

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630306

研究課題名(和文)骨機能を模倣化した新規概念からなる積層造形体の試作

研究課題名(英文) Prototyping of composite products with bone-mimetic mechanical functions based on novel functionalization concept

研究代表者

中野 貴由 (Nakano, Takayoshi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30243182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、粉末床溶融結合法の一つである電子ビーム積層造形法において、従来除去廃棄されてきた未溶融の原料粉末をあえて残存させ、熱処理による粉末粒子間のネック形成を図ることで、粉末部に力学機能を与えることに成功した。その結果、低ヤング率を維持しつつ優れたエネルギー吸収性、すなわち生体骨と類似の力学機能を発揮し、かつ、力学機能の任意制御を可能とする「パウダー/ソリッド複合造形体」の創製に成功し、金属であるにもかかわらずあたかも骨そのものとして振る舞うインプラント材料が実現した。

研究成果の概要(英文)：In an electron beam melting, one of powder bed fusion methods, we successfully functionalized the unmelted powder that have usually been removed and discarded. The unmelted powder was heat-treated for neck formation between powder particles instead of being discarded. As a result, a novel, hierarchical, porous composite from a single material composed of necked powder and melted solid was created. The composite demonstrates low Young's modulus and excellent energy absorption capacity, both of which are bone-mimetic and necessary for use in orthopedic applications. In this study, we achieved the implant material that behaves as if it were natural bone even though the implant was made up of metallic materials.

研究分野：生体材料学、材料塑性学

キーワード：電子ビーム積層造形法 付加製造 低ヤング率 エネルギー吸収性 粉末部力学機能化 ネック形成
骨代替材料

1. 研究開始当初の背景

積層造形法は、CAD/CAM 技術をベースに、光硬化樹脂を中心とした材料の三次元構造体を自由形状に造形可能な手段として、脚光を浴びている。金属材料でも、多品種少量生産、さらには生体用金属インプラントのように今後のカスタマイズ化が必要とされる構造体に対して、その適用が国内外で模索されている。

我々のグループでは、生体用金属インプラントの製造法としての将来性にいち早く着目し、粉末床溶融結合法による三次元積層造形体の構築に試みてきた。粉末床溶融結合法は、薄く敷きつめた金属粉末を部分的に溶融／凝固し、それを繰り返して積層することで三次元構造体を造形する手法である (図 1)。本手法により、生体用骨代替材料として最も利用されている Ti-6 mass%Al-4 mass%V (以降 Ti-6Al-4V) 合金に対し、異方性孔を持つ三次元積層造形体の作製に成功した。しかしながら一方で、本手法の欠点として、完全なソリッド体を作製する場合を除いて、原料金属粉末の構造体内部への残留が発生し (図 1)、複雑な多孔体構造の場合には粉末の除去が極めて困難であるだけでなく、閉気孔を持つ構造体は初めからその実現が不可能である。粉末床溶融結合法が粉末を出発原料としたボトムアップ法であるからこその特徴である、自由自在な形状設計が、その粉末の残存によって制限される現状を克服することで、本手法のますますの適用用途拡大が期待される。

2. 研究の目的

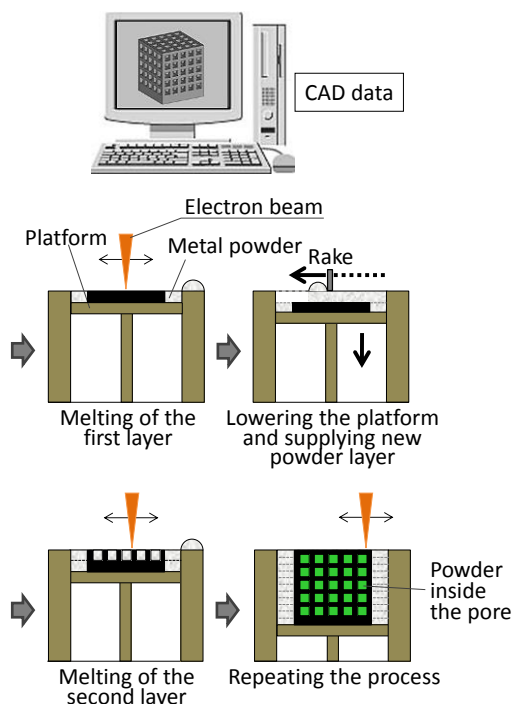


図 1 電子ビーム積層造形法の模式図。

本研究では、粉末床溶融結合法の欠点を逆手に取り、本来除去すべき粉末を造形体中に意図的に封じ込め機能化するという逆転の発想により、「パウダー／ソリッド複合造形体」の創製を試みた。粉末部の機能化は、粉末同士のネッキングによって図った。この発想の転換により、階層構造体化を達成し、新たな力学機能を発現する新材料創製の実現を目指した。本研究では、生体用骨代替材料にターゲットを絞り、最終的には、あたかも生体骨として振舞うことの出来る「低ヤング率」と「エネルギー吸収性」を兼ね備えた、骨類似機能を発揮する積層造形体の創製にチャレンジした。

3. 研究の方法

ガスアトマイズ法により作製した平均粉末径約 78 μm の Ti-6Al-4V ELI 合金 (バルク材のヤング率: 約 110 GPa) 粉末 (図 2) を出発原料として用いた。粉末床溶融結合法の一つである電子ビーム積層造形 (EBM) 法を用いて、一定の電子ビーム照射条件にて種々の構造を有する 1 辺が約 10 mm の立方体状の三次元構造体を作製した (図 3)。電子ビームのスキャン幅を変化させることで、種々の気孔径、気孔率を実現した。構造体を外壁、蓋で囲うことで、内部に粉末を充填したパウダー／ソリッド複合造形体を得た (図 3)。複合造形体に対し、 α/β 変態点直下の 920°C にて 100 時間、1000 時間の熱処理を施すことで粉末間のネッキングを促進し、粉末部の力学機能化を図った。圧縮試験により、造形体の力学機

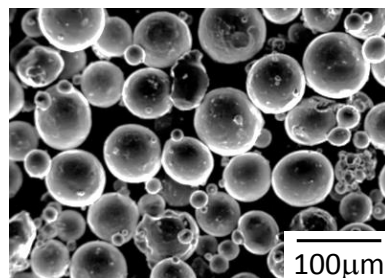


図 2 電子ビーム積層造形法にて使用した、ガスアトマイズした Ti-6Al-4V 粉末。

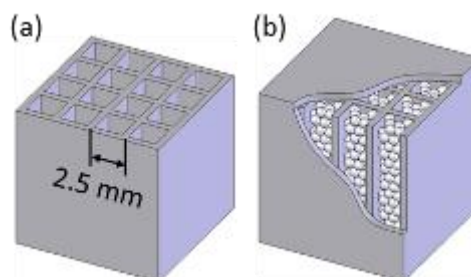


図 3 電子ビーム積層造形法にて作製した構造体の模式図。(a) 一方向貫通孔を有する構造体と、(b) 孔内部に未溶融粉末を充填した構造体。

能を解析した。ヤング率の解析のため、ひずみゲージを用いた。得られた定量データは、平均値±標準偏差で表記し、群間の有意差は一元配置分散分析法と多重検定により、 $P < 0.05$ にて統計学的に判定した。

4. 研究成果

図4には、EBM法にて作製したTi-6Al-4V合金製構造体の外見と断面写真の一例を示す。凝固部の幅は約0.45mmであった。粉末充填した構造体の内部(図4(d, f))は、粉末充填していない構造体の内部(図4(c, e))よりCTのコントラストが高く、孔内部での粉末の存在が確認された。パウダー/ソリッド複合造形体の相対密度は $63.2 \pm 1.9\%$ であり、粉末部の充填率は $37.6 \pm 4.3\%$ であった。主たる構成相は α' であった。

熱処理の結果、 α' の分解により、 $(\alpha+\beta)$ 二相組織となったが、 β 相の割合はわずかであった。相対密度には熱処理前と有意な変化は認められなかった。一方で、粉末粒子間、粉末粒子-凝固部間には体積拡散によりネックが形成された(図5挿入図)。すなわち、外壁、格子状多孔体、孔内部のネック形成粉末からなる階層多孔体構造の形成に成功した。ネッキング度合を表すネックサイズ比は熱処理時間とともに増大した。通常、粉末の焼結では粉末間の空隙が減少し体積収縮をとるが、今回は、粉末部が強固な凝固部で囲まれており、粉末粒子間のネック形成が粉末粒子-凝固部間のネック形成と同時に進行したことから、孔の体積が一定に保たれ、粉末部の相対密度は変化しなかった。

圧縮試験により得られたパウダー/ソリッド複合造形体の応力-ひずみ曲線を図5に示す。熱処理前では、最大応力に到達後急速

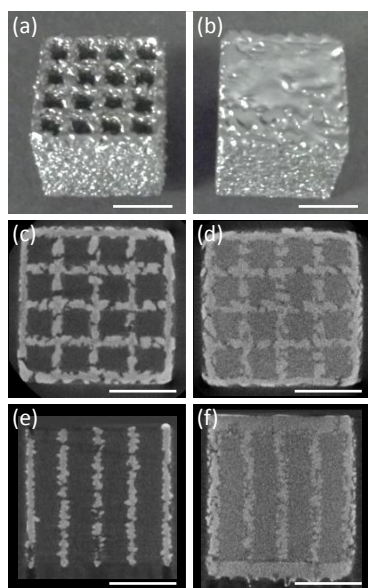


図4 作製した構造体の外観写真と横断面、縦断面CT画像。スケールバーは5mmに対応。

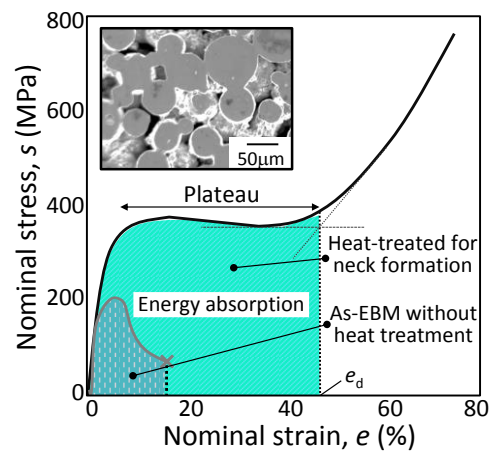


図5 粉末部でのネック形成のための熱処理(1000時間)前後での応力-ひずみ曲線。粉末部でのネック形成(挿入図)によりプラトー応力が発現し、エネルギー吸収性が飛躍的に向上した。

に応力低下を示し破断したが、熱処理により明瞭なプラトー応力領域を示すようになった。このプラトー領域では、粉末粒子間のネック部の塑性変形や破断によるエネルギー吸収が生じ、結果として、複合造形体のエネルギー吸収能を飛躍的に向上させている。種々の重要な力学機能指標について、熱処理前後での解析値を表1に示す。なお、単位体積当たりのエネルギー吸収性(靱性) u は、図5で定義される緻密化ひずみ e_d を用いて以下の通り算出した。

$$u = \int_0^{e_d} s(e) de$$

熱処理による粉末部のネッキングの結果、プラトー応力値と靱性が顕著に上昇した。一方で、孔方向に沿ったヤング率は有意に上昇したものの、25~31GPaと低値を維持した。結果として、低ヤング率かつ優れたエネルギー吸収能を有した新たな複合体の創製に成功した。

骨代替デバイスの開発にとって、骨類似の低ヤング率化は、骨への応力遮蔽、すなわち骨に正常な*in vivo*応力が負荷なくなる現象を抑制するための不可欠な方向性である。本

表1 得られたパウダー/ソリッド複合造形体の熱処理前後での力学機能。

	No heat treatment	Heat-treated for 100 h	Heat-treated for 1000 h
Young's modulus [GPa]	20.5±0.2	25.6±1.1 ⁺	31.0±0.9 ^{+#}
Yield stress [MPa]	178±18	184±5	197±28
Plateau stress [MPa]	—	181±30	343±34 [#]
Densification strain [%]	—	58.4±1.1	48.4±3.2
Toughness [MJ/m ³]	16.8±4.3	115±2 ⁺	165±1 ^{+#}

⁺: $P < 0.05$ vs No heat treatment.

[#]: $P < 0.05$ vs Heat-treated for 100 h.

研究では、低ヤング率を維持しつつ、ネック形成による粉末部での力学機能化に基づいて高いエネルギー吸収性を付与することに成功した。これは、骨特有の階層化多孔質構造に学び、構造・機能の生体模倣化を達成したことを意味する。本来除去されるべき粉末部の活用が、新たな機能発現化と力学的信頼性の向上に寄与し、さらには、これまで粉末床熔融結合法では造形不可能であった複雑な気孔や閉気孔を有する構造体の造形に対する一つの解決策となる可能性がある。本研究成果に基づき、骨代替材料にとどまらず、各産業界における積層造形法の適用拡大が進行することを期待している。

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9件)

- [1] N. Ikeo, T. Ishimoto and T. Nakano: Novel powder/solid composites possessing low Young's modulus and tunable energy absorption capacity, fabricated by electron beam melting, for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds* 639 (2015) 336-340, 査読有, DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.03.141.
- [2] N. Ikeo, T. Ishimoto, N. Hiramoto, H. Fukuda, H. Ogisu, Y. Araki and T. Nakano: Solid/powder clad Ti-6Al-4V alloy with low Young's modulus and high toughness fabricated by electron beam melting, *Materials Transactions* 56 (2015) 755-758, 査読有, DOI: 10.2320/matertrans.M2015025.
- [3] T. Nakano and T. Ishimoto: Powder-based additive manufacturing for development of tailor-made implants for orthopedic applications, *KONA Powder and Particle Journal* (2015) 75-84, 査読有, DOI: 10.14356/kona.2015000.
- [4] 中野貴由: 金属 3D プリンターを用いたチタン合金の付加製造と性質の異なるチタン合金の複合化, *チタン* 62 (2014) 181-187, 査読有, <http://www.kikanshi.net/archives/139/011116.html>.
- [5] 中野貴由: 付加製造技術による金属系生体機能性材料の開発, *スマートプロセス学会誌* 3 (2014) 167-174, 査読有, DOI: 10.7791/jspmee.3.167.
- [6] N. Ikeo, T. Ishimoto, A. Serizawa and T. Nakano: Control of mechanical properties of three-dimensional Ti-6Al-4V products fabricated by electron beam melting with unidirectional elongated pores, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 (2014) 4293-4301, 査読有, DOI:10.1007/s11661-014-2396-9.
- [7] 池尾直子, 中野貴由, 向井敏司: イン

ラントへの応用を目指したチタン基ポラス材料の創製, *科学と工業* 87 (2013) 428-432, 査読有, http://osakaira.com/kagaku/kagaku_87.pdf.

- [8] A. Serizawa, T. Tanaka and T. Nakano: Microstructure of Co-Cr alloy products with three-dimensional geometry fabricated by laser beam sintering, *Materials Science Forum* 783-786 (2014) 1349-1353, 査読有, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.1349.
- [9] 芹澤愛, 中野貴由: 電子ビーム積層造形法による骨代替材料の成形と開発, *バイオマテリアル* 31 (2013) 228-237, 査読有, <http://www.nihon-igakukan.co.jp/03senmon-shi/senmon-bio-back.html>.

〔学会発表〕(計9件)

- [1] 井上暢, 芹澤愛, 中本貴之, 木村貴広, 石本卓也, 中野貴由: レーザ積層造形法を用いた凝固部/粉末部の配置制御による Co-Cr-Mo 合金の力学機能異方異性設計, 紛体粉末冶金協会平成 27 年度秋季大会, 2015.5.26-28, 早稲田大学, 東京都新宿区.
- [2] 井上暢, 平本菜摘, 石本卓也, 芹澤愛, 福田英次, 中本貴之, 木村貴広, 中野貴由: 積層造形法を用いた構造制御によるチタン合金の異方的力学機能設計, 軽金属学会第 128 回春期大会, 2015.5.16-17, 東北大学, 宮城県仙台市.
- [3] 井上暢, 石本卓也, 芹澤愛, 中本貴之, 木村貴広, 中野貴由: レーザービーム積層造形法を利用した Co-Cr-Mo 合金製構造体の異方性設計とその力学機能, 日本金属学会 2015 春期講演大会, 2015.3.18-20, 東京大学, 東京都目黒区.
- [4] 中野貴由: 構造・材質制御による異方性機能化, 日本金属学会東海支部・日本鉄鋼協会東海支部学術討論会, 2015.2.23, 名古屋大学 【招待講演】.
- [5] 中野貴由, 石本卓也: 粉末冶金的手法による骨アパタイト結晶粒子の配向化挙動の解明とそれに基づく新規骨代替インプラントの開発, 紛体粉末冶金協会平成 26 年度秋季大会, 2014.10.29-31, 大阪大学, 大阪府吹田市 【招待講演】.
- [6] 井上暢, 石本卓也, 芹澤愛, 中本貴之, 木村貴広, 中野貴由: レーザービーム積層造形法を用いた Co-Cr-Mo 合金の力学機能の任意設計, 日本金属学会 2014 秋期講演大会, 2014.9.24-26, 名古屋大学, 愛知県名古屋市.
- [7] 平本菜摘, 石本卓也, 福田英次, 中野貴由: 電子ビーム積層造形法を用いた医療用 Ti 合金構造体の開発と力学機能制御, 日本金属学会 2014 秋期講演大会, 2014.9.24-26, 名古屋大学, 愛知県名古屋市.
- [8] A. Serizawa, T. Tanaka and T. Nakano:

Microstructure of Co-Cr alloy products with three-dimensional geometry fabricated by laser beam sintering, Thermec2013, 2013.12.2-6, Las Vegas, USA 【招待講演】.

- [9] 芹澤愛, 中野貴由: W を含有した Co-Cr-Mo レーザービーム積層造形体において発現するマルテンサイト変態挙動の解析, 日本金属学会 2013 秋期講演大会, 2013.9.17-19, 金沢大学, 石川県金沢市.

〔図書〕(計2件)

- [1] 中野貴由 分担執筆: 東京化学同人, バイオマテリアル (岡野光男監修), 2015 出版決定.
[2] 成島尚之, 中野貴由 編集: 公益財団法人日本金属学会, バイオマテリアル研究の最前線, 2014, 255 ページ.

〔その他〕

ホームページ

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp6/nakano/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 貴由 (Takayoshi NAKANO) ・ 大阪大学
工学研究科 ・ 教授

研究者番号 : 30243182

(2) 研究分担者

石本 卓也 (Takuya ISHIMOTO) ・ 大阪大学
工学研究科 ・ 講師

研究者番号 : 50508835

當代 光陽 (Mitsuharu TODAI) ・ 大阪大学
工学研究科 ・ 助教

研究者番号 : 10610800