

## チタンおよびチタン合金分析方法



北 村 哲\*

## Analysis of Titanium and Its Alloys

Satoshi KITAMURA

はじめに、チタンおよびチタン合金が“軽くて強く錆び難い”工業用材料として登場してから 30 有余年が経過する。その間に幾多の曲折を乗り越えつつ航空機、化学工業、海水産業などに着実にその需要を伸ばしつつあり、大型溶解炉、大型圧延ミルなどマスマプロ技術等が開発されて、あらゆる形状の製品が安定して大量に生産されるに至った。

これは、新しいチタン合金が開発されたり、製造工程の改善改良など、他の競合材料との技術競走に打ち勝つための努力の結果であるが、その基盤には分析技術が大きく貢献しており今後とも分析技術の確立はチタン材料の国際的な発展に大きく役立つものとする。

今度、(社)日本鉄鋼協会が企画された「鉄と鋼」チタン特集号に「チタンおよびチタン合金分析方法」を紹介するについて、JIS などの規格分析法を主体に(社)チタニウム協会技術委員会分析分科会などで検討した方法についてその概要を報告する。

## 1. チタンおよびチタン合金分析方法の現状

現在、工業的にもつとも普及しているチタン鑄塊の製造は図 1 に示す消耗電極式真空アーク 2 回溶解法である

が、生産性の向上と省エネルギーをねらって種々の改良や他の方式も検討実施されている<sup>1)</sup>。

この工程で要求される品質上の項目は、純度の維持と、配合成分の均一性であり、原料中の不純分の管理と共に最も重要な項目である。

表 1 に分析対象と適用分析法の例を示す。

ここに示した分析対象のうち、原料スポンジチタン中に不純物として比較的多く含まれるのは Fe, Si, Mn, Mg, Cl, Na, C, H, O, N であり、溶解工程で揮散する Mg, Na, Cl を除く元素は製品の性質に大きな影響を及ぼす重要な分析対象成分である。また、O, H, N は各工程で汚染されることによつて含有量が変動する成分である。

一方、合金成分元素については、それらが均一に添加され、鑄塊の均一性、かつ、規格に合格していることを確認する目的で分析される元素であつて、Al, Sn ( $\alpha$  安定元素) Mo, V, Nb, Ta, Mn, Cr, Cu, W, Pd ( $\beta$  安定元素) Zr などがある<sup>2)</sup>。

これら日常管理分析のほかに、研究開発のために極微量成分の定量分析や、局所分析が試みられているし、管理分析に用いる管理試料作製のための分析も行われてい

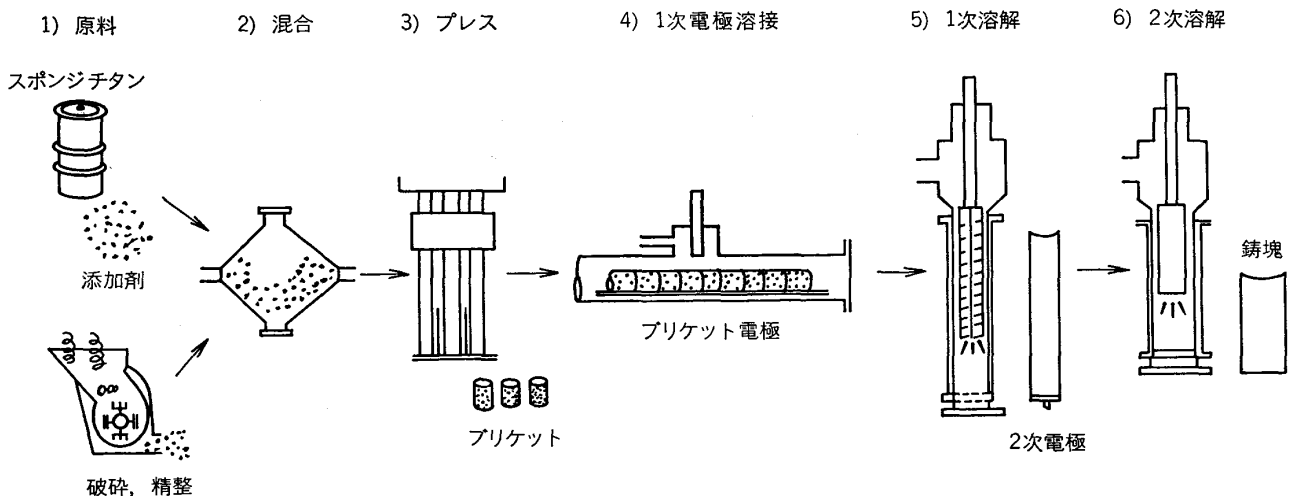


図 1 チタン鑄塊製造工程概要図

昭和 60 年 8 月 30 日受付 (Received Aug. 30, 1985) (依頼解説)

\* 東邦チタニウム株式会社 (Toho Titanium Co., Ltd. 3-3-5 Chigasaki Chigasaki 253)

表 1 チタンおよびその合金の製造過程における分析対象と適用分析法 (例)

分析対象		試料採取*	分析元素	適用分析法
原 料	スポンジチタン スクラップ	ブ リ ケ ッ ト ン	N, Mn, Fe, Cl, Mg, Si, Na	吸光光度法 原子吸光法・化学分析
			Fe, Mn, Si, Mg	発光分光法
			Fe, Mn	けい光 X 線法
	添加剤	母合金など	O, H, N, C	ガス分析・化学分析
鑄 塊	チ タ ン 合 金	上部中央部底部よりボタン	Fe, N	吸光光度法 原子吸光法・化学分析
			Fe, 合金元素	発光分光法 けい光 X 線法
			C, N, O, H	ガス分析・化学分析
ス ラ ブ ピ レ ット	チ タ ン 合 金	上 部 中 央 部 よ り	Fe, Si, N	吸光光度法 原子吸光法・化学分析
			合金元素	発光分光法 けい光 X 線法
			O, H, N, C	ガス分析・化学分析
製 品	チ タ ン 合 金	上 部 中 央 部	Fe, Si, N	吸光光度法 原子吸光法・化学分析
			合金元素	発光分光法 けい光 X 線法
			O, H, N, C	ガス分析・化学分析

\* 試料形態と試料採取部位を示す

る。

## 1.1 分析法規格について

(1) 日本工業規格 (JIS) に成分規格が定められている純チタン 1, 2, 3 および 4 種の成分規格<sup>4)</sup>に対する分析法としては, N, Mn, Fe, Cl, Mg, C, Si, H, O, Na の 10 元素について<sup>5)</sup>, また発光分光法は Fe, Mn, Si および Mg を対象として制定されている<sup>13)</sup>.

(2) (社)チタニウム協会技術委員会は, 工業用チタン材の分析方法について共同研究を精力的に進めておりチタン合金の成分のうち, V, Mn, Sn, Cr, Cu, Fe, Nb, Ta, Zr, Mo 定量法を確立し, (社)チタニウム協会規格 (TIS) として制定している<sup>5)6)</sup>. これらの定量法は更に検討を重ねたのち JIS 分析法として採用されることが期待される。

(3) 米国の ASTM にはチタンおよびその合金中の 18 成分の定量法<sup>7)</sup>とチタン合金のけい光 X 線法<sup>8)</sup>があり, ソ連の GOST にはスポンジチタン中の 9 成分とチタン合金中の 14 成分の定量法<sup>9)10)</sup>がある。

## 1.2 化学分析法

化学分析法はガス成分を除くすべての成分元素の分析における基準分析法として重要な役割を果たしており, JIS などの規格分析法はいずれも化学分析を基準として体系化されている。そこで規格分析法などを中心にその概要を記載する。

(1) アルミニウム: Al の定量法としては, アルカリ分離オキシ重量法とアルカリ分離 EDTA 滴定法がある (JIS)<sup>11)</sup>. 試料を塩酸と硫酸で分解し, 硝酸を加え

て Ti などを酸化したのち, 水酸化ナトリウムを加えて Ti などを沈澱させ, ろ別する。そのろ液を塩酸で約 0.3 N とし, 硫化水素で Sn などを沈澱分離したのち, オキシ重量法あるいは EDTA 滴定法により Al を定量する。いずれもチタン合金中の 0.5% 以上の Al に適用され, 精度は前者が比較的良好 (4~8% Al で変動係数 1.2~1.5%) であり, 作業性は後者が優れているが, V を含む試料については硝酸酸化を行わない方が分離が良いと報告された。しかし日常分析には, 試料をふつ化水素酸で分解し, ほう酸を添加したのち原子吸光分析法を適用する方法が常用されている。また, ASTM<sup>7)</sup> は中和滴定法, 重量法を 1~10% Al に適用している。

(2) 炭素: 試料と鉄, 銅, すずなどの助燃剤とを酸素気流中で強熱し, C を完全に酸化して CO<sub>2</sub> としたのち, 各種の方法で CO<sub>2</sub> 量を測定して C を定量する。JIS では中和滴定法, 導電率法および電量法が規定されている<sup>3)</sup>. しかし最近では, 赤外吸収法が広く採用されており, 高周波燃焼法と赤外吸収法とを組み合わせた方式による迅速自動定量装置が普及しつつあり, (社)チタニウム協会規格法 (TIS) として検討している<sup>12)</sup>.

(3) 塩素: 試料をふつ化水素酸で分解し, ほう酸と硝酸を加えたのち, 硝酸銀を加えて塩化銀の沈澱を生成させ, この沈澱をろ別したのち, アンモニア水で溶解しカルボキシメチル・セルロースと硫化ナトリウムを加え, 生成する硫化銀による吸光度を測定する (JIS)<sup>3)</sup>. この方法はスポンジチタン中の 0.01~0.20% の Cl の定量に適用される。ほかに硝酸銀滴定法 (JIS)<sup>3)</sup> と塩化

銀重量法 (ASTM)<sup>7)</sup> がある。また、塩化物分離ジエチルジチオカルバミン酸銅ベンゼン抽出吸光度法、ベンジルアルコール添加ボルハード滴定法、シアン化カリウム滴定法、けい光X線法、原子吸光間接定量法も参考法として報告されている<sup>3)</sup>。

(4) クロム：試料を硫酸とふつ化水素酸で分解し、硝酸銀、過硫酸アンモニウムおよび過マンガン酸カリウムを加え、加熱してCrを酸化したのち、塩酸と硫酸マンガンを加えて過剰の過マンガン酸を分解する。硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液を過剰に加えてCr(VI)を還元し、過マンガン酸カリウム標準溶液で過剰の硫酸第一鉄アンモニウムを逆滴定する (TIS)<sup>6)</sup> (ASTM)<sup>7)</sup>。この方法はチタン合金中の0.1%以上のCrの定量に適用され、2~3%Crで変動係数は約1%である。ほかにジフェニルカルバジド吸光度法<sup>6)</sup>と原子吸光法があり、日常分析には後者が多用される。

(5) 銅：試料をほうふつ化水素酸で分解したのち、溶け残った金属をろ別する。これを硝酸と硫酸で分解したのち、硫酸銅溶液とする。炭酸ナトリウムと酢酸で中和して弱酸性とし、よう化カリウムを加えてCu当量のよう素を遊離させ、でん粉を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する (TIS)<sup>6)</sup>。この方法はチタン合金中の0.5~5%のCuの定量に適用される。ほかに吸光度法 (ASTM)<sup>7)</sup> や原子吸光法があり、後者は日常分析法として多用されている。

(6) 鉄：試料をふつ化水素酸と塩酸で分解し、硝酸を加えてTiなどを酸化したのち、ほう酸、酒石酸および酢酸アンモニウムを加える。塩酸ヒドロキシル・アミンでFe(III)をFe(II)に還元し、O-フェナントロリンで呈色させ、吸光度を測定する (JIS)<sup>3)</sup>、(TIS)<sup>6)</sup>、(ASTM)<sup>7)</sup>。定量下限は約0.002%である。同様にチオシアン酸アンモニウムで呈色させて吸光度を測定する方法 (JIS)<sup>3)</sup> は定量下限0.01%である。ほかに硫化水素分離重クロム酸カリウム滴定法 (TIS)<sup>6)</sup> イオン交換分離EDTA滴定法 (TIS)<sup>6)</sup> および原子吸光法があるが、分析精度には大きな差はなく、いずれの方法もチタン合金中の約1%のFeについて変動係数は2~3%と言われる。

(7) マグネシウム：試料を硫酸と塩酸で分解し、硝酸で酸化した後、硫酸白煙を発生させる。水に溶かし、硫酸溶液からクペロンでTiなどを沈澱させ、クロロホルムで抽出分離する。Mgを含む硫酸溶液は蒸発乾固後、アンモニア水でAlを分離し、再び蒸発乾固する。残分を塩酸および水に溶かし、塩酸ヒドロキシルアミン、シアン化カリウム、チタンイエロー、CMCおよび水酸化ナトリウムを加え、生じたマグネシウムチタンイエローの吸光度を測定する方法は、0.004%Mgの定量に適用される (JIS)<sup>3)</sup>。オキシムを用いる重量法は0.02~1.0%Mgの定量に適用している (ASTM)<sup>7)</sup>。

(8) マンガン：試料を硫酸とふつ化水素酸で分解し、硝酸でTiなどを酸化したのち、ほう酸を加える。過よう素酸ナトリウムを加えてMnを過マンガン酸に酸化して530nm付近の吸光度を測定する。本法はJISではチタン中の0.003%以上のMnに適用し<sup>3)</sup>、TISではチタン合金中の0.5%以上のMnに<sup>6)</sup>、ASTMでは0.01~1%Mnに適用する<sup>7)</sup>と規定している。TISでの検討では、4~8%Mnの定量に対する精度は変動係数として0.6~1%である。ほかに試料を塩酸とふつ化水素酸で分解し、ほう酸を添加したのち吸光度を測定する原子吸光法があり<sup>3)</sup>0.001%以上のMnの定量に適用される。

(9) モリブデン：試料を硫酸とふつ化水素酸で分解し、硝酸でTiなどを酸化したのち、硫酸白煙を発生させる。水を加えたのち、硫酸第一鉄アンモニウムでV、Crなどを還元し、酒石酸を加えたのち、 $\alpha$ -ベンゾインオキシムでMoを沈澱させる。この沈澱を硝酸と硫酸で分解したのち、アンモニア水で中和し、Tiなどを沈澱させ、ろ別する。硫酸で酸性度を調節し、亜鉛アマルガム還元器でMoを還元したのち、硫酸第二鉄アンモニウム溶液を加え、Mo(III)で還元されたFe(II)を過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する (TIS)<sup>6)</sup>。本法はチタン合金中の1~20%のMoの定量に適用される。また、チオシアン酸塩吸光度法 (TIS)<sup>6)</sup> (ASTM)<sup>7)</sup>、硫化物分離・アマルガム還元・過マンガン酸カリウム滴定法 (TIS)<sup>6)</sup> (ASTM)<sup>7)</sup>、8-キノリノール抽出吸光度法 (TIS)<sup>6)</sup> がある。ほかに原子吸光法があり、5%以下のMoに常用されている。

(10) ナトリウム：試料をふつ化水素酸で分解し、硝酸を加えて、Tiなどを酸化したのちほう酸を加えて、炎光光度法あるいは原子吸光法によりNaを定量する (JIS)<sup>11)</sup>。これらの方法はナトリウム還元法で製造したスポンジチタン中の0.01%以上のNaの定量に適用される。

(11) ニオブ：試料を塩酸とふつ化水素酸で分解し、硝酸でTiなどを酸化したのち、6Nふつ化水素酸-4N塩酸溶液とする。この溶液を陰イオン交換樹脂カラムに通し、Nb、Taを吸着させる。2, 3Nふつ化水素酸-3N塩酸を用いてNbを溶出させたのち、クペロン塩として沈澱分離し、これを強熱して酸化物とし、ひょう量する (TIS)<sup>6)</sup>。この方法はチタン合金中の0.5~10%のNbの定量に適用される。また同様にイオン交換分離法でNbを溶出したのち硫酸および過塩素酸を加え、加熱して硫酸の白煙を発生させふつ化水素酸を除去した後、過酸化水素と硫酸を加えて呈色させ吸光度を測定する (TIS)<sup>6)</sup>。

(12) パラジウム：試料を硫酸およびふつ化水素酸で分解し、硝酸でチタンなどを酸化した後、硫酸白煙を発生させる。この一定量を分取し、ジメチルグリオキシム

およびクロロホルムを加えてジメチルグリオキシム-パラジウム錯体を抽出したのち吸光度を測定する方法はチタン合金中の 0.01% 以上の Pd の定量に用いられる (JIS)<sup>11)</sup>。また、試料を塩酸およびふつ化水素酸で分解した後、硝酸で Ti を酸化した後、この一定量に EDTA および PAN を加え、pH を 2.5 に調節し、水浴上で加熱した後、クロロホルムで抽出して吸光度を測定する方法は 0.01% 以上の Pd の定量に用いられる (JIS)<sup>11)</sup>。両法ともに 0.06~0.2%Pd での変動係数は 2~3% である。ほかにトルエン抽出吸光度法が 0.1~0.25% の Pd に適用される (ASTM)<sup>7)</sup>。

(13) けい素：試料をふつ化水素酸で分解し、ほう酸を加えたのち、過マンガン酸カリウムを加えて酸化し、水浴中で加熱して Ti を加水分解させ、ろ別する。ろ液にモリブデン酸アンモニウムを加えて、けいモリブデン酸を生成させ、さらに酒石酸と還元試薬を加えて生じたモリブデン青の吸光度を測定する (JIS)<sup>3)</sup> (ASTM)<sup>7)</sup>。この方法は約 0.005% 以上の Si の定量に適用される。ほかに 0.03% 以上 Si に適用する重量法がある (JIS)<sup>3)</sup> (ASTM)<sup>7)</sup>。

(14) すず：試料を硫酸とほうふつ化水素酸で分解し、還元鉄と三塩化アンチモンを加え、加熱して Sn を 2 価に還元したのち、よう素酸カリウム標準溶液で滴定する (TIS)<sup>6)</sup> (ASTM)<sup>7)</sup>。この方法はチタン合金中の 0.5% 以上の Sn に適用され、精度は 3~5%Sn で変動係数として約 1% である。ほかによう化物抽出分離ピロカテコール・バイオレット吸光度法 (TIS)<sup>6)</sup> オキシシン抽出吸光度法 (TIS)<sup>6)</sup> 原子吸光度法などがある。

(15) タantal：Nb の定量と同様に陰イオン交換樹脂カラムに吸着させたのち、1.1N ふつ化アンモニウム-3N 塩化アンモニウム溶液で Ta を溶出させる。クペロン塩として沈澱分離し、強熱して酸化物としたのち、ひょう量する (TIS)<sup>6)</sup>。この方法はチタン合金中の 0.5~10% の Ta の定量に適用される。

(16) バナジウム：試料を硫酸とほうふつ化水素酸で分解し、硝酸を加えて Ti などを酸化したのち、過マンガン酸カリウムを加えて V を酸化する。過剰の過マンガン酸を亜硝酸ナトリウムで分解し、さらに尿素を加えたのち、ジフェニールアミン・スルホン酸ナトリウムを指示薬として硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定する (TIS)<sup>6)</sup>。この方法はチタン合金中の 0.5% 以上の V に適用され、精度は 1~4%V での変動係数として約 0.5% である。ほかに日常分析法として原子吸光度法がある。

(17) タングステン：試料を硫酸-クエン酸溶液とし、Mo をジチオールとクロロホルムで抽出除去したのち、W を塩酸と塩化第一すずで還元し、ジチオールを加えて青色錯体を生成させる。これを酢酸ブチルで抽出し、吸光度を測定する (ASTM)<sup>7)</sup>。この方法はチタン合金中の 0.005~1% の W の定量に適用される。

(18) ジルコニウム：試料を塩酸で分解し、塩酸溶液より Zr をマンデル酸塩として沈澱分離したのち、強熱して酸化物とし、ひょう量する (TIS)<sup>6)</sup> (ASTM)<sup>7)</sup>。この方法はチタン合金中の 0.5~20% の Zr に適用される。なお Nb を含む試料の場合にはイオン交換分離マンデル酸重量法 (TIS)<sup>6)</sup> が適用される。

### 1.3 機器分析法

機器分析法は、原材料・中間物・製品の分析ならびに製造工程の管理に自動分析、連続分析として用いられ、化学分析法の研究と共に進められている。中でも発光分光法やけい光 X 線法はチタンやチタン合金の製造技術が開発された初期から工程管理分析に應用されたが、機器分析用標準試料の調整が難しく、また標準となる化学分析法の確立が十分でなかつたので酸化物や溶液試料法による発光分光法が採用された<sup>13)</sup>。その後、標準化学分析法も整備され、多種多様の展伸材を対象とする迅速分析が要求されるにおよんで、金属ディスク試料を用いる発光分光法やけい光 X 線法が研究された<sup>14)~16)</sup>。これらの方法は正確な標準試料を用い、適正な試料採取法と調整法を用いる限り精度、正確さはきわめて良好であり<sup>3)11)</sup>、分析の迅速化、省力化に大きく寄与している。

### 1.4 ガス分析法

酸素・水素および窒素は前述したように侵入型固溶元素の代表的不純物であつて、チタンおよびチタン合金の各工程段階で含有率が変動し、諸性質に大きな影響をおよぼす。したがってガス成分を正確に定量することは、工程管理や品質管理、新材料の開発研究に非常に重要な事項である。

一般に金属材料に関するガス分析法はめざましく進歩し<sup>17)~19)</sup>、チタンおよびその合金に対する分析にも種々の方法が試みられたが、最も広く用いられるのは融解法である。

(1) 酸素分析法：表面を研磨して清浄にした適当な大きさの試料を浴用金属とともに高温 (1800~2700°C) に加熱した黒鉛るつぼの中に入れ、真空あるいは不活性気体中で融解し、試料中の酸素を黒鉛るつぼからの炭素によつて還元して CO として抽出し、分離系に導いて他の抽出ガスと分離したのち、定量系に移して CO または CO<sub>2</sub> として定量する。チタン系の場合、試料だけを単独に融解すると酸素の還元抽出反応速度が非常に遅く、抽出が不完全になるので、抽出反応の促進と共存元素の影響の抑制を目的とした浴用金属を使用する。浴用金属の使用法には、あらかじめ黒鉛るつぼ内に浴剤を入れて融解し、脱ガスして融浴をつくっておき、これに試料を投入する場合と、試料と浴剤とを一緒に黒鉛るつぼ中に投入する場合とがあるが、一般に後者の方が良好な結果を与える<sup>2)20)</sup>。浴剤としては鉄、ニッケル、すず、白金などが使用されているが、白金がもつとも安定した結果を与え、広く用いられている<sup>3)7)</sup>。

この融解法による酸素分析装置は融解・抽出系、分離系、定量系で構成されており、各単位系の方式とそれらの組合せの相違によつて種々のものがあるが、真空融解定容測圧法、不活性ガス融解電量法、不活性ガス融解導電率法、不活性ガス融解ガスクロマトグラフ法、不活性ガス融解赤外線吸収法の各法を JIS 規格として検討している<sup>2)</sup>。これらの方法の分析精度は 0.05~0.3%O での変動係数として約 1~3% である。

(2) 水素分析法：水素の定量には、試料を真空または不活性気体中で融解するか、あるいは融点以下の温度で加熱し、水素を H<sub>2</sub> として抽出する方法が採られている<sup>3)</sup>。融解法では酸素分析装置と同様な融解・抽出方式

が用いられ、酸素あるいは窒素との同時定量方式のものがある。水素の抽出は比較的容易であり、水素のみを対象とする場合には普通浴剤を用いない。一方、加熱抽出法では真空または不活性気体中で試料を融点以下の一定温度に加熱して水素を抽出する。チタンおよびその合金の場合の抽出温度は 1400~1600°C である。

真空抽出の定量法にはガスクロマトグラフ法、パラジウム透過分離測圧法、定容測圧法、容量法などがある<sup>3)</sup>。融解法にはガスクロマトグラフ法、加熱抽出法には他の定量法を組み合わせた装置が多い。作業性は融解法の方が優れているが、精度、感度、正確さなどは加熱抽出法がすぐれている。不活性ガス融解ガスクロマト

表 2 チタンおよびチタン合金標準試料

(1) (社)チタニウム協会 標準試料

試料		表示値 (%)									
		Fe	Mg	Mn	Si	Cl	N	C	H	O	備考
スポンジチタン	H-1 (1号)	0.034	0.011	0.002	0.007	0.027	0.007	(0.004 <sub>8</sub> )			
	H-2 (2号)	0.050	0.013	0.003	0.009	0.033	0.006	(0.005 <sub>4</sub> )			
	H-3 (3号)	0.011	0.012	0.005	0.011	0.028	0.007	(0.009 <sub>4</sub> )			
チタン板	H-304	0.023					0.003	0.007	0.0020	0.067	
	H-305	0.058					0.007	0.023	0.0020	0.11	
	H-306	0.11					0.007	0.039	0.0015	0.17	
	H-307	0.099					0.006	0.012	0.0011	0.26	
チタン板	TAS-101									0.065	
チタン線	TAS-102									0.210	
	TAS-103									0.358	
チタン合金線	TAS-201									0.147	6Al-4V

(2) NBS 標準試料

試料		表示値 (%)										
		C	Mn	Si	Cu	V	Mo	Sn	Al	Fe	N	備考
合金チップ	SRM 173 a	0.025		0.037	0.002	4.06	0.005		6.47	0.15	0.018	6Al-4V
	SRM 174		4.57	0.015					4.27	0.175	0.012	4Al-4Mn
	SRM 176	0.015	0.0008		0.008		0.0003	2.47	5.16	0.070	0.010	5Al-2.5Sn

試料		表示値 (%)								
		Mn	Cr	Fe	Mo	Al	V	O	H	備考
合金ディスク	SRM 641	6.68								8Mn
	SRM 642	9.08								8Mn
	SRM 643	11.68								8Mn
	SRM 644		1.03	1.36	3.61					2Cr-2Fe-2Mo
	SRM 645		1.96	2.07	2.38					2Cr-2Fe-2Mo
	SRM 646		3.43	2.14	1.11					2Cr-2Fe-2Mo
	SRM 654a	(<0.1)	(0.20)	(0.20)	(<0.05)	6.3 <sub>4</sub>	3.9 <sub>5</sub>			6Al-4V
チタン板棒	SRM 352								0.0030	
	SRM 354								0.0215	
	SRM 355							0.303		
チタン合金	SRM 356							0.133		6Al-4V

グラフ法を JIS 規格法とすべく検討している<sup>22)</sup>。

(3) 窒素分析法：窒素の定量には酸分解法と融解法が常用されている。酸分解法は試料を窒素を含まない無機酸で分解して溶かしたのち、溶液をアルカリ性にして蒸溜し、留出したアンモニアを容量法または吸光光度法で定量する方法が標準法として用いられている<sup>3)7)</sup>。しかし、管理分析には迅速性に富む融解法が用いられている。この方法の融解・抽出系には高温融解が可能なインパルス炉が用いられ試料は白金と共に約 2700°C 以上の温度で融解される。試料の窒素分は  $N_2$  として抽出される。

抽出窒素は定容測圧法、ガス容量法、熱伝導度法などによつて定量されるが、最近では不活性気体融解ガスクロマトグラフ分離を組み合わせて酸素・窒素同時定量する装置が用いられている<sup>2)</sup>。分析精度は約 40 ppm における変動係数として酸分解法で 3~5%，融解法では 5~10% である。

## 2. 標準試料について

化学分析や機器分析あるいはガス分析において、③日常分析の精度管理、⑥機器の校正、標準化、⑦検量線の作成、⑧分析所間の所間差管理などに非常に貢献しており、信頼性の高い標準試料の重要性はいまさら述べるまでもない。

表 2 にチタンおよびその合金の分析用標準試料として市販されているものを示す。これらの試料の表示値は、例えば(社)チタニウム協会技術委員会分析分科会メンバーのように比較的経験が豊富な複数の分析機関あるいは事業所による共同実験で得られた分析結果の総平均値が採用されている。しかし表 2 に示した標準試料のみでは、多種類にわたるチタンやその合金の各成分元素の分析に必要な数と量を満たすことができないので、現状では自社製の標準試料が多く用いられている。

## 3. 最近の分析技術動向

チタンおよびチタン合金の用途開発が進むにつれて、分析の精度や正確さの向上、分析の提供する情報の高度化、迅速化に対する研究分野や製造分野からの要求が高まりつつある。これに対処するために、分析法の改善や分析装置の開発のための研究も進められている。

そこで、最近、発表された文献を紹介して分析技術の動向を記する。

### 3.1 化学分析法

#### 3.1.1 重量分析、容量分析

この分野での研究は少ないが、チタン鉱石中の Al のキレート滴定法<sup>23)</sup>、スポンジチタン中の Cl の電量滴定法<sup>24)</sup>チタン合金中の N のアンモニアイオン選択電極法<sup>25)</sup>、同じく Mo をオキシ重量法<sup>26)</sup>が報告された。

#### 3.1.2 吸光分光分析

本分析法は微量不純成分から高濃度の合金元素成分の定量まで広く用いられているので、活発な報告がある。

(1) アルミニウム：Ti をクペロンで沈澱分離したのち、クロムアズロール S と臭化ヘキサデシル・トリメチル・アンモニウムとによる Al の混合錯体の吸光度を測定する方法により、チタン中の 0.005~0.02% の Al が定量されている<sup>27)</sup>。

(2) カルシウム：試料溶液に蓚酸を加え、陽イオン交換樹脂カラムを用いて Ti を分離させたのち塩酸溶液で Ca を溶離させてクロロホスホナドⅢ法を適用している<sup>28)</sup>。

(3) 窒素：チタンおよびその合金中の N を窒素気流中でアルカリ熔融分離したのち、チモール法で精度よく定量した報告がある<sup>29)</sup>。

(4) ニオブ：チタン合金中の高濃度の Nb の定量には、EDTA 共存下でスルホニトランプ E との錯体を生成させて示差吸光光度法が適用されている<sup>30)</sup>。

(5) パラジウム：ニトロソ R 塩を用いてチタン合金中の Pd を定量する際に、試料溶液を 2~3 N の硫酸酸性に調節したのちに呈色させて Ti の沈澱生成を防止し、かつ、共存元素の影響を軽減した報告がある<sup>31)</sup>。

(6) ジルコニウム：チタン合金中の 0.005~40% の Zr の定量にガロシアン MS が用いられ、この試薬が選択性と錯体の安定性の点ですぐれていると報告している<sup>32)</sup>。また、キシノール・オレンジ<sup>33)</sup>、4-フェニル・アゾ・カテコール<sup>34)</sup>、アルセナドⅢ<sup>35)</sup>など各種の呈色試薬が検討された。

#### 3.1.3 原子吸光分析、など

酸化チタンなどのチタン化合物中の微量不純成分の定量にフレイムレス法<sup>36)</sup>や溶媒抽出分離フレイム法<sup>37)</sup>を用いるが、チタンおよびチタン合金の分析にもつぎの報告がある。

(1) カルシウム、マグネシウム：チタン中の微量の Ca と Mg の定量には、試料の塩酸溶液に Ti の干渉を抑制するための Sr と K を加えたのち、亜酸化窒素-アセチレンフレイム法が適用され、さらに極微量域での定量にはイオン交換分離処理が行われている<sup>38)</sup>。

(2) パラジウム：チタン中の Pd は、試料の塩酸溶液を空気-アセチレンフレイムに噴霧する方法により相対誤差 2% 以下で定量されている<sup>39)</sup>。

(3) すず：チタン合金中の Sn の定量には、酒石酸とアスコルビン酸を含む 3 M 硫酸-1.5 M よう化カリウム溶液から Sn をよう化物としてトルエンで抽出し、塩酸を含む硫酸-硝酸溶液に逆抽出したのち、亜硝酸窒素-アセチレンフレイム法で測定する方法が報告されている<sup>40)</sup>。ほかに溶液けい光分析法の研究例として、チタン中の極微量の Al の定量に溶媒抽出分離-けい光光度法が用いられている<sup>41)</sup>。

### 3.2 機器分析法

チタンおよびその合金の機器分析法については、けい光X線法と発光分光法に関する報告が多い。けい光X線法については、チタン中の微量の Mn と Fe を精度よく定量する方法として、これらを内標準元素用の Co とともに DDTC 錯体として沈澱させ、メンブランフィルターでろ別してけい光X線法で分析する方法が報告されている<sup>49)</sup>。またチタン合金中の微量の Pd の定量にも DDTC 錯体をクロロホルムで抽出し、ろ紙上に捕集して測定する方法が適用されている<sup>43)</sup>。発光分光法では、励起源と真空型分光器の改良により、チタン合金中の微量域から高濃度域までの金属および非金属元素を同時定量した報告がある<sup>44)</sup>。また担体蒸溜法などにより微量不純成分の定量感度を向上させた報告<sup>45)46)</sup>、チタン合金の切片を再融解して試料調製するときの諸条件を検討した報告<sup>47)</sup>などがある。ほかに放射化分析法に関しては、熱中性子放射化法によるチタン中の不純物 22 成分の定量<sup>48)</sup>と白金族など 6 元素の定量<sup>49)</sup>、光核反応法によるチタン中の C, N, O の定量<sup>50)</sup>などの報告があり、活発に研究されている。また、局所分析、表面分析の研究も進められており、とくに定量分析には 2 次イオン質量分析法が多く用いられ、チタン中の H<sup>51)</sup> や水素化物<sup>52)</sup>、チタン合金中の N, O<sup>53)</sup> などの局所濃度分布が測定されている。

### 3.3 ガス分析法

前述したように、チタンおよびチタン合金中のガス成分の定量法の代表的な方法は、真空融解法、真空加熱抽出法、不活性ガス融解法、放射化分析法、ケルダール法などがある。それぞれの分析法におけるガス成分の抽出や検出法にはそれぞれ長所、短所があるので、研究の多くは装置の改良を行って従来法との比較で正確さを求める型式のものも多く報告されている<sup>54)55)</sup>。

チタン中の酸素を精度よく定量するために試料表面を化学エッチングにより清浄化する方法<sup>56)</sup>、試料を必要量の浴用金属と共に金属箔で包んで定量する不活性ガス融解法<sup>57)</sup>、空試験値を低減するために黒鉛るつぼを用いない不活性ガス中浮遊金属浴法<sup>58)</sup>の報告がある。

窒素の定量については、真空融解黒鉛カプセル法と不活性ガス融解法における抽出機構を考察し、チタンを含むフェロアロイ中の窒素の定量に際しての両者の優劣を比較した報告<sup>59)</sup>や西独の七つの分析機関がチタンの共通試料を用いてケルダール法、真空融解法および不活性ガス融解法による窒素定量法の共同実験を行い、これらの方法を比較検討した報告がある<sup>60)</sup>。

なお、ガス分析では、標準試料に関する研究も盛んであり、チタン中の酸素定量用の新標準試料を調製した報告<sup>61)62)</sup>やチタン中水素定量用 NBS 標準試料の問題点を検討した報告<sup>63)64)</sup>などがある。

## 4. む す び

チタンおよびその合金の製造工程における管理分析は、JIS, TIS 法として標準化された化学分析法、発光分光法とけい光X線法などの機器分析法および融解法によるガス分析法が用いられ、それぞれ確立された分析技術として十分その役割を果たしている。

一方では、チタンおよびその合金の用途が拡大するにつれて要求される高度な品質を満たすための分析技術の改善や開発研究が活発に進められている。最近の研究は吸光光度法や原子吸光法における分離濃縮方法、妨害元素対策などを検討し感度および精度の向上におかれている。またガス成分がチタンの物理的な性質に大きな影響をおよぼすためにガス分析法の精度向上研究も盛んである。

全般には、発光分析法、けい光X線法、放射化分析法質量分析法などの機器化が進んでおり、徐々に実用化されつつある ICP 発光分光法、フレームレス原子吸光法などの応用範囲の拡大や表面分析、局所分析の技術開発が行われている。

本稿を執筆にあたり御協力をいただいた(社)チタニウム協会技術委員会分析分科会委員の各位、特に多くの資料を参考にさせていただいた(株)神戸製鋼所中央研究所谷口政行氏らに心から感謝する。

## 文 献

- 1) 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, 和泉 修: 金属チタンとその応用(「金属チタンとその応用」編集委員会編)(1983), p. 17 [日刊工業新聞社]
- 2) 成田貴一, 谷口政行, 芳川和典: チタニウム・ジルコニウム, 29 (1981), p. 96
- 3) JIS H 1612-73 (N); 1613-73 (Mn); 1614-76 (Fe); 1615-73 (Cl); 1616-76 (Mg); 1617-73 (C); 1618-73 (Si); 1619-73 (H); 1620-73 (O); 1623-81 (Na)
- 4) JIS H 2151-83
- 5) TIS 7402/74 (Pd); 7606-76 (V); 7708-77 (Mn); 7809-78 (Sn); 7810-78 (Cr); 7811-78 (Fe); 8117-81 (Cu)
- 6) TIS 8320-83 (Ta); 8321-83 (Nb); 8422-84 (Zr); 8423-84 (Mo)
- 7) ASTM E120-75
- 8) ASTM E539-75
- 9) GOST 9853, 1~9853, 7-72
- 10) GOST 19863, 1~19863, 13-74.
- 11) JIS H 1621-76 (Pd); 1622-76 (Al); 1623-81 (Na)
- 12) (社)チタニウム協会技術委員会分析分科会資料 60-2-11 (1985)
- 13) JIS H 1630-75
- 14) 水野和巳, 松村哲夫: 金属誌, 33 (1969), p. 944
- 15) 水野和巳, 松村哲夫, 小谷直美, 五藤 武: 金属誌, 34 (1970), p. 476
- 16) 松村哲夫, 小谷直美, 五藤 武: 分析化学, 19 (1970), p. 1393
- 17) 神森大彦: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 69

- 18) 須藤恵美子, 斉藤守正: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1805
- 19) (社)チタニウム協会編: 金属材料の標準ガス分析方法 (1974) [丸善]
- 20) 成田貴一, 谷口政行, 長田範人: 新金属協会技術委員会, 第 11 回研究発表討論会要旨集 (1969 年 11 月)
- 21) (社)チタニウム協会技術委員会分析分科会資料 60-2-9 (1985)
- 22) (社)チタニウム協会技術委員会分析分科会資料 60-2-10 (1985)
- 23) M. MOMIRLAN: Rev. Chim., 27 (1976), p. 540
- 24) Yu. A. SERIKOV and E. A. ROZHKOVA: Zavod. Lab., 45 (1979), p. 100 (AA, 37, 4B100)
- 25) K.-H. CHANG, H.-C. FU, H.-C. WANG: Hua Hsueh Hsueh Pao, 35 (1977), p. 71 (CA, 89, 36061)
- 26) H. C. NAUMANN: Metall, 30 (1976), p. 555
- 27) V. N. TIKHONOV and L. A. KARPEVA: Zh. Anal. Khim., 33 (1978), p. 2267 (AA, 36, 6B87)
- 28) M. P. ZHUKOVA and V. T. SOLOMATIN: Zavod. Lab., 44 (1978), p. 150 (CA, 89, 52791)
- 29) H. HASHITANI, H. YOSHIDA, T. ADACHI: Anal. Chim. Acta., 76 (1975), p. 85
- 30) S. V. ELINSON, Yu. M. DEDKOV and V. T. TSVETKOVA: Zh. Anal. Khim., 31 (1976), p. 1372 (CA, 86, 50205)
- 31) S. BANERJEE and R. K. DUTTA: Fresenius' Z. Anal. Chem., 277 (1975), p. 379
- 32) V. N. PODCHAINOVA, T. I. PAL'NIKOVA, A. V. DOLGOREV: Izv. vyssh. ucheb. Zaved., Khim. khim. Teknol., 19 (1976), p. 1524 (AA, 32 5B130)
- 33) V. V. ISKROVSKII, M. I. BULATOV and V. V. BARDIN: 同上, 20 (1977), p. 794 (CA, 88 181828)
- 34) O. M. VILKVA and V. M. IVANOV: Zh. Anal. Khim., 33 (1978), p. 1785 (AA, 36, 4B96)
- 35) S.-T. CAO, H.-W. XU, G.-L. SHE and D.-C. GE: Hua Hsueh Hsueh Pao, 37 (1979), p. 151 (AA, 36 1B77)
- 36) C. W. FULLER: Analyst, 101 (1976), p. 961
- 37) V. A. ORLOVA, B. Ya. SPIVAKOV, V. M. SHKINEV, T. I. KIRILLOVA, V. A. IVANOVA, T. M. MALYUTINA and Yu. A. ZOLOTOV: Zh. Anal. Khim., 33 (1978), p. 91 (CA, 89, 35956)
- 38) M. P. ZHUKOVA and V. T. SOLOMATIN: 同上, 33 (1978), p. 483 (AA, 35, 4B105)
- 39) O. Yu. BEGAK, G. I. NIKOLAEV and K. A. POKROVSKAYA: Zavod. Lab., 40 (1974), p. 963 (CA, 82, 38238)
- 40) E. M. DONALDSON: Talanta, 27 (1980), p. 499
- 41) A. V. DOLGOREV, Yu. A. SERIKOV and N. A. CHESNOKOVA: Zavod., 45 (1979), p. 691 (AA, 38, 4B136)
- 42) 山本善一, 山岸英樹, 上田俊三: 日本化学誌 (1975), p. 1508
- 43) K. IWASAKI: Anal. Chim. Acta, 100 (1979), p. 67
- 44) F. MALAMAND, B. DAIGNE and F. GIRARD: Spectrochim. Acta, 33B (1978), p. 463
- 45) O. P. TURULINA and N. F. ZAKHARIYA: Zh. Prikl. Spektrosk., 21 (1974), p. 203 (CA, 82, 38170)
- 46) F. G. GALUSHKO and I. A. GRIKIT: Sb. Tr., Vses. Nauchno-Issled. Proektn. Inst. Titana, 11 (1975), p. 114 (CA, 87, 15443)
- 47) V. V. GUSARSKII, G. I. FRIDMAN, V. E. BORISENKO and M. S. MEDVEDEVA: Zh. Anal. Khim., 31 (1976), p. 2187 (AA, 32, 5B128)
- 48) G. BLONIAUX and B. VIALATTE: Analisis, 4 (1976), p. 65
- 49) A. A. SAMADI and M. FEDOROFF: 同上, 6 (1978), p. 191
- 50) B. F. SCHMITT and H.-U. FUSBAN: Metall, 33 (1979), p. 1265
- 51) Y. OKAJIMA, Y. AIZAWA, K. SUZUKI and Y. SUGAWARA: Bull. Chem. Soc. Jpn., 50 (1977), p. 886
- 52) 藤野允克, 村山順一郎: チタニウム・ジルコニウム, 27 (1979), p. 74
- 53) J. M. WALSH: Metall. Trans., 5 (1974), p. 2104
- 54) 星野 昭: ぶんせき (1975), p. 303
- 55) 金井正博, 古谷圭一: ぶんせき (1980), p. 105
- 56) E. J. McLAUGHLAN: Metall. Met. Form., 44 (1977) 9, p. 503
- 57) G. KRAFT and A. KALES: Z. Anal. Chem., 281 (1976), p. 285
- 58) K.-F. ALM and L.-H. ANDERSSON: Erzmetall, 27 (1974), p. 449
- 59) 金井正博, 菊地 正, 古谷圭一: 分析化学, 29 (1980), p. 17
- 60) E. GRALLATH and D. HIRSCHFELD: Talanta, 25 (1978), p. 505
- 61) (社)チタニウム協会技術委員会分析分科会資料 60-2-7, 8, 9 (1985)
- 62) E. J. McLAUGHLAN: Metall. Met. Form., 44 (1977), p. 503
- 63) G. L. POWELL, F. W. POSTMA, C. COOK, H. TUCKER and A. L. WILLIAMSON: Anal. Chem., 47 (1975), p. 679
- 64) E. A. OTTERSON and R. J. SMITH: Anal. Chem., 48 (1976), p. 783