

令和5年度 第1回材料研究会開催案内



(公財) 長野県産業振興機構 諏訪センター
材料研究会

【開催日時】
開催日時
開催場所

令和5年7月24日(月) 14:45~17:00
すわっチャオ 会議室3 (諏訪市諏訪1-6-1)
主に共催団体の参加者向けにONLINE配信併用

コバルトクロム合金と3Dプリンタ技術の最前線

東北大学 未来科学技術共同研究センター

教授 千葉 晶彦

内容

- 岩手大学時代の教育研究:コバルト合金との出会い
- 金研時代の研究
- まとめと今後

内容

- 岩手大学時代の教育研究:コバルト合金との出会い
- 金研時代の研究
- まとめと今後

研究成果と事業化までの経緯(岩手大学での取り組みから始まる)

H24(2012)

H22~24 文部科学省
地域イノベーション戦略支援プログラム(グローバル型)

東日本大震災
H23(2023)

東北大学

H22 合金材料生産事業化

H19(2007)

H19~21 文部科学省都市エリア事業(発展型)

H18~19 地域新生
コンソーシアム研究
開発事業(他府
省連携枠)

コバルト合金線材開
発...都市エリア事
業シーズの事業化

H18(2006)

H16~18 文部科学省都市エリア事業(一般型)

H15~16 釜石市 コバルト合金溶解実験施設設置

H15 岩手県「夢県土いわて戦略的研究開発推進事業」

微量残留Niの無害化

H14 経済産業省 即効型地域コンソーシアム研究開発事業

NiフリーCo-Cr-Mo合金の板
材開発

H13 釜石市 共同研究事業

コバルト合金生体材料開発研究会設立
(東北産業クラスター計画登録研究会)

「新」生体材料の可能性

事業化を目指し釜石地域への働きかけ

コバルト合金のNiフリー化の可能性

H10 JST独創的研究成果育成事業

H8~9 高耐熱性ばね材の開発(RSP事業)

H5(1993) コバルト合金の研究



耐疲労特性に優れた
高温耐熱ばね合金



溶解実験施設

▶ 高機能金属

▶ SPRON100 〈特殊金属材料〉

▶ SPRON510 〈特殊金属材料〉

▶ TNS合金

▶ SPRONの特長

▶ SPRONが使用される主なアプリケーション

▶ 商談の流れ (カスタム対応)

▶ 国内拠点

お問い合わせ



▶ サイトマップ

SPRONの歴史

主なSPRON製品の歴史



お問合せ

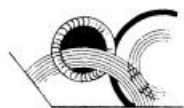


高機能金属製品
製品カタログ
PDF DOWNLOAD

『SPRON』はSPRING MICRONに基く当社ブランドであり、精密バネとして優れた材料特性と精密な加工精度を誇るCo-Ni基超高弾性特殊金属で、原点は機械式腕時計用のぜんまい材料として、東北大学金属材料研究所との共同により開発され、現在に至るまで高い信頼を頂いております。

高い機械的強度及び耐久性・耐熱性と優れた耐食性を有し、特にSPRON510は非磁性特性を兼ね備え、これらの特徴を活かし、小型精密バネ、医療材料などエレクトロニクスから医療分野まで、幅広い範囲でご愛用を頂いております。

技術のルーツ 「機械式時計」



超高弾性合金 SPRON 500 シリーズの開発

菅 井 富¹⁾ 高 橋 修²⁾

* セイコー電子部品株式会社
1) 顧問 2) 材料部管理グループ課長
Development of Super High Elastic Alloy SPRON 500 Series; Y. Sugai, O. Takahashi (Seiko Electronic Components Ltd.)
1991年1月28日受理

日本金属学会会報 第30巻 第4号(1991)

295

1. はじめに

当社は、時計の高精度ばね材料をはじめ、各種計測用材料を開発し、SPRONの商標名で販売している。この材料の中のSPRON 100は、増本量東北大学名誉教授の発見によるCo基の加工硬化性を利用した析出硬化型弾性材料で⁽¹⁾⁻⁽³⁾、その材料の特性と当社の精密加工技術の結合により、優れた各種高精度な精密ばね、および医療用ばね材料に用いられている。

近年、軽薄短小化する機器類の弾力ばねの需要、また半導体製造に用いられる各種部品、とくにウルトラクリーン用ダイヤフラム⁽⁴⁾などには、高強度、高耐食なばね材料が要求されている。当社ではそれに応えるためSPRON 100以上の高強度、高耐食の合金の開発を行いSPRON 510およびSPRON 520の合金の開発に成功した。

- (1) SPRON 510⁽⁵⁾:高強度、高耐食性ばね用材料。
- (2) SPRON 520⁽⁶⁾:高強度、高耐摩耗性ドットワイヤー用材料。

本報では、SPRON 510について述べる。

2. 開発の経緯

(1) 開発目標

となってきた。また一方耐食性精密ばね材として、現在使用されているSPRON 100は、軽薄短小化の中で更に高性能な要求には答えられなくなって来た。

この要求に答えるため、数年前よりSPRON 100を凌ぐ高性能な超高弾性合金の開発に取り組み、Cr-Ni-Mo-Co合金をベースとして、これにNb, Ti, Al, V, Fe, Cや希土類元素を同時に複合添加し、これを溶解、鍛造、熱間加工、伸線、圧延、時効処理など独自の方法を用いて加工性を高め、さらに加工率を上げて析出硬化性を更に向上させ、中間化合物を析出させることにより、硬さがHv 800に近い、高性能ばね材料を得ることに成功した。

(2) 化学成分

表1に、SPRON 510の化学成分をSPRON 520, 100と比較して示した。SPRON 510およびSPRON 520については、多種の成分の実験結果の代表的なものを記した。SPRON 100については現在流動している合金の成分を記した。

3. 高弾性合金 SPRON 510 の開発結果

- (1) SPRON 510の伸線材の減面率による合金の機械的特性



増本量 東北大学名誉教授

金研物語

先達との
出逢い

きんけんものがたり

スーパーインバー

加工プロセス工学研究部門教授
千葉 晶彦



図1: ヒゲゼンマイ(材料コエリンバー)
【(株) SII マイクロパーツ 寄贈】
金属材料研究所 本多記念館資料室 所蔵



図2: コエリンバーを使用した自動巻腕時計の内部



菅井富氏と一緒に撮影
2011年11月25日
金属材料研究所 復興際にて

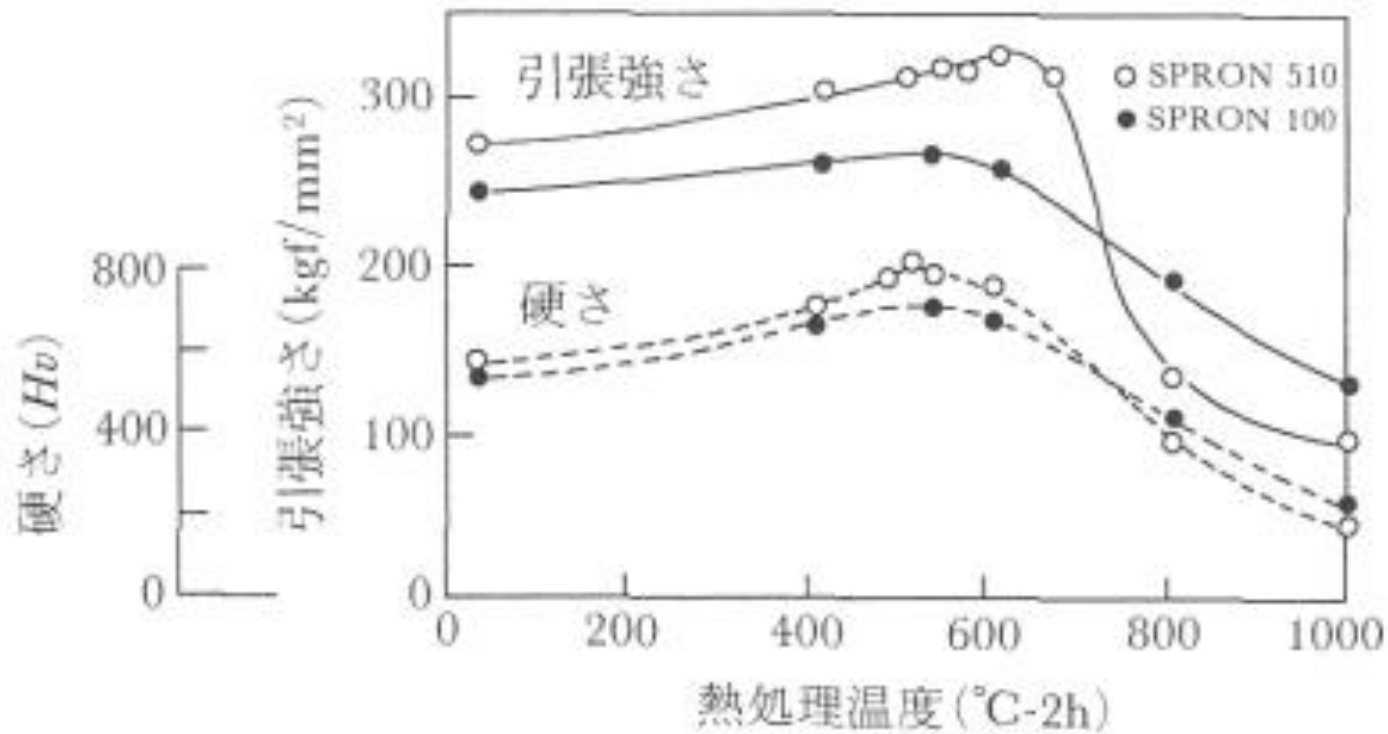


図2 SPRON 510, SPRON 100 の熱処理温度と機械的特性.

1992年秋の資源素材学会東北支部大会が岩手大学工学部で開催された。セイコー電子部品(当時)の、児山豊さん、高橋修さんが、SPRON510合金の時効硬化挙動(上図)について発表。時効硬化機構については不明であるとのこと。

翌年の3月に仙台のセイコー電子部品を訪問して、SPRON510合金試料を入手した。ここから調査研究が始まった。

表1 高弾性合金の化学成分 (wt%).

合金 \ 成分	C	Co	Cr	Ni	Fe	W	Mo	Nb	V	Ti	Si	Mn	M.M.*
SPRON 510	<0.03	35	21	30.4	2.1	—	10	1.5	—	0.8	—	0.5	0.07
SPRON 520	0.1	35	21	29	2.9	—	10	1.5	0.5	0.8	—	0.5	0.07
SPRON 100	<0.03	38	12	16.5	22.7	4	4	—	—	1	0.8	1	—

* ミッシュメタル

表2 SPRON 510 の機械的、物理的特性.

合金 \ 特性	引張強さ (kgf/mm ²)	硬さ (Hv)	縦弾性係数 (10 ³ kgf/mm ²)	横弾性係数 (10 ³ kgf/mm ²)	密 度 (g/cm ³)	線膨張係数 20~50°C	磁化の強さ (5 kOe) Gauss
SPRON 510	320	810	23	8.8	8.6	13 × 10 ⁻⁶	0
SPRON 100	267	680	22	8.7	8.6	13 × 10 ⁻⁶	100

SPRON 510 : Co-21Cr-30Ni-2.1Fe-10Mo-1.5Nb-0.8Ti

SPRON 100 : Co-12Cr-17Ni-23Fe-4W-4Mo-1Ti

High work-hardening rate and deformation twinning of Co–Ni-based superalloy at elevated temperatures

A. CHIBA, X. G. LI

Department of Materials Science and Technology, Iwate University,
Morioka 020-0066, Japan

and M. S. KIM

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751,
South Korea

[Received 28 February 1998 and accepted in revised form 29 August 1998]

ABSTRACT

In order to investigate changes in the work-hardening rate for a fcc-type Co–Ni-based superalloy with temperature, tensile tests have been conducted in the temperature range from room temperature to 1123 K. A serrated flow on the stress–strain curve, caused by dynamic strain ageing (DSA), appears in the temperature range from approximately 673 to 1073 K. A linear work-hardening behaviour is observed, followed by fracture without appreciable dynamic recovery over a temperature range from room temperature to 943 K (T_p) where the DSA exhibits a peak, indicating that stage III work hardening does not occur below T_p . Transmission electron microscopy observations and phase stability considerations leads us to conclude that, in the temperature range where the DSA operates, the so-called Suzuki segregation into stacking faults bounded by the Shockley partials can occur so that dislocation dissociation is extended, thereby causing suppression of the cross-slip event. Since it is difficult for the stress relief mechanism due to the cross-slip event to occur in the temperature range where DSA operates, deformation twinning begins as an alternative mechanism to reduce the internal stress which is increased by plastic deformation. In the Co–Ni-based alloy, DSA is responsible for the higher work-hardening rate and the occurrence of the deformation twinning at elevated temperatures.

Suzuki Segregation and Dislocation Locking in Supersaturated Co–Ni-Based Alloy

Akihiko Chiba¹ and Mok Soon Kim²

¹*Department of Welfare Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551, Japan*

²*School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea*

The stress relaxation experiment has been performed at temperatures ranging from room temperature to 1073 K to study changes in motion and structure of the dislocations induced into the Co–Ni-based alloy. The resultant zero rate of stress relaxation at room temperature can be assumed to be due to the immobilization of the induced dislocations originating from an elastic interaction between dislocation cores and solute atoms. At elevated temperatures where the dynamic strain aging (DSA) occurs, the zero rate of the stress relaxation at an initial stage can be attributed to the dislocation locking effect caused by the Suzuki segregation. The stress relaxation at the DSA temperature range occurs by the sole movement of leading partial dislocations, resulting in wide dislocation dissociations. At exceeding the DSA temperature range, the dislocation locking effect caused by the Suzuki segregation fades away and the two partial dislocations simultaneously glide by viscous motion, resulting in the lack of the observed wide dislocation dissociation. The phase diagram calculation and microstructure observations reveal that the present alloy SPRON 510 is a supersaturated solid solution and that the occurrence of the Suzuki segregation is strongly associated with the degree of the supersaturation of the solid solution.

(Received June 26, 2001; Accepted August 30, 2001)

Keywords: *cobalt nickel alloy, cobalt-nickel-based alloy, superalloy, supersaturated alloy, chemical interaction, Suzuki effect, Suzuki segregation, dislocation, dislocation locking, dislocation pinning, dynamic strain aging, elastic interaction, Cottrell effect, Portevin-Le Chatelier effect, stacking fault, stress relaxation*

1. Introduction

Co-based alloys are generally used in applications which

dislocations with edge character.^{3,4)} In such a DSA mechanism, elastic interaction between solute atoms and dislocation cores of edge dislocations are responsible for the jerky motion

SPRON500 alloy: Co-Ni-Cr-Mo-Mo-Fe-Ti alloys: High entropy alloy?

(1) The total mixing entropy of the present Co-Ni-Cr-Mo alloy:

composition	mass %						
	Co	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti
Co-Ni-Cr-Mo (CNCM)	Bal.	32.3	19.97	9.98	1.0	1.8	0.49

$$\Delta S_{mix} \approx 1.38R \leq 1.5R^{[3]}$$

The present Co-Ni-Cr-Mo (CNCM) alloy is a high entropy alloy?

(2) The total mixing entropy of the present Co-35Ni alloy:

composition	mass %						
	Co	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti
Co-35Ni	Bal.	35	-	-	-	-	-

$$\Delta S_{mix} \approx 0.65R \leq 1.5R^{[3]}$$

[3] Y. Zhang, Sci. Chi. Mater. 61 (2018) 2-22.

ハイエントロピー合金を世界で最初に実用化した例

特許 J-GLOBAL ID : 200903022821941228

Co-Ni基合金

クリップ

発明者 : [高橋 修](#) , [児山 豊](#) , [高橋 正氣](#) , [千葉 晶彦](#)

出願人/特許権者 : [セイコーインスツルメンツ株式会社](#)

代理人 (1件) : 林 敬之助 

公報種別 : 公開公報

出願番号 (国際出願番号) : 特願平9-250069

公開番号 (公開出願番号) : 特開平10-140279

出願日 : 1997年08月28日

公開日 (公表日) : 1998年05月26日

要約 :

【要約】 【課題】 小型精密機器用ばね、医療機器部品、半導体製造用特殊ガス供給用バルブのダイヤフラム等に用いられる高弾性合金は、機器の小型化や使用条件の苛酷化に伴い益々高い機械的強度や疲労強度、耐食性を要求されるようになってきた。【解決手段】 主たる相が面心立方相から成り、主成分のCo、Ni、Crよりも原子半径が大きいかあるいは近似している元素の溶質原子が転位芯ないしは拡張転位の積層欠陥に偏析し、厚さ1 μ mから0.1 μ mの微細な変形双晶が母相内に形成されているCo-Ni基合金。少なくとも最終的に室温で冷間加工を施し、その後、200°C以上再結晶温度以下の温度で時効処理する。合金の組成は次の通りである。重量比で少なくとも、Co28~40%、Cr18~25%、Mo7~12%、Mn、Tiの1種以上0.1~1.0%、Fe1.1~3.0%、Nb0.5~2.0%、C $\leq$ 0.05%、Ni26~45%、及び不可避不純物より成るCo-Ni基合金。

ハイエントロピー合金を世界で最初に実用化した例

SPRON510

特許 J-GLOBAL ID : 200903079438874829

Co-Ni基合金及びCo-Ni基合金を用いた動力ぜんまいとその製造方法。

クリップ

発明者： [高橋 修](#) , [菅原 量](#) , [千葉 晶彦](#)

出願人/特許権者： [株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ](#)

代理人 (1件)： 松下 義治 

公報種別：公開公報

出願番号 (国際出願番号)：特願2003-385002

公開番号 (公開出願番号)：特開2004-307993

出願日：2003年11月14日

公開日 (公表日)：2004年11月04日

要約：

【課題】 出力トルクが高く、耐久性、及び耐食性に優れた動力ぜんまいとその製造方法を提供する。【解決手段】 組成の重量%がCo25～45%、Ni25～40%、Cr18～26%、Mo3～11%、W0.5～9%、MoとWの重量%の合計が4～13%、Fe1.1～5%であり母相内に変形双晶を有する合金からなる動力ぜんまい及びその製造方法。【選択図】 なし

請求項 1：

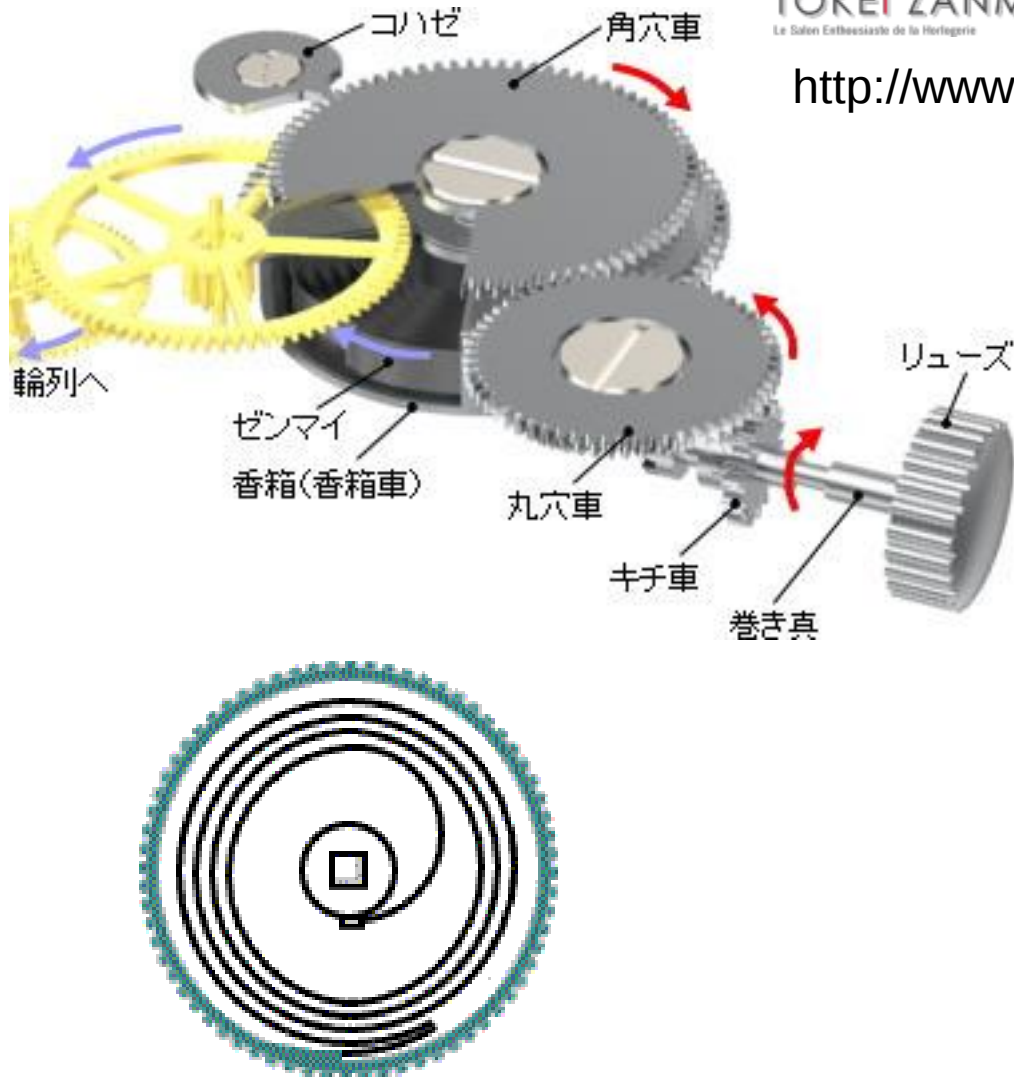
合金の組成が少なくともCo、Ni、Cr、Mo、W、Feを含み、その組成の重量%がCo25～45%、Ni25～40%、Cr18～26%、Mo3～11%、W0.5～9%、MoとWの重量%の合計が4～13%、Fe1.1～5%であることを特徴とするCo-Ni基合金。

機械式腕時計の動力ゼンマイ

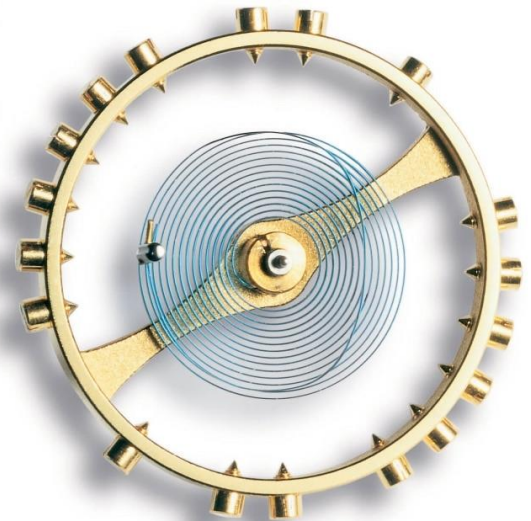
ゼンマイの動力
時計のしくみ(4)

時計三昧
TOKEI ZANMAI
Le Salon Enthousiaste de la Horlogerie

<http://www.tokeizanmai.com/barrel.html>



ひげゼンマイ



ハイエントロピー合金を世界で最初に実用化した例

SPRON510

特許 J-GLOBAL ID : 200903095595878825

高弾性合金

📎 クリップ

発明者 : [千葉 晶彦](#) , [松本 洋明](#) , [高橋 修](#) , [菅原 量](#)

出願人/特許権者 : [セイコーインスツル株式会社](#) , [国立大学法人東北大学](#)

代理人 (1件) : 水野 昭宣 

公報種別 : 公開公報

出願番号 (国際出願番号) : 特願2007-241184

公開番号 (公開出願番号) : 特開2009-074104

出願日 : 2007年09月18日

公開日 (公表日) : 2009年04月09日

要約 :

【課題】 高弾性率、高強度、高耐蝕性、高耐熱性で、優れた塑性加工性を有するCo-Ni基合金で、高強度化と高弾性率化を両立させること。【解決手段】 Co-Ni基合金系に冷間圧延加工などの塑性加工を加えると、高強度のものとなるが、弾性率は低下する。しかし、こうした強加工された材料を600℃～850℃の温度領域で、数十分～数時間の熱処理を施すことにより弾性率が上昇し、これにより、強度を損なうことなく、260GPaを超える弾性率を有する合金を得ることができる。【選択図】 図14

請求項 1 :

ハイエントロピー合金を世界で最初に実用化した例

SPRON530

特許 J-GLOBAL ID : 201203084778386402

Co-Ni基合金、Co-Ni基合金の結晶制御方法、Co-Ni基合金の製造方法および結晶制御されたCo-Ni基合金

クリップ

発明者： [千葉 晶彦](#) , [大友 拓磨](#) , [赤坂 康則](#) , [小林 智生](#) , [菅原 量](#)

出願人/特許権者： [セイコーインスツル株式会社](#) , [国立大学法人東北大学](#)

代理人 (2件)： 志賀 正武  , 高橋 詔男 

公報種別：公開公報

出願番号 (国際出願番号)：特願2010-208401

公開番号 (公開出願番号)：特開2012-062538

出願日：2010年09月16日

公開日 (公表日)：2012年03月29日

要約：

【課題】結晶制御が容易なCo-Ni基合金、Co-Ni基合金の結晶制御方法、Co-Ni基合金の製造方法および結晶制御されたCo-Ni基合金の提供。【解決手段】本発明のCo-Ni基合金は、Co、Ni、CrおよびMoを含んでなり、集合組織がGoss方位を主方位とすることを特徴とする。本発明のCo-Ni基合金は、組成が質量比で、Co:28～42%、Cr:10～27%、Mo:3～12%、Ni:15～40%、Ti:0.1～1%、Mn:1.5%以下、Fe:0.1～26%、C:0.1%以下及び不可避不純物を含むと共に、Nb:3%以下、W:5%以下、Al:0.5%以下、Zr:0.1%以下、B:0.01%以下からなる群より選択される少なくとも1種を含んでなることが好ましい。【選択図】図7

1. SPRON510 グランドセイコーの動力ゼンマイとして実用化されている
2. SPRON530の開発を実施してきた。

世界に先駆けたハイエントロピー合金の実用化例



機械式高級腕時計“グランドセイコー”には、世界的に注目されている“**ハイエントロピー**”合金が搭載されている

2004年から実装

ハイエントロピーアロイに関する最初の論文(2004年)よりも早い



高強度・高疲労強度・高弾性率合金としての応用

2009年、5月中旬に
セイコーウォッチが
「グランドセイコーメカニカル
ハイビート36000」
として発売する。

2009年(平成21年)3月4日 水曜日

日 刊 工 業 新 聞

○共同研究

- ・材料設計(組成・加工方法の提案)(一般型)
- ・高強度・高弾性化の材料科学の解明(発展型)

平成15年ごろに共同研究開発開始
都市エリア一般型で得られた知見を共同開発に
生かした。

10振動の機械式腕時計

セイコーの機械式腕時計を設計・開発するセイコーインスツル(千葉県美浜区)。駆動装置の中で針の速度を調整する「てんぶ」が毎秒10往復する10振動の機械式腕時計を41年ぶりに復活させた。5月中旬にセイコーウォッチ(東京都港区)が「グランドセイコーメカニカル ハイビート36000」として発売する。セイコーが推進する高級品戦略の柱として期待が高まる。(杉山健太郎)

41年ぶりに復活

セイコー



部品に最新技術 高級品戦略の柱に

メント事業部時計設計部の重蔵幸一郎氏)。しかし、89年に品質面や量産面で劣ったクォーツ式腕時計が登場すると、時代のニーズはクォーツ式に移り、機械式の開発が停止し

た。80年代後半になるとクォーツ式の価格低下が懸念され始め、機械式が再び脚光を浴びた。セイコーは機械式時計の開発を再開し、98年に8振動で復活させた経緯がある。

「機械式時計はぜんまいのほごける力を、ガンギ車やアンクルなどの脱進機構を

経由してテンブに伝え、針の動きは最大でも5振動程度で、10振動の影響をほとんど受けない。」「機械式時計の開発再開から10振動にしたかったが、駆動時間や部品の耐久性に課題があった」(同)。今回、動力ぜんまいの素材を東北大学金属材料

料研究所(仙台市青葉区)と共同開発。コバルト系の合金に添加物を加えて強度を増した。さらにガンギ車とアンクルなどの加工方法と材質を変えた。従来は工作機械で切削していたが半導体製造技術を活用。紫外線を使つて露光技術と電気鋳造技術を利用して精度のパラツキを抑えた。これで10振動に耐えうる部品ができた。



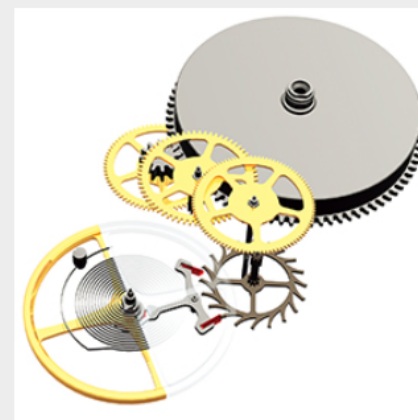
NEW MECHANISM

素材と製法から見直した新型ムーブメント。

新たな10振動ムーブメントをつくる上で、解決すべき問題は少なかった。摩擦抵抗、環境温度の変化、磁力、衝撃などによる影響は、過去のノウハウを活かすだけではクリアできない。そこで、まずは新しい動力ぜんまいの開発に着手した。従来の「SPRON510」をさらに進化させるため、様々な予備試験やシミュレーションを行い、数多くの試作品の製作を経て完成した「SPRON530」へとアップデート。その結果トルクを6%アップさせることに成功した。さらにひげぜんまいも変更。5年の開発期間を経て完成した「SPRON610」は、従来のものと比べて耐衝撃性能が2倍に、耐磁性能が3倍に向上している。多くのスイスの時計ブランドは、ぜんまいを外注しているため、ここまでのハイスペックを追求することは難しい。しかし第二精工舎は1940～1950年代からぜんまいの材料研究や製造を行ってきたため、基礎レベルから新規開発が可能なのだ。

輪列構成で比較する、8振動と10振動の違い。

8振動



Cal.9S5系やCal.9S6系ムーブメントは8振動ムーブメントだ。動力ぜんまいが香箱車を回転させる力が2番車→3番車→4番車へと伝達される。その一方で、一定のリズムで振動するてんぷによって動かされるアンクルががんぎ車の動きを規制。それによって歯車の回転が調整され、腕時計の針を正しい速度で動かすことになる。



NEW MECHANISM

素材と製法から見直した新型ムーブメント。

新たな10振動ムーブメントをつくる上で、解決すべき問題は少なくなかった。摩擦抵抗、環境温度の変化、磁力、衝撃などによる影響は、過去のノウハウを活かすだけではクリアできない。そこで、まずは新しい動力ぜんまいの開発に着手した。従来の「SPRON510」をさらに進化させるため、様々な予備試験やシミュレーションを行い、数多くの試作品の製作を経て完成した「SPRON530」へとアップデート。その結果トルクを6%アップさせることに成功した。さらにひげぜんまいも変更。5年の開発期間を経て完成した「SPRON610」は、従来のものと比べて耐衝撃性能が2倍に、耐磁性能が3倍に向上している。多くのスイスの時計ブランドは、ぜんまいを外注しているため、ここまでのハイスペックを追求することは難しい。しかし第二精工舎は1940～1950年代からぜんまいの材料研究や製造を行ってきたため、基礎レベルから新規開発が可能なのだ。

香箱車



香箱車の中に納まる動力ぜんまいは、コバルト系の合金である

「SPRON530」。ばね力を向上させただけでなく、ぜんまいの形状自体も改良した。

する、8振動と10振動



トは8振動ムーブメントだ。

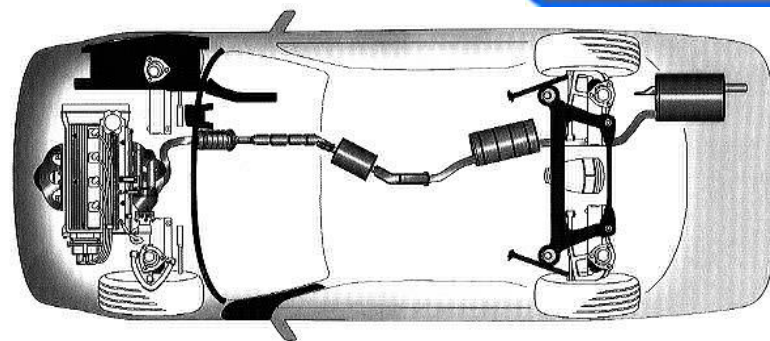
4番車へと伝達される。その

振動するてんぷによって動かされるアンクルががんぎ車の動力
歯車の回転が調整され、腕時計の針を正しい速度で動かすこと

2. コバルト合金の一般産業用製品への展開

② 塑性加工性能と高温強度に優れるコバルト合金の開発

これまでに Ni_3Al 析出強化によらない新しい強化機構(転位強化)で耐熱強化させるCo-Ni系合金(Co-Ni-Cr-Mo)の開発に成功している。新規に見出した転位強化型耐熱材料開発コンセプトにより、**700～800℃の温度領域で使用可能な耐熱ばね、ガスタービンディスク材料として好適な、Co-Ni系合金の開発を行う。**



燃料電池用耐熱ばね、タービン材料、特に燃焼器ライナー、タービンディスクなどの耐熱部材は、熱間鍛造による組織制御が可能であることに加え、熱間鍛造・冷間圧延、線引き加工等の塑性加工が必須の製造プロセスである。そのためには耐熱特性に加え、熱間・冷間での塑性加工性能に優れた耐熱合金の開発が必須である。

内容

- 私の履歴書
- 岩手大学時代の教育研究:コバルト合金との出会い
- **金研時代の研究**
- まとめと今後

Suzuki segregation in Co–Ni-based superalloy at 973 K: An experimental and computational study by phase-field simulation

Yuichiro Koizumi^{*}, Takeshi Nukaya, Sho Suzuki, Shingo Kurosu, Yunping Li,
Hiroaki Matsumoto, Kazuhisa Sato, Yuji Tanaka, Akihiko Chiba

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

Received 31 August 2011; received in revised form 28 January 2012; accepted 28 January 2012

Available online 6 March 2012

Abstract

Suzuki segregation in Co–Ni-based superalloys is of longstanding interest. In this study, the development of widely extended stacking fault (SF) ribbons was confirmed in a Co–Ni-based superalloy aged at 973 K after deformation at room temperature, which supports the decrease in stacking fault energy (SFE) due to Suzuki segregation. In addition, the plastic deformation behaviors of Co–Ni-based superalloys with various Nb contents up to 3 wt.% were investigated focusing on the effect of Nb addition on dynamic strain-aging by Suzuki segregation. The negative strain-rate dependence of flow stress due to dynamic strain-aging became more significant with increasing Nb content; however, attempts to detect segregating elements by scanning transmission electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy analysis were not successful. A phase-field simulation of Suzuki segregation suggested strong Ni depletion with segregation of Cr and Mo atoms at the SF, and the SFE can become negative as a consequence of the segregation. This agrees with the experimentally observed formation of wide SFs by the aging at 973 K after cold deformation. It is also suggested that Nb atoms are strongly depleted at SFs, and a small amount of Nb addition dramatically enhances Cr segregation, resulting in further decreases in the SFE, which is

Chemical composition of the present Co-Ni-Cr-Mo alloys

	Co	Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	Fe	C
wt%	31.6.00	35.00	17.50	8.00	3.00	2.00	0.80	1.60	0.05
at%	31.69	34.75	19.61	4.86	1.88	4.32	0.97	1.67	0.24
ΔS_{mix}	1.59R								

(1) The total mixing entropy of the present Co-Ni-Cr-Mo alloy:

$$\Delta S_{mix} \approx 1.59R \geq 1.5R^{[3]}$$

(2) There are more than 5 principal element in this alloy

Co, Ni, Cr, Mo, Al

The present Co-Ni-Cr-Mo alloy is a high entropy alloy

ORIGINAL ARTICLE

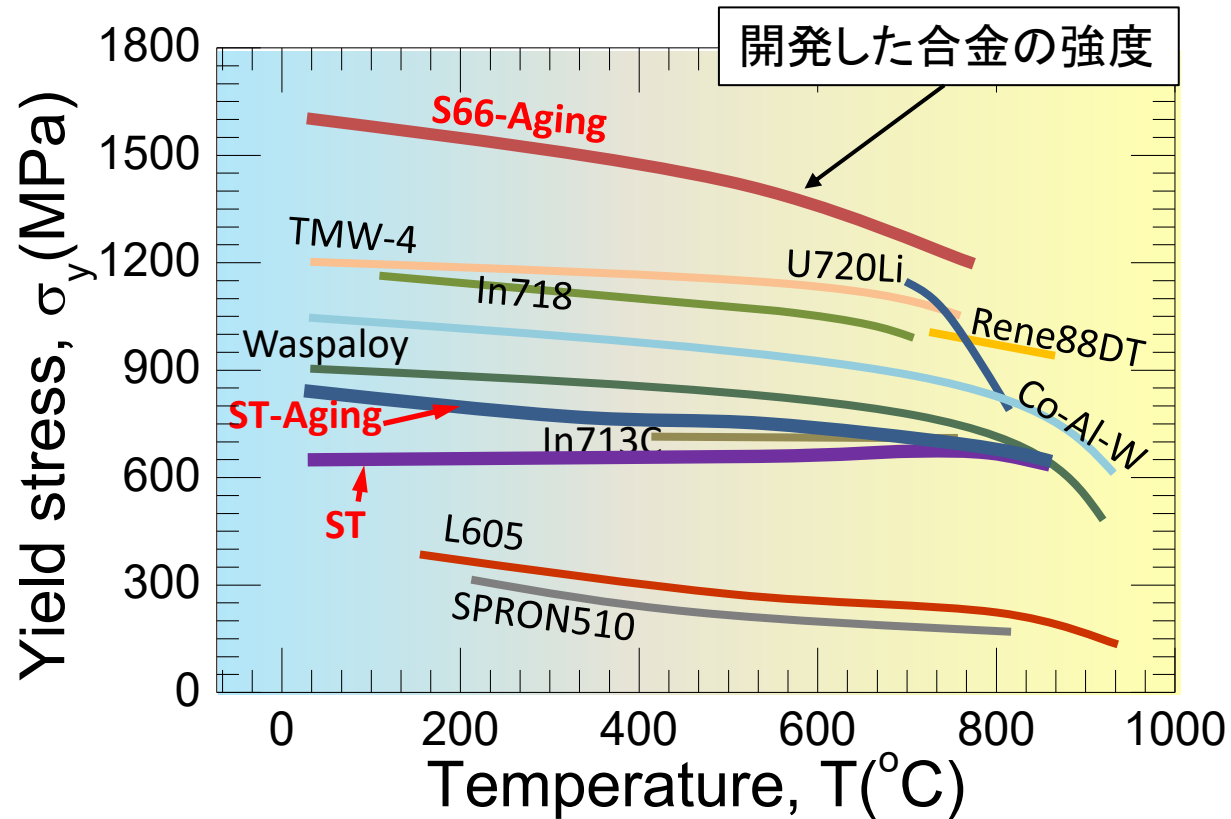
Regulating the coarsening of the γ' phase in superalloys

Huakang Bian¹, Xiandong Xu¹, Yunping Li^{2,3}, Yuichiro Koizumi³, Zhongchang Wang⁴, Mingwei Chen⁴, Kenta Yamanaka³ and Akihiko Chiba³

The properties of superalloys are typically deteriorated by the coarsening of the nano-sized γ' phase, which is the primary strengthening component at high temperatures. Stabilizing the γ' phase represents one of the key challenges in developing next-generation superalloys. Herein, we fabricate a cobalt-nickel-based superalloy with a nanoscale coherent γ' phase, $(\text{Ni},\text{Co})_3(\text{Al},\text{Ti},\text{Nb})$, which is isolated by stacking-fault ribbons in the alloy matrix as a result of the Suzuki segregation of alloying atoms. Additionally, we demonstrate that this new nanostructure can slow down the coarsening of the γ' phase at high temperatures. As a result, the cobalt-nickel-based superalloy displays considerably high tensile yield points, exceeding 1650 MPa at room temperature and 1250 MPa at 973 K, which are markedly higher than those of the commonly used nickel- and cobalt-based superalloys. This study thereby paves a new path for developing superalloys with exceptional mechanical performance and thermal stability.

NPG Asia Materials (2015) 7, e212; doi:10.1038/am.2015.96; published online 28 August 2015

Comparison with traditional alloys



- The strength of S66-Aging alloy is higher than some traditional alloys such as In718 alloy, TMW-4 alloy, U720Li alloy.
- A novel Co-Ni-Cr-Mo high entropy superalloy with excellent mechanical properties was developed.

ガスタービン燃焼器

高温に於ける

強度

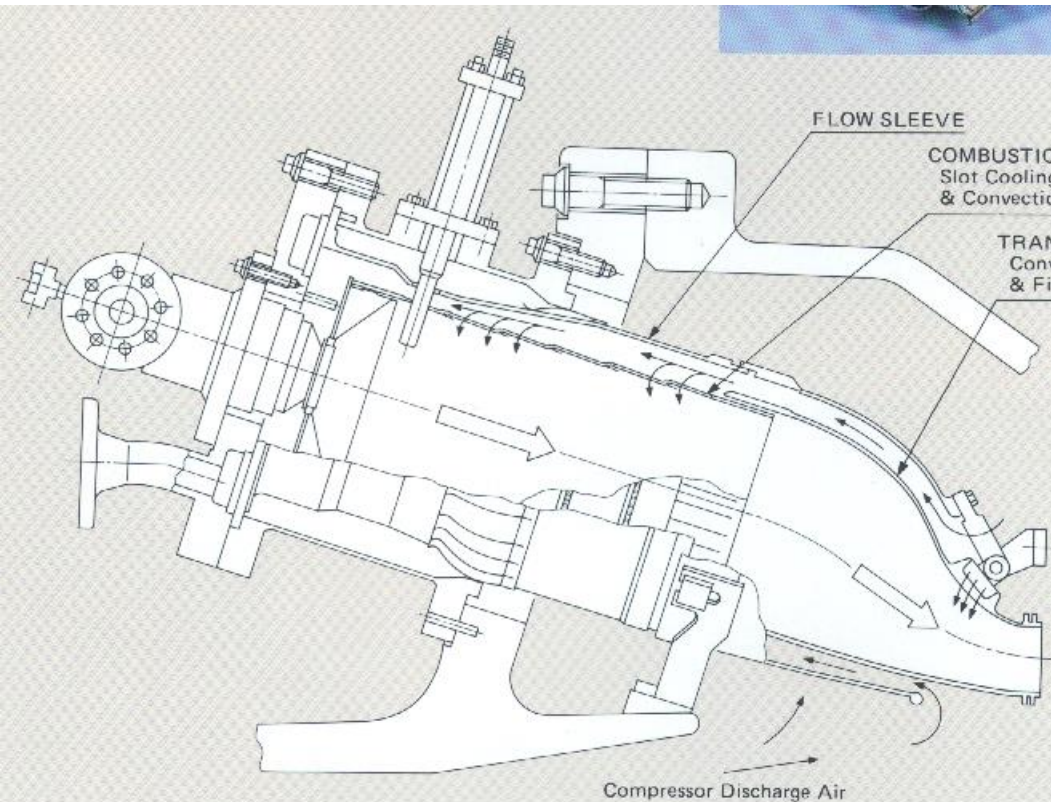
耐酸化性

耐摩耗特性

Slot cooled combustion liner



Transition piece with flow sleeve for cooling



Reverse-flow combustion system using dual-fuel nozzle and slot-cooled combustion liner.

代表的なCo基超合金と開発年代

Co-Cr alloys first patented by Elwood Haynes	1907
Haynes [®] alloy 6B	1913
Stellite[®] alloy 21 (HS21, Vitallium [®] supercharger bucket)	1936-1943
Stellite [®] alloy 31 (X-40) buckets	1941-1943
S816 alloy (HS25) wrought buckets	1946-1953
Haynes [®] alloy 25 after burner components	1948-1955
MAR-M [®] 302 vanes	1958
Airesista vanes	1964
Haynes alloy 188 combustor, after burner components	1966-1968

朱文字は生体材料としても規格化されている

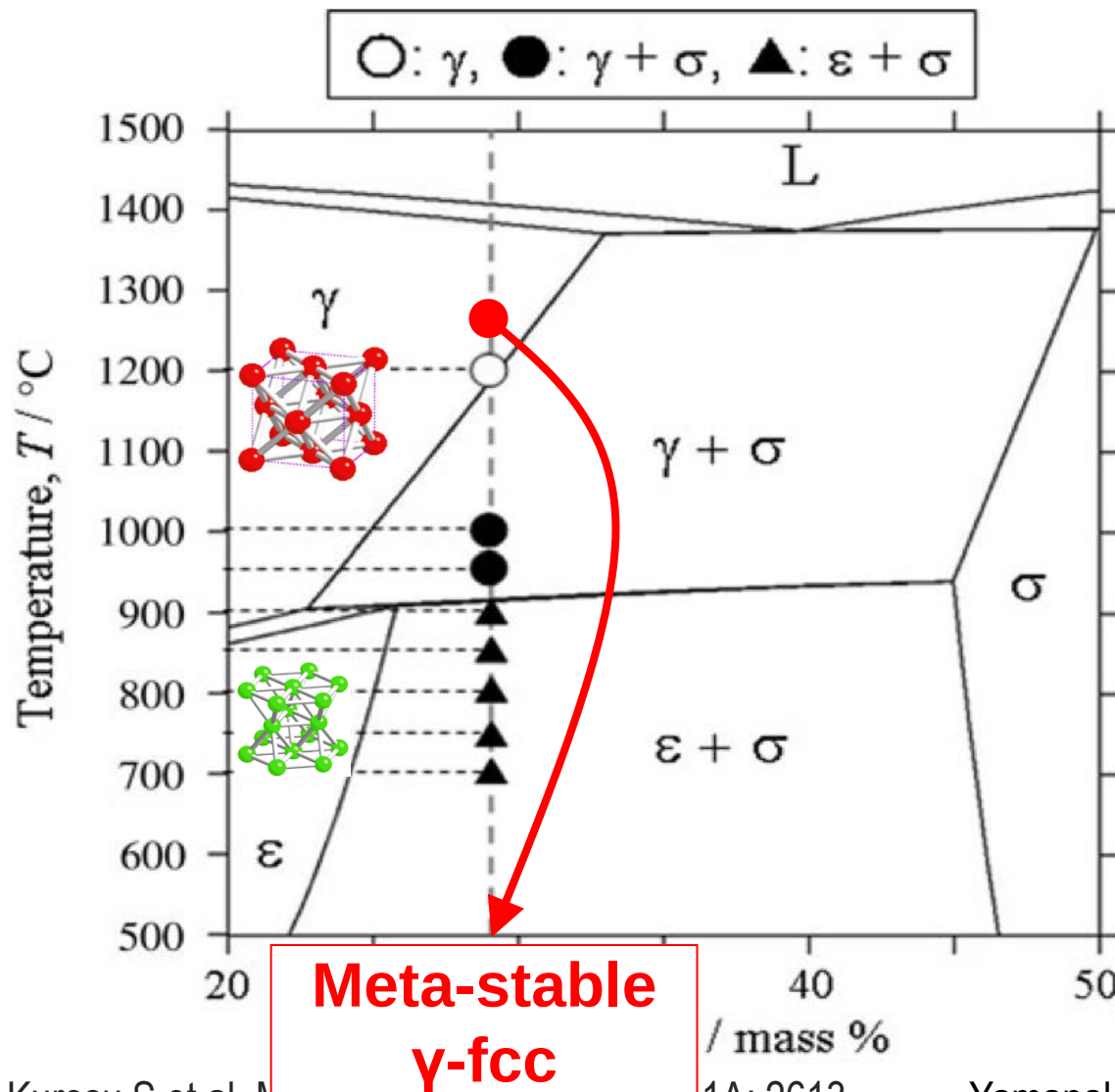
MP35N [®] alloy	現在はCarpenter社(米国)が製造	1970年代-
SPRON [®] 510 alloy	SII【セイコーインスツル】が製造販売	1980年代-
COBARION[®] エイワ(岩手釜石)が製造販売		2012-

COBARION[®] 合金の力学特性

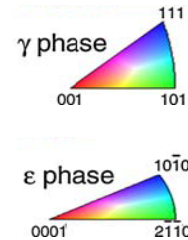
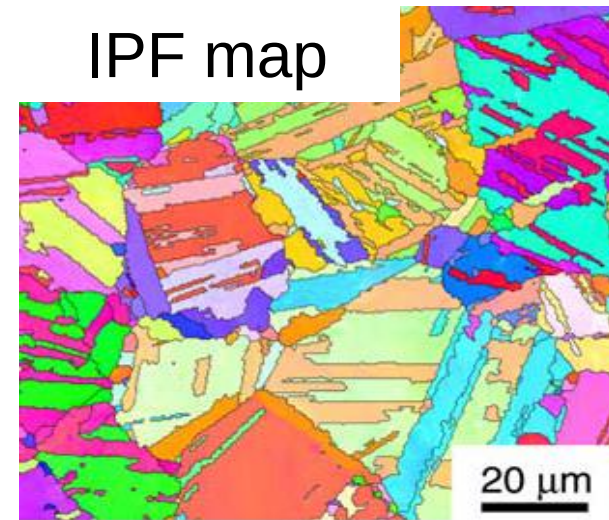
Co-29Cr-6Mo (CCM) 合金の相変態と塑性変形

- 非熱的マルテンサイト変態
- 等温マルテンサイト変態
- Massive変態
- ひずみ誘起マルテンサイト変態

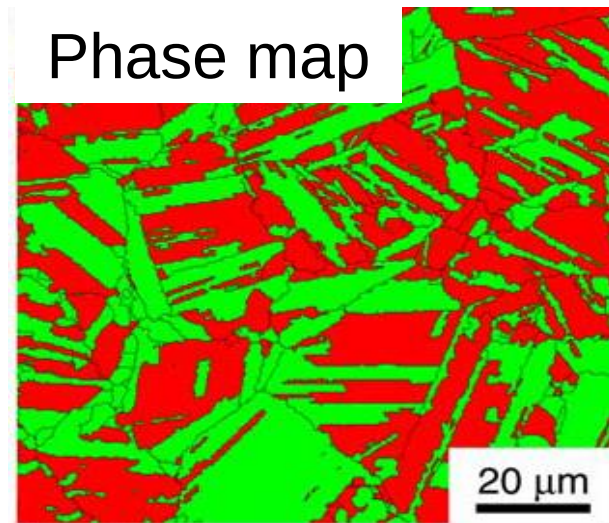
$\gamma \rightarrow \varepsilon$: 非熱的マルテンサイト形成 (無拡散変態)



IPF map



Phase map



γ -fcc
 ε -hcp

Kurosu S et al. Metall. Mater. Trans. A 2010, 41A: 2613

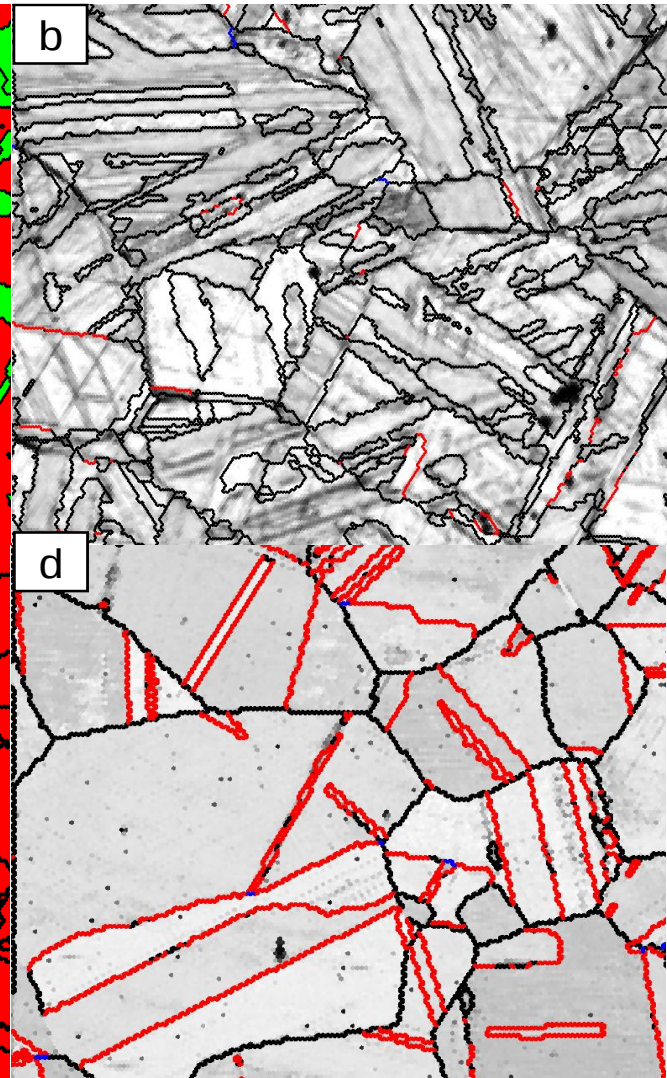
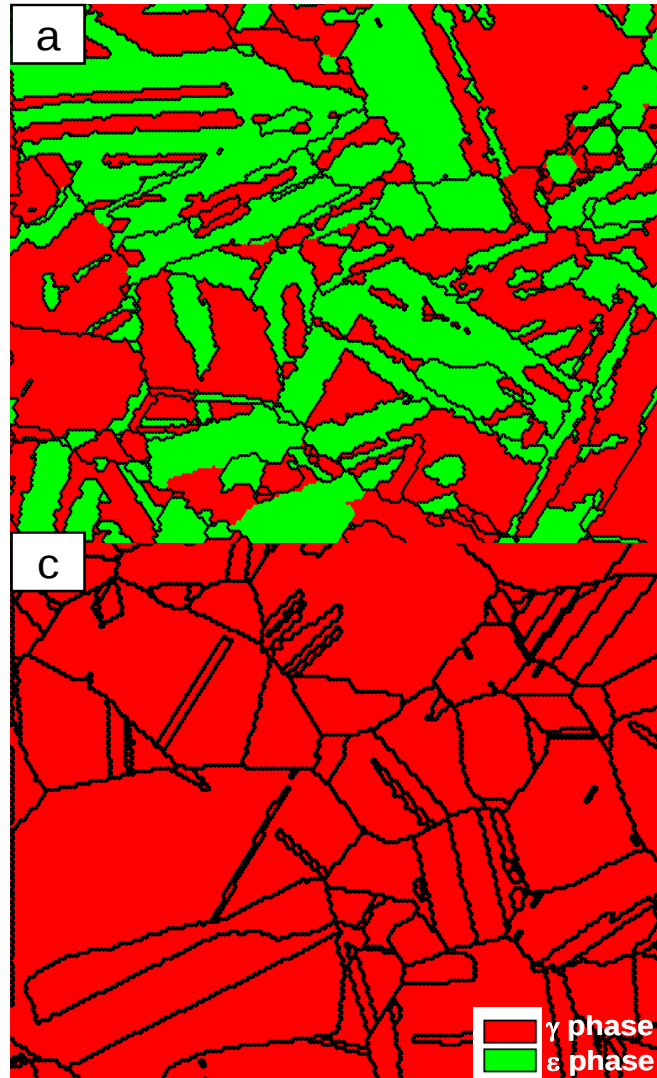
Yamanaka K et al Metall. Mater. Trans. 40A (2009) 1980

窒素添加有りと無のCCCM合金の組織

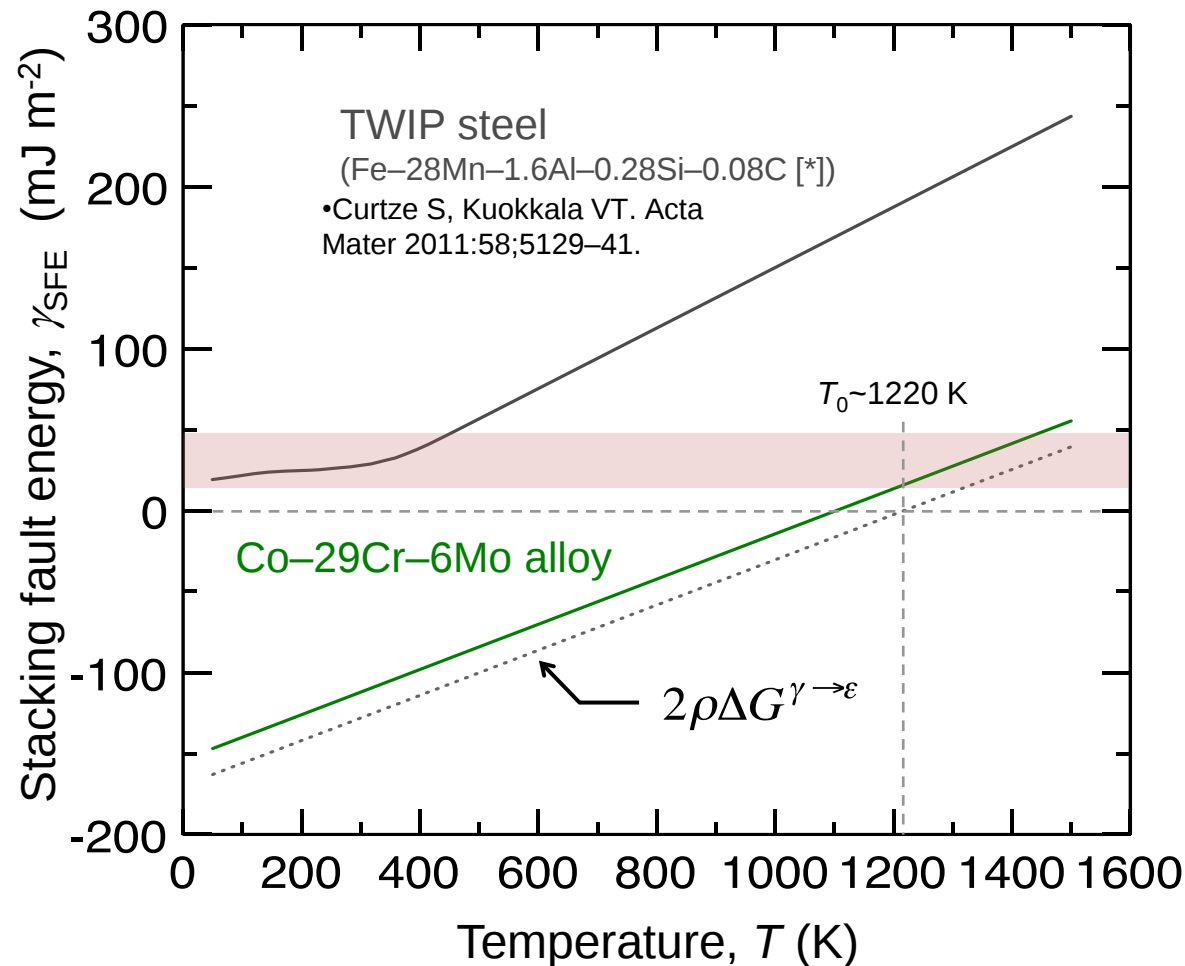
Phase map

Image quality map

Co-29Cr-6Mo
N添加無し



CCM合金の積層欠陥エネルギーの温度依存性



Temperature dependence of stacking fault energy (SFE) for the Co-29Cr-6Mo alloy obtained by thermodynamic calculations. The data for TWIP steel (Fe-28Mn-1.6Al-0.28Si-0.08C) is also shown for comparison.

N添加による γ 相中のナノ構造変化

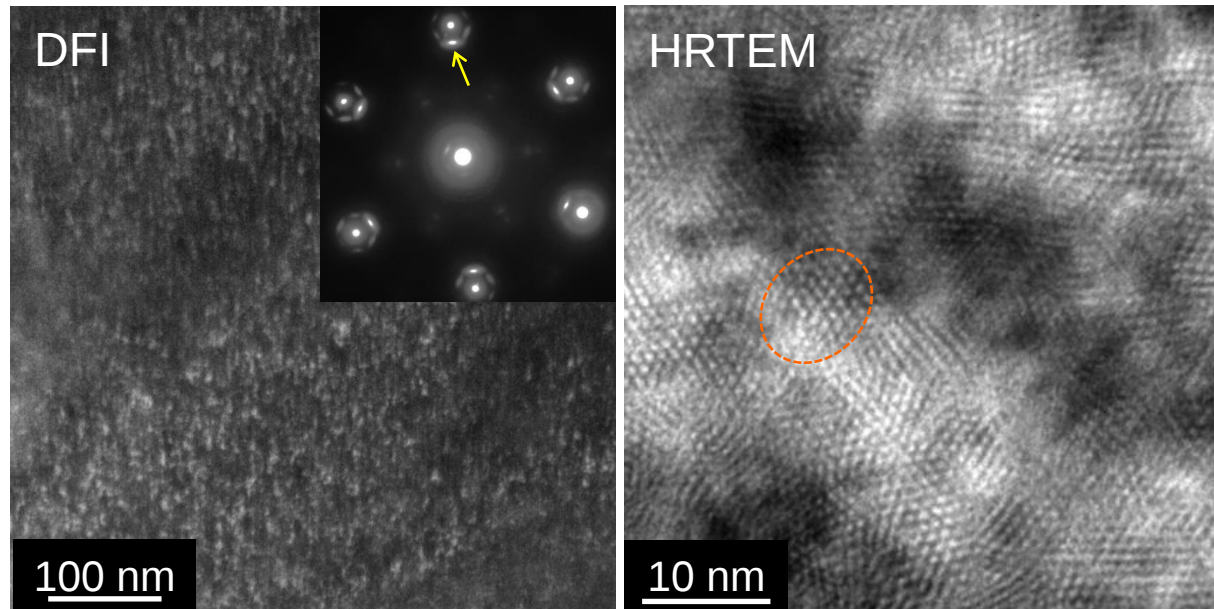
N添加による γ 相の安定化



力学特性・塑性加工性の改善

γ 相中に Cr_2N に由来したナノドメイン構造 = 短範囲規則化(SRO)

Co-29Cr-6Mo-0.2N (wt.%) alloy



ナノドメインは転位運動に対して障害となる

COBARION[®] 合金の力学特性

○窒素添加CCM (CCMN)合金の塑性変形挙動

- ・負の積層欠陥エネルギーに起因する特異なすべり挙動
- ・ひずみ誘起マルテンサイトの形成機構を知る
(Strain Induced Martensitic Transformation: **SIMT**)

内容

1. 代表的なCo基合金とCo合金の基礎
2. Co-29Cr-6Mo 合金の相変態と塑性変形
3. Co-29Cr-6Mo 合金の摩耗特性
- 4. Co-29Cr-6Mo 合金の組織制御**
5. 産学官連携によるCo系合金を始めとする各種金属材料供給の事業化

COBARION[®] 合金の力学特性

Co–29Cr–6Mo–N (CCMN) 合金の組織制御

熱間加工

積層欠陥エネルギーが正の値を持つ領域

20mJ/m² 程度

オーステナイト鋼の室温領域の値

CCM合金の熱間加工は通常の合金の冷間加工で
得られる加工組織となる

Kenta Yamanaka, Manami Mori, Shingo Kurosu, Hiroaki
Matsumoto, and Akihiko Chiba

Metall.Mater. Trans. A, Vol. 40A, 2009, 1980-1994.

CCM合金の積層欠陥エネルギーの温度依存性

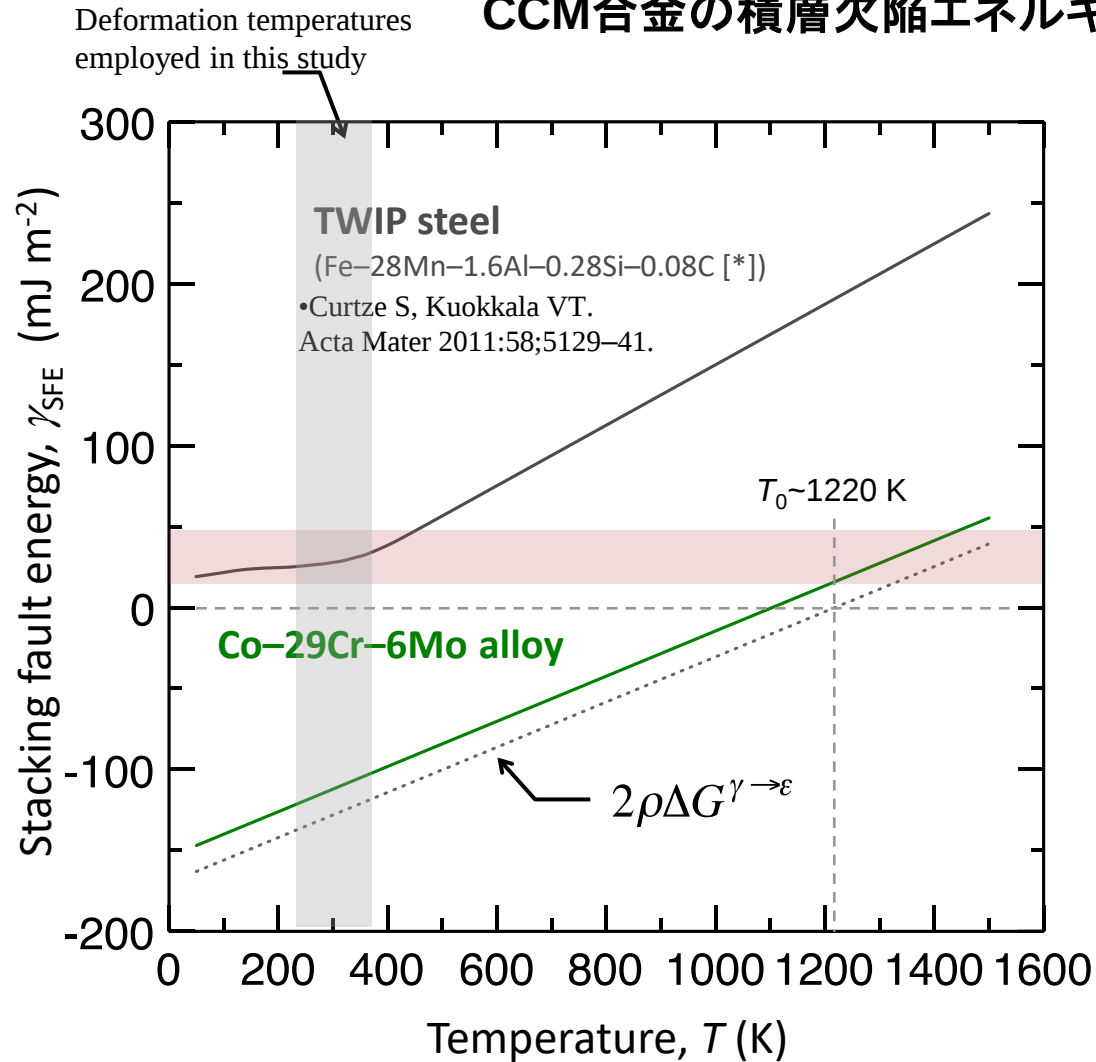


Fig. Temperature dependence of stacking fault energy (SFE) for the Co-□□Cr-□Mo alloy obtained by thermodynamic calculations. The data for TWIP steel (Fe-28Mn-1.6Al-0.28Si-0.08C) is also shown for comparison.

CCM合金の積層欠陥エネルギーの温度依存性

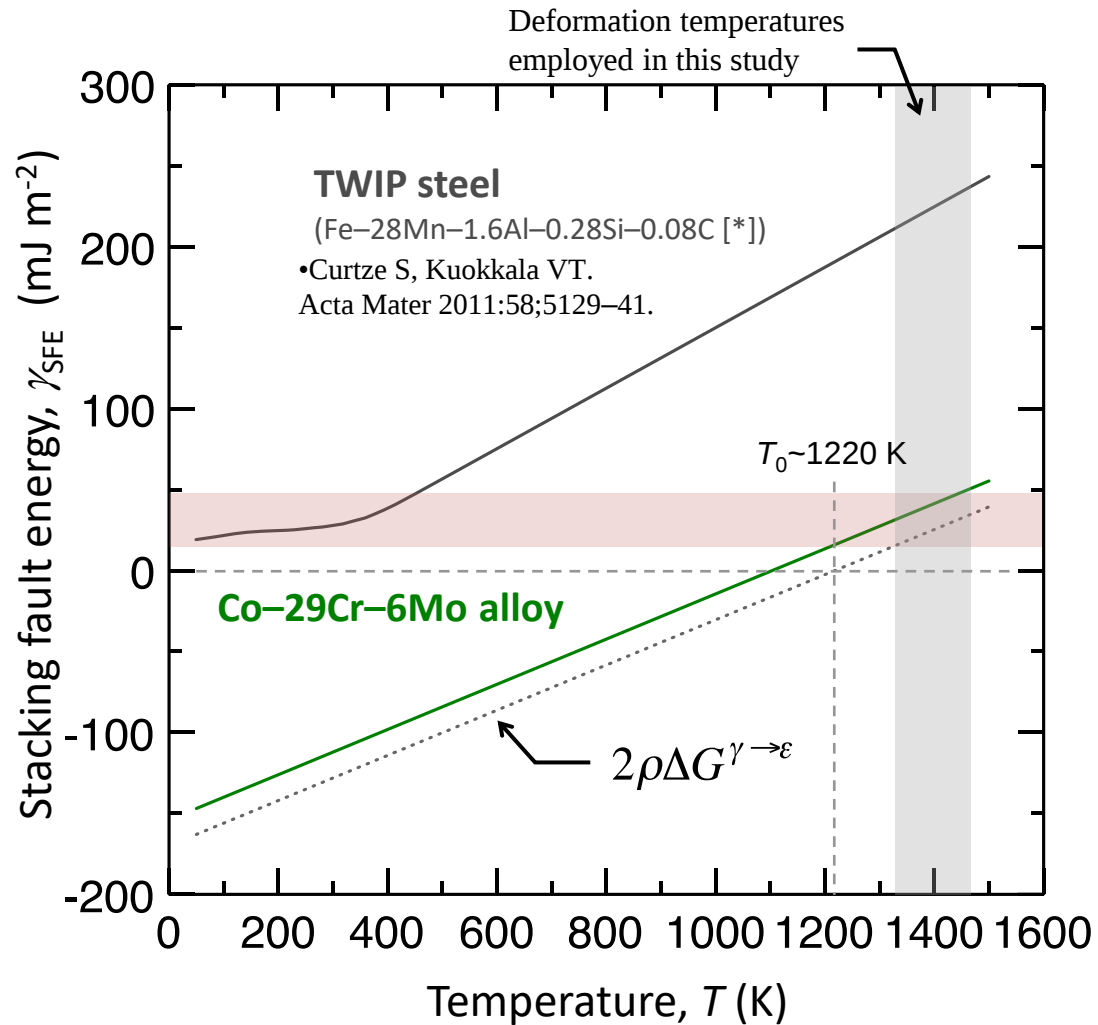
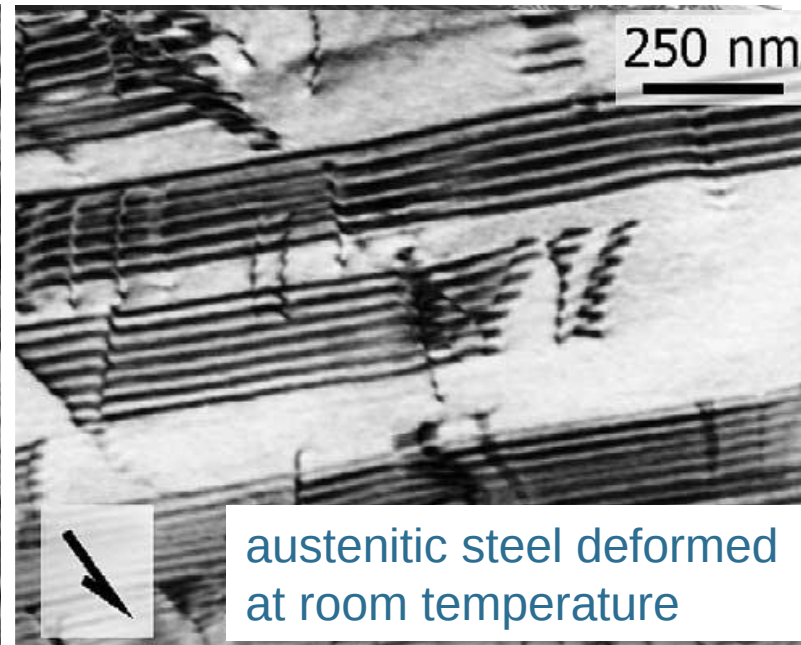
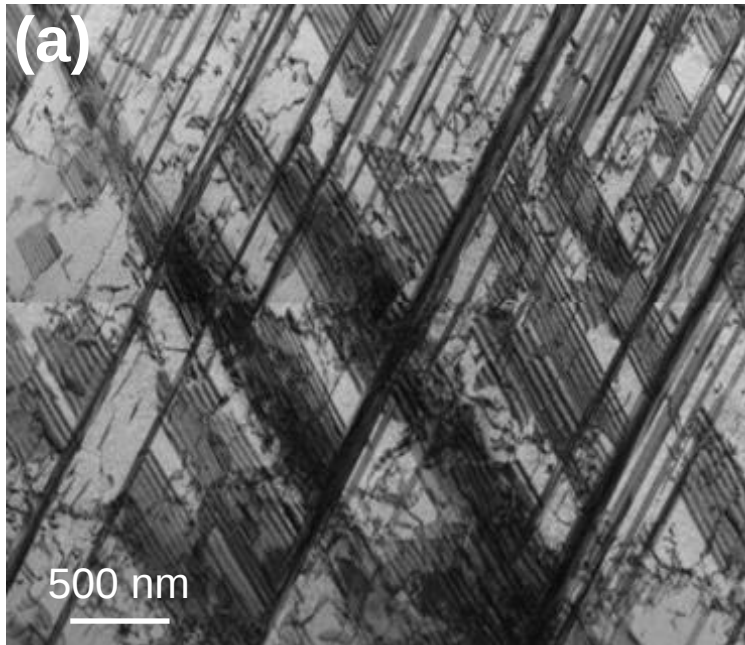


Fig. Temperature dependence of stacking fault energy (SFE) for the Co-□□Cr-□Mo alloy obtained by thermodynamic calculations. The data for TWIP steel (Fe-28Mn-1.6Al-0.28Si-0.08C) is also shown for comparison.

TEM microstructure of CCM alloy deformed at 1423K **by** **20%**

Deformation Temp.: 1423 K
Strain rate: 1.0 s^{-1}

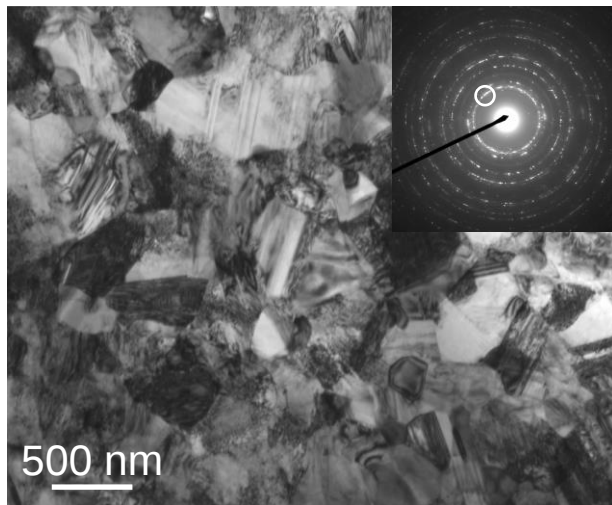
HDDW: High Dense Dislocation Wall



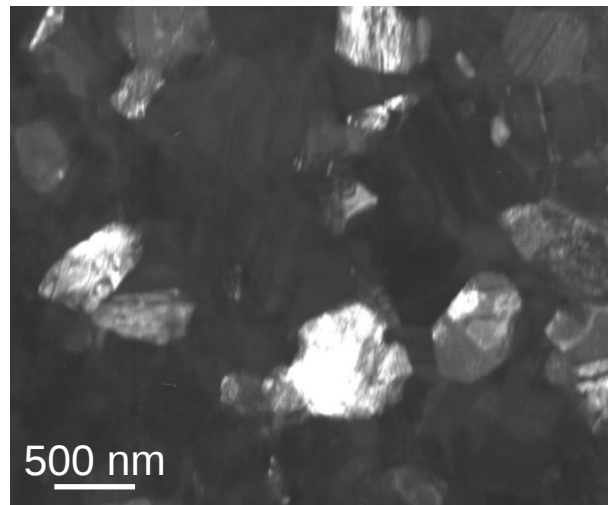
- SFs, deformation twins, secondary slip
- Deformation microstructure similar to that of austenitic stainless steels deformed at “room temperature”.
- Lomar-Cottrell locking → Formaton of HDDW
- HDDWs prevent the dislocation motion and accelerate the inhomogeneous strain distribution.

Ultrafine-grained microstructure formed by DRX

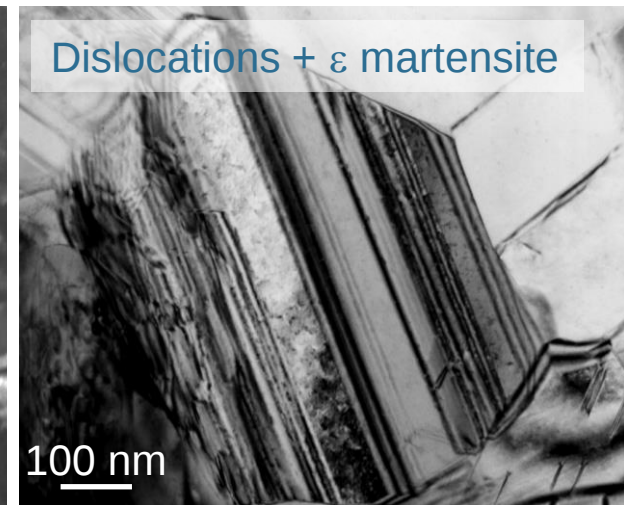
Bright field image



Dark field image



Magnified bright field image



- average grain size: $0.6 \mu\text{m}$
- strain contrast $\Leftrightarrow$ DRX

Temperature: 1323 K
Strain rate: 0.1 s^{-1}
Strain: 60% ($\epsilon = 0.92$)
Initial grain size $\approx 40 \mu\text{m}$

Formation of ultrafine-grained microstructures

without severe plastic deformation

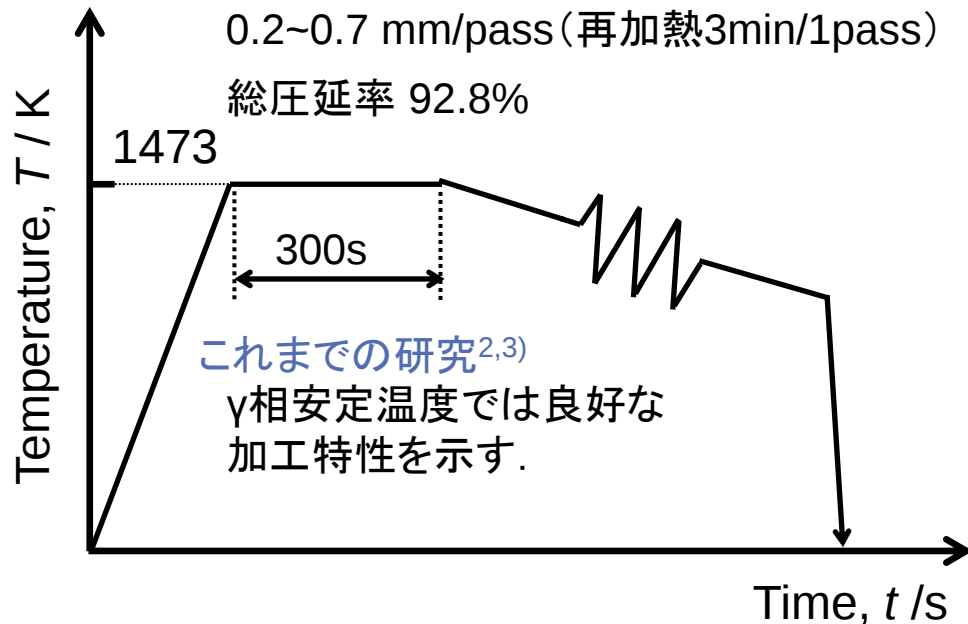
実験方法

供試材 Co-29Cr-6Mo-0.14N 鍛造材

[mass%]

Co	Cr	Mo	N	Ni	Mn	Si	Fe	C	O
Bal.	29.05	6.01	0.137	< 0.001	0.58	0.39	0.035	0.005	0.010

熱間圧延 : 初期板厚: 12.5mm



組織観察・機械的特性の評価

- 光学顕微鏡
- XRD
- FESEM/EBSD
- TEM

- Vickers hardness
- 引張試験

初期ひずみ速度: $1.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

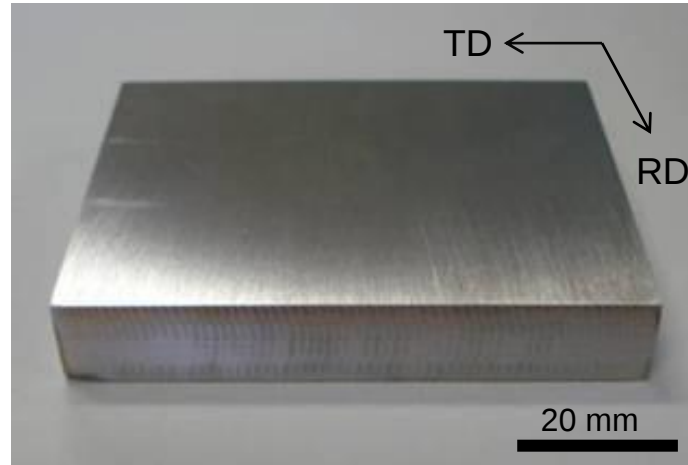
2 Chiba et al., Mater. Sci. Forum 475–479 (2005) 2317–2322.

3 Yamanaka et al., Metall. Mater. Trans. A40 (2009) 1980–1994.

Co-29Cr-6Mo-0.14N合金の熱間圧延性

熱間加工条件の最適化により良好な熱間圧延が可能

■ 初期材料



■ 60.0%熱延後 (1200°C × 5min加熱)



■ 92.8%熱延後 (1200°C × 5min加熱)



CCM合金とCCMN合金の延性の結晶粒系依存性

窒素添加により延性が改善される

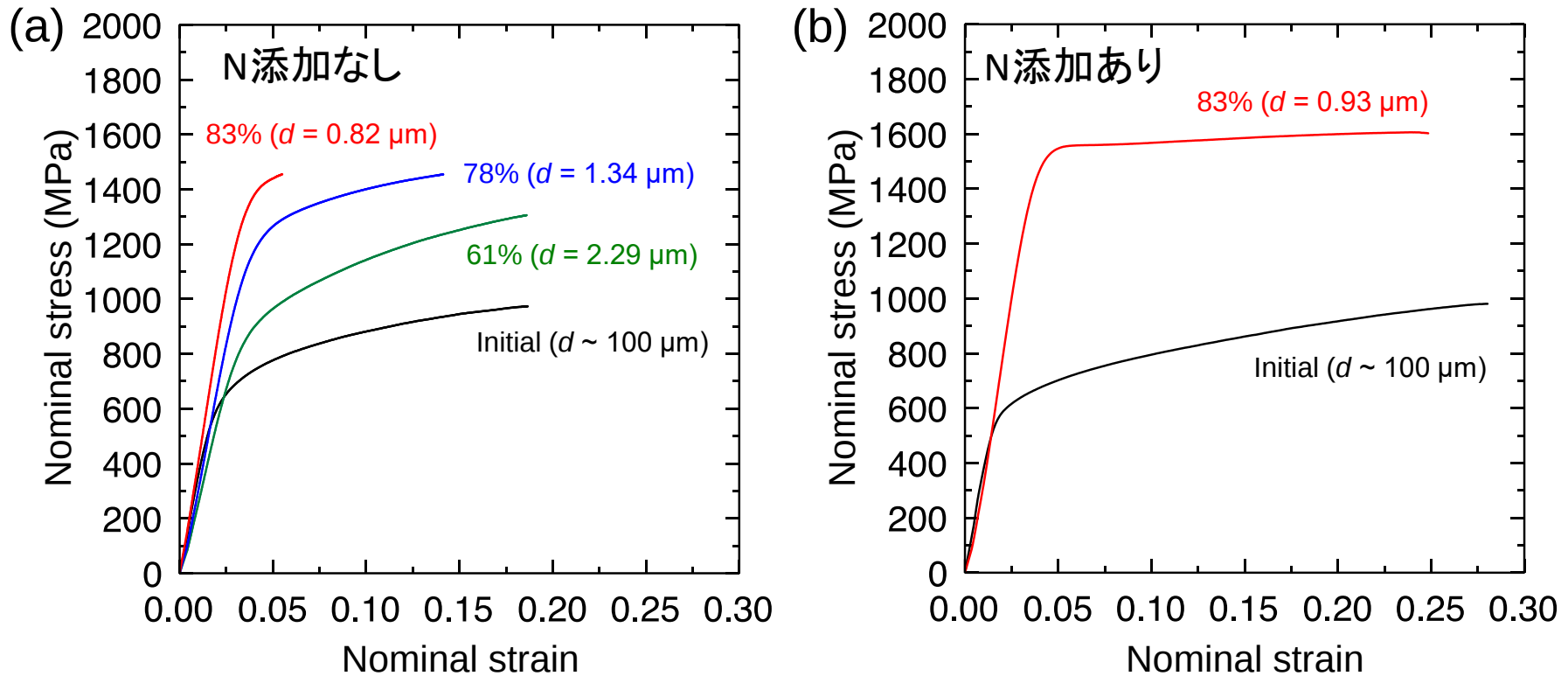
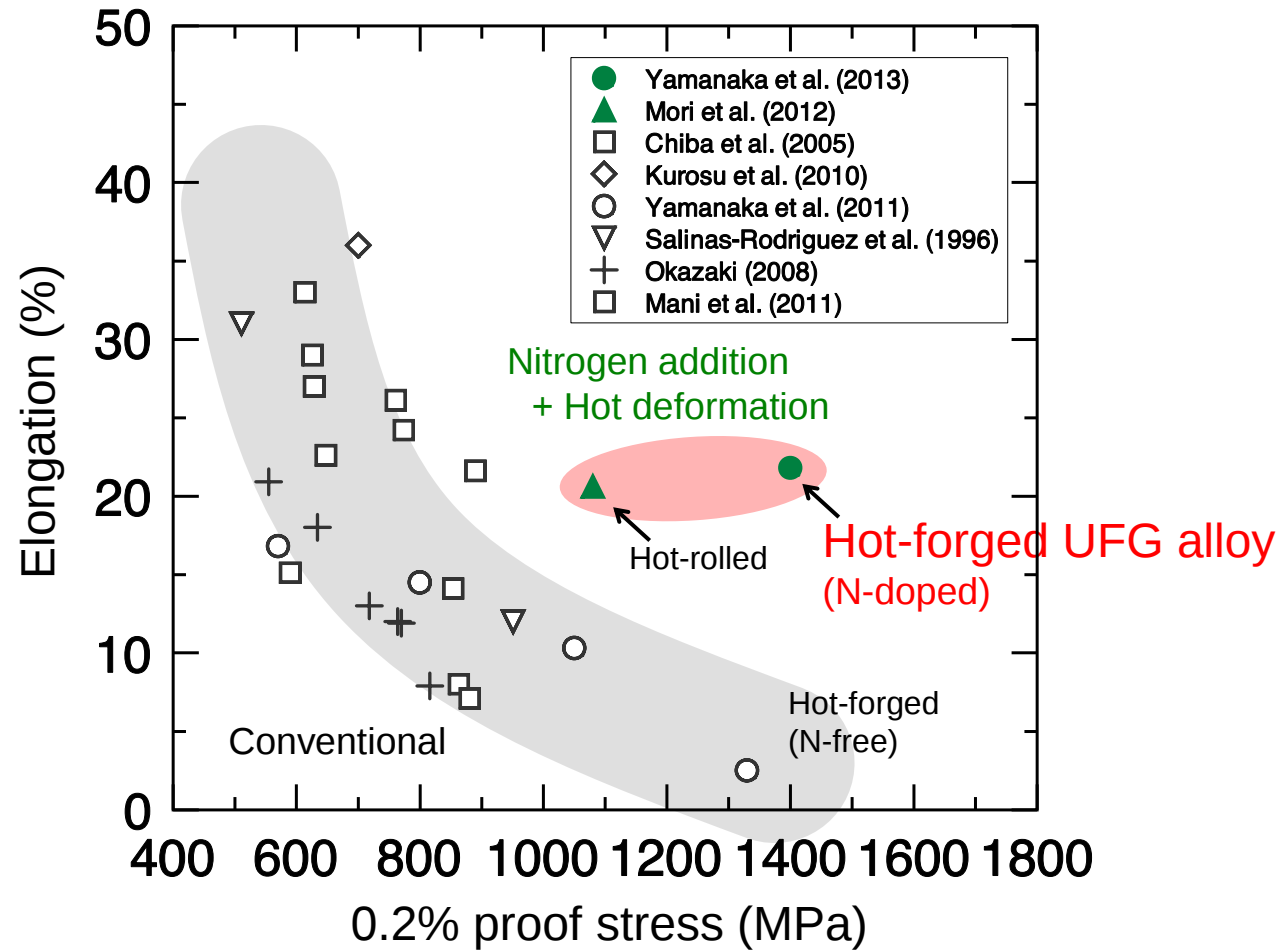


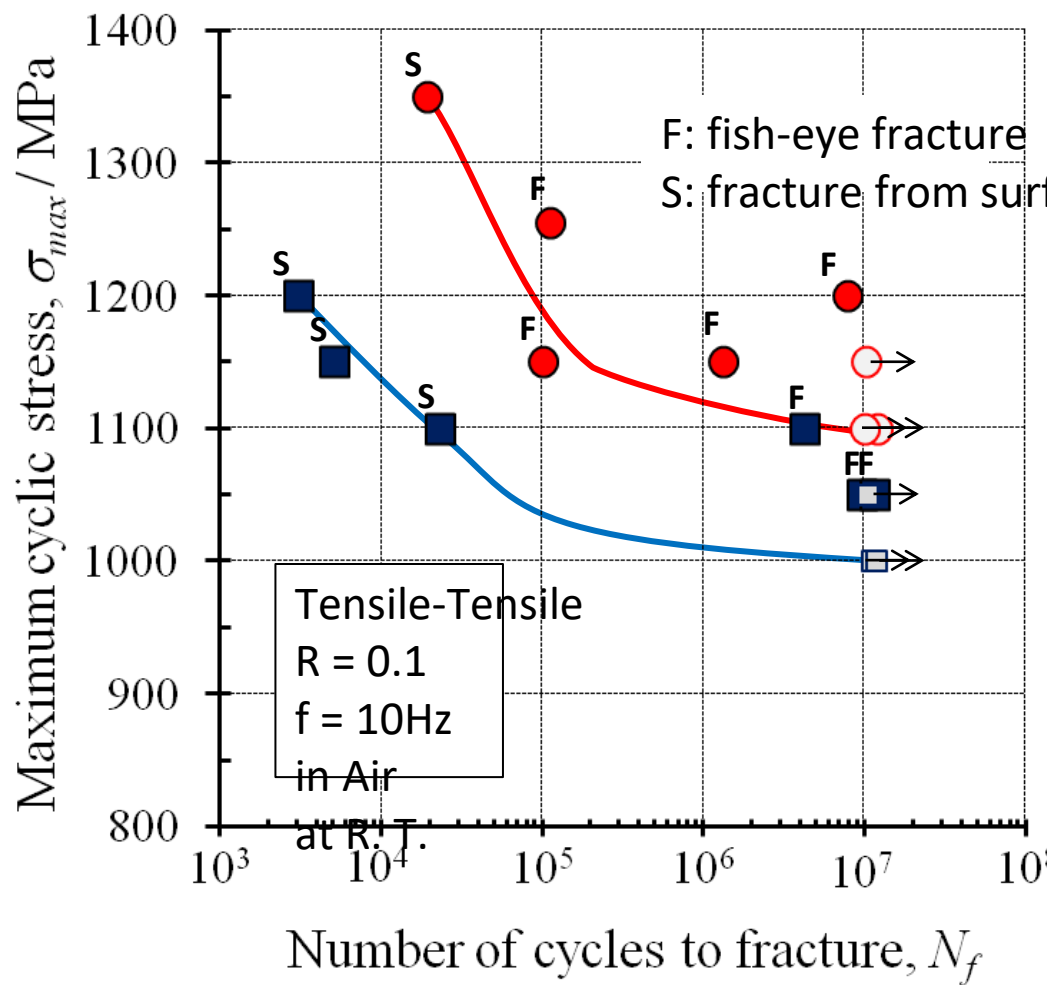
Fig. 8

Tensile properties of hot-forged alloys



Excellent mechanical properties of UFG alloys

COBARION®(Eiwa) と BioDur の疲労強度比較



	Broken	Not Broken
Cobarion (eiwa)		
Conventional alloy (Carpenter BioDur CCM)		

	Fatigue strength (MPa)	UTS (MPa)	Fatigue strength / UTS
Cobarion	1100	1569	0.70
BioDur CCM	1000	1416	0.70

様々な金属系生体材料の疲労強度 (10^7 cycle)



Eiwa Co., LTD
Metal Industry Section



COBARION

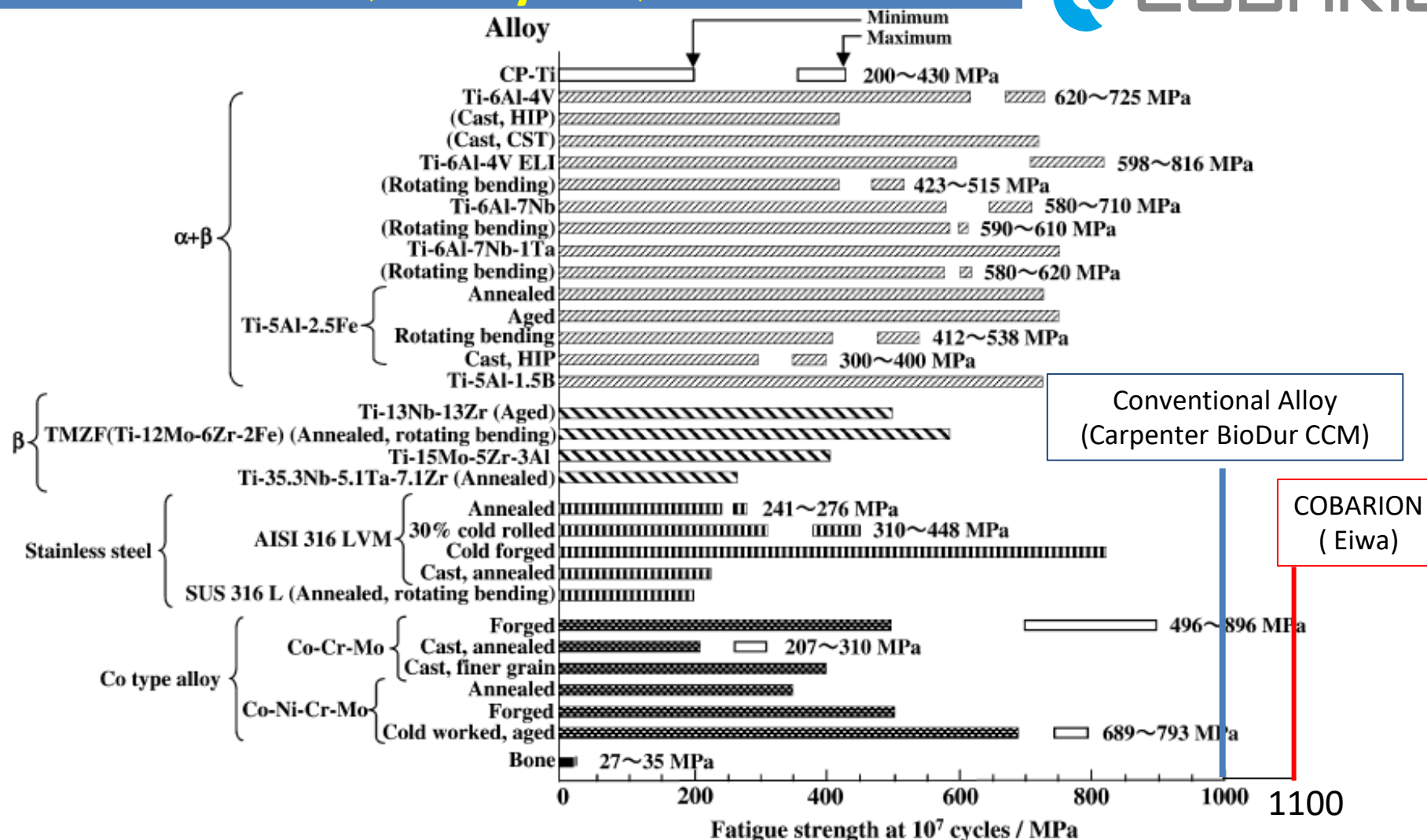


Fig. 1. Fatigue strength at 10^7 cycles of biomedical stainless steel, Co alloys, titanium and its alloys, and bone. Data without designation of rotating bending are those obtained from uniaxial fatigue tests.

Ref: M. Niinomi, International Journal of Fatigue 29 (2007) 992-1000

研究成果と事業化までの経緯(岩手大学での取り組みから始まる)

H24(2012)

H22~24 文部科学省
地域イノベーション戦略支援プログラム(グローバル型)

東日本大震災
H23(2023)

東北大学

H22 合金材料生産事業化

H19(2007)

H19~21 文部科学省都市エリア事業(発展型)

H18~19 地域新生
コンソーシアム研究
開発事業(他府
省連携枠)

コバルト合金線材開
発...都市エリア事
業シーズの事業化

H18(2006)

H16~18 文部科学省都市エリア事業(一般型)

H15~16 釜石市コバルト合金溶解実験施設設置

H15 岩手県「夢県土いわて戦略的研究開発推進事業」

微量残留Niの無害化

H14 経済産業省 即効型地域コンソーシアム研究開発事業

NiフリーCo-Cr-Mo合金の板
材開発

H13 釜石市 共同研究事業

コバルト合金生体材料開発研究会設立
(東北産業クラスター計画登録研究会)

「新」生体材料の可能性

事業化を目指し釜石地域への働きかけ

コバルト合金のNiフリー化の可能性

H10 JST独創的研究成果育成事業

H8~9 高耐熱性ばね材の開発(RSP事業)

H5(1993)コバルト合金の研究



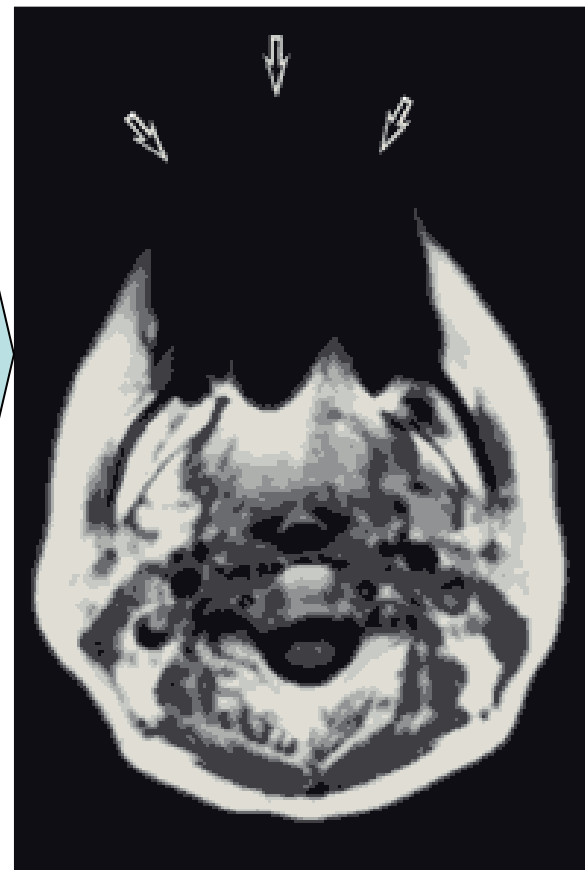
耐疲労特性に優れた
高温耐熱ばね合金



溶解実験施設

磁気共鳴画像 (MRI: Magnetic Resonance Imaging)

金属による障害陰影 (Metal Artefact)



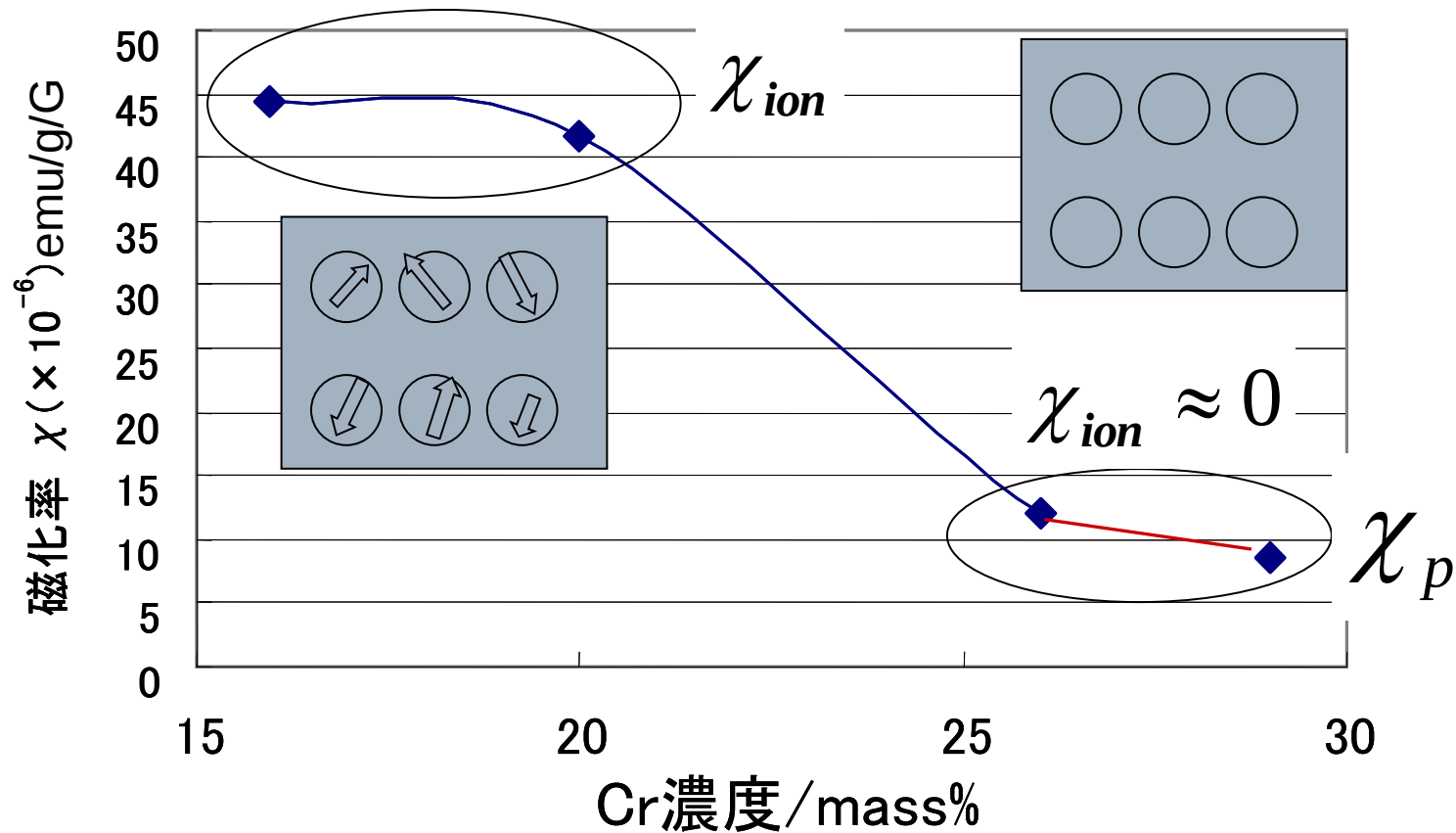
金属補綴物によるアーチファクト

MRI対応生体用金属材料
の開発

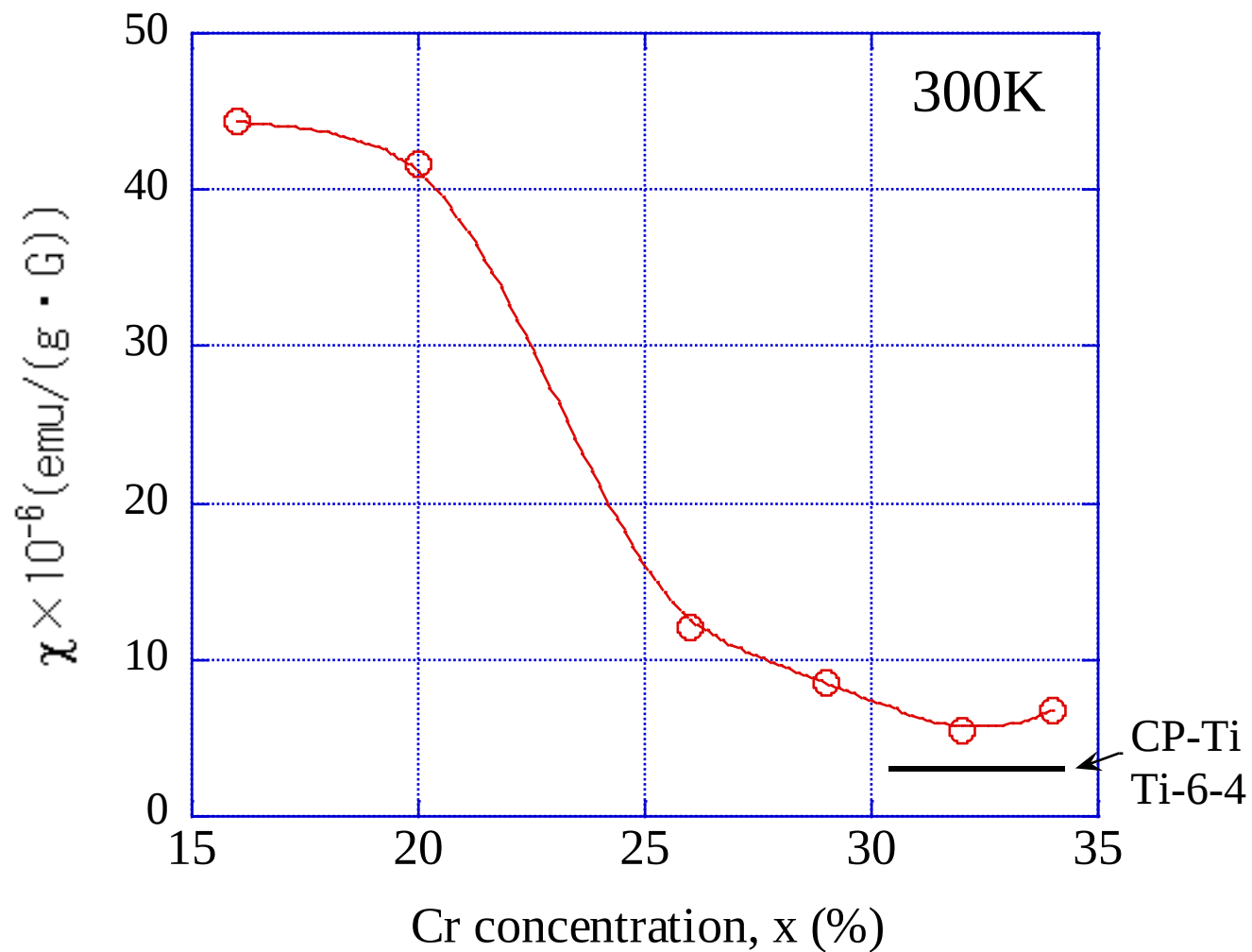
Co-Cr-Mo系合金の常磁性磁
化率の低減化

温度300KでのCo-Cr-Mo合金の磁化率のCr濃度依存性

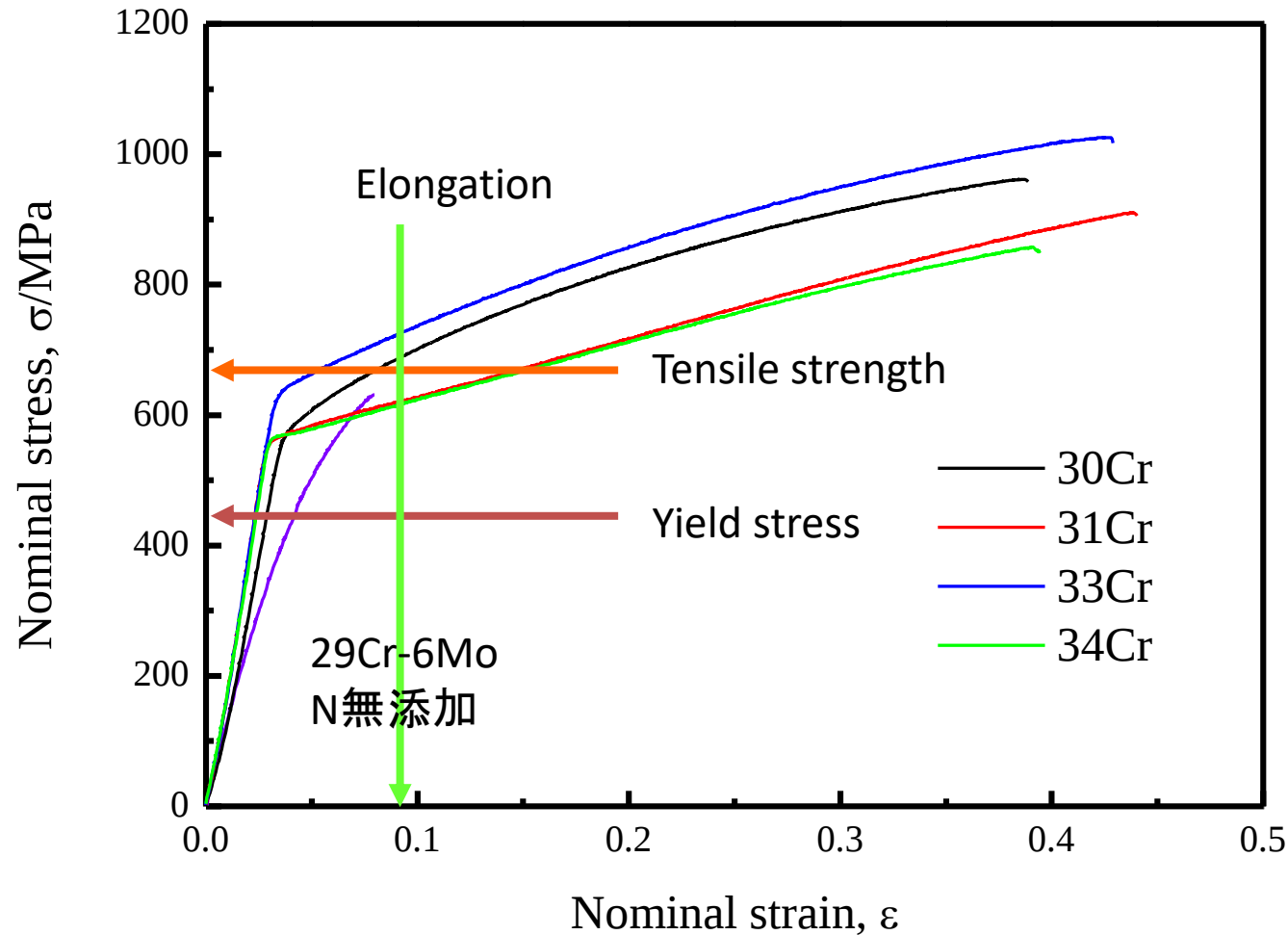
Co-6Mo-xCr (x= 16, 21, 26, and 29)



Cr濃度増量の効果



Stress-Strain Curves for as-cast Co-Cr-Mo alloys containing N



(株)松風 パンフレット(歯科鑄造用ペレット) COBARION EX

2021年ごろから販売開始



歯科鑄造用コバルト・クロム合金
コバリオン EX



鑄造：ジョウクリエイト 中野 隆也 先生

「企業」「大学」「公共団体」の「産学官」連携で開発した
歯科鑄造用コバルト・クロム合金

COBARION[®] EX

「コバリオン」は、文部科学省「都市エリア産学官連携促進事業」等の
成果であり、公益財団法人いわて産業振興センターにより
高標登録された金属の呼称です。

独自の結晶組織制御技術により、ニッケルフリーであるにもかかわらず、
高延性で加工性に優れ、高耐食性、を兼ね備えています。

松風は、「岩手大学」が研究開発した合金を
「東北大学」「東京医科歯科大学」「株式会社エイワ」および
「(財)いわて産業振興センター」とともに
歯科用合金として実用化に向け開発しました。

「COBARION EX」は公益財団法人いわて産業振興センターの登録商標です。

東日本大震災における
復興支援の取り組みとして

本合金で作製した補綴装置が
増えることにより、
原材料製造業者である岩手県金石市の
株式会社エイワの製造量が増加し、
東日本大震災における
復興支援につながります。

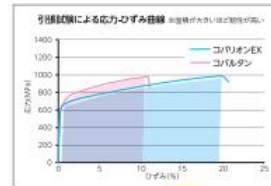
SHOFU INC.

100
1923
100年にも輝く笑顔を

高延性を発揮

高いクロム含有量および従来より高い窒素含有量といった特許取得済みの成分配合量により、高延性・高耐性を発揮します。

クランプの
屈曲も
より安心



鑄造タイミングが分かりやすい

インゴットの形が消えた瞬間(=溶け落ち点)が見やすいため、
鑄造タイミングが計りやすくなります。

●(例)アルゴンキャスターで鑄造する場合



融解途中でインゴットの形が
まだ残っている状態



インゴットの形が
消えた瞬間(=溶け落ち点)
→ 2~3秒後に鑄造



ニッケルフリー

高い耐食性

東京医科歯科大学の研究により、
長期間に渡って良好な耐食性を示す
ことが明らかになりました。



●包装・価格



保管に便利な
透明容器

コバリオン EX

100g ¥00,000
500g ¥00,000



6gインゴット

成分		モリブデン 5.0%
コバルト 60.6%	クロム 33.0%	
溶け点: 1,405℃ 固相点: 1,365℃ 伸び: 20% 密度: 8.2g/cm ³ ビッカース硬さ: 345HV0.5	耐力: 620MPa 伸び: 20% ヤング率: 205GPa	その他: シリコン、マンガン、窒素、炭素
販売名	一般的名称	承認・製造・検出番号
コバリオン EX	歯科鑄造用コバルト・クロム合金	管理区分番号 品質検査証明書 品質検査証明書番号 302AFSC00101000



スノーホワイト

粉 2.5kg ¥3,300、20kg ¥18,000
液 300mL ¥1,500、2L ¥3,300



アルゴンキャスター

式 ¥2,100,000

ご使用の際は添付文書等をよく読み、お使いください。

※松風2021年4月現在の特許取得状況は最新のものとなります。

取扱説明書

日本の歯科医療に貢献する
株式会社 松風

●本社: 〒605-0863 京都市東山区堀場上通6丁目1-1 TEL: 075-561-1112

●支社: 東京 03-322-4396 ●営業所札幌 011-224-1144 仙台 022-713-2420 ●名古屋 052-709-7088 ●京都 075-752-6980 ●大阪 06-6324-4102 ●福岡 092-472-7385

www.shofu.co.jp

コバルト合金の医療用製品への展開

①いわて発世界初の長寿命人工関節開発

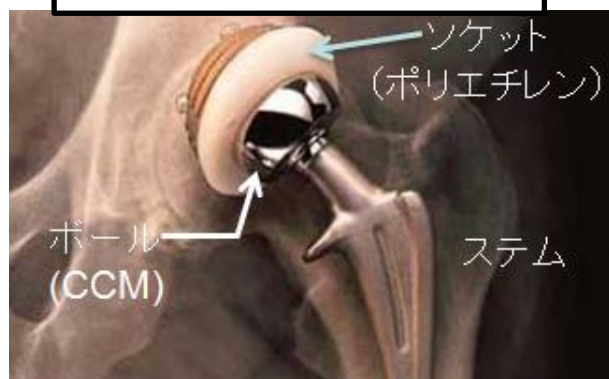
H22～24 文部科学省 地域イノベーション戦略支援プログラム(グローバル型)

Metal-on-metal人工股関節(岩手オリジナル)の開発に向けたクラスター形成

発展型で開発したCCM合金の組織制御技術とインテリジェント鍛造法による高硬度骨頭、高強度ステムのニアネットシェイプ加工法を用いて、**岩手オリジナルのメタル・オン・メタル型人工股関節を開発する。**

Metal-on-metal型人工股関節

Metal-on-polyethylene



岩手発
世界初



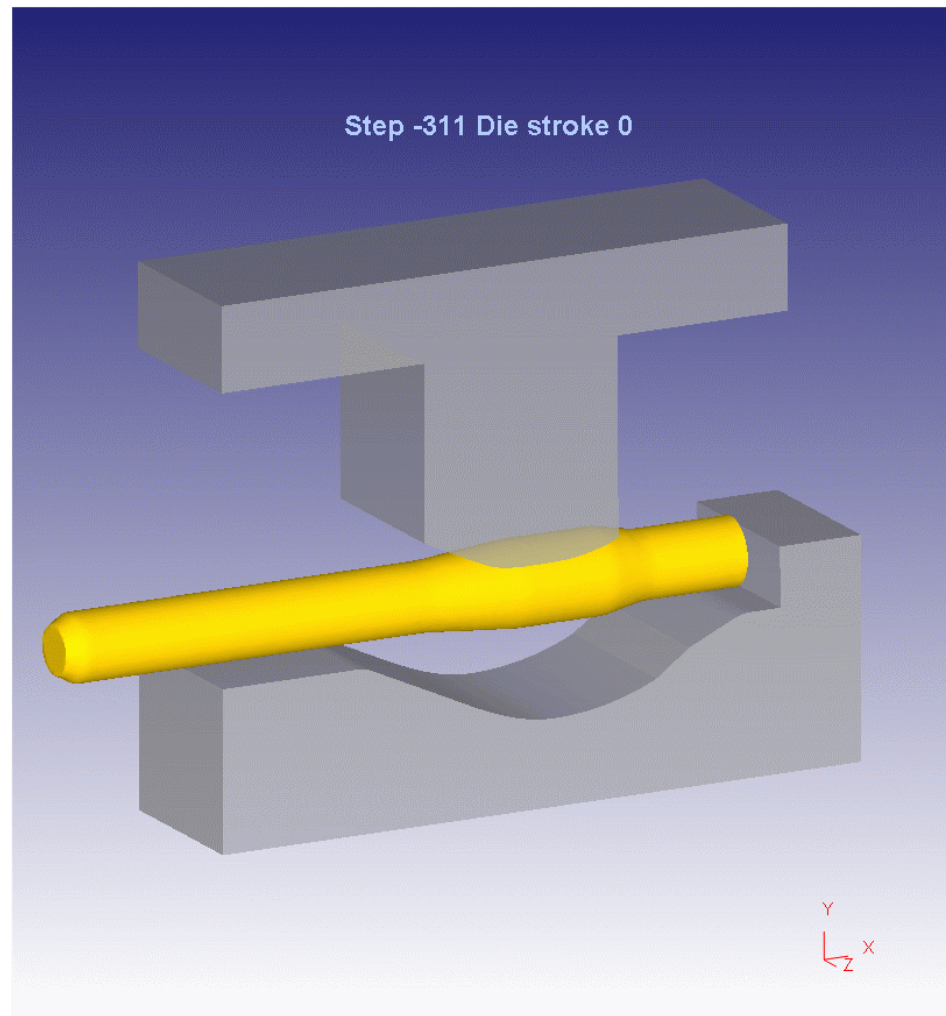
従来型: ポリエチレンとCo-Cr-Mo合金の組み合わせ
(ポリエチレン摩耗粉により早期に緩みが発生)

→ 寿命が短い

開発ターゲット: 摩耗粉発生を極限まで抑える
(Metalとmetalの組み合わせによる人工股関節)

長寿命人工関節の開発

鍛造シミュレーション



人工股関節を鍛造する時の、材料温度、加工速度などを最適化します。

インテリジェント鍛造加工法によって作製された 人工股関節ステムの間型鍛造

Work-piece



Bending



Die-hot forging



Finishing



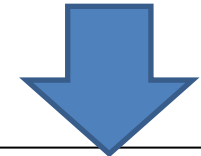
Dies for net-shape hot-forging of stem

Top die

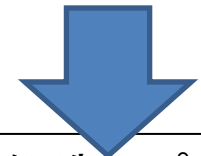
Bottom die



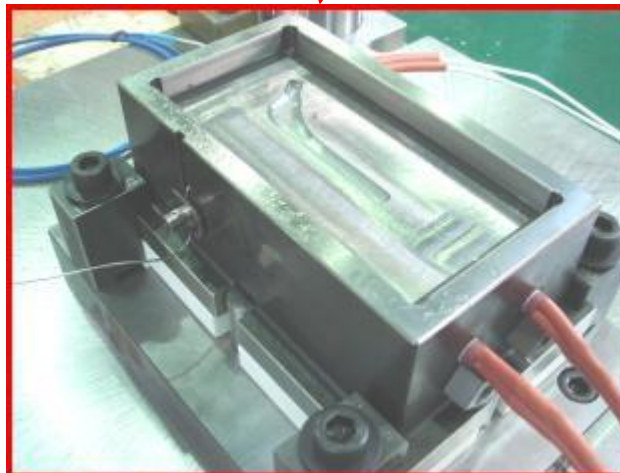
開発COBARIONは
金型以上の高度・
硬さを有する



型（キャビティ）が変
形して一回ごとに補
修が必要となる

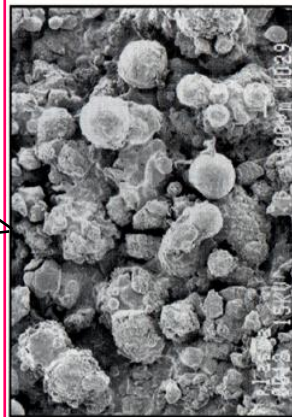
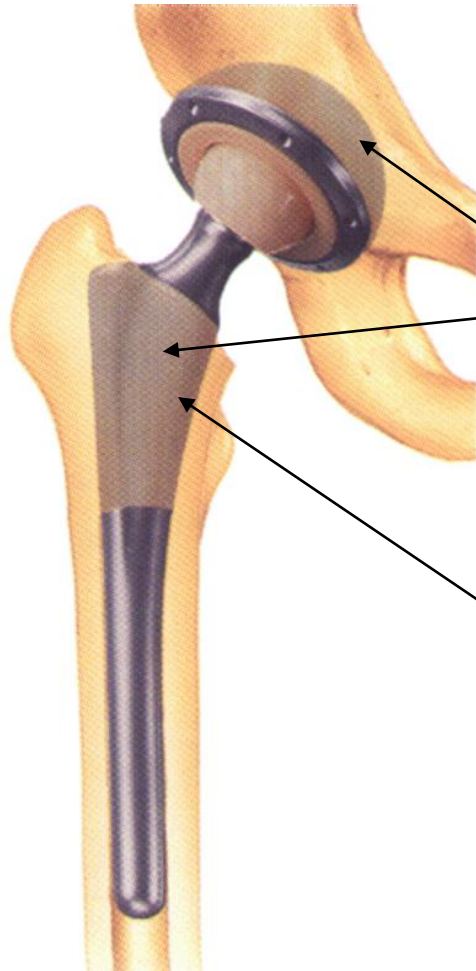


熱間型鍛造のプロセス
の適用は困難である

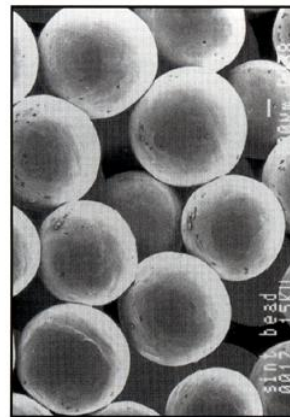


人工関節に求められる表面

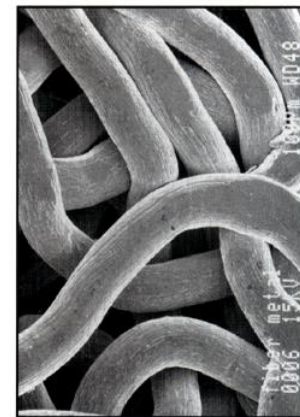
Porous Surface



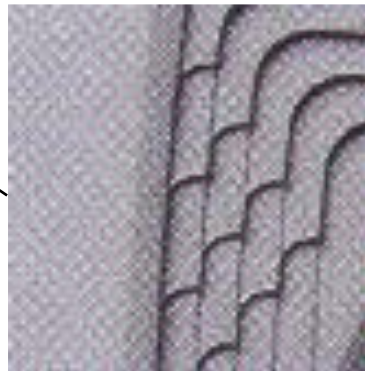
Scanning electron micrograph (SEM) of a plasma spray porous surface



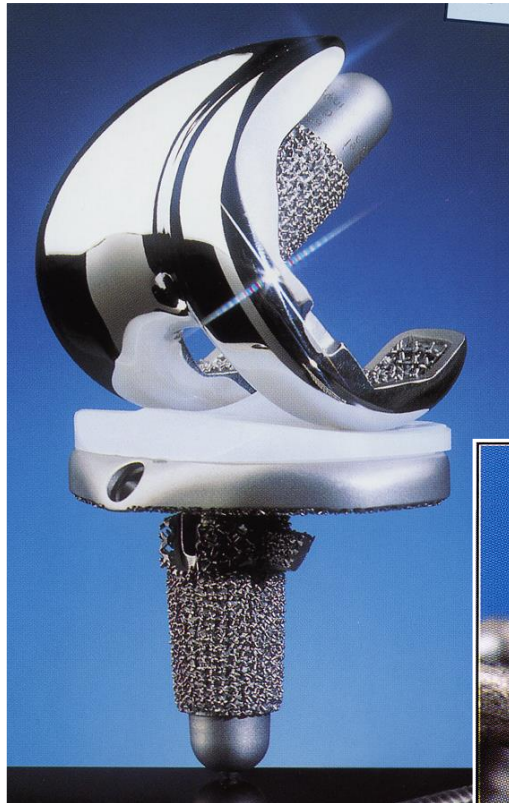
SEM of a sintered bead porous surface



SEM of a fibre metal porous surface



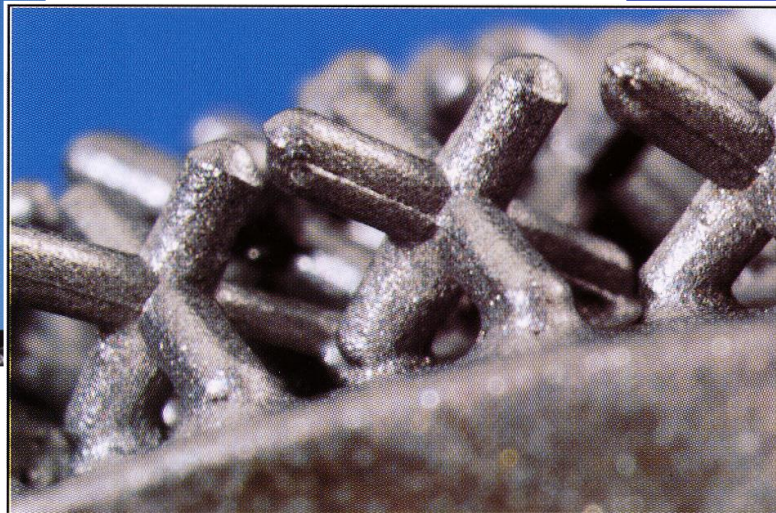
Porous Structure (Co-Cr alloy)



Knee joint



Hip joint



3D porous structure by lost-wax casting

EBM造形について



Fig. EBM A2Xの外観写真

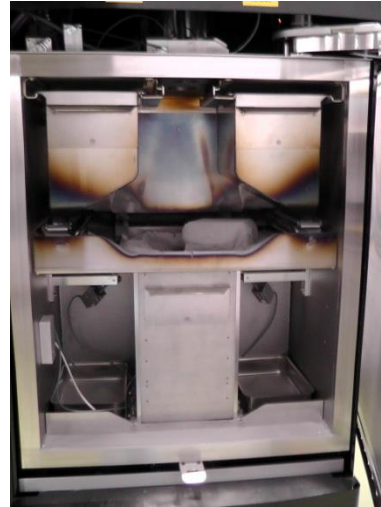


Fig. チャンバー内部写真

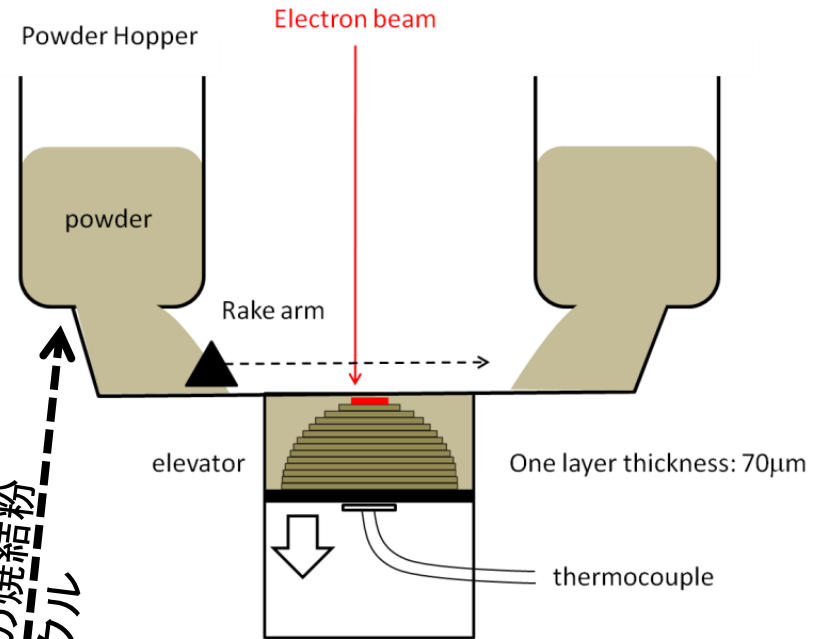


Fig. チャンバー内部の概略図



Fig. 造形品を含む仮焼結粉ブロック



Fig. Powder Recovery system(PRS)

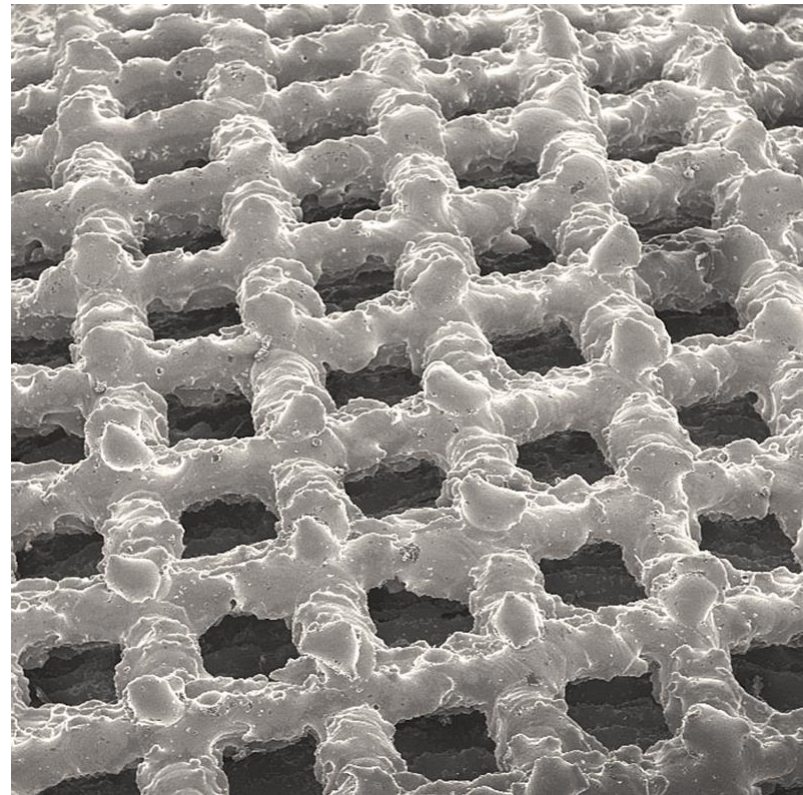
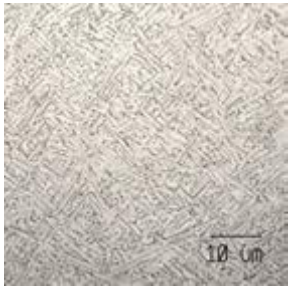
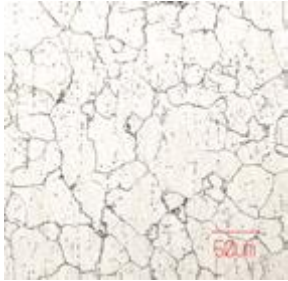
造形品以外の焼結粉
リサイクル



Fig. EBM造形品(膝関節と臼蓋シェル)

Porous Structure in Iwate Project

3D porous structure
by **EB-RMS**





tion is a clustering reaction... solid or liquid solution... The conjugate phase... of a supersaturated... phase, but have es... al meaning of the spin... stable and metastable... onstrated by determin... of a two... the sign... a small composition fl... t can generate a spinodal... stable or metastable... mposition C_0 is solution treated... ature T_0 , then aged at an inter... e single-phase alloy tends to... he temperature T_A , the com... d α_2 under equilibrium con... wever, the supersaturated... phases along two different

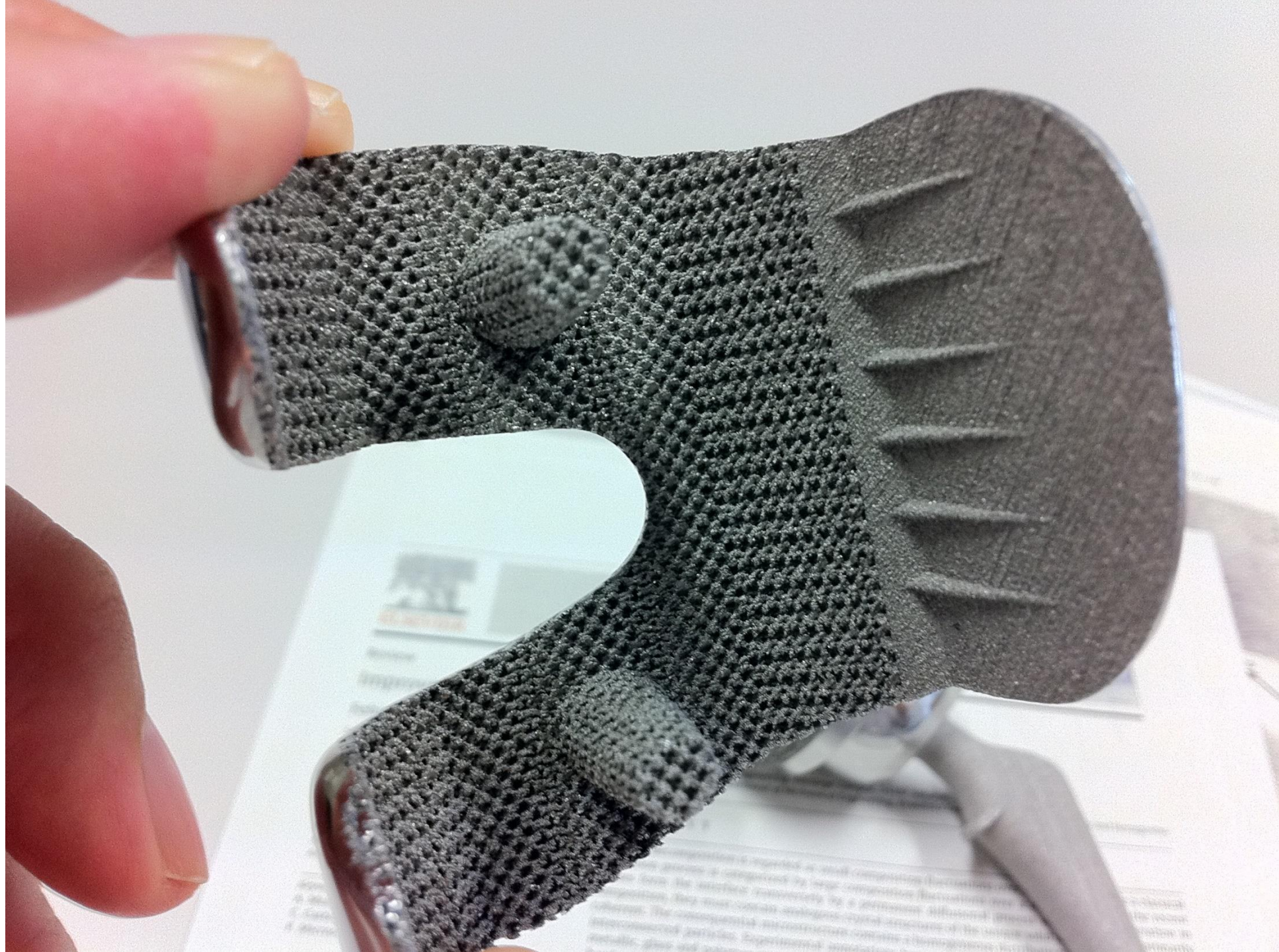
rsaturations (T_A'), the... nd phase involves com... tuations. This is the

ical nucle... develop... top to... of e... unstable... perman... (Fig... tion... sc... st...

review

part, first the theory of spinodal... and the hardening mechanisms of spinodal... the advantages of spinodal decomposition

2.1. Theory of spinodal reactions



電子ビーム積層造形技術での人工股関節製造

表面ポーラス構造とソリッド構造の一体成型が可能

CCM合金製Metal-on-metal型人工股関節



Metal-on-Metal Artificial Hip Joint

◆ Co-Cr-Mo alloy

Hip Resurfacing



 smith&nephew

<http://rediscoveryourgo.com/bhrbirminghamhipresurfacing.aspx>

THR



CCM(COBARION)とSUS316Lの耐摩耗性の違い

硬さの違いで説明できるか？

合金	硬さ	耐食性
CCM	270～320HV	◎ 耐孔食性良好
SUS316	250～300HV	○

Chemical composition of CCM:

Low carbon (LC) CoCrMo alloy (wt. %)

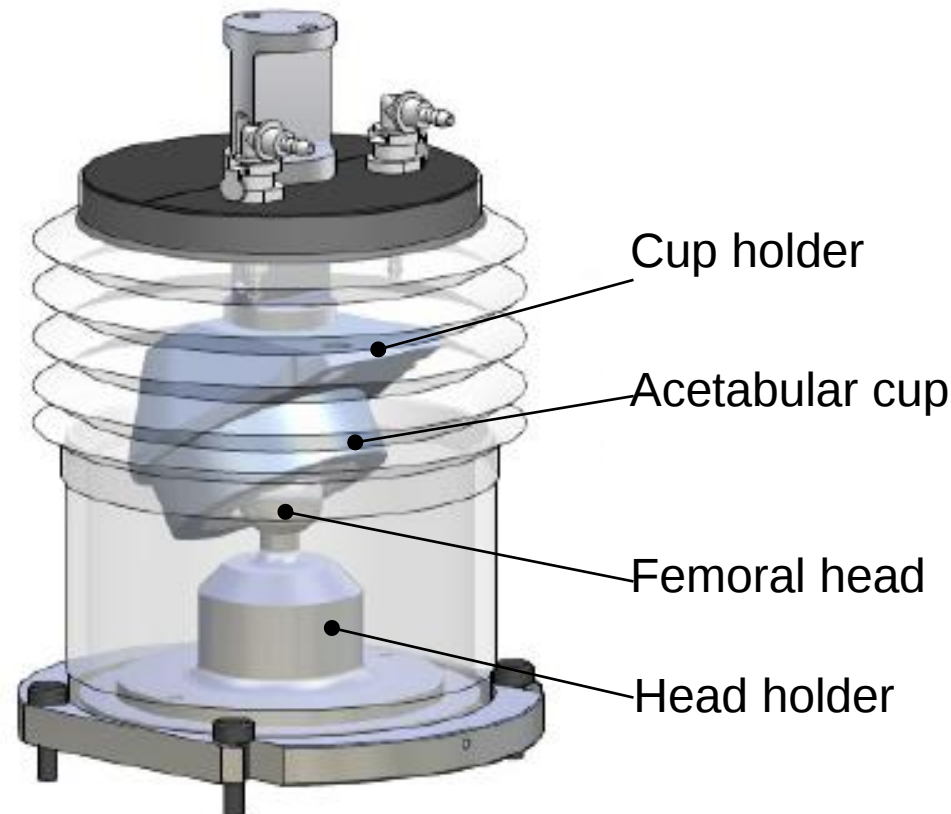
Ingots	Co	Cr	Mo	C	Si	Mn	N	Fe
LC	Bal.	27.7	5.5	0.05	0.52	0.55	0.13	0.02

LC: Low carbon; Fulfills the criteria of ISO 5832-12 ^[1]

ISO14242-1規格の人工股関節摩耗シミュレーター

Load and motion according to **ISO 14242**

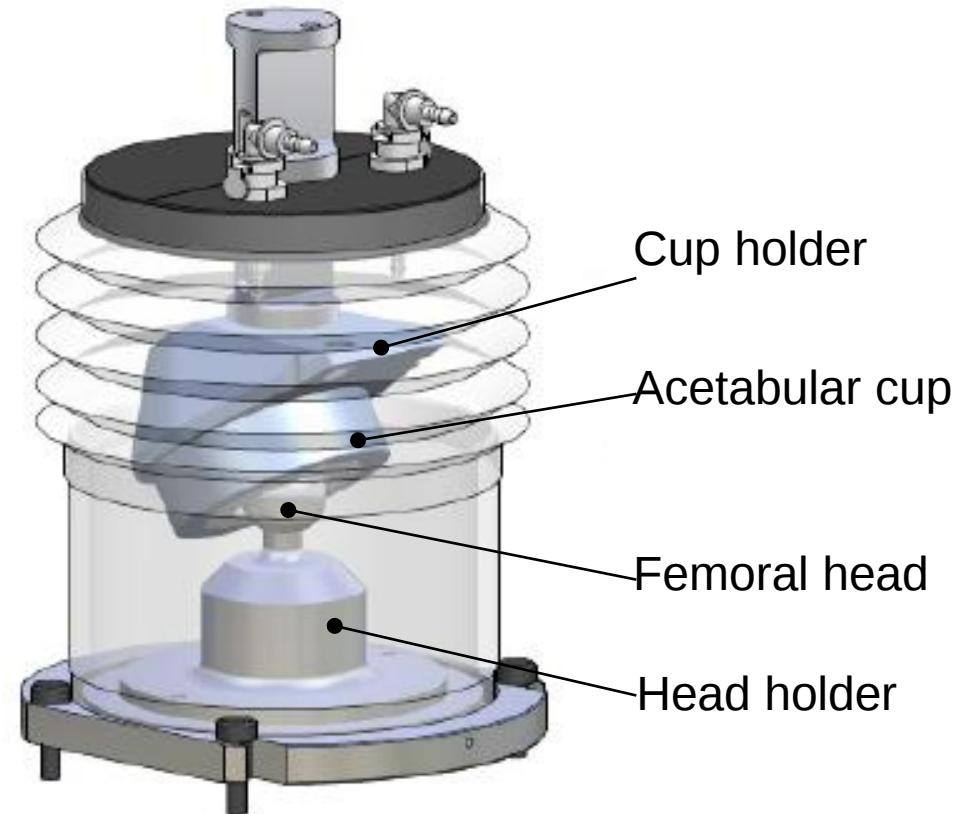
ヒトの歩行パターンを再現して摩耗を評価する



SUS316L合金の摩耗： 30万サイクル後



摩耗が激しく途中で試験
を中止した



CCM(COBARION)合金

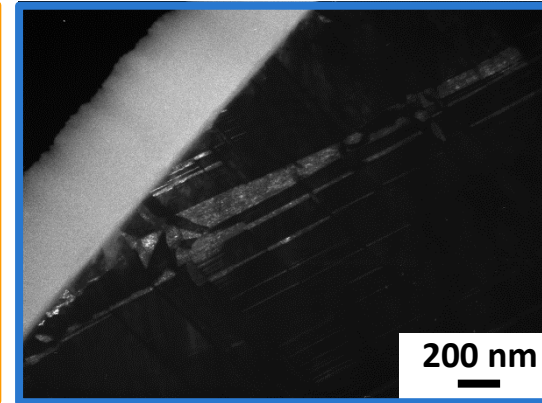
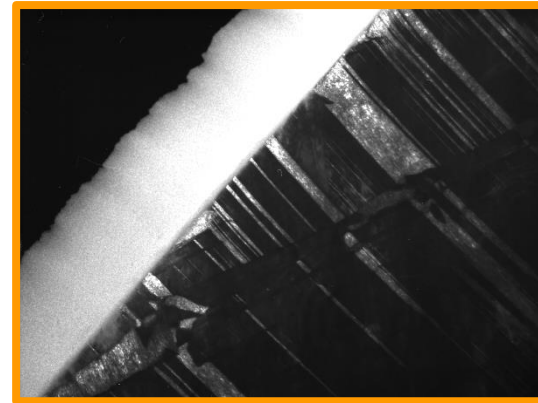
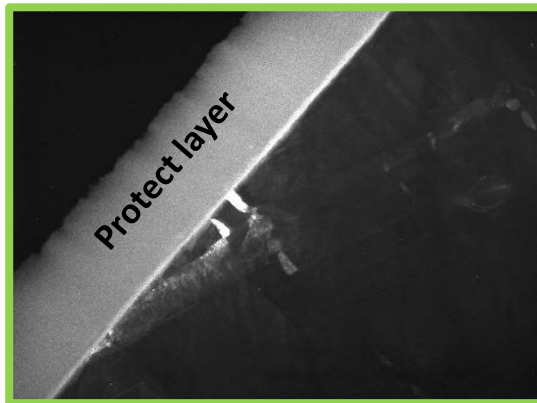
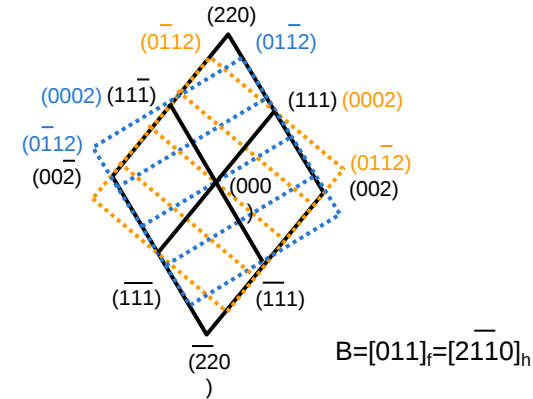
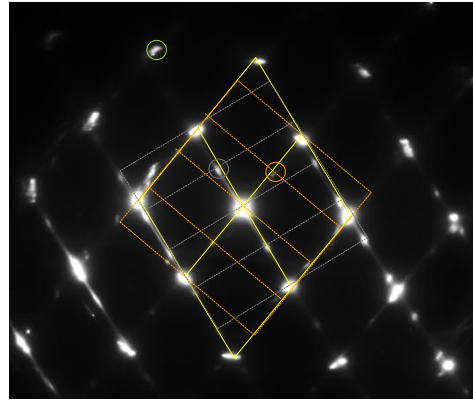
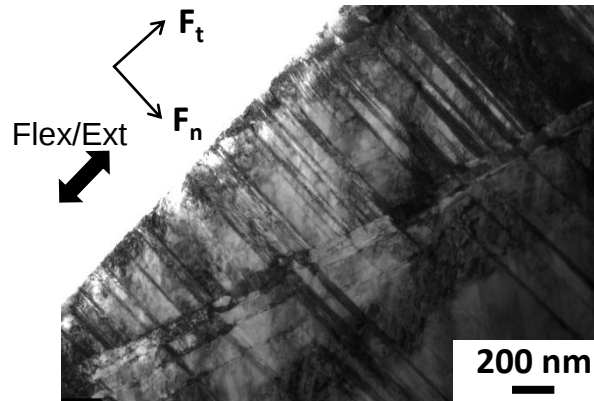
100万サイクル後



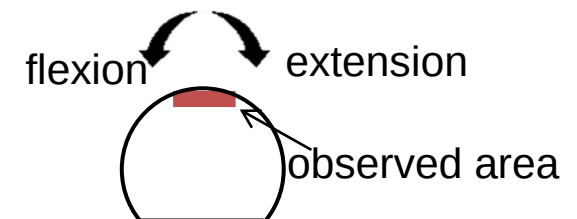
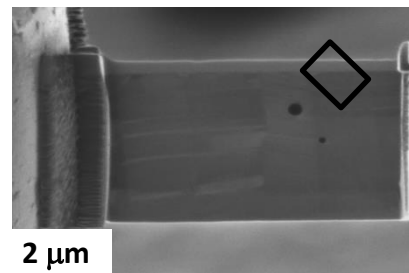
COBARIONは全く摩耗しない様に見える

人工股関節摩耗シミュレータ試験後のヘッド表面部のTEM組織

H1: underneath abrasion dominant zone



- Two variants of strain-induced martensite on different slip planes
- Micro-sized grains, no obvious nano grains



米国ネブラスカ州立大学にて12連人工股関節摩耗シミュレーターを用いてCOBARION®の摩耗試験(550万サイクル)を実施。

◆ COBARION®製人工関節の摩耗挙動に関する研究

University of Nebraska Medical Center



①ネブラスカ州立大学(米)との取組み



2012年2月13日



2013年1月13日

研究成果と事業化までの経緯(岩手大学での取り組みから始まる)

H24(2012)

H22~24 文部科学省
地域イノベーション戦略支援プログラム(グローバル型)

東日本大震災
H23(2023)

東北大学

H22 合金材料生産事業化

H19(2007)

H19~21 文部科学省都市エリア事業(発展型)

H18~19 地域新生
コンソーシアム研究
開発事業(他府
省連携枠)

コバルト合金線材開
発...都市エリア事
業シーズの事業化

H18(2006)

H16~18 文部科学省都市エリア事業(一般型)

H15~16 釜石市コバルト合金溶解実験施設設置

H15 岩手県「夢県土いわて戦略的研究開発推進事業」

微量残留Niの無害化

H14 経済産業省 即効型地域コンソーシアム研究開発事業

NiフリーCo-Cr-Mo合金の板
材開発

H13 釜石市 共同研究事業

コバルト合金生体材料開発研究会設立
(東北産業クラスター計画登録研究会)



溶解実験施設

「新」生体材料の可能性

事業化を目指し釜石地域への働きかけ

コバルト合金のNiフリー化の可能性

H10 JST独創的研究成果育成事業

H8~9 高耐熱性ばね材の開発(RSP事業)



耐疲労特性に優れた
高温耐熱ばね合金

H5(1993)コバルト合金の研究

金属積層造形技術開発までの経緯

・金属積層造形技術に関する基礎研究

・粉末技術に関する研究開発



電子ビーム積層造形装置開発



JEOLパンプ

令和元年～5年度

経済産業省(NEDO)「積層造形部品開発の効率化のための基盤技術開発事業」参画
(TRAFAM)

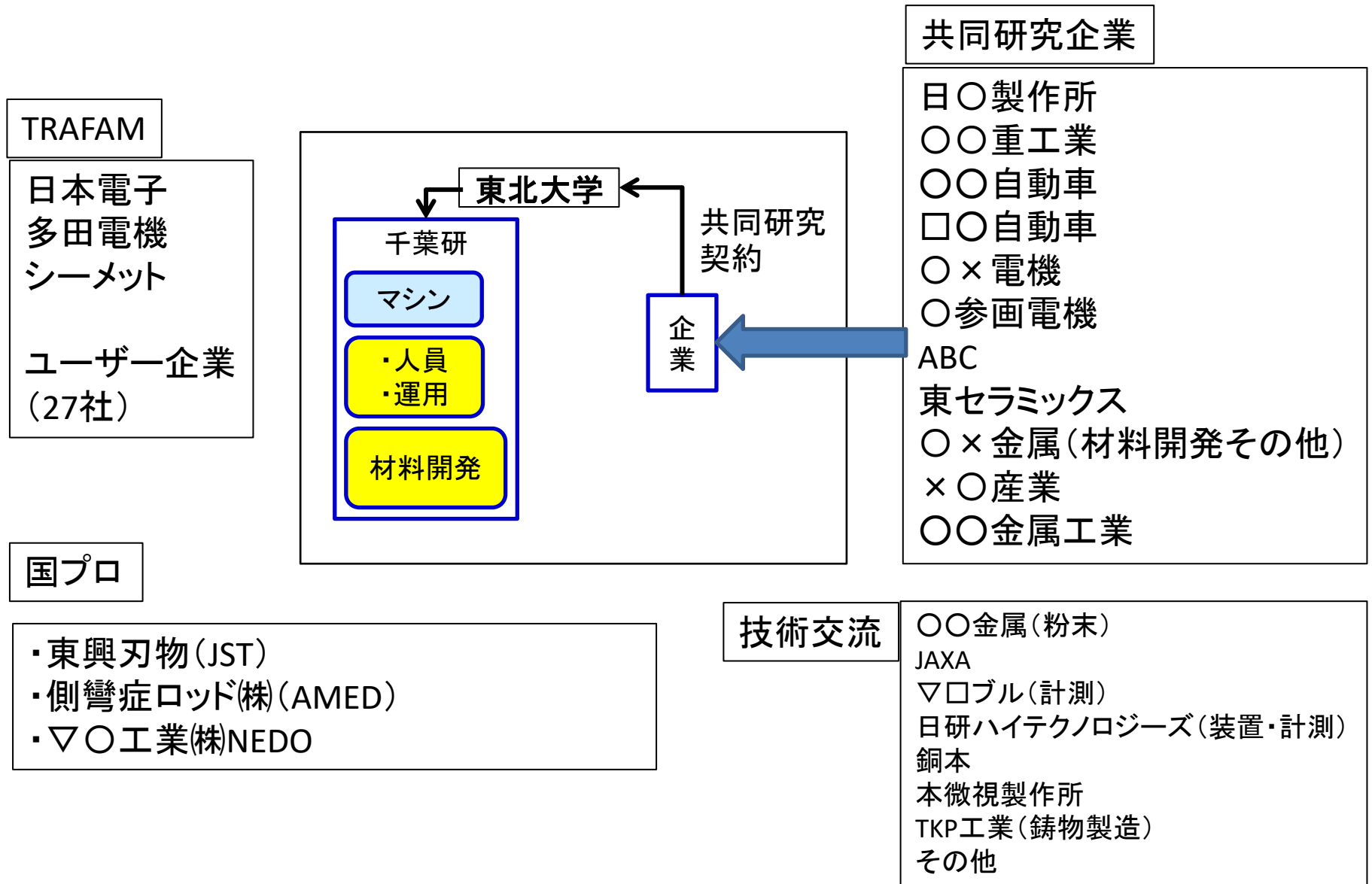
平成26年5月～30年

経済産業省「次世代型産業用3Dプリンタ技術開発」プロジェクトに参画

平成26年4月

技術研究組合次世代3D積層造形技術総合開発
機構設立(TRAFAM)

TRAFAM、国プロ、民間企業との共同研究体制で電子ビーム積層造形技術等に関する研究を推進



金属積層造形技術の研究開発と普及のための仕組み作り

One stopサービスが提供できるサービスビューロー

Design

構造設計

- ・少量多品種
- ・カスタマイズ
- ・高機能(高付加価値)
積層でしかできない
形状デザイン

3Dモデル 前処理

- ・データスライス
- ・サポート配置
- ・造形プロセス
の最適化
(レシピ開発)

造 形

- ・造形速度
- ・造形精度
- ・精密表面粗度

装置開発

粉末技術

- ・組成
- ・粒度分布
- ・複合化
- ・修飾技術
- ・造粒技術
- ・リサイクル、
その他

Machines

後加工

- ・熱処理
(HIP)
- ・表面加工
機械加工
EB、LB加工
研磨、など

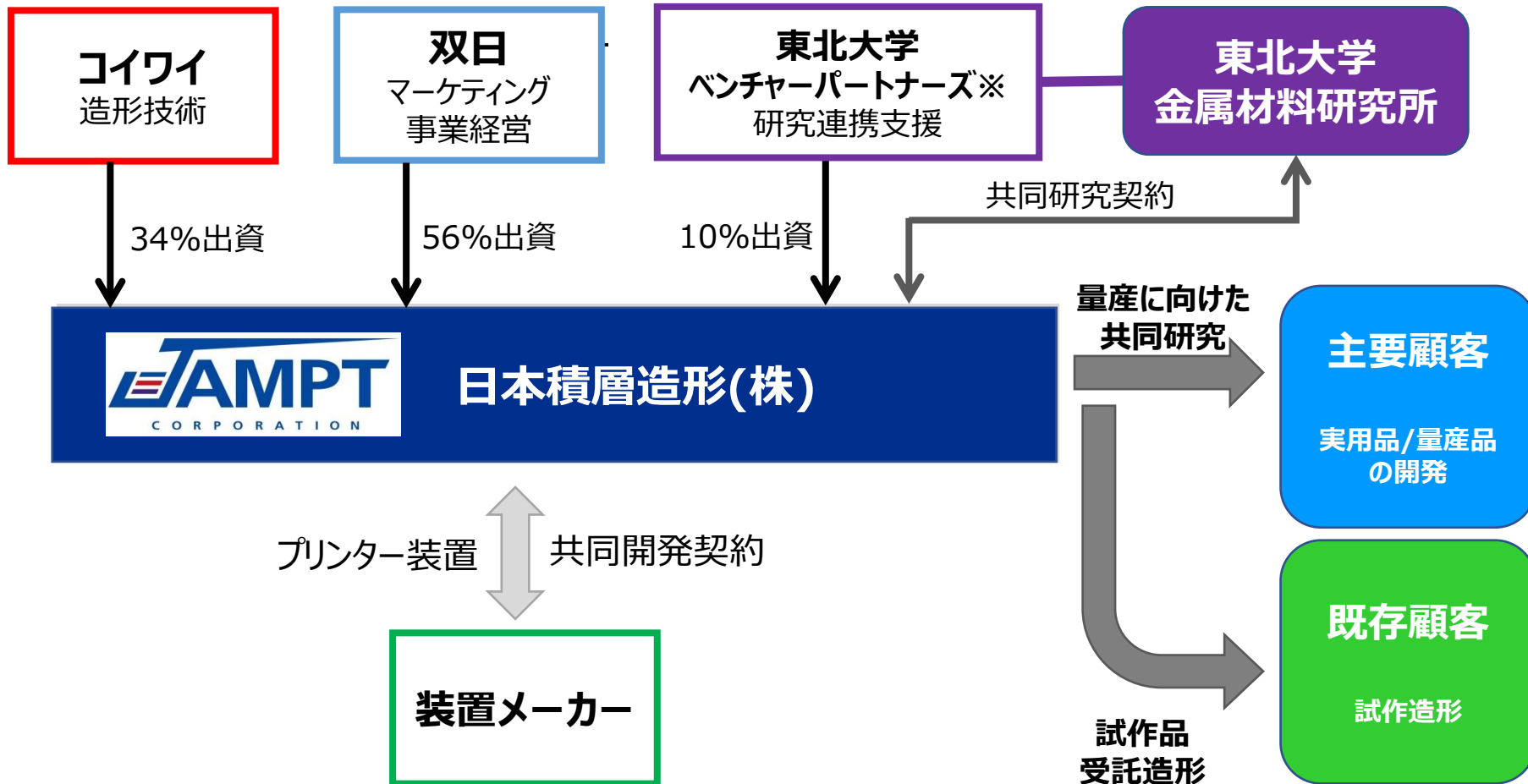
検査

- ・非破壊検査
X線CT、超音波
放射光

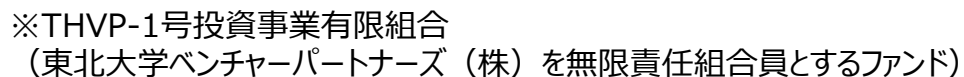
製品

Materials

ビジネススキーム（ベンチャー企業設立）



※THVP-1号投資事業有限組合
(東北大学ベンチャーパートナーズ(株)を無限責任組合員とするファンド)





金属3Dプリンター総合技術サービス | 日本積層造形株式会社



https://www.jampt.jp



日本積層造形株式会社
sojitz group

金属3Dプリンター総合技術サービス | 日本積層造形株式会社

お問合せ

English

HOME

会社案内

サービス紹介

技術紹介

ニュース・イベント

採用情報

Additive Manufacturing PARTNER

今より凄い何かを求めて



AMPT

日本積層造形株式会社

金属積層造形技術

熱間鍛造部品の力学的特性を超える金属部品を造り出す金属積層造形技術に進化させられるか？

- I. (等軸)結晶粒微細化が可能か？(数 μm 以下)
- II. 元素偏析のない組織制御が可能か？
- III. 不均質な晶・析出物や凝固欠陥の無い組織制御は可能か？
- IV. 粉末の品質
 - ・高流動性・高円形度・ガス欠陥無しの粉末製造は可能か？

金属積層造形技術—マイクロ鑄造工学

1. 凝固組織 制御

- ・組織形態(平滑界面、セル、デンドライト)制御(組成的過冷)
- ・柱状・等軸晶制御(CET)
- ・凝固マップ

2. メルトプールの非平衡(超急速)凝固

- ・凝固組織(相)選択
- ・(固液)界面応答関数(溶質トラッピング発現?)・
Interface Response Function)

3. 粉末の高品質化

- ・形状、ガス欠陥なし、PREP技術

金属積層造形技術—マイクロ鑄造工学

1. 凝固組織 制御

- ・組織形態(平滑界面、セル、デンドライト)制御(組成的過冷)
- ・柱状・等軸晶制御(CET)
- ・凝固マップ

2. メルトプールの非平衡(超急速)凝固

- ・凝固組織(相)選択
- ・(固液)界面応答関数(溶質トラッピング発現?)・
Interface Response Function)

3. 粉末の高品質化

- ・形状、ガス欠陥なし、PREP技術

メルトプールの非平衡(急速)凝固 実例

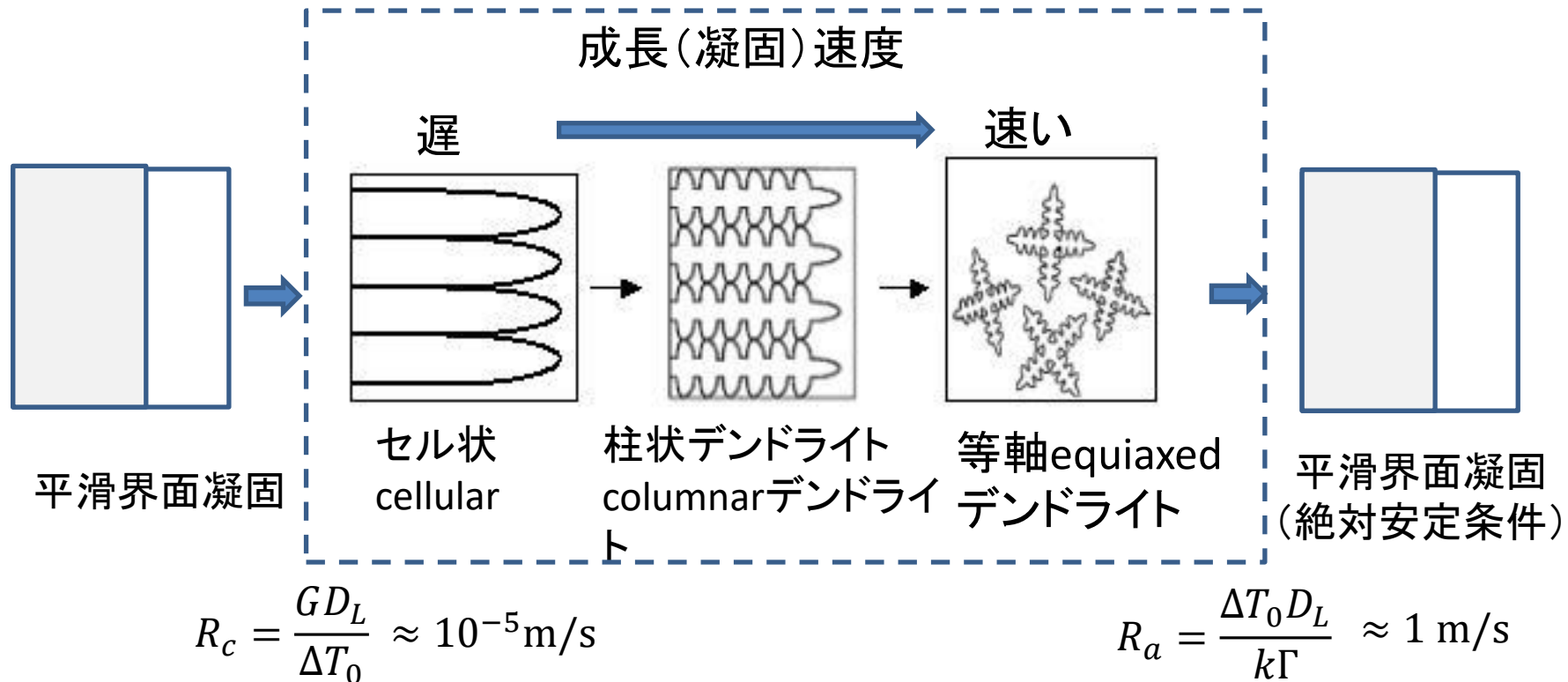
- ・凝固組織(相)選択
- ・固液界面応答関数(溶質トラッピング発現?)

粉末形状が電子ビーム積層造形の溶融凝固挙動に与える影響について調べる。

・インコネル718合金

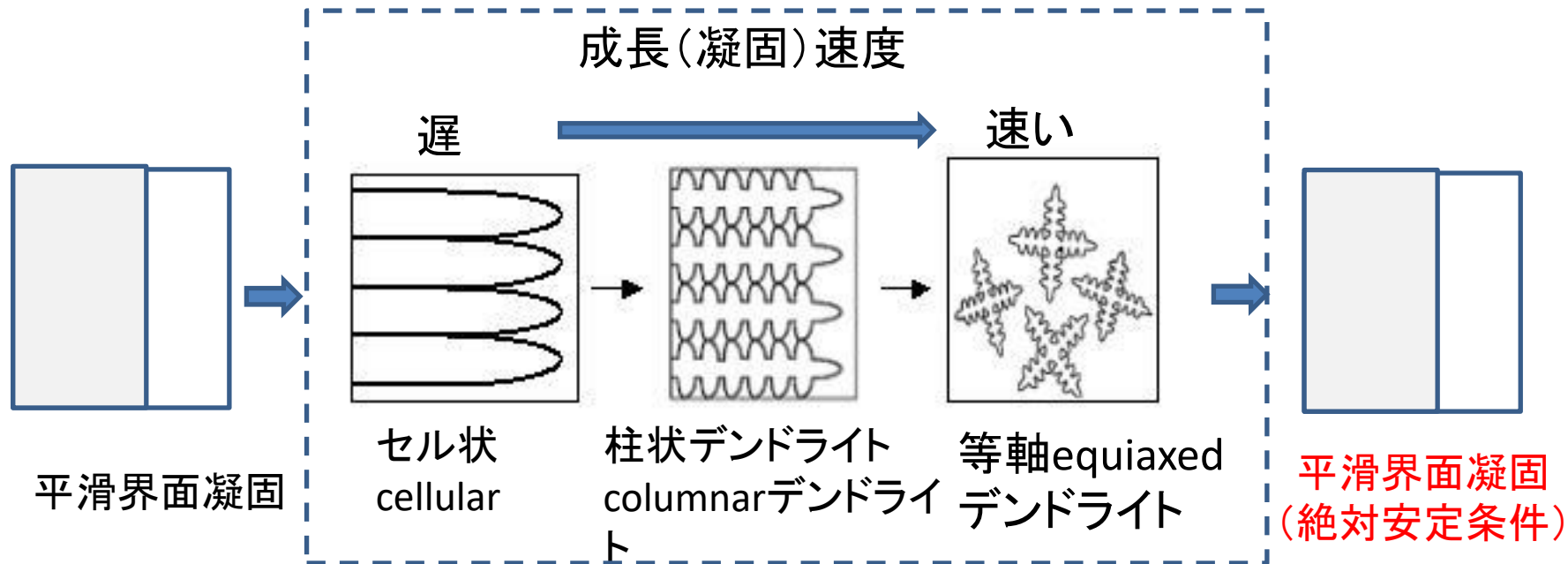
Yufan Zhao, Kenta Aoyagi, Yohei Daino, Kenta Yamanaka, Akihiko Chiba
Significance of powder feedstock characteristics in defect suppression of additively manufactured Inconel 718,
Additive Manufacturing, 34 (2020) 101277.
[doi:10.1016/j.addma.2020.101277](https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101277)

凝固速度と凝固組織



G: 温度勾配
 D_L : 融体中の溶質の拡散速度
 ΔT_0 : 液相線温度と固相線温度の差
 K : 平衡分配係数
 Γ : Gibbs-Thompson 係数

凝固速度と凝固組織



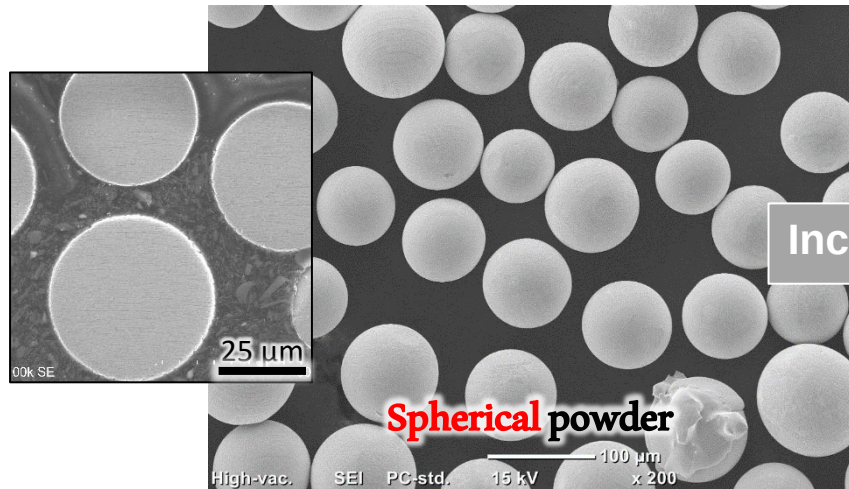
$$R_c = \frac{GD_L}{\Delta T_0} \approx 10^{-5} \text{ m/s}$$

$$R_a = \frac{\Delta T_0 D_L}{k\Gamma} \approx 1 \text{ m/s}$$

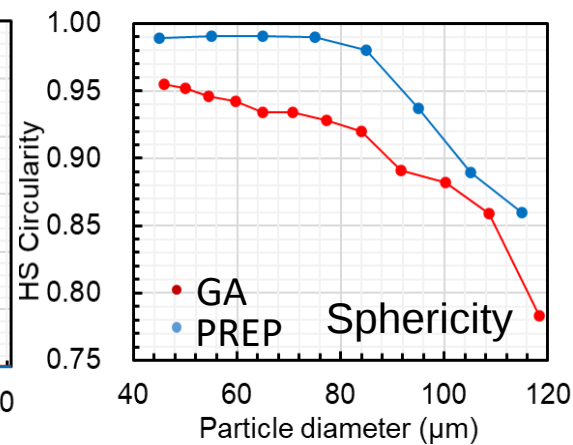
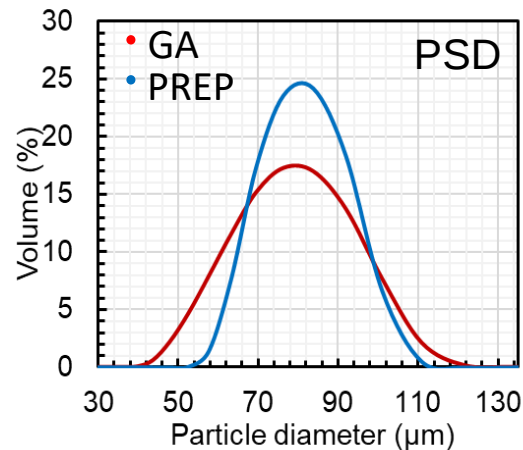
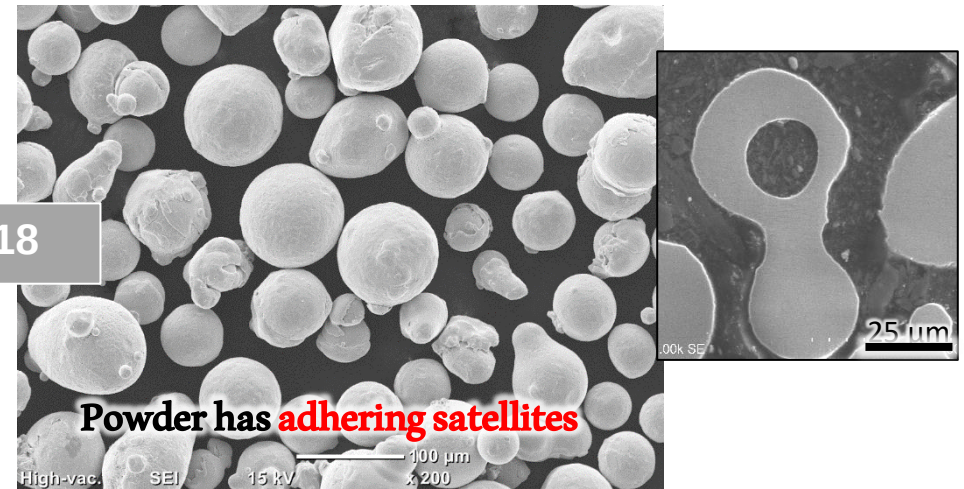
G: 温度勾配
 D_L : 融体中の溶質の拡散速度
 ΔT_0 : 液相線温度と固相線温度の差
 K : 平衡分配係数
 Γ : Gibbs-Thompson 係数

溶質トラッピング

PREP-plasma rotate electrode process



GA-gas atomized

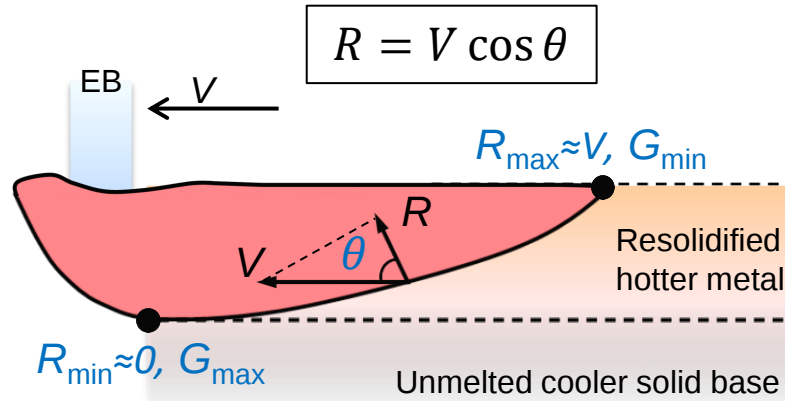


Both types of **Inconel 718** powders that with **nearly consistent PSDs** are proper for investigate the **effect of powder shape** while **eliminating interference from PSD**

➤ EBMにおける凝固速度Rと走査速度(V)の関係

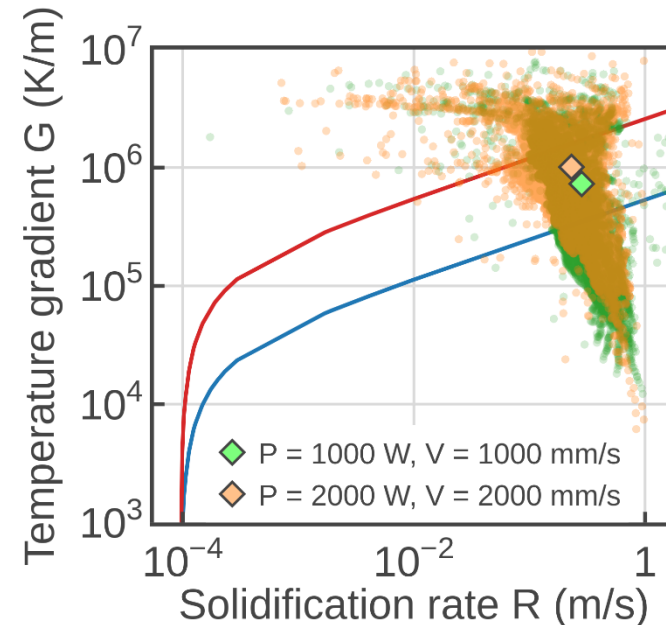
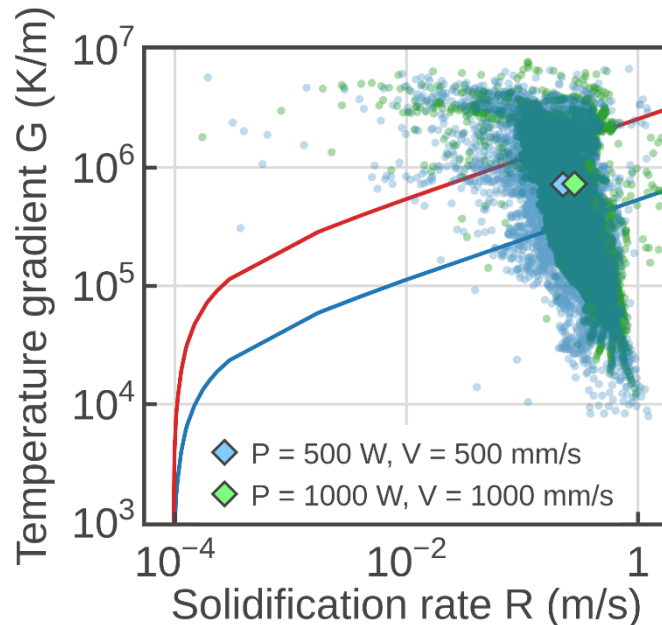
Materials & Design 221 (2022) 110927

Yufan Zhao , Kenta Aoyagi , Kenta Yamanaka,
Akihiko Chiba



準定常状態でのメルトプール

- ✓ 理論的に、 V は広い範囲で (~8000 m/s) 制御されることは可能であるため、 R も広範に制御される。
- × しかし、結果によると、 V を2倍に増加しても、 R の増加は期待した通りに増加しない。

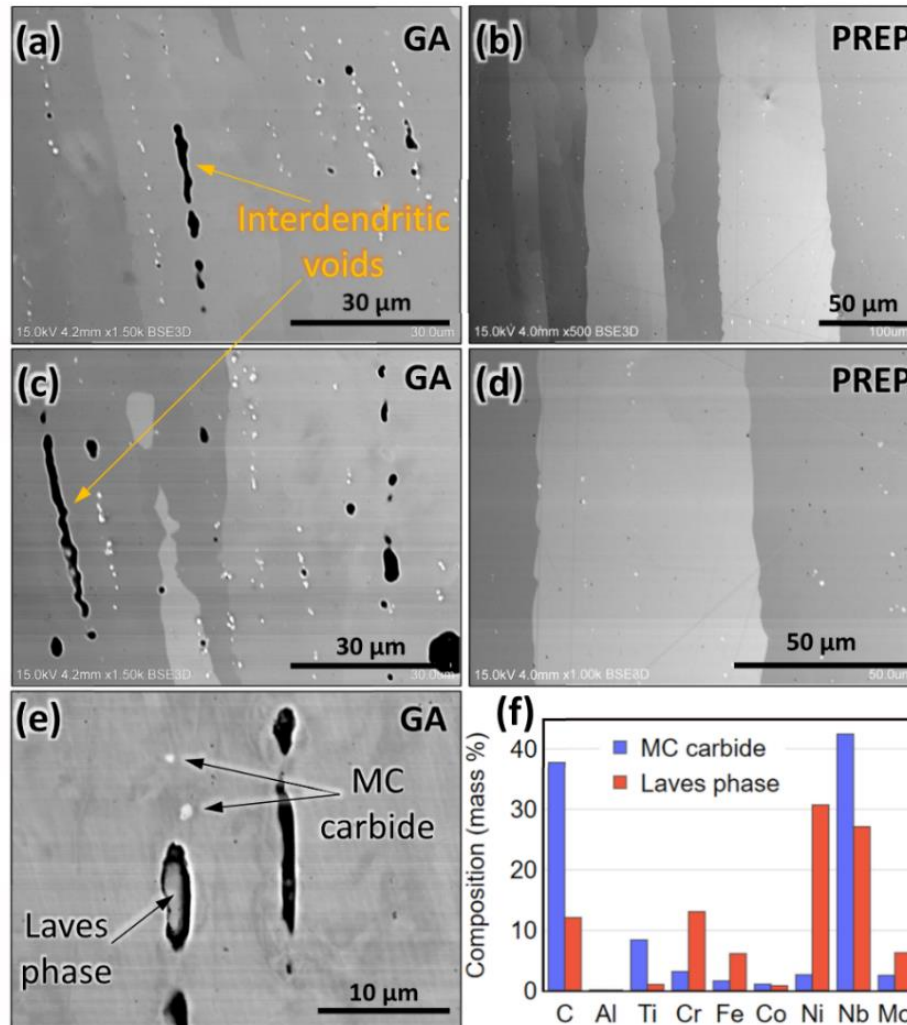


V : 500 mm/s → 1000 mm/s → 2000 mm/s

パウダーベッドの溶融・凝固：インコネル718合金 溶質トラッピング効果の発現

GA sample

PREP sample



Yufan Zhao, Kenta Aoyagi, Yohei Daino,
Kenta Yamanaka, Akihiko Chiba
Additive Manufacturing, 34 (2020) 101277.

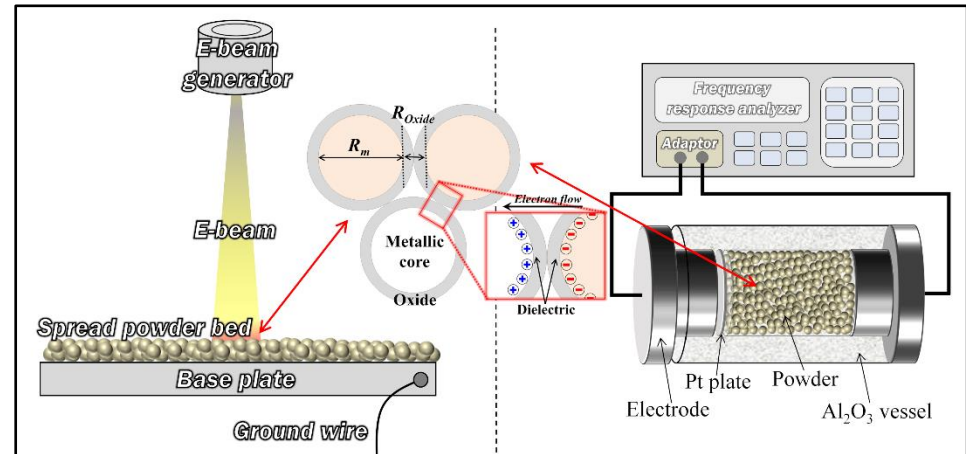
発表内容

1. 粉末形状と流動性
2. スモークについて
3. EB照射による粉末溶融—メルトプールの動的挙動観察
4. メルトプールの凝固挙動
5. トップ表面形態と造形欠陥の関係

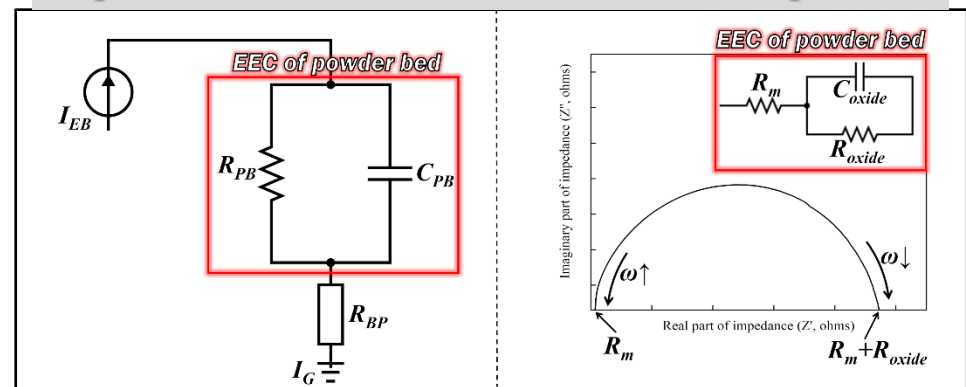
粉末床の電気抵抗・交流インピーダンス測定 Smoke suppression in PBF-EB process

92

> Designed impedance equipment for powder and correspond electrical circuit



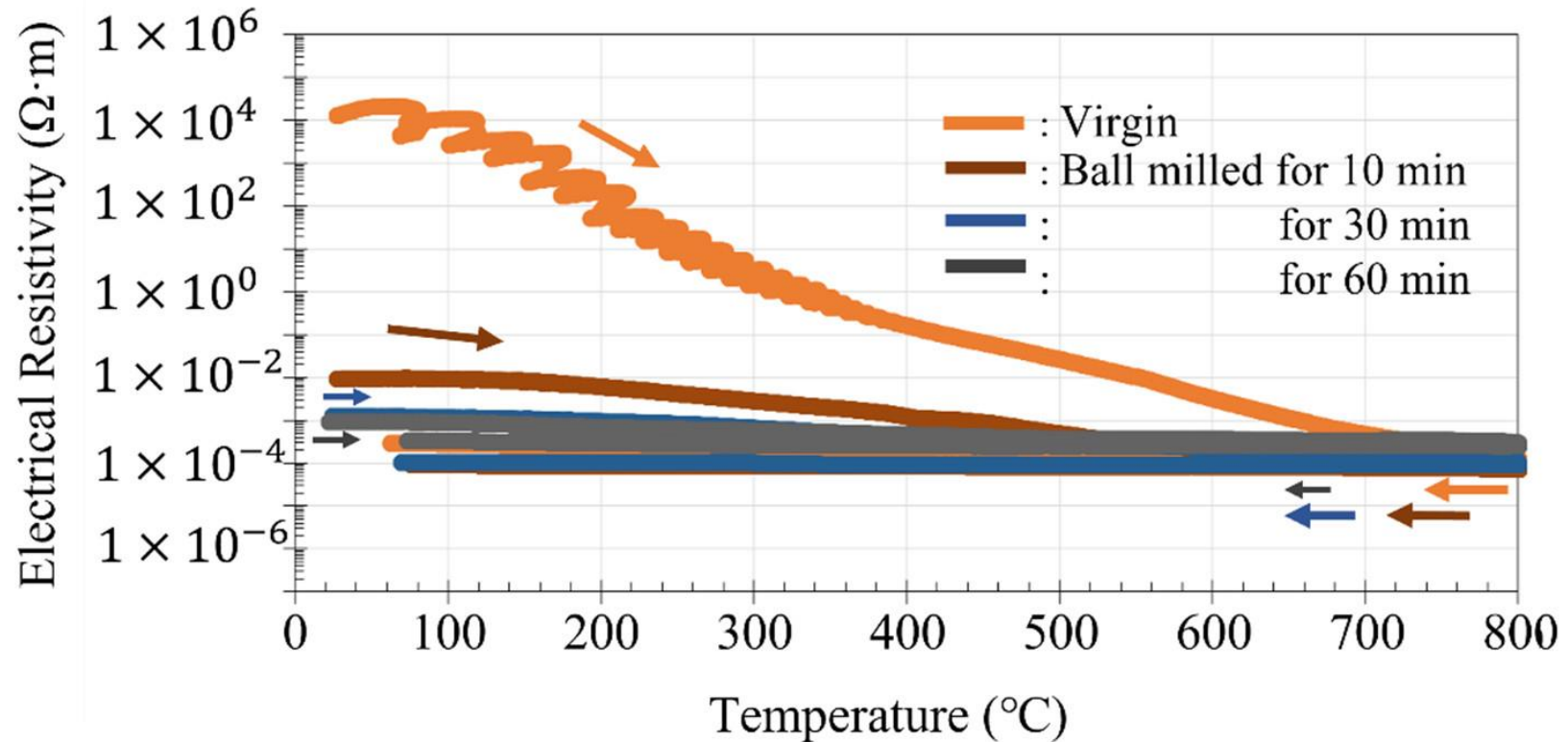
Equivalent electrical circuit in PBF-EB process



スモークを抑制する粉末技術：インコネル718合金粉末

DC resistivity of Inconel 718 alloy

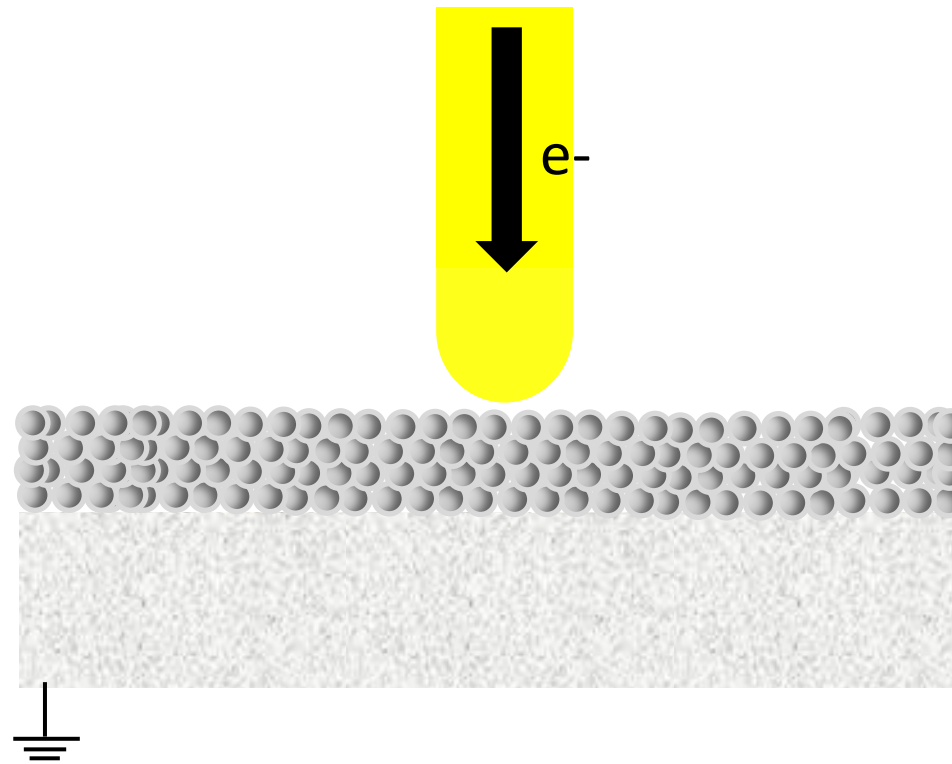
Insulator or semiconductor in electrical nature



Chiba, A.; Daino, Y.; Aoyagi, K.; Yamanaka, K.: Materials 2021, 14, 4662

2. “スモーク”について

電子ビームと材料(バルク)との相互作用



金属粉末は、レーザービーム照射の場合のように、
電子ビーム照射により溶融するのか？

発表内容

1. 粉末形状と流動性
2. スモークについて
3. EB照射による粉末溶融—メルトプールの動的挙動観察
4. メルトプールの凝固挙動
5. トップ表面形態と造形欠陥の関係

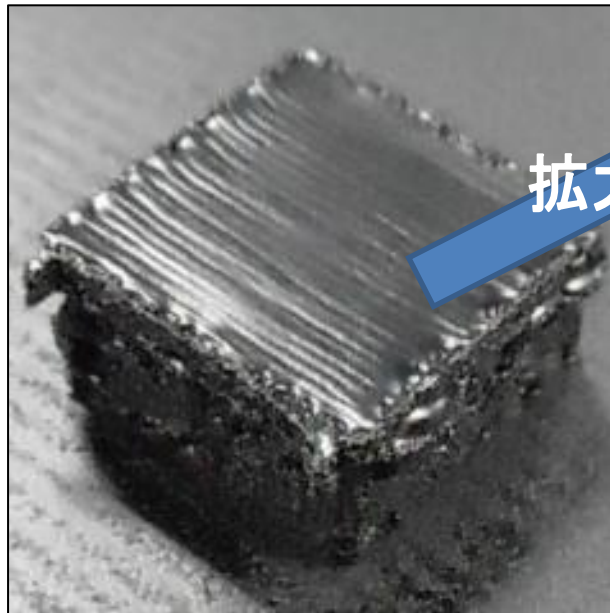
3. EB照射による粉末溶融-メルトプールの動的挙動観察

パウダーベッド方式の電子ビーム/レーザー積層造形におけるメルトプールの動的挙動と欠陥形成

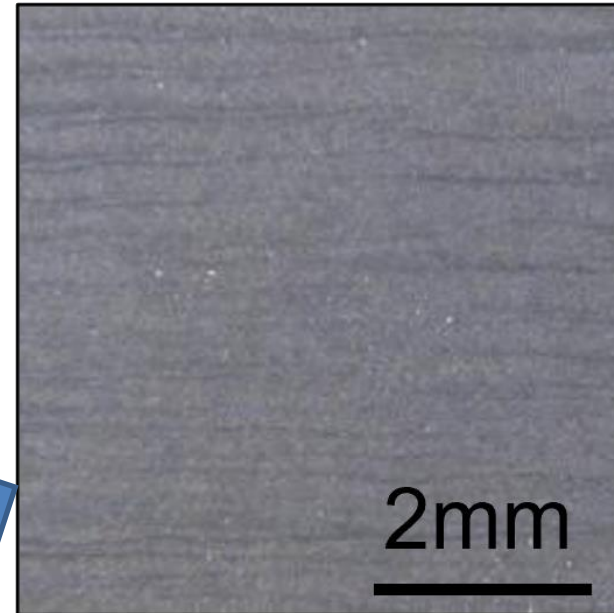
Role of operating and environmental conditions in determining the molten pool instability during electron beam melting and selective laser melting, Yufan Zhao , Kenta Aoyagi , Kenta Yamanaka , and Akihiko Chiba, Additive Manufacturing, 36 (2020) 101559.

高速度カメラによるEBMのMPのモニタリング

EBM造形物トップ表面形態



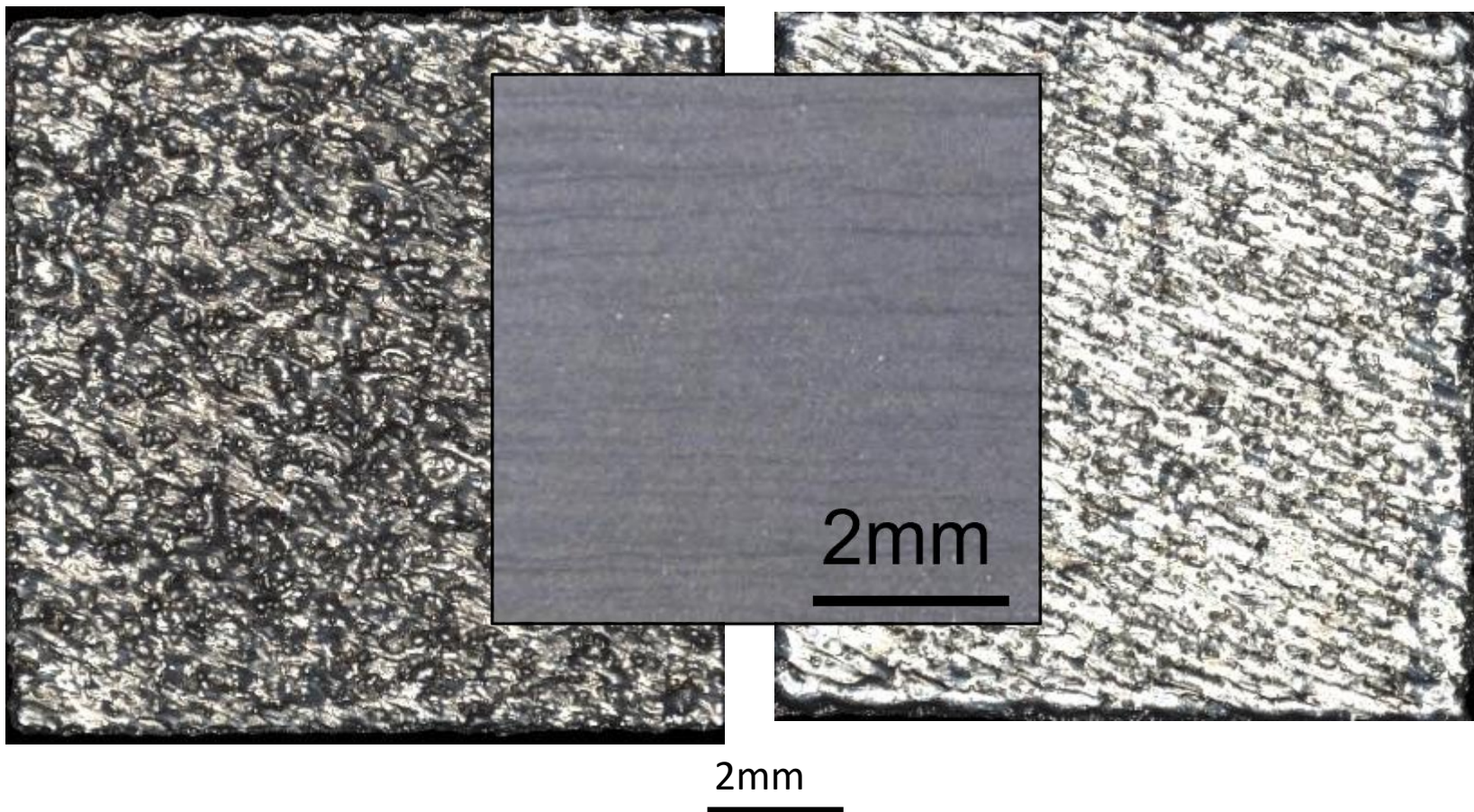
拡大



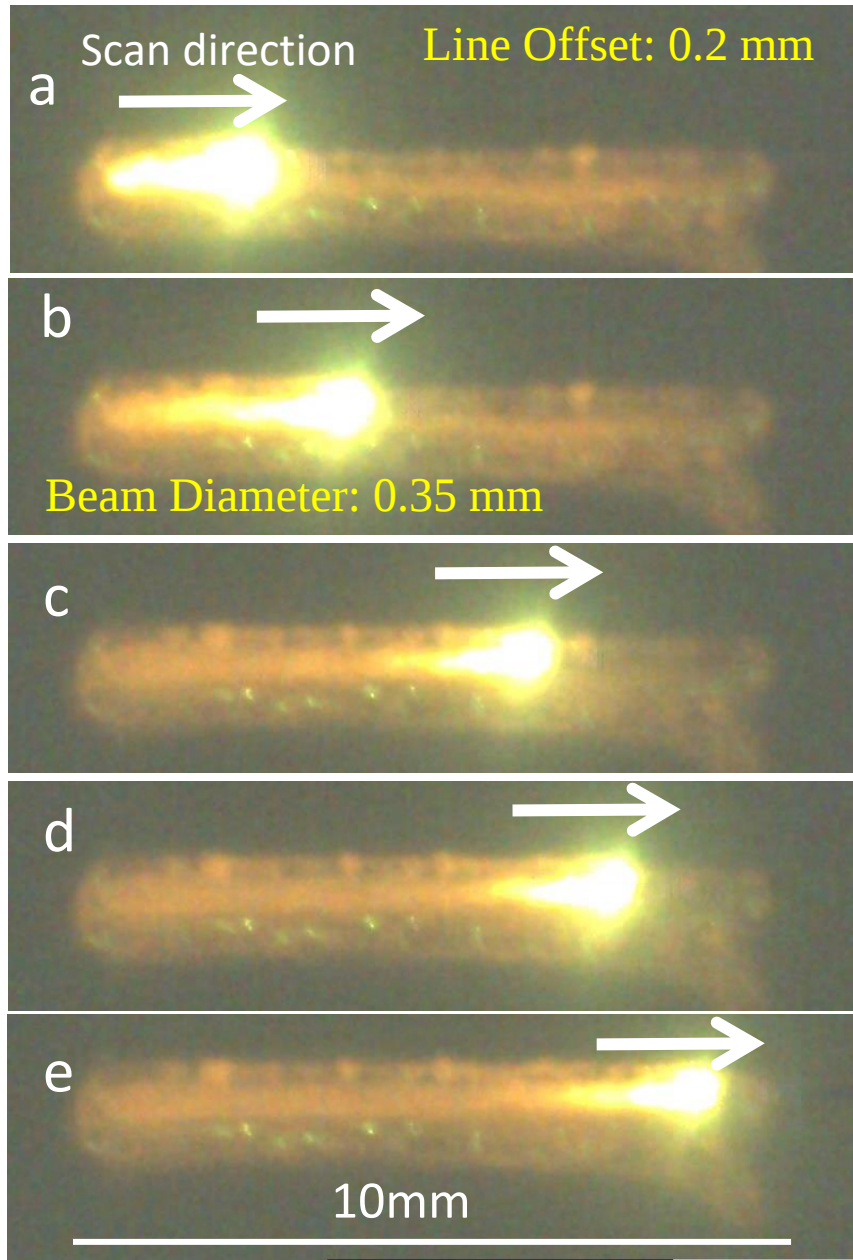
SLM 造形物トップ表面形態

Ra 40

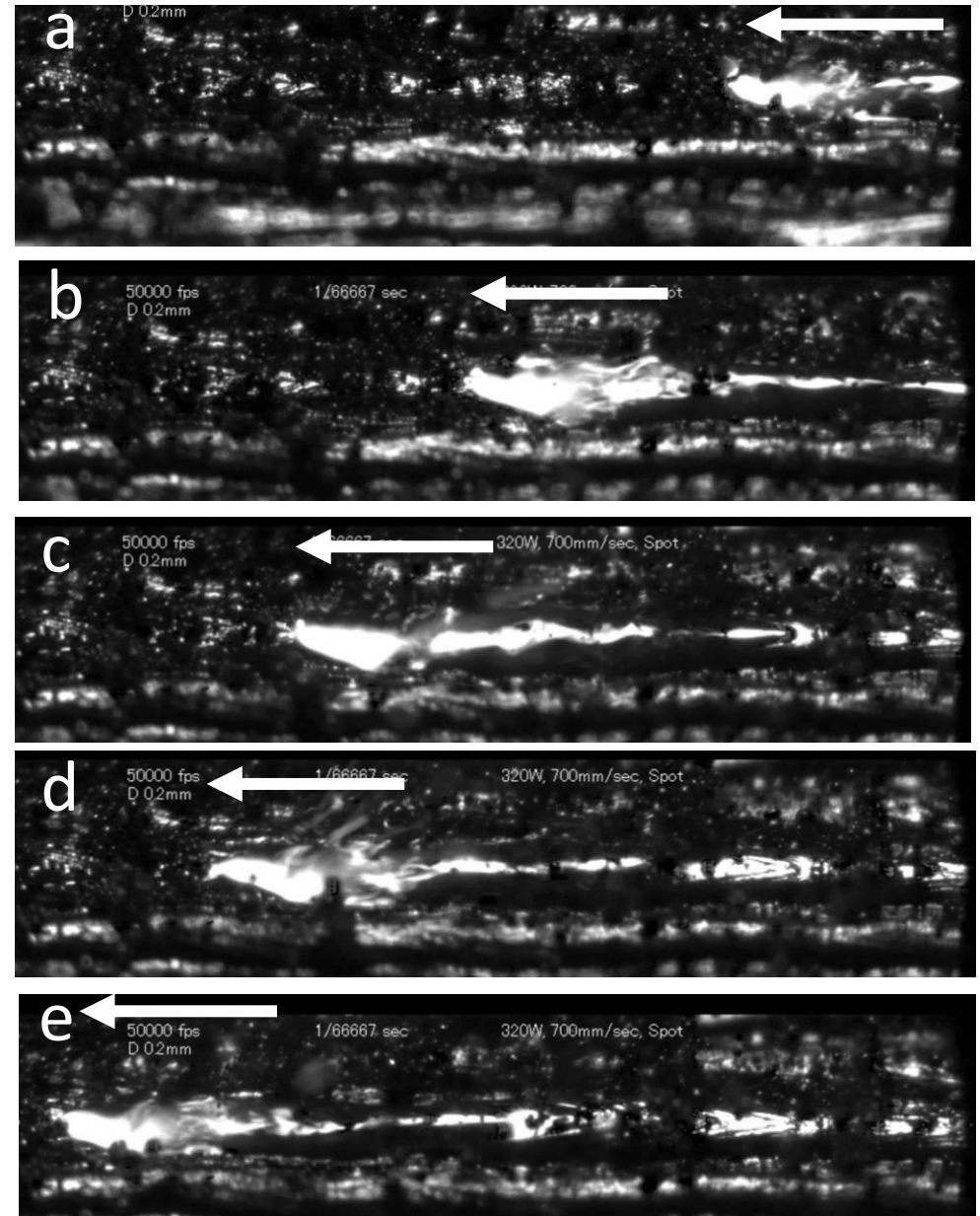
Ra 28



EBAM(conduction type)

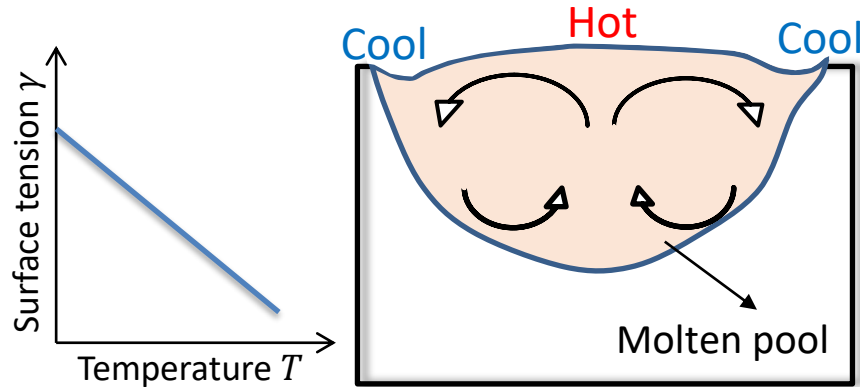


LBAM(key hole type)



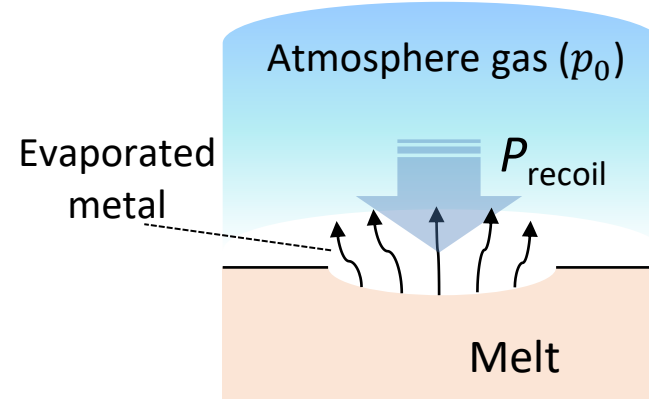
EB(LB)照射による粉末溶融–メルトプールの動的挙動機構モデル

① Marangoni flow



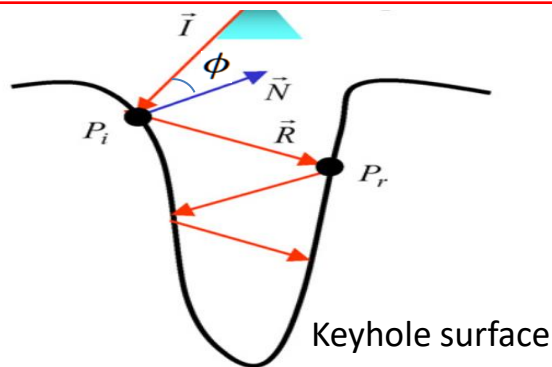
$$\gamma(T) = \gamma_m + \frac{d\gamma}{dT}(T - T_m)$$

② Vapor recoil pressure



$$p_{\text{recoil}}(T) = A p_0 \exp \left[\frac{\Delta H_{LV}(T - T_V)}{RT T_V} \right]$$

③ Laser multiple reflection



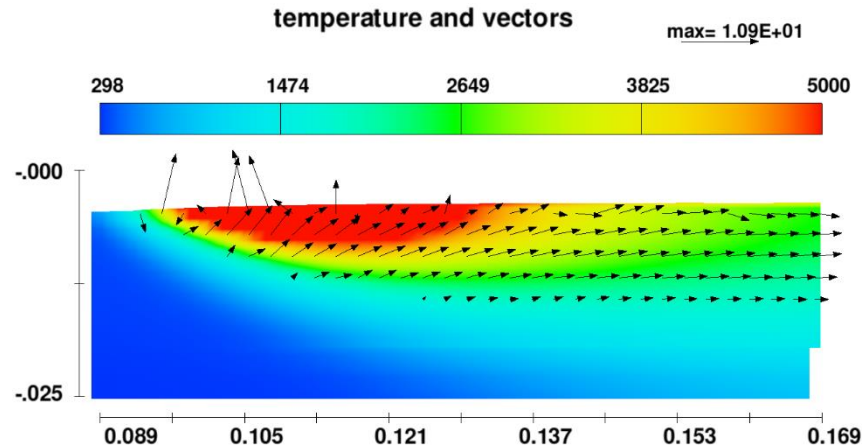
Fresnel Reflection: $\vec{R} = \vec{I} + 2(-\vec{I} \cdot \vec{N})\vec{N}$,

$$R = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + (1 - \varepsilon \cos \phi)^2}{1 + (1 + \varepsilon \cos \phi)^2} + \frac{\varepsilon^2 - 2\varepsilon \cos \phi + 2 \cos^2 \phi}{\varepsilon^2 + 2\varepsilon \cos \phi + 2 \cos^2 \phi} \right)$$

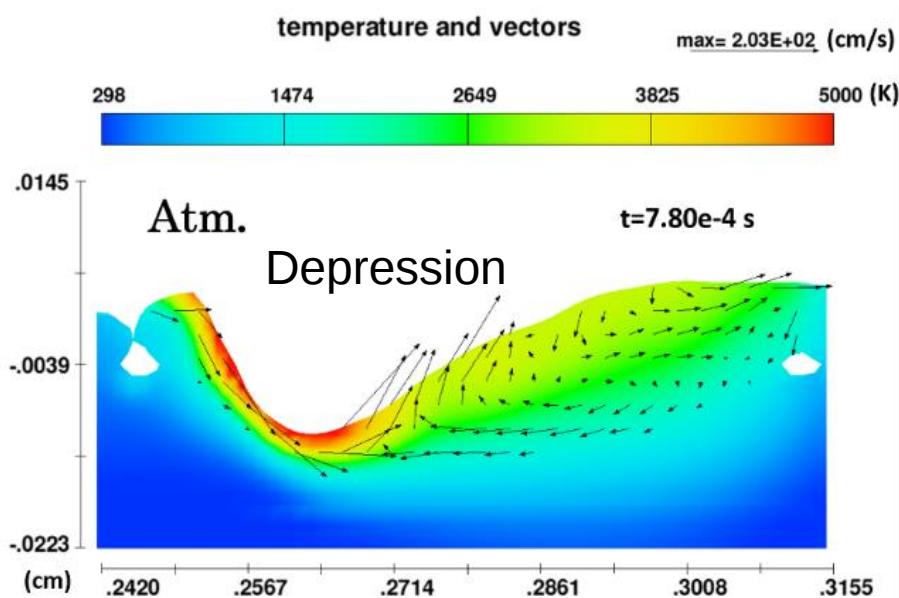
- マランゴニ対流は、表面張力が場所によって違う場合に発生する流れ。
- 材料の蒸発が激しくなると、金属蒸気が飛び出す反動力によって、金属表面に凹みが生じる。
- レーザ光線がプール凹み内壁で多重反射されることにより光吸収率が向上する効果が生じる。

メルトプールの動的挙動に及ぼす蒸発反跳圧の効果

○Effect of **Vapor Recoil Pressure** on melt pool shape



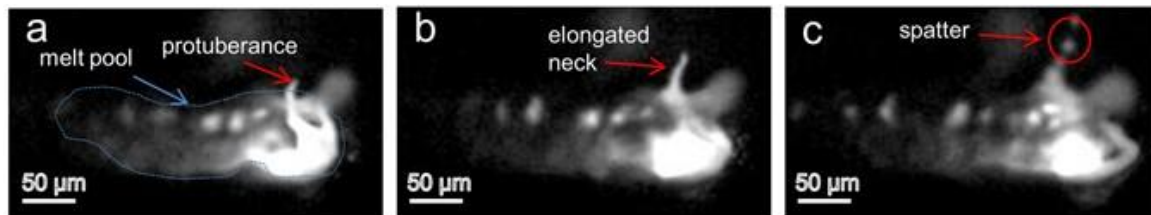
EBM: vacuum ($P_0 = 0.1\text{Pa}$)



$$P_{recoil} = 0.54 P_0 \exp\left(\frac{\Delta H_v (T - T_v)}{R T T_v}\right)$$

SLM: $P_0 = 0.1\text{MPa}$

SUS316L プレートにレーザー照射した際にメルトプールから発生するスパッタ 発生の実験 (a-c) とシミュレーション (d-g) の比較



1 Mfps: P = 600 W、u = 3.0 m/s

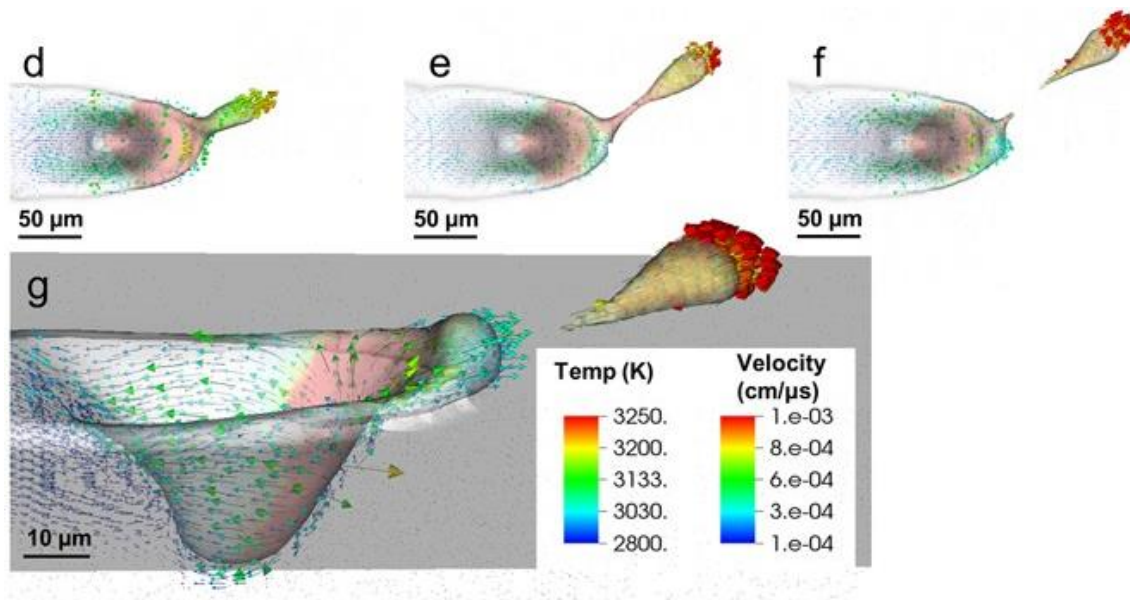
スパッター発生条件

$$\rho_L u^2 > \frac{\alpha}{R}$$

α : 表面張力

ρ_L : 液体金属の質量密度

R : 溶融物の曲率半径



P = 200 W、u = 1.5 m/s

発 表 内 容

1. 粉末形状と流動性
2. スモークについて
3. EB照射による粉末溶融—メルトプールの動的挙動観察
4. **メルトプールの凝固挙動**
5. トップ表面形態と造形欠陥の関係

実験方法

材料:

- Co-28Cr-6Mo alloy

Composition	Cr	Mo	Ni	Fe	Si	Mn	C	N	Co
Mass%	27.7	6.1	0.02	0.05	0.57	0.6	0.05	0.1	Bal.

実験:

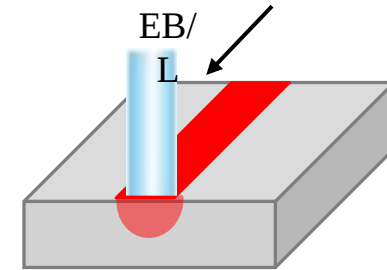
- シングルメルトトラック
- 予熱 : 1123 K (PBF-EB)
無し(PBF-L)

装置:

- Arcam A2X
- Concept laser M2

評価:

- OM/SEM
- 形状測定機
- X線CT



熱流体力学(CtFD)シミュレーション

Computational thermal-fluid dynamics (CtFD)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + [1 - \beta(T - T_m)] \vec{g} + \vartheta \nabla^2 \vec{V}$$

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla(\rho H \vec{V}) = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \nabla(\rho \Delta H \vec{V})$$

ρ - material density

$\vec{V}$ - fluid velocity

ϑ - viscosity

ΔH - latent heat

H - enthalpy

p - hydrodynamic pressure

κ - thermal conductivity

β - volumetric thermal expansion coefficient

Conservation of
**mass/
momentum/
energy**

物理モデル:

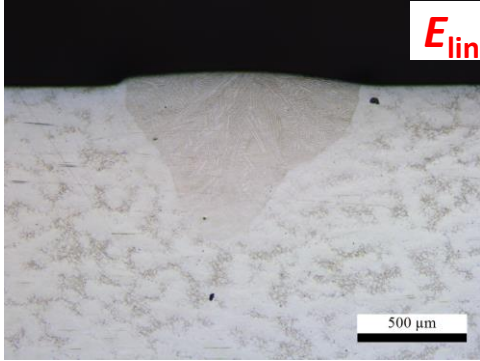
- Moving heat source
- Heat transfer
- Viscous flow
- Density evaluation
- Surface tension
- Evaporation (pressure)
- Multi-reflection (laser)
- Solidification

OM 観察

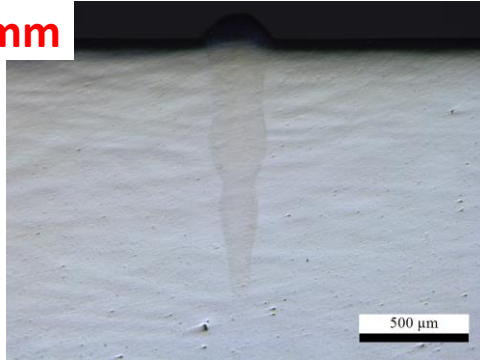
電子ビーム (Arcam ®)

レーザー (Concept laser ®)

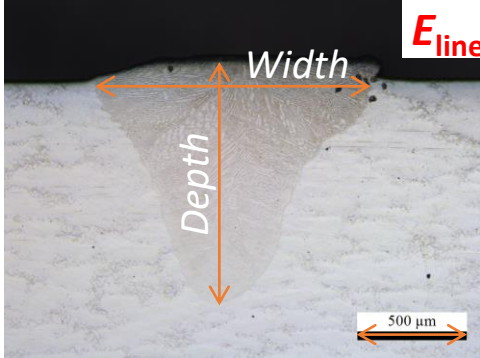
$P = 800 \text{ W}$,
 $V = 100 \text{ mm/s}$



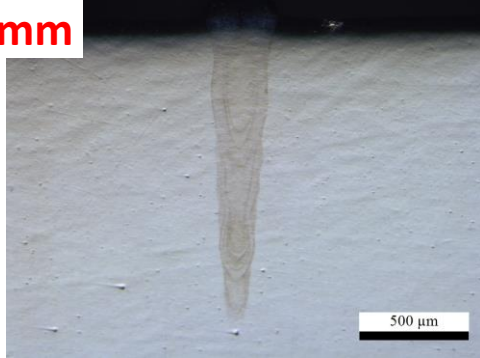
$P = 240 \text{ W}$,
 $V = 30 \text{ mm/s}$



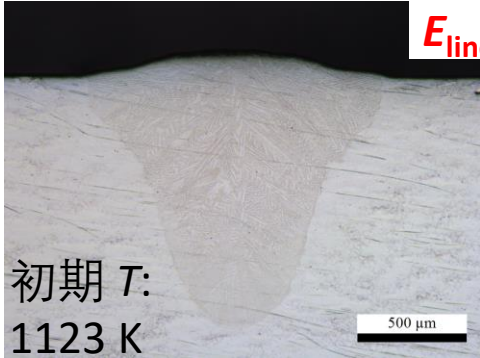
$P = 1000 \text{ W}$,
 $V = 100 \text{ mm/s}$



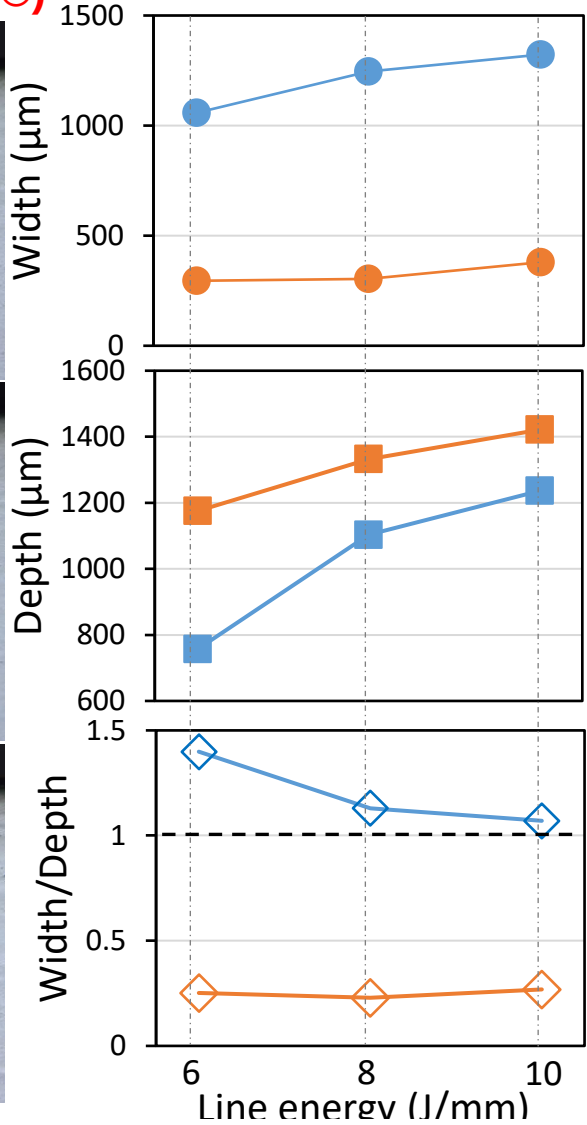
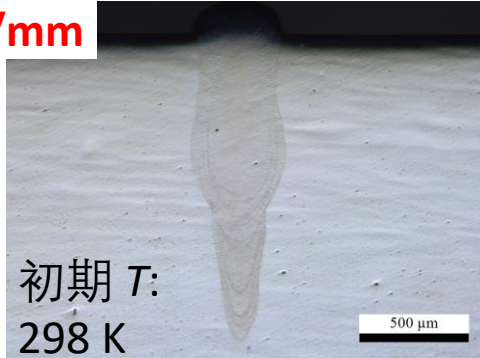
$P = 300 \text{ W}$,
 $V = 30 \text{ mm/s}$



$P = 1200 \text{ W}$,
 $V = 100 \text{ mm/s}$



$P = 360 \text{ W}$,
 $V = 30 \text{ mm/s}$



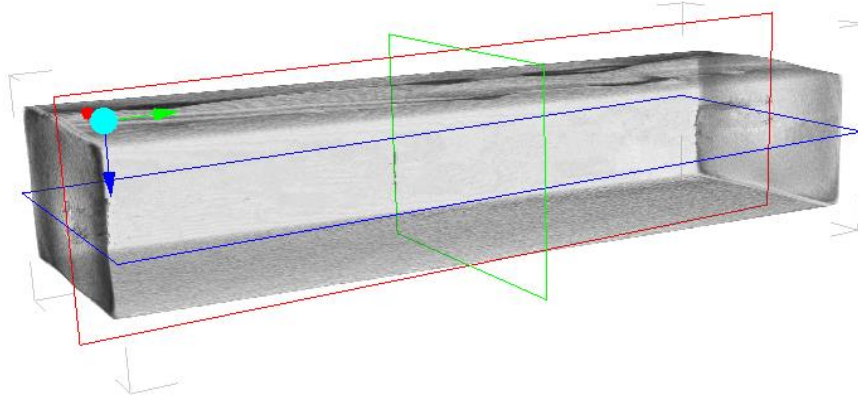
レーザープロセスでは、メルトプールは狭くて深い。

X-CT observation

Electron beam
(Arcam ®)

Pre T: 850 °C

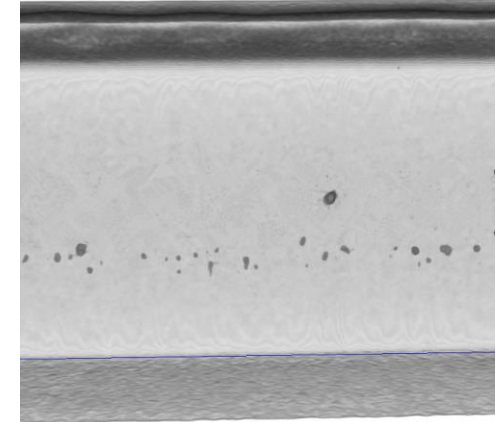
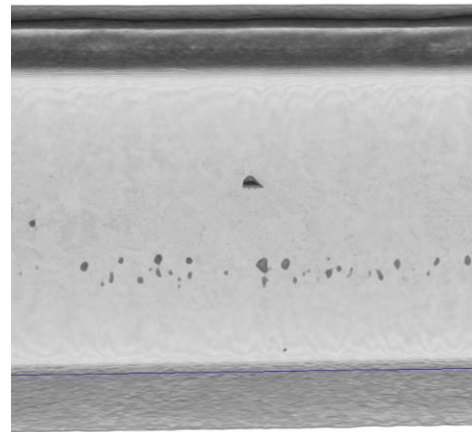
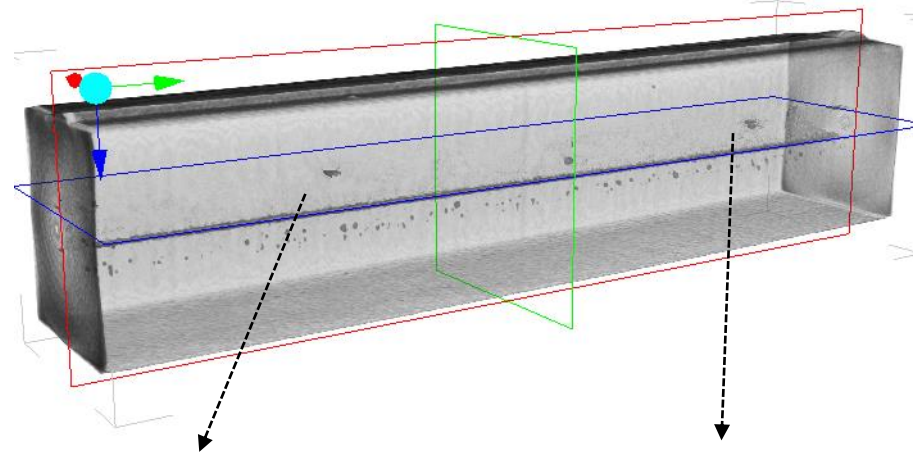
$E_{\text{line}} = 8 \text{ J/mm}$



$P = 800 \text{ W}, V = 100 \text{ mm/s}$

Laser beam
(Concept laser ®)

Pre T: 25 °C



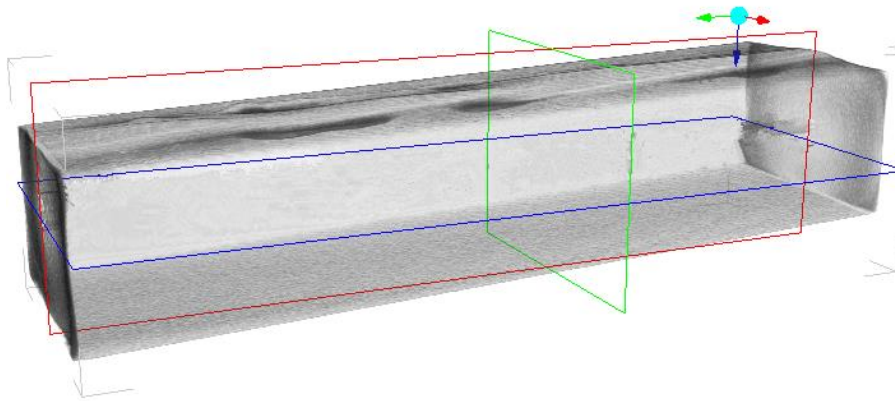
$P = 240 \text{ W}, V = 30 \text{ mm/s}$

X-CT observation

Electron beam
(Arcam ®)

Pre T: 850 °C

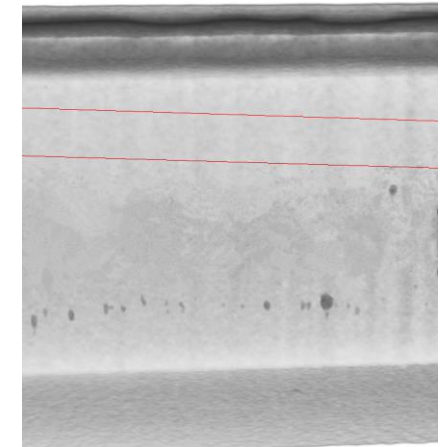
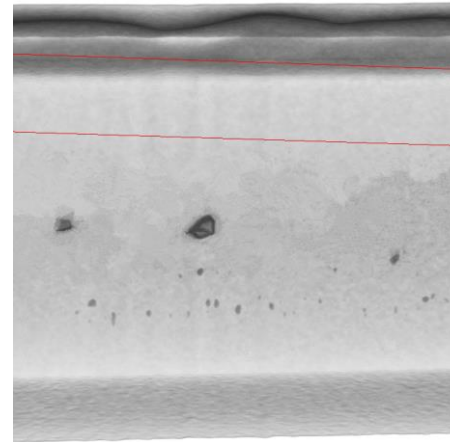
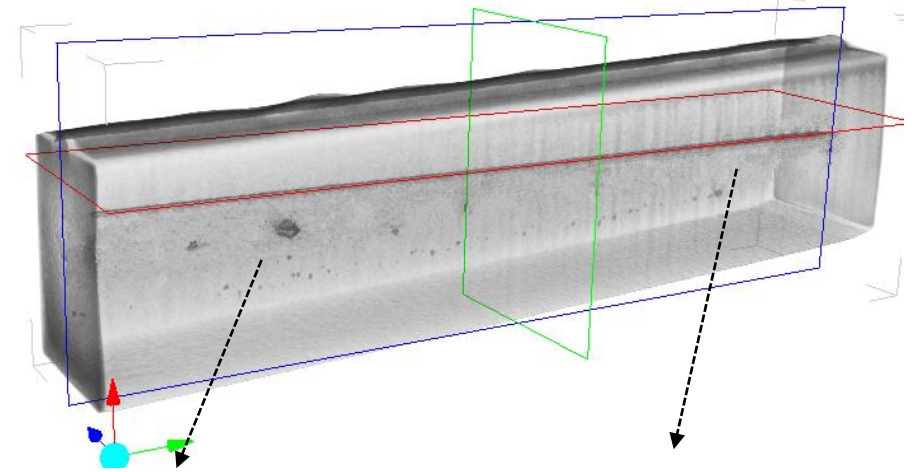
$E_{\text{line}} = 10\text{J/mm}$



$P = 1000\text{ W}, V = 100\text{ mm/s}$

Laser beam
(Concept laser ®)

Pre T: 25 °C



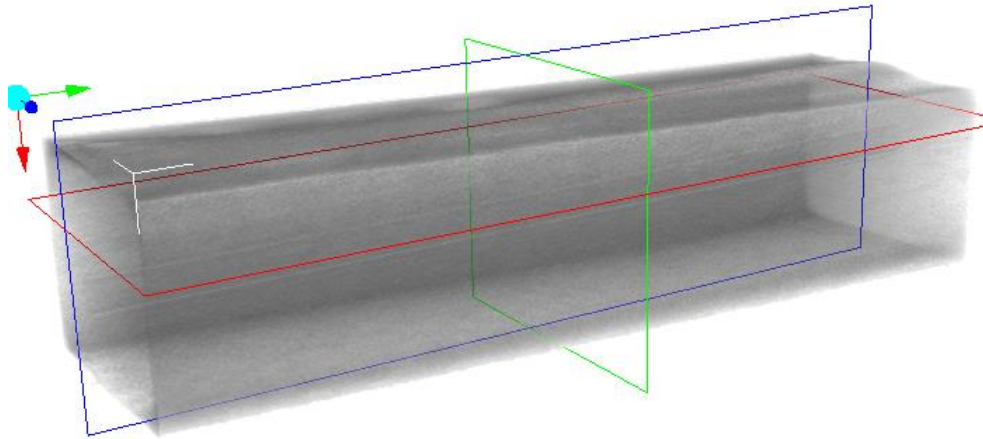
$P = 300\text{ W}, V = 30\text{ mm/s}$

X-CT observation

Electron beam
(Arcam ®)

Pre T: 850 °C

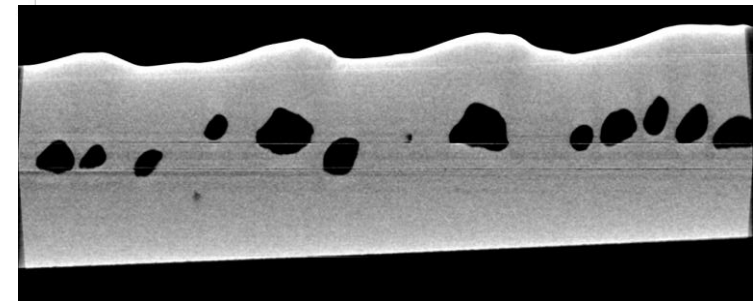
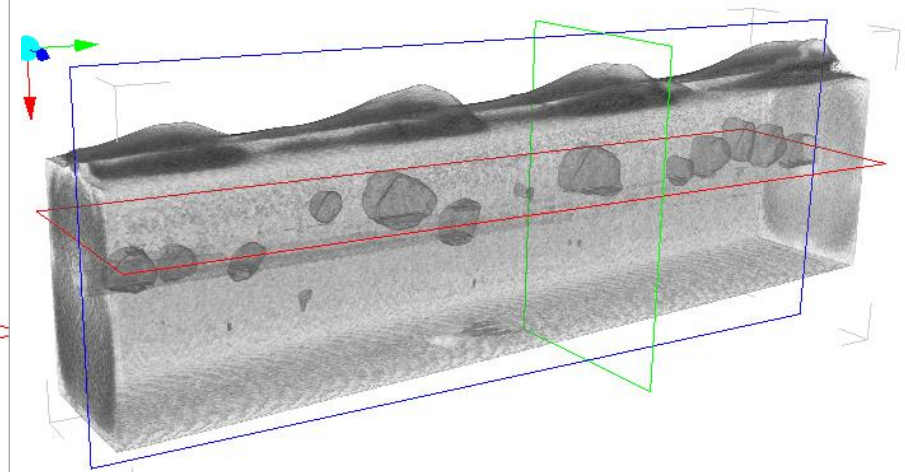
$E_{\text{line}} = 12 \text{ J/mm}$



$P = 1200 \text{ W}, V = 100 \text{ mm/s}$

Laser beam
(Concept laser ®)

Pre T: 25 °C



$P = 360 \text{ W}, V = 30 \text{ mm/s}$

Compared with EBM, under high energy conditions, the SLM molten pool in Keyhole mode has a significant tendency to form internal defects.

(Arcam®) 電子ビームプロセス

Vs

(Concept laser®) レーザープロセス

チャンバー気圧	真空(< 0.1 Pa)	大気圧(101000 Pa)
ビーム多重反射	無し	有り
予備加熱	有り(1123K)	無し(室温298K)

CtFDシミュレーションにより、PBF-EBとPBF-Lのメルトプールの特徴を比較検討し、造形物に形成される欠陥発生機構について考察する。

シミュレーション実行

エネルギー入力:

- ガウス型分布熱源
- Fresnel 多重反射(レーザー)

相変態:

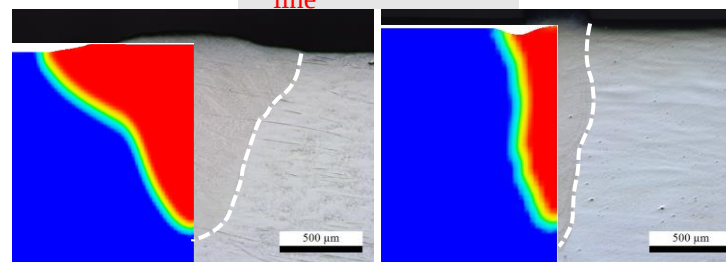
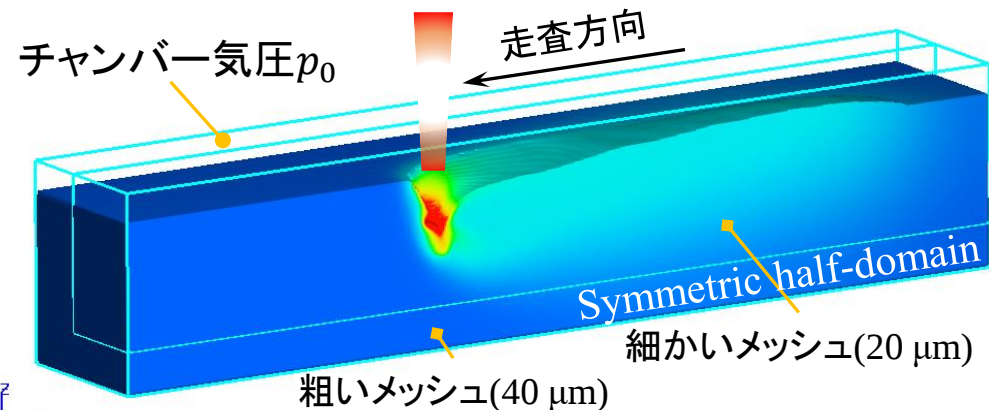
- 溶融
- 蒸発:

Recoil pressure;
Heat loss and mass flux

- 凝固: Shrinkage

メルト動的挙動:

- 表面張力
- 粘性

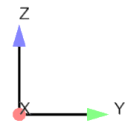


シミュレーションと
同条件で行ったシ
ングルメルトトラッ
ク実験結果とを合
わせる。

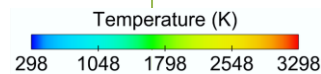
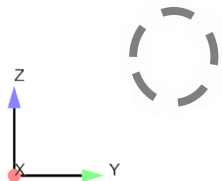
初期 T : 1123 K 電子ビーム (Arcam ®)

レーザー (Concept laser ®) 初期 T : 298 K

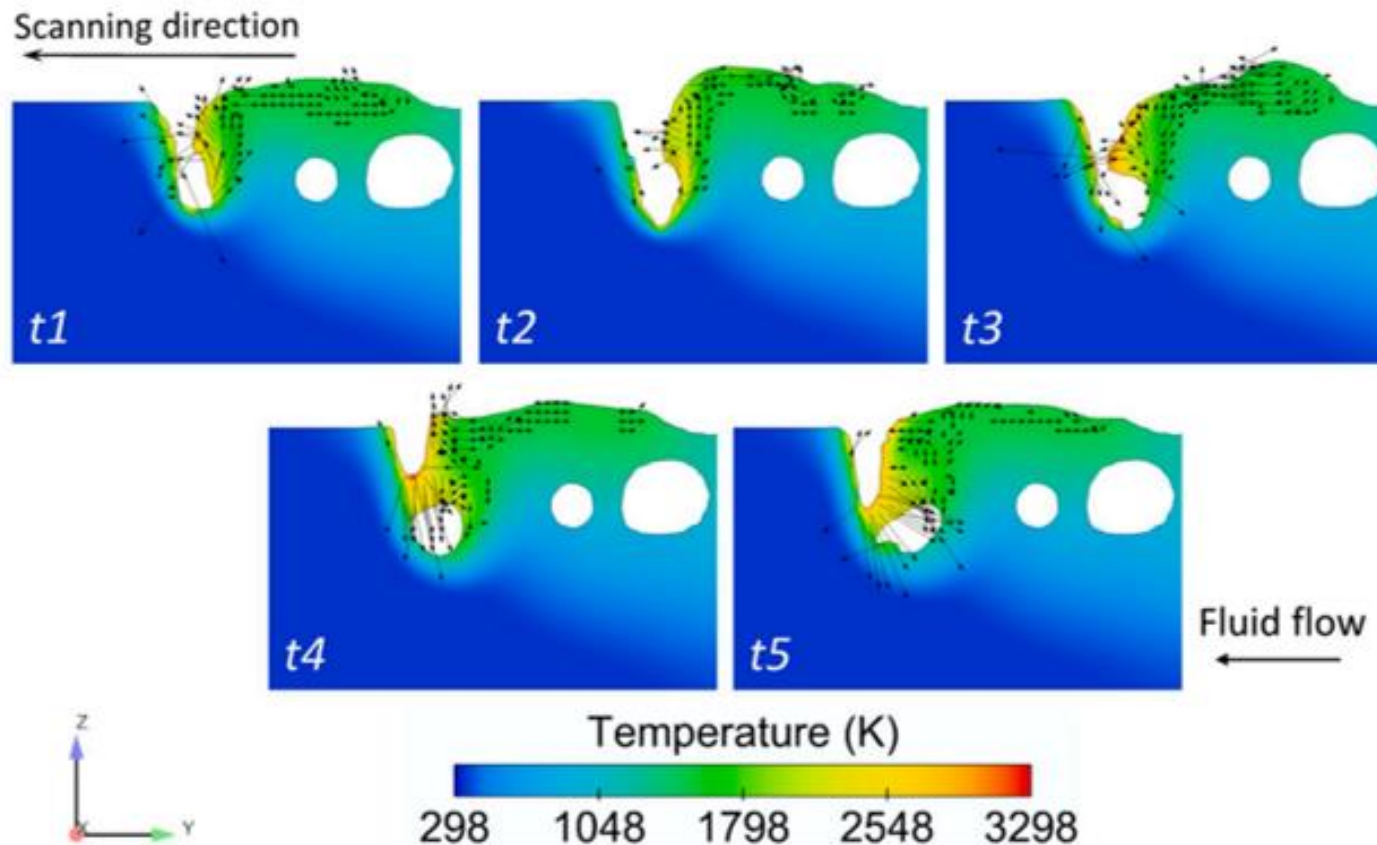
$$E_{\text{line}} = 8 \text{ J/mm}$$



$$E_{\text{line}} = 12 \text{ J/mm}$$



キーホール由来の欠陥の形成



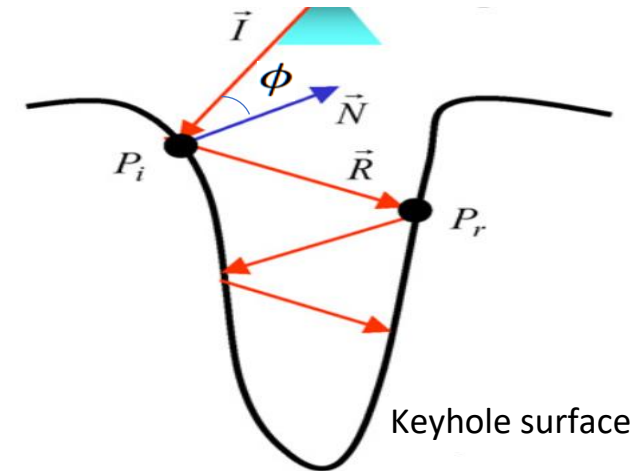
不安定なキーホールは崩壊し、ボイドが形成される。ボイドはメルトプールの後ろに移動する際、前進する凝固界面に閉じ込められるため、ポアが生じる。

電子ビームとレーザーの両熱源の特徴と加工条件に基づき、メルトプールの不安定性に対する種々の物理的効果の影響について、シミュレーションを通して考察する。

メルトプール挙動に対する多重反射の影響

レーザー多重反射 (Laser multiple reflection):

キーホールで吸収されるレーザーのエネルギーは、ガウス分布の表面熱流束にフレネル吸収モデルを適用して計算する。



Fresnel Reflection: $\vec{R} = \vec{I} + 2(-\vec{I} \cdot \vec{N})\vec{N}$,

$$R = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + (1 - \varepsilon \cos \phi)^2}{1 + (1 + \varepsilon \cos \phi)^2} + \frac{\varepsilon^2 - 2\varepsilon \cos \phi + 2 \cos^2 \phi}{\varepsilon^2 + 2\varepsilon \cos \phi + 2 \cos^2 \phi} \right)$$

メルトプール挙動に対する多重反射の影響

レーザー多重反射 (Laser multiple reflection):



多重反射無効

光線追跡



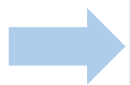
動画



多重反射有効

動画

深溶解込みが生じると、キーホール内部で多重反射が連続的に繰り返されることで吸収率は上昇し、さらにホールが深く鋭くなり、不安定性が強まる。



熱流束の多重反射のない電子ビームプロセスにおいて、メルトプールの安定性がレーザープロセスより優れる。

発表内容

電子ビーム積層造形技術を中心として、最近の金属積層造形技術に関する研究開発動向について、講演者の研究成果を中心に紹介する。また、今後の研究開発の展望について解説する。

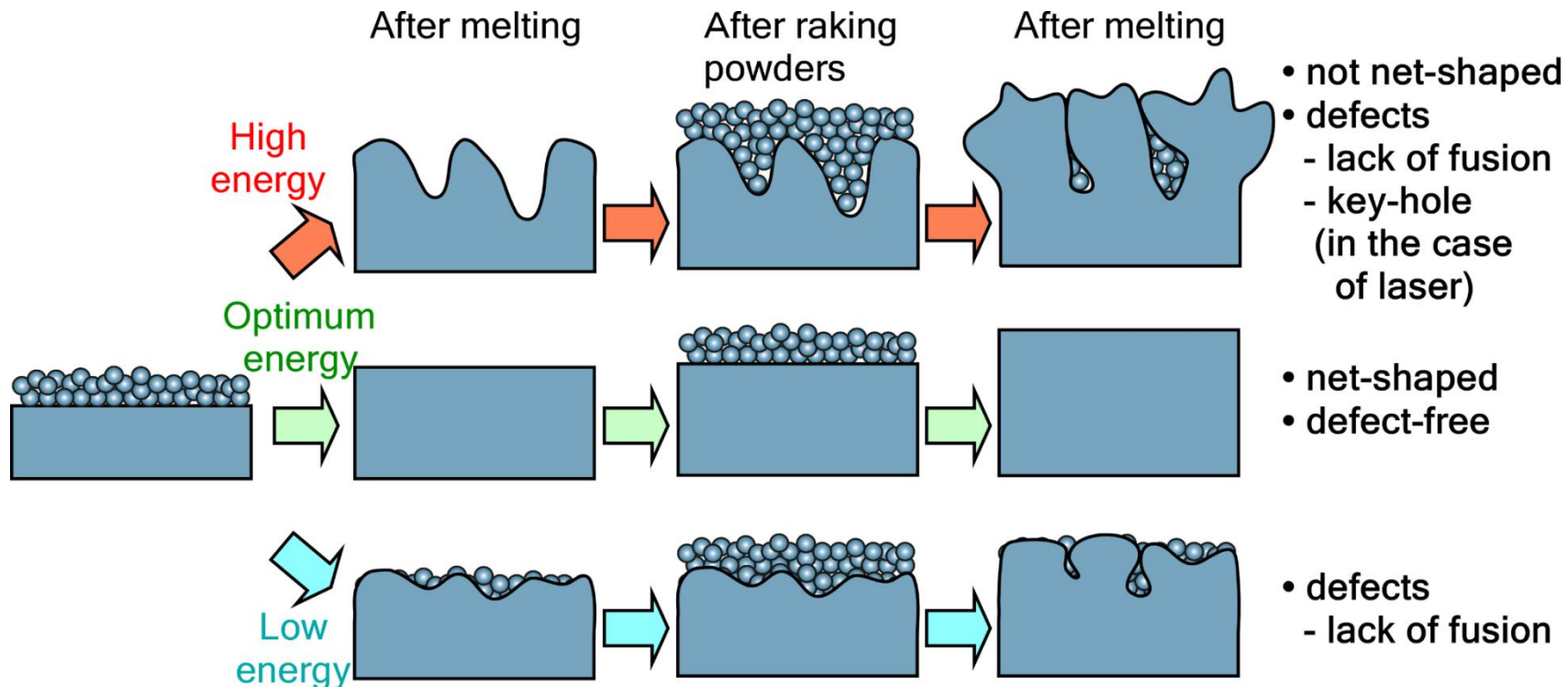
1. 粉末形状と流動性
2. スモークについて
3. EB照射による粉末溶融—メルトプールの動的挙動観察
4. メルトプールの凝固挙動
5. **トップ表面形態と造形欠陥の関係**

欠陥形成と造形表面の関係

Kenta Aoyagi, Hao Wang, Hideki Sudo, Akihiko Chiba,
Additive Manufacturing, 27 (2019) 353–362.

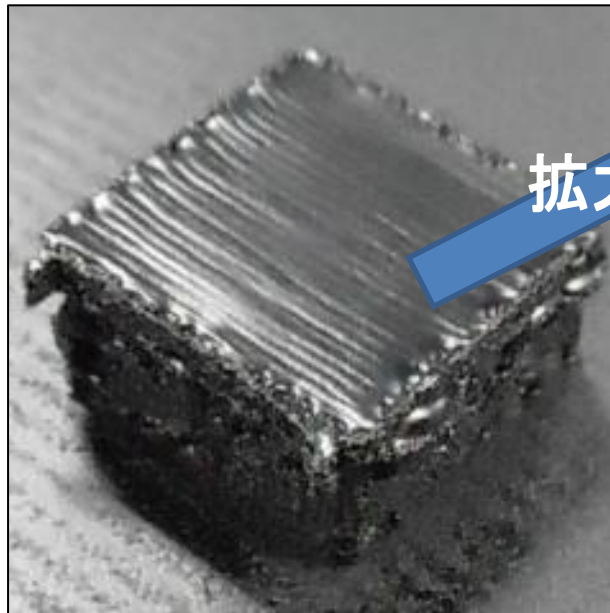
表面が平坦でない場合に欠陥が形成。

- エネルギー大（表面凹凸が大）：
 - ✓ 次層の粉末層の厚みが不均一で分厚い粉末層が形成された領域は溶融しきれずに、未溶融欠陥が残る。
 - ✓ 特にレーザーの場合は、キーホール型の欠陥が形成しやすい。
- エネルギー小（表面に粉末が残留）：
 - ✓ 未溶融粉末は次層の溶融過程でも溶融しない。

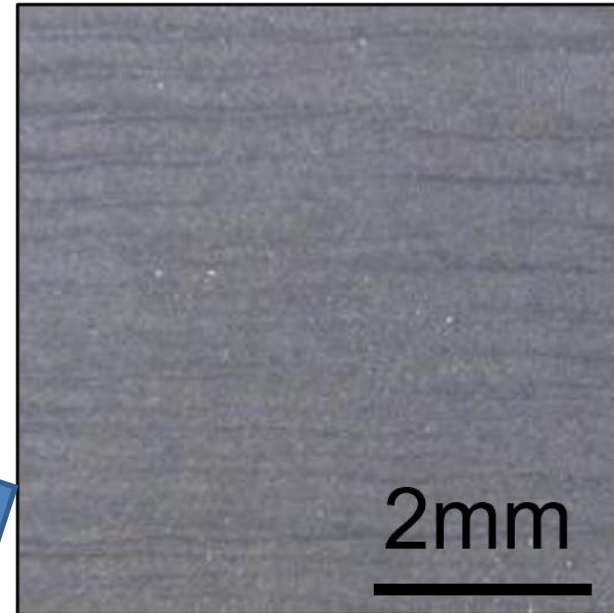


高速度カメラによるEBMのMPのモニタリング

EBM造形物トップ表面形態



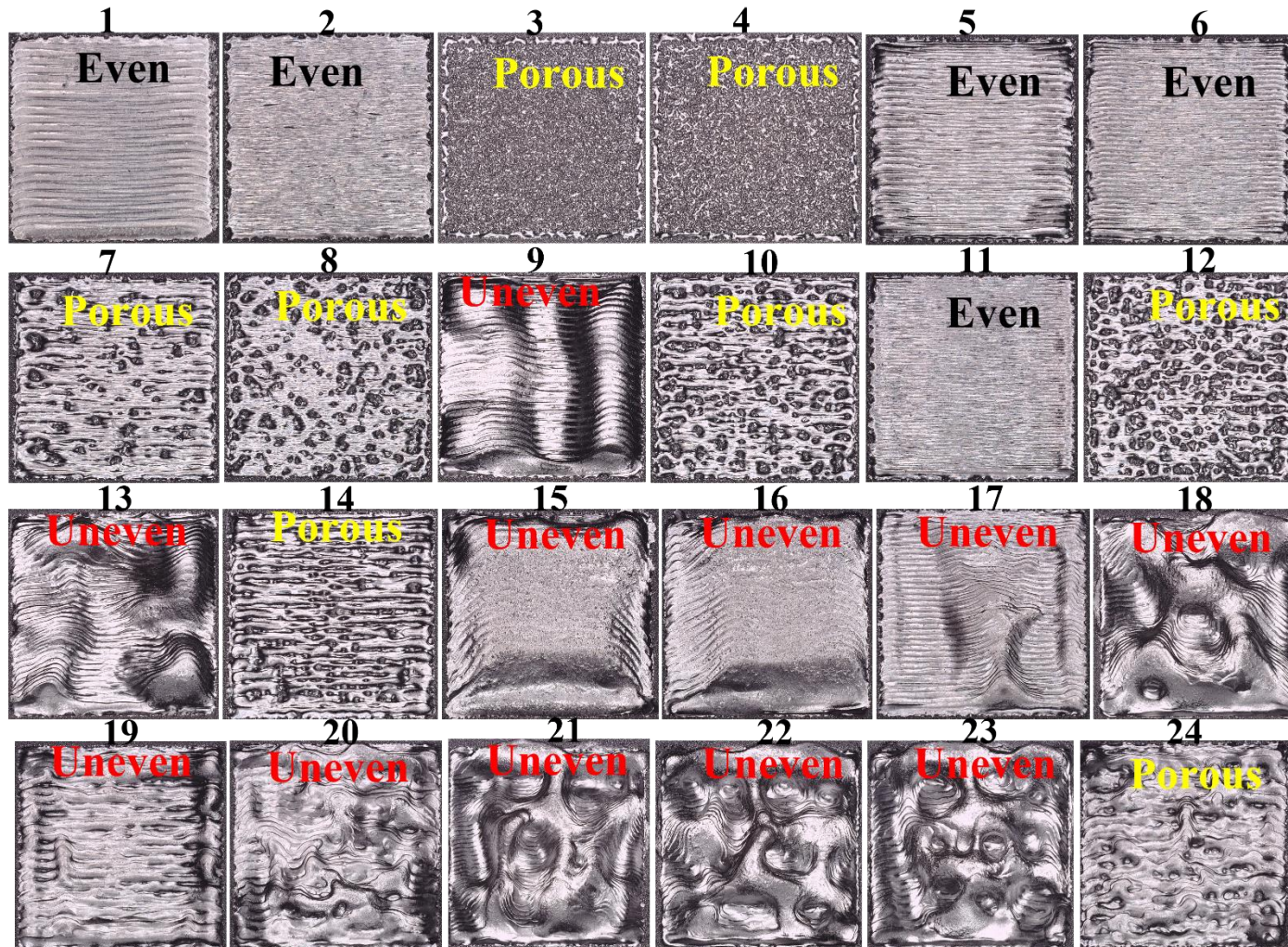
拡大



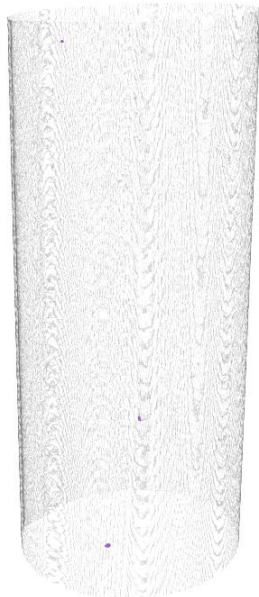
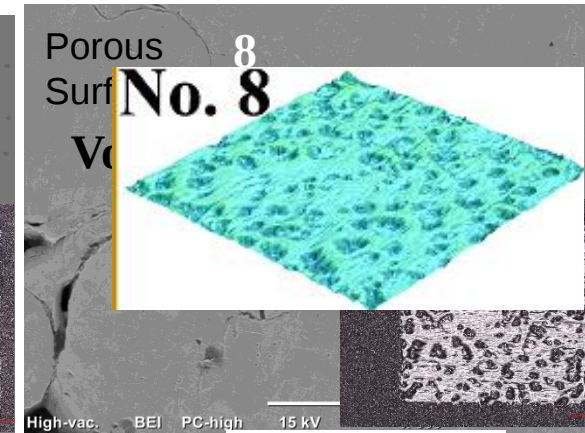
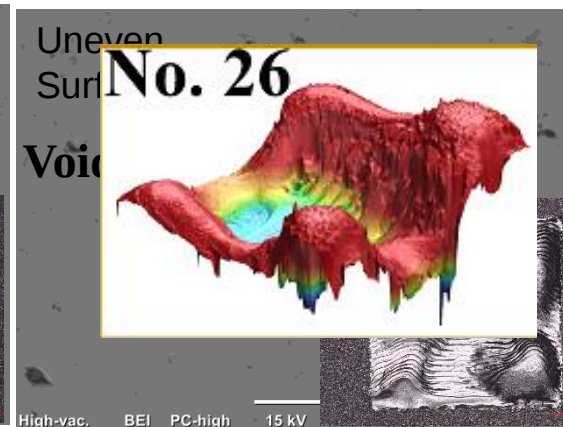
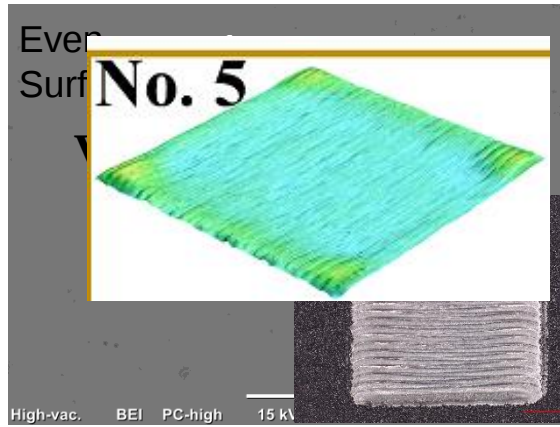
造形物トップ表面形態分類と欠陥形成

Yunwei Gui , Kenta Aoyagi b, Huakang Bian, Akihiko Chiba
Additive Manufacturing 54 (2022) 102736

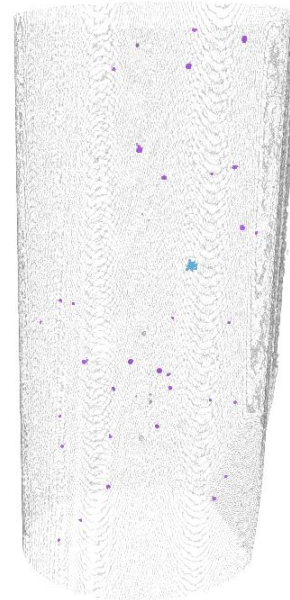
There are three types sample surface qualities, namely **even**, **uneven**, and **porous**.



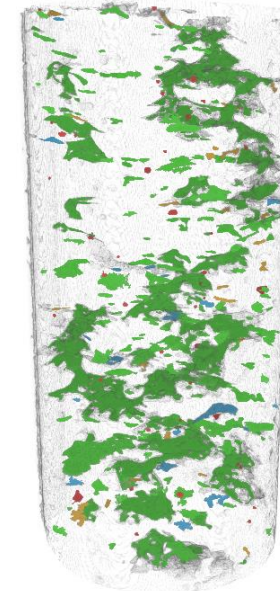
X-ray CT of the cross section parallel to the building direction for parts built in this study.



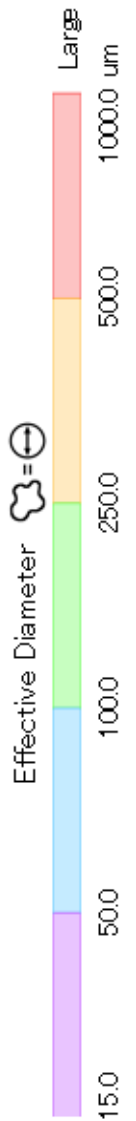
Defects-free



Internal defects: spherical pore

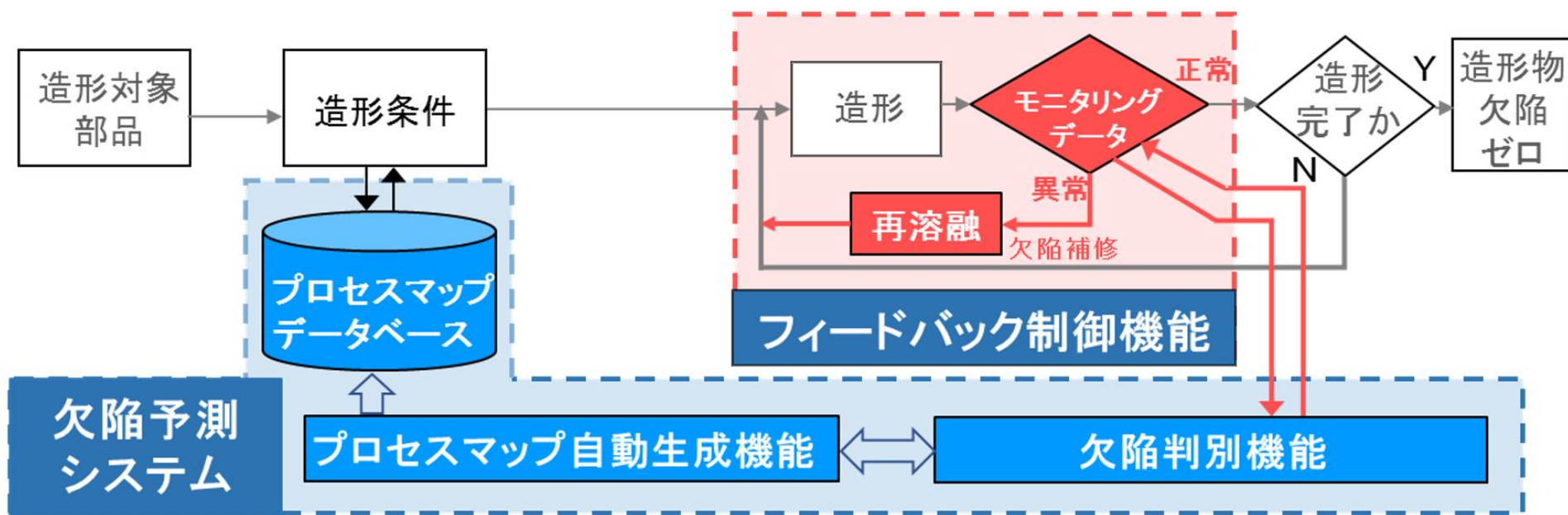


Internal defects: unmelted powder and irregular-shaped defects



トップ表面観察から内部欠陥形成予測が可能

フィードバック制御による欠陥フリー造形技術



ま と め

1. 合金粉末表面酸化皮膜はキャパシタとして働く。このことが粉体の凝集力を高めて流動性を阻害する。
2. スモークはキャパシタとしての合金粉末表面酸化皮膜の働により発生する。力学的刺激によりキャパシタが消失し、スモークは制御（抑制）可能となる。
3. 電子ビーム（EBM）でのメルトプールは安定である。一方レーザービーム（SLM）でのメルトプールは不安定でありスパッターが発生する。
4. EBMのメルトプール（MP）は熱伝導型であり、欠陥形成が起きにくい。SLMのMPはキーホール型となりやすく、欠陥形成が起きやすい。
5. イーブン（フラット）なトップ表面が形成されることはプロセス欠陥無しを保証する必要条件となる。

ご清聴ありがとうございました