

# 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

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、最近頃に注目されている。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熔融凝固プロセスに対する理解が進むことで、金属積層造形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熔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)を選択的に熔融・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選択的熔融→④ステップダウン)を模式

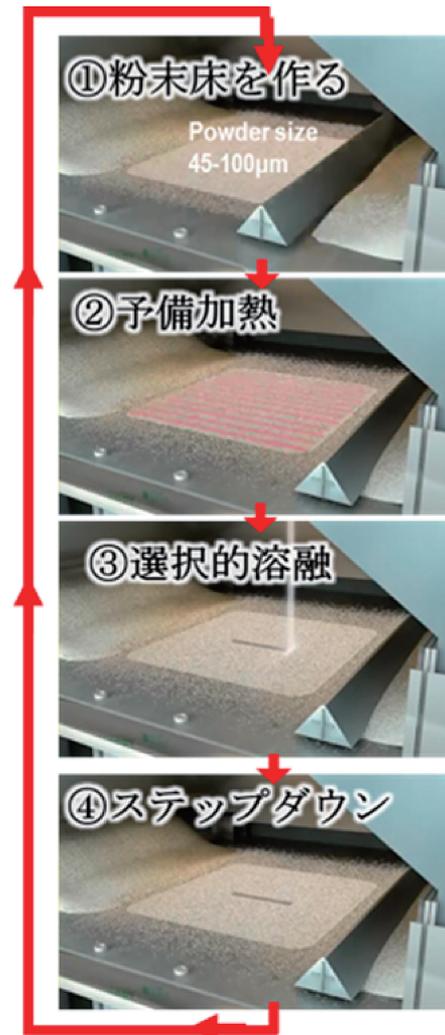


図1 EBM 造形の一層分の造形プロセス。(オンラインカラー)

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：未熔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]

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80 μm, 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<sup>(1)</sup>。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、容器に粉末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、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

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ドに照射すると、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<sup>(2)</sup>。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°C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°C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<sup>(3)</sup>。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°Cで $10^{-4} \Omega m$ 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°C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°C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°C以上の温度で $10^{-4} \Omega m$ 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°C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、

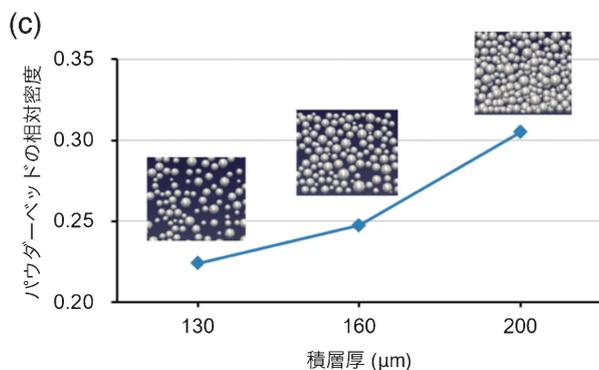
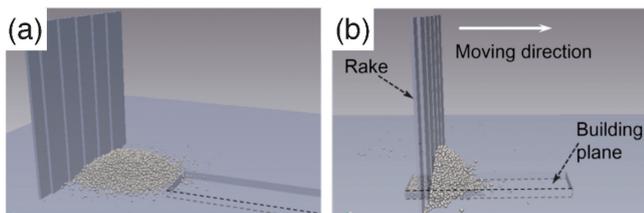


図2 DEMによるパウダーベッド形成シミュレーション。(a), (b)パウダーベッド形成のスナップショット, (c)パウダーベッドの相対密度に及ぼす積層厚の影響。(オンラインカラー)

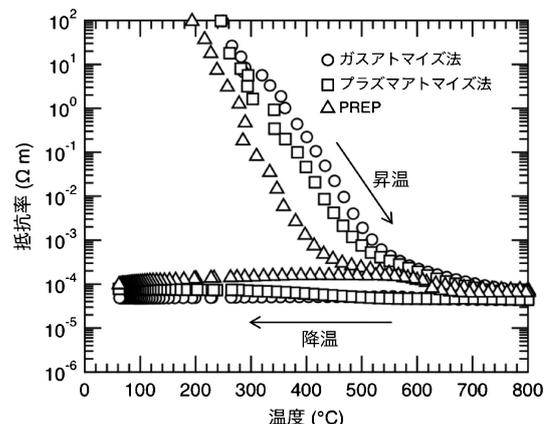


図3 各種製法でのチタン粉末の抵抗率の温度依存性。

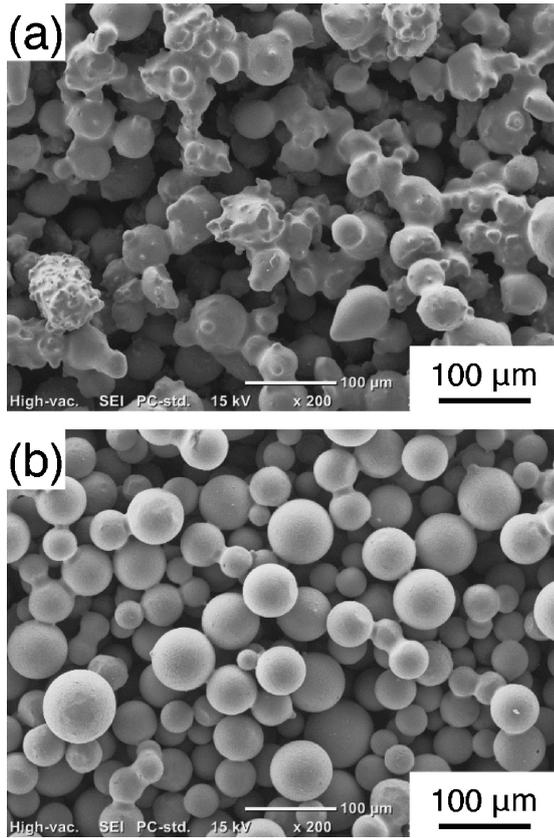


図4 950°Cで予備加熱したCo-Cr-Mo合金パウダーベッド表面のSEM像。(a)ガスアトマイズ粉末、(b)PREP粉末。

予備加熱のための電子ビーム照射による選択的熔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選択的熔融：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熔融凝固プロセスである。しかし、金属積層造形技術での熔融凝固プロセスは、数10～数100 μm規模の局所領域で合金粉末を急速に熔融凝固させるプロセスであり、局所領域(メルトプール)の熔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

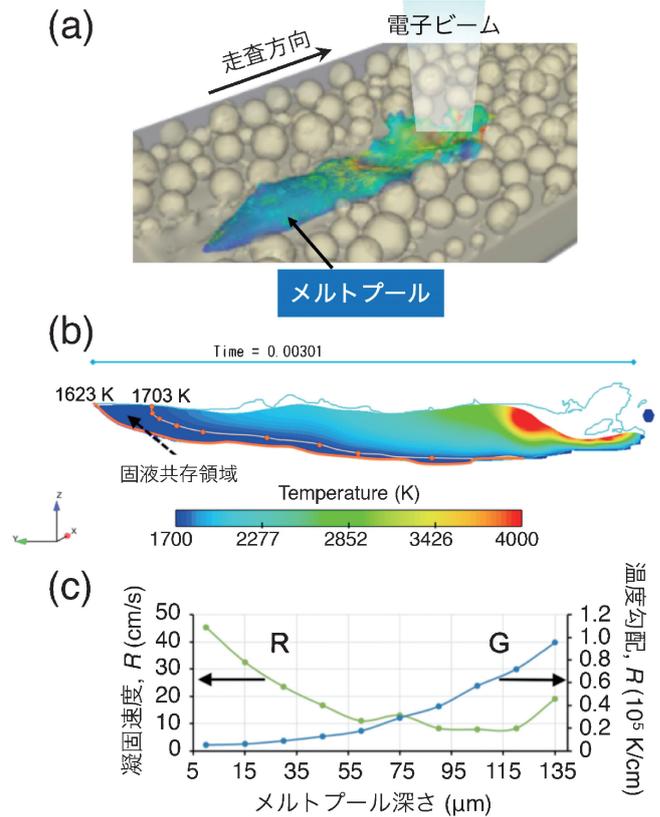


図5 熱流体力学解析シミュレーションによって得られたCo-Cr-Mo合金粉末の(a)メルトプールの外観、(b)電子ビーム走査方向に平行に切断したメルトプールの中央部断面の温度分布および(c)液相線に沿ってメルトプール表面から深さ方向の温度勾配Gと凝固速度Rの変化。

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<sup>(4)</sup>。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°C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、通常の熔融凝固プロセスでは得られない $1 \times 10^5$  K/cmのオーダーの高い値となる。メルトプールの深さ75 μmにおける冷却速度( $G \times R$ )を計算すると $4 \times 10^6$  K/sが得られ、超急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10 μmオーダーの粗大なM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>系炭

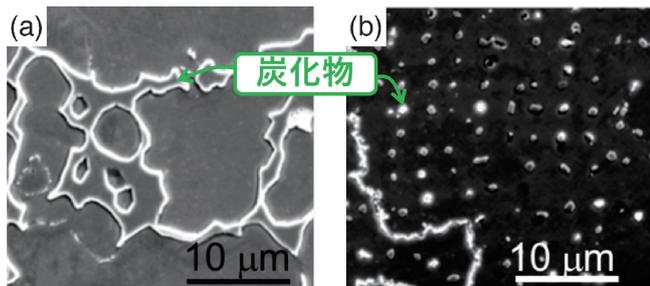


図6 Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.20N合金のSEM像。(a)水冷銅鑄型を用いた鑄造まま組織、(b)EBM造形により形成された組織。EBM造形では急速溶解・急速凝固効果により、数百nmサイズの炭化物が均一分散した組織が得られる。

炭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解・凝固プロセスが前述のように $10^6$  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、従来の鑄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。

### 3. 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<sup>(5)(6)</sup>。試験片底部の組織はhcp構造の $\epsilon$ 相により構成されており、中心部は $\epsilon$ 相とfcc構造の $\gamma$ 相の2相混合組織で、試験片上部は $\gamma$ 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 $900^\circ\text{C}$ 以上では $\gamma$ 相、それ以下の温度では $\epsilon$ 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 $\gamma$ 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 $750\sim 870^\circ\text{C}$ 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、 $\gamma$ 相 $\rightarrow$  $\epsilon$ 相の相変態が生じる。この相変態挙動は $800^\circ\text{C}$ 付近をノーズとするC型のTTT曲線の時間依存性を示す<sup>(5)</sup>。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 $\gamma$ 相から低温相の $\epsilon$ 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 $\gamma$ 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、 $\gamma$ 相と $\epsilon$ 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

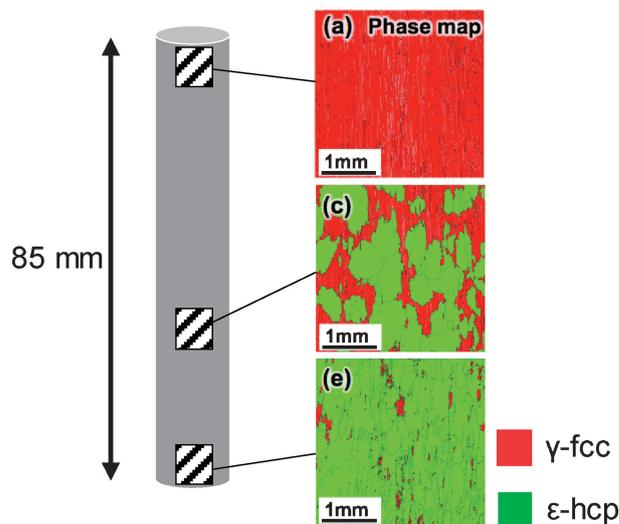


図7 EBM造形により作製したCo-Cr-Mo合金丸棒試験片の模式図(左)と各種層高さにおけるEBSDのPhase map(右)。

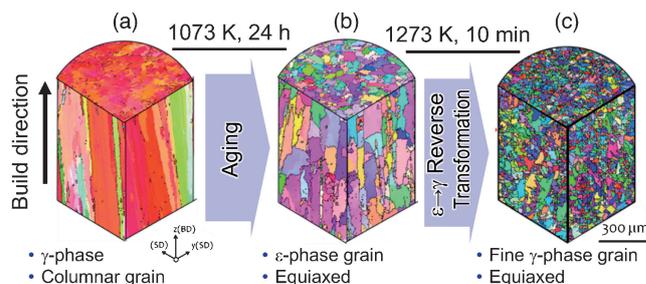


図8 EBM造形による生体用Co-28Cr-6Mo-0.23C-0.17N合金のEBSDのIPF map。(a) as-built材の組織( $\gamma$ 単相)、(b) as-built材を $800^\circ\text{C} \times 24$  hの熱処理後の組織( $\epsilon$ 単相)、(c) (b)で得られた組織を $1000^\circ\text{C} \times 10$  minの熱処理後の組織( $\gamma$ 単相)。

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。 $\gamma$ 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 $\epsilon$ 相が安定に存在する $800^\circ\text{C}$ で24 h時効熱処理をした試料のIPF mapを図8(b)に示す。 $\gamma$ 相から $\epsilon$ 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 $\gamma$ 相が安定に存在する $1000^\circ\text{C}$ で10 minの時効熱処理を施すことにより、 $\epsilon$ 相から $\gamma$ 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 $\mu\text{m}$

