

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360332

研究課題名（和文）

歯科用低カラット貴金属合金の特異強化メカニズムの解明とその応用

研究課題名（英文）

Unique hardening mechanism of low carat dental precious alloy

研究代表者

新家 光雄 (NIINOMI MITSUO)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：50126942

研究成果の概要（和文）：高温熱処理(溶体化処理)を施した Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金は特異強化挙動を示す。その特異強化挙動の発現には、析出相( $\beta'$ )の寄与が大きいと考えられている。本研究では、同合金の特異強化挙動に大きく寄与する  $\beta'$ 相の生成メカニズムとその強化機構に関して明らかにした。銅の組成の異なる Ag-20Pd-12Au-xCu(x: 13, 17, 20)合金においても、溶体化処理による特異強化挙動が見られ、緻密に析出した微細な $\beta'$ 相により、機械的強度が上昇することがわかった。

研究成果の概要（英文）：The precipitated  $\beta'$  phase by high-temperature solution treatment strongly contributes to the unique hardening behavior of dental as-solutionized Ag-20Pd-12Au-14.5Cu alloy. The formation mechanism of the  $\beta'$  phase by high-temperature solution treatment is elucidated. In dental Ag-20Pd-12Au-xCu alloys (x: 13, 17, and 20), the fine  $\beta'$  phase is precipitated by high-temperature solution treatment and the unique hardening behavior is exhibited.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

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：歯科用金属、銀パラジウム金銅合金、熱処理、マイクロ組織、力学的特性

## 1. 研究開始当初の背景

歯科分野で最も使用されている貴金属材料の一つとして、銀パラジウム金銅合金(Ag-Pd-Au-Cu)が挙げられる。同合金は、日本で開発され、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。一般的に、Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金 (mass%)は、1023 Kで溶体化処理後、約 673 Kで時効処理を施すことにより、機械的強度が上昇することが

知られている。近年、Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金では、溶体化処理温度を 1073 K 以上まで上昇させると、機械的強度が著しく上昇するという特異強化挙動を示すことが報告されている。この理由として、溶体化処理による固溶強化説および高温溶体化処理後に析出する  $L1_0$  型規則相( $\beta'$ )による析出強化説が報告されている。しかし、特異強化挙動に対する $\beta'$ 相の寄与においては不明な点があり、 $\beta'$ 相の生成メカニズムおよび

Ag-20Pd-12Au-xCu 合金における特異強化挙動については、これまで報告がない。

## 2. 研究の目的

本研究では、高温溶体化処理による Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金の特異強化における  $\beta'$  相の寄与について精査し、さらに Ag-20Pd-12Au-xCu 合金における特異強化について調査・検討することにより、Ag-20Pd-12Au-xCu 合金系における特異強化メカニズムを解明することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 圧延加工にて作製された市販用 Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金( $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\beta$ 相で構成)および液体急冷凝固法により作製された  $\alpha$  単相の同合金について、多様な熱処理を施すことによるマイクロ組織変化および機械的な強度の変化を調査・検討した。

(2) 特異強化挙動に対する  $\beta'$  相の寄与を明らかにするため、溶体化処理を施した Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金中に存在する析出物( $\beta'$ 、 $\beta$ 相)と母相との界面を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、析出物( $\beta$ 、 $\beta'$ 相)が特異強化に及ぼす影響を調査・検討した。

(3) 計算により作成した Ag-Pd-Au-Cu 合金の状態図およびマイクロ組織観察により、高温溶体化処理により析出した  $\beta'$  相の生成メカニズムを検討した。また、Ag-20Pd-12Au-xCu 合金(x: 6.5, 13, 14.5, 17, 20 mass%)における  $\beta'$  相の析出および特異強化挙動との関係を調査・検討した。

## 4. 研究成果

液体急冷凝固法により作製された  $\alpha$  単相の Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金は、高温溶体化処理による特異強化挙動を示さないが、時効処理により  $\beta$  相が析出し、機械的強度が著しく上昇した。一方、高温溶体化処理を施した圧延加工で作製された Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金では、二つの析出物( $\beta$ 、 $\beta'$ 相)が存在した。析出した  $\beta'$  相は微細かつ緻密であるが、 $\beta$  相は粗大であり、その数は少ない。このマイクロ組織の観察結果より、圧延加工にて作製された Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金では、高温溶体化処理による特異強化挙動に対して、析出した  $\beta'$  相が大きく寄与すると考えられる。したがって、Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金では、固溶強化より析出強化の寄与が強いことがわかった。

TEM 観察より、 $\beta'$ 、 $\beta$  相のマイクロ組織および  $\beta'$ 、 $\beta$  相/母相の界面状態がわかった。Figure 1 に、高温溶体化処理を施した Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金における母相と  $\beta'$

および  $\beta$  相の界面の高分解能透過型透過型電子顕微鏡(HRTEM)像を示す。 $\beta'$  相の a 軸方向は整合であるが、c 軸方向は半整合であるため、 $\beta'$  相の周りに歪みが生じ、応力場が誘起される。誘起された応力場が転位移動に対して抵抗となり、強度が上昇する。また、微細な  $\beta'$  相が緻密に分布しているため、転位が  $\beta'$  相を切ることにより、生成した析出粒子と母相格子との境界および規則相( $\beta'$ )内部の逆位相境界により、強度が上昇すると考えられる。一方、 $\beta$  相の場合、 $\beta$  相/母相の界面は不整合であり、 $\beta$  相の周りでは歪みがごく小さいため、応力場は発生せず、転位移動に対してそれほど抵抗にならない。また、 $\beta$  相は粗大であり、まばらに分布しているため、オロワン機構により硬さが上昇するが、粒子間の平均距離が長いので、強度に対する寄与は少ないと考えられる。これらの結果より、溶体化処理を施した Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金の特異強化には、 $\beta$  相よりも、 $\beta'$  相の影響が大きいと考えられる。溶体化後、冷却速度を増加させると、 $\beta'$  相の大きさは減少し、その数は増加する。さらに、硬さが上昇する。溶体化処理時間を増加させた場合、析出する  $\beta'$  相の大きさは減少し、硬さの増加量は低下する。よって、本合金の硬さは  $\beta'$  相のマイクロ組織に大きく影響を受けることがわかる。

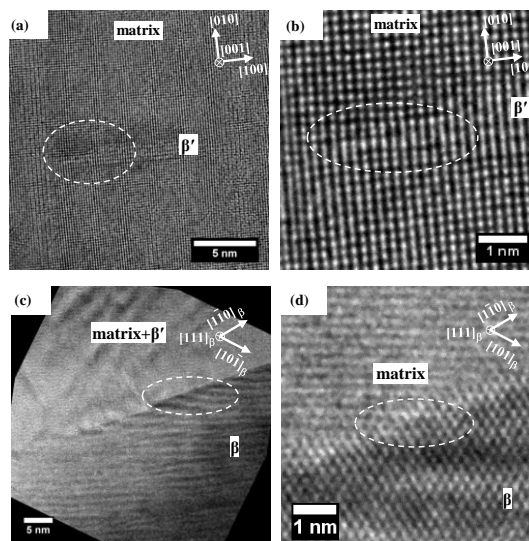


Fig. 1 HRTEM observation as-solutionized Ag-20Pd-12Au-14.5Cu alloy: (a, b) interface between  $\beta'$  and matrix. Beam direction is parallel to [001] of the matrix. (c, d) interface between  $\beta$  and matrix. Beam direction is parallel to [111] of the  $\beta$  phase.

Figure 2 に、 $\beta'$  相の生成メカニズムの模式図を示す。 $\beta'$  相の生成メカニズムは、以下のよう説明できると考えられる。

- 1) 市販歯科用 Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金は Cu リッチ  $\alpha_1$  相、Ag リッチ  $\alpha_2$  相、および  $\beta$  相で構成される。
- 2) 1123 K にて 3.6 ks 間、溶体化処理中に、Cu

リッチ  $\alpha_1$  相は Ag リッチ  $\alpha_2$  相中に固溶して、Ag リッチ  $\alpha$  相(母相)は、過飽和固溶体になる。  
 3) Ag-20Pd-12Au-14.5Cu 合金は計算により作成した状態図からわかるように、Cu リッチ  $\alpha_1$  相および Ag リッチ  $\alpha_2$  相に分離する傾向があり、Cu の拡散係数が Ag の拡散係数より大きいため、溶体化処理により Cu リッチ  $\alpha_1$  相が固溶して過飽和固溶体になった Ag リッチ  $\alpha_2$  相(母相)から、冷却中に Cu リッチが優先的に析出する。  
 4) 水冷による焼き入れでは、核生成速度が速く核成長速度が遅いため、Ag リッチ  $\alpha$  相(母相)中に微細な Cu リッチ相が緻密に析出する。  
 5) 微細な Cu リッチ  $\beta'$  相は平衡状態では生成しない準安定な相である。その相が  $L1_0$  型規則相である。

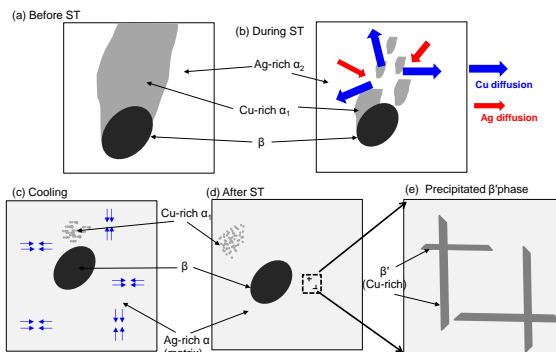


Fig. 2 Schematic drawing of formation mechanism of  $\beta'$  phase in as-solutionized Ag-20Pd-12Au-14.5Cu alloy.

Figure 3に、Ag-20Pd-12Au-xCu 合金(x:6.5,13, 14.5, 17, 20)および高温溶体化処理を施した Ag-20Pd-12Au-xCu 合金の硬さ変化を示す。Ag-20Pd-12Au-6.5Cu 合金のみ、高温溶体化処理による特異強化挙動を示さず、微細な $\beta'$ 相も析出しない。その他の組成の Ag-20Pd-12Au-xCu 合金(x: 13, 14.5, 17, 20)では、高温溶体化処理により特異強化挙動を示し、微細な $\beta'$ 相が析出する。よって、高温溶体化処理により析出する  $L1_0$  型規則相( $\beta'$ )が溶体化処理を施した Ag-20Pd-12Au-xCu 合金の特異強化挙動に大きく関与していることが判明した。

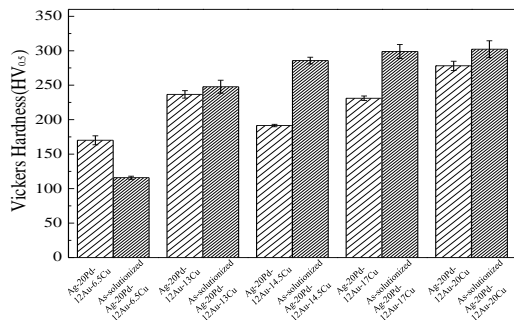


Fig.3 Vickers hardness(HV) of Ag-20Pd-12Au-xCu alloys and as-solutionized Ag-20Pd-12Au-xCu alloys.

## 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 5 件)

- 1) Yonghwan Kim, Mitsuo Niinomi, Junko Hieda, Masaaki Nakai, Hisao Fukui, Microstructural change of  $\beta'$  phase and hardness change in as-solutionized dental Ag-20Pd-12Au-14.5Cu alloy, Key Engineering Materials Vol. 508, 2012, pp.166-171. 査読有
- 2) Yonghwan Kim, Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Toshikazu Akahori, Toru Kanno, Hisao Fukui, Mechanism of unique hardening of dental Ag-Pd-Au-Cu alloys in relation with constitutional phases, Journal of Alloys and Compounds, 519, 2012, pp.15-24. 査読有
- 3) Yonghwan Kim, Mitsuo Niinomi, Junko Hieda, Masaaki Nakai, Hisao Fukui, Formation of  $L1_0$ -type ordered  $\beta'$  phase in as-solutionized dental Ag-Pd-Au-Cu alloys and hardening behavior, Materials Science and Engineering C, 32, 2012, pp.503-509. 査読有
- 4) Yonghwan Kim, Mitsuo Niinomi, Toshikazu Akahori, Masaaki Nakai, Harumi Tsutsumi, Hisao Fukui, Effect of Cu content on unique hardening behavior of dental Ag-Pd-Au-Cu system alloy subjected to solution treatment, Materials Science Forum, Vols.654-656, 2010, pp. 2200-2203. 査読有
- 5) 赤堀俊和, 新家光雄, 仲井正昭, 堤 晴美, 菅野 透, 金 容煥, 福井壽男, 固溶体化処理を施した歯科用銀合金の特異硬化挙動とミクロ組織の関係, 日本金属学会誌, 74 巻, 2010, pp. 337-344. 査読有

[学会発表] (計 26 件)

- 1) 平成 23 年度若手研究者研究報告会、Precipitation process of  $\beta'$  phase and unique hardening behavior of as-solutionized Ag-20Pd-12Au-xCu alloys、Y.H. Kim、M. Niinomi、J. Hieda、M. Nakai、H. Fukui、仙台市、日本、2012/3/1.
- 2) 4th French Research Organizations-Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials and Process (Frontier2011)、Semi-coherent precipitate ( $\beta'$  phase) and unique hardening behavior of as-solutionized Ag-20Pd-12Au-xCu alloys、Y.H. Kim、M. Niinomi、J. Hieda、M. Nakai、H. Fukui、Sendai、Japan、2011/12/6.
- 3) International Symposium of Materials Integration GCOE international conference (KINKEN-WAKATE)、Increase of hardness and the precipitation of  $\beta'$  phase in as-solutionized Ag-Pd-Au-Cu alloy system、Y.H. Kim、M. Niinomi、J. Hieda、M. Nakai、H. Fukui、Sendai、Japan、2011/12/1.

- 4) 金属材料研究所第 122 回講演会、溶体化処理を施した歯科用銀パラジウム金銅合金中の析出物と硬化挙動の関係、金 容煥、新家光雄、稗田純子、仲井正昭、福井壽男、仙台市、日本、2011/11/24.
- 5) 2011 年秋期日本金属学会講演大会、歯科用 Ag-Pd-Au-xCu 合金における高温溶体化処理による L1<sub>0</sub>型規則相( $\beta'$ )と硬化挙動、金 容煥、新家光雄、稗田純子、仲井正昭、福井壽男、沖繩市、日本、2011/11/7.
- 6) 平成 23 年度秋期第 58 回日本歯科理工学会学術講演会、歯科用 Ag-Pd-Cu-Au 合金における L1<sub>0</sub>型規則相と特異硬、金 容煥、新家光雄、稗田純子、仲井正昭、福井壽男、郡山、日本、2011/10/22.
- 7) 腐食防食協会 2011 年度秋期講演大会(第 58 回材料と環境討論会)、歯科製造用 Au-Ag-Pd 合金のアノード分極挙動と耐食性評価、佐藤彩乃、黒田健介、興戸正純、市野良一、赤堀俊和、福井壽男、金容煥、新家光雄、名古屋、日本、2011/9/29.
- 8) International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2011 (ATEM' 11)、Relationship between Cu content and unique hardening behavior in as-solutionized Ag-Pd-Au-xCu alloys at high temperature、Y.H. Kim、M. Niinomi、J. Hieda、M. Nakai、H. Fukui、Kobe、Japan、2011/9/21.
- 9) The 6th International Workshop On Nano-、Bio- and Amorphous Materials、Unique hardening behavior of dental Ag-Pd-Au-Cu alloy by precipitation of L1<sub>0</sub>-type ordered phase、Y.H. Kim、M. Niinomi、J. Hieda、M. Nakai、H. Fukui、宮城、日本、2011/8/9.
- 10) International Dental Materials Congress 2011 (IDMC2011)、Unique hardening behavior of dental Ag-Pd-Au-Cu alloys with different Cu contents through solution treatment、Y.H. Kim、M. Niinomi、J. Hieda、M. Nakai、H. Fukui、Seoul、Korea、2011/5/29.
- 11) 平成 22 年度若手研究者研究報告会、L1<sub>0</sub>-type ordered phase ( $\beta'$ ) precipitated in as-solutionized Ag-Pd-Au-Cu system alloys、Y.H. Kim、M. Niinomi、M. Nakai、H. Fukui、仙台市、日本、2011/3/1.
- 12) KINKEN-WAKATE 2010、Effect of constitutional phases on unique hardening behavior of dental Ag-Pd-Cu-Au alloys、Y.H. Kim、M. Niinomi、M. Nakai、T. Akahori、H. Fukui、Sendai、Japan、2010/12/3.
- 13) 金属材料研究所第 120 回講演会、歯科用銀パラジウム金銅合金における溶体化処理後の冷却速度によるマイクロ組織と硬さの変化、金 容煥、新家光雄、仲井正昭、赤堀俊和、福井壽男、仙台市、日本、2010/11/24.
- 14) 平成 22 年度秋期第 56 回日本歯科理工学会学術講演会、歯科用銀パラジウム金銅合金における溶体化処理時の冷却速度と特異硬化との関係、金 容煥、新家光雄、仲井正昭、赤堀俊和、福井壽男、岐阜市、日本、2010/10/10.
- 15) 日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会、歯科製造用金銀パラジウム合金のアノード分極挙動と耐食性、佐藤彩乃、黒田健介、興戸正純、市野良一、福井壽男、金容煥、新家光雄、札幌市、日本、2010/9/27.
- 16) 日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会、歯科用銀パラジウム金銅合金のマイクロ組織と硬さに及ぼす溶体化処理時の冷却速度の影響、金 容煥、新家光雄、仲井正昭、赤堀俊和、福井壽男、札幌市、日本、2010/9/27.
- 17) The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 7)、Effect of Cu content on unique hardening behavior of dental Ag-Pd-Au-Cu system alloy subjected to solution treatment、Y.H. Kim、M. Niinomi、T. Akahori、M. Nakai、H. Tsutsumi、H. Fukui、Cairns、Australia、2010/8/2.
- 18) 平成 22 年度春期第 55 回日本歯科理工学会学術講演会、歯科製造用金銀パラジウム合金の銅濃度によるアノード分極挙動、福井壽男、黒田健介、鶴田昌三、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤 晴美、金 容煥、東京、日本、2010/4/18.
- 19) 平成 22 年度春期第 55 回日本歯科理工学会学術講演会、固溶体化処理による歯科用金銀パラジウム銅合金の特異硬化とマイクロ組織の関係、金 容煥、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤 晴美、福井壽男、東京、日本、2010/4/18.
- 20) 日本金属学会 2010 年春期 (第 146 回) 大会、溶体化処理した歯科用金パラジウム銀銅合金圧延材および急冷凝固材の硬化挙動の変化、金 容煥、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤 晴美、福井壽男、つくば市、日本、2010/3/29.
- 21) 平成 21 年度若手研究者研究発表会、Relationship between microstructure and hardening behavior of as-solutionized Ag-Pd-Au-Cu system alloys with different Cu/Ag ratios、Y.H. Kim、M. Niinomi、T. Akahori、M. Nakai、H. Tsutsumi、H. Fukui、仙台市、日本、2010/3/9.
- 22) KINKEN-WAKATE 2009 6th Materials Science School for Young Scientists、Relationship between hardening behavior and microstructure of dental Ag-Pd-Cu-Au alloys with various Cu/Ag ratios、Y.H. Kim、M. Niinomi、T. Akahori、M. Nakai、H. Tsutsumi、H. Fukui、仙台市、日本、2009/12/4.
- 23) 第 2 回日仏ワークショップ「第 2 回先進材料に関するフランス研究機関—東北大学共同ワークショップ (FRONTIER-2009)」、Hardening behavior and microstructural changes

of dental Ag-Pd-Cu-Au Alloys with different Cu contents, Y.H. Kim, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, H. Fukui, 仙台市、日本、2009/12/1.

24) 金属材料研究所第 118 回講演会、Effect of Cu content on hardening behavior of dental Ag-Pd-Cu-Au system alloy fabricated by liquid rapid solidification method、Y.H. Kim, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, H. Fukui, 仙台市、日本、2009/11/27.

25) 日本機械学会 2009 年度年次大会、Mechanical properties of dental Ag-Pd-Cu-Au alloy subjected to solution treatments, Y.H. Kim, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, T. Kanno, H. Fukui, 盛岡市、日本、2009/9/14.

26) 金属材料研究所第 117 回講演会、Effect of microstructure on hardness of dental Ag-20Pd-14.5Cu-12Au alloy、Y.H. Kim, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Tsutsumi, T. Kanno, H. Fukui, 仙台市、日本、2009/5/14.

[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

新家 光雄 (NIINOMI MITSUO)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号：50126942

### (2) 研究分担者

仲井 正昭 (NAKAI MASA AKI)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号：20431603

稗田 純子 (HIEDA JUNKO)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：40566717

(H23：研究分担者)

### (3) 連携研究者

福井 壽男 (FUKUI HISAO)  
愛知学院大学・歯学部  
研究者番号：50090147

堤 晴美 (TSUTSUMI HARUMI)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：50509023

赤堀 俊和 (AKAHORI TOSHIKAZU)  
名城大学・理工学部・准教授  
研究者番号：00324492