

〔原著〕 松本歯学 14: 208~217, 1988

Key words: 合金 — 熱処理 — 曲げ強さ — かたさ

## 金銀パラジウム合金の熱処理に関する研究

伊藤充雄, 高橋重雄

松本歯科大学 歯科理工学教室 (主任 高橋重雄 教授)

### Study of Heat Treatment for Au-Ag-Pd Alloys

MICHIO ITO and SHIGEO TAKAHASHI

*Matsumoto Dental College, Department of Dental Technology*

*(Chief: Prof. S. Takahashi)*

#### Summary

Au-Ag-Pd casting alloys were heat treated in various atmospheres, and were exposed to air, a reducing agent, and or reduced pressure. We studied the relationship between hardness, bending strength, structure, and oxidation zone.

1). The oxidation zone was formed on the alloy by heat treatment, exposure to air, and reduced pressure.

The oxidation zone, was not formed on the alloy by heat treatment in the reducing agent.

2). As the copper and zinc in the alloy were selectively oxidized, age hardening of the oxidation zone did not occur.

Alloy heat treatment in the reducing agent appeared to age harden.

3). Bending strength was affected by oxidation zone.

The more the oxidation zone was increased, the more bending strength was decreased.

4). The bending strength of the high gold and palladium content alloy was superior to that of the heat treatment.

#### 結 言

鑄造用金銀パラジウム合金は修復物として口腔内に装着する場合、溶体化処理あるいはさらに硬化処理を行う。この溶体化処理温度は700℃~900℃と高温であるために処理された補綴物の表面は黒色の酸化が認められる。この酸化物は銅

を中心としたものであり、表層はCuO, Cu<sub>2</sub>Oの2種類の酸化物よりなっていることが報告されている<sup>1)</sup>。この選択酸化にともなって表面には銅の濃度変化がおこり、一種の偏析的な相を形成する。この現象にともなって、表層部での硬化特性が認められないことも報告されている<sup>2,3)</sup>。このように機械的性質に差が生じることは材料学上好ましくはない。したがって、大野は微量金属元素の添加と耐高温酸化性の関係について検討し、Si, Be,

Alが優れていることを報告している<sup>4)</sup>。このような合金の成分による酸化の抑制は良い方法であるが、しかし、合金の機械的性質に対する影響も考えなければならない。この点を考慮し、著者らは熱処理する雰囲気還元性にすることによって合金の酸化状態を減少させ、機械的性質に対する影響について検討した結果を報告する。

材料および方法

実験は表1に示す貴金属含有量が32, 40, 45%と異なる铸造用金銀パラジウム合金(石福社製)3種類を用いた。以下、合金の表示は略号のS, S20, H<sub>2</sub>とする。曲げ強さの測定に供した試験片は長さ25 mm, 幅5 mmとし厚さをそれぞれ0.5, 0.8, 1.5 mmとなるように铸造によって作製した。铸造は铸型温度650℃に加熱後、遠心铸造機(Kerr社製)により行った。铸造した試験片はサンドブラスト処理後、次の条件によりそれぞれ熱処理を行った。合金SとH<sub>2</sub>は溶体化処理温度900℃, 合金S20は850℃でそれぞれ3時間加熱後、水中急冷した。硬化処理は350℃で3時間加熱後、水中急冷した。また、加熱する雰囲気としては、1)大気中(図中の表示はin air), 2)陶材焼成炉を用い、27"Hg減圧下にて処理(図中の表示は27"Hg), 3)還元材であるCaSiを用いて処理(密封容器を使用した。図中の表示はD, O), これら3条件にて行った。処理後、試験片を注水下で横断し、エポキシ樹脂にて包埋固定した。

かたさ測定は樹脂で包埋固定した試験片の最終研磨をバフにて仕上げを行い、マイクロピッカーかたさ測定機(島津社製)を用い、荷重100 g, 荷重負荷時間15秒にて行った。測定位置は表面より0.03 mmの部位を測定し、0.05 mm間隔で深部方向に測定した。

曲げ強さはオートグラフIS5000(島津社製)を用い、支点間距離20 mm, 荷重速度0.5 mm/minで行った。

試験片は、X線マイクロアナライザーV型(日立社製)によってAu, Cu, Pd, Zn, Ag, Oについての面分析を行った。

組織観察は、かたさを測定した試験片を30%の硝酸溶液でエッチングして行った。

結 果

1. かたさ測定

各合金S, S20, H<sub>2</sub>をそれぞれの条件で熱処理を行い、かたさを測定した。測定部位と熱処理雰囲気については測定値の分散分析を行い、寄与率を算出した。表2は各合金に対する分散分析の結果で試験片の表面からの距離が1%の危険率で12.1%の寄与率を示し、熱処理雰囲気条件(大気中, 減圧中, 還元剤中)では1%の危険率で寄与率は77.0%で有意性が認められた。さらに、表面からの距離と処理雰囲気条件との交互作用に1%の危険率で9.6%の寄与率でそれぞれ有意性が認められた。この有意性が認められた結果を図1に示す。この図によると铸放しのかたさの平均値は

表1: 铸造用金銀パラジウム合金の組成

合金名	組 成 (%)				
	Au	Ag	Pb	Cu	その他
合金S	12.0	57.8	20.0	9.9	0.3
合金S20	20.0	44.0	20.0	14.9	1.1
合金H <sub>2</sub>	20.0	39.0	25.0	15.0	1.0

(メーカー表示)

表2: かたさについての分散分析結果

因 子	合 金 の 種 類		
	合金S	合金S20	合金H <sub>2</sub>
A: 表面からの距離	12.2**	43.6**	21.7**
B: 各処理条件	77.0**	38.4**	55.2**
A×B: 交互作用	9.5**	16.0**	18.2**
e: 誤 差	1.3	2.0	4.9

\*\* : 1%の危険率

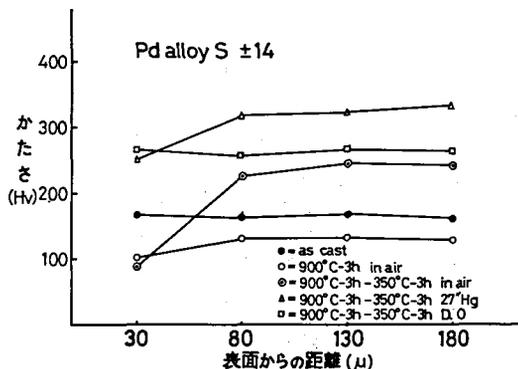


図1: 合金Sの各処理条件とかたさとの関係 (±14: 偏差)

165 Hv であり、溶体化処理した場合は表面から 0.03 mm で 101 Hv, 0.08 mm 以上の内部のかたさは 130 Hv であった。つぎに、溶体化と硬化処理を大気中にて行った場合、表面から 0.03 mm でのかたさは 87 Hv, 表面から 0.08 mm 以上の内部のかたさの平均値は 236 Hv であった。減圧中で処理した表面から 0.03 mm のかたさは 252 Hv, 0.08 mm 以上の内部のかたさの平均値は 325 Hv であった。一方、還元剤中では表面より 0.03 mm の測定値は 262 Hv, 0.08 mm 以上のかたさの平均値と同じであった。これらの結果から合金 S を大気中で処理した表層部のかたさがもっとも小さく、87 Hv であった。また、表層部と内部のかたさの差が認められなかったのは還元剤中で処理した場合であった。

合金 S20 は試験片の表面からの距離が 1% の危険率で寄与率 43.6% であった。処理条件においては 1% の危険率で寄与率 38.4% であり、この両者の交互作用は 1% の危険率で 16% の寄与率でそれぞれ有意性が認められた。図 2 は測定値を示す。鑄放しのかたさの平均値は 220 Hv であり、溶体化処理した試験片の表面より 0.03 mm のかたさは 98 Hv, 0.08 mm 以上の内部のかたさの平均値は 216 Hv であった。大気中で溶体化と硬化処理を行った試験片の表面から 0.03 mm のかたさは 115 Hv, 0.08 mm 以上の内部のかたさの平均値は 296 Hv であった。この処理を減圧下で行った場合、表面から 0.03 mm では 138 Hv, 0.08 mm 以上の内部では 311 Hv であった。

還元剤中で処理した試験片の表層部 0.03 mm では 321 Hv, 0.08 mm 以上の内部では 322 Hv であった。以上の結果から合金 S20 を大気中で処理することによりかたさは 98 Hv と最低値を示した。

合金 H<sub>2</sub> のかたさは試験片表面からの距離が危険率 1% で寄与率 21.7% であり、各処理条件が危険率 1% で寄与率 55.2%、両者の交互作用が危険率 1% で寄与率 18.2% とそれぞれに有意性が認められた。図 3 にその測定値を示す。鑄放しのかたさの平均値は 264 Hv, 溶体化処理した試験片での表面から 0.03 mm では 93 Hv, 0.08 mm 以上の内部では 170 Hv であった。溶体化と硬化処理を大気中で行った場合、表面より 0.03 mm の部位は 100 Hv, 0.08 mm 以上の内部では 295 Hv であった。

この処理を減圧下で行った場合、0.03 mm では 252 Hv, 内部では 325 Hv であった。還元剤中で処理した場合、表面から 0.03 mm では 284 Hv, 0.08 mm 以上の内部では 265 Hv であった。以上の結果から大気中で処理した表面のかたさは内部のかたさよりかなり小さいものであった。

2. 曲げ強さの測定

合金 S の曲げ強さを測定し、その値を分散分析した結果を表 3 に示す。処理条件、肉厚、そして

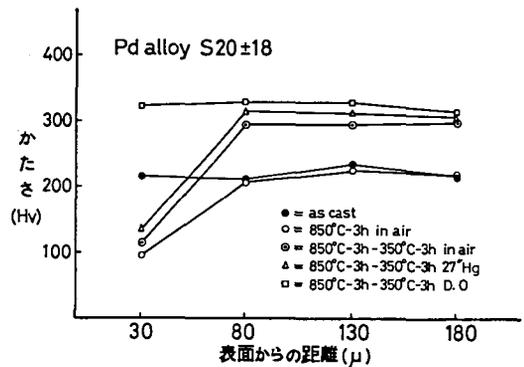


図 2：合金 S20 の各処理条件と かたさの関係 (±18: 偏差)

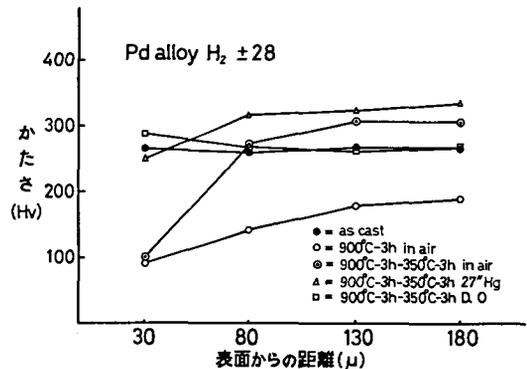


図 3：合金 H<sub>2</sub> の各処理条件と かたさの関係 (±28: 偏差)

表 3：曲げ強さについての分散分析結果

因 子	合 金 の 種 類		
	合金 S	合金 S20	合金 H <sub>2</sub>
A：表面からの距離	64.0 ***	58.0 ***	71.0 ***
B：各処理条件	24.9 ***	21.5 ***	17.9 ***
A × B：交互作用	5.2 ***	3.1	2.1 *
e：誤 差	5.9	17.4	9.0

\*：5%の危険率 \*\*：1%の危険率

処理条件と肉厚との交互作用は危険率1%でそれぞれの寄与率が64.0%, 24.9%, 5.2%で有意性が認められた。測定結果を図4に示す。肉厚0.5mmの試験片における鑄放しの曲げ強さは47 Kg/mm<sup>2</sup>、溶体化処理した場合は40 Kg/mm<sup>2</sup>であった。大気中で溶体化と硬化処理した曲げ強さは73 Kg/mm<sup>2</sup>、還元剤中で同様な処理をした場合は94 Kg/mm<sup>2</sup>、減圧中では63 Kg/mm<sup>2</sup>であった。肉厚0.8mmの試験片における鑄放しの曲げ強さは70 Kg/mm<sup>2</sup>、溶体化処理した場合は46 Kg/mm<sup>2</sup>であった。大気中で溶体化と硬化処理した曲げ強さは93 Kg/mm<sup>2</sup>、還元剤中で同様な処理をした場合は104 Kg/mm<sup>2</sup>、減圧中では109 Kg/mm<sup>2</sup>であった。肉厚1.5mmの試験片の曲げ強さは各処理ともに114~120 Kg/mm<sup>2</sup>と熱処理雰囲気による差は認められなかった。以上の結果からどの処理条件においても0.5mmの試験片がもっとも曲げ強さは小さいものであった。

合金S20の曲げ強さは、処理条件、肉厚がそれぞれの寄与率が58.0%, 21.5%で危険率1%で有意性が認められた。またこれらの交互作用には有意性は認められなかった。その有意性が認められた測定値について図5に示す。

肉厚0.5mmの試験片の鑄放しの曲げ強さは102 Kg/mm<sup>2</sup>、溶体化処理では88 Kg/mm<sup>2</sup>であった。大気中で溶体化と硬化処理を行った場合は108 Kg/mm<sup>2</sup>であり、還元剤中で同様な処理をした曲げ強さは118 Kg/mm<sup>2</sup>、また減圧中では113 Kg/mm<sup>2</sup>であった。肉厚0.8mmの試験片の鑄放しの曲げ強さは111 Kg/mm<sup>2</sup>であり、溶体化処理では96 Kg/mm<sup>2</sup>であった。大気中で溶体化と硬化処理を行った場合の曲げ強さは130 Kg/mm<sup>2</sup>であり、還元剤中で同様な処理を行った曲げ強さは155 Kg/mm<sup>2</sup>、減圧中では135 Kg/mm<sup>2</sup>であった。1.5mmの肉厚の試験片における鑄放しの曲げ強さは115 Kg/mm<sup>2</sup>、溶体化処理では100 Kg/mm<sup>2</sup>であった。大気中で溶体化と硬化処理を行った場合の曲げ強さは139 Kg/mm<sup>2</sup>、還元剤中では162 Kg/mm<sup>2</sup>、減圧中では134 Kg/mm<sup>2</sup>であった。これらの結果から還元剤中で処理した試験片の曲げ強さは他の処理よりも大きいものであった。

H<sub>2</sub>合金の曲げ強さは処理条件、肉厚、および処理条件と肉厚との交互作用が危険率1%で有意性が認められ、それぞれの寄与率は71.0%, 17.9%、

2.1%であった。その測定結果は図6に示す。この図によると、肉厚0.5mmの試験片の鑄放しの曲げ強さは109 Kg/mm<sup>2</sup>、溶体化処理では36 Kg/mm<sup>2</sup>であった。大気中で溶体化と硬化処理を行っ

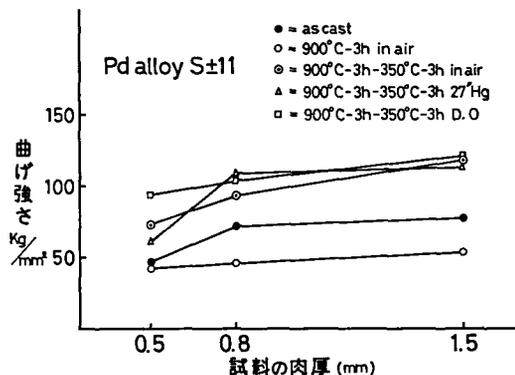


図4：合金Sの各処理条件と曲げ強さとの関係 (±11：偏差)

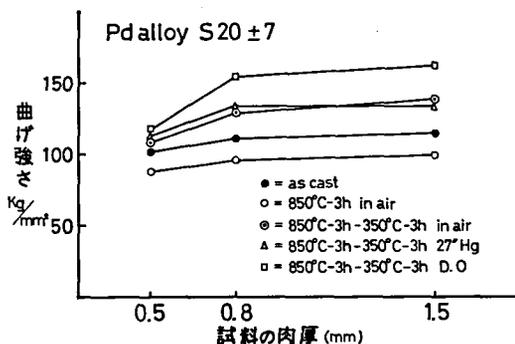


図5：合金S20の各処理条件と曲げ強さとの関係 (±7：偏差)

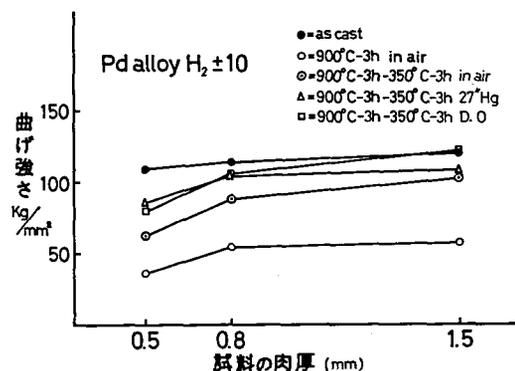


図6：合金H<sub>2</sub>の各処理条件と曲げ強さとの関係 (±10：偏差)

た場合の曲げ強さは $62 \text{ Kg/mm}^2$ であり、還元剤中では $80 \text{ Kg/mm}^2$ 、減圧中では $86 \text{ Kg/mm}^2$ であった。肉厚 $0.8 \text{ mm}$ の試験片の鑄放しの曲げ強さは $114 \text{ Kg/mm}^2$ 、溶体化処理では $55 \text{ Kg/mm}^2$ であった。大気中で溶体化と硬化処理を行った場合の曲げ強さは $89 \text{ Kg/mm}^2$ であり、還元剤中で処理を行った場合は $106 \text{ Kg/mm}^2$ 、減圧中では $105 \text{ Kg/mm}^2$ であった。肉厚 $1.5 \text{ mm}$ の試験片の鑄放しの曲げ強さは $120 \text{ Kg/mm}^2$ 、溶体化処理の $56 \text{ Kg/}$

$\text{mm}^2$ であった。大気中で溶体化と硬化処理をした曲げ強さは $103 \text{ Kg/mm}^2$ 、還元剤中で同様な処理を行った場合は $121 \text{ Kg/mm}^2$ 、減圧中では $108 \text{ Kg/mm}^2$ であった。以上の結果、合金  $\text{H}_2$ は鑄放しの曲げ強さが硬化処理よりも大きい傾向であった。

### 3. X線マイクロアナライザーによる面分析

X線マイクロアナライザーを用いて合金  $\text{H}_2$ のO, Zn, Au, Pd, Agについての面分析を行った。その結果を図7~11に示す。図7は鑄放しの面分

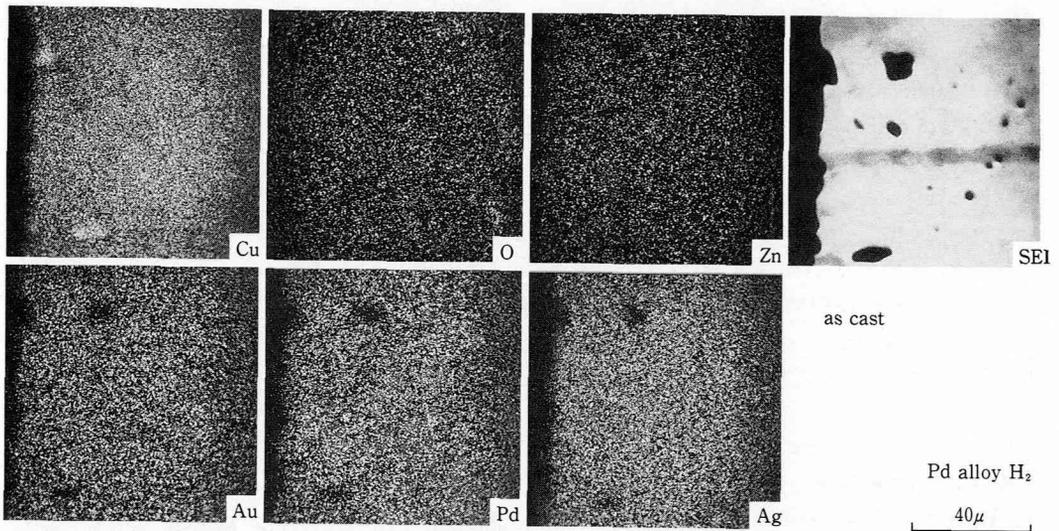


図7：鑄放しの合金 $\text{H}_2$ の面分析

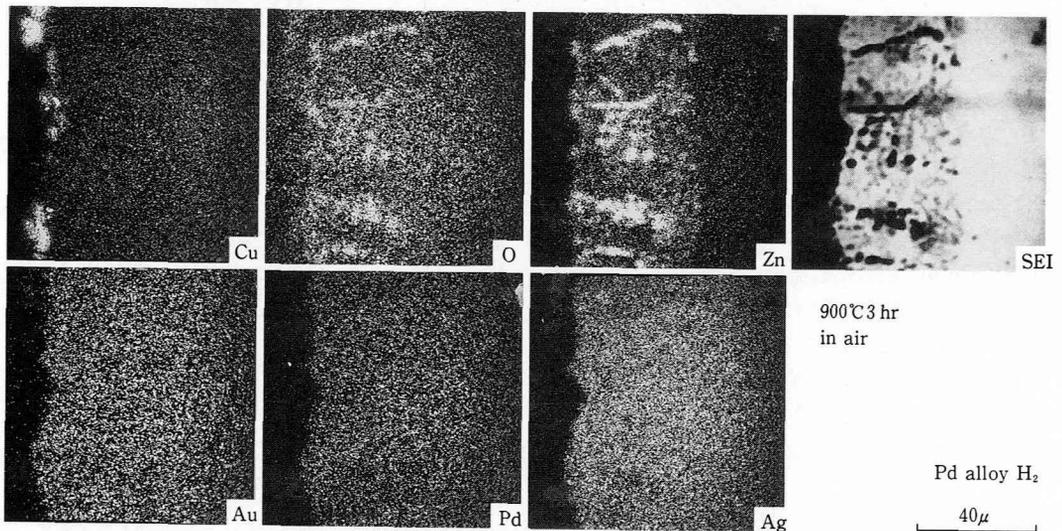


図8：大気中で溶体化処理した合金 $\text{H}_2$ の面分析

析の結果である。図8は大気中で溶体化処理を行った結果である。試験片の表層部にはCuの濃化が認められた。また、内部ではZnの濃化とOの濃化が相対して認められた。図9は大気中で溶体化と硬化処理の結果である。Cuの表層部での濃化とO、Znの内部での濃化が認められる。他の元素については鑄放し状態の試験片と差が認められなかった。図10は減圧下での分析結果であり、大気中と同様な傾向が認められている。しかしなが

ら、大気中と比較してCuの濃化が内部まで進行していない傾向であった。図11は還元剤中で処理した分析結果である。大気中あるいは減圧中で処理を行った試験片とはことなり、O、Cu、Znの濃化は認められなかった。

4. 組織観察

図12~14における組織観察結果を示す。図12は合金Sの各処理と組織を示す。大気中で処理した試験片は表面から約0.08 mmの組織に変化が認

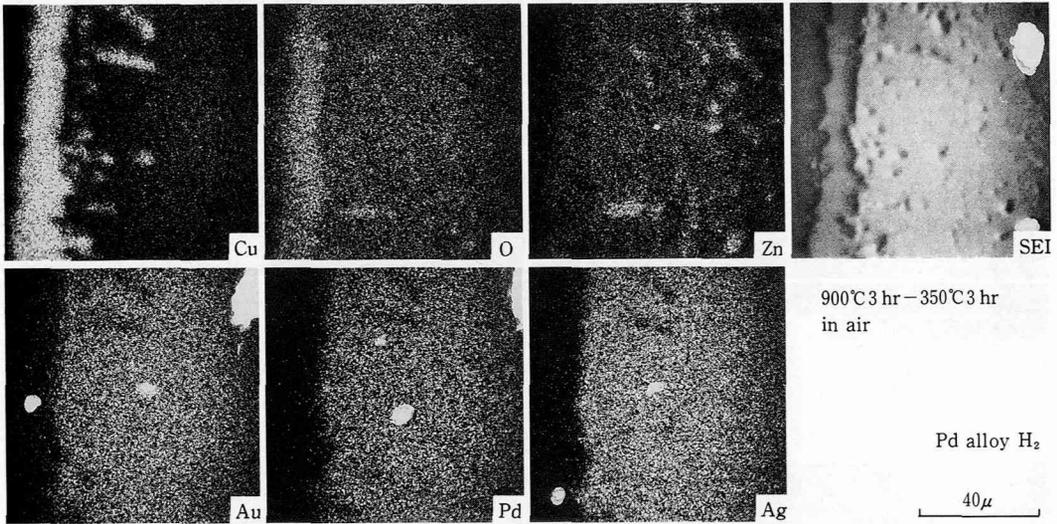


図9：大気中で溶体化と硬化処理した合金H<sub>2</sub>の面分析

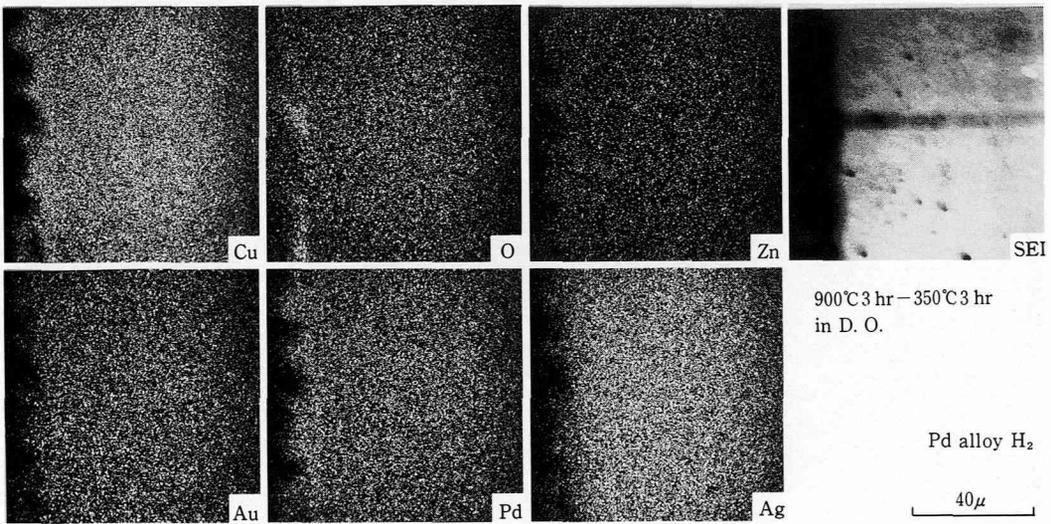


図10：還元剤中で溶体化と硬化処理した合金H<sub>2</sub>の面分析

められた。減圧中で処理した試験片は表面から約0.05 mmの組織に変化が認められた。還元剤中で処理した試験片は表層と内部との組織に変化は認められない。図13は合金S20の組織を示す。大気中

で処理した試験片は表面から約0.06 mmの組織に変化が認められ、減圧下で処理した試験片は表面から約0.05 mmの組織に変化が認められた。還元剤中で処理した場合は組織に変化が認められな

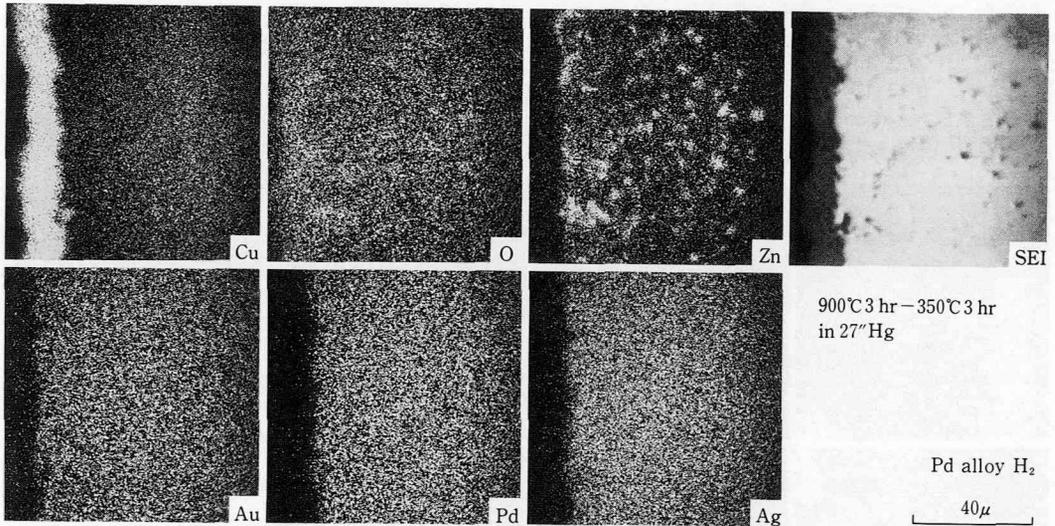


図11：減圧中で溶体化と硬化処理した合金H<sub>2</sub>の面分析

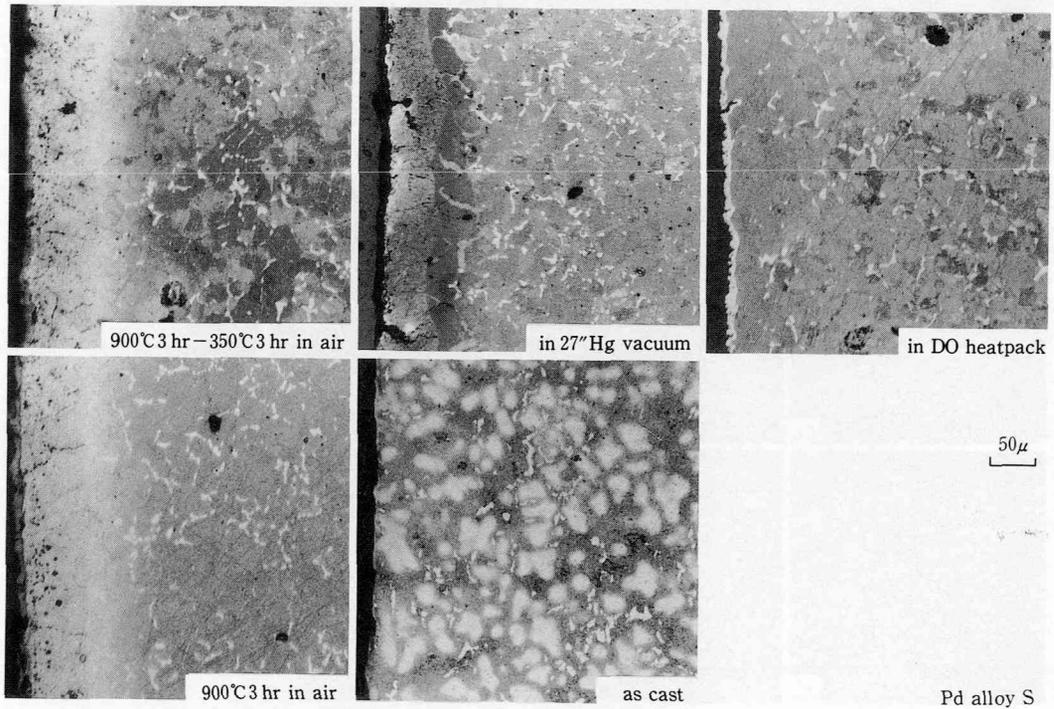


図12：合金Sの組織変化

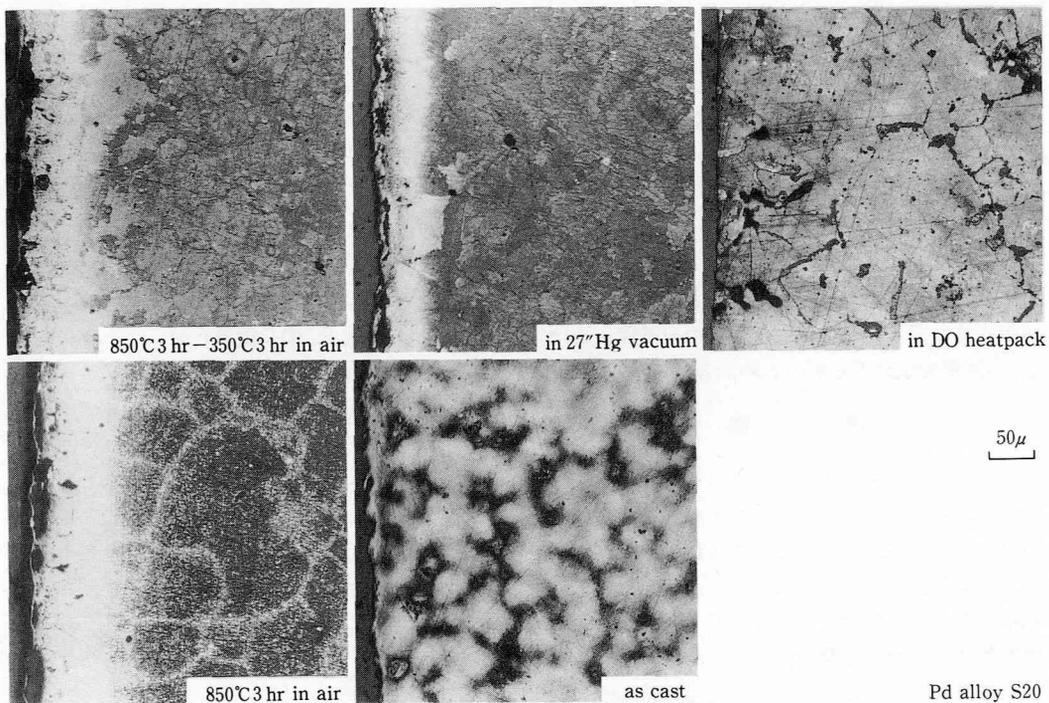


図13：合金S20の組織変化

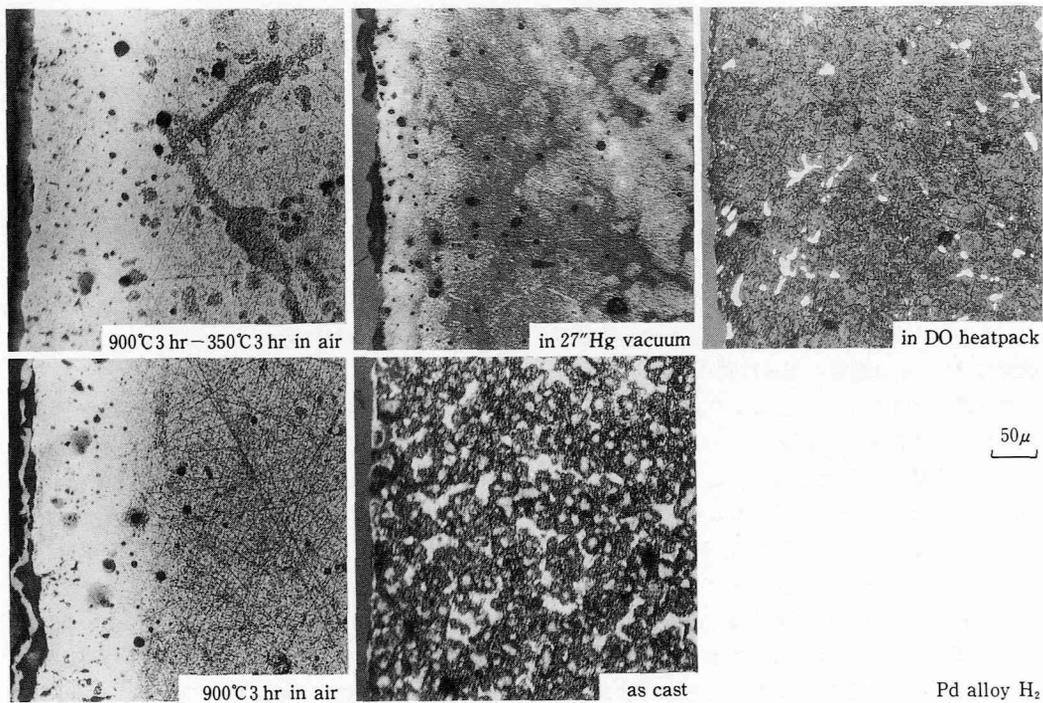


図14：合金H<sub>2</sub>の組織変化

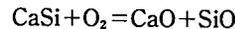
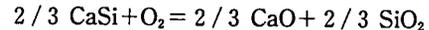
かった。図14は合金 H の組織を示す。大気中で処理した組織は表面から約0.08 mm の組織変化が認められた。減圧下では約0.04 mm の組織変化が認められた。つぎに、還元剤中で処理した試験片の組織変化はほとんど認められなかった。以上の結果から大気中で溶体化と硬化処理を行った試験片の組織変化はもっとも大きいものであった。還元剤中で処理した試験片は合金 S においてわずかに組織変化が認められるものもあるが他の合金においては認められなかった。この組織変化層は Cu の選択酸化によるものと考えられる。

### 考 察

熱処理硬化性を有する歯科用合金は Cu を中心とした規則格子の析出によることが報告されている<sup>5,6,7)</sup>。したがって、合金表面で Cu の選択酸化が生じた場合、Cu の濃度が低下する合金内部では規則格子の析出は期待出来なくなる。合金 S を大気中で溶体化と硬化処理を行った後の内部のかたさと表層部のかたさとを比較した場合、63%の減少が表層部で認められた。減圧下で同じ処理を行った場合は約23%、表層部のかたさは減少した。合金 S20においては大気中で処理した試験片の表層部のかたさの減少率は約61%、減圧中では約56%の減少率であった。

合金 H<sub>2</sub>においては大気中処理の約66%の減少率、減圧中では約23%の表層部での減少率であった。一方、各合金を還元剤中で処理した場合は表層部でのかたさの減少率は認められなかった。この点については X線マイクロアナライザーによる面分析結果によると大気中、減圧中で処理した合金の表層部での Zn, Cu の濃度の増加が認められている。しかし、還元剤中で処理した合金の表層部での Zn, Cu の濃度の増加は認められなかった。これは還元剤を用いることにより、選択酸化が抑制された結果と考えられる。また、Cu の選択酸化により規則格子を析出するのに必要な Cu 含有量が減少したため、硬化処理を行ってもかたさは増加しなかったものと考えられる。平野によると Cu を含有した14カラット合金、18カラット合金、20カラット合金においても選択酸化にともなったかたさの減少が認められることを報告している<sup>8)</sup>。これらの選択酸化を防止する方法としては本報のように還元剤を用いたり、高度の真空、あるいは

不活性ガス中で熱処理する方法が考えられる。これらの方法以外に合金に Cu, Zn, Mg, Ni, Sn, Al, Be, Si, Cr, B などの元素を添加し、耐酸性を向上させ Cu の選択酸化を防止する方法が報告されている<sup>4,7,8,9)</sup>。このように合金に酸化しやすい仕事関数の小さい元素を添加した場合、ある臨界濃度以上では内部酸化を抑制し、合金表面に添加した元素と酸素とによる酸化物の生成は保護的な役割を行って合金の酸化は減少することを報告している<sup>10,11)</sup>。また、酸化機構において合金中に固溶されている酸素についても酸化被膜あるいは反応速度論に影響することを報告している<sup>12)</sup>。添加元素の効果は合金により差があり、研磨後の加熱において被膜の再生がないものがあることを報告している<sup>9)</sup>。しかし、合金に元素を添加することにより機械的性質が影響されることを考慮すると還元剤などを用いた方法が有効と考えられる。この還元剤として用いた CaSi の還元作用においてエル・エフ・ベイトベイチは次の式になるとしている<sup>13)</sup>。



この両者は900°Cで約160 Kcal の自由エネルギーであり、生成の自由エネルギーが低いために酸素と相互反応しうることを報告している<sup>13)</sup>。合金中の Cu あるいは Zn と酸素とが結合する前に上記の反応が進行するものと考えられる。

铸造した合金の肉厚と曲げ強さの関係は肉厚が小さいほど曲げ強さは小さくなる傾向にあった。熱処理した試験片以外の铸造し状態の曲げ試験結果においても同様な傾向が認められる。これは試験片の肉厚と支点間距離に起因していると考えられるが、一定の酸化層の厚さが試験片の厚さに対して占める割合による影響が示唆されている。

合金を熱処理するときの雰囲気は大気中、還元剤中そして減圧中でそれぞれ処理した曲げ強さが溶体化処理したものに対してどれだけ増加したかについて考察してみた。なお、この増加率については肉厚0.5, 0.8, 1.5 mm の試験片の測定値を平均したものから求めた。合金 S は大気中で処理した場合、93%の増加率、還元剤中で処理した試験片は130.2%、そして減圧中では100%の増加率であった。合金 S20の大気中で処理した場合、32.7%、還元剤中で処理した場合、53.1%、減圧

中では34.4%のそれぞれ増加率を示した。合金 H<sub>2</sub>においては大気中で処理した72.9%の増加、還元剤中で処理した場合108.8%の増加、減圧中では103.5%の増加であった。しかし、合金 H<sub>2</sub>は硬化処理した曲げ強さが鑄放しの強さよりも小さく、大きくならなかった。合金 H<sub>2</sub>は合金 Sと合金 S20と比較して鑄放しでの曲げ強さが優れている。また、各処理条件と曲げ強さについて検討してみると還元剤中で処理した合金の曲げ強さは他の処理条件よりも優れており、合金を熱処理したときの酸化層が機械的性質に影響することが明らかとなった。

### 結 論

鑄造用金銀パラジウム合金を大気中、還元剤中、そして減圧中で熱処理を行い、これらの処理によって生じる酸化層のかたさ、曲げ強さ、組織との関係について検討した。結果は次のようになる。

1. 合金を大気中と減圧中で熱処理した試験片は酸化層が認められた。酸化層は還元剤をもちいた場合、認められなかった。

2. 合金中の銅と亜鉛が選択酸化された。酸化層では硬化性が認められなかった。

3. 曲げ強さは酸化層によって影響され酸化層の幅が大きい程、小さくなる傾向であった。

4. 金、パラジウムの含有量の高い合金は鑄放しにおける曲げ強さが優れていた。

### 文 献

- 1) 大野弘機 (1976) 歯科用貴金属合金の高温酸化に関する研究。第1報 酸化層の形成と酸化速度。歯理工誌, 17: 297~312.
- 2) 大野弘機 (1976) 歯科用貴金属合金の高温酸化に関する研究。第2報 鑄造体におよぼす高温酸化の影響。歯理工誌, 17: 313~321.
- 3) 平野 進 (1977) 金合金の酸化に関する研究。歯理工誌, 18: 8~16.
- 4) 大野弘機 (1976) 歯科用貴金属合金の高温酸化に関する研究。第3報 微量金属の添加による耐高温酸化性の改善。歯理工誌, 17: 322~335.
- 5) 神沢康夫 et al (1963) Ag-25%Pd-7%Cu合金の時効に伴う格子定数の変化について。歯理工誌, 4: 157~166.
- 6) 太田道男 et al (1975) 時効硬化性銀合金に関する基礎的研究(第3報) 歯科用 Ag-Pd系合金の時効過程(III)。歯理工誌, 16: 144~149.
- 7) 安田克廣 (1969) 歯科用貴金属合金の時効性に関する研究。歯理工誌, 10: 156~166.
- 8) Miyake, S. (1936) A study of oxide films on metal surface with cathode ray diffraction. Sc. Pap. P. C. R., 29: 167~179.
- 9) Meijering J. L. (1971) Internal oxidation in alloys Advan. Mater. Res. 5 1~81.
- 10) 井口洋夫 (1971) 金属表面物性, 104. 槇書店, 東京.
- 11) 伊藤伍郎 (1979) 腐食科学と防食技術, 154. コロナ社, 東京.
- 12) 中山勝矢 et al. (1971) 金属表面の化学, 129. 日本金属学会, 仙台.
- 13) エル・エフ・ベイトベイチ (1971) 難融性化合物便覧, 熱力学特性, 82. 日ソ通信社, 和歌山.