

塑性加工を用いて高強度化した生体用 Co-Cr-Mo 合金における 耐食性に及ぼす加工組織の影響

仙台高等専門学校 総合工学科
准教授 森 真奈美
(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019012-B2)

キーワード：生体用金属材料，熱間加工，耐食性，加工組織

1. 研究の目的と背景

生体用 Co-Cr-Mo 合金は、耐食性や耐摩耗性に優れることから、人工股関節等の整形外科用インプラントに広く使用されている。また、近年では側彎症をはじめとする脊椎疾患の治療に用いる脊椎固定器具への応用も進んでおり、生体用金属材料としての当該合金の重要性はますます増加している。しかしながら、既存製品の多くは海外から輸入されたもので、課題も多い。例えば、脊椎固定器具へ膿瘍では細径 (~6 mm) のロッド材を作製する必要があり、難加工材である生体用 Co-Cr-Mo 合金の適用は必ずしも容易ではない。また、小柄な日本人の体型に合わせてさらなる細径化が期待されているが、既存製品に多く用いられているチタン合金ロッドは疲労強度の観点から課題があった。したがって、患者の負担を最小限にするため、ロッド材の細径化や長期間使用可能な耐久性に優れたインプラントの開発が臨床の現場から強く求められている。

一方、当該合金においては、2012 年の欧米の大手医療機器メーカーが製造した本合金を使用した人工股関節の大規模リコールが記憶に新しい。これは、テーパ加工されたモジュラーネック部の腐食に起因しており、生体用 Co-Cr-Mo 合金の製品設計において耐食性が臨床上的の問題として顕在化した例の一つである。また、生体用 Co-Cr-Mo 合金の高強度化には炭化物析出が主に利用され、実用に供されてきた。しかしながら、最近の研究では C 添加により延性や耐食性が大きく低下することが明らかになっており¹⁾、新たな知見に基づいた材料開発が必要不可欠である。

このような背景から、我々は生体用 Co-Cr-Mo 合金の加工熱処理による機械的特性の改善について取り組んできた。これまでの研究では、熱間加工における動的再結晶の発現と結晶粒微細化、積層欠陥の導入による高強度化を明らかにし、熱間鍛造材の ASTM 規格値の約 2 倍となる著しい高強度と高延性を同時に実現することに成功した²⁾。また、2015 年度に採択された天田財団一般研究開発助成（研究代表者：森真奈美）では、熱間加工における動的変態の発現を見出し、熱間圧縮試験により結晶粒径 1 μm 以下の「ナノ ϵ 組織」の形成と圧縮試験前の約 2 倍となる高硬度を初めて示した。しかしながら、ステンレス鋼では塑性加工により耐食性が著しく低下する

ことが報告されている³⁾。したがって、整形外科インプラントへの高強度材の適用については、熱間加工等により導入されたひずみや組織変化が耐食性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。しかしながら、当該合金の耐食性や生体適合性に及ぼす組織の影響に関する研究は少なく、系統的な理解が得られていない。

そこで本研究では、生体用 Co-Cr-Mo 合金の耐食性に及ぼす塑性加工の影響について調査した。まず、種々の加工条件にて生体用 Co-Cr-Mo 合金の熱間加工を行い、得られた試料に対して、結晶粒径、転位密度、集合組織、構成相等の観点から加工組織の定量的な評価を行った。その後、加工組織の定量的な解析を行った試料に対して、耐食性の評価を行い、組織解析結果との対応関係を調査することで、腐食挙動に及ぼす加工組織の影響を明らかにするとともに、塑性加工プロセスの最適化を目的とした。

2. 実験方法

2・1 試料作製

本研究で用いた合金は人工股関節材料として用いられている ASTM F1537 規格に準拠した Co-28Cr-6Mo (mass%)合金である。高周波誘導溶解にて 100 kg インゴットを溶製した。その後、1230 $^{\circ}\text{C}$ にて 3 時間均質化熱処理を行った後、熱間鍛造し、1230 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間の熱処理を行った。その後、多パス熱間圧延にて断面減少率 96%となるまで加工した (as-rolled 材)。比較のため多パス熱間圧延した試料を 1150 $^{\circ}\text{C}$ にて 30 分熱処理を行った (annealed 材)。

2・2 組織観察

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、X 線回折 (XRD) を用いて各試料のラインプロファイルを取得し、Convolutional multiple whole-profile (CMWP) 法を用いて転位密度などの組織定量解析を行った。

2・3 機械的特性の評価

ワイヤ放電加工機にて、標点間距離 10.5 mm、幅 2.0 mm、厚さ 1.0 mm の引張試験片形状に切り出し、初期ひずみ速度 $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で室温引張試験を行った。

また、試験部の直径を 6 mm、長さ 15 mm の疲労試験片に切り出し、応力比を 0.1 として室温にて疲労試験を行った。

2・4 耐食性の評価

0.9%NaCl 水溶液を用い 37 °Cにて動電位分極試験を行い、腐食挙動に及ぼす熱間加工組織や塑性ひずみ量の影響を調査した。また、JIS T0304 の規格に準拠した、長さ 30 mm、幅 10 mm、厚さ 1 mm の板材を作製し、表面を 800 番まで研磨した後、洗浄し、0.9%NaCl 水溶液+1%乳酸溶液を用いて、37 °Cで 7 日間の条件でイオン溶出試験を行った。さらに、イオン溶出試験前後の試料表面を X 線光電子分光 (XPS) を用いて分析し、不動態皮膜の化学状態等を調査した。

3. 研究成果

3・1 annealed 材と as-rolled 材の組織

図 1 に annealed 材と as-rolled 材の SEM 観察結果を示す。両試料とも等軸状組織からなり、粒内には焼鈍双晶が観察された。また、平均結晶粒径は、annealed 材が $48.8 \pm 1.5 \mu\text{m}$ だったのに対し、as-rolled 材では $4.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ で、両試料で結晶粒径が 1 桁違うことが明らかとなった。なお、いずれの試料にも析出物は見られなかった。

図 2 に EBSD より得られた逆極点図 (IPF) マップ、圧延方向に平行な面の逆極点図、misorientation angle の分布図を示す。両試料とも fcc 構造の γ 単相組織であり、hcp 構造の ϵ 相は形成していなかったことから、熱間圧延プロセスにおける相変態は起こらなかったことが明らかとなった。また、いずれの試料も極点図における特定方位の集積度は低く、両試料で大きな違いは見られなかった。さらに、両試料とも焼鈍双晶が粒界全体の 40-50% を占

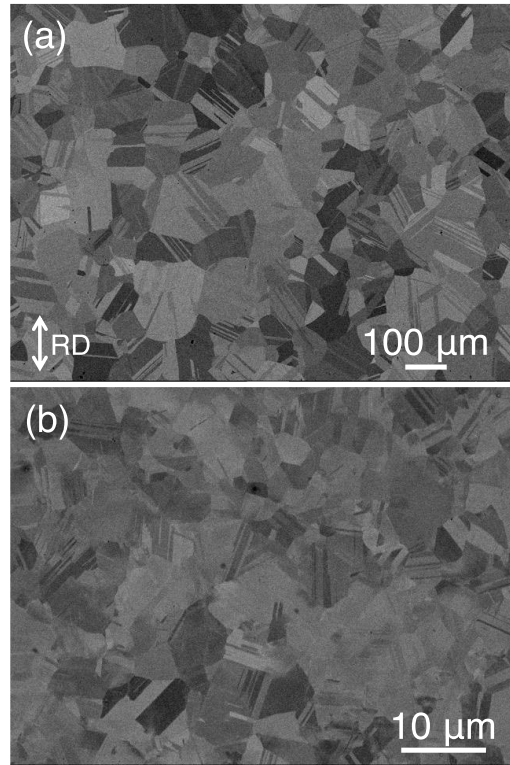


図 1 各試料の SEM による組織観察結果(a)annealed 材、(b)as-rolled 材

めていたが、as-rolled 材では低角粒界が多く存在していた。XRD を用いたラインプロファイル解析を行った結果、annealed 材の転位密度は解析下限以下であったのに対し、as-rolled 材の転位密度は $1.97 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ となり、熱間圧延により転位密度が著しく増加したことが明らかとなった。

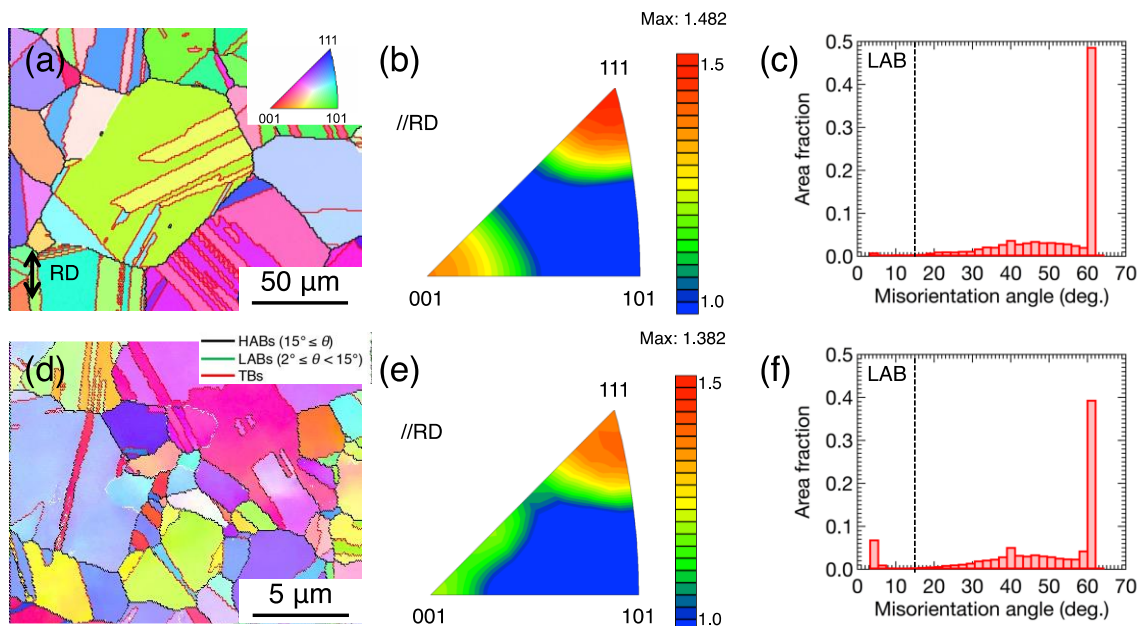


図 2 各試料の組織変化 : (a-c) annealed 材、(d-f) as-rolled 材、(a, d) IPF map、(b, e) IPF(RD に平行)、(c, f) Misorientation angle 分布

3・2 機械的特性

図 3 に、室温引張試験により得られた annealed 材および as-rolled 材の 0.2%耐力(0.2%PS)、最大引張強度(UTS)、破断伸び(EL)を示す。多パス熱間圧延により 1000 MPa を超える 0.2%PS を示し、ASTM F1537 の規格である 700 MPa を大きく上回った。この値は annealed 材の約 2 倍であり、UTS とともに著しく高強度化した。また、as-rolled 材では強度とトレードオフの関係にある EL も約 40%を示し、annealed 材よりもわずかに低下したものの、強度-延性バランスに優れた機械的特性を示した。

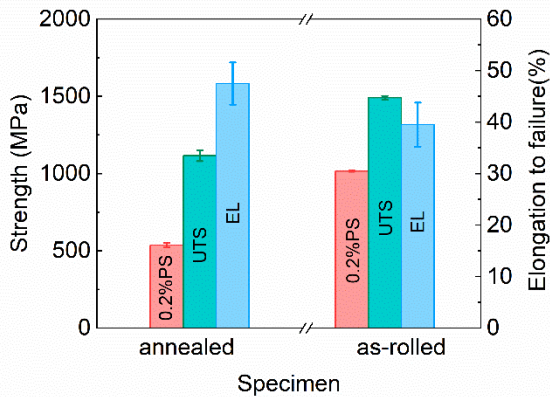


図 3 各試料の室温引張特性

図 4 に各試料の疲労試験結果を示す。いずれの試料も応力の増加とともに破断回数が減少したが、同一応力条件における破断回数は as-rolled 材の方が annealed 材よりも高く、多パス熱間圧延により疲労特性が向上することが明らかとなった。

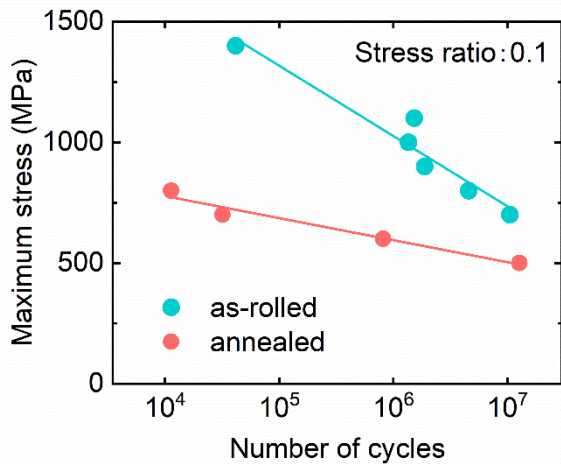


図 4 疲労試験により得られた各試料の S-N 曲線

以上の結果より、本研究で目的としていた高強度な Co-Cr-Mo 合金を得られたことが明らかとなったことからこれらの試料を用いて耐食性評価を行った。

3・3 耐食性

図 5 に各試料のアノード分極曲線を示す。試料間で腐食電位および腐食電流密度に大きな違いは観察されなかったが、annealed 材では活性態-不動態遷移が観察された。このときの不動態化臨界電流密度は $2 \mu\text{A cm}^{-2}$ 程度であった。それに対し、as-rolled 材では明確な遷移挙動は示さなかった。組織観察結果では腐食挙動に大きな影響を与えるとされる相分布や集合組織⁴⁾に両試料間に大きな違いはなかったことから、このような腐食挙動の違い多パス熱間圧延による結晶粒微細化と結晶粒内における転移の蓄積に起因すると考えられる。

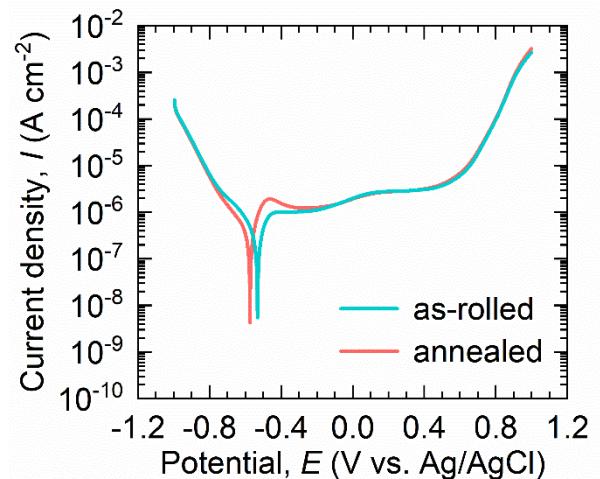


図 5 0.9%NaCl 水溶液 (37 °C) において得られたアノード分極曲線

一方、イオン溶出試験では、両試料とも構成元素のうち Co が最も溶出量が多く、次に Cr の溶出も検出されたが、他の元素は検出限界以下であった。さらに、Co と Cr のイオン溶出量は試料間で有意差は認められず、熱間加工による耐食性への影響は認められなかった。

図 6 にイオン溶出試験後の試料表面状態について XPS を用いて調べた結果を示す。両試料とも検出された元素に明確な違いは見られなかった。また、両試料ともイオン溶出試験後の表層に Cr が濃化していることから、イオン溶出試験により不動体被膜の Cr_2O_3 が形成したことが明らかとなった。

本合金と同じ fcc 構造を有するオーステナイト系ステンレス鋼 (AISI304) では結晶粒径の微細化により耐食性が変化することが報告されているが^{5,6)}、本研究では腐食電位や腐食電流密度およびイオン溶出量にも試料間に大きな違いは見られなかった。また、オーステナイト系ステンレス鋼では転位密度の増加により孔食が発生するとの報告があるが⁷⁾、本合金では確認されなかった。一方、図 5 に示したアノード分極曲線では、組織の違いにより活性態-不動態遷移挙動の違いが見られた。as-rolled 材は微細な結晶粒組織を有して、粒界密度が高いことに

加え、結晶粒内にも転位などの格子欠陥を多量に含むことから、これらを介した合金元素の拡散により試料表面の不動態皮膜の形成を促進したと考えられる。以上の結果は、本合金において多パス熱間圧延は機械的特性だけでなく、耐食性の改善も可能であることを示唆しており、生体材料としての特性を向上させる有効な手段であることが明らかとなった。

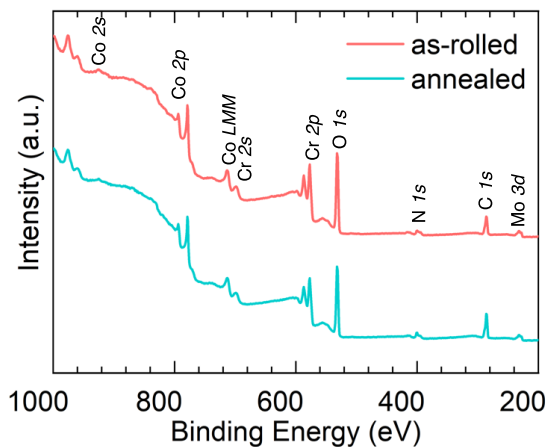


図6 イオン溶出試験後の各試料表面における XPS 分析結果

4. まとめ

本研究では、多パス熱間圧延により作製した生体用 Co-Cr-Mo 合金の加工組織が耐食性に及ぼす影響について調査した。その結果、本合金において多パス熱間圧延は機械的特性だけでなく、耐食性の改善も可能であることが示唆され、生体材料としての材料特性の向上に有効な手段であることが明らかとなった。以下に得られた知見を示す。

- 1) annealed 材と as-rolled 材ともに粒内に 40~50%焼鈍双晶を有する等軸状組織だった。また、平均結晶粒径は、annealed 材が $48.8 \pm 1.5 \mu\text{m}$ 、as-rolled 材では $4.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ だった。
- 2) annealed 材の転位密度は極めて低い値であったのに対し、as-rolled 材の転位密度は $1.97 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ となり、多パス熱間圧延により転位密度が著しく増加することが明らかとなった。
- 3) 室温引張試験の結果、as-rolled 材は ASTM F1537 規格を上回る 0.2%PS (1000 MPa) を示し、UTS も含め著しく高強度化した。また、as-rolled 材の EL も約 40%であり、多パス熱間圧延により強度-延性バランスに優れた機械的特性を得られた。疲労特性も as-rolled 材の方が優れていた。
- 4) イオン溶出試験において試料間の大きな差異は認められなかったが、動電位分極試験から得られたアノード分極曲線にて annealed 材においてのみ活性態-不動態遷移が観察され、試料間に挙動の違いが見られた。
- 5) アノード分極曲線の活性態-不動態遷移挙動に違いが見られた理由として、as-rolled 材は粒界密度が高いことに加え、結晶粒内にも転位などの格子欠陥を多量に含むことから、これらを介した合金元素の拡散により試料表面の不動態皮膜形成を促進したと考えられた。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団 2019 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) Mori et al., Mater. Sci. Eng. C, 55 (2015) 145–154.
- 2) Mori et al., Acta Biomater., 28 (2015) 215–224.
- 3) 砂田聡ら, 日本金属学会誌, 55 (1991) 660–666.
- 4) C.S. Obayi et al.: Acta Biomater. 17 (2015), 68.
- 5) M. Hasegawa et al.: Corrosion 40 (1984), 371.
- 6) W. Ye et al.: Electrochim. Acta 51 (2006), 4426.
- 7) L. Peguet et al.: Corro. Sci. 49 (2007), 1933.