

金属 3D プリンタ用レーザー照射による非等量 Ti-Nb-Mo-Ta-W 系
ハイエントロピー合金の組織形成挙動

Microstructure Formation Behavior of Non-Equiatomic Ti-Nb-Mo-Ta-W
High Entropy Alloy by Laser Irradiation for Metal 3D Printing

小 笹 良 輔 ・ Kim Yong Seong ・ 朝 倉 光 平

堀 尾 尚 平 ・ 鰐 淵 良 祐 ・ 中 野 貴 由

Ryosuke OZASA, Yong Seong KIM, Kohei ASAKURA,
Shohei HORIO, Ryosuke WANIBUCHI and Takayoshi NAKANO

金属 3D プリント用レーザー照射による非等量 Ti-Nb-Mo-Ta-W 系
ハイエントロピー合金の組織形成挙動Microstructure Formation Behavior of Non-Equiatomic Ti-Nb-Mo-Ta-W
High Entropy Alloy by Laser Irradiation for Metal 3D Printing小笹良輔*・Kim Yong Seong*・朝倉光平*
堀尾尚平*・鰐淵良祐*・中野貴由*
Ryosuke OZASA, Yong Seong KIM, Kohei ASAKURA,
Shohei HORIO, Ryosuke WANIBUCHI and Takayoshi NAKANO

(Received 31 January 2025, Accepted 3 February 2025)

Recently, non-equiatomic Ti-Nb-Mo-Ta-W alloy has been proposed as a refractory high-entropy alloy that suppresses elemental segregation designed using a thermodynamic calculations and empirical parameters. In this study, we purposed to investigate the effect of rapid solidification by laser irradiation for metal 3D printing on the microstructure formation of this alloy. Thermal diffusion simulation result showed that both temperature gradient (G) and solidification rate (R) during solidification after laser irradiation were extremely high compared to those during solidification by conventional methods. In the melt-pool, a dendritic or cellular microstructures with the size of submicron order were formed along the normal direction of the melt-pool edge, which was finer in size than the microstructure formed by arc melting. These findings suggest that laser irradiation for metal 3D printing has a benefit in the refinement of microstructure.

Key Words: Metal 3D Printing, High Entropy Alloy, Microstructure, Laser Irradiation, Rapid Solidification

1. 緒言

5種類以上の元素の組み合わせからなる特定の溶媒をもたない多成分系合金として、ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloys: HEAs)^{1,2)} が注目を集めている。中でも、主に耐火元素から構成される Ti-Nb-Mo-Ta-W 系合金は耐火用 HEAs (Refractory HEAs: RHEAs) として期待されている。本合金系は、体心立方 (Body-Centered Cubic: BCC) 構造を有する HEAs としては比較的優れた延性を示しつつ、IN718 や Haynes230 などの Ni 基超合金を超える優れた高温強度を有することが報告されている³⁾。しかしながら、初期に提案された等量 TiNbMoTaW 合金は、構成元素間の高い融点差に基づき元素偏析が生じることで、機能が低下することが課題であった。こうした背景のもと、著者らは最近、凝固温度範囲 ΔT (液相線温度 (T_L) と固相線温度 (T_S) の差) と単相維温度範囲 $T_S - T_D$ (固相線 (T_S) と変態温度 (T_D) の差) に注目した独自の合金設計法により、元素偏析が生じにくい組成として非等量 $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ 合金 (at. %) を新たに提案した⁴⁾。 casting により作製した本合金は等量 TiNbMoTaW 合金よりも元素偏析を抑制した結果、等量 TiNbMoTaW 合金と同程度の降伏応力を維持しつつ、優

れた延性を示す⁴⁾。この際、凝固組織に注目すると、 casting で作製された $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ 合金は、二次デンドライトアーム間隔が数 $10\ \mu\text{m}$ 程度のデンドライト組織であった。凝固組織の形態は力学特性に大きな影響をおよぼす^{5,6)} ため、凝固プロセスに注目した組織形態の制御により、本合金のさらなる高機能化が期待される。

金属 3D プリンティング (3DP) の 1 種であるレーザー粉末床溶融結合 (Laser-Powder Bed Fusion: L-PBF) 法は、原料金属粉末に対してレーザーを選択的に走査・照射することで金属を溶融凝固する最先端スマートプロセスの一つである。一般的に、本手法は Yb ファイバーレーザー ($\lambda = 1064\ \text{nm}$) の高速走査による局所加熱を特徴とすることから、従来の凝固プロセスよりも高い凝固速度 (あるいは固液界面の移動速度, R) と温度勾配 (G)、それらの積として表される極めて高い冷却速度といった特異的な温度場に基づく金属の溶融凝固⁷⁾ を可能とする。加えて、プロセスパラメータ (レーザー出力、レーザー走査速度、レーザーピッチ幅、粉末積層厚さなど) の制御により、凝固条件は制御可能⁸⁾ である。したがって、 $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ 合金の凝固プロセスとして L-PBF を適用することで、 casting で作製された組織とは異なる形態の凝固組織を獲得、さらには高機能性を付与できることが

* 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)

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, The University of Osaka (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

期待される。

本研究では、鋳造で作製した $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ 合金に対して L-PBF 用レーザーを照射して形成された凝固組織の観察を行うことで、急冷高速凝固により形成された本合金の凝固組織形態を明らかにし、L-PBF による凝固組織・機能性制御の可能性を探索することを目的とした。

2. 実験方法

原料として純度 99.9% の Ti ワイヤ、Nb 粒子、Mo 粒子、Ta 粒子 (Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd, Japan) と W ワイヤ (Nilaco Corporation, Japan) を用い、アーク溶解炉 (ACM-S01, DIAVAC Ltd., Japan) により合金インゴットを作製した。L-PBF 装置 (EOS M 290, EOS, Germany) を用いて、レーザー出力 300 W、走査速度 600 mm/s の条件にてレーザーのシングルビード照射を実施した。溶融池横断面に対して鏡面研磨を行い、電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission - Scanning Electron Microscope: FE-SEM; JEM-6500F, JEOL, Japan) を用いた反射電子 (Backscattered Electron: BSE) 像により組織観察を行った。さらに、電子後方散乱回折 (NordlysMax3, Oxford Instruments, UK) により逆極点図方位マップ (Inverse Pole Figure: IPF) マップを取得した。レーザー

照射にともなう溶融凝固条件を予測するために、有限要素解析ソフトウェア (Multiphysics[®] 5.5, COMSOL Inc., USA) を用いて熱拡散シミュレーションを実施した。計算方法は文献⁹⁻¹⁵⁾を参考にした。熱力学計算ソフトウェア (Thermo-Calc, Thermo-Calc Software, Sweden) を用いて導出した各種物性値を本シミュレーションに使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 レーザのシングルビード照射で形成された微細組織

Fig. 1 には、レーザーのシングルビード照射により形成された $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ 合金の溶融池横断面における組織観察の結果を示す。鋳造により作製されたインゴットの領域では、デンドライト部 (Fig. 1 (a) - D: 白いコントラスト) とインターデンドライト部 (Fig. 1 (a) - ID: 黒いコントラスト) からなるデンドライト組織が形成されている。さらに、幅約 100 μm 、深さ約 120 μm のサイズの溶融池が観察される。この際、レーザー照射部では溶融池の外縁に対して法線方向に沿って柱状晶が形成された様子が観察される。Fig. 1 (b)-(d) には、高倍率で撮像した SEM-BSE 像を示す。溶融池内部では、溶融池の場所により微細組織の形態やサイズが異なることが観察される (Fig. 1 (b))。凝固開始位置である溶融池外縁の近傍では、やや粗大な

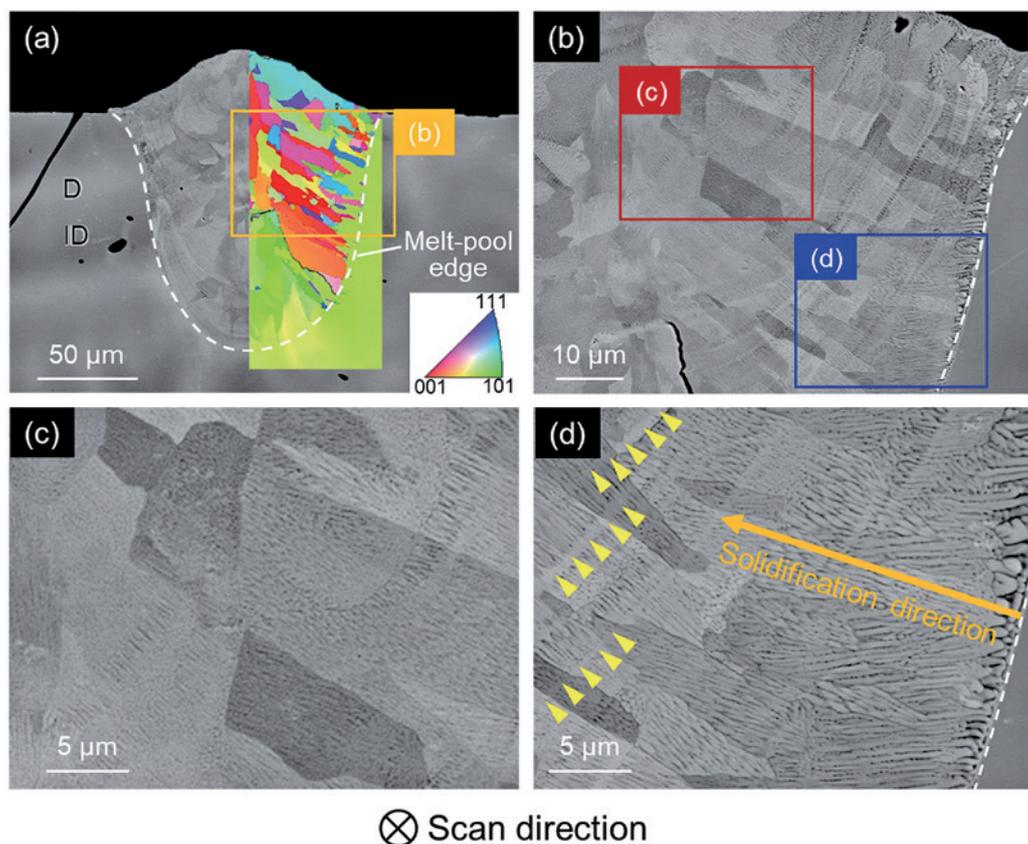


Fig. 1 Microstructure in the melt-pool formed by laser irradiation. (a) SEM-BSE image and IPF map observed with the low magnification. (b)-(d) SEM-BSE images observed with each magnification. Arrow heads in (d) indicate the region without elemental segregation. D: dendrite. ID: Inter-dendrite.

デンドライト・セル組織が形成された (Fig. 1(d)) 一方で、凝固の進行にともない溶融池内部に遷移するにしたがい、デンドライト・セル組織は微細化した。この際、デンドライト・セル組織のサイズはおおよそ 200-300 nm 程度であり、これは casting で作製されたデンドライト組織 (Fig. 1(a)) と比較すると顕著に微細化していた。ここで興味深いことに、凝固方向に対して 1 μm 程度の幅をもち、濃度偏析を生じていないバンド状の組織が観察される。さらに溶融池内部の凝固終了位置に近い領域では、SEM の分解能では検出できない程度に微細な凝固組織が形成された (Fig. 1(c))。以上のことから、粉末床溶融結合用のレーザー照射は、Ti₁(NbMoTa)₂W_{0.5} 合金の凝固組織形態を制御するために有効であることが示された。

3.2 熱拡散シミュレーションによる溶融凝固条件の予測

レーザー照射により得られた微細組織の形成要因について考察するため、熱拡散シミュレーションを用いてレーザー照射にともなう溶融凝固条件を解析した。Fig. 2 には、熱拡散シミュレーションにより得られた溶融池形状と SEM-BSE 像により得られた溶融池形状との形状フィッティングの様子を示す。本研究では、計算より導出した溶融池形状 (Fig. 2(a)) と実観察の溶融池形状 (Fig. 2(b)) の差異が 5% 未満となるように、フィッティングパラメータを決定した。なお、溶融池形状の指標として溶融池幅と溶融池深さをを用いた。こうして確立した熱拡散シミュレーションモデルを用いて得た凝固時の温度場条件を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) より、溶融池内の場所に応じて凝固条件は異なることが理解される。具体的には、温度勾配は溶融池外縁付近において最大値を示し、中央部に移行するにつれて低値を示した。一方で、凝固速度は溶融池内の中央部付近ほど高い傾向を示した。この際、 $G \times R$ により計算した冷却速度は、溶融池の最外縁付近にて最低値をとり、溶融池の中央部付近は高値を示した。この結果より、溶融池内でのデンドライト・セル組織のサイズ変化 (Fig. 1(b)-(d)) は、冷却速度の変化に起因したものと理解され、高い冷却速度の溶融池中央部付近ほど組織は微細化した。凝固組織形態を表す指標である G/R は、溶融池内のいずれの場所においても 10^6 K/m

以上の高値となることから柱状晶が形成されやすい条件であったものと考察される。ここで、柱状晶の形成は L-PBF による単結晶様組織形成の必須条件¹⁶⁻¹⁸⁾ であるため、Ti₁(NbMoTa)₂W_{0.5} 合金は L-PBF により単結晶様組織を形成できる可能性がある。

一般的に、金属の凝固時における界面安定性や凝固形態を予測するために、温度勾配と凝固速度の関係性を整理した凝固 ($G-R$) マップ¹⁹⁾ が用いられる。浮遊帯域溶融 (Floating Zone: FZ) 法などを除くほとんどの凝固プロセスでは、 G や R は極端な高値を取らないため、组成的過冷却をとともないデンドライト組織あるいはセル組織が形成される。Fig. 3(b) には、本研究にて得られた $G-R$ マップを示す。このマップより、レーザー照射はアーク溶解²⁰⁾ と比較して、高い温度勾配と凝固速度に基づき高い冷却速度を実現可能であり、一般的な凝固プロセスによる凝固条件 (Fig. 3(b) の黒枠範囲内) を逸脱した極めて高い温度勾配と凝固速度により凝固が進行したものと理解される。

固液界面の界面形態は、高速凝固の場合、デンドライトからセル界面へ遷移し、セルから絶対安定の平滑界面へ至ると予測²¹⁾ されている。さらに、Kurz らはセルから絶対安定界面に遷移する前の段階として帯状変調組織が形成されることを提唱^{22,23)} している。ここで絶対安定性の発現条件である臨界凝固速度 R_{as} は式 (1)²¹⁾ で示される。

$$R_{as} = (\Delta T \cdot D) / (k \cdot \Gamma) \tag{1}$$

ここで、 ΔT は凝固温度範囲、 D は拡散係数、 k は平衡分配係数、 Γ はギブス・トムソン係数を表す。本研究で用いた Ti₁(NbMoTa)₂W_{0.5} 合金は Fig. 4 に示すとおり、 $\Delta T =$

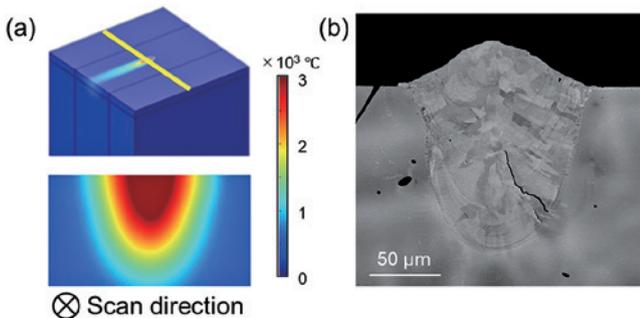


Fig. 2 Fitting of melt-pool shape in the thermal diffusion simulation. (a) Temperature distribution obtained by the simulation and (b) melt-pool shape observed by SEM-BSE.

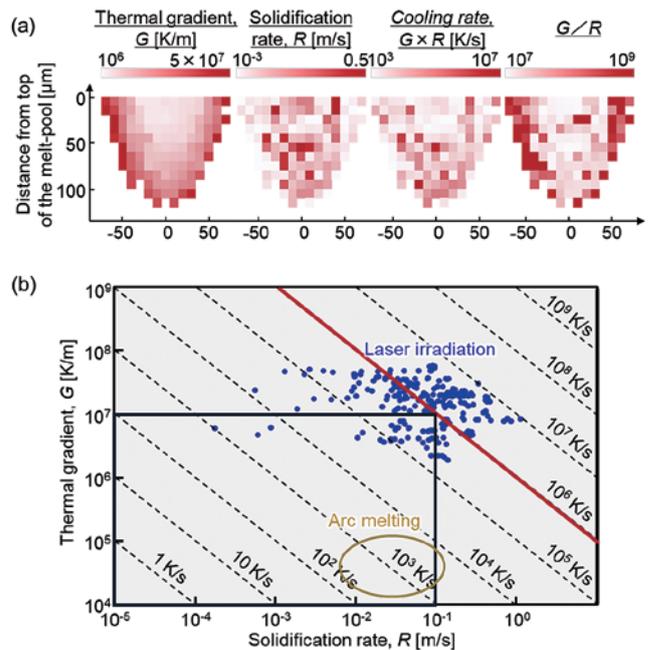


Fig. 3 Solidification conditions analyzed by the thermal diffusion simulation. (a) Changes in solidification conditions in the melt-pool and (b) $G-R$ map.

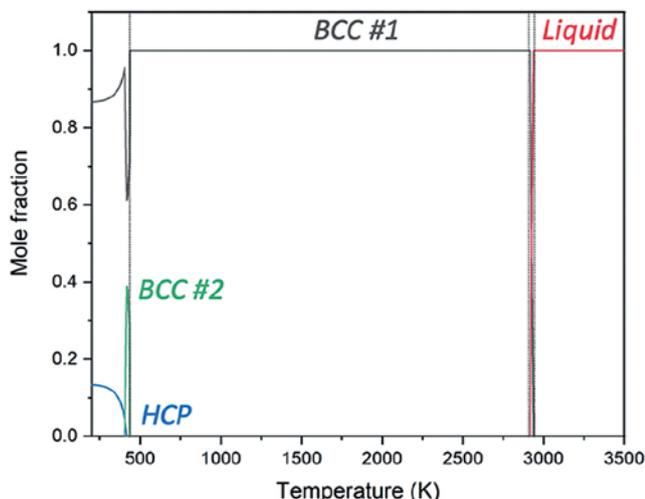


Fig. 4 Equilibrium phase diagrams of $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ alloy. This figure referred to the literature⁴⁾ with a minor modification.

22.2℃の低値を示す⁴⁾ことから、 R_{as} は比較的低い値をとるものと予測される。一方で、本研究におけるレーザー照射では、最大 1 m/s に迫る高い凝固速度での凝固が生じた (Fig. 3)。したがって、本研究で得られたバンド状の無偏析組織は、帯状変調組織である可能性が示唆された。ただし、今回の観察はあくまでも SEM を用いた組織観察の結果であり、無偏析状態であることの実証のためには、高分解透過電子顕微鏡や 3 次元アトムプローブなどの高分解能の観察手法を用いたより詳細な観察が今後必要となる。

本研究では、粉末床溶融結合用のレーザーを用いたシングルビード照射により、 $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ 合金は微細なデンドライト・セル組織から構成される柱状晶を形成した。L-PBF により導入される微細なセル組織は力学特性を向上することが報告されている⁵⁾。加えて、本合金は L-PBF が得意とする結晶集合組織制御^{16-18, 24-26)}を適用できる可能性を秘めることから、L-PBF 造形により本合金の機能がさらに向上するものと期待される。

4. 結論

L-PBF 用レーザーを用いて $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ 合金にシングルビード照射を適用して得られた凝固組織の観察および熱拡散シミュレーションを行うことで、以下の知見を得た。

- 1) $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ 合金は、レーザー照射による高い G/R (温度勾配/凝固速度) に由来し、柱状晶を形成することが理解された。
- 2) $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ 合金のデンドライト・セル組織は、レーザー照射による高い冷却速度に基づき、铸造で形成されたデンドライト組織よりも顕著に微細化した。
- 3) $Ti_1(NbMoTa)_2W_{0.5}$ 合金の低い凝固温度範囲 ΔT とそれともなう絶対安定性発現臨界速度 R_{as} の低下、およびレーザー照射による高い凝固速度 R の結果として、帯状変調組織が得られた可能性が示唆された。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金 (22K18310、22H05288、22H01812、23H00235) ならびに、JST-CREST 革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明 (ナノ力学) (JPMJCR2194) (研究総括: 伊藤耕三先生) の支援を受けて実施された。

参考文献

- 1) B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight and A. J. B. Vincent: "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys", *Materials Science and Engineering: A*, **375-377** (2004), 213-218.
- 2) J-W. Yeh and S.-Y. Chang: "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes", *Advanced Engineering Materials*, **6** (2004), 299-303.
- 3) O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott and D. B. Miracle: "Mechanical properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ refractory high entropy alloys", *Intermetallics*, **19** (2011), 698-706.
- 4) Y. S. Kim, R. Ozasa, K. Sato, O. Gokcekaya and T. Nakano: "Design and development of a novel non-equiatomic Ti-Nb-Mo-Ta-W refractory high entropy alloy with a single-phase body-centered cubic structure", *Scripta Materialia*, **252** (2024), 116260, 1-7.
- 5) T. Voisin, J-B Forien, A. Perron, S. Aubry, N. Bertin, A. Samanta, A. Baker and Y. M. Wang: "New insights on cellular structures strengthening mechanisms and thermal stability of an austenitic stainless steel fabricated by laser powder-bed-fusion", *Acta Materialia*, **203** (2021), 116476.
- 6) X. Chang, G. Chen, W. Sun, H. Zhang, G. Chu, X. Zhang, F. Han, W. Zhang and Z. Du: "Microstructures, mechanical properties and solidification mechanism of a hot tearing sensitive aluminum alloy asymmetric part fabricated by squeeze casting", *Journal of Alloys and Compounds*, **886** (2021), 161254.
- 7) T. Ishimoto, R. Ozasa, K. Nakano, M. Weinmann, C. Schnitter, M. Stenzel, A. Matsugaki, T. Nagase, T. Matsuzaka, M. Todai, H.S. Kim and T. Nakano: "Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility", *Scripta Materialia*, **194** (2021), 113658.
- 8) Y. Ekubaru, O. Gokcekaya, T. Ishimoto, K. Sato, K. Manabe, P. Wang and T. Nakano: "Excellent strength-ductility balance of Sc-Zr-modified Al-Mg alloy by tuning bimodal microstructure via hatch spacing in laser powder bed fusion", *Materials & Design*, **221** (2022), 110976.
- 9) T. Todo, T. Ishimoto, O. Gokcekaya, J. Oh and T. Nakano: "Single crystalline-like crystallographic texture formation of pure tungsten through laser powder bed fusion", *Scripta Materialia*, **206** (2022), 114252.
- 10) A. Takase, T. Ishimoto, N. Morita, N. Ikeo and T. Nakano: "Comparison of phase characteristics and residual stresses in Ti-6Al-4V alloy manufactured by laser powder bed fusion (L-PBF) and electron beam powder bed fusion (EB-PBF) techniques", *Crystals*,

- 11 (2021), 796.
- 11) Q. Chen, X. Liang, D. Hayduke, J. Liu, L. Cheng, J. Oskin, R. Whitmore and A. C. To: “An inherent strain based multiscale modeling framework for simulating part-scale residual deformation for direct metal laser sintering”, *Additive Manufacturing*, **28** (2019), 406-418.
- 12) M. -S. Pham, B. Dovggy, P. A. Hooper, C. M. Gourlay and A. Piglione: “The role of side-branching in microstructure development in laser powder-bed fusion”, *Nature Communications*, **11** (2020), 749.
- 13) H. J. Willy, X. Li, Z. Chen, T. S. Heng, S. Chang, C. Y. A. Ong, C. Li and J. Ding: “Model of laser energy absorption adjusted to optical measurements with effective use in finite element simulation of selective laser melting”, *Materials & Design*, **157** (2018), 24-34.
- 14) G. L. Knapp, N. Raghavan, A. Plotkowski and T. DeRoy: “Experiments and simulations on solidification microstructure for Inconel 718 in powder bed fusion electron beam additive manufacturing”, *Additive Manufacturing*, **25** (2019), 511-521.
- 15) S. Liu, H. Zhu, G. Peng, J. Yin and X. Zeng: “Microstructure prediction of selective laser melting AlSi10Mg using finite element analysis”, *Materials & Design*, **142** (2018), 319-328.
- 16) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S. -H. Sun and T. Nakano: “Crystallographic texture control of beta-type Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy by selective laser melting for the development of novel implants with a biocompatible low Young’s modulus”, *Scripta Materialia*, **132** (2017), 34-38.
- 17) O. Gokcekaya, T. Ishimoto, Y. Nishikawa, Y. -S. Kim, A. Matsugaki, R. Ozasa, M. Weinmann, C. Schnitter, M. Stenzel, H. -S. Kim, Y. Miyabayashi and T. Nakano: “Novel single crystalline-like non-equiatomic TiZrHfNbTaMo bio-high entropy alloy (BioHEA) developed by laser powder bed fusion”, *Materials Research Letters*, **11** (4) (2023), 274-280.
- 18) Y. -S. Kim, O. Gokcekaya, A. Matsugaki, R. Ozasa and T. Nakano: “Laser energy-dependent processability of non-equiatomic TiNbMoTaW high-entropy alloy through in-situ alloying of elemental feedstock powders by laser powder bed fusion”, *Materialia*, **38** (2024), 102241.
- 19) J. D. Hunt: “Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic”, *Materials Science and Engineering*, **65** (1984), 75-83.
- 20) T. Nagase, K. Mizuuchi and T. Nakano: “Solidification microstructures of the ingots obtained by arc melting and cold crucible levitation melting in TiNbTaZr medium-entropy alloy and TiNbTaZrX (X = V, Mo, W) high-entropy alloys”, *Entropy*, **21** (2019), 483.
- 21) W. Kurz, D. J. Fisher and M. Rappaz: “FUNDAMENTALS OF SOLIDIFICATION, FIFTH-FULLY REVISED EDITION”, *Trans Tech Publications*, (2023), p-ISBN 978-3-0364-0015-0.
- 22) A. Karma and A. Sarkissian: “Interface dynamics and banding in rapid solidification”, *Physical Review E*, **47** (1993), 513-533.
- 23) W. Kurz and R. Trivedi: “Banded Solidification Microstructures”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **27** (1996), 625-634.
- 24) S. -H. Sun, T. Ishimoto, K. Hagihara, Y. Tsutsumi, T. Hanawa and T. Nakano: “Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting”, *Scripta Materialia*, **159** (2019), 89-93.
- 25) K. Hagihara, T. Ishimoto, M. Suzuki, R. Ozasa, A. Matsugaki, P. Wang and T. Nakano: “Factor which governs the feature of texture developed during additive manufacturing: clarified from the study on hexagonal C40-NbSi₂”, *Scripta Materialia*, **203** (2021), 114111.
- 26) T. Ishimoto, N. Morita, R. Ozasa, A. Matsugaki, O. Gokcekaya, S. Higashino, M. Tane, T. Mayama, K. Cho, H. Y. Yasuda, M. Okugawa, Y. Koizumi, M. Yoshiya, D. Egusa, T. Sasaki, E. Abe, H. Kimizuka, N. Ikeo and T. Nakano: “Superimpositional design of crystallographic textures and macroscopic shapes via metal additive manufacturing-Game-change in component design”, *Acta Materialia*, **286** (2025), 120709.

代表者メールアドレス

小笹 良輔 ozasa@mat.eng.osaka-u.ac.jp