〔経常研究 A〕

素粉末を出発材料とした新規ミディアムエントロピー合金のレーザ積層造形

大津　彬

1　目的

ハイエントロピー合金(High entropy alloy: HEA)と呼ばれる多元系合金は新しいカテゴリーの金属材料として注目されている。これまで使用されてきたFe合金やNi合金等と異なり主となる元素が存在せず、元素同士が互いに混ざり合うことで安定な固溶体を形成する。高い強度と延性のバランスや高耐食性を有することが知られており、過酷な環境下でも使用できる新たな構造材料として期待されている。等モル分率の CoCrFeMnNi 合金は初めて開発された FCC 構造を有する HEA で、これまで数多くの研究が行われてきた。近年、５元素よりも少ないミディアムエントロピー合金(MEA)や等モル分率でない組成でも高い力学特性を有することが知られている。しかしながら、これまで、多くの H/MEA に Co などの高価な元素が利用されているため、実用化にはまだ課題が存在する。将来の実用化におけるコスト低減および更なる高性能化の観点から、Oboso ら [1]はメカニカルアロイングと放電プラズマ焼結技術により Co フリーの新規 MEA である CuCrFeNi 合金を開発し、高い強度と延性のバランスを示すことが明らかになった。

積層造形法(Additive manufacturing: AM)は新たな加工プロセスとして期待されている。レーザ粉末床溶融凝固(L-PBF)法は原料粉末を一層敷き、三次元 CAD データのスライスデータに基づいてレーザを照射し、粉末を選択的に溶融・凝固させる操作を繰り返す AM プロセスの一つである。金型等を必要とせず、複雑形状を有する部品の作製が容易であり、整形外科分野や航空宇宙分野を中心とした利用が期待されている。これまで Fe 合金や Ti 合金粉末を用いた造形が行われる中で、L-PBF 時の急速加熱と急速冷却に起因した非平衡かつ微細な凝固組織を形成し、従来の溶解・鋳造および圧延プロセスを経た溶製材に比べて高い力学特性を持つことが明らかとなっている。しかし、新合金の適用には合金粉末を大量に用意する必要があり、開発コストの高さから新素材開発は限られてきた。

本研究では、素粉末(純金属粉末)からなる混合粉末による L-PBF を行い、新規 MEA の創成を目的とする。得られた知見は H/MEA の開発だけでなく、他の合金の開発や従来 L-PBF されてきた材料の粒子添加による強度向上等に役立つと期待できる。

2　実験方法

Cr、Cu、Fe、Ni の 4 種類の素粉末を目的の合金組成になるように転動型ボールミルにて混合した。混合粉末を SEM により観察し、良好な分散状態を確認した（図１）。混合粉末を用いて L-PBF 装置(ProX 200 DMP 3D systems 社)により造形実験を行った。レーザ走査速度や走査ピッチを変えてアルゴン雰囲気中(≧99.9%)で立方体の試料を作製した。得られた造形体はアルキメデス法により相対密度を測定した。また、造形パラメータが造形体の緻密化に与える影響について単位体積に投入されたエネルギ密度 E として整理した。

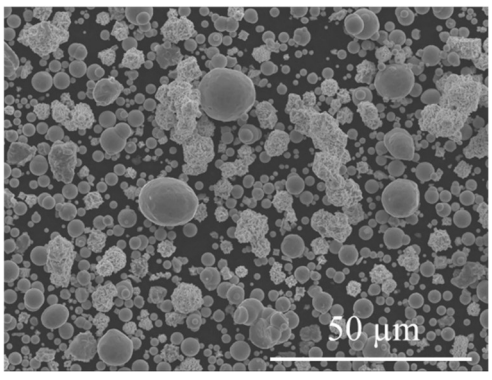

図１　混合粉末の SEM 像

$$E\ (J/mm^3) = \frac{P}{v\,s\,t} \qquad (1)$$

ここで P はレーザ出力、v はレーザ走査速度、s はレーザ走査ピッチ、t は積層厚さである。レーザ出力

および積層厚さは固定とし、E = 82 ~ 347 J/mm³ の範囲で変えて造形した。また、得られた造形体について XRD による相同定を行い、素粉末から合金化の可能性を検討した。

3　結果と考察

3.1　造形体の密度

造形パラメータを変えて作製した造形体の外観写真を図 2 に示す。混合粉末を用いても造形は可能であり、良好な外観が確認できる。図 3 に造形体の相対密度とエネルギ密度の関係を示す。造形体の相対密度はエネルギ密度が低い条件で低いことが分かる。これは投入エネルギ不足で原料粉末の溶融が不十分であることによるものと考えられる。エネルギ密度の増加に伴い相対密度は増加する一方、E = 250 J/mm³ を超える造形条件ではわずかに相対密度が低下する傾向を示した。これは過度のエネルギ投入により溶融池の温度が高くなり、合金元素が激しく飛散され、空隙が発生したと考えられる。結果として、最も相対密度が高かった E = 208 J/mm³ の造形条件を最適条件とした。

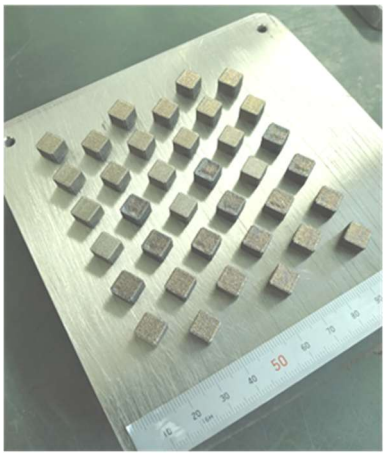

図 2　造形体の外観

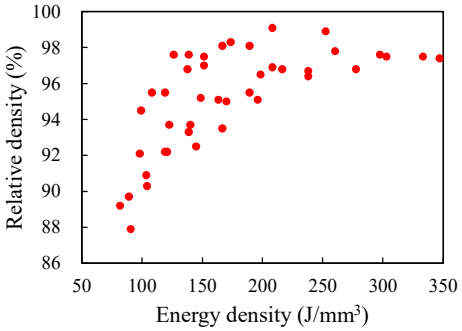

図 3　造形体の相対密度とエネルギ密度の関係

3.2　相同定

図 4 に混合粉末および造形体の XRD パターンを示す。混合粉末では構成する各元素のピークが確認され、造形体は FCC 単相であることが分かる。このことから素粉末からなる混合粉末を用いた L-PBF では造形時のレーザ照射で粉末が溶融し、合金化できることが明らかとなった。

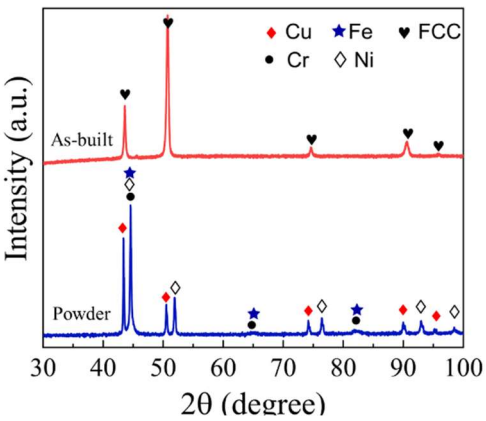

図 4　素粉末および造形体の XRD パターン

4　結論

本研究では、素粉末からなる混合粉末を出発材料とし、L-PBF の適用による新規 MEA の創成を検討した。以下に結論をまとめる。

1、素粉末からなる混合粉末を用いて L-PBF に適用したところ、緻密体の作製が可能であることが分かった。エネルギ密度が低い場合には溶融不足により緻密性が低く、エネルギ密度の上昇に伴い相対密度が増加した。しかし、エネルギ密度が高すぎると相対密度が低下する傾向が確認された。

2、XRD 解析より造形体は FCC 単相であることが明らかとなった。このことから混合粉末を用いた L-PBF で、造形時のレーザ照射により素粉末が溶融し、合金化が可能であることが確認された。

参考文献

(1) P.B. Oboso, S. Oyama, J. Horioka, L.F. Yi, T. Onda, S. Morito, Z.C. Chen, J. Alloy. Compd., 1010 (2025) 177700.

（問合せ先　材料・分析技術部　大津 彬）（校　　閲　山口 篤）