

## 学位論文内容の要旨

愛知学院大学

論文提出者

梶村 豊彦

論文題目

溶体化処理による歯科鑄造用金銀パラジウム合金のマイクロ組織変化と機械的性質および電気化学的性質

歯科鑄造用 12%金銀パラジウム合金は、保険適用合金として、歯科修復用合金として広く応用されている。本合金は溶体化・時効処理により機械的強度が上昇する時効強化型の合金であるが、1073 K 以上の高温溶体化処理を施した場合、溶体化・時効処理した場合とほぼ同等の機械的性質が得られることが報告されている。この特異強化メカニズムについては、未だ不明な点が多い。

本研究は、高温溶体化処理でのマイクロ組織変化からこの強化機構を解明することである。また、このマイクロ組織の変化が摩擦摩耗特性、機械的性質および腐食特性に及ぼす影響を系統的に調査し、本合金修復物の信頼性向上に寄与することを目的とした。

以下に本研究における実験と成果を要約する。

実験 1 として、熱処理条件による歯科鑄造用金銀パラジウム合金のマイクロ組織と摩擦摩耗特性との関係を検討した。

この結果、熱処理条件による本合金の各溶液による腐食特性は、熱処理条件によって大きな影響を受けないことが確認された。しかし、全ての熱処理材における摩耗重量減少量は蒸留水、0.9%NaCl 水溶液、3%NaCl 水溶液および人工唾液の順に減少した。摩擦摩耗粉の大きさは、673K での時効処理材が 1073WQ 材および 1123WQ 材と比較し最も小さい。

また、この摩耗形態は、凝着摩耗におけるシビア摩耗であり、全摩耗重量減少量は、接触面の表面粗さに依存する傾向を示した。

以上の結果から、本合金修復物の摩擦摩耗の観点から考慮すると、時効処理して使用するのが望ましい。

実験2として、特異強化機構に影響を与える構成相を特定するためには、 $\alpha$ 単相の凝固組織の試料が必要である。その目的のために、液体急冷凝固法(LRS)で融解し試料合金を溶製した。その結果、本法による凝固組織はX線回折、SEMおよびTEM観察結果からfcc-typeの $\alpha$ 単相組織であることが確認された。

実験3として、冷却速度と凝固組織との関係および凝固組織が機械的性質に及ぼす影響について検討するため、本系合金を遠心鋳造法(CC材)および液体急速凝固法(LRS材)で融解した凝固組織から比較検討した。

CC材は、凝固組織に数10 $\mu\text{m}$ 程度の粗大な $\beta$ 相が存在し、硬さは向上する。この $\beta$ 相は、長時間の溶体化によってさらに粗大化し、数 $\mu\text{m}$ 程度の小さい粒径の $\beta$ 相は固溶し、硬さは低下する。一方、溶体化処理の初期段階においては、母相中に長軸100nm:短軸10nm程度の $L1_0$ 型規則相である準安定な微細 $\beta'$ 相の析出が起こり硬さは向上するが、長時間の溶体化によってこの $\beta'$ 相は再び固溶して、硬さは著しく低下する。

一方、LRS材には $\beta$ 相が存在せず、 $\alpha$ 相、 $\alpha_1$ 相および $\alpha_2$ 相で構成されている。この組織は、溶体化処理により $\alpha$ 単相へ遷移し硬さは低下する。CC材の溶体化処理材に比べて、LRS材およびLRS溶体化材の硬さおよび引張強さは全体的に小さい。この結果から、 $\alpha$ 相、 $\alpha_1$ 相および $\alpha_2$ 相による固溶

強化の寄与度は、 $\beta'$  相の析出寄与度に比較して小さいことが示唆される。これらの結果から、 $L1_0$  型規則相である準安定 $\beta'$  相の析出が溶体化処理における本系金銀パラジウム合金の特異強化メカニズムである。

次に時効処理の場合について検討した。

as-receive を溶体化・時効処理を施した場合、数 10 nm 程度の  $L1_0$  型規則相 $\beta'$  相が母相全体に析出し、析出強化を引き起こす。しかし、LRS 材を溶体化・時効処理した場合、母相に数 100 nm 程度の金属間化合物である $\beta$  相 (PdCu 系) が確認された。しかし、数 $\mu\text{m}$  程度の粗大な $\beta$  相は確認できなかった。この結果、LRS 材の時効硬化は、 $\beta$  相の析出によるものである。

溶体化処理により、硬さは低下したのは微細な $\beta$  相が固溶したためと推察される。

実験 4 では、 $\beta$  相の析出挙動を解明した。液体急冷凝固法で作製した合金は $\beta$  相が存在しない凝固組織である。この合金を、1323K で再融解し、水冷凝固と空冷凝固の 2 条件による凝固条件の比較から $\beta$  相の生成挙動を検討した。比較検討のため、 $\beta$  相が最初からある as-received 試料 (1323WQ) についても検討した。

その結果、as-received 試料を 1323WQ で融解・水冷凝固した凝固組織には $\beta$  相が析出した。すなわち、1323 K の融解温度では as-received 試料に存在する粗大な $\beta$  相は、溶解できず母相に固溶しない。さらに、高温溶体化処理でも $\beta$  相は固溶せず硬さは向上した。

LRS材を融解・水凝固(1323WQ-LRS試料)のマイクロ組織は、 $\alpha$ 相、 $\alpha_1$ 相および $\alpha_2$ 相からなり、 $\beta$ 相は同定されない。この $\beta$ 相は、高温溶体化処理でも同定されず、硬さは低下した。一方、LRS材を融解・空凝固(1323<sub>LRS</sub>-ACS試料)は、1323WQと同様、 $\beta$ 相の析出を認めた。この結果、出発材料に $\beta$ 相が存在しない場合でも、凝固速度が遅いと $\beta$ 相が冷却過程で析出することが判明した。空凝固で析出した $\beta$ 相は、高温溶体化処理でも消失せず硬さを向上させ、粗大な $\beta$ 相が存在する場合は、高温溶体化処理では均一化ならず、その後の高温溶体化処理によって特異硬化を惹起させる。

実験5では、Cu/Ag量比率が異なる金銀パラジウム合金の高温溶体化処理における電気化学的腐食特性について検討した。金銀パラジウム合金は、Au : 12 mass%以上、Pd : 20 mass%以上およびAg : 40 mass%以上と規定されており各メーカーはAg量とCu量の比率を工夫して特徴を出している。

本章では、Cu/Ag量比率が異なる金銀パラジウム合金の溶体化処理条件と腐食特性との関係をアノード分極測定から検討した。

その結果、本組成範囲でのCu/Ag量比率におけるマイクロ組織は、 $\alpha_1$ 相、 $\alpha_2$ 相、および $\beta$ 相の三相より構成されていることが判明した。また、Cu/Ag量比率は、立ち上がり電位に変化を与えるものの、SEM観察から耐食性の影響は確認できない。しかし、1023 Kおよび1123 Kでの溶体化処理で、いずれの合金も電位が向上した。このことから推察して、Agが $\alpha_1$ 相中に固溶して $\alpha_1$ 相の電位を上昇させ、Cuが $\alpha_2$ 相中に固溶して $\alpha_2$ 相の電位を低下させる

ため、二相間の電位差が減少して耐食性が向上する。また、合金組織を構成している $\alpha_1$ 相、 $\alpha_2$ 相、 $\beta$ 相の三相中では、Cu-richな $\alpha_1$ 相が最も電位が低く、次いで $\alpha_2$ 相、 $\beta$ 相の順に電位が高いことが判明した。さらに、金量 20 mass%の合金は、電位が上昇し耐食性は向上した。これは、 $\alpha_1$ 相中に金が固溶した結果である。

実験 6 では、単相化した液体急冷凝固法による凝固組織の腐食特性を検討した。その結果、単相の凝固組織は、二相以上からなる組織と比較して耐食性は大幅に向上することが判明した。

これら一連の研究から、高温溶体化処理は時効処理なしに強度を向上させ、耐食性の向上に寄与する。高温溶体化処理における特異硬化メカニズムは、 $\beta$ 相が存在する母相からの $\beta'$ 相の析出によるものである。しかし、凝固組織に $\beta$ 相がない場合でも、通常の冷却速度条件では凝固過程で $\beta$ 相が析出する。さらに、 $\beta$ 相の存在する凝固組織は、高温溶体化処理において $\beta'$ 相を析出させて特異硬化を起こすことを解明した。

これら研究結果から、保険適用合金として広く使用されている金銀パラジウム合金修復物は、時効処理しなくても 1123 K で溶体化処理すると伸びを減少させずに強度を向上させ、腐食特性をも向上させることが判明した。

この成果は、本系合金における鑄造補綴物、特に部分床義歯の維持装置であるクラスプ鉤腕の破折防止、耐久性および耐食性向上に大いに寄与するものである。

(論文内容の要旨)

No. .... 6 .....

愛知学院大学

本論文は、本系合金の信頼性を一層向上させる貴重な知見であり、現状の技工操作への示唆および今後の歯科用合金の開発に大きく貢献しうる成果である。

平成26年 4 月 2 日