

平成 19 年度学位論文

規則 - 不規則転移を有する歯科用貴金属合金の
熱膨張挙動の解析

Analysis of thermal expansion behaviors of dental precious alloys
with order disorder transition.

高知工科大学 大学院
工学研究科基盤工学専攻 博士後期課程
基盤工学コース
学籍番号 1068001
安楽 照男

目 次

第1章 緒言	1
1-1. 歯科用貴金属材料の現状	1
1-1-1. 金合金	1
1-1-2. セラミック修復用貴金属合金	2
1-1-3. 金銀パラジウム合金	3
1-1-4. 銀合金	4
1-1-5. その他の貴金属合金	5
1-2. AuCu 合金の特性	5
1-3. AuCu 合金に関する従来研究	8
1-4. 研究の目的と本論文の構成	10
参考文献	11
第2章 AuCu 合金における規則 - 不規則転移の検証	14
2-1. はじめに	14
2-2. 実験方法	15
2-2-1. 試料作製方法	15
2-2-2. 測定条件	15
2-3. 実験結果	16
2-3-1. 試料表面と X 線回折パターンに及ぼす熱処理の影響	16
2-3-2. 示差走査熱量測定曲線	20
2-3-3. 熱膨張曲線及び X 線回折	25
2-3-4. 硬さ	30
2-3-5. 顕微鏡組織観察	31
2-4. 考察	34
2-4-1. 熱膨張曲線と相転移との関係	34
2-4-2. 熱膨張曲線と 3 段階規則化	36

2-4-3. 相転移のエントルピー	39
2-4-4. 相転移の活性化エネルギー	43
2-5. 結言	46
参考文献	47
第3章 AuCu合金の熱膨張曲線の異常挙動	50
3-1. はじめに	50
3-2. 実験方法	51
3-2-1. 試料作製方法	51
3-2-2. 測定条件	52
3-3. 実験結果	53
3-3-1. 異常膨張と異常収縮	53
3-3-2. X線回折	62
3-3-3. 顕微鏡組織観察	66
3-4. 考察	68
3-4-1. 配向性の特徴	68
3-4-2. 配向率と時効処理の影響	70
3-5. 結言	73
参考文献	74
第4章 添加元素によるAuCu合金の熱膨張曲線の変化	75
4-1. はじめに	75
4-2. 実験方法	76
4-2-1. 試料作製方法	76
4-2-2. 測定条件	76
4-3. 実験結果	77
4-3-1. 熱膨張曲線及びX線回折	77
4-3-2. 顕微鏡組織観察	81

4-4. 考察	83
4-5. 結言	84
参考文献	84
第5章 本研究成果の実用合金の応用	86
5-1. はじめに	86
5-2. 実験方法	87
5-2-1. 試料作製方法	87
5-2-2. 測定条件	88
5-3. 実験結果	90
5-3-1. 実験組成の引張試験、硬さ、融点	90
5-3-2. 実験組成と既存製品の比較	91
5-4. 考察	100
5-5. 結言	101
参考文献	101
第6章 総括	103
研究実績	109
謝辞	117

第1章 緒言

1-1. 歯科用貴金属材料の現状

貴金属材料は、口腔内で長期間にわたって装着されても腐食されにくく化学的に安定であり、また為害性がないため生体に損傷を与えない、繰返される咬合圧に耐える大きな機械的強度をもつ、鋳造性、加工性にも優れていることなど¹⁾、歯科材料として好適な物質であるためこの分野で多用されてきた。

歯科材料に要求される上記特性を満足する貴金属合金の種類も様々で、特性や仕様も種々なものがある。主成分は、金、白金、銀、パラジウムで鋳造用、加工用に分けられるが、特に形状を自由に調整できる利点から補綴物を鋳造で作製することが多い。補綴のどの用途に使用するかで、詰め物(インレー)、被せ物(クラウン)、架橋(ブリッジ)、可撤式架橋義歯(アタッチメント)、義歯用として鉤(クラスプ)、床(プレート)、連結用、補修用に分けられる。補綴物に用いられる多様な貴金属合金の中で、目的に応じて容易に特性を変えられる金合金は、特に重要なものである。

1-1-1. 金合金

金合金は、金を主成分としてこれに銀と銅を加えた3元系合金が基本で、金を多く含有することから化学的に安定で耐食性に優れ、長期間の使用実績があり歯科用合金のなかでも中心的である。金合金の種類は、0.2%耐力(0.2%歪を生じた時の応力、以下耐力)、伸びで4つのタイプ(軟質、中硬質、硬質、超硬質)に分類したJIS T 6116(歯科鋳造用金合金)があり、金の含有量が65mass%以上で金及び白金族元素の合計が75%以上と規定されている。タイプ1は、耐力が低くタイプ4に行くほど高くなる。伸びは、タイプ1が大きくタイプ4に行くほど小さくなる。タイプ1、2は、あまり咬合力に影響しないインレーやクラウン、タイプ3は、硬化熱処理で耐力が高くなるため、咬合力に影響するクラウンやブリッジ、タイプ4は、硬化熱処理で耐力が最も高く非常に大きな咬合力が加わるクラスプ、プレート、アタッチメントに用いられる。熱処理特性を持たせるために銅含有量の影響が極めて大きい²⁾が、20mass%以上になると耐食性が劣る²⁾。また、銅と合わせて熱処理効果を与えるため、白金やパラジウムも添加されるが融点が

著しく上昇し操作性が悪くなるので添加量も限定される。微量のイリジウムも添加され、合金の結晶を微細化し機械的性質が向上する^{3,4)}。Table 1-1 に代表的な実用合金のメーカー名と組成を示す。また、金の含有量をカラットで表示し分類したものもある (Table 1-2) が同様な意味合いの表示である。

Table 1-1 Composition and properties of major dental casting gold alloys (JIS T 6116)

Maker	Type	Composition (Mass%)						Proof strength (MPa)	Elongation (%)
		Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Other		
YAMAMOTO	1	83	—	—	10	7	—	175	34
ISHIFUKU	2	80	2	—	12	5.9	0.1	185-200	36
HERAEUS	3	74.5	—	3.5	9.5	11.5	1	280-450	21-31
YAMAMOTO	4	71	2	3	8	15	1	350-660	7.5-9.5

Table 1-2 Composition and properties of major dental casting carat gold alloys

Maker	Carat	Composition (Mass%)					Proof strength (MPa)	Elongation (%)
		Au	Pd	Ag	Cu	Other		
ISHIFUKU	20	83.5	—	6	9	1.5	360-370	30-32
YAMAMOTO	18	75	2	7	15	1	330-515	12-40
YAMAMOTO	16	66.7	3	12	16.8	1.5	360-805	5-37
ISHIFUKU	14	58.33	5	17.2	18	1.47	400-780	5-30

1-1-2. セラミック修復用貴金属合金

セラミック修復用貴金属合金は、組成により2つのタイプに分類した JIS T 6118 (歯科メタルセラミック修復用貴金属材料) がある。タイプ1は、金 50mass%以上で金及び白金族元素の合計が75%以上である。タイプ2は、金又は白金族元素を35%以上、もしくは金、白金族元素の合計が35%以上である。この合金は、セラミック(陶材)と

溶着させるため下記の性質が必要である⁵⁾。

合金と陶材の熱膨張係数が近似していること。

陶材との溶着が良好であること。

陶材との溶着温度で合金が変形しないこと。

咬合力で合金が変形しない強度であること。

陶材焼付冠は、咬合圧で合金がたわみ陶材に亀裂や剥離がないように工夫されている。

その他の特性を調整するためにも数種類の金属が添加される。白金とパラジウムは、熱膨張係数の調整、機械的強度の向上や陶材焼成時の合金の耐クリープ性を上げる目的で融点の調整に添加される⁶⁾ため、きわめて重要である。インジウムや錫は、陶材とのぬれ性を向上し結合を高める⁷⁻⁹⁾ために添加される。

また、金や白金は含有せずに機械的性質や熱膨張係数も Au-Pt-Pd 系に匹敵した Pd-Ag 系の安価な合金も開発され¹⁰⁾市場で使用されている。Table 1-3 に代表的な実用合金のメーカー名と組成を示す。

Table 1-3 Composition and properties of major metal - ceramic dental restorative systems - precious metals (JIS T 6118)

Maker	Type	Composition (Mass%)					Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-6}K^{-1}$) (323-773K)	Hardness (HV)
		Au	Pt	Pd	Ag	Other		
YAMAMOTO	1	75	6.7	12.3	1.8	4.2	14.2	235
YAMAMOTO	2	35	-	37.0	19.8	8.2	14.5	265
ISHIFUKU	1	72	13.0	9.7	2.8	2.5	13.4	210
HERAEUS	2	39	1.0	35.0	19.0	6.0	14.3	235

1-1-3. 金銀パラジウム合金

金銀パラジウム合金は、保険適用の合金で JIS T 6106 (歯科鑄造用金銀パラジウム合金) があり、金の含有量が 12mass% 以上、パラジウム 20% 以上、銀 40% 以上が規定されている。熱処理方法で特性を変えた 2 種類の合金が用いられている。軟化熱処理によ

るインレー、クラウン用の第1種と、硬化熱処理によるブリッジ、クラスプ用の第2種である。この合金も熱処理効果で機械的性質を調整することができる¹¹⁾。この合金は、機械的強度の向上や融点を下げる目的で銅が含有され、また鑄造時の脱酸剤として微量の亜鉛が添加される。Table 1-4 に代表的な実用合金のメーカー名と組成を示す。

Table 1-4 Composition and properties of major dental casting gold - silver - palladium alloys (JIS T 6106)

Maker	Composition (Mass%)					Tensile strength (MPa)	Hardness (HV)
	Au	Pd	Ag	Cu	Other		
YAMAMOTO	12	20	50	16.5	1.5	490-770	155-270
YAMAMOTO	12	20	56	10.5	1.5	530-815	150-260
GC	12	20	46	20	2	500-804	146-280
ISHIFUKU	12	20	51	14.5	2.5	540-880	155-270

1-1-4. 銀合金

銀合金は、組成により異なるタイプがあり、JIS T 6108 (歯科鑄造用銀合金) によって2つに分類されている。第1種は、銀 60mass% 以上でインジウムの含有が 5% 未満で白金族元素を含まないものである。第2種は、銀 60mass% 以上でインジウムの含有が 5% 以上で白金族元素 10% 以下のものである。この合金は、Ag-Sn-Zn 系、Ag-In-Zn-(Pd) 系があるが、金合金に比較すると融点は低い脆く、耐腐食性も劣るため、インレーなどの用途に限定される¹²⁾。Table 1-5 に代表的な実用合金のメーカー名と組成を示す。

Table 1-5 Composition and properties of major dental casting silver alloys
(JIS T 6108)

Maker	Type	Composition (Mass%)						Tensile strength (MPa)	Hardness (HV)
		Ag	Pd	In	Sn	Zn	Other		
YAMAMOTO	1	65	-	-	20	15	-	-	170-180
YAMAMOTO	2	70	0.7	20.5	-	6.2	2.6	390-420	160-170
SHOFU	1	65	-	-	21	14	-	-	147
GC	2	72	-	6	9	13	-	405	145

1-1-5. その他の貴金属合金

その他の貴金属合金は、使用量は少ないが連結や補修用に用いられる金ろう、金銀パラジウムろう、銀ろうなどがある。特に連結部の接合強度を要する場合は、機械的強度が要求されることや、また母合金とのぬれ性や流ろう性が要求されるため、数種類の金属が含有され組成は複雑である。その他では、レジンとの結合を高める接着材として Au-Si 系合金の研究も行われ¹³⁾また、Ag-Sn 系合金も開発された¹⁴⁾。

以上、歯科用貴金属材料について概観してきたが、本論文において研究対象とする AuCu 合金は、これら実用材料のほとんどで主要な系（成分）であり、歯科材料において基幹的な役割を果しているものである。

1-2. AuCu 合金の特性

Au-Cu 系合金は、金及び銅ともに面心立方構造をとり 1 価の金属で性質が似ていることから高温域では全率固溶体を形成する。組成によっては、ある温度以下になると原子が規則的に配列する規則格子となり比熱、電気抵抗、硬さなどの諸物性が変化することが知られている。一般に、原子配列が規則的になると不規則な配列の場合に比べて伝導電子の散乱が少なくなるため、電気伝導度は大きくなり、また、構成原子の相対的な位置が一定になるので、原子が相互に移動することが困難になるため、硬さや強さが増す¹⁵⁾。Fig. 1-1 に Cu-Au 2 元系状態図¹⁶⁾を示す。規則格子は、原子比 1 : 1、1 : 3 の整数

比をもつものがあり AuCu_3 、 AuCu_3 、 AuCu 、 AuCu 、 Au_3Cu である。Au-50at% Cu 合金の化学量論組成（以下、 AuCu 合金）の規則 - 不規則（order - disorder）転移に関しては、転移温度が調べられてきた¹⁷⁻¹⁹。規則相として低温で安定な正方晶（Tetragonal、以下 AuCu ）は、平衡温度の 658K で長周期規則構造（Long period ordered structure、以下 AuCu ）に相転移する。さらに AuCu は、683K で不規則相の面心立方構造（Face centered cubic、以下 fcc）に相転移する¹⁶。Fig. 1-2 に原子配列の模式図^{20,21}を示すが、fcc は、金と銅原子が不規則的に配列した構造を示すのに対し、 AuCu は、金と銅原子の層が(002)面を交互に積み重なりった構造である。 AuCu は、 AuCu を基本とする 1次元長周期構造であり 0, 1/2, 1/2 のずれを起こした逆位相をとり単位胞は AuCu の 10 個分に相当する。この AuCu への相転移は、電子系のエネルギーを安定化させるために起きると説明されている^{22,23}。

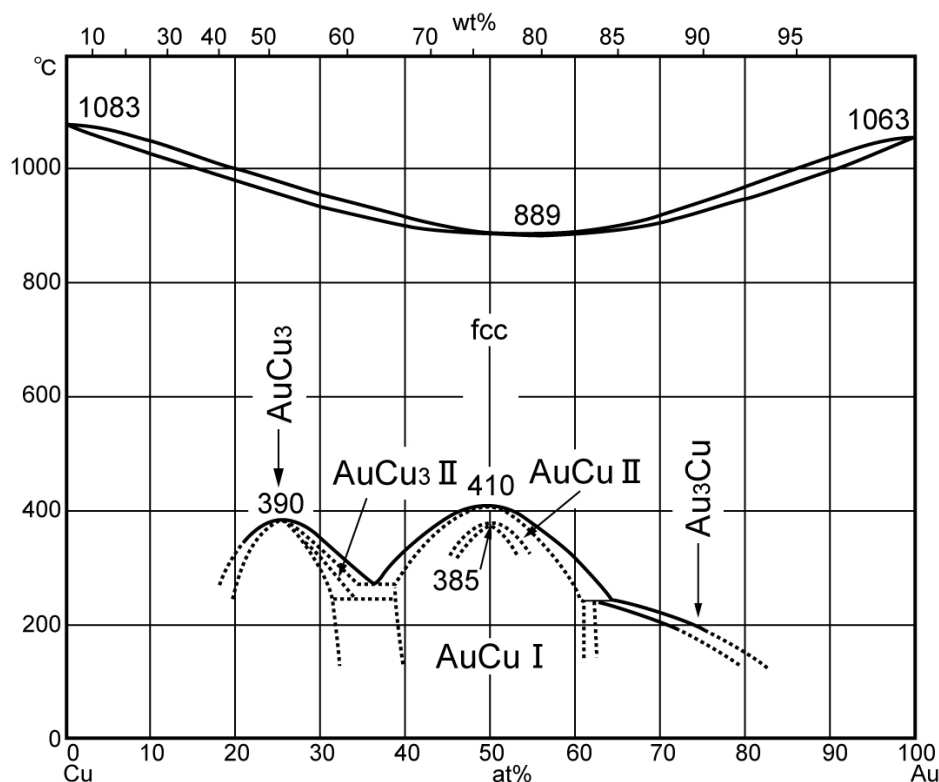
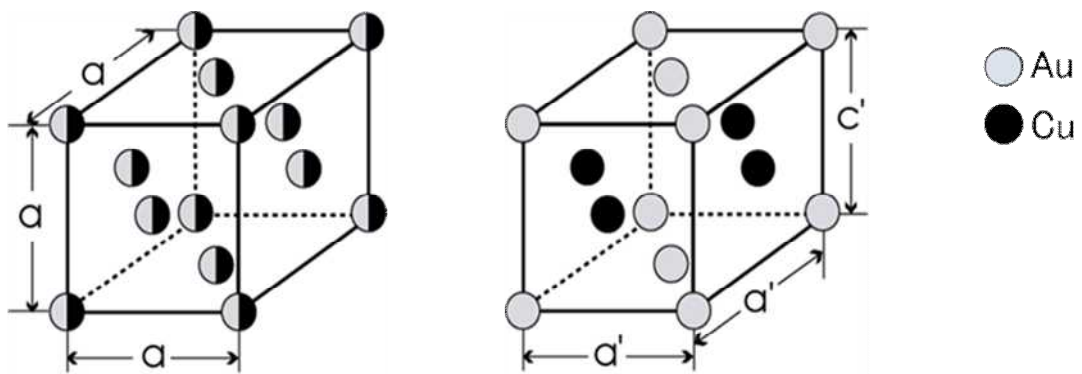
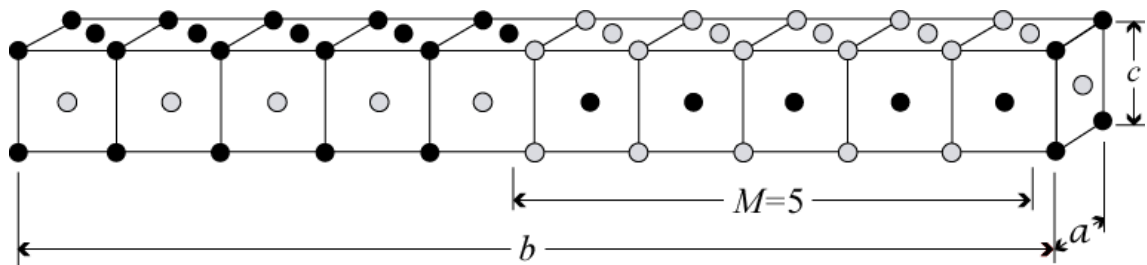


Fig. 1-1 Phase diagram of Cu-Au binary system¹⁶).



(a) Disordered lattice (fcc)²⁰⁾. (b) Ordered lattice (AuCu)²⁰⁾.



(c) Ordered lattice (AuCu)²¹⁾.

Fig. 1-2 Schematic illustration of lattice of fcc, AuCu and AuCu.

Table 1-6 に金と銅の原子半径、Table 1-7 に金と銅の格子定数を示す²⁴⁾。金と銅は、それぞれ面心立方構造をとる金属であり、原子半径や格子定数も良く類似している。

Table 1-8 に fcc、AuCu と AuCu のそれぞれの格子定数を示す^{20,25)}。fcc の格子定数は、a、b、c の軸長が同じであるのに対し、AuCu は a 軸に長く c 軸に短い特長を示し、軸比 (c/a) は、0.926 となる。AuCu の格子定数は、a、c 軸は AuCu に類似し、b 軸は、AuCu 単位胞の 10 個分に相当する。

Table 1-6 Atomic radius of Au and Cu²⁴⁾.

Metal	Radius()
Au	1.44
Cu	1.28

Table 1-7 Lattice constants of Au and Cu²⁴⁾.

Metal	Lattice constant()
Au	4.0785
Cu	3.6147

Table 1-8 Lattice constants of fcc, AuCu²⁰⁾ and AuCu²⁵⁾.

Crystal phase	Axis	Lattice constant()
fcc	a	3.915
AuCu	a	3.966
	c	3.673
AuCu	a	3.962
	b	39.74
	c	3.659

1-3. AuCu 合金に関する従来研究

AuCu 合金の規則 - 不規則転移に関しては、X 線回折、電子顕微鏡、比熱、電気抵抗、示差走査熱量測定、熱膨張などについて報告がある。下記にそれぞれの研究概要を示す。

(1) X 線回折

Obrien ら²⁶⁾は、X 線回折(以下 XRD)で規則化により不規則相の(200)回折ピークの減少と規則相の(200)や(001)、(110)回折ピークの変化を説明している。Bando²⁷⁾は、バルクと粒子(0.25 μm)を用い、規則化は粒子の方が早いことを回折ピークの強

度から述べている。Tanaka ら²⁸⁾は、623-653K で時効した試料の XRD 測定結果より、623K の試料では、規則化の (200) 回折ピークが最も早く変化することから、早期規則化が起こることを確認している。また軸比 c/a の時効時間依存性は、規則度に密接に関係していることを述べている。

(2) 電子顕微鏡、原子間力顕微鏡

Hirabayashi ら²⁹⁾は、AuCu 規則相の生成過程を透過型電子顕微鏡で観察している。規則化の進行に伴って不規則相内の (101) 面を双晶面とし X,Y,X,Y... 形の双晶構造をとることを明らかにしている。Tanaka ら³⁰⁾は、直接時効による電子顕微鏡、電子回折、XRD で、転移温度 (T_c)、コヒーレント相境界 (T'_c)、スピノーダル規則化温度 (T_s) の 3 つを同定している。また、 T'_c 、 T_s は、それぞれ 648K、630K と決定している。 T_c と T'_c 間の規則化は、潜伏後不均一核生成メカニズムによって結晶粒界で優先的に進み、 T'_c と T_s の規則化は、不均一核生成メカニズムによって結晶粒内部で均一に引き起こされ、スピノーダル規則化は、 T_c 以下で起こっていることを報告している。Sachl ら³¹⁾は、表面形態の動的変化を原子間力顕微鏡で観察している。規則化に伴う内部応力は、結晶粒境界とその近辺で優先的に増大すると述べている。

(3) 比熱

Hirabayashi³²⁾は、比熱曲線から AuCu fcc の相転移は 695K であることを示すとともに、相転移のエンタルピーを算出している。Sima³³⁾は、規則 不規則転移温度付近 (600-730K) の比熱変化を測定し、Landau 理論を用いてモデル比熱を $78R$ ($R =$ 気体定数) であると述べている。

(4) 電気抵抗

Marques ら³⁴⁾は、電気抵抗測定で相転移温度を求めており、AuCu AuCu、AuCu fcc の相転移温度はそれぞれ 661K、684K であると報告している。Dienes³⁵⁾、Kuczynski ら³⁶⁾、Chandra ら³⁷⁾、Hisatsune ら³⁸⁾は、電気抵抗から規則化による活性化エネルギーを評価している。

(5) 示差走査熱量測定

Bonneaux ら³⁹⁾は、示差走査熱量測定 (以下 DSC) 曲線から転移温度を求め、昇温過程の AuCu fcc、降温過程の fcc AuCu のそれぞれの相転移によるエンタルピーを

評価している。Feutelais ら⁴⁰⁾は、昇温過程の DSC 曲線で AuCu fcc → AuCu fcc 及び AuCu fcc の相転移のピークを明確に再現し、それぞれのエンタルピーを評価している。Battezzati ら⁴¹⁾は、相転移による DSC 曲線を示しており、昇温過程の AuCu fcc の相転移によるエンタルピーと降温過程の fcc AuCu の相転移による活性化エネルギーを評価している。

(6) 熱膨張

平林ら⁴²⁾は、熱膨張係数の曲線から不規則から規則化で 2 段階の変化があることや 683K 及び 703K 付近で曲線の変化を確認している。西村⁴³⁾は、鑄造後の冷却の違いによる熱膨張曲線の形状が変化することを確認している。

1-4 研究の目的と本論文の構成

AuCu 合金の規則 - 不規則転移に関しては、様々な検討が行われてきたが、熱膨張挙動を詳細にとらえた研究報告は少ない。例えば歯科補綴物では、熱膨張挙動や形状寸法が変化して形状不良を生じるが、この原因は、相転移に伴う熱膨張の大きな変化に起因すると考えられる。上記の技術的な問題（形状不良）の解決は、従来の研究報告をもとにして行うことは不可能であり、熱膨張の詳細な解析により、熱膨張曲線と相転移との関係を明確にする必要がある。また、従来の研究では、熱量分析による相転移の研究は行われているが報告内容に相違が見られる。そこで本研究では、結晶相の同定、熱量分析及び熱膨張曲線の解析を行い熱膨張挙動と相転移との関係を詳細にすることを目指した。合わせて研究成果の実用合金の応用について示した。

本論文は、6 章からなり、第 1 章は緒言である。歯科用貴金属材料の現状や AuCu 合金の特性、AuCu 合金に関する従来研究と本研究との位置づけを述べた。

第 2 章の「AuCu 合金における規則 - 不規則転移の検証」では、DSC 曲線による吸熱及び発熱ピークと相転移との関係を明確にした。昇降温速度に伴う熱膨張を測定し、屈曲点（転移温度）や熱膨張測定前後の結晶相を調べた。XRD 測定結果と DSC 曲線から熱膨張曲線と相転移との関係を明確にした。昇温熱膨張曲線から規則化が 3 段階で変化することを確認し、活性化エネルギーを既報告と合わせて評価した。DSC 曲線の吸熱及び発熱ピークから相転移のエンタルピーを評価し既報告と比較検討した。特に 2 つの吸

熱ピークの重なりを分離して正確に評価することに成功した。さらに熱膨張曲線から昇温過程の AuCu fcc、降温過程の fcc AuCu の相転移、DSC 曲線から降温過程の fcc AuCu の相転移のそれぞれの活性化エネルギーを評価した。

第 3 章の「AuCu 合金の熱膨張曲線の異常挙動」では、鑄造後の冷却時に引張り応力が働くロッドを作製し、これらの昇温熱膨張曲線に現れる異常膨張及び異常収縮を検証した。熱膨張測定前後の XRD 測定結果から、結晶粒の配向性を調べて異常膨張及び異常収縮の関係を明らかにした。さらに時効処理後の熱膨張挙動の特徴についても述べた。

第 4 章の「添加元素による AuCu 合金の熱膨張曲線の変化」では、白金、イリジウムの添加による熱膨張曲線の変化を述べた。また、XRD 測定結果との関係を述べた。

第 5 章「本研究成果の実用合金の応用」では、熱膨張曲線に影響の少ない組成を検討し、物性試験を行い歯科用金合金としての実用性を調べた。熱膨張曲線、機械的性質、組織観察、細胞毒性試験結果を既存製品と比較評価した。その成果は特許出願につながっている。

第 6 章は本論文の総括である。

参考文献

- 1) 西山寛, 根本君他, 長山克也ほか: スタンダード歯科理工学第 2 版 (学建書院, 東京, 2000) pp.154-190.
- 2) 西山寛, 宮崎隆, 長山克也, 武田昭二: ハンディ歯科理工学第 2 版 (学建書院, 東京, 2004) p74 .
- 3) J. P. Nielsen and J. J. Tuccillo: J. Dent. Res. **45**(1966) 964.
- 4) 市丸俊夫, 大泉貞治, 亀田務: 日本歯科材料器械学会誌 **33**(1976) 194.
- 5) 西山寛, 根本君他, 長山克也ほか: スタンダード歯科理工学第 2 版 (学建書院, 東京, 2000) p.175 .
- 6) 日比野靖: ライブ歯科理工学 (学建書院, 東京, 2000) pp.152-155 .
- 7) 三浦継四, 吉田惇, 筒井英明: THE JOURNAL OF DENTAL ENGINEERING **30**(1974) 36.
- 8) 岩間英仁: 歯科理工学雑誌 **11**(1976) 17.

- 9) 宮川行男：歯科理工学雑誌 **18**(1977) 296.
- 10) 安楽照男：THE JOURNAL OF DENTAL ENGINEERING **100**(1992) 156.
- 11) 大和屋文彦：歯科材料・器械 **4**(1985) 730.
- 12) 長谷川二郎ほか：月刊歯科技工別冊（医歯薬出版，東京，1993）pp.28-33.
- 13) 安楽照男，塚口衛：日本特許公開，特開平 6-227936.
- 14) 塚口真守，安楽照男：歯科技工 **22**(1994) 269.
- 15) 小原嗣：金属材料概論（朝倉書店，東京，2002）p50.
- 16) 長崎誠三，平林眞：二元合金状態図集（アグネ技術センター，東京，2001）p.57.
- 17) A. Pianelli and R. Faivre: Compt. Rend. **245**(1957) 1537.
- 18) R. D. Barnard and A. J. M. Chivers: Met. Sci. J. **7**(1973) 147.
- 19) N. S. Golosov, L. E. Popov and L. Yapudan.: J. Phys. Chem. Solids **34**(1973) 1149.
- 20) 神澤康夫ほか：歯科用金属材料組織写真集（永末書店，京都，1978）p.11.
- 21) 日本金属学会編：金属便覧改定 6 版（丸善，東京，200）p.234.
- 22) H. Sato and S. Toth: Phys. Rev. **124**(1961) 1833.
- 23) 里洋：まてりあ **33**(1994) 1270.
- 24) 日本金属学会編：金属データブック改定 3 版（丸善，東京，1999）p.8, pp.36-37.
- 25) Razin et al., Zap. Vses. Mineral Obschch. **100**(1971) 66.
- 26) J. L. Oblien and G. C. Kuczynski : Acta Metall. **7**(1959) 803.
- 27) Y. Bando : Mater. Trans. **5**(1964) 135.
- 28) Y. Tanaka, K. Udoh and K. Hisatsune: Mater. Trans. JIM **39**(1998) 87.
- 29) M. Hirabayashi and S. Weissmann: Act. Metall. **10**(1962) 25.
- 30) Y. Tanaka, K. Udoh. K. Hisatsune and K. Yasuda : Philos. Maga. A **69**(1994)925.
- 31) J.Sachl , V. Sima and W. Pfeiler: J. Alloy Comd. **378**(2004)274.
- 32) M. Hirabayashi: J. Japan Inst. Metals **15**(1951) 565.
- 33) V. Sima: J. Chim. Phys. **90**(1993) 451.
- 34) M. C. Marques, J. B. Sousa, M. F. Pinheiro and M. E. Braga: Scr. Metall. **11**(1977) 197.
- 35) G. J. Dienes: J. Appl. Phys. **22**(1951)1020.

- 36) G. C. Kuczynski, R. F Hochman and M. Doyama: J. Appl. Phys. **26**(1955) 871.
- 37) T. Chandra and B. Ramaswami: Scr. Metall. **4**(1970)175.
- 38) K. Hisatsune, Y. Tanaka, K. Udoh and K. Yasuda: Intermetallics **3**(1995) 335.
- 39) J. Bonneaux and M. Guymont: Z. Metallk. **89**(1998) 384.
- 40) Y. Feutelais, B. Legendre and M. Guymont: Acta Mater. **47**(1999) 2539.
- 41) L. Battezzati, M. Belotti and V. Brunella: Scr. Mater. **44**(2001) 2759.
- 42) 平林真，長崎誠三，間庭秀世：日本金属学会誌 **14**(1950) 1.
- 43) 西村文夫：口病誌 **33**(1966) 5.

第2章 AuCu 合金における規則 - 不規則転移の検証

2-1. はじめに

歯科用金合金は、AuCu 近傍の主組成に数種類の金属が添加されており、一般的に鑄造で作製され、熱処理によって硬さを調整する。このときの硬化現象には、主として AuCu の規則相が寄与している¹⁾。この合金は、規則化によって機械的強度が向上するが、一方で格子定数が変わるため形状寸法の変化が生じ実用上問題となる場合がある。すなわち歯科補綴物の軟化、硬化熱処理では、体積変化による形状不良が大きな問題となる²⁾。

西村³⁾は、AuCu 合金を作製し、クリストバライト鑄型を用いて、遠心鑄造後水冷あるいは放冷された鑄造体の熱膨張を測定した。熱膨張曲線には、差が認められ 693 - 703K の急激な収縮は規則格子生成による収縮と考えられることから、両者の熱膨張差は、鑄造応力の解放による収縮の違いに起因するものである。693K までに加熱される過程で鑄造応力の解放が行われ、水冷あるいは放冷されたものとの違いは、ここで消出すると報告している。また、那須ら⁴⁾は、Au-Ag-Cu-Pt 合金を用い、クリストバライト鑄型とリン酸塩系鑄型による熱膨張を測定した。高温圧縮強さの大きいリン酸塩系鑄型では、合金の収縮が抑制され内部歪が大きくなっている。その歪は、加熱によって解放され 823K 付近で熱膨張曲線は収縮を生じると述べている。

しかし両者の報告では、熱膨張曲線と相転移や結晶相との関係については詳細に述べられてない。AuCu の規則化に関する研究は、これまで結晶相、電子顕微鏡観察、比熱、電気抵抗、熱量などによって調べられてきたが寸法変化と相転移の関係を論じた研究報告は少ない。

そこで本研究では、AuCu 合金の鑄造体について熱膨張曲線の解析を行い、結晶相の同定および熱量分析の評価と合わせて、熱膨張曲線と相転移との関係を明らかにした。また、昇温過程の熱膨張曲線から、規則化が3段階で変化することを確認した。DSC 曲線の吸熱及び発熱ピークから、転移熱(エンタルピー)を算出し既報告と比較検討した。さらに、昇降温過程の熱膨張曲線の屈曲点(転移温度)と降温過程の DSC 曲線の発熱ピーク温度から活性化エネルギーを評価した。

2-2. 実験方法

2-2-1. 試料作製方法

AuCu 合金は、高純度（純度 99.99%以上）の Au 及び Cu を用い、この組成を高周波誘導加熱炉アルゴン雰囲気中で溶製した。得られた鋳塊の化学分析を行った結果、Au-Cu の組成比は、Au50.46at%、Cu49.54at%であった。この鋳塊を圧延し板材とした後、約 10mm × 10mm に切断した。板材を電気抵抗炉アルゴン雰囲気中の黒鉛るつぼ中、1323K で溶解し鉄製鋳型（室温）に鋳込み四角柱の鋳造体を作製した。この後の試料の処理については実験結果に後述する。

Fig. 2-1 に本実験に用いた鉄製鋳型の形状を示す。なお、作製した試料は、室温での fcc AuCu への相転移を避けるため、273K で保管した。

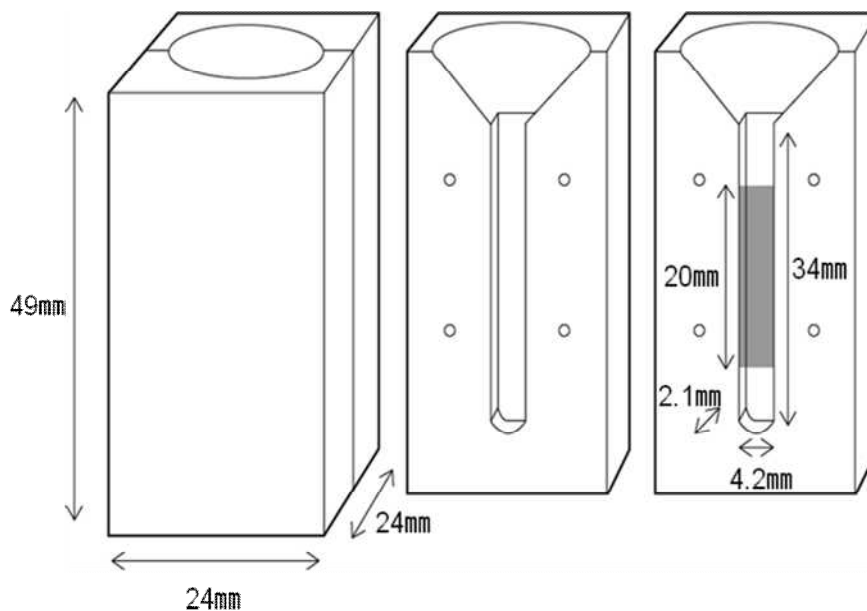


Fig. 2-1 Shape and dimensions of the iron mold.

2-2-2. 測定条件

(1) XRD 測定：X 線回折装置（日本電子社製：JDX - 3500）を用い、熱膨張試料の側面を測定した。測定条件は、電圧 30KV、電流 100mA、ステップ角度 0.006°、サンプル時間 0.72sec、回折角度 $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ とした。また、内部標準試料として Si を用いて角度を補正した。

(2) DSC 測定：示差走査熱量測定装置（リガク社製：DSC8230）を用い、アルゴン雰囲気内で昇降温速度 1, 2, 5, 10, 20, 40 K/min で 823K まで昇温させ、さらに室温まで降温させた。

(3) 熱膨張測定：熱機械分析装置（リガク社製：TMA8310）を用い、昇降温速度 1, 2, 5, 10, 20, 40 K/min で 873K まで昇温しさらに室温まで降温させた。なお測定は、酸化を防ぐため 1%水素を混合したアルゴン雰囲気内で行った。

(4) 硬さ測定：マイクロビッカース硬さ計（島津社製 HMV - 2000）を用い、加重 200gf、負荷時間 20sec で行った。

(5) 顕微鏡組織観察：四角柱の鑄造体断面を最終 1500 番まで耐水研磨紙で研磨を行い鏡面仕上げした。その後王水（塩酸 3：硝酸 1）でエッチングし、超音波洗浄機（蒸留水）で約 5 分間洗浄した後、金属顕微鏡（オリンパス社製：PME3）により組織観察を行った。

2-3. 実験結果

2-3-1. 試料表面と X 線回折パターンに及ぼす熱処理の影響

Fig. 2-2 に AuCu 合金の鑄造体の研削深さと XRD パターンを示す。鑄造体の結晶相は、fcc 単相であることを XRD 測定結果より確認できたが、(111) と (200) 回折ピーク高さが表面と内部ではやや異なっていた。Fig. 2-3 に研削深さに対する (111) と (200) 回折ピーク高さ比 (I_{200} / I_{111}) の関係を示す。回折ピーク高さ比 (I_{200} / I_{111}) は変化し、表面から約 0.2mm の深さでほぼ一定の比率になったことから、試料は表面を 0.2mm 研削したもの（形状：3.8 × 3.8 × 20mm）に統一した。熱膨張測定、XRD 測定、硬さ測定、顕微鏡組織観察は同一の試料を用い、DSC 測定は、同一鑄造体から切断した小片（10, 100mg）を使用した。

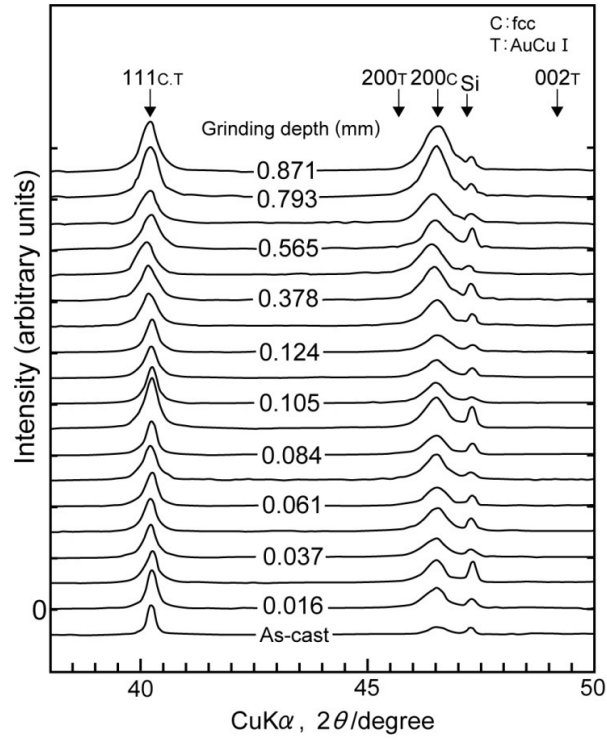


Fig. 2-2 Variation of XRD pattern with various grinding depth.
(rod : 4.2×4.2×20mm).

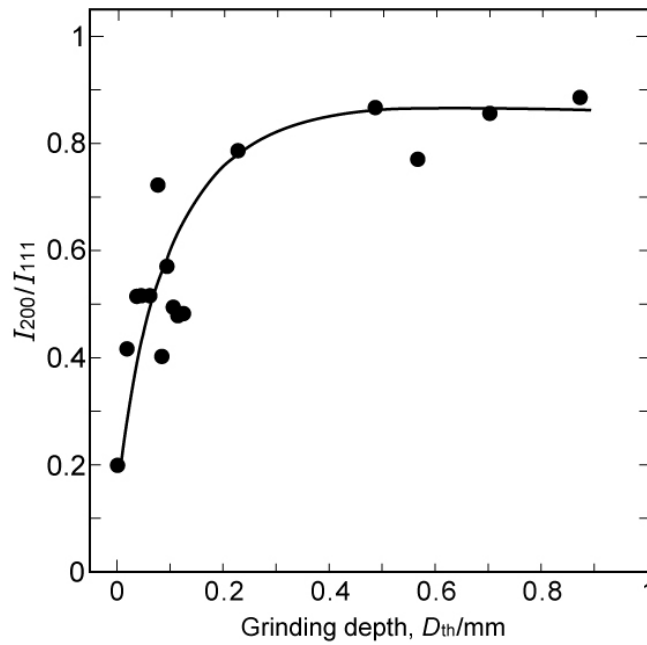


Fig. 2-3 Relation between the XRD intensity ratio (I_{200} / I_{111}) and the grinding depth for the rod sample.

また、参照のため fcc 及び AuCu の格子定数を測定するために歪の影響の少ない粉末を用いた。AuCu 合金の粉末は、鑄造体から約 100 μm の粉末を作製し、溶体化処理及び時効処理を行った。823K で 1h 処理後氷水急冷したものを溶体化処理試料とし、溶体化処理後、623K で 2h 処理したものを時効処理試料とした。それぞれの XRD パターンは、Fig. 2-4 に溶体化処理試料、Fig. 2-5 に時効処理試料を示す。XRD パターンより、溶体化処理試料で fcc 単相、時効処理試料で AuCu 単相であることを確認した。

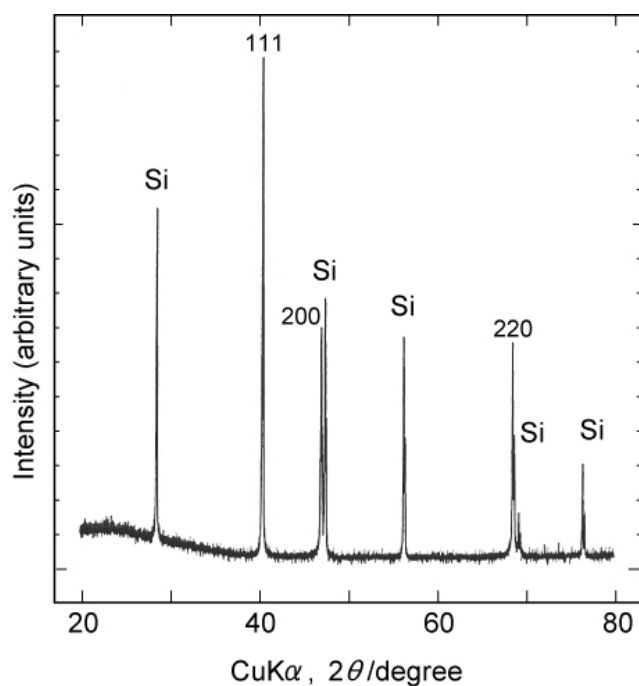


Fig. 2-4 XRD pattern of the powder sample solutionized at 823K for 1h , with Si powder (as reference).

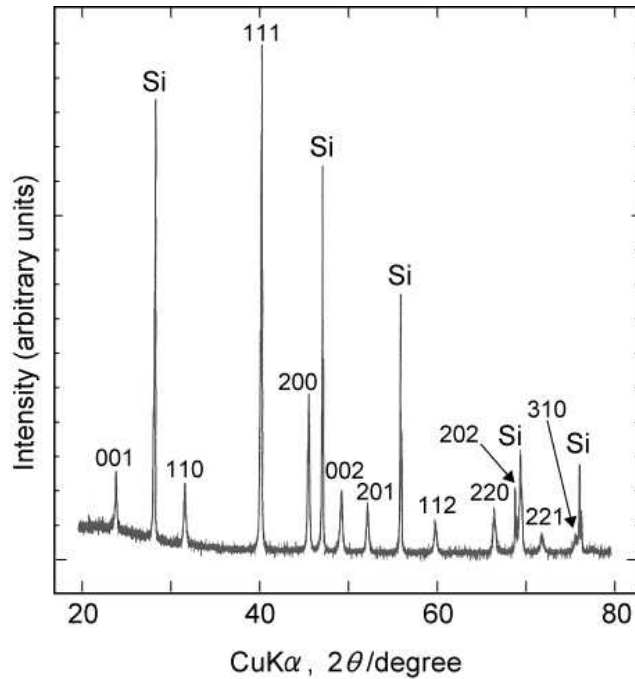


Fig. 2-5 XRD pattern of the powder sample aged at 623K for 2h, with Si powder (as reference).

これらの結晶相を XRD 測定結果より確認してそれぞれの格子定数を求めた。Table 2-1 にその結果を示す。

Table 2-1 Lattice constants of AuCu alloy powder

Heat treatment	Crystal phase	Lattice constant()
Solutionizing	fcc	a = 3.875
Aging	AuCu	a = 3.959 c = 3.679

また、fcc AuCu への相転移による平均線収縮率は、格子定数の測定から次の 2-1 式から求めることができる。なお、 a_c は fcc 不規則格子の a 軸で、 a_t 及び c_t は、AuCu 規則格子のそれぞれ a 軸、c 軸である。 $(a_t^2 \times c_t)^{1/3}$ は、AuCu の規則格子の 3 つの軸長の平均値である。

$$\{ (a_t^2 \times c_t)^{1/3} / a_c - 1 \} \times 100 \quad (2-1)$$

2-1 式にそれぞれの格子定数を代入すると下記の式のようになり、平均線収縮率は、 - 0.3%と求まった。

$$\{ (a_t^2 \times c_t)^{1/3} / a_c - 1 \} \times 100 = \{ (3.959^2 \times 3.679)^{1/3} / 3.875 - 1 \} \times 100 = - 0.3\%$$

2-3-2. 示差走査熱量測定曲線

Fig. 2-6 に 1, 5, 40K/min、Fig. 2-7 に 1, 2, 5, 10, 20, 40K/min の昇降温速度の DSC 曲線を示す。曲線上には、規則 - 不規則転移に対応する吸熱及び発熱ピークが観察された。昇温過程では、まず発熱ピークそしてその後 2 つの吸熱ピークが現れる。550K 付近に現れる発熱ピークは、規則化に対応していると考えられるが、曲線が緩やかなため開始及び終了温度を決定することはできなかった。Battezzati ら⁵⁾は、溶融急冷した試料の DSC 曲線上の 373 - 623K で規則化による緩やかな発熱ピークを確認しており、この結果とほぼ一致した。Mitsui ら⁶⁾は、Cu₃Au や Cu₃Ptなどを急冷不規則化し、示差熱分析曲線による 1 段階や 2 段階の規則化や発熱ピークの形状は、試料形状や急冷速度に関係することを述べている。この AuCu 合金の場合も、その発熱ピークは、試料形状（粉末、バルク、質量）や急冷速度（鑄造温度、焼入れ温度）に影響されると考えられるが、本研究の実験条件では、試料質量 10, 100mg の塊状のものに統一した。

引き続いて現れる吸熱ピークのうち低温側の小さなピーク（1 次ピーク）は、AuCu - AuCu の相転移^{5,7,8)}に、そして高温側のピーク（2 次ピーク）は、AuCu - fcc AuCu の相転移に対応している。1 次ピークは小さく、10K/min 以上の昇温速度で識別不能となった。このことは、AuCu と AuCu は結晶格子が類似しており⁸⁾、またエンタルピー値も小さい⁹⁾ことが影響していると考えられる。

降温過程の発熱ピークは、既報告^{5,10)}と同様に 1 つであり fcc AuCu の相転移に対応する。降温過程では、fcc AuCu の相転移は起らず直接 fcc AuCu に相転移することが報告されている^{5,11)}。また、降温過程の fcc AuCu の相転移は、663K で長い潜伏時間が必要であることも報告されている¹²⁾ことから、本研究の DSC 実験条件では、fcc AuCu の相転移は起こらないと考えられる。

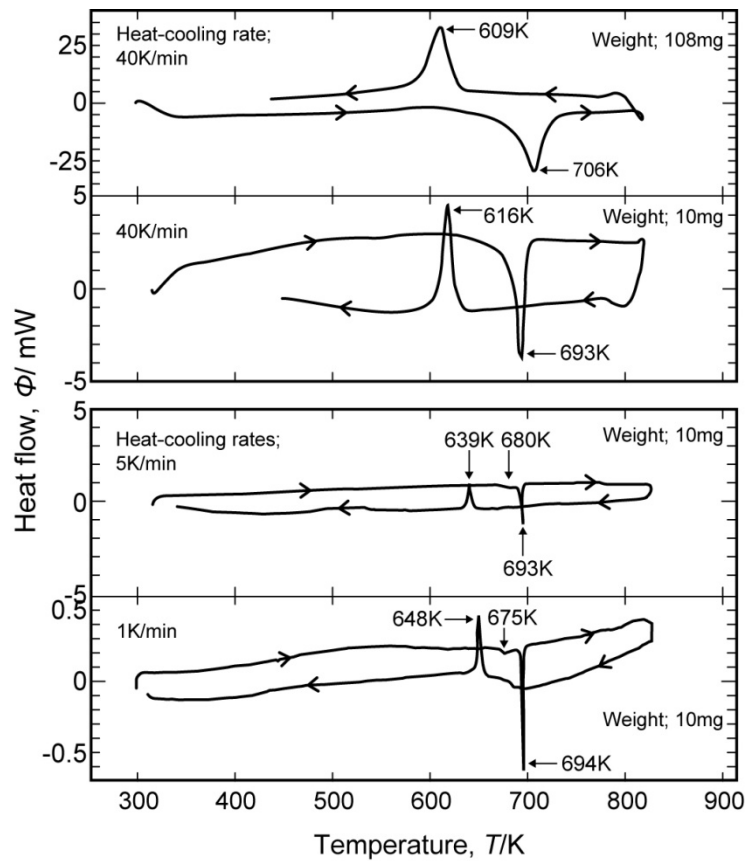


Fig. 2-6 Variation of DSC curves with various measurement conditions.

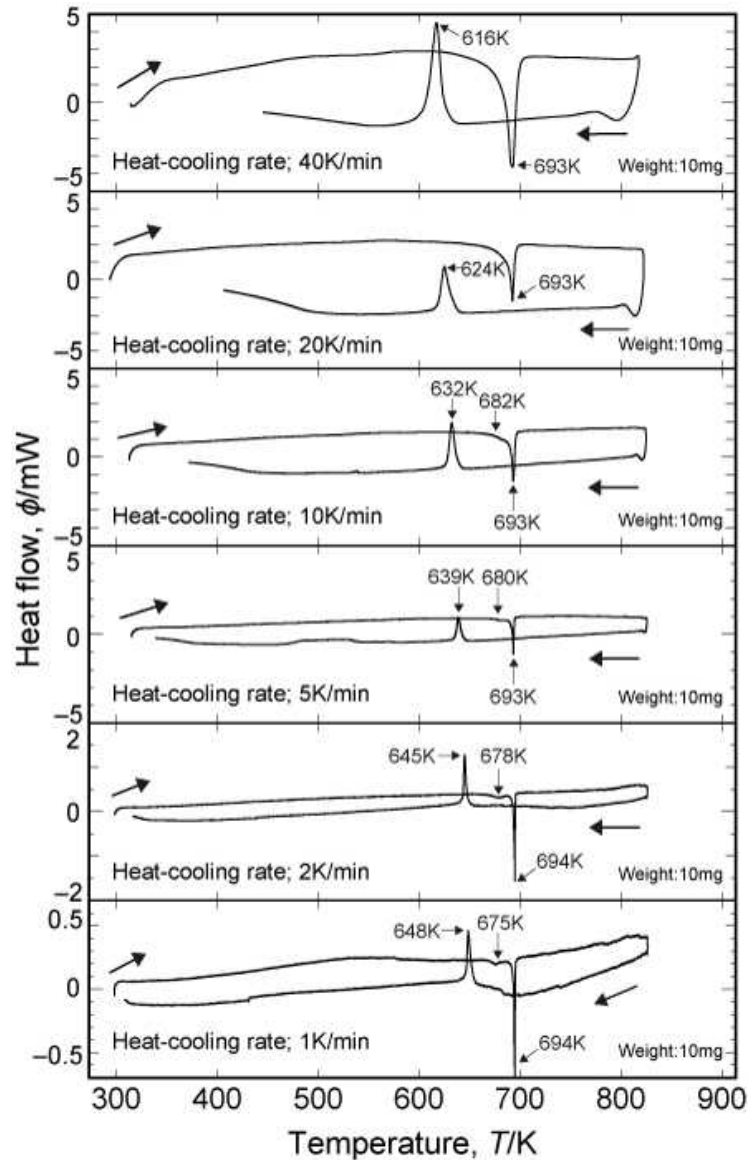


Fig.2-7 Variation of DSC curves with various rates : 40, 20, 10, 5, 2 and 1K/min.

Fig. 2-8 は、1K/min 昇降温速度の DSC 曲線の吸熱及び発熱ピークを拡大したものである。昇温過程の曲線上に 1 次吸熱ピークの開始温度 (A) 転移温度 (B) ピーク温度 (C) 終了温度及び 2 次吸熱ピークの開始温度 (D) 転移温度 (E) ピーク温度 (F) 終了温度 (G) を示した。また、降温過程の発熱ピークの開始温度 (H) 転移温度 (I) ピーク温度 (J) 終了温度 (K) も図のように決められる。なお、転移温度 (T_c) は、補外開始温度とした^{8,13)}。昇降温速度に伴うこれらの温度を Table 2-2 にまとめた。

昇温過程において、1次吸熱ピークの開始温度は、昇温速度の増大とともに低温側にずれて20K/min以上の昇温速度では識別不能となった。1次及び2次吸熱ピークの転移温度、ピーク温度、終了温度は、昇温速度によらずほぼ一定であった。20K/min以上の昇温速度では、1つのピークとなり1次吸熱ピークのそれぞれの温度は確認できなかった。降温過程では、すべての温度は、降温速度の増大とともに低温側にずれた。しかし、Fig. 2-6で示したように40K/min昇温速度の試料重量の108mgでは、吸熱ピーク温度は高温側にずれた。これは試料が大きく昇温速度が増大した場合、実際の試料温度が装置に追従できなくなるためと考えられる。

Table 2-3に昇降温速度に伴う転移温度(T_c)と既報告値を示す。それぞれの転移温度は、概ね既報告値と一致した。また、昇温過程の転移温度(T_{c1} 、 T_{c2})は、状態図¹⁴⁾の転移温度の658K (AuCu AuCu)、683K (AuCu fcc)より高くなった。昇温過程(高温側)の転移温度のずれは、降温過程(低温側)より少ない変化であることが報告されており¹⁰⁾、本研究でも同じであった。

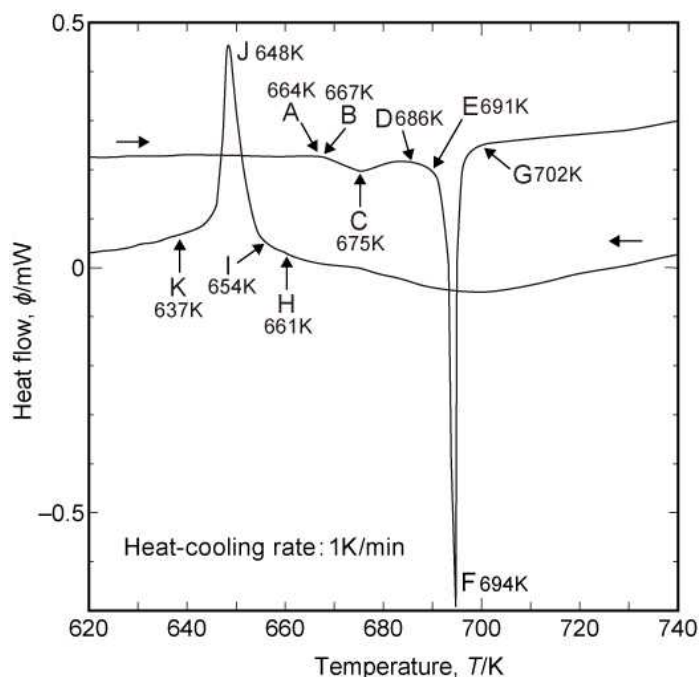


Fig. 2-8 Characteristic temperatures in the DSC curve of the rod sample at the heat-cooling rate:1K/min.

Table 2-2 Characteristic temperatures obtained from various DSC measurement conditions

Heat-cooling rate (K)	Heating process (Endothermic peak) (K)							Cooling process (Exothermic peak) (K)			
	1st onset	1st T_{c1}	1st peak	1st end, 2nd onset	2nd T_{c2}	2nd peak	2nd end	Onset	T_c	Peak	End
1	664	667	675	686	691	694	702	661	654	648	637
2	663	667	678	686	691	694	701	656	649	645	625
5	663	669	680	685	691	693	703	657	643	639	613
10	650	668	682	684	691	693	706	651	637	632	603
20					687	693	705	649	634	624	595
40					682	693	708	644	624	616	580

Table 2-3 A list of the transition temperatures (T_c) with various DSC measurement conditions

Authors	Mass	Scanning rate (K)	T_{c1} (K)	T_{c2} (K)	T_c (K)
			Heating	Heating	Cooling
Feutelais ⁸⁾	200-300mg	0.2, 0.5	670.5±1	695.1±0.5	
Bonneaux ¹⁰⁾	5, 40-50µm	5		694.7	639
This study	10mg	1	667	691	654
	10mg	2	667	691	649
	10mg	5	669	691	643
	10mg	10	668	691	637

2-3-3. 熱膨張曲線及びX線回折

Fig. 2-9 に 1, 10, 20K/min、 Fig. 2-10 に 1, 5, 10, 20, 40K/min の昇降温速度に伴う熱膨張曲線を示す。図中のパーセント数値は、2-1 式から求めた熱膨張測定後の平均線収縮率である。曲線上には、規則 - 不規則転移に起因する屈曲点（膨張及び収縮）が観察された。屈曲点は、昇降温速度の増大とともに昇温過程で高温側に、降温過程で低温側にシフトした。昇降温過程の屈曲点のずれは、相転移は固体中の原子移動により起こることから、時間的な遅れを伴うため昇温と降温でずれを生じたものであろう¹⁵⁾。

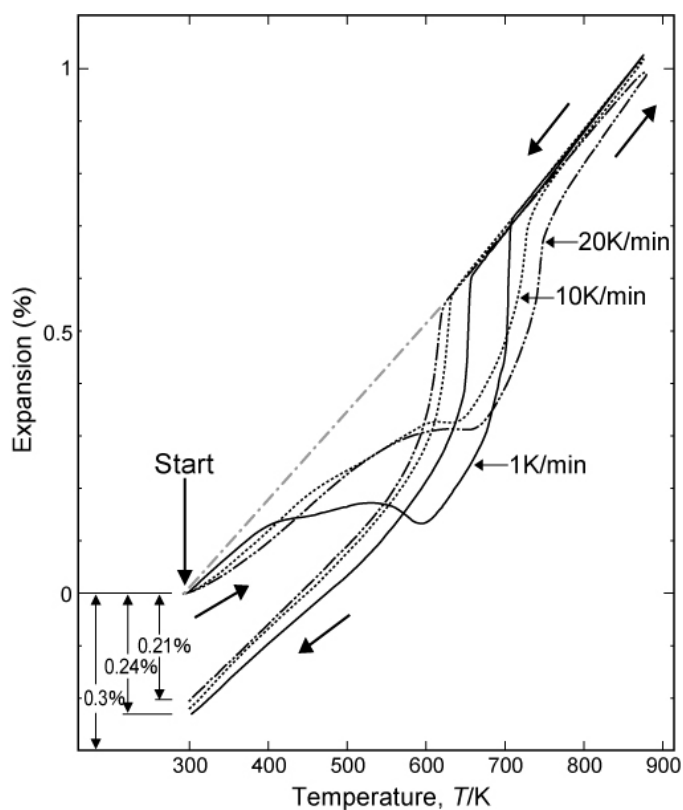


Fig. 2-9 Comparison of thermal expansion curves of the rod sample with various heat-cooling rates.

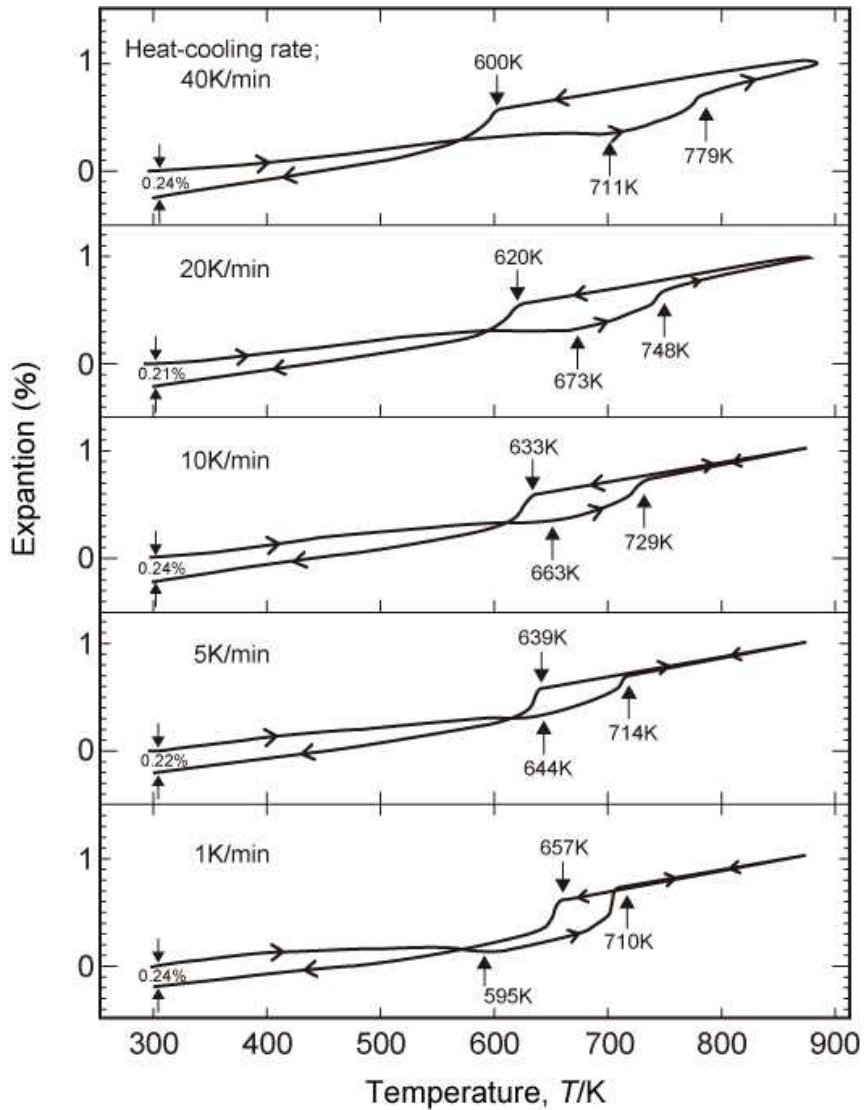


Fig. 2-10 Changes in thermal expansion curve of the rod sample with various heat-cooling rates.

Fig. 2-11 に 1K/min 昇降温速度の熱膨張曲線、Fig. 2-12 にその熱膨張曲線の温度微分曲線を示す。熱膨張曲線では、相転移に対応する大小の屈曲点、温度微分曲線では変曲点を確認することができる。また、Table 2-4 に熱膨張曲線の屈曲点に対応した転移温度と DSC 曲線で求めた転移温度のまとめを示す。1K/min 昇温過程の AuCu \rightarrow fcc の相転移に対応する転移温度は、熱膨張曲線から求めた温度の方が DSC 曲線より高く、降温過程の fcc \rightarrow AuCu の相転移に対応する転移温度は、両者ほぼ同じ温度であった。しかし昇降温速度の増大に伴い、昇温過程の AuCu \rightarrow fcc、降温過程の fcc \rightarrow AuCu の相

転移に対応する転移温度は、熱膨張曲線の方が DSC 曲線より昇温過程では高温側にまた、降温過程では低温側にずれる傾向を示した。これは、DSC 測定を試料 10mg に対し、熱膨張測定では $3.8 \times 3.8 \times 20\text{mm}$ (約 5g) であり、試料の大きい方が温度の遅れを受けやすいことが大きく影響していると考えられる。なお、熱膨張曲線と相転移との関係は後で詳しく述べる。

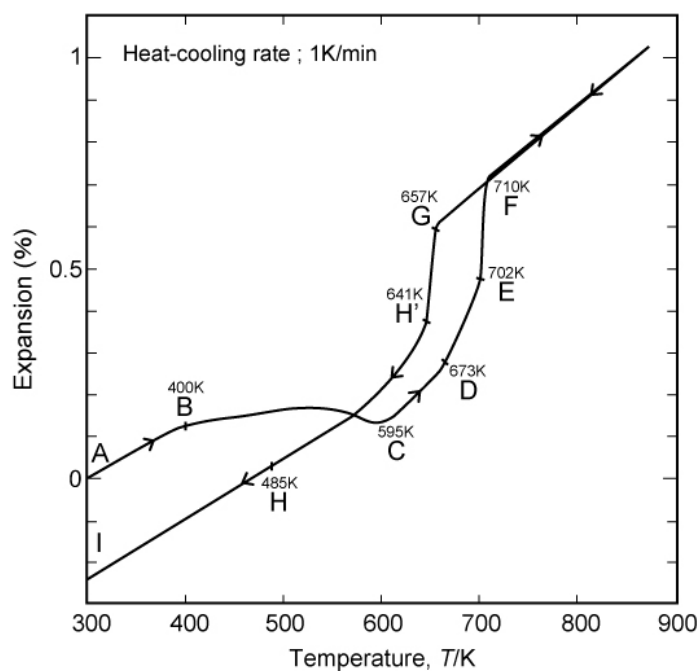


Fig. 2-11 Temperatures of break points in the thermal expansion curve of the rod sample with the heat-cooling rate:1K/min.

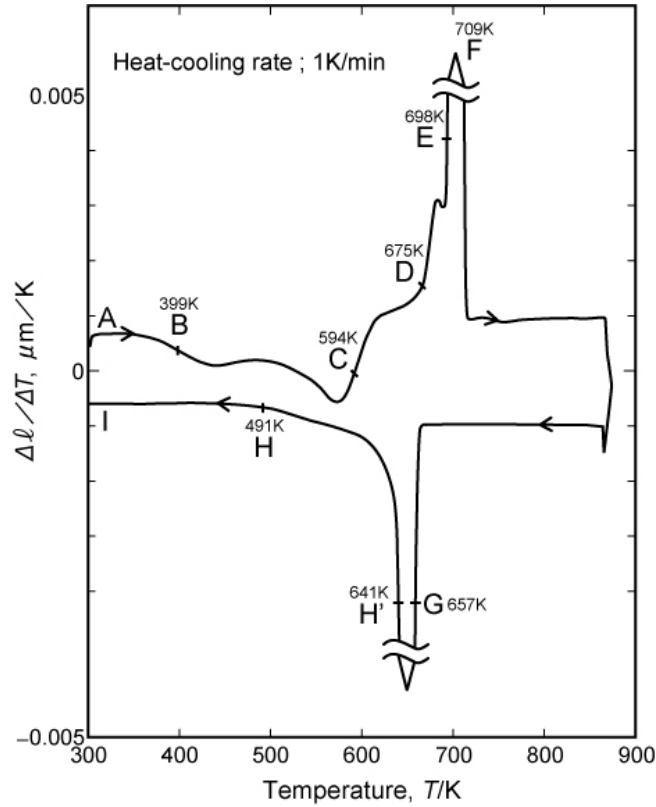


Fig. 2-12 Temperatures of inflection points in $\Delta l / \Delta T$ curve of the rod sample with the heat-cooling rate:1K/min.

Table 2-4 Transition temperatures (T_c) obtained from thermal expansion curves and various DSC curves

Heat-cooling rate (K)	Thermal expansion curve		DSC curve	
	AuCu Heating (K)	fcc Cooling (K)	AuCu Heating (K)	fcc Cooling (K)
1K/min	710	657	691	654
2K/min	712	652	691	649
5K/min	714	639	691	643
10K/min	729	633	691	637
20K/min	748	620	687	634
40K/min	779	600	682	624

Fig. 2-13 に熱膨張測定前後の XRD 測定結果を示す。図中の A_{200C} は、fcc の (200) の反射ピーク面積を表し、 A_{200T} 、 A_{002T} は、AuCu の (200) と (002) の反射ピーク面積を表す。測定前では fcc 単相であり、1K/min 昇降温速度の熱膨張測定後は、AuCu 単相となった。しかし 10, 20K/min 昇降温速度では、AuCu と fcc の混相となり、昇降温速度の増大とともに fcc 相が増加し、20K/min では、fcc 相が約 30% 混在していた。降温後の結晶相は、冷却速度が速い場合、高温で安定な fcc 相が室温まで残るものと考えられる。熱膨張測定後の線収縮率は、0.21 ~ 0.24% であり、先に求めた平均線収縮率の 0.3% より小さい値であった。この理由として混相の割合や試料の結晶粒配向などの影響が考えられる。

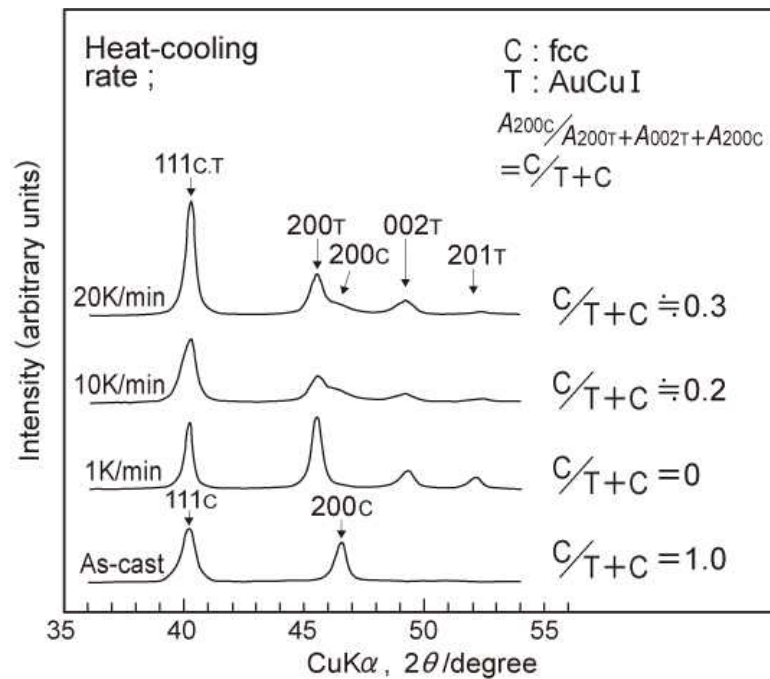


Fig. 2-13 XRD patterns of the rod sample after thermal expansion measurement with various heat-cooling rates. The $C / T+C$ denotes the ratio of A_{200C} to $(A_{200T} + A_{002T} + A_{200C})$.

Fig. 2-14 に昇温熱膨張曲線の変化の拡大を示す。DSC 測定では検出できなかったが、この熱膨張曲線には、室温から約 600 K で 3 つの屈曲点が観察される。これらは fcc 相からの規則化が 3 段階で起こることに対応していると考えられる。1K/min 昇降温速度

では、400K、455K、548K に小さな屈曲点が観察され、低温側から第1ステージ、第2ステージ、第3ステージとする。各ステージの屈曲点は、昇温速度の増大とともに高温側にシフトした。また、昇温速度の1K/minでは、各ステージの屈曲点が明確に現れたが昇温速度の増大とともにこれらは不明瞭になった。

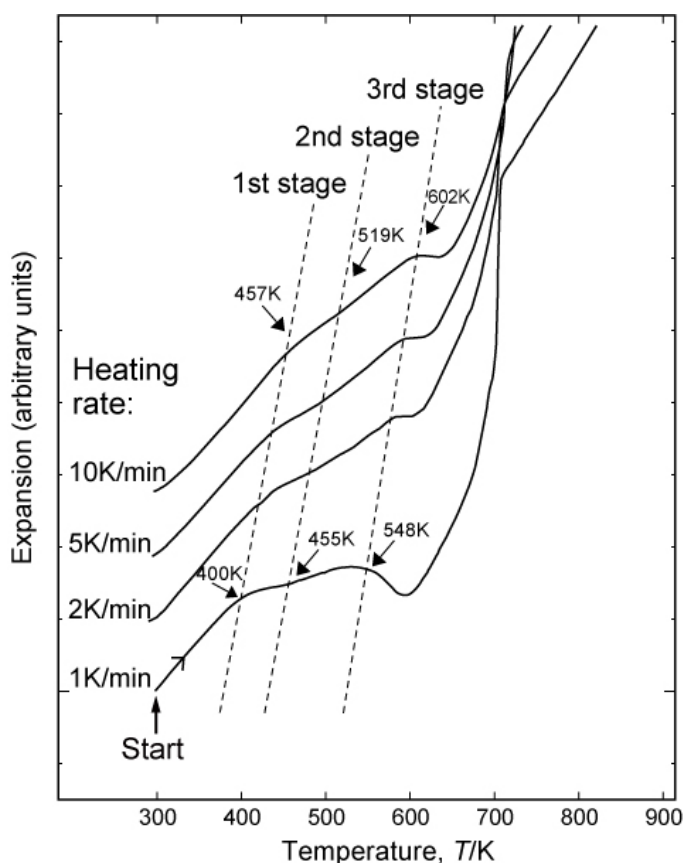


Fig. 2-14 Change in the break points of the thermal expansion curve with heating rate.

2-3-4. 硬さ

Table 2-5 に熱膨張測定前後のビッカース硬さの測定結果を示す。熱膨張測定後では、硬さの増大が認められ規則化が起こっている。XRD 測定結果より、10, 20K/min 昇降温速度の熱膨張測定後では、fcc と AuCu の混相となったが、硬さに影響は示さなかった。

Table 2-5 Crystal phase and hardness of the as-cast sample and the rod samples after thermal expansion measurement with various heat- cooling rates

Heat- cooling rate	Crystal phase	Vickers hardness (HV)
As-cast	fcc (100%)	213
1K/min	AuCu (100%)	312
5K/min		320
10K/min	fcc (20%) + AuCu	317
20K/min	fcc (30%) + AuCu	323
20K/min		320

2-3-5. 顕微鏡組織観察

Fig. 2-15 に四角柱鋳造体の断面の表面付近、Fig. 2-16 に四角柱鋳造体の断面の中心部付近、Fig. 2-17 に熱膨張測定後の中心部付近、Fig. 2-18 に熱膨張 2 回測定後のそれぞれの顕微鏡組織写真を示す。四角柱鋳造体の断面の表面は、鋳型壁面であり約 0.1mm 以上にかけてチル層が見られ、中心部にかけてかなり大きな柱状晶が伸びた組織になっている。中心部は、柱状晶が集中した組織になっている。この断面組織は、一般的に鋳造物の凝固組織で知られているタイプとほぼ類似している¹⁶⁾。熱膨張測定後は、特に柱状晶の大きさに変化は見られない。しかし、熱膨張測定 2 回後では、双晶と見られる細かな模様が観察された。

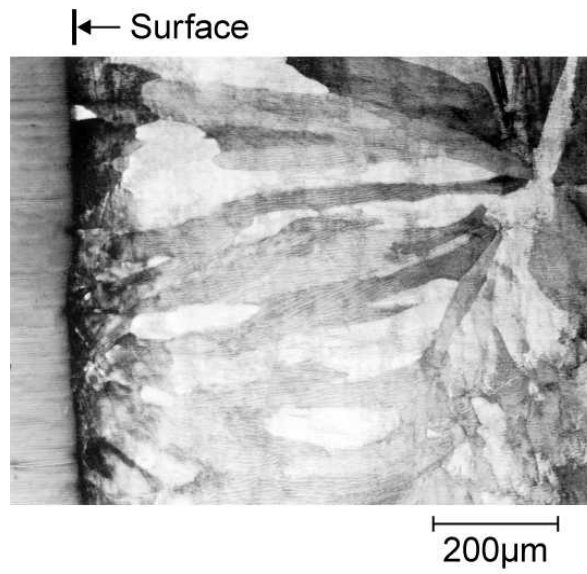


Fig. 2-15 Micro structure of near the surface in the casted rod.

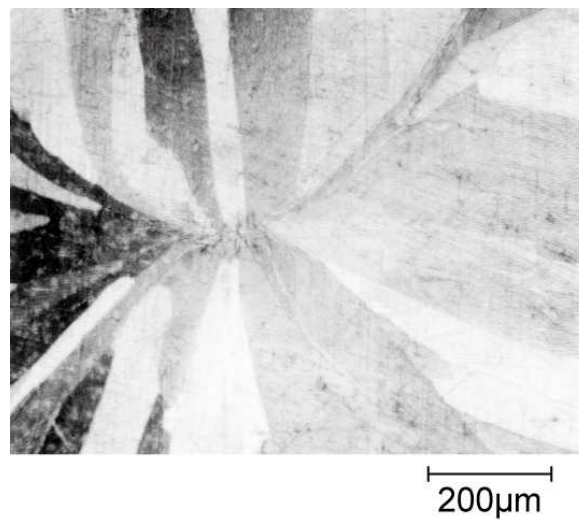


Fig. 2-16 Micro structure of near the center in the casted rod.

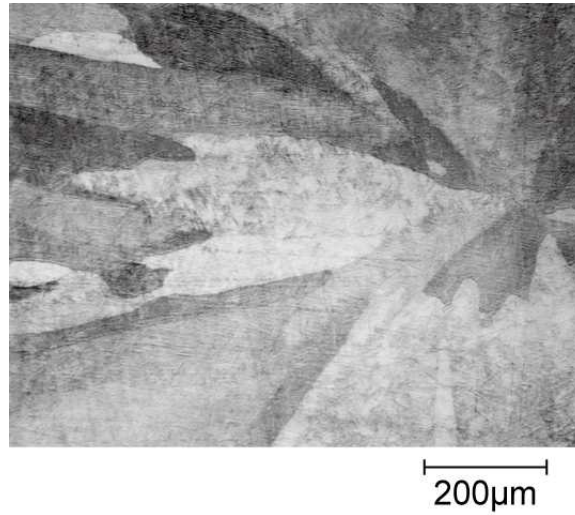


Fig. 2-17 Micro structure of the rod sample after 1 cycle thermal expansion measurement.

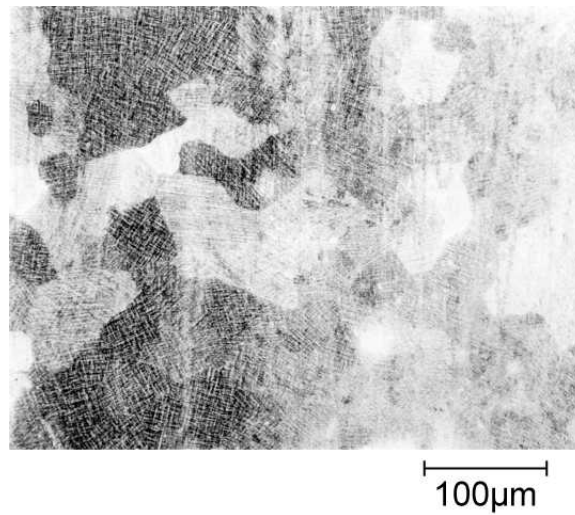


Fig. 2-18 Micro structure of the rod sample after 2 cycles thermal expansion measurement.

2-4. 考察

2-4-1. 熱膨張曲線と相転移との関係

Fig. 2-19 に昇温過程、Fig. 2-20 に降温過程の熱膨張曲線 (1K/min) 及び熱膨張曲線の温度微分曲線、DSC 曲線 (1K/min) を示す。これらと XRD 測定結果から熱膨張曲線と相転移との関係を以下のように対応できる。

昇温前の鑄造体の結晶相は、XRD 測定結果より fcc 相であった。従って AB 間は、fcc 相の膨張である。その後の昇温過程では DSC 曲線で緩やかな発熱ピークと熱膨張曲線の温度微分曲線の変曲点に対応していることから、BC 間は、fcc AuCu の相転移の収縮に対応する。この温度区間は、先に述べた 3 段階のステージで、B、B'、B'' がその屈曲点である。CD 間は、AuCu 相の膨張を示す。Bonneaux ら¹⁷⁾は、3mm の試料を用い *In-situ* による電子顕微鏡観察で 1K/min 昇温速度の場合、623K で AuCu の相転移が始まり 689K で終了、689K で fcc の相転移が始まり 696K で終了していることを述べている。本研究からも、DSC 曲線で 2 つの吸熱ピークと熱膨張曲線の温度微分曲線の変曲点に対応していることから、DE 間は AuCu → AuCu、EF 間は AuCu → fcc の相転移に対応すると考えられる。また、熱膨張曲線と DSC 曲線による相転移の温度のずれの原因としては、試料の大きい熱膨張の方が温度の遅れを受けやすいことが考えられる。F 点以上は、fcc 相の膨張である。

降温過程の G 点までは、fcc 相の収縮である。降温過程における fcc 相からの相転移は、熱膨張曲線の温度微分曲線の変化と DSC 曲線において 1 つの発熱ピークであることから、直接 fcc AuCu に相転移することを先に述べた。これらのことから、GH 間は、fcc AuCu の相転移に対応すると考えられる。また、熱膨張曲線と熱膨張曲線の温度微分曲線より、G で急激に相転移が進み、その後 H まで降温とともにゆっくりと相転移が進むことがわかる。熱膨張測定後は、XRD 測定結果より AuCu 相であることを本研究より確認していることから、H から I の室温までは、AuCu 相の降温に伴う一定の収縮を示すといえる。また、降温過程では、特に試料の大きい熱膨張の方が昇温過程より温度の遅れを受けやすいことが考えられる。

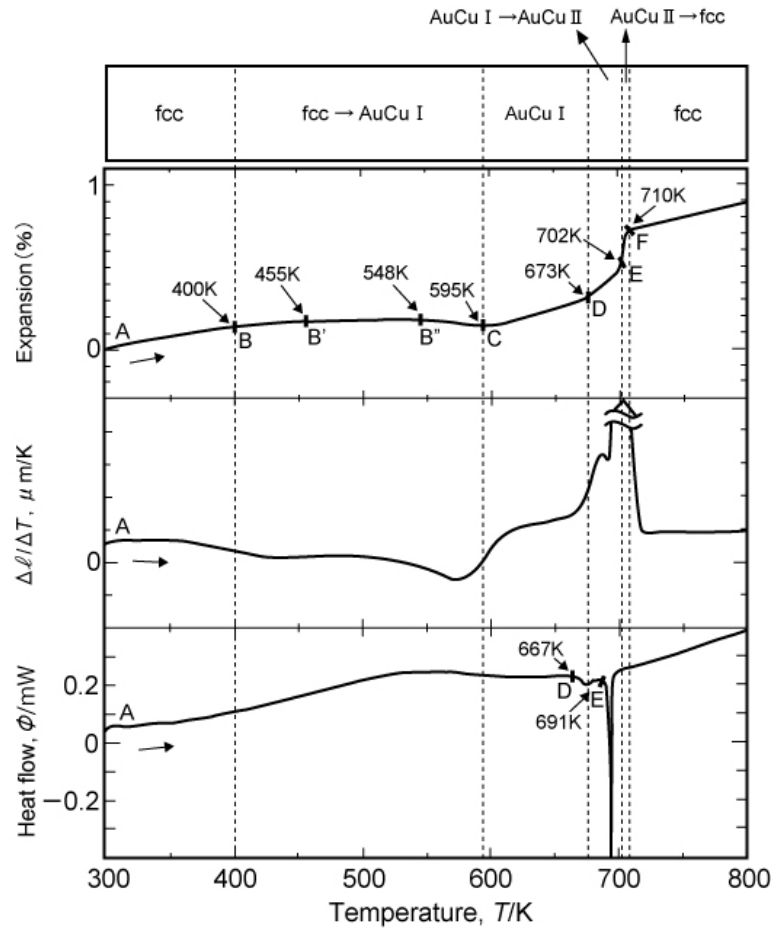


Fig. 2-19 Comparison of break points in thermal expansion curve, $\Delta l / \Delta T$ and DSC curves on heating (1K/min).

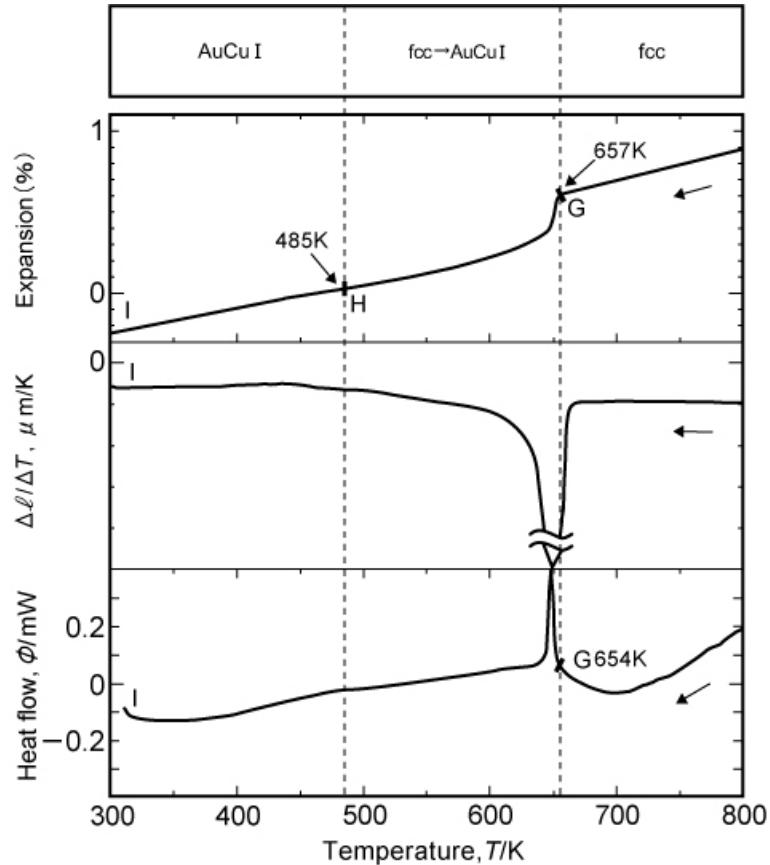


Fig. 2-20 Comparison of break points in thermal expansion curve, $\Delta l/\Delta T$ and DSC curves on cooling (1K/min).

2-4-2. 熱膨張曲線と3段階規則化

焼入れした AuCu 合金の規則転移については、熱膨張係数の測定で2段階の変化¹⁸⁾や電気抵抗測定で3段階の変化¹⁹⁾が報告されている。3段階の規則化は、他の規則合金においても報告されており、 Cu_3Au の比熱測定²⁰⁻²²⁾ や CuPt の電気抵抗測定^{23,24)} などから調べられている。本研究において、昇温熱膨張曲線から鑄造体の規則化は、3段階の変化であることを確認できた。

昇温熱膨張曲線から3段階規則化の活性化エネルギーを評価することができる。活性化エネルギー E は、Kissinger 法²⁵⁾ によって次の2-2式から得られる。

$$d \ln(\Phi/T^2)/d(1/T) = -E/k \quad (2-2)$$

ここで β は昇温速度、 T はステージ温度、 k は Boltzmann 定数 ($1.380662 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) である。Fig. 2-21 に第 1、第 2、第 3 ステージに対する $\ln(\beta/T^2)$ と $1/T$ の関係を示す。活性化エネルギーは、第 1、第 2、第 3 ステージでそれぞれ、55.8、64.4、99.3 kJ/mol であった。

本研究で求めた規則化による活性化エネルギーを既報告値とあわせて Table 2-6 に示す。報告値の違いは、規則化温度の違いや試料条件、焼入れ温度の影響により異なっているものであろう。本研究で求められた第 3 ステージの活性化エネルギーは、99.3 kJ/mol である。AuCu 合金の fcc 相の拡散の活性化エネルギーは、771-1059K で 94-115 kJ/mol と報告されており²⁶⁾、第 3 ステージの値はこれに近い。第 1、第 2 ステージの活性化エネルギーは、それぞれ、55.8、64.4 kJ/mol であり、第 3 ステージのおおよそ 1/2 程度である。急冷した Cu₃Au や Cu₃Pt の規則化で詳細に解説されている²⁷⁾ように、鑄造時に凍結された過剰空孔が相転移に寄与しているものと考えれば、これらの値は妥当である。Dienes²⁸⁾ の報告値は、本研究の第 3 ステージの規則化温度にほぼ一致するが、わずかに高い。これは、焼入れ処理を 873K (1min) で行っており、不規則化が十分に進行しなかったことが考えられる。Kuczynski ら²⁹⁾、Chandra ら³⁰⁾、Khobaib ら³¹⁾ の報告値は、規則化温度は多少異なるが第 1 ステージの値にかなり近い。Kuczynski ら²⁹⁾ の報告では、活性化エネルギーは、焼入れ温度に影響を受けやすく、688K (20 h) より 923K (20h) の方が低いと述べている。Chandra ら³⁰⁾も、同じ焼入れ温度 923K (20 h) で処理した試料を用いており、Kuczynski ら²⁹⁾の報告値とほぼ同じである。本研究で求めた 3 つのステージの活性化エネルギーは、Hisatsune ら¹⁹⁾の値に近似している。また、Stage 1 は過剰空孔の移動、Stage 2 は単空孔の移動、Stage 3 は Stage 2 より低い値であることから、移動性のある多くの欠陥であることが考えられると述べている。しかしながら、本研究で求められた第 2 ステージの値は、第 1 ステージより大きく彼らの解釈には議論が残る。第 1 ステージの値が彼らの Stage 1 の値より小さい理由としては、本研究では、溶融状態から直接金型に鑄込んで作製していることが影響していると考えられる。すなわち融点直下 (1162K)¹⁴⁾での原子空孔濃度は 10^{-4} のオーダーであり、彼らの実験の約 30 倍程度大きい。その結果、鑄造後も多くの過剰空孔が凍結され、低い活性化エネルギーが求められた可能性がある。

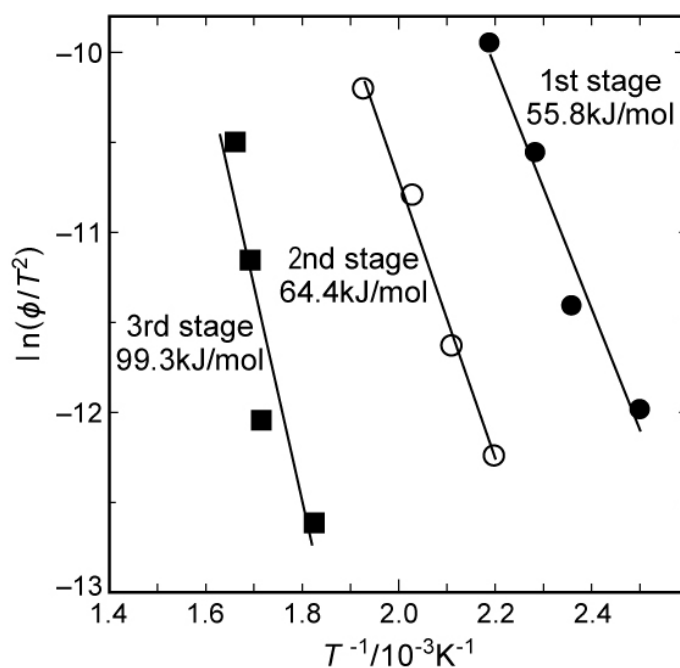


Fig. 2-21 Kissinger plots for 1st, 2nd and 3rd stages obtained from thermal expansion curves.

Table 2-6 A list of the activation energies related to ordering of AuCu.

Authors	Method	Temperature (K)	Activation energy (kJ/mol)
Dienes ²⁸⁾	Resistivity	523-633	122.2
Kuczynski ²⁹⁾	Resistivity	373-673	41.8-58.6
Chandra ³⁰⁾	Resistivity	423-573	38.5
Khobaib ³¹⁾	Diffusion	573-623	44.9
Hisatsune ¹⁹⁾	Resistivity	293-380	79.5
	Resistivity	350-460	63.6
	Resistivity	460-600	110
This study	Thermal expansion	400-457	55.8
	Thermal expansion	455-519	64.4
	Thermal expansion	548-602	99.3

2-4-3. 相転移のエンタルピー

DSC 曲線の吸熱及び発熱ピーク面積から、熱量を求めて相転移によるエンタルピー ($H = \text{J/g}$) を求めることができる。本研究から、昇温速度が増大すると1次吸熱ピークは識別不能となることがわかったが、極端に遅い昇温速度でも曲線はフラットになり測定不可能になることも報告されている⁸⁾。Fig. 2-22 に 1K/min 昇降温速度の DSC 曲線の拡大を示す。熱量は、開始温度と終了温度を結ぶピーク面積から算出して求めることができるが、1次及び2次吸熱ピークは、ピーク面積を分離して AuCu → AuCu_I と AuCu_I → fcc の相転移のエンタルピーを求めることができた。また、降温過程でも、fcc → AuCu の相転移によるエンタルピーを求めることができる。このことから、昇温過程の合計 H (AuCu → AuCu_I と AuCu_I → fcc の総和は AuCu → fcc) と降温過程の H (fcc → AuCu) は、等しくなる関係になる。

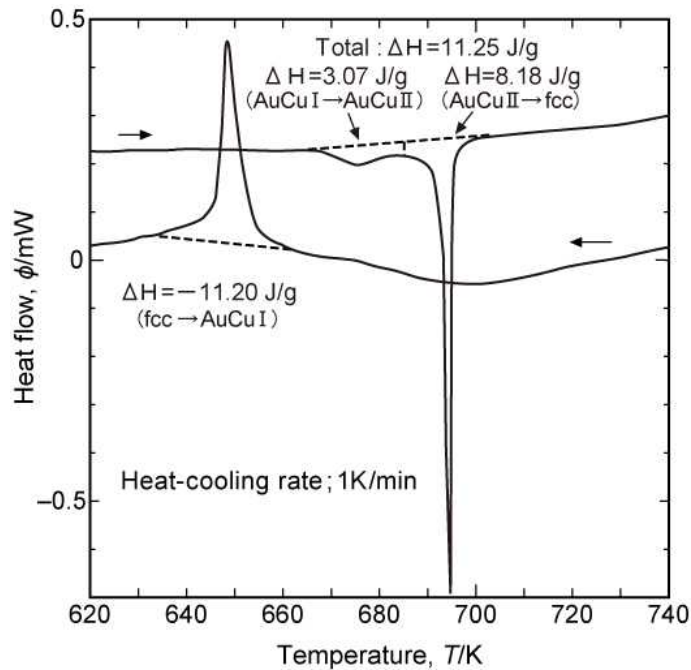


Fig. 2-22 Enthalpies obtained from endothermic and exothermic peaks.

Table 2-7 に本研究で求めた昇降温速度の違いによるエンタルピー値と既報告を合わせて示す。20K/min 以上の昇降温速度では、特に1次吸熱ピークが明確に現れなかった

め除外した。既報告値の違いは、試料条件や測定条件でなどが影響していると考えられる。一般的に純金属の融解におけるエンタルピーは、Auで $H=62.8\text{ J/g}$ 、Cuで $H=206\text{ J/g}$ であり³²⁾、固体中における相転移のエンタルピーは、凝固におけるエンタルピーよりはるかに小さい³³⁾。

本研究で求めたエンタルピーは、次の値であった。

昇温 1 次吸熱ピーク (AuCu AuCu) $H=3.09 \pm 0.16\text{ J/g}$

昇温 2 次吸熱ピーク (AuCu fcc) $H=7.91 \pm 0.26\text{ J/g}$

昇温 1 次・2 次吸熱ピーク合計 (AuCu fcc) $H=11.00 \pm 0.24\text{ J/g}$

降温発熱ピーク (fcc AuCu) $H=11.55\text{ J/g}$

昇温過程の $H(\text{AuCu AuCu})$ は、Hirabayashi³⁴⁾の 17.6 J/g が最も高く、Feutelais ら⁸⁾の 2.5 J/g が最も低い。本研究から求めた値は、 $3.09 \pm 0.16\text{ J/g}$ であり既報告の低い値に近い。 $H(\text{AuCu fcc})$ は、Hirabayashi³⁴⁾の 13.8 J/g が最も高く、Bonneaux ら¹⁰⁾の 7.9 J/g が最も低く、本研究から求めた $7.91 \pm 0.26\text{ J/g}$ の値と同じであった。Oriani ら⁹⁾は、AuCu AuCu への相転移は、小さな配列によるため活発的ではないことから、エンタルピーは低い値であると述べている。Feutelais ら⁸⁾は、AuCu の構造は AuCu と似ており、AuCu AuCu の相転移は、AuCu fcc の相転移より異なり活発的ではないと述べている。このことから $H(\text{AuCu AuCu})$ の値は、 $H(\text{AuCu fcc})$ より低いはずであるが、Hirabayashi³⁴⁾や Orr³⁵⁾の報告値は、 $H(\text{AuCu AuCu})$ の値が $H(\text{AuCu fcc})$ より高いのは疑問であり、試料条件や測定精度に影響されたものであろう。昇温過程の合計 $H(\text{AuCu fcc})$ は、Hirabayashi³⁴⁾の 31.4 J/g が最も高く、Bonneaux ら¹⁰⁾の 10.7 J/g がこれまでの報告中で最も低く、本研究から求めた $11.00 \pm 0.24\text{ J/g}$ の値も低い。Bonneaux ら¹⁰⁾は、異なった熱処理試料を用いて、 $H(\text{AuCu fcc}) = 10.7\text{ J/g}$ 、 $H(\text{AuCu fcc}) = 7.9\text{ J/g}$ を測定し、 $H(\text{AuCu AuCu}) = 2.8\text{ J/g}$ を計算で推定している。しかし本研究では、直接ピーク面積を分離してエンタルピーを求めており Bonneaux ら¹⁰⁾の方法とは大きく異なる。

一方、Li³⁶⁾は、擬化学平衡論的に、次の 2-3 式からエンタルピーを導いている。

$$H = (0.228 / 0.7306) \times RT_c \quad (2-3)$$

ここで、 R は気体定数、 T_c は転移温度である。平衡温度の転移温度¹⁴⁾から 658K (AuCu

AuCu)、683K (AuCu fcc) で計算するとそれぞれ 13.1 J/g と 13.6 J/g となり本研究の値より高い値となる。

降温過程の H (fcc AuCu) は、本研究から求めた 11.55 ± 0.39 J/g の値は、報告例が少ないが Bonneaux ら¹⁰⁾の 11.8 J/g とほぼ一致した。

Table 2-7 A list of the enthalpies related to transition of AuCu

Authors	Method	Mass	Scanning rate (K)	AuCu I → AuCu II (ΔH :J/g)	AuCu II → fcc (ΔH :J/g)	AuCu I → fcc (ΔH :J/g)	fcc → AuCu I (ΔH :J/g)
Mystron ³⁷⁾	Calorimetry					22.2	
Hirabayashi ³⁴⁾	Specific heat			17.6	13.8	31.4	
Oriani ⁹⁾	Solution calorimetry			6.8	12.3	19.1	
Orr ³⁵⁾	Solution calorimetry			17.2	12.6	29.8	
Tissot ³⁸⁾	DTA			5.8	12.4	18.2	
Bonneaux ¹⁰⁾	DSC	ϕ 5, 40-50 μ m	1.25, 5	2.8	7.9	10.7	
Bonneaux ¹⁰⁾	DSC	ϕ 5, 40-50 μ m	5			12.5	-11.8
Feutelais ⁸⁾	DSC	200-300mg	0.2, 0.5, 1	2.5 \pm 0.5	9.4 \pm 0.5	11.9	
Battezzati ⁵⁾	DSC	ϕ 5, 1mm	1			21 \pm 1	
This study	DSC	10mg	1	3.07	8.18	11.25	-11.20
	DSC	10mg	2	3.00	7.67	10.67	-11.66
	DSC	10mg	5	2.97	8.07	11.04	-12.04
	DSC	10mg	10	3.32	7.71	11.03	-11.28
				3.09 \pm 0.16	7.91 \pm 0.26	11.00 \pm 0.24	-11.55 \pm 0.39

2-4-4. 相転移の活性化エネルギー

熱膨張曲線の相転移に対応する屈曲点は、昇降温速度の増大とともに高温側と低温側にシフトする傾向を示すことを確認した。また、DSC 曲線においては、降温速度の増大とともに発熱ピークが低温側にシフトすることも確認できた。熱膨張曲線の屈曲点と DSC 曲線の発熱ピーク温度から活性化エネルギーを評価することができる。活性化エネルギーは、2-4-2.「熱膨張曲線と 3 段階規則化」で述べた Kissinger 法²⁵⁾によって同様に求めることができる。昇温過程の熱膨張曲線では、大きな 2 つの屈曲点を評価できる。第 1 屈曲点 (fcc AuCu の相転移の終了に対応する) と第 2 屈曲点 (AuCu fcc の相転移に対応する) は、明確に現れ、AuCu AuCu の相転移に対応する屈曲点は、昇温速度の増大とともに識別不能となったことから評価できなかった。降温過程の熱膨張曲線では、1 つの屈曲点 (fcc AuCu の相転移に対応する) から活性化エネルギーを評価することができた。Fig. 2-23 に熱膨張曲線の屈曲点における $\ln(\Phi/T^2)$ と $1/T$ の関係を示す。一方、DSC 曲線の降温過程では、fcc AuCu の相転移に対応する活性化エネルギーを評価することができた。Fig. 2-24 に DSC 曲線の発熱ピーク温度における $\ln(\Phi/T^2)$ と $1/T$ の関係を示す。

本研究から求められた活性化エネルギーは、次の値であった。

昇温熱膨張曲線の第 1 屈曲点 (fcc AuCu の終了)	$E = 104.8 \text{ kJ/mol}$
昇温熱膨張曲線の第 2 屈曲点 (AuCu fcc)	$E = 194.8 \text{ kJ/mol}$
降温熱膨張曲線の屈曲点 (fcc AuCu)	$E = 219.5 \text{ kJ/mol}$
降温 DSC 曲線の発熱ピーク温度 (fcc AuCu)	$E = 377.7 \text{ kJ/mol}$

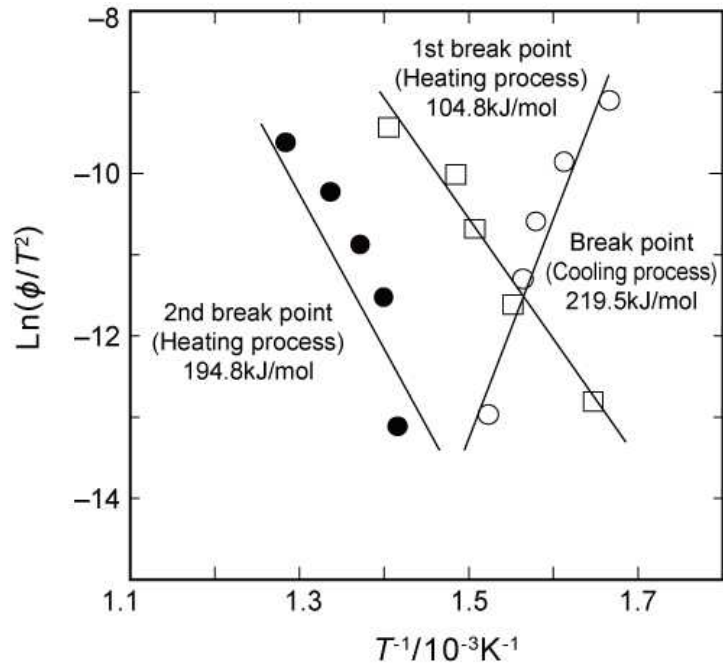


Fig. 2-23 Kissinger plots for heat-cooling break points on thermal expansion curve.

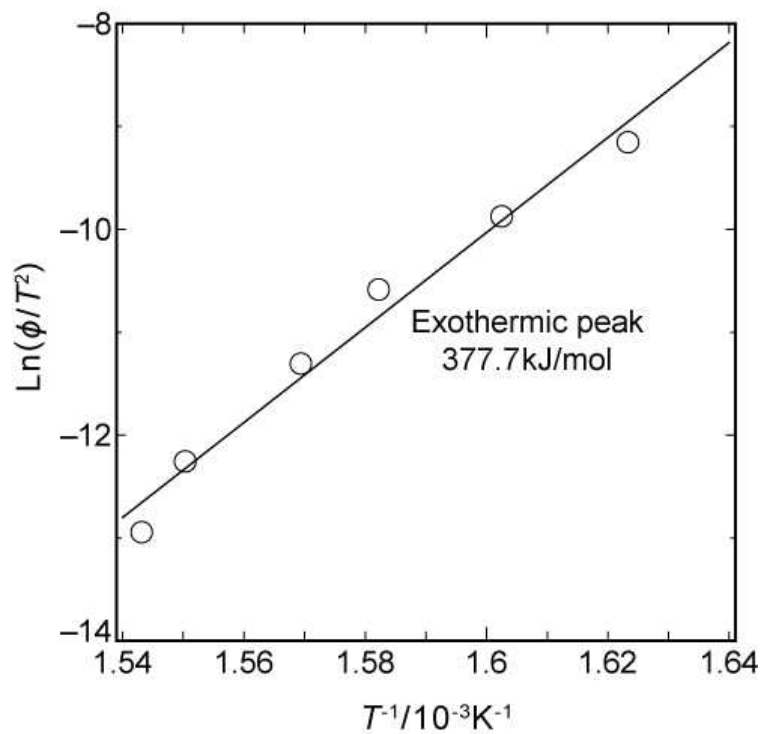


Fig. 2-24 Kissinger plots for cooling exothermic peaks on DSC curve.

Table 2-8 に熱膨張曲線と DSC 曲線から求めた活性化エネルギーの結果と既報告値を示す。本研究で求めた値は、熱膨張曲線の昇温過程 (AuCu fcc、 $E=194.8$ kJ/mol) と降温過程 (fcc AuCu、 $E=219.5$ kJ/mol) はほぼ同じ値であるが、DSC 曲線の降温過程 (fcc→AuCu、 $E=377.7$ kJ/mol) はこれよりかなり大きい。純金属の自己拡散による活性化エネルギーは、Au で $E=177$ kJ/mol (1123-1323K)、Cu で $E=211$ kJ/mol (971-1334K) であり³⁹⁾、一般的に異種原子の拡散は、同原子の拡散より活性化エネルギーは小さい⁴⁰⁾。AuCu 合金における fcc 相内の自己拡散の値は、 $E=94-115$ kJ/mol (771-1059K)²⁶⁾ で純金属の Au や Cu の値より小さい。熱膨張曲線から求めた相転移を伴う活性エネルギーは、fcc 相内の自己拡散より高く Cu の値に近い。これは、相転移を伴う原子の移動は、規則的に配列した原子が移動してランダムになる (規則からの不規則への転移)、ランダムな原子が移動して規則的に配列する (不規則からの規則への転移) があり、2-4-2. 「熱膨張曲線と 3 段階規則化」の低温域で述べた過剰空孔の移動エネルギーや自己拡散とは大きく異なり、隣接原子や格子間の移動を伴うことから活性化エネルギーも高くなると考えられる。

降温 DSC 曲線の発熱ピーク温度から求めた活性化エネルギーは、 $E=377.7$ kJ/mol (fcc AuCu) であり既報告値の 317 kJ/mol⁵⁾ より高い。本研究では重量 10mg、Battezzati⁵⁾ らは、5 (厚さ 1mm) の試料を用いており試料条件の違いで温度の遅れが影響していると考えられる。また、降温熱膨張曲線の屈曲点と降温 DSC 曲線の発熱ピーク温度から求めた活性化エネルギーが異なる理由としても同様に試料の違いが大きく異なる結果となったためである。

Table 2-8 A list of the activation energies related to phase transitions of AuCu

	Method	Sample	Transition	Temperature (K)	Activation energy (kJ/mol)
Butrymowicz ²⁶⁾	Diffusion		In fcc	771-1059	94-115
Battezzati ⁵⁾	DSC	5, 1mm	fcc AuCu	659-616	317±7
This study	DSC	10mg	fcc AuCu	648-616	377.7
	Thermal expansion	5, 20mm	AuCu fcc	710-779	194.8
	Thermal expansion	5, 20mm	fcc AuCu	657-600	219.5

2-5. 結言

AuCu 合金鑄造体（面心立方構造：fcc）の規則 - 不規則転移を解析し、次の結論を得た。

(1) DSC 曲線の昇温過程の 2 つの吸熱ピークは、AuCu AuCu 、AuCu fcc の相転移、降温過程の発熱ピークは、fcc AuCu に対応した。また、昇温過程の転移温度は、昇温速度によらず一定で、降温過程の転移温度はその増大により低温側にシフトした。

(2) 熱膨張曲線に規則 - 不規則転移に起因する屈曲点（膨張と収縮）が観察され、昇降温速度の増大とともに、高温側（昇温過程）及び低温側（降温過程）にシフトした。また、熱膨張測定前の結晶相は fcc 単相であり、熱膨張測定後は、AuCu 単相あるいは fcc と AuCu の混相であった。熱膨張測定後の平均線収縮率（0.21%-0.24%）は、AuCu 合金粉末から求めた平均線収縮率（0.3%）より小さい値となった。その理由として相比や結晶粒配向が考えられる。

(3) 熱膨張曲線の昇温過程の屈曲点は、fcc AuCu AuCu fcc の相転移に対応し、降温過程は、fcc AuCu の相転移に対応していると考えられた。

(4) 昇温熱膨張曲線に 3 つの屈曲点が観察され、規則化（fcc AuCu）は、3 段階で変化することが明らかとなった。各段階の活性化エネルギーから、第 1 ステージ（55.8 kJ/mol）、第 2 ステージ（64.4 kJ/mol）では、凍結された過剰空孔の移動、第 3 ステージ

ジ (99.3 kJ/mol) では、自己拡散が支配的と考えられた。

(5) DSC 曲線の吸熱及び発熱ピークから相転移のエンタルピー ($H = \text{J/g}$) を算出した。また、1 次及び 2 次吸熱ピークでは、AuCu AuCu、AuCu fcc の吸熱ピークを分離して正確に評価することができた。

昇温 1 次吸熱ピーク (AuCu AuCu) $H = 3.09 \pm 0.16 \text{ J/g}$

昇温 2 次吸熱ピーク (AuCu fcc) $H = 7.91 \pm 0.26 \text{ J/g}$

昇温 1 次及び 2 次吸熱ピーク合計 (AuCu fcc) $H = 11.00 \pm 0.24 \text{ J/g}$

降温発熱ピーク (fcc AuCu) $H = 11.55 \text{ J/g}$

上記値は、Bonneaux¹⁰ら (AuCu AuCu は計算から推定) の合計 $H(\text{AuCu fcc}) = 10.7 \text{ J/g}$ 、 $H(\text{fcc AuCu}) = -11.8 \text{ J/g}$ によって報告された値とほぼ同じ値であった。直接吸熱ピークから求めた値では最も低い値であった。

(6) 昇降温熱膨張曲線の相転移に対応する屈曲点と DSC 曲線の発熱ピークから、活性化エネルギーを算出した。

昇温熱膨張曲線 (AuCu fcc) $E = 194.8 \text{ kJ/mol}$

降温熱膨張曲線 (fcc AuCu) $E = 219.5 \text{ kJ/mol}$

降温 DSC 曲線 (fcc AuCu) $E = 377.7 \text{ kJ/mol}$

求めた活性化エネルギーは、過剰空孔移動エネルギーや自己拡散より高いことから、隣接原子や格子間の移動を伴う相転移であると考えられる。DSC 曲線からの活性化エネルギーは、熱膨張曲線から求めたものより高い値であった。熱膨張試料は、温度の遅れを受けやすいことが影響していると考えられる。

参考文献

- 1) 西山寛, 根元君他, 長山克也ほか: スタンダード歯科理工学(学建書院, 東京, 2000) pp.165-169.
- 2) 野元直, 西村文夫: 歯材器誌 17(1968) 1.
- 3) 西村文夫: 口病誌 33(1966) 5.
- 4) 那須稔雄, 松本信彦, 野口八九重: 歯科理工学雑誌 18(1977) 124.
- 5) L. Battezzati, M. Belotti and V. Brunella: Scr. Mater. 44 (2001) 2759.

- 6) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki: *philos. Mag. A* **59**(1989) 123.
- 7) 神澤康夫, 安田克弘, 青木茂, 宮島豊, 林一郎: *齒科理工雜誌* **13**(1972) 102.
- 8) Y. Feutelais, B. Legendre and M. Guymont: *Acta Metall.* **47**(1999) 2539.
- 9) R. A. Oriani and W. K. Murphy: *J. Phys. Chem. Solids* **6**(1958) 277.
- 10) J. Bonneaux and M. Guymont: *Z. Metallk.* **89**(1998) 384.
- 11) M. Guymont: *Z. Metallk.* **88**(1997) 452.
- 12) G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, S. J. Jeng and M. Wayman: *J. Mater. Sci.* **21**(1986) 4395.
- 13) 日本化学協会編: *新実験化学講座 9-1* (丸善, 東京, 1976) pp.87-122.
- 14) 長崎誠三, 平林眞: *二元合金状態図集* (アグネ技術センター, 東京, 2001) p.57.
- 15) 小原史朗: *金属材料概論* (朝倉書店, 東京, 2002) pp.43.
- 16) 大野篤美: *金属凝固学概論* (地人書館, 東京, 1990) pp.1-3.
- 17) J. Bonneaux and M. Guymont: *Intermetallics* **7**(1999) 797.
- 18) 平林眞, 長崎誠三, 間庭秀世: *日本金属学会誌* **14**(1950) 1.
- 19) K. Hisatsune, Y. Tanaka, K. Udoh and K. Yasuda: *Intermetallics* **3** (1995) 335.
- 20) M. Hirabayashi, S. Nagasaki, H. Kono: *J. Appl. Phys.* **28** (1950) 1070.
- 21) 間庭秀世: *14 回年回日本物理学会講演予稿集* (1959) pp. 86-87.
- 22) 間庭秀世: *金属物理* **6**(1960) 56.
- 23) 久恒邦博: *日本金属学会誌* **42** (1978) 118.
- 24) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次: *日本金属学会誌* **43**(1979) 93 .
- 25) H.E. Kissinger: *Anal. Chem.* **29**(1957) 1702.
- 26) D. B. Butrymowicz, J. R. Manning and M. E. Read : *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3**(1974) 527.
- 27) 三井和博, 三島良直, 鈴木朝夫: *日本金属学会誌* **28**(1989) 393.
- 28) G. J. Dienes: *J. Appl. Phys.* **22**(1951)1020.
- 29) G. C. Kuczynski, R. Hochman and M. Doyama: *J. Appl. Phys.* **26** (1955) 871.
- 30) T. Chandra and B. Ramaswami: *Scr. Metall.* **4**(1970)175.
- 31) M. Khobaib and K. P. Gupta: *Scr. Metall.* **4**(1970)605.

- 32) 日本金属学会編：金属データブック改定3版（丸善，東京，1999）p.11.
- 33) 阿部秀夫：金属組織学序論（コロナ社，東京，2002）p.86.
- 34) M. Hirabayashi: 日本金属学会誌 **15**(1951) 565.
- 35) R. L. Orr, J. Luciat-Labry and R. Hultgren: Acta. Metall. **8**(1960) 431.
- 36) Y. Y. Li: J. Chem. Phys. **17**(1949)447.
- 37) J. Nystrom: Ark. Fys. **2**(1950) 151.
- 38) P. Tissot and R. Dallenbach: Theor. Chim. Acta **25**(1978) 143.
- 39) 日本金属学会編：金属データブック改定3版（丸善，東京，1999）pp.20-21.
- 40) 小原史朗：金属材料概論（朝倉書店，東京，2002）pp.114-116.

第3章 AuCu合金の熱膨張曲線の異常挙動

3-1. はじめに

著者はこれまでの研究で、AuCu合金は、昇降温過程で相転移を伴い複雑に熱膨張曲線が変化することを示した。そして熱膨張測定前後の結晶相を同定するとともに、熱膨張曲線と相転移との関係を明らかにした。AuCu合金鑄造体は、相転移による体積変化を伴い、昇温過程で先ずfcc AuCuの相転移で収縮、ついでAuCu AuCu fccの相転移をし膨張、降温過程ではfcc AuCuの相転移で収縮を示すことがわかった。規則化(fcc AuCu)では、昇温熱膨張曲線の変化から3段階規則化を確認し、また、昇降温熱膨張曲線から相転移に起因する屈曲点を確認できた。

太田ら¹⁾は、時効硬化を伴う変形はAuCuの規則格子の形成に伴う、試料表面近傍での双晶化による不均一な応力解放が原因であると述べている。また、大江ら²⁾は、Cu含有量が多いAu-Ag-Pt-Pd系合金の寸法変化が大きい理由として、特にAuCuの規則格子生成が関与していることを述べている。これらの報告では、熱膨張挙動について詳細な説明はなされてない。また、西村³⁾は、クリストバライト鑄型で作製したAuCu合金鑄造体で、昇温熱膨張曲線の異常膨張を確認し、この原因は、鑄造後水中急冷された試料の鑄造応力が大きいため加熱時の応力解放であることを報告している。この異常膨張については、その後詳細な報告は見当たらない。一方、那須ら⁴⁾は、Au-Ag-Pt-Cu合金の翼付試料を用い、翼部で鑄造収縮が抑制され鑄型材の違いで内部歪が大きくなることを述べている。その結果、加熱によって歪量が大きくなり昇温熱膨張曲線も膨張傾向を示し曲線も鑄型材で異なることを述べている。西村³⁾や那須ら⁴⁾は、昇温熱膨張曲線での急激な収縮は、規則-不規則転移であり、この相転移と同時に鑄造応力(歪)も解放されると説明しているが、急激な収縮以外の相転移については何も論じられてない。昇温熱膨張曲線の規則化(fcc AuCu)では、格子定数の変化による体積収縮で収縮曲線になることは第2章で詳細に説明したが、膨張曲線になることは大きな疑問である。この熱膨張の異常挙動については、彼らの説明のように鑄造時の応力の影響も考えられるが、鑄造応力だけではなく他の要因も関与していると推測される。熱膨張曲線は、相転移により複雑に変化することをこれまでに述べたが、熱膨張の異常挙動についても相

転移や結晶相と深く関係していると推測した。

そこで実験試料は、鑄造応力に影響を示すように工夫した。すなわち冷却時に引張応力の働くような形状の鑄型を選択した。

本章では、AuCu 合金の鑄造体を作製し熱膨張曲線の異常挙動を調べ、XRD 測定結果と合わせて検討しその機構の解明を試みた。

3-2. 実験方法

3-2-1. 試料作製方法

AuCu 合金の試料調整は、2-2-1.「試料作製方法」に記載している方法に準じて行った。Fig. 3-1 に本実験に用いた試料の形状を示す。図中にそれぞれの試料の鑄込み方向を示す。(a)は、ストレートの四角柱でノーマルロッドタイプ(以下 Normal rod)である。(b)は、ロッドの上下に突起を作り、冷却時に引張り応力が働き、延伸を図った延伸ロッドタイプ(以下 Tensile rod)とした。(c)は、コの字型の縦型(以下コ-shape standing rod)、(d)は、コの字型の横型(以下コ-shape lying rod)で鑄込み方向の異なるものである。(a)と(b)の熱膨張試料は、表面を 0.2mm 削除したもの(形状: 3.8×3.8×20mm)に仕上げて統一し、(c)と(d)は、鑄造体をそのまま(形状: 4.2×4.8×20mm)を用いた。熱膨張測定と XRD 測定の試料は、同一の試料を用いた。コ-shape の試料は、鉄製鑄型の室温で鑄込みができなかったため、鑄型を約 423K に加熱して使用した。

また、クリトバライト鑄型による試料は、まずワックス(形状: 4.2×4.2×20mm)を作製し、クリトバライト鑄型材を水で練和しスラリー状にして、ワックスを埋入し鑄型材を硬化させた。その後、ワックスを埋入したクリトバライト鑄型を約 1.5 時間かけて約 873K まで加熱してワックスを焼却した。その後板材を黒鉛るつぼに入れ電気抵抗炉でアルゴン雰囲気中、1323K で溶解しクリトバライト鑄型(約 873K)に鑄込み、鑄型とともに水中急冷して四角柱の鑄造体を作製した。

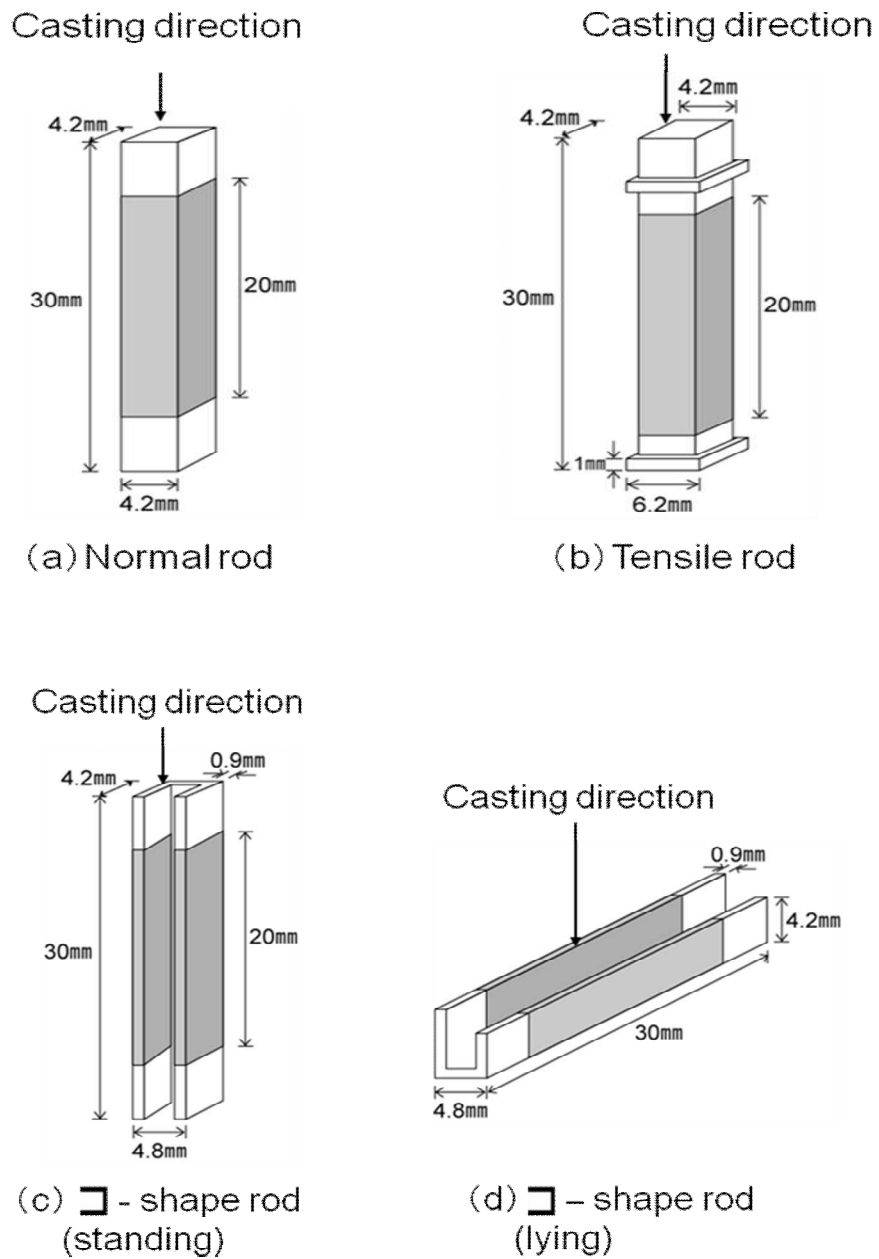


Fig. 3-1 Shape and dimensions of rod samples casted by iron molds.

3-2-2. 測定条件

熱膨張測定、XRD 測定、顕微鏡組織観察は、2-2-2.「測定条件」に記載している方法に準じて行った。また、熱膨張測定の垂直方向の試料長さは、Tensile rod で 3.8mm、□-shape rod で 4.2mm、昇降温速度は 1K/min とした。

3-3. 実験結果

3-3-1. 異常膨張と異常収縮

Fig. 3-2 に Normal rod の 1K/min 昇降温速度の熱膨張曲線を示す。熱膨張曲線の詳細な説明は、第 2 章で述べたとおりであるが、図中の点線は 2 回目の熱膨張測定曲線である。2 回目は、開始時は AuCu 相であり、昇温過程でほぼ直線的な膨張を示し急激な膨張が AuCu →fcc の相転移、降温過程で急激な収縮が fcc→AuCu の相転移に対応している。昇温過程で 1 回目の熱膨張測定で確認された AuCu →AuCu を明確に観察することはできなかった。

Fig. 3-3 にクリストバライト鑄型による試料の熱膨張曲線を示す。西村³⁾が報告している異常膨張を確認することができた。

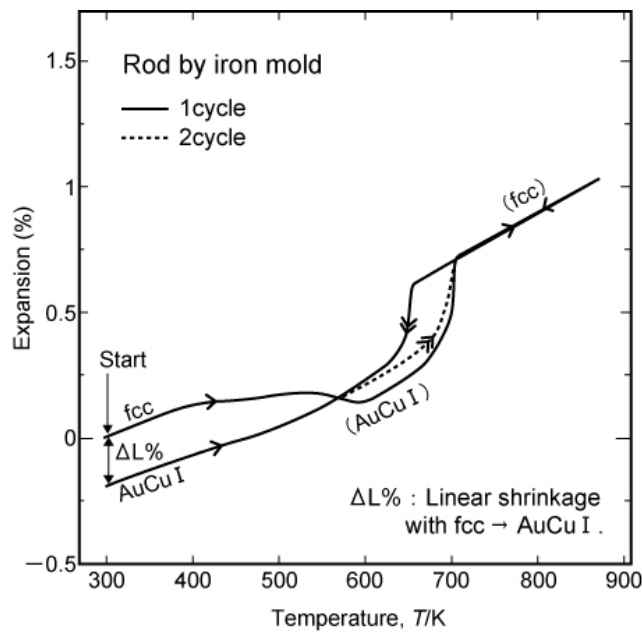


Fig. 3-2 Thermal expansion curves of the normal rod sample with iron mold.

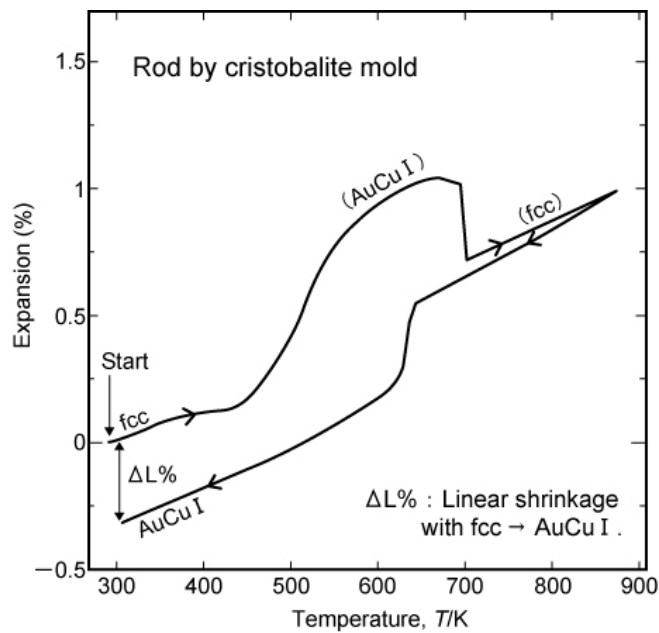


Fig. 3-3 Thermal expansion curve of the normal rod sample with cristobalite mold.

Fig. 3-4 から 3-9 に試料条件の違いによる 1K/min 昇降温速度の熱膨張曲線を示す。また図中には、開始時 A から I までの屈曲点をプロットした。Normal rod の熱膨張曲線の変化は、第 2 章で詳しく述べたので、ここでは比較のために示した。Tensile rod は、長さ方向(延伸方向)に異常膨張(Fig. 3-5) その垂直方向に異常収縮が観察された(Fig. 3-6)。コ- Shape standing rod とコ- Shape lying rod の長さ方向では、鑄込み方向とは無関係に長さ方向に異常膨張が観察された(Fig. 3-7、Fig. 3-8)。コ- Shape standing rod の垂直方向では、異常収縮が観察された(Fig. 3-9)。コ- Shape standing rod とコ- Shape lying rod の長さ方向には、鑄造体の冷却時の収縮、すなわち鑄造体に引張り応力が働いた結果として延伸されていると推測される。この場合、鑄造後の応力方向は様々であると考えられ特定が困難であった。異常膨張と異常収縮は、Normal rod の熱膨張曲線の 400-600K 付近が規則化の温度範囲に対応していることから、fcc→AuCu の相転移にもとづくものと考えられる。また、昇温過程の F (700K 付近) の屈曲点 (AuCu →fcc の相転移) と降温過程の G (650K) の屈曲点 (fcc→AuCu の相転移) は、Normal rod とほぼ同じ温度であった。

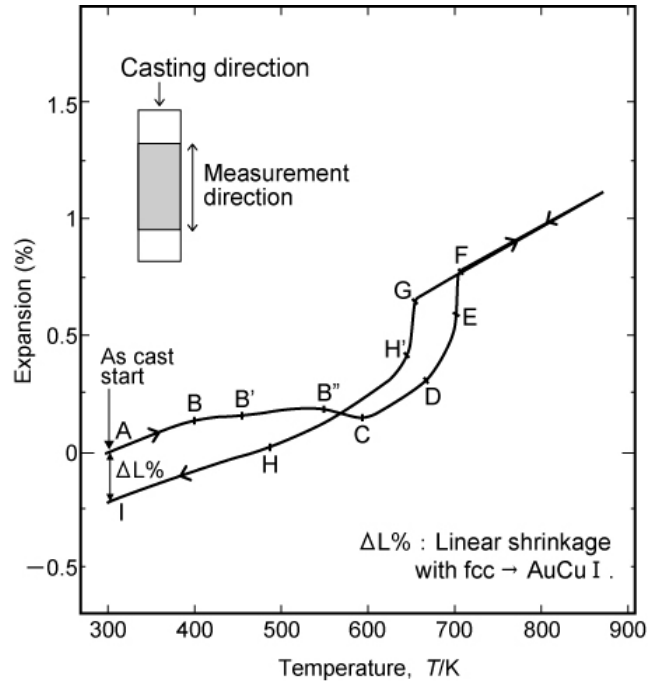


Fig. 3-4 Thermal expansion curve of the normal rod sample measured in length direction.

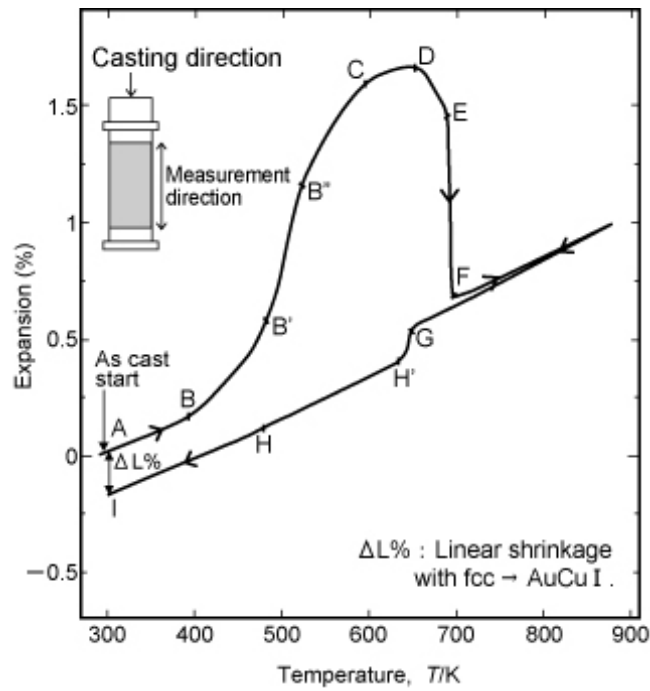


Fig. 3-5 Thermal expansion curve of the tensile rod sample measured in length direction.

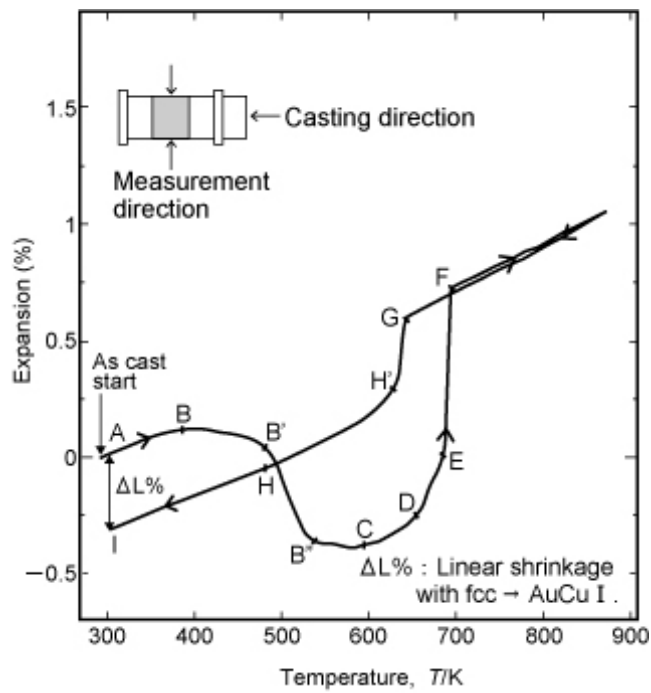


Fig. 3-6 Thermal expansion curve of the tensile rod sample measured in vertical against length direction.

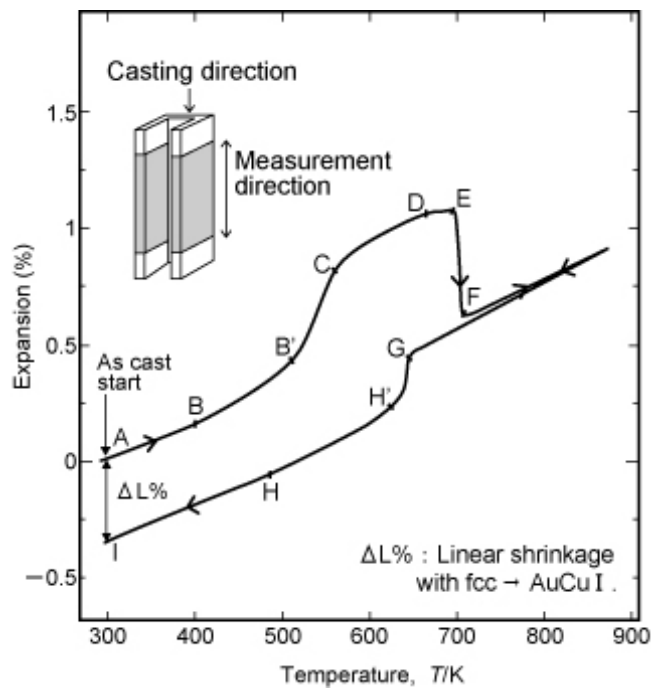


Fig. 3-7 Thermal expansion curve of the U-shape standing rod sample measured in length direction.

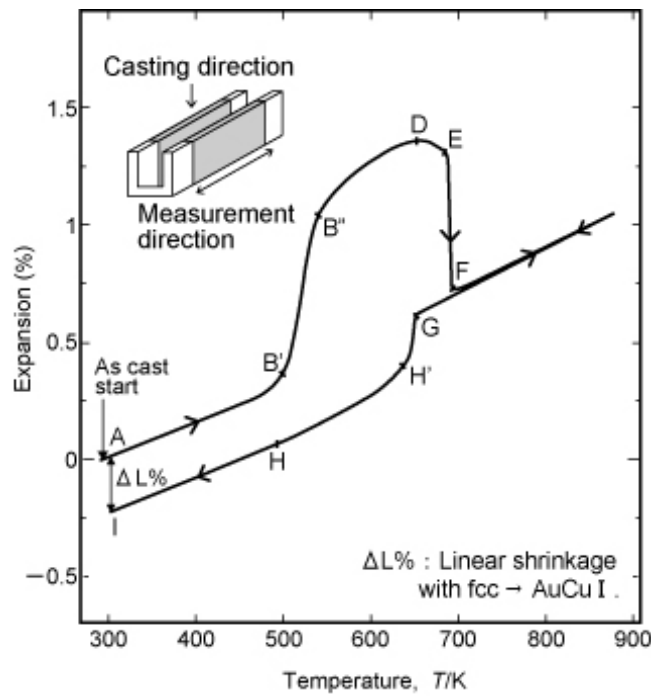


Fig. 3-8 Thermal expansion curve of the \sqcap - shape lying rod sample measured in vertical against length direction.

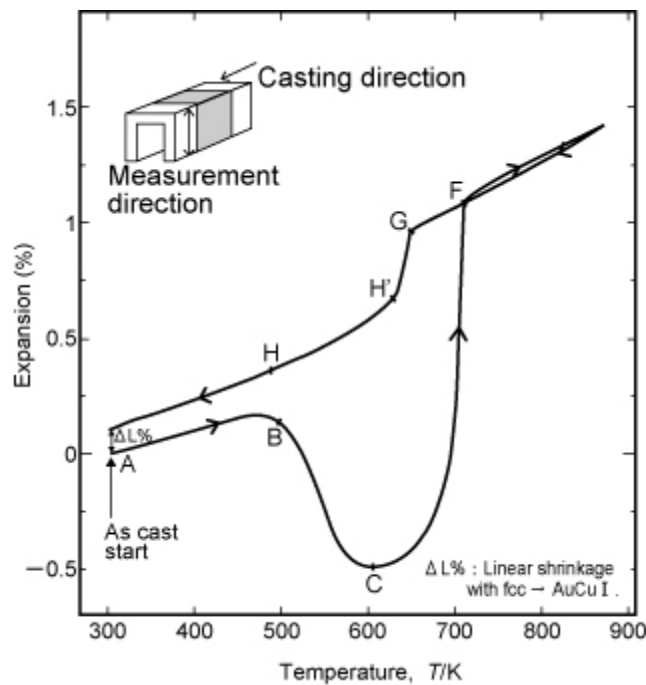


Fig. 3-9 Thermal expansion curve of the \sqcap - shape standing rod sample measured in vertical against length direction.

Fig. 3-10 に昇温過程の試料条件の違いによる異常膨張及び異常収縮曲線のまとめを示す。また、Table 3-1 に昇温過程、Table 3-2 に降温過程における試料条件の違いによる熱膨張曲線に現れる屈曲点のまとめを示す。なお表中には、比較のために 2-4-1.「熱膨張曲線と相転移との関係」で考察した Normal rod の相転移を示した。

異常膨張を示した Tensile rod (長さ方向) の曲線は、昇温過程の B (396K) から膨張となり昇温とともに膨張が大きくなり約 650K で約 1.7%の最大の膨張率となる。その後急激な収縮となり、F (696K) からは、Normal rod と同様な一定の膨張を示す。また、Normal rod に現れた、fcc→AuCu の 3 段階規則化に対応する屈曲点が観察されたが、第 2 ステージの屈曲点 B (482K) が、やや高温側に遅れ、第 3 ステージ B (526K) は逆に低くなる傾向を示した。AuCu →AuCu に対応する屈曲点 D(654K) も低い。

コ- Shape standing rod (長さ方向) は、昇温過程の B (400K) から膨張となり昇温とともに膨張が大きくなり約 670K で約 1.1%の最大の膨張率となり、Tensile rod の膨張率より小さい。Normal rod や Tensile rod の 3 段階規則化に対応する屈曲点は、現れず第 2 と第 3 ステージの屈曲点が 1 つの屈曲点となったように観察され、その温度 (512K) も Tensile rod の第 2、第 3 ステージのほぼ中間の温度である。この屈曲点から推測すると fcc→AuCu の規則化は、2 段階で進行したものと考えられる。また、規則化の終了温度 C (567K) も Normal rod や Tensile rod に比べ低い温度である。

コ- Shape lying rod (長さ方向) は、昇温過程の約 500K から膨張となり昇温とともに膨張が大きくなり約 650K で約 1.35%の最大の膨張率となり、これも Tensile rod の膨張率より小さい。fcc→AuCu の規則化に対応する屈曲点からは、502K で始まり 538K で終了しているように観察されるが、終了温度は曲線が緩やかなため明確ではない。AuCu →AuCu の相転移に対応する屈曲点は、D(658K) と推測されるが Normal rod、Tensile rod やコ- Shape standing rod より低い温度であった。

異常収縮を示した Tensile rod (垂直方向) は、昇温過程の B (388K) から収縮となり昇温とともに収縮が大きくなり約 600K で約 0.4%の最大の収縮率となり、その後急激な膨張となり、F (694K) からは、Normal rod と同様な一定の膨張を示す。この異常収縮曲線に現れる全ての屈曲点は、Tensile rod (長さ方向) とほぼ同じであった。

コ- shape standing rod (垂直方向) は、屈曲点は 504K を示したが、この曲線が緩や

かなため、約 460K から収縮を開始して約 600K で約 0.5%の最大の収縮率を示す。この曲線の屈曲点から、fcc→AuCu の規則化は、504K で始まり 608K で終了しているが、曲線が緩やかなため明確ではない。

昇温過程における熱膨張曲線の屈曲点は様々であり、試料条件の違いにより異常膨張や異常収縮が現れることが確認でき、応力の加わり方の影響で曲線も複雑に変化することが予測される。本研究からは、応力の加わり方と曲線の違いを詳細に調べることは困難で今後の追加研究に期待したい。

降温過程では、いずれの試料条件も Normal rod と同様に降温とともに fcc→AuCu の相転移に対応する屈曲点が現れ、その温度もほぼ同じであった。試料条件による応力の影響は、昇温とともに fcc→AuCu の相転移に伴い異常膨張や異常収縮曲線が変化し、さらに fcc への相転移後の温度上昇とともに応力の影響は緩和されると考えられる。その後の降温過程では、応力の影響を受けにくいいため、Normal rod と同様な熱膨張曲線を示すものと考えられる。Tensile rod (長さ方向)の降温過程 fcc→AuCu の相転移に対応する収縮 (G- H')は、他の試料条件に比較すると小さい。このことは、昇温過程でも引張りの応力が緩和されずに残留し、降温過程でもその影響が収縮量に反映されていると考えられる。

Tensile rod の異常膨張と異常収縮の fcc→AuCu の相転移開始に対応する屈曲点は、Normal rod とほぼ同じであるが、コ- shape rod の異常膨張と異常収縮は Tensile rod より高温側にずれている。このことは、コ- shape の規則化温度が高温側にずれていることを意味する。この理由としては、Tensile rod は溶融した合金を室温の鉄製鋳型に鋳込んでいるのに対し、コ- Shape rod は、約 423K に加熱してから鋳込んでいる。規則化では過剰空孔が大きな役割を占めているので^{5,6)}、本試料条件では、鋳込み後の冷却速度の違いにより、約 423K で鋳込まれたコ- shape rod では、冷却速度が遅く凍結された空孔が少ないため規則化を遅延させたものと考えられる。

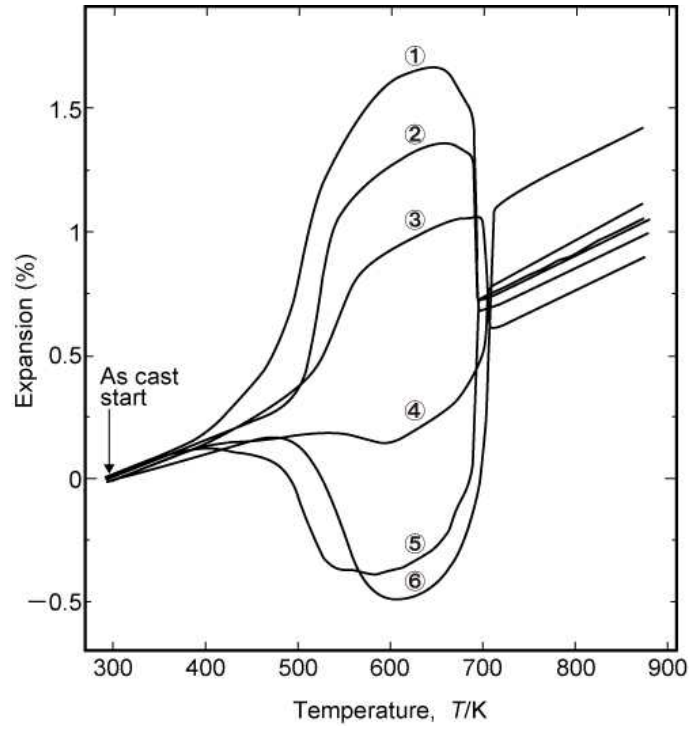


Fig. 3-10 Change of thermal expansion curve with each rod sample condition.

Tensile direction (Tensile rod) Length direction (□-shape lying rod)
 Length direction (□-shape standing rod) Length direction (Normal rod)
 Vertical direction (Tensile rod) Vertical direction (□-shape standing rod)

Table 3-1 Comparison of phase transitions and break points on the heating thermal expansion curve of each rod sample condition

Transition	fcc	fcc AuCu		AuCu		AuCu	AuCu	AuCu
	A(K)	B(K)	B (K)	B (K)	C(K)	D (K)	E(K)	F(K)
Normal rod	Room temperature	400	455	548	595	673	702	710
Tensile rod (Length)	Room temperature	396	482	526	588	654	692	696
Tensile rod (Vertical)	Room temperature	388	484	530	596	655	688	694
□- shape standing rod (Length)	Room temperature	400		512	567	671	696	706
□- shape lying rod (Length)	Room temperature	-	502	538	-	658	688	692
□- shape standing rod (Vertical)	Room temperature		504	-	608	-	-	710

Table 3-2 Comparison of phase transitions and break points on the cooling thermal expansion curve of each rod sample condition

Transition	fcc AuCu			AuCu
	G(K)	H (K)	H(K)	I(K)
Normal rod	657	641	485	Room temperature
Tensile rod (Length)	648	636	484	Room temperature
Tensile rod (Vertical)	643	631	484	Room temperature
コ- shape standing rod (Length)	642	636	488	Room temperature
コ- shape lying rod (Length)	650	640	492	Room temperature
コ- shape standing rod (Vertical)	650	630	488	Room temperature

3-3-2. X線回折

Fig. 3-11 に AuCu 合金粉末の溶体化処理試料と時効処理試料、Fig. 3-12 に Normal rod の熱膨張測定前後の XRD パターンを示す。AuCu 合金粉末の XRD パターンは、2-3-1. 「試料表面と X 線回折パターンの及ぼす熱処理の影響」で述べたがここでは比較のために示した。一般的に金属粉末は、歪の影響も少なく均一であることから、回折ピークの半値幅も狭いことが特徴的である。AuCu 合金粉末の溶体化処理試料と Normal rod の熱膨張測定前は、fcc 単相であり (111) 回折ピークが高く、(200) 回折ピークが低い傾向であった。また、時効処理と熱膨張測定後では、AuCu 単相で、回折ピークの高さも同様な傾向であった。すなわち Normal rod の結晶粒は、熱膨張測定前後もランダムであるといえる。

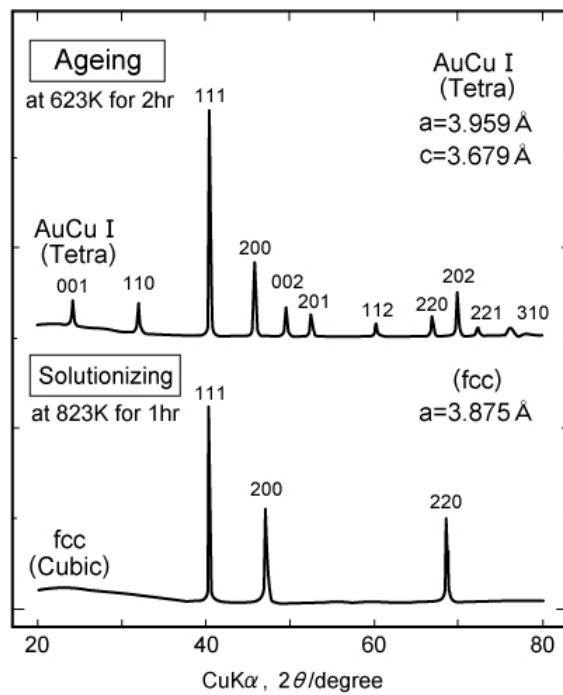


Fig. 3-11 XRD patterns of AuCu alloy powder sample with solutionizing at 823K for 1hr and ageing at 623K for 2hr.

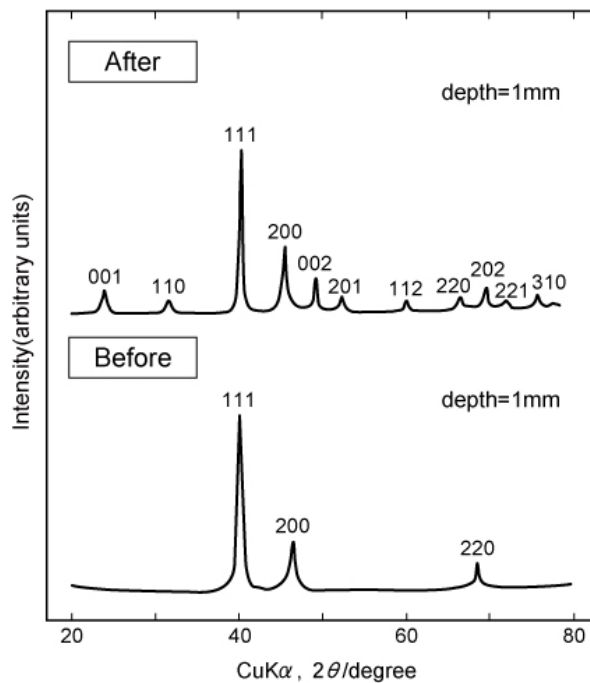


Fig. 3-12 XRD patterns of the normal rod sample with before and after thermal expansion measurements.

Fig. 3-13 に熱膨張測定前、Fig. 3-14 に熱膨張測定後の Tensile rod の試料側面の研削深さと XRD パターンとの関係を示す。熱膨張測定前では、fcc 単相であり、研削深さ 0mm（鑄造体表面）は、(111) 回折ピークが高く (200) 回折ピークが低い傾向で、先に述べた粉末や Normal rod と同様である。しかし、研削深さが 0.2, 1.0mm となると、すなわち試料内部では、(111) 回折ピークが低く (200) 回折ピークが高くなる。熱膨張測定後も同様な傾向を示した。このことは、試料表面では結晶粒はランダムであるが、内部では結晶粒が配向していることを示唆している。

Fig. 3-15 に熱膨張測定前、Fig. 3-16 に熱膨張測定後のコ-shape rod の試料側面の研削深さと XRD パターンとの関係を示す。熱膨張測定前では、fcc 単相であり、研削深さ 0mm（鑄造体表面）0.45mm（内部）では、Tensile rod と同様な回折ピークを示した。また、熱膨張測定後では、AuCu 単相であり、同様な回折ピークを示した。しかし、内部の (200) 回折ピークの高さは、Tensile rod ほど高くない。

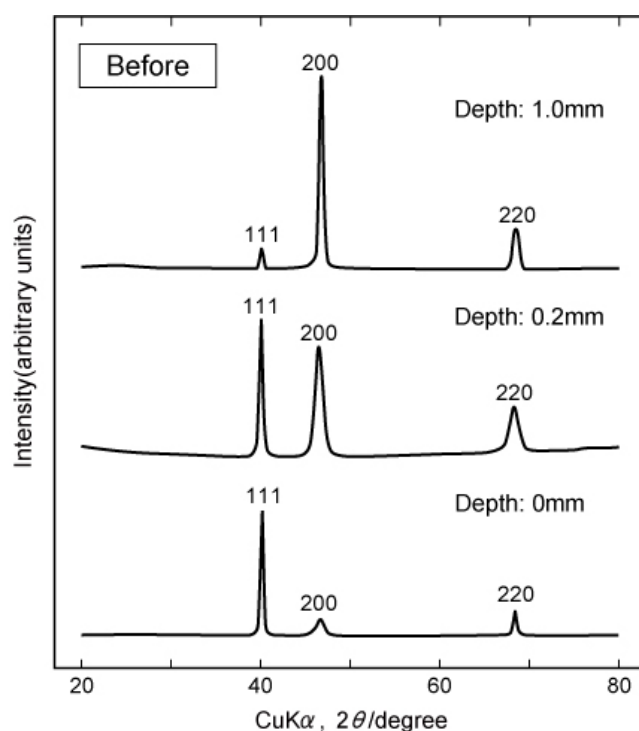


Fig. 3-13 XRD patterns of the side tensile rod sample with various grinding depths before thermal expansion measurements.

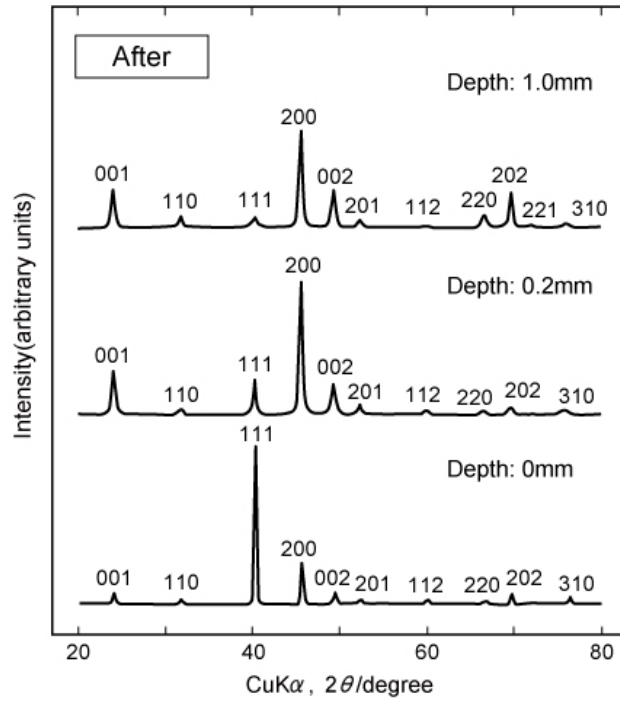


Fig. 3-14 XRD patterns of the side tensile rod sample with various grinding depths after thermal expansion measurements.

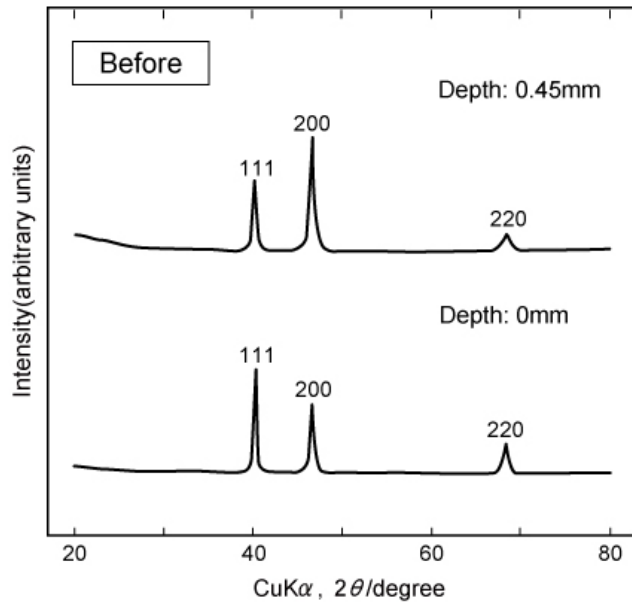


Fig. 3-15 XRD patterns of the side \square -shape rod sample with various grinding depths before thermal expansion measurements.

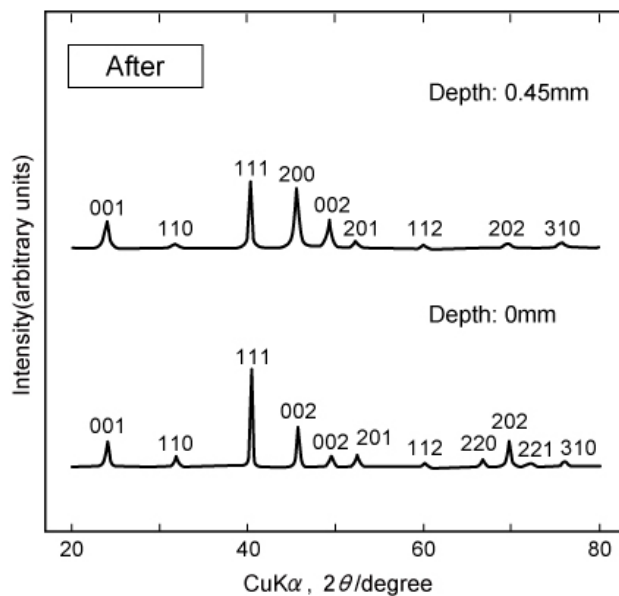


Fig. 3-16 XRD patterns of the side U-shape rod sample with various grinding depths after thermal expansion measurements.

3-3-3. 顕微鏡組織観察

Fig. 3-17 に Tensile rod の鋳造体断面の表面付近、Fig. 3-18 に Tensile rod の熱膨張測定後の断面の中心部付近の顕微鏡組織写真を示す。鋳造体及び熱膨張測定後の組織は、2-3-5.「顕微鏡組織観察」の結果と同じであり、冷却時に引張り応力が加わって延伸されても組織に変化は見られなかった。

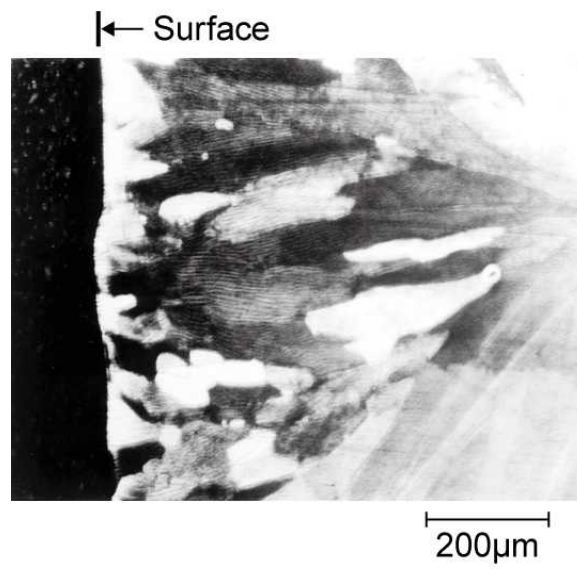


Fig. 3-17 Micro structure of near the surface in the casted tensile rod.

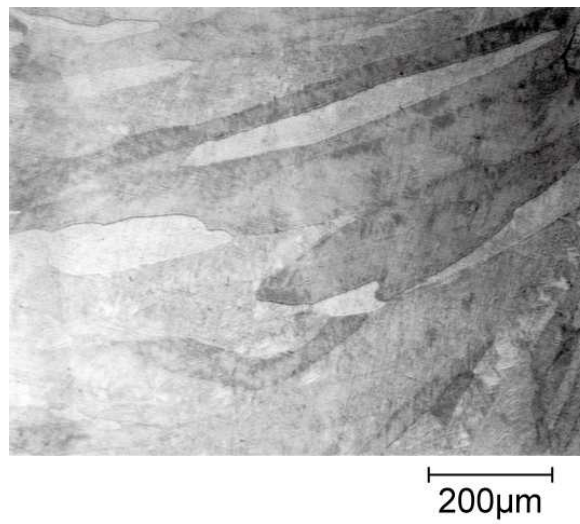


Fig. 3-18 Micro structure of near the center in the tensile rod after thermal expansion measurement.

3-4. 考察

3-4-1. 配向性の特徴

Table 3-3 に XRD 測定結果から求めた格子定数とこれまでの報告値と合わせて示す。なお平均線収縮率 (ΔL) も合わせて記載した。それぞれの値は、ばらつきが多く格子定数や平均線収縮率の違いでは、熱膨張曲線の異常膨張や異常収縮に関係は見られない。

Table 3-3 Comparison of the lattice constants () and line shrinkage(%) at room temperature with each rod sample condition

	Depth (mm)	fcc (Cubic) a	AuCu I (Tetra)			$\Delta L(\%)$
			a	c	$\sqrt[3]{a^2 \cdot c}$	
Powder						
This study		3.875	3.959	3.679	3.864	-0.310
Tanaka ⁷⁾		3.885	3.971	3.699	3.878	-0.175
Nishimura ³⁾		3.866	3.956	3.663	3.856	-0.264
Rod Normal	0.2	3.884	3.973	3.691	3.877	-0.180
	1.0	3.888	3.976	3.688	3.878	-0.257
Rod Tensile	0	3.879	3.967	3.676	3.868	-0.283
	0.2	3.882	3.951	3.699	3.865	-0.438
	1	3.879	3.974	3.683	3.875	-0.103
Rod コ-shape side	0.45	3.889	3.982	3.695	3.884	-0.13
Rod コ-shape bottom	0.45	3.874	3.974	3.688	3.876	-0.051

Table 3-4 に XRD パターンをまとめた結果を示す。(111) 回折ピーク高さを 100 にした時のそれぞれの回折ピーク値を表している。これらの関係から考察を行うと Normal rod では、表面(側面)及び内部ともに合金粉末と同様に(100)回折ピークに対して(200)回折ピークが低い値を示し、熱膨張測定後もその傾向はほとんど変化しない。鑄造体の結晶粒はランダムであり、熱膨張測定後もその配向性は変化しないといえる。一方、熱

膨張曲線で異常膨張や異常収縮が観察された Tensile rod やコ-shape rod では、Normal rod と比べ内部では(200)回折ピークの値が高くなっている。熱膨張測定後では、(200)の値はやや小さくなる傾向であった。これらのことから、Tensile rod やコ-shape rod では、延伸方向(長さ方向)に結晶粒が配向していることから異常膨張を示すと解釈できる。この結晶粒の配向は、熱膨張曲線の異常膨張や異常収縮に関係し、延伸方向に a 軸に配向することで膨張を示し、逆に垂直方向に c 軸に配向することで収縮を示すことが示唆される。Tensile rod は、コ-shape rod に比べ(200)回折ピークの値が特に大きいこのことは、配向率が大きいことが示唆され異常膨張の曲線や膨張率の値にも影響すると考えられる。また、熱膨張測定後の(200)回折ピークの値が小さくなる理由として、鑄込み後の冷却で引張りの応力により結晶粒が配向した試料は、昇温過程で fcc→AuCu の相転移で延伸方向に異常膨張を示し、その後 AuCu →fcc の相転移を伴い結晶粒は、ランダムになることで配向性が緩和され(200)回折ピークの値も小さくなると考えられる。

面心立方構造の金属は、 $\langle 100 \rangle$ 方向に結晶が優先的に成長することが知られており^{8,9)}、AuCu 合金も同じ面心立方構造であるが、冷却時に引張りの応力が加わり延伸されたことにより、さらに配向性が増大されたものと考えられる。その後の昇温過程の fcc→AuCu の相転移でエネルギー的に安定な a 軸及び c 軸の方向性が定まったものと考えられる。一般的に規則化 (fcc→AuCu) では、c 軸方向の収縮と a 軸方向の膨張を打ち消し合うような並び方をして¹⁰⁾、格子歪の増大を緩和するため双晶化する^{10,11)}。その後の規則化の進行に伴って XYXY、YZYZ、ZXZX のような双晶構造をとることが知られている^{12,13)}。しかし異常膨張や異常収縮を示した本研究の結果では、このような原子の配列とは異なるものと考えられる。

Table 3-4 Comparison of the height of diffraction lines before and after thermal expansion measurements with various rod sample conditions.

	Depth (mm)	fcc (Cubic)			AuCu I (Tetra)		
		111	200	220	111	200	002
Powder		100	47	42	100	31	13
Rod Normal	0.2	100	36	53	100	16	10
	1.0	100	22	18	100	59	16
Rod Tensile	0.2	100	93	44	100	397	159
	1	100	3570	124	100	849	344
Rod \sqsupset -shape side	0.45	100	150	22	100	108	52
Rod \sqsupset -shape bottom	0.45	100	210	4	100	115	33

3-4-2. 配向率と時効処理の影響

Fig. 3-19 に Normal rod 及び Tensile rod の熱膨張曲線と膨張率及び収縮率との関係を示す。図中の a_c は、fcc 結晶格子の a 軸を原点とし、 a_T は fcc→AuCu の相転移に伴う格子間の AuCu の a 軸への線熱膨張率を示す。なお、縦軸の 2.17% は、Table 3-3 に示す AuCu 合金粉末の格子定数から求めた線膨張率の値である。同様に c_T は、AuCu の c 軸への線収縮率を示し - 5.06% はその値である。結晶粒の配向率と熱膨張曲線の膨張及び収縮率との関係は、a 軸への配向率が増加すると 2% 以上を超える異常膨張が、また、c 軸への配向率が増加すると - 5% にも及ぶ異常収縮率が熱膨張曲線に現れることが示唆される。

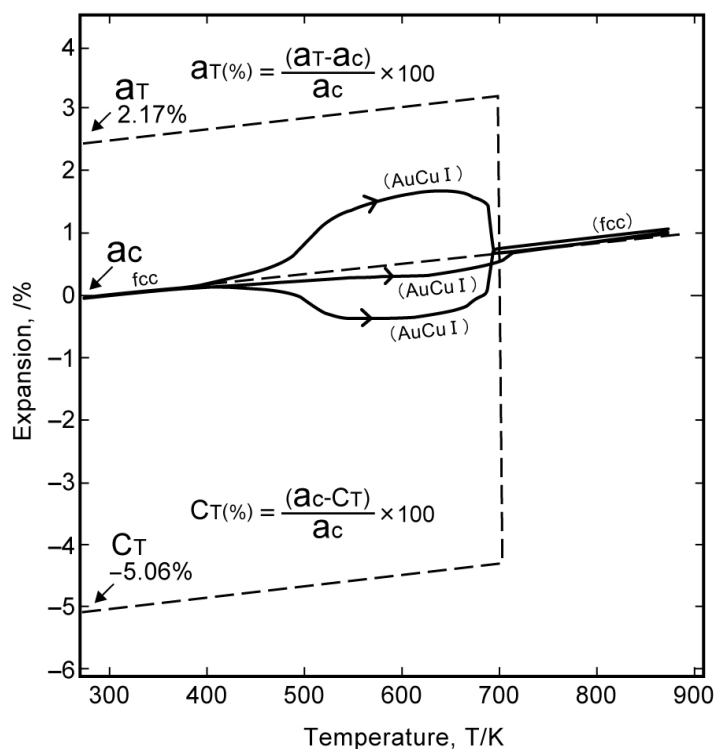


Fig. 3-19 Relation between thermal expansion curve and expansion and shrinkage rate obtained from lattice constant.

Fig. 3-20 に Tensile rod を 593K で 1 時間、時効処理した試料の昇温過程の熱膨張曲線を示す。比較のために図中に Normal rod の曲線も示した。先に述べた結果と同様に延伸方向の試料は昇温とともに緩やかに膨張を示し、その後約 700K で AuCu →fcc の相転移に伴う収縮を示す。また、垂直方向の試料は、昇温とともに緩やかに収縮を示し、約 700K で AuCu →fcc の相転移に伴う膨張を示す。久恒ら¹⁴⁾は、CuPt で時効処理を途中で停止させ急冷し、その後昇温させて電気抵抗を測定している。昇温とともに再度の規則化に伴って電気抵抗が変化していることを確認している。本実験でも、配向した試料を時効処理し規則化途中 (a 軸及び c 軸への配向) の状態で停止させても、その後の昇温で再度、規則化に伴い配向が進むことと同じ現象であるといえる。

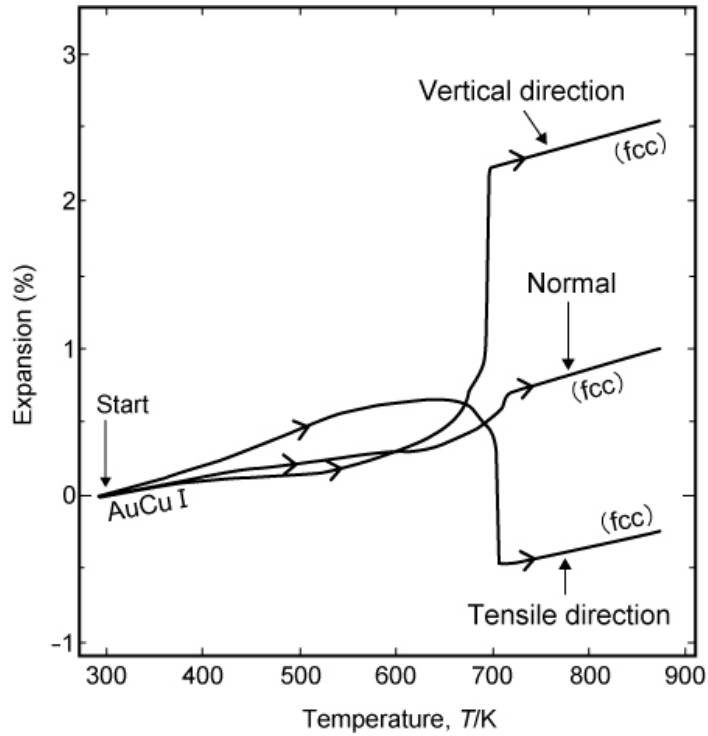


Fig. 3-20 Difference of thermal expansion curve of the tensile rod sample at aged 593K for 1h with each measurement direction.

Fig. 3-21 に昇温過程に伴う異常膨張及び収縮の原子配列の模式図を示す。図中の結晶格子の a 軸及び c 軸は、格子定数の軸長の比較を示した。鑄込み持は、冷却による引張り応力で延伸方向は、fcc の (100) に配向する。昇温過程で fcc → AuCu の相転移で引張り応力が加わったことによりエネルギーの安定な延伸方向に AuCu の a 軸、垂直方向に c 軸になるように原子配列が起こる。さらに昇温とともに AuCu → fcc への相転移が起こり、結晶粒の配向は緩和される。降温過程では、ランダムになった結晶粒で fcc → AuCu の相転移が起こる。しかし、配向性が緩和されない場合は、配向率に影響を及ぼし熱膨張曲線の形状に変化が現れるものと考えられる。

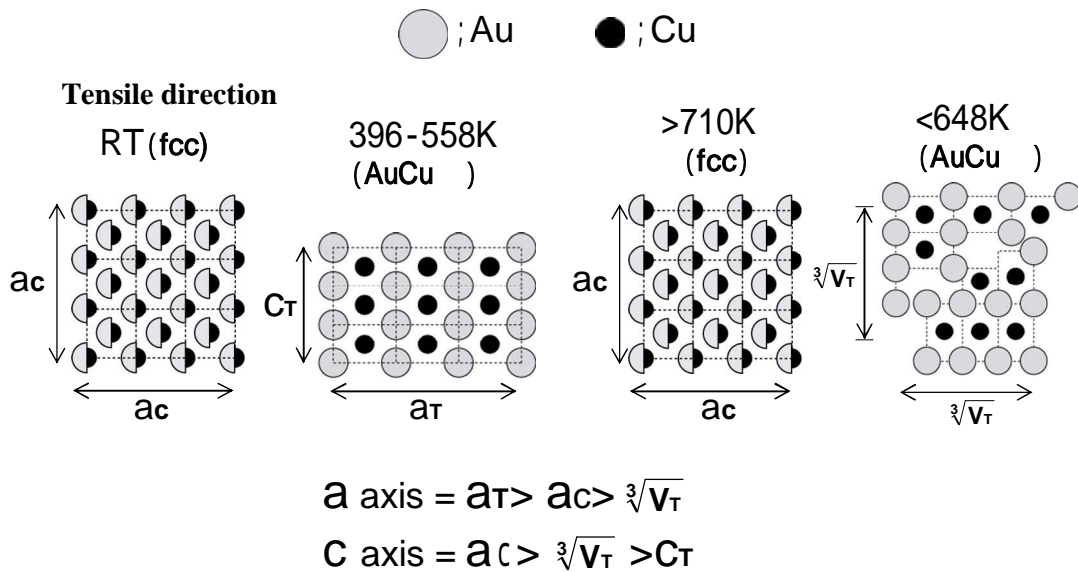


Fig. 3-21 Schematic illustration of variations of crystal lattice with anomalous expansion and shrinkage in thermal expansion curves.

3-5. 結言

AuCu 合金鑄造体（面心立方構造：fcc）の昇温熱膨張曲線の熱膨張挙動を解析し、次の結論を得た。

- (1) 異常膨張は冷却過程で延伸された方向に現れ、異常収縮はその垂直方向に現れることを見出した。
- (2) 鑄造体の延伸方向に（100）が配向していることが明らかになった。
- (3) 熱膨張曲線の異常膨張及び異常収縮は、fcc→AuCu の相転移にもとづき延伸方向は a 軸、その垂直方向は c 軸に配向した結果であると考えられた。
- (4) 結晶粒の配向率と熱膨張曲線との関係は、a 軸への配向率が増加すると 2% 以上を超える異常膨張が、また、c 軸への配向率が増加すると - 5% にも及ぶ異常収縮率が熱膨張曲線に現れることが示唆された。
- (5) 配向した試料を時効処理し規則化を途中で停止させても、その後の昇温で再度、規則化に伴い配向は進むことがわかった。

参考文献

- 1) 太田道雄,大内田理一,白石孝信,中川雅晴,松家茂樹: 齒科材料・機械 **14**(1995)50.
- 2) 大江好美,新谷明,渡辺嘉一: 齒科材料・器械 **20**(2001)93.
- 3) 西村文夫: 口病誌 **33**(1966) 5.
- 4) 那須稔雄,松本信彦,野口八九重: 齒科理工学雑誌 **18**(1977) 124.
- 5) 間庭英世: 金属物理 **6**(1960) 56.
- 6) 三井和博,三島良直,鈴木朝夫: 日本金属学会会報 **28**(1989) 393.
- 7) Y. Tanaka, K. Udoh and K. Hisatsune: Mater. Trans. JIM **39**(1998) 87.
- 8) 平野賢一: 金属の物理 (日本金属学会, 仙台, 1986) pp.183.
- 9) 大野篤美訳: 金属凝固概論 (地人書館, 東京, 1990) pp.18-19.
- 10) 神澤康夫ほか: 齒科用金属材料組織写真集 (永末書店, 京都, 1978) pp.42-43.
- 11) 平林眞,長崎博: 規則格子と規則 - 不規則変態(日本金属学会,仙台,1967)pp.96-97.
- 12) Y. Yamaguchi: Jap. J. Appl. Phys. **5**(1966) 496.
- 13) M. Hirabayashi and S. Weissman: Acta Met. **10**(1962)25.
- 14) 久恒邦博,太田道雄,山根正次: 日本金属学会誌 **43**(1979) 93.

第4章 添加元素による AuCu 合金の熱膨張曲線の変化

4-1. はじめに

本章では AuCu 合金に第3の元素が添加された時の熱膨張挙動について検討する。例えば歯科用に用いられる金合金は、AuCu 近傍の組成に Ag、Pt、Pd、Ir 及び Zn 等の元素が添加されている。強度や硬さは、AuCu 合金と異なり、特に Pt や Pd の添加で強度が向上するが、金のゴールド色を白くする働きがある¹⁾。また、Pt 添加は、硬化に伴う伸びの減少が少ない合金として知られている²⁾。第3元素を添加した AuCu 合金の従来の研究には、以下に示すような報告がある。

古我知ら³⁾は、XRD 測定で Ag 及び Ni 添加による軸比を報告しており、a 軸は添加量とともに減少し、c 軸は増加するが、軸比 (c/a) の増加は、Ni が大きく Ag が小さい。Hisatsune ら⁴⁾は、XRD 測定で Pt を添加した場合の格子定数変化や Pt が占めるサイトを詳細に報告している。Pt 量が増加すると、Pt が Cu サイトを占めることが明らかにされている。Araby ら²⁾は、電気抵抗測定で Pt 添加による規則化の影響を報告しており、規則化は2段階で起こり、Pt 添加量の増加とともに硬化率が減少し硬化速度が遅くなることを説明している。Ohta ら⁵⁾は、ビッカース硬さから Ga、In、Al、Zn、Ni 及び Pd を添加した場合の低温 (310K) での時効硬化を報告している。硬化性は、In を除いて影響を示し、Al、Ga 添加の場合が最も高く、Pd は最も低い。In は、空孔を束縛する効果を持つことから AuCu 合金より硬化性が逆に低下した。低温時効硬化は、合金の融点に関係し融点が高いほど硬化性が大きいことを説明している。白石ら⁶⁾は、ビッカース硬さ、電気抵抗変化、電子顕微鏡観察で Ag 添加の時効硬化挙動を報告している。573K における時効硬化速度は、Ag 添加量に関係なく速く、最高硬さに達した後の過時効軟化速度は、Ag 添加量の増加とともに著しく遅くなる傾向であることを示した。過時効軟化の速度が著しく遅くなる現象は、AuCu の規則相中の逆位相領域の成長速度が著しく遅延することを説明している。

しかしながら、AuCu 合金に第3元素を添加した熱膨張挙動についての研究報告はほとんど見当たらない。AuCu 合金よりも起伏の少ない膨張曲線を得ることができれば、歯科技工上大いなる利点がある。なぜならば、熱膨張曲線の起伏が少なければ、熱処理

による寸法変化も少ないことが予測されるからである。

本研究では、構造的性質が比較的良好に調べられ、白色化することが知られている¹⁾Ptを添加(3, 5at%)した場合と微細化剤として金合金に添加されているIrを添加した場合の熱膨張挙動の変化を調べた。Irの添加は、微量の添加で十分に微細効果があり⁷⁾、過剰に添加しても硬化は現れず、逆に偏析が生じやすいことが報告されている⁸⁾ことから、添加量は0.1at%のみとした。

4-2. 実験方法

4-2-1. 試料作製方法

AuCu合金への添加元素は、Au及びCu(純度99.99%以上)、PtとIr(純度99.9%以上)を所定の組成に秤量し、高周波誘導加熱炉アルゴン雰囲気中で溶解した。その後鉄製鋳型に鋳込んで鋳塊を得た。この鋳塊を圧延し板材とした後、約10mm×10mmに切断した。板材を電気抵抗炉アルゴン雰囲気中の黒鉛るつぼ中、1323-1373Kで溶解し鉄製鋳型(室温)に鋳込みNormal rod及びTensile rodの鋳造体を作製した。この後、表面を0.2mm削除したもの(形状:3.8×3.8×20mm)に仕上げて統一した。本実験に用いた試料の形状と寸法は、3-2-1.「試料作製方法」に記載のNormal rodとTensile rodとした。なお、作製した試料は、室温でのfcc AuCuへの相転移を避けるため、273Kで保管した。

4-2-1. 測定条件

熱膨張測定、XRD測定、顕微鏡組織観察は、2-2-2.「測定条件」に記載している方法に準じて行った。なお、熱膨張測定の昇降温速度は1K/minとし、最高温度は973Kとした。

4-3. 実験結果

4-3-1. 熱膨張曲線及び X 線回折

Fig.4-1 に Pt 添加による Normal rod の 1K/min 昇降温速度の熱膨張曲線を示す。破線で示しているのは、AuCu 合金の Normal rod の熱膨張曲線である。Pt 添加により、昇降温過程の熱膨張曲線は緩やかで、AuCu → AuCu₂ 及び AuCu → fcc への相転移による起伏が判別しにくくなり屈曲点が明確ではなかった。3at%Pt は、昇温過程の 640K 付近で fcc → AuCu の相転移の終了に対応する屈曲点が緩やかではあるが確認できる。

Fig. 4-2 に Pt 添加による Tensile rod の 1K/min 昇降温速度の熱膨張曲線を示す。破線で示しているのは、AuCu 合金の Tensile rod の熱膨張曲線である。Pt 添加により、熱膨張曲線の異常挙動が小さくなっている。昇温過程の AuCu → fcc の相転移に対応する屈曲点は、3at%Pt (864K)、5at%Pt (920K) で Pt 添加により高温側にシフトした。また、降温過程の fcc → AuCu の相転移に対応する屈曲点も同様に高温側にシフトした。

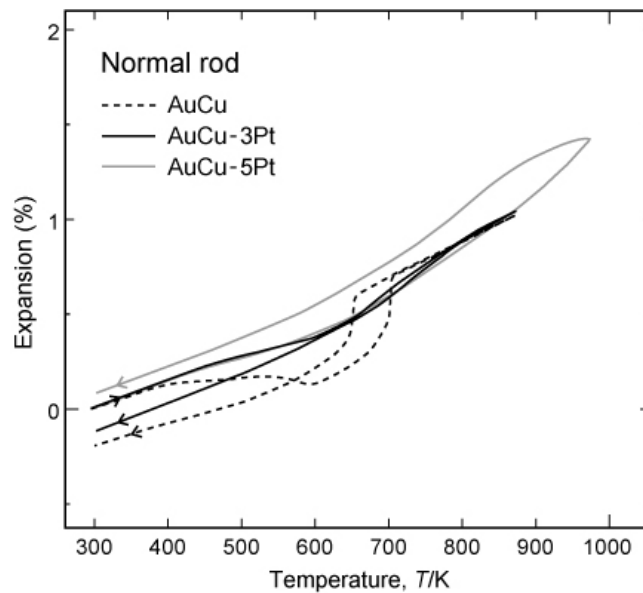


Fig. 4-1 Thermal expansion curves of the AuCu-3 and 5at%Pt normal rods.

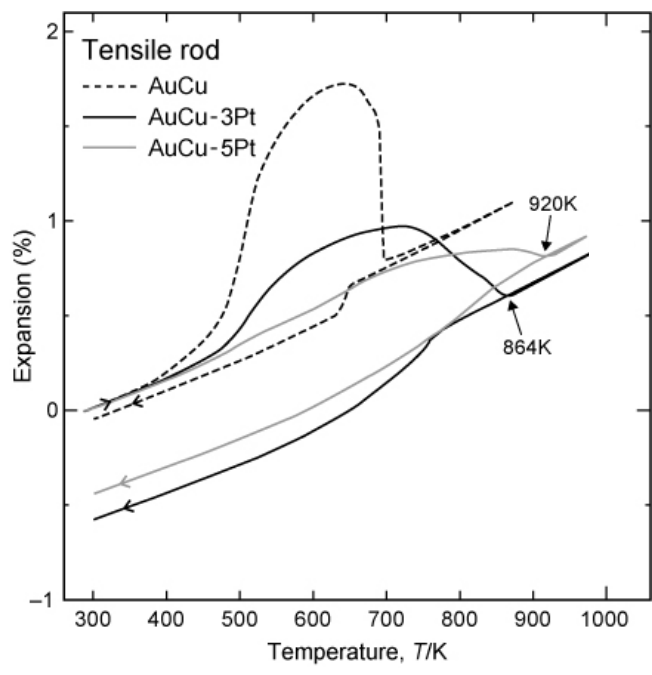


Fig. 4-2 Thermal expansion curves of the AuCu-3 and 5at%Pt tensile rods.

Fig. 4-3 に AuCu- 3at%Pt の Tensile rod を 1K/min 昇降温速度で最高温度 873K まで熱膨張測定した結果を示す。測定温度が低いため応力が緩和されず、降温過程の熱膨張曲線は逆に膨張を示している。

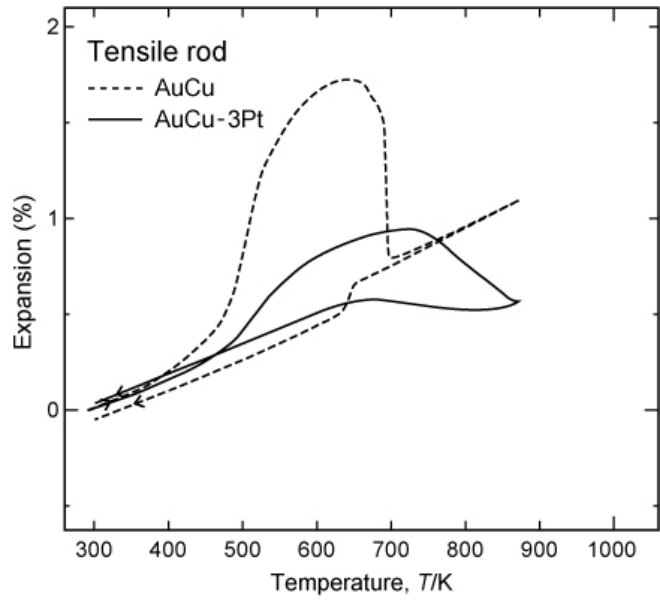


Fig. 4- 3 Thermal expansion curve rod of the AuCu-3at%Pt tensile rod.

Fig. 4-4 に AuCu-3at%Pt の Tensile rod の熱膨張測定前、Fig. 4-5 に熱膨張測定後の XRD パターンを示す。この XRD パターンから、熱膨張測定前は fcc 単相で、格子定数は 3.873 (a 軸)と求まった。熱膨張測定後は AuCu 単相で、それぞれ 3.957 (a 軸)及び 3.873 (c 軸)と求まった。また、熱膨張測定前では、(111)回折ピークと(200)回折ピークを比べると、研削深さ 0.2mm で(200)回折ピークはやや高く、3-4-1.「配向性の特徴」で述べたように Pt 添加の Tensile rod も a 軸方向に配向していることが考えられ。しかし、Pt 添加無しの Tensile rod と比べると(200)回折ピークは高くない。このことは、a 軸の配向率は、Pt 添加無しの Tensile rod より小さいといえる。熱膨張測定後では、(200)回折ピークは低いため、配向性は緩和され、結晶粒はランダムになっていると考えられる。

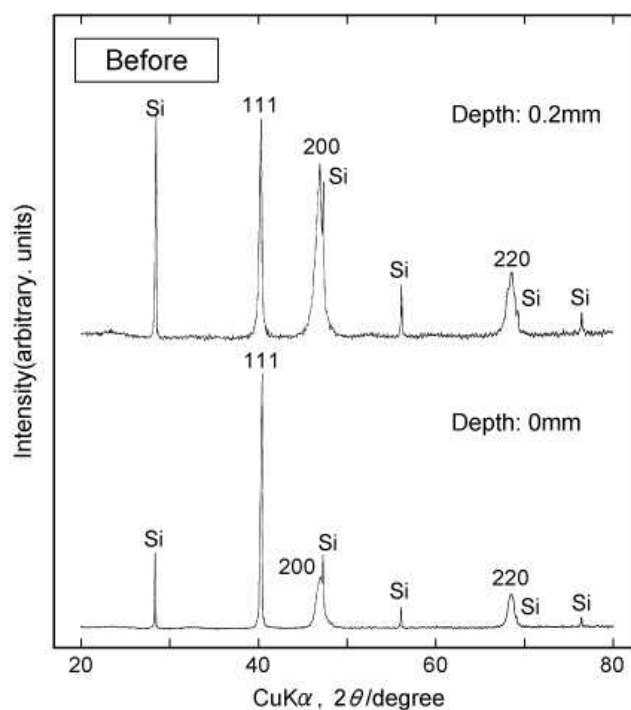


Fig. 4-4 XRD patterns of the AuCu-3at%Pt tensile rod before thermal expansion measurement.

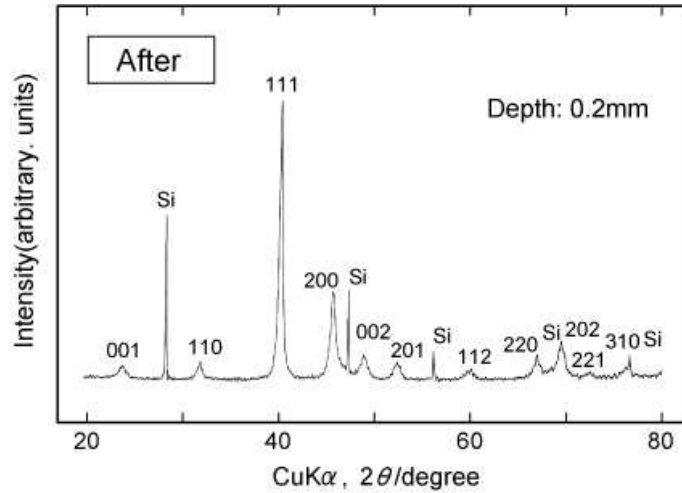


Fig. 4-5 XRD pattern of the AuCu-3at%Pt tensile rod after thermal expansion measurement.

Fig. 4-6 に Ir 添加による Normal rod、Fig. 4-7 に Tensile rod の 1K/min 昇降温速度の熱膨張曲線を示す。破線で示しているのは、AuCu 合金の Normal rod 及び Tensile rod の熱膨張曲線である。Ir 添加の場合は、Pt 添加の場合と違って、添加量も少ないこともあり熱膨張曲線にわずかな変化が見られた。Normal rod では、相転移の曲線がやや緩やかになり、Tensile rod では異常膨張曲線がやや小さくなる傾向が見られた。しかし屈曲点は、両者ともに明瞭に観察された。

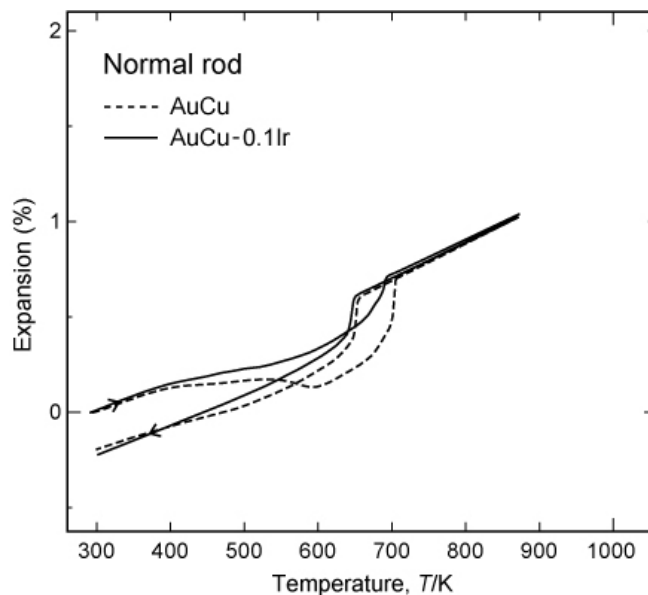


Fig. 4-6 Thermal expansion curve of the AuCu-0.1at%Ir normal rod.

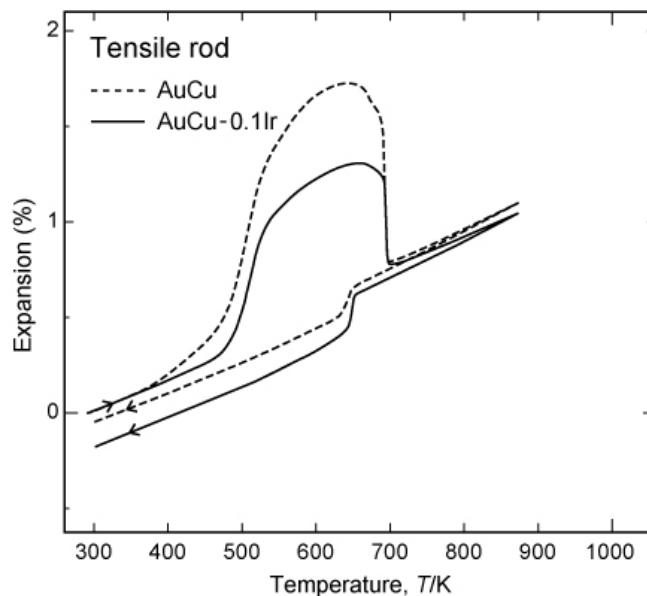


Fig. 4-7 Thermal expansion curve of the AuCu-0.1at%Ir tensile rod.

4-3-2. 顕微鏡組織

Fig. 4-8 に AuCu-3at%Pt の Tensile rod の鑄造体断面の顕微鏡組織写真を示す。AuCu 合金の Normal rod や Tensile rod とはやや異なり、表面付近では等軸晶で中心部かけて柱状晶が伸びていることがわかる。結晶粒子の大きさは、Pt 添加により組織が小さくなっている。

Fig. 4-9 に AuCu-0.1at%Ir の Tensile rod の鑄造体断面の顕微鏡組織写真を示す。Pt 添加とは違って、さらに結晶粒子が微細化していることがわかる。結晶の微細化作用は、核生成を促進することが知られており^{9,10}、高融点で¹⁰でしかも固溶限の小さい元素の添加が有効である¹¹。特に Ir 添加は、AuCu 合金の微細化に大きな効果があることがわかった。

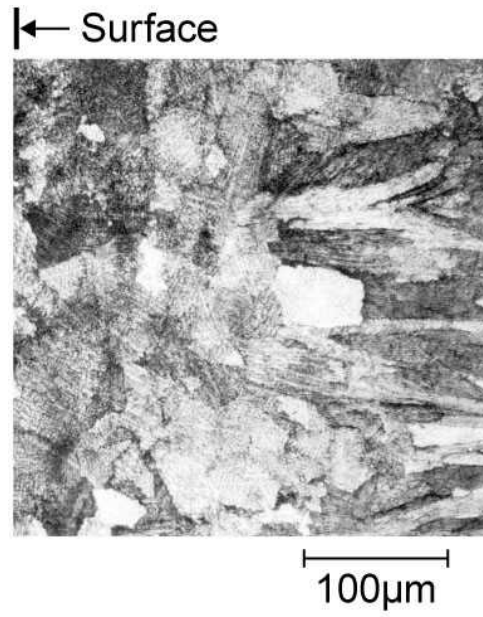


Fig. 4-8 Micro structure of the AuCu-3at%Pt tensile rod.

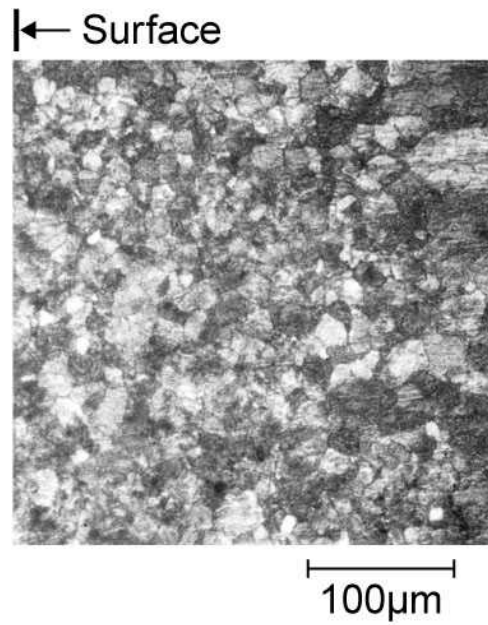


Fig. 4-9 Micro structure of the AuCu-0.1at%Ir tensile rod

4-4. 考察

Pt と Ir を添加した AuCu 合金の熱膨張挙動をこれまでに見てきたが、Pt 添加の場合は、AuCu 合金よりも熱膨張曲線が緩やかになり、転移温度が高温側にずれることがわかった。2 元合金状態図¹²⁾によれば、CuPt が析出する温度が 1085K と AuCu 合金よりも高温側にある。Pt 添加による転移温度の高温側へのシフトは、合金中の元素濃度分布の違いから結晶析出温度が変化するためと推測される。Fig. 4-4 及び Fig. 4-5 で AuCu-3at%Pt の XRD パターンから求められた格子定数は、第 3 章で求めた AuCu の格子定数と 0.05 のオーダーで変わらなかった。Au と Pt の原子半径差が 0.05 の差しかなく¹³⁾、妥当と考えられる。XRD 測定結果より、特に CuPt 結晶相の確認は出来なかったが、原因としては Pt と Au の原子半径がほぼ同じであることと、ほぼ同じ原子散乱因子を持つからと考えられる。Araby²⁾ らによれば、AuCu 長周期規則格子は、Pt0.26at%以上では形成されないことが明らかにされている。本研究において、Pt 添加により規則化が遅延することや曲線が緩やかになることも確認できた。おそらく、AuCu 相が形成されないことや屈曲点が高温にずれることで結晶析出温度が変化し、規則化温度範囲が広がり規則化が段階的に進んでいるためと推測される。

また、Pt 添加により、異常膨張が抑制された。Fig. 4-4 の XRD パターンより (200) 回折ピークの高さが AuCu 合金の Tensile rod よりも低いことがわかる。このように配向性が抑制された理由として、たとえば凝固時に融点の高い Pt 原子が結晶核となり先に析出し、配向に関与しなかったことと規則化が段階的に起こっていることなどが原因として考えられる。Pt 添加により結晶粒も小さくなっていたが、結晶粒子の影響ではなく、結晶構造変化に影響があると推測される。Ir 添加の場合は、微量添加であり微細化剤であるので Ir 原子が規則化の遅延をもたらさず、屈曲点も明瞭に観察された。Fig. 4-9 の顕微鏡組織観察より微細化していることがわかり、このことが異常熱膨をわずかに抑制した結果かもしれない。同じ添加剤でも Pt と Ir では異なる働きをしていることが本研究により明らかとなった。Pt や Ir 添加の熱膨張挙動の詳細な説明は、今後の追加研究に期待したい。

本研究結果から、熱膨張曲線の起伏の少ない合金を得るためには Pt の添加が有効であることがわかった。

4-5 結言

添加元素による AuCu 合金の熱膨張曲線の変化について得られた結論を以下に示す。

- (1) Pt 添加により、AuCu 合金の Normal rod では、熱膨張曲線の起伏が小さくなった。また、規則化が遅延するとともに屈曲点が明瞭でなかった。
- (2) Pt 添加により、AuCu 合金の Tensile rod では、異常挙動が抑制され、屈曲点は高温側に大きくずれた。また、結晶粒は配向したが、配向率は抑制された。
- (3) Ir 添加により、AuCu 合金の Normal rod では、熱膨張曲線がわずかに緩やかになった。
- (4) Ir 添加により、AuCu 合金の Tensile rod では、異常挙動がわずかに抑制されたが、屈曲点は明瞭に観察された。

第 4 章の実験結果と考察を踏まえて、Pt 添加による AuCu 合金は、熱膨張曲線の起伏が小さく寸法変化の少ない金合金として応用可能であることが明らかとなった。第 5 章で具体的な応用例について述べる。

参考文献

- 1) T. Shiraishi, Y. Takuma, E. Miura, Y. Tanaka, K. Hisatsune : J. Mater. Sci. Mater. Med. **14**(2003) 1021.
- 2) A. El-Araby, 岩沼健児, 田中康弘, 有働公一, 久恒邦博, 安田克広 : 歯科材料・器械 **11**(1992) 132.
- 3) 古我知峯雄, 石畑早苗 : 金属学会誌 **47**(1983) 912.
- 4) K. Hisatsune, T. Morimura, M. Hasada and K. Yasuda : Scr. Mater. **36**(1997)1161.
- 5) M. Ohta, T. Shiraishi, M. Nakagawa, S. Matsuya : J. Alloy. Comp. **265**(1998)240.
- 6) 白石孝信, 太田道雄, 中川雅晴, 大内田理一 : 歯科材料・器械 **28**(1996) 106.
- 7) 市丸俊夫, 大泉貞治, 亀田務 : 日本歯科材料器械学会誌 **33**(1976) 194.
- 8) 本間久夫, 飯島一法 : 歯科理工学雑誌 **22**(1981)235.
- 9) 大野篤美 : 金属凝固概論 (地人書館, 東京, 1990) pp.8-13.
- 10) 新山英輔 : 金属の凝固を知る (丸善, 東京, 2000) pp.9-13.
- 11) J. P. Nielsen and J. J. Juccillo: J. Dent. Res. **45**(1966) 96.

- 12) 長崎誠三, 平林真編著: 二元合金状態図集(アグネ技術センター ,東京 ,2001) p.136.
- 13) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford: 無機化学(上) 株式会社東京化学同人 ,
東京 , 1996) p. 46.

第5章 本研究成果の実用合金の応用

5-1. はじめに

AuCu 合金は、第2章より、相転移に伴う体積の膨張や収縮の影響により熱膨張曲線が複雑に変化することがわかった。第3章より、冷却過程で延伸されることで異常膨張や異常収縮を示すことがわかった。また、第4章より Pt 添加は、相転移による熱膨張曲線の起伏が少なく、冷却時の引張応力による配向性も抑制することを確認できた。Ir 添加では、組織は微細になるが熱膨張曲線はそれほど大きく変化しなかった。

AuCu 合金の規則 - 不規則転移に伴う吸熱量は、化学量論組成比に強く依存していて、原子比が Au-rich 側又は Cu-rich 側にずれると小さくなる。すなわち規則化は、化学量論組成比の影響が大きいことを示している¹⁾。このことから規則化による機械的強度を得るためには、Cu が 50at% の場合が最大である。しかし、熱膨張曲線の起伏を少なくすることを考慮すると Cu の含有量を少なくすることが有効的であると考えられる。そこで本研究では、熱膨張曲線の変化を抑制することと強度向上を目的に Pt 添加の AuCu 合金に着目した。基本組成は、状態図²⁾から規則化が起こるぎりぎりの組成の Au / Au + Cu = 72.3 ~ 74.4at% の範囲に絞り、Pt 添加量は、少なすぎると強度不足、多すぎると融点が上昇し溶解操作が悪くなることを考慮して 3.9 ~ 5.6at% とした。これまでの研究成果をもとに歯科用金合金の実用化を検討した。

歯科用金合金の JIS 規格は、1-1-1. 「金合金」で説明した。口腔内で耐食性を保つためには、50at% 以上の Au 含有量が必要であるといわれており³⁾、この規格に定められている金合金は、耐食性に優れているといえる。Au-Cu-Pt の基本組成に Ag は色調調整⁴⁾のため、また Zn は鑄造時の酸化防止剤⁴⁾として使用した。Ir は、結晶を微細化し機械的性質が向上する^{5,6)}ことが知られており、4-3-2 「顕微鏡組織観察」で述べたように 0.1at% の添加で微細化することを確認できたことから微量添加とした。

実際の臨床現場から複雑なアタッチメントやインプラント上部構造では、高度な精度と耐久性が要求されており、歯科用金合金の更なる改良が求められている。これらの要求を満足するために機械的性質は、JIS T 6116 のタイプ 4 に該当させ、融点は、ろう着や溶解操作を考慮し、液相点 (1273K 以下)、固相点 (1173K 以上) とし、合わせて熱

膨張曲線の変化が少ないことを条件とした。また、最適な実験組成と既存製品に対して、上記項目以外に顕微鏡組織、溶出試験、細胞毒性試験を評価した。

5-2. 実験方法

5-2-1. 試料作製方法

(1) 実験組成及び試料

実験組成を Table 5-1 に示す。また、比較のために Sample3 は、Au / Au + Cu の組成が範囲よりずれたものを示した。合わせて既存製品（以下 Product）も示した。実験組成は、Au、Ag、Cu、Zn（純度 99.99%以上）と Pt、Ir（純度 99.9%以上）を所定の組成に秤量し、高周波誘導加熱炉アルゴン雰囲気中で溶解した。その後鉄製鋳型に鋳込んで鋳塊を得た。この鋳塊を圧延し板材とした後、約 10mm × 10mm に切断した。

Table 5-1 Experimental composition (Above: mass%、Below: at%)

	Au	Pt	Ag	Cu	Other	Au / Au + Cu
Sample 1	72	6	12.7	8	Zn,Ir 1.3	90
	55.4	4.7	17.8	19.1	Zn,Ir 3.0	74.4
Sample 2	73	7	10.2	8.7	Zn,Ir 1.1	89.4
	57.3	5.6	14.6	21.2	Zn,Ir 1.3	73.1
Sample 3	73	5	13.7	7.2	Zn,Ir 1.3	91
	56.8	3.9	19.5	17.4	Zn,Ir 2.4	76.1
Product	71	4	12.3	12	Zn,Ir 0.6	85.5
	52.2	3	16.5	27.6	Zn,Ir 0.7	65.5

(2) 埋没、鋳造及び熱処理

全ての試験試料は、歯科技工によるロストワックス法により作製した。まず各試験試料の形状をワックスで作製し、クリストバライト鋳型材を水で練和しスラリー状にして、ワックスを埋入し鋳型材を硬化させた。その後、ワックスを埋入したクリトバライト

鋳型を約 1.5 時間かけて約 873~973K まで加熱してワックスを焼却した。その後板材を電気抵抗炉アルゴン雰囲気中の黒鉛るつぼ中、1323 ~ 1373K で溶解しクリストバライト鋳型に鋳込み、その後空冷して試験試料を取り出した。各試験試料は、金合金の熱処理法に準じて行った⁷⁾。軟化熱処理は、大気中約 1023K で約 15 分間保持後水中急冷した。硬化熱処理は、軟化熱処理後、大気中 723K10 分間保持後、723 ~ 423K まで 30 分間かけて炉冷却させて、その後室温まで放冷した。引張試験、硬さ試験、顕微鏡組織の試料は、鋳造後、軟化熱処理、硬化熱処理のものを使用した。熱膨張測定、溶出試験、細胞毒性試験の試料は、鋳造後のみとした。また融点測定試料は、圧延した板材を使用した。

5-2-2 測定条件

(1) 引張試験

試料形状を 3mm×L45mm に調整した。引張試験は、JIS T 6116「歯科鋳造用金合金」に準じて試験を行った。引張試験機（島津製作所製：オートグラフ AGS-10kND）を用いて最大応力、0.2%耐力、伸び、弾性率を測定した。測定条件は標点距離 15mm、クロスヘッドスピード 1.5mm/min とした。

(2) 硬さ試験

試料形状を 10×10×2mm に調整した。硬さ測定は、JIS Z 2244「ビッカース硬さ試験 試験方法」に準じて試験を行った。硬さ試験機（島津製作所製：HMV-2000）を用い、300g の荷重で 15 秒間の条件で行った。

(3) 融点測定

板材の試料を電気炉で溶解し、JIS T 6116「歯科鋳造用金合金」に準じて試験を行った。

(4) 顕微鏡組織観察

試料形状を 10×10×2mm に調整し、表面を最終 1500 番まで耐水研磨紙で研磨を行い鏡面仕上げした。その後は、2-2-2.「測定条件」の顕微鏡組織観察に準じて行った。

(5) 熱膨張測定

試料形状を 5mm×L20mm に調整した。熱機械分析装置（リガク社製：TMA8310）を用いて試験を行った。室温から 1123K または 1173K まで加熱し 10 分間係留後、室温

まで冷却させた。なお、昇降温速度は 10K/min とした。

(6) 溶出試験

0.9mass%乳酸 + 0.58mass%NaCl 溶液は、ISO 1562 (Dental casting gold alloys) 及び JIS T 6116 (歯科鑄造用金合金) 記載の試験溶液に準拠して用いた。また、Eagle's Minimum Essential Medium+牛胎児血清 (5vol%) (以下 MO5 溶液) は、JIS T 0304 (金属系生体材料の溶出試験方法) 記載の試験溶液例に基づいて選定した。

0.9mass%乳酸 + 0.58mass%NaCl 溶液による試験

試料表面を最終 1000 番まで耐水研磨紙で表面研磨を行った。このとき、すべての表面を少なくとも 0.1mm 研削し 33.8×12.8×1.3mm に調整した。この試料を試験管中に置き、0.9mass%乳酸 + 0.58mass%NaCl 溶液 10mL を加えパラフィルムで密閉し、310±1K の乾燥機中で 7±0.1 日間全浸漬した。その後、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (セイコー電子製 : ICP-MS) を用いて、定性及び定量分析を行った。

MO5 溶液による試験

試料を最終 1000 番まで耐水研磨紙で表面研磨を行った。試料は、21×12×2mm に調整した。100mL 容器のアイボトルにアルミナボール (5mm) を敷き詰め、この上に試験片を置き、MO5 溶液 50ml 中で 310±1K、7 日間、150rpm の振とうを行った後、0.22µm のフィルターによりろ過滅菌した。濾液を用いて上記同様に分析を行った。

(7) 細胞毒性試験

細胞毒性試験は、ISO 10993-5 (Biological evaluation of medical devices-Part 5: Test for *in vitro* cytotoxicity) にもとづいて行った。溶出試験で得られた MO5 溶液の濾液を 100% とし、MO5 溶液を用いて 50%、25%、12.5%、6.25% に濃度希釈した。続いて単層に増殖した V79 細胞 (チャイニーズハムスター肺細胞) をトリプシン処理により剥離し、200cells/ml に調整した細胞浮遊液を組織培養用プレートの各ウエルに 0.5ml ずつ播種し、310K、5vol.%CO₂ インキュベーター中で培養した。細胞が底面に接着していることを確認してから培地を試験液と交換し、310K、5vol.%CO₂ インキュベーター中で 4 日間培養後、10vol.%中性リン酸緩衝ホルマリン溶液で固定、0.1vol.%メチレンブルー溶液で染色し、細胞数 50 個以上のコロニーを計数した。各試料のコロニー数の平均を出し、コントロールを 100% とした時のコロニー数の比 (細胞生存率) を求めた。

5-3. 実験結果

5-3-1 . 実験組成の引張試験、硬さ、融点

Table 5-2 に引張強さ、0.2%耐力、伸び、Table 5-3 に硬さ、融点（液相点、固相点）の測定結果を示す。Sample1 及び Sample2 は、Product と比較してもほぼ条件を満たした値が得られたが、特に sample2（以下 Experimental sample）が優れていたため、最適組成とした。Sample3 は、融点だけ条件を満たしたものの、引張強さ、0.2%耐力、硬さが低い値であった。Au / Au + Cu の組成がずれたことが影響している。熱膨張曲線については後述する。以下、Experimental sample と Product の試験結果を比較した。

Table 5-2 Values of tensile strength, 0.2% off-set proof strength and elongation

Treatment	Tensile strength (MPa)			0.2% off-set proof strength (MPa)			Elongation (%)		
	As-cast	Soft	Hard	As-cast	Soft	Hard	As-cast	Soft	Hard
Sample 1	688	544	708	523	354	547	17	38	21
Sample 2	748	545	752	554	363	629	21	42	23
Sample 3	639	508	610	460	330	457	23	40	16
Product	757	506	769	640	363	691	17	50	18

Table 5-3 Hardness and melting point

	Hardness (HV)			Liquidus point(K)	Solidus point(K)
	As-cast	Soft	Hard		
Sample 1	227	169	269	1241	1174
Sample 2	239	167	275	1243	1179
Sample 3	211	167	251	1251	1179
Product	276	180	298	1199	1153

5-3-2. 実験組成と既存製品の比較

(1) 引張試験、硬さ試験

Fig. 5-1 から 5-4 に引張試験、Fig.5-5 に硬さ試験の Experimental sample と Product の結果を示す。Experimental sample と Product の機械的性質に大きな差は見られなかったが、Experimental sample の鋳造後及び硬化熱処理の硬さで、Product よりやや低い値であった。機械的性質は、Cu 含有量を低く Pt をやや多く含有したことで大きく低下することはなかった。

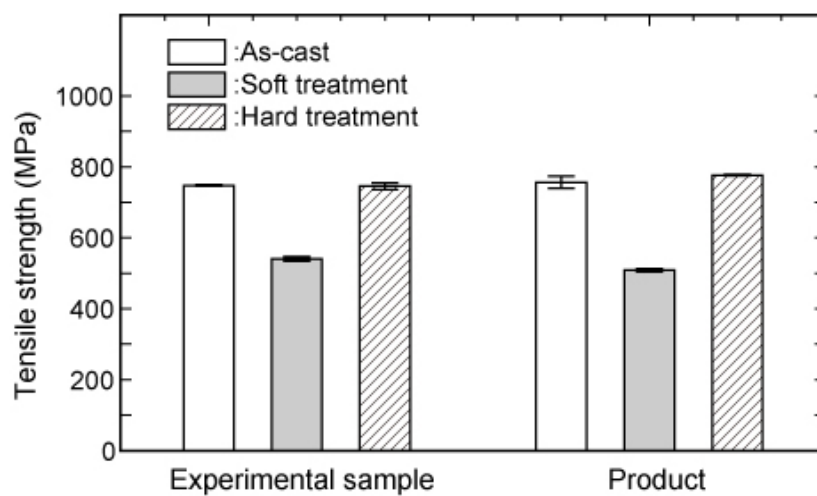


Fig. 5-1 Tensile strength of the experimental sample and the product.

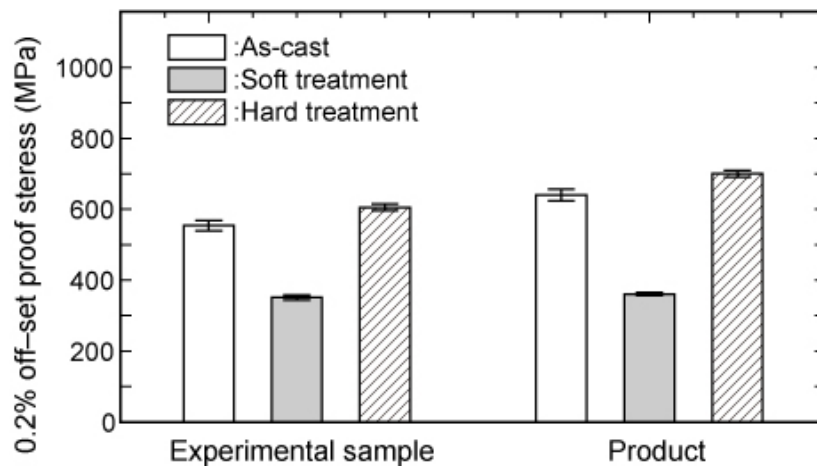


Fig. 5-2 0.2% proof strength of the experimental sample and the product.

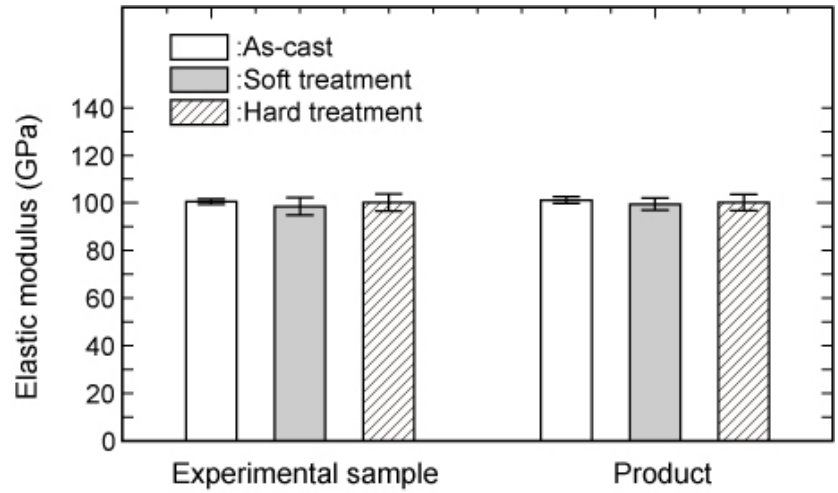


Fig. 5-3 Elastic modulus of the experimental sample and the product.

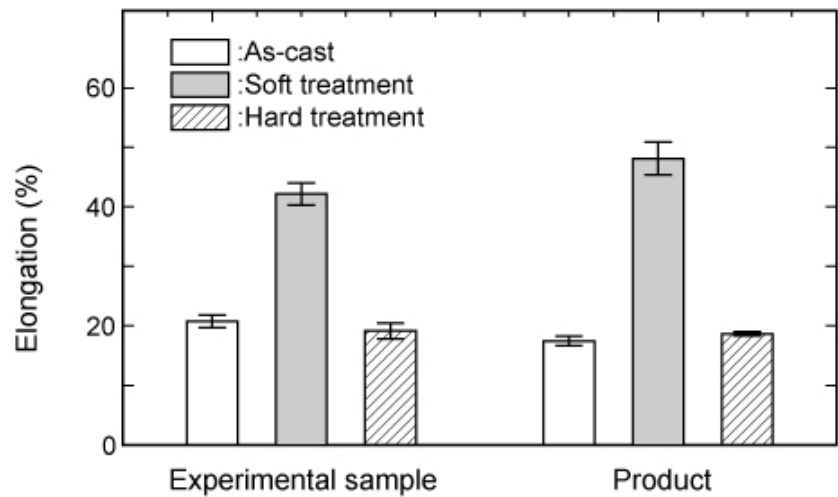


Fig. 5-4 Elongation of the experimental sample and the product.

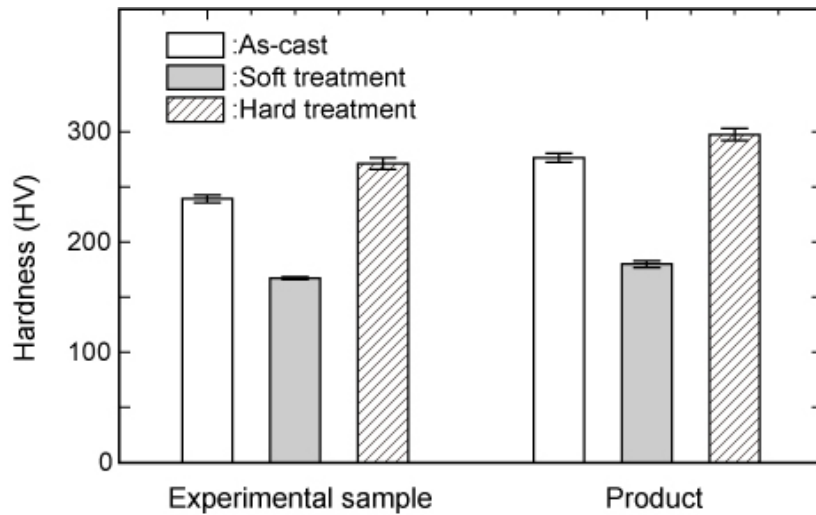


Fig. 5-5 Hardness of the experimental sample and the product.

(2) 顕微鏡組織観察

Fig.5- 6 に顕微鏡組織写真を示す。Experimental sample と Product とともに同じ大きさの結晶粒径 (約 30 μ m 前後) であることがわかる。微細組織は、強度と靱性を向上させることが知られている⁸⁾ことから歯科用合金は、微細組織のものが求められる。Experimental sample には、黒い斑点が見えるが、エッチングの際の硝酸銀の析出が原因として考えられる。Product にも銀が含まれているが、Experimental sample は、やや銀含有量が多いことが影響していると推察される。

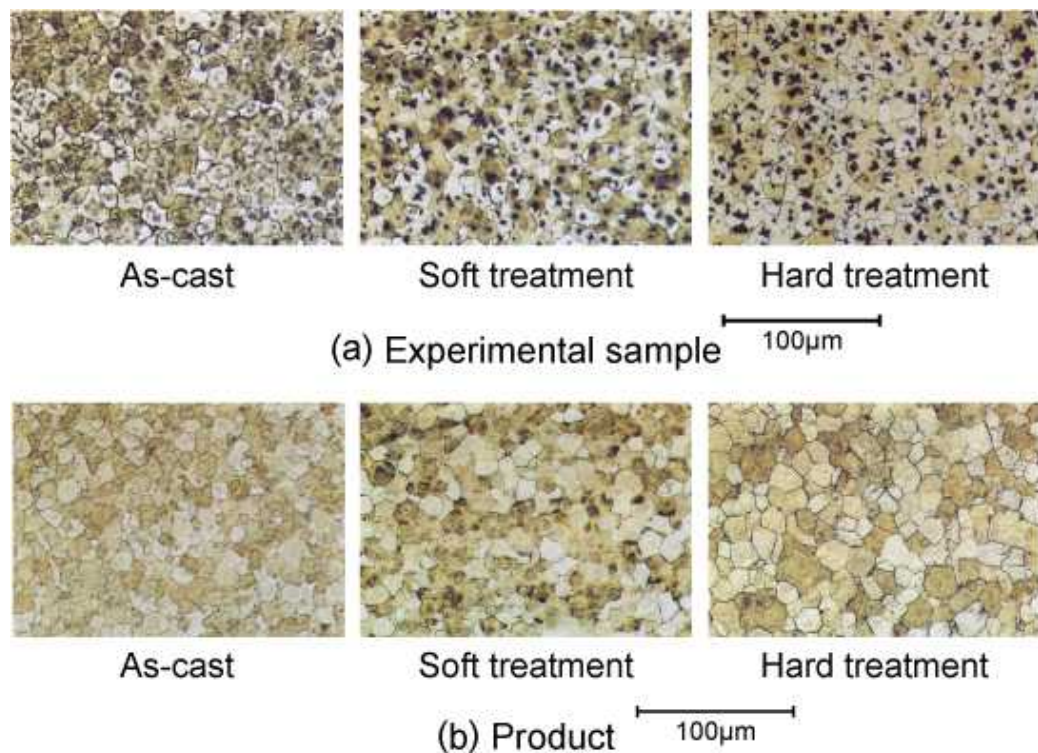


Fig. 5-6 Micro structure of the experimental sample and the product.

(3) 熱膨張測定

Fig. 5-7、5-8 に Experimental sample、Fig. 5-9、5-10 に Product の昇降温速度 10K/min の熱膨張曲線を示す。Experimental sample の熱膨張曲線は、昇降温過程でほぼ直線的であった。しかも最高温度 1123K と 1173K まで測定しても曲線に変化は見られなかった。一方 Product は、最高温度 1173K で曲線が複雑に変化して測定不可能となったため 1123K までしか測定できなかった。Product は、固相点が 1153K と低いため、試料が溶け始めて変形したことが影響している。さらに、熱膨張曲線の昇降温過程で 550K 付近に相転移に対応する小さな起伏が観察された。しかし AuCu 合金や Pt 添加した時と比べると小さい。熱膨張測定後は、Experimental sample では膨張、Product では収縮を示し、平均膨張率と平均収縮率の値を比較すると大差は無かった。

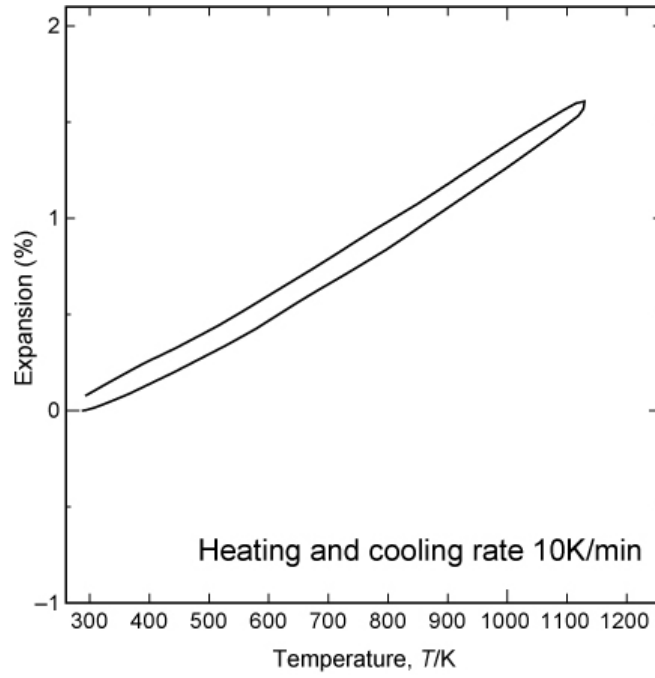


Fig. 5-7 Thermal expansion curve of the experimental sample with maximum temperature 1123K.

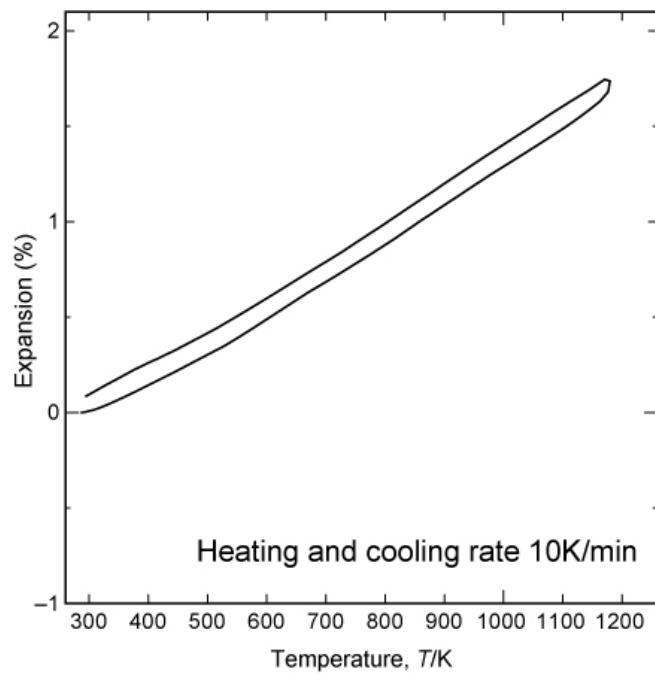


Fig. 5-8 Thermal expansion curve of the experimental sample with maximum temperature 1173K.

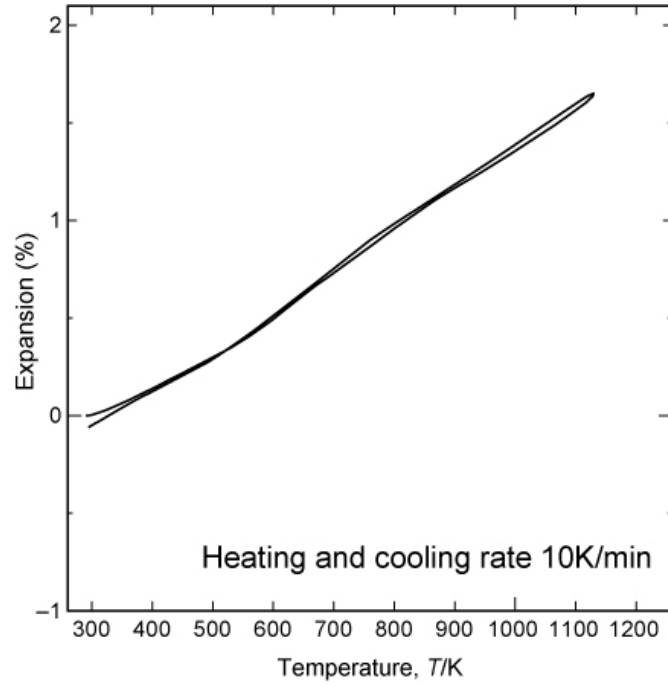


Fig. 5-9 Thermal expansion curve of the product with maximum temperature 1123K.

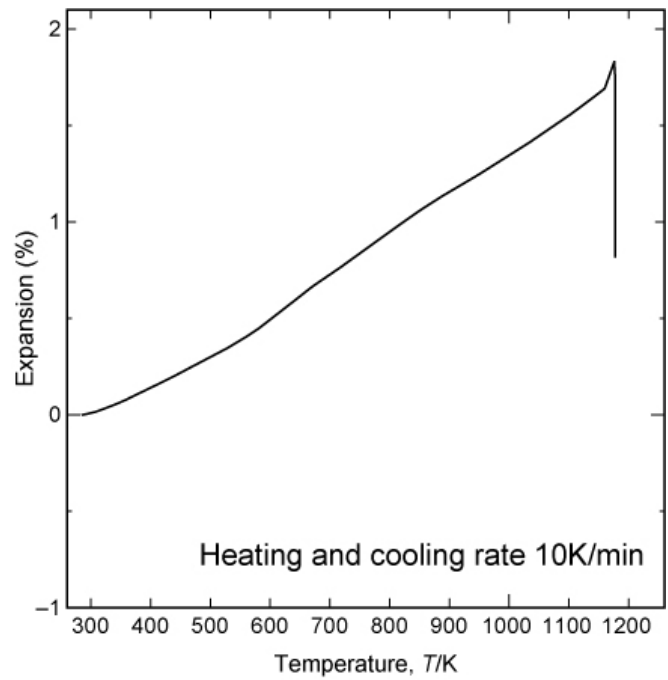


Fig. 5-10 Thermal expansion curve of the product with maximum temperature 1173K.

(4) 溶出試験

Fig. 5-11 に 0.9mass%乳酸 + 0.58mass%NaCl 溶液中に 7 日間浸漬した後の溶出試験結果を示す。Cu、Zn 及び Ag の溶出が認められたが、それら以外は検出下限以下であった。試験溶液が乳酸や NaCl 単独の場合の Cu の溶出量は、約 0.5-20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、約 0.5-6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度であり⁹⁻¹¹⁾、これまでの報告と一致していた。Fig. 5-12 に MO5 溶液で 7 日間、150rpm の振とう条件の溶出試験結果を示す。Cu、Zn、Ag 及び Au の溶出が認められた。Experimental sample と product に比べて溶出量に差がなかった。

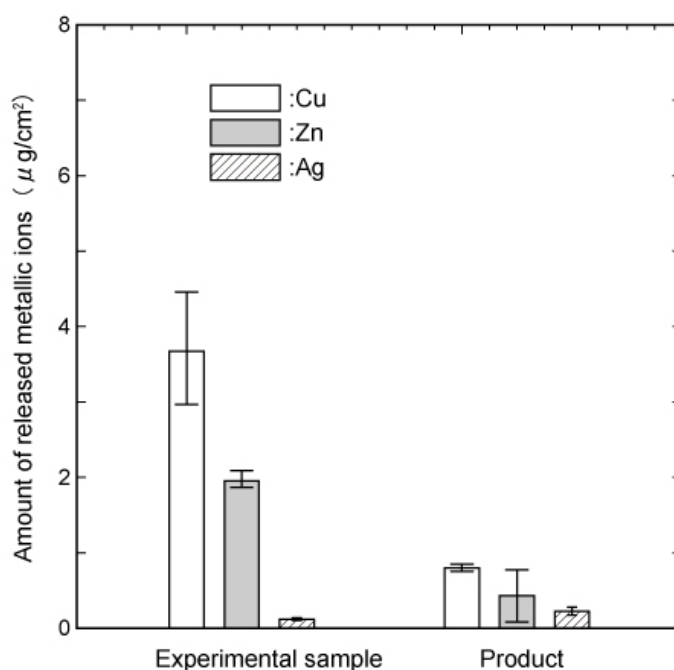


Fig. 5-11 Quantity of released ions from the experimental sample and the product in a 0.9mass% lactic acid and 0.58mass% NaCl solution.

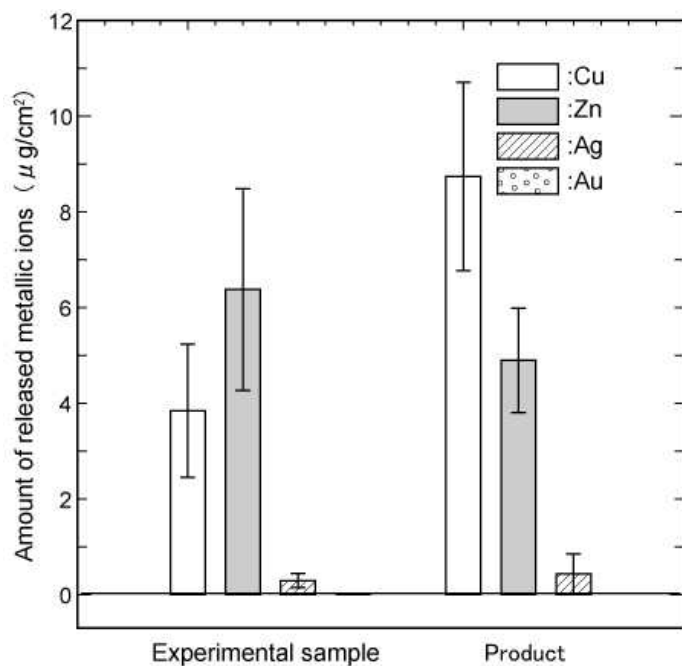


Fig. 5-12 Quantity of released ions from the experimental sample and the product in MO5 solution.

(5) 細胞毒性試験

Fig.5-13 に Experimental sample 、Fig.5-14 に Product の MO5 溶液で 7 日間、150rpm の振とう条件の濾液を用いて行った細胞毒性試験結果を示す。Experimental sample 、Product とともに V79 細胞に対するコロニー形成阻害作用は認められなかった。

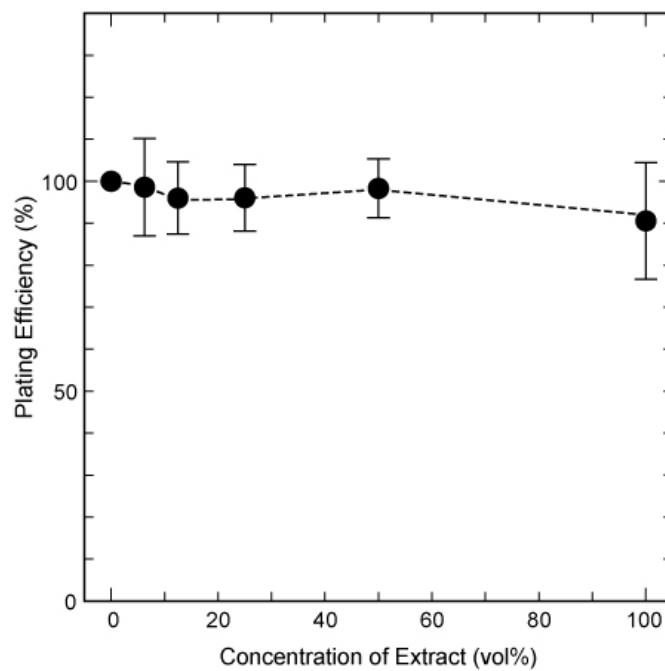


Fig. 5-13 Plating efficiency of the experimental sample.

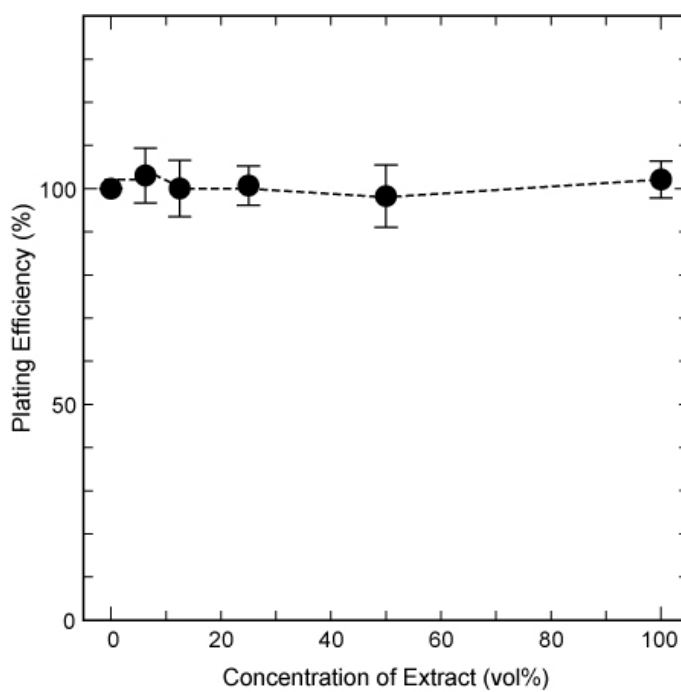


Fig. 5-14 Plating efficiency of the product.

5-4. 考察

Experimental sample と Product の機械的性質は、ほとんど差がない。Pt 添加は、状態図²⁾からもわかるように融点を上昇させるが、Cu のように耐食性を損なうことなく機械的性質を向上させる^{12,13)} ことから 6at% 程度では固溶強化が影響しているものと考えられる。しかし軟化熱処理や硬化熱処理効果も働いており、Pt 添加の強度上昇は、Pt-Cu 系の規則格子生成¹⁴⁾も寄与しているといわれており、今後の詳細な追加研究も必要である。

熱膨張曲線の起伏を抑制することは、第 4 章で Pt の添加が有効であることを確認し、Product の組成よりも Pt を多く Cu を少なくした組成を検討することで解決できた。熱処理時に起こる変形は、Pt 量が多いほど、Cu 量が少ないほど小さくなる¹⁵⁾ ことが報告されており、このことは熱膨張曲線の起伏を抑制することに Pt が大きく寄与するといえる。

AuCu 合金は、これまでに見てきたように相転移による熱膨張曲線に起伏が現れるが、Experimental sample は、この起伏を抑制しながら AuCu 規則化による機械的性質の向上を実現させた。即ち、規則化が起こるぎりぎりの組成を狙ったことが影響している。Product は、1173K で曲線が複雑に変化したことから、高温におけるろう着操作には適応しない。一方、Experimental sample は、1173K まで測定しても熱膨張曲線に変化は見られなかったことから、高温におけるろう着操作において寸法変化は生じにくいと考えられる。今回は鑄造後の試料のみを測定したが、実際の臨床では、軟化熱処理、硬化熱処理、ろう着などの熱処理が加わることからこれ以上に熱膨張曲線も複雑に変化して寸法変化に影響を及ぼすことが考えられる。今後は、熱処理条件の違いによる熱膨張曲線の挙動の追加研究に期待したい。

MO5 溶液の溶出試験後で磨耗粉の存在が観察された。一般的に Au は溶出しにくい性質にあるが、本実験条件で Au の溶出が認められた。試料が振とうによりアルミナボールと接触することで磨耗粉が生じ、表面積が増加することにより溶出しやすくなったことが考えられる。

一般に、生体用金属材料が生体に及ぼす毒性の観点からは、磨耗粉の毒性より金属イオンの毒性が強いといわれている¹⁶⁾。細胞の種類は異なるが、金属塩によるコロニー形

成阻害試験から報告されている IC₅₀ 値¹⁶⁾と比較しても本実験条件での溶出量は、かなり低い値であった。従って、生体親和性にも優れながら、物性の向上に成功したといえる。

5-4. 結言

研究成果をもとに歯科用金合金の実用化を検討した結果、得られた結論を以下に示す。

- (1) 実験組成の機械的性質は、既存製品と比べ同等であった。
- (2) 実験組成の熱膨張曲線は、既存製品と比べ起伏が小さく、しかも高温での曲線が安定していることから、熱処理効果を保たせたまま寸法変化を少なくすることがわかった。
- (3) 0.9mass%乳酸+ 0.58mas%NaCl 溶液と MO5 溶液に対する溶出特性は、既存製品と比べ同等であった。
- (4) 溶出試験後の MO5 溶液を用いた V79 細胞に対するコロニー形成阻害作用は、実験組成と既存製品ともに認められなかった。
- (5) 実際の臨床現場において、金合金の軟化熱処理や硬化熱処理により寸法変化が起ると、患者の口腔内に装着できないという不具合が出る。しかしながら、熱処理による寸法変化を抑制できたことは大きな利点である。本研究成果から優れた機械的性質と寸法変化の少ない金合金を得ることができた。
- (6) 本章で得られた金合金は、特許出願につながった¹⁷⁾。

参考文献

- 1) 太田道雄，大内田理一，白石孝信，中川雅晴，松家茂樹，大田道雄： 歯科材料・機械 14(1995)48 .
- 2) 長崎誠三，平林眞：二元合金状態図集（アグネ技術センター，東京，2001） p.57.
- 3) D. C.Wright: Journal of Dental Research 60(1981) 60.
- 4) 長谷川二郎：明解歯科理工学（学建書院，東京，2005） pp.196-198.
- 5) J. P. Nielsen and J. J. Tuccillo: J. Dent. Res. 45(1966) 964.
- 6) 梅津清：歯科理工雑誌 9(1968) 86.
- 7) 井上勝一郎，小園凱夫，山根正次：歯科理工学入門（学建書院，東京，200） pp.168-169.

- 8) 日本金属学会編：新版 転移論 その金属学への応用（丸善，東京，1981）p.122.
- 9) 高橋雄京，飯島一法，奥野攻ほか：東北歯誌 14(1995) 68.
- 10) 松村光明：補綴誌 30(1986) 5.
- 11) 吉成正雄，金子節，住井俊夫：歯科材料・器械 11(1992) 515.
- 12) 西山寛，根元君他，長山克也ほか：スタンダード歯科理工学（学建書院，東京，2000）pp.171-176.
- 13) 日比野靖：ライブ歯科理工学（学建書院，東京，2004）pp.137-143.
- 14) 小田豊：新編歯科理工学（学建書院，東京，2007）pp.138-139.
- 15) 那須稔雄，松本信彦，野口八九重：歯理工誌 18(1977) 124.
- 16) 角田方衛，筏義人，立石哲也：金属系バイオマテリアルの基礎と応用（アイピーシー，東京，2000）pp.373-422.
- 17) 安楽照男，藤原将人，坂井原巖：日本特許出願 特願 2007-268036.

第6章 総括

Au-Cu 系合金は、機械的強度、化学的安定性、加工性に優れており、歯科用、宝飾用、工業用材料として用いられている。この系の合金には、規則 - 不規則 (order-disorder) 転移があり、これが機械的強度の向上に寄与しているが、一方で相転移によって格子定数が変わるため形状寸法の変化をもたらされ実用上問題となる可能性がある。

実際の歯科用金合金は、化学量論的組成比 AuCu 近傍に数種類の金属が添加されている。しかしこの合金は、鑄造、軟化、硬化条件によって熱膨張挙動や形状寸法が変化して歯科補綴物の形状不良を生じる。AuCu 合金は、AuCu AuCu fcc の相転移に伴い格子定数が変化することから、体積膨張及び収縮を生じて熱膨張曲線も大きく変化して寸法変化に影響すると推測される。規則 - 不規則に関する研究は、これまで結晶相、比熱、電気抵抗、熱量などが調べられてきたが熱膨張と相転移の関係を詳細にとらえた研究報告は少ない。形状寸法変化の評価は、熱膨張挙動による詳細な解析が必要であり、従来の研究では技術的に解決されているとは言い難い。また、これらの研究報告には、相互に矛盾する点が見られるのでこれを整理することも重要である。

そこで本研究では、AuCu 合金の結晶相の同定、熱量分析及び熱膨張曲線の解析を行い熱膨張挙動変化と相転移との関係を明らかにした。添加元素による AuCu 合金の熱膨張曲線の変化も調べた。またこの研究成果にもとづいて、新しい歯科用金合金の実用化を行った。その研究成果にもとづいて、本研究で得られた知見を各章ごとに以下に要約する。

第1章「緒言」では、歯科用貴金属材料の現状や AuCu 合金の特性、AuCu 合金に関する従来研究と本研究との位置づけを述べた。

第2章「AuCu 合金における規則 - 不規則転移の検証」では、結晶相の同定、熱量分析による相転移の解析、熱膨張曲線の解析を行った。

DSC による熱分析で規則 - 不規則転移による吸熱及び発熱ピークが観察された。昇温過程の2つの吸熱ピークは、AuCu AuCu 、AuCu fcc の相転移、降温過程の発熱ピークは、fcc AuCu に対応した。また、昇温過程の転移温度は、昇温速度によらず一定で、降温過程の転移温度はその増大により低温側にシフトした。

熱膨張曲線には、規則 - 不規則転移に起因する屈曲点（膨張と収縮）が観察され、昇降温速度の増大とともに、高温側（昇温過程）及び低温側（降温過程）にシフトした。また、熱膨張測定前の結晶相は、XRD 測定結果より fcc 単相であり、熱膨張測定後は、AuCu 単相あるいは fcc と AuCu の混相であった。熱膨張測定後の線収縮率(0.21%-0.24%)は、格子定数から求めた平均線収縮率(0.3%)より小さい値となった。その理由として相比や結晶粒配向が考えられる。

熱膨張曲線の微分曲線、DSC 曲線、XRD 測定結果から、熱膨張曲線と相転移との関係を考察した。熱膨張曲線の昇温過程の屈曲点は、fcc AuCu AuCu fcc の相転移に対応し、降温過程は、fcc AuCu の相転移に対応していることを確認した。

昇温熱膨張曲線に 3 つの屈曲点が観察され、規則化 (fcc AuCu) は、3 段階で変化することを確認した。低温側から第 1 ステージ、第 2 ステージ、第 3 ステージとし、各ステージの屈曲点は、昇降温速度の増大とともに高温側にシフトした。Kissinger 法により活性化エネルギーを算出し、第 1 ステージ (55.8 kJ/mol)、第 2 ステージ (64.4 kJ/mol) では、凍結された過剰空孔の移動、第 3 ステージ (99.3 kJ/mol) では自己拡散が支配的であることが明らかになった。

DSC 曲線の吸熱及び発熱ピークから相転移のエンタルピー ($H = \text{J/g}$) を算出した。一般的に 1 次吸熱ピーク (AuCu AuCu) は、試料や測定条件の影響から現われにくいことが報告されているが、AuCu AuCu 、AuCu fcc の 2 つの吸熱ピークを分離して正確に評価することができた。

昇温 1 次吸熱ピーク (AuCu AuCu) $H = 3.09 \pm 0.16 \text{ J/g}$

昇温 2 次吸熱ピーク (AuCu fcc) $H = 7.91 \pm 0.26 \text{ J/g}$

昇温 1 次及び 2 次吸熱ピーク合計 (AuCu fcc) $H = 11.00 \pm 0.24 \text{ J/g}$

降温発熱ピーク (fcc AuCu) $H = 11.55 \text{ J/g}$

上記値は、既報告と比較して $H(\text{AuCu fcc}) = 10.7 \text{ J/g}$ 、 $H(\text{fcc AuCu}) =$

11.8 J/g によって報告された値とほぼ同じ値であった。直接吸熱ピークから求めた値では、本研究の値が最も低かった。

昇降温熱膨張曲線の相転移に対応する屈曲点と DSC 曲線の発熱ピークから、Kissinger 法により活性化エネルギーを算出した。

昇温熱膨張曲線 (AuCu fcc) $E = 194.8 \text{ kJ/mol}$

降温熱膨張曲線 (fcc AuCu) $E = 219.5 \text{ kJ/mol}$

降温 DSC 曲線 (fcc AuCu) $E = 377.7 \text{ kJ/mol}$

求めた活性化エネルギーは、空孔移動エネルギーより高いことから、隣接原子や格子間の移動を伴う相転移であると考えられる。DSC 曲線から求めた活性化エネルギーは、熱膨張曲線から求めたものより高い値であった。DSC 曲線では、降温速度の増大により発熱ピーク温度がずれにくいことは、温度の遅れを受けやすい熱膨張測定と異なることがわかった。

以上の結果から、熱膨張曲線と相転移との関係を明らかにすることができた。そして、昇温熱膨張曲線から、規則化が3段階で変化することを確認した。相転移のエンタルピーや活性化エネルギーを評価することができた。

第3章「AuCu合金の熱膨張曲線の異常挙動」では昇温熱膨張曲線に現れる異常膨張及び異常収縮の検証を行った。試料は、冷却過程で延伸の応力が働くような延伸型（以下 Tensile rod）、コ字型（以下コ-shape rod）を作製し、冷却時に応力の影響を受けにくい四角柱型（以下 Normal rod）と比較した。熱膨張測定前後の XRD 測定結果から結晶粒の配向性との関係を調べた。

異常膨張は、冷却過程で延伸された方向に現れ、異常収縮は、その垂直方向に現れることを見出した。この異常膨張及び収縮は、fcc AuCu の相転移に起因していると考えられた。

また、コ-shape rod の異常膨張と異常収縮は、Tensile rod の場合より高温側にずれた。この理由として、Tensile rod は、常温の鉄製鋳型に溶融した合金を鋳造しているのに対し、コ-shape rod は、約 423K に加熱して鋳造している。このことは、鋳造後の冷却速度が遅いコ-shape rod では、凍結された空孔が少なく規則化を遅延させたものと考えられる。

異常膨張や収縮について、結晶相の影響を調べるために XRD 測定結果より解析を行った。(111) 回折ピーク高さを 100 とした時、それぞれの回折ピーク値から考察を行った。Normal rod では、表面（側面）及び内部ともに合金粉末と同様に (111) 回折ピークより (200) 回折ピーク値が低い傾向を示し、熱膨張測定後もその傾向はほとんど変

化しない。鑄造体の結晶粒は、ランダムであり、熱膨張測定後もその傾向は変化しないことがいえる。一方、熱膨張曲線で異常膨張や異常収縮が観察された Tensile rod やコ-shape rod では、Normal rod と比べ内部では (111) 回折ピークの値が低く (200) 回折ピークの値が高くなっている。これらのことから、Tensile rod やコ-shape rod では、延伸方向 (長さ方向) に結晶粒が配向していることから異常膨張を示すと解釈できた。この結晶粒の配向は、熱膨張曲線の異常膨張や異常収縮に関係し、延伸方向に a 軸が配向することで膨張を示し、逆に垂直方向に c 軸が配向することで収縮を示すと考えられた。

結晶粒の配向率と熱膨張曲線との関係は、合金粉末から求めた格子定数の変化から a 軸への配向率が増加すると 2.17% の異常膨張が、また、c 軸への配向率が増加すると -5.06% の異常収縮率が熱膨張曲線に現れる。

以上の結果から、昇温熱膨張曲線から異常膨張及び異常収縮を見出し、これは結晶粒配向が影響していることを明らかにした

第 4 章「添加元素による AuCu 合金の熱膨張曲線の変化」では、Pt (3, 5at%)、Ir (0.1at%) 添加した時の Normal rod、Tensile rod の熱膨張曲線の変化を調べた。

Pt 添加の Normal rod では、熱膨張曲線の起伏が小さくなった。また、規則化が遅延するとともに規則 - 不規則転移に対応する屈曲点が明瞭でなかった。一方 Ir 添加では、添加無しの Normal rod と比べわずかに緩やかな曲線が観察された。Pt 添加の Tensile rod では、昇温過程で緩やかな異常膨張曲線が観察され、異常膨張が抑制された。AuCu →fcc の相転移に対応する屈曲点は、高温側に大きくずれた。一方 Ir 添加では、添加無しの Tensile rod より異常膨張がわずかに小さくなったが、屈曲点は明瞭に観察された。添加無しの Tensile rod と比べ、異常膨張が抑制された理由として、Pt 添加により配向率が抑制されたことが考えられる。

以上の結果から、特に Pt 添加は、AuCu 合金の熱膨張曲線の起伏や異常膨張を抑制し、規則化が遅延するとともに屈曲点を上昇させることがわかった。

第 5 章「本研究成果の実用合金の応用」では、AuCu 合金の熱膨張曲線の変化から、Cu の含有量の少なくし Pt を含有して変化の少ない熱膨張曲線が得られる組成を検討した。Au / Au + Cu = 72.3 ~ 74.4at% の範囲で、3.9~5.6at% Pt 組成を基本とした。以上の

結果から、実験組成と既存製品の熱膨張曲線、機械的性質、組織観察、細胞毒性試験結果を比較評価して、歯科用金合金として有用であることがわかった。また、この成果は特許出願につながった。

本研究によって新しい歯科用合金開発の道を開いた。今後は、これまでの成果をさらに生かして寸法変化の応用や相転移を利用した具体的な商品開発へつなげていきたい。また、相転移現象についてもさらに研究を深めていきたいと考える。

研究実績

本研究に関する研究実績

論文投稿印刷中

安楽照男, 坂井原巖, 星川武, 谷脇雅文

「AuCu 合金の相転移と熱膨張挙動」

日本金属学会誌 掲載巻号: 72 巻 5 号

論文準備中

T. Anraku, I. Sakaiharu, T. Hoshikawa, M. Taniwaki

An Abnormal Phenomenon of Thermal Expansion Curves in AuCu Alloys,

Materials Transactions.

学会発表

(1) 安楽照男, 坂井原巖, 星川武, 谷脇雅文

「金属製鋳型による AuCu 鋳造体における熱膨張曲線と Disorder-Order 転移との関係」

日本歯科理工学会学術講演会 第 42 回秋期大会 (2003.9.19-20) 講演概要集 P.395

(2) 安楽照男, 坂井原巖, 星川武, 谷脇雅文,

「AuCu 鋳造体における熱膨張曲線の異常挙動」

日本金属学会第 133 回秋期大会 (2003.10.11-13) 講演概要集 P.323 北海道大学

特許出願

安楽照男, 坂井原巖, 藤原将人

「歯科用高カラット金合金」日本特許出願 特願 2007-268036

本研究以外の研究実績

論文

(1) 安楽照男

「ここまできた操作性に優れた陶材焼付用パラジウム合金」

THE JOURNAL OF DENTAL ENGINEERING 100(1992) 156-157.

(2) 塚口真守, 安楽照男

- 「レジン前装部表面改質材“ユーヴィペースト MX- ”の実験的検討と技工操作」
歯科技工 22(1994) 269-280.
- (3) 星川武, 山添正稔, 田中秀和, 山本裕久, 安楽照男, 大田陸夫
「新しい陶材“ゼオセライト”の開発と臨床 貴金属メーカーの挑戦 Part1 メタル
の現状, 陶材の製法, 粉体物性および熱膨張特性」
Quintessence of Dental Technology, 25(2000) 42-48.
- (4) 星川武, 山添正稔, 田中秀和, 山本裕久, 安楽照男, 大田陸夫
「新しい陶材“ゼオセライト”の開発と臨床 貴金属メーカーの挑戦 Part2 光学的
特性, 機械的および接着強さ, 溶解性」
Quintessence of Dental Technology, 25(2000) 934-946.
- (5) 山本裕久, 安楽照男, 星川武
「金属焼付用の高性能陶材 ゼオセライト」
THE JOURNAL OF DENTAL ENGINEERING 136(2001) 35-36.
- (6) 山添正稔, 田中秀和, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
「金属焼付用陶材の銀による黄変とセリウムによる抑制」
日本歯科技工学会雑誌, 22(2001) 81-85.
- (7) 山添正稔, 田中秀和, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
「金属焼付用陶材の蛍光特性」
日本歯科技工学会雑誌, 22(2001) 86-89.
- (8) 山添正稔, 田中秀和, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
「金属焼付用陶材の機械的性質と焼付強さ」
日本歯科技工学会雑誌, 22(2001) 90-94.
- (9) 西本由美子, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
「歯冠用硬質レジンにおける SiO_2 - ZrO_2 系フィラーの屈折率と光透過性」
日本歯科技工学会雑誌, 22(2001) 106-111.
- (10) 宮崎愛, 岸本吉則, 西本由美子, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
「硬質レジンにおける球形 SiO_2 フィラーと光透過率特性」
日本歯科技工学会雑誌, 22(2001) 112-117.

- (11) 山添正稔, 山本裕久, 安楽照男
「金属焼付用補修陶材の諸性質についての検討」
日本歯科技工学会雑誌, 23(2002) 72-80.
- (12) 田中秀和, 野口美奈子, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
「金属焼付用マージン陶材の開発 . 陶材の焼成温度と収縮に与える粒度分布の影響」
日本歯科技工学会雑誌, 23(2002) 81-87.
- (13) 岸本吉則, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
「ゾルーゲル法によるフィラーを用いた歯冠用硬質レジンの開発 . 機械的性質について」
日本歯科技工学会雑誌, 23(2002) 88-92.
- (14) 宮崎愛, 岸本吉則, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
「ゾルーゲル法によるフィラーを用いた歯冠用硬質レジンの開発 . オパール特性につて」
日本歯科技工学会雑誌, 23(2002) 93-97.
- (15) 岸本吉則, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
「歯冠用硬質レジンの開発 歯ブラシ磨耗特性」
日本歯科技工学会雑誌, 24(2003) 61-66.
- (16) 岸本吉則, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
「動的粘弾性測定による歯冠用硬質レジンの評価」
日本歯科技工学会雑誌, 24(2003) 67-71.
- (17) 岸本吉則, 馬場信行, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
「歯冠用硬質レジンの開発 蛍光特性について」
日本歯科技工学会雑誌, 24(2003) 72-78.
- (18) 小池宏典, 岸本吉則, 安楽照男, 山本裕久
「チオール化合物を用いた硬質レジン用プライマーの開発」
日本歯科技工学会雑誌, 24(2003) 79-83.
- (19) 土居一徳, 野口美奈子, 山添正稔, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
「金属焼付用陶材における築盛層の厚さと色調の関係」

日本歯科技工学会雑誌, 24(2003) 90-95.

(20) 野口美奈子, 田中秀和, 星川武, 山本裕久, 安楽照男

「市販金属焼付用陶材の色調と色調調製用陶材の開発」

日本歯科技工学会雑誌, 24(2003) 96-101.

(21) 田中秀和, 星川武, 山本裕久, 安楽照男

「市販金属焼付用マージン陶材における歯科理工学的諸性質の比較検討」

日本歯科技工学会雑誌, 24(2003) 102-109.

(22) 土居一徳, 新谷和美, 柳川和人, 井上剛, 末永健, 松田裕文, 安楽照男, 西村和倫

「メタルセラミックシステムにおける臼歯ブリッジの考察 - ゼオセライトと専用メタルによる臨床例」

日本歯技, 440(2006) 1-8.

(23) 星川武, 山添正稔, 田中秀和, 清水悟, 山本裕久, 安楽照男

「低融性歯科用リユースサイト質陶材(ガラスセラミックス)の開発 熱膨張係数と透明度の安定性」

歯科材料・器械, 25(2006) 479-487.

(24) 坂井原巖, 山添正稔, 安楽照男, 吉田貴光, 田村郁, 永沢栄, 伊藤充雄

「疑似口腔内環境における歯科用貴金属合金の耐食性」

松本歯学誌, 33(2007) 200-209.

学会発表

(1) 塚口真守, 安楽照男

「合金と陶材の化学的結合により合理的に行うことによって、相互間の接着を高める新タイプのボンディング材」

日本歯科技工学会 第16回学術大会(1994.8.6-7) 講演抄録 P.69

(2) 西本由美子, 星川武, 安楽照男, 山本裕久

「歯冠用硬質レジンにおける SiO₂-ZrO₂系フィラーの屈折率と光透過性」

日本歯科技工学会 第22回学術大会(2000.9.16-17) 講演抄録 P.38

(3) 山添正稔, 田中秀和, 星川武, 山本裕久, 安楽照男

- 「メタルセラミックス用陶材の機械的性質と接着強さについて」
日本歯科技工学会 第22回学術大会(2000.9.16-17) 講演抄録 P.40
- (4) 山添正稔, 田中秀和, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
- 「メタルセラミックス用陶材の銀による黄変抑制について」
日本歯科技工学会 第22回学術大会(2000.9.16-17) 講演抄録 P.91
- (5) 高橋久, 安楽照男, 山本裕久
- 「新しいオパーク陶材とボンディング材との接着効果について」
日本歯科技工学会 第22回学術大会(2000.9.16-17) 講演抄録 P.92
- (6) 宮崎愛, 岸本吉則, 西本由美子, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
- 「硬質レジンにおける球形 SiO₂ フィラーと光透過率特性」
日本歯科技工学会 第22回学術大会(2000.9.16-17) 講演抄録 P.95
- (7) 岸本吉則, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
- 「ゾルーゲル法によるフィラーを用いた歯冠用硬質レジンの開発 . 機械的性質について」
日本歯科技工学会 第23回学術大会(2001.8.25-26) 講演抄録 P.35
- (8) 宮崎愛, 岸本吉則, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
- 「ゾルーゲル法によるフィラーを用いた歯冠用硬質レジンの開発 . オパール特性につて」
日本歯科技工学会 第23回学術大会(2001.8.25-26) 講演抄録 P.36
- (9) 岸本吉則, 馬場信行, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
- 「ゾルーゲル法により合成した球形フィラーおよび不定形フィラーを使用した歯冠用硬質レジンの開発 . 操作性(稠度)について」
日本歯科技工学会 第23回学術大会(2001.8.25-26) 講演抄録 P.37
- (10) 山添正稔, 山本裕久, 安楽照男
- 「金属焼付用補修用陶材」
日本歯科技工学会 第23回学術大会(2001.8.25-26) 講演抄録 P.63
- (11) 田中秀和, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
- 「金属焼付用マージン陶材の開発」

- 日本歯科技工学会 第23回学術大会(2001.8.25-26) 講演抄録 P.64
- (12) 高橋久, 安楽照男, 福永勇
「新陶材 “ゼオセライト” の紹介およびデモ」
日本歯科技工学会 第23回学術大会(2001.8.25-26) 講演抄録 P.111
- (13) H. Tanaka, M. Yamazoe, T. Hoshikawa, H. Yamamoto, T. Anraku and A. Kato
「Inhibition of silver-yellowish coloration on the dental ceramics by cerium oxide」
Proceeding of the 18th Japan-Korea International Seminar on Ceramics,
November 20-22, 2001, Kagoshima Japan.
- (14) 岸本吉則, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
「硬質レジンの歯ブラシ磨耗特性」
日本歯科技工学会 第24回学術大会(2002.8.10-11) 講演抄録 P.39
- (15) 馬場信行, 岸本吉則, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
「硬質レジンの蛍光特性」
日本歯科技工学会 第24回学術大会(2002.8.10-11) 講演抄録 P.40
- (16) 岸本吉則, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
「動的粘弾性測定による硬質レジンの操作性の検討」
日本歯科技工学会 第24回学術大会(2002.8.10-11) 講演抄録 P.41
- (17) 小池宏典, 岸本吉則, 安楽照男, 山本裕久
「チオール化合物を用いた硬質レジンプライマーの開発」
日本歯科技工学会 第24回学術大会(2002.8.10-11) 講演抄録 P.42
- (18) 小池宏典, 馬場信行, 岸本吉則, 星川武, 安楽照男, 山本裕久
「歯冠用硬質レジンの理工学的性質」
日本歯科技工学会 第24回学術大会(2002.8.10-11) 講演抄録 P.121
- (19) 高橋久, 岩沢伸之, 柳川和人, 土居一徳, 安楽照男
「各種ポーセレンファーンネスによる焼成状態について」
日本歯科技工学会 第24回学術大会(2002.8.10-11) 講演抄録 P.144
- (20) 田中秀和, 岩丸加奈子, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
「メタルセラミック修復物におけるマージン陶材の操作性と適合」

- 日本歯科技工学会 第 24 回学術大会(2002.8.10-11) 講演抄録 P.148
- (21) 野口美奈子, 岩丸加奈子, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
「既存陶材の色調評価と新陶材の開発」
日本歯科技工学会 第 24 回学術大会(2002.8.10-11) 講演抄録 P.67
- (22) 野口美奈子, 土居一徳, 星川武, 山本裕久, 安楽照男
「メタルセラミックス用陶材における築盛層の厚さと色調の関係」
日本歯科技工学会 第 24 回学術大会(2002.8.10-11) 講演抄録 P.68
- (23) 岩丸加奈子, 高橋久, 柳川和人, 土居一徳, 安楽照男
「効果的な天然歯の色調を再現するための築盛方法」
日本歯科技工学会 第 24 回学術大会(2002.8.10-11) 講演抄録 P.112
- (24) H. Yamamoto, T. Kato, A. Miyazaki, T. Hoshikawa and T. Anraku
「Synthesis of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ fillers by emulsion method and optical properties of composite resins with fillers」
Proceeding of the 19th Korea-Japan International Seminar on Ceramics,
November 21-23, 2002, Seoul Korea.
- (25) 星川武, 山添正稔, 田中秀和, 清水悟, 山本裕久, 安楽照男
「低融性リユースサイト質セラミックの開発」
日本歯科理工学会学術講演会 第 47 回春期大会 (2006.4.22-23) 講演概要集 P.86
- (26) 松田裕文, 中島けいこ, 安楽照男, 山本哲也
「亜鉛を添加した Au-Pt 合金の溶出イオンと細胞毒性」
日本歯科理工学会学術講演会 第 47 回春期大会(2006.4.22-23) 講演概要集 P.167
- (27) H. Tanaka, M. Yamazoe, T. Hoshikawa, H. Yamamoto, T. Anraku and
R. Tomoshige
「Inhibition effect of the cerium element on yellowish coloration by silver in dental porcelain」
Proceeding of the 24th Korea-Japan International Seminar on Ceramics,
November 22-24, 2006, Asan Korea.
- (28) 山添正稔, 安楽照男, 坂井原巖, 吉田貴光, 田村郁, 永沢栄, 伊藤充雄

「チタンと歯科用貴金属合金の組み合わせによる金属イオンの溶出について」

日本歯科理工学会学術講演会 第49回春期大会(2007.5.12-13)講演概要集 P.152

(29) 山添正稔, 安楽照男, 坂井原巖, 吉田貴光, 田村郁, 永沢栄, 伊藤充雄

「チタンと歯科用貴金属合金の組み合わせによる金属イオンの溶出に関する研究 - セメントの影響 - 」

日本口腔インプラント学会・学術大会 第37回学術大会(2007.9.14-16)講演概集 P.294

(30) 山添正稔, 安楽照男, 坂井原巖, 吉田貴光, 田村郁, 永沢栄, 伊藤充雄

「チタンと歯科用貴金属合金の組み合わせによる金属イオンの溶出に関する研究 - 固定方法の違いによる影響 - 」

日本口腔インプラント学会 第27回関東・甲信越支部学術大会 (2008.2.2-3) 講演概要集 P.39

特許

(1) 安楽照男, 塚口衛

「歯科用口ウ材及びこれを用いた人工歯の製造方法」

日本特許出願 特願平5-14843

(2) T. Hoshikawa, M. Yamazoe, H. Yamamoto, T. Anraku

「Method for preparing glass-ceramic」

アメリカ特許, Patent No. US 6,797,048 B2 (Sep.28, 2004)

(3) T. Hoshikawa, M. Yamazoe, H. Yamamoto, T. Anraku

「Method for preparing glass-ceramic」

ヨーロッパ特許, European Patent No. 1245548 (Sep.13, 2006)

(4) 星川武, 山添正稔, 山本裕久, 安楽照男

「ガラスセラミックス及びその製造方法」

日本特許出願 特開2001-192262

(5) 山添正稔, 田中秀和, 星川武, 山本裕久, 安楽照男

「ガラスセラミックス及びその製造方法」

日本特許出願 特開 2001 - 316130

(6) 山添正稔, 田中秀和, 星川武, 山本裕久, 安楽照男

「ガラスセラミックス及びその製造方法」

日本特許出願 特開 2001 - 316131

(7) 星川武, 宮崎愛, 加藤喬大, 安楽照男, 山本裕久

「フィラー、該フィラーを用いた複合レジン、及び該複合レジンを用いた歯科補綴物」

日本特許出願 特開 2005-263648

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始ご親切なご指導を賜りました高知工科大学工学研究科 物質・環境システム工学コース教授 谷脇雅文博士に深甚なる感謝の意を表しますとともに、有益なるご助言とご指示を賜りました元高知工科大学教授 福富兀博士、高知工科大学工学研究科 物質・環境システム工学コース 学科長坂輪光弘博士、門馬義雄博士、前田敏彦博士に心より感謝申し上げます。

博士課程の機会を快く与えて下さいました山本貴金属地金株式会社 代表取締役会長 山本裕久氏、代表取締役社長山本隆彦氏には深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、多大なご指導を頂きました山本貴金属地金株式会社 星川武 監査役に深く感謝いたします。

また、共同研究者として試験研究の実施や本論文作成にご協力頂きました、山本貴金属地金株式会社 技術課坂井原巖君に深く感謝いたします。

最後に、本研究の取組みを理解して頂きました山本貴金属地金株式会社の皆様に御礼申し上げます。