

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：33902

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24592973

研究課題名(和文) 歯科用金銀パラジウム合金の高温処理による B2 型規則相の析出と特異硬化挙動

研究課題名(英文) The relationships between precipitation of B2 phase and unique hardening behavior in Au-Ag-Pd-Cu alloy

研究代表者

福井 壽男 (Fukui, Hisao)

愛知学院大学・歯学部・教授

研究者番号：50090147

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000 円

研究成果の概要(和文)：歯科用金銀パラジウム合金は 1123K 程度で 1 時間溶体化処理を施すと他の合金には見られない時効処理を超える特異的強度向上を発揮する。本研究は、この特異強化機構のメカニズムを解明することである。本合金の溶体化処理組織は、母相の相および金属間化合物である粒径の異なる相、相が複雑に混在したマイクロ組織であるため、どの相が影響しているか不明である。出発組織を単一組織にして、凝固組織変化と特異強度との関係および腐食特性について検討した。その結果、相(B2型規則相)が変態した微細な相(L10型規則相)の析出が特異強化挙動に影響していることが判明した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to clarify the mechanism of the unique hardening of dental Au-Ag-Pd-Cu alloy by high-temperature Solid solution treatment(ST). The relationships between precipitation of phase and unique hardening behavior in Au-Ag-Pd-Cu alloy were also investigated. The results are as follows. It was clarified that the precipitation of the ' phase by high-temperature ST for 3.6ks strongly contributes to the unique hardening behavior. The formation mechanism of phase was elucidated and it is expected that the mechanical strength of dental Au-Ag-Pd-Cu alloy can be enhanced by controlling the microstructure of the phase.

研究分野：歯科理工学

キーワード：歯科用金銀パラジウム合金 高温溶体化処理 B2 型規則相 L10 型規則相

1. 研究開始当初の背景

良好な摂食生活の維持は、生活習慣病や認知症を予防に繋がり、生涯 QOL の高い生活を維持に必要な不可欠である。歯の欠損・う食・歯周病などで十分な咀嚼が出来ない場合には、適合した補綴物で咬合状態を正常に維持することが不可欠である。このような修復物の材料は強度、硬さ、延性、加工性等に優れた金属が多用されている。特にわが国では性能とコストパフォーマンスの観点から 12% 金銀パラジウム合金の鑄造体が主流である。しかし、この 12% 金銀パラジウム合金鑄造によるクラスプは金合金に比較して破断しやすく、耐久性の点で問題になっている。維持装置のクラスプは咀嚼中および義歯清掃時の着脱などにより、20~30MPa の応力が年間 30~200 万回負荷されている。本合金で作製されたクラスプはこの応力に耐えられず、鉤尖や鉤体部の一部あるいは全部が破断する。

しかし、わが国では保険適用の歯科修復用合金として 12% 金銀パラジウム合金があらゆる鑄造修復物の材料の主体として使用されており、保険適用外の金合金に比較して破折が起こりやすく、強度的信頼性に欠ける点が問題である。この主原因は最適化されている金合金の熱処理条件に比較して、本合金には貞節な熱処理条件が確立されていない事による。

このような背景から、申請者は、本合金の耐久性向上を目的に種々の熱処理法を研究した。その結果、1123K の溶体化処理を施すことによって、機械的性質、疲労強度および耐食性が向上することを報告した。1123K の溶体化処理によって、機械的性質が向上するメカニズムは、XRD 結果から、溶体化処理で相が消失したため、相の固溶硬化によると考えられたが、固溶硬化のみではこのような性質の改善は認められないのではという疑問から更なる研究を遂行し、母相中への

L10 型 '相の析出が主原因であることを突き止めた。

しかしながら、この '相の析出メカニズムおよび '相の挙動については解明されていない。この解明ができれば、現況のように社会変動によって安定供給に不安がある本系合金に代わる、安価で安定供給が持続的に可能な、機械的性質に優れた合金開発に目処が付き、国民歯科医療に貢献するものである。

2. 研究の目的

歯科鑄造用金銀パラジウム合金は、1123K 以上の溶体化処理において時効硬化時とほぼ同等の高強度を示すユニークな材料であることを発表した。従来の研究成果から、この特異な強化発現機構は、母相から '相の析出によることを確認している。しかし、組成が同じでも、母相の環境条件によって '相は析出せず硬さを向上させないなど、本合金系の溶体化処理による強化機構は未だ不明な点が多い。本研究は母相の組成変化にターゲットを絞り、液相からの超急凝固処理を含む固溶化処理を施し、同合金の微細組織における原子オーダーまでのナノ組織解析から '相の析出メカニズムと機械的強度および耐食性評価を行ない、口腔内の繰返し使用による損傷・破断に対する信頼性向上と低コスト金属材料開発に繋げる。

3. 研究の方法

市販歯科鑄造用金銀パラジウム合金を 1123K で 3.6ks の溶体化処理を施した場合、機械的強度が向上する。その強化メカニズムは、溶体化処理により凝固組織中にある相 (Pd-Cu 系) の母相への固溶による固溶硬化あるいは相の準安定 fct 相 (L10 型規則相) の析出による析出硬化機構が大きく関与していることを報告した。では、凝固組織に相を完全固溶させた合金でも、溶体化処理によって '相が析出するのか、さらに、再溶解させた場合における '相および '相の挙動につ

いて研究することである。そこで、本研究では、鑄造方法を 相が析出する遠心鑄造法 (Cast 材) および 相を完全固溶して 相が析出しない液体急冷凝固法 (LRS 材) で試料を作製する。作製した各凝固組織に種々熱処理を施し場合における ' 相の析出挙動を T E M , X R D により詳細に検討し、硬さに及ぼす凝固組織と熱処理の影響について検討

4. 研究成果

凝固組織に 相が存在する凝固組織 (CC 材) は、溶体化処理の冷却過程にて母相中に ' 相が析出し、硬さが向上した。時効処理では、これに加えて母相中に微細な 相の析出することで、硬さが向上した。時効後、再溶体化処理を施すことにより硬さは時効処理後より若干減少した。よって時効処理による硬さの上昇傾向は、 相の体積率および大きさに依存するので一概には言えないが、 相の硬化に対する寄与は小さいと考えられる。

凝固組織に 相が存在しない凝固組織 (LRS) 材は、 α_1 相および α_2 相で構成されていた。溶体化処理を施すことにより、ミクロ組織は 相および若干の α_2 相から構成され、熱処理前と比較して硬さは若干低下した。 相のない凝固組織の作製は急速冷却により得られることが判明した。すなわち、凝固組織は凝固時間のコントロールで可能であることが判明した。高温溶体化処理によっておこる特異強化はこの 相の挙動が影響する。すなわち、 相の存在下で ' 相が析出することが T E M 観察から判明した。この特異強化は高温溶体化処理によって ' が析出した結果 (, ') / 母相界面における母相と ' 相とが c 軸方向で整合しない結果、' 相の周りにひずみが発生し応力場を誘起して、この応力場が転位移動に抵抗するためである。また、' を析出した組織は腐食抵抗性が向上するがこの理由については結論を得られてい

ない。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

1..Hardening behavior after high-temperature solution treatment of Ag-20Pd-12Au-xCu alloys with different Cu content for dental prosthetic restorations. Yonghwan Kim. Mitsuo Niinomi. Junko Hieda. Masaaki Nakai. Ken Cho. Hisao Fukui. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials

Vol.35,pp123-131 2014

2.Contribution of β' and β precipitates to hardening in as-solutionized Ag-20Pd-12Au-14.5Cu alloys for dental prosthesis applications. Yonghwan Kim. Mitsuo Niinomi .Junko Hieda. Masaaki Nakai . Ken Cho .Hisao Fukui Materials Science and Engineering: C Vol. 37. pp 204-209. 2014

3.Precipitation of β' phase and hardening in dental-casting Ag-20Pd-12Au-14.5Cu alloys subjected to aging treatments. Yonghwan Kim. Mitsuo Niinomi .Junko Hieda. Masaaki Nakai . Ken Cho . Hisao Fukui Materials Science and Engineering: C Vol. 36. pp 329-335. 2014

4. 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. 梶村豊彦. 福井壽男. 新家光雄. 赤堀俊和. 仲井正昭. 稗田純子. 金 容煥. 日本歯科理工学会誌. 32(6). pp.469-478. 2013

5. Microstructural change of β' phase and hardness change in as-solutionized dental Ag-20Pd-12Au-14.5Cu alloy. Yonghwan Kim. Mitsuo Niinomi. Junko Hieda. Masaaki Nakai and Hisao Fukui Key Engineering Materials. 508. pp.166-171. 2012

6. 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処理の影響. 梶村豊彦. 福井壽男. 新家光雄. 赤堀俊和. 仲井正昭. 稗田純子. 金 容煥. 日本歯科理工学会誌. 32(6). pp.531-537. 2012

〔学会発表〕(計 8 件)

〔図書〕(計 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者 福井 壽男

(Fukui Hisao)

愛知学院大学・歯学部・教授

研究者番号：50090147

(2)研究分担者 鶴田 昌三

(Tsuruta Syouzo)

愛知学院大学・歯学部・准教授

研究者番号：40183488