軽金属 第70卷 第1号 (2020), 14-23

軽金属元素を含むハイエントロピー合金と
 BCC型生体用ハイエントロピー合金の開発と展望
 常代 光陽^{1*}・永瀬 丈嗣^{2,3}・中野 貴由²

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 70, No. 1 (2020), 14–23 © 2020 The Japan Institute of Light Metals

Development and Perspectives of High Entropy alloys composed by light metal elements and that for metallic biomaterials with BCC

Mitsuharu TODAI^{1*}, Takeshi NAGASE^{2,3} and Takayoshi NAKANO²

Keywords: high entropy alloys; metallic biomaterials; alloy design

1. はじめに

近年ハイエントロピー合金 (High Entropy alloys; HEAs) あるいは高エントロピー合金と呼ばれる新しい合金概念が提 唱され大きな注目を集めている。このことはハイエントロ ピー合金に関する報告が材料学分野の学術誌に占める割合が 著しく増加していることや引用ランキング上位に位置してい ることからも見て取れる。とりわけ最近5年間はこの増加傾 向に拍車がかかっている。また、今後の新規耐熱材料をはじ めとした構造材料に関する知的財産戦略の観点からアジア圏 の研究者も勢力的に研究および開発に携わっている。図1は 2018年12月に韓国で開催されたハイエントロピーマテリア ルに関する第2回国際会議(The 2nd International Conference on High-Entropy Materials, ICHEM2018) 参加者をまとめたも のである。アメリカからの参加者は, MRS 2018 Fall meeting とTMS 2019 Annual Meetingの日程の関係で少ないこと, 開 催国である韓国からの出席者が多いことは考慮する必要があ るが、我が国からの参加者は、韓国・中国・台湾をはじめと するアジア圏の研究者と比べると極めて少ないことがわか る。

ハイエントロピー合金全体に関する解説記事や教科書としては、文献1~14があげられるが、本解説論文では、まずハ イエントロピー合金の一般的な概念とその特徴について述べ る。その次に、軽金属元素(アルミニウム・Al、マグネシウ ム・Mg、チタン・Ti)が重要な役割を果たす合金系に注目 して、その研究の現状について解説する。最後に、軽金属元 素が関連するハイエントロピー合金のうち、筆者らが近年研 究している、TiおよびTi族元素が重要な役割を果たす BCC 型生体用ハイエントロピー合金(Bio High Entropy Alloys)の 開発に関して重点的に解説する。

2. ハイエントロピー合金

一般的に、ハイエントロピー合金は5成分以上の多成分元 素からなり、かつその組成が等原子組成であり、固溶体が形 成される合金とされる。単に多成分合金というだけではな く、特異な物性、とりわけ著しく高い力学特性を示す合金と 認識されていることが多い。図2にハイエントロピー合金の



図1 ハイエントロピーマテリアルに関する第2回国 際会議(The 2nd International Conference on High-Entropy Materials, ICHEM2018)の参加者。アメリ カからの参加者は, MRS 2018 Fall meetingとTMS 2019 Annual Meetingの日程の関係で少ない。韓国 は開催国のため参加者が多い

受付日:2019年9月17日 受理日:2019年11月13日

¹新居浜工業高等専門学校環境材料工学科(〒792-8580 愛媛県新居浜市八雲町7-1) Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College (7-1 Yagumo-cho Niihama, Ehime 792-8580)

²大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻(吹田市) Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (Suita, Osaka)

³大阪大学超高圧電子顕微鏡センター(茨木市) Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University (Ibaraki, Osaka) * 責任著者 E-mail: todai@mat.niihama-nct.ac.jp



図2 ハイエントロピー合金の模式図

模式図を示す。従来の合金は特定の元素を溶媒,あるいは主 要構成元素とし,ここに他の元素を溶質あるいは添加元素と して少量添加することで形成させる。一方でハイエントロ ピー合金は複数の成分元素を等原子組成に近い濃度でかつ固 溶体を形成させた合金である。このような合金は従来の合金 とは異なった物性および力学特性を示すことが注目を集める 主要因である。

ハイエントロピー合金の定義は様々提案されているが,多 く用いられる定義として,

(A) 構成元素の数と組成に基づく定義

(B) 混合のエントロピーに基づく定義

の2つに集約される。詳細な説明は、文献9に記載されている。前者(A)構成元素の数と組成に基づく定義は、下記に示す(1)式によって定義される。

$$n_{\text{major}} \ge 5, 5\% \le x_i \le 35\%, n_{\text{minor}} \ge 0, x_i \le 5\%$$
 (1)

ここで、nは成分数、x_iは主要構成元素iのモル分率、x_jはマ イナー構成元素jのモル分率である。主要構成元素の数が5 以上で、主要構成元素のモル分率x_iが5%以上かつ35%以下、 マイナー元素のモル分率x_jが0%以上かつ5%以下とされて いる。

(B) の混合のエントロピーを考える定義は下記の (2)式 および (3)式によって記述できる。

$$\Delta S_{\min} = -R \sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i$$
(2)

$$1.5R \leq \Delta S_{\rm mix} \tag{3}$$

ここで、 ΔS_{mix} は理想溶体および正則溶体の混合のエントロ ピー、Rはガス定数 (8.314J/K mol)、 x_i は成分iのモル分率、 nは構成元素の数である。さらに、 ΔS_{mix} を用いることで、 Medium Entropy Alloy (MEA) やLow Entropy Alloy (LEA) の 概念も提唱され、混合エントロピーに基づく合金の分類がな されている。MEAとLEAは以下(4)式および(5)式で定義 される。

 $1.0R \le \Delta S_{\min} \le 1.5R \text{ (MEA)} \tag{4}$

$$\Delta S_{\rm mix} \le 1.0R \ (\rm LEA) \tag{5}$$

n個の構成元素からなるn元系合金において、*ΔS*mixの最大値 は等原子組成となる。表1に,n元系合金の*ΔS*mixの最大値を 示す。混合のエントロピーに基づく定義である(2)式およ び(3)式を考えた場合,ハイエントロピー合金と分類される のは少なくとも5成分系以上の多成分系であり,かつ等原子

表1 n元系合金におけるASmixの最大値

п	1	2	3	4	5
$\Delta S_{\rm mix}/R$	0	0.69	1.10	1.39	1.61

組成付近の組成となる。

ハイエントロピー合金における「5」という数値につい て、特に物理的意味があるわけではない。これまで研究され てきた合金を (2)式に示す混合のエントロピーで整理した 結果^{5),9),15),16)},既存の合金で、(3)式を満足する高い*ΔS*mix を示す合金が皆無であることが指摘されている。例えば, Al合金であるA7075では0.43R, Mg合金であるAZ91Dでは 0.38R, チタン合金であるTi-6Al-4V合金は0.48R, でありい ずれもLEAに分類される。インコネル(Inconel 718)では 1.31R, ハステロイ (Hastelloy X) では1.37Rであり, これら はMEAに分類される。(2)式に基づく定義を考えた場合、(3) 式を満足する高いエントロピーを持つ合金は、従来開発され てきた合金では到達しえない高いエントロピーを持つ合金と して解釈でき、(3)式を満足する高いエントロピー状態とな るためには「5」成分系以上の多成分系である必要があると いう意味で、「5」という数字の意味が解釈できる。なお、最 近の傾向としては、必ずしも単相固溶体となる合金だけでは なく,多相固溶体合金となるもの,金属間化合物が含まれる ものなども含めて、極めて広い範囲の合金でハイエントロ ピー合金という名前が用いられている。

ハイエントロピー合金特有の性質としては、4つのコア効 果、すなわち、① High entropy 効果、② Severe lattice distortion 効果、③ Sluggish diffusion 効果、④ Cocktail 効果、が存在 すると提唱されている^{8),9)}。概略を記述すると、下記のよう にまとめられる。

① High entropy 効果については、合金の相安定性に及ぼす エントロピー項の効果が増大し、固溶体が安定化すると考え られている。② Severe lattice distortion 効果については、図2 に強調して示すように、原子半径が異なるさまざまな成分元 素で単純な結晶構造を組ませるため、従来合金と比較した場 合、格子中に潜在的なひずみが生じ、このことにより降伏応 力が著しく増加すると考えられている。③ Sluggish diffusion 効果については、格子中の多様な原子間結合や格子ひずみ等 に起因して拡散係数が小さくなり、固溶体が安定に存在でき るとともに耐クリープ特性についても期待できる、とされて いる。この Sluggish diffusion 効果については、近年の研究で は、すべての合金において発現するわけではないことが指摘 されている¹⁷⁷。④ Cocktail 効果は、構成元素となる金属元素 の物性の単純な足し合わせ(加算則)では説明できない、非 線形的な効果を総称したものである。

3. 軽金属元素(Al·Mg·Ti)が重要な役割を果たす ハイエントロピー合金

ハイエントロピー合金としてさまざまな合金系が提唱されているが、軽金属元素(Al·Mg·Ti)が重要な役割を果たし、 かつ将来的に構造・機能材料としての発展が期待される合金 系として、主に下記に示す3つの合金系があげられる;(1) 耐熱ハイエントロピー合金(Refractory HEA)¹⁸⁾⁻²²⁾および生 体用ハイエントロピー合金(Bio-HEAs)²³⁾⁻³²⁾,(2)軽量ハイ



図3 軽金属鋳造の技術を利用して「雰囲気中るつぼ溶解-大気中金型鋳造」により作成されたAl-Mg-Li-Caミディアムエントロピー合金のインゴット(a)(b)と急速凝固メルトスパンリボン(c)。(a1)上部外観図,(b)断面図,(c)外観図。文献12,39より引用改変

エントロピー合金³³⁾⁻⁴⁵⁾, (3) Alを含む3d遷移金属ハイエン トロピー合金 (3d-HEA)^{2),8),9)}。

(1) 耐熱ハイエントロピー合金 (Refractory HEA)¹⁸⁾⁻²²⁾ および生体用ハイエントロピー合金 (Bio-HEAs)²³⁾⁻³²⁾は, TiおよびTi族元素が重要な役割を果たす合金系である。 RHEAの代表的な合金系としてはHfNbTaTiZr合金(Senkov alloy)¹⁹⁾⁻²⁰⁾があげられ、文献22にRHEAの合金系と構成相 がまとめられている。生体用ハイエントロピー合金の代表的 な合金としては、TiNbTaZrMo²²⁾⁻²⁷⁾があげられる。RHEAと 生体用ハイエントロピー合金は、構成元素が4族元素(チタ ン族, Ti, ジルコニウム・Zr, ハフニウム・Hf), 5族元素 (バ ナジウム・V. ニオブ・Nb, タンタル・Ta), 6族元素 (ク ロム・Cr, モリブデン・Mo, タングステン・W) などを構 成元素とするという共通の特徴があるが、その合金設計指針 と求められる特性は大きく異なる。前者のRHEA は高温での 耐熱材料として期待され、主に高温強度や耐クリープ特性が 求められる。一方、後者の生体用ハイエントロピー合金は生 体内での使用が期待され、高い力学的信頼性と生体適合性が 求められる。

(2) 軽量ハイエントロピー合金³³⁾⁻⁴⁵⁾は, 軽金属元素 を主要構成元素とするハイエントロピー合金である。「軽 量ハイエントロピー合金」は、一般にアルミニウム、マグ ネシウム、チタンなどの軽金属元素を主要な構成元素と するハイエントロピー合金であるとされているが、軽量ハ イエントロピー合金についての定義については研究者間で 統一された見解は現状ではない。代表的な合金としては, $Al_{20}Li_{20}Mg_{10}Sc_{20}Ti_{30}{}^{33)},\ AlTiVCr^{36)},\ Al_{1.5}CrFeMnTi^{37)},\ AlMgLiCa$ およびAl₂MgLiCa^{38), 39)} などがあげられ, 文献40には軽量ハ イエントロピー合金の合金系と構成相がまとめられている。 軽元素からなる軽量ハイエントロピーは、構成元素の組み 合わせが難しく,かつ液体状態で活性となる TiやMgを含む という特徴から試料作製が極めて困難とされている。3d 遷 移金属元素のみからなる3d-HEAやRHEAに比べると、実際 に試料作製が可能なグループが限られており、その研究例は 少ないが、アルミニウム合金鋳造の技術を応用することに よって,特殊装置を用いない汎用鋳造法(雰囲気中るつぼ溶 解-大気中金型鋳造)でも、図3に示すようなバルク材の作 製が可能であることが実証されており^{12),39)}, 試料作製法の ブレークスルーに伴って今後大きく研究が進展する可能性 がある。最近の傾向を見ると,(i)金属間化合物が形成の抑 制は難しいが, CALculation of PHAse Diagrams (CALPHAD) による状態図予測を組み合わせ高温熱処理で固溶体化を狙 う³⁷⁾.(ii) 混合のエントロピーのばらつきなどを考慮して 合金設計を行う³⁹⁾,(iii)Alを主要構成元素とし,多くの添 加元素を加えることで高エントロピー化を狙う⁴³⁾, (iv) Mg を主要構成元素とし、多くの添加元素を加えることで高エン トロピー化を狙う^{44),45)}など、他のハイエントロピー合金と は大きく異なる合金設計指針のもとに研究開発が進められて いる特徴がある。さらに、液体状態で活性となるTiやMg, さらにLiなどを多量に含む合金をどのようにして作製する のかといったプロセシングに関する研究^{39),42)}が多いことも, 大きな特徴である。金属間化合物が形成されやすく塑性加工 が困難であるという特徴から、メカニカルアロイングを適用 する粉末冶金合金. あるいは鋳造合金としての開発という傾 向が強い合金系である。

(3) Alを含む 3d-HEA^{2),8),9)}は、3d-HEA における BCC 安 定化元素としてのAIを加えた合金である。代表的な合金と しては、BCC単相となるAlo3CoCrFeNiがあげられ、この合 金は単結晶の作製が可能であり⁴⁶⁾,これを用いて力学特性 の特徴が明らかとされている⁴⁷⁾。3d 遷移金属元素のみから なる3d-HEAs (例えばCoCrFeMnNi^{1),48)}, この合金は鋳造ま までFCC単相合金でありCantor alloyと呼ばれている)は、 Alを含まない合金系ではFCC相が形成されるが、Alを添加 することで高強度 BCC 相が形成し、強度と延性バランスを 改善できることが知られている。AI添加による BCC 相安定 化は、3d-HEAsにおける主要な合金設計指針であり、その詳 細についてはハイエントロピー合金に関する教科書^{8),9)} に 詳細がまとめられている。図4に文献2にて報告された3d-HEAsにおける BCC 安定化元素としての AIの役割をまとめ た典型例を示す。Al濃度の増加に伴い、構成相は、FCC単 相から、FCC+BCCの二相、そしてBCC単相へと変化する。 BCC相の形成に伴い、材料の硬度は著しく増加する。

3d-HEAにおけるAI添加とBCC相の安定化は,一 原子あたりの価電子濃度(*e*/*a*)よりもValence Electron



図4 AlxCoCrCuFeNiハイエントロピー合金インゴット における硬さ(A), FCC相の格子定数(B), BCC 相の格子定数(C)のAl濃度依存性。文献2より 引用改変

Concentration (VEC)を用いて説明可能であるとされている。 elaはチタン合金の設計においてもよく使用される指標であ るため、本誌の読者には身近であるかもしれない。elaと VECの違いについては、水谷の解説論文⁴⁹⁾およびMassalski の解説論文⁵⁰⁾に詳細が記載されている。簡潔にまとめると、 elaは、ヒューム・ロザリー則(電子濃度則,ブリルアンゾー ンのフェルミ面の干渉効果による安定化機構)に関連した パラメータである。VEC値は、d電子も含めた価電子帯に含 まれる1原子あたりの全電子数である。HEAにおけるelaと VECの適用については、文献9に詳細が説明されているの で、参照されたい。ハイエントロピー合金においてelaを用 いた検討が極めて少なく、VECが多用される理由の一つとし て、3d-HEAにおける合金電子論の観点からも、AIは注目 されている元素である。

4. 生体用ハイエントロピー合金

上述のように、ハイエントロピー合金は既存合金とは異な る物性を示し、革新的な構造・機能材料として今後の発展が 期待される合金である。軽金属元素(Al·Mg·Ti)は、ハイ エントロピー合金において極めて重要な元素である。代表的 な例としては、上述の、(1) TiはRHEAおよび生体ハイエン トロピー合金の主要構成元素であること、(2) Al·Mg·Tiは、 軽量ハイエントロピー合金の主要構成元素であること、(3) Alは3d-HEAにおけるBCC安定化元素であり強度・延性バ ランスを制御するための重要元素であること、があげられ る。以後、軽金属元素が関連するハイエントロピー合金のう ち、(1) に対応する筆者らが近年研究しているTiおよびTi族 元素が重要な役割を果たすBCC型Ti-Nb-Ta-Zr-Mo生体用ハ イエントロピー合金²³⁾⁻²⁶⁾を取り上げ、合金設計の基本概念、 組織と構成相、力学特性、生体特性について詳細に解説する。

ハイエントロピー合金において,固溶体が安定に存在する 組成域を見出すことが非常に重要であるが,的確かつ高精度 にその組成域を予測する手法は残念ながら提唱には至ってお らず、現状では手探り状態である。これはハイエントロピー 合金のような多成分系合金に関する研究の歴史が浅く、基本 となるデータがまだ少ないことや、金属材料学として超多成 分合金の取り扱いといった概念がこれまでなかったために, その理論体系の確立がなされていなかったことに起因する。 本稿では、BCC型Ti-Nb-Ta-Zr-Mo生体用ハイエントロピー 合金の設計開発手法として. 現時点で有効とされているパラ メータ法について紹介する。これは、ハイエントロピー合金 についてすでに得られている実験結果を種々のパラメータに よって統計的にデータベース化し、このことからハイエント ロピー合金(多成分系における固溶体)が形成される傾向が 高い合金系と組成を予測するものである。ハイエントロピー 合金における固溶体形成傾向を議論するのに有用とされるパ ラメータは数多く提唱されており、その詳細については教科 書^{8),9)}が参考になるが,BCC型Ti-Nb-Ta-Zr-Mo生体用ハイ エントロピー合金の設計においては、以下(3-1)~(3-4)に 示す4パラメータが有用なパラメータであると考えられた。 なお、生体用ハイエントロピー合金におけるパラメータ法を 用いた合金設計に関する詳細は、文献22を参照されたい。 (3-1) 混合のエンタルピー, *△S*mix

式(2) および(3)で与えられる。

(3-2) 混合のエンタルピー, *ΔH*mix

△*H*_{mix}は固溶体形成のみならず,アモルファス相の形成予 測にもしばしば用いられる指標であり,(6)式で与えられる。

$$\Delta H_{\text{mix}} = 4 \sum_{i=1}^{n} \sum_{i=1}^{n} x_i x_i \Delta H_{ij}$$
(6)

ここで、 ΔH_{ij} はA-B2元系合金における等原子組成比A₅₀B₅₀ 合金の液相における混合のエンタルピーであり、文献48中 に一覧が掲載されている。

(3-3) デルタパラメータ,δ

*δ*パラメータは合金を構成している成分元素の原子半径比 を表す指標であり, (7)式で与えられる。

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} x_i \left(1 - \frac{r}{r_{\text{ave}}} \right)} \times 100 \tag{7}$$

$$r_{\text{ave}} = \sum_{i=1}^{n} x_i r_i \tag{8}$$

ここで、 r_i はi番目原子の原子半径比であり、(8)式で示される r_{ave} は平均原子半径である。 r_i の一覧も文献51に掲載されている。 δ パラメータが増大すれば構成原子間の原子半径比が大きくなり、原子半径比化合物でもあるLaves相などの金属間化合物が形成されやすくなる。

(3-4) オメガパラメータ, Ω

 Ω パラメータは、 $\Delta S_{mix} \ge \Delta H_{mix} \ge \delta$ もに含む無次元数指標 であり、(9)式で与えられる。

$$\Omega = \frac{T_{\rm m} \cdot \varDelta S_{\rm mix}}{|\varDelta H_{\rm mix}|} \tag{9}$$

$$T_{\rm m} = \sum_{i=1}^{n} x_i \cdot (T_{\rm m})_i \tag{10}$$

$$\Delta G_{\rm mix} = \Delta H_{\rm mix} - T \Delta S_{\rm mix} \tag{11}$$

これは上述の式(11) で示した混合の自由エネルギームGmix中

における第1項と第2項の比を示す指標であり、 Ω パラメー タの増大は混合のエントロピー項の影響の増大を意味し、 Ω ≥ 1.0 では式(11)中の第2項の影響力が混合のエンタルピー を上回ることを意味する。ここで、 $(T_m)_i$ は*i*番目の原子の 融点、(10)式で表される T_m は成分各元素の融点の組成比に よって算出される平均融点である。

以上に加えて、多成分系合金において形成された固溶体の 結晶構造を予測する指標として、VEC値が有用であると考 えられている。生体用ハイエントロピー合金だけではなく、 RHEAや3d-HEAを含む合金系において、(12)式で示される VECが、FCC構造とBCC構造の安定性を測る指標として有 用であると考えられている。

$$VEC = \sum_{i=1}^{n} c_i \cdot VEC_i \tag{12}$$

ここで、*VEC*_iは各成分元素における*VEC*値であり、おおよ そ*VEC* \leq 6.87 で BCC 単相、6.87 <*VEC* \leq 8.0 で BCC と FCC の 二相、8.0 <*VEC* ではFCC 単相となることが経験的に示されて いる。それぞれのパラメータに対する適正値としては様々な 値が提唱されているが、現時点において、生体用ハイエン トロピー合金としては、 $-20 \leq \Delta H_{mix} \leq 5$ [kJ/mol]、 $\delta \leq 6.6$ 、 1.1 $\leq \Omega$ といった値が参考値と考えられている²³⁾。これらの 条件を満足する合金は、構成元素間の原子半径の差が小さ く、構成元素の相互作用を表す ΔH_{i-j} がゼロに近い元素の組 み合わせとなる特徴を持つ。

TiおよびTi合金はステンレス鋼やコバルト-クロム合金と

ともに主要な金属系生体材料であり,軽量,非磁性,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 ントなど医用分野への応用が拡大している。Ti合金のなかで も、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(TNTZ 合金, 原子組成比では Ti_{71.97}Nb_{20.14}Ta_{4.64}Zr_{3.25} (at%) 合金)^{52),53)} は,加工熱処理の最 適化により、既存の生体用Ti合金であるTi-6Al-4VELI(合 金原子組成比ではTi_{86.2}Al_{10.2}V_{3.6}(at%)合金)合金よりも生 体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 のレベルにまですることができると報告されており、多く の研究がなされている合金である。Tiを含む RHEA の構成元 素の特徴と、TNTZ 合金における Ti, Nb, Ta および Zr の組み 合わせを比較すると、これらは4族・5族に所属する元素で あり、いずれの合金も周期表にて同様の属からなる元素の組 み合わせであるという共通点が見出せる。したがって、これ ら4元素からなる等原子組成比TiNbTaZr合金は、固溶体相 を形成される可能性が予想された。この4元系等原子組成比 TiNbTaZr 合金に、生体適合性の観点からMoを加えた5元系 等原子組成比TiNbTaZrMo合金の固溶体形成能と予想される 結晶構造を、上述のパラメータにより検討した結果を図5に 示す(●で計算結果を示している)。図5a-cに示すように, 固溶体形成傾向を検討するのに必要な ΔS_{mix} , ΔH_{mix} , δ , Ω パ ラメータは、いずれも等原子組成比 TiNbTaZrMo 合金の高い 固溶体形成傾向を示していた。図5dに示す VEC 値は、等原 子組成比TiNbTaZrMo合金ではBCC相が形成される傾向が高 いことを示していた。



図5 パラメータ法により検討した等原子組成比TiNbTaZrMo合金の固溶体形成傾向と予想された結晶構造

等原子組成比4元系 TiNbTaZr 合金および等原子組成比5元

J. JILM 70 (2020. 1)

系 TiNbTaZrMo 合金バルク材は,原料となる純金属を秤量 し、真空アーク溶解法で溶解して作製した。等原子組成比 TiNbTaZr 合金は,比較材として作製した。マクロな偏析を 防ぐため,溶解,冷却,試料反転を12サイクル以上繰り返 した。As-cast状態の試料をSEMにて観察したところ,図6 に示すようにいずれの合金でも等軸デンドライド組織が観察



図6 等原子組成比 TiNbTaZr 合金および等原子組成比 TiNbTaZrMo 合金におけるアーク溶解材の凝固組 織。SEM-反射電子線像により観察。文献23,24よ り引用改変

された。この試料を用いてXRD測定を行ったところ,図7 に示すように等原子組成比TiNbTaZr合金では●で示すBCC 相として,等原子組成比TiNbTaZrMo合金は●と○で示す二 相BCC相として同定できる回析ピークが観察された。また 金属間化合物等の回折ピークは確認されず,以上の結果よ り,等原子組成比TiNbTaZrMo合金において,パラメータ法 の予測結果の通り,BCC固溶体が形成されたことを確認し た。

デンドライト組織の形成は、凝固時においてデンドライト 相から残留液相への元素分配が生じていることを示唆して いる。等原子組成比TiNbTaZrMo合金鋳造材の、EPMA-WDS 元素マッピングの結果を図8に示す。デンドライトにはTaと



図7 等原子組成比 TiNbTaZr合金および等原子組成比 TiNbTaZrMo合金におけるアーク溶解材のXRDパ ターン。文献23より引用改変



図8 等原子組成比TiNbTaZrMo合金におけるアーク溶解材のEPMA-WDS元素マッピング。文献23,25より引用改変



図9 液相とBCC相のみを考慮した液相線と固相線に 注目した等原子組成比TiNbTaZr合金および等原 子組成比TiNbTaZrMo合金を含む擬二元系状態図。 (a) TiZr-TiNb₂Ta₂Zr, (b) TiNbTaZr-TiNbTaZrMo₂。 文献24より引用改変

表2 液相線温度における合金の分配係数 文献24,52より引用改変

Alloys	Ti	Nb	Та	Zr	Х
TiNbTaZr	0.63	1.39	1.59	0.38	
TiNbTaZrMo	0.53	1.21	1.61	0.24	1.41

Moが,一方でデンドライト樹間にはTiとZrが,それぞれ濃 化する傾向が観察された。

パラメータ法では、デンドライト組織の形成や、凝固時の 構成元素の分配は考慮できない。これらの凝固現象に関連 した組織形成については、CALPHADが極めて有効であるこ とが明らかとなっている⁵⁴⁾。図9に, FactSage (ver 7.3) と SGTE2017により計算した擬二元系状態図を示す。等原子組 成比TiNbTaZr合金を含むTiZr-TiNb₂Ta₂Zr状態図(図9a)で は、高融点元素であるNbとTa濃度の増加に伴い液相線が 単調に増加すること、等原子組成比TiNbTaZrMo合金を含む TiNbTaZr-TiNbTaZrMo₂状態図(図9a)では、Mo濃度の増加 に伴い液相線が単調に増加することを示している。表2に等 原子組成比TiNbTaZr合金と等原子組成比TiNbTaZrMo合金の 液相線温度における各構成元素の分配係数k(k=Cs/Cl, Csは 固相濃度,Gは液相濃度,液相へ濃化する場合はk<1)を示 す。いずれの合金も、TiとZrが液相に濃化する、すなわち デンドライト樹間に濃化することを示唆している。このこと から等原子組成比TiNbTaZrMo合金において観察されたデン



図10 等原于組成比 liNb1aZrMo 合金を含む各種合金の 0.2%耐力。文献23より引用改変

ドライト樹間へのTiとZrの濃化(図8)は、熱力学計算結果 とよく一致することがわかる。

等原子組成比TiNbTaZrMo合金を用いて圧縮試験により力 学特性を評価した。その結果,公称応力-塑性ひずみ線図に おいて,等原子組成比TiNbTaZrMo合金は熱処理の有無にか かわらず,1000MPaを超える高い降伏応力を示した。図10 に,等原子組成比TiNbTaZrMo合金の0.2%耐力と他の合金の 値と比較した結果を示す。等原子組成比TiNbTaZrMo合金の 0.2%耐力は,実用生体材料であるTi-6Al-4V合金よりも高い 値であることがわかる。熱処理材でも強度の低下は小さく, 一方で室温加工性が大きく改善されることが明らかとなって いる。このことは等軸デンドライト組織の界面構造の変化や 変形モードのミクロ組織依存性が考えられるが現状では解明 されていない。BCC型ハイエントロピー合金の高強度化が 見出せたことから,今後は高延性化が大きな課題としてあげ られる。

図11に等原子組成比TiNbTaZrMo合金における骨芽細胞を 用いた生体適合性評価の結果を示す。簡潔に実験を述べる と、ステンレス鋼、純チタン、等原子組成比TiNbTaZrMoハ イエントロピー合金の表面粗さが同等となるように鏡面研磨 し、そこに骨芽細胞を播種し、同条件下にて24時間培養し たときの細胞接着数と細胞形態を観察した。図11aから11d に示す細胞染色写真において,等原子組成比 TiNbTaZrMoハ イエントロピー合金は熱処理の有無にかかわらず一つ一つの 細胞が豊富な細胞突起を有しており、さらに広く進展してい ることが確認できた。さらに図11eに示すように鋳造材およ び熱処理材ともにステンレス鋼よりも細胞接着数は有意に 増大しており、加えて純チタンと同等レベルであることが 明らかとなった。以上の結果は、等原子組成比TiNbTaZrMo ハイエントロピー合金は、純チタンと同等の生体適合性と Ti-6Al-4V合金よりもはるかに高い強度を有する合金である ことを示している。

ハイエントロピー合金は、必ずしも等原子組成比である必要はない。定義(A)および(B)のいずれの定義おいても、 合金が等原子組成比である必要はないことが示されている。 最近では、上述のパラメータ法に加え、CALPHADによる相 安定性も考慮した手法により、非等原子組成比のTi-Nb-Ta-Zr-Mo生体用ハイエントロピー合金の開発にも成功してい



図11 等原子組成比TiNbTaZrMo合金を含む各種合金の生体適合性。文献23より引用改変。(a) SUS-316L, (b) CP-Ti, (c) TiNbTaZrMo as-cast, (d) TiNbTaZrMo annealed, (e) 細胞播種実験後の細胞密度



図12 等原子組成比TiNbTaZrMo合金および非等 原子組成比Ti_{1.4}Zr_{1.4}Nb_{0.6}Ta_{0.6}Mo_{0.6}ならびに Ti_{0.6}Zr_{0.6}Nb_{1.4}Ta_{1.4}Mo_{1.4}合金の室温圧縮試験の結 果。文献26より引用改変

る。図12に、等原子組成比TiNbTaZrMo合金、非等原子組成 比Ti₁₄Zr₁₄Nb₀₆Ta₀₆Mo₀₆ならびにTi₀₆Zr₀₆Nb₁₄Ta₁₄Mo₁₄生体 用ハイエントロピー合金の室温における圧縮試験の結果を示 す。非等原子組成比合金Ti_{1.4}Zr_{1.4}Nb_{0.6}Ta_{0.6}Mo_{0.6}は,等原子組 成比TiNbTaZrMo合金と比較して、室温変形能が大きく改善 されていることがわかる。生体用ハイエントロピー合金の開 発は、単純に固溶体が形成されるかどうかといった段階か ら、室温延性や低ヤング率化などの特性制御のための合金設 計といったステージに移行しつつある。生体用金属材料を考 慮した場合, 生体骨とのヤング率差が重要となるが, 現状 ではハイエントロピー合金のヤング率についての報告例は 限られる²⁸⁾。筆者らが開発しているBCC型のハイエントロ ピー合金は主相がBCC相であるため、β型Ti合金のように単 結晶体におけるヤング率を異方化することも可能と考えら れ^{55),56)},これを利用した低ヤング率化など、ヤング率の制 御についても今後検討されるべき重要な課題である。

5. 今後の展開

本研究では,軽金属元素が重要な役割を果たすハイエントロピー合金に焦点を当て3つの合金系,すなわち,(1) RHEAおよび生体用ハイエントロピー合金,(2)軽量 HEA,(3) AIを含む3d-HEA, について研究の現状を解説した。 特にTiおよびTi族元素が重要な役割を果たす生体用ハイエ ントロピー合金を例にとり,合金設計,組織と構成相,力学 特性,生体特性を詳細に解説した。生体用ハイエントロピー 合金については,現状生体金属材料の新たなカテゴリーとし てハイエントロピー合金という材料が新規に提案され,いく つかの合金においてその可能性が示された,といった段階で ある。今後生体用ハイエントロピー合金について,様々な観 点からの研究開発を行う必要があるが,合金設計・組織制御 および望まれている合金特性に注目すれば,下記の5点が今 後の検討課題・方向性として考えられる。

(A) 合金設計とCHALPHAD

パラメータ法は、何もない状態から合金系を検討する段階 においては極めて強力な合金設計手法ではあるが、合金構成 元素の選択と組成に関する最初のスクリーニングといった 部分でしか適用できず、細かな組成までをも含む詳細な合 金設計を行うことはできない。最近のレビュー¹⁴⁾ によれば, RHEAの設計においてCALPHADの適用ができるかどうかが 極めて重要とされており、これは生体用ハイエントロピー合 金においてもCALPHADによる合金設計が重要であることも 意味している。本解説論文で紹介したように、Ti-Nb-Ta-Zr-Mo生体用ハイエントロピー合金の凝固組織は、CHALPHAD の予測結果とよい一致を示す。生体用ハイエントロピー合 金を鋳造材としてみる場合, CALPHADの適用は極めて重要 であると言える。一方で、RHEAにおける組織・構成相の予 測においてCALPHADは有効な手法ではないと報告されてい る¹⁴⁾。生体用ハイエントロピー合金においても、CALPHAD による加工熱処理材の構成相・組織予測は難しい可能性があ る。

(B) Ti合金の合金設計手法を取り込むことができるか?

生体用ハイエントロピー合金の特性は、現時点でTi-rich合金とする方向で合金開発が進んでいる。生体用ハイエントロピー合金と構成元素が近いRHEAにおけるTi-rich RHEAの開発ではTi合金において有用とされるBo-MdマップがRHEAにも適用できるという報告⁵⁷⁾がなされている。3d-HEAにおけるAI元素の役割とBCC相の安定化において*ela*は有効では

なかったが、4族~6族元素のみで構成される合金であれば、 e/aは有効である可能性がある。等原子組成比TiNbTaZrMo合 金は、Ti合金における合金設計の観点からみればチタン族元 素に数種類のβ安定化元素を多量に添加してBCC相を安定化 させたと考えることもできるためである。

本解説で紹介したパラメータは、HEAにおいて一般的に 利用されるパラメータのうち、生体用ハイエントロピー合金 に適用可能と考えられるものを選び出したものであり、チタ ン合金における合金設計を反映したものではない。上述の Bo-Mdマップ, e/aなどTi合金で用いられてきた概念が、生 体用ハイエントロピー合金に適用できるかどうかについて は、生体用ハイエントロピー合金開発における重要なテーマ と考えられる。

(C) 加工熱処理

HEAにおける加工熱処理組織は、一般に極めて微細な組 織が形成される傾向にあるが、その理由は現時点で解明され ていない。この現象は、解釈によっては、生体用ハイエント ロピー合金の加工熱処理組織は、CALPHADで予測できない 特異な組織を示し、従来予測を超えた新たな特性が発現する 可能性があることを意味しているとも考えられる。加工熱処 理は、今後の研究が期待される分野と言える。

(D) Additive Manufacturing (AM) の適用

生体用ハイエントロピー合金は,鋳造ままで優れた性質を 示す。さらにその凝固組織は,CALPHADによって予測・制 御が可能である。これらの特徴は,生体用ハイエントロピー 合金においてAMの適用が有望であることを示しており,今 後の展開が期待される。

(E) 室温延性を示す合金系の開発

RHEAの多くは室温延性を示さず,室温にて圧延可能な合金は極めて限られている。この特徴は,生体用ハイエントロピー合金でも同様であると考えられる。良好な室温延性を発現する合金開発が切望されている。

謝 辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(S)「骨異方性誘導のための「異方性の材料科学」の構築(研究代表者:中野貴由)」(2018年度~2022年度)(18H05254), 泉科学技術振興財団の支援によって実施された。

参考文献

- B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight and A. J. B. Vincent: Mater. Sci. Eng. A, **375–377** (2004), 213–218. https://doi.org/10.1016/ j.msea.2003.10.257
- J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang: Adv. Eng. Mater., 6 (2004), 299–303. https://doi.org/10.1002/adem.200300567
- S. Ranganathan: Curr. Sci., 85 (2003), 1404–1406. https://www. currentscience.ac.in/Downloads/article_id_085_10_1404_1406_0.pdf
- 4) Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen and P. K. Liew: Adv. Eng. Mater., 10 (2008), 534–538. https://doi.org/10.1002/adem.200700240
- 5) J. W. Yeh: JOM, 65 (2013), 1759–1771. https://doi.org/10.1007/ s11837-013-0761-6
- M. H. Tsai and J. W. Yeh: Mater. Res. Lett., 2 (2014), 107–123. https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690
- Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw and Z. P. Lu: Prog. Mater. Sci., 61 (2014), 1–93. https://doi. org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001
- B. S. Murty, J.-W. Yeh and S. Ranganathan: High-Entropy Alloys, 1st ed., Elsevier, 2014.

- M. C. Gao, J.-W. Yeh, P. K. Liaw and Y. Zhang: High-Entropy Alloys, Fundamentals and Applications, 1st ed., Springer, 2016.
- 10) Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu and Y. Yang: Mater. Today, 19 (2016), 349–362. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026
- D. B. Miracle and O. N. Senkov: Acta Mater., **122** (2017), 448–511. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081
- 永瀬丈嗣:日本機械学会誌, 121 (2018), 8-11. https://doi.org/ 10.1299/jsmemag.121.1192_8
- W. Zhang, P. K. Liew and Y. Zhang: Sci. China Mater., 61 (2018), 2–22. https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8
- 14) D. B. Miracle: Nat. Commun., 10 (2019), 1805. https://doi.org/ 10.1038/s41467-019-09700-1
- 15) 永瀬丈嗣,武村 守,松室光昭,丸山 徹:鋳造工学,89 (2017) 119-129. http://doi.org/10.11279/jfes.89.119
- 16) T. Nagase, M. Takemura, M. Matsumuro and T. Maruyama: Mater. Trans., **59** (2018), 255–264. http://doi.org/10.2320/matertrans. F-M2017851
- 17) M. Vaidya, K. G. Pradeep, B. S. Murty, G. Wilde and S. V. Divinski: Acta Mater., **146** (2018), 211–224. https://doi.org/10.1016/j.actamat. 2017.12.052
- 18) O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang and P. K. Liaw: Intermetallics, 18 (2010), 1758–1765. https://doi.org/10.1016/ j.intermet.2010.05.014
- 19) O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott and D. B. Miracle: Intermetallics, **19** (2011), 698–706. https://doi.org/10.1016/j.intermet. 2011.01.004
- 20) O. N. Senkov, J. M. Scotta, S. V. Senkova, D. B. Miracle and C. F. Woodward: J. Alloys Compd., **509** (2011), 6043–6048. https://doi. org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171
- 21) O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, F. Meisenkothen, D. B. Miracle and C. F. Woodward: J. Mater. Sci., 47 (2012), 4062–4074. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6260-2
- 22) O. N. Senkov, D. B. Miracle, K. J. Chaput and J.-P. Couzinie: J. Mater. Res., 33 (2018), 3092–3128. https://doi.org/10.1557/jmr. 2018.153
- 23) M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita and T. Nakano: Scr. Mater., **129** (2017), 65–68. http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.028
- 24) T. Nagase, K. Mizuuchi and T. Nakano: Entropy, 21 (2019), 483. https://doi.org/10.3390/e21050483
- 25) T. Nagase, M. Todai, T. Hori and T. Nakano: J. Alloys Compd., 753 (2018), 412–421. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.082
- 26) T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki and T. Nakano: Scr. Mater., **172** (2019), 83–87. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat. 2019.07.011
- 27) S. P. Wang and J. Xu: Mater. Sci. Eng. C, 73 (2017), 80–89. https:// doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.057
- 中野貴由,永瀬丈嗣,當代光陽: BIO INDUSTRY, 34-5 (2017), 8-20.
- 29) Y. Yuan, Y. Wu, Z. Yang, X. Liang, Z. Lei, H. Huang, H. Wang, X. Liu, K. An, W. Wu and Z. Lu: Mater. Res. Lett., 7 (2019), 225–231. https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1584592
- 30) A. Motallebzadeh, N. S. Peighambardoust, S. Sheikh, H. Murakami, S. Guo and D. Canadinc: Intermetallics, **113** (2019), 106572. https:// doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106572
- 31) G. Popescu, B. Ghiban, C. A. Popescu, L. Rosu, R. Trusca, I. Carcea, V. Soare, D. Dumitrescu, I. Constantin, M. T. Olaru and B. A. Carlan: IOP Conf. Series, 400 (2018), 022049. https://doi.org/10.1088/1757-899X/400/2/022049
- 32) V. T. Nguyen, M. Qian, Z. Shi, T. Song, L. Huang and J. Zou: Intermetallics, 101 (2018), 39–43. https://dx.doi.org/10.1016/ j.intermet.2018.07.008
- 33) K. M. Youssef, A. J. Zaddach, C. Niu, D. L. Irving and C. C. Koch: Mater. Res. Lett., 3 (2015), 95–99. http://dx.doi.org/10.1080/ 21663831.2014.985855
- 34) X. Du, R. Wang, C. Chen, B. Wu and J. C. Huang: Key Eng. Mater., 727 (2017), 132–135. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ KEM.727.132
- 35) R. Feng, M. C. Gao, C. Lee, M. Mathes, T. Zuo, S. Chen, J. A. Hawk,

Y. Zhang and P. K. Liaw: Entropy, 18 (2016), 333. https://doi.org/ 10.3390/e18090333

- 36) Y. Qiu, Y. J. Hu, A. Taylor, M. J. Styles, R. K. W. Marceau, A. V. Ceguerra, M. A. Gibson, Z. K. Liu, H. L. Fraser and N. Birbilis: Acta Mater., **123** (2017), 115–124. https://doi.org/10.1016/j.actamat. 2016.10.037
- 37) R. Feng, M. C. Gao, C. Zhang, W. Guo, J. D. Poplawsky, F. Zhang, J. A. Hawk, J. C. Neuefeind, Y. Ren and P. K. Liaw: Acta Mater., 146 (2018), 280–293. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.061
- 38) T. Nagase, A. Terayama, T. Nagaoka, N. Fuyama and K. Amiya: Microscopy, 67 (2018), i35. https://doi.org/10.1093/jmicro/dfy097
- 39) 永瀬丈嗣,寺山 朗,長岡 孝,府山伸行,阪本辰顕:鋳造工 学,91 (2019),717-729.
- 40) O. Maulik, D. Kumar, S. Kumar, S. Kumar Dewangan and V. Kumar: Mater. Res. Express, 5 (2018), 052001. https://doi.org/10.1088/ 2053-1591/aabbca
- 41) NEDO:未踏チャレンジ2050, "新次元の超軽量ハイエントロ ピー合金等の研究開発," https://www.nedo.go.jp/library/seika/ shosai_201810/2018000000102.html (Accessed, 2019.08.26)
- 42) A. Kumar and M. Gupta: Metals, 6 (2016), 199. http://dx.doi.org/ 10.3390/met6090199
- 43) J. Mikel Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya and E. M. Acuna: Sci. Rep., 9 (2019), 6792. https://doi.org/10.1038/s41598-019-43329-w
- 44) R. Li, J. Gao and K. Fan: Mater. Sci. Forum, 650 (2010), 265–271. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.650.265
- 45) 永瀬丈嗣,柴田顕弘,松室光昭,武村 守:軽金属学会第132 回春期大会講演概要,(2017),109-110.
- 46) S. G. Ma, S. F. Zhang, J. W. Qiao, Z. H. Wang, M. C. Gao, Z. M. Jiao,

H. J. Yang and Y. Zhang: Intermetallics, **54** (2014), 104–109. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.05.018

- 47) H. Y. Yasuda, K. Shigeno and T. Nagase: Scr. Mater., 108 (2015), 80–83. http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.06.022
- 48) B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George and R. O. Ritchie: Science, 345 (2014), 1153–1158. https://doi.org/ 10.1126/science.1254581
- 49) 水谷宇一朗:まてりあ, 48 (2009), 119-125.
- 50) T. N. Massalski: Mater. Trans., 51 (2011), 583–596.
- 51) A. Takeuchi and A. Inoue: Mater. Trans., **46** (2005), 2817–2829. https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817
- 52) D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro: Mater. Sci. Eng. A, 43 (1998), 244–249. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00808-3
- 53) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: Mater. Trans., 43 (2002), 2970–2977. https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2970
- 54) 永瀬丈嗣,水内 潔,當代光陽,中野貴由:まてりあ,58 (2019),78. https://doi.org/10.2320/materia.58.78
- 55) M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi and H. Nakajima: Acta Mater., 56 (2008), 2856–2863. https://doi. org/10.1016/j.actamat.2008.02.017
- 56) S.-H. Lee, M. Todai, M. Tane, K. Hagihara, H. Nakajima and T. Nakano: J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 14 (2012), 48–54. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.05.005
- 57) L. Lilensten, J.-P. Couzinie, J. Bourgon, L. Perriere, G. Dirras, F. Prima and I. Guillot: Mater. Res. Lett., 5 (2017), 110–116. http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2016.1221861