

レーザー粉末床溶融法による形状・材質制御と医療デバイスへの応用

Control of shape and materials property via laser powder bed fusion
and its application to medical devices

中野 貴由*

*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 大阪府吹田山田丘 2-1)

Takayoshi NAKANO*

* Division of Materials & Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University
(2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)
E-mail: nakano@mat.eng.osaka-u.ac.jp

3D プリンターの一種であるレーザー粉末床溶融法 (LPBF) は、金属材料において複雑形状のみならず、組織や結晶方位を部位依存的に制御することを可能とするため、新規材料設計・製造法として期待されている。本講演では、材質制御法に焦点を当てその基本原理や方法を解説するとともに、医療デバイスへの応用例について示す。

Laser powder bed fusion (LPBF), a type of 3D printer, is expected as a new material design and manufacturing method because it enables site-dependent control of microstructure and crystal orientation as well as complex shapes in metals. In this article, I will focus on the basic principle of LPBF for shape and microstructural control and its application to medical devices.

Key words: additive manufacturing, laser powder bed fusion, crystallographic texture, spinal cage

1. 緒 言

金属 AM は、航空宇宙、自動車、エネルギー、化学、医療・ヘルスケアといった幅広い産業での適用が期待されている。トポロジー最適化とのコンビネーションにより、複雑形状の製造、構造の自在なカスタム化、特定の応力環境下での要求強度を維持し軽量化を図るなど、従来型の引き算のモノづくりにおいては困難とされてきた多くの技術課題が克服でき、カーボンニュートラル社会実現の観点からも、その社会実装への期待は大きい。

微細な粉末を出発原料とする粉末床溶融結合 (Powder Bed Fusion: PBF) 法は、複雑形状を高精度に作製するために開発された手法である。しかし、近年では形状のみならず、金属の「材質」制御の手法として認識されるようになった^{1,2)}。

当研究グループでは、金属の材質特性として、早くから材料組織や結晶集合組織に着目し、その人為的制御を目指した研究を進めている。2017 年に単結晶様の高配向化した材質形成と、熱源のスキャンストラテジーに基づく配向方位の制御に成功^{3,4)}した。その後も種々の金属・合金系にて結晶集合組織と結果としての力学特性制御を実現してきた⁵⁻¹²⁾。

本稿では、当研究グループにおけるこれまでの成果を中心に、金属 AM、特に粉末を用いたプロセスとしてのレーザー PBF (LPBF) による結晶集合組織制御と整形外科医療応用について紹介する。

2. PBF 法による結晶集合組織制御

結晶集合組織は、強度、延性、ヤング率、耐摩耗性等の機械的特性や、磁性、耐食性等の機能的特性を支配する重要な金属学的因子である。したがって、結晶集合組織を緻密に制御することで、異方性に基づいた構造物の高機能化・高付加価値化が可能となる¹³⁾。結晶集合組織制御には、等方的な特性を得るためのランダムな多結晶化と、異方的な特性を得るための単結晶化もしくは繊維状集合組織形成という 2 つの方向性がある。これらを、要求に合わせて自在に制御していくことが高機能材料創製には不可欠であり、AMこそがそれを実現するための強力な武器となる。

結晶集合組織の発達は、溶融池での凝固条件、溶融池形状とそれともなう熱流方向といったプロセス条件にともなう凝固挙動に加えて、結晶成長の優先方向やその多重度、対称性といった材料自体の結晶学的特徴により支配される。本節では、LPBF にお

ける凝固条件、溶融池性状、材料の結晶学的特徴に依存した結晶集合組織の発達について解説する。

2.1 凝固条件に依存した単結晶－多結晶形成

単結晶の形成のためには固液界面での温度勾配 G を大きく、固液界面移動速度 R を小さくすることで組成的過冷却の発生を抑制し、柱状－等軸遷移 (Columnar-Equiaxed Transition: CET) 線の外側に凝固条件を制御する。LPBF においては、最近のデジタルツインによるシミュレーションによって、凝固条件が CET 線付近に位置することが予測されている (14)。すなわち、造形時のレーザ条件 (レーザ出力 P や走査速度 v など多数) によって凝固条件を緻密に制御することで、単結晶、多結晶を作り分けをおこなうことが可能となる。

結晶集合組織はレーザ出力と走査速度によって制御可能であり、単結晶様の強配向化組織には、適度に高いレーザ出力と低い走査速度が、多結晶組織にはその逆のレーザ条件が、それぞれ必要となる。CET 線の位置は、固相線－液相線温度差や核生成密度といった材料固有の特性によって材料ごとに異なるが、レーザ条件と単結晶－多結晶形成の傾向は種々の金属材料において一致する (9-12)。レーザ条件を単結晶形成可能な範囲に調整することで、溶融池性状や材料種に依存した結晶集合組織形成が可能となる。

2.2 立方晶系結晶における結晶集合組織形成

結晶集合組織形成挙動は、材料の結晶学的特徴によって大きく異なる。BCC 構造や FCC 構造を有する立方晶系金属においては、凝固過程における優先成長方向は、一般に $\langle 100 \rangle$ に平行である。PBF においては、急冷に基づき、 $\langle 100 \rangle$ に伸展した柱状セル組織が発達する。AM における溶融池内の凝固過程については、エピタキシャル成長の影響が無視できる場合、柱状セルは溶融池固液界面の接線方向に対して垂直な熱流方向に平行に成長する傾向がある (16,17)。しかしながら実際には、下層および隣接する凝固部からのエピタキシャル成長を生じることから、優先成長方向と溶融池形状 (熱流方向) および凝固部での結晶方位の兼ね合いによって最終的な結晶集合組織、優先配向方向が決定される (18)。つまり、これらの幾何学的関係を人為的に調整することで、単結晶様や繊維状集合組織、さらにはその配向方位を制御することが可能であり、熱源のスキャンストラテジーはそのための代表的なパラメータの 1 つである (3,4)。

β チタン合金 LPBF 造形ではスキャンストラテジ

ーに依存して配向方向が変化し、スキャンストラテジー X では $\{110\}z\langle 100 \rangle x$ 、スキャンストラテジー XY では $\{100\}z\langle 100 \rangle x$ なる集合組織が形成する。一方、タングステンにおいては、 β チタン合金同様に立方晶系金属であるが、 $\{100\}z\langle 110 \rangle x$ 配向が形成される。

こうした配向方位の差異が生じる要因について、溶融池形状の観点から説明できる。 β チタン合金では溶融池は長いテールを有し、一方、タングステンではテールはほとんど形成されず半球状の溶融池を呈する (19)。この溶融池形状の差異は、両材料間の大きな融点と熱伝導率の差に基づく。この結果、 β チタン合金では凝固 (結晶成長) がレーザ走査方向に垂直な yz 面内にて生じる。溶融池形状とセル組織には、凝固偏析が生じる (20)。溶融池中央部にて角度差 (misorientation) の小さな結晶粒界がおおよそ xz 面内に存在している。つまり、LPBF において結晶方位は、溶融池中央部の会合界面での結晶方位差が小さくなるよう、すなわち界面エネルギーの低減を駆動力として自己調整される。結果として、 $\{110\}z\langle 100 \rangle x$ が安定し、この方位は、隣接するもしくは次層の溶融池へと、side-branching をとまらないながらのエピタキシャル成長が可能である。スキャンストラテジー XY では、レーザ走査方向が x 方向 (溶融池内では $\langle 100 \rangle // x$, $\langle 011 \rangle // y$ が安定方位) から y 方向 ($\langle 100 \rangle // y$, $\langle 011 \rangle // x$ が安定方位) へと交互に変わることによって、レーザ走査方向において凝固部での $\langle 100 \rangle$ と前層の $\langle 011 \rangle$ が競合する。 $\langle 100 \rangle$ の成長速度が $\langle 011 \rangle$ より大きいので、 $\langle 011 \rangle$ が淘汰されることで、2 つの走査方向 (x, y 方向) に $\langle 100 \rangle$ が配向し、二次的に z 方向に $\langle 100 \rangle$ が配向することで、 $\{001\}z\langle 100 \rangle x$ なる集合組織が安定化する。集合組織の安定化の過程においては、スキャンストラテジー X の場合と同様に、溶融池の横断面内での固液界面の会合部における結晶方位差の低減を駆動力とした結晶方位の調整がなされている。

溶融池形状は金属の物性によって変化するが、レーザ走査条件や熱源のエネルギー分布によっても溶融池形状と結果としての集合組織は制御可能となる (21,22)。

3. 単結晶様 BioHEA の創製

AM は、微小な溶融池を単位とした超急冷や再加熱といった特異な熱履歴により、既存合金においても従来法では得られなかった新たな微細組織や機能性を実現している (11,25)。今後は、AM の特徴に合わせ、さらに最大限活用した合金設計により、新奇な機能性を生み出すための研究開発が推進されていくものと考えられる。

当研究グループでは、新たな骨生体用金属材料として、有する 5 元系 (TiZr)_{30.43}(NbTaMo)_{13.04} の BioHEA を創製した (26,27). 鑄造では避けることのできない偏析を抑制し、固溶強化を最大化するために、LPBF の超急冷を活用することで、超高強度かつ生体適合性の良好な生体用金属材料を得た (17). しかしながら、骨に用いる材料として不可欠な低ヤング率化を図る必要がある。

低ヤング率化に向け、価電子帯に含まれる 1 原子あたりの全電子数 (VEC) の低減、単結晶化によるヤング率異方性化 (<100>での低ヤング率化) の同時の達成を目指した (28). (b) 単結晶化については、前述の 5 元系合金においては達成されていない。これは、LPBF の超急冷下においても偏析が完全には抑制できず、微細ではあるもののデンドライトが形成され、高融点のデンドライト部が熔融池底部で溶け残ることで不均質核生成サイトとなり、等軸粒を生成することで単結晶形成に不可欠な熔融池間のエピタキシャル成長を阻害したためである (17). これを回避するため、固液共存領域の温度幅 ΔT ならびに平衡分配係数の 1 からの偏倚を低減し、偏析傾向の抑制を図りつつ、6 元系 (TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55}へと発展させた (28). その結果、多元系にもかかわらず、偏析にともなう熔融池境界部での等軸粒の形成は生じず、スキャンストラategie-XY において、 β 型チタン合金と同様の {100} z <100> x 単結晶様組織を得ることに成功した。LPBF で作製された単結晶 BioHEA は、鑄造材の約 1.4 倍の 1350 MPa を超える降伏強度と 90 GPa を下回る低ヤング率、さらには純 Ti と同等の生体適合性を示した (28). 本成果は、LPBF の特異性を生かした高機能材料創製の好例といえる。

4. 医療デバイスへの応用

LPBF を適用することで、骨質医療を目指した世界初の骨配向化誘導可能な脊椎スペーサーの臨床応用に成功した (UNIOS PL スペーサー、2021 年 PMDA 承認、2022 年大規模臨床応用開始)。

この脊椎スペーサーは、LPBF でしか実現することのできない階層性一方向性溝&孔構造からなる Honeycomb Tree Structure からなり、骨系細胞に直接働きかけることで、これまで不可能であったデバイス埋入初期からの健全な骨基質誘導を可能とした (29,30).

本デバイスの研究開発は、骨医療にて、骨密度から骨質医療へと刷新するトリガーとなり、世界初・日本発での金属積層造形法の成功事例といえる。

5. おわりに

本稿では、金属 AM、とりわけ LPBF による材料組織制御を中心に、医療応用も含めた最近の成果を紹介した。これまで、広範な材料において種々の結晶集合組織形成が報告されてきたが、この人為的かつ自在な制御法は未だ十分に確立されているとは言えない。一方で、結晶配向が機能性に直結する材料・製品は、金属、セラミックス、高分子に関わらず多数存在することから、異方性組織制御は今後の AM に関する研究開発の主要な方向性の 1 つになると考えられる。

謝辞

本稿で紹介した研究成果の一部は、JST-CREST『革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明』(ナノ力学)(研究総括:伊藤耕三)「カスタム力学機能制御学の構築〜階層化異方性骨組織に学ぶ〜」(JPMJCR2194)の支援を受けて実施された。

参考文献

- (1) 中野貴由: 金属三次元積層造形をはじめとする粉体粉末冶金学を基軸にした異方性材料組織制御に関する研究開発、粉体および粉末冶金, (2024), <https://doi.org/10.2497/jjspm.24-00032>.
- (2) Nakano, T.: Control of crystallographic textures by metal additive manufacturing-A review, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 1310, (2024), 012013.
- (3) Sun, S.-H., K Hagihara, K. and Nakano, T.: Effect of scanning strategy on texture formation in Ni-25 at.%Mo alloys fabricated by selective laser melting, Mater. Des., 140, (2017), 307.
- (4) Ishimoto, T., Hagihara, K., Hisamoto, K., Sun, S.-H. 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, Scr. Mater., 132, (2017), 34.
- (5) Ishimoto, T. and Nakano, T.: Review-Microstructural control and functional enhancement of light metal, Materials Transactions, 64, (2023), 10.
- (6) 中野貴由、石本卓也、松垣あいら、小笹良輔、ゴクチエカヤオズカン、安田弘行、趙研、小泉雄一郎、奥川将行、吉矢真人、藤井進、多根正和、三好英輔、東野昭太: 金属 3D プリンティングの特異界面形成によるカスタム力学機能制御学の構築 ~階層化異方性骨組織に学びつつ~、まてりあ、63 [1], (2024), 36.
- (7) Gokcekaya, O., Ishimoto, T., Todo, T., Wang, P. and Nakano, T.: Influence of powder characteristics on densification via crystallographic texture formation: Pure tungsten prepared by laser powder bed fusion, Addit. Manuf. Lett., 1, (2021), 100016.

- (8) Sun, S.-H., Ishimoto, T., Hagihara, K., Tsutsumi, Y., Hanawa, T. and Nakano, T.: Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting, *Scr. Mater.*, 159, (2019), 89.
- (9) Ishimoto, T., Wu, S., Ito, Y., Sun, S.-H., Amano, H. and Nakano, T.: Crystallographic orientation control of 316L austenitic stainless steel via selective laser melting, *ISIJ Int.*, 60, (2020), 1758.
- (10) Tsutsumi, Y., Ishimoto, T., Oishi, T., Manaka, T., Chen, P., Ashida, M., Doi, K., Katayama, H., Hanawa and T., Nakano, T.: Crystallographic texture- and grain boundary density-independent improvement of corrosion resistance in austenitic 316L stainless steel fabricated via laser powder bed fusion, *Addit. Manuf.*, 45, (2021), 102066.
- (11) Gokcekaya, O., Ishimoto, T., Hibino, S., Yasutomi, J., Narushima, T. and Nakano, T.: Unique crystallographic texture formation in Inconel 718 by laser powder bed fusion and its effect on mechanical anisotropy, *Acta Mater.*, 212, (2021), 116876.
- (12) Hibino, S., Todo, T., Ishimoto, T., Gokcekaya, O., Koizumi, Y., Igashira, K. and Nakano, T.: Control of crystallographic texture and mechanical properties of Hastelloy-X via laser powder bed fusion, *Crystals*, 11, (2021), 1064.
- (13) Hagihara, K. and Nakano, T.: Control of anisotropic crystallographic texture in powder bed fusion additive manufacturing of metals and ceramics—A Review, *JOM*, 74, (2022), 1760.
- (14) Miyata, Y., Okugawa, M., Koizumi, Y. and Nakano, T.: Inverse columnar-equiaxed transition (CET) in 304 and 316L stainless steels melt by electron beam for additive manufacturing (AM), *Crystals*, 11, (2021), 856.
- (15) Ishimoto, T., Sukanuma, R. and Nakano, T.: Tailoring the crystallographic texture of biomedical metastable β -type Ti-alloy produced via laser powder bed fusion using temperature-field simulations, *Mater. Lett.*, 349, (2023), 134835.
- (16) Ekubaru, Y., Gokcekaya, O., Ishimoto, T., Sato, K., Manabe, K., Wang, P. and Nakano, T.: Excellent strength-ductility balance of Sc-Zrmodified Al-Mg alloy by tuning bimodal microstructure via hatch spacing in laser powder bed fusion, *Mater. Design.*, 221, (2022), 110976.
- (17) Ishimoto, T., Ozasa, R., Nakano, K., Weinmann, M., Schnitter, C., Stenzel, M., Matsugaki, A., Nagase, T., Matsuzaka, T., Todai, M., Kim, H.-S. and Nakano, T.: Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility, *Scr. Mater.*, 194, (2021), 113658.
- (18) Ishimoto, T., Hagihara, K., Hisamoto, K. and Nakano, T.: Stability of crystallographic texture in laser powder bed fusion: Understanding the competition of crystal growth using a single crystalline seed, *Addit. Manuf.*, 43, (2021), 102004.
- (19) Todo, T., Ishimoto, T., Gokcekaya, O., Oh, J. and Nakano, T.: Single crystalline-like crystallographic texture formation of pure tungsten through laser powder bed fusion, *Scr. Mater.*, 206, (2022), 114252.
- (20) Okugawa, M., Saito, K., Yoshima, H., Sawaizumi, K., Nomoto, S., Watanabe, M., Nakano, T. and Koizumi, Y.: Solute segregation in a rapidly solidified Hastelloy-X Ni-based superalloy during laser powder bed fusion investigated by phase-field and computational thermal-fluid dynamics simulations, *Addit. Manuf.*, 84, (2024), 104079.
- (21) Liu, Y., Nose, K., Okugawa, M., Koizumi, Y. and Nakano, T.: Fabrication and process monitoring of 316L stainless steel by laser powder bed fusion with μ -helix scanning strategy and narrow scanning line intervals, *Mater. Trans.*, 64, (2023), 1135.
- (22) Sun, S.-H., Hagihara, K., Ishimoto, T., Sukanuma, R., Xue, Y.-F. and Nakano, T.: Comparison of microstructure, crystallographic texture, and mechanical properties in Ti-15Mo-5Zr-3Al alloys fabricated via electron and laser beam powder bed fusion technologies, *Addit. Manuf.*, 47, (2021), 102329.
- (23) Hagihara, K., Ishimoto, T., Suzuki, M., Ozasa, R., Matsugaki, A., Wang, P. and Nakano, T.: Factor which governs the feature of texture developed during additive manufacturing; clarified from the study on hexagonal C40-NbSi₂, *Scr. Mater.*, 203, (2021), 114111.
- (24) Ozasa, R., Kizawa, Y., Hagihara, K., Sato, K., Tobata, T., Tokunaga, T. and Nakano, T.: under review.
- (25) Todai, M., Nakano, T., Liu, T., Yasuda, H. Y., Hagihara, K., Cho, K., Ueda, M. and Takayama, M.: Effect of building direction on the microstructure and tensile properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy additively manufactured by electron beam melting, *Addit. Manuf.*, 13, (2017), 61.
- (26) Todai, M., Nagase, T., Hori, T., Matsugaki, A., Sekita, A. and Nakano, T.: Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials, *Scr. Mater.*, 129, (2017), 65.
- (27) Iijima, Y., Nagase, T., Matsugaki, A., Wang, P., Ameyama, K. and Nakano, T.: Design and development of Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials, *Mater. Des.*, 202, (2021), 109548.
- (28) Gokcekaya, O., Ishimoto, T., Nishikawa, Y., Kim, Y.-S., Matsugaki, A., Ozasa, R., Weinmann, M., Schnitter, C., Stenzel, M., Kim, H.-S., Miyabayashi, Y. and Nakano, T.: Novel single crystalline-like non-equiatomic TiZrHfNbTaMo bio-high entropy alloy (BioHEA) developed by laser powder bed fusion, *Mater. Res. Lett.*, 11, (2023), 274.
- (29) Ishimoto, T., Kobayashi, Y., Takahata, M., Ito, M., Matsugaki, A., Takahashi, H., Watanabe, R., Inoue, T., Matsuzaka, T., Ozasa, R., Hanawa, T., Yokota, K., Nakashima, Y. and Nakano, T.: Outstanding in vivo mechanical integrity of additively manufactured spinal cages with a novel "honeycomb tree structure" design via guiding bone matrix orientation, *The Spine Journal*, 22, (2022), 1742.
- (30) Matsugaki, A., Nakano, T. et al.: Innovative design of bone quality-targeted intervertebral spacer: Accelerated functional fusion guiding oriented collagen/apatite microstructure without autologous bone graft, *The Spine Journal*, 23, (2023), 609.