

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：57701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K04081

研究課題名(和文)次世代金属基生体材料を目指した金属ガラスマトリックス複合・多孔質材料の創製

研究課題名(英文) Fabrication of metallic glass matrix porous composites for next generation metallic biomaterials

研究代表者

徳永 仁夫 (Tokunaga, Hitoo)

鹿児島工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：70435460

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ガスアトマイズ法で作製したZr-Cu系合金粉末の材料組織に及ぼす合金組成の影響を明らかにした。特にガラス構造や金属間化合物ZrCuからなる合金粉末を作製することを達成した。さらに、放電プラズマ焼結法を用いてZr-Cu系ガラスバルク材(焼結体)を作成することを達成した。一方で、ガラス相からなる焼結体を得るためには、適当な焼結温度範囲が存在することも分かった。焼結温度が高い場合は、材料の結晶化が生じる。ガラス相からなる焼結体を得るために適した合金組成の合金粉末を使用した場合、焼結によって形成される結晶相はZrCu相ではないことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的は、既存材料の諸課題を解決し、次世代型金属基生体材料を実現することである。得られた成果として、金属ガラスをマトリックスとして特定の金属間化合物が適当に分散した複合材料では、高強度かつ高延性であることがわかった。さらにガスアトマイズ法と放電プラズマ焼結法を組み合わせることで、ガラスマトリックス複合材料を作製できることが示された。得られた知見は、以下4つの観点から新しい生体材料実現の可能性を示唆するものである。(1)高強度かつ高延性、高靱性、(2)高耐食性、(3)低ヤング率、(4)生体機能性の付与。したがって、学術的意義と社会的意義を有する。

研究成果の概要(英文)：The effect of alloy composition on the microstructure of Zr-Cu system alloy powders prepared by gas atomization was clarified. In particular, it was found that suitable conditions for preparation of alloy powder, which consists of glassy phase or intermetallic compound ZrCu phase. Furthermore, it has been succeeded that the fabrication of a bulk Zr-Cu system glassy material (sintered compact) by using spark plasma sintering method. On the other hand, it was also found that there is an appropriate range of sintering temperatures to obtain a sintered compact consisting of the glassy phase. At higher sintering temperatures, partially crystallization of the material occurs. In addition, it was found that the crystalline phase formed by high temperature sintering is not the desired structure (ZrCu phase) when an alloy powder with an alloy composition suitable for a sintered body consisting of a glass phase was used.

研究分野：機械材料

キーワード：金属ガラス 複合材料 多孔質材料 ガスアトマイズ 放電プラズマ焼結 マルテンサイト変態 金属 基生体材料

1. 研究開始当初の背景

我が国を初め世界の国々は「超高齢社会」に突入しており、全人口に占める高齢者の割合は今後ますます増大する。超高齢社会が内在する種々の問題を解決し健康長寿社会を実現することは人類にとって喫緊の課題であり、工学分野においても新素材や新技術の開発が求められている。この超高齢社会に対する工学的アプローチの1つとして、バイオマテリアル(以下、BMと称する)がある。BMは生体あるいは生体要素と接触して利用される人工材料の総称である。加齢によって低下した身体の機能をBMによって補うことができれば、高齢者の活躍の場を拡大させ健康長寿社会を実現できる。既に、金属系、プラスチック系、セラミックス系およびそれらの複合材料系BMが実用されている。特に、金属系BMは優れた力学的性質(強度、じん性、硬度)から様々な医療用デバイスに使用され、骨折固定プレートや人工関節、人工歯根など体内埋め込み型デバイス(インプラント)の約80%を占めている。今後、金属系BMへの要求はますます増加すると予想できるが、材料として未解決の課題も存在する。金属系BMの第1の課題は、生体適合性(生体組織と親和性があり、拒絶反応を起こさない性質)や生体活性(生体内で活性化して骨と直接結合し、欠損部位安定や組織成長を促す性質)という生体機能性に関する課題である。生体適合性に優れたTi合金も生体活性ではない。第2の課題は耐食性であり、一般的に金属系BMは非金属系BMに比べて耐食性が劣る。金属材料においては、これら製造プロセスによって生体機能性を付与することができない。また、合金組成の改良によって耐食性を向上させることも限界がある。第3の課題として骨のヤング率(約20GPa)と比較して金属のヤング率が高い(典型的金属系BMであるステンレス鋼のヤング率は、約200GPa)点である。骨と金属系BMのヤング率が大きく異なる場合、ストレスシールドによる骨吸収(劣化した骨が破骨細胞によって破壊される現象)が生じることもある。低ヤング率Ti合金も開発されているが、依然として骨とのヤング率の差は大きい。

最近、金属系BMとして注目される新素材に金属ガラス(Metallic glass, 以下MGと称する)がある。MGはアモルファス構造であるため原子配列の規則性が無く、結晶粒界、偏析、転位が存在しない。そのため同組成の結晶合金と比較して高強度、低ヤング率、高耐食性を示す。しかしながらMGの最大の弱点は脆性であり、引張負荷下では塑性変形を示さない。MGの優れた特性を生かすためには、脆性の改善は不可欠である。さらに、MGを形成する組成は限られており、これまでにPd系やZr系MGがBM用素材として検討されている。

2. 研究の目的

本研究では、上述した金属系BMに関する2つの課題を解決に繋がる新しい金属材料の創製と製造プロセス構築を目的とする。具体的には、素材としてMGを使用し、(1)高強度かつ高延性、高靱性、(2)高耐食性、(3)低ヤング率、(4)生体機能性の付与、以上を満足する新規金属材料を創製する。

3. 研究の方法

(1) ガスアトマイズ(GA)によるZr-Cu系MG合金粉末、ZrCu粉末の作製プロセス構築

これまでに実施した合金探索とGA予備実験から合金組成については詳細なデータの蓄積があり、MGとZrCu作製に適した合金組成が明らかになっている。実験手順として、まず所定の組成に秤量したZr-Cu-Al母合金をアーク溶解で作製する。次に作製した母合金とGA装置を使用して、Zr-Cu-Al MG粉末(以下、MG粉末)とZrCu粉末をそれぞれ作製する。得られた粉末の粉末特性として、粒度分布をレーザー回折式粒度分布装置、粉末形状/微細組織をSEM/EBSD、結晶/アモルファス構造をXRDで分析する。

(2) 放電プラズマ焼結法(以下、SPS)による焼結体作製

本研究では、3つのパラメータを設ける。パラメータ1は、粉末の構造(MGまたはZrCu)である。また、パラメータ2、3は焼結温度と加圧力である。焼結温度は、Zr-Cu系MGのガラス転移温度やZr-Cu系平衡状態図を参考に、200℃~800℃の範囲で焼結を行う。加圧力は、10MPa~100MPaとする。以上に述べた手順で実験を行い、得られた結果を確認しながら適宜条件を修正し、焼結体が得られるGAとSPSの条件を明らかにする。さらに得られた焼結体の気孔率、材料組織を分析し、目的とするZr-Cu系複合・多孔質材料の創製に適したGA、SPS条件を明らかにする。焼結体の密度、気孔率はJIS R 1634(焼結体の密度・開気孔率の測定方法)に準拠しアルキメデス法で測定する。材料組織分析には、SEM、XRDを使用する。以上により、Zr-Cu系複合・多孔質材料作製プロセスを構築する。

4. 研究成果

(1) Zr-Cu 合金粉末と Zr-Cu-Al 合金粉末をガスアトマイズ法で作製した。合金組成（公称値）は Zr-50Cu, Zr-47Cu-6Al, Zr-40Cu-10Al (at.%) とした。図 1 は、Zr-50Cu 合金の SEM 観察結果であり、得られた粉末の形状は球形であった。さらに材料組織を XRD で調べ結果、ガスアトマイズ法で作製した合金粉末は、アーク溶解法で作製した合金（溶製材）とは異なる構造を有することがわかった。具体的には、図 2 に示すように Zr-50Cu 合金の場合、溶製材は ZrCu のマルテンサイト相が主構成相であるのに対し、ガスアトマイズ粉末では ZrCu ペアレント相が主構成要素となる。加えて Zr-Cu-Al 3 元系合金のガスアトマイズ粉末はガラス相からなることがわかった。得られた知見は、Zr-Cu 系合金の材料組織が合金作製法に強く依存することを示しており、材料作製において重要な知見である。

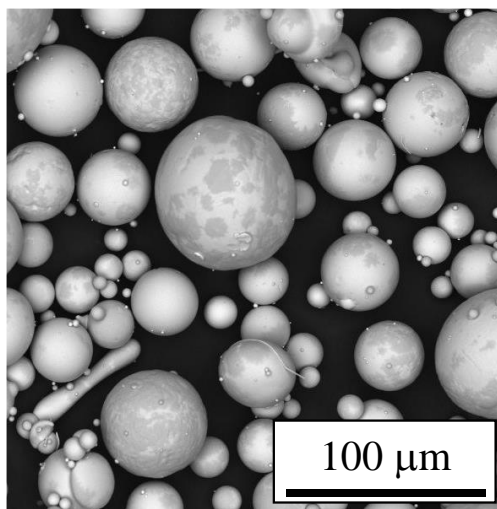


図 1 Zr-50Cu (at.%)合金 ガスアトマイズ粉末

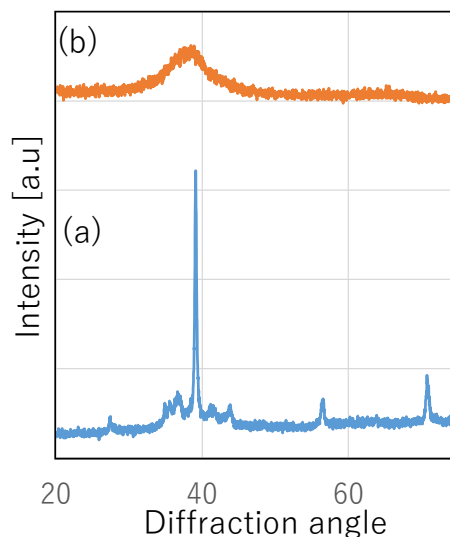


図 2 ガスアトマイズ粉末の XRD パターン (a) Zr-50Cu, (b) Zr-40Cu-10Al.

(2) 作製した合金粉末と放電プラズマ焼結法を用いて、焼結体を作製した。焼結温度が材料組織や気孔率に及ぼす影響を調べた。図 3 は Zr-40Cu-10Al 合金粉末に SPS を施した後の材料組織を XRD で調べた結果であり、焼結温度が材料組織に与える影響を表している。まず、材料組織においては Zr-40Cu-10Al 合金において、ガスアトマイズ法と放電プラズマ焼結法を組み合わせることで、ガラス相からなる焼結体を作製できることを確認した。一方で、ガラス相からなる焼結体を得るためには、適当な焼結温度範囲が存在することも分かった。焼結温度が高い場合は、材料の結晶化が生じる。焼結温度によって形成される結晶相を制御することは困難である。また、焼結体は溶製材よりも低密度であり、多孔質材料であることを確認した。また、焼結温度が高いほど焼結体密度も高くなることがわかった。本研究の目的である金属ガラスマトリックス複合材・多孔質料を実現するためには、ガラス相からなる合金粉末と結晶相からなる合金粉末を混合し、焼結を施す必要があるが、それらの条件についてはさらなる検討が必要である。

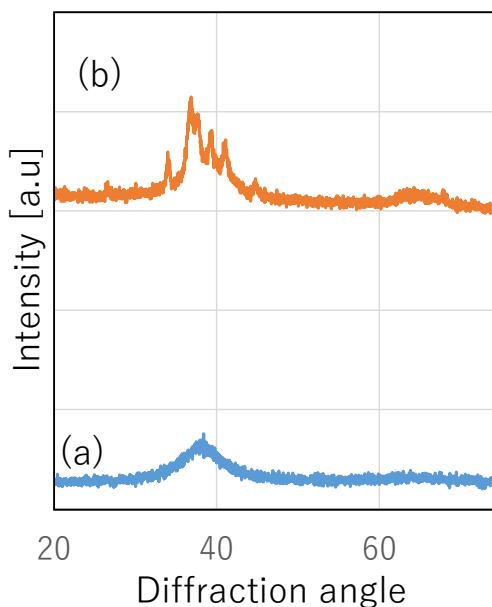


図 3 放電プラズマ焼結後の焼結体 XRD パターン (a) 焼結温度 360°C, (b) 焼結温度 440°C

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 徳永仁夫, 今堀悠平, 中村俊介	4. 巻 70
2. 論文標題 Zr-Cu系合金の結晶構造, マルテンサイト変態およびピッカース硬度に及ぼす合金組成の影響	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hi too Tokunaga, Yutaro Ogashiwa, Makoto Nanko
2. 発表標題 Fabrication of Zr-Cu system glassy alloy by gas atomization and spark plasma sintering
3. 学会等名 6th International Conference on Materials and Reliability, ICMR2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野崎七海, 徳永仁夫
2. 発表標題 ZrCu分散型金属ガラスマトリックス複合材料の機械的性質
3. 学会等名 日本機械学会M&M2022 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村俊介, 徳永仁夫
2. 発表標題 Zr-Cu-Al形状記憶合金の圧縮変形及び形状回復挙動
3. 学会等名 日本機械学会M&M2021 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村俊介, 徳永仁夫
2. 発表標題 Zr-Cu系形状記憶合金の結晶構造に及ぼす合金組成と冷却速度の影響
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今堀悠平, 徳永仁夫
2. 発表標題 Zr-Cu-Al形状記憶合金の材料組織と機械的性質に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会M&M材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳永仁夫
2. 発表標題 ジルコニウム-銅系ガラスマトリックス複合材料の創製と形状記憶特性
3. 学会等名 第12回形状記憶合金シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村俊介, 徳永仁夫
2. 発表標題 Zr-Cu系合金の形状回復挙動に及ぼす合金組成の影響
3. 学会等名 日本機械学会九州支部沖縄講演会
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
研究 分担 者	東 雄一 (Higashi Yuichi) (70709336)	鹿児島工業高等専門学校・機械工学科・准教授 (57701)	

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
---------	---------