

# 山梨県若手研究者奨励事業費 研究成果報告書

東北大学金属材料研究所

助教・山中 謙太

## 1 研究テーマ

「準安定性」に着目した構造用金属材料の特性制御に関する研究

## 2 研究の目的

Co-Cr-Mo 合金は人工股関節等の医療機器に用いられている代表的な生体用金属材料の一つである。一方、チタン合金は生体医療分野に加えて航空宇宙分野においても広く使用されている構造用金属材料であり、Ti-6Al-4V 合金はその代表的な合金である。本研究では、これらの合金系を対象に、製品の信頼性や安全性に直結し、今日の材料科学の中心的課題である「高強度と高延性の両立」を実現するための手法を確立することを目的とした。

## 3 研究の方法

上記目的を達成するためのアプローチとして、本研究では上記合金における組織の「準安定性」に注目した。本研究期間では、Co-Cr-Mo 合金については中性子回折を用いて外力下における加工誘起マルテンサイト変態挙動とそれに伴う金属組織の変化について調べた。また、Ti-6Al-4V 合金については、通常の組織観察では定量的な評価が難しい微細な  $\beta$  相を対象に、同様に中性子回折を用いた最先端の解析手法を用いて体積分率と集合組織（結晶方位分布）を評価し、今後の研究を進める上での基礎となる技術開発に取り組んだ。

## 4 研究の成果

### (1) Co-Cr-Mo 合金

供試材として ASTM F1537 規格に準拠した Co-28Cr-6Mo-0.14N (wt.%)合金を使用した。合金試料はこれまで我々の研究グループと Co-Cr-Mo 合金に関する共同研究を行い、国内企業で唯一当該合金素材の実用化に成功している株式会社エイワにて作製した。高周波真空誘導溶解法を用いて溶製したインゴット（約 40 kg）を 1423 K で均質化熱処理後、熱間鍛造により厚さ 15 mm の板材に加工し、1423 K にて焼鈍した。この板材からの引張試験片（評点部  $\phi 6$  mm $\times$ 10 mm）を切り出し、中性子回折実験に供した。

中性子回折実験は日本原子力研究開発機構の大強度陽子加速器施設 J-PARC の工学材料回折装置「TAKUMI (匠)」(BL19) にて行った。図 1 に TAKUMI の

外観を示す。本ビームラインには引張試験装置を設置可能であり、室温及び高温環境下における *in-situ* (その場) 中性子回折測定を行うことができる。本研究では、引張変形挙動に及ぼす相安定性の影響を調査するため、変形温度を 973–1173 K の範囲で変化させて引張変形中のその場中性子回折実験を行った。ひずみ速度は  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  とした。なお、各温度条件において圧縮試験において得られた真応力-真ひずみ曲線を図 2 に示す。

図 3 に 1173 K における引張応力の時間変化と、試験片に図中赤丸で示した応力値 (I–IV) まで引張変形を加えたときの中性子回折パターンを示す。いずれの引張応力においても fcc 構造の  $\gamma$  相の回折ピークのみが観察され、引張変形により加工誘起変態は起こらないことがわかる。 $\gamma$  相の回折ピークは引張応力の増加に伴って回折ピークがブロード化しており、引張変形による結晶子の微細化及び転位密度の増加が示唆された。

図 4 及び図 5 にそれぞれ 1073 K 及び 973 K における引張応力の時間変化と、試験片に図中赤丸で示した応力値 (I–IV) まで引張変形を加えたときの中性子回折パターンを示す。1173 K の場合と同様に  $\gamma$  相の回折ピークがブロード化し、引張変形による転位組

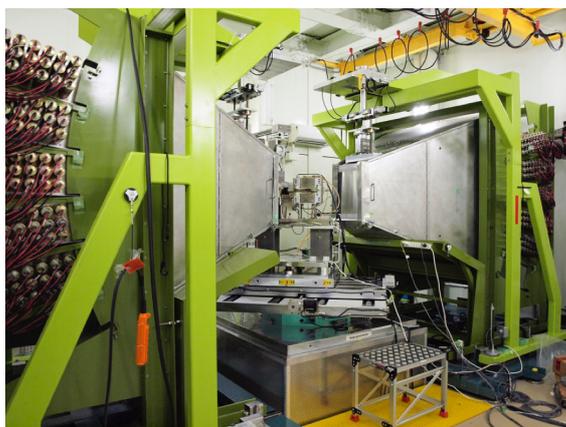


図 1 J-PARC の工学材料回折装置「匠 (Takumi)」(BL19) の外観。J-PARC ウェブページから転載。

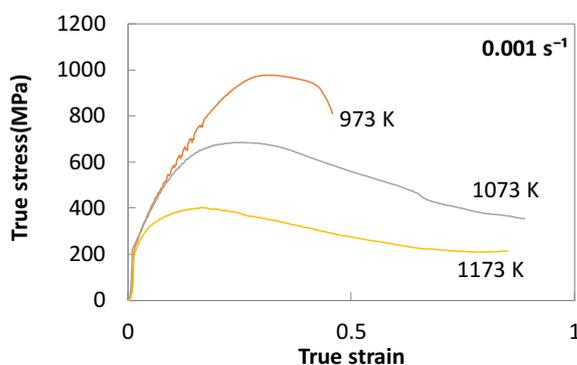


図 2 圧縮試験により求めた Co-Cr-Mo 合金の 973–1173 K における真応力-真ひずみ曲線

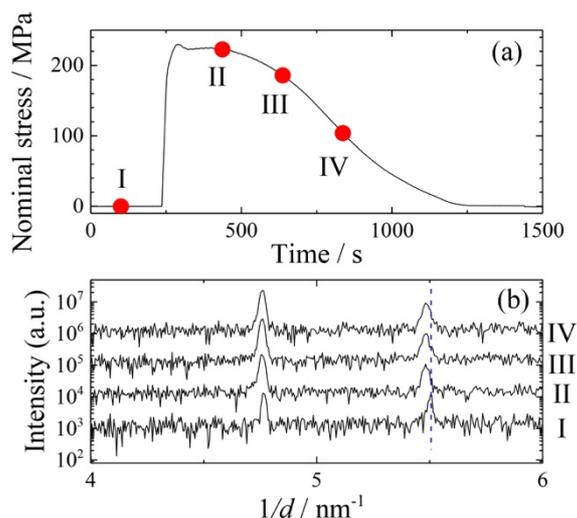


図 3 1173 K にて引張変形中のその場中性子回折実験を行った際の (a) 引張応力の時間変化と (b) 中性子回折パターンの変化

織の変化が示唆された。一方、1073 K 及び 973 K で引張変形を行った場合には回折パターン中に赤い矢印で示したように、変形後期に hcp 構造の  $\epsilon$  相が形成することがわかった。いずれの温度においても引張変形前の組織は  $\gamma$  単相組織であり、Thermo-Calc を用いた熱力学計算では 1173 K が  $\gamma/\epsilon$  の相平衡温度近傍であるのに対し、1073 K 及び 973 K では  $\epsilon$  相が熱力学的に安定であることがわかっている。したがって、上記の  $\epsilon$  相の形成は熱力学的に説明することが可能であり、電子顕微鏡を用いた組織観察の結果も踏まえると、加工誘起  $\gamma \rightarrow \epsilon$  マルテンサイト変態として理解することができる。

ここで、各温度における回折パターンの  $1/d = 5.5 \text{ nm}^{-1}$  付近の  $200_\gamma$  ピークに注目すると、1173 K では引張応力の増加に伴ってピークシフトが起こる（結晶格子が膨張する）のに対し、1073 K 及び 973 K ではピーク位置が変化しないことがわかる。以上は、加工誘起マルテンサイト変態に伴う  $\gamma$  相中の組織変化に関する新しい知見である。現在、得られた回折パターンを CMWP (Convolutional Multiple Whole Profile) 法を用いて解析を進めているところであり、得られる転位組織情報と加工誘起マルテンサイト変態挙動との対応関係について今後明らかにしていく予定である。

## (2) Ti-6Al-4V 合金

Ti-6Al-4V 合金において V が濃化した  $\beta$  相が本研究のテーマである準安定性を担うことが知られている。本助成期間では、近年、革新的な製造プロセスとし

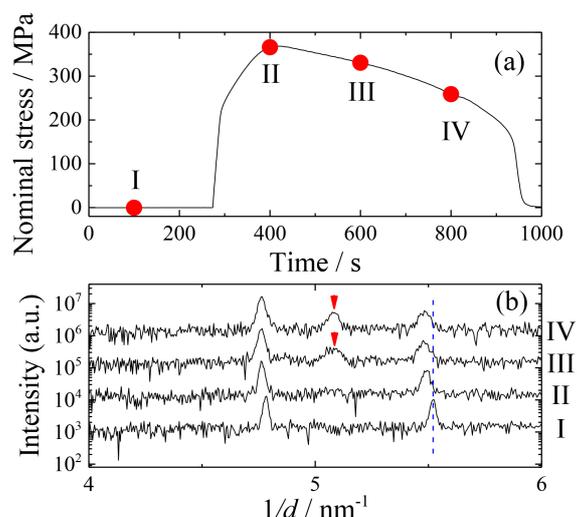


図4 1073 Kにて引張変形中のその場中性子回折実験を行った際の(a)引張応力の時間変化と(b)中性子回折パターンの変化

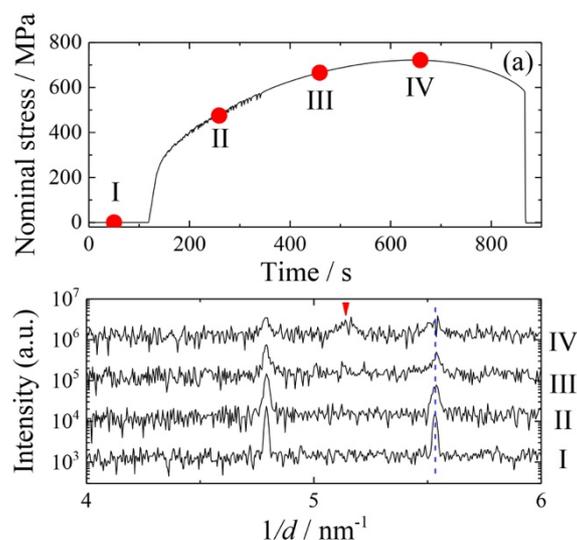


図5 973 Kにて引張変形中のその場中性子回折実験を行った際の(a)引張応力の時間変化と(b)中性子回折パターンの変化

て大きな注目を集めている金属 3D プリンターの一つである電子ビーム積層造形 (EBM) を用いて作製した Ti-6Al-4V 合金試料を対象に、その特徴的な組織である「針状組織」と、その内部に形成した微細な  $\beta$  相の分布状態と集合組織 (結晶方位分布) について中性子回折を用いて調査した。

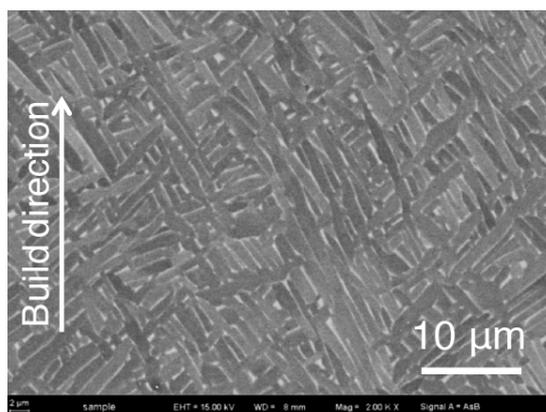


図 6 EBM を用いて作製した Ti-6Al-4V 合金の組織観察 (SEM 反射電子像)

図 6 に EBM を用いて作製した Ti-6Al-4V 合金サンプルの走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。図中で明るいコントラストで観察される微細なフィルム状の組織が  $\beta$  相であり、周囲の針状組織とのコントラストの差は V 濃度の違いに起因する。加工誘起マルテンサイト変態は  $\beta$  相のサイズやその形成量に依存するが、本研究で対象とした  $\beta$  相は体積分率が低く、極めて微細であることから、電子顕微鏡的な手法では定量的な評価が難しい。本研究では、J-PARC に設置された茨城県材料構造解析装置「iMATERIA」(BL20) をおいて取得した中性子回折データを基に  $\beta$  相の分布及び結晶方位分布を評価した。

図 7 に iMATERIA の模式図を示す。本ビームラインの構成は前述の TAKUMI とは異なり、多数配置された検出器バンクを用いて同時に複数の回折パターン

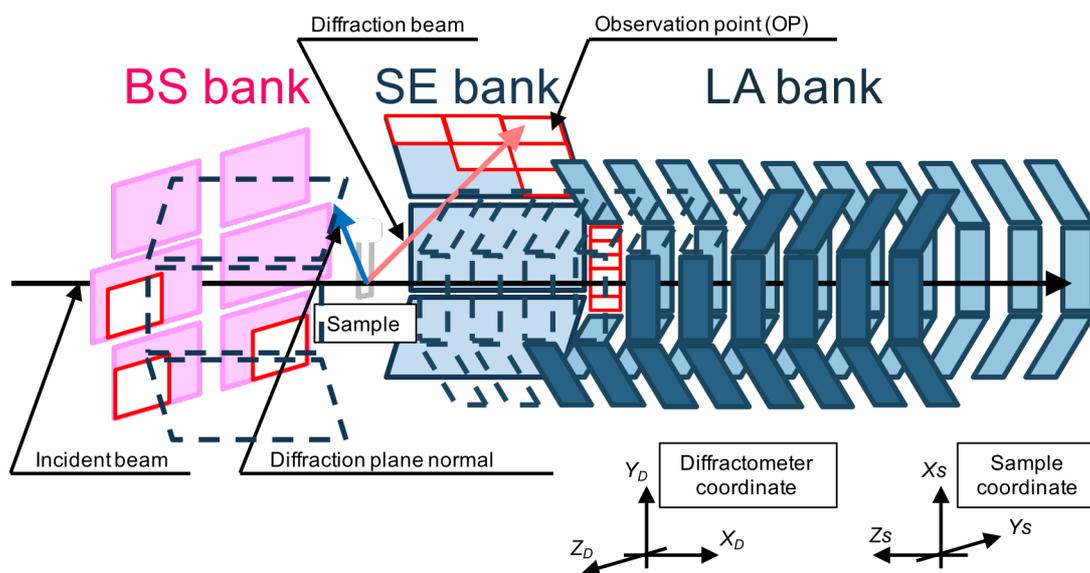


図 7 J-PARC の茨城県材料構造解析装置「iMATERIA」(BL20) の模式図 (Onuki et al., J. Appl. Cryst., 49 (2016) 1579–1584.)

を取得することができる。得られた回折パターンを共同研究らが開発し Rietveld Texture Analysis を用いて解析した。

図 8 に EBM を用いて作製した Ti-6Al-4V 合金の円柱試験片 (φ18 mm、高さ 160 mm) の Top (高さ 150 mm) 及び Bottom (高さ 10 mm) における解析結果 (造形方向と垂直な断面における結晶方位分布を表す極点図) を示す。β 相分率は試験片の Top 部で 1.9%、Bottom 部では 3.1%と求まり、中性子回折を用いることで一般に評価の難しい β 相に関する組織情報を取

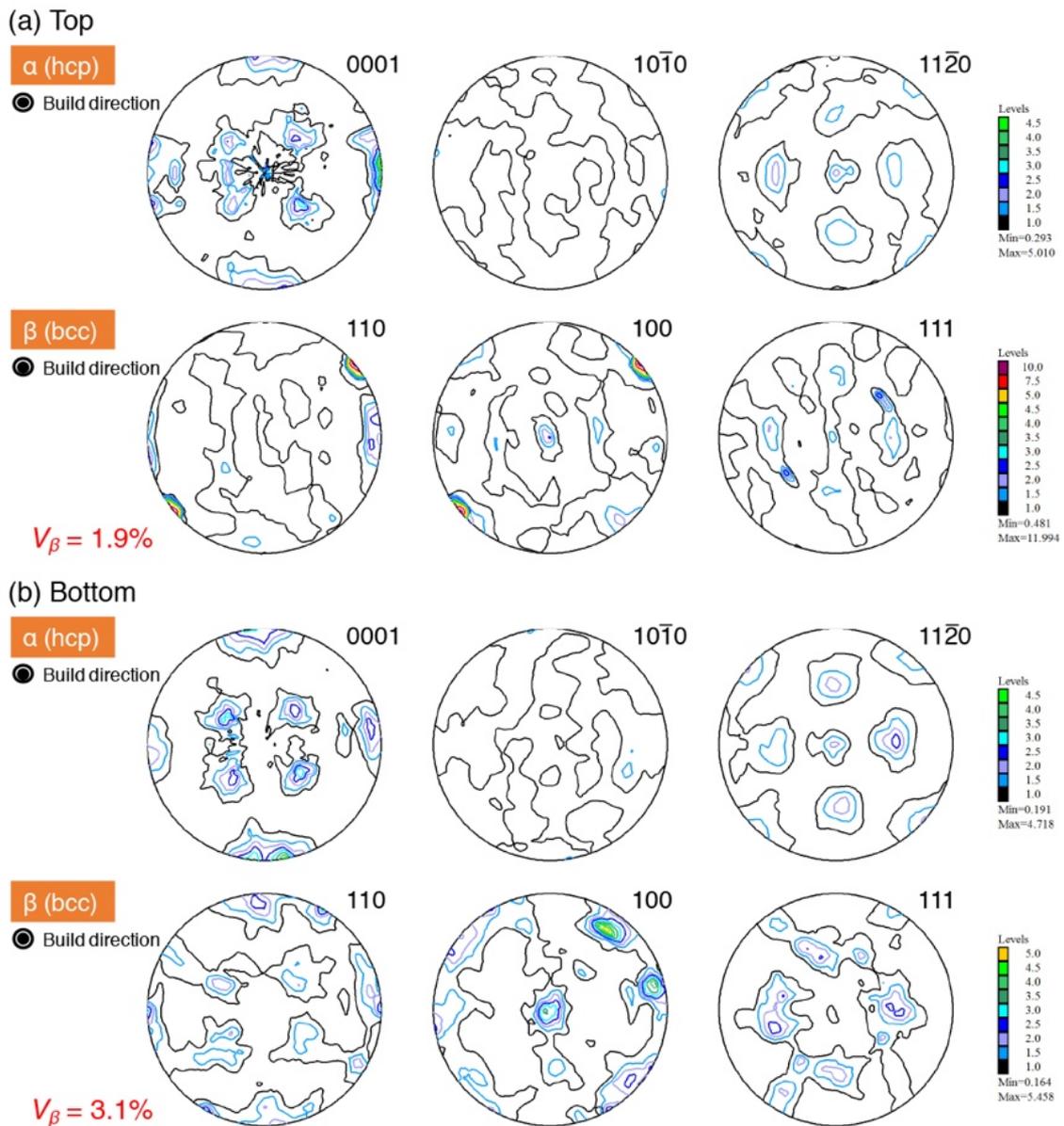


図 8 J-PARC の「iMATERIA」(BL20)において得られた中性子回折データと Rietveld Texture Analysis により求めた EBM 造形により作製した Ti-6Al-4V 合金の(a) Top 及び(b) Bottom 部における針状組織 (α相) 及び β相の極点図

得することができた。また、体積分率の低く、EBSD 等の電子顕微鏡的手法やラボ X 線回折装置では評価することが困難な  $\beta$  相についても極点図を作成することができた。これらより、 $\beta$  相は周囲の針状組織と特定の結晶方位関係 (Burgers の関係 :  $\{1\bar{1}0\}_\beta \parallel (0001)_\alpha, \langle 111 \rangle_\beta \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ ) を維持しながら形成することを明らかにすることができた。平成 29 年 2 月にはこれらの結果を踏まえて測定条件を修正し、より高い統計精度を得るべく測定を行い、解析結果の検証を進めている。なお、 $\beta$  相を取り囲む針状組織についても EBM 造形中の相変態に起因した結晶方位分布の特徴を捉えることができ、Bottom 側においてより明確な集合組織形成が観察された。

Ti-6Al-4V 合金については、ラボ X 線回折データを基に CMWP 法を用いた転位組織評価も合わせて行った。測定には Johansson 型のモノクロメータを備え、CMWP 用に最適化した X 線回折装置 (Bruker D8 ADVANCE) を用いた。

図 9 に CMWP 法による解析結果の一例を示す。回折パターンにおいて針状組織 ( $\alpha$  相) と  $\beta$  相でピークが重なる部分については解析から除外した。図 10 に CMWP 解析結果を示す。横軸は試験片の最上部からの距離を示しているが、強度に直結する転位密度は位置による変化はほとんどなく、試験片全体にわたって均質な材料特性が得られていると判断できる。また、転位密度の絶対値 ( $10^{14} \text{ m}^{-2}$  オーダー) は金属材料としては比較的高く、EBM 造形物の強度に大きく影響していることが示唆された。

## 5 今後の展望

本研究の最終的な目標は、人工股関節等の整形外科用インプラントやジェットエンジン用部材として広く使用されている Co-Cr-Mo 合

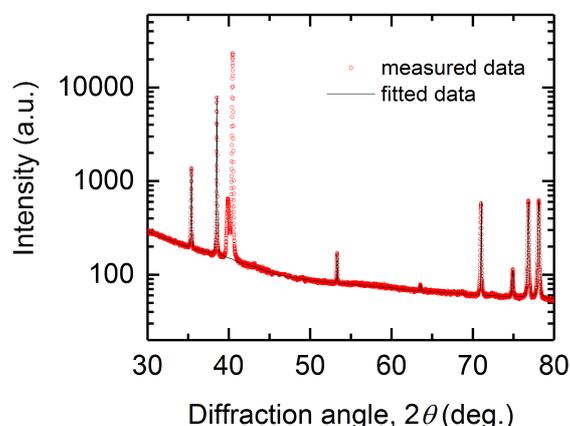


図 9 EBM 造形により作製した Ti-6Al-4V 合金の CMWP 解析の一例。

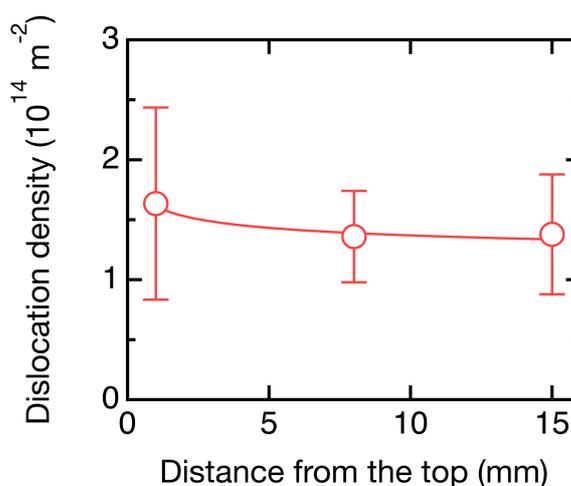


図 10 EBM 造形により作製した Ti-6Al-4V 合金の CMWP 解析結果 : 試験片高さ方向の転位密度の変化

金および Ti-6Al-4V 合金を対象として、「準安定性」に基づいた新しい組織・特性制御手法を確立することである。平成 28 年度はその特性改善や測定手法の確立等今後の研究の基礎となる成果が得られた。引き続き、将来の実用部材への応用を視野に入れながら研究を進めていきたい。

また、本研究では新たな製造技術として近年大きな注目を集めている金属 3D プリンターを用いて作製した Ti-6Al-4V 合金を用いた。前述の針状組織は EBM 造形中の急冷効果に起因した特徴的な金属組織であり、従来の製造工程（熱間鍛造）で作製される当該合金において用いられることはほとんどなかった。したがって、本研究の成果は新たな金属組織を用いた新材料開発に資するものであり、今後幅広く研究を展開し、豊かな社会生活に貢献する材料開発や新たな産業分野の形成につなげたいと考えている。

本助成期間にて実施した中性子回折や平成 29 年度に実施を予定している放射光回折を用いて加工誘起マルテンサイト変態とそれに伴う組織変化を明らかにしようという試みは世界的に見てもほとんど例がなく、J-PARC の iMATERIA にて金属 3D プリンターで作製したチタン合金に対して中性子回折測定を行った初めての例である。したがって、今後の研究を含めて得られる成果は「準安定性」や「加工誘起マルテンサイト変態」に関連する金属材料学において重要な成果になり得る。また、中性子回折に関しては、主に鉄鋼材料を対象に Rietveld Texture Analysis の開発を行ってきたが、他材料への展開や解析精度の向上の面でも本研究の成果が大いに役立つものと考えている。

## 6 研究成果の発信方法（予定を含む）

本助成期間に得られた成果については、既に成果の一部を平成 29 年 2 月から 3 月にかけて行われた日本鉄鋼協会春季講演大会シンポジウムでの招待講演や TMS（米国鉱物金属材料学会）の国際会議（TMS 2017）にて発表したが、本年 8 月及び 10 月に行われる日本金属学会秋季講演大会、TMS 主催の国際学会（MS&T17）においても発表を予定している。また、学術論文については現在 2 編投稿準備中で、平成 29 年度中の掲載を目指している。