

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：33919

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760581

研究課題名(和文) 特異強化メカニズムを応用した歯科用低カラット貴金属合金の新たな展開

研究課題名(英文) Brand-new development of dental low carat noble metal alloy by unique strengthening mechanism

研究代表者

赤堀 俊和 (AKAHORI, Toshikazu)

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) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：液体急冷凝固(LRS)法にて作製したAg-20Pd-14.5Cu-12Au合金(LRS材)および同合金熱間圧延材(AS材)を用い、溶体化処理(ST)によるミクロ組織および機械的強度の変化を調査・検討した。LRSのミクロ組織はSTを施すことにより、単相組織となる。LRS材と溶体化処理を施した同材の硬さは、AS材およびSTを施した同材のそれより比較的低い。これより、上記合金の構成相である、 α_1 および α_2 相の固溶硬化の効果は、 β' 相の析出硬化のそれより低いと言える。それ故、Ag-20Pd-14.5Cu-12Au合金の特異硬化はST時において β' 相の析出が増加されるため、発生することが示唆される。

研究成果の概要(英文)：The purpose is to investigate the effect of microstructure on the mechanical strength of Ag-20Pd-14.5Cu-12Au fabricated by hot rolling process (AS material) and liquid rapid solidification (LRS) process (LRS material). The following results were obtained. The microstructure of LRS material becomes single α phase through solution treatment (ST). The hardness of LRS material and LRS material subjected to ST are relatively smaller than those of AS material and AS material subjected to the same treatment. From this results, the effect of solid solution hardening of α phase, α_1 , and α_2 phases, which are constitutional phases of Ag-20Pd-14.5Cu-12Au, is lower than that of precipitation hardening of β' phases. The unique hardening of Ag-20Pd-14.5Cu-12Au, therefore, it seems to occur because the precipitation of β' phases are enhanced during ST.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：歯科用貴金属材料 固溶化処理 ミクロ組織 機械的強度

1. 研究開始当初の背景

現在、歯科用銀合金は、インレー、クラウンおよびクラスプ等の歯科補綴修復用材料として広く使用されている。中でも Ag-20Pd-14.5Cu-12Au 合金は時効硬化型のセミアニチ合金であるが、近年、溶体化温度を 1123 K 程度まで上昇させると、機械的強度が急激に上昇する特異強化挙動が報告されている。この理由として、溶体化処理による固溶強化メカニズムおよび溶体化処理後の冷却過程において、準安定 $L1_0$ 型規則相の析出による析出強化メカニズムがそれぞれ報告されている。このように、本合金は特異強化挙動を示すことが知られているが、その強化メカニズムに関しては未だ不明な点が多いのが現状である。また、種々の温度で溶体化処理を施した市販の本合金では、母相である α 相および金属間化合物である β 相が複雑に混在したマイクロ組織を呈しており、機械的強度に及ぼす各相の影響に関する研究は、系統的に行われていないのが現状である。そのため、本合金の強化メカニズムに関する固溶強化あるいは析出強化の各影響を詳細に解明するためには、液体急凝固法等を用い、本合金中に析出する β 相を強制固溶させた α 単相のマイクロ組織とし、その後の熱処理等で構成相を系統的に変化させることが必要と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、液体急凝固法にて作製した Ag-20Pd-14.5Cu-12Au 合金および比較材として市販の同合金圧延材を用い、溶体化処理によるマイクロ組織および機械的強度の変化を系統的に調査・検討した。

3. 研究の方法

供試材には、市販の歯科用銀合金（石福金属興業製キンパラ S-12 合金、Au : 12.0, Pd : 20.0, Ag : 51.0, Cu : 14.5, Zn : 2.0, other : 0.5 (mass%)) 熱間圧延材 (l: 132 mm× w: 52 mm×t: 2.0 mm) の受入まま材を用いた。先ず、受入まま材より、板状平滑引張り試験片を機械加工により圧延方向と試験片長さ方向とが一致するように作製した。

受入まま材中の β 相を強制固溶させることを目的とし、液体急凝固装置にて、受け入れまま材の鋳造を行った。この場合、機械加工にて短冊状にした同材を液体急凝固装置内の直立型石英管に挿入し、真空中にて、電磁誘導加熱により同材を溶融させた後、3s 保持し銅鑄型へ鋳造することで、同形状の板状平滑引張り試験片へ成形した。

受入まま材および液体急凝固法により作製した同試験片（以後、AS および LRS と表記）につき、0.1 Pa の真空中で 1123 K にて 3.6、7.2、14.4 および 28.8 ks 保持後水冷の溶体化処理を施した。以後、これらの溶体化処

理を施した AS および LRS を溶体化温度および時間を用い $ST_{AS/3.6ks}$ 、 $ST_{AS/7.2ks}$ 、 $ST_{AS/14.4ks}$ 、 $ST_{AS/28.8ks}$ 、 $ST_{LRS/3.6ks}$ 、 $ST_{LRS/7.2ks}$ 、 $ST_{LRS/14.4ks}$ および $ST_{LRS/28.8ks}$ と表記する。

マイクロ組織評価において、走査型電子顕微鏡 (SEM) によるマイクロ組織観察は、上述した各 AS および LRS を用い、SEM の反射電子 (BSE) 像を撮影することにより行った。なお、各相の判別は、SEM に付属しているエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 装置を用いて面分析による元素マッピングにて行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) によるマイクロ組織観察は、加速電圧 200 kV にて行った。X 線回折装置 (XRD) による構成相の同定は、強力 X 線回折装置を用いて行った。

機械的強度評価において、ピッカース硬さ (HV) 測定は、マイクロピッカース硬度計にて、押し込み荷重 4.9 N (500 g) および保持時間 15 s の条件で行った。また、各試料につき 10 箇所測定を行い、その平均値をその試料における HV とした。

4. 研究成果

Figure 1 に AS におけるマイクロ組織の BSE 像および EDX 結果を示す。マイクロ組織で見られる白色の像は母相の一つである Ag-rich の α_2 相である。灰色の像は他の母相である Cu-rich の α_1 相である。両相は fcc 構造を呈することが報告されている。一方、1 μ m 程度の黒色の微細な相および 10 μ m 程度の比較的粗大な像は、PdCu 系の金属間化合物である β 相と考えられ、さらに細分化すると同相は β_1 相 (PdZn) あるいは β'' 相 (PdCuXZnX-1) に属する

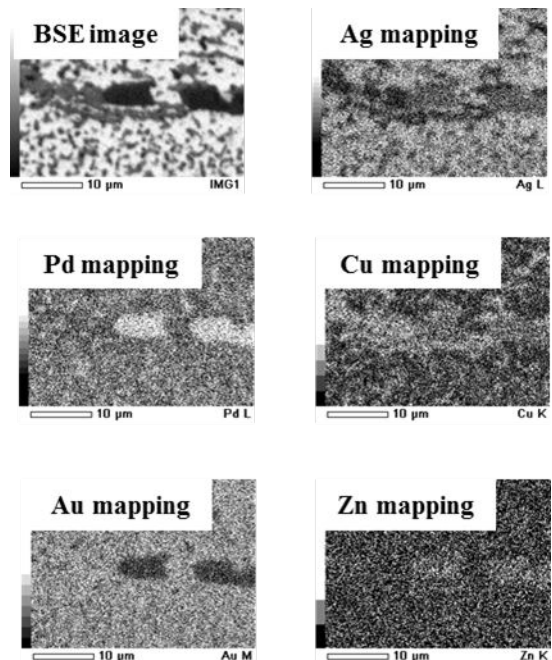


Fig.1 BSE image and results of EDX analysis on specimen surface of AS.

金属間化合物と報告されている。

Figure 2 に $ST_{AS/3.6ks}$ 材におけるマイクロ組織の BSE 像および EDX 結果を示す。溶体化処理にて母相の α_1 相および α_2 相が固溶することで、同相は α 相へ固溶していることが考えられるが、PdCu 系の金属間化合物である β 相

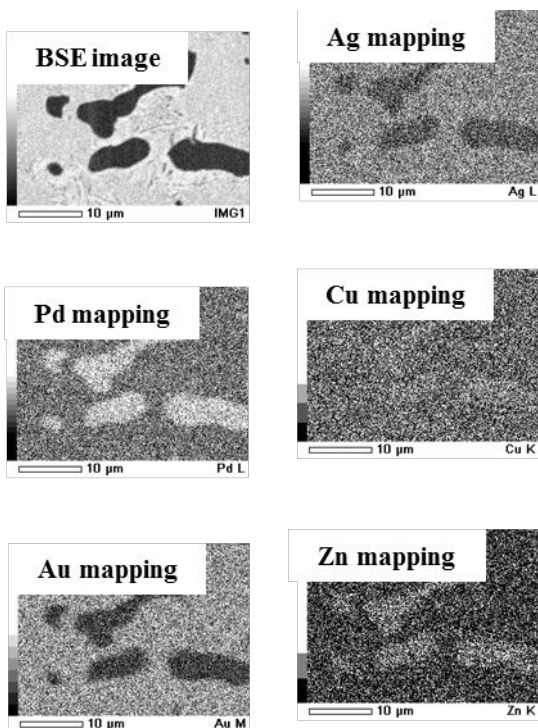


Fig. 2 Results of EDX analysis of $ST_{AS/3.6ks}$

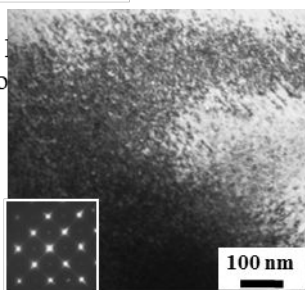


Fig. 3 Results of TEM observation of $ST_{AS/28.8ks}$: bright field image with its diffraction pattern. Beam direction is parallel to [100].

が残存しており、2 相混合相を呈している。

Figure 3 に $ST_{AS/28.8ks}$ における TEM 観察によるマイクロ組織を示す。明視野像では母相中の析出物は不明瞭である。制限視野回折図形より $ST_{AS/3.6ks}$ と同様に $L1_0$ 型の β' 相の析出物が存在していることが分かるが、 $ST_{AS/3.6ks}$ と比較すると、回折スポットが弱くなり散漫なストリーク傾向が強くなっていた。ストリークは薄い板状な析出物および針状の析出物の場合に観察される。つまり、28.8ks おいては β' 相の析出物は、3.6 ks と比べて析出量が減少し、c 軸方向に薄くなっていると考えられる。このことから、 β' 相の析出物は、溶体化処理の初期段階において析出し、その後、Cu などの拡散・均一化によりその析出が抑制され、かつ減少すると考えられる。

LRS 材では、そのマイクロ組織が比較的粗大なランダム網目構造を呈しており、初晶の α 相が成長し、その界面において添加元素の濃度差を生じたことから、同界面には α_1 相および α_2 相が存在していたと考えられる。この場合、AS において観察された PdCu 系の粗大な β 相は確認することができなかったため、液体急冷凝固法により β 相の析出が抑制されたと考えられる。

Figure 4 に LRS におけるマイクロ組織の TEM 観察によるマイクロ組織を示す。明視野像では、母相中に析出物は確認できず、制限視野回折図形より fcc 構造の α 相のみであることがわかる。

LRS のマイクロ組織は、均一な組織を呈しており、LRS 材で観察されたランダム網目状構造は確認できなかった。このことから、同界面に存在した α_1 相および α_2 相は、 α 相中に固溶したと考えられる。また、さらに溶体化時間を变化させた $ST_{LRS/7.2ks}$ 、 $ST_{LRS/14.4ks}$ および $ST_{LRS/28.8ks}$ におけるマイクロ組織は $ST_{LRS/3.6ks}$ のそれとほぼ同様な組織を呈しており、長時間の溶体化処理による変化は確認できなかった。

$ST_{LRS/3.6ks}$ の明視野像では、母相中に析出物は確認されず、制限視野回折図形より fcc 構造の α 相のみであることがわかった。

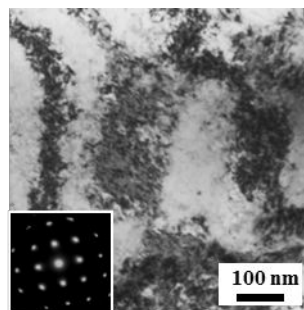


Fig. 4 Results of TEM observation of $ST_{LRS/3.6ks}$: bright field image with diffraction pattern and. Beam direction is parallel to [100].

Figure 5 に AS および LRS ならびに溶体化処理時間を变化させた $ST_{AS/3.6ks}$ 、 $ST_{AS/7.2ks}$ 、 $ST_{AS/14.4ks}$ 、 $ST_{AS/28.8ks}$ 、 $ST_{LRS/3.6ks}$ 、 $ST_{LRS/7.2ks}$ 、 $ST_{LRS/14.4ks}$ および $ST_{LRS/28.8ks}$ におけるビッカース硬さ (HV) を示す。AS および $ST_{AS/3.6ks}$ における HV は、それぞれ約 HV 190 および HV 280 である。本供試材の中で AS の HV が最も低く、 $ST_{AS/3.6ks}$ のそれは、最も高い値を示している。その後、溶体化時間の増加につれ HV が徐々に減少し、14.4 ks 以降で同値がほぼ飽和する。過去の報告では、 $ST_{AS/3.6ks}$ では、AS で存在していた全ての α_1 相および一部の β 相が α 相中に固溶することで固溶強化が顕著となり、著しく HV が増加したと説明されているが、前節で述べたように、本研究では α 相中に β' 相が微細析出していた。 β' 相が母相中に高密度で析出することで、転位の移動に

に対する障害となる析出強化メカニズムが本

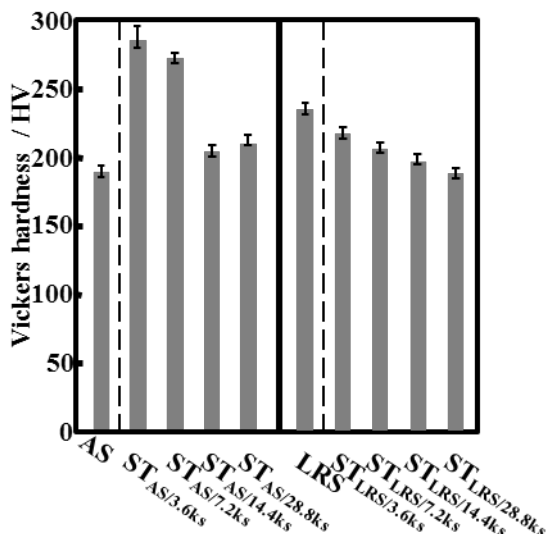


Fig. 5 Vickers hardness of AS, ST_{AS/3.6ks}, ST_{AS/7.2ks}, ST_{AS/14.4ks}, ST_{AS/28.8ks}, LRS, ST_{LRS/3.6ks}, ST_{LRS/7.2ks}, ST_{LRS/14.4ks}, and ST_{LRS/28.8ks}.

合金の強化の支配的因子と考えられる。そのため、さらなる溶体化処理時間の増加に伴い、 α 相中の微細な β 相は減少し、残存する粗大な β 相の成長が顕在化することで、ピッカース硬さの減少が生じ示したと考えられる。一般に、析出強化により強度が増加した材料では、母相を変形させる際に、第二相粒子によりピン止めされた転位が同粒子内を通過、もしくは通り抜けるためのせん断応力 (τ_0) が必要となる。さらに、第二相粒子がミクロ組織中に高密度に析出するほど、 τ_0 は、増加する。したがって、溶体化処理時間の増加に伴い、析出した β' 相が固溶し、その体積率が減少するため、HV の減少が顕著に生じたと考えられる。

LRS におけるピッカース硬さは約 HV 230 であり、本供試材の中で LRS のピッカース硬さが最も高く、溶体化処理を施した場合では、その溶体化時間の増加に伴いピッカース硬さが減少している。溶体化処理を施すことで、LRS で存在していた α_1 および α_2 相が α 相中に固溶し、 α 单相へと相変態したが、ピッカース硬さの増加は確認できない。そのため、溶体化処理時に生じる特異強化に及ぼす固溶強化の寄与は小さいことが示唆される。また、溶体化時間の増加に伴いピッカース硬さの減少を示したのは、LRS の残留凝固ひずみの緩和および α 相の粗大化に起因すると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

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, 日本歯科理工学会誌, 32, 2013, 69-478. 査読有, <http://www.jsdmd.jp/>

梶村豊彦, 福井壽男, 甲斐川健太郎, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 稗田純子, 金容煥, 市販歯科用金銀パラジウム合金の β 相析出に及ぼす凝固および高温溶体化熱処理の影響, 日本歯科理工学会, 30, 2012, 391-398. 査読有, <http://www.jsdmd.jp/>

Y. Kim, M. Niinomi, M. Nakai, T. Akahori, T. Kanno, H. Fukui, Mechanism of Unique Hardening of Dental Ag-Pd-Au-Cu Alloys in Relation with Constitutional Phases, Journal of Alloys and Compounds, 519, 2012, 15-24, 査読有,

<http://www.sciencedirect.com/science/journal/09258388>

[学会発表](計 5件)

安田智弥, 赤堀俊和, 福井壽男, 稗田純子, 新家光雄, 異なる鑄型で精密鑄造した低カーラット貴金属合金の機械的強度および溶体化処理の関係, 一般社団法人 日本金属学会 2014 年春期講演大会, 東京, (2013/3/21)

T. Yasuda, T. Akahori, T. Hattori and H. Fukui, Effect of Solution Treatment on Microstructure and Mechanical Strength of Dental Silver Alloy Cast at Various Cooling Rates, ESB2013, Spain, (2013/9/9)

安田智弥, 赤堀俊和, 福井壽男, 梶村豊彦, Cu/Ag 比の異なる歯科用低カーラット貴金属合金のミクロ組織と機械的強度, 一般社団法人 日本歯科理工学会, 第 62 回日本歯科理工学会術講演, 新潟, (2013/10/20).

安田智弥, 赤堀俊和, 福井壽男 : “Cu/Ag 比の異なる歯科用低カーラット貴金属合金のミクロ組織と機械的強度” 社団法人 日本金属学会 2013 年春期講演大会, (2013/9/17)

安田智弥, 赤堀俊和, 福井壽男 : “Cu/Ag 比の異なる歯科用低カーラット貴金属合金のミクロ組織と機械的強度” 一般社団法人 日本金属学会 2013 年秋期講演大会, 東京, (2013/3/27)

[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

(1) 研究代表者

赤堀 俊和 (AKAHORI Toshikazu)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号: 00324492