

溶体化処理による歯科鑄造用金銀パラジウム合金のミクロ
組織変化と機械的性質および電気化学的性質

梶 村 豊 彦

愛知学院大学 歯学部 歯科理工学講座
(指導：福井 壽男 教授)

愛知学院大学大学院歯学研究科博士（歯学）学位申請論文

Mechanical properties, electrochemical behavior and microstructural
change in dental casting Au-Ag-Pd alloy subjected to solution
treatment

TOYOHICO SUGIMURA

Department of Dental Materials Science
School of Dentistry, Aichi Gakuin University
(Director: Prof. Hisao Fukui)

The thesis submitted to the Graduate Faculty, School of Dentistry,
Aichi Gakuin University for Ph. D. degree

本論文の基盤論文は、次の論文です。

1. 歯科鑄造用 12wt%金銀パラジウム合金の腐食環境中における摩擦摩耗特性.
梶村 豊彦¹, 甲斐川 健太郎¹, 河村 純¹, 遠山 昌志¹, 岩瀬 晴彦¹,
新家 光雄², 赤堀 俊和³, 福井 壽男¹.
愛知学院大学歯学会誌 49 巻 1 号 pp143-148. 2011
 2. 市販歯科用金銀パラジウム合金の硬さにおよぼす凝固組織と熱処理の影響.
梶村 豊彦¹, 福井 壽男¹, 甲斐川 健太郎¹, 新家 光雄¹, 赤堀 俊和¹,
仲井 正昭², 稗田 純子².
日本歯科理工学会誌 30 巻 6 号 pp410-417. 2011
 3. 市販歯科用金銀パラジウム合金のβ相析出に及ぼす凝固および高温溶体化処理の影響.
梶村 豊彦¹, 福井 壽男¹, 新家 光雄¹, 赤堀 俊和³, 仲井 正昭²,
稗田 純子², 金 容煥².
日本歯科理工学会誌 31 巻 6 号 pp531-537. 2012
 4. 歯科鑄造用金銀パラジウム合金の高温溶体化処理と電気化学的腐食特性
梶村 豊彦¹, 福井 壽男¹, 黒田 健介⁴, 佐藤 彩乃⁴, 赤堀 俊和³.
日本歯科理工学会誌 32 巻 6 号 pp469-478. 2013
- 1) 愛知学院大学歯学部歯科理工学講座(〒464-8650 名古屋市千種区楠元町 1-100)
 - 2) 東北大学金属材料研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
 - 3) 名城大学理工学部材料機能学科(〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口 1-50)
 - 4) 名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

溶体化処理による歯科鑄造用金銀パラジウム合金のミクロ
組織変化と機械的性質および電気化学的性質

梶 村 豊 彦

目 次

第1章	序 論	1
第2章	歯科鑄造用金銀パラジウム合金の腐食環境中における摩擦摩耗特性	5
	I. 緒 言	6
	II. 実 験 方 法	6
	1. 供試材	6
	2. 試験片および熱処理	6
	3. X線回折	7
	4. ビッカース硬さ試験	7
	5. 摩擦摩耗試験	7
	6. 摩耗痕の観察	8
	7. 摩耗粉の観察および摩耗粉の大きさ分布の評価	8
	III. 実 験 結 果 お よ び 考 察	8
	1. X線回折による組織同定	8
	2. ビッカース硬さ	9
	3. 腐食環境中における摩擦摩耗特性	9
	IV. 結 言	13
第3章	液体急冷凝固法（LRS）による歯科鑄造用金銀パラジウム合金の单相化組織の溶製	15
	I. 緒 言	16
	II. 実 験 材 料 お よ び 実 験 方 法	16
	1. 実験材料	16
	2. 液体急冷凝固法	16
	3. 熱処理法	17
	4. X線回折	17
	5. SEM 観察	17
	6. TEM 観察	17

III.	実験結果および考察	18
1.	X線回折結果	18
2.	SEM観察	18
3.	TEM観察	19
IV.	結言	22
第4章	歯科鑄造用金銀パラジウム合金の硬さに及ぼす凝固組織と熱処理の影響	23
I.	緒言	24
II.	実験方法	24
1.	供試材	24
2.	液体急冷凝固	24
3.	熱処理	25
4.	ミクロ組織観察	26
5.	ビッカース硬さ試験	26
6.	引張試験	26
III.	実験結果および考察	27
1.	ミクロ組織	27
2.	ビッカース硬さ	31
3.	引張特性	34
IV.	結言	35
第5章	歯科鑄造用金銀パラジウム合金の β 相析出に及ぼす凝固および高温溶体化処理の影響	37
I.	緒言	38
II.	実験方法	38
1.	供試材	38
2.	溶解・溶体化処理	38
3.	LRSの熱処理	39
4.	ミクロ組織観察	41

5. ビッカース硬さ試験	41
III. 実験結果および考察	41
1. ミクロ組織	41
2. X線回折による構成相の同定	44
3. ビッカース硬さ	49
IV. 結 言	50
第6章 歯科鑄造用金銀パラジウム合金の高温溶体化処理における電気化学的腐食特性	53
I. 緒 言	54
II. 実験方法	54
1. 供試材	54
2. 熱処理条件	54
3. アノード分極曲線の測定	55
1). 試料電極作製	55
2). 実験手順	55
4. 分析方法	56
III. 実験結果および考察	57
1. 立ち上がり電位	57
2. 合金内に存在する相と耐食性	60
3. 腐食形態と析出相の電位	63
4. 各溶体化処理条件による耐食性への影響	65
IV. 結 言	66
第7章 単相化した金銀パラジウム合金組織の電気化学的腐食特性	69
I. 緒 言	70
II. 実験方法	70
1. 供試材	70
2. 液体急凝固法	70
3. アノード分極曲線の測定	71

1). 試料電極作製.....	71
2). 実験手順.....	71
4. 分析方法.....	71
III. 結果および考察.....	71
IV. 結 言.....	74
第8章 総 括.....	75
文 献.....	78
謝 辞.....	86

第 1 章

序 論

序 論

人類は、絶えず障害や疾病で失われた人体機能の一部を元通りに回復する処置に有史以来悩まされてきた。歯科分野においても例にもれず、人類の歴史が始まって以来、技法の開発と改善に取り組んできた。しかし、歯の疾病は、骨や軟組織のそれと異なり、歯の代謝機能が著しく低いため、他の組織と比較してその自然治癒が望めない。したがって、齲蝕や歯周病で失われた歯の機能および審美回復には、人工材料に頼らなければならない現状は現在も昔も変わらない。特に、補綴修復分野での人工材料の使用は歯科治療全体の 70%前後を占めている¹⁾。

口腔内で用いられる修復材料は、十分な機械的強度を維持し、温度および酸性・アルカリ性などの環境下において、腐食、変色および変質などが起こらず、しかも審美性を持続することが必要である。口腔の主な機能は咀嚼であり、咀嚼時には、390～800 N の咬合力が加わると報告されている^{2,3)}。この咬合力によって歯や修復物に咬耗や摩耗が生じる。また、口腔内唾液が電解液となり異種合金修復物間あるいは合金組織内の偏析などによるイオン化傾向の違いにより電気化学的腐食が起こる⁴⁾。

修復材料で最も重要なのは咬合力に耐える機械的性質を有することである。このことから、補綴修復材料には金属材料が第一選択される場合が多い。歯科修復金属材料は、純金属のまま使用されることはほとんどなく、各金属元素の特徴を生かし、強度、延性、耐食性、色調および膨張率等のバランスを考慮した合金設計がなされている。その主な構成元素は、Au、Ag、Cu、Pd、Zn、Pt、Sn、Ni、Cr、In、Fe、Co、Si、Ti、Zr、Mo、および Nb 等であり、これら 17 種類以上の元素からその主用途に応じて数種類の元素を選択し、合金設計が行われている⁵⁾。

現在使用されている歯科補綴修復用金属材料は下記に示した A～C に大別される。<A>. 金合金：(1) タイプ別金合金、(2) 白金加金合金、(3) カラット別金合金、(4) 陶材焼付用金合金、. 銀合金：(1) 金銀パラジウム合金、(2) 銀パラジウム合金、(3) 銀インジウム合金、(4) 陶材焼付用銀パラジウム合金、<C>. 非貴金属合金：(1) ニッケル-クロム合金、(2) コバルト-クロム合金および (3) チタンおよびチタン合金などである。ここに挙げた材料は鋳造用であるが、その他に加工用合金およびろう付け用合金などがある。

これら合金の中でも、金合金は非常に優れた加工性、力学的特性および耐食性を有しているため、広く用いられてきた⁶⁾。しかし、金を主成分とする金合金は、非常に高価であるため、その代替材料として比較的安価な金銀パラジウム合金が開発された。金銀パラジウム合金は、もともと戦時中に金の代替材料として研究開発された Ag-Pd 系合金を基礎とし、さらに、Au、Pd などを添加した

改良銀合金である⁷⁾。この金銀パラジウム合金は、保険適用材料として、インレー、クラウン、ブリッジ、バーおよびクラスプ等など広く歯科補綴修復物用材料として用いられている。

歯科鑄造用金銀パラジウム合金は、JIS規格⁸⁾に、化学成分、特性、試験項目および試験方法が細かく規定されている。主な化学成分として、12 mass%以上のAu、20 mass%以上のPdおよび40 mass%以上のAgと定められている。しかし、Agが多くなると、口腔内でS²⁻イオンと容易に反応して表面に黒色の硫化物(Ag₂S)を形成してしまうことで、審美性を著しく損なう。また、本合金は、Agが主成分であるため、融解中に酸素を容易に吸収するため鑄巣などの鑄造欠陥が発生しやすいという問題もある⁹⁾。このAgの変色および機械的性質の改善を目的にPdが添加されている。Pdは貴金属の中でもAgの硫化防止に最も効果的な元素であり、Agに対して40mass%以上の添加にて効果を発揮すると報告されている^{10, 11)}。また、Cuは、Agとの共晶反応により液相点を低下させ、鑄造性を改善させる効果および固溶強化あるいはAu-CuおよびPd-Cu規則格子の形成に起因した強化作用があり、機械的強度を向上させるため添加されている。Auは、脱ガス、鑄造時の流動性、耐食性および耐変色性の改善のために添加されている。また、Znは、それ自身の酸化作用により、脱ガスおよび脱酸作用効果のために微量添加されている。さらに、結晶粒の微細化効果による強度向上のためIrが微量添加¹⁰⁻¹²⁾されている。

このように、金銀パラジウム合金は、構成元素であるAg、Pd、Cu、Au、Znおよび微量添加元素が効果的に設計・配分された歯科金属材料である。

近年、この種金銀パラジウム合金において、溶体化処理時において特異な力学的特性変化が報告されている¹³⁾。973 Kでの溶体化処理では、引張強さ390-590 MPaと軟化状態を示すが、その後の時効処理(673 K)にて、引張強さが640-980 MPaの強化傾向を示す。しかし、溶体化温度を1123K程度まで上昇させると、引張強さは950 MPaを超え、溶体化処理のみで時効処理を超える強度向上が報告されている。この強化機構は、fcc-Ag固溶体単相となることで固溶強化機構によって強度が向上すると報告¹³⁾されているものと、高温溶体化処理後の冷却過程でPdCu規則相のβ'相が析出するためとの報告がある¹⁴⁾。

このように、本合金は特異な強化メカニズムを有するが、そのメカニズムに関しては未だ不明な点が多い。種々の溶体化温度における本合金のマイクロ組織は、母相のα相および金属間化合物である粒β相が複雑に混在したマイクロ組織を呈するが、このマイクロ組織が力学的特性および腐食特性に及ぼす影響についての研究は行われていない。このような背景から、本合金の溶解および凝固条件におけるマイクロ組織挙動から強化メカニズムと腐食特性に与える影響を検討する必要がある。

そこで、本研究では歯科用金銀パラジウム合金の合金融解条件、凝固条件お

よび溶体化処理条件におけるマイクロ組織を系統的に調査し、溶体化処理における特異硬化メカニズムを解明し、機械的性質および腐食特性に及ぼす影響を検討することとした。

本論文は、下記の 8 章から構成される。第 1 章は序論で本研究の背景と目的について上記で述べた。第 2 章では、この金銀パラジウム合金の時効処理および溶体化処理が腐食環境中の摩擦摩耗特性に及ぼす影響について述べる。第 3 章では、特異硬化メカニズムを系統的に解明するためには単相化の凝固組織が必要不可欠である。 β 相の析出は冷却速度に影響されることから、冷却速度が極端に早い液体急凝固法 (LRS) を採用し α 単相組織合金の溶製を試み、凝固組織内の β 相の有無、その後の高温溶体化熱処理を施した際の組織状態について XRD、TEM 観察から調査・検討する。第 4 章では、合金融解鑄造法と冷却速度が β 相、 β' 相の析出に及ぼす影響と、その後の熱処理条件によるマイクロ組織変化と硬さとの関係について、遠心鑄造法および液体急速凝固法の比較から検討する。第 5 章では、単相化合金を再融解した場合の冷却速度とマイクロ組織との関係について述べる。再融解後、水冷および空冷凝固させた場合の凝固組織観察、および高温溶体化熱処理における β 相の析出挙動と硬さとの関係について検討する。第 6 章では、12 mass% Au、20 mass% Pd が一定で、銅/銀比が異なる金銀パラジウム合金の溶体化処理におけるマイクロ組織と電気化学的腐食特性との関係について述べる。第 7 章では単相化した合金組織の電気化学的腐食特性について述べる。第 8 章では本研究で得られた成果の総括である。

第2章

歯科鑄造用金銀パラジウム合金の腐食環境中における摩擦摩耗特性

I. 緒 言

歯科修復合金の摩擦摩耗試験に関する研究は、歯ブラシ摩擦摩耗試験、上部と下部の試験片に負荷をかけ衝撃的に接触させて滑走させる衝撃滑走摩擦摩耗試験機を用いた研究^{15, 16)}や滑走のみの摩擦摩耗試験機の研究¹⁷⁻²⁰⁾が報告されている。口腔内では、さらに対合歯間に往復摩擦摩耗が起こっている。この往復摩擦摩耗はクラウンやブリッジおよび有床義歯の人工歯などの歯冠修復物²¹⁻²⁵⁾や矯正装置²⁶⁻³²⁾のワイヤーにも起こることから現在までいろいろ研究されている。これらの研究によれば往復摩擦摩耗をフレッティング摩耗^{21, 22, 25-27, 33)}とスライディング摩耗^{23, 24, 26, 28-32)}の2種類の摩耗形態で種々報告されている。フレッティング摩耗は積極的に微小な往復運動を受けもつ部分に起こる摩耗で大気中では微細な酸化摩耗粉が生ずるといわれている。一方、スライディング摩耗はすべり距離が大きい場合に起こる摩耗といわれている^{23, 32)}。

また、鑄造冠は熱処理によりマイクロ組織が変化し、飲食や咀嚼時には種々の腐食環境下にさらされている。このマイクロ組織の違いが腐食環境下における金属の摩擦摩耗特性にどのような影響与えるかを知ることは、金属修復物の熱処理条件を決定する上で極めて重要である。

本研究では歯科鑄造用12%金銀パラジウム合金に1073 K以上の温度で溶体化処理を行うと硬さが向上すると報告¹³⁾されていることから、この温度で溶体化処理、時効処理を施し、塩化物水溶液からなる腐食環境中での摩擦摩耗試験を行い、本合金の熱処理によるマイクロ組織と摩擦摩耗特性との関係を検討した。

II. 実験方法

1. 供試材

本研究の供試材には、市販の歯科鑄造用12wt%金銀パラジウム合金（石福金属興業製、キンパラ S-12:組成 Au 12wt%、Pd 20wt%、Ag 51wt%、Cu 14.5wt%、Zn 2wt%）の圧延板（15×12×0.5 mm）と線引き丸棒材（φ3×1.3 mm）を用いた。

2. 試験片および熱処理

本合金を、0.1 Paの真空雰囲気炉にて溶体化温度1073 Kおよび1123 Kで3.6 ks保持後水冷の溶体化処理を施したもの、さらに、1123 Kでの溶体化処理材を0.1 Paの真空雰囲気炉中にて673 Kで1.8 ks保持後水冷の時効処理を施したものを溶体化・時効材とした。本論文では、以後、購入したままの合金をAsと表記し、1073 Kで溶体化処理（Water Quenching）を施した試料を1073WQ材、1123Kで溶体化処理を施した試料を1123WQ材、1123 Kで溶体処理後、673 Kで時効処理（Aging Treatment）を施した試料をAT673材とそれぞれ表記する。

上述の各熱処理を施した本合金圧延板の表面をエメリー研磨紙1500番まで湿式研磨後、さらに0.05 μmのアルミナ粉末にてバフ研磨し、鏡面仕上げを行い試

この図については
愛知学院大学歯学会誌 49(2): 143 -148 .2011 を参照ください。
医学文献検索サービスメディカルオンライン
<http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo=ch8aichi&UserID=163.214.65.25> で閲覧できます。

Fig. 2-1 Geometries of wear specimen and pin in mm.

験片とした。相手材には、受け入れ状態の本合金丸棒材から先端を直径 1 mm にピン状に機械加工し、先端表面をエメリー研磨紙 1500 番まで湿式研磨したものを使用した。試験片および相手材の形状を Fig. 2-1 に示す。

試験片および相手材は、アセトン中で 5 分間以上の超音波洗浄を行った。

3. X線回折

マイクロ組織の同定は、エメリー研磨紙 1500 番まで湿式研磨後、0.05 μm のアルミナ粉末にてバフ研磨し、鏡面仕上げした各試料について行った。同定は強力 X 線回折装置（理学電機製、RINT-2500）を用い、管球を Cu-K α 、管電圧 30 kV、管電流 130 mA、スリット幅 0.15 mm の回折条件で行った。

4. ビッカース硬さ試験

各試料の硬さは Vickers 硬さ試験機（AKASHI、MVK-G1）にて、荷重 1.96 N (200 gf)、保持時間 15 s で測定した。なお、測定点は各試料で 8 点としその平均値をその試料におけるビッカース硬さとした。

5. 摩擦摩耗試験

摩擦摩耗試験は、摩耗の標準試験法 JSME S 013³⁴⁾ 準拠して行った。摩擦摩耗試験機には、Fig. 2-2 に示す Pin-on-disk type 摩擦摩耗試験機（レスカ社、FPR-2000）を用いた。摩擦摩耗環境は 310 K 一定とした蒸留水、0.9 mass%NaCl 水溶液、3 mass%NaCl 水溶液および人工唾液（商品名サリベート：NaCl: 42.2mg、KCl: 60.0mg、CaCl₂: 7.3mg、MgCl: 2.6mg、K₂HPO₄: 17.1mg）とし、負荷荷重 9.8 N、摺動半径 3 mm、摺動速度 31.4 mm/s (100 rpm) および摺動距離 4.71 $\times 10^5$ mm (回転数 25,000 回転) の試験条件で行った。

摩擦摩耗特性の評価は、試験前および試験後の試験片および相手材の重量をそれぞれ 0.001 g 精度の電子天秤にて測定し、次式にて算出した摩耗重量減少量 W によって行った。

$$W = W_0 - W_1 \quad \dots (1)$$

ここで、W:摩耗重量減少量(mg) W_0 :試験前の重量(mg) W_1 :試験後の重量(mg)

この図については

愛知学院大学歯学会誌 49(2): 143 -148. 2011 を参照ください。

医学文献サービスメディカルオンライン

<http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo>

<http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo>で閲覧できます。

Fig. 2-2 Schematic drawing of friction wear testing machine.

6. 摩耗痕の観察

摩擦摩耗試験後の試験片における摩耗痕中心部および摩耗痕端部の観察は、試験片をアセトンで洗浄後、SEM（日本電子製、JSM-6300）を用いて行った。

7. 摩耗粉の観察および摩耗粉の大きさ分布の評価

摩耗粉観察は、摩耗粉をメタノールで洗浄後、SEM を用いて行った。また、これらの摩耗粉写真より、画像解析装置を用いて摩耗粉の面積を測定し、その面積と同じ円の直径を摩耗粉の大きさとしてその分布割合を調査した。また、摩耗粉の大きさ分布の評価は、各熱処理材で 300 個以上の摩耗粉について行った。

III. 実験結果および考察

1. X線回折による組織同定

Fig. 2-3 に、本供試材の 1073WQ 材、1123WQ 材および AT673 材の X 線回折結果を示す。1073WQ および 1123WQ 材では α 相および PdCu 金属間化合物である β 相が同定された。1073WQ 材と 1123WQ 材の比較から、溶体化温度が高くなると、 $2\theta=39^\circ$ 、および 45.5° に現れている α_2 相のピークが高くなり増加する。

また、 β 相のピークは低くなり減少していることがわかる。これは、溶体化温度の上昇に伴い、 α_1 相中の Cu が α_2 相中に固溶する量が増加したためである。

一方、AT673 材は α 相、 α_1 相および β 相から構成されている。溶体化温度が低い場合のマイクロ組織は、fcc 構造である Cu-rich の α_1 相および Ag-rich の α_2 相さらに PdCu 系の β 相の三相から構成される。しかし、溶体化温度の上昇に伴い、 α_1 相が α_2 相に固溶することで α_1 相が減少する。さらに、溶体化温度を融点直上付近に上昇すると α_1 相に加え β 相も α_2 相に固溶し、 α_2 相となる。これは福井、遠山らによる X 線回折の結果^{13, 35, 36)}と一致するが、TEM 観察から β' 相が報告されている¹⁴⁾。本合金を 673 K で時効処理を施した

AT673 材では、 β 相が析出している。

この図については
愛知学院大学歯学会誌 49(2): 143 -148. 2011 を参照ください。
医学文献検索サービスメディカルオンライン
<http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo=ch8aichi&UserID=163.214.65.25> で閲覧できます。

Fig. 2-3 X-ray diffraction patterns of Au-Ag-Pd alloy according to each heat treatment.

2. ビッカース硬さ

各熱処理試料の硬さ結果を Fig. 2-4 に示す。市販まま材の硬さ 180 HV に比較して、1073WQ 材、1123WQ 材および AT673 材はそれぞれ 230 HV、270 HV、295 HV を示し、時効処理したものが最も硬い。

この図については
愛知学院大学歯学会誌 49(2): 143 -148 . 2011 を参照ください。
医学文献サービスメディカルオンライン
<http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo=ch8aichi&UserID=163.214.65.25> で閲覧できます。

Fig. 2-4 Relationship between heat treatment and Vickers hardness number.

3. 腐食環境中における摩擦摩耗特性

各熱処理材につき、Pin-on-disk type 摩擦摩耗試験機を用いて、310 K 一定とした蒸留水、0.9%NaCl 水溶液、3%NaCl 水溶液および人工唾液中において、負荷荷重 9.8 N、摺動半径 3 mm、摺動速度 31.4 mm/s (100 rpm) および摺動距離 4.71×10^5

この図については

愛知学院大学歯学会誌 49(2): 143 -148 . 2011 を参照ください。

医学文献検索サービスメディカルオンライン

<http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo>

[=ch8aichi&UserID=163.214.65.25](http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo) で閲覧できます。

Fig. 2-5 Relationship between testing environment and weight loss of wear specimen and pin.

mm (回転数 25,000 回転) の試験条件で摩擦摩耗試験を行った場合の試験片の摩耗重量減少量の結果を Fig. 2-5 に示す。蒸留水中で摩擦摩耗試験を行った場合、試験片の摩耗重量減少量は、 α_1 相および α_2 相が存在する 1073WQ 材、 α_2 相の多い 1123WQ 材および β 相が多く析出している AT673 材の試験片の摩耗重量減少量は、ほぼ同等の値となっている。

0.9%NaCl 水溶液および 3%NaCl 水溶液中で摩擦摩耗試験を行った場合、試験片の摩耗重量減少量は、蒸留水中の場合とほぼ同等の傾向を示している。しかし、試験片の摩耗重量減少量は、 β 相が多く析出している AT673 材で最も小さくなっている。どの熱処理材においても試験片の摩耗重量減少量は、蒸留水の場合と比較して小さくなっている。また、NaCl の濃度が増加すると試験片の摩耗重量減少量は、小さくなっている。

0.9%NaCl 水溶液と人工唾液では、液中の NaCl 濃度はほぼ同等であるが、人工唾液中の場合、試験片の摩耗重量減少量は、どの熱処理材においても蒸留水、0.9%NaCl 水溶液および 3%NaCl 水溶液中の場合と比較して著しく小さくなっている。そこで、蒸留水、0.9%NaCl 水溶液および 3%NaCl 水溶液中における摩擦摩耗試験後の摩耗形態の状態を観察した。蒸留水、0.9%NaCl 水溶液および 3%NaCl 水溶液中における摩擦摩耗試験後の試験片の摩耗痕端部の SEM 写真を Fig. 2-6 に示す。なお、人工唾液中においては、わずかに摩擦した形跡は見られるが、はっきりとした摩耗痕は得られなかった。

Fig. 2-6 の SEM 写真からいずれの熱処理条件においても凝着物が剥離したと思われる形跡が見られる。しかし、この凝着物の大きさは各熱処理材において異なり、蒸留水中の場合には、 β 相が多く析出している AT673 材で最も小さく、1073WQ および 1123WO ではほぼ同程度の大きさである。この傾向は、0.9%NaCl 水溶液および 3%NaCl 水溶液中においても同様であるが、その大きさは 3%NaCl 水溶液、0.9%NaCl 水溶液、蒸留水の順に大きくなっている。また、本合金は

この図については

愛知学院大学歯学会誌 49(2): 143 -148. 2011 を参照ください。

医学文献検索サービスメディカルオンライン

<http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo>

[=ch8aichi&UserID=163.214.65.25](http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo) で閲覧できます。

Fig. 2-6 SEM micrograph of wear mark at edge of wear specimens according to each heat treatment as tested in various solutions.

この図については

愛知学院大学歯学会誌 49(2): 143 -148. 2011 を参照ください。

医学文献検索サービスメディカルオンライン

<http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo>

[=ch8aichi&UserID=163.214.65.25](http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo) で閲覧できます。

Fig. 2-7 Wear particle size distributions of Au -Ag -Pd alloys according to each heat treatment as tested in various various heat treatments.

3%NaCl 水溶液中におけるアノード分極試験によって試験片表面に腐食を生じと考えられたが、摩擦摩耗試験後の試験片の摩耗痕部に、変色、塩素による腐食および塩化銀の被膜は見られない。本実験で腐食を認めないのは、試験時間が短く、試験片表面が溶液中に暴露される時間が短いことによると考えられる。

次に、塩素の摩擦摩耗への影響を、蒸留水および 3%NaCl 水溶液中における摩擦摩耗試験後の摩耗粉との関係から検討するため摩耗粉の SEM 観察を行った。蒸留水および 3%NaCl 水溶液中における摩擦摩耗試験後の SEM 観察から求めた摩耗粉の大きさの分布を Fig. 2-7 に示す。1073WQ、1123WO および AT673 のいずれの条件でも蒸留水中の摩耗粉は 3%NaCl 水溶液中の場合に比べ、大きい摩耗粉の割合が多い。蒸留水および 3%NaCl 水溶液中のどちらの場合においても同様である、しかし、AT673 材では、1073WQ および 1123WO と比較して小さい摩耗粉の割合が多い。

本研究による摩耗痕および摩耗粉の SEM 観察から、本合金同士の摩耗形態は、凝着摩耗³⁷⁻⁴⁰⁾であるといえる。凝着摩耗には、摩耗量が大きく表面損傷が激しいシビア摩耗³⁷⁾と摩耗量が小さく表面損傷の少ないマイルド摩耗³⁸⁾がある。マイルド摩耗は、シビア摩耗によって発生した細かい酸化物が固体面に固着し、摩擦面全体に広がった時に遷移する摩耗である³⁹⁾。金属同士の摩耗におけるシビア摩耗とマイルド摩耗の典型的な相違点として、シビア摩耗では数 10 μm 以上の金属光沢をもつ大型の摩耗粉を生成し、マイルド摩耗では数 10 μm 以下の黒鉄色の微細な摩耗粉を生成する特徴がある⁴⁰⁾といわれる。さらに、この摩耗

この図については

愛知学院大学歯学会誌 49(2): 143 -148 . 2011 を参照ください。

医学文献検索サービスメディカルオンライン

<http://mol.medicalonline.jp/library/archive/select?jo>

[=ch8aichi&UserID=163.214.65.25](#) で閲覧できます。

Fig. 2-8 Schematic explanation of adhesive wear mechanism.

粉の特徴に基づいた純 Ag 同士の摩耗は、小規模な移着成長・脱落過程を繰り返すシビア摩耗に分類³⁷⁾されている。この報告から、Fig. 2-6 に示した本研究で得られた摩耗粉の大きさや特徴から類推すると、本合金同士の摩耗は凝着摩耗のシビア摩耗に分類されると考える。

次いで、凝着摩耗機構の模式図を Fig. 2-8 に示す。凝着摩耗では、接触する二固体面の表面突起部が凝着し、摩擦によって繰り返しせん断応力を受けるため、表面突起部が破断され、小片として剥離する。この小片（移着素子）は、再び固体面に移着する。移着した小片は、必然的に表面突起となるため再び固体面と接触・凝着し、その破断時に新たな小片と結合する。このプロセスを繰り返すことで成長し、やがて摩耗粉として接触する二固体面から脱落する。凝着摩耗は、このような移着素子の成長・脱落を繰り返すことにより進行する摩耗である³⁸⁾。凝着摩耗になる原因は、固体の接触部分の表面状態および摩擦による接触部の変形²⁷⁾などが考えられる。そのため、凝着摩耗の摩耗重量減少量は、接触する表面の状態に大きく依存すると考えられる。人工唾液中での摩擦摩耗量が著しく小さいのは、人工唾液中の成分が合金表面を滑らかにした結果によると推察する。

IV. 結 言

歯科修復に応用されている歯科鑄造用 12%金銀パラジウム合金の熱処理条件が種々の腐食環境下で、摩擦摩耗特性に及ぼす影響を検討し、以下の結言を得た。

1. いずれの腐食溶液においても、1123WQ 材、1073WQ 材および AT673 材の摩耗重量減少量には、大きな差がなかった。
2. 本合金同士の摩擦摩耗試験における摩耗形態は、凝着摩耗におけるシビア摩耗であり、全摩耗重量減少量は、接触面の表面粗さに依存する傾向を示した。
3. 蒸留水、0.9%NaCl 水溶液、3%NaCl 水溶液および人工唾液中で摩擦摩耗試験を行った場合、すべての熱処理材において試験片の摩耗重量減少量は、蒸留水、0.9%NaCl 水溶液、3%NaCl 水溶液および人工唾液の順に小さくなった。また、蒸留水、0.9%NaCl 水溶液、3%NaCl 水溶液および人工唾液中における摩擦摩耗試験後の摩耗痕部および摩耗粉には、変色、塩素による腐食および塩化銀の被膜は見当たらず、腐食の影響は見られなかった。
4. 蒸留水および 3%NaCl 水溶液中のどちらの場合においても、AT673 材は 1073WQ 材および 1123WQ 材と比較し摩耗粉の大きさが最も小さかった。

以上の結果から、臨床で本合金による修復物は、摩擦摩耗の観点から時効処理して使用するのが望ましい。

第3章

液体急凝固法（LRS）による歯科鑄造用金銀パラジウム合金の

单相化組織の溶製

I. 緒言

近年、歯科鑄造用金銀パラジウム合金において、高温で溶体化処理を施すと特異的な力学的特性を示すと報告されている。この場合、973 K 前後での溶体化処理では、引張強さが 390-590 MPa の軟化状態を示し、その後の時効処理 (673 K) にて、引張強さが 640-980 MPa の強化傾向を示す。しかし、溶体化温度を 1123 K 程度まで上昇させると、引張強さは 1 GPa を超え、溶体化処理だけで時効処理の結果を超えるという報告されている。この場合、fcc-Ag 固溶体単相となることで固溶強化機構によって強度が向上すると報告されている^{13, 35, 36)}。一方、引張強さが軟化状態時の 2 倍以上の 1 GPa を上回る強化メカニズムは固溶硬化でなく 1123 K の高温溶体化処理後における冷却過程で、PdCu 規則相を析出することによるとの報告がある^{14, 41)}。

このように、本合金は溶体化処理により特異な強化^{13, 14, 35, 41)}を有するが、そのメカニズムに関しては未だ不明な点が多いのが現状である。しかし、本合金の種々の温度における溶体化処理状態では、母相である α 相および金属間化合物である β 相が複雑に混在したマイクロ組織を呈しており、各相の力学的特性に及ぼす影響に関する研究は行われていないのが現状である。

本合金の強化メカニズムが固溶強化あるいは析出強化の影響によるのかを詳細に解明するためには、出発組織に β 相が存在しない α 単相組織の合金を溶製することが不可欠である。

そこで、本研究は、歯科鑄造用金銀パラジウム合金を液体急凝固法²⁹⁾で融解し銅鑄型に鑄造し、 α 単相組織合金の溶製を試みる。その後、高温溶体化熱処理を施した際の組織変化を SEM、TEM および XRD から検討した。

II. 実験材料および実験方法

1. 実験材料

供試材には、Au : 12.0、Pd : 20.0、Ag : 51.0、Cu : 14.5、Zn : 2.0、other : 0.5mass% の化学組成からなる市販の歯科用金銀パラジウム合金 (石福金属興業製、キンパラ S-12) 熱間圧延材 (W: 52 mm × L: 132 mm × T: 2.0 mm) を用いた。

2. 液体急凝固法

β 相を強制固溶させることを目的とし、液体急凝固装置 NEV-A-1(日新技研株式会社)を用いて試料を作製した。機械加工にて短冊状 (5 mm×15 mm×2 mm) にした合金をるつぼ底部に直径 0.3 mm のノズルのある装置付属の石英管るつぼに入れ、電磁誘導加熱により融解させた。融解後 3 秒保持し、石英管るつぼを 0.2 MPa のアルゴンガスで加圧し、平行部長さ 4.0 mm、幅 2.0 mm および厚さ 1.0 mm の平板型引張試験片に加工した銅割り鑄型 (100 mm×50 mm×50 mm) へ加圧鑄造した。液体急凝固法と銅鑄型の模式図を Fig.3-1 に示す。液体急凝固法

により作製された合金の化学組成はいずれも公称組成とほぼ同等であった。

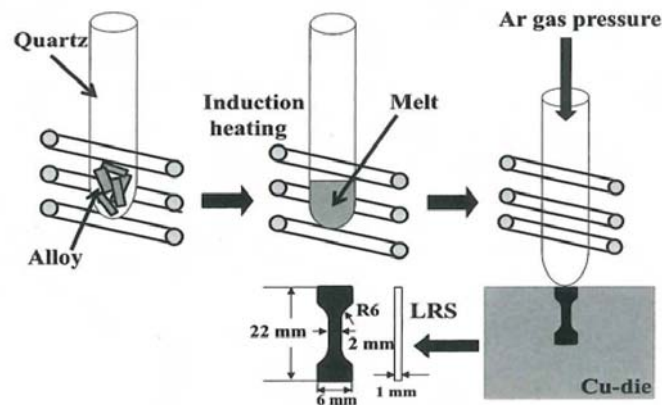


Fig. 3-1 Schematic drawing of liquid rapid solidification method for dental casting Au-Ag-Pd alloy.

3. 熱処理法

液体急冷凝固法により作製した同材を LRS と表記し、同材を石英管に 0.1 Pa の減圧にて真空封入し、1123 K にて 3.6 ks 保持後水冷の溶体化処理を施したものを 1123WQ_{LRS} と称する。

4. X 線回折

X 線回折装置 (XRD) による構成相の同定は、各試験片表面に対し、#4000 までの耐水研磨紙による湿式研磨および 0.3 μm アルミナ懸濁液にて鏡面研磨を施し、強力 X 線回折装置 (理学電機、Ultima IV) を用いて行った。本測定では、管球に Cu を用い、管電圧および管電流をそれぞれ 40 kV および 40 mA とした。

5. SEM 観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) によるマイクロ組織観察は、各引張試験片表面に対し #4000 までの耐水研磨紙にて湿式研磨および 0.3 μm アルミナ懸濁液にて鏡面研磨後、SEM (JOEL、5410LV) を用いた反射電子像 (Back Scattered Electron (BSE) Image) を撮影することにより行った。なお、各相の判別は、SEM に付属しているエネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy) を用いて面分析による元素マッピングにて行った。

6. TEM 観察

透過型電子顕微鏡 (TEM) および高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 観察用試料は、各試験片からワイヤー放電加工により直径 3.0 mm および厚さ 1.0 mm の円盤状試料を切り出し、各円盤状試料表面に対して、#4000 までのエメリー紙

による湿式研磨を施し、その厚さを約 0.05 mm に調整した。その後、同試料に対して、ディンプルグラインダー (Gatan 社製) を用いて厚さ約 0.02 mm まで鏡面研磨し、最終的にイオンミリングにて中心部付近に数 10~100 μm の穴を開け、仕上げは 1.5 kV で透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用の薄膜試料を作製した。合金のマイクロ組織観察は、日本電子社製の透過電子顕微鏡 (JEM-3200 FSK) にて加速電圧 300 kV にて行った。

III. 実験結果および考察

1. X線回折結果

Fig. 3-2 に LRS および 1123WQ_{LRS} における X 線回折結果を示す。LRS では、fcc 構造を呈する α 相、 α_1 相および α_2 相の回折ピークが確認できるが、 β 相の回折ピークは確認できない。すなわち、LRS のマイクロ組織は、fcc 構造を呈する α 相、Cu-rich の α_1 相および Ag-rich の α_2 相の三相から構成されている。一方、1123WQ_{LRS} の XRD 結果、 α 相 および若干の α_2 相が確認できる。これは、溶体化処理時に α_1 相が母相の α 相に固溶するため、 α_1 相が消失し母相の α 相と α_2 相となる。

この図については、投稿準備中のため非公開です。

Fig. 3-2 XRD profiles of (a) LRS and (b) 1123WQ_{LRS-ST}.

2. SEM 観察

Fig. 3-3 に LRS および 1123WQ_{LRS} のマイクロ組織の BSE 像、Fig. 3-4 に EDX 結果を示す。LRS の凝固組織はデンドライト状のマイクロ組織を呈しており、初晶の α 相が成長しデンドライト界面において添加元素に濃度差が生じていることから、同界面には α_1 相および α_2 相が存在していると考えられる。この場合、PdCu 系の粗大な β 相は XRD 測定から確認できなかったことから、液体急凝固法により β 相の析出は抑制されたと考えられる⁴²⁾。

一方、1123WQ_{LRS} のマイクロ組織は均一な組織を呈しており、LRS で観察されたデンドライト状のマイクロ組織は観察できない。このことから、デンドライト界面に存在した α_1 相および α_2 相は、溶体化処理によって α 相中に固溶したと考えられる

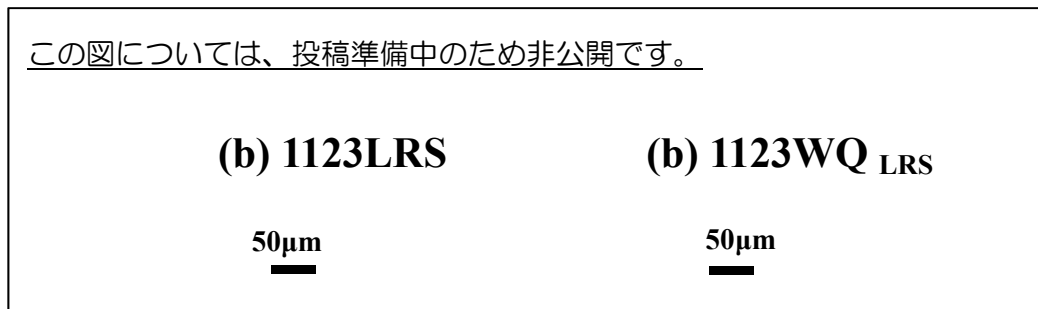


Fig. 3-3 BSE images of (a) LRS and (b) 1123WQ_{LRS}.

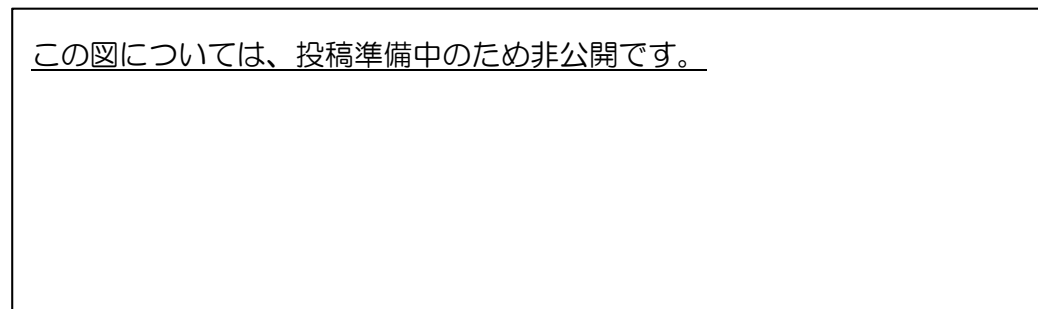
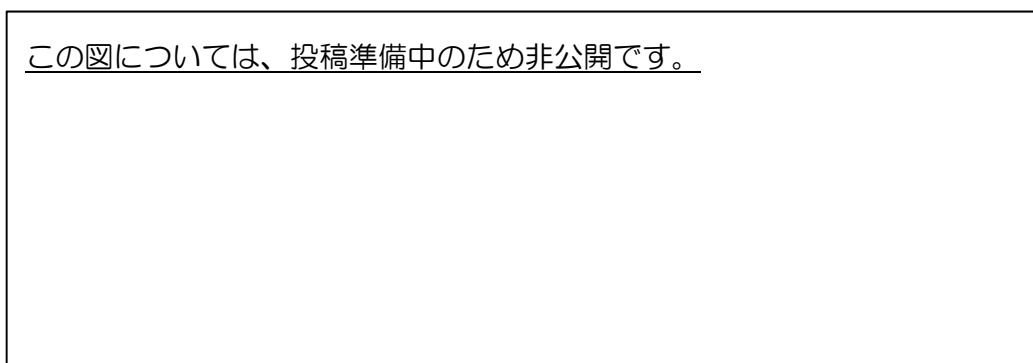


Fig. 3-4 BSE image and results of element mapping by WDX analysis on specimen surface of (a) LRS and (b) 1123WQ_{LRS}.

3. TEM 観察

Fig. 3-5 に LRS および 1123WQ_{LRS} におけるマイクロ組織の低倍率の明視野像 (BF)、走査透過電子顕微鏡像 (STEM) および制限視野電子回折パターン (SADP) を示した。この BF 像から LRS および 1123WQ_{LRS} のいずれも、母相中に析出物は確認できず、SADP より fcc の α 相のみであることがわかる。さらに、コントラストの違いやスポットストリークがみられないことから、結晶構造が同じで合金組成にも差が認められず、両者とも fcc タイプの母相からな



(a) bright field (BF) images, (b) STEM image and (c) SAD pattern

Fig. 3-5 Results of TEM observation of LRS and 1123WQ_{LRS}.

っている。また、XRD 結果から α_1 相、 α_2 相が同定されているが、TEM 像から

は観察されないのは、 α_1 相と α_2 相の分布状態が TEM 観察できる領域に比べて、間隔がはるかに大きいため観察できなかつたと推察される。

しかし、Fig. 3-6 に示したように LRS の STEM 像から α 相粒界領域にコントラストの違いがみられ、EDS マッピング像結果から、 α_1 相あるいは α_2 相とみられるコントラストが観察できた。この結果、Cu と Ag が補完する関係に在ることわかる。Fig. 3-7 に LRS および 1123WQ_{LRS} 組織における十字点の箇所を EDX で測定した半定量分析結果と STEM マッピング像を示した。いずれの試料も Ag、Au、Pd、Cu および Zn は合金組成濃度と同じに均一に分布していた。

この図については、投稿準備中のため非公開です。

Fig. 3-6 STEM and EDS mapping image of LRS (Cu and Ag mixing).

この図については、投稿準備中のため非公開です。

Fig. 3-7 STEM mapping and quantitative analysis of LRS and 1123WQ_{LRS}.

この図については、投稿準備中のため非公開です。

Fig. 3-8 BF and HRTEM image of LRS and 1123WQ_{LRS}.

Fig. 3-8 に LRS および 1123WQ_{LRS} におけるマイクロ組織の HRTEM 像結果を示す。いずれの試料にも BF より、析出物の存在は確認できないが、LRS の HRTEM 像では # 状の網目形状の組織が観察できる。これは析出物ではなく、液体急冷凝固の過程で生じた凝固ひずみと推察される。すなわち、急冷凝固の際にひずみが発生した結果、この様な # 模様が観察されたのであろう。

一方、1123WQ_{LRS} の HRTEM 像では、LRS に観察された網目状の組織は確認できない。

そこで、各凝固組織の硬さを測定した。硬さ測定は Vickers 硬さ試験機 (AKASHI、MVK-G1) にて、荷重 1.96 N(200 gf)、保持時間 15 s で測定した。その結果、LRS および 1123WQ_{LRS} でそれぞれ 230 HV、210 HV で溶体化処理により硬さが減少したことから、このことから、この硬さの減少は、凝固過程で生じた凝固ひずみが溶体化処理により緩和されたと考えられる。

Fig. 3-9 および Fig. 3-10 に合金の構成元素の定量分析の結果を示す。Fig. 3-9 に LRS および 1123WQ_{LRS} における 11 箇所 (A~F) の分析位置を記号で示し、Fig. 3-10 に元素含有量を原子%で示した。いずれの試料においても含有元素である Au、Ag、Cu および Zn の分布には差がなく均一に分布している。しかし、Pd は若干偏析している傾向がみられる。

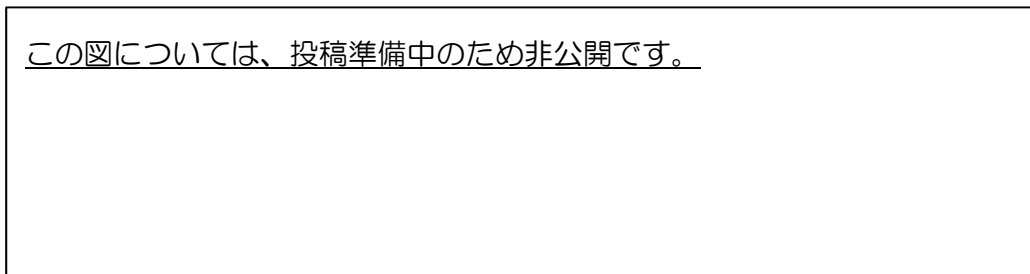


Fig. 3-9 Element analysis point of (a) LRS and (b) 1123WQ_{LRS}.

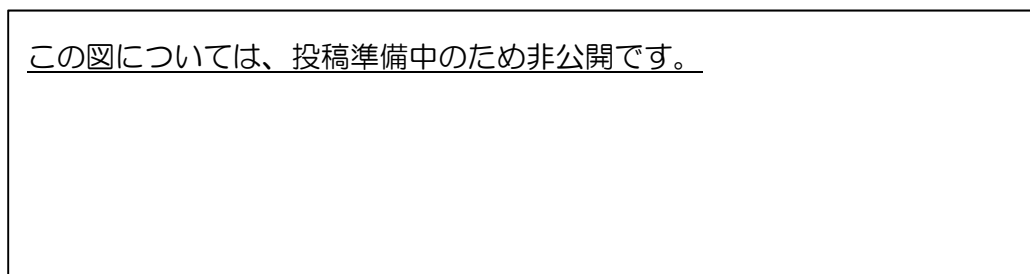


Fig. 3-10 Results of element analysis of (a) LRS and (b) 1123WQ_{LRS-ST} by Fig.9.

IV. 結 言

通常の融解・冷却した凝固組織は 1073 K および 1123 K の温度で溶体化処理しても母相である α 相、 α_1 相、 α_2 相および金属間化合物である β 相からなる複雑なマイクロ組織を呈する。この凝固組織を構成するこれらの相のうち、どの相が機械的特性に直接影響を及ぼすかが特定できない。溶体化処理による機械的性質と凝固組織との関係を解明するためには、単相の凝固組織を出発組織とすることは必要条件である。

本研究は、出発組織に β 相を含まない α 単相の合金組織を液体急冷凝固法で合金を溶製し、その組織および溶体化処理後のマイクロ組織を X 線回折、SEM および TEM 観察により検討した。

1. 急速凝固 (LRS) と凝固後 1123 K で溶体化処理 ($1123WQ_{LRS}$) したマイクロ組織には、 β 相は認められず、母相である α 相、 α_1 相、および α_2 相で形成されており、その結晶形は fcc-type である。
2. HRTEM 観察から、LRS と $1123WQ_{LRS}$ のマイクロ組織では共に析出物は存在しない。LRS には # タイプの組織が観察された。これは、急冷による凝固時ひずみが残存したものである。一方、 $1123WQ_{LRS}$ では # タイプの組織が観察されない。これは、溶体化処理によって凝固ひずみが緩和されたためである。LRS に観察された # タイプ組織は、硬さに寄与していることが推察される。

第4章

歯科鑄造用金銀パラジウム合金の硬さに及ぼす凝固組織と

熱処理の影響

I. 緒言

市販歯科鑄造用金銀パラジウム合金を 1123 K で 3.6 ks の溶体化処理を施した場合、機械的強度が向上する^{13,36,41,43-51}。その強化メカニズムは β 相(Pd-Cu 系)の母相への固溶による固溶硬化^{13,35} あるいは β 相の準安定 fct 相(L1₀ 型規則相)の析出による析出硬化機構が大きく関与が報告されている^{14,41,50}。

通常の遠心鑄造法に従って作製した市販金銀パラジウム合金鑄造体および市販まま材のミクロ組織は非平衡相である α_2 相 (Ag-rich 相)、 α_1 相 (Cu-rich 相) および β 相で構成され、上述の溶体化処理で平衡相である α 相、規則相である β 相および β' 相へと変化し、硬さは増加すると報告されている¹³。そして、溶体化処理時間の増加に伴い、硬さは減少する傾向を示すと報告されている⁵⁰。

一方、第 3 章で述べたように、液体急凝固装置にて融解・凝固させた本合金の試料には β 相がない凝固組織で、 α 相、 α_1 相および α_2 相で構成され、同条件で溶体化処理を施すと α_1 相が消失し、 α_2 相と α 相になり、硬さは減少した。さらに硬さは、溶体化処理時間の増加に伴い減少した⁵⁰。このように、同じ化学組成の合金でも凝固方法が異なることにより、溶体化処理において硬さが向上する場合と低下する場合があります、その挙動に大きな違いがあることが判明している。これは、 β 相が合金の凝固組織に存在するかどうかに起因していると示唆される。

本章では、市販歯科鑄造用金銀パラジウム合金の凝固組織に存在する β 相と溶体化処理における特異硬化との関係を検討する。そこで、通例の遠心鑄造法および液体急凝固法での凝固組織から、 β 相の析出挙動とその後の熱処理が硬さに及ぼす影響について検討した。

II. 実験方法

1. 供試材

供試材には Au: 12.0、Pd: 20.0、Ag:51.0、Cu :14.5、Zn: 2.0、other: 0.5 mass%の化学組成からなる市販の歯科用金銀パラジウム合金（石福金属興業製、キンバラ S-12）を用いた。7 mm x 10 mm x 1 mm のワックスパターンに直径 1 mm、長さ 15 mm のスプルー線を植立し、内径 27 mm、高さ 38 mm のステンレスリングに入れ、クリストバライト埋没材（ジーシー、クリストバライトマイクロ）50 g を標準混水比で 1 分間、真空練和機（Heraeus Kulzer、CL-VMR. Combimix）で練和して埋没した、その後、通法に従って、加熱し、市販まま材(5.0 g)を横型遠心鑄造機（Jelenko、Thermotrol 2500）にて溶解し、バネ 2 巻きにて鑄造し、自然冷却した。本供試材を以後 CC 材と称す。

2. 液体急凝固

β 相を母相に強制固溶させることを目的とし、前章で述べた液体急凝固

(LRS)装置を用いて鋳造を行った。機械加工にて短冊状 (5 mm×15 mm×2 mm) にした合金をるつぼ底部に直径 0.3 mm のノズルがある装置付属の石英管るつぼに入れ、電磁誘導加熱により融解融解させた。融解後 3 秒保持し、石英管るつぼを 0.2 MPa のアルゴンガスで加圧し、平行部長さ 4.0 mm、幅 2.0 mm および厚さ 1.0 mm の平板型引張試験片に加工した銅割り鋳型 (100 mm×50 mm×50 mm) へ加圧鋳造した。液体急冷凝固法と銅鋳型の模式図を Fig. 4-1 に示す。

なお、本供試材を以後 LRS 材と称す。LRS 試料作製工程の模式図と試料形状を Fig. 4-1 に示した。

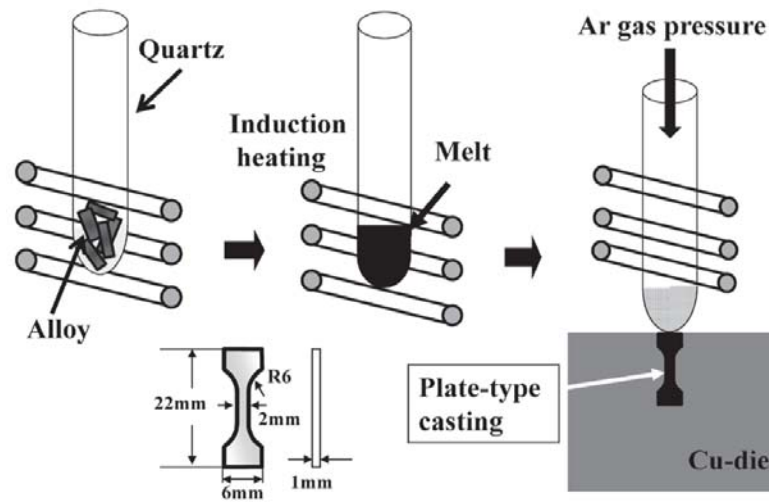


Fig. 4-1 Schematic drawing of liquid rapid solidification method(LRS) for dental casting Au-Ag-Pd alloy.

3. 熱処理

Fig. 4-2 に各熱処理プロセスを示した。

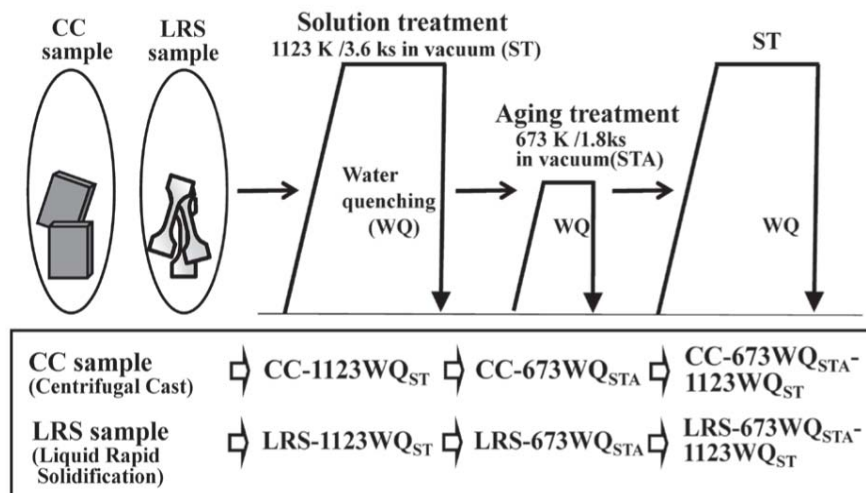


Fig. 4-2 Schematic drawing of heat treatment process for Au-Ag-Pd alloy.

CC 材および LRS 材を、それぞれ内径約 7.0 mm の石英管中に 0.1 Pa の減圧で真空封入後、電気炉（光洋リンドバーク、型式 51314 最高温度：2073 K）を使用し、1123 K 3.6 ks 保持後水冷の溶体化処理および同溶体化処理後、673 K にて 1.8 ks 保持後水冷の溶体化時効処理を施した。さらに、溶体化処理のマイクロ組織が時効処理後と鋳造まま材（as-cast）で異なるかを確認するため、時効後に再度 1123 K で 3.6 ks の溶体化処理を施した。以後、CC 材および LRS 材の溶体化処理材を CC-1123WQ_{ST} および LRS-1123WQ_{ST}、時効処理材を CC-673WQ_{STA} および LRS-673WQ_{STA} とし、時効処理後再度溶体化処理材を CC-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} および LRS-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} とそれぞれ表記する。また、1123 K で処理時間を 3.6 ks、7.2 ks および 14.4 ks の条件で溶体化処理時間の影響を検討した。

4. ミクロ組織観察

走査型電子顕微鏡（SEM）によるマイクロ組織観察は、各試験片表面に対し#4000 までの耐水研磨紙にて湿式研磨および 0.3 μm アルミナ懸濁液にて鏡面研磨後、SEM（JOEL、5410 LV）にて反射電子像（Back Scattered Electron (BSE) Image）を撮影した。

X 線回折装置（XRD）による構成相の同定は、各試験片表面に対し、#4000 までの耐水研磨紙による湿式研磨および 0.3 μm アルミナ懸濁液にて鏡面研磨を施し、強力 X 線回折装置（理学電機、Ultima IV）を用いて行った。本測定では、管球に Cu を用い、管電圧および管電流をそれぞれ 40 kV および 40 mA とした。

透過型電子顕微鏡（TEM）によるマイクロ組織観察は、日本電子社製の JEM-3200FSK を用いて行なった。試料作製は各試験片からワイヤー放電加工により直径 3.0 mm および厚さ 1.0 mm の円盤状試料を切り出し、各円盤状試料表面に対して、#4000 までのエメリー紙による湿式研磨を施し、その厚さを約 0.05 mm に調整した。その後、同試料に対して、ディンプラーを用いて厚さ約 0.02 mm まで鏡面研磨し、最終的にイオンミリングにて中心部付近に数 10~100 μm 穴を開け、透過型電子顕微鏡（TEM）観察用の薄膜試料とした。TEM 観察は、加速電圧 200 kV にて行った。

5. ビッカース硬さ試験

ビッカース硬さ測定は、SEM で用いた試験片を用い、マイクロビッカース硬度計（AKASHI、MVK-G1）により、押し込み荷重 4.9 N（500 gf）および保持時間 15 s の条件で行った。また、各試料につき 10 箇所測定を行い、その平均値をその試料におけるビッカース硬さとした。

6. 引張試験

引張試験は、容量 20 kN のインストロン型試験機（島津、AGS-20kNG）を用

い、クロスヘッド速度 $8.33 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ にて、室温 (297 K) の大気中にて行った。試験時の荷重測定は試験機のロードセルにより行い、変位測定は試験片の標点間部に直接貼り付けた歪ゲージおよび読み取り顕微鏡にてそれぞれ行った。

III. 実験結果および考察

1. ミクロ組織

Fig. 4-3 に CC 材および LRS 材ならびに両材料の熱処理材の BSE 像を示した。

CC 材における熱処理前 (as-cast) のミクロ組織は Cu が多く含有している母相である α_1 相 (灰色の相)、Ag が多く含まれている α_2 相 (白色の相) および Pd-Cu 系の規則相である β 相 (黒色の相) を確認した。溶体化処理では α 相 (薄灰色の相) および β 相、時効処理で α_2 相 および β 相、さらにその後の溶体化処理で α 相 および β 相のミクロ組織である。一方、LRS 材の熱処理前のミクロ組織は CC 材とは異なりネットワーク状のミクロ組織を呈し、菅野らの報告³¹⁾にあるようにネットワークの黒い部分は α_1 相、そして内部の白い部分は α 相である。さらに、溶体化処理では α_1 相が消失し α 単相に、その後の時効処理では α 相と β 相となり、時効後の再溶体化処理では時効処理でみられた β 相が消失し、1123WQ_{ST} のミクロ組織と類似した α 単相である。

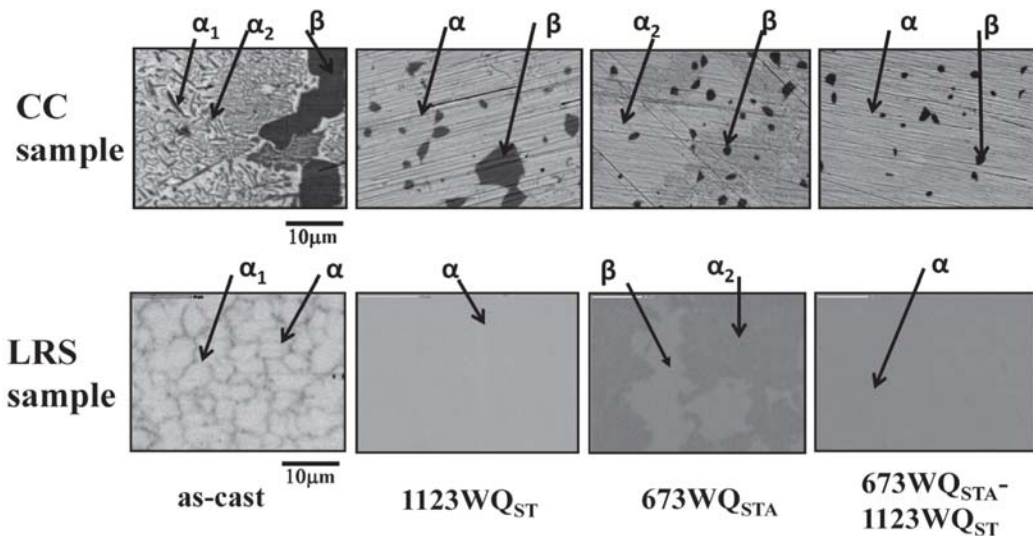


Fig. 4-3 BSE images of CC and LRS samples and those subject to various heat treatments.

Fig. 4-4 に CC 材、CC-1123WQ_{ST}、CC-673WQ_{STA} および CC-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} の X 線回折結果を示した。非熱処理状態 (as-cast) である CC 材では、 α_1 相、 α_2 相 および α 相の三相から構成され、1123 K で 3.6 Ks の溶体化処理を施した CC-1123WQ_{ST} では、 α 相 および β 相の二相が同定された。673 K の時効処理を施した CC-673WQ_{STA} では、 α_2 相 および β 相の回折ピークが確認された。これは、 α 相中の Cu の拡散により、Ag 濃度上昇による α_2 相への変化と、それに

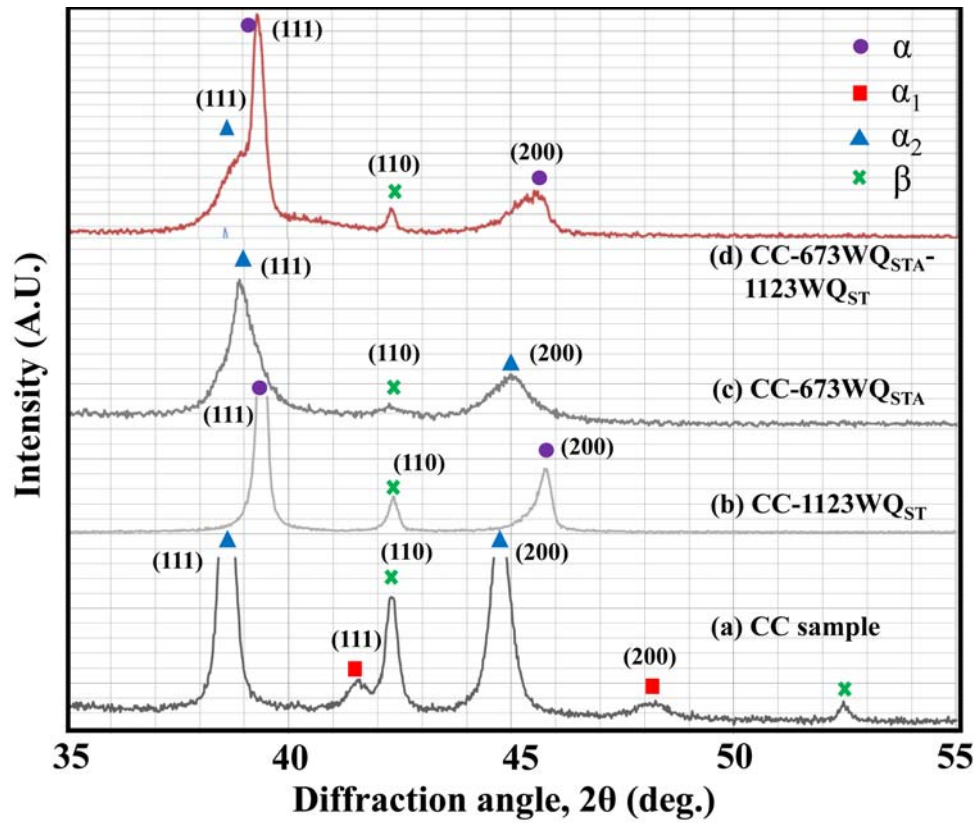


Fig. 4-4 XRD profiles of (a) CC sample, (b) CC-1123WQ_{ST}, (c) CC-673WQ_{STA} and (d) CC-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST}.

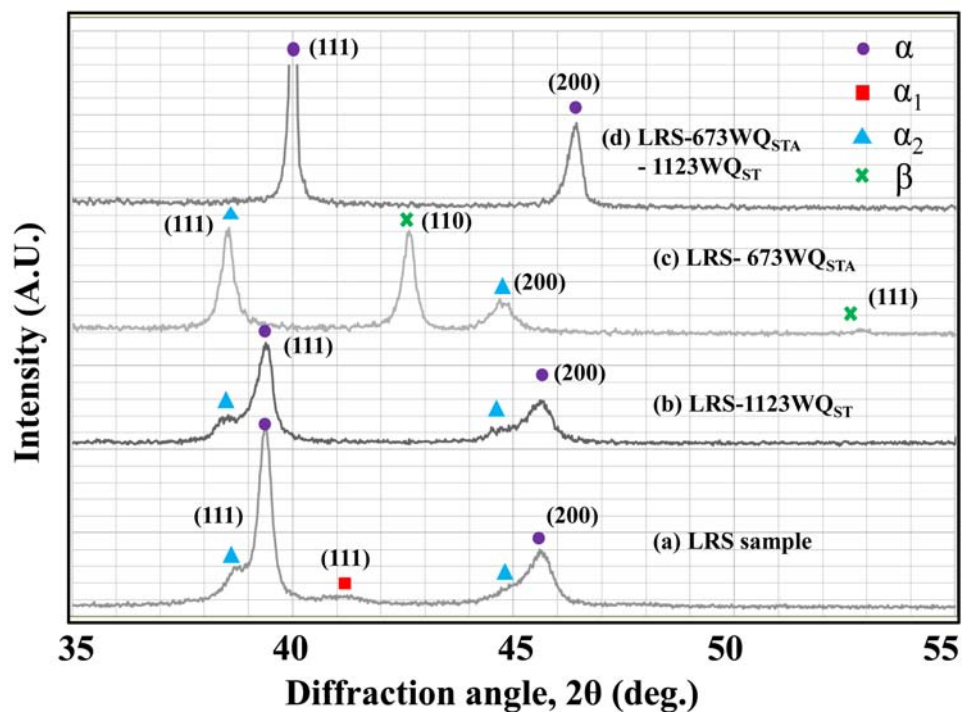


Fig. 4-5 XRD profiles of (a) LRS sample, (b) LRS-1123WQ_{ST}, (c) LRS-673WQ_{STA} and (d) LRS-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST}.

に伴い β 相が時効析出のためと考えられる。時効処理後、再度溶体化処理を施した CC-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} では、CC-1123WQ_{ST} と同様な回折線を示し、高角側へシフトした α 相が確認できる。これは、 α_1 相中の Cu (原子半径: 1.28 Å) が α_2 相中の Ag (原子半径: 1.44 Å) へ固溶したことによる格子定数の変化に起因していると考えられる。

Fig.4-5 に LRS 材、LRS-1123WQ_{ST}、LRS-673WQ_{STA} および LRS-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} の X 線回折結果を示した。非熱処理状態 (as-cast) である LRS 材では、 α 相、 α_1 相および α_2 相が確認できる。CC 材と比較すると、 α_1 相は低角度側へ移動している。これは β 相が存在しないマイクロ組織であるため、上述したように α_1 相における Cu 固溶量が起因していると考えられる。1123 K で 3.6 Ks の溶体化処理を施した LRS-1123WQ_{ST} では、 α 相および α_2 相の二相が同定された。一方、LRS-673WQ_{STA} では、 α_2 相および β 相のピークが出現した。これは、 α 相中の Cu が拡散するため、Ag 濃度が上昇し、 α_2 相へ変化する現象とそれに伴う β 相の時効析出に起因していると考えられる。

LRS-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} では LRS-1123WQ_{ST} にある α_2 相のピークが消失し、さらに LRS-673WQ_{STA} で析出した β 相のピークも消失していることから、 α_2 相、 β 相が完全に母相の α 相に固溶したことを示している。

Fig. 4-6 に、溶体化処理した CC-1123WQ_{ST} および LRS-1123WQ_{ST} の TEM 明視野像、回折パターンおよびキーダイヤグラムを示した。図中に明視野 (BF) 像、制限視野回折 (SADP) およびキーダイヤグラム (KD) を示した。CC-1123WQ_{ST} の BF 像より、母相の α 相中に長軸: 100 nm、短軸: 数 nm 程度の微細なラス状析出物 (矢印) が確認できる。この析出物は回折パターンの解析から、三つのバリエーションを有する $L1_0$ 型の β' 相であり、田中ら¹⁴⁾ の報告している冷却過程にて析出する β' 相の結果と類似している。さらに、fcc 母相からの基本反射にはストリークも見られており、これらは整合的に析出した β' 相によって母相が歪んだ事に起因していると考えられる。一方、LRS 材の溶体化処理では BF 像および SADP から、 β 相および β' 相の析出がない α 単相のマイクロ組織を呈している。

Fig. 4-7 に、溶体化処理後、673 K で時効処理した CC-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} および LRS-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} における TEM による明視野像、回折パターンおよびキーダイヤグラムを示した。CC-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} の BF では、CC-1123WQ_{ST} と同様に小さいラス状析出物 (矢印) が明確に確認できる。この析出物は SADP と KD から fcc の母相と共に、三つのバリエーションを有する β' 相が確認できる。一方、LRS-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} では BF および SADP から α 相のみで、他の相は観察されない。

Fig. 4-8 に、時効処理後、再度溶体化処理した CC-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} における各部位での明視野像 (BF) の代表例を示した。Fig. 4-7 から母相が fcc である

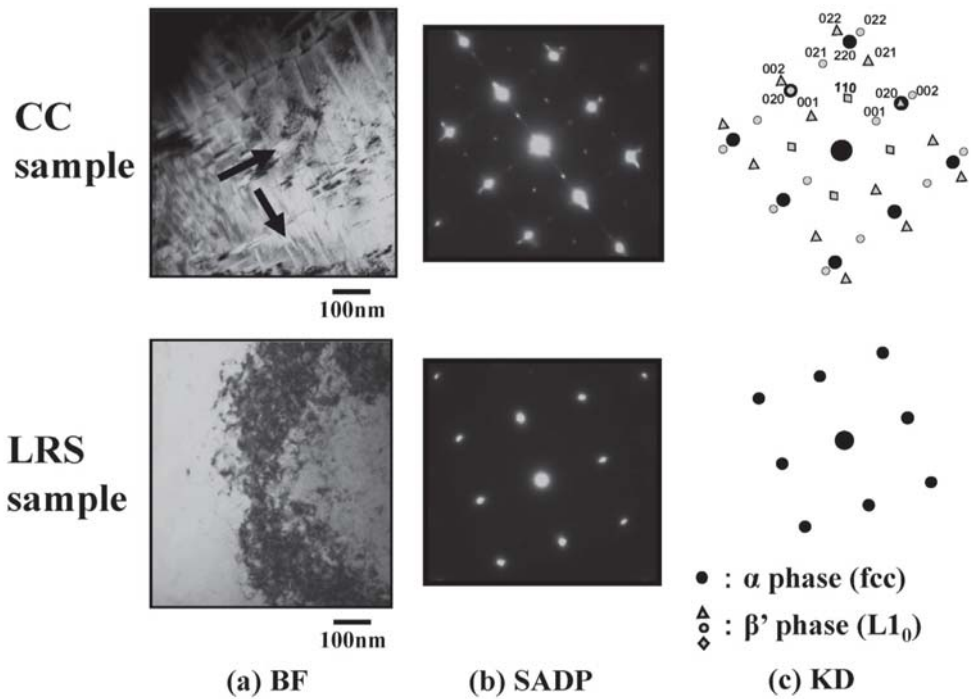


Fig. 4-6 Results of TEM observation of CC-1123WQ_{ST} and LRS-1123WQ_{ST}.
 (a) Bright field (BF) images, (b) Selected area diffraction pattern (SADP)
 and (c) Key diagram (KD). (Arrow: Lath type precipitate)

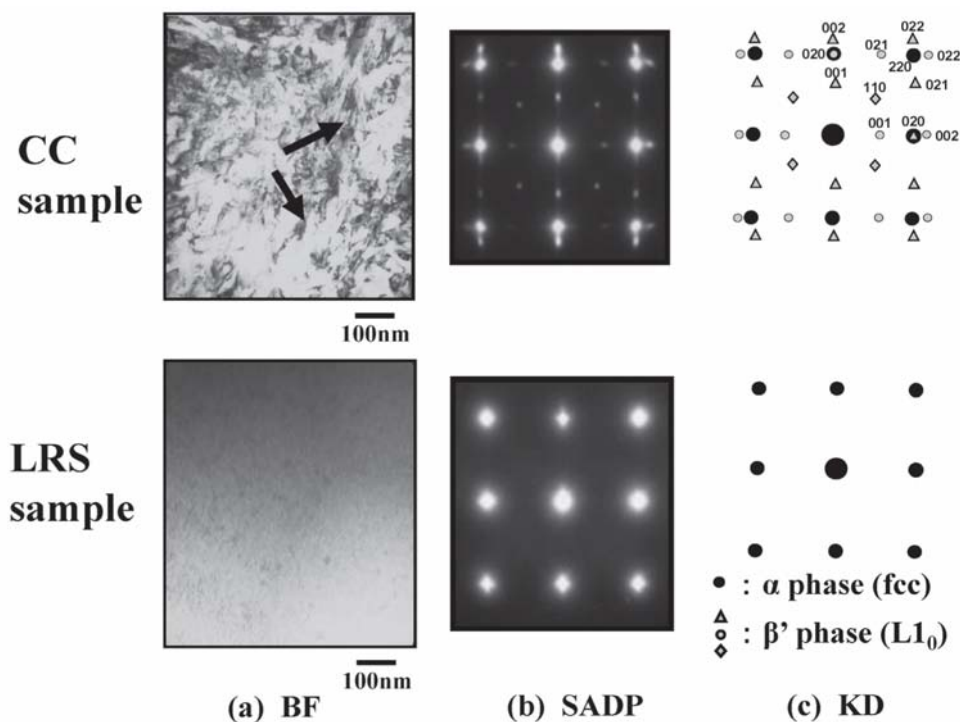


Fig. 4-7 Results of TEM observations of CC-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST} and
 LRS-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST}.
 (a) bright field (BF) images, (b) Selected area diffraction pattern (SADP)
 and (c) Key diagram (KD). (Arrow: Lath type precipitate)

ことが確認されており、結晶粒界と思われる部位より析出した約 $1\ \mu\text{m}$ の粗大な β 相 (Fig. 4-8 (a)) および α 母相中に長軸が約 $30\ \text{nm}$ の微細な $L1_0$ 型の β' 相の析出が明確に確認できる (Fig. 4-8 (b))。このように、同じ溶体化処理温度でも Fig. 4-6 に示した CC-1123WQ_{ST} に比べて、時効後再度溶体化処理ではより微細な β' 相が確認でき (Fig. 4-8 (b) : 右矢印)、さらに結晶粒界と思われる部位に長軸が約 $100\ \text{nm}$ 程度の粗大な β' 相が確認できる (Fig. 4-8 (b) : 左矢印)。この結果は、XRD の解析結果と一致している。

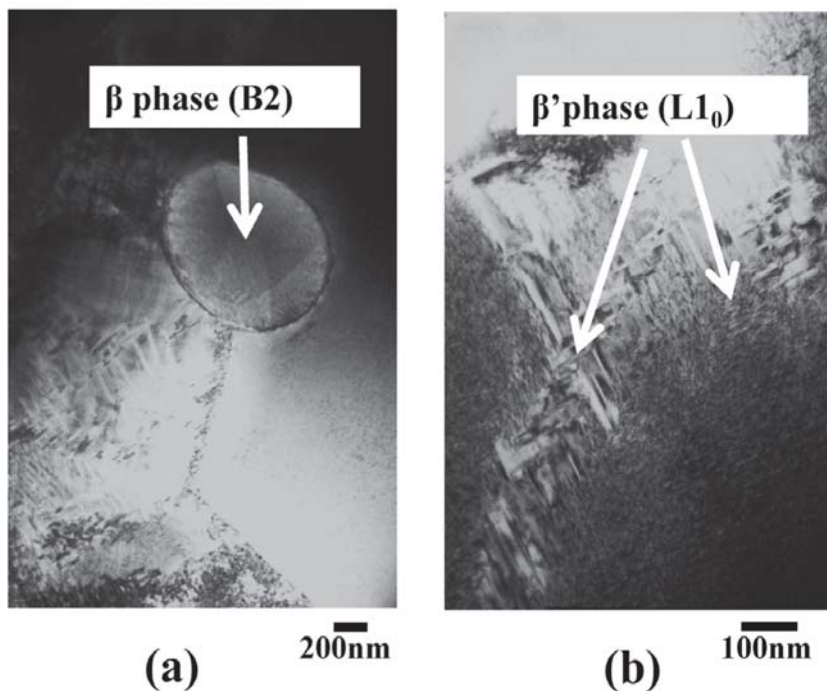


Fig. 4-8 Results of TEM bright field images of CC-673WQ_{STA}-1123WQ_{ST}.

2. ビッカース硬さ

Fig. 4-9 に熱処理前 (as-cast) の CC 材および LRS 材ならびに両材料の熱処理材のビッカース硬さを示した。CC 材は溶体化処理により著しく硬さが向上し、さらなる時効処理では硬さの上昇傾向が低下する。この場合、溶体化処理および時効処理を施した CC 材の硬さは、それぞれ約 $280\ \text{HV}$ および $320\ \text{HV}$ である。

溶体化処理による硬さの向上は、Fig. 4-6 の TEM 像から明らかなように、バリエーションの異なった β' 相が母相中に析出したためと考えられる。

時効処理による硬さの上昇傾向は、溶体化処理によるバリエーションの異なった β' 相の析出に加えて母相中に微細な β 相の析出することで、硬さが向上したものである。時効後、再溶体化処理を施すことにより硬さは時効処理後より若干減少した。このことから、時効処理による硬さの上昇傾向は、 β 相の体積率および大きさに依存するので一概には言えないが、 β 相の硬化に対する寄与は

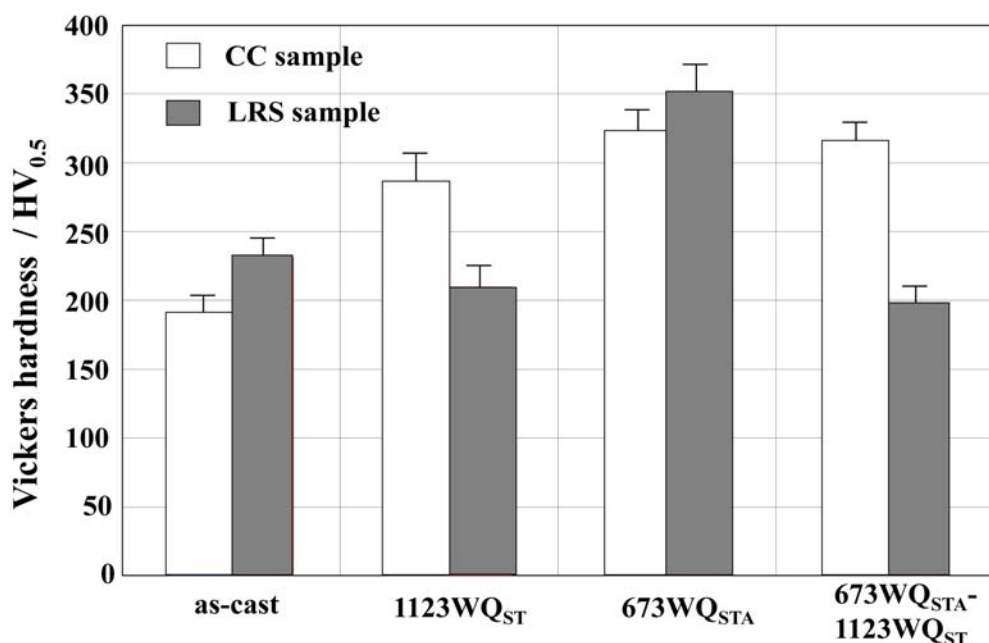


Fig. 4-9 Vickers hardness of CC and LRS samples and those subjected to various heat treatments.

小さいと考えられる。

一方、LRS 材の溶体化処理で硬さが減少したのは、急速冷却に伴い発生した弾性歪が、溶体化処理過程において緩和されたためと考えられる。しかし、溶体化処理にて β' 相が析出した CC 材と異なり、時効処理で著しく硬化したのは、XRD でシャープな回折線を呈していることから、同処理にて微細な β 相が多量に析出したことによる。また、時効処理後の再溶体化処理では溶体化処理を施した場合とほぼ同じ硬さに低下する。これは時効析出した β 相が母相に再度固溶したためと考えられるが、この解明にはさらなる調査・検討が必要である。

このように、凝固組織の異なる CC 材および LRS 材に同様の熱処理を加えた場合、CC 材では、凝固組織に β 相が存在するので溶体化処理により母相の α 相から β' 相が析出するために硬さが向上する。一方、LRS 材では、凝固速度が速いため凝固過程にて β 相が形成されないことから、CC 材のような強化メカニズムは溶体化処理で働かず、固溶および残留弾性歪による硬さの値を示したと考えられる。一方、時効処理で著しく硬さが向上したのは、XRD から明らかのように、母相から β 相が析出したためである。CC 材では、XRD 結果および TEM 観察から明らかのように、母相中に固溶しない粗大な β 相を含むので、 α 相の化学組成が LRS 材の α 相と比較して、Pd および Cu 濃度が減少していると考えられる。これは Fig. 4-4 に示したように CC 材の α 相の回折ピークが低角側にシフトしたことから支持できる。また、 β 相が存在する CC 材の凝固組織の α 相は、Pd および Cu 含有量が少ないため、同相中の β' 相の規則化が促進され、

硬さが向上したと考えられる。すなわち、凝固組織に粗大な β 相が存在する場合、溶体化処理の冷却過程で母相中に β' 相を析出させることで、硬さが著しく向上するが、 β 相がない場合は溶体化処理で硬さは向上しない。

以上のことより、凝固組織中の β 相の有無が、その後の熱処理によるビッカース硬さに影響を与えることが判明した。

Fig. 4-10 に CC 材、LRS 材の溶体化処理時間をそれぞれ 3.6-14.4 ks と変化させた CC-1123WQ_{ST} および LRS-1123WQ_{ST} のビッカース硬さを示す。CC 材および CC-1123WQ_{ST} おけるビッカース硬さはそれぞれ約 190 HV および 280 HV である。本供試材の中で CC 材のビッカース硬さが最も低く、CC-1123WQ_{ST} のそれは最も高い値を示している。その後、溶体化時間の増加につれビッカース硬さが徐

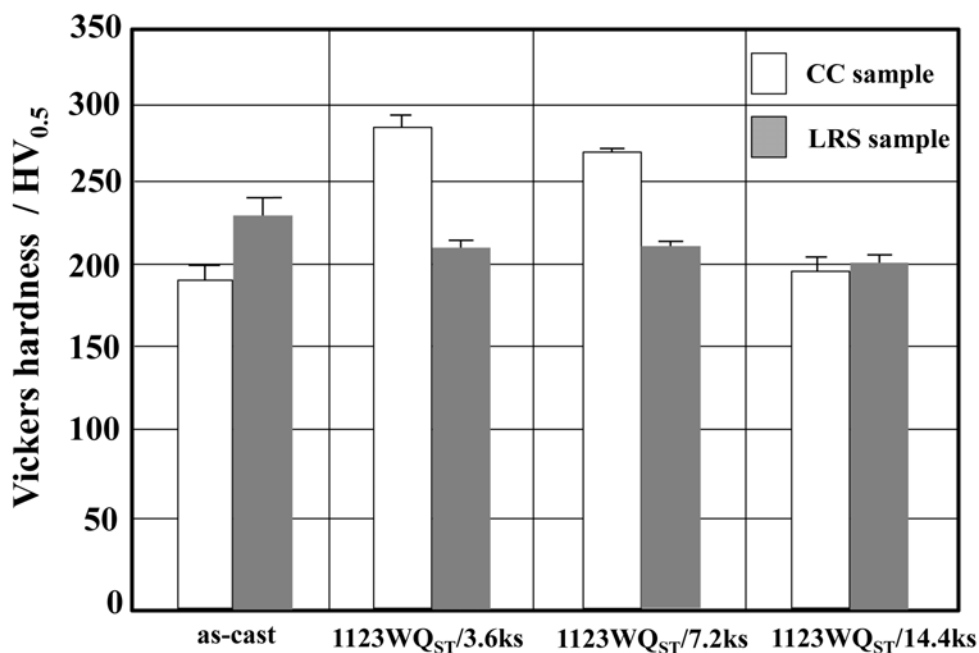


Fig. 4-10 Vickers hardness and solution time of CC and LRS.

々に減少した。報告によれば、1123WQ/3.6ks では、as-received で存在していた全ての α_1 相および一部の β 相が α 相中に固溶することで固溶強化が顕著となり、著しくビッカース硬さが増加したと説明しているが¹³⁾ 前節で述べたように、本研究では α 相中に β' 相が微細析出していた。 β' 相が母相中に高密度で析出することで、転位の移動に対する障害となる析出強化メカニズムが強化の支配的因子と考えられる。その後の溶体化処理時間の増加に伴い、 α 相中の微細な β' 相は減少し、残存する β 相の成長が顕在化することで、ビッカース硬さの減少を示したと考えられる。一般に、析出強化により強度が増加した材料では、母相を变形させる際に、第二相粒子によりピン止めされた転位が同粒子内を通過、もしくは通り抜けるためのせん断応力 (τ_0) が必要となる。さらに、第二相粒子がマイクロ組織中に高密度に析出するほど τ_0 は増加する。また、転位

を最小の曲率半径に釘づけするために必要な析出物の大きさと析出物間距離は 10 nm 前後と言われている⁵²⁾。したがって、溶体化処理時間の増加に伴い、析出した β' 相が固溶して、その体積率が減少するため、ビッカース硬さの減少が顕著に生じたと考えられる。

一方、LRS と溶体化処理時間を変化させた LRS-1123WQ_{ST} の 3.6-14.4 ks におけるビッカース硬さは LRS が 230 HV と最も高く、溶体化時間の増加に伴いビッカース硬さが減少している。溶体化処理を施すことで、LRS で存在していた α_1 相および α_2 相が α 相中に固溶し、 α 単相へと相変態したが、ビッカース硬さの増加は確認できない。そのため、溶体化処理時に生じる特異強化に及ぼす固溶強化の寄与は小さいことが示唆される。溶体化時間の増加に伴いビッカース硬さの減少を示したのは、LRS の残留凝固ひずみの緩和および α 相の粗大化に起因すると考えられる。

3. 引張特性

Fig. 4-11 に、CC 材の as-cast、as-cast に溶体化処理を施した CC-1123WQ_{ST}、LRS および LRS に溶体化処理を施した LRS-1123WQ_{ST} における引張特性を示す。CC 材における引張強さ (σ_B)、0.2%耐力 ($\sigma_{0.2}$) および伸び (El) は、それぞれ約 650 MPa、600 MPa および 14% である。一方、CC-1123WQ_{ST} における σ_B 、 $\sigma_{0.2}$ および El は、それぞれ約 960 MPa、740 MPa および 11% である。CC-1123WQ_{ST} における σ_B および $\sigma_{0.2}$ は、溶体化処理を施すことで著しく増加しており、前述したビッカース硬さの変化とほぼ同様の傾向を示している。すなわち、

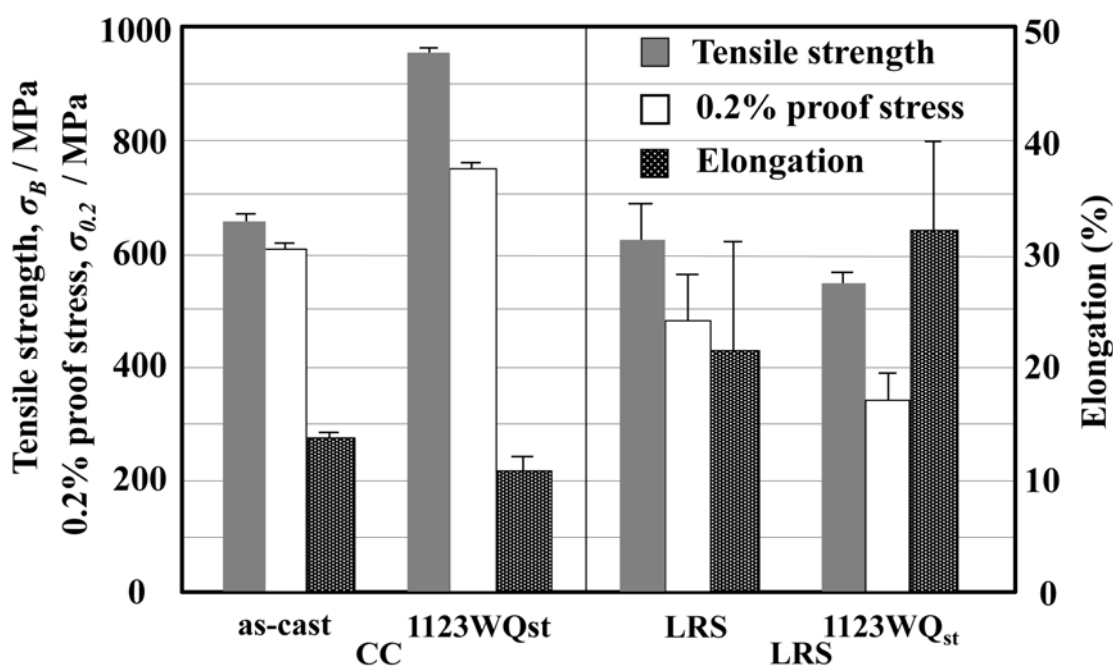


Fig. 4-11 Tensile properties of CC, 1123WQ_{ST}, LRS and LRS-1123WQ_{ST}.

CC-1123WQ_{ST} では β' 相の析出強化に起因し、 σ_B および $\sigma_{0.2}$ が著しく増加したと考えられる。また、EI は CC-1123WQ_{ST} において CC 材より若干の低下を示している。LRS における σ_B 、 $\sigma_{0.2}$ および EI は、それぞれ約 610 MPa、490 MPa および 21 % である。また、LRS-1123WQ_{ST} における σ_B 、 $\sigma_{0.2}$ および EI は、それぞれ約 550 MPa、350 MPa および 31 % である。LRS における σ_B および $\sigma_{0.2}$ は、溶体化処理を施すことによって低下しており、前述したビッカース硬さの変化とほぼ同様の傾向を示している。すなわち、LRS-1123WQ_{ST} では、凝固ひずみの緩和および α 相の粗大化に起因し、 σ_B および $\sigma_{0.2}$ の低下を示したと考えられる。また、EI は LRS-1123WQ_{ST} において LRS より上昇を示しているが、鑄造欠陥の影響により、ややバラツキが生じている。

IV. 結 言

市販歯科鑄造用金銀パラジウム合金の凝固組織に存在する β 相が溶体化処理時の硬さに影響を与えていると仮説を立てた。この仮説を立証するため、鑄造方法を通常の遠心鑄造法および液体急冷凝固法の二種類とし、各凝固組織における β 相の析出挙動から、硬さに及ぼす凝固組織と熱処理の影響について検討した。その結果、以下の知見を得た。

1. CC 材のミクロ組織は α_2 相、 α_1 相および β 相で構成されている。CC 材はその後の溶体化処理により、 α 相、 β 相および β' 相へ遷移する。この β' 相は β 相の存在下で母相の α 相から析出する。LRS 材のミクロ組織は α 相、 α_1 相および α_2 相のみで構成されており、 β 相は認められず β' 相の析出は確認できない。また、LRS 組織はその後の溶体化処理により、 α 単相組織へ遷移する。
2. CC 材では、数 10 μm 程度の粗大 β 相は、長時間の高温溶体化処理によってさらに粗大化し、数 μm 程度の β 相は固溶すると考えられる。
3. CC-1123WQ_{ST} では、 α 相中に長軸 100 nm および短軸 10 nm 程度の β' 相の整合析出が起こるが、さらに溶体化処理時間が増加するに従い、同相は逆に減少すると考えられる。
4. 凝固組織に粗大な β 相が存在する場合、溶体化処理の冷却過程で母相中に β' 相を析出させ、硬さを向上させた。
5. β 相 が存在しない LRS 材および LRS-1123WQ_{ST} の各ビッカース硬さおよび引張強さは CC 材および CC-1123WQ_{ST} のそれより全体的に小さい。このことより α 相、 α_1 相 および α_2 相による固溶強化の寄与度は、 β 相の析出強化の寄与度と比較して、小さいことが示唆される。

以上の結果から、歯科用金銀パラジウム合金の溶体化処理における強化メカニズムは、 $L1_0$ 型規則相である準安定 β' 相の析出によるものである。

第5章

歯科鑄造用金銀パラジウム合金の β 相析出に及ぼす凝固および

高温溶体化処理の影響

I. 緒言

14.5 mass% 銅を含有した市販歯科鑄造用金銀パラジウム合金は高温溶体化処理を施すと力学的特性が向上することは知られており、著者らを含め多くの研究者がそのメカニズムとその要因^{13, 14, 35, 36, 41-51)}について研究している。

第4章では本系合金を通常の遠心鑄造法および β 相が析出しない液体急凝固法で鑄造体を作製し、種々の溶体化処理を施した場合の特異強化メカニズムとマイクロ組織の関係について検討した。

その結果、遠心鑄造機で作製したCC材の凝固組織には粗大な β 相が存在した。CC材に溶体化処理を施した場合、マイクロ組織は α_2 相、 α_1 相および β 相から α 相、 β 相および β' 相へ変化した。この β 相の存在により母相の組成は不均一化し、高温溶体化処理過程でこの母相から長軸数100 nm程度の β' 相を析出させるため、機械的性質は向上した。しかし、機械的性質は、3.6 ksの溶体化処理で最大値を示し、その後、溶体化処理時間の増加に伴い減少した。

一方、LRSに溶体化処理を施した場合、マイクロ組織は、 α 相、 α_1 相および α_2 相から α 相へ変化した。機械的性質は3.6 ksの溶体化処理によって減少し、その後、溶体化処理時間の増加に伴い減少した。このように、同じ組成の合金に同様の熱処理を施し、3.6 ksの溶体化処理において、それぞれ強化および軟化し、機械的性質が異なることを報告した。それぞれのマイクロ組織を比較すると、CC材で観察される粗大な β 相が何らかの影響を及ぼしていると考えられる。

そこで、本章では、液体急凝固法で作製した β 相が存在しないLRS材⁴²⁾を再融解し、その後の凝固条件すなわち水冷および空凝固させた場合の凝固組織観察、次いで各凝固組織に種々の熱処理を施し β 相を析出させ、特異強動に及ぼす析出 β 相の影響について調査・検討した。

II. 実験方法

1. 供試材

供試材には、Au : 12.0、Pd : 20.0、Ag : 51.0、Cu : 14.5、Zn : 2.0、other : 0.5 mass%の化学組成からなる市販の歯科用金銀パラジウム合金（石福金属興業製、キンパラ S-12）を用いた。以後、本供試材を as-received 材と称す。

2. 融解・溶体化処理

前章で作製されたLRS材の供試材(5.0 g)を内径約7.0 mmの石英管中に0.1 Paの減圧で真空封入し、電気炉(光洋リンドバーグ、型式51314 最高温度:2073 K)を使用し1323 Kで1.8 ks保持により溶融し、水中に石英管ごと落下させると同時にハンマーで石英管を破壊し凝固させた。比較対照材として凝固組織に β 相がある as-received 材をLRS材と同様に石英管に真空封入し、1323 Kの電気炉で1.8 ks保持・融解し、水冷凝固させた。この方法で凝固させた試料を水冷凝固材と称す。

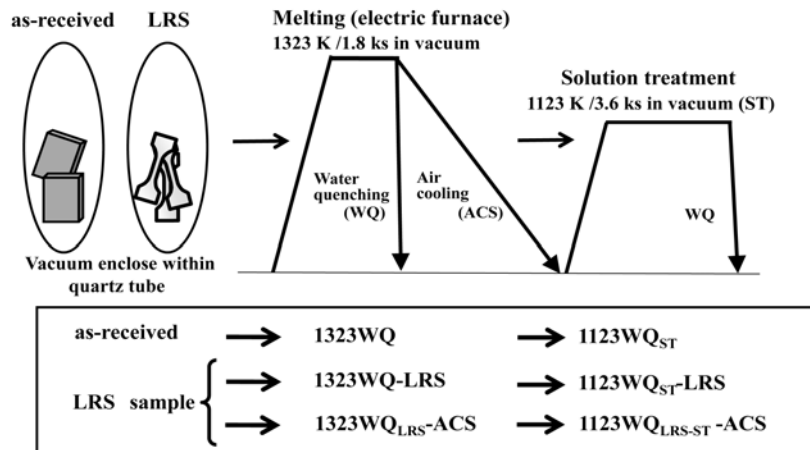


Fig. 5-1 Schematic drawing of melting method and solution treatment.

以後 as-received 材のものを 1323WQ、LRS 材のものを 1323WQ-LRS と記述する。また、LRS 材を石英管に真空封入し電気炉で融解させた後電気炉から取り出し、石英管中で自然凝固させた試料を、空冷凝固と称し、1323WQ_{LRS}-ACS とした。その後、各試料を 0.1 Pa の減圧下で石英管に封入し、1123 K で 3.6 ks 保持後、水冷にて溶体化処理を施した。それらの試料を 1123WQ_{ST}、1123WQ_{ST}-LRS および 1123WQ_{LRS}-ST-ACS と称す。融解および溶体化処理工程を Fig. 5-1 に示す。

3. LRS の熱処理

液体急冷凝固法で作製された LRS 材を磁性皿に載せて、0.1Pa の真空雰囲気炉中にて組織の均一化を目的に 1173 K で 3.6 ks 保持後水冷の溶体化処理を施した後、1023WQ_{LRS}/1.8-28.8 ks の熱処理を施した。その条件を Fig. 5-2 に示す。さらに、同溶体化処理後、673K にて 1.8-28.8 ks 保持後の熱処理条件を Fig. 5-3 に、時効処理した試料をさらに 1173 K で溶体化処理の条件を Fig. 5-4 に示す。また、1123 K 3.6 ks 保持後、空冷(AC) および炉冷(FC) のプロセスを Fig. 5-5 に示す。このプロセスから、冷却速却とマイクロ組織との関係調査・検討した。

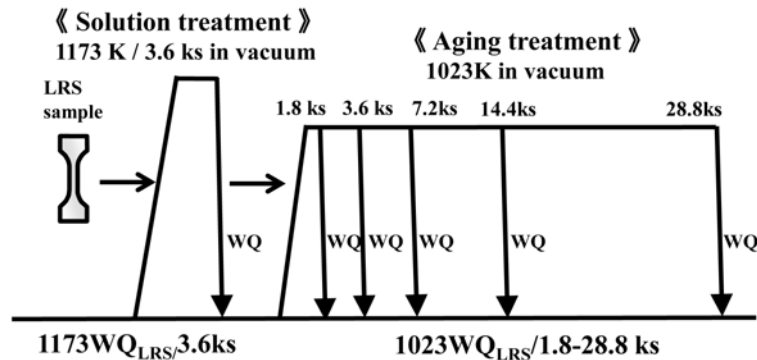


Fig. 5-2 Schematic drawing of solution treatment and aging treatment at 1023 K. (WQ: Water quenching)

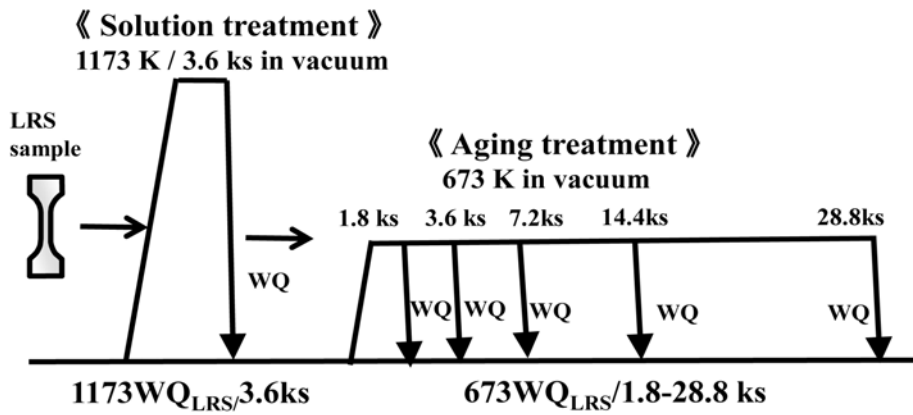


Fig. 5-3 Schematic drawing of solution treatment and aging treatment at 673 K.

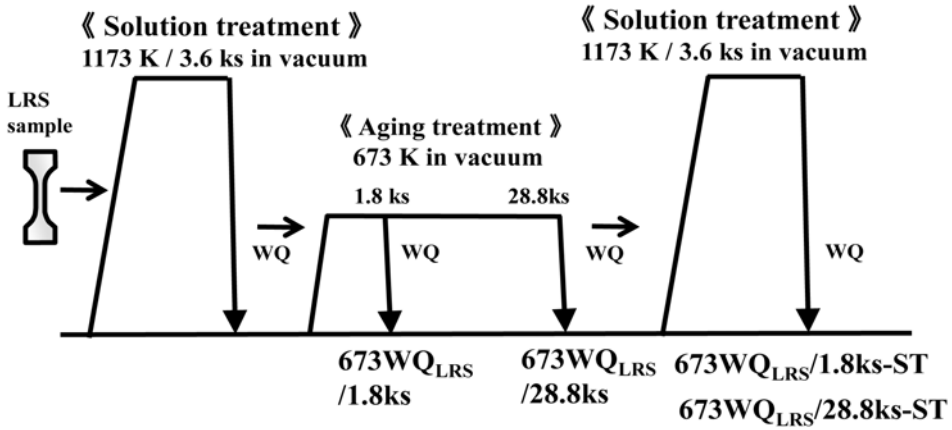


Fig. 5-4 Schematic drawing of solution treatment, aging treatment at 673 K and solution treatment at 1173 K. (WQ: Water quenching)

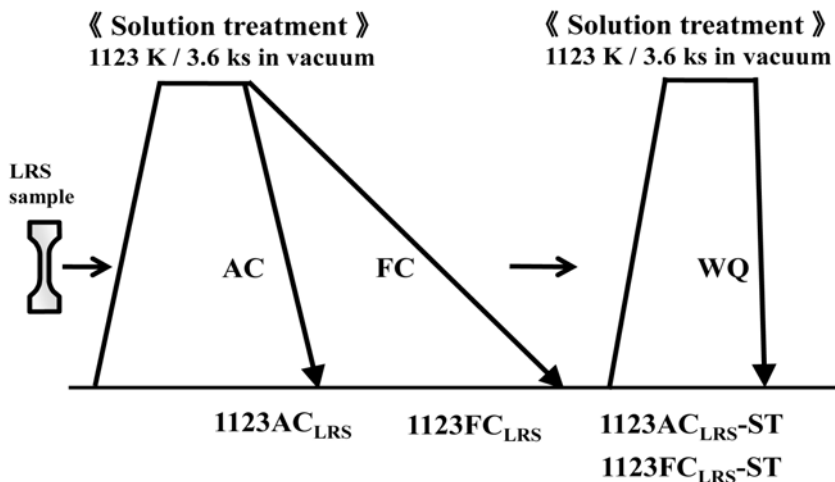


Fig. 5-5 Schematic drawing of solution treatment at 1123 K after solution treatment in AC and FC solution treatment at 673 K. (FC: furnace cooling, AC: air cooling, WQ: Water quenching)

4. ミクロ組織観察

ミクロ組織観察は、各試験片表面に対しアルゴンイオンビームを用いたクロスセクションポリッシャ装置 (JEOL、SM-09010CP) にて 5 kV の加速電圧にてスパッタリング現象により試料を切削後、X 線マイクロアナライザー付属の走査型電子顕微鏡 (JEOL、8530FA) を用いて、試料組織の反射電子像 (Back Scattered Electron (BSE) Image) を観察した後、波長分散型分光器で WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer) による組織の面分析と各組織の定量分析を行った。定量分析の測定条件は加速電圧 20 kV、管電流 2.98×10^{-9} A、ビーム径は 1 μm で測定した。

構成相の同定は、各試験片表面に対し、#2000 までの耐水研磨紙による湿式研磨および 0.3 μm アルミナ懸濁液にて鏡面研磨を施し、強力 X 線回折装置 (理学電機、Ultima IV) を用いて行った。本測定では、管球に Cu を用い、管電圧および管電流をそれぞれ 40 kV および 40 mA とした。

5. ビッカース硬さ試験

ビッカース硬さ測定は、マイクロビッカース硬度計 (AKASHI、MVK-G1) にて、押し込み荷重 4.9 N (500 gf) および保持時間 15 s の条件にて行った。また、各試料につき 10 箇所測定を行い、その平均値をその試料におけるビッカース硬さとした。

III. 実験結果および考察

1. ミクロ組織

Fig. 5-6、Fig. 5-7 および Fig. 5-8 に 1323WQ、1323WQ-LRS および 1323WQ_{LRS}-ACS の各試料の凝固組織と 1123 K で高温溶体化処理を施したミクロ組織の BSE 像を示す。また、Table 1 に各凝固組織および高温溶体化処理した試料の十字矢印部位の WDX 分析結果を示す。もともと β 相が存在する as-received 材を融解した 1323WQ の試料では、凝固後のミクロ組織において、母相は α_1 相および α_2 相の結晶粒で構成され、いずれの結晶粒は細かい針状を呈するデンドライト状あるいは共晶組織様を呈している (Fig. 5-6 (a))。黒い形状を呈しているのは β 相であり、5~10 μm 程度の大きさを呈している。一方、高温溶体化処理した 1123WQ_{ST} では結晶粒内に見られたデンドライト状の組織が消失し、微細な黒い結晶粒が観察される (Fig. 5-6 (b))。これは β 相と思われる。1323WQ で濃いグレー色を呈していた Cu-rich の α_1 相は母相に固溶して α 相となり、 α_2 相と共存している。黒い微細な長径数 μm 程度の結晶が多数析出しており、この結晶は β 相である。このように、 β 相は高温溶体化処理でも消失しないことが判明した。凝固組織および高温溶体化処理後の十字で示した部位の各相の定量分析結果を Table 5-1 に示した。高温溶体化処理の 1123WQ_{ST}

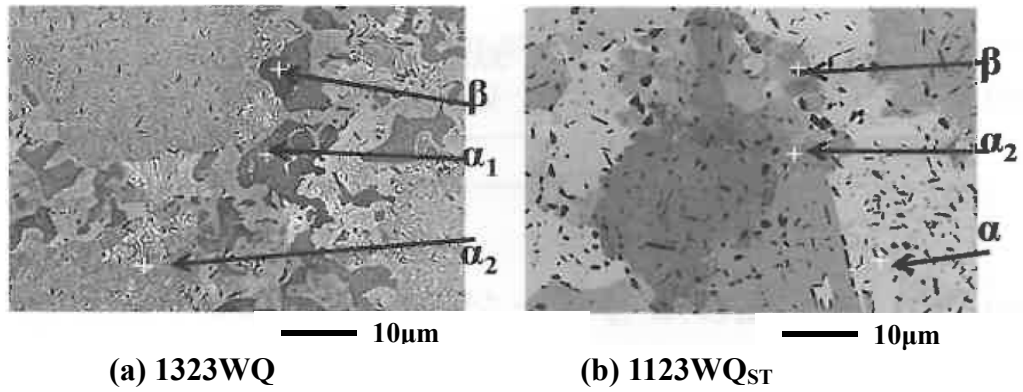


Fig. 5-6 BSE images of (a) 1323WQ and (b) 1123WQ_{ST}.

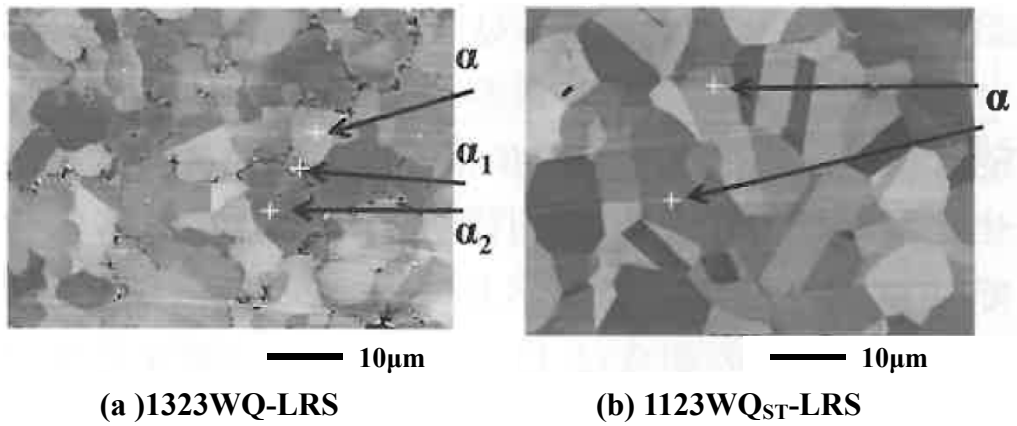


Fig. 5-7 BSE images of (a) 1323WQ_{LRS} and (b) 1123WQ_{ST-LRS}.

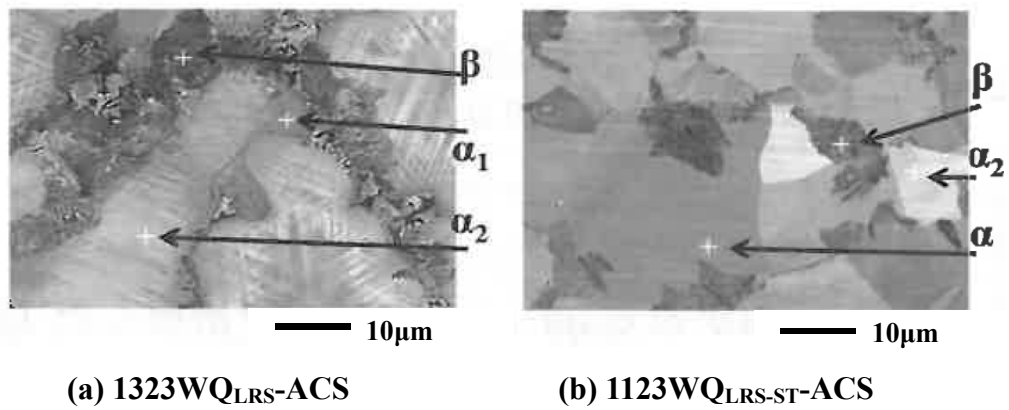


Fig. 5-8 BSE images of (a) 1323_{LRS-ACS} and (b) 1123WQ_{LRS-ST-ACS}.

では α_1 相が消失している。しかし、1323WQ と 1123WQ_{ST} の β 相を比較すると、1123WQ_{ST} では Ag が減少し Zn 含有が極端に増加していることから、Zn は Pd と結合して PdCu 相と同じ構造の PdZn 相⁵³⁾ や PdCu 相⁵⁴⁾ を形成することを考慮すると、PdCu_xZn_{1-x} 相を形成していることが考えられる。元素分析の結果から、 β 相に Zn が検出されていることから β 相には Pd および Cu の元素のみでなく、Niemi ら⁵⁵⁾ および服部らの報告⁴³⁾ のように Zn が含有した

Table 5-1. Chemical composition of of as-received and LRS samples through melting and solution treatment obtained from WDX analys (S.D)

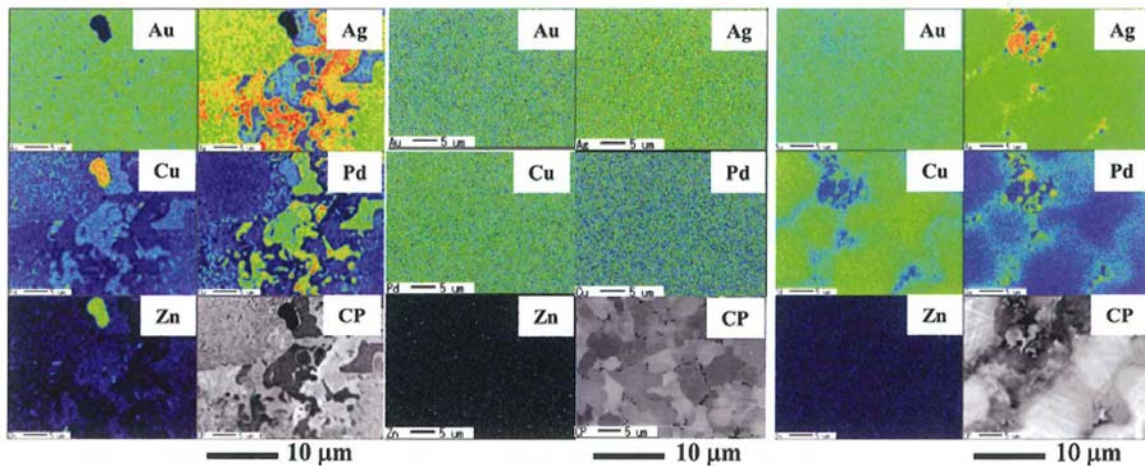
sample	α						α_1						α_2						β					
	Ag	Pd	Au	Cu	Zn	tot%	Ag	Pd	Au	Cu	Zn	tot%	Ag	Pd	Au	Cu	Zn	tot%	Ag	Pd	Au	Cu	Zn	tot%
1323WQ							39	19	10	27	2.5	97.5	60	16	13	9	1	99	8	50	9	18	12	97
1123WQ _{ST}	52	19	12	14	2	99							61	14	11	10	2	98	4	50	7	23	14	98
1323WQ-LRS	49	21	11	15	2	98	40	18	11	27	2	98	60	19	10	10	1	100						
1123WQ _{ST} -LRS	50	20	12	14	1	97																		
1323WQ _{LRS} -ACS							38	18	11	28	1.5	96.5	68	10	12	11	1	101	3	54	4	26	11	98
1123WQ _{LRS} -ST-ACS	50	20	12	14	1	97							64	15	12	12	1	101						

PdCu_xZn_{1-x} 相の β 相と考えられる。

一方、 β 相のない 1323WQ-LRS のマイクロ組織は均一な結晶が形成されており (Fig. 5-7 (a))、その粒界に数 μm の α_1 相を認めるも均一な組織を示している。これは高温から急速に冷却された出発材料であるためと推察される。BSE 像から、 α 相、 α_1 相および α_2 相で構成され、 β 相は確認できない。さらに、高温溶体化処理した 1123WQ_{ST}-LRS では 1323WQ-LRS に見られた粒界部の黒い組織は消失し、 α 単相のマイクロ組織を呈している (Fig. 5-7 (b))。このことは、 β 相のない出発材料は再融解させた凝固組織中でも β 相は析出せず、高温溶体化処理で α 単相になることを示している。また、高温溶体化処理後の母相の組成は 1323WQ-LRS の組成とほぼ同等である。

一方、1323WQ_{LRS}-ACS は、出発材料が 1323WQ-LRS と同じであるが、凝固速度が遅い空冷のため、1323WQ-LRS に比べて大きな結晶粒を形成し、その粒界部には複雑な形態を呈する偏析と思われる組織が認められる。薄いグレー色の結晶粒は α_2 相であり、濃いグレー色を呈している α_1 相、さらに、結晶粒界では黒色の β 相と α_1 相とが共存していると思われる組織が確認できる (Fig. 5-8 (a))。しかし、この組織の β 相の組成は 1323WQ と近似しているが、その形態は 1323WQ に比べて明瞭でなく微細で不定形状を呈している。これは、液相からの凝固過程が遅いためと考えられる。さらに、高温溶体化処理した 1123WQ_{LRS}-ST-ACS のマイクロ組織観察から α 相、 α_2 相 および β 相が確認できる (Fig. 5-8 (b))。 α_1 相が、高温溶体化処理によって確認できないのは母相の α 相に固溶したか、同相から β 相が析出したためと考えられる。しかし、規則相である β 相は高温溶体化処理でも消失せず、その化学組成もほぼ 1323WQ_{LRS}-ACS と近似している。 Fig. 5-9 に 1323WQ、1323WQ-LRS および 1323WQ_{LRS}-ACS におけるマイクロ組織の BSE 像および WDX での測定した元素マッピング結果を示した。 Fig. 5-9

(a) に示した 1323WQ におけるマイクロ組織およびWDX 結果から、Pd、Cu、および Zn が共存している β 相が確認できる。Fig. 5-9 (b) に示した 1323WQ-LRS の BSE および WDX 結果から、構成元素である Ag、Au、Pd、Cu および Zn 濃度が均一に分布していることがわかる。Fig. 5-9 (c) に示した 1323WQ_{LRS}-ACS では結晶粒界部に Ag と Cu および Pd との偏析が見られ、 β 相と α_1 相、 α_2 相が混在しているのが確認できる。一方、結晶粒界部は Pd と Ag の濃度が高く、Cu 濃度はそれほど高くないことから α_2 相から構成され、結晶粒の中心部は Cu 濃度が高いことから α_1 相と考えられる。



(a) 1323WQ

(b) 1323WQ-LRS

(c) 1323WQ_{LRS}-ACS

Fig. 5-9 BSE image and results of element mapping by WDX analysis on specimen surface of (a) 1323WQ, (b) 1323WQ-LRS and (c) 1323WQ_{LRS}-ACS.

2. X線回折による構成相の同定

Fig. 5-10、Fig. 5-11 および Fig. 5-12 にそれぞれの 1323WQ、1323WQ-LRS および 1323WQ_{LRS}-ACS の凝固後と高温溶体化処理における X 線回折結果を示す。Fig. 5-10 に示した凝固後の 1323WQ では α_1 相、 α_2 相 および β 相が存在する。すなわち、1323 K の融解温度では as-received 試料に存在する β 相は消失していないことを意味している。一方、高温溶体化処理を施した 1123WQ_{ST} では α_1 相が消失し、 α 相、 α_2 相 および β 相の三相が同定された。この結果を、Ag-Pd-Cu 三元状態図⁴³⁾ で考察すると、この 1323 K の温度では各元素が固溶し α 単相となるはずであるが、 β 相が確認されたことは存在していた β 相が溶解されていないか、あるいは冷却条件が非平衡状態であるために出現したと考えられる。先に述べたが、もしここで存在する β 相の形成が PdZn と混合して PdCu_xZn_{1-x}⁴³⁾ になっていると考えると、Cu-Pd⁵⁴⁾ および Pd-Zn 二元状態図⁵⁵⁾ から明らかのように、Cu-Pd の β 相は溶解するが、Pd-Zn からなる β 相は 1323 K の温度では溶解しないことが推察される。液体急速冷却凝固法で作製した β 相の存在しない合金を再度、1323 K で融解して水凝固させても β 相は析出しない。

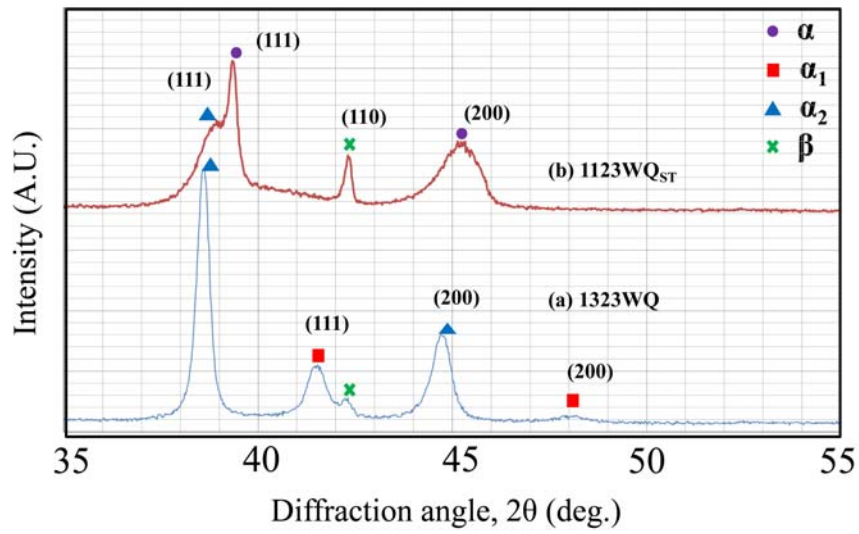


Fig. 5-10 XRD profiles of (a) 1323WQ and (b) 1123WQ_{ST}.

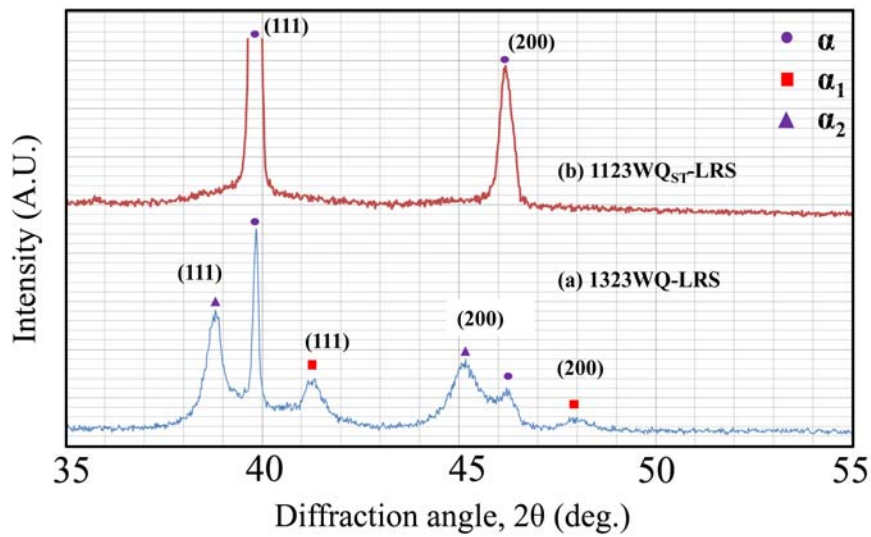


Fig. 5-11 XRD profiles of (a) 1323WQ-LRS and (b) 1123WQ_{ST}-LRS.

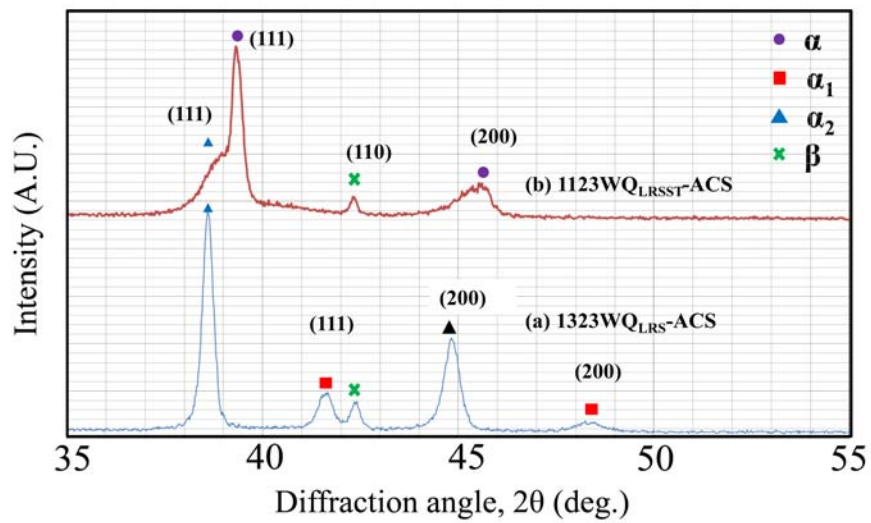


Fig. 5-12 XRD profiles of (a) 1323_{LRS}-ACS and (b) 1123WQ_{LRS}-ST-ACS.

1323WQ では同じ水冷却凝固でも β 相が存在していたことから、融解前に存在する β 相はこの温度では溶解できないことを証明している。XRD では α 相、 α_1 相および α_2 相の三相が同定されたが、元素マッピングで元素の濃淡が見られず α 単相組織を呈していた (Fig. 5-9 (b))。この理由については不明である。

一方、高温溶体化処理し 1123WQ_{ST}-LRS のマイクロ組織は α 単相化している。これは凝固時に生成している α_1 相および α_2 相が高温溶体化処理によって固溶し、 α 相になったと考えられ BSE 結果と一致する。

Fig. 5-12 に示した空冷却凝固材 (1323WQ_{LRS}-ACS) では、 α_1 相、 α_2 相および α 相が確認できる。同じ LRS 材の再融解にもかかわらず、水冷却凝固では β 相は存在しないのに、空冷却凝固材では β 相が存在する。このように、空冷却凝固材では β 相が存在した結果から、 β 相の存在しない出発材料でも、冷却速度が遅い場合は凝固時の冷却過程に β 相が析出することを示唆しており、このことは状態図とも一致する⁴³⁾。

1123WQ_{LRS-ST}-ACS では Cu-rich の α_1 相の回折ピークが消失しており、 α_1 相は α 相に固溶したと考えられる。しかし、 α_2 相のピークが認められることから、 α_2 相は α 相に固溶しなかったと考えられる。さらに、 β 相のピークも確認できることから母相に固溶していない。このように、凝固組織に β 相が存在した場合は、1323 K の温度での再溶解および 1123 K の高温溶体化処理でも β 相は消失しないことから、 β 相の溶解温度は 1323 K より高温であるといえる。さらに、1123 K の高温溶体化処理温度では β 相の固相拡散が十分に進行できないことを示していると考えられる。以上の結果から、凝固組織に β 相が存在しない場合でも、冷却速度の遅い凝固過程で β 相が析出し、析出した β 相はその後の高温溶体化処理でも母相に固溶せず残存することが判明した。

Fig. 5-13 に LRS 材の 1173WQ_{LRS}/3.6 ks および 1023WQ_{LRS}/1.8-28.8 ks の X 線回折結果を示す。時効初期段階において、XRD 結果では、 α 相および α_1 相、 α_2 相が確認でき、長時間の加熱により α 相は減少し、 α_2 相は高角度側へ移動している。これは β 相の存在しない α 単相の状態から α_1 相、 α_2 相が析出し、 α 相中への Cu および α_1 相中への Ag の固溶限が広がっているためと考えられる。また、この処理温度および時間では β 相の回折ピークは確認できなかったため、この温度域は β 相の析出温度ではないと言える。

Fig. 5-14 は LRS 材の時効処理時間を変化させた 673WQ_{LRS}/1.8-28.8 ks の X 線回折結果である。この結果から、時効時間が 1.8 ks の場合は α_2 相、 α 相、 α_1 相および β 相が確認できた。時効時間の増加とともに α 相、 α_1 相は減少し、 α_2 相および β 相の二相へ変態した。時効時間の増加に伴い β 相の回折ピークは大きくなっている。 α 相から α_1 相および α_2 相が析出すると同時に、 α_1 相を核として β 相が析出していると考えられる。 β 相が析出した状態で、溶体化処理による特異強化が起こるかどうかが XRD で確認した。その結果を Fig. 5-15 に示した。

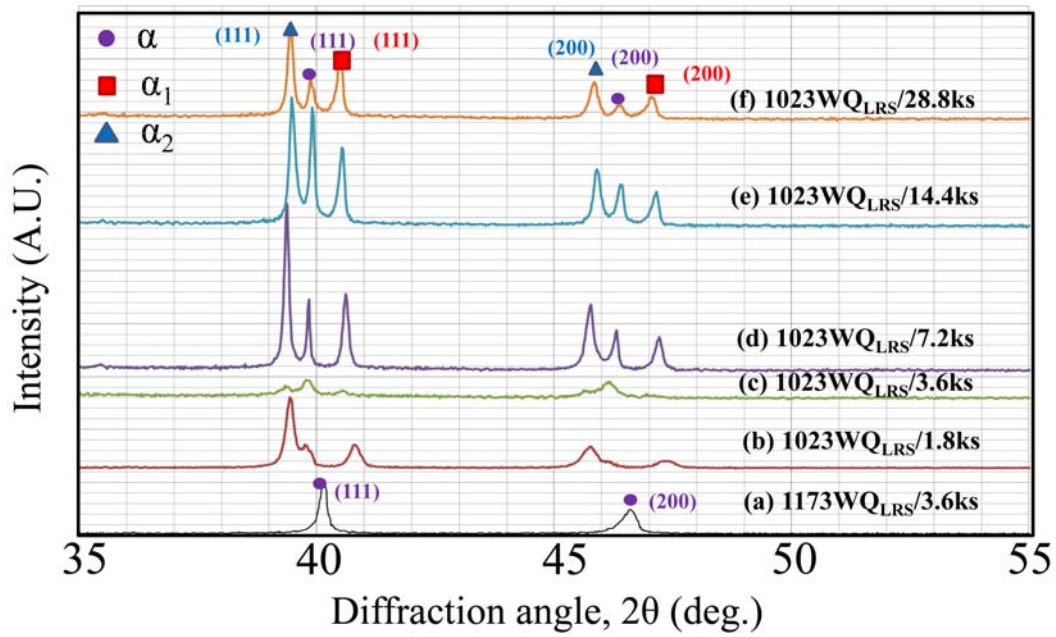


Fig. 5-13 XRD profile of (a) 1173WQ_{LRS}/3.6 ks, (b) 1023WQ_{LRS}/1.8 ks, (c) 1023WQ_{LRS}/3.6 ks, (d) 1023WQ_{LRS}/7.2 ks, (e) 1023W_{LRS}/LRS14.4 ks and (f) 1023WQ_{LRS}/28.8 ks.

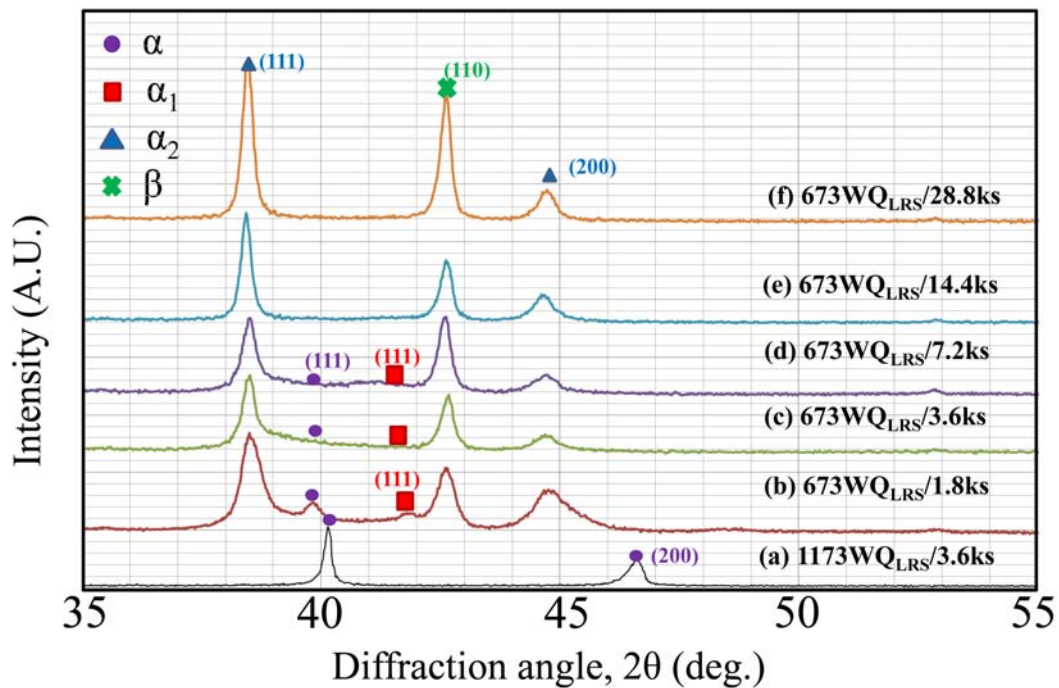


Fig. 5-14 XRD profile of (a) 1173WQ_{LRS}/3.6 ks (b) 673WQ_{LRS}/1.8 ks, (c) 673WQ_{LRS}/3.6 ks, (d) 673WQ_{LRS}/7.2 ks, (e) 673WQ_{LRS}/14.4 ks and (f) 673WQ_{LRS}/28.8 ks.

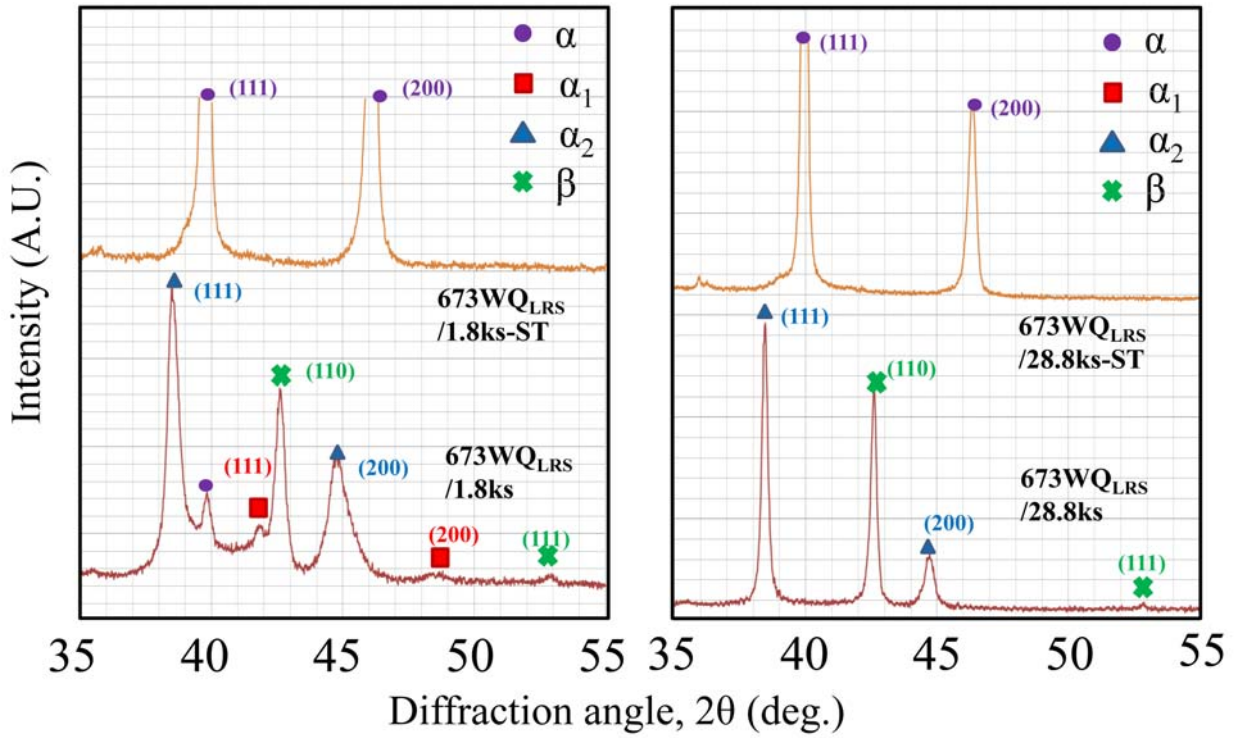


Fig. 5-15 XRD profile of 673WQ_{LRS}/1.8 ks, 673WQ_{LRS}/1.8 ks-ST, 673WQ_{LRS}/28.8 ks and 673WQ_{LRS}/28.8ks-ST.

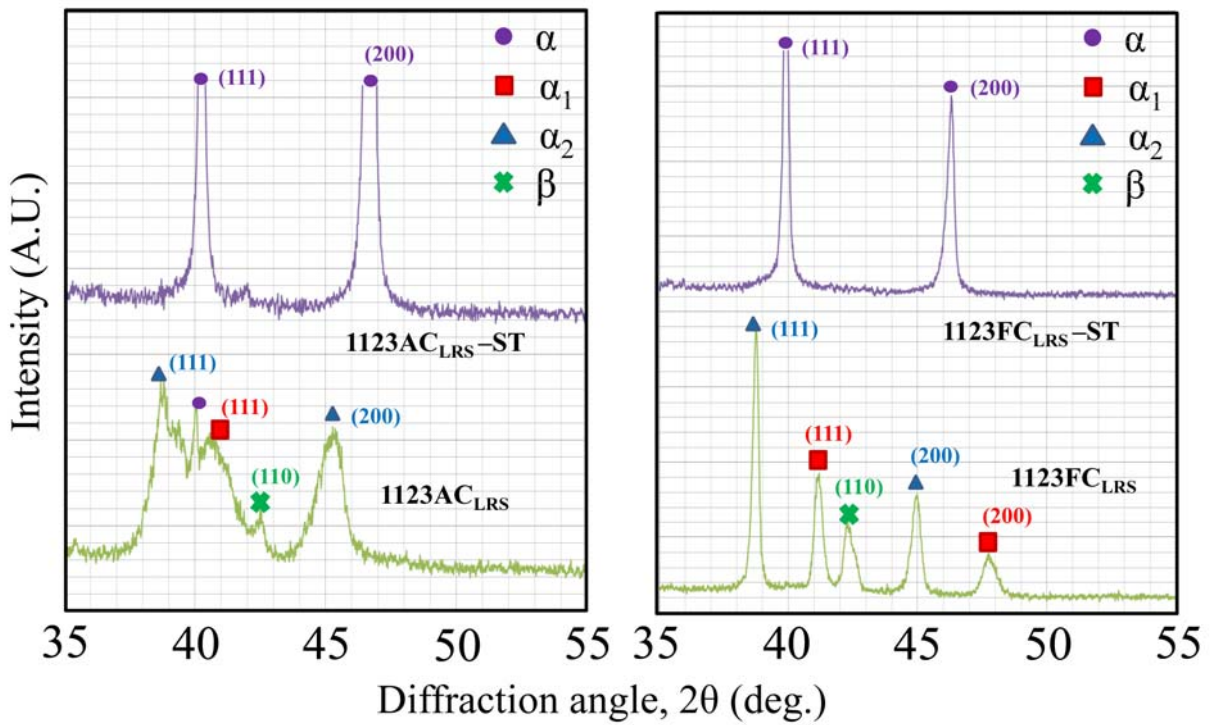


Fig. 5-16 XRD profile of 1123AC_{LRS}, 1123AC_{LRS}-ST, 1123FC_{LRS} and 1123FC_{LRS}-ST.

Fig. 5-15 の X 線回折結果、時効処理で析出した β 相は溶体化処理によって確認できないことから固溶して再び α 単相へと遷移していることを示していると考えられる。また、BSE 像からも β 相が確認できなかったため、ナノレベル微細な β 相は溶体化処理によって固溶すると考えられる。

Fig. 5-16 に LRS 材を 1123 K で空冷処理した 1123 AC_{LRS}、炉冷した 1123 FC_{LRS}、さらにその後、溶体化処理した 1123 AC_{LRS}-ST および 1123 FC_{LRS}-ST における X 線回折結果を示す。熱処理後の溶体化処理により、それぞれの試料は α 単相を呈していることが確認できる。溶体化処理によって α_1 相、 α_2 相および β 相は固溶し、再び α 単相となるため、ナノレベルの微細な β 相は溶体化処理によって固溶すると考えられる。したがって、Fig. 5-14 に示した 28.8ks の時効処理で生成している β 相は微細なものであろう。このことから、溶体化処理で固溶しない粗大な β 相は、固相拡散速度が遅いため、液相から凝固する際に析出すると考えられる。

3. ビッカース硬さ

Fig. 5-17 にそれぞれの条件で凝固させた試料と高温溶体化処理におけるビッカース硬さを示す。

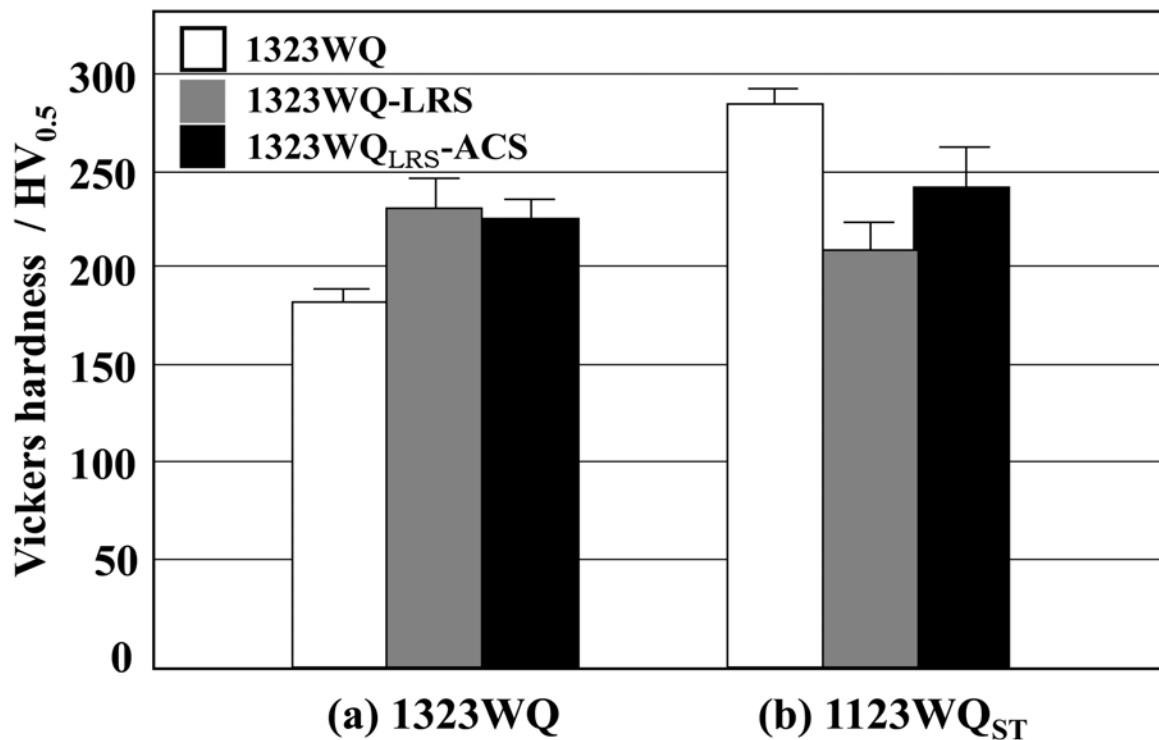


Fig. 5-17 Vickers hardness of as-received and LRS samples through melting and solution treatment.

1323WQ では 180 HV、 1323WQ-LRS では 225 HV、そして 1323_{LRS}-ACS では

220 HV を示している。1123 K の高温溶体化処理により、1323WQ のビッカース硬さは 275 HV と大きく向上している。

しかし、1123WQ_{ST}-LRS は 205 HV と逆に低下する。一方、1123WQ_{LRS-ST}-ACS では 245 HV と若干向上する。1323WQ が高温溶体化処理により強化傾向を示したのは、著者が前章で述べたように β 相の存在下ではバリエーションの異なった β' 相が母相中に析出するために硬さが向上したものである。

凝固組織に存在する β 相は、粗大でなため、再融解でも溶解しない。さらに、高温溶体化処理でも母相に固溶しないため、母相が不均一組成になる。この結果、高温溶体化処理で β' 相の析出を促し、硬さが向上すると推察している。一方、液体急冷凝固させたものを再融解し、水冷凝固 (1323WQ-LRS) すると、 β 相は存在しないが、歪が残留する凝固組織となるため硬さは大きくなったと考えられる。そして、高温溶体化処理により歪が除去され硬さは低下する。しかしながら、空冷凝固材 (1323_{LRS}-ACS) は、水冷凝固に比較して冷却速度が遅いので、冷却過程で β 相が析出するため、1323WQ より硬さが大きくなったと考えられる。また、高温溶体化処理でも析出した β 相は固溶せず、 α_1 相、 α 相および β 相の三相から構成され、硬さは 1123WQ 程ではないが若干上昇する。これは、冷却過程に母相に析出した微細な β 相が影響していると考えられる。

このように、凝固速度の違いが高温溶体化処理後のマイクロ組織に影響し、特に β 相の生成に大きく係わり、高温溶体化処理による硬さの挙動に大きく影響することが判明した。

IV. 結 言

本研究では、液体急冷凝固法 (LRS 法) を用い、 β 相の析出を抑制した本合金に対して再融解し、その後の凝固条件すなわち水冷および空冷凝固させた場合、および再凝固後、溶体化熱処理を施した場合における β 相の析出挙動から、マイクロ組織と硬さとの関係を検討した。その結果、次のような結論を得た。

1. 1323WQ の凝固組織にはデンドライト組織が観察された。XRD 結果から同マイクロ組織中に β 相が析出していた。すなわち、1323 K の融解温度では as-received 試料に存在する粗大な β 相は、溶解できず母相に固溶しない。さらに、高温溶体化処理でも β 相は固溶せず硬さは向上した。
2. 1323WQ-LRS 試料のマイクロ組織は α 単相の均一な組織を呈していたが、XRD 結果からは、 α 相、 α_1 相および α_2 相が同定されたが β 相は同定されない。高温溶体化処理でも β 相は同定されず、硬さは低下した。
3. 空冷凝固の 1323_{LRS}-ACS は、1323WQ と同様、XRD 結果および SEM 観察から β 相の析出を認めた。この結果、出発材料に β 相が存在しない場合凝固速度が遅いと β 相が冷却過程で析出することが判明した。この条件で析

出した β 相は、高温溶体化処理でも消失せず硬さを向上させる。

4. 凝固組織に粗大な β 相が存在する場合は、高温溶体化処理では均一化にならず、その後の高温溶体化処理によって硬化する。

第6章

歯科鑄造用金銀パラジウム合金の高温溶体化処理における

電気化学的腐食特性

I. 緒言

第4および5章では高温溶体化処理における β 相の析出挙動と硬さとの関係について述べた。一方、歯科鑄造用金銀パラジウム合金の電気化学的腐食挙動についての報告は多くある⁵⁷⁻⁶²。しかしながら、本合金の凝固組織は複雑な組織を呈することから、構成する相と腐食特性との関係については明確でない。

本合金は、目的に応じた機械的性質を実現するために、鑄造後、熱処理を施して使用するよう説明されているが、鑄放しのまま臨床に供されているのが現状である。これは、時効処理をすると破断しやすいことに起因している¹²。

本系合金を高温で溶体化処理を施すと、延性は低下せず強さおよび硬さを向上することが報告されている^{13, 41, 46-49, 51}。この硬さや強さを向上させるメカニズムは、高温溶体化処理にて $L1_0$ の β' 相が析出することによるといわれている^{14, 42, 50, 51, 63-67}。本合金は金量12 mass%以上、パラジウム量20 mass%以上、銀量が40 mass%以上と規定⁸されており、各メーカーは銀量と銅量の比率に工夫して特徴を出している。しかしながら、銅/銀量比率の異なる本系合金の高温溶体化処理によるマイクロ組織と腐食特性との関係についての報告はない。高温溶体化処理による本系合金の腐食特性を検討することは、臨床的にも合金開発の視点からも重要と考える。

本研究の目的は、銅/銀量比率が異なる本系合金の溶体化処理条件が腐食特性に与える影響を調査することである。なお、本研究においては、本合金の腐食評価をアノード分極測定^{57, 59, 60, 68, 69}により行った。

II. 実験方法

1. 供試材

実験に供した歯科用合金は、A：イシフクキンパラ S-12（石福金属興業）、B：イシフクキンパラベスト 12（石福金属興業）、C：キンパラエース 12S（徳力本店）、D：スーパーロイ（モリタ）、E：パラゼット 12（山本貴金属）、F：キャストウエル M.C.12（ジーシー）、G：キャストウエル M.C.20（ジーシー）の歯科鑄造用金銀パラジウム合金7種である。これらの合金のメーカー公示の組成（mass%表示）およびmol%表示に変換した組成をTable 6-1に示す。なお、試料形状は長さ10 mm×幅5 mm×厚さ1 mmの板状とした。

2. 熱処理条件

1023 Kおよび1123 Kで1 ks、大気中加熱後水中急冷した2条件の溶体化処理を行った。以下1023 Kで1 ks加熱の溶体化処理材を溶体化処理材I（以下ST-Iと称す）、および1123 Kで1 ks加熱の溶体化処理材を溶体化処理材II（以後ST-IIと称す）とした。なお、熱処理を施さない市販のまま材をas-received材（以後asと称す）とした。

3. アノード分極曲線の測定

1). 試料電極作製

Table 6-1 The compositions of the studied alloys by mass% and mol%

Alloy	Content / mass%						Additive			
	Au	Pd	Ag	Cu	In	Total				
A	12.0	20.0	51.0	14.5	*	97.5	In	Zn	Ir	
B	12.0	20.0	46.4	18.8	*	97.2	In	Zn	Ir	Ga
C	12.0	20.0	48.0	17.0	*	97.0	In	Zn		
D	12.0	20.0	52.5	13.0	*	97.5	In	Zn		Sn
E	12.0	20.0	50.0	16.5	*	98.5	In	Zn	Ir	Ga
F	12.0	20.0	46.0	20.0	*	98.0	In	Zn	Ir	
G	20.0	20.0	41.0	16.0	*	97.0	In	Zn		

Alloy	Content / mol %						Additive			
	Au	Pd	Ag	Cu	In	Total				
A	6.41	19.8	49.8	24.0	*	97.5	In	Zn	Ir	
B	6.25	19.3	44.1	30.4	*	97.2	In	Zn	Ir	Ga
C	6.34	19.6	46.3	27.8	*	97.0	In	Zn		
D	6.48	20.0	51.8	21.8	*	97.5	In	Zn		Sn
E	6.27	19.3	47.7	26.7	*	98.5	In	Zn	Ir	Ga
F	6.15	19.0	43.1	31.8	*	98.0	In	Zn	Ir	
G	11.0	20.4	41.3	27.3	*	97.0	In	Zn		

各条件で処理した歯科用合金の裏面に導線を接着後、合金表面が露出するようにエポキシ樹脂で包埋して、電極を作製した。電極表面は SiC 研磨紙を用いて、#800、#1200、#2000 の順で湿式研磨を行った。その後、0.05 μm のアルミナ粉末を用いてバフ研磨を行い、電極表面を鏡面に仕上げた後、蒸留水で表面を洗浄して、ドライヤーで乾燥させた。

また、Au(純度 99.95 mass%)、Ag(99.98 mass%)、Cu(99.96 mass%)、Pd(99.95 mass%)、In(99.99 mass%)、Zn(99.50 mass%)の6種の板状の純金属についても、比較検討のため歯科用合金と同様に試料電極を作製した。

2). 実験手順

アノード分極測定の実験装置の模式図を Fig. 6-1 に示す。対極(C.E.)にPtコイル、参照電極(R.E.)にAg/AgCl電極(飽和KCl)、作用極(W.E.)に各合金および純金属を用い、電解質溶液と参照電極間の液絡には寒天塩橋(飽和KCl)を用いた。実験容器には300 mLの耐熱ガラス製ビーカーを用い、電解質溶液には、3 mass% NaCl(0.51 M)水溶液250 mLを用いた。一般には、口腔内を仮想とした試験の電解質溶液

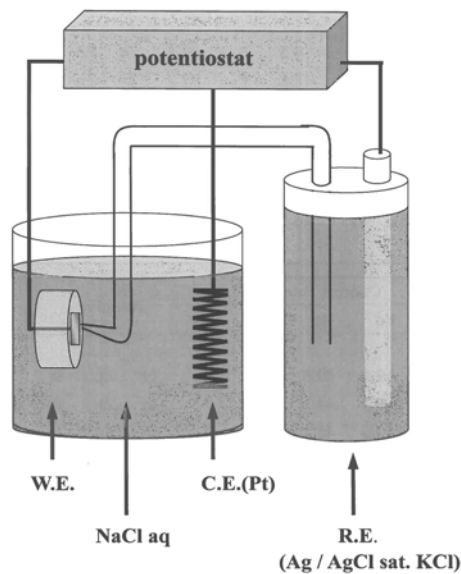


Fig. 6-1 Experimental apparatus for measurement of anodic polarization curve.

して 0.9 mass% NaCl 水溶液 (生理食塩水) が用いられる^{58, 59, 61)} が、本研究では歯科用合金をより過酷な環境に曝すために 3 mass% NaCl 水溶液を用いた^{70, 71)}。水溶液の pH は 5.4、温度は 293 K とした。窒素ガスあるいは酸素ガスによるバブリングは行わず、水溶液は測定毎に新しいものと交換した。実験中に水溶液の攪拌は行わなかった。試料電極を NaCl 水溶液に浸漬し、ポテンシostat (EG&G Princeton Applied Research、Model 273A) と試料電極を配線した。試料を浸漬してから約 10 分後の浸せき電位を初期電位として、掃引速度 1 mVs^{-1} で 1 V まで掃引した。実験終了後、試料表面を蒸留水で洗浄して、乾燥させた。

Fig. 6-2 に示すように、得られたアノード分極曲線に直線を 2 本外挿し、その交点の電位を立ち上がり電位 [Ep] と定義し、この立ち上がり電位から腐食傾向を検討した。

4. 分析方法

構成相の同定は、各試験片表面に対し、# 2000 までの耐水研磨紙による湿式研磨および $0.05 \mu\text{m}$ アルミナ懸濁液にて鏡面研磨を施し、X 線回折分析装置 (島津、XRD6100) を使用し、管電圧および管電流をそれぞれ 40 KV および 40 mA とし Cu-K α 線にて各合金の as 材、溶体化処理材 ST-I、および溶体化処理材 ST-II の試料電極表面の定性分析を行った。また、腐食途中の as、ST-I および ST-II の試料電極表面に対して光学顕微鏡 (Nikon、OPTISHOT)、走査型電子顕微鏡 (日立、S-800) にて表面観察、エネルギー分散型 X 線分析装置 (IXRF SYSTEM、EDS2000) を用いて、加速電圧 20 kV、1 回のスキャンは 10 秒で、積算回数は 50 回にて組織の元素分析を行った。組織における各相の元素分析は 5 か所以上の測定結果の平均値とした。

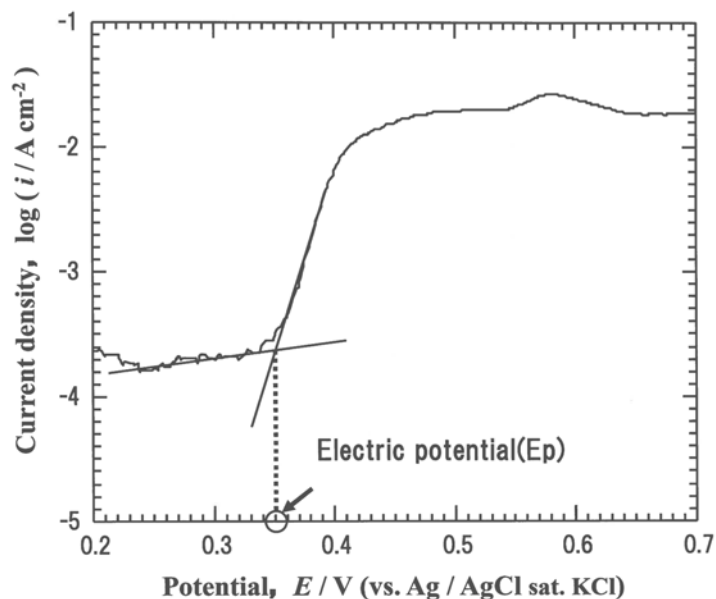


Fig. 6-2 Determination method of potential, E_p .

E_p is the potential at the point of crossing where the extrapolated lines of current density curve due to the marked increase in current density.

III. 実験結果および考察

1. 立ち上がり電位

Fig. 6-3 に、合金の as、ST-I、および ST-II のアノード分極曲線を示した。Fig. 6-3 より、どの合金でも電位を掃引すると E_p までは電流密度の値が微小な振動を繰り返しながら徐々に大きくなり、やがて E_p に達したところで電流密度の値が急激に増加する。これは、各合金が孔食という腐食形態をとることを示唆している⁵⁹⁾といわれているが、本実験では急激に電流密度が変化する E_p 時点での SEM による試料表面観察から孔食による腐食孔が確認できなかったため、この電流密度の変化が孔食によるものかどうかは不明である。したがって、本論文では「孔食電位」とは定義せず「立ち上がり電位」として表記した。 E_p 時における試料表面は、黒色に変色しており Ag_2O の形成によるものと考えられるが、 E_p を過ぎると電流密度の値は一定となり、分極曲線の電流密度が低下していないことや SEM 観察および EDS 分析から Ag、Cl が同定されたことから、試料表面は腐食生成物 $AgCl$ で覆われ電流が流れにくくなったものと推察した。

Fig. 6-4 に、純金属および各合金のアノード分極曲線から読み取った E_p を示した。この図より、20 mass% Au 含有合金である合金 G は 12 mass% Au 含有合金の合金 A-F よりも電位の立ち上がりが貴にシフトしており、耐食性が高いことがわかる。このように、Au 含有量が多い合金は耐食性を向上させる。

Fig. 6-5 に as、ST-I、および ST-II の E_p と合金中の Ag と Cu 含有量比との関係を示した。as に比較して溶体化处理することによって、 E_p はいずれの銅/銀量比においても貴にシフトしているが、銅/銀量比と E_p との間に明確な相関は見られない

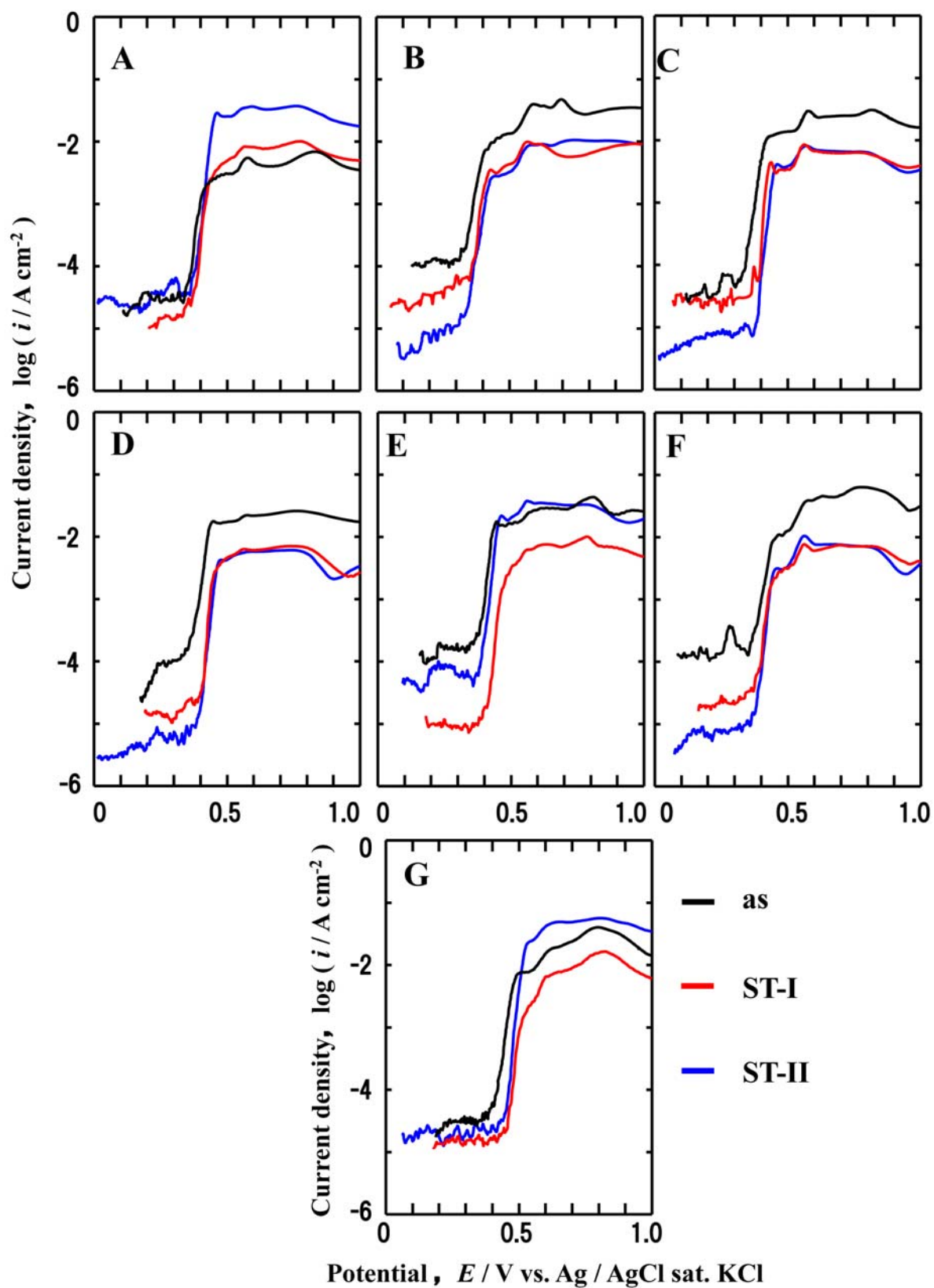


Fig. 6-3 Anodic polarization curves of test alloys (Cu/Ag mole ratio).

ことから、耐食性におよぼす銅/銀量比の影響を明確に説明できない。そこで次に合金中に存在する相によって考察を行うこととした。

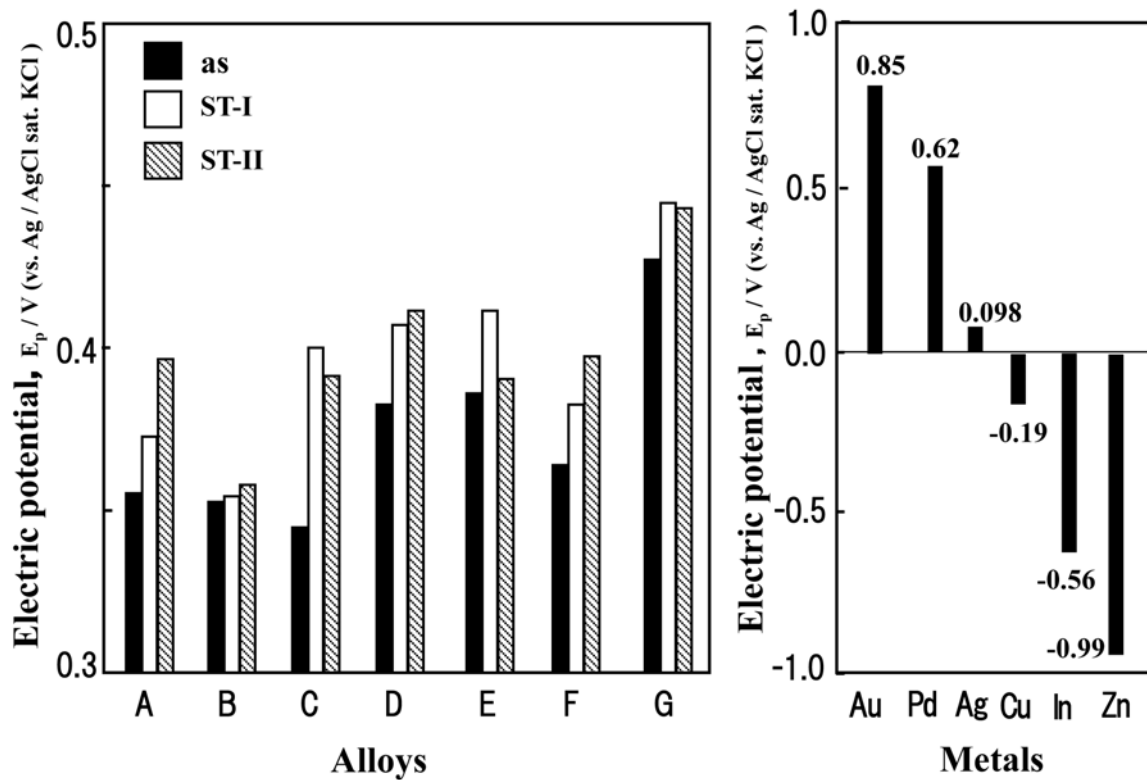


Fig. 6-4 Electric potential, E_p , of test alloys and pure metals.

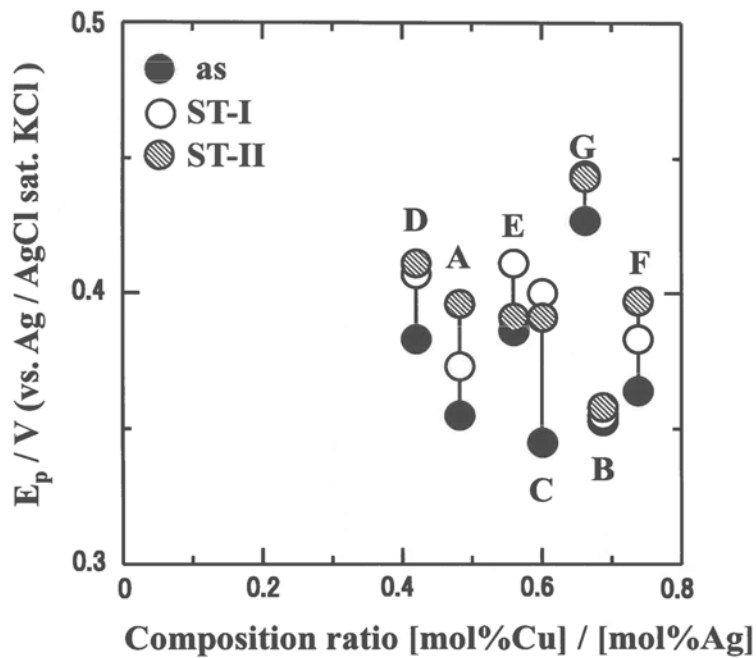


Fig. 6-5 Relationship between electric potential, E_p , and Cu/Ag Composition ratio (mole ratio).

2. 合金内に存在する相と耐食性

Fig.6-6 に as、ST-I、および ST-II の電位測定前の XRD 回折結果を示した。

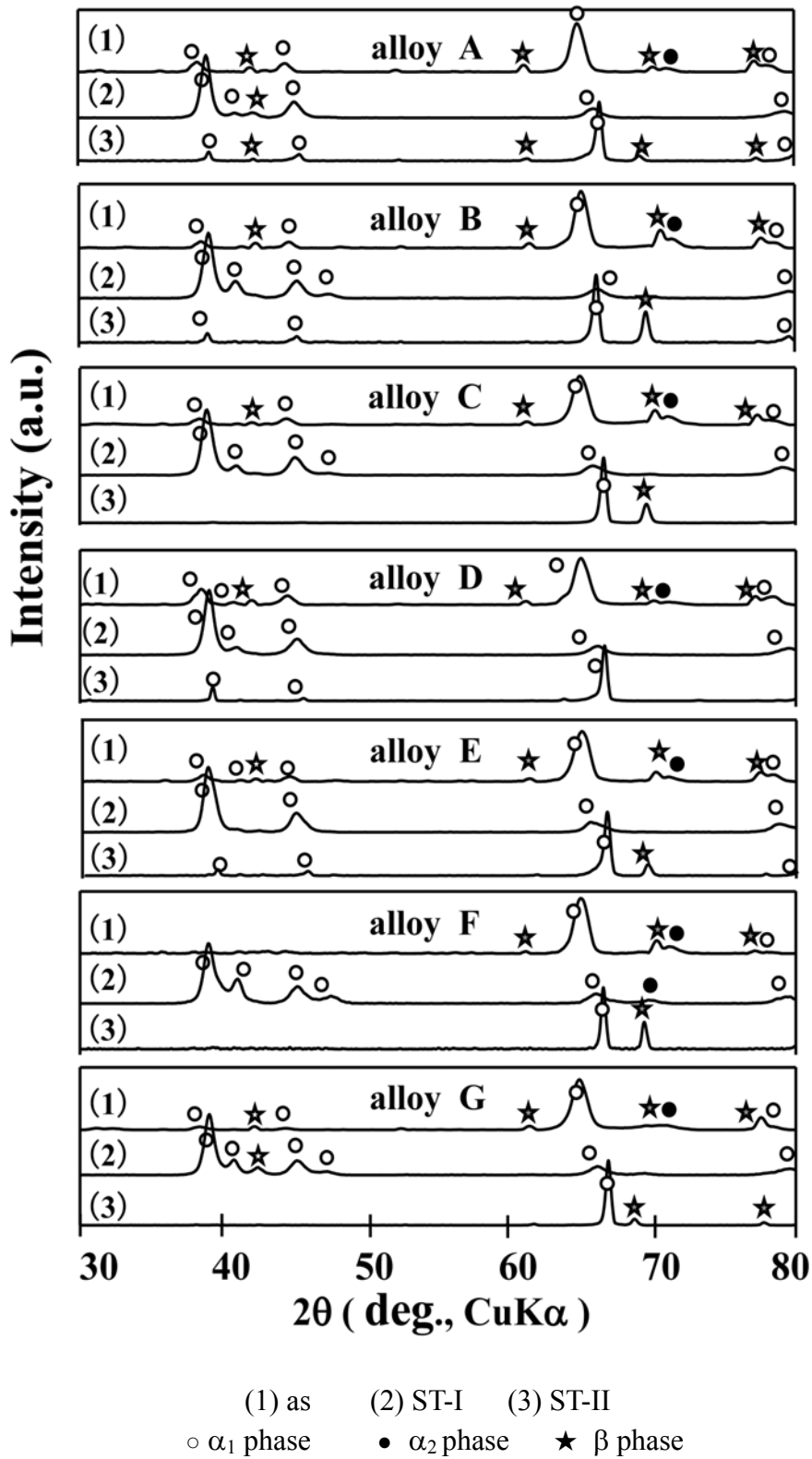


Fig.6-6 XRD patterns before the corrosion examination of test alloys.

Fig. 6-7 に合金 A および Fig. 6-8 に 20 mass% Au 含有合金 G の各相における電位測定後の EDS 分析結果を示す。いずれも、 α_1 相は Cu、 α_2 相は Ag、 β 相は Pd を主成分とする相であることがわかる。各合金の XRD 結果からは、必ずしもこの三相が検出されていないが、SEM-EDS 分析からは、いずれの合金も α_1 相、 α_2 相、 β 相の三相から構成され、溶体化処理を施してもピーク位置にわずかなずれがあるものの、構成相に変化はない。合金 A は TEM 観察から 1123K の溶体化処理により β 相が析出するとの報告^{14, 28, 37, 38, 50-54)}があるが、XRD 回折から確認できなかった。これは β' 相の析出が検出限界以下であったと考えられる。

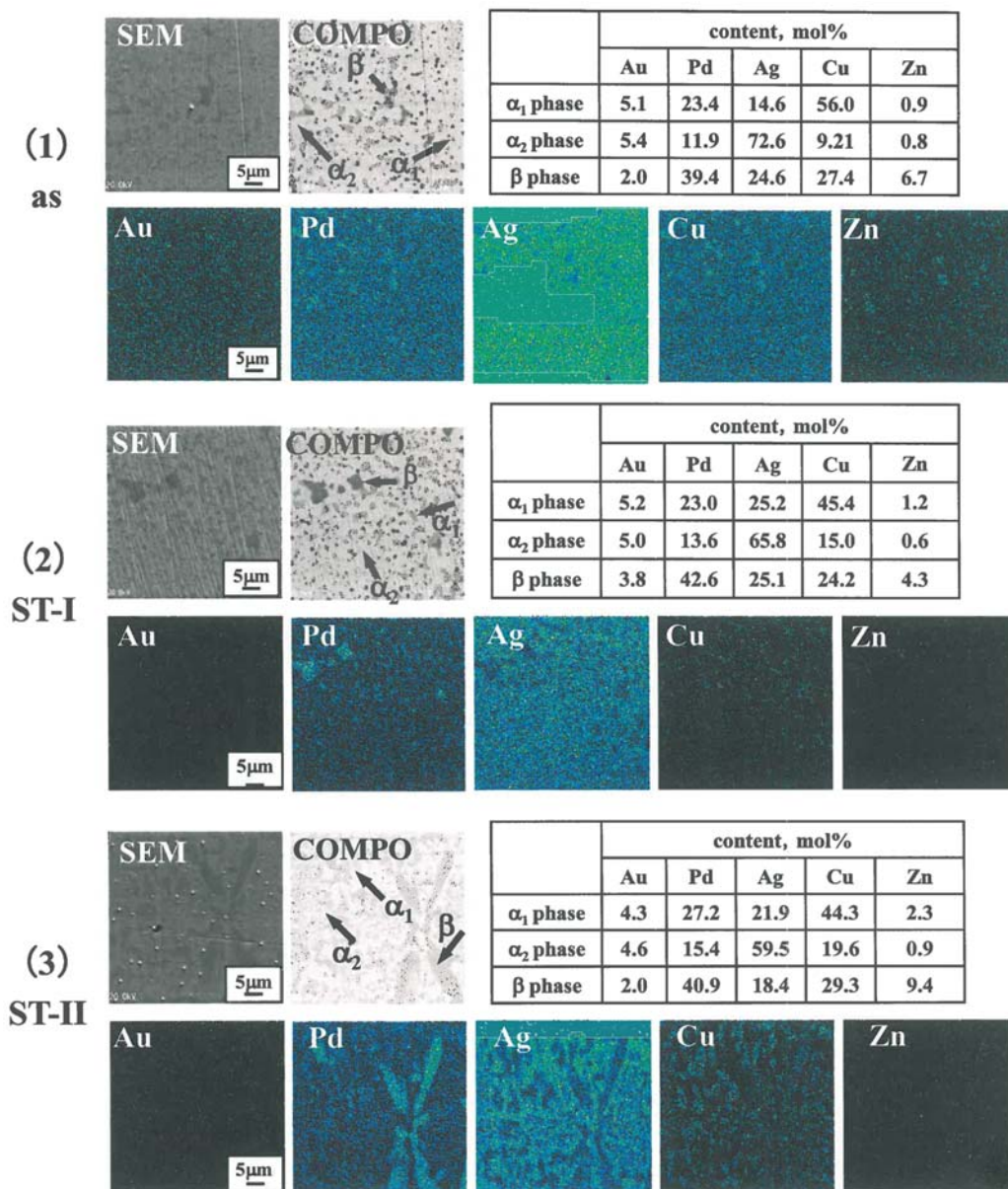


Fig.6-7 Observation of SEM and EDX of alloy A after the corrosion examination.

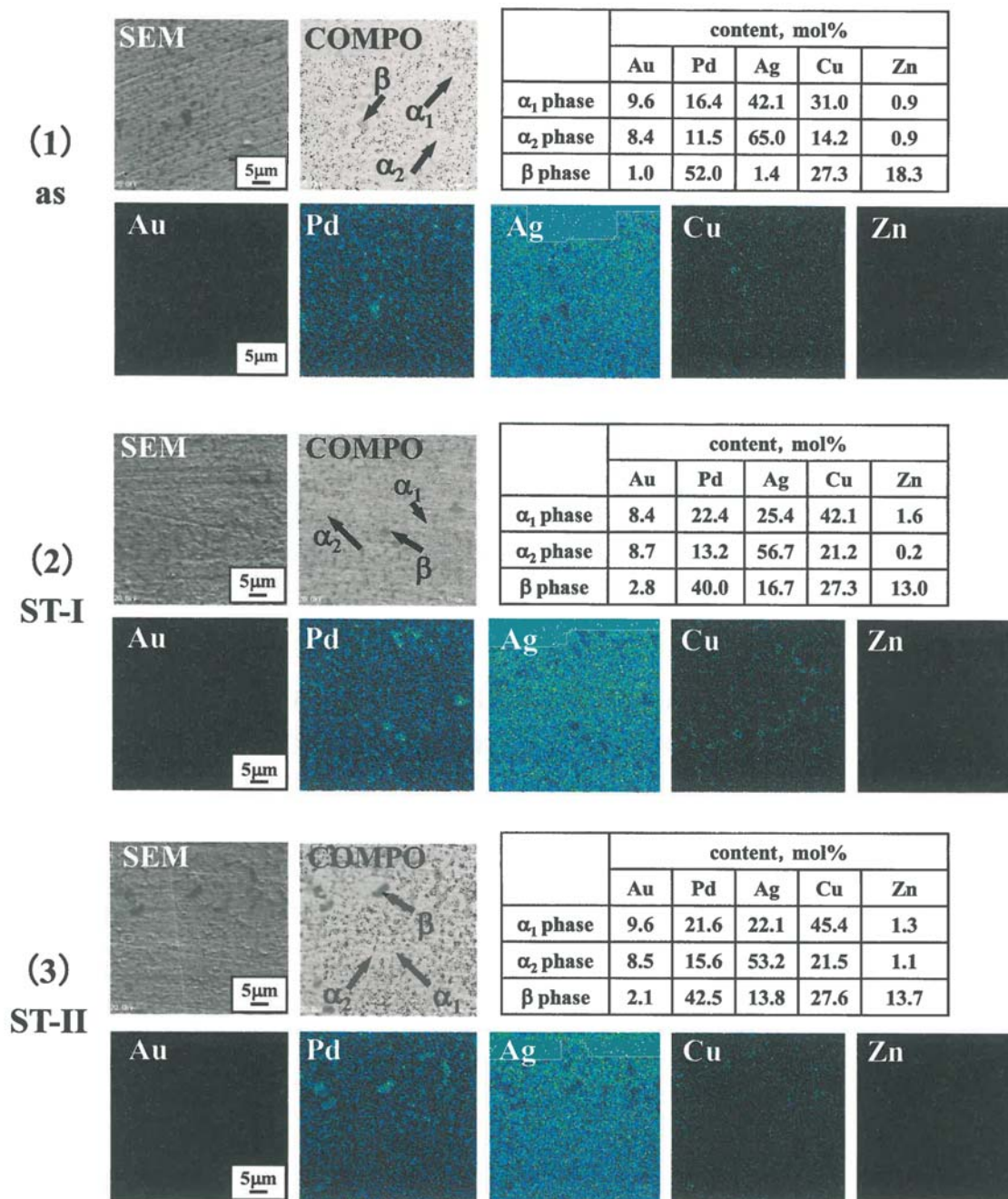


Fig.6-8 Observation of SEM and EDX of alloy G after the corrosion examination.

本実験では、いずれの溶体化処理においても構成相に変化が見られなかった。このことは、各合金の耐食性を合金内に存在する相のみによって単純に比較できないことを意味している。そこで次に、各相の電位に着目し検討を行った。ただし、本研究では α_1 相、 α_2 相、 β 相の単相の合金を作製することができず、単純に各相の単極電位を決定できなかつたため、ここでは、複数の相が存在する合金の結果から、以下の考察を行うこととする。

3. 腐食形態と析出相の電位

Fig.6-7 および Fig.6-8 に示した A 合金および G 合金の腐食後の SEM 像と COMPO 像より、一部に白い粒状の腐食生成物が観察される。この白い粒状物の腐食生成物は、Fig.6-9 に示した分析結果から AgCl であった。

この腐食生成物 AgCl は相と相の境界付近に多く付着しており、異相間の局部電池腐食が支配的に生じているものと考えられる。したがって、Fig.6-4 に示した立ち上がり電位は各相内に存在する卑な金属成分の腐食ではなく、異相間の界面近傍で生じる電池腐食を反映したものであると推察される。このことは、

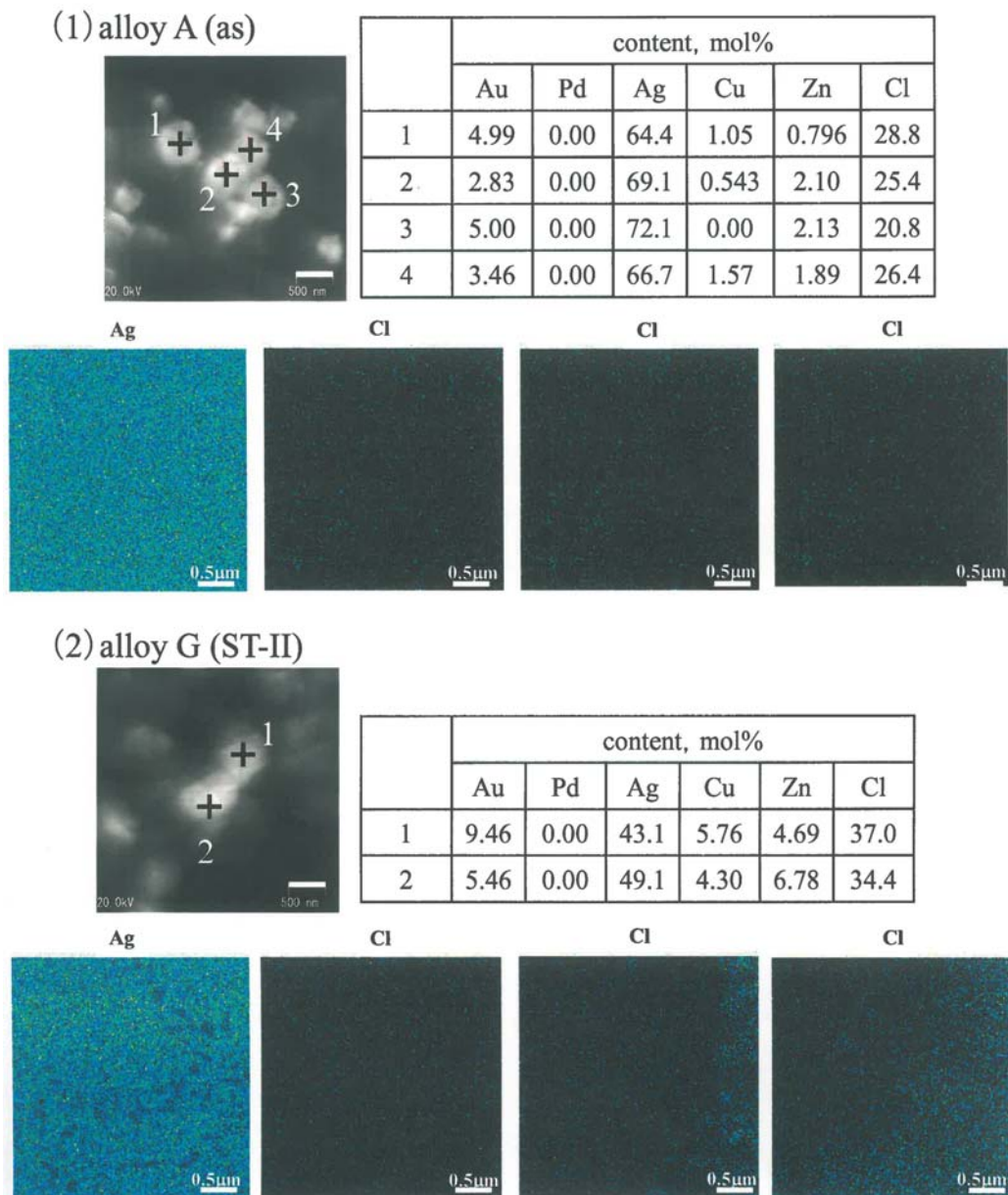


Fig. 6-9 Observation of SEM and EDX of white granular corrosion product of A and G alloys.

合金内に三相が存在している場合においても同様であり、最も卑な相が局部アノードとなり腐食が進行するものと考えられる。各相の単極電位は相内に含まれている主要金属の貴卑関係に強く影響を受けると考えると、Cu を主成分とする α_1 相が最も電位が低く、Pd を主成分とする β 相が最も電位が高いものと考えられる。すなわち、 α_1 相 $<$ α_2 相 $<$ β 相の順番に電位が高くなると予想され、 α_1 相を含む複数の相が存在している合金では、 α_1 相と他相の界面近傍において、 α_1 相が局所的に腐食することを示唆している。

しかし各相には主成分以外の他の金属元素も含まれているため、相の腐食電位は、相内の主成分の腐食電位からずれが生じると考えられる。そこで、Nernst の式により相内の元素濃度の変化による電位への影響について考察する。ただし、ここでは各化学種の活量が不明なためモル分率で代用するものとする。



この反応を有する酸化体 Ox と還元体 Rd の電極反応について、Nernst の式は次のように書ける^{72, 73)}。

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Rd}]}$$

ここで E は式 (1) の酸化還元電位、 E^0 は標準電極電位、 R は気体定数、 T は絶対温度、 z は式 (1) の反応に関与する電荷数、 F はファラデー定数であり、式中の [] は化学種の活量を表す。

ここで例として化学種を Cu とした場合の溶出する反応



について考えると、Nernst の式では、A の活量は A のモル分率 x_A と等しいと仮定すれば、

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{x_{\text{Cu}^{2+}}}{x_{\text{Cu}}} = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{x_{\text{Cu}^{2+}}}{x_{\text{Cu}}}$$

と書くことができる。 α_1 相中の Cu のモル分率 x_{Cu} が 0.5 のとき、Nernst の式は

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{x_{\text{Cu}^{2+}}}{0.5} = E^0 + \frac{0.059}{2} \log x_{\text{Cu}^{2+}} + 8.9 \times 10^{-3}$$

となる。ここで Cu のわずかな溶出によって液相中の Cu^{2+} 濃度に変化はない。すなわち、 Cu^{2+} 濃度を一定と仮定すると、Cu のモル分率が 1 の時 (純 Cu) と比べて E の値は約 8.9mV 上昇すると考えられる。この式より、合金相内の Cu

濃度の減少にしたがって E の値は上昇するものと考えられるが、Cu のモル分率が 0.1 まで減少しても E の変化値は約 29.5 mV であり、純 Cu と純 Ag との E_p の差である 288 mV と大きく異なっており、 α_1 相内での局部電池腐食によるものではないことが判る。また、 α_1 相より α_2 相の方が高い電位を有するという順番は変わらないと考えられる。また、 α_2 相と β 相の電位についても同様のことが考えられ、各相内の元素濃度を考慮しても電位の順番は α_1 相 < α_2 相 < β 相で変化はないことが判る。

4. 各溶体化処理条件による耐食性への影響

前述したように、本系合金の腐食様式は電位の異なる相の界面近傍でおこる腐食が支配的であると考えられ、合金 A を例に考察する。

Fig.6-6 に示した XRD 分析結果と Fig.6-7 のマッピング像を照合すると、COMPO 像における薄いグレーの部分は α_2 相、濃いグレーの部分は β 相、淡濃グレーの部分が α_1 相である。また、ここには示さなかったが、いずれの合金でも α_1 相と α_2 相の共晶組織の存在が確認されている。as 材に 1023 K および 1123 K の溶体化処理を施すと合金 B を除いて、Fig.6-5 に示したように立ち上がり電位が貴にシフトし耐食性の向上を示唆している。一方、合金 B は、1123 K で溶体化処理 (ST-II) を施しても立ち上がり電位に変化はなく、耐食性に寄与しないと推察されるがこの理由は不明である。

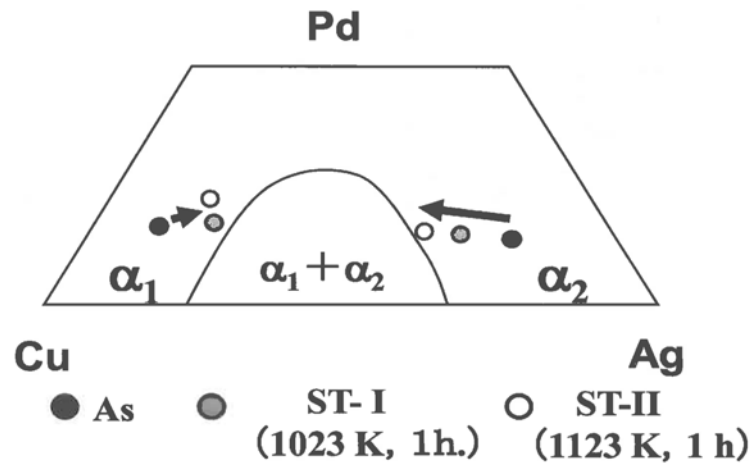


Fig. 6-10 Composition changes in α_1 and α_2 phases by the solution treatment on the tentative phase diagram in the Ag-Pd-Cu system. (Isothermal section at 1000K)

ここで、溶体化処理を施すことによる耐食性の向上理由について、電池腐食を生じる α_1 相と α_2 相の元素濃度の変化の点から考察する。金銀パラジウム合金のまま材の as 材から 1023 K、および 1123 K の溶体化処理を施した ST-I、ST-II における α_1 相および α_2 相の濃度変化を模式的に考察するため Ag-Pd-Cu 三

元系合金状態図⁵⁶⁾に当てはめた図が Fig. 6-10 である。Fig. 6-7 に示した合金 A の as 材中の α_1 相と α_2 相の EDX 分析から、溶体化処理により α_1 相中の Cu 濃度は減少し、 α_2 相中の Ag 濃度が減少している。すなわち、1023 K の溶体化処理で as 材の α_1 相中の Cu 濃度および α_2 相中の Ag 濃度が減少する方向に向かう。 α_1 相、 α_2 相内の各成分濃度が $\alpha_1 + \alpha_2$ 二相共存領域外にある状態から溶体化処理を施すと、 α_1 相中に Ag が固溶し、 α_2 相中に Cu が固溶し、平衡濃度に近づく。この時、 α_1 相の電位は上昇し、 α_2 相の電位は低下するため、二相間の電位差が小さくなることにより合金の耐食性が向上すると考えられる。一方、逆に as 材に存在する α_1 相、 α_2 相内の各成分濃度が $\alpha_1 + \alpha_2$ 二相共存領域内にある状態から溶体化処理を施した場合には、 α_1 相と α_2 相は分離曲線に向かって平衡濃度になる。すなわち各単相と二相共存領域の境界線に近づき、 α_1 相はより Cu rich に、 α_2 相はより Ag rich になる。すなわち α_1 相の電位は低下し、 α_2 相の電位は上昇することになり、二相間の電位差がより大きくなるため、合金の耐食性が低下すると考えられる。しかし、本研究で使用した合金は溶体化処理においてこのような現象で耐食性の低下を示したものはない。この模式図から推察すると、as-received 材を 1023 K で溶体化処理された ST-I は、 α_1 相、 α_2 相が $\alpha_1 + \alpha_2$ 二相共存領域外にある状態から α_1 相は Ag rich 側に、 α_2 相は Cu rich 側に濃度が増加し、電位差が縮小したために耐腐食が向上したものと考えられる。

また、1123 K で溶体化処理した ST-II は ST-I より若干高い耐食性を示すものがある。この理由は、ST-II は ST-I より高温であるため、 $\alpha_1 + \alpha_2$ 二相共存領域がより狭くなることによって、 α_1 相はより Ag rich 側に、 α_2 相はより Cu rich 側に濃度が増加したためと考えられる。

次に、20 mass% Au 含有合金が 12 mass% Au 含有合金より高い腐食電位、すなわち高い耐食性を示したことについて考察する。これは、Fig. 6-8 の EDX 観察から明らかのように、Au が耐食性の低い α_1 相にも固溶していることに起因していると考えられる。したがって、Au の添加量を増やすことで、 α_1 相中の Au の濃度が増加し、これにより α_1 相の電位が上昇し、結果的に合金自体の耐食性が向上したものと考えられる。

以上のことから、熱処理後の合金に存在する相によって耐食性は大きく異なり、かつ、存在する相が同じでも異なる組成の合金に対して、溶体化処理の有無ならびに処理温度の相違によって合金の耐食性は向上する場合と低下する場合があることを示唆している。

IV. 結 言

銅/銀量比率が異なる歯科鑄造用金銀パラジウム合金の溶体化処理条件が腐食特性に与える影響をアノード分極測定から検討を加えたところ、次のような結論を得た。

1. 今回の銅/銀量比率が異なる歯科鑄造用金銀パラジウム合金のマイクロ組織は、いずれの溶体化温度においても α_1 相、 α_2 相、および β 相の三相より構成されていた。
2. 1023 K および 1123 K の温度で溶体化処理を施すことにより、 α_1 相、 α_2 相の元素濃度が変化し耐食性は向上した。
3. ミクロ組織中の α_1 相、 α_2 相、 β 相の三相では、 α_1 相が最も電位が低く、次いで α_2 相、 β 相の順に電位が高いことが推察された。
4. 20 質量%に金量を多く含有させると、合金の耐食性は向上する。これは、 α_1 相中に金が固溶するためである。

第7章

単相化した金銀パラジウム合金組織の電気化学的腐食特性

I. 緒言

歯科铸造用金銀パラジウム合金の凝固組織は α_1 相、 α_2 相そして β 相の三相で構成されている。組成の異なるこれら三相の存在する組織では、イオン化傾向の違いから腐食が起こりやすいことが第 6 章で判明した⁷⁴⁾。

本章では液体急凝固法を用いて单相化した凝固組織と腐食特性との関係を検討することとした。

なお、本研究は、本合金の腐食評価をアノード分極測定^{45, 47-49, 57, 58, 61)}により行った。

II. 実験方法

1. 供試材

供試材には歯科用金銀パラジウム合金（石福金属興業、S-12）とし、その公示組成とそれをモル換算したものを Table 7-1 に mass% と mol% で示した。モル換算に際して、In、Zn、Ir 量は計算で考慮しなかった。

Table 7-1 The compositions of the test alloy by mass% and mol%

Alloy	Content							
	Au	Pd	Ag	Cu	Total	other		
mass %	12.0	20.0	51.0	14.5	97.5	In	Zn	Ir
mol %	6.4	19.8	49.8	24.0	100	In	Zn	Ir

2. 液体急凝固法

一般的な溶体化処理を施しても、铸造・凝固過程で母相中に析出した β 相は消滅せずに残存していることが報告されている^{50, 51, 62)}。耐食性の観点から考えると、合金は单相の状態となっていることが望ましい。しかし、通常の溶体化処理によって合金を单相とすることは困難である。

そこで本研究では、单相化組織を得るため、第 3 章で述べた液体急凝固装置を使用して as-recieved 材を溶解し、銅鑄型へ鑄込んで单相化試料合金を溶製した。この試料を LRS 材と称し以下 LRS と記す。この LRS 材 1023 K および 1123 K の温度で 3.6 Ks 加熱、水冷により溶体化処理を施した。それぞれの試料を LRS-ST-I および LRS-ST-II と記す。比較材は、市販まま材を使用し、as-recieved と記す。これに 1023 K および 1123 K の温度で 3.6ks 溶体化処理を施し、1023 K で溶体化処理したものを as-ST-I、1123 K で溶体化処理したものを as-ST-II と記す。

3. アノード分極曲線の測定

1). 試料電極作製

各試料の裏面に導線を接着後、合金表面が露出するようにエポキシ樹脂で包埋して、電極を作製した。電極表面は SiC 研磨紙を用いて、#800、#1200、#2000 の順で湿式研磨を行った。その後、0.05 μm のアルミナ粉末を用いてバフ研磨を行い、電極表面を鏡面に仕上げた後、蒸留水で表面を洗浄して、ドライヤーで乾燥させた。

2). 実験手順

アノード分極測定は第 6 章と同様の方法で行った。電解質溶液には、3mass% NaCl (0.51 M) 水溶液 250 ml を用いた⁶¹⁾。水溶液の pH は 5.4、温度は 293 K とし、窒素ガスあるいは酸素ガスによるバブリングは行わず、水溶液は測定毎に新しいものと交換した。実験中に水溶液の攪拌は行わなかった。試料電極を NaCl 水溶液に浸漬し、ポテンシオスタット(EG&G Princeton Applied Research, Model 273A)と試料電極を配線した。試料を浸せきさせてから約 10 分後の浸せき電位を初期電位として、掃引速度 1 mVs^{-1} で 1 V まで掃引した。実験終了後、試料表面を蒸留水で洗浄して、乾燥させた。

腐食特性は、前章と同様に得られたアノード分極曲線に直線を 2 本外挿し、その交点の電位を立ち上がり電位 [Ep] と定義し、この立ち上がり電位から腐食傾向を検討した。

4. 分析方法

試料合金の構成相の同定は、各試験片表面に対し、#2000 までの耐水研磨紙による湿式研磨および 0.3 μm アルミナ懸濁液にて鏡面研磨を施し、X 線回折分析装置(島津、XRD6100)を使用し、管電圧および管電流をそれぞれ 40 kV および 40 mA とし、Cu-K α 線にて腐食試験後の合金組織について定性分析を行った。また、走査型電子顕微鏡(日立、S-800)にて合金組織の表面観察を行い、表面組織の元素分析はエネルギー分散型 X 線分析装置(IXRF SYSTEM、EDS2000)を用いて、加速電圧 15 kV にて行った。

III. 結果および考察

Fig. 7-1 に、as と LRS 材の各温度での溶体化処理におけるアノード分極曲線を示した。Fig. 7-1 からいずれの試料でも電位を掃引すると Ep までは電流密度の値が微小な振動を繰り返しながら徐々に大きくなり、やがて Ep に達したところで電流密度の値が急激に増加する。いずれの試料溶体化処理を施すことによって、立ち上がり電位は大きくなり、耐食性が向上している。特に、LRS 材においてその傾向は顕著であった。Fig. 7-2 に XRD の分析結果を示した。as-recieved

この図については、投稿準備中のため非公開です。

Fig.7-1 Determination method of potential, E_p .

E_p is the potential at the point of crossing where the extrapolated lines of current density curve due to the drastic increase in current density.

では、 α_1 相、 α_2 相、 β 相が同定され、as-ST-I および as-ST-II では α 相、 α_1 相、 β 相が同定された。

一方、LRS では α_1 相、 α_2 相が同定されたが、 β 相は検出されていない。LRS-ST-I および LRS-ST-II では α 相のが確認でき单相化していることが判る。

Fig.7-3 に腐食表面の SEM 像および EDS マッピング像からの元素分析結果を示した。この SEM 像および EDS によるマッピング像から分かるように、LRS には α_1 相、 α_2 相が存在しているがこの二相中の濃度は非常に近い。これに溶体化処理を施すことで α_1 相中の Cu が α_2 相中に、 α_2 相中の Ag が α_1 相に固溶し、合金組成とほぼ同じ濃度の α 相のみになった結果であろう。XRD 分析で α 相のみの組織となっていることと一致している。この結果、LRS-ST-I および LRS-ST-II の立ち上がり電位が高くなり、高い耐食性を示すことが判明した。

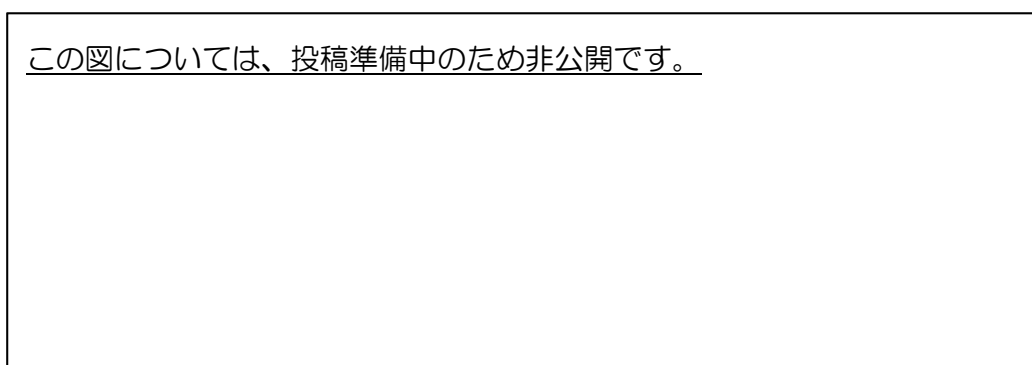
この図については、投稿準備中のため非公開です。

(1)as-received (2)as-ST-I (3)as-ST-II (4)LRS (5)LRS-ST-I (6)LRS-ST-II

Fig.7-2 XRD patterns before the corrosion examination of as and LRS.

このことについて、Evans の図⁷³⁾を用いて考察を行う。 α_1 相、 α_2 相、 β 相が存在する合金と α 相のみが存在する合金を比較した Evans の図は Fig.7-4 のように

なると考えられる。 $E_{O\alpha_1}$ は α_1 相の平衡電位、 $E_{O\alpha_2}$ は α_2 相の平衡電位、 $E_{O\beta}$ は β 相の平衡電位、 E_{OC} は対極の Pt コイル上で起こるカソード反応の平衡電位である。 α_1 相、 α_2 相、 β 相の三相が存在している時は、 α_1 相がアノード、 α_2 相がカソードとなり、立ち上がり電位は E_p となる。 α_2 相のみが存在する合金では、 α_2 相がアノード、対極の Pt コイルがカソードとなり、立ち上がり電位は E_p' となり、 E_p と比べて上昇するものと考えられる。よって二つ以上の相が存在する合金と比べて α_2 相のみが存在する合金の耐食性が向上したものと考えられ、



(1)as-received (2)as-ST-I (3)as-ST-II (4)LRS (5)LRS-ST-I (6)LRS-ST-II

Fig. 7-3 Observation of SEM and EDX after the corrosion examination of alloy as-received and LRS samples.

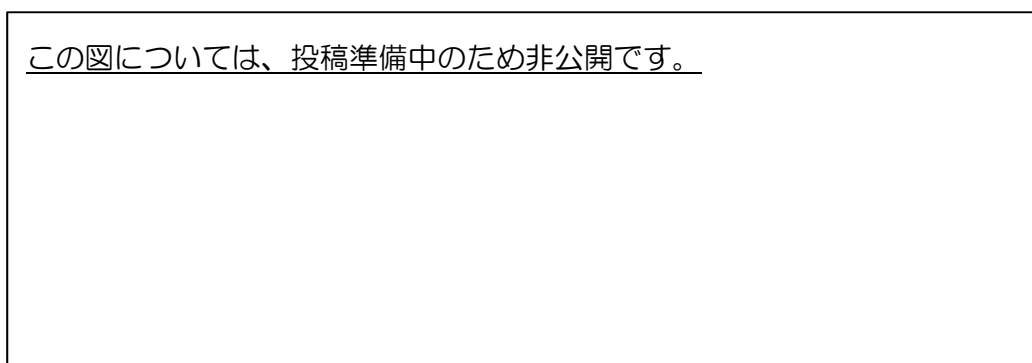


Fig.7-4 Figure of Evans in the dental alloy.

耐食性の点から、合金組織を单相化することが必要である。そのためには、合金を高温で融解して、急速冷却が可能となる鑄造システムを開発する必要がある。

しかし、单相化した組織では咬合力に耐える機械的性質を保有することがで

きないため、単相化組織から熱処理によって、耐食性の良い第二相を析出させて機械的性質を向上させる技術を検討する必要がある。

IV. 結 言

単相化した歯科鑄造用金銀パラジウム合金は、凝固組織中に二相以上持つ合金組織と比較して耐食性は大幅に向上した。この結果、合金組織を単相化することによって耐食性が向上することが判明した。しかし、単相化すると強度的には不十分になり、実用化は難しいと予想できる。このように歯科鑄造用金銀パラジウム合金の組成を、大幅に改良すること無しに耐食性、機械的性質とともに向上させることは困難である。

この解決法は、社会的環境を整え、今まで以上に本系合金の研究があらゆる側面および分野から検討されることが重要である。

第8章

総括

総 括

現在、歯科補綴修復用材料として使用されている金属材料は、極めて多種多様である。中でも、歯科補綴修復用材料として歯科鑄造用 12%金銀パラジウム合金は、時効処理により金合金と同等あるいはそれを凌ぐ機械的性質を示す。これは静的試験のデータであり、動的試験すなわち疲労試験においては、金合金に比較して劣る。しかしながら、本合金は保険適用合金で、金合金と比較して低価格であることから、インレー、クラウンおよびクラスプ等の歯科補綴修復用材料として幅広く用いられている。

本系合金は、溶体化・時効処理により機械的強度が上昇する時効強化型の合金である。したがって、時効処理しての使用が推奨されているが、時効処理することによって耐久性が低下することが経験的に知られ、臨床では as-cast のまま応用されているのが現状である。福井ら¹³⁾は 1073 K 以上の高温で溶体化処理を施した場合、伸びを低下させずに溶体化・時効処理した場合とほぼ同等の機械的性質が得られることを報告した。本合金は、金合金と異なり 1123 K で溶体化処理すると均一化せず、母相である α 相および金属間化合物である β 相が複雑に混在したマイクロ組織を呈する。その強化メカニズムに関しては固溶硬化説や β 相の析出説など未だ不明な点が多い。母相である α 相および金属間化合物である β 相が複雑に混在したマイクロ組織では、本合金の強化メカニズムを解明できない。マイクロ組織変化と機械的特性との関係を検討するためには、 β 相の存在しない α 単相組織から出発する必要がある。

その目的のため、 β 相を強制固溶させる液体急冷凝固法により α 単相組織の溶製を試みた。次いで、 β 相および β' 相の析出挙動を鑄造法の影響、 β 相の存在しない α 単相組織を 1323K で再融解した場合の凝固条件から検討した。さらに、熱処理による β 相 および β' 相の析出挙動を確認することから、特異強化メカニズムおよび腐食特性に与える影響を系統的に調査し、本合金修復物の信頼性向上に寄与することを目的とした。

以下に本研究で得られた成果を要約する。

第 1 章では、国民健康保険適用合金として広く使用されている歯科鑄造用金銀パラジウム合金の歴史と熱処理による機械的性質および腐食特性などに関する研究背景を通じて、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、歯科鑄造用金銀パラジウム合金に種々の熱処理を施し、塩化物水溶液からなる腐食環境中での摩擦摩耗試験を行い、熱処理条件によるマイクロ組織と摩擦摩耗特性との関係を検討した。

この結果、歯科鑄造用金銀パラジウム合金の腐食特性は、熱処理条件によって大きな影響を受けない。すなわち、蒸留水、0.9% NaCl 水溶液、3% NaCl 水溶液および人工唾液中いずれの腐食溶液においても、1123WQ 材、1073WQ 材およ

び AT673 材の摩耗重量減少量には大きな差がなかった。しかし、各熱処理条件における試験片の摩耗重量減少量には差が見られ、蒸留水、0.9% NaCl 水溶液、3% NaCl 水溶液および人工唾液の順に減少した。しかしながら、蒸留水、0.9% NaCl 水溶液、3% NaCl 水溶液および人工唾液中における摩擦摩耗試験後の摩耗痕部および摩耗粉には、変色、塩素による腐食および塩化銀の被膜は見当たらず、腐食の影響は見られなかった。

本系合金同士の摩擦摩耗試験における摩耗形態は、凝着摩耗におけるシビア摩耗であり、全摩耗重量減少量は、接触面の表面粗さに依存する傾向を示した。

673K で時効処理を施したものは、蒸留水および 3%NaCl 水溶液中のいずれにおいても、1073WQ 材および 1123WQ 材と比較し摩擦粉の大きさが最も小さかった。しかしながら、各熱処理によるマイクロ組織と腐食溶液中における摩擦摩耗特性との間には明確な因果関係は確認できなかった。

本系合金のマイクロ組織は母相である α 相に α_1 相、 α_2 相および金属間化合物である β 相が複雑に混在した組織である。臨床上、修復物の摩耗特性を知ることが正常な咬合関係を維持するうえで必要不可欠な今後の研究課題である。

第 3 章では、機械的性質に影響を与える凝固組織、特に特異硬化に影響を与える構成相を特定するため、凝固組織が α 単相組織からなる合金溶製を試みた。その目的のため、急速冷却が可能な液体急冷凝固法(LRS)を採用して、 α 単相組織の合金を溶製した。X 線回折、SEM および TEM 観察結果から、液体急冷凝固法で β 相がない α 相の凝固組織が得られることが判明した。得られた LRS 材の凝固組織の組成は公示組成に近似していた。その結晶形は、fcc-type であり HRTEM 観察からも、LRS 鑄造試料(as-cast)および 1123WQ_{LRS} の組織は α 相のみで他の析出物は認められなかった。しかし、LRS 材の凝固組織には凝固時のひずみと思われる # タイプのひずみ組織が観察された。

一方、1123WQ_{LRS} では # タイプの組織は観察されず、溶体化処理で凝固時のひずみが除去されたものと推察される。LRS は 1123WQ_{LRS} に比較して若干硬さが大きいことから、LRS 材に観察される # タイプ組織は、硬さに若干寄与していることが推察された。

第 4 章では、歯科鑄造用金銀パラジウム合金の凝固組織に存在する β 相と溶体化処理における特異硬化との関係を検討した。その目的のため、通常石膏系クリストバライト埋没材を用いた歯科遠心鑄造法で作製した鑄造体 (CC 材) と銅鑄型を用いた液体急速凝固法で作製した鑄造体の凝固組織 (LRS 材) を作製した。その後、時効処理および溶体化処理を施し β 相の析出挙動と機械的性質に及ぼす影響を検討した。

CC 材に溶体化処理を施すことで、数 10 μm 程度の粗大な β 相は、長時間の溶体化によって粗大化し、数 μm 程度の β 相は固溶する。一方、溶体化処理の初期段階において、母相中に長軸 100 nm : 短軸 10 nm 程度の L1₀ 型規則相であ

る微細な β' 相の析出が起こり、長時間の溶体化によって β' 相は再び固溶していくと考えられる。1123WQにおいて析出する β' 相(L1₀)は、 β 相の存在のもとで析出すること、また、この1123 Kの温度域が β' 相の析出温度であると考えられる。

LRS材のマイクロ組織は α 相、 α_1 相および α_2 相のみで構成されており、 β 相は認められない。LRS材はその後の溶体化処理により、 α 単相へ遷移する。CC材の溶体化処理材に比べて、LRS材およびLRS溶体化材の各ビッカース硬さおよび引張強さは全体的に小さい。このことより α 相、 α_1 相および α_2 相による固溶強化の寄与度は、 β' 相の析出強化の寄与度に比較して、小さいことが示唆される。これらより、市販歯科鑄造用金銀パラジウム合金の溶体化処理における強化メカニズムは凝固組織に β 相が存在する条件のもと、L1₀型規則相の準安定 β' 相の析出によるものであることが判明した。

第5章では、本合金の β 相の析出挙動を解明するため、液体急冷凝固法で作製した β 相の存在しない凝固組織の合金を1323Kで再融解し、凝固条件による β 相の生成挙動を検討した。すなわち、水冷凝固と空冷凝固の条件で凝固させた場合における β 相の生成挙動を調査した。

その結果、1323WQの凝固組織にはデンドライト組織が観察された。XRD結果から同マイクロ組織中に β 相が析出していた。すなわち、1323 Kの融解温度ではas-received試料に存在する粗大な β 相は、溶融できず母相に固溶しない。さらに、高温溶体化処理でも β 相は固溶せず硬さは向上した。1323WQ-LRS試料のマイクロ組織は α 単相の均一な組織を呈していたが、XRD結果からは、 α 相、 α_1 相および α_2 相が同定されたが β 相は同定されない。高温溶体化処理でも β 相は同定されず、硬さは低下した。空冷凝固の1323_{LRS}-ACSは、1323WQと同様、XRD結果およびSEM観察から β 相の析出を認めた。この結果、出発材料に β 相が存在しない場合でも、凝固速度が遅いと β 相が冷却過程で析出することが判明した。この条件で析出した β 相は、高温溶体化処理でも消失せず硬さを向上させる。凝固組織に粗大な β 相が存在する場合は、高温溶体化処理では均一化にならず、その後の高温溶体化処理によって硬化する。

凝固速度が遅い(1323_{LRS}-ACS)場合、デンドライト界面において析出する α_1 相近傍から粗大な β 相が析出する。この場合、その後の高温溶体化処理でもこの析出した β 相は固溶しない。このように粗大な β 相を含む場合、高温溶体化処理により特異強化が起こることが判明した。

次に時効処理の場合について検討した。

比較材のas-receivedに溶体化時効処理を施した場合、数10 nm程度のL1₀型規則相である準安定 β' 相が母相全体に析出しており、 β' 相が析出強化を引き起こすと考えられる。しかし、LRS材に溶体化時効処理を施した場合、数100 nm程度のPdCu系の金属間化合物である β 相が母相に確認された。よって、時効強化を引き起こす相は、 β 相と考えられる。また、 β 相の存在しない1023 K

での溶体化時効処理において、明瞭なビッカース硬さの変化は確認できなかった。このことから、 α 相からの α_1 相および α_2 相の析出による析出強化の寄与は小さいと考えられる。

時効処理を施したLRS材において、数100 nm程度の微細な β 相が析出するが、数 μm 程度の粗大な β 相は確認できなかった。その後の溶体化処理により、ビッカース硬さは低下した。これは、微細な β 相が固溶したためと推察される。

このように、凝固速度の違いが β 相の析出挙動に関与し、析出した粗大な β 相はその後の溶体化処理でも消失せず、硬さに影響することが判明した。

第6章では、銅/銀量比率が異なる金銀パラジウム合金の高温溶体化処理が電気化学的腐食特性に与える影響を検討した。本系金銀パラジウム合金は、Au量が12 mass%以上、Pd量が20 mass%以上およびAg量が40 mass%以上と規定されていることから各メーカーはAg量とCu量の比率に工夫して特徴を出しているのが現状である。溶体化処理におけるCu/Ag量比率と腐食特性との関連を知ることが、臨床上有意義な研究と考える。

そこで、Cu/Ag量比率が異なる金銀パラジウム合金の溶体化処理条件と腐食特性との関係をアノード分極測定から検討した。

その結果、本組成範囲でのCu/Ag量比率におけるマイクロ組織は α_1 相、 α_2 相、および β 相の三相より構成され差はない。さらに、本系合金の耐食性に及ぼすCu/Ag量比率の影響は少ないことが判明した。しかし、1023 Kおよび1123 Kで溶体化処理を施すことで、電位が向上した。このことから、 α_1 相中にAgが固溶し、 α_2 相中にCuが固溶し平衡濃度に近づくことが示唆された。その結果、 α_1 相の電位は上昇し、 α_2 相の電位は低下するため、二相間の電位差が小さくなることになり合金の耐食性が向上する。また、合金組織を構成している α_1 相、 α_2 相、 β 相の三相中では、Cu-richな α_1 相が最も電位が低く、次いで α_2 相、 β 相の順に電位が高いことが推察された。さらに、金量を20 mass%と含有量を多くすると、電位が上昇し合金の耐食性は向上することが判明した。これは、 α_1 相中に金が固溶した結果であろう。

第7章では、液体急冷凝固法にて单相化した凝固組織における腐食特性を検討した。その結果、单相の凝固組織は、二相以上からなる組織と比較して耐食性は大幅に向上することが判明した。

これら一連の研究から、高温溶体化処理における特異硬化のメカニズムは β 相の存在下のもとで、母相からの β' 相の析出によることであることを解明した。さらに、 β 相や β' 相の析出は出発材料の組織に β 相がない場合には析出しないことを確認した。すなわち、合金溶製時の冷却速度が極端に早い場合には析出せず、通常の冷却速度では β 相が析出する。しかも、 β 相や β' 相が存在する凝固組織は存在しない組織と比較して、強度は向上することが判明した。この事実は、 β 相の析出および母相からの β' 相析出を制御することで、本系金銀パラジウム合金の

力学的特性をコントロールできることを示唆している。しかしながら、逆に、この β 相および β' 相の析出した多相組織は、単相組織に比較して腐食特性を低下させることが判明した。

これらの研究結果から、保険適用合金として広く使用されている金銀パラジウム合金修復物は、時効処理なしに 1123 K の温度で溶体化処理することによって伸びを減少させず、強度を向上させるとともに腐食特性をも向上させ得ることが判明した。

この成果は、金銀パラジウム合金の鑄造補綴物の耐久性の向上、特に部分床義歯の維持装置であるクラスプ鉤腕の着脱による耐久性の向上および摩耗特性、耐食性の改善に大いに寄与するものである。

本論文は、本系合金の信頼性を向上させる貴重な知見であり、現在の技工操作への示唆および今後の歯科用合金材料開発に大きく貢献し得ると考える。

文 献

- 1) 福井壽男：歯科材料の現状と未来. 金属, **72** (2): 112-117, 2002.
- 2) Craig RG: RESTORATIVE DENTAL MATERIALS 8th ed. Mosby (Saint Louis), 65-67, 1989.
- 3) 永田雄己, 井上美香, 蓮舎寛樹, 長屋和也, 神原敏之：咀嚼能力および咬合力と顎顔面形態との関連について. 歯科医学, **70** (3/4): 193-203, 2007.
- 4) 濱野英也：歯科用金属によるアレルギー. 金属, **72** (1): 35-41, 2002.
- 5) 長谷川二郎: 銀および銀合金. 社団法人歯科理工学会編. 歯科理工学第2版. 医歯薬出版 (東京), 303~316, 1986.
- 6) 長谷川二郎, 福井壽男: 歯科用貴金属材料の現状と期待. まてりあ, **37** (10): 827-833, 1996.
- 7) 金竹哲也 金銀パラジウム合金について. 歯界展望, **46** (4): 560-567, 1975.
- 8) 日本工業規格：鑄造用金銀パラジウム合金 JIS T6106. 日本工業規格協, 1996.
- 9) 川上道夫：新歯科材料・器械. 医歯薬出版 (東京), 186~188, 1986.
- 10) 長谷川二郎：明解歯科理工学第2版. 学建書院 (東京), 200~203, 2009.
- 11) 中村健吾, 三浦維四：最新歯科金属学. アグネ (東京), 105~164, 1965.
- 12) 福井壽男：歯科金属材料—その組成と特性—. 金属, **77** (2): 167-172, 2007.
- 13) 福井壽男, 篠田了, 向井正視, 安江和夫, 長谷川二郎：歯科用金合金および金—銀—パラジウム—銅合金の引張特性と疲労特性に及ぼす熱処理の影響. 歯材器, **11** (1): 141-148, 1992.
- 14) 田中康弘, 薛 暁瀨, 緒方敏明, 三浦永理, 白石孝信, 久恒邦博：高温容体化処理した歯科用金銀パラジウム合金の強化メカニズムの解明. 歯材器, **22** (2): 69, 2003.
- 15) 原 健治：天然歯および歯冠修復材料の衝撃滑走摩耗に関する実験的研究. 九州歯会誌, **44** (3): 615-631, 1990.
- 16) 辻 喜之：人工臼歯の咬耗に関する基礎的研究. 日補綴歯会誌, **26** (1): 63-70, 1982.
- 17) 財部正治：天然歯および歯冠修復材の滑走摩耗に関する実験的研究. 歯科学報, **82** (7): 949-1004, 1982.
- 18) 財部正治, 腰原 好, 羽賀道夫：天然歯および歯冠修復材の滑走摩耗に関する実験的研究(第2報). 日補綴歯会誌, **26** (5): 1087-1088, 1982.
- 19) 甲斐川健太郎: 歯科用合金の往復摩擦摩耗特性. 愛院大歯誌, **42** (4): 491-500, 2004.
- 20) 黒木潔治：歯冠修復を行った歯の辺縁部における滑走摩耗に関する実験的研究 鑄造歯冠修復について. 日補綴歯会誌, **31** (3): 646-660, 1987.

- 21) Gil FJ, Canedo R, Padrós A, Bañeres MV, Arano JM : Fretting corrosion behavior of ball-and-socket joint on dental implants with different prosthodontic alloys. *Biomed Mater Eng*, **13** (1): 27-34, 2003.
- 22) Zaffe D, Bertoldi C, Consolo U : Element release from titanium devices used in oral and maxillofacial surgery. *Biomaterials*, **24** (6) : 1093-1099. 2003.
- 23) Suese K, Kawazoe T : Wear resistance of hybrid composite resin for crown material by the two-body sliding test. *Dent Mater J*, **21** (3) :225-237, 2002.
- 24) Kai M, Satou J, Satou N, Shintani H, Fujioka M : Sliding wear of various composite resins and bovine enamel. *Dent Mater J*, **5** (2) : 165-171, 1986.
- 25) Herø H, Valderhaug J : Tarnishing in vivo and in vitro of a low-gold alloy related to its structure. *J Dent Res*, **64** (2) :139-143, 1985
- 26) Articulo LC, Kusy K, Saunders CR, Kusy RP : Influence of ceramic and stainless steel brackets on the notching of archwires during clinical treatment. *Eur J Orthod*, **22** (4) : 409-425,2000.
- 27) Willems G, Clocheret K, Celis J P, Verbeke G, Chatzicharalampous E, Carels C, : Frictional behavior of stainless steel bracket-wire combinations subjected to small oscillating displacements,. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **120** (4): 371-377, 2001.
- 28) Tselepis M, Brockhurst P, West VC : The dynamic friction resistance between orthodontic brackets and arch wires. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **106** (2): 131-138, 1994.
- 29) Michelberger DJ, Eadie RL, Faulkner MG, Glover KE, Prasad NG, Major PW, : The friction and wear patterns of orthodontic brackets and archwires in the dry state. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **118** (6) : 662-674, 2000.
- 30) Zufall SW, Kusy RP : Sliding mechanics of coated composite wires and the development of an engineering model for binding. *Angle Orthod*, **70** (1) : 34-47, 2000.
- 31) Siatkowski RE: Wear and tear from sliding mechanics. *J Clin Orthod*, **31** (12) : 812-813, 1997.
- 32) Marending M, Lutz F, Barbakow F : Scanning electron microscope appearances of Lightspeed instruments used clinically: a pilot study. *Int Endod J*, **31** (1) : 57-62, 1998.
- 33) ASM International : ASM HANDBOOK : Friction, Lubrication, and Wear Technology Vol.18. ASM International (Metals Park, Ohio), 50-100,195-255, 1992.
- 34) 日本機械学会 : JSME S013-1999 基準摩耗の標準試験方法. 丸善 (東京), 3-5, 1999.

- 35) 福井壽男, 向井正視, 篠田 了, 長谷川二郎: 金-パラジウム-銀-銅系における組成と硬化挙動. 歯材器, **12** (6): 685-690, 1993.
- 36) 遠山昌志: 鑄造用金銀パラジウム合金の溶体化処理における硬化機構. 歯材器, **26** (1): 1-8, 2007.
- 37) 三科博司: 摩擦と摩耗. トライボロジー入門講座教材, **31**: 35-55, 2000.
- 38) 笹田 直, 三好章洋: 凝着摩耗におけるなじみ状態の破綻. 千葉工業大学研究報告 理工編, **47**: 43-51, 2000.
- 39) 笹田 直, 馬淵清資, 塚本行男: バイオトライボロジー. 産業図書 (東京), 9-21, 1988.
- 40) 木村好次, 岡部平八郎, : トライボロジー概論. 養賢堂 (東京), 118-144, 1992:
- 41) 菅野 透, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 福井壽男: 歯科用低カラット貴金属合金の特異強化機構とマイクロ組織の関係. 歯材器, **27** (2): 129, 2008.
- 42) 菅野 透, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 堤 晴美, 福井壽男: 液体急冷凝固法により作製された歯科用金銀パラジウム合金の力学的特性の変化. 歯材器, **27** (5): 345, 2008.
- 43) 服部孝治, 畑 好昭, 後藤真一: 市販 12%金銀パラジウム合金の諸性質に及ぼす溶体化処理温度の影響. 日補綴歯会誌, **40** (5): 980-992, 1996.
- 44) 高橋志郎, 新家光雄, 福井壽男, 小林俊郎, 長谷川二郎: 金銀パラジウム銅合金の破壊特性に及ぼす熱処理条件の影響. 歯材器, **15** (6): 577-584, 1996.
- 45) 高橋志郎, 新家光雄, 福井壽男, 筒井 隆, 長谷川二郎, 成田潔治: 銀パラジウム銅合金の静的破壊特性に及ぼすマイクロ組織の影響. 歯材器 **17** (3): 191-199, 1998.
- 46) 高橋志郎, 新家光雄, 福井壽男, 福永啓一, 成田潔治, 長谷川二郎: 銀パラジウム銅合金の引張破壊特性に及ぼす β 相の体積率の影響. 歯材器, **17** (6): 370-377, 1998.
- 47) 高橋志郎, 新家光雄, 福井壽男, 福永啓一, 筒井 隆, 長谷川二郎, 成田潔治: 銀パラジウム銅合金の破壊特性に及ぼす Cu および Zn の影響. 歯材器 **17** (5): 294-303, 1998.
- 48) 高橋志郎, 新家光雄, 福井壽男, 水本登志雄, 長谷川二郎: 銀パラジウム銅合金の破壊靱性に及ぼす析出 β 相の影響. 歯材器, **19** (2): 162-169, 2000.
- 49) 福井壽男, 菅野 透, 新家光雄, 赤堀俊和, 鶴田昌三, 仲井正昭, 堤 晴美: 凝固法による市販金銀パラジウム合金のマイクロ組織の変化. 歯材器, **28** (2): 38, 2009.
- 50) 赤堀俊和, 新家光雄, 仲井正昭, 堤 晴美, 菅野 透, 金 容煥, 福井壽男:

- 固溶体化処理を施した歯科用銀合金の特異硬化挙動とミクロ組織の関係。
日金属学誌, **74** (6) : 337-344, 2010.
- 51) 梶村豊彦, 福井壽男, 甲斐川健太郎, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 稗田純子 : 市販歯科用金銀パラジウム合金の硬さに及ぼす凝固組織と熱処理の影響。日歯理工誌, **30** (6) : 410-417, 2011.
- 52) 北田正弘 : 新訂初級金属学。アグネ承風社 (東京), 152, 1999.
- 53) Okamoto H : Desk handbook Phase Diagrams for Binary Alloys : AMS International (Metals Park, Ohio), 664, 2000.
- 54) Okamoto H : Desk handbook Phase Diagrams for Binary Alloys : AMS International (Metals Park, Ohio), 304, 2000.
- 55) Niemi L, Herø H : Structure, Corrosion, and Tarnishing of Ag-Pd-Cu Alloys. J Dent Res, **64** (9) : 1163-1169, 1985.
- 56) Petzow G, and Effenberg G : Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams Vol.2. VCH (Weinheim), 14-21, 1985.
- 57) Sastri S, Vaidyanathan TK, Mukherjee K : Potentiodynamic polarization analysis of silver-palladium alloys in chloride solutions. Metal Trans A, **13A** (2) : 313-317, 1982.
- 58) Matsuda K, Ibaraki Y, Sakai H, Uno Y, Shimokobe H, Ohkawa S, Kondo S, Ohta M : In vitro corrosion of Ag-Pd-Cu-Au alloy in 0.9%NaCl solution part I surface analysis of corrosion products. Dent Mater J, **6** (1) : 1-8, 1987.
- 59) Bessing C, Bergman M, Thoren A : Potentiodynamic polarization analysis of low-gold and silver-palladium alloys in three different media. Dent Mater, **3** (3) : 153-159, 1987.
- 60) 北岡誠, 奥嶋良英, 鶴田昌三, 伴 清治, 福井壽男, 長谷川二郎 : 鑄造用パラジウム銀合金の加熱処理による電気化学的腐食挙動。愛院大歯誌, **26** (2) : 379-388, 1988.
- 61) 市野瀬志津子 : 歯科用金銀パラジウム合金の各種溶液中での腐蝕。歯材器, **11** (1) : 149-168, 1992.
- 62) 遠藤一彦, 大野弘機, 川島 功, 山根由朗, 垣野 健 : 生理食塩水中における金銀パラジウム合金の耐食性に及ぼす Au および Pd 含有量の影響。歯材器. **22** (5) : 392, 2003.
- 63) 梶村豊彦, 福井壽男, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 稗田純子, 金 容煥 : 市販歯科用金銀パラジウム合金のβ相析出に及ぼす凝固および高温溶体化処理の影響。日歯理工誌, **31** (6) : 531-537, 2012.
- 64) Kim Y, Niinomi M, Akahori T, Nakai M, Tsutsumi H, Fukui H : Effect of Cu content on unique hardening behavior of dental Ag-Pd-Au-Cu system alloy

- subjected to solution treatment. *Mate Sci Forum* , **654-656** : 2200-2203, 2010.
- 65) Kim Y, Niinomi M, Hieda J, Nakai M, Fukui H : Microstructural change of β' phase and hardness change in as-solutionized dental Ag-20Pd-12Au-14.5Cu alloy. *Key Eng Mater*, **508** : 166-171, 2012.
- 66) Kim Y, Niinomi M, Hieda J, Nakai M, Fukui H : Mechanism of unique hardening of dental Ag-Pd-Au-Cu alloys in relation with constitutional phases. *J. Alloys. Compd*, **519** : 15-24, 2012.
- 67) Kim. Yong-hwan, Niinomi M, Hieda J, Nakai M, Fukui H : Formation of $L1_0$ -type ordered β' phase in as-solutionized dental Ag-Pd-Au-Cu alloys and hardening behavior. *Mater Sci Eng C Biol Appl*, **32** (3) : 503-509, 2012.
- 68) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術 改定版. コロナ社 (東京), 399-400, 1979.
- 69) 春山志郎: 表面技術者のための電気化学. 丸善 (東京), 253, 2005.
- 70) 福井壽男, 鶴田昌三, 岩瀬 朗, 遠山昌志 : 歯科用貴金属合金およびチタン合金の塩化物水溶液系中における電気化学的挙動. *愛院大歯誌* **48** (1) : 1-6, 2010.
- 71) 梶村豊彦, 甲斐川健太郎, 河村 純, 遠山昌志, 岩瀬晴彦, 岩瀬 朗, 新家光雄, 赤堀俊和, 福井壽男 : 歯科鑄造用12%金銀パラジウム合金の腐食環境中における摩擦摩耗特性. *愛院大歯誌*, **49** (2) : 143-148, 2011.
- 72) 杉本克久: 金属腐食工学. 内田老鶴圃(東京), 174, 2009.
- 73) 杉本克久: 金属腐食工学. 内田老鶴圃(東京), 33, 2009.
- 74) 梶村 豊彦, 福井 壽男, 黒田 健介, 佐藤 綾乃, 赤堀 俊和 : 歯科鑄造用金銀パラジウム合金の高温溶体化処理と電気化学的腐食特性. *日歯理工誌*, **32** (6) : 469-478, 2013.

謝 辞

本研究の遂行ならびに論文作成にあたり、終始親身なるご指導、ご鞭撻を頂きました愛知学院大学大学院歯学研究科福井壽男教授ならびに名城大学工学部赤堀俊和准教授、名古屋大学大学院工学研究科黒田健介准教授、東北大学金属材料研究所新家光雄所長に厚く所御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり多くの実験装置の使用方法等のご指導ならびにご助言を頂きました東北大学金属材料研究所新家研究室、名古屋大学興戸研究室、また、鑄造体作製ご協力いただきました愛知学院大学歯科病院技工部の皆様に深く感謝し厚く御礼申し上げます。

本研究の電子顕微鏡観察にあたり、撮影および丁寧にご指導、ご助言を頂きました JFCC の電子顕微鏡室の福永啓一氏、独立行政法人産業技術総合研究所中部センターサステナブルマテリアル研究部門の松本章宏氏および電子顕微鏡室の皆様に厚くお礼申し上げます。

また、実験の遂行および論文の作成に当たりご協力頂きました、歯科理工学講座の皆様に心から御礼申し上げます。

さらに、本実験の遂行にあたり、供試材を提供して頂いた石福金属興業株式会社に深く感謝致します。

最後に、長い研究生活を多くの面で支え、励まし、そし温かく見守り続けてくれた妻真代、父修一、母恵美子、長女有里子、次女純奈にこの場を借りて深く感謝致します。

論文提出先：愛知学院大学大学院歯学研究科委員会
(名古屋市千種区楠元町 1-100)

