電子ビーム積層造形による Co-Cr-Mo 合金製人工関節の可能性

千葉晶彦*

1. はじめに

特集

3D プリンタ技術(積層造形技術)ではコンピュータとデジ タル技術を駆使して、複雑形状を有した機械要素部品を丸ご と製造することが可能である.従来の「削って(除去して)作 る」(切削加工)から真逆の「くっつけて(付加して)作る」 (付加造形)への発想の転換により、3次元モデルのデジタル データがあればどのようなデザイン形状の部品でも制約なく 造形することができる. また, 熱源(電子ビーム・レーザー ビーム)の照射条件(エネルギー密度,走査速度,走査間隔な ど)や走査パターンなどを最適化することで、組織微細化な どの金属組織制御や、単結晶の金属部品製造プロセスとして の可能性についても、最近頓に注目されている. このよう に、金属積層造形技術は、単なる金型レスのネットシェイピ ング加工技術としてだけではなく、液相/固相変態を基本と する金属組織制御技術としての可能性を秘めている. レーザ ーや電子ビーム照射による合金粉末の溶融凝固プロセスに対 する理解が進むことで、金属積層造技術はこれまでの伝統的 な金属加工の常識を変える新規な加工プロセスとして研究開 発されていくものと考えられる.

本稿では、電子ビームを用いた粉末溶融結合法の金属積層 造形技術に焦点を絞り、材料として、人工関節などに使用さ れている Co-28Cr-6Mo(mass%,以下 Co-Cr-Mo)合金を中 心として、金属積層造形による人工関節などの医療用デバイ スの製造技術としての可能性について考える.

2. 電子ビーム積層造形技術の概要

電子ビーム積層造形(以下,EBM 造形と呼ぶ)法は,三次 元 CAD データに基づく電子ビーム走査により,50~100 µm の厚さに敷き詰めた金属粉末床(パウダーベッド)を選択 的に溶融・凝固して形成した層を繰り返し積層し,三次元構 造体を製作する.図1にその一層分のプロセス(①粉末床形 成→②予備加熱→③選択的溶融→④ステップダウン)を模式 図1 EBM 造形の一層分の造形プロセス.(オンライン カラー)

的に示す.以下,各プロセスの特徴についてまとめる. ①粉末床形成:未溶融欠陥などを作らない造形を行うための 最も基本となるプロセスである.使用する金属粉末は真球に

* 東北大学金属材料研究所;教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)
 Perspective of Co-Cr-Mo Alloy Artificial Joints Additively Manufactured with Electron Beam Melting; Akihiko Chiba(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
 Keywords: additive manufacturing, electron beam melting, biomedical Co-Cr-Mo alloys, artificial joints, solidification, simulation, microstructures, phase transformation, mechanical properties
 2018年2月28日受理[doi:10.2320/materia.57.150]

ミニ特集

①粉末床を作る

 Powder size

 100µm

 ②子備加熱

 ③選択的溶融

 ③選択的溶融

 ●、ステップダウン

近い形状で,粉末表面にサテライトの無いことが求められる.現状の EBM 造形法では粒度分布として 40~100 μm 程 度の粉末が使用されているが,造形物の表面粗さの改善効果 を期待して,10~50 μm 程度のより細かな粒度分布の粉末 を使用することも検討されている.

図2は,離散要素法(Discrete element method)(DEM)に より求められたインコネル718合金粉末(平均粒径80µm, 粒度分布 40~140 µm)の(a), (b)パウダーベッド形成シミュ レーションのスナップショットと、(c)それにより形成され るパウダーベッドの相対密度の積層厚依存性を示した図であ る⁽¹⁾. これを見て分かるように,平均粒径 80 μm のパウダ ーベッドの相対密度は積層厚の増加とともに上昇するが、積 層厚 200 μm においても高々0.3程度である. EBM 造形に使 用する金属粉末は通常、容器にパウダーを充填する嵩密度で 0.5程度、タップ密度で0.6程度であることを考えると、パウ ダーベッドは著しく疎な構造であることが分かる. このよう なことからも、粉末が均一に敷かれて粉末欠損の無い良質な パウダーベッドの形成には、使用する粉末の粒度分布に合っ た最適な積層厚とすることが重要である. さらに, 流動性の 高い粉末であることも必要不可欠であり、その意味からもサ テライトが無く、かつ真球に近い形状の粉末が求められる理 由がここに明確に示されていると言える.

②予備加熱:EBM 造形では金属粉末床(パウダーベッド)の 溶融プロセスの前にパウダーベッドの予備加熱を行うホット プロセス(hot process)が基本である.これは,電子ビーム を加熱されていないパウダーベッドに照射すると粉末が飛散 して煙状に舞い上がり("スモーク"と呼ばれている),パウ ダーベッドが消失欠損し,正常な造形ができなくなるためで



図2 DEMによるパウダーベッド形成シミュレーショ ン.(a),(b)パウダーベッド形成のスナップショ ット,(c)パウダーベッドの相対密度に及ぼす積 層厚の影響.(オンラインカラー)

ある.金属粉末表面には酸化被膜が形成されているが、その 多くは電気的には半導体的であり、室温での粉体同士の接触 電気抵抗は高いが、温度上昇とともに低下すると考えられ る.このため、電子ビームを室温のパウダーベットに照射す ると、粉末粒子間の電子の移動は阻害されて個々の粉末粒子 は負に帯電し、粉末同士がクーロン斥力により煙状に"飛散" する.これがスモークの起こるメカニズムと考えられる⁽²⁾. このため、EBM プロセスではパウダーベッドの電気抵抗が 金属的な値になる温度まで加熱する必要がある.予備加熱温 度は金属粉末の種類によって異なるが、おおよそ600~ 1100℃の間で予備加熱が行われる.

図3は、直流四端子法で測定されたチタン粉末(ガスアトマイズ法、プラズマアトマイズ法、プラズマ回転電極法(PREP))の室温から800℃までの昇温過程と降温過程での電気抵抗率の変化を示した図である⁽³⁾.昇温過程では粉末の製造方法の違いによって室温付近での抵抗率の値に違いが生じているが、500~600℃で10⁻⁴Ωmのオーダーの抵抗率となり、金属的な電気伝導を示すことが分かる.チタン粉末は650℃程度の加熱でスモークの発生がなくなり、EBM造形が可能となる.これは、予備加熱によりパウダーベッドの電気伝導が金属的になるためと理解される.

図4に、950℃で予備加熱を行った Co-Cr-Mo 合金の(a) ガスアトマイズ粉末と(b) PREP 粉末のパウダーベッドの SEM 像を示したものである. Co-Cr-Mo 合金粉末は900℃ 以上の温度で10⁻⁴ Ωm のオーダーの電気抵抗率になるた め、スモークの発生を抑制する予備加熱温度は Ti-6Al-4V 合金粉末の場合よりも300℃程度高温となり、予備加熱中に 粉末焼結が進行しやすい. したがって、造形が長時間に及ぶ 場合は粉末が焼結固化により造形後に造形物と未溶融粉末と の分離回収が困難となり、粉末の再使用ができなくなる. 図 4(a)のガスアトマイズ粉末は歪な形状であり、サテライト が形成された粉末が多数存在するため、予備加熱のための電 子ビーム照射によりサテライトが選択的に溶融し、粉末同士 の結合固化が進んでいる. 一方、図4(b)の PREP 粉末は形 状が真球に近く、サテライトが極めて少ない. したがって、



図3 各種製法でのチタン粉末の抵抗率の温度依存性.





図4 950℃で予備加熱した Co-Cr-Mo 合金パウダーベ ッド表面の SEM 像. (a) ガスアトマイズ粉末, (b) PREP 粉末.

予備加熱のための電子ビーム照射による選択的溶融部が形成 しにくく,粉末同士の結合固化が進行しないと考えられる.

以上のことから, Co-Cr-Mo 合金のように予備加熱温度 が高い合金では,真球に近い形状で,しかもサテライトのない粉末が好ましいと言える.

EBM 造形で行われる予備加熱は、図4に示したようにパ ウダーベッドの結合固化の進行が問題となる場合があるが、 造形物中に発生する熱応力による残留ひずみが少なくなるた め、造形物の反り・変形、内部き裂の発生が抑制される.こ のため、EBM 造形では造形物を支える役目を果たすサポー トの数を最小限に抑えることが可能となる.このように、予 備加熱は造形物の材質や形状制御の際に利点として効果を発 揮し、金属間化合物のような延性に乏しい材料の造形にはホ ットプロセスを採用する EBM 造形が有利となる.

③ 選択的溶融:金属積層造形技術は付加造形(additive manufacturing)と称されているが,その基本は鋳造(casting)による素形材生産の場合と同様に溶融凝固プロセスである.しかし,金属積層造形技術での溶融凝固プロセスである.しかし,金属積層造形技術での溶融凝固プロセスは,数 10~数100 µm 規模の局所領域で合金粉末を急速に溶融凝固 させるプロセスであり,局所領域(メルトプール)の溶融凝固 挙動を高精度に制御しながら2次元,3次元に亘ってインク リメンタルに積み上げる鋳造技術(incremental casting)と捉 えることができる.一度に大量の溶湯を造って,大型の鋳塊



た Co-Cr-Mo 合金粉末の(a) メルトプールの外 観,(b)電子ビーム走査方向に平行に切断したメ ルトプールの中央部断面の温度分布および(c)液 相線に沿ってメルトプール表面から深さ方向の温 度勾配 G と凝固速度 R の変化.

や鋳物を得る従来の金属生産プロセスとはこの点が決定的に 異なる.

図5に、熱流体力学解析シミュレーションによって得られた Co-Cr-Mo 合金粉末の(a) メルトプールの外観、(b) 電子ビーム走査方向に平行に切断したメルトプールの中央部断面の温度分布、および(c)液相線に沿ってメルトプール表面から深さ方向の温度勾配 G と凝固速度 R の変化を示す⁽⁴⁾. このシミュレーション結果より、メルトプールの表面温度は電子ビーム照射の中心領域で凡そ4000℃に達することがわかる.また、凝固速度 R は最表面で電子ビーム走査速度(60 cm/s) とほぼ等しいが、最深部ではゼロに近づく.一方、温度勾配 G は最表面で小さく、最深部で最大となり、通常の溶融凝固プロセスでは得られない1×10⁵ K/cm のオーダーの高い値となる.メルトプールの深さ75 μ m における冷却速度(G×R)を計算すると4×10⁶ K/s が得られ、超急冷凝固が起きる可能性が示唆される.

図6に, EBM 造形法により作製した Co-Cr-Mo 合金試験 片の横断面の走査電子顕微鏡(SEM)像を示す.比較のため に示した金型を用いた鋳造法で作製した同配合組成合金の SEM 像(図6(a))では10μm オーダーの粗大な M₂₃C₆系炭



図6 Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.20N 合金の SEM 像.
 (a)水冷銅鋳型を用いた鋳造まま組織, (b)EBM 造形により形成された組織. EBM 造形では急速 溶解・急速凝固効果により,数百 nm サイズの炭 化物が均一分散した組織が得られる.

化物の晶析出物が不均一に形成している様子が確認される. これに対して,図6(b)に示されるように,EBM 造形法で得 られる組織はサブミクロンオーダーの微細炭化物が均一に形 成した組織である.これは,EBM プロセスの一層ごとの溶 融・凝固プロセスが前述のように10⁶ K/s オーダーの超急速 冷却プロセスであるためと考えられる.このことは,従来の 鋳造技術では実現不可能な,微細な晶析出物を均一分散させ るプロセスとしてEBM 造形法を活用できることを示してお り,今後医療用機器製品への応用だけではなく,一般工業製 品への適用に関しても高いポテンシャルを有していると言え る.

電子ビーム積層造形によって造形された Co-Cr-Mo 合金の力学的特性

(1) as-built 材の組織

図7にEBM 造形法により作製した Co-Cr-Mo 合金丸棒 試験片の電子線後方散乱回折(EBSD)により得られた Phase map を示す⁽⁵⁾⁽⁶⁾. 試験片底部の組織は hcp 構造の ε 相によ り構成されており、中心部は ϵ 相とfcc構造の γ 相の2相混 合組織で、試験片上部は y 相単相組織である. これは、Co-Cr-Mo 合金の平衡状態図上にある安定相が900℃以上では y 相,それ以下の温度では ε相であることに起因している. Co-Cr-Mo 合金は窒素を0.2%程度含有することで、室温ま で y 相が準安定相として存在するが, EBM 造形中にはスモ ーク回避のため750~870℃付近の予備加熱をして造形が行 われるため,予備加熱中に, γ相→ε相の相変態が生じる. この相変態挙動は800℃付近をノーズとする C 型の TTT 曲 線的な時間依存性を示す⁽⁵⁾.造形物の底部ほど予備加熱され る時間が長くなるため,高温相である γ 相から低温相の ε 相 への相変態は試験片底部では完了し、上部では変態開始前に 造形が終了するため y 相が残留する. 中心部はその中間にあ り,変態が未完了のままで,γ相とε相が混在した組織とな るものと考えられる.

このように、ホットプロセスである EBM 造形の場合は、 Co-Cr-Mo 合金のように予備加熱温度領域で安定相に変態



図7 EBM 造形により作製した Co-Cr-Mo 合金丸棒試 験片の模式図(左)と各積層高さにおける EBSD の Phase map(右).



図8 EBM 造形による生体用 Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.17N 合金の EBSD の IPF map. (a) as-built 材 の組織(y単相), (b) as-built 材を800℃×24 h の 熱処理後の組織(ε単相), (c) (b) で得られた組織 を1000℃×10 min の熱処理後の組織(y単相).

を起こす合金の場合は,造形中に不均一な複相組織となり, 力学特性に悪影響を及ぼす可能性がある.このため,医療用 規格に求められる力学的特性を満足しないなどの問題が生じ ることになるため,対策が必要となる.

(2) 熱処理による組織均一微細化

図8(a)に,生体用 Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.17N 合金の as-built 材の EBSD の IPF(inverse pole figure) map を示す. y 相単相組織であり,造形方向に平行に $\langle 001 \rangle$ 配向した柱状 組織となっていることが分かる.この as-built 材を平衡状態 図上で ε 相が安定に存在する800°Cで 24 h 時効熱処理をした 試料の IPF map を図 8(b)に示す.y 相から ε 相に相変態す る過程で柱状組織が微細化し,配向性も弱くなることが分か る.さらに,この組織を平衡状態図上でy 相が安定に存在す る1000°Cで 10 min の時効熱処理を施すことにより, ε 相か らy 相への逆変態組織が形成され,組織微細化も一段と進ん だ組織になることが分かる.このときの結晶粒は10数 μ m の等軸結晶粒であり、配向性もほとんど消失している(7).

このように、生体用 Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.17N 合金 は、造形直後のas-built 組織は造形方向に〈001〉方向が配向 した柱状組織となるが、試料の底部から上部に亘って構成相 の割合が ε 相から γ 相に傾斜的に変化し、不均一な組織を呈 する.しかし,平衡状態図上で900℃付近に存在する,γ→ε 変態を利用することで、塑性加工などを必要としない、熱処 理だけで粗大な造形組織を数 µm 程度の等軸結晶粒からな る均一微細な組織に制御することが可能である.このことは, EBM 造形によって医療用規格をクリアする高強度な生体用 Co-Cr-Mo 合金製医療用デバイスの製造を可能とする.

(3) 造形物の力学特性

表1にEBM 造形法により作製した生体用 Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.17N 合金の力学特性をまとめて示す. 表中の 「造形角度」は、丸棒試料を電子ビーム照射方向に平行に造 形したものを0°とし、電子ビーム方向からの角度に応じて 45°, 90°と表現している. さらに, EBM 造形法との比較の ために人工関節などの生体用合金に要求される規格値 (ASTM F75および ASTM F799)を下段に示している. 表 より, EBM 造形法により作製した as-built 材の力学特性は 造形角度に依存する傾向を有しているが、降伏応力、引張強 さ,伸びの全てにおいて,人工関節用鋳造合金の規格 (ASTM F75)に要求されている値よりも高い. この造形角 度依存性は上述の逆変態熱処理(結晶粒微細化熱処理)⁽⁷⁾を施 すことにより消失させることが可能である.表中に示した逆 変態熱処理後の数値は as-built 材に比べて全体的に高強度・ 高延性となり、人工関節用鍛造合金のASTM F799 規格が

生体用 Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.17N 合金の室温 表1 引張特性に及ぼす造形角度の影響.比較のため, 人工関節用の ASTM F75(鋳造材)および ASTM F799(鍛造材)の規格値を下段に示した.

	造形角度	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
as-built	0°	760	1172	41
	45°	533	813	21
	90°	717	962	10
逆変態熱処理	0°	776	1439	45
	45°	770	1094	20
	90°	818	1290	24
ASTM F75(鋳造)		450	655	8
ASTM F799(焼鈍)		550	750	16
ASTM F799(熱間鍛造)		700	1000	12

要求する最小値をすべての造形角度において満足する値まで に改善することが分かる.

4. おわりに

EBM 造形技術による人工関節など医療用機器の可能性に ついて, Co-Cr-Mo 合金を中心として, EBM 造形に固有な 技術的特徴、得られる造形物の組織や力学的特性について述 べた.得られる造形物は,造形条件の最適化により欠陥の無 い鍛造品に匹敵する高強度部材とすることが可能である. さ らに、Co-Cr-Mo 合金の相変態挙動を利用した熱処理によ り,造形物の組織の均一化と組織微細化が可能である. EBM 造形技術による Co-Cr-Mo 合金製医療機器の製造は技 術的には可能であり、材料学的にも合理的な手法であると言 えるが、品質保証をいかにして行うかは、医療用機器の製造 に限らず、金属積層造形の実用化にとって残された課題であ る.

電子ビーム積層造形技術について共同で取り組んでいる, 当研究室の小泉雄一郎(現在,大阪大学),山中謙太,青柳健 大の各氏に謝意を表する.

文 献

- (1) Y. Zhao, Y. Koizumi, K. Aoyagi, K. Yamanaka and A. Chiba: Mater. Today: Proc., 4(2017), 11437-11440.
- (2) 千葉晶彦:計測と制御, 54(2015), 399-404.
- (3) 千葉晶彦:技術研究組合次世代 3D 積層造形技術総合開発機構 第2回シンポジウム講演集, (2016), 11.
- (4) Y. Zhao, Y. Koizumi, A. Chiba, K. Aoyagi and K. Yamanaka : 日本金属学会秋期講演大会概要集(DVD), (2016), No.178.
- (5) S. H. Sun, Y. Koizumi, S. Kurosu, Y. P. Li, H. Matsumoto and A. Chiba: Acta Mater., 64(2014), 154-168.
- (6) S. H. Sun, Y. Koizumi, S. Kurosu, Y. P. Li and A. Chiba: Acta Mater., 86 (2015), 305-318.
- (7) S. Kurosu, H. Matsumoto and A. Chiba: Mater. Lett., 64 (2010), 49-52.

***** 1992年 岩手大学工学部材料物性工学科助教授 同年 博士(工学)取得 2000年 岩手大学工学部福祉システム工学科助教授 2002年7月 岩手大学工学部福祉システム工学科 教授 2006年11月 東北大学金属材料研究所教授 専門分野:材料加工プロセス工学,金属材料工学 ◎生体用 Co-Cr-Mo 合金や Ni 基超合金等を対象に 金属積層造形やインテリジェント鍛造に関する研 千葉晶彦 究に従事.
