

生体用 Co-Cr-Mo 合金における「ナノ ϵ 組織」の創成: 熱間加工における動的変態を利用した新しい組織制御

仙台高等専門学校 総合工学科
助教 森 真奈美
(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015021)

キーワード: 生体用金属材料, ナノ ϵ 組織, 熱間加工

1. 研究の目的と背景

生体用 Co-Cr-Mo (CCM) 合金は人工関節や脊椎側彎症等の外科治療に用いられる脊椎固定器具を始めとした整形外科用インプラント材料として重要な役割を果たしている。しかしながら、既存の CCM 合金の材料特性は応用の観点から必ずしも十分ではなく、例えば人工股関節では摺動部の磨耗粉の生成に起因した炎症・骨吸収やインプラントの緩み等が問題となっている。また、従来の生体用 CCM 合金は疲労強度が不十分なため 10 年程度の使用寿命であり、再置換手術が行われているのが現状である。一方、脊椎固定器具はロッド、スクリュー、フック等からなり、湾曲した脊椎を主に金属製のロッドにより矯正固定するが、既存のチタン合金製ロッドにおいてしばしば生体埋入中の使用環境において折損する症例が報告されている。したがって、これらのデバイスの耐久性の改善は患者への負担を軽減するために必要不可欠であり、本合金の高強度化や耐摩耗性の改善は重要な研究課題である。これまで本合金では強化手法として主に炭化物を利用した析出強化が用いられてきたが、十分な高強度が得られないばかりか耐食性や耐摩耗性が低下するという問題があった。したがって、新たな高強度手法の確立が求められている。

本合金は 900 °C 付近を境に高温側で fcc 構造の γ 相、低温側で hcp 構造の ϵ 相が熱力学的な安定相として存在するが、本合金におけるこれまでの研究は主に塑性加工性の

観点から γ 相を対象に行われてきた。本研究グループでは加工熱処理を用いた CCM 合金の結晶粒微細化について取り組み、高温安定相である γ 相については熱間加工中に発現する動的再結晶を用いて平均結晶粒径 1 μm 以下の超微細粒組織を実現することに成功している²⁾。一方、 ϵ 相に関する研究はマルテンサイト変態を対象としたものがほとんどであったが、近年では拡散変態により得られた ϵ 相についても研究がなされ、その優れた力学特性が明らかになりつつある^{3,4)}。特に、 ϵ 相は γ 相と比較して耐摩耗性に優れることが知られており⁵⁾、本合金における新たな組織制御・材料設計への応用も期待されている。

本研究では、 γ 相が準安定となる温度領域での熱間加工を利用し、これまで未開拓な本合金における ϵ 相の結晶粒微細化について取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 熱間圧縮試験

高周波真空誘導溶解炉を用いて Co-28Cr-6Mo-0.12N (wt.%) 合金を溶製後、熱間鍛造と熱間圧延により $\phi 14\text{ mm}$ の丸棒材を作製した。この丸棒材から $\phi 8\text{ mm}$ 、高さ 12 mm の圧縮試験片を切り出し、熱間加工再現試験機 (Thermec Master-Z) を用いて、温度 700–1200 °C、ひずみ速度 10^{-3} – 10^{-1} s^{-1} の条件にて圧縮率を最大 60% として圧縮試験を行った。

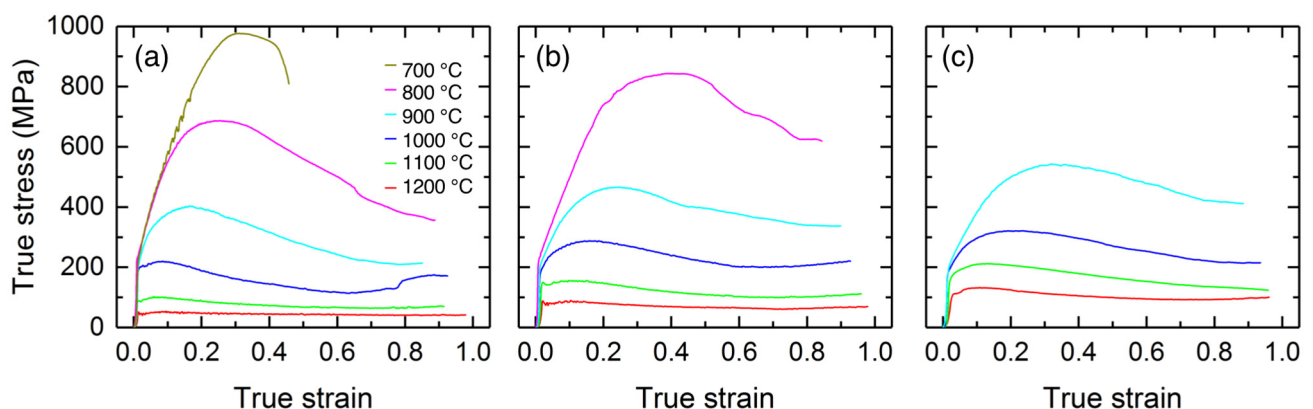


図 1 圧縮試験により得られた真応力-真ひずみ曲線: (a) 10^{-3} s^{-1} , (b) 10^{-2} s^{-1} , (c) 10^{-1} s^{-1}

2・2 組織観察および機械的特性の評価

走査型電子顕微鏡 (SEM) および電子線後方散乱回折 (EBSD) を用いて組織観察を行い、結晶粒径および相構成を調査した。また、機械的特性の評価としてマイクロビッカース硬度測定を行った。

3. 研究成果

3・1 ひずみ速度および温度の影響

図1に熱間圧縮試験により得られた真応力-真ひずみ曲線を示す。いずれの変形条件においても加工軟化を示し、圧縮試験中の動的な組織変化が示唆された。なお、加工温度が700℃および800℃においてひずみ速度 10^{-1} s^{-1} の場合には圧縮試験中に試験片に割れが生じたが、その他の条件ではクラックを生じることなく60%の圧縮変形が可能であった。また、700℃の条件では真応力-真ひずみ曲線においてN添加に起因したセレーション η が観察され

た。

図2に初期組織と900℃にて60%圧縮した試験片のEBSD測定により得られたInverse Pole Figure (IPF) map、Phase map、Boundary mapを示す。図2(a-c)に示すように、圧縮試験前の初期組織は結晶粒径100 μm 程度の等軸 γ 単相組織だった。図2(d-f)はひずみ速度を最も遅い 10^{-3} s^{-1} とした場合のEBSD解析結果であるが、圧縮変形により ϵ 相へと相変態が生じ、結晶粒も1 μm 程度に微細化した。一方、同じ温度でもひずみ速度を 10^{-1} s^{-1} とした場合には結晶粒径が1 μm 以下に微細化していたが、変形中の相変態は確認されなかった。各試験条件における組織変化を表1に示す。800℃および900℃の全ひずみ速度条件、1000℃のひずみ速度 10^{-3} s^{-1} では圧縮試験後に ϵ 相が観察され、800℃と900℃の場合にはほぼ ϵ 相となったのに対し、1100℃および1200℃の全ひずみ速度条件と1000℃の 10^{-1} s^{-1} および 10^{-2} s^{-1} では γ 単相組織が得られ

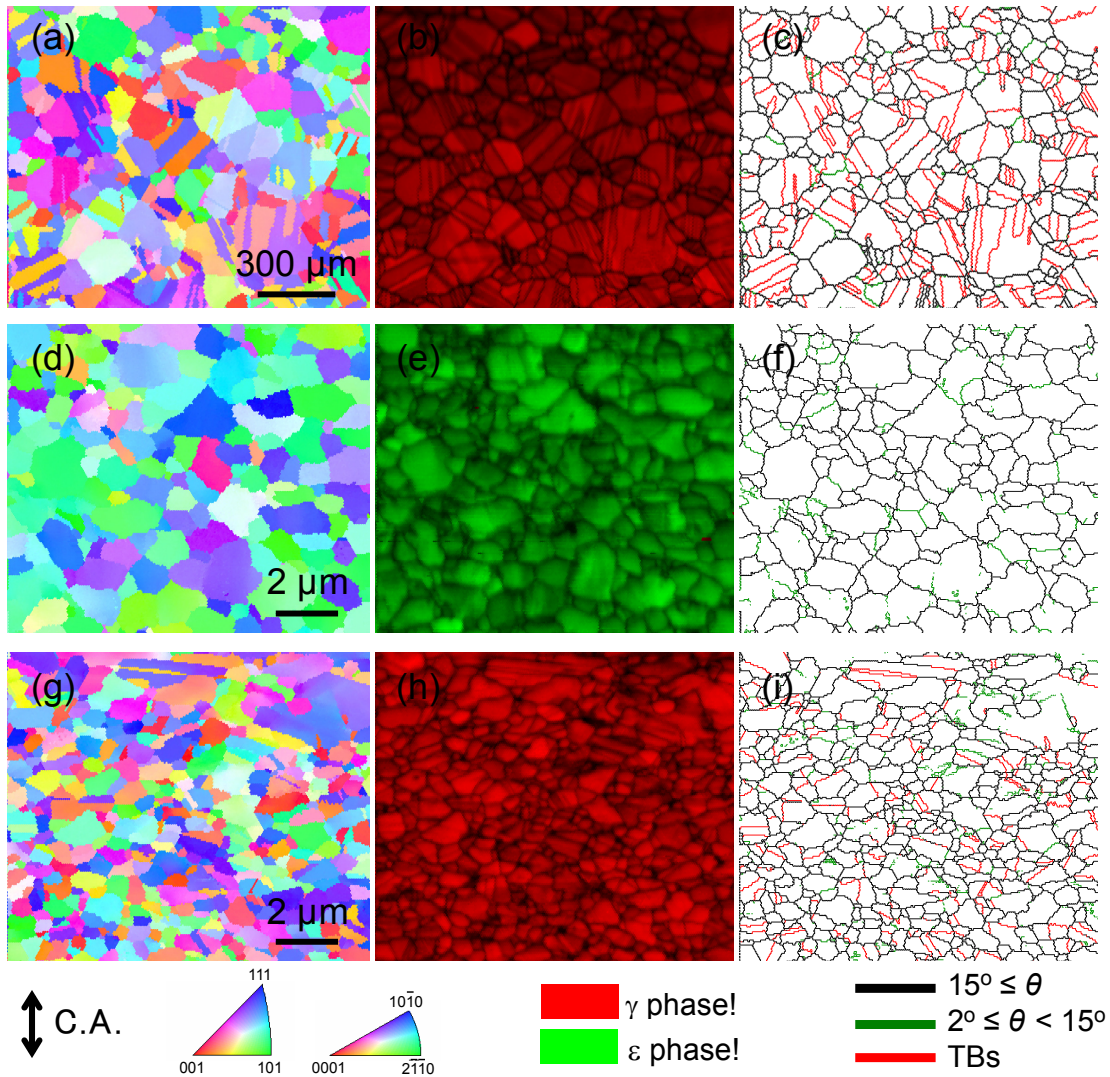


図2 温度900℃で圧縮率60%の圧縮試験を行った試験片のEBSD解析結果：(a-c) 圧縮試験前、(d-f) ひずみ速度 10^{-3} s^{-1} 、(g-i) ひずみ速度 10^{-1} s^{-1} 、(a,d,g) IPF map、(b,e,h) Phase map、(c,f,i) Boundary map

表 1 各試験条件における構成相の変化

		Strain rate (s^{-1})		
		10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Temperature ($^{\circ}C$)	700	crack	-	-
	800	$\epsilon (+ \gamma)$	$\epsilon (+ \gamma)$	crack
	900	$\epsilon (+ \gamma)$	$\gamma + \epsilon$	$\gamma (+ \epsilon)$
	1000	$\gamma (+ \epsilon)$	γ	γ
	1100	γ	γ	γ
	1200	γ	γ	γ

た。つまり、圧縮変形中の $\gamma \rightarrow \epsilon$ 相変態、すなわち動的変態は低ひずみ速度において優先的に起こることがわかった。なお、本合金は 900 $^{\circ}C$ 以上では γ 相が熱力学的に安定であることから、900 $^{\circ}C$ にて動的変態が観察されたのは圧縮加工により $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態点が低下したためと考えられる。以上より、800 $^{\circ}C$ および 900 $^{\circ}C$ において低ひずみ速度の塑性変形を行うと動的変態が起こり、超微細 ϵ 相を形成することが明らかとなった。

図 3 に圧縮試験片におけるマイクロビッカース硬さ試験の結果を示す。いずれのひずみ速度においても圧縮温度が低いほど硬さが高く、800 $^{\circ}C$ の場合では圧縮前の 2 倍程度となる 600 Hv 近い値が得られた。組織観察の結果より、硬さの増加は動的変態による微細粒形成および結晶粒内に導入されたひずみによるものと考えられる。

3・2 温度および圧縮率の影響

上記実験結果において ϵ 相の形成メカニズムを調査するため ϵ 相の形成が観察されたひずみ速度 $10^{-3} s^{-1}$ 、800 $^{\circ}C$ および 900 $^{\circ}C$ において圧縮率を種々変化させて試料を作製し、組織観察を行った。

図 4 に温度 800 $^{\circ}C$ 、ひずみ速度 $10^{-3} s^{-1}$ に 10-30% の圧縮変形を行った試験片の Image quality map を示す。圧縮率 10% から図中に緑色で示した ϵ 相が形成し始め、圧縮率 40% 以上では ϵ 相分率が急激に増加した。

図 5 に EBSD 解析により得られた各圧縮率における ϵ

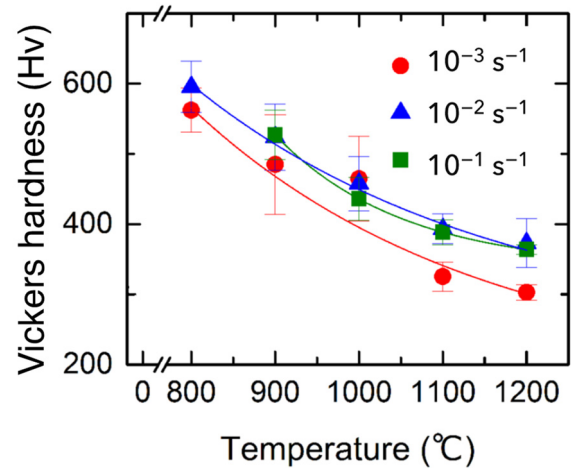


図 3 各ひずみ速度条件で圧縮試験を行った試験片のマイクロビッカース硬さと圧縮率の関係

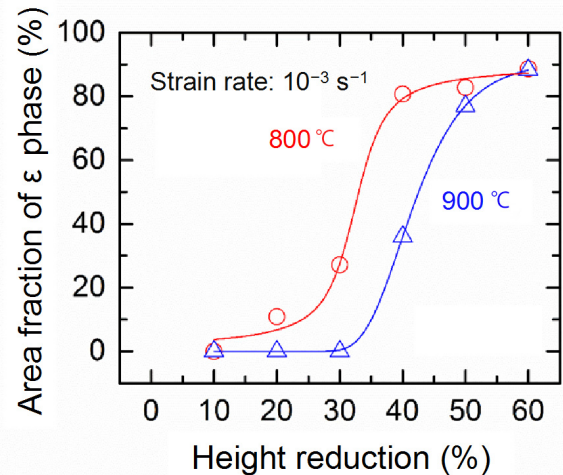


図 5 800 $^{\circ}C$ および 900 $^{\circ}C$ で熱間圧縮試験を行った場合の圧縮率と ϵ 相分率の関係

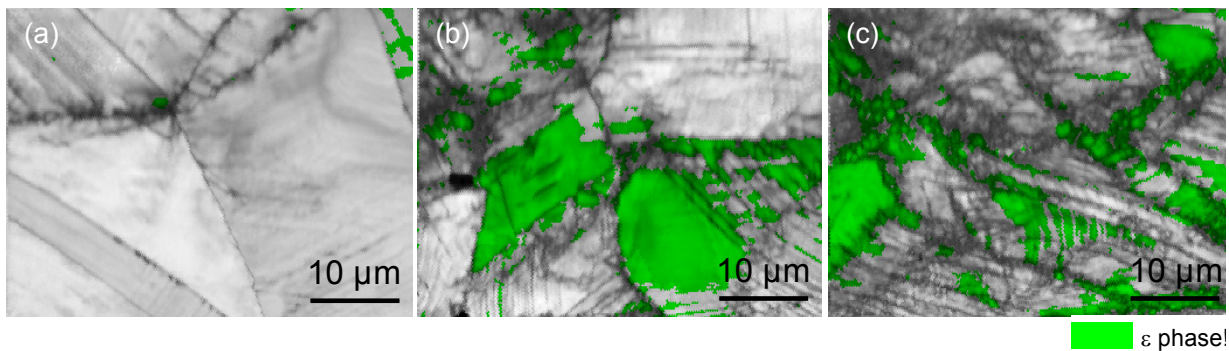


図 4 温度 800 $^{\circ}C$ 、ひずみ速度 $10^{-3} s^{-1}$ にて圧縮試験を行った試験片の組織変化 : (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%

相量を示す。いずれの温度においても圧縮率が高いほど ϵ 相量が高く、圧縮率 60%において約 90%となった。また、900 °C 圧縮試験を行った場合には動的変態が 800 °C の場合よりも高ひずみ側で開始し、 ϵ 相の熱力学的安定性の相関が示唆された。なお、800 °C では圧縮率 30%以上で、900 °C では圧縮率 20%以上でサブミクロンサイズの ϵ 粒の形成が確認された。

図 6 にマイクロビッカース硬さの圧縮率依存性を示す。圧縮温度 800 °C にて得られた試験片は全圧縮率において 900 °C の場合よりも高い硬さを示したが、いずれの試験温度においても圧縮率の増加とともに硬さが単調に増加し、圧縮率 60%において 500–600 Hv と極めて高い硬さを示した。

以上より、本研究により初めて動的変態により超微細 ϵ 相組織が形成することが初めて明らかになり、動的変態を利用した新たな組織制御の可能性が示唆された。

3・3 超微細 ϵ 相の形成メカニズム

超微細 ϵ 相の形成メカニズムを明らかにするため、変形初期の組織観察を行った。図 7 に温度 900 °C、ひずみ速度 10^{-3} s^{-1} 、圧縮率 30%の試験片における EBSD 解析結果を示す圧縮変形により γ 結晶粒内に板状の ϵ 相が形成していた。また、圧縮試験により形成した ϵ 相と母相の Pole figure (図 7(c)) において青丸で示したように、母相である周囲の γ 相と Shoji-Nishiyama の関係 ($\{111\}_{\gamma} \parallel (0001)_{\epsilon}$, $\langle 110 \rangle_{\gamma} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\epsilon}$) を満たしていた。すなわち、超微細 ϵ 結晶粒の形成に先立ってひずみ誘起マルテンサイト変態が起こることが示唆された。動的変態による超微細粒組織の形成は鉄鋼材料等においても報告されているもののマルテンサイトの形成と関連する例は他になく、新たなメカニズムの存在を示している。

4. まとめ

本研究では生体用 Co–Cr–Mo 合金の γ 相が準安定となる温度域において圧縮試験を行い、組織および力学特性の変化を評価した。以下に得られた知見を示す。

- 1) 熱間圧縮試験後の組織観察の結果、800–900 °C の圧縮変形において γ 相から ϵ 相への動的変態の発現を見出した。
- 2) 圧縮試験後の ϵ 相分率は低ひずみ速度ほど高く、ひずみ速度 10^{-3} s^{-1} では組織の約 90%が ϵ 相となった。
- 3) 動的変態により形成する ϵ 相は極めて微細であり、平均結晶粒径は最小で約 1 μm であった。
- 4) 動的変態による超微細 ϵ 組織の形成メカニズムは加工誘起マルテンサイト変態と密接に関連していることが示唆された。

- 5) 上記組織変化により硬さは著しく増加し、圧縮試験前の約 2 倍となる 500–600 Hv が得られた。

以上より、超微細 ϵ 相を利用した本合金の新たな組織制御の可能性が示された。今後は、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 相への動的変態のメカニズムをより詳細に明らかにするだけでなく、より詳細な強化メカニズムを解明する予定である。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 平成 27 年度一般研究開発助成の支援の下行われました。助成を賜りましたことを厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) K. Yamanaka, M. Mori, K. Yamazaki, R. Kumagai, M. Doita, A. Chiba, *Spine*, 40 (2015) E767–E773.
- 2) K. Yamanaka, M. Mori, S. Kurosu, H. Matsumoto, A. Chiba, *Metall. Mater. Trans. A*, 40 (2009) 1980–1994.
- 3) K. Hagihara, T. Nakano, K. Sasaki, *Scripta Mater.*, 123 (2016) 149–153.
- 4) H. Matsumoto, S. Kurosu, B.S. Lee, Y. Li, A. Chiba, *Scripta Mater.*, 63 (2010) 1092–1095.
- 5) Y. Chen, Y. Li, S. Kurosu, K. Yamanaka, N. Tang, A. Chiba, *Wear*, 319 (2014) 200.
- 6) K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, *Mater. Sci. Eng. A*, 552 (2012) 69–75.
- 7) J. Koike, Y. Shimoyama, I. Ohnuma, T. Okamura, R. Kainuma, K. Ishida, K. Maruyama, *Acta Mater.*, 48 (2000) 2059–2069.

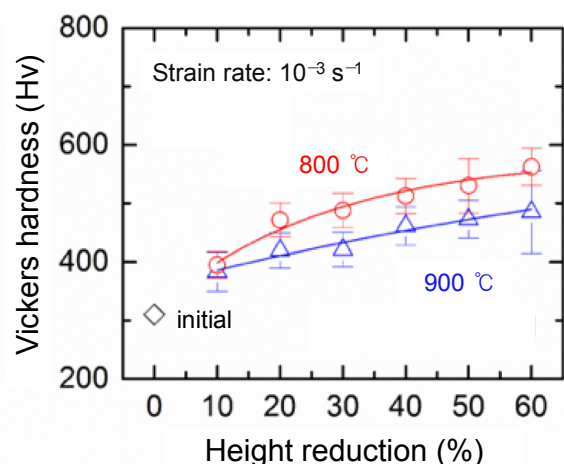


図 6 800 °C および 900 °C で圧縮試験を行った試験片のマイクロビッカース硬さと圧縮率の関係

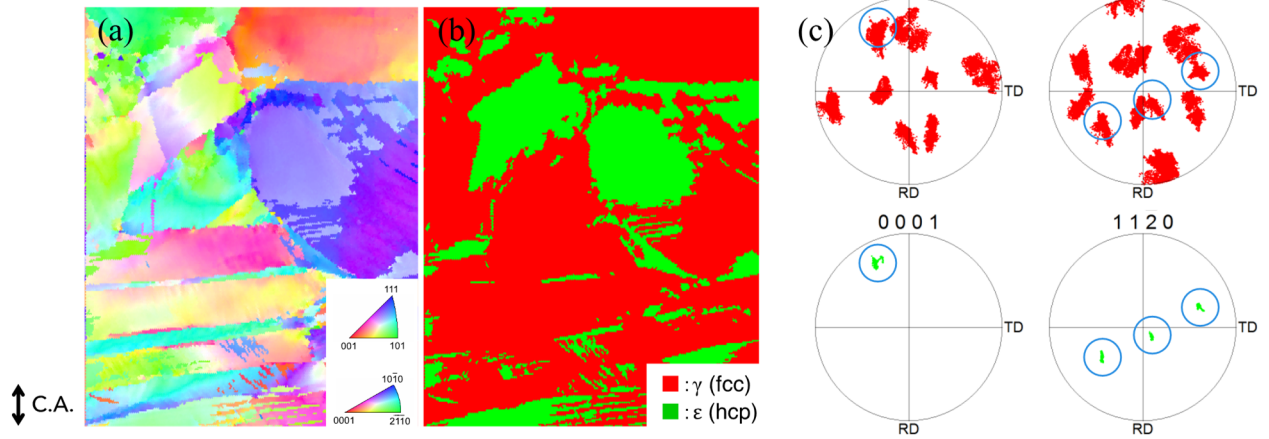


図7 温度 900 °C、ひずみ速度 10^{-3} s^{-1} にて圧縮率 30%の圧縮試験を行った試験片の EBSD 解析結果 : (a) IPF map, (b) Phase map, (c) Pole figure