

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アルミナ系粉体を用いた三次元積層造形物の機械的性質の異方性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	浜野凌平
Author(English)	Ryohei Hamano
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12092号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:生駒 俊之,中島 章,矢野 哲司,松下 伸広,宮内 雅浩
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12092号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和 3 年度 博士論文

研究題目

アルミナ系粉体を用いた三次元積層造形物の
機械的性質の異方性に関する研究

提出日 令和 3 年 3 月 8 日

東京工業大学 物質理工学院
材料系 材料コース

18D20101 浜野 凌平

目次

第1章	緒言	1
1-1	研究背景	1
1-1-1	三次元造形技術の現状	1
1-1-2	バインダージェット法の歴史と概要	4
1-1-3	バインダージェット法に用いられる材料	5
1-1-4	生体組織と三次元造形物の異方性	6
1-1-5	多孔質材料の機械的性質の異方性	7
1-2	本研究の目的	8
1-3	本論文の構成	8
参考文献		
第2章	石膏造形物の機械的性質の異方性の解明	17
2-1	緒言	17
2-1-1	石膏の化学的性質	17
2-1-2	バインダージェット法の石膏造形物の機械的性質	17
2-1-3	バインダージェット法の造形物の機械的性質の異方性	18
2-1-4	本章の目的	18
2-2	実験方法	19
2-2-1	原料と装置	19
2-2-1-1	原料粉体	19
2-2-1-2	バインダー	19
2-2-1-3	装置の構造	20
2-2-2	試料の作製方法	20
2-2-3	評価方法	21
2-2-3-1	反応率の測定	21
2-2-3-1	密度	21
2-2-3-2	圧縮試験	22
2-3	結果と考察	23
2-3-1	原料と造形物の組成と形態	23
2-3-2	造形物の機械的性質の異方性	28
2-3-3	造形物の破壊モード	33
2-3-4	バインダーの滴下間隔と機械的性質の異方性の関係	35
2-4	結論	38
参考文献		

第3章	ρ-アルミナ粉体の調製と造形物のポストプロセス	43
3-1	緒言	43
3-1-1	α-アルミナの材料物性.....	43
3-1-2	ρ-アルミナの材料物性.....	43
3-1-3	本章の目的.....	44
3-2	実験方法	46
3-2-1	原料	46
3-2-1-1	粉体の調製.....	46
3-2-1-2	原料粉体の分析.....	46
3-2-2	造形物の作製方法とポストプロセス	46
3-2-2-1	高圧水蒸気処理.....	47
3-2-2-2	焼成.....	47
3-2-3	評価方法.....	48
3-2-3-1	反応率の測定.....	48
3-2-3-2	密度と細孔分布測定.....	48
3-2-3-3	圧縮試験.....	49
3-3	結果と考察	50
3-3-1	原料の組成と形態.....	50
3-3-2	結合剤添加量とバインダー体積分率が造形物の初期強度に与える影響	54
3-3-3	ポストプロセスによる強度向上.....	56
3-3-4	ポストプロセスが機械的性質の異方性に与える影響.....	61
3-4	結論	70

参考文献

第4章	α-アルミナ粉体の造形と焼結体の機械的性質の異方性の解明	73
4-1	緒言	73
4-1-1	α-アルミナ多孔体.....	73
4-1-2	α-アルミナの三次元積層造形.....	73
4-1-3	α-アルミナ造形物の異方性.....	74
4-1-4	本章の目的.....	74
4-2	実験方法	75
4-2-1	原料	75
4-2-1-1	粉体の調製.....	75
4-2-1-2	原料粉体の分析.....	75
4-2-2	試料の作製方法とポストプロセス	75
4-2-2-1	焼成.....	76
4-2-3	評価方法.....	76

4-2-3-1	細孔分布測定.....	76
4-2-3-2	内部構造の解析.....	77
4-2-3-3	圧縮試験.....	77
4-3	結果と考察	78
4-3-1	原料の組成と形態.....	78
4-3-2	結合剤添加量と圧縮強度の関係.....	81
4-3-3	バインダー体積分率と圧縮強度の関係.....	87
4-3-4	造形物の機械的性質の異方性.....	92
4-3-5	気孔構造と機械的性質の異方性の関係.....	99
4-3-6	造形物および焼結体の機械的性質の異方性.....	121
4-4	結論	125
参考文献		
第5章	アルミナ焼結体への金属イオン添加.....	133
5-1	緒言	133
5-1-1	α -アルミナ焼結体への金属イオン添加	133
5-1-2	金属イオンが細胞に与える影響.....	133
5-1-3	本章の目的.....	134
5-2	実験方法	135
5-2-1	原料	135
5-2-2	足場材料の作製.....	135
5-2-3	焼結法による金属イオンの添加.....	135
5-2-3-1	金属イオン含有バインダーの調製と造形物の作製.....	135
5-2-3-2	造形物への金属イオン溶液の滴下.....	135
5-2-4	評価方法.....	136
5-2-4-1	結晶相の同定.....	136
5-2-4-2	細胞培養試験.....	136
5-3	結果と考察	137
5-3-1	金属イオン含有バインダーの調製と造形物の作製.....	137
5-3-2	金属イオン添加アルミナの評価.....	137
5-3-3	細胞培養試験.....	139
5-4	結論	143
参考文献		
第6章	総括	148

謝辞

Study on mechanical anisotropy of three-dimensional printed ceramics using alumina-based powder

Abstract

In Chapter 1, "Introduction," the previous studies of additive manufacturing such as the binder jetting method were extensively explained. It has been reported that the objects fabricated by the binder jetting method show the mechanical anisotropy depending on the equipment parameters. However, the cause of the mechanical anisotropy of the objects has not been clarified in the previous studies. The purpose of this thesis is to create anisotropic alumina porous bodies for biological applications and to extend empirical equations which introduce morphological factors depending on pore area ratio. For this purpose, the cause of the mechanical anisotropy of the printed and sintered bodies was clarified based on the structure of oriented pores with different aspect ratio.

In Chapter 2, "Mechanical Anisotropy of Calcium Sulfate Moldings," the compressive strength and fracture mode of gypsum moldings fabricated in each direction using the binder jetting method were investigated. Although the reaction rates and densities of the objects fabricated in each direction were almost same, the objects fabricated in the x -axis direction had the highest compressive strength. From the analysis of the compressive strength and fracture mode, the pillar-like structures depended on the resolution of the print head controlled the mechanical anisotropy of the printed moldings. It was proposed that the position of the binder drop would correspond to the position of the atoms/molecules in crystals, and that the formation of an orthorhombic structure ($Z = 2$) leads to a cleavage-like fracture.

In Chapter 3, "Preparation of ρ -Alumina Powders and Post-Processing," ρ -alumina powders including ethylene-vinyl acetate copolymer and α -alumina fine powders were prepared and the mechanical anisotropy of printed moldings with/without the post-processing such as autoclave curing and sintering were investigated. After autoclave curing, ρ -alumina transferred to be pseudo-beamite. The compressive strength of sintered bodies were improved due to densification of the post-process. The printed moldings showed mechanical anisotropy, compressive strength and fracture mode, similar to gypsum moldings. The sintering process retained anisotropic compressive strength of the porous bodies, but disappeared the fracture mode.

In Chapter 4, "Preparation of α -Alumina Powders and Mechanical Anisotropy of Sintered Bodies," α -alumina powders with three different particle sizes were prepared by the addition of ethylene-vinyl acetate copolymer and the mechanical anisotropy of the printed and sintered bodies were investigated. The mechanical properties of the printed and sintered bodies were controlled by adjusting the amounts of ethylene-vinyl acetate copolymer and the jetted binder. The pore structure of the sintered bodies was observed by X-ray computer tomography, and it was found that the pores were oriented and connected in the x -axis direction. Ryshkewitch's equation which was relationship between porosity and compressive strength of ceramics was extended to the equations modified

oriented pore structures with the orientation angle and aspect ratio through three-dimensional analyses. The proposed equation enables estimation of the compressive strength from pore structures. Furthermore, it was clarified that the pillar-like structure formed during the printing process was transformed into the oriented pore structure through mass diffusion in sintering by the results of the mechanical anisotropy of gypsum and alumina-based materials.

In Chapter 5, "Addition of Metal Ions to Alumina Scaffolds," the cyto-functionalization of alumina-based materials by doping metal ions was investigated. Metal ions were successfully doped into the sintered porous bodies by dropping a binder containing metal ions and sintering. The metal ion-containing binders were adjusted by mixing metal ion salts with a chelating agent. It was found that progenitor osteoblasts (MC3T3-E1) cultured on the metal ion-doped alumina scaffolds promoted calcification at ten days.

In Chapter 6, "Summary," the results obtained in each chapter were summarized.

第1章 緒言

1-1 研究背景

1-1-1 三次元造形技術の現状

三次元造形技術は近年のコンピュータ技術の発展と共に成長してきた技術であり、様々なニーズに応えるために日進月歩の進化を続けている。三次元造形技術は製品のデザインやプロトタイプ試作に適しており、近年では造形物の造形精度や機械的性質の向上によって最終製品の製作へも用途の幅が広がっている。3D プリンタ市場が成長し続ける背景に、三次元造形技術の方式の多様性が挙げられる[1-7]。つまり、材料や用途を選ばないため、あらゆる分野に三次元造形技術の応用が期待できる。Table 1-1 に米国材料試験協会で規定される主要な五種類の造形方法（ISO/ASTM52900-15）とその特徴を簡易的に示し、以下にそれらを概説する。

Table 1-1 主な三次元造形方法とその特徴

造形方法	強度	造形精度	造形速度	材料
熱溶解積層	○	△	△	熱可塑性樹脂
光造形	○	◎	○	光硬化性樹脂
粉末焼結積層	◎	△	△	金属、無機粉体
インクジェット	△	○	○	光硬化性樹脂
バインダージェット	○	△	○	石膏、無機粉体

熱溶解積層法（FDM; Fused Deposition Modeling）は、Figure 1-1 のように熱可塑性樹脂をノズルから溶解・射出し、ステージ上で冷却して硬化させる。これを繰り返して積層造形するため、サポート材と呼ばれる不安定な構造を維持するための部位が必要になる。サポート材は造形後に除去作業が必要であり、複雑な内部構造を作製する際に問題になる場合がある。この方式は装置が非常に安価（2 万円～）であり、卓上に置くことができるほど小型である。熱可塑性樹脂にはポリ乳酸や ABS 樹脂を用いるため、着色された樹脂を用いることで色彩豊かな造形物が得られる。造形精度と表面仕上がりはノズル径や積層厚み、樹脂のレオロジー特性に依存している。これまでに報告されている積層厚みは 70～400 μm である[8,9]。ポリ乳酸に薬物を担持させて足場材料を造形した例[10]や、樹脂に対してセラミックスを混合した例[11,12]も報告されている。また、これに類似した方法として、加熱工程を経ずにコラーゲンを積層させた例（3D バイオプリンティング）も報告されている[13-15]。

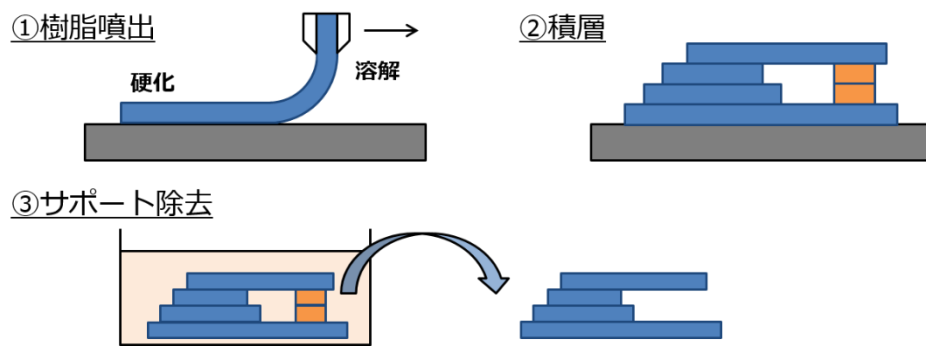


Figure 1-1 熱溶解積層法の造形方法

光造形法（SLA; Stereo-lithography）は、Figure 1-2 に示すように光硬化性樹脂を満たした槽に UV レーザーを照射し、硬化させた二次元面を作製し、ステージを降下することで造形面に樹脂を再充填する。これを繰り返して積層造形するため、熱溶解積層法と同様にサポート材とその除去作業が必要である。光硬化性樹脂にはエポキシ系やアクリル系の樹脂が用いるため、太陽光で劣化しやすい欠点もある。樹脂にセラミックスを混合した例も報告されている[16]。セラミックス造形精度は UV レーザーのスポット径に依存しており、他の造形方法に比べて精度の良い造形物が得られる。これまでに報告されている積層厚みは 25～100 μm である。この方式は商業用に最も広く普及している。

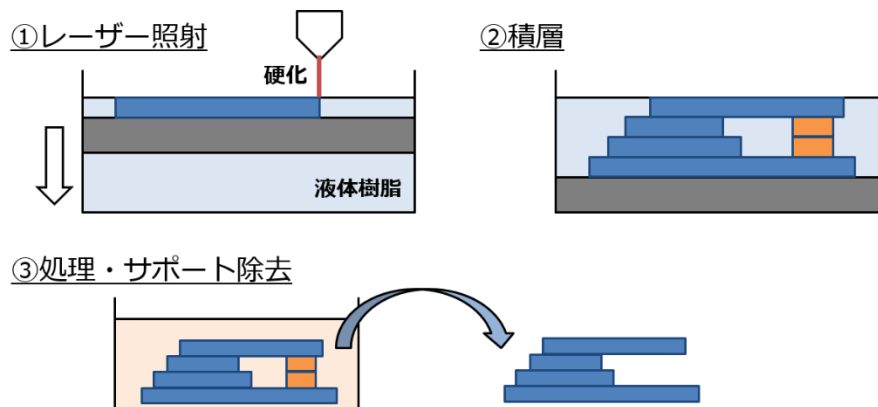


Figure 1-2 光造形法の造形方法

選択的レーザー焼結法（SLS; Selective Laser Sintering）は、Figure 1-3 のように粉体原料を敷き詰めた造形ベッドに高出力レーザーを照射し、焼結させて硬化部分を作製し、再度粉体を供給する。これを繰り返して積層造形する。原料には主に樹脂系材料、金属材料が用いられ、直接レーザーで焼結させるため高強度な造形物が得られる[17-20]。金属を焼結させる際は、不活性ガス雰囲気下で運転する必要がある、特殊なチャンバーを併設する。高出力レーザーを用いるため、装置が大きく非常に高価（3 千万～数億円）であり、工業的用途が主である。造形精度はレーザーの出力やスポット径、積層厚み、粉体の焼結性などに依存して

いる。これまでに報告されている粉体の積層厚みは、20～300 μm である。

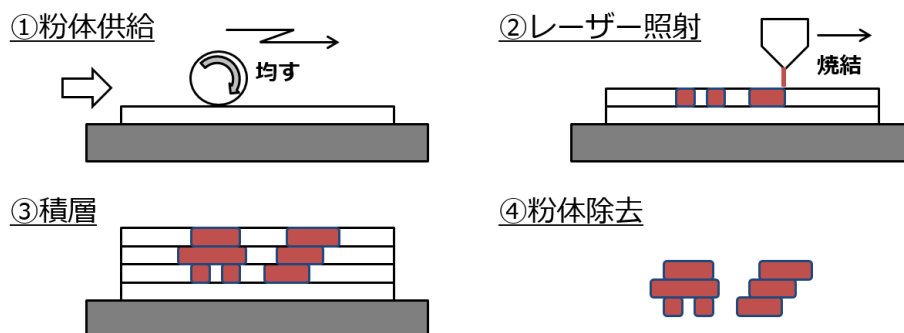


Figure 1-3 選択的レーザー焼結法の造形方法

インクジェット法は、Figure 1-4 のように UV 硬化性樹脂をプリントヘッドで描画し、UV 照射することで硬化させ、硬化部分上に再度樹脂を吐出する。これを繰り返して積層造形する。装置の性質上、UV 硬化性樹脂でなく液状のものであれば吐出可能であるが、精度良く造形するためには UV 硬化性が必要である[21,22]。これまでに報告されている積層厚みは、15 μm ～10 mm である。近年では、これに類似した方法として、ゲルで保護した細胞を吐出して人工臓器を作る研究もなされている[15,23]。

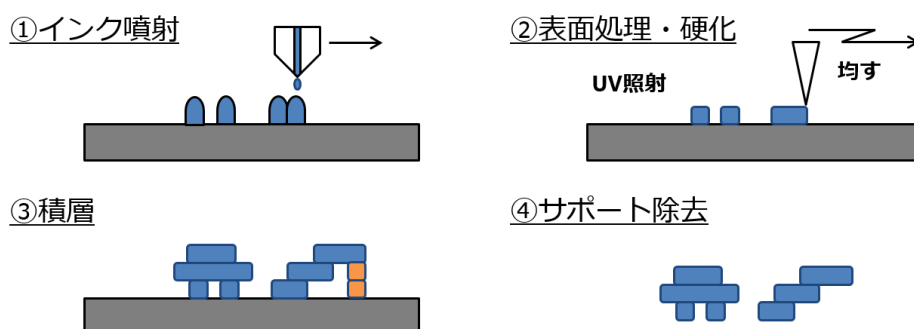


Figure 1-4 インクジェット法の造形方法

バインダージェット法 (BJ; Binder Jetting) は、Figure 1-5 のように粉体原料を敷き詰めた造形ベッドにプリントヘッドからバインダーを吐出させることで、硬化部分を二次元面上に作製し、再度粉体を供給する。これを繰り返して積層造形する。複数種のバインダー（インク）を噴射することも可能であり、色彩豊かな造形物が得られる。本研究では、この方法に適したアルミナ粉体の調製とポストプロセス、造形物の機械的性質の異方性の解明について検討した。

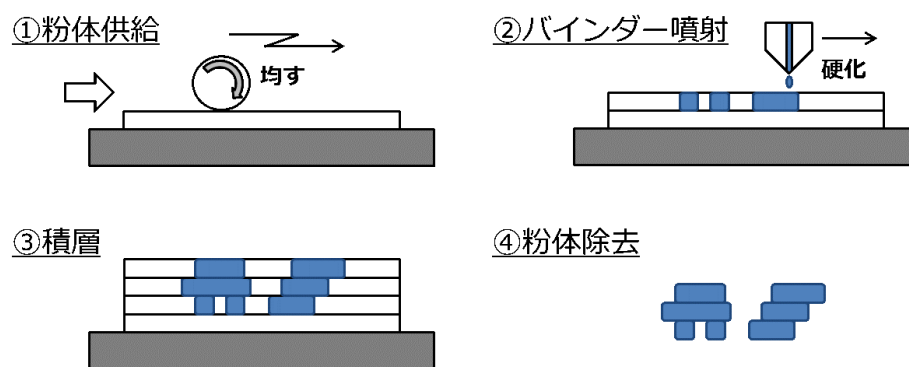


Figure 1-5 バインダージェット法の造形方法

1-1-2 バインダージェット法の歴史と概要

1990 年代前半にマサチューセッツ工科大学の Sachs らは、積層させたアルミナ粉体にインクジェットで結合剤となるケイ酸塩溶液を吐出させる自由形状組み立て（solid freeform fabrication）を報告した[24–26]。現在では、この方法はバインダージェット法と呼ばれる。1990 年代後半から 2000 年代にかけて、Sachs らの技術を基にして、Z シリーズ（Z Corporation; 現 3D Systems, USA）[27–29]や VX シリーズ（Generis GmbH; 現 Voxeljet, Germany）[30]、R10（ExOne, USA）[31,32]、TheriForm™（Therics; 現 NextStep, USA）[33]、PartPro シリーズ（XYZ printing, Taiwan）などの装置が開発された。これらは研究所や大学、製造業などに導入され、アプリケーションの研究がなされた。2009 年以降のセラミックス粉体の積層造形では、3D systems 社の装置を用いた報告が殆どである[34–36]。バインダージェット法では、前述のように粉体にバインダーを吐出することで造形物を作製し、ポストプロセスによって造形物の機械的性質を向上させる。材料には、主に水和硬化特性をもつ半石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ）やリン酸カルシウム系セメント、鑄造用のセメント等が商業利用されている。

主流なバインダージェット法の装置の概略図を Figure 1-6 に示す。粉体供給の方法の違いによって、Figure 1-6 (a)のように上部に粉体タンクを設置する方式と、Figure 1-6 (b)のように造形ベッドを二箇所を設置し、一方を粉体貯蔵部とするダブルベッド方式に大別できる[26]。粉体タンク方式では粉体を安定供給するために粉体の流動性が良いことが望ましく、流動性が悪い原料では上手く造形ベッドを形成できないことがある。ダブルベッド方式では粉体貯蔵部の充填や均一性が重要となる。いずれの方式でも造形ベッドの充填率は 35～50%に留まっている。また、これまでに報告されている粉体の積層厚みは、20～300 μm である。造形精度は、プリントヘッドの解像度やバインダーの浸透性、積層厚みなどに依存する。Sachs らは、高速造形のためには電界制御によってインクを吐出するコンティニュアス型インクジェットが好ましいと報告した[24,25]。しかし、現在市販されている殆どのバインダージェット法 3D プリンタには、小型化が可能でマルチノズルによるカラー印刷[37]ができる、圧力でインクを吐出させる方式のオンデマンド型インクジェットが採用されている。圧力を発生させる方法には、瞬間的に熱を加えて気泡を生じさせるサーマル式と圧電素子にパルス信号を送るピエゾ式の二つがある。サーマル方式はピエゾ方式よりもノズルの集

積化が進んでおり、600～10000 dpi の解像度でインクを吐出することができる。一方、ピエゾ方式は圧電素子をノズル毎に必要とするため、解像度は 150～1200 dpi である。

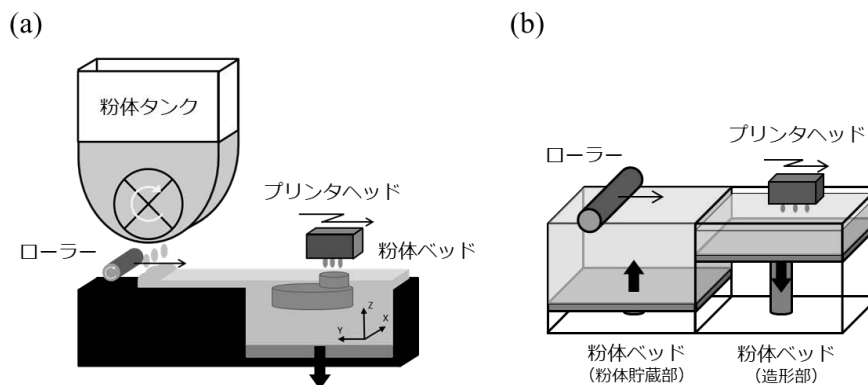


Figure 1-6 バインダージェット法の装置の概要; (a) 粉体タンク方式、(b) ダブルベッド方式

1-1-3 バインダージェット法に用いられる材料

積層造形する際には、まず造形ベッドを形成する必要がある。均質で平滑な造形ベッドを形成するには粉体の流動性の調整が不可欠である[27,38]。粉体の流動性は、粒度分布や粒子形状、添加物などの影響を受けることが分かっている。いずれの物質でも、粒径は 1～50 μm 、粒子形状は球形であることが好ましい。このため、粉体はスプレードライやミルを用いて粒径と粒子形状を制御される[29]。

バインダージェット法は、粉体同士を結合させるために結合剤を用いる必要がある。その造形原理は、1) インクに結合剤を添加して粉体を硬化させる方法と、2) セラミックス粉体に結合剤を添加して硬化特性をもたせる方法の二つに大別できる。Table 1-2 にバインダージェット法に用いられる造形原理と、対応する結合剤をまとめた[39]。

インクに結合剤を添加する場合、インクジェットに用いられるインクの粘度は一般的に 1～10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力は 20～60 mN/m であるため、結合剤と併せて界面活性剤や多価アルコールを添加することで、インクの物性値を制御する必要がある[40]。また、加熱によって変性せず、インクジェットのノズル中で焦げ付かない特性が求められる。このため、インクの調製は非常に困難であり、高度なノウハウが必要である。

粉体に結合剤を添加する場合、粉体として混合する結合剤は流動性がよく、加水によって容易に溶けるものが好ましい。例えば、デキストリン、ポリビニルアルコールなどが挙げられる[29,41]。インクへの結合剤の添加では、物性調整のために結合剤量に制限があったが、この方法では造形物の 0～30 wt%程度まで結合剤の添加量を調整できる。また、ここで添加した結合剤は焼成時に燃焼するため、粒径や量によって焼結体の収縮率、気孔構造が設計できる。

Table 1-2 バインダージェット法の造形原理と結合剤の種類

造形原理	結合剤の種類	結合剤
インクに結合剤を添加	有機	レジン系[39] ポリビニル系[38,42] 2-ピロリドン[27,34,43,44]
	無機	コロイダルシリカ[24,25] 硝酸アルミニウム[45]
	その他	クロロホルム[33,46]
粉体に結合剤を添加	有機	デンプン、デキストリン[29,41,47–51] ポリビニルアルコール[47,51]
	無機	セメント系（インクにはリン酸[28,52–54]または多価アルコール[55–57]、クエン酸塩等[58–61]）

1-1-4 生体組織と三次元造形物の異方性

人体を構成する生体組織の多くは異方性を有していることが知られている。例えば、神経は生体シグナルを伝達するために、血管やリンパ管は体液を輸送するための管として、異方性を有している。また、筋肉と骨はそれぞれ荷重を支持するために構造的な異方性があることが知られている。特に骨組織は、応力に抵抗するために最も適した構造にリモデリングされるという Wolff の法則が提唱されており、骨梁が主応力線に沿って形成されることが報告されている[62,63]。疾患や障害を抱えた骨組織は、その程度に応じて骨梁の密度や配列パターンが変化する。これらの変化が、荷重条件などの応力依存性があることも報告されている[62,63]。

生体材料を設計する際に、しばしば生体模倣（バイオミメティクス）と呼ばれる手法が用いられる。生体組織の構造は自然淘汰の中で洗練された機能をもつと考えられ、材料設計をする上で生体組織を模倣することは有意義である[64]。実際に、配向した連通気孔を有する異方的な人工骨が開発されており、他の等方的な人工骨よりも機械的性質や血管新生で有利であることが報告されている。

上記で述べた全ての三次元造形技術は、積層プロセスのために、造形物に機械的性質の異方性があることが知られている[27,43,50,65–67]。このことから、三次元造形物は、奇しくも生体組織を模倣していると言える。加えて、三次元造形技術は材料をあらゆる形状に加工することができる。つまり、患者ごとに異なる欠損部位に適した形状に生体材料を造形できる。実際に、熱溶解積層法やバインダージェット法で人工骨を作製した例[11,27,28,51,58–60]や、3D バイオプリンティングで人工外耳を作製した例[9]や、血管や神経、臓器[23,68]を造形し

た例が報告されている。しかし、各造形技術に関して異方性の原因が詳細に検討されているわけではなく、生体材料に応用する上でプロセスを最適化できていないのが現状である[39,69–73]。

1-1-5 多孔質材料の機械的性質の異方性

フリーズキャストリング[74]や異方性のある有機系造孔剤の添加[75]、結晶の配向制御などによってセラミックスの異方性材料の作製が報告されている。機械的性質の異方性は材料の微構造に依存することが知られており、有限要素法[76]や二次元数値シミュレーション[77]によって、気孔構造が圧縮強度に与える影響が議論されてきた。しかし、これらの報告では、一様な気孔構造についてのみの議論にとどまっており、実材料の気孔率と圧縮強度の関係や破壊モードについては検討されていない。

多孔質材料の気孔率と圧縮強度の関係は古くから研究されてきた。一般的に脆性材料の破壊モデルには Griffith の式 (式(1-1)) が適用される[78]。Griffith の式では、長さ $2a$ の亀裂をもつヤング率 E の平板が引張応力 σ を受ける場合の、亀裂進展による表面エネルギー γ の増加と、弾性エネルギーの開放の関係を示している。

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad (1-1)$$

しかし、複雑な形状の細孔を多く含む脆性材料の亀裂半径や表面エネルギーを統計的に解析することは困難であり、多孔質材料の破壊モデルが経験的に提唱されてきた。以下に、気孔率と圧縮強度の関係を表した、四つの代表的な経験式を概説する[79,80]。ここで、 P は気孔率、 σ_0 は完全緻密体の圧縮強度、 P_0 は強度が 0 となる気孔率、 c, n, b, k はそれぞれの式の定数である。Ryshkewitch の式 (式(1-2)) では、強度は気孔率に対して指数関数的に低下することを示している。Balshin の式 (式(1-3)) では、強度は相対密度に対して累乗関数的に増加することを示している。Hasselman の式 (式(1-4)) では、強度は気孔率に対して線形関数的に低下することを示している。Schiller の式 (式(1-5)) では、強度は気孔率に対して対数関数的に低下することを示している。

$$\sigma = \sigma_0 e^{-cP} \quad (1-2)$$

$$\sigma = \sigma_0 (1 - P)^n \quad (1-3)$$

$$\sigma = \sigma_0 (1 - bP) \quad (1-4)$$

$$\sigma = k \ln \frac{P_0}{P} \quad (1-5)$$

これらの式では気孔率と機械的性質の関係について述べているものの、異方性材料およびその気孔構造については議論されていない。このため、気孔率や反応率などの材料物性と機械的性質の関係を明らかにし、材料の機械的性質の異方性の原因を解明することは、異方性材料を設計する上で意義深いことである。

1-2 本研究の目的

本研究の目的は、バインダージェット法で作製した造形物の機械的性質の異方性を解明し、自由自在な形状加工を可能とした異方性材料を創生することである。機械的性質の異方性と生体適合性を備えた、三次元造形可能なアルミナ製足場材料を作製することを目標とした。このために、造形可能なアルミナ系粉体を調製し、造形パラメータとポストプロセスについて検討することで、造形物と焼結体の機械的性質を制御した。これによって得られた焼結体の機械的性質の異方性を詳細に検討し、配向した気孔構造と圧縮強度の関係式を画像解析に基づいて提案した。

1-3 本論文の構成

第1章では、背景として3Dプリンタの種類と歴史、バインダージェット法の原理と必要とされる材料の性質について概説し、本研究の目的を述べた。

第2章では、バインダージェット法を用いて作製された石膏造形物の機械的性質の異方性および破壊モードに対するバインダーの滴下間隔（解像度）の影響を明らかにした。このために造形物の結晶相および密度に与えるバインダー体積分率の影響を検討した。また、一軸圧縮試験により、造形物の機械的性質の異方性と破壊モードを明らかにし、造形物にバインダーの滴下間隔に依存した格子状構造が形成されることを提案した。

第3章では、バインダージェット法で造形可能な ρ -アルミナ粉体を調製した。 ρ -アルミナを造形する際に、1) 造形時の初期硬化、2) ポストプロセスによる硬化促進、3) 焼成による α -アルミナへの転化の三段階の硬化プロセスについて検討した。高強度かつ精度の高い造形物を作製するために、各段階における条件を最適化した。

第4章では、バインダージェット法で造形可能な高純度 α -アルミナ粉体を調製し、その焼結体の機械的性質の異方性の解明を試みた。 α -アルミナ粉体の調製では、焼成時の収縮率を5%以下に抑制することを目標とした。さらに、焼結体のコンピュータ断層撮影による画像解析から、気孔構造（配向角、アスペクト比、面積分布）と機械的性質の関係式を提案した。これによって気孔構造が機械的性質の異方性に与える影響を解明した。

第5章では、 α -アルミナ焼結体に対する焼結法による金属イオンの添加を目的とした。その過程で、二通りの金属イオン添加方法として、1) 金属イオン含有バインダーを用いて造形物を作製し焼成する方法、2) 作製した造形物に金属イオン溶液を滴下して焼成する方法を提案した。さらに、金属イオンが前駆骨芽細胞の分化に与える影響を明らかにした。

第6章では、本研究の総括を述べた。

参考文献

- [1] K. V. Wong, A. Hernandez, A Review of Additive Manufacturing, *ISRN Mech. Eng.* 2012 (2012) 1–10. <https://doi.org/10.5402/2012/208760>.
- [2] Z. Quan, A. Wu, M. Keefe, X. Qin, J. Yu, J. Suhr, J.H. Byun, B.S. Kim, T.W. Chou, Additive manufacturing of multi-directional preforms for composites: Opportunities and challenges, *Mater. Today*. 18 (2015) 503–512. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.05.001>.
- [3] S. Kumar, J.-P. Kruth, Composites by rapid prototyping technology, *Mater. Des.* 31 (2010) 850–856. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.045>.
- [4] S. Baskaran, G.D. Maupin, G.L. Graff, Freeform fabrication of ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 77 (1998) 53–58. <https://doi.org/10.1179/096797899680633>.
- [5] O. Ivanova, C. Williams, T. Campbell, Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges, *Rapid Prototyp. J.* 19 (2013) 353–364. <https://doi.org/10.1108/RPJ-12-2011-0127>.
- [6] Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He, 3D printing of ceramics: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 661–687. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>.
- [7] T.D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K.T.Q. Nguyen, D. Hui, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Compos. Part B Eng.* 143 (2018) 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- [8] J. Visser, F.P.W. Melchels, J.E. Jeon, E.M. van Bussel, L.S. Kimpton, H.M. Byrne, W.J.A. Dhert, P.D. Dalton, D.W. Huttmacher, J. Malda, Reinforcement of hydrogels using three-dimensionally printed microfibres, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6933. <https://doi.org/10.1038/ncomms7933>.
- [9] S.I. Roohani-Esfahani, P. Newman, H. Zreiqat, Design and Fabrication of 3D printed Scaffolds with a Mechanical Strength Comparable to Cortical Bone to Repair Large Bone Defects, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep19468>.
- [10] J.H. Shim, M.J. Kim, J.Y. Park, R.G. Pati, Y.P. Yun, S.E. Kim, H.R. Song, D.W. Cho, Three-Dimensional Printing of Antibiotics-Loaded Poly-epsilon-Caprolactone/Poly(Lactic-Co-Glycolic acid) Scaffolds for Treatment of Chronic Osteomyelitis, *Tissue Eng. Regen. Med.* 12 (2015) 283–293. <https://doi.org/10.1007/s13770-015-0014-6>.
- [11] J. Zhang, S. Zhao, M. Zhu, Y. Zhu, Y. Zhang, Z. Liu, C. Zhang, 3D-printed magnetic Fe₃O₄/MBG/PCL composite scaffolds with multifunctionality of bone regeneration, local anticancer drug delivery and hyperthermia, *J. Mater. Chem. B*. 2 (2014) 7583–7595. <https://doi.org/10.1039/c4tb01063a>.
- [12] X. Zhang, W. Huo, J. Liu, Y. Zhang, S. Zhang, J. Yang, 3D printing boehmite gel foams into lightweight porous ceramics with hierarchical pore structure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 930–934. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.032>.
- [13] H. Kang, S.J. Lee, I.K. Ko, C. Kengla, J.J. Yoo, A. Atala, A 3D bioprinting system to produce

- human-scale tissue constructs with structural integrity, *Nat. Biotechnol.* 34 (2016) 312–319. <https://doi.org/10.1038/nbt.3413>.
- [14] K. Markstedt, A. Mantas, I. Tournier, H. Martínez Ávila, D. Hägg, P. Gatenholm, 3D Bioprinting Human Chondrocytes with Nanocellulose–Alginate Bioink for Cartilage Tissue Engineering Applications, *Biomacromolecules*. 16 (2015) 1489–1496. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00188>.
- [15] S. Patra, V. Young, A Review of 3D Printing Techniques and the Future in Biofabrication of Bioprinted Tissue, *Cell Biochem. Biophys.* 74 (2016) 93–98. <https://doi.org/10.1007/s12013-016-0730-0>.
- [16] R.A. Levy, T.M.G. Chu, J.W. Halloran, S.E. Feinberg, S. Hollister, CT-generated porous hydroxyapatite orbital floor prosthesis as a prototype bioimplant, *Am. J. Neuroradiol.* 18 (1997) 1522–1525.
- [17] C. Shuai, P. Li, J. Liu, S. Peng, Optimization of TCP/HAP ratio for better properties of calcium phosphate scaffold via selective laser sintering, *Mater. Charact.* 77 (2013) 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.12.009>.
- [18] J.P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, B. Lauwers, Selective laser melting of iron-based powder, *J. Mater. Process. Technol.* 149 (2004) 616–622. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051>.
- [19] M.C.H. Karg, B. Ahuja, S. Wiesenmayer, S.V. Kuryntsev, M. Schmidt, Effects of process conditions on the mechanical behavior of aluminium wrought alloy EN AW-2219 (AlCu6Mn) additively manufactured by laser beam melting in powder bed, *Micromachines*. 8 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.3390/mi8010023>.
- [20] J. Wilkes, Y. Hagedorn, W. Meiners, K. Wissenbach, Additive manufacturing of ZrO₂ -Al₂O₃ ceramic components by selective laser melting, *Rapid Prototyp. J.* 19 (2013) 51–57. <https://doi.org/10.1108/13552541311292736>.
- [21] A.D. Taylor, E.Y. Kim, V.P. Humes, J. Kizuka, L.T. Thompson, Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells, *J. Power Sources*. 171 (2007) 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.024>.
- [22] L.S. Dimas, G.H. Bratzel, I. Eylon, M.J. Buehler, Tough composites inspired by mineralized natural materials: Computation, 3D printing, and testing, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 4629–4638. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300215>.
- [23] H. Yurie, R. Ikeguchi, T. Aoyama, Y. Kaizawa, J. Tajino, A. Ito, S. Ohta, H. Oda, H. Takeuchi, S. Akieda, M. Tsuji, K. Nakayama, S. Matsuda, The efficacy of a scaffold-free Bio 3D conduit developed from human fibroblasts on peripheral nerve regeneration in a rat sciatic nerve model, *PLoS One*. 12 (2017) e0171448. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0171448>.
- [24] E. Sachs, M. Cima, P. Williams, D. Brancazio, J. Cornie, Three Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model, *J. Eng. Ind.* 114 (1992) 481–488.

- <https://doi.org/10.1115/1.2900701>.
- [25] E. Sachs, M. Cima, J. Cornie, Three-dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly form a CAD model, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* 39 (1990) 201–204.
[https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)61035-X](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61035-X).
 - [26] S.S. Khanuja, Origin and control of anisotropy in three dimensional printing of structural ceramics, (1996).
 - [27] A. Farzadi, M. Solati-Hashjin, M. Asadi-Eydivand, N.A. Abu Osman, Effect of Layer Thickness and Printing Orientation on Mechanical Properties and Dimensional Accuracy of 3D Printed Porous Samples for Bone Tissue Engineering, *PLoS One*. 9 (2014) e108252.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108252>.
 - [28] M. Castilho, C. Moseke, A. Ewald, U. Gbureck, J. Groll, I. Pires, J. Teßmar, E. Vorndran, Direct 3D powder printing of biphasic calcium phosphate scaffolds for substitution of complex bone defects, *Biofabrication*. 6 (2014). <https://doi.org/10.1088/1758-5082/6/1/015006>.
 - [29] J. Suwanprateeb, R. Sanngam, T. Panyathanmaporn, Influence of raw powder preparation routes on properties of hydroxyapatite fabricated by 3D printing technique, *Mater. Sci. Eng. C*. 30 (2010) 610–617. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.02.014>.
 - [30] H. Seitz, W. Rieder, S. Irsen, B. Leukers, C. Tille, Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 74 (2005) 782–788. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30291>.
 - [31] D. Yao, C.M. Gomes, Y.P. Zeng, D. Jiang, J. Günster, J.G. Heinrich, Near zero shrinkage porous Al₂O₃ prepared via 3D-printing and reaction bonding, *Mater. Lett.* 147 (2015) 116–118.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.037>.
 - [32] S. Tarafder, N.M. Davies, A. Bandyopadhyay, S. Bose, 3D printed tricalcium phosphate bone tissue engineering scaffolds: effect of SrO and MgO doping on in vivo osteogenesis in a rat distal femoral defect model, *Biomater. Sci.* 1 (2013) 1250. <https://doi.org/10.1039/c3bm60132c>.
 - [33] J.K. Sherwood, S.L. Riley, R. Palazzolo, S.C. Brown, D.C. Monkhouse, M. Coates, L.G. Griffith, L.K. Landeen, A. Ratcliffe, A three-dimensional osteochondral composite scaffold for articular cartilage repair, *Biomaterials*. 23 (2002) 4739–4751. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00223-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00223-5).
 - [34] P. Rodríguez-González, P.E.R. Valero, A.I. Fernández-Abia, M.Á. Castro-Sastre, J.B. García, Feasibility of calcium sulfate moulds made by inkjet 3D printing for rapid casting of aluminium alloys, *Metals (Basel)*. 10 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.3390/met10060802>.
 - [35] R. Aslan, O. Turan, Gypsum-based sound absorber produced by 3D printing technology, *Appl. Acoust.* 161 (2020) 107162. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2019.107162>.
 - [36] M.Á. Castro-Sastre, A.I. Fernández-Abia, J. Piep, P. Rodríguez-González, J. Barreiro, Towards Functional Parts by Binder Jetting, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–17.
 - [37] V. Babaei, K. Vidimče, M. Foshey, A. Kaspar, P. Didyk, W. Matusik, Color contoning for 3D

- printing, *ACM Trans. Graph.* 36 (2017) 1–15. <https://doi.org/10.1145/3072959.3073605>.
- [38] S. Maleksaeedi, H. Eng, F.E. Wiria, T.M.H. Ha, Z. He, Property enhancement of 3D-printed alumina ceramics using vacuum infiltration, *J. Mater. Process. Technol.* 214 (2014) 1301–1306. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.01.019>.
- [39] S. Bose, D. Ke, H. Sahasrabudhe, A. Bandyopadhyay, Progress in Materials Science Additive manufacturing of biomaterials, *Prog. Mater. Sci.* 93 (2018) 45–111. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.08.003>.
- [40] P. Shakor, S. Nejadi, G. Paul, J. Sanjayan, Dimensional accuracy, flowability, wettability, and porosity in inkjet 3DP for gypsum and cement mortar materials, *Autom. Constr.* 110 (2020) 102964. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.102964>.
- [41] R. Melcher, S. Martins, N. Travitzky, P. Greil, Fabrication of Al₂O₃-based composites by indirect 3D-printing, *Mater. Lett.* 60 (2006) 572–575. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.059>.
- [42] P. Kunchala, K. Kappagantula, 3D printing high density ceramics using binder jetting with nanoparticle densifiers, *Mater. Des.* 155 (2018) 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.06.009>.
- [43] A. Farzadi, V. Waran, M. Solati-Hashjin, Z.A.A. Rahman, M. Asadi, N.A.A. Osman, Effect of layer printing delay on mechanical properties and dimensional accuracy of 3D printed porous prototypes in bone tissue engineering, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8320–8330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.004>.
- [44] B. Aldemir Dikici, S. Dikici, O. Karaman, H. Oflaz, The effect of zinc oxide doping on mechanical and biological properties of 3D printed calcium sulfate based scaffolds, *Biocybern. Biomed. Eng.* 37 (2017) 733–741. <https://doi.org/10.1016/j.bbe.2017.08.007>.
- [45] H.R. Wang, M.J. Cima, B.D. Kernan, E.M. Sachs, Alumina-doped silica gradient-index (GRIN) lenses by slurry-based three-dimensional printing (S-3DP™), *J. Non. Cryst. Solids.* 349 (2004) 360–367. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.251>.
- [46] W.S. Koegler, L.G. Griffith, Osteoblast response to PLGA tissue engineering scaffolds with PEO modified surface chemistries and demonstration of patterned cell response, *Biomaterials.* 25 (2004) 2819–2830. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.064>.
- [47] Z.X. Zhou, F. Buchanan, A. Lennon, N. Dunne, Investigating Approaches for Three-Dimensional Printing of Hydroxyapatite Scaffolds for Bone Regeneration, *Key Eng. Mater.* 631 (2014) 306–311. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.631.306>.
- [48] W. Zhang, R. Melcher, N. Travitzky, R.K. Bordia, P. Greil, Three-Dimensional Printing of Complex-Shaped Alumina / Glass Composites, *Adv. Eng. Mater.* 11 (2009) 1039–1043. <https://doi.org/10.1002/adem.200900213>.
- [49] J. Suwanprateeb, W. Suvannaprak, K. Wasoontarat, Low temperature preparation of calcium phosphate structure via phosphorization of 3D-printed calcium sulfate hemihydrate based

- material, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 21 (2010) 419–429. <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3883-1>.
- [50] R. Melcher, N. Travitzky, C. Zollfrank, P. Greil, 3D printing of Al₂O₃/Cu-O interpenetrating phase composite, *J Mater Sci.* 46 (2011) 1203–1210. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4896-3>.
- [51] P. Patirupanusara, W. Suwanpreuk, T. Rubkumintara, J. Suwanprateeb, Effect of binder content on the material properties of polymethyl methacrylate fabricated by three dimensional printing technique, *J. Mater. Process. Technol.* 207 (2008) 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.12.058>.
- [52] M. Castilho, M. Dias, U. Gbureck, J. Groll, P. Fernandes, I. Pires, B. Gouveia, J. Rodrigues, E. Vorndran, Fabrication of computationally designed scaffolds by low temperature 3D printing., *Biofabrication.* 5 (2013) 035012. <https://doi.org/10.1088/1758-5082/5/3/035012>.
- [53] A. Butscher, M. Bohner, C. Roth, A. Ernstberger, R. Heuberger, N. Doebelin, P. Rudolf von Rohr, R. Müller, Printability of calcium phosphate powders for three-dimensional printing of tissue engineering scaffolds, *Acta Biomater.* 8 (2012) 373–385. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.08.027>.
- [54] J.A. Inzana, D. Olvera, S.M. Fuller, J.P. Kelly, O.A. Graeve, E.M. Schwarz, S.L. Kates, H.A. Awad, 3D printing of composite calcium phosphate and collagen scaffolds for bone regeneration, *Biomaterials.* 35 (2014) 4026–4034. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.01.064>.
- [55] R. Lowmunkong, T. Sohmura, Y. Suzuki, S. Matsuya, K. Ishikawa, Fabrication of freeform bone-filling calcium phosphate ceramics by gypsum 3D printing method, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 90B (2009) 531–539. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31314>.
- [56] B.-S. Kim, S.-S. Yang, H. Park, S.-H. Lee, Y.-S. Cho, J. Lee, Improvement of mechanical strength and osteogenic potential of calcium sulfate-based hydroxyapatite 3-dimensional printed scaffolds by ε-polycarbonate coating, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 28 (2017) 1256–1270. <https://doi.org/10.1080/09205063.2017.1312059>.
- [57] A. Winkel, R. Meszaros, S. Reinsch, R. Müller, N. Travitzky, T. Fey, P. Greil, L. Wondraczek, Sintering of 3D-Printed Glass/HAp Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 3387–3393. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05368.x>.
- [58] K. Igawa, M. Mochizuki, S. Sugimori, K. Shimizu, K. Yamazawa, H. Kawaguchi, K. Nakamura, T. Takato, R. Nishimura, S. Suzuki, M. Anzai, U. Chung, N. Sasaki, Tailor-made tricalcium phosphate bone implant directly fabricated by a three-dimensional ink-jet printer, *人工臓器.* 37 (2008) 10–12.
- [59] K. Igawa, Tailor-made tricalcium phosphate bone implant directly fabricated by a three-dimensional ink-jet printer, *J Artif Organs.* 9 (2006) 234–240. <https://doi.org/10.1007/s10047-006-0347-y>.
- [60] R. Detsch, S. Schaefer, U. Deisinger, G. Ziegler, H. Seitz, B. Leukers, In vitro -Osteoclastic Activity Studies on Surfaces of 3D Printed Calcium Phosphate Scaffolds, *J. Biomater. Appl.* 26

- (2011) 359–380. <https://doi.org/10.1177/0885328210373285>.
- [61] A. Khalyfa, S. Vogt, J. Weisser, G. Grimm, A. Rechtenbach, W. Meyer, M. Schnabelrauch, Development of a new calcium phosphate powder-binder system for the 3D printing of patient specific implants, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 18 (2007) 909–916. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0073-2>.
- [62] 森田真史、山本 真、内田貞夫, Mechanical Properties of Cancellous Bone and Its Dependency of the Trabecular Structure, *材料*. 33 (1984) 1323–1329.
- [63] T. MATSUMOTO, M. TANAKA, K. MIZOBUCHI, H. NAITO, Local Bone Material Properties and their Biomechanical Relevance, *生体医工学*. 46 (2008) 25–30. <https://doi.org/10.11239/jsmbe.46.25>.
- [64] E. Munch, M.E. Launey, D.H. Alsem, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.O. Ritchie, Tough, Bio-Inspired Hybrid Materials, *Science* (80-.). 322 (2008) 1516–1520. <https://doi.org/10.1126/science.1164865>.
- [65] M. Asadi-Eydivand, M. Solati-Hashjin, N.A. Abu Osman, Mechanical behavior of calcium sulfate scaffold prototypes built by solid free-form fabrication, *Rapid Prototyp. J.* 24 (2018) 1392–1400. <https://doi.org/10.1108/RPJ-06-2015-0077>.
- [66] M. Asadi-Eydivand, M. Solati-Hashjin, A. Farzad, N.A. Abu Osman, Effect of technical parameters on porous structure and strength of 3D printed calcium sulfate prototypes, *Robot. Comput. Integr. Manuf.* 37 (2016) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.rcim.2015.06.005>.
- [67] M. Asadi-eydivand, M. Solati-hashjin, S.S. Shafiei, Structure , Properties , and In Vitro Behavior of Heat-Treated Calcium Sulfate Scaffolds Fabricated by 3D Printing, (2016) 1–29. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0151216>.
- [68] M. Vaidya, Startups tout commercially 3D-printed tissue for drug screening, *Nat. Med.* 21 (2015) 2–2. <https://doi.org/10.1038/nm0115-2>.
- [69] U. Kalsoom, P.N. Nesterenko, B. Paull, Recent developments in 3D printable composite materials, *RSC Adv.* 6 (2016) 60355–60371. <https://doi.org/10.1039/C6RA11334F>.
- [70] B.C. Gross, J.L. Erkal, S.Y. Lockwood, C. Chen, D.M. Spence, Evaluation of 3D Printing and Its Potential Impact on Biotechnology and the Chemical Sciences, (2014). <https://doi.org/10.1021/ac403397r>.
- [71] K.F. Leong, C.M. Cheah, C.K. Chua, Solid freeform fabrication of three-dimensional scaffolds for engineering replacement tissues and organs, *Biomaterials*. 24 (2003) 2363–2378. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00030-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00030-9).
- [72] R. Galante, C.G. Figueiredo-Pina, A.P. Serro, Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review, *Dent. Mater.* 35 (2019) 825–846. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.02.026>.
- [73] B. Langridge, B.A. Cantab, S. Momin, B. Coumbe, B.A. Hons, E. Woin, M. Grif, Systematic Review of the Use of 3-Dimensional Printing in Surgical Teaching and Assessment, (2018).

- <https://doi.org/10.1016/j.jsurg.2017.06.033>.
- [74] M.Q. Sun, P. Shen, Q.C. Jiang, Fabrication and characterization of robust freeze-cast alumina scaffolds with dense ceramic walls and controllable pore sizes, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 5224–5235. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03222-9>.
 - [75] T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, Y. Hotta, Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.02.030>.
 - [76] K. KIMURA, N. TAKANO, F. KUBO, S. OGAWA, H. KAWAMOTO, M. ZAKO, Image-Based Modeling and Elastic Analysis of Porous Ceramics by the Homogenization Method, *J. Ceram. Soc. Japan.* 110 (2002) 567–575.
 - [77] L. Griffiths, M.J. Heap, T. Xu, C. feng Chen, P. Baud, The influence of pore geometry and orientation on the strength and stiffness of porous rock, *J. Struct. Geol.* 96 (2017) 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2017.02.006>.
 - [78] A.A. Griffith, The phenomena of rupture and flow in solids, *Trans Roy Soc L. A.* 221 (1920) 63. <https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>.
 - [79] C. Lian, Y. Zhuge, S. Beecham, The relationship between porosity and strength for porous concrete, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 4294–4298. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.05.005>.
 - [80] X. Chen, S. Wu, J. Zhou, Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar, *Constr. Build. Mater.* 40 (2013) 869–874. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.072>.

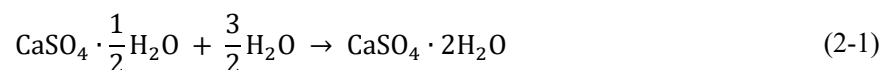
第2章 石膏造形物の機械的性質の異方性の解明

2-1 緒言

2-1-1 石膏の化学的性質

バインダージェット法用に市販されている半石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) は、自己水和硬化性を有する材料であり、吸音材[1]、金属鑄造型[2]、岩石試料[3]、人工骨[4,5]などの三次元造形物の材料として使用されている。半石膏には調製方法によって α 型と β 型があり、これらは類似した結晶構造をもち、同様の赤外スペクトルを示す[6–10]。 α 型と β 型の主な違いは、結晶の原子/分子配列である。核磁気共鳴分光法から水素原子の周囲が異なること、すなわち、構造水の取り込み方が異なることが報告されている[6]。また、 α 型 (20°Cで 0.88 g / 100 g) は β 型 (20°Cで 0.67 g / 100 g) よりも溶解度が低く、水和後に急速な硬化を示し、 β 型よりも優れた機械的性質を示すことが報告されている[11,12]。

石膏は、半水和物から二水和物 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) への水和硬化の反応機構や速度論が研究されてきた。一般的に、水和硬化は式(2-1)に示すような半水和物の溶解と二水和物の析出によって進行する[6]。しかし、近年の極低温透過電子顕微鏡による半石膏の初期の水和に関する研究では、非晶質クラスター/ナノ粒子の存在が確認されており、これが柱状の二水和物に変化することが確認されている[13]。また、塩化カルシウムと硫酸ナトリウム水溶液の反応でも非晶質石膏前駆体の形成が観察されており[14]、スピncerコーターを用いて作製したセルロース薄膜でも非晶質硫酸カルシウム (CaSO_4) の析出が報告されている[15]。つまり、ポリマーやイオンなどの添加は、石膏の水和反応を促進し、造形物の機械的性質に影響を与える可能性がある。半水和物から二水和物への水和硬化機構については、未だに議論の余地がある[6,9,16]。



2-1-2 バインダージェット法の石膏造形物の機械的性質

石膏の三次元造形物は、特に医療機器や組織工学のための足場の製造のために、バインダージェット法を用いて研究されてきた[17–21]。造形物の機械的性質を改善するために、粉体の調製とポストプロセス（乾燥、浸潤処理、ポリマーの含浸、焼成）が行われている。

Lowmunkong らは、石膏造形物をリン酸アンモニウム水溶液 ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) に含浸させることで水酸アパタイト (HAp; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) に変換したが、後処理された造形物の圧縮強度は 1.0 MPa であり、石膏造形物の圧縮強度 (2~5 MPa) よりも低かった[22,23]。石膏の機械的性質を向上させる一般的な後処理方法として、造形物にポリ ϵ -カプロラクトン (PCL) を含浸する方法がある[21,24–26]。PCL を含浸させた造形物の圧縮強度は、石膏造形物の圧縮強度 (1.4 MPa) の 2.3 倍 (PCL 含有量 12 wt% のとき 3.2 MPa) まで向上することが報告されている[25]。また、石膏造形物をリン酸アンモニウムに含浸させて HAp とし、さらに

PCL を含浸させた成形体は 47 MPa の圧縮強度を示した[24]。Zhou らは、石膏と HAp またはリン酸三カルシウム (TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) を様々な粉体混合比と粒子径で混合することで、造形物の機械的性質に与える影響を検討した[27]。その結果、20 μm 以下のリン酸カルシウムを混合すると、粉体層の不均一性が生じ、バインダーの浸透が遅くなり、造形物のかさ密度が低下することを発見した。このとき、造形物の圧縮強度は 2.0 MPa であった[27]。Dikici らは、石膏と酸化亜鉛 (ZnO) を混合することで、造形物の機械的性質に与える影響を検討した[28]。0.5 wt% の ZnO の添加により、造形物の圧縮強度は、0.8 MPa から 2.5 MPa まで向上した[28]。これらの方法は、造形物の機械的性質を改善し、所望の物性を得るために非常に重要である。しかし、これらの反応に関する議論から造形物の機械的性質の異方性を詳細に検討した報告はなされていない。

2-1-3 バインダージェット法の造形物の機械的性質の異方性

造形物の機械的性質や寸法精度は、造形方向、積層厚み、積層の時間間隔によって機械的性質の異方性を示すことが報告されている[4,5,18,19,29–32]。Asadi-Eydivand らと Farzadi らは、 x, y, z 方向に石膏の円柱形試料を造形し、積層厚みと積層の時間間隔が機械的性質の異方性に及ぼす影響を調査し、これらが機械的性質を制御するための重要なパラメータであることを示した[4,5,29–31]。上述したように、石膏は式(2-1)によって水和硬化するため、バインダーの滴下位置は機械的性質に強く影響すると考えられる。しかし、プリントヘッドの解像度 (ノズルパターン) に起因するバインダーの滴下間隔と、機械的性質の異方性との関係についての報告はない。このため、造形物の機械的性質の異方性の原因は、材料レベルで検討されておらず未解明であった。

2-1-4 本章の目的

本章の目的は、バインダージェット法を用いて作製された石膏造形物の機械的性質の異方性および破壊モードに対するバインダーの滴下間隔の影響を明らかにすることである。この目的のために、円柱状試料をビルドチャンバーにおける x, y, z 軸方向に加えて、 xy, yz, xz 平面に対してそれぞれ 15°毎に異なる方向に造形した。造形物の結晶相および密度に与えるバインダー体積分率の影響を検討した。また、一軸圧縮試験により、造形物の機械的性質の異方性と破壊モードを明らかにした。

2-2 実験方法

2-2-1 原料と装置

2-2-1-1 原料粉体

原料粉体には半石膏（Visijet PXL Core, 3D Systems, USA）を用いた。

原料粉体の形態は、走査型電子顕微鏡（SEM; JSM-6510LV, JEOL, Japan）で観察した。試料のコーティングには白金スパッタリング法（JEC-1600, JEOL, Japan）を用い、コーティング条件は 40 mA、40 sec とした。SEM の観察条件は、加速電圧 20 kV とした。また、レーザー一回折散乱法（MT3300EX, Microtrac, USA）で粒度分布を測定した。このとき、溶媒には 0.2% ヘキサンメタリン酸ナトリウム水溶液を用いた。

2-2-1-2 バインダー

バインダーには水系バインダー（Visijet PXL Clear, 3D Systems, USA）を用いた。

ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器法（GC-FID; 住化分析センター依頼分析）、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS; 住化分析センター依頼分析）でバインダーの組成を分析した。バインダーの粘度測定には、ローター式粘度計を用いた。測定は 20°C の恒温槽中で行い、測定条件は 6, 12, 30, 60 rpm とした。バインダーの表面張力測定には、ペンダントドロップ法を用いた。Figure 2-1 と式(2-2)にペンダントドロップ法（ ds/de 法）の測定原理を示す。測定には先端がステンレスのシリンジを用い、測定条件は室温（24°C）で行った。表面張力は、画像処理によって Young-Laplace の式（式(2-3)）でフィッティングして算出した。ここで、 γ は表面張力、 $\Delta\rho$ は密度差、 g は重力加速度、 r は曲率半径、 ΔP は圧力差である。

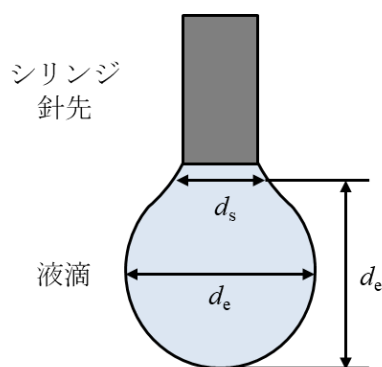


Figure 2-1 ペンダントドロップ法の測定方法

$$\gamma = \Delta\rho g d_e^2 \frac{d_e}{d_s} \quad (2-2)$$

$$\gamma = \frac{r\Delta P}{2} \quad (2-3)$$

2-2-1-3 装置の構造

バインダージェット式 3D プリンタ (Projet 460 Plus, 3D Systems, USA) の性能諸元は、解像度: 300×450 dpi、積層ピッチ: 100 μm であり、最大造形サイズは 203×254×203 mm である。バインダー用プリントヘッドに HP11 (Hewlett-Packard, USA)、カラー用プリントヘッドに HP57 (Hewlett-Packard, USA) を使用した。なお、解像度の単位は 1 inch 辺りに何ドット描画できるかを示す dpi (dot per inch) であり、 x, y 方向に 56.4 μm 、84.7 μm 間隔でバインダーが滴下されることを表している。

HP11 は Figure 2-2 (a) のような千鳥状に配列された、152 個×2 列のノズル (全ノズル: 304 個) を有しており、1 ノズル (孔径 $24.1 \pm 0.5 \mu\text{m}$) につき 18 pL の液滴を吐出することが可能である。HP57 は Figure 2-2 (b) のような HP11 と同様の構造である。シアン、マゼンタ、イエローの三原色分のノズルを有しており、1 ノズル (孔径 $13.4 \pm 0.2 \mu\text{m}$) につき 4 pL の液滴を吐出することが可能である。

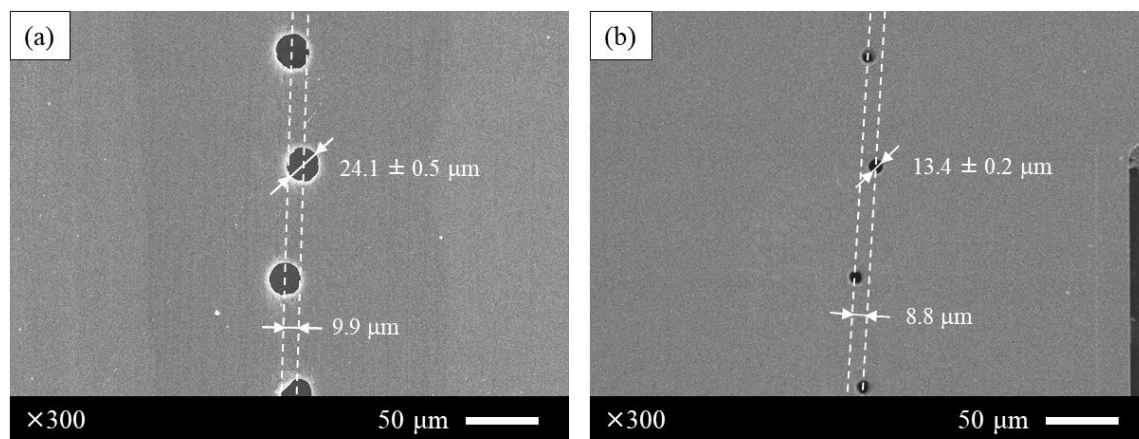


Figure 2-2 プリントヘッドのノズル配列; (a) HP11、(b) HP57

2-2-2 試料の作製方法

Figure 2-3 (a) に装置の概略図を示す。三次元 Computer Aided Design (CAD) ソフト (AutoCAD, AUTODESK, USA) と制御ソフト (3DPrint, 3D Systems, USA) を用いて Figure 2-3 (b) に示す円柱状試料のモデルを作成した。このとき、モデルデータは自動的に 100 μm 間隔にスライスされ、バインダーの滴下領域として指定される。バインダーの滴下領域は、内側のコア領域と外周側のシェル領域に分けられ、それぞれバインダーの滴下量を指定できる[33]。バインダー体積分率は、コア/シェルで 0.122/0.244 (初期設定)、0.244/0.244、0.300/0.300、0.350/0.350 とした。

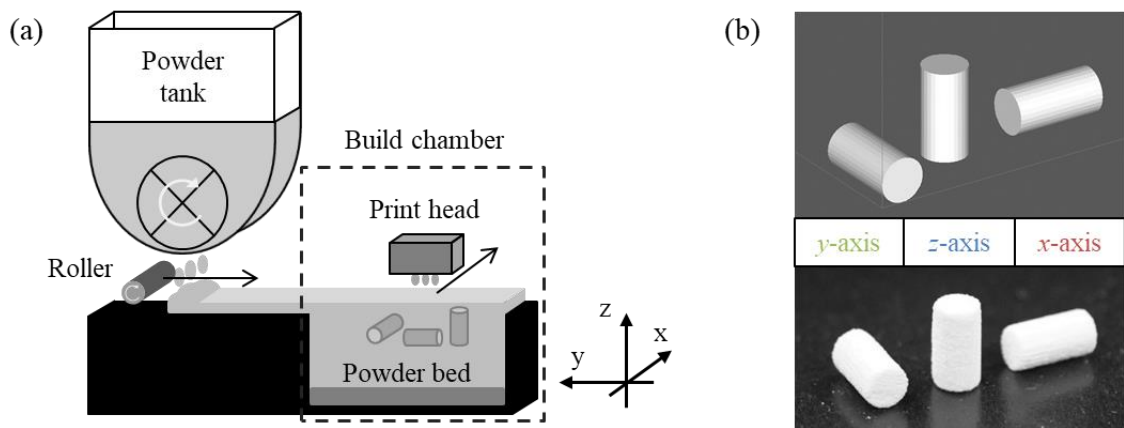


Figure 2-3 (a) 3D プリンタの概略図と、(b) 三次元モデルデータと造形物

3D プリンタを用いてモデルデータから $\phi 5 \times 10$ mm の円柱状試料を造形し、造形物はビルドチャンバー内で室温で一晩乾燥させた。このとき円柱状試料をビルドチャンバーにおける x, y, z 軸方向に加えて、 xy, yz, xz 平面に対してそれぞれ 15° 毎に異なる方向に造形した。以降、円柱状試料の軸方向を造形方向、 x, y, z 方向に造形した円柱状試料をそれぞれ x, y, z 方向造形物と表記する。

2-2-3 評価方法

2-2-3-1 反応率の測定

反応率の測定のために、対照試料として半石膏に対して過剰量の純水を加えて完全に水和させ、室温で乾燥させた二水和物を用意した。

試料の結晶相の同定には、X 線回折法 (XRD; X'Pert-MPD, Philips (PANalytical), Nederland) と $\text{CuK}\alpha$ 放射線 ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) を使用した。原料粉体と対照試料を混合し、各結晶相に属する XRD ピークの強度比を計算して検量線を作成した。得られた検量線から二水和物の重量比を算出した。

熱重量示差熱分析 (TG-DTA; Thermo Plus TG8120, Rigaku, Japan) により、室温 $\sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲、サンプル重量 10 mg、昇温速度 10 K/min で、原料粉体と造形物を分析した。

2-2-3-1 密度

造形物の外径 D_{printed} [mm]、高さ h_{printed} [mm]、質量 W_{printed} [g] から、式(2-2)を用いてかさ密度 ρ_{printed} [g/cm^3] を求めた。また、造形物の高さ h_{printed} [mm] とモデルデータの高さ $h_{\text{model}} = 10$ [mm] から、式(2-3)を用いて造形精度 Δh [mm] を求めた。

$$\rho = \frac{W \times 1000}{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 h} \quad (2-2)$$

$$\Delta h = h_{\text{printed}} - h_{\text{model}} \quad (2-3)$$

2-2-3-2 圧縮試験

圧縮試験は、テクスチャーアナライザー（TA.XTplus, EKO Instruments Co., Ltd., Japan）を使用して、1.0 mm/min の荷重速度で試験した。測定には、5 または 50 kg のロードセルと、造形物の外径に対して十分大きい直径 20 mm のプローブを用いた。試験後に破壊された各試料の断片の寸法を測定することで破壊モードを決定した。このとき、各試料の積層痕を確認し、造形方向と積層方向を決定した上で、亀裂進展方向を解析した。

2-3 結果と考察

2-3-1 原料と造形物の組成と形態

Table 2-1 に組成分析の結果を示す。ガスクロマトグラフィーの結果、水系バインダー (Visijet PXL Clear) にはエチレングリコール、グリセリン、2-ピロリドンが添加されていた。また、水系バインダーの粘度は $2.67 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力は 28.55 mN/m であった。

Table 2-1 水系バインダー (Visijet PXL Clear) の組成分析

Additive	Conc.
グリセリン	$340 \mu\text{g/g}$
エチレングリコール	$4.1 \text{ wt}\%$
2-ピロリドン	$15 \mu\text{g/g}$

Figure 2-4 に原料粉体、二水和物、Figure 2-5 に各方向造形物の軸方向に垂直な破断面の SEM 像を示す。原料粉体は $30 \pm 1 \mu\text{m}$ ($n=30$) の不規則な形状の粒子であった。水和後の二水和物の針状結晶 (Figure 2-4 (b)) は、既往の研究と一致していた[6]。Figure 2-5 に示す通り、バインダー体積分率 $0.122/0.244$ のときの造形物の破断面は、二水和物と同様の針状結晶が成長している様子が見られた。これは吐出されたバインダーは原料粉体の部分的な水和を誘導したことを示している。造形物の微構造は造形方向によって変化しなかった。Figure 2-6 にレーザー回折散乱法で得られた原料粉体の粒度分布を示す。球形近似した平均粒径は $23.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ であり、SEM の観察結果とほぼ一致した。

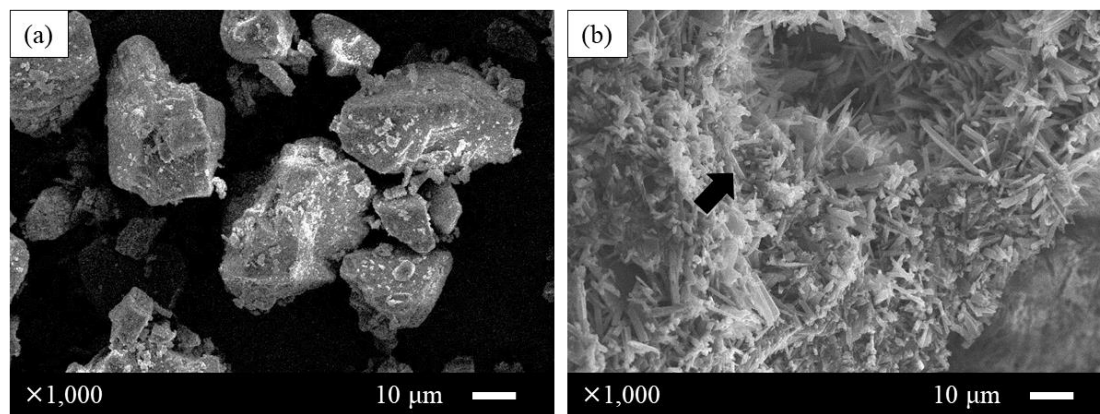


Figure 2-4 原料粉体の SEM 像; (a) 半水和物 (Visijet PXL Core)、(b) 二水和物 (対照試料)

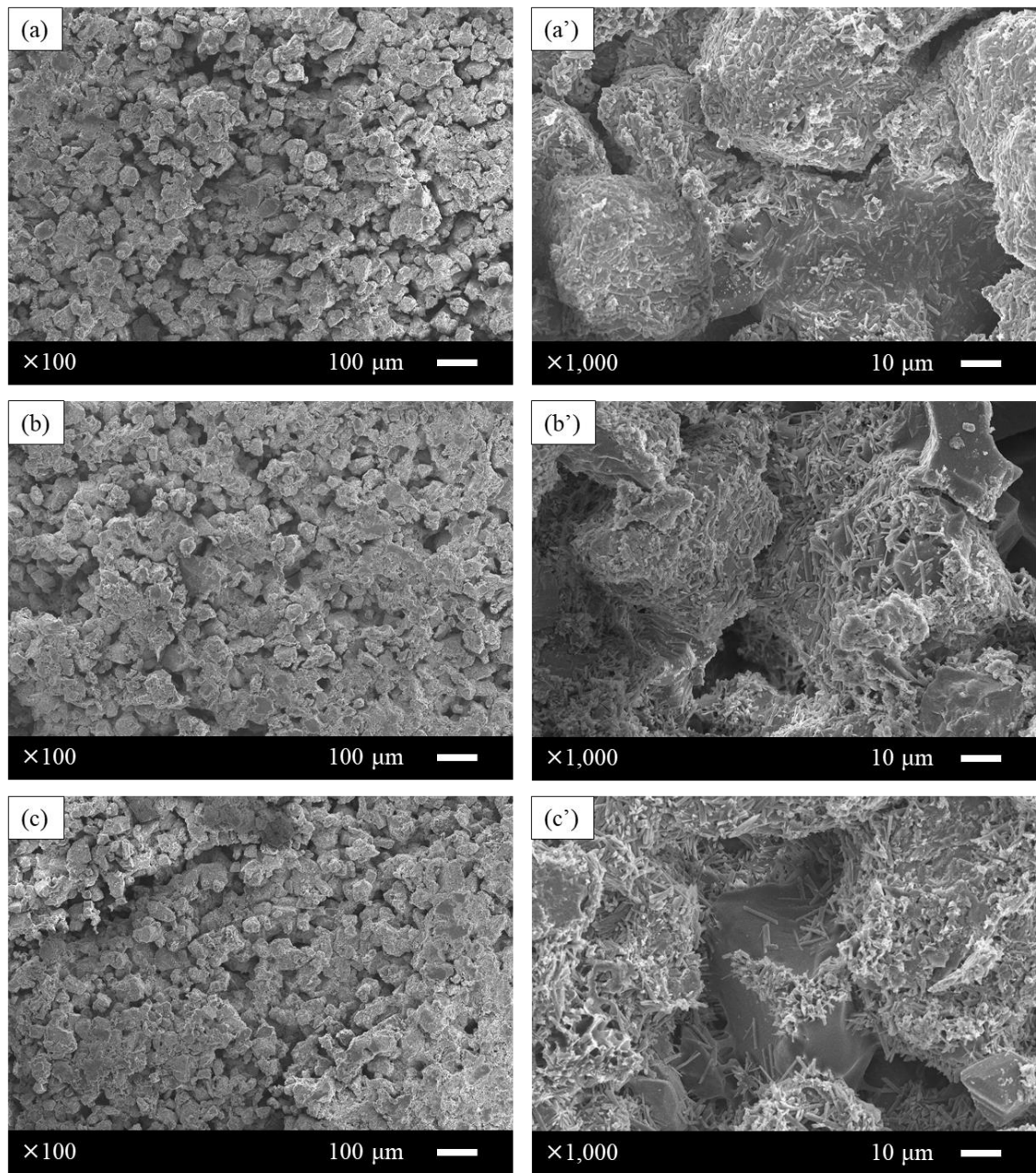


Figure 2-5 各方向造形物の軸方向に垂直な破断面の SEM 像; (a) x 方向、(b) y 方向、(c) z 方向

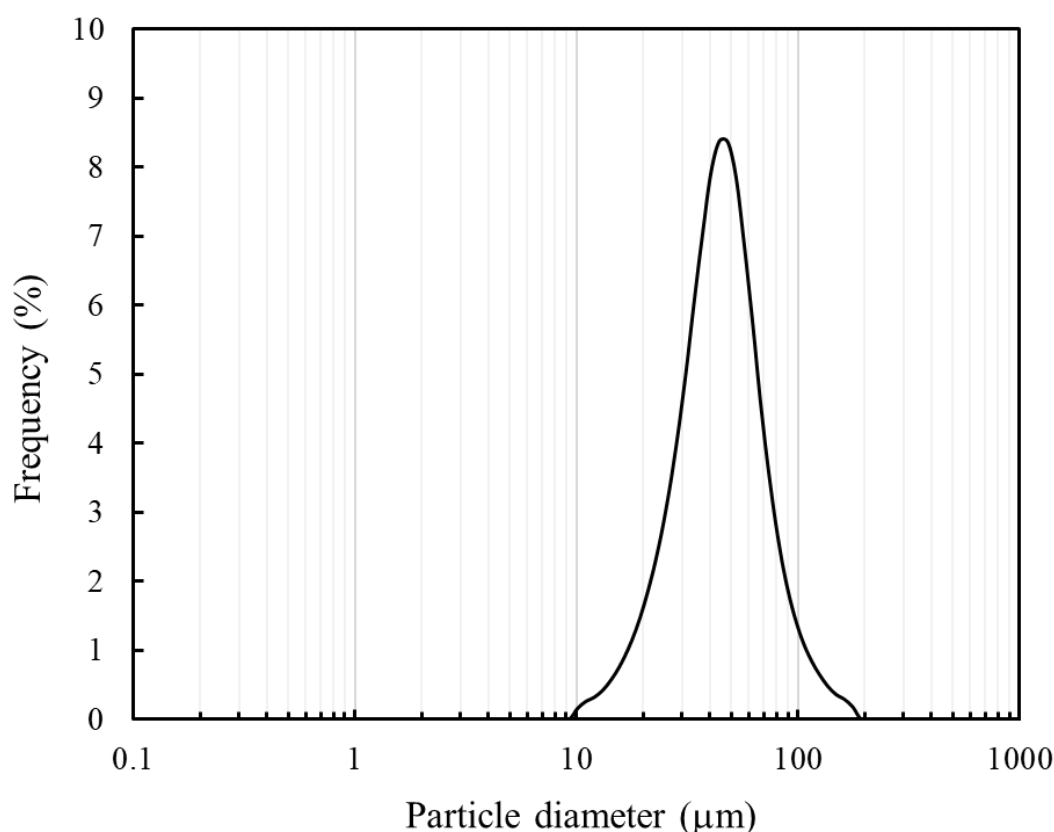


Figure 2-6 原料粉体の粒度分布

Figure 2-7 に各試料の X 線回折パターンを示す。Figure 2-7 (a)から、原料粉体はβ型半水和物 (ICDD: 00-033-0310) と少量の二水和物を含んでいた。造形物は半水和物と二水和物を両方含んでいた。バインダー体積分率が多くなることで、二水和物のピークは増大し、半水和物のピークは減少した (Figure 2-7 (b, c))。一方で、造形物は造形方向に依存せず、同様の回折パターンを示した (Figure 2-7 (c-e))。完全に水和された対照試料は二水和物の単相であった (Figure 2-7 (f))。このことから SEM で観察された針状結晶は二水和物であることが確認できた。

二水和物に対する未反応の半水和物の重量比を、X 線回折パターンのピーク面積から算出した。半水和物の 101 面に起因するピークと、二水和物の 020 面に起因するピークの強度比を計算した。その結果、バインダー体積分率 0.122/0.244、0.350/0.350 のときの各方向造形物の二水和物の含有量はそれぞれ $35.0 \pm 1.3 \text{ wt\%}$ 、 $60.9 \pm 1.1 \text{ wt\%}$ であった。二水和物の含有量は水和による反応率を示しており、バインダー体積分率は反応率に影響を与えるものの、造形方向は反応率に有意な影響を与えなかった。

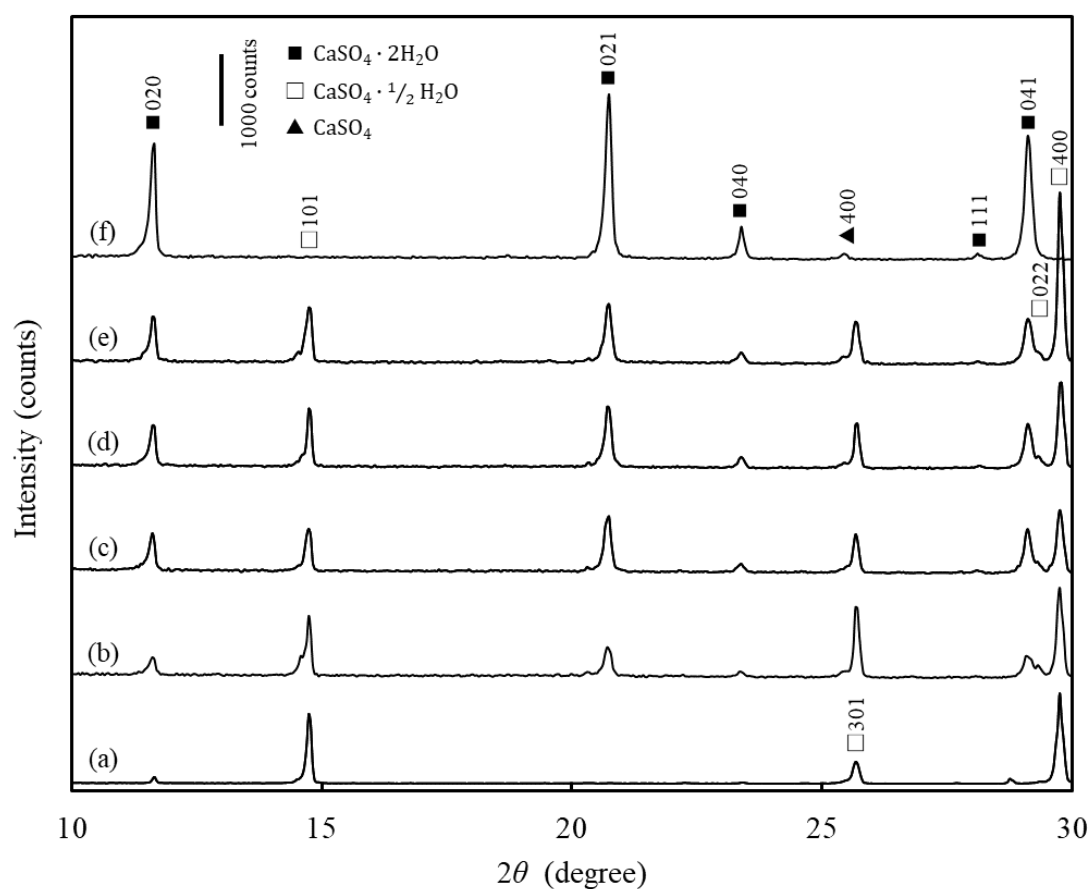
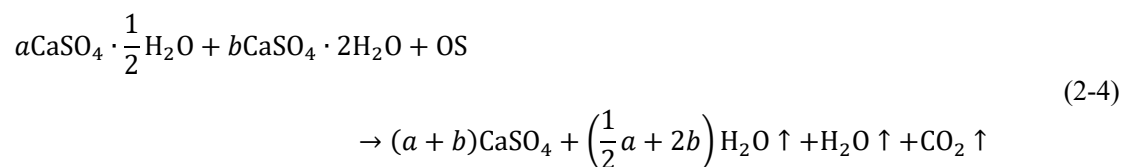


Figure 2-7 X 線回折パターン; (a) 原料粉体、バインダー体積分率 0.122/0.244 のときの (b) x 方向造形物、バインダー体積分率 0.350/0.350 のときの (c) x 方向、(d) y 方向、(e) z 方向造形物、(f) 二水和物（対照試料）

Figure 2-8 に各試料の TG-DTA 曲線を示す。各試料において、室温から 100℃、100℃から 200℃、200℃から 400℃、および 400℃から 500℃の四段階で質量減少が見られた。その際に、前の二つの質量減少では吸熱反応、後の二つの質量減少では発熱反応を伴っていた。つまり式(2-4)に示す通り、前の二つの質量減少では吸着水および構造水の脱離、後の二つの質量減少では有機物の炭化と燃焼が生じていると考えられる。このとき、係数 a , b 、および有機物（OS; Organic substance）は原料粉体中の各物質の比率である。



原料粉体は、2.2 wt%の吸着水、5.7 wt%の構造水、および 10.3 wt%の有機物を含んでいた。

吸着水と有機物を除いた無機成分に対する構造水の量は 6.5 wt%であった。 $b=0$ のとき化学量論的な構造水の量は 6.2 wt%であることから、原料粉体の無機成分が 2.1 wt%の二水和物を含んでいたことがわかった。したがって、半水和物の純度は 97.9 wt%と計算された。また、原料粉体は 200°C付近に発熱のピークが存在しないことから、半水和物が β 型であることを支持する結果となった[7,10,11]。原料粉体中に含まれている微量な二水和物は水和硬化反応の速度に影響を与えることが知られている[6,8]。対照試料の二水和物は、1.5 wt%の吸着水、18.2 wt%の構造水、および 9.5 wt%の有機物を含んでいた。このことから、96.8 wt%の二水和物を含んでいた。原料粉体は過剰量の水と混合することで、水和硬化反応がほぼ完全に進行することが確認できた。

各方向造形物の吸着水、構造水、有機物の重量損失は、バインダー体積分率 0.122/0.244 で $1.8 \pm 0.5 \text{ wt\%}$ 、 $9.2 \pm 0.2 \text{ wt\%}$ 、 $9.9 \pm 0.3 \text{ wt\%}$ であった。0.350/0.350 で $1.3 \pm 0.9 \text{ wt\%}$ 、 $11.4 \pm 0.1 \text{ wt\%}$ 、 $9.9 \pm 0.3 \text{ wt\%}$ であった。これらの物質の含有量は、造形方向に関係なく同等であったが、バインダー体積分率に依存しており、XRD の結果を支持した。さらに、バインダー体積分率 0.122/0.244 および 0.350/0.350 での造形物の無機成分中の二水和物の含有量は、それぞれ $28.7 \pm 0.5 \text{ wt\%}$ および $44.8 \pm 0.4 \text{ wt\%}$ であった。バインダー体積分率 0.350/0.350 で作製した造形物でも、水和反応は完全には進行しなかった。

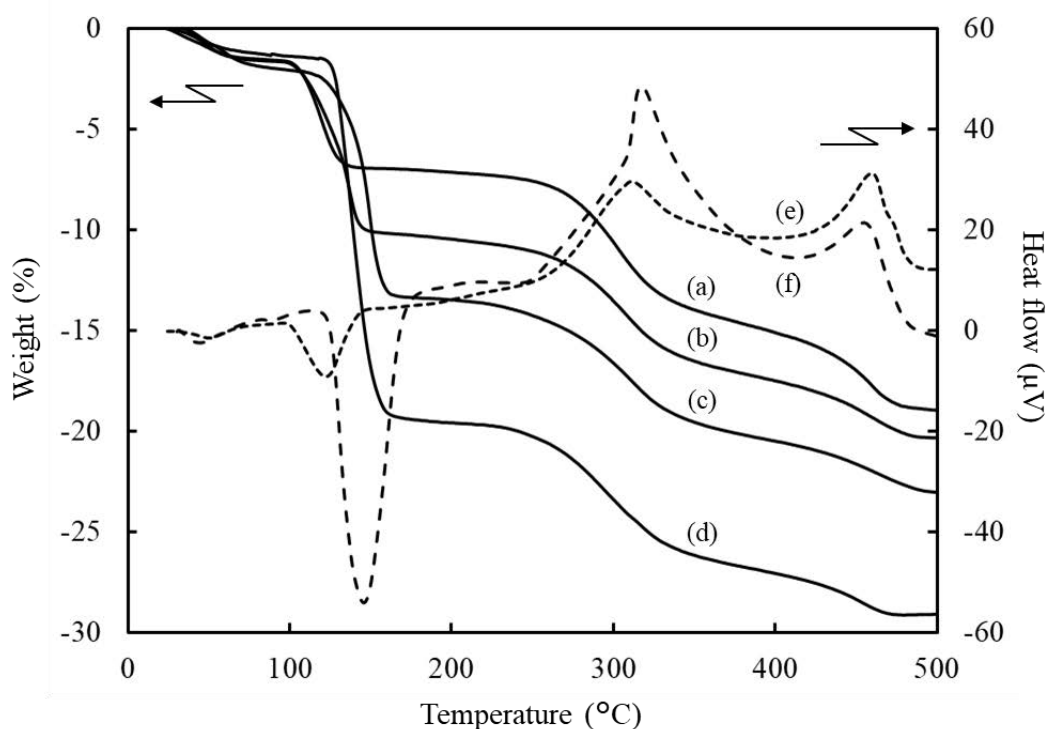


Figure 2-8 熱重量分析; (a) 原料粉体、(b) バインダー体積分率 0.122/0.244 のときの x 方向造形物、(c) バインダー体積分率 0.350/0.350 のときの x 方向造形物、(d) 二水和物（対照試料）と、示差熱分析; (e) 原料粉体、(f) 二水和物（対照試料）

TG-DTA の結果から計算された造形物の二水和物含有量は、XRD パターンから計算されたものよりも大幅に少なかった。この違いは、XRD が結晶成分について分析されたのに対し、TG-DTA は試料の非晶質成分を加味した結果であることが考えられる。非晶質成分に構造水が含まれていないと仮定すると、0.122/0.244 および 0.350/0.350 の造形物の非晶質成分含有量は、無機成分（硫酸カルシウム）の量からそれぞれ約 18 wt% および 27 wt% と計算された。既往の研究では、石膏は水和硬化反応中に非晶質成分が形成することが報告されている[6,14]。造形工程中に不十分な量のバインダーが滴下されるため、水和硬化反応の過程で非晶質硫酸カルシウムが析出したと考えられる。

2-3-2 造形物の機械的性質の異方性

Table2-2 に各試料の寸法と圧縮強度、およびヤング率をまとめた。バインダー体積分率が 0.122/0.244 のとき x, y, z 軸方向に造形した造形物の造形精度 Δh は、 $+167 \pm 104 \mu\text{m}$, $-200 \pm 5 \mu\text{m}$, $+133 \pm 29 \mu\text{m}$ であった。バインダー体積分率が増加するにつれて、 Δh も直線的に増加していた。これはバインダーが粉体に対して各方向に浸透していることを示している[34]。また、 15° 毎に異なる方向に造形した試料についても、造形精度 Δh は $-200 \pm 5 \mu\text{m}$ から $+230 \pm 76 \mu\text{m}$ の範囲で一定であり、嵩密度も $1.17 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ でほぼ一定であった。

バインダー体積分率が 0.122/0.244、0.244/0.244、0.300/0.300、0.350/0.350 の x 方向造形物の圧縮強度は、それぞれ $3.64 \pm 0.32 \text{ MPa}$ 、 $3.21 \pm 0.08 \text{ MPa}$ 、 $5.54 \pm 0.62 \text{ MPa}$ 、 $8.72 \pm 0.60 \text{ MPa}$ であった。一方、XRD パターンに基づく x 方向造形物の二水和物の含有量は、バインダー体積分率 0.122/0.244、0.244/0.244、0.300/0.300、0.350/0.350 で、それぞれ 35.0 wt%、26.2 wt%、55.0 wt%、60.9 wt% であった。これらの結果から、造形物の圧縮強度は二水和物の含有量に依存していることがわかった。

Table 2-2 各試料の寸法と圧縮強度

Binder	Direction	Height		Δh		Diameter		Bulk density		σ_{comp}		Young's modulus
		(mm)		(mm)		(mm)		(g/cm ³)		(MPa)		(MPa)
0.122/0.244	x	10.17	± 0.10	0.17	± 0.10	4.92	± 0.02	1.16	± 0.02	3.64	± 0.32	72.7
	y	9.80	± 0.00	-0.20	± 0.00	5.10	± 0.02	1.20	± 0.01	2.65	± 0.09	53.1
	z	10.13	± 0.03	0.13	± 0.03	4.96	± 0.02	1.15	± 0.01	2.79	± 0.02	54.7
	xy 15°	10.23	± 0.03	0.23	± 0.03	4.96	± 0.01	1.15	± 0.02	2.88	± 0.06	62.4
		10.20	± 0.05	0.20	± 0.05	4.99	± 0.02	1.16	± 0.00	2.05	± 0.12	52.8
		10.10	± 0.05	0.10	± 0.05	5.02	± 0.01	1.14	± 0.01	1.95	± 0.01	50.3
		10.07	± 0.03	0.07	± 0.03	5.08	± 0.02	1.16	± 0.00	1.99	± 0.03	48.4
		10.00	± 0.00	0.00	± 0.00	5.03	± 0.02	1.16	± 0.00	1.96	± 0.10	40.4
	xz 15°	10.05	± 0.00	0.05	± 0.00	4.89	± 0.02	1.18	± 0.01	1.78	± 0.08	45.6
		10.07	± 0.03	0.07	± 0.03	4.88	± 0.02	1.19	± 0.02	1.16	± 0.05	37.2
		10.18	± 0.03	0.18	± 0.03	4.86	± 0.02	1.17	± 0.01	1.17	± 0.04	30.9
		10.15	± 0.10	0.15	± 0.10	4.86	± 0.01	1.16	± 0.01	1.35	± 0.01	28.1
		10.17	± 0.03	0.17	± 0.03	4.86	± 0.04	1.18	± 0.02	1.43	± 0.04	24.0
	yz 15°	9.88	± 0.06	-0.12	± 0.06	5.06	± 0.03	1.20	± 0.02	0.96	± 0.05	23.9
		9.85	± 0.00	-0.15	± 0.00	5.00	± 0.03	1.22	± 0.01	0.96	± 0.01	25.4
		9.88	± 0.03	-0.12	± 0.03	4.95	± 0.03	1.19	± 0.01	1.01	± 0.02	16.4
		10.12	± 0.03	0.12	± 0.03	4.93	± 0.03	1.18	± 0.01	0.92	± 0.03	16.1
		10.23	± 0.08	0.23	± 0.08	4.92	± 0.02	1.16	± 0.01	1.01	± 0.02	26.1
0.244/0.244	x	10.27	± 0.03	0.27	± 0.03	5.07	± 0.05	1.13	± 0.02	3.21	± 0.08	57.6
	y	10.00	± 0.00	0.00	± 0.00	5.27	± 0.04	1.14	± 0.01	2.38	± 0.17	37.8
	z	10.50	± 0.00	0.50	± 0.00	5.08	± 0.03	1.12	± 0.01	2.29	± 0.07	40.6
0.300/0.300	x	10.38	± 0.03	0.38	± 0.03	5.14	± 0.03	1.13	± 0.01	5.54	± 0.62	71.3
	y	10.03	± 0.03	0.03	± 0.03	5.25	± 0.05	1.18	± 0.03	3.68	± 0.26	63.1
	z	10.27	± 0.08	0.27	± 0.08	5.11	± 0.02	1.15	± 0.01	2.93	± 0.06	64.2
0.350/0.350	x	10.55	± 0.05	0.55	± 0.05	5.10	± 0.05	1.19	± 0.02	8.72	± 0.60	78.0
	y	10.08	± 0.06	0.08	± 0.06	5.29	± 0.03	1.22	± 0.01	5.75	± 0.18	70.7
	z	10.30	± 0.09	0.30	± 0.09	5.16	± 0.06	1.21	± 0.03	5.92	± 0.22	87.0

Figure 2-9 に、0.124/0.244 で各方向造形物の典型的な応力ひずみ曲線を示した。x, y, z 方向造形物の圧縮強度は、それぞれ 3.64 ± 0.32 MPa, 2.65 ± 0.09 MPa, 2.79 ± 0.02 MPa であった。応力ひずみ曲線の挙動は、造形方向によってほぼ一意に決定された。また、応力ひずみ曲線の直線領域から求めた x, y, z 方向の造形物のヤング率は、それぞれ 70.1 ± 5.5 MPa, 54.5 ± 1.5 MPa, 57.3 ± 2.1 MPa であった。応力ひずみ曲線は三つの領域に分かれていた。一段階目は最初の荷重段階を表す非線形領域、二段階目は圧縮試験中の線形領域、三段階目は破断までの非線形領域である[19]。x 方向造形物は通常のセラミックス製品と同様の脆性破壊を示したが、y, z 方向造形物は破断点と最大圧縮強度との間にギャップがあり延性破壊を示した。また、各方向造形物の圧縮強度とヤング率は有意に異なっており、機械的性質の異方性があった。圧縮強度とヤング率は、同じ 3D プリンタを用いた Asadi-Eydivand [29–31] で報告されたものよりも小さくなったが、造形物の機械的性質の傾向は造形方向でほぼ一貫していた。

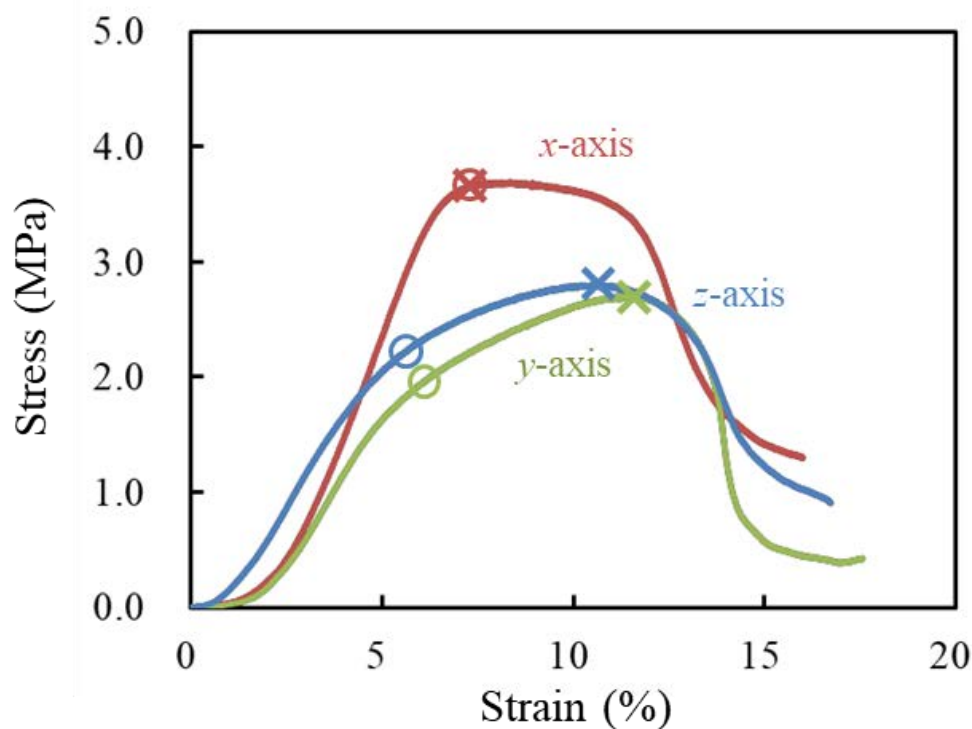


Figure 2-9 造形物の応力-ひずみ曲線（バインダー体積分率 0.122/0.244）

Figure 2-10 は、軸を右手系とした場合の、xy 平面上の x 軸から y 軸、yz 平面上の y 軸から z 軸、xz 平面上の z 軸から x 軸に、造形方向を 15° 毎に回転させて作製した造形物の圧縮強度を示す。造形物の圧縮強度は、xy 平面 > xz 平面 > yz 平面の順に有意に低下していた。また、Figure 2-11 に示すとおり、ヤング率は圧縮強度と同様の傾向を示した。

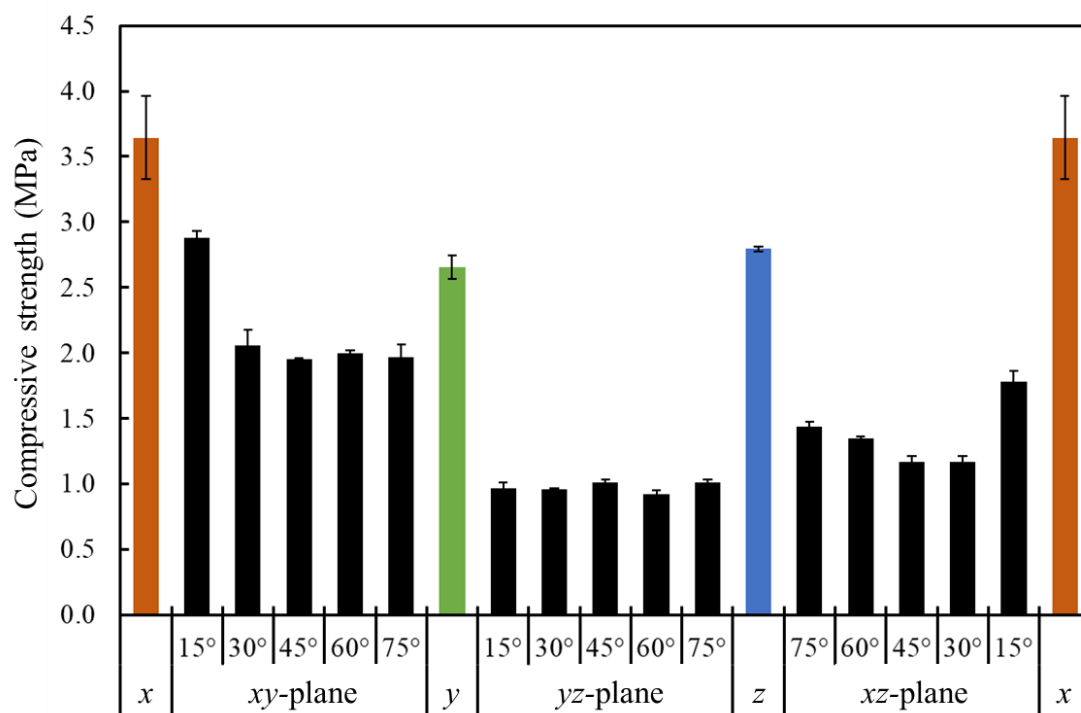


Figure 2-10 各方向に作製した造形物の圧縮強度

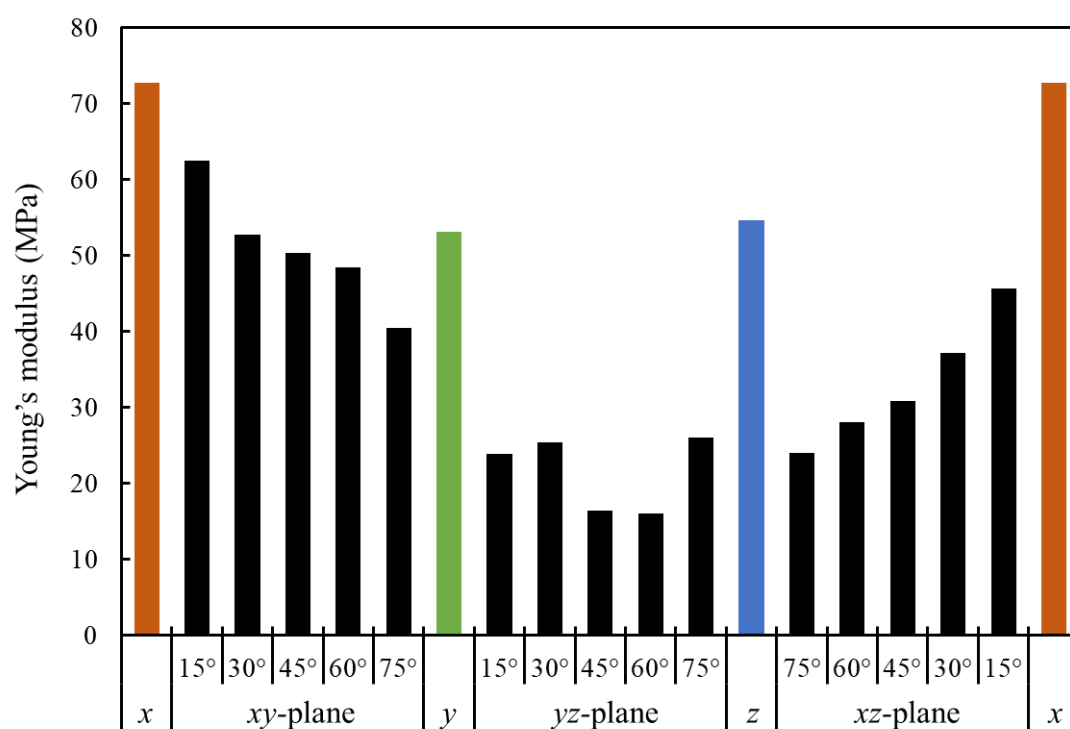


Figure 2-11 各方向に作製した造形物のヤング率

Kong らは、同一の装置（Projet 460 Plus）を用いて、水銀圧入法とヘリウムポロシメトリー、X 線 CT により、石膏造形物の細孔構造、定量的な細孔率評価、細孔分布、細孔表面積、細孔形状分布とそれらに対応する異方性を総合的に検討した[3]。その結果、石膏造形物は球状の気孔が多く、刃状の気孔が少ないことを明らかにした。この知見は、バインダージェット法による造形物の機械的性質を理解する上で重要である。さらに、造形物の xy 平面上における細孔形状は、等方的であったと結論づけている。このことは、造形物において細孔の構造が機械的性質の異方性に大きな影響を与えないことを示していた。そこで、造形物の機械的性質の異方性の起源についてさらに検討した。

2-3-3 造形物の破壊モード

造形物の造形方向と造形面の関係から破壊モードを検討した。その結果、各方向造形物を一軸圧縮試験によって破断させたとき、特異的な破壊モードと亀裂の進展が観察された。Figure 2-12 に各方向造形物の典型的な亀裂進展の様子を示す。 x 方向造形物は、上部または下部で圧壊していた。これに対し、 y, z 方向造形物は、 x 軸に平行な面内で亀裂が伝播し、底面に対してそれぞれ $59.5 \pm 4.0^\circ$ (θ_y) および $62.6 \pm 1.5^\circ$ (θ_z) の位置で破断した。底面に対する亀裂進展方向 θ は、切片の底辺の長さとの高さの関係から式(2-5)によって算出した。観察された破壊モードは、破断面に平行な軸と、各平面とのなす角度によって一意に表現できた。ここでは各平面とのなす角度を、 x, y, z 軸とそれぞれに対応する α, β, γ 角とした。底面に対する亀裂進展方向 θ は、式(2-6)によって α, β, γ 角に変換した。これによって、 y, z 方向造形物は xy 平面に対して $30.5 \pm 1.5^\circ$ 、 $62.6 \pm 1.5^\circ$ であり x 軸に平行な平面で亀裂が進展したことがわかった。

$$\theta = \text{atan}\left(\frac{\text{Height of the piece}}{\text{Base length of the piece}}\right) \quad (2-5)$$

$$\text{Crack direction } (\alpha, \beta, \gamma) = \theta + \text{Print direction} - 90^\circ \quad (2-6)$$

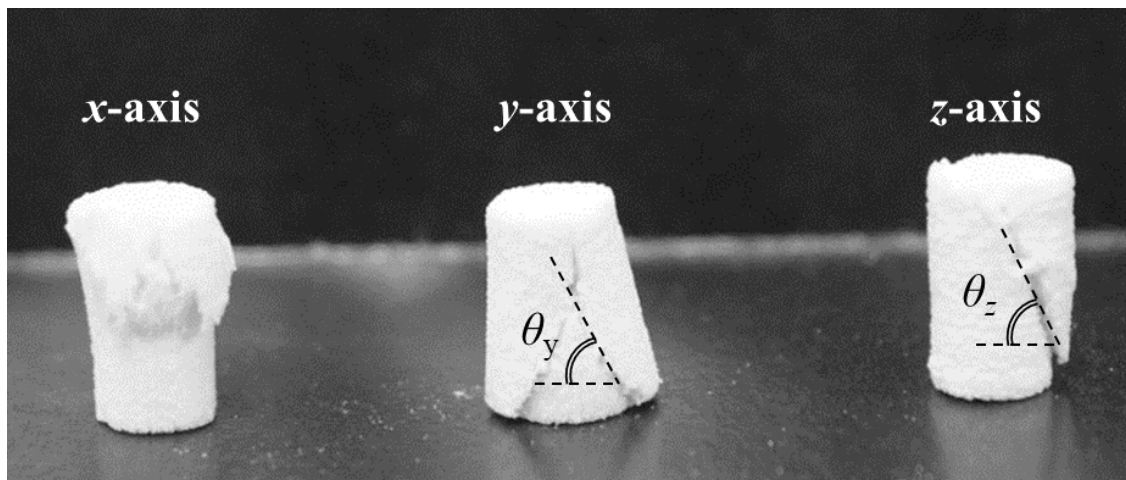


Figure 2-12 各方向造形物の典型的な破壊の様子

Figure 2-13 に各方向造形物の典型的な亀裂進展の様子を示す。また、Table 2-3 は、各方向造形物の破壊モードをそれぞれまとめたものである。 α, β 角が 0° に近い場合には、 xy 平面と平行な積層間に破断が発生していると言える。つまり、 xz 平面上の $15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ 、 yz 平面上の 30° の造形物は積層間で破断していた。他の方向に作製された造形物は、それぞれ異なる破壊モードを有しており、これらには再現性があった。

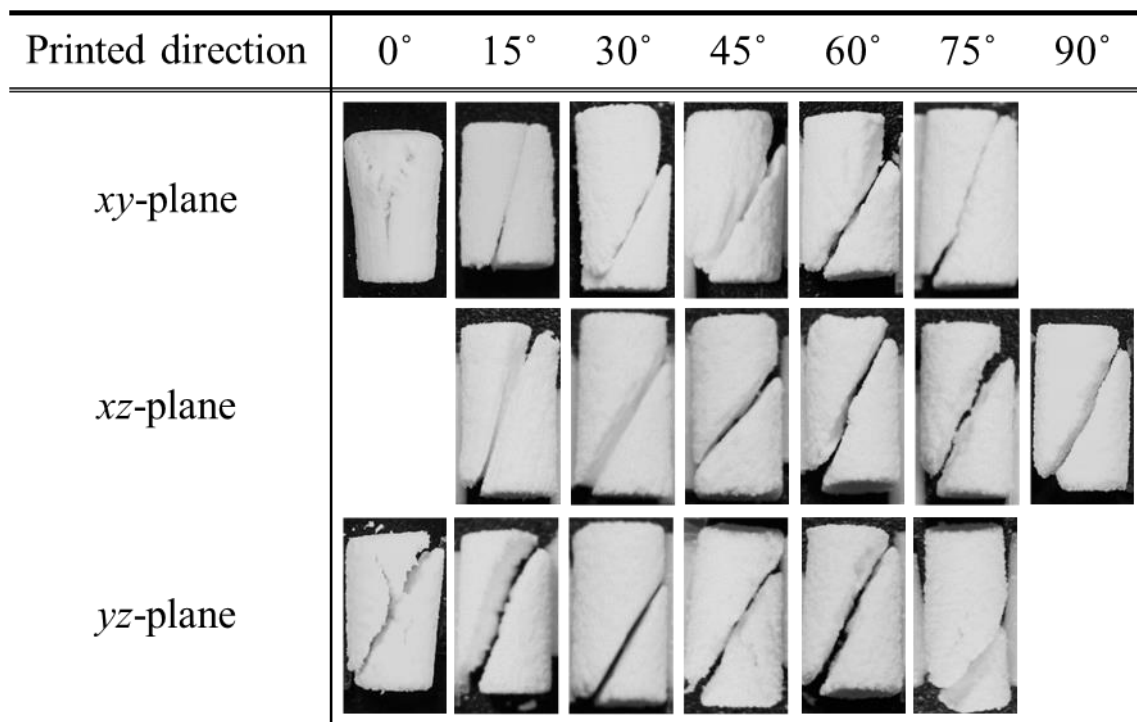


Figure 2-13 各方向造形物の典型的な破壊の様子

Table 2-3 各方向造形物の破壊モード（上段: 破断面に平行な軸、下段: 破断面と各平面とのなす角）

Printed direction	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
xy-plane		z-axis $\gamma = -1.2 \pm 1.0$	z-axis $\gamma = 2.2 \pm 1.0$	z-axis $\gamma = 18.1 \pm 1.2$	x-axis $\alpha = 20.5 \pm 0.6$	x-axis $\alpha = 23.9 \pm 3.2$	-
xz-plane		y-axis $\beta = -1.9 \pm 2.6$	y-axis $\beta = 0.3 \pm 1.0$	y-axis $\beta = 5.3 \pm 3.3$	x-axis $\alpha = 61.9 \pm 1.8$	x-axis $\alpha = 62.7 \pm 0.3$	x-axis $\alpha = 62.6 \pm 1.5$
yz-plane	x-axis $\alpha = 30.5 \pm 4.0$	x-axis $\alpha = 48.1 \pm 1.9$	x-axis $\alpha = 0.5 \pm 2.4$	x-axis $\alpha = 16.0 \pm 1.5$	x-axis $\alpha = 87.0 \pm 4.5$	x-axis $\alpha = 66.3 \pm 4.6$	-

2-3-4 バインダーの滴下間隔と機械的性質の異方性の関係

Figure 2-14 は、造形面上に滴下されたバインダーの三次元的位置を投影した図であり、実線として Figure 2-13 と Table 2-3 で示した破壊モードを表した。造形面上に滴下されたバインダーの位置に対応するように、 $a=56.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $b=85.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $c=100\text{ }\mu\text{m}$ （積層厚）、 $\gamma=106.7^\circ$ 、 $Z=1$ を格子定数として、単斜晶系の単位格子を構成した。 xy 平面上に投影された二次元単位格子である平行四辺形は、プリントヘッドのノズルパターンが千鳥状であるため、 y 方向に各単位の鏡像関係があり、破壊モードの説明が困難であった。そこで、以下の考察では、格子定数を $a=56.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $b=169.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $c=100\text{ }\mu\text{m}$ 、 $Z=2$ として、 y 方向に接続された 2 つの斜方晶系の単位格子を考えた。

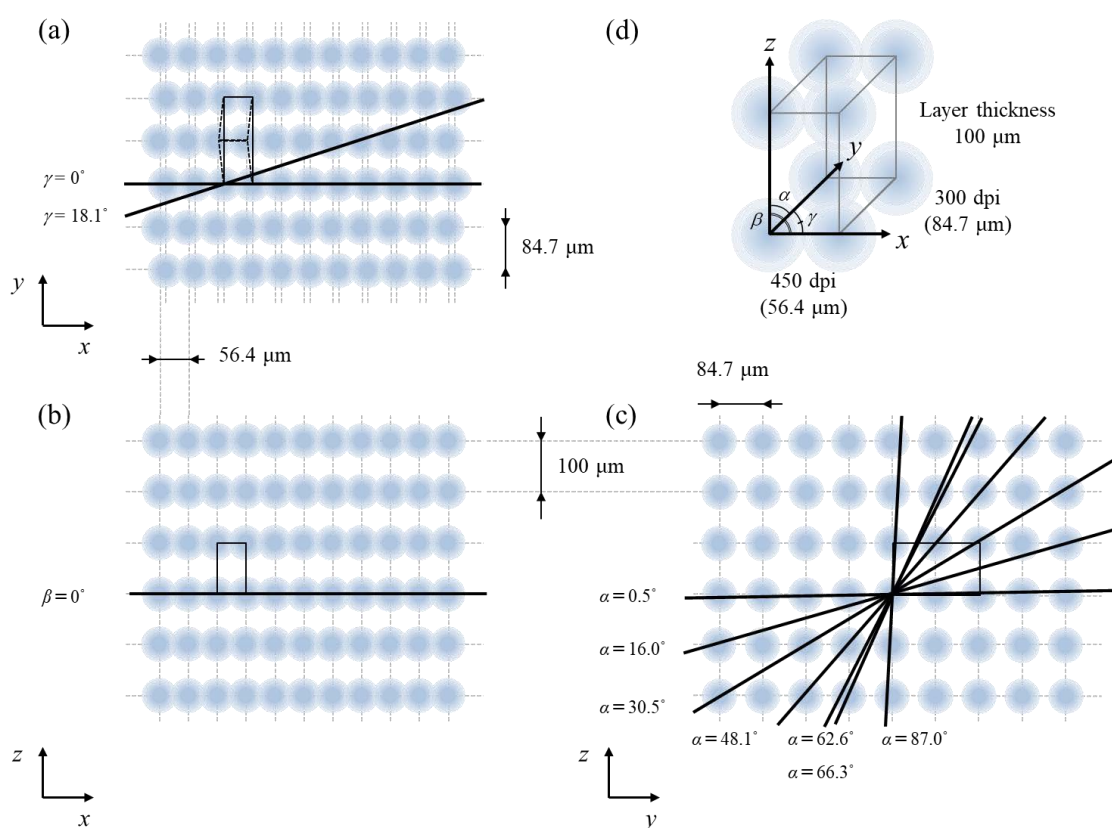


Figure 2-14 滴下されたバインダーの三次元的位置と破壊モードの関係; (a) xy 平面、(b) xz 平面、(c) yz 平面、(d) バインダーの滴下間隔がなす単斜晶状の単位格子

x 方向造形物が最も圧縮強度が高く、 y 、 z 方向造形物はほぼ同じ圧縮強度であった。このことは、バインダーの滴下間隔の関係とほぼ一致しており、 x 方向のノズル間隔は $56.4\text{ }\mu\text{m}$ であり、 y 方向 ($84.7\text{ }\mu\text{m}$) や z 方向 ($100\text{ }\mu\text{m}$) に比べて大幅に小さい。バインダーが滴下された領域は、半水和物が水和し、析出した針状の二水和物結晶が互いに絡み合う[35]ことで、柱状構造を形成する。 x 方向ではバインダーの滴下領域の重なりが大きいので、 x 軸に沿って最も圧縮強度の高い柱状構造を形成したと考えられる。同様に、圧縮強度が同程度である

y, z 方向造形物について、 y, z 方向のバインダーの滴下領域の重なりは類似していると考えられる。このとき、原料粉体のバインダーに対する濡れ性と、各方向へのバインダーの浸透性を考慮することが重要である[32–34]。機械的強度の異なる柱状構造の形成により、再現性のある破壊モードが発生した。一般的に、セラミックスの破壊における亀裂伝播は、界面相互作用が他の領域に比べて弱い領域に広がることが知られている[36]。これは、弱い結合や低い原子密度に起因する結晶の劈開に類似していると考えられる。つまり、バインダージェット法によって作製された造形物の破壊モードは結晶の劈開と捉えられることを示している。

Figure 2-14 (c)に示すように、 yz 平面上には複数の破断面が存在していた。ここで、破断面を材料科学で一般的な表記法である、 $()$ で示すミラー指数を用いて表現した。ミラー指数は、各座標の分母の最小公倍数を乗じた整数として示されている。 $\alpha = 16.0^\circ$ の破断面は、 yz 平面に投影された二次元単位格子の座標として原点と $(1\ 0.486)$ を通過する。ここで、 0.486 は $b/c \times \tan\alpha$ によって計算された値であり、ほぼ $1/2$ に等しい。したがって、結晶学的には、この破断面はミラー指数として $(0\ 2\ 1)$ の劈開を表している。 $(0\ 2\ 1)$ として示される結晶学的平面は、対称性から $(0\ \bar{2}\ 1)$ 、 $(0\ 2\ \bar{1})$ 、 $(0\ \bar{2}\ \bar{1})$ と等価である。同様に、角度が 30.5° 、 48.1° 、 66.3° の破断面については、原点とそれぞれ $(1\ 0.998)$ 、 $(1\ 1.89)$ 、 $(1\ 3.86)$ を通過するように破断が発生していた。したがって、これらの破断面はそれぞれ結晶学的には $(0\ 1\ 1)$ 、 $(0\ 1\ 2)$ 、 $(0\ 1\ 4)$ に対応していた。同様に、Figure 2-14 (a)に示すように、 xy 平面上には二つの破断面があった。 z 軸と平行な角度 18.1° の破断面は、 xy 平面に投影された二次元単位格子の座標として原点と $(1\ 0.109)$ を通過している。すなわち、この破断面は結晶学的には $(10\ 1\ 0)$ に対応していた。

以上より、バインダージェット法で作製した石膏造形物は、バインダーの滴下間隔に応じた格子状構造を形成することを提案する。Figure 2-15 に格子状構造の概略図を示す。バインダーの滴下間隔の狭い x 方向のバインダーの滴下領域 (Figure 2-15 中の赤柱) は、 y, z 方向よりも太く、これによって破壊モードと圧縮強度に異方性が生じたと考えられる。

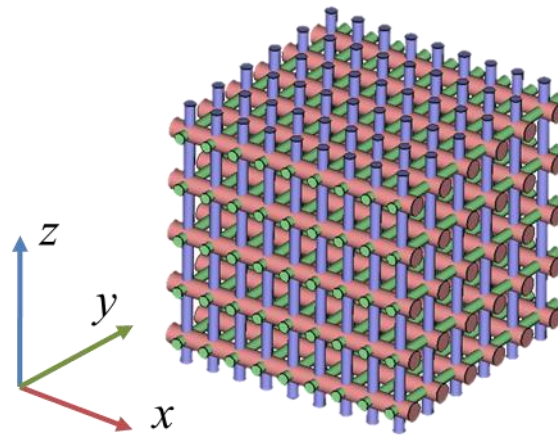


Figure 2-15 バインダージェット法で作製された造形物の格子状構造

Castro-Sastre らは、Projet 660 Pro を用いて石膏を造形し、各方向造形物の圧縮強度を検討した[37]。Figure 2-16 に示すとおり、本研究の結果と比較して圧縮強度にはわずかな異方性が見られたが、造形方向は機械的性質の異方性に大きな影響を与えなかった。これは上述した結晶学的考察によって説明できる。彼らが使用したプリントヘッドの解像度は 600×540 dpi であり、 x 方向と y 方向に沿って滴下されるバインダーの間隔はそれぞれ $42.3 \mu\text{m}$ 、 $47.0 \mu\text{m}$ であった。このことから、噴射されるバインダーの重なり領域が自装置よりも大きかったことがわかる。また、バインダー体積分率は記載されていなかったが、 x 方向造形物は圧縮強度が約 5.0 MPa 、 y 方向造形物は圧縮強度が約 4.7 MPa であった[37]。この結果は、造形物の機械的性質の異方性はバインダーの滴下間隔が重要な要素であることを強く支持するものであるが、 z 方向へのバインダーの浸透性については詳細な検討が必要である[34]。

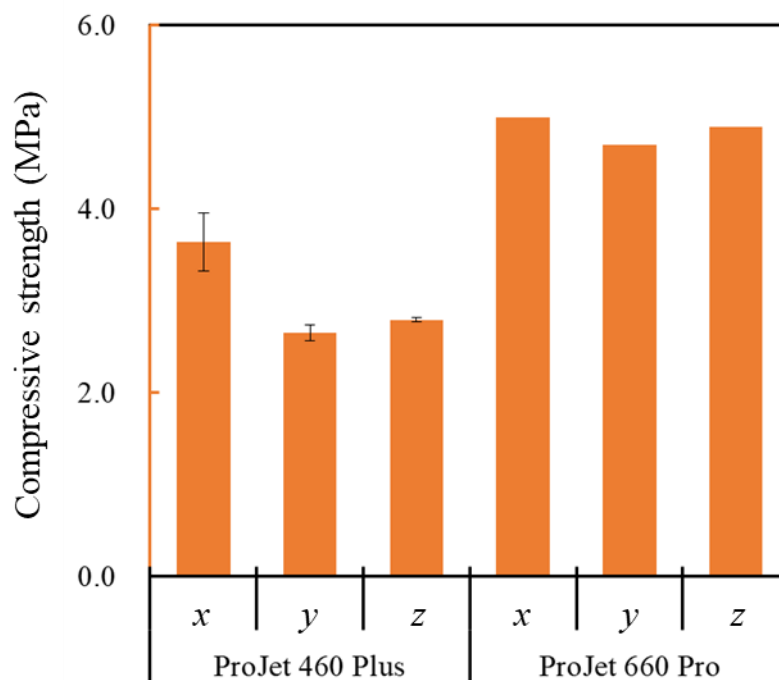


Figure 2-16 各方向に作製した造形物の圧縮強度（Castro-Sastre らの報告との比較[37]）

2-4 結論

本章では、バインダージェット法で異なる方向に作製した石膏造形物の機械的性質の異方性と破壊モードを材料レベルで検討した。その結果、バインダー体積分率は石膏の反応率に影響したが、造形方向は大きな影響を与えなかった。造形方向を変えて作製した造形物の機械的性質の異方性と破壊モード（亀裂進展方向、脆性/延性破壊）には再現性があった。破壊モードは硬化領域の柱状構造に依存していることがわかった。バインダーの滴下間隔が各方向によって異なることから、異方性のある格子状構造が形成された。また、バインダーの滴下位置を斜方晶系の単位格子とみなすことで、破断面をミラー指数で表せることを提案した。以上のことから、バインダーの滴下間隔（解像度）を任意に調整することで、造形物の機械的性質の異方性や破壊モードを制御できることを明らかにした。

参考文献

- [1] R. Aslan, O. Turan, Gypsum-based sound absorber produced by 3D printing technology, *Appl. Acoust.* 161 (2020) 107162. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2019.107162>.
- [2] P. Rodríguez-González, P.E. Robles Valero, A.I. Fernández-Abia, M.Á. Castro-Sastre, J. Barreiro García, Feasibility of Calcium Sulfate Moulds Made by Inkjet 3D Printing for Rapid Casting of Aluminium Alloys, *Metals (Basel)*. 10 (2020) 802. <https://doi.org/10.3390/met10060802>.
- [3] L. Kong, M. Ostadhassan, C. Li, N. Tamimi, Pore characterization of 3D-printed gypsum rocks: a comprehensive approach, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 5063–5078. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1953-1>.
- [4] A. Farzadi, M. Solati-Hashjin, M. Asadi-Eydivand, N.A. Abu Osman, Effect of Layer Thickness and Printing Orientation on Mechanical Properties and Dimensional Accuracy of 3D Printed Porous Samples for Bone Tissue Engineering, *PLoS One*. 9 (2014) e108252. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108252>.
- [5] A. Farzadi, V. Waran, M. Solati-Hashjin, Z.A.A. Rahman, M. Asadi, N.A.A. Osman, Effect of layer printing delay on mechanical properties and dimensional accuracy of 3D printed porous prototypes in bone tissue engineering, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8320–8330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.004>.
- [6] N.B. Singh, B. Middendorf, Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 57–77. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.002>.
- [7] H. Miyazaki, The Transformation of Calcium Sulfate Hemihydrate to II-Anhydrite, *Gypsum Lime*. 99 (1969) 59–64.
- [8] A.J. Lewry, J. Williamson, The setting of gypsum plaster, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 5279–5284. <https://doi.org/10.1007/BF01171536>.
- [9] N.F. Kosenko, A.S. Belyakov, M.A. Smirnova, Effect of mechanical activation procedure on the phase composition of gypsum, *Inorg. Mater.* 46 (2010) 545–550. <https://doi.org/10.1134/S0020168510050195>.
- [10] H. Miyazaki, セッコウの脱水過程, *工業化学雑誌*. 70 (1967) 261–263.
- [11] K.M. Song, J. Mitchell, L.F. Gladden, Magnetic resonance studies of hydration kinetics and microstructural evolution in plaster pastes, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 5004–5012. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3765-4>.
- [12] S.J. Gurgul, G. Seng, G.R. Williams, A kinetic and mechanistic study into the transformation of calcium sulfate hemihydrate to dihydrate, *J. Synchrotron Radiat.* 26 (2019) 774–784. <https://doi.org/10.1107/S1600577519001929>.
- [13] A. Saha, J. Lee, S.M. Pancera, M.F. Brăeiu, A. Kempter, A. Tripathi, A. Bose, New Insights into the Transformation of Calcium Sulfate Hemihydrate to Gypsum Using Time-Resolved Cryogenic Transmission Electron Microscopy, *Langmuir*. 28 (2012) 11182–11187.

- <https://doi.org/10.1021/la3024474>.
- [14] Y.-W. Wang, Y.-Y. Kim, H.K. Christenson, F.C. Meldrum, A new precipitation pathway for calcium sulfate dihydrate (gypsum) via amorphous and hemihydrate intermediates, *Chem. Commun.* 48 (2012) 504–506. <https://doi.org/10.1039/C1CC14210K>.
 - [15] T. Nissinen, M. Li, S.A. Davis, S. Mann, In situ precipitation of amorphous and crystalline calcium sulphates in cellulose thin films, *CrystEngComm.* 16 (2014) 3843–3847. <https://doi.org/10.1039/C4CE00228H>.
 - [16] A.E. Austin, J.F. Miller, D.A. Vaughan, J.F. Kircher, Chemical additives for calcium sulfate scale control, *Desalination.* 16 (1975) 345–357. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)88007-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)88007-8).
 - [17] K. V. Wong, A. Hernandez, A Review of Additive Manufacturing, *ISRN Mech. Eng.* 2012 (2012) 1–10. <https://doi.org/10.5402/2012/208760>.
 - [18] M. Castilho, C. Moseke, A. Ewald, U. Gbureck, J. Groll, I. Pires, J. Teßmar, E. Vorndran, Direct 3D powder printing of biphasic calcium phosphate scaffolds for substitution of complex bone defects, *Biofabrication.* 6 (2014). <https://doi.org/10.1088/1758-5082/6/1/015006>.
 - [19] M. Castilho, M. Dias, U. Gbureck, J. Groll, P. Fernandes, I. Pires, B. Gouveia, J. Rodrigues, E. Vorndran, Fabrication of computationally designed scaffolds by low temperature 3D printing., *Biofabrication.* 5 (2013) 035012. <https://doi.org/10.1088/1758-5082/5/3/035012>.
 - [20] K. Igawa, Tailor-made tricalcium phosphate bone implant directly fabricated by a three-dimensional ink-jet printer, *J Artif Organs.* 9 (2006) 234–240. <https://doi.org/10.1007/s10047-006-0347-y>.
 - [21] Z. Zhou, E. Cunningham, A. Lennon, H.O. McCarthy, F. Buchanan, N. Dunne, Development of three-dimensional printing polymer-ceramic scaffolds with enhanced compressive properties and tuneable resorption, *Mater. Sci. Eng. C.* 93 (2018) 975–986. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.048>.
 - [22] R. Lowmunkong, T. Sohmura, Y. Suzuki, S. Matsuya, K. Ishikawa, Fabrication of freeform bone-filling calcium phosphate ceramics by gypsum 3D printing method, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 90B (2009) 531–539. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31314>.
 - [23] R. Lowmunkong, T. Sohmura, J. Takahashi, Y. Suzuki, S. Matsuya, K. Ishikawa, Transformation of 3DP gypsum model to HA by treating in ammonium phosphate solution, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 80B (2007) 386–393. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30609>.
 - [24] B.-S. Kim, S.-S. Yang, H. Park, S.-H. Lee, Y.-S. Cho, J. Lee, Improvement of mechanical strength and osteogenic potential of calcium sulfate-based hydroxyapatite 3-dimensional printed scaffolds by ϵ -polycarbonate coating, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 28 (2017) 1256–1270. <https://doi.org/10.1080/09205063.2017.1312059>.
 - [25] Z. Zhou, E. Cunningham, A. Lennon, H.O. McCarthy, F. Buchanan, S.A. Clarke, N. Dunne, Effects of poly (ϵ -caprolactone) coating on the properties of three-dimensional printed porous structures, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 70 (2017) 68–83.

- <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.04.035>.
- [26] C.-Y. Chen, C.-C. Chen, C.-Y. Wang, A.K.-X. Lee, C.-L. Yeh, C.-P. Lin, Assessment of the Release of Vascular Endothelial Growth Factor from 3D-Printed Poly- ϵ -Caprolactone/Hydroxyapatite/Calcium Sulfate Scaffold with Enhanced Osteogenic Capacity, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1455. <https://doi.org/10.3390/polym12071455>.
 - [27] Z. Zhou, F. Buchanan, C. Mitchell, N. Dunne, Printability of calcium phosphate: Calcium sulfate powders for the application of tissue engineered bone scaffolds using the 3D printing technique, *Mater. Sci. Eng. C*. 38 (2014) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.027>.
 - [28] B. Aldemir Dikici, S. Dikici, O. Karaman, H. Oflaz, The effect of zinc oxide doping on mechanical and biological properties of 3D printed calcium sulfate based scaffolds, *Biocybern. Biomed. Eng.* 37 (2017) 733–741. <https://doi.org/10.1016/j.bbe.2017.08.007>.
 - [29] M. Asadi-Eydivand, M. Solati-Hashjin, N.A. Abu Osman, Mechanical behavior of calcium sulfate scaffold prototypes built by solid free-form fabrication, *Rapid Prototyp. J.* 24 (2018) 1392–1400. <https://doi.org/10.1108/RPJ-06-2015-0077>.
 - [30] M. Asadi-Eydivand, M. Solati-Hashjin, A. Farzad, N.A. Abu Osman, Effect of technical parameters on porous structure and strength of 3D printed calcium sulfate prototypes, *Robot. Comput. Integr. Manuf.* 37 (2016) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.rcim.2015.06.005>.
 - [31] M. Asadi-Eydivand, M. Solati-Hashjin, S.S. Shafiei, S. Mohammadi, M. Hafezi, N.A. Abu Osman, Structure, Properties, and In Vitro Behavior of Heat-Treated Calcium Sulfate Scaffolds Fabricated by 3D Printing, *PLoS One*. 11 (2016) e0151216. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0151216>.
 - [32] H. Miyanaji, N. Momenzadeh, L. Yang, Effect of printing speed on quality of printed parts in Binder Jetting Process, *Addit. Manuf.* 20 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.008>.
 - [33] P. Shakor, S. Nejadi, G. Paul, J. Sanjayan, Dimensional accuracy, flowability, wettability, and porosity in inkjet 3DP for gypsum and cement mortar materials, *Autom. Constr.* 110 (2020) 102964. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.102964>.
 - [34] S. Barui, H. Ding, Z. Wang, H. Zhao, S. Marathe, W. Mirihanage, B. Basu, B. Derby, Probing Ink-Powder Interactions during 3D Binder Jet Printing Using Time-Resolved X-ray Imaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 34254–34264. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03572>.
 - [35] S.S. Bobby, S. Singamneni, Influence of Moisture in the Gypsum Moulds Made by 3D Printing, *Procedia Eng.* 97 (2014) 1618–1625. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.312>.
 - [36] A. Lichtner, D. Roussel, D. Jauffrès, C.L. Martin, R.K. Bordia, Effect of Macropore Anisotropy on the Mechanical Response of Hierarchically Porous Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 979–987. <https://doi.org/10.1111/jace.14004>.
 - [37] M.Á. Castro-Sastre, A.I. Fernández-Abia, J. Piep, P. Rodríguez-González, J. Barreiro, Towards Functional Parts by Binder Jetting Calcium-Sulphate with Thermal Treatment Post-Processing,

Materials (Basel). 13 (2020) 3818. <https://doi.org/10.3390/ma13173818>.

第3章 ρ -アルミナ粉体の調製と造形物のポストプロセス

3-1 緒言

3-1-1 α -アルミナの材料物性

アルミナは Al_2O_3 の組成式で表される無機物であり、Table 3-1 に示すように α , κ , θ , δ , χ , η , γ など多くの相が存在する[1-4]。 α -アルミナはアルミナの相の中でも、最も安定な高温相であり、1300°C以上で全てのアルミナおよびアルミナ水和物は α -アルミナに相転移する。結晶系は三方晶のコランダム型構造に属し、真密度は 3.98 g/cm³ である。

Table 3-1 アルミナの各相の結晶構造

Form	Crystal system	Lattice parameter				Density (g/cm ³)
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)	
α	Trigonal	0.476	-	1.299	-	3.98
κ	Hexagonal	0.971	-	1.786	-	3.1-3.3
θ	Monoclinic	1.124	0.572	1.174	103	3.6
δ	Orthorhombic	0.425	1.275	1.021	-	3.2
χ	Cubic	0.795	-	-	-	3.0
η	Cubic (spinel)	0.790	-	-	-	2.5-3.6
γ	Tetragonal	0.567	0.780	-	-	3.2

α -アルミナは高強度なセラミックスであり、緻密体の曲げ強度は 320~400 MPa で、圧縮強度は 2400~3000 MPa 程度である。また、化学的安定性、耐熱性、絶縁性に優れた材料であり、その利用方法は人工骨や触媒担体、耐火物、電子基板など多岐に渡る。成形方法は、押出成形やシート成形などのスラリーを用いたものの他に、冷間等方圧プレスや切削加工が用いられる。しかし、これらの方法では複雑な中空構造の造形ができない問題があった。

3-1-2 ρ -アルミナの材料物性

上記以外にもアルミナには、Table 3-2 に示すように結晶性または非晶性の水和物が存在する[1-4]。その一つが水和硬化特性をもつ ρ -アルミナ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) である。 ρ -アルミナはほぼ X 線回折によってもほとんどピークを示さない非晶質であることが知られている。半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) やポルトランドセメントと同様に、 ρ -アルミナは溶解と再析出によってアルミナゲルを形成することから水硬性アルミナとも呼ばれる。式(3-1)に示す水和硬化反応のとおり、 ρ -アルミナに水を加えることで析出する主要な水和物は、擬ベーマイト (Pseudoboehmite; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1\sim 2$)) である[5-8]。擬ベーマイトは結晶性のベーマイトに類似した構造をしたアルミナゲルであり、X 線回折でもベーマイトに帰属されるハローピークを示す[4]。

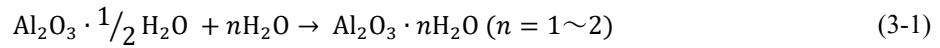
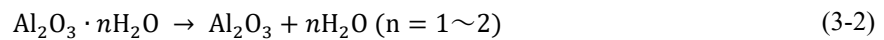


Table 3-2 アルミナ水和物（水酸化アルミニウム）の各相の結晶構造

Form		Crystal system	Lattice parameter				Density (g/cm ³)
			<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	β (°)	
Gibbsite	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	Monoclinic	0.868	0.507	0.972	94.3	2.42
Bayerite	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	Hexagonal	0.501	-	0.470	-	2.53
Nordstrandite	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	Triclinic	0.875	0.507	1.024	109.2	-
Boehmite	Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	Orthorhombic	0.287	1.223	0.370	-	3.01
Diaspore	Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	Orthorhombic	0.440	0.943	0.284	-	3.44
Tohdite	5Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	Hexagonal	-	-	-	-	-
ρ-alumina	Al ₂ O ₃ ·1/2H ₂ O	Amorphous					-
Amorphous aluminium hydroxide	Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O (n=3~5)	Amorphous					-
Pseudoboehmite	Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O (n=1~2)	Amorphous					-

針状の擬ベーマイトの生成と、その針状結晶が互いにつながった集合体の形成は、ρ-アルミナ成形体の強度向上に寄与する[9-12]。ρ-アルミナと擬ベーマイトは、1300℃以上まで加熱することで、式(3-2)の脱水反応によって、多くの中間相を経て最終的にα-アルミナとなる[2,4,9,13]。このため、α-アルミナのための無機バインダーとして利用される[9,14]。ρ-アルミナとα-アルミナ、そして適量の水を混合して一定の日数硬化させたのち、焼成することで相対密度 95%以上の緻密なα-アルミナ焼結体を得られるという報告がなされている[10]。



α-アルミナを三次元積層造形した研究は数多く報告されているが、ρ-アルミナを応用した例は未だ報告されていない。このρ-アルミナをバインダージェット法の原料として用いることで、造形時や高圧水蒸気処理時に水和硬化を利用し、さらに焼成することで高強度なα-アルミナ焼結体を作製することを試みた。

3-1-3 本章の目的

本章では、バインダージェット法を用いてρ-アルミナを造形する際に、1) 造形時の初期硬化、2) ポストプロセスによる硬化促進、3) 焼成によるα-アルミナへの転化の三段階の硬化プロセスについて検討した。本章の目的は、高強度かつ精度の高い造形物を作製するため

に、各段階における条件を最適化である。

ハンドリング可能かつ余剰粉体の除去に耐える初期強度をもつ造形物を作製するための、原料粉体の組成を提案した。ポストプロセスでは、初期硬化では不十分であった水分を水硬性アルミナに供給し、擬ベーマイトへの転化反応を促進させた。焼成では、通常セラミックスと同様に温度プログラムの設定や微粒子粉体の添加によって緻密化を促進させた。以下では、この三段階に沿って水硬性アルミナの造形プロセスについて説明する。

3-2 実験方法

3-2-1 原料

粉体には、 ρ -アルミナ（BK-540, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan）とエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA; RP-500S, Sumika Chemtex Co., Ltd., Japan）を用いた。また、微粒子粉体として α -アルミナ（AKP-53, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan）を用いた。バインダーには水系バインダー（Visijet PXL Clear, 3D Systems, USA）を用いた。

3-2-1-1 粉体の調製

ρ -アルミナは、粒子表面で反応するため比表面積が大きいほど反応しやすい。一方で、そのような細かい粒子は流動性が悪く、造形ベッドの形成には不利である。ランダムな粒子形状の ρ -アルミナの粒径を 30～50 μm にすることで、均質で平滑な造形ベッドを形成する流動性に調整した。

ρ -アルミナはセメントのように混練し、押し固めることで高い機械的強度を示す。しかし、バインダージェット法では、充填率が 35～50%の造形ベッドに、体積分率にして 12～35 vol% のバインダーが滴下されるのみであるため、水和硬化反応はほとんど進行しない。結果として、 ρ -アルミナのみでは十分な初期強度を有する造形物は得られない。つまり、十分な初期強度を達成するためには、粒子同士の結合の補助となる物質（＝結合剤）を ρ -アルミナ粉体中に添加する必要がある。水に対して易溶解性で、室温で安定に粉体の形状を維持できるエチレン酢酸ビニル共重合体を結合剤として選択した。

ρ -アルミナと EVA、 α -アルミナは、重量比で ρ -アルミナ: EVA: α -アルミナ = 56: 24: 20 or 72: 08: 20 の組成になるように混合した。 ρ -アルミナと EVA、 α -アルミナは、ジェットミル粉砕機（PJM-280SP, Nippon Pneumatic Kogyo, Japan）によって粉砕・混合した。このとき、粉砕圧は 0.3 MPa、供給速度は 25 kg/hour とした。

3-2-1-2 原料粉体の分析

原料粉体の形態は、走査型電子顕微鏡（SEM; JSM-6510LV, JEOL, Japan）で観察した。試料のコーティングには白金スパッタリング法（JEC-1600, JEOL, Japan）を用い、コーティング条件は 40 mA、40 sec とした。SEM の観察条件は、加速電圧 20 kV とした。EVA は SEM 像から $n=100$ で粒径測定した。

レーザー回折・散乱法（MT3300EX, Microtrac, USA）で粒度分布を測定した。このとき、溶媒には 0.2% ヘキサンメタリン酸ナトリウム水溶液を用いた。

3-2-2 造形物の作製方法とポストプロセス

第 2 章と同様の方法で、3D プリンタ（Projet 460 Plus, 3D Systems, USA）を用いて各方向に $\phi 5 \times 10$ mm の円柱状試料を作製した。このとき、バインダー体積分率は、コア/シェルで 0.122/0.244（初期設定）、0.244/0.244、0.300/0.300、0.350/0.350 とした。

造形物に対して以下のポストプロセスを施すことによって高強度化を試みた。

3-2-2-1 高圧水蒸気処理

Figure 3-1 のように、容量 50 mL テフロン内筒型密閉容器（TAF-SR-50, 耐圧硝子工業, Japan）に 30 mL の超純水と、ステンレス線で作製した試料台を入れ、直接水に造形物が触れないように試料台の上に造形物を静置した。容器を密閉し、真空オーブン（VT220C, Kusumoto Chemicals, Ltd., Japan、または DP33, Yamato Scientific Co., Ltd., Japan）で、180°C で 6～24 時間保持し、造形物を高圧水蒸気で処理した。ここで処理したものを高圧水蒸気処理物、または AC と表記する。



Figure 3-1 密閉容器と土台の外観

3-2-2-2 焼成

各造形物および高圧水蒸気処理物は高温電気炉（FUH612PA, ADVANTEC, Japan）を用いて焼成した。室温から 110°C まで 2 K/min、110°C から 280°C まで 5 K/min、280°C から 500°C まで 2 K/min、500°C から 1500°C まで 5 K/min で昇温し、1500°C で 5 時間保持した後、10 K/min で降温した。ここで造形物を焼成したものは焼結体または Sintered、高圧水蒸気処理物を焼成したものは処理後焼結体または AC+Sintered と表記する。

Figure 3-2 に ρ -アルミナ造形物の作製とポストプロセスの概要を示す。ポストプロセスを経ることで、式(3-1) と式(3-2)の反応を経て ρ -アルミナ造形物から α -アルミナ焼結体を作製する。

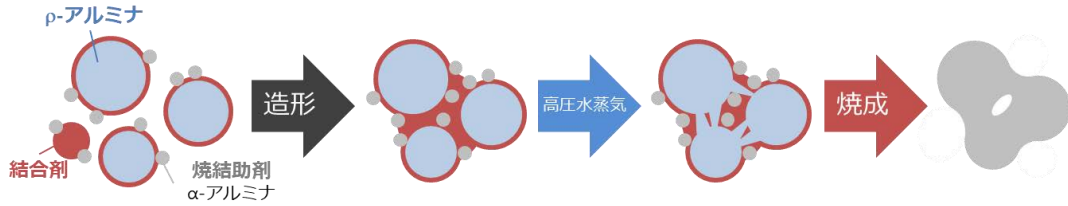


Figure 3-2 ρ-Aluminaの造形プロセス

これ以降、試料名は特に断りがない限り、56: 24: 20 or 72: 08: 20_core/shell_postprocess と表記する。

3-2-3 評価方法

3-2-3-1 反応率の測定

試料の結晶相の同定には、X線回折法 (XRD; X'Pert-MPD, Philips (PANalytical), Nederland) と CuK α 放射線 ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) を使用した。

熱重量示差熱分析 (TG-DTA; Thermo Plus TG8120, Rigaku, Japan) により、室温～500℃の温度範囲、サンプル重量 10 mg、昇温速度 10 K/min で、原料粉体と造形物を分析した。対照試料として、擬ペーマイト (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan) を用いた。

3-2-3-2 密度と細孔分布測定

造形物の外径 D_{printed} [mm]、高さ h_{printed} [mm]、質量 W_{printed} [g] から、式(3-3)を用いてかさ密度 ρ_{printed} [g/cm³] を求めた。また、造形物の高さ h_{printed} [mm] とモデルデータの高さ $h_{\text{model}} = 10$ [mm] から、式(3-4)を用いて造形精度 Δh [mm] を求めた。

$$\rho = \frac{W \times 1000}{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 h} \quad (3-3)$$

$$\Delta h = h_{\text{printed}} - h_{\text{model}} \quad (3-4)$$

焼結体の外径 D_{sintered} [mm]、高さ h_{sintered} [mm]、質量 W_{sintered} [g] を測定し、式(3-3)を用いてかさ密度 ρ_{sintered} [g/cm³] を求めた。かさ密度は、 α -アルミナの真密度 3.98 g/cm³ より、相対かさ密度 (充填率) に変換した。造形物の外径 D_{printed} [mm]、高さ h_{printed} [mm]、焼結体の外径 D_{sintered} [mm]、高さ h_{sintered} [mm] から、式(3-5)～(3-6)を用いて、外径方向の線収縮率 S_D [%] と高さ方向の線収縮率 S_h [%] を求めた。

$$S_D = \left(1 - \frac{D_{\text{sintered}}}{D_{\text{printed}}}\right) \times 100 \quad (3-5)$$

$$S_h = \left(1 - \frac{h_{\text{sintered}}}{h_{\text{printed}}}\right) \times 100 \quad (3-6)$$

各焼結体および処理後焼結体の細孔分布は、水銀圧入法 (AutoPore IV 9500, micromeritics,

USA) を用いて測定した。

3-2-3-3 圧縮試験

各試料の軸方向に対して圧縮試験した。圧縮試験は、テクスチャーアナライザー (TA.XTplus, EKO Instruments Co., Ltd., Japan) を使用して、1.0 mm/min の荷重速度で試験した。測定には、5 または 50 kg のロードセルと、各試料の外径に対して十分大きい直径 20 mm のプローブを用いた。試験後に破壊された各試料の断片の寸法を測定することで破壊モードを決定した。このとき、各試料の積層痕を確認し、造形方向と積層方向を決定した上で、亀裂進展方向を解析した。

3-3 結果と考察

3-3-1 原料の組成と形態

Figure 3-3 に原料粉体の SEM 像を示す。 ρ -アルミナはランダムな形状の粒子であった。EVA は球形粒子であり、 α -アルミナは紡錘型の粒子であった。Figure 3-3 (d)のようにジェットミル混合粉体には EVA の球形粒子が残存することが確認され、Figure 3-3 (a)と比較して ρ -アルミナが粉砕されている様子が見られた。また、Figure 3-4 にレーザー回折散乱法で得られた原料粉体の粒度分布を示す。 ρ -アルミナの最頻度粒子径は $41\ \mu\text{m}$ であり、 α -アルミナは $0.3\ \mu\text{m}$ であった。Figure 3-5 に SEM で測定した EVA の粒度分布を示す。EVA は $5\sim 20\ \mu\text{m}$ と $40\ \mu\text{m}$ にピークをもつ粉体であった。混合粉体は、 ρ -アルミナが $17\ \mu\text{m}$ 程度に粉砕されているとともに、 $0.3\ \mu\text{m}$ にピークが見られないことから、 α -アルミナが ρ -アルミナ表面に局在化していることが示唆された。 0.2% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中で測定しているため、水溶性の EVA に由来するピークは現れなかった。ジェットミル混合を経て粒度分布は微細化した。

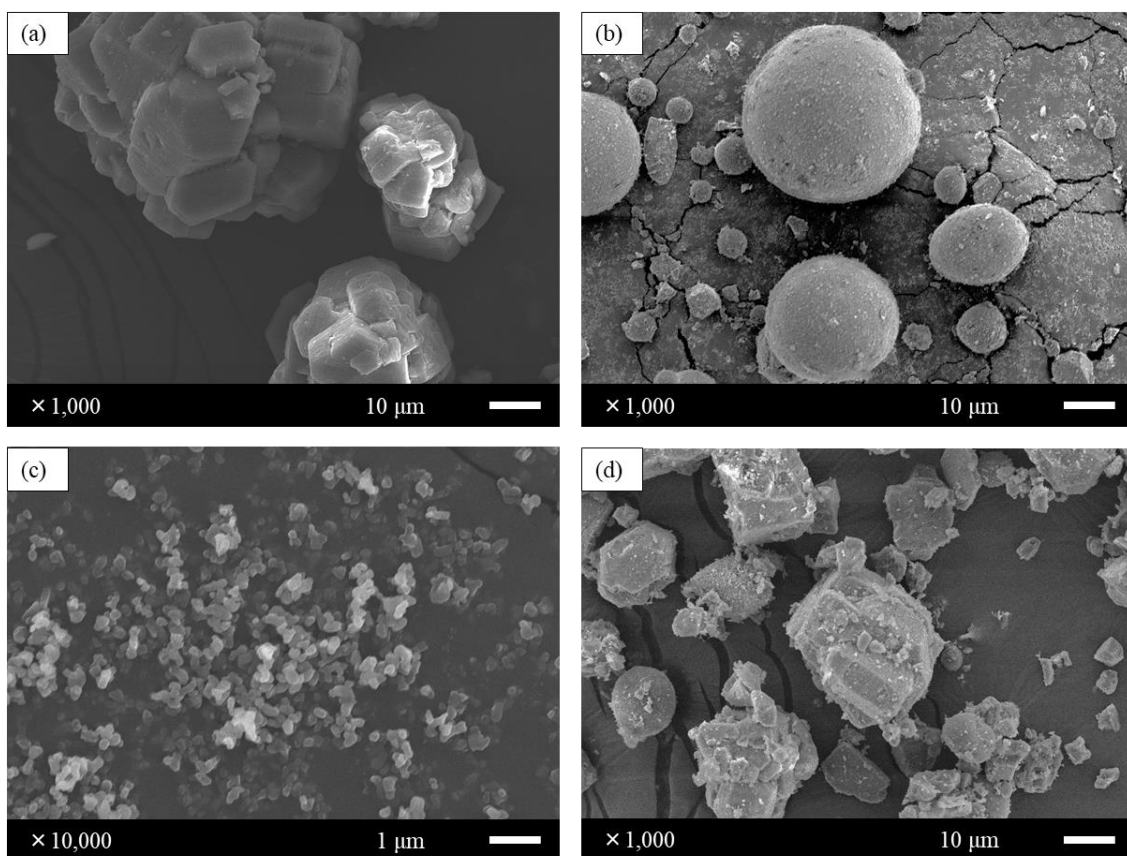


Figure 3-3 原料粉体の SEM 像; (a) ρ -アルミナ (BK-540)、(b) EVA (RP-500S)、(c) α -アルミナ (AKP-53)、(d) 56: 24: 20

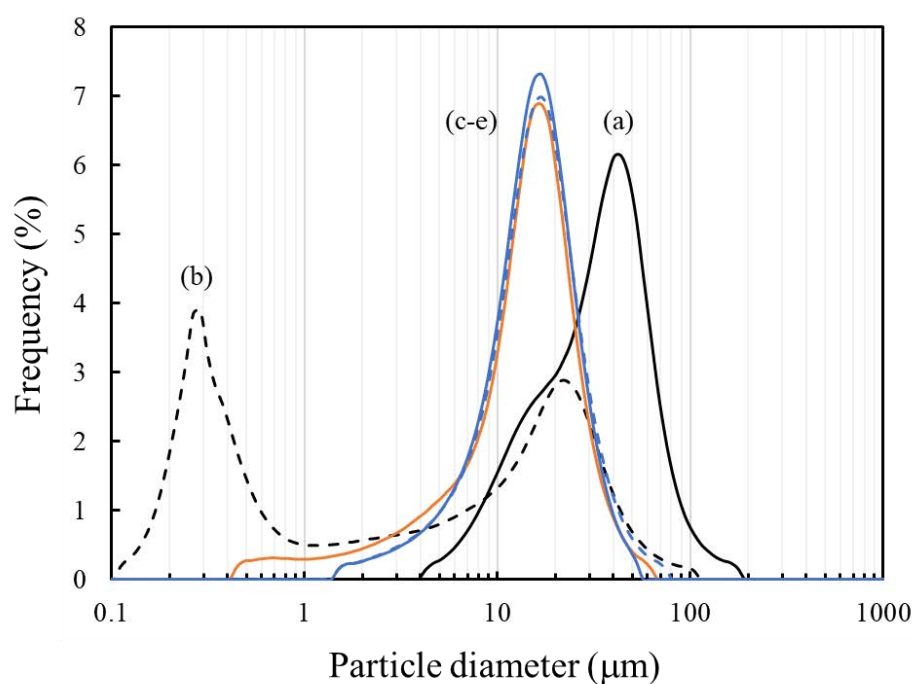


Figure 3-4 原料粉体と混合粉体の粒度分布; (a) ρ -アルミナ (BK-540)、(b) α -アルミナ(AKP-53)、(c) 56: 24: 20 (橙実線)、(d) 72: 08: 20 (青実線)、(e) 90: 10: 0 (青破線)

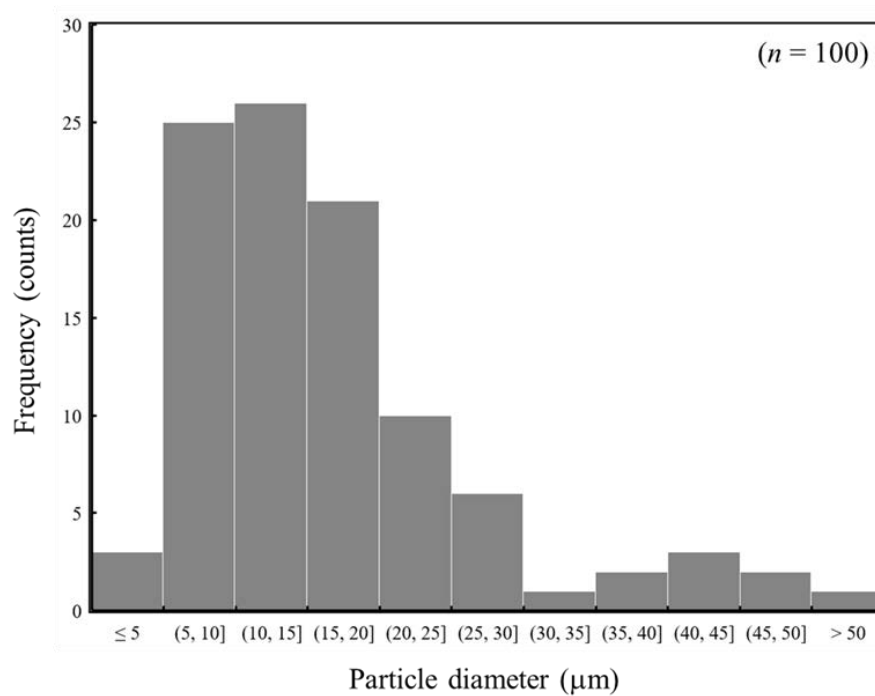


Figure 3-5 SEM で測定した EVA の粒度分布

Figure 3-6 に原料粉体、混合粉体、擬ベーマイトの X 線回折パターンを示す。Figure 3-6 (a) のように、 ρ -アルミナはピークを示さない非晶質構造であった。また、Figure 3-6 (b) のように、擬ベーマイトはベーマイトに帰属されるブロードなピークが見られた。これは対照試料の擬ベーマイトが結晶に近い非晶質構造であることを示している。

Figure 3-7 に ρ -アルミナ、EVA、擬ベーマイトの熱重量示差熱分析を示す。 ρ -アルミナは、室温～150℃と 350～420℃に重量減量と吸熱のピークが見られた。室温～150℃は吸着水の脱離、350～420℃は構造水の脱離（式(3-2)）であると考えられる。また、EVA には室温～150℃に重量減量と吸熱、250～350℃と 400～500℃に重量減量と発熱のピークが見られた。室温～150℃は吸着水の脱離、250～350℃はエチレンブロックの燃焼、400～500℃は酢酸ビニルブロックの燃焼であると考えられる。擬ベーマイトは室温～150℃と 400～500℃に重量減量と吸熱のピークが見られた。室温～150℃は吸着水の脱離、400～500℃は構造水の脱離（式(3-2)）であると考えられる。擬ベーマイトは ρ -アルミナよりも構造水の脱離温度が高かったことから、擬ベーマイトの方がより強い結合強度で構造水が非晶質中に存在することが示唆された。

Table 3-3 に蛍光 X 線分析（XRF、住化分析センター依頼分析）と誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS、住化分析センター依頼分析）による ρ -アルミナ中の不純物分析の結果をまとめた。 ρ -アルミナ（BK-540）は Ca や Si などを不純物として含んでいた。ICP-MS で検出された不純物の量よりも、XRF で検出された量の方が多いことから、粒子表面に不純物が局在化していることが示唆された。

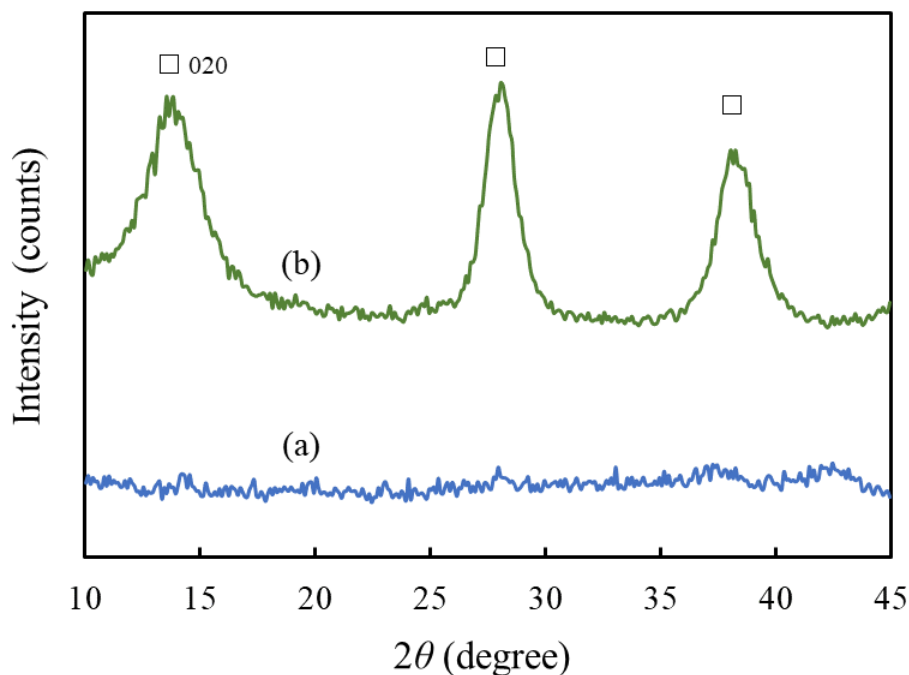


Figure 3-6 原料粉体と混合粉体の X 線回折パターン（□: 擬ベーマイト）；(a) ρ -アルミナ（BK-540）、(b) 擬ベーマイト

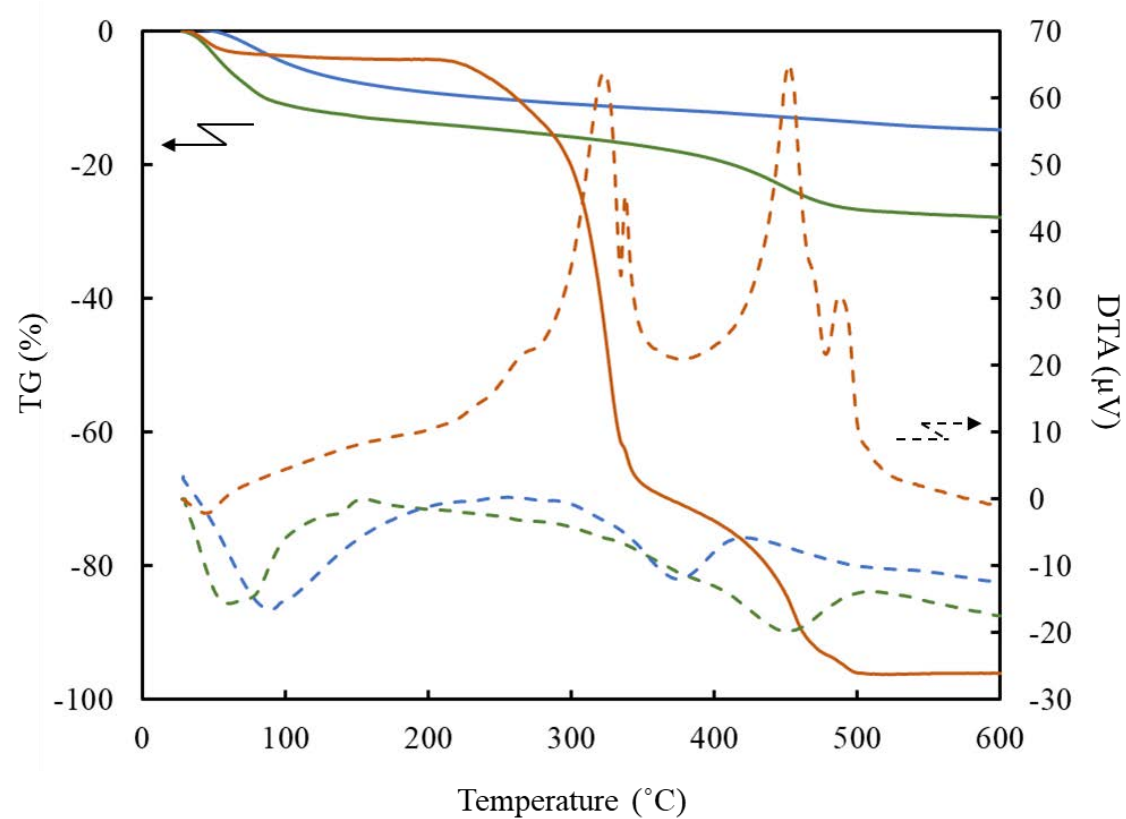


Figure 3-7 ρ-アルミナ (BK-540、橙)、EVA (RP-500S、青)、擬ベーマイト (RP-500S、緑) の熱重量示差熱分析

Table 3-3 ρ-アルミナ (BK-540) に含まれる不純物								
	Impurity	Al	Ca	Si	Mg	Na	Fe	Ga
XRF	(wt%)	92.6	4.46	1.46	1.07	0.177	0.122	0.0563
ICP	(ppm)	-	7500	4500	5500	640	130	60
	(wt%)	98.2	0.75	0.45	0.55	0.064	0.013	0.006

3-3-2 結合剤添加量とバインダー体積分率が造形物の初期強度に与える影響

調製した粉体に対してバインダーを吐出することで造形物を作製することができた。Figure 3-8 に x 方向に作製した 56: 24: 20 or 72: 08: 20_core/shell (core/shell = 0.122/0.244, 0.244/0.244, 0.300/0.300, 0.350/0.350) の造形物のかさ密度と圧縮強度を示す。EVA 添加量の少ない 72: 08: 20 は、0.122/0.244, 0.244/0.244 では造形できなかった。また、バインダー体積分率が増加するにつれて、造形物のかさ密度と圧縮強度（初期強度）は向上した。Figure 3-9 に x 方向に作製した 72: 08: 20_0.350/0.350、56: 24: 20_0.122/0.244 の造形物の応力ひずみ曲線を示す。EVA 添加量を増やすことで、より延性を示すようになり、最大破壊歪みも大きくなった。また、56: 24: 20_0.122/0.244 には明確な亀裂進展とそれに伴う破壊が見られなかった。

Figure 3-10 に造形物の X 線回折パターンを示す。造形物は粉体組成中の α -アルミナに帰属されるパターンのみを示し、擬ベーマイトや他の不純物相の析出は確認されなかった。また Figure 3-13 (a) に造形物の破断面の SEM 像を示す。造形物を形成する粒子表面には擬ベーマイトの析出は確認されなかった。このことから、造形物の初期強度は EVA の溶解・乾燥硬化に支配されていることが分かった。EVA 添加量とバインダー体積分率によって、初期強度を制御できた。

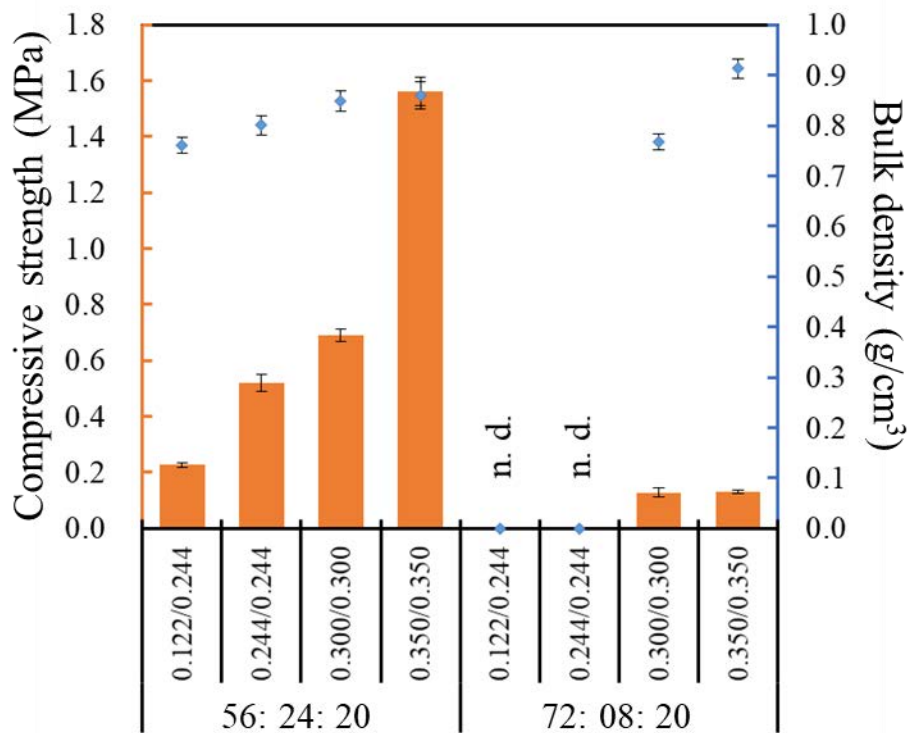


Figure 3-8 x 方向に作製した各造形物の圧縮強度とかさ密度 (56: 24: 20 or 72: 08: 20_core/shell)

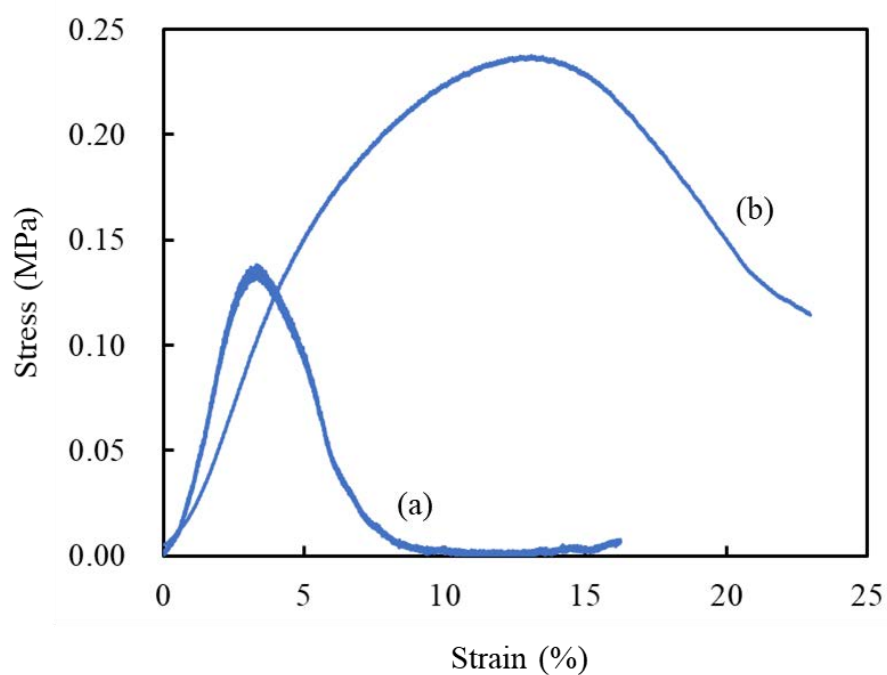


Figure 3-9 x 方向に作製した各造形物の応力ひずみ曲線; (a) 72: 08: 20_0.350/0.350、
(b) 56: 24: 20_0.122/0.244

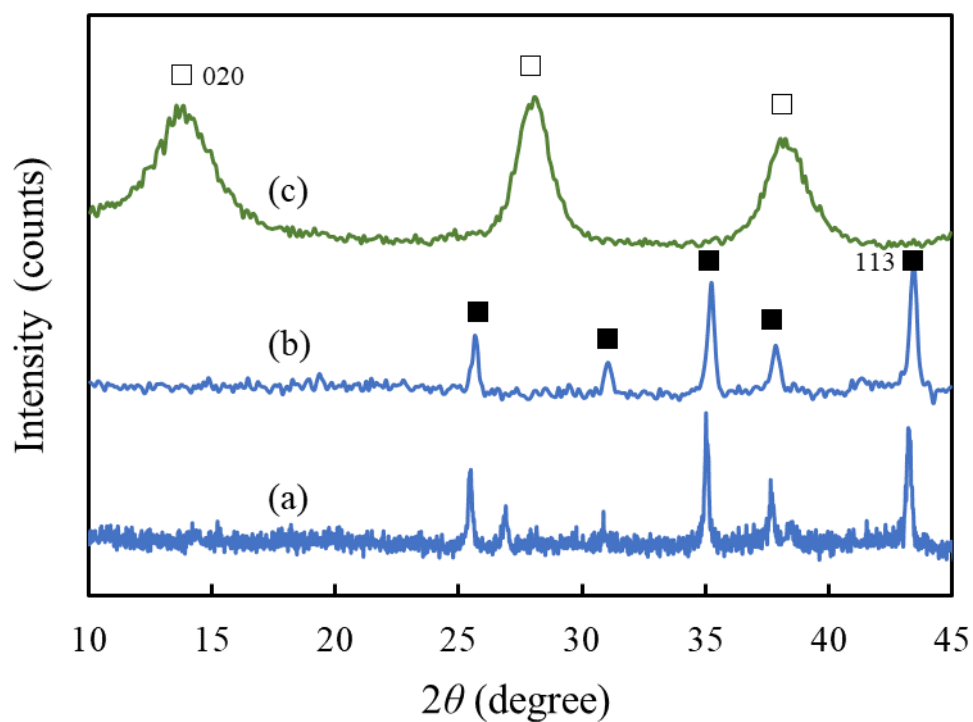


Figure 3-10 x 方向に作製した造形物の X 線回折パターン (■: α -アルミナ、□: 擬ベーマイト) ; (a) 72: 08: 20_0.300/0.300、(b) 56: 24: 20_0.122/0.244、(c) 擬ベーマイト

3-3-3 ポストプロセスによる強度向上

異なる粉体組成で作製した各試料の寸法と圧縮強度を Table 3-4 にまとめた。各造形物はポストプロセス後で圧縮強度が向上した。高压水蒸気処理することでかさ密度は低下した。これは低密度な擬ベーマイトが析出することで寸法が肥大化するためである。焼成または処理後焼成することで、造形物は緻密化し、圧縮強度が向上した。処理後焼成では析出した擬ベーマイトが物質移動を促進するため、より緻密かつ高強度になったと考えられる。Figure 3-11 に 56: 24: 20_0.300/0.300 と 72: 08: 20_0.300/0.300 の造形物の初期強度とポストプロセス後の各試料の圧縮強度の比を示した。圧縮強度比を算出することでポストプロセスが強度向上に与える影響を評価することができる。その結果、 ρ -アルミナ含有率の高い 72: 08: 20 は、56: 24: 20 に比べて高压水蒸気処理による強度向上の影響を 2.4 倍強く受けることがわかった。同様に、焼成は 2.3 倍、処理後焼成は 3.4 倍、72: 08: 20 は強度向上の影響を受けた。これは水和硬化反応や物質移動に影響している ρ -アルミナと、初期強度に影響している EVA の配合比によって、ポストプロセスが強度向上に与える影響を制御できることが示唆された。

Figure 3-12 に各試料の X 線回折パターンを示す。前述したとおり造形物には擬ベーマイトや他の不純物相の析出が見られなかったが、高压水蒸気処理物には Figure 3-12 (b-d) のように擬ベーマイトに帰属されるパターンと、粉体に焼結助剤として 20 wt% 添加されている α -アルミナに帰属されるパターンが見られた。焼結体と処理後焼結体は Figure 3-12 (e) のように、 α -アルミナ単相のパターンが見られた。擬ベーマイトの 020 面と α -アルミナの 113 面のピーク面積比を計算すると、高压水蒸気処理物 180 °C、6, 12, 24 h はそれぞれ 1.83, 3.30, 4.07 であった。処理時間によって擬ベーマイト析出量が増加することが確認された。

Figure 3-13 に x 方向に作製した 72: 08: 20_0.300/0.300 の造形物とポストプロセス後の各試料の破断面の SEM 像を示す。Figure 3-13 (b) に示すように、高压水蒸気処理物の破断面には、針状結晶が成長している様子が見られた。針状結晶は粒子表面と粒子間に成長していた。水和後の擬ベーマイトの針状結晶は、既往の研究と一致しており、これは吐出されたバインダーは原料粉体の部分的な水和を誘導したことを示している。また、Figure 3-13 (c, d) のように、焼結体と処理後焼結体は物質拡散が進行して緻密化している様子が確認できた。

Table 3-4 x 方向に作製した各造形物とポストプロセス後の各試料の寸法と圧縮強度

Powder Binder	Option	Hight (mm)	Δh (mm)	Diameter (mm)	Bulk density (g/cm ³)	σ_{comp} (MPa)	Liner shrinkage (%)
56:24:20 0.122/0.244	Printed	10.02 $\pm$ 0.03	0.02 $\pm$ 0.03	4.93 $\pm$ 0.07	0.76 $\pm$ 0.02	0.23 $\pm$ 0.01	
	AC	10.03 $\pm$ 0.06	0.03 $\pm$ 0.00	4.87 $\pm$ 0.07	0.76 $\pm$ 0.02	1.01 $\pm$ 0.24	
	Sintered	7.94 $\pm$ 0.05	-2.06 $\pm$ 0.06	3.90 $\pm$ 0.00	1.02 $\pm$ 0.01	4.87 $\pm$ 0.32	20.96 $\pm$ 0.55
	AC+sintered	7.25 $\pm$ 0.05	-2.75 $\pm$ 0.03	3.52 $\pm$ 0.03	1.20 $\pm$ 0.04	15.61 $\pm$ 0.96	28.22 $\pm$ 0.15
72:08:20 0.350/0.350	Printed	10.08 $\pm$ 0.03	0.08 $\pm$ 0.00	4.83 $\pm$ 0.06	0.91 $\pm$ 0.02	0.13 $\pm$ 0.01	
	AC	10.32 $\pm$ 0.03	0.32 $\pm$ 0.05	5.03 $\pm$ 0.02	0.82 $\pm$ 0.02	2.69 $\pm$ 0.24	
	Sintered	8.50 $\pm$ 0.05	-1.50 $\pm$ 0.08	4.14 $\pm$ 0.01	1.12 $\pm$ 0.02	6.45 $\pm$ 1.03	16.54 $\pm$ 0.13
	AC+sintered	8.05 $\pm$ 0.00	-1.95 $\pm$ 0.10	3.89 $\pm$ 0.03	1.36 $\pm$ 0.01	37.17 $\pm$ 3.49	23.77 $\pm$ 0.44

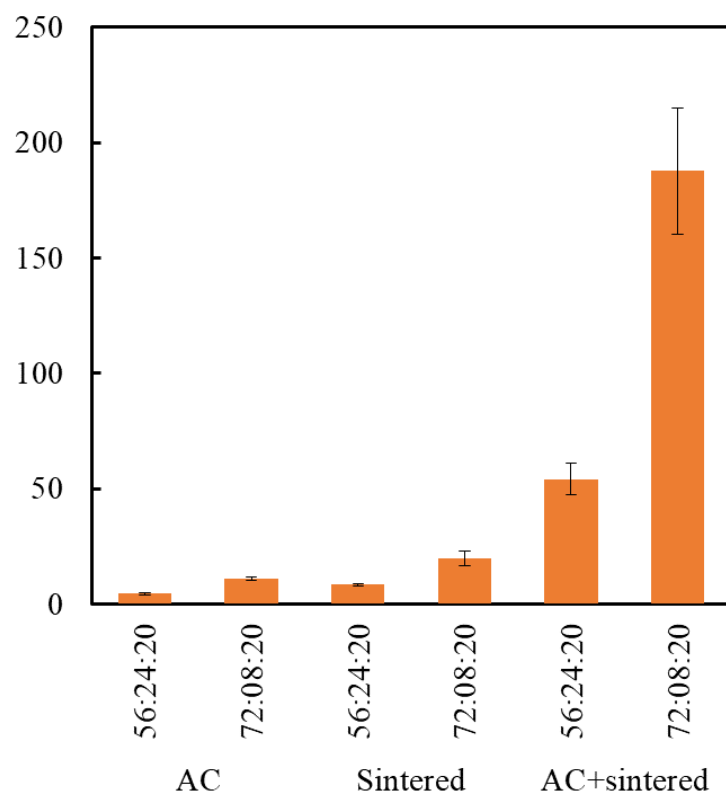


Figure 3-11 ポストプロセスが圧縮強度に与える影響 (56: 24: 20_0.300/0.300, 72: 08: 20_0.300/0.300)

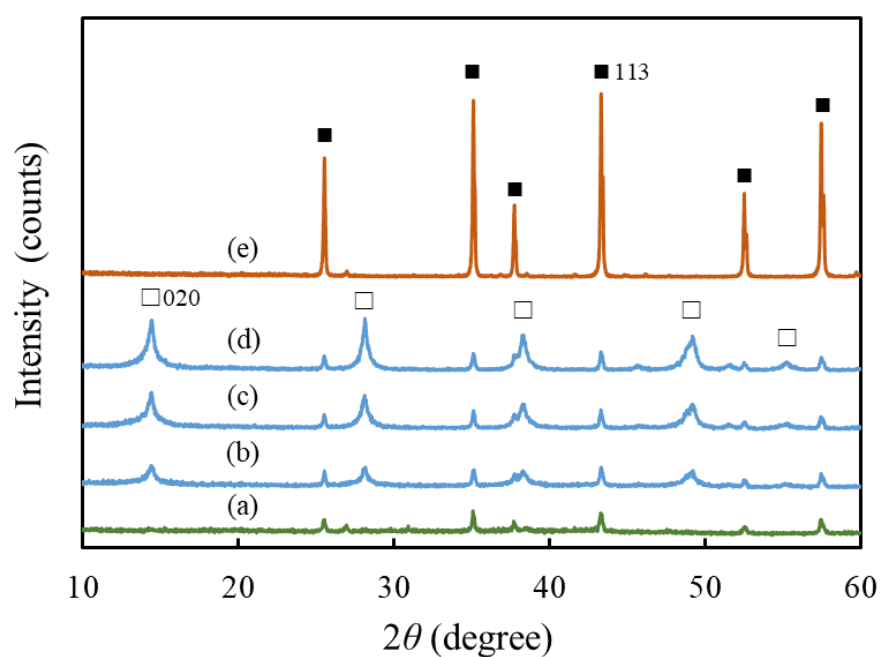


Figure 3-12 x 方向に作製した各試料の X 線回折パターン (■: α -アルミナ、□: 擬ペーサイト) ; (a) 72: 08: 20_0.300/0.300、(b) 72: 08: 20_0.300/0.300_AC(180°C, 6 h)、(c) 72: 08: 20_0.300/0.300_AC(180°C, 12 h)、(d) 72: 08: 20_0.300/0.300_AC(180°C, 24 h)、(e) 72: 08: 20_0.300/0.300_AC(180°C, 24 h)+sintered

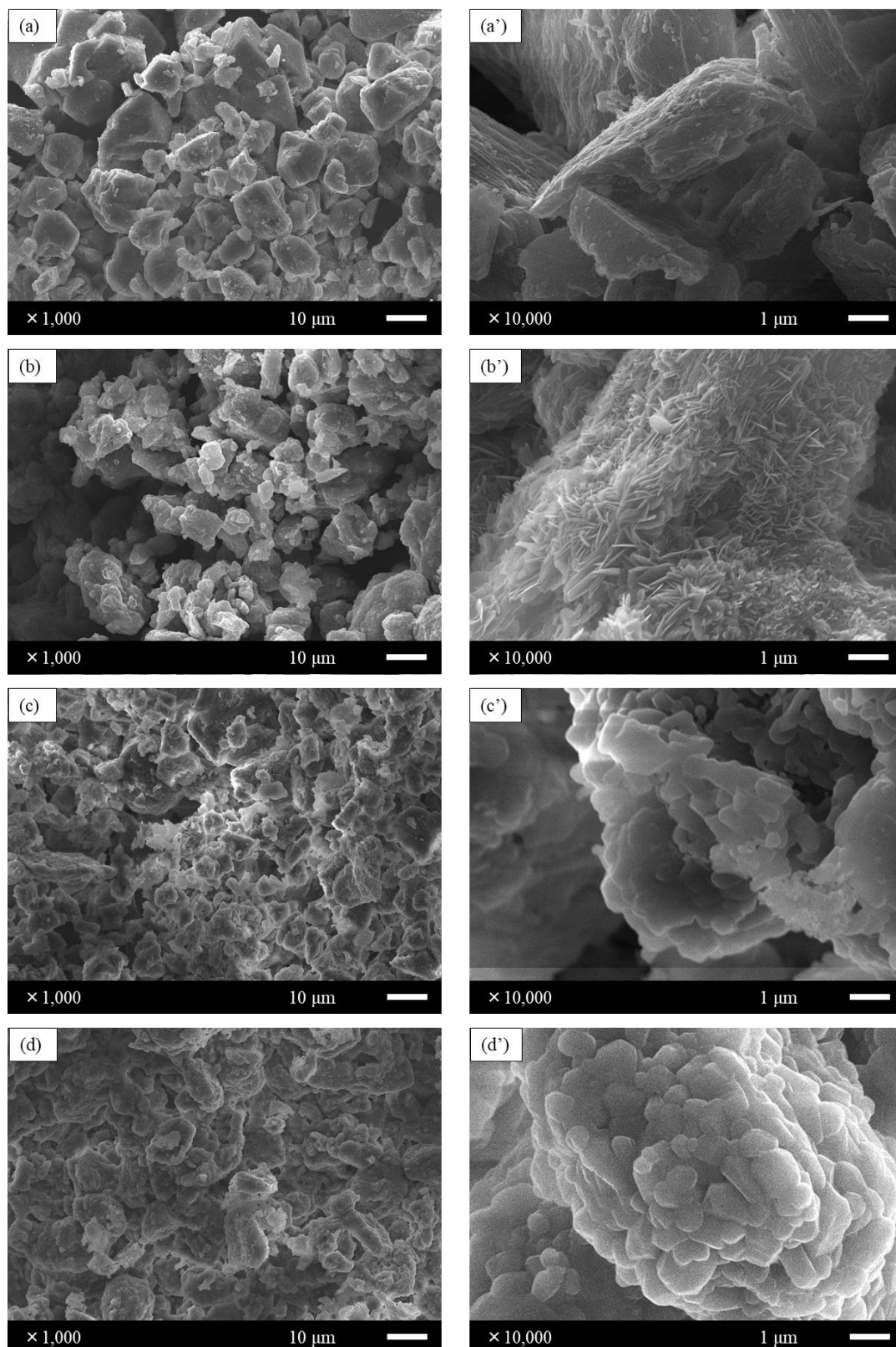


Figure 3-13 x 方向に作製した各試料の破断面の SEM 像; (a, a') 72: 08: 20_0.300/0.300、(b, b') 72: 08: 20_0.300/0.300_AC(180°C, 24 h)、(c, c') 72: 08: 20_0.300/0.300_sintered、(d, d') 72: 08: 20_0.300/0.300_AC(180°C, 24 h)+sintered

Figure 3-14 に x 方向に作製した 56: 24: 20_0.122/0.244 と 72: 08: 20_0.300/0.300 の高圧水蒸気処理物の破断面の SEM 像を示す。全ての高圧水蒸気処理物の表面で擬ペーマイトの針状結晶が析出していることが確認できた。

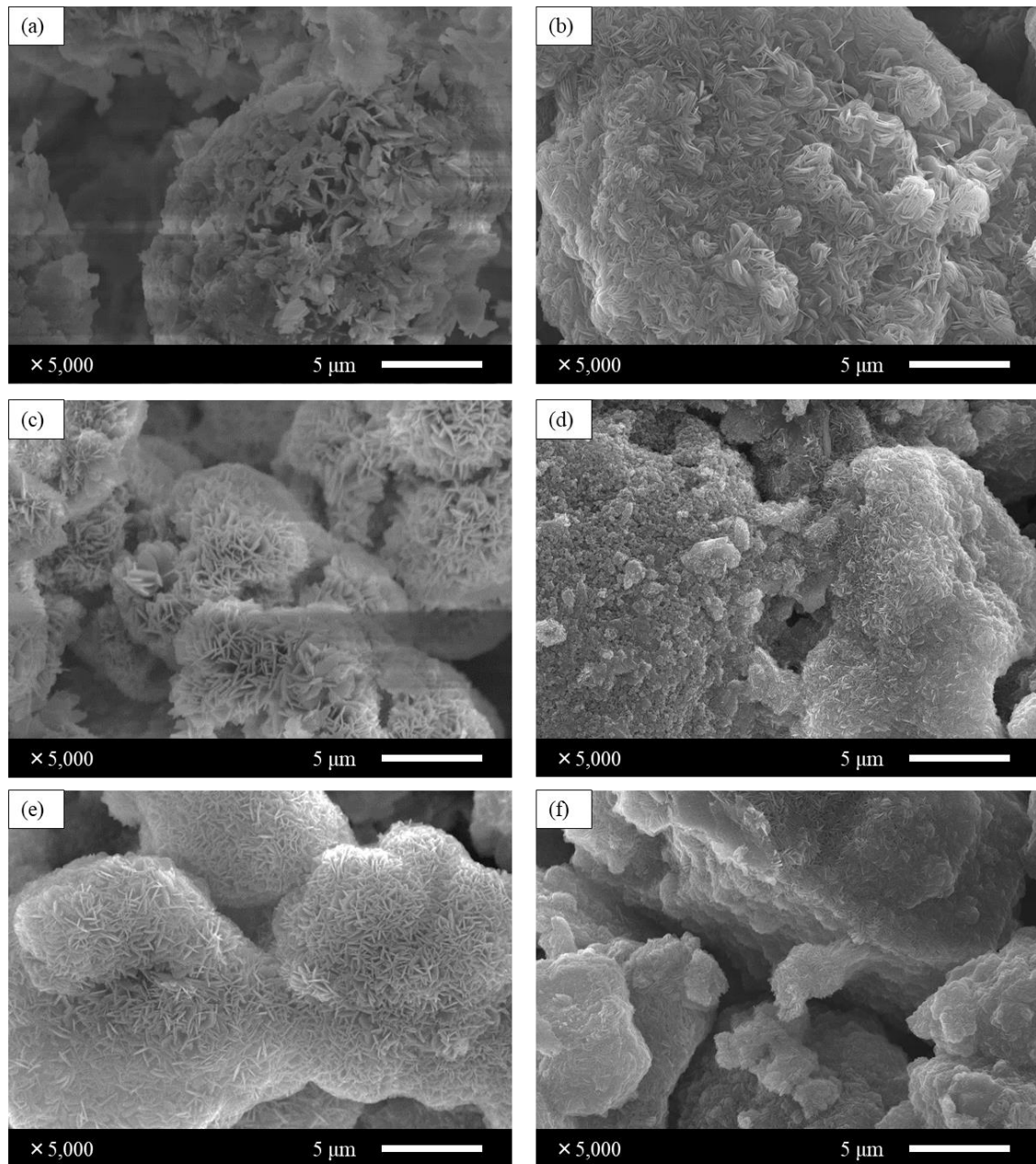


Figure 3-14 x 方向に作製した高圧水蒸気処理物の破断面の SEM 像; (a) 56: 24: 20_0.122/0.244_AC(180°C, 6 h)、(b) 72: 08: 20_0.300/0.300_AC(180°C, 6 h)、(c) 56: 24: 20_0.122/0.244_AC(180°C, 12 h)、(d) 72: 08: 20_0.300/0.300_AC(180°C, 12 h)、(e) 56: 24: 20_0.122/0.244_AC(180°C, 24 h)、(f) 72: 08: 20_0.300/0.300_AC(180°C, 24 h)

3-3-4 ポストプロセスが機械的性質の異方性に与える影響

異なる方向に作製した各試料の寸法と圧縮強度を Table 3-5 にまとめた。Figure 3-15 に各方向に作製した 72:08:20_0.350/0.350 の試料の造形物のかさ密度と圧縮強度を示す。各試料の機械的性質の異方性は第 2 章で述べた石膏と同様に、 x 方向に作製した試料が最も強い圧縮強度を示した。この機械的性質の異方性はポストプロセス後も維持された。Figure 3-16 に 72:08:20_0.350/0.350 の y, z 方向に作製した試料と x 方向に作製した試料の圧縮強度比を示す。圧縮強度比は 1 に近いほど等方的で、0 に近いほど異方性があることを示している。 ρ -アルミナ造形物はポストプロセスを経ることで機械的性質の異方性が強調されていた。これは、強度に寄与している粒子間の結合が、ポストプロセスによって異方的に強化されていることを示している。つまり、 x 方向に配列した粒子間では、高圧水蒸気処理による擬ベーマイトの析出や、焼成によるネック成長が多く生じていることを示唆している。これは、造形時の格子状構造によって、 x 方向に配列した粒子の粒子間距離が y, z 方向よりも狭く、反応しやすいことに起因していると考えられる。

また、EVA 添加量やバインダー体積分率を変更しても機械的性質の異方性の傾向は変化しなかった。以降の異方性の議論では、72:08:20_0.350/0.350 についてのみ述べる。

Table 3-5 各方向に作製した各造形物とポストプロセス後の各試料の寸法と圧縮強度 (72:08:20_core/shell)

Binder	Option	Direction	Hight (mm)	Δh (mm)	Diameter (mm)	Bulk density (g/cm ³)	σ_{comp} (MPa)	Liner shrinkage (%)
0.300/0.300	Printed	x	10.07 $\pm$ 0.06	0.07 $\pm$ 0.06	4.65 $\pm$ 0.07	0.77 $\pm$ 0.02	0.13 $\pm$ 0.02	
		y	9.65 $\pm$ 0.05	-0.35 $\pm$ 0.05	4.75 $\pm$ 0.03	0.70 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.00	
		z	9.93 $\pm$ 0.21	-0.07 $\pm$ 0.21	4.70 $\pm$ 0.03	0.73 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.00	
	AC	x	10.30 $\pm$ 0.00	0.30 $\pm$ 0.00	4.87 $\pm$ 0.07	0.66 $\pm$ 0.02	1.38 $\pm$ 0.09	
		y	9.75 $\pm$ 0.09	-0.25 $\pm$ 0.09	4.81 $\pm$ 0.08	0.62 $\pm$ 0.03	0.65 $\pm$ 0.03	
		z	10.37 $\pm$ 0.10	0.37 $\pm$ 0.10	4.76 $\pm$ 0.10	0.67 $\pm$ 0.03	0.47 $\pm$ 0.03	
	Sintered	x	8.50 $\pm$ 0.05	-1.50 $\pm$ 0.05	4.06 $\pm$ 0.08	0.90 $\pm$ 0.02	2.52 $\pm$ 0.41	14.16 $\pm$ 0.93
		y	8.07 $\pm$ 0.03	-1.93 $\pm$ 0.03	4.24 $\pm$ 0.05	0.91 $\pm$ 0.03	1.35 $\pm$ 0.12	13.54 $\pm$ 0.53
		z	8.42 $\pm$ 0.08	-1.58 $\pm$ 0.08	3.88 $\pm$ 0.07	0.93 $\pm$ 0.03	0.83 $\pm$ 0.04	16.29 $\pm$ 1.08
	AC+sintered	x	7.68 $\pm$ 0.03	-2.32 $\pm$ 0.03	3.64 $\pm$ 0.06	1.27 $\pm$ 0.04	23.90 $\pm$ 3.46	25.27 $\pm$ 0.79
		y	7.42 $\pm$ 0.05	-2.58 $\pm$ 0.05	3.68 $\pm$ 0.09	1.16 $\pm$ 0.03	8.02 $\pm$ 1.23	23.70 $\pm$ 0.66
		z	7.70 $\pm$ 0.09	-2.30 $\pm$ 0.09	3.67 $\pm$ 0.07	1.17 $\pm$ 0.02	8.26 $\pm$ 0.31	24.37 $\pm$ 0.78
0.350/0.350	Printed	x	10.08 $\pm$ 0.03	0.08 $\pm$ 0.03	4.83 $\pm$ 0.09	0.91 $\pm$ 0.02	0.13 $\pm$ 0.01	
		y	9.75 $\pm$ 0.09	-0.25 $\pm$ 0.09	5.16 $\pm$ 0.07	0.93 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.00	
		z	10.20 $\pm$ 0.13	0.20 $\pm$ 0.13	4.87 $\pm$ 0.05	0.91 $\pm$ 0.01	0.07 $\pm$ 0.01	
	AC	x	10.32 $\pm$ 0.03	0.32 $\pm$ 0.03	5.03 $\pm$ 0.04	0.82 $\pm$ 0.02	2.69 $\pm$ 0.24	
		y	9.95 $\pm$ 0.05	-0.05 $\pm$ 0.05	5.29 $\pm$ 0.02	0.83 $\pm$ 0.00	1.01 $\pm$ 0.15	
		z	10.50 $\pm$ 0.17	0.50 $\pm$ 0.17	5.06 $\pm$ 0.02	0.80 $\pm$ 0.01	1.16 $\pm$ 0.11	
	Sintered	x	8.50 $\pm$ 0.05	-1.50 $\pm$ 0.05	4.14 $\pm$ 0.01	1.12 $\pm$ 0.02	6.45 $\pm$ 1.03	16.54 $\pm$ 0.13
		y	8.27 $\pm$ 0.03	-1.73 $\pm$ 0.03	4.40 $\pm$ 0.02	1.10 $\pm$ 0.02	2.58 $\pm$ 0.11	16.29 $\pm$ 0.12
		z	8.53 $\pm$ 0.04	-1.48 $\pm$ 0.04	4.16 $\pm$ 0.04	1.11 $\pm$ 0.02	1.93 $\pm$ 0.28	16.45 $\pm$ 0.82
	AC+sintered	x	8.05 $\pm$ 0.00	-1.95 $\pm$ 0.00	3.89 $\pm$ 0.03	1.36 $\pm$ 0.01	37.17 $\pm$ 3.49	23.77 $\pm$ 0.44
		y	7.92 $\pm$ 0.06	-2.08 $\pm$ 0.06	4.23 $\pm$ 0.07	1.27 $\pm$ 0.04	9.10 $\pm$ 2.88	22.25 $\pm$ 0.78
		z	8.13 $\pm$ 0.16	-1.87 $\pm$ 0.16	3.95 $\pm$ 0.03	1.32 $\pm$ 0.04	10.25 $\pm$ 0.36	23.11 $\pm$ 0.88

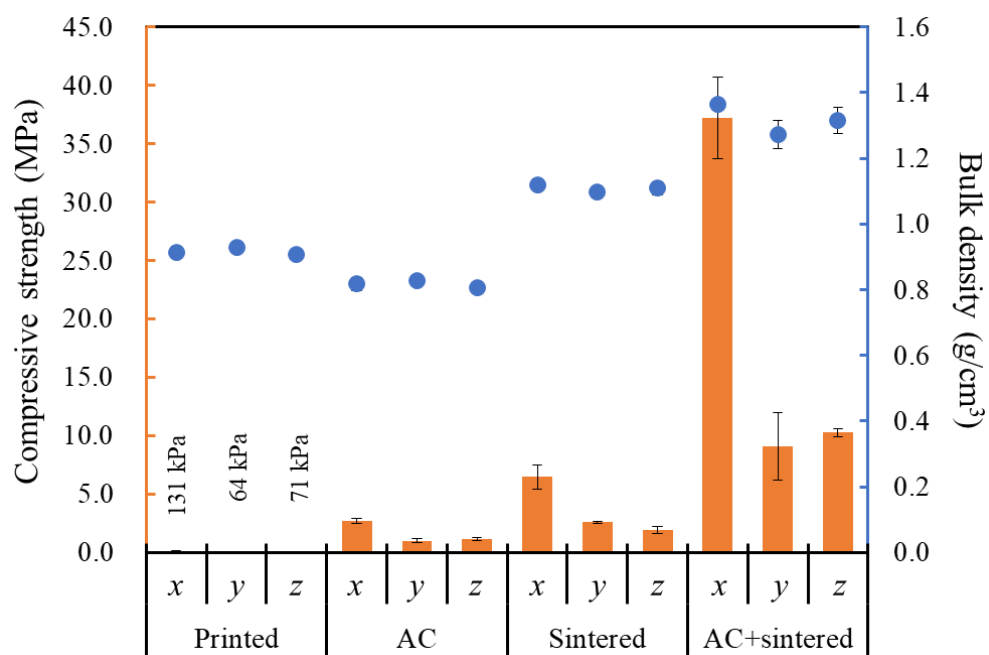


Figure 3-15 各方向に作製した試料の圧縮強度とかさ密度 (72: 08: 20_0.350/0.350)

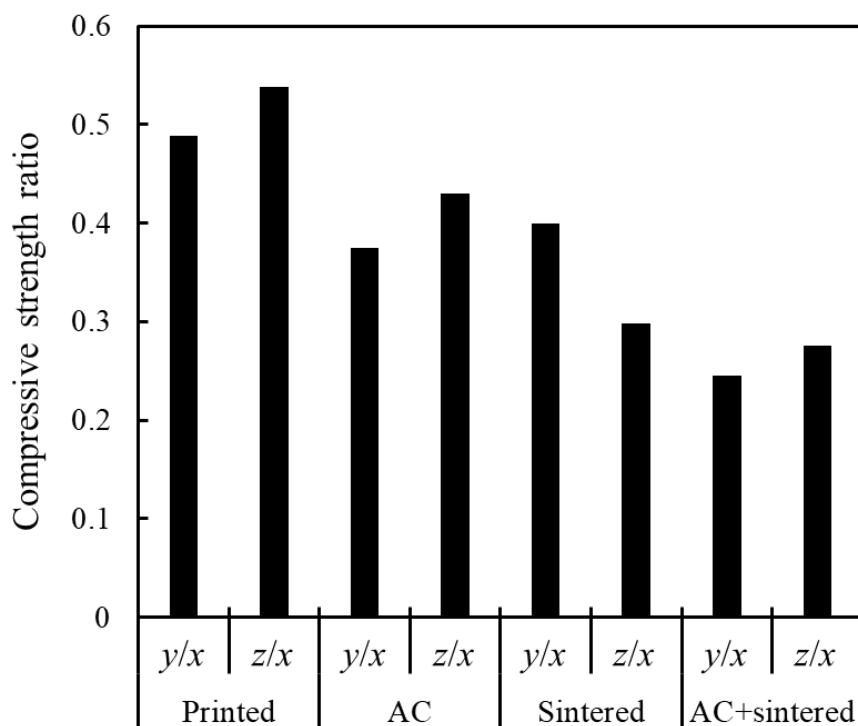


Figure 3-16 y, z 方向に作製した試料と x 方向に作製した試料の圧縮強度比 (72: 08: 20_0.350/0.350)

Figure 3-17 に各方向に作製した造形物の破壊モード、Figure 3-18 に応力ひずみ曲線を示す。EVA 添加量の少ない 72: 08: 20 の造形物では明確な亀裂進展を伴う破壊が見られた。亀裂進展方向は第 2 章で述べた石膏と同様であり、物質によらずバインダーの滴下間隔に応じた格子状構造を形成していることが示唆された。一方で、応力ひずみ曲線は Figure 2-9 の石膏や、Figure 3-9 の 56: 24: 20 のような延性を示さず、破断開始点と最大応力がほぼ同時な脆性破壊を示した。この破壊形態は前述した通り、EVA 添加量によって制御可能である。また、 z 方向造形物の最大破壊歪みは x, y 方向造形物よりも大きくなった。これは z 方向のバインダーの滴下間隔が $100\text{ }\mu\text{m}$ であり、 x, y 方向の間隔である $56.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $84.7\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きいため、より歪みやすかったためと考えられる。

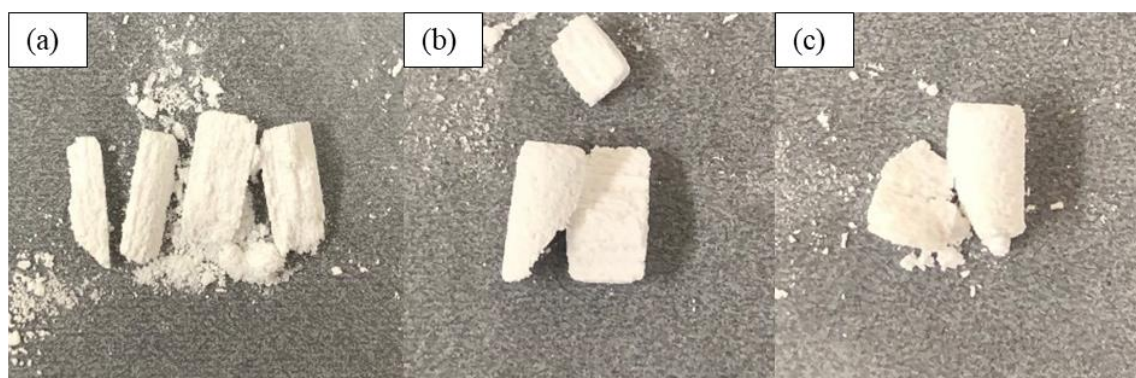


Figure 3-17 各方向に作製した造形物の破壊モード (72: 08: 20_0.350/0.350) ; (a) x 方向、(b) y 方向、(c) z 方向

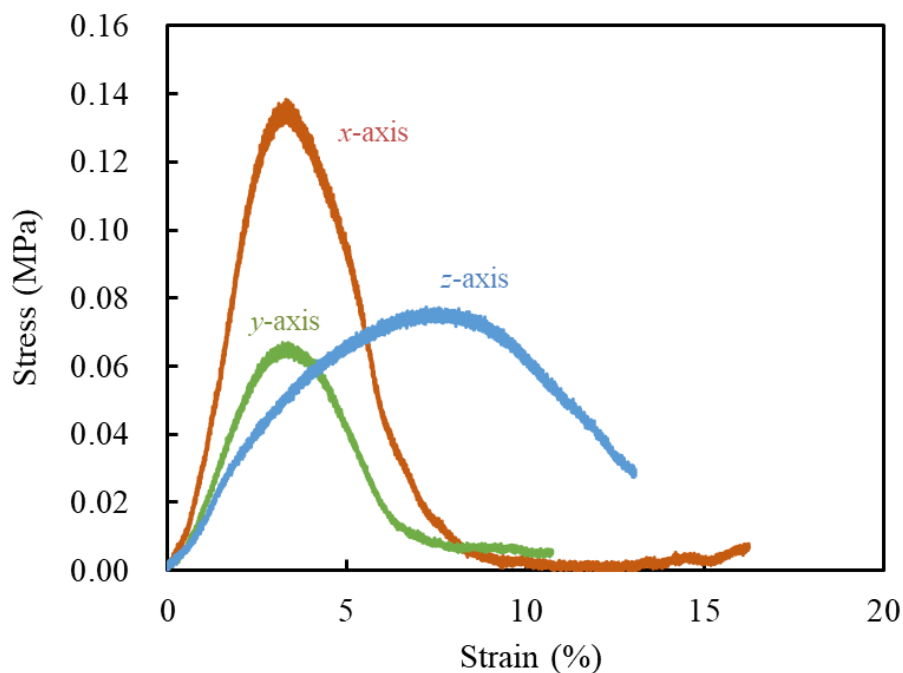


Figure 3-18 各方向に作製した造形物の応力ひずみ曲線 (72: 08: 20_0.350/0.350)

Figure 3-19 に各方向に作製した高圧水蒸気処理物の破壊モード、Figure 3-20 に応力ひずみ曲線を示す。亀裂進展方向は石膏や Figure 3-17 と類似しており、高圧水蒸気処理によって擬ベーマイトが析出しても格子状構造は維持されることが示唆された。 x 方向高圧水蒸気処理物の応力ひずみ曲線は、造形物と同様の脆性を示した。一方で y, z 方向高圧水蒸気処理物の応力ひずみ曲線は、破断開始点と最大応力が異なる延性破壊を示した。

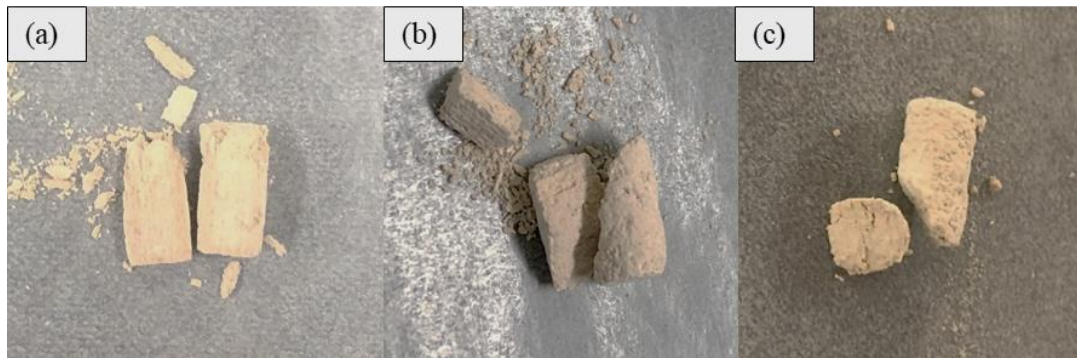


Figure 3-19 各方向に作製した高圧水蒸気処理物の破壊モード (72: 08: 20_0.350/0.350_AC(180°C, 24 h)) ; (a) x 方向、(b) y 方向、(c) z 方向

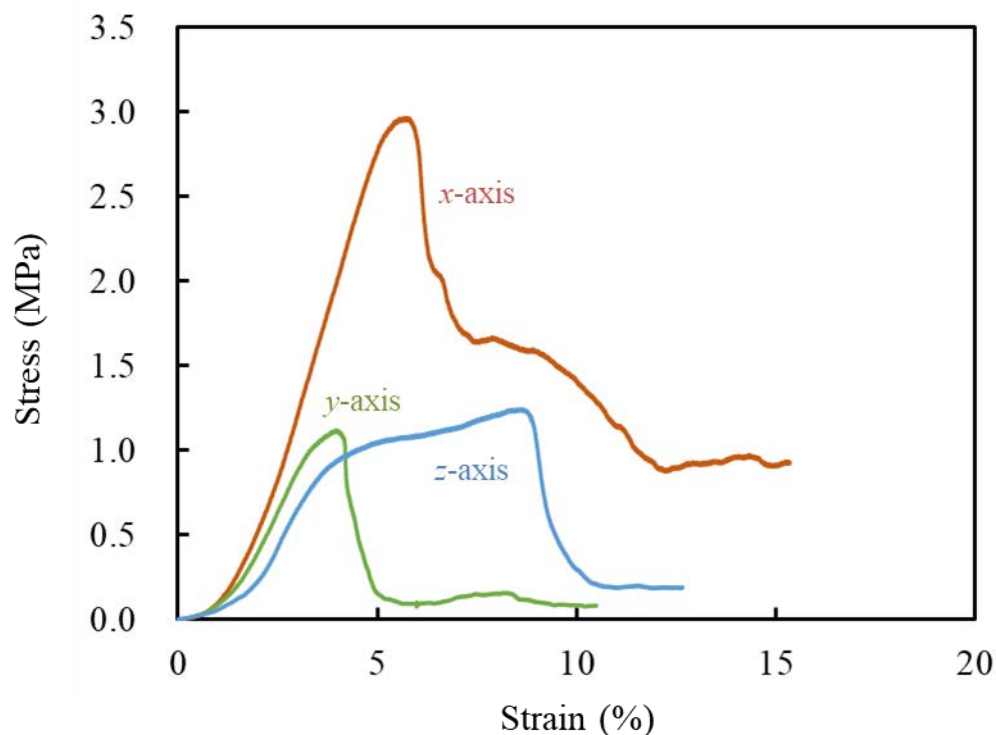


Figure 3-20 各方向に作製した高圧水蒸気処理物の応力ひずみ曲線 (72: 08: 20_0.350/0.350_AC(180°C, 24 h))

Figure 3-21 に各方向に作製した高圧水蒸気処理物の X 線回折パターンを示す。擬ペーマイトの 020 面と α -アルミナの 113 面のピーク面積比を計算すると、 x , y , z 方向高圧水蒸気処理物でそれぞれ 4.07, 3.90, 3.59 であった。これは x 方向に密に粒子が凝集し、柱状構造を形成していることを支持する結果であり、 z 方向は最も繋がりが弱いことを示している。このピーク面積比を各高圧水蒸気処理物 (72: 08: 20_0.350/0.350_AC(180°C, 6, 12, 24 h)) について計算した。その結果、ピーク面積比と圧縮強度の関係は Figure 3-22 のようになった。ピーク面積比と圧縮強度は各方向に対して線形関係を示し、擬ペーマイトの析出に伴って圧縮強度が向上した。第 2 章における二水和物の析出量と同様に、擬ペーマイトの析出量だけでは機械的性質の異方性を説明することはできなかった。このことから、造形物と高圧水蒸気処理物にはバインダーの滴下間隔に応じた格子状構造が形成されていることが示唆された。

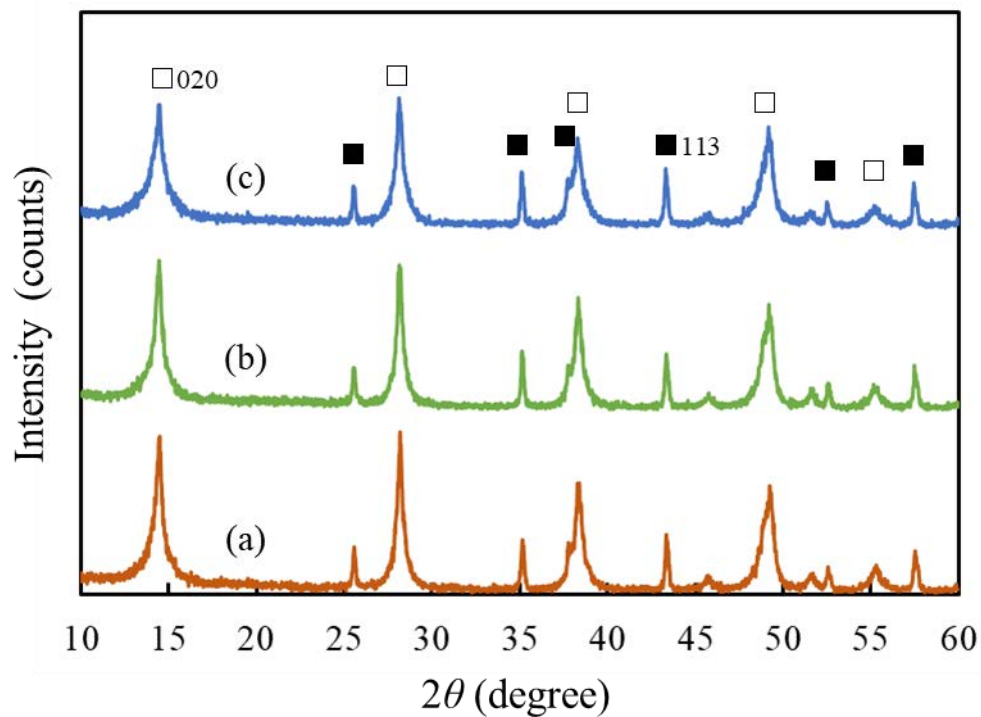


Figure 3-21 各方向に作製した高圧水蒸気処理物の X 線回折パターン (■: α -アルミナ、□: 擬ペーマイト) (72: 08: 20_0.350/0.350_AC(180°C, 24 h)) ; (a) x 方向、(b) y 方向、(c) z 方向

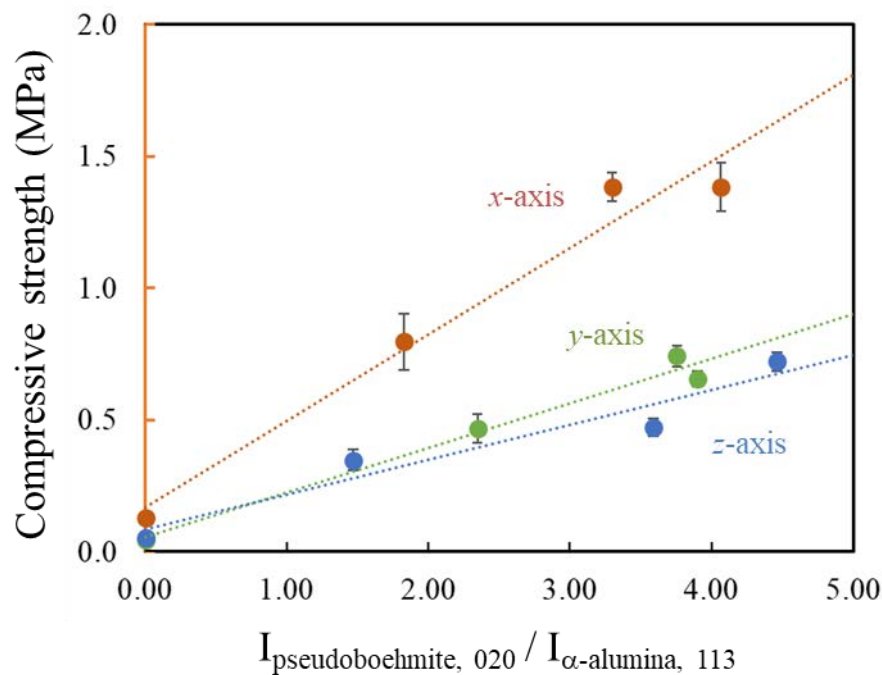


Figure 3-22 各方向に作製した造形物と高圧水蒸気処理物の反応率と強度の関係 (72: 08: 20_0.350/0.350_Printed or AC(180°C, 6, 12, 24 h))

Figure 3-23 に各方向に作製した焼結体の応力ひずみ曲線を示す。また、Figure 3-24 に各方向に作製した処理後焼結体の破壊モード、Figure 3-25 に応力ひずみ曲線を示す。焼結体と処理後焼結体はランダムな破壊モードであった。このことから、焼成によって格子状構造は異なる構造に変化したことが示唆された。焼結体の応力ひずみ曲線は、破壊によって段階的に応力解放が生じた。一方で、処理後焼結体は最大破壊歪みに到達すると瞬時に応力解放した。

Figure 3-26 に水銀圧入法で測定した各方向に作製した焼結体および処理後焼結体の細孔分布を示す。 x 方向焼結体と x, y, z 方向処理後焼結体の累積細孔体積はそれぞれ0.5795, 0.4387, 0.4610, 0.4534 mL/gであった。累積細孔体積から気孔率を計算すると、それぞれ64.9%, 59.8%, 58.6%, 59.7%であった。Table 3-5 のかさ密度から計算した気孔率はそれぞれ71.9%, 65.8%, 68.0%, 66.9%であり、水銀圧入法による結果よりも大きな値を示した。これは、閉気孔や、水銀圧入法では測定できない巨大な孔が存在するためである。焼成するのみの場合よりも、処理後焼成によって気孔率は低くなったが、造形方向によって気孔率はほとんど変わらなかった。

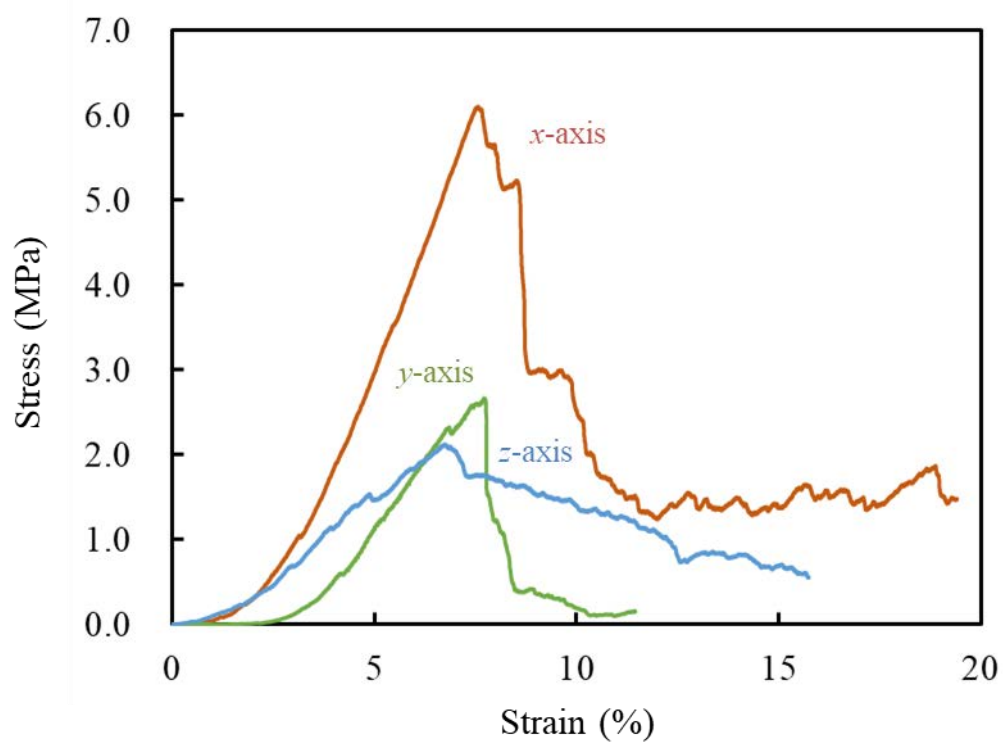


Figure 3-23 各方向に作製した焼結体の応力ひずみ曲線 (72: 08: 20_0.350/0.350_Sintered)

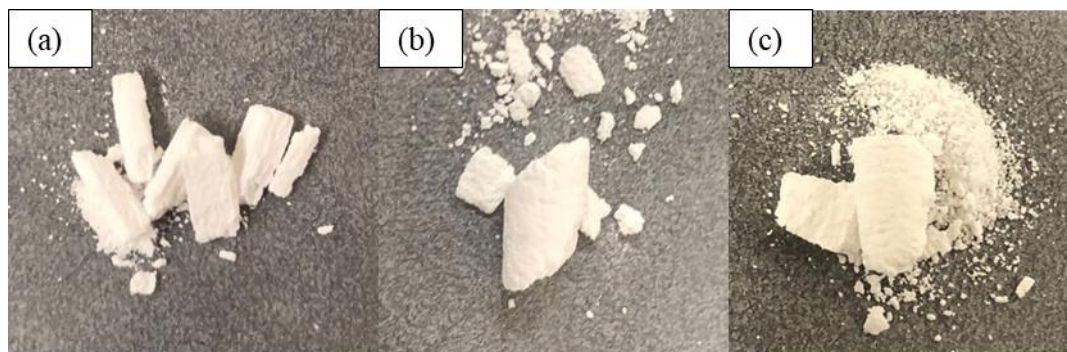


Figure 3-24 各方向に作製した処理後焼結体の破壊モード (72: 08: 20_0.350/0.350_AC(180°C, 24 h)+sintered) ; (a) x 方向、(b) y 方向、(c) z 方向

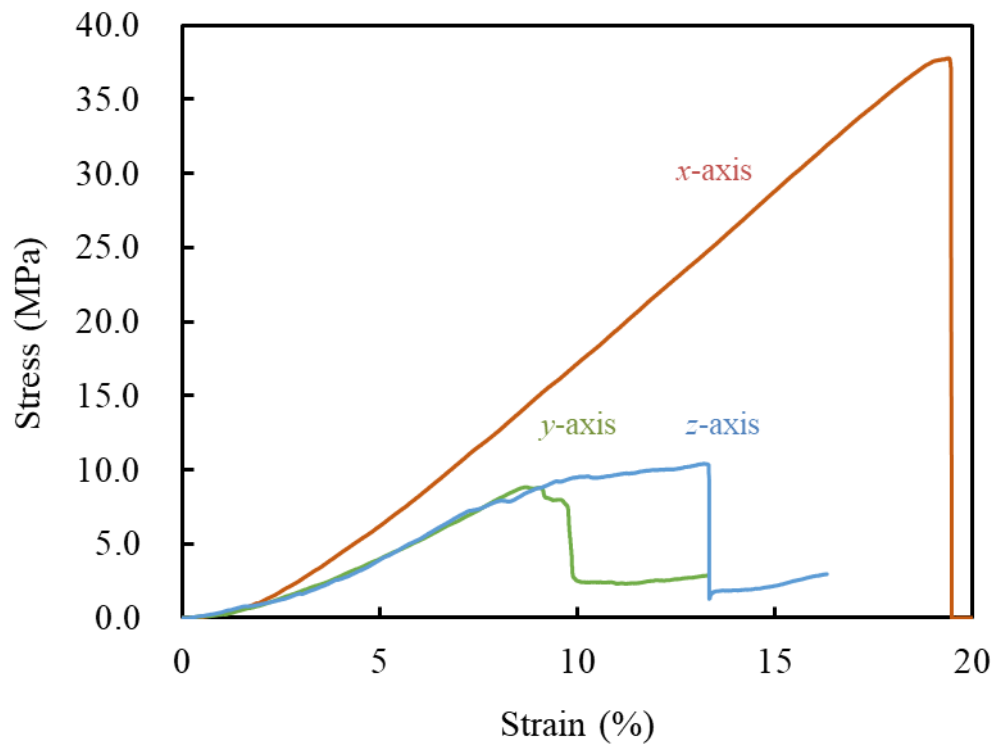


Figure 3-25 各方向に作製した焼結体の応力ひずみ曲線 (72: 08: 20_0.350/0.350_AC(180°C, 24 h)+Sintered)

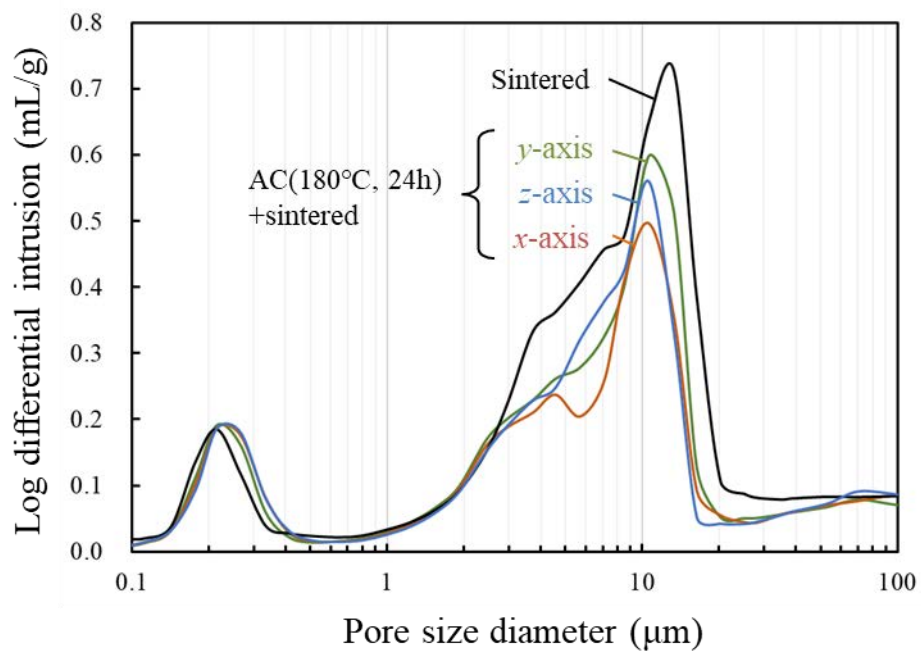


Figure 3-26 各方向に作製した焼結体および処理後焼結体の細孔分布 (72: 08: 20_0.350/0.350_Sintered or AC(180°C, 24 h)+sintered)

Figure 3-27 に各方向に作製した焼結体および処理後焼結体の気孔率と圧縮強度の関係を示す。ここで、気孔率はかさ密度から計算したものを示した。処理後焼結体は、高圧水蒸気処理時間によって気孔率と圧縮強度が変化した。気孔率と圧縮強度は負の相関を示した。

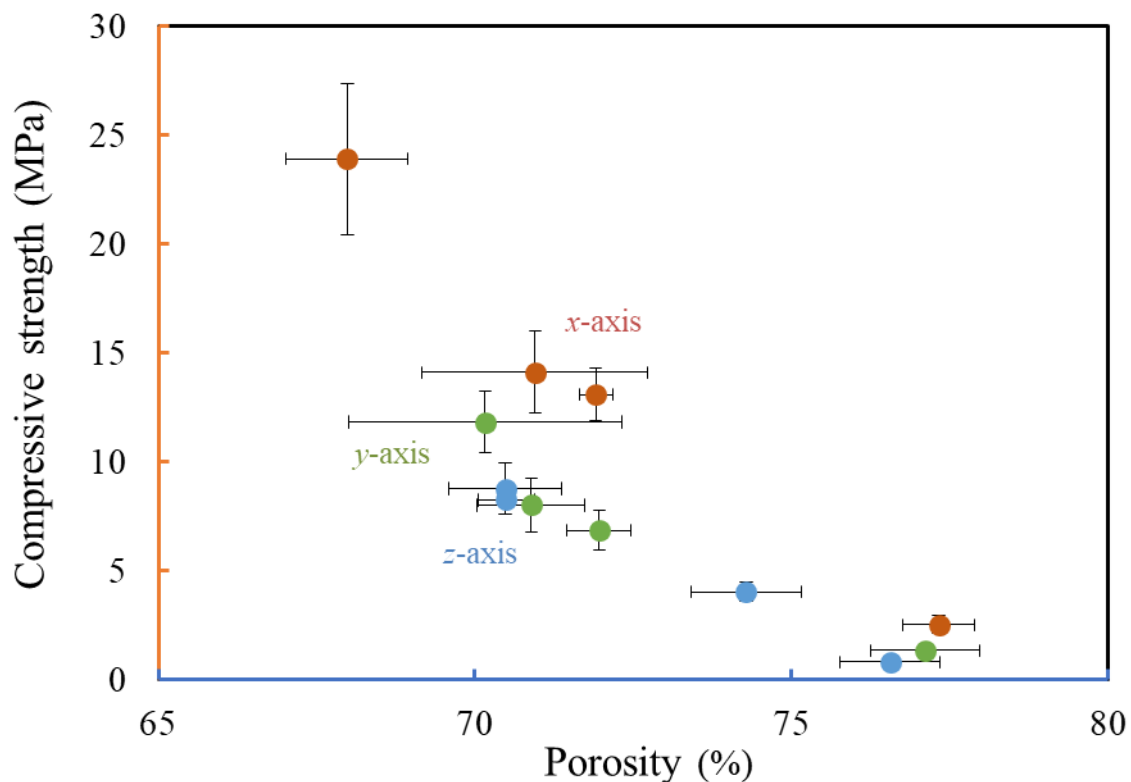


Figure 3-27 各方向に作製した焼結体および処理後焼結体の気孔率と圧縮強度の関係 (72: 08: 20_0.350/0.350_Sintered or AC(180°C, 6, 12, 24 h)+sintered)

造形物と高圧水蒸気処理物の機械的性質の異方性については、第 2 章で提案したバインダーの滴下間隔に応じた格子状構造によって説明できることを示した。一方で、焼結体と処理後焼結体は気孔率以外の要因で機械的性質の異方性が生じていた。強度が気孔率と圧縮強度の関係式に従うことから、気孔の形状因子によって機械的性質の異方性が生じていると考えられる。後述する第 4 章では、これについてより詳細に検討した。

3-4 結論

本章では、造形可能な ρ -アルミナ粉体を調製し、ポストプロセスが造形物の物性に与える影響を検討した。 ρ -アルミナ造形物は高圧水蒸気処理によって擬ベーマイトを析出させて緻密化した。また、EVA 添加量やバインダー体積分率によって造形物および焼結体の機械的強度を制御できることを明らかにした。これによって最終的に Figure 3-28 に示すような、複雑な構造をもつ造形物を作製できた。 ρ -アルミナ造形物と高圧水蒸気処理物は石膏と同様の破壊モードを示し、EVA 添加量によって最大破壊歪みが増加した。一方で、焼結体と処理後造形物はランダムな破壊モードを示した。このことから、造形時には第 2 章で提案した格子状構造が形成され、高圧水蒸気処理によってこの構造は強化されるが、焼成によって異なる構造に変化することが示唆された。

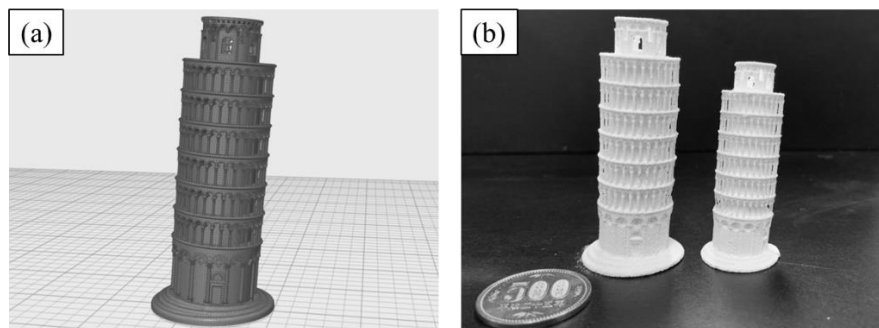


Figure 3-28 ピサの斜塔の (a) 3D モデルを元に作製した (b, 左) 造形物と(b, 右) 焼結体

参考文献

- [1] K. Sakamoto, アルミナ水和物とアルミナ, 窯協. 67 (1959) 40–51.
- [2] K. Sakamoto, アルミナ水和物とアルミナ, 軽金属. 22 (1972) 295–308.
- [3] K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Tech. Pap. 19 (1987) 100.
- [4] T. SATO, Aluminium Hydroxides and Aluminas, 鉱物学雑誌. 19 (1989).
- [5] B.R. Baker, R.M. Pearson, O. Papee, Water Content of Pseudoboehmite : A New Model for Its Structure, J. Catal. 33 (1974) 265–278.
- [6] W. Ma, P.W. Brown, Mechanisms of Reaction of Hydratable Aluminas, J. Am. Ceram. Soc. 82 (2004) 453–456. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1999.tb20085.x>.
- [7] S.D. Vaidya, N. V. Thakkar, Study of phase transformations during hydration of rho alumina by combined loss on ignition and x-ray diffraction technique, J. Phys. Chem. Solids. 62 (2001) 977–986. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00274-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00274-2).
- [8] H. Wang, Z. Wang, L. Liu, X. Gong, M. Wang, Alumina Hydrate Polymorphism Control in Al-Water Reaction Crystallization by Seeding to Change the Metastable Zone Width, Cryst. Growth Des. 16 (2016) 1056–1062. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01620>.
- [9] T. Ishikuro, A. Suzumura, H. Ogawa, Binding Property of r-Alumina for a-Alumina Slurry, J. Mater. Sci. Japan. 47 (1998) 388–393.
- [10] T. Nagaoka, C. Duran, T. Isobe, Y. Hotta, K. Watari, Hydraulic Alumina Binder for Extrusion of Alumina Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3998–4001. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01985.x>.
- [11] T. Ishikuro, A. Suzumura, H. Ogawa, Effect of Curing Temperature on Hardening of .ALPHA.-Alumina Slurry Including .RHO.-Alumina., J. Soc. Mater. Sci. Japan. 50 (2001) 1007–1012. <https://doi.org/10.2472/jsms.50.1007>.
- [12] T. Nagaoka, T. Tsugoshi, Y. Hotta, M. Yasuoka, K. Watari, Effects of Alumina Hydrates Formed by Hydration of Hydraulic Alumina on Green Strength and microstructure of porous alumina ceramics, J. Soc. Mater. Sci. Japan. 114 (2006) 214–216.
- [13] I.I.M. TIJBURG, H. DE BRUIN, P.A. ELBERSE, J.W. GEUS, Sintering of pseudo-boehmite and g-Al₂O₃, J. Mater. Sci. 26 (1991) 5945–5949.
- [14] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.F.S. Miranda, F.A.O. Valenzuela, V.C. Pandolfelli, Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 797–802. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00326-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00326-1).

第4章 α -アルミナ粉体の造形と焼結体の機械的性質の異方性の解明

4-1 緒言

4-1-1 α -アルミナ多孔体

α -アルミナは前述したとおり、押出成形やシート成形などのスラリーを用いたものの他に、冷間等方圧プレスや切削加工によって成形される。これらとフリーズキャスティング[1]やテンプレート剤[2-7]などを組み合わせることで、多孔体を形成することができる。 α -アルミナ多孔体はその化学的安定性から、人工骨の足場材料[5,6]としてだけでなく、断熱材[8]、ガスフィルター[9,10]、触媒担体[11]などに用いられる。そのため、多孔構造を維持したまま、高い圧縮強度が要求される。

バインダージェット法を用いた三次元積層造形によって、あらゆる形状のセラミックス多孔体を作製できることから、用途にあわせてより効率的な設計をすることが可能となる。

4-1-2 α -アルミナの三次元積層造形

Sachs らが最初に報告したバインダージェット法に用いられた材料こそが、 α -アルミナである[12,13]。彼らは結合剤となるケイ酸塩溶液を吐出させ、ゾル-ゲル法の原理で硬化させて α -アルミナ/シリカの造形物を作製している。 α -アルミナは水和硬化特性をもたないため、1) 粒子同士を接着させる有機物を混合または被覆した粉体に水系バインダーを吐出させる方法と、2) 結合剤を混合したバインダーを粉体に吐出させる方法で硬化させる報告があるが、前者がほとんどである[12-20]。

Melcher らは、平均粒径 0.8 μm の α -アルミナにデキストリンを 6 wt%被覆した粉体と、グリセリン、エチレングリコールなどの添加剤を含むバインダーを用いて造形した。造形物を 1600°C で 4 時間焼成することで、曲げ強度 63 MPa、気孔率 36%となり、平均線収縮率は 17.7%であった。焼成による熱収縮後も単純な形状であれば設計通りであるが、連通孔のある複雑な造形物については報告されていない[15,21]。Maleksaedi らは、三次元造形された α -アルミナ焼結体に、真空浸透法を用いて機械的物性が向上することを報告した[17]。具体的には、スプレードライ法で作製した粒径 20~40 μm の α -アルミナ粒子に結合剤であるポリビニルアルコール (PVA) を混合した粉体を調整し、水とアルコールからなるバインダーでこの粉体を造形させた。造形物を 1650°C で 2 時間焼成すると、曲げ強度は 5 MPa、気孔率は 63%であった。また、造形物の空孔に α -アルミナを 30~50 vol%含むスラリーを浸透させて焼成すると、曲げ強度は 60 MPa まで向上し、気孔率は 14%まで減少した。この方法ではスラリーが空孔を充填するため、中空構造の作製には適していない。バインダージェット法による α -アルミナ造形物の作製には、焼成時の収縮および中空/多孔質構造の制御に依然として課題が残されている[17]。

バインダージェット法以外では、SLS や SLA を用いた α -アルミナ造形物の報告もなされている[22-25]。SLS に α -アルミナのような高融点なセラミックスを用いる場合、高出力のレーザーが必要となる。高出力レーザーを狭い範囲に照射すると、その部分の温度が急激に

上昇し、膨張して亀裂が入ってしまう。これを回避するために、広い範囲にレーザーを照射する方法があるが、造形精度が低下してしまう。また、出力を下げて造形を行うために、レーザーを高効率で吸収する材料を混合させる方法や、アルミナ-ジルコニアなどの複合材料を用いる方法などが検討されているが、材料の純度や造形途中での収縮には課題が残る。Wilkes らは、SLS 法によりアルミナ-ジルコニア複合体を造形した[26]。アルミナ-ジルコニア複合体は約 100%のかさ密度と 500 MPa を超える曲げ強度をもち、粉体を 200°C に予熱することで亀裂の発生が抑えられる。一方で、純粋なアルミナやジルコニアでは、レーザー加工中に亀裂が生じることを報告している。

4-1-3 α -アルミナ造形物の異方性

これまでの研究から、 α -アルミナ造形物と焼結体にも石膏造形物と同様に異方性があることを明らかにした[27]。第 2 章において石膏は水和反応によって柱状構造を形成し、機械的性質の異方性と特異的な破壊モードを示すことを提案した。しかし、 α -アルミナの硬化原理は石膏とは異なり、機械的性質の異方性の原因については未解明であった[16]。また、上記で述べたバインダージェット法で α -アルミナを造形した先行研究では、機械的性質の異方性についてほとんど議論がなされていない。このため、これまでは機械的性質の異方性を考慮した材料設計をすることができなかった。

4-1-4 本章の目的

本章の目的は、バインダージェット法で造形可能な高純度 α -アルミナ粉体の調製と、その焼結体の機械的性質の異方性の解明である。このために、結合剤添加量とバインダー体積分率によって、焼成時の収縮率と気孔構造を制御した。さらに、焼結体のコンピュータ断層撮影による画像解析から、気孔構造（配向角、アスペクト比、面積分布）と機械的性質の関係を明らかにした。これによって気孔構造が機械的性質の異方性に与える影響を解明し、自由自在な異方性材料の創生を可能にした。

4-2 実験方法

4-2-1 原料

粉体には高純度 α -アルミナ（AA シリーズ, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan）とエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA; RP-500S, Sumika Chemtex Co., Ltd., Japan）を用いた。平均粒径が 20 μm 、3.4 μm 、0.4 μm の α -アルミナ粒子を、それぞれ AA-18、AA-3、AA-03 と略す。バインダーには水系バインダー（Visijet PXL Clear, 3D Systems, USA）を用いた。

4-2-1-1 粉体の調製

α -アルミナ粉体組成と充填率は、ある粒子のまわりに別の粒子だけが充填していると仮定した時の充填率を幾何学的に算出し、混合率に重みを付けて平均する鈴木[28,29]の式を用いて、それぞれの粒子が単一粒子径と仮定して充填率を計算した。これによって、AA-18、AA-3、AA-03 は重量比で 63: 27: 10 で混合することで理論充填率 89.1%となることを明らかにした[27]。この粉体は、無加圧下では充填率 30%程度であったが、0.2, 2 MPa の圧力を加えることで充填率はそれぞれ 60.2 ± 0.7 , $70.5 \pm 1.2\%$ となった。本研究では、高充填率かつ平滑な造形面を形成する α -アルミナ粉体組成の母材として、AA-18: AA-3: AA-03 = 63: 27: 10 を用いた。高純度 α -アルミナは AA-18、AA-3、AA-03 を袋に入れ、外から叩くことによって粉体を混合した。

高純度 α -アルミナを水系バインダーで硬化させるために、粉体に結合剤を混合する必要がある。そこで、水に対して易溶解性で、室温で安定に粉体の形状を維持できるエチレン酢酸ビニル共重合体を結合剤として選択した。

高純度 α -アルミナと EVA は、重量比で AA-18: AA-3: AA-03: EVA = 63: 27: 10: x の組成になるように混合した。このとき、x = 0, 5, 10, 15, 30, 50 とした。この際、AA-18、AA-03、EVA を所定量で混合し、さらにジェットミル粉砕機（PJM-280SP, Nippon Pneumatic Kogyo, Japan）によって粉砕・混合した。粉砕条件は、粉砕圧は 0.3 MPa、供給速度は 25 kg/hour とした。その後、AA-3 を添加することで目標の組成とした。

4-2-1-2 原料粉体の分析

原料粉体の形態は、走査型電子顕微鏡（SEM; JSM-6510LV, JEOL, Japan）で観察した。試料のコーティングには白金スパッタリング法（JEC-1600, JEOL, Japan）を用い、コーティング条件は 40 mA、40 sec とした。SEM の観察条件は、加速電圧 20 kV とした。EVA は SEM 像から $n=100$ で粒径測定した。

レーザー回折散乱法（MT3300EX, Microtrac, USA）で粒度分布を測定した。このとき、溶媒には 0.2% ヘキサンメタリン酸ナトリウム水溶液を用いた。

4-2-2 試料の作製方法とポストプロセス

第 2 章と同様の方法で、3D プリンタ（Projet 460 Plus, 3D Systems, USA）を用いて各方向に $\phi 5 \times 10$ mm の円柱状試料を作製した。このとき、バインダー体積分率は、コア/シェルで

0.122/0.244（初期設定）、0.244/0.244、0.300/0.300、0.350/0.350 とした。ここで作製した試料を造形物と表記する。これ以降、試料名は特に断りがない限り、63:27:10:x_core/shell と表記する。

また、対照試料として、粉体として 63:27:10:0、バインダーとしてポリアリルアミン 1.5 wt%（PAA; $M_w = 15000$, Nittobo Medical, Japan）、グリセリン 23.5 wt%（FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd., Japan）、ジエチレングリコール 3 wt%（FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Ltd., Japan）、アセチレン系界面活性剤 0.2 wt%（OLFINE E1010, Nissin Chemical Industry Co., Ltd., Japan）を含む水溶液を用い、造形物を作製した。

4-2-2-1 焼成

各造形物は高温電気炉（FUH612PA, ADVANTEC, Japan）を用いて焼成した。焼成プログラムは、室温から 110°Cまで 2 K/min、110°Cから 280°Cまで 5 K/min、280°Cから 500°Cまで 2 K/min、500°Cから 1500°Cまで 5 K/min で昇温し、1500°Cで 5 時間保持した後、10 K/min で降温した。ここで焼成したものを焼結体と表記する。

4-2-3 評価方法

4-2-3-1 細孔分布測定

造形物の外径 D_{printed} [mm]、高さ h_{printed} [mm]、質量 W_{printed} [g]から、式(4-1)を用いてかさ密度 ρ_{printed} [g/cm³]を求めた。また、造形物の高さ h_{printed} [mm]とモデルデータの高さ $h_{\text{model}} = 10$ [mm] から、式(4-2)を用いて造形誤差 $|\Delta h|$ [mm]を求めた。

$$\rho = \frac{W \times 1000}{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 h} \quad (4-1)$$

$$\Delta h = h_{\text{printed}} - h_{\text{model}} \quad (4-2)$$

焼結体の外径 D_{sintered} [mm]、高さ h_{sintered} [mm]、質量 W_{sintered} [g]を測定し、式(4-1)を用いてかさ密度 ρ_{sintered} [g/cm³]を求めた。かさ密度は、 α -アルミナの真密度 3.98 g/cm³ より、相対かさ密度（充填率）に変換した。造形物の外径 D_{printed} [mm]、高さ h_{printed} [mm]、焼結体の外径 D_{sintered} [mm]、高さ h_{sintered} [mm]から、式(4-3)～(4-4)を用いて、外径方向の線収縮率 S_D [%]と高さ方向の線収縮率 S_h [%]を求めた。

$$S_D = \left(1 - \frac{D_{\text{sintered}}}{D_{\text{printed}}}\right) \times 100 \quad (4-3)$$

$$S_h = \left(1 - \frac{h_{\text{sintered}}}{h_{\text{printed}}}\right) \times 100 \quad (4-4)$$

各焼結体の細孔分布は、水銀圧入法（AutoPore IV 9500, micromeritics, USA）を用いて測定した。

4-2-3-2 内部構造の解析

焼結体（63: 27: 10: 10_0.300/0.300）の内部構造を、コンピュータ断層撮影（CT; MicroXCT-200, Xradia Inc., USA）を用いて観察した。各方向の試料は、造形時の座標軸と垂直な各面で断層撮影した。撮影した CT 像に対して、画像処理ソフト（ImageJ Fiji）を用いて解析した。このとき、CT 像は気孔部分とアルミナ部分を二値化し、気孔部分を Analyze Particles によって楕円近似解析した。具体的な解析方法については後述する。

4-2-3-3 圧縮試験

各造形物および焼結体の軸方向に対して圧縮試験した。圧縮試験は、テクスチャーアナライザー（TA.XTplus, EKO Instruments Co., Ltd., Japan）を使用して、1.0 mm/min の荷重速度で試験した。測定には、5 または 50 kg のロードセルと、各造形物および焼結体の外径に対して十分大きい直径 20 mm のプローブを用いた。試験後に破壊された各試料の断片の寸法を測定することで破壊モードを決定した。このとき、各試料の積層痕を確認し、造形方向と積層方向を決定した上で、亀裂進展方向を解析した。

4-3 結果と考察

4-3-1 原料の組成と形態

Figure 4-1 に原料粉体の SEM 像を示す。AA-18、AA-3、AA-03 はそれぞれ均質な球状多面体粒子であった。EVA も球形粒子であった。また、Figure 4-2 にレーザー回折散乱法で測定したアルミナ粉体の粒度分布を示し、Figure 3-9 に SEM で測定した EVA の粒度分布を示す。AA-18、AA-3、AA-03 の最頻度粒径は 20.2 μm 、3.7 μm 、0.4 μm であり、メジアン径 D_{50} は 22.0 μm 、3.9 μm 、0.6 μm である、単一粒径な粉体であった。一方で、EVA は 5~20 μm と 40 μm にピークをもつ粉体であった。

Figure 4-3 に混合粉体の SEM 像を示す。Figure 4-3 (a)のように AA-18、AA-3、AA-03 を混合することで、AA-18、AA-3 の表面に AA-03 が局在化する凝集構造が見られた。また、Figure 4-3 (b)のように EVA を添加しても、粉体の凝集構造はほとんど変化しなかった。Figure 4-3 (c, d)に同一粒子の二次電子像と反射電子像を示した。反射電子像の明暗の違いから、この粒子が EVA であると同定され、ジェットミル混合を経ても粉体中に EVA 粒子が残存することがわかった。また、EVA 粒子の表面には、AA-03 が局在化していた。Figure 4-4 にレーザー回折散乱法で測定した混合粉体の粒度分布を示す。0.2% ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中で測定しているため、水溶性の EVA に由来するピークは検出されなかった。袋混合したものは AA-18、AA-3、AA-03 のピークの重ね合わせとして、鋭いピークが検出された。ジェットミル混合を経ても粒度分布はほとんど変化しなかったが、袋混合と比較してブロードなピークとなった。これはジェットミル混合によって、AA-18 が少量粉砕されたためである。

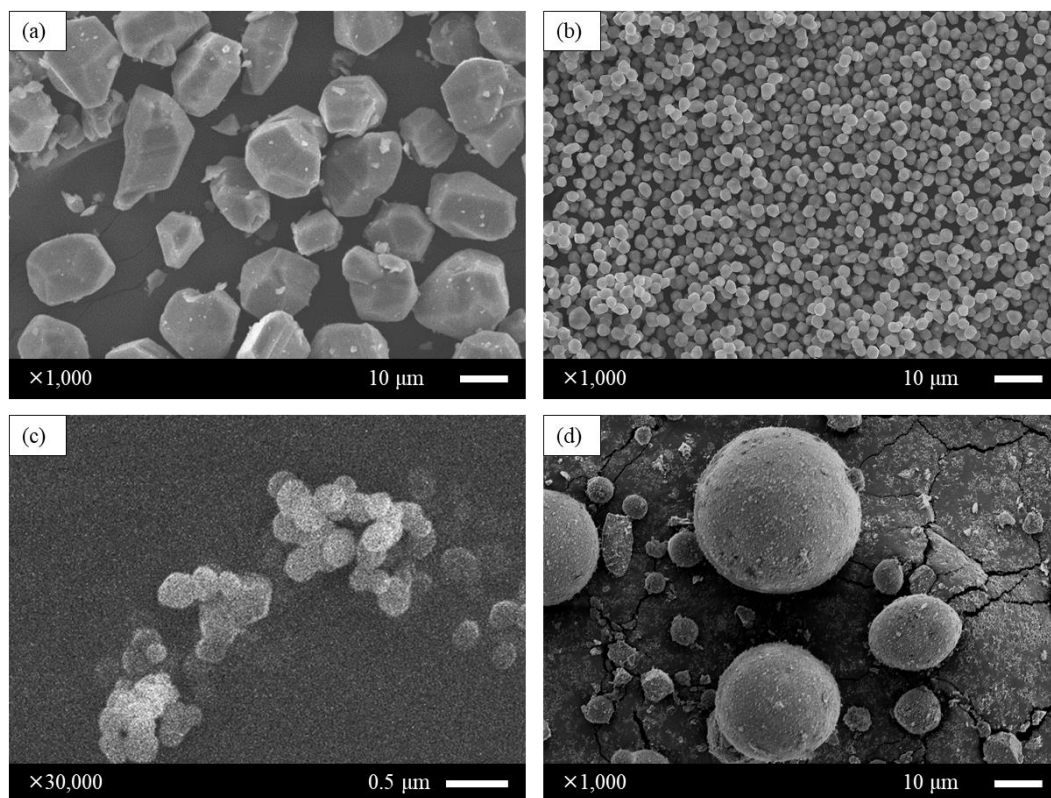


Figure 4-1 原料粉体の SEM 像; (a) AA-18、(b) AA-3、(c) AA-03、(d) EVA (RP-500S)

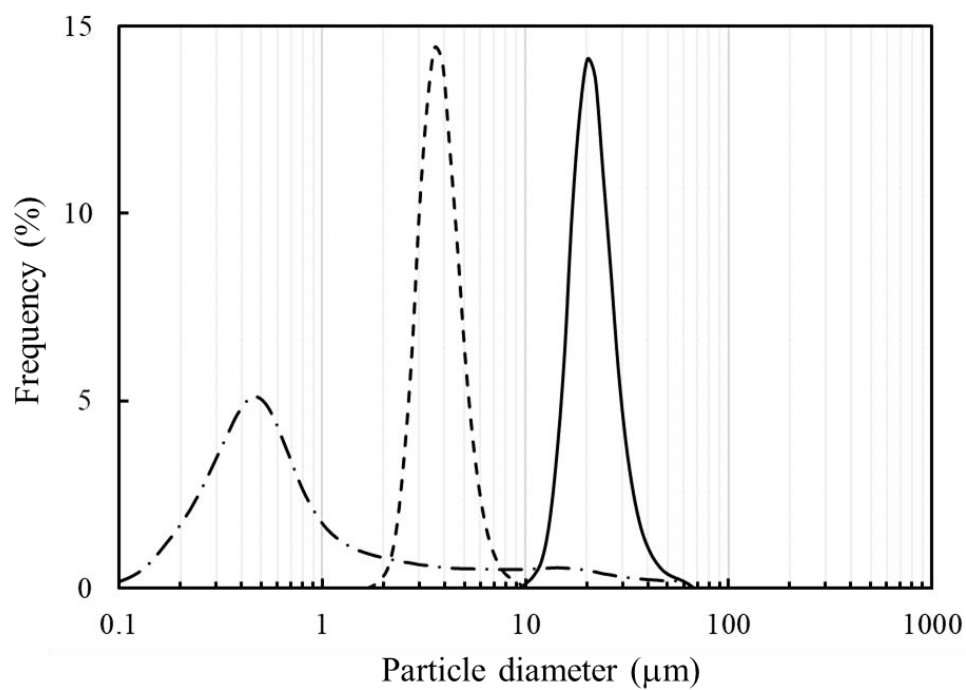


Figure 4-2 レーザー回折散乱法で測定したアルミナ粉体の粒度分布; 実線: AA-18、破線: AA-3、一点鎖線: AA-03

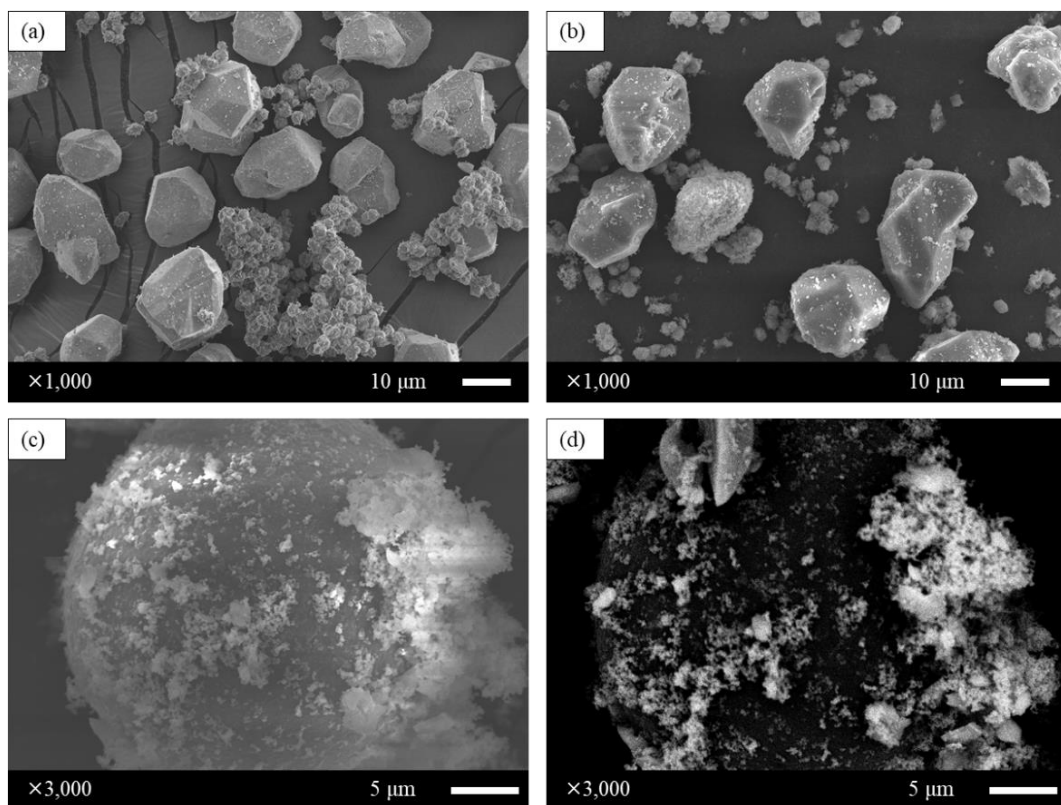


Figure 4-3 混合粉体の SEM 像; (a) 63:27:10:0 (袋混合)、(b) 63:27:10:10 (ジェットミル混合)、(c) 63:27:10:10 中の EVA 粒子、(d) 63:27:10:10 中の EVA 粒子 (反射電子像)

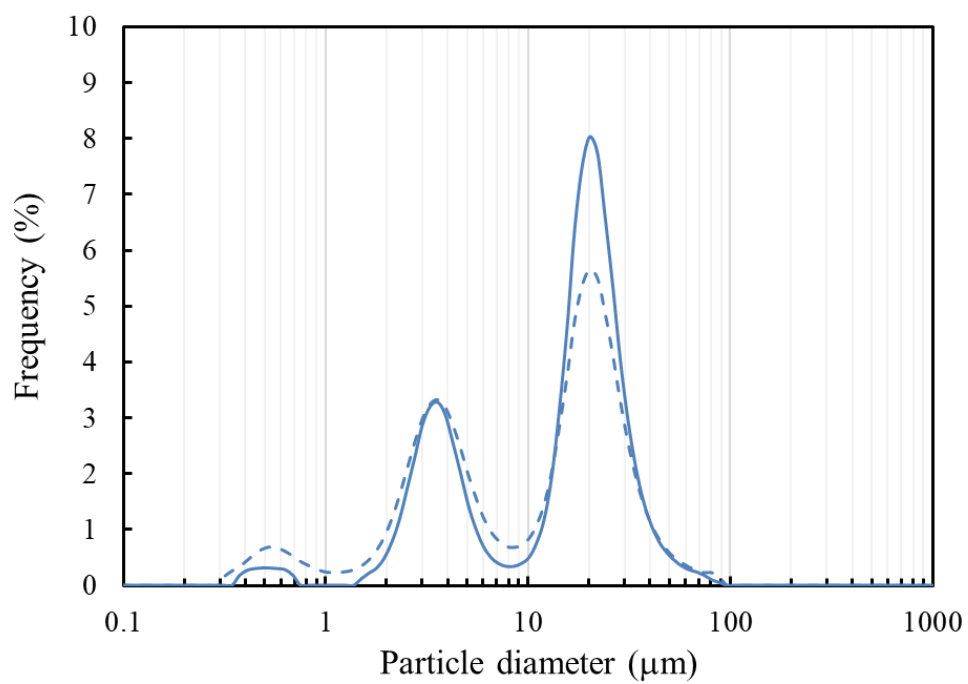


Figure 4-4 レーザー回折散乱法で測定した原料粉体の粒度分布; 実線: 63:27:10:0 (袋混合)、破線: 63:27:10:10 (ジェットミル混合)

4-3-2 結合剤添加量と圧縮強度の関係

EVA を添加していない試料 ($x = 0$) は水系バインダーによって造形できなかった。EVA を添加した試料 ($x = 5, 10, 15, 30, 50$) は水系バインダーによって硬化し、円柱状の造形物を作製できた。しかし、EVA 添加量 $x = 30, 50$ の試料はそれぞれ断面が卵型、涙型に変形していた。異なる EVA 添加量で作製した各造形物と各焼結体の寸法と圧縮強度を Table 4-1 にまとめた。Figure 4-5 に x 方向に作製した 63: 27: 10: $x_0.300/0.300$ ($x = 5, 10, 15, 30, 50$) の造形物と焼結体の高さ h と収縮率を示す。EVA 添加量の増加に伴って、造形物と焼結体の高さは減少した。造形誤差 $|\Delta h|$ は EVA 添加量 $x = 15$ のときに最小となり、 0.03 ± 0.05 mm であった。EVA 添加量の増加に伴って造形誤差も増加した。造形物の高さは、造形面におけるバインダーの浸透範囲と、バインダーの浸透に伴う粉体の凝集に相関する。EVA 添加量に対して造形物の高さが減少したことから、EVA が水和するためにバインダーを吸収したと考えられる。EVA 添加量 $x = 30, 50$ の造形物の断面が変形したことも、これに起因していると考えられる。また、EVA 添加量の増加に伴って、収縮率は増加した。EVA 添加量によって造形時の収縮率が制御できることが分かった。

Figure 4-6 に x 方向に作製した 63: 27: 10: $x_0.300/0.300$ ($x = 5, 10, 15, 30, 50$) の造形物の応力ひずみ曲線を示す。EVA を添加した試料は弾性変形 (歪み 0~5%) で最大応力に至っても破断せずに、歪み 10%以上で塑性変形を示し、その後破断した。これは EVA 添加量を増やすことでより顕著に見られ、 $x = 50$ では歪み 20~60%の範囲で塑性変形し、歪み 60%でも破断しなかった。これは EVA の特性によるものである。Figure 4-7 に x 方向に作製した 63: 27: 10: 10_0.300/0.300 の造形物と焼結体の応力ひずみ曲線を示す。焼結体は典型的なセラミックスに見られる脆性破壊を示し、造形物のような延性を示さなかった。

Figure 4-8 に x 方向に作製した 63: 27: 10: $x_0.300/0.300$ ($x = 5, 10, 15, 30, 50$) の造形物と焼結体のかさ密度と圧縮強度を示す。圧縮強度は応力ひずみ曲線における最大応力としたが、 $x = 50$ は降伏点である歪み 13.5%における応力を圧縮強度とした。Figure 4-8 (a)に示すとおり、造形物は $x = 30$ のとき最大のかさ密度と圧縮強度となり、 1.47 ± 0.04 g/cm³、 1.87 ± 0.02 MPa であった。同様に Figure 4-8 (b)に示すとおり、焼結体も $x = 30$ のとき最大のかさ密度と圧縮強度となり、 1.31 ± 0.05 g/cm³、 43.1 ± 4.95 MPa であり、収縮率は 5.7%であった。造形物と焼結体のかさ密度と圧縮強度は $x < 30$ で線形に増加したが、 $30 < x < 50$ では減少する傾向があった。これは、EVA 添加量 $x = 50$ の造形物中に圧縮応力を支えるためのアルミナ成分が EVA 添加量 $x = 30$ と比較して少なかったことや、造形物の歪みが影響していると考えられる。

Table 4-1 異なる EVA 添加量で作製した各造形物と各焼結体の寸法と圧縮強度

Binder	EVA	Hight (mm)	Δh (mm)	Diameter (mm)	Bulk density (g/cm ³)	σ_{comp} (MPa)
0.300/0.300 printed	x = 5	10.47 ± 0.03	0.47 ± 0.03	5.09 ± 0.07	1.20 ± 0.03	0.13 ± 0.01
	x = 10	10.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	5.12 ± 0.07	1.20 ± 0.02	0.16 ± 0.01
	x = 15	9.97 ± 0.06	-0.03 ± 0.06	5.01 ± 0.05	1.25 ± 0.02	0.70 ± 0.04
	x = 30	9.38 ± 0.03	-0.62 ± 0.03	4.77 ± 0.05	1.47 ± 0.04	1.87 ± 0.02
	x = 50	9.30 ± 0.20	-0.70 ± 0.20	4.97 ± 0.06	1.13 ± 0.03	0.69 ± 0.11
sinterd	x = 5	10.07 ± 0.06	0.07 ± 0.06	4.94 ± 0.02	1.21 ± 0.02	9.44 ± 0.12
	x = 10	9.60 ± 0.00	-0.40 ± 0.00	4.90 ± 0.06	1.27 ± 0.02	14.33 ± 0.67
	x = 15	9.50 ± 0.05	-0.50 ± 0.05	4.78 ± 0.02	1.28 ± 0.01	32.23 ± 1.58
	x = 30	8.83 ± 0.08	-1.17 ± 0.08	4.53 ± 0.05	1.32 ± 0.05	43.06 ± 4.95
	x = 50	8.40 ± 0.10	-1.60 ± 0.10	4.50 ± 0.16	1.02 ± 0.10	30.14 ± 1.38

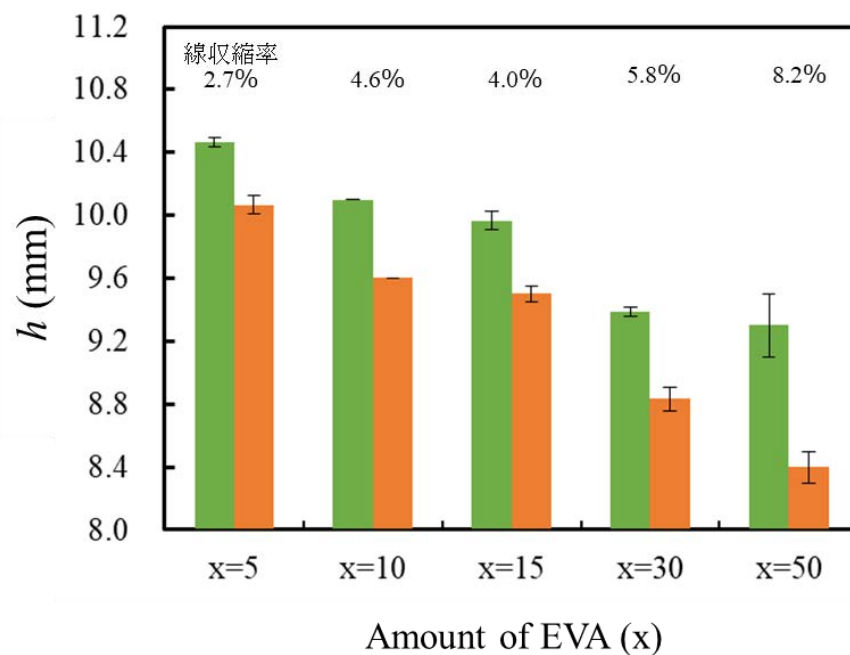


Figure 4-5 x 方向に作製した各造形物と各焼結体の高さ収縮率 (63: 27: 10: x_0.300/0.300)

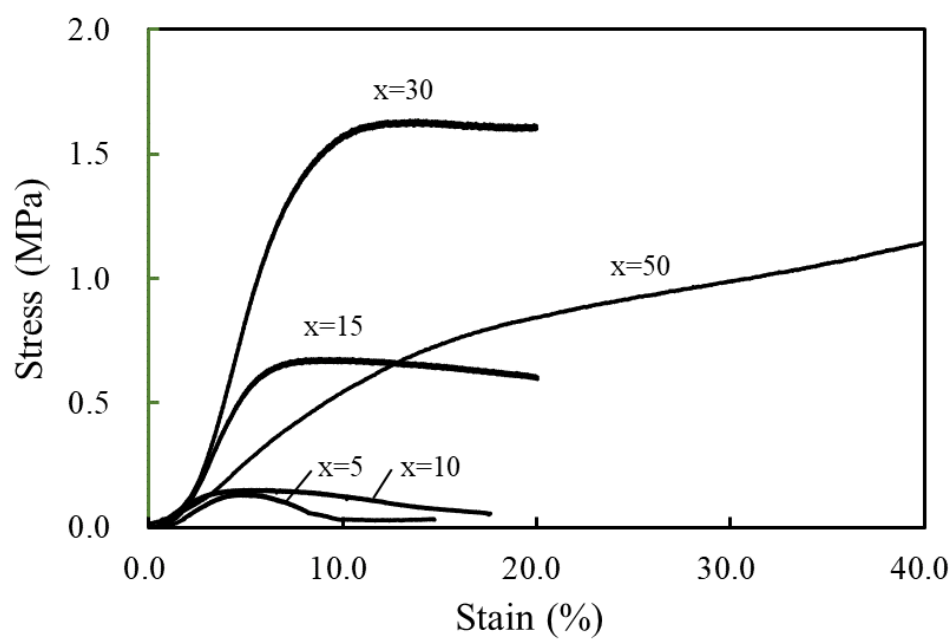


Figure 4-6 x 方向に作製した造形物の応力ひずみ曲線 (63: 27: 10: $x_{0.300/0.300}$)

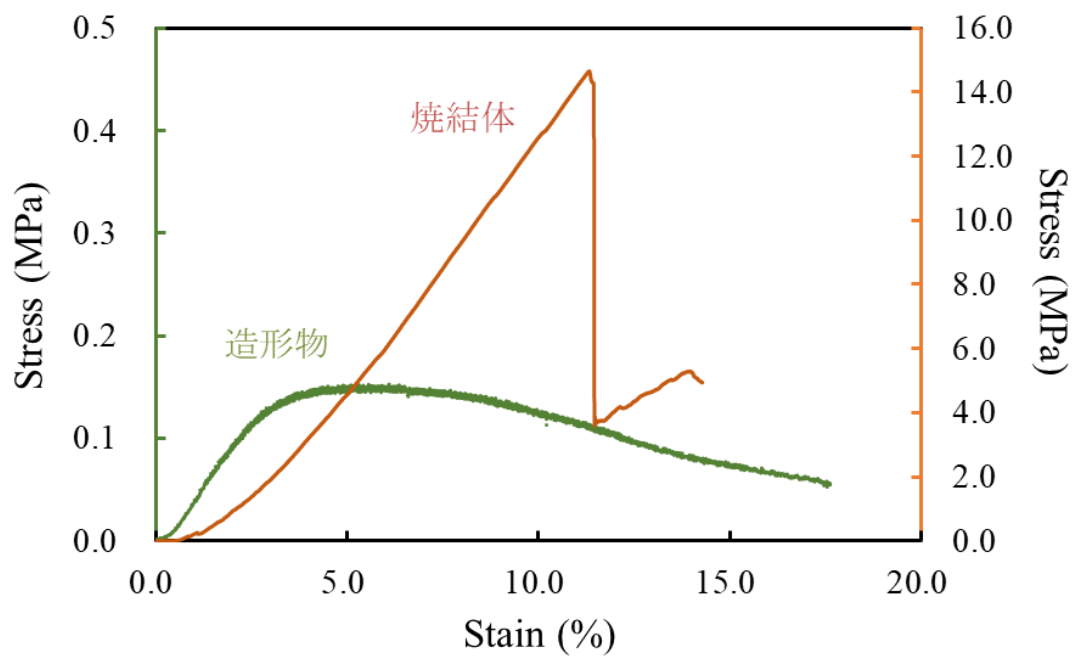


Figure 4-7 x 方向に作製した造形物と焼結体の応力ひずみ曲線 (63: 27: 10: $10_{0.300/0.300}$)

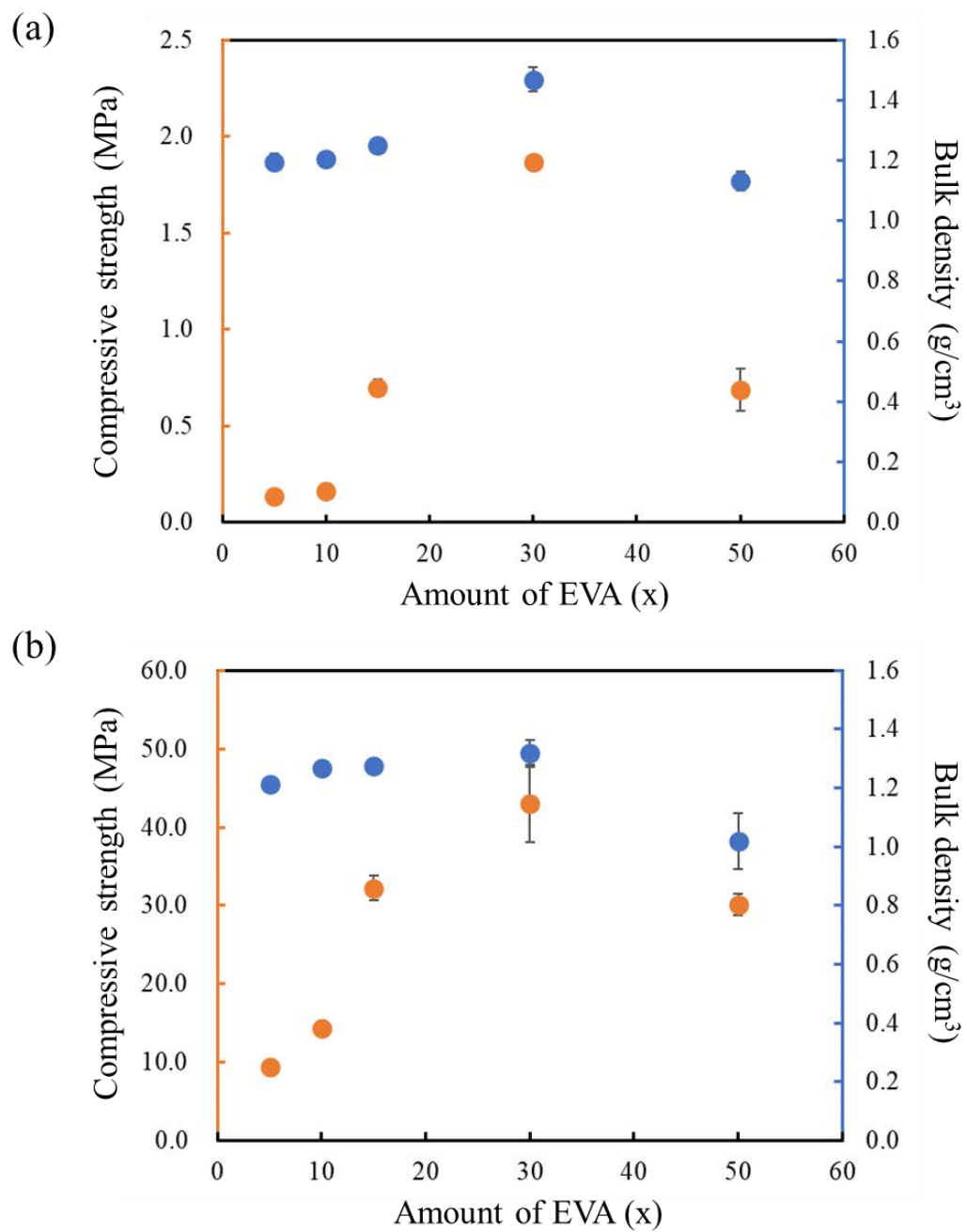


Figure 4-8 x 方向に作製した(a) 各造形物と、(b) 各焼結体の圧縮強度とかさ密度 (63: 27: 10: $x_{0.300/0.300}$)

Figure 4-9 に x 方向に作製した各造形物と EVA の熱重量示差熱分析を示す。EVA には室温～150℃に重量減量と吸熱、250～350℃と 400～500℃に重量減量と発熱のピークが見られた。室温～150℃は吸着水の脱離、250～350℃はエチレンブロックの燃焼、400～500℃は酢酸ビニルブロックの燃焼であると考えられる。 $x = 5, 10, 15, 30, 50$ の造形物中の有機成分はそれぞれ 4.0%, 7.7%, 11.4%, 19.8%, 28.4%であった。これは粉体の EVA 添加量とほぼ一致していた。

Figure 4-10 に x 方向に作製した 63: 27: 10: 10 の焼結体、63: 27: 10: 30 の造形物と焼結体の破断面の SEM 像を示す。Figure 4-10 (d) から焼成することで Figure 4-10 (f) のように、AA-03 粒子が物質拡散し、AA-18 と AA-3 のネック成長に寄与していた。また、Figure 4-10 (a, e) のように、EVA 添加量を変えても微構造はほとんど変化しなかった。

Figure 4-11 に水銀圧入法で測定した焼結体の細孔分布を示す。EVA 添加量の増加に伴って、20～50 μm の気孔は細孔径が増加し、細孔体積は減少した。一方で、10～20 μm の気孔は細孔径が変わらず、細孔体積は増加した。EVA を含まない対照試料 ($x = 0$) と比較することで、20～50 μm の気孔は EVA の燃焼に由来し、10～20 μm の気孔は造形物における粉体の充填に由来していると考えられる。

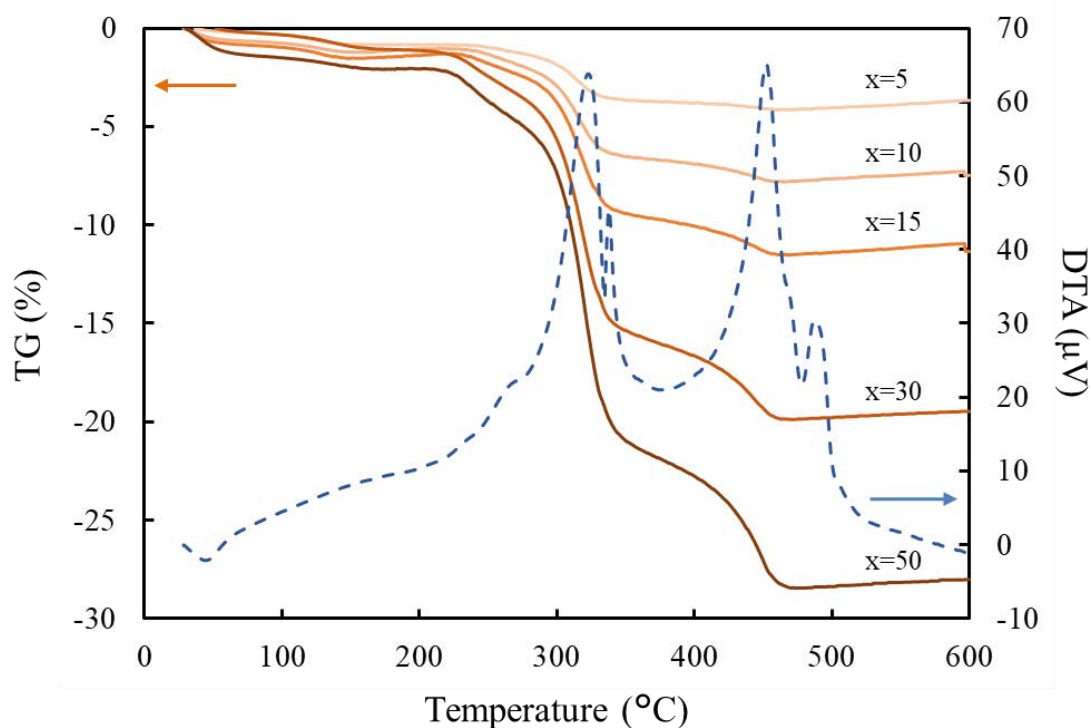


Figure 4-9 x 方向に作製した各造形物（実線、63: 27: 10: $x_{0.300/0.300}$ ）と EVA（破線）の熱重量示差熱分析

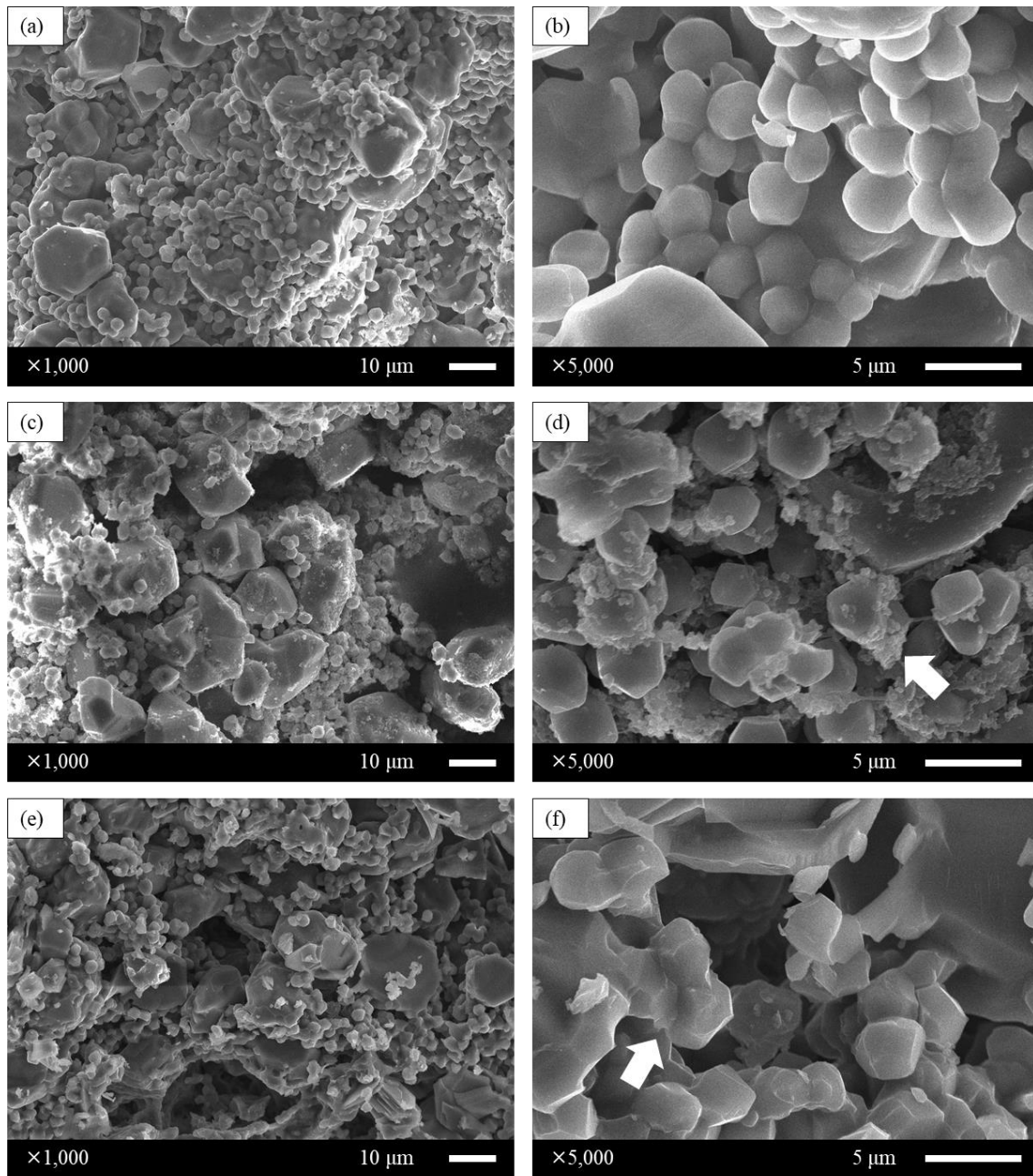


Figure 4-10 x 方向に作製した造形物と焼結体の SEM 像; (a, b) 63: 27: 10: 10 の焼結体、(c, d) 63: 27: 10: 30 の造形物（矢印: AA-03 が粒子間に分布）、(e, f) 63: 27: 10: 30 の焼結体（矢印: AA-03 は物質拡散しネック成長に寄与）

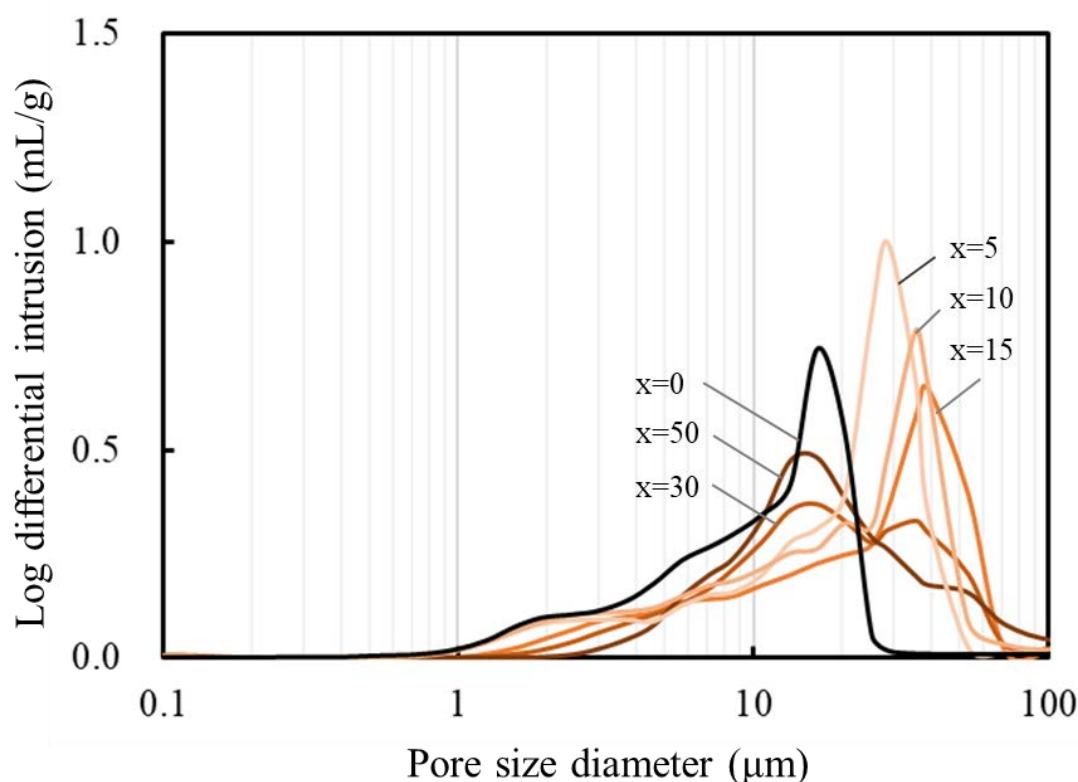


Figure 4-11 x 方向に作製した各焼結体の細孔分布 (63: 27: 10: x _0.300/0.300) ; $x = 0$ は対照試料

4-3-3 バインダー体積分率と圧縮強度の関係

異なるバインダー体積分率で作製した各造形物と各焼結体の寸法と圧縮強度を Table 4-2 にまとめた。Figure 4-12 に x 方向に作製した 63: 27: 10: x _core/shell ($x = 5, 10, 15, \text{core/shell} = 0.122/0.244, 0.244/0.244, 0.300/0.300, 0.350/0.350$) の造形物の高さ h とかさ密度を示す。EVA 添加量 $x = 5, 10$ の造形物の高さはバインダー体積分率に伴って増加した。EVA 添加量 $x = 15$ では造形物の高さはバインダー体積分率に正の相関を示さなかった。一方で、かさ密度は EVA 添加量によらず、バインダー体積分率に伴って増加した。これは、滴下されたバインダーが EVA に保持されて溶解し、EVA の乾燥とともに粉体を凝集させたためである。つまり、EVA 添加量が少ない $x = 5, 10$ では凝集力が小さく、また EVA に吸収されなかった余剰バインダーが造形ベッド中に浸透したため、造形物の高さが増大しつつ、かさ密度が向上した。EVA 添加量が増加すると凝集力が大きくなるとともに余剰バインダーが少なくなり、造形物の高さは変化せず、かさ密度を向上させた。

Figure 4-13 に水銀圧入法で測定した焼結体 (63: 27: 10: 10_0.122/0.244, 0.244/0.244, 0.300/0.300, 0.350/0.350) の細孔分布を示す。バインダー体積分率の増加に伴って、20~50 μm の気孔は細孔径が増加し、細孔体積は減少した。10~20 μm の気孔は細孔径が変わらず、細孔体積は減少した。上述したように、20~50 μm の気孔は EVA の燃焼に由来し、10~20 μm

の気孔は造形物における粉体の充填に由来していると考えられる。このことから、バインダー一体積分率を増加させることで、EVA がより拡散し広く分布し、乾燥時に凝集して粉体の充填率を向上させたことが示唆された。

また、x 方向に作製した各造形物の熱重量示差熱分析から、63: 27: 10: 10_0.244/0.244, 0.300/0.300, 0.350/0.350 の吸着水（保持されたバインダー）は 1.1%, 1.2%, 1.5%であり、有機成分は変化しなかった。このことも、滴下されたバインダーが EVA に保持されることを示唆している。

Table 4-2 異なるバインダー体積分率で作製した各造形物と各焼結体の寸法と圧縮強度

EVA		Binder	Hight (mm)	Δh (mm)	Diameter (mm)	Bulk density (g/cm ³)	σ_{comp} (MPa)
printed	x = 5	0.122/0.244	10.25 ± 0.05	0.25 ± 0.05	4.95 ± 0.05	1.13 ± 0.03	0.11 ± 0.02
		0.244/0.244	10.20 ± 0.09	0.20 ± 0.09	4.92 ± 0.02	1.19 ± 0.02	0.11 ± 0.02
		0.300/0.300	10.47 ± 0.03	0.47 ± 0.03	5.09 ± 0.07	1.20 ± 0.03	0.13 ± 0.01
		0.350/0.350	10.62 ± 0.08	0.62 ± 0.08	5.34 ± 0.03	1.27 ± 0.00	0.19 ± 0.02
	x = 10	0.122/0.244	9.93 ± 0.06	-0.07 ± 0.06	4.85 ± 0.05	1.23 ± 0.03	0.17 ± 0.01
		0.244/0.244	9.98 ± 0.03	-0.02 ± 0.03	5.06 ± 0.06	1.13 ± 0.03	0.10 ± 0.02
		0.300/0.300	10.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00	5.12 ± 0.07	1.20 ± 0.02	0.16 ± 0.01
		0.350/0.350	10.13 ± 0.06	0.13 ± 0.06	5.22 ± 0.03	1.31 ± 0.03	0.30 ± 0.01
	x = 15	0.122/0.244	9.97 ± 0.06	-0.03 ± 0.06	4.93 ± 0.07	1.17 ± 0.02	0.50 ± 0.04
		0.244/0.244	9.97 ± 0.03	-0.03 ± 0.03	4.95 ± 0.03	1.22 ± 0.00	0.51 ± 0.01
		0.300/0.300	9.97 ± 0.06	-0.03 ± 0.06	5.01 ± 0.05	1.25 ± 0.02	0.70 ± 0.04
		0.350/0.350	9.90 ± 0.05	-0.10 ± 0.05	4.97 ± 0.05	1.36 ± 0.02	0.95 ± 0.06
sinterd	x = 5	0.122/0.244	9.82 ± 0.08	-0.18 ± 0.08	4.78 ± 0.01	1.16 ± 0.01	7.31 ± 0.84
		0.244/0.244	9.87 ± 0.06	-0.13 ± 0.06	4.81 ± 0.01	1.19 ± 0.01	8.43 ± 0.36
		0.300/0.300	10.07 ± 0.06	0.07 ± 0.06	4.94 ± 0.02	1.21 ± 0.02	9.44 ± 0.12
		0.350/0.350	10.20 ± 0.05	0.20 ± 0.05	5.17 ± 0.04	1.32 ± 0.03	19.55 ± 2.13
	x = 10	0.122/0.244	9.42 ± 0.03	-0.58 ± 0.03	4.59 ± 0.04	1.31 ± 0.03	12.15 ± 1.26
		0.244/0.244	9.50 ± 0.00	-0.50 ± 0.00	4.82 ± 0.04	1.21 ± 0.01	8.13 ± 0.56
		0.300/0.300	9.60 ± 0.00	-0.40 ± 0.00	4.90 ± 0.06	1.27 ± 0.02	14.33 ± 0.67
		0.350/0.350	9.77 ± 0.06	-0.23 ± 0.06	5.08 ± 0.10	1.29 ± 0.04	20.03 ± 3.33
	x = 15	0.122/0.244	9.37 ± 0.03	-0.63 ± 0.03	4.70 ± 0.03	1.18 ± 0.04	12.87 ± 1.12
		0.244/0.244	9.48 ± 0.03	-0.52 ± 0.03	4.74 ± 0.03	1.23 ± 0.01	16.42 ± 0.21
		0.300/0.300	9.52 ± 0.03	-0.48 ± 0.03	4.78 ± 0.02	1.28 ± 0.01	32.23 ± 1.58
		0.350/0.350	9.43 ± 0.06	-0.57 ± 0.06	4.81 ± 0.04	1.32 ± 0.02	44.52 ± 3.84

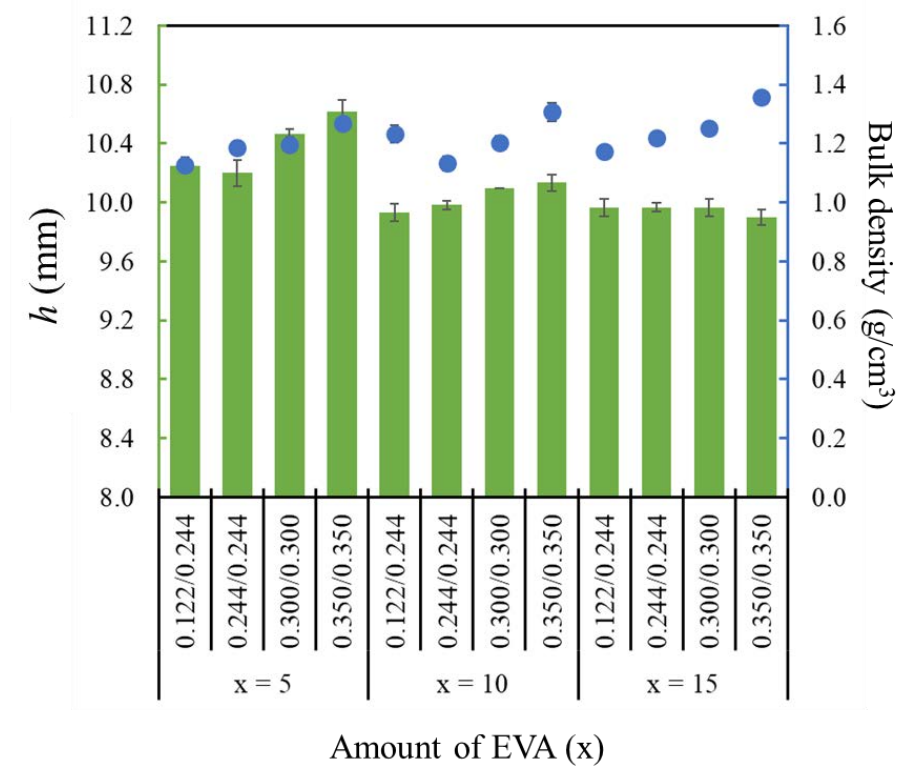


Figure 4-12 x 方向に作製した各造形物の高さとかさ密度 (63: 27: 10: $x_{\text{core/shell}}$)

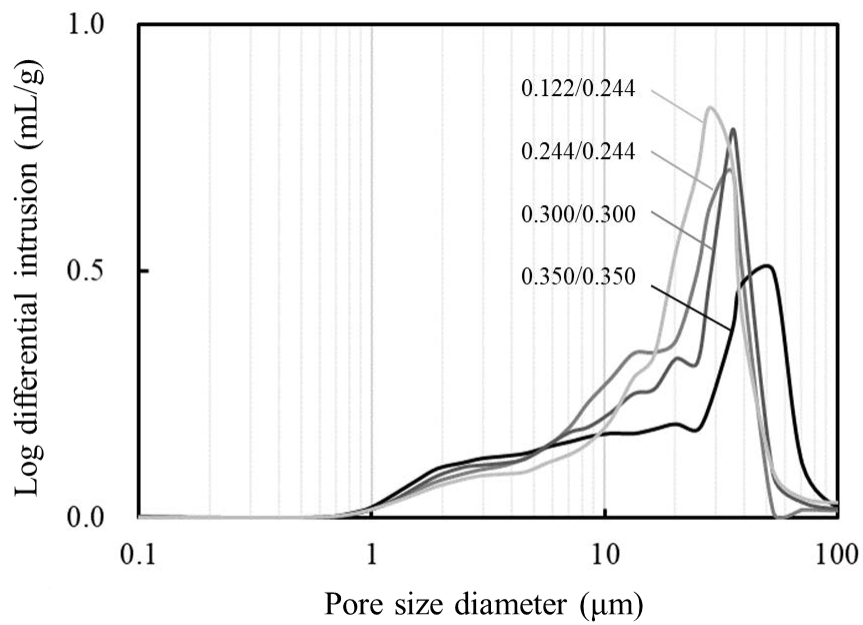


Figure 4-13 x 方向に作製した各焼結体の細孔分布 (63: 27: 10: 10_ core/shell)

Figure 4-14 に x 方向に作製した 63: 27: 10: $x_{\text{core/shell}}$ ($x = 5, 10, 15$, $\text{core/shell} = 0.122/0.244, 0.244/0.244, 0.300/0.300, 0.350/0.350$) の造形物と焼結体のかさ密度と圧縮強度を示す。圧縮強度はかさ密度と正の相関を示した。

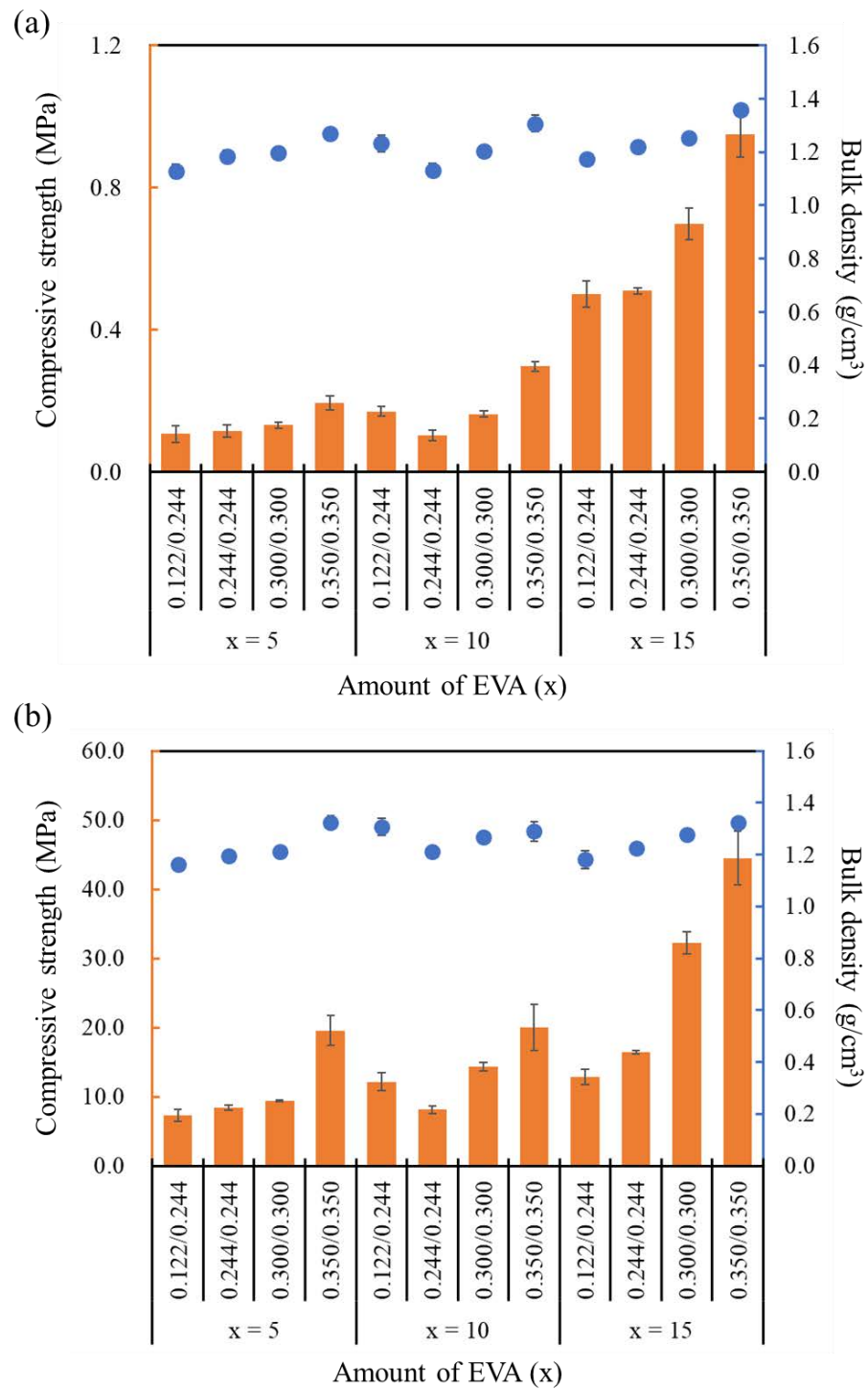


Figure 4-14 x 方向に作製した(a) 各造形物と、(b) 各焼結体の圧縮強度とかさ密度 (63: 27: 10: $x_{\text{core/shell}}$)

以上の結果から、EVA 添加量およびバインダー体積分率によって、造形物と焼結体の造形誤差と収縮率、かさ密度、圧縮強度を制御できた。例えば、EVA 添加量 $x = 15$ 以下、バインダー体積分率 0.300/0.300 で、造形誤差は 0.1 mm 以下かつ収縮率は 5%以下に抑えることができた。63: 27: 10: 30_0.300/0.300 および 63: 27: 10: 15_0.350/0.350 のとき、最大圧縮強度 43.06 ± 4.95 MPa、 44.52 ± 3.84 MPa となった。また、最終的に Figure 4-15 のような造形物および焼結体を作製できた。複雑構造としては、0.8 mm の柱構造、1.0~2.0 mm の孔構造を造形でき、焼結後も歪まずに元の形状を維持できた。

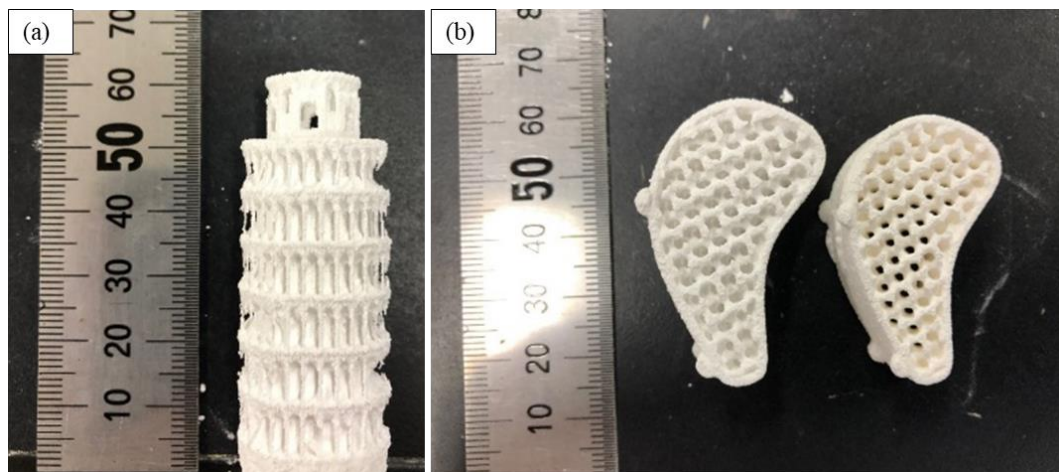


Figure 4-15 63: 27: 10: 10_0.300/0.300 の造形物と焼結体; (a) ピサの斜塔（造形物）、(b) 人工骨スペーサー（左: 造形物、右: 焼結体）

4-3-4 造形物の機械的性質の異方性

第2章の石膏や第3章の ρ -アルミナと同様に造形物には機械的性質の異方性があることを明らかにした。EVA を添加した造形物には明確な亀裂進展を伴う破壊モードは観察されなかったが、焼成しても機械的性質の異方性は保たれ、 x 方向造形物が最も圧縮強度が高かった。Table 4-3 に造形方向を変えた各焼結体の寸法と圧縮強度をまとめた。Figure 4-16 に各方向に作製した 63: 27: 10: $x_{\text{core/shell}}$ ($x = 5, 10, 15$, $\text{core/shell} = 0.300/0.300$) の各焼結体のかさ密度と圧縮強度を示す。EVA 添加量やバインダー体積分率によらず、焼結体には機械的性質の異方性があった。しかし、Figure 4-6 で述べたように、EVA を添加したアルミナ造形物は塑性変形を示し、第2章で議論したような破壊モードは見られなかった。Figure 4-17 に 各方向に作製した 63: 27: 10: 5_ 0.300/0.300 の各焼結体の応力ひずみ曲線を示す。 x 方向焼結体は軸方向に亀裂進展して瞬時に破壊した。一方で y, z 方向焼結体はランダムな方向に数回の応力解放を経て破壊した。

Table 4-3 各方向に作製した各焼結体の寸法と圧縮強度

EVA Binder	Direction	Hight (mm)	Δh (mm)	Diameter (mm)	Bulk density (g/cm ³)	σ_{comp} (MPa)
x = 5 0.300/0.300	x	10.07 ± 0.06	0.07 ± 0.06	4.94 ± 0.02	1.21 ± 0.02	9.44 ± 0.12
	y	9.58 ± 0.06	-0.42 ± 0.06	4.97 ± 0.04	1.21 ± 0.02	5.12 ± 0.26
	z	9.58 ± 0.14	-0.42 ± 0.14	4.95 ± 0.02	1.22 ± 0.02	4.71 ± 0.59
x = 5 0.350/0.350	x	10.20 ± 0.05	0.20 ± 0.05	5.17 ± 0.04	1.32 ± 0.03	19.55 ± 2.13
	y	9.80 ± 0.05	-0.20 ± 0.05	5.28 ± 0.04	1.34 ± 0.02	10.90 ± 0.85
	z	10.03 ± 0.15	0.03 ± 0.15	5.16 ± 0.05	1.31 ± 0.01	7.97 ± 0.22
x = 10 0.300/0.300	x	9.60 ± 0.00	-0.40 ± 0.00	4.90 ± 0.06	1.27 ± 0.02	14.33 ± 0.67
	y	9.45 ± 0.05	-0.55 ± 0.05	4.96 ± 0.08	1.35 ± 0.01	7.60 ± 0.76
	z	9.70 ± 0.61	-0.30 ± 0.61	4.72 ± 0.05	1.32 ± 0.03	6.76 ± 0.72
x = 15 0.300/0.300	x	9.49 ± 0.08	-0.51 ± 0.08	4.80 ± 0.03	1.38 ± 0.02	28.40 ± 3.26
	y	9.34 ± 0.09	-0.66 ± 0.09	4.84 ± 0.01	1.43 ± 0.03	19.76 ± 1.96
	z	9.72 ± 0.01	-0.28 ± 0.01	4.71 ± 0.03	1.42 ± 0.03	19.48 ± 0.84

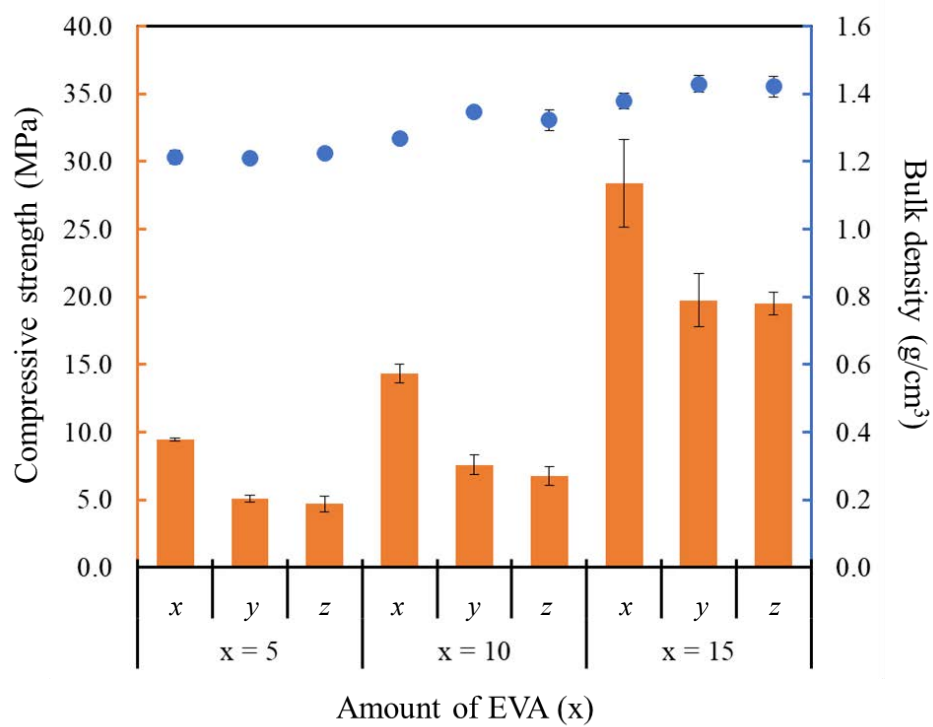


Figure 4-16 各方向に作製した各焼結体の圧縮強度とかさ密度 (63: 27: 10: x_0.300/0.300)

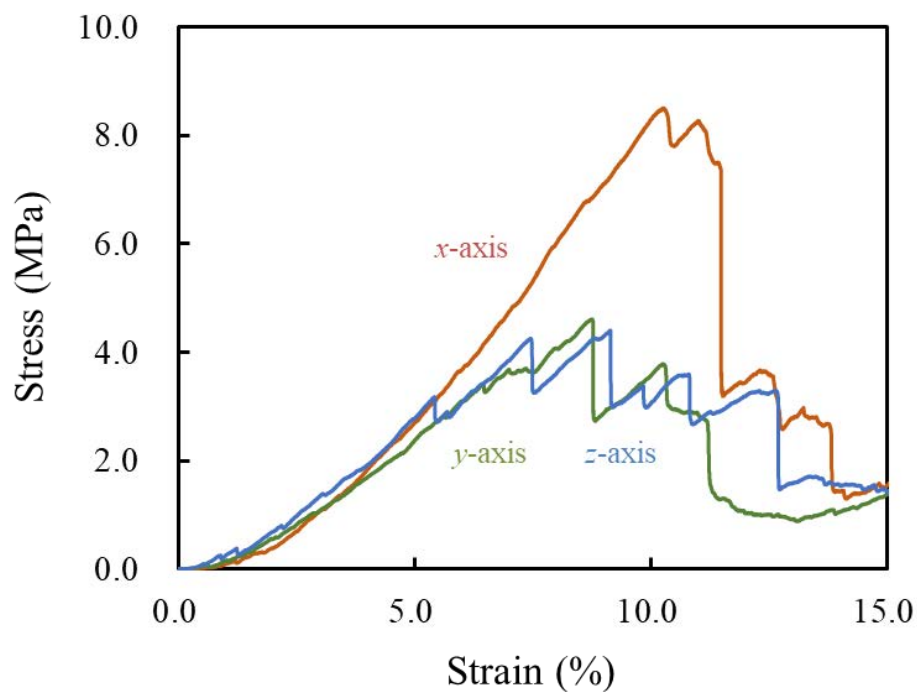


Figure 4-17 各方向に作製した各焼結体の応力ひずみ曲線 (63: 27: 10: 5_0.300/0.300)

Figure 4-18 に水銀圧入法で測定した各方向焼結体（63: 27: 10: 10_0.300/0.300）の細孔分布と累積細孔体積を示す。x, y, z 方向で作製した焼結体の累積細孔体積は、それぞれ 0.4297, 0.4271, 0.4296 mL/g であり、開気孔率としては 54.5, 57.5, 56.8%であった。かさ密度から算出された気孔率はそれぞれ、68.1, 66.1, 66.9%であり、水銀圧入法の結果よりも大きい値を示した。これは、閉気孔や、水銀圧入法では測定できない巨大な孔が存在するためである。造形方向によって気孔率および細孔分布はほとんど変化しなかったことから、異なる方向に作製した焼結体の機械的性質の異方性は、かさ密度および気孔率だけに相関するのではないと考えられる。

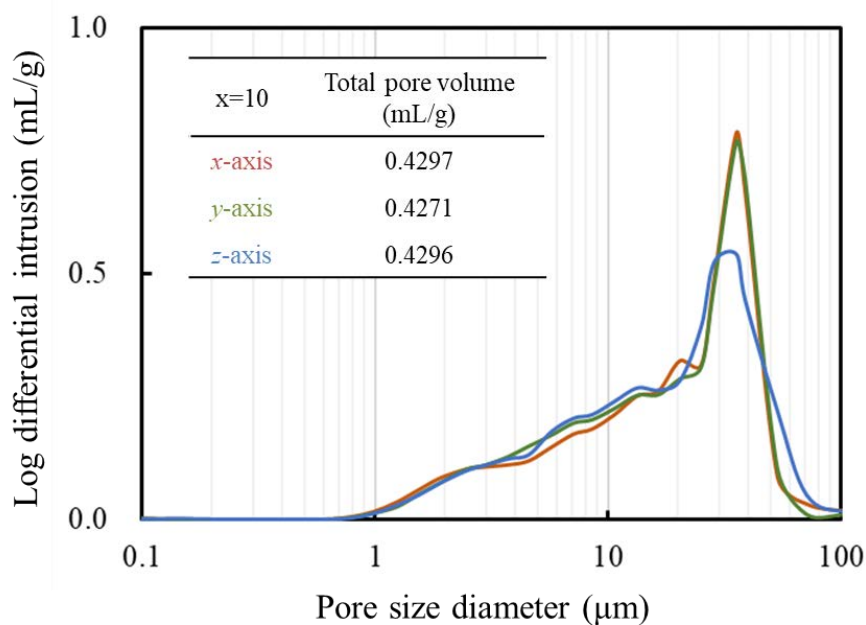


Figure 4-18 各方向に作製した各焼結体の細孔分布と累積細孔体積（63: 27: 10: 10_0.300/0.300）

Figure 4-19 に各方向に作製した 63: 27: 10: x_0.300/0.300（x = 5, 10, 15）の焼結体の気孔率と圧縮強度の関係を示す。気孔率にはかさ密度から算出された値を用いた。同一方向に作製した焼結体では、一般的なセラミックスと同様に気孔率と圧縮強度に負の相関が見られた。

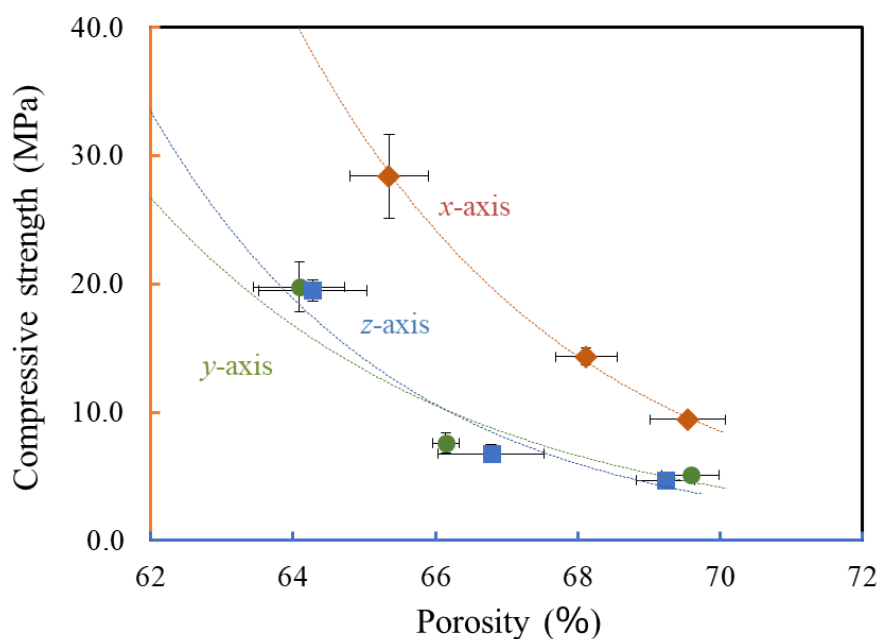


Figure 4-19 各方向に作製した各焼結体の気孔率と圧縮強度の関係 (63: 27: 10: x_0.300/0.300、x = 5, 10, 15)

一般的に脆性材料の破壊モデルには Griffith の式 (式(4-5)) が適用される。Griffith の式では、長さ $2a$ の亀裂をもつヤング率 E の平板が引張応力 σ を受ける場合の、亀裂進展による表面エネルギー γ の増加と、弾性エネルギーの開放の関係を示している[30]。

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad (4-5)$$

しかし、複雑な形状の細孔を多く含むセラミックスの亀裂半径や表面エネルギーを統計的に解析することは困難であり、多孔質セラミックスの破壊モデルが経験的に提唱されてきた[31–33]。Ryshkewitch と Duckworth らはアルミナとジルコニアの多孔質焼結体を圧縮試験することで、式(4-6)を提案した[34]。ここで、 P は気孔率、 σ_0 は完全緻密体の圧縮強度、 c は定数である。この式では、強度は気孔率に対して指数関数的に低下することを示している。アルミナの σ_0 は約 2900 MPa、 c は物質に依らず約 0.07 となることが知られている。また、実際のセラミックスは気孔率 0~50% の範囲でこの式に従うが、これ以上の気孔率では従わなくなる可能性があることが報告されている[34–36]。

$$\sigma = \sigma_0 e^{-cP} \quad (4-6)$$

Balshin らは、金属とセラミックスの多孔体について引張試験することで、式(4-7)を提案

した[37]。ここで、 P は気孔率、 σ_0 は完全緻密体の圧縮強度、 n は定数であり、 $1 - P$ は材料の相対密度である。この式では、強度は相対密度に対して累乗関数的に増加することを示している。

$$\sigma = \sigma_0(1 - P)^n \quad (4-7)$$

Hasselman らは、異なる気孔率をもつ耐火物の圧縮強度から式(4-8)を提案した[38]。ここで、 P は気孔率、 σ_0 は完全緻密体の圧縮強度、 b は定数である。この式では、強度は気孔率に対して線形関数的に低下することを示している。

$$\sigma = \sigma_0(1 - bP) \quad (4-8)$$

Schiller らは、石膏の基礎的研究から式(4-9)を提案した[39]。ここで、 P は気孔率、 P_0 は圧縮強度 $\sigma = 0$ となる気孔率、 k は定数である。この式では、強度は気孔率に対して対数関数的に低下することを示している。

$$\sigma = k \ln \frac{P_0}{P} \quad (4-9)$$

Figure 4-19 に示した各焼結体の気孔率と圧縮強度の関係を、式(4-6)～(4-9)の経験式に対して、最小二乗法を用いてフィッティングした。Table 4-4 に焼結体の気孔率と圧縮強度の関係に対する各式の決定係数 R^2 を示す。その結果、Ryshkewitch の式（式(4-6)）と Balshin の式（式(4-7)）が最もよく一致することが示された。Figure 4-19 には、Ryshkewitch の式でフィッティングした曲線を示した。

Table 4-4 焼結体の気孔率と圧縮強度の関係に対する各式の決定係数 R^2

	Ryshkewitch	Balshin	Hasselman	Schiller
x-axis	0.9981	0.9973	0.9919	0.9933
y-axis	0.8624	0.8699	0.7623	0.7715
z-axis	0.9289	0.9343	0.8561	0.8636

Figure 4-20 に xy 平面の 15° 毎に異なる方向に作製した 63: 27: 10: 0_0.300/0.300 の各焼結体のかさ密度と圧縮強度を示し、Figure 4-21 にはそれらの気孔率と圧縮強度の関係を示す。気孔率にはかさ密度から算出された値を用いた。各方向に作製した α -アルミナ焼結体の圧縮強度は Figure 2-7 の石膏と類似した傾向を示した。Table 4-5 に Figure 4-21 で示した気孔率と圧縮強度の関係に対する各式の決定係数 R^2 を示す。 R^2 値は全ての式で 0.1 未満であり、異なる方向に作製された焼結体の圧縮強度は、かさ密度および気孔率に相関しなかった。以上から、バインダージェット法で作製したアルミナ焼結体の機械的性質の異方性を議論するためには、三次元的な微構造の解析が必要であると考えた。

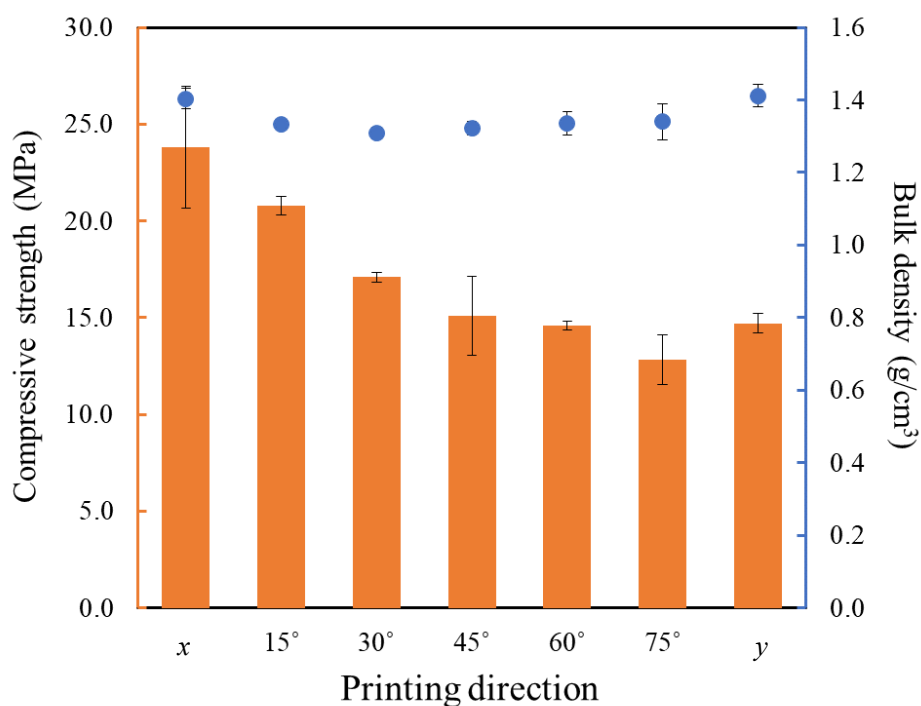


Figure 4-20 xy 平面の各方向に作製した各焼結体の圧縮強度とかさ密度 (63: 27: 10: 10_0.300/0.300)

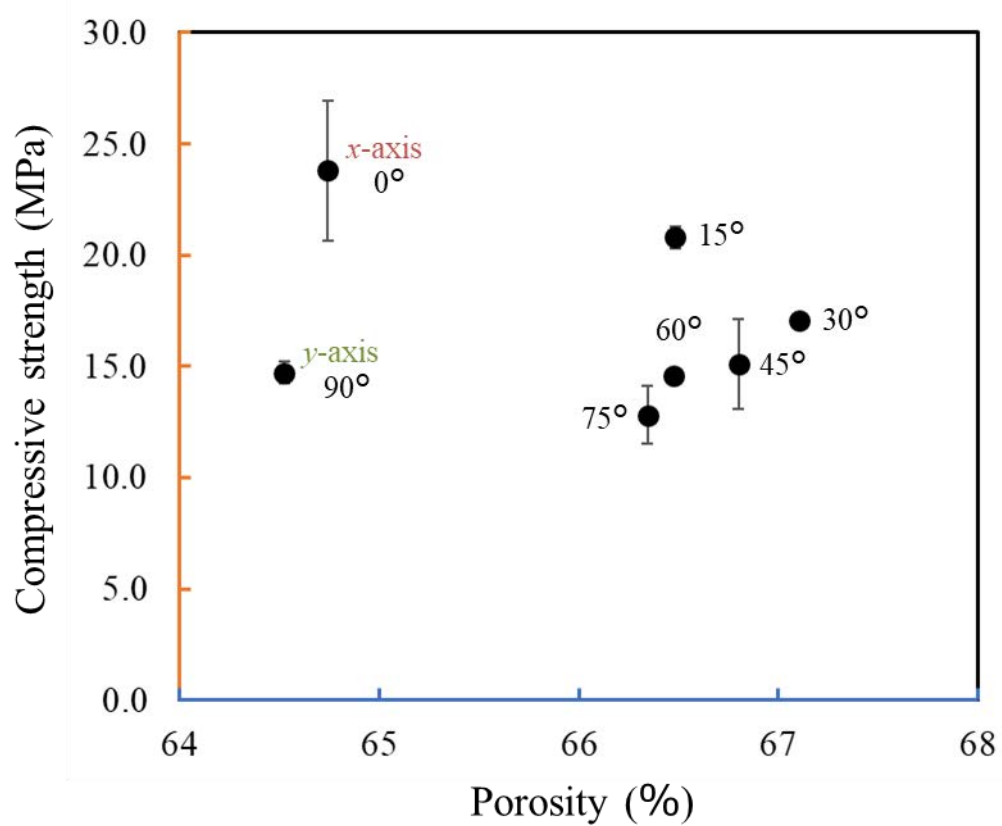


Figure 4-21 xy 平面の各方向に作製した各焼結体の気孔率と圧縮強度の関係 (63: 27: 10: 10_0.300/0.300)

Table 4-5 xy 平面の各方向に作製した各焼結体の気孔率と圧縮強度の関係に対する各式の決定係数 R^2

	Ryshkewitch	Balshin	Hasselman	Schiller
xy -plane	0.0729	0.0731	0.0939	0.0940

4-3-5 気孔構造と機械的性質の異方性の関係

上述した通り、異なる方向で造形した焼結体の圧縮強度は、気孔率と圧縮強度の関係を示す経験式では説明できなかった。そこで、気孔率以外のパラメータを式に導入することを考え、気孔の形態を調査した。

Figure 4-22 に各方向に作製した 63: 27: 10: 10_0.300/0.300 の焼結体のコンピュータ断層撮影画像を示す。これらは各方向で作製した焼結体に対して、造形時の座標軸に垂直になるように撮影した。画像における白色が密度の高いアルミナ部分、暗灰色が密度の低い気孔部分である。x 方向焼結体は軸方向に配向した気孔が観察され、y, z 方向焼結体は径方向に配向した気孔が観察された。また、Figure 4-22 (a'-c') に示すように、球形の気孔が観察された。気孔径は 20~50 μm であり、これは EVA が焼失した際に生じた細孔であると考えられる。

さらに気孔形態を定量分析するために、Figure 4-22 の CT 像を二値化処理した。アルミナ部分を緑に、気孔部分を赤にし、試料の軸方向を横になるように回転した CT 像を Figure 4-23 に示す。この画像のアルミナ部分面積 S_{solid} と気孔部分面積 S_{pore} から、式(4-10)によって気孔率を計算した。

$$P_{\text{CT}} = \frac{S_{\text{pore}}}{S_{\text{solid}} + S_{\text{pore}}} \quad (4-10)$$

かさ密度、水銀圧入法で測定した累積細孔体積、二値化された CT 像から算出された気孔率を Table 4-6 にまとめた。水銀圧入法の結果 (Figure 4-18) における細孔径 20 μm 以上の累積細孔体積は、CT の結果における気孔率 30.9% に相当した。また、CT の分解能が 7 μm であったため、7~20 μm 以下の気孔はアルミナ部分として処理されたと考えられる。CT では水銀圧入法では測定できない細孔径 200 μm 以上の気孔も観察されていることから、気孔率を一概に比較することはできない。Griffith の式 (式(4-5)) より、一般的に脆性材料ではより大きな気孔が強度を支配することが知られている。このため、以降では 7~20 μm 以下の気孔を無視した、二値化された CT 像の結果を元に議論を展開する。

二値化された CT 像で観察された気孔はランダムな形状であった。解析に際して、Figure 4-24 のように面積 S_i の気孔 p_i をそれぞれ楕円近似した。ここで、楕円の長径 d_1 、短径 d_2 、円柱状試料の軸方向 (圧縮試験の方向) と長径とのなす角 ω (配向角; $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$) を定義し、気孔のアスペクト比 R ($0 < R \leq 1$) を式(4-11)で定義した。解析には、円柱状試料の中心付近の CT 像を無作為に 3 枚選び、個数 n と面積 S を積算した。

$$\text{Aspect ratio, } R = \frac{d_2 \cos \omega}{d_1 \cos \omega} = \frac{d_2}{d_1} \quad (4-11)$$

Table 4-6 各方向に作製した焼結体の気孔率

	Bulk density			Total pore volume (mL/g)	Porosity (%)		
	(g/cm ³)				Bulk density	Total pore volume	CT scan
<i>x</i> -axis	1.27	±	0.02	0.4297	68.1	54.5	35.5
<i>y</i> -axis	1.35	±	0.01	0.4271	66.1	57.5	30.7
<i>z</i> -axis	1.32	±	0.03	0.4296	66.8	56.8	26.4

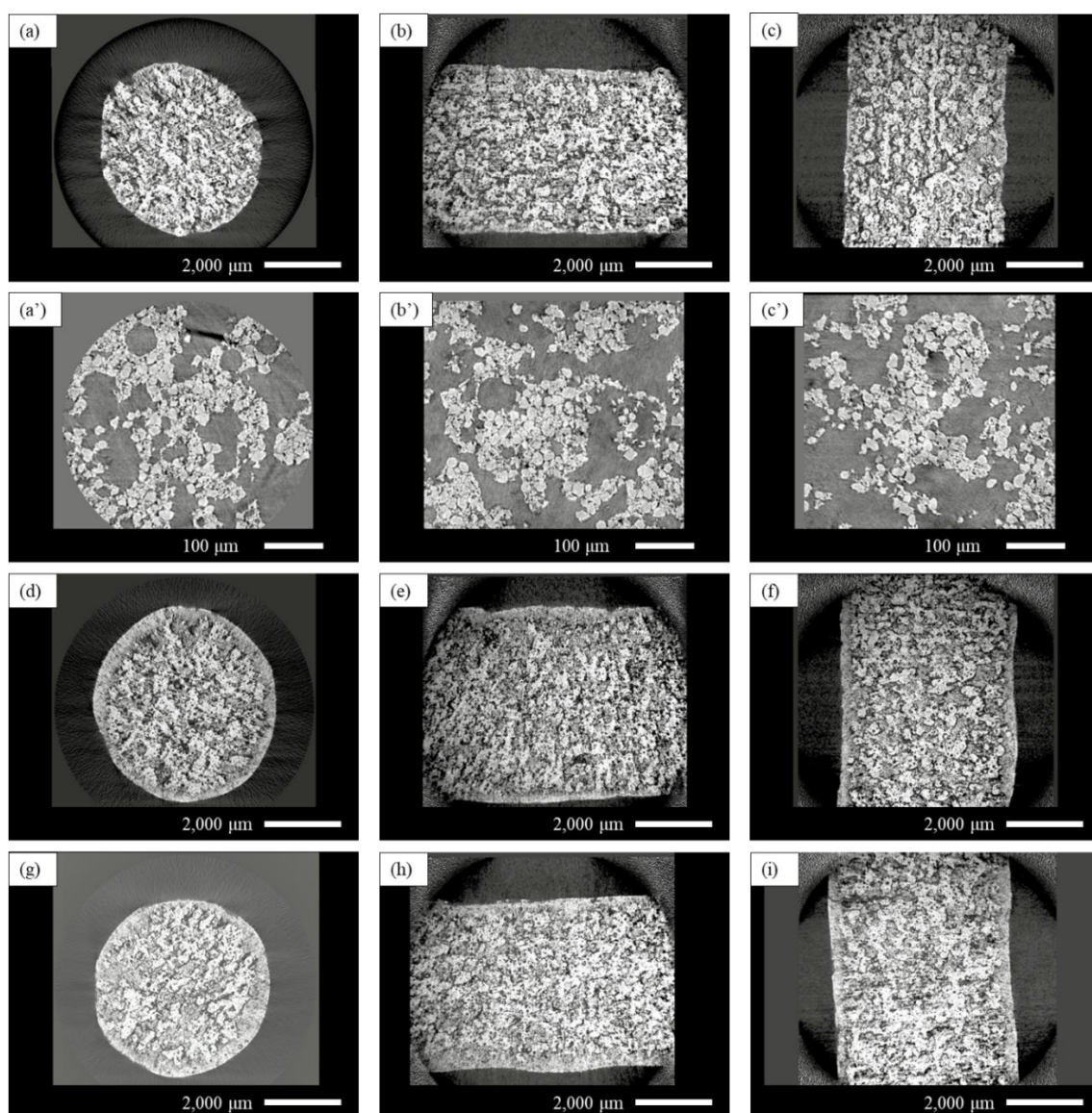


Figure 4-22 各方向に作製した各焼結体のコンピュータ断層撮影像; x 方向焼結体の(a, a') yz 断面、(b, b') xy 断面、(c, c') xz 断面、 y 方向焼結体の(d) xz 断面、(e) xy 断面、(f) yz 断面、 z 方向焼結体の(g) xy 断面、(h) yz 断面、(i) xz 断面

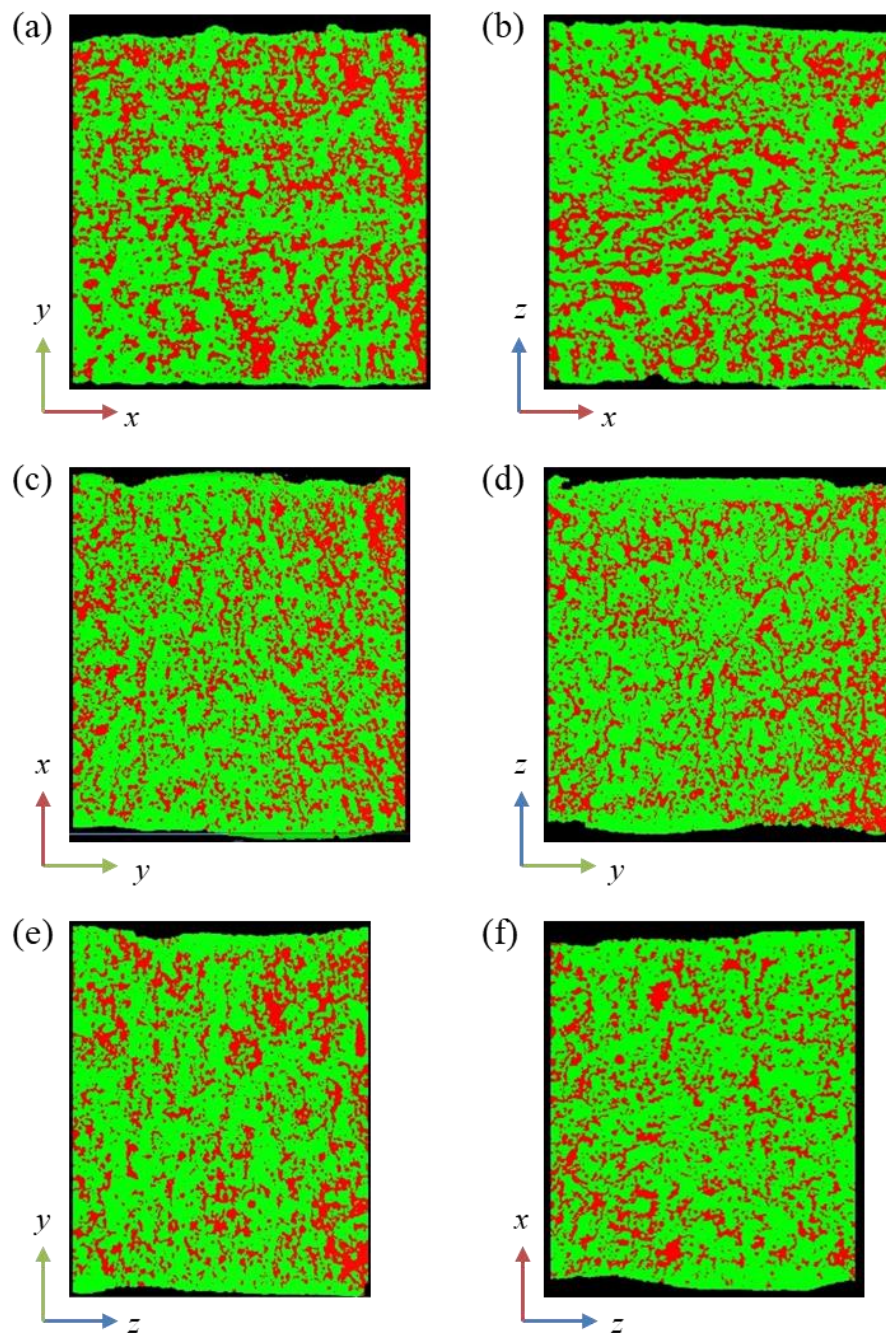


Figure 4-23 各方向に作製した各焼結体の二値化されたコンピュータ断層撮影像（緑: アルミナ, 赤: 気孔）; x 方向焼結体の(a) xy 断面、(b) xz 断面、 y 方向焼結体の(c) yx 断面、(d) yz 断面、 z 方向焼結体の(e) zy 断面、(f) zx 断面

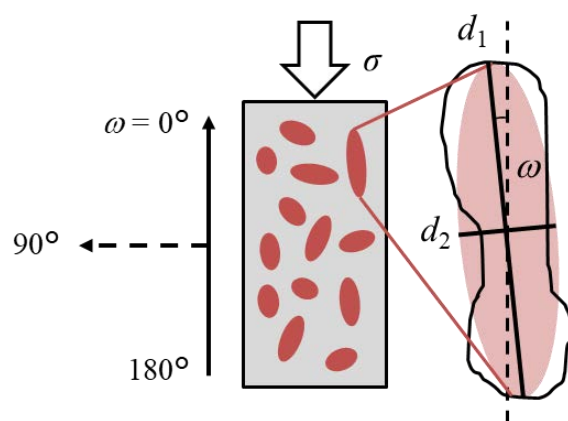


Figure 4-24 気孔の楕円近似

各方向に作製した焼結体の気孔について議論しやすくするために、配向角 ω は、Table 4-7のように階級幅15°で階級分けした。

Table 4-7 配向角の階級

ω	Angle (degree)
0	$0.0 \leq \omega < 7.5$
15	$7.5 \leq \omega < 22.5$
30	$22.5 \leq \omega < 37.5$
45	$37.5 \leq \omega < 52.5$
60	$52.5 \leq \omega < 67.5$
75	$67.5 \leq \omega < 82.5$
90	$82.5 \leq \omega < 97.5$
105	$97.5 \leq \omega < 112.5$
120	$112.5 \leq \omega < 127.5$
135	$127.5 \leq \omega < 142.5$
150	$142.5 \leq \omega < 157.5$
165	$157.5 \leq \omega < 172.5$
180	$172.5 \leq \omega \leq 180.0$

Figure 4-25 に各方向に作製した各焼結体の各断面における気孔の配向角 ($0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$) に対する個数分布と面積分布を示す。配向角が $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$ の範囲で、気孔分布は 90° を境界にしてほぼ対称であった。このため、気孔の配向角を $0^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$ (階級分け: $0^\circ = 0^\circ + 180^\circ$, $15^\circ = 15^\circ + 165^\circ$, $30^\circ = 30^\circ + 150^\circ$, $45^\circ = 45^\circ + 135^\circ$, $60^\circ = 60^\circ + 120^\circ$, $75^\circ = 75^\circ + 105^\circ$, $90^\circ = 90^\circ$) に再定義した。

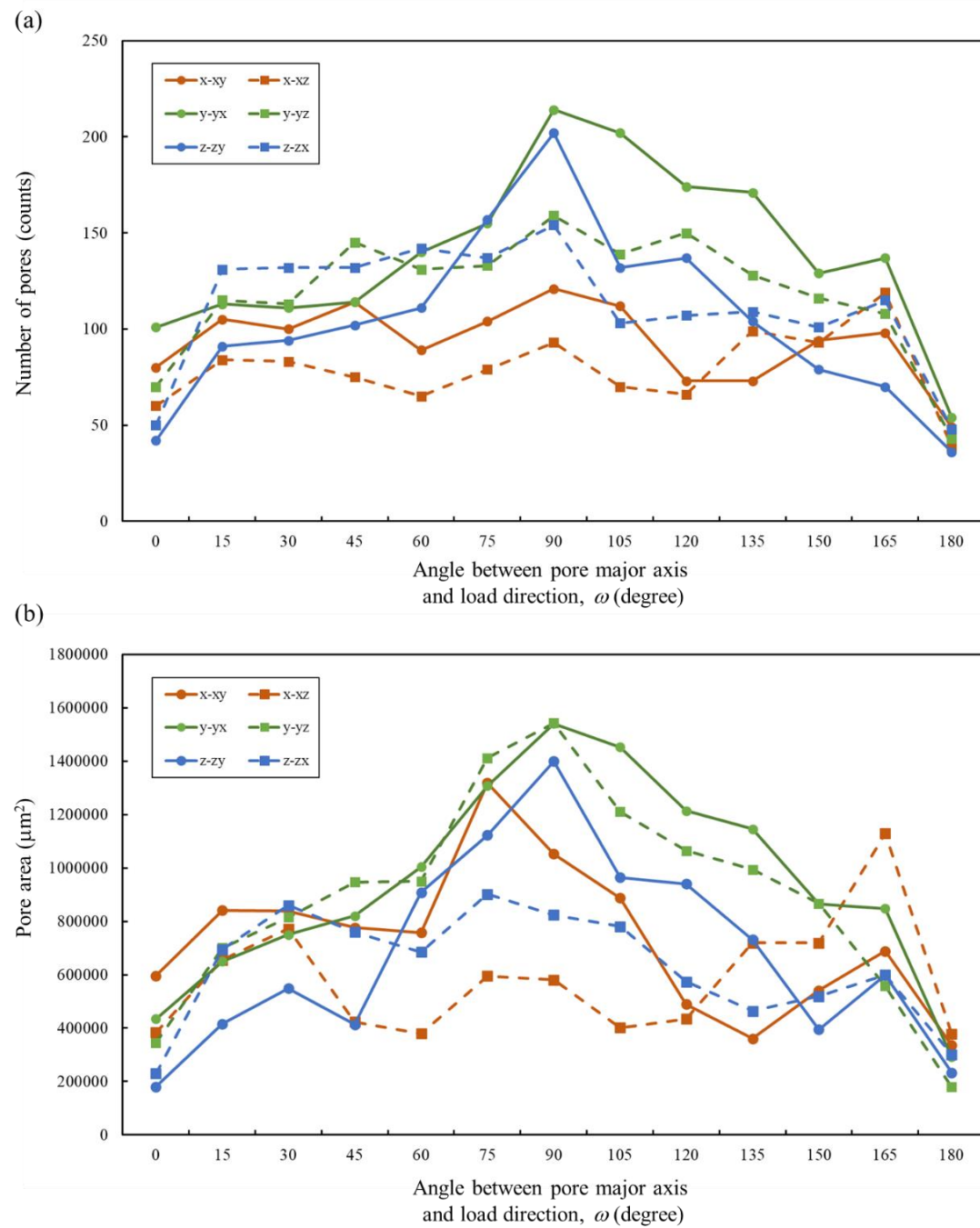


Figure 4-25 各方向に作製した各焼結体の各断面における気孔の配向角-(a) 個数分布、(b) 面積分布 (配向角; $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$)

式(4-12)に示すように、任意の気孔面積 S は長径 d_1 の 2 乗とアスペクト比 R に比例する。この関係から、総気孔面積 S_{Total} は、式(4-12')のように長径 d_1 の 2 乗とアスペクト比 R から計算できる。また、これらの平均値 $\overline{d_{1,i}d_{2,i}} (= \overline{d_{1,i}^2 R_i})$ を考えると、総気孔面積 S_{Total} は総気孔数 n_{Total} によって表せる。

$$S = \pi \frac{d_1}{2} \frac{d_2}{2} = \frac{\pi}{4} d_1^2 R \quad (4-12)$$

$$\begin{aligned} S_{\text{Total}} &= \sum_i S_i = \frac{\pi}{4} \sum_i d_{1,i} d_{2,i} = \frac{\pi}{4} \sum_i d_{1,i}^2 R_i \\ &= \frac{\pi}{4} (\overline{d_{1,i} d_{2,i}}) \sum_i n_i = \frac{\pi}{4} (\overline{d_{1,i}^2 R_i}) \sum_i n_i = \frac{\pi}{4} (\overline{d_1^2 R}) n_{\text{Total}} \end{aligned} \quad (4-12')$$

総気孔数と総気孔面積を算出し、Figure 4-26 に再定義した配向角 ($0^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$) に対する、個数割合分布 (式(4-13)) と面積割合分布 (式(4-14)) を示す。ここで、 ω_n は配向角 ω の任意の階級である。

$$\text{Frequency} = \sum_{\omega=\omega_n} n_{\omega} / \sum_{\omega=0}^{90} n_{\omega} = \sum_{\omega=\omega_n} n_{\omega} / n_{\text{Total}} \quad (4-13)$$

$$\text{Pore area ratio} = \sum_{\omega=\omega_n} S_{\omega} / \sum_{\omega=0}^{90} S_{\omega} = \sum_{\omega=\omega_n} S_{\omega} / S_{\text{Total}} \quad (4-14)$$

個数割合分布 (式(4-13)) と面積割合分布 (式(4-14)) の関係は式(4-12')によって、式(4-15)のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \sum_{\omega=\omega_n} S_{\omega} / S_{\text{Total}} &= \frac{\pi}{4} (\overline{d_{1,\omega_n}^2 R_{\omega_n}}) \sum_{\omega=\omega_n} n_{\omega} / \frac{\pi}{4} (\overline{d_1^2 R}) n_{\text{Total}} \\ &= \frac{\overline{d_{1,\omega_n}^2 R_{\omega_n}}}{\overline{d_1^2 R}} \sum_{\omega=\omega_n} n_{\omega} / n_{\text{Total}} \end{aligned} \quad (4-15)$$

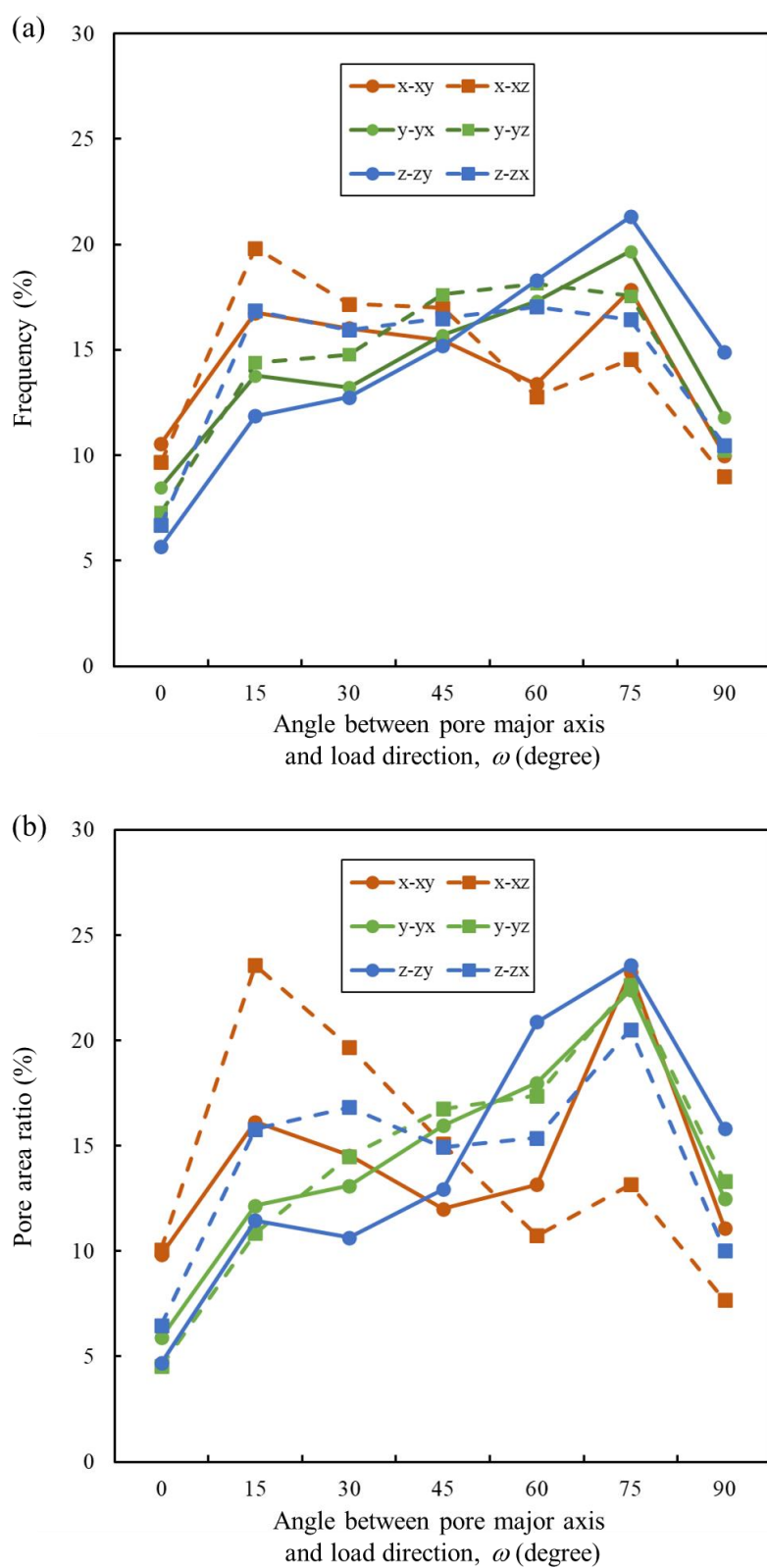


Figure 4-26 各方向に作製した各焼結体の各断面における気孔の配向角- (a) 個数割合分布、
(b) 面積割合分布 (配向角; $0^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$)

ここで、 $0^\circ \leq \omega \leq 30^\circ$ の気孔を軸配向気孔、 $60^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$ の気孔を径配向気孔とし、式(4-16)で軸配向気孔と径配向気孔の面積比 $S_{\text{Axial}} / S_{\text{Radial}}$ を計算した。Figure 4-27 に x 方向焼結体の xy 断面、 xz 断面、 y 方向焼結体の yx 断面、 yz 断面、 z 方向焼結体の zy 断面、 zx 断面における $S_{\text{Axial}} / S_{\text{Radial}}$ と各焼結体に対する平均値を示す。軸配向気孔と径配向気孔の面積比 $S_{\text{Axial}} / S_{\text{Radial}}$ が 1 以上で軸配向気孔が支配的、1 以下で径配向気孔が支配的であることを示している。最も圧縮強度の強い x 方向焼結体のみが軸配向気孔が支配的であり、 y, z 方向焼結体は径配向気孔が支配的であった。このことから、アルミナ焼結体の機械的性質の異方性は内部の配向気孔構造に由来していることが示唆された。これは Figure 4-17 に示した各方向焼結体の応力ひずみ曲線からも支持される。軸配向気孔とその周囲の壁構造は荷重方向と平行であり、応力に対して強い抵抗を示し、応力解放は瞬時に起こる。一方で、径配向気孔とその周囲の壁構造は荷重方向と垂直であり、応力開放は段階的に起こる。気孔の配向方向やアスペクト比が脆性材料の強度に与える影響は定性的に報告されているものの、式(4-6)～(4-9)の経験式から配向気孔構造の気孔率と圧縮強度の関係式に展開した例はない。そこで、画像解析から得られた配向気孔構造の各パラメータから、定量的に圧縮強度との関係を表すことができるかを検討した。

$$\frac{\text{Axial pore area}}{\text{Radial pore area}} = \frac{S_{\text{Axial}}}{S_{\text{Radial}}} = \frac{\sum_{\omega=0}^{30} S_{\omega}}{\sum_{\omega=60}^{90} S_{\omega}} \quad (4-16)$$

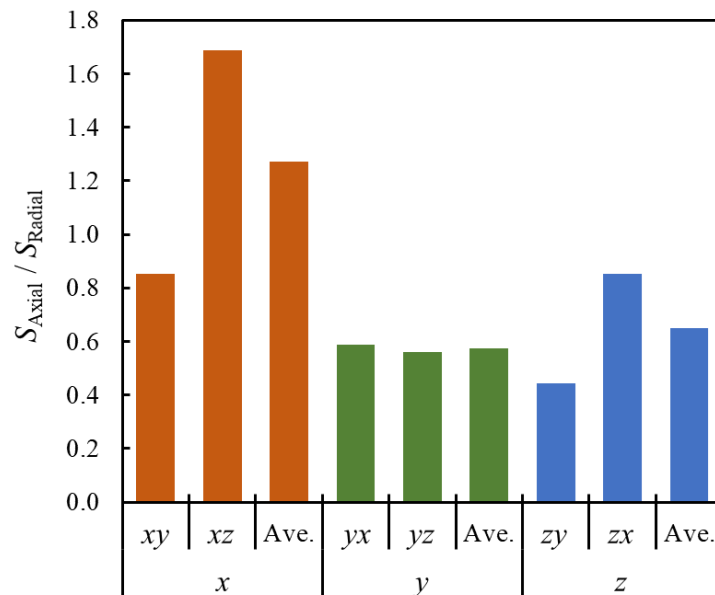


Figure 4-27 各方向に作製した各焼結体の各断面における軸配向気孔と径配向気孔の面積比

Table 4-7 で配向角 ω を階級分けしたことと同様に、Table 4-8 のようにアスペクト比 R は階級幅0.2、長径 d_1 は階級幅 100 μm で階級分けした。

Table 4-8 アスペクト比と長径の階級

R	Aspect ratio	d_1	Length of pore major axis (μm)
0.2	$0.0 < R \leq 0.2$	100	$0.0 < d_1 \leq 100.0$
0.4	$0.2 < R \leq 0.4$	200	$100.0 < d_1 \leq 200.0$
0.6	$0.4 < R \leq 0.6$	300	$200.0 < d_1 \leq 300.0$
0.8	$0.6 < R \leq 0.8$	400	$300.0 < d_1 \leq 400.0$
1.0	$0.8 < R \leq 1.0$	500	$400.0 < d_1 \leq 500.0$
		600	$500.0 < d_1 \leq 600.0$
		700	$600.0 < d_1 \leq 700.0$
		>700	$700.0 < d_1$

Figure 4-28 に各方向に作製した各焼結体の気孔のアスペクト比 ($0 < R \leq 1$) に対する個数分布と面積分布を示す。また、軸配向気孔を実線、径配向気孔を破線としてそれぞれ示した。焼結体内部にはアスペクト比 0.2~0.6 の気孔が多く存在しており、アスペクト比の分布は造形方向に依存していなかった。また、Figure 4-29 に y 方向に作製した焼結体の yx 断面における気孔のアスペクト比 ($0 < R \leq 1$) と配向角 ($0^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$)、長径 ($0 < d_1$) に対する個数分布と面積分布を示す。

個数分布 (Figure 4-29 (a, c)) と面積分布 (Figure 4-29 (b, d)) の関係は式(4-16')のように表すことができる。任意の階級における個数分布に対して、面積の平均値 $\pi/4 \cdot \overline{d_{1,i}^2 R_i}$ は定数的に定まるため、個数分布と面積分布は気孔のパラメータを考える上で同様に議論することができる。

$$\sum_i S_i = \frac{\pi}{4} (\overline{d_{1,i}^2 R_i}) \sum_i n_i \quad (4-16')$$

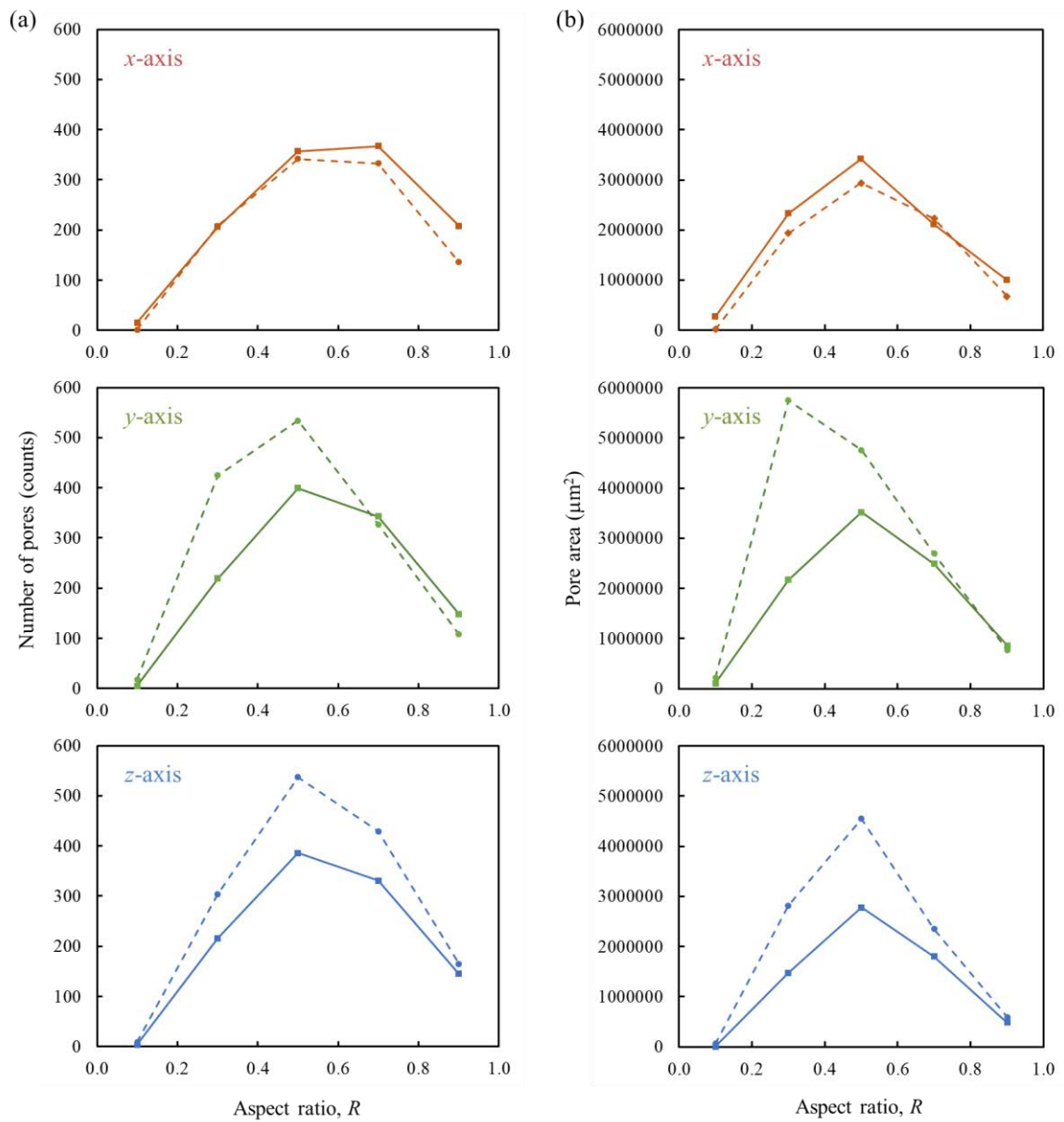


Figure 4-28 各方向に作製した各焼結体の気孔のアスペクト比- (a) 個数割合分布、(b) 面積割合分布 (実線: 軸配向、破線: 径配向)

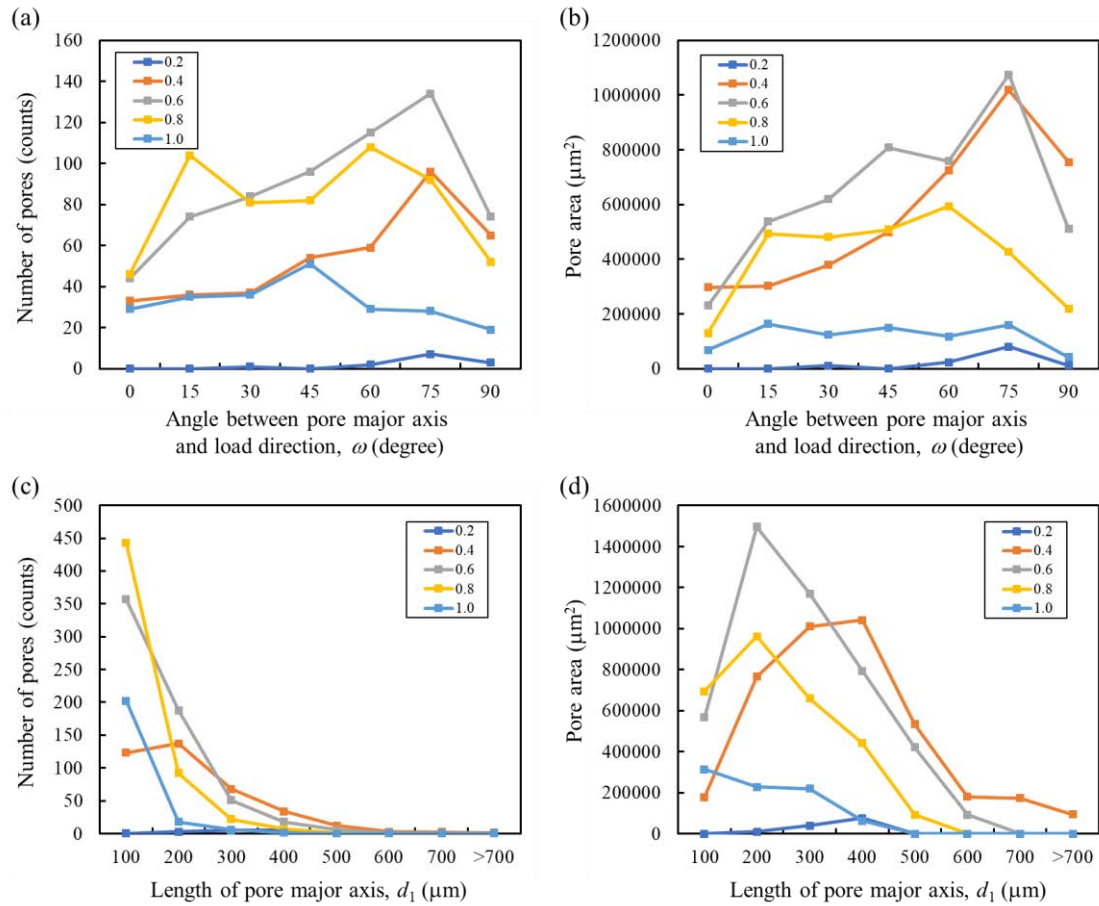


Figure 4-29 y 方向に作製した焼結体の yx 断面における気孔の各アスペクト比に対する (a) 配向角-個数分布、(b) 配向角-面積分布、(c) 長径-個数分布、(d) 長径-面積分布 (配向角; $0^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$)

Figure 4-21 に示した xy 平面の各方向に作製した各焼結体の気孔率と圧縮強度の関係から議論を展開するために、 xy 断面における配向気孔構造を解析した。 y 方向に作製した焼結体の yx 断面の CT 像を 15° 毎に回転させることで、各焼結体の CT 像とした。Figure 4-30 に xy 平面の各方向に作製した各焼結体の気孔の配向角-面積割合分布を示す。 x 方向焼結体 (0°) は軸配向気孔が支配的であり、 y 方向焼結体 (90°) に傾くにつれて、径配向気孔が支配的になった。この分布を基に、Ryshkewich の式 (式(4-6)) を拡張した式(4-17)を提案した。ここで、定数 c を含んだ拡張定数 C_ω (式(4-17')) を定義し、 $C_\omega P$ を $\omega_n \leq \omega \leq 90^\circ$ の配向気孔率 ($0^\circ \leq \omega_n \leq 90^\circ$) とした。この式は、径配向気孔が破壊に寄与する気孔であると仮定して、配向気孔率と圧縮強度の関係を示している。また、定数 c , C_ω は気孔の各パラメータに依存した形状因子であると考えられる。Figure 4-31 に xy 平面の各方向に作製した各焼結体の $\omega_n \leq \omega \leq 90^\circ$ の配向気孔率 ($0^\circ \leq \omega_n \leq 90^\circ$) と圧縮強度の関係を示す。前述したとおり、全気孔を考慮する (Total; $\omega_n = 0^\circ$) と気孔率と圧縮強度の関係は Ryshkewich の式 (式(4-6)) に従わなかったが、気孔率を配向気孔率に拡張することで $\omega_n \geq 15^\circ$ で式(4-17)に従った。Table 4-9 に式(4-

17)における ω_n に対する定数 σ_0 , C_ω と決定係数 R^2 を示す。 $30^\circ \leq \omega_n \leq 60^\circ$ で気孔率と圧縮強度の関係は式(4-17)に最もよく一致した。このことから、軸配向気孔は破壊にほとんど寄与せず、径配向気孔が破壊を支配していることが示唆された。

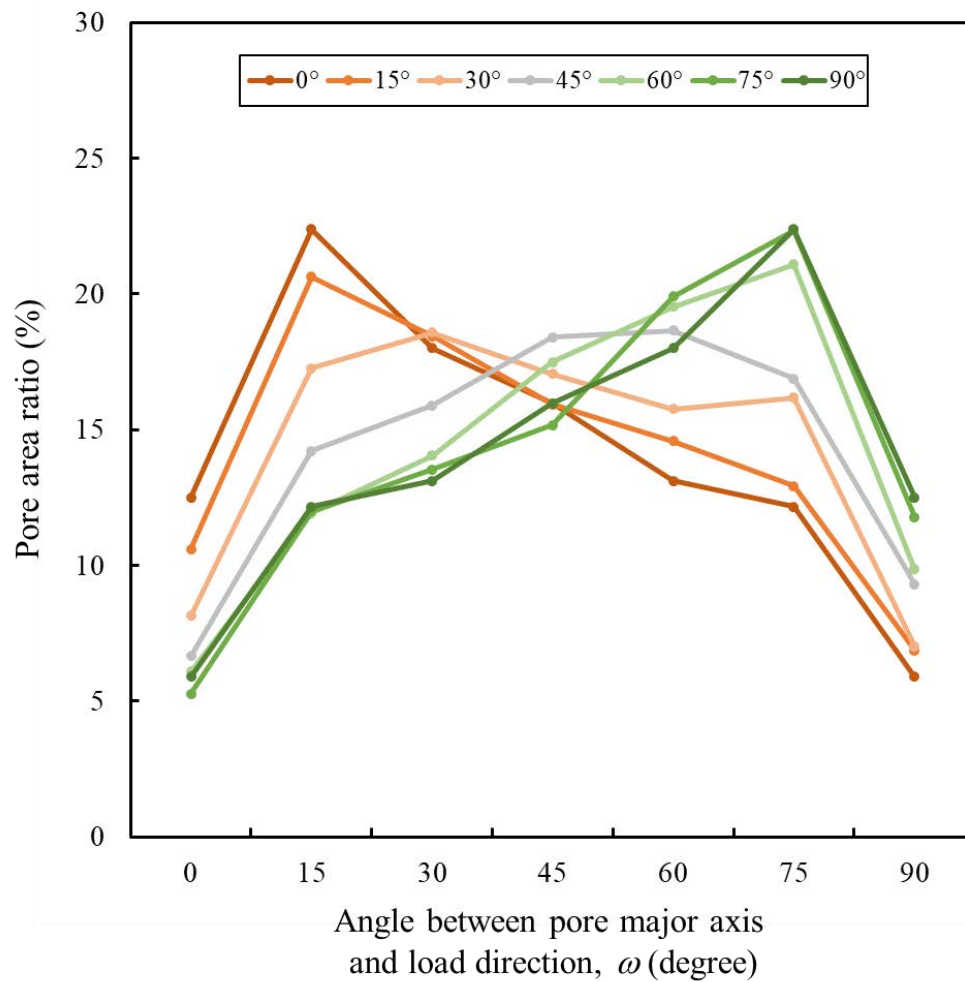


Figure 4-30 xy 平面の各方向に作製した各焼結体の気孔の配向角-面積割合分布 (配向角; $0^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$)

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-C_\omega P) = \sigma_0 \exp\left(-cP \sum_{\omega=\omega_n}^{90} \frac{S_\omega}{S_{\text{Total}}}\right) \quad (4-17)$$

$$C_\omega = c \sum_{\omega=\omega_n}^{90} \frac{S_\omega}{S_{\text{Total}}} \quad (4-17')$$

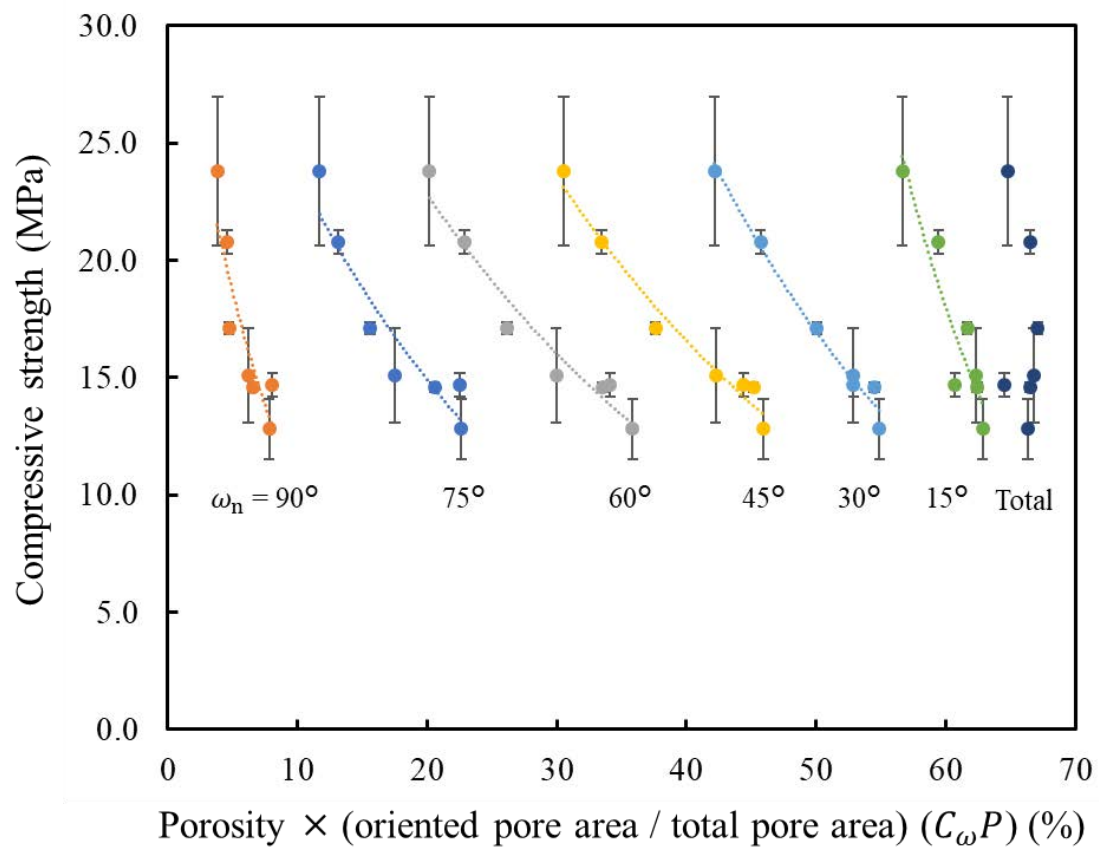


Figure 4-31 xy 平面の各方向に作製した各焼結体の配向気孔率と圧縮強度の関係

Table 4-9 式(4-17)における ω_n に対する定数 σ_0 , C_ω と決定係数 R^2

ω_n (degree)	σ_0 (MPa)	C_ω	R^2
90	33.96	0.12	0.81
75	37.92	0.05	0.88
60	46.25	0.04	0.94
45	67.68	0.04	0.96
30	161.1	0.05	0.98
15	4395	0.09	0.84

式(4-17)では配向角 ω_n 未満の気孔を無視し、各気孔に対する形状因子 c を一定にした。気孔を含まないアルミナ緻密体の圧縮強度（定数） σ_0 は約 2900 MPa とは一致せず、形状因子 C_ω は Ryshkewitch らが述べた $c \approx 0.07$ から外れた値を示した。これは全気孔、気孔の形態を考慮していないため必然であるといえる。しかし、 σ_0 は物質固有の値であり、アルミナであれば約 2900 MPa であることが式の妥当性を担保する上で必須である。そこで、式(4-17)を更に拡張し、面積 S_i の気孔 p_i に対して形状因子 c_i 、 C_i を定義し、式(4-18)を提案した。形状因子 C_i は Ryshkewitch の式（式(4-6)）における定数 c と対応しており、個々の気孔に対する形状因子 c_i とその面積的な寄与率 S_i / S_{Total} を合算したものである。式(4-12)によって気孔の長径 d_1 の2乗は面積 S_i に含まれているため、形状因子 c_i は気孔のパラメータであるアスペクト比 R と配向角 ω に依存する定数であると考えられる。ここで、アスペクト比 R と配向角 ω の気孔 $p_{R, \omega}$ に対して面積 $S_{R, \omega}$ と形状因子 $c_{R, \omega}$ を再定義し、式(4-18)を式(4-18')に変形した。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-C_i P) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{P}{S_{\text{Total}}} \sum_i c_i S_i\right) \quad (4-18)$$

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \exp\left(-\frac{P}{S_{\text{Total}}} \sum_{\omega} \sum_R c_{R, \omega} S_{R, \omega}\right) \\ &= \sigma_0 \exp\left(-\frac{P}{S_{\text{Total}}} \begin{pmatrix} c_{0.2, 0^\circ} S_{0.2, 0^\circ} & \cdots & +c_{1.0, 0^\circ} S_{1.0, 0^\circ} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ +c_{0.2, 90^\circ} S_{0.2, 90^\circ} & \cdots & +c_{1.0, 90^\circ} S_{1.0, 90^\circ} \end{pmatrix}\right) \end{aligned} \quad (4-18')$$

xy 平面の各方向に作製した各焼結体の圧縮強度 σ と気孔面積 $S_{R, \omega}$ から、 $\sigma_0 = 2900$ MPa として形状因子 $c_{R, \omega}$ を推定した。推定には、xy 平面の各方向に作製した各焼結体の気孔のアスペクト比、配向角-面積分布 $S_{R, \omega}$ （補遺 Table 4-13～Table 4-19）を用いた。行列として与えられた気孔面積分布 $S_{R, \omega}$ と、形状因子 $c_{R, \omega}$ と各定数を式(4-18')に代入することで圧縮強度 $\sigma_{\text{calculated}}$ を算出した。形状因子 $c_{R, \omega}$ を変数行列として、計算値 $\sigma_{\text{calculated}}$ と実験値 σ の残差平方和が最小になるように最小二乗法で局所最適解を探索した。Figure 4-32 と Table 4-10 に xy 平面の各方向に作製した各焼結体の形状因子 $c_{R, \omega}$ を示す。形状因子 $c_{R, \omega}$ は径配向気孔（ $60^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$ ）でアスペクト比が低い（ $0 < R \leq 0.6$ ）ほど大きい値をとる傾向があった。これは径配向気孔でアスペクト比が低いほど強度低下に寄与する気孔であることを表している。また、Figure 4-33 に形状因子 $c_{R, \omega}$ と面積分布 $S_{R, \omega}$ から計算された xy 平面の各方向に作製した各焼結体の形状因子 C_i を示す。形状因子 C_i は気孔構造（Figure 4-29 (b), Figure 4-30）が類似している 0° と 15° 、 75° と 90° はほぼ同じ値をとり、Ryshkewitch らが述べた $c \approx 0.07$ と近い値を示した。形状因子 C_i は CT で観察された全気孔について考慮しているため、上述した形状因子 C_ω よりも先行研究と合致することが示された[34–36]。ここで得られた形状因子 C_i と気孔率を式(4-14)に代入することで、Figure 4-34 に示すとおり、計算値 $\sigma_{\text{calculated}}$ は実験値 σ （Figure 4-21）と一致した。Ryshkewitch の式（式(4-6)）が表す曲線と比較したところ、形状因子 C_i （Figure 4-33）によって気孔率と圧縮強度の関係がシフトしていることが確認でき

た。

形状因子 $c_{R, \omega}$ は自由度 35 の行列であり、拘束条件は 8 であるので、形状因子 $c_{R, \omega}$ は一意に定まることはない。一方で、形状因子をアスペクト比を考慮しない c_{ω} として自由度 7 の行列で再計算した場合や、初期条件を変えて形状因子 $c_{R, \omega}$ を再計算した場合も、この傾向は変化しなかった。つまり、この傾向は異方性のある気孔の性質として定性的に解釈できる。以上から、形状因子 C_i は気孔構造に依存する定数として、脆性材料の破壊しやすさを表現していることが示唆された。また、この形状因子 C_i は個々の気孔に対する形状因子 c_i ($c_{R, \omega}$) とその面積的な寄与率 S_i / S_{Total} から計算されることを提案した。

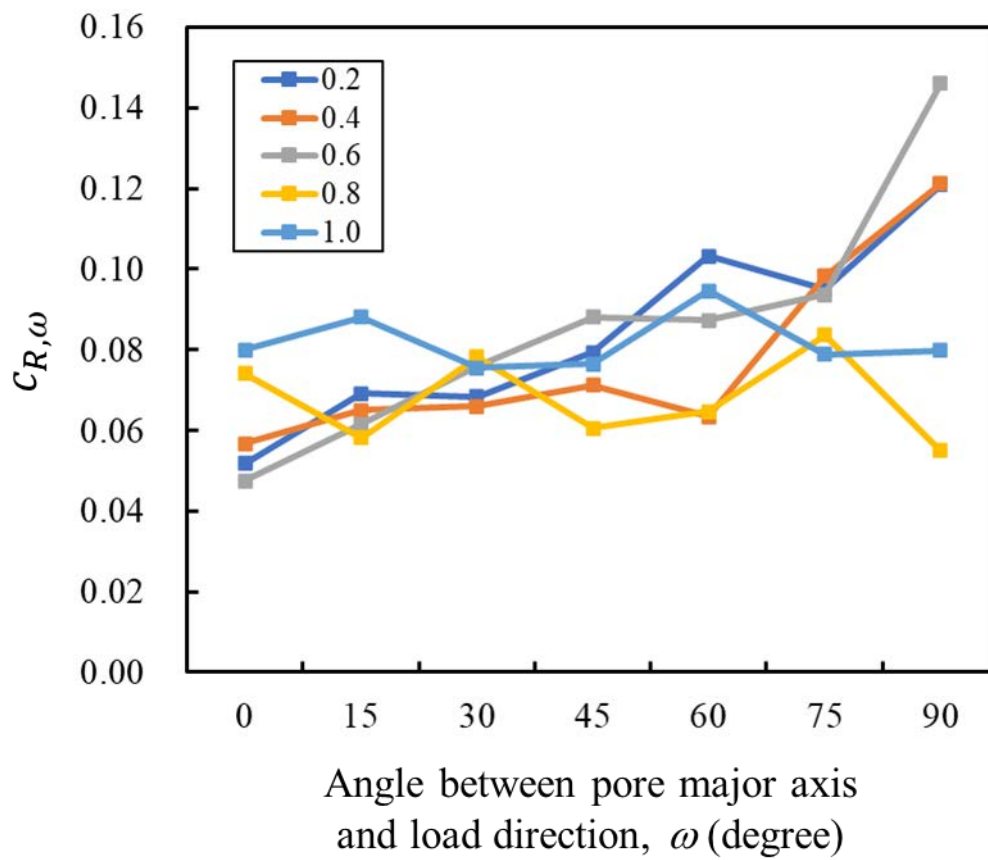


Figure 4-32 式(4-18')における焼結体の気孔に対する形状因子 $C_{R, \omega}$

Table 4-10 式(4-18')における焼結体の気孔に対する形状因子 $C_{R, \omega}$

$C_{R, \omega}$		Angle between pore major axis and load direction, ω (degree)						
		0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Aspect ratio, R	0.2	0.052	0.069	0.068	0.079	0.103	0.095	0.121
	0.4	0.057	0.065	0.066	0.071	0.063	0.098	0.121
	0.6	0.048	0.062	0.076	0.088	0.087	0.094	0.146
	0.8	0.074	0.058	0.078	0.061	0.065	0.084	0.055
	1.0	0.080	0.088	0.075	0.076	0.095	0.079	0.080
Average		0.062	0.068	0.073	0.075	0.083	0.090	0.105

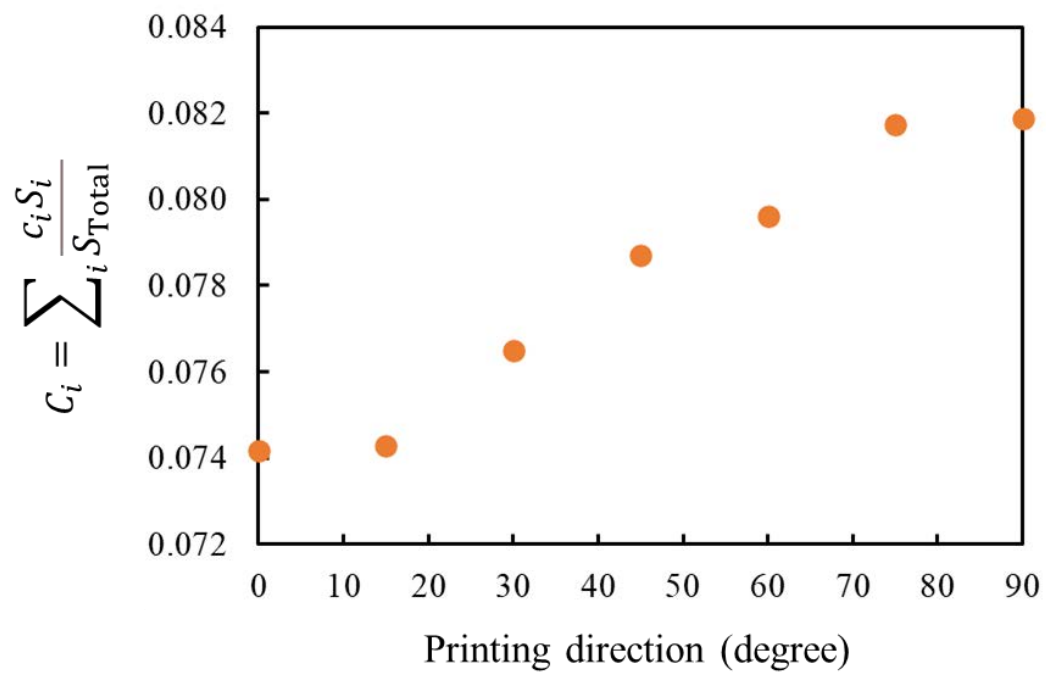


Figure 4-33 式(4-18)における xy 平面の各方向に作製した各焼結体の形状因子 C_i

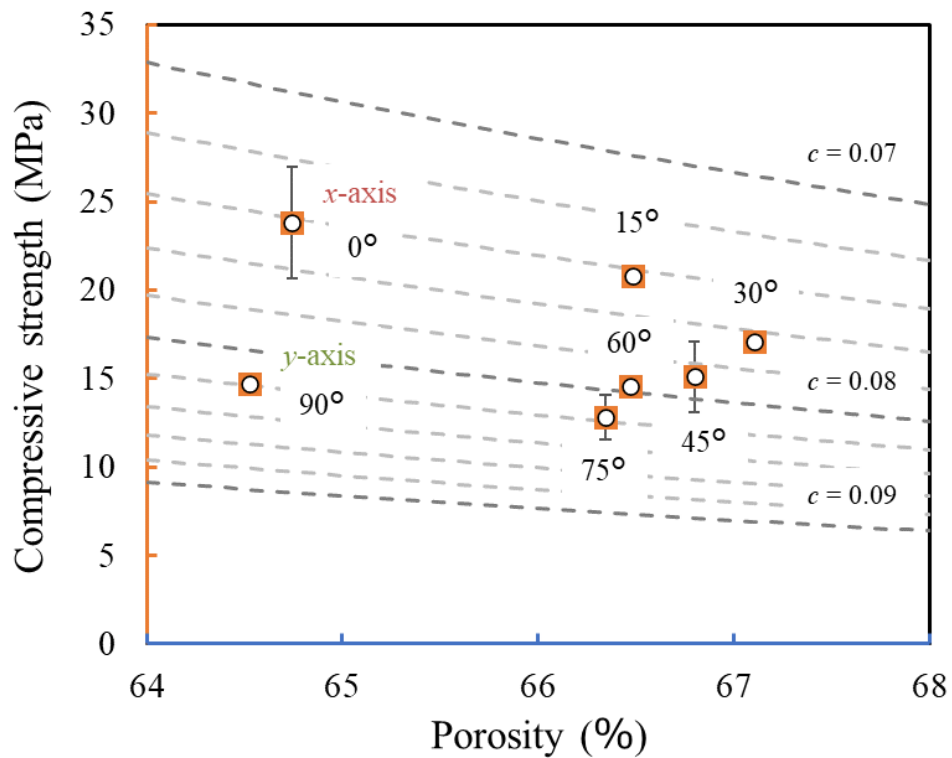


Figure 4-34 計算値 $\sigma_{calculated}$ と Figure 4-21 との一致 (○: 実験値 σ 、■: 計算値 $\sigma_{calculated}$ 、点線: 定数 $c = 0.07 \sim 0.09$ とした Ryshkewitch の式が表す曲線)

面積分布 $S_{R, \omega}$ を用いた式(4-18')は、個数分布 $n_{R, \omega}$ を用いた式(4-18'')に変形できる。式(4-15')の議論と同様に、形状因子 $c'_{R, \omega}$ は $c_{R, \omega}$ と各定数を乗算した数値として表せる。

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \\
 &= \sigma_0 \exp \left(- \frac{P}{\frac{\pi}{4} (\overline{d_1^2 R}) n_{\text{Total}}} \left(\begin{array}{ccc} \frac{\pi}{4} \cdot 0.2 \cdot c_{0.2, 0^\circ} \cdot \overline{d_{1, 0.2, 0^\circ}^2} \cdot n_{0.2, 0^\circ} & \cdots & + \frac{\pi}{4} \cdot 1.0 \cdot c_{1.0, 0^\circ} \cdot \overline{d_{1, 1.0, 0^\circ}^2} \cdot n_{1.0, 0^\circ} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\pi}{4} \cdot 0.2 \cdot c_{0.2, 90^\circ} \cdot \overline{d_{1, 0.2, 90^\circ}^2} \cdot n_{0.2, 90^\circ} & \cdots & + \frac{\pi}{4} \cdot 1.0 \cdot c_{1.0, 90^\circ} \cdot \overline{d_{1, 1.0, 90^\circ}^2} \cdot n_{1.0, 90^\circ} \end{array} \right) \right) \\
 &= \sigma_0 \exp \left(- \frac{P}{n_{\text{Total}}} \left(\begin{array}{ccc} c'_{0.2, 0^\circ} n_{0.2, 0^\circ} & \cdots & + c'_{1.0, 0^\circ} n_{1.0, 0^\circ} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ + c'_{0.2, 90^\circ} n_{0.2, 90^\circ} & \cdots & + c'_{1.0, 90^\circ} n_{1.0, 90^\circ} \end{array} \right) \right) \\
 &= \sigma_0 \exp \left(- \frac{P}{n_{\text{Total}}} \sum_{\omega} \sum_R c'_{R, \omega} n_{R, \omega} \right)
 \end{aligned} \tag{4-18''}$$

形状因子 $c'_{R, \omega}$ は計算的に $c_{R, \omega}$ から算出できるが、実験的に得られた気孔の個数分布から解を探索することもできる。形状因子 $c'_{R, \omega}$ を変数行列として、形状因子 $c_{R, \omega}$ と同様に局所最適解を探索した。Figure 4-35 と Table 4-11 に xy 平面の各方向に作製した各焼結体の形状因子 $c'_{R, \omega}$ を示す。ここで得られた形状因子 $c'_{R, \omega}$ も $c_{R, \omega}$ と同じように、径配向気孔 ($60^\circ \leq \omega \leq 90^\circ$) でアスペクト比が低い ($0 < R \leq 0.6$) ほど大きい値をとる傾向があった。このことから、計算的にも定性的にも、個数分布と面積分布が同様に議論できることが示された。

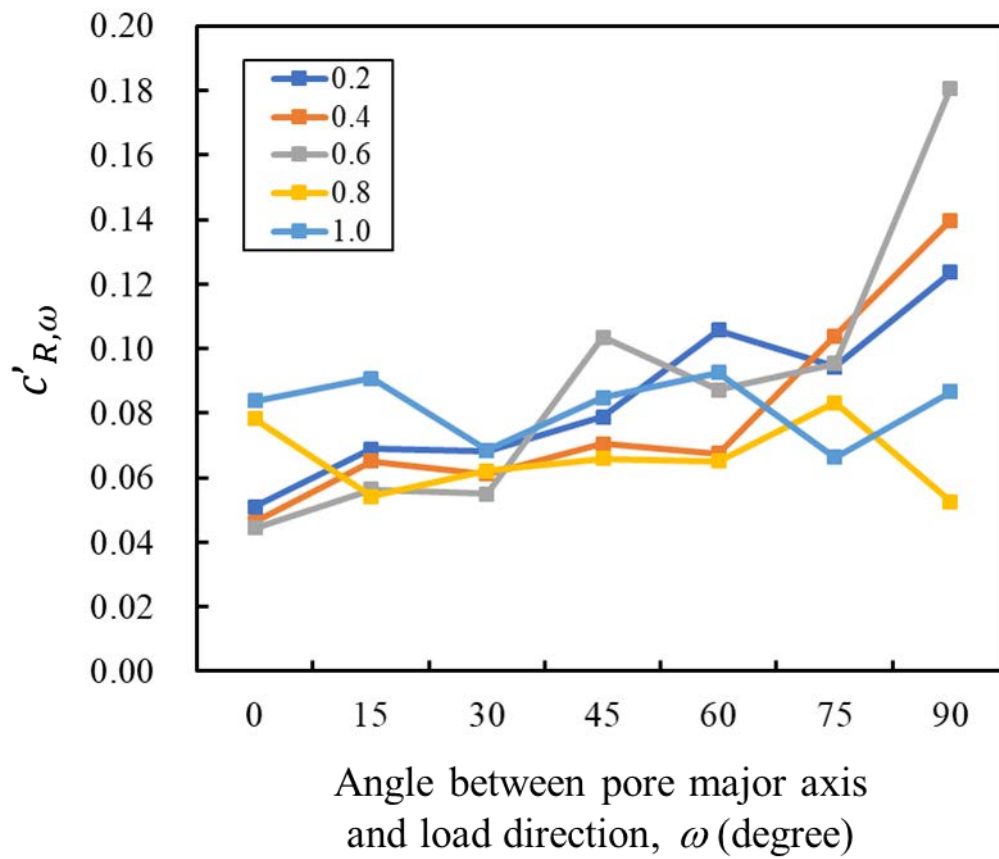


Figure 4-35 式(4-18'')における焼結体の気孔に対する形状因子 $c'_{R, \omega}$

Table 4-11 式(4-18'')における焼結体の気孔に対する形状因子 $c'_{R, \omega}$

$c'_{R, \omega}$		Angle between pore major axis and load direction, ω (degree)						
		0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Aspect ratio, R	0.2	0.051	0.069	0.068	0.079	0.106	0.094	0.124
	0.4	0.046	0.065	0.061	0.071	0.068	0.104	0.140
	0.6	0.044	0.056	0.055	0.103	0.087	0.095	0.181
	0.8	0.078	0.054	0.062	0.066	0.065	0.083	0.053
	1.0	0.084	0.091	0.068	0.085	0.093	0.066	0.087
Average		0.061	0.067	0.063	0.081	0.084	0.089	0.117

以上の議論から、CT の画像解析によって気孔形態やその個数分布、面積分布を検討することで、配向気孔構造の気孔率と圧縮強度の関係を提案できた。ここで得られた形状因子 $c_{R, \omega}$ の値を検討するために、他の異方性多孔質と比較した。Griffiths らは、玄武岩の破壊シミュレーションによって、ある一定の気孔率、アスペクト比、配向角、長径をもつ多孔体の圧縮強度を算出した[40]。その結果、玄武岩は気孔率 10%において、等方的な気孔のとき 134 MPa、アスペクト比 $R = 0.5$ で配向角 $\omega = 0^\circ$ （軸配向気孔）のとき 237 MPa、アスペクト比 $R = 0.5$ で配向角 $\omega = 90^\circ$ （径配向気孔）のとき 102 MPa であったと報告した。式(4-18')と算出された形状因子 $c_{R, \omega}$ を用いて、等方的（ $R = 1.0$ ）な気孔（補遺 Table 4-20）をもつ玄武岩（ $\sigma_0 = 322$ MPa）を計算すると 139.5 MPa であり、Griffiths らの結果とほぼ一致した。また、Figure 4-36 に気孔の配向角と圧縮強度の関係を示す。ここでは、気孔率 10%、アスペクト比 $R = 0.5$ （ $R_n = 0.6$ ）として計算した。配向角を変化させても圧縮強度は Griffiths らの結果とほぼ一致した。このことから、形状因子 $c_{R, \omega}$ は物質に依らず、気孔形態（アスペクト比、配向角）に依存することが示唆された。

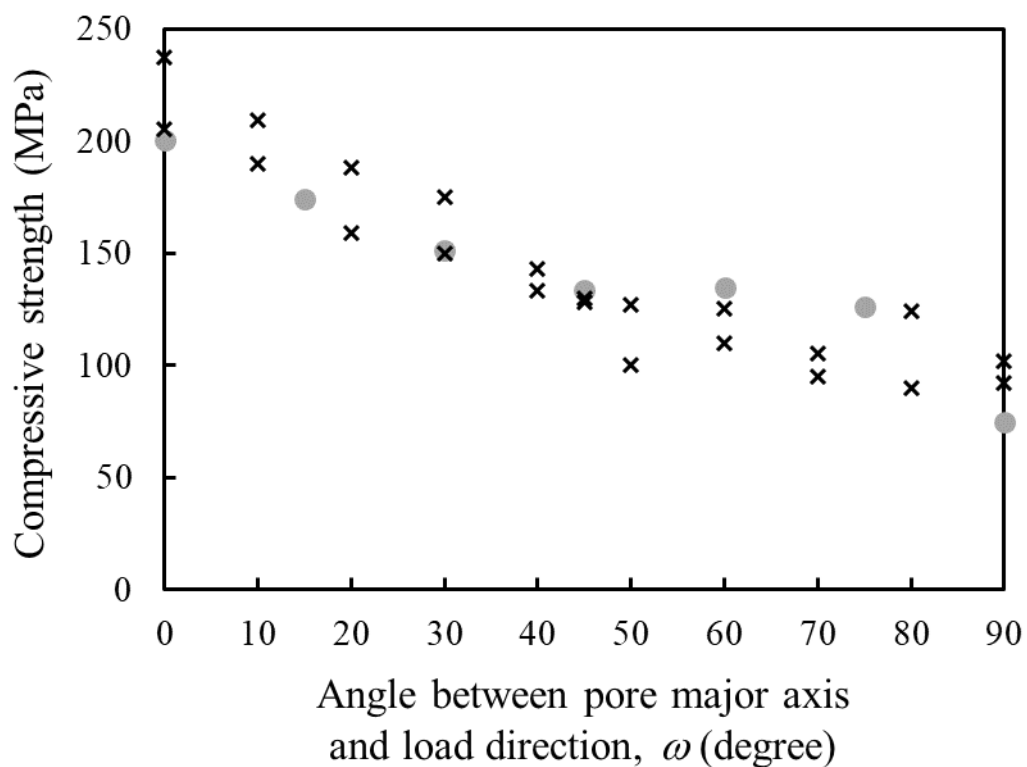


Figure 4-36 気孔の配向角と圧縮強度の関係（×: Griffiths らの結果[40]、○: 算出された形状因子 $c_{R, \omega}$ を用いて計算した結果）

Ryshkewich の式 (式(4-6)) を拡張することで式(4-18)を提案し、あらゆる気孔構造に対して気孔率と圧縮強度の関係式が成り立つことを示した。ここまではアスペクト比や配向角、長径を階級分けして個数分布や面積分布を解析したが、実際の多孔質材料のパラメータは連続した数値をとる。そこで、式(4-18)を式(4-19)へさらに一般化できるのではないかと考えた。ここで、 $f_c(R, \omega)$ はアスペクト比と配向角を変数とした形状因子 c を表す関数、 $g_s(R, \omega)$ はアスペクト比と配向角を変数とした気孔の面積分布 S を表す関数である。

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{P}{S_{\text{Total}}} \iint f_c(R, \omega) \cdot g_s(R, \omega) dR d\omega \right) \quad (4-19)$$

ここで示した、一般化した形状因子 $f_c(R, \omega)$ を決定するためには、対応する圧縮強度と気孔面積分布の多大なデータの蓄積が必要である。また、ここでは CT 像から気孔のパラメータを解析したため、7~20 mm 以下の気孔を無視しており、配向角 ω は平面的に $0 \sim 180^\circ$ とした。実際の多孔質材料では、気孔はあらゆる細孔径（細孔体積）をとり、配向方向も三次元的に解析する必要がある。つまり、この形状因子 $f_c(R, \omega)$ は今後の技術の進歩や、ビッグデータ解析などによって精査される可能性がある。本章で提案された式を基にして、気孔形態と圧縮強度の関係について定量的な議論が可能となる。

4-3-6 造形物および焼結体の機械的性質の異方性

第2～4章を通じて、バインダージェット法で作製したセラミックス造形物および焼結体の機械的性質の異方性を議論してきた。

石膏、 ρ -アルミナ、 α -アルミナの原料に依らず、造形物は機械的性質の異方性を示した。石膏造形物と ρ -アルミナ高圧水蒸気処理物は水和物の析出によって、 ρ -アルミナ造形物と α -アルミナ造形物はEVAによる接着によって粒子同士が結合していた。この粒子間の結合は、Figure 4-37 (a)のようなバインダーの滴下間隔に応じた格子状構造をとることを提案した。格子状構造は破壊モードや圧縮強度に影響し、特に格子状構造によって亀裂進展方向を結晶学的な劈開として解釈できた。これは、バインダーの滴下領域が析出した水和物や粒子-高分子-粒子間のファンデルワールス力によって結合しているのに比べて、滴下領域の外周部分やバインダー非滴下領域は粒子間の結合が弱いためである。つまり、粒子間の結合強度が弱い領域が存在し、応力を加えるとここから破壊現象が生じるということである。

ρ -アルミナ、 α -アルミナは焼成を経ても機械的性質の異方性が保たれていた。焼成によって水和物は脱水し、EVAは消失するため、焼結体は α -アルミナの単相となった。アルミナ粒子は物質拡散とネック成長によって焼結し、緻密化していた。しかし、破壊モードはランダムであり、粒子間の結合強度が弱い領域が存在しないため、造形物における格子状構造による議論を適用できなかった。そこで、焼結体の気孔構造を検討した結果、Figure 4-37 (b)のような配向気孔構造によって圧縮強度が変化することを示した。配向気孔構造をCT像から解析することで、あらゆる気孔構造に対して気孔率と圧縮強度の関係式を提案した。一方で、バインダージェット法で作製した造形物は等方的な気孔を有していることが報告されている[20,41]。このことから、焼成時の物質拡散によって気孔が移動し、アスペクト比の低い気孔が形成されていったことが示唆された。

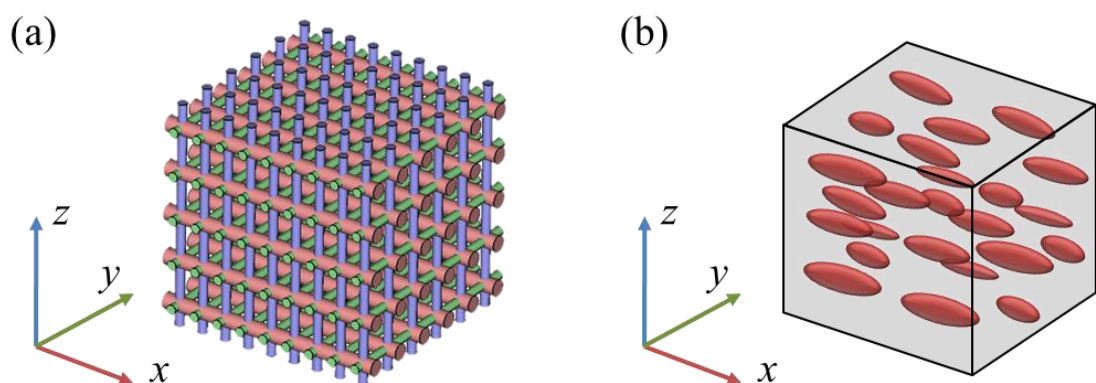


Figure 4-37 バインダージェット法で作製した(a) 造形物の格子状構造と、(b) 焼結体の配向気孔構造

Figure 4-38 に ρ -アルミナ焼結体および処理後焼結体、 α -アルミナ焼結体の気孔率と圧縮強度の関係を示す。また、Table 4-12 に各焼結体の気孔率と圧縮強度の関係に対する提案式 (式 (4-18)、 $\sigma_0=2900$ MPa) の形状因子 C_i と決定係数 R^2 を示す。 ρ -アルミナと α -アルミナの各焼結体はほぼ同様の異方性を示した。一方で、全方向で ρ -アルミナの方が α -アルミナよりも形状因子 C_i が小さくなった。また、機械的性質の異方性を評価するために Figure 4-39 に圧縮強度比を示す。圧縮強度比は 1 に近いほど等方的で、0 に近いほど異方性があることを示している。 ρ -アルミナの方が α -アルミナよりも機械的性質の異方性が強調されていた。これは、内部に存在する気孔の形状因子 $c_{R\omega}$ (Figure 4-32) を考えると、 ρ -アルミナ焼結体には角度による変化率の高いアスペクト比 $R = 0.2 \sim 0.6$ の気孔が多く分布していることが示唆された。つまり、 α -アルミナ焼結体には Figure 4-28 に示すようなアスペクト比の気孔が分布していたが、 ρ -アルミナ焼結体にはよりアスペクト比の低い、刃状の気孔が分布していることが示唆された。

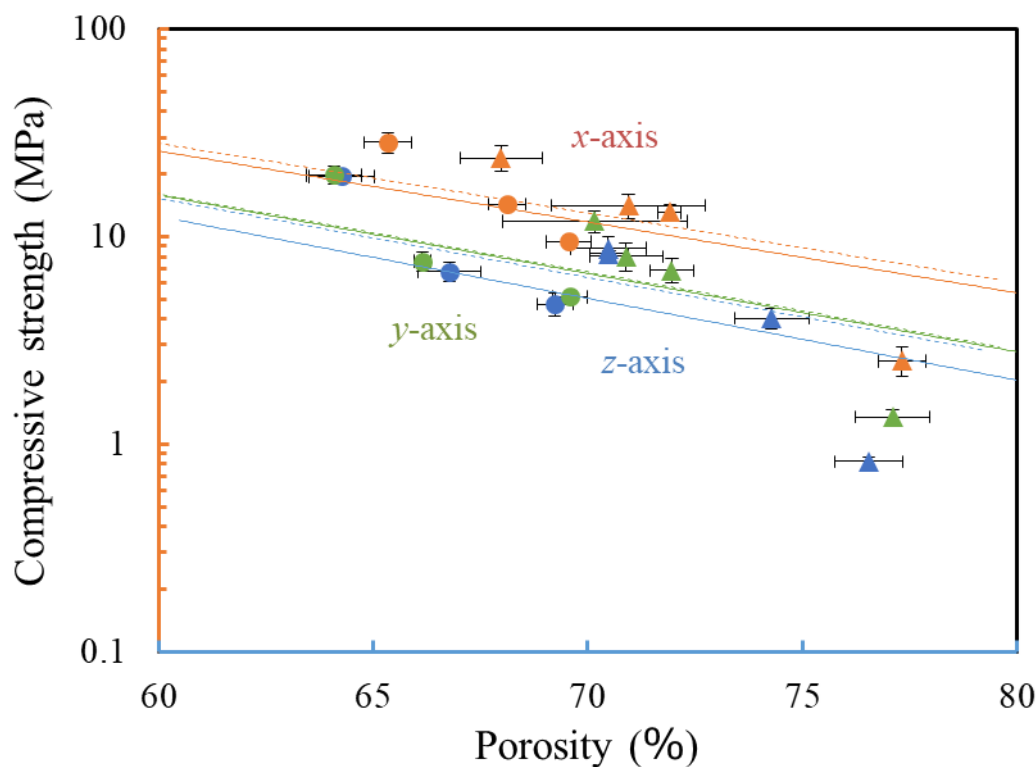


Figure 4-38 バインダージェット法で作製したアルミナ焼結体の気孔率と圧縮強度の関係
(○・実線: α -アルミナ(63: 27: 10: $x_{0.300/0.300}$, $x=5, 10, 15$)、 $\triangle$ ・破線: ρ -アルミナ(72: 08: 20_0.350/0.350_postprocess)、実線と破線は式(4-18)によるフィッティング)

Table 4-12 バインダージェット法で作製したアルミナ焼結体の気孔率と圧縮強度の関係に対する式(4-18)の形状因子 C_i と決定係数 R^2

	ρ -アルミナ		α -アルミナ	
	C_i	R^2	C_i	R^2
x-axis	0.077	0.9981	0.079	0.9713
y-axis	0.087	0.8624	0.087	0.9981
z-axis	0.087	0.9289	0.091	0.9037

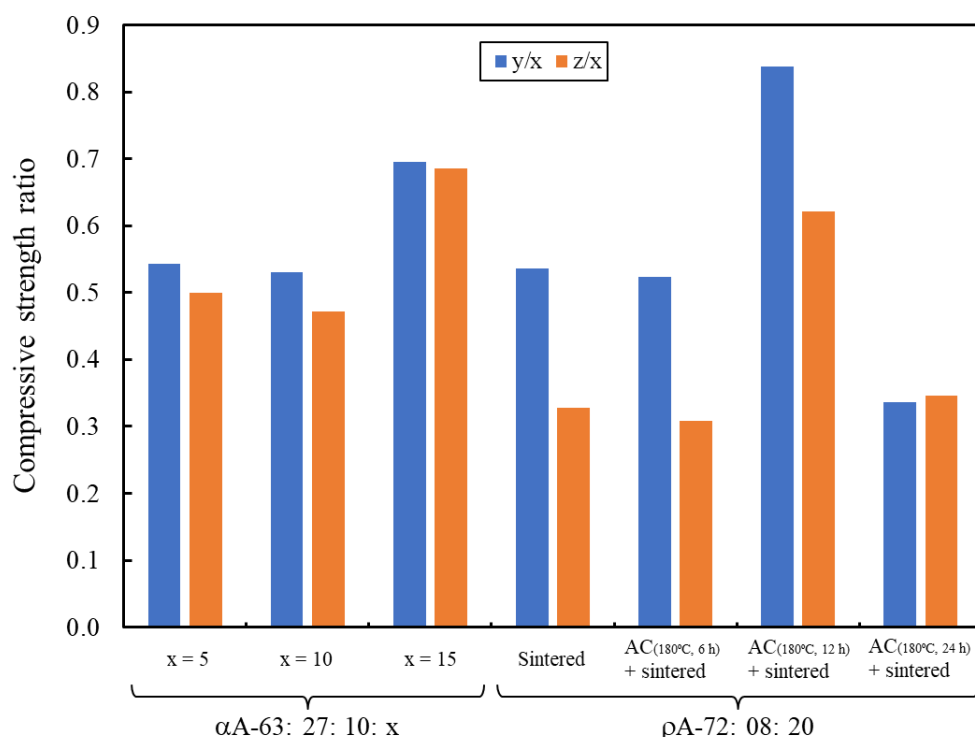


Figure 4-39 バインダージェット法で各方向に作製したアルミナ焼結体の圧縮強度比（青: y 方向焼結体 / x 方向焼結体、オレンジ: z 方向焼結体 / x 方向焼結体）

Huber らは幾何学的なアプローチから、気孔のアスペクト比と圧縮強度比の関係を式(4-20)のように示した[42]。ここで、アスペクト比 R は長径 d_1 / 短径 d_2 であり、1 以上の値をとる。 σ_1 、 σ_2 はそれぞれ長径、短径方向の圧縮・引張応力である。これを $R = d_2 / d_1$ として式(4-20')のように変形した。上述したように、気孔のアスペクト比の分布は造形方向によらず一定であったことから、式(4-20')を用いて圧縮強度比から各焼結体の気孔のアスペクト比を算出した。

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{2R}{1 + 1/R} \quad (R \geq 1) \quad (4-20)$$

$$\frac{\sigma_{y,z}}{\sigma_x} = \frac{R(1+R)}{2} \quad (0 < R \leq 1) \quad (4-20')$$

Figure 4-40 にその結果を示す。本章で議論した 63: 27: 10: 10_0.300/0.300 の気孔のアスペクト比は 0.57 ± 0.19 であり、Huber の式（式(4-20'））による計算結果が 0.64 となり、実験結果と計算結果はよく一致した。Huber の式では、ある気孔の長径または短径方向の応力のみを考慮しており、気孔の配向角による強度変化を考慮できていない。このため、計算結果と実験値に僅かではあるが差が生じたと考えられる。一方で、この結果からも ρ -アルミナ焼結体にはアスペクト比の低い、刃状の気孔が分布していることが支持された。

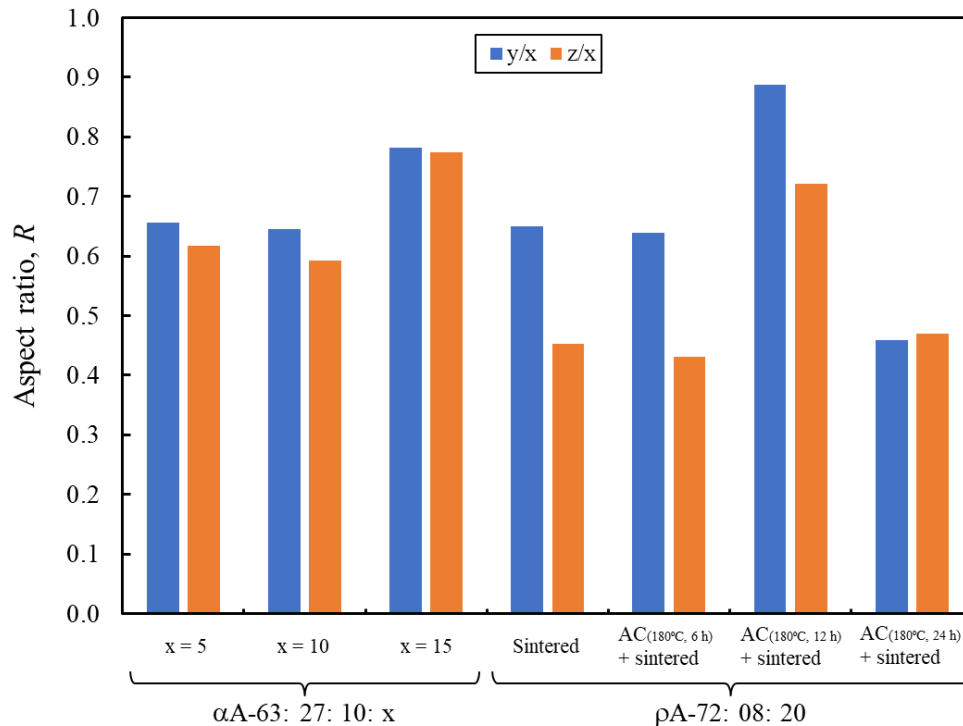


Figure 4-40 バインダージェット法で各方向に作製したアルミナ焼結体が有する気孔のアスペクト比

以上のことから、バインダージェット法で作製した造形物および焼結体の機械的性質の異方性の原因を解明できた。これらの知見は、バインダージェット法を用いた三次元造形物のさらなる応用の可能性を拓くものである。

4-4 結論

本章では、高充填率な α -アルミナ粉体に対して、結合剤として EVA を添加することで造形可能な粉体を調製した。EVA 添加量やバインダー体積分率を変えることで、収縮率と圧縮強度、細孔分布を制御できた。各方向に作製した焼結体は機械的性質の異方性があった。CT 画像解析から機械的性質の異方性は気孔形態に由来していることが示唆された。気孔の形状因子を考慮することで、新たに配向気孔構造の気孔率と圧縮強度の関係式を提案した。これによって、焼結体の機械的性質の異方性は配向気孔構造に依存することを明らかにした。

ρ -アルミナと α -アルミナの結果を総合的に検討することで、焼成時の物質拡散によって気孔が移動し、アルミナ焼結体内部には刃状の気孔が形成されたことが明らかになった。これによって、バインダージェット法で作製した造形物および焼結体の機械的性質の異方性の原因を解明した。

参考文献

- [1] M.Q. Sun, P. Shen, Q.C. Jiang, Fabrication and characterization of robust freeze-cast alumina scaffolds with dense ceramic walls and controllable pore sizes, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 5224–5235. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03222-9>.
- [2] M. Zhang, X. Li, M. Zhang, Z. Xiu, High-strength macro-porous alumina ceramics with regularly arranged pores produced by gel-casting and sacrificial template methods, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 10119–10129. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03576-8>.
- [3] T. Isobe, T. Tomita, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, Preparation and properties of porous alumina ceramics with oriented cylindrical pores produced by an extrusion method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 957–960. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.015>.
- [4] T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, Y. Hotta, Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.02.030>.
- [5] A.D.R. Silva, E.M.J.A. Pallone, A.O. Lobo, Modification of surfaces of alumina-zirconia porous ceramics with Sr²⁺ after SBF, *J. Aust. Ceram. Soc.* 56 (2020) 517–524. <https://doi.org/10.1007/s41779-019-00360-4>.
- [6] A.D.R. Silva, W.R. Rigoli, D.C.R. Mello, L.M.R. Vasconcellos, E.M.J.A. Pallone, A.O. Lobo, Porous alumina scaffolds chemically modified by calcium phosphate minerals and their application in bone grafts, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 16 (2019) 562–573. <https://doi.org/10.1111/ijac.13153>.
- [7] M.S. Ali, M.A. Azmah Hanim, S.M. Tahir, C.N.A. Jaafar, M. Norkhairunnisa, K.A. Matori, Preparation and characterization of porous alumina ceramics using different pore agents, *J. Ceram. Soc. Japan.* 125 (2017) 402–412. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16233>.
- [8] C.R. Rambo, T. Andrade, T. Fey, H. Sieber, A.E. Martinelli, P. Greil, Microcellular Al₂O₃ ceramics from wood for filter applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 852–859. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02223.x>.
- [9] T. Nagaoka, C. Duran, T. Isobe, Y. Hotta, K. Watari, Hydraulic Alumina Binder for Extrusion of Alumina Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3998–4001. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01985.x>.
- [10] T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, Y. Hotta, Extrusion method using nylon 66 fibers for the preparation of porous alumina ceramics with oriented pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2213–2217. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.04.014>.
- [11] A.K. Ismail, M.Z. Abdullah, M. Zubair, A.R. Jamaludin, Z.A. Ahmad, Effect of ceramic coating in combustion and cogeneration performance of Al₂O₃ porous medium, *J. Energy Inst.* 89 (2016) 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2015.01.008>.
- [12] E. Sachs, M. Cima, J. Cornie, Three-dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly form a CAD model, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* 39 (1990) 201–204.

- [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)61035-X](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61035-X).
- [13] E. Sachs, M. Cima, P. Williams, D. Brancazio, J. Cornie, Three Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model, *J. Eng. Ind.* 114 (1992) 481–488. <https://doi.org/10.1115/1.2900701>.
 - [14] S.S. Khanuja, Origin and control of anisotropy in three dimensional printing of structural ceramics, (1996).
 - [15] R. Melcher, S. Martins, N. Travitzky, P. Greil, Fabrication of Al₂O₃-based composites by indirect 3D-printing, *Mater. Lett.* 60 (2006) 572–575. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.059>.
 - [16] W. Zhang, R. Melcher, N. Travitzky, R.K. Bordia, P. Greil, Three-Dimensional Printing of Complex-Shaped Alumina / Glass Composites, *Adv. Eng. Mater.* 11 (2009) 1039–1043. <https://doi.org/10.1002/adem.200900213>.
 - [17] S. Maleksaeedi, H. Eng, F.E. Wiria, T.M.H. Ha, Z. He, Property enhancement of 3D-printed alumina ceramics using vacuum infiltration, *J. Mater. Process. Technol.* 214 (2014) 1301–1306. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.01.019>.
 - [18] D. Yao, C.M. Gomes, Y.P. Zeng, D. Jiang, J. Günster, J.G. Heinrich, Near zero shrinkage porous Al₂O₃ prepared via 3D-printing and reaction bonding, *Mater. Lett.* 147 (2015) 116–118. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.037>.
 - [19] K. Myers, M. Juhasz, P. Cortes, B. Conner, Mechanical modeling based on numerical homogenization of an Al₂O₃/Al composite manufactured via binder jet printing, *Comput. Mater. Sci.* 108 (2015) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.06.031>.
 - [20] P. Kunchala, K. Kappagantula, 3D printing high density ceramics using binder jetting with nanoparticle densifiers, *Mater. Des.* 155 (2018) 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.06.009>.
 - [21] R. Melcher, N. Travitzky, C. Zollfrank, P. Greil, 3D printing of Al₂O₃/Cu-O interpenetrating phase composite, *J Mater Sci.* 46 (2011) 1203–1210. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4896-3>.
 - [22] K. V. Wong, A. Hernandez, A Review of Additive Manufacturing, *ISRN Mech. Eng.* 2012 (2012) 1–10. <https://doi.org/10.5402/2012/208760>.
 - [23] U. Kalsoom, P.N. Nesterenko, B. Paull, Recent developments in 3D printable composite materials, *RSC Adv.* 6 (2016) 60355–60371. <https://doi.org/10.1039/C6RA11334F>.
 - [24] S. Kumar, J.-P. Kruth, Composites by rapid prototyping technology, *Mater. Des.* 31 (2010) 850–856. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.045>.
 - [25] H. Wang, X. Liu, F. Chen, G. Meng, O.T. Sorensen, Kinetics and Mechanism of a Sintering Process for Macroporous Alumina Ceramics by Extrusion, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 781–784. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02412.x>.
 - [26] J. Wilkes, Y. Hagedorn, W. Meiners, K. Wissenbach, Additive manufacturing of ZrO₂ -Al₂O₃ ceramic components by selective laser melting, *Rapid Prototyp. J.* 19 (2013) 51–57.

- <https://doi.org/10.1108/13552541311292736>.
- [27] R. Hamano, 三次元積層造形のためのアルミナ粉体及びバインダーの調製とアルミナ造形物の高強度化に関する研究, (2018).
 - [28] M. Suzuki, 粉体の密充填におよぼす粒子物性の影響, *J Soc Powder Technol Japan*. 40 (2003) 348–354.
 - [29] M. Suzuki, Randomly Packed Bed the Void Fraction in a Three-Component Randomly Packed Bed, *Powder Technol.* 43 (1985) 147–153.
 - [30] A.A. Griffith, The phenomena of rupture and flow in solids, *Trans Roy Soc L. A.* 221 (1920) 63. <https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006>.
 - [31] X. Chen, S. Wu, J. Zhou, Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar, *Constr. Build. Mater.* 40 (2013) 869–874. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.072>.
 - [32] C. Lian, Y. Zhuge, S. Beecham, The relationship between porosity and strength for porous concrete, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 4294–4298. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.05.005>.
 - [33] V.R. Salvini, V.C. Pandolfelli, D. Spinelli, Mechanical Properties of Porous Ceramics, *IntechOpen*. 32 (2018) 171–199. <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>.
 - [34] E. Ryshkewitch, W. Duckworth, Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953) 65–68.
 - [35] F.P. Knudsen, Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 376–387.
 - [36] R.M. Spriggs, Effect of Open and Closed Pores on Elastic Moduli of Polycrystalline Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 454–454. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11192.x>.
 - [37] M. Balshin, Relation of mechanical properties of powder metals and their porosity and the ultimate properties of porous metal-ceramic materials, *Dokl Akad Nauk SSSR*. 67 (1949) 831–834.
 - [38] D.P.H. Hasselman, R.M. Fulrath, Effect of small fraction of spherical porosity on elastic moduli of glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1963) 1–13.
 - [39] K.K. Schiller, D. Phil., F.I. P., Strength of porous materials, *Cem. Concr. Res.* 1 (1971) 419–422.
 - [40] L. Griffiths, M.J. Heap, T. Xu, C. feng Chen, P. Baud, The influence of pore geometry and orientation on the strength and stiffness of porous rock, *J. Struct. Geol.* 96 (2017) 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2017.02.006>.
 - [41] L. Kong, M. Ostadhassan, C. Li, N. Tamimi, Pore characterization of 3D-printed gypsum rocks: a comprehensive approach, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 5063–5078. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1953-1>.
 - [42] A.T. Huber, L.J. Gibson, Anisotropy of foams, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 3031–3040.

<https://doi.org/10.1007/BF00547486>.

Table 4-13 xy 平面における 0° 方向焼結体 (x -axis) の気孔面積分布 $S_{R, \omega}$

		Angle between pore major axis and load direction, ω (degree)						
		0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Aspect ratio, R	0.2	12498	79916	22517	0	10614	0	0
	0.4	755308	1018803	725435	499519	379445	302338	297292
	0.6	511065	1074919	759133	808751	619756	537949	230574
	0.8	219257	425704	593188	508154	481085	493637	129709
	1.0	41939	160082	117394	149673	124168	163825	67958
Average		308013	551885	443533	393220	323013	299550	145106

Table 4-14 xy 平面における 15° 方向焼結体の気孔面積分布 $S_{R, \omega}$

		Angle between pore major axis and load direction, ω (degree)						
		0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Aspect ratio, R	0.2	13590	12498	66327	33130	0	0	0
	0.4	507161	1021539	676829	588794	408407	547147	228263
	0.6	586153	902093	829812	616751	749806	601685	255849
	0.8	146211	492921	497393	597402	542290	332914	241600
	1.0	53980	114917	201897	127000	95971	109541	121733
Average		261419	508794	454452	392616	359295	318257	169489

Table 4-15 xy 平面における 30° 方向焼結体の気孔面積分布 $S_{R, \omega}$

		Angle between pore major axis and load direction, ω (degree)						
		0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Aspect ratio, R	0.2	0	13590	23111	66327	22517	0	0
	0.4	266231	672348	884898	585718	756496	562595	249855
	0.6	391028	927199	759711	770867	598680	723554	371111
	0.8	273665	364112	497136	531529	449232	531853	203206
	1.0	72979	149775	124524	148194	112373	175611	41583
Average		200780	425405	457876	420527	387859	398722	173151

Table 4-16 xy 平面における 45° 方向焼結体の気孔面積分布 $S_{R, \omega}$

		Angle between pore major axis and load direction, ω (degree)						
		0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Aspect ratio, R	0.2	0	10614	13590	12498	66327	22517	0
	0.4	165187	395821	581236	1052600	739905	709059	334332
	0.6	341046	639674	868253	741639	744615	739216	467705
	0.8	217901	551544	398248	348966	521092	522729	290253
	1.0	95796	155564	96072	109897	227835	85998	53878
Average		163986	350643	391480	453120	459955	415904	229234

Table 4-17 xy 平面における 60° 方向焼結体の気孔面積分布 $S_{R, \omega}$

		Angle between pore major axis and load direction, ω (degree)						
		0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Aspect ratio, R	0.2	10614	0	0	13590	12498	66327	22517
	0.4	129590	239262	563523	735423	1005163	845974	459204
	0.6	248646	623146	621602	842002	882176	956472	368106
	0.8	277879	469938	403373	387811	422462	569745	319523
	1.0	82585	137888	140936	175713	83522	159980	44415
Average		149863	294047	345887	430908	481164	519700	242753

Table 4-18 xy 平面における 75° 方向焼結体の気孔面積分布 $S_{R, \omega}$

		Angle between pore major axis and load direction, ω (degree)						
		0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Aspect ratio, R	0.2	0	10614	0	0	13590	35014	66327
	0.4	74075	426882	393450	516086	841493	1214512	511643
	0.6	282101	479220	596895	762139	1053858	879171	488767
	0.8	252037	407588	459501	476870	436465	538780	279492
	1.0	42093	150543	217528	114562	107858	86354	106102
Average		130061	294969	333475	373931	490653	550766	290466

Table 4-19 xy 平面における 90° 方向焼結体 (y -axis) の気孔面積分布 $S_{R, \omega}$

		Angle between pore major axis and load direction, ω (degree)						
		0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Aspect ratio, R	0.2	0	0	10614	0	22517	79916	12498
	0.4	297292	302338	379445	499519	725435	1018803	755308
	0.6	230574	537949	619756	808751	759133	1074919	511065
	0.8	129709	493637	481085	508154	593188	425704	219257
	1.0	67958	163825	124168	149673	117394	160082	41939
Average		145106	299550	323013	393220	443533	551885	308013

Table 4-20 等方的多孔体の気孔面積分布 $S_{R, \omega}$

		Angle between pore major axis and load direction, ω (degree)						
		0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Aspect ratio, R	0.2	0	0	0	0	0	0	0
	0.4	0	0	0	0	0	0	0
	0.6	0	0	0	0	0	0	0
	0.8	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	1	1	1	1	1	1	1
Average		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

第5章 アルミナ焼結体への金属イオン添加

5-1 緒言

5-1-1 α -アルミナ焼結体への金属イオン添加

α -アルミナへの金属イオンの添加は、ルビーやサファイアを人工合成する過程で数多く研究されてきた[1-3]。コランダム結晶であるルビーやサファイアは、Cr, Co, Fe, Ti, Ni, Mo, V, Gaなどの金属イオンを不純物として含有することで、様々な色彩を発色する[1,2,11,12,3-10]。ゾル-ゲル法、火炎溶融法（ベルヌーイ法）、フラックス法、チョクラルスキー法、水熱合成法、焼結法によって金属イオンはコランダム中に添加される。以下にこれらの方法の特徴を述べる。

ゾル-ゲル法では、アルミナアルコキシド等を用いて、非晶質アルミナを調整する。金属イオンを添加し、焼成することで結晶中に金属イオンを拡散させる。この方法では高品質な結晶を得ることは困難である[5,7,11,12]。

火炎溶融法（ベルヌーイ法）では、酸素および水素炎中に原料粉体を落下させながら結晶粒を成長させる。この方法は、結晶の成長速度は速いが、高品質な結晶を得ることは困難である[13,14]。

フラックス法では、フラックスとして酸化リチウム-酸化（フッ化）鉛、フッ化アルミニウム・ナトリウム、酸化リチウム-酸化タングステン-酸化（フッ化）鉛、酸化ビスマス-酸化ランタン-酸化（フッ化）鉛等を用いて、原料の融液を徐冷しながら結晶を析出・成長させる。チョクラルスキー法では、原料の融液から結晶を引き上げていくことで成長させる。これらの方法は、高純度な結晶を製造することが可能であるが、金属イオンを添加することは困難である[13,14]。

水熱合成法では、600°C、1000～2000 atmのオートクレーブ中で種結晶を成長させる。この方法でも、高純度な結晶を製造することが可能である。一方で成長速度が極めて遅いことが知られている[3,13,14]。

焼結法では、成形した原料粉体を100～0.01 Pa程度の減圧下で、1300～1800°Cで焼成することで結晶を成長させる。焼成雰囲気は、アルミナの蒸発の抑制や、閉気孔の焼結阻害の抑制のために100～0.01 Paまで減圧される。この方法では、金属イオンを添加が容易であるが、単結晶を得ることは困難である[10,13,14]。

5-1-2 金属イオンが細胞に与える影響

金属イオンは細胞に対して毒性や分化シグナルとして影響を与えることが知られている。そのメカニズムは金属イオン種によって様々であり、数多くの研究が報告されている[15-17]。Table 5-1 に金属イオンが生体に与える影響をまとめた。各金属イオンは遺伝子発現やシグナル伝達に関与するタンパク質に影響を与える。これによって骨形成や血管新生が誘導されるため、骨補填材に対して金属イオンを添加する手法が提案されてきた。

Table 5-1 金属イオンが生体に与える影響

Ion	Role	Mechanism
Li ⁺	骨形成	骨芽細胞を活性化させるための、 β -カテニンを介した T 細胞因子 (TCF) 依存性転写を活性化[18–20]。
B ³⁺	骨形成/血管新生	血管内皮細胞増殖因子 (VEGF)、ベータ型変異増殖因子 (TGF- β) を活性化[21]。
Mg ²⁺	血管新生	VEGF と同様に、一酸化窒素の生成を誘導[22,23]。
Si ⁴⁺	骨形成/血管新生	VEGF の生成を誘導。骨形成のメカニズムは未解明だが、バイオミネラル化に関与[24]。
Mn ^{2+/3+}	骨形成	カルシウムの重要な調節因子である PTH シグナル伝達経路に影響[25]。
Fe ³⁺	骨形成/血管新生	骨形成関連遺伝子の発現を増強し、バイオミネラル化に関与[26–29]。
Co ²⁺	血管新生	血管新生を促進する遺伝子 (VEGF や EPO など) の発現を活性化させるための低酸素環境を誘発[30–32]。
Cu ²⁺	血管新生	VEGF 発現を活性化[29,33–36]。
Zn ²⁺	骨形成	破骨細胞の骨吸収プロセスを抑制し、骨芽細胞の骨形成プロセスを惹起[23,37,38]。
Sr ²⁺	骨形成	破骨細胞の骨吸収プロセスを抑制し、骨芽細胞の骨形成プロセスを惹起[23,39]。

またこの他にも、細胞骨格を形成するアクチンフィラメントへの機械的シグナルが、細胞の分化に影響を与えるメカノトランスダクションと呼ばれる作用も報告されている。このため、ナノスケールの構造や、金属イオンが添加された無機材料は、細胞接着に影響を与える可能性がある[40–45]。

そこで、第4章で作製した α -アルミナ焼結体に対して焼結法によって金属イオンを添加することで、細胞への影響を調査することを考えた。これによって、生体内不活性であるアルミナに骨誘導能を付与することを検討した。

5-1-3 本章の目的

本章では、 α -アルミナ焼結体に対する焼結法による金属イオンの添加を目的とした。その過程で、2通りの金属イオン添加方法を提案した。1) 金属イオン含有バインダーを用いて造形物を作製し焼成する方法、2) 作製した造形物に金属イオン溶液を滴下して焼成する方法によって、金属イオンをアルミナ焼結体中に拡散させた。さらに、金属イオンが前駆骨芽細胞の分化に与える影響を明らかにすることを目的とした。

5-2 実験方法

5-2-1 原料

粉体には高純度 α -アルミナ (AA シリーズ, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan) とエチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA; RP-500S, Sumika Chemtex Co., Ltd., Japan) を用いた。バインダーには水系バインダー (Visijet PXL Clear, 3D Systems, USA) を用いた。

金属イオンの添加のために、塩化コバルト六水和物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Japan)、酢酸クロム ($\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Japan)、塩化鉄(III)六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Japan) を用いた。

5-2-2 足場材料の作製

第4章と同様の方法で、粉体を調製した。高純度 α -アルミナと EVA は、重量比で AA-18: AA-3: AA-03: EVA = 63: 27: 10: 10 の組成になるように混合した。第2章と同様の方法で、3D プリンタ (Projet 460 Plus, 3D Systems, USA) を用いて z 方向に $\phi 5.0 \times 1.5$ mm の円盤状試料を作製した。このとき、バインダー体積分率は、コア/シェルで 0.300/0.300 とした。

5-2-3 焼結法による金属イオンの添加

以下に示す 2 通りの方法を用いて、アルミナ焼結体に対して金属イオンを添加した。1) 金属イオン含有バインダーを用いて造形物を作製し焼成する方法、2) 作製した造形物に金属イオン溶液を滴下して焼成する方法によって、金属イオンをアルミナ焼結体中に拡散させた。

5-2-3-1 金属イオン含有バインダーの調製と造形物の作製

円盤状試料に対してバインダー体積分率 0.300/0.300 を滴下したときに、Al 元素に対して 0.1 mol% の金属イオンが添加される濃度を算出した。寸法 $\phi 5.0 \times 1.5$ mm、重量約 0.03 g の α -アルミナ造形物に含まれる Al 元素は 0.529 mmol であるため、0.07 M の各金属イオン溶液を調製した。水系バインダー (Visijet PXL Clear, 3D Systems, USA) に対して、0.07 M となるように塩化鉄(III)六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム ($\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$, FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Japan) を混合した。金属イオン含有バインダーを用いて、第2章と同様の方法で、 z 方向に $\phi 5.0 \times 1.5$ mm の円盤状試料を作製した。その後、各試料を第4章と同様の方法で焼成した。

5-2-3-2 造形物への金属イオン溶液の滴下

円盤状試料に対して 10 μL の金属イオン溶液を滴下したときに、Al 元素に対して 1 mol% の金属イオンが添加される濃度を算出した。寸法 $\phi 5.0 \times 1.5$ mm、重量約 0.03 g の α -アルミナ造形物に含まれる Al 元素は 0.529 mmol であるため、0.53 M の各金属イオン溶液を調製した。各金属イオン溶液を円盤状試料に対して所定量滴下した後、室温で 1 晩乾燥した。その後、各試料を第4章と同様の方法で焼成した。これ以降、試料名は特に断りがない限り、添

加した金属イオンに応じて None (control)、Co、Cr、Fe と表記する。

5-2-4 評価方法

5-2-4-1 結晶相の同定

試料の結晶相の同定には、X 線回折法 (XRD; X'Pert-MPD, Philips (PANalytical), Nederland) と CuK α 放射線 ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) を使用した。

5-2-4-2 細胞培養試験

作製した各焼結体をオートクレーブ滅菌処理した後、96 well プレーットの底面に静置した。Figure 5-1 に細胞培養試験の概略図を示す。各焼結体に対して飽和量である $5.0 \times 10^5 \text{ cells/well}$ となるように前駆骨芽細胞 (MC3T3-E1) を播種した。培地には、MEM α (L-グルタミン、フェノールレッド含有, FUJIFILM Wako Pure Chemical Co., Japan) に対して 10% ウシ胎児血清 (FBS)、1% ペニシリン-ストレプトマイシン (PNST)、10 mM β -グリセロフォスフェート、50 mg/mL L-アスコルビン酸 2-リン酸を混合した分化培地を用いた。細胞は、播種から 1, 4, 7, 10 日間培養した。

培養後は、グルタルアルデヒドによって細胞膜を固定化した。その後、t-ブタノールで置換後に凍結乾燥した。固定化された細胞は、走査型電子顕微鏡 (SEM; JSM-6510LV, JEOL, Japan) で観察した。試料のコーティングには白金スパッタリング法 (JEC-1600, JEOL, Japan) を用い、コーティング条件は 40 mA、40 sec とした。SEM の観察条件は、加速電圧 10 kV とした。

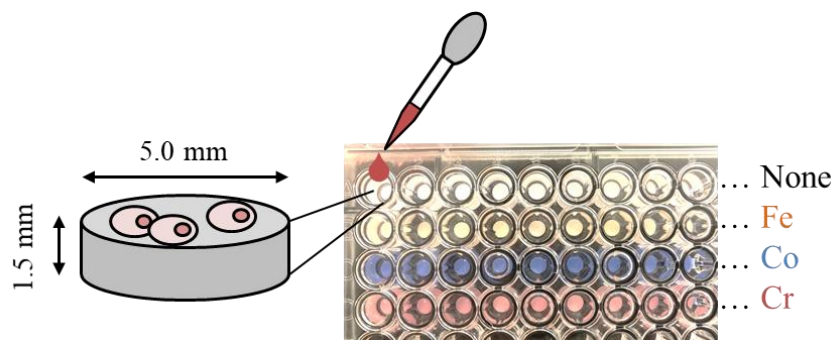


Figure 5-1 細胞培養試験の概略図

5-3 結果と考察

5-3-1 金属イオン含有バインダーの調製と造形物の作製

インクジェットに用いられるインクの粘度は一般的に $1\sim 10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力は $20\sim 60\text{ mN/m}$ であり、加熱しても変性しない特性が求められる。 0.07 M 塩化鉄(III)水溶液をプリントヘッド (HP11, Hewlett-Packard, USA) に導入しても吐出できなかった。また、 0.07 M 塩化鉄(III)-水系バインダー溶液は懸濁し、同様に吐出できなかった。

そこで、 Fe^{3+} のキレート剤として $\text{EDTA}\cdot 2\text{Na}$ を同モル量添加した。 0.07 M 塩化鉄(III)- $\text{EDTA}\cdot 2\text{Na}$ -水系バインダー溶液は、淡黄褐色で沈澱物は存在しなかった。調製したバインダーを用いることで、造形物を作製できた。Figure 5-2 に焼結体の外観を示す。焼結することで、純粋なアルミナ焼結体 (None) は白色であったが、Fe は淡黄褐色となった。

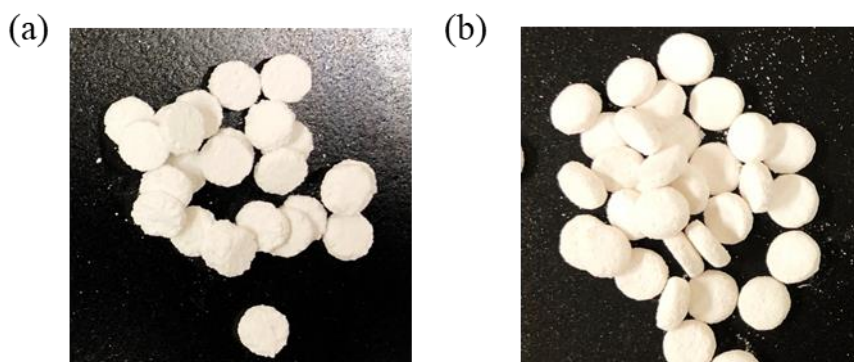


Figure 5-2 アルミナ焼結体の外観; (a) None, (b) Fe

5-3-2 金属イオン添加アルミナの評価

Figure 5-3 に金属イオン溶液の滴下後の造形物と焼結体の外観を示す。Co は青色、Cr はピンク色、Fe は淡黄褐色となった。塩化コバルト六水和物 ($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、酢酸クロム ($\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、塩化鉄(III)六水和物 ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) およびその水溶液は、それぞれ赤色、深緑色、黄褐色であった。このことから金属イオンは焼成によって、酸化物または置換イオンとしてアルミナ結晶中に拡散したことが示唆された。

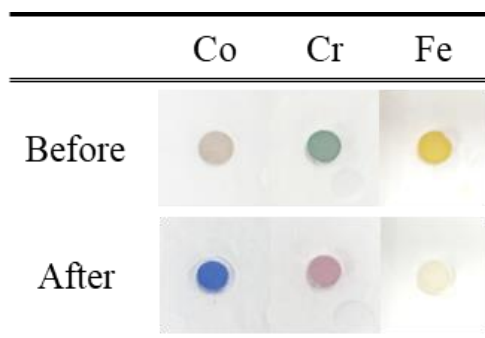


Figure 5-3 金属イオン添加アルミナの外観 (上段: 焼成前、下段: 焼成後)

Figure 5-4 に金属イオン添加アルミナ焼結体の X 線回折パターンを示す。金属イオンを添加しても、 α -アルミナ単相のピークが見られた。Table 5-2 に 113 面の 2θ と半値幅を示す。また、ブラッグの法則（式(5-1)）から算出した 113 面の面間隔も併記した。ここで n は自然数、 λ は波長 ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)、 d は面間隔、 θ は回折角である。金属イオンを添加した試料の面間隔は拡大した。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5-1)$$

Al^{3+} のイオン半径が $0.535 \text{ \AA}$ 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} のイオン半径はそれぞれ $0.745, 0.80, 0.645 \text{ \AA}$ であり、各金属イオンが Al^{3+} と置換する場合、面間隔は拡大する。このことから、各金属イオンは α -アルミナ結晶中に置換イオンとして拡散したことが示唆された。

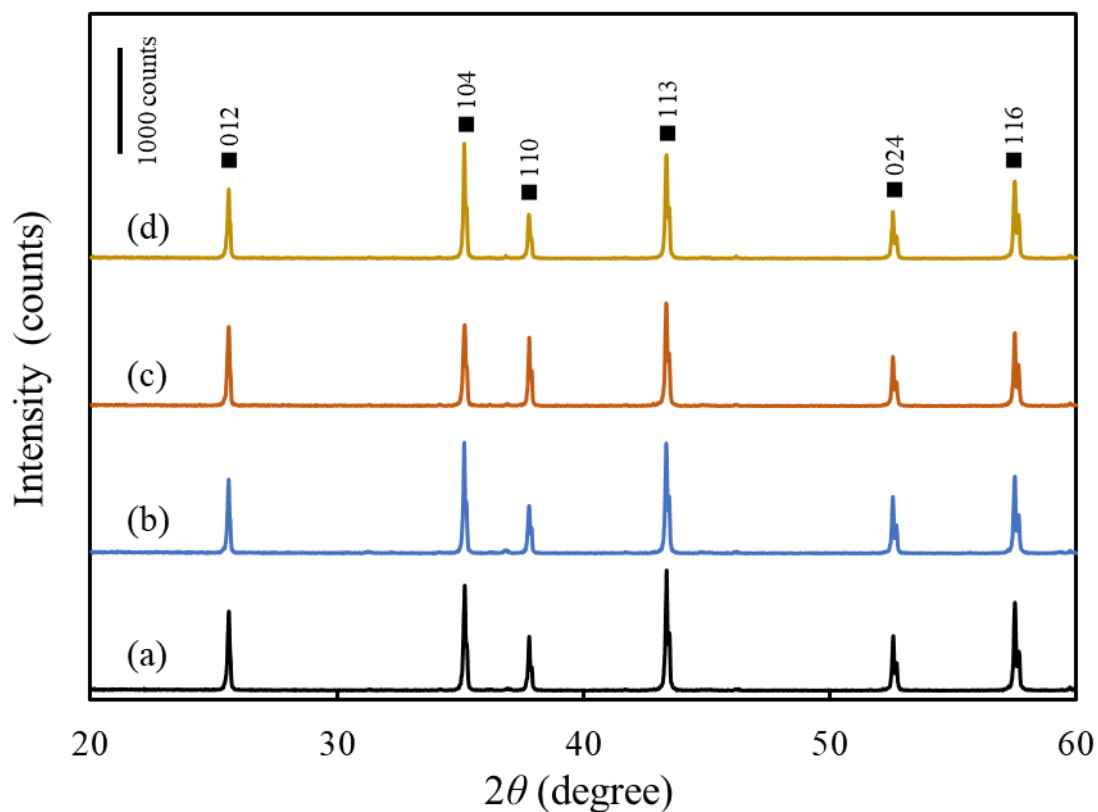


Figure 5-4 金属イオン添加アルミナ焼結体の X 線回折パターン (■: α -アルミナ); (a) None、(b) Co、(c) Cr、(d) Fe

Table 5-2 X 線回折パターンにおける 113 面の 2θ と半値幅と算出された面間隔

Dopant	2θ (degree)	半値幅	面間隔 (Å)
None	43.371	0.064	2.0862
Co	43.361	0.062	2.0867
Cr	43.361	0.065	2.0867
Fe	43.364	0.062	2.0866

以上から、アルミナ造形物へ金属イオンを添加することで、焼成によってアルミナ結晶中に金属イオンが拡散することが明らかになった。また、金属イオン含有バインダーの調製に成功した。これは、3D プリンタにマルチノズルプリントヘッドを搭載することによって、造形物に対して自由自在に金属イオンを描画できることを意味する。例えば、局所的/階調的な金属イオンの添加や、複数種の金属イオンの添加が可能となる。バインダージェット法の応用においてこのような報告は無く、さらなる検討が望まれる。

5-3-3 細胞培養試験

Figure 5-5 に MC3T3-E1 細胞を播種した α -アルミナ足場材料の表面 SEM 像を示す。播種された MC3T3-E1 細胞は α -アルミナ足場材料の表面に接着し、コラーゲン繊維を分泌していた。Figure 5-5 (a'-d')のように、コラーゲン繊維は培養日数を経るにつれて増加し、太く成長した。また、Figure 5-6 に 10 日目の断面 SEM 像を示す。Figure 5-6 (a)の破線が表面であり、Figure 5-6 (a', a'')は表面より深さ約 100 μm を拡大した像である。深さ約 100 μm でもコラーゲン繊維の分泌が確認されたことから、細胞は Figure 4-18 に示した 20~40 μm の細孔に侵入し、足場材料内部でも生存できることが示された。

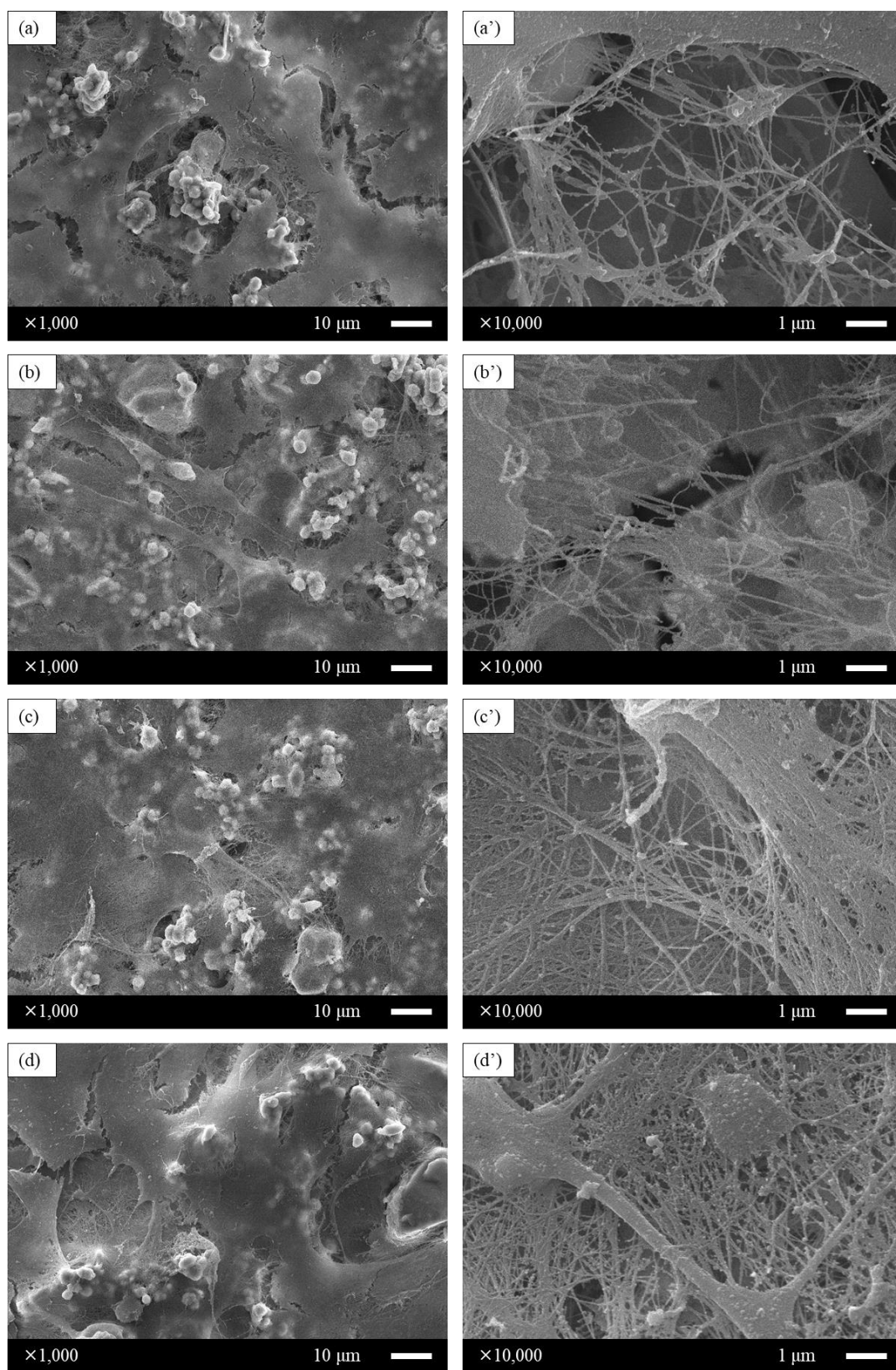


Figure 5-5 MC3T3-E1 細胞を播種した α -アルミナ足場材料の表面 SEM 像; (a, a') None-1 日目、(b, b') None-4 日目、(c, c') None-7 日目、(d, d') None-10 日目

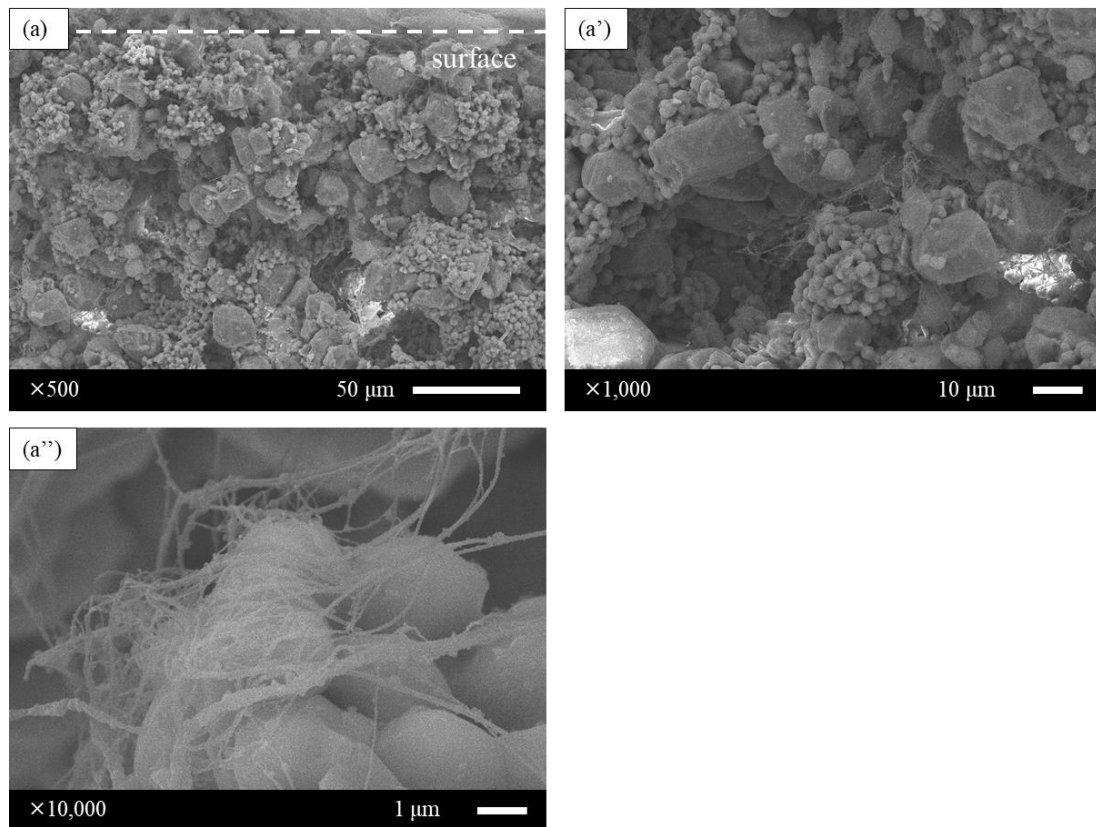


Figure 5-6 MC3T3-E1 細胞を播種した α -アルミナ足場材料の断面 SEM 像; (a, a', a'') None-10 日目

Figure 5-7 に MC3T3-E1 細胞を播種した金属イオン添加 α -アルミナ足場材料の表面 SEM 像を示す。Figure 5-7 (a-c)はそれぞれ Co, Cr, Fe である。金属イオン添加 α -アルミナ足場材料上に播種された MC3T3-E1 細胞は、None (Figure 5-5) と同様にコラーゲン繊維を分泌していた。培養 1 日目を比較すると、Co, Cr, Fe ではコラーゲン繊維上に顆粒が析出していたが、None ではほとんど析出していなかった。これは MC3T3-E1 細胞の骨分化によって、細胞外マトリックスが石灰化したことを示唆している。培養 10 日目では、全ての試料で顆粒の析出が見られた。このことから、金属イオン添加 α -アルミナ足場材料は早期の骨分化を促進することが示唆された。

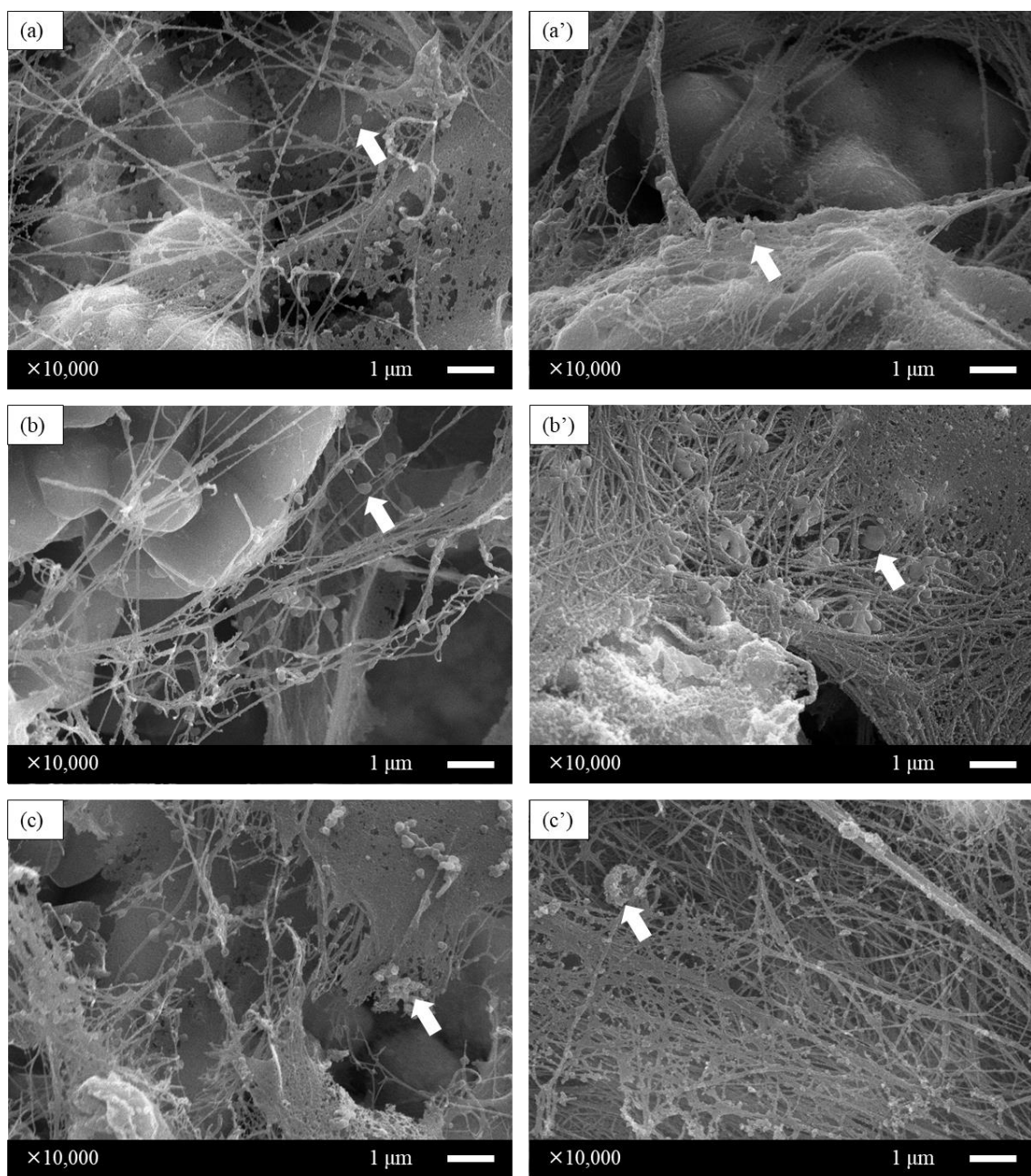


Figure 5-7 MC3T3-E1 細胞を播種した金属イオン添加 α -アルミナ足場材料の表面 SEM 像 (矢印: 析出した顆粒) ; (a) Co-1 日目、(a') Co-10 日目、(b) Cr-1 日目、(b') Cr-10 日目、(c) Fe-1 日目、(c') Fe-10 日目

以上より、バインダージェット法で作製したアルミナ焼結体は、良好な細胞接着性を有し足場材料として使用できることが示された。アルミナ焼結体に対して金属イオン (Co, Cr, Fe) を添加することで、早期の骨分化を促進させられることが示唆された。将来的に、金属イオンを三次元的に自由自在に描画することができれば、細胞分化を三次元的に制御する新奇材料の創出が期待できる。

5-4 結論

本章では、アルミナ造形物へ Co^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} 溶液を添加することで、焼成によってアルミナ結晶中に金属イオンが拡散することが明らかになった。また、金属イオン含有バインダーの調製に成功した。また、アルミナ焼結体に対して Co^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} イオンを添加することで、早期の骨分化を促進させられることが示唆された。ここで得られた知見は、新たな医用材料の創出に寄与するものである。

参考文献

- [1] K. Zaw, L. Sutherland, T.F. Yui, S. Meffre, K. Thu, Vanadium-rich ruby and sapphire within Mogok Gemfield, Myanmar: implications for gem color and genesis, *Miner. Depos.* 50 (2014) 25–39. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0545-0>.
- [2] W.A.W. Razali, A. Kasim, S.A. Senawi, A. Hashim, N. Yahya, H.A. Rafaie, Fabrication and characterization of ruby nanoparticles, *Malaysian J. Anal. Sci.* 22 (2018) 458–464. <https://doi.org/10.17576/mjas-2018-2203-12>.
- [3] J. Butcher, E.A.D. White, A study of the hydrothermal growth of ruby, *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* 33 (1964) 974–985. <https://doi.org/10.1180/minmag.1964.033.266.05>.
- [4] V. Li, The Dual-Color Double Asterism in Corundum and Quartz Photomicrography Techniques and Equipment Digital Photomicrography for Gemologists, LI (2015).
- [5] A. Pillonnet, C. Garapon, C. Champeaux, C. Bovier, H. Jaffrezic, J. Mugnier, Fluorescence of Cr³⁺-doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol-gel method, *J. Lumin.* 87 (2000) 1087–1089. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00549-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00549-9).
- [6] K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum, *Alcoa Tech. Pap.* 19 (1987) 100.
- [7] A. Pillonnet-Minardi, O. Marty, C. Bovier, C. Garapon, J. Mugnier, Optical and structural analysis of Eu³⁺-doped alumina planar waveguides elaborated by the sol-gel process, *Opt. Mater. (Amst.)* 16 (2001) 9–13. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00053-7](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00053-7).
- [8] E.N. Solodkii, N.F. Solodkii, Reasons for Tinting of Corundum Ceramics (a Review), 58 (2001) 391–393.
- [9] LEHMANN G, HARDER H, Optical Spectra of Di-and Trivalent Iron in Corundum, *Am. Mineral.* 55 (1970) 98–105.
- [10] T. American, C. Society, High-Temperature Defect Structure of Cobalt-Doped α -Alumina, 58 (1975) 420–427.
- [11] Z.K. Heiba, M.B. Mohamed, A.M. Wahba, Structural, optical, mechanical, and electronic properties of Cr-doped alumina, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 14645–14657. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04027-w>.
- [12] N. Inchaurredo, C. Luca, F. Mori, A. Pintar, G. Ž, M. Valiente, C. Palet, Synthesis and adsorption behavior of mesoporous alumina and Fe-doped alumina for the removal of dominant arsenic species in contaminated waters, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102901>.
- [13] 富士電波工業株式会社, 特開平7-187760, 1995.
- [14] 大日本印刷株式会社, 特開2011-63510, 2011.
- [15] P. Habibovic, J.E. Barralet, *Acta Biomaterialia Bioinorganics and biomaterials : Bone repair*, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3013–3026. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.027>.
- [16] S. Bose, G. Fielding, S. Tarafder, A. Bandyopadhyay, Understanding of dopant-induced osteogenesis and angiogenesis in calcium phosphate ceramics, *Trends Biotechnol.* 31 (2013) 594–

605. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2013.06.005>.
- [17] T.J. Webster, E.A. Massa-schlueter, J.L. Smith, E.B. Slamovich, Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations, 25 (2004) 2111–2121. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.001>.
- [18] C.M. Hedgepeth, L.J. Conrad, J. Zhang, H.C. Huang, V.M.Y. Lee, P.S. Klein, Activation of the Wnt signaling pathway: A molecular mechanism for lithium action, *Dev. Biol.* 185 (1997) 82–91. <https://doi.org/10.1006/dbio.1997.8552>.
- [19] B.P. Branch, Lithium activates the serine γ -threonine kinase Akt-1 and suppresses glutamate-induced inhibition of Akt-1, 96 (1999) 8745–8750.
- [20] Y. Chen, H.C. Whetstone, A.C. Lin, P. Nadesan, Q. Wei, R. Poon, B.A. Alman, Beta-catenin signaling plays a disparate role in different phases of fracture repair: Implications for therapy to improve bone healing, *PLoS Med.* 4 (2007) 1216–1229. <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.0040249>.
- [21] M. Dzondo-Gadet, R. Mayap-Nzietchueng, K. Hess, P. Nabet, F. Belleville, B. Dousset, Action of boron at the molecular level, *Biol. Trace Elem. Res.* 85 (2002) 23–33. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1385%2FBTER%3A85%3A1%3A23.pdf%0Apapers3://publication/uuid/03737B64-2627-47E9-B0B6-5326713D1340>.
- [22] J.A.M. Maier, D. Bernardini, Y. Rayssiguier, A. Mazur, High concentrations of magnesium modulate vascular endothelial cell behaviour in vitro, *Biochim. Biophys. Acta - Mol. Basis Dis.* 1689 (2004) 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.bbadis.2004.02.004>.
- [23] Y.-C. Liu, Y.-T. Lee, T.-C. Huang, G.-S. Lin, Y.-W. Chen, B.-S. Lee, K.-L. Tung, In Vitro Bioactivity and Antibacterial Activity of Sr-, Mg-, and Zn-Multidoped Hydroxyapatite Porous Coatings Applied via Atmospheric Plasma Spraying.pdf, *Appl. Bio Mater.* (2021).
- [24] A.M. Pietak, J.W. Reid, M.J. Stott, M. Sayer, Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics, *Biomaterials.* 28 (2007) 4023–4032. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.05.003>.
- [25] F. Wauquier, L. Leotoing, V. Coxam, J. Guicheux, Y. Wittrant, Oxidative stress in bone remodelling and disease, *Trends Mol. Med.* 15 (2009) 468–477. <https://doi.org/10.1016/j.molmed.2009.08.004>.
- [26] J. Zhang, H.S. Shi, J.Q. Liu, T. Yu, Z.H. Shena, J.D. Ye, Good hydration and cell-biological performances of superparamagnetic calcium phosphate cement with concentration-dependent osteogenesis and angiogenesis induced by ferric iron, *J. Mater. Chem. B.* 3 (2015) 8782–8795. <https://doi.org/10.1039/c5tb01440a>.
- [27] A.Z. Alshemary, A.E. Pazarceveren, A. Tezcaner, Z. Evis, Fe₃₁/SeO₂₄ dual doped nano hydroxyapatite : A novel material for biomedical applications, *Soc. Biomater.* 106B (2018) 340–352. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33838>.
- [28] Y.C. Chen, J.K. Hsiao, H.M. Liu, I.Y. Lai, M. Yao, S.C. Hsu, B.S. Ko, Y.C. Chen, C.S. Yang,

- D.M. Huang, The inhibitory effect of superparamagnetic iron oxide nanoparticle (Ferucarbotran) on osteogenic differentiation and its signaling mechanism in human mesenchymal stem cells, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 245 (2010) 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2010.03.011>.
- [29] K. Jomova, S. Baros, M. Valko, Redox active metal-induced oxidative stress in biological systems, *Transit. Met. Chem.* 37 (2012) 127–134. <https://doi.org/10.1007/s11243-012-9583-6>.
- [30] E. Pacary, H. Legros, S. Valable, P. Duchatelle, M. Lecocq, E. Petit, O. Nicole, M. Bernaudin, Synergistic effects of CoCl₂ and ROCK inhibition on mesenchymal stem cell differentiation into neuron-like cells, *J. Cell Sci.* 119 (2006) 2667–2678. <https://doi.org/10.1242/jcs.03004>.
- [31] K.S. Kim, V. Rajagopal, C. Gonsalves, C. Johnson, V.K. Kalra, A Novel Role of Hypoxia-Inducible Factor in Cobalt Chloride- and Hypoxia-Mediated Expression of IL-8 Chemokine in Human Endothelial Cells, *J. Immunol.* 177 (2006) 7211–7224. <https://doi.org/10.4049/jimmunol.177.10.7211>.
- [32] C. Wu, Y. Zhou, W. Fan, P. Han, J. Chang, J. Yuen, M. Zhang, Y. Xiao, Hypoxia-mimicking mesoporous bioactive glass scaffolds with controllable cobalt ion release for bone tissue engineering, *Biomaterials.* 33 (2012) 2076–2085. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.11.042>.
- [33] C.K. Sen, S. Khanna, M. Venojarvi, P. Trikha, E. Christopher Ellison, T.K. Hunt, S. Roy, Copper-induced vascular endothelial growth factor expression and wound healing, *Am. J. Physiol. - Hear. Circ. Physiol.* 282 (2002) 1821–1827. <https://doi.org/10.1152/ajpheart.01015.2001>.
- [34] L.M. Gaetke, C.K. Chow, Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients, *Toxicology.* 189 (2003) 147–163. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(03\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(03)00159-8).
- [35] C. Wu, Y. Zhou, M. Xu, P. Han, L. Chen, J. Chang, Y. Xiao, Copper-containing mesoporous bioactive glass scaffolds with multifunctional properties of angiogenesis capacity, osteostimulation and antibacterial activity, *Biomaterials.* 34 (2013) 422–433. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.09.066>.
- [36] J. Zhang, H. Wu, F. He, T. Wu, L. Zhou, J. Ye, Materials Science & Engineering C Concentration-dependent osteogenic and angiogenic biological performances of calcium phosphate cement modified with copper ions, *Mater. Sci. Eng. C.* 99 (2019) 1199–1212. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.042>.
- [37] K.B. Hadley, S.M. Newman, J.R. Hunt, Dietary zinc reduces osteoclast resorption activities and increases markers of osteoblast differentiation, matrix maturation, and mineralization in the long bones of growing rats, *J. Nutr. Biochem.* 21 (2010) 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2009.01.002>.
- [38] M. Yamaguchi, M.N. Weitzmann, Zinc stimulates osteoblastogenesis and suppresses osteoclastogenesis by antagonizing NF- κ B activation, *Mol. Cell. Biochem.* 355 (2011) 179–186. <https://doi.org/10.1007/s11010-011-0852-z>.

- [39] F. Yang, D. Yang, J. Tu, Q. Zheng, L. Cai, L. Wang, Strontium enhances osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells and in vivo bone formation by activating Wnt/catenin signaling, *Stem Cells*. 29 (2011) 981–991. <https://doi.org/10.1002/stem.646>.
- [40] M. Karlsson, E. Pålsgård, P.R. Wilshaw, L. Di Silvio, Initial in vitro interaction of osteoblasts with nano-porous alumina, *Biomaterials*. 24 (2003) 3039–3046. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00146-7).
- [41] G. Mendonça, D.B.S. Mendonça, L.G.P. Simões, A.L. Araújo, E.R. Leite, W.R. Duarte, F.J.L. Aragão, L.F. Cooper, The effects of implant surface nanoscale features on osteoblast-specific gene expression, *Biomaterials*. 30 (2009) 4053–4062. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.04.010>.
- [42] F.R. Baxter, C.R. Bowen, I.G. Turner, A.C.E. Dent, Electrically active bioceramics: A review of interfacial responses, *Ann. Biomed. Eng.* 38 (2010) 2079–2092. <https://doi.org/10.1007/s10439-010-9977-6>.
- [43] D.S. Oh, A. Koch, S. Eisig, S.G. Kim, Y.H. Kim, D.-G. Kim, J.H. Shim, Distinctive Capillary Action by Micro-channels in Bone-like Templates can Enhance Recruitment of Cells for Restoration of Large Bony Defect, *J. Vis. Exp.* (2015) 1–9. <https://doi.org/10.3791/52947>.
- [44] A. Aminian, K. Pardun, E. Volkmann, G. Li Destri, G. Marletta, L. Treccani, K. Rezwan, Enzyme-assisted calcium phosphate biomineralization on an inert alumina surface, *Acta Biomater.* 13 (2015) 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.11.007>.
- [45] N. Gui, W. Xu, D.E. Myers, R. Shukla, H.P. Tangf, M. Qian, Biomaterials Science topography on bone cell responses : a review, *Biomater. Sci.* 6 (2018) 250–264. <https://doi.org/10.1039/c7bm01016h>.

第6章 総括

第2章では、バインダージェット法で異なる方向に作製した石膏造形物の機械的性質の異方性と破壊モードを材料レベルで検討した。造形方向を変えて作製した造形物の機械的性質の異方性と破壊モードには再現性があった。バインダーの滴下間隔が各方向によって異なることから、異方性のある格子状構造が形成された。また、バインダーの滴下位置を斜方晶系の単位格子とみなすことで、破断面はミラー指数で表せることを提案した。以上のことから、バインダーの滴下間隔（解像度）を任意に調整することで、造形物の機械的性質の異方性や破壊モードを制御できることを明らかにした。

第3章では、造形可能な ρ -アルミナ粉体を調製し、ポストプロセスが造形物の機械的性質に与える影響を検討した。 ρ -アルミナ造形物は高圧水蒸気処理によって擬ベーマイトを析出させて緻密化した。また、EVA 添加量やバインダー体積分率によって造形物および焼結体の機械的性質を制御できることを明らかにした。 ρ -アルミナ造形物と高圧水蒸気処理物は石膏と同様の破壊モードを示し、EVA 添加量によって最大破壊歪みが増加した。一方で、焼結体はランダムな破壊モードを示した。このことから、造形時には第2章で提案した格子状構造が形成され、高圧水蒸気処理によってこの構造は強化されるが、焼成によって異なる構造に変化することが示唆された。

第4章では、高充填率な α -アルミナ粉体に対して、結合剤としてEVAを添加することで造形可能な粉体を調製した。EVA 添加量やバインダー体積分率を変えることで、収縮率と圧縮強度と細孔分布を制御できた。各方向に作製した焼結体は機械的性質の異方性があった。CT画像解析から機械的性質の異方性は気孔形態に由来していることが示唆された。気孔の形状因子を考慮することで、新たに配向気孔構造の気孔率と圧縮強度の関係式を提案した。これによって、焼結体の機械的性質の異方性は配向気孔構造に依存することを明らかにした。また、 ρ -アルミナと α -アルミナの結果を総合的に検討することで、焼成時の物質拡散によって気孔が移動し、アルミナ焼結体内部には刃状の気孔が形成されたことが明らかになった。これによって、バインダージェット法で作製した造形物および焼結体の機械的性質の異方性の原因を解明できた。

第5章では、アルミナ造形物へ Co^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} 溶液を添加することで、焼成によってアルミナ結晶中に金属イオンが拡散することが明らかになった。また、金属イオン含有バインダーの調製に成功した。また、アルミナ焼結体に対して Co^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} イオンを添加することで、早期の骨分化を促進させられることが示唆された。

本研究で得られた知見は、バインダージェット法で作製した造形物および焼結体の機械的性質の異方性を制御し、金属イオンを描画することで細胞の分化を三次元的に制御可能な新奇生体材料の創出を可能にするものである。

謝辞

本研究は、生駒俊之教授と中川泰宏助教のご指導の下に行いました。研究全般や、学会での発表、研究室運営に至るまで、多大なご指導、ご助言を頂きました。また、住友化学株式会社の東紀史様、梅田鉄様、魚江康輔様、貞岡和男様には、研究全般のご指導、ご助言を頂きました他、サンプルの供与、分析依頼において多大なご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

また、松下伸広教授、武田博明教授には、研究全般のご指導の他、多大な激励のお言葉を頂きました。宮内雅浩教授、松下祥子准教授、磯部敏宏准教授には測定に関する相談の際にご指導、ご助言を頂き大変お世話になりました。当研究室の先輩方、同期諸氏、後輩諸氏にはゼミ等において日々切磋琢磨し、日常生活や研究室運営において大変お世話になりました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

令和3年3月8日

浜野 凌平