



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ni-Ta系合金の研究 : (第2報) 組織とかたさおよび陶材焼付について
Author(s)	加我, 正行
Description	日本歯科理工学会, 加我 正行 = KAGA, Masayuki, Ni-Ta系合金の研究 : (第2報) 組織とかたさおよび陶材焼付について = Studies on Ni-Ta Alloys : (Part 2) Age-hardening and Metal-to-Ceramic Bonding, 歯科理工学雑誌 20(49), 1979 JAN, pp.44-51
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(歯学)
Dissertation Number	甲第1381号
Issue Date	1979-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/30168
Type	doctoral thesis
File Information	thesis.pdf



Ni-Ta 系合金の研究

(第2報) 組織とかたさおよび陶材焼付について*

加 我 正 行**

Studies on Ni-Ta Alloys

(Part 2) Age-hardening and Metal-to-Ceramic Bonding

Masayuki KAGA

Department of Dental Tecchnology
School of Dentistry, Hokkaido University
Sapporo, Japan
(Director: Prof. Mamoru OTA)

Age-hardening and metal-to-ceramic bonding were studied on Ni-Ta alloy for dental application.

In the first experiment, it was shown that precipitation-hardening was recognized in Ni-33 wt% Ta, Ni-34 wt% Ta except for Ni-30 wt% Ta. The precipitates were of a Widmamstätten type structure and appeared to be a intermetallic compound, namely Ni_3Ta , from the results of X-ray diffraction (debye-scherrer) despite of the close proximity of the diffraction patterns of Ni and Ni_3Ta .

In the second experiment, it was shown that the bonding strength was 176 kg/cm^2 for Ni-30 wt% Ta-ceramic system, compared with that of 222 kg/cm^2 of Wiron S-ceramic system. The oxide layer was as wide as $3\sim 5 \mu$ at the Ni-30 wt% Ta-ceramic interface, in which high concentrations of Ni, Ta, and low concentrations of Al, Si were observed. The coefficient of thermal expansion, which was larger than that of porcelain, was $17.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ for Ni-30 wt% Ta.

緒 言

著者は先に Ni-Ta 系合金のうち Ni-30 wt% Ta, Ni-33 wt% Ta, Ni-36 wt% Ta の鑄造時の機械的性質及び変色性について検討し, その中で, Ni-30 wt% Ta, Ni-33 wt% Ta の性質が市販の歯科鑄造用賤金属合金のそれに近いしていることを見だし, これらの合金が临床上, 使用可能であることを報告した¹⁾. Ni-Ta 系は Hansen の二元合金状態図²⁾に示されているように, Ni 側に $\text{Ni}(\alpha)\text{-Ni}_3\text{Ta}$ の共晶があることから, 36 wt% Ta

以下の Ta を固溶する合金の過飽和固溶体を固溶限以下の温度で焼戻時効した場合, Ni_3Ta の析出による硬化が期待される.

本研究はこのような見地から, Ni-30 wt% Ta, Ni-33 wt% Ta, Ni-34 wt% Ta の組成を選択し, 組織とかたさについて調べた. さらに本系合金の陶材焼付用合金としての可能性を考慮し, Ni-30 wt% Ta を選び陶材との接着性を市販合金 Wiron S のそれと比較検討した.

実験材料および実験方法

A. 組織と硬さ

1. 時効用試料の作製

純金属は 99.97% の球状モンドニッケルと 99.9% の厚さ 10μ のタンタル箔を使用した.

* 本論文の要旨は第 34 回齒科理工学会学術講演会(昭和 53 年 5 月 21 日)において発表した. 原稿受付 昭和 53 年 11 月 4 日

** 北海道大学歯学部齒科理工学教室(指導 太田守教授)(札幌市北区北 13 条西 7 丁目)

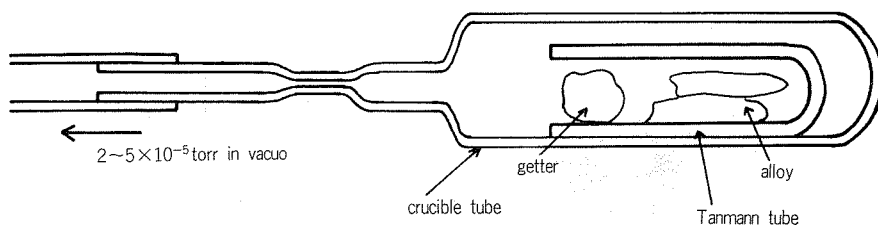


Fig. 1 A crucible tube designed for solution treatment at 1,300°C.

インゴットは、これら純金属を Ni-30 wt% Ta, Ni-33 wt% Ta, Ni-34 wt% Ta の各組成別に全量が 20 g になるように計量し、各組成の試料を透明石英管ルツボの中に入れて $2\sim5\times10^{-5}$ torr の真空中に封入した後高周波誘導炉で加熱溶解し融解終了後放冷して作製した。

溶体化試料には、このインゴットをあらかじめ約 20% の加工を施して用いた。

溶体化処理は、溶体化温度を 1,300°C に設定し、シリコニット炉中で 4 時間保持した後、氷水中に急冷して行った。この温度では石英管が軟化し試料と反応するため、その防止として Fig. 1 のように石英管チューブ内にタンマン管を挿入し、その中に試料を置いた。また、試料の酸化防止のためゲッターとして Ta 粉末約 2 g を Ni 箔で包みチューブ内に挿入した。このチューブを真空中度 $2\sim5\times10^{-5}$ torr に封入した後上記の条件で溶体化を行った。

時効は温度を 950°C に定め時間を 3,000 分までとし、等温時効を行った。この試料には、溶体化処理終了後の試料を約 1 mm の厚さに順次切断したものをを用い、石英管中に真空中度 $2\sim5\times10^{-5}$ torr で封入し時効を行った。

2. 組織観察及びかたさの測定

硬さ測定用試料は、時効を施したのちの試料を用い、それらを樹脂に包埋後、表面をエメリーペーパーで 0/1 ~ 0/9 番まで順次研磨し、さらに 2μ のアルミナ懸濁液で最終バフ研磨して仕上げた。

かたさの測定には、微小硬度計（島津 M 型）を用い荷重 1 kg、荷重時間 30 秒の条件下で、試料の中央部から 0.5 mm 間隔に 10 ケ所測定し、それらの平均値を求めビッカースかたさとした。

組織観察及び写真撮影は、かたさ測定終了後の試料を 2μ および 1μ のアルミナ懸濁液でバフ研磨した後、 $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3=12:5:1$ の混合溶液³⁾で、電解条件を 2 V・1 A で数秒間室温で電解腐食して金属顕微鏡（オリンパス社製 PMG-II）を用いて行った。

3. X線回折による析出物の同定

金属組織中の析出物を同定するため、X線回折を行った。X線回折用試料は、溶体化した Ni-33 wt% Ta ならびに Ni-34 wt% Ta、時効を 1,000 分行った Ni-33 wt% Ta と 100 分行った Ni-34 wt% Ta それぞれをダイ

ヤモンドディスクで切削して粉末を得た後、300 メッシュのふるいに通過した粉末のみを用いた。この試料を真空中度 $2\sim5\times10^{-5}$ torr の石英管中に封入し、450°C、20 分でひずみとり焼鈍を行い、Debye-Scherrer カメラを使用して X 線回折を行った。条件は、ターゲット Cu, $k\alpha$ 線を用い加速電圧 30 kV、管電流 20 mA、Ni フィルターを使用して露出時間を 2 時間とし、自動 X 線回折装置（島津 VD-1 型）により行った。

B. 陶材焼付

陶材焼付強度の測定は、Ni-30 wt% Ta 合金と市販合金 Wiron S について比較検討した。焼付陶材は VITA-METALL-KERAMIK 社製を用い、オペーク陶材は VITA-VMK 68 の 534、ボディ陶材は 543 を使用した。

1. 焼付強度測定用試験片の作製

試験片の作製は Fig. 2 の a, b, c に示した順に行った。

棒状試験片 (Fig. 2 a) は Ni-30 wt% Ta ではアルゴンキャスター（松風陶歯製造 KK 製）、Wiron S ではワシ高周波速心鑄造機（亀水化学工業 KK 製）を使用し、リン酸塩系高温埋没材タイベストを鑄型として、直径 3 mm、長さ 35 mm に鑄造して作製した。さらに試

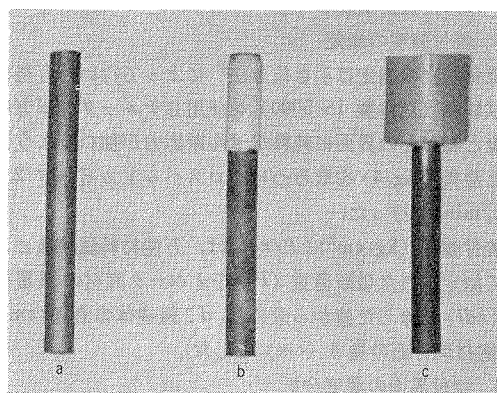


Fig. 2 Process of preparing specimen used for bonding test of VITA-VMK porcelain to metal.

- a. metal rod
- b. specimen baked with opaque porcelain
- c. specimen baked with body porcelain for bonding test

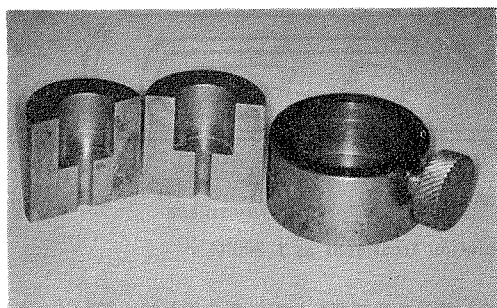


Fig. 3 Apparatus for preparing bonding test specimens.

試験片は 60 Torr の減圧下で、950°C、15 分脱ガスを行った後、サンドブラスター（ユニーク光電社製 SR-2 H）で酸化皮膜の除去及び表面研磨を行った。

オペーク陶材の焼成（Fig. 2 b）は、合金表面に蒸留水でクリーム状に練和した陶材を筆を用いてもり上げ、スパチュラでコンデンスを行いながら、長さ 10 mm、厚さ約 0.3 mm の均一層に築成した後、ポーセレン焼成炉（関西電研 KDF-70 R）の炉口前でよく乾燥した後、60 torr の減圧下で、650~980°C まで 6 分かけて行った。

ボディ陶材の焼成（Fig. 2 c）は、あらかじめ以下の手順で陶材を築成した後、同様に炉口前でよく乾燥した後、60 torr の減圧下で 650~950°C まで 6 分かけて行った。

ボディ陶材の築成は Fig. 3 に示した 2 分割金型を用いて行い、金型のミゾの部分にオペーク陶材を焼成した試験片を挿入し蒸留水でクリーム状に練和した陶材を少量ずつ型内に注入し、パイプレーターで振動を与えながら沈澱させてコンデンスを行い、高さ 10 mm、直径 10 mm の円柱状に築成した。

2. 焼付強度の測定

焼付強度の測定は引き抜き法⁴⁾によって行い、万能材料試験機（島津製 IS-5000）を使用しチャックの下方に合金と陶材との界面に純粋なせん断応力が加わるようにした治具（Fig. 4）を取りつけクロスヘッドスピード 2.5 mm/min で行った。

焼付強度 (kg/cm^2): $P/\pi dl$ は、万能材料試験機によって測定された破断荷重 (P) をオペーク陶材の被覆面積 (πdl) で除した値から求めた。 d : 鋳造体の直径 (cm), l : 陶材焼付面の長さ (cm) とした。

3. 焼付界面の濃度分析

合金と陶材との界面観察及びその濃度の線分析は X 線マイクロアナライザー（日本電子 JXA-50 A）を用いて行った。

試料は Ni-30 wt% Ta 合金をアルゴンキャスターを用い、 $10 \times 15 \times 1.5 \text{ mm}$ の板状に鋳造して作製した。この試料を 950°C、15 分、60 torr の減圧下で脱ガスを

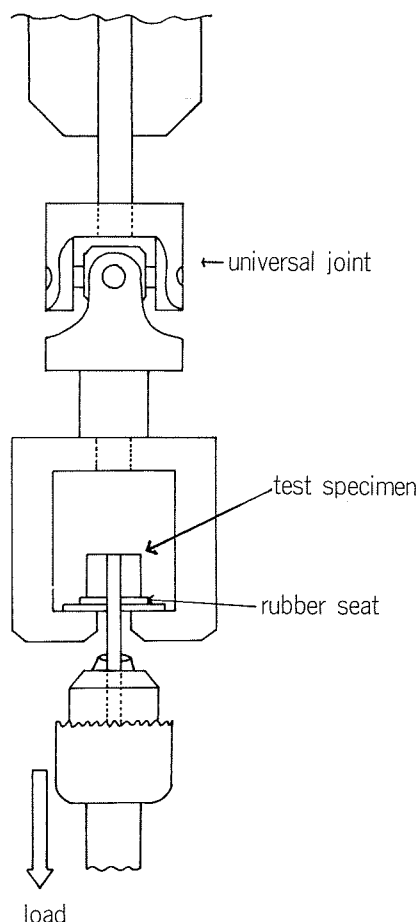


Fig. 4 Bonding test apparatus.

した後試料表面をエメリーペーパーで 0/1~0/9 番まで研磨し、さらにサンドブラスターで研磨した。この合金試料にスパチュラコンデンスによりオペーク陶材を厚さ 0.3 mm に築成し、60 torr の減圧下で 650~980°C まで 6 分かけて焼成した。つづいて、ボディ陶材を厚さ 0.5 mm に築成し 60 torr の減圧下で 650~950°C まで 6 分かけて焼成した。これを樹脂に包埋後、ファインカッターで 2 分割にして焼付界面をエメリーペーパー 0/9 番で研磨後蒸留水でバフ研磨して試料を得た。

上記の試料に通電性を与えるため真空蒸着装置でカーボン蒸着を施し、加速電圧 25 kV、吸収電流 $1 \times 10^{-8} \text{ A}$ で界面観察と線分析を行った。

4. 熱膨張係数の測定

熱膨張係数の測定は TMA-30 M（島津製）を用いて行った。

試料は Ni-30 wt% Ta 合金を、直径 5 mm、長さ 9.912 mm の円柱状にアルゴンキャスターで鋳造して得た。

条件は荷重 2 g、検出棒 3 mm ϕ 、真空度 1×10^{-3} torr、

感度 $\pm 100 \mu$, 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{mm}$, チャートスピード $2.5 \text{ mm}/\text{min}$ とし, 室温から $1,000^\circ\text{C}$ までの微小伸びを測定した。

実験結果

A. 組織とかたさ

1. 組織とかたさの変化

Ni-30 wt% Ta, Ni-33 wt% Ta, Ni-34 wt% Ta のそれぞれについて, 950°C における時効時間とかたさの変化を Fig. 5 に示した. また, 時効に伴う組織変化を Fig. 6 に示した. 結果については試料の組成別に記述した.

Ni-30 wt% Ta はかたさ及び組織ともに時効時間 3,000 分まで, 顕著な変化は認められなかった. なお, 時効時

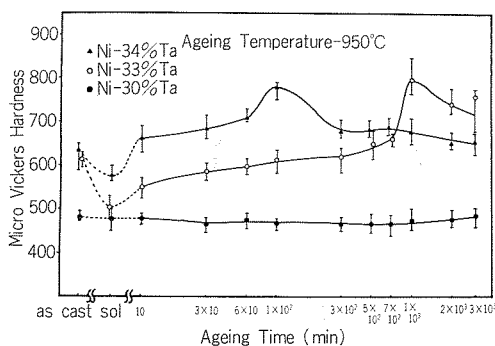


Fig. 5 Variation in hardness with isothermal ageing time at 950°C .

間 3,000 分までの組織は Ni-33 wt% Ta を溶体化した組織と同様であった (Fig. 6 a).

Ni-33 wt% Ta では, かたさは時効時間 10 分で増加を示し, 1,000 分で最高かたさに達した後過時効の段階に入り減少した. また, 組織は時効時間の経過と共に析出物が粒界から析出し始め (Fig. 6 b), 方向性をもって針状に長く成長し, この針状析出物はマトリックス中にも認められた (Fig. 6 c). これらは最高かたさに達すると粒界ならびにマトリックス中でもさらに長く成長し密集した状態で観察された (Fig. 6 d). 過時効に入るとさらに長く太く成長した針状析出物が認められると共に板状の析出物も観察された (Fig. 6 e).

Ni-34 wt% Ta では, かたさは時効時間 10 分で硬化が認められ, 100 分で最高かたさに達し, やがて過時効の段階に入り, 次第に減少した. 組織は, 溶体化の状態ですでにの板状析出物が粒界及びマトリックスの中に散在して認められた (Fig. 6 f). 時間の経過と共にさらに微細な析出物がマトリックス中から析出した (Fig. 6 g). これらは最高かたさに達すると密集した状態におよび棒状なり, すでに溶体化で観察された板状析出物の他に針状の析出物が認められた (Fig. 6 h). 過時効に入るとほとんどの微細な析出物は, 集って棒状に成長し (Fig. 6 i), 時効時間が 3,000 分になると, これらがさらに長く太く成長した棒状並びに板状析出物が観察された (Fig. 6 j).

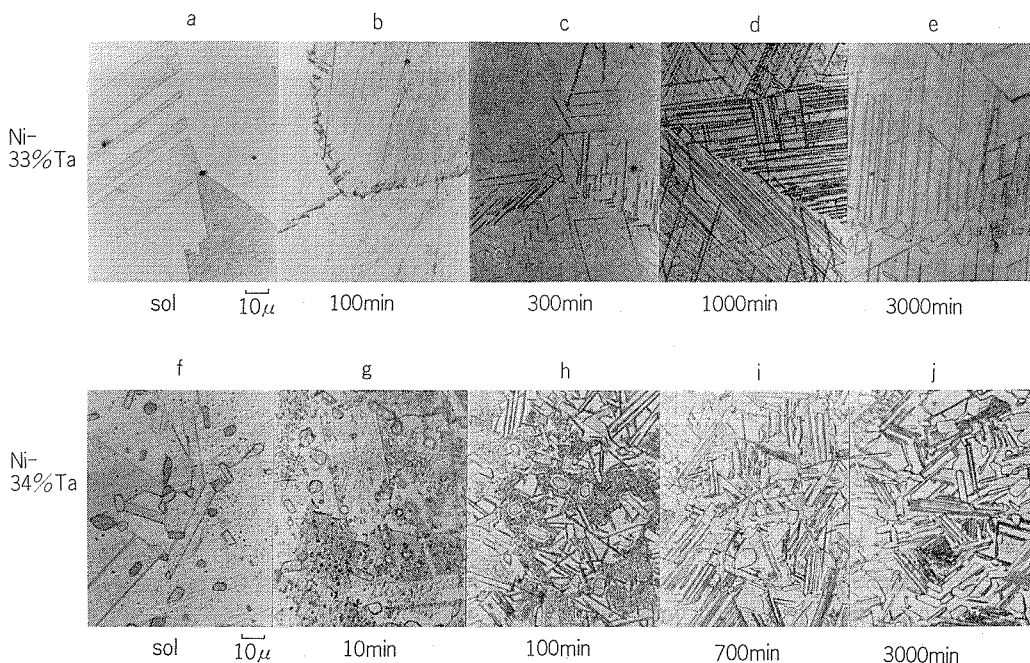


Fig. 6 Microstructures of Ni-33 wt% Ta and Ni-34 wt% Ta alloys with isothermal ageing time at 950°C .

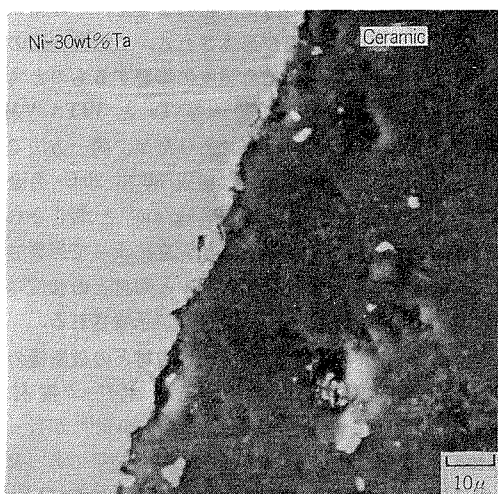


Fig. 11 Scanning electron micrograph of Ni-30 wt% Ta alloy-ceramic interface.

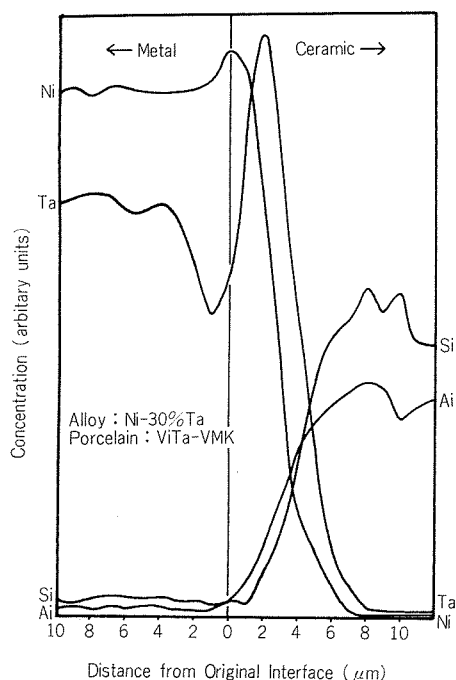


Fig. 12 Line analysis of Ni-30 wt% Ta alloy-ceramic interface.

にわたって、Ni, Ta, Al, Si の拡散がみられた (Fig. 12). Ni 濃度は合金側より陶材側に向って合金と酸化物層との境界でわずかに上昇し、ここより陶材中に向うに従い減少した. Ta 濃度は合金と酸化物層との境界より合金中 1μ のところでやや減少し、酸化物層中で濃度が著しく高くなり、陶材中に向うに従って減少した. 陶材の成分の Al および Si の濃度共に陶材と酸化物の界面付近でやや高くなり、酸化物層に向うに従って減少した.

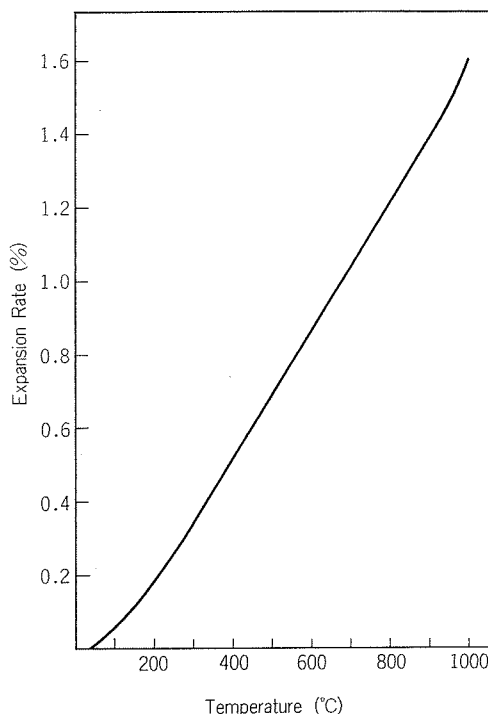


Fig. 13 Expansion curve of Ni-30 wt% Ta.

合金と酸化物層の境界では増減はみられなくなり、合金中への拡散は認められなかった. なお, Sn は本実験では検出できなかった.

3. 熱膨張係数の測定

Ni-30 wt% Ta について膨張量を 50°C ごとに室温から $1,000^\circ\text{C}$ までの温度上昇に従い測定し、その結果を Fig. 13 に示した.

膨張量は室温より 200°C までしだいに上昇し、 200°C 前後でその増大が認められ、以後ほとんど直線的に増加し、 $900\sim 1,000^\circ\text{C}$ の範囲でさらに増加の傾向を示した.

熱膨張係数は、 $100\sim 900^\circ\text{C}$ 間の 50°C ごとの各点について最小 2 乗法による回帰式を求め、その勾配常数を熱膨張係数とした. その結果、熱膨張係数は $17.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ が求められた.

考 察

A. 組織とかたさ

Ni_3Ta 相の析出は Widmanstätten 状であり、 Ni_3Ta 相は Ni (α) 相に整合性を有し、ほぼ (100) に析出することが予測され⁵⁻⁸⁾、核生成が整合的におこり、母相の晶癖面が選択されて析出相が成長すると考えられる^{9,10)}.

本実験の結果より、Ni-33 wt% Ta, Ni-34 wt% Ta は、時効初期において、粗大析出物が見られたが、時効が進むに伴ない母相より微細析出物を析出することが認められ、Ni-33 wt% Ta では約 1,000 分、Ni-34 wt% Ta

では約 100 分でこの微細析出物濃度が最高となり、その結果、硬度は最大となった。さらに時間の経過に伴ない微細析出物は粗大化し、あるいは粗大析出物に吸収され硬度は低下したと考えられる。これは析出過程の一般概念と一致する¹¹⁾。

Ni-33 wt% Ta, Ni-34 wt% Ta それぞれについて、溶体化および 1,000 分、100 分時効した試料を Debye-Scherrer 法を用いて X 線回折を行ったが、これらの回折線は Ni_3Ta の (112), (200), (220), (215, 312), (244) の各回折線にほとんど一致して得られた。しかし、これらは Ni の (111), (200), (220), (311), (244) の各回折線に対し、やや低角にずれるが、これは Ni に Ta が固溶したために Ni の格子に歪みが生じ低角に移動したためと考えると、本実験で得られた回折線は Ni の回折線に相当するとも考えられる。この結果は、本研究で観察された析出物が Ni_3Ta と断定し難いが、一方、X 線回折に用いた試料中で、Ni-34 wt% Ta を 100 分時効した試料は析出量が最も多く観察され、この試料は、他の試料で得られた回折線の他に Ni_3Ta の (101), (110) の回折線が得られたことから析出物が Ni_3Ta であると推定できる。

さらに多くの研究⁵⁻⁸⁾により、Ni- Ni_3Ta 共晶における析出物が Ni_3Ta であると確認されていることから、本研究で観察した析出物が Ni_3Ta である可能性が大きい。

一般に知られているように、歯科鑄造用賤金属合金は Al 添加により、 Ni_3Al の金属間化合物の析出を生じ、合金が強化される¹²⁾。また、Asgar らは Ni-Cr-Co 系合金に Ta を添加し、 Co_3Ta の析出により合金が強化されることを報告している¹³⁻¹⁶⁾。本研究の結果からも歯科鑄造用賤金属合金に Ta を添加し、 Ni_3Ta を析出させ合金を強化することは充分可能であると考えられる。

B. 陶材焼付

本研究では、Wiron S と VITA-VMK 陶材との焼付強度は 222 kg/cm^2 であった。この値は Seede¹⁷⁾ らがやや異なった方法で得た同種の合金と陶材の焼付強度 236 kg/cm^2 と近以値を示した。小司は Wiron S と Ceramco 陶材との焼付強度を本研究と同一の方法で測定し、 325 kg/cm^2 の数値¹⁸⁾を得たが、これに対し陶材の種類は異なっているが、本研究の Wiron S と陶材の焼付強度は約 2/3 であった。この結果より Wiron S に対する陶材の焼付強度は VITA-VMK 68 陶材よりも Ceramco 陶材の方が強いと考えられ、強度は陶材成分によって影響することが示唆される。

Wiron S を含む市販焼付用賤金属合金は、その主成分が Ni-Cr 系合金から成り¹⁹⁾、脱酸剤ならびに合金強化等を目的として、Mn, Si, Co, Mo 等が微量に添加されている¹²⁾。陶材を焼付けた場合、これらの添加元素

も酸化し、Ni-Cr 合金の酸化に影響を与え、その結果合金と陶材の界面に酸化膜が形成される。この酸化膜の生成状態が陶材と合金との結合強度に影響するものと考えられる²⁰⁻²²⁾。本研究で Ni-30 wt% Ta と VITA-VMK 陶材との強度が 176 kg/cm^2 であったが、同一方法で測定されたこれら合金の平均的な組成 80 Ni-20 Cr 合金と Ceramco 陶材の焼付強度が 182 kg/cm^2 と報告されている¹⁹⁾ことから、強度は微量添加元素によって影響されることが理解され、Ni-30 wt% Ta と陶材との強度は微量添加元素によって増大する可能性が示唆される。

Wiron S 及び Ni-30 wt% Ta と陶材との破断後の観察は合金と酸化膜との境界で剥離し、オパーク陶材側に金属酸化物が付着していた。これは小司¹⁸⁾が行った Wiron S と Ceramco 陶材のそれと同じ結果であった。一般に $500 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度では、Ta は $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ²³⁾ の黄白色の酸化物²⁴⁾になり、また Ni の酸化物 NiO は緑色であることから、Ni-30 wt% Ta における薄い黒灰色の酸化物はこの両酸化物とは考え難く、合金側の他の酸化物 NiTa_2O_6 ²³⁾ 等が形成される可能性ならびに、Ni, Ta と陶材中の金属元素とが反応した酸化物が形成されたとも考えられる。

Ni-30 wt% Ta と VITA-VMK 陶材を焼付けた界面において酸化物層の厚さは約 $3 \sim 5 \mu$ を示したが、これは富田²²⁾や J. Anusavice²⁵⁾ らが市販焼付用賤金属合金に Ceramco 陶材を焼付けて得た厚さに比較し約 2 倍である。また線分析の結果は Ta 濃度が酸化物層中で最も高く、つづいて Ni 濃度が高かった。これは Ta が 400°C 以上で非常に酸化されやすいことから、 $650 \sim 980^\circ\text{C}$ では Ni よりも Ta の酸化物が多くなり酸化物層が厚くなったためと考えられる。

熱膨張係数については、陶材と合金と効果的な結合を得るためには、両者間のそれらの差が $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以内であることが望ましいとの報告があり²⁶⁾、その一方、個々に測定した両者の熱膨張係数を比較して焼付強度を論ずることに問題がある²⁷⁾とする考え方もある。Ni-30 wt% Ta の熱膨張係数は $17.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ を示し、VITA-VMK 陶材の $15.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ²⁸⁾とそれらの差は $1.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であった。しかし、本研究における焼付強度に寄与する因子を考慮すると、この値が焼付強度の低下に直接結びつくとは考え難い。

Ni-30 wt% Ta について、薄くてかつ緻密な酸化膜を生成させる添加元素および焼付強度に影響する諸条件を考慮すると共に熱膨張係数を検討することによって陶材との焼付強度を増加させると思われる。

結 論

Ni-Ta 系合金の歯科領域への応用を検討するため、組

織とかたさおよび陶材焼付について検索した。

組織とかたさでは、Ni-30 wt% Ta, Ni-33 wt% Ta, Ni-34 wt% Ta の組成を選び、温度を 950°C に定め、時効時間 3,000 分まで等温時効を行い、それらの組織とかたさの変化を調べた。また、X線回折 (Debye-Scherrer 法) により、組織に観られる析出物を同定した。

一方、陶材焼付は Ni-30 wt% Ta を選び、VITA-VMK 68 陶材を焼付けその強度を Wiron S のそれと比較検討し、焼付界面の観察および濃度分析を EPMA によって行った。あわせて熱膨張係数を測定した。

1. 組織およびかたさは、Ni-30 wt% Ta については時効時間 3,000 分までは変化は認められなかった。Ni-33 wt% Ta, Ni-34 wt% Ta については Ni_3Ta が Widmanstätten 状で析出し、それぞれ 1,000 分、100 分で最高かたさに達し、その後過時効に入り、かたさの減少がみられた。

2. Ni_3Ta の X 線回折による同定は、Ni-33 wt% Ta および Ni-34 wt% Ta を溶体化し、またそれぞれを 1,000 分、100 分時効した試料を選んで行ったが、すべてにおいて Ni の (111), (200), (220), (311), (244) と Ni_3Ta の (112), (200), (220), (215, 312), (244) に相当する回折線が得られた。Ni-34 wt% Ta を 100 分時効した試料では、このほか Ni_3Ta の (101), (110) に相当する回折線が得られた。

3. 焼付強度は Ni-30 wt% Ta と VITA-VMK 68 陶材では 176 kg/cm²、Wiron S のそれは 222 kg/cm² であった。

4. Ni-30 wt% Ta と VITA-VMK 68 陶材との焼付界面は約 3~5 μ の幅で酸化物層が生成し、その界面の濃度は Ni, Ta が高く、Al, Si は低く、Sn は検出されなかった。

5. Ni-30 wt% Ta の熱膨張係数は $17.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であった。

稿を終るにあたり、ご指導とご校閲を賜った太田守教授に謝意を表し、併せて本実験を行うにあたり終始格別のご助言とご協力を戴いた川島 功 (北海道工業試験場)、松田浩一 (本学部第 1 保存学教室)、福地正明、桑島弘道 (本学工学部金属工学科)、大川昭治 (当教室) の諸氏に深謝すると共に、ご協力を戴いた教職員各位に感謝致します。

文 献

- 1) 加我正行, 歯理工誌, **19-48** (1978), 271.
- 2) M. Hansen, Constitution of Binary alloys, (1958), 1045.
- 3) 浜中人士, 三浦維四, 日本複合材料学会誌, **3-2** (1977), 68.
- 4) 岩間英二, 歯理工誌, **14-30** (1973), 82.
- 5) A. Bassi & others, Mémoires Scientifiques Métallurgie, Février (1975), 170.
- 6) G. Piatti & others, *J. Mater. Sci.*, **9** (1974), 1971.
- 7) J. Dejace & others, *J. Mater. Sci.*, **8** (1973), 754.
- 8) A. Bassi & others, Kovove Materialy, **2. XII** (1974), 165.
- 9) 平野賢一ほか訳, 金属相変態速度論入門, (1972), 141, 共立出版.
- 10) 山本美喜雄訳, チャルマース物理冶金学, (1965), 338, 丸善.
- 11) 小原嗣朗著, 金属組織学概論, (1976), 64, 朝倉書店.
- 12) Ralph W. Phillips. Skinner's Science of Dental Materials Seventh Edition (1973), 594.
- 13) K. Asgar and other, *J. Dent. Res.*, **52-1** (1973), 136.
- 14) K. Asgar and other, *J. Dent. Res.*, **52-1** (1973), 145.
- 15) K. Asgar and others, *J. Dent. Res.*, **52-1** (1973), 151.
- 16) K. Asgar and others, *J. Dent. Res.*, **52-4** (1973), 744.
- 17) I. R. Sced and J. W. McLean, *Brit. Dent. J.*, **132** (1972), 232.
- 18) 小司裕昭, 歯理工誌, **17-38** (1976), 112.
- 19) 小司裕昭, 歯理工誌, **18-43** (1977), 217.
- 20) 新妻 勤, 材器誌, **33-3** (1976), 167.
- 21) 岩下博美ほか 6 名, 歯学, **62-3** (1974), 532.
- 22) 富田良太郎, 歯学, **60-5** (1972), 558.
- 23) 寺尾宣三, 日本金属学会会報, **8-8** (1969), 509.
- 24) 日本金属学会, 新制金属講座新版材料篇 (1962), 90, 日本金属学会.
- 25) K. J. Anusavice, *J. Dent. Res.*, **56-9** (1977), 1053.
- 26) 野口八九重ほか 3 名, *DE*, **18** (1971), 18.
- 27) R. Sheldon Stein, The Dental Clinics of North America, **21-4** (1977), 721 Saunders.