歯科鑄造用 Ni-Cr 合金の理工学的研究

亀 水 忠 茂

A Study on Physical Properties of Dental Nickel-Chromium Casting Alloys

Tadashige Kamemizu

緒 言

歯科用 Ni-Cr 合金は、わが国では昭和7年より使用されており、その長所としては機械的性質が良く、熱伝導率が低く、組織親和性、耐変色性の点で優れており、安価で、比重は金合金の約 1/2 で軽いという点があげられる。しかしながら、高熔合金であるために鑄造用として普及するには至らず、圧印床用あるいは加工用の線、板、キャップ等の使用に制限されてきた。

ところが戦後、わが国に義歯床用としての鑄造用 Co-Cr 合金が紹介されてからは、埋没材や融解法などの高温鑄造技術が著しく発達し、現在床用では Co-Cr 系合金が貴金属合金にとつてかわりつつある。

他方、高貴金属合金のみであった陶材焼付合金においても、より一層の強さを必要としたことや、金価格の高騰などによって、より安価な非貴金属系焼付合金の開発が欧米で進み、数種の製品が市販されるに至った。これら陶材焼付合金の普及によって、容易に高溶合金が取扱われるようになり、さらに陶材焼付用のみに限らず歯冠修復用の代用合金を、高温鑄造の分野から求めようとする動きがみられ、改めて Ni-Cr 合金が脚光をあびるようになってきた¹⁻⁴⁾。しかしながら Ni-Cr 合金自体についての研究は少なく、しかもインレー、クラウン・ブリッジ用としてのそれについては、わずかに Harcourt⁵⁾ の報告をみるのみであり、いまだ未知の部分も多いのが現状である。

そこで本実験は、鑄造用 Ni-Cr 合金を歯科領域に应用するため、基礎的な諸性質の解明を目的としたものである。

大阪歯科大学大学院歯学研究科補綴学専攻（指導：西浦 恂教授）

Graduate School (Major: Prosthodontics) Osaka
Dental University (Director: Prof. Makoto Nishiura)
昭和53年2月24日受付

実験材料と実験方法

A. 合金組成

溶製した合金の配合組成は、表1に示す如く Ni を主成分とし、Cr を 6%, 8%, 12%, 16%, 20%, 24% の6水準に、鑄造性改善と脱酸を目的としての Si を 1%, 2%, 3%, 4% の4水準にとつた総計 24 種類の合金である。さらに、クラウン・ブリッジ用 Ni-Cr 合金として市販されている日本歯科金属研究所のダंकロームソフトを使用して本実験を行った。なお、ダंकロームソフトの組成はメーカー表示で Ni 87%, Cr 7%, Cu 3%, その他 3% であった。

合金の溶製に用いた Ni, Cr, Si のメーカーと、メーカーによる原材料の化学分析値を表2に示した。

B. 合金溶製法

合金の溶製方法は、1回の合金量が 200 g となるように正確に秤量したものを高純度アルミナルツボに入れ、さらにこのルツボを図1のような石英容器の中に入れて容器内を 10^{-2} Torr にした後に、99.9% のアルゴンガスを注入しながら高周波誘導炉で加熱溶解し合金を溶製した。同様にこの操作を2回繰り返して、各合金種につき総計 400 g 溶製して試料合金とした。

C. 試験片の作製法

1) 引張試験試料の作製法

引張強さの測定用試料は、鑄型壁の影響をさけるためにワックスで一端を封じた内径 2.0 mm、長さ 50.0 mm の石英管4本を GC 社製レディキャストリングワックス R3で連結し、円椎台に植立した（図2右）。

さらに、鑄型壁の差による機械的性質の変化をみる実験8)では、石英管のかわりに直径 2.0 mm の GC 社製レディキャストリングワックス R5 を、引張試験試料

表 1 合金組成表 (wt%)

合金No	Ni	Cr	Si	合金No	Ni	Cr	Si	合金No	Ni	Cr	Si
(1)	93	6	1	(9)	87	12	1	(17)	79	20	1
(2)	92	6	2	(10)	86	12	2	(18)	78	20	2
(3)	91	6	3	(11)	85	12	3	(19)	77	20	3
(4)	90	6	4	(12)	84	12	4	(20)	76	20	4
(5)	91	8	1	(13)	83	16	1	(21)	75	24	1
(6)	90	8	2	(14)	82	16	2	(22)	74	24	2
(7)	89	8	3	(15)	81	16	3	(23)	73	24	3
(8)	88	8	4	(16)	80	16	4	(24)	72	24	4

表 2 Ni, Cr, Si のメーカーおよびメーカーによる分析値 (wt%)

		Ni	Cr	Si	Co	Fe	C	S	Pb	Ca	H・O・N
Ni	FALCON社 Lot 235955	99.98	—	0.004	0.003	0.004	0.005	0.0004	0.0004	—	—
Cr	東洋曹達 Lot 11230	—	99.44	0.007	—	0.08	0.019	0.023	0.002	—	0.416
Si	昭和電工KK Lot 66	—	—	98.8	—	0.46	—	—	—	0.12	—

図 1 高周波誘導加熱溶解用石英容器

図 2 石英管 (右) とワックスパターン (左) の植立

作製のワックスパターンとして使用した (図 2 左)。

2) 硬度試験片の作製法

厚さ約 1.5 mm の GC 社製パラフィンワックスを縦 20 mm, 横 15 mm の角型に切出しパターンとした。スプルーにはレディキャストینگワックス R 3 を用い、スプルーの長さは約 5 mm とした。

3) 腐食減量試験片の作製法

硬度試験片の作製法と同様の方法で試験片を作製した。

4) 加熱線膨張量測定用試料の作製法

六角棒状の GC 社製ホワイトインレーワックスをパタ

ーンにして鑄造体を作製し、断面が互いに平行となるように旋盤加工して幅 6.0 mm, 長さ 40 ± 0.005 mm の試料を作製した。

5) 試験片鑄造法

a) 埋 没

埋没材には、GC 社製セラベスト埋没材 (Batch PY 31.1) を使用し、混水比はメーカー指示の 0.24 とした。林社製 VAC-U-INVESTOR 真空埋没器 (1500 r.p.m.) で 1 分間練和し真空脱泡後、パイプレーターで振動を与えながら大気圧中で埋没を行った。

なお、リングには画用紙製円筒を用いてリングレス鑄

造法を採用した。

b) 脱ロウおよび焼却

埋没の終わった鑄型を 24 時間室温に放置し乾燥後、約 30 分間ガスオープン中に入れて脱ロウを行った。

焼却は温度調節計の附属したマッフル型電気炉 (WASHI 係留式自動電気炉 WF-3 型) で行い、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ の加熱速度で 800°C まで加熱後、この温度で 30 分間保持した後に鑄造を行った。

c) 鑄造

鑄造には高周波遠心鑄造機 (WASHI 高周波遠心鑄造機 WS-R4) を使用し、鑄造機支腕の電動機電圧は 180 V に一定とした。回転数は引張試験用の鑄型と 20 g のインゴット荷重時で、1 周目の平均が、3.4 r.p.s.、2 周目は 8.0 r.p.s. で、この時の遠心力は初期鑄造圧力が 1136 kgcm/s^2 、平均回転数の時には 2288 kgcm/s^2 であった。

鑄込のタイミングを変化させた予備実験により、機械的性質に差が認められなかったため、鑄込はインゴット (10 g) の表面ワレが生じた時点より 1 秒後とし、鑄造完了後は自然放冷とした。

なお、鑄造体の砂落しについては、石英管による引張試験試料以外は全てサンドブラストで行った。

D. 実験方法

1) 融点測定

試料 60 g をアルミナ製ルツボ内に入れ、高周波誘導炉で加熱溶解し、石英管で保護された 13% RhPt-Pt 熱電対 (橋本貴金属社製 Lot 3485) を挿入して、通法に従い冷却曲線を求めた。

なお、熱電対は純度 99.98% の電解 Ni および電解 Cu の熱分析により較正を行い、各合金種について 2 回繰返し測定して、それらの平均値を求めた。

2) 引張強さと伸びの測定

石英管による引張試験試料の鑄肌は滑沢で、直径のバラツキも $\pm 0.15 \text{ mm}$ 以内であったために、as cast の状態で全ての測定を行うことができた。

引張試験機には島津製 R-S 型万能試験機を使用し、標点間距離を 20.0 mm に、引張速度を $4.5 \text{ mm}/\text{min.}$ とした。そして、破断荷重を引張前の面積で除した値を最大引張強さとし、つき合わせ法によってノギスで標点間距離を測り伸び率を計算した。

3) 硬度測定

耐水ペーパーで #100 から #1,200 まで研磨したものを試料とし、測定部位は試料中央部と対角線上中央部より約 5 mm 離れた 4 カ所の合計 5 カ所とした。

硬度測定には島津製ビッカース硬度試験機を用い、荷重は 10 kg で荷重時間は 10 秒とした。

4) 腐食減量試験

耐水ペーパーで試料を #100 から #1,500 まで研磨し、酸化クロムで琢磨後、アセトンに浸漬して 15 分間超音波洗浄を行った。

そして 5.00% の塩酸 (林純薬工業製一級試薬) 水溶液 60 ml 中に試料を全浸漬するように懸垂して、7 日間電気恒温槽 ($37 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$) 内に放置した。

試料の浸漬前後の重量は島津製直示天秤で正確に測り、寸法はノギスで測定して浸漬面積を算出し、7 日後の単位面積あたりの減量値 (mg/cm^2) を求めた。

5) 結晶粒度の測定

結晶粒度の測定には、腐食減量試験後の板状試料を用いた。測定は試料の 3.1 倍の拡大写真を取り、照明付拡大鏡により、試料を対比拡大させながら、写真上に粒界に沿ってトレースした後、比較的均等な等軸晶のあらわれる鑄造体中央部を選んで、次式に従い結晶粒の平均粒径を算出した⁶⁾。

$$D = \frac{2}{M} \sqrt{\frac{A}{\pi \left(N + \frac{n}{2} \right)}}$$

A : 実視野面積 (690 mm^2)

N : 完全に含まれる粒の数

n : 長方形の周線と交わる粒の数

M : 写真倍率 (3.1 倍)

6) 加熱線膨脹量の測定

測定には水平式直読膨脹測定装置 (立花商会製 MT 1000) を用い、温度上昇速度は 1 分間 10°C とした。

なお Cr の影響をみるために、Si 2% グループについてのみ測定を行い、 1100°C での線膨脹率と、 900°C から 1100°C までの線膨脹係数を求めた。

7) 顕微鏡組織の観察

引張試験用に作製した鑄造体の試験片直下のサブスブルー部を切断し、常温重合エポキシ樹脂に包埋後、耐水ペーパーで #1,500 まで研磨を行い、酸化クロムで琢磨したものを試料とした。

Ni は酸化剤のない希薄な非酸化性酸にはよく耐えるが、 CuCl_2 などの酸化性塩を含む液や、それらを含む非酸化性酸に対しては腐食を起すので⁷⁾、検鏡用腐食液としては混合酸塩化第 2 銅飽和溶液⁸⁾を用いた。

なお腐食時間は約 3 秒とし、倍率はいずれも 90 倍で行った。

8) 鑄型壁の差による機械的性質の変化観察

表 3 測定結果

合金	No.	凝固区間(℃)		引張強さ(kg/mm ²)			伸			ビッカース硬さ(Hv)			腐食減量(mg/cm ²)			結晶粒径(φmm)			加熱線膨張量(1100℃)				
		液相点	固相点	n	m	R	σ	n	m	R	σ	n	m	R	σ	n	m	R	σ	n	(%)	(×10 ⁻⁵)	
Cr 6%	1	1439	1382	10	35.6	3.9	1.3	5	27.5	11.6	4.7	11	120	14	4.7	3	15.4	5.1	2.8	3	4.0	2.7	1.4
	2	1418	1353	7	36.5	7.0	2.1	5	20.8	14.4	5.9	8	134	14	4.9	3	11.8	5.1	2.8	3	4.0	2.7	1.4
	3	1399	1327	9	38.3	5.0	2.3	6	17.8	4.0	1.7	9	155	10	3.2	3	16.5	2.6	1.4	3	3.8	0.9	0.5
	4	1368	1292	5	39.3	4.9	1.8	10	3.1	3.5	1.4	8	211	24	9.5	4	22.7	8.8	4.2	4	4.2	0.2	0.1
Cr 8%	5	1434	1364	5	35.5	4.8	2.1	6	22.3	5.6	2.6	8	125	8	3.6	4	17.1	4.9	2.3	2	3.1	0.6	0.4
	6	1411	1342	10	43.0	6.9	2.3	8	21.7	14.2	5.8	9	140	17	5.4	3	17.9	1.7	0.9	3	3.4	1.1	0.6
	7	1399	1317	6	47.5	8.0	3.4	7	16.1	13.9	5.5	11	161	9	3.1	3	19.2	5.3	2.9	3	3.0	0.3	0.2
	8	1366	1289	5	66.0	6.0	2.3	6	13.1	8.2	3.3	12	237	17	6.4	3	21.9	4.0	2.2	3	3.1	0.8	0.5
Cr 12%	9	1425	1358	5	50.5	19.7	8.1	5	15.1	8.5	3.3	10	158	13	4.1	5	27.2	6.3	2.5	4	3.0	0.8	0.4
	10	1408	1323	12	56.3	15.5	5.1	6	14.3	5.9	2.4	6	194	13	4.7	5	31.7	6.8	3.0	3	3.0	0.5	0.3
	11	1384	1311	5	59.9	8.7	3.5	6	14.1	8.8	4.0	13	205	17	5.7	8	24.0	13.8	5.7	6	2.9	0.4	0.2
	12	1359	1284	8	62.8	8.6	2.9	5	12.6	1.8	0.9	6	227	10	3.7	3	16.6	4.7	2.5	5	2.8	1.1	0.5
Cr 16%	13	1404	1334	10	46.7	7.3	2.2	10	14.6	9.8	3.3	9	177	15	6.3	4	34.3	12.0	5.8	3	3.4	0.8	0.4
	14	1398	1311	5	45.4	6.3	2.8	7	13.9	9.4	3.0	5	187	11	4.5	3	21.4	5.1	2.6	3	3.0	0.2	0.1
	15	1381	1303	10	49.4	11.0	3.8	10	14.2	11.0	4.0	13	205	16	5.1	5	15.9	1.9	0.8	3	2.8	0.3	0.2
	16	1360	1271	6	59.9	10.2	4.3	8	12.1	10.8	3.6	13	219	24	7.3	3	14.3	4.0	2.3	5	2.5	0.5	0.2
Cr 20%	17	1396	1323	9	40.6	14.6	5.3	4	5.9	2.4	1.1	7	185	21	7.3	5	26.0	9.5	4.0	5	2.5	0.7	0.3
	18	1393	1306	5	40.5	9.4	3.7	5	8.6	7.7	3.1	7	187	17	6.4	4	16.2	6.2	2.7	4	2.4	0.9	0.4
	19	1374	1291	5	47.4	3.8	1.7	8	11.6	6.0	2.4	8	197	5	2.0	4	12.2	5.6	3.1	8	2.4	0.5	0.2
	20	1345	1255	7	54.4	9.1	3.3	5	10.6	7.4	3.2	12	217	18	6.0	4	10.7	6.1	2.9	5	2.5	0.2	0.1
Cr 24%	21	1387	1291	4	39.0	9.0	4.0	5	3.4	2.1	0.9	15	191	18	6.6	4	21.5	7.3	3.2	4	2.2	0.5	0.2
	22	1366	1281	6	42.9	11.8	4.1	5	7.4	3.3	1.4	8	192	8	2.9	4	14.0	0.8	0.4	4	2.0	0.6	0.3
	23	1361	1266	6	47.4	15.1	6.9	7	8.7	9.9	3.6	15	196	25	10.5	5	11.2	4.6	1.8	6	2.0	0.5	0.2
	24	1336	1251	7	50.1	10.0	3.1	6	10.3	10.9	4.4	11	205	8	2.7	6	9.8	2.5	1.2	6	2.0	0.4	0.2
DAN-S		1380	1289	10	44.6	6.9	2.5	10	25.4	14.4	4.7	12	121	23	8.9	4	2.9	0.4	0.2	4	3.4	0.9	0.4

図 3 融点測定結果

引張試験試料作製用として直径 2.0 mm のレディキャスティングワックス R5 を用いたワックスパターンによるものと、内径 2.0 mm の石英管内に鑄込んだものとを、合金番号 13, 15, それにダクロームソフトを使用して、各 10 回の引張試験により比較検討を行った。

同時に、7) に準じて引張試験前の試料の、長軸方向に平行な断面の顕微鏡組織観察をあわせて行った。

実験結果

合金番号別にまとめた測定結果を表 3 に示した。なお表中の n は測定回数、 m はその平均値、 R は測定値の範囲、 σ は試料標準偏差値を示している。

A. 融点

融点測定の結果をグラフに表わしたものが図 3 である。

本合金中、液相点と固相点の最高温度は Cr 6%, Si 1% のそれぞれ 1439°C と 1382°C で、最低温度は Cr 24%, Si 4% のそれぞれ 1336°C と 1251°C であった。

全体の傾向として Cr, Si 共に融点を下げる効果が認められ、とくに Si にその効果が著しかったが、Cr, Si 共にその含有量が増加するにつれて、融点を下げる効果が減少する傾向にあった。

なお、ダクロームソフトの液相点は 1380°C で、固相点は 1289°C であった。

B. 引張強さ

引張強さの測定結果をグラフに表わしたものが図 4 で

図 4 引張強さの変化

ある。

各 Si 量別にその引張強さをみると、Si 1, 2, 3% では Cr 12% のときに、Si 4% のときには Cr 8% が最大の引張強さを示し、その値は 95% 信頼区間でそれぞれ、 50.5 ± 10.1 , 56.3 ± 3.2 , 59.9 ± 4.4 , 66.0 ± 2.9

表 4 引張強さの分散分析表

Cr 6%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	61.11	3	20.37	5.79*
級内	95.16	27	3.52	
計	156.27	30		
Cr 8%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	2629.82	3	876.61	135.13*
級内	142.72	22	6.49	
計	2772.54	25		
Cr12%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	517.30	3	172.43	1.09
級内	4097.21	26	157.59	
計	4614.51	29		
Cr16%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	806.28	3	268.76	24.23*
級内	299.44	27	11.09	
計	1105.72	30		
Cr20%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	913.86	3	304.62	18.77*
級内	356.96	22	16.23	
計	1270.82	25		
Cr24%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	378.64	3	126.21	5.66*
級内	423.53	19	22.29	
計	802.17	22		

* 5%危険率で有意

kg/mm² であった。

他方、最小の引張強さを示した合金は、Cr 6% と 8% における Si 1% の時であり、それぞれ 35.6 ± 0.9 と 35.5 ± 2.6 kg/mm² であった。

全体としては、Si の増加につれていずれも引張強さが増加する傾向にあるものの、Cr についてはその含有量が 12% 以上になると、かえって引張強さが低下する傾向がみられた。

なお、ダクロームソフトの引張強さは 44.6 ± 1.8

図 5 伸びの変化

図 6 ビッカース硬さの変化

kg/mm² であった。

さらに、Si の効果をみるため級間変動を Si 1, 2, 3, 4% の 4 水準とし、各級内の資料数が異なる一元分散分析を各 Cr 含有量別に行ってみると、F 分布による 5% 棄却域に入らないのは Cr 12% のみであり、Si の効果は Cr 6, 8, 16, 20, 24% のとき有意であった(表 4)。

C. 伸び

伸びの測定結果をグラフに表わしたものが図 5 である。伸びの最大値は 95% 信頼区間で Cr 6%, Si 1% の $27.5 \pm 5.8\%$ で、最小値は Cr 6%, Si 4% の $3.1 \pm 1.0\%$ であった。

グラフより Cr の影響をみてみると、全体として Cr

表 5 伸びの分散分析表

Cr 6%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	2399.28	3	799.76	68.39※
級内	257.25	22	11.69	
計	2656.53	25		
Cr 8%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	382.41	3	127.47	5.80※
級内	505.90	23	22.00	
計	888.31	26		
Cr12%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	15.63	3	5.21	0.60
級内	155.26	18	8.63	
計	170.89	21		
Cr16%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	19.88	3	6.63	0.50
級内	358.03	27	13.26	
計	377.91	30		
Cr20%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	95.58	3	31.86	4.70※
級内	122.14	18	6.79	
計	217.72	21		
Cr24%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	138.79	3	46.26	4.67※
級内	188.16	19	9.90	
計	326.95	22		

※ 5%危険率で有意

の増加につれて伸びが低下する傾向がみられ、他方、Si の影響をみてみると、Cr 6%と8%のときには、Si の増加につれて急激に伸びの減少がみられるものの、Cr 12%と16%ではSi量の影響を受けず、Cr 20%と24%では、逆に Si の含有量が増すにつれて、伸びの増加がみられた。

なお、ダングロームソフトの伸びは $25.4 \pm 3.4\%$ であり、非常に大きな値を示した。

また、これらの測定結果から一元分類による分散分析

表 6 ビッカース硬さの分散分析表

Cr 6%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	41938.20	3	13979.40	404.09※
級内	1107.03	32	34.59	
計	43045.23	35		
Cr 8%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	79746.30	3	26582.10	1095.42※
級内	873.60	36	24.27	
計	80619.90	39		
Cr12%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	21236.79	3	7078.93	298.20※
級内	735.91	31	23.74	
計	21972.70	34		
Cr16%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	10906.52	3	3635.51	98.09※
級内	1334.28	36	37.06	
計	12240.80	39		
Cr20%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	6479.00	3	2159.67	66.16※
級内	979.30	30	32.64	
計	7458.30	33		
Cr24%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	1534.91	3	511.64	9.85※
級内	2337.79	45	51.95	
計	3872.70	48		

※ 5%危険率で有意

を行つたところ、Cr 12%と16%以外は全て5%棄却域に入り、Cr 6, 8, 20, 24%にSiの効果が認められた(表5)。

D. 硬 度

ビッカース硬さの測定結果をグラフに表わしたものが、図6である。

図6より最もかたい合金は、95%信頼区間でCr 8%、Si 4%のビッカース硬さ 237 ± 4 であり、最も軟らかい合金はCr 6%、Si 1%のビッカース硬さ 120 ± 3 で

図 7 引張強さとビッカース硬さの相関グラフ

あつた。

Cr 24% 以外は全体として Cr, Si の増加につれて硬化する傾向にあり、とくに Cr 6, 8, 12% では著しく硬化する傾向がみられた。

なお、ダクロームソフトのビッカース硬さは 121 ± 6 であつた。

また、Si の効果を一元分散分析によりみてみると、全て 5% 棄却域に入り、Si の効果は各 Cr 量に対して有意であつた (表 6)。

1) 引張強さと硬度の相関

図 7 は引張強さとビッカース硬さの関係を 2 次元でとらえ、それらの相関関係を表わしたグラフである。

引張強さと硬度の相関係数を求めると $r=0.74$ となり、正の相関が認められた。さらに引張強さを Y (縦軸) に、ビッカース硬さを X (横軸) にとつた回帰直線式は $Y=0.20X+9.88$ となり、図 7 の点線区間内はその近似的 90% 予測帯域を表わしている。この回帰直線式より本実験の範囲内では、90% の信頼係数でビッカース硬さが 20 増加すると、引張強さは約 2.6~5.4 kg/mm² の増加を示した。

2) 伸びと硬度の相関

同様に、伸びとビッカース硬さの関係をグラフに表わしたものが、図 8 である。

伸びとビッカース硬さの相関係数は $r=-0.71$ で、負の相関が認められた。さらに伸びを X (横軸) に、ビッカース硬さを Y (縦軸) にとつた回帰直線式は $Y=-3.89X+236.15$ で表わされ、図 8 の点線区間内はその近似的 90% 予測帯域を示している。この回帰直線式より本実験の範囲内では、90% の信頼係数でビッカース硬さ

図 8 伸びとビッカース硬さの相関グラフ

図 9 5% HCl, 7 日間における腐食減量値の変化

が 20 増加すると、伸びは約 3.8~8.0% 減少することが示されている。

E. 腐食減量

腐食減量試験の測定結果をグラフに表わしたものが、図 9 である。

図 9 より、Cr 6% と 8% では減量値が比較的小さく、かつ Cr, Si の含有量が増せば、減量値もわずかではあ

表 7 腐食減量の分散分析表

Cr 6%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	189.87	3	63.29	6.73※
級内	84.62	9	9.40	
計	274.49	12		
Cr 8%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	42.49	3	14.16	2.96
級内	43.00	9	4.78	
計	85.49	12		
Cr12%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	457.96	3	152.65	8.64※
級内	300.47	17	17.67	
計	758.43	20		
Cr16%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	970.46	3	323.49	27.87※
級内	127.68	11	11.61	
計	1098.14	14		
Cr20%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	655.66	3	218.55	20.78※
級内	136.74	13	10.52	
計	792.40	16		
Cr24%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	365.20	3	121.73	35.37※
級内	51.63	15	3.44	
計	416.83	18		

※ 5%危険率で有意

表 8 結晶粒径の分散分析表

Cr 6%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	0.32	3	0.11	0.12
級内	8.36	9	0.93	
計	8.68	12		
Cr 8%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	0.25	3	0.08	0.38
級内	1.47	7	0.21	
計	1.72	10		
Cr12%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	0.09	3	0.03	0.25
級内	1.65	14	0.12	
計	1.74	17		
Cr16%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	1.76	3	0.59	9.83※
級内	0.57	10	0.06	
計	2.33	13		
Cr20%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	0.07	3	0.02	0.33
級内	1.16	18	0.06	
計	1.23	21		
Cr24%の場合				
要因	ss	df	ms	Fo
級間	0.18	3	0.06	1.27
級内	0.75	16	0.05	
計	0.93	19		

※ 5%危険率で有意

るが増加する傾向にあり、他方、Cr 12% 以上では逆に Cr, Si の増加により減量値が小さくなる傾向がみられた。

なお、ダンクロームソフトは $2.9 \pm 0.3 \text{ mg/cm}^2$ と極端に小さな値を示した。

また、Si の効果を分散分析でみたものでは、5% 棄却域で Cr 8% 以外は全て有意であつた (表 7)。

F. 結晶粒度

結晶粒度の測定結果をグラフに表わしたものが、図 10

である。それによると最も大きな結晶粒度を示したものは、95% 信頼区間で Cr 6%, Si 4% の平均粒径 $4.2 \pm 0.2 \text{ mm}$ であり、最も小さなものは Cr 24% の時の Si 2, 3, 4% で、それぞれ平均粒径 $2.0 \pm 0.5 \text{ mm}$, $2.0 \pm 0.2 \text{ mm}$, $2.0 \pm 0.2 \text{ mm}$ となり、結晶粒径は約 1/2 に減少していた。

全体の傾向としては Cr の増加につれて細粒化の傾向がみられるものの、Si の効果は分散分析の結果、5% 棄却域で Cr 16% のみ有意となつた (表 8)。

図 10 結晶粒度の変化

図 11 伸びと結晶粒度の相関グラフ

図 12 加熱線膨張量の変化

表 9 加熱線膨張量測定結果

合金No.	2	6	10	14	18	22	DAN-S
Cr量(%)	6	8	12	16	20	24	7
400°C							
%	0.51	0.52	0.51	0.51	0.52	0.52	0.50
$\times 10^{-5}$	1.27	1.31	1.26	1.28	1.29	1.29	1.26
1100°C							
%	1.98	2.00	1.94	1.96	1.97	1.95	1.99
$\times 10^{-5}$	1.80	1.82	1.77	1.78	1.79	1.78	1.81
900°C ~ 1100°C							
$\times 10^{-5}$	2.69	2.58	2.53	2.44	2.38	2.37	2.53

(10°C/min. L=40.0mm)

なお、ダンクロームソフトの結晶粒径は $3.4 \pm 0.6 \text{ mm}$ であった。

さらに伸びと結晶粒径の相関係数を求めてみると $r = 0.56$ であり、ある程度の正の相関が存在するものと考えられる。また、回帰直線式は伸びを X (横軸) に、結晶粒径を Y (縦軸) にとると、 $Y = 0.06X + 2.12$ で表わされ、図 11 の点線区間内はその近似的 90% 予測帯域を示している。したがって本実験の範囲内では 90% の信頼係数で、平均結晶粒径が 0.5 mm 小さくなると、伸びは約 6~17% 減少することになる。

G. 加熱線膨脹量

加熱線膨脹量を Si 2% グループについて測定した結果が表 9 であり、それらをグラフに表わすと図 12 のようになる。

測定回数が 2 回であったために統計的処理が行えなかったが、1100°C での線膨脹率は 1.94% から 2.00% の範囲を示し、一定の傾向がみられないものの、900°C から 1100°C までの線膨脹係数は、Cr 6% のとき 2.69×10^{-5} で、Cr 24% では 2.37×10^{-5} となり、Cr の増加につれて小さくなる傾向がうかがわれた。

なお、ダンクロームソフトの線膨脹率は 1.99% で、線膨脹係数は 2.53×10^{-5} であった。

H. 顕微鏡組織観察

24 種類の合金とダンクロームソフトの顕微鏡組織写真 (倍率 90 倍) を図 13~16 に示した。写真より粒界やデンドライト間にさまざまな形態をした析出物が多数観察されたので、析出物をその形態から次のように 5 種類に分類した。

- ① 球状析出物
- ② 不連続不定形析出物
- ③ 連続不定形析出物
- ④ 共析晶
- ⑤ デンドライト間壁に沿ってみられる小さな黒点

1

5

2

6

3

7

4

8

図 13 顕微鏡組織 (腐食液は混合酸塩化第二銅飽和溶液, No. は表 1 に示した合金番号を示す, 倍率 90 倍)

9

13

10

14

11

15

12

16

図 14 顕微鏡組織（腐食液は混合酸塩化第二銅飽和溶液，No. は表 1 に示した合金番号を示す，倍率 90 倍）

17

21

18

22

19

23

20

24

図 15 顕微鏡組織 (腐食液は混合酸塩化第二銅飽和溶液, No. は表 1 に示した合金番号を示す, 倍率 90 倍)

各合金種別に観察される析出物の特長を述べると、Cr 6% や 8% では球状析出物のみであつたものから、Si の増加につれて共析品と思われるものが出現し、Cr 12% や 16% では、粒界部やデンドライト間にみられた球状の析出物が、不定形で不連続な析出物に変化しているのが観察された。さらにこれとは別に、Si の増加につれて Cr 6% から 16% では、小さな黒点の出現が、デンドライト間壁に沿つて観察され、Cr 20% や 24% では、粒界や小黒点が不明瞭となり、不定形の塊状連続析出物のみ観察されるようになった。

以上の結果から、粒界は Cr, Si が増加するほど不明瞭となり、他方、デンドライト間壁に沿つてみられる小黒点は、低 Cr 量では Si の増加につれて、逆に高 Cr 量では低 Si 量ほど観察される傾向にあり、その出現と粒界の出現は一致するようであつた。さらに Cr, Si の増加につれて、灰白色の析出物が粒界やデンドライト間に増加する傾向がみられた。

なお、図 16 の Cr 7% を含むダンクロームソフトは粒界のみ明確で、多数の球状炭化物と思われるものが観察された。

I. 鋳型壁の差による機械的性質の変化

同一合金を使用してワックスパターンにより作製した鑄造体試料と、石英管内に溶金を鑄込んで作製した試料

との機械的性質を比較検討した。表 10 は、その測定結果であり、表中の m はその平均値、R は測定値の範囲、n は測定回数、 σ は標準偏差値を表わしている。これらの結果をグラフに表わしたものが図 17 であり、95% 信頼区間を縦の点線で示した。

表 10 より合金番号 13 の引張強さは、95% 信頼区間でワックスパターンによるものが $46.2 \pm 3.7 \text{ kg/mm}^2$ で、石英管によるものは $46.7 \pm 1.6 \text{ kg/mm}^2$ であつた。さらに伸びでは、前者が $12.9 \pm 3.4\%$ で、後者は $14.6 \pm 2.4\%$ であつた。

これらを有意水準 1% で t 検定したところ、ワックスパターンによるものと石英管によるものとの間に引張強

図 16 顕微鏡組織 (腐食液は混合酸塩化第二銅飽和溶液倍率 90 倍)

図 17 鋳型壁の差による機械的性質の変化

表 10 鋳型壁の差による機械的性質の変化

		引張強さ kg/mm^2		伸 び %	
		WAX	QUARTZ	WAX	QUARTZ
No13 Cr16% Si 1 %	m	46.2	46.7	12.9	14.6
	R	14.9	7.3	16.0	9.8
	n	10	10	10	10
	σ	5.14	2.22	4.78	3.25
※ No15 Cr16% Si 3 %	m	37.6	49.4	7.4	14.2
	R	7.4	11.0	4.9	11.0
	n	10	10	10	10
	σ	2.55	3.81	1.73	4.01
◇ DAN-S	m	32.6	44.6	9.5	25.4
	R	8.6	6.9	8.9	14.4
	n	10	10	10	10
	σ	2.41	2.52	2.78	4.72

※ : 1 %水準で有意

さ、伸び共に有意差は認められなかった。

さらに合金番号 15 の引張強さは、ワックスパターンによる $37.6 \pm 1.8 \text{ kg/mm}^2$ に対して、石英管によるものは $49.4 \pm 2.7 \text{ kg/mm}^2$ となり、約 1.3 倍のひらきがみられ、伸びについてみると、前者の $7.4 \pm 1.3\%$ に対して、後者は $14.2 \pm 2.9\%$ と、約 1.9 倍のひらきがみられた。

同様に、ダンクロームソフトの引張強さは、ワックスによるものが $32.6 \pm 1.7 \text{ kg/mm}^2$ で、石英管によるものが $44.6 \pm 1.8 \text{ kg/mm}^2$ となり、約 1.4 倍のひらきがみられた。また、伸びでは前者が $9.5 \pm 2.0\%$ で、後者が $25.4 \pm 3.4\%$ と約 2.7 倍のひらきがあり、明らかにワックスパターンによるものに合金の劣化が認められた。

そこで、このような相違が起る原因を探るために、引張試験前の試料を用いて長軸方向の組織観察を行ったところ、機械的性質の劣化がみられた合金にはマイクロクラックの存在が観察された。

図 18 は合金番号 13 の石英管によるもので、鋳型壁との焼き付きが認められず、表層が均一であり、一部、表面デンドライトの形成が顕著なところでは、デンドライト間隙に一致した表層からの凹みが観察された。他方、図 19 はワックスパターンによるものであり、埋没材との焼き付きと思われる表面アレが観察されるものの、表層下の組織像にはとくに異常は認められなかった。

一方、図 20 は合金番号 15 の石英管によるものであり、合金番号 13 のそれと同様の像を呈していて、とくに異常は認められないものの、図 21~23 のワックスパ

図 18 引張試料の縦断面顕微鏡組織 (No 13. 石英管. 倍率 45 倍)

図 19 引張試料の縦断面顕微鏡組織 (No 13. ワックス. 倍率 45 倍)

図 20 引張試料の縦断面顕微鏡組織 (No 15. 石英管. 倍率 45 倍)

ターンによるものには、粒界に沿って表層から深部に連なるマイクロクラックが観察された。さらにこの割れを 45 倍、90 倍で観察したものが図 24、25 であり、クラックに沿ってデンドライトの凹凸が全面を形成しており、デンドライト末梢の粗さに相当していることから、この割れが液膜期に発生したことを示唆していた。

次にダンクロームソフトの石英管によるものと、ワックスパターンによるものとを、それぞれ図 26、27 に示すとやはり合金番号 13、15 と同様に、図 26 の石英管によるものでは表層が均一で、表層下の組織像には異常が

図 21 引張試料の縦断面顕微鏡組織 (No 15. ワックス. 倍率 21 倍)

図 22 引張試料の縦断面顕微鏡組織 (No 15. ワックス. 倍率 45 倍)

図 23 引張試料の縦断面顕微鏡組織 (No 15. ワックス. 倍率 45 倍)

認められないものの、図 27 のワックスパターンによる試料では、表層から発生したクラックが、表層下の粒界上で停止しているのが観察された。

総括と考察

A. 顕微鏡組織観察と機械的性質について

Ni-Cr 合金は極端に偏析を起こしやすく、たとえ均一 α 区域の合金であってもデンドライトの周囲に共晶を含むようになり、さらに Ni への Si の添加が 3% 以上に

図 24 マイクロクラック (No 15. ワックス. 倍率 45 倍)

図 25 マイクロクラック (No 15. ワックス. 倍率 90 倍)

図 26 引張試料の縦断面顕微鏡組織 (DAN-S. 石英管. 倍率 90 倍)

図 27 引張試料の縦断面顕微鏡組織 (DAN-S. ワックス. 倍率 90 倍)

なると、脆い Ni_2Si 化合物を析出するようになる⁹⁾といわれている。また、これらとは別に本実験のように脱酸剤として Si を用いると、スラグとして SiO_2 が合金中に取りこまれている可能性¹⁰⁾も十分考えられる。しかしながら Ni-Cr 合金の組織観察についての報告は少なく、したがって、顕微鏡組織観察で認められた析出物や介在物がなんであるかは、今後の X 線マイクロアナライザーや電子顕微鏡を用いた研究によって明らかにされなければならない問題である。しかし、Ni が Co 同様 Fe 族に属し、Cr や Si が炭素と結びつきやすい¹¹⁾ことを考慮すると、各種の炭化物析出が考えられる。そこで Asgar¹²⁾ や Harcourt¹³⁾ が報告しているように、これらの析出物をその形態から 5 種類に分類し、これと機械的性質との関係についてみると、Cr の増加につれて析出物が粒界やデンドライト間に増加し、引張強さも増大する傾向にあったが、Cr 20% や 24% の場合のように、過剰な共析や連続した不定形析出物の観察される合金は、かえって機械的性質が悪くなり、さらに Si の添加量が増すと、耐酸性被膜の形成には有利であるが、析出物が増加する傾向にあり、その結果、後に述べるような高温割れによると思われる合金の劣化をきたすようである。

一方、Cr 6% や 8% の場合、Si 1% と 2% に高度の伸びがみられたが、これは析出物が少なく結晶粒径が粗大で、かつ均一 α 相のみであるために、変形過程で発生する迂回転位が粒界上に停止するまでの距離が長く、その移動が妨害されなかつたためではないかと考えられる。

また、Cr 20% と 24% では Si の増加につれて、粒界やデンドライト間壁に沿ってみられる小黒点が消失する傾向にあり、同時に伸びの増大がみられたが、これら相互の間になんらかの関連性があるのかもしれない。

B. 腐食減量について

Cr は酸化性の環境において合金を不動態化する能力をもつが、ハロゲンイオンには弱く、とくに非酸化性の塩酸には耐えないことは周知の事実である。本実験でも 7 日後の 5.00% 塩酸水溶液は濃緑色を呈し、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ や $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]^+$ によると思われる錯イオンの生成¹⁴⁾がみられたが、これはハロゲンイオンが金属面に吸着されて不動態被膜の酸素と置換し、そのイオン伝導性を示すからであろう¹⁵⁾。とくに塩素イオンの不動態被膜を破壊する作用は、一般的に局所的であり、きわめて危険な腐食形態である孔食やすきま腐食をひき起こすといわれている。この孔食やすきま腐食の原因としては、粒界に炭化物が析出することにより、局部的に Cr の欠乏を呈して不動態化されにくくなつたり¹⁶⁾、粒界偏析などによって粒界が粒内と金属組織が異なるために、粒界の卑な開路電位に集中した粒界腐食を生じるようになることが考えられる¹⁷⁾。

そこで、今回の如く Cr 12% や 16% に腐食減量値のピークがみられたのは、① Ni そのものは酸化剤のない非酸化性の酸によく耐えること¹⁸⁾、② Cr の増加に伴ない酸化被膜の組成、構造に変化がみられること¹⁹⁾、などに関係しているのかもしれない。

また、Si の増加により耐酸性の改善がみられたが、これは Si 酸化被膜が Cr 酸化被膜よりも還元されにくく、化学的に安定であるからであろう。さらに Si が Cr 酸化被膜の形成形態になんらかの影響を及ぼしている²⁰⁾ことも考慮すべきであろう。

なおダクロームソフトがひじように低い減量値を示したのは、Cu 3% による耐酸性改善のためであると思われる²¹⁾。

C. 結晶粒度について

ハロゲンイオンにより粒界部が選択的に腐食される結果、腐食減量試験後の板状試料には Ni-Cr 合金の粗大な結晶粒が肉眼観察された。結晶粒がこのような粗大になつた原因としては、鑄型が温度傾度の小さい砂型であ

つたために再融解が起つた後の冷却がずつと遅く、鑄型壁に接触して生成する結晶数が少なくなり、かつ過冷度が小さかつたためと考えられる。

さらに、結晶粒径を比較するにあたっては、合金成分含有量の増加が核生成を促がすという点を考慮すると、Cr の増加につれて細粒化の傾向がみられるものの、Cr の結晶粒微細化に及ぼす効果は弱いものと思われる。

Ni-Cr 合金のこのような粗大な結晶粒は、先に述べたように高度の伸びを有するという長所を持つ反面、後述の高温割れを誘発する原因にもなるのであるが、結晶粒微細化に有効な添加元素については、Be 以外現在のところ不明であり今後の問題と思われる。

D. 高温割れについて

ワックスパターンによつて作製した引張試験試料と、石英管内に鑄込んだ試料との間に、合金によつては機械的性質に著しい相違がみられた。引張試料作製上の違いによる同様な相違は、Co-Cr 系合金の研究においてもみられ、たとえば本間²²⁾が報告しているように、埋没材からの C, P の影響をさけるために磁製管を用いて作製した試料と、用いないで作製した試料との間に機械的性質に差が認められたこと、および仲居²³⁾が指摘しているように、東²⁴⁾による磁製管内に溶金を鑄込んだものと、中村²⁵⁾による ADA 法によるものとに、機械的性質に若干のくいちがいがみられたことなどが挙げられる。

そこで、このようなくいちがいの原因を探るために引張試験前の試料の顕微鏡組織観察を行ったところ、ワックスパターンによる鑄造体には、高温時に表層から粒界に沿つて発生したと思われるマイクロラック²⁶⁾が観察された。

一般に、熔融金属より凝固が開始する液相温度と、凝固が完全に終了する完全固相温度との間では、液相と固相が共存した状態であり、凝固成長しつつある結晶の粒界を液膜が包む形になっている。この凝固温度範囲を凝固脆性温度領域 BTR (Solidification Brittleness Temperature Range) といい、この時期には鑄造体の変形能がきわめて小さく、鑄造体の凝固収縮に対する鑄型壁の強い抵抗や凝固の遅れを生じるようなホットスポットの存在等によつて完全固相温度付近で、結晶粒の粒界が簡単に引き裂かれて表面亀裂を生ずることがある。そして、この高温時に粒界で起こつた破壊は、粒内を横切つて発生する常温破壊とは明らかに区別されるのである。また Ni 基合金は偏析割れや延性低下割れなどの高温割れを起こしやすく、とくに S, Pb が固溶限以上に含まれていると、凝固中に粒界に偏析して高温割れの原

因となり²⁷⁾、さらに合金成分である Cr は、SR 割れ (Stress Relief Cracking) を助長する傾向にあるといわれている²⁸⁾。

本実験範囲内での Ni-Cr 合金は上記の特性に加えて、その粗大な結晶粒による粒界への応力集中²⁹⁾や、大きな凝固収縮、粒界への炭化物の析出、さらにはワックスパターンの場合のように、リン酸塩系埋没材のような高温強度の高い鑄型と溶金が焼き付く結果、合金の自由な熱収縮が抑制されたことなどが重なつて、高温割れが発生したものと思われる。しかしながら Si の含有量が少なかつた合金番号 13 の場合には、マイクロラックの発生がみられなかつたが、これは粒界への不純析出物が少なかつたためではないかと考えられる。予備実験でも Cr, Si の増加につれて高温割れが発生しやすかつたが、これは Cr, Si の増加につれて粒界に析出する炭化物が増加するからであろう。

さらに高温割れ付近の顕微鏡組織観察より、結晶粒界の中で大きく引き離されていたのは 1 ヶ所だけであつたが、このことは 1 つの液膜が引き離されると、引き離し抵抗が一層小さくなり、ますますこの 1 つの液膜に変形が集中することや、偏析による固相点の低い溶金の流入によつてこの液膜の凝固が遅れるためであろう。

この高温割れについては沖³⁰⁾により、鑄造工学の面から次のように説明されている。すなわち結晶の成長速さを K とし、凝固収縮による両側の引き伸ばし速さを v とすると、液膜の厚さは $2T_0$ (cm) 速度比 $2k/v = r$ によつてきまり、さらに鑄造体の厚さを $2h_0$ とし、鑄造体に液の補給をしないで液膜の絞れを生じた時の鑄造体の厚さを $2h$ 、液膜の厚さを $2T$ (cm) とすると、液膜の吸引力による固体の応力 σ , kg/cm² と、鑄造体の高温割れに対する完全さの尺度としての h/h_0 との関係は、次式で表わされる。

$$\frac{T_0 \cdot \sigma_0}{\gamma} \left(\frac{h}{h_0} \right)^{r-2} = \frac{10^{-3}}{980}$$

σ_0 : 鑄造体を全部固体と考えて計算した冷却中の固体内応力 (kg/cm²)

γ : 液の表面張力 (dyn/cm)

したがつて上式より、固体内応力を小さくし、表面張力と速度比を大きくすることによつて、高温割れを防ぐことができるといえる。

具体的に合金側に求められる点としては、

1. 液相点、固相点の温度をなるべく高くすること。
2. 不純物の粒界析出を防ぐこと。
3. 合金の表面張力を大きくすること。

4. 共晶組成から鑄造体の組成があまり離れておらず、固相線の傾斜がなるべく水平に近いこと。などが挙げられる。

これらのことから融点を下げるために、いたずらに BTR を広げるような合金成分の添加は、流動性をいじめるしく悪くする上に、さらに高温割れを発生させる危険性があるものと思われる。それは凝固の最終段階で、少量の低融点の液相が固相間の結晶粒界に存在すると、これに外力が加わり変位となつて割れをひき起こすからである。

従来より金属床やスプルー部のマクロ的なヒビ割れについては、いくつかの報告³¹⁻³³⁾がなされているが、前記のミクロ的なクラックによる機械的性質への影響についての報告はみあたらない。しかしながら、臨床的にみてもこのマイクロクラックは鑄造物、たとえばクラスプなどの破折や合金の劣化をひき起こすと思われ、その意味ではむしろ従来いわれている収縮孔やガスポロシティよりも、一層危険であるといえよう。

さらに、高温鑄造用合金の機械的性質がとくにばらつく原因として、鑄造条件や埋没方法などが挙げられているが、これら以外にも原因が考えられるのではないだろうか。すなわち、仲居²³⁾の報告にもあるように、とくに両端にネジをもつような鑄造体は、熱収縮によつて引延ばし加工に相当するような内部応力を受けやすく³⁴⁾、さらにそれが高温強度の弱い合金であると、わずかな応力でもミクロ的な高温割れを発生している可能性が考えられ、測定結果がばらつく原因になっているものと思われる。そこで、本実験では高温割れを防止するために石英管を使用し、これにより合金固有の値に近い機械的性質が得られるように努めた。しかし、いずれにしてもこの防止策は実験の域を越えず、高温割れの発生しない Ni-Cr 合金については今後の課題と思われる。

結 論

脱酸と鑄造性改善のために Si を添加した Ni-Cr 合金について理工学的な研究を行い、次のような結果を得た。

1. Cr, Si 共に融点を下げる効果が認められた。
2. Cr 6% から 24% の中で、最も大きな引張強さを示したのは Cr 12% であった。
3. Cr 6%, 8% では Si 1% と 2% に、Cr 20%, 24% では Si 3% と 4% に伸びの増加が認められた。
4. Cr, Si の増加につれて硬化する傾向にあるものの、Cr 16%, 20%, 24% に著明な硬度変化は認められ

なかつた。

5. 最も塩素イオンに侵されやすかつたのは、Cr 12% と 16% であった。

6. Cr の増加につれて細粒化の傾向がみられた。

7. Si 2% における Ni-Cr 合金の 1100°C での線膨張率は、1.94% から 2.00% であり、900°C から 1100°C での線膨脹係数は、Cr が増加するほど小さくなる傾向がうかがわれた。

8. Cr, Si の増加につれて、炭化物と思われる析出物が観察された。

9. ある種の Ni-Cr 合金には高温割れが発生しやすく、それが機械的性質に重大な影響をおよぼすことが判明した。

稿を終えるにあたり、終始ご指導をたまわり、また本論文の校閲をいただきました西浦 恂教授に深甚の謝意を表します。

また本研究に際し、種々ご助言をいただきました中村俊一名誉教授ならびに齒科理工学教室川原春幸教授、種々協力いただきました大阪歯科大学歯科技工士専門学校長玉置敏夫先生、教室の虫本和彦助手をはじめ教室員各位、ならびに山田昭治、桜井克守の両大学院生に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 五十嵐正晴：高温鑄造の歴史とその問題点，歯界広報，35(1)：1～7，昭和49（1974）。
- 2) 野手久史，総山孝雄：高温鑄造の開発と現状，齒科時報，31(5)：14～21，昭和52（1977）。
- 3) 井田一夫：クラウン・ブリッジ用の非貴金属合金とその鑄造，齒科技工，4(2)：36～42，昭和51（1976）。
- 4) Moffa, J.P., et al.: Status report on base-metal crown and bridge alloys, J.Amer. dent. Ass., 89(3)：652～655, 1974.
- 5) Harcourt, H.J., et al.: The Properties of Nickel-Chromium Casting Alloys Containing Boron and Silicon, Brit. dent. J., 129(9)：419～423, 1970.
- 6) 美馬源次郎：金属組織学，101，朝倉書店，東京，昭和35（1960）。
- 7) 伊藤伍郎：腐食科学と防食技術，302，コロナ社，東京，昭和48（1973）。
- 8) 佐藤知雄：鉄鋼の顕微鏡写真と解説，266，丸善，東京，昭和43（1968）。
- 9) 浜住松二郎：非鉄金属および合金，6～24，内田老鶴圃，東京，昭和50（1975）。
- 10) 佐藤悦徳：齒科鑄造用コバルト・クロム系合金に関する研究，齒理工誌，11（20）：15～28，昭和45（1970）。

- 11) 三浦維四, 中村健吾: 最新歯科金属学, 220, アグネ, 東京, 昭和43 (1968).
- 12) Asgar, K. and Peyton, F.A.: Effect of Microstructure on the Physical Properties of Cobalt-Base Alloys, *J. dent. Res.*, 40(1): 63~72, 1961.
- 13) Harcourt, H.J.: The Remelting of Cobalt-Chromium Alloys, *Brit. dent. J.*, 112(5): 198~204, 1962.
- 14) Pauling, L.: 化学II, 622, 平凡社, 東京, 昭和43(1968).
- 15) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術, 180, コロナ社, 東京, 昭和48 (1973).
- 16) West, J.M.: 電析と腐食, 88, 産業図書, 東京, 昭和44 (1969).
- 17) 松島 巖: 腐食はなぜ起こるか(2), 金属材料, 17(7): 100~105, 昭和52 (1977).
- 18) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術, 301, コロナ社, 東京, 昭和48 (1973).
- 19) 松永陽之助: ステンレス鋼, 耐熱合金, 275, 新光社, 東京, 昭和38 (1963).
- 20) 武井 厚, 新居和嘉: 80Ni-20Cr 合金の高温酸化におよぼす Si 量の影響, 金属学会誌, 40(1): 32~38, 昭和51 (1976).
- 21) 松島 巖: 腐食はなぜ起こるか(1), 金属材料, 17(6): 92~98, 昭和52 (1977).
- 22) 本間久夫, 他: 鑄造用 P 添加 Co-Cr-Ni-Fe 系合金の機械的性質について, 歯理工誌, 14(30): 72~81, 昭和48 (1973).
- 23) 仲居 明: Co-Cr-Ni 三元合金の諸性質について, 歯理工誌, 17 (37): 19~31, 昭和51 (1976).
- 24) 東 節男, 他: Co-Cr 系鑄造床用合金の変色性, 引張強さ, 曲げ強さ, 硬さおよび融点について, 歯材器誌, 31(2): 103~108, 昭和49 (1974).
- 25) 中村健吾, 他: 鑄造用コバルト・クロム合金をテストする, D E, 31: 28~35, 昭和49 (1974).
- 26) 野手久史: 歯科用ニッケルクロム合金の埋没法と鑄造体の表面アラサについて, 口病誌, 40(4): 316~337, 昭和48 (1973).
- 27) Merica, P.D., et al.: Malleability and metallography of nickel, *N.B.S. Tech.*, 19: 155, 1925.
- 28) 松田福久: 溶接継手の高温割れと防止対策, 金属材料, 17(7): 18~24, 昭和52 (1977).
- 29) 佃 誠: 非鉄合金鑄物, 185, 日刊工業, 東京, 昭和42 (1967).
- 30) 沖 進: 溶解鑄造鑄物, 285~292, 朝倉書店, 東京, 昭和44 (1969).
- 31) 渡辺誠司: 鑄造体にひびが入り破折したのですが, 歯科技工, 2(5): 144~151, 昭和49 (1974).
- 32) 長谷川二郎: 金属焼付ポーセレン, 52~64, 医歯薬出版, 東京, 昭和51 (1976).
- 33) Civjan, S., et al.: Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of Two Nickel-Chromium Based Casting Alloys, *J. dent. Res.*, 51(6): 1537~1545, 1972.
- 34) 三浦維四, 中村健吾: 最新歯科金属学, 96, アグネ, 東京, 昭和43 (1968).