

〔原著〕 松本歯学 1:22~29, 1975

鑄造用金銀パラジウム合金の熱処理条件に関する研究

伊藤充雄, 永沢 栄, 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)

Studies on Various Age-hardening Treatments for Au-Pd-Cu-Ag System Alloy

MICHIO ITO, SAKAE NAGASAWA and SHIGEO TAKAHASHI

*Department of Dental Technology, Matsumoto Dental College
(Chief: Prof. S. Takahashi)*

Summary

The relation of the microstructure to mechanical properties had been studied on Au-Pd-Cu-Ag system alloy treated under various thermal conditions. In this report, they are made distinctly.

1. On the alloy, it was concluded to cause the transformations at 300°C, 430°C and 680°C by differential dilatometer. The effect of age-hardening treatment was obtained by heating from 300 to 400°C.
2. The hardness of the specimen heating at high temperature after solid solution treatment, was indicated that maximum of hardness was Hv 276 under the high temperature microvickers hardness tester at 350°C and 400°C but that as-cast was decreased as heating.
3. The maximum of mechanical strength was obtained by heat-treatment at 350°C for 60 min. after solid solution treatment at 800°C. The maximum value was tensile strength of 94 kg/mm², bending strength of 115 kg/mm², and Hv 294.
4. The bending strength was influenced by thickness of specimens.
5. The microstructure of as-cast specimen was observed to vary, heating above 500°C by the high temperature microscope, but that in the specimen treated solid solution some acicular precipitates were appeared in the grain and they were disappeared at above 700°C.
6. The most of the precipitates was observed on the microstructure of specimen heated at 350°C after solid solution treatment at 800°C.

結 言

铸造用金銀パラジウム合金は硬化熱処理により、かたさ、引張強さなど種々の機械的性質の向上をみる。これらの性質の向上におよぼす因子は、銅の影響、すなわち α_1 、 α_2 相とPd Cu相の析出によるところが大きいと報告されている^{2) 3)}。また、これらの析出相は処理温度と処理時間によって析出相は、異なると報告されている^{1) 4)}。したがって硬化する因子は単独のものではなく、規則格子あるいは、この析出にともなう格子歪みなど複数の因子の総合したものによると考えられる。著者らはこの铸造用金銀パラジウム合金の熱処理硬化性について臨床的な大きさに試験片を作製し、加熱時の組織変化とかたさ変化の関連性、さらに種々の条件による熱処理後の組織変化にともなう機械的性質について検討した。本報は熱処理による機械的性質が多角的な検索から組織変化と対応することが明らかとなったので発表する。

実験材料および実験方法

実験に供した铸造用金銀パラジウム合金の組成は12%-Au 14%-Cu 24%-Pd 0.05%-Ir 2%-Zn 残りAgの合金(石福金属社製)を使用した。

熱分析は純Agを相手材として示差熱分析計(川崎製鉄株製DA-1型)を用い、真空度約 10^{-4} Hg中で5mm ϕ ×50mmの試験片を平均加熱速度5°C/minで室温より900°Cまで示差熱膨脹量の測定を行なった。

加熱時の組織変化は6mm ϕ ×1.5mmの試験片を高温顕微鏡(ユニオン光学社製HM型)により平均加熱速度15°C/min、倍率80で観察した。かたさは高温かたさ計(明石製作所製)を用い試験片10mm ϕ ×5mmをArガス雰囲気中で荷重5kgで室温より500°Cまで測定を行なった。

引張強さは直径2mm ϕ 、長さ50mmの試験片を用い、曲げ強さは長さ25mm、巾5mm、厚さを0.5、1.0、および1.5mmと変化させた試験片を使用した。

各試験片は800°C、60分で加熱後水中に急冷を行ない、さらに800°C、650°C、450°C、350°C、250°Cで60分加熱後水中に急冷を行ない実験に供した。(以下文中の表示は800°—650°C、800°—450°C

で示す。)かたさ測定は引張試験片を各条件で熱処理した後に切断し、樹脂にて埋没固定し、マイクロビッカース硬度計(島津製作所製)を用い荷重100g、荷重時間15秒にて測定を行なった。組織観察はかたさ測定試験片をHNO₃ 30~50%液を用いて腐食した後、光学顕微鏡(オリンパス光学社製)で観察した。

実 験 結 果

1. 熱分析結果

パラジウム合金の主成分であるAgを相手材として示差熱分析を行なった結果は図1に示す。この分析の結果300°Cと430°Cおよび680°C付近で加熱時における屈曲点が認められた。加熱時と冷却時の屈曲点が現われる温度に差があり、冷却時は加熱時より低温側で認められた。

2. 高温かたさの測定

パラジウム合金の高温加熱時のかたさ変化を鑄放しと溶体化処理した試験片について荷重5kgにて測定を行なった。表1はこれらの結果の分散分析表である。この結果によると試料の熱処理条

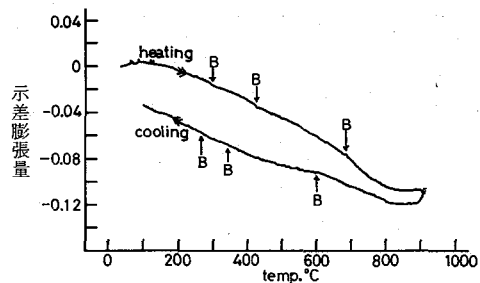


図1 示差熱分析曲線

表1 高温かたさ測定値の分散分析表

要 因	自由度	変 動	不偏分散	寄与率(%)
A 熱処理条件	1	4011.1	4011.1	3.2**
B 温 度	8	105845.5	13230.7	85.8**
A × B	8	13148.9	1643.6	1.2**
e	18	293.5	16.3	9.8
計	35	123299.0		

** 99% 信頼限界で有意

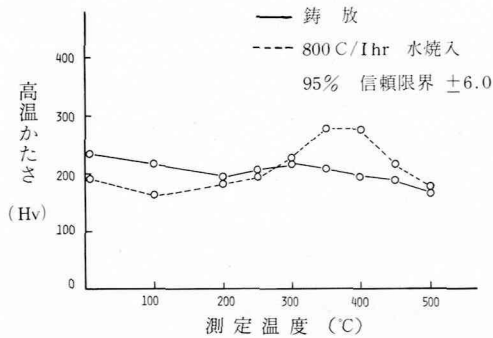


図2 高温かたさ測定結果

件と加熱温度の影響は危険率1%で有意であり、さらに交互作用がみとめられた、とくに加熱温度の寄与率は高く85.8%を示した。図2は高温かたさの測定結果を示す。室温のかたさ 237 Hv に対して 100°C で 219 Hv, 200°C で 196 Hv, 250°C で 206 Hv, 300°C で 213 Hv, 350°C で 210 Hv, 400°C で 194 Hv, 450°C で 182 Hv そして 500°C では 165 Hv となり、いずれもかたさの低下を示した。これらの結果によると鑄放し状態では加熱温度の上昇にともないかたさは室温のかたさに対し減少する傾向にあるが、300°C 前後でわずかにかたさの向上が認められた。一方 800°C で溶体化処理を施した試験片の高温かたさは室温のかたさ

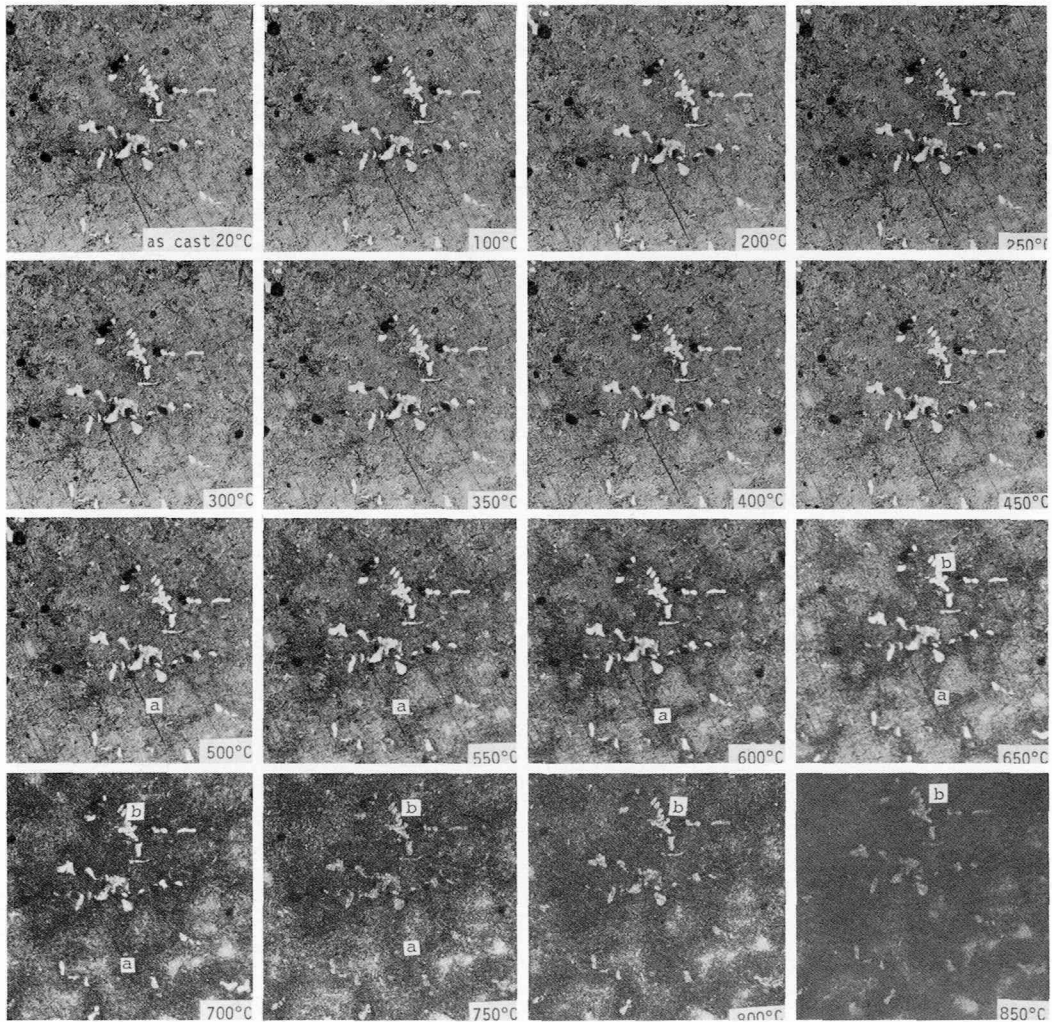


図3 鑄放し試験片の各加熱温度による組織変化×45

183 Hv であり、200°C よりそのかたさは増加する傾向にある。このかたさの増減は 100°C で 165 Hv, 9.8%の減少 200°C で 188 Hv, 2.7%の増加、250°C で 202 Hv, 10.4%の増加、300°C で 221 Hv, 20.8%の増加、350°C と 400°C で 276 Hv, 50.8%の増加 450°C で 215 Hv, 17.5%の増加、そして 500°C では 176 Hv, 3.8%の減少であった。このように 350°C と 400°C における高温かたさが約 50%の増加率を示し、鋳放し試験片と比較してかたさの向上が著しいことを示している。

3. 加熱時の組織観察

加熱したパラジウム合金の組織変化について検討した結果は図3および図4に示す。図3は鋳放

し試験片の組織変化を示す。図に見られるように 450°C までは変化はなく 500°C の a に示すような析出物が認められる。その析出物は温度の上昇にともなって多くなり、粒界から粒内に向かって析出する傾向が認められる。また白色部 b は 700°C から変化する傾向が認められた。図4は 800°C 溶体化処理試験片の加熱時変化である。温度の上昇にともなって c で示すような針状の析出物は 200°C 加熱から出現し 350°C, 400°C, 450°C で多く認められる。しかし 700°C 以上ではこの析出物は消失する傾向であった。白色部 d は鋳放し試験片と同様に 700°C 以上で変化するのが認められた。

4. 引張強さ試験結果

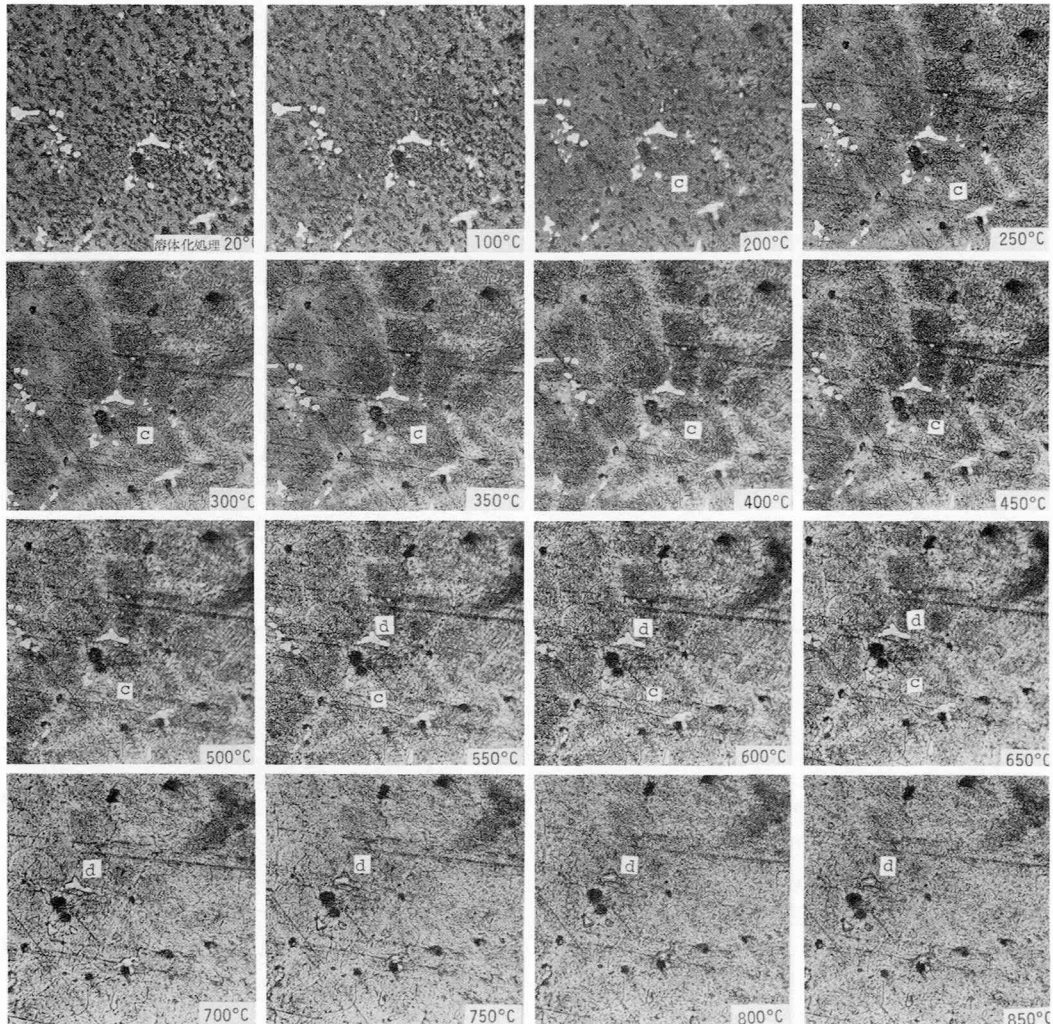


図4 溶体化処理試験片の各加熱温度による組織変化×45

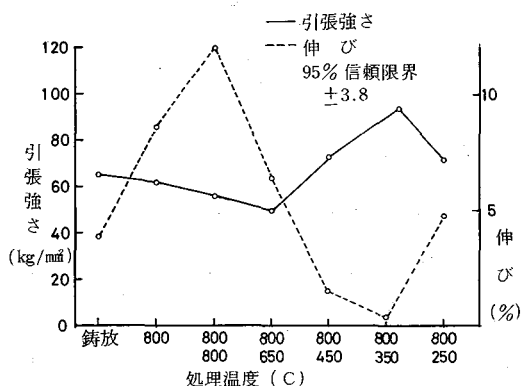


図5 各処理条件における引張強さ測定結果

各々の条件で熱処理した試験片について引張強さと伸びを測定した。図5は引張強さおよび伸び率の結果を示す。図によれば鑄放し状態で 65 kg/mm^2 伸びが 3.7% 、 800°C 溶体化処理した試料は 62 kg/mm^2 で伸びが 8.6% 、強さにおいて差はないが、伸びにおいて2倍以上の結果を得た。 800°C — 250°C 処理においては 72 kg/mm^2 伸びが 4.8% で 800°C 処理と比較して約 16% 引張強さは増加する。 800°C — 350°C 処理においては 94 kg/mm^2 、伸びが 0.4% と引張強さは約 52% 増加し、伸びは他の処理と比較してもっとも小さくなった。 800°C — 450°C 処理においては 73 kg/mm^2 、伸び 1.5% と引張強さは約 18% の増加であった。 800°C — 650°C 処理においては 50 kg/mm^2 、伸び 6.4% となり、引張強さは約 16% 減少した。 800°C — 800°C 処理においては約 56 kg/mm^2 、伸びは 12% と 800°C 処理した試験片と比較して引張強さは 9.7% の減少であった。これらの結果より、引張強さは 800°C — 350°C で最大となる、しかし伸びが 1% にもみえない。一方伸びがもっとも大きい熱処理条件としては 800°C — 800°C 処理した試験片であった。

5. 曲げ強さに対する影響

曲げ試験の測定値を分散分析した結果は表2に示す。この表によると熱処理条件と試験片の厚さが各々危険率 1% と 5% で有意となり、その寄与率は熱処理条件が 55.5% を示した。図6は曲げ試験の結果を示す。鑄放し状態では 0.5 mm 、 1.0 mm 、そして 1.5 mm の試験片厚さによる曲げ強さの差は認められず 65 kg/mm^2 であった。溶体

表2 曲げ強さ測定値の分散分析表

要因	自由度	変動	不偏分散	寄与率(%)
A 熱処理条件	6	17064.8	2844.13	55.5 **
B 厚さ	2	1718.3	859.13	1.8 *
A × B	12	3155.5	262.96	—
e	42	7013.0	166.98	42.7
計	62	28951.6		

** 99% * 95% 信頼限界で有意

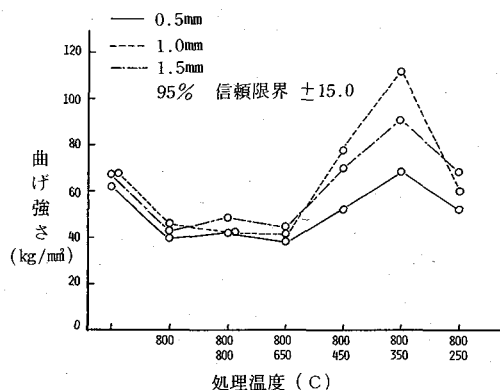


図6 各処理条件における曲げ強さ測定結果

化処理することにより 42 kg/mm^2 となり、鑄放し試験片と比較して 35% の減少であった。 800°C — 800°C と 800°C — 650°C 処理においても肉厚の差は認められず $38\sim 48 \text{ kg/mm}^2$ の曲げ強さである。しかし、 800°C — 450°C 、 800°C — 350°C と 800°C — 250°C 処理においては処理温度と厚さの差が認められた。その結果を溶体化処理した試験片と比較してみると、 800°C — 450°C 処理した試験片は厚さ 1.0 mm では 78 kg/mm^2 で 76% の増加、 1.5 mm では 70 kg/mm^2 で 63% の増加、 0.5 mm では 53 kg/mm^2 で 30% の増加であった。また、 800°C — 350°C 処理においては厚さ 1.0 mm の試験片で 112 kg/mm^2 で約 159% の増加、 1.5 mm では 91 kg/mm^2 で 110% の増加、 0.5 mm では 68 kg/mm^2 で 70% の増加であった。つぎに 800°C — 250°C 処理においては 1.5 mm の 70 kg/mm^2 で 61% の増加、 1.0 mm は 60 kg/mm^2 で 34% の増加、 0.5 mm の 52 kg/mm^2 で 29% の増加であった。これらの曲げ強さが最大値を示した処理は

800°—350°C で平均 90.3 kg/mm² を示し、溶体化処理したものと比較し約 2 倍となった。一方 0.5 mm の厚さの試験片の曲げ強さは厚さの大きい試験片と比較して硬化熱処理による増加率が小さい。その厚さによる強さの最大と最小の差は 800°—350°C 処理においては 1.0 mm と 0.5 mm で 45 kg/mm², 800°—450°C 処理の 1.0 mm と 0.5 mm で 25 kg/mm², 800°—250°C 処理の 1.5 mm と 0.5 mm の 18 kg/mm² となっている。このように熱処理硬化性が著しい、処理温度における試験片の厚さは曲げ強さに大きな影響を示した。

6. かたさに対する影響

表 3 は種々の条件で熱処理した試験片のかたさ測定値を分散分析した結果である。表でみられるとおり熱処理条件は危険率 1% で有意であり、寄与率も高い。図 7 はかたさ測定値を示す。図によれば鑄放し状態で 234 Hv であり、800°C 溶体化処理においては 160 Hv で 30% の減少であった。800°—350°C 処理では 288 Hv で溶体化処理したかたさと比較して 80% の増加、800°—450°C 処理では 219 Hv で 33% の増加、800°—650°C の 148 Hv で 9% の減少、800°—800°C 処理においては 172 Hv で 6% の増加であった。800°—350°C 処理した試験片のかたさは最大値を示し、熱処理効果がもっとも著しく現われた。

7. 組織観察

表 3 かたさ測定値の分散分析表

要 因	自由度	変 動	不偏分散	寄与率(%)
熱 処 理 条 件	6	151675.5	25279.3	93.7 **
e	63	9228.8	146.5	6.3
計	69	160904.3		

** 99% 信頼限界で有意

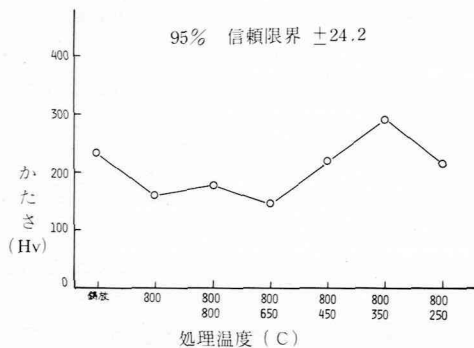


図 7 各処理条件におけるかたさ測定結果

図 8 は熱処理条件と組織との関連性を示す。特に著しい変化は 800°—350°C 処理の e 部にみとめられる。他の熱処理した試験片は全体に白色の析出物が数多く認められる。この析出物の形状は

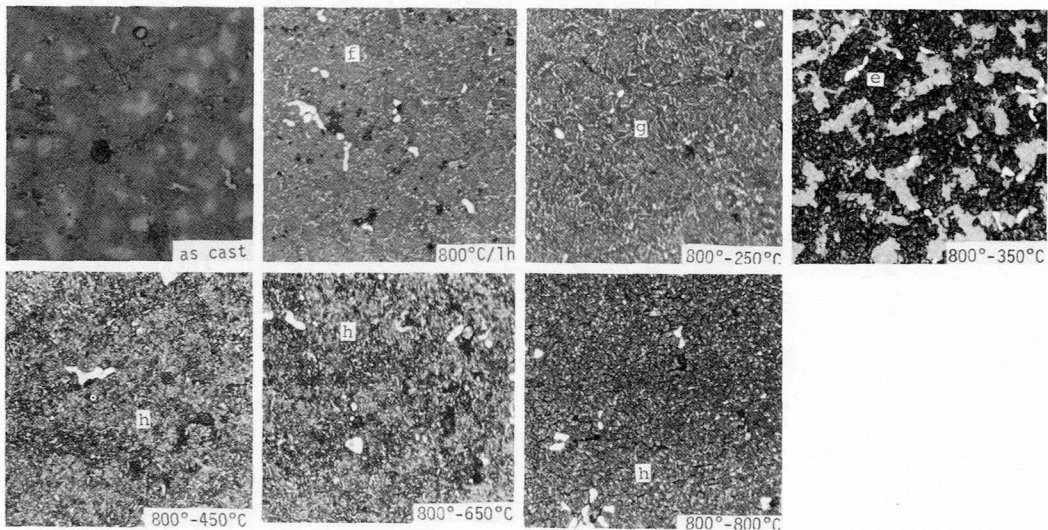


図 8 各処理条件と組織との関係 ×120

処理温度によって異なっている。800°C 溶体化処理において丸味をおびた析出物 f が認められているが、800°—250°C 処理においては針状の白色の析出物 g が認められている。800°—450°C と 800°—650°C と処理温度の上昇にともなって針状の白色の析出物 g は少なくなり、丸味をおびた析出物 h が多く認められる傾向を示している。

考 察

1. 加熱時の変化

加熱時のかたさは鑄放し試験片では室温時のかたさより大きくなることはなく、高温になるにしたがって減少する。その最大減少率は約 30% ほどであった。また高温顕微鏡観察においては高温かたさ測定の温度範囲内での組織上大きな変化は認められなかった。800°C 溶体化処理した試験片は 350°C と 400°C における高温かたさが約 50% の増加となり最大となっている。これらの結果は鑄放しの試験片を硬化熱処理した場合に効果の小さいことを示唆するものである⁵⁾。さらに示差熱分析の結果と考え合わせてみると高温かたさが最大となる温度は屈曲点認められる温度であり、この屈曲点は規則格子への相変態と考えられる。また、高温顕微鏡による組織観察との対比においては 200°C より針状の析出物が認められ、この温度でのかたさはわずかであるが増大する傾向がみられる。したがってこの析出物は硬化に対するひとつの因子として考えることができよう。しかしながら 350°C と 400°C での硬化に大きく起因するものとしては基底組織を強化する相変態によるところが大きいと考えられる。

2. 熱処理温度の影響

種々の条件で熱処理した後におこなった、引張試験、かたさ測定、曲げ強さ、組織観察の結果、熱処理効果が顕著に現われたものは曲げ強さであった。その増加率は引張強さの 52%、かたさの 82%、そして曲げ強さの 1.0 mm において 159% であった。この処理温度は 3 者ともに 800°—350°C において得られたものであった。しかしながらこの処理温度における伸びの低下は著しいものがあり、1% にもみえない。この結果はもろさにつながるものであり、組織観察においても、800°—350°C 処理は他の処理と比較して著しい析出物 e が認められる。この析出物はあたかも粒界

より粒内に向って析出が進行しているようである。この粒界反応は時効性合金の機械的性質を低下させる過程であり、過時効の段階であるとされている⁶⁾。こうした効果は臨床的操作に対して最善であるかは問題のあるところであろう。曲げ強さが試験片の厚さの差によって 25~40% の差を示している。この原因については明白ではないが、鑄造体における銅の酸化層あるいは偏析による影響によるものと考えられる。

3. 総括

加熱時の示差熱分析、かたさと組織および熱処理後の引張強さ、曲げ強さ、かたさ、組織との関連性について種々検討した結果、組織変化にともなう機械的性質は 800°—350°C において著しく向上する。また硬化熱処理の効果は溶体化処理した後に行なうことによって顕著に効果のあることが確認された。しかし、伸びが 0.4% になる。過時効にすることは臨床操作にはかならずしも最善とは考えられない。また、厚さによって曲げ強さに影響のあることは、鑄造冠のように部位によって機械的性質の変動のあることを示すものである。さらに橋義歯においてはダミー部の厚さは 1.0 mm 以上にすることがよいと考えられる。

結 論

- 1) 示差熱分析における屈曲点は 300°C と 430°C、および 680°C に認められた。それらのうち、熱処理硬化性と関連は 300°C と 430°C においてである。
- 2) 高温かたさは鑄放し試験片において加熱温度の上昇にともなって減少する傾向であった。しかし溶体化処理した試験片は 350°C と 400°C で最高のかたさ値 276 Hv を得た。
- 3) 引張強さ、曲げ強さ、かたさは 800°—350°C 熱処理において 94 kg/mm²、115 kg/mm²、294 Hv で最大値を得た。
- 4) 鑄造体の厚さによって曲げ強さは差が認められた。
- 5) 高温顕微鏡観察において鑄放し試験片の組織変化は 500°C 以上で認められた。一方溶体化処理した試料においては 200°C より針状の析出物が認められ、700°C で消失した。
- 6) 熱処理後の組織は 800°—350°C 熱処理した場合に析出物が著明であった。

稿を終るに臨み、高温かたさ測定にご協力下さった関西大学工学部金属工学科、津田研究室の小林 武博士、高温顕微鏡観察にご便宜をはかって下さったユニオン光学の技術部、ならびに試料を提供していただきました石福金属興業株式会社に深堪の謝意を表します。

文 献

- 1) 青木 茂 (1967) 金合金の研究 (第10報) 14 K58. 3% Au—8.3% Pd—Ag—Cu 系合金のX線的研究. 歯科理工誌, 8—15, 205—212
- 2) 神沢康夫 (1955) Ag—Pd 系合金の研究 (第1報). 歯材研報, 1—3, 24—28
- 3) 神沢康夫 (1959) Ag—Pd 系合金の研究 (第2報) 歯科用 Ag—25% Pd—7% Cu 合金の時効性について. 口病誌, 26—1, 134—139
- 4) 熊沢隆樹 (1967) 金合金の研究 (第9報) 時効性 Au—Pd—Cu 系合金のX線的研究. 歯科理工誌, 8—15, 197—204
- 5) 高橋泰雄 (1971) 歯科鑄造用貴金属系熱処理硬化性合金の熱処理効果に関する研究. 歯科学報, 71: 669—702
- 6) 安田克廣 (1969) 歯科用貴金属合金の時効性に関する研究 Ag—25 wt % Pd—7 wt %—Cu 合金の硬化機構について. 歯科理工誌, 10—19, 156—166