

////////////////////

チタン

実証済みの微細構造検査知識

アプリケーション ノート



チタンの 微細構造検査用試料作製

比較的新しい材料であるチタンとチタン合金は製造に高いコストが掛かりますが、高度な強度重量比、優れた耐食性と耐熱性などの素晴らしい特性のために材料工学で確固たる地位を築いています。

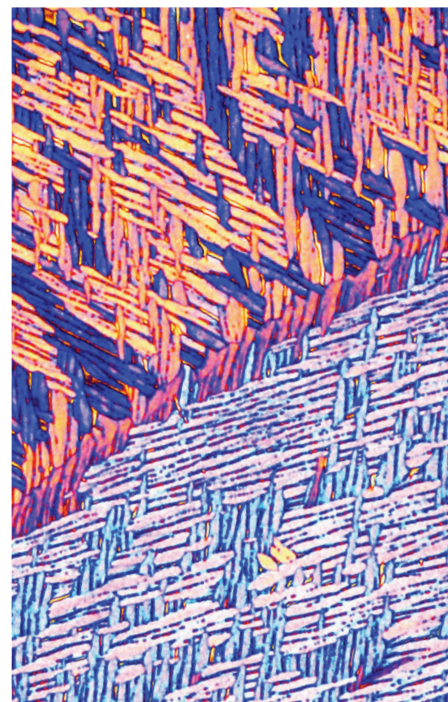
チタンは様々な化学物質による腐食に対し、きわめて高い抵抗性を有しています。その高い酸素親和性は、薄いながら高密度の自己修復酸素層を生み、初期腐食に対し効果的なバリアをします。これに加えて高温で維持される高い重量比強度により、チタンとチタン合金は多くの重要な用途で使用されています。

チタンとチタン合金は安全性が非常に重要な航空宇宙、航空、化学、医療産業に幅広く使用されています。結果的に、チタン製造と処理工程における品質管理がきわめて重要になりました。

これが、初期製造工程のモニタリングから鋳物部品の気孔検査、あるいは熱処理工程の管理まで、チタンの品質管理の一部に金属組織学が含まれる理由です。

加えて、金属組織学はチタン合金と製品の研究調査に大きな役割を果たしています。

チタンは延性が極めて高く、機械的変形が起こりやすい材料です。これは微細構造切断、研磨および琢磨における砥粒を使ったプロセスで考慮しなければならない課題です。



管溶接の熱影響領域でのマルテンサイト構造。
エッチング液：
ウェック試薬、1000倍

微細構造検査用試料作製時の課題

切断:

チタンは切断中に過熱しやすく、しばしば大きなバリが発生します:

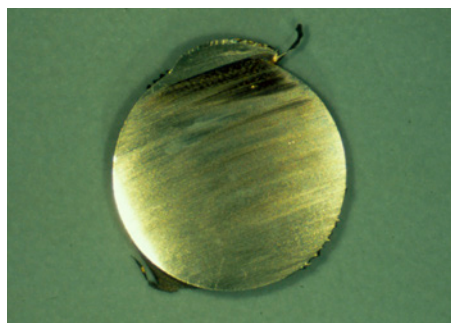


図1:

研磨と琢磨:

チタンはその延性により、変形や研磨傷が生じやすいです。

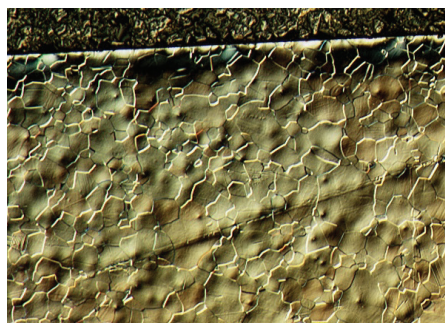


図2:

DIC、50倍

ソリューション

- ☑ チタン用の特別な切断ホイール
- ☑ 化学-機械研磨
- ☑ 電解研磨

チタンの生産と用途

チタン製造は下記の3つのステップから構成されています。

1. 最初のステップはチタンスポンジの製造であり、ルチル鉱石 (TiO_2) の塩素化が含まれます。塩素ガスとコークスはルチルと結合し、反応して四塩化チタンを合成します。これを蒸留により精製し、マグネシウムで還元してチタンスポンジと塩化マグネシウムにします。

2. 次に、このチタンスポンジを粉砕して粒子状の粉末にし、スクラップやバナジウム、アルミニウム、モリブデン、スズ、ジルコニウムなどの合金金属と混合し、真空アーク還元炉で熔融してチタンインゴットを製造します。

3. これらの初回の溶解からのインゴットは、消耗電極として2回目の溶解に使用されます。この工程は「消耗電極式真空二重溶解法」と呼ばれます。非常に均質な構造を持つ非常に純粋でクリーンなチタンの場合、追加の3回目の熔融を実行されます。

最初の製造ステップでは15メートルトンの円柱または10メートルトンの正方形の casting ingot に熱間鍛造を行って小型のビレ

ット、スラブ、バー、プレートなどの一般的な半製品を作ります。鑄造インゴットは固有の粗構造を有し、亀裂が入りやすく、鍛造作業中は厳正な温度とプロセス制御が維持されます。

完成品は、航空宇宙用途向けの鍛造品と、バー、ロッド、ワイヤー、シート、またはプレートにさらに加工するためのスラブ、バー、およびその他の原料が含まれます。

図3は、圧延されたチタンバーの欠陥を示しています。灰色の酸化物が表面に圧延されています。

延伸材から部品を製造するための二次製造には、金型鍛造、押出成形、熱間および冷間成形などの製造プロセスが含まれます。チタンの熱間成形は、成形手順であるだけでなく、微細構造を生成および制御する方法でもあります。

チタンはその高強度／低密度の特性により、航空宇宙産業において最も重要な材料です。その主なガスタービンエンジンの用途には、コンプレッサーリング、ディスク、スパーサーケーシング、ダクト、シュラウドなどがあります。航空機の構造フレームでは、チタン合金は機体支持部の部品、エンジン取付部、制御機構部品、シート、

本体外部構造の締付具などに使用されています。

チタンの優れた耐食性と生体適合性は化学、医療、食品産業および海洋研究開発分野において理想的な材料です。チタンの不動態酸化膜は食塩水、硝酸溶液、海水、体液、果物や野菜ジュースに対して非常に高い耐食性を持っています。よく使用される典型的な製品は反応槽、熱交換器、バルブ、およびポンプで、インプラント、人工骨、人工心臓ポンプ、弁部品などの人工器官などです。これらの製品に最もよく使用される合金は Ti-6Al-4V です。

軽量で美しいデザインと相まって、ジュエリー、ゴルフクラブ、眼鏡、自転車、時計などの高級消費財に人気があり、建築では装飾的なファサード(図4)に使用されています。

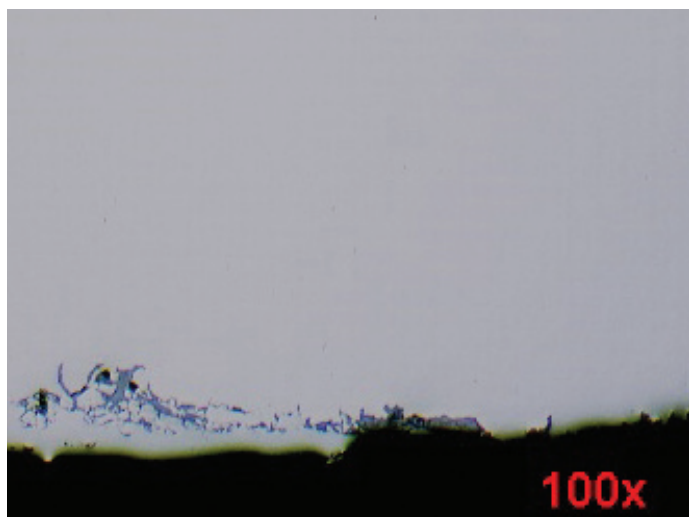


図3: 棒表面に圧延された灰色の酸化物(不良)

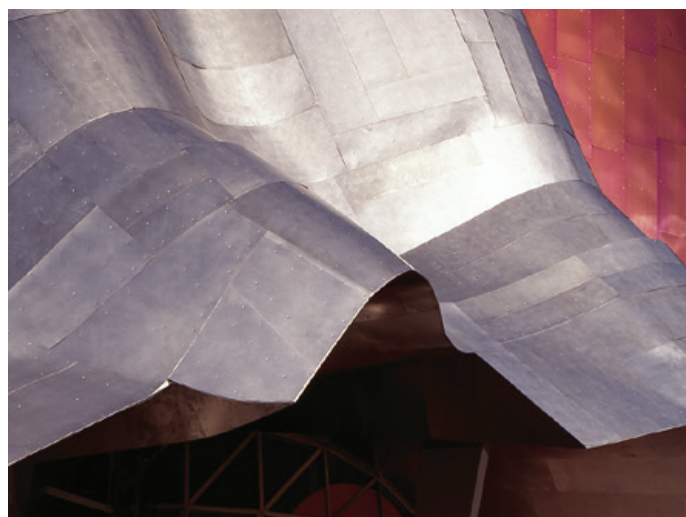


図4: Experience Music Project博物館
シアトル、米国

チタン試料作製における課題

微細構造観察用にチタン試料を作製する上で大きな問題になるのは、チタンの切断、研磨および琢磨を困難にする高い延性です。以下はこのチタンの典型的な問題を解決するための推奨事項とアドバイスです。

チタンとチタン合金の試料作製のための推奨事項

切断:チタンを機械加工または切断する際、その高い延性によりしばしば大きな切削屑が生成します。そのため、通常の酸化アルミニウム切断ホイールを用いた試料切断は図1に示すような熱損傷を引き起こすことが多く、極めて非効率적입니다。

このため、チタン切断用に炭化ケイ素切断ホイール(20SXXなど)が特別に開発されました。

チタンは切断の際、独特の臭気を発生し、特に、大型部品や大量の試料を切断する場合、臭気が顕著です。このような場合、弊社は切断機へ排気装置を接続することを推奨しています。

埋込み:主にインゴット、ピレット、スラブが分析される一次生産品管理のラボでは、チタンの大型試料が通常、埋込まれない状態で加工されます。しかしながら、ワイヤーやファスナーなどの小型の製造部品は、常に埋込む必要があります。これにはフェノール樹脂での熱間圧縮埋込み(マルチフ

ァスト)または硬化遅延エポキシ(エポフィックス)を使用する冷間埋込みをお勧めします。

研磨と琢磨:チタンは極めて延性が高く、機械的変形や研磨傷が発生しやすい傾向があるため、化学機械研磨が必要になります。

表1に記載されている3段階の自動研磨条件は、実績のある手順であり、チタン合金に対して優れた再現性のある結果をもたらします。

最初の工程はレジンボンドのダイヤモンドを使用した硬質研磨円板による面出しです。面出し後にMD-ラルゴまたはMD-Planなどの硬質研磨面での精研磨工程を1回行います。研磨剤としてダイヤモンド懸濁液ダイアプロアレグロ/ラルゴ9またはダイアプロPlan9などが使用されます。

純チタンの面出しの場合、表2で示すように炭化ケイ素フォイルを使用する必要があります。

表1 - 試料作製条件

研磨				琢磨			
工程		PG	FG	工程		OP	
作業面		MD-メツツォ	MD-ラルゴ	作業面		MD-Chem	
研磨	種類	ダイヤモンド	ダイヤモンド	研磨	種類	コロイダルシリカ	
	サイズ	#220	9 μm		サイズ	0.04 μm	
懸濁液/ ループリカント		水	ダイアプロ アレグロ/ラルゴ9	懸濁液/ ループリカント		OP-S懸濁液*	
rpm		300	150	rpm		150	
加圧力[N] 試料		40***	30	加圧力[N] 試料		30	
時間(分)		面出しまで	5	時間(分)		5**	

表1は、グレード5以上の埋込みされていない試料、直径30mmのチタン合金の一般的な自動研磨の試料作製条件を示しています。研磨時間はチタンの純度と試料表面の面積によって変わることにご注意ください。
*OP-S懸濁液90%とH2O2(30%)を10-30%の混合液** 研磨時間は試料面積によって変わります。非常に大型の試料は小型の試料より多くの研磨時間を必要とします。***埋め込まれた試料の単独の試料作製では、ペンシルシェイブを避けるために加圧力を25Nに下げます。
注記: OP-S懸濁液による試料作製工程の最後の20-30秒間、琢磨布が水で洗い流されます。これによって試料、ホルダー、琢磨布を洗浄します。

チタン試料作製における課題

最終工程の第3工程では、コロイダルシリカ(OP-S)と過酸化水素(30%)の混合液での化学機械研磨を行います。濃度は10-30%の間で変わります。

その他のコロイダルシリカと異なり、OP-S懸濁液はゲルのような状態に変化せずに化学薬品添加に対応するため、チタンとチタン合金の研磨に適しています。化学-機械研磨中、チタンと過酸化水素の反応物はシリカ懸濁液により試料表面から継続的に取り除かれ、表面に機械的変形がなくなります。関連文献の参考文献には、チタンの化学機械研磨用の硝酸とフッ化水素酸の混合物についても言及されています。

これらの試薬は迅速に効果を出しますが、過酸化酸素より腐食性が高く、琢磨工程中の酸類の取扱いには適切な安全措置が必要になるため、ストルアスはこれらの使用をお勧めしません。過酸化水素を使用する場合、ゴム製手袋の着用をお勧めします。

この化学-機械研磨が使用されない場合、チタン試料の表面は著しい傷の外観を呈し、ダイヤモンドのみでは良好な琢磨を達成することが不可能です。

この場合、琢磨に微細なダイヤモンドを使用する通常の工程とは異なり、ダイヤモンド琢磨は機械的な変形を作り続け、表面に研磨傷とスミアリングを残します。(図7参照) この変形層は一度作られると、コロイダルシリカと過酸化水素の混合物でも除去が困難です。このため、特に工業用の純チタンにはダイヤモンド琢磨を避ける必要があります。

試料作製時間は試料の面積と合金によって異なります。

試料が大きくなり、チタンの純度が高くなるほど、最終酸化琢磨工程にかかる時間は長くなります。工業用純チタンでは、45分かかる場合があります。適切に研磨され、エッチングされていないチタンの表面は、光学顕微鏡で調べると白く見えます。この状態に達するまで研磨を続ける必要があります。

製造プロセスにより、チタンとその合金は非常にクリーンです。つまり、研磨された表面に現れる小さな黒い点は、研削変形によるものであり、介在物や構造の一部ではありません。

このような欠陥が認められる場合、さらに化学機械研磨を継続して欠陥を除去します。十分な琢磨が実施されると、エッチングを行わなくても偏光で構造を確認できるはずです。(図8参照) 注記:コロイダルシリカ(OP-S)を取り扱う際、琢磨開始前に布を水で濡らすことが重要です。試料を洗浄するには、機械が停止する約20~30秒前に、回転する布を水で洗い流すことが不可欠です。この水は試料、ホルダー、琢磨布からOP-S懸濁液を洗い流します。次に、サンプルを中性洗剤と水道水で個別に再度洗浄し、エタノールですすいだ後、強力な空気流で乾燥させます。試料表面に依然としてOP-S懸濁液が残存する場合、洗浄が適切に行われなかったため、洗浄工程を繰り返します。良好で再現性のある迅速な洗浄のためには、ラバミンなどの自動洗浄装置を使用して試料を洗浄します。



図7: 3 μmダイヤモンド琢磨後のチタン、変形と研磨傷が除去されていない。



図8: 電解研磨された工業用純チタン棒材の断面、偏光観察、100倍。



チタン試料作製における課題



全自動洗浄ユニット - ストルアス

より迅速な結果が必要な場合、機械研磨の代替え方法として電解研磨をお勧めします。チタンとチタン合金の電解研磨には、以下のような明確な利点があります：①迅速な試料作製(特に、通常長い研磨時間を必要とする純チタンの場合)、②簡単な工程、優れた再現性。

また電解研磨は試料表面に機械的な変形を残しません。これは特に研究用途に重要です。均一構造を持つα型合金は特に電解研磨に適していますが、α-β型合金も電解研磨できます。

電解研磨処理には、SiC #1200またはより細かい粒度で精研磨された表面が必要です。

表3はチタンとチタン合金に対する一般的な電解研磨条件を示しています。電解研磨後、研磨された試料を偏光観察で検査したり、化学エッチングしたりすることができます(エッチング液については、「エッチングと分析」を参照してください)。



自動電解研磨装置 - ストルアス LectroPol-5 (レクトロポール-5)

表2 - 試料作製条件

研磨				
工程		PG	FG	OP
	作業面	研磨フویل/研磨紙	MD-ラルゴ	MD-Chem
	研磨	種類	SiC	ダイヤモンド
		サイズ	#320	9 μm
	懸濁液/ループリカント	水	ダイヤモンド	コロイダルシリカ
	rpm	300	150	0.04 μm
	加圧力[N] 試料	15	20	20
	時間(分)	面出しまで	5	25 (またはそれ以上)

表2は直径30 mmの埋込されていない状態の純チタン試料(グレード1-4)に対する一般的な自動研磨試料作製条件を示しています。研磨時間はチタンの純度と試料表面の面積によって変わることにご注意ください。
* 80% OP-S + 10% H₂O₂ (30%) + 10% NH₄OH (25%)

表3 - 電解研磨法

装置:	レクトロポール-5
電解液:	A3 (日本国内では取扱っておりません)
マスクサイズ:	1cm ²
温度:	室温 18-20°C
流量:	10-15
電圧:	35-45 V
時間:	20-30秒

表3は純チタンとチタン合金に対する一般的な電解試料作製条件を示しています。

エッチングと分析

前述のとおり、綺麗に琢磨されたチタン試料の表面はエッチングされていない状態で偏光により観察されます。この照明でのコントラストがそれほどはっきりすることはありませんが、十分な琢磨が施されたかどうかを調べるには、理想的な方法です。

チタン用の最も一般的な化学エッチング液はクロール試薬です。

- 100 ml 水
- 1-3 ml フッ化水素酸
- 2-6 ml 硝酸

濃度は合金により変わり、個別に調整できます。これはβ相を暗褐色に着色します。チタンはヴェック試薬でカラーエッチングできます：

- 100 ml 水
- 5 g フッ化水素アンモニウム

冶金と微細構造 工業用チタンと合金は大きく4つのグループに分類されます：工業用純チタンのα型および Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Moなどのnear α型合金、最も良く知られているものに Ti-6Al-4Vがあるα-β型合金、バナジウム、クロム、モリブデンの高い含有量をもつβ型合金です。

チタンは882°Cの温度で、低温の六方最密充填構造(α)から体心立方構造(β)へ構造が変化します(同素変態)。

この変化を利用して、α、βまたはα/β混合の微細構造を持つ合金の製造、熱処理や加工熱処理を行います。

その結果、比較的少数の合金成分から幅広い特性が得られます。しかしながら、目的とする微細構造と特性を得るには、処理工程を厳密に制御しなければなりません。

製品が正確な微細構造を持つことを確認し、それを適切な工程制御に反映するには金属組織学が重要な役割を果たします。チタンとチタン合金の生産における熱間成型、熱処理、微細構造および物性の関係はとても複雑です。以下に最も一般的な種類のチタンの微細構造をいくつか例示します。

図9は曲げることにより機械的に変形された工業用純チタン部品の結晶粒構造を示しています。機械的な変形による双晶が見られます。

図10は焼きなまし状態で鍛造された整形外科インプラント、α-β Ti-6Al-4Vの構造を示しています。エッチング液：クロール試薬。

図11は白色で脆性の「αケース」表層を有するα-β Ti-6Al-4Vを示しています。エッチング液：ヴェック試薬。熱間成型工程は制御された雰囲気下で実施されますが、チタンは低温で酸素を吸収するため、表面硬化領域「αケース」を形成します。これはとても脆い層であるため、機械的な方法だけが除去できます。(注記：αケースはクロール試薬では表れなくフッ化水素塩のエッチング液で表れます)。

図12はTi-15V-3Al-3Sn-3Cr 合金板の縦断面のβ構造を示しています。これはその優れた機械的特質のために、宇宙航空産業で使用されています。エッチング方法：加熱着色。

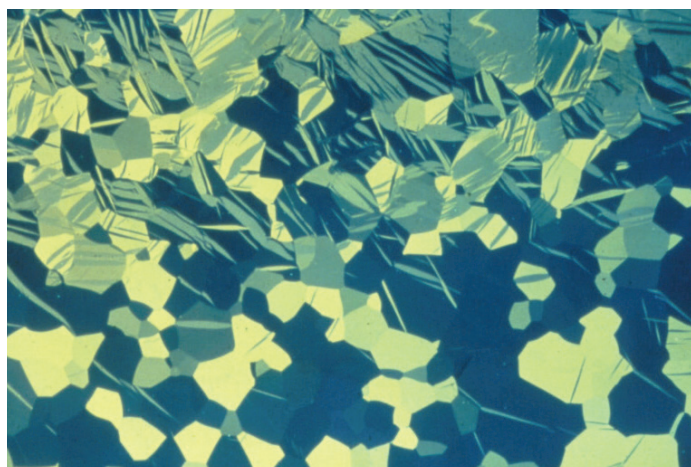


図9: 工業用の純チタンの結晶粒構造、偏光、100倍

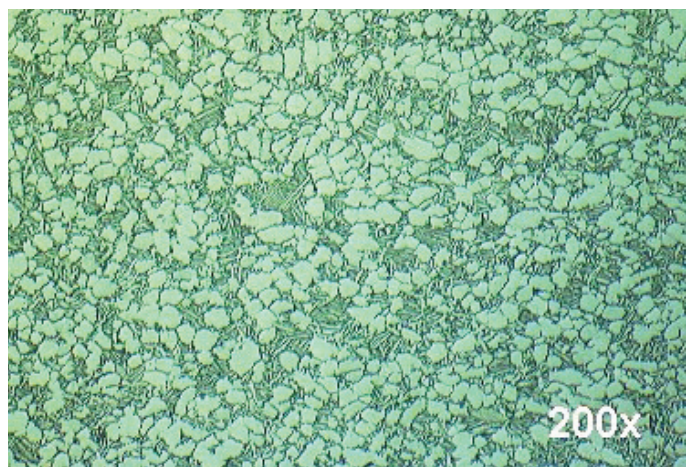


図10: 鍛造を施されたα-β Ti-6Al-4Vの構造、400倍

まとめ

チタンは延性に富み、優れた耐食性と生体適合性を有する軽量の高強度金属です。その延性のために、切断には特別な切断ホイールと過酸化水素とコロイドシリカの混合物による化学・機械研磨を使用する特有の試料作製方法が必要です。自動装置により研磨を実施することで、常に良好かつ再現可能な結果が得られます。

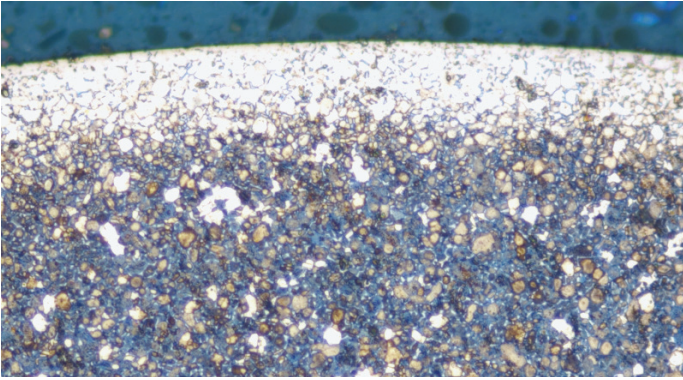


図11: 白色で脆性の「αケース」表層を持つα-β Ti-6Al-4V、50倍

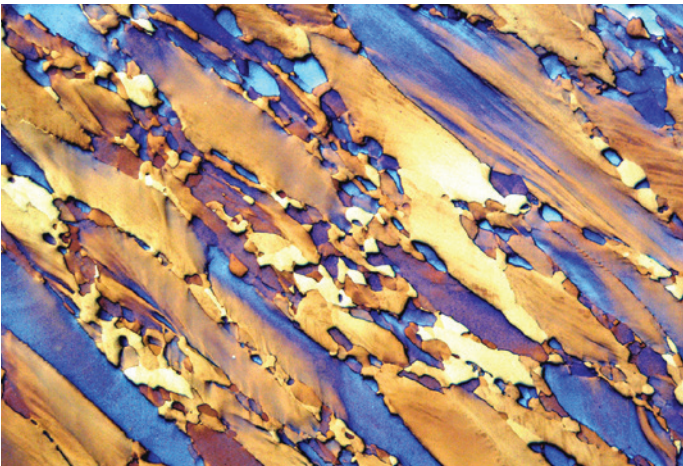


図12: 加熱着色されたβ Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr、50倍

アプリケーションノート

チタンの金属組織学試料作製

ビル・テイラー、Struers, Ltd.、英国グラスゴー

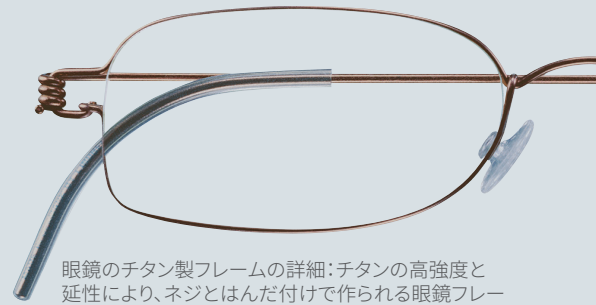
エリザベス・ワイトマン、Struers A/S、コペンハーゲン

謝辞

チタンの情報提供 図5、6、および11の複製を許可して頂いたドイツ、トゥットリンゲンのFa. Aesculap社に感謝の意を表します。試料材料を提供していただいた米国オレゴン州、アルバニーのWah Chang North社および表紙と図12のカラー顕微鏡写真を提供して頂いた米国オレゴン州、アルバニー、アルバニーリサーチセンターのポール・ダニエルソン氏のご協力に心より感謝いたします。眼鏡、エア・チタニウムモデルの画像複製を許可して頂いたデンマーク、AabyhøjのLindberg社、および図4の複製を許可して頂いた米国シアトルのExperience Music Project社に感謝の意を表します。

参考文献

Metals Handbook, Desk edition, ASM, 1984



眼鏡のチタン製フレームの詳細: チタンの高強度と延性により、ネジとはんだ付けで作られる眼鏡フレームは時代遅れになりました。