ホットプレス法により作製した生体用 Co-Cr-Mo 合金 粉末焼結体の組織におよぼす窒素含有量の影響

佐藤 嘉^{1,*1} 野村直之^{2,*2} 千葉晶彦³

¹岩手大学大学院工学研究科物質工学専攻

²岩手大学工学部福祉システム工学科

³東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 11 (2008), pp. 875-880

© 2008 The Japan Institute of Metals

Effect of Nitrogen Content on Microstructure of Hot-Pressed Co-Cr-Mo Alloy Compacts for Biomedical Applications

Yoshimi Sato^{1,*1}, Naoyuki Nomura^{2,*2} and Akihiko Chiba³

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

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

³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

The gas atomized Co-29Cr-6Mo alloy powder was hot-pressed in Ar, Ar and N₂ (Ar + N₂), and N₂ atmosphere at 1273 K and 80 MPa for 7.2 ks. Nitrogen content in the compacts can be controlled by the mixture ratio of Ar and N₂ gases and the compacts contains nitrogen as high as 0.81 mass%. Microstructure and constituent phase of the compacts depends on the nitrogen content. In the compacts containing nitrogen less than 0.2%, the γ (fcc) ϵ (hcp) and σ phases coexist in the compacts. The volume fraction of σ phase decreases with increasing nitrogen content up to 0.2%. The γ phase is dominantly confirmed in the compacts with nitrogen content of approximately 0.2%. In the compacts containing nitrogen over 0.2%, Cr₂N phases in addition to the γ and ϵ phases are detected in the compacts. This result suggests nitrogen suppress the σ phases formation and stabilize γ phase in the Co-29Cr-6Mo alloy. When the Co-29Cr-6Mo alloy compacts are hot-pressed with Cr₂N powder as a nitrogen source, the σ and nitrides coexist and the microstructure is inhomogeneous. Therefore, it is found that controlling the mixture ratio of Ar and N₂ gases during hot-pressing is effective methods to distribute nitrogen uniformly in the Co-Cr-Mo alloy compacts.

(Received June 25, 2008; Accepted August 1, 2008)

Keywords: cobalt-chromium-molybdenum alloy compacts, hot-pressing, σ phase, nitride, nitrogen gas

1. 緒 言

Co-Cr-Mo 合金は耐食性や耐摩耗性に優れるため、人工股関節などの整形外科材料として広く使用される¹⁾。その成型品のほとんどは鋳造法により溶製されるが、鋳造材にはマイクロポアや偏析などの鋳造欠陥が含まれるため加工性に乏しい。このため塑性加工性を改善させるには欠陥を除去する必要がある。代表的な ASTM-F75 鋳造材には多数の偏析や欠陥が含まれるが、これらの偏析は 1473 K 以上での熱処理を施すことにより均質化される^{2,3)}。また熱間鍛造による Co-Cr-Mo 合金の強度や靱性を向上させる研究も行われている⁴⁾。しかしながら、加工処理条件の最適化が難しく不適切な条件下では、降伏強度や、疲労強度を低下させる原因となる。一方で、室温での塑性加工性を改善させるため、従来

の Co-Cr-Mo 合金には Ni が添加されてきたが、近年 Ni によるアレルギーが懸念されていることから⁵⁾、Ni を添加しない生体用 Co-Cr-Mo 合金の作製法を検討する必要がある。

そこで Co-Cr-Mo 合金の作製法として Co-Cr-Mo 合金粉末を焼結する方法が有効であると考えられる。これまでに著者らは、ガスアトマイズ法により Co-29Cr-6Mo 合金粉末を作製し、これらをホットプレスすることで Co-29Cr-6Mo 合金焼結体を作製した。本合金焼結体の組織は焼結条件に依存し、1257 K において焼結すると σ 相が粒界に形成し、1357 K 以上では消失する。この σ 相を粒界に残留させることで微細組織が得られ、強度および延性の優れる焼結体を得られる⁶⁾。しかしながら、作製された焼結体の強度は同組成合金鍛造材に比べて低い値を示すことから^{6,7)}、強度特性をさらに改善させる必要がある。

これまでに Co-Cr-Mo 合金に対して様々な元素を添加し、強度特性を改善させる研究が行われている^{8,9)}。H. Mancha らは、炭素を約 0.4% 含む Co-Cr-Mo 合金において窒素量を変化させることにより、強度が改善されることを報告している¹⁰⁾。侵入型元素である炭素はオーステナイト系

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

*2 現在：東京医科歯科大学生体材料工学研究所 (Present Address: Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University)

ステンレスにおいて固溶強化作用を示し、強いオーステナイト安定化傾向を示す元素として知られる¹¹⁾。このことは積層欠陥エネルギーの低い Co-Cr-Mo 合金においても類似の作用があると考えられる¹²⁾。侵入型元素である窒素も炭素と同等な効果を示すと考えられるため、炭素を含まない Co-Cr-Mo 合金における窒素の影響を明確にする必要性がある。また、0.2%程度の微量な炭素量においても $M_{23}C_6$ 等の carbide を形成し、延性を阻害するという報告がなされていることから⁸⁾、炭素を含有せず、窒素を含有した粉末焼結体を作製することで強度および延性が改善されるものと考えられる。

Co-Cr-Mo 合金粉末焼結体に窒素を導入する方法として、窒素を含む化合物を混ぜ合わせて焼結する方法 (mixing)、窒素ガス雰囲気中にて合金粉末を焼結する方法等が挙げられる。本研究では、分圧比を変化させた Ar と窒素の混合ガス雰囲気中にて Co-29Cr-6Mo 合金粉末をホットプレス焼結したものと、Co-29Cr-6Mo 合金粉末と Cr_2N 粉末を混合してホットプレス焼結したものを作製することにより、Co-29Cr-6Mo 合金焼結体の組織におよぼす窒素含有量の影響を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 試料作製

焼結体作製時に使用する粉末の作製手順および作製した試料の評価方法は前報¹³⁾に準ずる。粒径 25~45 μm の合金粉末を用いて、カーボンモールドを使用し、焼結温度 1273 K、負荷応力 80 MPa、保持時間 7.2 ks の条件でホットプレス焼結を行った。焼結雰囲気は Ar と N_2 ガスの分圧比を変えたものとし、分圧比は (Ar : N_2) % = (100 : 0), (96.1 : 3.9), (92.6 : 7.4), (86.2 : 13.8), (75.8 : 24.2), (0 : 100) とした。焼結時の分圧比を一定に保つために流量調整を行った。以降、これら分圧比の異なる雰囲気中で作製した試料を分析結果より得られた窒素含有量, HP (mass%) で称するものとする。また Co-29Cr-6Mo 合金粉末と Cr_2N 粉末 (粒径: 1~2 μm) を、焼結体での窒素含有量が約 0.2% となるように秤量し、自動式混合攪拌機を用いて十分に混合した後 (86.4 ks)、上記と同じ焼結条件, Ar 雰囲気中にてホットプレス焼結を行った。

2.2 焼結体のキャラクタリゼーション

Co-Cr-Mo 合金粉末焼結体の化学組成分析を、N については He 搬送融解-熱伝導度法、O については He 搬送融解-赤外線吸収法、C については燃焼・赤外線吸収法を用いて行った。

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 6V、通電時間 3~5 s とした。

X 線回折装置 (XRD) により焼結体の構成相を同定した。

測定範囲は $2\theta = 40 \sim 55^\circ$ 、X 線源は単色化 $CuK\alpha$ 線を用い、40 kv-30 mA で行った。

微小硬度 (ヴィッカース硬度) 試験機を用いて、焼結体の硬さを測定した。試験条件は、荷重 9.8 N、押し込み時間を 10 s とし、各試料に対して 10 回の測定を行った。得られた値の相加平均を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 Co-29Cr-6Mo-XN 合金焼結体の特徴

Table 1 に Ar と N_2 ガスの異なる分圧比で作製された Co-29Cr-6Mo 合金焼結体 (Co-29Cr-6Mo-XN) の化学組成分析結果を示す。Ar と N_2 ガスの分圧比を流量調整することにより、酸素および炭素含有量の少ない、異なる窒素量を含む焼結体を得ることができた。 N_2 ガス分圧の増加によって炭素量が若干増加しているが、これはカーボンモールドからの汚染が考えられる。窒素および炭素はともに侵入型元素であり、窒素が焼結体内部に侵入しやすい状態にあれば、炭素も窒素とともに導入されやすいことが予想される。このため炭素はホットプレス中に不可避免的に焼結体内部に導入されたものと考えられる。しかし今回作製した焼結体に含まれる炭素量は、窒素量の増加に比べわずかなので、組織および力学的性質にはほとんど影響を与えないものと示唆される。

Fig. 1 に Co-29Cr-6Mo-XN 合金焼結体の光学顕微鏡組織写真を示す。Ar 雰囲気中にて作製された $HP_{0.031N}$ (Fig. 1(a)) が最も微細な組織を有し、その平均結晶粒径は 2.7 μm である。窒素量が約 0.2% まで増加するにつれ析出物は徐々に消失し、これに伴い結晶粒径が増大する。このことから析出物には粒界の移動を妨げるピンニング効果があることが理解される。 $HP_{0.201N}$ (Fig. 1(c)) では等軸晶粒を有する組織が得られており、双晶と思われる組織が多数観察される。 $HP_{0.201N}$ を境にして窒素量が多くなるにつれ、粒界には析出物が存在し始める。 N_2 雰囲気中にて作製された $HP_{0.810N}$ (Fig. 1(f)) においては析出物の増大が見られ、組織は微細化している。また、 $HP_{0.348N}$ (Fig. 1(d)) および $HP_{0.452N}$ (Fig. 1(e)) の析出物は主に母相粒界の重点に析出している。これに加え $HP_{0.810N}$ (Fig. 1(f)) では粒内にも析出していることが確認される。

侵入型元素の一つである窒素の拡散は、主に粒界拡散、表面拡散によって行われるものと考えられる。 $HP_{0.201N}$ では析

Table 1 Chemical composition of hot-pressed Co-29Cr-6Mo-XN alloy compacts.

Ar : N_2 (vol%)	N	C	O
100 : 0	0.031	0.0009	0.052
96.1 : 3.9	0.073	0.0047	0.043
92.6 : 7.4	0.201	0.0375	0.052
86.2 : 13.8	0.348	0.0438	0.062
75.8 : 24.2	0.452	0.0365	0.049
0 : 100	0.810	0.0449	0.045
Co-29Cr-6Mo powder	0.016	0.0037	0.042

Fig. 1 Optical micrographs of hot-pressed Co-29Cr-6Mo-XN alloy compacts; (a) HP_{0.031N} (in Ar), (b) HP_{0.073N}, (c) HP_{0.201N}, (d) HP_{0.348N}, (e) HP_{0.452N} and (f) HP_{0.810N} (in N₂).

Fig. 2 Optical micrographs of hot-pressed Co-29Cr-6Mo alloy compacts sintered with Cr₂N powder.

出物が消失していることから、焼結温度(1273 K)において拡散が十分に進行したものと考えられる。しかし、窒素量が0.2%以上になるとマトリックス内に固溶できなくなった窒素が化合物(窒化物)を形成し析出する。このことから、Co-29Cr-6Mo 合金粉末焼結体に固溶できる窒素量は本焼結条件において0.2%程度であると推察される。

Fig. 2 に Co-29Cr-6Mo 合金粉末と Cr₂N 粉末を混合し作製された焼結体の光学顕微鏡写真を示す。組織写真には微細な析出物が観察され、また随所に塊状の析出物が見られる。これら塊状の析出物は Cr₂N 粉末が凝集し焼結された部分と考えられ、本焼結条件において Cr₂N 粉末は母相に十分に溶解せず、窒素は均一に分散していないことが考えられる。

以上のことから、窒素を焼結体内部に均一に分散させるためには、Cr₂N 粉末などの窒素化合物を混合して焼結するよりも、ガス窒化法による手法がより効果的であることが理解される。

Fig. 3 に Co-29Cr-6Mo-XN 合金焼結体の X 線回折図形を示す。すべての焼結体において主構成相は γ 相となってい

Fig. 3 X-ray patterns of hot-pressed Co-29Cr-6Mo-XN ($X = 0.031 \sim 0.810$) alloy compacts. (a) HP_{0.031N} (in Ar), (b) HP_{0.073N}, (c) HP_{0.201N}, (d) HP_{0.348N}, (e) HP_{0.452N} and (f) HP_{0.810N} (in N₂).

る。窒素量約 0.2% を境に、0.2% 以下では σ 相および ε 相が確認され (Fig. 3(a), (b)), それ以上では Cr_2N 相が (Fig. 3(d), (e)), また $\text{HP}_{0.810\text{N}}$ に関しては Cr_2N 相および ε 相が確認される (Fig. 3(f)). これらの結果は組織観察結果 (Fig. 1) と一致しており、窒素量が約 0.2% までは σ 相の析出を抑制する効果が働き、それ以上では Cr_2N 相が析出することが理解される。また $\text{HP}_{0.031\text{N}}$ から $\text{HP}_{0.201\text{N}}$ にかけて窒素量が増加するとともに ε 相が減少し、 $\text{HP}_{0.201\text{N}}$ では構成相がほぼ γ 単相となることから、窒素は γ 相安定化に寄与するものと考えられる。また $\text{HP}_{0.810\text{N}}$ に ε 相が存在することは以下の理由が考えられる。本合金組成において窒素の固溶限は約 0.2% 程度であることが予想され、窒素量の増加とともに窒化物 (Cr_2N) の形成量は増大する。このとき母相中に固溶していた Cr 原子は窒化物を形成する際に消費されるため、母相中の Cr 原子濃度は窒化物の増大に伴い減少する。母相中の Cr 原子濃度の減少とともに、 γ 相安定化に寄与する窒素の固溶限も減少することが予想され、 γ 相が不安定となり ε 相が増加したものと考えられる。

Fig. 4 に Cr_2N 粉末を混合して焼結した Co-29Cr-6Mo 合金焼結体の X 線回折図形を示す。回折図形には σ 相のピークおよび Cr_2N のピークが観察され、Fig. 2 に見られる微細な析出物は σ 相であり、塊状の析出物は Cr_2N であることが確認できる。このことから、本焼結条件では Cr_2N は母相に溶解せず、窒素は十分に均一に拡散していないことが理解される。

Fig. 5 に (a) $\text{HP}_{0.031\text{N}}$, (b) $\text{HP}_{0.073\text{N}}$ および (c) $\text{HP}_{0.201\text{N}}$ の透過型電子顕微鏡組織写真を示す。 $\text{HP}_{0.031\text{N}}$ から $\text{HP}_{0.201\text{N}}$ にかけて窒素量が増加するとともに σ 相が減少し、粒成長している様子が確認される。また $\text{HP}_{0.031\text{N}}$ および $\text{HP}_{0.073\text{N}}$ に見られる積層欠陥は $\text{HP}_{0.201\text{N}}$ では減少している様子が観察される。これは窒素が導入されたことにより積層欠陥エネルギーが上昇し、 γ 相が安定化されたためである。

Fig. 6 に $\text{HP}_{0.810\text{N}}$ の透過型電子顕微鏡組織写真を示す。組織写真から、析出物は $1\mu\text{m}$ 程度のものとそれ以下のものに分けられる (Fig. 6(a)). $1\mu\text{m}$ 程度の大きい粒状の析出物は主に粒界に確認され、 500nm 程度の小さいものは主に粒内のサブバウンダリー (sub boundary) に確認される。サブバウンダリーに観察される析出物からは Cr_2N の電子線回折パターンが得られた。

本実験では窒素を含有する雰囲気中にて焼結しているため、焼結時間の経過に伴い窒素は外部より次々と供給され、固溶できなくなった窒素は過飽和状態となり粒界や転位に集積し、窒化物を形成する。結晶粒界の多く交わる箇所では界面エネルギーが高いため、より核生成しやすく成長は容易となり大きい析出物が形成されやすい。さらに、Fig. 6(a) を詳しく観察すると粒内には無数の転位が存在する。この転位はホットプレス時の塑性加工によって導入されたものと考えられ、この転位に沿って nm サイズの極めて微細な析出物が確認される。これら析出物のほとんどは X 線回折の結果

Fig. 4 X-ray patterns of hot-pressed Co-29Cr-6Mo alloy compacts sintered with Cr_2N powder.

Fig. 5 Transmission electron micrographs of Co-29Cr-6Mo-XN alloy compacts; (a) $\text{HP}_{0.031\text{N}}$ (in Ar), (b) $\text{HP}_{0.073\text{N}}$ and (c) $\text{HP}_{0.201\text{N}}$.

Fig. 6 Transmission electron micrographs of Co-29Cr-6Mo-0.810N alloy compacts hot-pressed in nitrogen atmosphere.

(Fig. 3)より窒化物であることが予想され、窒素の拡散経路は粒界拡散に加えて、無数の転位の芯を介したパイプ拡散 (pipe diffusion)が行われたと考えられる。

また、上記の析出物とは異なるコントラストおよび形状を示す析出物も確認される (Fig. 6(b)). これら析出物の周囲には多数の積層欠陥が観察される。この析出物は転位の拡張した積層欠陥面に析出した溶質元素からなる窒化物であると考えられ、その形態から、はじめに転位および積層欠陥面に板状に析出し、その後粒状に成長したことが考えられる。現時点でこの析出物の特定は困難であった。今後詳細な調査が必要である。

Fig. 7 に Co-29Cr-6Mo-XN 合金焼結体の硬さ試験結果を示す。HP_{0.201N} では硬さが減少している。これについての主な原因は、HP_{0.031N} および HP_{0.073N} において、 σ 相の分散析出によって硬さが増加していたものが、窒素を添加したことにより σ 相が消失し、粒成長したためであると考えられる。また HP_{0.201N} 以降の硬さの急激な上昇は、窒素による固溶強化、また窒化物の体積割合が増加し、粒界に分散析出することにより結晶粒の成長が抑制され、組織が微細化されたためであると考えられる。

以上の結果から、Co-29Cr-6Mo 合金焼結体の組織におよぼす窒素の影響として、 σ 相の析出抑制効果および γ 相安定化が考えられる。また、本合金組成および本焼結条件から考えられる窒素の固溶量は約 0.2% であると示唆される。このことより、窒素導入量を制御することで、析出物 (σ 相、窒化物) の存在しない組織を得ることが可能である。しかしながら、析出物の消失は粒成長を助長するため、結晶粒微細化には焼結または熱処理条件の最適化をはかる必要がある。

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

4. 結 論

(1) Co-29Cr-6Mo 合金焼結体において、窒素は σ 相を消失させ、 γ 相を安定化させる効果がある。ピンニング効果を持つ σ 相が消失することにより粒成長が促進される。

(2) Co-29Cr-6Mo における窒素の固溶限は 1273 K において約 0.2% である。

(3) 焼結体内部に窒素を均一に分散させるためには、今回行った焼結条件においては Cr_2N 粉末を混合して焼結するよりも、ガス窒化法による焼結がより効果的である。

(4) すべての焼結体において主構成相は γ 相であり、窒素量が 0.2% 以上で窒化物が形成され始める。これら窒化物には Cr_2N の存在が確認される。

(5) 窒素雰囲気中において塑性変形を伴うホットプレス焼結により、転位の芯を介したパイプ拡散が行われ、窒素が焼結体内部に十分に拡散する。

(6) σ 相の消失およびこれに伴う粒成長により硬さが減少する。窒素添加による固溶強化や、窒化物の析出量の増大とともに粒成長が抑制され、組織は微細となり硬さが増加する。

本研究の遂行にあたりご協力・助言を頂きました岩手大学工学部 藤沼重雄氏、岩手大学電子顕微鏡室 渡辺美和氏、岩手大学地域連携推進センター(現：日本発条株式会社)李尚学氏に感謝致します。本研究は文部科学省都市エリア産学官連携促進事業および文部科学省科学研究費補助金若手研究(B)(No. 18760519)にて行われた。

文 献

- 1) L. Z. Zhung and E. W. Langer: J. Mater. Sci. **24**(1989) 381-388.
- 2) L. Z. Zhung and E. W. Langer: J. Mater. Sci. **24**(1989) 4324-4330.
- 3) K. Rajan: Metall. Trans. **13A**(1982) 1161-1166.
- 4) L. Shi and D. O. Northwood: J. Mater. Sci. **29**(1994) 1233-1238.
- 5) S. Artik, C. Vultee, E. Gleichmann, T. Schwarz and P. Griem: The Journal of Immunology **136**(1999) 1143-1152.
- 6) Y. Sato, N. Nomura, S. Fujinuma and A. Chiba: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 532-537.
- 7) A. Chiba, K. Kumagai, H. Takeda and N. Nomura: Mater. Sci. Forum **475-479**(2005) 2317-2322.
- 8) S. H. Lee, E. Takahashi, N. Nomura and A. Chiba: Mater. Trans. **47**(2006) 287-290.
- 9) S. H. Lee, T. Uchikanezaki, N. Nomura, M. Nakamura and A. Chiba: Mater. Trans. **48**(2007) 1084-1088.
- 10) J. Escobedo, T. Mendez, D. Cortes, J. Gomez, M. Mendez and H. Mancha: Materials & Design **17**(1996) 79.
- 11) F. B. Pickering: *Physical Metallurgy and the Design of Steels*, (Applied Science, Essex, UK, 1978) pp. 10-22.
- 12) L. Shi, D. O. Northwood and Z. Cao: J. Mater. Sci. **28**(1993) 1312-1316.
- 13) Y. Sato, N. Nomura, S. Fujinuma and A. Chiba: J. Japan Inst. Metals **70**(2006) 275-280.