歯科用チタニウム及びジルコニウム 合金の研究 (第7報)

チタニウムの大気中銲接について

三 浦 維 四 桜 井 実

(MIURA Isi)

(SAKURAI Minoru)

東京医科歯科大学 歯科材料研究所 金属部

Studies on Dental Titanium and Zirconium Alloys (VII) Brazing of Titanium in Air

Isi MIURA and Minoru SAKURAI

Research Institute of Dental Materials, Tokyo Medical and Dental University

Brazing of titanium in air was studied, by using these alloys and fluxes which have been discussed in the previous report.

Table 1 shows the results of tensile tests under the combination of these alloys and fluxes. Most of them were ruptured at the brazed part by shear stress, however some were broken by tensile stress.

Alloys containing Ag 34-36 %, Cu 17~19 %, Zn 5-15 % and Cd 34-38 % and fluxes I or IV were excellent as shown in Table 1.

The micro-structures of brazed specimens were also studied. Finally, these results stated above were compared with those of Dececco et al²⁾. The brazing processes which were studied in this paper were excellent in various points because of low brazing temperature utilized.

I 銲接試料の引張試験

前報において、チタニウムの大気中銲接用銲とフラックスについて研究し、適当な銲の成分、フラックスの種類についておよそ見当を定めた。

その試験法は、銲についてはある特定のフラックス、フラックスについては一つの銲について行つたもので、その組合せによる変化については追及していない。

また銲接能力の判断もきわめて主観的、定性的で定量性に欠くところがある。

それで、なるべく条件が一定になるよう留意して、実際にチタニウムを大気中で銲接し、その引張試験を行つた。

用いたチタニウムは神戸製鋼所製 KS 50-sheet (0.25 mm の厚さ) で、完全焼鈍された公称品位

99.5 % のものである。その不純物は、神戸製鋼所の分析結果によると、C 0.022 %, Fe 0.025 %, Si 0.05 %, N₂ 0.011 % とされている。

試験法は歯科材料検査基準における銲接試験法を参考とした。すなわち、同基準によると Fig. 1 に示した試験片の中央部を 1 mm 重ね合せ、銲の使用量を 0.05 gr とし、中央に幅約 5 mm を除きその他の部分を埋没材で埋没し、空気及び石炭ガス使用の吹管焰で片面より銲着後、埋没材を除き放冷することゝなつている。引張試験に際して、銲接部から剝離しないことが一般に条件となつてゐる。

著者らの予備実験によると、Fig. 1 の肩部の半径 R は 15 mm は必要のようである。銲は基準に従い 50 mg とし、フラックスの量も 50~80 mg

Fig. 1 Test piece brazed at the centre for tensile test

とした。ただし銲接に際し埋没材で一部を埋没することは行っていない。重ね合せ部を1mmに保持することは難かしく、かなり変動する。銲接温度は650~750°C, 加熱時間は30~60秒とし、試験は少くも二個以上について行つた。

試験に用いた銲は前報により成績を示した

Table 1. Results of tensile test.

Bra- zing alloy (Sp. No.)	Chemical composition (%)	Flux I		Flux II		Flux III		Flux IV	
		Total load for brea- king (kg)	Shear or tensile strength (kg/mm ²)	Total load for brea- king (kg)	Shear or tensile strength (kg/mm ²)	Total load for brea- king (kg)	Shear or tensile strength (kg/mm ²)	Total load for brea- king (kg)	Shear or tensile strength (kg/mm ²)
4	Ag29.58 Cu36.30 Cd34.12	120.0	8.0					109.5	3.7
		—	—					98.0	5.0
								117.5	4.9
5	Ag17.61 Cu47.29 Cd35.10	77.0	5.1					53.7	2.5
		66.0	4.4					39.0	1.8
								30.0	1.8
9	Ag40.05 Cu21.66 Cd38.29	81.5	5.4	90.0	4.6	123.5	5.5	88.5	5.4
				65.5	2.9	47.5	3.5	128.5	5.6
		127.0	38.8*	157.0	5.1	—	—	62.5	3.8
13	Ag40.91 Cu10.23 Cd48.86			54.0	3.1	78.5	3.1	55.0	2.6
				45.0	1.3	—	—	104.0	4.0
				—	—	70.0	2.2	103.0	6.5
17	Ag27.0 Cu27.0 Zn10.0 Cd36.0	133.0	8.8						
		63.0	4.2						
22	Ag19.0 Cu38.0 Zn 5.0 Cd38.0	119.0	8.0					84.0	3.5
								80.0	3.5
		119.0	8.0					76.0	2.1
28	Ag38.0 Cu19.0 Zn 5.0 Cd38.0	138.8	9.3						
		125.9	8.4						
29	Ag36.0 Cu18.0 Zn10.0 Cd36.0			89.5	7.0	120.0	7.0	124.5	32.8*
				138.0	6.3	—	—	145.5	40.0*
				135.0	3.7	88.0	3.7	134.0	34.0*
30	Ag34.0 Cu17.0 Zn15.0 Cd34.0	144.0	38.4*						
		127.0	33.8*						
33	Ag28.0 Cu14.0 Zn30.0 Cd28.0	139.1	37.1*						
		91.0	6.1						

Flux I: 81 AgCl+9 LiF+5 NaCl+5 KCl

Flux II: 81 AgCl+9 LiF+10 Na₂B₄O₇·10H₂O

Flux III: 72AgCl+8 KHF₂+20 LiF

Flux IV: 42 KHF₂+18 LiF+20 NaCl+20 KCl

* Specimens were broken by tensile stress (not shear stress) at the outside of the brazed part. These values show the tensile strength. The others were broken by shear at the centre. Total loads were shown as a reference.

No. 4, 5, 9, 13, 17, 22, 28, 29, 30, 33 の 10 種で Table 1 中にその組成を示した。

フラックスも同様に、前報 Fig. 3～8 でよい結果を与えたものの中から、4 系統をえらび Table 1 に示した組成のものを用いて銲接した。

これらの組合せによる引張試験の結果を Table 1 に示した。Fig. 1 に示した試験片を用いたとき破断までにどの程度の力を要したかが重要な値と考え、Table 中にはその値を示した。破断は銲接面で剪断力によつて剝離される場合と、銲接部外つまり Ti 部で引張力によつて切断される場合と 2 通りの場合が生じた。

剪断応力でできたときは、予めコンパレータで求めておいた銲接部の重ね合せ面積で、破断に要した力を割つて剪断強さとした。この銲接部の面積は試験法に従えば $15 \times 1 \text{ mm}^2$ であるが、実際には操作上若干の違いが生ずる。

また、銲接部の結合が強力で、チタニウム自身の力より大きい時には、チタニウムの部分より切断する。このような場合には、その力を試験片の断面積で割つて引張強さとして求めた。この引張強さはチタニウムの強さをあらわすもので、重要な意味はなく、銲接部分はこの値以下の力に耐えうる点に意味がある。このとき、銲接時の加熱により試験片の中央部は硬化し、また銲の存在で断面積も大となるので、比較的標点に近い方で切断する。

比較のため、銲接しない純チタニウムの引張試験を行つてみると引張強さ 40.0 kg/mm^2 のび 25.6% である。この中央部を銲接のときと同じように $650^\circ\text{C} \times 1 \text{ min}$ 加熱したとき、引張強さ 39.5 kg/mm^2 のび 29.2% でいづれも中央部で破断する。しかし、 $850^\circ\text{C} \times 1 \text{ min}$ 加熱すると、かなり標点に近いところで破断し、引張強さは 40.3 kg/mm^2 で同じであるが、のびは 18.8% と減少する。これは中央部に硬化層が生じたためである。銲接試験の場合には、引張りの力で破断した試料は最大 17.0% の伸びを示すものがあつたが、場合によつては $3 \sim 4\%$ ののびしか示さないものもあつた。

Table 1 は銲としては試料番号 No. 29, 30 がすぐれており、これにフラックスは I, IV を組合せて用いる場合がよい結果を与えることを示している。

また、加熱温度の影響をしらべるため、試料番号 No. 9 とフラックス IV を用いて $800 \sim 900^\circ\text{C}$ で 1 分間加熱して銲接し、 $650 \sim 750^\circ\text{C}$, $30 \sim 60$ 秒で行つた Table 1 の結果と比較した。この結果では、これらの試験片はすべて剪断力で破断し剪断強さを求めると、 2.4 kg/mm^2 , 3.7 kg/mm^2 , 6.0 kg/mm^2 となり、Table 中の結果と比べ余り変化はない。このことは、実験時の加熱温度の相違の影響が余り大きくないことを示している。

II 銲着組織

銲接の際、銲材と基金属との間には拡散現象が考えられる。ことに、銲は液体状態にあり、一方基金属の方はフラックスの作用で拡散を妨げる酸化被膜が除かれるので拡散は促進される。このため、硬くかつ脆い中間相が多量に発達すれば、銲としての実用価値はかなり減ずる。

著者らは、かなりの例について銲接試料の組織をしらべてみた。その結果では著者らの行つた銲接方法では、中間相の発達はほとんどみられなかつた。Photo. 1 の (a) は $550 \sim 650^\circ\text{C}$ で 1 分間加熱銲着した試料の組織で、銲は Ag 13.82%, Cu 40.39%, Cd 45.79% (試料番号 No. 6), フラックスは重弗化カリ―弗化リチウム―塩化カリ―塩化ソーダ系を用いたものである。この場合には銲と基金属との境界面には大きな変化はみられない。フラックスをかえて塩化銀系を用いた試料の銲着組織が (b) である。800 倍で境界面に僅かに中間相らしいものがみられる。黒色部は初品である。銲は (a) の場合と同じで Cu が多い。Ti 中への拡散は Cu が早いといわれており、銲として Cu 含有量が比較的多いものをえらんだ。Cu 含有量の少い銲の場合には、さらに拡散層の形成が認め難いようである。銲接温度が少し高い場合についてしらべたのが Photo. 1 (c) である。 $650 \sim 750^\circ\text{C}$ で 1 分間加熱したものでフラックスは塩化銀―弗化

(a) 550~650°C×1 min. ×100
 Brazing alloy: Specimen No. 6
 Flux: 42 KHF₂+18 LiF+20 NaCl+20 KCl

(b) 550~650°C×1 min. ×800
 Brazing alloy: Specimen No. 6
 Flux: 81 AgCl+9 LiF+5 NaCl+5 KCl

(c) 650~750°C×1 min. ×400
 Brazing alloy: Specimen No. 4
 Flux: 81 AgCl+9 LiF+10 Na₂B₄O₇+10 H₂O

(d) >900°C×2 min. ×400
 Brazing alloy: Specimen No. 6
 Flux: 81 AgCl+9 LiF+5 NaCl+5 KCl

Photo. 1 Micro-structures of brazed specimens.

リチウム—硼砂系、銲は Ag 約 30%, Cu 約 36%, Cd 約 34% (試料番号 No. 4) を使用した。一般には、この程度の銲接条件では中間相がなかなか認め難い。このため故意に中間相を発達させる実験も行つてみた。Photo. 1 (d) がそれで、ブロー・パイプでできるだけ高温で 2 分間加熱銲着したもので、銲は試料番号 No. 6 である。この場合には (a) の場合と異り明らかに巨大な金属間化合物が銲組織中にみられる。このものを微小硬度計で測つてみると VHN=360~460 でかなり硬い。銲自身の組織は銲接後空冷した場合も、徐冷した試料に比べ著しい変化はない。たゞ前述の如く偏析あるいは僅かな柱状晶の発達が一部にみられる。

III 銲接時の加熱が Ti に及ぼす影響

銲接のさい加熱によつて、チタニウムは酸化、ガスの固溶、 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態の影響をうける。

まず、酸化の影響をしらべた。Photo. 2 は、銲接加熱と同様に加熱した場合のチタニウムの酸化の状況である。実験は約 650° 及び約 880°C で 2 分までの 2 通りについて行つた。温度の測定は熱電対によつたが、当然厳密に一定のものではない。この結果によると、650°C 加熱では 2 分間までは酸化被膜の発達には認め難い。しかし、880°C 加熱の場合には、30 秒の加熱ですでにかなりの被膜が発達し、650°C と 880°C とでは酸化被膜の発達に著しい差がある。

880°C で発達した酸化被膜は層状をなしているのが、Photo. 2 に認められる。880°C 加熱のものでは地金属はウィドマン組織となつて、 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態が行われていることを示す。このように大きな組織が発達することは好ましくないが、650°C 加熱では変態は行われていない。

加熱による硬化に関する著者の一人の研究¹⁾ で

Photo. 2 The formation of oxide film by heating at 650°C and 880°C. ($\times 600$)

は、大気中1時間加熱では、800°C 前後までは著るしい影響は与えない。しかし、これ以上になると、急激に硬化が著るしくなることが知られている。

以上の結果によると800°C あるいは880°C 以上でチタニウムは酸化被膜の形成、硬化、変態などの点で急に著るしい影響をうけることが知られる。

そのため、著者らが今まで行ってきた低温鍛接法によつて、少くも750°C 以下の温度で鍛接を

行うことが上記の諸点から望ましいことである。Dececco²⁾ らの方法ではチタニウム自身が鍛接時にうける加熱の影響はかなり大きいのではないかと考えられる。

IV 結果の考察

現在までに、チタニウムの大気中鍛接について研究しているのは、前報にのべたように、Dececco と Parks²⁾ 及び Smith と Perkovitch³⁾ である。このうち、前者が広く研究を行つているので、その結果と著者らの結果を比較し考察してみたい。

Dececco と Parks は ductile joint を得ることを主目的とし、銀鑢及びフラックスを使用してオキシアセチレン・トーチによつて鑢接を行つた。その結果によると、Ag-Cu 系、Ag-Zn-Cd 系などの銀合金鑢は Ti との間に鑢接中に非常に硬く脆い中間相をつくり易いので、適当でなく、純銀がその点最も良好で、wetness もよく ductile lap joint がえられると述べている。また、純銀鑢の場合でも Ti との間に TiAg が生ずるが TiAg は展延性とむので、他の中間相に比べ良好であり、また、フラックスとしては metal depositing reagent の考えで、AgCl 単独のものが最もよいと述べている。

著者らのえた結果には、彼らの結果と違う点がみられるが、この最大の原因は使用した加熱方法の相違である。Dececco らはオキシアセチレン・トーチを用い、著者らはタウン・ガスによるブロー・パイプで 650~750°C の加熱を標準として鑢接を行つた。この歯科用ブロー・パイプは純銀をとかすのにかなり時間がかかる程度である。これに比べ Dececco らの場合は到達温度もかなり高く、かつ熱量も非常に大きいものゝように思われる。それで、チタニウムと鑢との間の拡散がかなり早いと、脆い中間相の形成ということが重要な問題になつたものと考えられる。

ところが、著者らの行つた方法では、温度が低いので、Cu をかなり多く含む銀鑢によつても、顕微鏡組織によつて明瞭に判別できるほどの中間相が見出されない。このため、Cu, Zn, Cd などを含む鑢を用いてもこの点からは大きな害は生ぜず、また、溶解温度が低いと、加熱によるチタニウムへの影響は小さい。Dececco らの場合純銀鑢をとかすためにはおそらく 1000°C 以上が必要であるから、チタニウム自身が加熱によつてうける影響はかなり大きくなる。つまり、酸化被膜の除去による表面のあれ、寸法変化、ガス吸収による脆化などが懸念される。また、組織もウィドマン組織が発達する恐れがある。

フラックスについての結果の相違も鑢接温度の違いによる点が多いと思われる。著者らの用いた

鑢接温度はかなり低いので、より強力な補助剤が必要なのだと考えることもできる。また、フラックスは鑢のとける時期、流動している時間などと組合されて機能を発揮するので、用いた鑢の違いにもよると思われる。

以上の考察から、著者らが歯科用ブロー・パイプを用いて低温用鑢、フラックスで鑢接したことは、多くの点でチタニウムの大気中鑢接用として適当なことと思われる。

V 総括

チタニウムを歯科へ応用する場合に、鑢接ができるようになれば利用の途もずつと広がる。

今までのチタニウムの鑢接の研究は、二三のものを除き不活性ガス雰囲気中あるいはメッキ面による方法などで行われてきた。しかし、歯科用としては、これでは非常に不便であつて、大気中で今までと同じ方法で鑢接できることが望ましい。

この観点から、歯科用ブロー・パイプを加熱器具として大気中で鑢接する研究を行つた。ブロー・パイプでは熱量が小さく、また、到達温度も比較的低いので、鑢もフラックスもなるべく溶解温度の低いものが適当で、迅速に鑢接することを第一の目的とした。このように、低温で迅速に鑢接を完了することができれば、チタニウム自身に与える悪影響も僅かですみ、さらにチタニウムと鑢との間にできる脆い中間相の発達を阻止することができる。

この目的のため前報においては低温鑢接用の銀鑢とフラックスについて研究した結果についてのべた。この報告では、これらの鑢やフラックスを用いて実際に大気中で鑢接した場合について、引張試験、鑢接組織、加熱がチタニウムに与える影響などを研究した結果がのべられている。得られた結果はつぎの通りである。

1. 引張試験 歯科材料検査基準に示された試験法を参考として、各種の銀鑢とフラックスを組合せて鑢接した試験片の引張試験を行つた。鑢接部から剪断応力によつて剝離する場合と鑢接部以外で、すなわちチタニウム部で引張応力で破断す

場合とがあつた。比較的良好な結果を与えた銲は Ag 34~38 %, Cu 17~19 %, Zn 5~15 %, Cd 34~38 %で、これに 81 AgCl+9 LiF+20 NaCl+20 KCl のフラックスを組合せて使用した場合であつた。剪断応力で切断するものでも、かなり高い値を示すものが多かつた。

2. 銲接組織。銲接終了後の試料の横断面について顕微鏡組織をしらべた。この実験で採用した 650~750°C の銲接温度では、一般に金属間化合物の形成は明瞭でなかつた。Cu を多く含む銀銲の場合でも脆い中間相の発達はいさうである。しかし、かなりの高温で2分間も加熱すれば硬い中間相の発達が著しくなるので、注意する必要がある。

3. 銲接時の加熱によつて、チタニウムが受ける影響について吟味した。650~750°C の銲接温度を採用すれば、酸化、ガスの固溶、変態などの

影響を受けることが少いかあるいはない。

4. 以上の結果を、大気中で、オキシアセチレン・トーチによつて研究を行つた Dececco らの報告と比較吟味した。彼らの研究との間の大きな相違点は加熱方法で、このために生ずるいろいろの問題を考察した。オキシアセチレン・トーチを熱源とするときには、銲接温度がかなり高温になるようであり、諸種の点から、著者らの低温銲接の方がチタニウムの大気中銲接には適しているように思われる。

最後に引張試験に御尽力頂いた本研究所 機械部の方々に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 三浦, 土屋: 歯材研報 No. 2 (1954), 6
- 2) Dececco, N. A., Parks, J. M.: Weld. J., 32 (1953), 1071.
- 3) Smith, L. W., Perkovich, L. A.: Product Engin., 24 (1953), 141.