レーザー積層造形法を用いて作製した Ti/Zr および TNTZ/Zr 複合材の開発

東北大学金研	○蘇亜拉図、	新家光雄、	成田健吾、	謝国強、	仲井正昭
阪産技研	中本貴之、	木村貴広			
東北大院工	野村直之				
東京医歯大	塙 隆夫				

## Development of Ti/Zr and TNTZ/Zr composite materials fabricated by selective laser melting by OSUYALATU, Mitsuo NIINOMI, Kengo NARITA, Guoqiang XIE, Masaaki NAKAI, Takayuki NAKAMOTO, Takahiro KIMURA, Naoyuki NOMURA and Takao HANAWA

#### 1. 研究目的

TNTZ(Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr)合金は、低ヤング率を有し、骨プレート材としても期待されている。本合 金は、良好な強度-延性バランスを持ち、無毒性・非アレルギー性元素で構成されているため、骨親和 性にも優れている。しかし、骨親和性が優れる骨プレート材は新生骨組織と強固に結合し、抜去時に再 骨折の恐れがある。このため、TNTZ 合金を抜去可能な骨プレートに応用する際に、骨形成を抑制する 表面を付与する必要がある。そこで、生体不活性な金属であり、リン酸カルシウムの形成を抑制する Zr に着目し、TNTZ 合金製骨プレートの表面に Zr を合金化することで抜去時の骨折リスクを減らせると考 えた。また、Ti 製骨プレートは、良好な臨床実績を示す一方、低い耐摩耗性を示すことが報告されてい る。そこで、Ti 製骨プレートの表面を Zr と合金化し、耐摩耗性の向上を目指した。本研究では、積層 造形法により、積層パラメータを変化させて、TNTZ 合金および Ti 製骨プレート表面に Zr リッチ層を 形成させ、その場合のミクロ組織および硬さを調査し、それらに及ぼす積層パラメータの影響等を調べ た。

#### 2. 研究方法

市販 Ti 製骨プレート、鍛造・圧延した TNTZ 合金製骨プレートおよび金属 Zr 粉末(粉末粒径 32 m 以下)を準備した。この金属 Zr 粉末をレーザー積層造型装置(Eosint M280 xtended)に供し、積層厚さを 50 mに設定し、Ar 雰囲気中で上記各骨プレート表面に積層造形を行った。レーザー出力は 280W, 340 W とし、スキャンピッチを 0.1 mm、0.12 mm、0.14 mm に変化させ、 スキャン速度を 1200mm s<sup>-1</sup>および 1250mm s<sup>-1</sup>とした。造形後、各試料の断面組織につき、光学顕微鏡 (OM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) および SEM 付属の電子後方散乱回折装置 (EBSD) により観察し、SEM 付属の電子線マイクロアナラ イザー (EPMA) により組成分析を行った。ビッカース硬さは、ナノインデンテーション法により評価 した。

### 3. 研究成果

Ti および TNTZ 合金製骨プレート共に、レーザー積層造形により条件によって表面形状が異なるものの緻密な表面改質層の形成が可能であった(Fig.1)。SEM 像でもレーザー走査痕が重なり緻密な層ができていることが分かった(Fig.2)。高倍率 SEM 像ではこのレーザー走査痕が Ti/Zr 複合材においてマルテンサイト組織(Fig.2a)から構成され、TNTZ/Zr 複合材においてセル状組織(Fig.2b)から構成されて いる。Ti/Zr 複合材のレーザー痕に対して横断面および縦断面の OM 写真では出力 280W と 340W を 比較するとレーザー溶融プールの深さが大きく異なった。積層厚みはスキャンピッチとレーザー溶融プールの幅および深さに応じて変えるため、出力が積層厚みに対して重要なパラメータであることが分かった。TNTZ/Zr 複合材では出力を 280W と一定にし、走査ピッチを変えた場合、走査ピッチ 0.14mm には走査痕が重ならず、0.12mm では走査痕が重なり始め、0.10mm では積層厚みを超える部分でも走 査痕が重なっているため、出力 280W ではスキャンピッチ 0.10mm は最適条件であることが分かった。出力を 340W 場合、ピッチは 0.12mm 場合が最適であり、ピッチを 0.10mm に変化させると投入され る熱エネルギーが高すぎたため、表面に段差が生じやすくなることが分かった。走査痕の横断面を EPMA により組成マップを調べた結果(Fig.3 と Fig.4)、Ti/Zr および TNTZ/Zr 条件合金プレートで

は、一層のみの造形ではZrが基材と合金化が生じ純Zr層を形成させることができなかった。その場合、 積層表面付近では、Zr濃度が高くなり、皮膜中に溶解偏析が生じていることが分かった。逆に、Ti濃 度は表面へ近くなるほど減少し、Zr濃度およびTi濃度の結果を照らし合わせた結果、Ti濃度が低いと ころにZr濃度が増加していることから、TiをZrが置き換えていることが分かった。TNTZ/Zr複合材 ではNbはTiと同様なところに存在し、Taは緩やかに偏析していた。また、TNTZ/Zr複合材でも表面 付近ではZr濃度が増加していた。したがって、積層を繰り返すたびにZrの濃度が増加すると考えられ る。Ti製骨プレートでは、ZrとTiとの合金化によるマルテンサイト組織の形成が確認され、その領域 の硬さは、基材より著しく上昇した。一方、TNTZ/Zr複合材では硬さが少し上昇した。これはTNTZ/Zr 複合材の相構成において変化を伴わず、ほぼBCCであり、レーザー照射により再結晶化し結晶粒径 が表面付近で微細になっていることから硬さが少し上昇したと考えられる。本研究により、生体用金 属材料において、SLM法を用いた表面改質方法は付加価値・機能性インプラントデバイスに応用でき ることを示唆した。

TNTZ/Zr composite

(5)

.....

(2)

esta Establità



Power:(W) Scan speed:(mm s<sup>-1</sup>) Scan spacing :(mm )

(a) W:280, V:1200, P:0.14 (b) W:340, V:1250, P:0.14

W:280, V:1200, (1) P:0.14, (2) P:0.12, (3) P:0.1 W:340, V:1250, (4) P:0.14, (5) P:0.12, (6) P:0.1

Fig.1 Images of Ti/Zr and TNTZ/Zr composite



Fig.2 SEM Images of Ti/Zr and TNTZ/Zr composite,(a) W:280, V:1200, P:0.14, and (b) W:280, V:1200, P:0.14,(aø) and (bø) high magnification image of (a) and (b)



Fig.3 EPMA element maps on the cross section of Ti/Zr composite



# 4. 参考文献

 R.Kondo, R.Shimizu, N.Nomura, H.Doi, Suyalatu, Y.Tsutsumi, K.Mitsuishi, M.Shimojo, K.Noda, T.Hanawa. Effect of cold rolling on the magnetic susceptibility of Zr-14Nb alloy. Acta Biomaterialia, 9, 5795-5801, 2013.
A.Takaichi, Suyalatu, T.Nakamoto, N.Joko, N.Nomura, Y.Tsutsumi, S.Migita, H.Doi, S.Kurosu, A.Chiba, N.Wakabayashi, Y.Igarashi, T.Hanawa. Microstructures and mechanical properties of Co-29Cr-6Mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 21, 67-76, 2013.