

チタン

TITANIUM JAPAN

January 2022

Vol.70 No.1

目 次

〈挨拶〉〈表彰〉	
新年のご挨拶	中村 真一 … 1
年頭所感	松野 大輔 … 2
(一社) 日本チタン協会 2021年度 (第38回) 表彰受賞者紹介	5
(一社) 日本チタン協会 2021年度 (第38回) 表彰受賞者ご功績紹介	6
〈紹介〉〈報告〉	
世界初の G-SHOCK 鏡面チタン合金開発	横尾 一将 … 8
TITANIUM Virtual 2021の報告—基調講演— (世界の需給動向)	アルコニクス(株) … 11
第9回「チタン研究者・技術者 研究交流会」・ 第1回「日本チタン学会 講演大会」の報告	上田 恭介 … 20
〈解説〉〈研究報告〉	
チタン・チタン合金のスパッタエッチングによる微細孔および微細突起物の形成	中佐啓治郎 … 24
β 型チタン合金のトライボロジーに視点をおいた熱処理技術の開発	道山 泰宏 … 31
β 型 Ti 合金において室温近傍での時効によって生じる無拡散等温オメガ変態 およびそれに伴う弾性率増加	多根 正和 … 38
チタン含有生体用ハイエントロピー合金の研究・開発	小笹 良輔, 松垣あいら, 當代 光陽, 石本 卓也, 永瀬 丈嗣, 中野 貴由 … 44
ロックイン赤外線サーモグラフィを用いた純チタンの疲労限度推定	松永 哲也, 長島 伸夫, 杉本 薫昭, 川鍋 仁 … 54
チタンおよびチタン合金におけるプラズマ電解酸化皮膜の構造と特性	黄 健順, 岡野 泰裕, 駒池 元紀 … 59
チタンの表面状態と水素吸蔵特性および化学蓄熱材料としての応用	新里 恵多, 市川 貴之 … 64
チタンの薄膜干渉色に関する研究	長田 典子, 飛谷 謙介, 亀井 光仁, 赤木 俊夫, 高橋 一浩, 山村 咲弥 … 70
〈展示会情報〉	
2021年秋季講演大会報告 (日本金属学会・日本鉄鋼協会)	塚本 元気 … 78
〈事務局からの案内〉	
文献抄録	80
2021年9月～11月中の主なニュース	84
金属チタン統計	86
委員会報告	88
チタンに関する催物紹介	89
Vol.69 No.1～No.4 総合目次	90
〈編集後記〉	木村 欽一 … 92



チタン含有生体用ハイエントロピー合金の研究・開発

Research and Development of Titanium-containing High Entropy Alloys for Biomedical Application



小笹 良輔^{*1}
OZASA, Ryosuke^{*1}



松垣あいら^{*2}
MATSUGAKI, Aira^{*2}



當代 光陽^{*3}
TODAI, Mitsuharu^{*3}



石本 卓也^{*4}
ISHIMOTO, Takuya^{*4}



永瀬 丈嗣^{*5}
NAGASE, Takeshi^{*5}



中野 貴由^{*6,#}
NAKANO, Takayoshi^{*6,#}

^{*1} 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
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
Assistant Professor, Division of Materials & Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1, Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871
E-mail: ozasa@mat.eng.osaka-u.ac.jp

^{*2} 大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 准教授
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
Associate Professor, Division of Materials & Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1, Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871
E-mail: matsugaki@mat.eng.osaka-u.ac.jp

^{*3} 新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科 准教授
〒792-0805 愛媛県新居浜市八雲町 7-1
Associate Professor, Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College
7-1, Yagumo-cho, Niihama, Ehime 792-8580
E-mail: m.todai@niihama-nct.ac.jp

^{*4} 富山大学学術研究部都市デザイン学系 先進アルミニウム国際研究センター 教授
〒930-8555 富山県富山市五福3190
Professor, Center for Aluminum and Advanced Materials Research, University of Toyama
3190, Gofuku, Toyama, Toyama 930-8555
E-mail: ishimoto@mat.eng.osaka-u.ac.jp

^{*5} 兵庫県立大学大学院工学研究科 材料・放射光工学専攻 教授
〒671-2280 兵庫県姫路市書写2167
Professor, Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo
2167, Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280
E-mail: t-nagase@eng.u-hyogo.ac.jp

^{*6} 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
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
Professor, Division of Materials & Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University
2-1, Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871
E-mail: nakano@mat.eng.osaka-u.ac.jp

#: Corresponding author

High entropy alloys (HEAs) have been developed as a new class of structural materials, which consist of multicomponent elements with an approximately equiatomic ratio for maximizing the mixing entropy to stabilize the solid solution phase. BioHEAs, which were proposed by Prof. T. Nakano's group for first time in the world, are specifically designed HEAs composed of non-biotoxic elements containing titanium, demonstrating the excellent mechanical properties and biocompatibility for biomedical use. In this review article, design concept, characteristics of these BioHEAs, especially, focusing on their excellent properties for biomedical applications, and their manufacturing process including additive manufacturing are introduced.

1. はじめに

ハイエントロピー合金 (High entropy alloys: HEAs) は、5種類以上の元素がほぼ等しいモル比で合金化された、新しいジャンルの合金系として2004年に提唱¹⁾²⁾されて以来、大きな注目を集めている。HEAsに関する学術論文数は全世界的に年々急増しており (Fig. 1)、2021年12月時点での論文総数は8500件に達している (Web of Science: Clarivate Analytics 社による)。加えて、2014年以降の Citations per Publication 指標の平均 (Scopus: Elsevier 社による) は金属材料全体での10.3に対して、HEAsは26.0を記録しており、その注目度の高さが伺える。こうした状況の下、2017年に中野らの研究グループは、新たな HEAs カテゴリーとして、世界に先駆けて生体用 HEAs (Biomedical HEAs: BioHEAs) を開発・提案した³⁾。この BioHEAs はチタン (Ti) を含む Ti-Zr-Nb-Ta-Mo 合金をベースとし、優れた機械的性質と生体親和性を併せもつ新規生体用材料である^{3)~7)}。その後、BioHEAs の研究開発は、Ti-Zr-Nb-Ta-Fe 系⁸⁾、Ti-Zr-Hf-Nb-Ta 系⁹⁾¹⁰⁾、Ti-Mo-V-W-Cr 系¹¹⁾、Ti-Zr-Hf-Y-La 系¹²⁾、Ti-Zr-Hf-Cr-Mo 系¹³⁾、Ti-Zr-Hf-Co-Cr-Mo¹³⁾、Ti-Zr-Nb-Mo-V 系¹⁴⁾、Ti-Zr-Nb-Hf-Si 系¹⁵⁾、Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo 系¹⁶⁾などの Ti を含有する合金系に加えて、Co-Cr-Mo-Fe-Mn-W 系¹¹⁾、Co-Cr-Mo-Fe-Mn-W-Ag 系¹¹⁾、Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni 系¹⁷⁾、Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni-B 系¹⁷⁾、Ag-Co-Cr-Fe-Mn-Ni 系¹⁷⁾などの Ti を含有しない合金系にも拡大している。

本稿では、中野らのグループが独自設計した等原子組成比の5元系 TiZrNbTaMo 合金ならびに当該合金をベースに組成を調整した Ti 含有 BioHEAs を中心に取り上げ、その設計概念と生体用材料としての有用性、さらには金属 Additive manufacturing (AM) を用いた BioHEAs の高機能化に関する知見について紹介する。

2. ハイエントロピー合金の基礎

HEAs は、一般に5成分以上の元素の組み合わせからなる多成分系合金であり、混合のエントロピーの寄与が高いことから、金属間化合物の形成を抑制しつつ、FCC (面心立方格子)、BCC (体心立方格子)、HCP (六方最密格子) 構造などの単相固溶体を形成しやすい合金として設計された¹⁸⁾。Fig. 2には HEAs と一般的

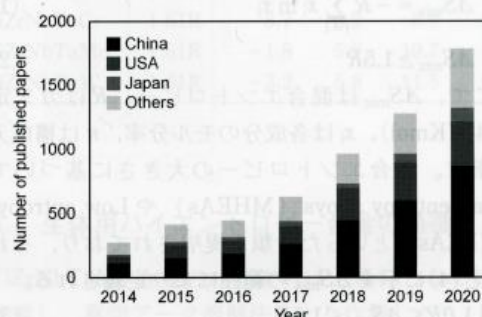


Fig. 1 Number of published papers on HEAs per year referred from Web of Science database.

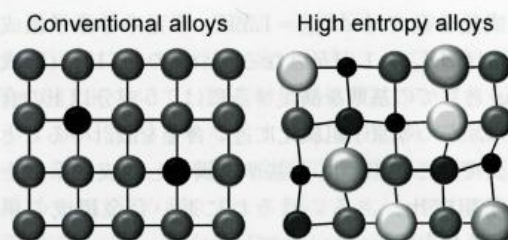


Fig. 2 Schematic illustration of atomic structure of conventional alloys and high entropy alloys.

な合金の原子配列の模式図を示す。HEAs 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 (溶媒) と添加元素 (溶質) から形成されるのではなく、溶質・溶媒という概念をもたず複数の構成元素を等原子組成比に近い濃度で含む単相固溶体を形成する合金であり、その機械的性質や機能性は従来合金とは大きく異なるという特徴をもつ。HEAs が特異な特性を発揮する源としては、現状、① High entropy 効果、② Severe lattice distortion 効果、③ Sluggish diffusion 効果、④ Cocktail 効果、の4つが考えられている¹⁹⁾²⁰⁾。HEAs は High entropy 効果によって固溶体となるため延性が期待され、Severe lattice distortion 効果では、構成元素の原子半径差に基づく固溶体硬化により高強度化する。さらに、Sluggish diffusion 効果は、結晶格子中の原子間結合のゆらぎなどの影響で原子の拡散係数が小さくなる現象であり、固溶体が安定に存在できる。なお、最近の研究により、この現象を否定する実験的報告もなされており、当該効果はすべての HEAs において普遍的に発現するわけではないと考えられている²¹⁾。Cocktail 効果は、構成元素の単純な物性の

線形的な足し合わせでは説明できない、複合的な重畳効果によって得られる非線形効果を示す。

現在の HEAs の定義は、混合エントロピーの観点から、以下の理想溶体および正則溶体における混合エントロピーに対応する(1)式が、(2)の関係を満たす場合とされることが多い。

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

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

ここで、 ΔS_{mix} は混合エントロピー、 R はガス定数 (8.314 J/Kmol)、 x_i は各成分のモル分率、 n は構成元素数を指す。混合エントロピーの大きさに基づいて、Medium entropy alloys (MHEAs) や Low entropy alloys (LEAs) といった分類も提唱されており、それぞれ(3)と(4)に示す ΔS_{mix} の範囲により定義される。

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

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

構成元素が n 個の元素からなる n 元系合金においては、 ΔS_{mix} は等原子組成比にて最大となり、4 元系等原子組成比合金では $\Delta S_{\text{mix}} = 1.39R$ 、5 元系等原子組成比合金では $\Delta S_{\text{mix}} = 1.61R$ となる。つまり、(1)、(2)式の HEAs としての基準を満足するには、5 成分以上の合金であり、かつ等原子組成比に近い合金を設計することが不可欠である。こうした基準を満たし 5 成分系以上の等原子組成比、あるいはそれに近い合金組成の単相 HEAs の代表的なものとしては、

FCC 構造：Cr-Mn-Fe-Co-Ni 合金 (Cantor 合金)、

Ni-Cu-Pd-Pt-Au 合金

BCC 構造：Ti-Zr-Hf-Nb-Ta 合金 (Senkov 合金)、

V-Nb-Mo-Ta-W 合金

HCP 構造：Mo-Ru-Rh-W-Ir 合金、

Mo-Ru-Rh-W-Ir 合金

などが挙げられる¹⁸⁾。一方で、こうした HEAs 研究の進展と拡大にともない、研究対象は等原子組成比の単相固溶体に限定されず、等原子組成比から外れた高濃度固溶体合金や析出物を生じるような多相合金にまで広がりがつつある。

3. 生体用ハイエントロピー合金の設計開発

HEAs の合金設計については、これまでさまざまな手法が提案されているものの、多成分系合金の固溶体形成を高精度に予測できる手法の確立には至っていない。その理由としては、HEAs に関する知見が乏しいこと、これまでの金属材料学が HEAs のような多成分系固溶体を想定しておらず既存手法の適用が困難であること、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ヒューム・ロザリー則²²⁾により説明されてきたが、この法則は 2 元系合金を対象とするため HEAs での多成分系固溶体形成現象へと適用することができない。金

属材料における構成相を予測するための手法としては、CALPHAD (Calculation of phase diagrams) 法が挙げられる。この方法は、合金のギブスエネルギーを蓄積された実験データに基づいて評価し、熱力学計算によって状態図を作成する計算法である。しかしながら、現状では 3 元系以上の相境界や熱力学量に関する実験的データ情報が乏しく、計算結果は実験値を必ずしも再現できているとはいえない²³⁾²⁴⁾。

HEAs の合金設計手法として、現時点でもっとも有効とされる手法は、パラメータ法¹⁹⁾²⁰⁾である。これは、実際に得られた HEAs の構成元素や組成比、物性を系統的かつ統計的に整理・データベース化し、多成分系固溶体形成に必要な経験的パラメータを利用しつつ、多成分系固溶体が形成される傾向の高い合金系を予測するものである。中野らの研究グループ³⁾では、生体用途として期待できる HEAs を新たに創製するため、(A)-(D)に示すパラメータ法による固溶体形成予測に加えて、(E) Valence electron concentration (VEC) 理論に基づき結晶構造を予測するとともに、(F) 生体為害性の低い元素のみを構成元素とした。なお、以下の (A)-(D) に示す基準値については、さまざまな値が提唱されているが、本稿では文献25を参考にした。

(A) 混合のエントロピー、 ΔS_{mix}

(1)式および(2)式で与えられる。

(B) 混合のエントタルピー、 ΔH_{mix}

$$-20 \leq \Delta H_{\text{mix}} = -4 \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n x_j x_i \Delta H_{ij} \leq 5 \quad (5)$$

ここで、 ΔH_{ij} は A-B2 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トロピーを表しており、文献25に一覧が示されている。

(C) デルタパラメータ、 δ

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{r_{\text{ave}}}\right)} \times 100 \leq 6.6 \quad (6)$$

$$r_{\text{ave}} = \sum_{i=1}^n x_i r_i \quad (7)$$

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る。ここで、(6)式の r_i は i 番目原子の原子半径比、(7)式で表される r_{ave} は純元素の原子半径の組成比により算出される平均原子半径である。本稿における r_i は文献11を参照している。

(D) オメガパラメータ、 Ω

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \geq 1.1 \quad (8)$$

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

ここで、 $(T_m)_i$ は i 番目の原子の融点、(9)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。

(E) VEC 値

多成分系合金において固溶体が形成された場合には、この固溶体が有する結晶構造を予測する指標として、 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 (VEC 値) が有用であると考えられている¹⁹⁾²⁰⁾²⁶⁾。

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

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、 $8.0 \leq VEC$ では FCC 単相となることが経験的に示されている。なお、本稿で用いている VEC 値の一覧は文献26に示されている。

(F) 構成元素の元素選択

Ti および Ti 合金は、主要な金属系生体用材料の一つであり、軽量、非磁性、優れた機械的性質、耐食性、生体適合性を有することから整形外科用インプラントなど骨医療デバイスとしての応用が進んでいる。現在では、Ti-6Al-4V (ASTM F1108, wt%) 合金や Ti-6Al-2Nb-1Ta (JIS T 7401-3, wt%) 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al (JIS T 7401-6, wt%) 合金に代表される約10種類の生体用 Ti 合金が ASTM および JIS に登録されている²⁷⁾。一方で、Al および V は、変異原性や細胞毒性、アレルギー性を示すことが指摘^{28)~30)}されており、近年では、それらの元素を代替可能な、生体為害性の低い元素を積極的に利用した合金が模索されてきた。特に、第4族の Ti と Zr、第5族の Ta と Nb は、Al および V よりも生体為害性が低い³¹⁾ことから、生体親和性の高い元素の組み合わせとして、Ti-Zr-Nb-Ta 系合金の研究開発が世界中で盛んに行われてきた^{32)~34)}。こうした中、中野らの研究グループは、生体適合性が高いと考えられる Ti-Zr-Nb-Ta 系をベースに、1種類の元素を追加することで、5元系等原子組成比 TiZrNbTa-X 合金についての検討を行った³⁾。

Table 1 には、X 元素として、単一元素からなる固相が BCC 構造を示す 4 族、5 族である V, Cr, Mo, W とした場合のパラメータ法と VEC 値に基づく合金予測結果を示す。これらの元素はいずれも、Ti-6Al-4V 合金、Co-28Cr-6Mo (ASTM F75, wt%) 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金、Co-20Cr-15W-10Ni (ASTM F90, wt%) 合金などの生体用材料の構成元素として、すでに用いられている²⁷⁾。X=Cr の場合、 δ 値が 8.2 となり、固溶体の形成が困難であることが予測される。一方で、X=V, Mo, W の場合はいずれのパラメータも基準値を満足し、固溶体の形成が期待される。V, Mo, W のうち、もっとも生体為害性が低い元素である Mo³⁵⁾ を選択し、最終的に等原子組成比 5 元系 TiZrNbTaMo の設計と開発を行った³⁾。

Table 1 Empirical alloy parameters for the prediction of solid-solution phases and valence electron concentration (VEC) for the prediction of the crystal structure. This table cites the reference⁵⁾ with modifications.

	ΔS_{mix}	ΔH_{mix}	δ	Ω	VEC
TiZrNbTa	1.42R	2.5	5.3	11.6	4.50
TiZrNbTaV	1.61R	0.3	6.7	10.1	4.60
TiZrNbTaCr	1.61R	-3.7	8.2	8.9	4.80
TiZrNbTaMo	1.61R	-1.8	5.9	19.7	4.80
TiZrNbTaW	1.61R	-3.2	5.8	11.5	4.80

4. 生体用ハイエントロピー合金の特徴

TiZrNbTaMo 合金のバルク材は、原料となる純金属を秤量し、真空アーク溶解法により作製した³⁾。Fig. 3 には TiZrNbTaMo 合金鋳造材とその熱処理材(1273 K, 1 週間熱処理)における構成相と材料組織の観察結果を示す。なお、合金作製段階でのマクロな偏析を防ぐために、原料金属の溶解、冷却、試料反転を12サイクル以上繰り返すことで当該合金は作製されている。XRD (Fig. 3a) において、鋳造材と熱処理材のいずれも、●で示す BCC 主相と■で示す BCC 副相として指数付けが可能であった。この際、金属間化合物などに対応する回折ピークは認められず、これはパラメータ法による合金予測に従って、TiZrNbTaMo 合金が BCC 構造を示す 2 種類の格子定数をもつ固溶体を形成することを示している。Fig. 3b, 3c にはそれぞれ鋳造材および熱処理材の反射電子像 (SEM-BSE 像) を示す³⁾。鋳造材 (Fig. 3b) では、白いコントラストで示される等軸 dendrite 組織の発達が観察される。熱処理材 (Fig. 3c) では、白いコントラストで示す dendrite 組織の粗大化が観察され、これと同時に、黒いコントラストの dendrite 樹間の体積率減少がみられる。SEM-EPMA 分析により、鋳造材と熱処理材のいずれでも dendrite 組織には Ta, Mo, Nb, dendrite 樹間には Ti と Zr がそれぞれ濃化することが確認されている³⁾。この際、XRD から算出した格子定数 (主相: 0.325 nm, 副層: 0.333 nm) は、実際の組成に基づき Vegard 則により算出した格子定数 (dendrite 組織: 0.328 nm, dendrite 樹間: 0.338 nm) とおおよそ一致する。したがって、TiZrNbTaMo 合金の BCC 主相は β 相安定化元素である Ta, Mo, Nb³⁶⁾ が濃化した dendrite 組織、BCC 副相は Ti と Zr が濃化した dendrite 樹間に対応するものと理解される。こうした dendrite 組織の形成は、凝固時における dendrite 相から液相への元素分配によって説明される⁵⁾。FactSage と SGTE2017 により計算した、液相線温度における分配係数 k ($k = C_s/C_l$, C_s は固相濃度, C_l は液相濃度, 液相

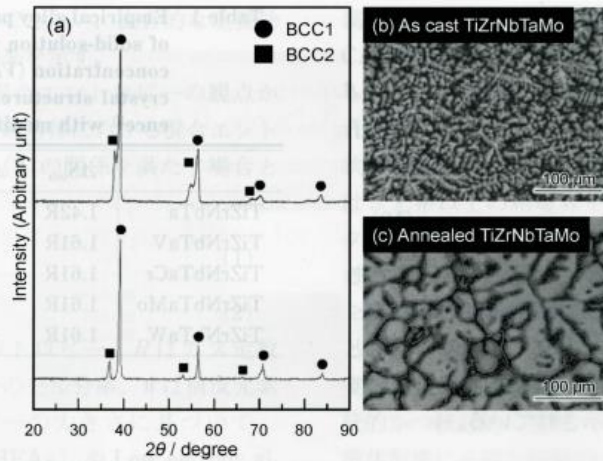


Fig. 3 Microstructures of as cast and annealed TiZrNbTaMo BioHEAs. (a) XRD patterns and SEM-BSE images of (b) as cast and (c) annealed materials. This figure cites the reference³⁾ with modifications.

へ濃化する場合 $k < 1$) は、Ti, Nb, Mo, Zr, Mo においてそれぞれ、0.53, 1.21, 1.61, 0.24, 1.41となる。なお、この計算では等原子組成比 TiZrNbTaMo を含む TiZrNbTa-TiZrNbTaMo₂ の擬二元系が仮定されている。熱力学計算の結果は、実際の組織観察の結果と一致し、Ti と Zr が液相、すなわちデンドライト樹間に濃化することを示している。さらに、TiZrNbTaMo 合金は、熱処理の有無にかかわらず、1000 MPa を超える高い降伏応力と良好な加工性を示し、生体用合金として使用される SUS316L や純 Ti, Ti-6Al-4V よりもはるかに高い降伏応力を示す。この際、熱処理材は casting 材と比較して、顕著な強度低下を示さず加工性が大きく改善されることも当該合金の重要な特徴といえる。こうした結果は、世界初の BioHEAs として開発した TiZrNbTaMo 合金が、既存の生体用合金に比べて高強度であり、かつ優れた加工性を併せもつ、かつてない機能性を有する材料であることを示している。

BioHEAs の研究開発は、中野らの研究グループによる TiZrNbTaMo 合金の開発³⁾ に端を発し、これまでに複数の BioHEAs が作製されている^{3)~17)}。中でも、非等原子組成比の 5 元系 (TiZr)_{1.4}(NbTaMo)_{0.6} 合金は、パラメータ法による固溶体形成条件を満足しながらも、TiZrNbTaMo 合金 ($VEC = 4.80$) と比較して VEC 値 ($VEC = 4.52$) を低下させ、BCC 単相化により室温での加工性の向上が図られている⁶⁾。実際に、(TiZr)_{1.4}(NbTaMo)_{0.6} 合金は、TiZrNbTaMo 合金と同程度の降伏応力を維持しつつ、 casting 材であるにもかかわらず加工性を向上する。さらに、6 元系 Ti_{28.33}Zr_{28.33}Hf_{28.33}Nb_{6.74}Ta_{6.74}Mo_{1.5} 合金 (at%) は VEC 値が 4.17 であり、強度は維持されつつ、引張伸びを示すまでに延性が改善される¹⁶⁾。

5. レーザー粉末床溶融結合による生体用ハイエントロピー合金の創製

前述の 5 元系 Ti-Zr-Nb-Ta-Mo 合金は、高い機械的特性と生体適合性を有する。しかしながら、ギブスの相律による多相化（相分離傾向）と High entropy 効果（固溶体形成傾向）による競合の結果として、当該合金は、相分離を生じるため理想的な固溶体状態とはいええず、本来の機能を発現できていない。こうした相分離の抑制には、合金が凝固する際の冷却速度が極めて重要となり、 casting 法（冷却速度 100 K/s 程度³⁷⁾）に対して、冷却速度が最大 10^5 – 10^7 K/s³⁸⁾）にも達する、三次元金属積層造形法の 1 種であるレーザー粉末床溶融結合（Laser-powder bed fusion: L-PBF）法が有効な BioHEAs の作製方法として期待される。

Fig. 4a には、出発材料の (TiZr)_{1.4}(NbTaMo)_{0.6} 合金の粉末および L-PBF 造形体の構成相の解析結果を示す⁴⁰⁾。合金粉末と L-PBF 造形体は、いずれも共通して BCC 相により構成されるものの、粉末では等軸デンドライト組織が観察され、顕著な相分離が生じている。一方で、L-PBF の適用は、 $5 \times 5 \times 5$ mm³ の試験片（Fig. 4b）から複雑格子形状（Fig. 4c）に至るまでの形状制御を可能とするだけでなく、L-PBF 造形体にて相分離が大幅に抑制された（Fig. 4a）。結果として、Fig. 5 に示すように、L-PBF 造形体では、 casting 材でみられたデンドライト組織はほとんどの領域で観察されず、凝固組織の大部分は柱状晶となり、各元素は均一に分布している。デンドライト組織は、レーザ走査により形成された溶融池外縁付近において一部認められるが、デンドライトのサイズは L-PBF 造形体にて顕著に減少している。こうした結果は、L-PBF 特有の急冷凝固が BioHEAs の相分離抑制に極めて有効な手段であることを示している⁴⁰⁾。

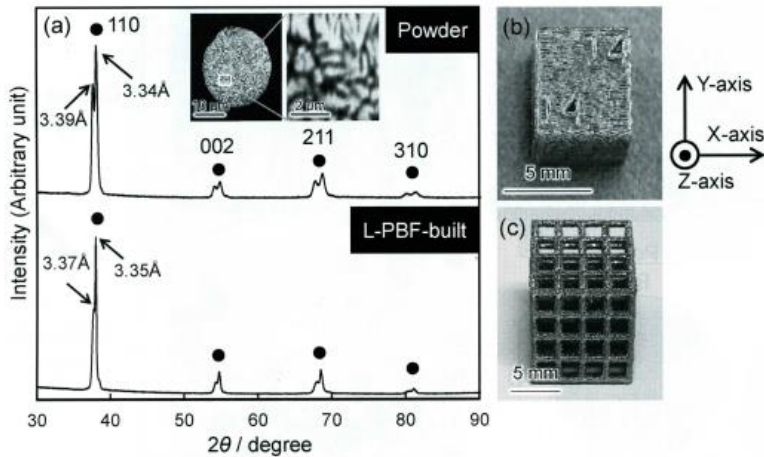


Fig. 4 Constituent phase of $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})$ powder and L-PBF-built parts. (a) XRD patterns, and the appearance of (b) cubic sample and (c) jungle gym-structure fabricated by L-PBF. This figure cites the reference³⁹⁾ with modifications.

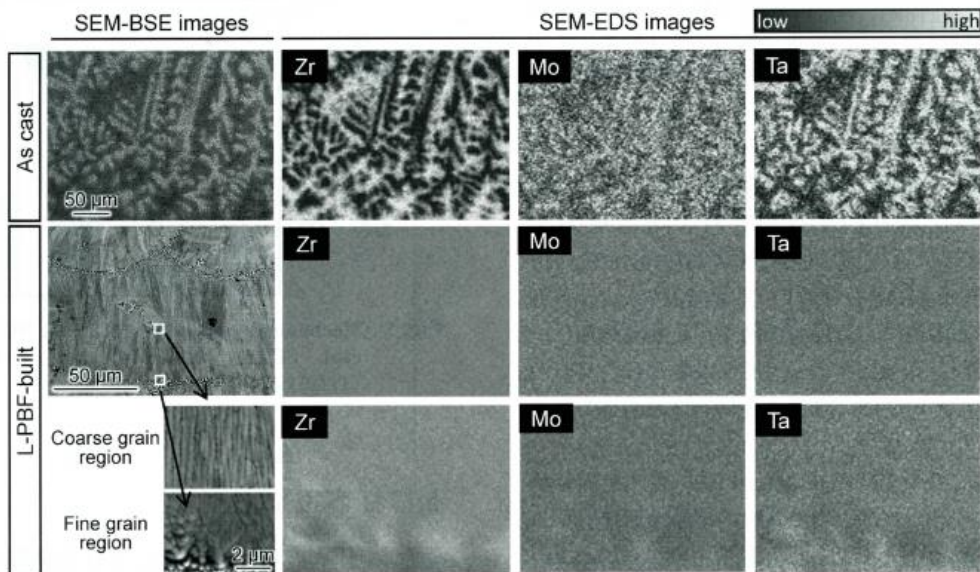


Fig. 5 Suppression of elemental segregation in L-PBF-built $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})$. SEM-BSE images and SEM-EDS images of as cast and L-PBF-built parts are shown. This figure cites the reference³⁹⁾ with modifications.

Fig. 6 には、IPF マップと $\{001\}$ 極点図による結晶集合組織の解析結果を示す。なお、Fig. 6 の IPF マップは、試料の YZ 断面より取得しており、造形方向への結晶方位を示している。L-PBF 造形体は、熔融池中央部では造形方向と平行に $\langle 001 \rangle$ が優先配向を示しつつ他方向へは無秩序配向となる繊維状結晶集合組織、熔融池底部では平均 $0.25 \mu\text{m}$ 程度の微細な等軸粒、といったバイモーダル組織により構成されており、L-PBF 造形体は casting material と全く異なる組織を示す。L-PBF 法は、一般的に知られる複雑形状の作製だけでなく、熱源走査戦略（スキャンストラテジー）に応じて結晶集合組織（多結晶～単結晶化、結晶方位を含む）の人為的制御が可能であることが報告されている^{41)~43)}。とりわけ、今回採用

した、X 方向と Y 方向へのレーザー走査を層ごとに交互に繰り返す XY スキャンストラテジーの適用は、立方晶系金属において、X、Y、Z 軸のいずれの方向においても $\{001\}$ が優先配向化した単結晶様組織を形成する機会が多い^{41)~43)}。こうした単結晶様組織の形成には、系全体の界面エネルギー低下を駆動力とした、エピタクシアル成長による下層から上層への結晶集合組織の引継ぎが不可欠である。一方で、 $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金の熔融池底部では、レーザー照射により凝固層が再溶融される際、高融点の Nb、Mo、Ta が濃化したデンドライト組織が溶融せずに残存、もしくは熔融池内で高融点相が析出し核形成サイトになることで、結晶粒の微細化が生じる。その結果として、下層からのエピタクシアル成

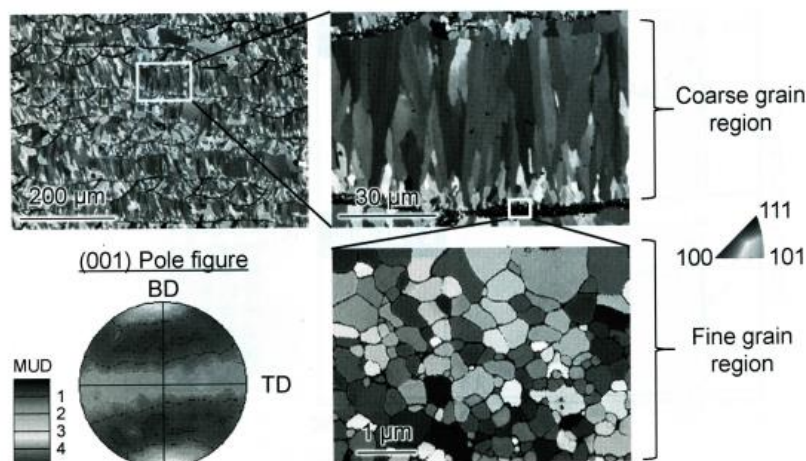


Fig. 6 Crystallographic texture of $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})$ fabricated by L-PBF. This figure cites the reference³⁹⁾ with modifications.

長が阻害され、単結晶様組織が形成されない。溶融池内部での熱流方向はおおよそ造形 (Z) 方向であることから、A!がZ方向に優先配向するものの、第二の〈001〉方位を拘束する要因がないことから、〈001〉//Zの繊維状結晶集合組織が形成されたものと考察される。

こうして得られた $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金の L-PBF 造形体は、既存の生体用材料である純 Ti や SUS316L はもとより、 $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金の铸造材よりも高い 0.2% 耐力を示す (Fig. 7)⁴⁰⁾。この要因としては、強制固溶による固溶体硬化、結晶粒微細化、セル組織形成による強化などの可能性が考えられるものの、その詳細については、今後さらなる検討が必要である。

Fig. 8 には、生体親和性を評価するため、初代骨芽細胞を用いて実施した細胞増殖試験の結果を示す。ギムザ染色像 (Fig. 8a) と細胞数の定量解析結果 (Fig. 8b) より、 $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金は、合金作製手法に依存せず、純 Ti と同程度かつ SUS316L よりも高い生体親和性を示す⁴⁰⁾。興味深いことに、L-PBF 造形体における接着細胞の面積は、铸造材と比較して有意に増加する。ここで、顕著な濃度偏析がみられる $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金の铸造材では、骨芽細胞は、Ti が濃化するデンドライト樹間へとフィロポディアを選択的に伸長させ、接着斑を介して基板材料に接着している様子が観察される。つまり、铸造材では骨芽細胞の接着領域がデンドライト樹間に限定される。一方で、L-PBF 造形体では Ti の濃度偏析がほとんど生じず接着領域が限定されないために、铸造材に比べて細胞接着面積が向上するものと考えられる。こうした結果は、 $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金がもつポテンシャルを最大限発現させるには、単相固溶体を形成することが不可欠であり、その形成手法として、大きな冷却速度を実現可能な L-PBF 法が極めて有効であることを示している (Fig. 9)。

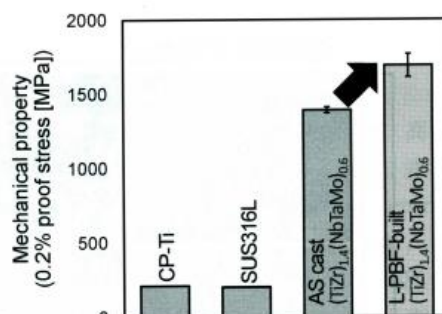


Fig. 7 Mechanical property of CP-Ti, SUS316L, as cast $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ and L-PBF-built $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$.

6. おわりに

新たな HEAs カテゴリーとしての BioHEAs は、日本発の合金群として、機械的性質と生体親和性の点において、これまでにない高機能性を有する優れた生体用材料といえる。合金設計の観点からは、パラメータ法による固溶体形成予測、熱力学計算を用いた元素分布・凝固組織の予測⁵⁾⁶⁾など、設計の精度が高まりつつある。それに加えて、最近では、これまで Ti 合金で培われてきた d 電子合金設計法⁹⁾や Mo 等量¹⁶⁾の活用により合金設計を試みる研究が報告されており、理想的な固溶体状態に近い BioHEAs の設計開発が期待される。一方で、従来合金ではみられない、BioHEAs の特異で優れた機械的特性の発現メカニズムには未解明な部分が多く、その解明は今後の材料科学における大きな課題の一つといえる。その解明のためには、多元素重畳効果、力学特性支配因子の理解が必須であり、将来的には、BioHEAs の物性発現メカニズムに基づく、新たな BioHEAs や既存材料の機能を越える新規 Ti 合金の設計開発が期待される。

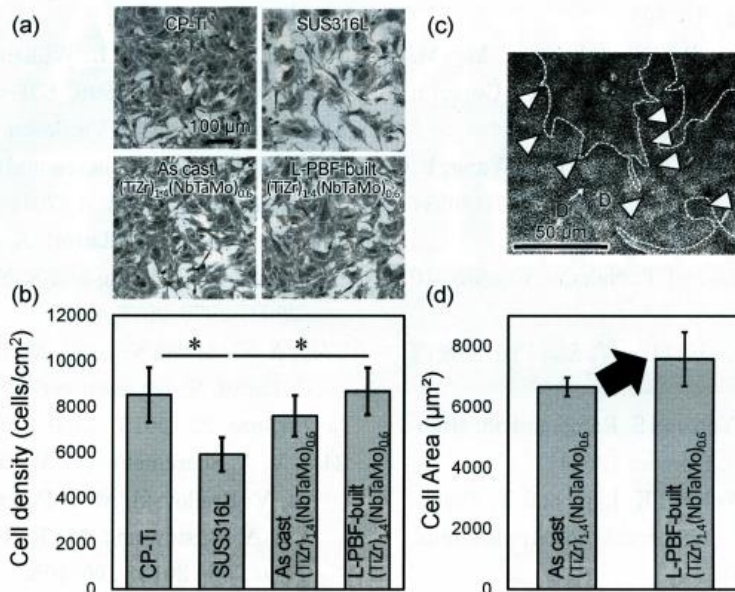


Fig. 8 Biocompatibility of CP-Ti, SUS316L, as cast (TiZr)_{1.4}(NbTaMo) and LPBF-built (TiZr)_{1.4}(NbTaMo). (a) Giemsa staining, (b) cell density, (c) immunostaining image of osteoblasts on as cast (TiZr)_{1.4}(NbTaMo) and (d) quantification data of cell area are shown. This figure cites the reference³⁹⁾ with modifications.

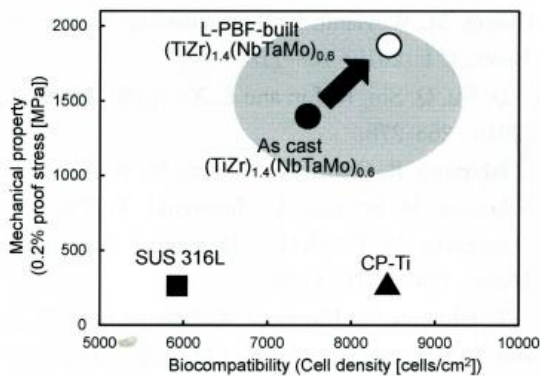


Fig. 9 Summary of mechanical property and biocompatibility of CP-Ti, SUS316L, as cast (TiZr)_{1.4}(NbTaMo) and L-PBF-built (TiZr)_{1.4}(NbTaMo).

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究 (S)「骨異方性構築のための「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) (JP18H05254) の支援によって実施された。

参考文献

- 1) B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight and A. J. B. Vincent: *Mater. Sci. Eng. A*, 375-377 (2004) 213-218.
- 2) J. -W. Yeh and S. -Y. Chang: *Adv. Eng. Mater.*, 6 (2004) 299-303.
- 3) M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita and T. Nakano: *Scr. Mater.*, 129 (2017) 65-68.
- 4) T. Nagase, M. Todai, T. Hori and T. Nakano: *J. Alloys Compd.*, 753 (2018) 412-421.
- 5) T. Nagase, K. Mizuuchi and T. Nakano: *Entropy*, 21 (2019) 483.
- 6) T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki, T. Nakano: *Scr. Mater.*, 172 (2019) 83-87.
- 7) S. P. Wang and J. Xu: *Mater. Sci. Eng. C*, 73 (2017) 80-89.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) A. Motallebzadeh, N. S. Peighambaroud, S. Sheikh, H. Murakami, S. Guo and D. Canadinc: *Intermetallics*, 113 (2019) 106572.
- 11) T. Nagase, M. Todai and T. Nakano: *Mater. Trans.*, 61 (2020) 567-576.
- 12) T. Nagase, M. Todai and T. Nakano: *Scr. Mater.*, 186 (2020) 242-246.
- 13) T. Nagase, Y. Iijima, A. Matsugaki, K. Ameyama and T. Nakano: *Mater. Sci. Eng. C*, 107 (2020) 110322.
- 14) H. Song, S. Lee and K. Lee: *Int. J. Refract. Met.*

- Hard Mater.*, 99 (2021) 105595.
- 15) M. Calin, J. Vishnu, P. Thirathipviwat, M. -M. Popa, M. Krautz, G. Manivasagam and A. Geberta: *Mater. Sci. Eng. C*, 121 (2021) 111733.
 - 16) Y. Iijima, T. Nagase, A. Matsugaki, P. Wang, K. Ameyama and T. Nakano: *Mater. Des.*, 202 (2021) 109548.
 - 17) T. Nagase, M. Todai and T. Nakano: *Crystals*, 10 (2020) 527.
 - 18) 乾 晴行: ハイエントロピー合金, 内田老鶴園 (2020).
 - 19) B. S. Murty, J. -W. Yeh and S. Ranganathan: High-entropy alloys, 1st ed., Elsevier (2014).
 - 20) M. C. Gao, J. -W. Yeh, P. K. Liaw and Y. Zhang: High-entropy alloys, Fundamentals and Applications, 1st ed., Springer (2016).
 - 21) M. Vaidya, K. G. Pradeep, B. S. Murty, G. Wilde and S. V. Divinski: *Acta Mater.*, 146 (2018) 211-224.
 - 22) W. Hume-Rothery, R. E. Smallman and C. W. Haworth: The structure of metals and alloys. The Institute of Metals, London, UK, (1998).
 - 23) D. B. Miracle and O. N. Senkov: *Acta Mater.*, 122 (2017) 448-511.
 - 24) O. N. Senkov, D. B. Miracle, K. J. Chaput and J. -P. Couzinie: *J. Mater. Res.*, 33 (2018) 3092-3128.
 - 25) A. Takeuchi and A. Inoue: *Mater. Trans.*, 46 (2005) 2817-2829.
 - 26) S. Guo, C. Ng, J. Lu and C. T. Liu: *J. Appl. Phys.*, 109 (2011) 103505.
 - 27) 吉川秀樹, 中野貴由, 松岡厚子, 中島義雄: 未来型人工関節を目指して—その歴史から将来展望まで—, 日本医学館 (2013).
 - 28) Y. Okazaki, S. Rao, S. Asao, T. Tateishi, S. Katsuda and Y. Furuki: *Mater. Trans.* 39 (1998) 1053-1062.
 - 29) Y. Okazaki and E. Gotoh: *Biomaterials*, 26 (2005) 11-21.
 - 30) M. A. Khan, R. L. Williams and D. F. Williams: *Biomaterials*, 20 (1999) 631-637.
 - 31) D. Raducanu, E. Vasilescu, V. D. Cojocaru, I. Cincea, P. Drob, C. Vasilescu and S. I. Drob: *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 4 (2011) 1421-1430.
 - 32) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: *Mater. Trans.*, 43 (2002) 2970-2977.
 - 33) A. Vladescu, V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. C. Parau, S. Ivanescu and C. Fanara: *J. Mater. Eng. Perform.*, 22 (2013) 2389-2397.
 - 34) V. A. Sheremet'ev, S. M. Dubinskii, Yu. S. Zhukova, V. Brailovski, M. I. Petrzhik, S. D. Prokoshkin, Yu. A. Pustov and M. R. Filonov: *Met. Sci. Heat Treat.*, 55 (2013) 100-108.
 - 35) R. R. Crichton: Biological Inorganic Chemistry, 1st ed., Elsevier (2008).
 - 36) T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: *Mater. Trans.*, 45 (2004) 2776-2779.
 - 37) Q. Jia, P. Rometsch, P. Kürsteiner, Q. Chao, A. Huang, M. Weyland, L. Bourgeois and X. Wu: *Acta Mater.*, 171 (2019) 108-118.
 - 38) D. Gu, Q. Shi, K. Lin and L. Xi: *Addit. Manuf.*, 22 (2018) 265-278.
 - 39) Ishimoto, R. Ozasa, K. Nakano, M. Weinmann, C. Schnitter, M. Stenzel, A. Matsugaki, T. Nagase, T. Matsuzaka, M. Todai, H. S. Kim and T. Nakano: *Scr. Mater.*, 194 (2021) 113658.
 - 40) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S. -H. Sun and T. Nakano: *Scr. Mater.*, 132 (2017) 34-38.
 - 41) S. -H. Sun, K. Hagihara and T. Nakano: *Mater. Des.*, 140 (2017) 307-316.
 - 42) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto and T. Nakano: *Addit. Manuf.*, 43 (2021) 102004.

