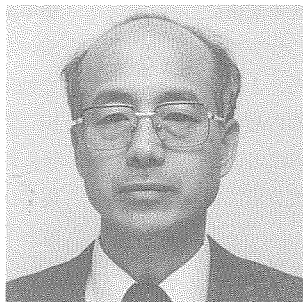


チタン分析技術の進歩

The Progress of Analysis Technologies for Titanium



稲 本 勇^{*(1)}
Isamu INAMOTO

抄 録

チタン及びチタン合金の需要拡大に伴い、チタン分析技術の重要性は著しく増加している。分析技術の進歩について、組成分析方法及び構造解析などキャラクタリゼーションに分けてまとめた。特に近年では、高純度チタン中の極微量成分分析方法及びキャラクタリゼーションに関して注目すべき論文が多い。

Abstract

The role progress of analytical technologies for titanium and titanium base alloy has become increasingly important with rise of demand. This paper describes progress for composition analysis method and characterization such as structure analysis. In recent years, there are many papers which should notice trace level analysis in the high-pure titanium and characterization.

1. 緒 言

日本でスポンジチタンの製造が開始された1952年以降、インゴット、展伸材等の製造量の増加とともにチタン分析方法も進歩し、標準(規格)分析方法の充実や分析機器の進歩に対応した分析方法の高度化がはかられている。特に近年では高純度チタン中の極微量元素分析方法の研究開発と、物理的分析装置を駆使した構造解析などキャラクタリゼーションに注目すべき論文が多い。

本報では、組成分析(総説、標準分析方法、標準分析方法以外の組成分析方法、極微量分析方法)及び物理的分析装置によるキャラクタリゼーションに分類して述べ、更に今後の展望について述べる。なお、参考文献は1985年以降の約15年間を中心に調査したが、形状記憶合金、水素吸蔵合金などの分野の文献は除いた。

2. 組成分析方法

2.1 分析方法総説

日本でチタン製造を開始した同時期に、チタニウム懇話会(現(社)日本チタン協会)が発足し、分析方法標準化から活動を開始した。機関誌“チタニウム”(現“チタン”)第1号から各社の分析方法の紹介

記事と解説記事が多い。後の“チタニウム・ジルコニウム”には精錬技術と分析を関連づけた報告^{1,2)}及び当時の分析の進歩と問題点を論じた報告³⁾がある。企業での分析方法の研究報告は、“チタニウム”に多く掲載されて以降、東邦チタニウム⁴⁾、神戸製鋼所^{5,6)}に引き続いて、新日本製鐵が“新素材の元素分析方法”⁷⁾の中でチタンの社内分析法に触れ、社内開発したガス分析法、化学分析法の技術並びに分析用標準試料について論じている。その後、各企業で開発した分析技術の多くは、標準分析法確立に際して提案され、JIS制定、改正の原案として活用されている。

チタンの製造に即した分析技術の現状については、最近発行された“チタン”に、(社)日本チタン協会技術委員会による“チタン製造技術シリーズ”の中でチタン分析方法編^{8,9)}があり、原料から製品までの工程での原料監査分析、工程管理分析、製品チェック分析(高純度チタンを含む)に関する一連のサンプリング、分析方法及び分析の原理について詳しく解説している。

2.2 標準(規格)分析法

2.2.1 日本の標準分析法

日本工業規格(JIS)のほかJISを補充する(社)日本チタン協会規格(TIS)がある。JISは、スポンジチタン、純チタン及びチタン合金の

^{*(1)} 日鐵テクノリサーチ かずさ事業所 解析センター 技術主管
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎0439(80)2691

各材料規格で、含有率を規定している全成分と一部の微量成分、13成分の分析方法を制定している。分析方法は化学分析法、原子吸光法、ICP発光分光分析法、ガス分析法、蛍光X線分析法及びスパーク発光分光分析法がある。

JIS分析方法の変遷を表1に示す。チタニウム懇談会第1回分析分科会が1953年に開催され、スポンジチタンの輸出に際して重要なFe, C, Si, N, Mgの分析方法標準化から着手している。その成果が最初のJIS:1957年版としてMn, Clを加えた7元素を1規格に制定した。その後、1961年に1元素1規格とする改正、サンプリング方法、分析方法の通則及びH分析法を制定している。1973年、1988年、1995年前後に集中的な改正を実施し、当時の最新の分析技術を次々に取り入れ、特に1988年は、ガス分析方法の改正と合金への適用が特徴的で、1995年前後ではICP発光分光分析法の規格化と合金への適用拡大が特徴的である。

TISにはJIS材料規格規定以外の合金15成分の分析方法規格がある。最近ではASTMに材料規格登録したRu, Ni及びCo添加合金の添加成分分析方法(いずれもICP発光分光分析法)を制定し、現在は希土類及びS添加合金の分析方法の制定を検討している。

標準分析法の分析成分と分析方法及び適用範囲を表2に示す。

2.2.2 外国の標準分析法

アメリカはASTMにJIS法とTIS法を併せたような微量域から高濃度域まで19成分の分析方法をE120, E1409, E1447でreferee methodとして規定している。E120ではJIS, TISにはないW分析方法を規定しているが、C及びNa分析方法を規定していない。また、ASTMの材料規格には、不純物元素単独の含有率規制(<0.1 mass %)と不純物元素総量の含有率規制値(<0.4 mass %)があるが、不純物成分分析方法を規定していない。ASTMの場合は、概して分析方法の改正が遅く、湿式化学分析法が主体である。ICP発光分光分析法は制定していない。

ロシアはGOSTでASTMと同数の19成分の分析方法を規定しているが、ほとんどが合金成分の分析方法である点は、ASTMと規格体系が似ている。1986年代制定の湿式化学分析法が主体である。イギリスではBSに、ドイツではDINに純チタンの成分規格があるが、分析方法の引用規格がなく、いずれもチタン関連の分析方法を規格化していないようである。

外国規格の適用範囲を、JIS規格と一括して表2に示す。

2.3 標準分析方法以外の組成分析方法

標準分析方法以外の組成分析方法では、特に近年では、ターゲット素材など電子材料分野に高純度チタンが使用されるようになって、高純度チタンの開発、製品管理などの分野で分析の必要性が高まり、分析技術開発が急速に進んで注目すべき論文が多い。チタンターゲットの純度はインゴット製造時にほぼ決定されるが、アルカリ金属(Na, K), 重金属(Fe, Crなど)及びソフトエラーの原因となるU, Thが有害元素で、これらの極微量分析が重要である。

2.3.1 化学分析法

(1) 滴定法: Ti-Al-V合金中のAlをEDTA滴定で定量した報告¹⁰⁾がある。JISと異なりAlを分離しないで定量する点に特徴がある。

(2) 吸光光度法

1) Al: Ti及び合金成分の妨害を、 H_2O_2 とZn-EDTAによるマスクングで除き、クロムアズロールS錯体によって、0.1~1.0%のAlを定量した報告がある¹¹⁾。

2) V: V添加合金を対象として4-(2-ピリジルアゾ)レゾルシン錯

体を抽出して0.19~4.0%を定量している¹²⁾。

3) Ru: Ti-Ru-Ni合金のRuをチオ尿素Ru錯体とし、0.01~1.0%のRuを相対標準偏差1.5%で定量している¹³⁾。

4) P: Ti, Fe, NiをNaOHで分離した後、酒石酸カリウムナトリウムをマスクング剤として、Ti-Al合金中のPを、りんモリブデン青として生成させる吸光光度法¹⁴⁾がある。

5) Te: Ti-Al合金中のTeを臭化テルルとし、0.01%のTeを相対標準偏差2.3%で定量している¹⁵⁾。

6) Sb: Ti-Al合金中のSbを5-Br-PADAPT錯体としてベンゼンで抽出し、0.02%以上のSbを定量できる¹⁶⁾。

7) Si: 酸分解した溶液からSiをふっ化物として蒸留分離した後、けいモリブデン酸青の吸光光度法¹⁷⁾によって、Siの検出限界0.07ppmを得ている。類似の方法は、JIS H 1618に規定している。

8) Pd: Pd合金中の0.1~0.8%PdをPAR-XMH錯体としてEDTA共存でのクロロホルム抽出する方法がある¹⁸⁾。

(3) その他

1) Nb: 0.1~10%Nbを H_2O_2 とアスコルビン酸との反応に対するNbの接触作用を利用した反応速度定量法がある¹⁹⁾。迅速法として製品分析に適用している。

2) C: Cuを助燃剤として試料を電気抵抗炉で燃焼し、発生する CO_2 を非水溶媒電量滴定法で測定する微量Cの定量法がある²⁰⁾。

2.3.2 原子吸光法(AAS)

フレイム法では、Cu, Ni-APDC錯体を強酸性からジイソブチルケトン中に抽出し、ppmレベルを定量する方法²¹⁾、Pb, Bi及びCdをpH9.2で8-キノリノール錯体としてMIBK抽出する方法²²⁾、Tiを分離しないで $SrCO_3$ を干渉防止剤としたCaの定量²³⁾、テフロンオートクレーブでHF共存で試料を分解し、Siを定量する方法²⁴⁾がある。高感度の電熱加熱気化法では、30mgの個体試料の直接加熱によってCa, Cu, K, Mg, Mn, Na, Pb及びZnを修飾剤なしで、炭素粉の添加でAs, Co, Fe, Ni, Sn, Al及びCrを定量し²⁵⁾、Mgで0.02ng/gの検出限界を得ている。試料をHF- HNO_3 分解した後、L'vovプラットフォーム-黒鉛管で共存元素の干渉を抑制した報告もある²⁶⁾。

2.3.3 ICP発光分光分析法(ICP-OES)

Tiを内標準元素としてチタン及びチタン合金中のMn, Cu, Ni, Cr, Mo, Al, V, Sn, Zr, Fe, Yを同時定量した報告²⁷⁾、HF溶液でテフロンネブライザを用いて、前記元素に更にSi, P, Nbを加えて同時定量した報告がある²⁸⁾。種々のイオン交換体によって微量元素をTiから分離濃縮してCu, Fe, Ni, Pb, V, Cd, Co, Zn, Ga, In, Mg, Mn, Sn, Ag, Al, Ba, Ca及びThの18元素の感度を向上した報告²⁹⁾があり、検出限界がTiと分離したことによって2~3桁向上し、溶液濃度1~10ng/mlとなる。また、陰イオン交換樹脂によってBa, Bi, Ca, Cd, Cu, Ga, In, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Tl及びZnの17元素を分離し、超音波ネブライザの併用によって、検出限界0.08 $\mu g/g$ で定量した報告³⁰⁾もある。共沈の利用では、Tiを H_2O_2 でマスクングし、In(OH)₃でFe, Ni, Cu, Co及びMgを分離濃縮し、定量した報告³¹⁾がある。

最近、国が推進する“新規産業支援国際標準化事業”の一環では、合金のリターン材から混入するおそれがある純チタン中の不純物18元素(Pd, Mn, Fe, Mg, Si, Al, V, Ni, Cr, Sn, Cu, Mo, Zr, Nb, Ta, Co, Y, B)について、0.001%以上を定量する技術

表 1 日本工業規格チタン及びチタン合金の分析方法の変遷

JIS番号	項目	JIS制定・改正年代と制定、改正の内容					
		1957年	1960～1969年	1970～1979年	1980～1989年	1990～1999年	2000年～
H 1610	サンプリング		制定(1961) スポンジチタン対象			改正(1995) チタン及び合金インゴット、展伸材追加	改正(2001) チタン鑄物追加
H 1611	分析方法通則		制定(1961) チタン対象	改正(1973) 適用元素拡大		改正(1995) 合金適用追加、適用元素拡大	改正(2001) チタン鑄物追加
H 1612	窒素定量方法	制定(JIS H 1601として) 水蒸気蒸留・硫酸水酸化ナトリウム逆滴定法	改正(1961) H 1612として単独規格化	改正(1973) 蒸留分離ネスラー吸光光度法制定		改正(1993) 合金適用追加 蒸留分離ネスラー吸光光度法削除 不活性ガス融解・熱伝導度法制定	
H 1613	マンガン定量方法	制定(JIS H 1601として) 過よう素酸化吸光光度法	改正(1961) H 1613として単独規格化	改正(1973) 原子吸光法制定		改正(1996) 合金適用追加 ICP発光分光分析法制定	
H 1614	鉄定量方法	制定(JIS H 1601として) チオシアン酸吸光光度法	改正(1961) H 1614として単独規格化	改正(1973) oフェナントロリン吸光光度法制定 蛍光X線分析法制定 改正(1976) SI単位導入		改正(1995) 合金適用追加 原子吸光法制定 ICP発光分光分析法制定	
H 1615	塩素定量方法	制定(JIS H 1601として) 塩化銀分離硫化ナトリウム吸光光度法	改正(1961) H 1615として単独規格化 塩化銀重量法制定	改正(1973) 塩化銀重量法削除 硝酸銀滴定法制定		改正(1997) 塩化銀分離硫化ナトリウム吸光光度法削除 電位差滴定法制定	
H 1616	マグネシウム定量方法	制定(JIS H 1601として) チタンイエロー吸光光度法	改正(1961) H 1616として単独規格化 チオ硫酸ナトリウム沈殿分離法制定	改正(1973) チオ硫酸ナトリウム沈殿分離法廃止 原子吸光法制定 改正(1976) SI単位導入		改正(1995) 合金適用追加 チタンイエロー吸光光度法廃止 ICP発光分光分析法制定	
H 1617	炭素定量方法	制定(JIS H 1601として) 燃焼重量法	改正(1961) H 1617として単独規格化	改正(1973) 燃焼重量法廃止 燃焼中和滴定法制定 燃焼導電率法制定 燃焼電量法制定	改正(1988) 合金適用追加 燃焼赤外線吸収法制定 燃焼熱伝導度法制定	改正(1995) 様式変更、許容差導入	
H 1618	けい素定量方法	制定(JIS H 1601として) 重量法	改正(1961) H 1618として単独規格化 モリブデン青吸光光度法制定	改正(1973) 様式変更のみ		改正(1997) 合金適用追加 四ふっ化けい素酸化分離モリブドけい酸青吸光光度法制定	
H 1619	水素定量方法		制定(1961) 真空融解法 真空加熱抽出法 平衡圧測定法(参考法)	改正(1973) 真空加熱定容測圧法制定 高温真空溶解定容測圧法制定 真空加熱ガス容量法制定	改正(1988) 合金適用追加 高温真空溶解定容測圧法削除 真空加熱ガス容量法削除 平衡圧測定法削除 真空加熱ガスクロマトグラフ法制定 不活性ガス融解ガスクロマトグラフ法制定	改正(1995) 真空加熱ガスクロマトグラフ法削除 SI単位導入	
H 1620	酸素定量方法		制定(1968) 真空加熱定容測圧A法 真空加熱定容測圧B法	改正(1973) 真空加熱定容測圧法 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	改正(1989) 合金適用追加 不活性ガス融解導電率法削除 真空融解ガスクロマトグラフ法制定 不活性ガス融解・赤外線吸収法制定	改正(1995) 不活性ガス融解電量法削除 真空融解ガスクロマトグラフ法削除 SI単位導入	
H 1621	バリウム定量方法			制定(1976) ジメルグリオキシム吸光光度法 PAN抽出吸光光度法 蛍光X線分析法 パラニトロソジメチルアニリン吸光光度法(参考法)		改正(1992) PAN抽出吸光光度法削除 パラニトロソジメチルアニリン吸光光度法削除 ICP発光分光分析法制定	
H 1622	アルミニウム定量方法			制定(1976) アルカリ分離オキシニ重量法 アルカリ分離EDTA滴定法		改正(1998) アルカリ分離EDTA滴定法削除 ICP発光分光分析法制定	
H 1623	ナトリウム定量方法				制定(1981) 炎光光度法 原子吸光法	改正(1995) 炎光光度法削除	
H 1624	バナジウム定量方法					制定(1990) 過マンガン酸カリウム酸化硫酸二アンモニウム鉄(II)滴定法	
H 1630	発光分光分析法			制定(1970) Mn, Mg, Si, Fe対象		改正(1995) Mn, Mg削除, C追加	

表2 チタン及びチタン合金の標準分析方法比較(JIS, ASTM, GOST, TIS)

成分	適用範囲 (μg/g) と分析方法
N	0.001 0.005 0.01 0.05 0.1 0.5 1 5 10 50 0.002 0.1 JIS H1612 滴定法 0.005 0.03 JIS H1612 不活性ガス融解熱伝導法 0.005 0.2 ASTM E120 滴定法 GOST 19863.1 不明
Al	0.001 0.003 0.1 JIS H1613 吸光光度法 0.001 0.05 JIS H1613 原子吸光法 0.001 0.1 JIS H1613 ICP発光分光法 0.005 0.75 ASTM E120 吸光光度法 0.1 20 ASTM E120 滴定法 0.1 3 GOST 19863.7 吸光光度法 0.5 TIS 7708 吸光光度法
Fe	0.005 2 JIS H1614 吸光光度法 0.005 2 JIS H1614 原子吸光法 0.01 3 JIS H1614 ICP発光分光法 0.005 1.6 JIS H1614 蛍光X線分析法 0.01 0.5 JIS H1630 発光分光分析法 0.005 0.2 20 ASTM E120 滴定法 0.1 1 ASTM E120 吸光光度法 0.1 0.3 ASTM E539 蛍光X線分析法 0.1 1.6 GOST 19863.5 吸光光度法 0.1 1 GOST 19863.5 原子吸光法 0.002 2 TIS 7811 吸光光度法 0.5 TIS 7811 滴定法
Cl	0.005 0.2 JIS H 1615 滴定法 0.02 1 ASTM E120 重量法 GOST 19863.4 不明
Mg	0.001 0.01 0.1 JIS H1616 原子吸光法 0.1 JIS H1616 ICP発光分光法 0.02 1 ASTM E120 重量法
C	0.005 0.2 JIS H1617 滴定法 0.002 0.2 JIS H1617 導電率法、電量法、熱伝導度法、赤外線吸収法 0.005 0.1 JIS H1630 発光分光分析法 GOST 19863.9 不明
Si	0.001 0.03 1 JIS H1618 重量法 0.005 0.15 JIS H1618 吸光光度法 0.005 0.05 JIS H1618 吸光光度法 0.006 0.08 JIS H1630 発光分光分析法 0.005 1 ASTM E120 吸光光度法 0.005 0.5 5 ASTM E120 重量法 0.005 0.5 GOST 19863.6 吸光光度法
H	0.0001 0.02 JIS H1619 真空加熱定容測定法、不活性ガス融解熱伝導度法 0.001 0.02 ASTM E1447 不活性ガス融解熱伝導度法 0.006 0.1 GOST 24555 真空加熱定容測定法
O	0.005 0.5 JIS H1620 真空加熱定容測定法、不活性ガス融解熱伝導度法/赤外線吸収法 0.03 0.5 ASTM E120 真空加熱定容測定法 0.004 0.3 ASTM E1405 不活性ガス融解熱伝導度法/赤外線吸収法 0.02 0.5 GOST 28052 中性子放射法、不活性ガス融解法
P	0.01 0.3 JIS H1621 吸光光度法 0.05 0.4 JIS H1621 ICP発光分光法 0.05 0.25 JIS H1621 蛍光X線分析法 0.05 0.1 0.25 ASTM E120 吸光光度法 0.05 1 GOST 19863.11 吸光光度法 0.001 1 TIS 7405 吸光光度法 0.005 1 TIS 7402 吸光光度法
Al	0.5 10 JIS H1622 重量法、ICP発光分光法 1 8 ASTM E120 重量法 0.1 4.6 7.2 ASTM E539 蛍光X線分析法 1 10 GOST 19863.1 滴定法 0.5 10 GOST 19863.1 原子吸光法 0.5 TIS 7403-91 滴定法 0.5 TIS 7403-91 重量法 1 TIS 7403-91 ICP発光分光法
Na	0.01 0.2 JIS H1623 原子吸光法
V	0.5 15 JIS H1624 滴定法 0.5 20 ASTM E120 滴定法 2.6 5.4 ASTM E539 蛍光X線分析法 0.3 6 GOST 19863.2 滴定法 0.3 5.5 GOST 19863.3 滴定法 (Cr同時) 1 6 GOST 19863.2 原子吸光法 0.5 TIS 7606-92 滴定法 1 15 TIS 7606-92 ICP発光分光法
Cr	0.005 0.1 20 ASTM E120 滴定法 0.005 0.1 ASTM E120 吸光光度法 0.3 10 GOST 19863.3 (V同時) 0.3 10 GOST 19863.12 0.1 3 GOST 19863.12 原子吸光法 0.05 10 TIS 7810 吸光光度法 0.1 TIS 7810 滴定法
Nb	0.25 5 ASTM E120 重量法 0.1 1.5 GOST 19863.9 吸光光度法 0.5 5 GOST 19863.9 原子吸光法 0.5 10 TIS 8321 重量法、吸光光度法
Cu	0.001 0.4 1 ASTM E120 吸光光度法 0.001 0.55 ASTM E120 吸光光度法 GOST 19863.14 不明 0.01 TIS 8117 吸光光度法 0.5 TIS 8117 滴定法
Mo	0.25 5 ASTM E120 滴定法 0.04 5 ASTM E120 吸光光度法 0.005 0.1 ASTM E120 吸光光度法 0.3 10 GOST 19863.8 吸光光度法 1 10 GOST 19863.8 原子吸光法 1 20 TIS 8423 滴定法
Ta	0.25 5 ASTM E120 重量法 GOST 19863.15 不明 0.5 10 TIS 8320 重量法
Sa	0.25 10 ASTM E120 滴定法 0.5 5 GOST 19863.10 2 5 GOST 19863.10 原子吸光法 0.1 TIS 7809 吸光光度法 0.5 TIS 7809-92 滴定法 1 12 TIS 7809-92 ICP発光分光法
W	1 ASTM E120 吸光光度法 0.1 1.5 GOST 19863.4 吸光光度法 1 6 GOST 19863.4 吸光光度法
Zr	1 20 ASTM E120 重量法 0.5 12 GOST 19863.13 重量法 0.5 12 GOST 19863.13 滴定法 0.01 0.5 GOST 19863.13 吸光光度法 1 20 TIS 8422 重量法
Ru	0.04 0.12 TIS 9632 ICP発光分光法
Ni	0.01 1 TIS 9632.9633 ICP発光分光法 GOST 19863.16 不明
Co	0.01 0.8 TIS 9633 ICP発光分光法

を開発している³²⁻³⁴⁾。

2.3.4 ICP質量分析法(ICP-MS)

高感度な分析手段で多元素が同時に分析でき、U、Thも容易に定量できる点で注目されている。マトリックスを分離しないで内標準にBeを選択し、HF溶液をPTFE試料導入システムによって検出限界0.4 $\mu\text{g/l}$ でBの定量に適用している³⁵⁾。Uは9M塩酸の陰イオン交換分離を、Thは1.5M塩酸の陽イオン交換分離を組み合わせるマトリックスとし、0.1ppbレベルの定量が可能となった報告³⁶⁾がある。ICP-MSでは、ほとんどの定量成分にTiが妨害するので、イオン交換分離と定量をコンピュータ制御して16元素を1~10ng/gの範囲で検出した報告³⁷⁾もある。この方法はICP-OESにも適用できる。

2.3.5 ガス分析方法

Oではインパルス加熱炉-不活性ガス融解法におけるO抽出率を向上させる金属溶剤について詳細な検討報告^{38,39)}がある。EPMAを用いてTi-6Al-4V合金中の介在物形態のOとNを分析し⁴⁰⁾、材料検査に有効な情報を与えている。非破壊分析によるHの定量として冷中性子即発ガンマ線放射化分析をチタン合金に適用し、ジェットエンジン用コンプレッサ翼を分析⁴¹⁾して、破壊されたエンジンからは190~480ppmの水素を検出した。ほかにHの分析方法には同位体希釈法の報告がある⁴²⁾。発光分光分析法のガス分析への適用が検討され、スパーク発光によるバックグラウンド低減のためにN封入光学システムを開発し、N、O、Hの分析限界を考察している⁴³⁾。また、グロー放電発光によるスパッタ速度の影響を求め、表面からの深さ方向におけるO及びH分析を実用化している⁴⁴⁾。

2.3.6 発光分光分析法(OES)

ホロー陰極管放電による放電と発光スペクトルの写真分光によって、高純度チタン中のFe、Ni、Si、Mn及びCuを定量した報告⁴⁵⁾がある。C粉末を緩衝剤として大電流のアーキ放電によりTi及びTi合金中のZr、Ru、Pd、Hf、Cu、Y、V、Mo、Nb、Al、Co、Ni、Ta、Bi、Sn、Cr及びMnを一回のスペクトル測定で可能としている⁴⁶⁾。簡易分光器-スペクトル写真法によりAl、Mn、V、Sn、Mo、Cu、Cr及びZrを定量する迅速なスクラップ識別法⁴⁷⁾がある。

OESでもICP-OESで述べた“新規産業支援国際標準化事業”に取り組む、ICP-OESでの18元素にC、O、N、Hを加えて検討している³²⁻³⁴⁾。

2.3.7 蛍光X線分析法(XRF)

ファンダメンタルパラメータ(FP)法を適用した方法は、X線管球にAu管球を使用し、Al、V、Cr、Fe、Zr、Mo及びSnを定量した報告^{48,49)}、標準試料がない β -合金への適用の報告^{50,51)}がある。また、酸分解/ガラスビード法を用いてFP法と理論 α 係数法との定量値を比較検討し、標準試料標準値及び化学分析値と高い一致を得た報告⁵²⁾もある。(社)日本鉄鋼協会鉄鋼分析部会ではdj補正法の結果⁵³⁾とdj補正法で実施した共同実験成果を報告⁵⁴⁾している。その他、溶液法により波長分散型XRFを使用してTi合金中の0.75~5.0%Taを定量した報告⁵⁵⁾、In(OH)₃共沈分離と組み合わせる微量のFe、Cu及びNiを定量した報告⁵⁶⁾がある。

2.3.8 グロー放電質量分析法(GD-MS)

定量の基礎である相対感度係数検討結果報告がある^{57,58)}。試料調製での汚染を避けるための酸-H₂O₂エッチングによる試料調製方法が開発⁵⁹⁾され、これによって汚染を60秒で除去でき、1時間以上の予備放電時間を20分に短縮している。高純度チタン中の不純物分析への適用⁶⁰⁾、Scの分析への適用が報告⁶¹⁾され、Scの分析ではICP-

MSとのクロスチェックで検出限界を確認している。

2.3.9 放射化分析法(AA)

重陽子AAによるB⁶²⁾、プロトンAAによるNb⁶³⁾など単元素定量のほか、中性子AAによるU及びTh分析⁶⁴⁾ではそれぞれU: 25.5ppt、Th: 3.1pptの定量下限を得ている。更に中性子AAでは、Na、Cr、Fe、Co、Se、As、Zr、Mo、Sb、Cs、Ce、Tb、Yb、Hf、Ta、W及びThの17元素を定量した報告⁶⁵⁾、Th、U、Cu、Fe、K、Na、Niなどを含む26元素を定量した報告⁶⁶⁾がある。この報告では検出限界としてIr: 0.002ng/g~Zr: 45ng/gの範囲を得ている。

2.3.10 同位体希釈法(ID)

熱イオン化四重極質量分析計を使ったIDと種々の分離法(イオン交換、抽出、電析、共沈)を組み合わせる、各検出限界U、Th(0.07ng/g)、Cu(1ng/g)、Cd(1.7ng/g)、Ni(4ng/g)、Pb(6ng/g)、Fe(35ng/g)ほかCrを定量し、GD-MSとの結果を比較した報告⁶⁷⁾がある。

2.3.11 局所分析法

オージェ電子分光法(AES)によって個体薄層試料の深さ方向分析を行うために、Ti-6Al-2.5Sn合金のスパッタリング速度を測定した報告⁶⁸⁾、二次イオン質量分析法(SIMS)による局所のO、Fe、Ni、Crなどの定量化の報告⁶⁹⁾、Oの報告⁷⁰⁾がある。

3. キャラクタリゼーション

近年の物理的分析装置(表面分析装置、局所分析装置など)の急速な進歩は、分析を組成決定に止めず、材料の構造解析などいわゆるキャラクタリゼーションとして多くの情報を提供している。

3.1 医療用材料解析

種々の処理を施したチタン及びTi-6Al-4V合金の化学的構造をX線光電子分光(XPS)で検討した結果、大気中に置かれたためほとんどの元素が酸化されていること、ゾルゲル法・プラズマスプレーで形成したTiO₂皮膜の表面構造解析では、ゾルゲル法は、水・OH⁻群による汚染が少なく、化学当量的にTiO₂であったが、プラズマスプレーはC、Ca、P及びNで強く汚染されていることが分かった⁷¹⁾。また、ゾルゲル法で形成したTiO₂膜及びCaTiO₃膜の表面化学組成をXPSで調べた報告⁷²⁾、中性電解質でTi酸化物に生成したりん酸Caのイオン形態、生成機構を論じた報告⁷³⁾がある。

生体埋込材料のチタン、Ti-6Al-17Nb合金及びTi-6Al-4V合金上に酸化膜をりん酸緩衝液中の電解分極で生成させ、酸化膜厚みと生成電位の関係、初期生成物などをラマン分光分析(RS)などで解析した。RS、走査電子顕微鏡(SEM)、赤外吸収スペクトル(IR)によって電解沈着したヒドロキシアパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)の初期は非晶質で、コラーゲンを固定して陽極電解分極した結果から、コラーゲン繊維は酸化膜に集積するかTiO₂と強く結合していた⁷⁴⁾。チタン表面真空スプレーによる炭酸塩・ヒドロキシアパタイトの組成及び構造を元素分析、IR、RSで研究した報告⁷⁵⁾もある。

歯科及び整形外科用インプラント材としてチタン及びTi-6Al-4V合金をうさぎのけい骨に3ヶ月間移植した際の、溶解、放出及び移動したTiの検出にイオン励起X線分光法(PIXE)を用いた結果、周囲の組織から高精度で検出でき、軟組織より硬組織に高濃度であること、インプラント物質の表面形態と腐食抵抗の関連が明らかになった⁷⁶⁾。また、生体内に埋入したチタン製人工歯根からの溶出を、XRFによってCa及びTiのマッピング測定した。Tiの溶出はイ

ンプラント近傍で多く、表面から離れるほど急激に減少した⁷⁷⁾。HIP処理したTi-6Al-4V合金、Ti-5Al-2.5Fe合金、Ti-4Fe合金の不動態被膜をXPSで解析し、Ti-4Fe合金だけが局部腐食されない良好な耐食性のあることを確認した⁷⁸⁾。またチタンと陶材の焼き付け界面をEPMA、XPSなどで解析した⁷⁹⁾。

3.2 窒化層の構造解析

熱窒化法、イオンビーム蒸着、ゾルゲル法、イオン注入などでチタン窒化膜を形成することによって、摩耗、硬度、耐食性などが改善されることの説明に、ラザフォード後方散乱分光法(RBS)によって¹⁴Nの深さ分布を測定した⁸⁰⁾。80vol%N₂-20vol%H₂で1 000℃、12h加熱して生成するチタン表面層を、X線微小回折によって解析し、深さ方向でのTiN、Ti₂N及び α -Tiの分布を明らかにした⁸¹⁾。890℃におけるN₂及びNH₃とTiとの反応で生成する窒化物層をXPSとAESで深さ方向の分析を行い、連続的な成分変化の原因を考察した⁸²⁾。

N中のグロー放電プラズマによって窒化チタン層を形成し、RBS及びNRAで4~5 μ mまでのN分布を、NRA及びEPMAで酸素分布を、X線回折(XRD)で皮膜の方向性を調べた⁸³⁾。冷間鍛造及びプラズマ窒化したTi-6Al-4V合金歯車の非摩耗及び摩耗表面を、マイクロビームPIXEによってTi、Al及びVのマッピングを行い、更にNRA共鳴分布及びマイクロNRAで表面及び深さのN濃度分布を調べた。N層は約17 μ mで表面から数 μ mではAlとVが減損していた⁸⁴⁾。

3.3 酸化層、炭化層の構造解析

チタンにイオン注入したOの分布をRBS、XRD、XPSで調べ、Oの台形分布を形成し、上部ではO/Ti比は1.5であることを確認した⁸⁵⁾。種々の電解電圧で作製したチタン陽極酸化膜の深さプロファイルを弾性反跳検出分析(ERDA)とラザフォード前方散乱との同時分析で解析し、酸化膜の組成が電解電圧の増加によって変化することを確認した⁸⁶⁾。イオン注入したCの深さ分布をERDAとRBSで調べた⁸⁷⁾。

3.4 水素の吸収・放出・拡散解析など

チタンをNaCl-HCl系溶液に浸して水素化合物を生成した試料を用いてグロー放電発光分光分析法(GDS)の定量性を明らかにし、腐食環境におけるH浸透は不動態被膜破壊後に起こり、浸透層の生成厚みは腐食速度が支配的であることを明らかにした⁸⁸⁾。 β -合金をH₂-O₂混合ガス中で482~650℃に加熱し、熱重量測定法及び容量試験法によって水素吸収量の温度依存性を求めた⁸⁹⁾。高応力領域におけるHの挙動をその場測定できる手段として、核反応分析を適用し、一軸性の応力勾配を当てた β 相Ti-13Mn及びTi-31VのH濃度変化を測定した⁹⁰⁾。Ti-5Al-2.5Sn合金を真空焼鈍後、引張試験機で0~16%の歪み範囲で塑性変形させ、引張特性に及ぼすH量の影響、塑性変形の関係、H放出速度と歪みの関係を明らかにした⁹¹⁾。ERDAをH及び重水素の電気的挙動を測定し、データ解析法及び試料調製法を考察した⁹²⁾。Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr合金のH脆性伝播過程の解析には、AE周波数分析法が適用された⁹³⁾。

3.5 加工材などの解析

チタン箔及びTi-48Al合金を押出成形した表面をAESで観察し、箔の酸化物は主にTiO₂で、遊離Cと炭化物の汚染が少なくとも厚さ30nm存在した。合金ではC量は α_2 + γ 二相領域に多いが、Oは γ 単相で少し多くTi₂O₃で、内部はより低次の酸化物であった⁹⁴⁾。純チタンとTi-6Al-4V合金の接着接合部の耐久性を楔劈開試験で調べ、前処理法と耐久性との依存性をXPSでの測定と関連づけ、

NaOH陽極処理がTiが高分子側へ移行しているため最も優れた耐久性のあることを見いだした⁹⁵⁾。空气中で高温成形した合金の腐食損傷領域と非損傷の表面10 μ m程度までを、冷却ホロー陰極放電原子発光分光法で分析し、深さ方向のAl分布調べ、シンダーの下層はAlが多いが、それより深い層では合金中とほぼ同一であった⁹⁶⁾。

4. 今後の展望

JIS及びTIS規格では、ICP発光分光分析法の適用範囲拡大が進められている。“新規産業支援国際標準開発事業”の一環で開発された方法³²⁻³⁴⁾は、分析方法がまだ国際標準化されていない現状に鑑みて、国際標準化機構(ISO)分析規格として提案する活動が展開されつつある。一方、チタンの分析分野では、分析値を保証する標準物質の供給が極めて少ない。このため“即効的知的基盤整備調査委託”の一環として、工業用純チタンのC、N、O、H、Fe分析用標準物質を整備し⁹⁷⁾、更にICP-MSを主体とした高純度チタン分析方法の精度確認共同実験と高純度チタン標準物質の作製を進めている⁹⁸⁾。分析研究分野では、新しい合金を製造する際の成分分析方法開発、高純度チタンの分析方法開発、材料研究開発に関連したキャラクター化の新たな解析技術が今後も展開していくであろう。

参考文献

- 1) 小田伸彬:チタン・ジルコニウム. 13 (1),4 (1965)
- 2) 北村 哲:チタン・ジルコニウム. 17 (6),18 (1969)
- 3) 高久武男:チタン・ジルコニウム. 15 (10),9 (1967)
- 4) 北村 哲:鉄と鋼.72 (6),S410 (1986)
- 5) 成田貴一 ほか:チタン・ジルコニウム. 29 (2),16 (1981)
- 6) 谷口政行 ほか:神戸製鋼技報.35 (4),30 (1985)
- 7) 稲本 勇 ほか:製鉄研究. (323),6 (1986)
- 8) 稲本 勇 ほか:チタン.45 (4),1 (1997)
- 9) 稲本 勇 ほか:チタン.46 (1),28 (1998)
- 10) Wang, Y.:Xiyou Jinshu Cailliao Gongcheng.27 (4),244 (1998)
- 11) Niu, J.:Xiyou Jinshu Cailliao Gongcheng.27 (3),188 (1998)
- 12) Yerramilli, A., et al.:Anal Chem.58 (7),1451 (1986)
- 13) An, B.:Xiyou Jinshu Cailliao Gongcheng.21 (5),55 (1992)
- 14) Chen, X.:Xiyou Jinshu Cailliao Gongcheng.27 (2),119 (1998)
- 15) Chen, X.:Xiyou Jinshu Cailliao Gongcheng.26 (4),56 (1997)
- 16) Niu, J.:Xiyou Jinshu Cailliao Gongcheng.26 (6),56 (1997)
- 17) 山口仁志 ほか:分析化学.44 (8),647 (1995)
- 18) Anjaneyulu, Y., et al.:Analyst.112 (5),689 (1987)
- 19) АЛЕКСЕЕВА, И.И., et al.:Zavod Lab.52 (5),13 (1986)
- 20) 田中龍彦 ほか:分析化学.38 (4),T45 (1989)
- 21) Murakami, M., et al.:Talenta.39 (10),1293 (1992)
- 22) Gorlova, M.N., et al.:Ind Lab.59 (11),1014 (1994)
- 23) Yang, S., et al.:Xiyou Jinshu Cailliao Gongcheng.25 (1),44 (1996)
- 24) Wycislik, A., et al.:Nichtmet Metal.88,167 (1988)
- 25) Krivan, V., et al.:Anal Chem.70 (24),5312 (1998)
- 26) 小林 剛 ほか:日本金属学会誌.59 (3),290 (1995)
- 27) 藤根道彦 ほか:鉄と鋼.73 (10),1413 (1987)
- 28) 鈴木敬彦 ほか:鉄と鋼.73 (13),S1143 (1987)
- 29) Bekmann, K., et al.:Fresenius J Anal Chem.342 (6),469 (1992)
- 30) Yamada, K., et al.:Mater Trans Jpn Inst Met.39 (6),663 (1998)
- 31) 吉川裕泰 ほか:分析化学.39 (12),829 (1990)
- 32) (財)日本規格協会,(社)日本チタン協会:新規産業支援型国際標準開発事業 純チタンの試験評価方法の標準化,1999
- 33) (財)日本規格協会,(社)日本チタン協会:新規産業支援型国際標準開発事業 純チタンの試験評価方法の標準化,2000
- 34) (財)日本規格協会,(社)日本チタン協会:新規産業支援型国際標準開発事業 純

チタンの試験評価方法の標準化,2001

- 35) Vanhaecke, F., et al.:Anal Chim Acta.244 (1),115 (1991)
- 36) 小塚祥二 ほか:分析化学.42 (1),T19 (1993)
- 37) Kuehn-Stoffers, P., et al.:Prakt Chem Chem Ztg.338 (6),558 (1996)
- 38) 吉岡孝之 ほか:日本金属学会誌.49 (6),469 (1985)
- 39) Yoshioka, T., et al.:Trans Natl Res Inst Met.30 (1),23 (1988)
- 40) Bohning, J.E.:Microbeam Anal.20,197 (1985)
- 41) Paul, R.L., et al.:Metall Mater Trans A.27 (11),3682 (1996)
- 42) 渡部和男:分析化学.34 (11),677 (1985)
- 43) Roberts, G.J., et al.:Adv Mater Process.154 (3),35 (1998)
- 44) 橋口栄弘 ほか:鉄と鋼.71 (5),S432 (1985)
- 45) Grikit, I.A., et al.:J Appl Spectrosc.49 (5),1105 (1989)
- 46) Hu, W.:Xiyou Jinshu Caillao Gongcheng.29 (1),64 (2000)
- 47) Tang, H., et al.:Proc 6th World Titan.1988 (2),795 (1989)
- 48) 伊藤真二 ほか:日本金属学会誌.52 (8),797 (1988)
- 49) Itoh, S., et al.:Mater Trans Jpn Inst Met.30 (4), 283 (1989)
- 50) 赤崎勝彦 ほか:材料とプロセス.5 (5),1436 (1992)
- 51) 森 茂之 ほか:分析化学.45 (9),887 (1992)
- 52) 佐藤幸一 ほか:鉄と鋼.77 (1),179 (1991)
- 53) 富山茂樹 ほか:材料とプロセス.5 (5),1438 (1992)
- 54) 今北 毅 ほか:鉄と鋼.79 (11),1224 (1993)
- 55) Krishna, G R., et al.:Anal Chim Acta.299 (2),285 (1994)
- 56) 岩田嘉人 ほか:分析化学.40 (7),361 (1991)
- 57) 伊藤真二 ほか:日本金属学会誌.57 (10),1186 (1993)
- 58) 井上美香 ほか:鉄と鋼.84 (1),61 (1998)
- 59) Fang, D., et al.:J Anal At Spectrom.7 (6),959 (1992)
- 60) 吉田有里 ほか:日本分析化学会年会講演要旨集.39 th, 1990, p.451
- 61) Held, A., et al.:J Anal At Spectrom.10 (10),849 (1995)
- 62) Strijckmans, K., et al.:Anal Chim Acta.262 (1),193 (1992)
- 63) Subramanian, S., et al.:Anal Chim Acta.247 (1),133 (1991)
- 64) 浅野真毅:武蔵工業大学原子力研究所研究所報.20,113 (1994)
- 65) Park, K S., et al.:J Radioanal Nucl Chem.192 (1),155 (1995)
- 66) Wildhagen, D., et al.:Anal Chem.67 (17) 2842 (1995)
- 67) Beer, B., et al.:Anal Chem.65 (22), 3199 (1993)
- 68) Qi, Y.:Fenxi Huaxue.18 (12),1125 (1990)
- 69) 橋口栄弘 ほか:鉄と鋼.71 (5),S427 (1985)
- 70) 田中重彰 ほか:日本金属学会講演概要.107 th, 1990, p.545
- 71) Kaciulis, S., et al.:Metall Ital.90 (6),35 (1998)
- 72) Cirilli, F., et al.:ECASIA 97,151 (1997)
- 73) Hanawa, T., et al.:Appl Surf Sci.55 (4),269 (1992)
- 74) Born, R., et al.:Fresenius J Anal Chem.361 (6/7),697 (1998)
- 75) Klubovich, V.V., et al.:J Appl Spectrosc.62 (1),147 (1995)
- 76) Ektessabi, A.M., et al.:Int J PIXE.4 (2/3),81 (1994)
- 77) 袴田真悟 ほか:粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム.9th, 1998, p.73
- 78) 真島一彦 ほか:粉体及び粉末冶金.37 (3),451 (1990)
- 79) 長山克也 ほか:日本歯科理工学会術講演会講演集.22nd, 1993, p.224
- 80) Vickridge, I., et al.:US DOE Rep. 33, 1993
- 81) Scardi, P., et al.:Surf Coat Technol.41 (1),83 (1990)
- 82) Moers, H., et al.:Kernforschzent Karlsru. 1988, p.64
- 83) Brading, H.J., et al.:Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B.66 (1/2), 230 (1992)
- 84) Nickel, J., et al.:Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B.129 (4),496 (1997)
- 85) Iwaki, M., et al.:Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B.45 (1/4),212 (1990)
- 86) Tachi, K., et al.:Rep Res Cent Ion Beam Technol, Hosei Univ.Suppl.7,151 (1989)
- 87) Koeniger, A., et al.:Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B.139 (1/4), 338 (1998)
- 88) 鈴木堅市 ほか:製鉄研究,(323),34 (1986)
- 89) Christ, H-J., et al.:Werkst Korros.49 (1),13 (1998)
- 90) Schulte, R.L., et al.:IEEE Trans Nucl Sci.30 (2),1343 (1983)
- 91) Chen, L., et al.:W-Ti-Re-Sb.88 (2),942 (1989)
- 92) Berning, P.R., et al.:Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B.94 (1/2), 130 (1994)
- 93) 田中重彰 ほか:日本金属学会講演概要.107th,5 1990, p.545
- 94) Peng, Y-T., et al.:High Temp Master Sci.37 (1),43 (1997)
- 95) Watts, J.F., et al.:Surf Interface Anal.19 (1/12),115 (1992)
- 96) Drobyshev, A.I.:J Appl Spectrosc.57 (5/),842 (1993)
- 97) (社)日本アルミニウム協会, (社)日本チタン協会:平成10年度即効的知的基盤整備調査委託報告書“非鉄金属系材料の基礎物性に関わるデータベースの整備”, “チタンの基礎物性のデータベース整備”. 2000
- 98) (社)日本アルミニウム協会, (社)日本チタン協会:平成11年度即効的知的基盤整備調査委託報告書“非鉄金属系材料の基礎物性に関わるデータベースの整備”, “チタン材料特性データベースおよび試験評価法の確立”. 2001