

専攻名 物質・材料工学専攻  
学籍番号 201630130  
学生氏名 田崎 亘  
学位名 博士(工学)  
指導教員 土谷 浩一

博士論文題目

Co-Cr-Mo-Ni 合金および Fe-Mn-Si 合金の変形挙動と低サイクル疲労特性に与える相安定性の影響

1. 背景

Co, Cr, Ni, Mo, W 等を主成分とする Co 系合金は優れた強度-延性バランス、加工性、耐酸化・耐食性を有することから生体・医療用材料として広く利用されており [1]、中でも冠動脈狭窄症治療に用いられるバルーン拡張型冠動脈ステントは代表的な用途である。しかし近年では治療後留置したバルーン拡張型ステントの断裂が報告されると共に再狭窄症の原因となりうるということが指摘されており [2]、ステント断裂の予防は喫緊の課題である。岩崎ら [3] はバルーン拡張型ステントに生じる早期のステント破壊について調査を行い、特に屈曲した血管内において繰り返し拍動を受けることによって疲労破壊が生じることを報告している。この結果は低応力・小ひずみ変形に対する高サイクル疲労特性のみならず、大ひずみ変形に対する低サイクル疲労特性の向上が必要であることを示唆している。

2. 研究目的

Co 系合金は低積層欠陥エネルギー合金であり、その積層欠陥エネルギーと母相 (FCC 相) およびマルテンサイト相 (HCP 相) の相安定性に応じて、変形双晶や変形誘起 HCP 変態等の多様な塑性変形様式を示す [4]。変形双晶および HCP 相は FCC 相の{111}面上におけるショックレーの部分転位の運動に伴い形成し共通の素過程を有する。Chalant らは Co-Ni 二元系合金の塑性変形様式と積層欠陥エネルギー、HCP 相の相安定性が低サイクル疲労特性に及ぼす影響について調査を行い、変形様式として 31Ni 合金はひずみ誘起 HCP 変態、33Ni 合金は双晶変形、Co-45Ni は転位すべりが活動すること、および積層欠陥エネルギーの低下および HCP 相の安定化に伴って低サイクル疲労寿命が向上することを報告している [5]。一方、同様に低積層欠陥エネルギー合金であり形状記憶効果を示す Fe-Mn-Si 系合金において、近年澤口らにより引張変形により誘起された HCP 相が圧縮変形により逆変態するという現象が見出された [6]。この現象に着想を得て低サイクル疲労特性に優れた Fe-Mn-Si 系耐疲労合金とその設計指針が報告された。Fe-Mn-Si 系耐疲労合金は交番引張圧縮変形に際し、拡張転位、HCP 相および双晶が FCC 相の{111}面上で可逆的に運動し、疲労変形に際して交差すべりが起きにくく転位が蓄積しにくいことから優れた低サイクル疲労特性を示す。合金設計指針として変形温度が変形誘起 HCP 相の形成しない温度 ( $M_d$ ) の直下となる条件において疲労寿命が向上することが報告されている [6-8]。この条件は Co-Ni 二元系合金を用いた Chalant らの報告とも一致する。これらの報告から、生体・医療用に用いられる Co-Cr 系合金について FCC 相と HCP 相の自由エネルギー差と塑性変形様式の制御により室温~体温近傍で優れた低サイクル疲労特性を有する Co-Cr 系合金の設計が可能であると考えた。本

研究では実用組成に近い Co-Cr 系合金の低サイクル疲労寿命の改善を目的として研究を行った。

### 3. 研究内容

本研究では低サイクル疲労寿命の改善を目的とした Co-Cr 系合金の設計に先立ち、Fe-Mn-Si 系合金で提案された耐疲労合金設計について FCC 相と HCP 相の相安定性、塑性変形様式と積層欠陥エネルギーが低サイクル疲労特性と引張特性に及ぼす影響について変形組織の観点から整理を行った。代表的な Fe-Mn-Si 系形状記憶合金の変形温度を変えることで FCC 相と HCP 相の自由エネルギー差を制御し、 $M_s$  近傍と  $M_d$  直下で発達する引張変形・引張破断・低サイクル疲労破断後の組織について方位解析を用いて調査を行い、引張特性・低サイクル疲労特性の観点から望ましい相安定性で発達する変形組織の特徴を明らかにした。

実用上用いられる Co 系合金には Cr, Mo, W といった HCP 相の自由エネルギーを低下させる元素を多く含む。本研究ではこの問題を踏まえながら CALPHAD 法により組成を制御した Co-Cr 系合金の FCC 相と HCP 相の自由エネルギー差を計算し塑性変形様式の制御を試みた。組成制御を行った合金を作製し実験的に塑性変形様式の確認を行った。引張変形下で発達する微細組織とそれらが引張特性・引張変形挙動に及ぼす影響について組織観察と方位解析結果から考察を行うと共に、Fe-Mn-Si 系合金で発達する変形組織と比較することで高い疲労特性を示しうる組成を明らかにした。

これらの合金について交番引張圧縮の低サイクル疲労試験を行い、FCC 相と HCP 相の相安定性と塑性変形様式の制御による Co-Cr 系合金の低サイクル疲労寿命の改善を実証した。変形挙動と疲労変形下で発達する組織、破面について調査を行い、引張変形後組織、Fe-Mn-Si 系形状記憶合金の引張・疲労変形後組織との比較から、積層欠陥エネルギー、相安定性、微細組織がこれら合金の疲労特性に及ぼす影響について議論した。

組成と相安定性、塑性変形様式に応じて異なる加工硬化挙動を示す本合金について、HCP 相と変形双晶の類似性に基き塑性変形モデルの適用を試みると共に、塑性変形様式と積層欠陥エネルギーが加工硬化挙動に及ぼす影響について議論した。

### 参考文献

- [1] C. A. Sweeney, B. O'Brien, P. E. McHugh and S. B. Leen: *Biomaterials*, 35(1), (2014) 36-48.
- [2] M. Okumura, Y. Ozaki, J. Ishii, S. Kan, H. Naruse, S. Matsui, M. Ishikawa, K. Hattori, T. Gochi, T. Nakano, A. Yamada, S. Kato, S. Motoyama, M. Sarai, Y. Takagi, T. F. Ismail, M. Nomura and H. Hishida: *Circulation Journal* 71(11) (2007) 1669-1677.
- [3] 岩崎清隆, 梅津光生: *可視化情報* 33 (2013) 14-24.
- [4] Rémy and A. Pineau: *Mater. Sci. Eng.* 26 (1976) 123-132.
- [5] G. Chalant and L. Remy: *Acta. Metall.* 28 (1980) 75-88.
- [6] T. Sawaguchi, I. Nikulin, K. Ogawa, K. Sekido, S. Takamori, T. Maruyama, Y. Shiba, A. Kushibe, Y. Inoue and K. Tsuzaki: *Scr. Mater.* 99 (2015) 49-52.
- [7] I. Nikulin, T. Sawaguchi and K. Tsuzaki: *Mater. Sci. Eng. A* 587 (2013) 192-200.
- [8] W. Tasaki, T. Sawaguchi, I. Nikulin, K. Sekido and K. Tsuchiya: *Mater. Trans.* 57 (2016) 639-646.