



Title	Development of high entropy alloys for suppressing segregation with alloy design and in-situ alloying by laser powder bed fusion
Author(s)	Kim, Yong Seong
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/98775
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (金 容 成)

Title

Development of high entropy alloys for suppressing segregation with alloy design and *in-situ* alloying by laser powder bed fusion
(合金設計によるハイエントロピー合金の偏析抑制とレーザ粉末床溶融結合法によるその場合合金化)

Abstract of Thesis

This study investigated the microstructural evolution mechanisms and the relationship between microstructure and mechanical properties of high entropy alloys (HEAs) while suppressing the segregation of constituent elements by alloy design under various process parameter conditions during the *in-situ* alloying process using mixed powders. This study will contribute to establishing the competitiveness of metal additive manufacturing (AM) techniques and serve as a reference for improving mechanical performance through crystallographic texture control with *in-situ* alloying.

In Chapter 1, I reviewed the literature to present the basic knowledge of the HEAs, focusing on the thermodynamic parameters to predict the phase formation in alloy design. Furthermore, I reviewed the current knowledge of *in-situ* alloying, a technique that facilitates real-time alloy formation through the use of mixed powders during the laser powder bed fusion (LPBF) process. Lastly, I defined the research aim.

In Chapter 2, an alloy design was performed to suppress the segregation of constituent elements. A single-phase solid solution HEA with suppressed phase separation and intermetallic compounds was obtained through alloy design using thermodynamic parameters and calculation of phase diagrams (CALPHAD). Segregation of constituent elements was effectively suppressed by using the lowest ΔT approach.

In Chapter 3, before proceeding with *in-situ* alloying of the HEA designed in Chapter 2 using mixed powder, a preliminary study was conducted by fabricating pure Cr, one of the refractory elements with a high melting point, by LPBF. High energy density by reduced scan speed resulted in strong crystallographic texture formation and increased densification through suppression of HAGB, which is vulnerable to cracking.

In Chapter 4, *in-situ* alloyed HEA by mixed powder during the LPBF process was discussed. In Chapter 3, I learned that high energy density helps densification by promoting texture formation and reducing HAGB. Based on the opinions in Chapter 3, real-time alloying through LPBF of the non-equivalent HEA consisting of the refractory elements designed in Chapter 2 was carried out. The high energy density caused by the decrease in scan speed effectively suppressed the segregation of constituent elements. Suppressed segregation promoted the development of crystallographic texture by epitaxial growth. As a result, HAGB was reduced, and densification increased. However, further enhancement in texture and densification was desired.

In Chapter 5, based on the successful application of the high laser energy density approach in Chapter 4, the effect of remelting for producing higher-density *in-situ* alloyed HEA was discussed. Based on the microstructure analysis, the crystallographic texture formation mechanism was investigated. By remelting, a larger melt pool was formed, and segregation of constituent elements was suppressed. Accordingly, the crystallographic texture was developed, HAGB was reduced, and densification was improved.

In chapter 6, Anisotropy of Young's Modulus of *in-situ* alloyed HEA with remelting was discussed. The effect of cracks on yield stress and Young's modulus was also investigated. Through crystallographic texture control, it exhibited higher strength and a lower Young's modulus than the existing biomaterial SUS316L, and comparable biocompatibility to CP-Ti.

In Chapter 7, alloy design was conducted by focusing on the valence electron concentration (VEC), which is related to ductility in HEA, to obtain a lower Young's modulus closer to human bone. Under optimized conditions, the $\langle 100 \rangle$ cubic texture showing the lowest Young's modulus was obtained, and a lower Young's modulus than the Young's modulus measured in Chapter 6 was observed.

In Chapter 8, the results and conclusions of this research were summarized. The expected contributions to the advancement of *in-situ* alloyed HEAs were reported based on insights gained herein.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (金 容 成)			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	教授	中野 貴由
	副 査	教授	荒木 秀樹
	副 査	教授	安田 弘行
	副 査	教授	小泉 雄一郎
	副 査	准教授	松垣 あいら

論文審査の結果の要旨

本論文では、次世代の新たな合金系としてのハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy: HEA) について、熱力学計算と凝固シミュレーションを活用した合金設計、およびレーザ粉末床溶融結合 (Laser-Powder Bed Fusion: L-PBF) 法特有の温度場を考慮した機能性向上に関する指針構築に取り組んでいる。具体的には、L-PBF 法により実現可能な急冷温度場と指向性温度場が HEA の元素偏析挙動や結晶集合組織形成に及ぼす影響について系統的に研究し、BCC 構造をもつ HEA の高機能化に向けた新たな開発指針を合金設計と材料創製プロセスの両視点より得ている。

第 1 章では、HEA の特徴や発揮する機能の特異性、合金設計法やその概念について整理するとともに、HEA 創製における L-PBF の活用法を解説している。特に、L-PBF による *in-situ alloying* が、純金属粉末を出発材料とした合金化、結晶集合組織、偏析抑制の同時制御を実現可能とすることを説明し、本研究の意義と目的を明確化している。

第 2 章では、HEA の元素偏析抑制を実現するための合金設計法を提案している。液相線－固相線温度差 ($\Delta T_{\text{L-S}}$) と単相維持温度範囲 (ΔT_{single}) の 2 つの指標に着目した合金設計法が、単相固溶体を形成するために有効であることが示されている。 $\Delta T_{\text{L-S}}$ 最小かつ大きな ΔT_{single} を示す組成の HEA 鋳造材は、凝固シミュレーションの結果に一致して元素偏析が顕著に抑制され、それに基づき高い強度と比較的高い加工性を示すことを解明している。

第 3 章では、第 2 章で設計した HEA の L-PBF 造形を実施するための予備検討として、同程度の融点をもつ純 Cr の L-PBF 造形を実施している。レーザ走査速度の減少による高エネルギー密度条件での造形は、強い結晶集合組織を形成することで、き裂に対し脆弱な高角度粒界の形成を抑制し、造形体の緻密度が向上することを明らかにしている。

第 4 章では、L-PBF による *in-situ alloying* において、投入エネルギー密度が HEA の組織形成に及ぼす影響について議論している。第 3 章で得られた知見をもとに、高エネルギー密度条件での造形は、高融点元素を溶解し、元素偏析を効果的に抑制できることを示している。元素偏析の抑制は、柱状晶形成と下層からのエピタキシャル成長を介して、結晶集合組織の形成を促進 (高角度粒界数を減少) することで、造形体の緻密度が上昇することを明らかにしている。

第 5 章では、L-PBF による *in-situ alloying* において、同一層内での複数回レーザ照射が組織形成に及ぼす影響について解明している。複数回レーザ照射による造形は、一回レーザ照射の場合よりも投入エネルギー量を増大し、同一箇所が複数回高温加熱されて高融点元素が十分に溶解することで、元素偏析を抑制可能であることを明らかにしている。

第 6 章では、L-PBF による *in-situ alloying* により作製された造形体が発現する機能性について議論している。本 HEA の造形体は、結晶集合組織を形成し、造形方向である<100>方向に沿って SUS316L よりも高い強度と低いヤング率を示しつつ、工業用純 Ti (CP-Ti) と同程度の生体適合性を示すことを明らかにしている。

第 7 章では、HEA のさらなる低ヤング率化を目指し、d 電子を含む価電子帯に含まれる 1 原子あたりの全電子数を抑制し、 $\Delta T_{\text{L-S}}$ を低減するように合金設計した新たな組成の HEA に対して、L-PBF による組織制御を適用している。本 HEA 造形体は、固溶体強化による高強度を発現し、<100>方位に沿った低ヤング率を実現している。

第 8 章では、本論文で得られた知見を総括している。

以上、本論文は、熱力学計算と凝固シミュレーションを駆使した合金設計と L-PBF 法の急冷凝固プロセスの重畳に基づいた元素偏析の抑制、結晶集合組織の制御と、それにとまう HEA の機能性向上を提唱するものであり、材料工学の発展に寄与するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。