Ti-Ag 系 状 態 図 に つ い て

森 永 卓 一** 三 浦 維 四*** 鷹 合 徹 也***

Takuichi Morinaga, Ishi Miura and Tetsuya Takaai: On the Phase Diagram of the Titanium-Silver System. The phase diagram of the titanium-silver system has been investigated in the whole range mainly by metallographic examination, X-ray analysis and the thermal analysis method. Only an intermediate compound TiAg was found to exist in this system by X-ray analysis and metallographic examination. The crystal structure of this compound was nearly similar to the report by R.J. Van Thyné et al. and $a=4.078\text{\AA}$, $c=4.065\text{\AA}$ and $c/a=0.996$ were determined. A peritectic reaction $\beta\text{-Ti} + \text{Liq.} \rightleftharpoons \text{TiAg}$ occurs at 1045°C and $\beta\text{-Ti}$ decomposes into $\alpha\text{-Ti}$ and TiAg by eutectoid reaction: $\beta\text{-Ti} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ti} + \text{TiAg}$. The eutectoid point was about 23 wt% silver and its temperature lies between 860° and 890°C . The solubility of silver in $\beta\text{-Ti}$ is about 53 wt% at peritectic temperature and the solubility in $\alpha\text{-Ti}$ is less than 12 wt% at room temperature but more than 13 wt% at eutectoid temperature. The intermediate compound TiAg extends from 68 wt% to 73 wt% silver at room temperature and its hardness was about 130 kg/mm² VPN, but the compound was brittle to give any reduction by rolling and could work easily neither at room temperature nor higher temperature. On the silver-rich side, a eutectic reaction $\text{Liq.} \rightleftharpoons \text{TiAg} + \text{Ag}$ was observed at 890°C and its composition was about 96 wt% silver. The whole phase diagram which was obtained by these experimental results as shown in Fig. 6.

(Received August 27, 1958)

I. 緒 言

チ タ ニ ウ ム や その 合 金 は 諸 性 質 が す ぐ れ て い る の で、著 者 ら は こ れ を 歯 科 方 面 に 利 用 す る 目 的 で Ti-Ag 合 金 に 興 味 を 持 っ て い る。し か し こ の 系 の 合 金 は 数 年 前 ま で は 全 く 合 金 し な い も の と 考 え ら れ て お り⁽¹⁾、1953 年 頃 に Worner⁽²⁾、Van Thyné⁽³⁾、DeCecco ら⁽⁴⁾ が そ れ ぞ れ 部 分 的 に 研 究 し た だ け で 全 系 に 亘 る 実 験 は お こ な わ れ て い な い。著 者 ら は こ の 系 の 合 金 の 状 態 図 を 完 成 し Van Thyné⁽³⁾、DeCecco ら⁽⁴⁾ が 報 告 し て い る 展 延 性 に 富 む と い う 中 間 相 が 歯 科 方 面 に 実 用 で き る か ど う か を 確 か め る と 共 に、で き れ ば こ の 系 の 合 金 を 歯 科 方 面 に 多 い に 利 用 し よ う と い う 目 的 で 実 験 を お こ な っ た。

II. 試 料 の 溶 解 と 調 製

試 料 の 溶 解 法 は 普 通 の 非 消 耗 W 電 極 を 用 い た アーク 炉 に よ る 方 法 で 炉 内 を 10^{-4} mmHg 以 下 の 高 真 空 に 排 気 し た の ち、アルゴンガス を 大 気 圧 より 20~30 mmHg 高 い 状 態 ま で 封 入 し た。原 料 は 本 邦 産 sponge Ti と 電 解 銀 で 10~20 g 秤 量 し 十 数 回 反 転 を 繰 返 し つ つ 反 覆 溶 解 し 約 10 min 間 で ボ タ ン 状 試 料 と し た。20% Ag (以下 wt %

で 示 す) 以 下 の 合 金 は 熱 間 圧 延 お よ び 冷 間 圧 延 で 1~2 mm の 厚 さ に 延 ば し 供 試 片 と し た が、そ れ 以 上 の 組 成 の 合 金 は 常 温 で も 高 温 で も 加 工 が 不 可 能 で あ っ た の で $5 \times 2 \times 4$ mm ぐ ら い の 小 片 に 切 り と っ て 実 験 に 供 し た。溶 解 し た 試 料 の 均 質 化 焼 鈍 は 試 料 の 組 成 に よ っ て 異 な る が、 $880 \sim 1050^\circ$ の 適 当 な 温 度 で 約 350 hr お こ な っ た。均 質 化 焼 鈍 に は Ag の 蒸 発 を で き る だ け さ け る 意 味 で 石 英 管 中 に アルゴンガス を 大 気 圧 より 僅 か に 高 い 状 態 ま で 封 入 し そ の 中 で 行 っ た。

試 料 溶 解 の 際 に アーク 炉 の 壁 に 褐 色 を 呈 し た き わ め て 微 細 な 粉 末 が 非 常 に 薄 く 粘 着 し て い る の が 観 察 さ れ た が、溶 解 に よ る 重 量 減 は 僅 少 で 100 mg を 超 す こ と は 稀 で 無 視 で き る 程 度 で あ っ た。

III. 実 験 方 法

溶 製 し、均 質 化 焼 鈍 を お こ な っ た 試 料 は 小 片 に 切 り 取 っ て 5~6 個 づ つ 1 組 と し て 直 径 約 10 mm、長 さ 約 30 mm の 透 明 石 英 管 中 に アルゴンガス と 共 に 封 入 し、 800° 、 860° 、 900° 、 920° 、 950° 、 1000° 、 1050° 、 1100° 、 1170° 、 1180° 、 1200° お よ び 1220° の 各 温 度 か ら 焼 入 れ た。 1000° 以 下 の 温 度 か ら の 焼 入 れ に は 焼 入 れ 温 度 より 100~200° 高 い 温 度 で 数 時 間 ~ 数 十 時 間 焼 鈍 し た の ち、焼 入 れ 温 度 ま で 徐 冷 し、焼 入 れ 温 度 に 所 定 時 間 保 っ た の ち、水 中 に 投 入 し て 石 英 管 を ハンマー で 割 っ て 急 冷 を お こ な っ た。溶 解 し た ま ま の 試 料、均 質 化 焼 鈍 を お こ な っ た 試 料 お よ び、焼 入 れ た 合 金 に つ い て 顕 微 鏡 組 織、X 線 解 析 の 結 果 の 検 討 を お こ な い、さ ら に 微 小 硬 度 計 で 顕 微 鏡 で 観 察 さ れ る 各 相 の 硬 さ を 求 め、結 果 の 検 討 上 の 資 料 と し た。

X 線 解 析 に は Geigerflex と Norelco を 用 い、Cu K α で 35 kV、15 mA の 条 件 で お こ な っ た。ま た 一 部 均 質 化

** 東京工業大学 *** 東京医科歯科大学

* 1958 年 4 月 本 会 東 京 大 会 に 発 表

(1) E. Raub, P. Walter and M. Engel: Z. Metallk., **43**(1952), 112.(2) H. W. Worner: J. Inst. Metals, **82**(1953~54), 222.(3) R. J. Van Thyné, W. Rostoker, H. D. Kessler: J. Metals, **5**(1953), 670.(4) N. A. DeCecco, John M. Parks: Welding J., **32**(1953), 1071.

焼鈍をおこなった試料について熱分析をおこなって変態点や液相線を求めた。検鏡のための腐食にはそれぞれ約 10% の HF および HNO_3 の混合水溶液を用いたが、銀の多い合金では濃度をさらに濃くしたり時間を非常に長くかけたりすれば十分に検鏡可能であった。

IV. 実験結果と考察

アーク炉溶解した試料、均質化焼鈍および焼入れをおこなった試料の代表的な顕微鏡組織を **Photo.1~18** に示した。顕微鏡組織および X 線解析の結果、中間化合物 TiAg の存在は明らかであった。この化合物は包晶反応

Photo.1

×300

Photo.2

×300

Photo.3

×300

Photo.1 20% Ag alloy, as melt
—accicular alpha.

Photo.2 60% Ag alloy, as melt
—accicular alpha+compound

Photo.3 20% Ag alloy, fully
annealed — eutectoid + com-
pound.

Photo.4

×300

Photo.5

×300

Photo.6

×300

Photo.4 48%Ag alloy, fully
annealed—alpha+compound.

Photo.5 57% Ag alloy, fully
annealed—alpha+compound.

Photo.6 66% Ag alloy, fully
annealed—alpha+compound.

Photo.7

×1200

Photo.8

×300

Photo.9

×300

Photo.7 70% Ag alloy, fully
annealed—compound: TiAg.

Photo.8 90% Ag alloy, fully
annealed eutectic.

Photo.9 52% Ag alloy, 860° W.
Q.—alpha+compound.

Photo.10

×300

Photo.11

×300

Photo.12

×300

Photo.10 35% Ag alloy, 950°
W.Q.—accicular alpha+com-
pound.

Photo.11 49% Ag alloy, 1000°
W.Q.—accicular alpha+com-
pound.

Photo.12 58% Ag alloy, 1000°
W.Q.—accicular alpha+com-
pound.

Photo.13

×300

Photo.14

×300

Photo.15

×300

Photo.13 67% Ag alloy, 1000°
W.Q.—accicular alpha+com-
pound.

Photo.14 31% Ag alloy, 1050°
W.Q.—accicular alpha.

Photo.15 48% Ag alloy, 1050°
W.Q.—accicular alpha+ liquid
phase at the quenching temp.

Photo.16
×300Photo.17
×300Photo.18
×300

Photo.16 52 % Ag alloy, 1100°
W.Q.—accicular alpha+ liquid
phase at the quenching temp.

Photo.17 40 % Ag alloy, 1170°
W.Q.—accicular alpha.

Photo.18 42 % Ag alloy, 1180°
W.Q.—accicular alpha+ li-
quid.

$L + \beta \rightleftharpoons \text{TiAg}$ によつて生じ、その温度、したがつて TiAg の融点は顕微鏡組織、X 線解析、微小硬度計による硬さの測定結果などから 1045°であつた。β-Ti に対する Ag の固容量は包晶反応温度で 53 % Ag であることがわかり、α-Ti に対しては同様に顕微鏡組織などから検討した結果、常温で 12% 以下であるが温度の上昇と共にわずかに増加し共析温度では 13% 以上であつた。

Ag 側に共晶反応のあることは顕微鏡組織から明らかで、共晶温度は約 890°、共晶点は約 96% Ag であつた。β-Ti は共析分解で α-Ti と化合物になるが、共析点は約 23% Ag で共析温度は示差熱分析の結果 Fig.1 に示すようにおおよそ 860~890° 間にあつた。

Fig.1 Differential thermal analysis curves for the Ti-Ag alloys which were annealed at 880~1050 for 350 hours. Heating rate 2°C/min. (t : temperature of the specimens t' : temperature of the neutral specimen.)

X 線解析の結果を Table 1 及び Photo.19(a)(b)(c) (d)(e) に示した。走査の条件は精密測定の場合を除き走査速度 2°C/min, scale factor: 4, time const: 4 の条件で例外を除き $2\theta = 20 \sim 120^\circ$ の間をおこなつたが、β-Ti の範囲から急冷した試料の回折像は格子中の歪の存在を示した六方晶の α-Ti のそれを示し、回折像の拡がりは焼入れ温度の高いほど、また高次の面で顕著であつた。

化合物 TiAg 結晶構造は X 線解析の結果 Van Thyne (3), DeCecco ら (4) の結果とほぼ一致し、正方晶の結晶構造を示し、 $a = 4.078 \text{ \AA}$, $c = 4.065 \text{ \AA}$, $c/a = 0.996$ であつた。

また、常温では 68% から 73% Ag におよぶ固溶範囲をもち、硬さは VPN で 130 kg/mm² 下であつた。著者らはこの範囲の合金について処理条件や加工の条件をいろいろ変えて展延性について験してみた。たとえば直径約 180mm のロールで圧延するとかなり厚さが減少するが、周縁に割れが入り、さらに強行すると粉碎する。これはアムスラー試験で compression を加えた結果も同じであつた。衝撃的に加工をおこなつて大きい割れの発生が観られた。

以上の結果から著者らは Fig.2 に示す Ti-Ag 系状態図を得た。また Fig.3 に示すのは焼鈍状態および焼入れた試料の硬さで、いずれも 35% Ag 附近の合金がもつとも硬い。

β の領域および $L + \beta$ の領域から急冷した試料は前者では過飽和のものを含めて微細な針状 α からなり、後者の場合には同様に過飽和の針状 α と融液であつた部分からなつている。融液であつた部分は VPN でほぼ 60~90 kg/mm²

Table 1 Summary of the X-ray analysis results.

Silver Comp. (wt %)	Fully annealed	Annealing temp.	Quenching Temperature						
			860°	920°	950°	1000°	1050°	1100°	1180°
12	α	950°				α'			
20~31	α + TiAg	1050°							
32~35	〃	1050°	α + TiAg						
37, 38	〃	1050°		α' + TiAg	α' + TiAg		α'		α'
40~46	〃	1000~950°		α' + TiAg			α'		
47~52	〃	950°			α + TiAg			α' + Ag	
53~67	〃	950~880°					α' + Ag	α' + Ag	
69	TiAg	880°							
70	〃	〃							
73	〃	〃					α' + Ag		
80	Ag	〃			TiAg				
90	〃	〃

Photo.19 X-ray diffraction patterns for the Ti-Ag alloys (a)~(d).

Note:

- After annealed at 880° (Ti-60% Ag alloy)
- After annealed at 880° (Ti-70% Ag alloy)
- After water quenched from 920° (Ti-42% Ag alloy)
- After water quenched from 1100° (Ti-49% Ag alloy)
- After water quenched from 1180° (Ti-34% Ag alloy)

の値を占め、針状 α の硬さは 240~350 kg/mm² であった。

X線解析の結果からわかるように、高温で安定な β はその組成のいかに関係なくこれを急冷しても常温で得ることはできなかった。このように急冷して得た針状組織はかなり安定で α -Ti の固溶限以上の Ag を含むものは、ある程度過飽和の Ag を含むわけであるが、このような合金を 600° で 240 hrs 焼戻しをおこなったところ、20% Ag の合金はほぼ均一な共析品の組織を示したが、5%, 6% Ag などの合金は依然針状晶であった。

Fig.2 Phase diagram of the Ti-Ag system.

Key:

- ⊗ Fine accicular alpha
- Single phase
- ⊕ Compound TiAg and alpha
- ⊗ Compound TiAg and accicular alpha
- ⊙ Fine accicular alpha and liquid phase
- ⊔ Eutectic
- ⊕ Compound TiAg and liquid phase
- ⊙ Derived from the inverse rate curves
- I Derived from the differential thermal analysis curves.

Fig.3 Hardness of the Ti-Ag alloys annealed at 880~1050° for 350 hours and water quenched from 900°, 1000° and 1050°.

V. 結 論

以上の実験結果を経括すると、Ti-Ag 系状態図は Fig.2 に示すとおりで次のごとき諸反応がある。

中間化合物 TiAg は正方晶系できわめて立方晶に近い軸比をもち、融点、すなわち包晶反応温度は 1045° で格子定数は $a=4.078 \text{ \AA}$, $c=4.065 \text{ \AA}$, $c/a=0.996$ であった。各相に対する Ag の固溶度はほぼ次のとおりであった。

β -Ti: 53% Ag, α -Ti: 常温で 12% 以下, 共析温度で 13% 以上

中間化合物 TiAg 相: 68~73% Ag (常温)

中間化合物の硬さは VPN で 130 kg/mm^2 以下で軟かいが加工にともない大きい割れが入り、展延性は得られなかった。

おわりに本実験の遂行に協力された歯科材料研究所の桜井 実君に深謝いたします。