

次世代生体材料開発に向けた 設計指針の構築

當代光陽^{1)*}** 石本卓也²⁾ 松垣あいら²⁾ 中野貴由³⁾

1. はじめに

近年の超高齢社会の到来に伴い、生体材料の重要性ならびに市場規模は膨らむ一方である。高齢者の人口増加は骨折疾患や骨疾患罹患患者の増大につながり、このことは骨折用インプラントなどに応力遮蔽を発現さないような骨類似力学機能を具備させ、骨修復後の抜去を必要としない次世代の骨代替材料の開発を要請している。応力遮蔽とは、応力がインプラントに優先的に負荷され、骨自体への応力負荷が低減される現象であり、結果として、骨吸収や骨密度の低下、さらにはアパタイト配向性に代表される骨質の劣化が生じる⁽¹⁾。

これまで生体インプラント用構造材料には(α+β)型 Ti 合金である Ti-6Al-4V 合金が広く利用されてきたが、この合金のヤング率は約 110 GPa であり、生体皮質骨のヤング率約 30 GPa の 3 倍以上の値を示す⁽²⁾。従って、より低ヤング率を示すチタン合金が求められている。こうした中、室温にて bcc 構造を有する β 型 Ti 合金は Ti-6Al-4V 合金に比べて良好な加工性を有しつつ低ヤング率を示すため、力学的信頼性を担保し、かつ生体毒性の少ない元素から構成される低ヤング率 β 型 Ti 合金の研究および開発が近年盛んに行われている。Ti-Nb-Ta-Zr 合金などはその一例である⁽³⁾、こうした合金開発はその組成選択や組織を巧みに制御しなければならず、高度な知識とノウハウが必要となる。

このため、我々の研究グループでは、より系統的かつ定量化された低ヤング率を有する β 型 Ti 合金の設計指針の構築を目指し研究を行ってきた。本稿では筆者らの一連の研究のうち、β 型 Ti 合金単結晶の低ヤング率化に向けた設計指針構築から Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金単結晶インプラントの開発と積層造形法を用いた製造プロセス戦略についての概要に加えて、生体用ハイエントロピー合金に関する最近の研究結果について紹介する。

2. β 型 Ti 合金の低ヤング率化に向けた設計指針構築

低ヤング率を有する β 型 Ti 合金の設計にあたっては変位型の構造相転移を示す母相 (bcc 相) が特定の組成域にて相安定性の低下を示し、これに起因した弾性スティフネス定数の軟化が発現することに注目しつつ、さらに単結晶化することで特定方位において大きなヤング率の低減が発現すると着想し、本研究を進めた。

まず、種々の β 型 Ti 合金における相安定性に起因した弾性スティフネス定数を一定の変数にて系統的に記述するため、1 原子あたりの価電子数 (= e/a) を変数として選択し、すでに報告されている種々の β 型 Ti 合金単結晶における弾性スティフネス定数を整理したところ (図 1)、室温での単結晶体における弾性スティフネス定数と異方性因子は添加元素によらず、統一的に記述できることを見出した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。ここで注目すべきは、図 1 に示すように弾性スティフネス定数 C' ($\{110\}$ 面における $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方位へのシアーに対応) は e/a の減少にともない軟化し、その一方で弾性スティフネス定数 C_{44} は e/a に対して大きな変化を示さないことである。 C' の軟化は式 (1) より $\langle 001 \rangle$ 方位へのヤング率 (E_{001}) の低減をもたらす。

$$E_{001} = \frac{9}{1/B + 3/C'} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (1)$$

式 (1) 中において C_{11} , C_{12} は立方晶系において独立な弾性スティフネス定数であり、 B は体積弾性率を示す。加えて、図 1(a) に示されるように非熱的 ω が析出すると C' の軟化を阻害し、β 相単相におけるスティフネス定数の e/a 依存性曲線からは外れ、増加する。すなわち、 e/a の減少と ω 相抑制の 2 条件を満たすことで、 C' の低下に代表される格子軟化を示す β 相を出現させ、このことが $\langle 001 \rangle$ 方位に低ヤング率を示す β 型 Ti 合金単結晶の設計を可能とする⁽⁵⁾。この設計指針に基づくと、 e/a が 4.10 と低く、室温にて ω 相が抑制

* 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻；1) 助教 2) 准教授 3) 教授 (〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

** 現 新居浜工業高等専門学校環境材料工学科；准教授 (〒792-8580 新居浜市八雲町 7-1)

Design of the Next Generation Metallic Biomaterials; Mitsuharu Todai**, Takuya Ishimoto*, Aira Matsugaki*, Takayoshi Nakano* (*Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. **Department of Environmental Materials Engineering, Niihama Institute of Technology, Niihama College, Niihama)

Keywords: biomaterials, Be-ta Ti alloys, single crystal, additive manufacturing (AM), high entropy alloys (HEA)

2017年 7月12日受理 [doi:10.2320/materia.56.584]

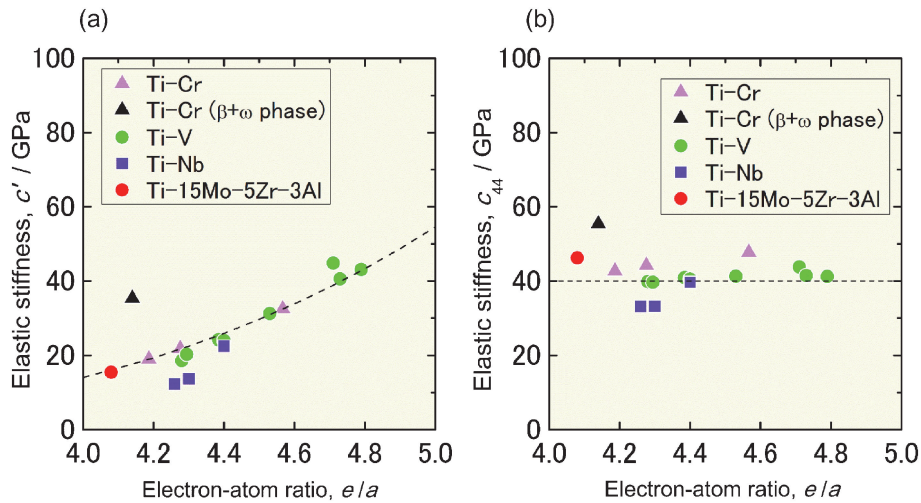


図1 種々のβ型Ti合金単結晶が有する弾性スティフネス定数の e/a 依存性⁽⁴⁾⁽⁵⁾。記載している各合金の組成はTi-(7~28.5 at%)Cr, Ti-(28~79 at%)V, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(mass%), Ti-30 at%Nb, Ti-40 at%Nb。(オンラインカラー)

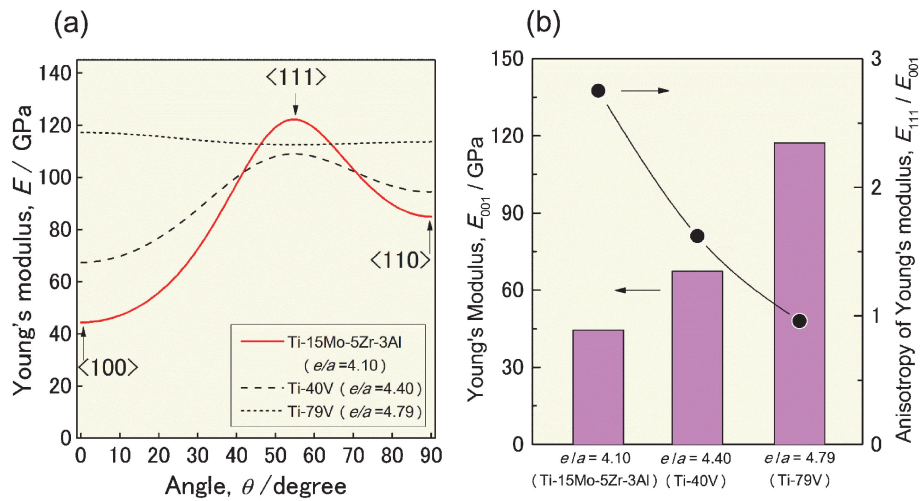


図2 e/a が異なるβ型Ti合金単結晶が示す(a)ヤング率の方位依存性⁽⁵⁾, (b) E_{001} およびヤング率の異方性。(オンラインカラー)

され、さらにISOによりすでに認証を受けているTi-15Mo-5Zr-3Al合金は、生体材料として、単結晶体における<001>方位へのヤング率低減が期待できる。そこで、本合金単結晶を浮遊帯溶融法(Floating Zone method; FZ法)にて育成速度2.5 mm/hにて育成した。育成した単結晶中には非熱的 ω の析出が皆無であることを透過型電子顕微鏡観察により確認した後、弾性スティフネス定数を測定した。その結果を先に示した図1にプロットすると、上述の予想通り、 C' の軟化が確認でき、このことが e/a の低いβ型Ti合金において強いヤング率の異方性を発現させるとともに、式(1)より E_{001} が44.4 GPaまで低減することが明らかとなった(図2)。ここで E_{001} と式(2)に示すHill近似⁽⁶⁾によって予測される多結晶体におけるヤング率 E_H との比 E_{001}/E_H は約0.5であり、このことから単結晶化によって多結晶体のヤング率から約50%もその値を低減させることに成功したといえる。

$$E_H = \frac{1}{2} \left\{ \frac{9}{1/B + 15/(2C' + 3C_{44})} + \frac{5}{5/(9B) + 2/(3C') + 1/C_{44}} \right\} \quad (2)$$

ここで、式(2)において C_{44} , C' はそれぞれ弾性スティフネス定数を、 B は体積弾性率を示している。

3. 単結晶ポーンプレートの開発

前節の結果より、2条件からなる合金設計指針に基づいて、すでにISOにより認証を受けているβ型Ti合金であるTi-15Mo-5Zr-3Al(mass%)合金を用いて<001>方位のヤング率を生体骨程度まで低減させることに成功した。このことは、Ti-15Mo-5Zr-3Al合金単結晶における<001>方位を選択的に骨の荷重軸方向に合致させることで、応力遮蔽を抑制可能な低ヤング率インプラントの開発を可能とすることを意味している。単結晶ポーンプレートは荷重軸方向である長手方向に最も低ヤング率となる<001>方位が合致するよう設計

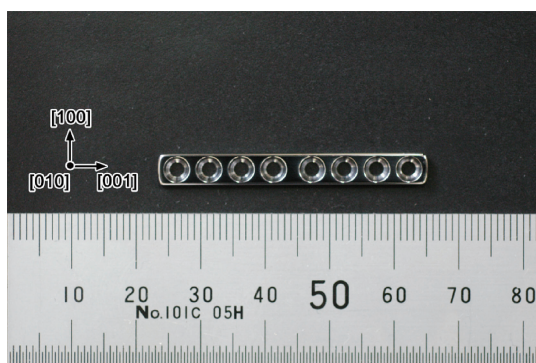


図3 Ti-15Mo-5Zr-3Al合金を用いた単結晶インプラントの外観⁽⁷⁾。(オンラインカラー)

する必要があるため、あらかじめ{001}面を切り出した単結晶シードに種付けすることで成長方位が<001>方位となる直径約15 mm、長さ約180 mmの単結晶を育成した。単結晶育成前後における余分な酸素の混入は0.01 mass%以下に収まっており、かつ合金組成の変化が最も変動したAlでさえ0.2 mass%にとどまることを確認し、育成前後における酸素混入と組成変動を最小限にとどまることを確認した。非熱的 ω の抑制を透過型電子顕微鏡にて確認し、以上より成長方位が<001>方位かつ、単結晶ボンプレートの切り出しが可能である単結晶の作製に成功した。その後、背面ラウエ法による結晶方位同定後、低ヤング率を示す<001>方位を長手方向とするような板材を3軸ゴニオメータと放電加工機を用いて切り出し、さらにこの板材に穴あけ加工した後、残留歪の除去のため、試料全面にて研磨を施し、図3に示すような長さ42 mm、幅5 mm、厚さ1.2 mm、 $\phi=2.2$ mmのスクリュウ孔を8つ備えた単結晶ボンプレートの作製に成功した⁽⁷⁾。この低ヤング率ボンプレートの有用性については現在調査している。

4. AMを利用した次世代構造材料の設計

前節の通りFZ法を用いての単結晶インプラントの開発には成功した。次の課題は単結晶育成時のコストを削減することやボンプレートに複雑な形状の付与、すなわちカスタムメイド化が挙げられる。FZ法によって方位制御した β 型Ti合金単結晶の育成や単結晶の加工には高度な技術が必要であり、このことを解決するため、レーザー積層造形法(Selected laser melting; SLM)を用いた β 型Ti合金の結晶配向化制御に取り組むこととした。

金属粉末を用いた金属積層造形法(Additive manufacturing; AM)は近年急速に注目を集めており、とりわけ、カスタムインプラントへの応用を目指したCo-Cr合金、Ti合金と難加工耐熱材料であるNi基超合金、TiAl金属間化合物などについての研究が盛んに行われている。図4に示すように積層造形法は所望の形状の3次元CADデータを作成し、そのデータをスライスした2次元データに加工する。このデータをもとに、ベースプレート上に原料粉末の散布と、レーザーや電子ビームによる熱源を用いて2次元スライスデータ

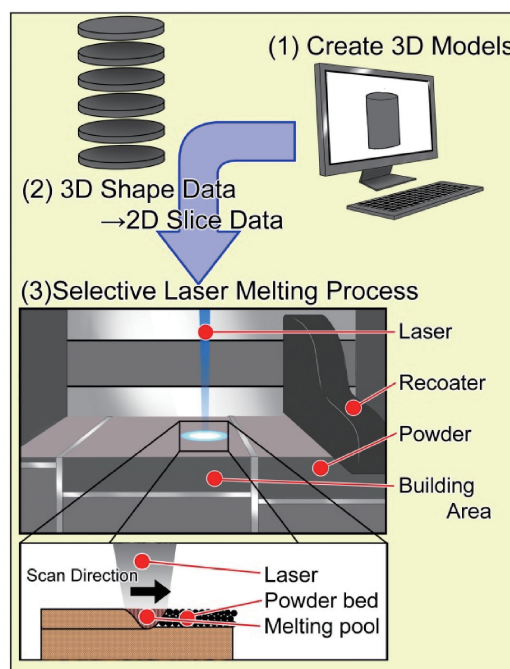


図4 レーザ積層造形法における各工程の模式図。(オンラインカラー)

の形状に対応した箇所の粉末を溶融および凝固させる工程を交互に繰り返すことで、三次元の造形体を得る新規プロセスである。このプロセスはこれまでの切削等のプロセスでは実現できなかった複雑形状を難加工材料でも可能とすることから注目を集めている。しかしながら、筆者らの研究グループでは形状付与のみにとどまらず、積層造形時における局所的溶融や熱流方向を利用して、内部組織までも制御し、金属積層造形法ならではの形状と材質の同時制御を、多種多様な材料⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾において俯瞰的に設計する新たな学理構築を目指している。例えば航空機タービンブレード用のTiAl金属間化合物に関して電子ビーム積層造形法を用い、形状の付与と金属積層造形法特有の局所的熱処理によるDuplex組織と γ バンドが交互に並んだ特異層状組織の形成を見出し、この特異組織の異方性を利用することで2%以上の室温延性の改善に成功している(図5)⁽¹¹⁾。

生体材料は製品個々で求められる形状は異なり、個体や埋入部に合わせて最適な形状を素早く生産することが求められる。このため積層造形プロセスは、複雑形状を有するカスタマイズされた少量多品種のインプラントを迅速に製造可能であるため、Ti合金を対象として多くの研究および開発がなされている。金属積層造形法を用いて、合金造形体を作製する場合、合金化した原料粉末をあらかじめ準備しなければならず、このことが自由に組成を選択して合金造形体を作製することを困難にする一要因となっている。ここでもし、純金属粉末から所望の合金組成になるよう混合粉末を作製し、造形時に合金化も同時に達成できたならば、選択できる組成が飛躍的に拡大すると考えられる。このことはすなわち、第2節で述べたように β 型Ti合金における e/a を自在に変化できることを意味している。加えて、結晶集合組織を制御し、低ヤング率が発現する<001>方位を荷重軸に合致するように

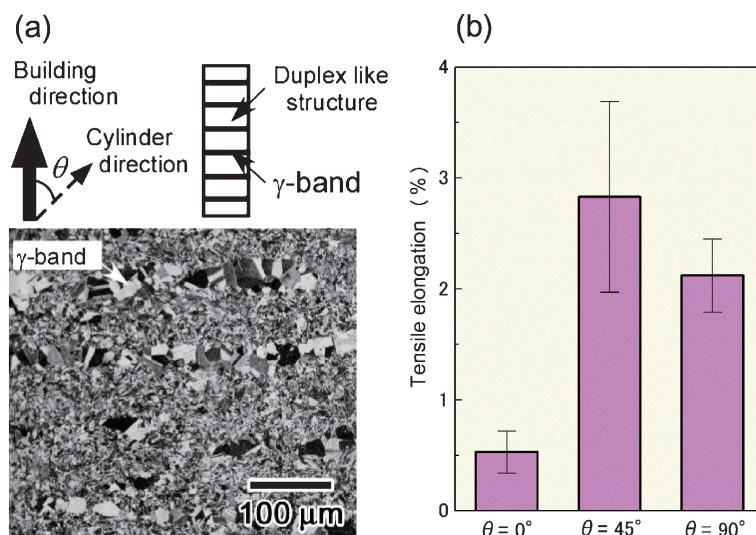


図5 EBMにより得られたTiAl金属間化合物で観察された(a) γ バンド、(b)室温延性の γ バンド方位依存性⁽¹¹⁾。(オンラインカラー)

設計することで、単結晶インプラントに匹敵する低ヤング率を示すカスタムインプラントの設計が可能となる。そこで現在純Tiと各種 β 安定化元素の純金属粉末の混合粉ならびにレーザ積層造形法を用いて結晶配向化Ti合金造形体の作製に挑戦している。現時点において混合粉からの造形体作製に成功しており、合金化、形状付与ならびに結晶配向の制御の可能性までもが示唆されている。今後は、融点、平衡分配係数、投入エネルギー密度、冷却速度などの熱力学的諸量や造形パラメータが溶融現象に与える影響について解明することを目指して研究を進める予定である。

5. 次世代生体用金属材料としてのハイエントロピー合金の設計

以上のように ω 相抑制と価電子濃度制御による低ヤング率 β 型Ti合金の設計とこれを用いた単結晶インプラントの開発、さらにSLMと純金属混合粉を用いた β 型Ti合金造形体の作製と結晶配向化制御を行ってきた。これに加えて、ごく最近ではさらなる高強度・高延性を有したインプラント用構造材料を可能とする生体用ハイエントロピー合金の開発を行っている。このことについて最後に少し触れる。ハイエントロピー合金(High Entropy Alloy; HEA)は、一般に⁽¹²⁾⁽¹³⁾,

- (1) 構成元素が5成分以上の多成分合金
- (2) ほぼ等原子組成比である
- (3) 単相固溶体を形成する合金

とされており、従来の合金とは異なる高強度、高延性ならびに高耐食性を示すことが報告されており、次世代高温構造材料として大きな注目を集めている。筆者らの研究グループでは、ハイエントロピー合金が示す上述の特性が生体材料としても利用可能ではないかと着想し、これまでになかった力学的高機能を示すインプラント用構造材料としての可能性を模索することとした。

ハイエントロピー合金の系統的な合金設計は様々な手法が

提案されているが⁽¹²⁾⁽¹³⁾、多成分系合金の固溶体形成を高い精度で予測できる手法は未だ提唱されていない。このことはハイエントロピー合金に関する研究が新しい分野であり、報告例が十分でないことやこれまでの合金設計論が多成分合金を想定しておらず既存手法の適用が難しいことなどに起因する。こうした中、実際の実験結果を統計的に整理・データベース化し、半経験的に固溶体が形成されやすい傾向にある合金系が有するパラメータを見出し、このことからハイエントロピー合金を設計するパラメータ法が提案されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。これまで多くのパラメータが提唱されているが、本研究では、(1)混合のエントロピー、 ΔS_{mix} 、(2)混合のエントタルピー、 ΔH_{mix} 、(3)構成元素の原子半径比を表すデルタパラメーター、 δ 、(4) ΔS_{mix} と ΔH_{mix} をともに含む無次元パラメータであるオメガパラメーター、 Ω 、(5)価電子の総数 e と総原子数 a の比からなる e/a を改良したVEC(Valence Electron Concentration)値、さらに(6)構成元素の生体毒性を指標として、bcc系生体用ハイエントロピー合金の設計を試みた⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。パラメータ法より、等原子組成TiNbTaZrMo合金にて良好な生体適合性を有したハイエントロピー合金(Bio high entropy alloy)が得られると予想されたため⁽¹⁴⁾、本合金を真空アーク溶解法にて溶製し、その相構成、力学特性ならびに生体適合性について調査した。その結果を図6に示す。図6(a)にTiNbTaZrMo合金のas-cast材および1000°C、168時間熱処理材におけるXRD測定の結果を示す。いずれの試料においても、●で示すbcc相(主相)と○で示すbcc相(マイナー相)として指数付けが可能であり、それ以外の相に対応する回折ピークの存在は現れなかった。微細組織観察より、as-cast材では、ハイエントロピー合金に特有の等軸デンドライト組織の発達が確認でき、熱処理材では等軸デンドライトの粗大化が観察された。これらの結果に加えて、デンドライトおよびデンドライト樹間相EPMA-WDS分析の結果を比較することで、bcc主相はTa, Mo, Nbが濃化したデンドライト相、bccマイナー相はTiとZrが濃化したデンドライト樹間相に対応することを確認した。本合金の降伏強

