

氏名	もりまなみ 森真奈美
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）材料システム工学専攻
学位論文題目	生体用 Co-Cr 合金の塑性変形挙動と力学特性に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 千葉 晶彦 東北大学教授 新家 光雄 東北大学教授 古原 忠 東北大学准教授 小泉雄一郎

論文内容要約

第1章 序論

Co-Cr 合金は耐摩耗性、耐食性、生体適合性、高弾性特性に優れているため、人工股関節・膝関節を始めとした整形外科用器具として使用されている。さらに、高剛性特性を有することから循環器系ステント用材料としても注目されており、生体用金属材料として重要性は増しつつある。整形外科用器具では耐久性や強度が求められることから Co-Cr 合金の高強度化や疲労強度の向上は重要な課題の 1 つである。近年、熱間鍛造を用いて結晶粒が 1 μm 以下にまで超微細化することで、著しい高強度化が可能であることが報告されている。ところが、均一な超微細粒組織を得るために一度に 60% 程度のひずみを付加する必要があり、鍛造荷重や被加工材の形状によっては本手法を適用することが困難な場合が多く、応用範囲が限定される。一方、ステント材へ応用する場合には厚さ数 mm 以下の板材が必要となるため、圧延加工等に耐えられる塑性加工性が必要である。特に板厚精度の点からは冷間加工が必須であるが、Co-Cr 合金は塑性加工性が非常に乏しいことから、このような用途には Ni を 10–37% 程度含んだ合金が使用されている。しかしながら、Ni はアレルギーや発がん性の原因物質とされており、生体に対してより安全な Ni フリー Co-Cr-Mo 合金が求められている。

このような背景から、本論文は Ni フリー Co-Cr-Mo 合金の力学特性および冷間加工性の改善を目的として、冷間圧延における組織変化と熱間圧延による高強度化メカニズムの解明についてそれぞれ詳細に調査したものであり、全 6 章から構成されている。第 1 章では、本研究の背景として生体用 Co-Cr 合金におけるこれまでの研究成果を整理するとともに、(1) 力学特性の改善、特に高強度化および (2) Ni フリー化と優れた冷間加工性の両立の 2 点を課題として挙げた。また、課題解決に重要な本合金系における相変態や変形挙動に関連する項目について概説し、「N 添加した Ni フリー Co-Cr-Mo 合金の冷間圧延性」および「熱間圧延を利用した Co-Cr 合金の高強度化」を本研究のコンセプトとして示した。

第2章 N 添加による生体用 Co-Cr-Mo 合金の冷間圧延性の改善

本章では、N 添加量の異なる Co-29Cr-6Mo (wt%) 合金の冷間圧延を行い、冷間圧延における組織形成メカニズムおよび N 添加の影響について調査した。Co-29Cr-6Mo 合金の構成相は 1173 K 以上で fcc 構造である γ 相、1173 K 未満で hcp 構

造の ε 相がそれぞれ安定であるが、N添加により熱処理後の冷却過程で形成するathermal $\gamma \rightarrow \varepsilon$ マルテンサイト変態を抑制し、室温でも γ 相が準安定的に残留した。その結果、Co-29Cr-6Mo合金の冷間圧延性はN含有量の増加に伴い向上することを見出した。すなわち、N添加による冷間圧延性の改善は初期構成相の変化に起因していると結論付けられた。一方、本章で作製した合金ではいずれも冷間圧延中に γ 相から ε 相へのひずみ誘起マルテンサイト変態が確認された。また、冷間圧延率の増加に伴ってマルテンサイト ε 相と母相である γ 相からなるラメラ組織が形成した。この γ/ε ラメラ組織は冷間圧延の比較的初期から形成するため、本合金ではN添加した場合でも30%程度の冷間圧延率で多数のマクロせん断帯が形成し、破壊の起点となることが明らかになった。以上の結果より、Co-Cr-Mo合金の冷間圧延性に影響を与える組織因子としてマルテンサイト変態、すなわち γ 相の安定性が重要であり、さらなる冷間圧延性の改善には添加元素による γ 相の安定化、あるいは結晶粒微細化によるひずみの均質化（粒界近傍における応力集中の低減）が重要であることが示唆された。

第3章 Co-Cr-Mo合金における冷間圧延組織の発達過程

本章では、NiフリーCo-Cr-Mo合金の冷間圧延組織について、ひずみ誘起マルテンサイト変態に注目して、その発達過程をより詳細に検討した。また、本合金では結晶粒微細化により γ 相を安定化することが知られていることから、本章では初期組織に ε マルテンサイトを含まず、 γ 結晶粒径が50 μmと第2章で使用した試料(300 μm)よりも微細なN添加合金を用いて、結晶粒微細化による冷間圧延性および変形組織への影響についても評価した。その結果、結晶粒径の違いにより冷間圧延性が向上するとともに、冷間圧延組織の発達過程および冷間圧延における加工硬化挙動が変化することを明らかにした。すなわち、前章にて示したように初期結晶粒径が粗大な場合にはマクロなせん断帯が形成し、破壊に至るが、初期組織の微細化によりマクロせん断帯の形成が顕著に抑制された。また、いずれの初期結晶粒径においても冷間圧延における加工硬化メカニズムはひずみ誘起マルテンサイト変態であったが、微細粒組織を用いた本章の結果では破断直前の40%冷間圧延後でも ε マルテンサイトの相分率は50%以下であり、加工硬化挙動は ε 相の形成量とは相関が低いことが明らかとなった。本章では詳細な組織観察結果を基に、ひずみ誘起マルテンサイト変態により形成した板状の ε 相間、あるいはShockley部分転位との交差（相互作用）により局所的に大きなひずみが導入されることを実験的に初めて明らかにし、本合金における加工硬化メカニズムを提案した。

第4章 熱間圧延により作製したCo-Cr-Mo合金の力学特性と高強度化メカニズム

本章では熱間圧延を利用したNiフリーCo-Cr-Mo合金の高強度化について検討した。N添加量の異なるCo-29Cr-6Mo合金の熱間圧延を行い、それに起因した組織および機械的特性の変化を調べるとともに、熱間圧延材の組織を定量的に評価し、高強度化メカニズムについて検討を行った。その結果、 γ 相が安定な温度域において多パス熱間圧延を行うことにより、N添加量に関わらず熱間圧延率の増加とともに著しく高強度化し、90%熱間圧延材では圧延前の2-3倍程度の高い強度が得られた。特に、N添加したCo-Cr-Mo合金では著しく高強度化し、約1400 MPaの0.2%耐力と10%

を超える優れた引張延性の両立が可能であった。これはこれまで報告されている本合金系の強度特性の中で最も高い強度レベルであり、結晶粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微細粒材に相当する強度である。したがって、比較的低い加工率を繰り返し付加する多パス加工法は本合金の高強度化の手法として実用的にも有望であることがわかった。さらに、熱間圧延による結晶粒径および転位密度の変化をそれぞれ電子顕微鏡および X 線回折 (XRD) を用いたラインプロファイル解析を用いて調べ、強化量の定量評価に基づく強化メカニズムの解析を行った。その結果、上記の多パス熱間圧延では結晶粒微細化は顕著ではないものの、 γ 相内に多量に導入された積層欠陥、変形双晶等の面欠陥が強度特性に大きく寄与していることを初めて明らかにし、圧延率が高い場合には面欠陥の導入による強化がより顕著になることを見出した。

第5章 高密度格子欠陥を有する Co-Cr-Mo 合金熱間圧延材の引張変形挙動とひずみ誘起マルテンサイト変態

本章では、熱間圧延により導入された高密度格子欠陥組織を有する Ni フリー Co-Cr-Mo 合金の室温における塑性変形メカニズムの解明に取り組んだ。一般に、塑性変形初期には ϵ 相の形成量が少なく、核生成を含めたひずみ誘起マルテンサイト変態のごく初期における挙動はこれまで実験的に明らかにすることが困難であるが、本研究では母相である γ 相内の転位組織変化に着目し、高輝度な放射光を用いた XRD ラインプロファイル解析と電子顕微鏡観察を相補的に用いることにより引張変形中の転位組織の変化を調査した。その結果、高密度格子欠陥組織を有する Co-Cr-Mo 合金では γ 相中の格子欠陥（拡張転位/積層欠陥）を核生成サイトとして ϵ マルテンサイトが形成することを初めて明らかにするとともに、熱間圧延率により変化する γ 相中の格子欠陥の量・存在状態の違いがひずみ誘起マルテンサイト変態挙動に大きく影響を及ぼすことを見出した。すなわち、本研究の結果は γ 相における初期の格子欠陥の存在状態を制御することで、強度や変形挙動、耐摩耗性に大きな影響を与えるひずみ誘起マルテンサイト変態を制御可能であることを示しており、格子欠陥制御に基づく新たな組織制御指針が示唆された。

第6章 結論

以上のように、本論文では生体用 Ni フリー Co-Cr 合金の冷間圧延性の改善および熱間圧延による高強度化に着目し、研究を行った。その結果、本合金の冷間圧延性の改善には N 添加および初期結晶粒組織の微細化が有効であることを見出すとともに、冷間圧延組織の発達過程を明らかにした。一方、本合金は熱間圧延することにより著しく高強度化し、特に N 添加合金では極めて優れた強度-延性バランスが得られることがわかった。結晶粒径および転位密度の定量結果を基に計算した強化量と実際の降伏強度の間には大きな差があり、結晶粒微細化、転位強化以外の強化機構の寄与が示唆された。さらに放射光を用いた XRD ラインプロファイル解析により高密度格子欠陥組織を有する熱間圧延材の室温引張変形挙動を調査し、ひずみ誘起マルテンサイト変態における核生成を含む ϵ 相の形成過程と母相である γ 相内の格子欠陥の存在状態との関係を明らかにした。本章は本論文の結論であり、塑性加工および力学特性に優れ、人体に対して安全な生体用 Co-Cr 合金の基礎的知見として、本研究を通して得られた結果を総括するとともに、今後の展望について示した。