

〔総 説〕

金銀パラジウム合金の時効硬化

—微量添加元素による粒界反応の抑制とそのメカニズム—

川島 功

東日本学園大学歯学部歯科理工学教室

(指導 大野 弘機教授)

Age hardening on Ag-Pd-Cu-Au alloys

—Retardation of grain boundary reactions by addition of small amounts of other metals —

Isao KAWASHIMA

Department of Dental Materials Science, School of Dentistry,

HIGASHI-NIPPON-GAKUEN UNIVERSITY

(Director: Prof. Hiroki OHNO)

Abstract

Grain interior and grain boundary reactions of four types of alloys (Au-Ag-Pd-Cu alloys containing 0-40 %Au, Ag-Pd-Cu alloys with other added elements, PdCu ordered alloys with 1.5%Sn, and Ag-7%Cu alloys with 1.5%Sn) were investigated by electric resistivity measurements, hardness tests, optical microscopic observations, X-ray diffraction, and TEM.

Internal strain resulting from continuous precipitation did not develop to become the effective driving force of nucleation of nodules in Au-Ag-Pd-Cu alloys containing 0-40 %Au.

The growth rate of nodules with Sn addition was 1/18 of that in Ag-Pd-Cu alloy without Sn addition.

The ordering process was found to be accelerated by addition of Sn for the PdCu ordered alloy.

Retardation due to the Sn addition shows that grain interior reactions are accelerated by the Sn addition resulting in a decrease in the chemical driving force for the Ag-7% Cu alloy with 1.5Sn.

It was established that grain interior hardening reactions in Ag-Pd-Cu alloys containing 40%Au were effectively accelerated by addition of Cr.

Key words : age hardening, small amounts adding, Ag-Pd-Cu alloy, grain boundary reaction.

1. 時効硬化とは？

熱処理によって、金属材料の物理的性質は大きく変化する。ある種の合金を高い温度から水中に急冷後、室温あるいはやや高い温度に保持すると自然に硬くなることを“時効硬化”という。時効硬化現象を利用した材料としては、航空機に使用されているジュラルミンがその代表であろう。ジュラルミンは、Alに微量のCu, Zn等を添加した合金で、1906年ドイツでAlfred Wilmにより偶然見いだされた¹⁾。この発見がきっかけとなって時効硬化性合金の開発とこの現象の解明がスタートした。この画期的なAl合金の機械的性質は、水中急冷後、引張強さが24kgf/mm²あるが、時効硬化によって53kgf/mm²になり、2倍以上の強度となる。強度が2倍となることは、材料の断面積を $\frac{1}{2}$ にしても同じ荷重に耐え得ることを意味する。現在の航空機の発達には、軽量のジュラルミンが時効硬化により高強度の材料に変化するという現象を利用して初めて可能となったといっても過言ではない。貴重な元素である金、銀、白金等を多く含む歯科用貴金属合金でも、時効硬化処理を施し、機械的性質を最大限に発揮させて使用すべきである。しかしながら、熱処理法を誤ると、これらの優れた性質がまったく発揮できない。そこでこの辺を少し詳しく述べることにする。

歯科用貴金属合金に時効硬化現象を発現させるためには、先ずはじめに合金を高温(700~800°C)で加熱し、それを水中に急冷し、過飽和固溶体(常温で溶質を過飽和に含む固溶体)にする必要がある。これが熱処理の第一ステッ

プである。第二ステップの熱処理として、約400°Cで加熱する。この第二ステップの時効硬化処理により溶質の拡散がおこり、過飽和に固溶した状態から平衡相になる途中で析出物が程よい大きさに成長する。析出物の大きさがあるサイズに到達し、適当な分布状態になったとき、硬さは最大になる。Fig. 1はマトリックス中に分散している析出物のサイズと硬さの関係を示す²⁾。良好な性質はごく限定された加熱条件(温度、時間)でのみ得られることに注意されたい。この場合の一個の析出物は、拡散により、数十から数百個の溶質原子が集まった数百オングストロームほどの金属間化合物、固溶体あるいは規則相である。したがって、この状態は透過電顕で観察することが出来る。

有用な性質をもたらすこの集合体の形成は、結晶粒内で均一に生じるので、金属学では、一般に“粒内反応”と呼ばれている。一方、時効

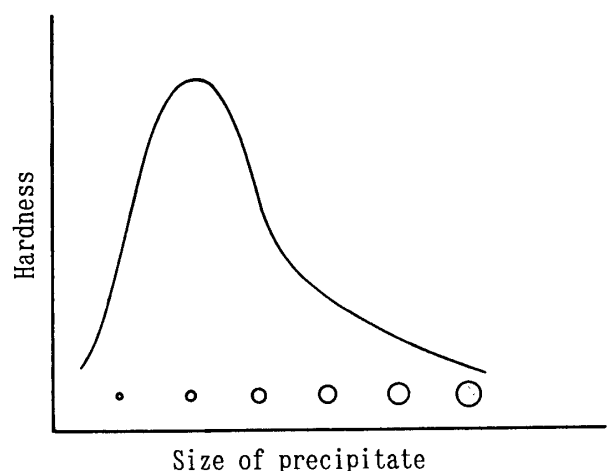


Fig. 1: Relationship between the size and hardness of precipitates during age hardening processes.

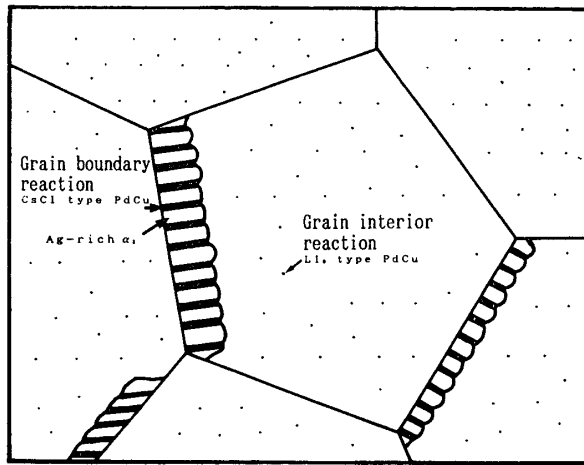


Fig. 2: Microstructure of aged Ag-Pd-Cu-Au alloy.

処理により過飽和状態から準安定的な集合体を形成せず、結晶粒界から直接平衡状態に近い相を析出する場合がある。この反応を“粒界反応”という³⁾。Fig. 2はこれらの関係を示す模式図である、臨床で幅広く使用されている金銀パラジウム合金の粒界反応生成物(ノジュール)は、PdCu規則相(以下 β 相と言う)とAg-rich α_2 相の2相からなる層状構造である⁴⁾。ノジュールが生じると、多くの場合、機械的性質、耐食性は共に低下する。金銀パラジウム合金は、運の悪いことに、粒内が最も硬くなる時期に、粒界反応が重なって生じてしまう⁴⁾。そこで、合金を強化するために、粒界反応を発生させないことが要求される。本研究ではこの粒界反応の抑制を試みた。この抑制法として、二段時効処理、微量添加元素による方法等が知られている⁵⁾。これらのうち、どれが有効かを判断するためには、まず粒界反応の駆動力は何かを明らかにしなければならない。

2. 粒界反応の駆動力

ノジュールの生成機構に関して、一般に、(1)本来の独立した析出現象とする説と(2)粒内反応の結果もたらされる内部歪がノジュール形成の

有効な駆動力になるとする説が報告されている。たとえば、(1)説について、Hornbogen⁶⁾は、粒界反応とは、粒界析出物の核形成による局所的な歪場を有する先進界面での自己触媒的な現象(生成したノジュールの存在自体が駆動力となる)としている。一方、(2)説について、Geisler⁷⁾は連続析出によって系全体の自由エネルギーは減少するが、生じた歪のためにマトリックスは高いエネルギー状態にあり、これを解放するために粒界反応が生じるとしている。

金銀パラジウム合金は、(1)、(2)のいずれに該当するか、または新たなノジュール生成の機構を考慮しなければならないのかを検討するために、既にノジュールの生成を抑制する元素として知られている金の濃度を0~40mass%(以下、%はmass%を示す)の範囲で変化させ、時効硬化処理を施し、電気抵抗測定、硬さ測定、顕微鏡組織観察およびX線回折で調べた⁴⁾。

Fig. 3は、30%Auを含む合金の、等温時効処理を施した場合の比抵抗変化(a)、硬さ変化(b)およびノジュールの面積率(c)を示す。比抵抗変化で、図中の縦軸は、溶体化処理時の比抵抗(ρ_0)と各時効時間での値(ρ)との比を示す。時効処理に伴う電気抵抗測定は合金中の原子の集合状態を知ることのできる有力な実験手法のひとつである。Fig. 3(b)で、実線は粒内の硬さを点線はノジュールの硬さを示す。本実験結果の大部分は(2)の説で説明可能かも知れない。しかしながら、500°Cでの時効硬化過程での挙動は次に述べるようにこの説では説明不可能である。すなわち、Fig. 3(b)と(c)において、粒内の硬さが上昇しないにもかかわらず、ノジュールが成長している。一方、40%Auを含む合金試料について400°Cで 2×10^3 分時効した場合、Fig. 4に示すように、無析出帯(結晶粒界に沿って析出物の存在しない領域)が出現した。図中には無析出帯と粒内の硬さを測定したときのマイクロピッカース硬さ計の圧痕も示してある。無析出帯は

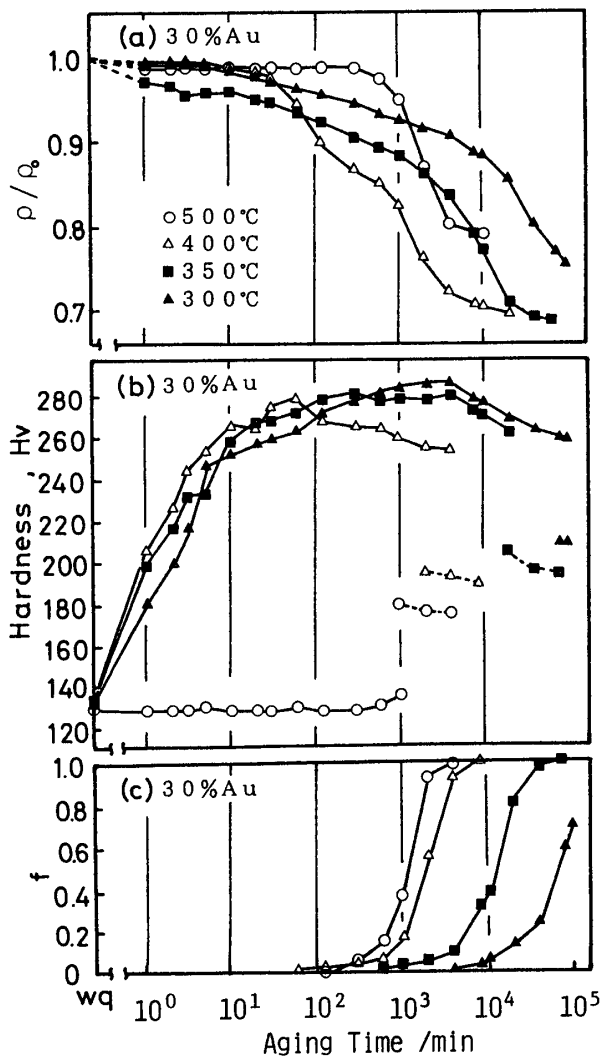


Fig. 3 : Electric resistivity(a), hardness(b), and area fraction of nodules(c) at various aging temperatures of alloys containing 30% Au.

圧痕の大きさが示すように、粒内部分と比較して硬さ値が低いことから、歪が高まっているとは考えにくい。しかし、ノジュールは図中の黒矢印で示すように、無析出帯内部の粒界から成長している。この2点から、(2)の連続析出の結果生じた内部歪が粒界反応の駆動力となる説は本合金系には該当せず、ノジュールの生成機構は(1)の独立した析出現象であることが明らかとなった⁴⁾。

3. 微量添加元素による粒界反応の抑制

一般に、粒内析出による内部歪がノジュール

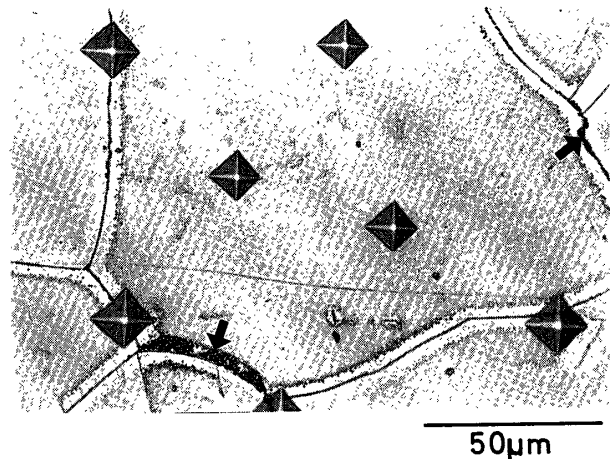


Fig. 4 : Microstructure (precipitate free zone) obtained from alloy containing 40% Au aged at 400°C for 2000 min.

形成の主たる駆動力となる場合が多い中で、金銀パラジウム合金は、既述したように、粒内反応によって粒内の硬さが上昇することとは無関係にノジュールが形成する。このことから、Cu-Be合金で既に行われているように⁸⁾、微量の第三元素を添加することによって、粒内析出を促進させ、かつ粒界反応を抑制する手法が、本合金系においても可能と考えられた。そこで、添加元素によって抑制する方法を検討した。粒内析出の核となり、粒内反応の促進が予想される元素として、低融点のAl, Sn, Inを添加すること、また、粒界に偏析して粒界の移動を抑制し、結果的に粒界反応を抑制すると予想される元素として、高融点のCo, Crを添加することにした。これらの元素を単独に1%添加したAg-Pd合金の粒界反応について検討した⁹⁾。なお、現象を単純化する目的で、Auによるノジュール成長の遅延効果を除くためにAuを含まない合金で検討した。

Fig. 5 は、400°Cでの時効初期における各合金のノジュールの幅 (w) と時効処理時間との関係を求めたものである。これらの直線の傾きがノジュールの成長速度を示す。各合金のノジュールの成長速度は、無添加で0.25 μm/min, Sn添加で0.014 μm/min, Cr添加で0.05 μm/

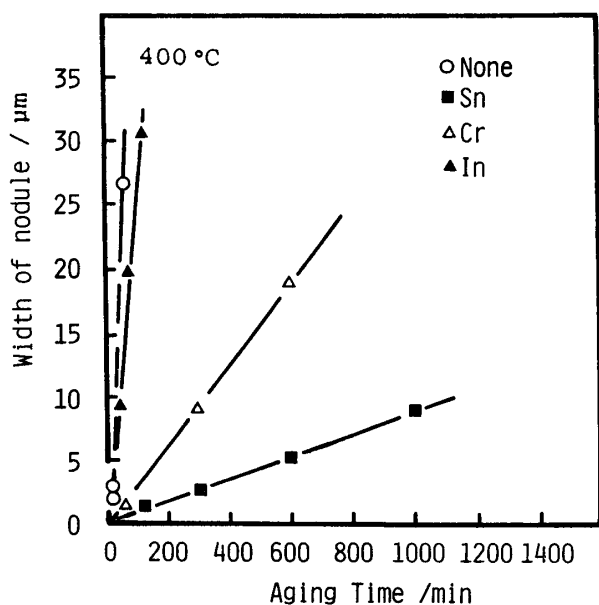


Fig. 5: Relationship between nodule width (w) and aging time in Ag-Pd-Cu alloys with added elements at 400°C.

min, In添加で $0.20\mu\text{m}/\text{min}$ と求められた。ノジュールの形成を最も抑制する添加元素はSnであり、無添加時に比較して、その成長速度を約 $1/18$ に低下させる。

ところで、添加元素により、ノジュールの形成が抑制される機構を解明するに際し、それがノジュールの核生成抑制か、または、その後の成長抑制か、いずれの段階に作用するかを知る必要がある。Cahn¹⁰⁾はパーライト反応について、析出すべきサイトに析出核がどの程度生成しているかを示す析出核の飽和度について下式を導出している。なお、パーライト反応とは、鋼において、高温で安定なオーステナイト相(面心立方晶)から層状構造(フェライト+セメンタイト)を有するパーライトが生成する共析反応をいう。

$$0.1 < vt_{0.5} < 0.4 \quad (1)$$

v : パーライトの成長速度

$t_{0.5}$: 変態が50%進行するのに要する時間

d : オーステナイトの結晶粒径

ここで、(1)式が成立するならば、析出すべきサイトは析出核で飽和していることを示す。

Fig. 5 から求めた結果から、400°Cの場合では、いずれの合金においても $vt_{0.5}/d=0.2\sim 0.3$ となり、(1)式を満足していることがわかった。したがって、無添加の場合も含め、Sn, Cr, Inを添加した場合、析出核は時効の初期において、既に飽和していると考えられる。すなわち、各添加元素は、核生成の段階を抑制するのではなく、その後に引き続いて起こる成長段階を抑制していると考えられる。

一般に、微量添加元素がノジュールの成長段階を抑制する機構として、主なものに次の機構が挙げられる。

① ノジュール構成相のうち、一方の相のみに添加元素が濃化する場合、この分配の拡散過程が加わるために、ノジュールの成長が抑制される¹¹⁾。

② 添加元素が粒界に偏析して、ノジュールの先進界面の移動を抑制する¹²⁾。

③ 添加元素によって再固溶しにくくなった粒内析出物が、ノジュールの先進界面の移動の際に、有効な障害物となる¹³⁾。

①説に関し、ノジュールの構成相である β 相とAg-rich α_2 相への添加元素の濃化について考えてみる。 β 相中のSnの固溶量は、1.5%以下である。 β 相中へのIn固溶量は、不明であるが、InがPdおよびCuと金属間化合物を形成し易いことを考慮すると、やはり、微量であろうと推定される。一方、SnとInはAg中に多量に固溶する¹⁴⁾。もし、①説に従うとすれば、SnおよびInはともにAg-rich α_2 相に濃化し、結果的に、無添加の場合よりも、粒界反応を抑制することになる。加えて、固溶量の多いInが固溶量の少ないSnよりも効果的に粒界反応を抑制することになる。しかしながら、Fig. 5 からわかるように、Sn添加の場合はノジュールの成長を著しく抑制するにも関わらず、In添加の場合はわずかな抑制効果しかみられなかった。したがって、①説のような添加元素の分配による拡散過程の影響

響だけでは、統一した説明は不可能である。

次に、②説に関し、溶体化処理時に单相であった合金について、予備的に行った粒界近傍でのEPMAによる濃度分析の結果では、偏析は全く観察されなかった。また、Co添加合金の場合、溶体化処理時に、微細なCo-rich相が検出されており、粒界に少なからず偏析していると考えられるが、粒界反応は抑制されなかった。

そこで、本合金の添加元素によるノジュール成長の抑制効果は、③の機構によって次のように考えることができる。本合金について、粒内反応は、粒界反応に先行して生じることが電気抵抗、硬さおよびノジュールの面積率の測定からわかっている。そして、X線回折の結果から、ノジュールの出現に対応する β 相とAg-rich α_2 相の回折線は、共にシャープであり、ノジュール内に歪みは残存していなかった。このことから、粒界反応が進行するためには、粒内析出物が分解する過程があり、その後歪のない β 相とAg-rich α_2 相が形成することがわかった。Sn, Cr, Inの各添加元素のうちで、特に、Snは粒内析出物を安定化することにより、その後の分解・再固溶の過程を抑制し、結果的にノジュールの先進界面の移動度が低下すると考えられる。しかしながら、Snによるノジュール成長の抑制効果を詳細に知るためには、粒界反応生成物の各々について、Sn添加の影響を検討する必要がある。

4. 添加元素による粒界反応の抑制機構

添加元素によるノジュール成長の抑制効果を詳細に知るためには、それがノジュールの β 相またはAg-rich α_2 相の、あるいは両相の成長を抑制するのかを明らかにする必要がある。そこで、 β 相とAg-rich α_2 相にSnを添加し、それぞれの相の成長抑制効果を検討した。

4. 1 PdCu規則相の成長に及ぼすSnの影響

ノジュール構成相のうちの β 相のみが生成するPdCu規則格子合金を用いて、Snを0~1.5%まで添加し規則化過程がどのように影響を受けるかを検討した¹⁵⁾。

まず、組織観察から、 β 相(規則化した領域)は粒界から不定形の形態で出現し、時効時間の経過とともにこの領域が粒内(不規則固溶体、 α 相)に拡大してゆき、最終的には全面を覆うことがわかった。この析出形態は他の全ての試料および熱処理条件においても同様であった。

Fig. 6は、300°C等温時効による β 相の析出率(C_β)を示す。 C_β は、X線回折チャート上で不規則固溶体(α 相)の(111)ピークと β 相の(110)ピークの面積比から求めた。この結果から、Sn添加により規則化は促進することがわかった。

PdCu規則格子合金のSnによる規則化を促進する機構を明らかにする一助として、Snを1.5%まで添加した場合の、擬二元系平衡状態図を作成した。Fig. 7は、X線回折により求めた本合金系の擬二元系平衡状態図の一部である。Sn濃度の増加とともに($\alpha+\beta$)相はより高温まで存在するようになり、1.5%Sn添加の場合、900°Cでも存在するようになる。さらに、図中の

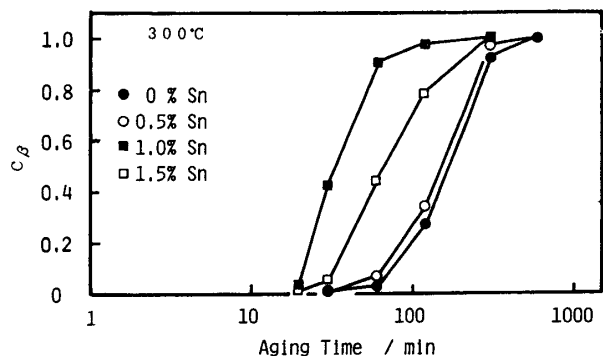


Fig. 6: Relationship between volume fraction of β phase and aging time in PdCu ordered alloy at 300°C.

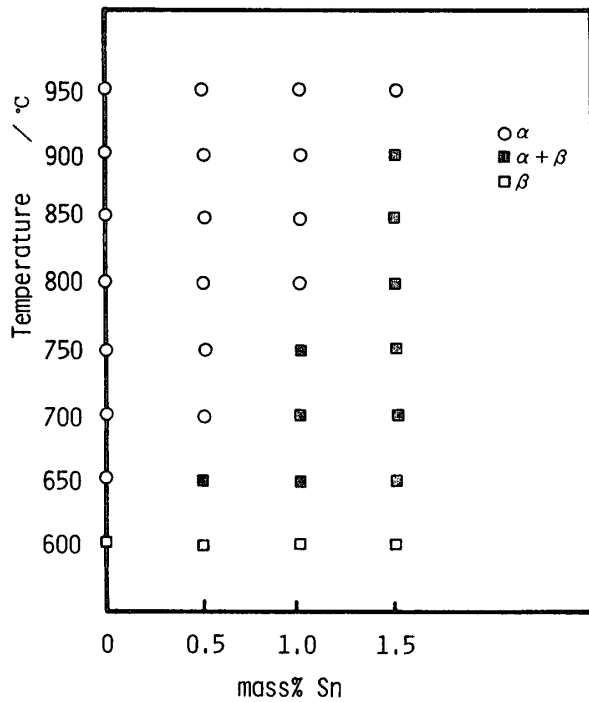


Fig. 7 : Phase diagram of the pseudo binary phase diagram of the PdCu-Sn system.

二相領域部分をEPMAにより線分析を行ったところ、β相にSnが濃化している結果が得られた。また、Snは合金成分中で最も融点が低く、このため、最も拡散しやすい元素と考えられる。そして、Sn添加量を増すと、比抵抗の極大値が増加することを考え合わせると、Snは時効初期にクラスターを形成し、このうち粒界に存在するものが優先的に規則化核となり規則化反応を促進すると考えられた¹⁵⁾。

4. 2 Ag-rich α_2 相の成長に及ぼすSnの影響

ノジュール構成相のうち、PdCu規則相にSnを添加した場合、規則化反応は促進することがわかったので、次に、ノジュール構成相のもう一方のAg-rich α_2 相の成長に及ぼすSnの影響を調べた。具体的には、Ag-Cu二元合金のAg側の固溶体領域の合金 (Ag-7%Cu) について、Snを0~1.5%まで添加した場合の時効硬化過程を検討した¹⁶⁾。

Fig. 8 は、300°C、60分時効処理を施した場合

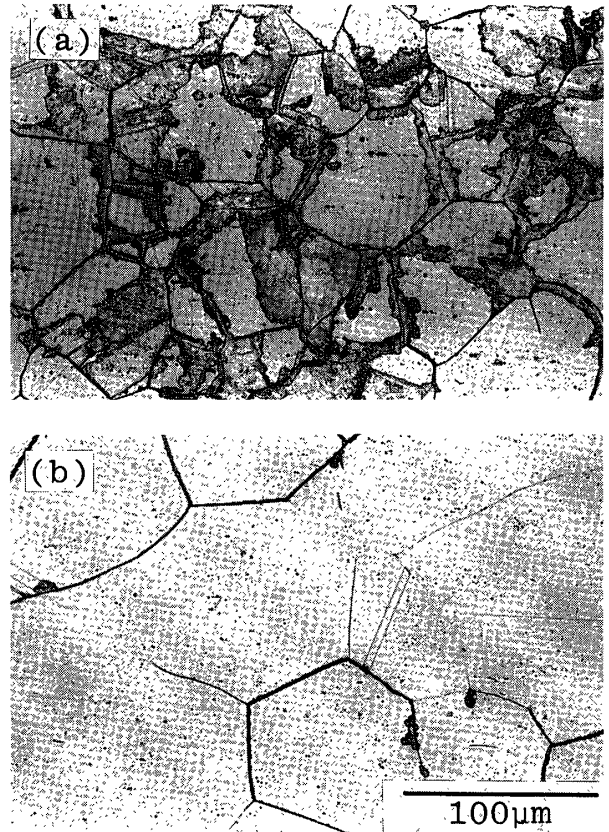


Fig. 8 : Microstructures of Ag-7%Cu alloys aged at 300°C for 60 min. (a) no additon, (b) 1.5%Sn.

のそれぞれ無添加時(a)、1.5Sn添加時(b)の光顕組織写真である。(a)ではノジュールの面積率が約60%であるのに対して、(b)のSnを添加した場合は、粒界にごくわずかにノジュールがみられるだけである。

Fig. 9 は250°C等温時効による比抵抗変化率(a)、硬さ変化(b)およびノジュールの面積率(c)を示す。無添加の場合、比抵抗は単調に減少するのみである。Sn添加の場合は、時効初期から比抵抗は減少し、極小値をとって、その後一定となる特異な挙動を示した。この挙動は格子定数および比抵抗に関する検討の結果、時効後期にSnがAg-rich相にのみ濃縮したことに起因することが判明した。硬さ変化(b)で、点線はノジュールの硬さを示す。Sn添加の場合、粒内の硬化過程は促進していることが分かる。しかし、時効硬化処理によって得られる最高硬さは、Snを

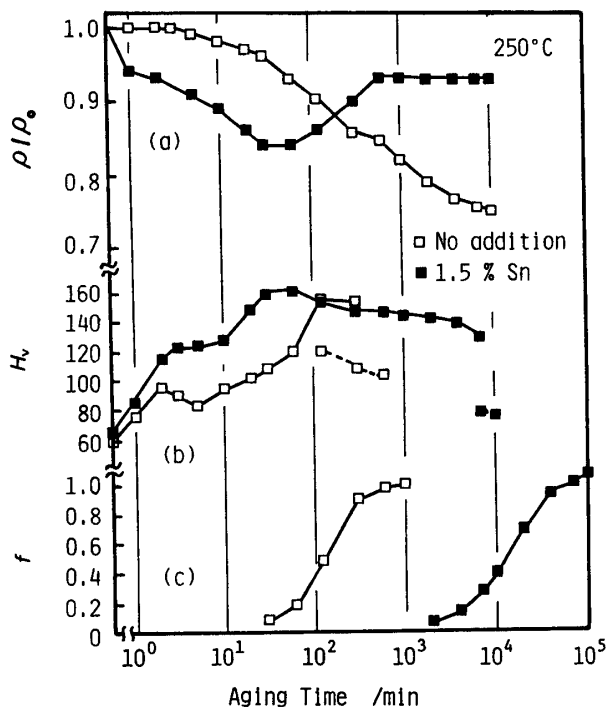


Fig. 9 : Electric resistivity(a), hardness(b), and area fraction of nodules(c) after aging at 250°C. (a) None, (b) 1.5%Sn.

添加しても大差なかった。

ノジュールの面積率(c)で、Sn添加の場合、粒界反応が大幅に抑制されていることがわかる。(a)と(c)とから、Sn添加の場合、比抵抗が極小値を経て一定となつてから、ノジュールの成長が始まる。このことは粒内反応によりほとんど相分離が達成されてから、ノジュールが出現することを示している。

Fig.10は、300°Cでの等温時効において、ノジュールの面積率(f)が30%の時期の無添加時(a)および1.5%Sn添加時(b)の先進界面近傍のSEM写真である。粒内析出物はSn添加により粗大化している。ノジュール部分を観察すると、無添加時では細かい粒状になっているのに対して、Snを添加した場合には、典型的な層状構造となっている。Sn添加により、このように組織の形態が大きく変わる原因は、次のように考えられる。Fig. 9に示すように、Sn添加により、比抵抗は時効初期から、既に減少すること、また、粒内の硬化過程も促進していることから、Snは粒内

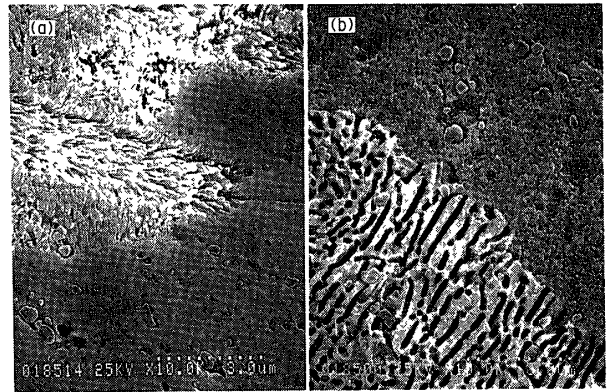


Fig.10 : SEM photographs showing the microstructure of nodules and grain interior at a nodule area fraction 0.3 for without addition (a) and with 1.5%Sn addition (b) aged at 300°C.

反応を促進させる。加えて、Sn添加では、600分以降電気抵抗に変化は無い(平衡状態に近い)にもかかわらず、粒内からノジュールが成長し始めている。このことから、ノジュールの成長のための化学的駆動力は、無添加時に比較して低下していることは明らかである。このため、粒界反応の先進界面の移動度が低下したことにより、層状構造を有するノジュールが形成したと考えられる¹⁶⁾。

以上のことから、金銀パラジウム合金のSn添加による粒界反応の抑制は、粒内反応が促進された結果、ノジュールの成長のための化学的駆動力が低下したことによると結論づけられる。なお、その後、0.01%のAl添加により、1.0%のSn添加の効果を上回る結果が得られた。このAlの作用も上記の結論を裏づけるものであった¹⁷⁾。

5. Cr添加による低カラット金合金の粒内反応の促進

金銀パラジウム合金の粒界反応の駆動力を検討している過程で、金含有量を40%まで増すと比較的高温(350, 400°C)での時効硬化過程は遅延することがわかった⁴⁾。一方、添加元素による金銀パラジウム合金の粒界反応の抑制効果を

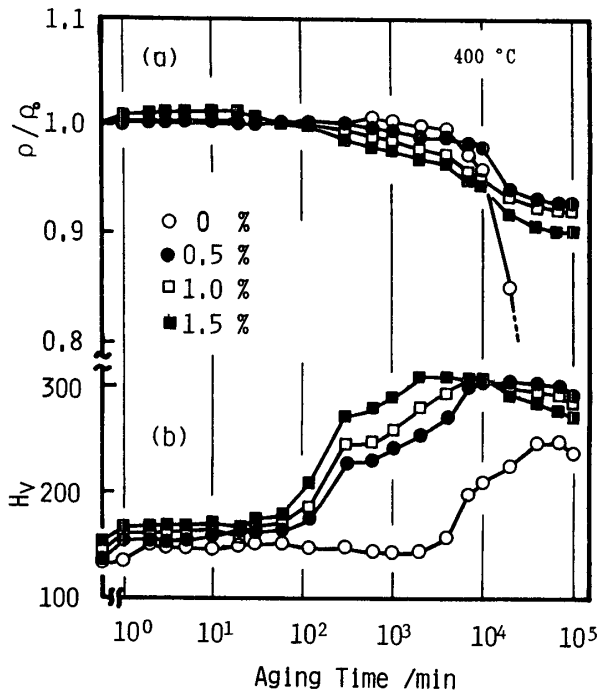


Fig. 11: Electric resistivity (a) and hardness (b) in alloys containing 40%Au aged at 400°C.

検討している過程で、Crは、時効硬化過程を極めて促進することが判明した⁹⁾。金銀パラジウム合金は、金の濃度を0~40%で変化させても、硬化は粒内でのL1₀型規則相の出現による。したがって、低カラット金合金においてもCr添加により時効硬化過程の促進が期待される。そこで、Crを添加することにより、40%Auを含有する低カラット金合金の粒内反応の促進を試みた¹⁸⁾。Crの添加量は、0~1.5%である。

Fig.11は、400°Cでの等温時効を施した場合の比抵抗変化(a)および粒内の硬さ変化(b)を示す。比抵抗変化(a)で、無添加時では、10⁴分後から比抵抗は急減するが、これは粒界反応によるものである。Crを添加すると、比抵抗は急減することなく、 $\rho/\rho_0=0.9$ 付近で一定となる。これから予想されるように、Crを添加した場合、粒界反応析出物は10⁵分後においてもほとんど出現しなかった。硬さ変化(b)で、無添加時では、 2×10^3 分までの硬さの上昇はみられないのに対して、Crを添加した場合には、10²分から硬化し始め、かつ最高硬さも高くなり、粒内反応が促

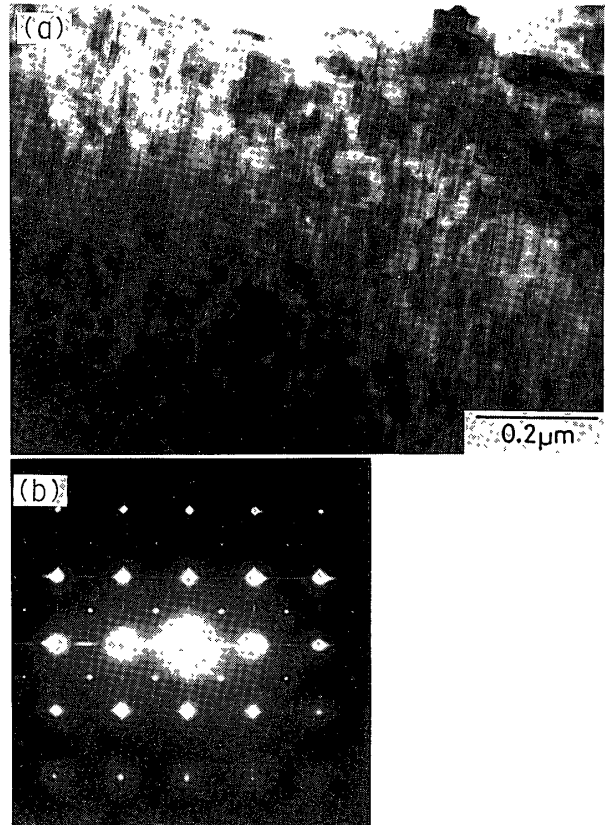


Fig. 12: Transmission electron micrograph (a) and selected area electron diffraction pattern (b) in the alloy with 1.5% Sn aged at 400°C for 600 min.

進される。

Fig.12は、1.5%添加した試料について、400°Cで600分時効した場合の透過電子回折パターンを示す。L1₀型規則相が出現し、 $\langle 100 \rangle$ 方向に歪を有する状態を示している。Crを添加した場合、X線回折によっては検出の難しい時効の初期において、硬化は添加されたCrの金属間化合物やCr固溶体の析出によるものではなく、明らかにL1₀型規則相の出現によることが透過電子回折パターンによって確認された¹⁸⁾。

6. むすびにかえて

本研究課題に関する一連の実験を行ってきたなかで、記憶に残る苦い体験がある。金銀パラジウム合金に1%のPを添加した合金に溶体化処理(900°C)を施したところ、試料が溶融して

しまった。炉内温度測定用の熱電対をチェックしたが異常がない。まさか、溶体化処理温度が固液共存領域に入っていたのかと不安な気持ちで状態図集を開いてみると、案の定、Ag-1.0% Pの組成で878°Cに共晶点が存在していた¹⁹⁾。1%の添加量だから合金の溶融温度が200度近くも低下することはないとの思い込みがいけなかった。

歴史に残る多くの有用な金属材料が偶然、発見されている。

Wilmはジェラルミンを発見した様子を記録に残している。彼はある土曜日にAl合金を高温から急冷して、硬さの測定を午後1時まで行い、翌々日の月曜日に再度行い、異常に硬さが上昇していることを見いだした。溶体化処理後、室温に放置しただけで時効硬化が発現したのである。この合金の場合、室温という温度が、溶体化処理後の熱処理温度に相当していたのである。近年でも、NiTi金属間化合物やLaNi₅金属間化合物も耐食性とか磁性を研究中に、たまたま付随的に形状記憶効果や水素吸蔵現象が見いだされた。測定上のわずかな変化も見逃すことなく、夢をもって研究を進めてゆきたいものである。

謝 辞

本論文は、平成5年3月19日授与された博士(歯学)の学位論文「金銀パラジウム合金の粒内・粒界反応に及ぼす添加元素の影響」を要約したものである。

研究を遂行するにあたり本学歯科理工学講座大野弘機教授から、懇切なるご指導を受けたことまた、暖かいお言葉をうけたことを記し、感謝の意を表します。また、有益な助言と示唆を与えてくださった講座各位に心より御礼申し上げます。さらに、執筆の機会を与えてくださった本誌編集委員各位に感謝致します。なお、本研究は、文部省科学研究費補助金(奨励研究A, 昭和59, 61および63年度), また本学特別研究補助金(平成元年度)によって遂行されたことを附記する。

参考文献

1. 渡辺亮治, 幸田成康: 合金の析出, 2-8, 丸善, 東京, 1972.
2. 北田正弘: 初級金属学, 149-153, アグネ, 東京, 1980.
3. 渡辺亮治, 幸田成康: 合金の析出, 223-224, 丸善, 東京, 1972.
4. 川島 功, 神澤康夫, 荒木吉馬, 大野弘機: 歯科用金銀パラジウム合金の粒界反応に及ぼす金濃度の影響, 日本金属学会誌, 53: 14-17, 1989.
5. 渡辺亮治, 幸田成康: 合金の析出, 243-244, 丸善, 東京, 1972.
6. Hornbogen, E.: Über den Beginn der Ausscheidung aus übersättigten Mischkristallen, Z. Metallk., 56: 133-154, 1965.
7. Geisler, A.H.: Phase Transformation in Solids, 432-433, John Wiley & Sons, New York, 1951.
8. 三木雅道, 堀 茂徳, 天野嘉次: Cu-2%Beの合金の粒界反応型析出におよぼす添加元素の影響, 日本金属学会誌, 44: 160-169, 1980.
9. Kawashima, I. Araki, Y. and Ohno, H.: Retardation of grain boundary reaction in Ag-Pd-Cu alloy by additions of small amounts of other elements, Journal of Materials Science, 26: 1113-1118, 1991.
10. Cahn, J.W.: The kinetics of grain boundary nucleated reactions, Acta Met., 4: 449-459, 1956.
11. Cahn, J.W.: On the kinetics of the pearlite reaction, Trans. AIME., 209: 140-144, 1957.
12. 三木雅道, 荻野喜清: Cu-Si合金の粒界反応型析出とそれにおよぼすB, P添加の影響, 日本金属学会誌, 48: 347-355, 1984.
13. 三木雅道, 北山孝司, 天野嘉次: Cu-30%Ni-0.5%Be合金の粒界反応型析出におよぼすAl添加の影響, 日本金属学会誌, 44: 170-179, 1984.
14. Hansen, M.: Constitution of binary alloys 2nd ed., 52-53, McGraw-Hill, New York, 1958.
15. Kawashima, I. Araki, Y. and Ohno, H.: Effects of Sn addition on the ordering process of PdCu ordered alloys, Journal of Materials Science, 28: 3957-3961, 1993.
16. Kawashima, I. Araki, Y. and Ohno, H.: Retardation of grain boundary reactions in Ag

- Cu alloys by Sn addition, *Materials Transactions, JIM.*, 34:438-442, 1993.
17. 川島 功, 荒木吉馬, 大野弘機: 0.01mass%Al添加によるAg-Pd-Cu合金の粒界反応抑制効果, *歯科材料・器械*, 12: 399-405, 1993.
18. Kawashima, I. Ohno, H. and Araki, Y.: Effect on the grain interior and grain boundary reactions by Cr addition to low gold content alloys, *Journal of Materials Science*, in press.
19. Hansen, M.: *Constitution of Binary Alloys* 2nd ed., 39-40, McGraw-Hill, New York, 1958.