# 純元素粉末を利用したチタン合金の積層造形と固溶体の形成

Additive Manufacturing of Binary Titanium Alloys from a Mixture of Pure Metallic Element Powders and the Formation of Solid Solution Phase



水湖 义刑<sup>11</sup> NAGASE, Takeshi<sup>\*1</sup>



**當代 光陽**<sup>\*2</sup> TODAI, Mitsuahru<sup>\*2</sup>



**中野 貴由**<sup>\*3,#</sup> NAKANO, Takayoshi<sup>\*3,#</sup>

Additive manufacturing (AM) of binary titanium-based Ti–X (X = Cr, Nb, Mo, W) alloys from a mixture of pure metallic element powders were reported. The fabrication of as-build rods of Ti-alloys without non-melting pure element powders were achieved in Ti–Cr and Ti–Nb alloys. The melting temperature of X elements was considered to be the important factors for the fabrication of titanium alloy solid solution specimens by AM from a mixture of pure metallic element powders. Solid solution formation was discussed based on the basic thermodynamic theory of the rapid solidification.

# 1. はじめに

チタンおよびチタン合金は、安定な不働態被膜が形成 されている場合は耐食性に優れているが、本来は活性な 金属であり、溶融状態では雰囲気ガスやルツボ・鋳型と 激しく反応する。さらに、溶融状態においてルツボ・鋳 型との反応によって形成された反応生成物の多くは溶湯 に溶け込み、ほとんど除去できず、鋳造材の特性を劣化 させる。チタンおよびチタン合金の鋳造の特徴およびそ の困難さについては、鋳造工学において、新家<sup>11</sup>が全体 的な特徴について、佐藤<sup>21</sup>が精密鋳造について、新家<sup>31</sup> が歯科精密鋳造について、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チタン歯科精密鋳造 の問題点については、補綴誌において玉置<sup>4)</sup>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鋳造に関 する最近の状況は、軽金属に新家<sup>5)</sup>によって解説がなさ れているとともに、「チタンの基礎と応用」の教科書<sup>6)</sup> の第7章・7.1に説明がなされている。鋳造は、金属を 溶解し鋳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。この容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鋳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、チタンおよ

兵庫県立大学大学院工学研究科 材料 · 放射光工学専攻 教授 〒671-2280 姫路市書写2167 Professor, Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo 2167, Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280 E-mail: t-nagase@eng.u-hyogo.ac.jp 新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科 准教授 〒792-8580 愛媛県新居浜市八雲町 7-1 Associate Professor, Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College 7-1, Yagumo-cho, Niihama, Ehime 792-8580 E-mail: m.todai@mat.niihama-nct.ac.jp 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1 Professor, Division of Materials & Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University 2-1, Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871 E-mail: nakano@mat.eng.osaka-u.ac.jp #: Corresponding author

解

説

びチタン合金素形材出荷額に占めるチタン鋳造材の割合 は極めて低いのが現状である。

鋳造法と同様の溶融・凝固による三次元構造体の製造 という特徴をもつ積層造形法(Additive Manufacturing, 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されている。チタンおよ びチタン合金の AM に関しては、軽金属に中野<sup>7)</sup>によっ て、日本金属学会会報・まてりあに中野<sup>8)</sup>によって、そ れぞれ詳細な解説がなされている。鋳造法の適用が難し いチタンおよびチタン合金において AM を積極的に利 用することは、鉄、銅、アルミニウムなどの元素とは大 きく状況がことなっていることを認識しておく必要があ ると考えられる。

チタンおよびチタン合金に AM を適用する意義とし て多くのメリットがあげられている<sup>7)8)</sup>が,中でも(1)パ ウダーベッド方式の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)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、については造形体作製時におけるメリットであるこ とに注意すべきである。チタンおよびチタン合金におい て鋳造法の適用が極めて困難であるという特徴は、チタ ン合金粉末の製造が困難であることを意味している。チ タン合金のAMにおいて、造形体作製だけではなく、 造形に用いる合金粉末作製も極めて重要である。チタン 合金のAMにおいて、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。純金属元素を出発としたチタン合金の AM に関しては、鋳造工学に永瀬<sup>9)</sup>による解説記事が報 告されており、溶け残り粒子の存在しない良好なチタン 合金造形体の作製が可能であり、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をも制御可能であ ることが明らかとなっている。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耐熱ハイエントロピー合 金<sup>10)~14)</sup>や生体用ハイエントロピー合金<sup>15)~18)</sup>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。本解説では、Ti<sub>80</sub>X<sub>20</sub> (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<sup>19)20)</sup>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。さらに、多量な溶質 元素を含む固溶体が凝固によって直接形成される現象を 理解するための初歩理論とも言える、急速凝固の熱力学 について解説する。

# 純元素粉末を出発とした Ti-X (X=Cr, Nb, Mo, Ta) 合金の積層造形

 $Ti_{80}X_{20}~(X\!=\!Cr,$  Nb, Mo, Ta) (at.%) 合金における

チタン Vol. 72 No. 1 2024年1月



Fig. 1 Outer appearance of the elemental powders (a1-a5) and the mixture of Ti and Nb powders as the typical example of mixed powders (b). (a1) Ti, (a2) Cr, (a3) Nb, (a4) Mo, (a5) Ta, (b) Ti+Nb. A part of figure was referred from the literature<sup>20</sup>.

X 元素は、いずれもチタン(融点1668℃)に対してβ 安定化元素であり、融点が Cr (1907℃), Nb (2477℃), Mo (2623℃), Ta (3017℃) と融点がチタンよりも高く かつそれぞれ大きく異なる元素である。さらに純チタン と Ti<sub>80</sub>X<sub>20</sub> 組成の間において,平衡状態図で BCC 固溶 体が形成される温度域が存在する合金系である。Fig.1 に純元素粉末(Figs. 1a1-1a5)および混合粉末の例と してTi-Nb合金混合粉末(Fig. 1b)のSEM 写真を示 す。純元素粉末(Figs. 1a1-1a5)における右上の数値 は、平均粒径である。チタン粉末は大阪チタニウムテク ノロジーの TILOP<sup>21)</sup>を用いた。チタン以外の粉末は, 高純度化学研究所の粉砕品22)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<sup>23)</sup>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イザー、試料作製雰囲気は Arとした。

**Fig.2**に, さまざまな造形パラメーターにより造形 した Ti-Nb 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 5 mm×5 mm×10 mm 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。

**Fig.** 3 に Ti<sub>80</sub>X<sub>20</sub> 合金における AM のプロセスマッ プを示す。●は目視において良好な形状が得られた試 料、▲は形状不良が確認された試料、×は造形不可であ ることを示す。色について、黒色は相対密度が98%以 上、灰色は96%~98%、白抜きは~96%を示してい る。したがって、黒色の●は相対密度の高い良好な造形 体が得られた条件であり、黒線で囲んだ領域が良好な造



Fig. 2 Outer appearance of as-build specimens in Ti-Nb alloys obtained by the additive manufacturing from the mixture of Ti and Nb powders.

形体が得られる造形条件である。大きな特徴として,下 記の3点があげられる。(1)相対密度の高い良好な造形 体が得られる領域は,合金系に大きく依存する,(2)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,(3)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。純元素粉末の溶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 溶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.4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.3におけるインデック スX)および高エネルギー密度(Fig.3におけるイン デックスY)により形成された造形体の光学顕微鏡法 (optical microscopy) により得られた像を示す。造形方 向は写真下から上側に対応している。Fig. 4a に示す低 エネルギー密度条件では、インデックスAで示す空隙 とインデックスBで示す溶け残り粒子が観察された。 Ti-X 合金造形体における溶け残り粒子は、いずれの合 金においてもチタンより融点の高い X 元素粒子であっ た。一方, Fig. 4b 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。Ti-Cr 合金 (Fig. 4b1) および Ti-Nb 合金(Fig. 4b2)においては, 溶け残り 粒子の存在も確認されなかった。高エネルギー密度条件 で作製された Ti-Mo および Ti-Ta 合金造形体は,相対 密度の高い良好な造形体が得られるが、造形体には溶け 残り粒子が含まれていた。この結果は、良好な造形体が 形成される場合であっても、溶け残り粒子が存在する場 合があることを示している。

**Fig.5**に,スキャンスピードを一定とした場合にお ける,**Fig.3**におけるインデックスXに対応する低エ ネルギー密度造形体(**Fig.5**a)およびインデックスY に対応する高エネルギー密度造形体(**Fig.5**b)のXRD パターンを示す。XRDは,造形方向に対して平行な方



Fig. 3 The process window map of the fabrication of Ti-X alloy specimens by AM from the mixture of pure element powders. (a) Ti-Cr, (b) Ti-Nb, (c) Ti-Mo, (d) Ti-Ta. A part of figure was referred from the literature<sup>20</sup>.



Fig. 4 OM images of Ti-X alloy specimens by AM from the mixture of pure element powders. (a) low energy density condition, and the process parameters were corresponding to the index X in Fig. 3, (b) high energy density condition, and the process parameters were corresponding to the index Y in Fig. 3. (a1) (b1) Ti-Cr, (a2) (b2) Ti-Nb, (a3) (b3) Ti-Mo, (a4) (b4) Ti-Ta.

向より取得している。低エネルギー密度条件(Fig. 5a) では、合金系によらず、主たるピークは、HCP 構造の チタンではなく $\beta$ チタン(白丸, BCC)に対応したも のであると考えられた。βチタンに加え,X元素単体 (すなわち, BCC 構造の Cr 相, Nb 相, Mo 相, Ta 相) に起因するのピークが観察され、これは溶け残り粒子の 存在と対応していると考えられた。Ti-X 系における溶 け残り粒子に対応するピークの強度は、X 元素の融点 が高いほどピーク強度が高くなる傾向が見られ, Ti-Ta 系ではβチタンよりも Ta 相に起因するピークの強度が 大きかった。Ti-X 合金のいずれにおいても,溶け残り がある場合であっても、X元素がチタン溶湯に溶解し BCC 構造をもつチタン合金が形成されていた。高エネ ルギー密度条件(Fig. 5b)でも,主要なピークは合金 系によらず $\beta$ チタンであった。Ti-Cr, Ti-Nb および Ti -Mo 合金において, 主要なピークはβチタンによるも のであり、X元素に対応するピークは観察されなかっ た。Ti-Mo 合金では, XRD (Fig. 5b) では溶け残り粒 子の存在が同定できないが、SEM による組織観察では その存在を確認できるといった程度まで溶け残り粒子が 減少した造形体が形成されていた。Ti-Ta 合金では, 高エネルギー条件においても Ta 相に起因する明瞭なピ

チタン Vol. 72 No. 1 2024年1月



Fig. 5 XRD patterns of Ti-X alloy specimens obtained by AM from the mixture of pure Ti and Nb powders. (a) low energy density condition, and the process parameters were corresponding to the index X in Fig. 3, (b) high energy density condition, and the process parameters were corresponding to the index Y in Fig. 3.

ークが確認された。Ti-X (X=Cr, Nb, Mo, Ta) 合金造
 形体の OM による組織観察(Fig. 4), SEM による組
 織観察,および XRD による構造解析(Fig. 5)の結果
 は,X元素の融点が高くなるほど X 粒子の溶け残りが
 多くなること,X=Cr と Nb では溶け残りの無い良好な
 造形体の作製が可能であることを示していた。

#### 3. 急速凝固·無分配凝固の熱力学

状態図にしたがった凝固現象, すなわち液体状態から ゆっくりと冷却されいずれの温度において平衡状態が保 たれたままの凝固は「平衡凝固」と言われる。一方で, 平衡凝固とは対極にある平衡状態図に従わない凝固とし て,「大過冷凝固 (Supercooling solidification)」や「急 速凝固 (Rapid solidification)」などがある。大過冷凝 固や急速凝固の概念は,過飽和固溶体の形成・非平衡相 の晶出・ガラス (アモルファス相)の形成・共晶合金に おけるカップルドゾーンの概念と組み合わせた特殊な凝 固組織の形成・無分配凝固などの場合など,様々な凝固



Fig. 6 Schematic illustration of the typical situation of the loss of local equilibrium at the solid/liquid interface. (a) the local interface equilibrium, (b) loss of the local interface equilibrium. A part of table was referred from the  $\bar{literature^{24)}}$  with the modification and the translation.

現象の理解に極めて重要である。

Ti<sub>80</sub>X<sub>20</sub> (X=Cr, Nb, Mo, Ta) (at.%) 合金のうち, 条件によってほぼ純金属元素粉末がない固溶体合金が形 成される Ti<sub>80</sub>X1<sub>20</sub>(X1=Cr, Nb) 合金,純金属元素粉 末が極めて微量にしか残留しない Ti<sub>80</sub>X2<sub>20</sub>(X2=Mo) 合金では、いずれも大きな偏析をともなう凝固となる平 衡凝固により形成された凝固組織・構成相ではなく、固 溶体β相が形成されていた。これは、溶融池の液体の 組成と, 晶出する結晶相の間に大きな組成の変化がな い、すなわち見かけ上きわめて偏析が少ない凝固であっ たことを示唆している。ここでは、凝固と偏析の関係、 とくに無分配凝固現象について、教科書24)を参考に最 も基礎的な熱力学的観点に注目して解説する。

Boettinger と Coriell らは, 凝固界面を Table 1 に示 は,教科書<sup>24)</sup>に記載された Table 7.1<sup>24)</sup>を日本語訳する とともに意味がわかりやすいように改変を加えている。 過冷度が大きくなるあるいは凝固速度(固液界面の成長 速度)が大きくなるにつれⅠ→Ⅳへと変化する。平衡凝 固は,各温度において「I 完全拡散平衡」が達成され た凝固であると言える。一般的な凝固現象を理解するた めには、「Ⅱ 局部界面平衡」を考え、固液界面において 局所平衡をもとに、組成的過冷や曲率に対する補正を考 慮して固液成長界面を扱っていく。近年提唱された、積 層造形における超温度場26)での凝固現象などは、Ⅲや Ⅳを考えていく必要がある。本解説論文にて紹介した

Table 1	Classification of the solidification mode. A
	part of table was referred from the litera-
	ture <sup>24)</sup> with the modification and the transla-
	tion.

<b>卢</b> 人 世 斯 玉 衛	

して適用できる。

Ι	完全拡散平衡
	○化学ポテンシャル勾配がない。(相の組成は一様である。)
	○温度分布がない。
	○てこの法則が適用できる。
Π	局部界面平衡
	○固液界面での濃度と温度は状態図から決まる。
	○曲率に対する補正をする。(Gibbs Thomson 効果)
Ш	[ 準安定局所界面平衡
	○安定相は核生成しないか,しても十分速い速度では成長
	しない。
	○準安定状態図(真の熱力学状態図)は界面条件を与える。
N	7 界面で非平衡
	○状態図は界面で成立たない。
	○化学ポテンシャルは界面で等しくない。
	○相の自由エネルギ関数は不可能な反応を予測する基準と

Ti<sub>80</sub>X<sub>20</sub> (X=Cr, Nb, Mo, Ta)(at.%)合金の凝固現象・ 凝固組織19)20)も、ⅢやⅣに対応する凝固現象により形 成された組織であると考えられる。

Fig.6に、固液界面での局所平衡の成立・不成立に 注目した模式図を示す。Fig.6は,教科書24)に記載され た Fig. 7.1<sup>24)</sup>をこの解説にあわせて意味がわかりやす いように改変を加えている。ここで,分配係数 k<sub>v</sub>は, 凝固速度 Vに依存する関数としてとして示す。局所平 衡が成立するような凝固の場合(Fig. 6a),液相と固相 の溶質濃度  $C_L^{(eq)} \ge C_S^{(eq)}$  が異なるが、液相と固相の化学 ポテンシャル ( $\mu_S \ge \mu_L$ ) は等しい。このような条件は, 界面拡散係数  $D_i$  と界面距離  $\delta_i$ , 界面ペクレ数  $P_i$  として

$$P_i = \frac{V\delta_i}{D_i} \ll 1 \tag{1}$$

となり、この時の $k_v$ は

$$k_v = \frac{C_{(eq)}^S}{C_{(eq)}^L} \tag{2}$$

で表され、平衡分配係数となる。一方、局所平衡が不成 立となる典型的な凝固の場合(Fig. 6b)の条件は、液 相と固相の化学ポテンシャル ( $\mu_S \ge \mu_L$ ) が異なるため, 界面におけるポテンシャル勾配 (grad µ) が生じる。一 方で、液相と固相の溶質濃度 ( $C_L^* \ge C_S^*$ ) が等しくなる ような条件は、V=∞ともいえる極めて速い成長速度の 凝固であり、ペクレ数で考えれば、

$$P_i = \frac{V\delta_i}{D_i} \gg 1 \tag{3}$$

となり,この時の*k*,は

$$k_v = 1 = \frac{C_S^*}{C_L^*} \tag{4}$$

となる。



Fig. 7 Schematic illustration of the phase diagram focusing on the liquidus and solidus. The liquidus and solidus lines are assumed to be straight to simplify the mathematical treatment of the solidification processes, resulting that the distribution coefficient k and the liquidus slope m are constant. A part of table was referred from the literature<sup>24</sup> with the modification and the translation. (a) m < 0, (b) m > 0, respectively.

まず,平衡凝固や局所平衡が成立するような成長速度 が極めて遅い凝固の場合を考える。Fig.7に状態図の 模式図を示している。Fig.7は,教科書<sup>24)</sup>に記載され たFig.1.11<sup>24)</sup>をこの解説にあわせて意味がわかりやす いように改変を加えている。ここで,液相線温度と固相 線温度は濃度に対して直線的に変化する,すなわち濃度 の一次関数として記述できるとする。液相線の濃度勾配 を m として,Fig.7aは m が負の値であり溶質濃度の 増加によって液相線温度が下がる場合,Fig.7b は m が正の値であり溶質濃度の増加によって液相線温度が上 がる場合に対応している。濃度  $C_0$ の組成の合金を考え たとき,液相線温度における液相と固相の濃度差  $\Delta C$ は,

$$\Delta T_0 = -m\Delta C_0 = (T_L - T_S) \tag{5}$$

$$\Delta C_0 = \frac{C_0(1-k)}{k} \tag{6}$$

となる。(5)と(6)式から

$$k = \frac{C_0}{(C_0 + \Delta C_0)} = \frac{C_0}{C_0 - \frac{\Delta T_0}{m}} = \frac{C_0}{C_0 + \frac{(T_S - T_L)}{m}}$$
(7)

チタン Vol. 72 No. 1 2024年1月



Fig. 8 Typical example of the relationship between the distribution coefficient k and the liquidussolidus temperature interval  $\Delta T_0$ . A part of table was referred from the literature<sup>24)</sup> with the modification and the translation. (a)  $C_0 = 0.2$ , m = -300, (b)  $C_0 = 0.2$ , m = +300, respectively.

が導出される。(7)式において, kは Vに依存せず, 状 態図から読み取ることが可能となる。**Fig. 8**に, 分配 係数 $k \ge \Delta T$ の関係の典型的な例として, (7)式におい て $C_0 = 0.2, m = -300$  [K/composition] とした場合 (**Fig. 8**a)  $\ge, C_0 = 0.2, m = +300 \ge 0.5$  (**Fig. 8**b)  $Ok \ge V$ の関係図を示す。**Fig. 8**a では,  $\Delta T$ が大きく なるほどkは1から0に近くなる, すなわち凝固に伴 い液相に溶質原子が排出される傾向が大きくなる, 別の 表現では凝固偏析が大きくなることがわかる。**Fig. 8**b では,  $\Delta T$ が大きくなるほどkは1より値が大きくな る, すなわち凝固に伴い液相中の溶質濃度が大きく減少 することがわかる。いずれの場合も,  $\Delta T$ が大きくなる ほど固相と液相の溶質濃度の差が大きくなる, すなわち kが1から離れていくことがわかる。

コングルエントな組成の固相が晶出する場合を除き, **Fig. 7**における  $C_0$ 組成のような合金において無分配凝 固が達成される条件として,下記の2つがあげられ  $3^{24)}$ :(1)界面温度がその組成の  $T_0$ 温度以下にあること, (2)極めて速い凝固速度の達成。**Fig. 9**に,熱力学的な  $T_0$ の求め方を示す。**Fig. 9**は,教科書<sup>24)</sup>に記載された **Fig. 7.2**<sup>24)</sup>をこの解説にあわせて意味がわかりやすいよ うに改変を加えている。**Fig. 9**aに示された状態図の模 式図において,液相線  $T_L$ (C)と固相線  $T_S$ (C)にはさ まれる形で  $T_0$ (C)が存在する。C<sup>\*</sup>の組成の液体を過冷 却した場合を考える。この液相から晶出することのでき



Fig. 9 Schematic illustration of the phase diagram (a) and Gibbs free energy (b) focusing on the concept of  $T_0$  and the distribution-less solidification. A part of table was referred from the literature<sup>24</sup> with the modification and the translation.

る固相の組成は、**Fig. 9b** に示された自由エネルギー曲 線(固相の自由エネルギーは  $G_S$ ,液相の自由エネルギ ーは  $G_L$ )における  $\Delta G^{LS} \leq 0$  であり、この領域は **Fig. 9a** において温度  $T_3$  以下においてハッチングで示した領 域となる。 $C_L^*$ の組成の液体であれば、 $T_1 = T_0$  となる。

極めて速い凝固速度において無分配凝固が達成される 条件として, Aziz は極めて単純な関係式を与えてい る<sup>24)27)</sup>。平衡分配係数 k と凝固速度 V に依存する分配 係数 k, は,

$$k_{v} = \frac{k + P_{i}}{1 + P_{i}} = \frac{k + \left(\frac{V\delta_{i}}{D_{i}}\right)}{1 + \left(\frac{V\delta_{i}}{D_{i}}\right)}$$
(8)

で与えられる。すなわち、 $k_v$ は界面ペクレ数の関数と して与えられ、Vが増加するほど $k_v$ は1に近くなる。 **Fig. 10**に、典型的な例として、(8)式において溶質分配 距離 $\delta_i/D_i = 1/300$ の場合における $k_v$ とVの関係を示



Fig. 10 Typical example of the relationship between the distribution coefficient k and the growth rate V. A part of table was referred from the literature<sup>24</sup> with the modification and the translation.

す。教科書<sup>24)</sup>では、(8)式において、 $k_v$ が顕著に V依存 性を示す臨界凝固速度として $0.1 \sim 1 \text{ m/s}$ の値が示され ている。

3章の内容は無分配凝固に注目した熱力学的な話であ り, Fig. 9 で示される過冷却とT<sub>0</sub>の関係性,(8)式や Fig. 10で示されるような分配係数の凝固速度(結晶成 長速度)の依存性など,過冷度や凝固速度の増加によっ てTable 1 で示されるように凝固現象が平衡状態から 逸脱し,その結果の一つとして分配係数が1に近づく ような凝固が達成されることが説明されている。ここで 詳細の説明は割愛するが,界面の曲率や温度勾配を考 え,凝固界面の安定性の観点から凝固現象を考える理論 とも対応する。近年提唱された,AMを考えるうえで 重要な概念である超温度場<sup>26)</sup>などで達成される速い成 長速度における凝固現象などを考えるうえで,上述の急 速凝固の熱力学は重要であり,2章で示したチタン合金 において直接偏析が極めて少ない固溶体相がAMに よって形成される現象を理解するのに有用である。

#### 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。一方で、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てい る。本解説では、チタン合金のAMの中でも、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 ついて、主に文献<sup>19)20)</sup>にて報告した内容に新たなデー タを加えて記載した。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,さらに直接固溶体 合金が得られることを示した。

AMにおいて多成分固溶体が凝固によって直接形成 される現象を,急速凝固の熱力学の観点から解説した。 凝固学を理論的に解釈しようとした場合,理解が容易で はない数式を扱う必要があるとともに,実際の凝固現象 の理解のためにはスーパーコンピューターを利用した大 規模計算が必要となるが,この解説では急速凝固の熱力 学に限定し,可能なかぎり単純な式を用いて分配係数を 説明した。本解説が,純元素粉末混合体を出発原料とし た AM や,急速凝固現象について理解を助ける一助に なれば幸いである。

## 謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会学術変革領域研究 (A)超温度場材料創成学(巨大ポテンシャル勾配によ る原子配列制御が拓くネオ 3D プリント)(22H05292) の支援のもとに実施されました。

### 参考文献

- 1) 新家光雄:鋳造工学 73 (2001) 784-790.
- 2) 佐藤 敬:鋳造工学 73 (2001) 791-797.
- 新家光雄,福井壽男,竹内 力,桂 成基:鋳造
  工学 73 (2001) 798-804.
- 4) 玉置幸道, 宮崎 隆: 補綴誌, 42 (1998) 528-539.
- 5) 新家光雄,仲井正昭:軽金属, 67 (2017) 307-314.
- 新家光雄,池田勝彦,成島尚之,中野貴由,細田 秀樹編著:チタンの基礎と応用,内田老鶴圃, (2023), ISBN 978-4-7536-5112-2
- 7) 中野貴由:軽金属, 67 (2017) 470.
- 中野貴由,石本卓也:日本金属学会会報・まてり あ,58 (2019) 181-187.
- 永瀬丈嗣,當代光陽,中野貴由,鋳造工学,91 (2019) 627-633.
- O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang and P. K. Liaw: Intermetallics 18 (2010) 1758–1765.
- O. N. Senkov, J. M. Scotta, S. V. Senkova, D. B. Miracle and C. F. Woodward: J. Alloys Compd. 509

 $(2011) \ \ 6043\text{--}6048.$ 

- 12) O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, F. Meisenkothen, D. B. Miracle and C. F. Woodward: J. Mater. Sci. 47 (2012) 4062–4074.
- O. N. Senkov, D. B. Miracle, K. J. Chaput and J.-P. Couzinie: J. Mater. Res. 33 (2018) 3092–3128.
- M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita and T. Nakano: Scripta Mater. 129 (2017) 65 –68.
- S. P. Wang, J. Xu: Mater. Sci. Eng., C73 (2017) 80–89.
- T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki, T. Nakano, Scripta Materialia, 172, 83–87 (2019).,
- T. Nagase, Y. Iijima, A. Matsugaki, K. Ameyama,
  T. Nakano, Materials Science and Engineerings C, 107, 110322 (2020).
- 18) Y. Iijima, T. Nagase, A. Matsugaki, P. Wang, K. Ameyama, T. Nakano, Materials & Design, 202, 109548 (2021).,
- M. Todai, T. Nagase, T. Hori, H. Motoki, S.-H. Sun, K. Hagihara and T. Nakano: Mater. Sci. Forum, 941 (2018) 1260–1263.
- T. Nagase, T. Hori, M. Todai, S.-H. Sun, T. Nakano: Materials and Design, 173 (2019) 107771.
- 大阪チタニウムテクノロジーズ・TILOP, https:// www.osaka-ti.co.jp/product/development/tilop64. html (Assessed, 2023.07.23)
- 22) 高純度化学研究所, http://www.kojundo.co.jp/ (Assessed, 2023.07.23)
- 23) 大阪大学異方性カスタム設計・AM研究開発セン ター, http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/sipk/ (Assessed, 2023.07.23)
- 24) Fundamentals of Solidification 4th edition, W. Kurz and D. J. Fisher, Eds., Trans Tech Publications, (1998), ISBN 978-0-87849-804-8
- 25) P. R. Sahm, H. Jones, C. M. Adam, Eds, (W. J. Boettinger, S. R. Coriell), Science and Technology of the Undercooled Melt, Martinus Nijhoff Publications, (1986), ISBN 978-90-247-3386-6
- 26) 例えば,超温度場材料創成学,http://www.mat. eng.osaka-u.ac.jp/super3dp/
- 27) M. J. Aziz, J. Appl. Phys., 53 (1982) 1158–1168.

37