

骨への応力遮蔽低減のための Additive Manufacturing プロセスによる β 型チタン合金の組織制御

Crystallographic Texture Control of Beta-type Ti-alloys through Additive Manufacturing for Suppression of Stress Shielding on Bone

石本卓也*
Takuya ISHIMOTO

Key Words: Additive Manufacturing, Beta-type Titanium, Crystallographic Texture, Implant, Stress Shielding

1. 緒言

チタンとその合金は、高強度、優れた耐食性および生体適合性のために、生体用インプラント材料として広く使用されている。中でも (α+β) 型の Ti-6Al-4V 合金 (mass%, 以下同様) は最もよく使用されているインプラント用チタン合金である。しかしながら、Ti-6Al-4V 合金の大きな欠点の 1 つは、骨 (10 ~ 30 GPa) の約 5 倍も高いヤング率 (110 GPa) を示すことである。インプラントと周囲骨との間のヤング率の乖離は、骨への応力遮蔽に起因する骨吸収、骨質劣化を招き^{1,2}、インプラントのゆるみを生じるばかりか、最悪の場合骨折を引き起こす。さらには、アルミニウムイオンやバナジウムイオンの生体為害性が多くの文献で報告されている^{3,4}。このため、生体為害性が低く低ヤング率なチタン合金が望まれる。

これまで、低ヤング率チタン基合金として、体心立方 (bcc) 構造を有する β 型チタン合金が注目され、医療材料への適用を視野に多種の合金が国内外で開発されてきた⁵。こうした合金は、生体為害性元素を排除しつつ、Nb や Mo、Ta といった β 安定化元素を主な合金元素として利用することで、β 单相を得ている。こうした β 型チタン合金のヤング率は、熱処理条件に依存して変化するものの、おおむね 70 ~ 90 GPa 程度を示す⁶。これは、Ti-6Al-4V 合金のヤング率と比較すると低値ではあるものの、骨のヤング率に比べればなお高値であり、応力遮蔽の低減のためにはさらなる低ヤング率化が期待される。

2. 単結晶化による β 型チタン合金のヤング率異方性化と低ヤング率インプラント実現への期待

さらなる低ヤング率化のためには、多孔質化が一般的な手法である。しかしながら、多孔質体は疲労特性に代表される機械的特性の信頼性の観点から、大荷重が負荷する人

工股関節ステム部や骨折固定用プレート等への適用には課題がある。一方で、Nakano らは、新たな低ヤング率化へのアプローチとして、β 型チタン合金の単結晶化を提案している⁷。高い結晶対称性を示す bcc 構造であっても、ヤング率は原子配置に依存した方位依存性を示す。ヤング率の異方性の大きさと、最低のヤング率が発現する <001> でのヤング率の絶対値は、1 原子当りの平均価電子数 ea (e : 価電子の総数、 a : 総原子数) に依存し、 ea 値が低く 4 に近いほど大きな異方性、<001> での低ヤング率を示す傾向がある。例えば、代表的な β 型チタン合金である Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金 ($ea = 4.10$)⁸ や Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金 ($ea = 4.25$)⁹ の単結晶においては、<111> に沿って最大値約 120 GPa、80 GPa、<001> に沿って最小値約 44 GPa、35 GPa をそれぞれ示す。こうした単結晶化による異方性の発現により、<001> にて生体骨に類似した極低ヤング率を引き出すことが可能となり、<001> を *in vivo* (生体内) での主応力方向と一致させて配置することで、応力負荷を低減可能なインプラントの実現が期待される。

しかしながら、単結晶は光学式浮遊帯溶融 (Floating zone: FZ) 法等によって作製されるが、こうした従来法で作製される単結晶はサイズと形状が限定されており、さらに部材中で <001> を特定方向に向ける必要があることから、人工股関節等への適用のための単結晶の大型化が不可能であり、単結晶インプラントの実現のボトルネックとなっている。部材の大型化や形状の変更、さらには結晶方位の選択が可能な新たな単結晶作製法が望まれる。

3. Additive Manufacturing プロセスによる結晶集合組織形成

近年、単結晶化を含む結晶集合組織制御が、Additive manufacturing (AM) プロセスにおける注目すべきトピックの 1 つとなっている。集合組織の形成は、ヤング率のみな

* 大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 (〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

らず降伏応力、疲労特性、クリープ耐性といった種々の力学特性の異方性を生み、等方性を示す部材では到達不可能な機能値の選択が可能となる。

AM による集合組織形成については、アルミニウム基合金¹⁰⁾、チタン基合金¹¹⁾、ニッケル基合金¹²⁾等の種々の金属材料で報告されている。従来は、集合組織の偶発的な形成に基づきその要因を議論するものが主流であったが、近年では、プロセスパラメータによる集合組織の積極的な制御が試みられるようになってきている¹³⁾⁻¹⁸⁾。集合組織制御には、プロセスパラメータにおいては、層毎の熱源走査方向の組合せであるスキャンストラテジー¹⁵⁾⁻¹⁷⁾や走査速度¹³⁾が重要であり、結果として、熔融池内での凝固挙動が集合組織を支配する可能性が示唆されている^{13),14),16)}。

4. β 型チタン合金への AM 適用の現状

チタン合金への AM プロセスの適用に関する報告は極めて多いが、そのほとんどが $(\alpha+\beta)$ 組織を示す Ti-6Al-4V 合金に関するものである。医療デバイスへの適用を目指した研究が早くから試みられ、既に、臼蓋カップ、椎間ケージ、頭蓋顔面プレート等のインプラントとして承認を受け臨床で使用されるに至っている。

一方で、 β 型チタン合金への注目度とは裏腹に、Table 1 に示すように β 型チタン合金に対する AM の適用はごく最近になって始まったばかりであり、報告例は未だに 20 報足らずしかない。そのほとんどが、生体用インプラントとしての適用をターゲットとした研究であり、低ヤング率を着眼点としている。多数の β 型チタン合金が提案されている中で、AM の適用がなされた合金種は Ti-24Nb-4Zr-8Sn¹⁹⁾⁻²⁴⁾、Ti-13Nb-13Zr²⁵⁾、Ti-15Mo-5Zr-3Al^{13),16)}、TiNb^{26),27)}、TiCr²⁷⁾、Ti-6Al-4V+10Mo²⁸⁾ に限定される。 β 型チタン合金の中で生体材料への適用の認可を受けているものは Ti-15Mo-5Zr-3Al のみであり (ISO 5832-14)、AM 材で医療認可を受けるためのハードルは極めて高いと言える。さらに、Ti-6Al-4V 合金は、国内外の多数のメーカーから、AM の種類に最適化された粒子径分布に制御され、一定の品質 (組成を含む) が保証された粉末が市場に供給されているが、 β 型チタン合金に関しては研究レベルで製造するしかないのが現状である。こうした状況が β 型チタン合金への AM 適用が進まない一因となっている。

規格で規定されている Ti-13Nb-13Zr (ASTM F 1713)、Ti-15Mo-5Zr-3Al については、合金粉末を作製して造形に供している一方で、TiNb、TiCr、Ti-6Al-4V+10Mo に関しては、

Table 1 Reported findings regarding AM fabrication of beta-type Ti-alloys.

Alloy	Fabrication	Characteristics and foci of products design and fabrication	Young's modulus	Major findings	Published year	Ref. #
Ti-24Nb-4Zr-8Sn	SLM	Solid	53 ± 1 GPa	Low Young's modulus; No focus on crystallographic texture and scan strategy.	2011	19)
Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn	EBM	Solid	—	<011> // BD (no indication of scan strategy); ($\beta + \alpha'$) phase.	2013	20)
Ti-6Al-4V + 10Mo	SLM	Solid; Mixing Ti-6Al-4V and Mo powders.	73 ± 1 GPa // <001> oriented direction	Single β -phase as built; <001> // X, Y, Z directions under XY_scan; Mo particles remained.	2014	28)
Ti-24Nb-4Zr-8Sn	SLM	Porous scaffold	—	Sn evaporation during fabrication made inner pores.	2015	21)
Ti-24Nb-4Zr-8Sn	EBM	Porous scaffold	~1.5 GPa (porous)	($\alpha + \beta$)-phase in EBM and β -phase in SLM; High strength-to-modulus ratio; Expression of super-elastic property; Only half Young's modulus comparing to Ti-6Al-4V for the same fatigue strength; Sn evaporation during fabrication made inner pores.	2015-2017	22)
	EBM/SLM					23)
	EBM					24)
Ti-26Nb	SLM	Solid; Mixing Ti and Nb powders with weight proportion of 74:26.	77 ± 1 GPa // <001> oriented direction	Almost single β -phase without unmelted Nb with laser energy density of >200 J/mm ² ; <001> // X, Y, Z directions under XY_scan.	2016	26)
Ti-20(Cr, Nb)	SLM	Solid; Mixing Ti and Cr or Nb powders with weight proportion of 80:20.	—	Almost single β -phase.	2018	27)
Ti-15Mo-5Zr-3Al	SLM	Solid; Scan strategy dependency of crystallographic texture.	69 ± 1 GPa // <001> oriented direction	<001> // X direction and <011> // Y, Z direction under X_scan; <001> // X, Y, Z directions under XY_scan; Anisotropic Young's modulus depending on orientations; Al evaporation during melting would increase β -phase stability and modulus.	2017	16)
Ti-15Mo-5Zr-3Al	SLM	Solid; Laser condition dependency of crystallographic texture.	84 ± 7 GPa @ random texture; 69 ± 1 GPa // <001> oriented direction in single crystalline-like texture	Higher laser power and higher scanning velocity made more prominent (single crystalline-like) texture; Anisotropy at the lowest value in Young's modulus changed accordingly.	2018	13)
Ti-13Nb-13Zr	SLM	Solid; Scan strategy dependency of crystallographic texture.	75-90 GPa	<001> // X direction and <011> // Y, Z direction under X_scan; <001> // X, Y, Z directions under XY_scan.	2018	25)

市販の粉末が入手可能な純元素や Ti-6Al-4V 合金の粉末を、 β 相化が期待される特定の組成で混合し、造形に供している^{26)~28)}。この場合、組成の調整の容易さが利点ではあるが、① 元素間での比重の差異や粉末サイズや形状の不均一性による均一な混合の困難さ、② 融点の差異による高融点元素粉末の溶け残り、③ 混合熱の発生、といった考慮が必要となる。実際、造形体中に、Ti に対して約 800 ~ 1000°C 高融点な Nb や Mo 粉末の溶け残りが発生している^{26), 28)}。

5. AM による β 型 Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の集合組織制御とヤング率異方性化

β 型チタン合金における AM による集合組織制御とその結果としての低ヤング率化の試みはごく最近になって著者らによって始まったばかりである^{13), 16)}。著者らによる Selective Laser Melting (SLM) を用いた Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金に関する報告の後、Zhou らにより Ti-13Nb-13Zr 合金において同様の組織制御が確認された²⁵⁾。SLM における集合組織制御は、(1) 式のエネルギー密度 E を構成する、レーザーエネルギー P 、レーザー走査速度 v 、走査ピッチ h 、積層厚さ t と、層間でのレーザー走査方向の組合せを意味するスキャンストラテジー (Fig. 1) によって実現される。

$$E = P / (v h t) \quad (1)$$

Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金において、Table 2 のように、エネルギー密度が一定となるようレーザーエネルギーと走査速度を変化させ (走査ピッチ、積層厚さは固定)、スキャンスト

ラテジー X を用いて造形した場合、Fig. 2 の極点図に示すように条件に依存して集合組織強度が変化した。低レーザーエネルギー・低走査速度での造形によりほぼランダム配向を示す多結晶体が形成された一方で、高レーザーエネルギー・高走査速度では造形方向に $\langle 011 \rangle$ を強く優先配向化した、単結晶様の集合組織が得られた。高レーザーエネルギー・高走査速度条件においては、造形方向に沿って積層厚さ以上にわたり結晶方位が維持されており、エピタキシャル成長が生じた。

単結晶様組織が形成された条件では、レーザー走査方向に溶融池が長く尾を引き、その結果、固液界面移動方向が溶融池横断面 (レーザー走査方向に垂直な断面) 内にて二次元的に生じる¹³⁾。固液界面移動方向に沿って、セルが伸長し、その伸長方向は立方晶の容易成長方向である $\langle 001 \rangle$ に一致する。スキャンストラテジー X では、溶融池横断面内の左・右半分にて造形方向からそれぞれ $\pm 45^\circ$ の角度で $\langle 001 \rangle$ セル成長し、造形方向に $\langle 011 \rangle$ が優先配向化した集合組織が形成される¹⁶⁾。

集合組織強度に対応しヤング率は異方性を示す。その結果、 $\langle 001 \rangle$ が優先配向化した走査方向において、Fig. 2 のように、ヤング率は $\langle 001 \rangle$ 配向度に依存して低下し、最低値 69 GPa を示し、集合組織制御による低ヤング率化が達成されている。ただし、今回得られたヤング率は、前述の本合金単結晶における理想値 (約 44 GPa // $\langle 001 \rangle$) と比較して高い。その要因として、集合組織の不完全性に加え、粉末作製時のガスアトライズ、さらには SLM 造形中に軽元素である Al が蒸発したことが挙げられる。Al は β 相の不

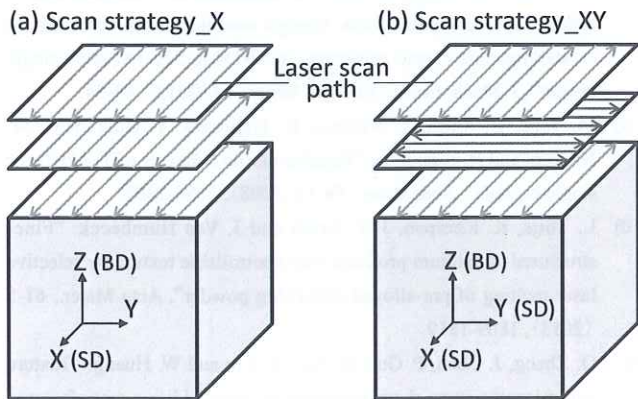


Fig. 1 Representation of the scan strategies. (a) Scan strategy_X with bidirectional (zigzag) scanning in X-direction and (b) Scan strategy_XY with bidirectional scanning with a rotation of 90° between layers. SD: scanning direction; BD: building direction.

Table 2 Laser conditions, orientation degree of $\langle 001 \rangle$ in SD, and Young's modulus in SD. SD: scanning direction.

	P [W]	v [mm/s]	$DO_{\langle 001 \rangle} // SD$	$E // SD$ [GPa]
Condition_A	75	250	0.748	84.3
Condition_B	225	750	0.822	74.2
Condition_C	360	1200	0.906	68.7

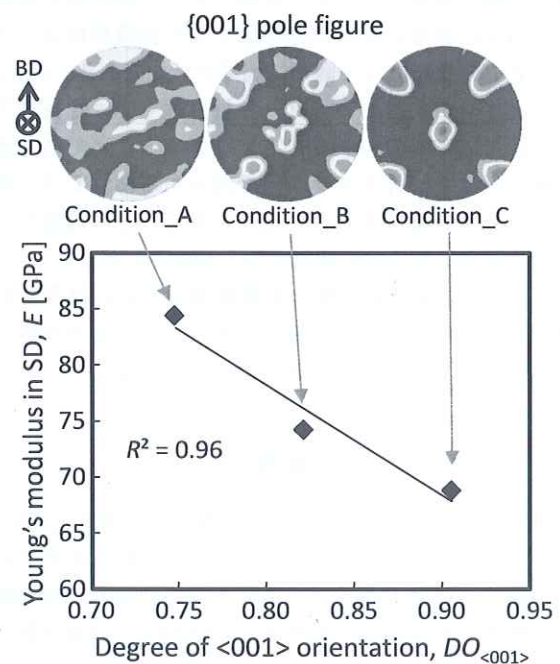


Fig. 2 Change in Young's modulus as a function of the orientation degree of $\langle 001 \rangle$. SD: scanning direction; BD: building direction. Quoted from ref. 13) with modifications.

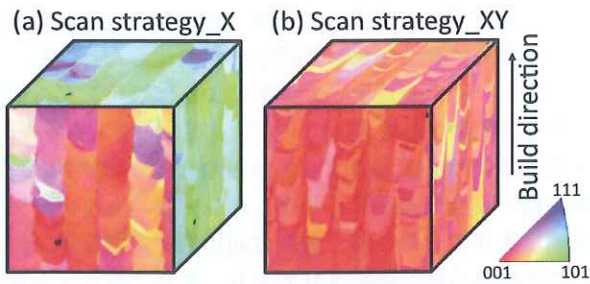


Fig. 3 Inverse pole figure (IPF) images taken in the orthogonal 3 cross-sections. Single crystalline-like texture with different orientations were controlled. Quoted from ref. 16) with modifications.

安定化元素であり²⁹⁾、Al 濃度の低下により β 相不安定性が低下したことがヤング率上昇をもたらしたと考えられる。SLM 中の低融点元素の蒸発による組成変動は、Sn を含む合金でも報告されており²¹⁾、本プロセスでは注意すべき事象である。

最適化されたレーザー照射条件のもとで、結晶配向方向を制御するのがスキャンストラテジーである。Fig. 3 にスキャンストラテジー X ならびに XY で造形した部材の結晶方位マップを示す。スキャンストラテジー X では前述の通り、造形方向に $\langle 011 \rangle$ が優先配向したのに対し、スキャンストラテジー XY では $\langle 001 \rangle$ が配向化する。これは、溶融池横断面内での造形方向と水平方向への $\langle 001 \rangle$ セル成長の結果である¹⁶⁾。この場合、ヤング率は X-Y-Z 方向全てで低値となる。

こうしたレーザー照射条件やスキャンストラテジーを部材の部位ごとに割り当てるのが可能であることが AM ならではの特徴であることから、本稿で示した無配向な多結晶体から方位の異なる単結晶様組織までの組織制御は、インプラント中の各部位にて個々に制御が可能である。例えば、骨折固定プレートにおいては、骨折部近くでは骨長軸方向に対し低ヤング率の $\langle 001 \rangle$ に方位制御することで応力遮蔽の低減を図り、一方スクリューで固定する部位では、高強度化のため多結晶化するといった、部位ごとの機能のカスタム化を行うことさえ可能となると期待される。

β 型チタン合金の結晶集合組織制御は、応力遮蔽を抑制可能な骨インプラントの創製のための不可欠な方向性であり、AM はそれを実現するための極めて有望なテクノロジーである。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、内閣府が主導する SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) 第 1 期「革新的設計生産技術」—「三次元異方性カスタマイズ化設計・付加製造拠点の構築と地域実証」(管理法人: NEDO)、同第 2 期「統合型材料開発システムによるマテリアル革命」—「MI を活用した新規 Ni 基合金 3D 積層造形プロセスの開発」(管理法人: JST) ならびに、日本学術振興会科学研究費補助金基盤

研究 (S) (JP18H05254)、池谷科学技術振興財団 (0301003-A) の支援によって実施された。

引用文献

- 1) R. Huiskes, H. Weinans and B.V. Rietbergen: "The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials", *Clin. Orthop. Relat. Res.*, **274** (1992), 124-134.
- 2) Y. Noyama, T. Miura, T. Ishimoto, T. Itaya, M. Niinomi and T. Nakano: "Bone loss and reduced bone quality of the human femur after total hip arthroplasty under stress-shielding effects by titanium-based implant", *Mater. Trans.*, **53-3** (2012), 565-570.
- 3) L.S. Morais, G.G. Serra, C.A. Muller, L.R. Andrade, E.F. Palermo, C.N. Elias and M. Meyers: "Titanium alloy mini-implants for orthodontic anchorage: Immediate loading and metal ion release", *Acta Biomater.*, **3-3** (2007), 331-339.
- 4) V.S. Challa, S. Mali and R.D. Misra: "Reduced toxicity and superior cellular response of preosteoblasts to Ti-6Al-7Nb alloy and comparison with Ti-6Al-4V", *J. Biomed. Mater. Res. A*, **101-7** (2013), 2083-2089.
- 5) M. Niinomi: "Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications", *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **1-1** (2008), 30-42.
- 6) M. Niinomi: "Mechanical properties of biomedical titanium alloys", *Mater. Sci. Eng. A*, **243-1-2** (1998), 231-236.
- 7) K. Hagihara and T. Nakano: "Experimental clarification of the cyclic deformation mechanisms of β -type Ti-Nb-Ta-Zr-alloy single crystals developed for the single-crystalline implant", *Int. J. Plastiety*, **98** (2017), 27-44.
- 8) S.-H. Lee, M. Todai, M. Tane, K. Hagihara, H. Nakajima and T. Nakano: "Biocompatible low Young's modulus achieved by strong crystallographic elastic anisotropy in Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy single crystal", *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **14** (2012), 48-54.
- 9) M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi and H. Nakajima: "Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals", *Acta Mater.*, **56-12** (2008), 2856-2863.
- 10) L. Thijs, K. Kempen, J.-P. Kruth and J. Van Humbeeck: "Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder", *Acta Mater.*, **61-5** (2013), 1809-1819.
- 11) Q. Zhang, J. Chen, P. Guo, H. Tan, X. Lin and W. Huang: "Texture and microstructure characterization in laser additive manufactured Ti-6Al-2Zr-2Sn-3Mo-1.5Cr-2Nb titanium alloy", *Mater. Design*, **88** (2015), 550-557.
- 12) A.R. Balachandramurthi, J. Moverare, S. Mahade and R. Pederson: "Additive manufacturing of alloy 718 via electron beam melting: Effect of post-treatment on the microstructure and the mechanical properties", *Materials*, **12-1** (2019), 68.
- 13) 石本卓也、安富淳平、杉本昌太、中野貴由: "レーザー積層造形法による β 型 Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の集合組織形成", *スマートプロセス学会誌*, **7-6** (2018), 229-232.
- 14) S.-H. Sun, T. Ishimoto, K. Hagihara, Y. Tsutsumi, T. Hanawa and T. Nakano: "Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic

- stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting”, *Scripta Mater.*, **159** (2018), 89-93.
- 15) S.-H. Sun, K. Hagihara and T. Nakano: “Effect of scanning strategy on texture formation in Ni-25 at.%Mo alloys fabricated by selective laser melting”, *Mater. Design*, **140-15** (2018), 307-316.
 - 16) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S.-H. Sun and T. Nakano: “Crystallographic texture control of beta-type Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy by selective laser melting for the development of novel implants with a biocompatible low Young’s modulus”, *Scripta Mater.*, **132** (2017), 34-38.
 - 17) K. Hagihara, T. Nakano, M. Suzuki, T. Ishimoto, Suyalatu and S.-H. Sun: “Successful additive manufacturing of MoSi₂ including crystallographic texture and shape control”, *J. Alloys Compd.*, **696** (2017), 67-72.
 - 18) O. Andreau, I. Koutiri, P. Peyre, J.-D. Penot, N. Saintier, E. Pessard, T. De Terris, C. Dupuy and T. Baudin: “Texture control of 316L parts by modulation of the melt pool morphology in selective laser melting”, *J. Mater. Proces. Technol.*, **264** (2019), 21-31.
 - 19) L.C. Zhang, D. Klemm, J. Eckert, Y.L. Hao and T.B. Sercombe: “Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy”, *Scripta Mater.*, **65** (2011), 21-24.
 - 20) J. Hernandez, S.J. Li, E. Martinez, L.E. Murr, X.M. Pan, K.N. Amato, X.Y. Cheng, F. Yang, C.A. Terrazas, S.M. Gaytan, Y.L. Hao, R. Yang, F. Medina and R.B. Wicker: “Microstructures and hardness properties for β -phase Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn alloy fabricated by electron beam melting”, *J. Mater. Sci. Technol.*, **29-11** (2013), 1011-1017.
 - 21) Y.J. Liu, X.P. Li, L.C. Zhang and T.B. Sercombe: “Processing and properties of topologically optimised biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn scaffolds manufactured by selective laser melting”, *Mater. Sci. Eng. A*, **642** (2015), 268-278.
 - 22) Y. Liu, S. Li, W. Hou, S. Wang, Y. Hao, R. Yang, T.B. Sercombe and L.C. Zhang: “Electron beam melted beta-type Ti-24Nb-4Zr-8Sn porous structures with high strength-to-modulus ratio”, *J. Mater. Sci. Technol.*, **32-6** (2016), 505-508.
 - 23) Y.J. Liu, S.J. Li, H.L. Wang, W.T. Hou, Y.L. Hao, R. Yang, T.B. Sercombe and L.C. Zhang: “Microstructure, defects and mechanical behavior of beta-type titanium porous structures manufactured by electron beam melting and selective laser melting”, *Acta Mater.*, **113** (2016), 56-67.
 - 24) Y.J. Liu, H.L. Wang, S.J. Li, S.G. Wang, W.J. Wang, W.T. Hou, Y.L. Hao, R. Yang and L.C. Zhang: “Compressive and fatigue behavior of beta-type titanium porous structures fabricated by electron beam melting”, *Acta Mater.*, **126** (2017), 58-66.
 - 25) L. Zhou, T. Yuan, J. Tang, L. Li, F. Mei and R. Li: “Texture evolution, phase transformation and mechanical properties of selective laser melted Ti-13Nb-13Zr”, *Mater. Charact.*, **145** (2018), 185-195.
 - 26) M. Fischer, D. Joguet, G. Robin, L. Peltier and P. Laheurte: “In situ elaboration of a binary Ti-26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders”, *Mater. Sci. Eng. C*, **62** (2016), 852-859.
 - 27) M. Todai, T. Nagase, T. Hori, H. Motoki, S.H. Sun, K. Hagihara and T. Nakano: “Fabrication of the beta-titanium alloy rods from a mixture of pure metallic element powders via selected laser melting”, *Mater. Sci. Forum*, **941** (2018), 1260-1263.
 - 28) B. Vrancken, L. Thijs, J.P. Kruth and J. Van Humbeeck: “Microstructure and mechanical properties of a novel beta titanium metallic composite by selective laser melting”, *Acta Mater.*, **68** (2014), 150-158.
 - 29) M. Tane, T. Nakano, S. Kuramoto, M. Hara, M. Niinomi, N. Takesue, T. Yano and H. Nakajima: “Low Young’s modulus in Ti-Nb-Ta-Zr-O alloys: Cold working and oxygen effects”, *Acta Mater.*, **59-18** (2011), 6975-6988.

代表者メールアドレス

石本卓也 ishimoto@mat.eng.osaka-u.ac.jp