

	みね た しん ご	
氏 名	峯 田 真 悟	
授 与 学 位	博士 (工学)	
学位授与年月日	平成24年3月27日	
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項	
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料システム工学専攻	
学位論文題目	生体用 Co-Cr-Mo 合金中の晶・析出物制御	
指 導 教 員	東北大学教授 成島 尚之	
論文審査委員	主査 東北大学教授 成島 尚之 東北大学教授 新家 光雄 東北大学教授 原 信義 東北大学教授 千葉 晶彦	

論文内容要旨

第1章 緒論

Co-Cr 合金は、ステンレス鋼およびチタン・チタン合金と共に主要な金属系生体材料であり、機械的特性、耐食性および耐摩耗性が高いため、歯科用義歯床や人工関節、骨固定用プレートやステントなど幅広く用いられている。特に他の金属系生体材料と比べて耐摩耗性に優れることから、インプラント摺動部への応用が盛んである。

生体用 Co-Cr 合金は ASTM によって規格化され、大きく鋳造用と加工・展伸用とに分類される。精密鋳造用には ASTM F75 (Co-28Cr-6Mo 合金) が規格化されており、人工関節等の複雑形状を有する部位に使用されている。一方、この Co-Cr-Mo 合金を線材、板材およびシート等に加工して利用する場合は、熱間鍛造・圧延や冷間での圧延加工が必要となるため、十分な塑性加工性が要求される。F1537 は展伸用合金として規格化されたものであり、加工性向上の観点から通常炭素濃度を低くし、炭化物析出量を抑えて使用される。また、F90 は加工性向上のために低炭素含有として、W と Ni を添加した Co-Cr-W-Ni 系合金であり、整形外科用ワイヤーやステントなどに使用されている。F562 は Co-Ni-Cr-Mo 系合金で Ni を 33~37mass%まで添加することで高い加工性を確保している。インプラント製造の際は、適用される部位、形状および要求される特性に応じて最適と考えられる規格合金が選択され使用されるが、現在の Co-Cr 合金製デバイスが十分な機能を発揮しているとは言い難い。例えば F75 の場合には、metal-on-metal 方式の人工関節の需要増を受け、耐食性や耐摩耗性の更なる向上が早急に達成されるべき課題として挙げられている。Co-Cr-Mo 合金は、Ni 基超合金のような γ 相析出強化が期待できないため、強化機構には固溶強化もしくは析出強化という選択肢しかなく、実質的には炭化物析出強化を利用するための合金設計がなされる。従って、Co-Cr-Mo 合金の特性は晶・析出物の相、形状、サイズおよび分布といった要素と密接に関係しており、特性向上のためには特に晶・析出物挙動を十分に把握し制御することが必要と考えられる。そのため、従来は as-cast 材の微細組織 (晶・析出物) や熱処理 (溶体化、時効) に伴う析出物の溶解・析出挙動といった基礎的研究が報告されてきた。しかしながら、文献ごとに異なる挙動や矛盾する傾向が示されており、従

来の報告から統一の見解が得られない現状にある。これは、元素機能の影響を十分に考慮した研究が行われてこなかったことに起因すると考えられる。そこで本論文の目的は、生体用 Co-Cr-Mo 合金における晶・析出物に焦点を絞り、元素機能および熱処理の観点から組織制御に関する学術的知見の体系化を図ることとした。

第2章 実験方法

本研究では、ASTM F75 規格を基準として炭素および窒素添加量を変化させた 15 種類の鋳造合金を供試材として用いた。目標組成は以下の通りである。

- ①炭素添加合金: Co-28Cr-6Mo-xC ($x = 0\sim 0.45\text{mass}\%$)
- ②窒素添加合金: Co-28Cr-6Mo-yN ($y = 0.15, 0.25\text{mass}\%$)
- ③炭素・窒素添加合金: Co-28Cr-6Mo-xC-yN ($x = 0.10\sim 0.35, y = 0.15, 0.25\text{mass}\%$)

以下、合金組成はすべて mass% 表示として mass% は省略する。また各合金は、例えば Co-28Cr-6Mo-0.16C 合金を 0.16C 材のように炭素および窒素組成に応じた名称で呼ぶ。

第3章における溶体化は、silica ampoule に封入した試料を、熱処理温度を 1473~1623 K として 0~43.2 ks 保持した後、水冷することで行った。また、第4章における時効は、同じく silica ampoule に封入した試料を 1523 K、43.2 ks で溶体化した後、時効温度に保持した炉に直ちに導入することで行った。時効条件は、熱処理温度を 973~1373 K とし、保持時間は 0~43.2 ks とした。as-cast 材および熱処理（溶体化、時効）後の試料は、表面を湿式研磨した後、組織観察および晶・析出物分析に供した。なお、晶・析出物の相同定は、10vol% H₂SO₄ 水溶液を用いた電解抽出法によって晶・析出物をマトリクスより分離した後、直接 XRD で分析することで行った。

第3章 Co-28Cr-6Mo-xC-yN 合金の溶体化に伴う晶・析出物変化

第3章1節 炭素添加合金: Co-28Cr-6Mo-xC ($x = 0\sim 0.45$)の as-cast 材および溶体化に伴う晶・析出物変化

Fig. 1 に炭素添加合金中に確認された晶・析出物の相構成を示す。炭素添加合金の as-cast 材中に確認される晶・析出物は σ -phase、M₂₃C₆、 η -phase、 π -phase (β -Mn 構造、M₂T₃C) および M₇C₃ の 5 種類であり、相構成は炭素濃度に応じて変化した。なお、0.16C 材に確認された π -phase は、Co 基合金に関するこれまでの研究で報告されておらず、本研究で初めて報告された晶・析出物である。 π -phase は、冷却速度が十分に大きければ広い炭素濃度範囲において確認されることが明らかになり、Co-Cr-Mo 合金の晶・析出物相構成に深く関与することが分かった。

Fig. 2 に溶体化に伴う 0.24C 材中の晶・析出物相構成変化をまとめた。溶体化に伴う晶・析出物の挙動は炭素濃度および熱処理条件によって異なり、炭素添加合金では 1523~1548 K を境界として晶・析出物挙動が変化した。低温熱処理では blocky-dense 形態の M₂₃C₆ の

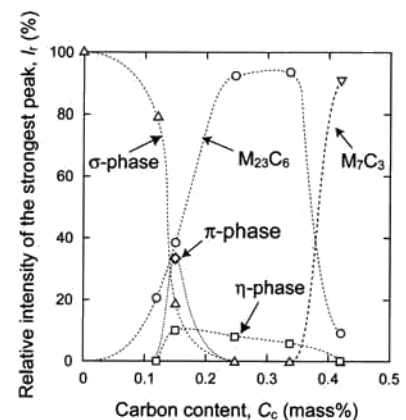


Fig. 1 Effect of carbon content on relative intensity of the strongest peak of precipitates in as-cast Co-28Cr-6Mo-xC alloys ($x = 0\sim 0.41$).

みであるのに対して、高温熱処理では相構成に π -phase や $M_{23}C_6$ が加わり、starlike 形状を呈した。このような高温における晶・析出物挙動の変化は、部分融解によって組織中に形成した液相に起因していることが分かった。また、高温熱処理後に starlike-dense 形態で確認された π -phase は粒内および粒界において格子定数および化学組成が異なり、Co-(Cr, Mo)-C 系状態図上で組成幅を有した状態で描かれるべきことが示された。Cr, Mo および炭素濃度が比較的

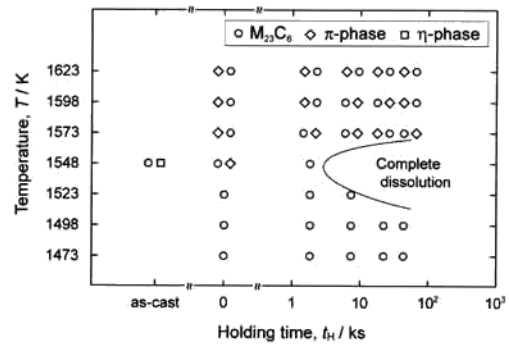


Fig. 2 Constitution change in precipitates formed in the 0.24C alloy after heat treatment.

高い粒内の π -phase は、液相および $M_{23}C_6$ と共存する組成域で晶出したものであり、粒界の π -phase は γ -phase や液相と共存する組成域から形成したと考えられる。

第3章 2節 窒素添加合金および炭素・窒素添加合金: Co-28Cr-6Mo-xC-yN ($x = 0\sim 0.35, y = 0.15, 0.25$)における as-cast 材および溶体化に伴う晶・析出物変化

窒素添加合金の as-cast 材には晶・析出物が観察されなかったことから、窒素添加が σ -phase 晶・析出抑制に効果的であることが確認できた。また、窒素添加合金に最大 1623 K までの高温熱処理を施しても晶・析出物は観察されず、部分融解の形跡も確認できなかった。

一方、炭素・窒素添加合金の as-cast 材に確認される晶・析出物は $M_{23}X_6$ 、 η -phase、 π -phase (M_2T_3X) および M_2X ($X = C, N$) の 4 種類であり、相構成は炭素および窒素濃度に応じて変化した。炭素・窒素添加合金における主要な晶・析出物は $M_{23}X_6$ もしくは M_2X であるが、炭素および窒素が 0.15% 程度といった比較的低い濃度の合金では π -phase が主要相として観察された。溶体化に伴う挙動は、炭素添加合金と同様に 1523~1548 K を境界として変化した。低温熱処理を施した際の相構成も、as-cast 材と同様に、 $M_{23}X_6$ と M_2X の構成比が炭素と窒素の組成比に依存する傾向があった。高温熱処理では starlike 形状の晶・析出物が観察され、短時間 (0 ks) 熱処理では高温になるほど π -phase 量が増加したことなど炭素添加合金と共通した挙動が確認された。

第4章 Co-28Cr-6Mo-xC-yN 合金の時効挙動

時効後の微細組織は母相に加えて、粒界から成長した層状析出物、粒内のマルテンサイトおよび双晶組織に関連した析出物および微細析出物で構成され、炭素・窒素組成および時効条件に依存して変化した。Fig. 3 に 0.09C0.16N 材の時効析出に関する TTT 図を示す。時効析出物の相構成は、炭素添加合金では $M_{23}C_6$ 単相であったが、炭素・窒素添加合金では $M_{23}X_6$ および M_2X の二相

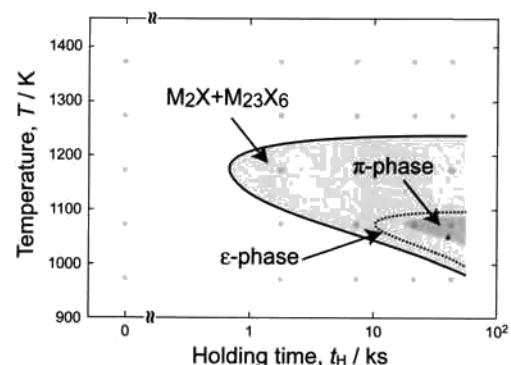


Fig. 3 TTT diagrams of the 0.09C0.16N alloy during aging.

構成になった。本合金系ではこの二相の他に、0.09C0.16N および 0.15C0.15N 材において 1073 K で長時間 (43.2 ks 程度) 時効すると母相の $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態と共に π -phase が析出した。時効析出物が確認される時効温度および保持時間の範囲は、炭素濃度の増加に伴い拡大した。また、窒素添加によって ϵ -phase 検出域が低温・長時間化したことから、窒素が γ -phase 安定化元素として効果的に働くこ

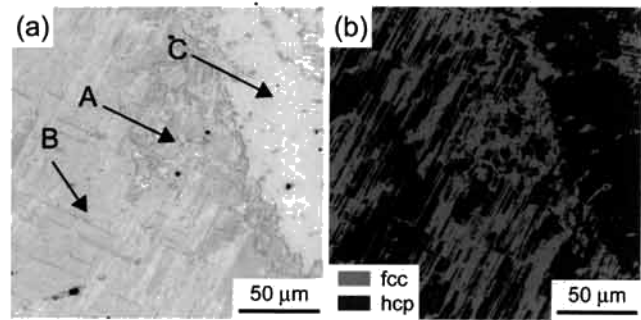


Fig. 4 OIM images of the 0.34C alloy aged at 1273 K for 43.2 ks: (a) image quality map and (b) phase map.

とが確かめられた。本研究では炭素添加合金において、1273 K 以上でも ϵ -phase が確認された。Fig. 4 に 0.34C 材に 1273 K で 43.2 ks の時効を施した組織の EBSD 分析結果を示した。時効組織は粒界から成長した層状析出物 (A)、マルテンサイトもしくは双晶組織に関連した析出領域 (B) および粒界を挟んで反対方向の塊状領域 (C) で構成され、 ϵ -phase は主に領域 (B) と (C) で確認されることが分かった。

第5章 Co-Cr-Mo 合金の耐食性に及ぼす晶・析出物の影響

第3章および第4章で得られた晶・析出物の異なる試料に Hanks 溶液を用いたアノード分極試験を行うことで耐食性に及ぼす晶・析出物の影響を調査した。炭素添加合金および炭素・窒素添加合金の as-cast 材では、 M_7C_3 や M_2X の晶・析出量が大きい試料ほど過不動態溶解開始電位は低下する傾向が見られた。一方、窒素添加合金の as-cast 材は不動態維持電流密度が低かった。これは晶・析出物が組織中に存在しないことに起因していると考えられる。炭素添加合金の熱処理 (溶体化、時効) 材は、as-cast 材と比べて不動態維持電流密度が低くなる耐食性向上の傾向が見られた。一方、窒素添加合金を熱処理すると as-cast 材もしくは同条件で熱処理した炭素添加合金と比べて耐食性が低下した。炭素・窒素添加合金の熱処理材でも基本的な傾向は同様であり、本研究では全体として窒素添加が耐食性を低下させる傾向を示した。この結果から、窒素添加する場合には組成および熱処理条件を適切に制御する必要があることが示された。ただし、0.09C0.16N 材を 1073 K、43.2 ks で時効し $M_{23}X_6$ 、 M_2X および π -phase が組織全体に微細析出した試料では、窒素添加した合金であっても耐食性が低下することはなく、不動態維持電流密度が低い高耐食性傾向を示した。これは π -phase 析出に起因したものと推察される。この微細組織は、高耐摩耗性と高耐食性が要求される生体応用に際して適した組織形態と言える。

第6章 総括

以上、本研究では炭素および窒素濃度の異なる生体用 Co-Cr-Mo 合金中の晶・析出物の詳細な分析を通して、これまで報告がなかった π -phase の存在を明らかにすると共に、晶・析出物の相・形態や耐食性に及ぼす合金組成および熱処理の影響を系統的に調査し、Co-Cr-Mo 合金の晶・析出物制御方法を確立した。

論文審査結果の要旨

Co-Cr-Mo 合金は力学的特性、耐食性および耐摩耗性に優れることから、生体材料として応用され、年々その需要が増加している。しかし、Co-Cr-Mo 合金特性と密接な関係を有する微細組織、特に晶・析出物の挙動に関しては統一の見解が得られていない。本論文は生体用 Co-Cr-Mo 合金における晶・析出物に焦点を絞り、元素機能および熱処理の観点から組織制御に関しての系統的な調査を目的としたもので、全編 6 章より構成される。

第 1 章は緒論である。生体用 Co-Cr-Mo 合金中の析出強化機構に関係する晶・析出物制御の必要性を述べ、従来の研究から晶・析出物制御の統一の見解が得られない要因として、元素機能が十分に考慮されていない点を指摘している。本論文は炭素および窒素の元素機能に着目しており、研究の現状と問題点を論じ、それを踏まえた目的および構成を記述している。

第 2 章は実験方法であり、供試材の目標組成および熱処理方法や組織および晶・析出物分析方法を記述している。

第 3 章 1 節は、Co-28Cr-6Mo-xC ($x = 0 \sim 0.45$) 合金の as-cast 材および溶体化に伴う晶・析出物の挙動に関して調査している。as-cast 材中に σ -phase、 $M_{23}C_6$ 、 η -phase および M_7C_3 といった晶・析出物を確認した他に、Co 基合金中で初めて π -phase (β -Mn 構造) の存在を明らかにした。また、溶体化による晶・析出物の完全溶解条件を示し、晶・析出物の相構成および形態変化をまとめている。その結果、部分融解温度 (1523~1548 K) 以上において starlike 形状の π -phase 形成を確認し、更に π -phase が Co-(Cr, Mo)-C 状態図で組成幅を有した状態で描かれるべきことを示した。第 3 章 2 節は、Co-28Cr-6Mo-yN ($y = 0.15, 0.25$) および Co-28Cr-6Mo-xC-yN ($x = 0.10 \sim 0.35, y = 0.15, 0.25$) 合金の as-cast 材および溶体化に伴う晶・析出物挙動に関して記述している。窒素添加合金の as-cast 材および熱処理後に晶・析出物が確認されないことから窒素添加が σ -phase 晶・析出抑制に有効であることを述べた。一方、炭素・窒素添加合金において as-cast 材および熱処理後に確認される主要な晶・析出物相は $M_{23}X_6$ もしくは M_2X であり、二相の構成比は炭素および窒素の組成比に依存傾向があることを述べている。また、高温熱処理で晶・析出物形状が starlike となった要因には炭素添加合金と同様に部分融解の寄与を指摘した。

第 4 章は、Co-28Cr-6Mo-xC-yN ($x = 0.10 \sim 0.35, y = 0, 0.15$) 合金の時効挙動に関して調査している。TTT 図を描くことで時効析出挙動をまとめ、窒素が γ -phase 安定化元素として効果的に働くことを確認している。また、炭素添加合金の時効では 1273 K 以上という γ -phase 安定域でも ε -phase が検出されることを報告した。

第 5 章は、第 3 章および第 4 章で得られた晶・析出物の異なる試料について擬似体液 (Hanks 溶液) を用いたアノード分極試験を行っている。炭素添加合金と窒素添加合金の as-cast 材および熱処理材の耐食性を評価することで、窒素添加する場合には組成および熱処理条件を適切に制御する必要があることを示した。また、時効により析出物 ($M_{23}X_6$ 、 M_2X および π -phase) を微細析出させた炭素・窒素添加合金が高耐食性を示すことを述べ、析出強化機構を利用しながら高耐食性を示す生体応用に適した微細組織形態を示している。

第 6 章は総括である。

以上、本論文は生体用 Co-Cr-Mo 合金の晶・析出物として新規相 π -phase の発見に成功すると共に、 π -phase を相構成に加えて検討することで Co-Cr-Mo 合金の晶・析出物制御法を確立しており、医用材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。