

チタン材料の分析

チタン材料は、耐食性や耐熱性などの機械的性質を持ち、汎用材料として液体燃料タンク、航空機エンジン、自転車ギアなど、特殊材料として眼鏡フレーム、歯列矯正ワイヤなど、航空宇宙用から民生品まで様々な分野で利用されています。

汎用材料は、耐食性と耐海水性に優れ、最も一般的で純度の高いチタンである工業用純チタン（CPチタン）と、不動態被膜の形成促進のため微量元素を添加し、耐食性と耐隙間腐食性に優れた耐食チタン合金と、加工性や強度などの特性を調整するため、合金元素を添加したチタン合金との3種類に更に分類されています。また、特殊材料は、純チタンより純度の高い高純度チタンと、チタン合金に付加される特異な機能を有する形状記憶合金や超弾性合金などの機能性チタン合金に大別されています。

チタン材料は、生体適合性に優れているため医療分野でも利用され、為害性の少ないチタン合金の研究開発が行われています。

今回、電子線マイクロアナライザ EPMA™（EPMA-8050G）を使用して、医療用チタン材の歯根インプラントと、超弾性特性を有する歯列矯正ワイヤの分析例を紹介します。

S. Yoshimi

■ チタン合金の分析

チタンは、常温で α 相（最密六方格子：HCP）、885℃以上で同素変態して β 相（体心立方格子：BCC）の結晶構造となり、 α 相安定化元素のAl, O, N, Cなどと β 相安定化元素のV, Mo, Nb, Fe, Cr, Niなどを添加し、組織を調整することで多彩な性質の合金を作成することができます。これらの合金は、 α 合金、 α - β 合金、 β 合金に分類されます。

α 合金の代表は、Ti-5Al-2.5Sn合金で、溶接性や高温強度（クリープ特性）に優れ、極低温での延性、靱性にも優れていて、液体燃料タンクに利用されています。

β 合金の特徴は、常温で β 相の組織を呈するため固溶化処理状態（強化熱処理前）で加工性に優れ、溶体化時効処理によりチタン合金中で最も高い強度が得られるため、ゴルフヘッドなどに利用されています。

α - β 合金の代表は、Ti-6Al-4V合金で、 α 合金と β 合金の特徴をバランス良く兼ね備えた合金です。この合金は、6-4チタンとも呼ばれ、加工性、溶接性に優れ、熱処理により高強度化が図れ、航空機や民生品など幅広く利用されています。

Ti-6Al-4V合金である歯根インプラントをEPMAで分析した結果、 α 相安定化元素のAlと β 相安定化元素のV, Feの分散状態が確認できます（図1）。

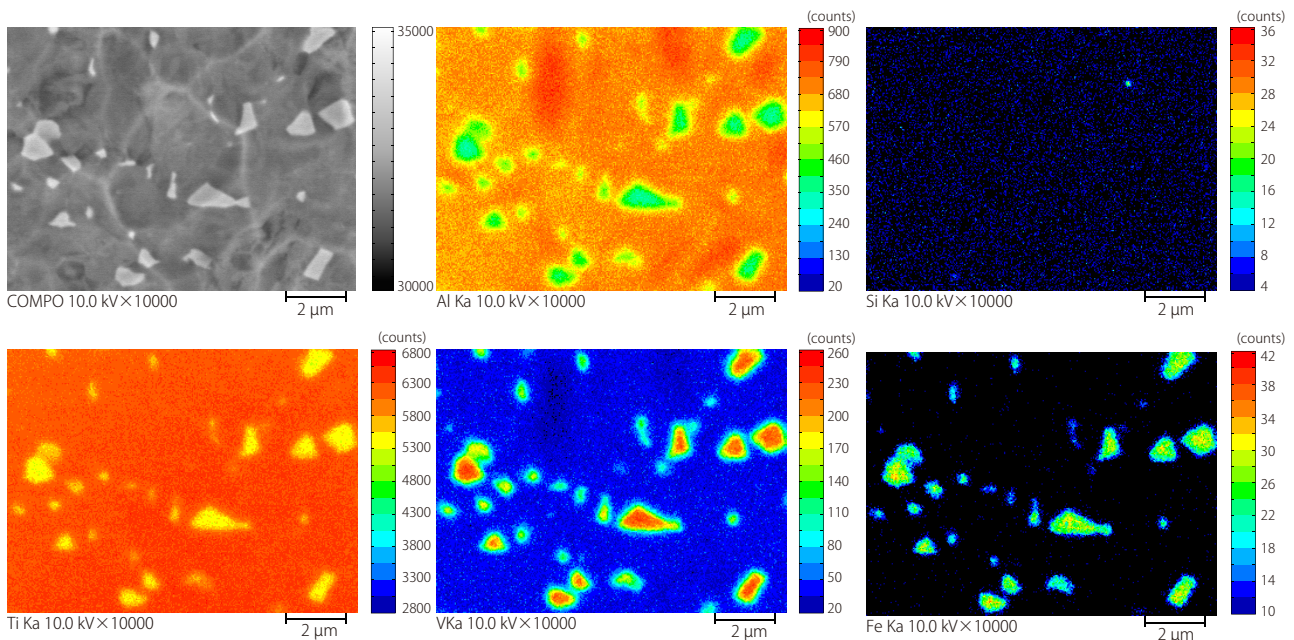


図1 歯根インプラントの分析

■ 超弾性合金

Ti と Ni を原子比で 50%ずつ配合した合金は、TiNi 合金（ニチノール）と呼ばれ、優れた形状記憶特性や超弾性特性を持つ合金として知られています。形状記憶合金は、任意の形状に変形後、変態温度（変態点）以上に加熱すると変形前の元の形状に戻り、超弾性合金は、荷重を加えると変形するが除荷すると元の形状に戻る特徴があります。Ti, Ni 配合比を変えることで変態温度を変えることができ、添加元素を添加することで特性も変えることができます。

図 2 は、超弾性合金である歯列矯正ワイヤをマッピング分析した結果で、TiNi 合金の母相に、O, Ti の濃化した数 μm サイズの化合物相が、分散分布した組織として認められます。

図 3 は、化合物相を拡大したマッピング分析結果で、300 nm 程度の微細な球状粒子が確認できます。TiNi 合金母相の Ti, Ni 濃度は、それぞれ 46 wt%, 54 wt%程度で、原子比はほぼ 1:1 となります。化合物相の O, Ti, Ni 濃度は、それぞれ 4.6 wt%, 59.7 wt%, 35.7 wt%程度で、原子比はほぼ 1:4:2 となります。

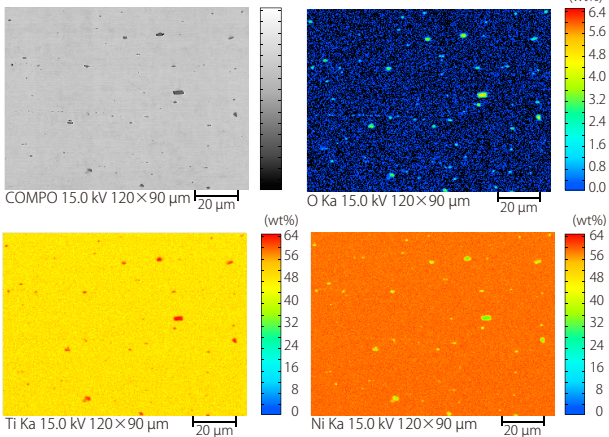


図 2 歯列矯正ワイヤの分析

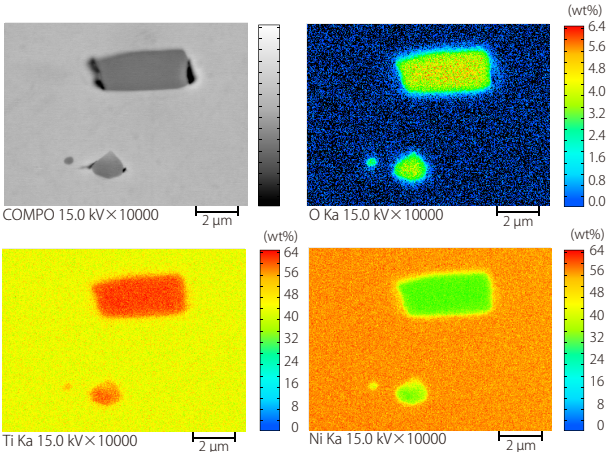


図 3 TiNi 合金と $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 化合物相

■ 化合物相の相解析

相解析は、散布図にプロットされた強度（濃度）を点集合（クラスター）として抽出するため、化合物相を正確に表示することができます。図 3 の O, Ti, Ni マッピング分析データに相解析処理した図 4 の O, Ti, Ni の 3 元散布図では、クラスターが 2 つ確認でき、 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 化合物表示位置（O, Ti, Ni : 4, 59, 37 wt%, 13, 58, 29 at%）とクラスター中心が対応しています。それぞれのクラスターをフィルター処理した結果、TiNi 母相と $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 化合物相に分離した図 5 の相図が得られます。

図 6 の多元系散布図では、母相の TiNi 合金と化合物相の $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ の化合物表示を行っています。O, Ti, Ni のそれぞれ 2 元散布図においてクラスター中心と化合物表示位置が一致していることが確認できます。

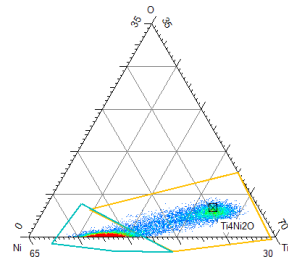


図 4 3 元散布図

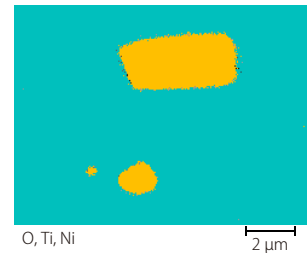


図 5 相図

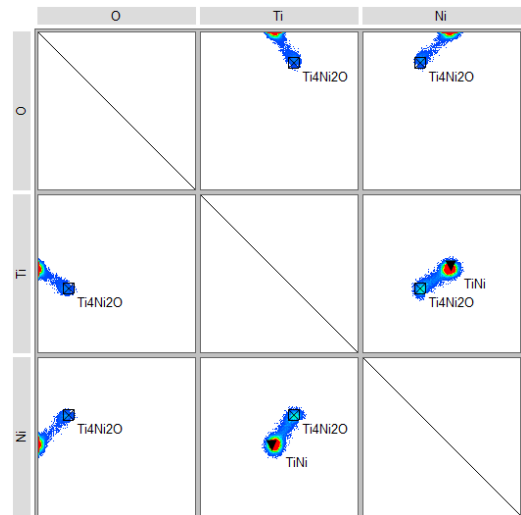


図 6 多元系散布図

■ 化合物相の状態分析

EPMA は、微小部の状態分析が可能で、ニッケルは Ni-L 線を用いて、Ni-L β /Ni-L α の比率（Ratio）やピーク波長シフトなどから状態分析ができることが知られています。図 7 の $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 化合物相による Ni-L 線スペクトルは、ニッケル単体と比較してピーク波長及び Ratio が僅かに異なるため、化合物を形成していることが分かります。

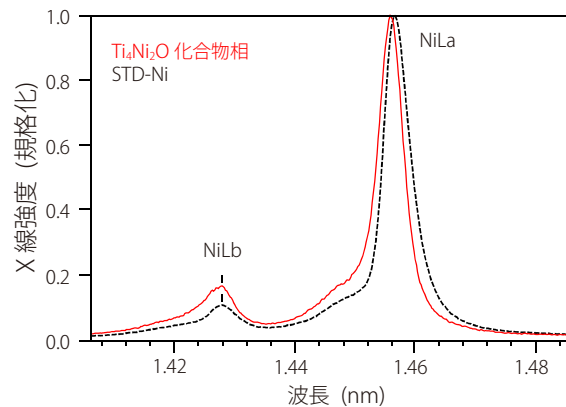


図 7 Ni 状態分析

<参考文献>

(社) 日本チタン協会、現場で生かす金属材料シリーズ チタン (2007)

EPMA は、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2019年11月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。