

第22回青葉工学研究奨励賞



ナノ不均質性を制御した新しい生体用 Co-Cr合金の創製と医療用デバイスへの応用

東北大学
金属材料研究所
助教 山中 謙太

超高齢化社会の到来に伴い、骨折や加齢により低下した生体機能を補うために行われる整形外科手術の重要性はますます増している。また、近年では活動量の多い若年層に対する人工関節置換術等の手術適応も増加傾向にある。これらの治療に用いる医療用デバイス・インプラントには、QOL（生活の質）の観点から再手術を必要とせず、長期間使用可能であることが求められる。しかしながら、高分子材料やセラミックスといった他の生体材料に比べて強度や靱性に優れた金属系生体材料であっても過酷な生体内環境に対して必ずしも十分ではなく、手術後に破損する症例も数多く報告されている[1]。

本研究で取り上げた生体用Co-Cr合金は耐摩耗性や耐食性に優れることから人工関節や歯科材料として豊富な使用実績を有しているものの、さらなる高強度化・疲労強度の改善は重要な研究課題である。また、加工性が必要となるステント等の用途にはNiを添加した合金が用いられているが、近年は金属アレルギーの問題からNi添加量を極限まで低減したNiフリー合金に期待が集まっており、Ni添加に代わる高延性・高加工性を得るための材料設計の確立が強く求められている。

我々はこれまでの研究において、生体用Co-Cr合金に窒素(N)を微量に添加することにより、高強度化と同時にマルテンサイト変態による ϵ (hcp) 相の形成が抑制され、 γ (fcc) 相が安定化することで高延性化・塑性加工性の改善が可能であることを明らかにしてきた。本研究では、未解明であった γ 相の安定化メカニズムについて、当該合金がN原子と化学的親和性の高いCrを多く含むことに着目して、原子間相互作用の観点から検討した。図1は透過電子顕微鏡を用いてN添加したCo-Cr-Mo合金の組織を観察した結果である。従来研究ではN原子が γ 相中に固溶し、均一に分布していると考えられていたが、実際にはナノサイズの析出物が形成しており、一見均質に見える γ 相組織にナノスケールの不均質性が存在することが明らかになった[2]。これらのナノ析出物は主に Cr_2N 相であり、熱力学的な相安定性を反映した相分解を示唆している。一方、 ϵ マルテンサイトは γ 相内の完全転位がShockley部分転位に分解する際に形成する積層欠陥が規則的に積み重なることにより形成する。そこで、N添加合金の γ 相における転位運動に及ぼすナノ窒化物の影響を熱活性化過程に注目して解析したところ、ナノ窒化物が $\gamma \rightarrow \epsilon$ マルテンサイト変態の素過程である転位運動の障害物となることを見出し、 γ 相の安定化メカニズムを明らかにした[2]。

以上は、炭化物や結晶粒微細化による従来の組織制御に対し、微量元素の添加とその制御による「ナノスケールにおける組織制御」の初めての例と言える。本研究ではナノ窒化物を用いたナノ窒化物の形成に伴う力学特性の変化を系統的に調べ、最適なN添加量を特定するとともに[3]、実際に上記の知見を基にN添加を利用した新材料開発にも

取り組んだ。図2はN添加とC添加を組み合わせた合金設計の例であり、鍛造材並の高強度と十分な延性・耐食性を兼ね備えた歯科用鑄造合金の開発に成功している[4]。また、ナノ窒化物が γ 相とともにその内部に形成された加工組織も安定化することを明らかにし[5]、超微細結晶粒組織を有するN添加合金を熱間鍛造により作製し、これまで報告されている生体用Co-Cr-Mo合金の中で最も優れた強度・延性バランスを実現した[6]。

本研究の成果は、地域企業や大手医療機器メーカーとの共同研究を通して、2012年に我が国において初めて実用化に成功した人工関節用素材を始め、脊椎矯正用ロッド、歯科用合金等の実際の製品に幅広く応用されている。現在は、ナノ析出物に加え、転位や界面といった格子欠陥も対象として、「ナノ不均質性」に基づく相安定性・組織制御について研究を行っている。これらの研究を通し、新たな学理の構築と広く実社会に役立つ材料開発に引き続き取り組んでいきたい。

- [1] K. Yamanaka et al., Spine, 40 (2015) E767-E773.
- [2] K. Yamanaka et al., Acta Biomater., 9 (2013) 6259-6267.
- [3] K. Yamanaka et al., J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 29 (2014) 417-426.
- [4] K. Yamanaka et al., Acta Biomater., 31 (2016) 435-447.
- [5] K. Yamanaka et al., Mater. Des., 57 (2014) 421-425.
- [6] K. Yamanaka et al., Metall. Mater. Trans. A, 43A (2012) 5243-5257.

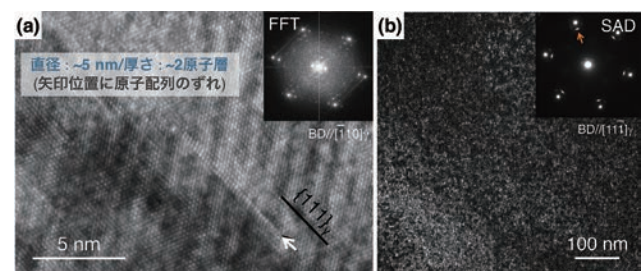


図1 Co-29Cr-6Mo-0.2N (mass%) 合金の透過電子顕微鏡観察結果: (a)高分解像像及び(b) γ 相内に析出した Cr_2N 相の暗視野像。

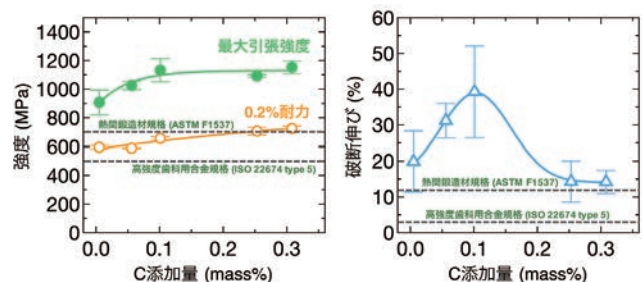


図2 本研究の知見を基に開発したCo-33Cr-9W-0.35N-C (mass%) 鑄造合金の室温引張特性 [4]