

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870050

研究課題名(和文) 超高密度格子欠陥の導入に基づく生体用Co-Cr合金の組織制御と塑性変形機構の解明

研究課題名(英文) Microstructure control of biomedical Co-Cr alloy by introducing high density of lattice defects

研究代表者

山中 謙太 (Yamanaka, Kenta)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30727061

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超高密度格子欠陥の導入に基づいた新しい組織制御手法により、高い引張強度・疲労特性を有する生体用Co-Cr合金の作製に取り組んだ。多パス熱間圧延により作製したCo-Cr-Mo合金に対しX線回折ラインプロファイル解析及び電子顕微鏡観察により格子欠陥の導入を定量的に評価し、強化メカニズムについて検討した。その結果、上記組織制御による高強度化は熱間加工中の動的再結晶に起因した結晶粒微細化や転位密度の増加のみでは説明できず、熱間加工温度においても極めて低い積層欠陥エネルギーに起因した積層欠陥の導入が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we present a novel concept for strengthening biomedical Co-Cr alloys by introducing high density of lattice defects. A high tensile/fatigue strength was obtained in Co-Cr-Mo alloy specimens prepared with multipass hot rolling. Using X-ray diffraction line profile analysis, we demonstrated that the overall strengthening achieved in the proposed process cannot be explained by considering grain refinement and dislocation densities and revealed a significant contribution of stacking faults in the developed alloys.

研究分野：材料加工・組織制御工学

キーワード：生体用Co-Cr合金 熱間加工 転位組織 放射光回折 ラインプロファイル解析 マルテンサイト変態力学特性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生体用 Co-Cr 合金は耐食性・耐摩耗性に優れることから、人工関節や歯科材料をはじめとして生体医療分野において幅広く使用されている。しかしながら、人工股関節では摩耗粉の生成に起因した炎症・骨吸収が起こる場合があり、近年の大規模なリコールも記憶に新しい。また、使用寿命も 10 年程度であり、苦痛を伴う再置換手術が必要であった。したがって、長期間安全に使用できる「超高寿命型人工関節」の開発が強く求められており、耐久性に直結する耐摩耗性・疲労強度の改善は当該合金における重要な課題である。

研究代表者らは、生体用 Co-Cr 合金が 1273 K 以上の熱間加工温度においても極めて低い積層欠陥エネルギーを有することを明らかにした。その結果、動的再結晶により著しい結晶粒微細化が可能であることを見出す一方、熱間加工条件によっては転位、変形双晶等の「格子欠陥」を高密度に導入可能であることを明らかにした。このうち、後者の「超高密度格子欠陥材」は高強度を有するとともに優れた延性を示すことから当該合金における新たな組織制御指針として期待されているが、強化メカニズムや疲労特性等の実用上重要な材料特性への影響については十分に理解されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、生体用 Co-Cr 合金の熱間加工において導入される格子欠陥を定量的に評価し、引張特性・疲労特性等の材料特性との関係を明らかにすることで、超高密度格子欠陥の導入に基づいた新規な材料設計指針の確立と超高密度格子欠陥材の結晶塑性に関する学理の構築を目的とした。

3. 研究の方法

研究代表者らがこれまでに確立してきた加工プロセスを基に Co-Cr 合金の熱間加工を行った。具体的には、合金組成は Co-28Cr-(6Mo or 9W)-C-N (wt.%) 系とし、熱間鍛造・圧延・伸線により試料を作製した。得られた熱間加工材の転位組織について、X 線回折ラインプロファイル解析を用いた定量評価を行った。測定の一部については大型放射光施設 SPring-8 にて実施し、電子線後方散乱回折 (EBSD) 及び透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた組織観察も行った。上記の組織解析結果をマクロな力学特性と関係付け、体系化することにより、超高密度格子欠陥材の形成とその塑性変形の本質を理解することを目指した。

4. 研究成果

3 年間の研究期間を通して概ね当初の計画通り研究が遂行され、研究目的に対して有益な知見を得ることができた。

本研究では結晶粒内への格子欠陥 (転位、積層欠陥等) を導入するため、多パス熱間加工プロセスを提案し、実験を行った。具体的

には、加熱温度 1473 K にて Co-Cr-Mo 系合金及び Co-Cr-W 系合金の多パス熱間圧延を行った。図 1 に得られた熱間圧延材の室温引張特性を示す。横軸は累積圧延率 (r) から求めた相当ひずみ (ϵ_{eq}) であるが、加工量の増加とともに著しく高強度化し、 $r=90\%$ ($\epsilon_{eq}=2.66$) では 1400 MPa と極めて高い 0.2% 耐力が得られた。この値はこれまで文献等で報告されている当該合金の引張特性や ASTM 規格値 (>700 MPa) と比較して十分に高い値である。破断伸びも 10% を超えており、本プロセスにより優れた力学特性が得られることが明らかになった。

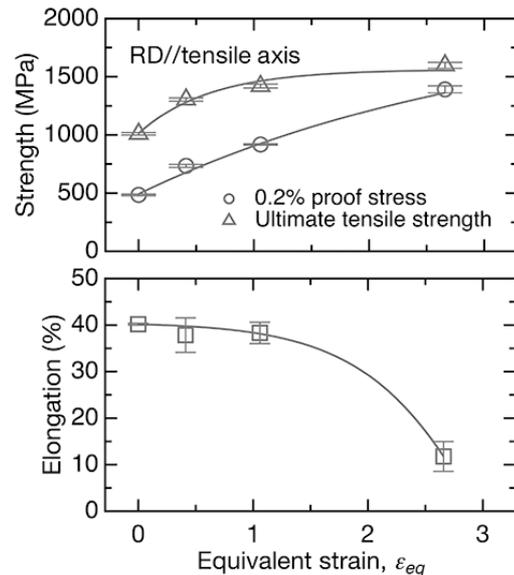


図 1 多パス熱間圧延により作製した Co-28Cr-6Mo-0.13N 合金板材の室温引張特性

図 2 に Co-28Cr-6Mo-0.13N 合金熱間圧延材の SEM-BSE (反射電子) 像を示す。初期組織は焼鈍双晶を多く含む等軸組織であったが、累積圧延率 (r) の増加に伴い結晶粒組織が不明瞭になり、格子欠陥の導入が示唆された。EBSD による組織解析ではいずれも fcc 構造の γ 相からなる組織であった。また、結晶粒径は初期組織において 128 μm であったのに対し、 $r=90\%$ では 39 μm まで微細化されており、小角粒界の導入も観察された。これらは熱間圧延中に結晶粒微細化と格子欠陥の導入が同時に起こることを示しており、動的再結晶の発現を示唆する結果である。なお、 σ 相・炭化物等の析出物は観察されなかった。

上記の Co-Cr-Mo 合金熱間圧延材について大型放射光施設 SPring-8 における放射光回折実験及びラボ X 線回折測定を実施した。得られた熱間圧延材の回折プロファイルに対して、modified Williamson-Hall/Warren-Averbach 法を用いてラインプロファイル解析を行ったところ、多パス熱間圧延により転位密度が 10^{15} m^{-2} オーダーまで著しく増加することがわかった。しかしながら、結晶粒微細化及び転位の導入のみでは多パス熱間圧延により得られた 0.2% 耐力の増加を説明することができず、当

該材料においてこれら以外の強化機構の寄与が示唆された。

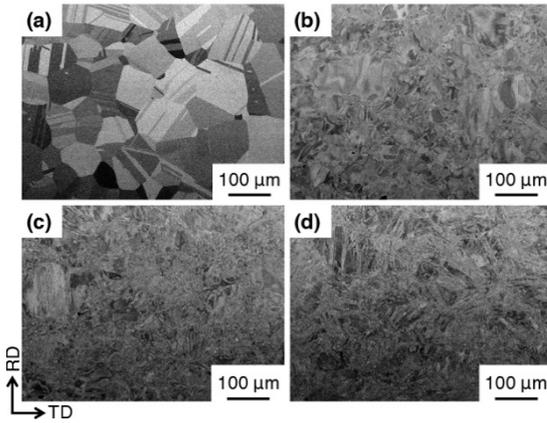


図 2 多パス熱間圧延により作製した Co-28Cr-6Mo-0.13N 合金板材の SEM-BSE 像：(a) 初期組織、(b) $r=30\%$ 、(c) $r=60\%$ 、(d) $r=90\%$

そこで、同じ試料について extended Convolutional Multiple Whole Profile (eCMWP) 法を用いて X 線回折ラインプロファイル解析を行った。eCMWP 法は転位密度や結晶子サイズ、転位の配置パラメータに加えて積層欠陥の形成量も評価することが可能である。図 3 に転位密度及び積層欠陥頻度 (stacking fault probability) の解析結果を示す。上述のように、転位密度は熱間圧延率の増加とともに増加するが、高圧延率では増加率が減少し、 $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 程度の値に収束することが示唆された。一方、積層欠陥頻度は熱間圧延初期にはほぼゼロであるが、 $r=60\%$ 付近から著しく増加し始め、 $r=90\%$ では約 1.6% と、高い値が得られた。fcc 構造を有する Co-Cr-Mo 合金では $\{111\}$ 面上に積層欠陥が導入されることから、この積層欠陥頻度から積層欠陥の平均間隔を見積もった。その結果、 $r=90\%$ における積層欠陥間隔は約 10 nm となった。すなわち、結晶粒内の組織変化に注目すると、圧延初期には転位密度の増加が主に起こるのに対して、圧延率の増加とともに積層欠陥が導入され、高強度化に大きく寄与すると考えられる。また、積層欠陥の導入に起因した強化量を見積もったところ、 $r=90\%$ の試料において 500 MPa 程度と、非常に大きな値となった。以上の組織変化は熱間加工中における転位の拡張として理解することができ、本研究により生体用 Co-Cr 合金を高強度化する上で積層欠陥が重要な役割を果たしていることを世界に先駆けて明らかにすることができた。

なお、引張変形中の in-situ 放射光回折測定及び EBSD 解析により、結晶粒内に導入された格子欠陥はその後の室温変形において起こるひずみ誘起マルテンサイト変態を促進することがわかった。ひずみ誘起マルテンサイト変態は当該合金の力学特性のみならず耐摩耗性においても重要な役割を果たすことが明らかとなっており、合金組成によらない新しい特性制御の可能性が示唆された。

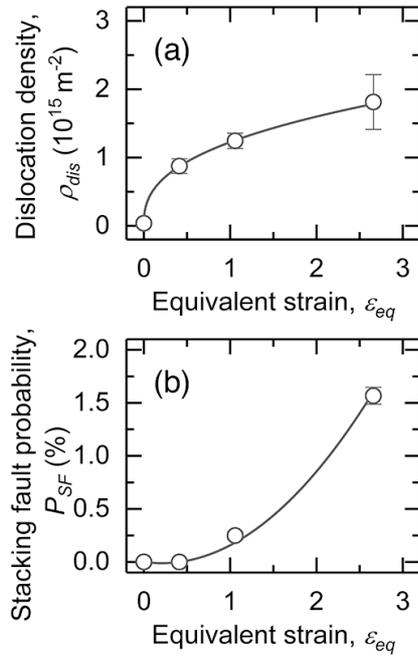


図 3 多パス熱間圧延により作製した Co-28Cr-6Mo-0.13N 合金板材の eCMWP 解析結果：(a) 転位密度、(b) 積層欠陥頻度

さらに、超高密度格子欠陥を導入した多パス熱間加工材の疲労特性を評価した。高周波誘導溶解法により溶製した ASTM F1537 規格に準拠した Co-Cr-Mo 合金の 30 kg インゴットを熱間鍛造・圧延により $\phi 14 \text{ mm}$ の丸棒材とし、応力比 $R=0.1$ の室温疲労試験を実施した。多パス熱間加工により作製した丸棒材の引張試験により得られた 0.2% 耐力は約 1000 MPa であった。比較のため、焼鈍材についても同様に疲労試験を行った。結果を図 4 に示す。当該材料の疲労限 (10^7 サイクル) は焼鈍材よりも 200 MPa 程度高く、本研究で提案した高強度化手法が疲労強度の改善にも有効であることを実証することができた。なお、特に低サイクル側において疲労特性の著しい改善が見られたが、このメカニズムの解明は今後の課題である。これらの材料について 1% 乳酸水溶液中への浸漬試験及び 0.9% NaCl 水溶液中での分極試験では、熱間加工に伴う耐食性の低下は確認されず、本手法が生体用 Co-Cr 合金の高強度化において極めて有用であることが示された。

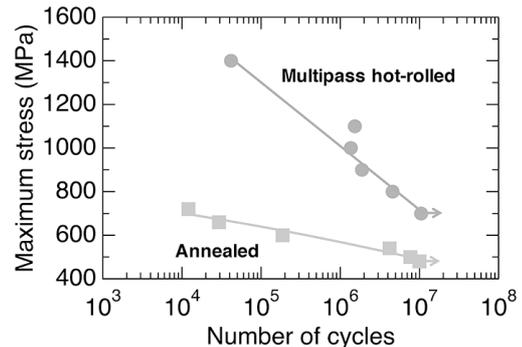


図 4 多パス熱間加工により作製した ASTM F1537 規格に準拠した Co-Cr-Mo 合金丸棒材の室温疲労試験結果

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 14 件)

- ① M. Keyvani, T. Garcin, D. Fabrègue, M. Militzer, K. Yamanaka, A. Chiba, Laser ultrasonic measurements of recrystallization and grain growth in cobalt based super alloys, *Metall. Mater. Trans. A*, 査読有, 48, 2017 年, 2363–2374.
- ② M. Mori, N. Sato, K. Yamanaka, K. Yoshida, K. Kuramoto, A. Chiba, Development of microstructure and mechanical properties during annealing of a cold-swaged Co–Cr–Mo alloy rod, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 査読有, 64, 2016 年, 187–198.
- ③ K. Yamanaka, M. Mori, K. Sato, A. Chiba, Characterisation of nanoscale carbide precipitation in as-cast Co–Cr–W-based dental alloys, *J. Mater. Chem. B*, 査読有, 4, 2016 年, 1778–1786.
- ④ K. Yamanaka, M. Mori, K. Yoshida, K. Kuramoto, A. Chiba, Manufacturing of high-strength Ni-free Co–Cr–Mo alloy rods via cold swaging, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 査読有, 60, 2016 年, 38–47.
- ⑤ K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Developing high strength and ductility in biomedical Co–Cr cast alloys by simultaneous doping with nitrogen and carbon, *Acta Biomater.*, 査読有, 31, 2016 年, 435–447.
- ⑥ K. Yamanaka, M. Mori, K. Ohmura, A. Chiba, Preventing high-temperature oxidation of Co–Cr-based dental alloys by boron doping, *J. Mater. Chem. B*, 査読有, 4, 2016 年, 309–317.
- ⑦ M. Mori, K. Yamanaka, A. Chiba, Cold-rolling behavior of biomedical Co–Cr–Mo alloys: Role of strain-induced ϵ martensite and its intersecting phenomena, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 査読有, 55, 2015 年, 201–214.
- ⑧ M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, S. Tsubaki, K. Satoh, M. Kumagai, M. Imafuku, T. Shobu, A. Chiba, Strengthening of biomedical Ni-free Co–Cr–Mo alloy by multipass “low-strain-per-pass” thermomechanical processing, *Acta Biomater.*, 査読有, 28, 2015 年, 215–224.
- ⑨ M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, A. Chiba, Texture evolution and mechanical anisotropy of biomedical hot-rolled Co–Cr–Mo alloy, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 査読有, 51, 2015 年, 205–214.
- ⑩ K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Assessment of precipitation behavior in dental castings of a Co–Cr–Mo alloy, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 査読有, 50, 2015 年, 268–276.
- ⑪ M. Mori, K. Yamanaka, K. Kuramoto, K. Ohmura, T. Ashino, A. Chiba, Effects of carbon on microstructure, mechanical properties and metal ion release of Ni-free Co–Cr–Mo alloys containing nitrogen, *Mater. Sci. Eng. C*, 査読有, 55, 2015 年, 145–154.
- ⑫ K. Yamanaka, M. Mori, K. Yamazaki, R. Kumagai, M. Doita, A. Chiba, Analysis of fracture mechanism of Ti–6Al–4V alloy rod after spinal instrumentation surgery, *Spine (Phila Pa 1976)*, 査読有, 40, 2015 年, E767–E773.
- ⑬ K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Surface characterisation of Ni-free Co–Cr–W-based dental alloys exposed to high temperature and the effects of silicon addition, *Corros. Sci.*, 査読有, 94, 2015 年, 411–419.
- ⑭ K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Effects of carbon addition on mechanical properties and microstructures of Ni-free Co–Cr–W-based dental alloys, *Interface Oral Health Science 2014*, 査読有, 2015 年, 225–236.

〔学会発表〕 (計 24 件)

- ① 山中 謙太, 森 真奈美, 佐藤 成男, 千葉 晶彦, X 線回折ラインプロファイル解析を用いた生体用 Co–Cr–Mo 合金の高強度化メカニズムとひずみ誘起マルテンサイト変態挙動の評価, 日本鉄鋼協会第 173 回春期講演大会シンポジウム「中性子・X 線回折、散乱法による金属ミクロ組織解析の課題と展望」, 東京, 2017.3.15. (招待講演)
- ② K. Yamanaka, M. Mori, S. Sato, A. Chiba, A Novel Strengthening Strategy Using Stacking Faults for Biomedical Co–Cr–Mo Alloys, TMS 2017 Annual Meeting & Exhibition, San Diego, California, USA, 2017.2.26–3.2.
- ③ 山中 謙太, 森 真奈美, 千葉 晶彦, 生体用 Co–Cr 系鑄造合金の C, N 同時添加による高機能化, 東北大学金属材料研究所共同ワークショップ, 日本バイオマテリアル学会東北地域講演会「バイオマテリアル研究若手交流会」, 仙台, 2016.9.26. (招待講演)
- ④ 山中 謙太, 加工プロセスを駆使した生体用 Co–Cr 合金の組織制御と高機能化, 日本金属学会 2016 年秋期 (第 159 回) 講演大会, 大阪, 2016.9.21–23. (日本金属学会奨励賞受賞講演)
- ⑤ 佐藤 奈々絵, 森 真奈美, 山中 謙太, 吉田 和男, 倉本 浩二, 千葉 晶彦, 冷間スウェージ加工後の生体用 Co–Cr–Mo 合金の焼鈍熱処理における組織と機械的特性の変化, 日本金属学会 2016 年秋期 (第 159 回) 講演大会, 大阪,

- 2016.9.21-23.
- ⑥ 森 真奈美, 山中 謙太, 佐藤 成男, 椿 真貴, 佐藤 こずえ, 熊谷 正芳, 今福 宗行, 菖蒲 敬久, 千葉 晶彦, 高密度格子欠陥組織を有する生体用 Co-Cr-Mo 合金の引張変形におけるひずみ誘起マルテンサイト変態挙動, 日本金属学会 2016 年秋期 (第 159 回) 講演大会, 大阪, 2016.9.21-23.
 - ⑦ K. Yamanaka, M. Mori, K. Yoshida, K. Kuramoto, A. Chiba, Processing, Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo Alloy Rods for Spinal Instrumentation Surgery, PRICM9, Kyoto, Japan, 2016.8.1-5.
 - ⑧ 山中 謙太, 森 真奈美, 吉田 和男, 倉本 浩二, 千葉 晶彦, 熱間加工による高強度 Co-Cr-Mo 合金ロッド材の試作と組織・力学特性の評価, 日本金属学会春期講演大会, 東京, 2016.3.23-25.
 - ⑨ K. Yamanaka, M. Mori, K. Yoshida, K. Kuramoto, A. Chiba, K. Yamazaki, Development of High-strength Co-Cr-Mo Alloy Rods for Spinal Instrumentation Surgery, Materials Science & Technology 2015, Columbus, Ohio, USA, 2015.10.4-8.
 - ⑩ M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, A. Chiba, Assessment of Microstructures and Mechanical Behavior of Hot-rolled Co-Cr-Mo Alloys, Materials Science & Technology 2015, Columbus, Ohio, USA, 2015.10.4-8.
 - ⑪ 山中 謙太, 森 真奈美, 倉本 浩二, 大村 和世, 千葉 晶彦, 生体用 Co-Cr-Mo-N 合金の組織、力学特性およびイオン溶出挙動に及ぼす C 添加の影響, 日本金属学会 2015 年秋期 (第 157 回) 講演大会, 福岡, 2015.9.16-18.
 - ⑫ 森 真奈美, 山中 謙太, 佐藤 成男, 千葉 晶彦, X 線ラインプロファイル解析による生体用 Co-Cr-Mo 合金の熱間圧延組織の評価と力学特性との関係, 日本金属学会 2015 年秋期 (第 157 回) 講演大会, 福岡, 2015.9.16-18.
 - ⑬ 千葉 晶彦, 陳 研, 小泉 雄一郎, 山中 謙太, 李 云平, ハニ ハイダー, 人工股関節シミュレーターによるメタルオンメタルタイプ Co-Cr-Mo 合金製人工股関節の摩耗挙動に及ぼす炭素添加の影響, 日本金属学会 2015 年秋期 (第 157 回) 講演大会, 福岡, 2015.9.16-18.
 - ⑭ 山中 謙太, 森 真奈美, 千葉 晶彦, 生体用 Co-Cr-Mo 合金の冷間圧延における組織発達過程と加工硬化挙動, 平成 27 年度塑性加工春季講演会, 横浜, 2015.5.29-31. (優秀論文講演奨励賞受賞)
 - ⑮ 森 真奈美, 山中 謙太, 千葉 晶彦, 生体用 Co-Cr-Mo 合金の熱間圧延における組織・力学特性の変化と強化メカニズム

の検討, 平成 27 年度塑性加工春季講演会, 横浜, 2015.5.29-31.

- ⑯ 山中 謙太, 森 真奈美, 倉本 浩二, 千葉 晶彦, 高 Cr 高 N 含有 Co-Cr-W 合金の力学特性に及ぼす C 添加の影響, 日本歯科理工学会, 仙台, 2015.4.11-12.
- ⑰ M. Mori, K. Yamanaka, A. Chiba, Evolution of cold-rolled microstructure and mechanical properties of biomedical Co-Cr alloys, TMS 2015 Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, USA, 2015.3.15-19.
- ⑱ K. Yamanaka, M. Mori, A. Chiba, Nanostructured Co-Cr alloys for biomedical applications, Materials Science and Technology 2014, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2014.10.12-16.
- ⑲ M. Mori, K. Yamanaka, A. Chiba, Strengthening mechanism of biomedical Co-Cr-Mo alloy prepared by thermomechanical processing, Materials Science and Technology 2014, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2014.10.12-16.
- ⑳ 山中 謙太, 森 真奈美, 吉田 和男, 千葉 晶彦, 倉本 浩二, 山崎 健, 熊谷 瑠里子, 土井田 稔, 脊椎固定用 Ti-6Al-4V 合金ロッドの折損原因の検討と高強度 Co-Cr 合金ロッドの開発, 日本金属学会, 名古屋, 2014.9.24-26.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山中 謙太 (Yamanaka, Kenta)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 30727061