放電プラズマ焼結法を用いた生体用多孔質 Co-Cr-Mo合金の作製

野村直之¹ 宇津橋雅子^{1,*1} 阿部麻里子^{1,*2}
小野元² 千葉晶彦¹

¹岩手大学工学部福祉システム工学科

²岩手県工業技術センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 4 (2006), pp. 281-286
Special Issue on Materials Technology for Improving QOL
© 2006 The Japan Institute of Metals

Fabrication of Porous Co-Cr-Mo Compacts Prepared by Spark Plasma Sintering for Biomedical Applications

Naoyuki Nomura¹, Masako Utsunashi^{1,*1}, Mariko Abe^{1,*2},
Tsukasa Ono² and Akihiko Chiba¹

¹Department of Welfare Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

²Iwate Industrial Research Institute, Morioka 020-0852

Porous Co-29Cr-6Mo (ASTM F75) compacts were fabricated by spark plasma sintering method (SPS) with plasma rotating electrode processed (PREP) Co-29Mo-6Mo (mass%) powder with a diameter range (610-700 μm). The porosity of the compacts could be changed between 10.8% and 39.4% when the SPS temperature varies from 1023 K to 1273 K. Relatively large neck was formed by post annealing at 1473 K for 7.2 ks for the compacts containing the porosity of 32.4%, although the porosity change was only 0.6%. This annealing improves the bending strength of the compact. Young's modulus of the annealed compact containing the porosity of 31.4% shows 54.0 GPa, which is relatively higher than that of human cortical bone but approximately one-fourth as much as that of as-cast Co-Cr-Mo alloy. The compact possesses the bending strength of 223.4 MPa, which is superior to that of human cortical bone.

(Received September 22, 2005; Accepted November 21, 2005)

Keywords: cobalt-chromium-molybdenum alloy, porous compact, spark plasma sintering, young's modulus, bending strength

1. 緒 言

近年、高度福祉社会の実現と老後における質の高い生活への要望の高まりから、事故や加齢によって失った体内の部位を人工物で代替するインプラント治療に大きな期待が寄せられている¹⁾。インプラントに使用される材料は、その必然性から生体環境内で使用される。生体内環境では、インプラントと体内組織において様々な反応が生じる可能性があるために、インプラント材料が有する特性を生体に適合するように制御する必要がある。

現在、生体材料として歯科・整形分野で広く使用されているCo-Cr基合金は機械的特性および耐食性に優れていることから、生体内にて使用することのできるインプラント材料の一つである²⁾。しかし、その弾性率は骨と比較して約10倍程度大きい³⁾ことから、インプラントと骨との間で荷重伝達が適切に行われないことが問題となっている。荷重伝達は骨形成に大きな影響を及ぼすために、インプラント周辺での

骨変形が生じる⁴⁾。このことから、荷重負担の大きな環境で使用されるインプラント材料には、弾性率は骨と同等であり、強度は骨よりも高い特性が要求される。

金属の弾性率を低下させる方法として、金属の多孔質化という方法が知られている⁵⁾。この方法は多孔質体に内在する気孔に生体組織を導入できることから、骨セメントを使用せずに生体との密着性を向上できるという利点を有する。また、多孔質体は生体組織を早期に導入するための生体用高分子材料を担持するための足場材料としての可能性があり、魅力的な材料である。多孔質体作製プロセスとしては、粉末の仮成型体を部分的に焼結することにより多孔質体を得る方法が最も簡便な方法である。Ohらは球形チタン粉末を焼結し、気孔率を制御することにより、皮質骨の弾性率と同等の値を有する多孔質チタンの作製に成功している^{6,7)}。しかし、その強度は皮質骨よりも低いことから強度特性において改善する必要がある。Beckerら⁸⁾は不規則な粉末形状のCo-Cr-Mo合金を常圧焼結し、その焼結体の弾性率を測定している。焼結体の気孔率が25%のとき弾性率が100 GPa程度まで減少したが、生体骨の値に比較するとやや高い値を示している。また、不規則形状の粉末を焼結に用いた場合、

*1 岩手大学学生(Undergraduate Student, Iwate University)

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

気孔率が上昇するにつれて緩やかに弾性率が減少する傾向がある。Oh らの結果から検討すると、球形粉末を使用することで、弾性率は直線的に減少することから、Co-Cr-Mo 合金の場合においても、同じ気孔率で弾性率はさらに減少させることができるものとする。

本研究では、プラズマ回転電極法によって作製した球形の Co-Cr-Mo 合金粉末を、放電プラズマ焼結法 (SPS) を用いて焼結することにより多孔質体を作製し、生体骨の弾性率や強度に近い多孔質 Co-Cr-Mo 合金を得ることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 試料作製

プラズマ回転電極法 (Plasma Rotating Electrode Process, PREP) により作製された、ASTM F75 相当の Co-29Cr-6Mo (mass%) 合金 (福田金属箔粉工業梯製) の粉末を出発原料とした。粉末の粒径は $610\ \mu\text{m}$ から $700\ \mu\text{m}$ の範囲にあるものを用いた。この球形粉末を約 6 g 秤量し、内壁に BN を塗布した内径 20 mm のカーボンモールドに装入した。このモールドにハンドプレスを用いて 32 MPa の応力を負荷することにより粉末の充填を高めた。このモールドを放電プラズマ焼結機 (SPS) にセットし、負荷応力を 16 MPa、保持時間を 60 s とし、焼結温度は 1023 K, 1073 K, 1123 K, 1173 K, 1223 K, 1273 K まで変化させて焼結を行った。また、焼結温度を 1223 K に固定し、負荷応力を 16, 32, 48 MPa と変化させた焼結も行った。なお、SPS 焼結時の温度は、カーボン製モールドの温度を熱電対で計測することにより制御した。本研究では、この制御温度のことを焼結温度と呼ぶことにする。SPS 焼結時の雰囲気は真空 (5 から 7 Pa) とした。また、焼結温度 1223 K、負荷応力 32 MPa、60 s 保持の条件にて SPS 焼結を行った試料に対して、1473 K、36 ks 保持の条件で熱処理を施した。焼結時の雰囲気は真空 (2×10^{-3} Pa 以下) とした。

2.2 組織観察および相の同定

得られた焼結体の気孔率は見掛けの体積と重量を測定することによって算出した。粉末および焼結体の組織、構造および濃度分布の調査は、光学顕微鏡 (OM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、電子プローブ微小領域分析 (EPMA) を用いた。また、X 線回折法 (XRD) を用いて相の同定を行った。X 線源には Cu を使い、スキャン角度 (2θ) は 40° から 100° とした。

2.3 焼結体の機械的特性評価

多孔質体の機械的特性は 3 点曲げ試験により評価した。試験片の大きさは $18\ \text{mm} \times 7\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ とし、支点間距離は 16 mm とした。ひずみゲージを 3 点曲げ試験片の底面に貼付し、得られた応力-ひずみの関係から弾性率を算出した。また、3 点曲げ強度 σ_b を次式により評価した。

$$\sigma_b = \frac{3PL}{2wt^2} \quad (1)$$

ここで P は最大荷重、 L は支点間距離、 w は試験片の幅、 t は試験片の厚さである。

3. 実験結果および考察

3.1 Co-Cr-Mo 合金粉末のキャラクタリゼーション

Fig. 1 に PREP 法によって作製された Co-29Cr-6Mo 合金粉末の概観 (Fig. 1(a)) と表面写真 (Fig. 1(b)) を示す。粉末はほぼ真球状を呈していることがわかる。また、粉末の表面には多数のブロック状の凹凸の存在が確認され、その大きさは 1 から $10\ \mu\text{m}$ 程度であった。これらは液滴が急速に凝固されるときに形成されるデンドライト組織であるものと考えられる。EPMA を用いてこのブロック状の部分の組成を調査したところ、Co : 66.8%, Cr : 29.7%, Mo : 3.5% であった。F75 合金の公称組成と比較するとブロック状組織における Mo 量は 2.5% 程度低くなっていることがわかる。

Fig. 2 に PREP 法によって作製された Co-29Cr-6Mo 合金粉末の断面における X 線像 (Mo-L α) を示す。合金粉末内部では Mo が偏析しており、この偏析によって約 $5\ \mu\text{m}$ 程度のブロックが形成されていることがわかる。このブロックの大きさは合金粉末表面において観察されたブロックの大きさ

Fig. 1 SEM micrographs of PREP Co-29Cr-6Mo powder: (a) the overview and (b) the surface.

とほぼ一致している．すなわち，本合金粉末で観察されたデンドライトは Co を公称組成よりも多く含有し，Mo を界面に排出しながら成長したことを示している．Co-Cr-Mo 三元系状態図⁹⁾より，Co-29Cr-6Mo 周辺の液相線の温度は，Mo 量が増加するに従って低下する．すなわち，液滴が凝固する際に初晶として Co-rich の核が形成し成長するので，その周囲では Mo の濃度が増加し，デンドライト界面に偏析を形成したものと考える．

Fig. 3 に PREP 法によって作製された Co-29Cr-6Mo 合金粉末の X 線回折プロファイルを示す．得られた回折ピークより， γ 相 (FCC) と ϵ 相 (HCP) 相の存在が考えられる．しかし， ϵ 相のみから得られる回折強度が低いことから，本合金粉末はほぼ γ 相より構成されていることがわかる．一方，PREP 法によって作製された Ni および C を含まない Co-29Cr-6Mo 合金粉末には， γ 相と ϵ 相の二相が共存する¹⁰⁾．

ASTM-F75 に相当する Co-Cr-Mo 合金には 1% 程度の Ni と，0.35% 程度の C が含まれている．Co に対する Ni および C 添加は， γ/ϵ 変態温度を低下させ，FCC 構造を安定化させる効果があると報告されている¹¹⁾．これは，高温安定相である γ 相の自由エネルギーが低下することに対応す

る．これによって γ 相と ϵ マルテンサイトの自由エネルギーが平衡する温度は低温側に移動し，それに伴ってマルテンサイト変態開始温度が低温側に移動したものと考える．以上より，Ni および C の存在は Co-29Cr-6Mo 合金粉末の相構成に大きな影響を及ぼすことがわかる．

3.2 多孔質 Co-Cr-Mo 合金焼結体の特徴

Fig. 4(a) に SPS 焼結ままの多孔質 Co-29Cr-6Mo 合金焼結体の概観写真を，(b) にネック周辺の拡大図を示す．この焼結体は，焼結温度 1223 K，負荷応力 32 MPa，保持時間 60 s の条件で作製されたものである．球形の粉末が密に配列されており，球形の合金粉末同士が互いに連結し，多孔質体を形成している様子が伺える．しかし，粉末同士は圧着されているのみであり，この焼結条件では粉末の再配列による充填と局所的な変形が行われていると思われる．この焼結体の気孔率は 31.8% であったことから，その気孔はほぼ連結しているものと推測される⁷⁾．また光学顕微鏡組織から，気孔の大きさを気孔に内接する円の直径として評価すると，150–350 μm の範囲にあった．硬組織が気孔に侵入することによって良好な結合強度を得るには 50–400 μm の気孔の大

Fig. 2 X-ray mapping of the cross section of PREPped Co-29Cr-6Mo powder using Mo-La.

Fig. 3 XRD profile of PREPped Co-29Cr-6Mo powder.

Fig. 4 SEM micrographs of porous Co-29Cr-6Mo compact SPSed at 1223 K and 16 MPa for 60 s: (a) alignment of powders and (b) at the interface.

きさが必要である¹²⁾と報告されていることから、この条件で作製した多孔質体の気孔には十分細胞が侵入し、骨と密着が行えるものと考えられる。

Fig. 5 に多孔質 Co-29Cr-6Mo 合金焼結体の気孔率と焼結温度の関係を示す。1023 K および 1073 K にて SPS 焼結を行ったところ、多孔質焼結体としての形状を保つことが困難であった。それ以上の焼結温度では粉末間において結合が起こり、焼結温度が高くなるにつれて気孔率が減少した。特に焼結温度が 1273 K の場合、気孔率が急激に減少した。Fig. 6 に多孔質 Co-29Cr-6Mo 合金焼結体の気孔率と負荷応力との関係を示す。負荷圧力が上昇するに従って、気孔率が減少した。負荷圧力が 16 MPa および 32 MPa の場合には気孔率が 32~34% 程度であり、骨との接合のための隙間は確保できると思われる。また、負荷応力が 48 MPa のときに気孔率が急激に減少した。

Becker ら⁸⁾は、焼結温度が 1623 K 付近になると Co-Cr-Mo 合金焼結体の緻密化が進行し、密度が急激に上昇すると報告している。これは Co-Cr-Mo 合金に存在する M_7C_3 や $M_{23}C_6$ ($M=Cr, Mo$) 炭化物が共晶反応を起こすことによって液相が生じたためであるとしている。一方、SPS 焼結の場

Fig. 5 Porosity of Co-29Cr-6Mo compacts SPSed at various temperatures under the applied pressure of 16 MPa for 60 s.

Fig. 6 Porosity of Co-29Cr-6Mo compacts SPSed at 1223 K under various applied pressures for 60 s.

合、通電および加圧によるひずみによって金属粉末同士の接触点において表面酸化皮膜の破壊が生じ、焼結が進行するとされている¹³⁾。今回の SPS 焼結の結果では、気孔率が急激に減少した条件の温度は、Becker らの報告した焼結進行温度よりも 350 K 以上低い。しかし SPS 焼結では、測定温度はカーボンモールドの温度であるため、ネック部周辺の温度とは異なり、局所的に温度が上昇している可能性がある。以上より、今回の SPS 焼結において気孔率が急激に減少した理由として、局所的な温度上昇による合金の軟化もしくは液相の発生が考えられる。

Fig. 7 に多孔質 Co-29Cr-6Mo 合金焼結体の X 線回折の結果を示す。焼結温度が 1023 K の場合、 ϵ 相の存在が確認された (Fig. 7(a))。一方、焼結温度が 1073 K になると、 γ 相のみの回折が得られた (Fig. 7(b))。また、これより高い温度にて焼結した多孔質体においても同様の回折ピークが得られた。1023 K および 1073 K にて焼結した多孔質体は、同様に炉冷されていることから、観察された ϵ 相は冷却中に形成したマルテンサイトとは考えにくい。よって 1023 K における焼結過程において拡散変態によって形成した ϵ 相であると思われる。

Fig. 8 に 1473 K で 36 ks の熱処理を施した多孔質 Co-Cr-Mo 合金の組織写真を示す。熱処理後の気孔率は 31.4% であり、熱処理前と後の気孔率の変化は 0.4% と小さかった。しかし、ネック部の形状は SPS 焼結まま材に観察された尖った形状のネックとは大きく異なり、曲率を帯びたネック形状に変化していることが観察された。

3.3 多孔質 Co-Cr-Mo 合金の機械的特性

Fig. 9 に多孔質 Co-29Cr-6Mo 合金焼結体の荷重-変位曲線を示す。焼結温度 1223 K、負荷応力 32 MPa、保持時間 60 s の条件で作製した SPS ままの焼結体は弾性領域において破壊した。一方、1473 K で 36 ks の熱処理を施した多孔質体は、SPS ままの試料とは異なり、弾性変形後に塑性変形を示した。Fig. 4(b) と Fig. 8 に示したように、この焼結体の変形挙動の差異は、気孔の形状と粉末界面の接合状態に左右されるものと考えられる。また、熱処理によるネックの形成

Fig. 7 XRD profiles of porous Co-29Cr-6Mo compacts SPSed at (a) 1023 K and (b) 1073 K.

Fig. 8 SEM micrograph of porous Co-29Cr-6Mo compact SPSed at 1223 K followed by annealing at 1473 K for 3.6 ks. Arrows indicate neck growth at the interface.

Fig. 9 Stress-strain curves of porous Co-29Cr-6Mo compacts containing the porosity of about 31%: (a) as-SPSed and (b) annealed at 1473 K for 36 ks.

は、粉末接合界面特有の尖った形状を鈍化させることから、SPS ままの焼結体に比べて応力集中を緩和し、疲労強度の向上も期待できる。

三点曲げ試験により得られた多孔質体の強度特性を Table 1 に示す。熱処理材の見掛けの弾性率は 54.0 GPa であり、0.2% 耐力 (158.4 MPa) や三点曲げ強度 (223.3 MPa) であった。弾性率は皮質骨の値 (7–30 GPa) より高い値を示したが、Co-Cr-Mo 合金 casting 材の弾性率 (230 GPa)¹⁴⁾ の 4 分の 1 まで軽減した。また、多孔質体の 0.2% 耐力 (158.4 MPa) や三点曲げ強度 (223.3 MPa) は皮質骨のそれぞれ値 (104–121 MPa, 110–184 MPa)^{15,16)} よりも高い値を示した。

また、約 30% の気孔率を有する多孔質チタンの機械的特性と比較すると、弾性率が 20 GPa と低い、0.2% 耐力は 100 MPa 程度であると報告されている⁷⁾。つまり、気孔率を同等の 30% 程度とした場合には多孔質 Co-29Cr-6Mo 合金が高い強度特性を示す。すなわち、生体組織の侵入を確保するための開気孔を保持しながら強度を保つには多孔質 Co-29Cr-6Mo 合金が有利であると考えられるが、今後、本多孔

Table 1 Bending properties of porous Co-29Cr-6Mo alloy compacts.

	Young's modulus, E /GPa	0.01% proof strength, $\sigma_{0.01}$ /MPa	0.2% proof strength, $\sigma_{0.2}$ /MPa	Bend strength, σ_p /MPa
As-SPSed (31.8%)	33.1	17.1	—	27.0
Annealed (31.4%)	54.0	85.4	158.4	223.3
Cast CoCrMo	230 ¹⁴⁾	—	450 ³⁾	—
Cortical bone	7–30 ¹⁴⁾	—	104–121 ¹⁵⁾	110–184 ¹⁶⁾

質体の弾性率および強度特性に及ぼす気孔率の影響について報告する予定である。

本研究において、SPS 焼結を行った後に熱処理を施すことにより、多孔質 Co-29Cr-6Mo 合金の三点曲げ強度を大きく改善することが明らかとなった。しかし、比較的長時間の熱処理が必要となったことから、SPS 焼結ままだでも気孔率が十分に高く (30% 以上)、かつ界面接合が十分に得られる最適条件を調査する必要がある。また、多孔質体を作製する上で、簡便なプロセスかつ強度を必要とするには、液相焼結等を利用してネック部を強化した多孔質 Co-Cr-Mo 合金の作製法を検討する必要があるだろう。

4. 結 論

プラズマ回転電極法により作製した Co-29Cr-6Mo 合金粉末を用いて、SPS 焼結により多孔質 Co-29Cr-6Mo 合金を作製した結果、以下の結論を得た。

(1) Co-29Cr-6Mo 合金粉末の表面には凹凸が形成されており、これはデンドライト組織の形成に起因している。デンドライト界面には Mo の偏析が確認された。また、この合金粉末はほぼ γ 相から構成されていた。

(2) SPS 焼結温度を 1023 K から 1273 K としたとき、CoCrMo 焼結体の気孔率は 10.8–39.4% の間で変化した。

(3) 32.4% の気孔率を有する多孔質体に 1473 K で 36 ks の熱処理を施すことにより、粉末粒子間明瞭なネックが形成されたが、気孔率の変化はわずか 0.6% であった。

(4) 1473 K, 36 ks の真空熱処理を施すことにより、多孔質体の曲げ変形特性は大きく改善した。

(5) 1473 K で 36 ks の熱処理を施した気孔を 31.8% 含む多孔質 Co-29Cr-6Mo 合金の弾性率は 54.0 GPa であり、その三点曲げ強度は 223.3 MPa であった。

本研究において、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。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) A. Sato, T. Ishikawa, Y. Sakurai and A. Nakamura: *Biocom-*

- patibility of Biomaterials*, (Nakayama-Shoten, Tokyo, 1998) pp. 7–46.
- 2) H. Hamanaka: *Materia Japan* **37**(1998) 834–837.
 - 3) J. R. Davis: *Handbook of Materials for Medical Devices*, (ASM International, Materials Park, OH, 2003) pp. 52–53.
 - 4) R. Huiskes, H. Weinans and B. Rietbergen: *Clin. Orthop. Relat. Res.* **274**(1992) 124–134.
 - 5) G. D. MacAdam: *J. Iron Steel Inst.* **168**(1951) 346–358.
 - 6) I. H. Oh, N. Nomura and S. Hanada: *Mater. Trans.* **43**(2003) 443–446.
 - 7) I. H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi and S. Hanada: *Scripta Mat.* **49**(2003) 1197–1202.
 - 8) B. S. Becker, J. D. Bolton and M. Youseffi: *Powder Metall.* **38**(1995) 201–208.
 - 9) A. G. Metacalfe: *Trans. Am. Ins. Min. Metall. Pet. Eng.* **197**(1953) 357–364.
 - 10) N. Nomura, M. Abe, Y. Sato, A. Kawamura, S. Fujinuma, A. Chiba, N. Masahashi and S. Hanada: *Collected Abstract of the 2005 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals* (2005) p. 442.
 - 11) C. Sims, N. Stoloff and W. Hagel: *Superalloys II*, (John Wiley & Sons, 1987) pp. 140–143.
 - 12) J. D. Bobyn, R. M. Pilliar, H. U. Cameron and G. C. Weatherly: *Crin. Orthop. Rel. Res.* **150**(1980) 229–236.
 - 13) M. Omori: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.* **45**(1998) 1055–1060.
 - 14) J. R. Davis: *Handbook of Materials for Medical Devices*, (ASM International, Materials Park, OH, 2003) pp. 21–26.
 - 15) A. Burstein, D. Reilly and M. Martens: *J. Bone. Joint Surg.* **58**(1976) 82–86.
 - 16) H. Yamada: *Strength of Biological Materials*, (The Williams & Wilkins Company, Baltimore Press, 1970) p. 19.