歯科合金の研究(第1報) 鑄造用としてのアルミニウム合金

大日方一司* 三浦維四*

Ichiji Obinata and Ishi Miura: Studies on the Dental Alloys (1st Report) Aluminum Alloys for Casting. Properties of high purity corrosion-resisting Al alloys as a dental casting material were studied. Using the aluminium of 99.97% purity, 17 alloys belonging to the system Al-Mg₂Si, Al-Mg, Al-Si were prepared, and the corrosion-test against 1% lactic acid, 1% sodium sulphide solution, 0.05% hydrochloric acid and sodium chloride solution at 37°, the castability test, the measurement of the contraction during solidification as well as the hardness of the specimens were carried out. The results of the experiment may be summarized as follows:

(1) Although pure aluminium and the alloys belonging to the Al-Mg₂Si and Al-Mg system showed comparatively good corrosion-resisting properties, their resistivity was not always satisfactory when it was compared with that of other dental alloys of noble metal-base. It should, however, be pointed out that the alloys belonging to the Al-Mg system have comparatively good corrosion-resistance against sodium sulphide solution and that the alloys belonging to the system Al-Si or all the alloys prepared with the Al of normal purity (99.2%) are too inferior in resistivity to be used for dental purposes.

(2) Pure aluminium and the alloys belonging to the Al-Mg₂Si system in the casting-condition proved to be too small in hardness to be used for dental purposes, though the hardness of the latter alloys, however, can be raised by the thermal treatment, i.e. quenching followed by tempering.

(3) The castability of all the alloys prepared was found to be satisfactory. Although the linear contraction during solidification of pure aluminium was too large-about 1.7%-to be used for dental casting, the linear contraction of other alloys was found to be less than 1.5%.

(Received March 8, 1951)

I. 緒 言

歯科合金に要求される最も重要な性質は、口腔内で不変性 (Mundbeständig) であることで、耐蝕性が大きく衛生上有害な腐蝕生成物を生じないことはもちろん変色しないことが望ましい。そのために従来歯科合金としては18カラット以上の金合金がもつぱら用いられているが、最近に至つて不銹鋼、ニッケル-クロム系 (サンブラチナ)、コバルトクロム系 (ダイタリウム) の合金などでも上記の要求がほぼ満足されることから、主として板 (冠, 壓印床), 線 (クラスプ用, 矯正用) などとして使用されるに至

っている。もつともニッケル-クロム系合金に関しては歯科醫學上から種々の異論があり⁽¹⁾, 必ずしも金代合金として満足なものであるとはいえない。

いずれにしても金合金以外の上記の諸合金は鐵屬を主成分とするところから熔融點が高く、いずれも 1400° 以上で現在の歯科技工技術ではこれを鑄造用に供することは不可能である。したがつて義歯床、インレイなどの鑄造合金としてはいまだに金合金以外の材料がない。もつともこの目的に對しては二、三の銀合金が考えられているが、この點については次報にのべる。

アルミニウムは熔融點が低く、高純度のものはかなり

* 東北大學金属材料研究所。

(1) 花澤, 齒科學報, 44 (1939), 1; 45 (1940), 1.

大きな耐蝕性をもつばかりでなく、その腐蝕生成物は人體に無害であることが證明せられているから⁽²⁾他の諸條件が満足されるならば歯科鑄造用合金として使用しえないことはないであらう⁽³⁾。この報告は高純度アルミニウムを用いて Al-Mg₂Si, Al-Mg, Al-Si 各系に属する各種の耐蝕性合金をつくり、歯科鑄造用合金としての適否をしらべた結果である。

II. 歯科鑄造用合金として具有すべき

性質とアルミニウム

歯科材料規格報告書⁽⁴⁾によれば歯科鑄造合金として望ましい性質はおおよそつぎのようである。

A. 化學的性質

(1) 口腔内耐蝕性, (2) 無毒性, (3) 口腔内耐色性。

B. 物理的及び機械的性質

(1) 比重 小さいほどよい (歯牙比重, 約 2.7)

(2) 硬度 $H_B = 60 \sim 150$ (歯牙約 150)

(3) 鑄造性 可鑄性 良好であること
凝固收縮率 小さいこと
(約 1.5% 以下)

熔融點 1000° 以下

(4) 鍛着性 良好なこと

アルミニウム及びその合金が果して A の化學的條件を満足するかどうかを調べることは、この研究の主要目的であるが、B の物理的機械的性質については必ずしも實驗を必要とせず、その適否は既知の知識によつて明らかである。すなわちアルミニウム及びその合金の比重は 2.7 前後でおよそ歯牙の比重に匹敵するから、この點からは極めて適當であるといえる。つぎに硬度は純アルミニウムでは軟かすぎて上記の條件には合致しないが、合金とすれば、充分に満足しうるものがえられる筈である。アルミニウム合金の可鑄性は一般に良好であるから、この點もあまり問題とはならないが、凝固收縮率は純アルミニウムでは 1.7% で若干大きすぎる。しかし合金とすれば收縮率も低下しうであらう。熔融點は 650° 前後であるからむしろ低きにすぎ、鍛着に関しては特殊の鍛を工夫する必要がある。いずれにしてもアルミニウムの鍛着が困難である點は避け難い欠點である。

III. 實驗方法及び結果

(1) 試料 實驗に供した試料は純アルミニウム, Al-Mg₂Si 系, Al-Mg 系, Al-Si 系の 4 種で、純アルミニウムは 99.97% の高品位のものと、99.2% の普通品位のものを用いた。Al-Mg₂Si 系合金の基準は Mg 0.4%, Si 0.5% と Mg 0.7%, Si 0.8% の 2 種類とし、これに Mn, Cr, Ti, Sb を單獨または重複添加した。Al-Mg 系は Mg

3%, 5%, 7% の 3 種としこれに 0.3% の Mn を添加した。Al-Si 系は Si 3%, 5%, 10% のもので、Na による改良はなされていない。Table 1 はこれらの試料の組成を示す。表中の試料記號に D を用いたのは 99.97% 品位の Al 地金を用いたもの、Y は 99.2% 品位のものを用いた試料である。

Table 1 Composition of the Specimens Prepared.

Alloy Series	Sp. No.*	Composition (wt%)					
		Mg	Si	Mn	Cr	Ti	Sb
Al	DA 0	—	—	—	—	—	—
	YA 0	—	—	—	—	—	—
Al-Mg ₂ Si	DA 1	0.4	0.5	—	—	—	—
	DA 2	0.4	0.5	—	—	0.2	—
	DA 3	0.4	0.5	0.2	—	—	—
	DA 4	0.4	0.5	—	0.2	—	—
	DA 5	0.4	0.5	—	—	0.1	0.1
	DA 6	0.7	0.8	—	—	—	—
	DA 7	0.7	0.8	—	—	0.2	—
	DA 8	0.7	0.8	—	—	0.1	0.1
	YA 6	0.7	0.8	—	—	—	—
Al-Mg	DM 1	3.0	—	0.3	—	—	—
	DM 2	5.0	—	0.3	—	—	—
	DM 3	7.0	—	0.3	—	—	—
	YM 3	7.0	—	0.3	—	—	—
Al-Si	DS 1	—	3.0	—	—	—	—
	DS 2	—	5.0	—	—	—	—
	DS 3	—	10.0	—	—	—	—
	YS 3	—	10.0	—	—	—	—

* 99.97% Al is used for the Sp. D; 99.2% Al is used for the Sp. Y.

試料の熔製には Al-Si (Si 16.04%), Al-Mn (Mn 9.32%) Al-Cr (Cr 9.79%), Al-Mg (Mg 19.87%) Al-Ti (Ti 1.58%) の母合金を用意して加え、Sb のみは單獨に添加した。

(2) 腐蝕試験 歯科材料規格によれば試験片を 37° の 1% NaCl, 0.1% Na₂S, 1% 乳酸, 0.05% HCl の各水溶液中に 7 日間浸漬して、試片及び溶液ともに着色されることが條件である。この實驗では金屬の腐蝕狀況、金屬及び溶液の着色狀況をみるとともに試料の重量減を測定した。

試料は金型鑄造のまゝ、これを徑 10 mm, 長さ 5 mm に表面の條件を一定にするため旋盤仕上げしたものを用いた。各腐蝕液は規格に従い、蒸留水を用い、乳酸は日本薬局處方のもを使用し、Na₂S だけは差を明らかにするため 1% 水溶液を用いた。

Table 2 はその結果で重量減は試料をとり出した後、脱脂綿で軽く拭つて秤量して定めた。表中、重量減の示していないものは腐蝕生成物が脱脂綿で拭つてもとれず、秤量の意味のないものである。また○印は比較的薄い被膜の生成のみで全般にまだ金屬光澤を失っていないもの、◎印は斑點狀に腐蝕されるが、全面的には腐蝕されずに金屬光澤の残っているもの、●印は表面全部に腐蝕生成物を生じ、完全に金屬光澤を失つたものを示す。1% NaCl 溶液のとき

(2) T. R. Lani, J. Amer. Dental Association, 39 (1949), 414.

(3) Z. Metallk., 32 (1940), 348.

(4) 歯科材料規格報告書, 昭和 18 年 6 月, 日本歯科材料協會發行。

は腐蝕生成物がとれず、その重量は僅かながらかえつて増加している。

總括的にみて Table 2 から明らかなように Al について Al-Mg₂Si 系のものがよい。Al-Mg₂Si 系の合金は乳酸及び鹽酸に對して腐蝕減量最少で僅かに金屬光澤を失うにすぎない。硫化ソーダに對してはかなりの大きな腐蝕減量を示すが、金屬光澤は失われない。NaCl に對しても他の合金系と比べて遜色はないが金屬光澤が若干失われる欠点がある。この系に對する添加元素 Mn, Cr, Ti, Sb の影響は腐蝕減量の點からは、あまり明らでないが、表面觀察の結果では、試料 DA 5, DA 7, DA 8 がやゝすぐれており、Ti 及び Sb の添加が若干効果があるようである。

Al-Mg 系は乳酸、鹽酸及び NaCl に對しては Al-Mg₂Si 系と大差ないが、硫化ソーダに對してはかえつて強く、腐蝕減量も少いばかりでなく、全く金屬光澤を失わない。たゞし Mg 7% を含む合金は耐蝕性が若干劣る。

Al-Si 系は凡ての溶液に對して耐蝕性が劣るから問題とならない。たゞし Si 3% のものは比較的良好である。

普通純度のアルミニウム地金を使用した合金はすべての系において不良で到底使用にたえない。

これらの結果を、たとえば次報にのべる銀合金の場合と比較すると銀合金において極く僅かの重量増加を示すに反して、比較的大きい重量減を示す。したがつて恒久的的に使用する齒科材料としては必ずしも適當であるとはいひ難い。

(3) 硬度 徑 10 mm の金型鑄造の試料についてヴィッカース硬度を測定した。Al-Mg₂Si 合金には熱處理効果があるので、油浴及び鹽浴を用いて (イ) 190°, 4 hrs 焼鈍、

Table 3 Hardness (Vicker's) of the Specimens.

Alloy Series	Sp. No.	As Cast	Heat Treatment	
			Heated at 190°×4 hrs	Quenched from 540°, Tempered at 190°×4 hrs
Al	DA 0	16.1	—	—
Al-Mg ₂ Si	DA 1	20.3	25.1	65.1
	DA 2	25.1	29.3	71.8
	DA 3	23.4	28.1	69.9
	DA 4	24.9	28.4	73.3
	DA 5	24.8	29.2	75.0
	DA 6	28.2	30.3	82.1
	DA 7	29.3	33.2	84.5
	DA 8	30.1	34.8	88.3
Al-Mg	DM 1	37.4	—	—
	DM 2	56.8	—	—
	DM 3	82.9	—	—
Al-Si	DS 1	44.0	—	—
	DS 2	51.7	—	—
	DS 3	70.6	—	—

(ロ), 540° 2 hrs 加熱後水中焼入れし 190° 4 hrs 焼戻時効の2種の熱處理を行つたものゝ硬度も測定した。その結果は Table 3 に示した通りである。

これらの結果をみるに齒科材料として望ましい硬度60~120 の範圍内にあるものは、鑄造のまゝでは 7% Mg-Al, 10% Si-Al の2種で、Al-Mg₂Si 系のものは鑄造状態では問題にならない。しかしながら焼入れ及び焼戻しを行えばいずれの合金も硬度 60 以上となり充分に満足しうるものがえられる。しかしながら實際の使用に際して、例えば義齒床などに成型後、このような熱處理を施すことが可能

Table 2 Results of the Corrosion-test at 37°.

Alloy Series	Sp. No.	1% Lactic Acid		1% Na ₂ S		0.05% HCl		1% NaCl	
		wt. Decrease mg/cm ²	Appearance *	wt. Decrease mg/cm ²	Appearance *	wt. Decrease mg/cm ²	Appearance *	wt. Decrease mg/cm ²	Appearance *
Al	DA 0 YA 0	-0.9 -1.4	○ ○	-16.6 —	○ ●	-0.4 -1.4	○ ○	+0.05 +0.05	○ ○
Al-Mg ₂ Si	DA 1	-1.3	○	-25.0	○	-0.8	○	+0.05	○
	DA 2	-1.4	○	-26.3	○	-1.0	○	+0.05	○
	DA 3	-1.3	○	-26.2	○	-1.0	○	+0.05	○
	DA 4	-1.3	○	-25.4	○	-0.8	○	+0.05	○
	DA 5	-1.3	○	-24.9	○	-0.8	○	+0.05	○
	DA 6	-1.5	○	-27.6	○	-1.0	○	+0.05	○
	DA 7	-1.3	○	-26.2	○	-1.0	○	+0.05	○
	DA 8	-1.3	○	-24.5	○	-1.0	○	+0.05	○
	YA 6	-1.7	●	—	●	-1.6	○	+0.05	○
Al-Mg	DM 1	-1.6	○	-4.1	○	-1.8	○	+0.05	○
	DM 2	-1.7	○	-3.7	○	-2.2	○	+0.05	○
	DM 3	-1.7	○	-6.2	○	-4.0	○	+0.20	○
	YM 3	—	●	—	●	—	●	+0.23	●
Al-Si	DS 1	-1.7	◎	—	●	-2.0	○	+0.05	○
	DS 2	-1.7	●	—	●	—	●	—	—
	DS 3	-1.7	●	—	●	—	●	+0.13	◎
	YS 3	—	●	—	●	—	●	+0.53	●

* ○ with metallic lustre; ◎ tarnished locally or dotted; ● tarnished

であるかどうか、ことに焼入れ温度は比較的許容温度範囲が狭いので齒科醫の技工室においてこのような熱処理をなしかどうかは問題である。

(4) 鑄造試験 この試験には Fig. 1 に示すような寸法のアルミニウム製の鑄型を用い、細い溝に湯がどれだけ流れるかを測定した。

A: Mold Made of Al.
B: Specimen Cast into Mold.

Fig. 1 Mold of Fluidity-test.

フラックスを用いずに溶解し、最高加熱温度を 730° とし、充分攪拌した後、 700° で鑄造した。

Fig. 2 はその結果である。Al-Mg₂Si 系では Mg₂Si の

Fig. 2 Results of the Fluidity-Test (Maximum Heating Temp. 730° , Casting Temp. 700° ; Cold Mould).

A: Iron Ring
B: Investment for Inlay Casting
C: Silica Ring
D: Cast Metal or Alloy.

Fig. 3 The Apparatus for Contraction-test.

量の増加とともに流動性が悪くなるが、Ti の入ったものはよい。Mn, Cr の添加はあまり影響がない。

Al-Mg 系及び Al-Si 系でも Mg 及び Si の添加量が増加するに従つて、最初流動性を悪くするが、Al-Si 系の場合には Si 3~5% を最低とし、その後流動性を改善する。

なお、99.97% の Al と 99.2% の Al の流動長はそれぞれ 8.3 cm 及び 6.6 cm で高純度アルミニウムの方が流動長が大きい。

(5) 凝固収縮試験 この試験には齒科材料規格の試

験法に従つて Fig. 3 の装置を用いた。圖中 A は鐵製パイプの容器でその中に C の指輪状の石英管を埋没剤 B とともに埋める。この場合、石英管のリングの中に豫めワックスをつめておき、乾燥後型を加熱してワックスを熔出する。この鑄型の上に金属 D をのせてガス・バーナーで熔解し、

Table 4 Linear Contraction of the Specimens during Solidification.

Alloy Series	Sp. No.	Linear Contraction %
Al	DA 0	1.7
Al-Mg ₂ Si	DA 1	1.4
	DA 6	1.3
	DA 8	1.3
Al-Mg	DM 3	1.3
Al-Si	DS 3	1.4

濕氣をおびた石棉でその上を押え、水蒸氣の壓力によつて金属を石英管リング中に充滿することが出来る。冷却後、金属の直径を測定して収縮率を求める。

Table 4 にはこのようにして求めた凝固収縮率を示した。純アルミニウムでは収縮率は 1.7% でかなり大きい、合金となると規格 (<1.5%) に合格しうる値を示す。

IV. 總 括

齒科鑄造用材料として高品位耐蝕性アルミニウム合金がどれほどの性能をもつかをしらべた。

供試合金は Al-Mg₂Si, Al-Mg, Al-Si

系に属する種々な組成の合金で、試験の方法として主として齒科材料規格に基づく耐蝕性試験、硬度試験、可溶性試験、凝固収縮率の測定 4 種を行った。試験の結果を要約すれば、つぎの通りである。

(1) 耐蝕性試験の結果、最良の性質を示したものは、高純度アルミニウムで、Al-Mg₂Si 系及び Al-Mg 系がこれにつく。とくに Al-Mg 系合金は硫化ソーダに強い特徴があるが、その他の溶液に対してはいずれの合金も腐蝕減量や大きく、齒科用材料として恒久的に使用する場合には、必ずしも満足なものとはいへない。

Al-Si 系は耐蝕性充分でなく、また普通純度のアルミニウムを使用した合金はいずれの系についても腐蝕甚だしく使用にたえない。

(2) 高純度アルミニウムの硬度は Hv = 16 で規格 (60~120) にとうてい合格しない。Al-Mg₂Si 系の合金も鑄造状態ではせいぜい Hv = 30 で不合格であるが、焼入れ及び焼もどしを行えば合格する。Al-Mg 系及び Al-Si 系の

場合には Mg 5%以上, Si 10% 以上ならば, 鑄造のまゝで規格内の硬度のものがえられる。ただし Al-Si 系は前述の耐蝕性の點で面白くない。

(3) 可鑄性は Al-Si 系を除き, 他の系でいずれも添加元素の量とともに流動長が小さくなるが, いずれの合金も齒科壓迫鑄造に適さないものはない。

(4) 凝固收縮率は純アルミニウムではやゝ大にすぎる

が, 他の合金の場合は 1.5% 以下であるから, 規格には合格する。

終りに臨みこの研究の遂行にあたり, 種々の助言を與えられた故花澤教授に感謝の意を表するとともに, この研究は文部省科學研究費の援助によつて遂行されたことを附記する。