



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I526552 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 21 日

- (21)申請案號：103142752 (22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 09 日
- (51)Int. Cl. : C22C5/02 (2006.01) C22C5/04 (2006.01)
- (30)優先權：2013/12/20 日本 2013-264325
- (71)申請人：田中貴金屬工業股份有限公司(日本) TANAKA KIKINZOKU KOGYO K. K. (JP)
日本
國立大學法人京都大學(日本) KYOTO UNIVERSITY (JP)
日本
- (72)發明人：嶋邦弘 SHIMA, KUNIHIRO (JP)；後藤研滋 GOTO, KENJI (JP)；政広泰
MASAHIRO, YASUSHI (JP)；上野阿莎卡 UENO, ASAKA (JP)；岩田博夫 IWATA,
HIROO (JP)；中井隆介 NAKAI, RYUSUKE (JP)；児玉智信 KODAMA,
TOMONOBU (JP)
- (74)代理人：郭雨嵐；高志明
- (56)參考文獻：
US 4,853,048
- 審查人員：潘煒琳
- 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 28 頁

(54)名稱

醫療用合金及其製造方法

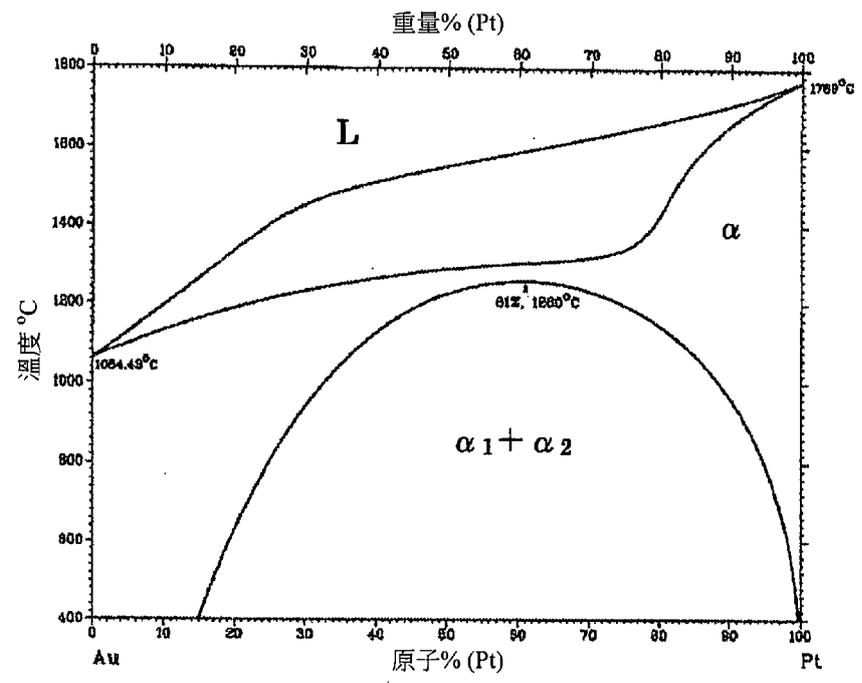
MEDICAL ALLOY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明係一種醫療用合金，其係 Au-Pt 合金所構成的醫療用合金，其中 Pt 濃度在 24 質量%以上、未滿 34 質量%，且剩餘部份由 Au 所構成；在 α 相母體中，至少具有 Pt 濃度高於 α 相之富 Pt 相分布於其中的材料組織；該富 Pt 相係由其 Pt 濃度為 α 相之 Pt 濃度的 1.2~3.8 倍的 Au-Pt 合金所構成；在任意剖面中，該富 Pt 相的面積率為 1~22%。該合金非常適合用於 MRI 等的磁場環境，且其磁化率相對於水之磁化率為 ± 4 ppm，是一種可達到無人為誤差的合金材料。

A medical alloy including a Au-Pt alloy comprised of Pt having a concentration of 24% by mass or more and less than 34% by mass and the balance being Au. The medical alloy has a material texture comprised of an α -phase matrix and a Pt-rich phase distributed in the α -phase matrix and having a Pt concentration of not less than that of the α -phase. The Pt-rich phase comprises a Au-Pt alloy having a Pt concentration of 1.2 to 3.8 times as high as that of the α -phase, and has an area ratio of 1 to 22% at an arbitrary cross-section. The alloy material has an excellent adaptability to magnetic environments such as for example MRI, has a magnetic susceptibility of ± 4 ppm vis-à-vis that of water, and can realize an artifact-free material.

指定代表圖：



第一圖

發明摘要

公告本

※ 申請案號：103142752

※ 申請日：103.12.9

C22C 5/02 (2006.01)

※IPC 分類：C22C 5/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

醫療用合金及其製造方法/MEDICAL ALLOY AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME

【中文】

本發明係一種醫療用合金，其係Au-Pt合金所構成的醫療用合金，其中Pt濃度在24質量%以上、未滿34質量%，且剩餘部份由Au所構成；在 α 相母體中，至少具有Pt濃度高於 α 相之富Pt相分布於其中的材料組織；該富Pt相係由其Pt濃度為 α 相之Pt濃度的1.2~3.8倍的Au-Pt合金所構成；在任意剖面中，該富Pt相的面積率為1~22%。該合金非常適合用於MRI等的磁場環境，且其磁化率相對於水之磁化率為 $\pm 4\text{ppm}$ ，是一種可達到無人為誤差的合金材料。

【英文】

A medical alloy including a Au-Pt alloy comprised of Pt having a concentration of 24% by mass or more and less than 34% by mass and the balance being Au. The medical alloy has a material texture comprised of an α -phase matrix and a Pt-rich phase distributed in the α -phase matrix and having a Pt concentration of not less than that of the α -phase. The Pt-rich phase comprises a Au-Pt alloy

having a Pt concentration of 1.2 to 3.8 times as high as that of the α -phase, and has an area ratio of 1 to 22% at an arbitrary cross-section. The alloy material has an excellent adaptability to magnetic environments such as for example MRI, has a magnetic susceptibility of ± 4 ppm vis-à-vis that of water, and can realize an artifact-free material.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（一）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

醫療用合金及其製造方法/MEDICAL ALLOY AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種醫療用合金，詳細而言，係關於一種適用於栓塞用線圈等醫療器具的合金，特別是在核磁共振影像診斷處理裝置(MRI)等的磁場環境內不易產生人為誤差的合金。

【先前技術】

【0002】 適用於栓塞用線圈、夾具、導管、血管支架、導線等醫療器具的醫療用材料，在生物相容性、耐蝕性、加工性等特性上有所要求。對於該等要求，目前已有實際應用的金屬材料有不銹鋼、Co-Cr合金、Pt-W合金等(專利文獻1)。

【0003】 近年來，已在醫療現場中廣泛使用核磁共振影像診斷處理裝置(MRI)來進行治療、手術，故對於在磁場環境內的醫療器具之構成材料所造成的影響有所疑慮。這些在磁場環境中要考慮的材料特性，可舉例如磁化率。材料的磁化率之所以成為問題，是因為它是MRI之人為誤差(假像)的主要原因。人為誤差係來自磁場中金屬的磁化率與其周圍區域之生物組織的磁化率之間的差值，這會使MRI影像失真。在產生人為誤差的情況下，會妨礙正確的手術與診斷。而且，上述實際應用例子中的醫療用材料與生物組織之磁化率的差值大，並無法抑制人為誤差。

【0004】 關於此點，並不是沒有開發考量到無人為誤差合金的例子。

例如，專利文獻2中具有下述開發例：應用Au與Pd的合金或Ag與Pd之合金而適用於MRI的血管支架。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 **【專利文獻1】** 日本特表2010-536491號公報

【專利文獻2】 日本專利第4523179號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 然而，前述之習知合金僅考慮到降低磁化率這一點，基準並不明確。因此，本案發明人認為該等合金實際上難以說是無人為誤差的材料。

【0007】 在此，若將能達成無人為誤差的材料所要求的基準具體化，其磁化率(體積磁化率)須近似於生物組織的磁化率。而在生物組織的磁化率方面，由於其主要構成成分是水，水的磁化率為-9ppm (-9×10^{-6})，顯示出些微的反磁性。因此，無人為誤差的材料，其磁化率係近似於水的磁化率(-9ppm)。

【0008】 本發明係在上述背景下完成，提供了一種非常適合用於MRI等的磁場環境而能夠達成無人為誤差的合金材料。在此，適合使用相對水之磁化率為±4ppm的磁化率(-13~-5ppm)來作為具體基準。

[解決課題之手段]

【0009】 如上所述，本發明雖提供磁化率(體積磁化率)為-13~-5ppm的材料作為無人為誤差的合金，但該目標值僅具有些許的反磁性。因此，

本案發明人使用Au作為金屬元素，使其成為顯示出反磁性之合金的基材。Au係磁化率為-34ppm的反磁性金屬，且其生物相容性、耐蝕性、加工性等亦良好，咸認適合作為醫療用材料。接著，本案發明人為了使Au的磁化率達到上述目標值，而以磁化率為正值的金屬來進行合金化。對於該合金元素，除了磁化率為正值以外，亦要求具有與Au相同的生物相容性、耐蝕性。本案發明人使用Pt作為該合金元素。這是因為Pt是磁化率+279ppm的金屬，亦具備上述要求特性。

【0010】 又，Pt之所以適合作為合金元素，是因為Pt比Au更容易合金化，且具有連續固溶體(continuous solid solution)，即 α 相單相區域(參照第一圖的狀態圖)。構成相為單相，可假定為磁化率亦為相同，故認為可藉由調整Pt濃度來控制磁化率。

【0011】 本案發明人首先在探討可否製造單相(α 相)之Au-Pt合金及其磁化特性時，確認了可製造單相的Au-Pt合金，以作為來自 α 相區域且經適當溶體化處理的過飽和固溶體。又，可確認，該單相的Au-Pt合金，在Pt濃度上升的同時，亦具有磁化率往正向線性變化的傾向。在此，單相Au-Pt合金的磁化率在Pt濃度34~36質量%時顯示出較佳的磁化率，但若Pt濃度未滿34質量%，則Pt的效果不足，磁化率則從較佳範圍往負向側偏移；相反地，若Pt濃度超過36質量%，則具有往正向側偏移的傾向。

【0012】 也可以說，能發揮上述較佳磁化率的組成範圍(Pt濃度34~36質量%)極為狹窄。關於這一點，Au與Pt皆為價格變動大的貴金屬，若考慮合金的成本，以能夠用更廣泛的組成範圍發揮理想的磁化率為較佳。

【0013】 於是本案發明人針對Au-Pt合金探討以更廣泛的組成範圍控

制磁化率的方法，結果發現，對於Pt濃度未滿34質量%的Au-Pt合金，以 α 相作為母體，如此可一方面控制富Pt相一方面使其析出，合金整體的磁化率較佳，故提出本發明。

【0014】 亦即，本發明係一種醫療用合金，其係Au-Pt合金所構成的醫療用合金，其中Pt濃度在24質量%以上、未滿34質量%，且剩餘部份由Au所構成；在 α 相母體中，至少具有其Pt濃度高於 α 相的富Pt相分布於其中的材料組織；該富Pt相係由其Pt濃度為 α 相之Pt濃度的1.2~3.8倍的Au-Pt合金所構成；在任意剖面中，該富Pt相的面積率為1~22%。

【0015】 以下，更詳細說明本發明。如上所述，本發明之Au-Pt合金係在Pt濃度24質量%以上、未滿34質量%的範圍內，其係使富Pt相在 α 相中析出一既定量，而將合金整體的磁化率調整至較佳範圍。在此說明該磁化率調整的機制，由於成為母體之 α 相的Pt濃度未滿34質量%，故其磁化率係在上述較佳範圍的負向側。另外，在成為析出相的富Pt相方面，雖是Pt濃度高於 α 相的Au-Pt合金，但若考慮Pt的磁化率(+279ppm)，則此析出相的磁化率是正的磁化率。因此，藉由使析出相分布於合金中，而使合金的磁化率相較於單相狀態的合金更往正向側偏移，藉由校正析出相的分布量，可使磁化率落在較佳範圍內。

【0016】 詳細而言，分布於該 α 相中的析出相(即富Pt相)是Pt濃度比 α 相之Pt濃度高出1.2倍~3.8倍的Au-Pt合金。所析出之富Pt相的組成、以及Au-Pt合金的合金組成對應變化，詳參後文。

【0017】 又，富Pt相的分布量，也就是富Pt相在合金的任意剖面中相對於整體所占有的面積率，是1~22%。然而，必須藉由其組成來調整富Pt

相的分布量。

【0018】 又，本發明中的面積率係指對任意剖面觀察合金組織時，相對於觀察視野的面積率。在此，為了達到任意剖面，在觀察時不會特別指定切斷部位及切斷方向。又，雖然本發明之Au-Pt合金特別指定了特定析出相的面積率，但並未設定觀察視野來刻意排除析出相。又，關於觀察視野，較佳係設定在 $10000\sim 360000\mu\text{m}^2$ 的範圍。合金中析出相之面積率的計算，亦可測定任意多處剖面的面積率，並使用其平均值。

【0019】 在此，本發明之Au-Pt合金係可藉由合金之Pt濃度範圍與富Pt相之組成之間的關連來加以區別。詳細而言，本發明之Au-Pt合金係針對下述兩種合金組成類別調整富Pt相的組成等，藉此具有較佳的磁化率：(1) Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%的合金構成，(2) Pt濃度在24質量%以上、未滿28質量%的合金構成。以下說明各組成類別中的較佳合金構成。

【0020】 作為(1) Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%的Au-Pt合金構成，可舉例如在Au-Pt系狀態圖(參照第一圖)中，具有與 α_2 相似組成的富Pt相(Pt濃度 45 ± 5 質量%)分布於其中者。該富Pt相(α_2 相)因為不連續析出(晶界反應型析出)，而呈現從合金晶界朝向晶粒內部(α 相)的片狀組織。因為該析出形態，富Pt相(α_2 相)的析出會同時伴隨富Au相(即 α_1 相)的析出。因此，該組成範圍的合金，係由以 α 相為母體的 α_1 相+ α_2 相的三相所構成。

【0021】 然而， α_1 相的Pt濃度低，對於合金整體的磁化率的影響極小。因此，該組成範圍中，只要限制富Pt相(即 α_2 相)的分布量就足夠了。接著，在 α_2 相的分布量方面，較佳係在合金之任意剖面中面積率為5~15%。若未滿5%，則其合金的磁化率會在較佳範圍的負向側；若超過15%，則其磁

化率會在較佳範圍的正向側。又，合金的Pt濃度使母體(即 α 相)的磁化率產生變化，在Pt濃度增加的同時往正向側推移。因此，較佳係藉由合金組成來調整富Pt相的量，合金的Pt濃度越低，則富Pt相的分布量越多，故為較佳。

【0022】 又，在(2) Pt濃度在24質量%以上、未滿28質量%的Au-Pt合金中析出的富Pt相暫且稱為 α_2' 相，其較佳為Pt濃度高於 α_2 相的相分布於其中者。在該合金組成中，因為Pt濃度低，故母體(α 相)的磁化率位於較負向側。於是，為了使析出相的磁化率往較正向側移動，必須使Pt濃度高於 α_2 相。本案中，該合金組成中 α_2' 相的Pt濃度較佳為86~90質量%。

【0023】 該合金組成中的富Pt相(α_2' 相)的析出形態，與(1)的合金組成不同，其係連續析出，故會在差排密度(dislocation density)高的部位(包含因導入加工應變而形成差排密度高的部位)析出。因此，除了在晶界以外， α_2' 相也會在一部份的晶粒內析出。接著，在其分布量方面，較佳係在合金任意剖面中的面積率為10~22%。若未滿10%，則合金的磁化率係在較佳範圍的負向側；若超過22%，則其磁化率係在較佳範圍的正向側。

【0024】 又，若該組成係為Au-Pt合金，在富Pt相(α_2' 相)的周邊部分(α 相)中，越接近與 α_2' 相的界面，會隨之微觀地產生Au濃度下降的濃度梯度。因此，嚴格來說，該合金的相構成雖係以「 α 相」+「具有Au濃度梯度的 α 相」+「 α_2' 相」的三相所構成，但具有Au濃度梯度的 α 相係為微觀的結構，又因為Pt濃度低，故對於合金整體的磁化率的影響極小。因此，該組成範圍中，只要限制富Pt相(即 α_2' 相)的分布量就足夠了。

【0025】 更進一步言之，上述富Pt相(即 α_2' 相)在(1) Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%的Au-Pt合金中亦發揮富Pt相的功用。此時的 α_2' 相的Pt

濃度與上述相同為86~90質量%。又，其分布量較佳係在合金任意剖面中的面積率為1~13%。又，關於析出該 α_2' 相、且Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%的Au-Pt合金，雖然其相構成亦為「 α 相」+「具有Au濃度梯度的 α 相」+「 α_2' 相」，但係藉由富Pt相(即 α_2' 相)的分布量來決定磁化率。

【0026】 如以上所述，本發明之Au-Pt合金的Pt濃度在24質量%以上、未滿34質量%的組成範圍內，藉由使富Pt相適度析出，可使磁化率位於較佳範圍內。又，在Pt濃度未滿24質量%的Au-Pt合金方面， α 相的磁化率變得位於過於負向，故即使考慮富Pt相的作用，亦無法使合金的磁化率變得較佳。又，關於Pt濃度在34質量%以上的合金，若在36%以下，會在 α 相單相的狀態下顯示出較佳磁化率，但若具有析出物，磁化率反而不佳；若超過36質量%，即使係單相狀態，但磁化率變得過於正向，亦無法具有較佳的磁化率。

【0027】 接著說明本發明之Au-Pt合金的製造方法。本發明之Au-Pt合金的製造方法的基本步驟係包含析出步驟，其係以600~1000°C對於 α 相所構成的過飽和固溶體合金進行熱處理，以析出富Pt相。

【0028】 在製造本發明之Au-Pt合金時，對 α 相單相過飽和固溶體進行熱處理是為了控制析出物(富Pt相)的量，以調整磁化率。亦即，只要能使富Pt相析出，形成過飽和固溶體的步驟非為必要，即使對以熔解鑄造等方法所得之合金朝向 α 相區域進行加熱、冷卻亦可析出富Pt相，但會產生析出量過於不足的情況。因此，首先將合金作為單相的過飽和固溶體，在考慮合金組成的熱處理條件下進行熱處理，藉此可析出與目標磁化率相應的富Pt相。

【0029】 作為形成Au-Pt合金的 α 相單相過飽和固溶體的方法，可舉例

如在以熔解鑄造等方式製造合金鑄錠後，對 α 相區域進行加熱、急速冷卻的一般性溶體化處理。然而，一般性溶體化處理難以得到 α 相單相的狀態。這是因為在急速冷卻過程中會有極微量、但可能析出的 α_2 相。又，以熔解鑄造等方法所得之合金鑄錠可能產生偏析(segregation)，這也會成為單相化的障礙。因此，為了得到 α 相單相過飽和固溶體合金，本發明較佳為對合金鑄錠進行多次如下文所述的單相化處理。

● **【0030】** 單相化處理係將對經熔解鑄造製得的合金鑄錠進行冷作加工的步驟、以及以對應合金組成之 α 相區域溫度以上的溫度進行熱處理的步驟組合成一組來進行。該單相化處理中的冷作加工會破壞因熔解鑄造所造成之鑄造組織，而使得後續熱處理所造成之原子移動更為容易。又，熱處理會消除因鑄造所造成的偏析，而使合金的相構成成為 α 相，這是使合金中的析出物回到 α 相、而最終使析出物消失的處理方式。接著，藉由反覆進行冷作加工與熱處理的組合，在消除偏析的同時使析出物消失，而達到材料組成的均勻化與相構成的單相化。

● **【0031】** 接著詳細說明單相化處理，冷作加工可為冷作壓延、冷作鍛造、冷作拉線、冷作押出等任一加工方式。較佳為槽輥壓延等的冷作壓延。該冷作加工的加工率較佳係為30%以上。又，該加工之所以採用冷作(室溫)加工，是因為溫作或熱作加工會使 α_2 相析出。

【0032】 又，具體而言，單相化處理中熱處理的加熱溫度較佳為1150~1250°C。在 α 相區域溫度以下的溫度操作，是為了使 α_2 相析出。加熱的加熱時間較佳為1~24小時。又，加熱後的冷卻較佳為急速冷卻，其係在加熱後3秒以內投入冷媒。

【0033】 前述由冷作加工與熱處理所構成的單相化處理較佳為進行兩次以上。只進行一次單相化處理的效果不充分，可能留有阻礙偏析等之均質性的主要原因。實施次數的上限雖無特別限制，但從製造效率的觀點來看，較佳為兩次。

【0034】 本發明之Au-Pt合金的製造方法，係對上述所得之 α 相單相過飽和固溶體合金進行熱處理，而使富Pt相析出。這種為了相分離而刻意實施的熱處理，係以狀態圖($\alpha_1+\alpha_2$)區域中未達到 α 相區域的溫度來進行的加熱處理，具體的溫度範圍為600~1000°C。又，熱處理時間較佳為1~48小時。

【0035】 關於過飽和固溶體經熱處理後造成的相分離，在Pt濃度較高的Au-Pt合金中會比較容易進行。如上所述，本發明之Au-Pt合金的富Pt相組成及析出模式會因Pt濃度而有所不同，區分為以下兩種：(1) Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%的合金，(2) Pt濃度在24質量%以上、未滿28質量%的合金。僅由熱處理所造成的相分離，在(1) Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%的過飽和固溶體中容易進行。藉由使Pt濃度變高，原子可以在容易移動的高溫下進行相分離；又，低溫中因為 α 相與分離相(α_1 、 α_2)的濃度差變大而成為相分離的驅動力，故僅賦予熱能即可產生相分離。

【0036】 在對(1) Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%之過飽和固溶體進行熱處理的情況中， α_2 相析出為富Pt相，同時析出富Au相(即 α_1 相)。此時，可根據狀態圖，以所謂的「槓桿原理(lever rule)」來推估在所設定之熱處理溫度下的 α_2 相(α_1 相)組成及析出量。接著，如前文所述，在該組成範圍中，合金的Pt濃度越低，則富Pt相的分布量越多，故為較佳。因此，參照第一圖的狀態圖，當可了解，在上述熱處理溫度範圍(600~1000°C)中，較佳係

將Pt濃度高之合金的熱處理溫度設定於高溫側，而將Pt濃度低之合金的熱處理溫度設定於低溫側。

【0037】 又，作為使單相化之過飽和固溶體產生相分離的手段，可併用熱處理與導入加工應變。這個方法對(2) Pt濃度在24質量%以上、未滿28質量%之組成範圍的過飽和固溶體合金特別有效。如上所述，若Pt濃度變低，則用以相分離的熱處理溫度較佳為在低溫側，但熱處理溫度若變低，則Pt及Au的擴散會變慢。從此等原因來看，在Pt濃度未滿28質量%的過飽和固溶體合金中，僅進行熱處理難以進行相分離。因此，對過飽和固溶體合金進行冷作加工，使加工應變殘留於材料組織中，而將該應變能量作為相分離的驅動力，藉此進行由熱處理所造成的相分離。

【0038】 接著，關於利用組合了冷作加工與熱處理的相分離而使富Pt相析出的部分，主要是藉由冷作加工時的加工率來控制富Pt相的析出量。加工率較佳為10~30%。加工率若未滿10%，應變的導入不足，無法得到充分的富Pt相。又，加工率若超過30%，則富Pt相析出超過較佳範圍，合金的磁化率大幅往正向偏移。又，該冷作加工亦可為冷作壓延、冷作鍛造、冷作拉線、冷作押出等任一加工方法。較佳為冷作壓延。

【0039】 包含前述冷作加工與熱處理組合之步驟的製造方法，主要是以加工率的設定來控制富Pt相的析出量，相較於熱處理溫度，加工率更為重要。熱處理溫度較佳為700~900℃，熱處理時間較佳為1~12小時。

【0040】 又，如上所述，隨著冷作加工而產生相分離的方法，對於Pt濃度在24質量%以上、未滿28質量%的過飽和固溶體合金特別有用，但對於Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%的過飽和固溶體亦為有效。而其加

工條件、熱處理條件較佳係與前文所述相同。

【0041】 如前文所說明，係因應 α 相單相過飽和固溶體的組成而對其進行適當的熱處理，來製造本發明之Au-Pt合金。

【0042】 又，關於在製造過飽和固溶體之前的合金鑄錠的熔解鑄造，可使用一般熔解鑄造的條件。合金的組成調整方面，可以目標組成分(Pt：24質量%以上、未滿34質量%)來混合Au、Pt各別的塊材，並藉由電弧熔解、高頻熱熔解等方法進行熔解鑄造，以製造合金鑄錠。又，在熔解鑄造後的合金鑄錠方面，亦可在單相化處理前進行熱作鍛造等的熱作加工。藉由只有少量變形阻抗的熱作鍛造可預先進行凝固組織的破壞、偏析的分離，而使後續的單相化處理更為有效。在進行熱作加工時的加工溫度較佳為700~1050°C。若未滿700°C，則會失去可鍛造性，而在加工時引發破裂。

[發明之效果]

【0043】 如以上所說明，本發明之Au-Pt合金所構成的醫療用合金係為無人為誤差的材料，具有較佳磁化率。該Au-Pt合金係藉由使Pt濃度在24質量%以上、未滿34質量%的範圍內來加以製造，其Pt濃度的調整幅度較廣。

【0044】 接著，從構成元素來看，本發明之醫療用合金在作為生物相容性、耐蝕性、加工性等的醫療用合金所要求之特性上亦為良好。本發明適用於栓塞用線圈等的醫療器具，而可用作在MRI等的磁場環境內使用的醫療器具。

【圖式簡單說明】

【0045】

第一圖係Au-Pt系合金的狀態圖。

第二圖係Au-28Pt合金(熱處理溫度900°C)的SEM影像。

第三圖係Au-26Pt合金(加工率30%，熱處理溫度850°C)的SEM影像。

第四圖係由Au-30Pt合金、Au-26Pt合金在MRI裝置所拍攝的結果。

【實施方式】

【0046】 以下說明本發明的實施態樣。在本實施態樣中，係製造Pt濃度不同的Au-Pt合金鑄錠，在將其單相化處理之後，以熱處理進行相分離，接著確認其相構成，然後測定磁化率並討論是否具有產生人為誤差的可能性。

【0047】 第一實施態樣：在此，製造Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%的Au-Pt合金。以作為目標組成分的方式來秤量純Au及純Pt(皆為純度99.99%：田中貴金屬工業股份有限公司製)，對其進行高頻熔解，以鑄造合金鑄錠。大約製造合金鑄錠60g。對於該熔解鑄造所得之合金鑄錠進行加熱鍛造。係於鍛造溫度1000°C進行。

【0048】 接著，對於合金鑄錠進行單相化處理，以製造出 α 相單相過飽和固溶體合金。在單相化處理時，首先對合金鑄錠進行冷作溝壓延、冷作加工(加工率為40%)。接著，將合金鑄錠於1200°C加熱1小時。之後投入冰水中急速冷卻。進行三次前述由冷作加工與熱處理組合所構成的單相化處理。

【0049】 接著，對於單相化處理後的合金進行熱處理，使富Pt相析出。該熱處理係設定於600°C~950°C之間。熱處理係將合金加熱，在經過一段時間後，投入冰水中急速冷卻。對熱處理後的合金進行冷作溝加工，而得到Au-Pt合金線。

【0050】 對於所製造之Au-Pt合金線的剖面進行SEM觀察，在進行組織觀察(觀察視野 $140\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$)的同時，算出富Pt相(即 α_2 相)的面積率及 α_1 相的總面積率。

【0051】 接著測定體積磁化率。在超傳導量子干涉元件(SQUID)裝置(Quantum Design Japan公司製7T-SQUID磁通計)中對各合金樣品進行磁化率的測定。測定溫度為 37°C 。接著，將在目標磁化率即 $-5\sim -13\text{ppm}$ 範圍內者視為合格「○」，而在範圍外者則視為不合格「×」。以上的各分析、測定的結果顯示於表1。

【0052】

[表1]

合金組合	熱處理		相構成		磁化率	
	溫度	時間	$\alpha_1+\alpha_2$	α_2	測定結果	判定
Au-28%Pt	未處理的單相		0%	0%	-22.7ppm	×
	600°C	24 小時	30%	10%	-10.1ppm	○
	700°C	24 小時	25%	8%	-12.1ppm	○
	700°C	36 小時	28%	9%	-10.9ppm	○
	800°C	24 小時	22%	7%	-15.5ppm	×
	850°C	24 小時	20%	7%	-19.5ppm	×
	900°C	24 小時	18%	6%	-20.7ppm	×
Au-30%Pt	未處理的單相		0%	0%	-20.5ppm	×
	600°C	24 小時	28%	9%	-6.8ppm	○
	700°C	24 小時	25%	8%	-8.3ppm	○
	800°C	24 小時	22%	7%	-10.1ppm	○
	850°C	24 小時	18%	6%	-11.7ppm	○
	850°C	12 小時	18%	6%	-12.3ppm	○
	900°C	24 小時	16%	5%	-13.8ppm	×
Au-33%Pt	未處理的單相		0%	0%	-13.9ppm	×
	600°C	24 小時	26%	9%	-0.6ppm	×
	700°C	24 小時	24%	8%	-2.8ppm	×
	800°C	24 小時	21%	7%	-4.2ppm	×
	850°C	24 小時	18%	6%	-5.7ppm	○
	900°C	24 小時	16%	5%	-6.4ppm	○
	950°C	12 小時	14%	5%	-8.9ppm	○

【0053】 從表1可得知，首先，本實施態樣中所製造的各種的Au-Pt合金(Pt濃度：28質量%，30質量%，33質量%)，皆適當地設定熱處理溫度，並因應Pt濃度析出適量的富Pt相(α_2 相)，而成為具有較佳磁化率(-9ppm \pm 4ppm)的材料。富Pt相(α_2 相)的分布量(面積率)的較佳範圍雖因Pt濃度而有所不同，但在本實施態樣之合金的情況中，8~10% (Pt濃度：28質量%)、6~9% (Pt濃度：30質量%)、5~6% (Pt濃度：33質量%)為較佳範圍，富Pt相會隨著Pt濃度的上升而減少。又，可知得出較佳磁化率的熱處理溫度為600~700°C (Pt濃度：28質量%)，600~850°C (Pt濃度：30質量%)，850~950°C (Pt濃度：33質量%)，較佳為隨著Pt濃度的上升來提高熱處理溫度。又，在該實施態樣中，各合金之 α_2 相的Pt濃度皆在45 \pm 5質量%的範圍內。

【0054】 第二圖為Au-28Pt合金(熱處理溫度900°C)的SEM影像。從圖中可確認該合金的組織中從晶界朝向晶粒內部的片狀的析出相。對於影像中複數個包含析出物的點進行EDX分析時，可確認該析出相係富Pt的 α_2 相與富Au的 α_1 相交互形成層狀。

【0055】 第二實施態樣：在此實施態樣中，製造Pt濃度在24質量%以上、未滿28質量%的Au-Pt合金。藉由溶解鑄造製造合金鑄錠的步驟、以及藉由單相化處理製造 α 相單相過飽和固溶體合金的步驟，係與第一實施態樣相同。

【0056】 在本實施態樣中，在富Pt相析出的熱處理之前，對Au-Pt合金進行冷作加工，以導入加工應變。此處的加工係在室溫下對Au-Pt合金進行加工度為10~30%的冷作溝壓延，將其加工作成合金線。接著，對加工後的各合金線進行熱處理，以析出富Pt相。熱處理溫度設為700~850°C。

【0057】 與第一實施態樣同樣地對熱處理後的各個樣品進行組織觀察，以測定富Pt相的面積率。又，藉由EDX分析來測定富Pt相的Pt濃度。接著，在其後進行各樣品的磁化率測定。表2顯示其測定結果。

【0058】

[表2]

合金組合	加工率	熱處理		富 Pt 相		磁化率	
		溫度	時間	Pt 濃度	面積率	測定結果	判定
Au-24%Pt	未處理的單相			-	0%	-26.3ppm	×
	0%	800°C	5 小時	44	5%	-23.8ppm	×
	10%	800°C	5 小時	87	6%	-20.3ppm	×
		850°C	5 小時	86	8%	-15.2ppm	×
	20%	900°C	5 小時	89	10%	-12.8ppm	○
		800°C	5 小時	90	10%	-12.5ppm	○
		850°C	5 小時	87	13%	-10.8ppm	○
	30%	900°C	5 小時	88	16%	-8.6ppm	○
		800°C	5 小時	86	14%	-9.5ppm	○
		850°C	5 小時	87	17%	-6.9ppm	○
Au-26%Pt	未處理的單相			-	0%	-24.8ppm	×
	0%	850°C	5 小時	46	4%	-22.8ppm	×
	10%	750°C	5 小時	86	5%	-19.3ppm	×
		800°C	5 小時	87	7%	-16.3ppm	×
		850°C	5 小時	88	10%	-12.3ppm	○
	20%	750°C	5 小時	87	7%	-15.9ppm	×
		800°C	5 小時	88	10%	-11.7ppm	○
		850°C	5 小時	89	14%	-9.4ppm	○
	30%	750°C	5 小時	87	10%	-12.2ppm	○
		800°C	5 小時	88	14%	-8.5ppm	○
850°C		5 小時	89	18%	-5.3ppm	○	

【0059】 從表2可確認，該組成範圍的合金在進行熱處理後會具有較佳的磁化率。然而，在該組成範圍的Au-Pt合金中，必須先對在熱處理前的 α 相單相合金進行加工，在未加工的狀態下，即使進行熱處理，富Pt相的析

出量亦少，其Pt濃度亦低，故磁化率會大幅度往負向偏移。又，也會因為熱處理前的加工率而產生磁化率是否合適之差異。

【0060】 第三圖係Au-26Pt合金(加工率30%，熱處理溫度850°C)的SEM影像。從圖中可確認，在該組成範圍的合金中，以晶界為中心，並在晶粒內部亦具有粒狀的析出相。如表2所示，該析出相的Pt濃度係在86~90質量%的範圍內，相較於第一實施態樣之合金的富Pt相(α_2 相)，是Pt濃度較高的相。

● 【0061】 第三實施態樣：在此實施態樣中，係以Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%的Au-Pt合金為對象，使用冷作加工與熱處理的組合作為來自單相過飽和固溶體之相分離方法，以進行合金製造。與第一實施態樣同樣地以熔解鑄造得出的合金鑄錠進行單相化處理，對於該單相過飽和固溶體合金進行加工度10~30%的冷作溝壓延，以進行冷作加工，並將熱處理溫度設為750~850°C，以進行熱處理。之後，進行組織觀察、富Pt相的Pt濃度測定、磁化率測定。其測定結果如表3所示。

●

【0062】

[表3]

合金組合	加工率	熱處理		富 Pt 相		磁化率	
		溫度	時間	Pt 濃度	面積率	測定結果	判定
Au-28%Pt	未處理的單相			-	0%	-22.7ppm	×
	10%	700°C	5 小時	87	3%	-19.8ppm	×
		750°C	5 小時	88	5%	-12.5ppm	○
		800°C	5 小時	89	8%	-7.9ppm	○
	20%	700°C	5 小時	86	4%	-13.7ppm	○
		750°C	5 小時	88	8%	-8.2ppm	○
		800°C	5 小時	89	11%	-5.0ppm	○
	30%	700°C	5 小時	86	8%	-8.5ppm	○
		750°C	5 小時	87	11%	-5.2ppm	○
800°C		5 小時	88	14%	-3.8ppm	×	
Au-30%Pt	未處理的單相			-	0%	-20.5ppm	×
	10%	650°C	5 小時	87	2%	-16.1ppm	×
		700°C	5 小時	87	3%	-12.7ppm	○
		750°C	5 小時	88	5%	-6.1ppm	○
	20%	650°C	5 小時	86	3%	-13.0ppm	○
		700°C	5 小時	88	5%	-5.6ppm	○
		750°C	5 小時	88	8%	-3.8ppm	×
	30%	650°C	5 小時	88	5%	-5.9ppm	○
		700°C	5 小時	89	8%	-3.4ppm	×
750°C		5 小時	90	11%	1.2ppm	×	
Au-33%Pt	未處理的單相			-	0%	-13.9ppm	×
	10%	600°C	5 小時	86	1%	-10.6ppm	○
		650°C	5 小時	87	3%	-5.6ppm	○
		700°C	5 小時	88	4%	-3.1ppm	×
	20%	600°C	5 小時	87	2%	-7.9ppm	○
		650°C	5 小時	87	4%	-3.6ppm	×
		700°C	5 小時	88	6%	-0.3ppm	×
	30%	600°C	5 小時	86	3%	-5.8ppm	○
		650°C	5 小時	88	6%	0.8ppm	×
700°C		5 小時	90	9%	3.2ppm	×	

【0063】 從表3可確認，關於Pt濃度在28質量%以上、未滿34質量%的Au-Pt合金，亦可藉由冷作加工與熱處理的組合來發揮較佳磁化率。又，

例如Au-33質量%之Pt合金，若僅進行熱處理，則必須進行850°C以上的熱處理才能夠使磁化率最佳化(表1)，但若組合冷作加工，只要600°C亦可使磁化率最佳化。即可認為，在相分離時，藉由組合冷作加工，可達到熱處理溫度的低溫化。

● **【0064】** 在上述實施態樣所製造的Au-Pt合金之中，第一實施態樣中的Au-30Pt合金(熱處理溫度850°C(無加工)、無熱處理(無加工))、第二實施態樣中的Au-26Pt合金(熱處理溫度800°C(加工率30%)、無熱處理(無加工))這四種合金，使用MRI裝置(Siemens AG社製，Magnetom Sonata：1.5T)，評估是否具有人為誤差。此試驗中，係在Pyrex(登錄商標)製的試管(φ3.5mm)中，以瓊脂糖凝膠固定合金樣品，並使用MRI裝置進行拍攝，再以目視進行確認。拍攝係使用梯度回波法(TR：270ms，TE：15ms)及自旋回波法(TR：500ms，TE：20ms)來進行。

● **【0065】** 第四圖係以MRI裝置對於各Au-Pt合金進行拍攝的結果。從第四圖可確認，在未經熱處理、加工來調整相構成的Au-Pt合金中，有觀察到明確的人為誤差。相對於此，可確認本實施態樣之Au-Pt合金係無人為誤差。

[產業上的利用可能性]

● **【0066】** 本發明之Au-Pt合金所構成的醫療用合金，因為抑制了人為誤差，故具有較佳磁化率。這樣的合金作為具有良好的生物相容性、耐蝕性、加工性等醫療用合金所要求的特性。本發明可應用於栓塞用線圈、夾具、導管、血管支架、導線等在MRI等的磁場環境內使用的醫療器具。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種醫療用合金，其係由 Au-Pt 合金所構成的醫療用合金，其中：

Pt 濃度在 24 質量%以上、未滿 34 質量%，且剩餘部份由 Au 所構成；

在 α 相母體中，至少具有 Pt 濃度高於 α 相之富 Pt 相分布於其中的材料組織；

該富 Pt 相係由其 Pt 濃度為 α 相之 Pt 濃度的 1.2~3.8 倍的 Au-Pt 合金所構成；

在任意剖面中，該富 Pt 相的面積率為 1~22%；

該醫療用合金的磁化率為-13~-5ppm。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之醫療用合金，其中：

Pt 濃度在 28 質量%以上、未滿 34 質量%；

有 α_2 相分布於其中，以作為富 Pt 相；

在任意剖面中，該富 Pt 相的面積率為 5~15%。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之醫療用合金，其中：

Pt 濃度在 24 質量%以上、未滿 28 質量%；

有 Pt 濃度為 86~90wt%的 Au-Pt 合金分布於其中，以作為富 Pt 相；

在任意剖面中，該富 Pt 相的面積率為 10~22%。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之醫療用合金，其中：

Pt 濃度在 28 質量%以上、未滿 34 質量%；

有 Pt 濃度 86~90wt%的 Au-Pt 合金分布於其中，以作為富 Pt 相；

在任意剖面中，該富 Pt 相的面積率為 1~13%。

5. 一種醫療用合金之製造方法，其係申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之醫療用合金的製造方法，其包含：

一析出步驟，其係於 600~1000°C 的溫度，對 Pt 濃度在 24 質量%以上、未滿 34 質量%、且剩餘部份為 Au 之 Au-Pt 合金的過飽和固溶體來進行熱處理，以析出富 Pt 相。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之醫療用合金的製造方法，其中進一步包含下述步驟：

製造 Au-Pt 合金之過飽和固溶體的步驟：

在熔解鑄造了由 Pt 濃度在 24 質量%以上、未滿 34 質量%、且剩餘部份為 Au 之 Au-Pt 合金所構成的合金鑄錠後，對於該合金鑄錠進行至少兩次以上的單相化處理；該單相化處理係包括冷作壓延與 1150°C~1250°C 的熱處理。

7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項所述之醫療用合金的製造方法，其中：

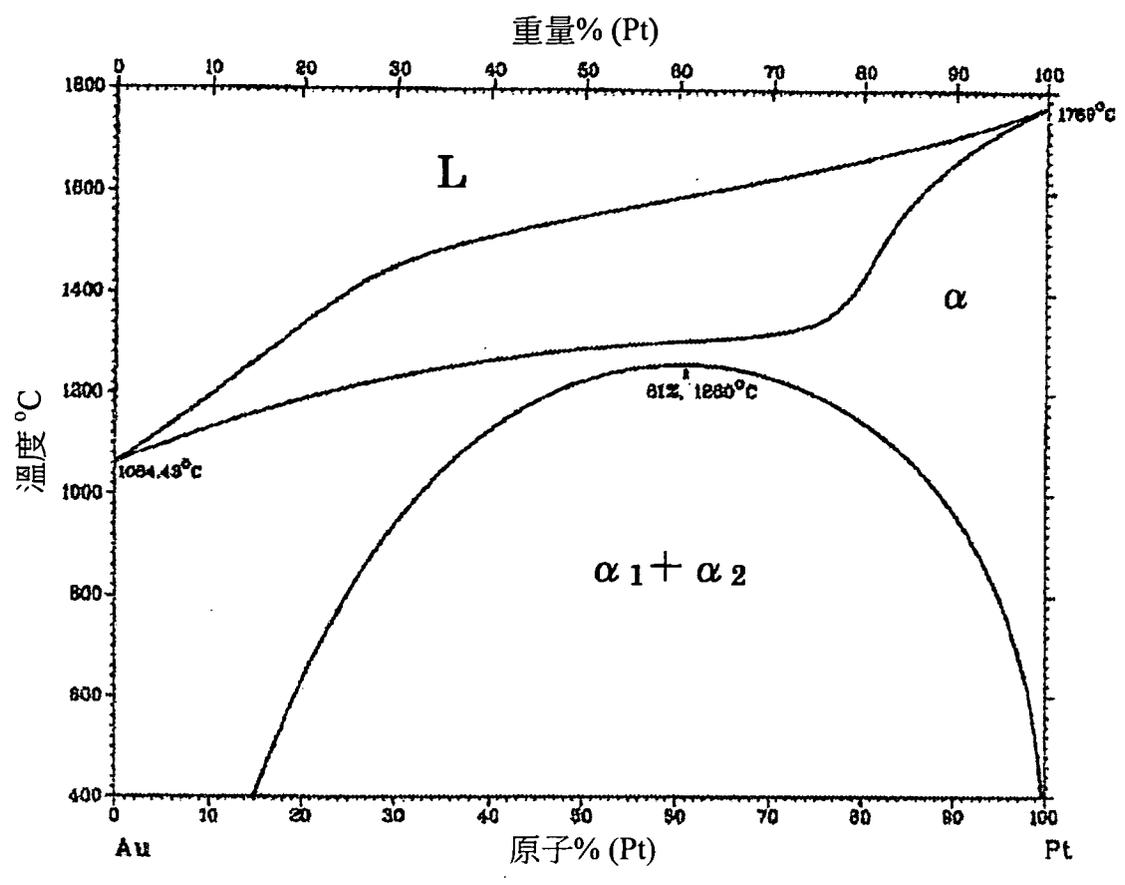
經熱處理的過飽和固溶體，係由 Pt 濃度在 28 質量%以上、未滿 34 質量%、且剩餘部份為 Au 之 Au-Pt 合金所構成。

8. 如申請專利範圍第 5 或 6 項所述之醫療用合金的製造方法，其中：

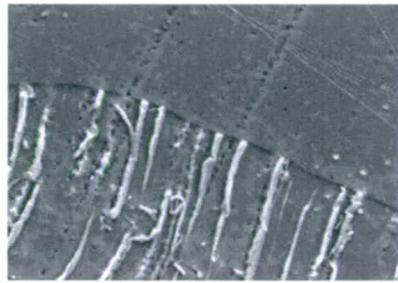
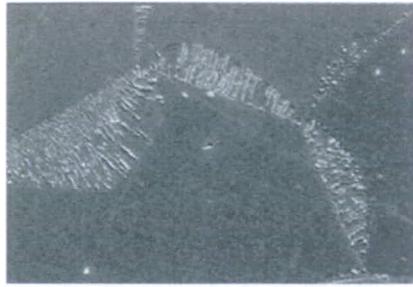
經熱處理的過飽和固溶體，係由 Pt 濃度在 24 質量%以上、未滿 28 質量%、且剩餘部份為 Au 之 Au-Pt 合金所構成；

在熱處理前，對於該過飽和固溶體進行加工率為 10~30% 的冷作加工，之後進行熱處理，以析出富 Pt 相。

圖式

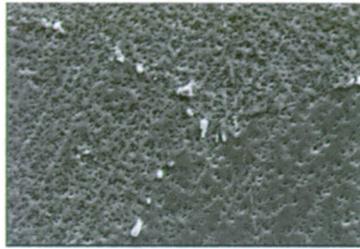
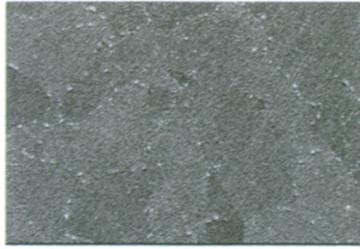


第一圖



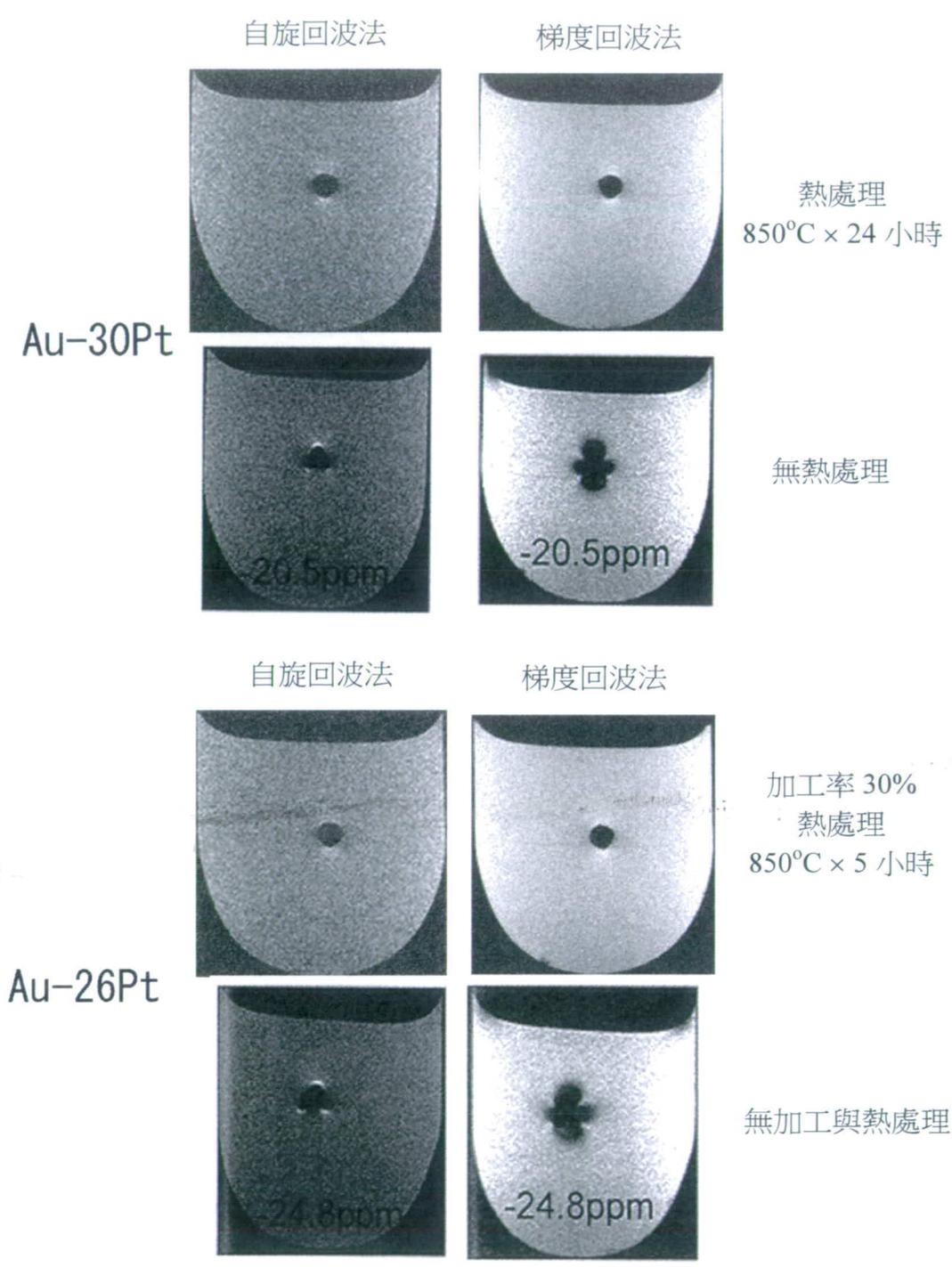
析出相放大圖

第二圖



析出相放大圖

第三圖



第四圖