

# 熱間加工を利用した構造用金属材料の「準安定性」の制御： 原理の確立と力学特性の改善

東北大学 金属材料研究所

准教授 山中 謙太

(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016034)

キーワード：構造用金属材料，熱間加工，ひずみ誘起マルテンサイト変態

## 1. 研究の目的と背景

より高い強度と延性を持つ構造用金属材料の創製は自動車や航空機等の輸送機器における部材軽量化や省エネルギー、安全性、建造物等の社会インフラにおける信頼性の向上において基盤となる重要な研究課題である。しかしながら、強度と延性はトレードオフの関係にあり、これらを両立するためには高度な組織制御が必要となる。

超高齢化を背景に、失われた生体機能を代替する医療デバイスへの期待は年々高まっている。医療デバイスに用いられる金属材料には生体内の過酷な環境において長期間使用可能な高い信頼性が求められる。人工股関節を例に挙げると、体重の数倍にも及ぶ大きな荷重に耐え得る高強度や股関節の動きを模擬するために必要な耐摩耗性、さらには厳しい生体内の腐食環境に対する耐久性等が必要である。このような用途にはチタン合金やオーステナイト系ステンレス鋼と並んで生体用 Co-Cr-Mo 合金が用いられており、これまで多くの使用実績を有している。しかしながら、既存の生体用金属材料は必ずしも十分な材料特性を備えているわけではなく、10 年程度で患者への負担の大きい再置換手術が行われる場合が多い。また、生体内での破損事故等も後を絶たない[1]。したがって、生体用金属材料において力学的信頼性の改善やその基本となる強度と延性の両立は医療用デバイスの耐久性、さらには生活の質 QOL (Quality of life) に直結する研究課題として社会的意義が大きい。

一般に、金属材料の延性は加工硬化特性に大きく依存し、加工硬化性を高めることができれば高強度と高延性を両立することができる。すなわち、強度・延性のトレードオフを打破するためのアプローチとして、高強度材の加工硬化特性の改善が有効である。

近年、金属材料の加工硬化特性を向上させるための手法として、塑性変形中の構造変化に着目した変態誘起塑性 (transformation-induced plasticity: TRIP) や双晶誘起塑性 (twinning-induced plasticity: TWIP) が注目を集めている。このうち、TRIP 効果は外力下で起こる「ひずみ誘起マルテンサイト変態」を利用しており、合金構成相の「準安定性」の制御が鍵となる。相安定性の制御は主に化学組成によりなされるが、組成変更が困難な生体医療用材料では必

ずしも最適な手法ではない。また、近年急速に発達しているデータ科学的手法を用いても無数に存在する合金組成の最適化は簡単ではない。

申請者らは、生体用 Co-Cr-Mo 合金の熱間加工について系統的な研究を行い、多パス熱間加工により優れた強度・延性バランスが得られることを明らかにした[2]。また、熱間加工により導入された格子欠陥により室温変形におけるひずみ誘起マルテンサイト変態挙動が促進されることを見出した[3]。以上は、熱間加工により合金の準相安定性を制御可能であることを示唆しており、それにより高強度と高延性を両立できる可能性がある。

本研究では、申請者らの独自のコンセプトである「熱間加工を利用した準安定性の制御」について、アイデアを検証し、学術的基礎を構築することを目的とした。本研究期間では主に生体用 Co-Cr-Mo 合金を対象として、熱間圧延により形成する転位組織に及ぼす加工量の影響を調査し、熱間加工における特異な積層欠陥の形成を定量的な組織解析を基に見出した[4]。また、上記の知見を踏まえて脊椎固定用デバイスへの応用を想定した高強度ロッド材を作製し、その場中性子回折によりひずみ誘起マルテンサイト変態の発現を明らかにした。

## 2. 実験方法

### 2・1 熱間圧延による板材作製

熱間加工条件と転位組織の関係を明らかにするため、熱間圧延により加工率の異なる板材を作製した。高周波誘導溶解炉を用いて ASTM F1537 に準拠した Co-28Cr-6Mo (mass%) 合金を溶製し、熱間鍛造により板厚 15 mm のプレート材を作製した。このプレート材に対して 1200 °C にて 10 分間の溶体化熱処理を行った後、加熱温度 1200 °C にて圧延率 ( $r$ ) が 30、60、90%となるように熱間圧延を行った。熱間圧延は 1 パスあたり圧下量が 1 mm となるように行い、パス間で 1200 °C、5 分間の中間焼鈍を行った。熱間圧延後試料は空冷した。

### 2・2 熱間溝ロール圧延によるロッド材作製

高強度材におけるひずみ誘起マルテンサイト変態挙動を観察するため、熱間溝ロール圧延によりロッド材を作製

した。本実験では、株式会社エイワにて高周波誘導溶解炉を用いて Co-28Cr-6Mo 合金の 30 kg 鋳塊を溶解し、熱間鍛造・圧延により  $\phi 14$  mm の丸棒材を作製し、供試材とした。この丸棒材に対して冷間スウェージ加工と焼鈍を繰り返すことにより  $\phi 7$  mm まで加工し、1150 °C にて 1h の熱処理を行った。その後、独自に構築した高周波誘導加熱により試料を加熱しながら熱間溝ロール圧延加工を行うことが可能な装置系を用いて、加工温度を 850-1150 °C、累積断面減少率を最大 3 パスで約 35% として種々の条件にて  $\phi 6$  mm のロッド材を作製した。

### 2・3 組織観察

組織観察は走査電子顕微鏡 (SEM; JEOL JSM-7100F) および電子線後方散乱回折 (EBSD; FEI XL30S-FEG) を用いて行った。EBSD 解析には TSL-OIM を用いた。また、(走査)透過電子顕微鏡 (S/TEM; FEI TITAN<sup>3</sup> G2 60-300 S/TEM) を用い、加速電圧 300 kV にて転位組織観察を行った。

### 2・4 力学特性評価

作製した試料の力学特性を室温引張試験により評価した。板材については評点部の形状が長さ 10.5 mm、幅 2.0 mm、厚さ 1.0 mm のプレート状試験片、ロッド材については ASTM E8M に準拠した評点部が  $\phi 2.5$  mm、長さ 12.5 mm の丸棒試験片をそれぞれ作製し、引張試験を行った。いずれも圧延方向と引張荷重軸が平行となるように試験片を作製し、初期ひずみ速度はそれぞれ  $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  および  $2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  とした。

### 2・5 X線回折測定

熱間圧延により板材に導入された格子欠陥を評価するため、X線回折 (XRD) ラインプロファイル解析を行った。XRD 測定にはヨハンソン型モノクロメータを有する D8 ADVANCE (Bruker AXS) を用いた。また、XRD ラインプ

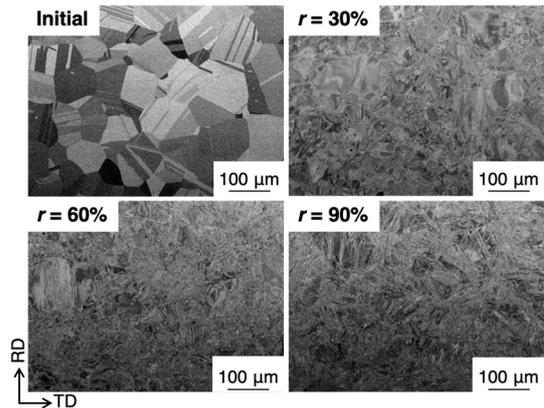


図 1 熱間圧延により作製した板材の各圧延率における SEM 反射電子像。

ロファイル解析は Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) 法[5,6]を用いて行い、装置による回折ピークの広がり进行评估するためのスタンダードとして焼鈍した純銅を用いた。

### 2・6 中性子回折測定

ロッド材におけるひずみ誘起マルテンサイト変態挙動を明らかにするため、大強度陽子加速器施設 J-PARC の茨城県中性子ビームライン「iMATERIA (BL20)」にて引張試験中のその場中性子回折測定を行った。測定はビームラインに設置された引張試験機を用いて行い、試験片に荷重を印加しながら連続的に回折データを取得した。得られた回折データに対して先述の CMWP 法による転位組織評価と Rietveld Texture 解析[7]による相分率・集合組織評価を実施した。

## 3. 研究成果

### 3・1 熱間圧延板材の組織と力学特性

図 1 に熱間圧延により作製した板材の SEM 反射電子像

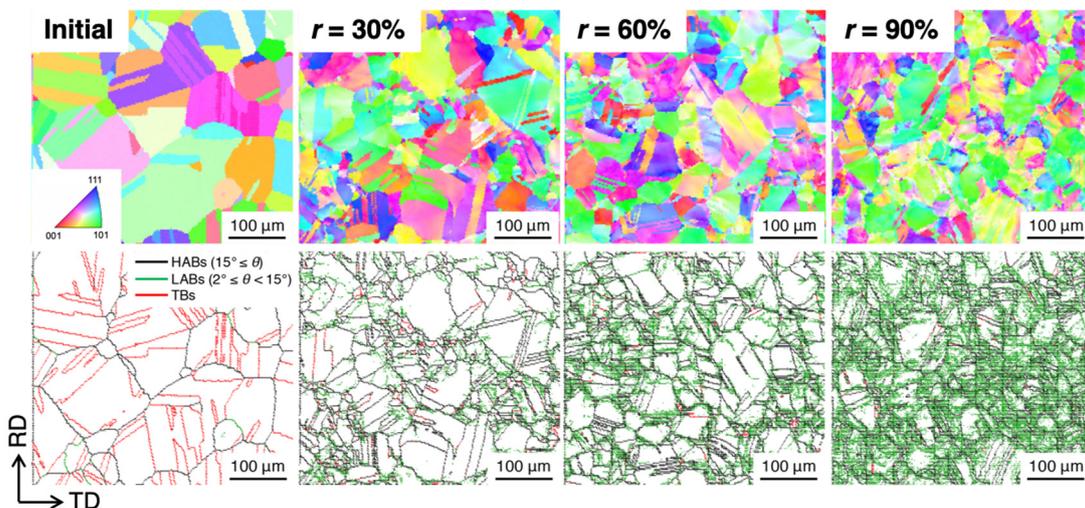


図 2 熱間圧延により作製した板材の EBSD 解析結果 (上段: IPF map、下段: Boundary map)。

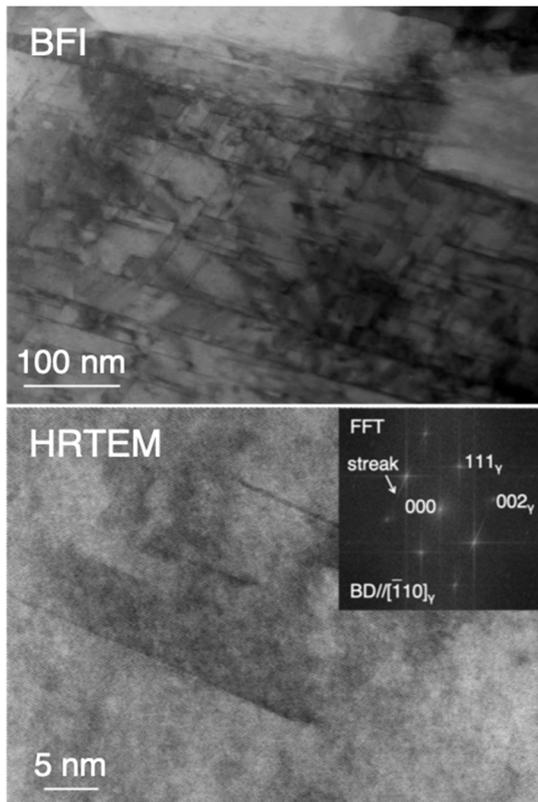


図3 熱間圧延により作製した板材( $r=90\%$ )の TEM 明視野像および HRTEM 像。

を示す。焼鈍材は fcc 構造の  $\gamma$  相からなり、結晶粒内には多数の焼鈍双晶が観察された。一方、圧延率の増加とともに結晶粒内には加工組織が導入され、 $r=90\%$ では元の結晶組織が不明瞭となった。

図2に同じ試料の EBSD 解析結果を示す。圧延率の増加により小角粒界の割合が増加し、SEM 観察結果と同様の傾向を示した。また、熱間圧延中に  $\gamma$  相の結晶粒径は  $128\ \mu\text{m}$  から  $38\ \mu\text{m}$  に微細化し、動的再結晶の発現が示唆された。

図3に  $r=90\%$ における TEM 観察結果を示す。TEM 明視野像では  $\gamma$  相内部に形成した planar な転位組織が観察された。一方、高分解能 TEM (HRTEM) 像では  $\{111\}_\gamma$  面上に面欠陥のコントラストが観察され、フーリエ変換 (FFT) 像ではストリークが確認できる。したがって、熱間圧延により導入された転位は積層欠陥を伴う部分転位に分解していると考えられる。以上は、本合金が熱間加工温度 ( $>1000\ ^\circ\text{C}$ ) においても極めて低い積層欠陥エネルギーを反映している[8]。

本研究では XRD ラインプロファイル解析を用いて熱間圧延材の転位組織を詳細に評価した。XRD ラインプロファイル解析とは XRD 測定により得られた回折パターン (ラインプロファイル) の形状から転位組織の定量的に評価する手法であり、転位密度、結晶子サイズ、転位間相互作用を反映した配置パラメータ等を求めることができる。

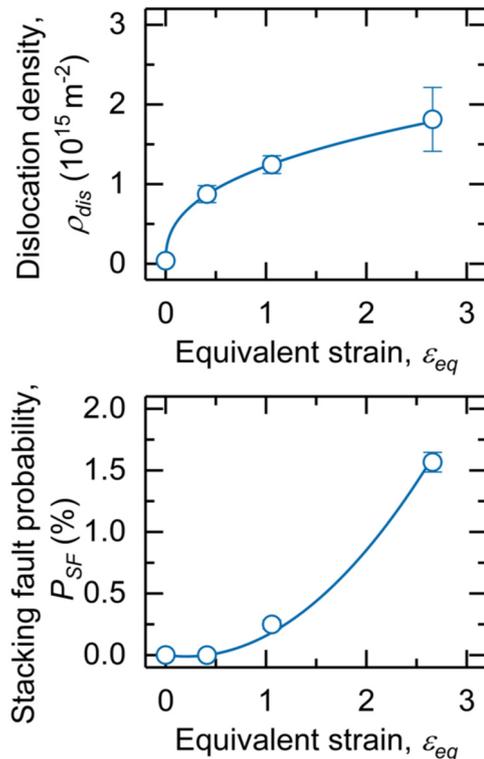


図4 CMWP 法により求めた転位密度および積層欠陥頻度の相当ひずみ依存性。

本研究で用いた CMWP 法はこれらに加えて積層欠陥や双晶等の面欠陥を考慮することができ、より詳細な転位組織解析が可能である。

CMWP 法により得られた転位密度と積層欠陥頻度を圧延率から求めた相当ひずみに対してプロットした結果を図4に示す。転位密度は圧延率の増加とともに特に熱間圧延初期において著しく増加した。その後に転位密度の増加率は減少する傾向を示すものの、 $r=90\%$ では  $2 \times 10^{15}\ \text{m}^{-2}$  程度の極めて高い転位密度が得られた。一方、積層欠陥頻度は圧延初期ではほとんどゼロであるが、 $r=60\%$ から増加し始め、 $r=90\%$ では  $1.6\%$ 程度の値が得られた。積層欠陥頻度は  $\{111\}_\gamma$  面上における積層欠陥の間隔に対応しており、 $r=90\%$ において得られた積層欠陥頻度は積層欠陥が約  $10\ \text{nm}$  の間隔で導入されていることに相当する。すなわち、本合金の熱間加工では、加工率の増加とともに転位とともに高密度の積層欠陥が形成することが明らかとなった。

本合金における  $\gamma \rightarrow \epsilon$  マルテンサイト変態では、 $\{111\}_\gamma$  面上において規則的に積層欠陥が積み重なることで hcp 構造の  $\epsilon$  相が形成する。したがって、高密度の積層欠陥を有する fcc 相ではひずみ誘起マルテンサイト変態が起こりやすいと考えられる。実際、先行研究において本合金の熱間圧延材では格子欠陥によりひずみ誘起マルテンサイト変態が促進されるという結果が得られているが[3]、これは熱間加工中の特異な積層欠陥の形成と密接に関連してい

ることが示唆された。

### 3・2 熱間溝ロール圧延ロッド材の組織と力学特性

図5に初期組織および各加工温度において3パスの熱間溝ロール圧延を行った組織のSEM反射電子像を示す。初期組織は結晶粒径100 $\mu\text{m}$ 程度の等軸組織であったのに対し、加工温度が1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の場合には初期組織に比べて微細な結晶粒組織が観察された。また、加工後の結晶粒径は加工温度を1150 $^{\circ}\text{C}$ とした場合の方が1000 $^{\circ}\text{C}$ の場合よりも粗大であった。以上は本研究で実施した熱間溝ロール圧延においても同様に、加工中に動的再結晶が発現したことを示唆している。一方、加工温度を850 $^{\circ}\text{C}$ として場合には顕著な結晶粒微細化は起こらず、強い集合組織を伴う加工組織が観察された。

図6に加熱温度1000 $^{\circ}\text{C}$ にて熱間溝ロール圧延を行い、作製したロッド材の室温引張試験により得られた公称応力-公称ひずみ曲線を示す。熱間加工により著しく加工硬化し、わずか1パスの加工量であっても1000MPaを超え

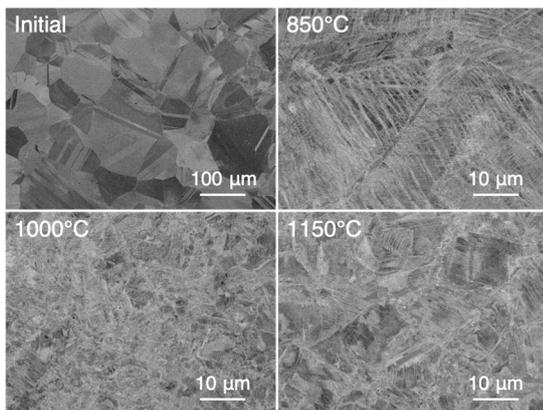


図5 初期組織および加工温度850 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ 、1150 $^{\circ}\text{C}$ にて熱間溝ロール圧延を行い作製したロッド材(3パス)のSEM反射電子像。

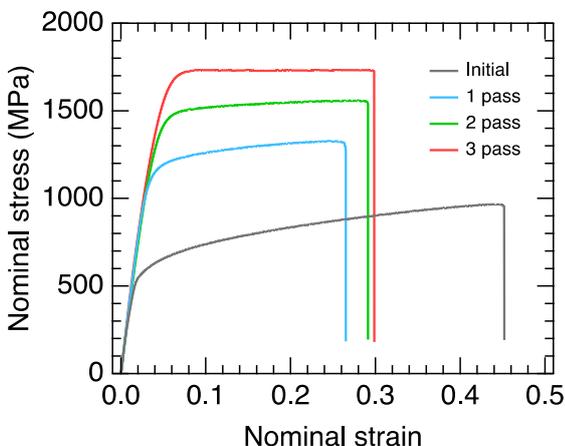


図6 加工温度1000 $^{\circ}\text{C}$ にて熱間溝ロール圧延を行ったロッド材の引張特性。

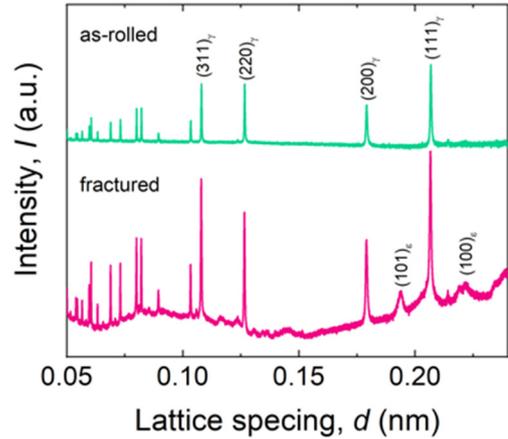


図7 引張変形中のその場中性子回折測定により得られた変形前(熱間溝ロール圧延まま)および破断後の回折パターン。

る0.2%耐力が得られた。強度は加工量の増加とともに増加し、3パス加工後には約1800MPaと極めて高い値を示した。一方、破断伸びは熱間圧延により焼鈍材よりも低下したものの、熱間加工材間で大きな差はなく、いずれも20%を超える優れた破断伸びが得られた。本プロセスにおける加工率は最大でも35%程度とそれほど大きくないが、十分な延性を維持したまま極めて高い強度が得られたことは特筆すべき点である。

図7はJ-PARCのiMATERIAビームラインにて実施した引張変形中のその場中性子回折により得られた回折パターンである。引張変形前はfcc構造の $\gamma$ 相のみが観察されたのに対し、破断後の試料では $\epsilon$ マルテンサイトのピークが観察された。したがって、高密度の格子欠陥を導入し、高強度化した生体用Co-28Cr-6Mo合金においてもひずみ誘起マルテンサイト変態は発現し、その結果として高延性を示したと考えられる。現在、その場中性子回折測定データから母相である $\gamma$ 相中の転位組織とひずみ誘起マルテンサイト変態に伴う相分率の変化について評価を進めているところである。

## 4. まとめ

本研究では、生体用Co-Cr-Mo合金を対象として、熱間加工を用いた格子欠陥の導入と、強度・延性への影響について、ひずみ誘起マルテンサイト変態に注目して研究を行った。以下に得られた知見を示す。

- 1) 熱間圧延により作製した生体用Co-Cr-Mo合金板材の強度は圧延率の増加とともに著しく増加した。また、高強度化に伴う延性の大きな低下は観察されず、優れた強度・延性バランスが得られた。
- 2) 上記の熱間圧延において、 $\gamma$ 相内では転位密度が著しく増加するとともに、高圧延率では高密度の積層

欠陥が導入されることがわかった。このような組織変化は熱間加工温度における積層欠陥エネルギーにより説明することができ、新たな格子欠陥制御の可能性を示唆している。

- 3) 熱間溝ロール圧延を用いて、約 1800 MPa の高強度と 20%を超える大きな引張延性を有する生体用 Co-Cr-Mo 合金ロッド材の作製に成功した。また、その場中性子回折測定により引張変形によるひずみ誘起マルテンサイト変態の発現を確認した。

今後は上記コンセプトの他材料系への展開を進め、材料設計指針を確立したい。

### 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 平成 28 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) M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, S. Tsubaki, K. Satoh, M. Kumagai, et al., *Acta Biomater*. 28 (2015) 215–224.
- 3) M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, S. Tsubaki, K. Satoh, M. Kumagai, et al., *J. Mech. Behav. Biomed. Mater*. 90 (2019) 523–529.
- 4) K. Yamanaka, M. Mori, S. Sato, A. Chiba, *Sci. Rep.* 7 (2017) 10808.
- 5) L. Balogh, G. Tichy, T. Ungár, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 580–591.
- 6) L. Balogh, G. Ribárik, T. Ungár, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 023512.
- 7) Y. Onuki, A. Hoshikawa, S. Sato, P. Xu, T. Ishigaki, Y. Saito, et al., *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2016) 1579–1584.
- 8) K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, *Metall. Mater. Trans. A*. 43 (2012) 4875–4887.