

平成24年度～平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高度医療デバイス用レアメタルフリー高強度チタン粉末焼結材の製造技術開発」

研究開発成果等報告書

平成27年3月

委託者 中国経済産業局

委託先 上田ブレーキ株式会社

目次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究の背景・研究目的及び目標

| | |
|------------------|---|
| 1-1-1 研究開発の背景 | 3 |
| 1-1-2 高度化指針 | 3 |
| 1-1-3 研究目的とシーズ技術 | 4 |
| 1-1-4 研究目標とテーマ | 5 |

第2章 本論

| | |
|----------------|----|
| 2-1 H24年度の研究成果 | 8 |
| 2-2 H25年度の研究成果 | 10 |
| 2-3 H26年度の研究成果 | 14 |

| | |
|--------|----|
| 第3章 総括 | 16 |
|--------|----|

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

カテーテル・ステント(図1)等に代表される高度医療デバイス素材に求められる付加価値として、構成材料によるアレルギー反応の抑制(生体親和性)や、人体への低浸襲性(特に乳幼児や高齢者)が強く求められている。

従来のステンレス系素材には強度向上の為にニッケルやバナジウム等の元素が含有されているが、これらの元素はアレルギー反応を引き起こす一因となっている。また、血管の細い乳幼児や高齢者においては、人体への低浸襲性の観点からデバイス自体の小型化が望まれ、このために、構成材であるワイヤ線(以下「線材」)の細径化が必要となる。

特にステントにおいては半永久的に人体内に残留させて使用する器具であり、繰り返しの変形がかり易く、単に線材を細径化するだけではデバイス自体の寿命を縮めることになるため、細径化と高強度化を同時に満足させる素材が求められる。具体的には、現行ステント線材の線径0.65mmを0.5mm以下にすることが臨床医師の強い要望である。

また、価格変動が激しく、材料供給不安が懸念されるレアメタルを用いないことも重要となる。

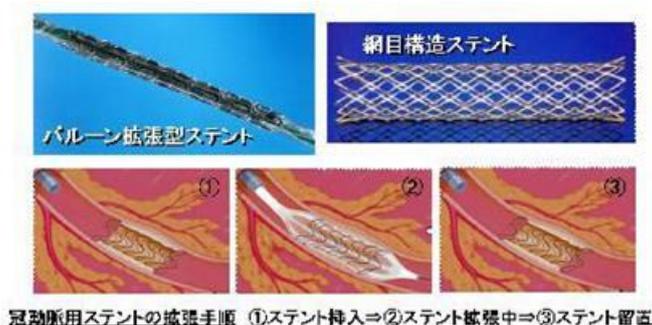


図1 ステント外観と使用方法

1-1-2 高度化指針(提案書より抜粋)

(六) 粉末冶金に係る技術に関する事項

1. 粉末冶金に係る技術において達成すべき高度化目標

(3) 川下分野横断的な共通の事項

① 川下製造業者等の共通の課題及びニーズ

ア. 高機能化: 狭心症・脳梗塞に関する最近の治療では、患者への肉体負担軽減のため、金属ワイヤ(以下「線材」)を編んで形成したステントを血管内に挿入してオペを行う非開心式手術が主である。その際に用いるカテーテルやガイドワイヤなどの医療デバイスの細径化は、低侵襲性の点で重要課題であり、その実現には、デバイスを構成する線材の強度・延性の向上が必要となる。また、現行のステンレス鋼を用いた医療デバイスでは、強度向上のための添加元素であるクロムやニッケルの使用が必須であるが、金属アレルギー性の点から問題がある。

オ. 低コスト化: 従来のチタン合金の高強度化には、ニオブやバナジウムなどのレアメタルの多量添加による方策が主に検討されているが、我が国の元素戦略「レアメタルフリー化」に反している。

1-1-3 研究目的とシーズ技術

従来の医療デバイス用ワイヤ素材における、下記課題を克服したシーズ技術に基づく新規素材の機能を高め、歩留まりの向上、及び製造工程の自動化により廉価に製造出来るよう、生産技術を確認する。

◆従来材の課題

- ① 強度・延性の不足 : デバイスを構成する金属製ワイヤーの破断防止
- ② ワイヤーの更なる細径化 : 患者への肉体的負担軽減とオペ時の操作性向上
- ③ アレルギー反応の抑制 : ニッケルやバナジウム等の特定金属元素によるアレルギー症状の排除
- ④ レアメタルフリー化 : 価格変動・高騰や、素材の供給不安を招くレアメタルの完全排除

◆シーズ技術：大阪大学接合科学研究所（特願 2010-192934）

生体親和性に富む純チタン材をベースに、鉄鋼の数十倍の強度を持つCNT（カーボンナノチューブ：炭素同素体）を含有させることで、細径化と高強度化・及び生体親和性を満足させる素材（CNT強化チタン）を創製。

<特徴1>

母材となるチタン中にCNTを均一に分散させる事が望まれるが、溶解法を用いず、予めCNTを被覆（※1）させたチタン粉末を焼結することで解決している。

<特徴2>

焼結後の素材はφ42mmのビレット状からφ7mmの棒状に押出加工（塑性加工）させることで材料の密度を高め、より強度な素材が得られる。

実験ベースでは0.3wt%のCNTを純チタンに加えることで、910MPaの引張り強度が確認されている。この値はステンレス316L鋼（～600MPa）と比較して50%の強度向上となる。（図2：純チタン材は450MPa程度：φ7押出棒材における実験値）

※1：CNT被覆技術（図3参照）

チタンへのCNT被覆は、予めチタン粉末表面に0.05wt%のオイルを被覆させ、形成されたオイル層をバインダとしてCNTを付着させている。簡便であるが、画期的な技術である。

参考として、次頁図4にオイル被覆の有無によるCNT分散付着状態の差異をマクロ写真にて示す。

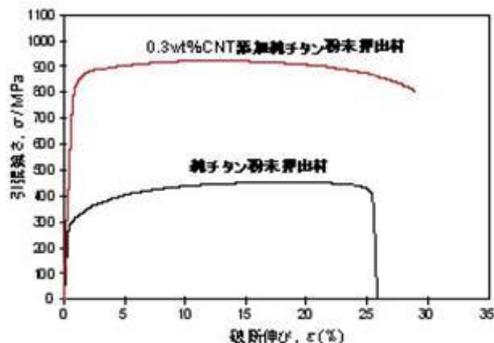


図2 CNT強化チタンの引張り強度

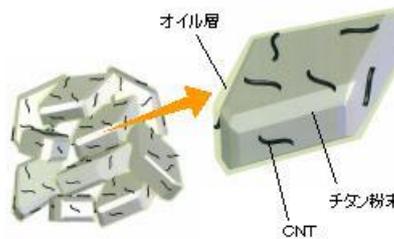


図3 CNT被覆チタン粉末の模式図



a) オイル被覆あり



b) オイル被覆なし

チタンへのオイル被覆が無い場合には、CNTが凝集し塊となって残留する。
混合時間を増やしてもこの状態は変わらない。

図4 オイル被覆の有無によるCNT分散付着状態の差異

CNTについて

CNT（カーボンナノチューブ）は筒状の炭素同素体で、一般的に直径が0.4～50nm（n：ナノは1/1000000mm）のものをさす。

本事業にて使用するCNTは、直径が150nmと一般的なCNTに比較してサイズが大きいものを用いている。

※本事業にて得られるCNT強化チタン素材はφ7mm×1mの棒状素材で、素材の細線加工、及びステント加工は川下業者の範疇となる

1-1-4 研究目標とテーマ, 達成状況

7頁に原材料からCNT強化チタン素材（棒材）が出来るまでの工程と各テーマ・達成次期を図解した資料を示す。

研究目標

ア、製品の高機能化の実現に向けた粉末冶金技術の高度化

カ、グローバル競争に対応する成形及び焼結技術の向上によるコスト低減

広範囲での利用が見込まれる高度医療デバイスに適用可能な完全レアメタルフリーの廉価・高強靱性チタン焼結材を開発する。具体的には、強度特性を支配する「チタン粉末表面へのCNT均一被覆法のスケールアップ・自動化技術開発」と、素材歩留り向上を目指した「連続押出加工技術開発」を行う。

上記の目的を達成するための高度化目標（テーマ）は、以下の通りである。

高度化目標

H24年度～

【テーマ1】 混合ミキサーを用いたチタン粉末表面へのCNT均一被覆プロセスの自動化

【1-1】 粉末表面のCNT付着量とオイル添加量の相関解析と混合条件の適正化

【1-2】 原料投入－CNT被覆－複合粉末排出の連続自動化工程の確立

目標値：①混合ミキサーを用いて作製するCNT被覆チタン粉末の原料歩留り；98%以上【H24達成】

目標値：②CNT付着量の管理幅；目標値に対して±5%以内【H24達成】

H25年度～

【テーマ2】 連続式横型押出加工装置の設計・開発（材料歩留り向上に資する生産システムの確立）

目標値：③CNT被覆チタン押出材の歩留まり；80%以上【H25達成】

【補足】

後述、「圧粉限界」の理由による、長尺ビレット（圧粉体）の成形が不可能なことから、φ41mm×t1.5mmの短尺ビレットを「加圧焼結」及び「熱間鍛造」の手法を用いて事前に連結し、見かけ上φ41mm×t4.5mm以上の長尺ビレットを製作、押出し加工することで、歩留り80%以上を達成している。（本図では短尺ビレット3段（3連結）にて押出加工したものを図示）

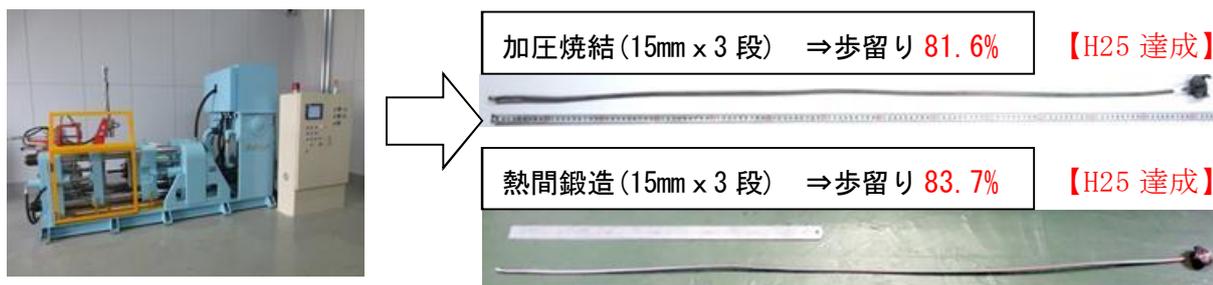


図5 連続式横型押出加工機と押出後のCNT被覆チタン棒材の外観

H26年度～

【テーマ3】 CNT被覆粉末を用いた高強度・高延性チタン焼結材の開発

【3-1】 CNT被覆チタン粉末の焼結条件の最適化

【3-2】 目標特性を達成するためのCNT添加量の適正範囲の設定

目標値：④開発チタン材の高強度・高延性；引張強さ1000MPa以上、破断伸び10～15%

【目標値を満足するチタン材作製の条件を確立】【H26達成】

◆引張強さの目標値設定根拠

現行のステント線径0.65mmに対し、目標を0.5mm以下とした場合、断面2次モーメントの変化とそれによる曲げ応力の低下を考慮すると、線材の強度を現行材の約1.5倍以上に向上する必要がある(990MPa以上)。また、後出p30に記す川下メーカーの要望から1000MPa以上を目標値に定めた。

◆純チタン粉末からチタン棒材ができるまでの工程

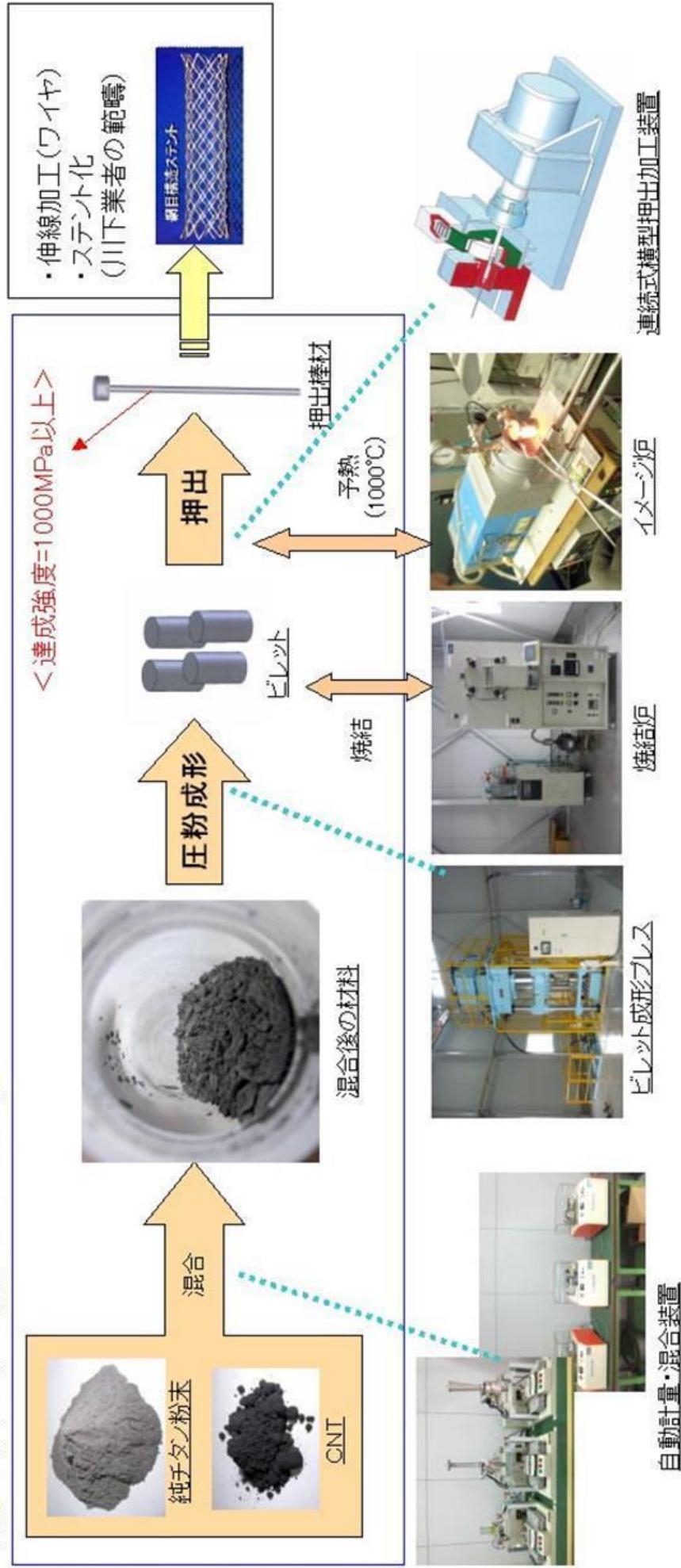


図6 純チタン粉末からチタン棒材が出来るまでの工程

第2章 本論

2-1 H24年度の研究成果

【テーマ1】 混合ミキサーを用いたチタン粉末表面へのCNT均一被覆プロセスの自動化

【1-1】 粉末表面のCNT付着量とオイル添加量の相関解析と混合条件の適正化

【1-2】 原料投入－CNT被覆－複合粉末排出の連続自動化工程の確立

目標値：①混合ミキサーを用いて作製するCNT被覆チタン粉末の原料歩留り；98%以上

目標値：②CNT付着量の管理幅；目標値に対して±5%以内

以下、【1-2】、【1-1】の順に成果を記す。

<成果【1-2】>原料投入－CNT被覆－複合粉末排出の連続自動化工程の確立

混合機の選定、及び自動計量装置の製作を実施し、チタン粉末表面へのCNT均一被覆行程（原材料混合行程）の自動化を可能にするシステムを構築した。

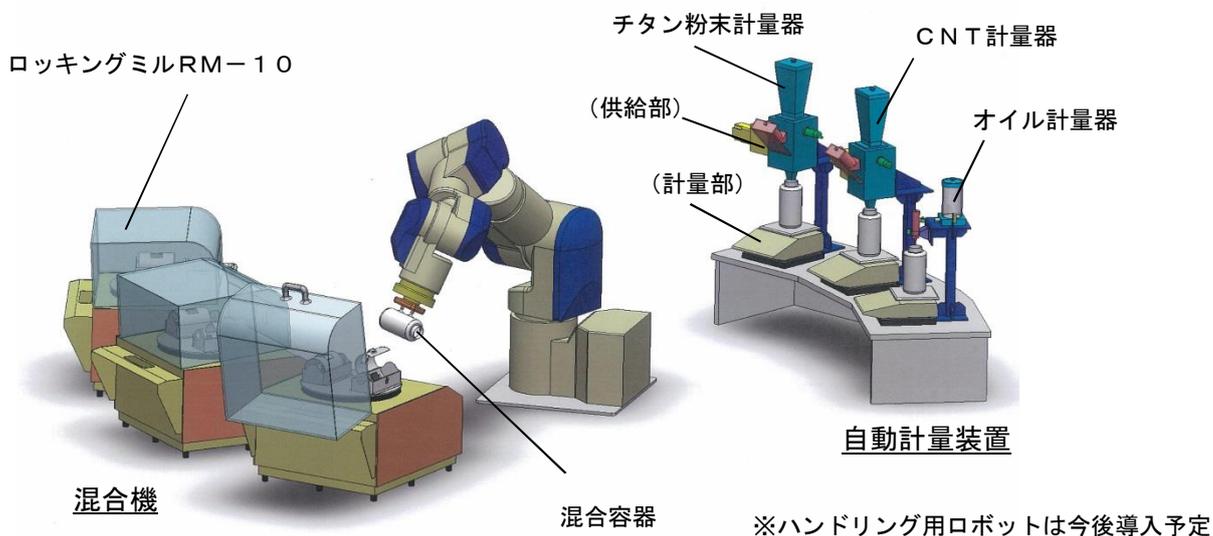


図7 連続自動化工程の模式図

混合機 ロッキングミル（型式：RM-10）：セイワ技研（広島県）製
材料を充填した容器ごと任意の周波数にて加振し混合する装置。

- ・ 積載重量：最大6kg／揺動（混合）周波数：最大67.5Hz
- ・ 混合容器：アイボーイ広口びん（ポリ製、市販品）容積500ml

自動計量装置 仕様設計：株式会社ユーテック
器機製作：タケモトデンキ株式会社
チタン計量器、CNT計量器、オイル計量器から成る。
各器機の計量精度を次項表1に示す。

表1 自動計量装置、各装置の計量精度

| 機器名 | 計量目標値(g) | 計量実測値(g) | | | 最大誤差 |
|--------|----------|----------|--------|--------|-------|
| | | 平均 | 最大 | 最小 | |
| チタン計量器 | 200 | 200.02 | 200.23 | 199.70 | 0.15% |
| CNT計量器 | 2.0 | 2.00 | 2.03 | 1.97 | 1.5% |
| オイル計量器 | 0.1 | 0.100 | 0.110 | 0.090 | 10% |

計測数:n=50回

<成果【1-1】> 粉末表面のCNT付着量とオイル添加量の相関解析と混合条件の適正化
前出混合機を用い、チタン粉末表面のCNT付着量とオイル添加量の相関解析、及び混合条件の最適値を得るため、下記①～④の時系列にて実験を行った。

- | | |
|-----------------------------------|----------|
| ① チタンへのオイル被覆に係る混合実験 | : 条件の最適化 |
| ② オイル被覆後チタン粉末の炭素量分析によるオイル分散度合いの測定 | : ①の数値化 |
| ③ チタンへのCNT被覆に係る混合実験、歩留まりの調査 | : 条件の最適化 |
| ④ CNT被覆後チタン粉末の電子顕微鏡によるCNT付着度合いの観察 | : 条件の最適化 |

この結果、下記混合条件の最適値を得られた。

《純チタンへのオイル及びCNT被覆の最適条件》

【オイル被覆】

ロッキングミル揺動周波数 67.5Hz
混合時間 6min

【CNT被覆】

ロッキングミル揺動周波数 67.5Hz
混合時間 45min以上
オイル添加量 0.05wt%以上 (0.1wt%まで良好である事を確認済)
歩留まり 99.7%以上

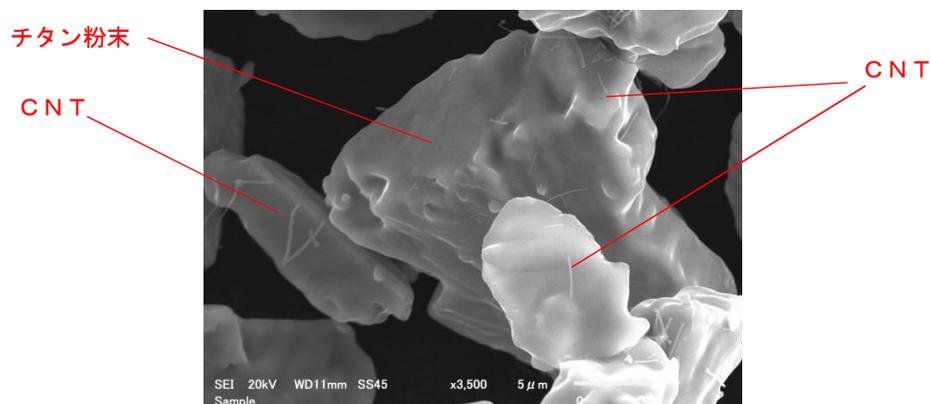


図8 オイル0.05wt%、67.5Hz、40min混合後のチタン粉末表面 (SEM画像)

2-2 H25年度の研究成果

【テーマ2】連続式横型押出加工装置の設計・開発（材料歩留り向上に資する生産システムの確立）

◆歩留り向上に関する成果

材料歩留り向上を達成するためには、チタンビレットを長尺化し、一回に押出す量を増やす必要があるが、圧粉限界(図9)の関係からビレット長さは比較的短い物しか製作できない。

そこで、本研究では接合長尺ビレット(図10)を考案し、目標値である歩留り80%を達成した。

上記の様に接合によるビレットの健全な長尺化が可能となった背景には、本研究にて考案した「加圧焼結」、または「熱間鍛造」の事前実施が大きく貢献している(次項図11)。

「加圧焼結」、「熱間鍛造」を事前には実施していない場合には、次項図12のような「接合不良」が発生する場合がある為、本工程は必須となる「革新技術」である。

圧粉限界 例) 直径D=φ41mm, 高さL=40mm (L/D=1)



図9 圧粉限界の例

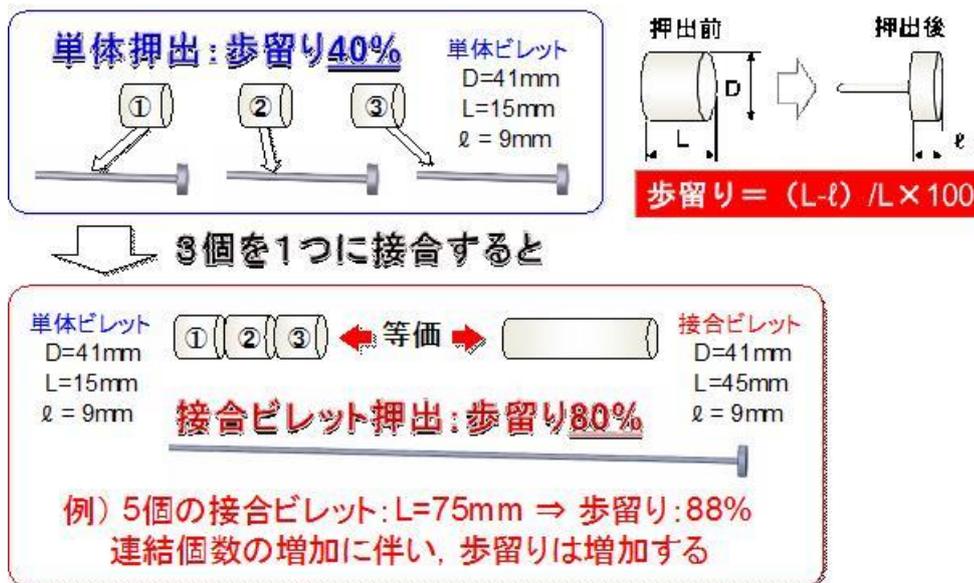


図10 接合長尺ビレットの概念と歩留り向上の理



図 1 1 製造工程における加圧焼結、及び熱間鍛造の実施時期



図 1 2 接合不良の例

「加圧焼結」、及び「熱間鍛造」方式により製作した接合長尺ビレットを用いてチタン棒材を押し出した場合の歩留まりを図 1 3 に示す。

尚、下記歩留まりは、 $L = 15\text{ mm} \times 3$ 個の接合長尺ビレットを用いた場合の歩留まりであり、接合個数を増やせば更に歩留まりは向上する。

また、「熱間鍛造」方式においては、鍛造効果によりビレットが緻密化されることで、金型への充填量が増加し、より歩留まりが向上する効果を得られたが、これは予定外の成果として挙げられる。

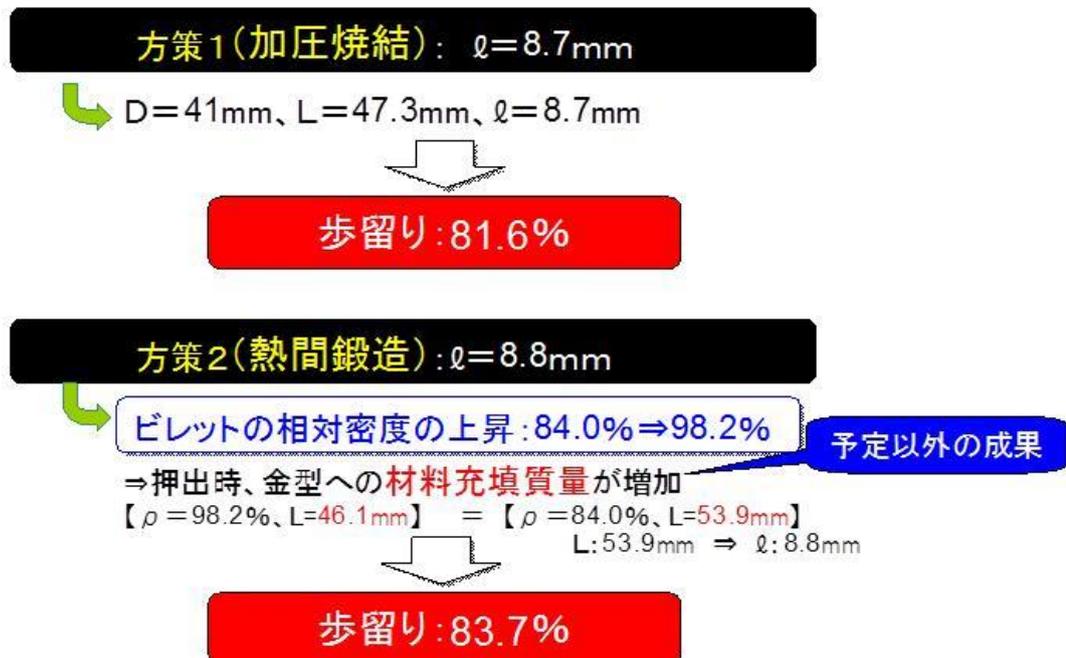


図 1 3 長尺接合ビレットの接合方式と歩留まりの達成度合い

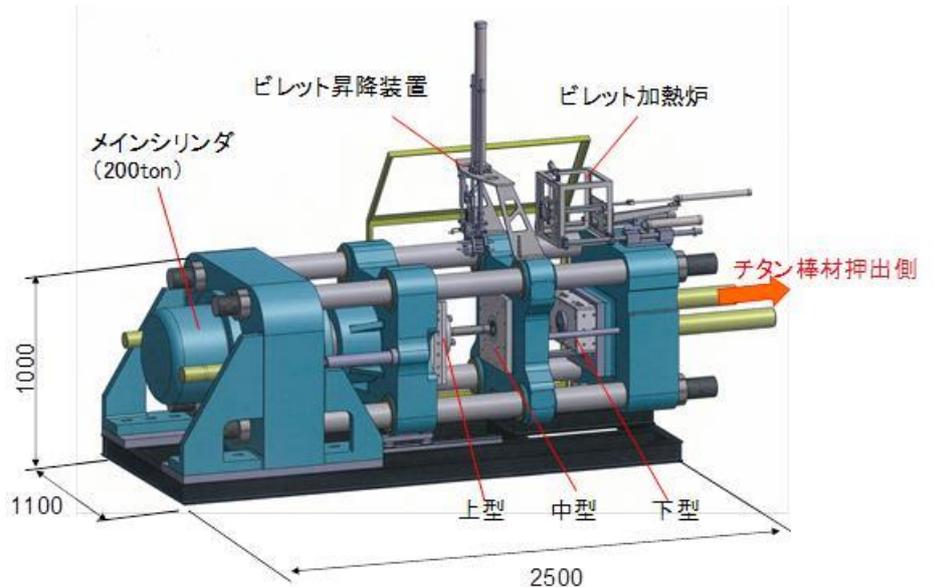
◆連続式横型押出加工装置（株）ユーテック

チタン棒材の押出に際して歩留まりを向上させる事は、棒材を長く押出す事と等価である。一般的に用いられる縦型の押出装置では、接地面（床面）方向に押出す事になるため、機械高さ以上の長さに棒材を押出すことが難しい。押出装置を横型にすることでより長尺の棒材を押出す事が可能となり、歩留まりは向上するが、汎用の押出装置は存在しないため、自社にて設計する必要がある。

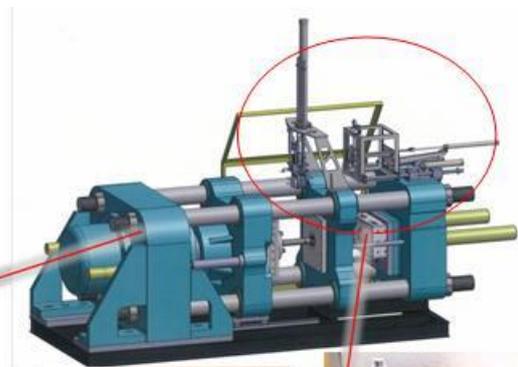
本事業にて設計した設計図、及び製作した横型押出加工装置の設置状態を図14に示す。

横型押出加工装置の構成

- ・ 横型プレス：荷重 200ton、
 - 押出速度 3~20mm/s
- ・ 押出用金型
- ・ ビレット昇降装置
- ・ ビレット加熱炉（筐体）
（加熱炉本体はフルテック（株）による設計・製作）



連続式横型押出加工装置設置状態 （岡山事業所内）



材料投入装置外観

図14 横型押出加工装置の設計図と設置状態（岡山事業所内）

◆ビレット加熱炉（フルテック（株））

チタン棒材を押し出す為の前段階として、原材料であるチタンビレットを高温で加熱し、軟化させる必要がある。生産性向上や、省エネルギー（省コスト）の観点から、加熱時間は可能な限り短時間であることが望ましい（高出力）。また、加熱炉は横型押し加工装置に組み付ける為、小型化が必須であるが、先の条件「高出力」とは相反する条件である。

加熱の方式は「高周波加熱」、及び「電熱線加熱」の2系統を模索したが、フルテック（株）の技術により、消費電力の少ない「電熱線加熱」方式での小型化を達成している。

下図15に製作した加熱炉の外観を、図16に加熱炉の昇温性能を示す。

【外寸】 300×300×280mm

【炉芯径】 ϕ 46mm

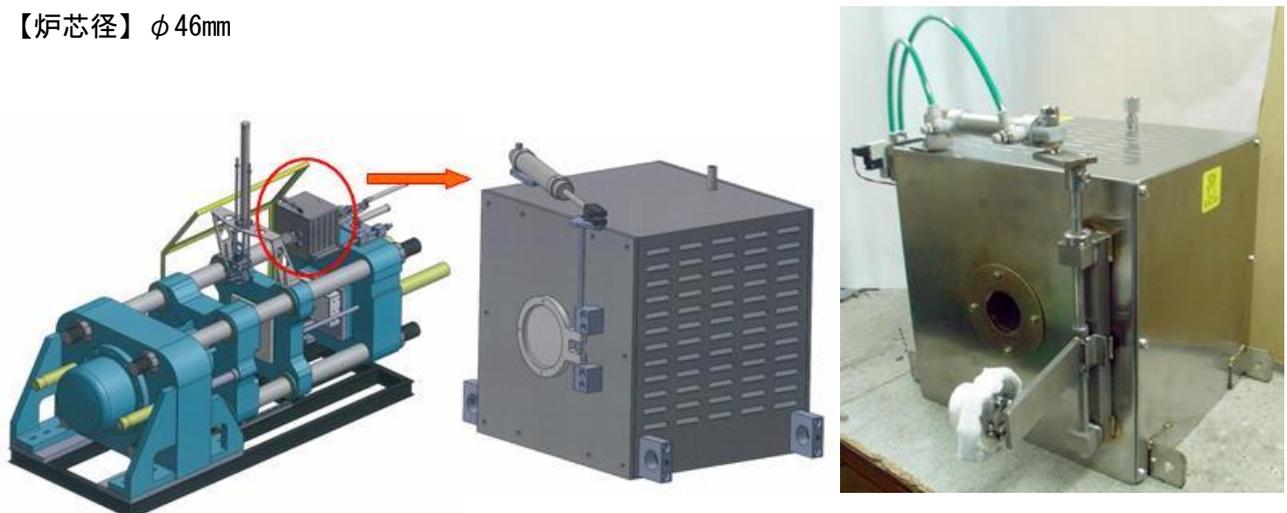


図15 ビレット加熱炉設計図と製作品外観

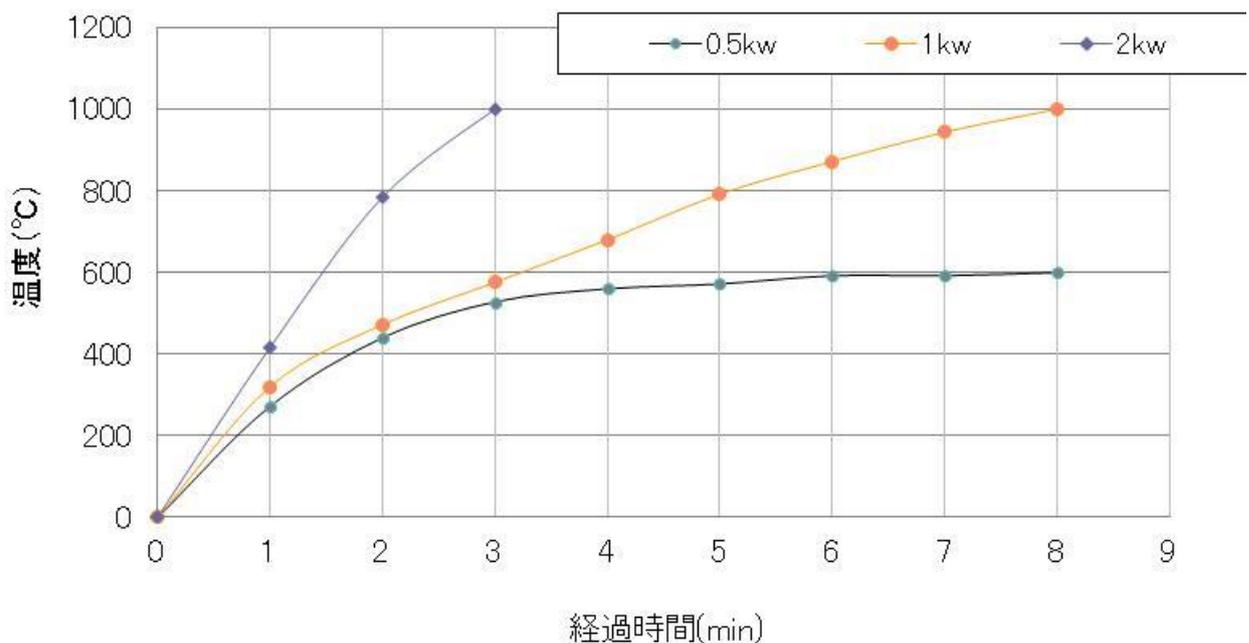


図16 ビレット加熱炉の昇温性能（入力電力と昇温時間の関係）

2-3 H26年度の研究成果

【テーマ3】CNT被覆粉末を用いた高強度・高延性チタン焼結材の開発

詳細は第2章に記載するが、各条件の適正值は大阪大学における実験室データとして、H25年度に下記の値を得ている。

- 【3-1】CNT被覆チタン粉末の焼結条件の最適化（焼結温度） : 800~900℃
- 【3-2】目標特性を達成するためのCNT添加量の適正範囲の設定 : 0.8~1.0%

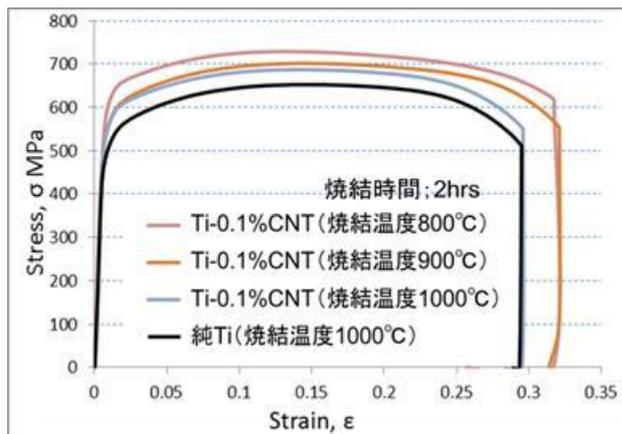


図17 機械的強度からみる焼結温度の適正条件

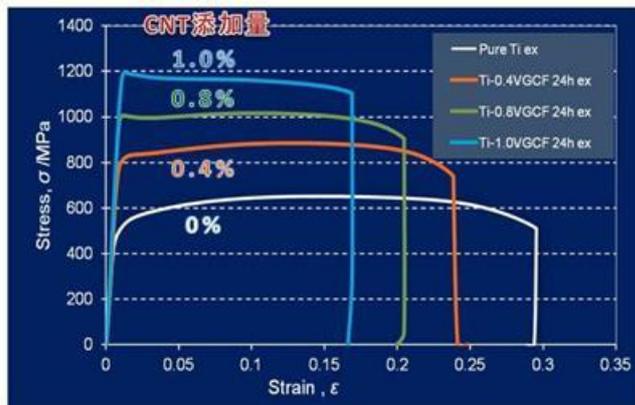


図18 機械的強度からみるCNT添加量の適正条件

大阪大学で得られた上記の結果を、連続式横型押出加工装置に展開し、量産時の性能安定化を図るべく、諸条件の適正範囲を決定する為の実験を実施し、下記条件を得た。

《引張強度 1000MPa 以上、破断伸び 10~15%を安定して量産できる加工条件の最適値》

- 【3-1】CNT被覆チタン粉末の焼結条件の最適化（焼結温度） : 800~900℃
- 【3-2】目標特性を達成するためのCNT添加量の適正範囲の設定 : 0.8~0.9%
- ・ビレット押出工程におけるビレットの押し速度 : 20.2mm/sec
- ・押出工程前段階でのビレット予熱温度 : 1000℃

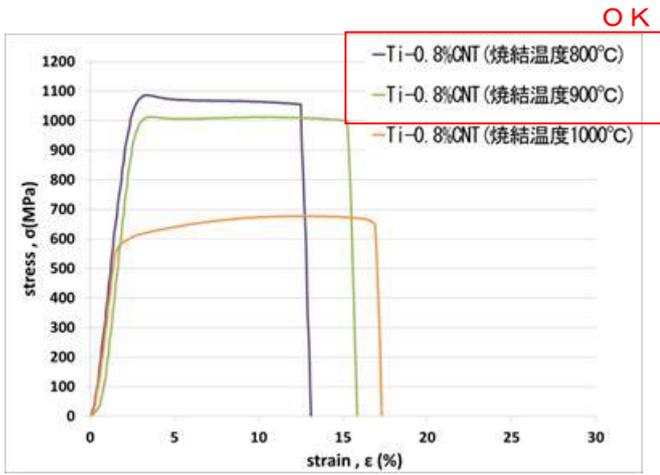


図 1 9 機械的強度からみる焼結温度の適正条件

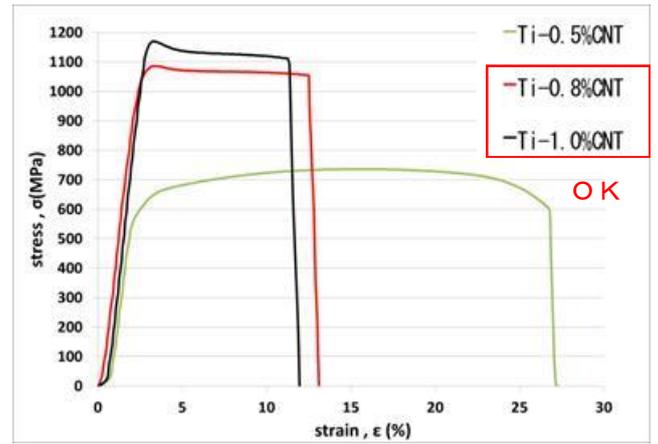


図 2 0 機械的強度からみる CNT 添加量の適正条件

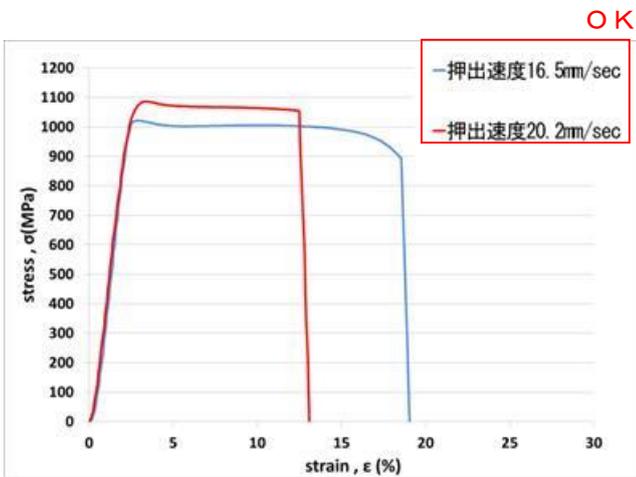


図 2 1 押出し速度の変更による機械的強度の差異



| 棒材長さ | 残留部厚み | 歩留り |
|---------|-------|--------|
| 約1100mm | 6.9mm | 84.67% |

OK

a) 予熱温度 1000°C棒材



| 棒材長さ | 残留部厚み | 歩留り |
|---------|-------|--------|
| 約1000mm | 9.4mm | 79.11% |

NG

b) 予熱温度 900°C棒材



| 棒材長さ | 残留部厚み | 歩留り |
|--------|--------|--------|
| 約700mm | 15.1mm | 66.44% |

NG

c) 予熱温度 800°C棒材

図 2 2 予熱温度による外観・歩留り

第3章 総括

本事業では、「レアメタルを含まない廉価な高強靱性・陣地単剤の製造技術開発」に向け、大阪大学の有するシーズ技術（CNT分散強化純チタン材）をもとに、安定した素材の開発と量産化を達成するための研究を実施した。

上記の目的を達成するために、下記の3つの高度化目標（テーマ）を掲げ、各々目標値を設定し、3年間の事業を通じて全て達成することが出来た。図2.3に、製品化への技術課題及び高度化目標を図示する。次項図2.4から図2.6に各テーマの目標値及び達成値を示す。

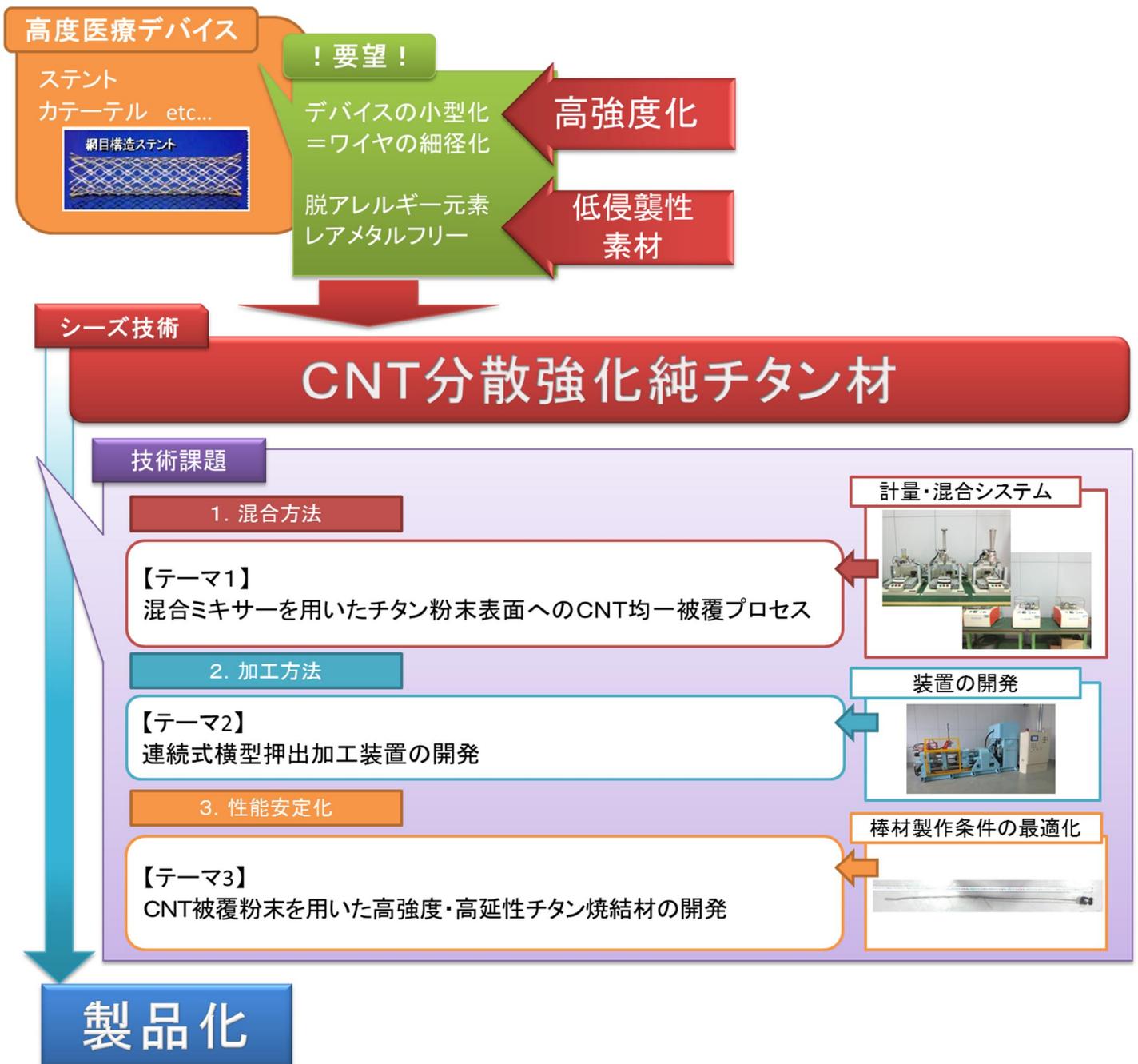


図2.3 製品化への技術課題と高度化目標

【テーマ1】 混合ミキサーを用いたチタン粉末表面へのCNT均一被覆プロセスの自動化

- 【1-1】粉末表面のCNT付着量とオイル添加量の相関解析と混合条件の最適化 ⇒ 【条件設定】
- 【1-2】原材料投入-CNT被覆-複合粉末排出連続自動化工程の確立 ⇒ 【達成】

自動計量装置の設計



混合ミキサーの選択



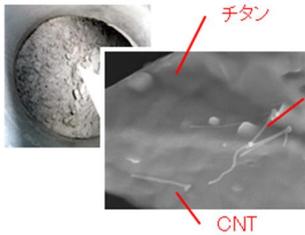
条件設定

《オイル被覆条件》

| 項目名 | 適正值(範囲) |
|---------|-------------|
| オイル被覆量 | 0.05~0.1wt% |
| 混合揺動周波数 | 67.5Hz |
| 混合時間 | 6min以上 |

《CNT混合条件》

| 項目名 | 適正值(範囲) |
|---------|---------|
| 混合揺動周波数 | 67.5Hz |
| 混合時間 | 45min以上 |



目標値①: 混合ミキサーを用いて作製する
CNT被覆チタン粉末の原料歩留り …

目標値

98%以上

⇒ 99.7%以上

目標値②: CNT付着量の管理幅の制御 …

目標値

±5%以内

⇒ ±4%以内

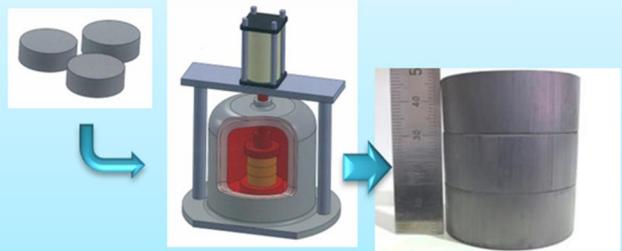
図 2 4 【H24 年度】 原材料混合に際する安定化技術

【テーマ2】連続式横型押出加工装置の設計・開発(材料歩留向上に資する生産システムの確立)⇒【達成】

連続式横型押出加工装置の設計・開発



ピレットの加圧焼結連結法の
確立による歩留り向上



目標値③: CNT被覆チタン押出材の歩留り …

目標値

80%以上

⇒ 81.6%以上



図 2 5 【H25 年度】 製造設備の設計・開発と歩留り向上技術の確立

【テーマ3】CNT被覆粉末を用いた高強度・高延性チタン焼結材の開発

- 【3-1】CNTチタン粉末の焼結条件の最適化 ⇒ 【条件設定】
 【3-2】目標特性を達成するためのCNT添加量の適正範囲の設定 ⇒ 【条件設定】

押出条件の確立

《CNT被覆チタン 押出棒材焼結・押出条件》

| 項目名 | 適正值(範囲) |
|---------|-------------|
| 焼結温度 | 800℃～900℃ |
| CNT添加量 | 0.8%～0.9% |
| ビレット高さ | 15mm x 3段以上 |
| 押出速度 | 20.2mm/sec |
| 押出前予熱温度 | 1000℃ |

目標値: 引張強度1000MPa以上、破断伸び10～15%



CNT被覆チタン 押出棒材

| 項目名 | 達成値 |
|-------|---------|
| 引張強度 | 1086MPa |
| 破断伸び | 13.4% |
| 材料歩留り | 84.6% |

強度・延性の達成

安定化条件の確立

前年度より3%歩留り向上



図 2 6 【H26 年度】 シーズ技術のスケールアップ量産安定化

本事業の成果により、川下企業、及び臨床医師からの要望である

- ・デバイスの細径化に必須の素材強度向上
- ・アレルギー発生要因とされる、バナジウム、クロム、ニッケル等の元素排除
- ・低コスト化、及び入手不安要素の排除としてのレアメタルフリー化

以上を満足した、チタンとCNT（炭素）のみから構成される高強度、高延性素材を開発し、量産の安定化に資する装置・技術の確立が出来た。

今後、より安定した素材を一層廉価にて製造可能とするシステムの確立を目標に更なる技術の革新に努める。

本研究を進めるに当たり、ご指導を賜りました、経済産業省 中国経済産業局 地域経済部 次世代産業課の皆様にご心より感謝申し上げます。