

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04140

研究課題名(和文) 三次元積層造形と塑性加工の融合による生体用Zr合金の高機能化

研究課題名(英文) Multi-functionalization of biomedical Zr-based alloys by combining additive manufacturing with plastic deformation

研究代表者

野村 直之(Nomura, Naoyuki)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90332519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「レーザ積層造形法」と加工誘起変態による機能発現のための「塑性加工」を融合させた加工プロセスを提案し、MRIアーチファクトを抑制でき、かつ低弾性特性を示す生体用低磁性Zr合金の開発を行った。積層造形条件を変化させた積層造形体を作製し、結晶配向が見られる造形体と、ランダム方位を有する造形体を得た。いずれの造形体においても繰り返し引張試験中に弾性率が変化し、これには加工による構成相の変化が関与しているものと考えられた。以上より、低磁性を有するZr合金積層造形体に塑性加工を与えることにより加工誘起変態が生じて弾性率制御が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MRI検査に対応する金属製インプラントの開発を、患者個人の形状に適合することのできる積層造形法により行い、その材料には低磁性かつ低弾性機能を保持することにより高機能医療デバイスの製造を目指した。その結果、積層造形プロセス最適化と加工誘起変態の利用による低弾性化に成功し、新しい医療用インプラントの製造法と高機能化への可能性を示したことから、当該研究は学術的にも社会的にも意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to develop low magnetic Zr-based alloy suppressing MRI artifacts with low Young's modulus by powder bed fusion and plastic deformation. The Zr alloy builds were fabricated with various building parameters. The amount of porosity in the builds depended on the energy density calculated using building parameters. Also, crystallographically oriented and randomly oriented build were obtained. The Young's modulus of both the builds varied during cyclic tensile test. This behavior may be attributed to deformation-induced phase transformation. Therefore, we demonstrated the possibility of controlling Young's modulus for Zr alloy build by applying plastic deformation.

研究分野：材料工学

キーワード：生体・医療・福祉材料 MRI対応低磁性合金

## 1. 研究開始当初の背景

医療用の画像診断装置として、核磁気共鳴画像法 (Magnetic Resonance Imaging; MRI) が普及している。MRI は人体組織画像を取得する際に、人体に対して無侵襲・無障害である、組織コントラストが強い、撮影断面が自由に設定できる、等の従来の診断機器には無い利点を有する。しかし MRI は静磁場を利用して画像を取得するため、体内に脳動脈瘤クリップ、人工関節や人工歯根等の金属製インプラントが使用されている場合、インプラント周辺の画像にアーチファクト (実際の画像とは異なる虚像) が生じることが問題となっている。このアーチファクトによりインプラント周辺の画像が妨害され、MRI による術後の経過診断が困難となる。

このアーチファクトは、MRI スキャナーから発生する磁場 (1.5T 程度) により、金属インプラントが磁化されて磁場を発生し、生体組織との間で磁場の不均一を引き起こすことが原因である。著者らは、生体用金属に使用される 10 種類の金属元素を選択し、体積磁化率とアーチファクト体積との関係について定量的に評価した。その結果、アーチファクトの体積は、金属周囲の物質を基準とした磁化率の増加に従って直線的に増加することを発見した。また、アーチファクトは印加磁場の増加に伴い増加することも明らかにしている。すなわち、アーチファクト形成の要因は、材料自体の磁化率と MRI スキャナーが使用する印加磁場の大きさであると言える。現状では、高精細な画像診断を行うために強磁場化が進められており、これによるアーチファクトの増大は不可避な状況である。一方で、金属製インプラントは骨の弾性率よりも 5 から 10 倍程度高いことが知られている。このことが引き金となって生じるスト応力遮蔽 (ストレス・シールドイング) によるインプラント周囲の骨吸収を避けるために弾性率の低減が要求されている。

著者らは、低磁性と低弾性を両立できる合金系として Zr-Nb-Sn 合金に着目し磁化率と機械的性質に関する研究を進めてきた。本合金の磁化率は生体用チタン合金よりも低く、かつ弾性率は塑性加工を加えることにより加工誘起変態が発現し、低減することを見出している。

本研究では、低磁性と低弾性特性を示す Zr-Nb-Sn 合金のデバイス作製プロセスとして、レーザ積層造形法に注目した。本法では、金属粉末を敷き詰めて必要な箇所にレーザを照射し、粉末を溶融・凝固させていく。レーザの照射は目的とする造形体の三次元 CAD データを基とした二次元スライスデータに沿って行われる。造形体一層分のレーザ照射後に、金属粉末を再度積層させ、この上に次層分のレーザを照射する。この一連のプロセスを繰り返し、最終形状を造形する方法である。本法の利点は、必要な粉末のみ溶融させるため、任意形状を歩留まりよく成形できる

ことである。しかし、レーザ積層造形法を利用して低磁性 Zr-Nb-Sn 合金の低弾性機能を発現させるには、積層造形ままでは不可能であり、造形体に対して塑性加工を加えて加工誘起変態を発現させる必要がある。すなわち、積層造形体に塑性変形を加えて最終形状となるように、積層造形体の三次元形状データを設計すれば、最終形状で低磁性と低弾性機能が同時に発現できるものと考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、レーザ積層造形法と加工誘起変態による機能発現のための塑性加工を融合させた加工プロセスを提案し、その実証を行う事を目的とする。得られる結果は MRI アーチファクトを抑制でき、かつ低弾性特性を示す生体用低磁性 Zr 合金のテーラーメイド化に資する。

## 3. 研究の方法

## (1) 試料作製

原料粉末にはガスアトマイズ法によって作製した粒径  $45 \mu\text{m}$  以下の Zr-Nb-Sn 合金粉末を用いた。Fig. 1 に粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。

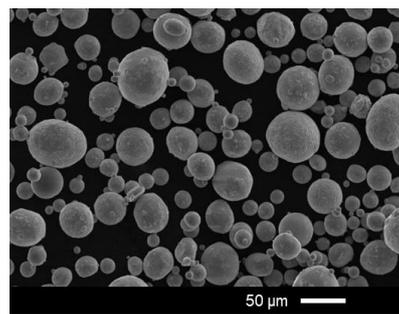


Fig. 1 SEM image of gas-atomized Zr-Nb-Sn alloy powders.

上記の粉末を用いて、レーザ積層造形法 (L-PBF) による試料の造形を行った。L-PBF 法における代表的な造形パラメータに、単位体積当たりの入熱量 (エネルギー密度,  $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$ )、がある。これを用いて造形体の特性が議論されることが多く、次式のように表される。

$$E = P / vht \quad (1)$$

ここで、 $P$  はレーザ出力 [W]、 $v$  はレーザ走査速度 [ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]、 $h$  はハッチング間隔 [mm]、 $t$  は積層厚さ [mm] である。同じエネルギー密度の値でもパラメータの選択余地があるため、造形体に含有する気孔率や表面形状、造形時間などを考慮してパラメータの選定が行われる。今回の実験における造形パラメータは二種類の設定値 (A, B) を用いて円柱状の造形体を作製した。円柱の長手方向を造形プレートに沿って造形した試料を  $0^\circ$  材、

造形プレートに対して直立させた試料を90°材とし、造形条件AおよびBに対してそれぞれ0°材、90°材を造形した。これらの試料を例えば、A-0°造形体と呼称する。

#### (2) 密度測定

造形体の密度測定にはアルキメデス法を用いた。アルキメデス法とは、液中における物体の浮力と物体が排除した液体の重量が等しいという原理を利用して物質の密度を測定する手法である。

#### (3) 体積磁化率測定

造形体を直径3mmのガラス管に入れ、手動型磁気天秤(MSK-MKI: Sherwood Scientific製)を用いて質量磁化率を測定した。測定値と密度から、体積磁化率に換算して各試料間で比較を行った。測定は大気中室温で実施し、印加磁場は0.35 Tとした。

#### (4) 組織観察および相構成の同定

造形体の組織観察には、走査型電子顕微鏡を使用した。構成相の評価には、X線回折装置(Smart Lab 9kW:リガク㈱製、以下XRD)を用いた。ターゲットにはCuを使用し、モノクロメーターにより単色化したK $\alpha$ 線を用いた。管電圧を45 kV、管電流を200 mAとし、スキャン速度5°/min、サンプリング幅0.02°で測定範囲は2 $\theta$  = 20°~100°とした。

#### (5) 引張試験およびサイクル試験

引張試験およびサイクル試験には、引張試験機を使用した。引張試験片については、円柱状の造形体に切削加工を施し、ダンベル型試験片とした。クロスヘッド移動速度は1.00  $\times 10^{-3}$  mm $\cdot$ s $^{-1}$ とした。得られた応力-ひずみ曲線から0.2%耐力、引張強さ、伸びを計測した。サイクル試験は、引張荷重を負荷して塑性ひずみを1から3%程度与えた後に除荷するまでを1サイクルとし、10サイクルの試験を行った。この時の弾性率をひずみゲージにより測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 造形体外観

Fig. 2に(A, B)-(0°, 90°)造形体の外観を示す。試料表面に割れなどは観察されなかったが、水平方向に造形した試料では、造形体の底面に反りが見られた。これは造形途中でサポートが外れたために、残留応力によりたわみが生じたものと考えられた。この問題を解決するにはサポートと試料との接合強度を高める必要があることが分かった。

#### (2) 密度測定

アルキメデス法により測定したA-0°、A-90°、B-0°、B-90°造形体の相対密度(%)は、それぞれ99.74、99.96、100、100であった。いずれの条件においても99%を超える高い相対密度を得ることに成功したが、造形条件Bの方が高い値を示すことが分かった。



Fig. 2 Appearance of L-PBFed Zr-Nb-Sn alloy builds.

#### (3) 体積磁化率

A-0°、A-90°、B-0°、B-90°造形体の磁化率は、それぞれ $1.13 \times 10^{-4}$ 、 $1.17 \times 10^{-4}$ 、 $1.14 \times 10^{-4}$ 、 $1.16 \times 10^{-4}$ であった。体積磁化率については作製条件による差は殆ど見られなかった。これらの値は生体用Ti-6Al-4V合金の磁化率( $1.80 \times 10^{-4}$ )よりも低い体積磁化率である。

#### (4) 組織観察結果

Fig. 3にA-0°造形体の組織観察結果を示す。特徴的な幾何学的な模様を持つ長針状の組織が存在することがわかる。これらの組織はZr-Nb合金鑄造材にも現れる組織と類似している。この特徴はすべての造形体で観察された。

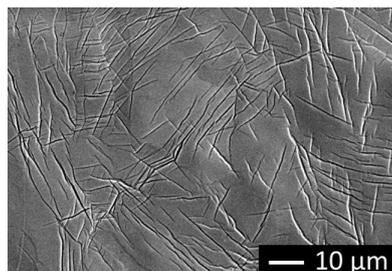


Fig. 3 SEM image of L-PBFed Zr-Nb-Sn alloy build (A-0°).

Fig. 4に各条件において作製した造形体と造形に使用した合金粉末のX線回折図形を示す。条件Aにて作製した造形体と合金粉末から得られたX線回折図形は類似していることから、A造形体ではほぼランダムに結晶配向しているものと思われる。一方でB造形体では200からの回折強度が110よりも強いことから、200配向を持つ集合組織が造形体内部に形成されていることを示している。

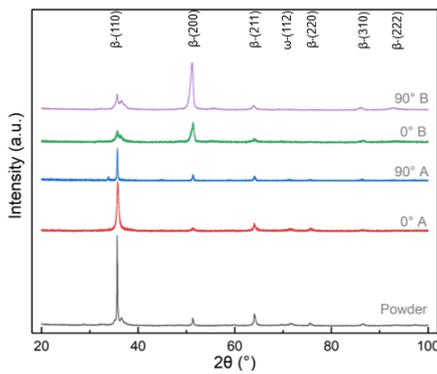


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of L-PBFed Zr-Nb-Sn alloy builds.

(5) 引張試験およびサイクル試験結果

A-0°、A-90°、B-0°、B-90°造形体の引張強さは、それぞれ 842, 784, 819, 852 (MPa) であり、造形条件や造形方向に関して明確な差は見られなかった。伸びについては、22.0, 38.1, 17.2, 22.0 (%) であり、AおよびBの造形条件とも90°材が高い伸びを示した。ヤング率については、72.0, 68.1, 63.5, 59.2 (GPa) であり、200配向を示したB造形体が低い値を示す傾向が見られた。

引張試験片を用いたサイクル試験を行ったところ、いずれの造形体においても、引張ひずみが増加するに伴ってヤング率が減少することが分かった。しかし、低減の傾向が造形体AとBで異なり、200配向した造形体Bはランダム配向した造形体Aよりも急激にヤング率が低減することがわかる。引張試験後の試験片に対してX線回折を行ったところ、試験前には観察されなかったα'相が観察されたことから、加工誘起による相変態が生じてヤング率が減少したものと考えられる。集合組織をもつ造形体は、ランダム配向を示す造形体に比べて変態を起こすためのバリエーション選択が容易に行われたために低いひずみでもα'相が形成されヤング率が低減したものと考えられる。

以上の研究結果から、生体用低磁性β型ジルコニウム合金をレーザ積層造形により作製し、これに塑性変形を組み合わせることでヤング率が制御できることを明らかとした。塑性加工によるひずみ変形を考慮したデバイスの設計を行う事により、特定の場所のヤング率を低減したテーラーメイド医療デバイスが開発できる可能性を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

① Gözden TORUN, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, Change in Young's modulus of β-type Zr-Nb-Sn alloy build fabricated by laser powder bed fusion process for

biomedical applications, 日本金属学会春期講演大会(第162回), 2018年3月20日, 千葉工業大学.

②野村直之, レーザ積層造形による生体用低磁性 Zr 合金の開発, 日本金属学会春期講演大会(第162回), 基調講演, 2018年3月20日, 千葉工業大学.

③ Naoyuki NOMURA, Fabrication of Low Magnetic Zr-Based Alloy by Powder Bed Fusion Process Using Fiber Laser, APICAM2017, Invited, December 4<sup>th</sup>, 2017, RIMT University, Australia.

④ Torun Gözden, Kikuchi Keiko, Nomura Naoyuki, Kawasaki Akira, Microstructure and mechanical properties of β-type Zr-Nb-Sn alloy via powder bed fusion process using fiber laser, 第39回日本バイオマテリアル学会大会, 2017年12月4日, タワーホール船堀.

⑤野村直之, レーザ積層造形体の機械的性質に与える造形パラメータの影響, 第62回材質制御研究会, 招待講演, 2017年11月17日, 鳥取大学.

⑥ Torun Gözden, Keiko Kikuchi, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, Mechanical Properties of Beta-type Zr-alloy Builds Fabricated by Powder Bed Fusion Process using Fiber Laser, 東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ 日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会, 2017年9月25日.

⑦ Torun Gözden, Keiko Kikuchi, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, Microstructure and mechanical properties of a Zr-Nb-Sn alloy via powder bed fusion process using fiber laser for biomedical applications, 日本金属学会秋期講演大会(第161回), 2017年9月6日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)  
なし

〔その他〕

ホームページ等  
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野村 直之 (NOMURA, Naoyuki)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 90332519

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

川崎 亮 (KAWASAKI, Akira)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：50177664

菊池 圭子 (KIKUCHI, Keiko)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：80361137

(4) 研究協力者

なし