

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：34419

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23580

研究課題名(和文)次世代小径ステント用TRIP/TWIP Co-Cr合金の開発

研究課題名(英文)Development of TRIP/TWIP-assisted Co-Cr alloys for next generation small diameter stents

研究代表者

植木 洗輔 (Ueki, Kosuke)

近畿大学・理工学部・助教

研究者番号：10845928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：ステント留置術の低侵襲化には、ステントの小径化が必須である。本研究では、ステント用金属材料であるCo-20Cr-15W-10Ni合金(mass%, CCWN合金)の高性能化を目的として、MnおよびSiを添加したCCWN合金を開発した。

Mn添加CCWN合金は、既存のCCWN合金と比較して高い延性を示した。さらに、CCWN合金へのMn添加が低降伏応力化に有効であることが示唆された。Si添加によって強度が向上したが、1mass%以上のSi添加は析出物形成による延性低下を引き起こした。

これらの研究成果より、Mn添加CCWN合金は、次世代小径ステント金属材料の候補として有力であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Mnを添加することでCCWN合金の積層欠陥エネルギーが上昇し、変形誘起塑性が発現したと考えられ、その結果、優れた機械的特性および加工硬化特性を示したと考えられる。Si添加CCWN合金においては、CCWN合金に関する過去の研究では確認されていない、Co<sub>3</sub>Si型laves相の形成が確認された。これらの結果は、Co-Cr系合金の析出物形成挙動や積層欠陥エネルギーと変形モードの関係といった観点から、学術的意義のあるものと言える。さらに、Mn添加CCWN合金が優れた機械的特性、加工硬化特性を示したことから、本研究の成果は、次世代小径ステントの開発につながる社会的意義のあるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to reduce the invasiveness of stent placement, it is essential to reduce the diameter of the stent. In this study, Mn and Si-added Co-20Cr-15W-10Ni alloys (mass%, CCWN) were developed for the purpose of improving the performance of the CCWN alloy used for balloon-expandable stents.

The Mn-added CCWN alloys showed higher ductility as compared with the CCWN alloy, and showed a plastic deformation behavior in which the work-hardening rate increased during plastic deformation. Furthermore, it was suggested that the addition of Mn to the CCWN alloy is effective in reducing the yield stress of the alloy. The strength of the CCWN alloy was improved by adding Si. However, the addition of more than 1mass% of Si caused a decrease in ductility due to the formation of precipitates.

From these results, it is considered that the addition of Mn to the CCWN alloy is one of the promising methods for developing high performance alloy for next-generation small-diameter stents.

研究分野：金属材料工学

キーワード：バルーン拡張型ステント Co-Cr-W-Ni合金 機械的特性 微細組織制御 塑性変形挙動 析出挙動

### 1. 研究開始当初の背景

今日の医療分野では、患者の肉体的・精神的負担の少ない低侵襲性医療の実現が求められている。ステント留置術は、心筋梗塞等の循環器系疾患の治療方法として広く行われている手法であり、開胸手術の必要がない、低侵襲性医療の一種である。その中でも、最も術数が多い冠動脈ステント留置術には、金属製バルーン拡張型ステントが用いられる。バルーン拡張型ステントに用いられる金属材料は、バルーン拡張時の拡張のしやすさと拡張後の優れた機械的特性の両立といった観点から、高強度・高延性・低降伏応力であることが望ましい。Co-20Cr-15W-10Ni (mass%, CCWN)合金は、低降伏応力かつ優れた強度・延性バランスを有していることから、現在ほぼすべてのバルーン拡張型ステントプラットフォームとして用いられている。冠動脈ステント留置術のさらなる低侵襲化には、バルーン拡張型ステントの小径化、つまり、CCWN合金の低降伏応力を維持した状態での高強度・高延性化が必須である。これは、既存のCCWN合金よりも加工硬化特性が優れた合金を開発する必要があることを意味する。

そこで本研究では、優れた加工硬化特性を示す金属材料として変態誘起塑性/双晶誘起塑性 (TRIP/TWIP)鋼に着目した。CCWN合金は、 $\gamma$ (fcc)相安定化元素を 10mass%含有することで、室温においても $\gamma$ 相を安定化させたCo基合金であるものの、過去の研究から、塑性変形中に $\gamma$ 相から $\epsilon$ (hcp)相への歪み誘起マルテンサイト変態が生じることがわかっている<sup>[1]</sup>。さらに、CCWN合金とFe-Mn系TRIP/TWIP合金では、金属材料の塑性変形挙動を予測する一つの指標である積層欠陥エネルギーの値が近いことが知られている。生体用Co-Cr系合金の一種であるCo-Cr-Mo合金に関する研究においては、MnやSiといった元素を添加することで析出物形成挙動を制御できることが明らかとなっている。これらの知見から、CCWN合金にMnおよびSiを添加し、積層欠陥エネルギーを調整するとともに、加工熱処理中の析出物形成挙動を制御することで、TRIP/TWIP効果を発現する新たなCCWN合金を開発できると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、Ni含有Co-Cr合金における元素機能の観点から従来の規格合金組成にとらわれない、次世代小径ステント用TRIP/TWIP Co-Cr合金の設計・開発を行うとともに、CCWN合金における元素添加が微細組織および諸特性に与える影響を明らかにすることである。本研究では、Co基合金における $\gamma$ (fcc)安定化元素であり、TRIP/TWIP鋼にも含有されるMnをCCWN合金に添加することで積層欠陥エネルギーを調整するとともに、Siを添加することで固溶強化による強度向上を図る。さらに、CCWN合金におけるMnおよびSi添加量と塑性変形挙動および析出物形成挙動との関係を明らかにする。

### 3. 研究の方法

図1に本研究における試料作製および特性評価点・分析のフローチャートを示す。本研究では、Co-20Cr-15W-10Ni(mass%)合金市販材(CCWN合金)をベースとして、4, 6mass%のMnを添加した合金およびMnと0.5mass%のSiを添加した合金を溶製した(as-cast材)。As-cast材に対して、熱間鍛造(as-forged)を行い、さらに溶体化処理(ST)を施すことで均質な組織を有する試料を作製した。さらにST材に対して冷間加工と熱処理による結晶粒微細化(再結晶化処理材)を施した試料を作製した。ST材と再結晶化処理材の機械的特性を引張試験により評価した。微細組織分析は電解抽出法による析出物相分析および電子顕微鏡による組織観察をas-cast材, as-forged材, ST材, 再結晶化処理材それぞれに対して行った。

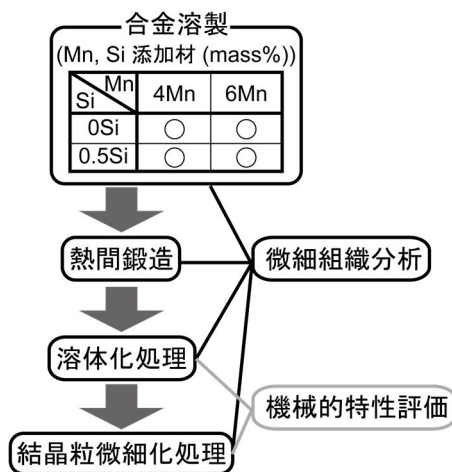


図1 本研究のフローチャート

### 4. 研究成果

図2にas-forged材の組織写真において確認された析出物の面積分率を示す。Mn添加量の増加によって析出物量が減少していることがわかる。さらにSiを添加することで析出物量が増加している。形成された析出物相は、 $\eta$ 相( $M_6X-M_{12}X$ 型, M: 金属元素, X: C and/or N)であった。これらの結果から、CCWN合金におけるMn添加は析出物形成を抑制し、Si添加は析出物形成を促進すると考えられる。先行研究において、8mass%Mn-1, 2mass%Si添加CCWN合金においては、CoWSi型laves相の形成が確認されている。CCWN合金におけるSi添加はSi化合物のみならず、炭・窒化物の形成も促進すると考えられる。As-forged材にて確認された析出物は溶体化処理によって完全に消失し、再結晶化処理材からも析出物は確認されなかった。

ST 材に対して冷間加工を施したのち、1423 ~ 1523 K にて 150 ~ 300 s の条件にて再結晶化熱処理を施し、再結晶化処理材を作製した。図 3 に再結晶化処理条件と平均結晶粒径の関係を示す。1473 K にて 150 s の再結晶化熱処理を施した試料では、合金組成に関わらず平均結晶粒径 10  $\mu\text{m}$  以下の微細結晶粒組織を形成した。過去の研究から、CCWN 合金では、本研究と同様の冷間加工および 1473 K にて 120 s の再結晶化熱処理を施した試料の平均結晶粒径が 12  $\mu\text{m}$  であったことから<sup>[2]</sup>、Mn 添加によって、回復・再結晶後の結晶粒成長速度が遅くなっていることがわかる。ST 材および再結晶化処理材からは、析出物が確認されていないことから、CCWN 合金への Mn 固溶による solute drag 効果によって結晶粒成長速度が遅くなったと考えられる。0.5mass%Si 添加が再結晶挙動に与える影響は確認されなかった。

再結晶化処理材のうち、結晶粒径が 30  $\mu\text{m}$  以下の試料においては、同等の平均結晶粒径を有する CCWN 合金と比較して、機械的特性に大きな変化は確認されなかった。一方で、結晶粒径が 30  $\mu\text{m}$  以上の試料においては、Mn 添加による延性の向上が確認された。しかしながら、Mn 添加量が 4mass% の場合、CCWN 合金と比較して延性の変化量は微量であり、必ずしも延性が向上したとは言えないことから、CCWN 合金において、Mn 添加による延性向上効果を発現させるためには、少なくとも 4mass% よりも多くの Mn を添加する必要があると考えられる。0.5mass%Si 添加材と無添加材を比較すると、一部の試料で強度が向上しているものの、全体として Si 添加によって強度が向上する傾向はみられなかった。

図 4 に、同程度の結晶粒径を有する CCWN 合金と比較して優れた機械的特性を示した Mn および Si 添加材の真応力-真歪み曲線および加工硬化率曲線を示す。試料名における”d”以降の数字は、試料の平均結晶粒径を示している。平均結晶粒径 40  $\mu\text{m}$  前後の試料においては、Mn 添加による延性の向上は確認されているものの、加工硬化挙動は CCWN 合金と同様の挙動を示した。一方で平均結晶粒径 150  $\mu\text{m}$  前後の試料においては、6mass% の Mn を添加することで塑性変形初期から中期にかけて加工硬化率が上昇する、TRIP/TWIP 的な加工硬化挙動を示した。過去の研究において、CCWN 合金の室温における積層欠陥エネルギーは約 20  $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  であり、これは歪み誘起マルテンサイト変態と変形双晶形成の両方が生じる積層欠陥エネルギーの値である。6mass%Mn 添加により積層欠陥エネルギーが上昇し、塑性変形初期から中期にかけて変形双晶形成が優先的に生じるようになったため、加工硬化率が上昇する挙動を示したと考えられる。歪みを導入した試料の組織分析からも、Mn 添加による歪み誘起マルテンサイト変態の発生抑制効果が確認されていることから、積層欠陥エネルギーが上昇したことで変形双晶形成が促進された可能性は高い。

6mass%Mn 添加 CCWN 合金において、粗大結晶粒組織では塑性変形初期から中期にかけて加工硬化率は上昇する優れた加工硬化挙動

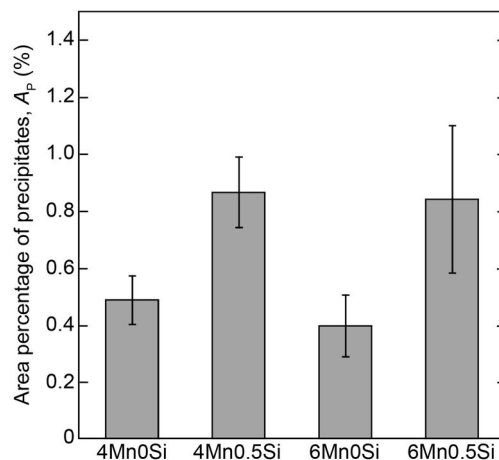


図 2 As-forged 材における析出物面積分率

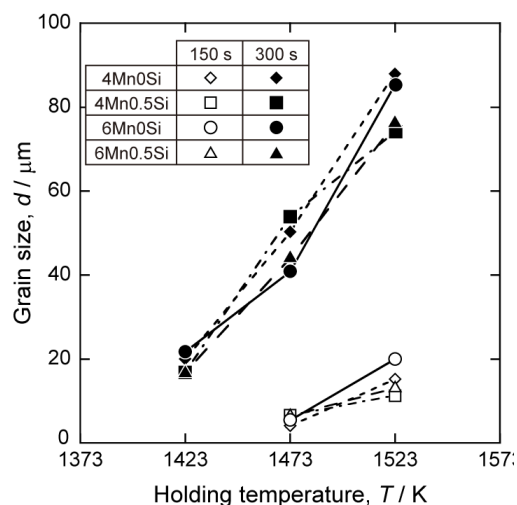


図 3 再結晶化熱処理条件と平均結晶粒径の関係

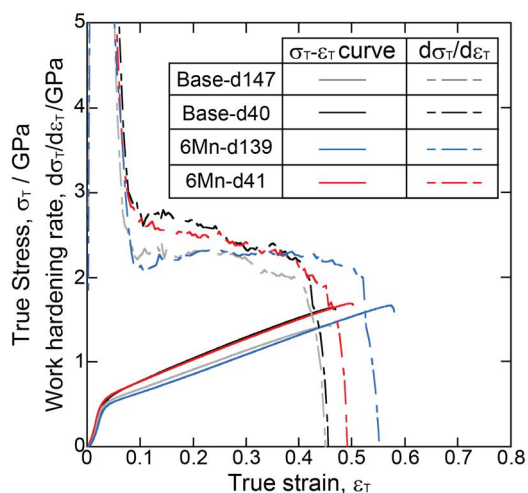


図 4 CCWN 合金および Mn, Si 添加 CCWN 合金の加工硬化特性

を示したのに対し、微細結晶粒組織ではそのような加工硬化挙動を示さなかった原因として見かけの積層欠陥エネルギーの結晶粒径依存性が考えられる。見かけの積層欠陥エネルギーは、結晶粒径が小さいほど上昇することから、微細結晶粒組織においては、Mn 添加の有無に関わらず変形モードが歪み誘起マルテンサイト変態や変形双晶形成からすべり変形に変化した可能性が高い。

図5にCCWN合金と6mass%Mn添加CCWN合金の降伏応力と結晶粒径の関係をまとめた図を示す。6mass%Mn添加材は、CCWN合金と比較して、ホールペッチ係数が低いことがわかる。このことから、CCWN合金におけるMn添加は、合金の低降伏応力化に有効であることが示唆された。CCWN合金においては、転位運動の障壁となる交差した積層欠陥が多く観察されたが、Mn添加CCWN合金においては、交差した積層欠陥がほとんど観察されなかった。これは、Mn添加による積層欠陥エネルギーの上昇によってしたがって、結晶粒径が同程度である場合、Mn添加CCWN合金は、CCWN合金と比較して降伏応力が低下したと考えられる。

本研究で得られた成果を以下にまとめた。

- (1) CCWN合金におけるMn添加は、加工熱処理時の炭・窒化物形成を抑制する。さらに、高延性化、低降伏応力化、TRIP/TWIP的塑性変形挙動の発現に有効であると考えられる。
- (2) CCWN合金におけるSi添加は、加工熱処理時の炭・窒化物形成を促進する。さらに、高強度化に有効である可能性が示唆されたが、0.5mass%程度の微量添加の場合は必ずしも強度が向上しないことが明らかとなった。
- (3) Mn添加による積層欠陥エネルギーの上昇により、塑性変形中の $\gamma$ 相から $\varepsilon$ 相への歪み誘起マルテンサイト変態の発生および積層欠陥の交差が抑制された。これらのことから、Mn添加により延性が向上し、降伏応力が低下したと考えられる。

本研究の成果より、CCWN合金へのMn添加が次世代小径ステント用金属材料の開発における一つの有力な手法であることが明らかとなった。しかしながら、バルーン拡張型ステントのストラット径が $100\mu\text{m}$ 以下であることを考慮すると、本研究において、CCWN合金と比較して優れた機械的特性を示したMn, Si添加CCWN合金の結晶粒径は粗大である。今後の展望として、結晶粒径 $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度の微細結晶粒組織においても優れた機械的特性を示すことができるよう、合金組成のさらなる検討が必要である。加えて、ステント用金属材料の開発といった観点から、CCWN合金におけるMnおよびSi添加が耐食性に及ぼす影響の調査も行う必要がある。

#### 参考文献

- [1] K.Ueki et al.: *Metal. Mater. Trans. A*, 2018, vol. 49, pp. 2393–2404.
- [2] K. Ueki et al.: *Mater. Sci. Eng. A*, 2019, vol. 766, article number 138400.

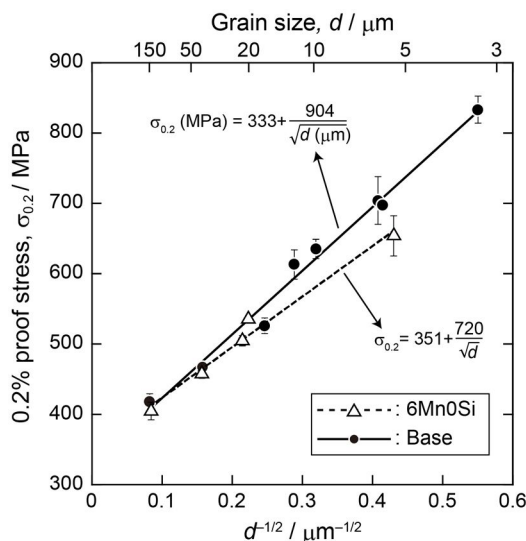


図5 CCWN合金および6mass%Mn添加合金における降伏応力と結晶粒径の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ueki Kosuke, Yanagihara Soh, Ueda Kyosuke, Nakai Masaaki, Nakano Takayoshi, Narushima Takayuki	4. 巻 62
2. 論文標題 Improvement of Mechanical Properties by Microstructural Evolution of Biomedical Co?Cr?W?Ni Alloys with the Addition of Mn and Si	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 229 ~ 238
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2020300	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueki Kosuke, Yanagihara Soh, Ueda Kyosuke, Nakai Masaaki, Nakano Takayoshi, Narushima Takayuki	4. 巻 1016
2. 論文標題 Improvement of Strength and Ductility by Combining Static Recrystallization and Unique Heat Treatment in Co-20Cr-15W-10Ni Alloy for Stent Application	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 1503 ~ 1509
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.1503	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 平野涼、植木洸輔、成島尚之、仲井正昭
2. 発表標題 生体用Co-Cr-W-Ni合金における加工熱処理プロセスによるバイモーダル組織形成と機械的特性評価
3. 学会等名 公益社団法人 日本金属学会 2020年春期(第 166回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 植木洸輔、笠松初香、上田恭介、小泉雄一郎、魏代修、千葉晶彦、成島尚之
2. 発表標題 電子ビーム積層造形法により作製した生体用Co-Cr-Mo合金の逆変態熱処理による結晶粒微細化と晶析出物相の関係
3. 学会等名 公益社団法人 日本金属学会 2020年春期(第 166回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kosuke Ueki, Soh Yanagihara, Kyosuke Ueda, Masaaki Nakai, Takayoshi Nakano and Takayuki Narushima
2. 発表標題 Improvement of Strength and Ductility by Combining Static Recrystallization and Unique Heat Treatment in Co-20Cr-15W-10Ni Alloy for Stent Application
3. 学会等名 THERMEC'2021, INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------