

17-7 P. H. Stainless-Steel の歯科領域応用

自見 忠

鹿児島大学歯学部歯科補綴学講座(1)

Application of 17-7 Precipitation - Hardenable Stainless Steel in Dentistry

Tadashi Jimi

First Department of Prosthetic Dentistry,
Kagoshima University Dental School

Abstract

The application of 17-7 P. H. Stainless Steel in Dentistry was investigated. The age-hardening effect of this steel was considerably remarkable and its mechanical properties can be controlled by a double heat treatment.

In the present paper the following subjects were studied in view of practical applications;

- 1 Its mechanical properties as a dental material.
- 2 The appropriate conditions of heat treatment for this steel.
- 3 The in vitro in vivo corrosion resistance.
- 4 Phase transformation during aging

The results were summarized as follow;

First, the steel was subjected to a prior treatment (1050°C-30min) then tempered (760°C-30min, prompt quenching), and finally accomplished a precipitation hardening treatment (450°C-500°C-30min prompt quenching). The steel thus obtained showed the properties extremely suitable for dental use, having the following mechanical values.

$$Hv(0.5) = 500, \sigma_B = 170 \text{ kgmm}^2, \epsilon = 5 \sim 7 \%$$

The corrosion resistance was examined by immersing in the four standard reagents HCl, Na₂S, C₃H₆O₃, NaCl, at 37°C. A slight change was observed in its color and weight in cases of hydrochloric acid and sodium chloride, but no appreciable changes were found even in its 60 days adaptation in oral cavity. The phase changes during the aging was studied by means of optical microscope, electron microscope, and electric resistance measurement.

The results seemed to suggest that the hardening process of this steel is necessary to pass over the three stages; austenite-martensite-precipitation, though the precipitated phase itself could not be detected.

Finally, the steel was tentatively applied to clinical usage; clasp, bar supporting apparatus for orthodontics and fixing apparatus for alveolar pyorrhoea, obtaining the satisfactory results in most cases.

Key words

phase transformation, heat treatment, austenite, martensite,

17-7 P. H. stainless-steel は 18-8 stainless-steel と異なり、熱処理が可能で硬化能の大きい stainless-steel である。本鋼の歯科領域応用の可能性について、この鋼に適した熱処理法を種々な条件を考慮して検討した。

化学分析値は Table.1 に示す。

(Wt%)							
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
<0.09	<1.0	<1.0	<0.04	<0.03	6.60~7.75	16.0~18.0	—

特徴は Al が 1%，C が 0.1% 以下である。

17-7 pH 鋼の熱処理は 3 段階に分けて行なった。

① 溶体化処理

インゴットから線材、板材に加工した試料を真空中 (10^{-3} mmHg) で 1050°C に 30min 加熱保持したのちに水中急冷 (W. Q) した。

② 中間処理 (変態処理)

溶体化処理を施した試料を真空中で 760°C に 30min 加熱保持したのち水中急冷した。

③ 析出硬化処理

時効温度として $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ の範囲で 50°C 間隔に 5 段階の温度を設定、各温度に 1~90min 加熱保持後、水中急冷した。

時効現象を解明する方法として電気抵抗の変化を測定した。試料として全長 100mm, 径 $0.8\text{mm } \phi$ の線材を用いた。両端から 5 mm の所に電流端子、さらに電流端子から 5 mm の所に電圧端子を溶接した。電圧端子間の距離は 80mm となる。溶接するリード線はニッケル線を用いた。熱処理に用いた電気炉は Fig. 1 に示す。

[I] 熱処理方法^{2), 12)}

① 溶体化処理… $1050^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ —30min 保持, 酸化防止のため真空炉を用いた。

② 中間処理… 700°C , 760°C , 800°C の各温度で処理時間 10sec~3 hr とした。加熱は容量の大きいソル

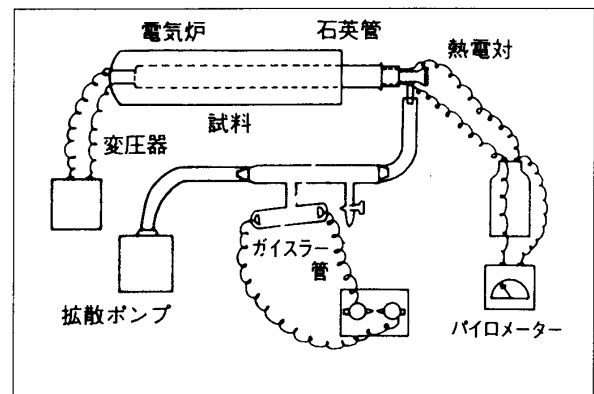


Fig. 1 熱処理用電気炉

トバス (亜硫酸ソーダ) 中で行ない、水中急冷した。
③ 析出硬化処理…溶体化処理, 中間処理を施した後、 400°C , 450°C , 500°C , 550°C , 600°C の各温度で時効時間 10sec~3 hr とした。

[II] 腐食試験^{1), 3), 8)}

腐食液による腐食試験

所定の熱処理を施した $20 \times 15 \times 1$ (mm) の試験片を No. 0 エメリーペーパーで研磨した後 100ml のビーカーに腐食液 50ml を入れ、試験片を半浸漬した。その後試験片の重量変化を秤量し、同時に変色状態を観察した。

試験液

}	塩酸 (0.05%)
	乳酸 (1%)
	食塩水 (1%)
	硫化ソーダ (0.1%)

口腔内における変化状態は総義歯の臼歯部フレンジ部分に $5 \times 10 \times 1$ (mm) の試験片を埋め込み 30 日、90 日後の変色状態を観察した。

結果は Table. 2 に示した。

Table.2 中間処理材の腐食試験結果

腐食液	腐食前重量w ₀ (g)	腐食後重量w(g)	腐食面積A(cm ²)	w-w ₀ /A(mg/cm ²)	変色状態
食塩水	2,440	2,440	3.5	0	変色なし
塩酸	2,442	2,441	3.5	-0.0003	〃
硫化ソーダ	2,452	2,452	3.5	0	〃
乳酸	2,443	2,443	3.5	0	〃

析出硬化材の腐食試験結果

腐食液	腐食前重量w ₀ (g)	腐食後重量w(g)	腐食面積A(cm ²)	w-w ₀ /A(mg/cm ²)	変色状態
食塩水	2,449	2,448	3.5	-0.0003	金属光沢やや消失
塩酸	2,453	2,451	3.5	-0.0006	金属光沢消失灰色を呈す
硫化ソーダ	2,364	2,364	3.5	0	変化なし
乳酸	2,463	2,463	3.5	0	変化なし

【Ⅲ】 機械的性質^{5), 6), 7), 11)}

1) 硬さ

臨床で使用する線材に可及的に近い状態で硬さを測定するために、長さ200mmの線材に所定の熱処理を行ない、中央部から1本一端から1本それぞれ10mmの長さのものを切断し、それを真鍮の台に密着させ、即重レジンで固定し、砥石で研磨、No. 5のエメリーペーパーで研磨、マイクロヴィカース硬度(測定荷重500gr)を測定した。その結果は Fig. 2 (a, b) に示す。

2) 引っ張り強さ(δ_B)、比例限(δ_P)、弾性率(E)、弾性エネルギー(R)および伸び(ε)

$$E = \frac{P}{\epsilon} \text{ (kg/mm}^2\text{)} \quad R = \frac{P^2}{2E} \text{ (kg-mm/mm}^2\text{)}$$

P: 比例限 ε: 伸び (%)

これらの値は Fig. 2, 3, 4, 5, 6, 7 に示す。

【Ⅳ】 電気抵抗⁴⁾

測定方法…時効現象を解明する一つの方法として電気抵抗の変化を測定した。電気抵抗測定装置は Fig. 8 (a, b) に示す。

試料は液体窒素中に入れて、一定の電流(0.43 Amp)を流し、電位差計を使用して、試料の電位差と標準抵抗の電位差を測定した。この際、水銀スイッチで電流を逆転させ、相反する方向の電流による測定値の平均を求めた。

電気抵抗変化率は次式を用いる。

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

ここに P: 電気抵抗変化率

R₀: 溶体化処理、中間処理材の電気抵抗

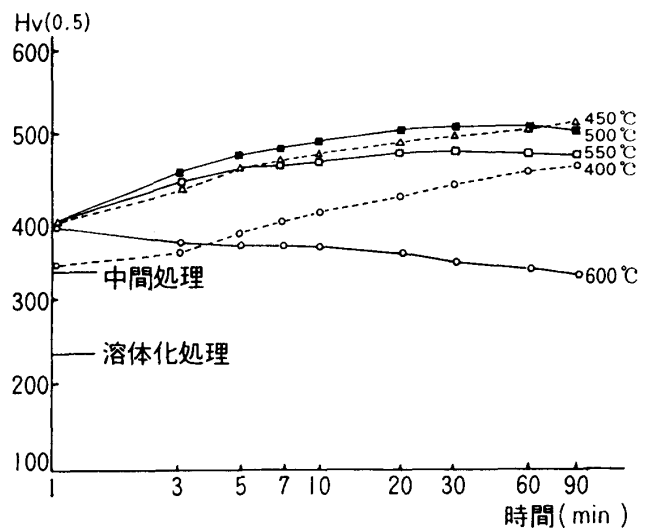


Fig. 2(a) Hvの温度-時間曲線(0.8mmφ)

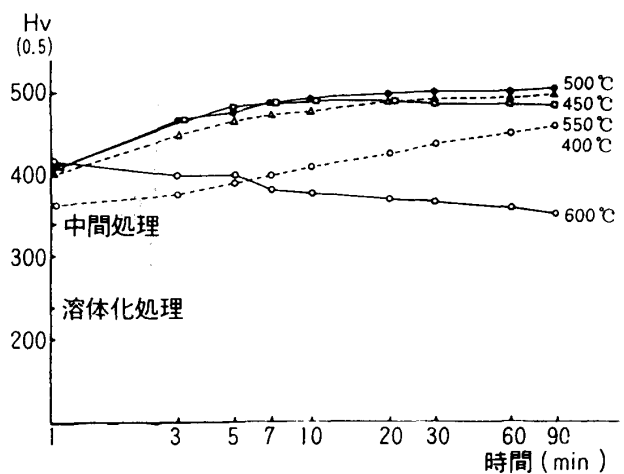


Fig. 2(b) Hvの温度-時間曲線(0.6mmφ)

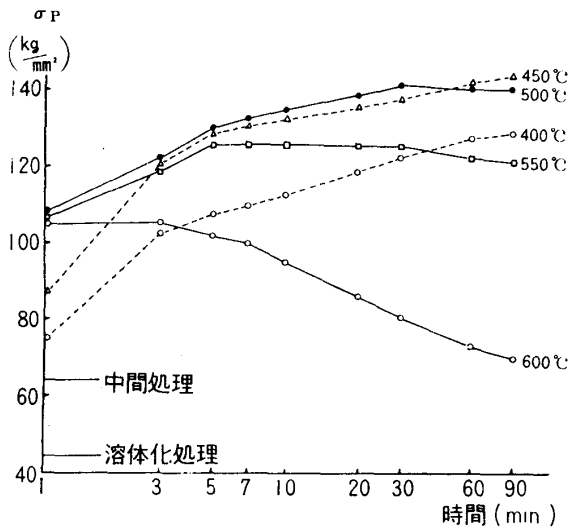


Fig. 3 σ_p の温度-時間曲線 (0.8mm ϕ)

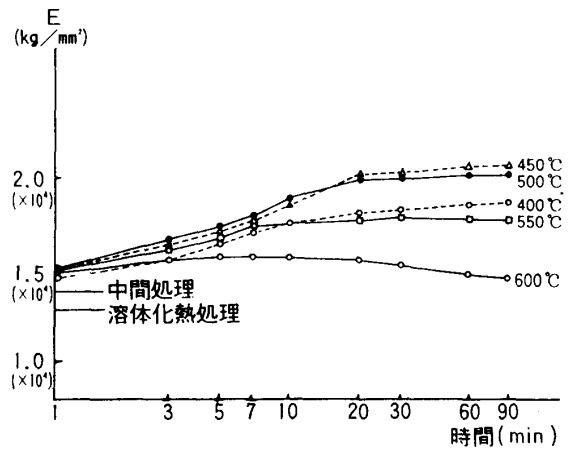


Fig. 5 Eと熱処理材

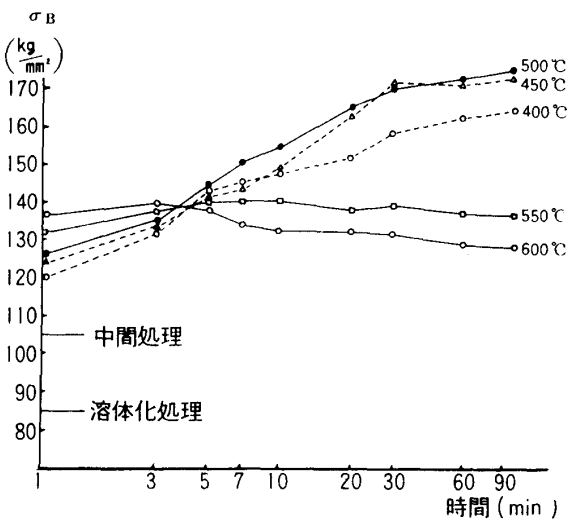


Fig. 4(a) σ_B の温度-時間曲線 (0.6mm ϕ)

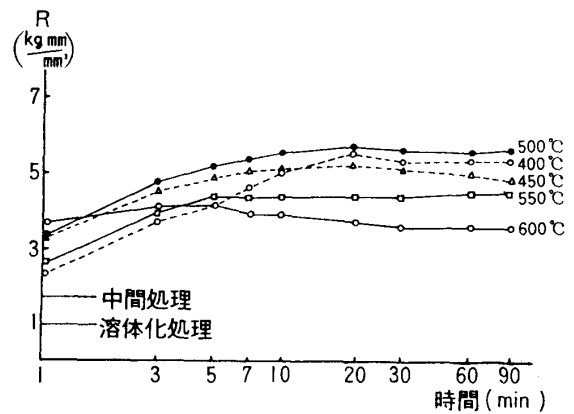


Fig. 6 Rと熱処理材

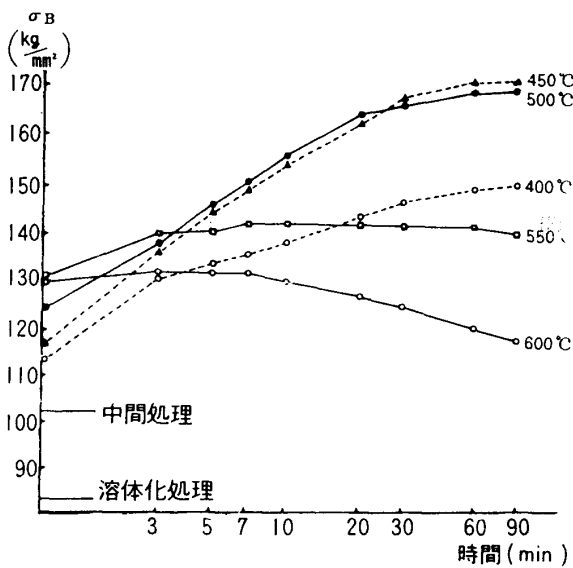


Fig. 4(b) σ_B の温度-時間曲線 (0.6mm ϕ)

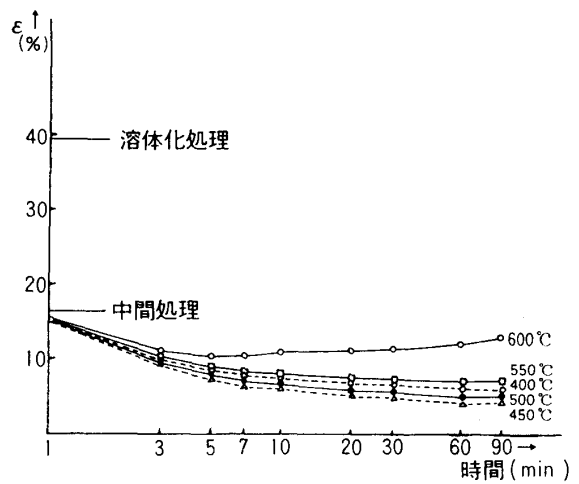


Fig. 7 ϵ と熱処理材

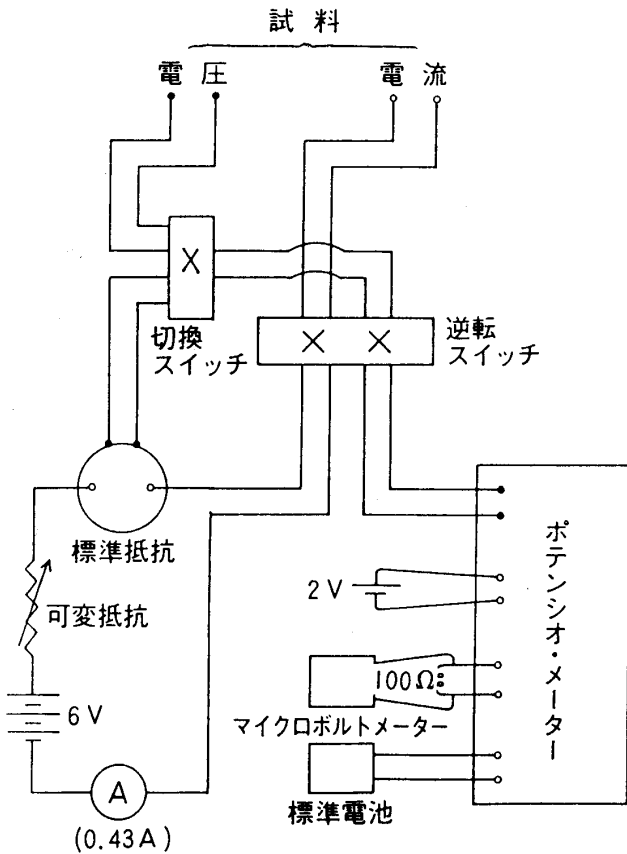


Fig. 8(a) 電気抵抗測定装置

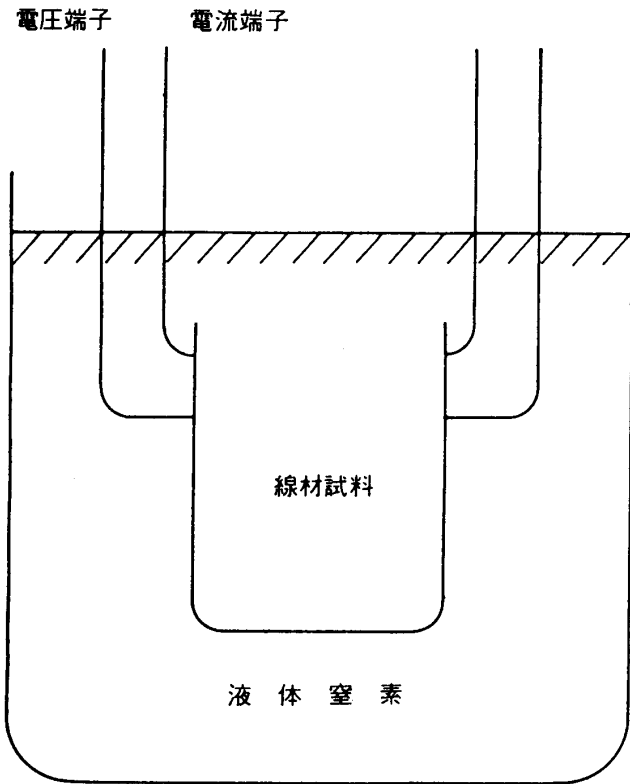


Fig. 8(b) 電気抵抗測定

R: 時効処理温度450℃の時間処理材の電気抵抗

[V] 光学顕微鏡⁹⁾による組織像および走査型電顕像

Fig. 9の(A)~(E)は所定の熱処理を施した試料の顕微鏡組織像である。本鋼の組織は熱処理によって種々変化するが、これらの組織、例えばマルテンサイト、オーステナイト、炭化物などは微細であり光学顕微鏡では十分観察できない場合が多い。しかし、中間処理を施すとオーステナイト粒界に炭化物が析出して粒界が腐食され易くなるので、Fig. 9の(B)のようにはっきりした網状の組織が現われる。しかもこの組織では線引加工の影響が残っていることもわかる。しかし粒内のマルテンサイトあるいはオーステナイト晶は検出できなかった。同じように、析出硬化組織もはっきり検出できなかった。

光学顕微鏡にて観察した中間処理材と同様なものを走査電顕によって観察した。Fig. 14(a)は粒界が腐食されており、微細な網状組織がみられる。これによってマルテンサイト組織と断定することはできないにしても、オーステナイト組織より微細なものであり、硬化現象の一因とみなされる。Fig. 14(b)は450℃-30minの時効硬化の組織像で粒界に炭化物あるいは析出物の存在がみられる。

[VI] 透過電顕による組織像¹⁰⁾

この組織は光顕やレプリカの場合と異なり、金属薄膜試験片内を電子線が回折透過した際に得られるいわゆる回折コントラスト像を示すものである。

欠陥組織は消失してしまうことになる。

元来マルテンサイト変態はオーステナイトの[111]で遮断的なすべりを伴うため、莫大な数の転位が晶内に内蔵される Fig. 11。故に透過電顕組織で転位密度の小さいオーステナイトやフェライト晶から容易に区別できる。

本鋼の溶体化処理組織はマルテンサイトとオーステナイトよりなるが、Fig. 11は後者の透過電顕像(×30000)を示す。転位密度は極めて少なく、100~1000Åの未固溶炭化物ないし窒化物も認められる。しかも、一部の析出物では転位を釘付けにしている様子もうかがわれる。中間処理後の試料は完全なマルテンサイト組織になるから、透過電顕組織も Fig. 10に示すような低炭素マルテンサイト晶に特有な微細組織が現われる。これはあまりにも転位密度が高いために、中間処

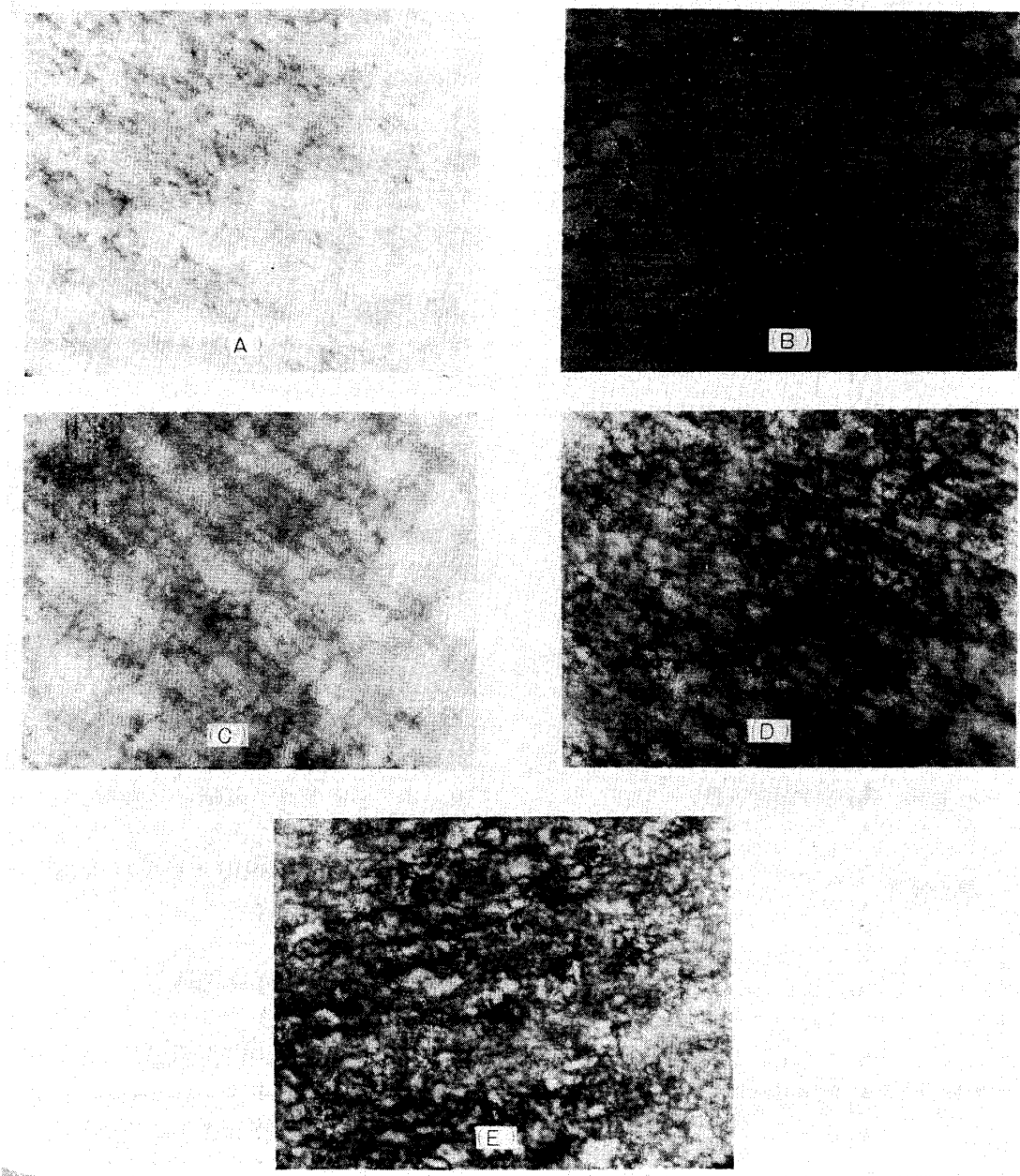


Fig. 9 種々の熱処理を施した本鋼の光学顕微鏡像

理で形成されたはずの炭化物も検出できない。同じように本鋼の時効処理組織でも、マルテンサイトの微細組織はほとんど変化せず、時効析出物の検出も不可能である。

Fig. 12 (a, b)の最高の時効硬度が得られる。450℃-30minの時効処理を施した試料の組織像である。さきに述べたように試片の傾斜を変えることにより転位組織像の現われ方も変化する。すなわちFig. 12 (a)部では転位組織が現われているが試料を4°傾斜させたFig. 12 (b)では転位像が消失している。また同写

真の(B)部では逆の現象が起こっている。いずれにせよ本鋼の時効硬化過程では転位組織はほとんど変化せず、転位を析出核として100 Å以下の時効析出物が形成され、Fig. 13は600℃-30min過時効状態における組織である。全体的にまだかなり高い転位密度を示しているが、図中A, Bで指示したように明らかに転位が整理されたいわゆる再結晶が起こっている領域もみとめられる。これらの領域では微細な析出物らしきものも認められるが、まだ形としては100 Å以下である。

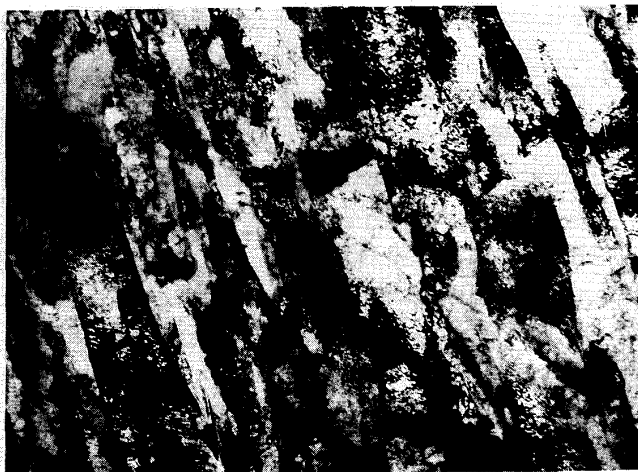


Fig. 10 中間処理材(×30000)

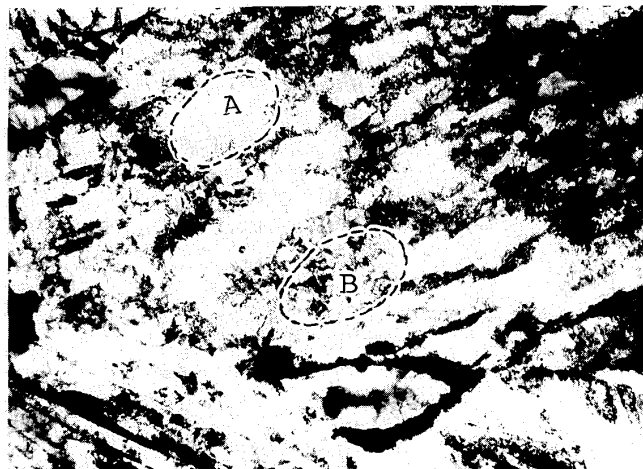


Fig. 12(a) 450°C-30minの析出処理材(×30000)

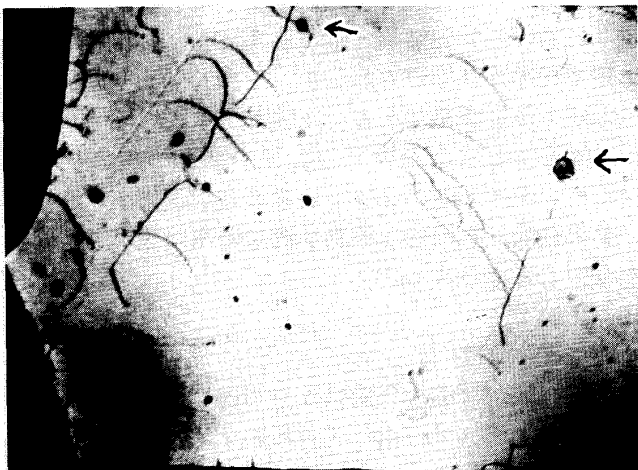


Fig. 11 溶体化処理材(×30000)
←を付した部分は未固溶炭化物ないし窒化物

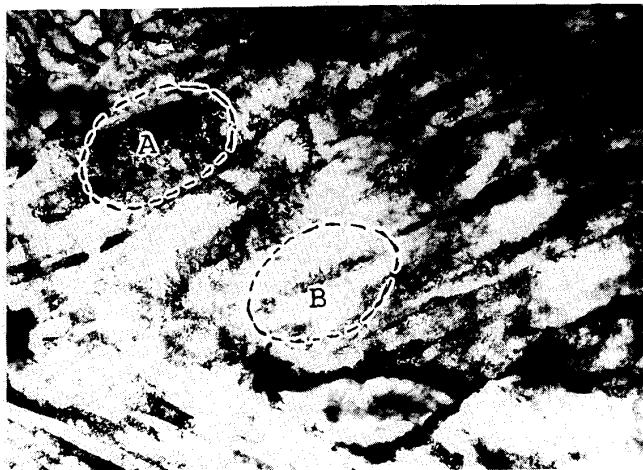
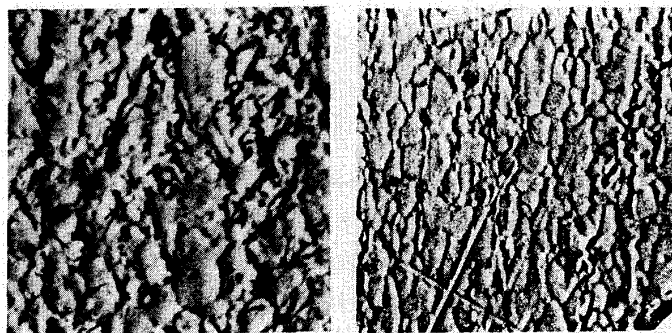


Fig. 12(b) Fig. 12(a)を4°傾斜させたもの(×30000)



Fig. 13 過時効材(×30000)



(×1000) (×1000)
Fig. 14(a) 中間処理材 Fig. 14(b) 析出硬化処理材

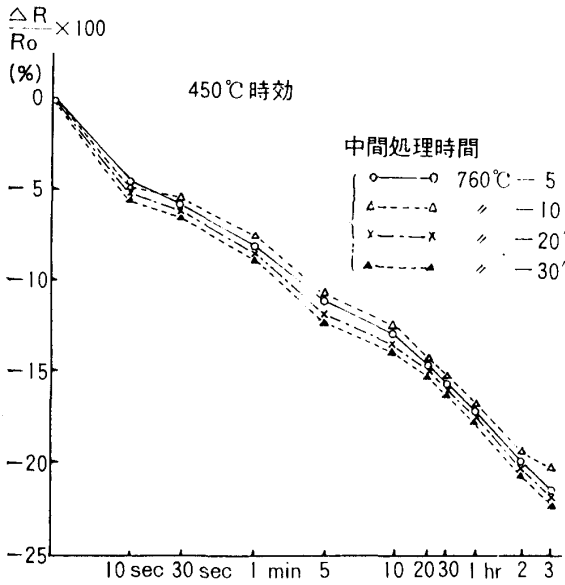


Fig. 15 中間処理時間の差異による電気抵抗の変化

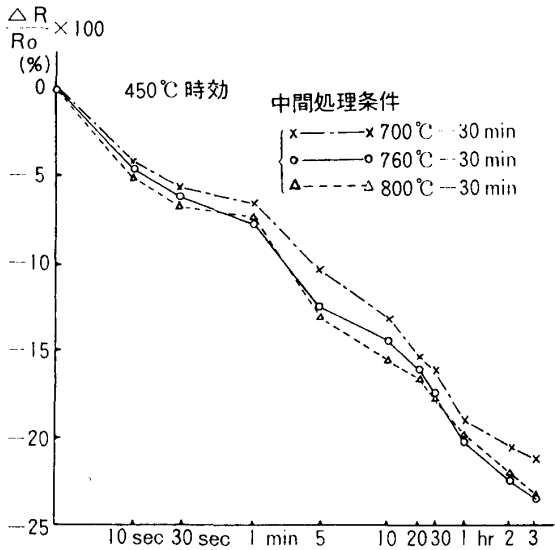


Fig. 16 中間処理条件による電気抵抗の変化

したがって600°C-30min程度の過時効軟化は時効析出物の凝集粗大化の方が大きな役割を果たしていると思われる。勿論、過時効段階での逆変態によるオーステナイト形成も考慮しなければならないが、軟化の程度が小さく、かつ電顕観察で確認できないことからほとんど問題にならない。

[VII] 電気抵抗の変化

Fig. 14は中間処理温度を760°C一定とし、保持時間を変化させた場合の時効析出挙動に及ぼす保持時間の

影響を検べたものである。電気抵抗の減少曲線を比較しただけでは、保持時間の影響はほとんど認められない。450°C時効開始初期ではG. P zone¹²⁾の形成で急速に抵抗は低下するが、10 sec以後は拡散律速の析出反応が進行するので、抵抗の減少速度が小さくなりいわゆるNucleation-Growth型の曲線が得られる。同様にFig. 15は保持時間を一定にして中間温度を変化させた場合のその時効析出に対する影響を示したものであるが、700~800°Cの範囲では450°C時効の析出挙動にほとんど影響を及ぼさないことがわかった。元来、本鋼における中間処理はオーステナイト域に再加熱して合金炭化物の析出をはかることである。その結果基質の合金濃度が減少するから、Ms温度は上昇し、中間処理後の冷却過程で十分にマルテンサイト組織がえられるようになる。合金炭化物の析出はオーステナイトにおける合金元素(主としてCr)の拡散速度によって支配されるのであるが、一般には、700°C付近において最も活発である。本実験でも700~800°Cで30 min保持するとその後W. Q.でいずれもほぼ完全なマルテンサイト晶になっていることが予想される。

その結果、次の時効析出挙動に差異が現われなかったものと考えられる。

[VIII] 硬化機構

鋼の組織が合金含有量によって種々変化することは周知のとおりであるが、0.1%のCを含むFe-Cr-Ni合金の焼入組織の分布を示す図²⁾としてFig. 17が示されている。この図によると、本鋼の組成17-Cr-7Niは図中の⊗印を付した点に位置しており、丁度マルテンサイトと準オーステナイトが混在する領域に相当する。しかしながら後述のように、本鋼の析出硬化はあくまでマルテンサイトを基質とすることが決定的な前提条件であり、したがって溶体化焼入れ状態で混在している準安定オーステナイトを一旦完全なマルテンサイト組織に変えることが必要となる。その方法として次の3つがあげられる。

- 1) 冷間加工により準安定オーステナイトとマルテンサイト変態させる(C処理)
- 2) オーステナイトの安定度を調査して常温以下の温度に深冷した時、オーステナイトがマルテンサイトに変態することを利用する(R処理)
- 3) 溶体化処理温度よりやや低温で時効し、焼入れることによつて常温までの冷却中および常温でマルテンサイト変態を完了させる(T処理)

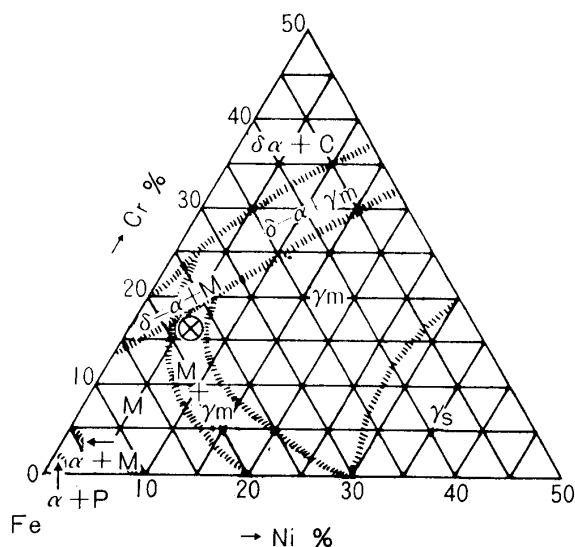


Fig. 17 γ_m : 準安定オーステナイト
 γ_s : 安定オーステナイト
 m : マルテンサイト
 α : フェライト
 $\delta-\alpha$: δ フェライト
 C : 炭化物

これらのマルテンサイト変態処理中で、歯科領域の応用では(1)に対しては屈曲加工が困難であり、(2)に対しては深冷処理が煩雑であるために臨床的に応用し難く、(3)の方法が最も適しているが、欠点としてソルトバスを用いると浸炭や粒界アタックなどの危険性を伴うので注意する必要がある。本鋼のように合金元素の含有量が高い場合、結晶型の如何を問わずかなりの固溶硬化が起こっているが、さらにマルテンサイト組織になると(1)CやNのような侵入型元素による格子歪(2)結晶内部に生じる莫大な数の転位(3)マルテンサイトの葉自体が細いことなどの理由によって高い強度をもつようになる。しかしながら、本鋼における

強化の主役はやはり時効析出⁹⁾によるもので、これらについては次の機構が考えられる。つまり本鋼に含まれるAl, Crなどはオーステナイトに対しては大きな固溶度を持つが、フェライトもマルテンサイト状態から急冷して、マルテンサイト組織を得た場合合金元素を平衡固溶量以上に過飽和に含んでいることになるから、これを適当な温度(500℃前後)で時効処理すると当然析出が起こる。この際に硬化に関与する析出物としてNi-Alを主体とした金属間化合物、あるいは規則相などがあげられるが、析出物の種類はともあれ溶化を支配するのは析出物の分散状態である。つまり、本鋼の場合すでにFig. 10に示したように莫大な数の転位を内蔵し、これを核として析出が起こり、微細な析出物の分布が得られることに重要な意味があるわけである。このような微細析出状態は時効条件にもよるが、本鋼種の場合適用される温度と時間にかなり許容範囲が広く、例えば450~500℃で5~30min保持後W. Q.の条件であれば、ほぼ期待どおりの強度が得られることが注目される。

[IX] 臨床応用¹⁴⁾

溶体化処理材は屈曲成形が容易であり、クラスプ、バー、矯正用線、保定装置膿漏の暫間固定装置などに成形した後、中間処理ならび析出硬化処理を施して臨床に應用される。

(1) 暫間義歯¹⁵⁾

とくに細線を用いることができるので前歯部に應用される。

(2) バー、金属床

導線放電爆発成形などでは、0.3mmの厚さのものもちいることができる。

(3) 総義歯の維持装置としてのスプリング

Table. 3は他の歯科用金属の機械的性質を示したものである。

Table 3 臨床に應用される他の線材との機械的性質の比較

	硬 さ Hv		引張り強さ kg/mm ²		伸 び (%)		弾 性 率 kg/mm ²		レジリエンス kg·m/mm ²	
	軟 化	硬 化	軟 化	硬 化	軟 化	硬 化	軟 化	硬 化	軟 化	硬 化
白金合金金線	210	290	77	125	14	6	5.5	13.6	1.2	3.5
14K金合金線	200	270	55	95	20	4	4.8	8.0	1.0	3.3
銀パラ合金線	170	240	52	75	22	6	4.2	6.6	1.0	2.6
18-8不銹鋼		340		120		7		11.0		3.0
Co-Cr合金線		370		120		13		9.7		4.1
17-7P. H. 鋼線	200	500	88	170	40	8	2.7	18.0	1.5	6.0

参 考 文 献

- 1) 三浦維四：最近歯科金属学，112-114，アグネ(東京)，1958.
- 2) 今井勇之進：特集・P. H. ステンレス鋼凡論，日本金属学会誌 3 (11)，581-595(1964).
- 3) 川畑正夫：特集・P. H. ステンレス鋼の機械的性質，日本金属学会誌，3 (11)，649-671，(1964).
- 4) 木下禾大，徳永洋一，豊島孝介：マルエージング型ステンレス鋼の組織図と時効硬化，日本金属学会誌，33(2)，254-265，(1969).
- 5) 佐藤知雄，古川 徹：17-7 P. H. 不銹鋼の材料学的研究 (第1報)，日本金属学会誌，33(2)，253-257，(1958).
- 6) 佐藤知雄，古川 徹：17-7 P. H. 不銹鋼の材料学的研究 (第2報)，日本金属学会誌，22(11)，604-608，(1958).
- 7) 古川 徹，佐藤知雄：約1% Al を含む17-7 P. H. 不銹鋼の熱処理材の機械的性質，日本金属学会誌，23，281-284，(1958).
- 8) 古川 徹：約1% Al を含む17-7 P. H. ステンレス鋼熱処理の耐食性について，日本金属学会誌，25(1)，23-26，(1961).
- 9) 古川 徹：17-7 P. H. 鋼の時効現象および析出相について——実験，日本金属学会誌，30(12)，1167-1172，(1967).
- 10) 湯川夏夫：17-7 P. H. 鋼の時効組織の透過電顕観察，日本金属学会誌，31(7)，855-859，(1967).
- 11) 犬養 健：17-7 P. H. ステンレス鋼の機械的性質におよぼす熱処理の影響，材料，17(176)，415-419，(1968).
- 12) 横田孝三：析出硬化型ステンレス鋼の熱処理，金属，12，9-14，(1964).
- 13) ALBERT G. GUY; Physical metallurgy for engineers, 198-240 Addison-Wesley Publishing Company (London), (1966).
- 14) Graig R. G. and Others; Application of 17-7 precipitation - hardenable stainless steel in dentistry, T. D. Res. 44(3), 587-596, (1965).
- 15) 自見 忠：暫間義歯に用いる一鉤材料，歯界展望，33(5)，874-876，(1969).