

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：56301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05141

研究課題名（和文）混合粉をスタート材とする画期的金属積層造形法による疑似生体インプラントの開発

研究課題名（英文）Development of pseudo bone implant by additive manufacturing using mixture powders

研究代表者

當代 光陽（Todai, Mitsuharu）

新居浜工業高等専門学校・環境材料工学科・准教授

研究者番号：10610800

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）：金属積層造形法は複雑形状の実現化や迅速なカスタマイズ製品の作製に適しており、新しい製造方法として注目されている。本研究はスタート材として成分元素の混合粉末を用いて、レーザ積層造形時に「合金化（組成）」「形状」「微細組織（結晶配向）」を同時に制御し、室温でbcc相を示すチタン合金（-Ti）合金造形体の組成・形状・結晶配向を自在に操ることを目指し3年間の研究を実施した。結果としてPre-alloyed粉末を必要としない画期的金属積層造形プロセスを確立し、あたかも生体骨として振る舞うことのできる抜去不要な骨類似機能を有する次世代 -Ti合金インプラントの創製を提案するに至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的遂行は、ターゲットとしている -Ti合金のみならず、様々な合金系へと波及することが予想され、例えば造形機に粉末混合機を搭載させることで、ボタン1つで自在に合金系・組成・形状・組織を制御し、製品を作ることのできるプロセスの構築につながると考えられる。このことは言うまでもなく、今後の積層造形法を用いた製造プロセスの一層の普及に直結し、金属3Dプリンタを用いた製造技術発展とこれに関する市場拡大に大きく寄与するといえる。

研究成果の概要（英文）：The fabrication the Ti-Cr alloys from a mixture of pure elemental powders was achieved using selective laser melting process(SLM). The Ti-Cr alloys comprise -Ti single-phase without any non-molten particles and macroscopic defects. The crystallographic texture of these phase in Ti-Cr alloys can be controlled effectively by optimizing the process parameters. The growth of {001} 100 crystallographic orientation during the SLM process is discussed based on the solidification process focusing on the columnar cell growth in the melt pool. These results imply the possibility of fabricating the Ti-based alloys with well-developed crystallographic texture from the mixture of pure elemental powders using the process of SLM. These results will greatly contribute to the future development of the additive manufacturing process.

研究分野：金属材料学

キーワード：金属3Dプリンタ レーザ積層造形法 生体材料 チタン合金

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

骨疾患は、患者の生活の質の低下、低余命化へとつながるため、超高齢化社会を迎えた我が国では、骨疾患への対策は急務であり、このことは生体インプラント用金属材料の重要性および市場規模は増すことを意味している。骨代替インプラントとしてのチタン合金は、その高い生体適合性と力学的信頼性から、臨床分野でも極めて重要な役割を担っている。さらに近年では、迅速に個々の患者にカスタムメイドされたチタン合金製のインプラント作製にはレーザ積層造形法をはじめとした金属積層造形法(Additive Manufacturing)が大きな注目を集めている。金属 3D プリントとも呼ばれる、金属積層造形法は CAD/CAM 技術をベースに、難加工材を含む金属材料の三次元構造体を自由形状に造形する手段として脚光を浴びており、中でも、患者ごとに形状が異なる骨代替インプラントへの応用は市場開拓に向けた一つのロールモデルとされている。ここで、チタン合金をはじめとした、合金造形体作製時には、造形前にあらかじめ所望の組成を有する合金粉末(Pre-alloyed 粉末)を準備し、これを用いて造形体を作製するのが一般的である。この際、合金粉末の作製、とりわけチタン合金粉末作製には高度な技術力とコストがかかり、このことが、合金組成やこれに伴う合金特性の選択の幅を大きく制限している。

2. 研究の目的

本研究では、従来の概念にとらわれず、成分元素粉末から作製した混合粉末をスタート材として使用することで、金属積層造形プロセスにおいて造形時に「合金化」も達成することで、「合金化(組成制御)」「形状制御」「組織制御」を同時に制御することを可能とし、金属積層造形法で作製可能となる合金系および組成選択の幅は飛躍的に増え、革新的かつ積層造形法ならではの材料設計の可能性が大きく広がると着想した。そこで、本研究では、チタン(Ti)粉末と添加元素粉末としてクロム(Cr)を選択し、Ti 粉末とこれら粉末の混合粉をスタート材として、合金化(組成)・形状・組織制御について系統的に制御する手法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

Ti 粉末は大阪チタニウムテクノロジーズ(株)製を使用した。Cr 粉末は高純度化学研究所(株)より購入した純 Cr 粉末を使用した。これらの純金属粉末は粒径が純 Ti 粉末の粒径に近い製品を選択した(Fig. 1)。購入した粉末の製造法は、純 Ti 粉末がガスアトマイズ法、純 Cr 粉末は破砕法である。これら純金属粉末を意図した組成となるように秤量し、愛知電機(株)製混合機 RM10 3 にて混合粉末を作製した。具体的には、1 回につき 1 kg の混合粉を 10 時間混合し、合計 5 kg の混合粉末を作製した。この混合粉と EOS 社製 EOS M290 を用いて積層造形体を作製した。造形体の密度はアルキメデス法を用いて測定した。放電加工機を用いて得られた造形体の最終走査方向と造形方向に対し平行となるように造形体から厚さ 1 mm の組織観察用試料を切り出した。エメリー紙(1000 番、2000 番、4000 番)、コロイダルシリカを用いて機械研磨を施した。弗酸、硝酸および蒸留水を体積割合 50 : 25 : 5 の割合で混合した酸にて腐食し、光学顕微鏡観察及び FE-SEM (JEOL JSM-6500)を用いて微細組織観察を行った。加えて、得られた造形体の相構成を XRD にて同定した。

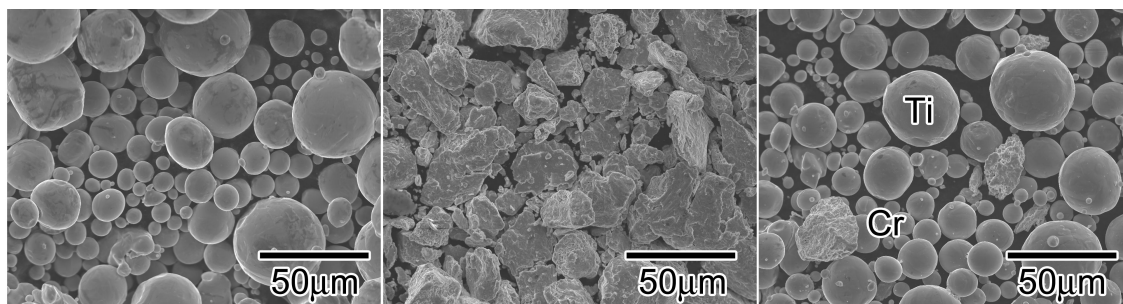


Fig. 1 造形前の Ti 粉末、Cr 粉末およびこれらの混合粉末。

4. 研究成果[1-3]

Fig. 2 に得られた造形体の外観写真を示す。さまざまな条件下での造形体の緻密度についてまずスキャンスピードと以下の式で示される投入エネルギー密度 J によってプロセスウィンドーとして整理した。造形体の緻密度は造形時における投入エネルギー密度に強く依存しており、エネルギー密度が低い場合にはポア等の造形欠陥が生じ、低緻密度となった。加えて、低エネルギー密度では、合金粉末が全て溶けきらない溶残粉末が観察され、合金化に至らなかった。一定のエネルギー投入量以上であれば走査速度に依存せず高緻密度かつ、溶け残り粉末のない造形体を得られた。これら造形体における相構成はアーク溶解、鋳造などによって得られた合金と同様の相構成であることを XRD 測定より確認した。XRD 測定は Fig. 2 に示す各条件で作製した造形

体の縦断面で実施した。データ解析によって、bcc 相の回折ピークの積分強度比がスキャンスピードによって大きく変化していることを見出した。このことはすなわち、造形体において特定のプロセス条件を満たすことで結晶配向化が発現していることを示唆している。同縦断面における微細組織観察を行ったところ、合金化され、かつ緻密度の高い造形体ではうろこ状の溶融池の断面が観察された。さらにそれぞれの溶融池一つ一つに注目すると、溶融池下端より上部中央へとセル組織が伸張していた。セル状組織が現れたことからわかるように本造形プロセスでは急速凝固となっていると推察される。Bcc 相(相)結晶粒径はレーザ走査速度に依存して変化することが確認され、これは本質的には冷却速度に起因していることが予想された。したがって、冷却速度と相関があるセル組織の1次アーム間隔と結晶粒径との関係を整理した。その結果、1次アーム間隔の減少、すなわち、冷却速度の増大に伴い β 粒径が減少した。このことは冷却速度の増大により過冷度が増大し、結晶粒の微細化につながったと考えられる。加えて、冷却速度が小さい条件下では、結晶粒が造形方向に増大し、一つの溶融池の大きさを超えて結晶粒が成長した。さらに興味深いことに、冷却速度が遅い条件では複数の溶融地にわたって β 粒径が成長し、さらに結晶方位も受け継がれる。結果として、造形方向へ $\langle 001 \rangle$ 方位の高配向化が可能であることを見出した[1]。このことはXRD測定の結果とも良い一致を示した。このような集合組織は造形時におけるレーザ走査方向と優先成長方位との関係によるものであると考えられる。結果として、 $\langle 001 \rangle$ 方向への結晶配向は以前の我々の研究から、 β 型Ti合金が低ヤング率を示す方位となる[4,5]。従って、本研究より、混合粉末を適切に造形することで、Pre-alloyed粉末を必要とせずに「合金化(組成制御)」「形状制御」および「組織制御」を達成し、生体骨程度の低ヤング率を示す疑似生体インプラント創製を可能とする。このことは、本合金のみならず様々な合金系に適用でき、今後の金属積層造形法の発展に大きく寄与する成果であるといえる。



Fig. 2 造形体外観写真.

参考文献

- [1] T. Nagase, Takao Hori, **M. Todai**, Shi-hai Sun, Takayoshi Nakano: Additive manufacturing of dense components in beta-titanium alloys with crystallographic texture from a mixture of pure metallic element powders, *Materials and Design* 173 (2019) [107771].
URL: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107771>
- [2] **M. Todai**, T. Nagase, T. Hori, H. Motoki, S.H. Sun, K. Hagihara, T. Nakano: Fabrication of the beta-titanium alloy rods from a mixture of pure metallic element powders via selected laser melting, *Materials Science Forum*, 941 (2018) 1260-1263.
URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.941.1260>
- [3] **M. Todai**, T. Nagase, T. Nakano: Fabrication of be-ta Ti alloys without pre-alloyed powders via SLM, *Materials Science Forum* 1016 (2021) 1797-1801.
URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.1797>
- [4] **當代光陽**, 萩原幸司, 石本卓也, 山本憲吾, 中野貴由: β 型Ti-15Mo-5Zr-3Al合金単結晶を用いた低ヤング率ポーンプレートの開発, *鉄と鋼* 101 (2015) 501-505.
URL: <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2015-044>
- [5] S-H Lee, **M. Todai**, M. Tane, K. Hagihara, H. Nakajima, T. Nakano: Biocompatible Low Young's Modulus Achieved by Strong Crystallographic Elastic Anisotropy in Ti-15Mo-5Zr-3Al Alloy Single Crystal, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 14 (2012) 48-54.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.12.030>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takahashi Tomoshi, Minamino Yoritoshi, Manaka Toshiaki, Todai Mitsuharu	4. 巻 71
2. 論文標題 Ternary diffusion and thermodynamic interaction in the solid solutions of Ti-Al-Zr alloys at 1473 K	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Japan Institute of Light Metals	6. 最初と最後の頁 539 ~ 548
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2464/jilm.71.539	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Ishimoto Takuya, Ozasa Ryosuke, Nakano Kana, Weinmann Markus, Schnitter Christoph, Stenzel Melanie, Matsugaki Aira, Nagase Takeshi, Matsuzaka Tadaaki, Todai Mitsuharu, Kim Hyoung Seop, Nakano Takayoshi	4. 巻 194
2. 論文標題 Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 113658 ~ 113658
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2020.113658	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 小笹良輔、松垣あいら、當代光陽、石本卓也、永瀬丈嗣、中野貴由	4. 巻 68
2. 論文標題 チタン含有生体用ハイエントロピー合金の研究・開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 チタン	6. 最初と最後の頁 44-52
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 -
1. 著者名 Todai Mitsuharu, Nagase Takeshi, Nakano Takayoshi	4. 巻 1016
2. 論文標題 Fabrication of Be-Ta Ti Alloys without Pre-Alloyed Powders via SLM	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 1797 ~ 1801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.1797	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 -

1. 著者名 CHO Ken、YASUDA Hiroyuki、TODAI Mitsuharu、UEDA Minoru、TAKEYAMA Masao、NAKANO Takayoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Improvement of High Temperature Fatigue Properties of TiAl Alloys Fabricated by Electron Beam Melting Through Hot Isostatic Pressing Process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Smart Processing	6. 最初と最後の頁 180 ~ 184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7791/jspmee.9.180	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8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 高橋直哉, 當代光陽, 永瀬丈嗣, 中野貴由
2. 発表標題 スタート材として合金粉末を使用しないレーザー積層造形法によるTi-Nb超伝導材料の開発
3. 学会等名 軽金属学会70周年中国四国支部記念事業
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 越智侑七, 加藤梨紗, 當代光陽, 永瀬 丈嗣, 中野 貴由
2. 発表標題 合金粉末を使用しないTi-Nb合金のレーザー積層造形
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 ~ 2022年

1. 発表者名 當代光陽, 永瀬丈嗣, 中野貴由
2. 発表標題 合金粉末を使用しない金属積層造形法(金属3Dプリンタ)技術と金属組織制御
3. 学会等名 KOSEN EXPO
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 越智侑七, 加藤梨紗, 當代光陽, 永瀬丈嗣, 中野貴由
2. 発表標題 合金粉末を必要としないTi-Nb超伝導材料のレーザ積層造形法
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季講演大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 當代光陽, 川堀龍, 永瀬丈嗣, 中野貴由
2. 発表標題 bcc型TiNbTaZrMo BioHEAの力学特性向上に向けた合金設計
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季講演大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 T. Kawabori, M. Todai, T. Nagase, T. Nakano
2. 発表標題 Controlling the Young ' s modulus in TiNbTaZrMo bio-high entropy alloys
3. 学会等名 30th MRSJ annual meeting
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Y. Ochi, R. Kato, M. Todai, T. Nagase, T. Nakano
2. 発表標題 Fabrication of the Ti-Nb superconductive materials from mixture powder via SLM
3. 学会等名 30th MRSJ annual meeting
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 中野加菜, 小笹良輔, 石本卓也, 松垣あいら, 永瀬丈嗣, 當代光陽, 中野貴由
2. 発表標題 レーザ積層造形法によるBioHEAの作製と特異組織形成
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋季講演大会
4. 発表年 2020年～2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 石井 知彦、楠瀬 尚史、鶴町 徳昭、舟橋 正浩、松本 洋明、宮川 勇人	4. 発行年 2021年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 264
3. 書名 機能性材料科学入門	

1. 著者名 中野貴由、桐原聡秀、近藤勝義、西川宏、田中学	4. 発行年 2022年
2. 出版社 リプロ社	5. 総ページ数 326
3. 書名 デジタル化時代のAdditive Manufacturingの基礎と応用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>新居浜高専環境材料工学科當代研究室 https://www.mat.nihama-nct.ac.jp/~today/ 新居浜工業高等専門学校HP https://www.nihama-nct.ac.jp/ 新居浜工業高等専門学校環境材料工学科HP https://www.mat.nihama-nct.ac.jp/</p>
--

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	真中 俊明 (Manaka Toshiaki) (60805068)	新居浜工業高等専門学校・環境材料工学科・准教授 (56301)	

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