

Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x 系合金の相変態過程と 時効硬化挙動

藤井孝一¹⁾・白石孝信²⁾

1) 鹿児島大学歯学部 歯科理工学講座、 2) 九州大学歯学部 歯科理工学講座

Phase Transformation Process and Age-hardening Behavior in Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x Alloys

Koichi Fujii¹⁾ & Takanobu Shiraishi²⁾

- 1) Department of Dental Materials Science, Kagoshima University Dental School,
8-35-1 Sakuragaoka, Kagoshima 890, Japan
- 2) Department of Dental Materials Engineering, Faculty of Dentistry, Kyushu University,
3-1-1 Maidashi, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan

Abstract

Ordering and age-hardening behaviors in Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x alloys (in at%, x=0 ~ 11.9) were investigated by means of electrical resistivity measurement, hardness test, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. In addition, corrosion in alloys mentioned above was also evaluated.

The effects of Ni contents on ordering and age-hardening behaviors were as follows ;

1) For each alloy aged for up to 50000min at 300°C, the maximum value of hardness ranged between 275 and 330 Hv and decreased little by little depending on the increase of Ni contents (at %). And the aging time when softening started increased slightly in order of alloys CA-1, CAN-2 and -3 and also the softening rate was suppressed by degrees. For the alloys CAN-4 and -5, the softening rate at the overaging stage was very slow.

2) Upon aging treatment at 300°C, a single phase with the CuAu I-type superstructure was produced in the alloys CA-1, CAN-2 and -3. On the other hand, in the alloys CAN-4 and -5, a mixture of a CuAu I-type ordered phase and a small amount of nickel-rich α_2 phase with the face-centered cubic structure was produced.

From these results, it can be seen that the hardening would be due to the introduction of

coherency strain at the interface between the CuAu I nuclei and the surrounding matrix and that a loss of coherency strain at interface occurred by twinning brought about softening of the alloy, i.e., overaging.

Potentiodynamic (−500 to 1000mV) and potentiostatic (750mV, 600s) polarization measurements were conducted in 1%NaCl solution (37°C) deaerated with N₂ gas bubbling, using a platinum (a counter electrode) and KCl saturated Ag/AgCl (a reference electrode). For the Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x alloys tested in the present study, it was found that there was little difference in Q values between the disordered and the ordered alloys and that the Q values would be mainly controlled by the dissolution of Cu from the Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x alloys and Ni was little dissolved.

Key words :

Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x Alloy, Age-hardening, Overaging, Hardness test, Electrical resistivity

I. はじめに

現在、口腔内の修復に使用されている歯科用合金の種類は数多いが、合金成分によって大まかに分けると貴金属系合金（金合金、銀合金）と卑金属系合金（Co基、Ni基合金、Tiおよびその合金、ステンレス鋼、etc）に分類される¹⁾。

歯科用合金は、口腔内環境下で使用されるため生体親和性があり、溶解性が小さく、耐食性や耐変色性に優れていること、補綴・保存修復に用いられる場合には、咀嚼時の咬合圧によって生じる応力に対して破損しないことはもとよりであるが、歯質と調和した性質と機械的強度を持っていることなどが要求される。また、歯科修復治療は個々の患者に対して行われるために、修復物も複雑な形態を有しており、したがって修復物の製作工程（加工・鑄造・研磨）での取扱いが容易なこと、なども重要な歯科用合金の所要性質になろう。さらに安価であることも大事な要件である。

金合金は歯科用として古くから使用されており、その種類も用途も極めて多岐にわたっているが、これはとりもなおさず純金の性質が、歯科用合金の所要性質に最も適していたためである。すなわち、純金の化学的安定性の良さや加工の容易さなどの性質は合金化

されて、4元以上の金合金となった場合にも残されていること、さらに強度も合金化により一応向上するが目的によっては不足することもあるため、一般的には時効硬化性を利用して用途に応じた強度の向上が計られること、など金合金には優れた特性がある¹⁻³⁾。

一方、金合金に代わる材料として種々の歯科用合金が用いられているが、それらの性質は金合金に比較して一長一短がある。比較的新しい材料として、Tiは生体親和性が良く、強度が高く、軽量でしかも耐食性が良いなど、歯科材料として理想的な性質を有する金属であるということからおよそ10年前歯科材料に導入されたが、鑄造、ろう付け、研磨についての技術的な面や適合性などに問題があつてあまり普及を見なかつた。しかし最近ではこれらの諸問題が技術的進歩によって徐々に解決されてきており、実用化されつつある。しかしながら、歯科用合金としての所要性質を十分に満たし、かつ金合金の特性に匹敵する新しい合金の開発はTi以外には現在のところまだ望めそうにない。

本研究は歯科用金合金を見直すためにも、組成的に多少なりとも合理的解釈が行えるように合金化し、しかも貴金属（Ag, Pd, Pt等）の使用をひかえた歯科

Table 1 Chemical compositions of Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x alloys examined

Alloy	Composition (at %)		
	Cu	Au	Ni
CA-1	49.9	50.1	0
CAN-2	50.0	47.2	2.8
CAN-3	49.9	44.1	6.0
CAN-4	49.9	41.0	9.1
CAN-5	49.9	38.2	11.9

用低カラット金合金として応用の可能性を秘めている Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x 系合金を試作し⁴⁻⁶⁾、電気抵抗測定、硬さ試験、X線回折、透過型電子顕微鏡観察、腐食試験を行い、時効硬化挙動、相変態過程、耐食性を調べ、これらに及ぼす Ni 濃度の影響を検討した。

II. 実験材料

等原子比 CuAu 合金、およびこの合金の Au の一部を 2.8~11.9 at% の Ni で置換した 4 種類の Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x 系合金の化学組成 (分析値 at%) を、それぞれの合金の略号とともに Table 1 に示す。試料形状は 10mm×10mm×0.8mm の板状である。

III. 実験方法

A. 電気抵抗

Table 1 に示す各試料に、圧延と焼鈍を繰り返して 0.3mm の厚さにした試験片 (幅 3 mm × 長さ 20mm のシート状) を作製した。試験片は最終的に U 字形にし、アルゴン (純度 99.99% 以上) 気流中にて 700℃ で 30min 加熱した後、-18℃ の氷塩水中に自由落下させて急冷し溶体化処理を行った。この試験片の両端に、φ0.3mm の Ni 線を 2 本ずつスポット溶接してリード線とし、 1×10^{-5} Torr の真空中で 500mA を通電して、室温から 700℃ まで 0.1℃/min の速度で連続的に昇温しながら 4 端子直流電位差計法により、電気抵抗測定を行った^{7,8)}。

B. かたさ試験

3mm×10mm×0.8mm (幅×長さ×厚さ) の板状試験片に、電気抵抗測定で行った方法と同じ条件で溶体化処理を施した後、170、300℃ の塩浴*炉中にて所定の時効処理を行った。その後エメリー紙 (#1200) およびバフにて試験片表面を研磨した後、マイクロピッカース硬度計 (島津社製 M 型) を使用してかたさ測定を行った。測定条件は荷重 500gf、負荷時間 15s とし、任意の 5 点の平均値をかたさとした。

また、溶体化処理時の急冷剤として、氷塩水のほかに水と、シリコンオイル**の 2 種類を用いた場合についても同様のかたさ試験を行った。

C. X線回折

ダイヤモンドディスクを用いて Table 1 の各板状

試料から粉末を削り出し、#330 の篩にかけ粒径 45 μm 以下の粉末試料をそれぞれ作製した。粉末試料は各々石英管に真空封入 (1×10^{-5} Torr) 後、前述 A. と同じ方法で溶体化処理を施した後、塩浴中にて所定の温度 (170、300℃) により時効処理を行った。この試料について X 線回折図形を求めた。X 線回折装置 (理学電機製 R U-100PL) での測定には、管電圧 50kV、管電流 80mA とし、Ni フィルターを使用した CuKα 特性 X 線を用いた。

D. 透過型電子顕微鏡観察

φ3.0mm × 80 μm の円板状試験片を前述の条件で溶体化処理した後、石英管中に真空封入し塩浴炉中にて所定の条件で時効処理を施した。その後クロム酸-酢酸混液 (CrO₃:70g, 酢酸:400mL, H₂O:20mL) を電解研磨液としてジェット噴射法により電顕観察用薄膜試料を作製した⁸⁾。これらの試料について超高压電子顕微鏡 (JEM-1000、九州大学超高压電子顕微鏡室) を用い、加速電圧 1MV で透過電顕観察を行った。

E. 耐食性試験

Table 1 に示す各試料から、3mm×5mm×0.8mm の板状試験片を切り出し、A. で行ったと同様の溶体化処理を施した場合と、溶体化処理に続いてその後 300℃ で 10000min まで時効処理を施した場合の 2 種類を準備した。合計 10 個の試験片はエポキシ樹脂に包埋してエメリーペーパーとバフにより鏡面研磨した。腐食実験は、対極に白金、参照電極に Ag/AgCl (飽和 KCl) 電極を用い、N₂ ガスで脱気した 37℃、1% NaCl 水溶液中でアノード分極実験を行った⁹⁾。

IV. 結果および考察

A. 電気抵抗

Fig.1 (a) に Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x の各試験片を溶体化処理後、室温から臨界温度 (T_c) 以上の 700℃ まで 0.1℃/min の昇温速度で加熱した場合の比抵抗 (ρ_T / ρ_{700}) 変化を示す。比抵抗変化は試験片形状の影響を除くために、各試験片の 700℃ における比抵抗値を 1 にした場合の、測定温度範囲内での相対値 (ρ_T / ρ_{700}) として示されている。Ni 濃度の影響を見るために、まず、Ni を添加していない等原子比

* パーカ-熱処理工業 K K, P N K A S 140 (Lot 8K26EE)

** 東芝シリコン, T S F 433

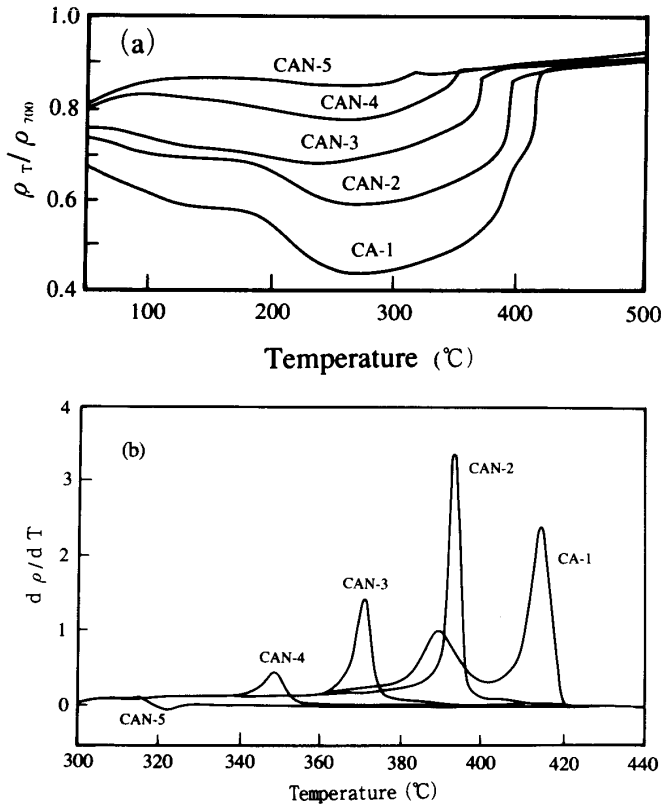


Fig. 1 Electrical resistivity changes in $\text{Cu}_{0.5}\text{Au}_{0.5-x}\text{Ni}_x$ alloys with temperature during continuous heating (a) and the associated temperature derivative curves (b). A heating rate of $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ was employed.

CuAu 合金 (CA-1) の比抵抗変化に注目すると、この合金の比抵抗変化は測定された試験片の中で最も大きい比抵抗値低下量を示しており、その低下は室温 (R.T.) ~ 180°C 付近までの第1回目の低下と、それに続く 280°C 付近までの第2回目の低下の2段階に分かれている。これは昇温に伴い α 相単相 (fcc) 領域からの規則化が進むための抵抗値の低下と考えられ、第1段階の低下は凍結空孔 (Quenched-in vacancy) に依存した規則化であり、第2段階の低下は熱平衡により進む規則化であると考えられる。十分に規則化が進んだ場合、この合金の安定相は CuAu I 型規則格子 ($L1_0$, fct) 相であり、 280°C 以降では昇温とともにこの規則化相のもとで比抵抗は増加し、 390°C 、さらに 415°C 付近で急激に増加する。この変化はそれぞれ、 CuAu I 型相から長周期構造を持つ CuAu II 型規則相 ($L1_0-s$) へ、そして CuAu II 型相から α 単相領域への相変化によるものであると考えられる¹⁰⁾。

これに対して、Au の一部を Ni で置換した合金

CAN-2 ~ -5 の比抵抗変化は、Ni 濃度の増加に伴い、第1段階の比抵抗低下領域が消滅していき、規則化による比抵抗低下量が小さくなるとともに、 T_c 点が低下する傾向を示した。 T_c 点は CA-1 では 417°C 、CAN-2 ~ -5 ではそれぞれ 407 , 391 , 369 , 313°C であった。

Fig. 1 (b) には、各試験片の $300 \sim 440^\circ\text{C}$ の間の比抵抗変化を温度で微分した温度微分曲線 ($d\rho/dT$ - T 曲線) を示す。温度微分曲線のピーク (すなわち、 $d\rho/dT = \text{max.}$) は反応速度が最大となる温度を示すが、これらの結果からも Ni 含有量の増加により相変態温度の低下が明かに示されている。

B. かたさ変化

比抵抗変化曲線の結果より、比較的反応速度が遅いと考えられる規則化過程の第1段階 (170°C) と、これに対して比抵抗低下量が大きく反応速度も速いと考えられる規則化過程の第2段階 (300°C) のそれぞれの温度において、時効処理を行った結果を Figs. 2 ~ 5 に示す。

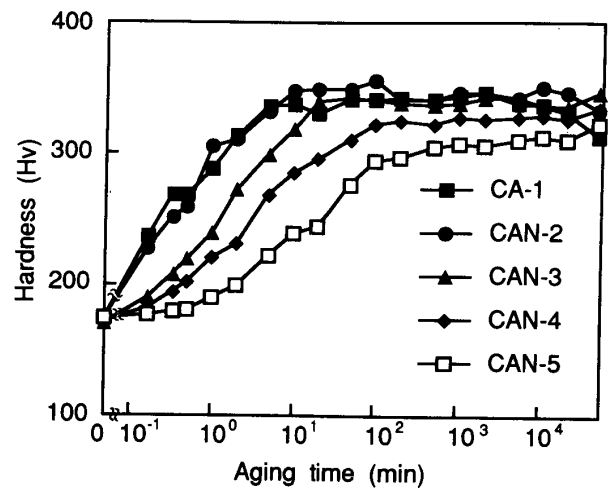


Fig. 2 Variation of Vickers hardness number in alloys CA-1, CAN-2, CAN-3, CAN-4 and CAN-5 with time during aging at 170°C .

Fig. 2 は、各試験片について所定の溶体化処理を施した後、 170°C で時効処理をした場合の時効硬化曲線を示す。各合金は溶体化処理後、マイクロビッカースかたさ (Hv) で約 173 程度のかたさを示した。等原子比 CuAu 合金 (CA-1) では約 10 min の時効処理で約 337 の最高かたさ値に達した。これに対して Ni

を含有する合金 (CAN-2 ~ -5) では、Ni 濃度の増加に依存して最高かたさ値に到達するまでの時間の遅れが認められた。最高かたさ値は、合金CAN-2, -3ではCA-1とほぼ同程度に達するが、合金CAN-4, -5ではCA-1, CAN-2, -3と比較してそのNi置換量の増加に伴い、326, 308Hvとそれぞれ低下しており、時効硬化曲線に及ぼすNi置換量の影響が認められた。また、合金CA-1, CAN-2, -3では時効処理初期の10minまでのかたさ変化が2段階の増加過程を示している。これは溶体化処理において各試験片を-18℃の氷塩水中に焼入れしたことにより、原子空孔の消滅する時間的余裕がないため、700℃での平衡濃度の空孔が、ほぼそのまま低温に凍結され、低温での平衡濃度よりもはるかに多量の空孔 (過剰空孔、Excess vacancy) が含まれていると考えられる¹¹⁾。この過剰空孔が溶体化処理直後に時効処理を施した場合の、合金の規則化硬化に影響すると思われるため、急冷剤を変化させて焼入れをした。その結果をFig.3に示す。急冷剤には氷塩水その他、室温 (R.T.)

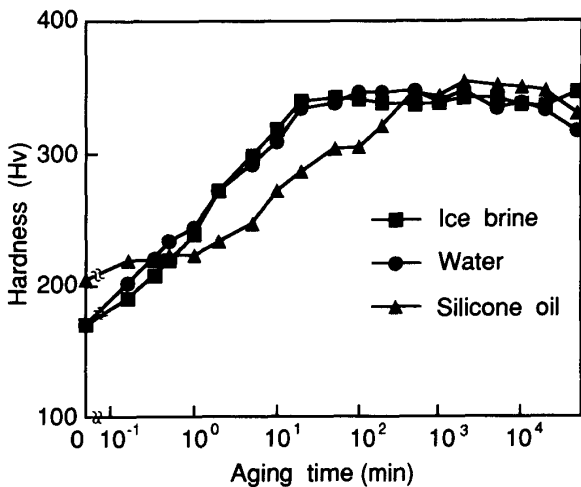


Fig. 3 Variation of Vickers hardness number in the alloy CAN-3 with time during aging at 170°C, as quenched into ice brine (-18°C), water (R.T.) and silicone oil (R.T.) in solution treatment, respectively.

の水、シリコンオイルを用いており、試験片は、規則化の反応が比較的遅いと考えられる6at%のNi濃度の合金CAN-3について検討した。

室温水を急冷剤として用いた場合、その後の時効処理による時効硬化曲線は氷塩水中への焼入れの場合と殆ど同じ挙動を示した。これに対してシリコンオイ

ルを使用した場合には、溶体化処理直後のかたさ値が約205になり、氷塩水中で急冷した場合よりも約20%ほど高い値を示した。また、時効硬化初期のかたさ増加過程の変化は、氷塩水中で急冷したものに比較して小さくなりほぼ消滅する傾向を示した。急冷剤としてのシリコンオイルが氷塩水 (-18℃) や水 (R.T.) に比べて、試験片に対する冷却作用が小さく、したがって過剰空孔の量が比較的少なくなったことによるものと考えられた。

Fig.4 は合金CA-1, CAN-2, -3について、

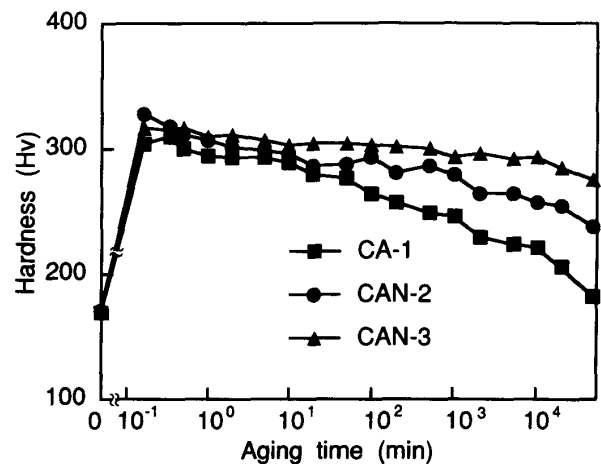


Fig. 4 Variation of Vickers hardness number in alloys CA-1, CAN-2 and CAN-3 with time during aging at 300°C.

Fig.5 には合金CAN-4, -5についてそれぞれ300℃で時効処理をした場合の時効硬化曲線を示す。このように Cu_{0.5}Au_{0.5}-xNi_x 合金を2つのグループに分類した理由は、各合金の170および300℃でのX線回折による平衡相の同定^{4,6)}の結果 (後述) から、Ni濃度が0~6.0 at%までの合金 (CA-1, CAN-2, -3) の平衡相はCuAu I型規則相単相であり、それ以上のNi含有量を有する合金 (CAN-4, -5) では、CuAu I型規則相と微量のNi富化相 (面心立方格子の α_2 相) の2相共存状態であったことによる。

各合金の時効硬化挙動の特徴は、CuAu I型規則相単相域の合金と (CuAu I + α_2) 2相共存域の合金に分類して、次のように整理することができる。すなわち、CuAu I型規則相単相域の合金の時効硬化速度は170℃の場合に比べて極めて速く、10s以内に最高かたさ値 (303~327Hv) に達した。その後単調な軟化過程へと移行したが、軟化速度はNi濃度の増加と共に

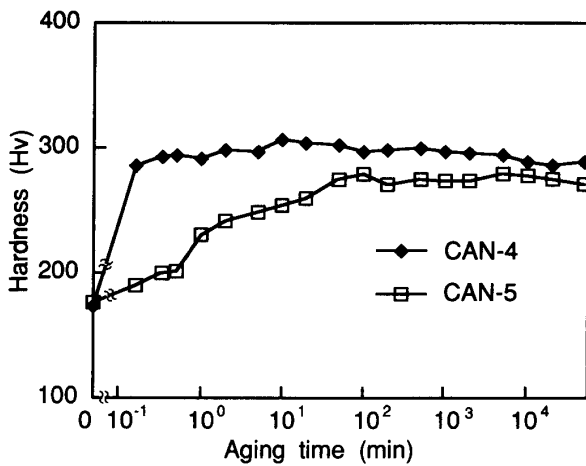


Fig. 5 Variation of Vickers hardness number in alloys CAN-4 and CAN-5 with time during aging at 300°C.

に著しく小さくなる傾向を示した。また、過時効軟化の開始時間はNi置換量の影響を僅かに受けるものと考えられた。すなわち、CuAu I型単相域の合金の中でCA-1の最高かたさが最も低い値を示しているが、これはCA-1の反応速度が他の合金に比べて極めて速く、従って10sの時効処理によって既に軟化過程へ移行したのではないかと考えられたことによる。一方、(CuAu I + α_2) 2相共存域の合金では、170°Cでの時効の場合と同様に時効硬化速度および最高かたさ値がNi濃度の増加と共に低下する傾向が認められた。また、最高かたさ到達後の軟化速度は、9.1at% Niを含有するCAN-4では極めて小さく、さらに11.9at% Niを含有するCAN-5では50000min後もほとんど軟化しなかった。

C. 規則化に伴う結晶構造変化

Fig.6は、等原子比CuAu合金(CA-1)および6.0at% Niを含有する合金(CAN-3)を、溶体化処理後300°Cで時効処理した場合の、規則化に伴う結晶構造変化を示すX線回折図形($2\theta = 20 \sim 55^\circ$)である。時効処理5min後、合金CA-1では規則相からのブロードな回折線(001, 110)が生じており、これらは時効処理時間の増加と共にその積分強度が増大した。また、 α 相からの200回折線の積分強度は減少して、20min後にはほとんど認められなくなったが、代わりに規則相からのシャープな200基本線、およびブロードな002基本線と201規則格子線のピークが発生して、以後500minまでの時効処理時間の増加に伴い

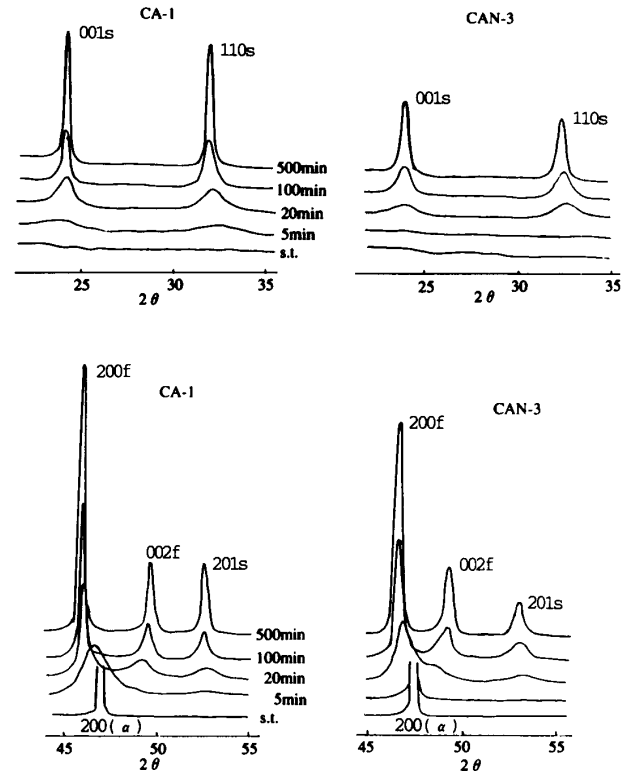


Fig. 6 Changes in X-ray diffraction patterns in alloys CA-1 and CAN-3 during aging at 300°C for various periods.

これら回折線の積分強度は増大して行った。一方、6.0at% Niを含有する合金CAN-3では、時効処理時間5min後でのX線回折図形の変化はほとんど認められなかった。しかし、20min後からは合金CA-1とほぼ同じ傾向を示すものの比較的にやや反応の遅れが目立った。

Fig.7にFig.6の回折図形より求めた各合金のa, c軸の変化を、Fig.8には軸比(c/a)の変化を示す。時効処理時間の増加と共にa軸は膨張し、c軸は収縮する傾向を示す。とくに、この傾向は合金CA-1で顕著に認められた。また、軸比については、100min程度まで徐々に減少して行くが、その後の低下率は非常に小さくなり、軸比はほぼ一定の値に近づく。1000minでの軸比(c/a)の値は合金CA-1, CAN-3でそれぞれ0.93, 0.95であり、6.0at% Niを含有する合金CAN-3の軸比はCA-1よりも大きくなった。これらの結果からも合金(CA-1, CAN-3)が、溶体化処理によって生じた面心立方晶の不規則格子単相(α)から、その後の時効によって、面心正方晶の規則格子単相(CuAu I型)に相変態を

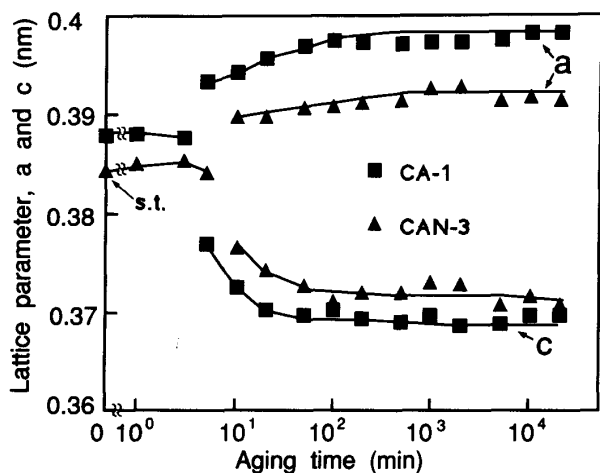


Fig. 7 Variation of lattice parameters a and c in alloys CA-1 and CAN-3 with time during aging at 300°C.

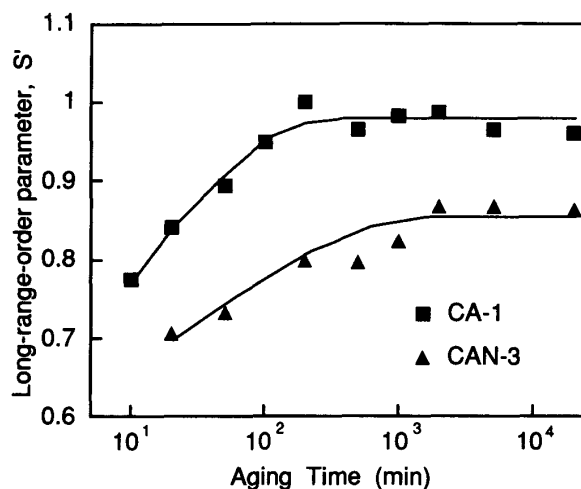


Fig. 9 Variation of long-range-order parameter S' in alloys CA-1 and CAN-3 with time during aging at 300°C.

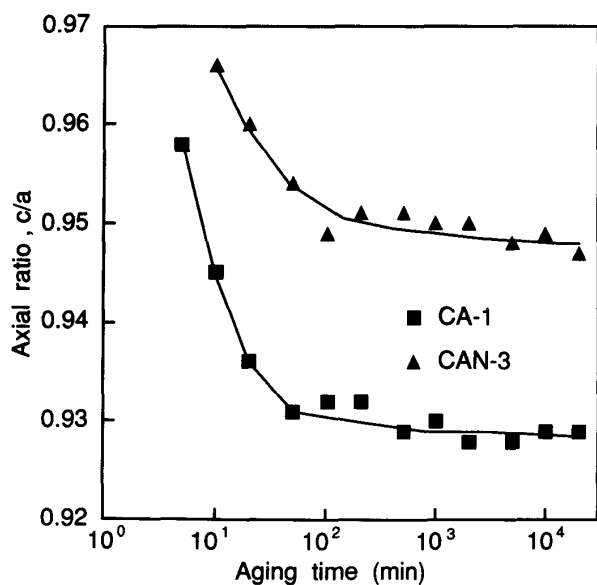


Fig. 8 Variation of axial ratio c/a in alloys CA-1 and CAN-3 with time during aging at 300°C.

したことが判る。

Fig.9 には同じく回折図形 (Fig.6) から求めた合金 CA-1, CAN-3 の長範囲規則度に対応するパラメーター S' の変化を示す。 S' は 201 規則格子線の積分強度 (I_{201s}) と 002 基本線の積分強度 (I_{002f}) の比の平方根 ($\sqrt{I_{201s}/I_{002f}}$) として表される⁸⁾。図から明らかなように、等原子比 CuAu 合金 (CA-1) では S' が約 500min 程度で平衡値に達するのに対

して、Au の一部を 6.0at% Ni で置換した合金の S' は、約 4000min で平衡値に達しており、Ni 添加による影響として S' の平衡値に漸近する速度が小さくなることがわかった。

以上の結果についてかたさ変化曲線と比較、検討してみると、Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x 系合金の時効硬化は、溶体化処理後に形成された面心立方格子のマトリックス (不規則相単相 (α)) 中に、時効処理によって導入された面心正方格子の CuAu I 型規則相により、その界面で軸比 (c/a) が 1 より小さくなることによって引き起こされる整合ひずみ場の形成によって生じるものと考えられた¹²⁾。また、かたさ変化では 10s で既に最高かたさ値を示すのに対して、X 線回折図形では CA-1 で 5 min 後、CAN-3 では 10min 後にならないと規則化を捕らえることができなかった。このため規則化を検討する場合の測定方法として、かたさ変化の微細構造に対する敏感性が両者の結果から示された。

D. 透過型電子顕微鏡観察—微細構造の変化

合金 CA-1 および CAN-3 を 300°C で 10min 間時効処理すると、両合金ともすでに双晶化が生じていた。Fig.10 (a), (b) に 300°C で 30000min の時効処理をした合金 CA-1 および CAN-3 の透過電顕視野像を示す。合金 CA-1 の双晶 platelet 中の逆位相領域は非常に大きく成長しているのに対して、合金 CAN-3 では相対的にかなり小さいことがわかる。Table 2 に透過電顕像より求めた合金 CA-1 および CAN-3

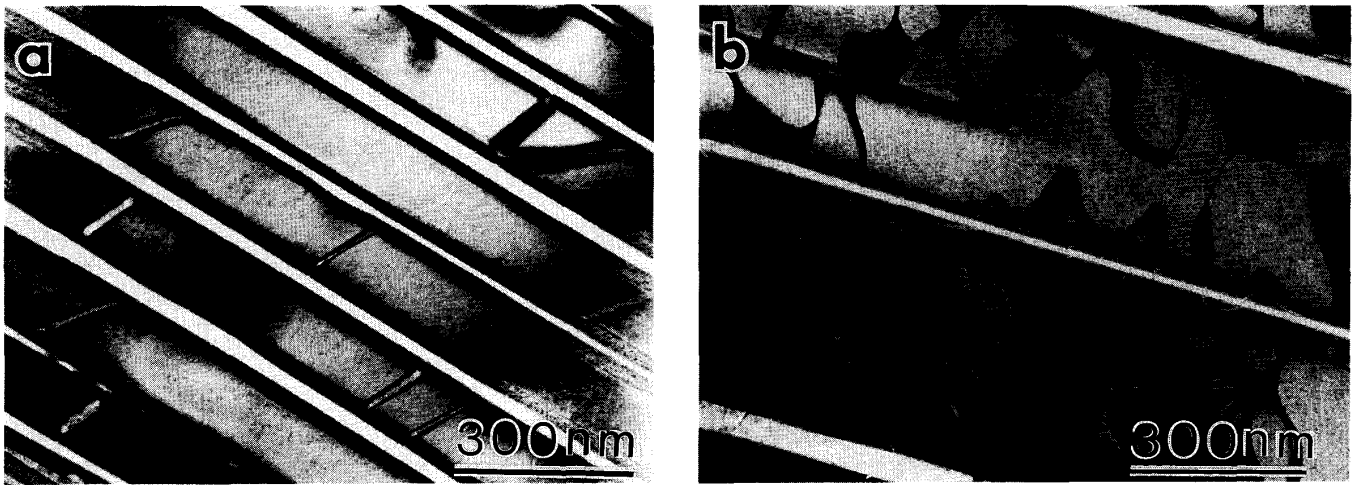


Fig. 10 Bright-field images of the alloys CA-1(a) and CAN-3(b) aged at 300°C for 30000min.

Table 2 Average size of antiphase domains (nm)

Alloy	Aging time	
	10 min	30000min
CA-1	38	472
CAN-3	36	155

中の逆位相領域の平均サイズの経時的変化を示す。Ni置換により、逆位相領域の成長速度が著しく小さくなることが明らかである。これらの結果から、過時効軟化の開始は界面に導入された整合ひずみが双晶化により解放されるために生じるものと考えられた¹²⁾。さらにその後のかたさの連続的な低下は、CuAu I型規則相中の逆位相領域の成長によるものと考えられた。また、Ni置換量の増加により過時効軟化の速度が遅くなる現象は、逆位相領域の成長速度がNi濃度の増加に依存して著しく小さくなることに起因するものと考えられる。

E. 耐食性

腐食挙動は一般に複雑であり、合金の構成成分の種類や組成あるいは微視的組織に依存しており、特に電気化学的に卑な構成元素の濃度や分布状態に大きく左右される。歯科用合金の場合には、これに加えて口腔内という雰囲気を考慮し、その化学的安定性を S^{2-} や Cl^- イオンを含む溶液中で、種々の電気化学的腐食実験によって評価される。本実験では、 $Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x$ 系合金 ($X=0 \sim 11.9$ at%) の耐食性を調査するために、卑な構成元素であるCuとNiに注目し、アノード分極特性を検討した。

Fig. 11(a)に溶体化処理後の、(b)に時効処理後の各合金を、 -500 mVから 1000 mVまで 1 mV/sの割合

Table 3 Electrochemical reaction and equilibrium electrode potential (E_e) of each ingredient (Cu, Ni and Ag) in $Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x$ alloys tested

Electrochemical reaction	E_e (mV) (at 37°C)
$Ni = Ni^{2+} + 2e$	-432
$Cu + Cl^- = CuCl + e$	-53
$Cu^+ = Cu^{2+} + e$	-29
$Cu = Cu^{2+} + 2e$	154
$Cu = Cu^+ + e$	339
$CuCl = Cu^{2+} + Cl^- + e$	363
$Au + 4Cl^- = (AuCl_4)^- + 3e$	810

The counter and reference electrodes were platinum and KCl saturated Ag/AgCl, respectively.

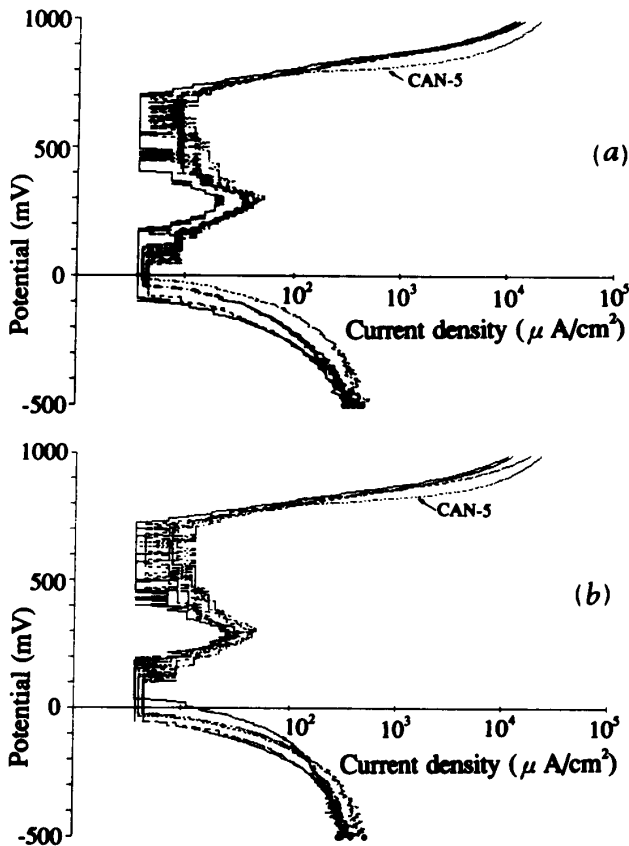


Fig. 11 Changes in the anodic polarization curves of Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x alloys in 1%NaCl corrosive solution at 37°C, deaerated by N₂ gas bubbling. The tests were carried out between -500 and 1000mV at a scanning rate of 1mV/s.

- (a) : solution treated at 700°C for 30min and then quenched into ice brine (-18°C).
 (b) : aged at 300°C for 10000min after the solution treatment.

で電位をスキャンさせたときのアノード分極曲線を示す。また、参照電極を Ag/AgCl (飽和 KCl) とした場合の本合金系に含まれる成分で起こることが予想される電気化学反応とその平衡電位 (37°C) を Table 3 に示している。図に明らかなように、(a) および (b) の曲線はほとんど同じような挙動を示しており、耐食性に関して、各合金の溶体化処理後および時効処理後の微細組織の変化による差異はほとんどないと考えられた。また、本合金系で -500~1000 mV まで電位を連続的に増加した場合、成分元素が溶出するために、腐食電流密度の増大としてアノード分極曲線上に現れるピークは、約 300mV 付近に発生するピークのみであった。これは Table 3 より Cu の溶出によるものであろうと考えられ、したがって Ni の溶出を示

すようなピークは全く認められなかった。臨界電位 (E_c) は、合金表面での全面溶出が起り始めるため、急激に電流密度が増大する電位であるが、本実験で使用した合金系では、各合金での Ni 濃度や熱処理条件などに相違があるにも拘わらず約 700~730mV の範囲内の電位であった。Ni 置換量の影響として、強いて挙げれば合金 CAN-5 で臨界電位 (E_c) の立ち上がりは他の合金に比較してやや急激になる傾向を示すことのほかに、明かなことは認められなかった。

次に電気化学反応の量を定量的に評価するために定電位分極実験を行った。Fig.12 にそれらの結果を示

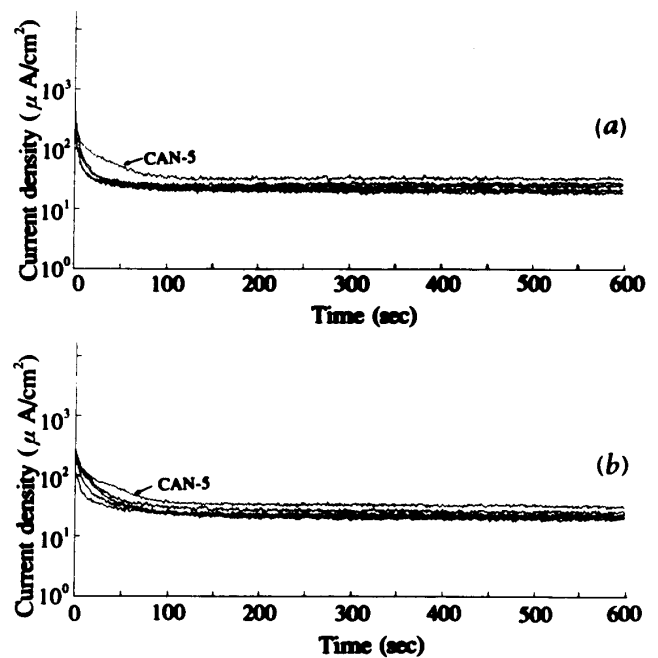


Fig. 12 Variation of current density in Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x alloys with time. In order to obtain the value of Q, potentiostatic polarization measurement was performed at a constant potential of 750mV for 600s in 1%NaCl corrosive solution at 37°C, deaerated by N₂ gas bubbling.

- (a) : solution treated at 700°C for 30min and then quenched into ice brine (-18°C).
 (b) : aged at 300°C for 10000min after the solution treatment.

す。実験は、各合金に 750mV の一定電位を 600s 間かけて行っており、図はその場合に得られる時間に対する電流密度、 i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の変化曲線として表されている。図 (a), (b) はそれぞれ溶体化処理後と時効処理後との熱処理条件の異なる場合であるが、いずれも測定の開始と共に i は徐々に低下し、約 100s 程度で各合金はほぼ一定の値 (25~30) になる傾向を示

した。Fig. 11の結果と同様、熱処理による違いはほとんど認められなかった。

Fig. 13 は、Fig. 12 の定電位分極実験によって得

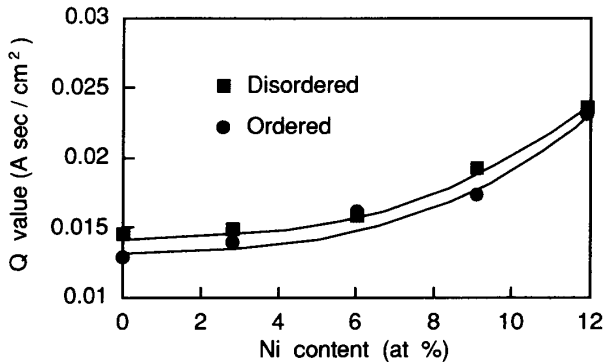


Fig. 13 Variation of Q values with Ni content (at%).

られたパラメータ (Q 値) を、Ni 含有量に対して図示したものである。Q 値は600s までの電流密度の時間積分値として計算され、本合金系では主として Cu と Ni の溶出による電気化学反応の総量を表す値と考えられる。図に明らかなように Q 値は Ni 置換量に依存して大きくなる傾向を示しており、11.9at% Ni を含有する合金 (CAN-5) では等原子比 CuAu 合金 (CA-1) の約 2 倍近い値になった。これらの値は、Nakagawa ら⁹⁾が CuAu 等原子比合金の Au を 11at% の Ag あるいは Pd と置き換えた合金で行った、本実験と同様な腐食実験で得られた結果とほぼ同程度の値であった。また実際に試験片腐食面の光学顕微鏡観察 (×100) では、Ni 置換量の大きい合金 CAN-5 において合金表面のごく一部が溶出した様相を呈するものの、目視観察では全く損傷のない表面状態であることや 750mV という高電位を考慮するならば、調べた合金系の耐食性の良いことがうかがえた。

V. おわりに

Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x 系合金における、Ni 濃度が 0 ~ 11.9at% の範囲内の合金について、電気抵抗測定の結果に基づき、時効に伴うかたさの変化を測定し、次にこれら合金系の微細構造の情報を得るために、X 線回折および透過型電子顕微鏡観察を行った。またさらに、腐食実験により同合金の耐食性を調べ、併せてこれらの合金での Ni 置換量の影響を検討した。

その結果、調べられた合金系では、歯科用として必要な条件であるかたさ、耐食性などの点では十分な適合性があると考えられた。今後、Ni 置換量を 9.1at% 以上に増加した場合の合金について微細構造の変化を

調べるとともに、本合金系の状態図の再検討や規則化過程に及ぼす Ni 添加の影響、ならびに規則化過程から双晶化過程への臨界条件などについても検討し、さらに、Ni 置換量が 11.9at% 以上の合金についても実験を加え、併せて細胞毒性試験などの生体への適合性などを含めた実験を行い、Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x 系合金の歯科への適合性について詳しく検討する必要があると考えている。

謝 辞

本稿は、文部省内地研究員制度 (文高企第10号) の規定により、平成 2 年 5 月 1 日 ~ 同 3 年 2 月 28 日までの間、九州大学歯学部において行った研究の一部である。

稿を終えるにあたり、終始ご懇切なご指導を頂いた九州大学太田道雄教授に深く感謝の意を表します。また、10ヶ月間の内地研究を許可して頂きました鹿児島大学井上勝一郎教授に深謝いたします。さらに出向中、多大なご支援を頂きました九州大学歯学部ならびに鹿児島大学歯学部歯科理工学講座の教室員、およびゼミの先生方に心から感謝いたします。

文 献

- 1) 山根正次, 太田道雄, 久恒邦博: 歯科用合金, 金属, 50(3), 14-19, 1980
- 2) 安田克廣, 太田道雄: 歯科用合金の時効硬化, 日本金属学会会報, 19(9), 633-637, 1980
- 3) 安田克廣, 太田道雄: 求められる組織化された機構と研究—特に歯科用貴金属合金について—, 金属, 50(10), 41-48, 1980
- 4) 白石孝信, 太田道雄, 藤井孝一: Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x 系合金の相変態過程と時効硬化挙動, 歯科材料・器械, 10 (特別号), 115-116, 1991
- 5) 白石孝信, 太田道雄, 中川雅晴, 藤井孝一: CuAu および Cu-Au-Ni 合金の過時効軟化過程, 歯科材料・器械, 11 (特別号), 226-227, 1992
- 6) Shiraishi, T., Fujii, K., Ohta, M. and Nakagawa, M.: Ordering behaviors and age-hardening in Cu_{0.5}Au_{0.5-x}Ni_x alloys, Materials Characterization (in the press)
- 7) 白石孝信: CuPd 合金の等温規則化過程と規則化硬化, 歯科理工学雑誌, 22(58), 119-128, 1981
- 8) 白石孝信: CuPd 合金の昇温規則化過程, 日本金属学会誌, 46(3), 245-252, 1982
- 9) Nakagawa, M., Matsuya, S. and Ohta, M.: Effect of

microstructure on corrosion behavior of dental gold alloys, International congress on dental materials, November 1-4, 345-346, 1989

- 10) Ohta, M., Shiraishi, T., Yamane, M. and Yasuda, K.: Age-hardening mechanism of equiatomic AuCu and AuCu-Ag pseudo-binary alloys, Dent Mater J, 2(1), 10-17, 1983
- 11) 山根正次：歯科材料学事典，第1版，366，学建書院，東京，1987
- 12) Hirabayashi, M. and Weissmann, S.: Study of CuAu I by transmission electron microscopy, Acta Metallurgica, 10, 25-36, 1962