原 著 論 文

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

服部 孝治 畑 好昭 後藤 真一*

Effects of Soaking Temperature on the Properties of Commercial 12% Gold-Palladium-Silver Alloys

Kouji Hattori, Yoshiaki Hata and Shin-ichi Goto*

Abstract : Tension, strength, and tarnish test pieces and die model for deformation measurements were prepared by using 12% Au-Pd-Ag alloys containing 20% Cu (GC Castwell MC 12, GCW) and 10% Cu (Tokuriki, New Paragold, TKG). The test pieces were heated at 700, 750, 800, 850, and 900°C for 10 min, and after solution heat treatment (solHt), softening heat treatment (SHt) was performed by quenching them. Then half of them were furnace-cooled from 450°C to 250°C over a 30 min period and subjected to hardening heat treatment (HHt). Then the measured values were analyzed in relation to the temperature of solHt, and the results were as follows.

1. Vickers hardness (Hv) increased almost linearly at solHt of 750°C and above when SHt was performed with GCW, whereas with TKG, there was no change in Hv from 700 to 850°C.
2. When subjected to HHt by identical furnace cooling, the hardness of GCW increased as the temperature of solHt rose, whereas with TKG it was increased by solHt at 750°C and above.
3. When GCW was solution heat-treated at 850°C and hardening heat-treated, tensile strength reached at least 1,000 MPa, but when heat-treated at 900°C, SHt and HHt strength diminished considerably.
4. Elongation of GCW after SHt was 20% when solHt at 750°C, and decreased linearly as the temperature rose. The treatment temperature did not have much effect on TKG.
5. HHt elongation decreased in inverse proportion to the temperature of solHt.
6. Deformation of most of the models occurred during quenching.
7. Lightness after the tarnish test, L*, was not greatly affected by the temperature of SHt.

Key words : Au-Pd-Ag alloy, heat treatment, Vickers hardness, tensile strength, tarnish test

I. 結 言

歯科鑄造用金合金, 金銀パラジウム合金は, 軟化処理,

日本歯科大学新潟歯学部歯科補綴学教室第2講座 (主任: 畑 好昭教授)

*日本歯科大学新潟歯学部歯科理工学教室
Department of Crown and Bridge, The Nippon Dental University,
School of Dentistry at Niigata (Chief: Prof. Yoshiaki Hata)

*Department of Dental Materials Science, The Nippon Dental
University, School of Dentistry at Niigata
平成8年5月30日受付

硬化処理の熱処理を加えて, 用途に応じた機械的性質をもつように調整され臨床に応用されることが多い。鑄造したまま (as cast) の状態では, 機械的性質のばらつきが大きく精密に設計された歯科修復物では不都合を生じることがあると考えられるからである。

水中に急冷して軟化熱処理を行う前に合金を加熱する操作は一般に溶体化処理 (Solution treatment) と呼ばれている。厳密な意味では合金が均質な α 固溶体となる温度以上で加熱することを溶体化処理というのであろうが, ここでは水中急冷軟化処理を行う前に加熱する操作を慣習に

従って溶体化処理と呼ぶことにする。溶体化処理によって均一な α 固溶体が形成され、引き続き水中急冷処理によって高温で安定な α 固溶体が常温に移行し、合金は軟化する。鑄造用金合金の溶体化処理は 700°C で約 10 分加熱することで行われている。これに対し、12% 金銀パラジウム合金旧規格 JIS T 6106-1974 では、製造業者の指定がない場合には、「軟化熱処理は 800°C において 3 分間加熱したのち、直ちに水中で冷却する。」とされている。このように金銀パラジウム合金の溶体化処理温度が金合金に比べて高く指定されているのは、 α 化（単一相化）の温度が高いためと考える。一方、1992 年に行われた中村¹⁾の調査では、市販 47 種の合金中、700°C 指定 18 種、750°C 指定 12 種、800°C（指定のないものを含み）10 種、その他（700~800°C 等の温度範囲を指定した合金）7 種で、市販合金の約 64% が溶体化処理温度を 700, 750°C としている。このように、製造業者の指定温度が金合金の溶体化処理温度近くに低く指定されているのは何故だろうか。溶体化処理温度を低くあるいは高く設定しても、合金の機械的性質、耐変色性、熱処理変形等の諸性質は変化しないのであらうか。

本研究は、臨床用に多く用いられている 20, 10% 銅を含む市販金銀パラジウム合金の溶体化処理温度を変えて加熱し、水中に急冷軟化熱処理したとき、および急冷熱処理後一定条件で炉冷硬化熱処理したときの諸性質を調べ、臨床使用に当たっての最適熱処理条件を決めることを目的として計画したものである。

II. 実験材料と方法

1. 実験に用いた合金

実験には、ジーシー・キャストウェル MC（以下 GCW）と日本橋徳力・ニューパラゴールド鑄造用（以下 TKG）2 種の合金を用いた。金含有量はいずれの合金も 12 mass%（以下組成は mass% で示し、% と略す）、パラジ

ウムは 20% で、銅含有量はそれぞれ 20, 10% である。これらの合金のメーカー公示組成、ロット No を表 1 に、メーカー公示諸性質を表 2 に示した。

2. 試験片の作製法

1) ワックスパターン

機械的性質・変色測定用試験片（以下、TP と略称する）のパターンを図 1 に示した。W はパラフィンワックスを薄く塗布した直径 2 mm、長さ 45 mm のステンレス鋼硬引線で引張試験片用のパターンである。この線の一端にはパラフィンワックスに浸漬した木綿糸をエアVENT（V）として取り付けてある。硬さ試験用パターン H（10×10×1 mm）および変色試験用パターン C（20×15×1 mm）は、焼却灰分 0.1% 以下のキャストアクリリックシートより切り出し、直径 2 mm、長さ 5 mm のレディキャストイングワックスをスプルーとして取り付け、同一クルーシブルフォーマ上に植立した。1 ロットの鑄造によって引張試験片、硬さ試験片、変色試験片おのおの 2 個が得られる。

模型クラスプ変形測定用試験片（以下 DS 試験片と略称する）の作製金型構造図を図 2 に示した。外枠 D と支台原型 A の間に半溶融したジーシーバイオレットインレーワックスを挿入し、油圧・ハンドプレスで約 100 atg（ゲージ気圧）の強圧を加えて作製した。DS パターンの外形は図 2 右上部に示したとおりで、内面に 1/10 テーパーを有し、高さ 5 mm で図右開口部の幅は 5 mm となっている。ワックスパターンの厚さは開口部で約 0.6 mm（計算値 0.625 mm）、反対側で最大となり 2.0 mm である。このようにパターンの肉厚を変化させるため、支台 C の中心から 0.75 mm 偏心した位置に支台原型の中心を置き、スペーサ B を嵌合させた支台 A をねじ留め固定するように設計されている。金型の設計は中村健吾氏（元新潟歯学部歯科理工学教授）が担当し、日本メック（株）（東京）によって製作された。図 3 に金型の外観写真を示したが、写真内の記号は図 2 と同じである。

表 1 Experimental alloy name, composition, and Lot number
実験に用いた合金名と組成、ロット No

合金 番号	製造業者名	合金名	公示組成 mass%					ロット No
			Au	Ag	Pd	Cu	他	
GCW	株ジーシー	キャストウェル MC 12	12	46	20	20	2	210142
TKG	日本橋徳力	ニューパラゴールド鑄造用	12	55	20	10	3	50615

表 2 Published properties and designated heat treatment by manufacturer
メーカー公示性質とメーカー指定熱処理法

合金 番号	融点 °C	引張強さ kg/mm ²		伸び, %		硬さ, Hv		メーカー指定熱処理法	
		軟化	硬化	軟化	硬化	軟化	硬化	軟化	硬化
GCW	930	51	82	28	3	146	280	700°C 5 分 Q	400°C 15~20 分空冷
TKG	915~1,000	55	—	24	—	145	—	700°C 5 分 Q	400°C 5~10 分空冷

図 1 Patterns for preparing test pieces to measure mechanical property and anti-discoloration
機械的性質・耐変色性測定試験片作製用パターン (TP パターン)

W: 引張試験片用, H: 硬さ試験片用, C: 耐変色性試験片用, V: エアーベント

図 2 Mold for measuring model clasp deformation (DS pattern)

模型クラスプ変形測定用ワックスパターン (DS パターン) 作製金型

A: 支台原型, B: スペース, C: 支台, D: 外枠

作製した DS パターンの最大肉厚 (2 mm) 部に、壁面に垂直に開口部に向って直径 2 mm のレディキャストイングワックス製スプルーを植立した。これらパターン 5 個を図 4-a 写真に示すように直径 6 mm 長さ 15 mm のメインスプルーに植立した。

2) 埋没・ casting

TP パターン (図 1) を内径 32 mm, 高さ 72 mm のステンレス鋼管製リングに入れ、クリストバライト埋没材 (ジーシー・クリストバライトミクロ) 90 g を標準混水比で約 20 秒間手練和し、さらに真空埋没機 (大栄・Angel M 350 型 VACUUMMIXER) を用いて約 60 Torr の減圧下で約 40 秒間真空練和し真空中で埋没した。埋没材が完全に硬化したのち、ステンレス鋼硬引線を引き抜いて casting とした。DS パターン (図 4-a) をジーシー・キャストイングライナー No. 2 を用いてライニングしたジーシー 2 号リン

図 3 Photograph of mold for measuring model clasp deformation (DS pattern)

模型クラスプ変形測定用ワックスパターン (DS パターン) 作製金型外観写真

a 分解写真, b 組立て写真

図 4 Waxing (a) of the testpiece for measuring deformation (DS) and its casting (b)

変形測定用試験片 (DS) のワックスアップ (a) と casting 体 (b) の外観

グ (内径 40 mm, 高さ 50 mm) に入れ、クリストバライト埋没材 50 g を用いて前記と同様の操作手順で埋没した。

casting 型を 650°C に加熱し、合金約 15 g を都市ガス空気炎で融解し、ホウ砂ホウ酸 1:1 のフラックスを用いて酸化を防止しながら大型の縦型遠心 casting 機 (大栄・Angel Caster VC 500) を用いてばね 2 回巻きで casting した。以上の埋没・ casting を各合金について TP パターンでは 28 回、DS パターンでは 5 回繰り返して行い、1 合金種につきそれぞれ 56 本 (枚) の引張試験片、硬さ試験片、変色試験片および 25 個の変形測定試験片を作製した。

図 4-b に、DS 試験片 casting 体の一例を示したが、真空埋没してあるため、TP 試験片と同様に casting 体表面はきわめて平滑である。

3) 熱処理

TP の casting 1 ロットに付き各試験片 1 本 (1 枚) ずつ、計 28 個の引張・硬さ・変色各試験片を切り出し、その内 25 個を Q 群とした。残り 28 本 (28 個) のうち 25 本 (25 枚) を H 群とし 6 本 (枚) を AC 群とした。Q, H 群からランダムに 5 本ずつの試験片を抽出し、電気炉 (ユニカ・マイコンファーマス・MF-02) 中に入れ、700, 750, 800, 850, 900°C で 10 分間加熱、溶体化処理したのち水中に急冷して軟化熱処理 (Q) を行った。試験片は厚さ約 10 mm の平らな耐火板の上におき、上面を大量のジルコンサンドで覆って加熱した。このようにしたのは、電気炉から

図 5 Mold used to measure the amount of deformation
E : measuring mold, F : cap for measuring load
変形量測定用原型
E : 測定用原型, F : 測定荷重付加用キャップ

試料を取り出し水中急冷するまでの間に温度が低下することを防止するためである。軟化熱処理した試験片の半数 25 個を再び 450°C の炉中に挿入し、250°C まで約 30 分かけて炉冷したのち空气中で室温まで冷却して硬化熱処理（炉冷処理，H）を加えた。

DS（変形）試験片は、铸造ロットから 5 個の試料を取り出し、ランダムに 5 群に分けて 5 水準の溶体化処理温度（700, 750, 800, 850, 900°C）を割り付けた。

4) 試料表面の研磨

引張試験に用いる線状試験片の平行部を #1,000 の SiC 紙を用いて加水下で研磨した。ビッカース硬さ測定、顕微鏡組織観察に用いる板状試験片（10×10×1 mm）は、その片面を #600 SiC 紙を用いて流水下で研磨し、次いで自動研磨装置（Buehler・ECOMET IV/EUROMET I）により、#320, #600, #1200 SiC 紙で 2～4 分間、3 μm ダイヤモンドペーストで 4 分間、0.05 μm アルミナ粉で 4 分間順次研磨し、鏡面光沢状とした。耐変色性試験・X線回折に用いる板状試験片は、自動研磨装置により #1200 SiC 紙まで研磨し、#800 の SiC 紙を用いて加水下で研磨した。

変形測定用 DS 試験片の内面を後記する測定用金型（図 5）の 1/10 テーパー壁面に SiC 紙を巻きつけ、#800 まで研磨した。この研磨は as cast でのみ行い Q, H 後は行わなかった。

図 6 Deformation measurement
変形測定中の外観写真
H : 分銅 (100 g), F : 測定荷重付加用キャップ

3. 測定項目と測定法

1) 引張試験

万能材料試験機（島津・オートグラフ DSS-5000）を用い、標点距離 10 mm の伸び計を取り付けて引張速度 2 mm/min で引張試験を行った。記録紙上から 0.03% 弾性限、0.2% オフセット耐力、引張強さおよび伸び（破断伸び率）を求めた。

2) 硬さ試験

自動ビッカース硬度計（明石製作所・AUTOVICK, AAV）を用いて、荷重 1 kgf、荷重時間 15 s におけるビッカース硬さを測定した。1 枚の試料で 20 点の測定を行い、その平均値をもって 1 試料の硬さとした。硬さ測定の繰返し数は各合金種、各熱処理について 5 である。なお、AUTOVICK では光源の輝度によって硬さ値が変化するので、自動測定に先立ち目視による測定を行って、この値と自動測定値が一致するように光源の輝度を調整した。

3) 変形量の測定

溶体化処理温度を変えて急冷処理したとき、および急冷処理後炉冷処理したときの模型クラスプ铸造体の変形量を測定する原型を図 5 に示した。この原型は側壁に 1/10 テーパーを有し、基底面の直径が 11 mm、高さ 25 mm となっている。この原型に铸造した模型クラスプを挿入し、図 6 に示したようにキャップ F をかぶせさらにキャップの上に 100 g の分銅をのせて铸造体を固定し基準面との間隔（図 6 の CL）を万能投影器（ニコン・V-12 A）を用いて μm 精度で測定した。測定点は模型クラスプの右側開口部を a とし時計回り方向に b, c（スプルー付根部）、d, e（模型クラスプ左側開口部）の 5 点とし、各点について 4 回の反復測定を行い、その平均値を 1 測定値とした。铸造したまま（as cast 時）の間隔 AC（μm）を測定し、700～900°C で溶体化処理したのち水中急冷した同一試料の間隔量 QC を測定して、その差 ΔCLQ = (AC - QC) を急冷

処理後の変化量とした。同様にして、軟化処理後炉冷処理したときの間隔量 HC を測定し $\Delta CLH = (AC - HC)$ を硬化熱処理後の変化量とした。なお、鑄造時、溶体化処理時、炉冷処理時に生成した酸化物は、約 60°C に加温したチオグリコール酸系清掃剤（ジーシー・パラクリン）中に約 3 分浸漬して除去した。

4) 耐変色性試験

軟化・硬化熱処理を行った $20 \times 15 \times 1$ (mm) の板状試験片を耐水 SiC 紙を用い加水下で #800 まで研磨し、50% アルコール溶液および純水中で超音波洗浄した。これらの試験片を乾燥し、色彩・色差計（ミノルタ・CR-100 型）を用いて $L^*a^*b^*$ 表色系（CIE 1976）による明度 L^* を測定した。 L^* 試験片の片面について測定場所を変えて 4 回測定して平均値を求め、さらに片面についても同様に測定し、両面の平均値を 1 試料の L^* とした。 L^* の値を 1/10 した数値がマンセル表色系の明度に相当する。次に、これらの試験片をガラスブックを用いて 50 ml の 0.1% Na_2S 溶液中に全浸漬し、37°C 恒温槽中で 3 日間放置した。変色試験後の L^* と同様に測定した。変色試験前および後の明度 L^* の差、 ΔL^* を計算によって求めた。

5) X 線回折

鑄造試料について急冷軟化処理・炉冷硬化処理後の相を決定するために、 $20 \times 15 \times 1$ (mm) の耐変色性測定試料を再研磨して X 線回折を行った。使用機械は全自動 X 線回折装置（リガク・RINT 1200）で $CuK\alpha$ 線（Ni フィルタ使用）を用い、40 kV、40 mA、DS 1°, RS 0.30 mm, SS 1°, 走査速度 4°/min サンプリグ幅 0.02° の条件で 2θ 25° から 135° までを走査した。

この自動 X 線回折装置では、 $2/100^\circ$ おきの 2θ に対応する cps が、ディスクに記録されており、測定後一定条件または指定条件（微分点数、半価幅、ピーク高さの指定）に応じて、ピークサーチし、 2θ 、面間隔、強度値、半価幅、 I/I_0 （強度比）をプリントアウトするようになっている。本研究では、これらの記録値を元に、よく知られた Bragg の回折式 $\sin^2\theta/(h^2+k^2+l^2) = \lambda^2/4a^2$ (2θ : 回折角, h, k, l : 面指数, λ : 波長, a : 格子定数) を用いて、fcc 固溶体 α , α_1 , α_2 相の同定と格子定数の計算を行った。

6) 光学顕微鏡による組織観察

軟化・硬化熱処理した $10 \times 10 \times 1$ (mm) の板状試験片の表面を自動研磨装置を用いて 0.05 μm アルミナ粉まで研磨し、10% シアン化カリウム・10% 過硫酸アンモニウム 1:1 混液で約 5~90 秒間エッチングしたのち、顕微鏡組織像を観察、写真撮影を行った。

III. 実験結果

GCW, TKG 合金別に繰返し 5 回の測定値の平均

値と () 内に不偏分散平方根 $\sqrt{V}$ {試料標準偏差, $\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2/(n-1)}$ } をそれぞれ表 3, 4 に示した。表の最右欄に参考のため as cast の測定値の平均値と $\sqrt{V}$ を示した。

1. 機械的性質

II, 2, 3) に示したように、この実験では溶体化処理温度がそれぞれ 700, 750, 800, 850, 900°C で 50°C おきに等間隔になっている。このために、一元配置直交分散分析²⁾を行うことができる。表 5 に一例として GCW 合金を炉冷処理（硬化熱処理）したのち引張強さの一元配置直交分散分析表を示した。水準数が 5 であるから 4 次項まで分解できるが、自由度 20 の誤差 ($Ve = 8454$) で検定すると 2 次項までが高度に有意となり、引張強さ y は溶体化処理温度を t とすると $y = 979.2 + 0.827(t - 800) - 0.021(t - 800)^2$ で表わされる。式中の 800 は水準の平均値である。この関数式（回帰式）に t の値を代入して回帰曲線を描いた。これらの計算と図形化は、中村健吾の作成したソフト POLAV 1 を用いて三由社にて依託計算した。

溶体化処理温度を横軸にとり、GCW (Cu 20%), TKG (Cu 10%) 合金を急冷軟化熱処理 (Q), 炉冷硬化熱処理 (H) したときの引張強さの変化をそれぞれ図 7, 8 に示した。軟化熱処理時の引張強さは、溶体化処理温度を 700~800°C に高くしてもこの温度区間ではあまり変化していない。850°C で溶体化処理すると、TKG 合金ではわずかに、Cu の多い GCW では急激に増加して 861 MPa に達している。さらに高温の 900°C で溶体化すると軟化処理時の引張強さは低下し低温 (700~800°C) で溶体化した場合と有意な差がなくなる。炉冷処理を加えると、GCW 合金では 850°C までほぼ直線的に引張強さが増加し、1,012 MPa に達するが、900°C で溶体化した合金はかえって引張強さが低下している。Cu 量の少ない TKG 合金では溶体化処理温度を 700 から 900°C に高くすると直線的に炉冷処理時の引張強さが向上するが、GCW 合金より引張強さが小さい。硬さ (図 9, 10), 弾性限 (図 11, 12), 耐力 (図 13, 14) の強度関連特性値の変化も、多少のちがいはあるが引張強さの場合に類似している。

軟化熱処理時の伸び (図 15) は、GCW 合金では 750°C 溶体化処理温度で最大約 20% となり、溶体化処理温度がより高温になると伸びは急激に低下し 900°C で 1% 以下となる。TKG 合金も類似した傾向があるが、750~800°C で最大の伸びを示し、溶体化処理温度を高くしても 10% 以下に低下しない。硬化熱処理を加えると (図 16), 溶体化処理温度が高いほど伸びは直線的に低下し、GCW 合金では 900°C でほとんど 0% となる。図 14 に示した硬化熱処理後の耐力の図で、900°C 溶体化処理の値が欠測値になっているのはこのためである。

表 3 Means values and ($\sqrt{V}$) of measured values for GCW alloy
GCW 合金の測定値の平均値と($\sqrt{V}$)

測定項目	熱処理条件	n	溶体化処理温度/°C					as cast
			700	750	800	850	900	
引張強さ MPa	Q	5	598 (36)	546 (22)	611 (37)	861 (34)	593(168)	644 (18)
	H	5	706 (33)	846 (30)	975 (10)	1,012 (11)	830(200)	
伸び %	Q	5	14.9(4.3)	19.7(4.2)	16.3(7.2)	2.5(1.6)	0.9(0.4)	12.1(1.3)
	H	5	7.8(2.5)	5.0(2.3)	2.6(1.2)	0.9(0.7)	0.7(0.7)	
硬さ Hv	Q	5	191 (11)	177 (3)	209 (18)	263 (3)	289 (16)	207 (1)
	H	5	225 (11)	268 (7)	304 (3)	316 (3)	316 (3)	
弾性限 MPa	Q	5	411 (41)	358 (13)	429 (40)	681 (47)	452 (70)	461 (13)
	H	5	532 (34)	646 (19)	816 (24)	845 (10)	729(151)	
耐力 MPa	Q	5	475 (48)	410 (15)	484 (43)	818 (46)	647 (65)	540 (15)
	H	5	605 (38)	736 (18)	930 (15)	984 (6)	—	
間隔変化量 μm	Q	5	73 (86)	208 (29)	321 (97)	493(215)	1,730(561)	0
	H	5	165 (64)	286 (49)	408(132)	496(191)	1,755(592)	
浸漬後 明度 L*	Q	5	70.4(1.1)	69.2(0.6)	68.0(0.2)	69.3(1.2)	67.5(1.1)	70.1(0.7)
	H	5	71.2(0.4)	71.0(0.4)	71.1(0.5)	70.8(0.6)	66.7(2.4)	
明度差 ΔL^*	Q	5	7.0(1.2)	7.9(1.2)	8.8(0.2)	7.3(0.9)	9.6(1.0)	7.1(0.7)
	H	5	6.7(0.3)	6.9(0.4)	6.4(0.4)	6.4(0.4)	10.5(2.5)	

Q：溶体化処理温度で 10 分加熱後水中急冷，H：Q 後 450 → 250°C/30 min 炉冷

表 4 Means values and ($\sqrt{V}$) of measured values for TKG alloy
TKG 合金の測定値の平均値と($\sqrt{V}$)

測定項目	熱処理条件	n	溶体化処理温度/°C					as cast
			700	750	800	850	900	
引張強さ MPa	Q	5	549 (17)	523 (14)	529 (13)	593 (27)	566 (18)	584 (15)
	H	5	565 (41)	577 (23)	712 (16)	748(144)	783 (29)	
伸び %	Q	5	11.9(3.2)	16.1(2.6)	18.5(3.4)	11.0(3.3)	13.0(5.7)	12.4(2.5)
	H	5	10.2(3.8)	8.9(4.4)	6.9(3.3)	7.0(4.8)	4.0(3.3)	
硬さ Hv	Q	5	168 (3)	156 (4)	154 (5)	160 (16)	228 (19)	186 (4)
	H	5	181 (4)	181 (7)	236 (5)	272 (10)	276 (5)	
弾性限 MPa	Q	5	351 (16)	289 (12)	279 (8)	321 (5)	361 (17)	383 (14)
	H	5	394 (20)	365 (8)	432 (13)	618 (18)	660 (16)	
耐力 MPa	Q	5	396 (16)	332 (11)	316 (6)	394 (12)	412 (18)	448 (14)
	H	5	445 (22)	422 (10)	553 (13)	707 (19)	732 (17)	
間隔変化量 μm	Q	5	33 (94)	43 (17)	138(110)	229(127)	−96(139)	0
	H	5	64 (94)	122 (25)	231(116)	318(102)	−17(155)	
浸漬後 明度 L*	Q	5	68.9(0.8)	69.2(0.9)	69.6(0.7)	68.7(0.8)	68.2(0.9)	68.8(0.4)
	H	5	67.6(0.9)	68.1(0.7)	68.9(0.8)	68.0(0.6)	68.0(0.6)	
明度差 ΔL^*	Q	5	8.1(0.7)	7.6(0.4)	7.2(0.5)	7.3(0.7)	5.8(0.7)	8.2(0.4)
	H	5	9.1(0.9)	8.7(0.7)	8.0(0.4)	8.4(1.0)	6.1(0.5)	

Q：溶体化処理温度で 10 分加熱後水中急冷，H：Q 後 450 → 250°C/30 min 炉冷

2. 変形量（基準面との間隔変化量）

溶体化処理温度を変えて水中急冷軟化処理したときの模型クラスプ鑄造体と基準面との間隔 (μm) から as cast 時の間隔を差し引いた差分 ΔCLQ （間隔変化量と呼ぶ）を図 17 に、炉冷処理時の間隔変化量 ΔCLQ を図 18 に示した。軟化熱処理時の間隔変化量は、溶体化処理温度が 700°C から 850°C までの温度区間で直線的に増加するが、増加量は小さく GCW 合金で 50°C 当り約 140 μm 、TKG

合金で約 70 μm である。溶体化処理温度が 900°C になるとこの直線性は失われ、GCW 合金で約 1,700 μm へ増加し、TKG 合金では約 −100 μm へ低下する。炉冷処理後の間隔変化量は 700~850°C 温度区間では軟化熱処理より平均して 65~70 μm 増加するだけで軟化熱処理の間隔変化量と大きな差はない。すなわち、間隔（したがって変形）の大部分は水中急冷によって生じ、硬化熱処理によってはずかしき起こらないこと、間隔変化量が+の値をも

表 5 An example of one-way layout orthogonal analysis of variance
一元配置分散直交分散分析表の一例
(GCW, 硬化熱処理時の引張強さ/MPa)

因子	ss	ds	ms	Fo
A: 溶体化処理温度	301,457	4	75,364	8.91**
1 次	85,532	1		10.12**
2 次	194,094	1		22.96**
3 次	21,674	1		2.56
4 次 (残り)	157	1		0.02
e: 誤差	169,076	20	8,454	
ST: 計	470,533

図 7 The effect of the temperature of solution treatment on the tensile strength after softening heat treatment
軟化処理後の引張強さに及ぼす溶体化処理温度の影響

図 8 The effect of the temperature of solution treatment on the tensile strength after hardening heat treatment
硬化処理後の引張強さに及ぼす溶体化処理温度の影響

つから変形はクラスプの内径を小さくする方向に生じることがわかる。

3. X線回折

GCW, TKG合金を鋳造したときおよび溶体化処理温度を変えて熱処理したときに生成する相と格子定数をそれぞれ表 6, 7 に示した。 α_1 相は銅リッチの, α_2 相は銀リッチの面心立方固溶体で, PdCu は体心立方構造の規則格子

図 9 The effect of the temperature of solution treatment on the Vickers hardness after softening heat treatment
軟化処理後のビッカース硬さに及ぼす溶体化処理温度の影響

図 10 The effect of the temperature of solution treatment on the Vickers hardness after hardening heat treatment
硬化処理後のビッカース硬さに及ぼす溶体化処理温度の影響

図 11 The effect of the temperature of solution treatment on the elastic limit after softening heat treatment
軟化処理後の弾性限に及ぼす溶体化処理温度の影響

相である。Cu 20% の GCW 合金は 850~900°C の高温で溶体化処理しても α_1 , α_2 2 相で構成されており, 450 → 250°C/30 min の炉冷処理によって PdCu 相を生成する。

図 12 The effect of the temperature of solution treatment on the elastic limit after hardening heat treatment
硬化処理後の弾性限に及ぼす溶体化処理温度の影響

図 15 The effect of the temperature of solution treatment on the elongation after softening heat treatment
軟化処理後の伸びに及ぼす溶体化処理温度の影響

図 13 The effect of the temperature of solution treatment on the elastic limit after softening heat treatment
軟化処理後の耐力に及ぼす溶体化処理温度の影響

図 16 The effect of the temperature of solution treatment on the elongation after hardening heat treatment
硬化処理後の伸びに及ぼす溶体化処理温度の影響

図 14 The effect of the temperature of solution treatment on the elastic limit after hardening heat treatment
硬化処理後の耐力に及ぼす溶体化処理温度の影響

図 17 The effect of the temperature of solution treatment on the distortion gap after softening heat treatment
軟化処理後の間隔変化量に及ぼす溶体化処理温度の影響

また、溶体化処理温度が700, 750°Cのときは α_1 相の格子定数は炉冷処理によって変化せず、750°Cでは α_2 の格子定数がわずかに小さくなる。800°C以上の高温で溶体化処理すると、炉冷処理によって α_1 相の格子定数は小さい方へ、 α_2 相のそれは大きい方へ変化する。すなわち、高温で加熱急冷後炉冷処理すると銅リッチの α_1 相は、より

銅リッチの固溶体へ、銀リッチの固溶体は、より銀リッチの固溶体へ移行する。

これに対しCu 10%のTKG合金では、溶体化処理温度が800°C以下のとき α_1 , α_2 相の格子定数は軟化/硬化処理でほとんど変化しておらず、850°C以上で α_1 相は消滅

し単一の α 固溶体となっている。

4. 顕微鏡組織

図19, 20にGCW, TKG合金の代表的な条件における光学顕微鏡組織を示した。黒味がかってエッチングされる領域が銅リッチの α_1 相であろう。GCW合金ではすべての溶体化処理温度で α_1 , α_2 の混晶であるが, 900°Cで溶体化すると結晶粒が丸味をもち粒界に α_1 相が分離しているのがみえる。粒界で真黒にエッチングされたようにみえる部分(写真中の矢印部分)は, 粒界が局部的に溶融した痕跡であろうと考える。TKG合金の組織(図20)はGCWと異なり, 800°C溶体化処理後水中急冷すると粒界

は明瞭ではないが α_1 , α_2 相が凝集して存在しているのが観察される。炉冷処理するところの境界はかなり判然としてくる。900°Cで溶体化すると結晶粒界は明瞭となりかつ粒界と粒内に粒状の α_1 相が分離折出しているのがみられる。両合金とも, 結晶粒径はかなり小さく平均結晶粒径は50~100 μm 程度であった。

IV. 考 察

1. 機械的性質に及ぼす溶体化処理温度の影響

引張強さ, 0.03% オフセット弾性限, 0.2% オフセット耐力は同一の引張試験の荷重-伸び曲線から得られる値で溶体化処理温度の与える効果はかなり類似しているのをこれらを一括して述べるときには強度と呼ぶことにする。延性を持ち, 欠陥の少ない加工材では, 引張強さを $\sigma_B \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$ で表したときビッカース硬さを H_V とすると $\sigma_B = H_V/3$ の関係がある³⁾。歯科矯正用金合金では σ_B (1,000 Psi) = $H_V/2$ ⁴⁾とされ, これを kgf/mm^2 換算すると σ_B (kgf/mm^2) = $0.352 H_V$ である。欠陥を含む鑄造体や脆い合金ではこの係数はやや小さくなる⁵⁾。弾性限, 耐力に対しても係数の値は異なるが強度とビッカース硬さとの間には正の相関が認められている⁶⁾。このようなことから硬さは材料の変形に対する抵抗力を表すもので, 強度に関連する測定値の1つである。

溶体化処理温度を変えて水中急冷軟化熱処理したときのビッカース硬さは, 図9にみられるようにGCW合金では

図18 The effect of the temperature of solution treatment on the distortion gap after hardening heat treatment
硬化処理後の間隔変化量に及ぼす溶体化処理温度の影響

表6 Phases created by heat treatment and their lattice constants/nm (GCW alloy)
熱処理によって生成する相と格子定数/nm (GCW合金)

溶体化処理 温度/°C	軟化熱処理				硬化熱処理			
	α_1	α	α_2	PbCu	α_1	α	α_2	PbCu
700	0.3772		0.4037		0.3772		0.4030	0.3031
750	0.3782		0.4025	(0.3002)*	0.3781		0.4043	0.3041
800	0.3811		0.4001		0.3756		0.4034	0.3047
850	0.3776		0.4026		0.3749		0.4049	0.2872
900	0.3777		0.4011		0.3750		0.4064	0.3045
as cast	0.3773		0.4043	0.3079	0.3773		0.4043	0.3079

* きわめて強度が小さい

表7 Phases created by heat treatment and their lattice constants/nm (TKG alloy)
熱処理によって生成する相と格子定数/nm (TKG合金)

溶体化処理 温度/°C	軟化熱処理				硬化熱処理			
	α_1	α	α_2	PbCu	α_1	α	α_2	PbCu
700	0.3766		0.4029	0.2987	0.3770	0.4032	0.4030	0.3005
750	0.3772		0.4026	0.2993	0.3772	0.4010	0.4030	0.2994
800	0.3799		0.4024	0.3000	0.3803		0.4022	0.3019
850		0.3995		0.3018			0.4032	0.3004
900		0.3990		0.3018			0.4010	0.3021
as cast	0.3759		0.4034	0.3003	0.3759		0.4034	0.3003

図 19 Photomicrograph of GCW alloy tissue
Number, the temperature of solution treatment; Q, softening heat treatment; H, hardening heat treatment
GCW 合金の光学顕微鏡組織写真
数字は溶体化処理温度, Q は軟化熱処理, H は硬化熱処理時を示す

700, 750°C で, TKG 合金では 850°C 以下でほとんど変化していない。これに 450 → 250°C/30 min の炉冷硬化熱処理を加えると, 図 10 にみられるように GCW 合金では溶体化処理温度が高くなるほど硬さが増加し, 850°C 以上で約 300 に達する。TKG 合金は 700, 750°C で溶体化処理, 水中急冷後炉冷処理しても硬さに変化は現れないが, 800 ~ 900°C の温度で溶体化すると硬さが増加している。これらの変化は X 線回折によって決定された生成する相と格子定数の変化によって説明できる。すなわち, TKG 合金では溶体化処理温度が 800°C 以下では, 軟化・硬化熱処理時の α_1 , α_2 格子定数がほとんど変わらず, α_1 , α_2 の析出時効を生じないためである。GCW 合金を 700, 750°C で溶体化処理したとき軟化・硬化熱処理時の α_1 , α_2 相の格子定数があまり変化していないにもかかわらず硬さが増加したのは, 軟化処理時に見いだされなかった PdCu 規則格子が析出したためであると考えられる。

铸造した 10%, 20% Cu を含む 12 Au-20 Pd-Cu-Ag 4 元合金を 800°C で溶体化処理したのち水中急冷軟化熱処理, 水中急冷後炉冷硬化熱処理した場合には, ともに PdCu 規則格子相は生成されない⁷⁾。しかし, 同一条件で硬化処理した市販 GCW 合金, 軟化・硬化処理した TKG 合金では PdCu 規則格子相の生成がみられる。GCW, TKG 合金に生成する PdCu の格子定数は平均して 0.3006 nm で, 神沢ら⁸⁾が 25 Pd-7 Cu-68 Ag 加工合金で発表した 0.2978 (300°C 時効), 0.2778 (400°C 時効) 値よりわずかに

に大きい。これは GCW, TKG 市販合金中には, 脱酸剤として 2% 以下の Zn を含むためであろう。Zn は Pd と結合して, PdCu 相と同一構造の PdZn ($a=0.305$ nm)⁹⁾ を形成するため, PdCu ではなく PdCu_xZn_{1-x}¹⁰⁾ になっていると考えられている。また, Zn は Pd と結合し铸造時初晶となって成長し, かつ熱処理硬化能を小さくする元素である¹¹⁾といわれる。GCW 合金を 900°C で溶体化したのち水中急冷すると, 850°C 溶体化処理時に比べて強度が著しく低下し, ばらつき ($\sqrt{V}$) が増加する。これは 900°C の溶体化処理中に図 23 の顕微鏡組織にみられるように粒界に集積した相 (恐らく α_1 相を主体とする相) が部分的に溶融し空孔を作ったためと考える。TKG 合金のメーカー公示融点は, GCW 合金のそれより低く 915~1,000°C である (表 2) が, 別の報告⁷⁾によれば 12 Au-20 Pd-10 Cu-Ag 4 元合金の固相点は 946°C, 液相点は 1,038 (SD 2) °C である。したがって TKG 合金では 900°C の溶体化処理でも粒界の局部的溶融を生ぜず強度低下を生じなかったのであろう。

溶体化処理温度を 850°C 以下に限定すると, 溶体化処理温度が高くなるにつれて, 同一の炉冷硬化処理を加えても 12% 金銀パラジウム合金の強度, ビッカース硬さは増加する。30 Pd-17 Cu-53 Ag 3 元合金でもビッカース硬さについて同様な結論が得られており, 铸造用 ANSI/ADA Type IV 金合金 (ジーシー IV) では, 溶体化処理温度を 700~800°C に変えても軟化および炉冷硬化熱処理時の硬さは変わらない¹²⁾。また, 実験法が異なるために硬化処理時の変化について比較できないが, Cu 14.5% を含む 12 Au-20 Pd-Cu-Ag 加工合金 (石福 S-12) で行われた福井ら¹³⁾の研究でも, 600~850°C で 1 時間加熱後水中急冷した試料で, 引張強さ, 硬さが向上し, 伸びは低下している。このように溶体化処理温度の高低によって軟化熱処理, 硬化熱処理後の強度, 伸び, 硬さに変化するのは Ag-Pd-Cu 系合金の均質固溶体化する温度が金合金のそれより高く, 溶体化処理によって均質な α 固溶体を生成せず, 濃度の異なる α_1 , α_2 2 相の固溶体が生成されるからである。 α 化の温度は Au 量の多いほど, Cu 量の少ないほど低くなる傾向がある⁷⁾ので溶体化処理温度の効果も金銀パラジウム合金の組成によって異なるものと考えられる。

2. 変形に及ぼす溶体化処理温度の影響

この研究では図 2 に示したような内面に 1/10 テーパを有し, 断面肉厚を 0.6~2 mm に変化させた模型クラスプ状パターンを用いて変形を原型基準面からの間隔の変化量として測定した。臨床的なクラスプの形態とはかなり異なっているため, 実際のクラスプの変形量を反映するものではないが, 溶体化処理温度の効果を相対的に比較することはできるであろう。

図 17, 18 をみると, Cu 20% の GCW 合金の方が Cu

図 20 Photomicrograph of TKG alloy tissue
Number, the temperature of solution treatment; Q, softening heat treatment; H, hardening heat treatment
TKG 合金の光学顕微鏡組織写真
数字は溶体化処理温度, Q は軟化熱処理, H は硬化熱処理を示す

10% の TKG 合金より平均して間隔変化量の大きいこと、いずれの合金も 850°C 以下の溶体化処理温度が上がるにつれ間隔変化量が直線的に増加していること、900°C の溶体化処理温度で間隔変化量が急激に増加することである。いま、700～850°C の溶体化処理温度区間で間隔変化量の平均値 y (μm) と溶体化処理温度 t ($^{\circ}\text{C}$) との相関を求める

$$\text{GCW (Q)} : y = -1854 + 2.75t \quad (\text{相関係数 } r = 0.996)$$

$$\text{(H)} : y = -1389 + 2.23t \quad (r = 0.997)$$

$$\text{TKG (Q)} : y = -948 + 1.37t \quad (r = 0.959)$$

$$\text{(H)} : y = -1143 + 1.71t \quad (r = 0.992)$$

となる。勾配は GCW の方が大きく溶体化処理温度が 100°C 上昇すると平均して 275 μm (q), 223 μm (H) 増加することがわかる。水中急冷後炉冷硬化熱処理すると間隔変化量は増加するが溶体化処理温度に対して有意な差がなく、GCW 合金で平均 65 μm ($\sqrt{V} = 41$), TKG 合金で 69 μm ($\sqrt{V} = 26$) であった。すなわち、間隔変化量の大半は水中急冷処理時に生じる。このことを実証するために、変化量の大きい GCW 合金を用いて、新たに変形測定用試験片 5 個を铸造した。as cast の間隔を測定したのち、900°C の炉に挿入し 900°C で 10 分溶体化処理し、次いで室温まで炉冷した。as cast と炉冷試料の間隔差は異常値を除き 4 個の試料の平均で 155 μm ($\sqrt{V} = 80$) となり、700°C で溶体化処理し炉冷硬化処理した試料の 165 μm ($\sqrt{V} = 64$) と有意な差はないが、900°C から水中急冷した試料の 1,755 μm ($\sqrt{V} = 592$) より著しく小さくなった。

熱処理硬化性の歯科铸造体については、軟化熱処理時に铸造体の応力開放による変形が生じること、軟化熱処理と硬化熱処理を繰り返した場合に相変態による可逆的な寸法変化が生じることなどが報告されている¹⁴⁾。実験方法が異なるため正確な比較はできないが、本論文にあらわれた軟化処理時の寸法変化量には、西村の報告している铸造応力の解放も含まれていると考えられる。また硬化処理時には規則格子相の析出による逆の変形が生じることにより、軟化処理時の寸法変化量が硬化処理時より大きくなったと考える。GCW 合金の 900°C 軟化処理時の寸法変化量が急激に大きくなったのは、福井ら¹³⁾の研究で明らかにされているように、12 Au-20 Pd-14.5 Cu-Ag 合金を高温で熱処理すると機械的性質を向上させていることが予想されること、また高温で生じた樹枝状晶の拡散と相変化に伴う組織変化が水中急冷によって低温で安定な相へ急激に変化するとき生ずる格子ひずみ(熱ひずみ)に基づくものであると考える。

3. 変色に及ぼす溶体化処理温度の影響

変色試験後の $L^*a^*b^*$ 法による明度 L^* を図 21, 22 に、変色試験前と変色試験後の明度差 ΔL^* に及ぼす溶体化処理温度の効果を図 23, 24 に示した。変色試験前の明度 L^* は 76～77 の間にあって溶体化処理温度によってほとんど変化していないので、変色試験後の L^* が大きい場合は ΔL^* が小さいという逆の関係がある。

変色試験片の表面が多孔になっていると点状の黒色化を生じるので、試料面全体の平均明度は低下する。GCW 合金を 900°C で溶体化処理すると、先に述べたように結晶粒界が部分的に溶融して陥凹を生じるため、 L^* が低く測定されたものとする。軟化熱処理したとき α 単一相であって、硬化熱処理したとき α_1 , α_2 相に分離する合金系では硬化熱処理時の耐変色性が低下するものと考えられるが、実験に用いた合金は軟化熱処理、硬化熱処理時ともに α_1 , α_2 混相であるため、硬化熱処理によって明度があまり低下しないのであろう。Cu 量の多い GCW 合金の方が全体的に明度が高いのは、Cu リッチの α_1 相より Ag リッチの α_2 相の方が耐変色性が悪いためであろうと考える。Na₂S 溶液中での変色は Ag リッチ相のみで生じるといふ報告¹⁰⁾がこの考え方を支持していると考えられる。

4. 最適熱処理法

硬化熱処理によって強度が大きく、かつ、一定した強度を持つ金合金、銀合金を得るためには、均質な固溶体となるような温度で溶体化処理したのち、水中急冷軟化熱処理することが前提となる。しかし、現行の 12% 金銀パラジウム合金では、完全に α 相となる温度が合金より高く、合金組成によっては固相点直下にまで高くなるものがある。融点直下のような高温で加熱し水中急冷すると実験結

図 21 The effect of the temperature of solution treatment on the lightness L^* after softening heat treatment
軟化処理後の明度 L^* に及ぼす溶体化処理温度の影響

図 23 The effect of the temperature of solution treatment on the lightness ΔL^* after softening heat treatment
軟化処理後の明度差 ΔL^* に及ぼす溶体化処理温度の影響

図 22 The effect of the temperature of solution treatment on the lightness L^* after hardening heat treatment
硬化処理後の明度 L^* に及ぼす溶体化処理温度の影響

図 24 The effect of the temperature of solution treatment on the lightness ΔL^* after hardening heat treatment
硬化処理後の明度差 ΔL^* に及ぼす溶体化処理温度の影響

果からも明らかなように異常な変形を生じる。

しかし、大半のメーカーが推奨する 700°C 加熱後水中急冷する熱処理法では、硬化熱処理によって高強度の要求される補綴修復に使用できる程度の強度が得られるかどうか疑問が残る。局部義歯・バー・ポスト・クラスプ・床などに铸造用合金を用いるときには、ANSI/ADA Type IV 合金を硬化処理して用いることが多いので、これと比較検討してみよう。硬化処理した Type IV 合金の引張強さは成書によって異なるが 750~790 MPa¹⁵⁾、776 MPa¹⁶⁾ の範囲にあり、ADA/ANSI 規格下限は 6,350 kgf/cm² (623 MPa) である。Cu 量 20% の GCW 合金を 700°C で溶体化し水中急冷後炉冷処理したとき、表 3 に示したように引張強さは 706 MPa ($\sqrt{V}=33$) で、メーカーの公称値 82 kgf/mm² (804 MPa) よりかなり小さいが、Type IV 規格下限はクリアしている。しかし、市販 Type IV 合金に比べると強度の小さい方に属するようである。用途によってより大きな強度が要求されるなら 750°C で溶体化処理を行う方がよいと考える。これに対し Cu 量 10% の TKG 合金では、歯科用途をインレー、クラウン用 (JIS T 6106 第 1 種) に限定しているので硬化熱処理時の強度

比較を行うのは問題があると思うが、もし Cu 量 10% の TKG 合金をポスト、クラスプ等に用いようとするなら、800°C で溶体化処理し急冷後炉冷処理を行うことが必要である。800°C から急冷しても変形量は GCW 合金を 700°C から急冷した場合とそれほど変わらない。以上の考察から、12% 金銀パラジウム合金に Type IV 合金を硬化熱処理したときと同程度の強度を持たせるためには、Cu 量 20% 合金では 700~750°C で、Cu 量 10% 合金では 800~850°C で溶体化処理することが必要である。Cu 量によって所要溶体化処理温度が異なるのは、前記したように 12% Au-20% Pd 合金では均質な α 相を生成する温度が Cu 量の多いほど高いこと、強度は Cu 量の多いほど大きいこと⁷⁾による。

V. 結 論

市販 12% 金銀パラジウム合金のうち、銅 20% を含む合金 (ジーシー・キャストウェル MC 12, GCW と略す) お

よび銅 10% を含む合金 (日本橋徳力・ニューパラゴールド 鑄造用, TKG と略す) を用いて, 歯科精密鑄造法に準じた方法で引張・硬さ・変色試験片および内壁に 1/10 テーパをもつ変形測定用試験片を作製した。試験片を 700, 750, 800, 850, 900°C で 10 分加熱, 溶体化処理したのち水中に投じて軟化熱処理を行い, さらに, 半数の試験片を 450°C から 250°C まで 30 分かけて炉冷し硬化熱処理を加えた。測定値を溶体化処理温度について一元配置直交分散分析し解析した。結果を要約すると次のようになる。

1. 軟化熱処理したとき, GCW 合金のビッカース硬さは, 溶体化処理温度が 750°C 以上に高くなるとほぼ直線的に増加する。TKG 合金では 700~850°C の溶体化処理温度では変化せず 900°C でわずかに増加する。

2. 同一の炉冷による硬化熱処理を加えたとき, GCW 合金の硬さは溶体化処理温度が高いほど増加し, 850°C 溶体化処理で H_v316 に達し, 900°C では変わらない。TKG 合金の炉冷処理後の硬さは 750°C 以上の溶体化処理によって増加し, 900°C 溶体化処理によって 276 となる。

3. 溶体化処理温度の強度 (引張強さ, 弾性限, 耐力) に及ぼす影響は, ビッカース硬さに対する効果と類似しており, GCW 合金を 850°C で溶体化処理し炉冷硬化熱処理すると引張強さは 1,000 MPa 以上に達するが, 900°C で溶体化すると, 軟化, 硬化熱処理後の強度は著しく低下する。

4. 軟化熱処理後の GCW 合金の伸びは 750°C で溶体化処理したとき最大 20% となるが, 溶体化処理温度が高くなると直線的に減少し, 900°C 溶体化で 1% 以下となる。TKG 合金では溶体化処理温度によって大きな影響を受けず 11~16% の範囲で変動する。

5. 硬化熱処理後の伸びは, GCW・TKG 合金ともに溶体化処理温度に逆比例して減少する。

6. 基準面との間隔の変化量として測定した模型クラスプの変形の大部分は水中急冷時に発生し, 溶体化処理温度が 700~850°C の区間では, 温度に比例して増加する。900°C で溶体化処理すると GCW 合金の変形は異常に増加するが, TKG 合金では変形量が小さい。

7. 変色試験後の明度 L^* は溶体化処理温度によって大きな影響を受けないが, GCW 合金を 900°C で溶体化したとき明度が小さくなる。

8. 以上の実験結果から, Type IV 鑄造用金合金に匹敵する強度を持たせるために最適の溶体化処理温度は GCW 合金で 700~750°C, TKG 合金で 800~850°C と推定され,

12% 金銀パラジウム合金では銅量の多い合金ほどより低温で溶体化処理したのち硬化熱処理を加えることが必要である。

稿を終えるに臨み, ご指導・ご校閲賜った元新潟歯学部歯科理工学教室中村健吾名誉教授に深甚な謝意を表します。また, 実験に当ってご協力頂いた歯科理工学教室および歯科補綴学教室第 2 講座の先生方に深謝いたします。

文 献

- 1) 中村健吾. 12% 金銀パラジウム市販合金の調査結果. 日本歯科理工学会中部支部研修会配布資料, 1992.
- 2) 田口玄一. 新版 実験計画法 (下) 578-588, 東京: 丸善, 1974.
- 3) 吉沢武男. 硬さ試験法と応用 287, 東京: 裳華房, 1967.
- 4) Paffenbarger GC, Sweeney WT, Isaacs A. Wrought gold wire alloys: Physical properties and a specification. J Am Dent Assoc 19: 2061-2086, 1932.
- 5) 貴船 武, 中村健吾, 後藤真一. 鑄造用 Ag-Pd-Cu 合金の諸性質. 歯材器 6: 768-787, 1989.
- 6) 長谷川 務, 宮川行男, 中村健吾. 線引加工した Ag-Pd-Cu 合金の機械的性質. 歯材器 8: 60-76, 1989.
- 7) 中村哲也, 中村健吾, 後藤真一. 20 Pd-5~20 Cu-Ag 合金の諸性質に及ぼす金含有量の影響. 歯材器 14: 69-86, 1995.
- 8) 神沢康夫, 鶴塚 勉, 近藤悦子ほか. Ag-Pd 系合金の研究 (第 3 報) Ag-25% Pd-7% Cu 合金の時効に伴う格子定数の変化について. 歯理工誌 4: 157-160, 1963.
- 9) Hansen M, Anderko K. Constitution of binary alloys 1131, New York: McGraw-Hill, 1958.
- 10) Niemi L, Herø, H. Structure, corrosion, and tarnishing of Ag-Pd-Cu alloys. J Dent Res 64: 1163-1169, 1985.
- 11) 川嶋仁一, 中村健吾, 後藤真一. 20% Pd を含む Ag-Pd-Cu-Zn 合金に関する研究. 歯材器 3: 431-447, 1984.
- 12) 今井克義, 中村健吾, 後藤真一. 鑄造用銀パラジウム合金の溶体化処理温度・時間に関する研究. 歯材器 7: 883-901, 1988.
- 13) 福井壽男, 篠田 了, 向井正視ほか. 歯科用金合金および金-パラジウム-銀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: 141-148, 1992.
- 14) 西村文夫. 歯科鑄造体の仕上げと熱処理による寸法変化について. 口病誌 33: 5-29, 1966.
- 15) Asgar K, Avery JK, Denison JB et al. Restorative dental materials 398, Saint Louis: C.V. Mosby, 1993.
- 16) Skinner EW, Phillips RW. Science of dental materials 378, Philadelphia: Saunders, 1991.