

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05061

研究課題名(和文) 3Dプリンタを用いた革新的高強度チタン合金及び人工股関節用基盤材料の開発

研究課題名(英文) Development of high-strength titanium alloys and artificial hip joint by additive manufacturing

研究代表者

陳 中春 (Chen, Zhong-Chun)

鳥取大学・工学研究科・教授

研究者番号：00282111

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：チタン粉末と微量の酸化粉末からなる混合物を出発原料として用い、金属3Dプリンタを用いて積層造形を行い、作製した試料の組織と力学特性に及ぼす酸化添加の影響を調べた。造形中に酸化物の分解により形成した酸素などの原子のチタンへの固溶強化および造形時の急速凝固による組織の微細化によって、造形試料の強度や硬さが大幅に向上し、Ti-6Al-4V合金を凌駕する値が得られた。また、積層造形で形成した特異な組織形態が高延性化にも寄与し、高強度と高延性の両立を実現することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チタンに酸素を添加すると、強度の向上が知られているが、延性の著しい低下を招く。本研究では、金属3Dプリンタを駆使して高強度・高延性かつ優れた生体適合性を有する高酸素チタン合金の作製が可能となった。これにより、次世代カスタムメイドインプラント等医用分野のみならず、将来、航空機や自動車部品にもTi-6Al-4V合金の代替材料としての応用が可能であり、実用的にも大きな波及効果が期待される。

研究成果の概要(英文)：A mixture of titanium powder and a small amount of oxide powder was used as a starting material, which was processed by a selective laser melting (SLM) method. The effect of oxide addition on microstructure and mechanical properties of the as-built samples has been investigated. The strength and hardness were significantly enhanced, even higher than those of Ti-6Al-4V alloy, due to solid solution strengthening of oxygen and other atoms formed through decomposition of the oxide during SLM process and microstructural refinement by rapid solidification. In addition, the needle-like microstructure also contributes to high ductility, making it possible to achieve both high strength and high ductility.

研究分野：材料工学、材料加工学

キーワード：チタン 積層造形 酸素 固溶強化 強度 人工股関節 インプラント 生体適合性

1. 研究開始当初の背景

日本は、2018年9月15日現在では、65歳以上の人口の総人口に占める割合が28.1% (総務省の統計データ) となり、2035年には33.4%に達し、人口の3人に1人が高齢者になると推計されている。厚生労働省の調査によると、高齢者が要支援となる原因として関節疾患および骨折・転倒という整形外科領域の疾患が全体の3割以上を占めている。その治療法として人工関節や人工骨といった生体用インプラントに置換することは高齢者の自立支援に重要な役割を果たす。

チタン(Ti)は軽量、高比強度、優れた耐食性と生体適合性を有することから、インプラント等医用分野への応用が拡大している。人工股関節や骨折固定器具等整形外科の分野では、材料に高強度が要求されるため、現在利用されているのは、純Tiではなく、優れた強度と延性のバランスを有するTi-6Al-4V (Ti-64)合金がほとんどである。しかしながら、Vの細胞毒性とAlの神経毒性が懸念され、また、レアメタルであるVの使用による材料コストの増加や生体適合性の低下等が問題視されている。これまで、Vの代わりにNbやMo等β安定化元素で置き換えたTi合金が開発されたが、生体用Ti合金は、依然として主に汎用のTi-64合金が使われている。

酸素は通常不純物元素と見なされ、極力その含有量を抑制するが、Tiに酸素を添加すると、酸素の固溶強化によりTiの強度が著しく向上することが知られている。酸素は固溶強化能が高いが、Tiへの酸素添加は延性の著しい低下を招く。一方、従来の人工股関節インプラントの問題点の一つに、平均骨格形状に基づいた設計による画一的なサイズしか提供できないことがある。実際には、患者の個人差が大きく、関節の骨形状、骨欠損、変形などが異なるため、人工関節形状のカスタムメイド化が必要とされている。

2. 研究の目的

本研究では、生体親和性に優れ、かつ固溶強化能の高い酸素に着目し、純Ti粉末と微量の酸化粉末からなる混合物を出発原料として用い、レーザ積層造形を行い、造形中に酸化物の熱分解により形成した酸素などの原子の純Tiへの固溶強化による高強度化を図る。3D造形のワンプロセスのみで、Ti-64合金に匹敵する高強度Ti合金の創製とその強化メカニズムの解明、および次世代人工股関節用基盤材料の造形プロセスの構築を目指す。本研究では、造形体の密度、結晶相、微視組織、集合組織および力学的特性に及ぼす積層造形条件の影響や合金の強化メカニズムを明らかにする。3D積層造形により高強度かつ優れた生体適合性を有する次世代カスタムメイド人工股関節用基盤材料の安定・安価・効果的な作製プロセスを構築するとともに、酸素の導入や積層造形における組織制御の指針を提案することを研究の目的とする。

3. 研究の方法

ガスアトマイズした純Ti粉末に微量の酸化粉末を添加し、レーザ積層造形装置を用いて異なる酸化物含有量の試験片を造形した。本実験では、積層厚さ(t)を一定とし、レーザパワー(P)、走査速度(v)、ピッチ(s)等の造形パラメータを変化させた。これらのパラメータから式(1)によりエネルギー密度(E)を求めた。

$$E = \frac{P}{vst} \quad (1)$$

作製した試料については、アルキメデス法による密度測定、XRDによる相同定と格子定数測定、SEM、EPMA、EBSD、TEMによる組織観察・解析を行った。また、ビッカース硬さ試験や引張試験により硬さや強度、延性等の力学的特性を評価し、非分散型赤外線吸収法を用いて粉末や造形体における酸素量を分析した。

4. 研究成果

図1に造形試料の相対密度とエネルギー密度の関係を示す。Tiに1%と2%の酸化物を添加した試料の密度変化が同様な傾向を有し、エネルギー密度が低いと造形試料の相対密度が低く、エネルギー密度が高すぎても相対密度が低下する傾向を示した。これは、エネルギー密度が低いと粉末の溶融が十分に行われず(Lack of fusion)、空孔が残存することにより密度が低下した。逆にエネルギー密度が高すぎると過剰なエネルギーの投与によりメルトプールの温度が高くなり過ぎるため、金属が激しく飛散され、空孔が増加したと考えられる。エネルギー密度が65~105 J/mm³の範囲で造形を行うと、比較的高い相対密度が得られ、最適条件では相対密度99.95%の緻密な試料を造形することが可能であることを明らかにした。なお、試料の表面粗さはエネルギー密度の上昇に伴い小さくなることが確認された。

各粉末と造形試料の酸素含有量を測定した結果を図2に示す。造形試料の酸素含有量はほとんどエネルギー密度によらず各粉末と同等またはやや大きい値を示した。粉末よりもわずかに高い酸素含有量を示したのは、造形雰囲気であるアルゴン中に含まれる残留酸素が造形中にメルトプールに巻き込まれてTiに固溶したと考えられる。

図3にTiと酸化物の混合粉末および各造形試料のXRDパターンを示す。混合粉末で見られた酸化物の回折ピークが造形後消失し、α-Tiのピークのみが検出された。図3(a)から(10 $\bar{1}$ 0)と

(0002)のピークを抽出して(図3(b))比較すると、造形試料のピークは粉末よりも低角度側にシフトしていることが分かる。柱面である(10 $\bar{1}0$)の位置がわずかにシフトしたが、底面の(0002)が低角度側に大きくシフトしており、柱面よりも底面で格子面間隔が大きくなったことがいえる。XRDのデータから求めた造形試料の格子定数と酸素量の関係を図4に示す。酸化物添加量の増加に伴い、Tiの格子定数が増加するが、*a*軸の変化が小さく、*c*軸方向に大きく伸長した。その結果、軸比*c/a*が著しく増加した。これらの結果より、積層造形の際のレーザー照射により酸化物が分解され、形成した酸素などの原子がTiに固溶したと考えられる。酸素は侵入型固溶原子であることから主に稠密六方(hcp)構造のTiの八面体空隙に固溶し、*c*軸の格子ひずみが大きくなり、格子定数が大きく増加した結果、(0002)のピークが低角度側に大きくシフトしたと思われる。

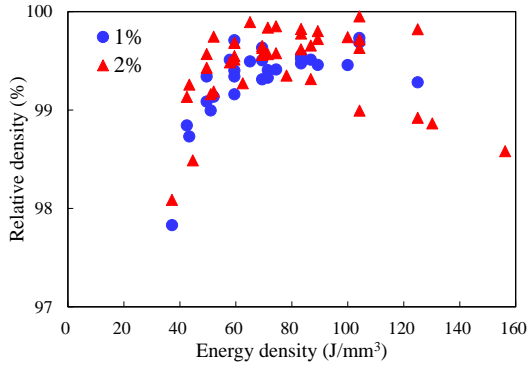


図1 造形試料の相対密度とエネルギー密度の関係

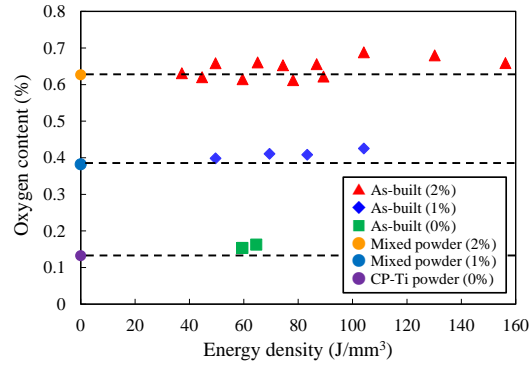


図2 各粉末および造形試料の酸素分析結果

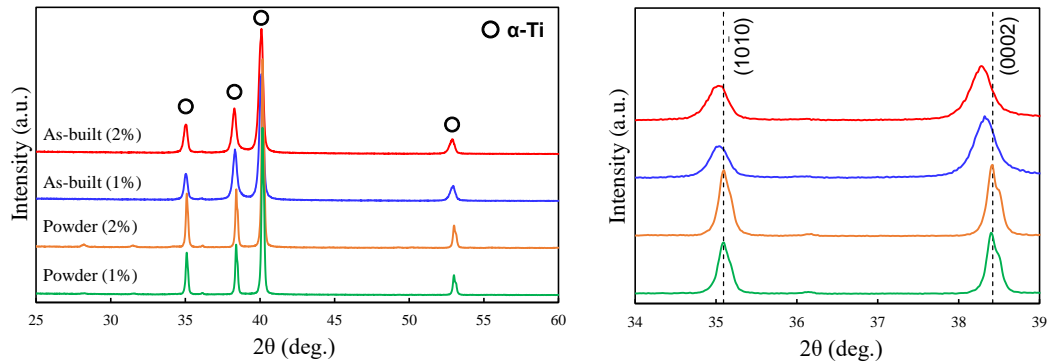


図3 (a) Ti と酸化物の混合粉末および積層造形試料の XRD パターン, (b) (10 $\bar{1}0$)と(0002)付近のピークの比較

図5は各造形試料の積層造形方向に平行な面のIPFマップと極点図である。純Ti(0%)の場合(図5(a))、造形時のエピタキシャル成長により造形方向に伸長した柱状晶を呈しているが、酸化物を添加することでレーザー融後の急速凝固により微細な針状組織を形成している。EPMAによる元素マッピングを行った結果、酸素等の元素がTiのマトリクスに均一に分布していることが確認された。EBSD解析により平均結晶粒径を求めたところ、0%、1%、2%造形試料の平均粒径はそれぞれ46.1 μm 、6.3 μm 、3.8 μm となり、酸化物添加量の増加につれて組織がより微細化されることが明らかになった。ここでの結晶粒径とは針状結晶粒を等軸結晶粒として算出される直径のことである。組織の微細化は主に積層造形中に酸化物の分解により形成した酸素の影響によるものと考えられる。

図5の極点図より0%造形試料は造形方向に{0001}が強く配向しているのに対し、酸化物を添加することで配向度が大きく低下することが分かった。0%、1%、2%造形試料の最大集積強度(I_{max} 値)はそれぞれ83、23、13となり、酸素含有量が多いほど{0001}集合組織がより弱くなり、結晶異方性が緩和された。なお、Tiの $\beta \rightarrow \alpha(\alpha')$ 相変態において、結晶構造の変化はバーガースの方位関係($\{110\}_{\beta} // \{0001\}_{\alpha}$, $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$)に従うことが知られている。それに基づいて母相解析を行ったところ、1%と2%の造形試料ともに造形方向に沿ってエピタキシャル成長により旧 β 相が柱状晶の形態を呈することを明らかにした。

図6に純Ti(CP-Ti)やTi-64合金および酸化物を添加した造形試料のビッカース硬さの比較を示す。従来のCP-Tiと比べ、酸化物を添加した試料の硬さが大幅に向上した。Tiに1%酸化物を添加した造形体の硬さはTi-64合金とほぼ同じで、2%添加試料の硬さはTi-64より約27%向上した。

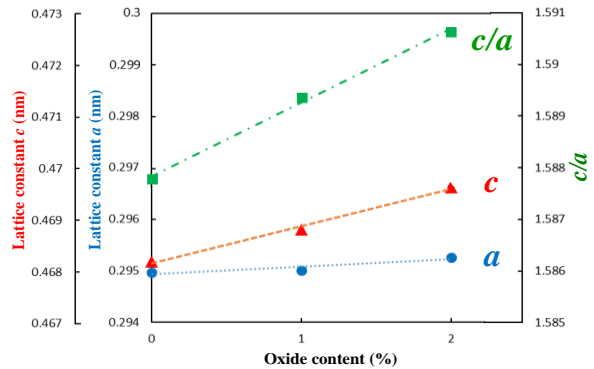


図4 積層造形試料の格子定数と軸比の変化

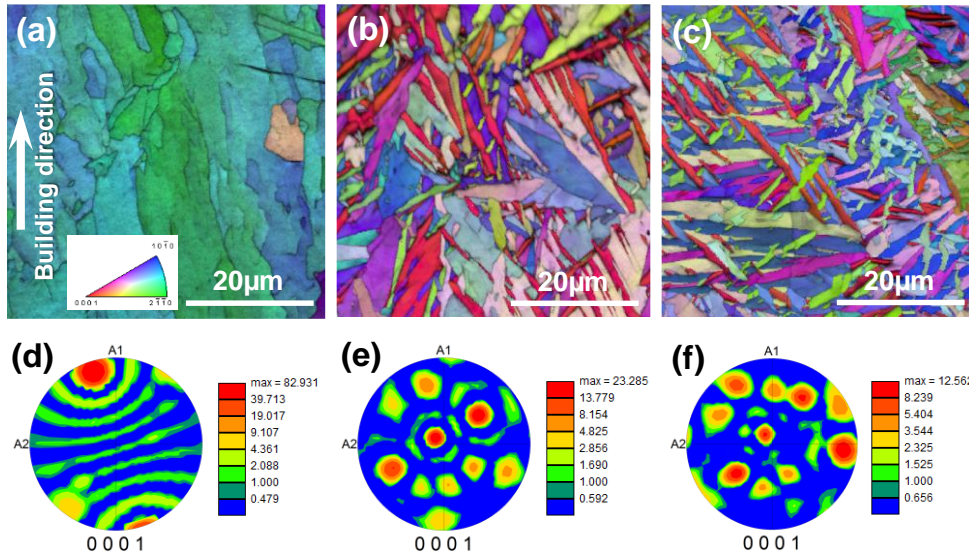


図5 積層造形試料のIPFマップと極点図, (a) (d) 0%, (b) (e) 1%, (c) (f) 2%酸化物

引張試験結果の一例として、図7に造形方向に垂直した方向に造形した試料の公称応力-公称ひずみ曲線を示す。積層造形したCP-Tiの引張強さと伸び率はそれぞれ419MPaと18.6%（平均値）である。酸化物を添加することによって、耐力や引張強さが著しく向上し、1%、2%造形試料の引張強さはそれぞれ901MPa、1073MPaに達した。従来のTi-64合金の引張強さは895MPa程度であり、1%造形試料の引張強さはTi-64合金に匹敵し、2%造形試料ではそれを凌駕する値が得られた。

上述した結果から、純Tiに酸素を導入した造形試料の硬さや強度は、純Tiより大幅に超えており、Ti-64合金の鍛造材を凌駕することが分かった。これは積層造形時の急速凝固による組織の微細化および酸素等の固溶強化によるものと思われる。なお、0%造形試料は造形方向によって強い強度異方性を有することが確認された。これは前述した強い集合組織に由来するものと思われ、酸素の導入によって結晶異方性が緩和され強度の異方性が著しく低下した。

一方、延性については、図7に示すように、酸化物を添加した造形試料は驚くことに1%試料はTiを超え、2%試料の伸び率はTiに匹敵する結果となった。一般的に、Tiに酸素を導入することによって、塑性変形の際に、双晶変形がほぼ抑制され、すべり変形が塑性変形の主要なメカニズムになると考えられている。Tiのすべり変形において、錐面すべりは柱面や底面すべりよりも臨界分解せん断応力(CRSS)が高いため起きにくいと言われているが、EBSD解析を行った結果、酸素を含んだ試料の錐面すべりのシュミット因子が高くなる傾向を示した。これは、Tiに酸素を導入することで錐面すべりのCRSSが小さくなり、柱面や底面すべりに加え錐面すべりも活動できることが示唆されている。

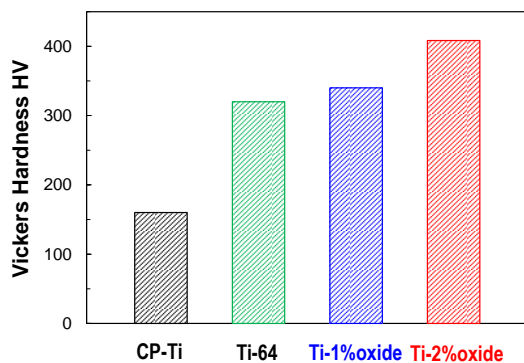


図6 純TiやTi-6Al-4V合金と積層造形した試料の硬さの比較

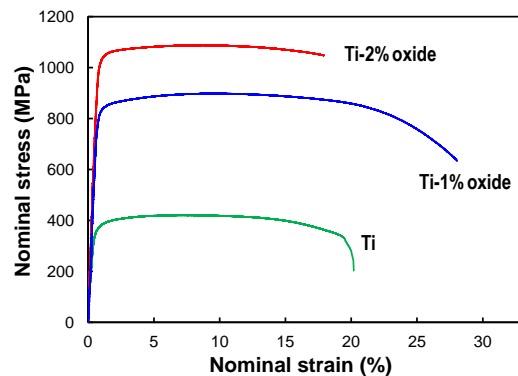


図7 造形方向に垂直した方向に造形した純Tiと酸化物を添加した試料の応力-ひずみ曲線

以上のように、純Tiに微量の酸化物を添加し、3D造形のワンプロセスのみで酸素などの固溶による高強度化が実現できる。さらに、積層造形中の急速凝固により形成された特異な組織形態が高延性化にも寄与し、高強度と高延性の両立を実現することが可能となる。このように、金属3Dプリンタを駆使して高強度・高延性かつ優れた生体適合性を有する高酸素Ti合金が開発でき、これにより、次世代カスタムメイドインプラント等医用分野のみならず、将来、航空機や自動車部品にもTi-64合金の代替材料としての応用が可能であり、実用的にも大きな波及効果が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Z. Chen, A. Otsu, M. Osawa, T. Onda, T. Kimura, T. Nakamoto
2. 発表標題 Effect of oxide addition on microstructure and mechanical properties of selective laser melted titanium
3. 学会等名 THERMEC ' 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 陳中春
2. 発表標題 マルエージング鋼とチタン合金のレーザ積層造形
3. 学会等名 2021年度粉体粉末冶金協会秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Otsu, A. Doi, T. Onda, T. Kimura, T. Nakamoto, Z. Chen
2. 発表標題 Effect of Small Amount of Oxide on Microstructure and Mechanical Properties of Selective Laser Melted Titanium
3. 学会等名 JSMME2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 R. Motobayashi, A. Otsu, T. Onda, T. Kimura, T. Nakamoto, Z. Chen
2. 発表標題 Strength Enhancement of Additively Manufactured Ti-6Al-4V Alloy
3. 学会等名 JSMME2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大津彬、土井麻未、大澤守、音田哲彦、木村貴広、中本貴之、陳中春
2. 発表標題 微量酸化物を添加したチタンの積層造形と機械的性質
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大津彬、土井麻未、音田哲彦、木村貴広、中本貴之、陳中春
2. 発表標題 レーザー積層造形したチタンの機械的性質に及ぼす酸化物添加の影響
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 元林亨介、大津彬、音田哲彦、木村貴広、中本貴之、陳中春
2. 発表標題 微量酸化物を含むTi-6Al-4V合金の積層造形による高強度化
3. 学会等名 第13回軽金属学会中国四国支部講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土井 麻未、大津 彬、音田 哲彦、木村 貴広、中本 貴之、陳 中春
2. 発表標題 3次元積層造形した微量酸化物を含むチタンの組織と機械的性質
3. 学会等名 日本金属学会中国四国支部第61回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 元林亨介、大津彬、北川賢介、音田哲彦、木村貴広、中本貴之、陳中春
2. 発表標題 レーザ積層造形した微量酸化物を有するTi-6Al-4V合金の組織と機械的性質
3. 学会等名 日本金属学会中国四国支部第61回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土井 麻未、大津 彬、音田 哲彦、木村 貴広、中本 貴之、 陳 中春
2. 発表標題 レーザ積層造形したチタンの組織に及ぼす酸化物添加の効果
3. 学会等名 日本塑性加工学会中国・四国支部第22回学生研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大津彬、土井麻未、音田哲彦、木村貴広、中本貴之、陳中春
2. 発表標題 レーザ積層造形したチタンの機械的性質に及ぼす酸化物添加の影響
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 陳中春
2. 発表標題 粉体を用いた加工プロセスの開発と高性能材料創製への応用
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部 湯川記念講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大澤守, 大津彬, 土井麻未, 音田哲彦, 木村貴広, 中本貴之, 陳中春
2. 発表標題 積層造形した微量酸化物を含む純Tiの組織および機械的性質
3. 学会等名 日本塑性加工学会第71回塑性加工連合講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大津彬, 大澤守, 音田哲彦, 佐藤直子, 中野禅, 陳中春
2. 発表標題 真空レーザ積層造形したチタンの組織に及ぼす微量添加物の影響
3. 学会等名 日本塑性加工学会第71回塑性加工連合講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北川賢介, 大津彬, 音田哲彦, 木村貴広, 中本貴之, 陳中春
2. 発表標題 微量添加物を有するチタン合金の積層造形
3. 学会等名 日本塑性加工学会第71回塑性加工連合講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 土井麻未, 大澤守, 大津彬, 音田哲彦, 木村貴広, 中本貴之, 陳中春
2. 発表標題 レーザ積層造形した微量添加物を有するチタンの組織と機械的性質
3. 学会等名 第12回軽金属学会中国四国支部講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北川賢介, 大津彬, 音田哲彦, 木村貴広, 中本貴之, 陳中春
2. 発表標題 微量酸化物を添加したTi-6Al-4V合金の積層造形
3. 学会等名 第12回軽金属学会中国四国支部講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大津彬, 大澤守, 北川賢介, 土井麻未, 音田哲彦, 陳中春
2. 発表標題 チタンとチタン合金の積層造形および高強度化
3. 学会等名 日本金属学会第136回金属物性研究会ならびに軽金属学会支部研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 陳中春
2. 発表標題 金属粉末の積層造形および組織制御による高性能化
3. 学会等名 日本金属学会中国四国支部第135回金属物性研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 陳中春
2. 発表標題 金属3Dプリンタを駆使した高機能金型やインプラント製品の成形技術の開発
3. 学会等名 公益財団法人 天田財団 2019年度助成式典招待講演 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大澤守、大津彬、音田哲彦、木村貴広、中本貴之、陳中春
2. 発表標題 酸化物を添加した純Tiの3次元積層造形における加工パラメータの影響
3. 学会等名 第11回軽金属学会中国四国支部講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大澤守、大津彬、音田哲彦、木村貴広、中本貴之、陳中春
2. 発表標題 酸化物を添加した純Tiの3D積層造形における加工パラメータの影響
3. 学会等名 日本金属学会中国四国支部第59回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大津彬、大澤守、音田哲彦、陳中春
2. 発表標題 真空レーザ積層造形したチタンの組織に及ぼす酸化物添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会中国四国支部第59回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大津彬、大澤守、音田哲彦、木村貴広、中本貴之、陳中春
2. 発表標題 積層造形したチタンの組織と機械的性質に及ぼす微量添加物の影響
3. 学会等名 日本金属学会2019秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大津彬、大澤守、音田哲彦、木村貴広、中本貴之、陳中春
2. 発表標題 微量添加物を有するチタンの積層造形および組織・機械的性質
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2019年度秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大澤守、大津彬、土井麻未、音田哲彦、木村貴広、中本貴之、陳中春
2. 発表標題 酸化物を添加した純Tiの3D積層造形体の機械的性質
3. 学会等名 日本塑性加工学会中国四国支部第20回学生研究発表会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	音田 哲彦 (Onda Tetsuhiko) (80273879)	鳥取大学・工学部・准教授 (15101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------