

目 次

特集「金属積層造形技術の最新動向」

特集によせて

岡根利光 597

解 説 次世代型産業用3Dプリンタ技術開発プロジェクト
 京極秀樹, 千葉晶彦, 橋谷道明, 君島孝尚, 松田 均 598

モノづくりの変革を促す金属積層工法の現状と実用化のための課題
 安達 充, 小岩井修二 603

技 術 報 告 レーザー積層造形技術が生み出すアルミニウム合金造形体の特異な組織形成
 高田尚記, 鈴木飛鳥, 小橋 眞 612

解 説 レーザー積層造形法により作製したAl-Si-Mg及びCu-Cr合金の組織と特性
 木村貴広, 内田壮平, 中本貴之 618

金属積層と圧延加工との複合プロセスにより製造した
 アルミニウム合金板材の機械的性質
 梶野智史, 岡根利光 623

純元素粉末を用いたチタン合金の金属積層造形
 永瀬丈嗣, 當代光陽, 中野貴由 627

積層造形の組織, 機械的性質及び造形性に及ぼすTi-6Al-4V合金粉末への
 TiCヘテロ凝固核粒子添加の影響
 渡辺義見, 佐藤雅史, 知場三周, 佐藤 尚
 佐藤直子, 中野 禪, 鈴木進補 634

技 術 報 告 酸素・窒素混入に対しロバストな積層造形ニッケル基超合金製造プロセス
 寛 幸次, 林 重成, 郭 妍伶, 余 浩
 佐藤直子, 中野 禪, 尾ノ井正裕, 米本朋弘 641

ダイカスト金型における三次元冷却回路の実用化
 深見尚男, 小林竜之, 早藤哲典 648

鉄系粉末を用いた積層造形法による内部三次元構造を有する金属部材の製作
 戸羽篤也, 鈴木逸人 652

SUS316Lを用いた金属AM法におけるレーザー照射条件が空隙率
 および機械的性質に与える影響
 鈴木逸人, 戸羽篤也 659

研 究 論 文 レーザービーム金属積層造形法によるステンレス鋼SUS316L造形品の組織制御
 黒須信吾, 池 浩之 664

技 術 報 告 ローラーコーターを用いたレーザー式金属粉末積層造形
 の特徴と造形品質の向上
 千葉浩行, 藤巻研吾, 大久保 智 670

兵庫県立工業技術センターにおける3Dプリンタおよび鑄造技術への活用
 兼吉高宏, 中村哲也 677

解説

特集「金属積層造形技術の最新動向」

純元素粉末を用いたチタン合金の金属積層造形

永瀬 丈嗣^{*,*3} 當代 光陽^{*2} 中野 貴由^{*3}

Review Paper

J. JFS, Vol. 91, No. 9 (2019) pp. 627~633

DOI: 10.11279/jfes.91.627

Special Issue on Latest Trends of Metal Additive Manufacturing Technologies

Additive Manufacturing of Titanium Alloys from a Mixture of Pure Metallic Element Powders

Takeshi Nagase^{*,*3}, Mitsuharu Todai^{*2} and Takayoshi Nakano^{*3}

Titanium and its alloys exhibit superior mechanical and functional properties of high corrosion resistance, high specific strength, and high biocompatibility. Their applications have been expanded for use in a wide range of fields including the aircraft industry and biomedical sciences. Because of the reactivity with atmospheric gases and refractory materials of molding sands in the molten state and the difficulty of removing reaction products, the production of titanium and titanium alloy products by the casting process is strictly limited. Additive manufacturing (AM) is a process that is closely related to the casting method in terms of preparing three-dimensional structures by melting and solidification of metals. Recent research progress of AM has clarified that AM is an effective method for titanium and its alloys. This study focuses on AM using pure element powders in titanium alloys.

Keywords : titanium, additive manufacturing, solidification, microstructure

1. はじめに

積層造形法 (Additive Manufacturing, AM) は、材料を溶融・結合・接合することによって3次元構造体を作製するプロセスである¹⁾。AMは、初期には試作品製造の手段として Rapid Prototyping と呼ばれ、その用途は主に樹脂による模型の迅速製作にとどまっていた。しかし、現在では、熱源の速度向上により高融点で造形が困難な金属材料やセラミックスにまでその適用範囲が拡大している。金属AMの代表的な手法であるパウダーベッド法 (Powder Bed Fusion, PBF) は、材料粉末を敷き詰めたパウダーベッドに電子ビームやレーザービームを照射し、任意の部分を溶融させた後、未溶融の粉末を取り除くことで複雑な造形体を製造する。金属AMは、金属の溶融・凝固による3次元構造体の製造という意味において、鋳造法との関連性が非常に強い製造プロセスである。最近のAMに関する研究の

進展によって、活性金属であるチタンおよびチタン合金へのAMの適用が極めて有効であることが明らかとなってきた^{2,3)}。本解説論文では、チタン合金のAMの中でも、比較的新しい手法である純元素粉末混合体を出発原料とした合金造形体作製に関するAM手法に関する解説記事を報告する。チタン合金の鋳造が難しいという特徴は、AMに用いる合金粉末の作製が困難であることと直結しており、これがチタン合金のAM普及に対する大きな問題点の一つとなっている。純元素粉末を出発材料とするAMは、発展途上の手法ではあるが、チタン合金粉末作製工程を必要としないだけでなく、純元素粉末の配合組成の制御だけで組成制御が可能であるという点においても大きな優位性がある手法である。さらに、純元素粉末を出発材料とするAMは、チタン合金にとどまらず、チタン族元素を多量に含む耐熱ハイレントロピー合金 (Refractory High Entropy Alloys, RHEAs)^{4~8)} や生体ハイレントロピー合金

受付日：平成31年4月7日，受理日：令和元年7月2日

* 大阪大学超高压電子顕微鏡センター Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University

*2 新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科 Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College

*3 大阪大学大学院工学研究科 Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University

(High Entropy Alloys for metallic biomaterials, bio-HEAs)^{9~12)} などをはじめとした多くの新金属材料にも極めて有効な手法であると考えられ、応用展開という点においても、その技術確立は極めて重要と考えられる。本解説では、 $Ti_{80}X_{20}$ (X=Cr, Nb, Mo, Ta) (at. %) 合金における系統的な研究が報告された文献^{13,14)} をもとに、純金属元素を出発としたチタン合金のAMにおける特徴を解説する。

2. チタンおよびチタン合金の鑄造とAM

チタンおよびチタン合金の鑄造については、鑄造工学73巻12号において、新家¹⁵⁾が鑄造全般の特徴について、佐藤¹⁶⁾が精密鑄造について、新家ら¹⁷⁾が歯科精密鑄造について、それぞれ詳細な解説を報告している。歯科理工学の観点からみた歯科精密鑄造におけるチタン鑄造の問題点については、補綴誌42巻3号において玉置ら¹⁸⁾が詳細な解説を報告している。チタンおよびチタン合金の鑄造に関する最近の状況としては、軽金属67巻7号に新家ら¹⁹⁾によって解説がなされている。チタン合金の中でもチタンアルミ合金に関しては、実用化を中心とした鑄造法の利用に関する解説記事が、電気製鋼88巻2号に小柳²⁰⁾によって報告されている。鑄造は、金属を溶解し鑄型に流し込んで固めれば複雑形状の三次元構造体が得られる。この簡易さと高い生産性を利点として、多くの金属材料において鑄造法が利用されている。しかし、チタンおよびチタン合金は例外であり、成型法として、粉末冶金が先行し、その後、水冷銅鑄型を用いた真空アーク溶解による大型鑄塊の製造が可能となって以降は塑性加工法が主として適用されるに至っている。チタンは、耐食性に優れているが本来は活性な金属であり、とくに熔融状態では雰囲気ガスや耐火物と激しく反応する。さらに、反応生成物の多くはチタンに溶け込み、ほとんど除去できず、特性を劣化させる。成型法としての鑄造法としては、真空アーク溶解-遠心鑄造法、インベストメント精密鑄造法、Cold Crucible Levitation Melting (CCLM) 法、LEVICAST 法などの鑄造法の開発、カルシア (CaO) やイットリア (Y_2O_3) などの鑄型材の検討、合金設計の点から Ti-Cu 合金系に注目した低融点合金の開発などが行われてきたが、我が国においてチタンおよびチタン合金素材出荷額に占めるチタン鑄造材の割合は極めて低いのが現状である。

近年の金属 AM に関する研究の進展によって、鑄造法と同様の熔融・凝固による三次元構造体の製造という特徴をもつ AM が、チタンおよびチタン合金に対して極めて有効な手法であることが明らかとなってきた。チタンおよびチタン合金の AM に関しては、軽金属67巻9号に中野²¹⁾によって、日本金属学会会報・まてりあ58巻4号に中野ら³⁾によって、詳細な解説がなされている。これらの解説において、チタンおよびチタン合金にAMを適用する意義が簡潔にまとめられている。主な利点は、下記の5点に要約されている。(1) AMはモールドレス造形法であるため造形体への汚染が少ない、(2) (ニア) ネットシェープで

の造形が可能であるため、切削加工性の低いチタン合金において加工を最小限に留めることができる、(3) 厳密な雰囲気制御により、酸素をはじめとする不純物の影響を著しく低減できる、(4) 一体造形により部品点数を削減できるため、溶接部位を最小限にできる、(5) チタンおよびその合金は輸送機器や医療用デバイスといったカスタマイズ化が要求される少量・多品種生産の必要な製品での用途拡大が期待され、AMとInternet of Things (IoT)の組み合わせはマスカスタマイゼーションに対してのマッチングが良い。さらに、AMを用いることで、3次元形状の構築といった形状パラメータのみならず、材料組織といった材質パラメータも制御可能であることも紹介されている^{2,3)}。

金属 AM では、出発原料の組成調整が重要とされる。一般に、合金中の各元素の蒸気圧や関連する融点に依存して造形体の組成変動が生じ、特に低融点元素の組成低下が認められる。チタンおよびチタン合金は、さまざまな溶解・鑄造法が検討されてきた歴史があるが、中でも電子ビーム溶解法は成分変動が大きいことが指摘されている^{15,16)}。この特徴は、電子線を熱源とする AM である EBM (Electron Beam Melting) などにも引き継がれると考えられる。一般的な AM では、造形体作製時における熔融・凝固の繰り返しだけでなく、造形前の合金粉末の作製も必要である。高融点活性金属であるチタンは、合金粉末の作製が極めて困難であることも、チタン合金の AM における組成調整の困難さの原因の一つとなっている。チタン合金粉末作製の困難さと組成調整の困難さを克服する一つの手法として、合金粉末を利用せず、純元素粉末を混合して合金を直接造形する手法がある。Fig. 1 に、純元素粉末を用いた AM の模式図を示す。純元素粉末混合体を熔融させることで、合金熔融池がモールドと接することなく純元素粉末混合体に接した状態で形成され、この合金熔融池が凝固することで直接合金固体が得られる。純元素粉末を混合して合金を直接造形する手法は、混合の均一性、混合粉末の掃引性・造形性、さらには合金化の

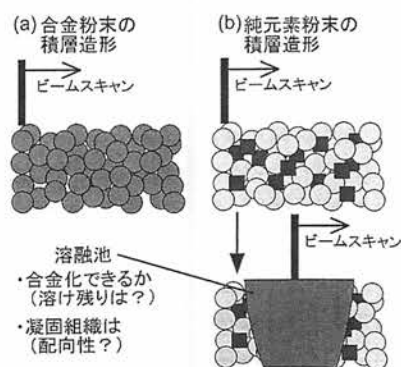


Fig. 1 Schematic illustration of AM using the alloy powders (a) and the mixture of pure elemental powders (b).

合金元素粉末を利用した AM (a) と純元素粉末を利用した AM (b) の模式図。

際の混合のエントルピー変化による発熱/吸熱量などを考慮することが必要であるとされており³⁾、発展途上の手法である。純元素粉末を混合して合金を直接造形する手法は、チタン合金にとどまらず、チタン族元素を多量に含む RHEAs (例えば, HfNbTaTiZr, NbTiVZr)^{4~8)} や bio-HEAs (例えば, TiNbTaZrMo, Ti_{2.6}NbTaZrMo)^{9~12)} などの新金属材料にも極めて有効な手法であると考えられる。米国材料学会 (Metaterials Research Society, MRS) の Journal of Materials Research Society 誌にて報告された Senkov ら⁸⁾ の RHEAs に関するレビューでは、RHEAs 凝固材の多くが、チタン族元素を主要構成元素とすることによる製造の困難さのためにアーク溶解によるインゴット作製が主流であると報告されている。RHEAs や bio-HEAs に対する CCLM の適用も検討されている^{21, 22)} が、凝固組織に対する基礎研究の段階にとどまっている。純元素粉末を混合して合金を直接造形する手法の適用は、チタン族元素を多量に含む RHEA や bio-HEA などの新合金においても期待されている手法であり、応用展開という点においても、その技術確立は極めて重要と考えられる。

3. 純元素粉末を出発としたチタン合金の AM

純元素粉末を出発としたチタン合金の AM に関しては、スマートプロセス学会誌における石本²³⁾ の β チタン合金に関する AM の解説記事に、合金系の紹介がなされている。様々なチタン合金の研究が報告されているが、溶け残り粒子の存在しない良好な造形体の作製が可能かどうか主眼がおかれている。本解説では、Ti₈₀X₂₀ (X=Cr, Nb, Mo, Ta) (at. %) 合金における系統的な研究が報告された文献 13, 14 をもとに、Ti₈₀Cr₂₀ 合金の AM の研究を取り上げ、純元素粉末を出発としたチタン合金 AM の特徴を解説する。

Ti-Cr 合金は、低コスト β チタン合金の代表的合金系の一つであり^{24~27)}、その優れた力学特性から生体材料としても開発進められている合金系である^{28~30)}。Ti-Cr 合金は特異なアモルファス化現象である結晶-ガラス-結晶相転移^{31, 32)} や Spontaneous Vitrification (SV) の有無^{33~35)} について検討がなされてきた、金属物性的にも極めて特異な性質

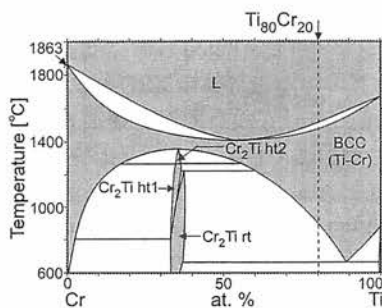


Fig. 2 Ti-Cr phase diagram. A part of figure was referred from the literature 36.

Ti-Cr 平衡状態図。文献 36 より改変引用。

を示す合金系でもある。Fig. 2 に Ti-Cr 合金状態図³⁶⁾ を示す。Cr はチタンに対して β 安定化元素であり、Cr (1907°C) の融点はチタン (融点 1668°C) より約 240°C 程度高い。平衡状態図に従って凝固が進行するとすれば、液相から晶出するのは BCC 固溶体相である。Ti:Cr=1:2 組成においてコングルエントな融点を示さない金属間化合物であるラーベス相が存在する。Ti₈₀Cr₂₀ 合金の室温における安定相は HCP 構造チタンと Ti₂Cr ラーベス相であるが、アーク溶解インゴットでは BCC 単相が得られる¹³⁾。

Fig. 3 に純元素粉末チタン (Fig. 3a) および Cr (Fig. 3b) の粒径分布と粉末の SEM-Secondary Electron (SE) 像を示す。チタン粉末は大阪チタニウムテクノロジーの TILOP³⁷⁾ を用いた。Cr 粉末は、高純度化学研究所の粉砕品³⁸⁾ を用いた。試料作製は、大阪大学異方性カスタム設計・AM 研究開発センター³⁹⁾ にて、Selective Laser Melting (SLM) 装置 (EOS M 290, EOS, Germany) を用いて実施した。熱源はイットリウムファイバーレーザー、試料作製雰囲気は Ar とした。

Fig. 4 に、さまざまな造形パラメーターにより造形した Ti₈₀Cr₂₀ 合金試料の外観図を示す。一つの造形条件における造形体の大きさは 5mm×5mm×10mm であり、様々な造形条件における試料試作を、一度のバッチで検討することが可能である。本論文では、造形方向を Z 方向、造形方向に対して垂直な方向を X・Y 方向と定義した。

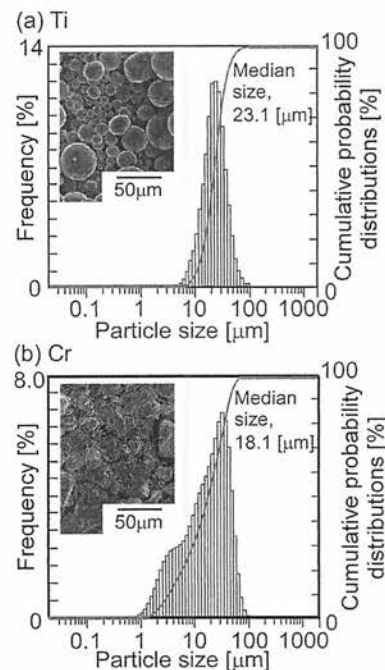


Fig. 3 Particle size distribution and outer appearance of the pure elemental powders. (a) Ti, (b) Cr. A part of figure was referred from the literature 14.

純元素粉末の粒径分布および外観写真。(a) Ti, (b) Cr。文献 14 より改変引用。

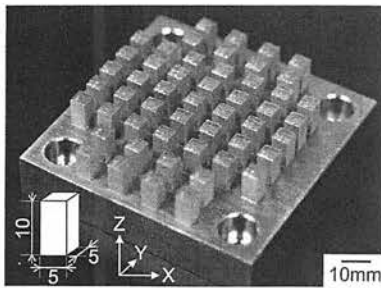


Fig. 4 Outer appearance of the Ti-Cr alloy samples processed under different conditions. A part of figure was referred from the literature 14.

Ti-Cr造形体の外観写真. 文献14より改変引用.

Fig. 5にTi₈₀Cr₂₀合金におけるAMのプロセスマップを示す. 縦軸は入熱エネルギー密度 J , 横軸はスキャン速度 V_s である. J と V_s の関係は(1)式で与えられる.

$$J = \frac{P}{V_s \times I \times T} \quad (1)$$

ここで P はビーム出力, I はスキャンピッチ, T は積層厚さである. 本研究では, I と T を一定値で固定し, P と V_s を可変パラメーターとして変化させた. Fig. 5における黒い破線は, 同一 P の条件を意味している. ○はアルキメデス法により測定した密度が98%以上であった条件, ■は密度が96%~98%であった領域, ×は目視により良好な形状が得られなかったあるいは密度が96%以下と造形不良であった条件を示す. 赤枠で示した領域は, 高密度でありかつ目視においてポアや溶け残り粒子などが観察されない良好な形状の試料が得られた領域を示している. プロセスマップに見られる大きな特徴として, 下記の2点があげられる. (1) エネルギー密度が低い領域では形状不良あるいは相対密度が小さい造形体となる傾向がある, (2) エネルギー密度を高くしても必ずしも良好な造形体が得られるとは限らない. 純元素粉末の熔融による合金化という点のみに注目すれば, 高エネルギー密度であるほど有

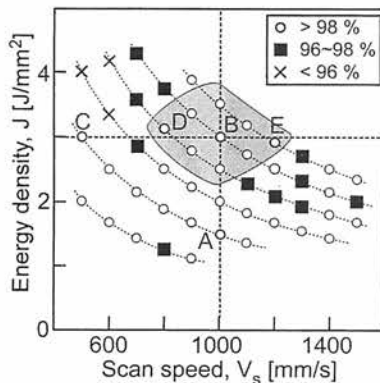


Fig. 5 The process window map of the fabrication of Ti-Cr alloy specimens by AM. A part of figure was referred from the literature 14.

Ti-Cr合金におけるAMのプロセスウィンドウマップ. 文献14より改変引用.

利であるように思われるが, エネルギー密度は造形体の精度に関係する熔融池の大きさや合金液体の粘度にも影響を及ぼし, 高エネルギー密度とすることが成形性を害する場合もあるため, エネルギー密度は必ずしも高ければ高いほど良いという結果にはならない.

Fig. 6に, スキャンスピードを一定とした場合における, 低エネルギー密度 (Fig. 5におけるインデックスA) および高エネルギー密度 (Fig. 5におけるインデックスB) により形成された造形体の走査透過電子顕微鏡法 (scanning electron microscopy) の二次電子線 (secondary electron) 像を示す. 写真下から上側がZ方向である. Fig. 6aに示す低エネルギー密度条件では, 空隙と未熔融粒子が観察された. 溶け残り粒子は, EDS分析により, チタンより融点の高いCr元素粒子であると同定された. 一方, Fig. 6bに示す高エネルギー密度条件では, 空隙の存在は確認されなかった. 以上の結果は, Ti-Cr合金において, 電子顕微鏡観察レベルにおいても溶け残り粒子の存在が確認できない造形体が作製可能であることを示している.

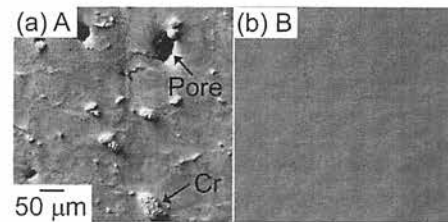


Fig. 6 SEM-SE images of Ti-Cr alloy specimens obtained by AM. (a) low energy density condition, and the process parameters were corresponding to the index A in Fig. 4, (b) high energy density condition, and the process parameters were corresponding to the index B in Fig. 4. A part of figure was referred from the literature 14.

Ti-Cr合金造形体のSEM-SE像. (a) 低エネルギー密度作製条件, 作製条件はFig. 4のAに対応. (b) 高エネルギー密度作製条件, 作製条件はFig. 4のBに対応. 文献14より改変引用.

Fig. 7に, V_s を1000 [mm/s]一定とした場合における, 低 J (Fig. 5におけるインデックスA) および高 J (Fig. 5におけるインデックスB) 条件により形成された造形体のXRDパターン (Fig. 7a) と, J を ~ 3.0 [J/mm²]と一定として V_s を変化させた場合 (Fig. 5におけるインデックスC→D→B→E) における造形体のXRDパターン (Fig. 7b) を示す. XRDは, 造形方向に対して垂直な方向であるXY面より取得している. V_s 一定条件におけるXRD (Fig. 7a) において, 低エネルギー密度条件では, BCC相に加えCrに起因するピークが観察された. これはFig. 6aのSEM写真に示す溶け残り粒子の存在と一致している. Fig. 7bに示す高 J 条件では, V_s によらず造形体はX線的にBCC単相であると同定された. V_s の増加 (C→D→B→E) に伴い, BCC相における(200)回折ピーク強度が, 他の回折ピークに比べ相対的に高くなる傾向が認められた. こ

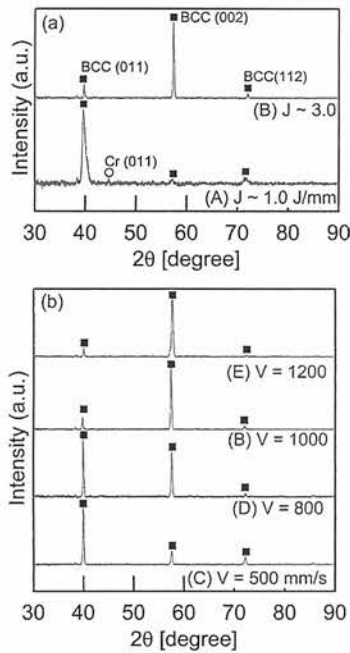


Fig. 7 XRD patterns of Ti-Cr alloy specimens obtained by AM. (a) $V=1000$ [mm/s], (b) $J\sim 3$ [J/mm²]. A part of figure was referred from the literature 14.

Ti-Cr 合金造形体の XRD パターン. (a) $V=1000$ [mm/s], (b) $J\sim 3$ [J/mm²]. 文献 14 より改変引用.

の結果は、AM による造形体において、強い $\langle 100 \rangle$ の配向性を示す凝固組織が形成されていることを示している。

Fig. 8 に $\langle 100 \rangle$ 配向性の指標としての $(200) / \{(200) + (110)\}$ ピーク強度比とスキャンスピードの関係図を示す。スキャンスピードの増加に伴い、 $\langle 100 \rangle$ 配向性は高くなった。差し込み図は、条件 D と条件 E における造形体の EBSP パターンである。条件 E における造形体において、合金粉末を出発原料としたチタン合金造形体 [40] と同様の、溶融地の大きさを反映した特徴的な結晶配向性を示し

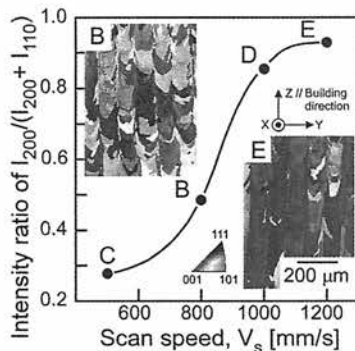


Fig. 8 Solidification microstructure analysis focusing on the crystallographic orientation of the Ti-Cr alloy specimens fabricated by SLM at $J\sim 3.0$ [J/mm²]. The insets were EBSP analysis results. A part of figure was referred from the literature 14.

配向性に注目した Ti-Cr 合金造形体の凝固組織解析結果. (a) $V=1000$ [mm/s], (b) $J\sim 3$ [J/mm²]. 文献 14 より改変引用.

ていた。以上の結果は、純元素粉末を出発材料とした場合でも、AM の造形条件を最適化すれば、合金化のみならず材料組織や結晶配向の制御も可能であることを示している。チタン合金における β 相は合金の組成 (1 原子あたりの価電子数 e/a) によってヤング率の異方性が大きく変化する。具体的には e/a が減少するように組成を変化させると、 β 相における $[100]$ 方位のヤング率は低下し、一方で $[110]$ 方位のヤング率は増加する⁴¹⁾。このことを利用し、例えば、生体骨の荷重軸方向に β 相の $[100]$ 方位を合致させることで、生体骨に近いヤング率を示す骨代替インプラントの設計が可能となる。このことは生体骨と埋入インプラントとのヤング率の相違によって引き起こされる応力遮蔽と呼ばれる骨質・骨量の劣化を回避可能な次世代のインプラントの創製につながる。Ti-Cr 合金における研究結果は、チタン合金の組成 (e/a) は混合粉 (純元素粉末における各元素粉末の比率) によって制御し、さらに AM 条件の最適化によって荷重方位に $\langle 100 \rangle$ 集合組織が配向するようにインプラントを設計でき、上述のような応力遮蔽を回避できるインプラント設計が可能となる可能性を示唆している。さらに AM 本来の長所と組み合わせることで、患者それぞれに最適な形状のカスタマイズも可能であり、AM ならではの新しい製造プロセスへと発展するものと考えられる。

Fig. 9 に Ti-Cr 合金におけるアーク溶解インゴットと積層造形体の凝固組織の違いを示す。アーク溶解インゴット (Fig. 9a) では粗大な多結晶組織の形成が、AM により作製した積層造形体 (Fig. 9b) では溶融池の形状を反映したシェル状組織の形成が確認された。Fig. 9b の差し込み図に示すように、積層造形体ではセル状組織の発達を確認された。アーク溶解法の冷却速度は、Al-Cu 合金の二次 dendrite アーム間隔による実測よりおよそ ~ 1000 [K/s] と見積もられている^{42,43)}。積層造形体におけるアーク溶解インゴットでは観察されないセル状組織の形成は、AM における冷却速度が極めて速いことを示唆している。Fig. 10 に、Kurz らが FUNDAMENTALS OF SOLIDIFICATION に示した凝固組織における固液界面温度勾配 G と成長速度 V 依存性の模式図⁴⁴⁾ に、Bontha らが報告した AM (PBF) における G と V の推算値⁴⁵⁾ を組み合わせた図を示す。Kurz

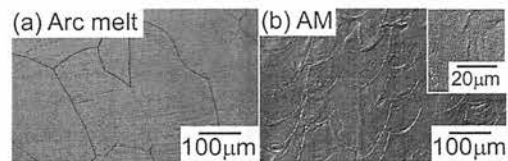


Fig. 9 Difference in solidification microstructure in Ti-Cr alloy obtained by Arc-melting process and AM. (a) Arc melting ingots, (b) bulk specimens obtained by AM. A part of figure was referred from the literature 13.

Ti-Cr 合金におけるアーク溶解インゴットと積層造形体の凝固組織の違い. (a) アーク溶解インゴット, (b) 積層造形体. 文献 13 より改変引用.

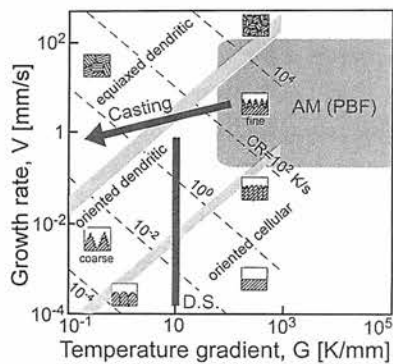


Fig. 10 Schematic summary of single-phase solidification morphology map. A part of figure was referred from the Fig. 4.18 in the literature 43. D.S. means directional solidification. CR indicates the cooling rate, and GV is equivalent to the cooling rate. 典型的な凝固組織の温度勾配 G と成長速度 V 依存性. 文献 44 を引用改変. 冷却速度 CR は GV と等価.

らの FUNDAMENTALS OF SOLIDIFICATION では G が 10^3 [K/s] までの領域までしか図が示されていないので, Fig. 10 でも G は 10^3 [K/s] までしか示していない. 薄赤色で示す AM (PBF) は, 一般的な鋳造法 (Casting) に比べて冷却速度 (Cooling rate, CR) が大きく, また G が大きい値となることが特徴であることがわかる. 一般に, G/V が一定値として, 図の左下から右上に変化すると凝固組織の形態は変化することなく組織が微細化するとされている. AM (PBF) は, 非常に微細なセル組織あるいは平滑界面成長の領域に近い, 積層造形体における溶融池形状を反映した特異な結晶配向性組織の形成は, BCC 相の優先成長方位が $\langle 100 \rangle$ であること⁴⁴⁾, AM は汎用の鋳造と比較して高い CR と G を特徴とする凝固現象となること, AM における早い CR に起因したセル組織の形成とすでに造形された下地層をもとにした結晶成長¹⁴⁾, などの効果により発現したと考えられる.

4. おわりに

鋳造法は, 金属の溶解・凝固により複雑形状の三次元構造体が容易に得られるニアネットシェイプ加工法であり, 簡便さと高い生産性を利点として多くの金属材料において利用されている. チタンおよびチタン合金は, 高融点でありかつ溶融状態で極めて高活性であるという問題から, 例外的に鋳造法の適用には大きな制限があった. 近年の AM に関する研究の進展によって, 鋳造法と同様の溶融・凝固を伴う加工法である AM が, チタンおよびチタン合金における複雑形状三次元構造体の製造に極めて有効であることが明らかとなってきた^{2,3)}. 本論文では, 文献 13, 14 を中心に, チタン合金の AM の中でも, 比較的新しい手法である純元素粉末混合体を出発原料とした AM に関する解説記事を報告した. 低コスト β チタン合金^{24~27)} および生体合金^{28~30)} として注目される Ti-Cr 合金では, 純

元素粉末を出発材料とした AM であっても, 溶け残り粒子の存在しない良好なチタン合金造形体の作製は可能であり, さらに造形条件の制御によって結晶配向性といった材質までも制御可能である. この純元素粉末を混合して合金を直接造形する手法は, チタン合金にとどまらず, チタン族元素を多量に含む RHEA^{4~8)} や bio-HEA^{9~12)} などの新たな合金にも極めて有効な手法であると考えられ, 応用展開という点においても, その技術確立は極めて重要であると言える.

謝辞

本論文で解説した研究の一部は, 内閣府が主導する SIP (戦略的イノベーション創造プログラム)「革新的設計生産技術」(管理法人: NEDO) ならびに, 「統合型材料開発システムによるマテリアル革命」(管理法人: JST), 日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究 (S)「骨異方性誘導のための「異方性の材料科学」の構築 (研究代表者: 中野貴由)」(2018 年度~2022 年度) (18H05254) の支援によって実施された.

参考文献

- 1) H. Kodama: Rev. Sci. Instrum., **52** (1981) 1770
- 2) 中野貴由: 軽金属, **67** (2017) 470
- 3) 中野貴由, 石本卓也: 日本金属学会会報・まてりあ, **58** (2019) 181
- 4) O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang and P. K. Liaw: Intermetallics **18** (2010) 1758
- 5) O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott and D. B. Miracle: Intermetallics **19** (2011) 698
- 6) O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle and C. F. Woodward: J. Alloys Compd. **509** (2011) 6043
- 7) O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, F. Meisenkothen, D. B. Miracle and C. F. Woodward: J. Mater. Sci. **47** (2012) 4062
- 8) O. N. Senkov, D. B. Miracle, K. J. Chaput and J. -P. Couzinie: J. Mater. Res. **33** (2018) 1
- 9) M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita and T. Nakano: Scripta Mater. **129** (2017) 65
- 10) S. P. Wang, J. Xu: Mater. Sci. Eng., **C73** (2017) 80
- 11) T. Nagase, M. Todai, T. Hori and T. Nakano: J. Alloys Compd., **753** (2018) 412
- 12) 永瀬丈嗣, 當代光陽, 堀隆雄, 松垣あいら, 関田愛子, 中野貴由: 日本鋳造工学会講演大会講演概要集, **169** (2017) 105
- 13) M. Todai, T. Nagase, T. Hori, H. Motoki, S. -H. Sun, K. Hagihara and T. Nakano: Mater. Sci. Forum, **941** (2018) 1260
- 14) T. Nagase, T. Hori, M. Todai, S. -H. Sun and T. Nakano: Materials & Design, **173** (2019) 107771
- 15) 新家光雄: 鋳造工学 **73** (2001) 784

- 16) 佐藤敬：鑄造工学 **73** (2001) 791
- 17) 新家光雄, 福井壽男, 竹内力, 桂成基：鑄造工学 **73** (2001) 798
- 18) 玉置幸道, 宮崎隆：補綴誌, **42** (1998) 528
- 19) 新家光雄, 仲井正昭：軽金属, **67** (2017) 307
- 20) 小柳禎彦：電気製鋼, **88** (2017) 77
- 21) T. Nagase, K. Mizuuchi and T. Nakano: Proceedings of JFS meeting, **171** (2018) 24
- 22) 永瀬丈嗣, 水内潔, 當代光陽, 中野貴由：日本金属学会会報・まてりあ, **58** (2019) 78
- 23) 石本卓也：スマートプロセス学会誌, **8** (2019) 119
- 24) 山根寿己：軽金属, **21** (1971) 625
- 25) 池田勝彦, 小松伸也：軽金属, **55** (2005) 582
- 26) 小川道治, 清水哲也, 野田俊治, 池田勝彦：日本金属学会誌, **70** (2006) 359
- 27) 小川道治, 野田俊治, 土井智史, 上田正人, 池田勝彦：軽金属 **58** (2008) 611
- 28) M. Nakai, M. Niinomi, X. F. Zhao and X. L. Zhao: Mater. Lett., **65** (2011), 6880
- 29) H. H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda and K. Cho: Scripta Mater., **82** (2014) 29
- 30) X. F. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, T. Ishimoto and T. Nakano: Acta Biomater. **8** (2012) 2392
- 31) S. Anada, T. Nagase, H. Yasuda, H. Mori, J. of Alloys and Compounds, **579** (2013) 646
- 32) T. Nagase: Advanced Materials Design by Irradiation of High Energy Particles, ed. by T. Kakeshita, Progress in Advanced Structural and Functional Materials Design, (Springer, Tokyo, 2013) pp. 137-153.
- 33) Y. -D. Kim and J. -Y. Lee: J. Non-Cryst. Solids, **122** (1990) 269
- 34) Z. H. Yan, T. Klassen, C. Michaelsen, M. Oehring and R. Bormann: Phys. Rev. **B47** (1993) 8520
- 35) T. Nagase, S. Anada, K. Kobayashi, H. Yasuda and H. Mori: Mater. Trans., **55** (2014) 451
- 36) H. Okamoto, J. Phase Equilib., **23** (2002) 382
- 37) 大阪チタニウムテクノロジー・TILOP, <http://www.osaka-ti.co.jp/product/development/tilop64.html>, (Assessed, 2018.04.02)
- 38) 高純度化学研究所, <http://www.kojundo.co.jp/> (Assessed, 2018.04.08)
- 39) 田中敏宏, 中野貴由, 中本将嗣, 井手拓哉：日本金属学会会報・まてりあ, **54** (2015) 498
- 40) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S. -H. Sun and T. Nakano: Scripta Mater., **132** (2017) 34
- 41) S-H Lee, M. Todai, M. Tane, K. Hagihara, T. Nakano, H. Nakajima: J. Mech. Behav. Bio. Mater. **14** (2012) 48
- 42) T. Nagase, M. Matsumoto and Y. Fujii, J. of Alloys and Compounds, **738** (2018) 440
- 43) T. Nagase, K. Mizuuchi, T. Nakano, Entropy, **21** (2019) 483
- 44) W. Kurz and D. J. Flemings: Fundamentals of Solidification, (Trans Tech publications, Netherlands, 1992), pp. 1-305.
- 45) S. Bontha, N. W. Klingbeil, P. A. Kobryn, H. L. Fraser, Mater. Sci. Eng., A **513-514** (2009) 311