歯科用貴金属材料の現状と期待

長谷川 二郎* 福井 壽男**

1. はじめに

歯科修復材料として金属、有機高分子、セラミックスが使用されているが、これらの中で、金属材料、特に純金や貴金属合金が最も古くから使用されてきた。これは、金および金合金が化学的、生物学的、機械的性質に優れていることに加えて、特有な色彩の輝きが尊ばれたことによる。現在では、コンピュータなどの接点・結線など幅広く応用されている。将来は金属よりも、高分子材料やセラミックスなどが主流になることも予想されるが、現在では金を主成分とした貴金属合金系が口腔内環境において信頼性のきわめて高い歯科修復材料として重要な役割を果たしている。したがって、ここでは金属材料の現状特に金合金および銀パラジウム系合金の機械的特性について述べる。

2. 歯科修復用金合金

金の融点は1336 Kと都市ガスで融解可能で、鋳込み性に優れ、しかも展延性に富み曲げ加工性は他の追随を許さない。金は銀、銅、白金、パラジウム、亜鉛などと容易に合金化できるため鋳造用歯科修復用合金として古くから使用されている。歯科用金合金の基本的組成は図1に示したように金-銀-銅合金系⁽¹⁾であるが、図2に示したように金濃度範囲が60～92.5質量%の合金が基本となっている。上限が22カラット金合金の金濃度、下限がある種の加工用金合金やタイプIV鋳造用金合金の金濃度である。金濃度が88.4質量%以上では金と銅の規則-不規則格子変態が生じないので、熱処理効果はない。金濃度が60質量%以下になると耐食性がなくなるため歯科用金合金としての実用性を失う。ただし、歯科用金合金にはこの他の金属元素が含有されているので銅濃度はこの範囲より少ない。金-銅二元系合金の強さを始めとする機械的性質は金が約75.6質量%の場合に規則配列に基づく顕

図1 金-銀-銅三元系状態図(644 Kにおける等温断面状態図)。

図2 金-銅二元合金の状態図

* 愛知学院大学教授；歯学部歯科理工学講座(〒464-8650 名古屋市千種区楠元町1-100)

** 愛知学院大学助教授；歯学部歯科理工学講座

Present and Expectation of Precious Alloys in Restorative Dentistry; Jiro Hasegawa, Hisao Fukui (School of Dentistry, Aichi-gakuin University, Nagoya)

Keywords: dental gold casting alloy, wrought dental gold alloy, gold-based alloy for porcelain-metal restoration, mechanical properties, fatigue properties, American dental association specifications

1998年4月24日受理

著な時効硬化が見られるため最良となる。金-銅二元系に銀を10質量%添加すると、熱処理により規則-不規則格子変態の他に銀の高濃度な相が析出されるので硬化機構は複雑になる。歯科用金合金の金の濃度は金量のみでなく、白金、パラジウムなどの貴金属の総量で評価され、その特性によって加工用と鑄造用合金に大別される。

金合金	加工用金合金……………タイプⅠ,Ⅱ型 (ADA規格)	
	鑄造用金合金……………	タイプ別(ADA規格)……Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ型
		カラット別………高カラット 低カラット
		ホワイトゴールド
	陶材溶着冠用金合金	
	金ろう	
	磁性貴金属合金	

(1) 加工用金合金

加工用金合金は板や線のまま使用する合金であり、鑄造用合金とは本質的な差異はないが白金の含有量が多い。加工用金合金は溶体化熱処理で軟化させて加工を容易にでき、加工後時効硬化して強くできる。

加工用金合金の弾性係数は鑄造用金合金に比較し大きく、熱処理によってさらに大きくなる。加工用金合金の規格は現在ではアメリカ歯科医師会規格(ADAS)⁽²⁾以外には見当たらない。タイプⅠは金、白金、パラジウム量がタイプⅡに比べて10質量%程多く含有している。加工用金合金線の組成と熱処理による性質の変化を表1、2に示した。白金、パラジウムの多いものは白色になり、これらの合金はわが国では特に白金加金合金と称している。

表1 加工用金合金線の規格(ADAS No. 7)。

タイプ	金および白金系元素 (質量%)	降伏点, /MPa 炉冷	引張強さ /MPa 炉冷	伸び(%) 急冷 炉冷		溶融点 T/K*
Ⅰ	75	862	930.8	15	4	1228
Ⅱ	65	689.5	862	15	2	1144

各数値はすべて最低値を記述してある。伸びは50.8 mm 標点間距離で測定。

*: 特殊な試験法で計測された値であって、液相点あるいは固相点を意味するものではない。

(2) 鑄造用金合金

インレー、クラウン、ブリッジ、クラスプ、全部義歯床、局部義歯床などの鑄造用金合金は4種に分類されている。ADAの規格⁽³⁾が現在では世界の基準であり、タイプⅠ～Ⅳに分類されている。この4種の金合金は、それぞれの修復目的に適合するように多くの年月を経て開発されたもので、各々独特の性質を持っている。タイプⅠは金、銀、銅を主成分としており展延性に優れている。タイプⅡ,Ⅲ,Ⅳ金合金は、金、銀、銅の他パラジウム、白金、亜鉛、イリジウム、ロジウムなどを含有している。表3に鑄造用金合金のADA規格、表4に組成範囲を示した。タイプⅠからタイプⅣに移行していくにしたがって、金濃度の低下とともに銅濃度と亜鉛の増加がみられ、特にタイプⅠとタイプⅣの金濃度には大きな差がある。銅濃度が増加するにともない融解温度が低くなり、硬さ、引張強さ、比例限などの値が増大する。しかし、伸びは減少する。タイプⅠは大きな咬合力が負荷されない小型の単純インレーに適している。タイプⅡはやや大きな咬合力によって変形のおそれのあるインレー、クラウンに使

表2 加工用金合金線(白金加金)の組成範囲。

タイプ	成 分(質量%)						
	金	銀	銅	パラジウム	白金	亜鉛	ニッケル
Ⅰ	56.3~63.2	8.5~12.4	10.2~15.2	0~ 8.2	6.8~17.6	0~0.6	0~1.9
Ⅱ	60.0~67.1	8.4~21.4	10.2~19.6	0~10.3	0~ 6.5	0~1.7	0~6.2

表3 鑄造用金合金の規格(ADAS No. 5)。

タイプ	金および白金系元素 (質量%)	ビッカース硬さ, Hv		引張強さ/MPa	伸び(%) (標点間距離 5 cm)		溶融点, T/K*	
		急冷	硬化		硬化	急冷		硬化
		最低	最低	最高	最低	最低	最低	最低
I	83	50	90	—	—	18	—	1203
II	78	90	120	—	—	12	—	1173
III	78	120	150	—	—	12	—	1173
IV	75	150	—	220	622.5	10	—	1143

*: wire method と呼ばれる特殊な試験法で計測するもので、液相点、固相点の中間値に相当する。

用される。タイプⅢ、タイプⅣは熱処理硬化性がある。タイプⅢは咬合力が大きく負荷される臼歯部のクラウン、ブリッジなどに使用される。タイプⅣは4種類のうちで最も白金属元素を含む合金で典型的な時効硬化性の合金である。強さ、硬さ、弾性係数などの機械的性質の値が大きいため、用途として局部床義歯、ロングスパンのブリッジ、クラスプに使用されている。

(3) 陶材溶着冠用金合金

陶材溶着金属冠は歯科用陶材の生体安全性、審美性、耐食性、耐摩耗性に優れた性質と金属の剛性と強さなど双方の利点を利用した修復物である。この修復物はホーローのように合金の表面にセラミックスを溶着させて作製される。この修復物に利用する金合金は前述の一般的鑄造用金合金と異なり、(1)陶材の溶着に耐え得る高い液相温度を有し、陶材と溶着しても変色しない。(2)陶材の熱膨張係数に近似した係数を有し、弾性係数が大きく変形しにくい。(3)陶材の繰返し焼成によってヒンテリス現象などが生ずることなく性質を変化させないなどの特徴を有する。

以上の特徴を満足させるために、液相温度を低下させ、かつ陶材の変色の原因となる銅は添加しない。さらに、陶材との溶着強さを向上させるためにスズ、インジウム、鉄を微量添加している。

(4) 金ろう

金合金を接合する場合に使用するのが金ろうである。金ろうは金合金と同様な色調、機械的性質、耐食性を保つために主なる成分は金、銀、銅である。これにろうの必要条件である融解温度と流動性を改善するため、亜鉛、スズ、インジウム、その他特別な場合にはリンなどが微量添加されている。金ろうの規格は日本、米国にはなく、イギリス、オーストラリアにあるが代表的規格はFDI規格である。

表5に金ろうの一般的組成と性質⁽⁴⁾を示した。この他に、

表4 鑄造用金合金の組成範囲。

タイプ	成分(質量%)					
	金	銀	銅	パラジウム	白金	亜鉛
I	80.2~95.8	2.4~12.0	1.6~6.2	0~3.6	0~1.0	0~1.2
II	73.0~83.0	6.9~14.5	5.8~10.5	0~5.6	0~4.2	0~1.4
III	71.0~79.8	5.2~13.4	7.1~12.6	0~6.5	0~7.5	0~2.0
IV	62.4~71.9	8.0~17.4	8.6~15.4	0~10.1	0.2~8.2	0~2.7

表5 金ろうの一般的組成と性質。

組成(質量%)					引張強さ/MPa		伸び(%)		硬さ, H _B		溶融点, T/K	
金	銀	銅	亜鉛	スズ	急冷	硬化	急冷	硬化	急冷	硬化	固相点	液相点
65	16	13	4	2	350	270	10	1	110	190	1023	1073

陶材溶着冠用金合金用のろうがある。このろうには、陶材を焼成して金合金表面に溶着する以前に使用するろうと、陶材を金合金表面に焼成溶着した後に使用するろうの2種類があり、前者を前ろう、後者を後ろうと称している。前ろうは金、白金、銀が主成分であり融点が陶材より高く、後ろうは金、白金、銀にインジウムを添加して液相温度を陶材より低くしてある。

3. 歯科用銀合金

銀合金は銀を主成分とする合金で金合金について有用なものであるが、銀は金に比較して耐硫化性に劣る。したがって、その改善のために銀に対して固溶限の大きい金、白金、パラジウム、インジウムを添加してある。JIS規格⁽⁵⁾⁽⁶⁾では、この種の合金を金銀パラジウム合金と称しているが本稿では通例にしたがって含有量より銀パラジウム銅合金として解説する。銀合金も金合金と同様に加工用と鑄造用で大別される。

(1) 加工用銀パラジウム銅合金

加工用合金はJIS T6105⁽⁵⁾で規定されているように融解温度は鑄造用合金と異なり高くてもよいのでパラジウムの添加量を増加して耐硫化性の向上を図っている。しかし、パラジウムの増量は展延性を低下させるため加工性は劣る。しかし、溶体化熱処理によって加工性を容易にし、時効処理によって必要な機械的性質を得ることが出来る。表6に加工用銀パラジウム銅合金の組成と物理的、機械的性質を示した。

(2) 鑄造用銀パラジウム銅合金

鑄造用合金はJIS T6106⁽⁶⁾で規定されており加工用合金と同様に銀の硫化が問題である。この銀の硫化を防ぐためには金、白金およびパラジウムなどの貴金属をタンマンの作用限

表6 加工用銀パラジウム金合金の組成と性質。

銀	パラジウム	金	銅	その他	引張強さ/MPa	伸び(%)	硬さ, Hv	溶融点, T/K
板 63	25	12	—	—	294	43	70	1407~1465
55	25	20	—	—	314	46	70	1442~1499
線 41	25	12	18	4	608/922	22/8	140/223	1503
38	25	20	14	3	637/951	19/5	200/325	1253

<軟化時/硬化時>

以上に加えればよい。完全な耐食性を発揮させるためには貴金属の含有量を4/8モル以上、すなわち金では65質量％、パラジウムでは50質量％以上添加すればよい。また、耐硫化性をより良好にするためには貴金属の含有量を2/8モル以上、すなわち金を38質量％以上、パラジウムでは25質量％以上にすればよい。

銀の耐硫化性の向上はパラジウムの方が金より少量の添加で改善でき有効である。また、パラジウムは合金の結晶粒を微細化する特長を有するので伸びを低下させずに強く、強くすることが可能な添加元素として最も有用である。しかし、融点が1828 Kと高いため、パラジウムの量を増すと液相温度が上昇し铸造性が劣る。この改善法として、金および銅を増量し、パラジウム量を減少させて液相温度の降下と機械的性質の向上を図っている。しかし、銅量が20質量％以上になると耐食性が著しく劣るようになる。この種合金の金量を5, 10, 20質量％と種々変化させ検討した結果、金量12質量％、パラジウム20質量％の添加が耐食性および機械的性質さらには経済的に満足できる組成であることが分かった。現在では金量12質量％、パラジウム20質量％に固定し、種々の銀/銅比でスズ、インジウムなどを微量添加した多元組成で合金化されている。表7に現在の代表的な铸造用銀パラジウム銅合金の組成と性質を示した。

(3) 陶材溶着冠用銀パラジウム合金

この合金は1970年代後半の金価格の高騰時に開発された合金で、金合金に比較して熱膨張係数はやや大きくなるが、熱膨張ヒステリシスは小さい。しかし、液相温度が比較的高く、溶湯の粘性が大きいので铸造性は金-白金系合金に比較して若干劣る。さらに陶材焼成時に合金表面に生成する酸化

物により陶材が着色することがある。

(4) 歯科用銀ろう

銀ろうは、JIS T6107⁽⁷⁾で規定されている。この銀ろうは、機械的性質に優れ、種々の合金と強いろう付が可能でしかも組成によってかなり自由に融解温度を変えることができる利点がある。しかし、耐硫化性に劣り、ろう付部が黒変する欠点を有する。歯科用銀ろうの耐硫化性を向上させるために、銀量を減少させ金量を増大させている。さらに液相温度の上昇を抑制するために亜鉛や銅を添加し、さらにパラジウムの量を減少させて、母合金との間に中間合金が生成するようにしている。

4. 金合金と銀パラジウム銅合金との相違点

歯科用合金は日本では金合金と銀パラジウム銅合金に代表され、この両合金の歯科铸造修復物で全修復物の90％以上を占めている。いずれの合金も耐食性、生体安全性に優れており、両合金間でその特性に大差はない。表8に両合金の組成と機械的性質を示した。しかし、臨床的には銀パラジウム銅合金の修復物が金合金のそれより破断する場合が多く信頼性に欠けている。この原因は金-銀-銅系と銀-パラジウム-銅系など構成元素とその組成比に起因していると考えられたので、この点につき各熱処理条件と引張特性および疲労特性との関係から検討した⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。

(1) 機械的性質

図3、4に金合金および銀パラジウム銅合金の溶体化処理温度および時効処理温度の変化にともなう引張強さ、伸びお

表7 铸造用銀パラジウム銅合金の組成と性質(12質量％金含有)。

	組 成(質量％)					引張強さ/MPa		伸 び(%)		硬さ, Hv		溶融点, T/K	
	銀	パラジウム	銅	金	その他	軟化時	硬化時	軟化時	硬化時	軟化時	硬化時	固相点	液相点
1	63	25		12	—	306		44				1403	1463
2	55	20	10	12	3	530	816	20	5	120	190	1253	1273
3	51	20	14.5	12	2.5	510	884	19	4	145	270	1133	1233
4	50	20	15	12	3	551	756	19	5	148	259	1173	1248
5	46	20	20	12	2	520	836	28	3	146	280	1123	1203

表8 铸造用金合金と銀パラジウム銅合金の組成と性質(時効材)。

	組 成(質量％)						引張強さ/MPa	降伏強さ/MPa	伸 び(%)	硬さ, Hv
	金	白金	パラジウム	銅	銀	その他				
金合金 (PGA-2)	68	5	2	15	10	0	850(7.3)	730(4.5)	26.0(5.0)	270(7.5)
銀パラジウム銅合金 (S-12)	12	—	20	14.5	51	2.5	900(8.1)	790(5.2)	15.3(4.0)	285(6.0)

() : 標準偏差

図3 金合金(PGA-2)の溶体化および硬化熱処理温度による機械的性質の影響。

図4 銀-パラジウム-銅合金(S-12)の溶体化および硬化熱処理温度による機械的性質の影響。

および硬さの変化を示した。金合金、銀パラジウム銅合金はともに873 K以上の温度ではグラフに示したようにそれぞれプロットした温度で3.6 ks 溶体化処理を行った試料の特性を示し、873 K以下では1023 Kで溶体化処理を行った後、グラフ上に示した各温度で1.8 ks 時効処理した試料の引張強さ、硬さ、伸びを示している。金合金および銀パラジウム銅合金はともに623 K付近で顕著な時効硬化性を示している。金合金では金量にともなって473 K付近でAuCu I型規則格子、II型規則格子が関与し、673 K付近で α_1 相、 α_2 相がラメラに析出することによって時効硬化するとされている⁽¹²⁾。一方、銀パラジウム銅合金では673 K付近でPd-Cu系の β 相の生成やAg-Cu系の α_1 相(Cu-rich相)、 α_2 相(Ag-rich相)から成っていることがX線回折結果⁽⁸⁾、BSE像⁽¹³⁾からも観察されている。

一方、溶体化処理材の機械的性質は金合金では溶体化温度によって変化しない。これは873 K以上では均一な固溶相からなっていることを示している。しかし、銀パラジウム銅合金では溶体化処理温度が1023 K以上になると引張強さ、硬さが極端に大きくなる。この事実から、銀パラジウム銅合金は873 Kの温度では単一固溶相ではなく、 α_1 、 α_2 、 β 相より構成されるが、溶体化温度が上昇するとともに α_1 相が α_2 相へ固溶し α_2 相単相になる。また、1073 K 溶体化処理材では673 K 時効処理材の引張強さと同等の強さを示し、しかも伸びが22%になり、靱性が改良される。

図5 金合金(PGA-2)の溶体化および時効処理材のS-N曲線。

図6 銀-パラジウム-銅合金(S-12)の溶体化および時効処理材のS-N曲線。

図5、6は、 $a/w=0.45$ のVノッチを付与した金合金および銀パラジウム銅合金試験片の673 K 時効処理材および1073 K 溶体化処理材の疲労試験の結果である。銀パラジウム銅合金の疲労限は、673 K 時効処理材の35.0 MPaに対して溶体化処理では62.5 MPaと1.8倍向上する。一方、金合金の疲労限は、673 K 時効処理材で52.5 MPa、溶体化処理材では60.0 MPaであり、銀パラジウム銅合金のように溶体化処理しても時効処理材より大きくなることはない。銀パラジウム銅合金の靱性がこのように改良されたのは673 Kの時効処理材では α_1 相、 α_2 相、Pd-Cu系の β 相の3相より構成されるが、1073 K 溶体化処理で α_1 相、 β 相が α_2 相に固溶し、最終的には消失し α 相単相の固溶体になったためである。

図7に金合金、銀パラジウム銅合金の引張試験後の破断面、図8に疲労試験後の破断面のSEM像を示した。

銀パラジウム銅合金の引張強さ試験では、ディンプルの中にみられる粒状析出物が溶体化処理により消失しており、相変化の挙動を示唆している。金合金は、顕著なディンプルを呈しているのみで、異常な挙動は認められない。一方、疲労破面においては、銀パラジウム銅合金は時効処理材と溶体化

処理材でその組織像は大きく異なる．時効処理材の破面はケーキのようなパイ状を示し，さらに粒状析出物を露呈している．しかし，疲労破面の特長であるストライエーションの形跡がまったく認められない．これは，クラックが粒状析出物に衝突するとクラックが析出物とマトリックスの境界に沿って伝播したためであると考えられる．溶体化処理材には巨視的にみればパイ状の破面であるが，ストライエーションが認められ，微視的には破面全体に塑性変形の状況が観察されるのみで粒状の析出物などは認められない．これは， α_1 相， β 相がマトリックス内に固溶した結果と考えられる．

図7 熱処理における金合金および銀-パラジウム-銅-金合金の引張破面の SEM 像.

図8 熱処理における金合金および銀-パラジウム-銅-金合金の疲労破面の SEM 像 (応力振幅 70 MPa).

金合金の時効処理材はクラック発生部では焼なまし双晶を多く含んだ破面が，中心部では顕著なストライエーション像のある延性破面が観察された．この事実から金合金はクラックが生じにくく，しかもその伝播速度が遅いため疲労限が大きくなったと考えられる．

(2) 疲労試験による進展挙動

図9は，673 K 時効処理した金合金，銀パラジウム合金の 70 MPa の応力振幅 σ_a における亀裂発生から破断までの亀裂進展挙動を CCD カメラを装備した望遠顕微鏡で観察したものである⁽¹⁴⁾．金合金では， 2×10^6 cycle の繰返し応力でも亀裂の発生は認められない．しかし，銀パラジウム銅合金では，繰返し数 7.5×10^4 cycle で亀裂が発生し， 1.1×10^5 cycle で破断した．これは， β 相が亀裂の発生サイトとなり靱性を低下させるためと考えられる．しかし，図4，図6に示したように，1073 K で溶体化熱処理をした場合に強さが大きくなり，かつ大きい応力振幅でも疲労破壊が生じない．この現象は，銀パラジウム銅合金に金が12%添加されているので， α 固溶体領域が拡大され 1073 K 付近から液相温度まで α 単相になるためである．この温度域で， β 相， α_1 相が α 相に固溶する挙動を考えれば，溶体化熱処理で靱性が

図9 金合金と銀パラジウム銅合金の亀裂進展挙動写真 (応力振幅 70 MPa).

大きくなったことが理解できる。673 K で時効処理したそれぞれの合金の応力振幅 σ_a と破断までの繰返し数 N_f (実線) と望遠顕微鏡付きカメラで観察した亀裂発生時の繰返し数 N_i (破線) との関係を図10に示した。ここで、 10^7 cycle の繰返しを疲労限とすると金合金は 52.5 MPa, 銀パラジウム銅合金は 35.0 MPa の疲労限を示している。これらは V ノッチが付与された測定値であることから、その応力集中係数を考慮すると、金合金で 260 MPa, 銀パラジウム銅合金で 175 MPa となり、表 8 に示した両合金の降伏値の約 $1/3 \sim 1/4$ の値であり、既知の値に一致する。ここで示した N_i とは、 10^{-7} m 程度の Stage I の亀裂が発生した場合の繰返し数である。亀裂発生までの繰返し数 N_i および破断までの繰返し数 N_f との間には一定の相関があり、それぞれの合金の繰返し数 N_i/N_f 比を応力振幅 σ_a で整理したのが図11である。いずれの合金も応力振幅の低下にともなって N_i/N_f 比が減少し、その最低値は耐久限直上で $N_i/N_f \sim 20\%$ 程度を示し、軟鋼の 2% と比較して著しく大きい。 N_i/N_f 比が 0.2 であることは亀裂の発生時期は軟鋼より遅く、亀裂進展速度は早いことを示している。それぞれの合金間の N_i/N_f

図10 応力振幅と亀裂発生および破断までの繰返し回数.

図11 亀裂発生と破断までの回数比 N_i/N_f と応力振幅との関係(60 MPa).

比と応力振幅との勾配を比較すると、銀パラジウム銅合金の方が金合金より大きい。これは、銀パラジウム銅合金の方が一般的な熱処理法では金合金に比較して亀裂進展速度が大きいことを意味し靱性に劣る材料といえる。この性質が金合金に比較して銀パラジウム銅合金の歯科臨床における評価を低くしている理由である。それぞれの合金は、ともに静的試験では酷似した機械的性質を示すが、疲労試験などの動的試験で検討すると合金の特性が一層明確になる。

5. お わ り に

現在、歯科用貴金属合金の主流は、金、銀、銅が主成分である金合金と銀、パラジウム、銅からなる銀パラジウム銅合金である。銀パラジウム銅合金は、かつてドイツがホワイトゴールドとして開発した合金をわが国の健康保険用材料として開発・改良したもので、現在広く臨床に使用されている。この他、種々の合金が開発されているが、一長一短があり、臨床的に十分な評価を得るには至っていない。今後、銀パラジウム銅合金の信頼性を一層向上させる研究、加工や鋳造が容易なチタン合金、コバルト-クロム合金の研究、さらには全く新しい発想に基づいた新合金の開発、宇宙空間で製造する超絶な性質を有する合金の研究など夢は羽ばたいている。

文 献

- (1) American society for metals: *Metal Handbook*, 8th ed., Vol. 2, American society for metals, Ohio, (1979), 100.
- (2) American Dental Association: *Guide to dental materials and devices*, 10th ed., American Dental Association, Chicago, (1981), 100.
- (3) American Dental Association: *Guide to dental materials and devices*, 10th ed., American Dental Association, Chicago, (1981), 90.
- (4) J. N. Anderson: *Applied dental materials*, 4th ed., Blackwell scientific publi., Oxford, (1972), 107.
- (5) 日本工業規格: 加工用金銀パラジウム合金, JIS T6105, 日本工業規格協会, (1996), 100.
- (6) 日本工業規格: 鋳造用金銀パラジウム合金, JIS T6106, 日本工業規格協会, (1996), 102.
- (7) 日本工業規格: ろう用金銀パラジウム合金, JIS T6107, 日本工業規格協会, (1996), 102.
- (8) H. Fukui, J. Hasegawa, K. Ichida, T. Ohkouchi: *Fatigue Properties of Dental Wrought Gold Alloys*, *Dental Materials Journal*, **10**(1991), 27.
- (9) 福井壽男, 篠田 了, 向井正視, 安江和夫, 長谷川二郎: 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, *歯材器誌*, **11**(1992), 141.
- (10) 福井壽男, 向井正視, 篠田 了, 長谷川二郎: 金-パラジウム-銀-銅系における組成と硬化挙動, *歯材器誌*, **12**(1993), 685.
- (11) 高橋志郎, 新家光雄, 福井壽男, 小林俊郎, 長谷川二郎: 金銀パラジウム銅合金の破壊特性に及ぼす熱処理条件の影響, *歯材器誌*, **15**(1996), 577.
- (12) K. Yasuda and M. Ohta: Difference in age-hardening mechanism in dental gold alloys, *J Dent Res*, **61**(1982), 473.
- (13) 高橋志郎, 新家光雄, 福井壽男, 簡井 隆, 長谷川二郎, 王磊, 成田潔治: 銀パラジウム銅合金の静的破壊特性に及ぼすミクロ組織の影響, *歯材器誌*, **17**(1998), 300.
- (14) 福井壽男, 向井正視, 篠田 了, 市田邦二, 長谷川二郎: 12% Au-Pd-Ag-Cu 合金と Type IV 金合金の疲労亀裂発生と進展挙動, *歯材器誌*, **12**(1993), 729.