

省エネルギー弾性メカニカルバッテリー用コバルト合金の開発

加工プロセス工学研究部門、岩手県工業技術センター*

小泉雄一郎、千葉晶彦、黒須信吾*

概要

ゼンマイばねは、弾性エネルギーを蓄え必要に応じて運動エネルギーを供給できる。最近、ばねに蓄積した弾性エネルギーで発電するシステムが省エネルギー化や災害の備えとして注目されているが、エネルギーの高密度化や省スペース化が望まれている。本研究では、難加工材であるが現行のゼンマイばねに比べて 30% のエネルギー高密度化が期待できる Co-Cr-Mo 合金に注目し、電子線積層造形 (EBM) を用いて Co-Cr-Mo 合金の結晶を配向させることによる高ヤング率化を試みた。電子線の走査方向と積層方向に対する造形物の軸方向を選択することで、275 GPa の高ヤング率と 1.2 GPa の高引張強度が得られ、高エネルギー密度ゼンマイ材料として期待できる材料を得ることができた。また、ゼンマイばねの周辺部品の一体ネット成形も行い、表面粗さの軽減と造形物の部位ごとの結晶配向性制御が、実用化に向けた課題として挙げられた。

1. 前書き

ゼンマイばねは、効率的に弾性エネルギーを蓄え、必要に応じてエネルギー供給できるため、時計、玩具、自動車等様々な用途がある。最近では、蓄積した弾性エネルギーで発電しながら動作する時計やラジオが、災害時の備えとして注目されている^[1]。電源不要かつエネルギー効率がよいことから、エネルギー消費軽減も期待される。現状、時計等、比較的消費電力の小さい用途に限られているが、携帯電話やノート PC 等、より消費電力の大きい用途に普及すれば、CO₂ 排出削減の効果も大きい。しかしながらその実現には蓄積エネルギーの高密度化や省スペース化が課題である。一方、Co 合金は、強度、弾性率、延性に優れ、高級腕時計の動力ゼンマイ等に用いられている。現在は、延性化のため Ni を多量添加して FCC 相を安定化し、塑性加工によりゼンマイ形状を得ている。Ni 量を減らした HCP 基のコバルト合金でゼンマイばねを作製できれば、ヤング率が最大 30% も上昇し蓄積エネルギー密度は大幅に向上する(図 1)。

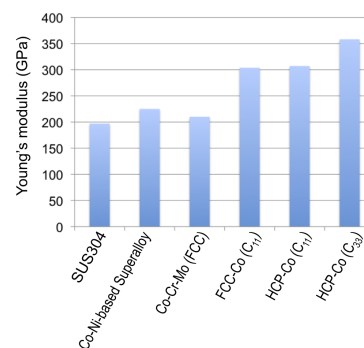


図 1. ヤング率の比較

しかし、延性低下のため塑性加工によりゼンマイ形状を得ることは困難である。一方我々は、新しいニアネットシェイプ加工である電子線積層造形 (EBM)^[2] を用いた材料開発を行っている。EBM では、敷き詰めた金属粉末に、所望の三次元形状の二次元スライスに沿って電子線を走査して局所的に熔融凝固させ、これを繰り返して二次元スライス形状を積層する。原理的には任意の三次元造形が可能である。熔融凝固するので焼結で見られる様な気孔はできず、緻密度は 100% である。従って EBM を用いれば、低延性 Co 合金でもゼンマイばねを作製でき、蓄積エネルギーの大幅な向上と省スペース化が可能である。本研究では、EBM を用いて Co-Cr-Mo 合金を製造しその高弾性率化のためのプロセスの構築と、EBM によりゼンマイばねを作製し、高エネルギー密度のゼンマイばね製造法をしての可能性を調査した。

2. 本論

(1) Co-29Cr-6Mo 合金の電子ビーム積層造形による結晶配向性制御

EBM の一方向凝固の特性を活かして結晶配向制御による高ヤング率化を試みた。また、炭素濃度の異なる 2 種類（炭素濃度 0.03wt% と 0.23wt%）の合金を用いて、炭素添加の組織と強度の影響も調べた。図 2 に、EBM プロセスにおける電子線スキャン方向（x 方向、y 方向）と積層方向 z 方向）に対する EBM 造形ロッドの中心軸方向を示す。ロッド中心方向は、(x,y,z)座標における(0,0,1)、(0,1,1)、(1,1,1)、(1,0,0)の 4 種類を選択した。以下それぞれ、積層方向となす角度を用いて、0°柱、45°柱、54°柱、90°柱と記す。図 3 に 0°柱の積層方向に垂直な断面（以下、水平断面）と電子線走査方向に垂直な断面（以下、縦断面）の SEM-EBSD -IPF (inverse pole-figure)像を示す。色は断面の法線方向の結晶方位を表している。高炭素濃度（HC）材、低炭素濃度（LC）材ともに γ -FCC 相で水平断面、縦断面いずれに於いても大部分が 001 方向に配向している。結晶粒は積層方向に伸長しており、粒界の大部分は方位差 2°以下の低角粒界（LAB）である。この様に、EBM 造形された CCM 合金は、積層方向と電子線走査方向とが <001>方向に強く配向した単結晶状の組織を有する。

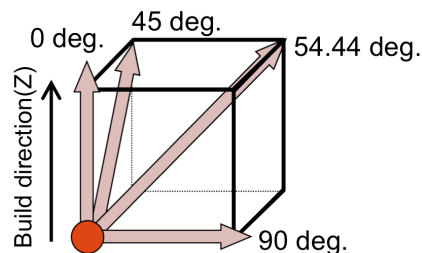


図 2. EBM 造形したロッドの中心軸方向

図 4 に、0°柱、45°柱、54°柱、90°柱の中心垂直軸断面の EBSD-IPF 像を示す。HC 材、LC 材ともに、0°柱が 001 方向に配向しているのに対し、45°柱、54°柱はそれぞれ 110 方向、111 方向に配向している。90°材は 0°材と同様に 001 方向に配向している。この結果は、柱中心軸方向が積層方向から傾斜した場合にも積層方向ならびに電子線走査方向に対する結晶の配向性は保たれることを意味している。尚、54°柱と 90°柱では、LC 材中に比べて HC 材中の結晶粒が小さく結晶配向性が低くなっている。

図 5 に、CCM 合金 EBM 造形柱の引張特性を造形方向の関数として示す。

0.2%耐力はいずれの造形方向でも LC 材と HC 材とでほぼ同等であった。また、0°柱で最大の 0.2% 耐力が得られ、次いで 90°柱で僅かに低い強度が得られた。これは、0°柱、90°柱ともに <001>方向に配向しているとともに、積層方向に配向した結晶粒界が同様にすべり変形の抵抗となったことを反映している。また、0.2%耐力は、LC 材、HC 材ともに 45°柱で最も低くなっている。これは、45°柱では伸

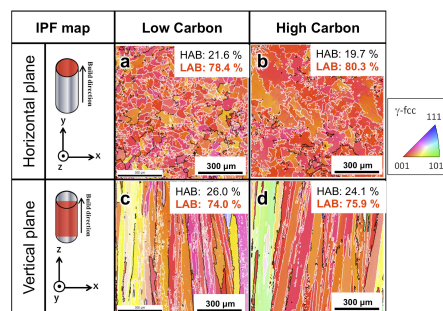


図 3. Co-29Cr-6Mo 合金電子ビーム積層造形材の EBSD-IPF マップ。(a,b) 積層方向垂直面、(c,d) 積層方向平行面。(a,c) 低炭素材、(b,d) 高炭素材。

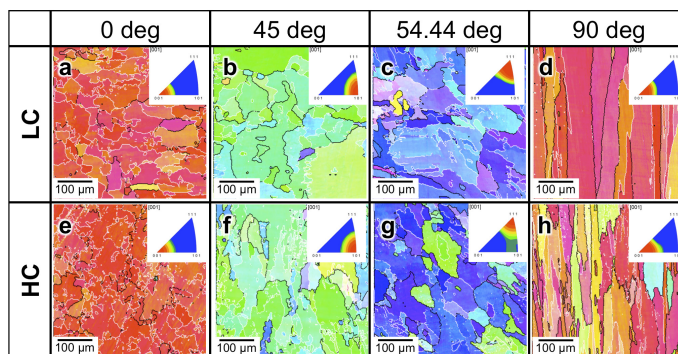


図 4. 種々の中心軸の CCM 合金電子ビーム積層造形ロッドの EBSD-IPF マップ。(a,e) 0°柱、(b,f) 45°柱、(c,g) 54°柱、(d,h) 90°柱。(a-d) 低炭素材、(e-h) 高炭素材。

長した結晶粒内での粒界に平行なすべりが生じ易いことを反映していると考えられる。一方、最大引張応力(UTS)は、0°柱では、LC 材と HC 材でほぼ等しく約 1.2 GPa であるのに対し、他の柱では、LC 材が HC 材よりも 200 MPa 程高い値を示した。これは、図 5(b)に示すように、LC 材の伸びが大きいことと対応している。但し LC 材が最大の UTS を示す 54°柱の伸びが他の柱に比べて低いことから、多重すべりの生じ易い 54°柱での加工硬化が大きいことも、LC 材の 54°柱が最大の UTS を示すことの要因である。

図 6 に各造形方向の CCM 合金 EBM 造形材のヤング率を、LC 材と HC 材を比較して示す。LC 材、HC 材ともに、54°柱で最大のヤング率が得られ、その値は 275 GPa に達した。この値は、図 1 に示した 111 配向の FCC 純コバルトのヤング率 300 GPa に比べて 25 GPa 程低いものの、現行のばね用 Co-Ni 基合金のヤング率 220 GPa に比べて 25% も高い。しかも、54°柱は図 5 に示したように、最大の UTS を示すことから、動力ゼンマイすなわち弾性メカニカルバッテリー材料として好適な材料である。LC 材と HC 材を比較した場合、90°柱を除いていずれの方位においても LC 材で僅か（数 GPa）ながら高いヤング率が得られた。これは HC 材において結晶方位の配向性が低下したことによると考えられる。

(2) 電子ビーム積層造形による Co-29Cr-6Mo 製ゼンマイばね一体成形

(1)に記した研究により、造形方向を選択して EBM 造形にすることで、高ヤング率の CCM 合金を得られることが確認できた。このことは、CAD データから容易に複雑形状の金属部材を製造できるという EBM の本来の、鋳造、切削、塑性加工等の他の製造プロセスに対する優位性に加えて、材料特性の制御ができるという優位性を見出したことを意味している。ここでは、本来の EBM の優位性に注目して、ゼンマイばね、振り子（テンプ）、軸の一体成形を試みた結果を記す。

ゼンマイばねは一般に、棒材あるいは線材を薄帯に塑性加工することで製造される。CCM 合金は既存のゼンマイばね用コバルト合金に比べて高ヤング率を示すが、その塑性加工性は低く、線材や薄帯を得るまでは塑性加工の間に焼き鈍し熱処理を繰り返す必要がある。その様な塑性加工により結晶方位の分布も変化するため、上記の研究で得られた <111>配向した高ヤング率 CCM 合金をゼンマイにまで加工することは困難である。一方、EBM 造形にてゼンマイ形状を得ることは可能である。現状の EBM 造形では結晶成長方

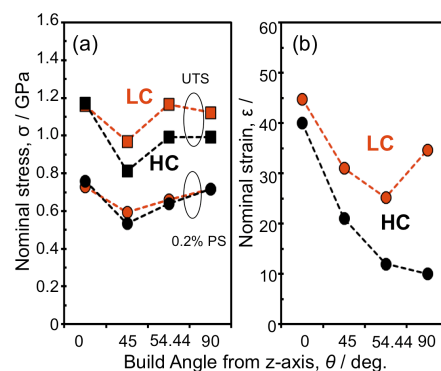


図 5. CCM 合金電子ビーム積層造形ロッドの引張特性の造形方向依存性。(a) 0.2%耐力と最大引張強度、(b) 引張伸び。

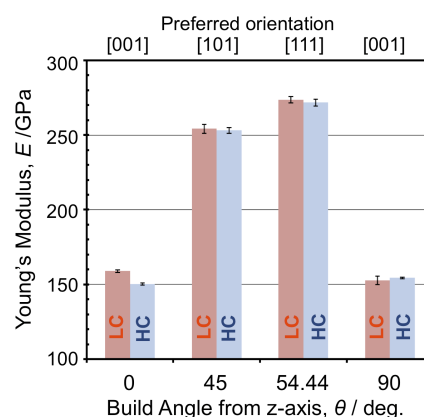


図 6. 種々の中心軸の CCM 合金電子ビーム積層造形ロッドのヤング率の比較。

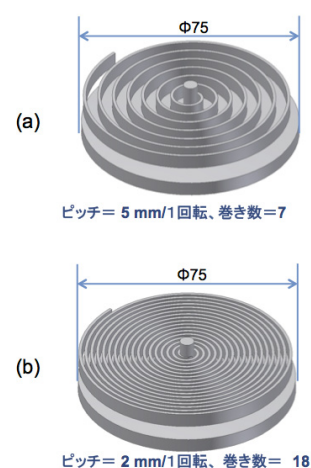


図 7. ゼンマイ/テンプユニット CAD モデル。(a) ピッチ = 5 mm/回転; 巻き数 = 7, (b) ピッチ = 2 mm/回転; 巻き数 = 18.

向が造形物全体で同一になるため、ゼンマイの薄帯の軸方向を全て<111>方向に配向させることはできない。しかしながら、将来的には、造形物を回転させながら積層造形するといった技術が開発されれば、その様な結晶の配向化も可能となると考えられる。本研究では、現状の EBM 造形の優位性である複雑形状の一体成形に焦点をあて、ゼンマイ・振り子(テンプ)・軸の一体成形を CCM 合金にて行った。図 7 に造形の為に作成した CAD モデルを示す。図 7a は一回転当たりの半径の増分(ピッチ)を 5 mm として 7 回転の渦巻き状ゼンマイ、図 7b は、ピッチを 2 mm として 8 回転の渦巻き状ゼンマイを設計したものである。最大の半径は、両者とも 3.75 mm (直径 7.5 mm) とした。テンプの半径は、ゼンマイの最大半径と等しくした。またゼンマイの幅、テンプの厚み、ゼンマイ-テンプ間の隙間は全て 5 mm とした。図 8 に、図 7 の CAD モデルを用いて実際に造形したゼンマイ・テンプユニットの外観写真を示す。図 8a, c はピッチ 5 mm、図 8b, d はピッチ 2 mm のモデルを用いた造形物で、図 8a, b は軸方向から、図 8c, d は斜め方向から撮影した。尚、両者ともゼンマイ・テンプ間にあったサポート部分は切除しており、テンプ表面には機械研磨を施してある。ゼンマイ表面の研磨は困難であるため、造形ままの肌としている。いずれの場合も CAD モデル通りの造形物が得られた。但し、ゼンマイの形状は自重による弾性変形により、外周側ほど沈降してテンプ-ゼンマイ間距離が小さくなっている。間隔の減少はピッチ 2 mm の場合により顕著となっている。尚、振り子として用いる際にはゼンマイの先端がケース内壁に支持され、また動力ゼンマイとして用いる場合は、ゼンマイ全体がケースの底で支持されるため、実際の使用においてはこのことは問題とはならない。因みにゼンマイ-テンプ間のサポートなしで造形した場合には、ゼンマイ部分の自重により造形物が移動し造形が不安定となった。そのためサポートを付けた造形を行った。しかし、このような複雑形状の造形物ではサポートの切除は困難であり、切除に長時間を要した。今後は、自重による変位の回避とサポートの切除のし易さとを両立した造形プロセスの開発が、EBM 造形を活用する上での課題の一つである。

これらのゼンマイ-テンプ一体成形ユニットを弾性メカニカルバッテリーとして動作させる際に必要となる回転特性の評価用治具を作製した。図 9 にその外観写真を示す。これを用いて、ゼンマイばね部分の終端を固定し、テンプ部分を回転させることで、弾性エネルギーを蓄積することができる。ピッチ 5 mm の場合、ゼンマイの表面同士の接触はなく、振動を繰り返すことができ、軸受け部分の摩擦のみを主因とした振動減衰が生じた。一方、

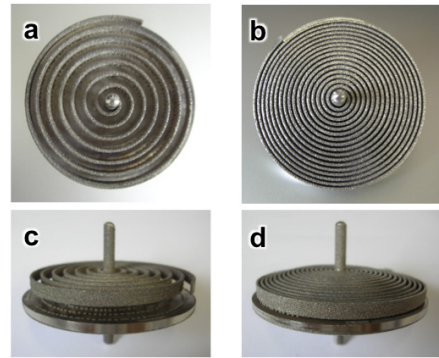


図 8. EBM により一体成形した CCM 合金製ゼンマイ/テンプユニット (a, c) ピッチ = 5 mm/回転;巻き数=7, (b, d) ピッチ=2 mm/回転;巻き数=18.

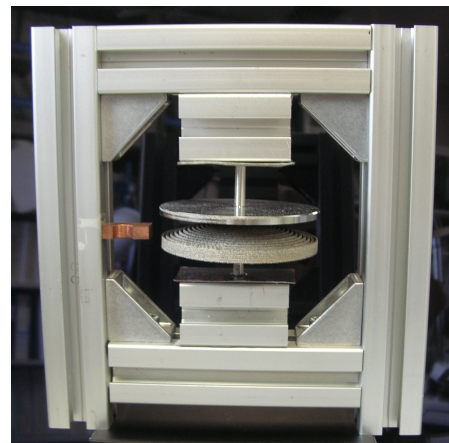


図 9. 回転挙動評価用治具にセットしたゼンマイ/テンプユニット.

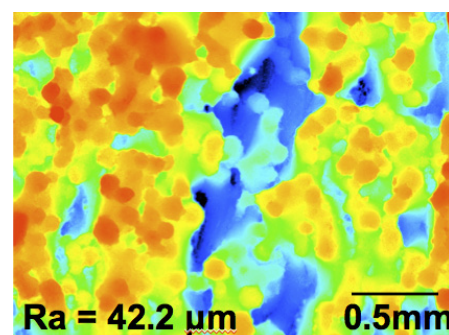


図 10. EBM 造形したゼンマイばね表面のレーザー顕微鏡高さ像.

ピッチ 2 mm の場合、容易にゼンマイ表面同士の接触が生じ振り子式のエネルギー蓄積は困難であった。一方、動力ゼンマイとして用いる場合は、ゼンマイ表面同士を接触させて用いることが一般的である。従って、ピッチ 2 mm のゼンマイユニットを動力ゼンマイとして動作させることを試みた。しかしながら、ゼンマイ表面同士の摩擦力が大きく、ゼンマイ巻き取り後のエネルギー解放ができなかった。これは、EBM 造形まま表面の凹凸の大きさに起因する。

図 10 に、レーザー顕微鏡で観察した EBM 造形まま材表面凹凸像を示す。粉末粒子形状を反映した幅 $100\ \mu\text{m}$ 程度球状の凹凸が認められる。これは、EBM プロセスにおいて電子線が照射され粉末が熔融され凝固する際に、周囲の粉末が溶着することに起因する。その分だけ設計上の厚さよりもゼンマイの厚さが増すので、本来は余分な溶着部分を研磨により削除する。その場合は、ゼンマイ表面同士の摩擦は軽減され動力ゼンマイとしての動作が可能となると期待される。

3. 結び

ヤング率 275 GPa、UTS 1.2 GPa との高ヤング率高強度コバルト合金を、人工関節用材料である CCM 合金の粉末と EBM 造形により製造することに成功した。この性能をゼンマイばねとして用いれば、現在最高性能とされている Co-Ni 基超合金製ゼンマイばねより 30% 程度のエネルギー密度向上が可能となる。現状の EBM 造形物の表面粗さのため、ゼンマイばね表面同士の摩擦が大きくその性能を発揮させることができなかったが、今後、EBM 造形装置の高性能化や表面加工技術の向上により、この問題が解決すれば、本研究で提案する弾性メカニカルバッテリー用ゼンマイばねが現実のものとなると期待される。現在、EBM 装置はスウェーデン Arcam 社のみで製造されており、EBM 装置の性能は同社の技術力のみを頼りにしている。しかし、日本の電子ビーム技術を駆使すれば、例えば表面平滑性の向上や複雑形状造形物中の結晶配向の制御も可能となると考えられる。実際、現在経済産業省の主導のもと、国産の EBM 技術開発が検討されており、数年後には実現すると期待される。また当面 EBM は高コストであり、医療用材料の製造以外への適用は採算性が低いと予想される。しかし、最近の 3D プリンターの低価格化に象徴される様に、一度その利便性の認識が高まり普及し始めれば、2 桁程度のコスト低減も可能と考えられ、ゼンマイの製造法としても採算が合うようになることは十分に考え得る。

参考文献

- [1] 川端英毅, ふえらむ 16 (2011) 219-220.
- [2] Ian Gibson, David W. Rosen, Brent Stucker, Additive Manufacturing Technologies: rapid prototyping to direct digital manufacturing, Springer (2010).

発表論文

- 1. Yuichiro Koizumi, Takeshi Nukaya, Shou Suzuki, Shingo Kurosu, Yunping Li, Hiroaki Matsumoto, Kazuhisa Sato, Yuji Tanaka and Akihiko Chiba, Suzuki Segregation in Co–Ni-based Superalloy at 973 K: an experimental and computational study by phase-field simulation, *Acta Materialia* 60 (2012) 2901-2915.
- 2. Yuichiro Koizumi, Sho Suzuki, Kenta Yamanaka, Byoung-Soo Lee, Kazuhisa Sato, Yunping Li, Shingo Kurosu, Hiroaki Matsumoto and Akihiko Chiba, Strain induced martensitic transformation near twin boundaries in biomedical Co-Cr-Mo alloy with negative stacking fault energy, *Acta Materialia* 61 (2013) 1648-1661.
【本論文の内容で日本金属学会ポスター賞】
- 3. Shihai Sun, Yuichiro Koizumi, Shingo Kurosu, Yunping Li, Hiroaki Matsumoto and Akihiko Chiba, Build-direction dependence of microstructure and high-temperature tensile property of Co-Cr-Mo alloy fabricated by electron-beam melting (EBM), *Acta Materialia* (in press) [doi: 10.1016/j.actamat.2013.10.017].
- 4. Takuya Mitsunobu, Yuichiro Koizumi, Byoung-Soo Lee, Yunping Li, Hiroaki Matsumoto and Akihiko Chiba, Asymmetric slip trace formation in tension/compression cyclic deformation of biomedical Co-Cr-Mo-N alloy with negative stacking fault energy, *Scripta Materialia* (in press) [10.1016/j.scriptamat.2013.10.015]. 【本論文の内容で日本金属学会ポスター賞】

1) Title

Development of cobalt alloy for energy saving mechanical battery

2) Name

Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba, Shingo Kurosut†

Deformation Processing, Institute for Materials Research, Tohoku University

(†Present address: Iwate Industrial Research Institute)

3) Abstract

Clock-mainsprings (i.e. coils of metal ribbon) can store elastic strain energy and release the energy as kinetic energy on demand. Recently, devices to generate electricity from the elastic strain energy are attracting attention as energy saving tools and emergency power source. However, a higher energy density and downsizing are necessary for practical use. In the present study, the electron beam melting (EBM) has been applied to Co-Cr-Mo alloy, which has a potential ability to store a higher elastic strain energy by approximately 30% than the currently best material, in order to maximize its Young's modulus by controlling the crystal orientation texture. A high Young's modulus of 275 GPa and a high strength of 1.2 GPa have been achieved with a rod by selecting its longitudinal axis parallel to the space diagonal of the space defined by the x- and y- scanning direction of electron beam and the z-build direction. The mechanical property of the rod is very attractive for a high energy-density clock-mainspring material. Moreover, the single-pieced fabrication of a spring-shaft-disk unit was tested, and the surface-smoothing and the control of local crystal texture during the EBM process have been emerged as necessary challenges.