平成28年度秋季大会〔講演特集:粉末積層3D造形技術における課題と最先端研究〕 解説

粉末積層造形法による形状と組織制御による異方性付与

中野 貴由¹*, 石本 卓也¹, 萩原 幸司²

¹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 吹田市山田丘 2-1. ²大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻, 〒 565-0871 吹田市山田丘 2-1.

Control of Morphological and Microstructural Anisotropy through Powder-Based Metal Additive Manufacturing

Takayoshi NAKANO¹*, Takuya ISHIMOTO¹ and Koji HAGIHARA²

¹Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita 565-0871, Japan. ²Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1, Yamada-oka, Suita 565-0871, Japan.

Received March 2, 2017; Accepted March 7, 2017

ABSTRACT

The utilization of "anisotropy" is becoming an important direction for realizing highly-functionalized products overcoming the current functional limits for materials with isotropic properties. In particular for the use in aerospace and biomedical industries, some products are exposed to anisotropic stress fields. Therefore, the products should be anisotropic along the functional axis. Additive manufacturing (AM) technology was originally specialized to fabricate the complicated structures in an arbitrary way. However, when it comes to metal AM, the control of material anisotropy has received an increasing attention in recent years. In this review article, the latest findings regarding the control of mechanical anisotropy through the modifications of macroscopic porous structure, microstructure, and crystallographic orientation by powder-based metal AM technologies are introduced. The powder-based metal AM is able to control a wide range of anisotropy from crystallographic texture to pore structure, however, their simultaneous control is yet challenging. Attainment of this heightens the value of metal AM technology and enhances the AM products' functions.

KEY WORDS

powder bed fusion, crystallographic texture, scan strategy, silicide, beta-Ti alloy

1 諸 言

付加製造 (AM; Additive Manufacturing) 技術は近年目覚 ましい進化を遂げている.本手法は1980年代から研究開発 が本格化し,かつては試作物の迅速造形が主たる目的であ り, "Rapid Prototyping"と呼称されていたが、今や、最終 製品を (ニア)ネットシェイプで製造する技術として確立 されつつある.このことは、Fig.1に示す科学技術論文誌に おける文献数の推移からも一目瞭然であり、2010年台に入 り Rapid Prototypingの概念は Additive Manufacturing もしくは 3D Printer に置換されつつあることがわかる.同時に、AM に関する文献数はここ数年で著しく増加し、近年の活発な研 究開発状況が理解される. 金属材料に関する AM は,粉末化した金属原料の溶融・ 凝固に基づき layer-by-layer で三次元構造体を形成すること から,粉末積層 3D 造形技術とも呼ばれる.ASTMの規格 (ASTM F2792-12a)では,粉末床溶融凝固 (Powder Bed Fusion) 法と定義され,溶融のための熱源として電子ビームを用いる 場合を電子ビーム積層造形 (EBM; Electron Beam Melting) 法,レーザビームを用いる場合を選択的レーザ溶融 (SLM; Selective Laser Melting) 法と呼び,その他にアークや超音波 を用いる方法も開発されている.

AM 技術の適用は、様々な産業分野にて強く期待されており、とりわけ、航空分野、医療分野においては、カスタムデザインを高付加価値とし、多品種少量生産品の製造、さらにはマスカスタマイゼーションへの用途拡大が図られている. 本稿では、粉末積層 3D 造形技術による最新の知見を、形状・材質の両側面から「異方性」をキーワードにして解説する.

^{*} Corresponding author, E-mail: nakano@mat.eng.osaka-u.ac.jp



Fig. 1 Change in publication numbers including the terms "rapid prototyping", "3D printer", or "additive manufacturing" in their titles, abstracts, or key words, searched through Scopus on Feb. 27th, 2017.

2 マクロポーラス形状制御による異方性構造体形成と 骨誘導能発現

粉末積層 3D 造形は, CAD (Computer Aided Design) によ る構造設計に基づいて構造体を製造することから, 任意の形 状制御が可能である. この特徴を活かし, これまで種々の形 状, 機械的特性を有するポーラス材料が提案, 造形されてき た. 中でも, 生体骨への応力遮蔽を軽減し, 力学的に健全な 骨を誘導するための骨代替材料としての期待は大きい.

骨はコラーゲン線維と生体アパタイト結晶からなる結晶配 向化ナノ複合体である.この結晶配向性により,骨はヤング 率,最大応力,靭性といった種々の力学機能の異方性を発現 し,異方的応力場に対して,適切に力学機能化されている¹⁻². さらに,結晶配向性と力学機能異方性は,応力場に代表され る外場に対し,骨系細胞による骨代謝に基づき動的に適応変 化するとともに,皮質骨・海綿骨といった骨の種類や解剖学 的部位,年齢や疾患の罹患状態に依存して大きく異なる.し たがって,骨代替インプラントには,こうした個々の状態に 最適化された結晶配向化微細構造と力学機能を有する骨組織 を誘導もしくは維持可能なカスタマイズ戦略が必要となる.

この達成には、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性化しつつ主応力方向に適度に低減す ること(応力遮蔽の抑制)、②細胞の進入と十分な血流と栄 養の供給を可能とするためにポロシティ、ポアサイズ、ポア の連結性を最適化すること、さらには、③異方性骨組織誘導 とその後の骨への応力負荷実現のためにポアの方向性を制御 することが肝要となる.

しかしながら、従来型の自己組織化的な反応を用いたポー ラス化手法では、任意に設計されたポア形状やポロシティを 与えることは困難であり、ましてやポアの自在な配置は不可 能である。一方で、粉末積層 3D 造形技術と数値計算を組み 合わせることで上記の同時制御が可能であり、実際に種々の ポーラス構造材料が、骨代替材料としての用途を目的として これまでに提案され、造形されている³⁻⁶⁾.こうした構造体で は、ラティス構造の適用により、梁の太さ、長さ、間隔等を



Fig. 2 Solid/powder structures that enable to control mechanical properties and their anisotropy. By using 3D printer, configurations of the solid parts are arbitrarily designed to achieve products with wide range of Young's modulus and degree of anisotropy. Reproduced from reference 11) with modifications.

定量的かつ連続的に変化させることで,力学特性のチューニ ングを可能としている.さらに,トポロジー最適化により, 個々の適用部位に機能最適化された所望の形状,強度を発 現するデザインを自動生成することが可能となってきてお り⁷⁻⁸,傾斜機能材料の最適化設計も可能である⁹.

しかしながら、骨特有の異方性微細構造・機能の発現やそ の誘導を意図して設計されたポーラス構造材料は僅かであ る¹⁰⁾. 一方で筆者らは, 骨異方性を念頭に置いた高機能イン プラント材料の創製に取り組んでいる。Fig.2は、ヤング率 とその異方性を任意に設計可能な新規構造体デザインの一例 を示す.本構造体は構成単位となるそれぞれの立方体を選択 的にソリッド化することで、その配置やソリッド数に依存し たヤング率とその異方性を発現する.構成要素の形状は直方 体,三角錐等を任意に選択可能である。Fig.2の例では,立 方体を3×3×3=27個配置した場合のCADモデルの例と, 当該モデルをTi-6Al-4V合金を用いてEBM法で作製した際 の直交3軸方向へのヤング率を示す11). この場合, ヤング率 は Voigt 則と Reuss 則の組み合わせで算出可能であり、本構 造体化により、素材の緻密体のヤング率(Ti-6Al-4V合金の 場合110 GPa)から極低ヤング率まで、3軸でのヤング率が 等しい等方性から、1方向のみヤング率が高値を示す1軸異 方性(長管骨における異方性に類似),2方向に高値を示す 2軸異方性(頭蓋骨における異方性¹⁾に類似), 3軸とも異な るヤング率を示す3軸異方性までの広範囲の制御が可能であ る. 配置の数を増加させることで、より連続的なヤング率値 の設計が可能となる. さらに、ソリッド化されていない要素 に原料粉末を残存させ、熱処理により粉末間のネック形成を 図ることで、異方性のヤング率を維持しつつエネルギー吸収 性を発揮するパウダー/ソリッド複合構造体が得られる¹²⁾.

さらに,異方性骨の誘導を図るため,一方向貫通孔を有す る低ヤング率構造体が設計されている¹³⁻¹⁴⁾.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(コラーゲン/アパタイト優先結晶配向性)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を 実証している¹⁵⁾.

粉末積層 3D 造形を用いたポーラスインプラントは,実際 にヒトに対しても,頭蓋骨¹⁶,頬骨¹⁷⁾,下顎骨¹⁸⁾,踵骨¹⁹⁾の 置換に適用例がある.Fig.2で示した構造体は、ソリッド部の配置によって一つの部材中の部位ごとに種々のポア形状異 方性や力学的異方性を導入することが可能である.それぞれ の骨部位における *in vivo* 応力分布に応じた異方性形状の付 与は、こうした骨置換インプラントの力学的・生物学的信頼 性をさらに向上するものと期待される.

3 結晶集合組織制御による異方性付与

粉末積層 3D 造形法における結晶集合組織形成は近年の注 目すべきトピックの一つである. 力学特性の方位依存性の発 現が、結晶集合組織形成の最大のモチベーションとなってい る.一方で、結晶集合組織形成機構について統一的な理解は 必ずしもなされてはいない. 粉末積層 3D 造形中での結晶集 合組織形成は、レイヤー間でのビーム走査パターン(以下、 スキャンストラテジーと呼称する)によって変化することが 示されている. その代表的な3種, すなわち, スキャンスト ラテジーX:一方向(X方向)への往復走査,スキャンスト ラテジーXY:レイヤーごとに走査方向を90度回転,スキャ ンストラテジーRot:レイヤーごとに走査方向を回転,の模 式図をFig.3に示す.結晶集合組織形成に及ぼすこうしたス キャンストラテジーの影響に関する、系統的な研究はほとん どなされていない.本節では、最近の研究で明らかになりつ つある結晶集合組織形成機構について, bcc 構造を有する低 弾性β型チタン合金²⁰⁻²²⁾,正方晶系C11_b構造を有する超高温



Fig. 3 Schematics of the three typical scan strategy used in 3D printing.

耐熱材料としての MoSi₂ 金属間化合物²³⁻²⁴⁾を例として紹介する. 3.1 生体用低ヤング率β型チタン合金の結晶集合組織制御

bcc構造を有するβ型チタン合金は、応力遮蔽を抑制し得 る低ヤング率を有することから、骨プレートなどのインプ ラント材料として期待されている。中でも、Ti-15Mo-5Zr-3Al (in wt.%)合金は唯一の生体材料としての ISO 認可 (ISO 5832-14) 合金であり、多結晶においても比較的低い 85 GPa のヤング率を示す. さらに、我々は、本合金を単結晶化する ことで、対称性の高い立方晶合金であるにも関わらず、大 きな異方性を発揮し、<001> にて 44.4 GPa という極低ヤング 率を示すことを見出している²⁵⁾. これは、骨のヤング率(~ 30 GPa) に匹敵する低いヤング率値である.

Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金インゴットより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,SLM にて緻密な造 形体の作製に成功した²¹⁻²²⁾.ビーム走査方向 X および XY に て造形した試料の積層方向中心部付近にて X 断面(x 軸を法 線とする面)にて取得した IPF(Inverse Pole Figure)マップ, ならびに {001}, {011}の極点図を Fig. 4 に示す. IPF マップ 中の結晶方位は,X,Y,Z 方向からそれぞれ解析している.

造形体中の結晶集合組織はスキャンストラテジーに依存 して全く異なり、スキャンストラテジーXでは造形方向に <011>、スキャンストラテジーXYでは<001>が優先結晶配 向した単結晶様の結晶集合組織が発達することを見出した²²⁾. 最上部での光学顕微鏡写真と IPF マップを Fig. 5 に示す.最 上部、すなわち造形中の繰り返しの温度上昇の影響を受けて いない部位の結晶方位が、直下の層の結晶方位を引き継ぎ、 さらに中心部付近と同一であることから、本合金における結 晶集合組織の発達は、造形初期の特定方位選択的結晶成長と その後のエピタキシャル成長に基づくものと理解される.造 形初期の特定方位選択的結晶成長について、いずれのスキャ ンストラテジーにおいても、凝固時の固液界面の移動は、溶 融池の横断面内にてほぼ二次元的に生じており、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±45°方 向に、一方スキャンストラテジーXYでは0°、90°方向に、



Fig. 4 Inverse pole figure (IPF) images taken in the X cross-section representing the crystal orientations along the x, y, and z directions, and {001} and {011} pole figures of the Ti-15Mo-5Zr-3Al products fabricated through Scan Strategy X and XY by SLM. Reproduced from reference 22) with modifications. BD: building direction.



Fig. 5 Optical microscope images of the cross sections of the top of the products taken in the X cross-section and IPF maps overlaid with traces of the melt pool edges. Reproduced from reference 22) with modifications.



Fig. 6 Appearance of the $MoSi_2$ samples fabricated by the SLM, and SEM-EDS elemental maps for Si, Mo, and Fe at the cross-section around the high-carbon steel start plate. Reproduced from reference 24) with modifications.

bcc の優先成長方向である <001> が結晶配向する. その結果, レーザ走査方向(溶融池の長手方向)にもう一つの <001> が 固定化され,単結晶に似た結晶集合組織形成が実現した.

こうした結晶集合組織形成の結果, <001>が優先結晶配向 した方位においては,約69 GPaの低ヤング率を示した.一 方, <011> 優先結晶配向方向でのヤング率は約100 GPaを示 すことが確認され,粉末積層3D造形法による材質異方性部 材の造形に成功した. さらなる結晶配向性の顕在化と軽元素 の蒸発を考慮した最適組成制御により,ヤング率は単結晶の 理想値に近づくことで,さらなる低ヤング率が達成されるも のと期待される.

3.2 世界初のシリサイドの三次元造形と結晶集合組織制御

遷移金属シリサイドは、Ni基超合金を超える次世代の超 高温耐熱構造材料として期待されている.しかしながら、室 温での難加工性から製品形状への加工が困難という大きな欠 点を有する.さらに、高温耐クリープ性確保の観点から、結 晶方位が適切に制御された単結晶様結晶集合組織の形成が求 められる.我々は、粉末積層 3D 造形法による正方晶系 Cl1_b 構造を有する MoSi₂金属間化合物の造形と結晶集合組織制御 を試み、これに世界で初めて成功した²³⁻²⁴.

アーク溶解にて作製した MoSi₂ プリアロイドインゴットを 粉砕後, SLM での造形に至適な粒度分布に分粒(日本新金 属(株)提供)し、造形に供した. MoSi₂金属間化合物はその脆さゆえ、基板材料との熱膨張係数の差異に起因する造形時の熱膨張(収縮)量の違いから、一般的な単純造形プロセスでは基板 - 造形物界面付近で剥離が生じ、早期に造形不能となる. 界面での剥離を防止するため、MoSi₂金属間化合物と基板との間にそれらの中間の熱膨張係数を示す中間層を形成する素材を基盤材料として選択し、さらに造形初期のみに高エネルギー密度でのレーザ走査を行うことによって適切な厚さの中間層を形成し、基板と造形物の密着性の向上を図ることで初めて造形を可能とした.

Fig. 6 に,造形に成功した MoSi₂ 金属間化合物構造体の外 観写真と,基板 – 造形物周辺の EDS マッピング像を示す. 基板として高炭素鋼(熱膨張係数: $10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)を用い, MoSi₂ 金属間化合物構造物体(熱膨張係数: $8.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)と の間に厚さ約 400 μ m の鉄シリサイド層を中間層として形成 させることで熱膨張係数の連続的な変化を実現したことが, 造形成功の鍵となった²³⁻²⁴.

中間層上に,3種のスキャンストラテジーにより形成された造形体のX断面でのIPFマップと極点図をFig.7に示す. IPFマップはX方向への結晶方位を示す.スキャンストラテジーXの場合,走査方向であるX方向に[001]が優先結晶配向し造形方向であるZ方向に弱い<100]結晶配向が認められ



Fig. 7 IPF maps of the C11_b-phase grains taken in the X cross-section for samples fabricated by the Scan Strategy X, XY, and Rot, and the corresponding (001), {100), and {110} pole figures. Reproduced from reference 24) with modifications.

る. MoSi₂ 金属間化合物単結晶においては,荷重負荷方向を [001] とした際, {013)<331] すべりが示す異常強化現象に由 来し,他の結晶方位と比較して著しく高い高温強度,耐ク リープ性が発現する²⁶⁾ ことから,スキャンストラテジーXで の造形で得られた [001] 優先結晶配向は高温耐熱構造材料と しての利用を考慮する上で大変望ましい.一方,スキャンス トラテジーXY, Rotでは,こうした [001] 結晶配向は発達せ ず,造形方向に <100] が弱く結晶配向したファイバーテクス チャーが形成する²⁴⁾.

C11_b構造を有する MoSi₂ 金属間化合物の場合も bcc 構造の β型Ti合金同様に、結晶集合組織が顕著に発達した造形体内 ではレーザ走査に垂直な断面内にて二次元的に固液界面が移 動することが確認され、溶融池横断面内部でのセルの伸長方 向は <100] となった. 溶融池横断面内にて二次元的に <100] が成長する結果、それと垂直な走査方向に[001]が固定さ れ、スキャンストラテジーXではFig.7のような結晶集合組 織が形成された.一方, bcc 合金と異なり, スキャンストラ テジーXYでMoSi2金属間化合物を造形した場合は、スキャ ンストラテジーX同様の溶融池単位での結晶配向形成を仮定 すると、X 方向、Y 方向には積層ごとに走査方向への優先結 晶配向方位として <100] と [001] が交互に現れることになる. ここで、前述のbccとは異なり、対称性の低いCllb構造で は <100] と [001] は等価でないため、スキャンストラテジー Xで見られた[001]結晶配向は発達せず、XスキャンとYス キャンで共有可能な、造形方向への弱い <100] 結晶配向のみ が発達したファイバーテクスチャーが形成する. 同様にス キャンストラテジーRot においても各層において造形方向へ の <100] 結晶配向のみが共有され、ファイバーテクスチャー が形成する.

このように,粉末積層 3D 造形法特有の溶融池単位での凝固とその積層化の際に共有可能な結晶方位の組合せに基づき,最終的な結晶集合組織が決定されることが見出された. さらに,単結晶をシードにした結晶集合組織ならびに単結晶の作製もできるようになっている²⁷⁾.

4 粉末積層 3D 造形法特有の熱履歴に基づく組織制御 ~TiAl 合金を例として~

粉末積層 3D 造形法は layer-by-layer での造形を行うことか ら, n層目の凝固部は (n + 1)層目以降の溶融・凝固時に, 繰り返し加熱を受ける. すなわち, 粉末積層 3D 造形法は熱 処理をともなう造形過程とみなすことができ, これを巧みに 利用することで, 温度分布に対応した微細組織形態や結晶相 の分布を生じさせることが可能である.

このことを示す適例として、タービンブレード等の航空 宇宙用途への利用が期待される TiAl 合金に関する知見を示 す²⁸⁾. hcp をベースとした DO₁₉ 型構造を有する α₂ 相と fct を ベースとした L1₀ 型構造のγ相からなる TiAl 二相合金は、 熱処理によって組織が大きく変化する. 例えば、Ti-(44-48 at.%)Al 合金は、αトランザス以上での熱処理で α₂/γ から なるフルラメラ組織、αトランザス直下で α₂/γ ラメラと少量 のγ等軸粒からなるニアラメラ組織、1250°C 付近の α + γ領 域にて等軸γ粒と α₂/γ ラメラ組織からなる duplex 組織、共析 点直上で等軸γ粒と粒界の α₂ からなるニアγ組織と、熱処理 条件に依存して種々の異なる組織が発達する. 粉末積層 3D 造形過程では、溶融池からの距離に依存して温度分布が生じ ることから、適切な造形パラメータ制御により、これに対応 したγバンド構造を周期的に発達させることに成功した²⁸).

Fig. 8には、EBM法にて造形したTi-48Al-2Cr-2Nb (in at.%)の光学顕微鏡写真を示す。粉末造形体中では、通常の合金中では見られない duplex 組織とバンド状のニアγ組織(γバンド)からなる特異的層状構造が発達し、その周期は造形時の積層厚さと一致する。本EBM条件では、積層によって凝固部上部が再溶融されることから、フルラメラ組織とニアラメラ組織は造形体最上部でのみ認められる。

こうした特徴的な層状微細組織の形成により,変形特性の 異方性が発現した.とりわけ,duplex/γバンド界面に対して 荷重軸が45°の角度を有するとき,550 MPa 以上の高い引張 降伏応力と,TiAl 系合金鋳造材では達成が困難である2%を 超える大きな室温延性の両立が達成された.一方で,荷重 軸が duplex/γバンド界面に垂直の時は1%未満の伸びであっ た.このような異方性の発現は微細粒から構成されている



Fig. 8 Microstructure of the vertical cross-section of Ti-48Al-2Cr-2Nb product fabricated by EBM showing the layered structure composed of γ-band and duplex-like fine grains. Reproduced from reference 28) with modifications.

duplex 組織が強化相として寄与し、一方で、粒径が比較的大 きいγバンドが延性相としてひずみを担ったことに起因する. このように、粉末積層 3D 造形による組織制御アプローチ (層状化、傾斜化等)は、その実現例は多くはないものの、 今後大きく発展する可能性を秘めている.

5 おわりに

本稿では、粉末積層 3D 造形法によるマクロ形状、結晶集 合組織、金属微細組織制御、この結果としての異方性力学機 能発現について紹介した.いずれも、異方的な応力条件下で 従来製品を超える優れた機能を発揮するために、今後の材料 開発において必須の要件であると言える.一方で、これらの 制御を1つの部材中で共存させること、すなわち、マクロ形 状からミクロ組織、原子オーダーに至るマルチスケールでの 異方性制御は未だ実現されていない.粉末積層 3D 造形法が 本来得意とする複雑形状の造形は、一方で熱流や温度分布の 不均一を生じ、一定の微細構造、結晶集合組織形成を困難と する.すなわち、造形体形状に対応し、部位に応じて造形条 件を適切に変化させるようなプロセス設計を実現していくこ とが求められ、そのためには、造形条件と最終的な組織形成 の間をつなぐ理論構築が解決すべき課題となるであろう.

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)「革新的設計生産技術(佐々木直哉プログラムディレクター)」 – 「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ーンバイオロジー(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.

文 献

- T. Nakano, K. Kaibara, Y. Tabata, N. Nagata, S. Enomoto, E. Marukawa, Y. Umakoshi: Bone, **31** (2002) 479-487.
- T. Ishimoto, T. Nakano. Y. Umakoshi, M. Yamamoto, Y. Tabata: J. Bone Miner. Res., 28 (2013) 1170-1179.
- B. Wysocki, J. Idaszek, K. Szlązak, K. Strzelczyk, T. Brynk, K. J. Kurzydłowski, W. Święszkowski: Materials, 9 (2016) 197.
- L. E. Murr, S. M. Gaytan, F. Medina, H. Lopez, E. Martinez, B. I. MacHado, D. H. Hernandez, L. Martinez, M. I. Lopez, R. B. Wicker, J. Bracke: Phil. Trans. R. Soc. A, 368 (2010) 1999-2032.
- S. Arabnejad, R. B. Johnston, J. A. Pura, B. Singh, M. Tanzer, D. Pasini: Acta Biomater., **30** (2016) 345-356.
- 6) B. Derby: Science, **338** (2012) 921-926.
- X. Y. Yang, X. Huang, J. H. Rong, Y. M. Xie: Comput. Mater. Sci., 67 (2013) 229-237.

- M. Osanov, J. K. Guest: Ann. Rev. Mater. Res., 46 (2016) 211-233.
- A. Radman, X. Huang, Y. M. Xie: J. Mater. Sci., 48 (2013) 1503-1510.
- S. Xu, J. Shen, S. Zhou, X. Huang, Y. M. Xie: Mater. Design, 93 (2016) 443-447.
- T. Nakano, H. Fukuda, H. Takahashi: Mater. Sci. Forum, 879 (2016) 1361-1364.
- N. Ikeo, T. Ishimoto, T. Nakano: J. Alloys Compd., 639 (2015) 336-340.
- N. Ikeo, T. Ishimoto, A. Serizawa, T. Nakano: Metall. Mater. Trans. A, 45 (2014) 4293-4301.
- 14) N. Ikeo, T. Nakano: Jpn. J. Clin. Biomech., 32 (2011) 1-8.
- T. Nakano, W. Fujitani, T. Ishimoto, J.-W. Lee, N. Ikeo, H. Fukuda, K. Kuramoto: ISIJ Int., 51 (2011) 262-268.
- A. L. Jardini, M. A. Larosa, C. A. de Carvalho Zavaglia, L. F. Bernardes, C. S. Lambert, P. Kharmandayan, D. Calderoni, R. M. Filho: Virtual Phys. Prototyp., 9 (2014) 115-125.
- C. Mertens, H. Löwenheim, J. Hoffmann: J. Cranio. Maxill. Surg., 41 (2013) 219-225.
- The World's First 3D Printed Total Jaw Reconstruction (2011), http://www.xilloc.com/patients/stories/total-mandibularimplant/, 2017/2/28 accessed.
- CSIRO Produces 3D Heel in World First Surgery (2014), https://www.csiro.au/en/News/News-releases/2014/3D-Heel-In-World-First-Surgery, 2017/2/28 accessed.
- K. Hagihara, T. Nakano, H. Maki, Y. Umakoshi, M. Niinomi: Sci. Rep., 6 (2016) srep29779. (open access).
- T. Nakano, Suyalatu, T. Ishimoto, T. Murase, T. Sakai, H. Yoshikawa: Japanese Patent Application No. 2016-58736, Date of filing: 3.23.2016.
- 22) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S.-H. Sun, T. Nakano: Scripta Mater., **132** (2017) 34-38. (open access).
- T. Nakano, Suyalatu, T. Ishimoto, K. Hagihara: Japanese Patent Application No. 2015-244678, Date of filing: 10.2.2015.
- K. Hagihara, T. Nakano, M. Suzuki, T. Ishimoto, Suyalatu, S.-H. Sun: J. Alloys Compd., 696 (2017) 67-72. (open access).
- S.-H. Lee, M. Todai, M. Tane, K Hagihara, H. Nakajima, T. Nakano: J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 14 (2012) 48-54.
- 26) K. Ito, T. Yano, T. Nakamoto, M. Moriwaki, H. Inui, M. Yamaguchi: Prog. Mater. Sci., 42 (1997) 193-207.
- T. Nakano, T. Nakamoto, A. Serizawa, T. Inoue, T. Sugawara, N. Shirakawa, K. Yamaguchi: Japanese Patent Application No. 2014-067298, Date of filing: 3.28.2014.
- 28) M. Todai, T. Nakano, T. Liu, H. Y. Yasuda, K. Hagihara, K. Cho, M. Ueda, M. Takayama: Additive Manufact., 13C (2017) 61-70. (open access).