

# 生体用高強度ハイエントロピー合金の開発

Development of High-strength High-entropy Alloys with Superior Biocompatibility

中野貴由\*<sup>1</sup>, 永瀬丈嗣\*<sup>2</sup>, 當代光陽\*<sup>3</sup>

従来の合金とは、合金設計概念や、それに基づく合金組成が全く異なる新規な生体用金属材料である「生体用ハイエントロピー合金」の開発に成功した。ハイエントロピー合金は、5成分以上の元素の組み合わせからなる多成分系であり、混合のエントロピーを高めるため等原子組成に近い合金組成を持つように設計される。ハイエントロピー合金は、Severe lattice distortion効果によって高強度であるが、High entropy効果によって固溶体が得られるため基本的には脆くなく、鑄造状態でさえも優れた機械的強度発現が期待できることから新たなタイプの金属系構造部材として注目されている。新規開発の等原子組成比  $Ti_{20}Nb_{20}Ta_{20}Zr_{20}Mo_{20}$  合金（数字は原子%）は、チタンと同程度の生体適合性を示す上、その機械的強度は使用頻度の高いTi-6Al-4V合金などに比べ圧倒的に高く、高い加工性を持ち合わせる。鑄造状態でもその優れた生体適合性と機械的性質を示すことから、精密鑄造や三次元金属積層造形などへの応用も可能である大変優れた特性を兼ね備えた新材料である。

## 1 ハイエントロピー合金とは

近年、ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy, HEA)<sup>1~6)</sup> と称される新合金の概念が提唱され、大きな注目を集めている。ハイエントロピー合金は、一般に、①構成元素が5成分以上の多成分系合金、②ほぼ等原子組成比、③単相固溶体を形成する合金、とされている<sup>4~6)</sup>。図1は、ハイエントロピー合金の模式図である。ハイエントロピー合金は、従来合金のように特定の元素に他の元素が少量含まれる合金、すなわち「主要構成元素」と「添加元素」（あるいは「溶媒」と「溶質」）から形成されるのではなく、複数の構成元素を等原子組成に近い濃度まで含む単相固溶体を形成する合金であり、その機械的・機能的性質も従来合金とは大きく異なる特徴を持

\*1 Takayoshi Nakano 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授

\*2 Takeshi Nagase 大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 准教授

\*3 Mitsuharu Todai 大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 助教

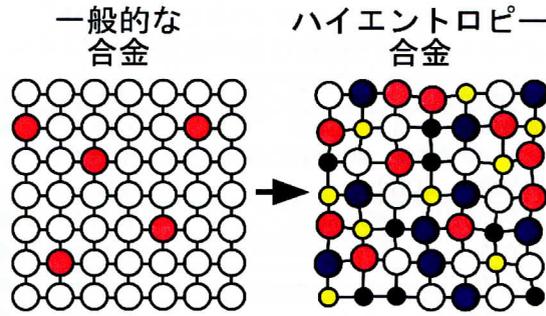


図1 一般的な合金とハイエントロピー合金の模式図

ハイエントロピー合金では様々な元素がランダムに配置した固溶体を形成する

つ。ハイエントロピー合金の定義については様々な考え方が提唱されているが、2016年に開催された第1回の国際会議 (International Conference on High-Entropy Materials, ICHEM2016) では、等原子組成比にこだわらず様々な合金に関する研究が報告されるとともに、その基本的な定義は、下記の (1), (2) 式を用いることになった。

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (1)$$

$$\Delta S_{mix} \geq 1.5R \text{ (HEA)} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta S_{mix}$  は混合のエントロピー、 $R$  はガス定数 (8.314 J/K/mol)、 $x_i$  は成分  $i$  のモル分率であり、 $n$  は構成元素数である。さらに、 $\Delta S_{mix}$  を用いた Medium Entropy Alloy (MEA) や Low Entropy Alloy (LEA) の概念も提唱されるようになり、エントロピーの大小に基づく合金の分類がなされるようになってきている。MEA と LEA は、以下で定義される。

$$1.0R \leq \Delta S_{mix} \leq 1.5R \text{ (MEA)} \quad (3)$$

$$\Delta S_{mix} \leq 1.0R \text{ (LEA)} \quad (4)$$

構成元素が  $n$  個の元素からなる  $n$  元系合金において、 $\Delta S_{mix}$  は等原子組成比合金にて最大となり、4 元系等原子組成比合金では  $\Delta S_{mix} = 1.39R$ 、5 元系等原子組成比合金では  $\Delta S_{mix} = 1.61R$  となる。したがって、(1), (2) 式で示される基準に従った場合でも、ハイエントロピー合金の範疇に入るのは 5 成分系以上の多成分合金であり、かつその原子組成比は必然的に等原子組成比に近いものとなる。

表 1 に、これまで開発されてきた代表的な合金とハイエントロピー合金の  $\Delta S_{mix}$  と、HEA, MEA, LEA の分類を示す<sup>4, 5, 7)</sup>。従来合金の多くは  $1.0R$  を超えることは無く、従来型多成分合金や高合金鋼でさえも  $1.5R$  を超えるものは皆無である。ハイエントロピー合金の定義として一般的に言われる「5 成分系」の「5」という数字に物理的な意味は無い。しかしながら、5 成分

表1 代表的な合金のエントロピーによる分類

(a) 代表的な従来合金およびハイエントロピー合金

Alloys		$\Delta S_{mix}$	LEA	MEA	HEA
鋳鉄	普通鋳鉄 (Fe-3.6C-2.4Si)	0.58 $R$	●		
	ステンレス鋳鋼, SCS16	1.13 $R$		●	
	耐熱鋳鋼, SCH22	1.29 $R$		●	
ステンレス鋼	SUS-304 (Fe-18Cr-8Ni)	0.74 $R$	●		
アルミニウム合金	A7075	0.43 $R$	●		
マグネシウム合金	AZ91D	0.35 $R$	●		
銅合金	7-3 黄銅	0.61 $R$	●		
ニッケル合金	Inconel 718	1.31 $R$		●	
アルニコ合金	Alnico2 (Fe-10Al-19Ni-13Co-3Cu)	1.33 $R$		●	
ハイエントロピー合金	CoCrMnFeNi	1.61 $R$			●
	Al <sub>0.3</sub> CoCrFeNi	1.54 $R$			●

(b) 生体用合金

Alloys		$\Delta S_{mix}$	LEA	MEA	HEA
チタン合金	Ti-6Al-4V	0.48 $R$	●		
	Ti-6Al-7Nb	0.49 $R$	●		
	Ti-13Nb-13Zr	0.54 $R$	●		
	Ti-15Mo-5Zr-3Al	0.62 $R$	●		
	Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	0.81 $R$	●		
Co-Cr-Mo 合金	Co-Cr-Mo (Co-30Cr-5Mo)	0.76 $R$	●		
ステンレス合金	SUS-316 (Fe-18Cr-14Ni-3Mo)	0.94 $R$	●		
ハイエントロピー合金	TiNbTaNbMo	1.61 $R$			●

(a) 従来合金およびハイエントロピー合金, (b) 生体用合金。  $\Delta S_{mix}$ : 混合のエントロピー,  $R$ : 気体定数, LEA (Low Entropy Alloy): 低エントロピー合金, MEA (Medium Entropy Alloy): 中エントロピー合金, HEA (High Entropy Alloy): ハイエントロピー合金<sup>4, 5, 7)</sup>

以上の系においてのみ, これまで開発されてきた合金 (すなわち LEA や MEA) では到達しえない,  $\Delta S_{mix}$  が  $1.5R$  を超えるハイエントロピー状態にある合金が形成可能である。本稿においても, ハイエントロピー合金の定義としては, (1), (2) 式を採用した。

ハイエントロピー合金は, 従来合金とは異なる, ① High entropy 効果, ② Severe lattice distortion 効果, ③ Sluggish diffusion 効果, ④ Cocktail 効果, の4つの効果を示すとされている<sup>4, 5)</sup>。すなわち, ハイエントロピー合金は, ① High entropy 効果によって固溶体を得られるため基本的に脆くない, ② Severe lattice distortion 効果による格子ひずみにより高強度の合金が得られる, ③ Sluggish diffusion 効果により拡散係数が小さく固溶体が安定に存在できる, ④ Cocktail 効果により単純な元素の足し合わせではなく複合的な重畳効果によって特異な物性を示す, といった特徴を示す。さらに, 鑄造状態にて延性と高強度を示す金属材料であるという特徴は, この合金が精密鑄造や三次元金属積層造形 (Metal Additive Manufacturing) といったニアネットシェイプ成形への応用が可能である事を意味し, 今後の発展が期待される合金と言える。

## 2 生体用ハイエントロピー合金の設計開発

ハイエントロピー合金の合金設計については、様々な手法が提案されているが、多成分系合金の固溶体形成を高い精度で予測できる手法は未だ提唱されていない。この理由として、ハイエントロピー合金に関する研究の歴史が浅いため、これまでの金属材料学がハイエントロピー合金のような多成分系合金を想定しておらず既存手法の適用が難しいこと、などが挙げられる。例えば、金属材料における固溶体形成は、一般に Hume-Rothery 則（ヒューム・ロザリーの法則）<sup>8)</sup>により説明されてきたが、この法則はハイエントロピー合金のような等原子組成比に近い多成分系合金での固溶体形成現象へは適用はできない。金属材料における構成相を予測する最も一般的な手段として、CALPHAD 法があげられる。この手法は「CALculation of PHase Diagrams」を短縮したものであり、合金の熱力学的性質を表す Gibbs 自由エネルギーから状態図を計算する手法である。熱力学データベースを利用した CALPHAD 法による計算予測と、ハイエントロピー合金の実験結果との比較から、下記の傾向が見出されている<sup>6)</sup>。すなわち、① CALPHAD 法によって多相組織と予想される多くの合金系で単相固溶体が得られる、② Hcp 構造が形成されるとされる多くの合金系で、実験的には Hcp 構造の合金が得られない、などである。これらは、熱力学データベースを用いた CALPHAD 法によるハイエントロピー合金の設計は現状では限界があることを意味している。

ハイエントロピー合金の設計開発手法として、現時点で最も有効とされる手法は、パラメータ法<sup>4,5)</sup>である。これは、実際の実験結果を統計的に整理・データベース化し、どのようなパラメータを持つ合金系で固溶体が形成されやすい傾向にあるかを系統的に整理することで、経験則に基づきハイエントロピー合金を設計開発する手法である。これまで多くのパラメータが提唱されてきたが、一般的に、固溶体の形成予測については、下記の (1-1)~(1-4) の4つのパラメータが指標として用いられる。なお、日本語での詳細な解説については、文献7を参照されたい。

### (1-1) 混合のエントロピー, $\Delta S_{mix}$

式 (1), (2) で与えられる<sup>2,4,5)</sup>。

### (1-2) 混合のエンタルピー, $\Delta H_{mix}$

混合のエンタルピーは、固溶体形成だけではなく、アモルファス相形成の予測指針としてもしばしば用いられる指標であり、(5) 式で与えられる<sup>4,5,9~11)</sup>。

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{j \neq i}^n \sum_{i=1}^n x_i x_j \Delta H_{ij} \quad (5)$$

ここで、 $\Delta H_{ij}$  は A-B 二元系合金における等原子組成比  $A_{50}B_{50}$  合金の液相における混合のエンタルピーであり、文献12に一覧表が示されている。

### (1-3) デルタパラメーター, $\delta$

$\delta$  パラメーターは、構成元素の原子半径比を表す指標であり、(6) 式で与えられる<sup>4,5,9,13)</sup>。

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left[ 1 - \frac{r_i}{\bar{r}} \right]^2} \times 100 \quad (6)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n x_i r_i \quad (7)$$

ここで  $r_i$  は  $i$  番目原子の原子半径比であり、(7) 式で示される  $\bar{r}$  は平均原子半径である。本稿における、 $r_i$  は文献 12 を参照している。

### (1-4) オメガパラメーター, $\Omega$

$\Omega$  パラメーターは、 $\Delta S_{mix}$  と  $\Delta H_{mix}$  をともに含む無次元指標であり、(8) 式で与えられる<sup>4,5,13)</sup>。

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (8)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot (T_m)_i \quad (9)$$

ここで、 $(T_m)_i$  は  $i$  番目の原子の融点、(7) 式で表される  $T_m$  は純元素の融点の組成比により算出される平均融点である。

さらに多成分系合金において固溶体が形成された場合には、この固溶体が示す結晶構造を予測する指標として、価電子の総数  $e$  と総原子数  $a$  の比からなる  $e/a$  の概念を改良した、Valence Electron Concentration (VEC) 理論に基づくパラメーターが提唱されている。VEC 値は、多成分固溶体合金における Fcc 構造と Bcc 構造の安定性を検討できる指標であり、(10) 式で与えられる<sup>4,5,14,15)</sup>。

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i \cdot VEC_i \quad (10)$$

ここで、 $VEC_i$  は各元素における VEC 値であり、 $VEC > 8.0$  で Fcc 単相、 $VEC \leq 6.87$  で Bcc 単相、 $6.87 \leq VEC < 8.0$  であれば Fcc + Bcc の二相となることが経験的に示されている。

Zhang らは、多成分合金における固溶体形成範囲として、 $-20 \leq \Delta H_{mix} \leq 5$  [kJ/mol]、 $\delta \leq 6.4$ 、 $0.012 \leq \Delta S_{mix} \leq 0.0175$  [kJ/mol]<sup>9)</sup>、Guo らは、 $-11.6 \leq \Delta H_{mix} \leq 3.2$ 、 $\delta \leq 6.6$  であれば固溶体を形成する可能性が高いと報告している<sup>16)</sup>。さらに Yang らは、 $\delta \leq 6.6$ 、 $\Omega \geq 1.1$ 、において固溶体が形成される可能性が高いと提案している<sup>13)</sup>。研究者によって多少のバラつきはあるものの、基本的には、①  $\delta \leq 6.6$ 、すなわち構成元素間の原子半径の差が小さく、②  $\Omega \geq 1.1$ 、すなわち  $\Delta S_{mix}$  ができるだけ大きく、 $\Delta H_{mix}$  の絶対値がゼロに近い場合において固溶体が形成される可能性が高い。上記の固溶体形成予測パラメーター (1-1)  $\Delta H_{mix}$ 、(1-2)  $\Delta S_{mix}$ 、(1-3)  $\delta$ 、(1-4)  $\Omega$ 、のいずれの指標も、各元素の融点  $(T_m)_i$  と、文献 12 の一覧表に示された

A-B 元素間の混合熱  $\Delta H_{ij}$ , 原子半径  $r_i$  により容易に計算することが可能である。VEC 値に関しても、例えば文献 15 の一覧表に示された各元素の VEC 値  $VEC_i$  を利用することで、容易に計算することができる。

チタンおよびチタン合金は、ステンレス鋼や Co-Cr 合金とともに主要な金属系生体材料であり、軽量、低磁性、優れた機械的特性、耐食性、生体適合性を有することからインプラントなど医用デバイスへの応用が拡大している。チタン合金のなかでも、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金 (TNTZ 合金, 重量比では  $Ti_{53.4}Nb_{29}Ta_{13}Zr_{4.6}$  (重量%) 合金, 原子組成比では  $Ti_{71.96}Nb_{20.15}Ta_{4.63}Zr_{3.25}$  (原子%合金)<sup>17, 18)</sup> は、加工熱処理の最適化により、既存の生体用チタン合金である Ti-6Al-4V ELI 合金 (重量比では  $Ti_{90}Al_6V_4$  (重量%) 合金, 合金原子組成比では  $Ti_{86.2}Al_{10.2}V_{3.6}$  (原子%合金) よりも骨に近い低ヤング率を維持しつつ、機械的性質をほぼ同等のレベルにまで向上させることができ、多くの研究がなされている。一方で、チタンを含むハイエントロピー合金に注目すると、チタンは耐熱・耐中性子照射材料としての開発が進んでいる Refractory HEA (例えば、TaNbHfZrTi 合金<sup>19)</sup>) の構成元素として用いられていることが多い。ハイエントロピー合金の構成元素として用いられる元素は、図 2 に示すように周期表の中でも限られてくるが、中でもチタンは主要な構成元素の一つとなる。チタンを含むハイエントロピー合金の特徴としては、4 族~6 族 (4 族 Ti, Zr, Hf, 5 族 V, Nb, Ta, 6 族 Cr, Mo, W) を中心とした元素を組み合わせた合金となることが統計学・分類学的に明らかにされている<sup>6)</sup>。チタンを含むハイエントロピー合金の特徴と、TNTZ 合金における構成元素の組み合わせを比較すると、Ti, Nb, Ta, Zr は 4 族もしくは 5 族に所属する元素であることから、いずれの合金も周期表にて同様の属からなる元素の組み合わせで構成されているという共通項が見出せる。したがって、Ti, Nb, Ta, Zr の 4 元素からなる等原子組成比 TiNbTaZr 合金 (重量比では

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Be	Tiを含むハイエントロピー合金に多く用いられる元素										B	C
Mg	↓										Al	Si
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb
x ≥ 100, 主要元素												
10 ≤ x < 100, 主要元素ではないが、利用される元素												
1 ≤ x < 10, マイナーではあるが、利用したと報告がある元素												

図2 これまでに開発されてきたハイエントロピー合金に用いられる構成元素の頻度  $x$  に注目した周期表。408 合金における統計的解析結果<sup>6)</sup>。

表2 4元系 Ti-Nb-Ta-Zr 合金および5元系等原子組成比 TiNbTaZr-X 合金における固溶体形成予測パラメーター

(a) 4元系 Ti-Nb-Ta-Zr 合金

	$\Delta S_{mix}$	$\Delta H_{mix}$	$\delta$	$\Omega$	VEC
TNTZ (Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr)	0.81 R	1.4	2.3	10.3	4.25
Equiatomic TiNbTaZr	1.42 R	2.5	5.3	11.6	4.50

(b) 5元系 TiNbTaZr-X 合金<sup>20)</sup>

	$\Delta S_{mix}$	$\Delta H_{mix}$	$\delta$	$\Omega$	VEC
TiNbTaZrV	1.61 R	0.3	6.7	10.1	4.60
TiNbTaZrCr	1.61 R	- 3.7	8.2	8.9	4.80
TiNbTaZrMo	1.61 R	- 1.8	5.9	19.7	4.80
TiNbTaZrW	1.61 R	- 3.2	5.8	11.5	4.80
TiNbTaZrFe	1.61 R	- 10.1	8.4	3.2	5.20

Ti<sub>11.6</sub>Nb<sub>22.5</sub>Ta<sub>43.8</sub>Zr<sub>22.1</sub> (重量%) 合金, 原子組成比では Ti<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub> (原子%) 合金) は, 固溶体を形成することが期待される。表2に, 4元系 Ti-Nb-Ta-Zr 合金 (a) および5元系等原子組成比 TiNbTaZr-X 合金 (b) の, 固溶体形成予測パラメーターおよび VEC 値を示す<sup>20)</sup>。表2 (a) に示すように, TNTZ 合金は, Ti を主要構成元素とする組成であるため  $\Delta S_{mix}$  は, 0.81R と低く, LEA に分類される合金である。TNTZ 合金の固溶体形成傾向をみると,  $\delta$  値は 2.3,  $\Omega$  値は 10.3 と, 固溶体形成の目安である  $\delta \leq 6.6$  と  $\Omega \geq 1.1$  を満足しており, 強い固溶体形成傾向をもつ合金であると予測される。結晶構造については, VEC 値が Bcc 相形成を示唆する  $VEC \leq 6.87$  を満足している。すなわち, TNTZ 合金<sup>17, 18)</sup> は, パラメーター法による固溶体形成・固溶体構造予測では Bcc 固溶体単相が得られると期待され, これは実験結果と合金予測が一致することを示している。等原子組成比 TiNbTaZr 合金に注目すると, この合金の  $\delta$  値および  $\Omega$  値は, それぞれ 5.3, 10.3 であり, これはこの合金が強い固溶体形成傾向を示すことを示唆している。加えて, VEC 値は 4.5 と低い値であり, これはこの合金の強い Bcc 相形成傾向を示している。実際に, 等原子組成比 TiNbTaZr 合金では, Bcc 固溶体が見いだされた<sup>20)</sup>。

以上の合金設計・合金予測をもとに, 生体毒性が低いと考えられる4元系等原子組成比 TiNbTaZr 合金<sup>20)</sup> を含む5元系等原子組成比 TiNbTaZr-X 生体用ハイエントロピー合金の開発を行った。表2 (b) は, X 元素として, 常温において単一元素からなる固相が Bcc 構造を示す X = V, Cr, Mo, W, Fe とした場合の, パラメーター法に基づく合金設計・合金予測結果を示す<sup>20)</sup>。なお, X = Fe は4~6族元素ではないが, 図2に示すように, ハイエントロピー合金の主要元素の一つであるため, Fe を含む合金の計算も行った。X = Cr, Fe では,  $\delta$  値が8を越える値であり, 固溶体の形成が困難であることが予測された。一方, X = V, Mo, W は,  $\delta$  値および  $\Omega$  値より, 固溶体の形成が予測された。X = V, Mo, W のうち, 生体毒性の観点から, Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金 (ISO 5832-14)<sup>21)</sup> 合金などの生体用合金の構成元素として用いられて

いる Mo 元素を選択し、等原子組成比 TiNbTaZrMo 合金（重量比では  $Ti_{9.4}Nb_{18.3}Ta_{35.6}Zr_{17.9}Mo_{18.9}$ （重量%）合金、原子組成比では  $Ti_{20}Nb_{20}Ta_{20}Zr_{20}Mo_{20}$ （原子%）合金）の開発を行った<sup>20)</sup>。なお、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金の合金設計開発、合金作製法の詳細については、文献 20 に詳細が記載されているので参照されたい。

### 3 生体用ハイエントロピー合金の特徴

図 3 に、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金鑄造材および 1,000℃、1 週間熱処理材の構成相と材料組織の解析結果を示す<sup>20)</sup>。XRD（図 3a）において、鑄造材および熱処理材のいずれも、●で示す Bcc 相（主相）と○で示す Bcc 相（マイナー相）として指数付けが可能であった。Bcc 固溶体以外の金属間化合物などに対応する回折ピークの存在は認められなかった。図 3b1, 3b2 に、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金鑄造材および熱処理材のマイクロ組織（SEM-BSE）像を示す。鑄造材（図 3b1）では白いコントラストを示す等軸デンドライト組織の発達が認められる。黒いコントラストを示すデンドライト樹間において、共晶組織の発達は確認されない。熱処理材（図 3b2）では、白いコントラストを示すデンドライトの粗大化が観察され、同時に、黒いコントラストを示すデンドライト樹間相の割合の減少が見られる。EPMA-WDS 分析の結果、鑄造材および熱処理材のいずれにおいても、デンドライト相には Ta, Mo, Nb が濃化し、一方、デンドライト樹間には Ti と Zr が濃化した相であることが明らかになっている<sup>20, 22)</sup>。Vegard 則<sup>23)</sup>に基づく格子定数との比較と組織観察の結果から、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金の Bcc 主相は、Ta, Mo, Nb が濃化したデンドライト相、Bcc マイナー

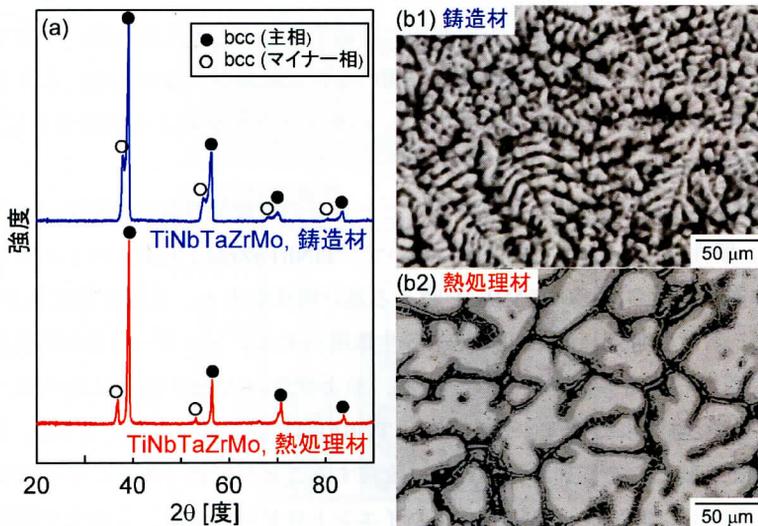
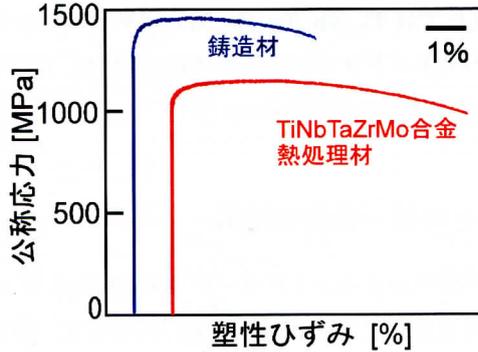


図 3 TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金の構成相と材料組織

(a) XRD パターン, (b1) 鑄造材の SEM 組織写真, (b2) 熱処理材の SEM 組織写真<sup>20, 22)</sup>

(a) ハイエントロピー合金の圧縮変形



(b) 各種合金の0.2%耐力

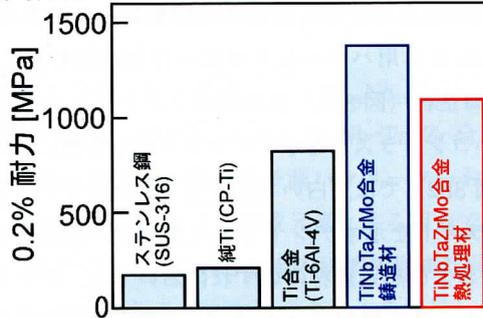


図4 TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金の機械的性質

- (a) TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金の圧縮変形における交渉応力-塑性ひずみ曲線
- (b) 各種合金の0.2%耐力 (ステンレス鋼, 純Ti, Ti合金の値は, 文献 24 より引用した<sup>20)</sup>)

相は Ti と Zr が濃化したデンドライト樹間相に対応するものと考えられた。一方で、マイクロ組織写真において、介在物や固溶体以外の析出相の存在は確認されなかった。こうした結果は、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金は、パラメーター法による合金予測に従って、Bcc 構造を持つ固溶体を形成することを示している。

図4に、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金の機械的性質の特徴を示す<sup>20)</sup>。圧縮における公称応力-塑性ひずみ線図 (図4a) において、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金は、熱処理の有無によらず 1,000 MPa を超える高い降伏応力と、良好な加工性を示す。図4b に示すように、新たに開発した TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金の降伏応力は、生体用合金として用いられるステンレス鋼, 純Ti, および Ti-6Al-4V 合金に比べて、はるかに高い。铸造材と熱処理材のいずれも、その強度は Ti-6Al-4V 合金よりも高くさらに、熱処理によって強度の低下を抑制したまま加工性を大きく改善することが可能であることも重要な特徴である。こうした結果は、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金が、これまで開発されてきた生体用合金に比べ極めて高強度であり、かつ優れた加工性を併せ持つこれまでにない材料であることを示している。

図5に、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金における細胞による生体適合性の評価結果を示す<sup>20)</sup>。生体適合性は、骨芽細胞を用いた24時間の細胞播種実験における細胞接着数と細

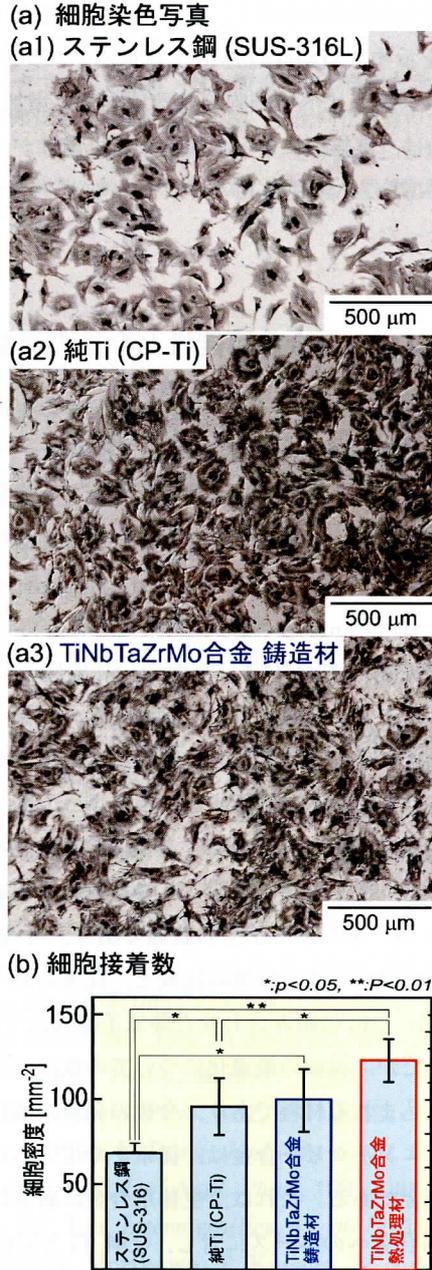


図5 TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金の生体適合性の評価  
 (a) 骨芽細胞染色写真, (a1) ステンレス鋼 (SUS-316L) (a2) 純Ti (CP-Ti)  
 (a3) TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金 (b) 骨芽細胞接着性<sup>20)</sup>

胞形態により評価した。図 5a に示す細胞染色写真において、TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金の鑄造材 (図 5a3) では、ステンレス鋼 (図 5a1) に比べ細胞接着数が多く、純 Ti (図 5a2) と同様であることが認められる。TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金に接着した細胞の形状に注目すると、豊富な細胞突起を有し、広く伸展している様子がわかる。図 5b に、細胞接着数の統計的解析結果を示す。TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金は、鑄造材と熱処理材のいずれも、ステンレス鋼と比べて細胞接着数は有意に増加し、純 Ti に匹敵する値であることがわかる。細胞接着数は、熱処理によって増加する可能性があることも理解される。以上の結果より、今回開発の TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金は、純 Ti と同等の生体適合性を持つことが明らかとなった。

#### 4 生体用ハイエントロピー合金の可能性と今後の展開

TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金は、純 Ti と同等の生体適合性を保ちつつ、機械的性質は Ti-6Al-4V に比べ圧倒的に優れ、かつ良好な加工性を示す<sup>20)</sup>。その優れた細胞適合性と機械的性質は、鑄造状態でも得られるため、精密鑄造や三次元金属積層造形法によるニアネットシェイプ加工への応用が可能である。ハイエントロピー合金が高強度、高延性である理由は未だ完全には解明されていないが、定性的には Severe lattice distortion 効果による格子ひずみによって極めて高強度であり、High entropy 効果により固溶体得られるため基本的に脆性的ではない合金であるという特徴を持っており<sup>4, 5)</sup>、高強度・高延性を同時に実現できる極めて高いポテンシャルを秘めた材料と言える。金属材料は、凝固条件の制御、加工、および加工熱処理による組織制御や組織微細化などによりその特性を飛躍的に高めることが可能であり、加えて、結晶材料が本質的に有する異方性を積極的に制御することによっても、さらなる特性改善が可能である。従来合金とは異なる合金設計概念、手法により新たに開発された TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金においても、従来合金に適用されてきた組織制御の手法はある程度まで適用可能であるものと考えられるが、未だ手つかずの状態であり、今後の課題といえる。Ti 合金とハイエントロピー合金における構成元素の特徴の比較と、従来合金の材料設計とは全く異なる手法に基づき、Ti, Nb, Ta, Zr, Mo の組み合わせた等原子組成比 TiNbTaZrMo 生体用ハイエントロピー合金の開発に成功したが、組成の最適化についての検討は現時点で進行中である。すなわち、さらなる特性改善が見込まれる材料であり、今後の発展が期待される。

新たに開発した生体用ハイエントロピー合金は、従来まで用いられて来た生体用合金とは全く異なるグループに属する新合金である。これは、生体用合金に新分類材料が加わったことを意味している。多様化する生体用合金へのニーズに対し、①純 Ti と同程度の生体適合性を示す、②高強度、③高い加工性を示し基本的に脆性的に振る舞わない、④鑄造状態でも優れた特性が得られるため精密鑄造や三次元金属積層造形への適用が可能である、という 4 つの大きな特徴を持つ新たな生体用合金としての応用・臨床が期待される。最後に、生体用ハイエントロピー合金

は、世界に先駆けて我が国で開発された新たな種類の生体用合金であり、今後の発展を期待したい。

## 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、内閣府主導する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」（管理法人：NEDO）ならびに、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究（S）「骨配向化誘導のためのマテリアルポーンバイオロジー（研究代表者：中野貴由）」（平成25年度-29年度）の支援によって実施された。新生体用合金の開発にあたり、大阪大学大学院工学研究科の松垣あいら助教、関田愛子特任助教、堀敬雄氏に多大なるご協力をいただいた。ここに感謝の意を表す。

## 文 献

- 1) B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng., A* **375**, 213 (2004)
- 2) J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 299 (2004)
- 3) S. Ranganathan, *Curr. Sci.*, **85**, 1404 (2003)
- 4) B.S. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan, "High-Entropy Alloys", 1st Edition, Elsevier, (2014)
- 5) M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw and Y. Zhang, "High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications", 1st Edition, Springer (2016)
- 6) D.B. Miracle, O.N. Senkov, *Acta Mater.*, **122**, 448 (2017)
- 7) 永瀬丈嗣, 武村守, 松室光昭, 丸山徹, 鑄造工学, **89**, 119 (2017)
- 8) W. Hume-Rothery, R.E. Smallman, C.W. Haworth., The structure of metals and alloys. The Institute of Metals, London, UK, (1988)
- 9) Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liew, *Adv. Eng. Mater.*, **10**, 534 (2008)
- 10) A. Takeuchi, A. Inoue, *Mater. Trans., JIM*, **41**, 1372 (2000)
- 11) A. Takeuchi, A. Inoue, *Mater. Sci. Eng., A* **304-306**, 446 (2001)
- 12) A. Takeuchi, A. Inoue, *Mater. Trans.*, **46**, 2817 (2005)
- 13) X. Yang, Y. Zhang, *Mater. Chem. Phys.*, **132**, 233 (2012)
- 14) S. Fang, X. Xiao, L. Xia, W. Li, Y. Dong, *J. of Non-Cryst. Solids*, **321**, 120 (2003)
- 15) S. Guo, C. Ng, J. Lu, C. T. Liu, *J. of Appl. Phys.*, **109**, 103505 (2011)
- 16) S. Guo, Q. Hu, C. Ng, C.T. Liu, *Intermetallics*, **41**, 96 (2013)
- 17) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa, *Mater. Trans.*, **43**, 2970 (2002)
- 18) T. Akahori, M. Niinomi, Y. Koyanaga, T. Kasuga, H. Toda, H. Fukui, M. Ogawa, *Mater.*

*Trans.*, **46**, 1564 (2005)

- 19) O.N. Senkov, D. B. Miracle *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **47**, 4062 (2012)
- 20) M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita, T. Nakano, *Scripta Materialia*, **129**, 65 (2017)
- 21) P.R. Boyer, G.Welsh, E.W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, (1994)
- 22) T. Nagase, M. Todai, T. Hori, T. Nakano, in preparation.
- 23) L. Vegard, *Zeitschrift fur Physik*, **5**, 17 (1921)
- 24) 日本金属学会編, 改訂4版 金属データブック, 丸善, (2004)