

〈一般研究課題〉 単純固溶化処理による歯科用低カラット合金の  
特異強化機構発現とその応用

助成研究者 名城大学 赤堀 俊和



## 単純固溶化処理による歯科用低カラット合金の 特異強化機構発現とその応用

赤堀 俊和  
(名城大学)

### Development of Unique Strengthening Mechanism and Its Application of Dental Low Carat Alloy Subjected to Simple Solidification Treatment

Toshikazu Akahori  
(Meijo University)

#### Abstract :

The purpose in this study is to investigate the effect of microstructure on the unique hardening behavior of dental silver alloy, Ag-20Pd-14.5Cu-12Au (mass%), fabricated by hot rolling process (AS material), which is in as-received condition, and liquid rapid solidification (LRS) process (LRS material). The following results were obtained.

The microstructure of AS material is consisted of  $\alpha_1$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$  phases. The microstructure of AS material changes to  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\beta'$  phases through a solution treatment (ST). The microstructure of LRS material is consisted of  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ , and  $\alpha_2$  phases without  $\beta$  phase. The microstructure of LRS material becomes single  $\alpha$  phase through ST. Relatively large  $\beta$  phases with the diameter of tens of  $\mu\text{m}$  on AS material coarsen according to increasing the ST time, while the small those with the diameter of a few  $\mu\text{m}$  are solid-soluted into the matrix. On the other hand, the coherent participation of  $\beta'$  phases with long and short axes of around 100 nm and 10 nm, respectively, also occurs during ST although the amount of  $\beta'$  phase decreases with increasing the ST time. The hardness and tensile strength 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  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ , and  $\alpha_2$  phases is lower than that of precipitation hardening of  $\beta'$  phases. In a case of the unique hardening seems to occur because the precipitation of  $\beta'$  phases are enhanced during ST.

## 1. はじめに

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-20mass%Pd-14.5mass%Cu-12mass%Au合金は時効硬化型のセミプレシヤス合金<sup>1,2)</sup>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<sup>3)</sup>。この理由として、溶体化処理による固溶強化メカニズム<sup>3)</sup>および溶体化処理後の冷却過程において、準安定L1<sub>0</sub>型規則相の析出による析出強化メカニズム<sup>4)</sup>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 $\alpha$ 相および金属間化合物である $\beta$ 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 $\beta$ 相を強制固溶させた $\alpha$ 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。

そこで、本研究では、液体急凝固法にて作製したAg-20mass%Pd-14.5mass%Cu-12mass%Au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。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材、試験片および熱処理

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, 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。

一方、受入まま材中の $\beta$ 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(l : 15 mm×w : 7.5 mm×t : 2.0 mm)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( $5.0 \times 10^{-3}$  Pa)にて、電磁誘導加熱により同材を溶融させた後、3s保持し銅鋳型へ鋳造することで、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料(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。

この場合、ASおよびLRSならびに後熱処理を施した両試料の表面には、後述するマイクロ組織評価および機械的強度評価で用いるため、#1500までの耐水研磨紙による湿式研磨あるいは同研磨後、アルミナ懸濁液によるバフ研磨を施し、鏡面仕上げとした。

## 2.2 ミクロ組織評価

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、各ASおよびLRSの掴み部からワイヤー放電加工により直径3.0 mmおよび厚さ1.0 mmの円盤状試料を切り出し、各円盤状試料表面に対して、#4000までのエメリー紙による湿式研磨を施し、その厚さを約0.05 mmに調整した。その後、同試料を、ディンプルグラインダーを用いて厚さ約 0.02 mmまで鏡面仕上げし、最終的にイオンミリングにて中心部付近に数十～百 $\mu\text{m}$ の小穴を開け、TEM観察用の薄膜試料とした。TEM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、上述の各ASおよびLRSを用い、強力X線回折装置を用いて行った。本測定では、管球にCuを用い、管電圧および管電流をそれぞれ40 kVおよび40 mAとした。

## 2.3 機械的強度評価

ビッカース硬さ(HV)測定は、SEMで用いた各ASおよびLRSを用い、マイクロビ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。

# 3. 実験結果および考察

## 3.1 ミクロ組織

図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 $\alpha_2$ 相である。灰色の像は他の母相であるCu-richの $\alpha_1$ 相である。両相はfcc構造を呈することが報告されている<sup>5)</sup>。一方、1  $\mu\text{m}$ 程度の黒色の微細な相および10  $\mu\text{m}$ 程度の比較的粗大な像は、PdCu系の金属間化合物である $\beta$ 相と考えられ、さらに細分化すると同相は $\beta_1$ 相(PdZn)あるいは $\beta''$ 相(PdCu<sub>x</sub>Zn<sub>x-1</sub>)に属する金属間化合物と報告されている<sup>6)</sup>。

図2にST<sub>AS/3.6ks</sub>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 $\alpha_1$ 相および $\alpha_2$ 相が固溶することで、同相は $\alpha$ 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 $\beta$ 相が残存しており、2相混合相を呈している。図3に溶体化処理時間を変化させたST<sub>AS/3.6ks</sub>、ST<sub>AS/7.2ks</sub>、ST<sub>AS/14.4ks</sub>およびST<sub>AS/28.8ks</sub>におけるマイクロ組織のBSE像を示す。この場合、溶体化処理を施すことで、ASで確認された数 $\mu\text{m}$ 程度の微細な $\beta$ 相が優先的に $\alpha$ 相中に固溶することが分かるが、28.8 ksまでの長時間での溶体化処理を記した場合においても、粗大な $\beta$ 相は消滅せず、逆にやや粗大化することがわかる。今回の溶体化温度である1123 Kは、本合金の固相点(公称値：1133 K)に近い。このことから、この粗大な $\beta$ 相は安定な第2相として液相点付近まで存在していると考えられる。

図4にST<sub>AS/3.6ks</sub>におけるマイクロ組織のTEM観察による明視野像(BF)、制限視野回折図形(SADP)

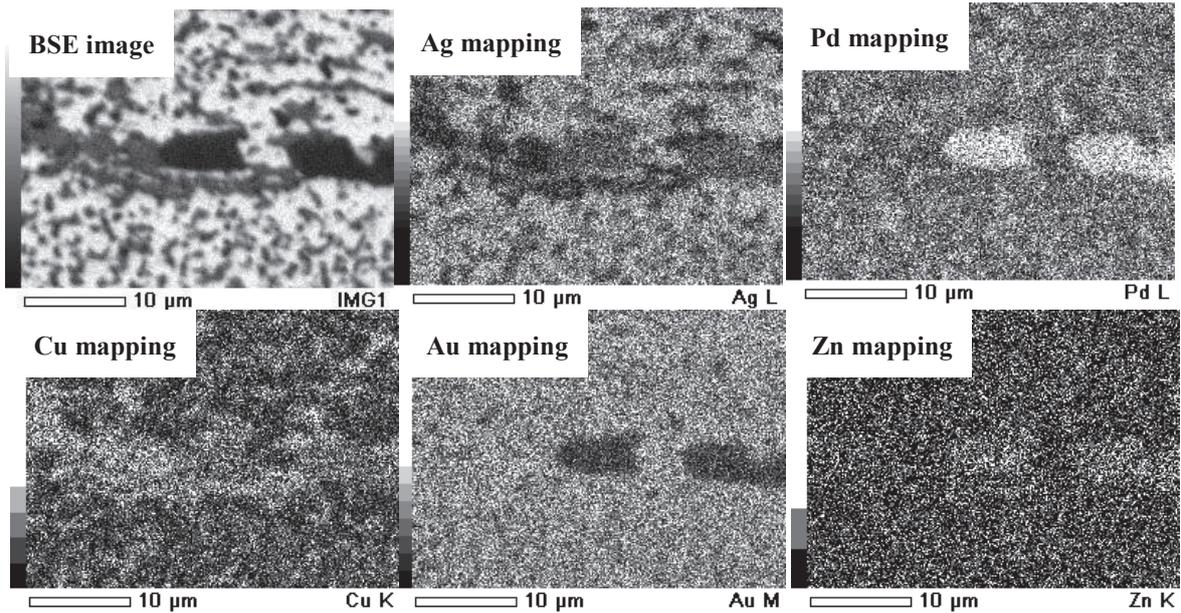


図1 BSE image and results of EDX analysis on specimen surface of AS

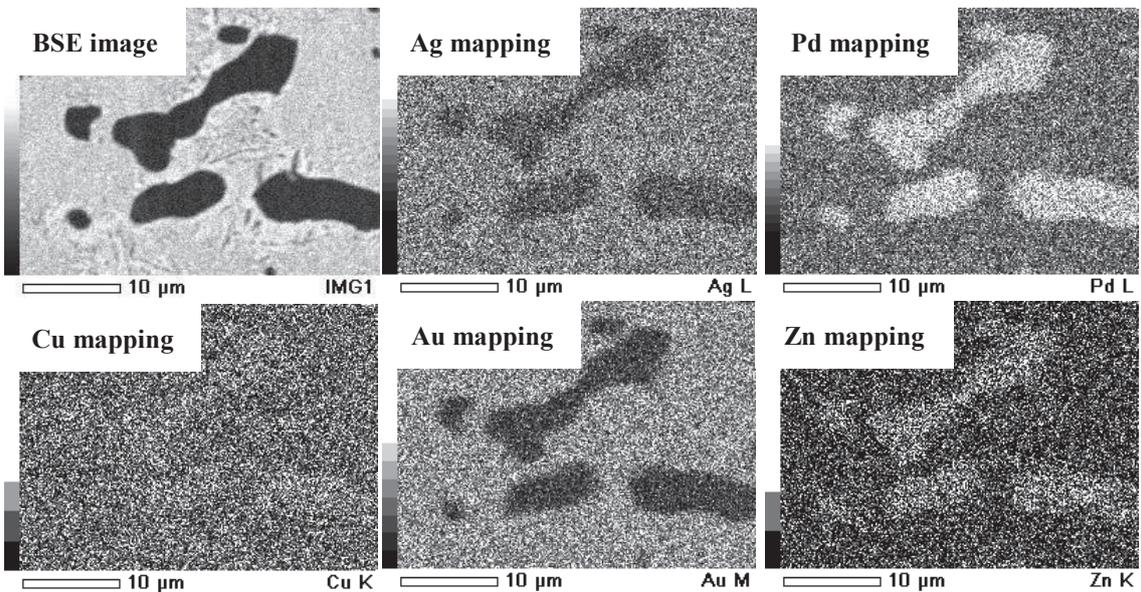


図2 BSE image and results of EDX analysis on specimen surface of ST<sub>AS/3.6ks</sub>

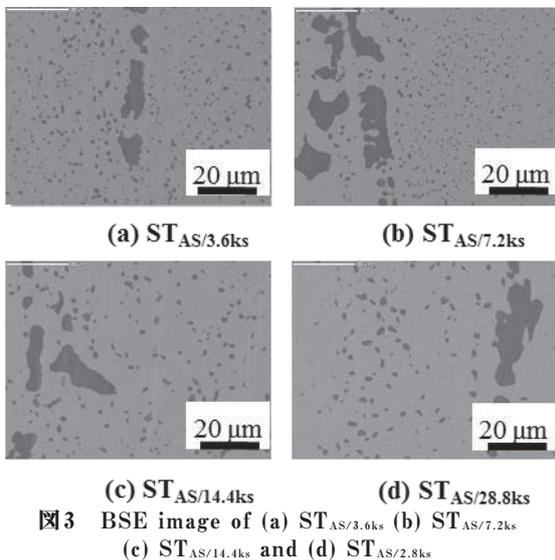


図3 BSE image of (a) ST<sub>AS/3.6ks</sub> (b) ST<sub>AS/7.2ks</sub>  
(c) ST<sub>AS/14.4ks</sub> and (d) ST<sub>AS/28.8ks</sub>

およびKey Diagram (KD)を示す。BFより、母相の $\alpha$ 相中に長軸:100 nmおよび短軸:数nm程度の微細なラス状析出物の存在が確認できる。SADPよりL1<sub>0</sub>型の $\beta'$ 相の析出物であることが確認できる。ST<sub>AS/3.6ks</sub>において析出する $\beta'$ 相は、固溶して過飽和になったCuが、焼き入れ時にfcc母相中に格子整合性を有して微細に析出し、この場合、格子ミスマッチの大きいc軸方向には薄い析出物となると報告されている<sup>6)</sup>。

図5にST<sub>AS/28.8ks</sub>におけるTEM観察によるBF、

SADPおよびKDを示す。BFでは母相中の析出物は不明瞭である。SADPより $ST_{AS/3.6ks}$ と同様に $L1_0$ 型の $\beta'$ 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る。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においては $\beta'$ 相の析出物は、3.6ks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、 $\beta'$ 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。

図6にASおよび溶体化処理時間を変化させた $ST_{AS/3.6ks}$ 、 $ST_{AS/7.2ks}$ 、 $ST_{AS/14.4ks}$ 、 $ST_{AS/28.8ks}$ および $ST_{LRS/3.6ks}$ におけるX線回折結果を示す。ASでは、 $\alpha_1$ 相、 $\alpha_2$ 相および $\beta$ 相の回折ピークが確認できる。溶体化処理を施した場合には、 $\alpha$ 相および $\beta$ 相の回折ピークのみが確認できる。一般的に、格子定数の小さいCuを多く含む $\alpha_1$ 相と $\alpha_2$ 相が固溶し、 $\alpha$ 相へ変態したため、同相は $\alpha_2$ 相に比べ高角度側へシフトする<sup>7)</sup>。すなわち、受け入れまま材であるASのミクロ組織は、上述するようにfcc構造を呈するCu-richの $\alpha_1$ 相、Ag-richの $\alpha_2$ 相およびPdCu系の金属間化合物である $\beta$ 相の3相から構成され、同材料に溶体化処理を施した場合には、 $\alpha$ 相およびPdCu系の金属間化合物である $\beta$ 相および $L1_0$ 型規則相である準安定 $\beta'$ 相の3相から構成されると考えられる。

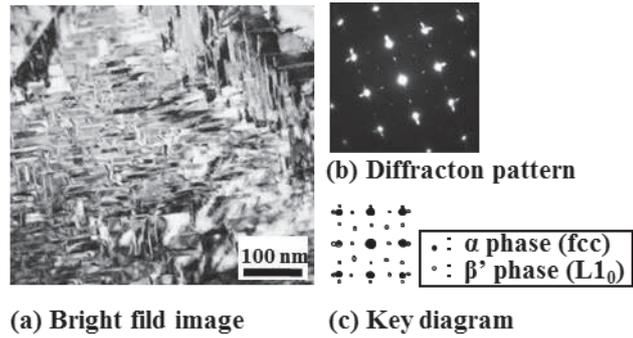


図4 Results of TEM observation of  $ST_{AS/3.6ks}$ : (a) bright field image, (b) diffraction pattern and (c) key diagram. Beam direction is parallel to  $[100]$ .

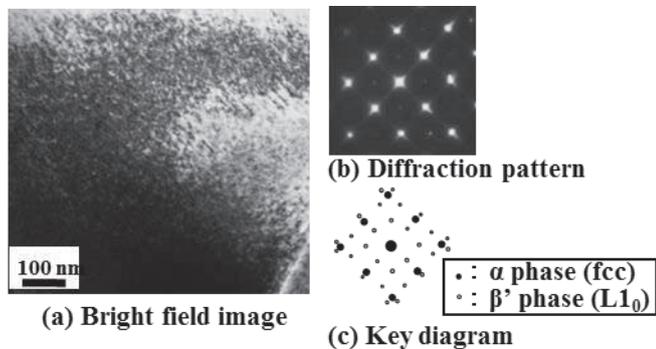


図5 Results of TEM observation of  $ST_{AS/28.8ks}$ : (a) bright field image, (b) diffraction pattern and (c) key diagram. Beam direction is parallel to  $[100]$ .

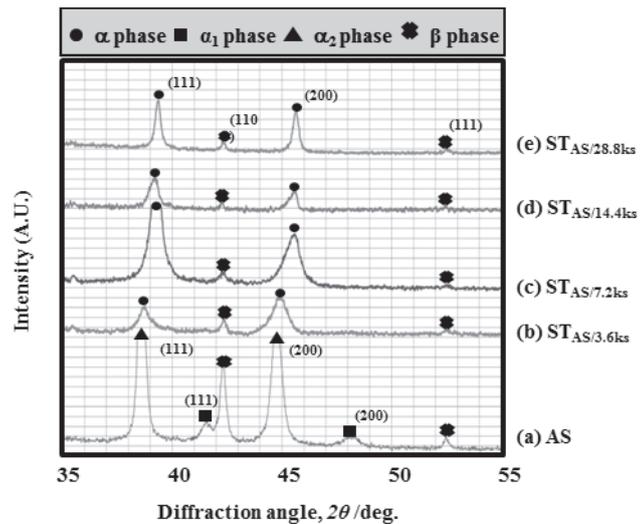


図6 XRD profiles of (a) AS, (b)  $ST_{AS/3.6ks}$ , (c)  $ST_{AS/7.2ks}$ , (d)  $ST_{AS/14.4ks}$ , and (e)  $ST_{AS/28.8ks}$ .

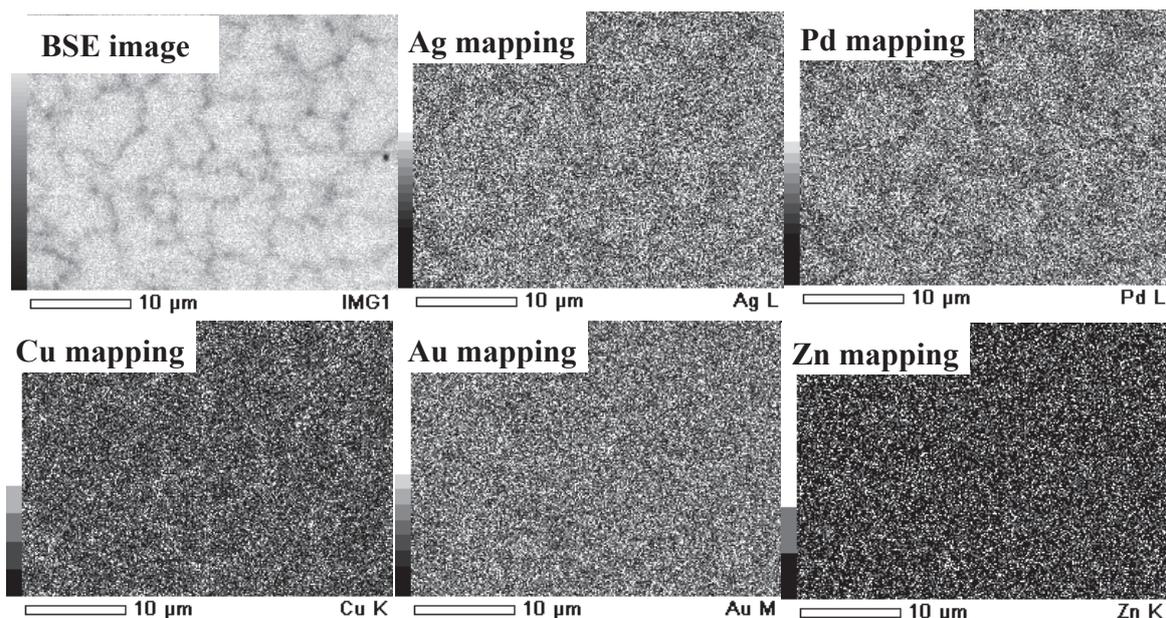


図7 BSE image and results of EDX analysis on specimen surface of LRS.

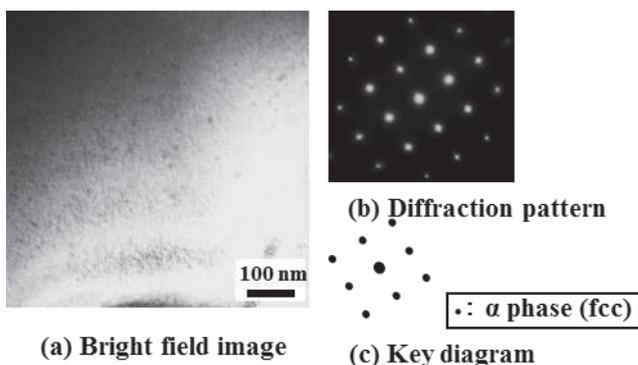


図8 Results of TEM observation of LRS: (a) bright field image, (b) diffraction pattern and (c) key diagram. Beam direction is parallel to [100].

図7にLRSにおけるマイクロ組織のBSE像およびEDX結果を示す。LRS材は、比較的粗大なランダム網目構造を呈しており、初晶の $\alpha$ 相が成長し、その界面において添加元素の濃度差を生じることから、同界面には $\alpha_1$ 相および $\alpha_2$ 相が存在していると考えられる。この場合、ASにおいて観察されたPdCu系の粗大な $\beta$ 相は確認することができないため、液体急凝固法により $\beta$ 相の析出が抑制された

と考えられる。図8にLRSにおけるマイクロ組織のTEM観察によるBF、SADPおよびKD示す。BFでは、母相中に析出物は確認できず、SADPよりfcc構造の $\alpha$ 相のみであることがわかる。

図9に $ST_{LRS/3.6ks}$ 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い。このことから、同界面に存在した $\alpha_1$ 相および $\alpha_2$ 相は、 $\alpha$ 相中に固溶したと考えられる。また、さらに溶体化時間を変化させた $ST_{LRS/7.2ks}$ 、 $ST_{LRS/14.4ks}$ 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図10に $ST_{LRS/3.6ks}$ のTEM観察によるBF、SADPおよびKD示す。BFでは、母相中に析出物は確認されず、SADPよりfcc構造の $\alpha$ 相のみであることがわかる。

図11にLRS、溶体化処理時間を変化させた $ST_{LRS/3.6ks}$ 、 $ST_{LRS/7.2ks}$ 、 $ST_{LRS/14.4ks}$ および $ST_{LRS/28.8ks}$ におけるX線回折結果を示す。LRSでは、fcc構造を呈する $\alpha$ 、 $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 相の回折ピークが確認できる。この場合、 $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 相の回折ピークはブロードになっており、凝固ひずみならびに $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 相中の固溶元素濃度量に差があるためと考えられる。 $ST_{LRS/28.8ks}$ は、ほぼ $\alpha$ 相で構成されており、

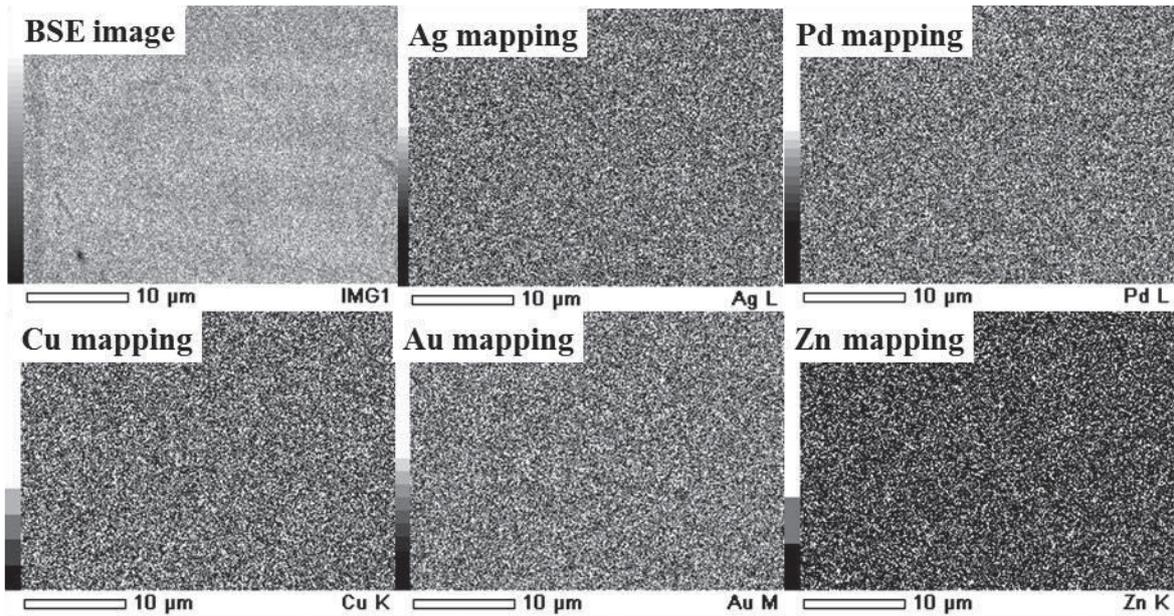


図9 BSE image and results of EDX analysis on specimen surface of  $ST_{LRS/3.6ks}$ .

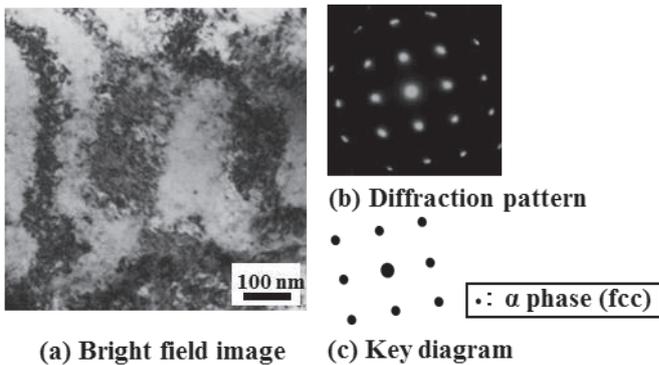


図10 Results of TEM observation of  $ST_{LRS/3.6ks}$ : (a) bright field image, (b) diffraction pattern and (c) key diagram. Beam direction is parallel to [100].

ため、母相の $\alpha$ 単相のみとなり、溶体化処理時間の増加に伴い、準安定 $\beta'$ 相が析出すると考えられる。しかしながら、この点に関しては今後さらなる調査・検討が必要である。

### 3.2 機械的強度

図12にASおよびLRSならびに溶体化処理時間を変化させた $ST_{AS/3.6ks}$ 、 $ST_{AS/7.2ks}$ 、 $ST_{AS/14.4ks}$ 、 $ST_{AS/28.8ks}$ 、 $ST_{LRS/3.6ks}$ 、 $ST_{LRS/7.2ks}$ 、 $ST_{LRS/14.4ks}$ および $ST_{LRS/28.8ks}$ におけるピッカース硬さ(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

$\beta$ 相の回折ピークは確認できない。しかし、 $ST_{LRS/3.6ks}$ のXRD結果では、 $\alpha$ および若干の $\alpha_2$ 相が確認できる。この溶体化処理時間では、Cu-rich相である $\alpha_1$ 相が残存している可能性が示唆される。すなわち、LRSのミクロ組織は、fcc構造を呈する $\alpha$ 相、Cu-richの $\alpha_1$ 相およびAg-richの $\alpha_2$ 相の3相から構成され、溶体化処理時に $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 相が固溶する

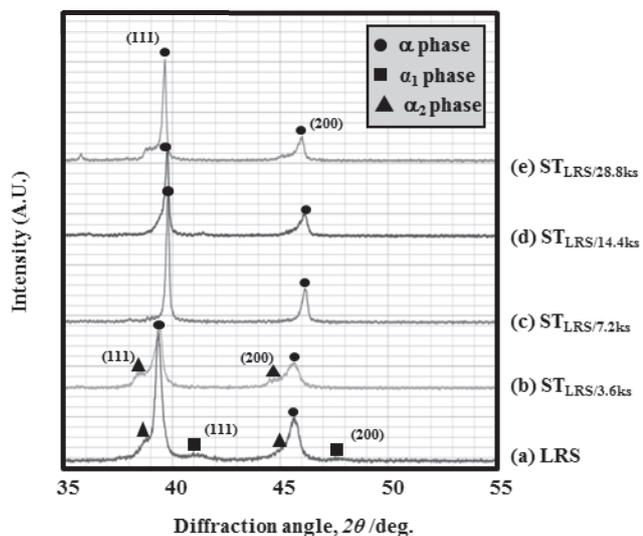


図11 XRD profiles of (a) LRS, (b)  $ST_{LRS/3.6ks}$ , (c)  $ST_{LRS/7.2ks}$ , (d)  $ST_{LRS/14.4ks}$ , and (e)  $ST_{LRS/28.8ks}$ .

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 $\alpha_1$ 相および一部の $\beta$ 相が $\alpha$ 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<sup>7)</sup>が、前節で述べたように、本研究では $\alpha$ 相中に $\beta'$ 相が微細析出していた。 $\beta'$ 相が母相中に高密度で析出することで、転位の移動に対する障害となる析出強化メカニズムが本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、 $\alpha$ 相中の微細な $\beta'$ 相は減少し、残存する粗大な $\beta$ 相の成長が顕在化することで、ビッカース硬さの減少が生じを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( $\tau_0$ )が必要となる。さらに、第二相粒子がマイクロ組織中に高密度に析出するほど、 $\tau_0$ 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 $\beta'$ 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におけるビッカース硬さは約HV 230であり、本供試材の中でLRSのビ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ビ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 $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 相が $\alpha$ 相中に固溶し、 $\alpha$ 単相へと相変態したが、ビ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ビ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 $\alpha$ 相の粗大化に起因すると考えられる。

### 3. 結言

市販の歯科用銀合金であるAg-20mass%Pd-14.5mass%Cu-12mass%Au合金に対し、液体急冷凝固法を用いることで、同合金を単相組織化し、さらにその後の溶体化処理時間を変化させた場合における機械的性質に及ぼす溶体化処理の影響について調査・検討を行った結果、以下の結言を得た。

1. ASのマイクロ組織は、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ および $\beta$ 相で構成されている。ASは、その後の溶体化処理により、 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\beta'$ 相の相構成へ遷移する。LRSのマイクロ組織は、 $\alpha$ 、 $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 相のみで構成されており、 $\beta$ 相は認められない。LRSのマイクロ組織は、その後の溶体化処理により、 $\alpha$ 単相組織へ遷移する。
2. ASに存在する、数十 $\mu\text{m}$ 程度の粗大 $\beta$ 相は、長時間の高温溶体化処理によってさらにやや粗大化し、数 $\mu\text{m}$ 程度の $\beta$ 相は固溶する。

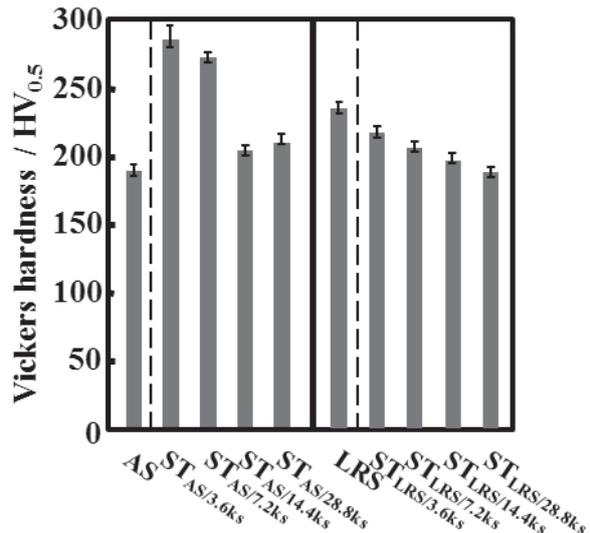


図12 Vickers hardness of AS,  $ST_{AS/3.6ks}$ ,  $ST_{AS/7.2ks}$ ,  $ST_{AS/14.4ks}$ ,  $ST_{AS/28.8ks}$ , LRS,  $ST_{LRS/3.6ks}$ ,  $ST_{LRS/7.2ks}$ ,  $ST_{LRS/14.4ks}$ , and  $ST_{LRS/28.8ks}$ .

3.  $ST_{AS/3.6ks}$ では、 $\alpha$ 相中に長軸100 nmおよび短軸10 nm程度の $\beta'$ 相(L1<sub>0</sub>型)の整合析出が起こるが、さらに溶体化処理時間が増加するに従い、同相は逆に減少する。
4.  $\beta$ 相が存在しないLRSおよび溶体処理を施した同材のHVは、Asおよび溶体処理を施した同のそれより全体的に小さい。このことより、 $\alpha$ 相、 $\alpha_1$ 相および $\alpha_2$ 相による固溶強化の寄与度は、 $\beta'$ 相の析出強化の寄与度と比較して、小さいことが考えられる。

#### 参考文献

- 1) S. Takahashi, M. Niinomi, H. Fukui, T. Tsutsui, J. Hasegawa, L. Wang, and K. Narit: J. Jpn. Soc. Dental Mat. Devices, 17(1998) 191-199.
- 2) T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai<sup>1</sup>, W. Kawagishi, and H. Fukui: J. Japan Inst. Metals, 72(2008) 63-71.
- 3) H. Fukui, R. Shinoda, M. Mukai, K. Yasue, and J. Hasegawa: J. Jpn. Soc. Dental Mat. Devices 11(1992) 141-148.
- 4) H. Fukui: Kinzoku Mat. Sci. Tech. 77(2007) 167-172.
- 5) Y. Tanaka, H. J. Seol, T. Ogata, E. Miura, T. Shiraishi, and K. Hisatsune: J. Jpn. Soc. Dental Mat. Devices 22(2003) 69.
- 6) H. J. Seol, G. C. Kim, K. H. Son, Y. H. Kwon, and H. I. Kim: J. Alloy Compd., 387(2005) 139-146.
- 7) H. J. Seol, G. C. Kim, K. H. Son, Y. H. Kwon, and H. I. Kim: J. Alloy Compd. 387(2005) 139-146.

