

純チタンと Ti-6 Al-4 V 合金の湯流れの相違点

渡 辺 孝 一 大 川 成 剛 金 谷 貢
 中 野 周 二 宮 川 修 小 林 正 義*

Difference in Molten Metal Flow Between Pure Titanium
and Ti-6 Al-4 V Alloy

Kouichi WATANABE, Seigo OKAWA, Mitsugu KANATANI,
 Syuji NAKANO, Osamu MIYAKAWA and Masayoshi KOBAYASHI*

Keyword : Titanium, Titanium alloy, Flow of molten metal, Castability

To investigate the difference in castability between pure titanium and Ti-6 Al-4 V alloy, three types of casting that differed in mold filling type were constructed. Casting defects were checked by X-ray transparencies and flow behavior was observed using the molten tracer element method. There was no difference between the two metals for F type fillings. However, for thin cavities (W type fillings) and mesh cavities (B type fillings), the castability of the titanium alloy was slightly lower than that of pure titanium. The thermal properties of the titanium alloy are presumed to be considerably different from those of pure titanium since platinum, one of the tracers, was hardly detected during mesh casting of the alloy. Microanalysis of the top of the mesh casting revealed that the molten alloy flow included many particles. In conclusion, the reason for the poorer castability of the titanium alloy is that the viscosity of the molten alloy increased significantly because of the solidification particles included in its flow.

キーワード : チタン, チタン合金, 湯流れ, 鋳造性

純チタンとチタン合金 (Ti-6 Al-4 V) の鋳造性の違いを検討するため、充満過程の異なる 3 種のキャビティに鋳込んで、X線透過法による欠陥検査と標識元素溶解法により湯流れを観察した。F型で充満するキャビティでは純チタンと合金で鋳造性、内部欠陥ともほとんど差は認められなかった。しかしながら、W型とB型で充満する場合、合金の鋳造性が少し劣ることが確認された。メッシュ形態では合金による鋳造体で、標識元素として使用された白金がほとんど検出されなかったことから、合金の熱的性質が異なることが推定された。また合金のメッシュ鋳造体先端の元素分析から、溶湯に凝固粒子を含んで流れていることが確認された。以上の結果、合金の鋳造性の劣る原因は、溶湯に凝固粒子が分散したことで、粘性係数の増加したためであると結論された。

原稿受付 1995年12月11日, 受理 1996年1月23日

新潟大学歯学部歯科理工学講座 (〒951 新潟市学校町通 2-5274)

*新潟大学X線マイクロアナライザー室 (〒951 新潟市学校町通 2-5274)

Dental Materials and Technology, School of Dentistry, Niigata University (5274, Gakkoucho-dori 2, Niigata 951)

*EMX Laboratory, Niigata University (5274, Gakkoucho-dori 2, Niigata 951)

結 言

チタンは純金属でも優れた性質を有していることから、これまでは補綴物作製のため、主に市販の純チタンが利用され、また鑄造実験の対象となってきた。しかしながら、より広範囲の補綴物に対応するため、チタン合金利用に向けての研究も若干ではあるが進んでおり、Ti-6 Al-4 V 合金はその代表例である。純チタンも鑄造性の問題や、内部欠陥の問題を克服しつつ日常的に利用されているのであるが、このチタン合金の場合は純チタンに比べて、さらに鑄造性の劣ることが Low らによって報告されている¹⁾、一般に合金になることで、鑄造性の悪くなる理由は2つの原因が指摘されており²⁾、その1つは流れ途中の鑄壁表面に生成した凝固結晶が、流れに対し抵抗が増加する方向に成長する機構であり、他の1つは凝固した一部粒子を巻き込んで流れ、溶湯が固液混相流体となることで粘性係数の大きくなる機構である。上に示したチタン合金の場合においては¹⁾、鑄造性の異なることの事実の報告だけであって、その原因についての考察や、関連するデータなどは全く示されていない。

本研究の目的は、Ti-6 Al-4 V 合金が純チタンと比べて鑄造性の劣る原因を明らかにすることであり、そしてどのような条件でその影響が顕在化するか確かめることである。この目的のため、可及的に同じ条件の鑄造空洞（以下キャビティと記す）に純チタンとチタン合金を鑄込み、X線透過法により各種欠陥の性状を観察すると共に、標識元素溶解法³⁾によりチタン湯流れおよび凝固過程を観察した。また純チタンとチタン合金の流れや凝固挙動の違いが、どのような環境で顕在化しやすいか明瞭にするため、溶湯の充満タイプが異なると予想される3つのキャビティに同時に鑄込み⁴⁾、各種欠陥と湯流れについて総合的に検討した。

実験材料および方法

1. ワックスパターン

ワックスパターンは、20×23 mm で厚さ1.4 mm の板状、20×23 mm で厚さ0.45 mm の板状、および厚さ約0.9 mm の既製丸穴メッシュ (Grids round RN III ; Dentaurum) を25×25 mm に切ったものの3種を使用した。3種のパターンそれぞれに直径2.5 mm で長さ約6 mm のワックススプルーを取り付け、鑄造機メーカー指定のクルシブルフォーマーに植立した (Fig. 1)。それぞれのスプルーのほぼ中間に直径0.3 mm の白金線、および0.2×0.2 mm の断面をもつパラジウム線を1 mm 程度離して挿入し、チタン溶湯の流れ観察用標識元素とした。また、現象の更なる確認のため、上記パターンの組み合わせ以外にも行っており、その際には提示箇所にて付記する。

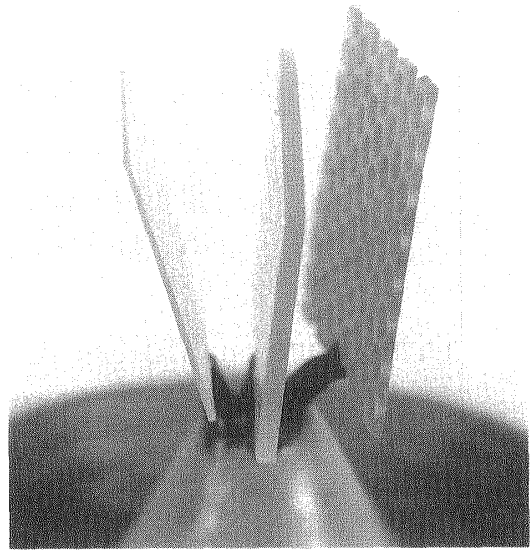


Fig. 1 Three types of wax pattern

2. 埋没・鑄造

上記パターンを、鑄造機メーカー指定埋没材 (チタベスト MZ ; モリタ) を用いて、直径60 mm 高さ60 mm の鉄製リングにセラミックライナーを1枚内張りして埋没した。その際、ワックスパターンとライナーの距離、あるいはリング底面との距離が7 mm 以下にならないように注意した。鑄型の加熱・冷却はメーカーの指示に従って処理したが、鑄込み時の鑄型温度はいずれも室温とした。鑄込み条件の再現性を重視し、溶解電流調節がステップ式であることと、溶解時間があらかじめ設定できる点から、鑄造には二室加圧型鑄造機 (サイクラーク CS-CI ; モリタ) を用いた。純チタン、チタン合金いずれの場合も、溶解電流190 アンペア、溶解時間60秒に設定し、溶解室条件を一定にするため繰り返し鑄造する場合扉を開け1時間以上冷却した後、室温の指定銅ルツボにより溶解した。インゴットは鑄造機メーカー指定、31.3±0.1 g の純チタンまたは30.3±0.1 g のチタン合金を使用し、鑄込み回数は Fig. 1 に示した組み合わせの場合それぞれ3回とした。メーカーの公表組成は、純チタン (Ti 99.66, O 0.15, 他 0.19 mass%) および、チタン合金 (Ti 88.10, Al 6.75, V 4.50, O 0.20, 他 0.45 mass%) であり、本論文中で純チタンあるいはチタン合金と記した場合は、それぞれこれら組成の金展を示している。取り出した鑄造体はサンドブラストの後、約22°C の酸洗い液 (チタクリーン ; モリタ) で60秒間処理をして得られた面を最表面として分析に供した。

3. X線欠陥検査

酸洗いの後、X線欠陥検査装置 (MBR-1505 TV ; 日立) により鑄造体の欠陥検査を行った。撮影条件は

工業用X線フィルム (#80;富士フィルム) を用い、70 kV, 1 mA の条件で鑄造体の厚さに応じて 30, 50 または 80 秒間露出した。

4. 標識元素の検出

元素分析は X 線マイクロアナライザ (EPMA-8705; 島津) の H II システムを用い、20 kV, 0.5 μ A の条件で試料移動モードで行った。拡大分析など、分析範囲の異なる場合は試料移動ステップ幅を変更している。得られた元素濃度を明暗として表しており、明るい部分が注目する元素の高濃度部位である。

結果および考察

1. X線透過写真による欠陥検査

Fig. 2 には純チタンを鑄込んだ場合、Fig. 3 にはチタン合金を鑄込んだ場合の X 線透過写真をそれぞれ示し、1.4 mm 厚さの鑄造体は上段、0.45 mm 厚さの鑄造体は中段、メッシュ鑄造体は下段である。両図の上段の結果から分かるように、純チタンおよびチタン合金とも外部に欠陥はなく、しかも内部の欠陥も Fig. 3 右側の 1 例を除いて非常に少ない。いっぽう中段および

下段の結果から分かるように、薄い鑄造体とメッシュ鑄造体においては、全体にかなりの鑄込み不足が認められ、チタン合金の方が両形態とも鑄造性が少し劣っていた。チタン合金で薄い鑄造体の一番右側は内部欠陥が非常に多いように見えるが、細長い欠陥は表面のくぼみで、流路の異なった流れの境にできた、湯境によるくぼみである。メッシュ鑄造体では両者ともおよそ 3 割程度しか鑄込まれていない。鑄型の通気性が一定しないためと思われるが、純チタンとチタン合金の差とほとんど同じ程度に、1 回ごとの鑄込みのばらつきが認められた。厚い鑄造体で内部欠陥が少ない鑄込み条件で、薄い鑄造体やメッシュ鑄造体で外部欠陥が起りやすいことは、差圧鑄造の特徴である⁵⁾。

チタン合金の鑄造性が純チタンより劣ることは、既に報告されており¹⁾、Fig. 2 と Fig. 3 もそれを定性的には支持する結果であるが、彼らの結果ほど明瞭ではなかった。この理由は、ワックスパターンの違いなどが関係するものと推察されるが、流動性の小さくなる原因とも関係すると思われ、本論文の中心的な課題でもあるので、結果と考察の最後に述べる。

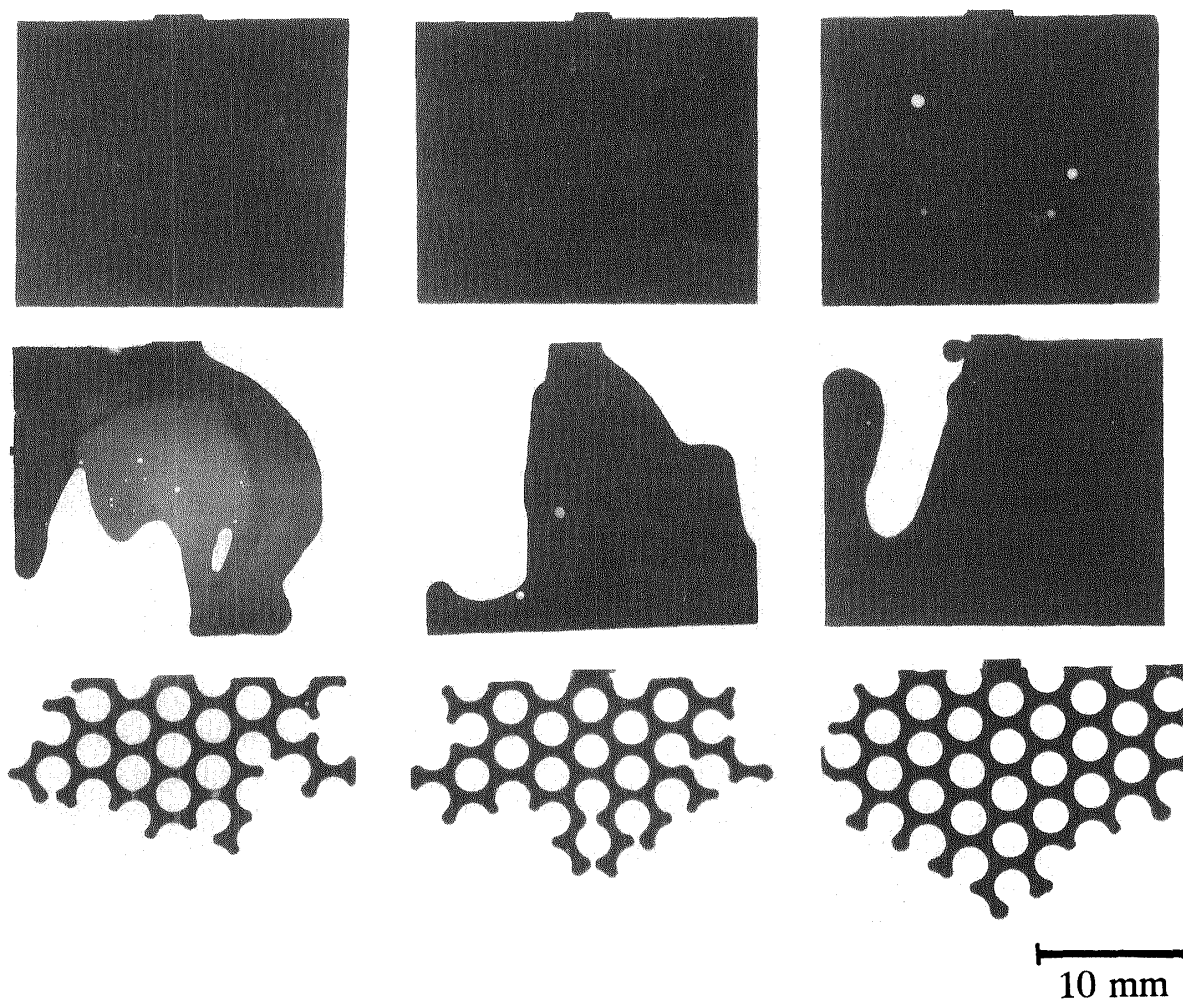


Fig. 2 X-ray radiographs of three type castings of pure titanium ; thick plate castings (up), thin plate castings (middle) and grids castings (bottom)

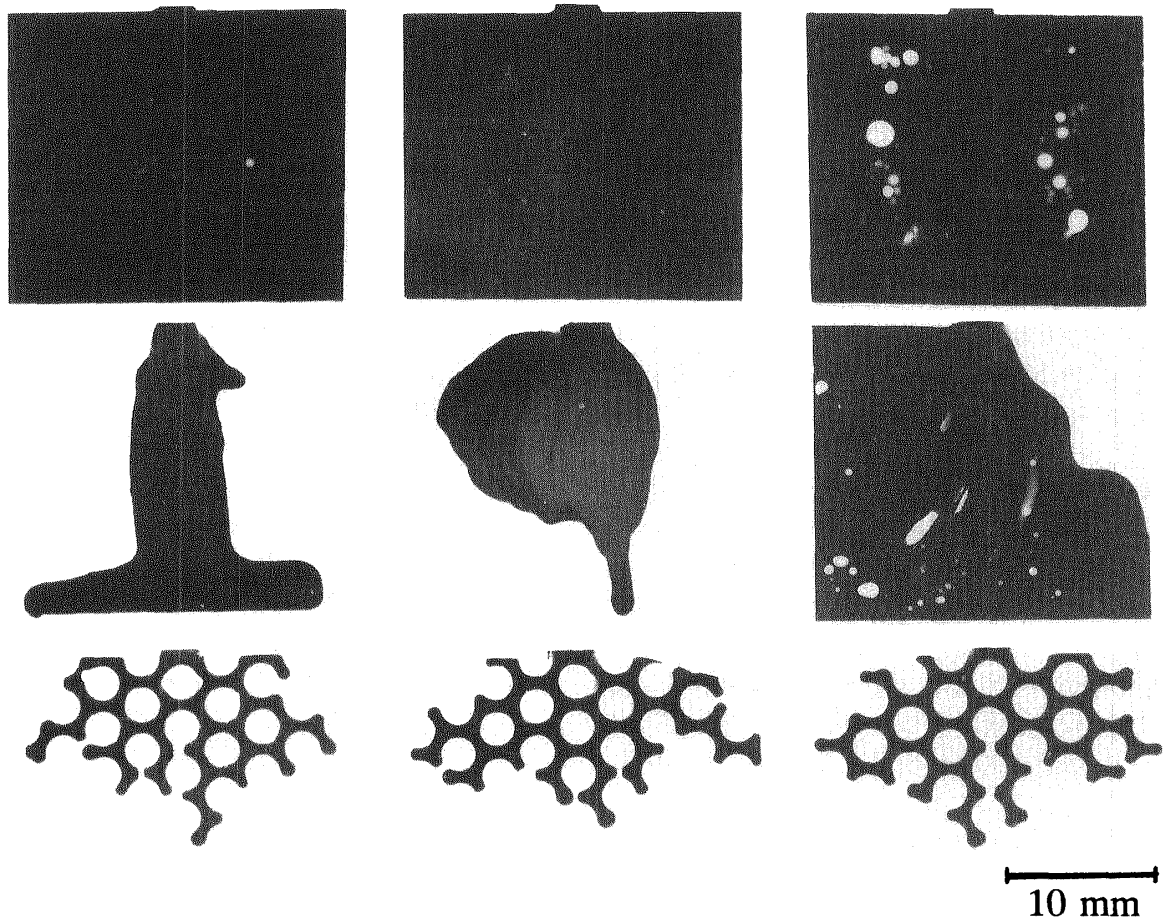


Fig. 3 X-ray radiographs of three type castings of the titanium alloy ; thick plate castings (up), thin plate castings (middle) and grids castings (bottom)

2. 板状キャビティでのチタン湯流れ

Fig. 4 は厚い鑄造体表面の標識元素の分布を示している。左が純チタンによる鑄造体、右がチタン合金による鑄造体の結果である。純チタン鑄造体の分析結果によると、スプルーから直線的に流れている領域にはPdもPtも含まれておらず、最も初期の溶湯の凝固層であることが分かる。この範囲は比較的狭く、反対側壁に衝突する近傍からPdが検出されている。また渦の形も不明瞭で、その中心付近はPdが全く検出されず、Pd線が溶け尽くした後の溶湯凝固層と考えられる。つまり流入したチタン溶湯の狭い範囲にしかPdが含まれておらず、流速が比較的小さいことが推定される。チタン合金ではPdを含まない暗い流れは、反対壁に当たり、わずかに跳ね返っているが、その模様から流速の小さいことが推定される。またチタン合金において、スプルーのすぐ下の領域で、Pd高濃度の細い筋状の流れが認められるが、これは暗く観察される初期の凝固層が厚く形成されたため、後からの溶湯が少し広がって流れた結果と解釈される。それぞれのPtの分布を見ても、流れ模様から遅い流れであることが推定される。このように純チタンとチタン合金の流れで少し違いは認められるが、全体として

は、両者の流れに差が認められず、合金の影響は顕在化しない、X線透過写真による欠陥検査もこのことを支持している。

Fig. 5 は薄い鑄造体の標識元素の分布を示しており、左が純チタン、右がチタン合金の結果である。この図から分かるように、薄い板状キャビティの場合は、両者ともW型⁹⁾で充満している。つまり、流れが遅いため初期の凝固層が厚くなり、後の流れは大きな抵抗を受け、脇を流れて充満している。そして湯流れの順序自体に大きな差は認められなかったが、チタン合金の鑄造性が多少劣っていた。これはW型の流れにおいて、生成凝固層の隙間を流れる際、チタン合金では抵抗がわずかに大きく、脇を流れる頻度がわずかに少ないという点を反映していると思われる。このことはFig. 3左側の鑄造体からも確認できる。また、Fig. 3右の流れ境界部でくぼみが生じている鑄造体も、時間の異なる流入溶湯の境で隙間の生じた結果と解釈され、流れ抵抗の大きさと関連した現象と思われる。

3. メッシュキャビティでの湯流れ

Fig. 6 はメッシュ鑄造体を、約0.4 mm (厚さの半分) 研磨した面の標識元素の分布を示した。左側が純チタン、右側がチタン合金である。Pdの分布から分

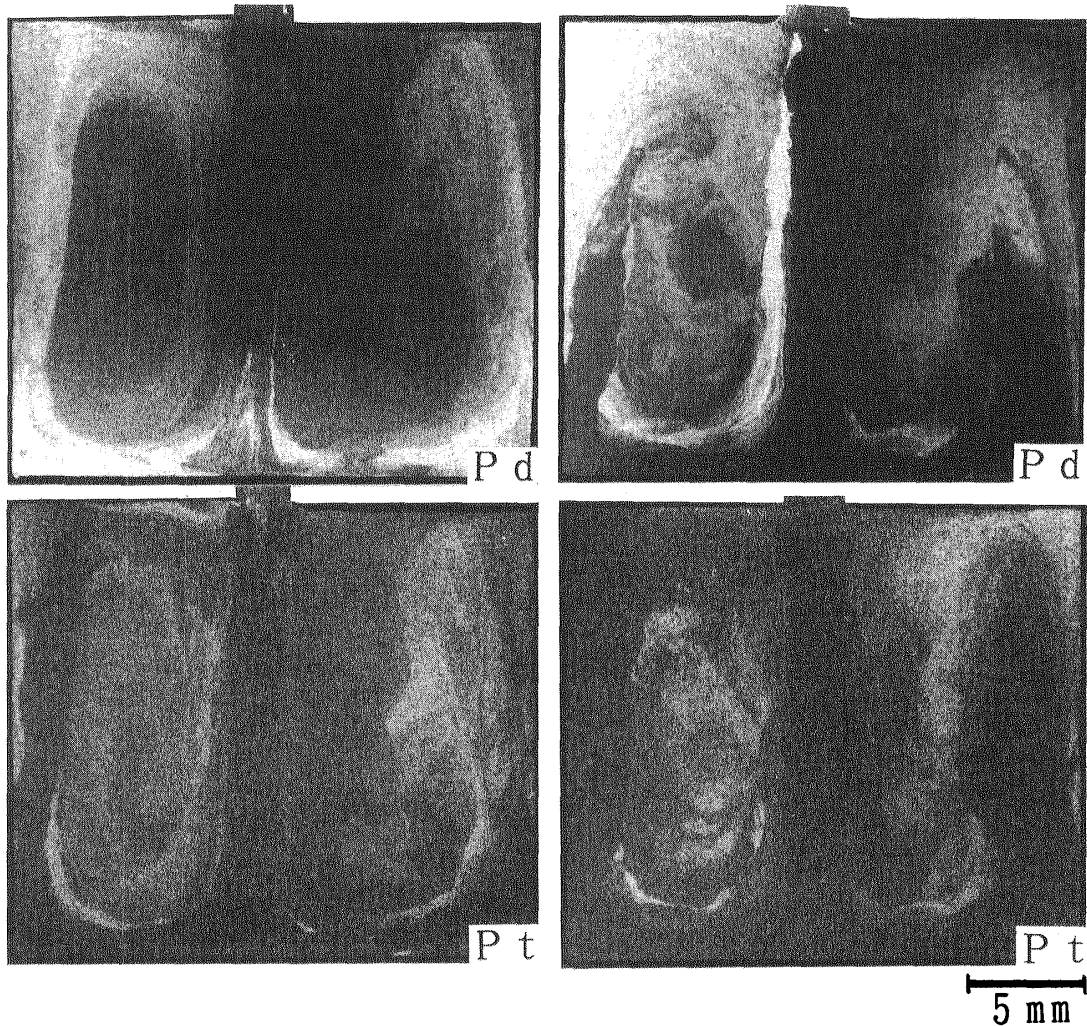


Fig. 4 Typical elemental maps of thick castings of pure titanium (left) and of the titanium alloy (right)

かるように、両者とも流入部近くでは鑄壁に接する部分、つまり穴の周囲に Pd 高濃度凝固層を形成している。Pt の分布に関し、純チタンでは各流路において Pd より内側に濃い領域があり、白金線が遅れて溶解することを示しているが、ほとんど溶け尽くしているのが流入部付近より分かる。しかしながらチタン合金鑄造体では Pt が痕跡程度にしか検出されていない。つまりスプルーのほぼ中間に直径 0.3 mm の白金線を挿入した場合、純チタンでは鑄込み終了までに完全に溶かされるが、チタン合金の場合はほとんど溶かされていないことが分かる。同時に鑄込んでいる板状の鑄造体では、Fig. 4 や Fig. 5 から分かるように、ほとんど純チタンの場合と同様に白金線が溶けている。このことは鑄込まれた溶湯量の多さが、白金線の溶解の重要な因子であることを示している。ただし、Fig. 6 の現象は、Fig. 2 および Fig. 3 のメッシュ鑄造体全てで確認されたため、溶湯量だけでは説明がつかず、チタン合金の熱的性質も関係していると予想される。

チタン合金の溶湯温度に少し差が生じるような条件

で実験するため、2つのメッシュパターンを埋没し、その片方にはこれまで通りの位置に白金線を挿入し、もう片方にはワックスパターンから遠ざけた位置、つまり鑄型クルシプルに近い部分に白金線を挿入し鑄造した。Fig. 7 に鑄型クルシプルに近い位置に白金線を挿入した場合を示しており、0.4 mm 研磨した後の分布である。Pd と同様、Pt も純チタンの場合 (Fig. 6 左下) と同じように高濃度で検出され、しかも流入部近くで再び濃度が低いため、白金線も溶け尽くしていることが分かる。以上の結果より、鑄型クルシプルに近くに白金線を挿入すると、そばを通る合金溶湯量がほとんど同じでも、白金線を溶かすことが分かる。

関係する金属の熱的性質は、文献より以下のように値が得られている。白金の融点は $1,770^{\circ}\text{C}$ であって、純チタンの融点 $1,670^{\circ}\text{C}$ より 100°C 高い。また Ti-6 Al-4 V 合金は液相点 $1,660^{\circ}\text{C}$ 、固相点 $1,604^{\circ}\text{C}$ である⁷⁾。比熱、熱伝導率はそれぞれ、純チタンでは $0.68 \text{ J/g} (700^{\circ}\text{C})^8)$ 、 $21 \text{ W/mK} (700^{\circ}\text{C})^9)$ であり、チタン合金では $0.59 \text{ J/g}^7)$ 、 $5.8 \text{ W/mK}^7)$ である。つまり、

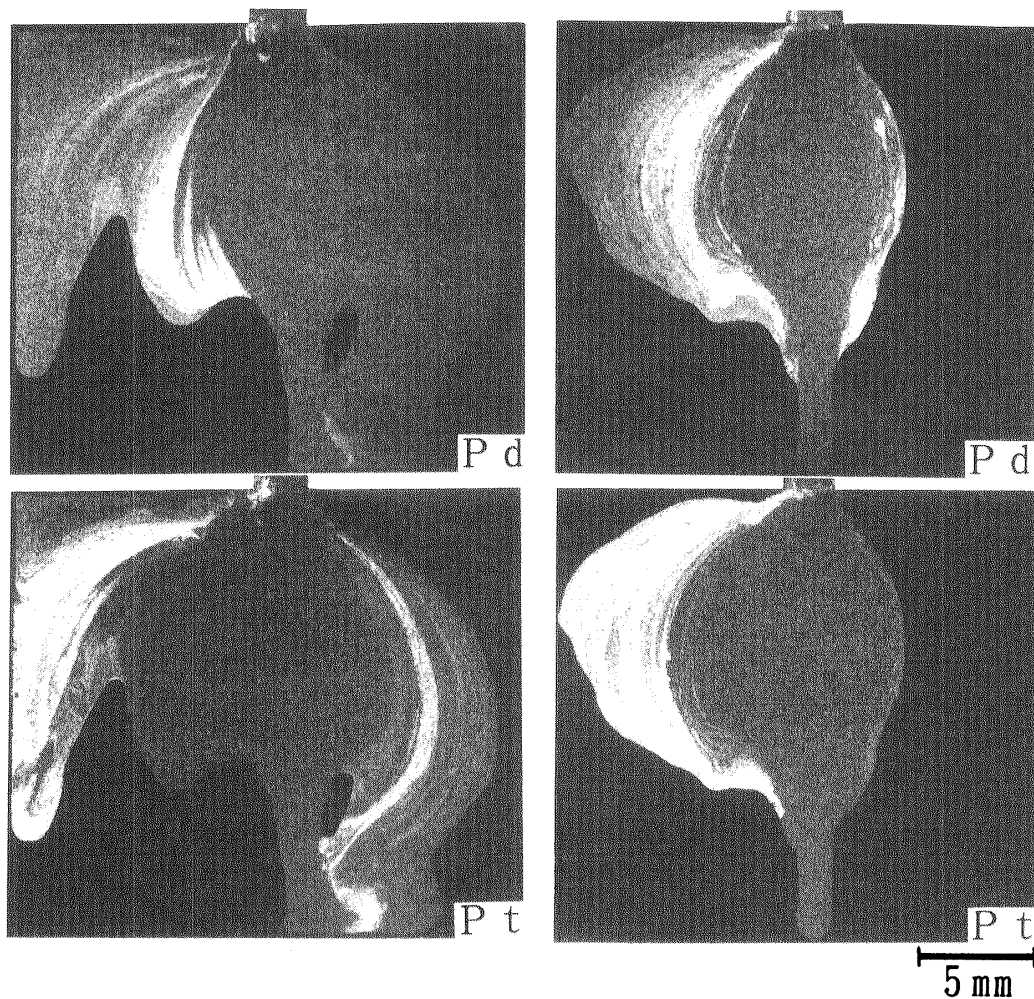


Fig. 5 Typical elemental maps of thin castings of pure titanium (left) and of the titanium alloy (right)

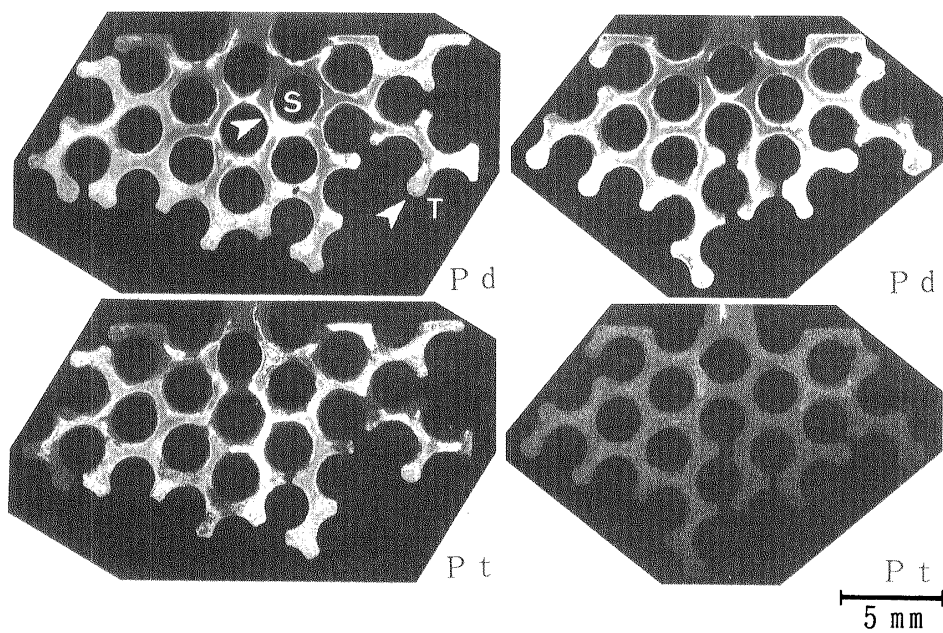


Fig. 6 Typical elemental maps of grids castings of pure titanium (left) and of the titanium alloy (right), after grinding 0.4 mm

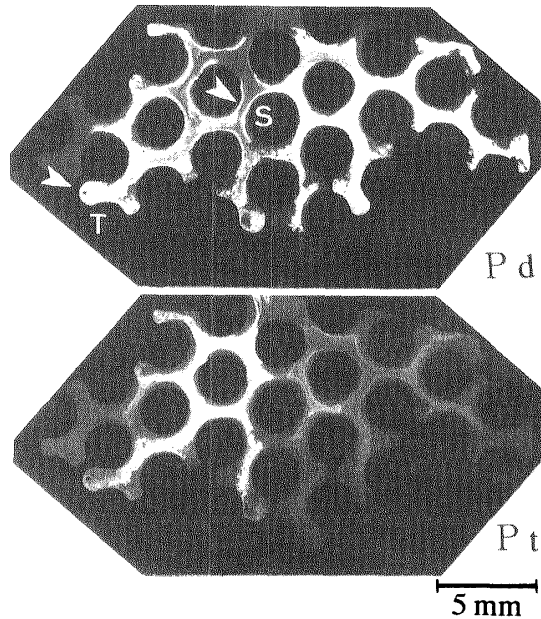


Fig. 7 Elemental maps of the grids casting of the titanium alloy, where platinum wire (tracer) was inserted near the crucible of the mold

チタン合金は純チタンと比べて、溶解の温度が若干低く、比熱が少し小さく、熱伝導率が相当に小さい。溶解が白金線を溶かす過程は厳密に考えると複雑で、白金線に最初に接触した溶湯はその線を加熱すると同時に、自身は冷却されてその線の周囲に凝固層を形成する。そして、白金線およびその周囲の凝固層は、引き続いて溶湯の流れにさらされることで、凝固層は再溶解し、また白金線の融点以上に加熱され、溶解すると考えられる。このように白金線が溶けなかった (Fig. 6 右下) 原因は溶湯温度だけでなく、熱伝導率あるいは比熱も関与していると推察される。

4. 拡大分析による凝固過程の検討

Fig. 8 はメッシュ铸造体の拡大分析した結果で、左側は Fig. 6 左、つまり純チタンを用いた場合であり、右側は Fig. 7、つまりチタン合金の場合である。それぞれ拡大部分は矢頭で示してあり、スプルーに近い部分 (S) と、先端凝固部分 (T) の2箇所である。なお右下図の (H) は内部欠陥である。

流れ途中 (S) においては、純チタンの場合だけでなくチタン合金の場合も、凝固層は鑄壁に接する境界から、Pd を全く含まない暗い層、Pd の高濃度明るい層、そして中央部は Pd 低濃度領域と、これまで繰り返し述べてきた凝固過程がそのまま現れている^{6,10)}。つまり鑄壁に接する部分に凝固層を形成しながら流れるという点に関しては純チタンもチタン合金も共通の現象である。しかも流れ抵抗に関係すると思われる凝固層表面の凹凸に関しても、これら濃度の境界から明らかかなように、どちらも滑らかで純チタンとチタン合

金で違いが認められなかった。

先端の凝固部分 (T) における Pd 分布に関しては、明らかな違いが認められた。純チタンは2, 3の少し暗い領域および、ゆっくりと凝固したことを示唆するマイクロ偏析が認められるが、全体としてはほぼ均一濃度で、しかも濃度変化が連続的である。つまりこれは同じ時期に流入した溶湯で、先端の凝固部分が形成されていることを示している。いっぽう、チタン合金ではこの分析範囲においても場所による濃度差が大きく、およそ3段階の濃度で粒子状の形態が観察される。つまり、ほとんど Pd が含まれていない黒い部分、Pd 濃度が中間的部分および高濃度の白い部分である。しかも、場所による濃度変化は不連続的であり、境界は激しい凹凸を呈し、凝固粒子特有の形態がそのまま認められる。このような濃度変化と境界形態の特徴は、一様濃度の溶湯から凝固の際分離して生じたとは考えにくく、Pd 濃度の異なる粒子を含んで流れていたと推定される。すなわち初期流入の溶湯は Pd を含まないため、それらの凝固粒子は黒く観察され、後から流入した Pd 高濃度溶湯に巻き込まれ、再溶解されることなく、分散流となって流れたことが推定される。液体に固体粒子が分散した場合は、見かけ上粘性係数の増加することが知られており¹¹⁾、このことが鑄造性を減少させている可能性が大きい。しかもこの初期凝固粒子はギザギザの外形をしているため、溶湯粘性の増加に大きく影響していることが推定される。一般に合金化した場合の鑄造性の減少は、流れ途中の凝固層凹凸による流れ抵抗の増加または、溶湯に凝固粒子を混入して流れることによる見かけ粘性係数の増加で説明されており²⁾、Ti-6 Al-4 V 合金の場合は、後者であると結論される。

最後に、Low らの結果¹⁾が今回我々の得た結果より、鑄造性に明瞭な差があったことの理由を考察する。彼らのメッシュパターンには、幅広い枠がL字形に付いており、その一辺の中央部にスプルーが植立されている。この枠はメッシュセグメントより断面積が相当大きく、ランナーバーと同じ働きをするものと推定できる。すなわちスプルーから流入した溶湯は、まずこの周辺枠に優先的に流れ、全体の鑄造性もこの流れに影響されると思われる。このような流れの順序は100% 鑄込まれていない鑄造体写真より確認される¹⁾。いっぽう我々のワックスパターンは Fig. 2 や Fig. 3、あるいは標識元素分析結果の図から分かるように、スプルーが細いセグメントに直結されており、溶湯は常に細い空間を流れている。その結果スプルーから流出した溶湯は、常に流れの遅い状態でキャビティを満たしていると推定される。粘性が関与する流れでは、流速が大きいと失われるエネルギーも大きく、粘性係数の違いが顕在化することはよく知られた事実

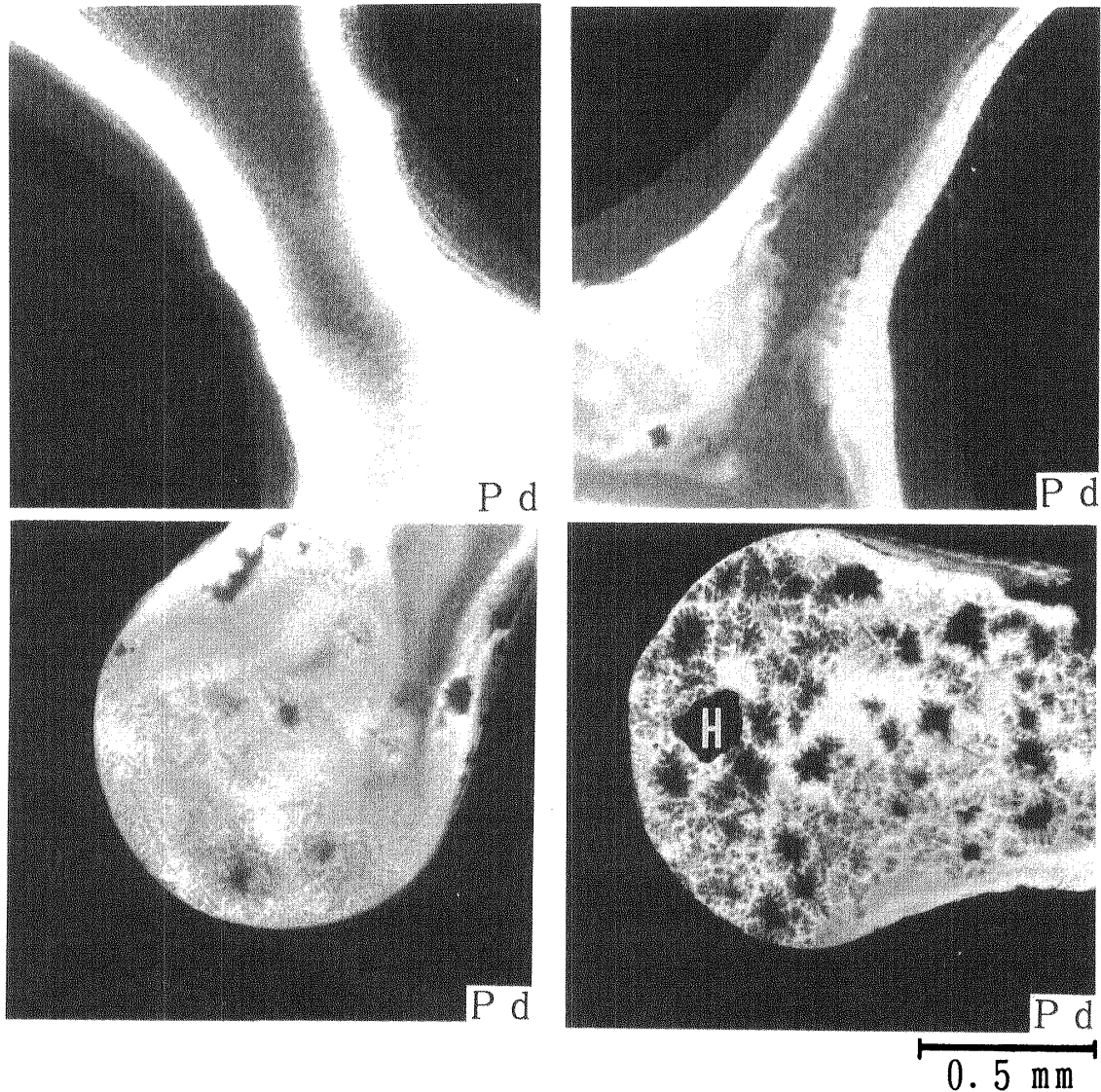


Fig. 8 Microanalysis of pure titanium (left) of portion 'S' and 'T' in Fig. 6 and of the titanium alloy (right) of portion 'S' and 'T' in Fig. 7. 'H' means an internal defect.

である。つまり彼らのワックスパターンでは、流入直後に流れの速くなる因子が存在したため、見かけ粘性係数の違いが大きく影響し、鑄造性の大きく違う結果¹⁾となったと解釈される。観点を変えれば、キャビティ形態のわずかな差が、鑄造性の違いが現れやすいか否かに関係することも、その根本原因が見かけ粘性係数の違いであることの間接的な証明とも考えられる。

結 論

純チタンとチタン合金 (Ti-6 Al-4 V) の鑄造性の違いを検討するため、充満過程の異なる3種のキャビティに鑄込んで、X線透過法による欠陥検査と標識元素溶解法により湯流れを観察した。F型で充満するキャビティでは純チタンと合金で湯回り、内部欠陥とほとんど差は認められなかったが、W型とB型で充満する場合、合金の湯回りが若干劣ることが確認された。

メッシュ鑄造体における標識元素の分布状態から、白金線の溶解が不十分であることが確認され、チタン合金の熱的性質が影響していると推定された。さらにメッシュ鑄造体先端の拡大分析の結果より、合金の場合、溶湯内に凝固粒子を含んで流れていることが分かり、純チタンと比べてチタン合金の鑄造性の劣る理由が、このような分散流であることによる見かけ粘性係数の増加にあることが推定された。

この論文の要旨は第26回日本歯科理工学会学術講演会(平成7年9月仙台)において発表した。

文 献

- 1) Low D, Best H, Mori T: An experimental model for the assesment of titanium denture casting techniques, *Dent Mater J*, **13**(1), 103-109, 1994
- 2) Flemings MC: Solidification processing, McGraw-

- Hill, 1974, 219-224
- 3) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修, 中野周二, 塩川延洋, 小林正義: 歯科精密鑄造法における「標識元素溶解法」を用いたチタン湯流れの研究 1. 流れの可視化の原理と単純な鑄造体への適用, 歯材器, **9**(4), 623-632, 1990
 - 4) 渡辺孝一, 大川成剛, 金谷 貢, 中野周二, 宮川 修, 小林正義: 一室加圧型チタン鑄造機に関する研究 第2報 鑄型通気性が鑄造欠陥に及ぼす影響, 歯材器, **14**(6), 669-677, 1995
 - 5) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修, 中野周二, 塩川延洋, 小林正義: 歯科精密鑄造法における「標識元素溶解法」を用いたチタン湯流れの研究 2. 板状鑄型における湯流れと欠陥の関係, 歯材器, **10**(1), 77-96, 1991
 - 6) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修, 中野周二, 本間ヒロ, 小林正義: 初期凝固層によるチタン湯流れの時間変化, 歯材器, **14**(1), 52-58, 1995
 - 7) 村上陽太郎: チタン合金の研究・開発の初期から現在まで, チタン, **43**(3), 173-180, 1995
 - 8) 日本化学会: 化学便覧 基礎編II, 改訂3版, 丸善, 1984, 240-240
 - 9) 日本化学会: 化学便覧 基礎編II, 改訂3版, 丸善, 1984, 74-74
 - 10) Watanabe K, Okawa S, Miyakawa O, Nakano S, Shio-kawa N, Kobayashi M: Molten titanium flow in a mesh cavity by the flow visualization technique, *Dent Mater J*, **10**(2), 128-137, 1991
 - 11) 日本流体力学会編: 流体力学ハンドブック, 丸善, 1988, 639-640