生体用 Ni, C フリー Co-Cr-Mo 合金の組織および機械的性質に及ぼす熱処理の影響*

李 尚学¹ 高橋英児¹ 野村直之² 千葉晶彦²

¹岩手大学地域連携推進センター

²岩手大学工学部福祉システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 4 (2006), pp. 260-264
Special Issue on Materials Technology for Improving QOL
© 2006 The Japan Institute of Metals

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Ni- and C-Free Co-Cr-Mo Alloys for Medical Applications

Sang-Hak Lee¹, Eiji Takahashi¹, Naoyuki Nomura² and Akihiko Chiba²

¹Center for Regional Collaboration in Research and Education, Iwate University, Morioka 020-8551

²Department of Welfare Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

The effect of pre-heat treatments, followed by a hot forging process, on the microstructure and strength of Co-Cr-Mo alloys was investigated. Four pre-heat treatments were conducted at 1443, 1473, 1503 and 1533 K for three different time condition: 7.2 ks, 21.6 ks and 54.0 ks and then water cooled to room temperature. Tensile tests and XRD analyses were carried out on both as-cast alloy and heat-treated alloys. The volume fraction of retained γ phase increases with an increase in temperature of heat treatment, suggesting that the $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation is suppressed after experiencing the heat treatment at higher temperatures. Tensile strength slightly decreases with increasing the temperature and the time of heat treatment, whereas the ductility slightly increases. The σ phase completely dissolves into matrix when the alloy is heat-treated at temperature of 1533 K longer than 21.6 ks.

(Received September 21, 2005; Accepted November 25, 2005)

Keywords: cobalt chromium molybdenum alloy, microstructure, mechanical properties, heat treatment, biomaterial, nickel carbon free

1. 緒 言

Co-Cr-Mo 合金は優れた耐食性と耐磨耗性を有していることから整形外科用材料として人口股関節などに使われている¹⁾。しかし、鋳造材のままではマイクロポロシティやマトリクス中の組成の偏析など鋳造欠陥を含んでいるため、靱性に欠け、延性などの機械的性質が著しく低下する。したがって、Co-Cr-Mo 合金の強度や靱性を向上するため様々な方法が提案されている。その改善策として熱間鍛造による Co-Cr-Mo 合金の熱処理と機械的性質の特性も研究されてきた²⁾。近年、加工用 Co-Cr-Ni-Mo 合金は優れた強度と加工性を持っていることからインプラント材料として使われている。

加工用 Co-Cr-Mo 合金は一般的に合金の靱性の向上、fcc 相の安定化のため Ni を添加している。その例として ASTM 規格 F90, F562 などがある。しかし、添加された Ni は細胞毒性が強い元素であって金属に敏感な人には金属アレルギーの原因になる。そこで Ni によるアレルギー問題が起こらないように Ni フリー Co-Cr-Mo 合金の製作が必要である。

また、炭素はオーステナイト系ステンレスで炭化物の生成および固溶強化作用がある元素として知られ、また、オーステナイト安定化元素として知られている³⁾。このようなオーステナイト系ステンレス中の炭素の効果は Co-Cr-Mo 合金においても類似した作用があると考えられる⁴⁾。結晶粒界に形成する炭化物に変形が加わると結晶粒界に沿って応力集中が起こり、結果的に合金の破断の原因になる。また応力集中によって炭化物とマトリクスの間に応力腐食亀裂が発生する。このように炭化物は合金の強度と靱性の著しい低下の原因になり、高温加工性の低下にも影響する。したがって、C フリー Co-Cr-Mo 合金の詳細に関しても調べることは重要である。低 C 含有の Co-Cr-Mo 合金に関しては Rodriguez *et al.*⁵⁾ による wrought Co-Cr-Mo-0.05C 合金の機械的性質に及ぼす結晶粒径と組織変化の影響に関する報告がある。しかし、熱間鍛造を行う前の熱処理が熱間鍛造性に及ぼす効果などに関する報告、また Ni レス Co-Cr-Mo 合金の熱処理による組織変化に関する報告はほとんど行われていない。

本研究では熱間鍛造の前処理として施す熱処理による機械的性質の変化に関する知見を得ることを目的とし、Co-Cr-Mo 合金の微細組織と機械的性質について熱処理時間と熱処理温度を変えながら調べた。

* Mater. Trans. 46(2005) 1790-1793 に掲載

2. 実験方法

本実験の試料は合金元素と酸素との反応を防ぐため、高周波真空誘導溶解炉を用いて溶解した。溶解量は 5 kg とし、溶湯は金型に注入して炉内で室温まで冷却した。

合金の化学組成は次のようである：Cr 28.54.0, Mo 54.03, Ni 0.18, C 0.008, Si 0.08 および残部 Co (mass%)。熱処理は Ar 雰囲気にしたチューブ型のシリコニット炉を用いて行った。

熱処理条件は 1443, 1473, 1503 および 1533 K の温度でそれぞれ 7.2 ks, 21.6 ks および 54.0 ks 保持した後直ちに室温まで水冷した。熱処理条件は Co-Cr-Mo 合金の 3 元状態図を参照して fcc $\leftrightarrow$ hcp 相変態温度を顧慮して決定した。光学顕微鏡観察用の試料はエメリ紙により 1200 番まで機械研磨した後、硫酸メタノール溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 9$) を用いて電解研磨を行った。Co-Cr-Mo 合金の結晶構造は X 線回折法 ($2\theta = 40\text{--}80^\circ$, $\text{CuK}\alpha$) を用いて調べた。引張り試験はインストロン型試験機を用いて初期ひずみ速度 $54.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で行った。引張り試験片の寸法は標点部長さ 16 mm, 幅 3 mm, 厚さ 1.3 mm である。

3. 結果および考察

3.1 微細組織に及ぼす熱処理の影響

Fig. 1 に Co-Cr-Mo 合金の as-cast 材の光学顕微鏡組織を示す。マトリクスは主に Co-rich のデンドライト組織であ

り、デンドライトとデンドライトの間には析出物が多量に存在する。Co-Cr-Mo 合金の場合は、fcc 相安定領域から室温まで冷却させると凝固する時にある程度の準安定 γ 相が室温でも残留する。その結果、Co-rich マットリクスは高温から残留した γ 相と室温で安定する ε 相の混合組織になると考えられる。デンドライト間生成物は σ 相であることが確認され、結晶粒界に沿って連続的に存在することが観察される。溶質元素 (Cr, Mo) 含有量が高く、脆い σ 相が結晶粒界に存在するとその場所で応力集中が起こり結果的に破壊しやすくなる。結晶粒内で観察されるバンド状組織は積層欠陥を多く

Fig. 1 Microstructure of as-cast Co-Cr-Mo alloy.

Fig. 2 Effect of temperatures for heat treatment on the microstructure of Co-Cr-Mo alloy for 21.6 ks. (a) 1443 K, (b) 1473 K, (c) 1503 K, (d) 1533 K.

含んだ ϵ マルテンサイト相である⁶⁾。Cr と Mo 溶質元素は温度が上昇して拡散しやすくなると、このような積層欠陥に優先的に偏析する⁷⁻⁹⁾。Fig. 2(a) から (d) に熱処理を 21.6 ks 施した試料の熱処理温度の変化による微細組織の変化を示す。1443 K で熱処理を行った試料 (Fig. 2(a)) では結晶粒界に σ 相と結晶粒内にバンド状組織が存在することが確認される。Fig. 2(b) に 1473 K で熱処理した試料の微細組織を示す。全体的に著しい組織変化は認められないが、 σ 相の形状が角状から丸状に変化する。一方、1503 K で熱処理した試料 (Fig. 2(c)) では σ 相の急激な減少が見られる。また、デンドライト組織が消失して観察されない。Fig. 2(d) に 1533 K で熱処理した試料の微細組織を示す。1533 K のような高温で長時間の熱処理 (21.6 ks と 54.0 ks) を行うことによって、試料は均質化され、デンドライト間の σ 相は消える。本実験の熱処理温度が γ 相安定温度以上であったにも関わらず、1473 K で 21.6 ks 以上、または 1503 K で 7.2 ks 熱処理を行った試料でも σ 相は消えずに残っている。この結果から σ 相を構成する溶質元素である Cr および Mo の拡散速度は 1503 K, 7.2 ks 程度の温度と時間では十分な速さではなく、 σ 相を完全に消すためにはさらに高温、長時間の熱処理が必要であると考えられる。

3.2 X 線回折パターンに及ぼす熱処理効果

Fig. 3 に as-cast 材と 1443, 1473, 1503 および 1533 K で 21.6 ks 熱処理した熱処理材の X 線回折結果を示す。XRD 図形から、 $2\theta = 40\text{--}80^\circ$ の範囲中で 3 個の強い強度を持つ回折線のピークが確認される。確認された 3 個の回折線ピークは Co の γ 相と ϵ 相に相当する。Co の γ 相と ϵ 相以外は確認できるほどの強い強度のピークがないことから γ 相と ϵ 相以外の異なる相は存在しないと考えられる。Fig. 1 と Fig. 2(a) および (b) から Co の γ 相と ϵ 相以外に σ 相も存在するが、その体積分率が低いためバックグラウンドと同程度の強度を示し、X 線回折分析結果では確認できなかった。As-cast 材と 1443 K で熱処理した試料の X 線回折結果に注目す

Fig. 3 Change in X-ray diffraction patterns of the Co-Cr-Mo alloy with an increase in temperature for heat treatment for 21.6 ks.

ると $\gamma(111)$ 回折ピークと $\epsilon(0002)$ 回折ピークが重なっている。それは γ 相のマトリックスの $\gamma(111)$ と整合性がよく $\epsilon(0002)$ のバンド状組織が生成するためである。また 1473 K で熱処理した試料では $\epsilon(10\bar{1}1)$ 回折ピークの強度が他のピークより強い。このことは ϵ 相は 1473 K で熱処理した試料の室温における主要構成相であることを示す。 γ 相が安定する高温領域から室温まで急冷すると ϵ 相が非熱的マルテンサイト変態によってバンド状組織が形成されることから、この合金の $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ 平衡温度は 1373 から 1473 K の範囲にあると推定される。一方、1533 K で熱処理した試料では $\gamma(200)$ 回折ピークが鋭く、また幅広くなっている。これは 1373 K 以上の高温で安定する γ 相が室温で残留することを意味する。つまり、1533 K のような高温で熱処理を施すと $\gamma \rightarrow \epsilon$ の非熱的マルテンサイト変態が抑制され、室温でも γ 相が安定化する。

また、Sage-Gillaud 法¹⁰⁾ による γ 相の体積分率を計算する式を用いて ϵ 相に対する γ の体積分率を計算した結果を Fig. 4 に示した。この結果から、1533 K で 21.6 ks および

Fig. 4 Changes in volume fraction of γ phase of Co-Cr-Mo alloy as a function of heating time at 1443, 1473, 1503 and 1533 K.

Fig. 5 Change in X-ray diffraction patterns of the Co-Cr-Mo alloy with an increase in time for heat treatment at 1473 K.

Fig. 6 Changes in 0.2% proof strength of Co-Cr-Mo alloy as a function of heating time at 1443, 1473, 1503 and 1533 K.

Fig. 7 Changes in plastic elongation of Co-Cr-Mo alloy as a function of heating time at 1443, 1473, 1503 and 1533 K.

54.0 ks 熱処理した試料の γ 相体積分率はそれぞれ 65.8%, および 76% であった。これは高い温度で長時間熱処理をすると γ 相が ϵ 相に対して安定化されることを意味する。この理由として、熱処理によって σ 相に多く含有していた Cr と Mo はマトリクス中に拡散して γ 相中の Cr と Mo 濃度を上昇させる。Cr と Mo 原子がマトリクス中に拡散することによって準安定 γ 相が常温でも安定化することが可能になると考えられる。したがって、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ の非熱的 ϵ マルテンサイト変態は γ 相の化学組成の変化によって影響を受ける。

また Fig. 5 で示したように、1473 K で 54.0 ks 熱処理した試料の $\gamma(200)$ 回折ピークは著しく強くなっている。したがって、高温および長時間の熱処理は非熱的 ϵ マルテンサイトへの変態を抑制して室温で残留する γ 相の体積分率が高くなる。これは高温、長時間の熱処理中に起こる転位や積層欠陥の減少による、マルテンサイト変態のための駆動力の減少と関係があると考えられる。

この結果によって γ 相の安定性は熱処理によって向上すると考えられる。しかし、非熱的マルテンサイトの抑制に関する詳細な機構を知るためにはまだ研究の余地がある。

3.3 機械的性質に及ぼす熱処理の影響

Fig. 6 に as-cast 材と熱処理材の 0.2% offset 耐力を示す。0.2% offset 耐力は熱処理時間が增加するほど熱処理温度が高くなるほど減少する。特に、1443 と 1473 K で熱処理した試料の場合は若干減少を示す程度で、ほとんど変化は認められないが、1503 と 1533 K で熱処理した試料の強度は著しく減少する。Co-Cr-Mo 合金の機械的性質は結晶粒の大きさ、 γ 相と ϵ 相の体積分率、 σ 相の析出の有無、転位および積層欠陥などの結晶欠陥に影響を受ける¹¹⁾。Fig. 5 に示した種々の熱処理温度での試料の γ 相の体積分率の変化と as-cast 材と各種熱処理材の 0.2% offset 耐力 (Fig. 6) を比較してみると γ 相の体積分率の低い、すなわち ϵ 相の存在割合が多い 1443 と 1473 K で熱処理した試料で高い 0.2% offset 耐力を示した。結晶粒内に生成した hcp バンド状組織は引張変形中に転位のすべりを妨害する。 ϵ 相の体積分率と積層欠陥が増加すると、転位のすべりは妨害されて高い強度が期

待される。高温では、 σ 相の消失によっても強度が若干減少するが、主に γ 相の体積分率の増加と結晶粒粗大化によって強度が減少すると考えられる。

その反面、伸びは熱処理時間と温度が増加すると増加する (Fig. 7)。これは fcc 結晶構造の方が hcp 結晶構造よりすべり系の数が多いことから、高い延性を有するためである。

さらに、as-cast 材と熱処理材の伸びがそれぞれ 6.8% と 2.0–8.1% であることから熱処理による γ 相の体積分率増加と結晶粒粗大化は試料の伸びに影響を及ぼす；粗大化した結晶は伸びに悪影響を与える。

4. 結 言

本研究では Ni-, C-フリー Co-Cr-Mo 合金の微細組織と機械的性質に及ぼす熱処理の影響に関して調べた。得られた結果は以下の通りである：

- (1) デンドライト界面に生成する σ 相は熱処理条件が 1533 K で 21.6ks 以上の場合、マトリクス中に完全に消失する。
- (2) 高温長時間での熱処理によって $\gamma \rightarrow \epsilon$ マルテンサイト変態は抑制されて室温でも残留した γ 相の体積分率が多くなる。
- (3) マトリクス中の γ 相の体積分率は熱処理時間と温度が増加するとともに増加する。1533 K, 54.0 ks 熱処理した場合 γ 相の体積分率は 76% であった。
- (4) 降伏強度は熱処理温度と時間が増加すると減少した。熱処理した試料の伸びは 2–8.1% の値を示す。

この研究にあたり試料の準備と技術的な支援を頂いた岩手県工業技術センター 池 浩之主任専門研究員に感謝いたします。また、この研究は文部科学省の都市エリア産学官連携促進事業の支援を受けて行われた。

文 献

- 1) L. Z. Zhuang and E. W. Langer: J. Mater. Sci. **24**(1989) 381–388.
- 2) Longquan Shi and Derek O. Northwood: J. Mater. Sci. **29**(1994) 1233–1238.
- 3) F. B. Pickering: *Physical Metallurgy and the Design of Steels*, (Applied Science, Essex, UK, 1978) pp. 10–22.
- 4) Longquan Shi, D. O. Northwood and Zhengwang Cao: J. Mater. Sci. **28**(1993) 1312–1316.
- 5) A. Salinas-Rodriguez and J. L. Ridriguez-Galicia: J. Biomed. Mater. Res. **31**(1996) 409–419.
- 6) Ping Huang and H. F. López: Mater. Lett. **39**(1999) 249–253.
- 7) R. N. J. Taylor and R. B. Waterhouse: J. Mater. Sci. **18**(1983) 3265–3280.
- 8) C. Montero-Ocampo, M. Talavera and H. Lopez: Metall. Mater. Tran. A **30**(1999) 611–620.
- 9) Akihiko Chiba and Mok Soon Kim: Mater. Trans., JIM **42**(2001) 2112–2117.
- 10) M. Sage and Ch. Gillaud: Rev. Metall. **49**(1950) 139–145.
- 11) A. Chiba, K. Kumagai, H. Takeda and N. Nomura: Materials Science Forum **4754–79**(2005) 2317–2322.