

高窒素含有 Co-Cr-Mo 合金の Cr 濃度による性質への諸影響

東京医科歯科大学生体材料工学研究所

東北大学大学院工学研究科

○土居 壽, 陳 鵬, 蘆田茉希, 堤 祐介,
塙 隆夫
野村直之

Effect on mechanical properties and corrosion resistance by Cr of Co-Cr-Mo-N alloy
by ○Hisashi DOI, Peng CHEN, Maki ASHIDA, Yusuke TSUTSUMI, Naoyuki NOMURA and Takao HANAWA

1. 研究目的

コバルトクロム (Co-Cr-Mo) 合金は、機械的性質、耐食性に優れているため、生体用金属材料として応用されている。また、歯科鑄造が可能ことから、歯科鑄造用合金としても長く応用されてきた。Co-Cr 合金は、鑄造することにより硬く脆くなることが知られており、それを解決するために Ni を含有した合金が開発された。しかし Ni については、アレルギーや発がん性の懸念が指摘されている。Co-Cr-Mo 合金に、N を固溶させることにより強度と伸びが増加することわかっており、N を高濃度で添加するために高クロム高窒素 Co-Cr-Mo 合金が開発された¹。これまで、Cr、Mo、N、W、C などの合金組成について、研究されており、その合金組成は、Co-33Cr-5Mo-0.3N が最も優れていると考えられている。これらの研究においては、Cr 濃度が 33mass%以下のものが検討されてきたが、Cr 濃度を更に増やした合金についてはまだ検討されていない。Cr 濃度の増加にともなって、強度が増すことが予想され、耐食性についても向上することが考えられる。

本研究では、Cr 濃度を更に増加させた Co-Cr-Mo-N 合金について、引張試験による機械的性質および 1%乳酸による溶出試験による耐食性について検討した。

2 研究成果

本研究に用いた合金組成の主なものを Table に示す。合金は、株式会社エイワにおいて溶製したものを使用した。Cr は 32~38%、Mo は 5%、N は 0.26~0.46%になった。N ガス雰囲気中で合金を溶製した場合、Cr の量が増えると N の固溶量が増える。これらの合金インゴットを用いて、歯科鑄造によりそれぞれの試験片を作製した。鑄型は歯科用りん酸塩系埋没材 (Snow white、松風) を用いて作製し、鑄造機にはハイグレード高周波真空加圧鑄造機 (ノーチラス T、BEGO) を使用した。なお、鑄型温度は 800 °C とした。引張試験片形状は、平行部 φ3 mm、長さ 18 mm、チャック部 φ6 mm のダンベル型とし、引張試験片は、鑄造後サンドブラスト処理のみを行った。引張試験は、精密万能材料試験機 (AG-2000B、島津) を用いて引張速度 1.67×10^{-2} mm/s で行った。耐食性の評価は、1% 乳酸中へ浸漬後の溶出量により行った。溶出試験用試験片の形状は 10x20x1 mm とし、鑄造後エメリー研磨紙 #800 まで研磨を行った。20 ml 用ポリ瓶に 1% 乳酸 20 ml を入れ、そこへ試験片を浸漬した。溶液温度は 37 ± 0.1 °C、浸漬期間は 7、30 日間とした。溶液中のイオン濃度を ICP (ICPS7000、島津) により測定した。試験後の試験片表面を SEM (S-3400、HITACHI) により観察した。

Table Composition of Co-Cr-Mo-N alloys (mass%)

	Cr	Mo	Si	Mn	N	C
32Cr	31.8	4.92	0.51	0.56	0.26	0.02
34Cr	34.3	4.95	0.57	0.58	0.34	0.02
36Cr	36.1	4.94	0.55	0.57	0.40	0.02
38Cr	37.8	4.89	0.56	0.57	0.46	0.02

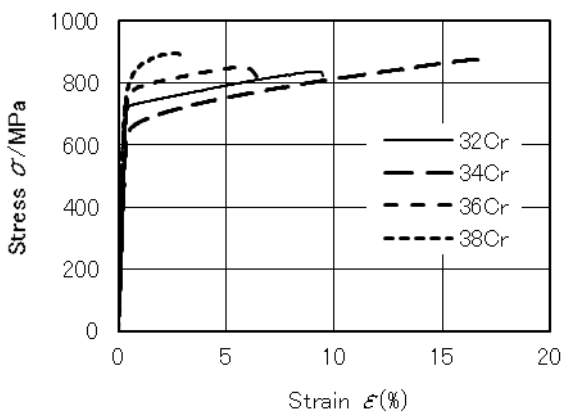


Figure 1 Stress-strain curves of Co-(32-38)Cr-5Mo-N alloys

Figure 1にCo-(32-38)Cr-5Mo-N合金の代表的な応力-ひずみ曲線を示す。また、Figure 2には機械的性質をまとめたものを示す。Cr濃度が増加するに従って強度が増加している。Cr濃度が34%の合金は、伸びが増加しているが、36%より大きくなると伸びが減少した。Cr濃度が34%の合金は、Nの含有量が増えており、その影響で延性が増加したと考えられる。特に38%においては、延性がなく脆性を示した。Cr濃度が36%においては、強度は増加したが伸びが減少している。機械的性質がより優れているといえるのは、Cr濃度が32~34%の合金であることがわかった。

Figure 3に1%乳酸中に31日間浸漬した時の金属溶出量を示す。すべての合金において、溶出量は他の生体用合金(Ti, Ti合金)と比べて極めて少なかった。特にCr濃度が34%以上の合金では、32%の合金と比べて溶出量が更に少なくなった。Crの不動態被膜が厚みを増し、強固になった為と思われる。SEM観察により、浸漬前後における表面性状に大きな違いはなく、孔食はみとめられなかった。表面には、肉眼では確認できない円形状の鑄造欠陥が観察されたが、試験前後で変化は見られなかった。Co-Cr-Mo合金の表面は、CoOとCr₂O₃からなる不動態皮膜で覆われており、優れた耐食性を示す。

窒素含有Co-Cr-Mo合金のCr濃度が、機械的性質および耐食性に及ぼす影響について検討した。その結果、機械的性質からみた最適な組成はCo-(32-34)Cr-5Mo-(0.3-0.4)Nであることが分かった。また、耐食性に関しては、この合金が耐食性に優れており、Cr濃度が34~38%では更に優れた耐食性を示すことがわかった。

3. 参考文献

- (1) K Yoda, Suyalatu, A Takaichi, N Nomura, Y Tsutsumi, H Doi, S Kurosu, A Chiba, Y Igarashi and Hanawa, Effects of chromium and nitrogen content on the microstructures and mechanical properties of as-cast Co-Cr-Mo alloys for dental applications, Acta Biomaterialia, 8(7), 2856-2862 (2012).

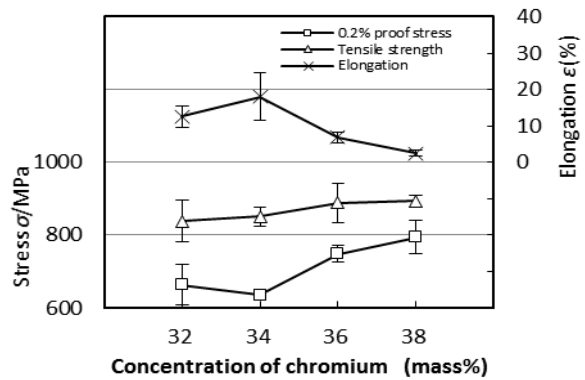


Figure 2 Mechanical properties of Co-(32-38)Cr-5Mo-N alloys

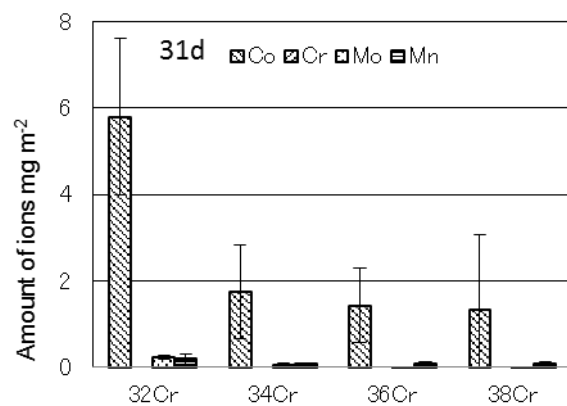


Figure 3 Ion elution amount from Co-(32-38)Cr-Mo-N alloys