ガスアトマイズ法を用いた生体用 Co-Cr-Mo 合金の粉末作製とその焼結体の組織観察

佐藤 嘉* 野村直之 藤沼重雄 千葉晶彦

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. 275-280
Special Issue on Materials Technology for Improving QOL
© 2006 The Japan Institute of Metals

Fabrication of Gas Atomized Co-Cr-Mo Alloy Powder and Microstructure of the Hot-Pressed Compacts

Yoshimi Sato*, Naoyuki Nomura, Shigeo Fujinuma and Akihiko Chiba

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

Co-29Cr-6Mo alloy powder was fabricated by the gas atomizing process on the compacts were hot pressed at 1273 K to 1465 K with an applied pressure of 40 MPa for 7.2 ks. The atomized alloy powder possesses relatively small concentration scattering of chromium and molybdenum. The powder dominantly consists of fcc phase. The compacts hot pressed at 1273 K possess the relative density of 92%, meanwhile the compacts with high relative density (>98%) are obtained by sintering above 1323 K. The grain size of the compacts tends to increase with increasing sintering temperature. The σ phase in the fcc matrix are observed in the compacts hot-pressed at 1273 K and 1323 K. Twins and stacking fault are observed and the σ phase disappear in the compacts hot-pressed over 1323 K. The compact hot-pressed at 1323 K shows the highest hardness value (374 Hv), resulting from the existence of the σ phase in the compact.

(Received November 22, 2005; Accepted January 12, 2006)

Keywords: gas atomization, cobalt-chromium-molybdenum alloy powder, hot-pressing, cobalt-chromium-molybdenum alloy compact, twin, stacking fault

1. 緒 言

整形外科分野および歯科分野では、欠損した生体組織を生体材料(バイオマテリアル)で補う方法が普及しつつある。バイオマテリアルには金属、高分子、セラミック等があげられるが、中でも Co-Cr-Mo 合金は機械的特性、耐食性や耐摩耗性に優れることから、人工股関節や歯科用金属義歯床など生体インプラント材料として幅広く使用されている。その成型品は主に鋳造法により溶製される。代表される ASTM 規格 F75 合金の組織は主として Co-rich の γ (FCC)相, Cr-rich であり Co および Mo を含む $M_{23}C_6$ カーバイド相, Cr, Mo-rich の σ 相からなるデンドライト組織から構成される¹⁻⁵⁾。一般に鋳造材には偏析や鋳造欠陥を多く含むため、均質化熱処理を施すことによって、最大引張強度や伸びが改善される^{6,7)}。しかし熱処理による析出物の消失は鋳造材の結晶粒粗大化を招き、降伏強度や疲労強度を低下させる。また、鋳造材の内部に存在する多くの欠陥は加工の際に破壊や割れの原因となる。これらを改善するため、Co-Cr 合金に Ni を添加する手法が用いられてきた。これにより鋳造性および塑性加工性が改善され、延性や強度は向上する。しかし

近年 Ni によるアレルギーが懸念されていることから⁸⁾、Ni を添加しない生体用 Co-Cr-Mo 合金を開発する必要がある。ここで著者らは、Ni を添加しない Co-Cr-Mo 合金の組織制御法として粉末冶金法に着目した。出発原料をガスアトマイズ法によって Co-Cr-Mo 合金粉末とすれば、粉末内部での偏析が抑制され、かつ微細な組織を有する粉末が得られる。この合金粉末を出来るだけ低温で加圧焼結することにより、均一かつ微細な組織を有する Co-Cr-Mo 合金を作製できる可能性がある。

本研究では、ガスアトマイズ法により Co-Cr-Mo 合金粉末の作製を行い、その焼結体を作製することで、Ni を添加しない Co-Cr-Mo 合金の結晶粒微細化を図ることを目的とする。

2. 実 験 方 法

2.1 試料作製

純度 99.9% Co, 99.6% Cr および 99.9% Mo の金属原料を、公称組成が Co-29Cr-6Mo (mass%), 全質量が 600 g となるように秤量した。これらをアルミナ坩堝に充填し真空誘導溶解炉にて溶解し、水冷式銅製鋳型を用いて作製した鋳造材を母合金とした。この母合金を高周波誘導加熱により、アルミナ坩堝にて再溶解し、ガスアトマイズによる粉末作製を

* 岩手大学大学院生(Graduate student, Iwate University)

行った。溶湯を噴霧するノズルの材質には BN を採用し、ノズル径は 0.8 mm とした。粉末作製時の雰囲気および噴霧ガスには Ar を用いた。噴霧時の Ar ガスの圧力は約 3 MPa とした。

得られた合金粉末を篩い分けし、粒径 25 μm 以下の粉末を焼結に用いた。これを内径 12 mm のカーボンモールドに充填後、Ar 雰囲気にてホットプレスを行った。なお、カーボンと合金粉末との反応を避けるため、カーボンモールドの内壁に BN を塗布した。焼結温度は 1273 K, 1323 K, 1380 K, 1423 K, 1465 K とし、負荷応力は 40 MPa, 保持時間は 7.2 ks とした。以降、これらの焼結条件にて作製した試料を 1273 K, 1323 K, 1380 K, 1423 K, 1465 K と呼称する。

2.2 粉末および焼結体のキャラクタリゼーション

Co-Cr-Mo 铸造材およびガスアトマイズ法により作製された Co-Cr-Mo 合金粉末の化学組成分析を、N: He 搬送融解-熱伝導度法, O: He 搬送融解-赤外線吸収法, C: 燃焼・赤外線吸収法, その他の元素は ICP 発光分析法を用いて行った。

Co-Cr-Mo 合金粉末の粒度分布を、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した。合金粉末の表面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また、篩い分けした合金粉末を樹脂に埋め込み研磨した後、微小電子プローブ分析装置 (EPMA) を用いて、X 線像による粉末内部の組成分布の調査および波長分散型 X 線分光器 (WDS) を用いた組成分析を行った。組成分析において、電子線のプローブサイズを一辺が 3 μm の正方形とし、粉末の中心付近を測定した。

測定対象は粒径が 10 μm 以下の粉末と、10–20 μm の粉末に分け、各粒径に対して 20 個の粉末を測定した。

光学顕微鏡 (OM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、焼結体の組織観察を行った。組織観察試料は自動研磨装置を用いて鏡面まで仕上げた後、表面の加工層を除去するために電解研磨を施した。電解溶液は、硫酸メチル混合液 (硫酸: メタノール = 1: 9) を用いた。電解研磨条件は、電圧 6 V, 浸漬時間 3–5 s とした。

TEM 観察用試料は、直径 3 mm の円盤を焼結体よりワイヤーカット放電加工機を用いて切り出し、エメリー紙で厚さ 100 μm 程度まで研磨後、ツイングジェット研磨装置を用いて試料を薄片化した。ツイングジェット研磨には硫酸メチル混合液 (硫酸: メタノール = 1: 9) を用い、電解研磨条件は電圧 12 V, 温度 273 K とした。

X 線回折装置 (XRD) により、铸造材、ガスアトマイズ粉末および焼結体の構成相を同定した。測定範囲は 20°–100°, X 線源は単色化 CuK α 線とした。

微小硬度 (ヴィッカース硬度) 試験機を用いて、铸造材および焼結体の硬さを測定した。試験条件は、荷重 9.8 N, 押し込み時間 10 s とし、各試料に対して 10 回の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Co-Cr-Mo 合金粉末の特徴

Table 1 に ICP 発光分析法等による铸造材と合金粉末の化

Table 1 Chemical composition of as-cast and gas-atomized Co-29Cr-6Mo (mass%).

	Co	Cr	Mo	Ni	Si	Al	Fe	N	O	C
as-cast	bal.	28.3	5.72	0.03	0.03	0.02	0.06	0.009	0.043	0.005
powder	bal.	28.8	5.88	0.05	0.03	0.02	0.07	0.016	0.042	0.004

Fig. 1 Scanning electron micrograph of gas-atomized Co-29Cr-6Mo alloy powder.

学組成を示す。どちらも Ni 等の不純物元素はほとんど含有しておらず、秤量組成とはほぼ同等の化学組成を有する铸造材および粉末が得られた。

Fig. 1 に合金粉末の SEM 写真を示す。粉末粒度分布測定の結果、得られた合金粉末の最頻径は 41.67 μm であった。合金粉末の形状は真球状であり、その表面にはサテライトと呼ばれる二次粒子が付着している様子が観察される。また、粒径が 20 μm 程度を境にして、20 μm 以上では粉末表面に等軸晶およびデンドライト組織が確認され、20 μm 以下の粉末表面は平滑であった。ガスアトマイズ法により作製された粉末の組織は冷却速度が速い順から、非晶質、微細結晶、等軸晶、デンドライトを形成することが知られている。今回の結果は、粉末粒径によって冷却速度が異なることを示しており、粒径 20 μm 近辺の範囲が、本合金粉末での微細結晶もしくは等軸晶およびデンドライト形成における、冷却速度の境界付近であることが示唆される。

Table 2 に EPMA による粉末内部の組成分析結果を示す。粉末個々の濃度のばらつきや、粉末粒径による濃度差は少ない。また、EPMA による分析結果は秤量組成および Table 1 の化学組成とはほぼ同等の値を示している。

Fig. 2 に铸造材と合金粉末の X 線回折パターンを示す。铸造材では、 γ 相 (FCC) と ϵ 相 (HCP) の二相が共存しているが、合金粉末はほぼ γ 相から構成されていることが分かる。ほぼ同一の合金組成にも関わらず、室温における構成相に違いが見られる。

今回作製した合金組成を有する Co-29Cr-6Mo 合金の γ/ϵ 変態温度は 1273 K 付近にあり、その温度以上では γ 相が安

Table 2 Results of chemical composition analysis by EPMA (mass%).

	Co	Cr	Mo
10 μm < d < 20 μm	64.7 ± 0.83	29.7 ± 0.65	5.6 ± 0.48
d < 10 μm	64.2 ± 0.52	30.0 ± 0.48	5.8 ± 0.25

定である⁹⁾。また本合金では、1323 K および 1373 K からの焼入れにより、 ϵ マルテンサイト (HCP) が形成される¹⁰⁾ことが報告されている。このマルテンサイトの形成量は合金組成だけでなく微細組織にも依存し、結晶粒径が大きいほど ϵ マルテンサイトの形成量は増加し、結晶粒径が 10 μm 程度の場合、 ϵ マルテンサイトの形成は抑制される¹¹⁾。今回作製した Co-29Cr-6Mo 合金鑄造材の組織は粗大である¹²⁾ので、溶解からの冷却時には ϵ マルテンサイトが容易に形成される。一方、ガスアトマイズ粉末は急速凝固によって微細組織が形成されるため、 ϵ マルテンサイトの形成が抑制されたものとする。

Fig. 2 X-ray patterns of Co-29Cr-6Mo alloy: (a) as-cast and (b) gas-atomized powder.

Fig. 3 Optical micrographs of hot pressed Co-29Cr-6Mo alloy compacts.

3.2 Co-29Cr-6Mo 合金焼結体の特徴

Fig. 3 に焼結体の光学顕微鏡写真を示す。焼結材の気孔率は焼結温度の上昇とともに減少し、1273 K で約 8%，1323 K で約 3%，1380 K 以上では約 2% となった。1273 K と 1323 K には、数ミクロン程度の析出物が多数確認される。また 1323 K 以上の表面にはバンド状の組織が観察される。粒界もしくは粒内に析出していた析出物は 1380 K 以上ではほとんど消失していた。これは焼結温度の上昇により析出物がマトリックス内部に固溶したためであると考えられる。また、析出物が消失した温度から粒成長が見られる。各焼結体の粒径は 1273 K と 1323 K では 15 μm 程度であるが、1380 K では約 25 μm ，1423 K では約 50 μm ，1465 K では大きいもので 100 μm にまで成長している。

Fig. 4 に焼結体の X 線回折結果を示す。すべての焼結体において、 γ 相からの回折ピークが大きく、 ϵ 相からの回折は弱いことから、本焼結体には γ 相の体積率が大きいことが理解される。さらに、1273 K と 1323 K には σ 相の回折ピークが確認できた。1273 K と 1323 K に存在する析出物 (Fig. 3(a), (b)) は σ 相であると考えられる。また、これらの ϵ 相は焼結終了後の炉冷時に生成した ϵ マルテンサイトであると思われる。

Fig. 5 に 1323 K の透過型電子顕微鏡写真を示す。 γ 相中に多数の σ 相と思われる析出物が観察され、その大きさには 2 μm 程度のものと 200 nm 程度の 2 種類が存在すること

が分かる。Co-29Cr-6Mo 合金中における σ 相はデンドライト界面に形成し、これは凝固時の Cr および Mo の偏析に起因する¹²⁾。1323 K に存在する比較的大きな 2 μm 程度の σ 相は、ガスアトマイズ粉末中に存在するデンドライト界面から析出したものとする。一方、Co-29Cr-6Mo 合金は、

Fig. 4 X-ray patterns of hot pressed Co-29Cr-6Mo alloy compacts.

Fig. 5 Transmission electron micrograph of Co-29Cr-6Mo alloy compacts hot pressed at 1323 K.

1323 K において γ 相と σ 相が共存し、それ以上の温度では γ 相が安定化する¹³⁾。従って、微細な 200 nm 程度の σ 相は、粉末凝固時に形成した Cr および Mo 量の比較的少ないデンドライト内部から 1323 K の焼結過程において析出した σ 相であると考えられる。

Fig. 6 に 1380 K の透過型電子顕微鏡写真を示す。1323 K (Fig. 5) とは異なり、焼結体内部には析出物が存在していないことが明らかである。積層欠陥が存在していることが確認されるが、規模の小さいものが多い。また電子線回折パターンから、 γ 相の双晶が確認された。このことから光学顕微鏡で観察されたバンド状の組織 (Fig. 3) にはマルテンサイトだけではなく、 γ 相の双晶界面も含まれる。

Fig. 7 に casting material および焼結体の硬さ試験の結果を示す。1323 K が最も高い値を示し、それ以上の温度では徐々に硬さが低くなるという傾向が見られた。1323 K が最も高い硬さを有した理由として、析出した σ 相が影響していると考えられる。1323 K 以上では σ 相が消失し、粒成長が顕著に起こるため温度が上昇するにつれて硬さが減少したと思われる。次に 1273 K が最も低い硬さを示した理由を考察する。1273 K 内部に存在する気孔の大きさは 5–10 μm であり、また σ 相の大きさは 1–2 μm である。この焼結体に荷重 1 kg にてピッカース硬さ試験を行うと、その圧痕の対角線の長さは約 80 μm である。すなわち 1273 K のピッカース圧痕内に

は γ 相、 ε 相、 σ 相と気孔が混在する。同じ構成相を有し、気孔が少ない 1323 K が最も高い硬さを示したことから、1273 K が最も低い硬さを示した理由は、気孔の影響であると考えられる。

以上の結果から、ガスアトマイズ法によって作製した Co-Cr-Mo 合金粉末を用いて緻密な Co-Cr-Mo 合金焼結体を作製するには、1323 K 以上の焼結温度が必要である。また、 σ 相を消失させるには、1380 K 以上での焼結を施す必要があることが明らかとなった。しかし、 σ 相の消失と同時に粒成長の抑制を図る必要がある。1380 K 以上での焼結時間の

Fig. 7 Hardness of various Co-29Cr-6Mo alloy compacts.

Fig. 6 (a) Transmission electron micrograph of Co-29Cr-6Mo alloy compacts hot pressed at 1380 K. (b) Electron diffraction pattern with $[110]$ zone axis taken from the center of (a). (c) Key diagram of fcc with $[110]$ zone.

短縮, 若しくは 1323 K での焼結後の熱処理等を検討することによって σ 相の消失と粒成長の抑制を図る必要がある.

4. 結 論

(1) ガスアトマイズ法により作製された合金粉末の組成は, 秤量組成に近い値を有する. また, 粉末ごとや, 粒径サイズによる濃度差は見られない.

(2) 合金粉末の形状は真球状であり, その最頻径は 41.67 μm であった. 粒径が 20 μm 以上では粉末表面に等軸晶およびデンドライト組織が確認され, 20 μm 以下の粉末表面は平滑であった.

(3) 鋳造材は ε 相, γ 相の二相共存であるのに対し, 合金粉末は γ 相から構成される.

(4) 1273 K におけるホットプレスでは十分に焼結されなかったが, 1380 K 以上の温度では緻密な焼結体が得られる. 1273 K, 1323 K では σ 相が析出するが, 1380 K 以上では σ 相が消失し, 同時に粒成長する.

(5) すべての焼結体では, γ 相が ε 相に比べて優勢になる.

(6) 硬さは 1323 K が最も高い値を示した. これは析出した σ 相が関与している. 1323 K 以上の温度で硬さは低下する. 1323 K と比較して 1380 K の急激な硬さの減少は, σ 相の消失によるものであり, 1380 K 以上で硬さが徐々に減少することは, 結晶粒成長によるものと考えられる.

本研究において, 透過型および走査型電子顕微鏡観察を行うにあたり, 岩手大学電子顕微鏡室 上山あやこ氏, 工学部小綿利憲氏, 野中克彦氏の協力を得た. ここに感謝の意を表する. また, 本研究は文部科学省都市エリア産学官連携推進事業の一部にて行われた.

文 献

- 1) T. Kilner, R. M. Pilliar and G. C. Weatherly: *J. Biomed. Mater. Res.* **16**(1982) 63-79.
- 2) T. Kilner and W. M. Laanemae: *J. Mater. Sci.* **21**(1986) 1346-1356.
- 3) M. Caudillo, M. Herrera-Trejo, M. R. Castro, E. Ramirez, C. R. Gonzalez and J. I. Juarez: *J. Biomed. Mat. Res.* **59**(2002) 378-385.
- 4) L. E. Ramirez, M. Castro, M. Mendez, J. Lacaze, M. Herrera and G. Lesoult: *Scr. Mater.* **47**(2002) 811-816.
- 5) M. Gomez, H. Mancha, A. Salinas, J. L. Rodriguez, J. Escobedo and M. Mendez: *J. Biomed. Mat. Res.* **34**(1997) 157-163.
- 6) L. Z. Zhung and E. W. Langer: *J. Mater. Sci.* **24**(1989) 4324-4330.
- 7) K. Rajan: *Metall. Trans.* **13A**(1982) 1161-1166.
- 8) S. Artik, C. Vultee, E. Gleichmann, T. Schwarz and P. Griem: *The Journal of Immunology* **136**(1999) 1143-1152.
- 9) A. Chiba, K. Kumagai, H. Takeda and N. Nomura: *Mat Sci Forum* **475-479**(2005) 2317-2322.
- 10) A. J. S. Garcia, A. M. Medrano and A. S. Rodriguez: *Scr. Mater.* **40**(1998) 717-722.
- 11) P. Huang and H. F. Lopez: *Mater. Lett.* **39**(1999) 249-253.
- 12) S. H. Lee, E. Takahashi, N. Nomura and A. Chiba: *Mater. Trans.* **46**(2005) 1790-1793.
- 13) E. Takahashi, S. H. Lee, N. Nomura and A. Chiba: Unpublished work.