

# 超温度場材料創成学

Creation of Materials by Super-Thermal Field



Creation of Materials  
by Super-Thermal Field

超温度場材料創成学

vol.5

文部科学省 科学研究費補助金 学術変革領域研究(A) 令和3~7年

Creation of Materials  
by Super-Thermal Field



超温度場材料創成学

「超温度場3DP」領域事務局

大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻  
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1  
E-mail s3dp@mat.eng.osaka-u.ac.jp



<https://www-mat.eng.osaka-u.ac.jp/super3dp/>

2024年3月15日発行



超温度場材料創成学

ごあいさつ

ニュースレター No.5をお届けします。今号では、今年3月末で1年9ヶ月の研究期間が終了する第一期(2022-2023年度)公募研究者の研究成果を紹介させていただきます。

本領域は、金属の3Dプリント(付加製造(Additive Manufacturing: AM))技術、特に金属の粉末床溶融結合(Powder Bed Fusion)法での発現が見出された極めて大きな温度勾配(10<sup>3</sup>K程度以上)を超温度場と定義し、超温度場に特有の凝固・結晶成長に注目し、計算機シミュレーション、データ科学、先端計測観察により解析し、それらにより得られるデータを活用して、従来プロセスでは実現が不可能に近い材料を創成することを目指しています。本領域「超温度場材料創成学」が2021年11月にスタートして、早2年半が経ちます。

公募研究は、2021年11月に公募を開始し、2021年1月末までに応募された研究提案が2022年2月から5月にかけて審査され、6月に採択決定、7月に研究開始されたものです。公募研究として、各計画研究と連携する研究、計画研究と相補的な研究、領域に新たな展開をもたらす研究を募集していました。採択された研究には、軽元素固溶による粉末の溶融・凝固特性制御と造形組織形成ダイナミクスの解明から始まり、超温度場3Dプリント解析のための高精度・高速原子モデリング手法の構築、温度場の非定常凝固が生み出す不均一組織記述子の創出、組織制御のための高性能phase-field計算法の構築、ナノ秒パルス場加熱型3次元プリンターによるデジタルツイン科学の開拓、非接触浮遊法を用いた広温度範囲での高精度融液熱物性測定、ナノスケールデンドライト形成・成長のその場3D観察、非平衡組織を有するチタン合金のその場中性

子回折を用いた組織・結晶塑性解析、航空用チタン含有ハイエントロピー合金の創製と高機能化、レーザー指向性エネルギー堆積法によるWC-HEA超硬合金の開発、炭素強固固溶による高力学機能スーパーチタンの創製、超準安定βチタン合金の創出と基礎物性解明による機能性の開発、バイオマテリアルの高機能化のための組織制御指針の構築、高レーザー吸収球形多孔質セラミックス粒子の創成と積層造形、レーザー局所加熱によるガラスセラミックス系全固体電池の無加圧界面構築、金属/セラミックス複合粉体を起点としたSiC/Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>相の創成と多岐にわたります。

これらの研究は、領域の趣旨に沿いつつも、公募研究者独自のアイデアに基づいたもので、様々な角度から超温度場創成学の可能性を拡げてこられました。16名の公募研究者と計画研究者が出会って連携・協力を開始した8月のキックオフミーティングから1年8ヶ月がたち終了の時期を迎えています。これまでに、各研究者の専門と領域の趣旨が融合し、本領域の発展に貢献するとともに、新たに材料科学の進歩に寄与する成果が得られてきました。本ニュースレターにて、それらの最先端の研究を紹介できることを嬉しく思います。

第1期公募研究としては一段落となりますが、これらの研究が、今後さらなる新たな研究の展開に繋がることを期待しています。4月には、第2期の公募研究が、スタートします。その中にはここで紹介する研究を継承するものも含まれると予想されます。それらの研究と、新たに加わる研究、そして計画研究の連携を推進し、残りの2年間で、一層実り多いものとなりますよう、領域一同が一丸となって、研究に邁進していく所存です。今後とも、本領域の研究の発展に向け、ご支援とご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

小泉 雄一郎

超温度場材料創成学 領域代表者  
大阪大学大学院工学研究科 教授



Creation of Materials  
by Super-Thermal Field

A01-a班

## 超温度場3Dプリント解析のための 高精度・高速原子モデリング手法の構築

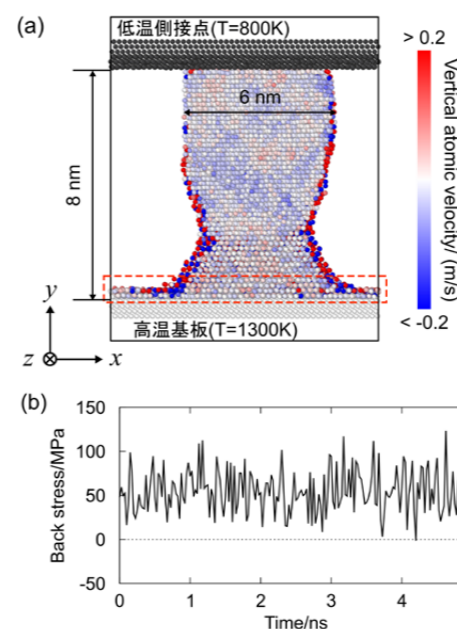
本公募研究では、超温度場における拡散を対象とした原子モデリングを用いた解析と、拡散に関する原子モデリングの時間スケール拡張を実現するための高速動的モンテカルロ法

### 1. 超温度場における原子の表面拡散の分子動力学解析

実験により観察された超温度場下で生じる固相対流現象の詳細を原子論的観点から明らかにするために、非平衡分子動力学法を用いて超温度場におけるナノピラー表面と内部での原子の拡散過程の解析を行いました。図1(a)のように、高温の基板(橙色枠で囲った領域)と低温の接点(灰色で表示した原子)に挟まれた純銅のナノピラーモデルに対して、非平衡分子動力学法による原子の運動解析を実施しました。計算はLAMMPS[1]を用いて行い、原子間相互作用として銅原子間の相互作用にEAMポテンシャル[2]、低温接点の原子と銅原子との相互作用には次式に示すレナードジョーンズ型ポテンシャルを使用しました。

$$\phi = \epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

ここで、 $\epsilon$ 、 $r_0$ はそれぞれエネルギーと距離の次元を持つパラメータであり、本研究では実験において観察された低温側接点と銅試料との間に濡れ性がないという性質を定性的に再現するようにそれぞれ $\epsilon=0.09$  eV、 $r_0=0.226$ nmとしました。温度は低温側接点が800K、高温基板が1300Kとなるように温度制御を行い、その間はNVEアンサンブルを適用してシミュレーションを実施しました。図1の原子の色は各原子の移動速度を示しており、原子は表面においては高温側から低温側へと移動し、内部においては全体が低温側から高温側へと移動する傾向にあることが分かります。また、低温界面にお



←図1(a)  
超温度場におけるナノ金属材料の原子拡散解析モデル。原子の色は鉛直方向の移動速度を示す。

←図1(b)  
低温接点との界面に作用するback-stressの時間変化。

いて圧縮のback-stressが発生していることから(図1(b))、内部の原子全体を高温側へと移動させる駆動力が生じていると考えられます。これらの結果から、超温度場における金属ナノ構造物中の原子拡散メカニズムを提案しました。

### 2. 材料中の空孔拡散を対象とした動的モンテカルロ法の開発

材料が凝固結晶化した後も、固体内の空孔拡散により元素の空間分布が変化し、化学秩序が形成されたり、粒界などの欠陥組織形成、偏析や析出などの原子配置の変化が進行したりすることが考えられます。このプロセスの解析は、結晶格子点上の原子空孔の移動、すなわち原子の移動をイベントとした動的モンテカルロ法(kMC法)を用いることで実施可能となります。しかしながら、kMC法では、毎ステップごとに多数の原子空孔拡散イベントの活性化エネルギーの評価が必要となり、それに相当な計算時間を要することになります。本研究では、原子配置と空孔拡散の活性化エネルギーとの関係を学習したニューラルネットワーク(図2)を用いることで、kMCモデルの高速化を実現しました[3]。この手法を用いることで、長時間スケールで進行する原子拡散を素過程とした化学秩序の形成プロセスを解析できるようになりました。

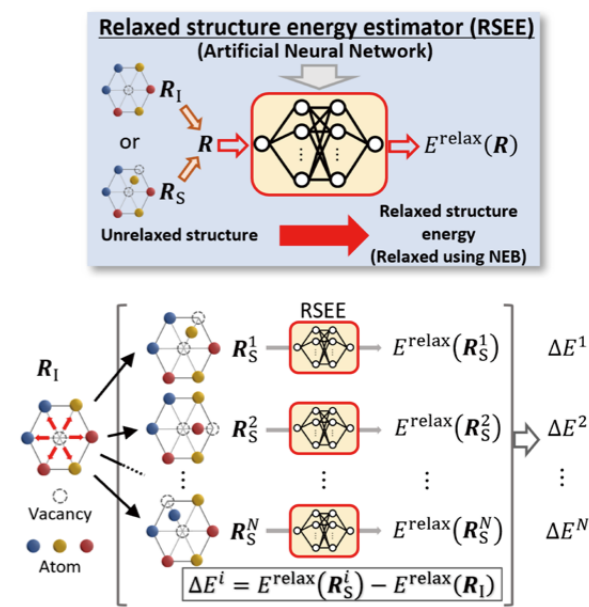


図2 ニューラルネットワークを用いた活性化エネルギー予測器。

【参考文献】  
[1] A.P.Thompson, et al., "LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based material modeling at the atomic, meso, and continuum scales", Computer Physics Communications, 271 (2022), 108171.  
[2] F.Fischer, G.Schmitz, S.M.Eich, "A systematic study of grain boundary segregation and grain boundary formation energy using a new copper-nickel embedded-atom potential", Acta Materialia, 176 (2019), 220-231.  
[3] J.-P.Du, P.Yu, S.Shinzato, F.-S.Meng, Y.Sato, Y.Li, Y.Fan, S.Ogata, "Chemical domain structure and its formation kinetics in CrCoNi medium-entropy alloy", Acta Materialia, 240(2022), 118314.

## AM組織制御のための 高性能phase-field計算法の構築

高木 知弘  
京都工芸繊維大学・機械工学系 教授



### はじめに

付加製造 (additive manufacturing, AM) における材料組織制御のためのデジタルツイン構築に向けて数値計算法の構築が急務です。金属AMの代表的手法の一つである粉末床溶融結合法 (powder bed fusion, PBF) における材料組織発展は、温度や流動の厳しい環境における複数物理現象を伴うため、多くの数値計算研究が限定された条件でしか実施できていません。本研究では、メソスケールの材料組織発展を高精度に再現可能な phase-field 法を用い、2つのスケールからの PBF AM 組織予測を達成する multi-phase-field (MPF) モデルと、それらの並列 GPU 計算による高性能計算法の開発を目的として研究を進めました。

### 液相流動の影響を受ける組織予測モデル

PBF AM において、溶融池内の液相流動の影響を受ける組織予測を可能とする MPF モデルを構築しました。従来手法では、気液界面は VOF (volume of fluid) 法、固液界面と結晶粒界は MPF 法や cellular automaton 法など、異なる界面捕捉法が用いられています。本研究では、いずれの界面も MPF 法で統一して表現し、混相流 MPF モデル [1] と多結晶凝固組織予測 MPF モデルを連成させました。図 1 に多結晶基板上に左から右にビームを走査するシミュレーション結果を示します。図 1 (a) は黒い実線で気液、固液、固気の界面を示し、カラーで温度分布を示しています。図 1 (b) は多結晶組織発展の様子です。気液界面からの蒸発によって材料体積が減少し、溶融池後方において曲線を描く特徴的な凝固組織が成長していることが確認できます。

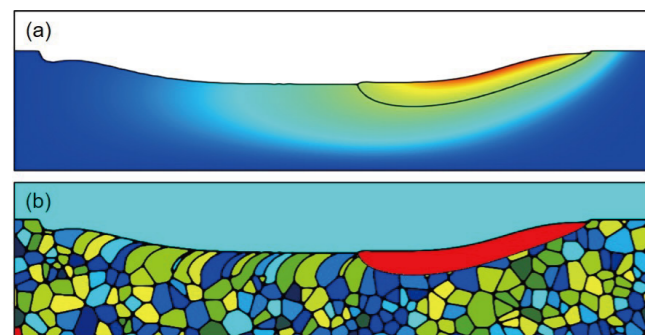


図1 溶融池内の液相流動を考慮した組織予測MPFシミュレーション。  
(a) 温度分布、(b) 材料組織

### スキャンストラテジー組織予測モデル

金属 AM は複雑形状の部品を作成できるだけでなく、スキャンストラテジーと走査条件を適切に制御することで材料組織を制御し、新規な機能を製品に付与できる可能性を有しています。ここでは、できる限りシンプルなモデルで複数ト

ラック&複数層のビーム走査を可能とし、多様なスキャンストラテジーによる組織予測を目指しました。計算効率の高い MPF モデルに、移動点熱源による温度場の理論解を与える Rosenthal の式を組合せ、図 2 に示すような組織予測を可能とする MPF 計算法を開発しました。図 2 において、くぼんだ領域が溶融池に対応します。粉末床は多結晶層によって表現し、ある層の走査が終了した時点で領域上部に多結晶層を配置し、次の層のビーム走査を行いました。また、本シミュレーションでは溶融池底からのエピタキシャル成長のみを表現しました。図 2 に示すように、非常に特徴的な凝固組織予測を可能としました。

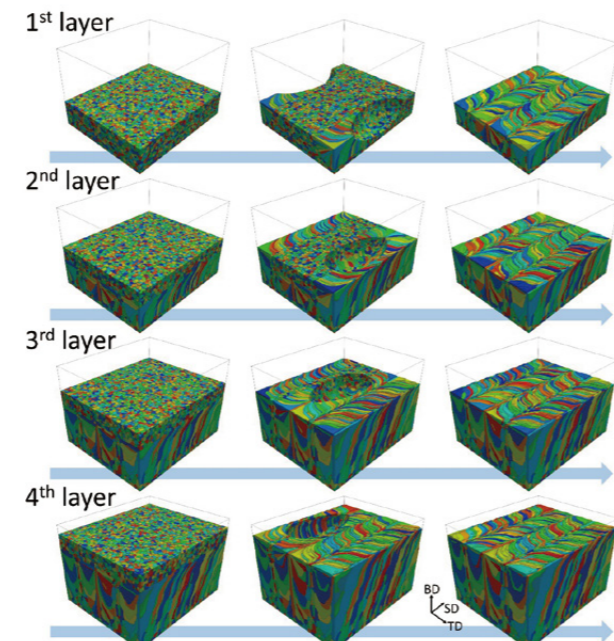


図2 4トラック&4層走査における組織予測MPFシミュレーション [2]

### 今後の展開

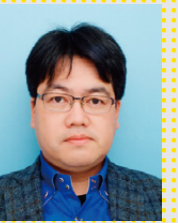
図 1 の MPF モデルに関しては、現在、格子ボルツマン法を導入した3次元化を進めており、従来手法よりも高精度な、溶融池内の液相流動に影響を受ける組織予測を目指して研究を進めています。図 2 の MPF モデルに関しては、任意のスキャンストラテジーにおける組織予測を可能とするように、計算のさらなる効率化と大規模化を進めています。また、図 1 のモデルの3次元化が完了すれば、その温度場情報を図 2 の計算に導入し、複雑な溶融池形状を考慮した高精度組織予測を目指します。

#### 【参考文献】

- [1] S. Aihara, N. Takada, T. Takaki, Highly conservative Allen-Cahn-type multi-phase-field model and evaluation of its accuracy, Theoretical and Computational Fluid Dynamics 37 (2023) 639-659.
- [2] T. Takaki, Y. Takahashi, S. Sakane, Multi-phase-field framework for epitaxial grain growth in selective laser melting additive manufacturing with multi-track and multi-layer, Materials Transactions 64 (6) (2023) 1150-1159.

## ナノ秒パルス場加熱型3次元プリンターによる デジタルツイン科学の開拓

中山 忠親  
長岡技術科学大学・工学研究科 教授



従来の金属 3D プリンタにおいては、電子線やレーザーにより金属粉末や細線を加熱する方法が用いられてきました。これらの方法は微細領域の加熱に適しており、制御性も高いため、複雑形状の造形においては非常に有利です。しかしながら、それらの方法においては昇温速度は制御しやすいのですが、降温速度が制御しにくいという問題点があります。このことは特に金属材料の組織制御上でやや問題になります。また、いずれの方法も必ずしもエネルギー効率が高いとは言えず、例えばアルミニウム細線のような反射率の高い材料の加熱においてレーザーを用いることは、エネルギーコストの面から課題になっています。

そこで本研究グループでは、直接加熱方法であるパルス通電加熱法を用いることにより、昇温および降温速度の緻密な制御と、直接通電の利点を生かしたエネルギー効率の高い、新たな金属 3D プリンタ造形手法を開発したので、これを報告します。

### パルス通電型金属3Dプリンタ装置の試作

金属細線に 0.5-3kV 程度の高電圧を印加可能なパルス通電型金属 3D プリンタ装置のためのパルス電気回路及び造形装置を試作いたしました。当初試作した装置においては、高電圧を印加することで金属細線が動いてしまうため、所望の場所で溶融させることが困難でした。そこで、独自に金属細線を固定する治具を試作し、この問題を克服いたしました (図 1)。また、溶融している状況をカメラで撮影できるよう、溶融部の直上に観察用の窓を設け、溶融時のその場観察を可能にしました。

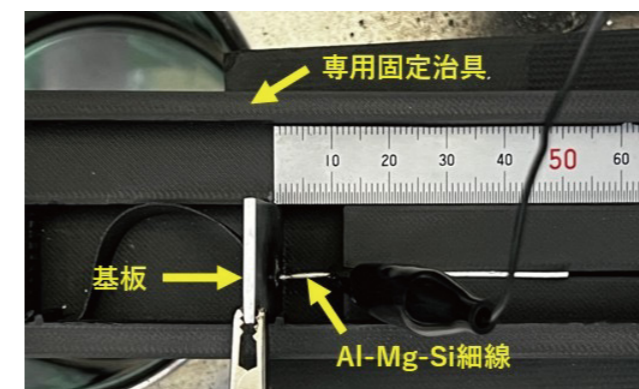


図1 新たに設計された専用固定治具と金属細線・基板の取り付け図

### 電圧制御とそれによる微細構造制御

金属 3D プリンタにおいて一般的に用いられている、Al-Mg-Si 系合金を用い、パルス通電型金属 3D プリンタ装置を用いて、金属溶融試験を行いました。その結果、本実験で用いた直径 1mm の Al-Mg-Si 系合金細線を用いた場合、

0.5 kV 以上の電圧印加で溶融が開始し、1.0kV 程度で最大の溶融量が得られました。しかし、それ以上の電圧印加を行った場合、図 2 に示す通り、金属が昇華し気相が形成されました。また、基板に対してダメージを与えてしまうことが確認されました。従って、パルス通電型の溶融システムの構築においては印加電圧の厳密な制御が必要になると考えられます。

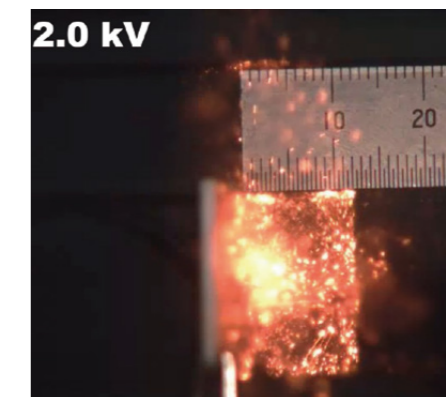


図2 2.0kV印加時のパルス通電加熱時の金属昇華の様子

### パルス通電加熱による金属組織制御の可能性

図 3 に異なる印加電圧時のパルス通電加熱による溶融金属の表面写真を示します。図からわかるように、同じ材料であっても全く異なる構造を示します。1.0kV の印加時には、金属が溶融凝固した比較的均一な組織が形成していることが確認されます。しかし、1.5kV の印加時には多くの微細な穴が形成していることが確認されました。これは溶融時に発生したアルミニウム合金の気相が冷却することにより形成されている可能性が考えられます。この他にも、電場印加の立ち上がり速度等を制御することで様々な金属材料組織が形成されることが確認されています。

以上のようにパルス通電加熱による金属溶融は急速な温度変化による組織制御が可能であることや、投入エネルギーのほぼ全てが溶融に使われることによるエネルギー効率の高さなどの特徴の他に、自己発光現象であることから高速度カメラによる現象の撮影が可能であるなど、多くの優れた特徴を有しています。我々はこれらの特徴を生かしたあらたな金属プロセスを開発していきます。

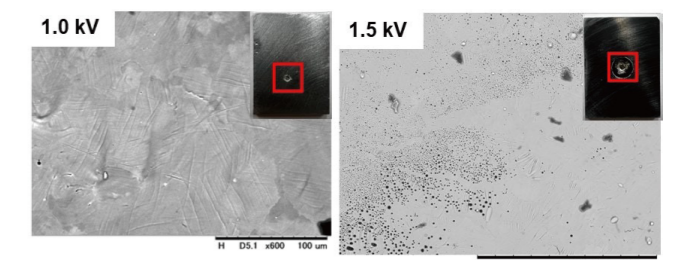


図3 様々な印加電圧により形成された溶融金属表面のSEM観察像

## 軽元素固溶による粉末の溶融・凝固特性制御と 造形組織形成ダイナミクス の 解明

刈屋 翔太

大阪大学・接合科学研究所 助教



レーザー粉末床融合法(LPBF)により作製した金属材料は強く配向した柱状組織を持つことが知られています。このような強配向組織の形成はチタン合金においては、 $\beta$ チタンに限られており、 $\alpha$ チタンでは微細針状組織を形成します。これは、冷却時の $\beta$ 相から $\alpha$ 相への相変態時のマルテンサイト変態に起因しています。これに対し、私たちは成分とLPBF条件を最適化することで、 $\alpha$ チタン合金においても底面が強く配向した柱状組織を形成することに成功しました。これについて、詳細な組織解析と実験的検証により、本組織の形成機構を調査しました。

組織解析を行った結果、全体に底面配向を持つ柱状粒が形成されている一方、最表層100~300 $\mu\text{m}$ 程度には無秩序な配向を持つ微細針状粒が確認されました。これらの針状粒から再構築した $\beta$ チタンは底面配向と整合性をもたないことから、底面配向をもつ柱状粒は相変態後に形成されたものと考えられます。この機構として粒成長を考え、針状粒の粒成長挙動のその場観察を行いました。その結果を図1に示します。粒成長の顕著な領域について、1~3の番号を付与しました。いずれの領域においても、微細針状粒群が存在しますが、矢印で示した結晶粒がこれらの微細針状粒群を取り込んで粒成長の様子が確認されました。これらの結晶粒は、矢印で示した結晶粒と同じ配向を示しました。LPBF過程においては、熔融池の下部に高温となる熱影響部が形成されます。この熱影響部にて柱状粒が微細針状粒を取り込むように上部に向かって成長した結果、柱状組織を形成したと考えられます。



図1 針状粒の粒成長挙動。

次に、これらの柱状粒が底面配向を獲得した機構について検討すべく、柱状粒の形成初期について解析を行いました。針状組織条件で造形した上部に柱状組織条件で造形した試料の組織観察結果を図2に示します。柱状組織の形成初期は様々な配向を持つ結晶粒が入り混じっていましたが、造形を進めるとともに底面配向を示す結晶粒が目立つようになりました。ここで、各結晶粒について柱状粒の成長方向とhcpの結晶格子の関係を確認すると、成長方向に対して、c軸が平行となっている結晶粒(赤)とa軸が平行となっている結晶粒(青)の2種類の結晶粒が存在することが分かりました。また、青で示した結晶粒は次第に淘汰され、造形が進むにつれて赤で示した結晶粒が支配的となりました。これは、a軸方向の粒成長速度と比較して、c軸方向の粒成長速度が大きいためと考えられます。粒成長方向とc軸が一致するとき、造形方向に対して底面配向を示します。このために、柱状粒の結晶配向として底面が選択されたものと結論付けられます。

以上より、LPBF  $\alpha$ -Ti合金における底面配向柱状組織の形成機構は次のようにまとめられます。造形部においては、始め、LPBFプロセス特有の超急冷に伴うマルテンサイト変態のために、微細な針状粒を形成します。これらの針状粒は次の層を造形する際に形成される熱影響部にて粒成長し、これを繰り返すことで造形方向に沿った柱状粒となります。この柱状粒は核となった結晶粒の配向を引き継ぐため、形成初期の柱状組織は無秩序な配向を示しますが、次第に底面配向をもつ結晶粒が選択され、強い底面配向をもつ柱状組織を形成します。このように、LPBFにて形成される特異な温度場のために、凝固後においても特殊な組織形成がされることが明らかとなりました。



図2 底面配向柱状組織の形成過程。

## 超温度場で形成する 特異的な組織記述子の創出

鈴木 飛鳥

名古屋大学・工学研究科 助教



粉末床溶融結合法による3Dプリントでは、熱源による局所加熱により、超温度場を有する半円柱状の熔融池が形成され、その中で時々刻々と凝固条件が変化しながら、急速な凝固が進行します。この非正常凝固は、熔融池内部に不均一な組織を生み出し、造形体の機械的性質に影響を与えます。本研究では、この不均一な組織の記述子を数理表現とデータ科学を用いて創出することを目指しています。

そのための第一段階として、レーザ粉末床溶融結合(L-PBF)法により作製したAl-12Si合金のセル状組織を表現する組織記述子の創出に取り組みました。本合金は、初晶 $\alpha$ 相の周囲を共晶 $\alpha$ /Siが包囲するセル状組織を呈します。この組織形態が本合金の高強度(引張強度: 約450 MPa)に強く寄与することが報告されています。セル状組織の定量化としては、セルサイズやセル形状を用いる方法が提案されています。一方、本合金に熱処理を施すと、Si粒子分散組織へと変化し、強度は大きく低下します。このように大きく組織変化した形態では、セルサイズ・セル形状を定量化することは困難です。そこで本研究では、第二相の分布や連結性をもとに組織を定量化できるパーシステントホモロジー(PH)を用いました。

解析した材料はAl-12Si合金の造形まま材、200 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 、300 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 、330 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 、530 $^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ 熱処理材です。造形まま材、300 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 、530 $^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ 熱処理材の二値化組織画像と

対応する1次PH図を図1(a)に示します。1次PH図において最も対角線から外れたプロットの位置を組織画像中に赤く表示しました。この結果から、造形まま材と300 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 熱処理材では、セル状組織を反映した箇所が赤く表示されており、これらの材料がセル状組織形態を有することが確認できます。一方、530 $^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ 熱処理材では、分散粒子間が赤く表示され、セル状組織は確認できません。

0次・1次PH図から組織特徴量を抽出し、引張強度および一般的な組織特徴量(面積率、粒子径、数密度、円形度)との相関を解析した結果を図1(b)に示します。PH図から抽出した特徴量は、0次のBirthと正のDeathの相関係数( $\rho_0$ )と1次PH図の第一主成分の傾き( $a_{PC1}$ )です。 $\rho_0$ はSi粒子分布を表し、造形まま材は0に近い値を取りましたが、熱処理に伴って大きな粒子の周囲が疎になると値が負に大きくなりました。 $a_{PC1}$ はセル状組織から粒子分散組織に組織形態が変化するにつれて値が大きくなり、造形まま材では1.1、300 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 熱処理材では1.3、530 $^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ 熱処理材では1.5程度の値を取りました。これらのPH図から得られた組織特徴量は、一般的な特徴量と比較しても引張強度と強い正または負の相関を示しました。すなわち、粒子分散組織と対比したL-PBF材のセル状組織形態について、機械的性質と強く相関する記述子を創出することができました。

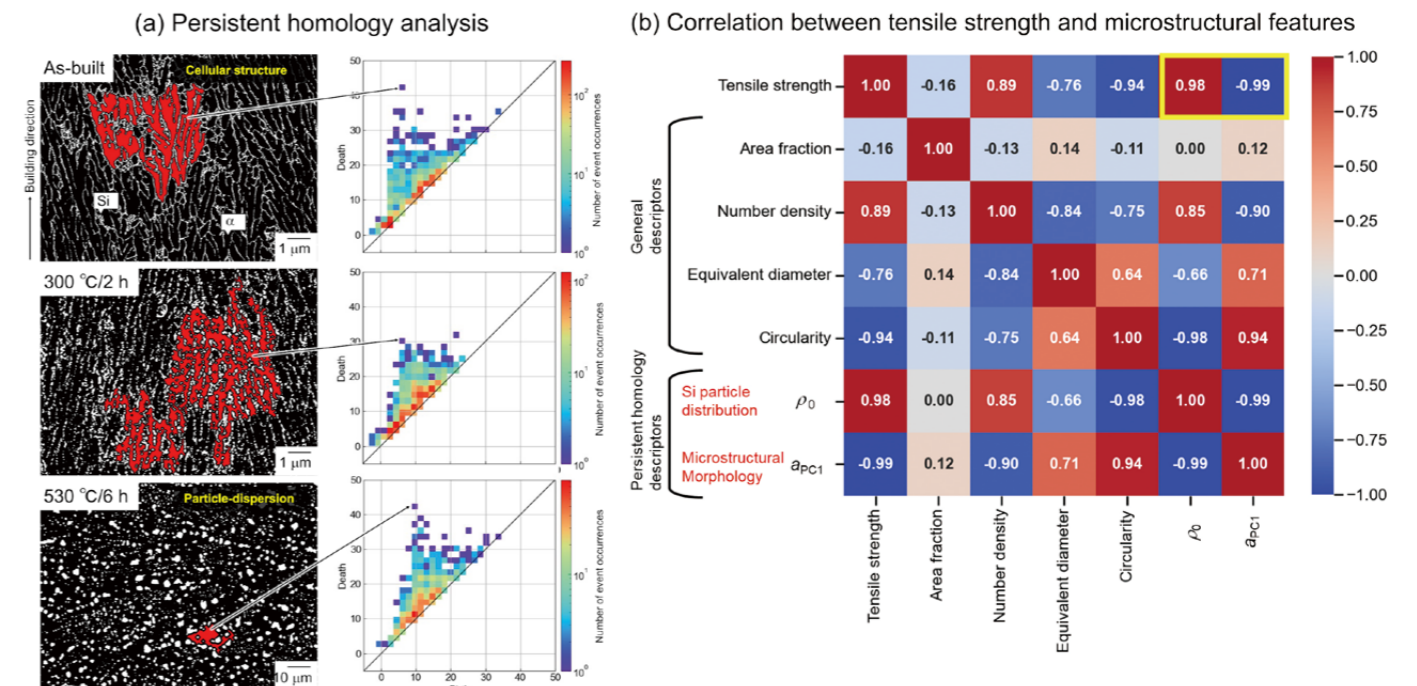


図1 (a) L-PBF法で作製したAl-12Si合金の造形まま材、300 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 、530 $^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ 熱処理材の二値化組織画像と対応する1次パーシステントホモロジー(PH)図および(b)引張強度、一般的な組織特徴量、PH図から抽出した組織特徴量の相関関係

## 非接触浮遊法を用いた広温度範囲での高精度融液熱物性測定

安達 正芳  
東北大学・多元物質科学研究所 講師



超温度場では、大きい温度分布が存在し、早い速度で結晶が融解・成長を繰り返すため、超温度場の現象の理解のためには、正確且つ幅広い温度領域での融液の熱物性値が必要です。本研究課題では、試料の汚染・不均一核生成が抑制できる非接触浮遊法を用いて、3Dプリント材料の融液の熱物性測定を行うことで、その場観察の結果の解釈およびシミュレーションの精度のサポートとなる基礎データを提供し、超温度場3DP領域の研究の推進に貢献することを目的としました。

本年度までの研究で、電磁浮遊法を用い、Ti-Nb二元系合金の熱物性測定を実施しました。電磁浮遊法は、コイルの中央に試料を設置し、コイルに高周波を印加することでコイル内高周波磁場を発生させ、その高周波磁場により試料の表面に生じる誘導電流が高周波磁場から力を受けることで試料をコイル内に浮遊させる手法です。本研究ではTi-15Nb (Ti-8.3mol%Nb)、Ti-30Nb (Ti-18.1mol%Nb)、Ti-45Nb (Ti-29.7mol%Nb) 合金の密度、表面張力、垂直分光放射率、モル熱容量を測定しました。また、浮遊法を用いた熱物性測定では、温度も非接触で測定するため放射温度計を用います。この放射温度計の校正に試料の液相線温度が必要となります。本研究では浮遊法による熱物性測定に先立ち、当研究室で開発した超高熱分析装置を用いてTi-Nb二元系合金の液相線温度の測定も行いました。

本稿では、Ti-Nb系合金の表面張力の測定について説明します。浮遊法を用いた表面張力測定では、液滴振動法を用います。液滴振動法では、浮遊した液滴の表面に生じる固有振動の中の基本振動モードの振動数から表面張力を算出します。以下に基本振動モードの振動数  $V_R$  と表面張力  $\sigma$  の関係を示すRayleighの式を示します。

$$\sigma = \frac{3\pi M}{8} V_R^2$$

ここで、 $M$ は液滴の質量です。電磁浮遊法では、浮遊に必要な電磁力のために液滴の表面振動が連続的に励起されます。その液滴の表面振動の周波数を、液滴の連続画像を解析して求めることで表面張力を得ることができます。また地上で電磁浮遊した液滴は、重力と電磁力により鉛直方向に伸びた形状となります。この試料の変形により、液滴の5つの基本振動モードの振動数の縮退が解けます。CummingsとBlackburnは浮遊液滴が電磁力と重力の影響で変形している場合の5つの表面振動周波数とレイリー周波数の関係の補正式を導出しました[1]。本研究では以下に示すその補正式を用いて表面張力を算出しました。

$$\sigma = \frac{3}{8}\pi M \left( \frac{1}{5} \sum_{m=-2}^2 V_m^2 - V_t^2 \left( 1.9 + 1.2 \left( \frac{z_0}{r} \right)^2 \right) \right)$$

$$z_0 = \frac{g}{8\pi^2 V_t^2}$$

ここで、 $V_m$ は $m$ モードの振動周波数、 $V_t$ は液滴の並進運動周波数、 $r$ は液滴半径、 $g$ は重力加速度です。

本研究で測定したTi-Nb系合金の表面張力の温度依存性を過去に報告されているNb融体の表面張力[2]と合わせて図1に示します。本実験で測定した組成全てについて、表面張力は負の温度依存性を示すことがわかりました。これらの結果から得られた2000KにおけるTi-Nb系合金融体の表面張力の温度依存性を図2に示します。表面張力はNb量の増加とともに増大することがわかりました。また図2には純TiおよびNbの表面張力からButlerモデルを用いて算出されたTi-Nb合金の表面張力を合わせて示しています。Ti-Nbの表面張力はButlerモデルから算出された表面張力とおおむね一致することがわかりました。

【参考文献】  
[1] D.L.Cummings, D.A.Blackburn, J.Fluid Mech., 224(1991)395.  
[2] P.F.Paradis et al., J.Mater.Sci., 36(2001)5125.

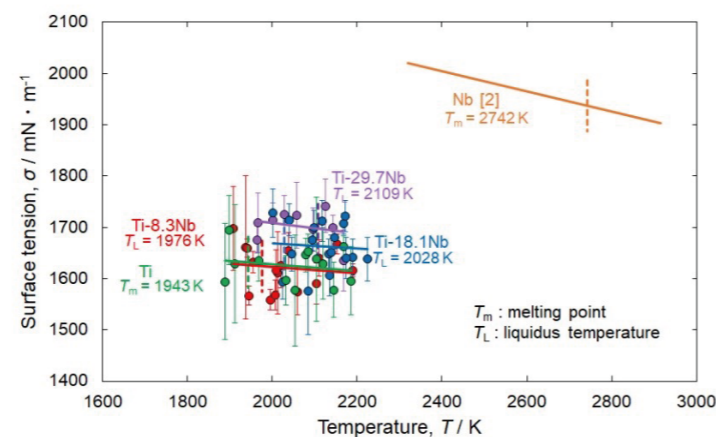


図1 Ti-Nb融体の表面張力の温度依存性

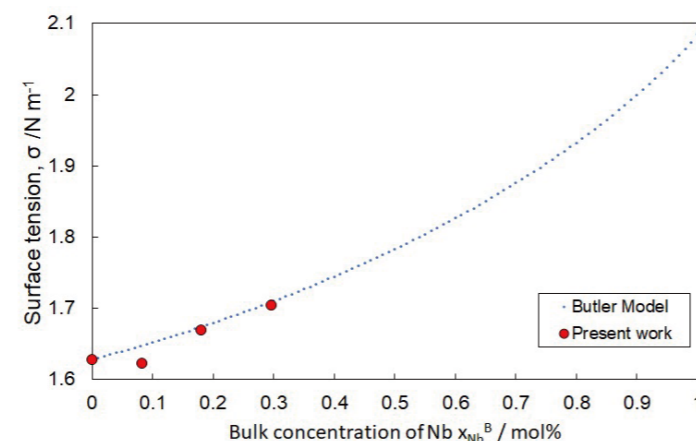


図2 2000KにおけるTi-Nb融体の表面張力の組成依存性

## 超高圧電子顕微鏡法 (ultra-high voltage electron microscopy) と電子顕微鏡遠隔観察法 (network tele-microscopy) を駆使したナノスケールデンドライト形成・成長のその場観察

永瀬 文嗣  
兵庫県立大学・工学研究科 教授



金属3Dプリンター(金属3DP)において実現すると考えられている、極めて高い温度勾配や溶湯中における極めて速い結晶成長速度となる超温度場では、絶対界面安定条件に到達する凝固・結晶化やナノスケールデンドライトの形成といった、超温度場ならではの特異な凝固組織が形成される可能性があります。デンドライトは、凝固組織の中でも最も一般的なミクロ組織であり、樹枝状の結晶という「形態」によって定義され、特定の成分を指すものではないという特徴があります。デンドライトは、樹枝状という3次元形状を持つことを特徴としているため、2D形状の評価と3D形状の評価には極めて大きな違いがあります。3D形状を評価できてこそ、はじめてデンドライトの正確な形状評価が可能であるとされる見方もあります。絶対界面安定条件との対応の観点からは、デンドライト先端(デンドライトチップ)の曲率半径の評価が極めて重要です。一般に、冷却速度の増加に伴い結晶成長速度が増加すると、デンドライトチップの曲率半径が小さくなり、これはデンドライトからセル成長への移行および冷却速度の増加による凝固組織の微細化に対応します。冷却速度が増加・成長速度が大きく増加すると、デンドライトチップの曲率半径が小さくなりすぎ、デンドライトはその安定性を保つことが出来ず、速い冷却速度に起因した平滑界面に移行します。このような、冷却速度の増加・成長速度の増加に伴う平滑界面成長の理解のためには、デンドライトチップの曲率の実測、特に臨界デンドライトチップ曲率半径の実測が必要になります。

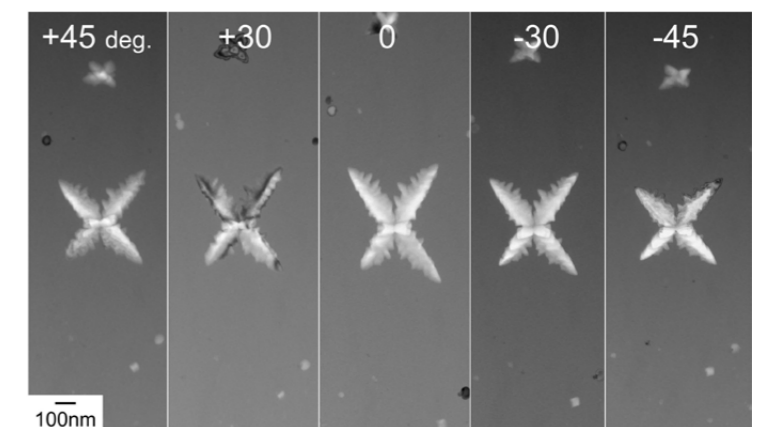


世界最高加速電圧・超高圧電子顕微鏡Hitachi H-3000

す。すなわち、超温度場に特異な凝固組織を、デンドライトの観点から検討するためには、(1)ナノデンドライトの3次元立体構造の評価、(2)ナノデンドライトチップの曲率半径の実測評価、が極めて重要になります。この目的を達成するために、図に示す世界最高加速電圧超高圧電子顕微鏡Hitachi H-3000を利用した超高圧電子顕微鏡法 (ultra-high voltage electron microscopy) が得意とする極厚膜観察法・その場観察法・トモグラフィーを駆使した研究に取り組んでいます。さらに、コロナ禍で急速に発達した遠隔電子顕微鏡遠隔観察法 (network tele-microscopy) と組み合わせることで、多くの研究者と連携した観察が可能となっております。

本研究のもう一つの大きな特徴は、液体・溶湯から晶出するデンドライトの観察を行うのではなく、凍結液体であるアモルファス相の結晶化を利用することにあります。アモルファス相中のデンドライトは、液体中のデンドライトとは異なり、流動・回転がありません。そのため、図に示すような、透過電子顕微鏡・連続傾斜シリーズの写真撮影が可能となります。

Ultra-high voltage electron microscopy と network tele-microscopy を駆使し、アモルファス相の結晶化を利用してデンドライトの流動・回転を抑制した状態でデンドライトの3D像構築およびデンドライトチップの曲率半径の実測を通じて、超温度場における結晶成長現象の解明に挑んでいます。



デンドライトを異なる入射方向から観察した連続傾斜視野像(白文字は傾斜角度)

## 中性子回折を用いた定量的組織解析

Additive Manufacturing (AM) における組織制御や材料創製では、微小なメルトプールの挙動と組織形成を制御することが極めて重要です。また、組成によっては熔融凝固過程だけでなく、固相変態やポストプロセスに関する理解も必要です。一方、プロセス-組織-力学特性の関係や組織・特性予測モデルの構築には定量的な組織情報が必要不可欠です。最近では機械学習などを活用したイメージベースの組織解析技術が急速に発展していますが、転位密度や相分率を正確かつ定量的に評価することは必ずしも容易ではありません。

中性子は高い透過性を有し、バルク試料を用いて測定ができる点が最大の特徴です。私たちは強化機構や塑性変形を直接記述することができる定量的な組織情報を得ることを目的に、中性子回折を用いたAM材料の組織解析に取り組んでいます。測定はJ-PARCのiMATERIA (BL20) というビームラインで行っています。このビームラインでは多数設置された検出器を用いて広い散乱角範囲をカバーでき (図1 [1])、迅速かつ高精度な測定が可能です。得られた回折データに対してラインプロファイル解析やRietveld Texture解析を行うことで、転位密度や相分率・結晶方位 (集合組織) を決定します。これらを電子顕微鏡やアトムプローブの手法を用いて測定した結晶粒径や析出物サイズなどと組み合わせることで、強化

図1 iMATERIAの模式図 [1]

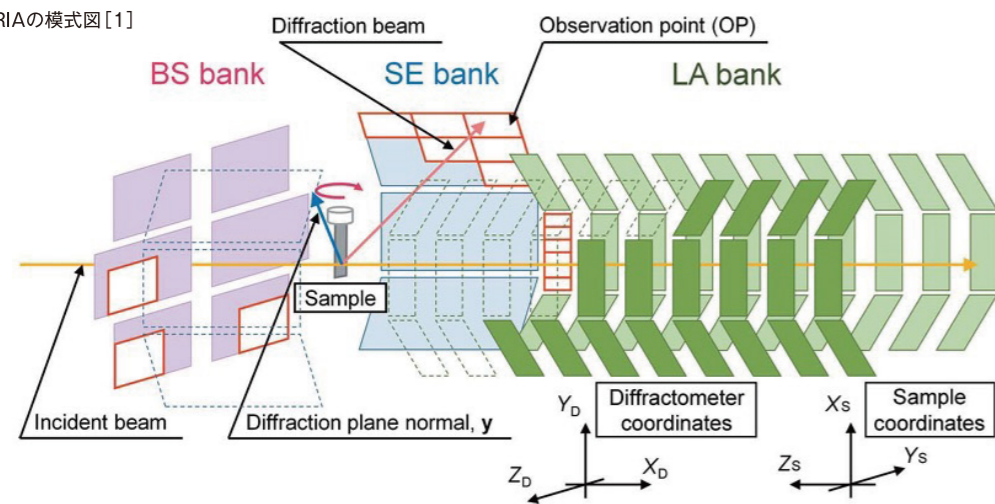
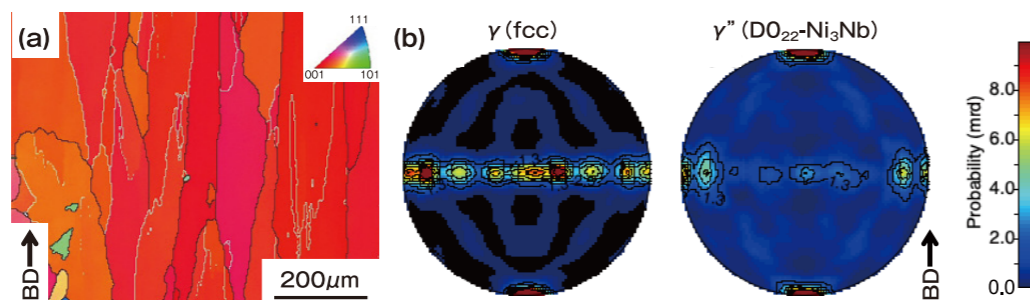


図2 電子ビーム積層造形を用いて作製したAlloy 718の (a) EBSD解析結果。粗大な結晶粒組織では結果が観察視野に大きく影響される場合がある。(b) 中性子回折により決定した $\gamma$ 相と $\gamma''$ 相の{200}極点図。多数の結晶粒を考慮した平均情報として造形方向 (BD) への結晶配向と構成相間の結晶方位関係を確認した。



山中 謙太  
東北大学・金属材料研究所 准教授



## レーザ積層造形による炭素固溶チタン合金の創製

航空宇宙、自動車産業、医療機械など幅広い分野の急速な発展に伴い、新規チタン合金の開発に加え、セラミックス系強化材を導入したTi基複合材料 (TMC) の開発競争が世界各国で繰り広げられています。鋳造や粉末冶金等従来の加工法では、航空機部品や人工関節など複雑な形状を作製するために、鍛造や切削等多段階工程を経て形状付与するため、応用が制限されてきました。仮にこれらのTMC部品を作製しても、組織の不均一性や強化相の粗大化、母相-強化材間の界面結合の低さ等が課題となっています。本研究ではヘテロ凝集法により均一な酸化グラフェン (GO) /  $\beta$ -Ti 混合粉末を作製し、レーザ3次元粉末積層造形法 (L-PBF) プロセス中の急速凝固を活用してマトリックスに大量の炭素を固溶させました。最適処理により超微細炭化物粒子の析出を抑制し、力学的高機能化を実現させました。

負に帯電したGOは、静電気力によって正に帯電したTi-15Mo-5Zr-3Al (Ti1553) 粉末の表面に均一に付着し、流動性、粉末サイズ及び粒度分布を変化させることなくGO/Ti1553複合粉末が得られました (図1 a)。図1 bに、純Ti1553及び0.2wt.%GO/Ti1553造形体の密度とL-PBFエネルギー密度の関係を示します。2つの試料は同様の変化傾向を示し、エネルギー密度の増加に伴い造形体の密度は

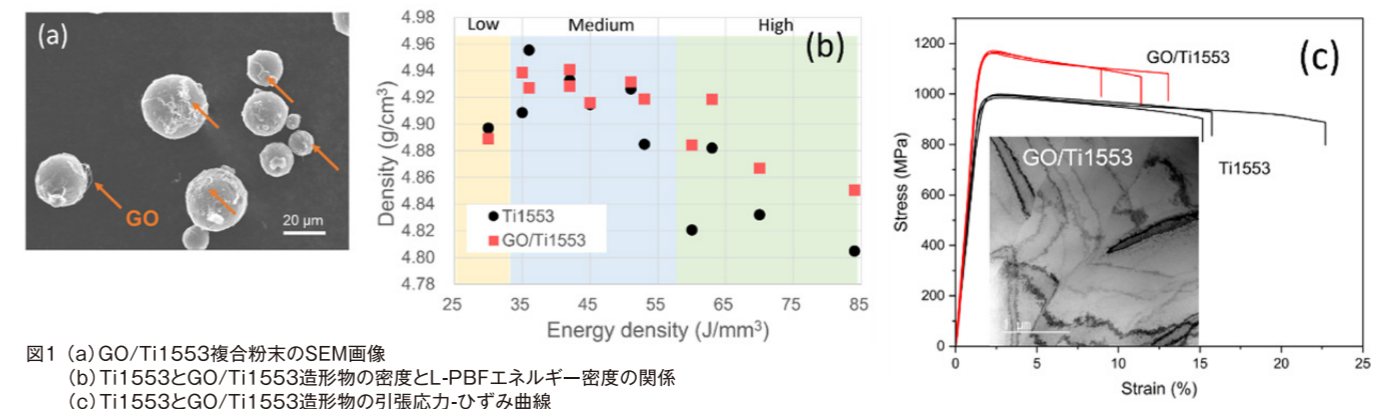
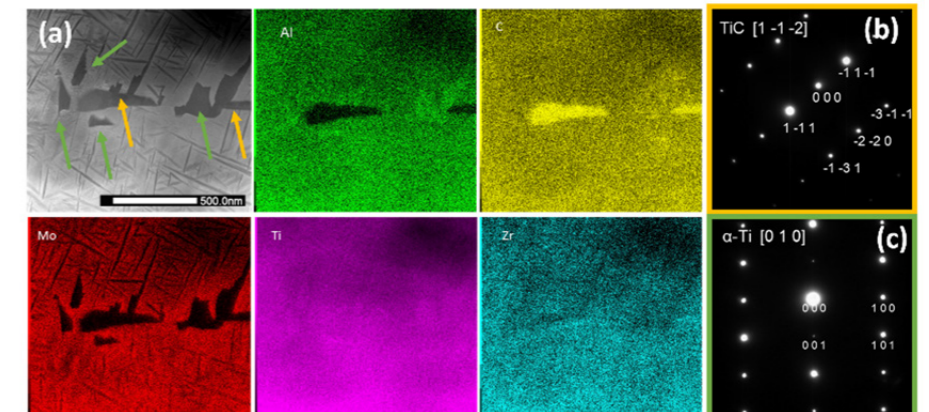


図1 (a) GO/Ti1553複合粉末のSEM画像  
(b) Ti1553とGO/Ti1553造形物の密度とL-PBFエネルギー密度の関係  
(c) Ti1553とGO/Ti1553造形物の引張応力-ひずみ曲線

図2 (a) 熱処理したGO/Ti1553複合材料のSTEM-EDSマッピング  
(b) TiCおよび $\alpha$ -Ti相の回折パターン



増加し、ピークを示したのちに減少しました。この結果から、GOの添加は $\beta$ -Ti合金のL-PBF造形性を低下させませんでした。微細構造の観察から、GO/Ti1553の造形体は完全に $\beta$ -Ti相で構成されており、GOシートの残留や炭化物の析出は認められませんでした (図1 cの挿入図)。これらの結果は、 $\beta$ -Ti合金に炭素が過飽和に固溶していることを示唆しています。LECO 燃焼試験によると、GO/Ti1553造形体中の炭素含有量は約0.05wt.%に達し、炭素固溶限界を上回りました。したがって、本研究ではL-PBFプロセスにより炭素過飽和 $\beta$ -Ti合金を作製することに成功しました。更に、0.2wt.%GOの添加により、結晶粒微細化及びCやOの原子の固溶強化により、Ti1553合金の引張強度は992 $\pm$ 6MPaから1166 $\pm$ 5MPaに増加しました。

その後、0.2wt.%GO/Ti1553造形体を1123Kで30分熱処理し、炉中で冷却しました。STEM-EDS分析により、熱処理試料には主に2種類の析出物があることを確認しました。一つはCに富むもので、もう一つはAlに富むものです (図2 a)。さらに電子線回折パターンから、Cに富む析出物はTiCであり (図2 b)、Alに富む析出物は $\alpha$ -Tiであることが確認されました (図2 c)。この結果は、in-situ TiC強化TMCの作製が可能であることを示しています。現在、TMCの高力学機能化を目指し、炭化物形成の最適化が進められています。

周 偉偉  
東北大学・工学研究科 助教



## BCC型耐熱ハightロピー合金の設計と 超温度場3Dプリント造形

小笹 良輔  
大阪大学・工学研究科 助教



### はじめに

金属 Additive Manufacturing (AM) 手法の中でも、レーザー粉末床溶融結合 (Laser-based Powder Bed Fusion of Metals: PBF-LB/M) 法は、レーザー走査による金属粉末の局所での溶融/凝固を基本とし、一過性の入熱と抜熱により最大  $10^7$  K/s に達する超急冷温度場を創出することが可能です。こうした高い冷却速度は従来法 (例えば 鋳造) では実現することができず、PBF-LB/M 特有の特徴といえます。一方で、耐熱ハightロピー合金 (Refractory High Entropy Alloys: RHEAs) が優れた高温特性をもつ新たな金属材料として近年注目を集めています。一般に RHEAs はアーク溶解法を用いて作製される場合が多いです。その理由は、アーク溶解法は Mo や W などの高融点金属を溶解可能であり、比較的簡便に合金を作製できるためです。しかしながら、RHEAs は元素偏析を生じる場合が多く、本合金は理想的な固溶体としての機能性を十分に発揮できていないものと考えられます。こうした RHEAs で生じる元素偏析を抑制するには、合金が溶融状態から凝固完了までに要する時間の短縮が重要であり、本研究では、(1) 凝固温度範囲 (液相線温度と固相線温度の温度差) の低減、および (2) PBF-LB/M による超急冷凝固 [1] に注目し、合金設計と材料創製プロセスの両面からの研究アプローチにより、RHEAs の偏析抑制により機能の向上を図ることを目的としました。

### 合金設計による元素偏析抑制

本研究では、多元系合金における固溶体形成のための経験的パラメータ指標を満足しつつ、凝固温度範囲を最小化するための組成として非等量  $\text{Ti}_{11}(\text{NbTaMo})_2\text{W}_{0.5}$  合金を設計しました。本合金は既報の等量  $\text{TiNbTaMoW}$  合金と比較して、凝固温度範囲の減少、単相形成温度範囲 (固相線温度と変態温度の温度差) の増加、構成元素間の融点偏差の減少、高い融点 (約  $3000^\circ\text{C}$ ) を特徴とします。アーク溶解法により  $\text{Ti}_{11}(\text{NbTaMo})_2\text{W}_{0.5}$  合金と  $\text{TiNbTaMoW}$  合金を作製しました。新たに提案した  $\text{Ti}_{11}(\text{NbTaMo})_2\text{W}_{0.5}$  合金は、BCC 相単相を示すとともに元素偏析を顕著に抑制することに成功しました。その結果、室温での圧縮試験により、 $\text{TiNbTaMoW}$  合金と比較して、 $\text{Ti}_{11}(\text{NbTaMo})_2\text{W}_{0.5}$  合金は同程度の降伏応力を維持

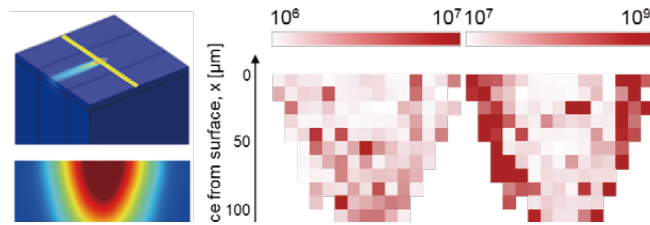


図1 熱拡散シミュレーションによる温度場分布の計算結果

しつつ高い塑性ひずみを有することを示しました。加えて、 $300, 600, 900, 1200^\circ\text{C}$  での熱処理を施した  $\text{Ti}_{11}(\text{NbTaMo})_2\text{W}_{0.5}$  合金はいずれも BCC 単相を示したことから、高温での高い相安定性を有することが明らかとなりました。

### PBF-LB/Mによる超急冷の適用と組織変化

BCC 型 RHEAs はそのほとんどが高融点元素から構成されるため、PBF-LB/M 法の原料である合金粉末の作製が困難であり、PBF-LB/M 法による RHEAs 創製に関する研究はほとんど報告されていません。本研究では、電極誘導溶解不活性ガスアトマイズ法 (EIGA) により  $\text{Ti}_{11}(\text{NbTaMo})_2\text{W}_{0.5}$  合金の原料粉末を作製しました。なお、合金粉末では未溶融金属は観察されず、合金化なされていることを確認しました。PBF-LB/M 法を用いて、 $\pm X$  スキャン (各層で同一方向へのレーザー照射) により造形することで、走査方向に  $\langle 100 \rangle$ 、造形方向に  $\langle 011 \rangle$  が優先配向化した単結晶様組織、ならびに多結晶体を形成することに成功しました。冷却速度ごとの凝固形態を整理するために、鋳造材、ガスアトマイズ粉、レーザー照射材における微細組織の観察を行うとともに、熱拡散シミュレーションによる温度場解析を実施しました (図 1)。その結果、鋳造材 (冷却速度  $10^2$  K/s 程度) は二次 dendritic アームが発達した柱状 dendritic 組織、ガスアトマイズ粉 (冷却速度  $10^4$  K/s 程度) は等軸 dendritic 組織、レーザー照射材 (冷却速度  $10^4 \sim 10^6$  K/s) は二次 dendritic アームをもたない柱状 dendritic 組織を形成しました (図 2)。以上のことから、プロセスごとに異なる組織形態を示すとともに、組織は冷却速度増加に応じて微細化することが理解されました。

【参考文献】  
[1] R.Ozasa, T.Nakano et al., Mater.Trans., 64[1], (2023), 31-36.

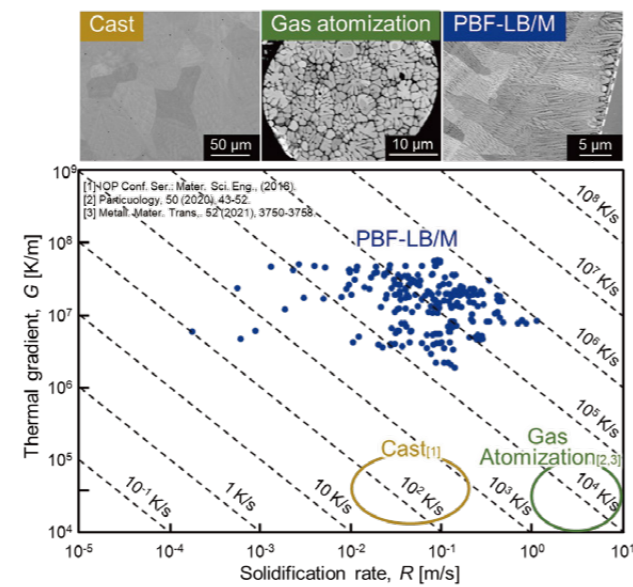


図2 各材料創製プロセスの温度場分布および凝固組織形態

## 超温度場・3Dプリントによるバイオマテリアルの 高機能化のための組織制御指針の構築

多根 正和  
大阪公立大学・工学研究科 教授



低ヤング率化を目的として bcc 構造の安定性を低下させた生体用  $\beta$  型 (bcc) Ti 合金単結晶では、その弾性特性が結晶方位に強く依存し、bcc 構造の安定性の低下によって  $\langle 100 \rangle$  方位のヤング率が低下することが明らかとなっています。この結晶弾性異方性を利用した bcc 相の  $\langle 100 \rangle$  方位の配向化によって、生体骨と同等の低ヤング率化が実現可能であることが示されています。このアイデアに基づき、超温度場・3Dプリント (レーザー積層造形法) を利用して結晶配向性を有する低ヤング率型生体用 Ti 合金が創成され、近年大きな注目を集めています。しかし、超温度場で創成される異方的な結晶配向性、相構成、結晶方位関係および合金組成分布等の異方的な微細組織および相安定性に強く依存する弾性特性の異方性 (弾性異方性) は、十分に明らかにされていません。これは、引張試験、板厚共振法等の汎用的な弾性率評価手法では、超温度場で創成される異方的な微細組織および特異な相安定性に依存する低対称な弾性特性を精密に計測することが極めて困難なためです。

そこで、本研究では、レーザー Doppler 振動計による振動モードの解析を組み合わせた共鳴超音波スペクトロスコピーを利用した高効率な弾性率計測システムを構築することにより、超温度場で創成される生体用 Ti 合金の異方的な弾性特性を明らかにし、さらには弾性特性と超温度場で創成される異方的な微細組織および相安定性との相関関係を解明することを目的とします。

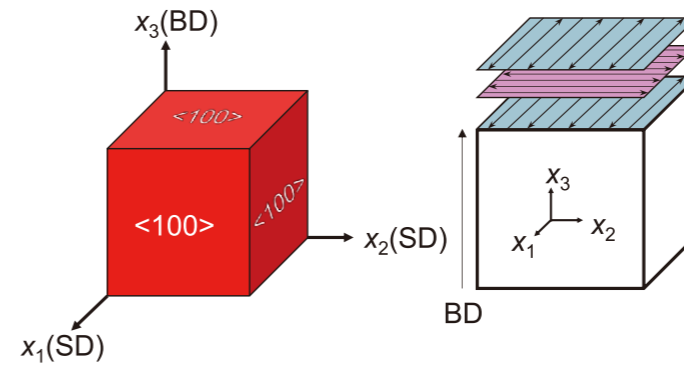


Fig.1 レーザー積層造形によって作製された  $\beta$  型 Ti 合金多結晶の座標系とレーザー操作方向 (SD) および造形方向 (BD) との関係。

弾性率測定用試料として、レーザー積層造形装置で XY スキャンを用いて作製された  $\beta$  型 Ti 合金多結晶を用いました。さらに、放電加工機を用いて、作製された  $\beta$  型 Ti 合金多結晶から 4mm 角程度の直方体試料を切り出しました。Fig.1 に直方体試料の座標系および試料作製時のレーザー操作方向 (Scan direction: SD) および造形方向 (Building direction: BD) との関係を示します。Fig.1 に示すように、造形時の造形方向 (Building direction: BD) およびレーザーの操作方向 (Scan direction: SD) に bcc 構造の  $\langle 100 \rangle$  方位が配向しています。

$\beta$  型 Ti 合金の異方的な弾性特性を解明するため、レーザー Doppler 振動計による振動モードの解析を組み合わせた共鳴超音波スペクトロスコピーを利用した高効率な弾性率計測システムを構築しました。Fig.2 にレーザー Doppler 振動計による振動モードの解析を組み合わせた共鳴超音波スペクトロスコピーにおける共鳴スペクトルおよび振動モード画像の測定部の概略図を示します。構築した計測システムを利用して、レーザー積層造形によって作製された多結晶試料に対して、直方体の弾性対称性を仮定し、すべての独立な弾性率から造形方向およびレーザー走査方向のヤング率を算出することで、ヤング率の異方性を明らかにしました。このような結果に基づき、超温度場で創成される異方的な微細組織および相安定性と弾性特性の相関関係を明らかにしています。

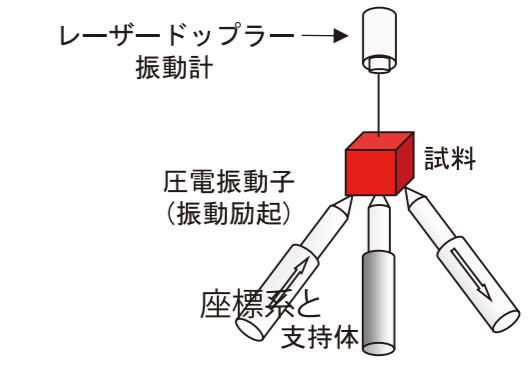


Fig.2 レーザー Doppler 振動計による振動モードの解析を組み合わせた共鳴超音波スペクトロスコピーにおける共鳴スペクトルおよび振動モード画像の測定部の概略図。

## 超温度場3DPによる超準安定βチタン合金の創出と基礎物性解明による機能性の開発

田原 正樹  
東京工業大学・科学技術創成研究院 准教授



本研究では、超温度場を利用して従来よりも相安定性の低い準安定β型チタン合金の創出を目指しました。チタン合金では準安定なβ相を用いることで、形状記憶・超弾性や低ヤング率など様々な機能性が発現します。これらの機能特性を更に向上させるためには、β相の相安定性をより低下させた不安定な状態を作り出すことが有用です。そのためには添加元素を調整してNbやV、Mo、Crなどのβ相安定化元素の量を減らし、AlやSnなどのα相安定化元素の量を増やす必要がありました。しかし、従来法を用いてこのような組成の合金を作製すると、Ti<sub>3</sub>AlやTi<sub>3</sub>Snなどの金属間化合物が生成してしまう問題がありました。本研究では金属3Dプリンティング特有の超温度場と急速冷却を用いて、α相安定化元素をβ相内に強制固溶させ、従来以上に「相安定性の低い」β型チタン合金の作製を試みました。

本研究で目的とした合金系はTi-Cr-Snです。この合金系は我々のグループにおいて従来のアーク溶解法を用いて組成探索を行った系であり、室温で変形させると応力誘起マルテンサイト変態による超弾性が得られます[1]。超弾性の機能を得るためには、組成の微調整によるマルテンサイト変態温度の制御が必要になります。そこで本研究では組成調整を簡便に行うため、合金粉末ではなく純金属(Ti、Cr、Sn)混合粉末を用いてTi-Cr-Sn三元合金を作製しました。試料作製に用いたのは阪大AMセンターのEOS M 290です。造形体の形状は5×5×9mm<sup>3</sup>とし(図1)、造形ままの試料について各種組成分析と組織観察、力学試験を行いました。

SEM-EDSを用いて造形体の合金組成を測定したところ、Cr濃度は仕込み組成からやや減少し、Sn濃度は仕込み組成から増加することが明らかになりました。このような組成変動

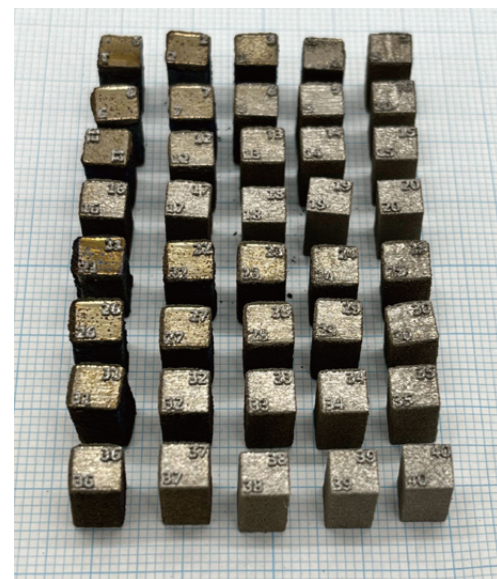


図1 本研究で作製した造形体

を見込んで仕込み組成を調整したところ、室温で超弾性を示すことが期待される目的通りの合金組成の造形体を作製することに成功しました。また、造形体内部の組成はほぼ均一であることもわかりました。X線回折による相同定の結果、造形ままの試料は室温でβ相であり、Ti<sub>3</sub>Snなどの析出物は形成していませんでした。透過電子顕微鏡を用いてさらに詳細な内部組織観察を行った結果が図2です。ごくわずかに非熱的ω相とマルテンサイト型の格子変調構造による散漫散乱が確認できるものの、おおよそ目的通りにβ相が凍結できていることがわかりました。多くの準安定β型チタン合金の金属3Dプリンティング材で問題となっている、熱的ω相の析出は認められませんでした。このような析出物は積層造形中に上層からの熱伝導によって時効が生じ、生成すると考えられています。本研究の試料は、熱的ω相の抑制効果が大きいSnを多量に含むため、熱的ω相が生成しなかったと考えられます。作製した造形体を用いて室温で圧縮試験を行ったところ、期待通りの良好な超弾性が発現することがわかりました。超弾性回復ひずみを詳細に解析したところ、測定された回復ひずみ量は造形体に形成した集合組織とβ相およびマルテンサイト相の格子定数を用いて計算される理論的な回復ひずみとよく一致することがわかりました。

以上より、超温度場を用いることで従来以上にβ相の安定性が低い、β型チタン合金の創出に成功しました。さらに本研究で作製した造形体では、熱的ω相や金属間化合物の形成が抑制されており、造形ままの状態で優れた超弾性挙動を示すことがわかりました。

【参考文献】  
[1] M.Park, W.T.Chiu, N.Nohira, M.Tahara, H.Hosoda, Mater.Sci.Eng. A, 822(2021)141668.

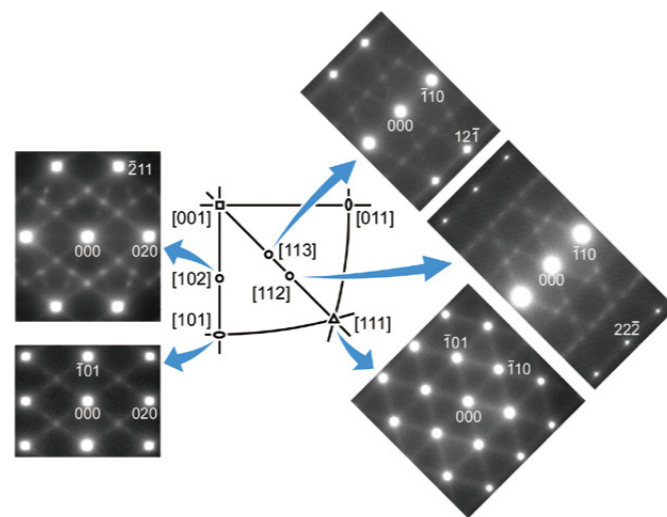


図2 透過電子顕微鏡で撮影した造形体の制限視野回折図形

## レーザー指向性エネルギー堆積法によるWC-HEA超硬合金の超温度場材料開発

國峯 崇裕  
金沢大学・理工研究域機械工学系 准教授



### はじめに

WC-Co超硬合金は、硬質のWC炭化物と金属バインダーであるCoからなる金属基複合材料であり、優れた硬度と耐摩擦摩耗特性を有することで知られています。WC系超硬合金ではバインダーとしてCoが最も用いられています。近年、新たなバインダーとして高温での機械的性質が良好とされるハイエントロピー合金(High-Entropy Alloy:HEA)を適用した研究が盛んです[1,2]。ハイエントロピー合金は、構成元素が5元素以上の多元系合金であり、かつほぼ等原子組成比である単相固溶液合金と定義されています[3]。

これら超硬合金の加工方法として、付加製造(Additive Manufacturing:AM)の一種であるレーザー指向性エネルギー堆積法(Laser Directed Energy Deposition:L-DED)があります。この方法では金属粉末を一定量供給しながらレーザーを照射することで金属粉末を溶融し、堆積させることで積層造形を行います。レーザー指向性エネルギー堆積法は、従来法と比較して既存造形体に付加加工が可能であることや、粉末交換が容易であることなどの利点が挙げられます。また部材の微小領域にAMを行うため、冷却速度が鋳造などの一般的な溶融プロセスよりもはるかに速く、加熱部の温度勾配が非常に高いといった特徴がこの加工方法にはあります。本研究では、WC系超硬合金でのバインダーとしてCoとHEAを適用し、L-DEDで造形した際の微細組織や機械的性質を調査しました。

### マルチレーザー式L-DED装置による造形

粉末供試材としてWC-50vol.% Co粉末とWC-50vol.% CrMnFeCoNi HEA粉末を用いました。またこれらの粉末を造形するための基材として高速度工具鋼(JIS SKH51)を使用しました。上記の粉末と基材を用いて、6本の半導体レーザー(波長975nm)を搭載したマルチレーザー式L-DED装置による造形を行いました。1本のレーザーの最大出力は50Wであり、最大で300Wまで出力を上げることが可能なため、本研究ではレーザー出力を100~300Wと変化させました。斜めに照射させた6本のレーザーを1点に集光させ、また基材に対して垂直に粉末を投入することで、基材上に単一ビードと面を造形しました。

### L-DED加工で造形したWC-Co系超硬合金およびWC-HEA系超硬合金の特徴

図1は各レーザー出力に対するピッカース微小硬度の変化を示しています。WC-Co系超硬合金ではレーザー出力250Wまで700~800HVの硬度を示しており、その値はレーザー出力の上昇に伴い減少しました。しかし、レーザー出力300Wでは995HVまで硬度が上昇しました。一方、WC-HEA系超硬

合金ではレーザー出力100Wから1000HV以上の高い硬度値を示し、レーザー出力の変化に伴う硬度の顕著な変化を示すことは無く、概ね一定でした。

WC-Co系超硬合金のXRD測定結果では、レーザー出力100~250Wまでの試料では、主にWC相とCo相から構成されており、また、わずかなM<sub>6</sub>C炭化物のピークが検出されました。M<sub>6</sub>C相はWC炭化物が溶融凝固条件下でCo相と反応して形成した炭化物であり、WC相に比べて硬度が低く、脆性であることが報告されています。レーザー出力100~250Wまでの試料において、硬度が徐々に低下した原因は、このM<sub>6</sub>C相の形成が進行したためであると考えられます。一方、レーザー出力300Wでは構成相の大きな変化を示し、W<sub>2</sub>C炭化物と同じ結晶構造を持つM<sub>2</sub>Cが主要なピークとして検出されました。W<sub>2</sub>C炭化物は、W-C系2元系合金の平衡状態図において高温で形成される相であり、WC相に引けをとらない硬度を有する相であるとの報告があります[4]。レーザー出力300Wにおいて、WC-Co系超硬合金の硬度が向上した原因は、このW<sub>2</sub>C相と同様の結晶構造を持つM<sub>2</sub>C相の形成と、Co相へのW元素の固溶などによるものであると考えられます。

次にWC-HEA系超硬合金の測定結果では、WC相、HEA相に加えM<sub>2</sub>C相のピークがレーザー出力150Wの時点で検出され(注記:100W加工の試料では造形層が薄すぎたため、XRD測定が実施できなかった)。300Wでは最も主要な相となっていました。WC-HEA系超硬合金がWC-Co系超硬合金よりも低出力時から高い硬度を示した原因は、M<sub>6</sub>C相が形成されずにM<sub>2</sub>C相が形成されたことと、HEA相へのW元素の固溶による強化のためであると考えられます。

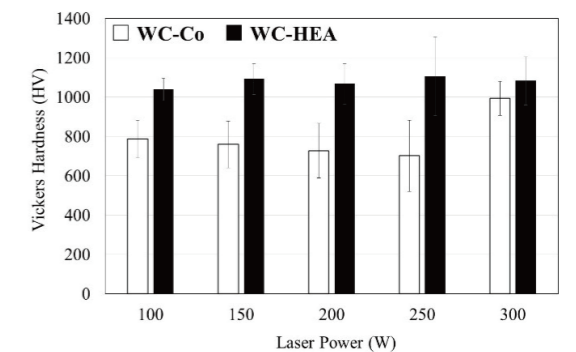


図1 L-DED装置によって種々のレーザー出力で造形したWC-Co系超硬合金とWC-HEA系超硬合金の硬度

### 今後の展開

一般的な溶融凝固プロセスでは容易に形成することができないような有用な高温相などを超温度場AMプロセスによって手軽に探索することは、金属セラミックス複合材料分野の新たな展開の可能性を期待させます。



## 超温度場環境を実現する高レーザー吸収球形多孔質セラミックス粒子の創成と積層造形

野村 直之  
東北大学・工学研究科 教授



Additive Manufacturing (AM) は、3次元複雑形状を金型鑄造や切削加工を行うことなく形状付与を行うことのできる新しい金属部品の加工法として注目を集めており、特に複雑な冷却流路を持つ金型や軽量化による燃費向上が求められる航空機部品、患者個人の病状に対応できるテーラーメイド医療分野において適用が期待されています。この技術は概念的にはセラミックス部品の加工法にも適用可能ですが、酸化セラミックスは高融点、低レーザー吸収特性を有することが多く、溶融まで達するにはkw級の高出力レーザーを使用する必要があることから、金属AMで可能な溶融凝固を伴う造形は困難であることが知られています。そのため光照射により光硬化性樹脂を固化させることでセラミックス粒子を結合させ、その後脱バインダーおよび焼結過程を経て形状付与(バインダージェット方式)が行われています。セラミックス焼結体内には気孔が残留するため、従来の焼結体の特性を超えることは難しいのが現状です。もし低入熱でも超温度場環境を酸化セラミックス積層造形に適用することができれば、溶融凝固された緻密なセラミックスを得ることができ、セラミックス焼結体を持つ特性の壁を打破する積層造形が可能となるのではないかと考えています。これを実現するための、高いレーザー吸収性を示し、かつ高断熱性を併せ持つ新機能粒子を提案します。

本研究では、独自に開発した凍結乾燥パルス圧力印加オリフィス噴射法(Freeze-Dry Pulsated Orifice Ejection Method; FD-POEM)により気孔を積極的に導入した積層造形用球形セラミックス粉末を創製し、高いレーザー吸収性と高い断熱性を両立させ、緻密なセラミックス積層造形体を作製することを目的として研究を進めています。レーザー吸収率の低いアルミナとジルコニアを中心に、FD-POEM装置(図1)を用いて球形セラミックス粒子の作製に取り組み

ました。まず、セラミックスを含有するスラリーを準備し、これをFD-POEM装置に供給します。この装置の先端のノズルの内部にて液滴に振動を与え、スラリーを微小な液滴として液体窒素中へ滴下します。この粒子を凍結乾燥することにより多孔質粒子を得る方法です。粒子の形状や気孔率を制御するためには、スラリー濃度や振動パラメータなどを適切に選択する必要があります。アルミナとジルコニアの混合比を $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40mol% $\text{ZrO}_2$ とし、FD-POEM装置により粒子作製を行いました。その結果、スラリー濃度が増加すると表面は平滑化し、粉末円形度が増加することが分かりました(図2)。平均粒径も濃度とともに小さくなり、分布幅も狭くなりました。作製した複合粒子を用いてレーザー積層造形を行ったところ、セラミックス皮膜の形成が確認され、レーザー吸収率の低い2種類のセラミックスを低出力レーザーでも溶融できることが明らかとなり、本方法が超温度場環境を利用して緻密なセラミックスを得るための手法として有効であることが分かりました。

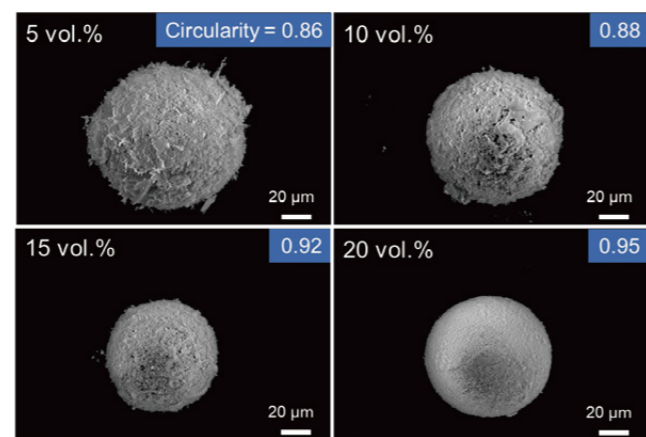


図2 FD-POEMにより作製した $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40mol% $\text{ZrO}_2$ 粒子のSEM像

### Freeze-dry pulsated orifice ejection method (FD-POEM)

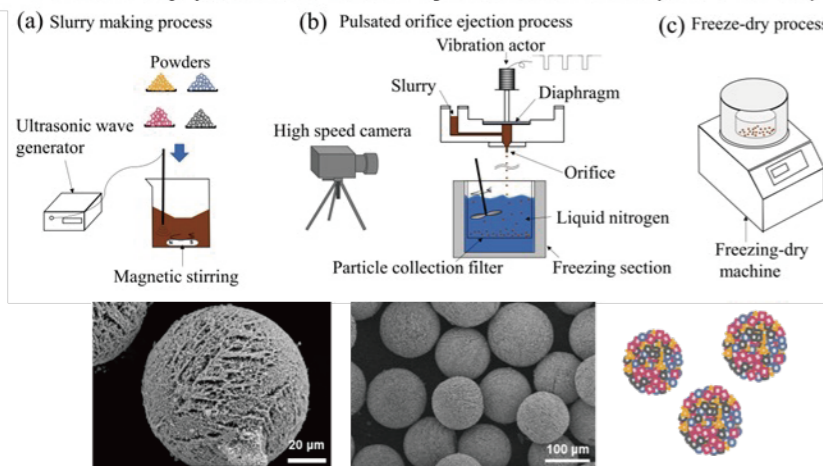


図1 FD-POEM装置の模式図(参考文献1, 2の図面を改変し使用)

【参考文献】  
[1]Z.Zhou, S.Guo, W.Zhou, N.Nomura, A novel approach of fabricating monodispersed spherical MoSiBTiC particles for additive manufacturing Scientific Reports, 11, (1), (2021), 16576.  
[2]Z.Zhou, S.Kato, W.Zhou, N.Nomura, Effects of Plasma Spheroidization Treatment on the Characteristics of MoSiBTiC Powders Fabricated by Freeze-Dry Pulsated Orifice Ejection Method, Mater. Trans., 64,(6) (2023), 1119-1124.

## レーザー局所加熱によるガラスセラミックス系全固体電池の無加圧界面構築

本間 剛  
長岡技術科学大学・物質生物系 教授



リチウムイオン電池(LIB)は再生可能エネルギーの効率的な利用に欠かせない蓄電デバイスです。小型電源の用途のみならず、大電力貯蔵にも展開しています。しかし、LIBを構成する材料はレアメタルに依存していることから、原材料の需給ひっ迫や、安全性の観点で新たな問題が顕在化しています。このような状況から、レアメタルに依存せずに不燃性の固体で構成した全固体ナトリウムイオン電池がポストLIBの一つとして注目されています。

全固体電池での最重要課題はエネルギー密度と伝導特性の向上です。LIBの電解液に匹敵する伝導性を発現するには固体電解質および活物質の界面制御は重要です。我々はガラスの軟化流動と結晶化現象を積極利用して、同時焼成による全固体電池の試作に成功しています。しかしながら、新たな材料へ適用しようとする熱物性にミスマッチが生じ、焼結および接合に適した温度帯を見出すのは難しく、材料選択に制限をもたらします。そこで我々は、全固体SIBの作製において、通常の熱処理だけではなくレーザープロセスが界面形成に有効であることを着想し、これまでにレーザーを用いた局所加熱による活物質、固体電解質の溶融凝固と、それぞれの接手法を推進しています。レーザーにはファイバーレーザー( $\lambda=1064\text{nm}$ )を選択しています。この波長には八面体配位した2価の鉄イオンのd-d遷移による強い光吸収帯が存在し、基底状態への緩和過程が非輻射であることから、レーザー光を効率的に熱に変換します。リン酸鉄ナトリウムでのレーザー照射の過程を観察したところ、レーザーの集光点ではおよそ $1600^\circ\text{C}$ まで到達し、レーザー光の走査によって冷却され発砲しながらガラスが形成していることが分かります(図1)。

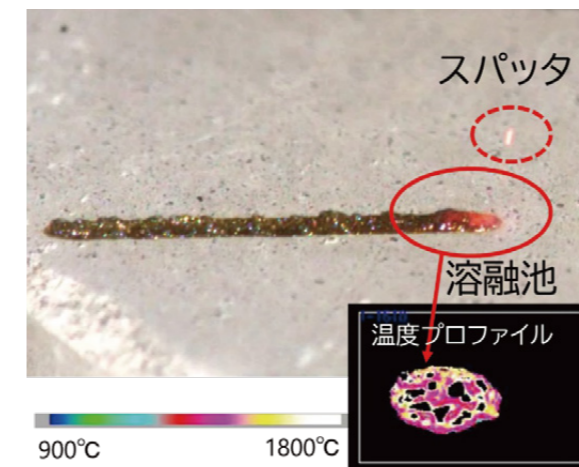


図1 レーザー照射によるリン酸鉄ナトリウムの溶融凝固

これまで、網目形成剤として機能するリン酸塩を含む組成に注目してきましたが、超温度場3DPの公募研究に採択されたことで金属の溶融凝固やセラミックスの焼結プロセスを知り、ガラスになりやすい網目形成剤を含まない層状酸化

物のレーザー局所加熱による溶融急冷および固体電解質との一体化も期待できると着想しました。本研究では、正極活物質に $\text{NaFeO}_2$ (理論容量:  $242\text{mAh/g}$ )を選択し、レーザー照射による微構造の変化を評価しました。図2には固相反応で作製した $\beta$ 型の結晶構造を持つ $\text{NaFeO}_2$ と、同試料へレーザー照射後の電子顕微鏡写真を示します。焼成体では自由表面および内部で $\mu\text{m}$ ほどの粒子からなる多結晶を形成していて、多数の空隙と粒界が確認できます。一方、レーザー照射によって加熱された領域は粒界や空隙がほとんど見られない緻密な構造をしていることから、溶融凝固が起きていることが分かります。

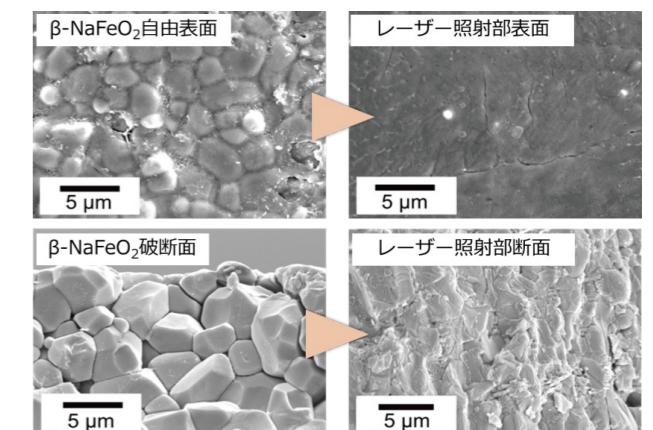


図2  $\text{NaFeO}_2$ におけるレーザー照射前後での微構造の変化

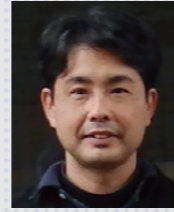
溶融凝固した領域の厚さはレーザーの出力に依存して $10\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ まで可変でき、全固体電池の活物質の厚さとしては十分です。また、結晶粒の方向を確認したところレーザーの走査に対して異方性のある成長を示していることがわかりました。凝固相について、さらにX線回折と熱分析および再熱処理などにより評価したところ、 $\beta$ 相の強度が著しく低下しており、再熱処理によって $\alpha$ 相が形成することが分かりました。通常 $\beta$ 相から $\alpha$ 相への相転移は長時間の熱処理を要するので、レーザー照射後の $\beta$ 相は溶融急冷により局所的に非晶質化し、短時間の熱処理で容易に $\alpha$ 相へ変化したと考えています。 $\alpha$ 相は層状八面体酸化物であり、電池材料としても期待できます。

今後はメルトプールの冷却過程での結晶成長、および電気化学的特性、組成依存性の評価を推進し、熱物性のミスマッチを気兼ねせずに材料探索および新規蓄電デバイス創出が期待できます。

【参考文献】  
[1]M.Hiratsuka, T.Honma, T.Komatsu, Int.J.Ceram.Eng.Sci., 2, 6, 332-341, 2020.  
[2]M.Hiratsuka, T.Honma, T.Komatsu, J.Alloys Compd., 885, 160928, 2021.  
[3]M.Hiratsuka, T.Honma, T.Komatsu, Materials Transactions, 64, 1188-1193, 2023

## 金属・セラミックス複合粉体を起点とした 超温度場とSiC・Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>相の創成

松本 洋明  
香川大学・創造工学部・教授



本研究ではAl-10Si-0.35Al(wt%) (AlSi10Mg)-SiC(0~20vol%) 複合体をベース材料として、レーザー吸収率の高いSiC粒子をAl粉体に複合化、複合粉体を起点とした昇温化とそれに付随した複合体の緻密化および非平衡Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の生成、また多量なSiC/Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>セラミックス相を含有するAl複合体の創製(Alは逆にSiC/Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>ハイブリッド相を多量に生成するための媒介としての役割)を図ります。本研究では、“超温度場創生”の概念において、複合粉体Al/SiC粒子間における局所の温度場(固相SiC粒子での高温化と周辺より低温な溶融Al間に生成する温度勾配・凝固過程)に由来した特異性を評価する事を目標としています。成果の概要は下記の通りです。

### (1) SiC粒子界面から特異に生成するAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>相の生成形態の評価とそれを多量に含有する良質な複合体の創製

LPBFで製造されたAlSi10Mg-SiC複合体においてSiC粒子界面から下記の反応式のような界面反応が起きSiC粒子が分解・Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>相が針状に生成し(図1)、Alの溶融池中に分布します。

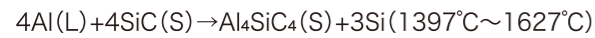
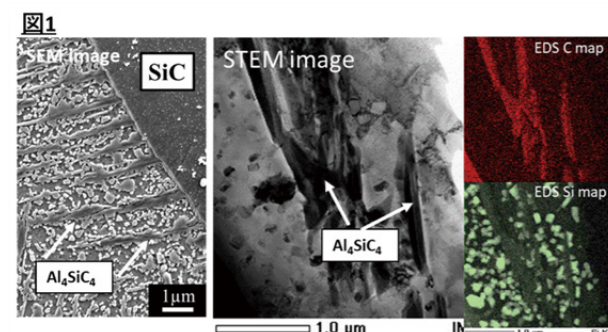


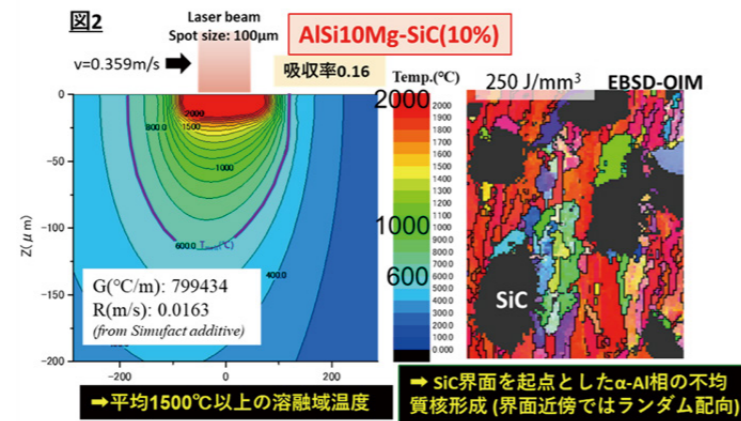
図1ではSTEM像およびCおよびSiのEDSマッピングの結果を記しています。これよりCが濃化した領域はAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>相に相当し、その周辺で粒状Siが分布している様子が観察されます。このAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>相の界面反応については約1400°C以上で起こる反応であり、それ以下の温度ではAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>相が生成する反応が優勢して起こります。そのためLPBFによりSiC粒子周辺で高く昇温化(1400°C以上)された事を示唆しています。この非平衡に生成するAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>相はAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>相に比べて耐水性・耐食性に優れる事から複合化においてより有用なセラミックス・炭化物相です。

### (2) 複合粉体(AlSi10Mg/SiC)におけるレーザー吸収率のミスマッチを起点とした温度場生成と組織・結晶成長の評価

本複合粉体ではレーザー(波長1070nmの連続波ファイバーレーザー)への吸収率が異なり(AlSi10Mg:0.1, SiC:0.78<報告値>)、それを起点としてLPBF過程でSiC粒子がAl粒子(マトリックス)に比べて昇温化し溶融池自体を昇温化、さらにはSiC粒子(固相)近傍で局所的に溶融Alとの間で高い負の温度勾配(固相側で温度が高く、結晶成長する側での液相部で温度が低い状態)が形成されている事が推察されます。そのため、この複合粉体由来で(1)溶融池自体がより昇温化



され固液界面での高い温度勾配が生成する点、および(2)SiC粒子界面で局所には高い負の温度勾配が生成する点が期待でき、これらの2点から特異な“温度場”が生成される事が期待されます。(1)について、図2左図ではSiC複合化(10vol%, Ed:250J/mm<sup>3</sup>)による溶融池の温度分布を示しています。これより溶融池は平均で1500°C以上の温度までに昇温される事が観察されます。一方で、同様に計算されたAlSi10Mg単体の場合では溶融池は1000°C未満の温度でありSiC粒子との複合化で高く昇温化されている事が理解できます。また、図2左図では計算値(温度勾配および凝固速度)(溶融池内での平均値)も併せて示しています。実際に製造された複合体の組織においてもSiC粒子を複合化した造形体にてαAl柱状晶は強い<001>結晶配向を呈することが確認されており、これは溶融池における温度増加に伴う固液界面での高い温度勾配、もしくは凝固速度の低速化に起因して<001>の結晶配向性が強くなった事が推察されます。他方で上述した(2)について、図2右図は造形体のSiC粒子界面付近におけるαAl晶のEBSD方位像を示しており、興味深い事にSiC粒子界面周辺ではランダムな結晶配向で等軸状の結晶粒組織を呈していることが観察されます。一般的な凝固過程(液相で温度が高く、固相で温度が低い状態)で凝固は平滑界面成長が支配的に起き、デンドライト凸部が形成されても先端は過冷が小さく成長速度は平滑部より遅く固液界面の平滑性は安定されます。一方で温度分布が逆の場合(負の温度勾配、固相で温度が高く、液相で温度が低い状態)、結晶成長において固液界面の平滑性は保てずデンドライト凸部の過冷度は大で固液界面の安定性は乱れる事が知られています。この点からも、SiC粒子界面近傍では離れた内部の状態とは異なり、負の温度勾配に起因してαAl晶はランダムな結晶配向を呈した等軸粒組織を示す事が理解できます。いずれにせよ、これらの結果はSiC粒子を複合化(本研究ではAlマトリックス)した複合粒子を起点とした温度場(溶融池での昇温化・粒子界面での負の温度勾配)を制御する事が可能であり、結晶成長の配向性およびランダムな等軸組織形成の両面から組織制御できる可能性を見出すことができました(複合粒子を起点とした温度場形成と組織制御)。



## 第17回物性科学領域横断研究会 報告

2023年11月24日(金)と25日(土)に『第17回物性科学領域横断研究会』が名古屋工業大学4号館ホールで開催されました。

本研究会は、科学研究費補助金 新学術領域研究および学術変革領域研究(A)と(B)の、凝縮系科学・物性科学に関連した研究プロジェクトが合同で開催する研究会です。各領域の研究内容を専門外の研究者や大学院学生に対し解説し、領域間のシナジー効果を高めると共に、凝縮系科学・物性科学における最新成果の概観を目的としており、2007年に第1回の研究会が開催されました。第17回の今回は、2日間にわたって14件の研究プロジェクトから研究紹介と最新成果報告が行われた他、主に若手研究者による69件のポスター発表がありました。また、凝縮系科学賞授賞式と記念講演、若手奨励表彰式も行われました。

超温度場材料創成学からは、小泉雄一郎教授(大阪大学・領域代表)が領域の紹介をした後、足立吉隆教授(名古屋大学)より「超温度場研究における深層学習と生成系AIの活用の現状」について報告され、超温度場により作製された材料組織の特徴量を画像工学を駆使して特性と直接関連付ける新しい方法や、生成AIが最小限の二次元組織画像から三次元内部組織を自動的に構築する手法について説明されました。他の凝縮系科学・物性科学にも応用できそうな有



益な方法で関心呼び、会場から多くの質問が挙がりました。また、計画研究班から学生5名を含む8件のポスター発表を行いました。

本研究会に参加している領域は、物性科学に関わるという点で共通の視点を有しながら、それぞれに専門性が高く、他の領域の講演やポスター発表の理解には、各分野の背景知識や基礎理論の深い理解を要しました。物性科学の幅広い分野の中で超温度場材料創成学プロジェクトは、比較的大きなスケールでの構造と特性の制御による新材料の創成を目指した独自性を有しています。その中で本領域が強みとし今回講演で紹介したデジタルツイン科学や材料インフォマティクスを始めとして、凝縮系科学・物性科学の広い分野において連携の糸口となり、それらを通じた連携研究でのシナジー効果が期待できるように感じました。

(戸田佳明)



## 2023年度活動記録 (Vol.4からの続き)

3月17-18日 2023年度報告会  
(大阪大学中之島センター)

1月10日・24日 総括班定期ミーティング  
2月28日  
3月27日