

金属積層造形法における 形状・組織制御による異方性付与

萩原 幸司* 石本 卓也¹⁾* 中野 貴由²⁾*

1. はじめに

近年、人工関節に代表される各種医療用金属製デバイスの製造において、金属付加製造 (Additive Manufacturing), いわゆる金属 3D プリンタを活用する機運がますます高まりつつある。これは 3D プリンタがもつ、①複雑 3 次元形状をカスタム化しつつ製造可能、②異なる設計の部材が同時に製造可能、③コストのかかる工程数の削減が可能、といった特長に由来するところが多い⁽¹⁾。こうした特長は、患者個々の骨格形状に対応したカスタム化インプラント創製へのニーズに合致することから、医療、特に整形外科分野での金属 3D プリンタの適用拡大が期待される。

一方で、骨格の機能を代替し、長期間持続させるためには、インプラント外形状のみならず、内部のマクロ形状やミクロ構造(材質)の制御が極めて重要となる。すなわち、生体骨が部位に依存して示す特性の異方性に適合した、インプラントへの内部形状・材質の異方性付与が不可欠である。外形状と内部形状・材質の同時制御が実現されることで、患者骨格に類似の「形状」と「機能」をあわせもつカスタムインプラントが臨床応用されるものと期待される。

こうしたデバイスの実現に向け、我々のグループは、金属 3D プリンタを単なる外形状を作り込むツールとして捉えるのではなく、他の手法では成しえない、部位に応じた必要な機能を必要な方向に与えることで高機能化する、いわゆる「異方的機能特性付与・制御法」としての可能性に着目している。現在、大阪大学工学研究科異方性カスタム設計・AM 研究開発センターは最先端の電子ビームならびにレーザビームを熱源とする金属積層造形装置を保有しており、相互の特徴を理解し、駆使することで初めて達成することができる「内部形状・材質の等方性・異方性同時制御の実現」という金属積層造形法ならではの優位性を最大限に引き出すための

研究を進めている。本稿では、我々のグループの知見を中心に最新の動向について概説する。

2. 異方的機能付与のための材質・形状パラメータ制御

「形状・材質の異方的同時制御」とは自然界の創製物が本来的に発揮する「異方的機能化」を人為的に具現化するための基礎となるコンセプトである。我々が機能回復の主なターゲットとする生体骨は、コラーゲン線維と六方晶系に属するアパタイトナノ結晶からなる「配向化ナノ複合構造体」である。興味深いことに、アパタイト結晶(c 軸)/コラーゲン線維の優先配向性は骨部位に応じて異なる⁽²⁾。この異方的な配向化構造により、骨はヤング率、最大応力、靱性といった種々の力学機能が異方性を発現し、異方的応力場に対応してマルチスケールにて力学機能化されている⁽²⁾⁽³⁾。したがって、次世代の骨代替デバイスは、患者個々の状態に応じて最適化された異方性骨組織を誘導するための「異方的カスタム化」が必要となる。この実現には、①金属インプラントのヤング率を被埋入側の骨に合わせて異方化しつつ主応力方向に適度に低減することで、荷重支持骨への応力遮蔽を抑制すること、②骨芽細胞遊走制御に基づく異方性骨組織誘導とその後の生体骨への適切な応力負荷実現のために気孔(ポア)を内部に導入し、そのサイズや方向性・ポア壁表面形態を制御すること、が求められる。

こうした要求を同時に実現する手法として金属積層造形法は極めて有望であり、我々は前述のような造形体への異方化機能付与を、「形状・材質パラメータ」の独立・協調的同時制御により達成する、という方策を掲げている。具体的に「材質パラメータ」としては、結晶構造、原子配列の規則性、結晶粒形状・サイズ、結晶集合組織、結晶粒界の有無(単結晶・柱状晶・多結晶)、溶質濃度勾配、析出相分布などを、「形状パラメータ」としては、表面形状(異方性溝構造、周期

* 大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻; 准教授 大阪大学工学研究科異方性カスタム設計・AM 研究開発センター

** 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻; 1) 准教授 2) 教授 大阪大学工学研究科異方性カスタム設計・AM 研究開発センター(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

Creation of Anisotropic Properties by Morphology and Microstructure Control in the Additive Manufactured Metallic Materials; Koji Hagihara*, Takuya Ishimoto** and Takayoshi Nakano** (*Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, & Anisotropic Design & Additive Manufacturing Research Center, Osaka University, Suita. **Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, & Anisotropic Design & Additive Manufacturing Research Center, Osaka University, Suita)
Keywords: additive manufacturing, anisotropy, Young's modulus, crystallographic texture, porous structure

2018年 1 月16日受理[doi:10.2320/materia.57.145]

的微細ドット構造といったパターンング), さらには内部構造(一方向性貫通孔構造, セル構造, ハニカム構造)などを制御対象としている. この両者を部位に応じて独立かつ相補的に制御することで, 次世代異方性カスタムインプラントの創製を目指している. 以降, 具体例として, 主にヤング率制御に着目した, 金属積層造形における材質・形状パラメータ制御の有効性について示す.

(1) 材質パラメータ制御としての異方性組織制御

現在, 一般的に利用されている金属インプラント材料としては, Co-Cr-Mo 合金, SUS316L ステンレス鋼, Ti-6Al-4V 合金といった, 骨に対して高いヤング率(約 100~200 GPa)を示す材料が用いられている. しかし応力遮蔽を克服するため, 近年, 不安定 bcc 構造を持ち, 比較的低いヤング率(約 60~90 GPa)を示す β 型チタン合金が次世代インプラント材料として期待されている⁽⁴⁾. β 型チタン合金は, 単結晶化によりさらなる極低ヤング率化を達成する可能性を持つ. β 型チタン合金において, $\langle 100 \rangle$ のヤング率値 E_{100} , $\langle 111 \rangle$ との異方性 E_{111}/E_{100} は価電子濃度 e/a に依存し, 次式のように算出される⁽⁵⁾⁽⁶⁾.

$$E_{100} = \frac{9}{(1/B) + (3/c')} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}} \quad (1)$$

$$\frac{E_{111}}{E_{100}} = \left\{ 1 + \frac{3}{(1/B) + (3/c')} \left(\frac{1}{c_{44}} - \frac{1}{c'} \right) \right\}^{-1} \quad (2)$$

$$c' = (c_{11} - c_{12})/2 = 1.391 \times (e/a - 2)^{3.34} / \text{GPa} \quad (3)$$

c_{ij} は弾性スティフネス定数, B は体積弾性率を示す. そこで e/a が 4.10 と小さく, 生体材料として ISO 認可 (ISO 5832-14) された Ti-15Mo-5Zr-3Al (mass%) β 型合金に着目し, 光学式浮遊帯溶融 (FZ) 法と呼ばれる手法により溶融帯を維持しつつ高い温度勾配により単結晶化を実現することで, 図 1 (a) に示すように $\langle 001 \rangle$ にて 44.4 GPa という極低ヤング率化を達成した⁽⁶⁾. これは皮質骨のヤング率 (~30 GPa) に匹敵する値であることから, 図 1 (b), (c) に示すように, $\langle 001 \rangle$ を長管骨長軸と平行とすることで応力遮蔽の抑制を実現する「単結晶インプラント」として, その優位性を提案している⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾. しかしながら, FZ 法をはじめとする従来法では, 人工股関節などへの適用のための単結晶の大型化が困難であり, 加えて内部形状のカスタム化が不可能である. そこで我々は異方性カスタムインプラントの具現化策として, 金属積層造形法に注目している.

金属積層造形法を用いることで, 既に, 粉末積層レイヤー間でのビーム走査パターン, いわゆるスキャンストラテジーの制御により, 単結晶様の組織制御を実現するとともに, 造形体中での結晶方位の選択を可能としている. 図 2 (a), (b) はその一例として, Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金造形体における集合組織を IPF マップと $\{001\}$, $\{011\}$ 極点図にて示す⁽¹²⁾. 本造形体は, ガスアトマイズ法により作製した球状粉末を出発材料とし, レーザ積層造形 (Selective Laser Melting: SLM) 法にて作製したものである. 図 2 (a) の上下はそれぞれ, レーザを一方向 (x 方向) へ往復走査する X スキャン,

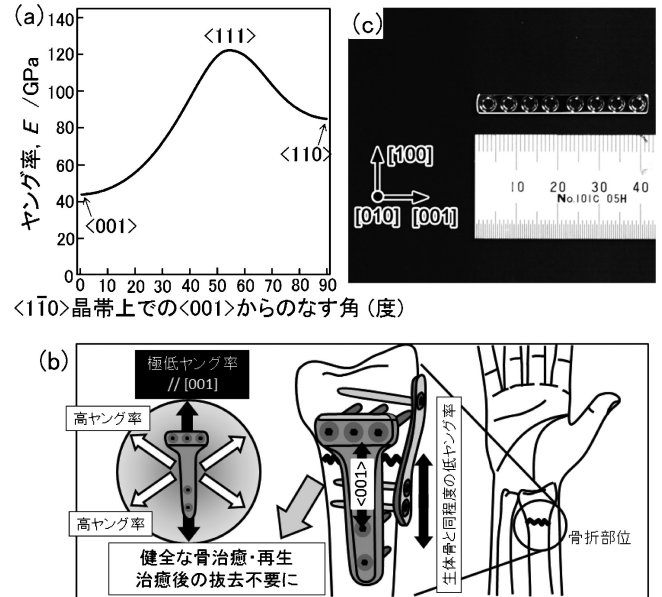


図 1 (a) Ti-15Mo-5Zr-3Al β 型チタン合金単結晶におけるヤング率の結晶方位依存性. (b) 極低ヤング率を実現する単結晶インプラントの概念図. (c) Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金を用いた実際の単結晶インプラント試作例. 論文(6), (8)より改変引用.

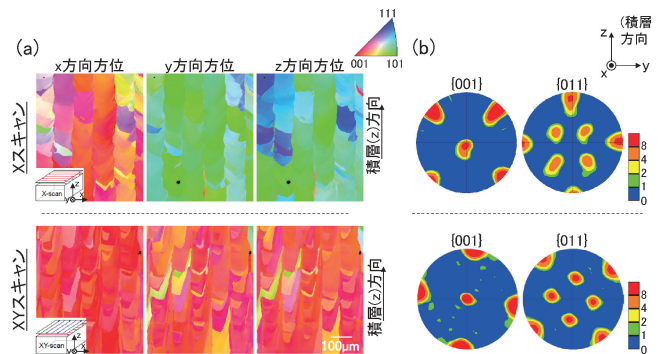


図 2 (a) Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の積層造形体における, ビームスキャンストラテジーに依存した発達集合組織の変化を示す結晶方位マップ (x, y, z 各方向に沿った結晶方位分布を x 断面上にて解析). (b) 対応する $\{001\}$, $\{011\}$ 極点図. 論文(12)より改変引用.

積層レイヤーごとに走査方向を 90 度回転させる XY スキャン, という異なるスキャンストラテジーにて造形した造形体中の結晶方位分布を示している. 適切な造形プロセス条件の設定により, 積層造形法においても結晶方位が制御された単結晶様の組織制御が可能であることが実証されている. さらに, 発達する集合組織の結晶方位をスキャンストラテジーにより変化させることが可能であり, X スキャンでは造形方向 (z 方向) に対し $\langle 011 \rangle$, XY スキャンでは $\langle 001 \rangle$ が優先配向した単結晶様の結晶集合組織が発達している.

こうした集合組織形成メカニズムを明らかにすべく, 造形

体の最上部，すなわち造形体終端部にて，結晶方位解析を行ったところ，造形中での繰返し溶融の影響を受けていない最上部においても結晶方位が直下の層，すなわち試料中心部付近と同一であることが確認された⁽¹²⁾．こうした結果に基づき，bcc 構造を有する本 β 型チタン合金での配向化集合組織の発達，造形初期でのスキャンストラテジーに依存した特定方位への選択的な結晶成長，さらにこれに続くエピタキシャル成長に基づくものであることを解明した．スキャンストラテジーにより結晶配向方向が変化する起源として，組織学的観点からの解析により，ビーム照射によって生じる溶融池内にて，スキャンストラテジー X では造形方向に対して $\pm 45^\circ$ 方向に，スキャンストラテジー XY では $0^\circ, 90^\circ$ 方向と異なる方向に凝固組織の発達が生じることが見出された．こうした両者での結晶成長方向の違いは，積層するレイヤー間で結晶方位を連続させることでエピタキシャル成長により核生成エネルギーをできるだけ下げる，という制約下にて，結晶成長のドライビングフォースを与える熱流方向にできるだけ近い方向へ結晶成長する，という条件を同時に満足させるために生じたものと理解できる．ここで，bcc 結晶中での優先結晶成長方向は $\langle 100 \rangle$ に平行であり，顕著な集合組織が造形体内部にて発達する際，結晶成長は造形方向に対して垂直方向に生じることから，レーザ走査方向(溶融池の長手方向)に $\langle 001 \rangle$ が固定化されることで単結晶様の集合組織形成が実現する．こうした結晶方位選択は $\langle 100 \rangle$ を優先結晶成長方向とする面心立方構造(fcc)を示す Ni-Mo 合金でも認められ，さらに，積層毎にレーザ走査方向を約 67° ずつ回転させるスキャンストラテジー Rot により，単結晶様ではなく，造形方向にのみ $\langle 100 \rangle$ が配向した繊維状集合組織の発達を実現可能である⁽¹³⁾．上記解析に基づく，集合組織発達機構の模式図を図 3 に示す．本モデルのより詳細な説明に関しては引用論文⁽¹³⁾を参照頂きたい．さらに最近の研究では，異なる集合組織を部位に応じて変化させ，共存させることも可能となり，金属積層造形でしか成しえない「一体のインプラント内にて部位依存的に異なる集合組織」を発達させることで，生体骨同様に部位に応じて異なる力学機能を発揮する，革新的高機能化インプラントの創製が現実のものとなりつつある．

一方，超高温耐熱材料として期待される，bcc 格子を c 軸方向に 3 つ積み重ねた正方晶規則構造(C11_b 構造)を有する MoSi₂ の積層造形では，正方晶系に由来した集合組織が形成される⁽¹⁴⁾．固液界面での結晶成長は $\langle 100 \rangle$ を優先結晶成長方向とするが， a 軸と c 軸に異方性を有することから，上述の fcc, bcc 結晶とは異なる集合組織が発達する．以上のような知見を基に，積層造形における各種造形パラメータと造形体の材料学的特性とを包括した，結晶集合組織発達・制御機構の一般則を理解すべく，さらなる検討を進めている．

こうした集合組織制御の結果，Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金造形体中において $\langle 001 \rangle$ が優先結晶配向した方位では，多結晶体(~ 85 GPa)を大きく下回る ~ 69 GPa の低ヤング率化が実現された．一方， $\langle 011 \rangle$ 優先配向方向でのヤング率は ~ 100 GPa を示すことが確認され，材質パラメータ制御による機能制御の有効性が実証された．ただし実測ヤング率は，図 1 に示した単結晶での理想値には達しておらず，プロセス条件の最適化を通じた結晶配向のさらなる顕在化による特性向上を実現する余地がある．さらに，造形時における酸素・窒素といった軽元素の混入，さらには Al などの軽元素の揮発による組成変動の抑制が特性向上には必須である．すなわち出発原料粉末の合金組成は既存の casting 合金組成ではなく「積層造形に特化した」合金設計を行い，かつ構成元素の揮発挙動を制御することがさらなる高機能化には不可欠となる．一般に金属の蒸気圧 P は以下に示すような温度 T の関数で示される．

$$\log P = A T^{-1} + B \log T + C T + D \quad (A, B, C, D \text{ は定数}) \quad (4)$$

この蒸気圧 P を用いて，蒸発速度 G_m は理論的には以下の式で表現される⁽¹⁵⁾．

$$G_m = 5.8 \times 10^{-2} \cdot P(\text{torr}) \cdot (M/T)^{1/2} \quad [\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec}] \quad (5)$$

ここで M は原子量である．したがって，造形パラメータに依存した温度変化を介して，造形条件に依存して構成元素の揮発量は大きく変化を示すことが予測される．式(4)は金属単体の蒸発を想定した式であり，合金化した金属中では金属種に応じた活量などの考慮が必要である．さらに積層造形はビームが照射された局所のみが溶融する非平衡プロセスであるため，蒸気圧の変化は式(4)から大きくシフトするこ

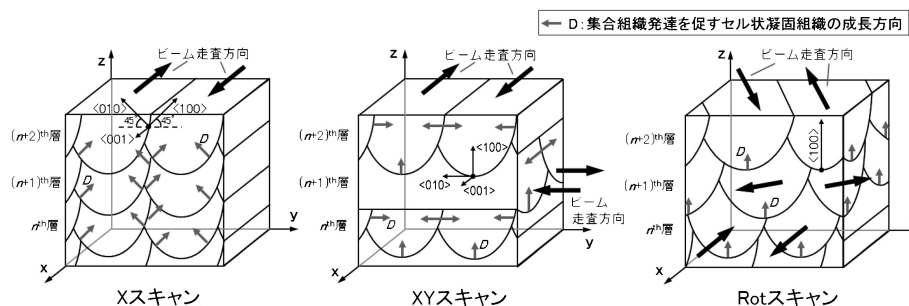


図 3 $\langle 100 \rangle$ を優先結晶成長方向とする bcc, fcc 結晶におけるスキャンストラテジーに依存した集合組織発達を促すセル状組織の優先的成長方向(D)変化の模式図．論文(13)より改変引用．セル状組織の成長方向は熱流方向に対し一義的に決定されるのではなく，系全体のエネルギー低減を実現するためスキャンストラテジーに依存して変化し，このことが発達する結晶集合組織の変化をもたらす．

とも予測される．このため実験的計測と計算機シミュレーションの協調を通じて、積層造形パラメータ、粉末・材料特性に依存した造形体組成変化の予測式の確立が可能となる．造形体が本来的に有する特性を極限にまで引き出すことによる高機能化、さらにこの概念を発展させた先には、部位に応じて揮発量を変化させることでの傾斜機能化が達成されるものと期待される．

さらに結晶集合組織制御のみならず、例えば航空宇宙材料として期待される TiAl 合金では、造形パラメータの制御により、粗大な結晶粒領域と微細粒領域を積層方向に対し交互にバンド状に生じさせることが可能である．金属積層造形法は、既存の他プロセスでは形成不可能な新たなマクロ組織制御を可能とする⁽¹⁶⁾．結果として異方的な力学特性の発現や、従来得ることが困難であった 2%を超える室温延性が獲得されるなど、金属積層造形における材質パラメータ制御は、さらなる高機能化実現の可能性を随所に内包する未開の分野と言える．

(2) 形状パラメータ最適化によるヤング率・骨誘導能制御

骨代替型インプラントでは、生体内への充填後、インプラント自体が新生骨や周囲骨と調和しつつ骨格の一部として機能することが要求される．こうした中、インプラント内部のポーラス化は、ヤング率の低減のみならず、骨への異方性応力場に応じた異方性機能を発現し、ポア壁を巧みに利用した骨芽細胞遊走・伸展制御といったインプラントの機能性向上に寄与する仕組みを構築できる．インプラント材のポーラス化に関する研究は多いが、低ヤング率化と同時に、インプラント自体の異方性機能の発現や細胞・細胞外基質の異方性誘導を意識した内部形状の設計は、著者の知る限りほとんどない．

金属積層造形は、CAD(Computer Aided Design)による構造設計に基づいて構造体を造形することから、任意の内部形状設計が可能であり、さらに、造形装置付随のインターフェイスソフトウェアにて構造体内部のパーツ毎にビーム条件を設定することが可能である．その結果、凝固部-ポア部からなるポーラス体のみならず、凝固部/粉末焼結部/ポア部、さらには前述の集合組織が制御された部材まで幅広い構造・材質、最終的には機能の制御が実現可能である．ここでは一例として、凝固部/ポア部(粉末焼結部)からなる複合体の形成とその機能制御について紹介する．

図 4 は、立方体を $3 \times 3 \times 3 = 27$ 個配置した場合の 3D モデルの例と、当該モデルを Ti-6Al-4V 合金を用いて電子ビーム積層造形法(Electron Beam Melting, EBM)法で作製した造形体の直交した 3 軸方向へのヤング率を示す⁽¹⁷⁾．3D モデルにおいて、透明なパーツは電子ビームを照射せずにポアとして働く部分となる．このモデルでは、3 軸を固定すると 1 億通り以上の複合体の組み合わせが存在するが、そのいずれのヤング率も Voigt 則と Reuss 則の組み合わせで算出可能である．本構造体化により、素材緻密体が本来的に有する高ヤング率(Ti-6Al-4V 合金の場合 ~ 110 GPa)から大幅な低

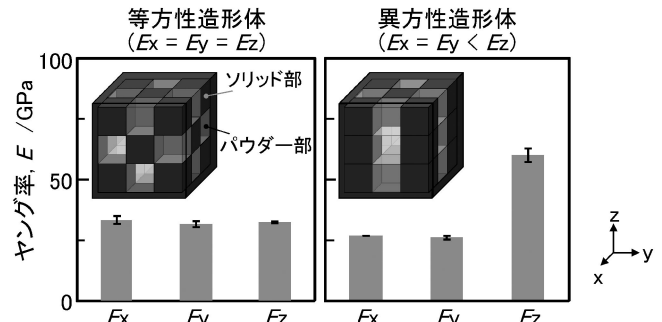


図 4 Ti-6Al-4V 合金における、パウダー/ソリッド部の配置制御による造形体のヤング率変化、異方性制御の例(等方性造形体と一軸異方性造形体の創製)．論文(17)より改変引用．

減、さらにその異方性についても、造形体内の 3 軸にてヤング率が等しい等方的特性から、1 方向のみヤング率が高値を示す 1 軸異方性(長管骨の異方性に類似)、2 方向に高値を示す 2 軸異方性(頭蓋骨における 2 次元異方性⁽²⁾に類似)、3 軸とも異なるヤング率を示す 3 軸異方性の付与といった絶対値と方向性の両観点からの広範囲な制御が可能となる．本提案の妥当性は、図 4 に示すように実際の造形体を作製し、そのヤング率を評価することで定量的に確認されている．本モデルでの構成ソリッド数は 27 個であるが、その基本ユニット数を増加させることで、さらに連続的で精密なヤング率値の設定が可能となる．さらに構成要素の形状は直方体、六角柱、三角錐などを任意に選択可能である．加えてビーム末照射部にて粉末を残存させ、続けての熱処理により粉末間のネック部の形成、もしくは、当該パーツに低エネルギーのビームを走査することで、ヤング率をほとんど変化することなく、エネルギー吸収性を付与したパウダー/ソリッド複合構造体を得ることもできる⁽¹⁸⁾．

さらに骨芽細胞遊走・伸展制御による配向化骨誘導⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾では、一方向貫通孔を持つ構造体の設計・試作ならびに生体内埋入実験が既に実施されている⁽²¹⁾⁽²²⁾．こうしたポア構造体は骨類似の低ヤング率を備えると同時に骨微細構造の異方性とのマッチングにより、ポア内部に結晶配向化骨組織を誘導することが実証されている⁽²³⁾．

3. お わ り に

本稿にて、金属積層造形法が、次世代医療デバイスに求められる患者個々の骨格形状へ適合したインプラントのカスタム化、さらに、形状適合のみではなく、機能をも同時に最適化を図る高次元でのカスタム化を可能とする唯一の方策であることを示した．とりわけ、ヤング率制御に限定した金属積層ならではの材質・形状パラメータ制御による「異方的カスタム化」の優位性について示したが、本手法は強度、延性、靱性、耐食性、耐磨耗性といったその他諸特性の制御においても有効な方策といえる⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾．

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)「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)ならびに、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(S)「骨配向化誘導のためのマテリアルボンバイオロジー(研究代表者: 中野貴由)」(平成25年度-29年度)の支援によって実施された。