

酸分解/ガラスビード法によるチタン合金の
蛍光 X 線分析佐藤 幸一*・伊藤 真二*・大河内春乃*²X-ray Fluorescence Analysis of Titanium Alloys by Acid
Dissolution/Glass Bead Technique

Koichi SATO, Shinji ITOH and Haruno OKOCHI

Synopsis:

The study of the X-ray fluorescence analysis of titanium alloys by acid dissolution/glass bead technique has been performed. Synthetic bead samples were used for standards, which were prepared from the standard solutions of each analyte. Interference by coexisting elements was corrected by the Fundamental Parameter (FP) method, or the theoretical alpha coefficients method. Analytical results of the standard reference materials of titanium alloys samples (chip form) by the both methods showed in good agreement with the certified values. The analytical values for Al, V, Cr, Fe, Zr, Mo and Sn in the practical β -type titanium alloys were also in good agreement with the chemical analytical values. The Relative Standard Deviations (RSDs) of analytical values with the both methods were within 1.5%. Accuracy (σ_d) with the FP-method using one titanium alloy sample as a standard showed a little worse than that with the theoretical alpha coefficients method, but the FP-method was adequate for a rapid multielement analysis for titanium alloys.

Key words: X-ray fluorescence analysis; fundamental parameter method; theoretical alpha coefficients method; acid dissolution/glass bead technique; titanium alloy; aluminium; vanadium; chromium; iron; zirconium; molybdenum; tin.

1. 緒 言

チタン合金は比強度が高く宇宙、航空機用材料として理想的な特性を備えている。チタン合金の強度と靱性の向上を図り、その優れた塑性加工性を生かした新合金の開発、また、各種超電導大型機器用の構造材料として、極低温下で優れた機械的、熱的特性をもつチタン合金の開発が進められている¹⁾。新合金の創製にあたり、合金元素の種類及び添加量は材料の特性を大きく左右することから各元素を正確で精度良く迅速に定量する分析法の確立が要望されている。

チタン合金の分析法としては、日本工業規格 (JIS) 法²⁾、チタニウム協会規格 (TIS) 法^{3)~6)}、米国の ASTM 法⁷⁾ 等があるが、湿式化学分析法が主でイオン交換樹脂分離や溶媒抽出分離を用いるので熟練と長時間を要する。多数の試料を迅速に定量する方法としては不適當である。

蛍光 X 線分析法 (以下 XRF 法と略記) は多元素同時定量が可能であり迅速性がある。また、マトリックス補正法の適用により化学分析に匹敵する精度、正確さが得られるため、鉱石、スラグ、各種合金等の分析に広く適用されている。XRF 法を用いてチタン合金を定量した報告としては固体金属試料による方法^{8)~10)}、切削試料を用い酸溶解、沈殿分離後、ガラスビード試料にする方法¹¹⁾、高温酸化後、ガラスビード試料にする方法¹¹⁾¹²⁾、溶液法¹³⁾ 等がある。著者らもチタン合金塊試料の分析¹⁰⁾を行っている。

一方、新合金の開発段階では一定の大きさの固体金属試料が取れない場合が多く、粉体試料や切削試料の分析が必要となる。そこで、他の方法に比べ迅速に試料調製ができる方法として著者らが一連の研究を進めている酸分解/ガラスビード法¹⁴⁾をチタン合金の XRF 分析に適用することを検討した。

XRF 法では共存元素の影響を補正するため種々の補

平成元年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 5 月 2 日受付 (Received May 2, 1990)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*2 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

正法が提唱されているが、通常、多数の標準試料を必要とする。新合金の開発段階では新たな成分の添加や含有量が大幅に変化するため、多数の標準試料が準備できない場合が多い。

ファンダメンタル・パラメーター法（以下 FP 法と略記）は 1 個の多元系標準試料があれば分析が可能であり、新たな成分を添加したり、含有量が大きく変わる研究用チタン合金の定量には非常に有利となる。著者らは J. W. CRISS による FP 法 (XRF-11)¹⁵⁾ をチタン合金塊¹⁰⁾、ニッケル基耐熱合金¹⁶⁾ に適用し、良好な結果を得ている。さらに、de JONGH の理論 α 係数を用いる補正法¹⁷⁾ においてスラグ分析¹⁸⁾、ニッケル基耐熱合金¹⁴⁾¹⁹⁾ に適用し、より少ない標準試料で精度及び正確さに優れた定量法の確立を行った。本報告では試料調製法として酸分解/ガラスビード法を用い、Al, V, Cr, Fe, Zr, Mo 及び Sn の 7 元素を分析対象元素として、FP 法及び理論 α 係数を用いる補正法による定量法を比較検討した。本法を用いてチタン合金標準試料を定量した結果、表示値と良く一致した。また、実用チタン合金を定量した結果、湿式化学分析値と良く一致した定量値が得られた。

2. 実 験

2.1 装置、試薬及び測定条件

XRF 装置は Philips 製 PW1400 型、X 線管球は PW2182 (Rh 対陰極管、出力 3 kW) を使用した。補正計算等は DEC 製 PDP11/04 で行った。ガラスビード作製装置は Philips 製 PERL' X-2 型を使用した。温度測定は横河電機製 Digital thermometer (Model 2455) を使用した。融剤の無水ほう酸リチウム (富山純薬製)、助剤の炭酸リチウム (小宗化学製)、剥離剤のヨウ化カリウム (小宗化学製)、ガラスフォーミング試薬の二酸化ゲルマニウム (和光純薬製) 及び試料の分解酸のふっ化水素酸、硝酸 (小宗化学製) はすべて特級試薬を用いた。検量線用試料の作製に用いた各元素の標準溶液の調

製は Al, Mo (Spex 製), Fe (和光純薬製), Zr (レアメタル製), Sn (小島化学製) の各金属 (純度: 99.99%) をふっ化水素酸 5 ml と硝酸 2 ml に溶解し、蒸留水で希釈して 5 mg/ml 溶液とした。V は五酸化二バナジウム (レアメタル製) を硝酸 5 ml で溶解し、5 mg/ml 溶液とした。Cr は二クロム酸カリウム (和光純薬製) を蒸留水に溶解し、5 mg/ml 溶液とした。測定 X 線として Cr は K_{β} 線を用いた。これは CrK_{α} 線を使用すると VK_{α} 線に対して TiK_{β} 線の影響を補正し、次に CrK_{α} 線に対する VK_{β} 線を補正しなければならず計算の煩雑さを避けるためである。その他の分析線については K_{α} 線を用いた。測定条件は各元素の測定精度の向上及び迅速性を考慮して Table 1 のように定めた。

2.2 分析方法

2.2.1 試料及びその調製方法

実験にはチップ状チタン合金標準試料 NIST SRMs 173b, 176 及びディスク試料 NIST SRMs 646, 653, 654a, 655, IMI CRMs 550, 679, 811 及び 829 の切削片を用いた。それらの組成を Table 2 に示す。実試料は当研究所の研究開発チタン合金を用いた。重なり補正係数は酸化物で合成した 2 元系 (Ti-X) ガラスビード試料 16 個を用いて求めた。FP 法用標準試料の検討には酸化物による合成ガラスビード試料を用いた。分析精度及び融剤の検討には実試料を用いた。

Table 2. Chemical composition of standard titanium alloys.

Sample	Certified values (%)						
	Al	V	Cr	Fe	Zr	Mo	Sn
NIST SRM173b	6.36	4.31		0.23			
NIST SRM176	5.16						2.47
NIST SRM646			3.43	2.14		1.11	
NIST SRM653	7.25	2.58					
NIST SRM654a	6.34	3.95		0.20			
NIST SRM654	6.03	3.83					
NIST SRM655	4.63	5.38					
IMI CRM550	4.05			0.04		4.23	2.13
IMI CRM679	2.51			0.02	4.57	1.20	11.25
IMI CRM811	7.98	0.99		0.04		1.02	
IMI CRM829	5.56				3.07	0.26	3.54

Table 1. Experimental conditions.

Element	Rh-tube					2 θ angle (deg)		Counting (s)	
	kV	mA	Crystal	Collimator	Detector	Pk	Bg	Pk	Bg
Al	50	60	PE	Coarse	FC+SC	144.98	-1.50	40	10
V	50	50	LiF(220)	Fine	FC+SC	123.26	-1.00	20	10
Cr	50	50	LiF(220)	Fine	FC+SC	94.12	± 1.00	20	10
Fe	50	50	LiF(220)	Fine	FC+SC	85.75	± 1.00	20	10
Zr	50	50	LiF(200)	Fine	SC	22.51	± 0.50	20	10
Mo	50	50	LiF(200)	Fine	SC	20.28	-0.50	20	10
Sn	50	50	LiF(200)	Fine	SC	13.97	-1.00	20	10
Ti	50	50	LiF(200)	Fine	FC+SC	86.15	-1.00	20	10

FC: Gas flow proportional counter SC: Scintillation counter Pk: Peak Bg: Background PE: Penta-erythritol
Cr: K_{β} Al, V, Fe, Zr, Mo, Sn, Ti: K_{α}

試料調製は次のように行った。試料 0.2500 g (0.1 mg の桁まで秤量) を 30 ml の白金るつばに正確にはかり取り、ふっ化水素酸 2 ml 及び硝酸 1 ml を少しずつ加え、ホットプレート上で加熱分解後、蒸発乾固する。更に、約 300°C で 30 min 加熱する。続いて、炭酸リチウム 1.000 g と無水ほう酸リチウム 4.000 g 及び二酸化ゲルマニウム 0.060 g を加え、ガスバーナー上 (約 900°C) で時々攪はんしながら 10 min 加熱し、完全に融解する。溶融状態で白金るつば内に剥離剤としてヨウ化カリウム 0.010 g を添加後、白金るつば内の溶融物を 800°C に熱した白金 - 5% 金皿に流し込み、成型後、取り出し、底面を分析面とするガラスビード試料とした。操作に要する時間は分解に 5 min, 乾燥及び加熱酸化に 30 min, 溶融に 10 min, 成型及び冷却に 5 min で合計 50 min である。

2.2.2 検量線用合成標準試料

合成標準試料は各元素の標準溶液を白金るつばに段階的に添加し、2.2 の操作に従って作製した。理論 α 係数法では 8 個, FP 法では 1 個の合成標準試料を使用した。この化学組成は当研究所で開発しているチタン合金¹⁾の平均的組成とした。化学組成を Table 3 に示す。

2.2.3 FP 法及び理論 α 係数法

FP 法は CRISS の設計した XRF-11¹⁵⁾ を使用した。理論式や物理定数等は省略するが、補正式は次式で表される。

$$C_i = R_i (1 + \alpha_{i1}C_1 + \alpha_{i2}C_2 + \dots + \alpha_{in}C_n) \dots (1)$$

ここで、 C は質量分率、 R は計数率、 α は補正係数、 i は測定元素を表す。このプログラムは理論 X 線強度及び α 補正係数を計算するプログラム (XRF-11A) 及び未知試料の X 線強度から定量値を計算するプログラム (XRF-11B) から成り立っている。

理論 α 係数法の補正係数は de JONGH の "ALPHAS"¹⁷⁾ を用いて計算したもので、補正式は次式で表される。

$$C_i = (D_i + E_i R_i) (1 + \sum \alpha_{ij} C_j) \dots (2)$$

Table 3. Chemical composition of synthetic standards for calibration curves.

Sample	Chemical component (%)							
	Al	V	Cr	Fe	Zr	Mo	Sn	Ti
SYN-1	—	16.00	8.00	2.40	1.00	5.00	3.00	64.60
SYN-2	1.00	—	10.01	3.00	2.00	7.00	5.00	71.98
SYN-3	2.00	12.02	—	4.01	3.00	9.02	7.01	62.92
SYN-4	3.00	8.98	1.00	—	4.00	11.98	8.98	62.06
SYN-5	4.00	7.00	2.00	0.48	—	16.01	12.01	58.49
SYN-6	6.01	5.01	3.01	1.00	5.01	—	15.03	64.93
SYN-7	8.01	3.00	4.00	1.48	6.00	1.00	—	76.53
SYN-8	10.01	1.00	6.01	2.00	7.01	3.00	1.00	69.96
SYN-FP*	4.00	5.00	3.00	1.00	4.00	4.00	4.00	75.00

* Used for FP method

ここで、 C_i は元素 i の濃度、 E_i は kcps あたりの含有量に対する検量線逆方向傾斜、 D_i は濃度軸の切片、 R_i は元素 i のネット計数率 (kcps)、 α_{ij} は元素 i に対する元素 j の影響の補正係数、 C_j は元素 j の濃度を表す。

3. 結果及び考察

3.1 ビード試料調製の検討

3.1.1 融剤の検討

試料をふっ化水素酸及び硝酸で分解し、乾燥及び加熱酸化過程での各温度における揮散の状態を、加熱時間を 30 min として調べた結果を Fig. 1 に示す。V 及び Mo 以外の元素は 800°C まではあまり変化はないが、V 及び Mo は 300°C 以上では著しく揮散した。酸化物 V_2O_5 ($mp: 690^\circ C$, 分解: $> 700^\circ C$), MoO_3 ($mp: 795^\circ C$, 昇華: $> 1155^\circ C$) 及びふっ化物 VF_5 ($bp: 111^\circ C$), MoF_6 ($mp: 17^\circ C$, $bp: 35^\circ C$) の融点及び沸点が他の元素より低いと考えられる。この結果から乾固物を高温により、完全に酸化物にするには、V と Mo の揮散が問題となることがわかった。そこで、加熱温度を 300°C とし、完全に酸化物にしなくても、ガラスビード試料を調製することを検討した。

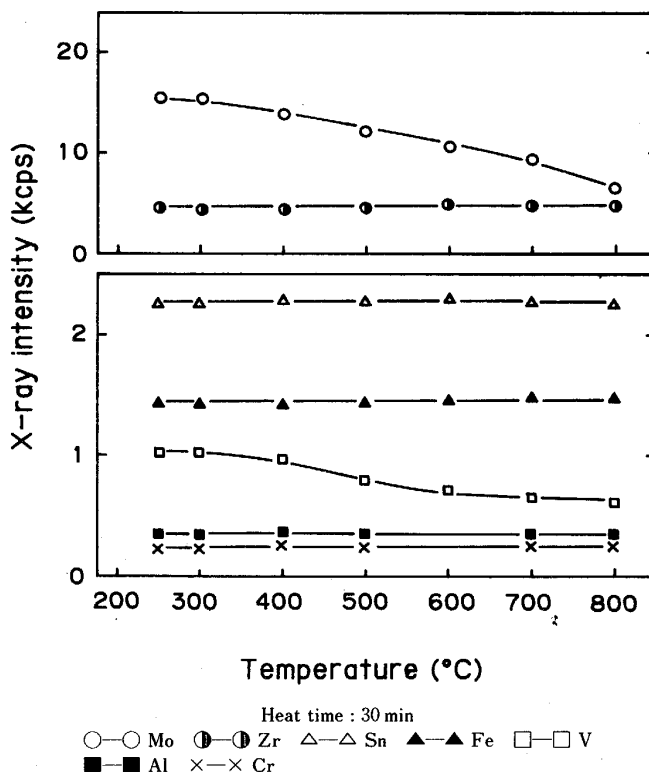


Fig. 1. Effect of heat temperature on volatilization of each element.

加熱時間による乾固物中の組成の変化を調べるため、ふっ素量を熱分解-容量法で定量した。加熱温度を 300°C とし、加熱時間 10 min でふっ素量は 28.74%, 15 min では 36.08%, 20 min では 36.45%, 25 min では 36.57%, 30 min では 39.01%, 1 h では 39.02% であり 30 min 以上ではほとんど変化はなかった。10 min の加熱では蒸発、乾固が完全ではなく水分及び硝酸等が若干残留し、10~30 min にそれらが蒸発すると共に硝酸塩が分解し酸化物等になり、30 min 以上ではふっ化物及び酸化物が形成されているものと考えられる。

加熱酸化過程で白金るつばの底に付着した乾固物は、無水ほう酸リチウム ($mp: 843^{\circ}C$) や無水ほう酸ナトリウム ($mp: 741^{\circ}C$) のみの融剤では、融解時間を 30 min としても残査が認められた。そのため、酸化物やふっ化物の融剤への溶解度を上げ融解時間を短縮するための助剤の添加を検討した。TERTIAN と GENINASC²⁰⁾ はふっ化リチウムを添加することにより融解速度を上げている。溶解度を上げるには、アルカリ金属塩を添加することが良いと判断し、炭酸リチウム ($mp: 618^{\circ}C$)、炭酸ナトリウム ($mp: 851^{\circ}C$)、水酸化リチウム ($mp: 445^{\circ}C$)、水酸化ナトリウム ($mp: 318^{\circ}C$) の添加効果を調べた。水酸化物の 20% 添加は融点の下がりすぎるためか、15 min の融解でも残査が認められた。一方、炭酸リチウム 20% 及び炭酸ナトリウム 10% の添加で乾固物を 10 min 以内に完全に融解することができた。融剤に対して助剤の炭酸リチウム 20% 以上、または炭酸ナトリウム 10% 以上添加すると不透明さや割れを生じた。また、リチウム系のガラスビードはナトリウム系のガラスビードに比較し、吸湿が少ないため保存性が良く、かつ質量吸収係数が小さいため各元素とも比較的強い X 線強度が得られた。これらの結果から、炭酸リチウム 20% を含む無水ほう酸リチウムを融剤とした。

3.1.2 各元素の揮散損失

ガラスビード作製時における各元素の揮散、損失の影響を調べた。Ti 溶液 (250 mg Ti) に各元素の標準溶液を適宜添加し、炭酸リチウム 20% を含む無水ほう酸リチウムを融剤としてガラスビード試料を作製し、白金るつば内容物全量を混酸 (塩酸 3: 硫酸 1: リン酸 3) 50 ml に分解する。得られた溶液を高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (以下 ICP-AES と略記) で測定し、各元素を定量し揮散、損失を各元素について調べた。添加量とその回収率を Table 4 に示す。添加量が増加すると回収率が若干減少するが、チタン合金の組成範囲内では揮散、損失は無視できるものと判断した。

3.1.3 試料の均一化

Table 4. Recovery of each element during preparation of binary titanium bead samples.

Analyte	Taken (mg)	Found (mg)*	Recovery (%)
Al	2.50	2.51	100.4
	7.50	7.35	98.0
	12.50	12.52	100.1
	17.51	17.41	99.8
V	7.35	7.25	98.6
	12.67	12.66	99.9
	17.73	17.71	99.9
	25.33	25.27	99.8
Cr	2.46	2.50	100.4
	7.74	7.47	100.0
	12.45	12.55	100.8
	17.43	17.35	99.5
Fe	2.34	2.33	100.4
	7.16	7.18	100.2
	12.50	12.57	100.5
	17.05	16.87	98.8
Zr	2.50	2.49	99.9
	7.50	7.43	99.1
	12.00	11.99	99.9
	17.51	17.43	99.5
Mo	2.50	2.49	99.0
	12.50	12.49	99.9
	25.00	24.99	99.9
	37.50	36.94	98.5
Sn	2.47	2.48	100.4
	7.45	7.41	99.5
	19.34	19.22	99.4
	23.46	23.36	99.6

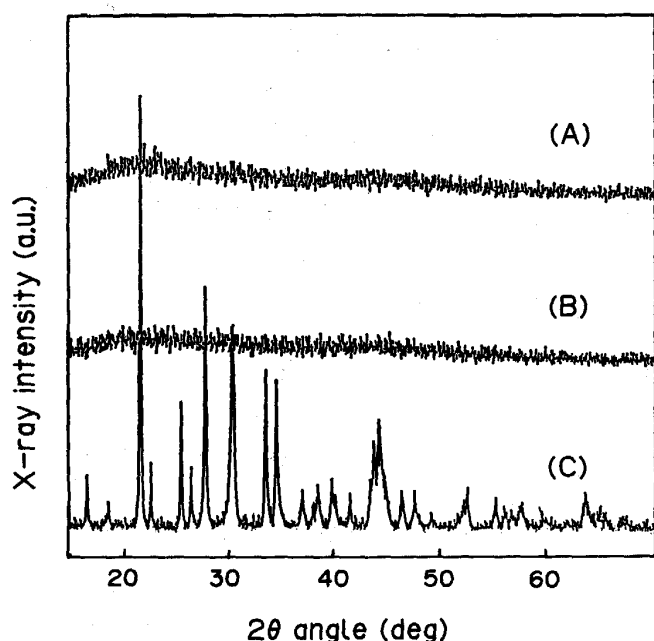
n=2 * ICP-AES

Table 5. Comparison of glass-forming reagents for titanium alloys bead sample.

Sample	Glass-forming reagent	Minimum amount required (mg)
NIST SRM 176	GeO ₂	60
	Ga ₂ O ₃	100
	SiO ₂	120
	Al ₂ O ₃	200
	MgO	250

Fusing flux: Li₂CO₃ 1g + Li₂B₄O₇ 4g
NIST SRM 176: (Al: 5.16%, Sn: 2.47%)

合金元素として Sn が存在すると非晶質のガラスビード試料の作製が困難な場合があった。XRF 法では試料の不均一性が定量値に影響を与える。STEPHENSON²¹⁾ はアルカリ土類金属の酸化物にガラスフォーミング試薬 (SiO₂, Al₂O₃, GeO₂) を添加することにより、割れない非晶質のガラスビード試料を調製した。そこで、Sn が存在する試料に適用できるかを検討した。試料は NIST SRM 176 (Sn: 2.47%) を用い、ガラス化を促進すると思われる各種酸化物を段階的に添加し、完全なガラスビード試料を調製できる最少必要量を調べその結果を Table 5 に示す。その結果、二酸化ゲルマニウムの 60 mg 添加で良好なガラスビード試料が調製できた。Fig. 2 は X 線回折法による回折パターンを示すもので、図中 (A) は当研究所開発チタン合金試料 TX-2 (Al: 4.5%, V: 10.6%, Cr: 7.4%, Fe: 3.3%, Zr: 6.3%,



Cu target : 35 kV-20 mA

(A) Sample (TX-2; Al : 4.5%, V : 10.6%, Cr : 7.4%, Fe : 3.3%,

Zr : 6.3%, Mo : 14.6%, Sn : 4.6%) + Li₂B₄O₇ + GeO₂

(B) Sample (NIST SRM 176) + Li₂B₄O₇ + GeO₂

(C) Sample (NIST SRM 176) + Li₂B₄O₇

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of fused samples.

Mo : 14.6%, Sn : 4.6%) に二酸化ゲルマニウム 60 mg を添加したもの、(B) は (C) の試料に二酸化ゲルマニウム 60 mg を添加したもので非晶質のガラス状になっている。(C) は NIST SRM 176 のガラスフォーミング試薬を使用しないもので、ほう酸リチウムの結晶を示すピークが多数あり、不均一性が問題となる。これらの結果から、Sn を含む試料にガラスフォーミング試薬として二酸化ゲルマニウムを添加することにより、不均一性の影響のない非晶質のガラスビード試料になることを確認した。

3.2 重なり補正

2θ 表から判断して分析対象元素の中で重なり補正が必要となるのは VK_α 線 (0.2505 nm) に対する TiK_β 線 (0.2514 nm) と MoK_α 線 (0.0711 nm) に対する ZrK_β 線 (0.0702 nm) が予想される。そこで、酸化物を用いて各元素の 2 元系 (Ti-X) のガラスビード試料を作製して重なり補正係数 (m_j) を次式により求めた。

$$m_j = (R_m - R_b) / (R_o - R_b) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 R_m は測定元素の 2θ 角度の強度、 R_b はバックグラウンド強度、 R_o は干渉元素の強度を表す。本法の重なり補正係数 (m_j) は VK_α 線で 0.0045, MoK_α 線で 0.0076 であった。

3.3 FP 法の組成計算

FP 法では標準組成の理論 X 線強度を計算するとき、正確な組成を入力する必要があるので、ガラスビード試料に存在するふっ素量を測定した。組成の異なる 4 種のチタン合金標準試料 (NIST SRMs 176, 646, IMI CRMs 550, 829) を使用し、2.2.1 の操作に従いガラスビード試料を調製し、これを粉碎してふっ化カルシウム重量法²²⁾によりふっ素を定量した結果、各試料 2 回の平均値はそれぞれ 2.3%, 2.6%, 2.4%, 2.7% で 4 種類の平均値が 2.5% であった。残量は酸素量として計算を行った。組成が変化してもふっ素量の変化は標準組成の計算値に影響がないことを確認した。また、ガラスビード試料の平均厚さは質量厚さで 0.48 g/cm² であり、融剤 (炭酸リチウム 20% を含む無水ほう酸リチウム) 5.000 g の灼熱減量は平均 0.023 g であった。

FP 法で使用する基準試料の組成が分析精度に与える影響について調べた。操作の簡便をはかるため各元素の酸化物を用い、Al, V, Cr, Fe, Zr, Mo 及び Sn の各元素を 1% (SYN-101), 3% (SYN-102), 5% (SYN-103), 7% (SYN-104) 及び 10% (SYN-105) (残りは Ti) 合成標準ガラスビード試料を合計 5 個調製した。この内 1 個を標準試料として、他の 4 個を FP 法により定量

Table 6. Relative standard deviations for FP method using oxide synthetic standard samples.

Analyte	Concentration range (%)	RSD (%)				
		SYN-101*	SYN-102* ²	SYN-103* ³	SYN-104* ⁴	SYN-105* ⁵
Al	0.99~10.22	0.30	0.06	0.07	0.05	0.06
V	0.77~9.70	0.18	0.02	0.03	0.03	0.04
Cr	1.04~10.13	0.12	0.05	0.06	0.05	0.05
Fe	0.98~10.14	0.13	0.07	0.07	0.05	0.07
Zr	1.04~10.56	0.08	0.03	0.03	0.02	0.03
Mo	1.04~10.36	0.06	0.02	0.02	0.02	0.01
Sn	0.96~10.31	0.67	0.16	0.07	0.08	0.06

* Al : 0.99%, V : 0.77%, Cr : 1.04%, Fe : 0.98%, Zr : 1.04%, Mo : 1.04%, Sn : 0.96%, Ti : 93.18%

*² Al : 3.09%, V : 2.18%, Cr : 3.00%, Fe : 2.86%, Zr : 3.20%, Mo : 3.22%, Sn : 3.07%, Ti : 79.38%

*³ Al : 5.02%, V : 3.47%, Cr : 5.20%, Fe : 4.92%, Zr : 5.04%, Mo : 5.04%, Sn : 5.23%, Ti : 66.08%

*⁴ Al : 7.14%, V : 4.98%, Cr : 7.12%, Fe : 7.06%, Zr : 7.12%, Mo : 7.06%, Sn : 7.27%, Ti : 52.25%

*⁵ Al : 10.22%, V : 9.70%, Cr : 10.13%, Fe : 10.14%, Zr : 10.56%, Mo : 10.36%, Sn : 10.31%, Ti : 28.58%

して理論値に対する相対標準偏差 (RSD) を求め、その平均値を Table 6 に示す. SYN-101 を基準とした場合、約 3%~10% の濃度範囲の元素を定量すると RSD は大きくなる. また、SYN-105 を基準とした場合、約 1%~7% の濃度範囲の元素を定量すると RSD は小さくなる. これは SYN-102~SYN-104 を基準とした場合の RSD とあまり変わらないが、Mo 及び Sn については RSD は小さくなる傾向にある. したがって、FP 法で用いる 1 個の標準試料の組成は元素によっては高めの濃度に設定した方が広範囲まで精度良く定量できることがわかった.

3.4 FP 法及び理論 α 係数法との比較

共存元素の影響を補正する理論 α 係数法の効果を調べるために検量線用合成標準試料 8 個を用いて測定し、各元素の補正の有無による正確さ (σ_d) を比較した. その結果を Table 7 に示す. 各元素とも理論 α 係数を用いる補正により σ_d が向上し、特に Mo, Sn では顕著であった.

FP 法及び理論 α 係数法との正確さを比較するために後述する Table 11 の結果から表示値に対する σ_d を求め、結果を Table 8 に示す. Cr 及び Zr は標準試料が少なく計算できなかったが、Al, V, Fe, Mo 及び Sn の 5 元素について、FP 法は理論 α 係数法に比較すると σ_d が若干劣るものの実用性のある補正法であると判断された.

3.5 分析精度

本法による各元素の分析精度はチタン合金試料 TX-2

Table 7. Accuracies (σ_d) in calibration curves between without correction and with correction.

Analyte	Concentration range (%)	Without correction	With correction*
Al	0~10.00	0.12	0.08
V	0~16.00	0.21	0.06
Cr	0~10.00	0.14	0.08
Fe	0~4.00	0.09	0.06
Zr	0~7.00	0.18	0.05
Mo	0~16.00	1.02	0.18
Sn	0~15.00	0.93	0.10

* Theoretical alpha coefficients were used.
Standard sample: SYN-1~SYN-8

Table 8. Comparison of accuracies (σ_d) between theoretical α method and FP method.

Analyte	Concentration range (%)	Theoretical α method	FP method
Al ($n=10$)	2.51~7.98	0.061	0.149
V ($n=6$)	0.99~5.38	0.043	0.096
Fe ($n=6$)	0.02~2.14	0.020	0.065
Mo ($n=5$)	0.26~4.23	0.133	0.146
Sn ($n=4$)	2.13~11.25	0.069	0.196

Sample: NIST SRMs and IMI CRMs

の切削片試料を用いて、ガラスビード試料 7 個を調製し理論 α 係数法により定量して求めた. その結果を Table 9 に示す. FP 法による分析精度については同様に TX-2 を用いて調べた. RSD でそれぞれ Al:1.50%, V:0.59%, Cr:1.20%, Fe:0.92%, Zr:0.79%, Mo:0.73% 及び Sn:0.83% であり、理論 α 係数法との差は見られず、いずれも RSD で 1.5% 以内と良好であった.

3.6 検出限界及び定量下限

本法による各元素の検出限界 ($L. L. D$) は検量線用合成標準試料を用い次式²³⁾により求めた.

$$L. L. D = 2\sqrt{2}/m \cdot \sqrt{R_b/T} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 m は 1% あたりの X 線強度 (cps), R_b はバックグラウンド強度 (cps), T は全測定時間を表す. その結果を Table 10 に示す. Cr 及び Sn の検出限界が高いのは、Cr は CrK_{β} 線を使用しているため感度が 122 (cps)/% と低く、また Sn は感度が 2253 (cps)/% とよいにもかかわらずコンプトン散乱線によりバックグラウンドが高いためである. 定量下限は $L. L. D$ の 5 倍として計算し、Al:0.06%, V:0.02%, Cr:0.21%, Fe:0.02%, Zr:0.01%, Mo:0.01% 及び Sn:0.07% であった. また、FP 法による定量下限は合成標準試料 (SYN-FP) を用いて計算した結果、Al:0.08%, V:0.01%, Cr:0.20%, Fe:0.03%, Zr:0.01%, Mo:0.01% 及び Sn:0.09% であり、理論 α 係数法との差は小さかった.

Table 9. Reproducibility of analytical values of titanium alloy.

Analyte	Chemical analysis (%)	X-ray (%)		
		Mean	σ	RSD (%)
Al	4.53	4.77	0.06 ₉	1.5 ₁
V	10.58	10.54	0.06 ₆	0.6 ₃
Cr	7.37	7.58	0.08 ₂	1.1 ₀
Fe	3.27	3.33	0.02 ₉	0.8 ₉
Zr	6.34	6.32	0.04 ₆	0.7 ₂
Mo	14.56	14.48	0.11 ₅	0.7 ₉
Sn	4.60	4.57	0.03 ₈	0.8 ₅

$n=7$ Sample: TX-2

Table 10. Sensitivities, lower limits of detection and background intensities for glass bead samples.

Analyte	Sensitivity (m) (Net cps/%)	Background (R_b) (cps)	Lower limit of detection ($L. L. D$)
Al	291	73	0.012
V	1501	73	0.003
Cr	122	95	0.041
Fe	1502	112	0.004
Zr	15768	2652	0.002
Mo	18429	3827	0.002
Sn	2253	3189	0.013

Sample: SYN-1~SYN-8 Tube: Rh $L. L. D = 2\sqrt{2}/m \cdot \sqrt{R_b/T}$
Where T represents the total analysis time

3・7 チタン合金標準試料の分析

FP 法及び理論 α 係数法を用いた補正法によるチタン合金標準試料 NIST SRMs 173b, 176, 646, 653, 654a, 654, 655, IMI CRMs550, 679, 811 及び 829 の定量結果を Table 11 に示す. IMI CRMs の含有量の少ない Fe については, Fe の定量下限が 0.03% であり満足の

いく結果ではなかったが, その他の元素については表示値と良く一致した結果が得られた.

3・8 実試料の分析

FP 法及び理論 α 係数法による補正法による金属材料技術研究所開発の β 型チタン合金の定量を行い, 化学分析値と比較した結果を Table 12 に示す. 化学分析値

Table 11. Comparison of X-ray and certified values of titanium alloys.

Sample	Analytical method	Analytical values (%)						
		Al	V	Cr	Fe	Zr	Mo	Sn
NIST SRM173b	Theoretical α	6.31	4.38		0.21			
	FP	6.38	4.50		0.29			
	Certified	6.36	4.31		0.23			
NIST SRM176	Theoretical α	5.16						2.35
	FP	5.22						2.26
	Certified	5.16						2.47
NIST SRM646	Theoretical α			3.32	2.16		1.02	
	FP			3.51	2.15		1.26	
	Certified			3.43	2.14		1.11	
NIST SRM653	Theoretical α	7.21	2.57					
	FP	7.05	2.59					
	Certified	7.25	2.58					
NIST SRM654a	Theoretical α	6.41	3.96		0.17			
	FP	6.29	3.98		0.26			
	Certified	6.34	3.95		0.20			
NIST SRM654	Theoretical α	6.15	3.87					
	FP	6.02	3.87					
	Certified	6.03	3.83					
NIST SRM655	Theoretical α	4.65	5.43					
	FP	4.60	5.31					
	Certified	4.63	5.38					
IMI CRM550	Theoretical α	4.10			0.04		4.22	2.13
	FP	3.96			0.11		4.11	2.17
	Certified	4.05			0.04		4.23	2.13
IMI CRM679	Theoretical α	2.50			0.04	4.57	1.00	11.26
	FP	2.53			0.10	4.34	1.00	11.30
	Certified	2.51			0.02	4.57	1.20	11.25
IMI CRM811	Theoretical α	8.01	0.98		0.04		0.96	
	FP	7.60	1.04		0.10		0.93	
	Certified	7.98	0.99		0.04		1.02	
IMI CRM829	Theoretical α	5.61				3.05	0.23	3.56
	FP	5.58				3.18	0.27	3.28
	Certified	5.56				3.07	0.26	3.54

n=2

Table 12. Comparison of analytical values between X-ray fluorescence and wet chemical analysis for titanium alloys.

Sample *	Analytical method	Analytical values (%)						
		Al	V	Cr	Fe	Zr	Mo	Sn
HST-1	Theoretical α	3.59	4.28	2.81	1.99	3.99	4.03	
	FP	3.63	4.30	2.80	1.98	4.12	4.10	
	Chemical	3.49	4.11	2.91	1.98	4.02	4.03	
HST-2	Theoretical α	3.00	9.91		2.08	2.57	4.96	
	FP	2.78	10.06		2.02	2.68	4.97	
	Chemical	2.75	9.90		2.06	2.56	4.92	
T7-3	Theoretical α	4.65	8.13	4.70		4.42	3.55	
	FP	4.50	8.19	4.69		4.63	3.69	
	Chemical	4.57	8.15	4.46		4.41	3.65	
TX-2	Theoretical α	4.77	10.54	7.58	3.33	6.32	14.48	4.57
	FP	4.48	10.80	7.27	3.20	6.18	14.09	4.96
	Chemical	4.53	10.58	7.37	3.27	6.34	14.56	4.60

n=2 * Titanium alloys developed by NRI

で Al は原子吸光法²⁴⁾ (以下 AAS と略記) 及びアルカリ分離 EDTA 滴定法²⁾, V は硫酸アンモニウム鉄 (II) 滴定法³⁾, Cr は AAS²⁴⁾ 及び過硫酸アンモニウム酸化-過マンガン酸カリウム滴定法⁴⁾, Fe は AAS²⁴⁾, Zr はマンデル酸重量法⁵⁾, ICP-AES 及び AAS²⁴⁾, Mo は AAS²⁴⁾, ICP-AES 及びアルカリ分離-チオシアン酸塩吸光光度法²⁵⁾, Sn はヨウ素酸カリウム滴定法⁶⁾ 及び AAS²⁴⁾ により求めた。

FP 法で TX-2 の V 及び Mo については化学分析値と若干差があるが, 3・3 で述べたように, FP 用標準試料の V と Mo の濃度が低いための誤差と考えられる。他の元素については化学分析値と良い一致を示した。

4. 結 言

チタン合金の分析に酸分解/ガラスビード蛍光 X 線分析法を適用し次のような結果を得た。

1) 粉体, 切削試料の試料調製に試料を完全に酸化物にせず, 最適な融剤及び助剤の使用により, 短時間に各元素の揮散, 損失の無いガラスビード試料を調製した。

2) ガラスフォーミング試薬を添加することにより Sn を含有する試料でも非晶質の試料を調製することができた。

3) 標準溶液により任意の合成標準ガラスビード試料を調製することができ, 成分や含有量の大幅な変化に対しても定量を可能とした。

4) 共存元素の補正法として合成標準試料 1 個による FP 法と 8 個を使用する理論 α 係数による補正法との比較を行った結果, FP 法は正確さ (σ_d) が理論 α 係数法により若干劣るものの精度の良い迅速な定量法であった。

5) FP 法の合成標準試料の組成は元素によっては高めの濃度に設定した方が, 広範囲の濃度まで精度良く定量できることがわかった。

終わりに, 本研究の湿式化学分析全般にわたり御協力いただいた金属材料技術研究所計測解析研究部第 4

研究室広瀬文雄, 山田 圭, 井出邦和氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 金属材料技術研究所報告集, **9** (1988), p. 327
- 2) 日本工業規格 JIS H1622, チタン合金中のアルミニウムの定量方法 (1976)
- 3) (社)チタニウム協会規格 TIS 7606, チタン合金中のバナジウム定量方法 (1976)
- 4) (社)チタニウム協会規格 TIS 7810, チタン合金中のクロムの定量方法 (1978)
- 5) (社)チタニウム協会規格 TIS 8422, チタン合金中のジルコニウムの定量方法 (1984)
- 6) (社)チタニウム協会規格 TIS 7809, チタン合金中のわず定量方法 (1978)
- 7) 米国材料試験協会規格 ASTM E120-75 (1975)
- 8) 松村哲夫, 小谷直美, 五藤 武: 分析化学, **19** (1970), p. 1393
- 9) 松村哲夫, 小谷直美, 五藤 武: 分析化学, **20** (1971), p. 493
- 10) S. ITOH, K. SATO, J. TAKAHASHI and H. OKOCHI: Mater. Trans. JIM, **30** (1989), p. 283
- 11) 水野知巳, 松村哲夫, 小谷直美, 五藤 武: 日本金属学会誌, **34** (1970), p. 476
- 12) 岩田嘉人, 望月 正, 石橋耀一, 岩田英夫: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1941
- 13) G. L. VASSILARS and J. P. MCKAVENEY: Talanta, **16** (1969), p. 15
- 14) 佐藤幸一, 伊藤真二, 中村佳右, 大河内春乃: 分析化学, **36** (1987), p. T46
- 15) J. W. CRISS: Advance in X-Ray Analysis, **23** (1980), p. 93 [Plenum Press, New York]
- 16) 伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順次, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **54** (1990), p. 81
- 17) W. K. de JONGH: X-Ray Spectrom., **2** (1973), p. 151
- 18) 佐藤幸一, 伊藤真二, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, **34** (1985), p. T57
- 19) 伊藤真二, 佐藤幸一, 井出邦和, 大河内春乃: 分析化学, **35** (1986), p. T33
- 20) R. TERTIAN and R. GENINASCA: X-ray Spectrom., **1** (1972), p. 83
- 21) D. A. STEPHENSON: Anal. Chem., **41** (1969), p. 966
- 22) W. W. SCOTT: Standard Methods of Chemical Analysis (1939), p. 404 [D. Van Nostrand Company, Inc., New York]
- 23) R. JENKINS and J. J. de VRIES: Worked example in X-ray analysis (1972), p. 52 [Macmillan Press, New York]
- 24) 日本工業規格 JIS G1257, 鉄及び鋼の原子吸光分析方法 (1988)
- 25) 日本工業規格 JIS G1218, 鉄及び鋼のモリブデン定量方法 (1975)