

人工股関節骨頭材料の開発 Development for Artificial Hip Joint Materials

*千葉晶彦、**高橋修、*能登宏七
Akihiko Chiba, Osamu Takahashi, Koushichi Noto

*岩手大学、**SIIマイクロパーツ (株)
*Iwate University, **SII Micro Parts Inc.

キーワード: Co基合金(Co-based alloy)、Co-Cr基合金(Co-Cr based alloy)、股関節骨頭材料(femoral head articulating materials)、生体材料(biomaterials)

連絡先: 〒020-8551盛岡市上田4-3-5岩手大学工学部福祉システム工学科福祉基盤工学講座
千葉晶彦、Tel.: (019)-621-6349, Fax.: (019)-621-6349, E-mail: a.chiba@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

代表的生体用金属材料であるCo-Cr合金(パイタリウム)は、同じく生体材料として使用されているSUS316L(ステンレス合金)やTi合金に比べて耐摩耗特性に優れているため、人工股関節の骨頭あるいはステム等に使用されている。

現在までに実用化されているCo-Cr基合金は鑄造用と加工用のものに分けられる。鑄造用パイタリウムはMoを5~7%含んだ高Cr(30%)のCo合金で、Co-Cr合金の中で耐食性が最も優れており、孔食、隙間腐食、粒界腐食、応力腐食割れ等は使用上ほとんど問題ないとされているが、鑄造合金であるが故の欠陥、すなわち引け巣や偏析を多く含むため力学的な強度の点で安全性あるいは信頼性に欠けるといふ最大の欠点を有している。このような力学的強度に関する信頼性の確保を図るために、Crの一部をNiで置き換えた加工用パイタリウム(MP35合金: Co-Ni-Cr-Mo合金)合金が開発されている。本合金は耐食性においてもステンレス鋼をしのぎ、耐薬品性においては純Tiと同程度の良好なレベルにまで達している。また、本合金は延性に優れ、冷間加工により強度の改善が可能のため、組成の最適化や加工条件を適当に選択することでステンレス鋼以上の強度を付与することが可能になると予想される。

本研究は、加工用パイタリウムを人工股関節骨頭材料として実用化するために求められる更なる高強度化についての方策を得ることを目的として、加工用パイタリウムの基本組成であるCo-Ni-Cr三元合金の力学的強度特性を調べ、さらに、主要添加元素であるMo、Nbなどが与える強度学的な効果を明らかにする。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

2.1.1 Co-Ni-Cr, Co-Ni-Cr-Mo, およびCo-Ni-Cr-Mo(-Nb, -Fe)合金の作製

99.9%電解コバルト、99.95%電解ニッケル、99.2%電解クロム、99.9%電解鉄、99%モリブデンブリケット、99.8%小塊状ニオブ、および99.5%スポンジチタンを用い、アルゴンアーク溶解法により表1に示す目標組成を有する合計四種類のボタン状インゴット(直径35mm)を作製した。アルゴン溶解は一つのインゴットについて4回繰り返し行い、組成の均一化を図るために、一回終わる毎に反転させて行った。溶解後、真空炉において1323K×24hの均一化熱処理を行い、1.2mm厚の板状試料をワイヤーカット放電加工機により切り出した。平均結晶粒

表1 各種合金の室温および873Kにおける0.2%流動応力($\sigma_{0.2}$)と引っ張り強さ(σ_m)。

合金	R.T		873K	
	$\sigma_{0.2}$	σ_m	$\sigma_{0.2}$	σ_m
Co-34.2Ni-26.6Cr	187	1154	92	571
Co-32.0Ni-24.9Cr-6.4Mo	281	1371	178	925
Co-31.6Ni-24.7Cr-6.3Mo-1.0Nb	361	1470	185	973
Co-31.2Ni-24.4Cr-6.3Mo-2.2Fe	343	1334	180	888

径を100 μ mに揃えるために、15%程度の圧延後、三元合金の場合は1323K \times 48h、四元合金の場合は1323K \times 12h、二種類の五元合金の場合はともに1323K \times 12hの条件で熱処理を行った。このような板状試料から、厚さ1mm、幅3mm、標点間距離16mmの引張試験用試料をワイヤーカット放電加工機により切り出した。06番までエメリー研磨を行なった後、試料表面の加工歪みを除去する目的で電解研磨を行い、最終的な引張試験片とした。電解研磨の条件は電解液の組成がメチルアルコール90vol.%、硫酸vol.%で、液温は室温、電解電圧は13V、電流は1.75A、電解時間は90秒である。

2.1.2 SPRON510合金の試料調整

セイコー電子工業(株)より提供された ϕ 13.5mmのSPRON510合金(化学組成を表2に示す)ロッドから、 ϕ 13.5mm \times 35mmの円柱を切り出し、真空電気炉中にて1323K \times 24hの均質化熱処理を施した。これにより、100 μ m程度の平均結晶粒径を有する組織が得られた。この円柱試料より、厚さ1mm、幅3mm、標点間距離16mmの引張試験用試料をワイヤーカット放電加工機により切り出し、2.1.1.で述べた合金試料の場合と同様な方法で引張試験片を作製した。

2.2 組織観察

透過型電子顕微鏡により、微細組織の観察、および引張変形によって試料に導入された転位の観察を行った。観察用試料はワイヤーカット放電加工機によって引張り試験片の標点部より ϕ 3mmの円板を切りだし、エメリー研磨により0.15mmの厚さとし、ジェット研磨によって最終仕上げを行い作製した。この時のジェット研磨の条件は、電解液の組成がメチルアルコール90vol.%、硫酸vol.%で、液温は室温、電解電圧は13Vである。

2.3 引張試験

引張試験は、真空炉付きのインストロン引張試験機を用い、初期ひずみ速度 $5.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、室温 \sim 1123Kの温度範

囲で行った。

3. 実験結果

3.1 引張試験結果

3.1.1 Co-Ni-Cr3元およびCo-Ni-Cr-Mo4元合金の真応力-真ひずみ曲線

図1(a)はCo-Ni-Cr3元合金試料(以後、3元合金と称する)の室温 \sim 1073Kの温度で引張試験を行った際の真応力-真歪み曲線を示したものである。室温 \sim 973Kの温度では、降伏後に直線的に加工硬化し、破断直前まで真応力-真ひずみ曲線の傾き(加工硬化係数)がゼロになるひずみ領域が現れない。このことは、試験片の標点部全域に塑性不安定領域が形成され難く、くびれなどの局所変形領域が形成されずに破断が起こることを示している。一般的に、このような引張試験にける材料の塑性不安定性は加工硬化挙動が密接に関係する(1)ことが知られているが、このことに関して4章において詳しく考察する。また、773Kの応力-ひずみ曲線には高ひずみ側になると曲線上に

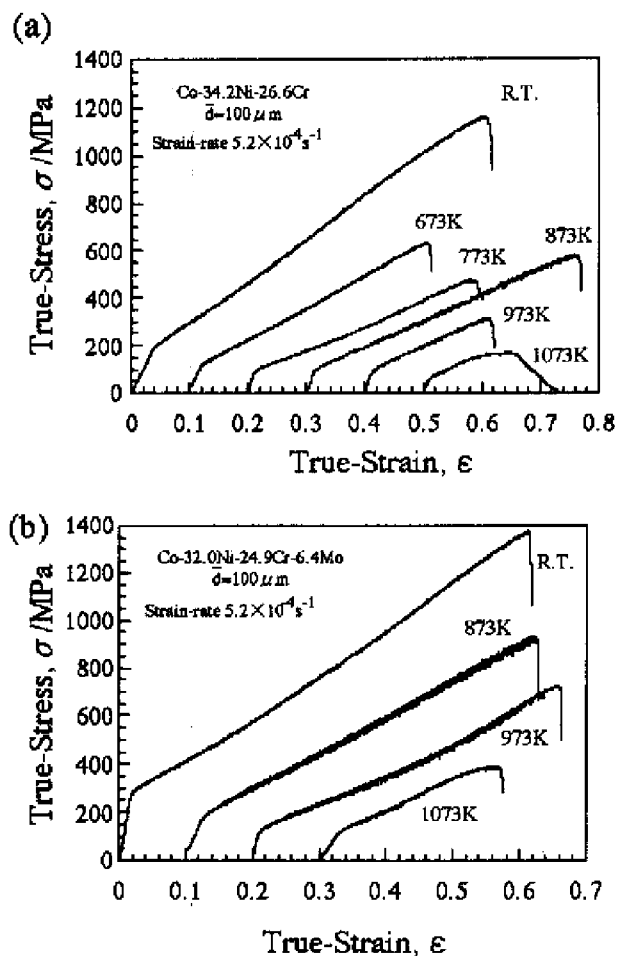


図1 (a)Co-Ni-Cr3元合金および(b)Co-Ni-Cr-Mo4元合金の真応力-真ひずみ曲線。

力の振動（セレーション）が認められる。873Kでこのセレーションはより低ひずみ側から発生し、しかもその応力振幅はひずみとともに大きくなり、破断直前までつづく。1073Kになると降伏直後に直線的に加工硬化するが、次第に放物線的な加工硬化挙動に代わり加工硬化係数がゼロになる定常変形挙動を示した後に破断に達する。表1に3元合金の室温および873Kにおける0.2%流動応力（降伏応力）と引張強さの値を示す。

図1 (b) は3元合金にMoを添加した組成の合金（以後、4元合金と称する）試料の室温～1073Kにおける真応力-真歪み曲線を示している。3元合金と同様に降伏後に直線的な加工硬化を示した後くびれ発生に対応する応力の極大を示さずに破断する。873Kおよび973Kの応力-歪み曲線には、3元合金試料で観測されるセレーションよりも大きな応力振幅のセレーションが認められる。セレーションの応力振幅は873Kにおいて最も大きい。セレーションが発生するひずみは高温（973K）になると低ひずみ側になることが分かる。また、1073Kにおいては降伏後に弱いセレーションを伴いながら直線的に加工硬化するが、次第に放物線的な加工硬化挙動に遷移し、加工硬化係数がゼロを示した直後に破断する。表1に4元合金の室温および873Kにおける降伏応力と引張強さの値を示す。

図2 (a) は図1(a)および(b)に示した3元および4元合金の真応力-真ひずみ曲線から見積もったそれぞれの合金の降伏応力の温度依存性を示した図である。3元合金の降伏応力は温度上昇と共に強度が低下し、負の温度依存性を示すが、773K以上の温度ではわずかではあるが、逆に温度の上昇とともに強度が上昇し、873Kをピークに再び低下する。このような強度にピークが現れる温度領域と、図1 (a) および図1 (b) の真応力-真歪み曲線上に認められるセレーションの現れる温度領域がほぼ一致していること。さらにそのセレーションが始まるひずみ（臨界ひずみ）が温度の上昇とともに低ひずみ側に移行することなどから、応力-歪み曲線上に認められるセレーションは動的歪み時効、いわゆるPortevin-LeChatelier (P-L) 効果に関係して現れる現象であると推察される。一方、表1から分かるように、4元合金、すなわちCo-Ni-Cr合金にMoを添加した合金の強度は室温付近において、3元合金の強度187MPaから281MPaへとおよそ100MPaの強度の上昇が認められる。これはMoの添加により固溶強化されたことを示している。さらに、温度の上昇とともに強度は低下するが、3元合金の場合と同様に、773K～1073Kの温度領域に強度のピークが認められ、

降伏応力の温度依存性は3元合金と同様の傾向を示す。表1より、ピーク強度、すなわち873Kでの強度の値が178MPaであり、3元合金のそれは92MPaであるので、4元合金の場合は約100MPa程度高いことが分かる。室温においても3元合金と4元合金における強度の差が100MPa程度であることを考慮すると、このピーク強度の差はMo添加による固溶強化分がそのま

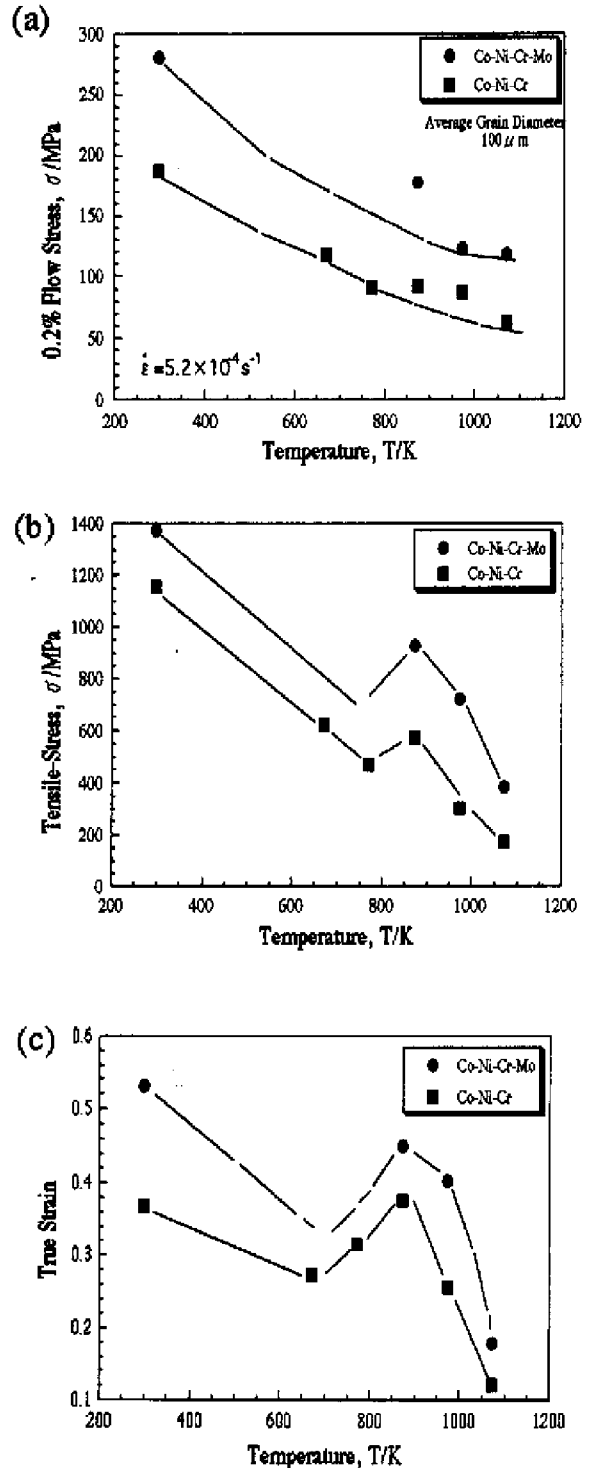


図2 3元および4元合金の(a)降伏応力、(b)最大応力、および(c)伸びの温度依存性。

ま873Kにおいても現れているものと解釈される。図2 (b) は図1 (a) および図2 (b) に示された真応力-真ひずみ曲線から得られた3元および4元合金の引張強さの温度依存性を示したものである。いずれの合金の引張強さも降伏応力の温度依存性と同様な傾向を示す。すなわち、室温から温度上昇とともに強度が低下し、773K以上になると温度上昇に伴い強度が上昇し、873Kで強度のピークを示す。表1にまとめた様に、室温での引張強さは3元合金で1154MPa、4元合金では1371MPaと217MPa増加する。このMo添加による引張強さの増加は降伏応力の増加分(92MPa)の2倍以上である。また、強度のピークを示す873Kでは、3元合金で571MPa、4元合金では925MPaとなり、その増加分は354MPaでありMo添加による降伏応力の増加分(100MPa)の3.5倍以上に相当する。この様に、Mo添加による引張強さの増加は、Mo添加による降伏応力の増加分(固溶強化)と同じではなく、別の強化機構が変形過程で働くことにより、高い引張強さの増加がもたらされたものである。引張強さを決定する強度学的因子の一つは加工硬化性能であり、延性能に変化がない場合は加工硬化性が高いほど引張強さの値は大き

くなる と考えられるので、以上の様なMo添加による引張強さの増加は、Moによる加工硬化性能の向上に起因する。図2 (c) は3元および4元合金の最大応力を示す伸び値の温度依存性を示したものである。強度の温度依存性に認められたと同様に室温から温度の上昇に伴い伸び値が減少するが673Kを越えたあたりから温度の上昇と共に強度が上昇し、ピーク強度を示す温度と同じ873Kで伸び値も最大の伸びを示す。

3.1.2 Co-Ni-Cr-Mo4元組成にNbまたはFeを微量添加した合金の真応力-真ひずみ曲線。

図3(a)および(b)は、それぞれ4元合金にNbを添加した合金(以後Nb添加合金と称する)および4元合金にFeを添加した合金(以後Fe添加合金と称する)の真応力-真ひずみ曲線を示したものである。いずれの合金においても4元合金の場合と同様な傾向が認められる。表1にNbおよびFe添加合金の室温および873Kにおける降伏応力と引張強さの値を示す。

図4(a)は図3(a)および図3(b)に示した真応力-真ひずみ曲線から得られた降伏応力の温度依存性を示したものである。室温と873Kの間のデータがないので全体の傾向を知ることはできないが、4元合金の強度より高いと推察される。すなわち、表1から分かるように、4元合金の降伏応力は、室温と873Kで、それぞれ281MPaおよび178MPaであるのに対して、Nb添加合金のそれは、361MPaおよび185MPa。Fe添加合金のそれは、343MPaおよび180MPaである。したがって、4元合金にさらにNbおよびFeを微量に添加することは降伏強度、特に中温度域(0.5Tm以下:Tmは融点)における降伏強度の向上にとって有利である。さらに、Nbの1mol%添加はFeの2.2mol%添加を凌ぐ強度の上昇が認められることから、Nbは高い固溶強化元素であると言える。図4(b)はNbおよびFe添加合金の引張強さの温度依存性を示したものである。降伏応力の場合と同様に室温と873Kの間のデータがないのでこの間の強度の温度依存性を知ることはできないが、4元合金と同様に、室温から温度上昇するに伴い強度が低下し、873Kの温度で強度のピークを示す傾向(実線で示す)にあると推察される。注目すべきことは、表1から知れるように、4元合金の室温および873Kでの引張強さの値は、それぞれ1371MPaおよび925MPaであるのに対して、Nb添加合金のそれは、1470MPaおよび973MPaでありいずれの値もNb添加合金が大きい。一方、Fe添加合金の室温および873Kでの引張強さの値は、それぞれ1334MPaおよ

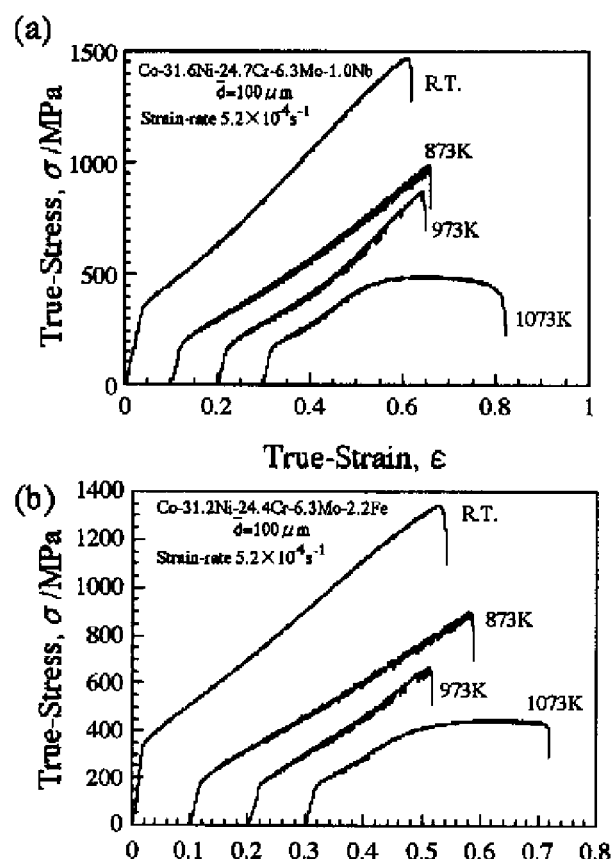


図3 (a)Nb添加合金、および(b)Fe添加合金の真応力-真ひずみ曲線。

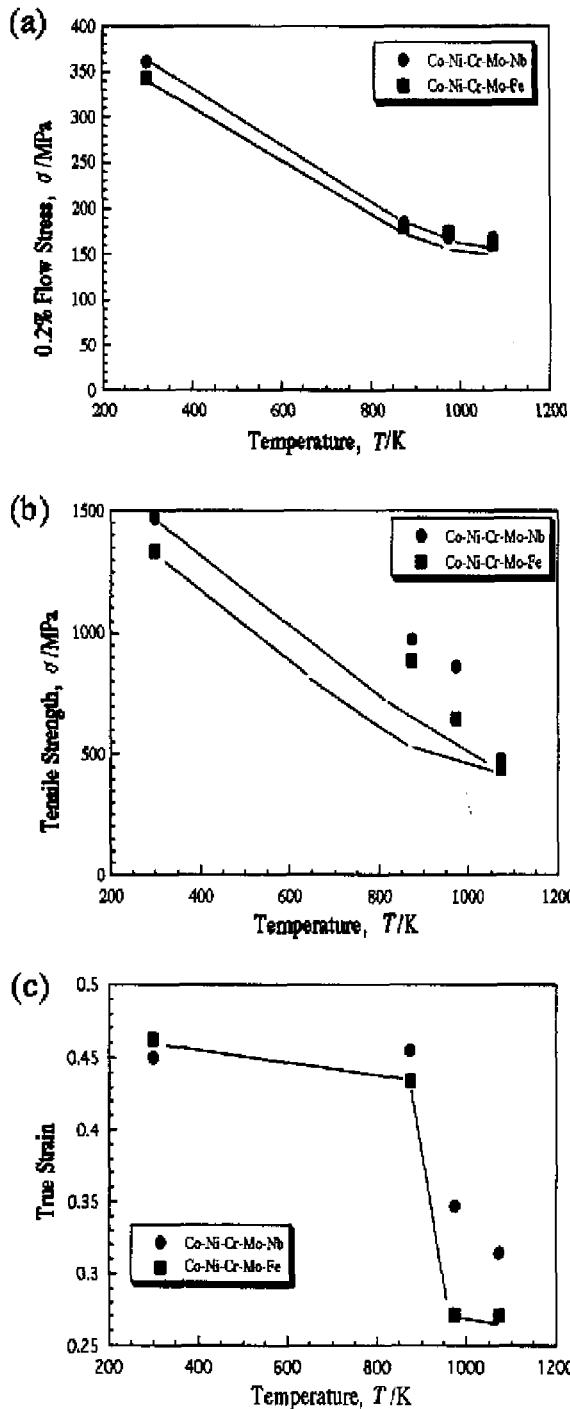


図4 Nb添加合金およびFe添加合金の、(a)降伏応力、(b)最大応力、および(c)伸びの温度依存性。

び888MPaといずれも4元合金の値と大差ないものであり、Fe添加による引張強さの値の向上はほとんど認められない。このことは、Nb添加は固溶強化と加工硬化性の向上に有効であるが、Fe添加は固溶強化に有効であるが、加工硬化性の向上にはあまり有効でないことを示唆している。図4(c)はNb添加およびFe添加合金の最大応力を示す伸び値の温度依存性を示したものである。強度の温度依存性に認められたと同様に強度のピークを示す

873Kまで高い伸びを示すが、それ以上の温度で伸び値が低下する。

3.1.3 Co-Ni-Cr-Mo4元組成にNbおよびFeを複合同時添加した合金の真応力-真ひずみ曲線。

図5は4元合金にNbとFeを複合同時添加した合金（以後、複合同時添加合金 (SPRON510) と称する）の真応力-真歪み曲線を示したものである。室温～1123Kの温度領域で測定し、573Kからは100Kおきの結果を示している。これを見て分かるように、前述した他の合金系と同様に室温から973Kの温度範囲では降伏後に直線的な加工硬化挙動が現れる。773Kでは、高ひずみ領域になると応力-歪み曲線上にセレーションが観察される。温度が上昇すると、そのセレーションはより低ひずみ領域から発生し、973Kでその応力振動の振幅が最も大きくなる。これより、4元系合金にNbとFeの複合同時添加は前述した他の合金系の場合よりも高い温度でセレーションの応力振幅が最大になることが分かる。この様に、4元系合金にNbとFeの複合同時添加はセレーションの応力振幅が最大になる温度を高温側に移行させる効果を有することが分かる。さらに、973Kでは加工硬化係数は500MPaを過ぎたあたりから増加し、以後セレーションを伴いながら直線的に加工硬化し、加工硬化係数がゼロを示さずに破断にいたる。1073Kの応力-歪み曲線では降伏後に直線的な加工硬化挙動が認められるが、400MPa付近から加工硬化係数が上昇し、600MPa付近を過ぎてからは放物線的な加工硬化挙動を示す。その後応力の極大値を示し、さらに歪みの増加と共に応力が降下して破断にいたる。1123Kでは、降伏後に直線的に加工硬化するが、応力

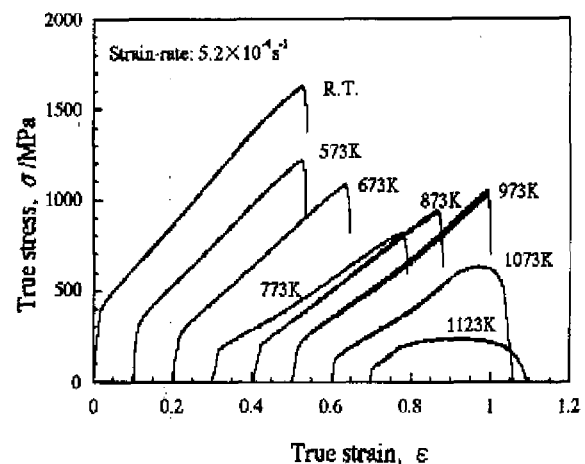


図5 複合同時添加合金 (SPRON510) の真応力-真歪み曲線。

一歪み曲線が鋭く折れ曲がり2段の傾きを持つ直線的加工硬化挙動を示す。2段目の直線的加工硬化領域は変形が進行するにつれて放物線的な曲線に代わり、定常変形挙動を示した後に変形とともに応力が低下して破断にいたる。

複合添加合金(SPRON510合金)の降伏応力の温度依存性および引張強さの温度依存性を、それぞれ図6(a)および(b)に示す。両図中に矢印で示した領域は応力-ひずみ曲線にセレーションが現れた温度領域を表す。両図を見て分かるように、降伏強度および引張強さは温度上昇と共に低下し、773Kで極小を示す。それ以上の温度になると温度上昇と共に増加し、973Kでピークを示した後再び温度上昇と共に低下する。応力-ひずみ曲線上のセレーションは、降伏応力および引張強さが極小になる温度で現れ始め、温度上昇とともにその振幅を次第に増して降伏応力および引張強さが極大を示す温度で最も激しくなる(図5参照)。また、前述したように3元、4元、Nb添加およびFe添加合金では873Kに降伏強度のピークが存在するが、複合添加合金の場合は973Kが降伏強度のピーク温度であり、100K高温側に移行していることが分かる。このように、Co-Ni-Cr-Mo合金にNbとFeを同時に複合添加することにより、NbやFeの単独添加では得られない効果、すなわち強度のピーク温度を高温側に移行させ、また得られる最大強度を著しく高くする効果があることが分かる。図6(c)に示したのは、複合添加合金の最大応力を示す伸び値の温度依存性を示したものである。これを見て分かるように、温度上昇とともに伸び値も上昇し、強度のピークを示す973Kで最大の伸びを示し、それ以上の高温になると伸びが低下する。Fe系およびAl系合金など、これまでP-L効果を発現すると報告されている合金系においては、応力-ひずみ曲線にセレーションが発生する温度領域ではむしろ延性は低下する(1)と報告されているので、本研究の結果は逆の傾向を示しており、注目すべき点である。この点に関しては次章に詳細な考察を行う。

3.2 透過電子顕微鏡観察結果

室温で約10%の引張変形を与えた合金の透過電子顕微鏡(TEM)組織を図7(a)、(b)および(c)に示す。各図はそれぞれ、3元合金、4元合金および複合添加合金のTEM像に対応する。これを見て分かるように、いずれのTEM像においても転位の分布は平面性(Planarity)が高く均一に分布している。これはこれらの合金の積層欠陥エネルギーが低いことを示唆している。また、転位の中には積層欠陥

のフリッジを伴っているのが観察されるがこれは拡張転位であること示している。このことを考慮すると、上述の転位観察結果は、Moを添加した4元合金およびNbとFeの複合添加合金に限らず、Co-Ni-Cr合金においても積層欠陥エネルギーが低いことを示唆するものである。

一方、973Kで同じ変形を与えた際の転位組織を図8に示している。図8(a)に示される様に3元合金では転位の分布の平面性が室温と同様に保たれているが、個々の転位の拡張はほとんど観察されない程度に小さい。転位論によれば、fcc型合金における拡張転位を形成する二つの部分

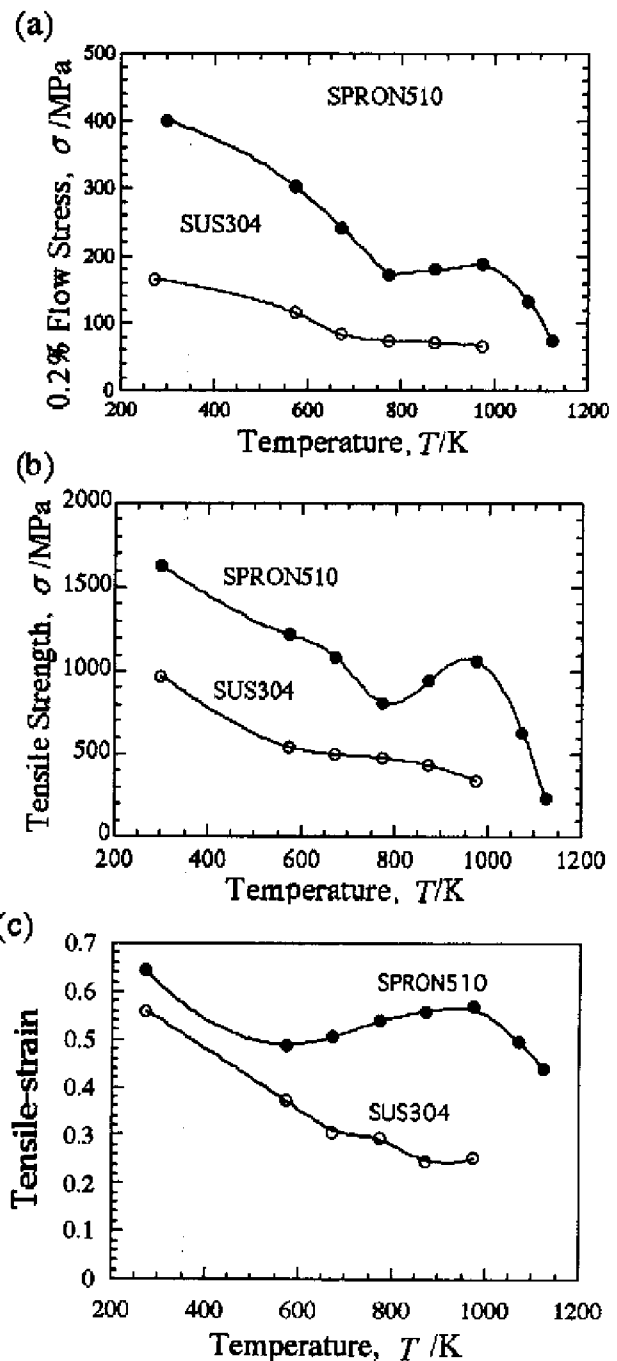


図6 SPRON510合金およびSUS304合金の、(a)降伏応力、(b)最大応力、および(c)伸びの温度依存性。



転位（半転位）の平衡状態での間隔、すなわち積層欠陥の幅と積層欠陥エネルギーの間には次の関係が成立する(4)。

$$\gamma = \mu b_1^2 / (8\pi d_0) \cdot (2 - \nu) / (1 - \nu) \quad (1)$$

ただし、

$$d = d_0 \{1 - 2\nu / (2 - \nu) \cdot \cos 2\phi\} \quad (2)$$

ここに γ は積層欠陥エネルギー、 b_1 は部分転位のバーガース・ベクトル、 μ は剛性率、 ν はポアッソン比、 d は積層欠陥の幅、 ϕ は部分転位に別れない前のもとの転位のバーガース・ベクトルが転位線となす角である。上式より積層欠陥の幅 d が大きくなるほど積層欠陥エネルギー γ が小さくなることが分かる。このことを考慮すると、上述の観察結果は(1)および(2)式から、積層欠陥エネルギーが温度上昇に伴い増加したためか、あるいは積層欠陥エネルギーが一定でも、一般的に剛性率 μ が温度上昇によって低下するため、拡張の幅が小さくなる等の理由が考えられる。図8(b)は4元合金の転位組織を示す。すべり帯に沿って並行に並んだ転位が観察され、一つ一つの転位は広い積層欠陥のフリッジを伴って観察され、室

図7 室温で10%の引張り変形を与えた、(a)3元合金、(b)4元合金、および(c)複合添加合金(SPRON510)の透過電子顕微鏡観察による転位組織。

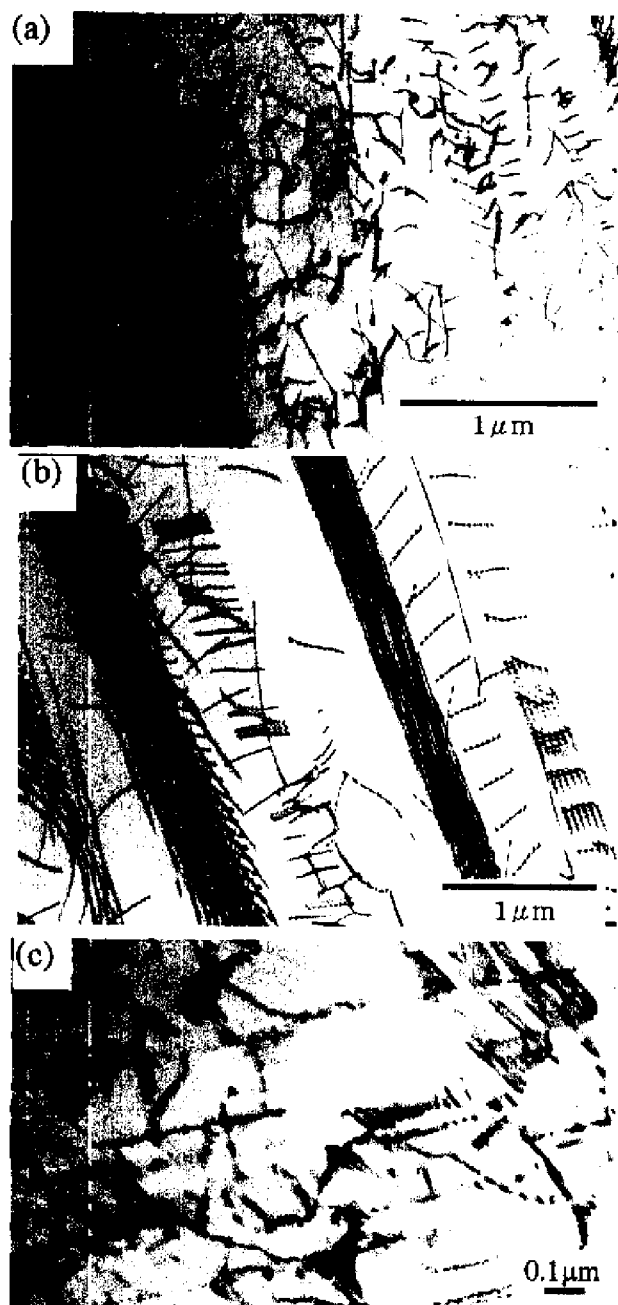


図8 973Kで10%の引張り変形を与えた、(a)3元合金、(b)4元合金、および(c)複合添加合金(SPRON510)の透過電子顕微鏡観察による転位組織。

温で観察される(図7(b)参照)よりも広く、しかも3元合金には認められない広い転位拡張を示している。これは、Co-Ni-Cr合金にMoを添加した効果が発現したものと考えられる。図8(c)は複合添加合金の転位組織である。転位のほとんどは幅の広い積層欠陥のフリッジを伴っており、4元合金と同様に700℃においても転位の拡張幅が大きい。

図9(a)および(b)はそれぞれ、1073Kで行った引張り試験後の(a)3元合金および(b)4元合金の転位組織を示したものである。3元合金(a)では転位がセル構造を形成し、サブグレイン組織に成長し

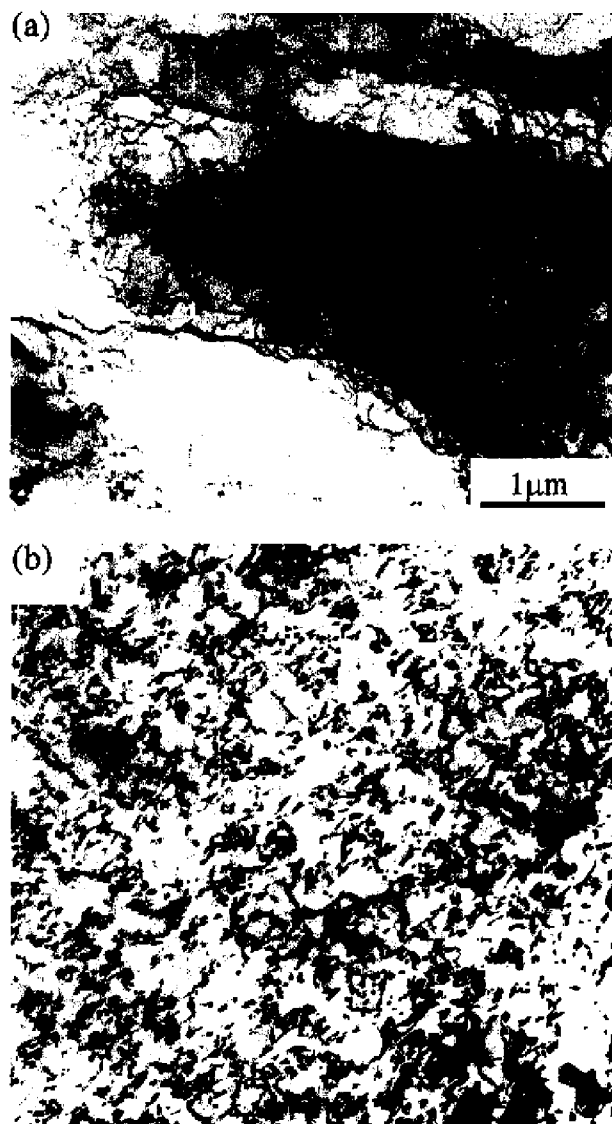


図9 1073Kで行った引張り試験後の、(a)3元合金、および(b)4元合金の転位組織。

ている様子が観察される。このことは、3元合金の1073Kにおける変形では転位の上昇が容易に起こることを示唆するものであり、1073Kの温度では拡張転位が収縮し易いことを意味している。一方4元合金では(b)に示されるように、均一に分布した高密度の転位が観察され、さらに所々に積層欠陥のフリッジが認められる。3元合金に見られるようなサブグレイン組織の形成は認められないことから、転位の上昇運動が抑制されていることが分かる。以上のことから、Moを添加することにより転位の上昇運動が1073Kの高温でも起き難くなることが分かる。これはMoを添加することにより転位の拡張が大きくなり、1073Kにおいても転位の収縮が困難なことを示唆するものである。

4. 考察

4.1 応力-ひずみ曲線のセレーションと

加工硬化

図6(a)および(b)に示したように、複合添加合金においては真応力-真ひずみ曲線にセレーションが現れる温度領域では降伏応力および引張強さが正の温度依存性を示すことが分かった。また、複合添加合金を室温において強加工した後、873K~973Kに保持するとひずみ時効硬化する(10)ことから、真応力-真ひずみ曲線上のセレーションは動的ひずみ時効、いわゆるP-L効果に起因するものであるとしたが、本研究の4元合金と類似した合金組成のMP35N合金においてはセレーションの原因を動的ひずみ時効とみなしていない。そこで、一般的に応力-ひずみ曲線上に観察されるセレーションの発生原因について吟味した上で改めて本研究の合金で観察されるセレーションの原因について考察する。

応力-ひずみ曲線上のセレーションは多くの置換型fcc固溶体合金において認められており、その発生原因として以下の機構が考えられている。

- (i) 動的ひずみ時効(溶質元素と転位、転位と転位の相互作用に起因する)
- (ii) 変形双晶および/またはひずみ誘起マルテンサイト

上記(ii)の機構によるセレーションの例としてFe-Be合金の場合がある。Fe-25mol%Be合金の塑性変形の大部分は変形双晶が活性化されることによって起こることが知られている(11)-(13)。この場合は、本研究で扱ったCo-Ni-Cr系合金と同様に応力-ひずみ曲線上に激しいセレーションが現れると報告されており、セレーションが現れる変形領域で、降伏応力が正の温度依存性を示す。また、加工硬化係数が温度の上昇とともに高くなるなどの特徴が現れることが明らかにされており、本研究の複合添加合金で認められるものと類似している。しかしながら本研究の複合添加合金の塑性変形は基本的に転位のすべりによってもたらされており、塑性変形がほとんど変形双晶によっておこるFe-25mol%Be合金の場合と事情が異なる。複合添加合金の塑性変形は転位のすべり運動が主で、変形の進展に伴い微細な双晶が活性化され、それらの相互作用が加工硬化係数値を高めると考えられるので、むしろ、SUS304鋼、Fe-Mn鋼などのfcc合金に類似していると考えべきである。Fe-Mn鋼の様に変形中に変形双晶が多数活性化される合金でも応力-ひずみ曲線にセレーションが観察されないなど、室温以上の温度領域で変形双晶によるセレーションの発生は観察されていない。本研究の合金では室温の変形において微細な変形双晶が観察されているが、室温において応力-

ひずみ曲線にセレーションが観察されないことから、本研究の合金において観察される応力-ひずみ曲線上のセレーションは変形双晶によるものではなく、動的ひずみ時効に起因すると考えられる。

SinghとDohertyは(5),(14)MP35N合金においても本研究の合金と同様な応力-ひずみ曲線上のセレーションを観察しているが、この原因をひずみ誘起マルテンサイトの形成と関連づけ、動的ひずみ時効との関連性を否定して議論を進めている。本研究の合金においては変形によって微細な変形双晶の形成は認められているが、マルテンサイト相は観察されていない。しかし現段階で変形によって形成されるマルテンサイト相の存在を完全に否定するだけの実験データの蓄積はないが、もし存在するとしても変形双晶に比べ量的に少ないと考えられるので、本研究の合金の場合はセレーションとひずみ誘起マルテンサイト相とを関連づけて議論することは意味がないと考えられる。

4.2 高温での転位拡張

Coは420℃付近に高温相である面心立方構造(fcc)から低温相の最密六法構造(hcp)にマルテンサイト変態により相変態する。また、CoにNiを添加することによりfcc相が安定化され、32mol%以上の添加量で室温以上でもfcc相が安定に存在する(15)-(17)。MoおよびCrはNiと逆の効果を及ぼし、低温相であるhcp相を安定化すると報告されている(18)。このような結晶の相安定性に対する温度および添加元素の効果は平衡相の自由エネルギーの変化として熱力学的に記述される。fcc相中の積層欠陥はfcc相中に形成される厚さ一原子面のhcp相であると考えられるので、hcp相に対するfcc相の相安定性が高いほど積層欠陥エネルギーが高くなり、積層欠陥は形成されにくくなる。反対に、hcp相に対するfcc相の相安定性が低いほど、すなわちhcp相の自由エネルギーとfcc相のそれとが拮抗している場合に積層欠陥エネルギーが低下することになる。以上の議論にしたがえば、Coの積層欠陥エネルギーは温度が上昇するにつれて高くなる。また、Niの添加によっても積層欠陥エネルギーが上昇するため32mol%のNi添加により室温までfcc相が安定になると推察される。Crの添加は積層欠陥エネルギーを低下させる効果を持つので、Co-32mol%2元合金にCrを添加した本研究の3元合金は2元合金よりも積層欠陥エネルギーが低下していると推察される。しかし、温度の上昇によって積層欠陥エネルギーは上昇するので、転位拡張の幅は室温よりも狭くなると考えられ、実験結果と良く一致する。3元合金にさらに積

層欠陥エネルギーを低下させる効果を有するMoを添加すると室温では3元合金よりも一層積層欠陥エネルギーが低下し、拡張転位の拡張幅も広くなると考えられるが、温度の上昇によって積層欠陥エネルギーが高くなると予想されるため転位の拡張幅は温度上昇とともに狭くなると考えられる。しかし、実際の観察結果は図10(c)に示される様に973Kの高温において、むしろ室温で観察される拡張幅以上の広い拡張転位が観察されることから、4元合金、さらに複合添加合金の拡張転位の幅は熱力学的考察から帰結される拡張転位の幅の温度依存性と矛盾する結果になる。

図7および図8の転位観察で明らかになった様に、4元および複合添加合金における転位拡張は室温よりも973Kで観察される転位拡張の方が拡がっており、(1)および(2)式の関係から剛性率 μ が温度上昇とともに低下することを考慮しても室温よりも高温の方が積層欠陥エネルギーが小さくなることが示唆されるが、定性的ではあるが、熱力学的な考察からは4元および複合添加合金の積層欠陥エネルギーが高温において低下するとは考えにくい。

積層欠陥に対する溶質元素の影響には二つの要素があると考えられている(19)。一つは銅、銀合金におけるように積層欠陥のエネルギーを減少させて拡張転位の幅を増加する効果であり、前述した議論はこの効果に対応する。また、もう一つは、溶質原子の偏析効果である。溶質原子が積層欠陥面に偏析する(鈴木効果)だけではなく、積層欠陥の周辺に偏析もしくは規則配列することにより積層欠陥エネルギーを低下させ、転位の拡張幅が増大する。このような効果は、転位の拡張幅が最も増大する温度(973K)において応力-ひずみ曲線のセレーションが激しくなる。すなわち動的ひずみ時効が大きくなるという実験結果と一致している。したがって、高温領域において転位の拡張幅が増大するのは、応力-ひずみ曲線のセレーションが現れる機構と同一の機構によるものであり、拡張転位の積層欠陥面にあるいはその周辺に溶質元素が偏析する結果積層欠陥エネルギーが局部的に低下し、拡張の幅が増大する。その結果、高温領域において拡張転位の収縮が起き難くなり転位の交差すべりあるいは上昇運動が起き難くなり加工硬化性が高くなると解釈できる。

5. まとめ

人工股関節骨頭材料として実用化が期待される加工用パイタリウム(SPRON510合金)の強度特性、および

強度の発現機構について検討した。その結果、Mo添加は耐食性向上だけではなく、強度特性の改善という意味からも重要な因子であることが明らかになった。また、NbのMoとの複合添加は転位の拡張を利用した組織制御を可能にするという意味で実用上無視できない効果を有することが明らかになった。今後人工股関節骨頭としての実用化に向けて、組織と耐摩耗性との関連性、細胞毒性などについても詳細な検討が必要である。

引用文献

- (1) A. H. Cottrell: Phil. Mag., 44(1953), 829.
- (2) S. Miura and Y. Yamauchi: Trans. JIM, 13(1971)82.
- (3) K. P. Gupta, S. B. Rajendraprasad, A. H. Jena and R. C. Sharma: Trans. Indian Inst. Metals, 37(1984)699.
- (4) W. T. Read, Jr.: Dislocations in Crystals (McGraw Hill Book Co., N.Y., 1953), 131.
- (5) A. H. Graham and J. L. Youngblood, Metall. Trans., 1(1970)423.
- (6) R. P. Singh and R. D. Doherty, Metall. Trans., 23A(1992)307.
- (7) K. S. Raghavan, A. S. Sastri and M. J. Marcinkowski, Trans Met Soc AIME, 245(1969)1569-1575.
- (8) W. N. Roberts, Trans Met Soc AIME, 230(1964)372-377.
- (9) Z. Nishiyama, M. Oka and H. Nakagawa, Trans Jap Inst Metals, 6(1965)88.
- (10) 諏訪岳之: 岩手大学修士論文, 1997年
- (11) 諏訪岳之、千葉晶彦: 金属学会講演1995年
- (12) R. P. Singh and R. D. Doherty, Metall. Trans., 23A(1992)321.
- (13) G. F. Bolling and R. H. Richman, Acta Met, 13(1965)709-722.
- (14) G. F. Bolling and R. H. Richman, Acta Met, 13(1965)723-743.
- (15) G. F. Bolling and R. H. Richman, Acta Met, 13(1965)745-757.
- (16) C. Hitzenger and H. P. Karnthaler, Philo. Mag A64(1991)151.
- (17) C. Hayzelden, K. Chattopadhyay, J. C. Barry and B. Cantor, Philo. Mag. A63(1991)461.
- (18) E. de Lamotte and C. Altstetter, Trans. TMS-AIME, 245(1969)651.
- (19) L. Brewer and D. G. Davis: Metall. Trans. A, 15A(1984)67.
- (20) 鈴木 平: 日本金属学会報, 2(1963)174.