歯科用コバルト・クロム合金線のひずみ時効に関する研究 第Ⅲ報 主として電気抵抗測定によるひずみ時効現象の検討

九州歯科大学第2補綴学教室(指導: 松本洋一教授)

九州大学歯学部歯科理工学教室(指導: 山根正次教授)

田 中 一 郎

(昭和44年8月21日受理)

(本論文の要旨は昭和43年10月19日第55回日本補綴歯科学会において発表した)

A STUDY ON STRAIN-AGING OF DENTAL COBALT-CHROMIUM ALLOY WIRES

(3rd Report) Electric Resistance Measurement and Others

By

Ichirō TANAKA

Second Department of Prosthetic Dentistry (Director: Prof. Yōichi MATSUMOTO)

Kyushu Dental College, Kitakyushu, Japan

Department of Dental Physico-Technology (Director: Prof. Masaji YAMANE)

Kyushu University, Fukuoka, Japan

In the first report, it was presented the influence on the aging effect of the final reduction, using some specimens which had various different diameters. And in the second report, it was presented the influence of final reduction and condition of heat treatment on the aging effect, using the same diameter specimens which had various different degrees of reduction.

In the present report, the results obtained by electric resistance measurement and electron microscopic observation were presented. That is to say, the strain-aging phenomenon of Co-Cr alloy wires was investigated with electric resistance measurement method, and several particular behaviors were observed in accordance with the remarkable changes in the electron microscopic structure.

The results obtained were as follows :

1. When the cold worked Co-Cr alloy wires were annealed, the age hardening behavior appeared in two steps.
2. The most suitable temperature for heat treatment of Co-Cr alloy wires was about 500°C, and the proper aging time at this temperature was from 10 to 60 minutes.
3. The influence of reduction on the aging behavior was evident especially when the degree of reduction was greater than 30%.
4. The cause of aging phenomenon of these alloy might be principally Suzuki's Effect, judging from the results of electric resistance measurement, although the stacking faults and the deposits could not be found sufficiently by the electron microscopic observation.

I ま え が き

第Ⅰ報¹⁾では線径の異なる材料を用いて最終加工度の相違が時効効果におよぼす影響を検討し、第Ⅱ報²⁾では最終加工度の異なる同一線径の材料を用いて、加工度および熱処理条件の時効効果に対する影響を検討し、その結果から適正な時効温度域を推定した。また、この系の合金の時効現象を臨床的に有効に応用するためには、加工度の相当大きい材料の使用が望ましいということを指摘した。

本報ではコバルト・クロム系鉤用線のひずみ時効現象について電気抵抗測定法を用いて追求し、若干の特異点について電子顕微鏡組織を観察して、ひずみ時効現象に関する諸文献と比較検討した。

II 実験材料と実験方法

Co	Cr	Ni	W	Mo	Fe	Mn	Si	Sn	Pb	C
39.23%	19.86%	34.45%	1.59%	1.20%	不 明	不 明	0.12%	不 明	不 明	不 明
			++	++	++	+	+	+	tr.	不 明

表Ⅱ 分析表

ii 実験方法

a) 熱処理の方法

高温で溶体化処理（1030～1050℃，1時間保持）すると酸化が激しいので、それを可及的に防ぐため真空炉を使用した。低温熱処理には容量の十分大きい溶融塩浴（亜硫酸ソーダ）を用いて加熱し、水中急冷を行なった。ただし、透過型電子顕微鏡用試料は非常に薄いため急冷による変形が考えられるので空冷とした。

b) 電気抵抗の測定

図Ⅰに示すように試料（A）の全長は100mmとし、両端より約5mmの位置に電流端子（B），さらに電流端子より約5mmの位置に電圧端子（C）を溶接し、両電圧端子間距離を約80mmとした。なお、溶接するリード線はニッケル合金線を使用した。

図Ⅱは電気抵抗測定配線図を示す。切換スイッチは試料と標準抵抗の切換に使用し、試料に一定の電流（0.43A）を流し、精密級直流電位差計を使用して試料の電位差と標準抵抗の電位差を測定した。このさい、水銀スイッチで電流を逆転させ相反する方向の電流による測定値の平均を求めることにした。なお、抵抗変化率は次式を用いて算出した。

$$\rho = - \frac{R - R_0}{R_0} \times 100 = - \frac{\Delta R}{R_0} \times 100 (\%)$$

ここに ρ ：抵抗変化率

i 実験材料

実験に供した試料は国産の歯科用コバルト・クロム合金線である。表Ⅰにその直径と最終加工度、表Ⅱに化学分析値を示す。不純物の中で炭素含有量は不明である。Co, Cr, Niの三元素はほぼ公称分析値に等しい値を示した。その他の添加元素としてはW：1.59%，Mo 1.20%および少量のSiが検出された。

試料番号	直径 (mm)	最終加工度 (%)
No. 1	0.7	20
No. 2	0.7	25
No. 3	0.7	30
No. 4	0.7	35

表Ⅰ 試料の直径および加工度

R₀：冷間加工状態における抵抗

R：時効処理状態における抵抗

ただし、測定は熱振動による散乱効果を最小限におさえるため、試料を液体窒素中電位差法³⁾により測定した。室温は25℃であった。

試料No. 3については時効温度 400℃，450℃，500℃，550℃，600℃の各温度で、保持時間を10秒，30秒，1分，5分，10分，20分，30分，1時間，2時間，3時間の10点として時効処理を行ない、時効性におよぼす時効温度の影響を検討した。つぎに最終加工度の異なるNo. 1，No. 2，No. 3，No. 4の各試料については、時効温度を500℃とし、上述の保持時間で時効処理を行ない、時効性におよぼす加工度の影響を検討した。なお、加熱による試料表面の酸化が考えられるが、600℃程度の加熱では酸化の程度があまり大きくない。また、同一試料を用いて10秒～3時間の測定を連続して行なうので、酸化被膜を除去すると線径が減少し、かえって不都合であるから、そのまま測定を行ない、酸化膜の影響は無視した。

c) 硬さ試験

約14mm×8mm×300mmにロール圧延した最終加工度30.35%の角材を注水しながらカッターで6mm×8mm×5mmに切断した。切断後、測定面とその裏面はグラインダーを用いて可及的に平行にし、その両面をエ

図 I 電気抵抗の測定状態。

図 II 電気抵抗測定配線図

メリー紙で研磨後熱処理した。

この試料の内部温度が 500°C まで上昇するための所要時間は、ソルトバスを用いて行なった予備実験によれば、バスの温度を $500\sim 510^{\circ}\text{C}$ に保った場合、試料をバス中にいれてから約8秒であった。したがって時効温度を 500°C に選ぶと、試料をバス中に挿入後8秒からの時間を時効処理時間とみなすべきである。このことからバス中に挿入後の時間から8秒を減じた正味の時効時間を10秒、30秒、1分、5分、10分、20分、30分、1時間、2時間、3時間の10点選んで 500°C で熱処理し、急冷後バフ研磨を行なった。

硬さ測定には荷重20kgのビッカース硬さ試験機を使用した。

d) 透過型電子顕微鏡による観察

厚さ約0.15mmまで冷間圧延した試料をつぎのような時効温度と時効時間で処理した。

- 1) 500°C 、30秒時効処理
- 2) 500°C 、30分時効処理
- 3) 600°C 、1時間時効処理

熱処理によって試料表面に形成された酸化被膜はエメリー紙を用いて除去し、約 $15\text{mm}\times 25\text{mm}\times 0.14\text{mm}$ の大きさに切断して試験片とした。ボールマン法による尖端穴あけ法で薄膜を作成し、電顕試料とした。電解液はリン酸200mlにクロム酸100gを加えた溶液を使用し、その液温は $75\sim 80^{\circ}\text{C}$ に保持した。電顕観察には200KV日本電子製金属電子顕微鏡(JEM200)を使用した。

Ⅲ 実験結果

i 時効過程における電気抵抗の変化

a) ひずみ時効におよぼす時効温度の影響

第Ⅱ報の実験に用いた試料 No. 1 と等しい最終加工度を有する試料 No. 3 に 400°C から 600°C まで 50°C の温度間隔で10秒から3時間までの種々の時間、時効処理をほどこし、その電気抵抗の変化を測定した。図Ⅲにその結果を示す。 600°C 時効処理では、処理時間30秒まで電気抵抗が増大し、約5分ではほぼ最高値を示し、それ以上処理時間が増加すると過時効を起こすことが認められた。 550°C 、 500°C および 450°C の時効処理では、それぞれ短時間と長時間の2カ所において抵抗変化率の顕著な変化が認められる。 550°C の時効処理では処理時間約20分ではほぼ最高値に達し、以後あまり変化がなかった。 500°C の時効処理では10秒附近と10～30分の時効時間で変化が大きく最も典型的な二段階の時効過程を示した。 450°C 、 400°C の時効処理においても、 500°C の場合と同様に第1段階の変化が認められるが、第2段

図Ⅲ 抵抗変化率—時間曲線 (温度の影響)

階の変化は、450°C の場合それほど顕著でなく、400°C の場合極めて遅延することが認められた。いずれの場合にも最初の10~30秒での抵抗変化率が著しいことは注目に値する。

b) ひずみ時効におよぼす加工度の影響

上述の実験結果から最も典型的な曲線を示す 500°C の時効処理したものについて、最終加工度を20% (No. 1)

25% (No. 2), 30% (No. 3), 35% (No. 4) の4種類について電気抵抗測定を行なった。その結果を図Ⅳに示す。加工度の影響は時効の第1段階よりも第2段階に著しく現われた。すなわち、第1段階の変化が始まる時効時間10秒附近では加工度による差はあまりないが、第2段階の始まる時効時間10分付近ではかなりの差が現われた。とくに加工度35%の試料では第2段階での抵抗の変

図Ⅳ 抵抗変化率—時間曲線 (加工度の影響)

化が極めて顕著である。

c) ひずみ時効にともなう電気抵抗の変化と硬さ変化との関係

図Ⅴは500°Cで時効処理した30%加工材の電気抵抗の変化と硬さの変化とを比較したものである。時効過程を

示す硬さ曲線と電気抵抗曲線とはほぼ類似した傾向を示している。両者とも第2段階の変化が20~30分附近に始まっているが、硬さ曲線では初期の変化が漸増的であるのに対して電気抵抗は10秒附近で顕著な変化(第1段階の変化)を示している点が異なっている。これは格子

歯科用コバルト・クロム合金線のひずみ時効に関する研究
第Ⅲ報 主として電気抵抗測定によるひずみ時効現象の検討

欠陥の変化に対応して電気抵抗が敏感に変化するからであろう。硬さは加工のままのものに較べて1分の時効処理ですでに約5%の上昇を示し、20分附近（抵抗変化の第2段階が始まる時期に相当する）では約10%、30分

では約10%、1時間では約16%の上昇を示した。しかし、さらに加熱時間を増加すると明らかに過時効現象を起こし、軟化の傾向を示した。

図 V 抵抗変化率—時間曲線
硬さ—時間曲線

ii 透過型電子顕微鏡による観察

これは金属結晶に電子線を通過させて観察する方法⁴⁾である。一般に結晶格子に転位が存在すると、その附近にはひずみが存在するから、電子線の回折条件を異にする結果、図VIに示すように電子線の強度分布に変化を生ずる。その理由はつぎのように説明されてる。図VIの実線で示されている結晶面がだいたい Bragg の回折条件を満たす方向をとっているとしよう。転位の近傍にはひずみがあるので、たとえば左側の BC 部分でもっともよく Bragg の条件を満たしたとすると、その右側の DE 部分では逆になることが考えられる。したがって図のような透過電子線の強度変化を生ずることになり、転位の存在が線状の影絵となってあらわれるのである。このように転位が像として見えるためには、ある特定の回折条件が必要なので、転位が電顕組織像上に見えないからといって、その場所に転位がないとはいいいきれない。写真ⅡとⅢは同一試料の同一部分に対して入射電子線の傾斜を6°ずらして撮った組織像である。写真ⅡのAの部分の転位はよく現われているが、写真ⅢのA'の部分には現われていない。また、写真ⅡのBの部分の転位ははっきり現われていないが、写真ⅢのB'の部分にははっきり現われている。したがって、写真Ⅰ～Ⅵの組織像の転位のはっきりしない部分には転位が存在しない

図 VI 転位ひずみによる透過電子線の強度変化

のではなく、回折条件が不適なために像として現われただけである。その部分を転位の見え易い回折条件にすると、転位の分布が出現するはずである。

写真Ⅰは冷間加工組織像である。転位の密にからまった境界と転位の少ない部分から成っているセル構造が一般的に認められ、中央部には粒界が認められた。

写真Ⅱ、Ⅲは500°C、30秒時効処理した試料の組織像である。ⅢはⅡと同一部分について、電子線の入射角度を6°ずらして撮ったものである。多くのセル構造が認められるが冷間加工組織に似ており、あまり電頭像の上では変化が認められなかった。

写真Ⅳは500°C、30分時効処理した試料の組織像である。双晶が認められた。

写真ⅤとⅥは600°C、1時間時効処理した試料の組織像を示す。写真Ⅴには転位が多く見られる部分と少ない部分があり、少ない部分に見える微小な黒点(<50Å)は析出物とも考えられる。なお、入射電子線の角度を変えても転位の少ない部分には、あまり変化が起こらなかった。すなわち、この部分には転位があまり存在しないと考えられる。写真Ⅵでは等厚干渉縞が認められた。

Ⅳ 考 察

i 時効硬化機構について

実験に供した合金Co, Cr, Niの3元素に少量のW, MoおよびSiを添加した合金と考えられる。図Ⅶの700°C恒温状態図^{5,6)}から明らかなように、この合金は $\sigma + \gamma$ 二相界域(図のA点)に属する組成を有し、平衡相としては δ 相が析出するはずである。その上、W, Moは γ 相に対する σ 相の溶解度を低下し、その析出を増す傾向を示す元素であるから当然 σ 相の析出が期待されるにもかかわらず実際に γ 相(fcc)のみの単一相となっているのは σ 相の析出が低温で極めて遅いからと考えられる。したがって、理論的には非平衡相である。

一般に炭素含有量の高い冷間加工材の焼なましによる時効挙動は2段階の過程であらわれる。本実験における電気抵抗による検討においても、450°Cおよび500°C時効処理では明らかに2段階の時効を示す。単なる回復現象であれば、当然、電気抵抗は焼なまし過程で低下の傾向を示すはずである。抵抗の増加は伝導電子の散乱効果を示すものであるから、その原因は結晶の格子欠陥に見い出されなければならない。すなわち、不純物原子や合金原子の挙動、空孔の密度変化やその挙動、さらに積層欠陥の幅の増大などが直接散乱効果に寄与するものと考えなければならない。なおまた、積層欠陥を形成し易いfcc型の合金では、伝導電子の散乱効果に対する積層

図Ⅶ 700°C 恒温状態図

欠陥の寄与がとくに大きいと考えられている⁷⁾ことも考慮すべきであろう。

近年、C. H. Lund⁸⁾はコバルト基合金の強化の大部分は固溶体強化と分散硬化によるもので、析出硬化は2次的であるとしている。そしてその硬化の主因をなす炭化物はMC, $M_{23}C_6$, M_6C , M_7C_3 の4種であるがとくに $M_{23}C_6$ と M_7C_3 が重要であると述べている。最近、I. Pfeiffer⁹⁾は41.5Co-25.8Ni-12Cr-10Fe-9.2その他、および他2種の合金について、その硬化機構の研究を行ない、低加工材では480°C、数時間の処理でCrのG. P. zoneが出現し、さらに時効処理すると、CrCo/CrFe σ 相が析出して硬化すると述べている。また、辺見、岡田、永井¹⁰⁾は本実験に用いた合金によく似た組成をもつエルジロイ(41Co-20Cr-15Ni-Fe-Mo-Mn-C系)について、透過型電子顕微鏡による電子線回折実験を行ない、その硬化機構を研究した。これによると、1050°Cから急冷してfcc単一相となったものに強加工をほどこし、500°C、5時間時効処理すると、Hv150前後の時効硬化があるが、光学顕微鏡組織像、熱膨張測定、X線回折のいずれによっても析出相をとらえることはできなかった。しかし、透過型電子顕微鏡による電子線回折によって、強圧延して時効したエルジロイには非常に細い α -Coが析出していることがわかり、これが硬化の上昇をひきおこしているのであろうと述べている。さらに、湯川¹¹⁾は本材のようなfcc単一相の合金のひずみ時効による硬化の原因としては1) 鈴木効果、2) 炭化物(M_7C_3 あるいは $M_{23}C_6$)の析出、3) 金属間化合物(Co_3W ならびに Co_2W)の析出

の3者の組合せであると報告している。

以上の文献ならびに時効過程における電気抵抗の変化の測定結果から考察すれば、第1段階の硬化は、おそらく積層欠陥の幅の増大と M_7C_3 , $M_{23}C_6$ などの板状析出により起こるものと思われる。第2段階の硬化は $\alpha-Co_3W$ あるいは $\beta-Co_3W$ などの金属間化合物が積層欠陥やミクロ双晶上に析出して、転位を固着するためと考えられる。ところが $600^\circ C$ での時効では約10分、 $550^\circ C$ での時効では約30分から抵抗の低下が認められるが、これはおそらく炭化物の粒界への析出、母相の再結晶、あるいは積層欠陥の消失に起因するものと推察される。また一方、 $400^\circ C$ での時効では第2段階の変化が遅延しているものと考えられる。しかしながら、電顕組織ではこれらの析出物を明瞭に確認することはできなかった。

ii 時効硬化におよぼす加工度の影響

一般に金属を加工すると、その間部に原子空孔、格子間原子および転位のような種々の格子欠陥が新たに形成されるが、格子欠陥の密度は加工の程度によって異なってくる。このような格子欠陥領域では歪エネルギーが集積され、熱力学的には非常に不安定な状態にあり、普通の回復現象であれば、加熱すると原子の熱振動エネルギーが増加し、その欠陥はその配列を変えたり、相互に打消し合って、ひずみエネルギーが減少し、軟化するのである。一方、本材のように $1050^\circ C$ で溶体化処理した後、急冷を行ない、fcc 単一相として、強加工を行なうような合金では、まず、急冷によって合金中に相当数の転位の輪や原子空孔の板、および積層欠陥の出現が考えられる。つぎにこれを強加工すると、転位密度が増大し、積層欠陥、ミクロ双晶が出現して、いわゆる加工硬化を起こすのである。この合金を低温時効させると、さらに硬化が起こると考えられる。

このひずみ時効の原因については、コットレル効果^{12,13)}と鈴木効果^{14,15)}が考えられる。コットレル効果によるものとすれば、炭素が固溶している場合より、原子の散乱効果は小さくなり、したがって、電気抵抗は減少するはずである。しかし、実験によると図Ⅱ、Ⅲに示すように電気抵抗は増加するという結果が得られた。この事実を説明するためには、鈴木効果を考える方が妥当である。すなわち、積層欠陥中に溶質原子が偏析してくれば、積層欠陥の幅は増大することになり、電子の散乱効果はさらに増加し、その結果、電気抵抗は増大すると考えられるからである。

V む す び

コバルト・クロム鉤用線のひずみ時効現象について電気抵抗測定法を用いて追求し、その特異点について電子顕微鏡組織像を観察し、さらにこれらをひずみ時効に関する諸文献と比較検討して、つぎのような結果を得た。

i 冷間加工したコバルト・クロム系合金線を焼なますと2段階の時効硬化挙動を示す。

ii コバルト・クロム系合金線の時効処理の温度は $500^\circ C$ が最も望ましい。なお、処理時間は第2段階の変化が起こる10分以上、30分以内が望ましい。

iii 加工度が時効挙動におよぼす影響は顕著であって、本実験では30%以上の加工度が必要であると認められた。

iv 本合金の時効現象の原因は、電気抵抗の結果から判断すると、主として鈴木効果によるものと考えられるが、透過型電顕組織像では、積層欠陥および析出物を十分には明らかにすることができなかった。

稿を終るに臨み、終始、懇切なるご指導をいただいた本学松本洋一教授、ならびに九州大学歯学部・山根正次教授に対し深甚なる謝意を表します。また、種々ご教示いただいた本学林一郎教授、九州大学工学部・徳永洋一助教授、ならびに名古屋大学工学部・湯川夏夫教授、さらに実験にご協力をいただいた本学補綴学教室、ならびに理工学教室の各位に対し厚く感謝の意を表します。なお、実験材料の提供をいただいた三金工業株式会社のご厚志に対して厚く感謝いたします。

VI 文 献

1. 田中一郎；歯科用コバルト・クロム合金線のひずみ時効に関する研究（第Ⅰ報）：九州歯会誌，21（4），393～396，（1968）。
2. 田中一郎；歯科用コバルト・クロム合金線のひずみ時効に関する研究（第Ⅱ報）：九州歯会誌，23（3），255～265，（1969）。
3. 日本金属学会；転位論の金属学への応用：135，丸善株式会社（東京），（1957）。
4. 幸田成康；金属物理学序論：206，コロナ社（東京），（1967）。
5. 武田，永井，日口；Co-Cr-Ni 三元系状態図の研究（第Ⅰ報）：日本金属学会講演予稿，（1955）。
6. 武田，永井，日口，吉田；Co-Cr-Ni 三元系状態図の研究（第Ⅱ報）：日本金属学会予稿，（1956）。
7. 日本金属学会；転位論の金属学への応用：349～355，丸善株式会社（東京），（1957）。

8. **C.H. Lund** and **H. J. Wagner** ; Identification of Microconstituents in Superalloys : D. M. I. C., **160** (15), 26, (Nov. 1962).
9. **I. Pfeiffer** ; Elektronenoptische Untersuchungen zur Aushärtung von Federlegierungen auf Co-NiCrFe-Basis : Z. Metallk., **57**, 635, (1966).
10. 辺見, 岡田, 永井 ; エルジロイの時効硬化機構について : 日本金属学会誌, **31** (12), 1351~1355, (1967).
11. **Yukawa** and **Sato** ; The Correlation between Microstructure and Strees Rupture Properties of Co-Cr-Ni (HS-25) Alloy : International Conference the Strength of Metal and Alloys, (Sept. 1967).
12. 日本金属学会 ; 転位論の金属学への応用 : 109, 丸善株式会社 (東京), (1957).
13. **A.H. Cottell** and **B. A. Bilby** ; Proc. Phys. Soc. : **62A**, 49, (1949).
14. 日本金属学会 ; 転位論の金属学への応用 : 110~111, 丸善株式会社 (東京), (1957).
15. **Suzuki** ; Sci. Rep. Res. Inst. : **A4**, 455, (1952).

I. 冷間加工状態

II. 500°C. 30秒時効処理

Ⅲ. 500°C, 30秒時効処理

Ⅳ. 500°C, 30分時効処理

歯科用コバルト・クロム合金線のひずみ時効に関する研究
第Ⅲ報 主として電気抵抗測定によるひずみ時間現象の検討

V. 600°C, 1時間時効処理

VI. 600°C, 1時間時効処理