齒科用合金の研究 (第 3 報) ニッケル-銅-亜鉛三元基合金*

大日方一司** 山路賢吉**

Ichiji Obinata and Kenkichi Yamaji : Studies on Dental Alloys (Report III). Nickel-Zinc-Copper Alloys for Casting. About 45 specimens whose liquidus lie in the range of temperature between 900°C and 1100°C, belonging to the Ni-Zn-Cu ternary system have been prepared. For the purpose of obtaining dental casting alloys, the corrosion-resistance the tarnish-resistance and the contraction during solidification of the specimens as well as their mechanical properties have been studied. Although the tarnish-resistance against Na₂S solution was not always satisfactory, the alloy belonging to the range of composition: 12~25 % Ni, 42~47 % Zn, balance Cu, showed comparatively good corrosion-resistance. The tensile properties and the shrinkage of the specimens belonging to the range mentioned above, are found to be suitable for dental casting, except the fact that the hardness-value of the specimens is rather high for dental use. By the addition of small amounts of Ag, Si and Pd to the ternary system more suitable alloys for dental casting purpose have been obtained.

(Received August 11, 1953)

I. 緒 言

齒科用には古くから金、白金を主體とする貴金屬合金が使用されているが、わが國の現況ではこれら貴金屬の豊富な使用は困難である。冠、クラスプ用などには不銹鋼、Ni あるいは Co 基合金がほぼ満足に使用されているが、鑄造用としてはこれらの合金は融點が高すぎるためにわが國の齒科技工室では使用不可能の状態にある。著者等は主として鑄造用合金を得る目的をもつて、第 1 報⁽¹⁾においては Al 合金の性能を調べ、第 2 報⁽²⁾においては Ag-Al 系の諸性質を研究した。本報告はその繼續で Ni-Zn-Cu 系合金の齒科用としての性能を追求するといもに最適の組成範囲を定め、さらにこれに他の元素を配合することによ

つて優秀な齒科鑄造用合金を得ようとする。

II. Ni-Zn-Cu 系合金

1. 試 料

Ni-Zn-Cu 系合金の状態圖は J. Schramm 等により⁽³⁾ Fig. 1 のように定められている。融點だけを問題にして考えると、液相面 900~1100° の範囲の合金は圖から明らかに Zn 40 % 以下の Cu-Zn 二元系と Ni 30~50 % を含む Ni-Zn 二元系におよぶ廣い組成範囲にわたっているが、Cu 側の合金は耐蝕性悪く⁽⁴⁾、Ni-Zn 側の β₁ あるいは γ 相の現われる範囲は脆弱である。そこで著者等は圖中斜線をもつて示した範囲内の組成を選び、45 種の試料をつくつてその耐蝕性ならびに機械的性質などを調べた。

供試合金の分析結果を狀態圖上に記入すると、Fig. 2 に示したようになる。

** 東北大學金屬材料研究所

* 1948 年 11 月本會名古屋大會及び 1951 年 4 月東京大會に發表。

(1) 大日方, 三浦, 本誌, B-15(1951), 328.

(2) 大日方, 山路, 本誌, B-15(1951), 385.

(3) ASM 篇, Metals Handbook, (1948), p. 1203.

(4) 加瀬, 齒科金屬學, 共立出版 (1933).

使用地金中 Cu および Zn は何れも 99.99 % 級, Ni も比較的高純度と考えられる電解地金であつた。母合金とし

Fig. 1 Equilibrium diagram of the system Ni-Zn-Cu.

ては 30 % Ni-Zn, 40 % Ni-Zn および 40 % Cu-Zn を用意し, 試料の熔製には黒鉛坩堝

を用い, 被覆劑に graphite, 熔劑には borax を使用した。各

Fig. 2 Phase boundaries by microscopic observation (as dental cast).

試料は何れも 10 mm ϕ $\times$ 210 mm の金型に鑄造し, これを再熔解して第 2 報⁽²⁾に詳述した歯科壓迫鑄造法によつて長さ 15 mm, 巾 10 mm, 厚さ 1 mm の試片とした。たゞし抗張試験片 (5 mm ϕ , 標點距離 25 mm) だけは金型鑄造のものを用いた。

2. 顕微鏡組織

上記壓迫鑄造法によつて作成した各試料を研磨の後鹽化第二鐵溶液で腐蝕してその組織を調べた。その結果各試料はすべて α の單相, $\alpha + \beta$ の 2 相, 若しくは β の單相の何れかに屬し Fig. 1 に示されている β_1 相は何れの試料にも見出されない。その理由は壓迫鑄造による冷却速度が大きいので Fig. 1 の高温における平衡に近いものが得

られているわけである。今檢鏡の結果を一括圖示すれば Fig. 2 のようになり, この關係は Fig. 1 の 650° におけ

Microstructures of the specimens as cast showing the dendritic growth of α in the background of β etched with ferric chloride soln.

Photo. 1 Sp.No. 26 Ni 13.06; Zn 43.34; Cu 43.60 %.

Photo. 2 Sp.No. 37 Ni 19.45; Zn 44.24; Cu 36.31 %.

定の 2 倍とした。すなわち腐蝕液の種類, 濃度および試験條件はそれぞれ次の通りである。

0.1 % 鹽酸水溶液, 1 % 食鹽水溶液

1 % 乳酸水溶液, 1 % 硫化ソーダ水溶液

試験條件: 浸漬温度 37°, 浸漬日数 3 日間

實驗は上述の試験方法によりその腐蝕減量を測定するとともにその變色度を比較した。變色度は便宜上 6 段階に分け, 肉眼觀察した結果全然變色しないものを 0, 變色の最も著しいものを V とし, この中間の變色度を示すものを I, II, III および IV に分類した。別に肉眼觀察の結果と, 比較するために數種の試料を選び, 腐蝕による反射能の變化を光電池を用いて測定した。測定裝置は岡村および木村兩氏が使用したもの⁽⁶⁾と同一である。この場合の變色度 T は次式によつて示される。

$$T = \frac{I - I'}{I}$$

たゞし I : 浸漬前の試片よりの反射光の強さ; I' 浸漬後の試片よりの反射光の強さ

(2) 實驗結果

(5) 日本齒科協會, 齒科材料規格報告書, (1933).

(6) T. Okamura & T. Kimura, Sci. Rep. R. I. T. U., A-1 (1949), 473.

上記耐蝕性試験の結果を一括表示すれば Table 1 を得 れは純 Ni の硫化ソーダによる変色と同傾向である)。
る。すべての試料を通じて腐蝕減量は 0.1 % 鹽酸による 各試薬による腐蝕減量と色澤の變化を考察して耐蝕性を

Table 1 Results of the corrosion-test of the specimens.

Sp. No.	For 1 % HCl soln.			For 1%lactic acid soln.			For 1 % NaCl soln.			For 0.1 % Na ₂ S soln.			Classifica- tion of the corrosion resistivity
	wt dec. mg/cm ²	Deg. of tarnish		wt dec. mg/cm ²	Deg. of tanish		wt dec. mg/cm ²	Deg. of tanish		wt dec. mg/cm ²	Deg. of tanish		
		1*	2*		1*	2*		1*	2*		1*	2*	
1	5.41	—	V	—	—	IV	—	—	IV	—	—	V	C
2	4.73	—	V	1.25	—	IV	-0.10	—	IV	-0.05	—	V	C
3	4.65	44	IV	1.31	38	IV	-0.14	38	IV	-0.05	54	V	C
4	3.98	—	IV	1.32	—	IV	-0.13	—	IV	-0.05	—	V	C
5	2.43	—	III	1.28	—	IV	-0.12	—	IV	-0.04	—	IV	C
6	2.45	—	III	1.31	—	IV	-0.12	—	IV	-0.04	—	IV	C
7	2.89	42	III	1.39	30	IV	-0.22	33	IV	-0.05	50	V	C
8	2.92	—	III	1.38	—	III	-0.25	—	III	-0.04	—	V	C
9	3.02	—	III	1.50	—	III	-0.20	—	III	-0.04	—	V	C
10	3.81	—	II	1.10	—	II	-0.16	—	II	-0.04	—	IV	C
11	2.36	—	II	1.23	—	II	-0.21	—	II	-0.03	—	III	B
12	2.39	—	II	1.25	—	II	-0.18	—	II	-0.03	—	III	B
13	2.52	—	II	1.35	—	II	-0.20	—	II	-0.04	—	IV	C
14	3.09	—	II	1.19	—	II	-0.25	—	II	-0.04	—	IV	C
15	2.88	—	II	1.00	—	II	-0.25	—	II	-0.04	—	IV	C
16	2.24	—	I	1.04	—	I	-0.03	—	II	-0.03	—	III	B
17	2.20	—	I	1.05	—	I	-0.04	—	II	-0.03	—	III	B
18	2.44	—	I	1.00	—	I	-0.04	—	I	-0.02	—	III	B
19	2.32	38	I	0.98	26	I	-0.06	28	II	-0.03	38	III	B
20	2.71	—	I	0.90	—	I	-0.05	—	II	-0.02	—	III	B
21	2.50	—	I	0.93	—	I	-0.04	—	II	-0.00	—	III	B
22	1.69	—	0	0.96	—	I	-0.08	—	II	-0.00	—	II	A
23	1.60	—	0	0.94	—	I	-0.06	—	II	-0.00	—	II	A
24	1.61	—	0	0.90	—	I	-0.04	—	II	-0.00	—	II	A
25	1.65	—	0	1.01	—	I	-0.05	—	II	-0.00	—	II	A
26	1.48	27	0	0.94	24	I	-0.06	29	II	-0.00	26	II	A
27	1.14	—	0	0.84	—	I	-0.05	—	II	-0.00	—	II	A
28	2.21	29	0	0.99	23	I	-0.06	22	I	-0.02	29	II	A
29	2.20	—	0	1.05	—	I	-0.05	—	I	-0.02	—	II	A
30	2.35	—	I	0.91	—	I	-0.04	—	I	-0.04	—	III	B
31	2.37	36	I	0.96	21	I	-0.06	28	II	-0.01	36	III	B
32	2.03	—	0	0.83	—	I	-0.05	—	II	—	—	III	B
33	2.17	—	I	1.03	—	I	-0.06	—	II	-0.00	—	III	B
34	2.23	—	0	0.79	—	I	-0.04	—	II	—	—	II	B
35	2.20	—	0	0.71	—	I	-0.02	—	II	-0.03	—	II	B
36	1.01	23	0	0.70	6	I	-0.02	6	I	-0.00	18	I	A
37	0.92	24	0	0.75	2	0	-0.06	9	I	-0.00	16	I	A
38	1.00	—	0	0.64	—	I	-0.09	—	I	—	—	I	A
39	1.78	—	0	1.00	—	I	-0.06	—	I	-0.00	—	I	A
40	1.70	—	0	0.95	—	I	-0.05	—	I	-0.00	—	I	A
41	2.00	30	0	0.90	20	I	-0.04	27	II	-0.00	28	II	B
42	2.02	33	0	0.70	26	I	-0.01	23	II	-0.03	29	II	B
43	1.90	—	0	0.65	—	I	-0.01	—	I	—	—	II	B
44	1.60	—	0	0.82	—	I	-0.03	—	I	—	—	I	A
45	1.68	—	0	0.60	—	I	-0.01	—	I	—	—	II	B

1* Reflectivity %, 2* Observed.

場合が最大で乳酸の場合がこれに次いでいる。食鹽水および硫化ソーダに対しては何れの試料も増量を示すがその量は僅少でほとんど差がない。

各種薬品による色澤の變化をもまた Table 1 に示されている。鹽酸により本三元系合金は溶解するので光澤は失われるが變色の程度は餘り著しくない。乳酸に対してもこれとは類似した傾向があるが色澤何れの變化も鹽酸ほど著しくない。食鹽水により本三元系合金は一般的に灰白色の斑點を生じ色澤はやゝ變化する。硫化ソーダによる變色は本系合金の場合でも前報の銀合金の場合と同様に著しく Ni 10 % 以下の合金では硫化ソーダにより茶褐色となり光澤もなくなる。また試料番號 43, 45 のような高 Ni 合金でも硫化ソーダによりやゝ黒ずんでくる傾向がある (こ

綜合的に判定し A, B および C の 3 階級に分けると Table 1 の最右端に示したようになる。これを Fig. 3 に圖示する。

次に試料の組成と鹽酸による腐蝕減量との關係を明らかにするために Ni-Zn-Cu 三元系の組成面に等高線をえがくと Fig. 3 が得られる。圖から明らかに鹽酸による腐蝕減量の少ないものは全體としての耐蝕性も良好で、 α 單相のものよりも高 Ni 側の $\alpha + \beta$ 相および單相 β 相の範圍のものが秀れた耐蝕性を示している。すなわち Ni 12~25 %, Zn 42~50 % Cu, 殘餘の組成範圍の合金の耐蝕性は綜合的にみて最優秀であつた。

4. 機械的性質および収縮性

硬度の測定には Vickers 硬度計 (10 kg 荷重) を使用し

硬度値は 5 測定値の平均値をとつた。抗張試験にはアムスラー萬能試験機を使用し金型鑄造試験片 2 本の平均値をとつた。また収縮率試験は歯科材料規格の試験法⁽⁵⁾に従つた。その実験装置および方法は第 1 報⁽¹⁾に述べた通りである。

Table 2 に は実験の結果

Fig. 3 Weight decrease for 1 % HCl solution at 37° for 3 days and the estimated classification of the corrosion-resistivity of the specimens prepared.

を示す。上記試験の結果を總括し Fig. 4 には硬度の等値曲線をえがいた。歯科用としては硬度が 150 以下であることが望ましいので硬度のみについて考えると Cu 45 % 以下

Fig. 4 V.H.N. of the specimens as cast.

上の合金が適當となる。引張試験の結果は Table 3 に示したように β 相の組成範囲以外の合金は抗張力もほぼ 30 kg/mm² 以上の値を示し、伸びも 2~10 % あるので鑄造用としては適當である。収縮率は歯科鑄造用としては約 1.5 % 以下であることが望ましく、本系合金においては β 相に屬する合金以外はこの制限内に入ることがわかつた。

III. 第四元素添加の影響

前項 3 の耐蝕性試験において 綜合判定 A 級試料の中か

ら比較的に良好と思われる試料 No. 22 および 36 の 2 種の合金をとりあげ、これらに少量の Sn, Al, Si, Fe, Ag および Pd をそれぞれ單獨または重複添加して、壓迫鑄造試験片としその硬度ならびに耐蝕性を試験した。試験の結果を總括すると Table 3 のようになる。これだけの結果から各添加金属の一般的影响を導き出すことは勿論困難ではあるが、およその傾向としては次の事實を指摘しうる。

Table 2 Mechanical properties of the specimens as cast.

Notation	V. H. N.	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Shrinkage %
2	77	25.5	27.3	0.66
3	129	—	—	1.83
7	223	42.0	11.0	1.57
18	230	12.2	5.0	1.98
19	92	30.6	22.0	0.93
22	102	46.4	11.4	—
24	150	35.3	5.0	—
26	127	45.9	16.0	1.32
30	85	23.4	11.0	1.50
31	140	32.7	17.5	—
33	151	39.2	12.5	—
35	250	47.7	2.5	—
36	240	39.2	2.0	1.31
37	219	31.2	2.0	1.42
39	220	8.7	0.5	1.81
41	135	41.4	15.0	1.16
42	257	62.4	7.0	—

Table 3 Effect of the addition of various elements on the properties of the sp. No. 22 and No. 36.

Sp. No	Elements added	Weight decrease mg/cm ²				V. H. N.
		2 % HCl	2 % Lactic acid	2 % NaCl	1 % Na ₂ S	
22*	—	+3.7	+1.2	-0.1	-0.1	102
22-a	1 % Sn	3.2	0.8	0.1	0.2	131
22-b	0.5 % Al	5.5	0.7	0.0	0.1	178
22-c	0.5 % Si	4.0	0.9	0.1	0.1	148
22-d	1 % Ag	6.6	0.5	0.0	0.3	119
22-e	3 % Ag	5.0	0.1	0.0	0.0	117
22-f	5 % Ag	5.4	0.0	0.0	0.6	163
22-g	5 % Pd	2.2	0.7	0.0	0.0	100
22-i	0.4 % Al, 0.1 % Fe	4.6	0.6	0.3	0.1	107
22-j	0.4 % Al, 0.1 % Si	4.4	1.5	-0.4	0.1	197
36**	—	2.5	0.6	0.0	0.1	240
36-a	1 % Sn	4.4	0.4	0.0	0.0	243
36-b	0.5 % Al	4.2	0.4	0.0	0.1	247
36-c	0.5 % Si	3.9	0.4	0.0	0.1	249
36-d	1 % Ag	5.2	0.4	0.4	0.2	233
36-e	3 % Ag	4.6	0.4	0.4	0.1	247
36-f	5 % Ag	7.9	0.1	0.4	0.0	244
36-g	2 % Pd	2.1	0.3	0.0	0.0	203
36-h	5 % Pd	1.6	0.4	0.0	0.0	141
36-i	0.4 % Al, 0.1 % Fe	5.5	0.7	0.0	0.0	240
36-j	0.4 % Al, 0.1 % Si	4.9	0.5	0.0	0.0	254

* Ni 13.14 %, Zn 42.32 %, Cu 44.54 %.

** Ni 20.36 %, Zn 43.16 %, Cu 36.48 %.

Sn の添加は耐蝕性にはほとんど影響なく硬度を高める。Al は最も著しく硬度を高め耐蝕性にも良い影響はない。Si もほぼ同様の傾向を示すが微量の Si の添加により試料の鑄造性が改善される特徴がある。Ag は可成り多量加えても合金の硬度はあまり高まらず、鹽酸に対する耐蝕性はや

不良となるが、乳酸に對してはむしろ耐蝕性を改善する傾向がある。Pd の添加は合金の硬度を減少せしめ、また耐蝕性をも改善する効果がある。

IV. 總 括

Ni-Zn-Cu 三元系には液相面 900~1100° のものが廣い範圍にわたつて存在するので、これらの組成範圍内で齒科用として適當な合金があるかどうかを調べた。その結果を總括すると次のようになる。

(1) 耐蝕性試験の結果を総合的に判定し A, B および C の 3 階級に分類すると、A 級に屬するものは Fig. 3 に示したような組成範圍のものとなる。すなわち Ni 12~25 %, Zn 42~50 %, Cu 殘餘の組成範圍の合金の耐蝕性はこの系の中では優秀である。しかしながらこの範圍に屬する合金も硫化ソーダに對する耐蝕性は必ずしも満足なものではない。

(2) 硬変試験の結果では上記組成範圍の合金の硬度は、

大部分硬度 150 を越え齒科用としては硬すぎ、A 級の耐蝕性をもち硬度 150 以下の範圍は極めて狭い。引張試験の結果では上記組成範圍の合金も大部分抗張力 30 kg/mm² 以上で伸びも數%あるから、齒科用としては充分であるが、高 Zn 側すなわち β 單相の範圍は、伸びはほとんど 0 で餘り脆すぎる。

(3) 收縮率試験の結果は、 β 單相をのぞきすべての試料が 1.5 % 以下であるから、齒科鑄造用として適當である。

(4) 以上の實驗結果から、硬度の問題だけをのぞいて齒科用として適當な組成範圍は次のようになる⁽⁷⁾。

Ni 12~25 %, Zn 42~47 %, Cu 30~45 %

(5) 上記試験の結果三元系として優秀な組成範圍から硬度の點を考慮して比較的低硬度と高硬度の 2 種の試料を選び、これらに種々の金屬を添加してその性質を調べた結果少量の Ag, Pd および Si などの添加により三元系よりは秀れた齒科鑄造用合金が得られることを示した。

(7) 特許公報, 昭和 27-410 (著者等發明)。