

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13796

研究課題名(和文)3Dプリンターによる新奇ポーラス材料の創製

研究課題名(英文)Development of novel porous materials by 3D printer

研究代表者

藤田 武志(Fujita, Takeshi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：90363382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：3Dプリンターによって、幾何学を利用した新奇なポーラス金属を創製し、発展させることで革新的な構造・機能材料へ繋げていくことが目的である。具体的内容を以下に挙げる。(1)Gyroid型ポーラス構造の作製 (2)大量生産を可能とする階層性ポーラス構造の作製 (3)汎用3Dプリンターによる紫外線硬化樹脂とナノポーラス金属の複合化 (4)ABS樹脂を使用する汎用3Dプリンターと金属メッキの組み合わせの検証 (5)ナノポーラス金属とセルロースファイバーとの複合化の試み 本研究を通じて、金属粉末レーザ積層造形装置の高価なリソースの問題を大きく感じたのが残念な点であり、この点を今後解決して行きたい。

研究成果の概要(英文)：The purpose is that innovative structural/functional materials are developed by creating and developing novel porous metals via 3D printer and mathematical geometry. The contents are as follows; (1) Fabrication of gyroid-type porous structure (2) Fabrication of hierarchical porous structure available for mass production (3) Composite of nanoporous metal and UV curable resin using non-special 3D printer (4) Metal plating of 3D objects made from ABS resin by non-special 3D printer (5) Composite of nanoporous metal and cellulose nanofibers. From this study, we noticed that that input costs (hardware, feedstock, maintenance) of metal additive manufacture (AM) are too high and significantly limit the current metal AM market to academic researchers. We keep challenging how novel and solid hierarchical porous structures can be fabricated using 3D printer in inexpensive manner for various applications.

研究分野：材料科学

キーワード：多孔質金属 触媒 3Dプリンター セルロースナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

CAD データを元に試作品を迅速に作製するための3Dプリンター技術が1980年代から発展し、今では製造業を中心に建築・医療・教育・先端研究など幅広い分野で普及している。CADデータに基づいてレーザー光を照射させて光硬化樹脂を硬化させて、所望の試作品を製作する方法が一般的である。しかし、金属粉末をつかった積層造形法が開発され、最近の高性能化・高精密化の発展はさまざま。この技術の到達する先には、プロセスだけにとどまらず、材料そのものの3D微細構造を原子レベルで自在に制御することが可能になり、これまでになかった材料設計が可能になってくるのではないだろうか。「究極の材料組織制御」とは、任意の3次元の場所に、望んだ機能を持った組織を自在に置くことである。これまで色んな機能性組織が知られてきた。例えば、ニッケル基超合金の γ' 組織、記憶形状合金のマルテンサイト組織、BiTe系熱電材料などである。このような組織を含んだ金属粉末を「組織のエレメント(素)」だと考えれば、3Dプリンターによって、それらの「エレメント」を3次元に自在に置いて、組織制御できないだろうか？現在は、同時に一種類の金属粉末しか扱えず、製品は単色である。しかし今後、複数の金属粉末が同時に扱えるものは、経済産業省のプロジェクトの開発用件の1つになっており、時間の問題となっている。

3Dプリンターによる究極の組織制御の実現は、目指すべき究極の課題である。この技術が確立できれば、これまで相容れなかったモノを作ることができる。例えば、超弾性の機械特性をもつ超伝導線材、制振機能を持つ生体材料、異種ガラスを配置させた新奇フォトニックガラスなどである。あるいは、材料インフォマティクスと統合されれば、物性のオーダーメイドも可能になるかもしれない。すなわち、欲しい物性(機械、電気、光学特性...)を入力すれば、それにあわせて適切な組織を自動配置し、最終製品まで造形までしてくれる究極技術である。萌芽研究では、この究極の組織制御の実現に向けた第一歩として位置づけている。

2. 研究の目的

3次元積層造形プリンター(3Dプリンター)の発展によって、コンピュータ上の複雑な3Dオブジェクトがいとも簡単に卓上で造形されるようになり、ものづくりのあり方が変わりつつある。その位置精度の正確さから、医療分野での臓器内の腫瘍部の可視化やカスタムメイドの骨の形成などに応用されようとしている。では、3Dプリンターは、「基礎科学」の観点から、どのようなインパクトをもたらすだろうか？申請者は、これまで数々の構造・機能材料の構造評価に携わり、近年はナノポーラス金属とその応用に注力してきた。そのような中で、3Dプリンター

が将来、究極の3次元組織制御のためのツールになるのではないかと着想した。既知の幾何学形状やフラクタル多面体を応用したポーラス構造体は、高次の幾何学対称性に起因した高い機械的靱性と高い表面積を兼ね備えていることが考えられる。さらに、表面積を増加させるための表面処理プロセスの開発を確立することで革新的な電極部材になり得る。そして、孔部分に異種材料を組み込むことで、これまで共存し得なかった材料同士を複合化させ、これまでになかった構造・機能性材料を提案する。本萌芽研究としてまず、3Dプリンターによって、幾何学を利用した新奇なポーラス金属を創製し、さらに発展させることで革新的な構造・機能材料へ繋げていく。その過程で、現状の3Dプリンターの問題点と限界について把握する。例えば、これまで挙げられている問題点として、粉末を使うため表面に凹凸が残ってしまい、後表面処理が必要であることがある。しかし、ポーラス電極であれば、表面の凹凸はむしろ表面積の増加に有効である。

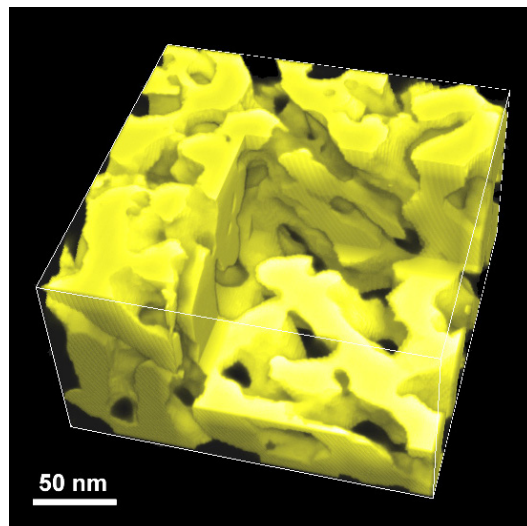


図1 ナノポーラス Au の3D 構造

設計するポーラス構造は、申請者が長年取り組んできた脱成分腐食によって自発的に形成されるナノポーラス金属を参考にする。この3D構造を図1にしめす。この3D構造は、凸面積と凹面積とが等しく自己相似性を有しており、スピノーダル分解で形成される組織と類似点を持っている。この事実は申請者自身が明らかにした研究成果である(Fujita et al. Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 251902)。スピノーダル分解ということは、自由エネルギーの特異点の数値シミュレーションによって、3D構造をコンピュータ上で作成できることを意味している。また、凸面積と凹面積とが等しい構造体として、Gyroid曲面がよく知られており、この場合はシミュレーションなど必要なく、市販の数学ソフトウェアで簡単に作ることができる。また、幾何学図形の多段階化、すなわちフラクタル幾何学を応用すれば、階層的な孔構造を簡単に設計できるというメリットがある。

3. 研究の方法

(1) Gyroid 型ポーラス構造の作製

Gyroid 曲面は数学的に次式に近似できることで知られている $\sin x \cos y + \sin y \cos z + \sin z \cos x = 0$ の場合、Mathematica 数学ソフトで簡単に可視化でき、3D ファイル(STL)として変換できる。例えば、
gyroid=ContourPlot3D[Cos[x]Sin[y]+Cos[y]Sin[z]+Cos[z]Sin[x],{x,-8,8},{y,-8,8},{z,-8,8},Contours {0},PlotPoints 6,ViewPoint {1,1,1},Extrusion 0.2]
Export["gyroid.stl",gyroid]
の2行で記述できる。

STL ファイルに変換した後、大阪府立産業技術総合研究所の金属粉末レーザ積層造形装置(ドイツ EOS 製 EOSINT M280)を用いた。金属粉末には EOS 社から支給されている Ti 合金(Ti-6Al-4V)を用いた。1層ずつレーザ照射により溶融・積層しながら三次元の金属構造体を造形していく。レーザ出力条件(出力, 走査速度, 走査ピッチ(間隔))は EOS 社のプリセット値を用い、アルゴン雰囲気(残留酸素濃度:約 0.1%)下にて作製した。支持梁あり、なしの条件で 3D 構造体を作製し、品質を評価した。

(2) 大量生産を可能とする階層性ポーラス構造の作製

(1)の実験から分かったことは、独自の金属粉末を使用するには、非常に高価(1億円以上)でメンテナンスコストのかかる金属粉末レーザ積層造形装置を所有しない限り使えないということであった。多方面でいろいろ探したが、独自の金属粉末を使いたいところは購入し、外部には公開していない。このような現状を鑑みて、よりインパクトのある大量生産が可能な階層性ポーラス構造の作製を試みた。

まず独自の合金粉末 $\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Mn}_{70}$ (at.%) をガスアトマイズ法にて作製した。その後、この粉末を長峰製作所に依頼して、マクロポーラス金属を作製した。作製方法は、粉末スラリーをウレタン基材に塗布して焼結する方法であり、すでに実用化している(特許第 4242395 号)。したがって、大量生産することも可能である。作製したマクロポーラス金属を 50 , 1M 硫酸アンモニウム溶液で脱合金化処理することで、ナノポーラス構造を導入した。その後、SEM で構造評価を行った。

(3) 汎用 3D プリンターによる紫外線硬化樹脂とナノポーラス金属の複合化

高価な金属粉末レーザ積層造形装置の代わりに、より安価な紫外線硬化樹脂を使う 3D プリンター(Kudo3D Inc. Titan2)を使用した。硬化樹脂にガスアトマイズで作製した $\text{Cu}_{30}\text{Mn}_{70}$ (at.%) を混合した。割合は硬化樹脂 100cc 当たり 5g の金属粉末とした。STL データは東北大学 WPI-AIMR の義永 那津人氏より提供頂いた。数学の時間発展方程式を解くことで得られたものである。ランダムポー

ラス構造を作製後、50 , 1M 硫酸アンモニウム溶液で脱合金化処理することで、担持した金属粉末にナノポーラス構造を導入した。その後、SEM で構造評価を行った。

(4) ABS 樹脂を使用する汎用 3D プリンターと金属メッキの組み合わせの検証

ABS 樹脂を使用する汎用 3D プリンター(Stratasys Ltd., uPrint SE)で同じく義永氏からいただいた STL データを用いて、ABS 樹脂のポーラス構造体を作製した。その後、脱脂、表面の酸による疎化、スズとパラジウム触媒の吸着、スズ除去、無電界ニッケルによる表面の金属化、電気銅メッキという工業的な方法で銅メッキを行えるのか検証した。

(5) ナノポーラス金属とセルロースファイバーとの複合化の試み

セルロースナノファイバーとは、植物繊維がナノレベルまで細くなったもので、近年注目されている。複合化して紙状にすることで、折り紙・切り紙工学をつかって任意の 3D 物体へと変えられる。3D プリンターは使わないが、任意に 3D 形状へ変換できるメリットが紙状にはあるので、複合化を試みた。

セルロースナノファイバーには、中越パルプ製の水溶性ナノセルロース溶液(1%, 解離高, 広葉樹)を用いた。ナノセルロース溶液 10ml 当たり 2g の $\text{Cu}_{30}\text{Mn}_{70}$ (at.%) の合金粉末を混合し、凍結乾燥を行った。その後、作製したマクロポーラス金属を 50 , 1M 硫酸アンモニウム溶液で脱合金化処理することで、ナノポーラス構造を導入した。その後、SEM で構造評価を行った。

4. 研究成果

(1) Gyroid 型ポーラス構造の作製

図 2 に金属粉末レーザ積層造形装置で作製した Ti 合金の Gyroid 型ポーラス構造の写真を示す。支持梁あり(右)、なし(左)を作製したところ、支持梁なしで 3D 構造体を作製することがわかった。Gyroid 型ポーラス構造は、2つの貫通した孔が、らせん状に決して交わらない特有の構造と取っていることが知られている。したがって、ユニークな Gyroid 型ポーラス構造を利用したさまざまな応用が考えられる。

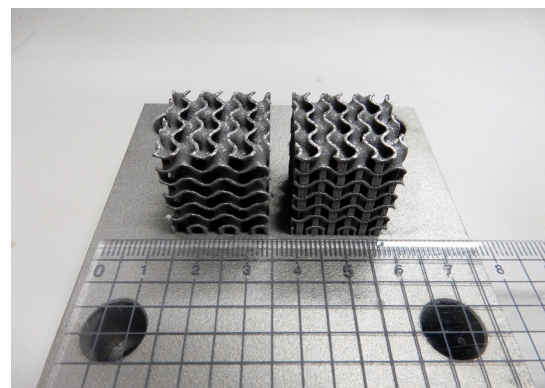


図 2 Gyroid 型ポーラス構造の写真
左: 支持梁なし 右: あり

本来であるならば、独自の合金粉末を適用してみたいところであったが、金属粉末レーザ積層造形装置を所有しない限り使えないという、リソースの問題が大きく、今回は断念した。

(2)大量生産を可能とする階層性ポーラス構造の作製

合金粉末 $\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Mn}_{70}$ (at.%)からマクロポーラス金属を作製し、Mnを脱成分腐食してナノポーラス構造を導入した。そして、マクロとナノレベルの異なる階層にて孔が存在する階層ポーラス金属を作製した。SEM像を図3に示す。数ミクロンの孔と数十nmの孔が共存しているのが確認できた。すなわち、工業的に大量生産が可能な階層性ポーラス構造の作製ルーチンを確立した。

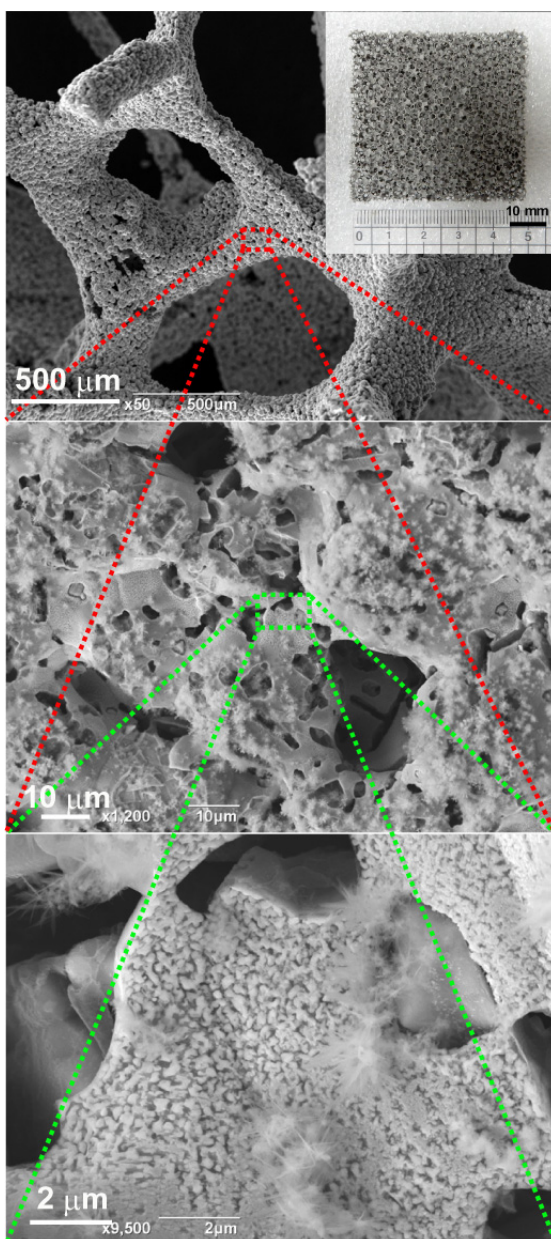


図3 階層性ポーラス構造(写真右上)とそのSEM像

(3)汎用3Dプリンターによる紫外線硬化樹脂とナノポーラス金属の複合化

図4に硬化樹脂によるランダムポーラス構造を作製後、50 , 1M 硫酸アンモニウム溶液で脱合金化处理することで、担持した球状金属粉末にナノポーラス構造を導入した実施例を示す。表面を拡大すると脱成分腐食することで $\text{Cu}_{30}\text{Mn}_{70}$ (at.%)がナノポーラス化したマイクロ粉末が微細分散していることが確認できた。このナノポーラス銅を活用することで、触媒用ポーラス構造体としての活用が期待できる。

硬化樹脂と金属粉末を混ぜた際に、金属粉末が沈殿しやすく、より均一に混ざるように粘性を今後制御する必要がある。また、硬化樹脂自体が酸性であると、金属を腐食してしまう恐れがあるため注意が必要である。

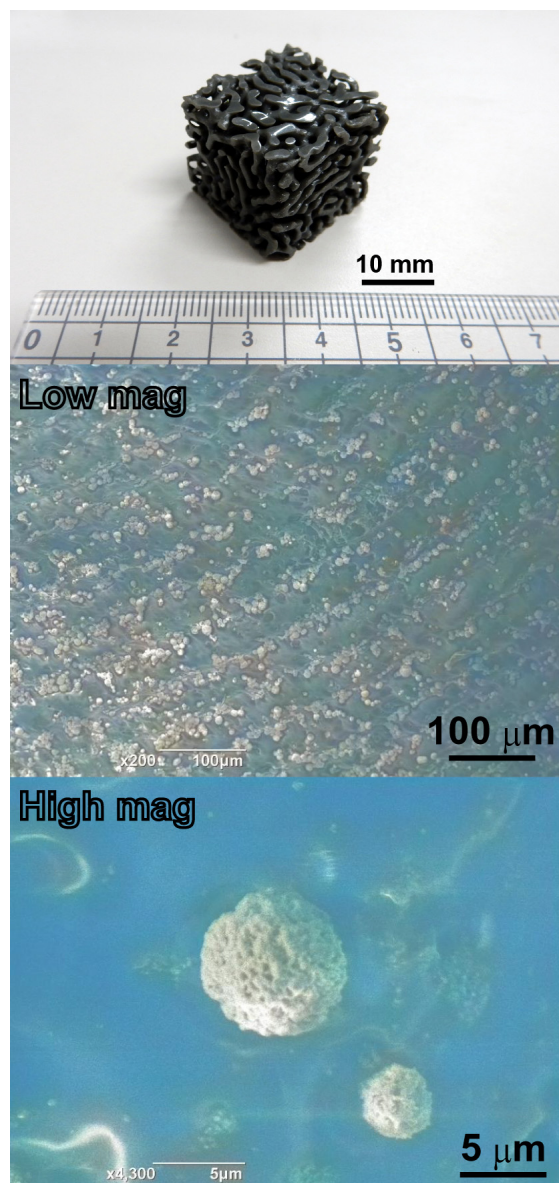


図4 ランダムポーラス構造の写真と腐食後の低高倍のSEM像

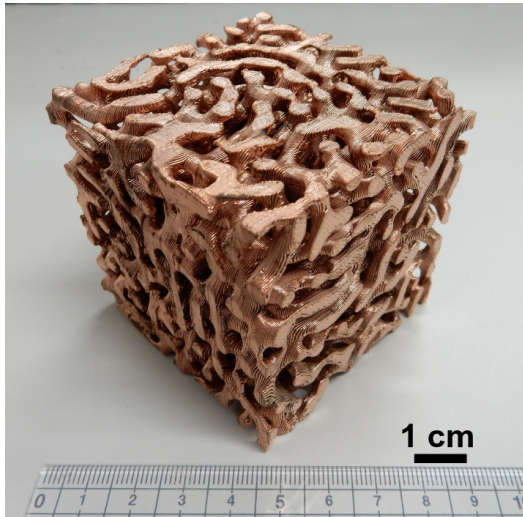


図5 電気銅メッキをおこなったABS樹脂製のポラス構造体

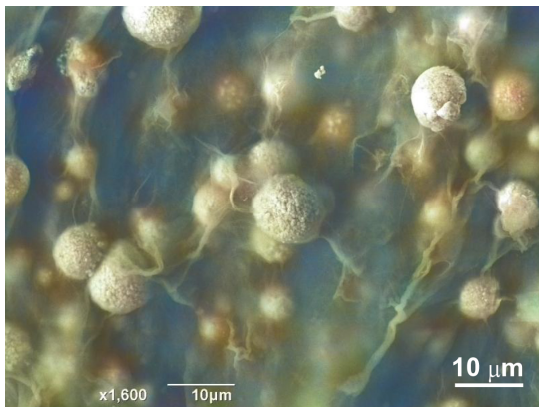


図6 セルロースナノファイバーとナノポラス銅の複合体のSEM像

(4)ABS樹脂を使用する汎用3Dプリンターと金属メッキの組み合わせの検証

電気銅メッキをおこなったABS樹脂製のポラス構造体の写真を図5に示す。一様に銅メッキがされており、より安価な3Dプリンターを利用できることがわかった。今後、さらに微細なポラス構造を作っていくことで特異な電極として応用が期待できる。また、異種金属をさらにメッキして、高機能化を目指すことも可能になってくると思われる。

(5)ナノポラス金属とセルロースファイバーとの複合化の試み

図6にナノポラス銅がセルロースナノファイバーと分散しているSEM像を示す。ナノポラス銅が均一に分散されているのが確認できた。紙状なので、折り紙・切り紙工学を利用すれば、任意の3D形状の機能性紙を作ることが原理的に可能であり、多方面の応用が期待できる。

(6)今後の展望

本萌芽研究において、3Dプリンターによって、斬新かつ新奇なポラス金属を創製し、さらに発展させることで革新的な構造・機能

材料へ繋げていくことを目指した。やはり、金属粉末レーザー積層造形装置の高価なリソースの問題を大きく感じたのが残念であったが、今後装置を所有している研究者らと連携することでこの点を解決して行きたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

Takeshi Fujita, Hierarchical nanoporous metals as a path toward the ultimate three-dimensional functionality, Science and Technology of Advanced Materials, 査読有り (2017) to be published.

Y. Ito, Y. H. Shen, D. Hojo, Y. Itagaki, T. Fujita, L. H. Chen, T. Aida, Z. Tang, T. Adschiri, M. W. Chen, Correlation between Chemical Dopants and Topological Defects in Catalytically Active Nanoporous Graphene, Advanced Materials, 査読有り 28 (2016) 10644-10651.

〔学会発表〕(計1件)

藤田武志、選択溶解による階層的ポラス構造の構築、日本金属学会第159回日本金属学会 9/21-9/23(2016) 発表 9/22、大阪大学豊中キャンパス

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤田 武志 (FUJITA Takeshi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：90363382