

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開2002 - 363675

( P 2 0 0 2 - 3 6 3 6 7 5 A )

(43)公開日 平成14年12月18日(2002.12.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup> (参考)
C22C 19/07		C22C 19/07	Z 4C081
A61L 27/00		A61L 27/00	F
C22F 1/10		C22F 1/10	J
			K
// C22F 1/00	603	1/00	603
		審査請求	未請求
		請求項の数	2
		O L	(全6頁)
			最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001 - 172377( P 2001 - 172377)	(71)出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22)出願日	平成13年6月7日(2001.6.7)	(72)発明者	千葉 晶彦 岩手県盛岡市上田4-3-5 岩手大学 工学部内
		(74)代理人	100092392 弁理士 小倉 亘
		Fターム(参考)	4C081 AB02 AC03 BB08 BC01 CG04 DA01 DB06 DC01 EA04 EA12

(54)【発明の名称】生体用C o基合金及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 人工股関節等の補綴材料として好適な耐磨耗性に優れたC o基合金を提供する。

【構成】 この生体用C o基合金は、Cr : 26 ~ 30質量% , Mo : 6 ~ 12質量% , C : 0 ~ 0.3質量% , 残部が実質的にC oの組成をもち、平均結晶粒径50 μm以下の結晶粒からなるマトリックスに粒状の第二相が微細分散した組織をもっている。水冷銅製鋳型を用いて所定組成のC o基合金を急冷鋳造し、得られた鋳塊を1000 ~ 1300 で鍛造することにより製造される。

【効果】 微細組織に粒状の第二相が微細分散した組織に調整されているので、格段に優れた耐磨耗性を呈する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Cr : 2 6 ~ 3 0 質量% , Mo : 6 ~ 1 2 質量% , C : 0 ~ 0 . 3 質量% , 残部が実質的に Co の組成をもち、平均結晶粒径 5 0 μ m 以下の結晶粒からなるマトリックスに粒状の第二相が微細分散した組織をもつことを特徴とする生体用 Co 基合金。

【請求項 2】 水冷銅製鋳型を用いて請求項 1 記載の組成をもつ Co 基合金を急冷鋳造し、得られた鋳塊を 1 0 0 0 ~ 1 3 0 0 で鍛造することにより、平均結晶粒径が 5 0 μ m 以下の結晶粒径からなるマトリックスに粒状の第二相が微細分散した組織に調整することを特徴とする生体用 Co 基合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、耐食性、耐磨耗性、加工性に優れ、人工骨材の補綴材料として好適な生体用 Co 基合金及びその製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】生体用合金には、Co - Cr 系の鋳造用 (HS - 21) , 加工用 (HS - 25) の Vitallium や Co - Ni - Cr - Mo 合金 (MP35N) 等が知られているが、臨床データや使用実績が多く安定度の高いことから Vitallium が多用されている。Vitallium は、歯科用合金として開発されたが、その後の改良を経て整形外科領域にも用途が広がっており、他に Alivium , Endcast , Orthochrome , Orthochrome plus , Protasul , Zimaloy 等の多くの商品名で市販されている。Vitallium の実用化は、ステンレス鋼よりも 1 0 年遅い 1 9 3 7 年であるが、ステンレス鋼よりも耐食性に優れ、しかも十分な強度及び靱性を兼ね備えていることから、骨頭、ステム等の人工股関節用補綴材料として使用されている。

【 0 0 0 3 】鋳造用 Vitallium (HS - 21) は、5 ~ 7 質量% の Mo を含む高 Cr ( 3 0 質量% ) - Co 合金であり、Vitallium の中でも最も耐食性に優れ、孔食、隙間腐食、粒界腐食、応力腐食割れ等は実用上でほとんど問題とならない。しかし、ヒケ巣、気泡、偏析等の内部欠陥が発生しやすく、低い疲労強度 ( 250MPa ) が欠点である。加工用 Vitallium (HS - 25) は、Mo に代えて W を含み、Cr の一部を Ni で置換することにより、鋳造材の欠点であるヒケ巣や偏析を解消するように改良された合金である。加工用 Vitallium (HS - 25) は、焼きなましステンレス鋼以上の展延性が溶体化処理で付与され、加工用ステンレス鋼と同程度の強度が冷間加工によって付与される。耐食性は、ステンレス鋼よりも優れているものの、長期のインプラント用としては十分でないため、ボーンプレート、ワイヤ等の短期固定用に使用されている。

## 【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】加工用 Vitallium の Mo 含有量を増加させると、耐食性及び耐磨耗性が向上

する。実際、Mo を 1 0 質量% まで増量した高 Mo - Vitallium は、当初組成の合金に比較して優れた耐食性及び耐磨耗性を呈することが知られている。しかし、Mo の増量に伴って Vitallium の塑性加工性が低下するため、高 Mo - Vitallium の微細組織を塑性加工法で制御しがたい。

【 0 0 0 5 】鋳造用 Vitallium では、熱履歴を調整することによって内部欠陥を解消することも検討されている。一般に、鋳造合金に生じているヒケ巣や気泡は鍛造で圧潰され、デンドライト組織も破壊され、後続する再結晶焼鈍によって均一な組織になる。しかし、Vitallium では、機械的性質の向上に関する数値的なデータはあるものの、熱履歴と組織との関係及びそれに伴う機械的性質の変化に関しては十分な知見が得られていない。そのため、Vitallium は、加工性に優れたステンレス鋼系と、強度、耐食性等の特性に優れたチタン系合金の両方の長所を兼ね備えた材料であるにも拘らず、需要が全体の 2 0 % 程度と低く、広く実用化されるまでに至っていない。

## 【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、Mo を増量すると共に、塑性加工で組織調整することにより、高耐食性及び高耐磨耗性を呈する生体用 Co 基合金を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】本発明の生体用 Co 基合金は、その目的を達成するため、Cr : 2 6 ~ 3 0 質量% , Mo : 6 ~ 1 2 質量% , C : 0 ~ 0 . 3 質量% , 残部が実質的に Co の組成をもち、平均結晶粒径 5 0 μ m 以下の結晶粒からなるマトリックスに粒状の第二相が微細分散した組織をもつことを特徴とする。

【 0 0 0 8 】この Co 基合金は、水冷銅製鋳型を用いて所定組成の Co 基合金を急冷鋳造し、得られた鋳塊を 1 0 0 0 ~ 1 3 0 0 で鍛造することにより製造される。

## 【 0 0 0 9 】

【作用】本発明では、Mo の増量及び組織調整によって Vitallium の耐食性及び耐磨耗性を改善している。耐食性及び耐磨耗性に及ぼす Mo の効果は、Mo : 6 質量% 以上で顕著になるが、1 2 質量% で飽和し、過剰量の Mo 含有は塑性加工性に悪影響を及ぼす。Cr は耐食性を確保する上で 2 6 質量% 以上が必要であるが、3 0 質量% を超える過剰量は塑性加工性に悪影響を及ぼす。必要に応じて添加される C 含有量は、耐磨耗性、塑性加工製の観点から 0 . 3 質量% 以下に規制している。

【 0 0 1 0 】組織調整では、水冷式の銅製鋳型を用いて急冷鋳造することにより析出物の成長を抑え、高温鍛造等の塑性加工により析出物、金属間化合物等の第二相を微細分散させている。鋳造時の急冷が析出物の成長抑制に及ぼす影響は、鋳込み温度から 4 0 0 までの温度域を 1 0 0 0 / 分以上の冷却速度で冷却するとき顕著に

なる。また、高温鍛造によりデンドライト等の鑄造組織が破壊され、50 μm以下に微細化された等軸結晶粒からなるマトリックスが形成される。マトリックスの微細化は、耐磨耗性の向上にも有効である。しかし、Mo含有量を単に6質量%以上に増量すると、鍛造等の塑性加工性が失われるため、高Mo - Vitalliumの鍛造合金を製造できない。

【0011】6質量%以上のMoを含む高Mo - Vitalliumでは、700 付近の温度領域から低温側にかけて脆い金属間化合物相（相）が生成する。そこで、本発明では、熱処理方法及び加工温度の選定によって 相の生成を防止している。具体的には、Mo含有量を6～12質量%に設定した本発明系においては高温鍛造温度を1100～1400 の範囲に設定する。高温鍛造した高Mo - Vitalliumを室温に持ち来たす場合にも、水冷等の急冷を採用することによって 相が防止され、第二相が成長することなく粒状の析出物又は晶出物としてマトリックスに微細分散する。

【0012】

【実施例1】表1の組成をもつCo基合金600gを高周波真空溶解炉で溶解し、15500 の溶湯を水冷式銅製金型に流し込み、30秒で400 以下の温度になる冷却速度（2300 /分）で急冷鑄造した。各鑄造まま材（as cast材）の室温における引張り特性を図1に示す。Co - Cr - Mo三元系合金では、Mo添加量が多くなるほど伸びが向上している。また、Ni添加したNo. 4, 5は、高い伸び延性を示していた。

【0013】

表1：実施例で使用した各種Co基合金

試料 No.	合金成分及び含有量 (質量%)				
	Cr	Mo	Ni	C	Co
1	29	6	—	0.02	残部
2	29	8	—	0.02	残部
3	20	10	—	0.02	残部
4	20	10	16	0.02	残部
5	20	10	24	0.02	残部

【0014】鑄造ままの状態以最も小さな伸び延性を示した試料No. 1の合金について、伸び延性に及ぼす熱処理の影響を調査した結果を図2に示す。比較のため、1100 の高温鍛造で組織調整した同じ試料No. 1の伸び延性に及ぼす熱処理の影響を併せ示す。図2から明らかかなように、鍛造していない鑄造まま材では急冷効果が働いており、as cast材、急冷材（1050 で2時間時効後、水焼入れ）共に低い伸び延性であった。なかでも、1050 の時効処理後に炉冷した炉冷材では、著しく低い伸び延性を示した。伸び延性は、高温鍛造によって格段に向上した。

【0015】As cast材と炉冷材との間で伸び延性が相違する理由を調査するため、それぞれの金属組織を光学顕微鏡で観察した。As cast材（図3）はMoリッチのb.c.c.相が粒状に析出した金属組織であったが、炉冷材（図4）では 相が直線状に成長していた。相は、破壊の起点として働く脆弱な析出物であることから、引張試験での低い伸び延性が示される原因であると推察される。また、高い伸び延性を示した高温鍛造材では、直線状 相が検出されず、粒状b.c.c.相が微細分散した組織をもっていた。

【0016】伸び延性及び金属組織の関係から、Moの増量はCo - Cr - Mo三元系合金の高温鍛造性を損なう直接の原因ではなく、相の析出が抑えられる1000 以上（好ましくは、1100 以上）に鍛造温度を設定して高温鍛造するとき、優れた伸び延性を示すCo基合金が得られることが判る。また、鍛造素材としては、相の析出を抑制するため水冷式銅製鑄型を用いて急冷鑄造したものが好ましい。以上の結果から、鑄造条件及び鍛造条件を制御することにより、伸び延性、換言すると加工性の良好なCo - Cr - Mo三元系合金が得られることが確認された。そこで、表2に示すCo - Cr - Mo三元系合金を溶製し、急冷鑄造及び高温鍛造が及ぼす影響を調査した。

【0017】

10  
20  
30

表2：使用したCo基合金

合金 No.	合金成分及び含有量 (質量%)					備 考
	Cr	Mo	Ni	C	Co	
1	19	10	31	0.02	残部	MP35N 相当
2	29	6	—	0.02	残部	標準的な Vitallium 相当
3	29	9	—	0.02	残部	高 Mo-Vitallium 相当
4	29	12	—	0.02	残部	高 Mo-Vitallium 相当

【0018】合金No. 1, 2は、鑄込み後30秒で400以下の温度になる冷却速度で急冷鑄造した後、鑄塊を1100に加熱して高温鍛造した。鍛造後の金属組織を観察したところ、何れも等軸晶の結晶組織になっていることが判った(図5, 6)。合金No. 1は平均結晶粒径が約100 $\mu$ m, 合金No. 2は平均結晶粒径が約50 $\mu$ mであった。合金No. 2を組織観察した結果、合金No. 1では検出されなかった第二相が粒界に沿って析出又は晶出していた。析出物又は晶出物は、Thermo-Calcoの計算状態図とEDS分析の結果から結晶構造がb.c.c.のMo富化相と考えられる。合金No. 3, 4については、鑄塊を鍛造することなく、1100 $\times$ 4時間の熱処理を施した。熱処理後の金属組織を観察すると、何れもデンドライト状の凝固組織が観察された(図7, 8)。

【0019】各合金No. 1~4から切り出した試験片の表面を4000番のラッピングフィルムで最終研磨仕上げした後、磨耗試験に供した。磨耗試験では、アルミナボールを用いたピンオンフラット型往復運動磨耗試験機を使用し、大気雰囲気、振幅10mm, 送り距離20000mm, 送り速度8.33Hzの条件を採用した。図9の試験結果にみられるように、MP35N相当の合金No. 1に比較して、Vitallium相当の合金No. 2~4は耐磨耗性が格段に優れていた。このことから、Co-Cr-Mo三元組成にNiを高濃度で添加することは、伸び延性の点では有効であるが、高耐磨耗性を確保する上では得策でないといえる。

【0020】更に、Vitallium相当合金No. 2~4の磨耗量を詳細に調査した結果を図10に示す。合金No. 4は、Moを最も多量に含む凝固組織のままであることから磨耗量が最も少なかった。他方、合金No. 2は、Mo含有量が最も少ない材料であるにも拘らず、合金No. 4とほぼ同程度の磨耗量であった。良好な耐磨耗性は、合金No. 2では高温鍛造によって微細組織が調整された結果である。すなわち、耐磨耗性は、Moの増量によって向上するが、組織を微細に調整することによって更に向上することが判る。次いで、鍛造温度、圧下率等の鍛造条件を種々変更した条件下でCo-Cr-Mo三元系合金を高温鍛造することにより鍛造材の結晶粒径を変化させ、結晶粒径が磨耗量に及ぼす影響を調査した。図11

の調査結果にみられるように、結晶粒の微細化により耐磨耗性が向上し、結晶粒径15 $\mu$ m以下で磨耗量が顕著に減少した。

#### 【0021】

【実施例2】表2の合金No. 3の組成をもつCo基合金600gを高周波真空溶解炉で溶解し、1550の溶湯を水冷式銅製金型に流し込み、実施例1と同様な冷却速度で急冷鑄造した。得られた鑄塊をSUS316Lステンレス鋼の中空棒でクラッドし、1100~1400で高温鍛造することにより組織調整した。ステンレス鋼でクラッドすることにより、鍛造工具と鑄塊との直接接触が避けられ、鍛造中の鑄塊を1100以上の高温状態に保持できた。その結果、高温鍛造中に相の析出が防止できた。クラッド材を含めて肉厚20mmになるまで高温鍛造-1250焼鈍を繰り返し、最終的には1250 $\times$ 2時間の焼鈍後に水焼入れした。

【0022】次いで、鍛造材を冷間圧延し、板厚5mmの冷延材を得た。濃塩酸：濃硝酸=3：1(体積比)の混酸に冷延材を浸漬することにより、冷延材表面にあるステンレス鋼をエッチング除去した。更に、1250 $\times$ 1時間の焼鈍を施し、水焼入れ後、再度の冷間圧延により板厚50 $\mu$ mのシート材を製造した。この製造実績から、本発明のCo基合金は、良好な加工性を活かし、各種人工骨材に適した形状に成形できることが判る。

#### 【0023】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の生体用Co基合金は、Mo含有量を6~12質量%と多く設定すると共に、急冷鑄造により第二相を微細分散させ、相の生成を抑えた高温鍛造によって結晶組織を微細化している。これにより、耐磨耗性が一層改善され、Vitallium本来の優れた特性が活用される生体用材料として使用される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】各種Co基合金の歪-応力曲線を示すグラフ

【図2】製造条件がCo基合金の歪-応力曲線に及ぼす影響を表したグラフ

【図3】Co基合金as cast材の金属組織を示す写真

【図4】Co基合金炉冷材の金属組織を示す写真

【図5】実施例で使用した合金No. 1高温鍛造材の金

属組織を示す写真

【図6】 実施例で使用した合金No. 2 高温鍛造材の金属組織を示す写真

【図7】 実施例で使用した合金No. 3 熱処理材の金属組織を示す写真

【図8】 実施例で使用した合金No. 4 熱処理材の金属

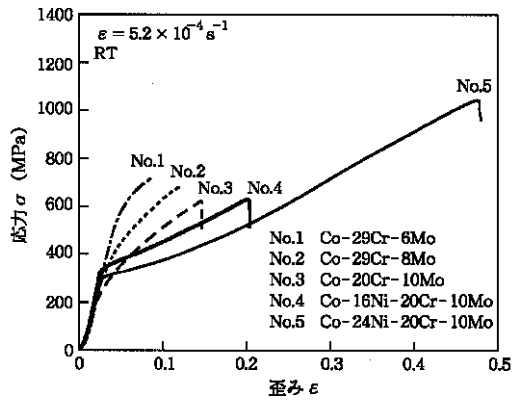
組織を示す写真

【図9】 各種Co基合金の磨耗特性を示すグラフ

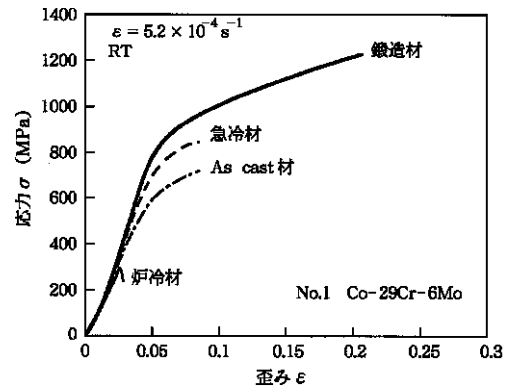
【図10】 各種Co基合金の磨耗特性を示すグラフ

【図11】 結晶粒径がCo基合金鍛造材の耐磨耗性に及ぼす影響を表したグラフ

【図1】

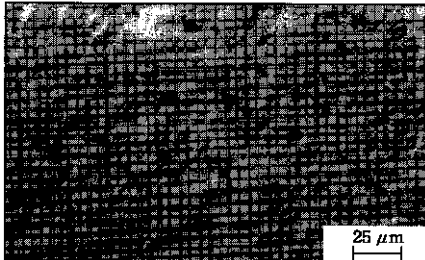


【図2】



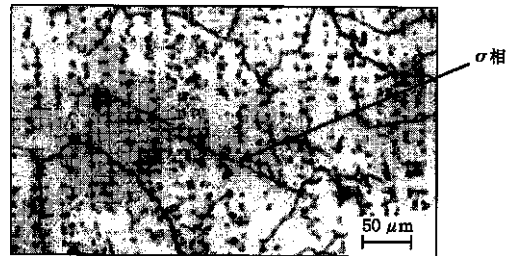
【図3】

試料No.1の as-cast 材



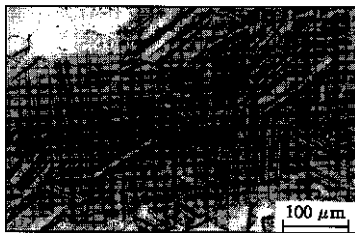
【図4】

試料No.1の炉冷材



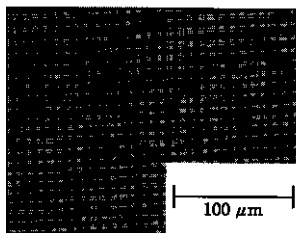
【図5】

合金No.1の高温鍛造材



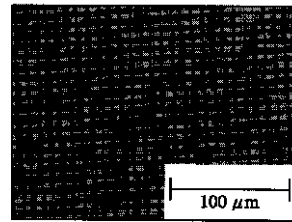
【図6】

合金No.2の高温鍛造材

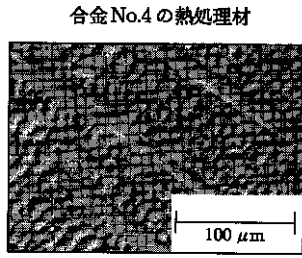


【図7】

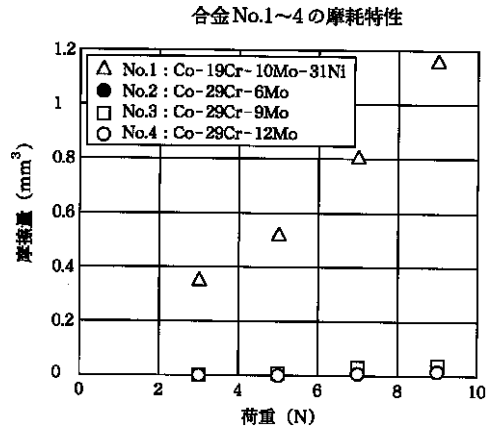
合金No.3の熱処理材



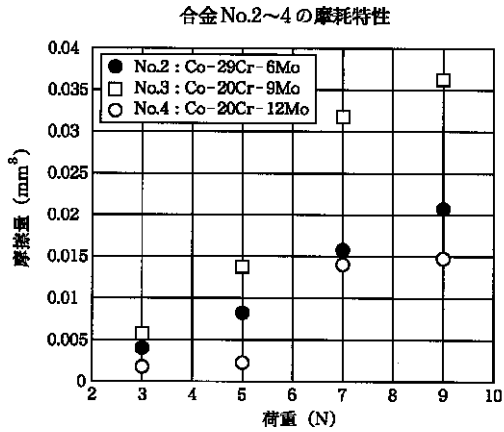
【 図 8 】



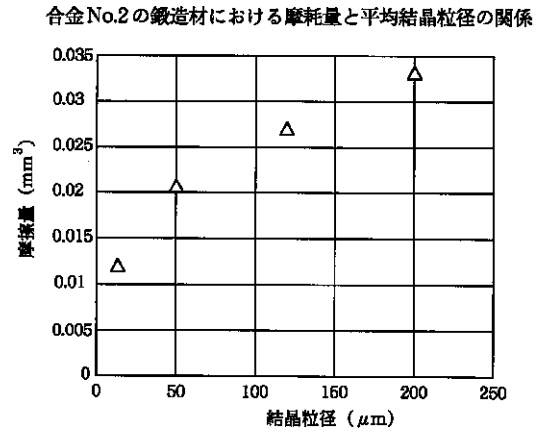
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 2 2 F 1/00

識別記号  
6 3 0  
6 7 5  
6 8 1  
6 8 2  
6 8 3  
6 9 1

F I  
C 2 2 F 1/00

テ-マ-コ-ト' (参考)  
6 3 0 D  
6 3 0 G  
6 3 0 K  
6 7 5  
6 8 1  
6 8 2  
6 8 3  
6 9 1 B