

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5767626号
(P5767626)

(45) 発行日 平成27年8月19日 (2015. 8. 19)

(24) 登録日 平成27年6月26日 (2015. 6. 26)

(51) Int. Cl.

F I

A 6 1 L 27/00 (2006. 01)
C O 1 B 31/06 (2006. 01)
C 2 2 C 13/00 (2006. 01)
C 2 2 C 30/04 (2006. 01)
C 2 2 C 26/00 (2006. 01)

A 6 1 L 27/00 F
C O 1 B 31/06 A
C 2 2 C 13/00
C 2 2 C 30/04
C 2 2 C 26/00

請求項の数 11 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-504702 (P2012-504702)
 (86) (22) 出願日 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)
 (65) 公表番号 特表2012-523271 (P2012-523271A)
 (43) 公表日 平成24年10月4日 (2012. 10. 4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2010/028642
 (87) 国際公開番号 W02010/117655
 (87) 国際公開日 平成22年10月14日 (2010. 10. 14)
 審査請求日 平成24年11月14日 (2012. 11. 14)
 (31) 優先権主張番号 12/422, 203
 (32) 優先日 平成21年4月10日 (2009. 4. 10)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 509223771
 ディアミクロン・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国ユタ州84058, オレム
 , サウス 1680 ウェスト 1186
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行
 (74) 代理人 100161595
 弁理士 森下 梓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多結晶質ダイヤモンド成形体における生体適合性を向上させるためのSn及び細孔径制御の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

人工関節のための焼結多結晶質ダイヤモンド成形体であって、
 焼結多結晶質関節ダイヤモンド層の外層を含み、
 前記焼結多結晶質関節ダイヤモンドの外層は、その外側に位置する第1の側の上に人工
 関節のための関節面を形成し、
 前記焼結多結晶質関節ダイヤモンドの外層は、複数のダイヤモンド結晶及びダイヤモンド
 結晶の間隙細孔内に配置されている溶媒金属を含み、そして
 溶媒金属が、33～50質量%のSn、38～45質量%のCo、及び10～19質量
 %のCrを含む、前記焼結多結晶質ダイヤモンド成形体。

【請求項 2】

溶媒金属が、33～50質量%のSn、38～45質量%のCo、10～19質量%の
 Cr、及び4%以下のMoを含む、請求項1に記載の成形体。

【請求項 3】

溶媒金属が、44～48質量%のSn、38～42質量%のCo、10～14質量%の
 Cr、及び4質量%以下のMoを含む、請求項2に記載の成形体。

【請求項 4】

溶媒金属が、46質量%のSn、40質量%のCo、12質量%のCr、及び2質量%
 のMoを含む、請求項3に記載の成形体。

【請求項 5】

10

20

前記焼結多結晶質関節ダイヤモンドの外層の間隙細孔が、露出した間隙細孔の表面積の 80 %を含むのに十分に大きい、細孔面積によって最も大きな間隙細孔の群の平均フェレ径として定義される平均細孔長を有し、

前記焼結多結晶質関節ダイヤモンドの外層の間隙細孔の平均細孔長が 30 μm 未満である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 6】

平均細孔長が 20 μm 未満である、請求項 5 に記載の成形体。

【請求項 7】

成形体が、ダイヤモンド結晶及びダイヤモンド結晶の間の間隙細孔内に配置されている溶媒金属を有する、前記焼結多結晶質関節ダイヤモンドの外層の内側に位置する第 2 の側に結合している遷移ダイヤモンド層を含み；

前記焼結多結晶質関節ダイヤモンドの外層及び遷移ダイヤモンド層の間隙細孔が、露出した間隙細孔の表面積の 80 %を含むのに十分に大きい、細孔面積によって最も大きな間隙細孔の群の平均フェレ径として定義される平均細孔長を有し；

両方のダイヤモンド層の間隙細孔の平均細孔長が 30 μm 未満である、請求項 1、5 及び 6 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 8】

前記焼結多結晶質関節ダイヤモンドの外層が 80 重量 % のダイヤモンドを含み、かかるダイヤモンドが 20 μm のダイヤモンド結晶 75 % 及び 4 ~ 8 μm のダイヤモンド結晶 25 % を含む、請求項 1、5、6 及び 7 のいずれかに記載の成形体。

【請求項 9】

成形体が、ダイヤモンド結晶及びダイヤモンド結晶の間の間隙細孔内に配置されている溶媒金属を有する、前記焼結多結晶質関節ダイヤモンドの外層の内側に位置する第 2 の側に結合している遷移ダイヤモンド層を含み；

遷移ダイヤモンド層が 50 重量 % のダイヤモンドを含み、かかるダイヤモンドが、40 μm のダイヤモンド結晶 50 %、20 μm のダイヤモンド結晶 38 %、及び 4 ~ 8 μm のダイヤモンド結晶 12 % を含む；

請求項 8 に記載の成形体。

【請求項 10】

成形体が、ダイヤモンド結晶及びダイヤモンド結晶の間の間隙細孔内に配置されている溶媒金属を有する、前記焼結多結晶質関節ダイヤモンドの外層の内側に位置する第 2 の側に結合している遷移ダイヤモンド層を含み；

遷移ダイヤモンド層が 40 重量 % のダイヤモンドを含み、かかるダイヤモンドが、20 μm のダイヤモンド結晶 65 %、10 μm のダイヤモンド結晶 15 %、及び 4 ~ 8 μm のダイヤモンド結晶 20 % を含む；

請求項 8 に記載の成形体。

【請求項 11】

成形体が、前記焼結多結晶質関節ダイヤモンドの外層の内側に位置する第 2 の側に結合している第 1 の遷移ダイヤモンド層、及び第 1 の遷移ダイヤモンド層に結合している第 2 の遷移ダイヤモンド層を含み、第 1 及び第 2 の遷移ダイヤモンド層が、ダイヤモンド結晶及びダイヤモンド結晶の間の間隙細孔内に配置されている溶媒金属を有しており；

第 1 の遷移ダイヤモンド層が 50 重量 % のダイヤモンドを含み、かかるダイヤモンドが、40 μm のダイヤモンド結晶 50 %、20 μm のダイヤモンド結晶 38 %、及び 4 ~ 8 μm のダイヤモンド結晶 12 % を含む；

第 2 の遷移ダイヤモンド層が 40 重量 % のダイヤモンドを含み、かかるダイヤモンドが、20 μm のダイヤモンド結晶 65 %、10 μm のダイヤモンド結晶 15 %、及び 4 ~ 8 μm のダイヤモンド結晶 20 % を含む；

請求項 1、5 及び 6 のいずれかに記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、人工関節において用いるための焼結多結晶質ダイヤモンド成形体の使用に関する。より詳しくは、本発明は向上した生体適合性を有する多結晶質ダイヤモンド成形体に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

多結晶質ダイヤモンドは、油井の掘削及び硬質材料の加工のような多くの要求の厳しい摩耗性の用途において用いられている。その優れた機械特性及び耐摩耗性は、人工関節のような医療用インプラント具において部品を支持するのに好適である。医療用インプラント具において P C D (多結晶質ダイヤモンド) を用いることにおける主要な障害の 1 つは、P C D を生成させる通常の材料及び方法では生体適合性でない材料が製造されることである。

10

【 0 0 0 3 】

P C D は、非結合のダイヤモンド粉末を溶媒金属の存在下で非常に高い圧力及び熱にかけることによって製造される。しばしば、粉末を基材に隣接して配置し、耐熱性金属収容容器によって取り囲む。幾つの場合においては、基材と内側ダイヤモンド層との間に耐熱性金属層を配置する。アセンブリ (収容容器、非結合のダイヤモンド粉末及び溶媒金属、並びに基材) を高圧セル内に配置し、水圧プレス内で 5 5 K b a r より高い圧力に加圧する。次に、混合物を溶媒金属の融点より高い温度に加熱し、この時点で溶媒金属を溶融させて、隣接するダイヤモンド結晶の間の空隙孔中に流入又は侵入させる。溶媒金属を圧力勾配によって移動させて空隙に充填する。

20

【 0 0 0 4 】

炭素原子がダイヤモンド結晶の表面から溶融溶媒金属中に溶解して炭素溶液を形成する。適当な温度及び圧力に達すると、ダイヤモンドの形成が熱力学的に優勢になり、溶融溶媒金属中に溶解して保持されている炭素がダイヤモンド粒子上に晶出し、ダイヤモンド - ダイヤモンド結合によって隣接するダイヤモンド粒子と一緒に結合する。これによって、ダイヤモンド粒子の間の空隙空間中に溶媒金属を有する焼結多結晶質ダイヤモンド構造が形成される。溶解ダイヤモンドが結晶化して隣接するダイヤモンド結晶を結合するのに加えて、溶解炭素が溶媒金属と反応して金属炭化物を形成する可能性がある。

30

【 0 0 0 5 】

得られる焼結成形体中のダイヤモンドは、非常に不活性で生体適合性である。而して、P C D 中の空隙溶媒金属のような多結晶質ダイヤモンド成形体の露出している非ダイヤモンド成分が、P C D を生体適合性か又は非生体適合性にするものである。

【 0 0 0 6 】

P C D 又は他の材料の生体適合性を求めるために用いる試験の 1 つは溶出試験である。この試験においては、P C D 部品又はその部分を、体液をシミュレートするために用いる溶液を有する容器内に配置する。この目的のためには、溶出試験用の溶液としてハックス平衡塩溶液 (H B S S) がしばしば用いられる。ハックス溶液は塩及びリン酸塩の混合物を含む。リン酸塩緩衝剤を加えて溶液の p H を所望の値に安定化させることができる。制御量の溶液を所定の時間、通常は 2 4 時間、P C D 部品と共に配置する。腐食プロセスによって P C D により流体中に放出される物質の量及びタイプを、通常は誘導結合プラズマ質量分光法 (I C P M S) によって測定する。

40

【 0 0 0 7 】

通常、体液の p H は 7 . 4 であるが、この p H は時間と共に変動し、局所領域では大きく低下する可能性がある。血液循環が損なわれる血腫においては、p H は短い時間で 6 程度の低さに低下する可能性がある。手術直後の時間におけるインプラントに関しては、移植部位の周りに血腫のような状態が現れることがある。而して、p H 6 は、耐腐食性及び溶出試験に関する適切なテストケースとして役立つ最も悪いケースの環境条件である。溶出試験環境として p H 6 を用いる他の有利性がある。天然物質の化学的性質、電食、隙間腐食、又は孔食メカニズムのいずれかのために p H に対して感受性の材料に関しては、僅

50

かにより酸性のpH下で試験することにより、pH7.4においては適切に示すために非常により長い試験時間がかかるという問題が速やかに示されるであろう。インプラントは一般に長年にわたって、できれば患者の寿命の残りの間配置されるので、長期間耐腐食性がインプラント材料の生体適合性の重要な部分である。溶出試験が選択的にpH6で行われるのはこれらの理由のためである。

【0008】

医療具からの金属イオンの放出は、医学文献において多く記載されている長期的な懸念事項である。金属製の股関節及び脊椎の関節形成具上に金属を有する患者においては、高い血清金属濃度が存在する。これらの高いレベルの長期的な影響は知られていないが、移植部位から離れた箇所に癌及び他の悪性腫瘍が発生する潜在的な危険性が増加することは現実的な懸念事項である。これらの器具の局所的な急性毒性効果は、これらの器具を直接取り囲む組織内で観察することができる。金属製の股関節インプラント上の金属を有する患者に関する文献における研究においては、血清及び尿のCo及びCrレベルが通常のレベルに対して3~23倍増加することが報告されている。

10

【0009】

これらのCo及びCrの増加したレベルを示す幾つかの参照文献は、Skipor, Anastasiya, Pat Campbellら, Metal Ion Levels in Patients with Metal on Metal Hip Replacements, Society for Biomaterials 28th Meeting Transactions, 2002、及びJosh Jacobsら, Cobalt and Chromium Concentrations in Patients with Metal on Metal Total Hip Replacements, Clinical Orthopedics, S256-S263, 1996である。

20

【0010】

PCDを製造するためにダイヤモンドを焼結する際に用いる伝統的な材料は、周期律表の第1列遷移金属である。これらの最も注目すべきものはコバルトであるが、例えばマンガ、鉄、及びニッケルも注目すべきである。これらの金属はいずれも、単独では耐腐食性でも生体適合性でもない。通常は、金属は、安定な酸化物膜を形成する元素を金属に加えることによってより耐腐食性にすることができる。クロムがこの目的のために最も注目すべき元素である。クロムを鋼に加えてステンレススチールが製造され、コバルトに加えてCoCrMo-ASTM-F-75又はASTM-F-799のような整形外科用インプラントにおいて広範囲に用いられている生体適合性合金が製造されている。

【0011】

PCDを形成するための焼結金属としてクロムを含む合金を用いる試みは、意図したようには有効に機能せず、しばしば腐食及び鉄溶出を起こしたので十分に生体適合性でないPCDを与えたことが分かった。これらのダイヤモンド成形体が十分に耐腐食性でなかった1つの理由は、クロムが強い炭化物形成物質であることである。焼結プロセス中に、クロムは溶融溶媒金属中に溶解して保持されている溶解炭素に曝露される。これが起こると、クロムは炭化クロムとして溶融金属から析出する。これによって、幾つかの領域において、元々の溶媒金属、例えばコバルトが残留してクロムが激減又は欠乏する。これによって、クロムが激減し、したがって減少した腐食保護又は生体適合性を有する露出金属の領域を表面上に有するPCDが生成する。而して、ダイヤモンドを焼結して生体適合性の成形体にするための溶媒金属を見出す試みは、焼結中の金属とダイヤモンドとの間に起こる反応によって妨げられたことが認められる。得られる焼結ダイヤモンド成形体中の間隙金属及び炭化物は、出発材料として用いた溶媒金属とは全く異なる。その結果、それ単独では良好な生体適合性を有する金属は、焼結ダイヤモンド成形体を形成する際に溶媒金属として用いた後には劣る生体適合性を有することが判明した。

30

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Skipor, Anastasia, Pat Campbellら, Metal Ion Levels in Patients with Metal on Metal Hip Replacements, Society for Biomaterials 28th Meeting Transactions, 2002

50

【非特許文献2】Josh Jacobsら, Cobalt and Chromium Concentrations in Patients with Metal on Metal Total Hip Replacements, Clinical Orthopedics, S256-S263, 1996

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、人工関節において用いるのにより適するように向上させた生体適合性を示す多結晶質ダイヤモンド成形体を提供することである。本発明の目的は、高压高温のプロセスを用いて耐腐食性で生体適合性の多結晶質ダイヤモンドを製造するための方法及び材料を提供し、これらの方法及び材料によって製造される人工関節部品を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の一形態によれば、多結晶質ダイヤモンド成形体に焼結した後に向上した耐腐食性及び生体適合性を有する溶媒金属組成物が提供される。

本発明の他の形態によれば、溶媒金属中の微細クラックを減少させることによって向上した耐腐食性及び生体適合性を有する多結晶質ダイヤモンド成形体が提供される。

【0015】

本発明のこれらの及び他の形態は、以下の図面及び関連する記載において示され且つ説明されている人工関節部品のための多結晶質ダイヤモンド成形体において認められる。

本発明の種々の態様を複数の図面を参照して示し且つ説明する。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図2】図2は、エッチングして溶媒金属を除去したPCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図3】図3は、典型的なPCD人工関節部品の断面図を示す。

【図4】図4は、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図5a】図5aは、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図5b】図5bは、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図6a】図6aは、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

30

【図6b】図6bは、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図7a】図7aは、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図7b】図7bは、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図7c】図7cは、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図8a】図8aは、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図8b】図8bは、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図8c】図8cは、PCD部品のダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。

【図9】図9は、種々のPCD部品に関する1日あたりのCo溶出のグラフを示す。

【図10】図10は、種々の溶媒金属細孔径に関する1日あたりの金属イオン溶出のグラフを示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0017】

図面は例示のものであり、特許請求の範囲によって定義される発明の範囲を限定するものではないことが認識されるであろう。示されている複数の態様は本発明の種々の形態及び目的を達成するものである。本発明のそれぞれの要素及び形態を単一の図面で明確に示すことは可能ではなく、このため多くの図面を示して本発明の種々の詳細をより明確に別々に説明していることが認められる。同様に、全ての態様が本発明の全ての有利性を達成する必要はない。

【0018】

ここで本発明及び添付の図面を、当業者が本発明を実施することができるようにここで

50

与える数値を参照して議論する。図面及び明細書は発明の種々の形態の例であり、特許請求の範囲を限定することを意図するものではない。

【0019】

本発明におけるPCD部品の分析においては、間隙溶媒金属細孔の細孔長、細孔径、又は平均最大細孔長をしばしば議論する。平均最大細孔長又は細孔径は以下のようにして求める。目盛り能力を有するSEM又は他の好適な顕微鏡上で、それぞれの露出したダイヤモンド層の複数の隣接する画像を得る。これらのダイヤモンド層中の溶媒金属のそれぞれの含まれている細孔又は領域に関して、細孔面積及びフェレ径を求める。フェレ径は、カリパス長さとしても知られる、細孔の周縁に沿った任意の2つの点の間の最も長い連続直線距離である。この測定値を求めるのを容易にするために、しばしばNIST ImageJのようなソフトウェアプログラムが用いられる。通常、ソフトウェアにおいて画像閾値を調節して、それぞれの画像が細孔領域（溶媒金属）のみを強調するようにする。更に、分析におけるノイズを減少させるために、0.5平方ミクロンより小さい面積を有する細孔を分析から除外することができる。次に、まず全ての画像に関してダイヤモンド層中の細孔面積を合計することによって、それぞれの画像を露出した表面層の全域にわたって分析する。次に、細孔を細孔面積によってランク付けし、合計細孔面積の80%を包含するように十分な数の最も大きな表面積の細孔を有する細孔を含む細孔の組を生成させる。次に、この組に関して平均細孔面積及び平均フェレ径を求める。この細孔の組の平均フェレ径が「平均最大細孔長」として定義され、本明細書においてはしばしば細孔径と呼ぶ。

【0020】

PCD大腿骨頭人工装具の製造などのダイヤモンド人工関節の製造における初期の作業は、溶媒金属のためにCoCrMo合金（特にASTM-F-75合金）を用いて行われていた。ASTM-F-75は、それ自体は生体適合性の合金であり、股関節大腿骨頭インプラント及び膝大腿骨関節面再建インプラントのような製品のための金属人工インプラントにおいて通常的に用いられている。F-75-CoCrMo合金の組成は、Co-28Cr-6Mo、即ち重量基準で66%のCo、28%のCr、及び6%のMoである。PCD部品のダイヤモンド層は、ダイヤモンド粉末及びF-75溶媒金属を用いて形成されていた。

【0021】

予期しなかったことに、溶媒金属としてF-75合金を用いることによって製造されるPCD人工部品は減少した生体適合性を示すことが見出された。当該技術において公知のようにしてプレス内で焼結したF-75溶媒金属PCD部品を、pH6のハンクス溶液中でのイオン溶出に関して試験した。ここで議論するように、ハンクス溶液中での試験は、PCD部品を溶液中に浸漬して部品からの金属イオンの溶出に関して試験することを含んでいた。溶液を毎日取り替えて、測定値が1日あたりに部品から放出される金属イオンの量を反映するようにした。PCD部品は平均で7ppm/日のイオン溶出速度を示した。これに対して、F-75-CoCrMo合金のみから製造された従来の金属製大腿骨頭インプラントは、平均で0.1ppm/日未満のイオン溶出速度を示した。溶出試験データによって、焼結後に得られるPCD部品中の金属は、溶出試験に対して標準的な合金と同じようには応答しなかったことが示される。それとは反対に、PCD部品は、中実のF-75金属部品の70倍以下の速い速度で金属イオンを溶出した。特にコバルトがPCD部品から溶出した。PCDの微細構造の詳細な考察によって、ハンクス溶液中での上昇したコバルト放出の理由が明らかになった。

【0022】

図1は、F-75-CoCrMo合金を用いて焼結したPCD部品の顕微鏡写真を示す。溶媒金属110は顕微鏡写真において明灰色で表示され、一方、ダイヤモンド粒子120は黒色で表示されている。溶媒金属110がダイヤモンド120の間の空間に充填されている。溶媒金属110の種々の部分に数値を表示して、溶媒金属110中のこれらの種々の箇所のコバルト-クロムの比を示す。溶媒金属供給材料として用いたF-75-CoCrMo粉末は、2.4の当初のコバルト-クロム比を有していた。焼結プロセスの後、

金属は、2.4未満のCo:Cr比を有するクロムに富む相及び2.4より大きいCo:Cr比を有するコバルトに富む相を含む複数の相に分離した。クロムよりもコバルトが20倍超以下多い領域がPCD中に存在している。クロムは、金属酸化物の安定な表面膜を形成することによって金属を腐食から保護し、それによって試験中及び患者の体内で使用している間の金属イオンの溶出を抑止すると理解される。保護クロム及びそれから形成される酸化物が存在しないので、コバルトに富む相は溶液中の分解を非常により受けやすく、これにより溶出試験において見られる高いイオンレベルを与える。

【0023】

コバルトに富む領域においてはしばしば溶媒金属材料によって繊維状物が形成されることが分かった。これは、図2に示すように、PCD部品を酸中でエッチングすると見ることができ、pH6のハンクス溶液よりもより酸性の溶液中でPCD部品をエッチングすると、部品の非常に加速された腐食が示される。図2は、コバルトに富む相が除去されているPCD全体に走っている2~3µmの直径の細孔210のネットワークを明確に示す。コバルトに富む材料は速やかに除去され、一方、より耐酸性（より耐腐食性）であるクロムに富む相は残留する。

【0024】

上記で議論した試験及び発見から幾つかの事項を観察することができる。ダイヤモンドを焼結するために用いる溶媒金属合金の組成は、PCD部品の焼結中に大きく変化する可能性がある。特に、溶媒金属合金は焼結中に相分離及び炭化物形成を起こし、得られるPCD部品中に金属又は金属炭化物の多くの異なる相をもたらす。而して、通常は生体適合性であると考えられている金属が、ダイヤモンドを焼結するための溶媒金属として用いる場合には生体適合性でなくなる可能性がある。溶媒金属に対する変化によって、溶出試験及び酸エッチング試験によって示されるように、人体の中に移植する場合のような生物環境内に配置されるPCD部品からの金属イオンの過剰溶出が引き起こされる可能性がある。

【0025】

本出願人は、当初は、この問題に対する一般的な解決法は、強い炭化物形成物質ではない安定な酸化物形成物質であり、高圧プロセスのために許容しうる範囲内の合金形態の融点を有し、そして生体適合性である金属を見出すことであると考えていた。1つのかかる提案された解決法はPCD中の溶媒金属にスズ(Sn)を加えることであった。スズは炭化物形成物質ではなく、比較的安定な酸化物を有するので、主溶媒金属と合金状態で保持され、その耐腐食性を向上させると期待された。スズはまた、ダイヤモンド合成に対して中性であるので、許容しうるダイヤモンド焼結を与える合金を見出すことができる。

【0026】

当初はスズの添加が一般的な解決法であると考えられていたが、ダイヤモンドの焼結及び合成において活性のスズと他の溶媒金属との僅かな組合せしか、医療インプラント用途のために適当なPCDを形成する溶媒金属を与えないことが分かった。これに関しては種々の理由がある。1つの理由は、スズはダイヤモンド合成に寄与しないということである。スズは焼結条件中に溶液中に多くの炭素を保持せず、したがってスズを有する溶媒金属合金はPCD合成焼結反応中にダイヤモンド粒子に利用できる炭素の量を減少させることが分かった。最終的な結果として、十分に焼結していないPCDが得られる可能性がある。これによって、PCDの機械的強度並びにその耐摩耗性及び耐摩滅性の両方が減少する。Snを含む種々の溶媒金属の組成の実験例を以下に示し且つ記載する。

【0027】

実験SB53.1は、55%のSn及び45%のCoから構成される焼結金属合金（溶媒金属）を用いた。この混合物は、Co₃Sn₂相に対して非常に僅かに（2.3%）過剰のCoを有しており、コバルトは焼結が可能な元素であるのでこれは有利である。この溶媒金属を用いて、ダイヤモンドの外側層、ダイヤモンドの内側傾斜層、耐熱金属層、及び基材から構成される球状の大腿骨頭部品を製造した。外側層は80重量%のダイヤモンド及び20重量%の溶媒金属から構成され、このダイヤモンドは20µmのダイヤモンド

10

20

30

40

50

結晶 75% 及び 4 ~ 8 μm のダイヤモンド結晶 25% の混合物であった。内側層は、40 μm のダイヤモンド結晶 50% 及び溶媒金属 50% から構成されていた。内側層の溶媒金属は、66 重量% の Co、28 重量% の Cr、及び 6 重量% の Mo であった。

【0028】

これらの部品を広範囲のプレス焼結条件（力、時間、及び圧力）にわたって処理した。いずれの部品も、粉碎抵抗試験によって測定して十分な焼結品質を達成しなかった。いずれの部品も、内側層は完全に CoCrMo から構成され、溶媒金属が内側層から外側層中に掃引されたにもかかわらず、両方の層において生の CoCrMo を用いて焼結した部品の歴史的なレベルに近い粉碎抵抗を示さなかった。CoSn 焼結部品はより速く粉碎除去され、これはダイヤモンドが良好に結合していなかったことを示す。部品の粉碎抵抗は、10
ダイヤモンドが表面から除去される速度（或いは所定量のダイヤモンドを除去するのにかかる時間）、粉碎中のホイールの背圧（ダイヤモンドを除去するのにどのくらい高い圧力が必要であったか）、及び粉碎運転によって達成される結果によって求めた。

【0029】

実験 SB53.2 は、ダイヤモンドの外側層、ダイヤモンドの内側傾斜層、耐熱金属層、及び基材を有する球状の大腿骨頭部品を製造することから構成した。溶媒金属は 50% の Sn 及び 50% の Co から構成されていた。この混合物は、 Co_3Sn_2 に対して 7% 過剰の Co を有しており、これは焼結品質を促進すると期待される。外側層は 80 重量% のダイヤモンド及び 20 重量% の溶媒金属から構成され、このダイヤモンドは 20 μm の20
ダイヤモンド結晶 75% 及び 4 ~ 8 μm のダイヤモンド結晶 25% の混合物であった。内側層は、40 μm のダイヤモンド結晶 50% 及び溶媒金属 50% から構成されていた。内側層の溶媒金属は、66 重量% の Co、28 重量% の Cr、及び 6 重量% の Mo であった。

【0030】

これらの部品を広範囲のプレス焼結条件（力、時間、及び圧力）にわたって処理した。いずれの部品も、粉碎抵抗試験によって測定して十分な焼結品質を達成しなかった。即ち、いずれの部品も、内側層が完全に CoCrMo から構成され、溶媒金属が内側層から外側層中に掃引されたにもかかわらず、両方のダイヤモンド層において溶媒金属として CoCrMo 合金を用いて焼結した部品において達成されるものに近い粉碎抵抗を示さなかった。30

【0031】

実験 SB50.3 は、ダイヤモンドの外側層、ダイヤモンドの内側傾斜層、耐熱金属層、及び基材を有する球状の大腿骨頭部品を製造することから構成した。この溶媒金属は 45% の Sn 及び 55% の Co から構成されていた。この混合物は Co_3Sn_2 に対して 12% 過剰の Co を有しており、これは焼結品質を促進する。外側層は 80 重量% のダイヤモンド及び 20 重量% の溶媒金属から構成されていた。このダイヤモンドは、20 μm の40
ダイヤモンド結晶 75% 及び 4 ~ 8 μm のダイヤモンド結晶 25% の混合物であった。内側層は、40 μm のダイヤモンド結晶 60% 及び溶媒金属 40% から構成されていた。この溶媒金属は、66 重量% の Co、28 重量% の Cr、及び 6 重量% の Mo であった。

【0032】

これらの部品を広範囲のプレス焼結条件（力、時間、及び圧力）にわたって処理した。いずれの部品も、粉碎抵抗試験によって測定して十分な焼結品質を達成しなかった。いずれの部品も、内側層が完全に CoCrMo から構成され、溶媒金属が内側層から外側層中に掃引されたにもかかわらず、両方の層において生の CoCrMo を用いて焼結した部品の歴史的なレベルに近い粉碎抵抗を示さなかった。

【0033】

Co レベルを大きく増加させると、Sn と良好に合金化しない Co の領域が最終的に残留し、したがって腐食及びイオン放出からの保護がより小さい。而して、Sn 及び Co のみを含む溶媒金属は良好に焼結しないことが観察される。これは、金属が、そうあるべきようにダイヤモンドを焼結させることを可能にするのに十分な炭素を金属溶液中に溶解し50

ないためであると現在は考えられている。

【 0 0 3 4 】

ダイヤモンド結晶の焼結を向上させるために、本発明者らは、反応に利用できる炭素の量を増加させるか、或いは概して焼結に有益な元素を加えなければならないことを見出した。用いた２種類の元素はM n及びWである。少量のこれらの元素を加えると一般にP C Dの焼結が向上することが見出された。これらの元素の負の副作用は、これらは両方ともあまり耐腐食性でない焼結P C D内の化合物を形成し、したがってこれらの元素は腐食の問題をより多く引き起こすということである。

【 0 0 3 5 】

溶媒金属中にM n及びWを用いた実験の例を下記に記載する。

10

実験S B 5 8 . 1は、ダイヤモンドの外側層、ダイヤモンドの内側傾斜層、耐熱容器、及び基材を有する球状の大腿骨頭部品を製造することから構成した。外側層の溶媒金属は、5 0重量%のS n及び4 0重量%のC o及び1 0重量%のM nから構成されていた。外側層は8 0重量%のダイヤモンド及び2 0重量%の溶媒金属から構成されていた。ダイヤモンド混合物は、2 0 μ mのダイヤモンド結晶7 5 %及び4 ~ 8 μ mのダイヤモンド結晶2 5 %であった。内側層は、4 0 μ mのダイヤモンド結晶5 0 %及び溶媒金属5 0 %から構成されていた。内側層の溶媒金属は、6 6重量%のC o、2 8重量%のC r、及び6重量%のM oであった。

【 0 0 3 6 】

これらの部品を広範囲のプレス焼結条件（力、時間、及び圧力）にわたって処理した。これらの部品は、粉碎抵抗試験によって測定して容易に且つ適切に焼結した。これらの部品は全て、両方の層において生のC o C r M oを用いて焼結した部品の歴史的なレベルに等しい粉碎抵抗を示した。

20

【 0 0 3 7 】

実験S B 5 9 . 1は、ダイヤモンドの外側層、ダイヤモンドの内側傾斜層、耐熱金属層、及び基材を有する球状の大腿骨頭部品を製造することから構成した。外側層の溶媒金属は、5 0重量%のS n及び4 0重量%のC o及び1 0重量%のWから構成されていた。外側層は8 0重量%のダイヤモンド及び2 0重量%の溶媒金属から構成されていた。このダイヤモンドは、2 0 μ mのダイヤモンド結晶7 5 %及び4 ~ 8 μ mのダイヤモンド結晶2 5 %の混合物であった。内側層は、4 0 μ mのダイヤモンド結晶5 0 %及び溶媒金属5 0 %から構成されていた。内側層の溶媒金属は、6 6重量%のC o、2 8重量%のC r、及び6重量%のM oであった。

30

【 0 0 3 8 】

これらの部品を広範囲のプレス焼結条件（力、時間、及び圧力）にわたって処理した。これらの部品は、粉碎抵抗試験によって測定して容易に且つ適切に焼結した。これらの部品は全て、両方の層において生のC o C r M oを用いて焼結した部品の歴史的なレベルに等しい粉碎抵抗を示した。

【 0 0 3 9 】

これらの２種類の部品の溶出試験によって、ハanks溶液中においてM n及びWの両方が徐々に継続して放出されたことが示された。p H 6のハanks溶液中における平均の1日あたりの溶出速度は、M nに関しては1 . 9 1 p p m、Wに関しては0 . 0 6 p p mであった。M n及びWは生体適合性イオンではなく、低いレベルにおいても生体適合性に関して問題がある。これらの実験によって、他の元素を加えて焼結品質を向上させることができるが、全ての組合せが許容できる生体適合性を有する結果を与えるわけではないことが示される。

40

【 0 0 4 0 】

而して、本出願人は、焼結を助けて溶出中に解離しない安定な最終反応生成物を形成することができる他の元素をM n又はWに代えて用いなければならないことを見出した。この場合において、S nがC oを保護するのに適当な量で存在している場合には、C r及びM oを溶媒金属に加えて焼結を助けることができる。C r及びM oは両方とも、しばしば

50

一緒に混合されて生理環境中で安定である安定な炭化物を形成するので、いずれの元素も溶出中に解離しない。

【0041】

ダイヤモンドの合成条件は、溶媒金属の投入金属成分が予期しない形態で反応するようなものである。例えば、溶媒金属供給材料中のC o、S n、及びC rは、焼結中に主として2つの相を形成し、次に溶媒金属110中に現れる。これらは図5aにおいて見ることができる。第1の相510は、約59重量%のS n及び39重量%のC o及び2重量%のC rから構成される。第2の相520は、約50重量%のC o、42重量%のS n、及び8重量%のC rから構成される。任意の供給材料から形成される相の比は、それぞれの成分合金の量のみに基づいては容易に予測できない。C r及びM oのような他の成分は、一般にしばしば一緒に炭化物を形成する。通常はC r及びM oの両方を含む合金から形成される混合炭化物530は、70重量%のC r、15重量%のM o、及び15重量%のCである。而して、任意の供給材料の溶媒金属の組み合わせの実際の最終組成がどうなるかを前もって予測することは通常は不可能である。溶媒金属の最終組成は、通常は、変化する組成の金属炭化物及び分離した金属相を含む。勿論、最終条件はP C Dの耐腐食性及び生体適合性にとって重要であるが、出発組成物からは予測できない。

10

【0042】

実験S B - 063.1は、ダイヤモンドの外側層、ダイヤモンドの内側傾斜層、耐熱金属層、及び基材を有する球状の大腿骨頭部品を製造することから構成した。外側層の溶媒金属は50重量%のS n及び40重量%のC o及び10重量%のC rから構成されていた。外側層は80重量%のダイヤモンド及び20重量%の溶媒金属から構成されていた。このダイヤモンドは、20 μ mのダイヤモンド結晶75%及び4~8 μ mのダイヤモンド結晶25%の混合物であった。外側層の平均最大細孔長は約5 μ mであった。内側層は、40 μ mのダイヤモンド結晶50%及び溶媒金属50%から構成されていた。この溶媒金属は、66重量%のC o、28重量%のC r、及び6重量%のM oであった。

20

【0043】

これらの部品を広範囲のプレス焼結条件(力、時間、及び圧力)にわたって処理した。これらの部品は、粉碎抵抗試験によって測定して容易に且つ適切に焼結した。これらの部品は全て、両方の層においてC o C r M o溶媒金属を用いて焼結した部品の歴史的なレベルに等しい粉碎抵抗を示した。部品の外表面を、p H 6のハンス溶液中で溶出することによって試験した。この群の4日間にわたる平均コバルトイオン放出量は、1.93ppm、1.12ppm、1.05ppm、及び1.05ppmであった。C r又はS nイオンは検出されなかった。

30

【0044】

実験S B - 050.1は、ダイヤモンドの外側層、ダイヤモンドの内側傾斜層、耐熱金属層、及び基材を有する球状の大腿骨頭部品を製造することから構成した。外側層の溶媒金属は、33重量%のS n及び44.2重量%のC o及び18.8重量%のC r及び4重量%のM oから構成されていた。外側層は80重量%のダイヤモンド及び20重量%の溶媒金属から構成されていた。このダイヤモンドは、20 μ mのダイヤモンド結晶75%及び4~8 μ mのダイヤモンド結晶25%の混合物であった。外側層の平均最大細孔長は約5 μ mであった。内側層は、40 μ mのダイヤモンド結晶50%及び溶媒金属50%から構成されていた。この溶媒金属は、66重量%のC o、28重量%のC r、及び6重量%のM oであった。

40

【0045】

これらの部品を広範囲のプレス焼結条件(力、時間、及び圧力)にわたって処理した。これらの部品は、粉碎抵抗試験によって測定して容易に且つ適切に焼結した。これらの部品は全て、両方の層において生のC o C r M oを用いて焼結した部品の歴史的なレベルに等しい粉碎抵抗を示した。部品の外表面を、p H 6における溶出において試験した。この群の5日間にわたる平均コバルトイオン放出量は、0.9ppm、0.61ppm、0.72ppm、0.96ppm、及び0.83ppmであった。M o、C r、又はS nイオ

50

ンは検出されなかった。

【 0 0 4 6 】

実験 S B - 8 6 . 2 . 4 は、2つのダイヤモンド層を有する大腿骨頭に関するものであった。外側のダイヤモンド層は80重量%のダイヤモンドを含み、このダイヤモンドは20 μ mのダイヤモンド結晶75%及び4 ~ 8 μ mのダイヤモンド結晶25%であった。内側（傾斜遷移）ダイヤモンド層は40重量%のダイヤモンドを含み、40 μ mのダイヤモンド結晶100%であった。溶媒金属はダイヤモンド層の重量組成の残りであり、46%のS n、40%のC o、12%のC r、及び2%のM oを含んでいた。P C D 部品の露出している外側ダイヤモンド層を、6.0に緩衝したp Hを有するハックス溶液中で溶出試験した。ハックス溶液中の金属イオンのレベルを5日間にわたって測定して、P C D 部品からの腐食に関して調べた。金属イオンレベルは0.58 p p mで開始し、5日目までに0.37 p p mに低下した。この組成は、高い強度及び粉碎抵抗の両方を達成するように良好に焼結し、また非常に高い度合いの生体適合性を示す非常に低い金属イオンの溶出を有することが見出された。

10

【 0 0 4 7 】

同様の溶媒金属合金組成の更なる試験によって、S B 8 6 . 2 . 4 試験の組成に僅かな変更を加えても、適切な焼結及びイオン溶出によって測定して許容しうる生体適合性の両方がなお達成されたことが示された。組成に対するかかる僅かな変更には、46.5重量%のS n、39.7重量%のC o、11.8重量%のC r、及び2重量%のM oのような溶媒金属組成が含まれていた。而して、46%のS n、40%のC o、12%のC r、及び2%のM oに対してそれぞれの成分を数%増減させた溶媒金属組成は、適当な強度及び粉碎抵抗、並びに非常に低い金属イオン溶出の両方を達成した。上記に示す例（33%のS n及び44.2%のC o及び18.8%のC r及び4%のM oから構成されるS B 0 5 0 . 1、並びに50%のS n及び40%のC o及び10%のC rから構成されるS B 0 6 3 . 1）は、S B 8 6 . 2 . 4 の最適の溶媒金属組成よりも僅かに高い金属イオンの溶出を有していたが、これらは従来技術の組成を凌ぐ大きく減少した金属イオンの溶出及びしたがって向上した生体適合性を達成した。

20

【 0 0 4 8 】

S nを含む上記に記載の溶媒金属の組成は、向上した生体適合性及び増加した耐腐食性を与える。議論した溶媒金属の組成は、焼結後にP C D 中に得られる間隙金属が生体適合性及び耐腐食性になるような適当な量の金属を有する。焼結中にある程度の炭化物形成、相分離等が起こるので、P C D 部品中の間隙金属の組成は通常は当初の溶媒金属の組成とは異なるが、得られる間隙材料は一般に耐腐食性及び生体適合性である。更に、改良された溶媒金属の組成は未だ良好に焼結し、十分な強度及び粉碎抵抗を有し、したがって人工関節として適当な機械的性能を与えるP C D が得られる。

30

【 0 0 4 9 】

新規な溶媒金属の組成によって生体適合性及び耐腐食性が向上するのに加えて、最終P C D 部品における溶媒金属の細孔径を制御することによって向上した生体適合性を達成することができることも見出された。ここで用いる細孔径という用語は、P C D 部品中のダイヤモンド粒子の間隙溶媒金属（通常は金属及び更には焼結中に形成される炭化物の複数の相を含む間隙溶媒金属）の細孔の寸法を指す。而して、細孔径はここではマイクロメートルでしばしば測定され、議論される。間隙溶媒金属は、ここで示す顕微鏡写真の多くから認識できるように通常はダイヤモンド結晶全体にわたる網状の脈状部を形成する。溶媒金属の脈状部の幅が一定の幅を超えると、溶媒金属中に微小クラックが成長することが分かった。これらの微小クラックは腐食を促進させ、したがって生体適合性を減少させる傾向を有する。

40

【 0 0 5 0 】

而して、生体適合性及び耐腐食性は、得られるP C D 部品中の露出している溶媒金属の脈状部の最大幅又は寸法を制御することによって向上させることもできる。溶媒金属の脈状部の幅を減少させると、微小クラックの発生が大きく減少するか又は更には排除される

50

。微小クラックは、P C D 部品の冷却中に溶媒金属の収縮がダイヤモンド粒子に対して増加することによって引き起こされる溶媒金属中に存在する物理的応力によって起こると考えられる。これらの応力は、溶媒金属を緊張下に配置し、微小クラックを引き起こすと考えられる。S n を含む改良された溶媒金属の組成は、焼結後の材料としてより耐腐食性である一方で増加した微小クラックを示す傾向を有することが更に見出された。而して、露出する細孔の径を減少させて、それによって微小クラックを減少させることによって、多くの溶媒金属の組成に関して生体適合性における多少の向上が与えられ、S n を含む溶媒金属の組成に関しては生体適合性における大きな向上が与えられる。ここで議論した改良された溶媒金属の組成及び細孔径制御の両方を用いて製造される P C D 部品は、従前の P C D 部品を凌ぐ生体適合性における大きな向上を与える。

10

【 0 0 5 1 】

P C D 人工装具は、一般に、傾斜遷移層を含む幾つかの層、及び好適な基材から構成されるダイヤモンド骨板から構成される。それぞれの層の組成は、バランスの取れた強固な構造物を形成するために熱膨張係数 (C T E) 及び膨張度が隣接する層と適合しうるように調整しなければならない。しかして、通常は、中間 (傾斜) ダイヤモンド層を用いて、基材材料と外側ダイヤモンド層材料との間のより緩やかな遷移を与える。一般に、ダイヤモンドの傾斜層は、基材と外側ダイヤモンド層との間の組成における緩やかな遷移を与えて、それぞれの層の間の応力を減少させ、機械的に安定な結合を与えるために用いる。

【 0 0 5 2 】

部品の外側層又は支持層は、耐摩耗性のような部品の性能目標を達成する一定の寸法範囲のダイヤモンド結晶から構成する。この外側層は、通常は、その用途に応じてより少ない金属含量及びより小さいダイヤモンド粒子径を有してよい。P C D 部品が基材を含む場合には、ダイヤモンドの傾斜界面層を用いて、基材に対する P C D の接合強度を増加させ、基材と外側ダイヤモンド層との間の界面応力を減少させることができる。この傾斜層はまた、ダイヤモンドの単一又は複数の外側層を通る溶媒金属の移動の掃引源を与えて、P C D からの不純物の除去を促進させることもできる。傾斜遷移層は、通常は、外側ダイヤモンド層よりも高い金属含量及び大きいダイヤモンド粒子径を有する。その結果、単一又は複数の傾斜遷移層は、通常は外側層よりも大きな溶媒金属細孔径を有する。例えば P C D 人工股関節大腿骨頭の場合には、変化する量の溶媒金属及び変化するダイヤモンド粒子径を含み、したがって種々の得られる溶媒金属細孔径を有する幾つかのダイヤモンド層を用いることができる。

20

30

【 0 0 5 3 】

図 3 は、P C D 大腿骨頭 3 0 0 の断面図を示す。大腿骨頭 3 0 0 は、P C D 人工関節部品の異なる部材の例である。本発明は大腿骨頭のみに限定されるものではなく、人工脊椎円板等のような他の P C D 製の人工関節部品にも等しく適用されることが認識されるであろう。また、人工関節は、通常は大腿骨頭 3 0 0 及び嵌合ソケット (明確にするために図示していない) のような 2 つの嵌合部品を含む。ソケットは、通常は大腿骨頭 3 0 0 と同じ構造を含み、ここで議論した基材、耐熱金属容器、傾斜遷移層、及び支持表面層を含む。大腿骨頭 3 0 0 は、支持表面を形成する外側ダイヤモンド層 3 1 0、傾斜遷移層 3 2 0 を形成するダイヤモンドの内側層、N b 耐熱容器 3 3 0、及び基材 3 4 0 を含む。所望の場合には更なる傾斜遷移層 3 2 0 を用いることができるが、明確にするために単一の層を示す。耐熱容器 3 3 0 は、しばしば N b のような金属で形成されるが、必ずしも必要ではなく、これを用いて基材 3 4 0 とダイヤモンド層 3 1 0、3 2 0 との間の障壁を形成して、金属が基材からダイヤモンド層を通して流れないようにすることができる。

40

【 0 0 5 4 】

通常は、大腿骨股関節ステムに取り付けるために、モールステーパースOCKET 3 5 0 を大腿骨頭 3 0 0 内に形成する。したがって、単に外側層が生体適合性及び耐腐食性であるのではなく、大腿骨頭 3 0 0 のそれぞれの層が生体適合性及び耐腐食性でなければならない。

【 0 0 5 5 】

50

図4は、人工関節部品300のダイヤモンド層のようなダイヤモンドマトリクス120の間隙又は細孔内に配置されている溶媒金属110を示す顕微鏡写真を示す。ダイヤモンド内のこれらの間隙空間又は細孔は、ダイヤモンド：金属の比、及びダイヤモンドの内容物を構成するダイヤモンド粒子の種々の寸法によって寸法が変化する。

【0056】

基材に最も近い傾斜層は、PCDの表面又は支持層と比べて高いダイヤモンド含量に対する金属の含量を用いて選択的に形成される。遷移ダイヤモンド層におけるダイヤモンド：金属の比によって、基材及び隣接するダイヤモンド層の両方との適当な結合のための適切なCTE及び膨張度が与えられる。遷移層は、通常は、隣接する複数の層のものの中間のCTE及び膨張度を有し、それによってこれらの層の間の界面応力を減少させるように構成する。また、内側の遷移ダイヤモンド層は、通常は、外側層におけるよりも大きい寸法のダイヤモンド結晶から形成して、ダイヤモンド結晶が互いに接触し、増加した金属含量にもかかわらず焼結中に結合したダイヤモンド結晶の格子が形成されるようにする。殆どのPCD具においては、ダイヤモンド支持層を幾つかの箇所て切除して、これらの内側層を露出させている。例えば、図3の大腿骨頭のテーパ部350は、異なるダイヤモンド層310及び320並びに基材材料340を貫いて切除することによって形成されている。而して、人工関節部品は、しばしば部品を適当な寸法にするか又は嵌合構造を与えるために切除して内側ダイヤモンド層を露出させている。

【0057】

而して、本発明は、露出したPCD表面上の金属細孔の寸法を減少させるように、ダイヤモンドの傾斜遷移層のようなそれぞれのダイヤモンド層中の金属細孔の寸法を制御することを提供する。現在理解されているように、PCD部品は焼結プロセスの複数の部分の中で種々の変化を受ける。焼結プロセス中において、ダイヤモンド結晶は互いに結合して比較的固定した寸法の壁付き状部を形成する。高圧及び高温のセルから圧力及び温度を解放する際には、ダイヤモンドの体積は比較的僅かしか変化しない。これは、ダイヤモンドが、全ての公知の材料の中で最も低い $1.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の熱膨張係数、及び最も高い 1.22 GPa のヤング弾性率を有しているからである。同時に、溶媒金属は液体状態から固体状態に移行する。金属は、それぞれの物理状態において冷却の作用として且つ液体から固体への転移中の両方で体積を失う。例えば、Snは液体としては 6.99 g/cc 、固体としては 7.265 g/cc の密度を有する。溶媒金属は、ダイヤモンド結晶構造の硬直性のために比較的固定した寸法を有するPCDの細孔内に含まれる。液体の焼結金属はこの固定した体積内で凍結するので、特により大きな細孔内で溶媒金属の収縮クラック（又は固化クラック）が起こる可能性がある。これらの微小クラック540は、図5a及び5bにおいて見ることができる。溶媒金属内のこれらの微小クラック540の領域によって隙間環境が形成され、合金内の隙間腐食が引き起こされる。

【0058】

隙間環境における増加した腐食のメカニズムは、酸化及び限定された拡散の組み合わせを含むと理解される。要するに、水性環境においては、水分子は、酸化及び他の経路を介して金属表面と反応する。酸化においては、酸素原子が水から除去されて、2つの水素原子が H^+ イオンとして放出される。隙間環境においては、 H^+ イオンを隙間から離脱させるか又はより多くの酸素をその中に拡散させて H^+ と反応させるためには拡散が不十分であるので、隙間におけるpHが低下する（液体がより酸性になる）。これによって、より多くの H^+ イオンが放出されるにつれて、隙間内での腐食の加速、及び更により低いpHが引き起こされる。

【0059】

これまで、固化微小クラックは溶媒金属の脈状部内で起こるとは理解されていなかった。したがって、これらの微小クラックが、PCD部品の全体の腐食及び部品からの金属イオンの放出に大きく寄与し、それによって部品の生体適合性を減少させるとは認識されていなかった。したがって、内側傾斜ダイヤモンド層の組成は、非常に高い耐摩耗性を示すように、基材と殆どがダイヤモンドである外側ダイヤモンド層との間の熱膨張係数及び

10

20

30

40

50

膨張度の差を埋めるように選択されていた。したがって、これらの内側傾斜層は、ダイヤモンド結晶が焼結中に互いに接触してPCD部品の機械的強度を増加させるように、増加した金属含量を有し、大きなダイヤモンド結晶から構成されていた。

【0060】

本出願人は、固化クラックを、PCDの生体適合性能に影響を与えない、即ち適切な生体適合性能を与えるレベルに保持するためには、ダイヤモンド結晶の間の溶媒金属細孔の寸法を一定の臨界寸法より小さく保持しなければならないことを見出した。溶媒金属細孔の寸法は、ここでは平均最大細孔長、又はより簡単には細孔径として定義し、議論する。本発明においては、より大きなダイヤモンド結晶の使用を維持しながら細孔径を減少させて、ダイヤモンド結晶を焼結中においてなお互いに結合させてより安定な相互接続構造体を与えるために、内側ダイヤモンド層中により小さいダイヤモンド結晶を含む複数の寸法のダイヤモンド結晶を用いる。

10

【0061】

平均最大細孔長又は細孔径は以下のようにして求める。目盛り能力を有するSEM又は他の好適な顕微鏡上で、それぞれの露出したダイヤモンド層の複数の隣接する画像を得る。これらのダイヤモンド層中の溶媒金属のそれぞれの含まれている細孔又は領域に関して、細孔面積及びフェレ径を求める。フェレ径は、カリパス長さとしても知られる、細孔の周縁に沿った任意の2つの点の間の最も長い連続直線距離である。この測定値を求めるのを容易にするために、しばしばNIST ImageJのようなソフトウェアプログラムが用いられる。通常、ソフトウェアにおいて画像閾値を調節して、それぞれの画像が細孔領域（溶媒金属）のみを強調するようにする。更に、分析におけるノイズを減少させるために、0.5平方ミクロンより小さい面積を有する細孔を分析から除外することができる。次に、まず全ての画像に関してダイヤモンド層中の細孔面積を合計することによって、それぞれの画像を露出した表面層の全域にわたって分析する。次に、細孔を細孔面積によってランク付けし、合計細孔面積の80%を包含するように十分な数の最も大きな表面積の細孔を有する細孔を含む細孔の組を生成させる。次に、この組に関して平均細孔面積及び平均フェレ径を求める。この細孔の組の平均フェレ径が「平均最大細孔長」として定義され、本明細書においてはしばしば細孔径と呼ぶ。

20

【0062】

遷移ダイヤモンド層及び支持表面ダイヤモンド層に関する組成を求め、微小クラックを実質的に排除する細孔径を求め、それによって得られるPCD部品の生体適合性を向上させるために、以下の実験を行った。図3に示すような基材を取り囲むダイヤモンド及び溶媒金属の幾つかの層を含むPCD大腿骨頭インプラントを製造した。種々のダイヤモンド結晶寸法及び得られる細孔径の効果を示すために、複数のこれらの実験をここに示す。

30

【0063】

実験S B 8 6 . 2 . 4は2つのダイヤモンド層を有する大腿骨頭に関する。外側ダイヤモンド層は80重量%のダイヤモンドを含んでおり、このダイヤモンドは20 μm のダイヤモンド結晶75%及び4~8 μm のダイヤモンド結晶25%であった。内側（傾斜遷移）ダイヤモンド層は40重量%のダイヤモンドを含んでおり、40 μm のダイヤモンド結晶100%であった。溶媒金属はダイヤモンド層の重量組成の残りであり、46%のSn、40%のCo、12%のCr、及び2%のMoを含んでいた。図6aは、外側ダイヤモンド層の顕微鏡写真を示し、溶媒金属細孔110及びダイヤモンドマトリクス120を示している。外側ダイヤモンド層を上記で議論したように分析したところ、4.95 μm の平均最大細孔長を有していた。図6bは、内側傾斜ダイヤモンド層の顕微鏡写真を示す。内側層を上記で議論したように分析したところ、54.79 μm の平均最大細孔長を有していた。

40

【0064】

PCD部品の露出している外側ダイヤモンド層を、6.0に緩衝したpHを有するハンクス溶液中で溶出試験した。ハンクス溶液中の金属イオンのレベルを5日間にわたって測定して、PCD部品からの腐食に関して調べた。金属イオンレベルは0.58 ppmで開

50

始し、5日目までに0.37ppmに低下した。次に、PCD部品を切除して内側層及び基材を露出させ、同様のハンクス溶液中で腐食に関して5日間再試験した。ハンクス溶液中の金属イオンレベルは7.2ppmで開始し、5日目までに7.8ppmに増加した。図6bに示される内側層の顕微鏡写真は、内側層内に存在する大きな溶媒金属細孔110が微小クラック540を示したことを示す。外側ダイヤモンド層及び内側ダイヤモンド層の溶媒金属の組成は同一であるので、この溶出試験結果によって、PCD部品からの腐食及び金属イオンの溶出に対する大きな細孔径及び微小クラックの影響が示される。

【0065】

実験SB87.3.1は3つのダイヤモンド層を有する一連のPCD大腿骨頭部品に関する。外側ダイヤモンド支持層は、20μmのダイヤモンド結晶75%及び4~8μmのダイヤモンド結晶25%の混合物を有する80重量%のダイヤモンドを含んでいた。中間ダイヤモンド層は60重量%のダイヤモンドを含んでおり、このダイヤモンドは、40μmのダイヤモンド結晶50%、20μmのダイヤモンド結晶38%、及び4~8μmのダイヤモンド結晶12%の混合物であった。内側ダイヤモンド層は40重量%のダイヤモンドを含んでおり、このダイヤモンドは40μmのダイヤモンド結晶100%であった。溶媒金属はこれらの層の残りを構成し、46%のSn、40%のCo、12%のCr、及び2%のMoから構成されていた。部品を切除してPCDの全ての層を露出させた。外側、中間、及び内側ダイヤモンド層の顕微鏡写真は、それぞれ図7a、7b、及び7cにおいて見ることができ、これらにおいては溶媒金属細孔110及びダイヤモンド結晶120が示されている。

【0066】

図7aにおいて示される外側層は5.63μmの平均最大細孔長を有していた。図7bにおいて示される中間層は14.3μmの平均最大細孔長を有していた。図7cにおいて示される内側層は35.48μmの平均最大細孔長を有していた。PCD部品を、6.0に緩衝したpHを有するハンクス溶液溶出試験で試験した。5日間にわたるハンクス溶液中の平均イオンレベルは、それぞれ5.9ppm、5.75ppm、6.05ppm、5.95ppm、及び5.2ppmであった。図7cにおいて固化クラック540を観察することができる。大きな溶媒金属細孔における固化クラック540は、増加した腐食及び増加したレベルの金属イオンの放出に寄与すると理解される。これらは毒性の重金属イオンであるので、増加した金属イオンの溶出は特に問題である。

【0067】

PCD大腿骨頭の他の一連の実験：SB105.1.1は、SB87.3.1と同様であったが、内側層においてより小さい平均最大細孔長を有していた。PCD部品はここでも3つのダイヤモンド層を有していた。外側ダイヤモンド層は80重量%のダイヤモンドを含んでおり、このダイヤモンドは20μmのダイヤモンド結晶75%及び4~8μmのダイヤモンド結晶25%の混合物であった。中間層は50重量%のダイヤモンドを含んでおり、このダイヤモンドは40μmのダイヤモンド結晶50%、20μmのダイヤモンド結晶38%、及び4~8μmのダイヤモンド結晶12%の混合物であった。内側層は40重量%のダイヤモンドを含んでおり、このダイヤモンドは20μmのダイヤモンド結晶65%、10μmのダイヤモンド結晶15%、及び4~8μmのダイヤモンド結晶20%の混合物であった。溶媒金属は3つのダイヤモンド層の残りを形成し、46%のSn、40%のCo、12%のCr、及び2%のMoから構成されていた。

【0068】

外側、中間、及び内側ダイヤモンド層の顕微鏡写真を、それぞれ図8a、8b、及び8cに示し、これらにおいては溶媒金属細孔110（明灰色）及びダイヤモンド結晶120（黒色）が示されている。それぞれのダイヤモンド層を上記で議論したように分析して細孔径を求めた。外側ダイヤモンド層は5.9μmの平均最大細孔長を有していた。中間ダイヤモンド層は8.53μmの平均最大細孔長を有していた。内側ダイヤモンド層は17.56μmの平均最大細孔長を有していた。1つの重要な観察結果は、大きな微小クラックが図8c（内側ダイヤモンド層）においては観察できなかったことである。PCD部品

を切除してPCDの全ての層を露出させ、6.0に緩衝したpHを有するハanks溶液中で溶出試験した。5日間の試験にわたるハanks溶液中の平均金属イオンレベルは、それぞれ0.65ppm、0.54ppm、0.57ppm、0.38ppm、及び0.45ppmであった。溶出データは、PCD材料の細孔径を限定することによって達成されるPCD部品から放出される金属イオンの11倍超の減少を示す。

【0069】

図9及び10は、細孔径を変化させることに対する金属イオンの溶出に関する上記で議論した試験データを示す。図9において観察されるように、より大きい溶媒金属細孔径を有する1以上のダイヤモンド層を含むこれらのPCD部品は、ハanks溶液中の約6~7ppmの間の金属イオン濃度を与えた。これに対して、全ての露出したダイヤモンド層においてより小さい細孔径を有するこれらのPCD部品は、ハanks溶液中の約0.5ppmの金属イオン濃度を与えた。したがって、溶媒金属細孔径を一定の平均最大細孔長より低く保持すると、イオン溶出速度が大きく減少する。現時点においては、この理由は、より大きいこれらのPCD細孔内の溶媒金属中において微小クラックとして見られる固化クラックが減少するためであると理解される。

【0070】

図10は、ハanks溶液中への金属イオンの溶出速度と平均最大細孔長とのグラフを示す。小さい細孔径に関する溶出速度が約0.5ppmで比較的一定に保持され、次に細孔径が約20μmを超えて増加すると急激に上昇することが分かる。したがって、20μmより大きい平均細孔径を有する露出したダイヤモンド層を有しないPCD部品を製造することによって、腐食を実質的に排除することができる。

【0071】

上記の実施例によって示されるように、特定のダイヤモンド層において用いるダイヤモンド結晶の寸法の混合を変化させてそれによって細孔長を限定することによって細孔径を制御することができる。而して、傾斜遷移（内側）ダイヤモンド層中においてより大きなダイヤモンド結晶のみを用いるのではなく、より大きなダイヤモンド結晶とより小さなダイヤモンド結晶の混合物を用いる。ダイヤモンド層中において複数のダイヤモンドの寸法の混合を用いることによって、より小さな寸法のダイヤモンドが形成されて、より大きな間隙細孔が複数のより小さな細孔に分けられる。ダイヤモンドの結晶寸法の混合を変化させる際には、ダイヤモンド層中のダイヤモンド及び金属の全体割合は変化しないので、遷移ダイヤモンド層の熱膨張係数及び膨張度の特性も変化せず、PCD構造体における適度な応力及び強度のために適切である。

【0072】

議論したように、基材は、通常は金属或いは金属と金属炭化物の混合物から形成され、したがってダイヤモンドを含む層よりも遙かに高い熱膨張係数及び膨張度を有する。したがって、内側ダイヤモンド層はより高い金属含量を有しているので、熱膨張係数及び膨張度は基材のものにより近い。したがって、これらの1つ又は複数の内側傾斜又は遷移ダイヤモンド層によって、基材とより高いダイヤモンド含量を有する外側ダイヤモンド層との間での物理特性の遷移が与えられる。基材と外側ダイヤモンド層との間のかかる遷移によって、基材に直接結合している外側ダイヤモンド層の間に生じる高い応力が回避される。かかる高い応力は、PCD部品を脆弱化し、或いは更にはダイヤモンド層の基材からの分離を引き起こす可能性がある。

【0073】

したがって、得られるPCD部品の生体適合性を増加させるために、ダイヤモンド層中の焼結金属の一部としてSnを限定された範囲内で用いることができることが見出された。機能範囲の外側では、Snを含む溶媒金属は良好に焼結せず、適切な強度又は粉碎抵抗を有するPCD部品を与えなかった。Snを含む溶媒金属は、溶媒金属としてCoCrMo合金を用いたPCD部品において発見された炭化物形成及び相分離の問題に取り組むことによって向上した生体適合性を達成した。

【0074】

更に、特にPCD部品の内側層中のダイヤモンド結晶の間の溶媒金属細孔の寸法を制御することによって、生体適合性を更に向上させることができることが分かった。これまでには外側層が主としてPCD部品の生体適合性に関与すると考えられていたが、内側層がPCD部品の生体適合性に対して明らかな効果を有することが分かった。溶媒金属細孔径を減少させると、焼結後にPCD部品の温度及び圧力を低下させる間の微小クラックの発生が減少し且つ実質的に排除することができる。これらの微小クラックは増加した腐食領域を生成させ、したがってクラックを排除するとこれらの増加した腐食点が排除される。

【0075】

本発明は、細孔径の制御と改良されたSn含有溶媒金属の組成を一緒に用いると、遙かに大きな腐食の減少及び生体適合性の向上を与える。議論したように、Sn含有溶媒金属は、溶媒金属のために伝統的に用いられているCoCrMo合金と比較して増加した熱膨張係数及び膨張度を有する。したがって、Sn含有溶媒金属は腐食を減少させるが、通常は、従来の溶媒金属と比較して微小クラックの発生が増加し、したがって微小クラックの増加した出現に悩まされる。特にPCD部品の露出した遷移層中においてSnベースの溶媒金属を伝統的に大きな細孔空間と共に用いると、Snベースの溶媒金属によって溶出試験中の金属イオンの高い放出が引き起こされ、部品の生体適合性を向上させない。したがって、溶媒金属中にSnを含むPCD部品においては、細孔径を制御することが重要である。

【0076】

上記の実施例によって示されるように、Sn含有溶媒金属を含み、減少した細孔径を有するように構成されているPCD部品は、部品を切除してダイヤモンドの遷移層を露出させた場合であっても、溶媒金属としてCoCrMoを用いた従来のPCD部品よりも非常により耐腐食性及び生体適合性である。ダイヤモンドの遷移層は遙かに多い量の溶媒金属を有し、これらの層は、外側層よりも少ない度合いに露出するにもかかわらず、それから放出される金属イオンを制御する点でより問題であることが見出された。示されているように、ダイヤモンド層の細孔径を限定すること、例えば遷移ダイヤモンド層を約25～30μm未満にすることは、部品からの金属イオンの溶出を大きく減少させるのに効果的である。更に、露出されるダイヤモンド層の細孔径を約20μm未満に限定すると、部品からの金属イオンの溶出が実質的に排除される。ダイヤモンドの摩耗は適切に焼結された部品に関しては実質的に存在せず、部品から放出される重金属は種々の肉体的疾患及び人工部品それ自体の拒絶反応を引き起こす可能性があるため、部品からの金属イオンの溶出を減少させることは、PCD部品の生体適合性を向上させる最も大きな要素である。

【0077】

上に述べたように、改良された焼結多結晶質ダイヤモンド成形体を開示する。特許請求の範囲から逸脱することなく数多くの変更を本発明に対して行うことができることが認められるであろう。

【 図 1 】

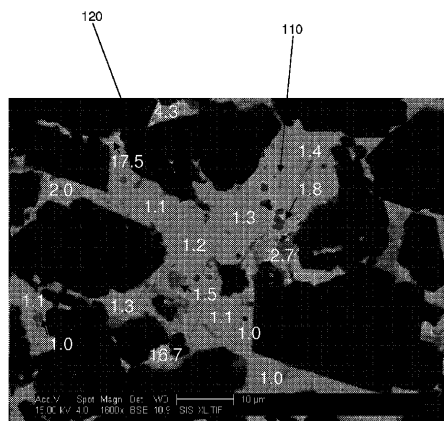


FIG. 1

【圖 2】

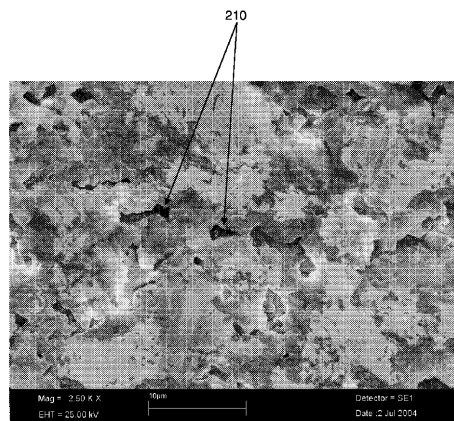


FIG. 2

【 図 3 】

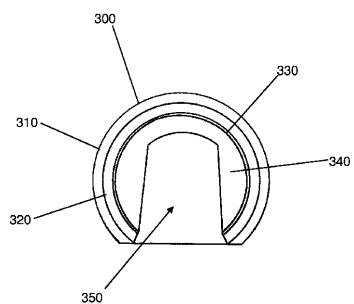


FIG. 3

【 図 4 】

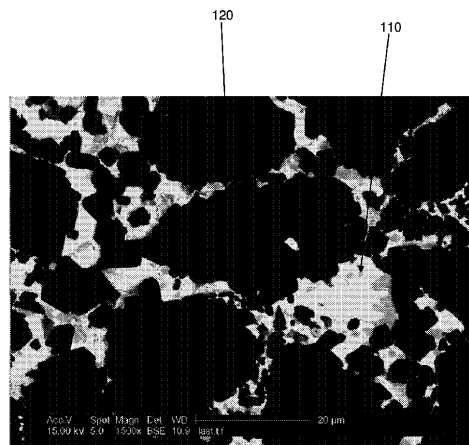


FIG. 4

【図 5 A】

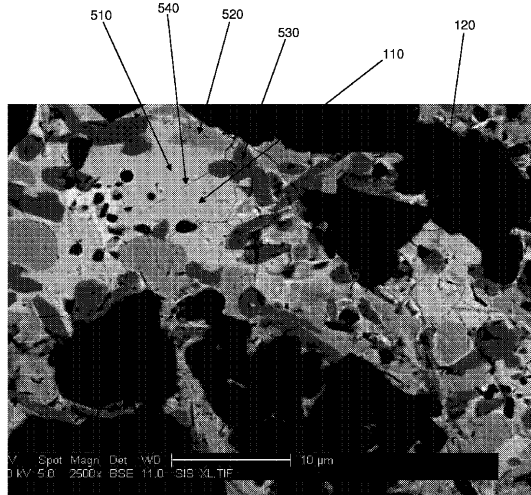


FIG. 5A

【図 5 B】

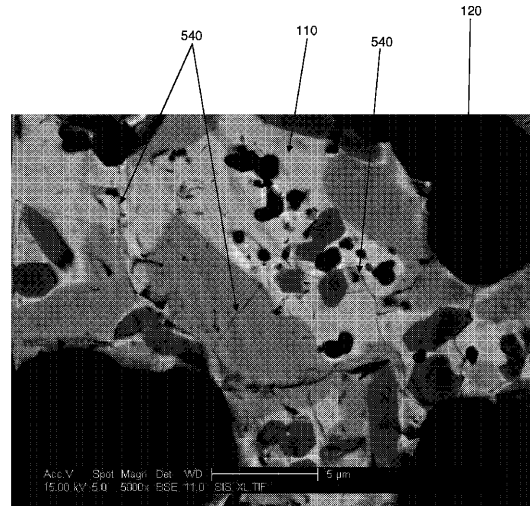


FIG. 5B

【図 6 A】

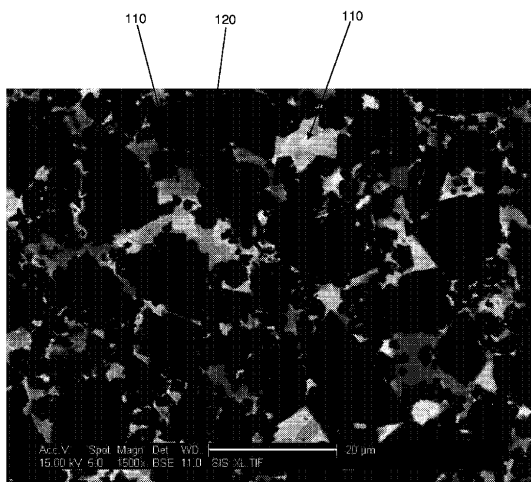


FIG. 6A

【図 6 B】

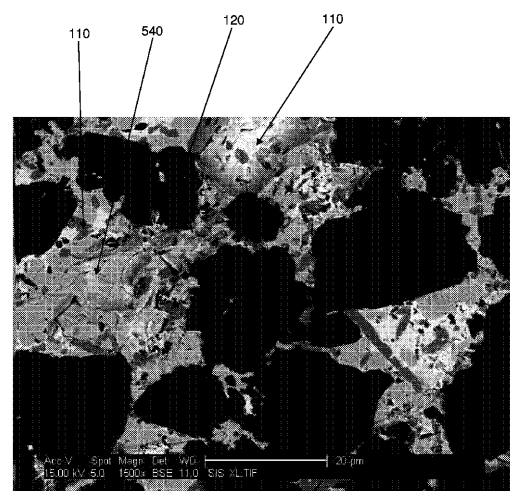


FIG. 6B

【図 7 A】

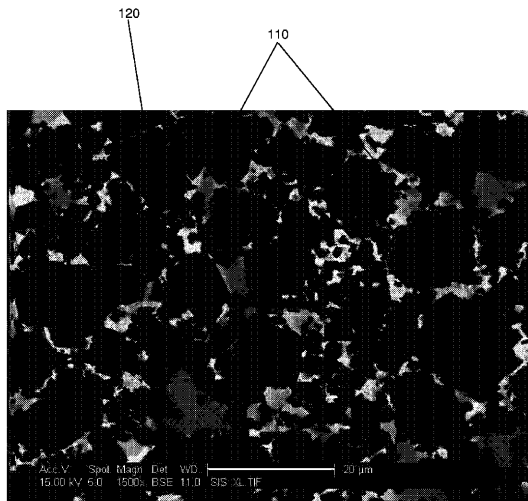


FIG. 7A

【図 7 B】

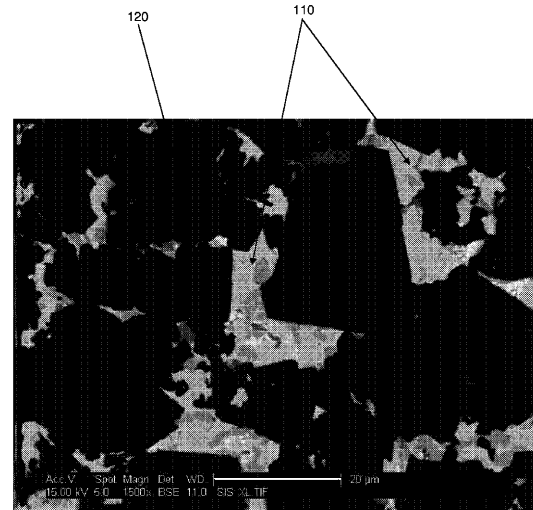


FIG. 7B

【図 7 C】

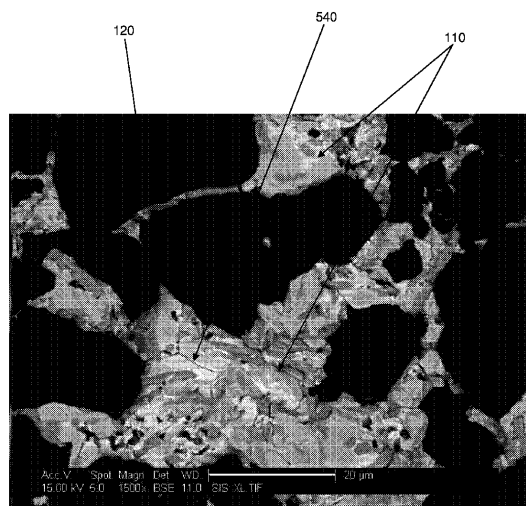


FIG. 7C

【図 8 A】

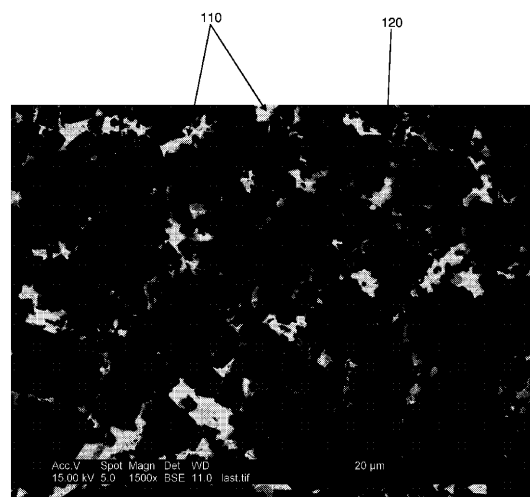


FIG. 8A

【図 8 B】

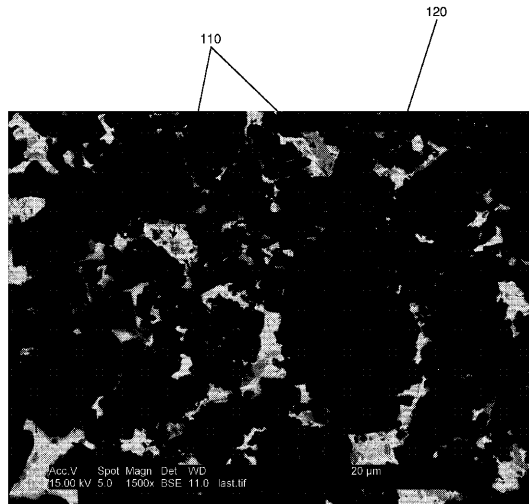


FIG. 8B

【図 8 C】

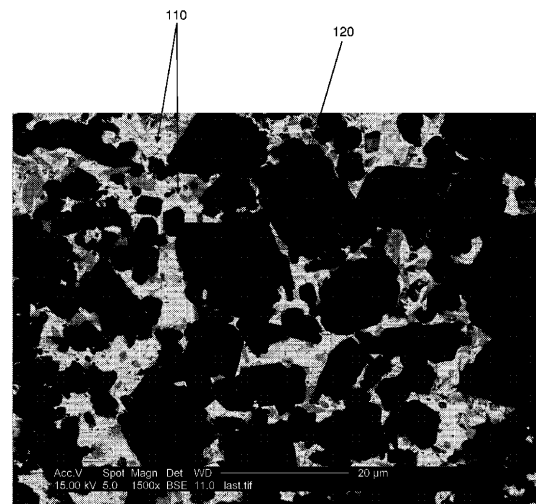
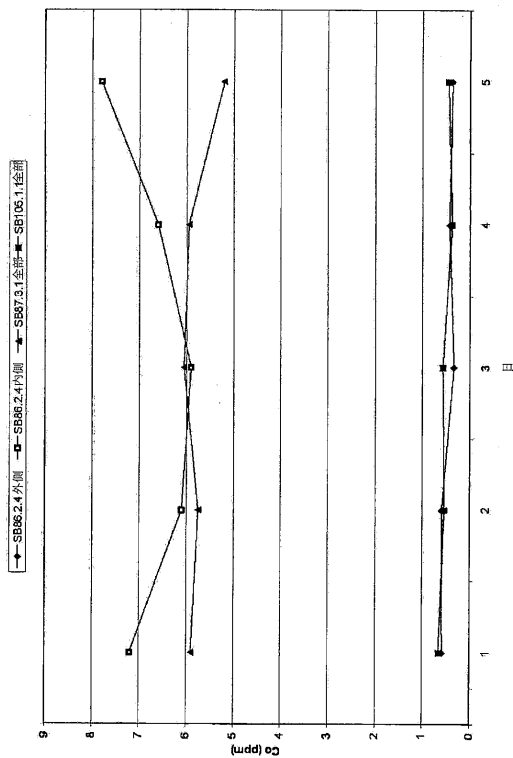
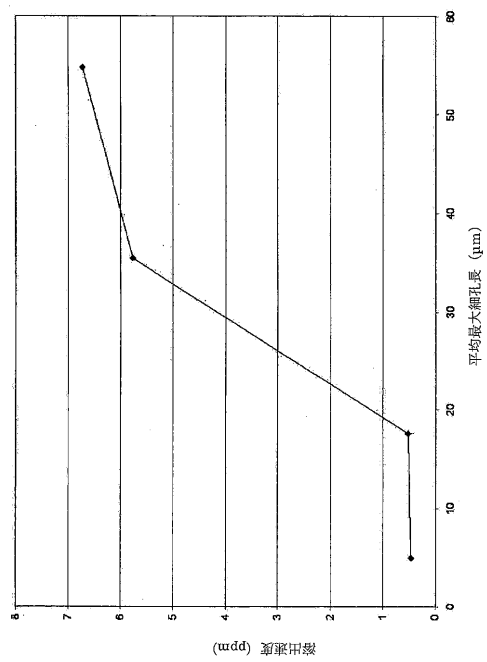


FIG. 8C

【図 9】



【図 10】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 C 32/00 (2006.01) C 2 2 C 32/00 Z

(72)発明者 ガーディニアー, クレイトン・エフ
アメリカ合衆国ルイジアナ州 7 0 5 0 8, ラファイエット, クリークサイド・ドライブ 3 0 6

(72)発明者 デスプレス, アルフレッド・エス
アメリカ合衆国ユタ州 8 4 0 3 2, ヒーバー・シティ, イースト 1 0 5 0 ノース 1 2 3 5

(72)発明者 メドフォード, トロイ・ジェイ
アメリカ合衆国ユタ州 8 4 0 6 2, プレザント・グローヴ, サウス 8 1 0 ウェスト 5 3 4,
ナンバー 3 0 3

(72)発明者 バントン, ティム
アメリカ合衆国ヴァージニア州 2 3 5 1 3, ノーフォーク, アスピン・ストリート 2 4 1 0

審査官 吉田 佳代子

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 2 6 3 2 3 3 (U S , A 1)
特開昭 6 4 - 0 2 8 2 7 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
A 6 1 L 2 7 / 0 0
C 0 1 B 3 1 / 0 6
C 2 2 C
C A / R E G I S T R Y / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S (S T N)