



特集記事 • 10

積層造形最前線

チタン合金積層造形体の組織形成に及ぼす不純物酸素の影響

Effect of Oxygen on Microstructure Formation on L-PBFed Ti Alloy

大阪大学
接合科学研究所
助教
刈屋翔太
Shota Kariya

大阪大学
接合科学研究所
特任助教
Ammarueda Issaryapat

大阪大学
接合科学研究所
教授
梅田純子
Junko Umeda

大阪大学
接合科学研究所
教授
近藤勝義
Katsuyoshi Kondoh

1 緒言

ステンレス鋼、マルエージング鋼、アルミニウム合金、チタン合金などの金属粉末を出発原料として用いて3次元CADデータから直接、複雑形状部材を作製できる積層造形法 (Additive Manufacturing, AM) が国内外で注目されている¹⁻⁴⁾。なかでも、レーザや電子ビームといった高密度エネルギーを照射し、パウダーベッド部に供給された金属粉末の溶融・凝固現象を繰り返す方法 (Laser Powder Bed Fusion, L-PBF や Electron Beam Powder Bed Fusion, EB-PBF) が主流であり、金型を用いることなく3次元形状製品が創製できる。これら積層造形の活用は、医療・航空用途のみならず、自動車産業のような量産型の一般産業においても広がりを見せている。自動車用途としては、試作品やスペアパーツの製造に始まり²⁾、近年では、量産車においても積層造形により作製したステンレス鋼製シートブラケット (General Mortors, アメリカ)³⁾やアルミ合金製ピストンヘッド (Porsche, ドイツ)⁴⁾が採用されている。しかしながら、産業分野においては、積層造形工程において、製品とならなかった粉末は回収・再利用されるが、これらの回収粉末は造形中に受ける熱の影響で酸化が進行し、再利用回数に伴って酸素含有量は徐々に増加する⁵⁾。これら不純物酸素は、特にチタン系においては、微量であってもその組織形成と強度特性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった^{6,7)}。そこで本稿では、レーザ粉末床溶融結合法 (L-PBF法) を用いて作製した純チタンおよびTi-6Al-4V合金積層造形体の組織構造と引張強度特性に及ぼす不純物酸素成分の影響について紹介する。

2 Ti-OおよびTi64-O積層造形合金の作製方法

先ず、Ti-O積層造形合金の作製に際して、(株)大阪チタニウムテクノロジーズ製純Ti球状粉末 (純度 99.7%、メジアン径26.2 μm) および酸素供給源となる(株)キシダ化学製TiO₂粒子 (純度 99.5%、メジアン径0.9 μm) を出発原料として用いた。両者の混合粉末を準備する際、TiO₂粒子の添加量は最大で2.0 wt.%となるように配合比率を変えて準備した。なお、最大の酸素成分を添加したTi-2 wt.% TiO₂混合粉末の酸素含有量は、0.80 wt.%となった。次に、Ti64-O積層造形合金については、出発原料として酸素含有量の異なる2種の(株)大阪チタニウムテクノロジーズ製Ti-64合金粉末を用いた。その化学成分値および諸特性をTable1に示す。酸素含有量はそれぞれ750, 1190 ppm (0.075, 0.119 wt.%)であり、いずれもTi64 ELI (ASTM Gr. 23) の規格を満たしている。なお、他の成分および粉末床の形成に影響を及ぼす粉末の流動特性や粉末径は同程度であった。これらの粉末について、L-PBF装置 ((株) トルンプ製TruPrint 1000) を用いて、直方体形状 (10×10×50 mm) のチタン積層造形体およびTi-64合金積層造形体を作製した。造形チャンパー内にアルゴン (Ar) ガスを流入して雰囲気酸素濃度を0.01%以下に維

Table1 Elemental compositions and apparatus density of Ti64 alloy powder used in this study.

Ti64 alloy	Al	V	Fe	O	N	C	H	A.D.
	wt. %			ppm				g/cm ³
O: 750 ppm	5.99	3.84	0.19	750	140	40	30	2.27
O: 1200ppm	6.09	4.09	0.21	1190	120	60	20	2.22

持し、Table2に示す造形条件を用いてそれぞれの粉末を対象に緻密な積層造形体を作製した。なお、レーザの走査パターンはチェスボードパターンを採用し、一辺3.96 mmとして一層毎にx方向に2.73 mm、y方向に3.22 mmそれぞれ移動してレーザ照射を行った。

これら造形試料中の酸素窒素含有量の測定には、酸素・窒素分析装置 (EMGA830, (株) 堀場製作所製) を用いた。組織構造・結晶方位解析にはX線回折装置 (X-ray diffraction, XRD, XRD-6100, (株) 島津製作所製)、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-7100F, 日本電子 (株) 製) とそれに併設する電子線後方散乱回折装置 (Electron Backscatter Diffraction, EBSD, DigiView IV Detector, (株) TSLソリューションズ製) システムを用いた。引張特性の評価には、積層造形体から機械加工により板状引張試験片 (平行部幅2 mm、平行部厚さ1 mm、平行部長さ10 mm) を3本採取し、オートグラフ (AUTOGRAPH AG-X 50 kN, (株) 島津製作所製) を用いて常温にて歪速度 5.0×10^{-4} /sのもとで引張試験を行った。なお、試験片の厚さ方向を造形方向、幅および長さ方向をレーザ走査方向 (0/90°) とした。

3 酸素固溶積層造形純チタンの組織と引張特性

3.1 酸素固溶積層造形純チタンの組織形成

各混合粉末から作製した各造形試料における酸素、窒素の含有量測定結果を造形試料の相対密度とともにTable3に示す。積層造形体中の窒素含有量は最大で0.012 wt.%であり、JIS規格に定められた工業用純Ti (CP Ti) のClass1 (JIS 1種) における最大窒素量 (0.03 wt.%) を下回る値であった。また、その酸素含有量は、Ti-0 wt.% TiO₂はJIS 1種相当となる0.15%であり、Ti-0.5 wt.% TiO₂は、JIS3種相当となる0.35%、Ti-1.0, 1.5, 2.0 wt.% TiO₂はそれぞれ0.54, 0.67, 0.89%となった。なお、各造形試料の相対密度は98%以上であり、粗大な空隙や亀裂等の欠陥はなく健全な造形体であった。

Table2 Process parameters used in this study.

	Ti-O alloy	Ti64 alloy
Laser power (W)	160	155
Laser speed (mm/s)	525	1200
Laser spot diameter (μm)	30	30
Hatch distance (μm)	110	110
Layer thickness (μm)	20	20

まず、酸素の存在形態について、XRD 構造解析による調査を行った。TiO₂原料粉末、CP Ti原料粉末、Ti-0.89 wt.% O (Ti-2.0 wt.% TiO₂) 混合粉末およびこれの造形試料のX線回折パターンを酸素含有量の異なる各造形試料のX線回折パターンおよびα-Tiの (10-10)、(0002) のピークについての拡大図とともにFig.1に示す。TiO₂粒子および混合粉末にて27.4°付近に回折ピークが検出された一方、CP Ti原料粉末では確認されていないことから、これはルチル型TiO₂に起因する回折ピークであることがわかる。この回折ピークは、造形試料においては完全に消失しており、添加したTiO₂粒子は造形過程において分解したことが示唆された。次に、各造形試料のX線回折パターンにおいて、α-Tiに起因するピークのみが検出されたことから、先に示したTiO₂の他、β相や他の化合物は含まれず、α-Ti単相により構成されていることを確認した。さらにα-Tiの (10-10) 柱面に対応する35.1°付近の回折ピークおよび (0002) 底面に対応する38.4°付近の回折ピークに着目すると、底面の回折ピークはO含有量の増加に伴って低角度側へシフトする一方、柱面の回折ピークには変化は確認できなかった。これは六方最密充填構造 (Hexagonal closed-packed) を有するα-Ti結晶において、a軸方向の格子定数は一定であるが、c軸方向の格子定数は増大していることを意味しており、侵入型固溶元素の導入に伴うα-Tiの格子変化と一致している^{8,9)}。以上の結果より、添加したTiO₂粒子は積層造形過程で分解し、解離した酸素原子がα-Ti結晶中に固溶することでc軸方向に結晶格子が伸長することを明らかにした。

次に、酸素含有量の変化に伴う酸素固溶チタン造形試料の組織構造変化について、SEM-EBSDを通じた結晶組織および結晶配向性解析により調査した。Ti-0.15, 0.35, 0.54, 0.89 wt.% O造形試料のα-Tiの逆極点図 (Inverse pole figure, IPF) マップをFig.2に示す。(a) Ti-0.15 wt.% O造形試料 (JIS1種相当) のIPFマップおよび逆極点図が示すように、造

Table3 Oxygen and nitrogen content measurements and relative density of L-PBFed Ti-O materials.

	[wt.%]		
	O	N	R.D.
	wt.%		%
Ti-0.15O (JIS 1)	0.15	0.010	99.3
Ti-0.35O (JIS 3)	0.35	0.010	99.3
Ti-0.54O	0.54	0.010	99.2
Ti-0.67O	0.67	0.010	98.7
Ti-0.89O	0.89	0.012	98.2

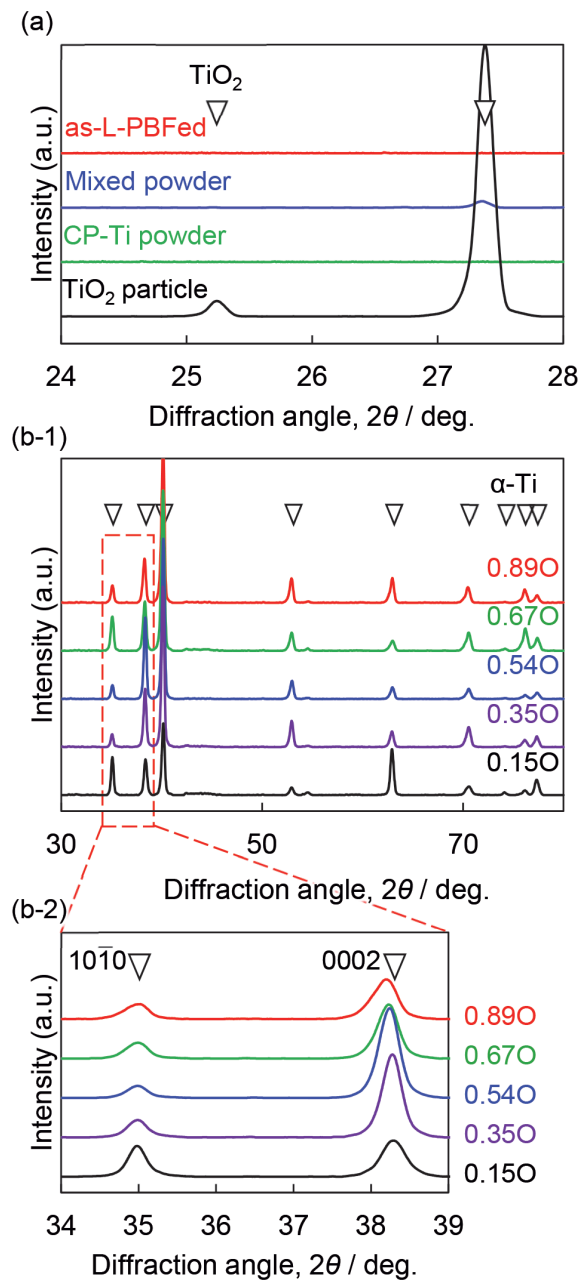


Fig.1 XRD profiles of (a) TiO_2 and CP Ti raw powders, pre-mixed one and L-PBFed Ti-2 wt.% TiO_2 (0.89 wt.% O) materials and (b) L-PBFed Ti-O materials with different oxygen contents. (Online version in color.)

形方向に対して、IPFマップで赤色で示される $\langle 0001 \rangle$ が強く配向した (最大強度 15.2) $30 \sim 80 \mu\text{m}$ の幅を持つ柱状晶の形成が確認された。一方で、酸素を添加した (b) Ti-0.35 wt.% O 造形試料、(c) Ti-0.54 wt.% O 造形試料、(d) Ti-0.89 wt.% O 造形試料は、いずれも微細な針状 α -Ti 粒により構成される組織を示した。その平均結晶粒径は、JIS3 種相当の酸素を固溶した (b) Ti-0.35 wt.% O 造形試料で $4.9 \mu\text{m}$ 、JIS 規格を超える酸素を固溶した (c) Ti-0.54 wt.% O 造形試料、(d) Ti-0.89 wt.% O 造形試料でそれぞれ 4.6 , $3.6 \mu\text{m}$ であった。その

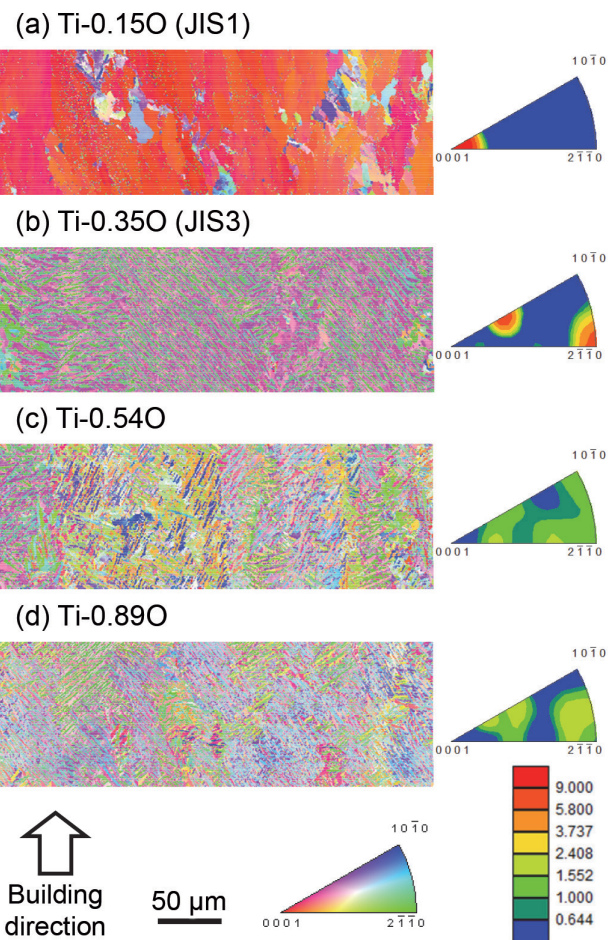


Fig.2 Inverse pole figure (IPF) maps and Inverse Pole figures of L-PBFed Ti-O materials with oxygen content of (a) 0.15 %, (b) 0.35 %, (c) 0.54 % and (d) 0.89 %. (Online version in color.)

結晶配向について、いずれも $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ と $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ の近傍に高い集積度を示していたが、その最大強度は酸素含有量の増加とともに 9 から 3 以下へと大きく低下した。このように、酸素固溶量の増大に伴って積層造形体の素地を構成する α -Ti 相の結晶粒径とその結晶配向性は著しく低下した。

これらの微細な針状 α -Ti 粒の形成は、酸素の固溶に伴う $\alpha + \beta$ 二相共存域の拡大に起因するものとして説明できる。ここで、Ti-O および Ti-C の計算状態図を Fig.3 に、Ti-TiC 混合粉末を原料として Ti-O 造形試料と同一条件で作製した Ti-0.10, 0.70 wt.% C 造形試料の EBSD 解析結果を Fig.4 示す。Ti-O 系においては、酸素固溶量 0 wt.% から 2.7 wt.% までの広い範囲において $\alpha + \beta$ 二相共存域の拡大をもたらす。これに対して、Ti-C 系では、炭素固溶量 0 wt.% から 0.08 wt.% の範囲においては $\alpha + \beta$ 二相共存域を拡大する一方、0.08 wt.% から 0.40 wt.% までは $\alpha + \beta$ 二相共存域の縮小をもたらす。(a) Ti-0.10 wt.% C 造形試料を確認すると、柱状晶形状を有する集合組織内部に微細な針状 α -Ti 粒を形成しており、その微細組織は酸素固溶チタン造形試料と類似してい

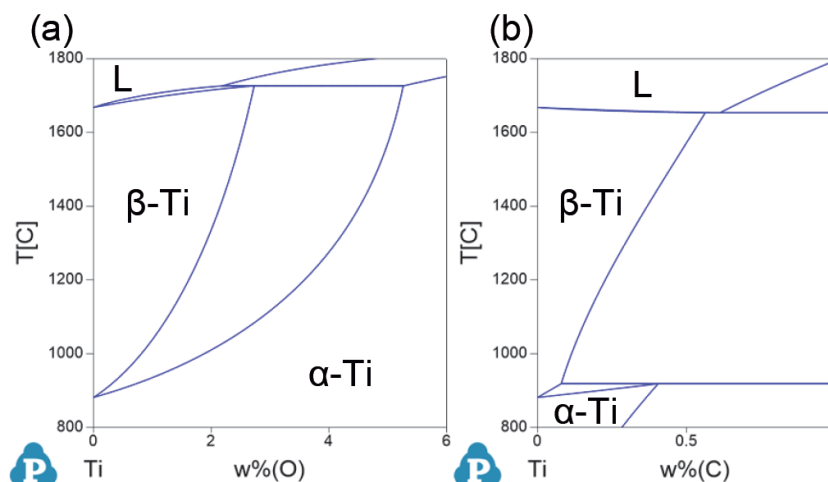


Fig.3 Binary phase diagram of Ti-O and Ti-C calculated by using the Pandat software. (Online version in color.)

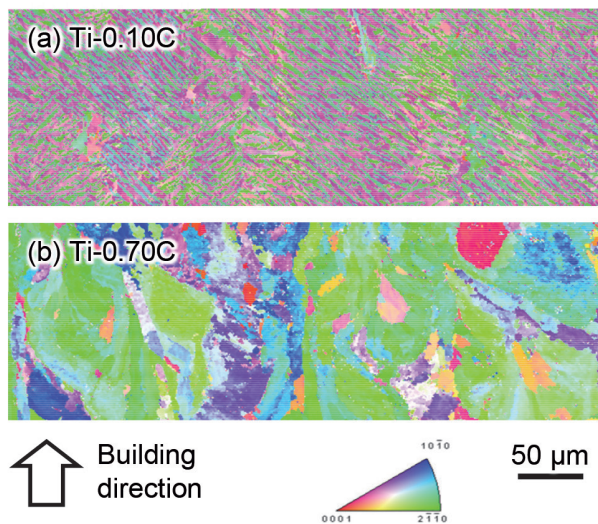


Fig.4 Inverse pole figure (IPF) maps of L-PBFed Ti-C materials with carbon content of (a) 0.10 % and (b) 0.70%. (Online version in color.)

ることが分かる。これに対して、(b) Ti-0.70 wt.% C造形試料では、Fig.2 (a) に示したTi-0.15 wt.% O (C : 0.01 wt.%)と同様に粗大な柱状の α -Ti粒により構成される組織を示した。積層造形プロセスでは液相から凝固して柱状の β 相が析出した後、極めて短時間で α 相へと変態する。その際、 $\alpha + \beta$ 二相共存域を経由するが、二相共存域が十分に小さい場合、同一温度で β 相が連続的に α 相へと変態することで柱状 α 相を形成する。一方で、二相共存域が拡大した場合、高温で変態する初析 α 相と低温で変態する二次 α 相に分かれる。この時、初析 α 相が二次 α 相の成長を阻害することで微細な針状 α 粒が形成したと考えられる。

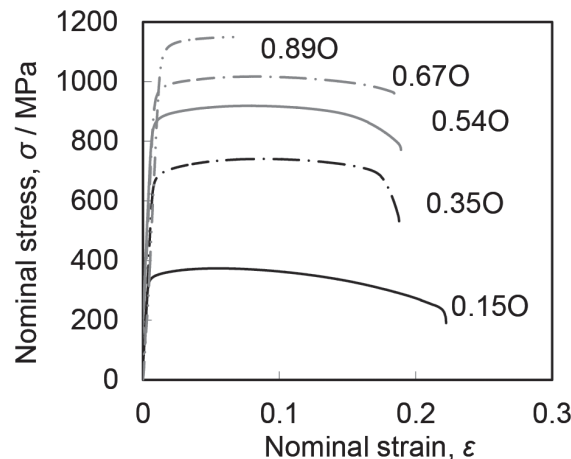


Fig.5 Stress-strain curves of L-PBFed Ti-O materials with various oxygen contents in tensile test at room temperature.

3.2 酸素固溶積層造形純チタンの引張特性と強化機構

酸素固溶Ti造形試料の引張強さに及ぼす酸素固溶量の影響に関して、これまでに紹介したTi-0.15, 0.35, 0.54, 0.67, 0.89 wt.% O造形試料に対する常温での引張試験結果をFig.5に示す。Ti-0.15 wt.% O造形試料 (JIS1種相当) の0.2%耐力値 (YS) は343 MPa、最大引張強さ (UTS) は381 MPaであったが、O固溶量の増大に伴い引張強さは増加し、Ti-0.35 wt.% O造形試料 (JIS3種相当) では、YS : 677 MPa, UTS : 746 MPaとなり、Ti-0.89 wt.% O造形試料では、YS : 1075 MPa, UTS : 1145 MPaと著しい増加傾向を示した。また、破断伸び値に関して、Ti-0.67 wt.% O造形試料までは20 %に迫る高い伸び値を示したが、酸素固溶量が増加したTi-0.89 wt.% O造形試料では、5.6%まで低下した。

この引張特性について、3.1に示した結晶組織構造の解析

結果を踏まえて酸素固溶Ti造形体の強化機構を考える。一般の金属材料では、固溶強化、結晶粒微細化強化、析出強化、分散強化およびこれらの複合的な強化による強度増加が考えられる。ここで、最も酸素含有量の低いTi-0.15 wt.% O造形試料を基準に考えた場合、酸素固溶量の増加によって大きく変化する因子として、Fig.2で示した結晶粒径の微細化と酸素固溶量の増加であることから、結晶粒微細化強化と酸素固溶強化の2つの強化機構に着目し、それぞれの強化量を定量的に考察する。その解析結果をFig.6に示す。基準材となるTi-0.15 wt.% O造形試料のYS値 (343 MPa) に対する増分を強化量とし、同図内に◆でプロットした。結晶粒微細化 (grain refinement) による強化量 $\Delta\sigma_{YS,GR}$ に関しては、既往研究¹⁰⁾と同様にHall-Petchの経験則を用いて算出した。酸素固溶 (oxygen solid solution) による強化量 $\Delta\sigma_{YS,SS-O}$ の算出には、Labuschモデルを適用し^{9,11)}、その際に必要な溶質原子 (固溶酸素) と転位の最大相互作用力 F_m に関しては今回の実験値から導出した値 (ここでは $F_m = 4.99 \times 10^{-10} \text{ N}^{6)}$ を採用した。Fig.2に示したようにTi-0.15 wt.% O造形試料における粗大な結晶粒 (平均粒径 $97.5 \mu\text{m}$) に対して、酸素固溶により微細針状 α 粒が生成するが、酸素固溶量が0.35 wt.%以上の範囲では平均粒径は $3.6 \mu\text{m} \sim 4.9 \mu\text{m}$ となり、酸素固溶量の増加に伴う結晶粒径の顕著な差異は確認できなかった。その結果、Ti-0.15 wt.% O造形試料に対する結晶粒微細化による強化量 $\Delta\sigma_{YS,GR}$ は174~211 MPaと、ほぼ一定値を示した。他方、酸素固溶強化量 $\Delta\sigma_{YS,SS-O}$ については、酸素含有量の2/3乗に比例して増大しており、Ti-0.35 wt.% O造形試料における183 MPaから最大でTi-0.89 wt.% O造形試料における545 MPaとなった。また、いずれの造形試料においても実

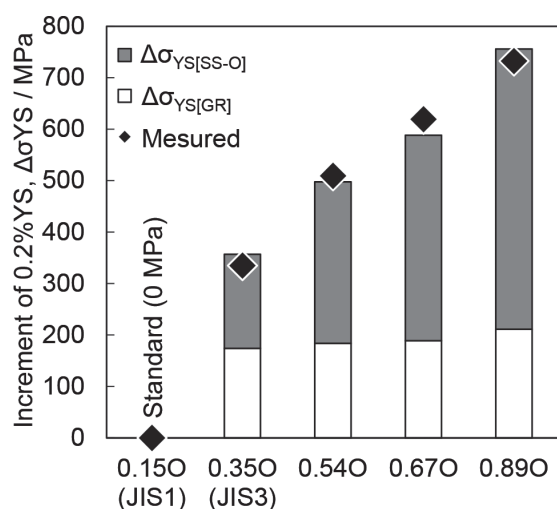


Fig.6 Strengthening factors contribution to yield stress increment of L-PBFed Ti-O materials with different oxygen solution contents compared to experimental data related to oxygen solid solution and grain refinement behaviors.

験値と解析値により一致が見られた。ここで、両因子による強化量を比較すると、高濃度の酸素を固溶した造形試料については、総強化量の72%を酸素固溶強化が占めており、主たる強化因子となった。一方で、JIS3種相当のTi-0.35 wt.% O造形試料においては、酸素固溶強化量と結晶粒微細化強化量は同程度となっており、固溶酸素成分だけでなく、柱状結晶粒から微細な針状 α -Ti結晶粒への組織変化も寄与して、その強度特性が大きく向上したといえる。

4 酸素固溶積層造形チタン合金 (Ti-6Al-4V) の組織と引張特性

酸素含有量の異なる (750, 1190 ppm) Ti64合金粉末をレーザー強度155 Wにてレーザー走査速度1200 mm/sで造形した。各造形試料の相対密度は99%以上であり、粗大な空孔や亀裂等の欠陥はなく健全な造形体であった。また、原料粉末に含まれる酸素成分は、粉末素地中の固溶酸素および酸化被膜の状態で存在するが、造形中に酸化被膜は分解し、全て溶質原子として造形体の素地中に固溶する。ここで、Ti64合金造形体の微細組織について、SEM-EBSDを通じた結晶組織および結晶配向性解析により調査した。 α -Tiの逆極点図 (Inverse pole figure, IPF) マップと、 α -Ti群の結晶方位をもとにBurgersの方位関係¹²⁾により再構築した変態前の β -Ti (集合組織) のIPFマップ、造形方向の逆極点図をFig.7に示す。いずれも微細な針状 α -Ti粒 (マルテンサイト) により構成されており、これは、酸素固溶チタン造形試料と同様に、AlおよびVの固溶により $\alpha + \beta$ 二相共存域が拡大したこと起因している。また、その平均結晶粒径はそれぞれ6.5, $6.1 \mu\text{m}$ と顕著な差は確認できなかった。しかしながら、その方位に着目すると、(a-1) Ti64-750ppm O造形試料においては、 $\langle 2-1-10 \rangle$ を示す緑色と $\langle 10-12 \rangle$ を示すピンク色で示された結晶粒が主であり、特定の方向に強い配向を有していることが分かる。この結晶配向は相変態前の β -Ti粒の配向に起因している。Burgersの結晶方位関係に基づいて結晶配向を再構築した結果、赤色で示される $\langle 001 \rangle$ が強く配向しており、これに起因して $\langle 2-1-10 \rangle$ および $\langle 10-12 \rangle$ が配向したと考えられる。また、 β -Ti粒は純チタン積層造形材 (Fig.2 (a)) と同様にエピタキシャル成長に起因した柱状晶を示した。一方で、Ti64-1200ppm O造形試料においては、特定の方向への α -Ti粒の強い配向は確認されず、また、再構築した β -Ti粒は、エピタキシャル成長に基づく柱状粒の形成も抑制されて無秩序な配向を有していた。このような結晶組織の違いは、結晶配向を示す逆極点図においても表れている。例えば、Ti64-750ppm O造形試料では造形方向に $\langle 001 \rangle$ が強く配向しており、その最大強度は18.35であったが、Ti64-1200ppm O造形

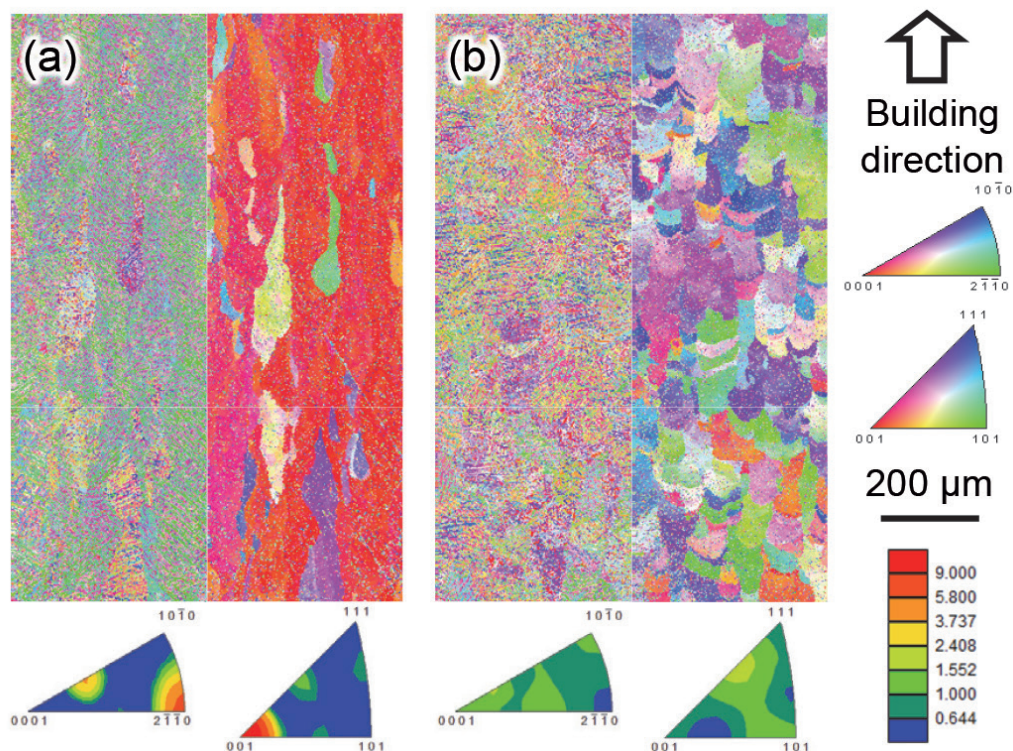


Fig.7 IPF maps, that of reconstructed β -Ti and IPFs of L-PBFed Ti64 alloys with oxygen content of (a) 750 ppm and (b) 1200 ppm. (Online version in color.)

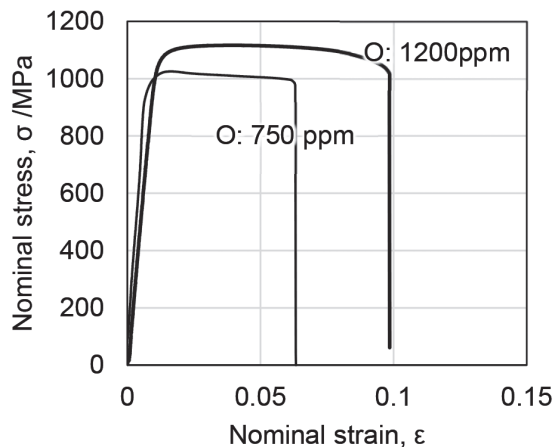


Fig.8 Stress-strain curves of L-PBFed Ti64 alloys with different oxygen content in tensile test at room temperature.

試料では、この<001>の強配向は消失して、極点図上の分布は無秩序化し、最大強度は1.85まで低下した。この要因として、酸素の固溶に伴うL+ β -Ti共存域の安定化に起因した凝固核の生成の活性化とエピタキシャル成長の抑制、酸化被膜でのレーザー吸収量の低下による溶融池形状および凝固方向の変化、さらには、拡散速度の速い酸素原子の溶湯中の濃度勾配の形成による凝固の不安定化と結晶成長方向の変化などが考えられ、現在その特定と機構解明を進めている。

次に、酸素固溶量に伴って変化した微細組織がTi64造形

試料の引張特性に及ぼす影響に関して、これまでに紹介したTi64-750, 1200ppm O造形試料の常温での引張試験結果をFig.8に示す。Ti64-750ppm O造形試料はYS: 987 MPaで降伏した後、UTS: 1027 MPaを迎えたのちに伸び: 5.1%で破断した。これに対して、Ti64-1200ppm O造形試料はYS: 1104 MPaを経てUTS: 1154 MPaを迎えた後に伸び: 8.3%で破断した。このように、Ti64-1200ppm O造形試料はTi64-750ppm O造形試料に対して、YSで117 MPa、UTSで127 MPa、破断伸びで3.2%の引張特性の向上を示した。既往研究¹³⁾によると、Ti64合金における酸素による固溶強化量はUTSについて、1000ppmあたり75.6 MPaと報告されており、これを基に計算すると、450ppmの酸素の固溶による固溶強化量は34 MPaと算出される。これは酸素含有量の変化に伴うUTSの強化量127 MPaの僅か27%である。したがって、確認された強度増加は酸素による固溶強化だけでは説明できず、集合組織形状と配向性の変化に起因すると考えられる。ここで、Fig.9に示した破断面を詳細に観察すると、Ti64-750ppm O造形試料は平滑で連続的な破断面となっている。一方で、Ti64-1200ppm O造形試料の破断面は凹凸が大きく不連続となっていた。これは、その集合組織の配向性の差異に起因すると考えられ、集合組織間の方位差の小さいTi64-750ppm O造形試料では、破壊が容易に伝播して連続的な破断面を形成した。一方、集合組織間の方位差が大きいTi64-

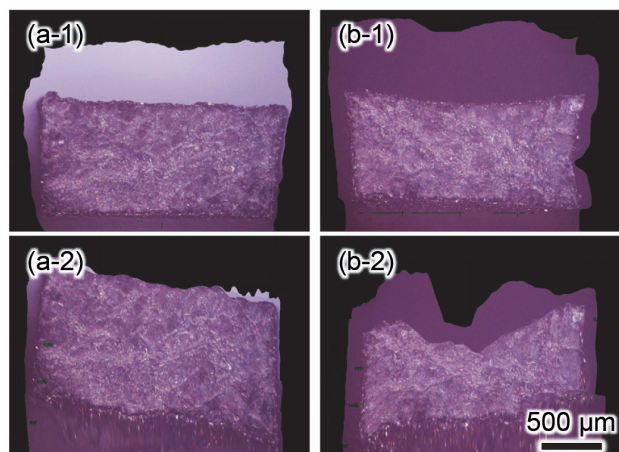


Fig.9 Fracture surface observation on L-PBFed Ti64 alloys with oxygen content of (a) 750 ppm and (b) 1200 ppm. (-1) shows top view and (-2) shows quarter view. (Online version in color.)

1200ppm O造形試料では、それぞれの集合組織が異なる方向で破断し、不連続な破断面を形成したと考えられる。同様に転位の進展も集合組織界面で抑制され、無秩序でサイズの小さい集合組織を有するTi64-1200ppm O造形試料にて、高強度・高延性を発現したものと考えられる。

5 結言

金属積層造形法の一つであるレーザ粉末床溶融結合法(L-PBF法)を用いて作製した純TiおよびTi64合金造形試料の組織及び引張特性に及ぼす不純物酸素の影響について紹介した。純Ti粉末とTiO₂粒子の混合体を出発原料として作製した高濃度酸素固溶チタン積層造形体では、従来の固相焼結法と同様に、酸素供給源となるTiO₂粒子の分解後に解離した酸素原子の α -Ti結晶粒内への固溶現象を確認すると共に、この酸素固溶が α -Ti組織の形成に及ぼす影響を明らかにした。これにより、JIS3種相当の酸素を固溶した造形試料では、JIS1種相当の酸素を固溶した造形試料に確認された粗大柱状粒から微細針状 α -Ti粒へと変化し、固溶強化と結晶粒微細化によりUTSは343 MPaから677 MPaまで増加した。また、酸素含有量が約0.7 wt.%までの範囲では、十分な延性(破断伸び15%以上)のもとで1000 MPaを超える引張強さを発現

し、純チタン積層造形体において酸素固溶による高強度と高延性の両立を実現した。さらに、750ppm, 1200ppmと異なる酸素含有量を有するTi64合金粉末を用いて作製した造形体試料は、いずれも同程度の大きさの微細針状 α -Ti粒により構成されているものの、その集合組織の形状および配向は、 $\langle 001 \rangle$ に配向した柱状晶から無秩序配向を有する等軸状粒へと変化しており、これに起因して α -Ti粒の配向も無秩序化した。これに伴って変態集合組織間での破壊および転位の伝播が抑制され、UTSで127MPa、破断伸びで3.2%の向上が確認された。

参考文献

- 1) 小泉雄一郎, 千葉晶彦, 野村直之, 中野貴由: materi a, 56 (2017) 12, 686.
- 2) M.R.Nichols: Met. Powder Rep., 74 (2019) 5, 257.
- 3) T.Briard, F.Segonds and N.Zamariola: Int. J. Interact. Des. Manuf., 14 (2020) 3, 875.
- 4) D.Abele, F.Ickinger, V.Schall and M.Klampfl: MTZ Worldw., 82 (2021) 2, 14.
- 5) N.Derimow and N.Hrabe: JOM, 73 (2021) 11, 3618.
- 6) 市川絵理, 設楽一希, 梅田純子, S.Li, B.Chen, 近藤勝義: 粉体および粉末冶金, 68 (2021) 2, 67.
- 7) 刈屋翔太, A.Issaryapat, A.Bahador, 梅田純子, 近藤勝義: 日本粉体粉末冶金協会2022年度春季大会, 新潟, (2022年5月).
- 8) G.Kresse and J.Furthmüller: Phys. Rev. B-Condens. Matter Mater. Phys., 54 (1996) 16, 11169.
- 9) S.Kariya, M.Fukuo, J.Umeda and K.Kondoh: Mater. Trans., 60 (2019) 2, 263.
- 10) K.Kondoh, R.Ikemasu, J.Umeda, S.Kariya and A.Khantachawana: Mater. Sci. Eng. A, 739 (2019) 2018, 491.
- 11) R.Labusch: Phys. Status Solidi., 41 (1970), 659.
- 12) W.G.Burgers: Physica, 1 (1934), 561.
- 13) 伊藤芳典, 植松俊明, 佐藤憲治, 三浦秀士: 粉体および粉末冶金, 56 (2009) 5, 259.

(2022年9月7日受付)