

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420032

研究課題名(和文)電子ビーム積層造形した医療用チタン合金の高強度化と骨伝導付与技術の構築

研究課題名(英文) Construction of high strength and bone conduction grant technology of medical titanium alloy by electron beam additive fabrication

研究代表者

久森 紀之 (HISAMORI, NORIYUKI)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：80317510

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)： 整形外科インプラントを必要とする患者の急速な増加に伴い、患者個々の骨格・症状等に合わせた高生体適合性インプラントが求められている。

本研究では、骨形状の3D CADデータから薄層の断面形状を作製し、それを順次積層して三次元モデルを造形する技術の構築及びその高強度化プロセスを、チタン合金で行うことを目的とした。次に、チタン合金は生体機能性を備えていないので、骨を引き寄せ、協調し融合する骨伝導能の付与が不可欠である。そこで、チタン合金表面に最適なポーラス空間を設け、体内で自発的にアパタイト核が析出・形成する骨伝導能付与技術の構築を目的とした。

研究成果の概要(英文)： Patients utilizing an orthopedic implant are increasing. High biocompatible implants to suit the skeleton and symptoms of the patient are required. In the present study, to prepare a cross-sectional shape of the thin layer from 3D CAD data of the bone shape. It was constructed technique for shaping a three-dimensional model it is laminated. Then, a high-strength process was carried out in titanium alloy. Then, titanium alloy does not have a bio-functionality. Thus, it attracted the bone, was examined the grant of bone conduction ability to coordinated fusion. To produce a porous space on the titanium alloy surface. Then, spontaneously apatite nuclei in the body are precipitated, in other words, tried to osteoconductivity application techniques.

研究分野：機械工学

キーワード：生体材料 医療・福祉 チタン合金 解析・評価 機械材料・材料力学

### 1. 研究開始当初の背景

整形外科インプラントを必要とする患者の急速な増加に伴い、安全性などに関する基本的な機能を十分に満足しつつ、さらに患者個々の骨格や症状等に合わせたカスタムメイドが求められている。

材料学的観点からは、生体用チタン合金 (Ti-6Al-4V) の弾性率は約 110GPa であり、骨の 10-30GPa に比べてかなり高く、インプラントした周囲骨の生理的荷重の遮蔽 (しゃへい) (stress shielding) が骨の強度低下・骨折に繋がっている。これを改善する手法として、チタン合金の低弾性化が望まれている。しかしながら、強度・疲労強度が低く、依然として Ti-6Al-4V 合金が主流材料として使用されている。

一方、体内に埋入する金属系生体材料と骨組織との安定な固定や結合は極めて困難である。現状では、高分子骨セメントを用いて材料を固定しているが、血圧低下による死亡症例が後を絶たない。また、骨の主成分であるアパタイトをプラズマ溶射で被覆した素材は、高温成膜によるアパタイト結晶の不安定化、アパタイト層のはく離による弛みが摩耗、腐食、疲労等の二次損傷の症例が急増している。つまり、骨との直接結合の観点から骨伝導能を付与するアパタイトの適用は望ましい一方、明確な界面の存在は破損の問題を含んでいることを示唆している。

### 2. 研究の目的

以上のような観点から、Ti-6Al-4V 合金を対象に、以下の2点を目的として具体的に研究を実施する。その際、安全・安心して利用できる信頼性の高い生体材料の創製を目指し、単に開発・評価研究に留まらず、学術的観点からそこに至る系統だった機能発現機構を追求する総合的な基礎研究を実施する。

(1) 電子ビームで金属粉末を部分的に完全溶融固化させながら積層する造形法にて、内部は緻密構造、表面はジオメトリなポーラス構造を有するチタン合金を創製する。その際、粉末表面と溶融部表面との親和性、熱伝達による溶融・固化特性を結晶性及び組織学観点から系統的に解明し検討・考察をする。

(2) 素材の熱処理なしで生体と調和し、骨組織と協調する最適なポーラス構造をデザインし、体内で自発的に骨伝導能が発揮する技術を開発する。そして、短時間高周波熱処理でポーラス構造の強度向上プロセスを探索し、かかる構造が安全安心であることを検証するための疲労寿命評価を実施する。

### 3. 研究の方法

H25年度は、電子ビーム積層造形法により、内部は緻密構造、表面はジオメトリなポーラス構造をした Ti-6Al-4V 合金の創製を行った。そして、同材の結晶構造の解析と組織構造の観察、基礎的な力学特性の評価、短時間高周波熱処理で強度向上が実現する条件を把握

した。

H26年度は、骨伝導能を与える空間デザインについて検討した。具体的には、ポーラス形状を変化させた造形材の創製と、擬似体液下で空間の大きさがアパタイト析出能に及ぼす影響を評価した。

H27年度は、これら最適空間デザインを施した造形材の疲労寿命評価を行った。各年度の具体的な研究方法を以下に述べる。

(平成 25 年度) 本研究で使用する電子ビーム積層造形機は、Sweden Arcam 社製である。Ti-6Al-4V 合金の造形は、内部は緻密構造、表面はジオメトリなポーラス構造とした。造形に必要なビーム出力、最大造形径等の細部のは、緻密化 Ti-6Al-4V 合金の例に習い、微細構造と力学の観点から以下を遂行した。

(1) 構造: 積層造形材の結晶構造の解析は、微小部 X 線回折装置を用いて行う。また、ミクロな結晶方位分布は EBSD を用いて結晶方位解析を行う。高倍率な微細組織は、走査型共焦点レーザー顕微鏡、FE-SEM (EDX), AFM を用いて詳細に観察した。

(2) 力学: 内部は緻密構造、表面はジオメトリなポーラス構造で積層造形した本材料は、通常の鍛造品に比較し力学特性が異なることが予想される。したがって、基本的な力学特性である強度、延性、疲労強度等について評価した。緻密材の疲労特性は、造形時に完全溶融されない粉末が起点となり低下することを把握している。加えて、本造形材の表面はポーラス状とするので、寿命特性の把握は極めて重要である。そこで、短時間高周波熱処理にて硬さと強度が向上する高強度化プロセスの構築を確立させる。すなわち、力学特性に及ぼす短時間高周波熱処理の影響を評価する。

(平成 26 年度)

骨欠損部に埋入した同材が骨と直接結合するためには、その表面で骨類似アパタイト層の形成、すなわち、骨伝導能の付与が必要である。ここでは、擬似体液中で自発的にアパタイトが析出する骨伝導能の付与を、ジオメトリなポーラス形状による空間デザインについて検討した。それには、これまでの熱処理プロセスを施さずに、単にポーラス積層造形し、擬似体液中に浸漬するのみでポーラス空間のイオン濃度が高まる反応プロセスの構築を試みた。

(1) ポーラス空間を変化させた造形材を作製する。その際、幅と高さの検討を通じて、積層造形可能な限界空間の程度を検討する。

(2) (1) とは別に、擬似体液下で最適な空間から析出するアパタイトの結晶成長速度及び組織学的評価を行う。

(平成 27 年度)

ポーラス空間が造形された本合金の疲労寿命特性を擬似体液下で、ヒトの歩行パーンを模擬した曲げと圧縮応力下で評価する。すなわち、より体内を考慮したアパタイト析出

能の評価から、空間デザインが骨伝導能に及ぼす役割と効果を明確にし、QOLの向上に寄与するインプラントデバイスを提案する。

#### 4. 研究成果

(平成 25 年度) 本研究で使用する電子ビーム積層造形機 (Sweden Arcam 社製 Arcam A2-EBM System) を用いて、Ti-6Al-4V 合金の造形を内部は緻密構造、表面はジオメトリなポーラス構造で作製した。

積層造形材の結晶構造の解析を、微小部 X 線回折装置を用いて行った。高倍率な微細組織を、走査型共焦点レーザー顕微鏡、FE-SEM (EDX), AFM を用いて詳細に観察した。図 1 に鍛造材と EBM 材の表面組織を電子顕微鏡で観察した結果の一例を示す。鍛造材は等軸状の  $\alpha+\beta$  組織、EBM 材は針状の  $\alpha+\beta$  組織を呈していることがわかる。

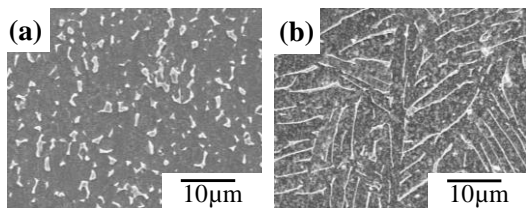


図 1 電子顕微鏡による表面組織の観察結果 (a: 鍛造, b: EBM)

内部は緻密構造、表面はジオメトリなポーラス構造で積層造形した本材料は、通常の鍛造品に比較し力学特性が異なることが予想される。したがって、基本的な力学特性 (強度, 延性, 疲労強度) について評価した。

EBM 緻密材の疲労特性は、造形時の残留欠陥により低下することを把握している。そこで、短時間高周波熱処理による高強度化プロセスの構築を確立し、産業財産権として特許を出願した (特許番号 2015-170767, 2015 年 8 月 31 日)。

これらの結果は、EBM 造形したチタン合金の微粒子ピーニング (Fine Particle Peening : 以下 FPP) による表面改質処理を施した平面疲労試験の知見から確立したものである。まず、EBM チタン合金ブロックから、応力集中係数 1.0 と 1.2 の試験片を機械加工で用意した。疲労強度に及ぼす造形時の積層方向による異方性 (EBM①, ②) も検討した。図 2 に平面曲げ疲労試験の結果を示す。同図より、EBM 材の時間強度は、応力集中係数によらず鍛造材よりも若干低いことがわかる。加えて、応力集中係数の大きいほうが早い繰返し回数で疲労破壊することがわかる。積層異方性の影響は小さいことがわかる。

疲労破壊起点の観察結果を図 3 に示す。造形時に生成・残存した欠陥が破壊の起点であることが認められる。これより、EBM 材の疲労強度は、造形時の残留欠陥の有無が支配的であることが明らかとなった。

次に、短時間高周波熱処理による疲労強度向上を評価するために、EBM 表面のみ FPP

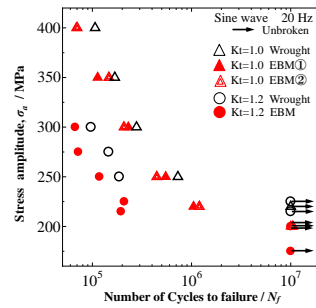


図 2 平面曲げ疲労試験結果

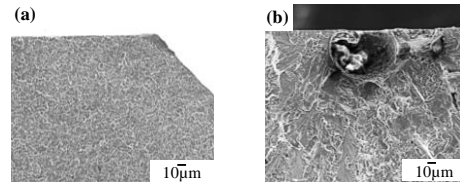


図 3 電子顕微鏡による疲労破壊起点の観察結果 (a: 鍛造  $\sigma_a=300\text{MPa}$ ,  $N_f=209,600$ , b: EBM  $\sigma_a=300\text{MPa}$ ,  $N_f=209,600$ )

で表面改質処理をした。つまり、短時間高周波熱処理は、この効果と表面のみを微細組織化した表面改質手法である。図 4 に FPP で表面改質した EBM 材の平面曲げ疲労試験結果を示す。FPP を施した EBM 材の  $10^7$  回における時間強度は、未処理よりも高く、負荷応力 250MPa では、未処理よりも約二桁向上しており、FPP による疲労特性の向上が顕著である。これより、EBM 材への FPP による表面改質処理は、平面曲げ疲労特性に有効であることが示唆された。

FPP 処理を施した EBM 材の疲労破壊起点近傍の観察結果を図 5 に示す。同図より、FPP 処理を施しても、造形時の残留欠陥が破壊起点であることが観察される。しかし、FPP を施した EBM 材の破壊起点の位置は、内部に残留する欠陥で発生していることがわかる。すなわち、FPP 処理による表面硬化層の形成

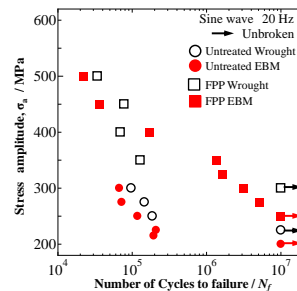


図 4 表面改質材の平面曲げ疲労試験結果

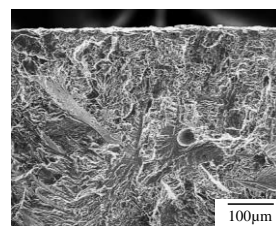


図 5 電子顕微鏡による疲労破壊起点の観察結果 ( $\sigma_a=325\text{MPa}$ ,  $N_f=1,622,400$ )

や、塑性変形による表面近傍の残留欠陥の潰れや消失により、破壊起点が表面から内部へ遷移することが考えられる。

(平成 26 年度) 骨欠損部に埋入した同材が骨と直接結合するためには、その表面で骨類似アパタイト層の形成、すなわち、骨伝導能の付与が必要である。ここでは、擬似体液中 (SBF : Simulated body fluid) で自発的にアパタイトが析出する骨伝導能の付与を検討した。具体的には、擬似体液中で最適な空間から析出するアパタイトの結晶成長速度及び組織学的評価を行った。しかしながら、従来のアルカリ加熱処理したチタン合金に比べて、析出はわずかであった。これより、ジオメトリ化を行っただけでは、擬似体液中で自発的なアパタイトの析出能の付与は難しいことがわかった。現状でのアパタイトの析出能の付与には、アルカリ加熱処理法の適用が望ましいと考えている。

(平成 27 年度) 上述より、ポーラス空間形状を有する EBM の SBF 環境下におけるアパタイトの析出能は乏しいことから、同環境下での疲労試験は延期した。そこで、短時間高周波熱処理による力学特性への影響を、ヒトの歩行パターンを模擬して実施した。

短時間高周波熱処理は、任意の温度で表面のみを 0.1~0.3s 熱処理した表面焼入れ材、これら熱処理後に時効熱処理を行った表面焼入れ+時効材、熱処理時間を 1.0~2.0s とした表面ズブ焼入れ材の 3 種類を用意した。短時間熱処理を施した表面を観察した結果、EBM 材の組織中心に、マルテンサイト相の析出が観察された。ズブ焼入れ材の組織では、全体的にかかる相の析出が観察された。EBM+時効材では、処理前の針状  $\alpha+\beta$  相が材料全体に観察された。すなわち、短時間高周波熱処理により析出したマルテンサイト相は、その後の時効処理で  $\alpha$  相に逆変態したと思われる。

これら処理材表面のビッカース硬さ試験結果を図 6 に示す。同図より、全ての試験片の表面近傍の硬さは向上していることがわかる。さらに、表面から約 600 $\mu\text{m}$  まで硬化層の存在が認められた。これら硬さの向上は、マルテンサイト相の析出による組織の微細化が寄与している。すなわち、疲労特性の向上が期待するものである。

また、残留応力測定の結果、全ての試験片表面近傍に圧縮の残留応力が測定された。これより、短時間熱処理した EBM 材の平面曲げ疲労特性の改善に、組織微細化による硬さの向上と、圧縮残留応力の付与が期待される。

短時間熱処理を施した EBM 材の平面曲げ疲労試験の結果、ズブ焼入れ材の  $10^7$  回における時間強度が最も未処理材より高いことがわかった。また、鍛造材も同様の結果が示された。これに対して、表面焼入れ+時効材の時間強度は、未処理材よりも低いことがわかった。これより、EBM 材への短時間熱処理による表面改質処理は、平面曲げ疲労特性に有効なことが示された。

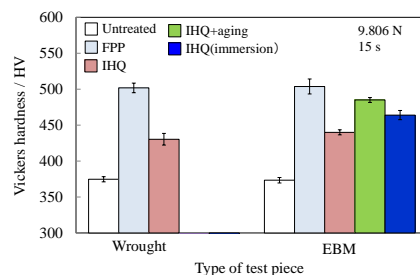


図 6 各種の短時間熱処理後の表面におけるビッカース硬さ試験結果

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

佐藤圭吾, 久森紀之, 藤田淳一, 山谷健治, 住谷健二, 骨折治療用ロッキングプレートの嵌合不良要因の検討, 日本人工関節学会誌, Vol.45, No.771-772, (2015). (査読有り)

久森紀之, 特集 3D プリンタで注目される Additive Manufacturing の新潮流レーザ・電子ビーム積層造形法によるカスタムメイドインプラントの作製, 日本機械学会誌, Vol.118, No.1, 22-25, (2015). (査読有り)

久森紀之, 医工連携におけるレーザの活用技術 レーザ・電子ビーム積層造形法によるカスタムメイドインプラントの現状と将来, レーザ協会誌, Vol.38, No.3, 26-34, (2014). (査読有り)

久森紀之, 初学者のためのバイオマテリアル 3. セラミックスパイオマテリアル, 材料, Vol.63, No.7, 563-568, (2014). (査読有り)

久森紀之, 初学者のためのバイオマテリアル 1. バイオマテリアルの現状とその応用, 材料, Vol.63, No.5, 417-424, (2014). (査読有り)

政木清孝, 亀島洋平, 久森紀之, 佐野雄二, 秋田貢一, 菖蒲敬久, Ti-6Al-V 合金の回転曲げ疲労特性に及ぼすレーザピーニング処理の影響, 材料, Vol.62, No.5, 297-304, (2013). (査読有り)

H. Ohmori, M. Mizutani, T. Kaneeda, N. Abe, Y. Okada, S. Moriyama, N. Hisamori, N. Nishimura, Y. Tsunashima, J. Tanaka, K. Kuramoto and A. Ezura, Surface generating process of artificial hip joints with hyper-hemispherical shape having higher smoothness and biocompatibility, CIRP Annals Manufacturing Technology, Vol.62, No.1, 579-582, (2013). (査読有り)

[学会発表] (計 14 件)

久森紀之, 3D 造形チタン合金の疲労特性と表面改質の影響, 日本材料学会第 64 期通常総会・学術講演会, (山形) 山形大学, 2015 年 5 月 22 日-24 日 (招待講演)



久森紀之, 3D 造形チタン合金の疲労特性と表面改質の影響, 日本機械学会材料力学部門 hcp 金属の実験, 解析, 特性評価技術に関する調査研究分科会, (京都) 京都テルサ, 2015 年 10 月 14 日 (招待講演)

久森紀之, 3D 積層造形チタン合金の疲労特性と表面改質によるその特性改善の試み, 日本機械学会 2015 年度年次大会, (北海道) 北海道大学, 2015 年 9 月 14 日 (招待講演)

桐山健太郎, 久森紀之, 福田英次, 小茂鳥潤, 3D 造形チタン合金の表面改質による平面曲げ疲労特性の向上, 日本金属学会第 156 回 春秋講演大会, (東京) 東京大学駒場キャンパス, 2015 年 3 月 18-20 日

久森紀之, 3D プリンタを用いた製品化について, JST コラボ産学官第 12 回研究成果発表会, (東京) タワーホール船堀, 2015 年 3 月 6 日 (招待講演)

久森紀之, 技術シーズ提供セミナー バイオマテリアルの高機能化技術-3D 積層造形・表面改質-カスタムメイドインプラントの設計と開発: 3D 積層造形によるチタン合金, テクノトランスファー-in かわさき 2015, (神奈川) かながわサイエンスパーク, 2015 年 7 月 8-10 日 (招待講演)

久森紀之, 3D 造形チタン合金の疲労特性と表面改質によるその特性改善の試み, 粉体粉末冶金協会粉末積層 3D 造形技術委員会 第 2 回委員会, (大阪) 大阪大学中之島センター, 2015 年 2 月 27 日 (招待講演)

桐山健太郎, 久森紀之, 福田英次, 3D 造形したチタン合金の平面曲げ疲労特性, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会, (愛知) 名古屋大学, 2014 年 9 月 24 日-26 日

桐山健太郎, 久森紀之, 福田英次, 小茂鳥潤, 3D 造形チタン合金の表面改質による疲労特性の向上とそのメカニズム, 日本材料学会第 32 回疲労シンポジウム, (岐阜) 高山市民文化会館, 2014 年 11 月 6 日-8 日

桐山健太郎, 久森紀之, 福田英次, 小茂鳥潤, 3D 造形したチタン合金の平面曲げ疲労特性に及ぼす表面改質の影響, 日本機械学会材料力学部門 M&M2016 材料力学カンファレンス, (福島) 福島大学, 2014 年 7 月 19 日-21 日

久森紀之, レーザ・電子ビーム積層造形法によるオーダーメイドインプラントの作製, 日本材料学会関東支部講演会 新たな機能性材料開発のための 3 次元微細構造物の作成技術と応用, (東京) 中央大学, 2013 年 12 月 13 日 (招待講演)

桐山健太郎, 久森紀之, 福田英次, 小茂鳥潤, 電子ビーム溶融法により作製したチタン合金に及ぼす表面改質の影響, 日本金属学会 2013 年秋期講演大会, (石川) 金沢大学, 2013 年 9 月 17-19 日

桐山健太郎, 久森紀之, 福田英次, 小茂鳥潤, 電子ビームにより造形したチタン合金の平面曲げ疲労特性に及ぼす表面改質の影響, 日本材料学会, 信頼性・破壊力学合同シンポジウム, (熊本) 阿蘇ファームランド, 2013 年 11 月 20-22 日

久森紀之, レーザ・電子ビーム積層造形法によるオーダーメイドインプラントの現状と将来, レーザ協会第 168 回レーザ協会研究会「医工連携におけるレーザの活用技術」, (東京) 上智大学, 2013 年 12 月 6 日 (招待講演)

〔図書〕 (計 2 件)

Advances in Metallic Biomaterials: Processing and Applications, Editors: Mitsuo Niinomi, Takayuki Narushima, Masaaki Nakai, Chapter 7 Adhesive Strength of Bioactive Surface Layer(P143-152), Noriyuki Hisamori, Springer Series in Biomaterials Science and Engineering, ISBN 9783662468418 DOI 10.1007 / 978-3-662-46842-5, (2015).

公益社団法人日本金属学会編, バイオマテリアル研究の最前線, 久森紀之, 2-5-3, 分担, (2014)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称:  $\alpha+\beta$  型チタン合金の熱処理方法、及びその方法を用いて製造された  $\alpha+\beta$  型チタン合金製品

発明者: 久森紀之, 桐山健太郎, 塚原真宏, 深沢剣吾, 三坂佳孝

権利者: 久森紀之, 桐山健太郎, 塚原真宏, 深沢剣吾, 三坂佳孝

種類: 特願

番号: 2015-170767

出願年月日: 2015 年 8 月 31 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.me.sophia.ac.jp/~hisamori/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

久森 紀之 (HISAMORI NORIYUKI)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号: 80317510