

## チタンの試料作製方法

### はじめに

チタニウムは、地球上に豊富に存在する金属ですが、その抽出と浄化は容易ではありません。

18世紀末に鉱物学者ウィリアム・グレゴールによって発見されましたが、1939年になってからウィリアム・ジャスティン・クロールが工業的な製造方法を開発しました。その結果、チタンの未だに大きな欠点は比較的高価であることです。

#### TITANIUM

記号: Ti

番号: 22

密度: 4,5

原子量: 47,9g.mol<sup>-1</sup>

融点: 1670°C

### PROCESSING

チタンの製造工程には、開発者の名前である「Kroll プロセス」があり、2つの工程から構成されています。

- ・第一段階は、チタン酸化物を炭素と塩素と反応させることです

四塩化チタンを得るために、「カルボ塩素化」と呼ばれる操作を行います。この反応は以下のように記されます：



- ・第2工程では、TiCl<sub>4</sub> をマグネシウムで還元することで、固体のチタンを得ることができます。



得られたチタンは、「スポンジ」と呼ばれる多孔質の固体の形をしています。このスポンジを溶かすとチタンは熔融金属に添加された後、純チタン、又は目的のチタン合金を得るために熔融します。このチタンを再凝固させてインゴットにします。

これらのインゴットは機械加工により半製品（スラブ、ビレット、ブルーム）に加工されます。その後さまざまな加工（圧延、鍛造、押出など）により最終製品（棒、コイル、板、ケーブルなど）になります。

## 物性と用途

チタンは非常に注目すべき金属です。鋼の約 60%の密度 ( $D_{\text{titanium}} = 4.5 < D_{\text{steel}} \approx 7.8$ ) で優れた機械的特性 (優れた疲労強度、高い反発力、熱や極低温に対する耐性、許容できる耐クリープ性など) を持っています。そのため、比強度 (機械的強度/密度比) はアルミニウムや鋼よりも高い。

非常に優れた密度に加え、チタンは最も過酷な環境下でも卓越した耐食性を有しています (耐食性はステンレス鋼より高い)  
この耐性と生体適合性、低弾性率 (110,000MPa) が相まって、医療分野に最適な金属といえます。

物理化学的な特性を変更するためにチタンに熱処理、機械処理を施すという点に注目すべきです。

### チタン合金には4つのクラスがあります:

純チタンは耐食性特性や冷間変形性から、主に化学分野で使用されています。又、溶接性にも優れています。グレード例: JIS Level1、Level2、Level3

アルファ・アロイ  $\alpha$  も溶接性に優れていますが、冷間成形が難しく、熱処理ができません。極低温用途、航空宇宙部品、化学工業に使用される。グレード例: FRANCE TA5E (TiAl5Sn2.5)

アルファベータアロイ  $\alpha + \beta$  は、熱処理が可能であること、組成が異なることから、最も可能性のある素材です。航空部品 (構造物、ターボジェットなど) や海洋・生物医学の分野で使用されています。一方、溶接は困難です。

グレード例: JIS YATB640

BETA ALLOYS  $\beta$  は、硬度、延性、耐疲労性といった機械的性質の優れた組み合わせを提供します。溶接は可能ですが、熱処理はできません。これらの合金は、主に高応力の航空宇宙構造部品に使用されます。

グレード例: Ti.10.2.3 (TiV10Fe2Al3)

⇒第5の κατηγοリーを定義することもできます: **金属間化合物**です。金属間化合物はチタン、アルミニウム (一般に 45~48%)、添加物元素を含む。高温用途 (航空、自動車など) で注目されている。

グレード例: TiAl47Nb2Cr2.

しかし、チタンの大部分は二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) の形で使用されており、この二酸化チタンは優れた顔料、及び/又は、増粘剤です。それ以外には塗料、プラスチック、紙、化粧品、日焼け止めクリームなどに使用されます。



## メタログラフィーの試料作製方法

一般に加工・変質処理や機械・熱処理はチタンと合金の特性と微細構造に影響を与えます。これらの影響のすべてが金属組織の品質管理に及びます。品質管理の具体例として、空孔率、不均一性、介在物清浄度、硬さ試験、硬化制御、粒径制御などがあります。

検査面を得るためには、材料に関係なく、一連の作業が必要であり、どの作業も重要です。作業手順は以下の通りです：

- 検査する部分を取り出すこと（必要な場合）。「切断」と呼ばれる。
- 採取した試料の形状を標準化すること（必要な場合）。「埋込」と呼ばれる。
- この試料の表面状態を改善することを「研磨」といいます。
- 試料の特性評価：「金相エッチング」と呼ばれるエッチング試薬（必要に応じて）及び顕微鏡観察（光学又は電子）によって、試料の微細構造を明らかにします。

⇒各ステップは厳格に実行しない限り、次のステップに進むことはできません。

## 切断

切断の目的はチタンの物理化学的特性を変えないことなく、検査に適した表面を得るために、試料の正確な部分を採取することです。

即ち、切断が試料に加熱、変形などのダメージ与えないことが重要です。切断は後に続く埋込、研磨や検鏡に必要な状態を作る基本的なステップです。

プレシの中型、大型切断機から小型精密切断機までの幅広い製品ラインアップで、切断精度や試料サイズ、切断する試料数など、あらゆるニーズに対応します：



Fig 1: MECATOME T210



Fig 2: MECATOME T330



Fig 3: EVO 400

切断機には適切な消耗品とアクセサリを用意しています。  
試料固定治具(バイス)と消耗品の選択は試料切断の成功に必ず不可欠な要素です。

又、試料を保持する「クランプ」も重要です。試料の固定がうまくいかないと、切断時に試料のダメージ、切断砥石の破損、機械の故障の恐れがあります。

又、チタンは切断時の焼けに非常に敏感であるため、適切な切断砥石と切断条件を選定することが重要です。

**消耗品**

湿式切断機は過熱による焼けの無い切断を行うために、水と防錆添加剤を混合した潤滑・冷却水を使用します。  
又、防錆添加剤を混ぜた冷却水は試料と機械を腐食から保護します。

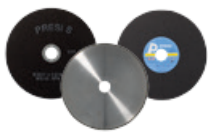
		チタン・合金
精密切断	UTW S Ø180 MNF	
中型切断	T MNF F	
大型切断	T MNF	

Table1: Choosing the right cut-off wheel type

⇒試料の硬さに応じて、適切な切断砥石を選択することで、砥石の極端な摩耗、割れなどの切断不良を避けることができます。

## 埋込

試料は複雑な形状、壊れやすい、小さいなどの理由で、取り扱いが難しい場合があります。埋込は形状、寸法を標準化することで、試料の取り扱いを容易にします。

=> 埋込の品質を高めることは、壊れやすい素材を保護し、研磨や分析に適した試料を得るために重要です。

埋込の前に粗い研磨紙などで試料のバリ取りをしておきます。又、エタノールで洗浄（超音波槽で行うとより効果的）して脱脂します。バリ取りと脱脂によって埋込樹脂の試料に対する密着性が向上することで、樹脂と試料の隙間を抑えることができます。

試料と埋込樹脂の隙間は研磨に悪影響を及ぼします。隙間に入った砥粒、削りカスが後のステップで外に出て、試料の研磨面を傷つける可能性があります。隙間に入った砥粒などは各ステップの間に超音波洗浄機による洗浄を行うことで取り除くことができます。

埋込方法には2種類あります：

- 加熱加圧埋込(熱間埋込)はエッジ部分や組織を観察する試料、硬さ試験の試料の埋込みに適しています。加熱加圧埋込を行う場合は埋込機(埋込プレス)が必要です。



Fig 4: MECAPRESS 3

メカプレス 3 は加熱加圧埋込用の試料埋込プレスです。

- 自動埋込
- 使いやすさ：メモリ機能付き、加熱温度、加圧力、タイマーの設定可能、埋込の所要時間が短い
- モールド径は 25.4～50mm まで 6 種類から選択可能

### + ポイント

埋込成形した試料の天面と底面は完全に平行になることは大きなメリットのひとつです。

以下の場合には常温硬化埋込(冷間埋込)を推奨します：

- 検査する試料が壊れやすく、圧力に敏感な場合
- ハニカム構造など、複雑な形状をしている場合
- 多数の試料を直列に並べて埋込む場合

常温硬化埋込用機器：



Fig 5: Pressurized mounting device

### + ポイント

特に収縮率の低減、透明性の最適化、樹脂含浸の容易化により品質を大幅に向上させます。





Fig 6: Vacuum mounting device: POLYVAC

### + ポイント

多孔質試料にエポキシ樹脂を真空含浸させる装置です。

常温硬化埋込(冷間埋込)は液体の界面張力があるため、必ずしも平らな上面が得られるとは限りません。研磨作業の前に、研磨紙を使って簡単にこのメニスカスを除去します。重要なのは界面張力で隆起した部分を削り取ることで埋込成形品の両側(上面と底面)が平行になるようにすることです。

### 消耗品

お客様のニーズに応えるため、PRESIは多種多様な常温硬化樹脂用の埋込成形型を提供しています。常温硬化埋込では、直径 20~50mm の様々な成形型を用意しています。成形型の材質にはアクリル、ゴム、テフロン、ポリエチレンなどがあります。又、角形の試料の埋込みに対応する長方形の埋込成形型もあります。


	チタン及び合金
加熱加圧埋込	エポキシ フェノリック アクリル コンダクティブフェノリック* アクリリック銅パウダ*
常温硬化埋込	KM-U KM-CO*

Table 2: Choosing the right mounting resin type

\*導電性樹脂は SEM 観察試料の埋込用です

チタンは走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察されることが非常に多い材料です。

## 研磨

試料作製の最後の重要な工程は研磨です。原理は単純です。各ステップは前のものよりも細かい研磨剤を使用します。目的は、平坦な表面を得て、顕微鏡分析、硬さ試験、微細構造、又は寸法検査などの金属組織の品質管理を妨げる条項や加工歪みを取り除くことです。

プレスは手動研磨機と自動研磨機を幅広く取り揃えています。付属品、消耗品も充実していますので、面出し研磨から最終仕上げまで、あらゆるニーズに対応します。



Fig 7:

MINITECH 300 SP1



Fig 8:

MINITECH 300 DP1 and DP2



Fig 9:

MECATECH 250 SPI



Fig 10:

MECATECH 300 SPC

手動研磨機ミニテック・シリーズには最先端の技術が結集しています。ユーザーフレンドリーで、信頼性が高く、堅牢に作られていますので、あらゆるニーズに応えることができます。

自動研磨機メカテックシリーズは、手動と自動の両方の研磨が可能です。先進的な技術、750~1500Wのモーターパワー、プレスのすべての経験がこの非常に充実した製品群に凝縮されています。サンプルの数や大きさに関わらず、メカテックは最適な研磨を保証します。

チタンは塑性変形を起こしやすい材料なので非常に特殊な方法で研磨します。

### 消耗品と研磨条件

以下の研磨条件は、全て自動試料研磨機用です。手動研磨の場合はヘッドのパラメーターを考慮しないでください。紹介するのは情報及びアドバイスとしてお客様に提供している最も一般的な条件です。

各研磨条件の最初のステップはすべて「面出し研磨」と呼ばれ、材料を迅速に除去して、試料と埋込樹脂を水平で均一な面にすることから始まります。標準的な数値を表示していますので、必要に応じて変更可能です。

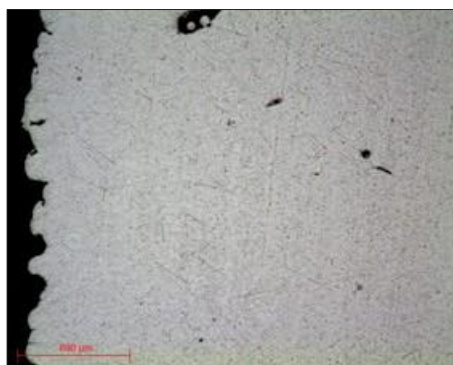
加圧力は試料サイズにより異なります。一般的には次の通りです：10mm 当り 1daN (例：Ø40mm=4daN)、その後のバフ研磨のステップで、順次、0.5daN ずつ減少させます。

## 研磨条件 1

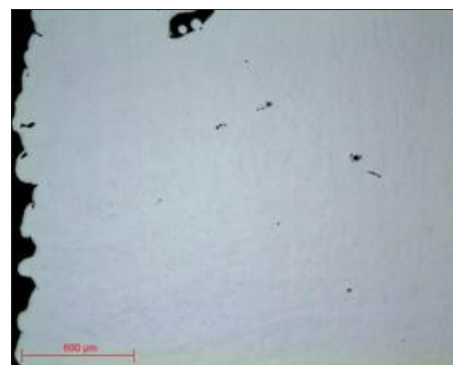
N°	Support	Suspension / Lubricant	Platen Speed (RPM)	Head Speed (RPM)	Rotation direction platen / head	Time
1	Sic P320	∅ / Water	300	150	→ →	1'
2	TOP	9µm LDP / Reflex Lub	150	135	→ →	5'
3	SUPRA	SPM / Water	150	100	→ ←	5'



Micrograph 1:  
Surface condition P320 lens x5



Micrograph 2:  
Surface condition TOP 9µm lens x5



Micrograph 3:  
Surface condition SUPRA SPM lens x5

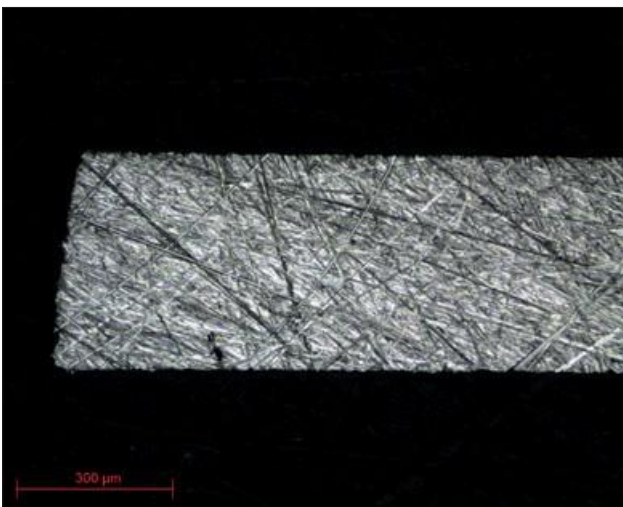
## 研磨条件 2

N°	Support	Suspension / Lubricant	Platen Speed (RPM)	Head Speed (RPM)	Rotation direction platen / head	Time
1	SiC P320	∅ / Water	300	150	→ →	1'
2	SiC P600	∅ / Water	300	150	→ →	1'
3	SiC P1200	∅ / Water	300	150	→ →	1'
4	SiC P2400	∅ / Water	300	150	→ →	1'
5	SiC P4000	∅ / Water	300	150	→ →	1'
6	SUPRA	SPM / Water	150	100	→ ←	5'

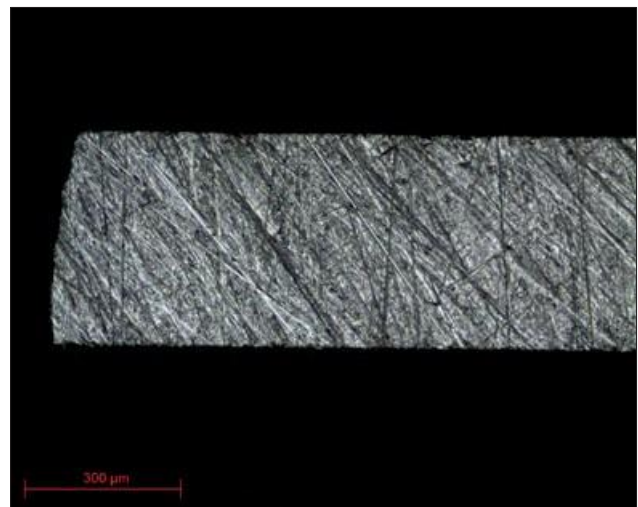


### 研磨条件 3

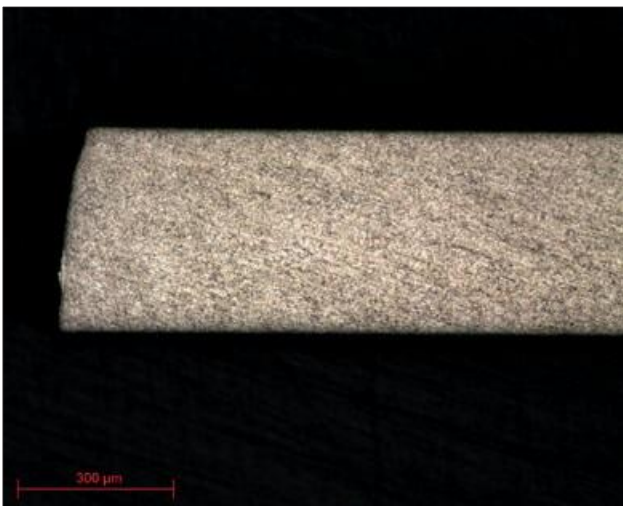
N°	Support	Suspension / Lubricant	Platen Speed (RPM)	Head Speed (RPM)	Rotation direction platen / head	Time
1	SiC P320	∅ / Water	300	150	→ →	1'
2	SiC P1200	∅ / Water	300	150	→ →	1'
3	RAM	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N°4 / Water	150	100	→ ←	2'
4	SUPRA	SPM / Water	150	100	→ ←	3'



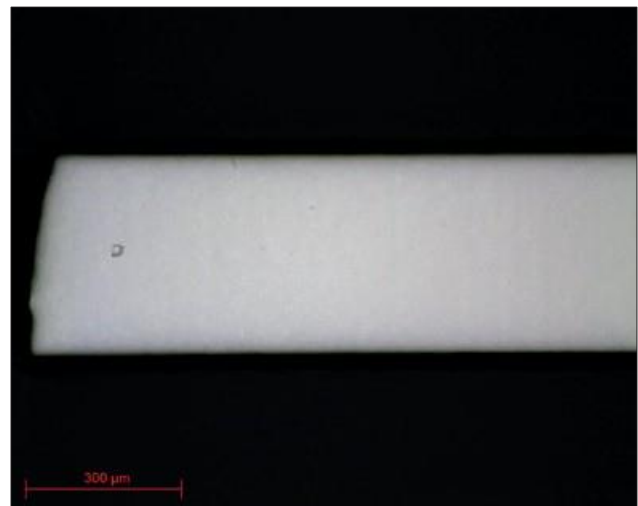
Micrograph 4: Surface condition P320 lens x5



Micrograph 5: Surface condition P1200 lens x5



Micrograph 6: Surface condition RAM Al O N°4 lens x5



Micrograph 7: Surface condition SUPRA SPM lens x5

上記の研磨条件により研磨は完了します。コロイダルシリカを使用した最終仕上げ工程は必須です。条痕やスミアリングのない検査面を得ることができます。

コロイダルシリカが適さないという特殊なケースに対応する際は代替手段が用いられます。SPM コロイダルシリカをアルミナに置き換えて同じ研磨条件下で研磨します。

=> 研磨条件 1 は最も汎用性の高い条件です。殆ど全てのグレードのチタンで仕上がり面が優れています。

=> 研磨条件 2 は従来のチタン用研磨条件です。バフ研磨(琢磨)の必要がないのが利点です。ダイヤモンドによるバフ研磨は試料面の砥粒の刺さり込み、スミアリングの原因になる場合がありますので、必要最低限にとどめるべきです。

=> 研磨条件 3 は非常に柔らかいチタン、即ち純チタンなどの研磨用に開発されました。例えば JIS チタン 3 種の場合、ダイヤモンドサスペンションは使用しないでください。

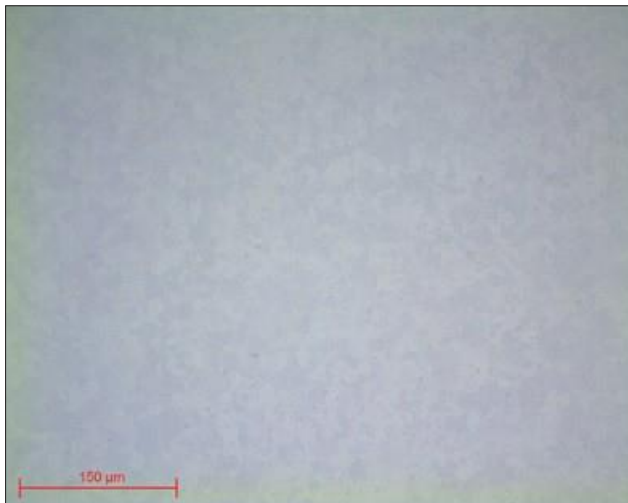
この研磨の後、試料は金相エッチングなしで観察することができます。さらに、チタンの結晶構造が光学顕微鏡で非常によく観察できます。偏光フィルタを使うと構造が、さらにはっきり現出します。

チタンの金相エッチングは一般的にクロール試薬を用いて行われます：  
水 100mL に対してフッ酸 3mL と硝酸 6mL を混合した溶液です。  
エッチングによる成分の背景と色の違いを出すことで組織検査が行えます。

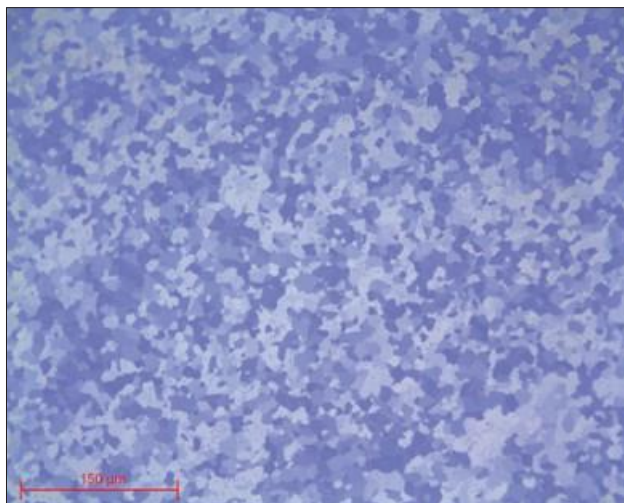
in

## 顕微鏡観察

紹介する顕微鏡写真は、すべて PRESI VIEW というソフトウェアで作成したものです：



Micrograph 8: TA6V untreated polished up to SPM lens x20

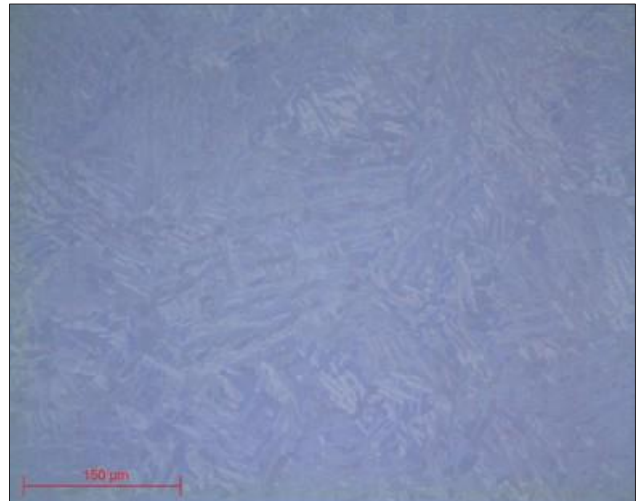


Micrograph 9: TA6V untreated polished to SPM and observation under polarized light lens x20





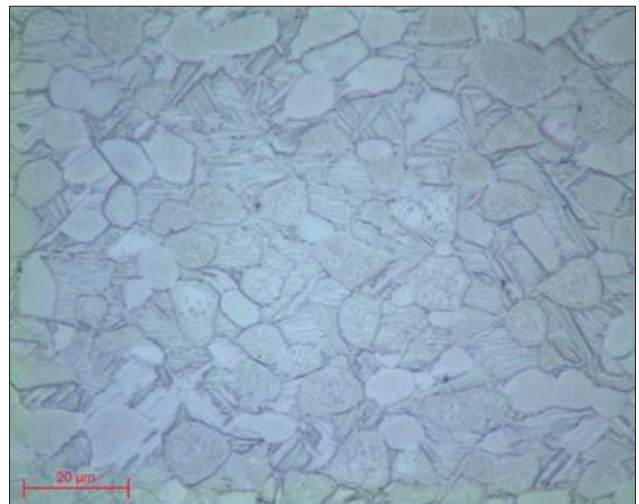
Micrograph 10: TA6V polished up to SPM lens x20



Micrograph 11: TA6V polished to SPM and observation under polarised light lens x20



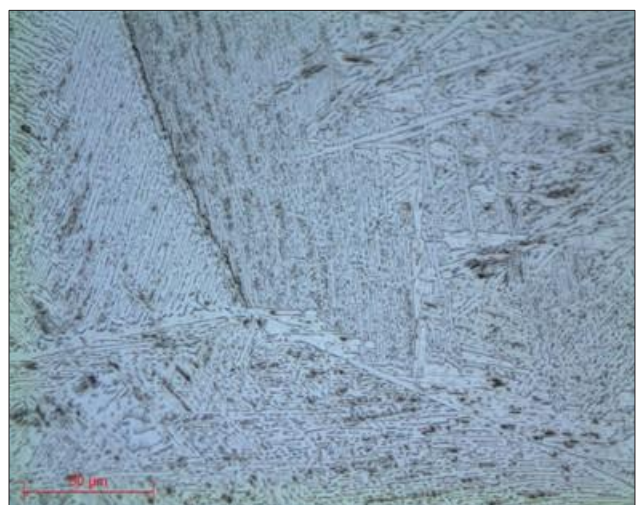
Micrograph 12: TA6V untreated Kroll lens x20 TA6V reagent etched



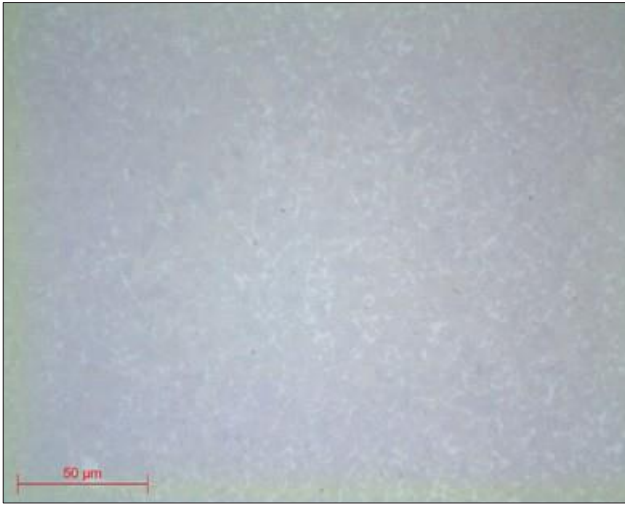
Micrograph 13: TA6V untreated Kroll lens x100 TA6V reagent etched



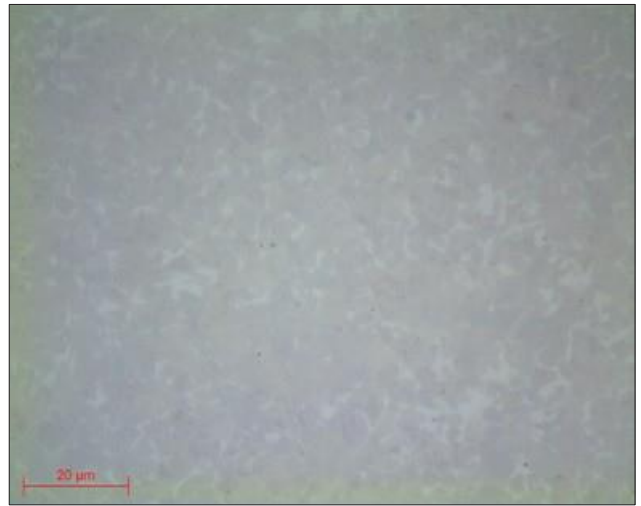
Micrograph 14: TA6V treated with Kroll lens x20 reagent etching



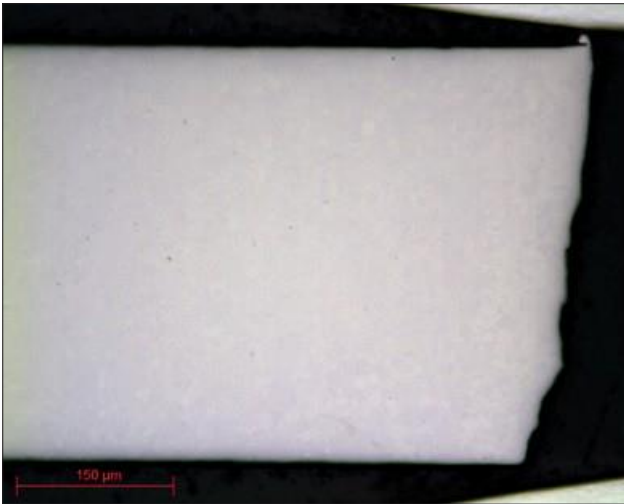
Micrograph 15: TA6V treated with Kroll lens x50 reagent etching



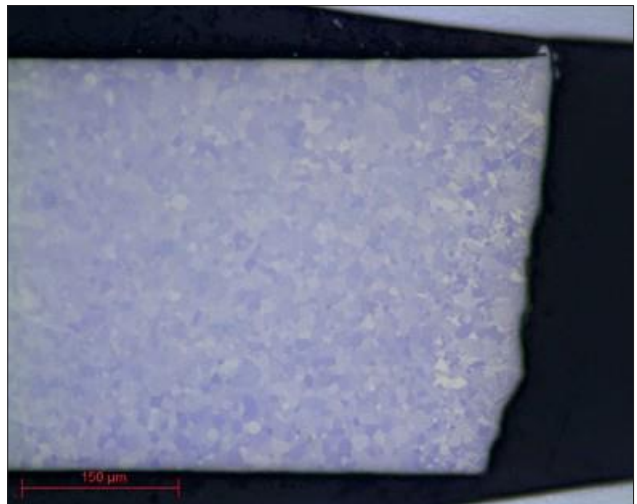
Micrograph 16: Intermetallic compound TiAl polished to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> N°2 lens x50



Micrograph 17: Intermetallic compound TiAl polished to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> N°2 lens x100



Micrographs 18: T40 polished up to SPM lens x20



Micrograph 19: T40 polished to SPM observation under polarised light lens x20

**PRESI**

[www.presi.com](http://www.presi.com)

Tel.: +33 (0)4 76 72 00 21 | Email: [presi@presi.com](mailto:presi@presi.com)

