原 著 論 文

市販高機能金合金の機械的性質に及ぼす熱処理の影響

加賀山文雄 新谷 明喜 岡田 智雄 横塚 繁雄

Effects of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Commercial High-functional Gold Alloys

Fumio Kagayama, Akiyoshi Shin-ya, Tomoo Okada and Shigeo Yokozuka

Abstract : In order to establish a standard for commercially available high functional gold alloys for clinical applications, a diversified study on the effects of softening and hardening heat treatment on the mechanical properties, including Vickers hardness, tensile strength, and the elongation of five commercial high functional gold alloys, was carried out. The commercial high functional gold alloys studied were Carrara H (CA), Degunorm (DE), DG/VO 8 (DG), Pontor LFC (PO), and Mainbond EH (MA).

The results were as follows :

1. Vickers hardness of these five commercial high functional gold alloys when cast ranged from 163 to 183 HV, while Vickers hardness of these five commercial high functional gold alloys after softening and hardening heat treatment ranged from 122 to 148 HV and 182 to 208 HV, respectively.
2. Tensile strength of these five gold alloys when cast ranged from 51.5 to 63.32 kg f/mm². Tensile strength of these five gold alloys after softening and hardening heat treatment ranged from 36.8 to 54.32 kg f/mm² and 58.2 to 67.62 kg f/mm², respectively.
3. The elongation of these five gold alloys when cast ranged from 4.1 to 11.1%. The elongation of these five gold alloys after softening and hardening heat treatment ranged from 6.2 to 19.4% and 3.1 to 5.3%, respectively.

Key words : high functional gold alloys, softening and hardening heat treatment, Vickers hardness, tensile strength, elongation

I. 緒 言

歯科治療における審美修復材料として陶材焼付鑄造冠に
応用されている合金に関するわれわれの研究は、1970 年
88% 金合金と陶材の溶着から始まった¹⁾。その後ニッケ
ル・クロム合金、パラジウム合金へと開発の道を広げ、現
在はチタンに関する研究を行っている。臨床ではこのよう

なさまざまな合金を用途と機能により選択して応用してい
るが、同一合金で一口腔内の修復・補綴を行い、しかもそ
の合金が生体親和性や機械的性質、さらには審美性に優れ
たものであることが歯科治療の 1 つの理想である。そのよ
うな要求に対して陶材焼付用合金としての機能と Type IV
金合金としての超硬質の性質を兼ね備えた合金が開発さ
れ、さまざまな種類の修復・補綴に使用されている。本論
文ではこのような金合金を高機能金合金と呼ぶことにす
る。

これらの高機能金合金を臨床応用するには、その機械的
性質が熱処理によりどのように変化するのか、あるいは鑄
造性、加工性および合金の表面性状がどのような状態なの
か明らかにする必要がある。熱処理によりその機械的性質

日本歯科大学歯学部歯科補綴学教室第 2 講座 (主任: 横塚繁雄
教授)

Department of Crown and Bridge, The Nippon Dental Univer-
sity School of Dentistry at Tokyo (Chief: Prof. Shigeo Yokozu-
ka)

平成 9 年 11 月 28 日受付

がどのように変化するのか具体的に明らかにされなければ、合金の品質管理についても明確に論じることができないし、的確な臨床応用が困難になるであろう。

本研究は臨床応用するときの選択基準を得る目的で、高機能金合金の機械的性質に及ぼす軟化および硬化熱処理の影響について多角的に検討した。

II. 材料と方法

市販高機能金合金として表 1 に示す 5 種類を使用した。本研究では高機能金合金の機械的性質に及ぼす熱処理の影響について検討するため、表 2 に示した因子と水準について二元配置による要因配置実験法を採用した。すなわちビッカース硬さ（以下硬さと略す）、引張強さ、伸び、鑄造欠陥寄与率について、熱処理（因子 A）を鑄放し、軟化熱処理、硬化熱処理の 3 水準、高機能金合金（因子 B）を CA, DE, DG, PO, MA の 5 水準とした組合せ 15 条件を設定し、繰返し 3 回、計 45 回の実験をそれぞれランダム化して行った。さらに鑄放しの硬さ試験片 3 個に対して表 3 に示す焼成スケジュールに従って熱サイクルを付与した後、硬さを測定した。

1. 試験片の製作

1) ワックスアップ

試験片製作用のパターンは図 1 に示すような形態に調整した。硬さ試験片は厚さ 2 mm のパラフィンワックスを直径 11 mm に切り出したものを直径 4 mm のメインスプルーに設置した 3 個、引張り試験片はパラフィンワックスを薄く塗布した直径 2 mm、長さ 65 mm のステンレス鋼硬引線の 3 本を使用した。これらの試験片を同一クルーシブルフォーマーに植立した。

2) 埋没・鑄造

このように植立したパターンを内径 32 mm、高さ 80 mm のステンレスリングに入れ、DE, DG, PO, MA では急速加熱型クリストバライト埋没材（クリストクイック 2, ジーシー）をメーカー指定の混水比で約 15 秒間手練和し、さらに真空埋没機（VACUUM MIXER, モリタ）を用いて約 60 Torr の減圧下で 40 秒間機械練和したのち、大気中で埋没した。CA ではリン酸塩系埋没材（セラベスト G, ジーシー）を用いて同様の方法で埋没した。埋没材が硬化したのち、ステンレス鋼硬引線を引き抜いて鑄型とした。クリストクイック 2 は 700°C に加熱したリング焼却炉に鑄型を挿入し 30 分間係留した後、セラベスト G は室

表 1 High-functional gold alloys used in this study
実験に使用した高機能金合金

システム	高機能金合金	略号	Lot. No.	メーカー
Carrara	Carrara H	CA	# 13443	Elephant Hoorn Holland
Golden Gate	Degunorm	DE	WO 10915	Degussa
Ducera	DG・VO 8	DG	3657	Ducera
Metalor	Pontor LFC	PO	—	Metalor
Mainbond	Mainbond EH	MA	70938	Heraeus

表 2 Factors and levels
因子と水準

因子	水準				
	1	2	3	4	5
A：熱処理	軟化熱処理	鑄放し	硬化熱処理		
B：高機能金合金	CA	DE	DG	PO	MA

表 3 Porcelain firing cycle
陶材焼成サイクル

		乾燥 min	焼成開始温度 °C	真空開始温度 °C	昇温速度 °C/min	焼成温度 °C	真空係留時間 min
CA	オペーク	1	450	450	80	890	3
	ボディ	6	450	450	80	845	2
	ディギャッシング	—	450	450	80	890	3
DE, DG, PO, MA	オペーク	4	450	450	55	780	1
	ボディ	6～9	450	450	55	780	780°C で 1 および 720～680°C で 2
	ディギャッシング	—	450	450	55	800	10

図 1 Wax patterns for measuring mechanical property
機械的性質測定用ワックスパターン

図 2 Casting test-pieces for measuring mechanical property
機械的性質測定用 casting 試験片

温から挿入し鋳型を 800°C まで加熱し 30 分間係留した後、真空加圧鋳造機 (Caspac-MK 3 VPF 400, Dentronics) のカーボンルツボに合金 35 g を入れ、CA で 1,230°C、DE で 1,140°C、DG で 1,140°C、PO で 1,150°C、MA で 1,090°C の温度で融解し、5 秒係留してから減圧して鋳造した。鋳造した鋳型は空气中で室温まで放冷したのち、鋳造体を埋没材から取り出しガラスビーズによるサンドブラストを施した。完成した実験用試験体を図 2 に示す。

3) 熱処理

鋳造後空气中で室温まで放冷したものを鋳放し、この鋳放し試験片を表 4 に示した条件で加熱したのち水中に急冷したものを軟化熱処理、軟化熱処理したのち 400~450°C の炉中に挿入し係留してから炉口で放冷したものを硬化熱処理とした。各合金の試験片を実験条件に従って軟化熱処理、硬化熱処理のためにポーセレンファーネス (ALPHA-PC, JELRUS) 中に入れて表 4 に示すメーカー指定の熱処理を行った。

4) 試験片の研磨

ピッカース硬さ測定および顕微鏡組織観察に用いる試験片は、自動研磨装置 (ECOMET-3 および AUTOMET-2, BUELER) により # 600, # 800, # 1200 の SiC 紙および 0.06 μm シリカのパフで順次研磨し、鏡面光沢状とした。引張強さ測定に用いる試験片は平行部を # 600, # 800 SiC 紙まで研磨した。

2. 測定項目と測定法

1) 硬さ試験

鋳放し、軟化熱処理、硬化熱処理した試験片をピッカー

表 4 Heat treatment
熱処理条件

	軟化熱処理	硬化熱処理
CA	700°C 10 分係留後急冷	400°C 15 分係留後放冷
DE	750°C 15 分係留後急冷	450°C 15 分係留後放冷
DG	700°C 10 分係留後急冷	400°C 30 分係留後放冷
PO	750°C 20 分係留後急冷	450°C 20 分係留後放冷
MA	800°C 10 分係留後急冷	450°C 15 分係留後放冷

ス硬度計 (AVK-A, 明石) を使用して、荷重・荷重時間はそれぞれ 1 kg f・15 秒とし、1 試料につき 3 カ所測定し、その平均値を硬さとした。

2) 引張試験と伸び

鋳放し、軟化熱処理、硬化熱処理した試験片を万能材料試験機 (DCS-10 T, 島津) を用い、引張速度 2 mm/min で引張試験を行った。最大破断荷重を試験前の断面積で除した値を引張強さとした。さらに標点間距離 20 mm の間隙をけがき、破断後の標点間距離 l を測定し

$$\{(l-20)/20\} \times 100 (\%)$$

で伸びを算出した。

3) 鋳造欠陥寄与率の算出

ピッカース硬さから推定される引張強さ $y' = 1/3 \text{ HV}$ を求め、実際に測定した引張強さを y とし、両者の差 $y - y'$ が鋳造欠陥に基づく引張強さの減少分と考え

$$\{(y - y')/y'\} \times 100 (\%)$$

から鋳造欠陥寄与率を求めた。

4) 走査型電子顕微鏡組織観察

鋳放し試験片の引張強さを測定した試験片の破断面を走

査型電子顕微鏡 (S-4000, 日立) を用いて加速電圧 5 kV, 倍率 40 倍で観察した。

5) 光学顕微鏡組織観察

熱処理を付与した硬さ測定後の試験片を再度鏡面光沢状にしてから, 10% シアン化カリウムと 10% 過酸化アンモニウムの 1:1 溶液で約 5~120 秒間エッチングした後, 光学顕微鏡 (BH 2-UMA, オリンパス) で組織観察, 写真撮影 (×40 倍) した。

6) 実体顕微鏡観察

硬さを測定した鑄造試験片を再度鏡面光沢状にしてから, 合金表面を実体顕微鏡 (AFX, ニコン) により写真撮影 (×5 倍) した。

7) X線マイクロアナライザによる面分析

実体顕微鏡にて観察した試験片のうち CA と DE を X線マイクロアナライザ (EPMA-8705, 島津) を用いて主要構成元素 Pt, Au, Ag, Cu, In, Sn, Pd の面分析像および二次電子像の撮影を行った。加速電圧は 20 kV とした。

III. 結 果

表 5 に硬さ, 引張強さ, 伸び, 鑄造欠陥寄与率の結果をまとめて示す。それぞれの結果について, $\bar{x}$ R 管理限界を求め等分散していることを確認した後, 分散分析を行った。

1. 硬さ

表 6 に硬さにおける分散分析表を示す。因子 A の熱処理と因子 B の高機能金合金の主効果が 99% で, A×B の交互作用効果が 95% で有意である。図 3 に硬さに及ぼす熱処理と高機能金合金の影響を示す。高機能金合金は熱処理により硬さが変化し, 鑄造試験片に軟化熱処理をすると減少し, 硬化熱処理をすると増加した。t-検定の結果, DE, DG, PO, MA においては軟化熱処理と鑄造および硬化熱処理の間に差が認められ, CA においてはすべての熱処理条件の間に差が認められた。

表 5 Results of mechanical properties
機械的性質の測定結果

	軟化熱処理				鑄造し			
	硬さ	引張強さ	伸び	鑄造欠陥	硬さ	引張強さ	伸び	鑄造欠陥
CA	122(6.6)	36.8(2.5)	6.7(1.1)	-9.4(5.2)	165(5.5)	57.7(1.4)	4.1(0.9)	5.1(1.1)
DE	139(4.0)	46.3(2.5)	8.8(0.6)	-0.1(3.4)	174(5.6)	56.5(3.5)	4.6(1.0)	-2.6(3.6)
DG	141(6.7)	49.5(2.8)	6.2(0.5)	-2.2(3.7)	163(6.2)	51.5(2.1)	4.8(0.3)	-5.1(1.2)
PO	148(6.4)	54.3(3.2)	6.9(0.4)	9.9(1.7)	182(3.5)	63.2(1.0)	6.2(0.5)	4.5(2.4)
MA	134(3.1)	46.5(3.0)	19.4(0.6)	4.3(4.8)	183(9.7)	59.0(2.5)	11.1(2.2)	-3.5(1.0)

	硬化熱処理			
	硬さ	引張強さ	伸び	鑄造欠陥
CA	191(6.0)	65.4(1.9)	3.3(0.8)	2.8(2.8)
DE	184(14.2)	61.4(2.2)	5.0(1.4)	0.0(4.1)
DG	182(9.6)	58.2(1.2)	2.4(1.5)	-3.9(4.5)
PO	196(10.1)	67.6(1.4)	5.3(0.6)	3.8(4.9)
MA	208(11.5)	66.7(2.0)	3.1(1.1)	-6.0(2.3)

表 6 2-way ANOVA of Vickers hardness
硬さにおける分散分析表

因子	ss	df	ms	F ₀
A: 熱処理	23,860	2	11,930.0	148.57**
B: 高機能金合金	1,951	4	487.8	6.07**
A×B	1,489	8	186.1	1.32*
e	2,408	30	80.3	
	29,708	44		

** : 信頼率 99% で有意

* : 信頼率 95% で有意

$Q_{0.1} = \pm 10.56$

図 3 Effect of gold alloys and heat treatment on Vickers hardness
硬さに及ぼす合金と熱処理の影響

表 7 2-way ANOVA of tensile strength
引張強さにおける分散分析表

因子	ss	df	ms	F ₀
A: 熱処理	2,476	2	1,238.0	229.26**
B: 高機能金合金	545	4	136.3	25.04**
A × B	322	8	40.3	7.46**
e	163	30	5.4	
	3,506	44		

** : 信頼率 99% で有意
 $Q_{ij} = \pm 2.75$

図 4 Effect of gold alloys and heat treatment on tensile strength
引張強さに及ぼす合金と熱処理の影響

2. 引張強さ

表 7 に引張強さの分散分析表を示す。因子 A と因子 B の主効果と A × B の交互作用効果のすべてにおいて 99% で有意となった。図 4 に引張強さに及ぼす熱処理と高機能金合金の影響を示す。引張強さは熱処理により変化し、軟化熱処理をすると減少し、硬化熱処理をすると増加した。t-検定の結果、すべての高機能金合金において鑄放し、および硬化熱処理と軟化熱処理で差を認め、CA, DG, MA においては鑄放しと硬化熱処理でも差を認めた。

3. 伸び

表 8 に伸びの分散分析表を示す。因子 A と因子 B の主効果と A × B の交互作用効果が 99% で有意である。図 5 に伸びに及ぼす熱処理と高機能金合金の影響を示す。伸びは軟化熱処理により増加し、硬化熱処理により減少した。t-検定の結果、MA はすべての熱処理条件の間で差を認めた。また CA, DE, DG, PO では鑄放し、および硬化熱処理と軟化熱処理の間で差が認められたが、鑄放しと硬化熱処理で差が認められなかった。

4. 鑄造欠陥寄与率

表 9 に鑄造欠陥寄与率の分散分析表を示す。因子 B の主効果と A × B の交互作用効果が 95% で有意である。図 6 に鑄造欠陥寄与率に及ぼす熱処理と高機能金合金の影響を示す。鑄造欠陥寄与率は、熱処理と高機能金合金との組み

表 8 2-way ANOVA of elongation
伸びにおける分散分析表

因子	ss	df	ms	F ₀
A: 熱処理	271	2	135.5	112.92**
B: 高機能金合金	247	4	61.8	51.50**
A × B	221	8	27.6	23.00**
e	36	30	1.2	
	775	44		

** : 信頼率 99% で有意
 $Q_{ij} = \pm 1.29$

表 9 2-way ANOVA of the casting defect
鑄造欠陥における分散分析表

因子	ss	df	ms	F ₀
A: 熱処理	6	2	3.0	0.21
B: 高機能金合金	472	4	118.0	8.19**
A × B	572	8	71.5	4.97**
e	431	30	14.4	
	1,481	44		

** : 信頼率 99% で有意
 $Q_{ij} = \pm 4.47$

図 5 Effect of gold alloys and heat treatment on elongation
伸びに及ぼす合金と熱処理の影響 図 6 Effect of gold alloys and heat treatment on casting defect
鑄造欠陥に及ぼす合金と熱処理の影響

合わせにより差が認められ、PO の 3.8~9.9%, DG の -2.1~-5.1%, CA, DE, MA の + ~ - の傾向が認められた。

図 7 Vickers hardness after porcelain firing cycles
陶材焼成サイクルを付与した硬さの影響

5. 熱サイクルを付与した場合の硬さ

図 7 に熱サイクルを付与した場合の硬さの変化を示す。鋳放し試験片に熱サイクルを付与した硬さは、鋳放しからディギャッシングで減少し、その後オペーク、デンティン、インサイザルと変化せず、グレーズで増加するものの鋳放しの硬さより減少した。CA は鋳放しで差が認められないが、熱サイクルを付与すると硬さは他の 4 種より著しく低下した。

6. 走査型電子顕微鏡組織像

鋳放し試験片の引張破断面の走査型電子顕微鏡組織像 (以下 SEM 像と略す) を図 8 に示す。破断後の CA では、試験片中央にブローホールによる空隙が認められ、結晶粒が拡大していた。DE, DG, PO, MA には微小欠陥は認められず、偏析の少ない均質な組織像および中心に向けて発達した柱状晶や等軸晶の SEM 像が確認できた。破断面を比較すると、CA, DE, PO では円形破断面、DG では面積の減少した伸長破断面、MA では楕円形の傾斜破断面を示した。

7. 光学顕微鏡組織像

硬さ試験後の光学顕微鏡組織像を図 9～11 に示す。それぞれ図の上から縦に硬化熱処理、鋳放し、軟化熱処理を配置した。硬化熱処理を付与すると結晶粒は明確な境界を示し、鋳放しによる試験片の結晶粒は丸くつぶれた状態を示し、軟化熱処理を付与すると結晶粒はさらに丸くつぶれた状態を示した。しかし、硬化熱処理により結晶粒の微細化が生じているかどうか判別はできない。どの組織像にも結晶粒やその境界に欠陥は認められなかった。

8. 実体顕微鏡組織像

鏡面状に研磨した鋳放し試験片の実体顕微鏡組織像を図 12 に示す。鏡面状の CA, DE, MA では試験片中央にピンホールの铸造欠陥が認められたが、DG, PO では欠陥

図 8 SEM views after measuring tensile strength
引張強さ測定後の SEM 像

は認められなかった。

9. X線マイクロアナライザによる面分析像

図 13 に CA, 図 14 に DE の面分析像を示した。面分析の結果、CA で Au, Ag, Zn が多く、Pt, Cu, In, Pd が少なかった。DE で Au, Cu が多く、Pt, Ag, Zn が同程度で少なく、Pd の析出は認められなかった。

IV. 考 察

1. 実験材料について

市販高機能金合金の組成は Pt: 0.5～9.5 wt%, Au: 69～75 wt%, Ag: 9.0～16 wt%, Cu 3～7.5 wt% の範囲で、CA に Pd: 7% とそれぞれに Zn, In などが添加されている。これらの高機能金合金に軟化熱処理で 700～750°C, 10～20 分係留後水中急冷、硬化熱処理で 400～450°C, 15～30 分係留後炉口放冷の条件で熱処理を付与した。硬さ、引張強さの平均値は、軟化熱処理を付与すると軟質に、硬化熱処理で超硬質になった。伸びは軟化熱処理で最大 19.4% になり、硬化熱処理で最小 3.1% と減少した。Pt-Au-Ag 系合金の諸性質についての吉井ら⁵⁾の報告によれば、母合金の硬さと引張強さは 23.0～117.3 HV,

図 9 Photomicrograph of CA and DE tissue
CA と DE の光学顕微鏡組織写真

図 10 Photomicrograph of DG and PO tissue
DG と PO の光学顕微鏡組織写真

8.67~41.81 kg f/mm² で、スズ・インジウムの複合添加で 42.8~305.6 HV, 18.2~51.9 kg f/mm² の範囲まで増加している。この研究では、Cu を含有せず、熱処理については検討していない。荒川ら⁹⁾の報告によれば、陶材焼付用 Au-Pt-Ag-Cu 系合金に Ga, Sn 添加したときの諸性質から、母合金の硬さに影響を及ぼす添加元素は Cu であり、その添加量を 0, 5, 10, 15% と変化させると 45.9~163 HV に増加する。この母合金に Ga, Sn を 3% 外添加すると Sn で 189.6 HV と最大を示した。このように、本実験で使用した高機能合金の約 10% Cu 含有の硬化処理 192 HV と比較すると同等であった。高機能金合金の機械的性質は Cu の含有量により決定される。Cu は焼成により陶材を変色させること、合金の強度を変化させること、熱膨張係数を増加させることなどの理由で、従来から陶材焼付用金合金には添加されなかった。高機能金合金は Type IV 金合金の性質を同時に持たせるため、融点を下げ強度を増加させて臨床応用する必要があるためなどから Cu を使用している。

2. 硬さ・引張強さと伸びに及ぼす熱処理の影響

ADAS 鑄造用金合金に必要なとされる機械的性質は、50~220 HV, 17~70 kg f/mm², 2~18% である²⁾。本実験で得られた高機能金合金の硬さ・引張強さ・伸びの平均値は、それぞれ鑄放しで 173 HV・58 kg f/mm²・6.2%, 軟化熱処理で 137 HV・46 kg f/mm²・9.9%, 硬化熱処理で

図 11 Photomicrograph of MA tissue
MA の光学顕微鏡組織写真

図 12 Photograph of polishing surface to alloy
合金の研磨表面写真

192 HV・64 kg f/mm²・3.9%であった。ADAS 铸造用金合金と機械的性質を比較すると、鑄放しは Type III、軟化熱処理は Type II~III、硬化熱処理は Type IV の範囲にあった。

従来型焼付用金合金に求められる性質はビッカース硬さで 200 Hv、引張強さで 65 kg f/mm² 以上、伸びはわずかと考えられており、高機能金合金も硬化熱処理を施すことによりこれらの条件を満たすことが明らかとなった。熱処理により硬さ、引張強さは変化する。そこで硬化熱処理したときの強さ Δ と軟化熱処理したときの強さ Δ_0 との差を Δ_0 で除した値、 $(\Delta - \Delta_0) / \Delta_0 \times 100$ (%) を熱処理硬化率とする。3 個の平均値から計算した硬さと引張強さにおける硬化率は、それぞれ CA で 56.6・77.7%，DE で 32.4・32.6%，DG で 30.0・26.8%，PO で 31.8・24.5%，MA で 55.6・43.4% であった。硬化率は硬さで 30.1~56.6%，引張強さで 24.5~77.7% の範囲であり、高機能金合金の種類により異なることがわかる。

図 13 Surface analysis of CA by XMA
CA の X 線マイクロアナライザーによる面分析

12% の Au を含む 9 種の市販金銀パラジウム合金において、引張強さは軟化熱処理で 47.15 kg f/mm²、硬化熱処理で 78.15 kg f/mm² であり、硬化率を求めると 65.8% であった¹⁰⁾。CA では市販金銀パラジウム合金より大きい、その他の合金は小さい。合金組成を変化させた研究により硬化率の優れた合金が明らかにされるだろう。

3. 硬さ、引張強さと伸びの相関

合金の硬さ (HV) と引張強さ (y) には $y = 1/3 \text{ HV}$ の関係が認められる。本実験で得られた鑄放し、軟化熱処理、硬化熱処理した 15 個の高機能金合金の硬さと引張強さの平均値を散布図にプロットすると図 15 のようになり、相関は高度に有意 ($r = 0.915$) で、回帰式は $y = -0.238 + 0.335 \text{ HV}$ となった。他のクラウンブリッジ用金合金と回帰係数を比較すると²⁾、ADAS No. 5 歯科铸造用金合金における 0.319、20% 金銀パラジウム合金における 0.289、ニッケルクロム合金における 0.298 より大きい値を示した。高機能金合金は鑄造欠陥が発生しにくく、熱処理により硬さと引張強さが最大限の機能を直線的に発揮する。この理由は、鑄造欠陥がほとんど見当たらない (鑄造

図 14 Surface analysis of DE by XMA
DE の X 線マイクロアナライザーによる面分析

欠陥寄与率の小さい) ことから引張強さの減少分が小さいことで裏づけられている。ところが、同様の方法を用いて硬さと伸び、引張強さと伸びを散布図にプロットして相関を求めると図 16、図 17 のようになり、相関は $r=0.304$ と $r=0.237$ で非常に小さかった。硬さと引張強さが大きくなると伸びは小さくなる傾向を示すが、その相関は小さいことが明らかとなった。

4. 鑄造欠陥寄与率について

実際に引張試験片を鑄造して得た引張強さと、測定した硬さの $1/3$ HV から求めた理想的な引張強さの差を鑄造欠陥に基づく引張強さの減少分とし、これらから鑄造欠陥寄与率を求めた。このときの引張試験後の破断面の SEM 像を図 8 に、硬さ試験片の光学顕微鏡像を図 9~11 に示す。図 6 の高機能金合金と熱処理による鑄造欠陥寄与率の結果と、硬さおよび引張破断面の試験片の像の組合せを比較すると特徴的な状態を観察することができる。鑄造欠陥寄与率が $3.8\sim 9.9\%$ の + の PO では、鏡面状の硬さ試験片に鑄造欠陥は認められず、さらに引張破断面の試験片にも同様に認められなかった。鑄造欠陥寄与率が + ~ - への傾向を示す CA, DE, DG, MA では、鏡面状の硬さ試験片お

図 15 Relation between Vickers hardness and tensile strength
硬さと引張強さの関係

図 16 Relation between Vickers hardness and elongation
硬さと伸びの関係

図 17 Relation between tensile strength and elongation
引張強さと伸びの関係

よび引張破断面の試験片にほんのわずかの鑄造欠陥が認められる程度で、その値は $5.1\sim 9.5\%$ の非常に小さい鑄造欠陥寄与率の範囲からも明らかである。

本実験では融解温度を厳密に管理して鑄造を行った。こ

図 18 Effect of holding time for heat treatment on Vickers hardness
硬さに及ぼす係留時間の影響

のように減圧して鋳造した高機能合金の鋳造欠陥寄与率の総平均は 0% の範囲で、上村ら⁴⁾が報告した市販クラウンブリッジ用ニッケルクロム合金のアルゴン雰囲気高周波融解の 12% と比較するとはるかに鋳造欠陥の発生しにくい、優れた鋳造性を示す合金と考える。

5. 硬さと引張強さに及ぼす係留時間の関係

本実験に使用した高機能合金を軟化熱処理、硬化熱処理する際のメーカー指定の係留時間はそれぞれ CA で 10, 15 分, DE で 15, 15 分, DG で 10, 30 分, PO で 20, 20 分, MA で 10, 15 分とさまざまである。そこで合金の機械的性質に着目し、熱処理後の硬さおよび引張強さと係留時間の関係を図 18, 19 に示す。硬さに及ぼす係留時間の影響をみると、軟化熱処理 10 分で CA が 122 HV, DG が 140 HV, MA が 134 HV, 15 分で DE が 139 HV, 20 分で PO が 148 HV, 硬化熱処理 15 分で CA が 191 HV, DE が 184 HV, MA が 207 HV, 20 分で PO が 196 HV, 30 分で DG が 182 HV となった。軟化熱処理では係留時間の増加に伴い硬さも増加する傾向を示すが、硬化熱処理では係留時間の増加に伴い硬さは低下する傾向を示した。引張強さも同様な傾向を示した。

6. 臨床評価

融点が 930~980°C の高機能合金を審美修復材料として臨床応用するには、焼成温度が 800°C 程度の低溶陶材を使用する必要がある。陶材焼付用合金として用いる場合、その機械的強度は 88% 合金と同等であるが、ニッケル・クロム合金やパラジウム合金と比較すると小さい。したがって、ロングスパン・ブリッジへの応用は避けるほうがよいと思われる。これに対してアタッチメント、アンカーバンドクローネやコーヌスクローネは技術的に可能であり、このような補綴物には硬化熱処理により Type IV 合金相当の性質を発揮させることで対応できると考える。

図 19 Effect of holding time for heat treatment on tensile strength
引張強さに及ぼす係留時間の影響

硬さ、引張強さ、伸びの平均値は、それぞれ鋳放しで 173 HV, 58 kg f/mm², 6.2% なので Type III に応用できる。しかし軟化熱処理では 137 HV, 46 kg f/mm², 9.9% なので Type I~II の 50~120 HV, 18~40 kg f/mm², 12~18% よりわずかに強度の大きい範囲に属する。用途に応じた機械的性質をもたせるために行う熱処理であるが、溶体化処理温度や係留時間については不明な点も多い。また熱処理により鋳造体の寸法精度が影響を受け変形することも考えられる^{8,9)}。これらは今後の研究により明らかにされるだろう¹⁰⁾。

一口腔を単一の金属で修復するシステムは、作業の効率化によるコストダウン、技工システムの規格化を可能にする。さらに生体親和性に優れた高機能合金の使用により長期の安全性の保障を得ることができる。したがっていくつかの問題点も散見するが、このようなシステムは将来性のある有用な補綴法となりうるものと考えられる。

V. 結 論

市販高機能合金を臨床応用するときの選択基準を得る目的で、CarraraH (以下 CA と略す)、Degunorm (以下 DE と略す)、DG・VO 8 (以下 DG と略す)、Pontor LFC (以下 PO と略す)、Mainbond EH (以下 MA と略す) の 5 種類の合金のピッカース硬さ、引張強さ、伸びなどの機械的性質に及ぼす軟化および硬化熱処理の影響について多角的に検討した。結果を要約すると以下ようになる。

1. ピッカース硬さは鋳放しで 163~183 HV, 軟化熱処理で 122~148 HV, 硬化熱処理で 182~208 HV の範囲にあった。最小値は CA の軟化熱処理の 122 HV, 最大値は MA の硬化熱処理の 208 HV であった。

2. 引張強さは鋳放しで 51.5~63 kg f/mm², 軟化熱処理で 36.8~54.3 kg f/mm², 硬化熱処理で 58.2~67.6 kg f/mm² の範囲にあった。最小値は CA の軟化熱処理の

36.8 kg f/mm², 最大値は MA の硬化熱処理の 67.6 kg f/mm² であった。

3. 伸びは鑄放しで 4.1~11.1%, 軟化熱処理で 6.2~19.4%, 硬化熱処理で 3.1~5.3% の範囲にあった。最小値は DG の硬化熱処理の 3.1%, 最大値は MA の軟化熱処理の 19.4% であった。

4. これらの測定値を ADAS 鑄造用金合金の規格値と比較すると, 鑄放しでは Type III, 軟化熱処理では Type II~III, 硬化熱処理では Type IV の状態であった。

5. 鑄造欠陥寄与率は鑄放しで -5.1~5.1%, 軟化熱処理で -9.5~9.9%, 硬化熱処理で -3.9~3.8% の範囲にあった。最小値は CA の軟化熱処理の 9.9%, 最大値は MA の軟化熱処理の -9.5% であった。

6. ビッカース硬さと引張強さの相関は高度に有意 ($r=0.915$) で, 回帰式は $y=-0.238+0.335\text{ HV}$ であった。

7. ビッカース硬さの変化において, 鑄放しでは金合金間に差が認められなかったが, 陶材焼成における熱サイクルを加えると CA のみビッカース硬さが低下した。

文 献

- 1) 渡辺嘉一. 貴金属焼付け陶材の溶着に関する研究. 歯学 57: 1-32, 1970.
- 2) (社) 歯科理工学会編. 歯科理工学 [3] 第 2 版 356, 東京: 医歯薬出版, 1982.
- 3) 川島仁一, 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.
- 4) 上村 淳, 新谷明喜, 横塚繁雄. 市販クラウン・ブリッジ用ニッケル・クロム合金の機械的性質に及ぼす鑄造法の影響. 補綴誌 30: 65-80, 1986.
- 5) 吉井広明, 諏訪恵子, 吉田隆一. Pt-Au-Ag 系合金の諸性質—母合金とスズ・インジウム複合添加時の硬さ, 熱膨張係数, 引張強さならびに伸びについて—. 歯学 81: 79-93, 1995.
- 6) 荒川一郎, 吉田隆一. Ga, Sn 添加 Au-Pt-Ag-Cu 系陶材焼付合金の諸性質. 歯材器 13(特別号 24): 98-99, 1994.
- 7) 大和屋文彦, 中村健吾, 後藤真一. 鑄造用銀パラジウム合金の諸性質に及ぼす金添加の影響. 歯材器 4: 730-753, 1985.
- 8) 福井嘉男, 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.
- 9) 西村文夫. 歯科鑄造体の表面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.
- 10) 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. 補綴誌 40: 980-992, 1996.