

平成25年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「 CAD/CAM 技術を応用した歯科補綴物に適する

生体用コバルト合金圧延材の製造技術の開発 」

研究開発成果等報告書

平成26年3月

委託者 東北経済産業局

委託先 公益財団法人いわて産業振興センター



## 目 次

### 第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

### 第2章 本論

#### ① 合金組成の最適化

- ①-2 鍛造加工温度領域（1,000～1,200℃）で $\gamma$ 相が単相で存在する合金設計

#### ② 熱間加工条件の最適化

- ②-1 最適組成合金の高温変形挙動の定量化
- ②-2 Processing map の高精度な構築
- ②-3 Processing map と組織の対応
- ②-4 鍛造・圧延加工シミュレーション
- ②-5 最適組成合金の被削性評価
- ②-6 最適組成合金の陶材焼付性評価

#### ③ エイワでの実操業規模での生産技術の開発

- ③-1 最適組成合金の真空溶解技術の開発
- ③-2 「インテリジェント鍛造法」による最適組成合金の30kgインゴットの熱間鍛造技術の開発
- ③-3 「インテリジェント鍛造法」による最適組成合金の（熱間）圧延加工技術の開発
- ③-4 CAD/CAM コバルト合金ディスク製品の最終仕上げ加工技術の開発

### 第3章 技術的目標値達成状況

### 第4章 全体総括

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

う歯治療用補綴物には金合金などの金属材料が多く用いられている。しかし、金地金の価格高騰による経済的負担の緩和、患者固有の高精度な形状の実現、審美性の向上など、患者の立場からの要求も多い。歯科治療の先進国である欧米では、この解決策として、CAD/CAM技術による補綴物製作の先進的な開発が盛んに行われており、素材には機械加工効率のよいディスク（円盤）形状の材料が用いられる。

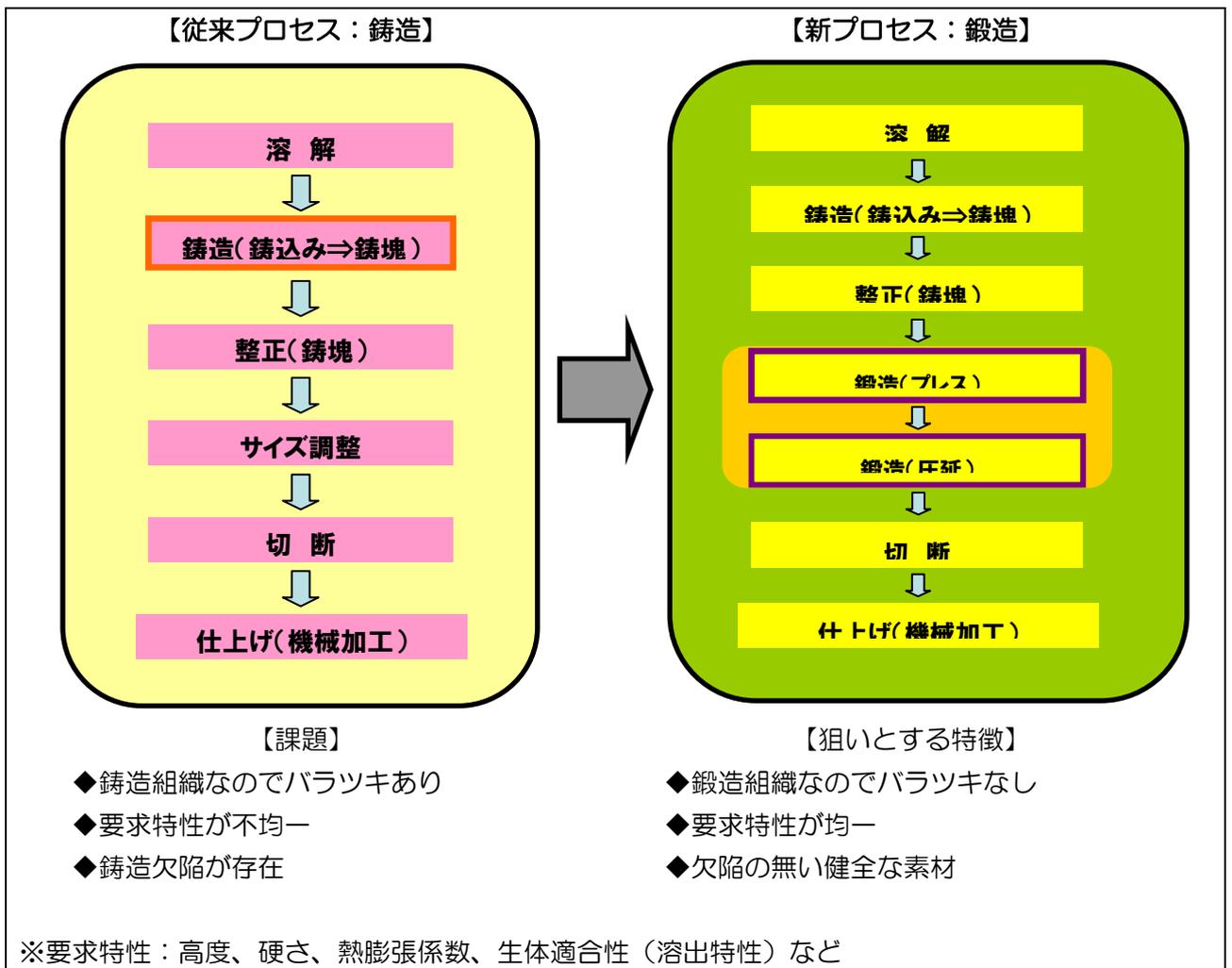
ディスク材料は10年足らずで660億円規模の世界市場を形成するまでに至り、今後も年率20～30%の伸び率が期待される成長市場である一方、海外企業の寡占状態にあり、国内市場においても同様である。製品としては、欧米人に多いニッケルアレルギーに対応する材料としてニッケルを添加しない「remaniumOR」（レマニウム）（合金組成：Co-28Cr-9W-1.5Si）という鋳造品が世界市場で急激に売上を伸ばしつつあり、したがって、今後の研究開発動向としては、鋳造品では得られない高強度で機械加工性に富み、かつ、生体適合性に優れた品質の高いコバルト合金に対する要求が高まっており、良質のCAD/CAM製造に最適なコバルト合金製ディスクの開発が重要となる。

また、海外のみならず国内でも急激にCAD/CAM用コバルト合金製ディスクの市場形成が進んでいるため、タイミングよく市場投入することで、ディスク製品の事業化の可能性は極めて高い。

このような背景を踏まえ、本研究では、レマニウムよりも良好な機械的特性を有し、金合金より安価でかつ生体適合性に優れた生体用コバルト新合金の圧延材の製造技術を早期に確立し、品質向上を図ったコバルト合金製ディスク材の上市を目指すことを目的とする。

う歯治療用の補綴物に使用されるコバルト合金において、その需要が近年急増しているディスク材は、輸入に頼らざるを得ない現状のみならず、従来の製造技術である鋳造プロセスに起因する種々の品質課題を抱えたままである。具体的には「バラツキのある構造組織」、「強度や生体適合性などの要求特性が不均一」、「鋳造欠陥の存在」等が挙げられる。本研究においては、それらの品質課題を解決する方策として鍛造技術を取り上げ、補綴物に適したコバルト合金の生産技術として、CAD/CAM技術を利用し、操作フライス盤などを用いて補綴物を機械加工により製造する技術（CAD/CAM製造法）を早期に確立し、品質向上を図ったコバルト合金製ディスク材の開発に取り組んだ。

次頁に従来の鋳造プロセスと開発した鍛造プロセスの比較を示す。



本研究では、上記課題を解決するために、①合金組成の最適化、②熱間鍛造加工条件の最適化として、材料そのものの最適化と加工条件の最適化について、国立大学法人東北大学金属材料研究所の千葉総括研究代表者のグループが中心となって取組み、上述で得られた知見に基づき、③実操業規模での生産技術の開発として、株式会社エイワが取り組んだ。

なお、以下に本研究開発の高度化目標及び技術的目標値を示す。

#### 研究開発の高度化目標

本研究開発では歯科用欠損補綴物を CAD/CAM 製造法により製造する際に用いられる合金製ディスク用新規コバルト合金の開発とその加工技術を開発するものである。CAD/CAM 用コバルト合金製ディスクは以下に示す優れた材料特性を具備するものとする。

- I) ニッケルアレルギーを回避するために、ニッケルを極力含有しないコバルト合金。
- II) 優れた成形性、強度及び機械加工性を確保するために、合金の鑄造時に不可避免的に導入される元素偏析、引け巣、ポロシティなどの凝固欠陥のないコバルト合金。
- III) 均一で異方性のない優れた力学特性（伸び、強度、硬さ）を有するコバルト合金。IV) 審美性を付与するために用いる陶材の熱膨張係数により近い値を有するコバルト合金。

#### 技術的目標値

上記の高度化目標を達成するために必要な技術的目標値を以下に示す。（II、IIIについては、川下企業及びアドバイザーの意見を参考に、実際の市場ニーズに合致した目標値とするため、当初計画の目標値から変更した。）

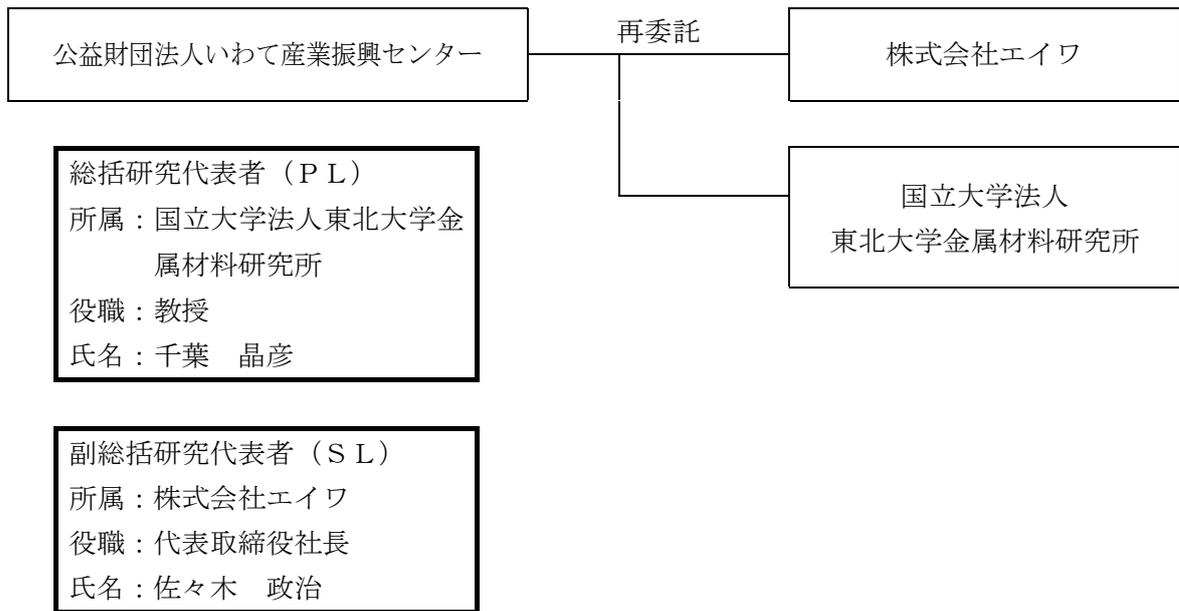
- I) ニッケル含有量が 0.05%以下のコバルト合金の製造技術の開発。
- II) 結晶粒径が 20 μm 以下に制御されたコバルト合金の熱間鍛造加工技術の開発。

- Ⅲ) 室温における機械的特性として、降伏応力：400MPa 以上、引張り強さ：1000MPa 以上、引張り伸び：20%以上、硬さ：Hv250～360（狙い値：280）を有するコバルト合金の開発。
- Ⅳ) 陶材との接着力確保のために必要な熱膨張特性のマッチングを勘案し、熱膨張係数が  $12.4 \sim 15.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  の間で調整可能なコバルト合金の開発。

研究開発の実施結果として、当初計画の目標値達成はもとより、当初計画に無い課題の解決も実施出来、全ての目標値を達成することが出来た。

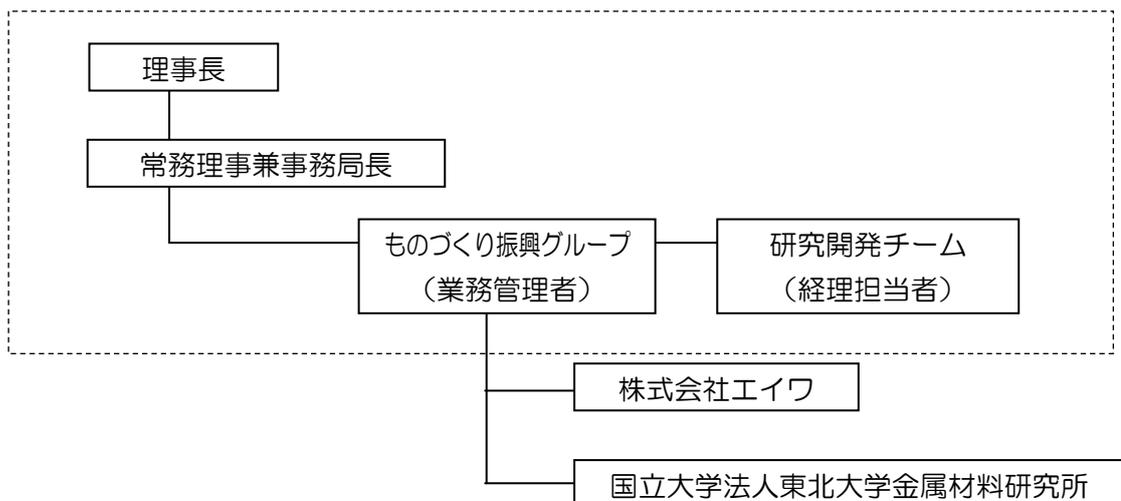
1 - 2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1) 研究組織（全体）



2) 管理体制

① 事業管理機関 [公益財団法人いわて産業振興センター]

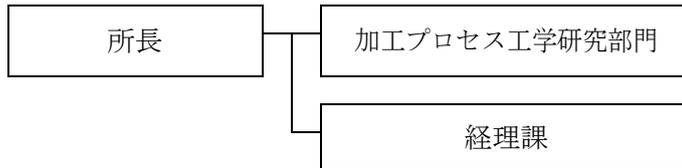


② 再委託先

株式会社エイワ



国立大学法人東北大学金属材料研究所



3) 研究員及び管理員（役職・実施内容別担当）

【事業管理機関（管理員）】公益財団法人いわて産業振興センター

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
平井 孝典	ものづくり振興グループ グループリーダー	④
村上 淳	ものづくり振興グループ 研究開発チーム総括	④
菊地 諭	ものづくり振興グループ 主幹	④
工藤 充生	ものづくり振興グループ 主事	④
熊谷 和彦	ものづくり振興グループ 産学連携コーディネーター	④
青木 英樹	ものづくり振興グループ 研究開発推進員	④
佐々木 あずさ	ものづくり振興グループ 補助職員	④

【再委託先（研究員）】

株式会社エイワ

氏名	役職・所属	実施内容（番号）
佐々木 政治	代表取締役社長	S L、③
佐々木 雄大	取締役	③
齋藤 吉信	技術統括	②-4、②-5、③
阿部 浩	経理部長	③
山崎 雅広	金属事業部	②-4、②-5、③
木村 智	金属事業部	②-4、②-5、③
倉本 浩二	金属事業部	②-4、②-5、③
一戸 和也	金属事業部	②-4、②-5、③
田中 剛	金属事業部	②-4、②-5、③
吉井 勇作	金属事業部	②-4、②-5、③
黒須 恵美	金属事業部	②-3、②-4、②-5、 ②-6、③

国立大学法人東北大学金属材料研究所

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
千葉 晶彦	加工プロセス工学研究部門 教授	PL、①、②、③
小泉 雄一郎	加工プロセス工学研究部門 准教授	②
松本 洋明	加工プロセス工学研究部門 助教	②-1、③-2
李 云平	加工プロセス工学研究部門 助教	②、③-3
若生 公郎	加工プロセス工学研究部門 研究員	②

4) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理機関】

公益財団法人いわて産業振興センター

(経理担当者) ものづくり振興グループ 主幹 菊地 諭  
 (業務管理者) ものづくり振興グループ グループリーダー 平井 孝典

【再委託先】

株式会社エイワ

(経理担当者) 経理部長 阿部 浩  
 (業務管理者) 代表取締役社長 佐々木 政治

国立大学法人東北大学金属材料研究所

(経理担当者) 経理課経理係 鈴木 友和  
 (業務管理者) 加工プロセス工学研究部門 千葉 晶彦

5) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

研究推進会議 委員

氏名	所属・役職	備考
千葉 晶彦	国立大学法人東北大学金属材料研究所 加工プロセス工学研究部門 教授	PL
佐々木 政治	株式会社エイワ 代表取締役社長	SL
佐々木 雄大	株式会社エイワ 取締役	
齋藤 吉信	株式会社エイワ 技術統括	委
倉本 浩二	株式会社エイワ 金属事業部	委
佐々木 啓一	国立大学法人東北大学 歯学部 学部長	アドバイザー
塙 隆夫	国立大学法人東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 所長	アドバイザー
野村 直之	国立大学法人東北大学大学院 工学研究科	アドバイザー
山脇 昇	日本メディカルマテリアル株式会社 研究技術調査室 室長	アドバイザー
石水 敬大	日本メディカルマテリアル株式会社 研究部生体材料研究課	アドバイザー
藤枝 賢之助	公益財団法人いわて産業振興センター 新素材・加工産業集積プロジェクト 事業化マネージャー	
黒澤 芳明	公益財団法人いわて産業振興センター 常務理事兼事務局長	

アドバイザー

氏名	主な指導・協力事項
佐々木 啓一	補綴物としての臨床評価
埴 隆夫	補綴物としての材料評価
野村 直之	補綴物としての材料評価
山脇 昇	補綴物としての生産技術評価
石水 敬大	製品特性評価

## 1-3 成果概要

### (1) 合金組成の最適化

本研究では、CAD/CAM 技術を利用した歯科補綴物製造で使用するディスク材を主なアプリケーションとして、それに適した Co-Cr-W 基合金の合金設計と組織制御について検討した。具体的にはすでに商用化されている Co-28Cr-9W 合金をベースとして、熱間加工とそれに適した合金設計により、微細結晶粒組織と均質な元素分布からなり、良好な機械的特性と歯科材料として十分な耐食性を有する新合金の開発を行った。

まず、熱力学計算を用いて Si および C の添加効果について検討し、析出物制御により実質的に熱間加工において  $\gamma$  単相となる合金の設計を行った。さらに、C 添加量を 0-0.3 mass% の範囲で変化させた試験片を作製し、組織および力学特性に及ぼす影響について調べ、最適組成について検討した。また、熱間加工材を作製し、①熱間加工により動的再結晶が発現し、微細な結晶粒組織が得られること、②熱間加工により均質な元素分布が得られること、③鋳造材と比較して熱間加工材では強度・延性がともに著しく改善されることを明らかにした。また、熱間加工材は十分な耐食性を有していることも確認した。さらに、N 添加により、熱間加工後の静的再結晶が抑制され、結晶粒径 1  $\mu\text{m}$  以下の超微細粒組織が得られることを明らかにし、より微細な結晶粒組織を得るための合金設計指針を明らかにした。なお、耐酸化性の向上を目的とした合金添加元素の検討も行ったが、特許出願前であるため詳細については成果報告書への記載を省略した。

### (2) 熱間加工条件の最適化

開発合金の熱間圧縮試験および微細組織観察を実施し、熱間加工挙動の定量化を行った。さらに、均質微細組織を有する材料を得るための最適加工条件の指標となる Processing map の作製を行った。作製した Processing map は、FEM 解析内にプログラミングすることで圧延加工条件の最適化を行った。シミュレーション結果から現行の圧延条件では、圧下率が低く、組織欠陥が生じる可能性が示されており、改善の余地が確認された。そこで、圧下率および加熱温度を変化させ、シミュレーションを実施した結果、組織欠陥の可能性はなくなる良好な結果が得られた。このシミュレーション結果より、最終工程前に材料を再加熱し、その後 30% 程度の圧下率で圧延する条件を最適な加工条件とした。

また、今年度は開発材料の被削性改善について検討をおこなった。材料に少量の B を添加し、熱処理を施すことで Ti-6Al-4V 合金程度まで切削時の切削抵抗を小さくできることが確認された。

さらに、開発合金に対して陶材焼付性評価を実施した。開発した Co-Cr-W 合金は、高いはく離・クラック破壊強さを有しており、種々の市販品よりも破壊強さが高く、本観点においては、陶材焼付用金属として優れた性質をもつことが示唆された。

### (3) エイワでの実操業規模での生産技術の開発

最適組成合金の真空溶解技術の開発として窒素含有量のコントロール技術の開発に取り組み成功した。また、微量元素を添加した溶解を行い、健全なインゴットを作成し、その後の熱間加工における割れを防ぐ効果を上げた。

鍛造技術の開発としてタップ鍛造、アップセット鍛造、幅広げ鍛造という加工方法に取り組み、全ての方法でディスク素材の作成に成功した。

圧延技術の開発として、シミュレーションにより得られた最適な条件を実践することで平坦度に優れた板材の作成に成功した。

最終仕上げ加工技術の開発として、量産時の検討を行い、効率的なワイヤーカット放電加工機での切断方法を見出すことに成功した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

(1) 事業管理機関

公益財団法人いわて産業振興センター

〒020-0857 盛岡市北飯岡二丁目4番26号

ものづくり振興グループ 産学連携コーディネーター 熊谷 和彦

(2) 総括研究代表者

国立大学法人東北大学金属材料研究所

〒026-0001 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号

教授 千葉 晶彦

(3) 副総括研究代表者

株式会社エイワ

〒026-0001 岩手県釜石市大字平田第三地割61番地24

代表取締役社長 佐々木 政治

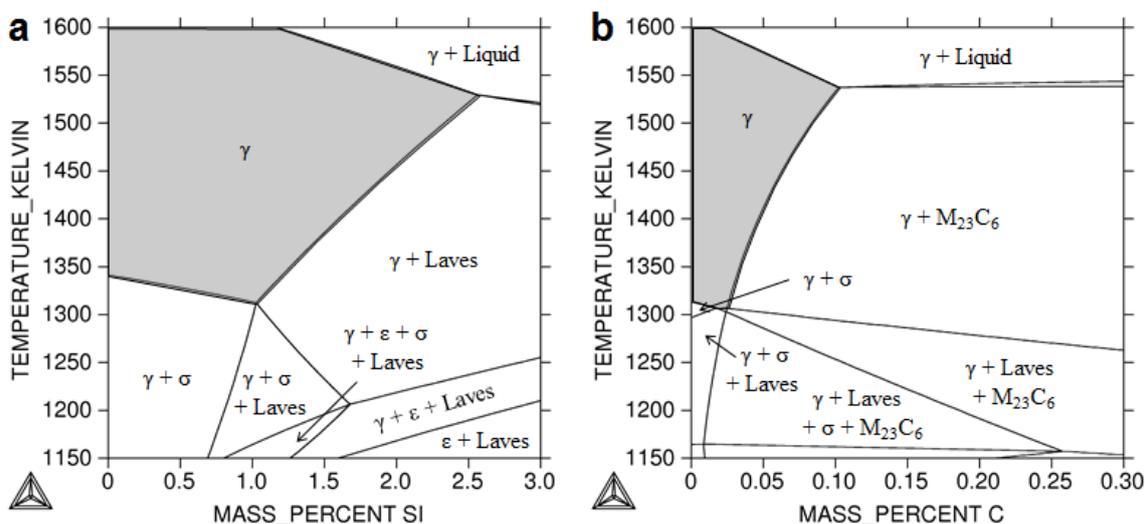
## 第2章 本論

### ① 合金組成の最適化

本研究ではまず、熱力学計算により状態図を作成し、Co-28Cr-9W合金をベースとした合金設計を行った。熱力学計算はThermo-CalcおよびTCS Steel/Fe-alloys Database Version 6を用いて行った。

まず、熱力学計算を用いて相平衡に及ぼすSi添加量の影響を調べた。これまでSiはCo-Cr系合金において鑄造性の向上を目的として使用されているが、本研究ではSi添加により $\gamma$ マトリックス中に形成する析出物の制御を行った。【図 1-1a】は熱力学計算ソフトであるThermo-Calcを用いて作成したCo-28Cr-9W-Si系計算状態図の垂直断面である。本研究では熱間加工の利用を前提としており、安定した熱間加工特性を得るためには塑性加工性に優れた $\gamma$ 相を安定化させる必要がある。計算状態図よりfcc $\gamma$ 相は高温においてのみ安定であり、室温における平衡マトリックス相はhcp構造の $\epsilon$ 相である。この $\epsilon$ 相は3 mass%以下のSi添加量では1250 Kより高い温度では形成しない。また、 $\sigma$ 相とLaves相の2種類の金属間化合物が広い温度及び組成範囲にわたって平衡相として存在する。低Si組成では、 $\sigma$ 相は $\gamma$ 相と共存し、 $\gamma/\gamma + \sigma$ 相境界温度は1 mass%までの範囲においてSi添加量の増加とともに1320 Kまで減少し、1 mass%Si付近において $\gamma$ 単相領域の温度が最も低温側まで広がる。 $\sigma$ 相はSi含有量の増加に伴い、Laves相に置換される。しかしながら、熱力学計算の結果は本合金系において金属間化合物の形成を完全に抑制することが難しいことを示している。本研究では、 $\sigma$ 相と比較して単純な結晶構造を有し、塑性加工性に大きな悪影響を与えないと考えられるLaves相に注目した。また、SiはCo基合金の高温における耐酸化性を向上させることから十分な量を添加することが望ましく、本研究ではCo-28Cr-9W合金に1 mass%のSiを添加することとした。

次に、Co-28Cr-9W-1Si-C系の計算状態図を【図 1-1b】に示す。C添加は、Co-Cr-Mo系合金において硬質な炭化物粒子を析出させるために一般的に用いられている。本合金系においてもCはCo-Cr-Mo-C系と同様に $M_{23}C_6$  ( $M = Cr, Mo$ )型炭化物を形成し、 $\gamma/\gamma + M_{23}C_6$ 相境界温度はC含有量の増加とともに上昇する。また、Siと同様にCは $\sigma$ 相の生成を抑制し、結果的にLaves相の析出に寄与する。しかし、状態図からCの最適な添加量を推定すること



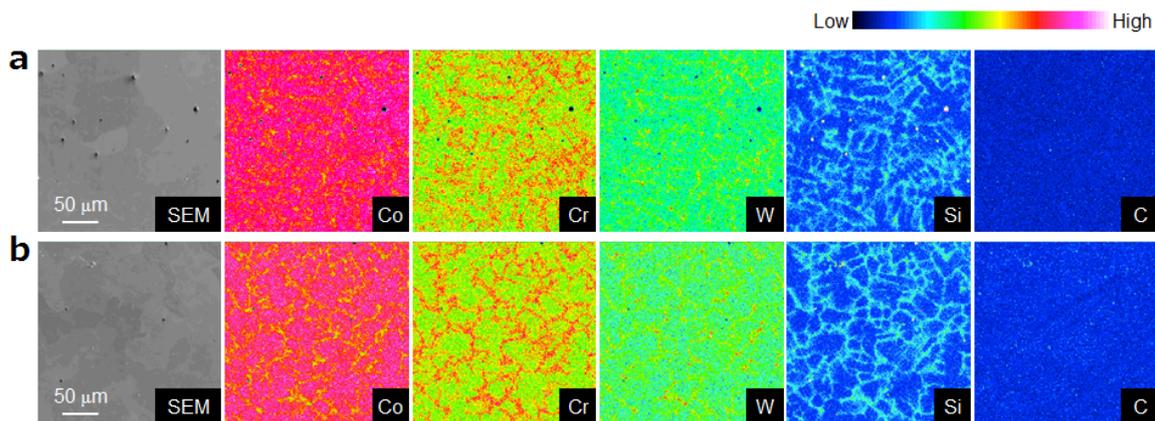
【図 1-1】 Vertical sections of phase diagrams calculated using Thermo-Calc software for (a) Co-28Cr-9W-Si and (b) Co-28Cr-9W-1Si-C (mass%) systems.

は困難であるため、本研究では熱間加工温度 (1473 K)において  $\gamma$  単相域が存在する 0.10 mass%未満の C 添加量について、Co-28Cr-9W-1Si-C 合金の微細構造と特性の関係について基礎的に評価し、それらを踏まえ高 C 組成についても検討を行った。

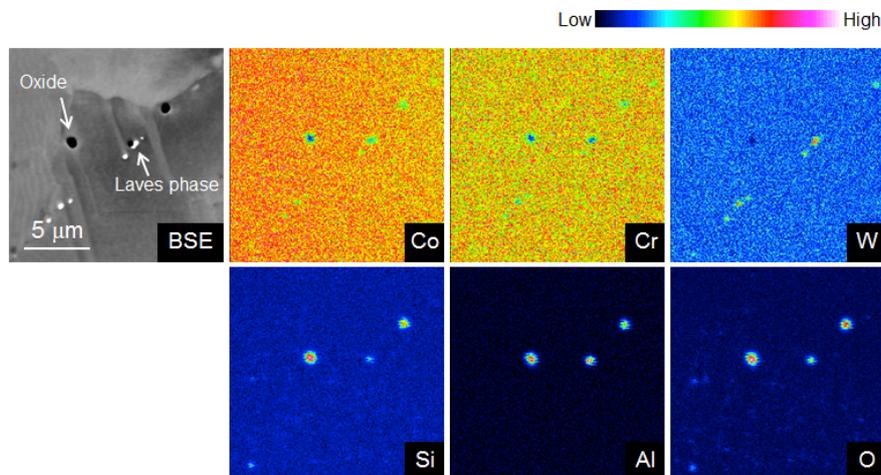
【図 1-2】に C を(a) 0.03 mass%および(b) 0.06 mass%含む Co-28Cr-9W-1Si 合金鋳造材の EPMA 元素マッピングを示す。凝固時に形成した元素偏析が明確に観察されており、W濃化域には Cr と Si がともに濃化している様子が観察された。また、C 添加量の増加によりこのような溶質元素分布の不均一性はより顕著となっており、その結果として 0.06C 合金においてより多くの析出物が形成したと理解することができる。これらの凝固偏析および析出物の形成は凝固組織の微細化にも効果的である。

これに対し、1473 K に加熱して作製した熱間圧延材は均質な元素分布を示しており、鋳造時に発生する溶質偏析が均質化熱処理とその後の熱間圧延により十分に解消されていることがわかる(【図 1-3】)。また、上述の Laves 相は W-rich な組成であることがわかった。Si および鋳造に使用したアルミナるつぼから混入したと思われる Al の酸化物が介在物としてわずかに観察されたが、炭化物の析出は両合金において鋳造材と同様に観察されなかった。以上より、熱間加工を行うことでより均質な元素分布を得られることが明らかになった。

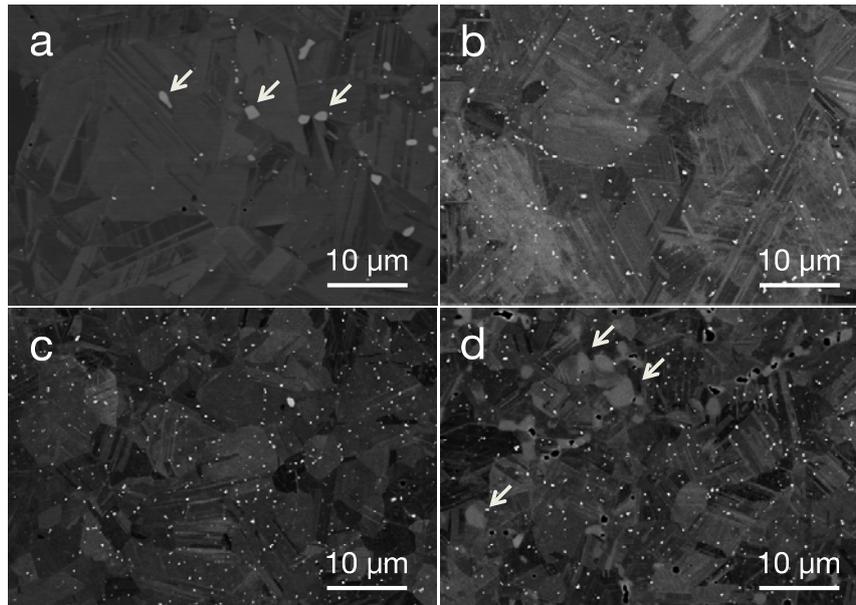
次に、高 C 組成 (0-0.33 mass%) を含めて、Co-28Cr-9W-1Si-C 合金熱間圧延材の組織と



【図 1-2】 SEM images and corresponding EPMA elemental maps of as-cast Co-28Cr-9W-1Si-C alloys: (a) 0.03C and (b) 0.06C alloys.



【図 1-3】 SEM images and corresponding EPMA elemental maps of hot-rolled Co-28Cr-9W-1Si-0.03C alloy.



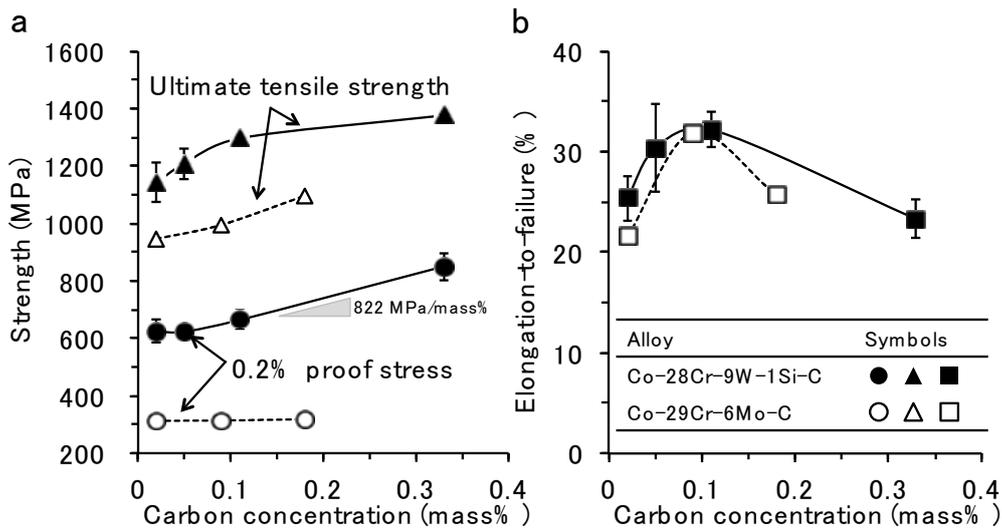
【図 1-4】Co-28Cr-9W-1Si-C 合金熱間圧延材の SEM-BSE 像: C 添加量は(a) 0.02 mass%, (b) 0.05 mass%, (c) 0.11 mass%, (d) 0.33 mass%である。

力学特性を調査した結果について示す。【図 1-4】に示した SEM-BSE 像ではすべての合金組成において数 100 nm サイズの微細な析出物が観察された。これらの析出物は BSE 像において明るいコントラストして観察されるため、W が濃化していると考えられる。まず低 C 組成では  $\sigma$  相と Laves 相の形成が観察された。一方、高 C 組成である 0.11C 合金、あるいは 0.33C 合金では Laves 相の形成が抑制され、 $M_{23}C_6$  炭化物のみが析出物相として安定に存在することがわかった。

Co-28Cr-9W-1Si-C 合金の熱間圧延材の引張特性を C 添加量の関数として【図 1-5】に示す。(a)に示したように、0.2%耐力は C 添加量が 0.05 mass%以下ではほとんど変化しないが、 $\sim 0.1$  mass%を超えると増加に転じた。本合金系における C 添加による強度上昇を 0.2%耐力の C 添加量依存性の傾きから見積もったところ 822 MPa/mass%であった。その結果、0.33C 合金では 851 MPa と非常に高い降伏応力が得られた。最大引張強度 (UTS) も C 添加量の増加とともに増加したが、0.1 mass%以上ではほぼ一定の値となった。これに対し、(b)に示した破断伸びの C 添加量依存性は 0.1 mass%付近で最大値を示し、それ以上の C 添加に対しては緩やかに減少した。破面において  $M_{23}C_6$  炭化物が観察されており、高 C 組成における延性低下は粗大な  $M_{23}C_6$  炭化物の形成に起因するものと考えられる。

以上の検討により、鋳造材、熱間加工材ともに C 添加により  $M_{23}C_6$  炭化物が形成し、高強度が得られる一方、多量の  $M_{23}C_6$  炭化物の形成は延性を低下させることが明らかとなった。したがって、延性の観点からは 0.1 mass%程度の C 添加が好ましく、高強度材が必要な場合には C 添加量の増加ではなく、熱間加工による高強度化を採用する方が強度・延性バランスの観点からは好ましい。一方、鋳造材と熱間加工材を比較すると、熱間加工材は強度、延性ともに優れた特性を有しており、本研究で提案した組織制御法「C 添加+熱間加工」は新しいディスク材料として歯科補綴物の特性や製造性の向上に有効であると考えられる。本プロジェクトで開発した Co-Cr-W 基合金は他の生体用デバイスや耐食性が要求される一般構造材料用途としても十分に優れた機械的特性や耐食性が得られることがわかった。

なお、耐酸化性の向上を目的とした合金添加元素の検討も行ったが、特許出願前であるため詳細については成果報告書への記載を省略した。



【図 1-5】 Co-28Cr-9W-1Si-C 合金熱間加工材の引張特性：(a) 強度および (b) 破断伸びの C 添加量依存性

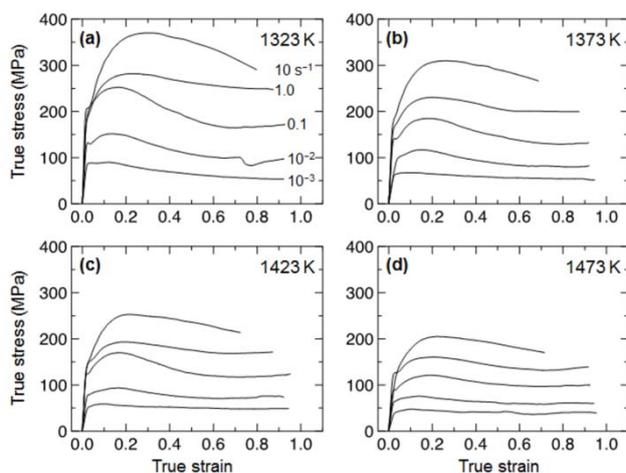
## ② 熱間加工条件の最適化

### ②-1 最適組成合金の高温変形挙動の定量化

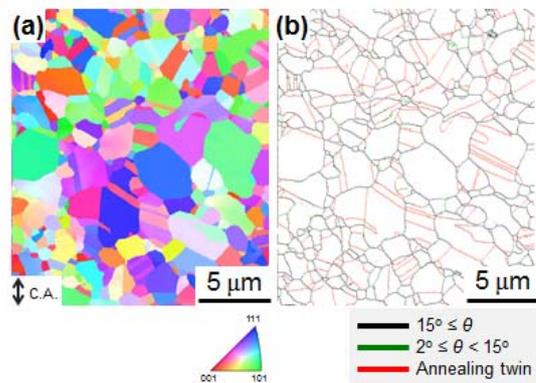
そこで本研究では開発合金の動的再結晶挙動を圧縮試験により調査した。得られた結果は熱間加工条件の関数として定量的に整理した。

## ●開発合金の応力 - ひずみ曲線

図 2-1 に開発合金の応力 - ひずみ曲線を示す。全ての加工条件において応力-ひずみ曲線は加工硬化した後ピーク応力を示し、さらに加工軟化する動的再結晶型の挙動を示した。また、多くの場合加工軟化後に定常応力状態となった。これまで報告されている金属・合金の場合と同様に、流動応力は温度の低下、あるいはひずみ速度の増加とともに増加した。動的再結晶の発現はEBSD および TEM による組織観察においても確認された (図 2-2)。



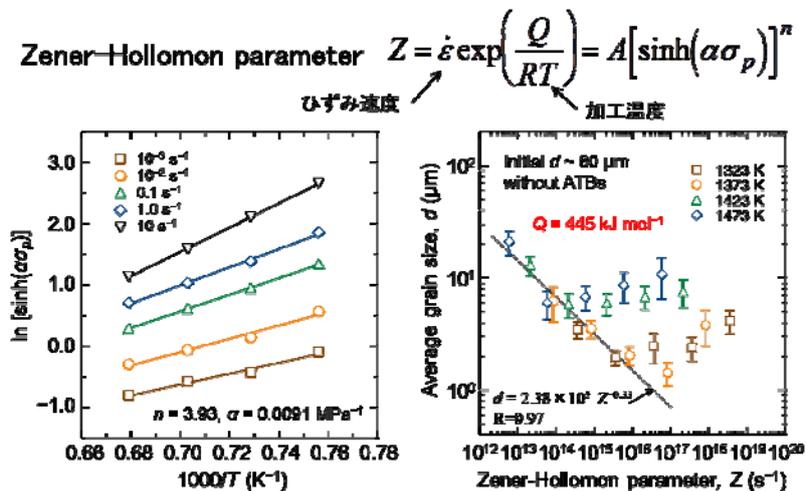
【図 2-1】 開発合金の応力 - ひずみ曲線



【図 2-2】 開発合金の微細組織 (1323K, 0.1 s<sup>-1</sup>, 60%)

●動的再結晶による結晶粒微細化挙動に及ぼす熱間加工条件の影響

開発合金の熱間圧縮試験後の組織について、Zener-Hollomon (Z)パラメータを用いた定量的評価を行った(図 2-3)。その結果、熱間圧縮試験後の結晶粒径はZパラメータの値が増加するに伴い減少し、一般的な動的再結晶と同様の傾向を示した。各温度の低ひずみ速度条件においては、点線で示したように平均結晶粒径とZパラメータの関係が成り立つ。



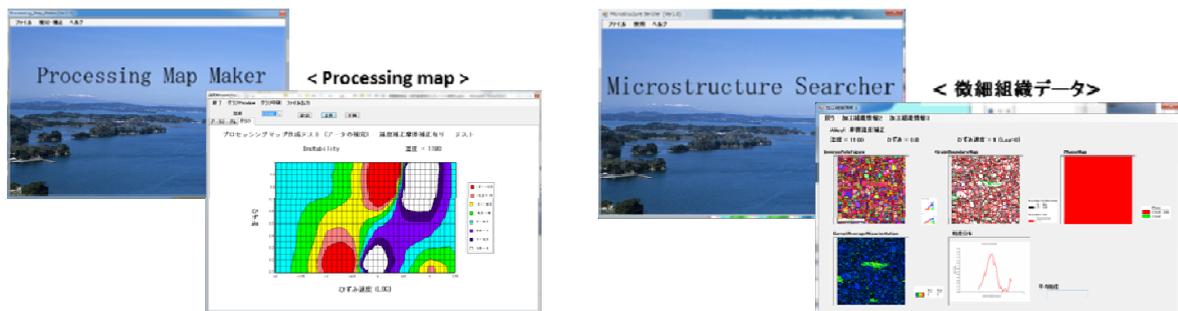
【図 2-3】 開発合金の高温変形（動的再結晶）の定量化

②-2 Processing map の高精度な構築

金属材料を熱間温度領域で鍛造成形する際、加工条件によって金属組織を均質微細化することが可能である。その加工条件の最適化の指標として、Processing map が使用されている。Processing Map は、パワー分散効率マップと Instability マップから構成されている。Power dissipation map は、加工条件(ひずみ、ひずみ速度、温度)に対してのエネルギー分散効率をプロットしたものであり、加工により生じる組織変化を定量的に評価することが可能である。また、Instability map は熱間加工における塑性不安定性を予測するものであり、熱間加工による組織変化、微細組織形成への影響を評価し、割れや塑性不安定性などが生じない最適加工条件を選定する指標として利用できる。本テーマでは、歯科用 CAD/CAM ディスク材料として開発した合金の Processing map の作成を行った。

●Processing map 作成ソフトウェアの開発

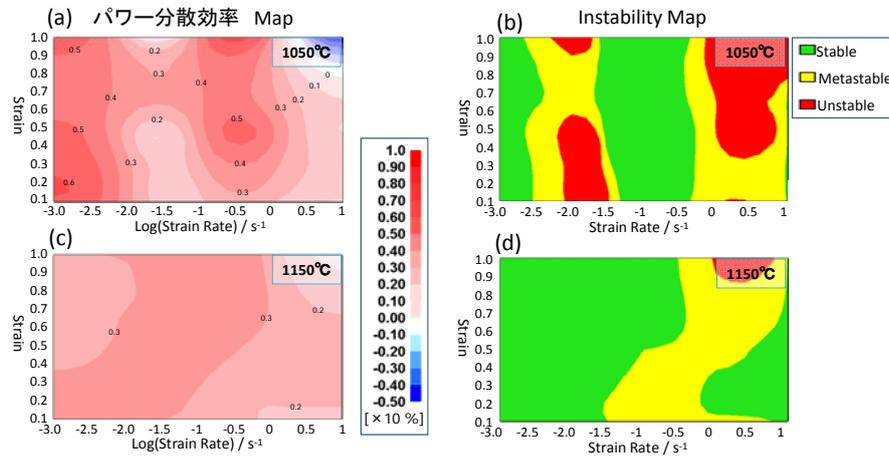
Processing map を誰でも簡単に作成可能にするため、Processing map 作成ソフトウェア“Processing map maker”を開発した。また、Processing map と金属組織を照合させることが可能なソフトウェア“Microstructure Searcher”を開発した(図 2-4)。



【図 2-4】 Processing map 作成ソフトウェア

### ●開発合金の Processing map

図 2-5 に開発合金の Processing map を示す。1050°Cにおいては、ひずみとひずみ速度の条件によってパワー分散効率は大きく変化し、割れやシェアバンドの発生が懸念される塑性不安定領域が確認された。一方、1150°Cにおいては、1050°Cの時に比べてパワー分散効率の変化は小さく、塑性不安定領域の範囲も小さい。開発合金においては、高温・低ひずみ速度での加工条件が適していることがわかる。



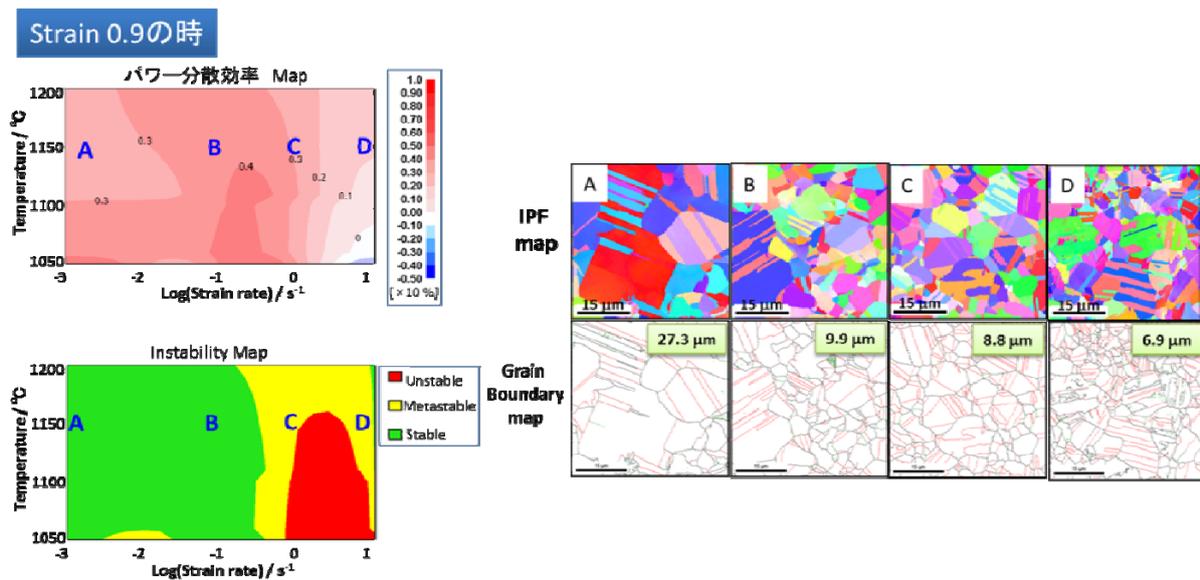
【図 2-5】 開発合金の Processing map

### ②-3 Processing map と組織の対応

Processing map を実際の現場で使用するためには、Processing map と微細組織がどのような関連性を持つのかを明確にする必要がある。本研究では開発合金について、Processing map の整合性を調べるため、各加工条件での圧縮試験後の微細組織と Processing map との照合を行った。また、開発合金の最適な加工条件を検討した。

#### ●開発合金の Processing map と微細組織との対応

Processing map 上の A~D の加工条件領域において、いずれの領域でも加工後の微細組織の平均結晶粒径は加工前の粒径よりも小さい。これより熱間圧縮加工中に動的再結晶が生じ、結晶粒が微細化したと考えられる。これより、A~D の領域における加工条件下では、動的再結晶による組織の微細化が期待される。また、A~D のいずれの領域でも、割れやシェアバンド、応力集中などは観察されていないことから、ひずみ 0.9 においては、温度・ひずみ速度の加工条件に依存せずに、加工前後の構成相の変化もない、比較的安定した微細組織が得られる可能性が示された(図 2-6)。



【図 2-6】 開発合金のひずみ 0.9 における Processing map および微細組織

#### ●開発合金の最適加工条件の検証

パワー分散効率マップと結晶粒径を対応させた場合、パワー分散効率 30~40%の加工条件領域において得られる組織の結晶粒径はほぼ 10 μm 以下であることから、ひずみ 0.9 において、開発合金の最適加工条件となるパワー分散効率は 30~50%であると考えられる。また、Instability map より、低ひずみ速度での加工条件領域では温度に依存せずに” Stable” を示している。

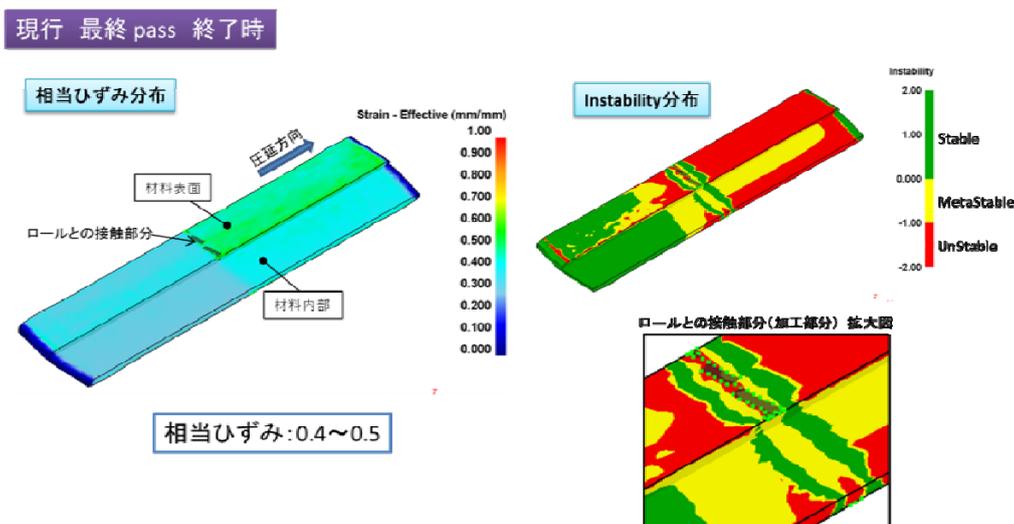
パワー分散効率の最適条件と Instability の条件を考慮すると、ひずみ 0.9 において、開発合金の最適な加工条件は、1050°C~1200°Cの温度領域且つ、ひずみ速度  $10^{-2} /s \sim 10^{-1} s^{-1}$  の加工速度範囲であると推測される。

## ②-4 鍛造・圧延加工シミュレーション

最適な加工条件の検討をするにあたり、まず初めに現行の圧延加工の問題点を探るため、圧延加工の再現シミュレーションを実施した。

### ●現行の圧延加工シミュレーション結果

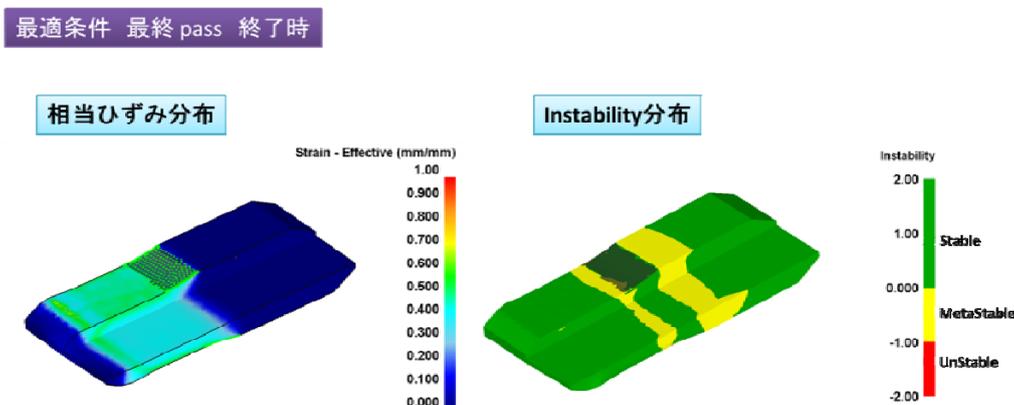
図 2-7 に現行の圧延加工シミュレーション結果（最終 Pass 終了時）を示す。左図に相当ひずみ分布、右図に Instability の分布を示す。材料内部の相当ひずみは 0.4~0.5 となった。また、Instability 分布より、最終 Pass では、材料内部で” Meta-stable”、材料表面で” Un-stable”を示した。これより、シェアバンドやき裂等の組織欠陥が生じる可能性が示され、改善の余地が示された。



【図 2-7】 現行の圧延加工シミュレーション結果（最終 Pass）

### ●圧延加工条件の最適化

図 2-8 に素材温度 1100℃、圧下率 30%の加工条件での圧延シミュレーション結果を示す。左図は相当ひずみ分布、右図は塑性不安定性(Instability)である。この条件で圧延加工を施した場合、材料内部には、均一に動的再結晶を全体的に生じさせるのに十分な 0.4~0.5 の相当ひずみが導入されることがわかる。また、Instability 分布より、ロールとの接触部は “Stable” となる緑色に分布している。これより、この加工条件では組織欠陥の生じる可能性は低くなると推測され、最適な加工条件だと考えられる。



【図 2-8】 最適加工条件時の圧延シミュレーション結果

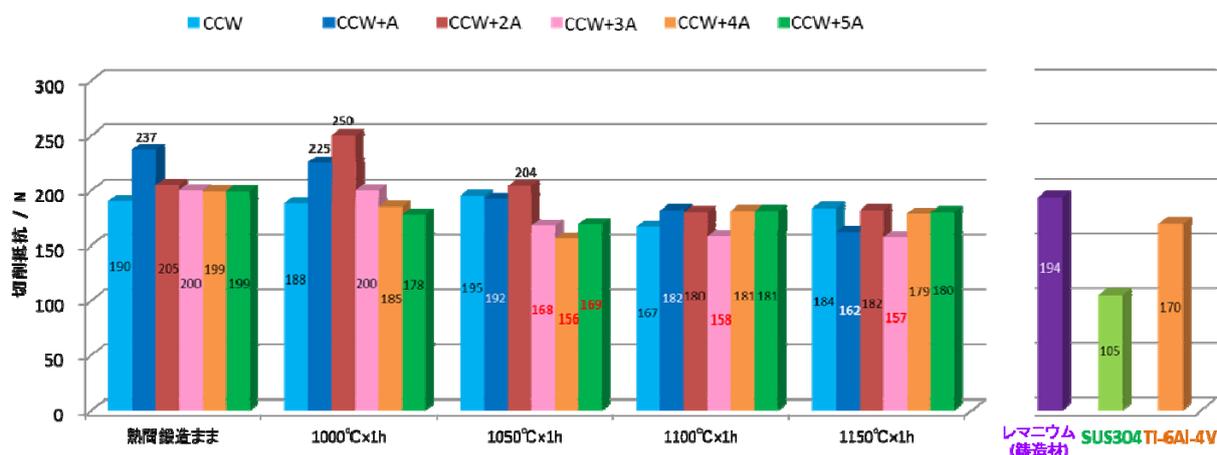
## ②-5 最適組成合金の被削性評価

Co-Cr 合金は硬く、切削特性に乏しいため生産性の低さや歯科技工士の負担となっているのが現状である。これまで、Co-Cr 合金の被削性改善のための材料研究はほとんどやられておらず、この材料の被削性についてもほとんど研究されてはいない。そこで、このテーマにおいては、開発合金に対して添加物を添加し被削性への影響を調査した。また、加工や熱処理の影響についても調査した。

### ●切削力測定による、最適組成合金の決定

開発合金 CCW に対して、添加物 A の量を変化させた 5 種類の合金を使用した。材料は鋳造後、ハンマー鍛造により鍛造加工を行った。また、熱処理の影響を調査するため、鍛造加工後に、1000℃、1050℃、1100℃、1150℃のそれぞれの温度で 1 時間の熱処理材を作成した。

評価試験は、フライス盤に XYZ それぞれの方向の切削力が測定できる 3 成分動力計[キスラ一社製]を設置し、切削時の各方向の荷重を測定した。試験で得られた各データ ( $F_x$ ,  $F_y$ ,  $F_z$ ) より切削抵抗  $F$  ( $F = \sqrt{F_x^2 + F_y^2 + F_z^2}$ ) を算出し、切削抵抗の最大値で比較した。



【図 2-9】 添加物 A を添加した開発合金の切削抵抗

図 2-9 に添加物 A を添加した開発合金の切削抵抗を示す。これより、無添加の材料[CCW]では、熱処理を施しても切削抵抗は約 200N ほどであり加工や熱処理の影響はほとんどない。しかし、添加物量が 3A 以上の材料において、1050℃×1h の熱処理により、切削抵抗が減少した。また、CCW+3A では、1050℃以上の熱処理により切削抵抗の減少が確認された。

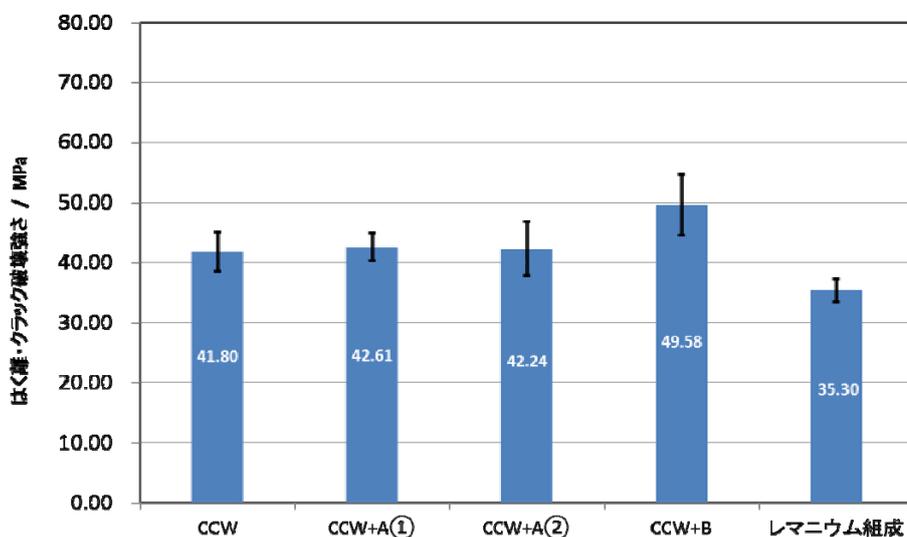
この結果より、添加物 A の添加および加工・熱処理によって、Ti-6Al-4V 合金程度まで切削抵抗が小さくなり、被削性が改善される可能性が示された。

## ②-6 最適組成合金の陶材焼付性評価

開発した材料を歯科用合金として販売するためには、機械的特性や生体適合性等の規格をクリアすることが必須である。その必須項目の一つとして、JIS T6121 にはく離・クラック強さが定められている。本研究では、開発合金について、JIS T6120 に従って、はく離・クラック強さの測定を実施し、JIS 規格に定められている規格をクリアできるかどうか評価を行った。

### ●開発合金のはく離・クラック破壊強さ

試験材料は、開発合金[CCW]、添加物 A を添加した開発合金 2 種類[CCW+A①, CCW+A②]、添加物 B を添加した開発合金[CCW+B]の 4 種類を使用した。いずれも casting・均質化熱処理後、圧延加工を施した材料である。また、比較材として市販のレマニウムと同等組成で casting した材料を使用した。評価試験は JIS T6120 に従って実施した。



【図 2-10】 開発合金のはく離・クラック破壊強さ

図 2-10 に各材料のはく離・クラック破壊強さを示す。CCW は 41.80MPa, CCW+A①では 42.61MPa, CCW+A②は 42.24MPa, CCW+B は 49.58MPa, レマニウム同等組成材は 35.30MPa であった。JIS T6121 により、はく離・クラック破壊強さの要件として 25MPa 以上が規定されているが、今回の評価では、全ての材料が 35 MPa 以上を示しておりこの要件を満たしていた。したがって本試験に用いた材料は、本要件においては陶材焼付合金として使用に耐えうるものと考えられる。

開発合金のはく離・クラック破壊強さは、市販品であるレマニウム同等組成よりも破壊強さが高く、本観点においては、陶材焼付用金属として優れた性質をもつことが示唆される。

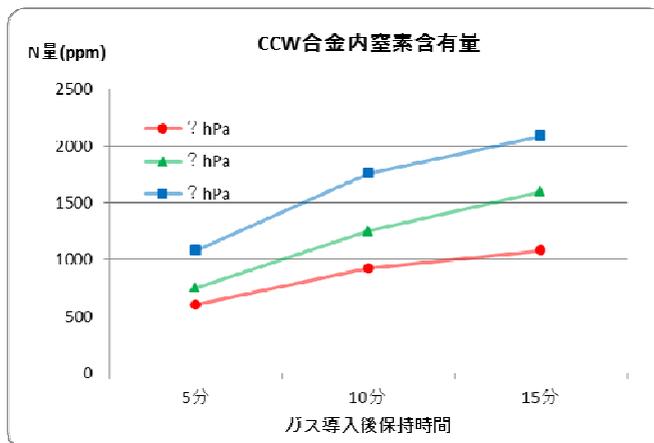
### ③エイワでの実作業規模での生産技術の開発

#### ③-1 最適組成合金の真空溶解技術の開発

##### ●窒素コントロール実験

平成23年度、24年度にこれまでは不確定であった合金内の窒素の含有量をコントロールするための実験を実施した。

溶解炉内の窒素ガス圧とガス導入後の保持時間を変化させた溶解を数種類実施後、成分分析を行いその結果から下記グラフを作成した。この結果より窒素含有量の傾向を把握し、その後の溶解で窒素含有量をコントロールすることに成功した。



【図 3-1】 ガス圧と保持時間による窒素含有量の変化

##### ●切削性向上のため微量元素添加

平成24年度には切削性を向上させるため、二種類の元素を微量に添加する溶解を実施し健全なインゴットの作成に成功した。



【図 3-2】 真空溶解炉(左) 溶解用地金(中) 作成したインゴット(右)

##### ●鍛造割れ防止のため微量元素添加

平成24年度、作成したインゴットを使用して熱間鍛造を実施したところ、角に無数の割れが発生した。これを防止するためある元素を微量に添加した溶解を実施し、インゴットを鍛造した結果、鍛造割れを回避することに成功した。



【図 3-3】 微量元素無添加の鍛造材(左) 微量元素を添加した鍛造材(右)

### ③-2 「インテリジェント鍛造法」による最適組成合金の30kgインゴットの熱間鍛造技術の開発

#### ●鍛造加工法の検討

平成23年度から既存の600tプレス機を使用して、 $\phi 100$  mmのディスクを作成するために各種鍛造方法の検討を実施した。

#### ●タップ金型を使用した熱間タップ鍛造

およそ $\phi 130$  mmのインゴットをタップ金型を使用して、 $\phi 105$  mmまで熱間鍛造を行い、 $\phi 100$  mmまで旋盤での加工を実施した。これを切断することでディスクにすることが可能となった。



【図 3-4】 旋盤加工後の鍛造材

#### ●アップセット(据え込み)鍛造

$\phi 75$  mm×高さ75 mmのサンプルを作成し、厚さ30 mmまでプレスすることによりディスクの形状にすることに成功した。



【図 3-5】 アップセット鍛造によるディスクの作成

#### ●幅広げ鍛造技術の開発

これまでは棒材を作成するために $\phi 130$  mmのインゴットを90度ずつ回転させ、正方形を維持したまま加工する方法しか行ったことは無かったが、 $\square 120$  mm程度から片面だけを加工していくことで幅140 mm、厚さ50 mm程度の板材の作成に成功した。



【図 3-6】 幅広げ鍛造による板材の作成

#### ●微量元素添加による鍛造割れ回避

上記三種の加工方法を検討した結果、ディスク材は幅広げ鍛造で作成することとしたが、鍛造材の角に無数の割れが入るといった問題が発生した。しかし、溶解時にある元素を微量添加することで鍛造加工時の割れを防ぐ効果があることが分かり、それ以降は健全な鍛造材の作成に成功している。



【図 3-7】 割れの発生した鍛造材

### ③-3 「インテリジェント鍛造法」による最適組成合金の(熱間)圧延加工技術の開発

#### ●新規圧延ロール及び新規モーターの導入

平成 23 年度、ディスク材加工のため既存の溝圧延機にセット可能な、新規平圧延ロールとパワーアップのため高出力の新規モーターを導入し、交換作業を実施した。



【図 3-8】圧延ロール交換作業

#### ●圧延作業の実施

ロール交換後、練習用として準備したアルミの板を冷間圧延で加工したが、波打つような曲がりが発生した。その後、CCW 合金の熱間圧延を実施したが、アルミと同様の曲がりが発生し、目標の寸法まで加工することが出来なかった。



【図 3-9】冷間加工を実施したアルミ板(左) 曲がり酷く加工を中断した CCW 合金(右)

#### ●加工方法の検討

平成 24 年度は、曲がり減らすため加工率を抑え、再加熱を繰り返す慎重な加工を実施した。その結果、曲がり減少したものの完全に無くすことは出来ず、プレス機で曲がりを矯正し次工程のフライス加工へ進んだ。



【図 3-10】圧延作業の様子

#### ●シミュレーション結果を基にした加工

加工シミュレーションソフトを使用して得られた結果から、最終パスの加工率は大きく取るべきであることが分かり、加工スケジュールを組み直し加工を実施した結果、矯正作業を必要としない平坦度に優れた板材の作成に成功した。



【図 3-11】平成 24 年度圧延材(左) 平成 25 年度圧延材(右)

### ③-4 CAD/CAM コバルト合金ディスク製品の最終仕上げ加工技術の開発

#### ●フライス盤・ワイヤーカット放電加工機の導入

平成 23 年度、最終仕上げ加工のため工場にフライス盤とワイヤーカット放電加工機を導入した。



【図 3-12】 導入したフライス盤(左)とワイヤーカット放電加工機(右)

#### ●ディスク加工の実施

圧延で作成した厚さ 15 mm 程度の板を、フライス盤を使用して厚さ 12 mm まで加工した後、ワイヤーカット放電加工機で径 98 mm のディスクを切り出す作業を実施した。フライス加工自体は問題無かったが、ワイヤーカットでディスクを切断したところ圧延材内部のひずみの影響で切断部がずれてワイヤーの断線が多発した。



【図 3-13】 歪みが生じた切断後の材料

#### ●ワイヤー断線防止の検討

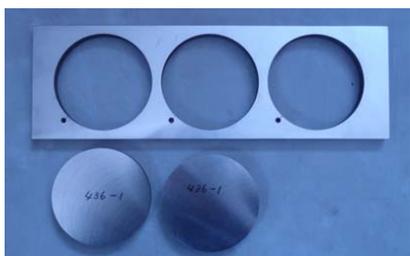
ワイヤーの断線を防止するため、材料内部のひずみの影響を受けないように、圧延材をフライスで加工した後、穴を開けてそこから切断を開始することにより、ワイヤーの断線を回避することに成功した。



【図 3-14】 改良して切断に成功した材料

#### ●量産の検討及び最終仕上げ

ワイヤーカット放電加工機でディスクを切り出すのに要する時間は二時間程度であるが、その都度材料をセットしては効率が悪いので、一枚の板に三つのスタート穴を開けて切断を実施したが、停止することなく切断に成功した。今後は一度に切断する枚数を増やし、夜間を利用して効率を上げる。



【図 3-15】 最終年度加工ディスク

### 第3章 技術的目標値達成状況

#### I) ニッケル含有量が 0.05%以下のコバルト合金の製造技術の開発

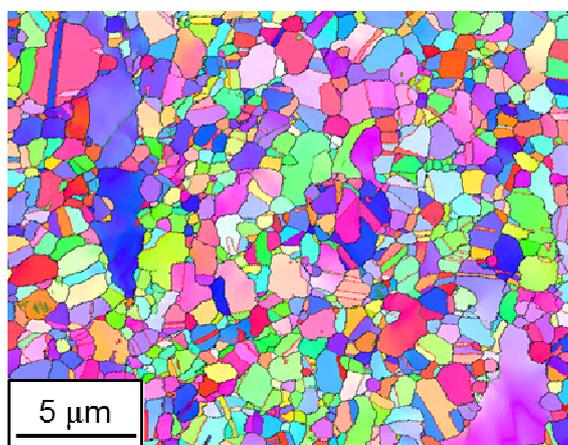
25年度、地金から溶解を実施した材料の分析を(株)日鉄環境エンジニアリングに依頼し成分分析を実施した【図4-1】。

	ECCW436	ECCW437	ECCW474	ECCW475
Ni 含有量(Wt%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

【図4-1】 成分分析結果

分析の結果、全ての材料がニッケル含有量 0.01%以下の結果と成り目標値を達成した。

#### II) 結晶粒径が 20 μm 以下に制御されたコバルト合金の熱間鍛造加工技術の開発



【図4-2】 24年度作成圧延材組織写真(ECCW120)

組織観察の結果、最小で 0.9 μm という微細な結晶粒が観察され、20 μm 以下の結晶粒を有する材料の作成に成功し目標値は達成された。

#### III) 室温における機械的特性として、降伏応力：400MPa 以上、引張り強さ：1000MPa 以上、引張り伸び：20%以上、硬さ：Hv250~360（狙い値：280）を有するコバルト合金の開発

機械的特性を測定するため、圧延材及び同材料で 1150℃×1 時間の熱処理を実施した材料で引張り試験及び硬度測定を実施した。引張り試験及び硬度測定の結果を【図4-3】に示す。

	降伏応力 (MPa)	引張り強さ (MPa)	引張り伸び (MPa)	硬さ (Hv)
目標値	400	1000	20	250~360
ECCW437 圧延材	873	1254	31	432
ECCW437 熱処理材	523	1073	46	303

【図4-3】 圧延材引張り試験及び硬度測定結果

引張り試験の結果、圧延材は伸びがありながら高い機械的特性を示したが、硬度が高く目標値を満たせなかった。しかし、1150℃で1時間の熱処理を実施した材料では強度は低下したが硬度も落ち、全ての項目で目標値を上回る事に成功した。

IV) 陶材との接着力確保のために必要な熱膨張特性のマッチングを勘案し、熱膨張係数が  $12.4 \sim 15.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  の間で調整可能なコバルト合金の開発

24年度作成した圧延材と陶材焼付け作業を考慮し、950℃で15分熱処理した二種類の材料を用いて熱膨張係数の計測を実施した【図4-4】。

	目標値	ECCW256	
加工状態		圧延材	950℃×15min 熱処理材
熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	12.4~15.5	13.58	13.38

【図4-4】 熱膨張係数測定結果

測定の結果、圧延材、陶材焼き付けを考慮した熱処理材の両方において、理想的な熱膨張係数とすることに成功した。

## 第4章 全体総括

最適組成合金の Processing map を構築し、インテリジェント鍛造のコンセプトによる熱間鍛造性の予測技術と合金組織予測技術の確立を行ない、粒径微細化に成功した。

インテリジェント鍛造を基本として、開発合金の高強度化、高延性化に成功した。目標とする、熱間鍛造による組織欠陥除去、高高度化に成功した。

合金組成として炭素の微量添加による熱間鍛造性の改善効果を世界で初めて見出した。子知見により、熱間鍛造割れのない CAD/CAM 用合金の開発に成功した。また、元素の微量添加により耐酸化性が改善されることを見出した。これにより、熱間鍛造や、高温での熱処理過程で生じる鍛造素材の表面酸化が大幅に減少し、製品歩留まり向上に貢献する技術開発に成功した。さらに、他の元素の微量添加によっても耐酸化性が大幅に改善されることを見出した。これにより陶材焼付性の改善にも貢献することが分かった。

熱間圧延過程で生じる板材の曲がりについては、これまで冷間圧延後にプレス加工などによる矯正加工を必要とし、工程数の増加によるコスト低減にマイナスの要因となっていた。本研究開発では、インテリジェント鍛造法による工程設計を材料科学的な根拠に基づいて、熱間圧延工程における板材の曲がりの発生を抑制する技術を開発した。これにより、製造コスト低減に貢献する技術開発に成功した。

エイワでの実操業規模での生産技術の開発として溶解作業においては窒素コントロール及び微量元素を添加した溶解において、狙いの組成値通りの含有量とすることの出来る溶解技術を確認した。

鍛造作業においては三種類の鍛造方法を実施することで、様々なシチュエーションに対応出来る鍛造技術を確認した。

圧延作業においては大学と連携し加工シミュレーションの結果を踏まえ強加工を実施した結果、最大の課題となっていた圧延材の曲がりを解消することに成功した。

最終仕上げ加工技術の開発として量産の検討を実施し、ワイヤーカット放電加工機を自動で長時間稼働させることが出来る切断方法を見出し、作業効率を上げることに成功した。