

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年9月2日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04520

研究課題名(和文) 異常硬化機構を利用したセミプレシヤスマテリアル製歯科補綴物の新規な展開

研究課題名(英文) Development of dental prosthesis made of semi-precious materials with specific hardening mechanism

研究代表者

赤堀 俊和 (Toshikazu, Akahori)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：00324492

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：1173Kの比較的高い温度にて固溶化処理を施したセミプレシヤス合金の一つである Ag-20Pd-17.7Cu-12Au alloy (G12)は銅リッチな 1相、銀リッチな 2相および金属間化合物である 相の三相から構成されていた。この場合、1相のような高銅濃度領域が部分的に溶解し、その後、1相、2相および相が冷却時に再析出した。一方、従来の溶体化時効したG12のミクロ組織は少量の相を有する1相および2相にて主に構成されていた。1173KでSTしたG12の引張強さおよび疲労限はSTAを施した同合金のそれらと比較してやや低下したが、ピッカース硬さは同等の値を示していた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本合金の異常な強化機構を明らかにすることにより、現在行われている複雑な加工熱処理の代わりに高力学的機能化プロセスを大幅に簡略化することができ、製造コストの削減が可能と考えている。また、本研究成果は、現在、応用時の破損および耐食性が大きく問題視されている歯科補綴物の使用に対する信頼性を飛躍的に向上させることが可能となる。

本合金における簡易熱処理によるユニークな強化機構を解明することにより、微細組織制御の新規な展開が期待でき、歯科理工学分野の更なる展開を図ることができると考えている。

研究成果の概要(英文)：G12 subjected to ST at relatively high temperature of 1173 K was composed of three kinds of phases with Ag-rich 2 phase, Cu-rich 1 phase and phase of Pd-Cu intermetallic compound. Although nominal melting point of G12 was around 1233 K, the high Cu concentration area like 1 phase was partially dissolved and then the 1, 2 and partial phases re-precipitated during cooling. On the other hand, the microstructure of G12 aged at 673 K after ST at 1023 K (STA) was mainly composed of two kinds of phases with 2 and 1 phases with a small amount of phase, which was a typical microstructure of STA. The Vickers hardness of G12 subjected to ST at 1173 K was identical to that of the same alloy subjected to STA although the tensile strength, fatigue limit and ductility deteriorated to some degrees.

研究分野：歯科材料

キーワード：デンタルマテリアル 銀合金 ミクロ組織 力学的特性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在用いられている歯科用合金には、Au 系合金、Ag 系合金および Ti 系合金などがある。中でも、金合金は耐食性にも非常に優れているため、表面の変色等も起こらず見た目が変わらないという歯科材料に必須の特性を有している。このようなことから、従来、歯科用合金としてプレシャスマテリアルである Au 系合金が多く用いられてきた。しかし、Au 系合金は高価な合金であるため、比較的安価である Ag 系合金が代替材料として用いられるようになった。Ag 系合金は、銀が口腔内で  $S^{2-}$  イオンと容易に反応して表面に黒色の硫化物 ( $Ag_2S$ ) を形成してしまうことで、審美性を著しく損なうことが問題視されている。その対策として、Pd、Au および Zn などの添加が効果的であることが知られており<sup>1,2)</sup>、それらを添加した合金としてセミプレシャスマテリアルである Ag-Pd-Cu-Au-Zn 系合金(金銀パラジウム合金)が開発された。金銀パラジウム合金は、耐硫化性向上のためにパラジウム添加、酸素吸蔵抑制のために金添加、溶融温度低下、合金の強化および時効硬化性を高めるために銅添加という合金設計に基づき開発された材料である。また、同合金は、JIS に規定され<sup>3)</sup>、化学成分、特性、試験項目および試験方法が規定されている。

近年、チタンおよびチタン合金が生体用および歯科用材料として多くの期待を集めているが、今日、歯科領域で最も使われている金属材料は、融点(1173K 程度)が低く、鑄造の操作性が良好な金銀パラジウム合金である。金銀パラジウム合金は日本独自の歯科材料であり、本合金を積極的に用いることにより、保険診療の範囲で質の高い優れた歯科補綴物による治療を受けることができ、今後、世界に広がっていくことが大いに期待されている材料である。近年、金銀パラジウム合金(Au: 12.0, Pd: 20.0, Ag: 51.0, Cu: 14.5, Zn: 2.0, other: 0.5mass%)において、簡易な熱処理時にて異常硬化を示すユニークな力学的特性変化が申請者らによって報告されている<sup>4)</sup>。このことは、単純な熱処理のみにより強度を制御できる新規なセミプレシャスマテリアルと言える。そのため、この特性を最大限利用することが出来れば、本合金製歯科補綴物等に対する新しい製造プロセスの提案が可能と考えられる。

### 2. 研究の目的

歯科補綴物用金属材料である Ag-Pd-Cu-Au 系合金(金銀パラジウム合金)は、日本国内において最も用いられている貴金属合金の 1 つである。従来、その応用において、同系合金に対して固溶化時効処理を施して力学的特性を向上させているが、最近、比較的高温での単一熱処理により時効処理に匹敵する力学的特性を示すことが報告されている。しかし、種々の温度での単一熱処理におけるミクロ組織と力学的特性の関係については不明瞭な点が多いのが現状である。

そこで、本研究では金銀パラジウム合金の一つである Ag-20Pd-17.7Cu-12Au 合金(G12)に、各温度で単一熱処理を施した後のミクロ組織と力学的特性の関係について調査・検討することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 供試材および熱処理

供試材として、市販の歯科用銀合金石福金属工業製キンパラ G12(Pd: 20, Cu: 17.7, Au: 12, other: 2.1, Ag: bal. mass%)を用いた。試験片は Ar 雰囲気にて封入後、1023K ~ 1173K それぞれの温度にて 3.6ks 保持後、水冷の単一熱処理を行った。各供試材を熱処理温度にて呼称する(e.g. 1173K)。また、1023K にて 1.8ks 保持後、水冷の固溶化処理を行い、673K にて 1.2ks 保持後、空冷の時効処理を行った(以下、STA)。

(2) ミクロ組織観察および含有元素の定性分析

熱処理を施した試料にポリエステル樹脂を用いて樹脂埋めを行った。耐

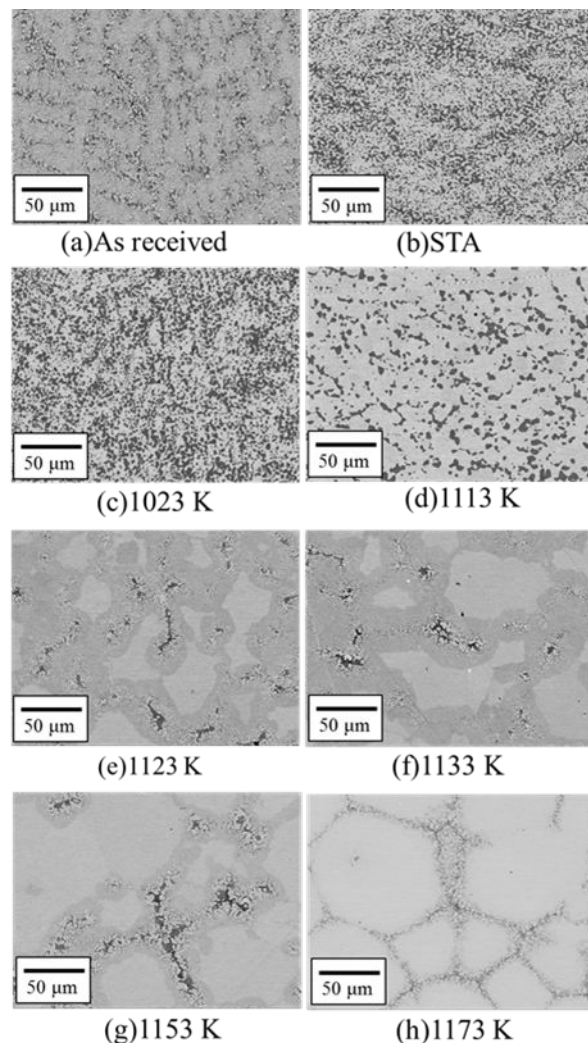


Fig. 1 Low magnification BSE images of as received G12 and those subjected to ST at 1023K to 1173K and STA.

水研磨紙（＃ 320～＃ 4000）で湿式研磨した後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 懸濁液（1.0 μm～0.3 μm）を用いてパフ仕上げを施した。ミクロ組織観察および含有元素の定量分析を走査型電子顕微鏡（SEM）の後方散乱電子（BSE）像および波長分散型 X 線分析（WDS）を用いてそれぞれ行った。

（ 3 ） XRD による構成相の同定

ミクロ組織観察で用いた試料を用い、XRD 装置にて構成相の同定を行った。測定条件は、管電圧 30 kV、管電流 10 mA、スキャンスピード 1.0 °/min、サンプリング幅 0.02 °、走査範囲 35 °～55 °で行った。試料は樹脂埋めをし、鏡面仕上げしたものを L 字型のアルミ製の基盤に両面テープで取り付け測定した。

（ 4 ） ビッカース硬さ試験

硬さ試験では、マイクロビッカース硬さ（HV）試験機を用い、HV 試験機条件として押し込み荷重および保持時間を、1.96 N および 10 s として測定した。約 150～200 μm の間隔で、試料の 3 方向（縦・横・斜め）で硬さを測定した。

（ 5 ） 疲労試験

熱処理を施した試料を機械加工によって疲労試験片を作製した。耐水研磨紙（＃ 320～＃ 4000）を用いて湿式研磨し、容量 9.8 kN の MTS 社製電気油圧サーボ式疲労試験機を用いて、周波数 10 Hz、応力比 R = 0.1 の引張-引張条件および室温の大気中で行った。

（ 6 ） 耐食性試験

試験溶液は 1.0 L の H<sub>2</sub>O に対して 30 g の NaCl を入れ、3 mass% NaCl 水溶液を作製した。さらに、250 ml の 3 mass% NaCl 水溶液を攪拌機で十分に攪拌し、対極（C.E.）参照極（R.E.）温度計及び電極を浸漬後 600 s 放置した。その後、食塩水の温度を測定し、開回路電位に出力した初期電位を自然侵漬電位として、走査速度 1.0 mVs<sup>-1</sup> で 1.1 V まで走査した。自然侵漬電位および立ち上がり電位に近似線を挿入し、交点における電位を腐食電位とした。

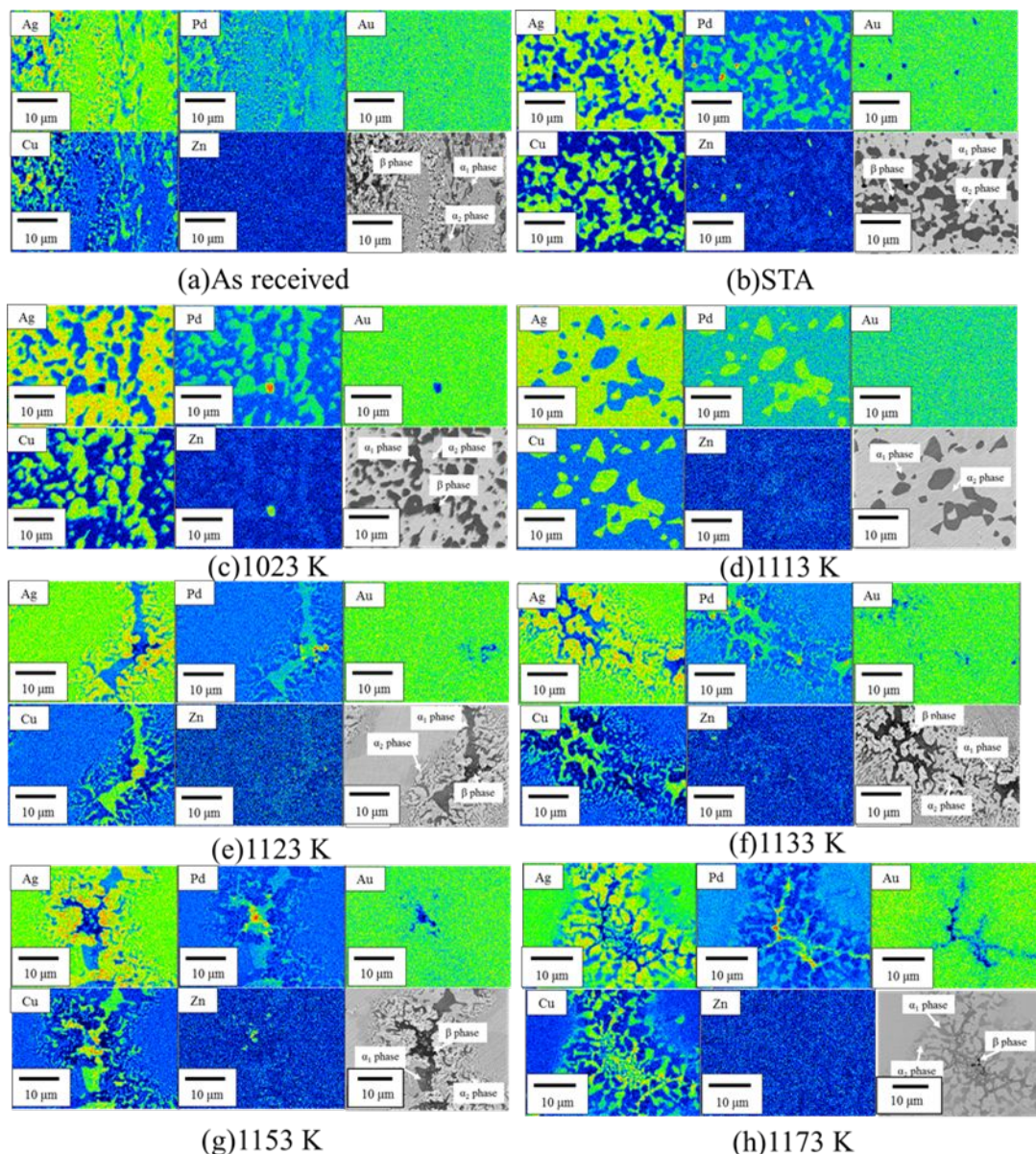


Fig. 2 Elemental mapping and high magnification BSE images of as received G12 and those subjected to ST at 1023K to 1173K and STA.



#### 4. 研究成果

Fig. 1 に G12 の As received, STA および 1023 K ~ 1173 K にて単一熱処理を施した試料の低倍率 ( $\times 500$ ) ミクロ組織を示す。ミクロ組織は白色、黒色および灰色の領域が確認できる。As received, STA および 1023 K では類似した組織を呈している。1113 K も同様であるが、白色部が多く灰色および黒色部が点在している。1123 K ~ 1173 K は粗大等軸組織を呈していることが確認できる。単一熱処理温度が上昇するに伴い、等軸組織が明瞭化することが確認できる。

Fig. 2 に G12 の As received, STA および 1023 K ~ 1173 K にて単一熱処理を施した試料の高倍率 ( $\times 3000$ ) ミクロ組織および WDS 像を示す。ミクロ組織は、1113 K 以外の全試料において Cu rich である  $\alpha_1$  相、Ag rich 相である  $\alpha_2$  相、PdCu 系金属化合物である  $\beta$  相の 3 相から構成されていることが確認できる。1113 K のみ  $\beta$  相が存在せず 2 相のみで構成されている。As received と STA を比較すると、ミクロ組織の違いが確認できる。これは、固溶化時効処理を施すことによって加工ひずみが除去され、再結晶化したためと考えられる。また、STA では  $\alpha_1$  相の球状化が確認できる。1023 K は STA とほぼ同様なミクロ組織を呈しているが、 $\alpha_1$  相と  $\alpha_2$  相との境界が不明瞭なことが確認できる。これは、 $\alpha_1$  相が粗大化し Cu 濃度のゆらぎ領域が生じたためと考えられる。

1123 K ~ 1173 K は単一熱処理温度の上昇とともに  $\alpha_1$  相と  $\alpha_2$  相比が変化し、 $\alpha_2$  相の粗大等軸化および  $\alpha_1$  相と  $\beta$  相の共晶組織化が確認できる。これは、 $\alpha_1$  相および  $\beta$  相は Cu 濃度の高い相であり、この 2 相が部分融解し、 $\alpha_2$  相の粒界に再析出したためと考えられる。

Fig. 3 に As received, STA, 1023 K, 1073 K, 1113 K, 1123 K, 1133 K, 1153 K および 1173 K のビッカース硬さを示す。また、 $\alpha_1$  相、 $\alpha_2$  相および  $\beta$  相の体積率を併せて示す。ビッカース硬さを比較すると、STA にて HV250 を超える最も高い値を示している。また、1023 K にて固溶化処理を施すと軟化するが、熱処理温度の上昇とともに硬さも増加し 1173 K では STA とほぼ同程度の値を示している。STA の硬化については、 $\beta$  相析出による一般的な析出硬化と考えられる。一方、1023 K にて固溶化処理を施した場合の軟化は、各相の再固溶およびそれに伴う残留応力の緩和によると考えられる。

Fig. 4 に As received, STA, 1023 K, 1123 K および 1173 K の S-N 曲線を示す。また、既存の歯科用貴金属合金である Au 合金および一般的な Ag 合金の疲労限範囲も併せて同図に示す。また、本実験では  $10^5$  サイクル以下および以上をそれぞれ低サイクル疲労寿命領域および高サイクル疲労寿命領域とし、繰り返し数が  $10^6$  回を超えても破断しない応力を疲労限とした。STA の疲労限度は 850 MPa 程度であり、一般的な Ag 合金および Au 合金の疲労限範囲よりも大きい値を示し、最も高い疲労限を示している。これは、上述の通り  $\beta$  相析出による析出硬化のためと考えられる。固溶化処理を施した 1023 K, 1123 K, 1173 K では、As received よりも疲労限は低下するが、一般的な Au 合金の疲労限範囲よりも比較的大きい値を示している。この場合、1123 K の固溶化処理温度では、1023 K よりも疲労限が 100 MPa 程度向上している。しかし、固溶化処理温度をさらに上昇させた 1173 K においては疲労限が逆に低下し、一般的な Ag 合金の疲労限範囲の低い値を示すことがわかる。これは 1173 K では単一熱処理を施したことにより粗

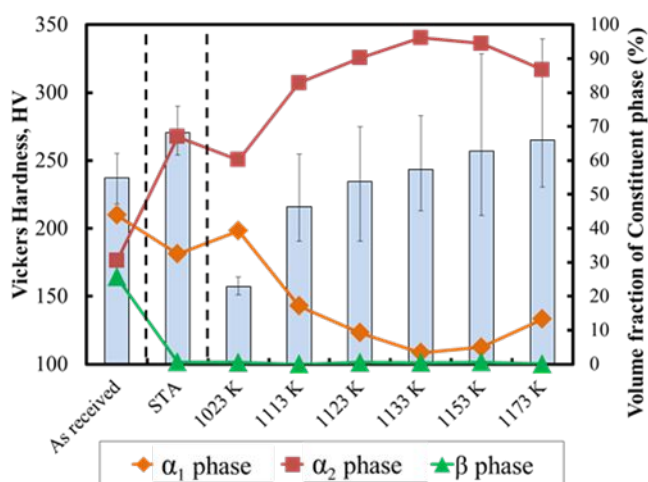


Fig. 3 Vickers hardness of as received G12 and those subjected to ST at 1023K to 1173K and STA.

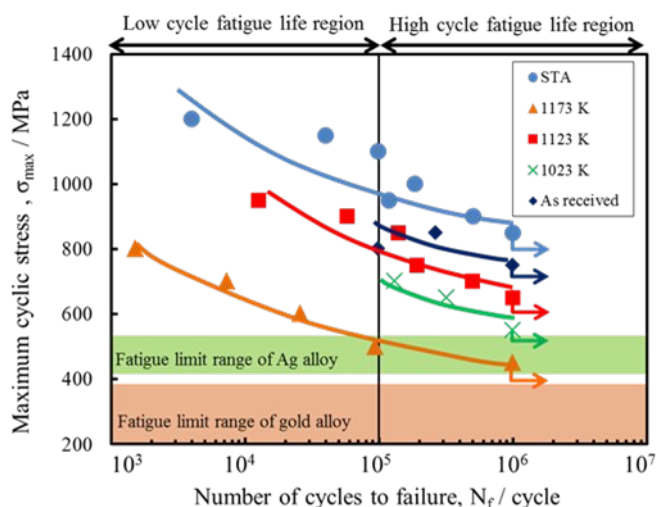


Fig. 4 S-N curves of as received G12 and those subjected to ST at 1023K to 1173K and STA.

大等軸化した  $\alpha_2$  相と  $\alpha_1$  相、 $\alpha_2$  相および  $\beta$  相から構成される粒界の共晶組織間に強度差が生じたことにより亀裂発生寿命および亀裂伝播寿命の低下に起因したためと考えられる。

Fig. 5 に As received, STA ならびに 1023K、1113K、1123K、1133K、1153K および 1173K にて固溶化処理を施した試料の腐食電位および  $\alpha_1$  相と  $\alpha_2$  相の体積率を示す。STA において As received よりも高い腐食電位を示した。固溶化処理を施した 1023K~1173K においては熱処理温度の上昇と共に腐食電位も上昇したが、

1173K において腐食電位は低下した。しかし、全ての熱処理条件において STA と同等かそれ以上の腐食電位を示した。これら腐食電位の変化として、 $\alpha_1$  相および  $\beta$  相の体積率に依存すると考えられる。 $\beta$  相は PdCu 系金属間化合物であり、一般的に Pd は合金の耐食性を向上させ、Cu は合金の耐食性を低下させる元素である。しかし、 $\beta$  相のように化合物化することにより高い耐食性を示すことが報告されている<sup>5)</sup>。よって、Cu が主成分である  $\alpha_1$  相の電位が最も低く、Pd が主成分である  $\beta$  相の電位が最も高いと考えられる。すなわち  $\beta$  相 >  $\alpha_2$  相 >  $\alpha_1$  相の順番に電位が高くなることが予想され、 $\alpha_1$  相と他相の界面近傍にて  $\alpha_1$  相は腐食すると考えられる。

#### まとめ

歯科用銀合金である Ag-20Pd-17.7Cu-12Au 合金 (G12) に各温度で単一熱処理 (固溶化処理) を施した場合のミクロ組織と力学的特性の関係を調査・検討した結果、以下の結論を得た。

ミクロ組織は  $\alpha_1$  相、 $\alpha_2$  相および  $\beta$  相の三相から構成され、単一熱処理を施すことにより多様に变化し、熱処理温度の上昇に伴い  $\alpha_2$  相が粗大等軸化し、STA と同程度まで硬さが増加した。

疲労強度は 1173K にて最も低い値を示した。これは単一熱処理による  $\alpha_2$  相の粗大等軸化および同相の粒内強度と粒界強度の差によるき裂発生寿命およびき裂伝播寿命の低下に起因すると考えられる。

単一熱処理を施すと、固溶化時効処理を施した場合よりも耐食性は向上した。また、金銀パラジウム合金における耐食性は  $\alpha_1$  相の体積率に依存すると考えられる。

#### <引用文献>

井上昌幸, 濱野英也: 金属アレルギーの観点から見た金属の安全性・金属系バイオマテリアルの基礎と応用, IPC, 70, (2000) .

濱野英也, 井上昌幸: 歯科医療における金属・歯科と金属アレルギー, デンタルダイヤモンド, 70, (1993) .

JIS T 6106-1991, 歯科鑄造用金銀パラジウム合金, 日本規格協会, (2001) .

福井壽男, 歯科金属材料 - その組成と特性 -, 金属, 77, 167-172, (2007) .

梶村豊彦, 福井壽男, 黒田健介, 佐藤彩乃, 赤堀俊和, 歯科鑄造用金銀パラジウム合金の高温溶体化処理と電気化学的腐食特性, 日本歯科履行学会誌, 32, 469-478, (2013) .

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 歯科用セミアプリシヤス合金鑄造材のミクロ組織と疲労強度の関係, 名城大学総合研究所紀要, 24 (2019) 17-20. 査読無

T. Akahori, H. Fukui and M. Niinomi, Relationship between microstructure and mechanical strength of dental semiprecious alloy subjected to solution treatment, Materials Science Forum, 942(2018) 1105-1110. 査読有

水野 翼, 赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 単一固溶化処理を施した歯科用 Ag-20Pd-17.7Cu-12Au 合金のミクロ組織と力学的特性の関係, 名城大学総合研究所紀要, 22 (2017), 49-52. 査読無

[学会発表](計12件)

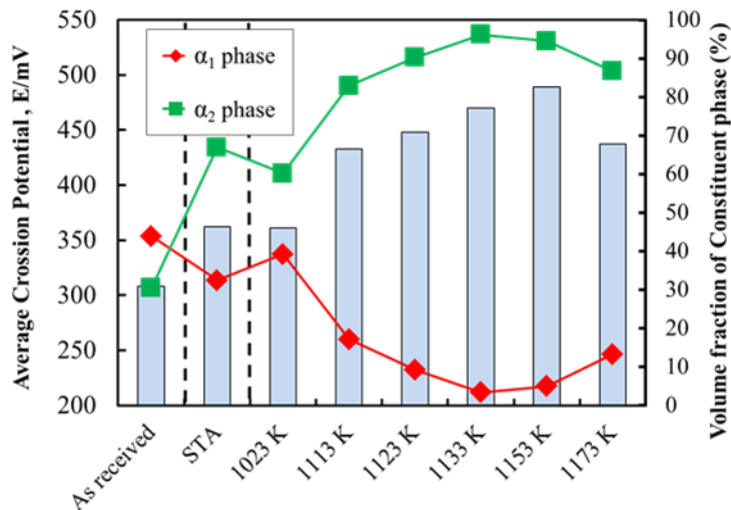


Fig. 5 Corrosion potential of as received G12 and those subjected to ST at 1023K to 1173K and STA.

T. Akahori, T. Mizuno, M. Niinomi and T. Hattori , Improvement in mechanical strength of dental Ag alloy subjected to simple solution treatment , ESB2018, CD-ROM, (2018) .

T. Akahori, H. Fukui and M. Niinomi ,Relationship between microstructure and mechanical strength of dental semiprecious alloy subjected to solution treatment , THERMEC2018, CD-ROM, (2018).

赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 種々の熱処理を施した歯科用銀系合金のミクロ組織と力学的特性の変化, 第 72 回日本歯科理工学会学術講演会プログラム, Web(2018) .

水野翼, 赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 単一熱処理を施した歯科用 Ag-Pd-Cu-Au 系合金のミクロ組織と機械的強度, 第 71 回日本歯科理工学会学術講演会プログラム, Web (2018) .

水野翼, 赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 種々の温度および時間にて固溶化処理を施した歯科用 Ag 系セミプレシヤス合金の高力学的特性化, 第 27 回学生による材料フォーラム概要集, pp. 3, (2017) .

水野翼, 赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 種々の温度および時間にて固溶化処理を施した歯科用 Ag-Pd-Cu - Au 系合金のミクロ組織と力学的特性, 日本金属学会 2017 年秋季講演概要集, CD-ROM, (2017) .

水野翼, 赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 固溶化処理した歯科用低カラット貴金属合金のミクロ組織と疲労特性, 第 70 回日本歯科理工学会学術講演会プログラム, pp. 19, (2017) .

水野翼, 赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 固溶化処理を施した歯科用 Ag-Pd-Cu-Au 系合金のミクロ組織および高力学的特性, 日本金属学会 2017 年春季講演概要集, CD-ROM, (2017) .

水野翼, 赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 単純固溶化処理を施した歯科用 Ag-Pd-Cu-Au 系合金の機械的強度, 第 69 回日本歯科理工学会学術講演会プログラム, pp. 9, (2017) .

Tsubasa Mizuno, Toshikazu Akahori, Tomokazu Hattori, Hisao Fukui, Mitsuo Niinomi , Effect of Solution Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Dental Ag-Pd-Cu-Au System Alloy , 10th World Biomaterials Congress, Book of Abstract, CD-ROM (2016) .

水野翼, 赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 歯科用 Ag-Pd-Cu-Au 系合金の力学的特性に及ぼす固溶化処理の影響, 日本金属学会 2016 年秋季講演概要集, CD-ROM(2016) .

水野翼, 赤堀俊和, 新家光雄, 福井壽男, 固溶化処理を施した歯科用 Ag-Pd-Cu-Au 系合金のミクロ組織および高力学的特性, 第 26 回学生による材料フォーラム概要集, pp. 6 (2016) .

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

## 6 . 研究組織