	2250
V K α	190	80	125	135	160	515
Cr K α	150	510	100	107	125	410
Fe K α	92	330	410	460	76	270
Mo L α	1620	710	860	940	1160	720

Table 5 Excitation efficiency for Al, Ti, V, Cr, Fe and Mo

Element being excited	Absorption edge λ (Å)	Excitation efficiency, $E_{Z\lambda}^*$ (%)					
		Exciting X-rays					
		Al K α $\lambda=8.3$ Å	Ti K α $\lambda=2.74$ Å	V K α $\lambda=2.50$ Å	Cr K α $\lambda=2.29$ Å	Fe K α $\lambda=1.93$ Å	Mo L α $\lambda=5.4$ Å
Al	7.96	—	0.33	0.25	0.1	0.1	0.45
Ti	2.49	—	—	—	13.8	12.0	—
V	2.26	—	—	—	—	14 ?	—
Cr	2.07	—	—	—	—	16.3	—
Fe	1.74	—	—	—	—	—	—
Mo	4.31	—	4.8	4.0	3.4	2.3	—

* $E_{Z\lambda}$, Z: Element being excited λ : Wave length of exciting X-ray

効果の係数⁽⁷⁾を考えねばならず、それらを Table 4, 5, 6 に示す。

Ti-Mo 系と Ti-Al 系では、蛍光励起効果があり、質量吸収係数の含有量増加にともなう大小関係、および特に Al の場合は原子番号効果を考えなくても検量線の 2 次項の係数はマイナスになることが容易に考えられる。すなわち、Mo では $(\mu/\rho)_{\text{MoLa}}^{\text{Alloy}}$ は含有量増加にともなってほとんど大きくなり、原子番号効果はわずかに影響するが無視しうる程度で、蛍光励起の影響が最もよくきき、X線強度が増す。Al では、蛍光励起効果はあるが、概算すると原子番号効果でほとんど相殺され、 $(\mu/\rho)_{\text{AlK}\alpha}^{\text{Alloy}}$ は含有量増加とともに小さくなり、X線強度が増す。つまり係数はマイナスになるのである。Ti-Fe 系と Ti-Cr 系では蛍光励起はなく、原子番号効果もわずかで考える必要はないとすると、質量吸収係数の影響だけを考えればよい。含有量増加にともなって $(\mu/\rho)_{\text{CrK}\alpha}^{\text{Alloy}}$ 、 $(\mu/\rho)_{\text{FeK}\alpha}^{\text{Alloy}}$ は小さくなるので、X線強度は大となり係数はマイナスになることがわかる。一方、Ti-V 系では蛍光励起はなく、原子番号効果は無視しうるのは Ti-Cr 系、Ti-Fe 系と同様であるが質量吸収係数の影響は逆で、含有量増加とともに $(\mu/\rho)_{\text{VK}\alpha}^{\text{Alloy}}$ は大きくなり、したがって 2 次項の係数はプラスになることが考えられ、得られた結果と一致しない。Ti-Al-V 3 元系で、Ti-6 Al-4 V、Ti-6 Al-10 V の実測値、および Ti-2.5 Al-16 V を Ti-6 Al-16 V に換算した $(\mu/\rho)_{\text{VK}\alpha}^{\text{Alloy}}$ の増加分

Table 6 Multiplier for atomic number correction

Atom	Z	Multiplier, P_Z
Al	13	1.11
Ti	22	1.02
V	23	1.02
Cr	24	1.01
Fe	26	1.00
Mo	42	0.96

(5) L.S.Birks: *Electron Probe Microanalysis*, Interscience Publishers, (1963), 201.

(6) L.S.Birks: *Electron Probe Microanalysis*, Interscience Publishers, (1963), 177.

を考え Fig. 4 上で比較しても、やはり 2 次項の係数はマイナスになる。このように、理論的には実験結果を説明できないが、Table 4 の質量吸収係数の誤差は 5% より小さくはない⁽⁵⁾とされていること、および測定値の統計解析で 95% 信頼限界をとっていることからそうした誤差を含んでいるためと思われる。こうしたことは、他の系でも当然いえることである。

2 元系と多元系で同一元素、同一含有量で X 線強度が異なる点について検討してみよう。各系について、質量吸収係数の影響、蛍光励起効果、原子番号効果の大きさをそれぞれ概算して比較すると、まず Mo を含む Ti-Al-Mo-V 系の場合、 $(\mu/\rho)_{\text{MoLa}}^{\text{Al}}$ は、かなり大きく、 $(\mu/\rho)_{\text{MoLa}}^{\text{Ti}}$ が一番小さいので、多元系の $(\mu/\rho)_{\text{MoLa}}^{\text{Alloy}}$ は Ti-Mo 2 元系のそれより 5% 以上大きくなり、一方、Mo は TiK α と VK α によって蛍光励起されるが、TiK α による蛍光励起がよくきき、2 元系の方がその効果が大きい。原子番号効果は無視しうる程度である。したがって、Ti-Mo 2 元系の X 線強度は多元系よりも大となり、得られた結果と傾向は一致する。

Cr を含む Ti-Al-Cr-Fe 系の場合、 $(\mu/\rho)_{\text{CrK}\alpha}^{\text{Ti}}$ が一番大きいので、Al および Fe が加わることによって、多元系の $(\mu/\rho)_{\text{CrK}\alpha}^{\text{Alloy}}$ は 2 元系のそれより 4% 程度は小さくなり、原子番号効果は無視できるとしても、その上に Cr は FeK α で蛍光励起されるので、理論的には多元系の X 線強度は Ti-Cr 2 元系より強くなる。しかし実際には、両者に差が認められないという結果になっている。

V を含む Ti-Al-V-(Mo) 系では、蛍光励起はなく、原子番号効果も無視しうる程度であり、吸収効果のみを考えると、 $(\mu/\rho)_{\text{VK}\alpha}^{\text{Ti}}$ が一番小さく、したがって、多元系の $(\mu/\rho)_{\text{VK}\alpha}^{\text{Alloy}}$ は Al 含有量に左右されるが、Ti-V 2 元系のそれより理論的には 3~7%、あるいはそれ以上大きくなる。すなわち、それだけ多元系の X 線強度は低くなるはずであるが、結果では両者に差が認められない。

Al を含む多元系では、吸収効果、蛍光励起効果、原子番号効果をすべて考える必要がある。吸収効果の影響は小さく、多元系の $(\mu/\rho)_{\text{AlK}\alpha}^{\text{Alloy}}$ は、Ti-Al 2 元系のそれよりわずかに (1% 以下) 大きく、原子番号効果も多元系の X 線強度を低くする方向にわずかではあるが働く。一方、蛍光励起は、Ti, V, Cr, Fe の K α , MoL α によって受けるが、MoL α と VK α の影響が大きいので (3% 以下の増加)、M⁰ と V を含む多元系では総合的に Ti-Al 2 元系より X 線強度が大きくなる傾向であり、Cr と Fe を含む多元系では、蛍

光励起の影響はプラスにはきかず小さくなる傾向になる。これは、得られた結果とは必ずしも一致していない。解析結果の標準誤差からみても (Fig. 5), 7 wt% Al 以下では 2 元系と多元系で差がないとみることができる。

最後に Fe を含む Ti-Al-Fe-Cr 系の場合、 $(\mu/\rho)_{\text{FeK}\alpha}^{\text{Al}}$ と $(\mu/\rho)_{\text{FeK}\alpha}^{\text{Cr}}$ は、Fe の自己質量吸収係数より大きく、 $(\mu/\rho)_{\text{FeK}\alpha}^{\text{Al}}$ は $(\mu/\rho)_{\text{FeK}\alpha}^{\text{Ti}}$ より小さい。Cr が加わると多元系の $(\mu/\rho)_{\text{FeK}\alpha}^{\text{Alloy}}$ は大きくなる方向に作用するが、一方、Al, Fe がさらに加わると $(\mu/\rho)_{\text{FeK}\alpha}^{\text{Alloy}}$ は小さくなる。その程度は 2.5% 程度であり、その他の蛍光励起効果はなく、原子番号効果も考える必要がないので、吸収効果の差だけで多元系の方が X 線強度が強くなるはずである。しかし得られた結果は逆で、理論的な吸収効果だけでは説明ができない。

以上のように、実験的に得られた結果の X 線強度の大小関係や検量線の 2 次項の係数の符号などを、理論的には必ずしもすっきりと説明することはできないが、すでに記したように、質量吸収係数などの誤差、実験結果の統計解析時の信頼限界を 95% にしたことからの誤差を考慮する必要がある。Table 4 の質量吸収係数の値は、例えば他の文献⁽⁸⁾の値と比較すると 20~25% 以上差のあるものもあり、述べてきた傾向が変わる場合もあり得る。いずれにしても、理論的な補正が条件のよいときでも 8~9% とされている⁽⁹⁾ので、検量線法をあえて用いた意味もそこにあると考え、少なくとも、ここに用いた合金系の範囲内では、今後の定量試験に得られた検量線を使いうると考えられた。

V. 結 論

Al, Fe, Cr, V および Mo を含むチタン合金の微小領域の合金元素濃度を EPMA により定量できるかどうかを知るため、検量線をまず求め、その検量線による定量試験および検量線法の適否を検討し、次の結論を得た。

(1) Al, Fe, Cr, V および Mo の検量線は、用いた試料の範囲内では、2 次式あるいは 1 次式であらわすことができ、回帰分析をして寄与率を求めると 99% 以上で、1~20 wt% の含有量に対し、最も精度の悪い Al でも 0.38 wt% 以下の誤差で検量線の得られることがわかった。

(2) Ti-1 Fe および Ti-3 Fe を用いて定量試験を行ない、Ti-Fe 2 元系平衡状態図から得られる α 相、 β 相濃度と比較したが、かなりよい一致を示し、3 μ 平方程度の面積があれば十分精度よく定量できることがわかった。

(3) 2 元系チタン合金はもちろん、多元系チタン合金の微小領域の濃度定量に、検量線法が十分適用できると考えられた。

(7) L. S. Birks : *Electron Probe Microanalysis*, Interscience Publishers, (1963), 244.

(8) *The Electron Microprobe*, Edited by T. D. McKinley et al., John Wiley & Sons, Inc., (1966), 351.