



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 22 C 37/06

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 **PATENTSCHRIFT** A5

11

**632 298**

<p>21 Gesuchsnummer: 6006/77</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 13.05.1977</p> <p>30 Priorität(en): 15.05.1976 DE 2621789</p> <p>24 Patent erteilt: 30.09.1982</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1982</p>	<p>73 Inhaber: Fried. Krupp Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Essen 1 (DE)</p> <p>72 Erfinder: Dr. rer. nat. Dieter Hirschfeld, Essen 1 (DE) Dr.-Ing. Manfred Müller, Essen 1 (DE)</p> <p>74 Vertreter: Scheidegger, Zwicky &amp; Co., Zürich</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

**54 Verfahren zur Herstellung einer Gusslegierung.**

57 Zur Herstellung einer Gusslegierung, insbesondere als Werkstoff für chirurgische Implantate und dentale Prothetik, bestehend aus 20 bis 40 % Chrom, 2 bis 12 % Molybdän, bis zu 2 % Silizium, bis zu 5 % Mangan, bis zu 1 % Kohlenstoff und 0,1 bis 1 % Stickstoff, Rest Kobalt wird die Legierung nach dem Erschmelzen zur Homogenisierung des Gefüges zwecks Verhinderung der Rückbildung von Ausscheidungen im Gefüge rasch abgeschreckt. Dadurch wird eine Verbesserung der Festigkeit, der Bruchdehnung, der Dauerbiegewechselfestigkeit sowie der Korrosionsbeständigkeit, insbesondere der Spaltkorrosionsbeständigkeit, erzielt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer Gusslegierung, insbesondere als Werkstoff für chirurgische Implantate und dentale Prothetik, bestehend aus 20 bis 40% Chrom, 2 bis 12% Molybdän, bis zu 2% Silizium, bis zu 5% Mangan, bis zu 1% Kohlenstoff und 0,1 bis 1% Stickstoff, Rest Kobalt, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung nach dem Homogenisieren des Gefüges zwecks Verhinderung der Rückbildung von Ausscheidungen im Gefüge rasch abgeschreckt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung nach dem Erschmelzen zur Homogenisierung des Gefüges einem Lösungsglühen bei Temperaturen über 1000 °C unterzogen und danach rasch abgeschreckt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsglühen bei Temperaturen um 1200 °C erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass anschliessend an das Abschrecken ein Anlassen der Legierung bei Temperaturen um etwa 700 °C erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer des Lösungsglühens und des Anlassens etwa eine Stunde beträgt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Gusslegierung, insbesondere als Werkstoff für chirurgische Implantate und dentale Prothetik, die aus Kobalt, Chrom und Molybdän mit Gehalten von bis zu 2% Silizium, 5% Mangan sowie Kohlenstoff und Stickstoff besteht.

Zum Stand der Technik gehört es, als metallischen Werkstoff für chirurgische Implantate nichtrostende Stähle, Co-Cr-Mo-Legierungen, Co-Cr-W-Ni-Legierungen, unlegiertes Titan oder Ti-Al-V-Legierungen zu verwenden. Für die Dental-Prothetik kommen überwiegend die schon genannten Co-Cr-Mo-Legierungen, Co-Cr-Ni-Mo-Legierungen und Co-Ti-Cr-Legierungen sowie sowohl Edelmetalle als auch deren Legierungen zum Einsatz. Für den Einsatz im menschlichen Körper müssen an alle metallischen Werkstoffe hohe Anforderungen gestellt werden. Sie sollen nicht nur gute mechanische Eigenschaften und besondere Korrosionsbeständigkeit aufweisen, sondern auch so beschaffen sein, dass sie unter den im menschlichen Körper vorhandenen Bedingungen keine toxischen Gewebereaktionen verursachen. Auch sollten sich diese metallischen Werkstoffe leicht zu komplizierten körpergerechten Formen verarbeiten lassen und nicht zu teuer sein.

Die bekannten metallischen Werkstoffe werden diesen Anforderungen nicht immer ausreichend gerecht. So sind z. B. bei chirurgischen Implantaten und Zahnprothesen, die aus diesen Werkstoffen bestehen, gelegentlich Brüche aufgetreten, die auf ungenügende Duktilität und Dauerbelastbarkeit zurückzuführen sind. Auch sind bei ihrem Einsatz Korrosionsangriffe und toxische Gewebereaktionen beobachtet worden. Die Anwendung von Edelmetallen ist entsprechend teuer.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Implantat-Gusslegierungen auf Kobalt-Chrom-Molybdän-Basis ist es bereits vorgeschlagen worden, über den üblicherweise als Verunreinigung vorliegenden Stickstoffgehalt hinaus den Gehalt an Stickstoff zu erhöhen, jedoch die Summe des Gehalts an Kohlenstoff und Stickstoff auf 0,7% zu beschränken (DT-AS 2 225 577). Es ist ferner bekannt (Technische Rundschau Sulzer, 1974, S. 235), dass man durch eine geeignete Wärmebehandlung die Eigenschaften von stickstofffreien Co-Cr-Mo-Legierungen beeinflussen kann. Solche Wärmebehandlungen haben jedoch bei den herkömmlichen Legierungen dieser Art den Nachteil, dass die Verbesserung der Duktilität (Bruchdehnung) mit einer Verschlechterung der Festigkeitswerte (0,2-

Dehngrenze, Zugfestigkeit, Härte) verbunden ist. Bei stickstoffhaltigen Co-Cr-Mo-Legierungen waren bei Anwendung einer Wärmebehandlung ähnliche Ergebnisse zu erwarten.

Überraschenderweise hat es sich jedoch gezeigt, dass bei der Anwendung einer Wärmebehandlung bei Gusslegierungen, die aus 20 bis 40% Co, 2 bis 12% Mo, bis zu 2% Si, bis zu 5% Mn, bis zu 1% C und 0,1 bis 1% N, Rest Kobalt bestehen, mechanische Eigenschaften erreicht werden können, die günstiger sind als die der bisher bekannten Legierungen, und zwar dann, wenn die Legierung nach dem Homogenisieren des Gefüges zwecks Verhinderung der Rückbildung von Ausscheidungen im Gefüge rasch abgeschreckt wird. Zur Homogenisierung des Gefüges wird die Legierung nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung nach dem Erschmelzen einem Lösungsglühen bei Temperaturen über 1000 °C, vorzugsweise bei Temperaturen um 1200 °C, unterzogen. Zweckmässig wird die Wärmebehandlung in einer Schutzgasatmosphäre vorgenommen. An das Abschrecken kann sich zur Verbesserung die Kriechfestigkeit der Legierung ein Anlassen bei Temperaturen um etwa 700 °C anschliessen. Zweckmässigerweise beträgt die Dauer des Lösungsglühens als auch die des Anlassens etwa eine Stunde.

Nach der Erfindung sind z. B. die in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellten Legierungen der erfindungsgemässen Wärmebehandlung unterzogen worden. Dabei haben 25 die in Tabelle 2 angegebenen mechanischen Eigenschaften erzielen lassen.

Tabelle 1  
Chemische Zusammensetzung

Nr.	%Mo	%Cr	%Mn	%Si	%C	%N	%Co
1	3	33	1	0,85	0,20	0,25	Rest
2	4	32	1	0,85	0,19	0,24	Rest
3	5	31	1	0,85	0,19	0,25	Rest
4	6,75	27	1	0,85	0,21	0,21	Rest
5	6,75	30	1	0,85	0,20	0,23	Rest
6	6,75	31,5	1,4	0,85	0,23	0,26	Rest
7	8	24	1	0,85	0,18	0,16	Rest
8	8	27	1	0,85	0,19	0,20	Rest
9	9	22	1	0,85	0,18	0,14	Rest
10	10	20	1	0,85	0,17	0,12	Rest
11	11	18	1	0,85	0,18	0,10	Rest

Die Legierung 11, die aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht unter den Patentanspruch 1 fällt, soll zum Vergleich mit den Legierungen 1 bis 10 dienen, die erfindungsgemäss zusammengesetzt und wärmebehandelt worden sind.

Tabelle 2  
Mechanische Eigenschaften

Nr.	$\sigma_{0,2}$ N/mm <sup>2</sup>	$\sigma_B$ N/mm <sup>2</sup>	$\delta_5$ (%)	Härte HB
1	680	1110	30,8	285
2	615	1030	25,0	321
3	620	1180	27,5	285
4	635	1160	33,0	310
5	670	1180	25,0	306
6	655	1125	30,8	313
7	645	1040	18,5	317
8	680	1100	21,7	321
9	625	980	12,5	309
10	625	1010	14,5	299
11	590	1000	14,0	309

Aus der Tabelle 2 ergibt sich, dass durch die Anwendung

der Erfindung bei etwa gleichen 0,2 Dehngrenzen gegenüber den Legierungen nach der DT-AS 2 225 577 deutlich bessere Zugfestigkeiten erreicht werden. Auffallend ist besonders die hohe Duktilität (Bruchdehnung), die Werte erreicht, die mehr als 30% betragen. Auch haben empfindliche elektrochemische Untersuchungen gezeigt, dass Legierungen der angegebenen Zusammensetzung nach der erfindungsgemässen Wärmebehandlung eine hohe Beständigkeit gegenüber gleichmässiger Flächenkorrosion und Lochkorrosion besitzen, ganz besonders

aber jedoch eine für die medizinische Anwendung erwünschte hohe Beständigkeit gegen Spaltkorrosion.

Die bei Gusslegierungen der angegebenen Art nach der vorgeschlagenen Wärmebehandlung festgestellten Verbesserungen sowohl hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften als auch der Widerstandsfähigkeit gegen Korrosionsangriffe lassen diese auch geeignet für andere Zwecke erscheinen, bei denen es auf hohe Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit ankommt.