

学 位 論 文 題 名

試作 Au-Cu-Co 歯科用金合金の諸特性

学位論文内容の要旨

緒 言

歯科用金合金は従来から、Au-Cu-Ag 三元系合金を基本として、それに機械的性質および鑄造性等の向上のために、他の金属を添加している。また機械的性質を向上させる時効硬化は主に Au と Cu との規則格子の形成によるが、更に特性を向上させるために Pt や Pd が添加されることが多い。現在、市販されている金属床用やロングスパンブリッジ用等の強度を必要とする歯科用金合金は Au-Cu-Ag 三元系合金に Pt や Pd 等の希少金属を添加した多元金合金が多く使用されている。しかし、Pt は Au より更に高価格であり価格変動も大きい。また Pd は過去において、産出国に偏りがあるため産出国の情勢や工業界での需要の増加から供給不足となり 2001 年初頭には 1g 当たり 4,000 円を超える異常な価格になった事がある。これら希少元素を添加せずに金合金の機械的特性を向上させる元素の一つとして Co が考えられる。しかし、Au-Cu-Co 三元系歯科用金合金についての研究報告は見当たらない。そこで本研究では Au-Cu-Co 三元歯科用金合金を試作し、Co 添加が機械的性質および耐食性に及ぼす影響を評価することを目的とした。

材料および方法

1. 試料

試作金合金は Au:Cu 重量比率を 80 対 20 にして、基本金合金 80%Au-20%Cu(以下, AuCu)と、それに 1%Co(Co-1), 2%Co(Co-2)及び 3%Co(Co-3)を添加した組成の4種類とした。アルミナ坩堝中でアルゴンガス雰囲気下にて高周波溶解し、インゴットを作製し、比較のため ADA 規格 TypeIVの市販金合金(以下, TypeIV)を含め合計5種類の金合金を用意した。それぞれ鑄造法により、硬さ測定, 引張試験, 組織観察, X線回折および溶出試験用の試験片を作製した。

2. 熱処理

溶体化処理試験片は炭素坩堝中で、減圧下にて 800℃で 10 分間保持し、氷水中に急冷して得た。溶体化処理後、および熱処理時間を 1 時間一定とし、100℃、150℃、200℃、250℃の各温度で時効硬化処理し、試作金合金の最適時効硬化処理温度を決定した。

3. 特性解析

熱処理した試験片についてマイクロビッカース硬さ試験機を用いビッカース硬さの時効温度依存性を調べた。引張試験はインストロン万能試験機を使用し、引張強さ及び伸びを測定し、破断面を走査型電子顕微鏡にて観察した。試験片を塩酸・六価酸化クロム液でエッチングし、光学顕微鏡で組織観察した。金属相の同定は X 線回折測定装置により行った。

4. 溶出試験

溶出試験は試作金合金と市販の TypeIV、金合金(ソファード)、金銀パラジウム合金およびコバルトクロム合金を擬似体液に浸漬して 37℃に 30 日間保持した後、ICP 発光分析装置を使用して Au、Cu 及び Co 元素の溶出定量分析をした。

結 果

1. 熱処理条件

ビッカース硬さの時効温度依存性は各試作金合金とも溶体化処理時の硬さ 180 前後から増加して 200℃で最高の硬さを示したので、同温度を時効硬化処理の最適温度と判断し、以下の実験はすべて 200℃、1 時間保持後、大気放冷を最適条件として時効硬化処理を行った。

2. 機械的特性

ビッカース硬さは溶体化処理時、全て 180 前後で材料間に有意差は見られなかったが、時効硬化処理時の平均値は AuCu:268, Co-1:291, Co-2:313, Co-3:311, TypeIV:271 であり、Co を添加したものは AuCu よりも硬く、TypeIVをも上回る硬さを示した。引張強さは時効硬化処理時、Co 添加金合金は AuCu の 760MPa より増加し、平均値 Co-1:781MPa, Co-2:820MPa, Co-3:822MPa となり、Co 添加量と共に上昇する傾向を示し、特に Co-2 及び Co-3 は TypeIVの 812MPa と同等以上の強さを示した。伸びは時効硬化処理時、4.5%~7.0%程度を示したが、試作金合金の伸びの平均値は Co 添加量とともに増加し、特に Co-2, Co-3 は AuCu に対して大きい伸びを示した。

破断面をSEM観察するといずれも多数のデンプルが見られ、延性破壊像である。溶体化処理時は大小のデンプルが混在しており、時効硬化処理時では試作金合金は微細化したデンプルが全体的にみられた。

3. 組織の同定

試作金合金は溶体化処理時も時効硬化処理時も Co 添加量と共に、結晶粒は微細化した。また溶体化処理時はいずれも不規則固溶体の等軸晶からなる均質な組織である。時効硬化処理時には AuCu 及び Co-1 では結晶粒内に一定角度で互いに交差する線状模様が見られ、規則格子形成による格子歪み像と考えられるが、Co-3 では結晶粒が微細化し明瞭ではなかった。X 線回折を行うと溶体化処理時は (111)、(200) 及び (220) 面の明瞭なピークが現れ、典型的な面心立方晶の不規則格子相と同定された。時効硬化処理時は新たに半値幅の広い相のピークが出現し、CuAu I 型規則格子相単相と同定された。

4. 溶出試験

Au 溶出量は試作金合金も市販合金も検出限界以下か、同等レベルであった。Cu 溶出量は試作金合金では $7.3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Co-2) から $9.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Co-1) の範囲で、市販合金では $5.2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ から $10.7\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の範囲であり、同等の検出量であった。Co 溶出量は試作金合金では $0.4\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Co-1) から $1.7\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Co-3) の範囲で、市販コバルトクロム合金の $2.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ より少ない検出量であった。

考 察

試作 Co 添加金合金の機械的性質は時効硬化処理時、ビッカース硬さは TypeIV より高く、引張強さは同等以上であった。また伸びは時効硬化処理時、TypeIV より若干低いがほぼ同等であった。時効硬化処理時の金属相は CuAu I 型規則格子相単相と同定され、面心正方晶の規則格子が形成されていると判断される。これが試作金合金の機械的性質を向上させた主な要因であると考えられる。また溶体化処理時、引張強さと伸びがともに Co 添加量とともに増加したが、これは Co 添加量とともに結晶粒が微細化する効果によるものと考えられた。また時効硬化の Co 添加量依存性にも結晶粒微細化による強化効果が寄与している。試作金合金の Cu 溶出量は Cu 含有市販歯科用合金と同等であり、Co 溶出量も市販歯科用コバルトクロム合金より少なく、耐食性は良好であると考えられた。

結 論

基本金合金 80%Au-20%Cu と、それに 1%Co, 2%Co, 3%Co を添加した組成の4種類の試作歯科用金合金を溶製し、ADA 規格 TypeIV金合金と比較した。溶体化処理および時効硬化処理を行い、時効硬化性、ビッカース硬さ、引張強さ、伸び、破断面の SEM 観察、組織観察、X 線回折および溶出試験の実験を行い、検討した結果、以下の結論を得た。

1. 試作金合金は全て時効硬化性を有し、それは主に CuAu I 型規則格子相の形成による。
2. Co 添加量とともに結晶粒微細化が進行し、機械的性質は AuCu よりも顕著に向上した。
3. Co-2 及び Co-3 の機械的性質は TypeIVと同等以上になった。
4. 溶出試験から合金元素溶出量は各種市販歯科用合金と同等かそれ以下であり、耐食性は良好であると示唆された。
5. 以上の結果から試作 Au-Cu-Co 金合金は TypeIVと同等の機械的性質及び耐食性を有し、優れた歯科用金合金であると考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 亘 理 文 夫
副 査 教 授 大 畑 昇
副 査 教 授 横 山 敦 郎

学 位 論 文 題 名

試作 Au-Cu-Co 歯科用金合金の諸特性

審査は、審査員が一同に会し、申請者に対して提出論文とそれに関連した学科目について口答試問により行われた。以下に提出論文の要旨と審査の内容を述べる。

1. 目的

ADA 規格 TypeIV 歯科用金合金は金属床義歯やロングスパンブリッジなど用いられている優れた金合金である。TypeIV 金合金は Au、Cu、Ag のほかに機械的性質の向上の為に Pt や Pd が添加されている。しかし、それらは高価であったり、供給が不安定になることがある。その代替金属の一つとして Co が考えられる。しかし、Au-Cu-Co 三元系歯科用金合金についての研究報告は見当たらない。本研究では Au-Cu-Co 金合金を試作し、TypeIV を比較に用いて、Co 添加が機械的性質および耐食性に及ぼす影響を評価することを目的とした。

2. 試料および実験

試作金合金は基本金合金 80% Au-20% Cu (以下、AuCu) と、それに 1% Co (Co-1)、2% Co (Co-2) 及び 3% Co (Co-3) を添加した組成の 4 種類を作製した。比較のため ADA 規格 TypeIV の市販金合金 (以下、TypeIV) を含め合計 5 種類の金合金を用意した。それぞれ鑄造法により、硬さ測定、引張試験、組織観察、X線回折および溶出試験用の試験片を作製した。溶体化処理試験片は 800℃ で 10 分間保持し、氷水中に急冷して得た。溶体化処理後、熱処理時間を 1 時間一定とし、100℃、150℃、200℃、250℃ の各温度で時効硬化処理し、ビッカース硬さの時効温度依存性を調べ試作金合金の最適時効硬化処理温度を決定した。引張試験はインストロン万能試験機で引張強さおよび伸びを測定し、破断面を SEM で観察した。また光学顕微鏡で金属組織観察した。金属相の同定は X 線回折測定装置により行った。溶出試験は試作金合金と市販の TypeIV、金合金 (ソファード)、金銀パラジウム合金およびコバルトクロム合金を擬似体液に浸漬して 37℃ に 30 日間保持した後、ICP 発光分析装置を使用して Au、Cu 及び Co 元素の溶出定量分析をした。

3. 結 果

ビッカース硬さの時効温度依存性は各試作金合金とも溶体化処理時の硬さ 180 前後から増加し

て 200℃で最高の硬さを示したので、同温度を時効硬化処理の最適温度と判断し、以下の実験はすべて 200℃、1 時間保持後、大気放冷を最適として時効硬化処理を行った。ビッカース硬さは溶体化処理時、全て 180 前後で材料間に有意差は見られなかったが、時効硬化処理時は AuCu : 268、Co-1 : 291、Co-2 : 313、Co-3 : 311、TypeIV : 271 であり、Co を添加したものは TypeIV 以上の硬さを示した。引張強さは時効硬化処理時、AuCu : 760MPa、Co-1 : 781MPa、Co-2 : 820MPa、Co-3 : 822MPa であり、Co 添加量と共に上昇する傾向を示し、Co-2 及び Co-3 は TypeIV の 812MPa 以上の強さを示した。伸びは時効硬化処理時、4.5%~7.0%程度を示したが、伸びの平均値は Co 添加量とともに増加した。破断面を SEM 観察するといずれも延性破壊像で、溶体化処理時は大小のディンプルが混在しており、時効硬化処理時では試作金合金は微細化したディンプルが全体的にみられた。組織観察では溶体化処理時も時効硬化処理時も Co 添加量と共に、結晶粒は微細化した。また溶体化処理時はいずれも不規則固溶体の等軸晶からなる均質な組織である。時効硬化処理時には AuCu 及び Co-1 では結晶粒内に一定角度で互いに交差する線状模様が見られ、規則格子形成による格子歪み像であるが、Co-3 では結晶粒が微細化し明瞭ではなかった。X 線回折を行うと溶体化処理時は (111)、(200) 及び (220) 面の明瞭なピークが現れ、典型的な面心立方晶の不規則格子相と同定された。時効硬化処理時は新たに半値幅の広い相のピークが出現し、CuAu I 型規則格子相単相と同定された。溶出試験の結果、Cu 溶出量は試作金合金では $7.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Co-2) から $9.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Co-1) の範囲で、市販合金では $5.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ から $10.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の範囲であり、同等の検出量であった。Co 溶出量は試作金合金では $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Co-1) から $1.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Co-3) の範囲で、市販コバルトクロム合金の $2.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ より少ない検出量であった。

4. 結 論

1. 試作金合金は全て時効硬化性を有し、それは主に CuAu I 型規則格子相の形成による。
2. Co 添加量とともに結晶粒微細化が進行し、機械的性質は AuCu よりも顕著に向上した。
3. Co-2 及び Co-3 の機械的性質は TypeIV と同等以上になった。
4. 溶出試験から合金元素溶出量は各種市販歯科用合金と同等かそれ以下であり、耐食性は良好であると示唆された。
5. 以上の結果から試作 Au-Cu-Co 金合金は TypeIV と同等の機械的性質及び耐食性を有し、優れた歯科用金合金となる可能性が示された。

各審査員が行った主な質問は、以下の通りである。

- (1) Co 添加量を 3% 迄にした理由について
- (2) Co 添加により強度も伸びも増加する理由について
- (3) 市販金合金と比較して鑄造時の操作性や鑄造精度について
- (4) 酸化被膜形成のしやすさと接着性へ寄与について
- (5) 溶出特性に基づく合金の生体適合性について

これらの質問に対し申請者はそれぞれ適切に回答し、歯科用金合金を含む歯科用金属について

の豊富な臨床経験と関連領域の幅広い知識を有していることが確認された。

以上のことから、全員の審査担当者は本研究が学位論文として十分値するものとし、申請者が博士（歯学）の学位を授与される資格を有するものと認めた。