

レーザー積層造形法により製作した Co-Cr 合金の 組織と機械的性質に及ぼす熱処理の影響

東京医科歯科大学 部分床義歯補綴学分野
助教 高市 敦士
(平成 28 年度 外国人養成助成 AF-2016240)

キーワード：積層造形, 熱処理, Co-Cr 合金

1. 研究の目的と背景

Co-Cr-Mo 合金は優れた機械的特性, 耐食性や耐摩耗生, 生体親和性を有しており人工股関節や膝関節, 歯科補綴装置などの生体医療用デバイスに使用されている[1]. 近年, 積層造形法 (Additive manufacturing) の一種であるレーザー積層造形法 (SLM 法) の歯科補綴物製作への応用が注目を集め, 現在歯科界で普及している切削加工 (subtractive manufacturing) では造形が困難な 3 次元に複雑な形状を有する補綴装置も造形可能な技術として期待されている[2, 3].

しかしながら, SLM 法は金属粉末をレーザーで溶融しながら繰り返し積層していく技術のため, 造形過程での急激な熱勾配に起因した残留応力が発生することが報告されている[3, 4]. 特に試料表面には引張りの残留応力が生じ, その結果疲労強度の低下を招く一因となっている. そのため残留応力の解放と機械的性質の改善のために造形後の熱処理が必要となる場合が多い. 従来の鋳造法で製作した Co-Cr 合金に関しては多くの研究で機械的強度を向上させる方法として熱処理の有用性が示されており, 熱処理を施すことで金属組織の微細化や構成相を変化させることで強度や延性の向上が可能なが示されている[5]. しかしながら熱処理条件によっては析出物や結晶粒の粗大化が生じ脆い性質が生じることも報告されており, 目的とする物性を得るためには熱処理条件の詳細な検討が必要である.

そこで筆者らはレーザー積層造形法により製作した Co-Cr 合金に対して異なる条件の熱処理を施した際の組織と機械的性質への影響を検討し最適な熱処理条件を明らかにすることを目的とした.

2. 実験方法

2.1 試料作製

SLM 法を用い, 直径 3 mm, 評点間距離 18 mm のダンベル型引張試験片を製作した. 積層造形装置はファイバーレーザーを備えた EOSINT M280 を使用し, 合金粉末は EOSINT 社製の MP1 を用いた. 表 1 に使用した合金粉末の公称組成を示す. 造形方向は引張試験片の長軸と積層方向が並行になるように設定した. 試料の一部は長軸方向に対して垂直に切断し組織観察のための円柱状試料を作製した. 熱処理はアルゴン雰囲気下で保留温度を 750,

900°C, 1050°C, または 1150°C で 6 時間保留した後に炉冷した.

表 1. CoCrMo 合金粉末の化学的組成

Material composition
Co: 60–64 wt-%
Cr: 25–30 wt-%
Mo: 5–7 wt-%
W: 4–6 wt-%
Ce: 0.3–0.7 wt-%
Si: max. 1.6 wt-%
Mn: max. 1.5 wt-%
Fe: max. 0.7 wt-%
C: max. 0.10 wt-%
Ni: max. 0.10 wt-%

2.2 組織観察

組織観察試料は自動研磨装置を用いて鏡面研磨した後に電解研磨を行った後に, 共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM; OLS4000, OLYMPUS), エネルギー分散型 X 線分光器付走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS; S-3400NX, 日立), X 線回析装置 (XRD; D8 Advance, Bruker-AXS), 電子後方散乱回析像法 (EBSD; TexSEM Laboratories Inc.) を用いて, 組織評価を行った. SEM は印加電圧 15 kv, エミッション電流 68 mA の条件下で組織観察を行い, EDS のスポット分析を用いて微細析出物の組成分析を行った. XRD は測定範囲 40–55° で X 線源として CuK α 線を用いて構成相の同定を行った. EBSD 分析では 加速電圧 15 kV, 測定範囲 500 μ m \times 500 μ m, ステップ間隔 1 μ m とした. 得られた EBSD 画像に対して (株) ソリューションズ社製の OIMver7.3b を用い, 解析を行った.

2.3 機械的性質

ビッカース硬さ試験機を用いて, 積層造形試料の硬さを測定した. 試験条件は荷重 100 g, 荷重保持時間 30 s とした (各条件で n=3). 引張試験は万能試験機 (AG-2000B, 島津) を用いて初期歪み速度 1.1 \times 10⁻³ s⁻¹ で行った (各条件で n=5).

3. 研究成果

3.1 組織観察結果

図1に CLSM 像を示す。750, 1050、1150 °C の熱処理では結晶粒界が明瞭になったが、900°Cの熱処理後では不明瞭であった。750°Cの熱処理では結晶粒内に多くのストライエーションが観察され、 γ 相から ϵ 相へのマルテンサイト変態が起こったものと考えられる。

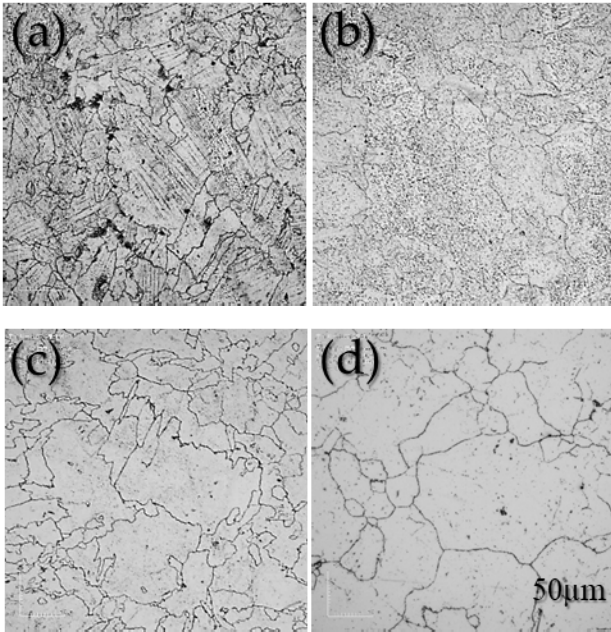


図1. CoCrMo 合金の熱処理後の CLSM 像
(a) 750 °C, (b) 900 °C, (c) 1050 °C, (d) 1150 °C.

図2に SEM 像を示す。750, 900, 1050 °C の熱処理後では結晶粒界および結晶粒界に多くの析出物が観察された。一方、1150°Cの熱処理後では結晶粒内には析出物は観察されなかった。

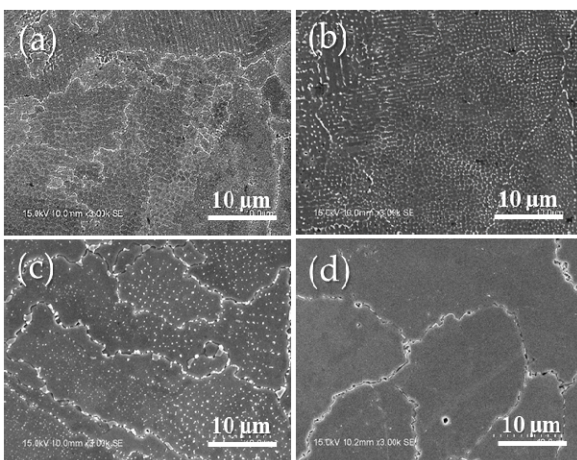
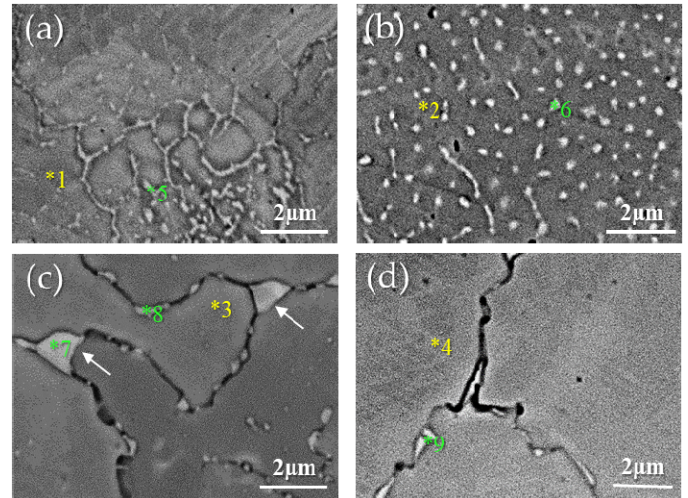


図2. CoCrMo 合金の熱処理後の SEM 像
(a) 750 °C, (b) 900 °C, (c) 1050 °C, and (d) 1150 °C.

SEM から観察された析出物を同定するため、EDS 分析を行った。図3にその結果を示す。



Matrix	Co	Cr	Mo	Unit
*1	58	25.1	4.9	Wt. (%)
*2	56.8	25.6	6	Wt. (%)
*3	56.1	25.6	5.8	Wt. (%)
*4	56.2	26	6.6	Wt. (%)

Precipitate	Co	Cr	Mo	Unit
*5	44	28.2	11	Wt. (%)
*6	43	33	11.8	Wt. (%)
*7	26.2	19.4	34.1	Wt. (%)
*8	43.8	28.3	9	Wt. (%)
*9	47.6	29.8	11	Wt. (%)

図3. CoCrMo 合金の熱処理後の EDS 分析結果

多くの析出物には Cr および Mo の濃縮が認められ、CoCrMo 合金の phase diagram から σ 層であると考えられる[5]が、本合金は C を含有していることから、 $\sigma + C \rightarrow M_{23}C_6$ の反応が起こり、 $M_{23}C_6$ carbide (M= Mo, Cr) に置き換わっていると考えられる[6]。1050 °C の熱処理においては結晶粒界に沿って大きく成長した析出物も観察された(図3(c)矢印)。この析出物は化学組成が他の析出物と異なり Mo の濃縮が強く逆に Cr 濃度はマトリックス部分より低くなった。このため 1050 °C の熱処理において大きく成長した析出物は Laves phase であると考えられる[6]。結晶粒内および粒界に析出したカーバイドは金属の析出硬化に寄与すると考えられている一方で、析出物が大きくなると延性が悪くなることも知られている[6]。本研究において観察された析出物の同定と機械的性質への影響について今後更なる検証が必要である。

図4に as-built 材と 750, 900, 1050, 1150 °C の熱処理後の EBSD 分析結果を示す。

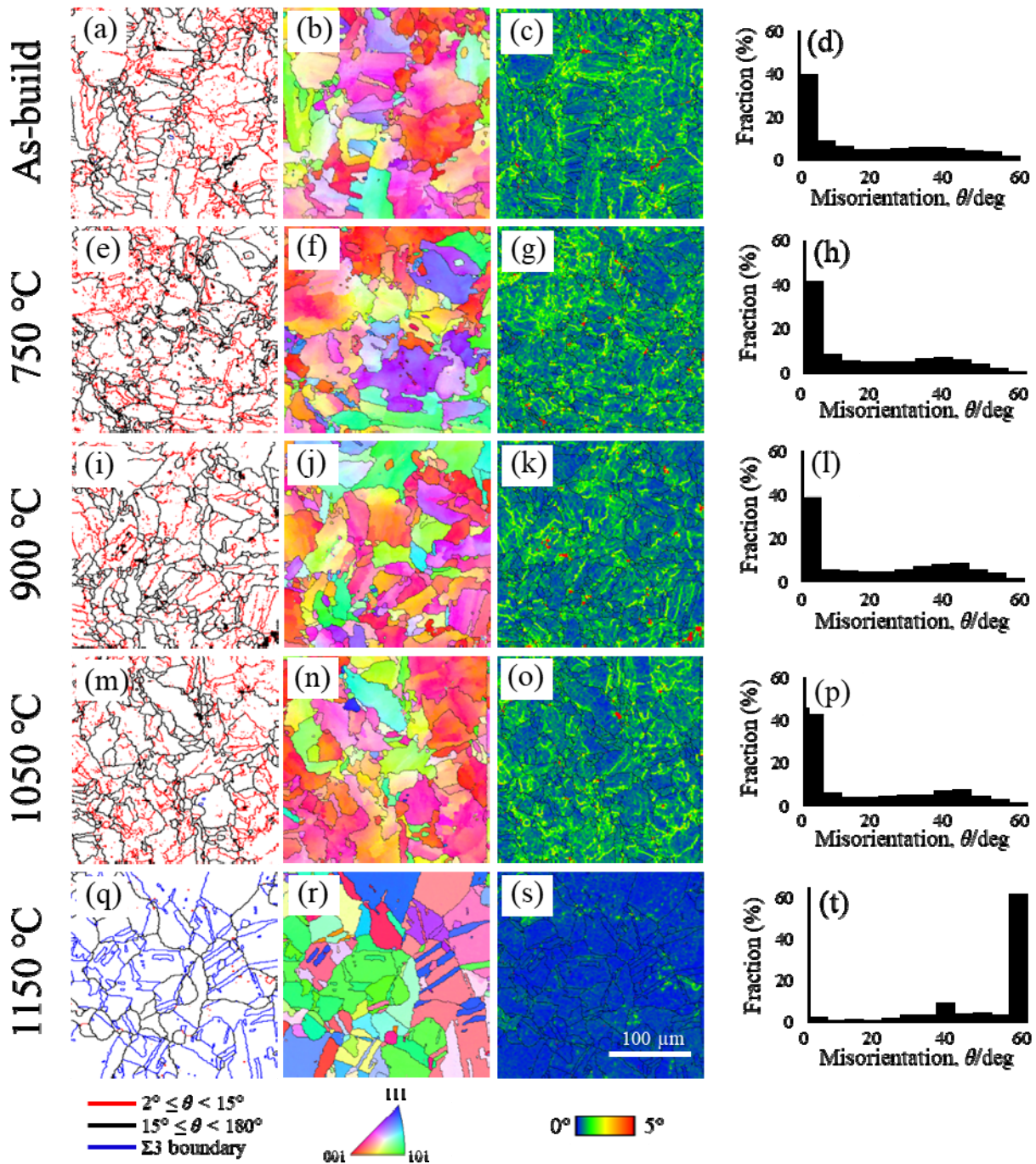


図4. CoCrMo合金の熱処理前後のEBSD像

Grain Boundary (a, e, i, m, q), IPF (b, f, j, n, r), KAM (c, g, k, o, s), and MA distribution (d, h, l, p, t): (a, b, c, d) as-built; (e, f, g, h) 750 °C; (i, j, k, l) 900 °C; (m, n, o, p) 1050 °C; (q, r, s, t) 1150 °C.

EBSD 結果から Grain Boundary (GB), inverse pole figure (IPF), kernel average misorientation (KAM), and misorientation angle distribution (MA distribution) map を作成した. As-built 材, 750, 900, または 1050 °C の熱処理後では結晶粒内に小傾角粒界により形成されたサブグレインが観察された. また結晶粒内には比較的高い KAM 値が計測され, 残留ひずみが十分解放されていないことが示唆された. これらの結果から, As-built 材から 1050 °C の熱処理では回復過程であることが示された. 一方, 1150 °C の熱処理後では等軸状の結晶粒が観察され, 低い KAM 値を示した. このことから残留応力が開放されていることが明らかとなった. また GBmap からは焼きなまし双晶が多く観察された. 以上の結果から 1150 °C の熱処理により再結晶化が起きたことが示された.

図 5 に as-built 材と 750, 900, 1050, 1150 °C の熱処理後の XRD 結果を示す.

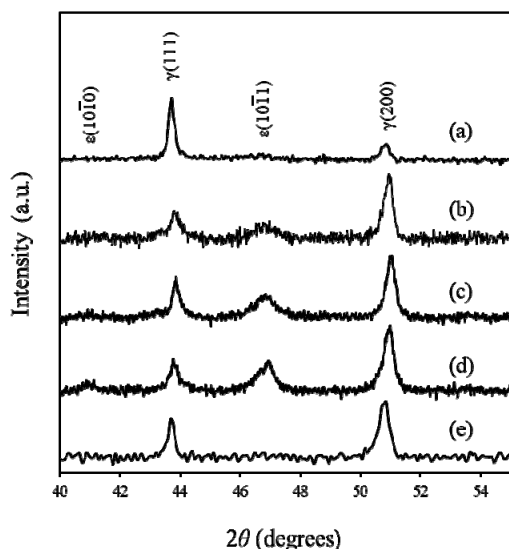


図 5. CoCrMo 合金の熱処理前後の XRD 像 (a) 750 °C, (b) 900 °C, (c) 1050 °C, and (d) 1150 °C, (e) as-built.

$\gamma(111)/\gamma(200)$ のピーク強度比が as-built 材から 1050 °C の熱処理まで同様であったが 1150 °C では $\gamma(200)$ のピーク強度が強くなった. これまでの研究による MP1 の粉末での XRD 結果でも $\gamma(200)$ のピークが $\gamma(111)$ より高い傾向にあることが分かっており [4], as-built 材から 1050 °C までの熱処理では (200) 配向傾向があったが, 1150 °C の熱処理によりランダム配向になったと考えられる. また, 熱処理後の試料では ϵ 相が同定され, 熱処理温度が高くなるにつれピーク強度は低くなった.

図 6 に典型的な熱処理前後の試料の応力-ひずみ曲線を示す.

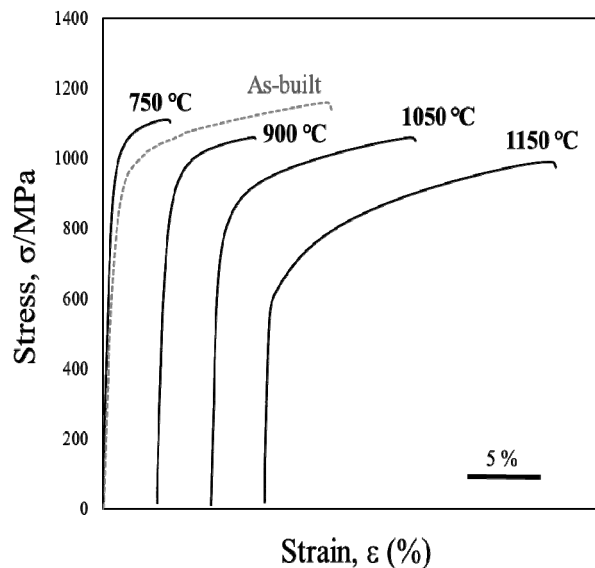


図 6. 熱処理前後の CoCrMo 合金の引張試験結果

熱処理温度が高くなるにつれ延性が向上する一方 0.2%耐力の低下が認められた. 750 °C 材ではマルテンサイト変態が起こっており, これに起因して 0.2%耐力の向上と延性の低下が認められたものと思われる. 900 °C および 1050 °C の熱処理では ϵ 層の割合の低下と回復過程の進行により, 750 °C 材と比較して延性の向上が認められた. 一方 1150 °C の熱処理では残留応力の開放と再結晶化が起き, それに伴って強度の低下と延性の向上が起こっていると思われる.

4. 結論

本研究では SLM 法により製作した CoCrMo 合金に 750 °C, 900 °C, 1050 °C, または 1150 °C で 6 時間の熱処理を施し, 残留ひずみの解放と機械的性質の改善を試みた. 得られた結果は以下の通りである.

- ① 750 °C の熱処理ではマルテンサイト変態 (γ 相 \rightarrow ϵ 相) に起因したストライエーションが結晶粒内に生じ, ϵ 相が形成された.
- ② 熱処理温度が高くなるにつれ, γ 相から ϵ 相へのマルテンサイト変態が抑制され, γ 相が安定化した.
- ③ 1150 °C の熱処理により再結晶化が起こり, 造形時に蓄積された局所ひずみが緩和され, 延性が向上した.

謝辞

本研究は, 公益財団法人天田財団の平成 28 年度外国人養成助成 AF-2016240 の支援を受けて遂行された研究であり, ここに記して, 心より深く感謝の意を表します.

参考文献

- [1] K. Torabi, E. Farjood, S. Hamedani, Rapid prototyping technologies and their applications in prosthodontics, a review of literature, *J. Dent.* 16 (2015) 1–9.
- [2] T. Koutsoukis, S. Zinelis, G. Eliades, K. Al-Wazzan, M.A. Rifaiy, Y.S. Al Jabbari, Selective laser melting technique of Co-Cr dental alloys: a review of structure and properties and comparative analysis with other available techniques, *J. Prosthodont.* 24 (2015) 303–312.
- [3] P. Edwards, M. Ramulu, Fatigue performance evaluation of selective laser melted Ti–6Al–4V, *Mater. Sci. Eng. A* 598 (2014) 327–337.
- [4] Y. Kajima, A. Takaichi, T. Nakamoto, T. Kimura, Y. Yogo, M. Ashida, H. Doi, N. Nomura, H. Takahashi, T. Hanawa, N. Wakabayashi, Fatigue strength of Co–Cr–Mo alloy clasps prepared by selective laser melting, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 59 (2016) 446–458.
- [5] S. Kurosu, H. Matsumoto, A. Chiba, Isothermal phase transformation in biomedical Co-29Cr-6Mo alloy without addition of carbon or nitrogen, *Metall. Mater. Trans. A* 41 (2010) 2613–2625.
- [6] Y.P. Li, Y. Yamashita, N. Tang, B. Liu, S. Kurosu, H. Matsumoto, Y. Koizumi, A. Chiba, Influence of carbon and nitrogen addition on microstructure and hot deformation behavior of biomedical Co-Cr-Mo alloy, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 849–854.