



Z. Chen

積層造形によるチタン合金の開発と 生体インプラントへの応用

陳 中春*

1. まえがき

金属積層造形(Additive Manufacturing: AM)技術は、最終製品の3次元CADデータから作成した2次元スライスデータに基づいて、レーザや電子ビーム走査により金属粉末を選択的に熔融・凝固させ、繰り返し積層することで3次元構造体を作製する技術である¹⁻³⁾。この手法により、複雑形状の3次元構造物をニアネットシェイプで成形することが可能となり、従来のものづくりのプロセスを根本から変え、工期とコストの大幅削減が期待される。特にオンデマンド型の多品種・少量生産が可能となり⁴⁾、低炭素社会実現の鍵と言われている。

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されている^{5,6)}。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 (Ti64)合金がほとんどである。近年、人工股関節は塑性加工したTi64の表面に多孔質層をもたせている。これにより多孔質表面に骨が入り込むことによって人工股関節が短期間で骨に固着されるからである。従来、プラズマ溶射法により表面多孔質化したものやTiファイバーメッシュを高温拡散で接合したものが利用されているが、これらの技術は母材と異なる材質の構成体を接合するため、接合部の剥離が発生しやすい等の問題がある。AM技術を利用することで母材と多孔質構造を一体物で造形でき、或いはコスト削減の観点から母材と多孔質材に同じ材質のTi合金を用い、AM技術により多孔質体のみを作製し、これらを拡散接合により一体化することも考えられる。

一方、Ti64合金におけるVの細胞毒性とAlの神経毒性が懸念され^{7,8)}、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^{9,10)}が開発されていたが、生体用Ti合金は、依然として主に汎用のTi64合金が使われている。

酸素は通常不純物元素とみなされ、その含有量は極力抑えるべきであるが、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¹¹⁻¹³⁾。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^{12,14)}。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。

本稿では、金属3Dプリンタを用い、Ti64の多孔質体の造形および圧延材との拡散接合、多孔質/緻密体の一体造形について紹介する。また、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粉末と微量の氧化物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、造形中に氧化物の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、Ti64合金に匹敵する高強度Ti合金の創製と造形体の密度、結晶相、微視組織、集合組織および力学的特性を調べることを研究の目的とする。

2. 実験方法および条件

ガスアトマイズしたTi64合金粉末を用いて多孔質体のみおよび多孔質/緻密体の一体造形を試みた。造形した多孔質体とTi64合金圧延材を真空中、900~960℃にて2hの拡散接合を施した。

また、純Ti粉末に微量の氧化物粉末を添加し、レーザ積層造形装置を用いて異なる氧化物含有量の試験片も造形した。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、EBSD、EPMA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。

*鳥取大学 工学部・機械物理系学科 教授

3. 実験結果および考察

3.1 拡散接合による人工股関節部材の作製

積層造形した Ti64 多孔質体と圧延材を 900~960°C で拡散接合した結果、接合温度が 900°C のものは圧延材と多孔質体の間に隙間が存在し、拡散が不十分で接合不良になっている。930°C 以上の試料ではそのような隙間は見えず、接合できている。しかし、960°C 接合試料の多孔質体には多孔体形状の大きな変形が確認された。これより接合温度は 930°C が最も適しているのではないかと考えられる。

図 1 に 930°C で拡散接合した多孔質体/圧延材界面近傍の組織および元素マッピング結果を示す。圧延材より積層造形した多孔質体の組織が細かい。また、白い β 相に V が多く存在していることが分かった。

図 2 に異なる温度で拡散接合した多孔質体/圧延材試料の IPF マップを示す。上部が多孔質体、下部が圧延材である。これより、積層造形した多孔質体は非常に細かい針状 α 相からなっているのに対して圧延材はほぼ等軸な α

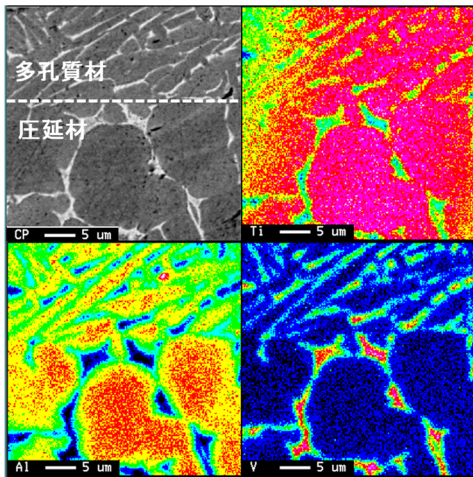


図 1 930°C で拡散接合した試料の界面近傍の EPMA 結果

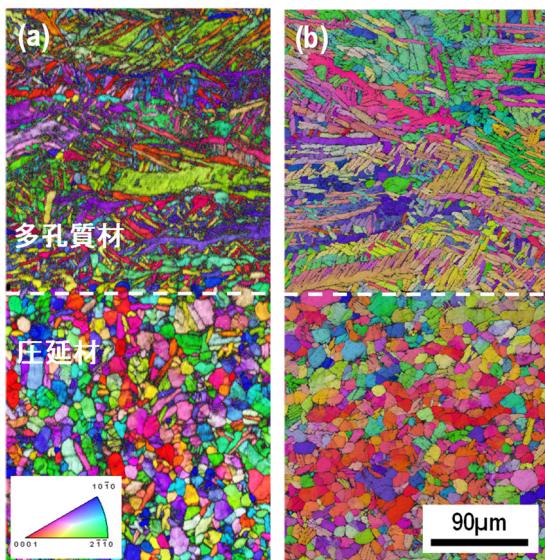


図 2 (a) 930°C と (b) 960°C で拡散接合した試料の IPF マップ

相組織になっている。接合温度の上昇につれて圧延材、多孔質体のどちらも結晶粒が大きくなっていることを示した。

拡散接合した試料のビッカース硬さ試験結果を図 3 に示す。多孔質体の平均硬さは 442HV、圧延材の平均硬さは 405HV で、多孔質体の方が微細組織のため硬度が高い。接合による熱処理により接合後の硬さは全体的に低下した。また 900°C で接合を行った試料は接合が不十分であるため接合界面部で硬さが大きく下がっていた。930°C、960°C 接合試料は接合界面でも JIS 規格で示されている硬さ 360 HV を超えているため十分な接合が行われていると判断できる。

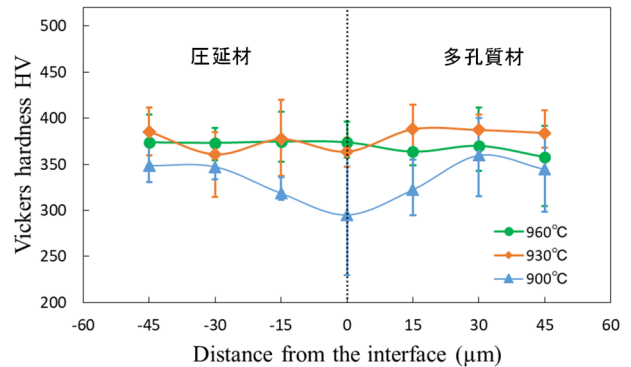


図 3 拡散接合した試料の界面近傍の硬さ分布

3.2 チタン合金多孔質/緻密体の一体造形

積層造形法により多孔質/緻密体を一体造形した試料の縦断面組織を図 4 に示す。光学顕微鏡写真(図 4(a))からは、多孔質部、緻密体ともに熱が逃げた方向である上下方向に柱状晶を形成していることが確認できる。また、緻密体の柱状晶は下に行くにつれて丸みを帯びている。これは、造形時に形成した β 相結晶粒が上部から伝わる熱流により粒成長したためであると考えられる。SEM による反射電子像(図 4(b))より、上部では造形の急凝固により非常に微細な組織を形成している。しかし、下部に行くにつれて黒い α 相が厚くなっている。これも造形に伴う熱履歴の影響と考えられる。この針状 α 相の厚さは上部の多孔質部の約 0.7μm に対して下部では約 1.2μm となっている。一方、拡散接合に用いた多孔質体だけの造形体では約 0.6μm となっており、一体造形試料の多孔質部よりも細かい。これは多孔質体だけの造形では造形体厚さが 1mm と薄くトラス構造をとっていたため、下部に熱が伝わることなく周りの粉末に熱が逃げた結果、より微細な組織となったと考えられる。

高倍率で組織を観察した結果、図 5 に示すように小さな白い粒子が灰色の母相に分散している。造形時の急凝固により β 相は針状の α 相境界に存在するため、灰色の母相は α 相で、白色の粒子は β 相と考えられる。EDS により組成分析を行った結果を表 1 に示す。α 相には Al 元素が、白い β 相には V 元素がより多く固溶していると予

測したが、EDS 分析結果では Al 元素の相違が見られず、V 元素の濃度差がわずかに観察された。

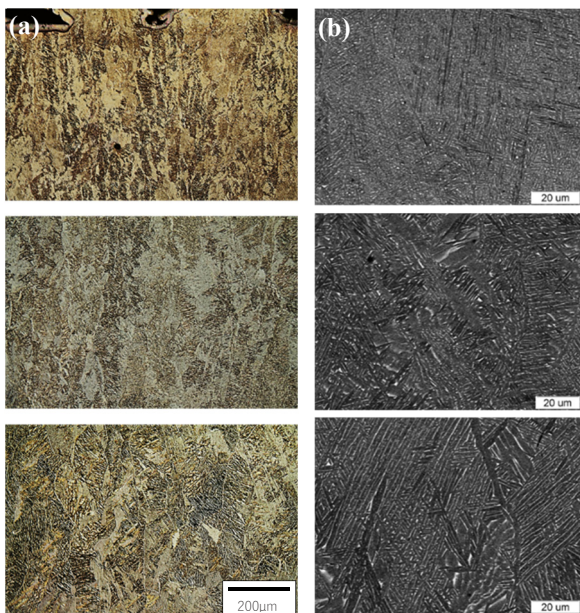


図 4 多孔質／緻密体一体造形試料の縦断面の(a)OM 画像と(b)SEM 画像. 上から, 造形体上部, 中部, 下部

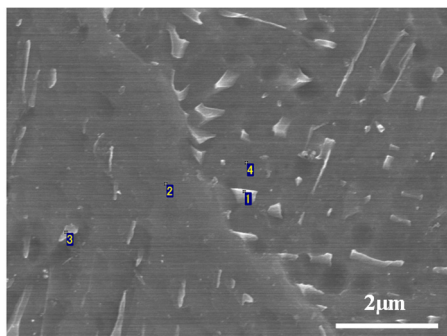


図 5 積層造形した Ti64 合金緻密体の高倍率 SEM 画像

表 1 図 5 に対応する組成分析結果 (mass%)

Site	Ti	Al	V
1	88.23	6.83	4.94
2	89.81	6.86	3.33
3	86.67	6.70	6.63
4	89.71	6.74	3.55

一体造形した試料のビッカース硬さを測定した結果を図 6 に示す。これにより造形体の硬さは造形体上部から下部まで硬さ 470HV 程度ではほぼ一定であった。組織観察からは α 相の厚さは変化していたが、硬さには大きな違いが見られなかった。拡散接合試料と一体造形体を比較すると、多孔質体も含めて一体造形体の方が、硬い結果となった。組織がより細かい多孔質体よりも一体造形体の方が硬い理由として、チタン合金に固溶している酸素量の違いと熱履歴の影響があると考えている。

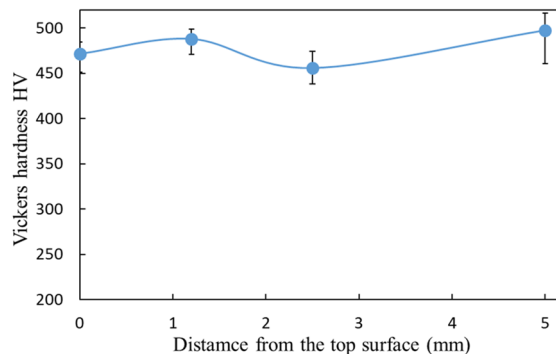


図 6 多孔質／緻密体一体造形試料における硬さの変化

3.3 生体親和性に優れた高酸素 Ti 合金の開発

現在、生体用 Ti 合金として、主に汎用の Ti64 合金が使われているが、V と Al の毒性が依然として懸念されている。そのため、生体親和性に優れ、かつ Ti64 合金を凌駕する力学特性を有する新規 Ti 合金の開発が求められている。本研究では、純 Ti 粉末と 1~2% 酸化物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った。図 7 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ためである。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。

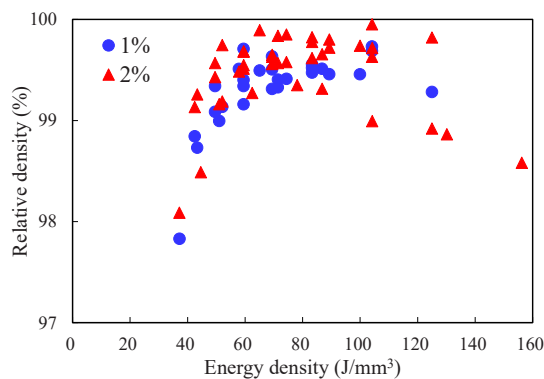


図 7 造形試料の相対密度とエネルギー密度の関係

各粉末と造形試料の酸素含有量を測定した結果を図 8 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

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。

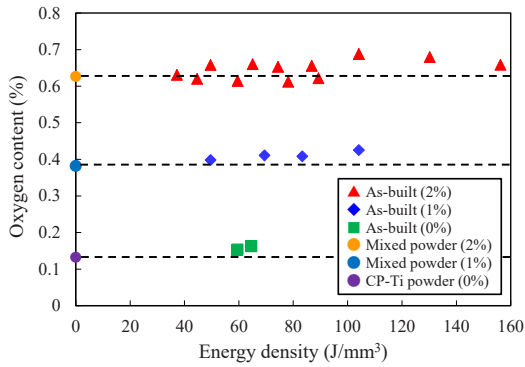


図 8 各粉末および造形試料の酸素分析結果

図 9 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 9(a) から $(10\bar{1}0)$ と (0002) のピークを抽出して (図 9(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 10 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

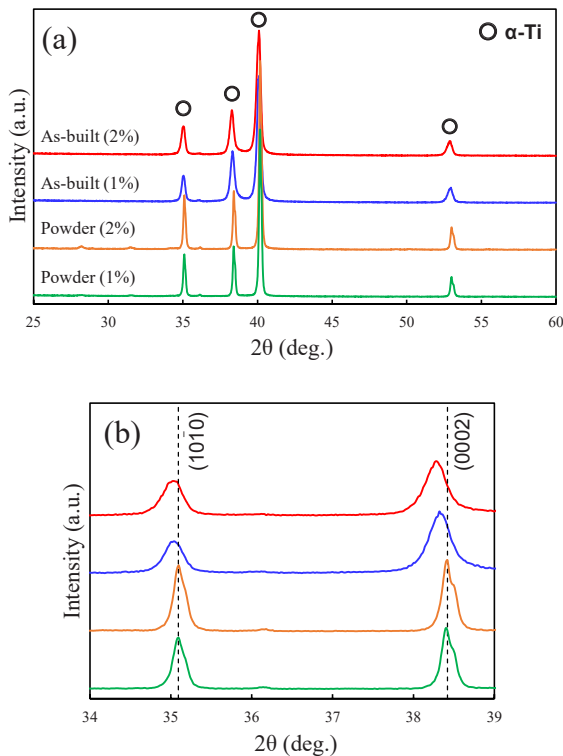


図 9 (a) Ti と酸化物の混合粉末及び造形試料の XRD パターン、(b) $(10\bar{1}0)$ と (0002) 付近のピークの比較

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。

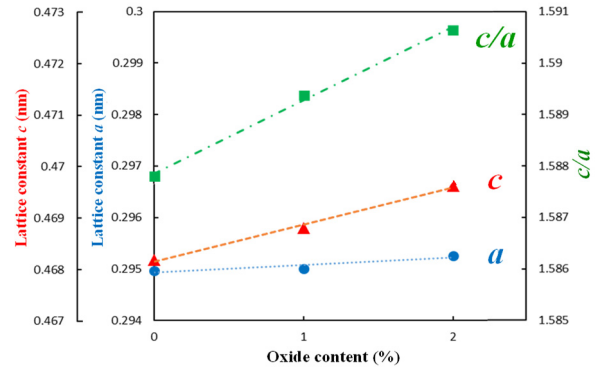


図 10 積層造形試料の格子定数と軸比の変化

図 11 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 11(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溶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 のマトリッ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 $46.1\mu\text{m}$ 、 $6.3\mu\text{m}$ 、 $3.8\mu\text{m}$ 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 11 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。微細な針状組織を有する高酸素 Ti 合金の結晶異方性の低減は、バーガースの方位関係 ($\{110\}_{\beta} // \{0001\}_{\alpha}$, $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$) に従って $\beta \rightarrow \alpha$ (α') 相変態における複数のバリエーションの形成に起因すると思われる。なお、EBSD により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 12 に純 Ti (CP-Ti) や Ti64 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

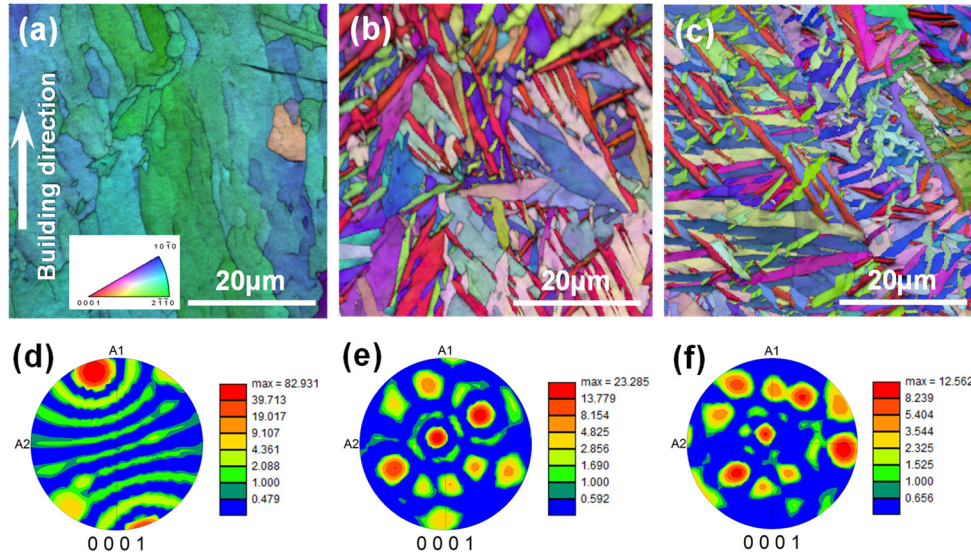


図 11 積層造形試料の IPF マップ(a-c)と極点図(d-f). (a, d) 0%, (b, e) 1%, (c, f) 2%酸化物

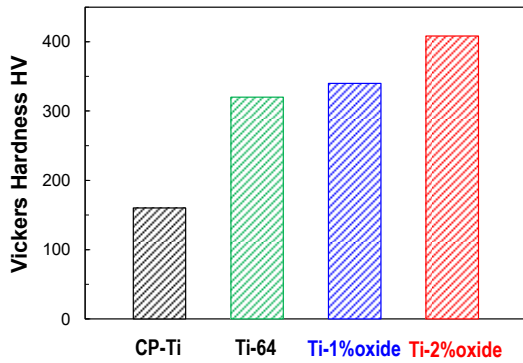


図 12 純 Ti, Ti64 と積層造形した試料の硬さの比較

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 Ti64 合金とほぼ同じで、2%添加試料の硬さは Ti64 より約 27%向上した。

引張試験結果の一例として、図 13(a)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 900MPa、1073MPa に達した。従来の Ti64 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 Ti64 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。

これらの結果から、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、Ti64 合金の圧延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及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 13(a)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 CP-Ti を超え、2%試料の伸び率は CP-Ti に匹敵する結果となった。

図 13(b)に積層造形した試料の真応力-真ひずみ曲線および加工硬化率の変化を示した。いずれの試料も、ひずみの増加とともに加工硬化率が減少する傾向を示した。CP-Ti と比較して、酸素を含む Ti 合金はより大きな加工硬化率を示し、塑性不安定が抑制されていることを示唆している。Ti 合金が大きな均一伸びを有するのは、より高いひずみに達するまで大きな加工硬化率が維持され、くびれの発生が抑制されたためと考えられる。これらの結果は、Ti に酸素等を添加することで、くびれの発生が遅れ、高強度が実現するとともに、均一伸びが大きくなることを示している。

一般的に、Ti に酸素を導入すると強度は著しく向上するが、延性は低下することがよく知られている¹⁵⁾。しかしながら、本研究でレーザ積層造形プロセスによって作製された高酸素 Ti 合金は、高強度と高延性の両立が可能であることを示した。酸素の存在によって、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なメカニズムであると思われる。Ti のすべり変形において、主すべり面である柱面すべりよりも錐面すべりの臨界分解せん断応力(CRSS)が高いため普段活動が困難であるが、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 と柱面すべりの CRSS の比が小さくなり^{16,17)}、柱面すべりに加え錐面すべりの活性化が示唆されている。また、図 11 に示したように、積層造形した Ti 合金の結晶粒が微細化され、これが<c+a>転位すべりの活性化に寄与する¹⁸⁾と考えられる。さらに、Ti に酸素を添加する結果、軸比 c/a が増加し(図 10)、底面と錐面すべりを促進することも期待される。

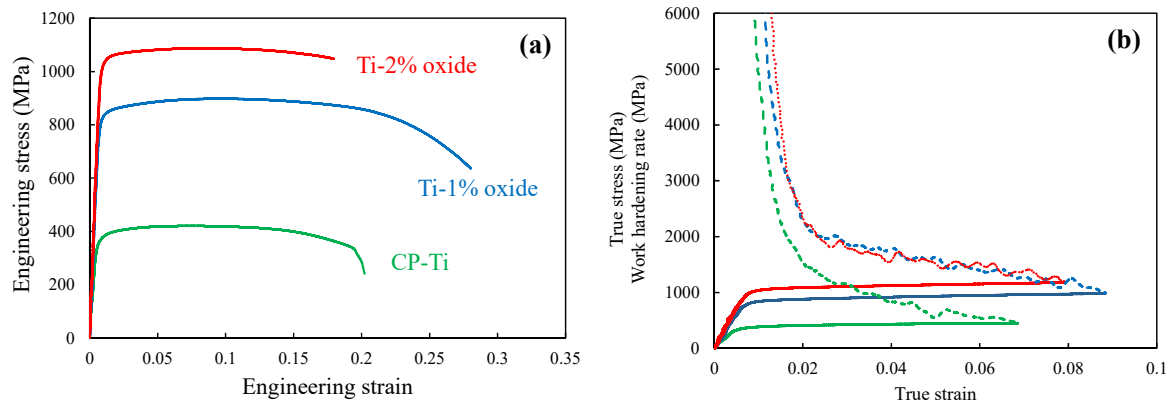


図 13 (a) 造形方向に垂直した方向に造形した純 Ti と酸化物を添加した試料の公称応力-公称ひずみ曲線, (b) 真応力-真ひずみ曲線と加工硬化率の変化

4. むすび

本稿では、Ti64 の多孔質体の積層造形および圧延材との拡散接合、多孔質/緻密体の一体造形、さらに、純 Ti 粉末と酸化物粉末からなる混合物の積層造形による生体親和性に優れる高酸素 Ti 合金の作製について述べた。積層造形した Ti64 の多孔質体と圧延材を 930°C で拡散接合した結果、界面で良好な接合を有し、JIS 規格を越える十分な硬さを示した。また、一体造形した Ti64 の多孔質/緻密体が柱状晶組織を呈し、造形体上部の方が組織は細かい。一方、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。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。今後、この高酸素 Ti 合金による人工股関節用多孔質層と緻密体の一体造形を試みる。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 Ti64 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。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団の重点研究開発助成を受けて行ったものであり、ここに記して深甚な謝意を表します。また、研究の遂行にあたり実験でご協力頂いた音田哲彦准教授、井上貴之博士、木村貴広博士、中本貴之博士、大学院生の大津彬さん、大澤守さん、土井麻未さん、森智矢さんに感謝いたします。

参考文献

- 1) L.E. Murr et al, *J. Mater. Sci. Technol.*, 28 (2012), 1-14.
- 2) W.E. Frazier, *J. Mater. Eng. Perform.*, 23 (2014), 1917-1928.
- 3) S.M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei and A. Yadollahi, *Addit. Manuf.*, 8 (2015), 36-62.

- 4) I. Gibson, D.W. Rosen and B. Stucker, *Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing*. New York: Springer. (2010)
- 5) D. Banerjee and J.C. Williams, *Acta Mater.*, 61 (2013), 844-879.
- 6) S. Bahl, S. Suwas and K. Chatterjee, *Int. Mater. Rev.*, 66 (2021), 114-139.
- 7) T.J. Huat, J.C. Perna, E.A. Newcombe, N. Valmas, M. Kitazawa, R. Medeiros, *J. Mol. Biol.* 431 (2019), 1843-1868.
- 8) B.C. Costa, C.K. Tokuhara, L.A. Rocha, R.C. Oliveira, P.N. Lisboa-Filho, J.C. Pessoa, *Mater. Sci. Eng. C* 96 (2019), 730-739.
- 9) L.M. Elias, S.G. Schneider, S. Schneider, H.M. Silva, F. Malvisi, *Mater. Sci. Eng. A*, 432 (2006), 108-112.
- 10) Y.L. Zhou and D.M. Luo, *Mater. Charact.*, 62 (2011), 931-937.
- 11) R.I. Jaffee, H.R. Ogden and D.J. Maykuth, *Trans. Am. Inst. Mining Metall. Eng.*, 188 (1950), 1261-1266.
- 12) H. Conrad, *Prog. Mater. Sci.*, 26 (1981), 123-404.
- 13) Q. Yu, L. Qi, T. Tsuru, R. Traylor, D. Rugg, J.W. Morris Jr., M. Asta, D.C. Chrzan and A.M. Minor, *Science*, 347 (2015), 635-639.
- 14) Y. Chong, M. Poschmann, R. Zhang, S. Zhao, M.S. Hooshmand, E. Rothchild, D.L. Olmsted, J.W. Morris Jr., D.C. Chrzan, M. Asta, A.M. Minor, *Sci. Adv.*, 6 (2020) 1-11.
- 15) M. Wasz, F. Brotzen, R. McLellan and A. Griffin, *Int. Mater. Rev.*, 41 (1996), 1-12.
- 16) M. Morita, S. Suzuki, Y. Kato, W. Li, O. Umezawa, *Mater. Sci. Eng. A*, 793 (2020), 139660.
- 17) J.Q. Ren, Q. Wang, X.F. Lu, W.F. Liu, P.L. Zhang and X.B. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, 731 (2018), 530-538.
- 18) Y. Chong, R. Gholizadeh, T. Tsuru, R. Zhang, K. Inoue, W. Gao, A. Godfrey, M. Mitsuhashi, J.W. Morris Jr., A.M. Minor and N. Tsuji, *Nat. Commun.*, 14 (2023), 404.