銀濃度の高い Cu-Pd-Ag 合金の時効硬化過程*

田 中 志 津 子**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 3 (1981), pp. 221~227

On the Age-Hardening Process of High Ag Content Cu-Pd-Ag Alloys

Shizuko Tanaka**

The Cu-Pd-Ag dental base alloy of higher Ag contents which contains 15.8at%Ag was aged isothermally at various temperatures between 573 and 773 K after quenching from the solid solution temperature into iced water. In order to investigate ageing characteristics of the alloy, hardness tests, electrical resistivity measurements, X-ray diffraction analysis and optical microscopic observations were performed.

The maximum hardness given by ageing of the alloy was Hv 460. It was found that the maximum hardness of the alloy was attributed to the discontinuous precipitation of the lamellar structured α_2 phase and β phase which contain dispersed fine precipitates. The Johnson-Mehl analysis was applied to the decreasing part of the electrical resistivity curve of the aged alloy and three stages were revealed. They were the first slow stage, the second fast stage and the third slow stage. The time exponent of the second fast stage which corresponds to the discontinuous precipitation was $n=1.1\sim 2.3$. Activation energy for the discontinuous precipitation was estimated to be 162~169 kJ/mol.

(Received April 24, 1980)

I. 緒 言

歯科用のベース合金として重要な Ag-Pd-Cu 系合金はすぐれた時効硬化性合金として知られるが、その硬化の原因については大別して次の2つが提唱されている。1つは α_1 相 (Fig. 6) の析出が原因であるとするもの⁽¹⁾であり今1つは β 相 (Fig. 6) と α_2 相 (Fig. 6) との混合析出によるものである^{(2)~(5)}。しかしこれらの硬化機構はそれぞれ異なった組成の合金について得られたものであり必ずしも一様に論ずることはできない。

筆者は Cu-41.2at%Pd 合金に 0~24.4at% の Ag を加えた Cu-Pd-Ag 合金を昇温時効してかたさや X線回折等の測定をすで行い⁽⁶⁾、0~7.7at% の低濃度の Ag を含む合金では主に Cu-Pd 系の長範囲規則相である β 相の析出によって硬化し、かたさ曲線は箱型となるのに対し、15.8~24.4at% の高濃度の Ag を含む合金では β 相の析出と α_2 相の析出とが重なってかたさ曲線は山型となることを示した。

本論文では 15.8at% の高濃度の Ag を含む Cu-34.7at%Pd-15.8at%Ag 合金の硬化機構をさらに詳しく調べ

るために 573~773 K の温度で等温時効を行い、かたさ試験、電気抵抗測定、X線回折実験および光顕による組織観察等によって硬化に寄与する反応を検討するとともに反応速度論的解析を行った。

II. 試料および実験方法

今回の実験に用いた合金は前報⁽⁶⁾と同じ方法で作製したものである。

かたさ測定のための試料には 2 mm × 2 mm × 10 mm の大きさの角材を用いた。1123 K の温度で 7.2 ks 溶体化処理のち氷水中に急冷し 573~773 K の温度で等温時効を施し微小硬度計 (荷重 4.9 N) で測定した。なお測定値は 10 回測定による平均値であり、溶体化処理温度からの急冷時の試料の粒径は平均 50 μ m であった。

電気抵抗測定には ϕ 1 mm, 長さ 110 mm のワイヤーを用いた。かたさ測定の場合と同様の熱処理を施した後電位差計法で測定した。

X線回折実験は各合金のやすり粉を石英管に真空封入し かたさおよび電気抵抗測定の場合と同様の熱処理を施し CuK α 線, 30 kV, 25 mA の条件で Ni フィルター使用, Straumanis 法で写真撮影した。

** 東京医科歯科大学歯学部第二歯科理工学教室 (Department of Dental Materials Science, Faculty of Dentistry, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)

* 歯科用 Ag-Pd-Cu 系合金の研究 (第3報)

光学顕微鏡による組織観察にはかたさ測定で用いたと同じ形状の角材を用いた。溶体化処理後急冷したのち 673 K で等温時効を施した各試料を合成樹脂中に包埋し、エメリー紙研磨、パフ研磨、さらに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(5\text{H}_2\text{O}) : 31 \text{ g}$, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SNH}_2 : 1 \text{ g}$, $\text{KCNS} : 35 \text{ g}$, $\text{NH}_4\text{Cl} : 30 \text{ g}$, $\text{H}_2\text{O} : 1 \text{ l}$ の電解液中で電解ラップ研磨を行い同電解液中で電解腐食または 10% KCN 水溶液で化学腐食ののち検鏡した。組織中でのマトリックスおよび析出相のかたさは組織観察後の試料を用い微小硬度計 (荷重 0.49 N) で測定した。

III. 実験結果

Fig.1 は等温時効によるかたさの変化を示したものである。図の縦軸はかたさ、横軸は時効時間である。急冷時のかたさは Hv 200 であるが低温の時効によって 2 段あるいは 3 段から成る硬化が生じ最高 Hv 440~460 のかたさとなったあとは軟化に転ずる。この変化は低 Ag 濃度の合金に比べて著しい。高温で時効した場合には硬化が速やかであり、最高かたさに至ったあとの軟化もやや速くなる。100 $(H-H_0)/H_0$ (H_0 : 急冷時のかたさ, H : 時効した試料のか

たさ) で示される硬化率は時効温度によって変わらずほぼ 120% となっている。

Fig.2 は等温時効による電気抵抗変化である。図の縦軸は $100(\rho - \rho_0)/\rho_0$ (ρ_0 : 急冷時の電気抵抗値, ρ : 時効した試料の電気抵抗値)、横軸は時効時間である。急冷時の値は $218.1 \text{ n}\Omega\text{m}$ であるが低温の時効によりほんのわずかな増加 (最大 1.8%) した後ならかに減少する区間をへて急激に減少する 3 段の変化となっている。変化が 3 段階である点のかたさ変化と同じである。高温で時効した場合はすぐに急激な減少が生じ減少量は時効温度によって変わらずほぼ 64% となっている。

この合金の X 線回折測定の結果を模式的に示したのが **Fig.3** である。図中の丸印は実験点である。実験点を結ぶ実線部分は得られた回折線がシャープで高角側での $K\alpha_1$ 線および $K\alpha_2$ 線の分離が可能な場合、点線部分は回折線がシャープでなく高角側での $K\alpha_1$ 線および $K\alpha_2$ 線の分離ができない場合を示している。 $L2_0$ 型規則格子配列をもつ β 相の同定には $\{100\}$ 規則格子線および $\{110\}$ 基本格子線を使った。図中の矢印は $\{100\}$ 規則格子線を確認した時点で

Fig.1 Isothermal age-hardening curves at various temperatures.

Fig.2 Isothermal variation of electrical resistivity at various temperatures.

Fig.3 Schematic illustration of changes in X-ray diffraction patterns by isothermal ageing.

ある。面心立方晶 α_1 相および α_2 相の消失および出現は $\{111\}$, $\{200\}$ 回折線の消失および出現によって確かめた。急冷時には単相の α_1 相であるが時効によって $L2_0$ 型規則格子配列をもつ β 相と Ag rich の α_2 相とがほぼ同時に出現しマトリックスの α_1 相と析出した β 相および α_2 相の 3 相が共存する時期をへて β 相と α_2 相とから成る組織へと変化する。この相変化の時期はかたさの急激な増加時期と電気抵抗の急激な減少時期とにほぼ一致する。

Photo.1 は 573 K の時効で得られた X 線回折パターンである。時効により α_1 相の高次の回折線の強度が低下しそれぞれの回折線が高角側へ移動しているのがわかる。また時効によって出現する β 相と α_2 相回折線に著しい line broadening がみられる。 β 相における line broadening は低 Ag 濃度の合金⁽⁷⁾にも見られたが本合金ではこれが顕著であるのが特徴である。

このようなマトリックス α_1 相と析出する β 相の時効に伴う格子定数の変化をグラフにして見やすくしたのが

Fig.4 である。 α_1 相および β 相の格子定数がいずれも時効により明らかな減少を見せている。 β 相の格子定数の減少は前報の 7.7 at% の Ag を含む合金にも見られたが⁽⁷⁾、マトリックス α_1 相におけるこのような変化は本実験の高 Ag 濃度の合金ではじめて見られた現象である。 α_2 相については得られた回折線がはじめのうちは微弱でしかも終始著しい line broadening を伴うため微小な格子定数の変化の過程を求めることはできないので示していない。

Photo.2 は光学顕微鏡による組織観察の結果である。(a) は溶体化処理後急冷時の組織である。これを時効すると結晶粒界から前報の低 Ag 濃度の合金では見られなかったラメラ構造を有する析出相が現われ成長する ((b), (c))。白く見えるのがマトリックス、黒いのが析出相である。3.6 ks 時効すると試料全面がラメラ構造を有する析出相で被われる (d)。

Fig.5 は上記組織中におけるかたさ測定の結果である。図中の実線はマトリックスのかたさ、点線は不連続析出した相のかたさを示す。マトリックスがほぼ 2 段階で硬化し

Photo.1 X-ray diffraction patterns aged at 573 K. (a) as quenched from 1123 K. (b) aged for 18 ks. (c) aged for 72 ks. (d) aged for 4.8 Ms.

Fig.4 Lattice parameter changes of α_1 phase and β phase by isothermal ageing.

Photo.2 Microstructures of the specimen aged at 673 K. (a) as quenched from 1123 K. (b) aged for 900 s. (c) aged for 1.8 ks. (d) aged for 3.6 ks.

Fig.5 Hardness change in matrix and precipitate by ageing at various temperatures.

ているのが低 Ag 濃度の合金では見られなかった現象である⁽⁷⁾。また粒界より不連続析出した相は出現後最大かたさに達したあと軟化しておりその変化が低 Ag 濃度の合金に比べて大きい。

IV. 考 察

1. マトリックスの硬化

上述のように本合金では低 Ag 濃度の合金と異なって時効によりマトリックスがほぼ Hv 360 (硬化率 70%) まで硬化するが (Fig.5), この時期の電気抵抗曲線はわずかに増

加したあとのなだらかな減少期にあたり (Fig.2), X線回折結果によれば, マトリックスの α_1 相の格子定数が減少し高次の回折線の強度の低下が認められる (Photo.1, Fig.4)。これらの変化は組織中での現象が次のようであることを示している。

Fig.6(b) は Raub らによって作成された本合金の擬 2 元断面状態図⁽⁸⁾であるがこれによると α_1 相に溶体化処理した本合金を急冷したあと例えば 673 K で時効すると Ag rich の α_2 相と長範囲規則相であるところの β 相が析出することになる。たしかに前節でも述べたように, 本合金で

Fig.6 (a) Component binary phase diagrams⁽⁸⁾.
(b) Vertical section along A B in Fig.6(a)⁽⁹⁾.

は時効によって α_2 相と β 相とが析出してくる。ただし本合金の場合さらに次のような現象が起こることが推定される。即ち Ag 濃度の高い本合金では急冷時における Ag の過飽和度が高くなるために β 相と α_2 相の不連続析出が生じる以前に何らかのかたちでマトリックス中に α_2 相が析出する可能性が考えられる。もしそうだとすれば X 線回折においてマトリックスの α_1 相の格子定数が減少するのはそのような α_2 相が析出してマトリックス中に固溶している Ag の濃度が低下するためであるということによって説明できる。高次の α_1 相回折線の強度が低下することによってもマトリックス中にこのような連続析出が生じていることはうかがえる⁽¹⁰⁾。また同時におこる電気抵抗曲線のなだらかな抵抗減少もこれを裏付けている⁽¹¹⁾。ただしこの時期に α_2 相回折線が見えている訳はないので析出した α_2 相は非常に微細なものであろう。マトリックス回折線に見られる line broadening から同様なことが推定される。また line broadening はマトリックス中に多量の局所歪が生じていることを示すものであり⁽¹²⁾、これがマトリックス α_1 相の強化の原因であらう。

2. 不連続析出相のかたさ

低 Ag 濃度の合金では粒界付近から不連続析出するのは合金中の Ag を固溶した β 相単相であるのに対し⁽⁷⁾、高 Ag 濃度の本合金では不連続析出するのは β 相と α_2 相の 2 相でラメラ構造を有している (Photo.2)。またこの高 Ag 濃度の合金で得られる不連続析出相のかたさは前報の低 Ag 濃度の合金⁽⁷⁾に比べてかなり高く時効によって変化

するのが特徴である (Fig.5)。673 K で時効した場合を例にとると析出の比較的初期のころには Hv 430 程度であるがたちまち Hv 500 に達する。そしてその後はややゆるやかに軟化している。これは次のように解釈することができる。まず高いかたさを与える時期の β 相の X 線回折パターンは非常にブロードである。これは前述の α_1 相の場合と同じく微細な析出物 (おそらく α_2 相) による局所歪が生じていることを物語っている⁽¹²⁾。即ち β 相の高いかたさは β 相と共にラメラ構造をなしている α_2 相とは別の α_2 相が β 相の中に微細に析出した結果得られたものであることを示唆している。また β 相の格子定数は時効時間が長くなるにつれて一貫して減少するが (Fig.4)、これは α_2 相の析出によって固溶している Ag 量が減るためであらう。ところが最高かたさを与える時期の格子定数はまだ大きく、この時点では β 相中にはかなり多量の Ag が固溶しているとみてよい。したがって β 相のかたさに多少はともかくとして Ag の固溶による強化も寄与しているものと考えられる。その後の時効により試料の軟化とともに β 相の回折線がシャープになるのは α_2 相の成長により局所歪が小さくなるからであり同時に格子定数が小さくなるのは固溶した Ag が微細な α_2 相の成長とラメラ状 α_2 相の成長とに使われるからと考えられる。

3. 反応速度

不連続析出相である β 相と α_2 相の回折線の出現時とマトリックス α_1 相回折線の消滅時、電気抵抗曲線から求めた $f = (e - 1) / e$ になる時間 (f は反応分率で $f = (\rho_0 - \rho_t) /$

Fig.7 C curves for relaxation time and discontinuous precipitation changes in X-ray diffraction patterns by isothermal ageing.

Fig.8 Johnson-Mehl plotting of electrical resistivity.

($\rho_0 - \rho_f$)で表わされる。 ρ_0, ρ_i, ρ_f はそれぞれ急冷時、時効時間 t 、反応終了時における電気抵抗値である)を時効温度に対しプロットするとFig.7に示すようなC曲線が描ける。それぞれのC曲線はその形が類似しており時間軸に平行移動することによって重なりいずれも同一のkineticsを反映していると考えられる。したがってこのうちいずれかを使うことによって本合金での析出過程のkineticsを解析することができる。本合金の場合、前述のように β 相+ α_2 相の不連続析出に α_2 相の連続析出が重畳しているためにkineticsの解析に前報と同じようにJohnson-Mehl式を手ばなしで使うわけには行かないが、 α_2 相の主成分であるAgが本合金では15.8at%しかなくその大部分はラメラ構造をなす不連続析出相(β 相+ α_2 相)に使われるため連続析出相としての α_2 相はあくまで微量であることが予想されること、また析出過程を反映する物理量として電気抵抗を選べば結果が連続析出の影響を比較的受けにくいこと⁽¹³⁾、それに連続析出が重畳していなかった前報と同じ手法を用いることによってもしあるとすれば、連続析出の影響を見積もることができることなどの理由により測定点も多く最も精度の高い電気抵抗曲線についてこの抵抗減少部にJohnson-Mehl式⁽¹⁴⁾

$$f = 1 - \exp(-bt)^n \quad (1)$$

を適用して検討した。

式(1)を

$$\log[-\ln(1-f)] = n \log t + n \log b \quad (2)$$

のように変形してこれより測定結果を整理するとFig.8が得られる。0~7.7at%の低濃度のAgを含むCu-Pd-Ag合金の抵抗減少部が反応速度の大きな第1段階と反応速度の小さい第2段階との2つの段階に分けることができたのに対して⁽⁷⁾、Fig.8に示される本合金の抵抗減少部は反応速度の小さい第1段階、反応速度の比較的大きな第2段階とそれに反応速度の小さい第3段階との3つの段階から成っている。最も抵抗減少が速やかな区間である第2段階での n の値は1.1~2.3となり低濃度のAgを含む合金の $n \approx 2.7$ に比べるとやや小さい。この n の値が小さい理由としては本合金の不連続析出に前述した(IV.1) α_2 相の連続析出が重畳しているためである可能性が考えられる。

これを明らかにするためには β 相の層間隔や成長速度を詳しく調べる必要があるが^{(15)~(18)}、粒内にすでに存在する析出相が安定度の高い場合に不連続析出の成長速度が影響をうけるが^{(19)~(21)}、粒内の析出相が安定度の低い準安定相であるような場合には不連続析出の速度は連続析出の影響をうけない⁽²²⁾という事例に照らすと本合金で連続析出する α_2 相は安定な平衡相(Fig.6)であることから β 相の不連続析出の成長速度が小さいのは α_2 相の連続析出による何らかの影響であると考えられる。また本合金で得られた第2段階の n の値($n=1.1 \sim 2.3$)は粒界反応型析出という析出形態からみてほぼ妥当な値である⁽²³⁾。

4. 活性化エネルギー

本合金の不連続析出過程のみかけの活性化エネルギーをJohnson-Mehl式の b の値($1/b$ が $f=(e-1)/e=0.6321$ となる時間に等しい)とかたさのピーク時とのアレーニウスプロット(Fig.9)から求めた。得られた活性化エネルギーの値は b の値から求めたものが162 kJ/mol、かたさの

Fig.9 Determination of activation energy from b value of Johnson-Mehl eq. and peak of hardness.

ピーク時から求めたものが 169 kJ/mol となった。いずれも前報の Ag 濃度の低い Cu-Pd-Ag 合金の β 相析出のみかけの活性化エネルギー 138~160 kJ/mol の値にほぼ一致している。

こうして得られた活性化エネルギーについて空孔の形成エネルギーや空孔移動の活性化エネルギーに言及して議論を行った報告も 2 元合金においては見られるが⁽²¹⁾⁽²⁴⁾、本合金のように 3 元系であり、しかも各々が高濃度であるような場合にはシンプルな系におけるような精密な議論を行うのは困難である。そこで第 1 次近似として系の単純化を試みてみたい。それには本合金の β 相形成のための活性化エネルギーと前報⁽⁷⁾の低 Ag 濃度の合金における活性化エネルギーにほとんど差がないことが示唆的である。即ち、本合金の Cu-34.7 at%Pd-15.8 at%Ag という組成は β 相形成に関しては (Ag 量が変わっても析出の活性化エネルギーが大きく変わらなかったということから Ag の影響が小さいとみて) ほぼ Cu-Pd 2 元合金とみなせるとしてある程度の定性的な議論を許してみようということである。しかしながら 2 元系とはいっても原子拡散の活性化エネルギーのこれまでに提出されたデータはいずれも希薄合金におけるそれであってしかも Cu-Pd 系となると数も少なく直接比較できるデータはもちろんだが Cu 中の ¹⁰³Pd の拡散のための活性化エネルギーとして 227.6 kJ/mol⁽²⁵⁾ という報告がある (Pd 中の Cu のものについては残念ながら見当らない)。この値は高濃度合金においてはもっと大きくなることは予想される。それを本実験における値と比較するとおそらく 2 倍あるいはそれ以上の値となるであろう。つまりこのくい違いは少なくとも本実験での結果が溶質原子の体拡散では説明しにくいものであることを示す根拠にはなり得るであろう。一方、一般に結晶粒界あるいは相境界における原子拡散の活性化エネルギーは体拡散の場合の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ であるといわれている。これより判断すれば、本実験における β 相形成のための活性化エネルギーは粒界 (相境界) における原子拡散のそれであると考えるのが妥当であろう。即ち β 相の析出は粒界反応型であり、その主な律速過程は原子の粒界拡散過程であると考えられる。

V. 結 論

Cu-41.2 at% に 15.8 at% の Ag を加えた Ag 濃度の高い Cu-Pd-Ag 合金の等温時効過程をかたさ、電気抵抗、X 線回折、光学顕微鏡による組織観察によって調べ、以下の結論を得た。

(1) 15.8 at% の Ag を加えた合金を 573~773 K の温度で等温時効するとまずマトリックスが粒内の微細析出物によって硬化し、さらに粒界から不連続析出する β 相と α_2 相がやはり微細析出物によって強化され Cu-Pd-Ag 合金

の最高値 Hv 460、硬化率 120% が得られる。

(2) β 相と α_2 相から成る不連続析出相は低 Ag 濃度の合金とは異なり微細な層状を呈する。

(3) 電気抵抗曲線の減少部に Johnson-Mehl 式を適用し解析すると反応速度の相違から 3 段階に分けられた。その第 2 段階は β 相と α_2 相の不連続析出過程に相当する。

(4) Johnson-Mehl 式の b の値、およびかたさのピークから求めた不連続析出過程のみかけの活性化エネルギーはそれぞれ 162, 169 kJ/mol であった。

本研究にあたり数々のご指導をいただいた東京医科歯科大学名誉教授 (現在 東日本学園大学教授) 神沢康夫先生、本稿執筆にあたりご助言とご支援をいただいた東京医科歯科大学 佐藤温重教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 安田克廣：歯科理工学雑誌, **10-19** (1969), 156.
- (2) 神沢康夫, 鷗塚 勉, 近藤悦子, 庄司正子：歯科理工学雑誌, **4-7** (1963), 157.
- (3) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次：歯科理工学雑誌, **13-27** (1972), 97.
- (4) 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次：歯科理工学雑誌, **15-32** (1974), 116.
- (5) 太田道雄, 久恒邦博, 山根正次：歯科理工学雑誌, **16-35** (1975), 144.
- (6) 田中志津子, 神沢康夫：日本金属学会誌, **44** (1980), 973.
- (7) 田中志津子：日本金属学会誌, **44** (1980), 979.
- (8) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 18, 42, 613.
- (9) E. Raub and G. Wörwag: *Z. Metallk.*, **46** (1955), 52.
- (10) A. Krawitz and R. Sinclair: *Phil. Mag.*, **31** (1975), 697.
- (11) N. Ageew, M. Hansen and G. Sachs: *Z. Phys.*, **63** (1930), 293.
- (12) B. D. Cullity, 松村源太郎訳: *X 線回折要論*, アグネ, (1965), 261.
- (13) 村上陽太郎, 吉田博行, 川島敏彦, 山本 悟：日本金属学会誌, **30** (1966), 508.
- (14) W. A. Johnson and R. F. Mehl: *Trans. AIME*, **135** (1939), 416.
- (15) D. Turnbull and H. N. Treafis: *Acta Met.*, **3** (1955), 43.
- (16) D. Turnbull: *Acta Met.*, **3** (1955), 55.
- (17) C. Zener: *Trans. AIME*, **167** (1946), 550.
- (18) J. W. Cahn: *Acta Met.*, **7** (1959), 18.
- (19) J. W. Cahn and W. C. Hagel: *Acta Met.*, **11** (1963), 561.
- (20) J. Petermann and E. Hornbogen: *Z. Metallk.*, **59** (1968), 814.
- (21) 野里僚一, 棒野晴繁：日本金属学会誌, **37** (1973), 571.
- (22) G. R. Speich: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 754.
- (23) F. S. Ham: *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 1518.
- (24) 久恒邦博：日本金属学会誌, **42** (1978), 118.
- (25) N. L. Peterson: *Phys. Rev.*, **132** (1963), 2471.