研究論文

電子ビーム積層造形による Co-Cr-Mo 合金製ゼンマイばねの試作

小泉 雄一郎¹, 孫 世海¹, 齋藤 毅¹, 黒須 信吾², 千葉 晶彦¹¹ 東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.² 東北大学金属材料研究所, [(現) 岩手県工業技術センター, 〒020-0857 盛岡市北飯岡 2-4-25].

Prototyping of Co-Cr-Mo Alloy Flat Spiral Spring by Electron Beam Melting

Yuichiro KOIZUMI¹, Shi-Hai SUN¹, Tsuyoshi SAITO¹, Shingo KUROSU² and Akihiko CHIBA¹¹Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.²Institute for Materials Research, Tohoku University,

[Present Address: Iwate Industrial Research Institute, 2-4-25 Kita-iiooka, Morioka 020-0857, Japan].

Received January 30, 2014

ABSTRACT

Flat spiral spring (i.e. coils of metal ribbon such as clock-mainsprings) can store elastic strain energy and release the energy as kinetic energy on demand. Recently, devices to generate electricity from the elastic strain energy are attracting attention as energy saving tools and emergency power source. However, a higher energy density and downsizing are necessary for practical use. In the present study, the electron beam melting (EBM) has been applied to Co-Cr-Mo alloy, which has a potential ability to store approximately 30 % higher elastic strain energy than the currently best material, in order to maximize its Young's modulus by controlling the crystal orientation texture. A high Young's modulus of 275 GPa and a high strength of 1.2 GPa have been achieved with a rod by selecting its longitudinal axis parallel to the space diagonal of the space defined by the x- and y- scanning direction of electron beam and the z-build direction. The mechanical property of the rod is very attractive for a high energy-density clock-mainspring material. Moreover, the single-pieced fabrication of a spring-shaft-balance disk unit was tested, and the surface-smoothing and the control of local crystal texture during the EBM process have been emerged as necessary challenges.

KEY WORDS

Co-Cr-Mo alloy, electron beam melting, Young's modulus, single pieced fabrication, single crystal-like structure

1 はじめに

近年、一連の積層造形法が、革命的な製造プロセスとして、3D プリンターあるいは Additive Manufacturing と呼ばれ注目されている¹⁾。中でも、電子ビーム積層造形(EBM)やレーザー積層造形(SLM)等の金属用積層造形は、プラスチック成形用金型、ガスタービンプレード等、耐久性が要求される多くの工業製品の製造に適用できる技術として特に重要な技術として位置づけられる²⁻⁴⁾。我々は、EBMを用いた材料開発を行っている⁵⁾。EBMでは、パウダーベッド上に敷き詰めた金属粉末に、所望の三次元形状の二次元スライスに沿って電子ビームを走査して局所的に溶融凝固させ二次元形状を得る。これを一層毎に繰り返して積層することで原理的には任意の三次元形状の造形が可能である⁶⁾。EBMでは、粉末を完全に溶融凝固させるため、焼結材やレーザー積層焼結(SLS: Selective

Laser Sintering)^{7,8)}等の従来の金属積層造形法による造形材に比べ気孔率の小さい造形物が得られ易い。適切な条件では緻密度はほぼ100%となる。SLSの発展型であるレーザー積層造形(SLM: Selective Laser Melting)でエネルギー密度をEBMと同等以上に上げれば同様にほぼ100%密度が得られるはずである⁹⁾。いずれにせよ、積層造形された金属材料は、従来懸念されていた気孔による強度低下の問題を克服しつつある。さらに興味深いことに、積層造形された金属中の組織は、造形方向に伸長した柱状晶組織であり、さらに造形方向が特定の方向に配向する例が多く報告されている⁹⁾。従来の金属部材製造プロセスと比べた金属の積層造形法の主要な特徴は、以下の様に整理される。(i) 鑄造や鍛造で必要な型の製造を経ずCADデータから直接造形できる、(ii) 他のプロセスでは不可能あるいは極めて困難な形状の造形が可能である、(iii) 造

形条件の選択によって急冷組織から単結晶組織まで特有の材料組織が得られる。これらの内 (i) と (ii) は、樹脂の積層造形にも共通の特徴であるが、(iii) は金属の積層造形に特有の特徴であり、我々はこの特徴を活かした材料開発を含め、積層造形を活用した金属部材の製造の研究を進めている⁹⁾。

ところで、地球温暖化への対策としてのCO₂排出削減、いわゆる低炭素化の要求、災害に備えたエネルギー対策等を背景に、ゼンマイばねの利用が見直されている⁹⁾。ゼンマイばねは、効率的に弾性エネルギーを蓄え、必要に応じてエネルギー供給できるため、時計、玩具、家電、半自動ドア、音案内、自動車部品等様々な用途がある。最近では、蓄積した弾性エネルギーで発電しながら動作する時計やラジオが、災害時の備えとして注目されている⁹⁾。電源不要かつエネルギー効率がよいことから、エネルギー消費軽減も期待される。現状、比較的消費電力の小さい用途に限られているが、携帯電話やノートPC等、より消費電力の大きい用途に普及すれば、CO₂排出削減の効果も大きい。しかしながらその実現には蓄積エネルギーの高密度化や省スペース化が課題である。省スペース化の方策の一つとして、部品の一体成形が挙げられる。ゼンマイばねの動力はシャフトを介して歯車やテンプに伝えられる。通常これらの部品は個別に製造された後に結合される。十分な結合を得るには結合部面積を稼ぐ必要があり、それにより必要な体積が増す。もしこれらが一体成形されれば、その体積を減らすことができ省スペース化に繋がる。

一方、コバルト合金は、強度、弾性率が高くゼンマイばね用材料として優れる。現在、高級腕時計の動力ゼンマイ等に用いられている高性能ゼンマイばね材料にCo-Ni基超合金がある^{10,11)}。同合金は、FCC相を安定化するNiを30mass%含有しており、FCC単相に溶体化され塑性加工性の高い状態で圧延により条材に成形される。その後ひずみ時効熱処理で降伏強度を上昇させることで蓄積可能なエネルギーを向上させ使用されている。但し、コバルトの弾性係数を考えると、結晶配向制御でさらに高性能化が期待される。例えば純コバルト単結晶の弾性係数は、Fig. 1に示す様に、FCC相のC₁₁が303 GPa、HCP相のC₁₁が307 GPaと高い¹²⁾、またHCP相のC₃₃は358 GPaと、さらに50 GPa以上も高くなる。合金でも同様の異方性が発現すれば、結晶配向を制御することで、大幅なヤング率の上昇が期待される。さらにNi量を減らしたHCP基のコバルト合金で長軸方向が高ヤング率の方向に配向したゼンマイばねを作製することで、ヤング率が最大30%も上昇し蓄積エネルギー密度は大幅に向上すると予想される。しかしながら、Ni量を減らした場合、延性低下のため塑性加工によりゼンマイ形状を得ることは困難である。積層造形法はこの問題も解決し得る。我々は、生体用Co-Cr-Mo合金のEBM造形の研究で、造形方向に[100]方向が配向するだけでなく、電子ビーム走査方向も<100>方向に配向することを見出し、造形方向に垂直な方向の結晶方位も揃った低角度粒界のみからなる柱状晶、すなわち単結晶状組織が得られることも報告した⁹⁾。これを利用し、高ヤング率方向に長軸を配向させて造

形すれば、高ヤング率な棒材や条材が得られる可能性がある。EBM造形は、低延性のCo-Cr-Mo合金でも高ヤング率方向に配向したゼンマイばねを作製でき、蓄積エネルギーの向上と省スペースを可能とすると期待される。また、Co-Cr-Mo合金への炭素の添加は、 γ 相の安定化や炭化物析出等を介して組織に強く影響することが知られている¹³⁻¹⁶⁾。Co-Cr-Mo合金のEBM造形においても、炭素添加の組織に強く影響する可能性がある。

以上の背景から本研究では、EBMの一方凝固の特性を活かした結晶配向制御をCo-Cr-Mo合金に適用し、高弾性率化の可能性を調べるとともに、EBMによりゼンマイばね-シャフト-テンプの一体成形を行い、高エネルギー密度のゼンマイばね製造法としての可能性を調査した。また、炭素濃度の異なる二種類(炭素濃度0.03 mass%と0.23 mass%)の合金を用いて、炭素添加の組織と強度の影響も調べた。

2 実験方法

EBM造形に用いた原料粉末は、Table 1に示す高炭素濃度(HC: high carbon)と低炭素濃度(LC: low carbon)の2種類の組成のCo-Cr-Mo合金のガスアトマイズ粉で、分級により粒度範囲を25-150 μm に調整したものである。これらの粉末から、種々の方向に配向した直径14 mm、長さ100 mmの円柱を、スウェーデンARCAM社製A2 EBM造形装置を用いて作製した。造形条件は、電子ビーム加速電圧60 kV、積層一層の厚さ70 μm 、予備加熱温度800 $^{\circ}\text{C}$ とし、電子ビーム走査方向を積層毎に90 $^{\circ}$ 回転させた。

Fig. 2に、EBMプロセスにおける電子線スキャン方向(x方向、y方向)と積層方向(z方向)に対するEBM造形した円柱の中心軸方向を示す。円柱中心軸方向には、(x, y, z)直行座標系における(0, 0, 1), (0, 1, 1), (1, 1, 1), (1, 0, 0)の4種類を選択した。以下では各方向と造形方向となす角度を用い、0 $^{\circ}$ 方向、

Fig. 1 Comparison of Young's moduli and elastic moduli.

Table 1 Chemical composition (mass%) of Co-Cr-Mo alloy powder used for EBM process.

	Co	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	C	N	O
High carbon (HC)	Bal.	28.3	5.80	0.07	0.38	0.61	0.23	0.20	0.023
Low carbon (LC)	Bal.	27.7	5.90	<0.01	0.58	0.58	0.03	0.20	0.009

Fig. 2 Directions of cylindrical axis of EBM built rods.

45°方向, 55°方向, 90°方向と記す。また, 得られた試料は, 同様に, 0°柱 (rod), 45°柱, 55°柱, 90°柱と記す。造形した円柱試料の結晶方位分布を走査電子顕微鏡/後方散乱電子回折 (SEM-EBSD) を用いて解析した。力学特性を, ひずみ速度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 室温での引張試験により評価した。また, ヤング率を共振法により測定した。さらに, ゼンマイばねと周辺部材の一体成形の例として, ゼンマイばね-シャフト-テンプのユニットの一体造形を試みた。一体造形したユニットの CAD モデルを Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) は一回転当たりの半径の増分 (ピッチ) を 5 mm として 7 回転の渦巻き状ゼンマイ, Fig. 3 (b) は, ピッチを 2 mm として 8 回転の渦巻き状ゼンマイを設計したものである。最大半径は, 両者とも 3.75 mm (直径 7.5 mm) とした。テンプの半径は, ゼンマイの最大半径と等しくした。またゼンマイの幅, テンプの厚み, ゼンマイ-テンプ間の隙間は全て 5 mm とした。

3 実験結果および考察

3.1 Co-29Cr-6Mo 合金の電子ビーム積層造形による結晶配向性制御

Fig. 4 に 0°柱の積層方向に垂直な断面 (以下, 水平断面 (horizontal cross section) と電子線走査方向に垂直な断面 (以下, 縦断面 (vertical cross section) の SEM-EBSD-IPF (inverse pole-figure) マップを示す。色は断面の法線方向の結晶方位を表している。高炭素濃度 (HC) 材, 低炭素濃度 (LC) 材ともに γ -FCC 相で水平断面, 縦断面いずれに於いても大部分が $\langle 001 \rangle$ 方向に配向している。結晶粒は積層方向に伸長しており, 粒界の

Fig. 3 CAD model of units of flat spiral spring coil combined with shaft and balance. (a) 7 turns with a pitch of 5 mm, (b) 18 turns with a pitch of 2 mm.

大部分は方位差 2° 以下の低角粒界 (LAB) である。この様に, EBM 造形された Co-Cr-Mo (CCM) 合金は, 積層方向と電子線走査方向とが $\langle 001 \rangle$ 方向に強く配向した単結晶状の組織を有する。

Fig. 5 に, 0°柱, 45°柱, 55°柱, 90°柱の中心垂直軸断面の EBSD-IPF 像を示す。HC 材, LC 材ともに, 0°柱が 001 方向に配向しているのに対し, 45°柱, 55°柱はそれぞれ $\langle 110 \rangle$ 方向, $\langle 111 \rangle$ 方向に配向している。90°柱は 0°柱と同様に 001 方向に配向している。この結果は, 円柱柱中心軸方向が積層方向から傾斜した場合にも積層方向ならびに電子線走査方向に対する結晶の配向性は保たれることを意味している。尚, 55°柱と 90°柱では, LC 材中に比べて HC 材中の結晶粒が小さく結晶配向性が低くなっている。

Fig. 6 に, CCM 合金 EBM 造形柱の引張特性の造形方向依存性を示す。0.2% 耐力はいずれの造形方向でも LC 材と HC 材とでほぼ同等であった。また, 0°柱で最大の 0.2% 耐力が得ら

Fig. 4 EBSD-IPF maps of Co-29Cr-6Mo alloy fabricated by electron beam melting. (a, b) horizontal cross section, (c, d) vertical cross section. (a, c) low carbon alloy, (b, d) high carbon alloy.

Fig. 5 EBSD-IPF maps of EBM-build CCM alloy rods observed on cross section perpendicular to the cylindrical axes. (a, e) 0°-rod, (b, f) 45°-rod, (c, g) 55°-rod, and (d, h) 90°-rod. (a-d) low carbon alloy, (e-h) high carbon alloy.

れ、次いで90°柱で僅かに低い強度が得られた。これは、0°柱、90°柱ともに<001>方向に配向しているとともに、積層方向に配向した結晶粒界が同様にすべり変形の抵抗となったことを反映している。また、0.2%耐力は、LC材、HC材ともに45°柱で最も低くなっている。これは、45°柱では伸長した結晶粒内での粒界に平行なすべりが生じ易いことを反映していると考えられる。一方、最大引張応力(UTS)は、0°柱では、LC材とHC材ではほぼ等しく約1.2GPaであるのに対し、他の柱では、LC材がHC材よりも200 MPa程高い値を示した。これは、Fig.6(b)に示すように、LC材の伸びが大きいことと対応して

いる。但しLC材が最大のUTSを示す55°柱の伸びが他の柱に比べて低いことから、多重すべりの生じ易い55°柱での加工硬化が大きいことも、LC材の55°柱が最大のUTSを示すことの一因である。

Fig.7に各造形方向のCCM合金EBM造形材のヤング率を、LC材とHC材を比較して示す。LC材、HC材ともに、55°柱で最大のヤング率が得られ、その値は275 GPaに達した。この値は、Fig.1に示した111配向のFCC純コバルトのヤング率300 GPaに比べて25 GPa程低いものの、現行のばね用Co-Ni基合金のヤング率220 GPaに比べて25%も高い。しかも、55°

Fig. 6 Build direction dependences of tensile properties of EBM-built CCM alloy rods. (a) 0.2% proof stress and ultimate tensile strength (UTS). (b) elongation.

Fig. 7 Build direction dependences of tensile Young's modulus of EBM-built CCM alloy rods.

柱は Fig. 5 に示したように、最大の UTS を示すことから、動力ゼンマイすなわち弾性メカニカルバッテリー材料として好適な材料である。LC 材と HC 材を比較した場合、90° 柱を除いていずれの方位においても LC 材で僅か (数 GPa) ながら高いヤング率が得られた。これは HC 材において結晶方位の配向性が低下したことに由来すると考えられる。

3.2 電子ビーム積層造形による Co-29Cr-6Mo 製ゼンマイばね一体成形

上述の結果より、造形方向を選択して EBM 造形にすることで、高ヤング率の CCM 合金を得られることが確認できた。このことは、CAD データから容易に複雑形状の金属部材を製造

Fig. 8 Single-pieced spring-shaft-balance disk units fabricated by EBM. (a, c) 7 turns with pitch of 5 mm/turn, (b, d) 18 turns with pitch of 2 mm/turn.

できるという EBM の本来の、鑄造、切削、塑性加工等の他の製造プロセスに対する優位性に加えて、材料特性の制御ができるという優位性を見出したことを意味している。ここでは、本来の EBM の優位性に注目して、ゼンマイばね、振り子 (テンブ)、軸の一体成形を試みた結果を記す。

ゼンマイばねは一般に、棒材あるいは線材を薄帯に塑性加工することで製造される。CCM 合金は既存のゼンマイばね用コバルト合金に比べて高ヤング率を示すが、その塑性加工性は低く、線材や薄帯を得るまでは塑性加工の間に焼き鈍し熱処理を繰り返し行う必要がある。そのような塑性加工により結晶方位の分布も変化するため、上記の研究で得られた $\langle 111 \rangle$ 配向した高ヤング率 CCM 合金をゼンマイにまで加工することは困難である。一方、EBM 造形にてゼンマイ形状を得ることは可能である。現状の EBM 造形では結晶成長方向が造形物全体で同一になるため、ゼンマイの薄帯の軸方向を全て $\langle 111 \rangle$ 方向に配向させることはできない。しかしながら、将来的には、造形物を回転させながら積層造形するといった技術が開発されれば、そのような結晶の配向化も可能となると考えられる。本研究では、現状の EBM 造形の優位性である複雑形状の一体成形に焦点をあて、ゼンマイ・振り子 (テンブ)・軸の一体成形を CCM 合金にて行った。

Fig. 8 は、Fig. 3 に示した CAD モデルを用いて実際に造形したゼンマイテンブユニットの外観写真である。Fig. 8 (a), (c) はピッチ 5 mm/巻で 7 巻、Fig. 8 (b), (d) はピッチ 2 mm で 18 巻のモデルを用いた造形物で、Fig. 8 (a), (b) は軸方向から、Fig. 8 (c), (d) は斜め方向から撮影した。尚、両者ともゼンマイテンブ間にあったサポート部分は切除しており、テンブ表面には機械研磨を施してある。ゼンマイ表面の研磨は困難であるため、造形ままの肌としている。いずれの場合も CAD モデル通りの造形物が得られた。但し、ゼンマイの形状は自重による弾性変形により、外周側ほど沈降してテンブゼンマイ間

距離が小さくなっている。間隔の減少はピッチ2 mmの場合により顕著となっている。尚、振り子として用いる際にはゼンマイの先端がケース内壁に支持され、また動力ゼンマイとして用いる場合は、ゼンマイ全体がケースの底で支持されるため、実際の使用においてはこのことは問題とはならない。因みにゼンマイテンプレ間のサポートなしで造形した場合には、ゼンマイ部分の自重により造形物が移動し造形が不安定となった。そのためサポートを付けた造形を行った。しかし、このような複雑形状の造形物ではサポートの切除は困難であり、切除に長時間を要した。今後は、自重による変位の回避とサポートの切除のし易さとを両立した造形プロセスの開発が、EBM造形を活用する上での課題の一つである。

これらのゼンマイテンプレート一体成形ユニットを弾性メカカルバッテリーとして動作させる際に必要となる回転特性の評価用治具を作製した。Fig.9にその外観写真を示す。これを用いて、ゼンマイばね部分の終端を固定し、テンプレ部分を回転させることで、弾性エネルギーを蓄積することができる。

Fig.9 Movement evaluating devices assembled from EBM-built single-pieced spring-shaft-balance disk units. (a) 7 turns with pitch of 5 mm/turn, (b) 18 turns with pitch of 2 mm/turn.

ピッチ5 mmの場合 (Fig.9 (a)), ゼンマイの表面同士の接触はなく、振動を繰り返すことができ、軸受け部分の摩擦のみを主因とした振動減衰が生じた。一方、ピッチ2 mmの場合、容易にゼンマイ表面同士の接触が生じ振り子式のエネルギー蓄積は困難であった。動力ゼンマイとして用いる場合は、ゼンマイ表面同士を接触させて用いることが一般的であるので、ピッチ2 mmのゼンマイユニットを動力ゼンマイとして動作させることを試みた。しかしながら、ゼンマイ表面同士の摩擦力が大きく、ゼンマイ巻き取り後のエネルギー解放ができなかった。これは、EBM造形まま表面の凹凸の大きさに起因する。

また、今回の試作方法では、一体成形したユニット全体の結晶方位を制御できても、部位毎に結晶方位を制御することができない。そのためゼンマイばねの各部位の長軸方向の結晶方位を、前節に示した高ヤング率方位に結晶を配向させることができない。この課題については、例えばFig.10に示す様に、造形物を回転させながら造形することで、長軸方向が高ヤング率になるよう結晶成長の方向を常に一定に保つ機構を開発すること等により解決できる可能性がある。

4 おわりに

ヤング率275 GPa, UTS 1.2 GPaとの高ヤング率高強度コバルト合金を、人工関節用材料であるCCM合金の粉末とEBM造形により製造することに成功した。この性能をゼンマイばねとして用いれば、現在最高性能とされているCo-Ni基超合金製ゼンマイばねより30%程度のエネルギー密度向上が可能となる。熱処理により準安定相である γ 相から ϵ 相に相変態

Fig.10 Schematic of a process to fabricate spring coil with a controlled crystal orientation along longitudinal direction.

させればさらなる高強度化も期待される^{17,18)}。現状のEBM造形物の表面粗さのため、ゼンマイばね表面同士の摩擦が大きくその性能を発揮させることができなかったが、今後、EBM造形装置の高性能化や表面加工技術の向上により、この問題が解決すれば、本研究で提案する弾性メカニカルバッテリー用ゼンマイばねが現実のものとなると期待される。現在、EBM装置はスウェーデン Arcam 社のみで製造されており、EBM装置の性能は同社の技術力のみを頼りにしている。しかし、日本の電子ビーム技術を駆使すれば、例えば表面平滑性の向上や複雑形状造形物中の結晶配向の制御も可能となると考えられる。また当面EBMは高コストであり、ゼンマイばねの製造法としては採算性が低いと予想される。しかし、最近の3Dプリンターの低価格化に象徴される様に、装置の量産性、性能向上とともに、利便性・有用性の認識が高まり、普及すれば、2桁程度のコスト低減も可能と考えられ、ゼンマイの製造法としても採算が合うことは十分に考え得る。

謝 辞

本研究は、東北大学金属材料研究所低炭素社会基盤材料研究事業の支援を受けて行われた。また、本研究の一部は、文部科学省地域イノベーションクラスタープログラム、日本学術振興会科学研究費の支援により行われた。

文 献

- 1) K. V. Wong, A. Hernandez: "A Review of Additive Manufacturing", *ISRN Mechanical Engineering*, 2012(2012) 1-10.
- 2) L. E. Murr, S. M. Gaytan, E. Martinez, F. Medina, R. B. Wicker: "Next generation orthopaedic implants by additive manufacturing using electron beam melting", *Int. J. Biomater.*, 2012(2012) 245727 (14 pages).
- 3) L. E. Murr, E. Martinez, K. N. Amato, S. M. Gaytan, J. Hernandez, D. A. Ramirez, P. W. Shindo, F. Medina, R. B. Wicker: "Fabrication of Metal and Alloy Components by Additive Manufacturing: Examples of 3D Materials Science", *Journal of Materials Research and Technology*, 1(2012)42-54.
- 4) L. E. Murr, S. A. Quinones, S. M. Gaytan, M. I. Lopez, A. Rodela, E. Y. Martinez, D. H. Hernandez, E. Martinez, F. Medina, R. B. Wicker: "Microstructure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2(2009)20-32.
- 5) S. -H. Sun, Y. Koizumi, S. Kurosu, Y. -P. Li, H. Matsumoto, A. Chiba: "Build direction dependence of microstructure and high-temperature tensile property of Co-Cr-Mo alloy fabricated by electron beam melting", *Acta Materialia*, 64(2014)154-168.
- 6) O. L. A. Harrysson, O. Cansizoglu, D. J. Marcellin-Little, D. R. Cormier, H. A. West: "Direct metal fabrication of titanium implants with tailored materials and mechanical properties using electron beam melting technology", *Materials Science and Engineering: C*, 28(2008)366-373.
- 7) I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker: *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, Springer, (2009).
- 8) M. Agarwala, D. Bourell, J. Beaman, H. Marcus, J. Barlow: "Direct selective laser sintering of metals", *Rapid Prototyping Journal*, 1(1995)26-36.
- 9) H. Kawabata: "Steel Landscape, Zenmai-bane", *Ferrum*, 16(2011)219-220.
- 10) A. Chiba, X. G. Li, M. S. Kim: "High work-hardening rate and deformation twinning of Co-Ni-based superalloy at elevated temperatures", *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 79(1999) 1533-1554.
- 11) Y. Koizumi, T. Nukaya, S. Suzuki, S. Kurosu, Y. Li, H. Matsumoto, K. Sato, Y. Tanaka, A. Chiba: "Suzuki segregation in Co-Ni-based superalloy at 973 K: An experimental and computational study by phase-field simulation", *Acta Materialia*, 60(2012)2901-2915.
- 12) Japan Institute of Metals: *Kinzou Databook*, Maruzen, (1993).
- 13) S. H. Lee, E. Takahashi, N. Nomura, A. Chiba: "Effect of carbon addition on microstructure and mechanical properties of a wrought Co-Cr-Mo implant alloy", *Materials Transactions*, 47(2006)287-290.
- 14) Y. Yamashita, Y. P. Li, H. Matsumoto, Y. Koizumi, A. Chiba: "Construction of Processing Map for Biomedical Co-29Cr-6Mo-0.23C-0.14N Alloy by Using Compression Tests", *Materials Transactions*, 52(2011)780-786.
- 15) A. Chiba, K. Kumagai, N. Nomura, S. Miyakawa: "Pin-on-disk wear behavior in a like-on-like configuration in a biological environment of high carbon cast and low carbon forged Co-29Cr-6Mo alloys", *Acta Materialia*, 55(2007)1309-1318.
- 16) A. Chiba, K. Kumagai, H. Takeda, N. Nomura: "Mechanical properties of forged low Ni and C-containing Co-Cr-Mo biomedical implant alloy", *Prism 5: The Fifth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*, Pts. 1-5, 475-479(2005)2317-2321.
- 17) H. Matsumoto, Y. Koizumi, T. Ohashi, B. -S. Lee, Y. Li, A. Chiba: "Microscopic mechanism of plastic deformation in a polycrystalline Co-Cr-Mo alloy with a single hcp phase", *Acta Materialia*, 64(2014)1-11.
- 18) H. Matsumoto, S. Kurosu, B. S. Lee, Y. P. Li, A. Chiba: "Deformation mode in biomedical Co-27% Cr-5% Mo alloy consisting of a single hexagonal close-packed structure", *Scripta Materialia*, 63(2010)1092-1095.