

# Additive Manufacturing プロセスによるシリサイド金属間化合物の 結晶方位・組織制御

## Control of Microstructure and Crystallographic Texture in Intermetallic Silicides by Additive Manufacturing Process

萩原 幸司\*・石本 卓也\*\*・孫 世海\*\*\*・中野 貴由\*\*  
Koji HAGIHARA, Takuya ISHIMOTO, Shi-Hai SUN and Takayoshi NAKANO

**Key Words:** Transition Metal Alloys and Compounds; Laser Processing; Selective Laser Melting (SLM); Texture; Single Crystalline Growth

### 1. 緒言

MoSi<sub>2</sub> に代表される遷移金属シリサイドは、高融点を示し、かつ SiO<sub>2</sub> 被膜形成による優れた耐酸化性を有することから、1400℃以上の高温使用に耐え得る Ni 基超合金を超える次世代の超高温耐熱構造材料の候補材として強く期待されている<sup>1)-17)</sup>。しかしながら、その実用化に向けては、室温延性の低さが問題となっており、製品形状への加工が困難であるという大きな欠点を有する。さらに、高温力学特性に着目すると、耐クリープ性、塑性挙動が強い方位依存性を示すことが明らかになっていることから、製品中においては結晶方位が適切に制御された単結晶様結晶集合組織の形成、制御が求められる。

これら問題点を克服する方策として金属積層造形法が極めて魅力的である。しかしながらその実行例はこれまでに報告されておらず、実際に我々の予備実験においても、いわゆる「通常の」積層造形プロセスでは、大型バルク体を得ることは困難であることが見出された。そこで我々は、造形基板を適切に最適化した改良型の 3D 積層造形法により、正方晶系 C11<sub>b</sub> 構造を有する MoSi<sub>2</sub> 金属間化合物の造形と結晶集合組織制御を試み、これに世界で初めて成功した<sup>18)</sup>。本稿ではこの結果について報告するとともに、今後の展望について述べる。

### 2. 実験方法

MoSi<sub>2</sub> 粉末は日本新金属(株)より提供を受けた。プリアロイドインゴットを粉砕後、SLM での造形に適切な粒度分布に分粒した粉末を準備し造形に供した。造形は EOS 社製レーザ溶解装置 (selective laser melting (SLM) apparatus)

M290 を用い行った。種々の異なる条件にて 10×10×10 mm<sup>3</sup> の立方体状試料を造形することで、造形条件の最適化についての検討を行った。またこの造形に際し、レーザ走査方式として、レーザを一方向に往復走査する X スキャン、レイヤーごとに 90 度回転させる XY スキャン、67 度毎回転させる Rot スキャンの 3 条件を設定することで、造形体中の集合組織変化、制御法について考察した。この際の評価は SEM-EBSD ならびに XRD を用い行った。

### 3. 実験結果、考察

Fig. 1 (a) に我々が造形に成功した造形体の外観を示す。予備実験として当初、通常用いられる S45C 高炭素鋼製のベースプレート上に造形を行った際には、プレートと造形体間で造形早期から頻繁に剥離が生じ、大形状の造形を継続することが困難であった。これは、MoSi<sub>2</sub> 金属間化合物が示す脆さに由来して、基板材料との熱膨張係数の差異に起因する造形時の熱膨張(収縮)量の違いが剥離を生じさせているものと考えられた。

この仮説に立ち、我々は造形初期に意図的に通常よりも高エネルギーのレーザを照射することで、基板と造形物の間にそれらの中間の熱膨張係数を示す中間層を造形中に意図的に形成させることで、造形体 - 基板間の熱膨張係数ミスマッチを緩和することで剥離を防止し造形を可能にする、という新たな手法を確立した。Fig. 1 (b-e) はこのようにして作製した造形体 - 基板断面の SEM 像ならびに Si, Mo, Fe の元素分布マッピング像を示す。Fig. 1 (c-e) からわかるように、上記処理を施すことにより、合金組成は 400 μm 程度の中間層を挟み、なだらかに変化した。この中間層としての鉄シリサイド相の形成により、熱膨張率が高炭

\* 大阪大学大学院 工学研究科 知能・機能創成工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1, Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

\*\* 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, Osaka University (2-1, Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

\*\*\* 大阪大学大学院 工学研究科 附属異方性カスタム設計・AM 研究開発センター (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Anisotropic Design & Additive Manufacturing Research Center, Osaka University (2-1, Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan)

素鋼の  $10.7 \times 10^6 \text{ K}^{-1 19}$  から  $\text{MoSi}_2$  の  $8.3 \times 10^6 \text{ K}^{-1 20}$  へと連続的に変化することで界面での剥離抑制が実現され、 $\text{MoSi}_2$  の造形が世界で初めて可能となった。

緒言でも述べたように、 $\text{MoSi}_2$  材料を超高温耐熱材料として利用するには、結晶方位制御が必要不可欠である。この点について、伊藤らは単結晶  $\text{MoSi}_2$  の塑性変形挙動について研究し、数種の異なるすべり系が活動することにより荷重方向に依存して高温強度が顕著な異方性を示すことを報告している<sup>4),5)</sup>。その中でも特に、 $\{013\} \langle 331 \rangle$  すべりの活動により温度の上昇に伴い降伏応力が増大するという異常強化現象が発現することを見出し、この結果として  $\{013\} \langle 331 \rangle$  すべりのみが誘起される  $[001]$  荷重軸近傍では著しく優れたクリープ強度が得られることが乾らにより報告されている<sup>8)</sup>。ここで  $\text{MoSi}_2$  相における  $\{hkl\}$ 、 $\langle uvw \rangle$  といった結晶方位の混合表記は、 $\text{C11}_b$  結晶構造の正方晶性を表すためのものであり、最初の2つのa軸に沿った方位指数を、c軸方向の第3指数と区別することを意味している。上記のような先行研究より、高温構造用途のための  $\text{MoSi}_2$  製品中では、集合組織制御として荷重負荷方向への  $[001]$  配向化が必須であり、また粒界すべり抑制の観点からは単結晶化が望ましい。我々はこの積層造形における集合組織制御法として、単結晶をシード(基板)とすることによる制御法を世界に先駆けて見出している<sup>21)</sup>。しかし一方で工業的には、より簡便な方策の確立も強く望まれている現状がある。そこでこの点について我々は、本研究により新たに積層造形中のビームスキャン制御により集合組織制御を達成する方策を見出し、その確立を実現した。

Fig. 2(a-c) は、実験方法の項にて述べた X スキャン、XY スキャン、Rot スキャンという異なるビーム走査手順により作製した造形体中における結晶粒形態、結晶方位分布を SEM-EBSD により評価した結果を示す。観察方向は図中に示される「X 方向」と平行、すなわち X スキャンでの走査方向に平行であり、造形方向に対し垂直方向である。また Fig. 3(a-c) には、Fig. 2 に示した観察した X 方向断面における、対応する  $(001)$ 、 $\{100\}$ 、 $\{110\}$  極点図を示す。Fig.

2(a-c) に示す結晶方位マップにおいて、黒色の部分は造形中に形成された空隙(ポイド)に対応する。アルキメデス法による密度測定により、現状の全試料には、約 5 ~ 10 体積 % の空隙が内包されているのが確認され、実用化に向けて

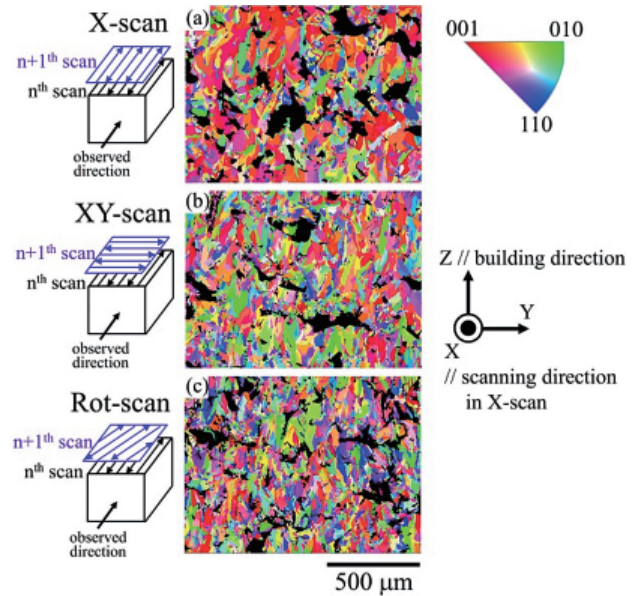


Fig. 2 (a-c) Crystal orientation maps of the  $\text{C11}_b$ -phase grains examined by SEM-EBSD for samples fabricated by the X-scan, XY-scan, and Rot-scan strategies, respectively. Black areas in the maps correspond to voids. The observation direction is parallel to the X-direction indicated in the figure.

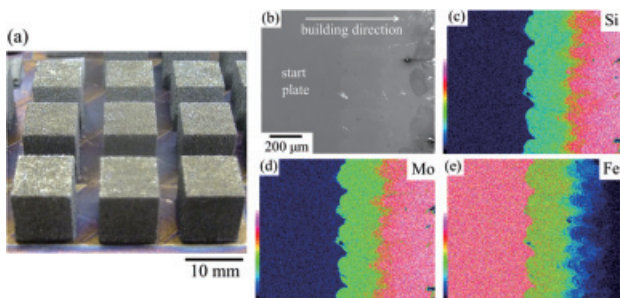


Fig. 1 (a) Appearance of the  $\text{MoSi}_2$  samples built by the “improved” SLM process in which the laser power was varied during building. (b) SEM image showing a vertical section of the sample fabricated by the “improved” process near the high-carbon steel start plate. (c-e) Corresponding elemental maps for Si, Mo, and Fe evaluated by SEM-EDS.

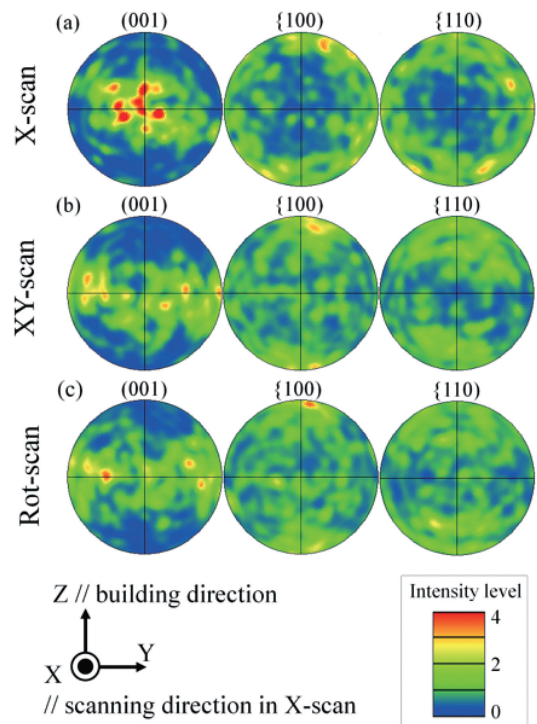


Fig. 3 (a-c) Corresponding  $(001)$ ,  $\{100\}$ , and  $\{110\}$  pole figures for each sample shown in Fig. 2(a-c), respectively. Note in Fig. 3(a), the preferential alignment of crystal orientation along the  $(001)$  pole is seen, which is not observed in the other scan modes.

は、空隙の体積分率を減少させるための造形パラメータのさらなる最適化が必要である。Fig. 2 および Fig. 3 に示すように、造形体中に発達する集合組織はビーム走査方法によって大きく変化することが見出された。Fig. 3 (a) に見られるように X スキャン試料中では走査 X 方向に沿った [001] 結晶方位の優先配向が発達し、同時に造形 Z 方向には弱い <100> 配向が発達した。一方で、Fig. 3 (b, c) に見られるように、XY スキャン、Rot スキャンを行った造形体では、Z 方向に沿った弱い <100> 配向が認められるものの、[001] 方位配向はいずれの試料方向においても発達しなかった。

この耐熱性向上に必須の [001] 配向発達の程度を定量的に評価するため、観察 X 断面における X 線回折実験 (XRD) を Fig. 4 に示すように行い、(001) 配向の Lotgering 率 (L 値) を以下の式に従い定量した<sup>22)</sup>。

$$L(00l) = \frac{A(00l) - B(00l)}{1 - B(00l)},$$

$$\text{ただし、} A(00l), B(00l) = \frac{\sum \text{Int}(00l)}{\sum \text{Int}(hkl)} \quad \dots (1)$$

式 (1) 中、A (00l)、B (00l) の値は作製した試料の XRD 強度プロファイルと JCPDS 参照データ (ランダム多結晶)<sup>23)</sup> を用い評価した。この L 値が大きいほど試料中に強い結晶配向が生じたことを意味している。すなわち単結晶の場合は L = 1 であり、ランダム多結晶の場合は L = 0 である。評価した X 断面での L 値は、X スキャン、XY スキャン、Rot スキャンサンプルでそれぞれ 0.24、0.012、0.001 であり、X スキャンによる著しい [001] 配向組織の発達が定量的に確認された。上述のように MoSi<sub>2</sub> の高温クリーブ耐性向上には [001] 結晶配向制御が極めて有効であり、本結果は AM プロセス中のビーム走査方式制御によりこれが積層造形中に単結晶基板の使用無しに達成できることを示している。

このような走査方向に依存した異なる集合組織発達の起源を解明するため、さらなる微細組織観察を行った。Fig. 5 (a) は X スキャン試料中、走査方向 X 断面における光学顕微鏡写真を示す。この X 断面ではビーム走査に伴う半楕円形の熔融池形成の痕跡が明瞭に確認できる。また熔融池内には、細長く伸びた柱状の凝固セルの発達を確認できる。一般にこの凝固セルは凝固時における最大熱勾配 (熱流) 方向に対応する、熔融池境界に垂直な方向に伸びる傾向があることが多くの金属材料で報告されている<sup>24)-27)</sup>。しかし Fig. 5 (a) に示すように本 MoSi<sub>2</sub> 試料中ではそのような傾向は強くは観察されなかった。Fig. 5 (b) は、Fig. 5 (a) と同じ領域にて測定した結晶方位マップを示す。造形方向に沿って発達した同一結晶方位を有する柱状の結晶粒径の長さ (平均 約 156 μm) は、一つの熔融池中の柱状セルの長さ (~ 35 μm) よりもはるかに長いことが分かる。すなわち、多くの場所で同一の結晶方位配向が熔融池境界を超えて発達しており、このことは熔融池における柱状セルの成長方

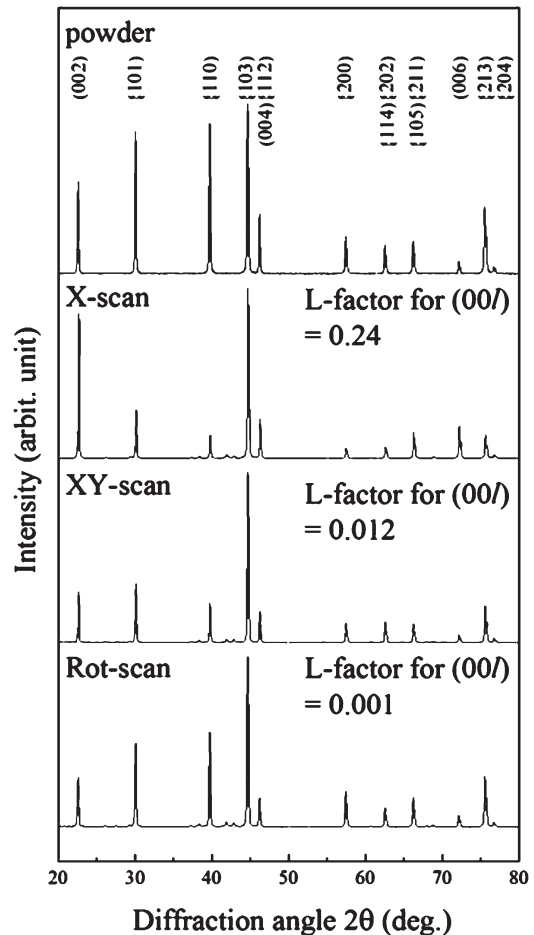
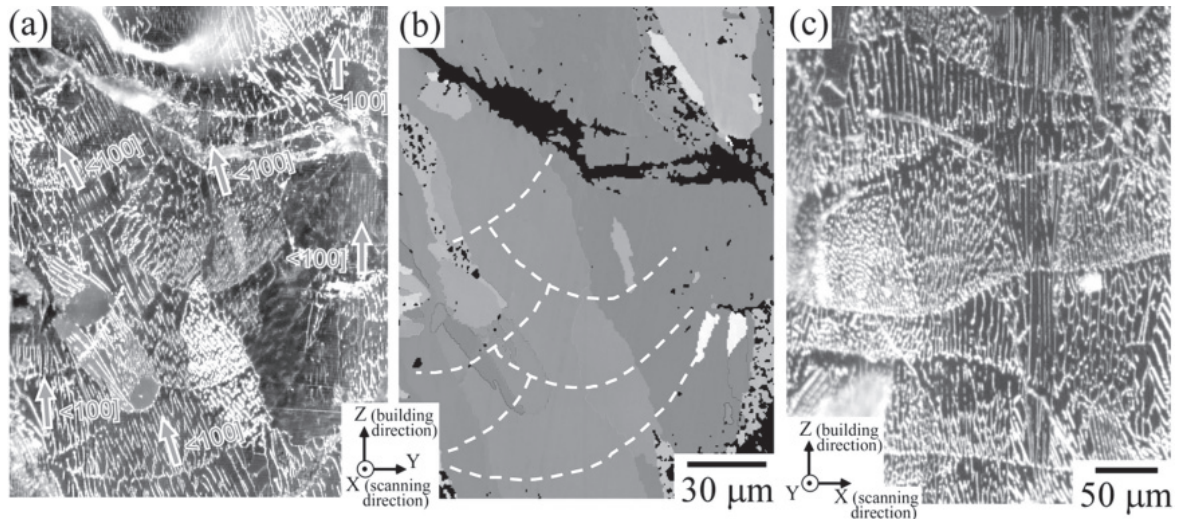


Fig. 4 XRD profiles obtained on the X-cross-section (the same plane observed in Fig. 2) in the samples fabricated by the X-scan, XY-scan, and Rot-scan strategies. The XRD profile taken from the MoSi<sub>2</sub> powder is also indicated in the figure for comparison.

向が、その下に存在する結晶粒に対するエピタキシャル成長によって支配されることを強く示唆している。

凝固時に発達する柱状セルにおける結晶成長方向については、組織形態と EBSD 計測の結果から、セル伸長方向と <100> が平行となる傾向が明瞭に見出された。しかし Fig. 5 (a) 中に矢印にて示すように、柱状セルの伸長方向自身は X 断面内にて造形積層方向である Z 軸方向に対し広いばらつきをしめした。しかし一方で、Fig. 5 (c) に示すように、Y 断面、すなわち走査方向に垂直な断面から組織を観察すると、X 断面上との様相とは若干異なり、ほぼ全ての柱状セルは、積層造形方向である Z 方向に沿って成長しているように認められた。すなわちこれらの観察結果は、AM によって作製された MoSi<sub>2</sub> の柱状セルの優先成長方向は、多くの fcc および bcc 金属と同様に <100> と平行であり<sup>25)-32)</sup>、それら柱状セルは走査方向に対し直交する方向を保ちつつもある程度 Z 方向に対する揺らぎを以て伸長することを示している。

これらの凝固組織の特徴を考慮することで、造形時における集合組織発達メカニズムを説明することができる。す



**Fig. 5** (a) Optical micrograph of a vertical section with respect to the X-scanning direction of a  $\text{MoSi}_2$  sample fabricated by the X-scan strategy. (b) Corresponding crystal orientation map obtained by SEM-EBSD. In Fig. 5 (b), some of the traces of the melt-pool boundaries observed in Fig. 5 (a) were superimposed as white dot lines. (c) Optical micrograph when observed along the Y-direction.

なわち、Fig. 5 (a, c) より、 $\langle 100 \rangle$  に平行な柱状セルの優先成長方向、ならびに  $\langle 010 \rangle$  に平行な、柱状セルの伸長方向に対する直交方向である二次成長方向は、ともに走査方向に直交する X 断面内に位置する傾向があることがわかる。このため結果として、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$  の両者に直交する  $[001]$  方向が X 走査方向に沿って整列することになる。また Fig. 5 (b) からわかるように、 $[001]$  が走査方向に平行な結晶中は、個々の熔融池境界を越えて伸長することが頻繁に観察される。それと比較し、c 軸が走査方向から大きく外れた結晶粒の Z 方向に沿った長さははるかに短い。(この詳細は本研究成果を示す原著 18) を参照いただきたい。) これらの観察結果は、熔融地内における最大温度勾配方向と結晶優先成長方向との一致が、熔融池境界を超えての柱状セルのエピタキシャル成長を効果的に助長し、このことが走査方向に沿った  $[001]$  繊維状集合組織の発達を強く支配していることを示唆している。

Ni 基超合金や  $\beta\text{-Ti}$  といった他の金属材料では、X スキャンのみならず XY スキャンにおいても強い集合組織が発達する場合があることがこれまでに報告されている<sup>25), 27), 29) - 34)</sup>。しかし Fig. 2 (b) に示すように  $\text{MoSi}_2$  においては、そのような集合組織発達は見られなかった。これは  $\text{MoSi}_2$  が持つ正方晶系  $C11_b$  構造の結晶対称性の低さに由来すると考えられる。例えば fcc 構造を有する Ni 基超合金等では、強い  $\{100\}$  cube 集合組織、すなわち走査方向と造形方向が共に  $\langle 100 \rangle$  と平行となる様な、単結晶様の集合組織が XY スキャンにより発達することが報告されている<sup>30) - 32), 34)</sup>。これは、論文 33) および本特集号中の  $\beta\text{-Ti}$  合金における集合組織発達における石本らの説明にあるように、セル凝固組織発達に伴う系全体でのエネルギー増分を最小化するために、XY スキャン時には、 $\langle 100 \rangle$  方向が X 走査方向のみならず、かつ

それに続く Y 走査方向の両方に対し平行になるべく、両者に対し共通して直交する  $\langle 001 \rangle$  軸が造形 Z 方向に平行になる様のように結晶成長が生じる、という要請に由来するものである。しかし  $\text{MoSi}_2$  では、正方晶である  $C11_b$  結晶構造のため、 $\langle 100 \rangle$  と  $[001]$  に沿った材料物性が互いに全く異なっており<sup>4), 35)</sup>。したがってそれらは結晶成長の過程でも明確に区別される。 $\text{MoSi}_2$  での XY スキャンを考えると、上述のように最初の X 方向走査では、走査方向が  $[001]$  と平行になるような結晶配向が誘起される。しかしこれに続く Y 方向の走査は、今度は Y 方向に沿って、すなわち前の X 走査方向に垂直な方向に沿って  $[001]$  を整列させる。これらのプロセスが繰り返されることにより、結果として X 走査方向および Y 走査方向の両方に垂直な造形 Z 方向に沿って弱い  $\langle 100 \rangle$  配向が発達するものの、 $[001]$  の特定方向への発達は誘起されず、結果として単結晶様の集合組織は発達しない。Rot スキャンでの集合組織の弱化も同じ論理で説明でき、XY スキャン同様、Z 方向に沿った弱い  $\langle 100 \rangle$  配向のみが発達する集合組織となる。

このように本研究に得られた結果は、 $\text{MoSi}_2$  のみならず、他の低い結晶対称性を有する金属材料の集合組織を制御する上においては、立方晶系材料とは異なり、一方方向走査 (X スキャン) が望ましい可能性が高いことを示している。

現在我々は本研究にて得られた知見を基に、 $\text{MoSi}_2$  のみならず六方晶系結晶構造を有する  $\text{NbSi}_2$  についても AM 造形の可能性ならびに集合組織発達過程の解明を進めている。さらに高温強度、破壊靱性の同時向上に極めて有効であることを我々が FZ 法による単結晶育成プロセスにて見出した、 $\text{MoSi}_2/\text{NbSi}_2$  方位制御複相ラメラ合金<sup>9) - 17)</sup> の積層造形の可能性についても現在検討を進めている。

#### 4. 結論

本研究により、レーザ積層法による  $\text{MoSi}_2$  試料の造形に世界で初めて成功し、その制御のために必要な方策(基板熱膨張率制御、造形ビームパラメータ制御等)の指針を明らかにした。SLMにより製造された  $\text{MoSi}_2$  造形体中の集合組織制御には、ビーム走査方式および造形プロセスパラメータの制御による、AMプロセス中の柱状セルの成長方向制御が極めて重要であることが明らかとなった。

#### 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、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」—「三次元異方性カスタマイズ化設計・付加製造拠点の構築と地域実証」、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」、また日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究(S)(課題番号:25220912, 18H05254)の支援により実施されたものである。記して謝意を表する。

#### 引用文献

- 1) Y. Umakoshi, T. Sakagami, T. Hirano, T. Yamane: High temperature deformation of  $\text{MoSi}_2$  single crystals with the  $\text{C11}_b$  structure, *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 909-915.
- 2) A. K. Vasudevan, J. J. Petrovic: A comparative overview of molybdenum disilicide composites, *Mater. Sci. Eng. A* 155 (1992) 1-17.
- 3) W. J. Boettinger, J. H. Perepezko, P. S. Frankwicz: Application of ternary phase diagrams to the development of  $\text{MoSi}_2$ -based materials, *Mater. Sci. Eng. A* 155 (1992) 33-44.
- 4) K. Ito, H. Inui, Y. Shirai, M. Yamaguchi: Plastic deformation of  $\text{MoSi}_2$  single crystals, *Philos. Mag. A* 72 (1995) 1075-1097.
- 5) K. Ito, T. Yano, T. Nakamoto, M. Moriwaki, H. Inui, M. Yamaguchi: Microstructure and mechanical properties of  $\text{MoSi}_2$  single crystals and directionally solidified  $\text{MoSi}_2$ -based alloys, *Prog. Mater. Sci.* 42 (1997) 193-207.
- 6) D.P. Mason, D.C. Van Aken: On the creep of directionally solidified  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  eutectics, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 1201-1210.
- 7) T. Nakano, M. Azuma, Y. Umakoshi, Microstructure and high-temperature strength in  $\text{MoSi}_2/\text{NbSi}_2$  duplex silicides, *Intermetallics* 6 (1998) 715-722.
- 8) H. Inui, M. Ishikawa, M. Yamaguchi: Creep deformation of single crystals of binary and some ternary  $\text{MoSi}_2$  with the  $\text{C11}_b$  structure, *Intermetallics* 8 (2000) 1159-1168.
- 9) T. Nakano, Y. Nakai, S. Maeda, Y. Umakoshi: Microstructure of duplex-phase  $\text{NbSi}_2$  (C40) / $\text{MoSi}_2$  ( $\text{C11}_b$ ) crystals containing a single set of lamellae, *Acta Mater.* 50 (2002) 1781-1795.
- 10) K. Hagihara, S. Maeda, T. Nakano, Y. Umakoshi: Indentation fracture behavior of  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  crystals with C40 single-phase and  $\text{MoSi}_2$  ( $\text{C11}_b$ ) / $\text{NbSi}_2$  (C40) duplex-phase with oriented lamellae, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 5 (2004) pp.11-17, (2004).
- 11) T. Nakano, K. Hagihara, Y. Nakai, Y. Umakoshi: Plastic deformation behavior of  $\text{NbSi}_2/\text{MoSi}_2$  crystals with oriented lamellae, *Intermetallics* 14 (2006) 1345-1350.
- 12) K. Hagihara, T. Nakano, S. Hata, O. Zhu, Y. Umakoshi: Improvement of aligned lamellar structure by Cr-addition to  $\text{NbSi}_2/\text{MoSi}_2$  duplex-silicide crystals, *Scripta Mater.* 62 (2010) 613-616.
- 13) K. Hagihara, T. Nakano: Fracture behavior and toughness of  $\text{NbSi}_2$ -based single crystals and  $\text{MoSi}_2$  ( $\text{C11}_b$ ) / $\text{NbSi}_2$  (C40) duplex crystals with a single set of lamellae, *Acta Mater.* 59 (2011) 4168-4176.
- 14) K. Hagihara, Y. Hama, K. Yuge, T. Nakano: Misfit strain affecting the lamellar microstructure in  $\text{NbSi}_2/\text{MoSi}_2$  duplex crystals, *Acta Mater.* 61 (2013) 3432-3444.
- 15) K. Hagihara, H. Araki, T. Ikenishi, T. Nakano: Creep-deformation behavior of  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  lamellar-structured C40/ $\text{C11}_b$  two-phase crystals, *Acta Mater.* 107 (2016) 196-212.
- 16) K. Hagihara, T. Ikenishi, T. Nakano: Development of unique cross-lamellar microstructure, resulting in the drastic increase in fracture toughness in Cr/Ir-codoped  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  crystals, *Scripta Mater.*, 131 (2017) pp.19-23.
- 17) K. Hagihara, T. Ikenishi, H. Araki, T. Nakano: Outstanding compressive creep strength in Cr/Ir-codoped  $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$  crystals with the unique cross-lamellar microstructure, *Sci. Rep.*, 7 (2017) 3936 1-12.
- 18) K. Hagihara, T. Nakano, M. Suzuki, T. Ishimoto, S. yalatu, S.-H. Sun, Successful additive manufacturing of  $\text{MoSi}_2$  including crystallographic texture and shape control, *J. Alloys Compo.*, 696 (2017) 67-72.
- 19) T. Yoshimoto, S. Ishihara, T. Goshima, A.J. McEvily, T. Ishizaki: An improved method for the determination of the maximum thermal stress induced during a quench test, *Scripta Mater.* 41 (1999) 553-559.
- 20) H. Wiedemeier, M. Singh: Thermochemical modelling of interfacial reactions in molybdenum disilicide matrix composites, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 2974-2978.
- 21) T. Nakano, T. Nakamoto, A. Serizawa, T. Inoue, T. Sugawara, N. Shirakawa, K. Yamaguchi: Japanese Patent Specification P2015-189618A, published 02.11.2015.
- 22) F. K. Lotgering: Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures - I, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9 (1959) 113-123.
- 23) JCPDS card, reference No. 041-0612.
- 24) F.C. Liu, X. Lin, C.P. Huang, M.H. Song, G.L. Yang, J. Chen, W.D. Huang: The effect of laser scanning path on microstructures and mechanical properties of laser solid formed nickel-base superalloy Inconel 718, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4505-4509.
- 25) A Antonyamy, J. Meyer, P.B. Prangnell: Effect of build geometry on the  $\beta$ -grain structure and texture in additive manufacture of Ti-6Al-4V by selective electron beam melting, *Mater. Charact.* 84 (2013) 153-168.
- 26) L. Thijs, K. Kempen, J.P. Kruth, J.V. Humbeeck: Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed  $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  powder, *Acta Mater.* 61 (2013) 1809-1819.
- 27) B. Vrancken, L. Thijs, J.P. Kruth, J.V. Humbeeck, Microstructure and mechanical properties of a novel  $\beta$  titanium metallic composite by selective laser melting, *Acta Mater.* 68 (2014) 150-158.

- 28) A. Hellawell, P. M. Herbert: The development of preferred orientations during the freezing of metals and alloys, Proc. Roy. Soc. Ser. A 269 (1962) 560-573.
- 29) S.H. Sun, Y. Koizumi, S. Kurosu, Y.P. Li, H. Matsumoto, A. Chiba: Build direction dependence of microstructure and high-temperature tensile property of Co-Cr-Mo alloy fabricated by electron beam melting, Acta Mater. 64 (2014) 154-168.
- 30) M. Cloots, K. Kunze, P.J. Uggowitzer, K. Wegener: Microstructural characteristics of the nickel-based alloy IN738LC and the cobalt-based alloy Mar-M509 produced by selective laser melting, Mater. Sci. Eng. A 658 (2016) 68-76.
- 31) M. Cloots, P.J. Uggowitzer, K. Wegener: Investigations on the microstructure and crack formation of IN738LC samples processed by selective laser melting using Gaussian and doughnut profiles, Mater. Design 89 (2016) 770-784.
- 32) F. Geiger, K. Kunze, T. Etter: Tailoring the texture of IN738LC processed by selective laser melting (SLM) by specific scanning strategies, Mater. Sci. Eng. A 661 (2016) 240-246.
- 33) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S.-H. Sun, 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 Mater. 132 (2017) 34-38.
- 34) S.-H. Sun, K. Hagihara, T. Nakano, Effect of scanning strategy on texture formation in Ni-25at.%Mo alloys fabricated by selective laser melting, Mater. Design, 140 (2018) 307-316.
- 35) M. Salamon, H. Mehrer: Diffusion in molybdenum disilicides, Zeitschrift fuer Metallkunde 96 (2005) 833-842.

代表者メールアドレス

萩原幸司 hagihara@ams.eng.osaka-u.ac.jp