

## チタン並びにチタン合金と表面処理

株式会社ヒキフネ 技術部 小林道雄

### 1. はじめに

最近、“チタンめっき出来ますか？”という問い合わせが時々ある。“チタンって何ですか？”と言ったことは聞かれなくなってきた。チタンにめっき出来ます？の質問が多くなっています。

以前、某メーカーのゲーム機のTVコマーシャルで外装を“チタン”バージョンと流していましたが（ちなみにTi金属のめっきはできません）、チタンって、本来どのような金属なのでしょう。

チタンは人間が使い始めてから50年位です。銅（6000年）や鉄（4000年）に比べれば遥かに最近使われ始めた金属です。

そんな金属でありながら、現在私たちの生活に広く浸透していて、いろいろな産業や重要な役割をしている。ちなみに軽金属の仲間のアルミニウムは、100年です。

ジェット飛行機のエンジンのファンブレード（回転翼）の全部、コンプレッサーのブレード（回転翼）などの大部分はチタン合金により作られている。海水に対する耐食性が他の金属に比べ非常に優れているという点から、原子炉に使われる熱交換器の管や管板などの部品に純チタンが用いられている。その他に海水淡水化装置、海水を取り扱う機器や装置に使われている。

もっとも身近な例としては、眼鏡、ゴルフのヘッド、腕時計のケースなどチタンで作られている。チタンという金属は、航空宇宙産業やエネルギー関連に使われるばかりでなく、常に肌に触れるような日常製品にも使われている。“軽い”こと、“強い”そして“腐食しない”といった優れた性質を有している金属です。

### 2. チタンの性質

#### 2-1. チタンの物理的性質

純チタンの物理的性質などを表に整理した。主な点を抜き出すと次のような特徴を持つ。

- (1) 融点が1668 と一番高い。
- (2) 885 で同素変態（固体のままで結晶構造が変わる）をする。低温側の最密六方晶（HCP）から高温側の体心立方晶（FCC）に変化する。
- (3) 密度が4.51g/cm<sup>3</sup>で鉄の役半分で、アルミニウムの次に小さい。
- (4) ヤング率は鉄の役半分である。このことは同じ応力に対して鉄より2倍たわむことを意味している。



写真1. 各種チタン製品

- (5) 電気伝導度や熱伝導度が4金属中で一番低い。最も電気や熱を伝えにくい金属である。

(6) 磁化率が  $+1.6 \times 10^{-6}$  で、鉄が強磁性体であるのとは対照的に常磁性体である。

表1 チタンと他の金属との物理的性質

	純チタン	アルミニウム	鉄	銅
溶融点	1668	660	1530	1086
結晶構造	HCP < 885 BCC	FCC	HCP < 830 BCC	FCC
密度 g/cm <sup>3</sup>	4.51	2.70	7.86	8.93
原子番号	22	13	26	29
ヤング率	$10.43 \times 10^4$	$6.91 \times 10^4$	$19.22 \times 10^4$	$11.67 \times 10^4$
電気比抵抗 $\mu\text{-cm}$ , 20	47 ~ 55	2.7	9.7	1.7
電気伝導度 Cu に比べて	3.1	64.0	18.0	100
熱伝導率 cal/cm <sup>2</sup> /sec/ /cm	0.041	0.487	0.145	0.923
線膨張係数 cm/cm/ ,0~100	$8.4 \times 10^{-6}$	$23.0 \times 10^{-6}$	$12.0 \times 10^{-6}$	$16.8 \times 10^{-6}$
磁化率(鉄以外常磁性体)	$+1.25 \times 10^6$	$+0.65 \times 10^6$	強磁性体	$-0.086 \times 10^6$

## 2 - 2 . チタンの化学的性質

フッ酸と硫酸と塩酸の薬品にしか溶けない。アルカリや・・・には溶解しない。純チタンは王水にも溶解しないほど耐薬品性に優れている。Ti / Pt電極のPt剥離には王水を用いている。熱王水にしてPtを溶解するが、純Tiは侵されない。

特に純チタンの化学的性質の主な点を抜き出すと次のような特徴を持つ。

- (1) 硝酸のような酸化性の酸には非常に強い。高温、高濃度の硝酸でも耐食性を維持する。
- (2) 食塩水のような塩化物イオンに対し、不導態皮膜が破壊されにくく、耐食性を維持できる。孔食、隙間腐食、応力腐食など局部腐食は起きにくい。
- (3) 塩酸や硫酸のような還元性の酸や錯塩には侵されやすい（エッチングに用いる）が、酸化剤（例えば、過酸化水素）を少量添加することで不導態化して耐食性を示す。
- (4) 微量の水分があれば塩素ガスに耐える。
- (5) アルカリに対し万能でない。高温、高濃度の苛性ソーダや苛性カリには侵される。
- (6) 流動海水中ではエロージョン（流体の衝突による一種のかもう現象）を起こしにくい。



写真2 . ゴルフヘッド

純チタンの化学的性特性は先に述べたように、その優れた耐食性にある。この耐食性はアルミニウム、マグネシウムなどと同様に素材表面に生成する酸化チタンの強固な不導態皮膜によるものである。

特にこの不導態皮膜は、ステンレスなどの他の金属に比べ、

- (1) 不導態領域が広い。チタンは標準電位  $E = -1.75 \text{ V}$  で電気化学的にアルミより卑な電位を有するが、酸化性の雰囲気中で酸化皮膜を生成しやすく容易に不導態化する。  
この不導態膜は、 $1000$  ( $0.1 \mu\text{m}$ ) 程度の厚さであるが、そのためチタンの上のめっきを施しても良い密着が得られない。
- (2) この不導態皮膜は強固であって、破壊されても大気中のような酸化環境下では、容易に再生される。  
このことは、酸素、窒素などとの親和力が強いことが上げられる。
- (3) この不導態皮膜は塩素イオンの破壊作用に対し、強い性質を有するため塩化物水溶液中でも優れた耐食性を示す。などの点が上げられる。

### 2 - 3 . 工業用純チタン

白金電極用として用いられるチタンは、純チタン1種を選定します。これは圧延材を用いるのですが素材によっては表面の欠陥などにより白金めっきの密着が十分に得られないことがある。また、電解水ようとして用いられるTi/Ptは0.5mmtの薄い圧延材が使われるのでより表面状態が良いとされる材料を用いなくてはならない。

表2 チタン板および条の日本工業規格(JIS H4600)

	化学成分 %					引張強さ kgf/mm <sup>2</sup>	耐力 kgf/mm <sup>2</sup>	伸び %
	H	O	N	Fe	Ti			
1種	0.013	0.15	0.05	0.20	残	28~42	17以上	27以上
2種	0.013	0.20	0.05	0.25	残	35~52	22以上	23以上
3種	0.013	0.30	0.07	0.30	残	49~63	35以上	18以上

注： は以下を表す。

電解水用の電極、例えば150×50×0.5tもしくは0.3tの純チタン1種と2種の板材に白金Ptを1μmおよび2μmをめっきすると純チタン2種では、周辺のPtめっきの膜厚が増すごとに剥がれを生じる。特に強酸性水用の電極は、厚みが1mm以上純チタン1種を用いる必要がある。これらは、Ptの析出応力の関係と素材表面の欠陥が大きく起因していることが考えられる。

めっき関連では、めっき設備備品、例えば陽極材料を入れるアノードケース、塩酸系の電解フック、などに純チタンが用いられている。

### 2 - 4 . その他のチタン合金

チタン合金は純チタンに種々の添加金属を加えて作られる。一番の目的は機械的性質の改良です。

(1) 密度を大きくせずとにかく室温付近の強度を向上させる。

(2) 高温になっても強度が低下しないチタン合金を作る。

ということで、次に示したような表になります。合金にした場合、加える金属種によって変態する温度が変わります。変態温度を上げて 相の領域を高温度側に広げる元素を“ 安定化元素 “、逆に変態温度を下げ、 相の領域を低温度側に広げる元素を” 安定化元素 “ と呼ぶ。そのどちらにも属さないものを“ 中性的元素 “ と言います。

表3 合金元素と組織・性質との関係

安定化元素 (Al, O, N など) 量増大 ↑	型	純 Ti Ti-5Al-2.5Sn	溶接性 ↑ 比重 ↓ 熱処理性 ↑ クリープ強度 ↑ ひずみ速度感受性 ↑ 塑性加工性 ↑ ヤング率 ↑ 対酸化性 ↑
	Near 型	Ti-5Al-6Sn-2Zn-1Mo-0.2Si Ti-8Al-1Mo-1V Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	
中性的元素(Sn, Zr)	+ 型	Ti-6Al-4V Ti-6Al-6V-2Sn Ti-6Al-2Sn-4Zn-6Mo Ti-8Mn	
安定化元素 (V, Mo, Fe, Cr Mn など)量増大 ↓	型	Ti-13V-11Cr-3Al Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	

機械的性質の向上に伴って種々の元素を添加すると、めっきの密着強度は低下することが考えられる。め

き前処理に関しては、これらの添加元素の種類、化学的性質を考慮して検討する必要がある。純チタンに比べ密着強度はやや低くなることが知られている。ただし、後工程としての熱処理によって拡散を検討することで密着強度を向上させる場合がある。

- ここでちょっと休憩(1) -

この地球にチタン(チタンという名前が付けられたのは1795年で、第一発見者によってではありません)という金属の存在を初めて発見したのは1791年、イギリスのクレーガーです。彼は海岸の砂から採取した砂鉄の中に鉄以外の酸化物を見つけました。この金属は“メナカメイト”と命名されました。その4年後の1795年、ドイツの化学者クロプロート氏がルチル鉱石の大部分がこれまでに知られていない全く新しいものであることを発見し、この金属をギリシャ神話のタイタン(TITANEN: 巨人)にちなんでチタン(TITAN)と名付けました。

後に先に述べた“メナカメイト”と“チタン”は同一の物質であることが確認されました。その後、この酸化物から金属チタンを抽出する試みがなされましたが、やっと実験的に成功したのは、何と1910年、発見から120年以上の時間を要したのです。

さらに工業的に金属チタンを製造することに成功したのは、アメリカのクロール博士による製造方を発見してからであり、実用化に至ったのは実に第一発見より150年後の事になります。

- 続く -

### 3. めっきの原理

Tiにめっきする理由(なぜめっきが必要なのか?)は、酸化膜が強固なため半田付けができない。硬度が低く摺動部に用いた際、かじりを生ずる。など機能的な面での必要性がある。対し眼鏡、時計、カメラなど装飾を目的としたものが上げられる。めっき方法として表面を粗化して密着を上げる方法、素材表面を荒らさずにNi、Auを直接めっきする方法など種々の工程が見いだされている。

未だこれといった処理方法が確立されていないのが実情である。この理由は、

- (1) めっきの密着強度が素材表面の状態に左右される。
- (2) めっき方法に再現性がない。

などが上げられる。とはいうものの航空機や眼鏡その他にめっきが施され目的を果たしているのも事実である。次に現在知られているめっき工程について述べることとする。

チタンへのめっきの密着強度が十分に得られないのは、前述したように、チタンの素材表面に生成する不導態皮膜によることが上げられる。チタンの不導態皮膜は除去しにくく、しかも一旦活性化した面は空気および水にさらされることで敏速に薄い酸化膜を再生してしまうことにある。

従って、密着強度が満足するようなめっきを得るには次のようなことを考慮する必要がある。

- (1) 酸化皮膜が除去されたのち、めっき皮膜によって全体が一様に覆われるまで再生成されないこと。
- (2) チタンの表面に対し、酸化膜が密着を阻害しないような他のものに置き換える。例えば、アルミニウム上の亜鉛置換法のような処理を施す。
- (3) 酸化皮膜を適当な方法でめっき皮膜中に取り込む。
- (4) チタン素地表面とめっき皮膜の間の機械的密着(樹脂めっきのように投錨効果による密着機構のような処理)を得るために、強力な化学的あるいは物理的なエッチングを行う。

などが上げられる。次にめっき工程について概略を示す。

前 処 理



前処理は煮沸脱脂並びに電解脱脂を施す。ただし、ケイ酸塩を含まない脱脂剤を用いた方が均一なエッチングが施せる。

エッチング



活性化



めっき



熱処理

ここがチタンへのめっきで重要な工程である。種々のエッチング液が提唱されているが後工程を考えて、最適な物を選ぶ必要がある。

活性化は除去された酸化膜が再生しないように還元性の皮膜にしたり、他の金属にて覆ってしまう。例えば、Pt、Zn、Cuなどが考えられる。

電解・無電解など目的仕様にあった金属にてめっきを施す。ただし、チタンそのものは水素を吸蔵する働きがある。無電解Ni-pは適していない。

300 ~ 450 ないしは650 にて1時間~3時間熱処理を施すことで十分な密着を得ることができる。昇温速度や保持時間などは、チタンの合金組成並びにめっき金属の違いによって設定する必要がある。

### 3 - 1 . エッチング

先にも述べたようにチタンへのめっき処理では、このエッチングと活性化が密着強度を得るための重要な役割を果たしている。

チタン金属はフッ酸、ならびに硫酸や塩酸などの還元性の酸に溶解する。フッ酸はチタンを溶解する力が強すぎるため、抑制制御するために混酸とする必要がある。

インヒビターとして硝酸、氷酢酸、硫酸銅、無水クロム酸、エチレングリコールなどが用いられる。次に硫酸とフッ酸によるエッチングの表面状態の違いにつき示す。

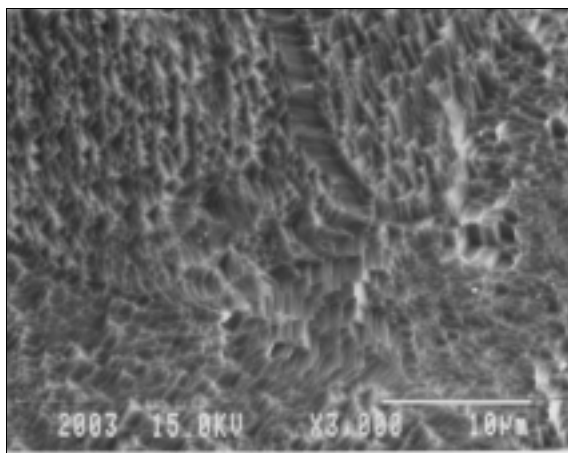


写真3 . 硫酸エッチング

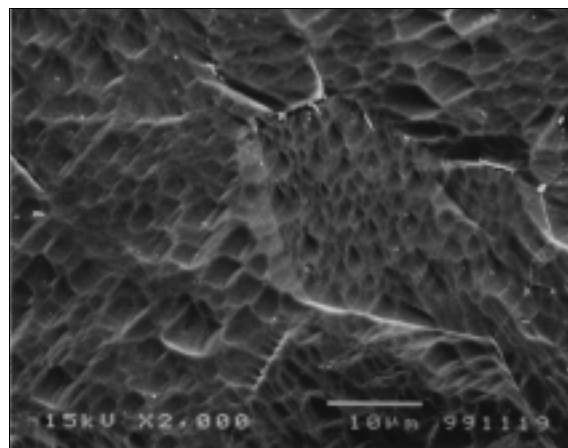


写真4 . フッ酸エッチング

### 3 - 2 . 活性化

種々の方法が提唱されているが、ここでは最も用いられている方法について述べることにする。この活性化においてチタン素材は活性化すると共にエッチングされるので表面粗さに関して十分に考慮する必要がある。

#### (1) 高濃度硫酸処理

酸化皮膜を除いた後、90 ~ 110、65% ~ 90%  $H_2SO_4$  に約1 ~ 2分浸せきする。この時チタンの酸化皮膜が完全に破壊され水素化Tiの皮膜が生成される。浴温が高く反応が早いため十分な確認と調整が必要になる。また、ここで生成した水素化Ti膜は熱および酸に弱いためチタン素材を浴から引き上げた際、直ちに水洗する必要がある。その後、任意のめっきを施すことができる。

## (2) 高濃度塩酸処理

塩酸は沸騰状態の溶解度が大きくなる。Tiの溶解状態はフッ酸が白色状に溶解するのに比べ塩酸系では黒色スマット状にエッチングされる。

## (3) フッ酸とシュウ酸の混酸処理

密着強度は(1)の高濃度硫酸処理に比べ多少劣るが、比較的エッチングされずに下地の表面状態を維持し、処理方法も簡単である。表面が滑らかである。

混酸の組成はフッ化ナトリウム5g/L+シュウ酸5g/Lの溶液に室温にて1分~10分浸せきする。

## (4) 白金めっき

ASTMに記載されている方法はNo 1、2および3のプロセスがある。ここではプロセスNo 1について述べる。Na<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>・H<sub>2</sub>O・HFの溶液でエッチングする代わりに熱濃塩酸(温度95℃)にて5分間エッチングし、水洗後直ちに白金めっきを施す。塩化白金酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)系のめっき液にてストライクめっきを行う。

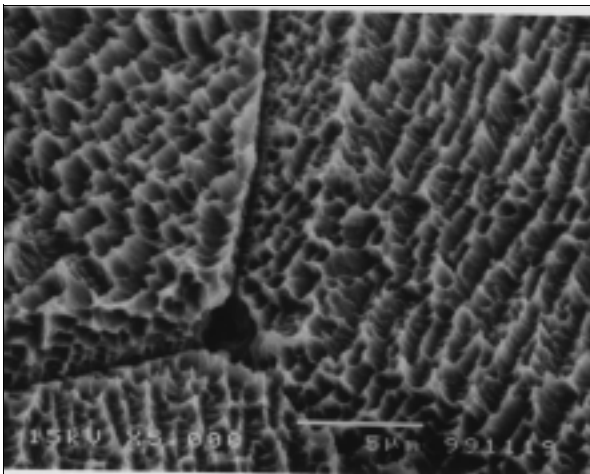


写真5 . 熱高濃度硫酸処理

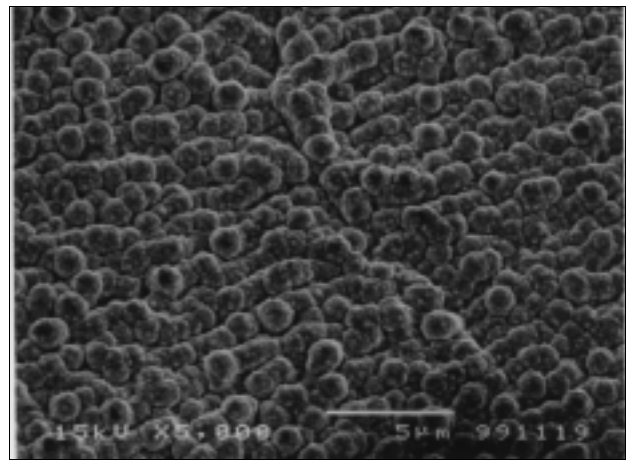


写真6 . 左写真後にPt 1.5 μmめっき

## 3 . 熱処理

熱処理によってチタンとめっき皮膜との間の介在皮膜(水素化Ti皮膜)を拡散もしくは放出させ且つ、金属間での熱拡散が生ずることで密着強度が向上する。

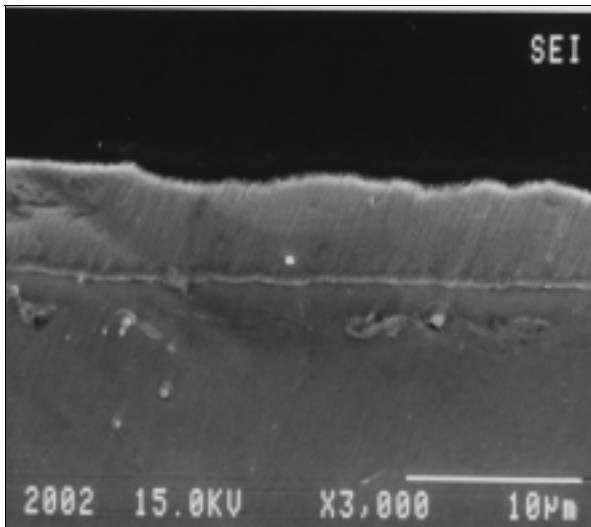


写真7 . Ti / Ni熱処理前

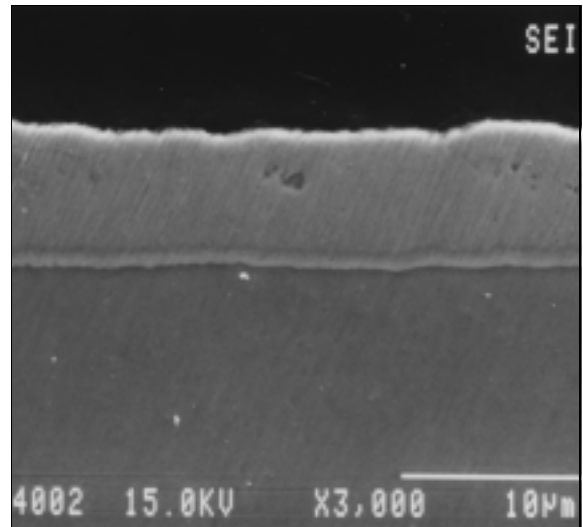


写真8 . Ti / Ni 300 °C x 3 Hr熱処理

- ここでちょっと休憩(2) -

チタン合金は、無毒という素晴らしい一面を持っています。最近問題になっている、Niアレルギーも心配ありません。チタンは人体との適合性がよく、眼鏡、時計をはじめ人口骨や義歯などに幅広く使われています。チタンは人にやさしい材料なのです。

- 休憩おわり -

### 3 - 4 . めっき方法

種々の方法が上げられるが、個別に記載した各処理の組み合わせにより純チタンならびにチタン合金にめっきができる。ただし、前処理で如何に酸化皮膜を除去し、且つ再生成を防止しつつめっき入るところまで持ち込んだわけであるから、めっき初期にも酸化は避けなくてはならない。

特に酸性のNiめっきやPt(強酸性)めっきは、溶存酸素による酸化が著しい。よって、めっき浴中に窒素ガスなどの不活性ガスを吹き込み酸素を除去する必要がある。特にめっきスタート時には吹き込む量を多くし酸化を防ぐ。

また、目的とするめっき仕様で十分な密着が得られない場合には、下地のめっきを施し熱処理後に再度めっきを施すなどの工夫が必要である。

ちょっとここで寄り道 -

陽極酸化(電解発色)

チタンは加熱または陽極酸化処理を行なうことにより、表面に薄い酸化皮膜を生成する。この皮膜は、加熱温度×時間、あるいは化成電圧をコントロールすることで厚さを変化させることができる。本来透明なこの皮膜は、ある厚み範囲にあると金属表面からの反射光と酸化皮膜表面の反射光とが干渉を起こして、いわゆる干渉光(シャボン玉や水面上の油膜と同様の色)を発色する。

- 元の道 -

### 4 . まとめ

チタンを含む軽金属と称されるアルミニウムならびにマグネシウムは今後大いなる発展が望まれる。その中でチタン材は加工性の悪さが仇となり、めっき素材の対象となりにくかった時期もあり、その中でも特殊な金属として見られてきていた。

種々の合金組成ならびに加工技術の進歩に伴い種々の用途が出てきている。機能・装飾と種々に渡りめっき技術が用いられることを強く望むものである。

### 5 . 参考文献

- 1) [http://www.mozidas.co.jp/G/history\\_titan.html](http://www.mozidas.co.jp/G/history_titan.html)
- 2) <http://www.sumikin.co.jp/docom/kousan/titan/mudoku.html>
- 3) 金属時評・編集部; 新金属データブック
- 4) 表面技術総覧
- 5) 永瀬、小森; 工業レアメタル、85(1984)
- 6) 西村; 金属表面技術; 31,625(1981)
- 7) 鈴木・森口; チタンのおはなし, 日本規格協会, (1995)
- 8) 草道・村上・木村和泉他; 金属チタンとその応用、日刊工業新聞社、(1983)
- 9) 小林道雄 他1名、実務表面技術、35,6(1988)