

BCC 型生体用ハイエントロピー合金 (BioHEAs) の設計と開発

Design and Development of Bio-High Entropy Alloys (BioHEAs) with Bcc Type Structure

小笹良輔・中野貴由

Ryosuke OZASA and Takayoshi NAKANO

BCC 型生体用ハイエントロピー合金 (BioHEAs) の設計と開発

Design and Development of Bio-High Entropy Alloys (BioHEAs) with Bcc Type Structure

小笹良輔*・中野貴由*
Ryosuke OZASA and Takayoshi NAKANO

(Received 3 April 2023, Accepted 15 May 2023)

High entropy alloys (HEAs), which consist of multicomponent elements, have been developed as a new class of structural materials. In 2017, Prof. Nakano's group has proposed bio-high entropy alloys (BioHEAs) as a specially designed HEAs composed of non-bio-toxic elements and revealed its excellent mechanical properties and biocompatibility. However, owing to elemental segregation and phase separation occurred in several BioHEAs, BioHEAs does not fully exhibit the functions that should be exhibited as a complete solid solution. In this article, we reviewed the strategy for achieving high functionality of BioHEAs without elemental segregation and phase separation from the viewpoints of alloy design and creation method of BioHEAs with BCC (body centered cubic) type structures.

Key Words: Bio-High Entropy Alloys (BioHEAs), Alloy Design, Laser Powder Bed Fusion (L-PBF), Rapid Solidification, Crystallographic

1. 緒言

ハイエントロピー合金 (High entropy alloys: HEAs)^{1),2)} は、5 種類以上の元素の組み合わせからなる特定の溶媒をもたない多成分系合金であり、優れた機能を備える新たな合金系として世界的に注目を集めている。2017 年に筆者らの研究グループは生体用 HEAs (BioHEAs) を世界に先駆けて発表した³⁾。現在では、Ti-Zr-Nb-Ta-Mo 系³⁻⁶⁾、Ti-Zr-Nb-Ta-Fe 系⁷⁾、Ti-Zr-Hf-Nb-Ta 系^{8),9)}、Ti-Zr-Hf-Y-La 系¹⁰⁾、Ti-Zr-Hf-(Co)-Cr-Mo 系¹¹⁾、Ti-Zr-Nb-Mo-V 系¹²⁾、Ti-Mo-V-W-Cr 系¹²⁾、Ti-Zr-Nb-Hf-Si 系¹³⁾、Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo 系^{14),15)} などの主に BCC (Body-centered cubic) 構造から成る BCC 型 BioHEAs、CoCrMoFeMn 系^{16),17)} などの主に FCC (Facial-centered cubic) 構造から成る FCC 型 BioHEAs の 2 系統に分かれて BioHEAs の研究開発が行われている (Table 1)。本来 BioHEAs は固溶体を形成することで新奇で優れた機能性を発現することが期待されている。しかしながら、初期に開発された BioHEAs の多くは、元素偏析と相分離が生じやすく、それらが BioHEAs の機能性低下を招く要因となる。こうした背景のもと、最近では新たなアプローチとして、超急冷 ($\sim 10^7$ K/s) を実現可能なレーザー粉末床溶融結合 (Laser powder bed fusion: L-PBF) 法¹⁸⁾ を駆使した BioHEAs の創製が試みられている^{19),20)}。

本稿では、一般的な BCC 型 BioHEAs の設計概念について紹介するとともに、元素偏析・相分離抑制を図るための合金設計法と創製プロセスの指針について、筆者らがこれ

までの BioHEAs 研究開発から得た知見に基づき解説する。

2. BCC 型 BioHEAs の設計法と問題点

生体用途に特化して開発された BioHEAs は、一般的に生体為害性の低い元素から構成され、その元素種と組成はパラメータ法²⁰⁾ による固溶体形成予測および Valence electron concentration (VEC) 理論に基づく結晶構造予測を用いて主に設計される。パラメータ法は、過去に得られた HEAs の構成元素・組成比と物性を系統的かつ統計的に整理することで見出された経験的指標を利用し、固溶体形成を予測する手法である。具体的には、本手法は、混合のエントロピー (ΔS_{mix})、混合のエントタルピー (ΔH_{mix})、デルタパラメータ (δ)、

Table 1 Timeline of the development of bio-high entropy alloys (BioHEAs).

Year	Alloy	Process
2017	Ti-Zr-Nb-Ta-Mo ³⁾	Arc melting
2018	Ti-Zr-Nb-Ta-Fe ⁷⁾	Mechanical alloying
2019	Ti-Zr-Hf-Nb-Ta ^{8,9)}	Arc melting
2020	Ti-Zr-Hf-Y-La ¹⁰⁾	Arc melting
	Ti-Zr-Hf-(Co)-Cr-Mo ¹¹⁾	Arc melting
	Co-Cr-Mo-Fe-Mn ^{15,16)}	Arc melting
2021	Ti-Zr-Nb-Mo-V ¹²⁾	Arc melting
	Ti-Mo-V-W-Cr ¹²⁾	Arc melting
	Ti-Zr-Nb-Hf-Si ¹³⁾	Arc melting
	Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo ^{14,15)}	Arc melting
	Ti-Zr-Nb-Ta-Mo ¹⁹⁾	L-PBF
2023	Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo ²⁰⁾	L-PBF

*大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0872, Japan)

オメガパラメータ (Ω) を指標とし、それぞれ $\Delta S_{mix} \geq 1.5 R$ 、 $-20 \leq \Delta H_{mix} \leq 5$ 、 $\delta \leq 6.6$ 、 $\Omega \geq 1.1$ を満たす場合に固溶体の形成が期待される。ここで、 R はガス定数 (8.314 J/Kmol) を示す。なお、研究の進展にともないデータベースが更新されるため、現在では、初期に提案された水準の改良や新たな指標の提案などがなされているが、上記の指標とその水準は文献²¹⁾にしたがう。VEC理論では、多成分系合金の固溶体をもつ結晶構造を予測するため、 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) が指標として用いられる^{21), 22)}。この際、 $VEC \leq 6.87$ にて BCC 単相、 $6.87 < VEC \leq 8.0$ にて BCC と FCC の二相混合、 $8.0 < VEC$ では FCC 単相の形成傾向となることが経験的に知られている²²⁾。加えて、 VEC 値は BCC 合金における延性指標としても有用であることが報告されている²³⁾。

これらの設計法に基づき作製された BioHEAs は、多元素から構成されるものの、一般的な合金のように主要構成元素 (溶媒) と添加元素 (溶質) という概念をもたずに、理想的には単相固溶体となることが期待される。理想的な固溶体の BioHEAs は、HEAs に特有のコア効果²¹⁾ によって特異的な高機能性を発現することが期待される。主に4つのコア効果が提唱されており、High entropy 効果は固溶体形成を助長し、Severe lattice distortion 効果は構成元素の原子半径差に基づき固溶体強化をもたらす。Cocktail 効果は構成元素間の相互作用に基づき多元素による重畳効果をもたらす。Sluggish diffusion 効果は、発現しない研究例が報告されているものの、一般的には、原子の拡散係数を低下させる効果として知られている。しかしながら、元素偏析と相分離が生じることで、ほとんどの BioHEAs は均一固溶体として本来発揮すべき機能を十分に発現できていない (Fig. 1)。加えて、BCC 型 BioHEAs 特有の現象として、Ti 元素の偏析が生じる場合には、細胞の接着が Ti 濃化部に限定されることで細胞接着面積が低下する¹⁹⁾。すなわち、既存の BCC 型 BioHEAs は、本来もつ力学的機能と生体親和性のポテンシャルを完全に発揮することができていない。こうした BCC 型 BioHEAs が直面する課題を解決し、当合金のさらなる高機能化を実現するためには、新たな合金設計法や材料創製プロセスの導入が必要となる。以降では、筆者らがこれまでに取り組んできた元素偏析/相分離抑制の方

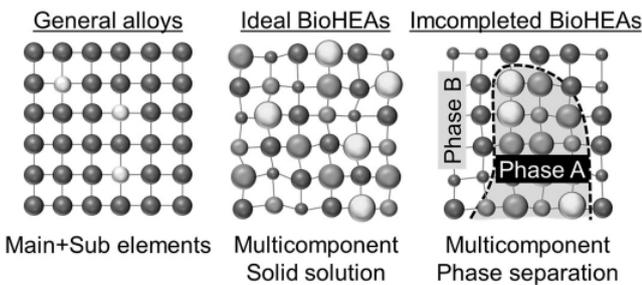


Fig. 1 Schematic illustrations of atomic arrangement of general alloys and bio-high entropy alloys (BioHEAs).

策について紹介する。

3. BioHEAs における元素偏析と相分離の抑制

3.1 合金設計

前述のとおり、BioHEAs の多くは、主にパラメータ法と VEC 理論を用いて合金設計がなされている。Table 2 には、等量原子組成比 5 元系 TiZrNbTaMo (at%) 合金³⁾、非等量原子組成比 5 元系 (TiZr)_{1.4}(NbTaMo)_{0.6} (at%) 合金⁶⁾、非等量原子組成比 6 元系 (TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55} (at%) 合金¹⁴⁾ におけるパラメータ法および VEC 値に基づく固溶体形成と構成相予測パラメータを示す。なお、(TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55} (at%) は、延性向上を図るため、低い VEC 値 (4.2) での合金設計がなされている。いずれの合金においても、全ての指標がパラメータ法に基づく固溶体形成の水準を満たしており、 $VEC \leq 6.87$ であることから、BCC 構造をもつ単相固溶体の形成が期待される。しかしながら、こうした予測とは異なり、アーク溶解法により作製された各合金は、組成に応じて構成相と元素分布の状態が顕著に変化する。X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) の結果、TiZrNbTaMo 合金と (TiZr)_{1.4}(NbTaMo)_{0.6} 合金は、BCC 主相 (●) と BCC 副相 (○) により指数付けされる。一方で、(TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55} 合金は単一の BCC 相のみで指数付けされる (Fig. 2)。なお、いずれの合金においても金属間化合物などに対応する回折ピークは認められない。これは VEC 値による構成相

Table 2 Empirical alloy parameters for the prediction of solid solution formation and valence electron concentration (VEC) for the prediction of the crystal structures.

Alloys	$\Delta S_{mix}/R$	ΔH_{mix} [kJ/mol]	δ [%]	Ω	VEC
TiNbTaZrMo	1.61	-1.76	5.46	19.7	4.80
(TiZr) _{1.4} (NbTaMo) _{0.6}	1.52	-0.75	5.67	40.5	4.52
(TiZrHf) _{28.33} (NbTa) _{6.74} Mo _{1.55}	1.50	1.01	4.75	28.6	4.17

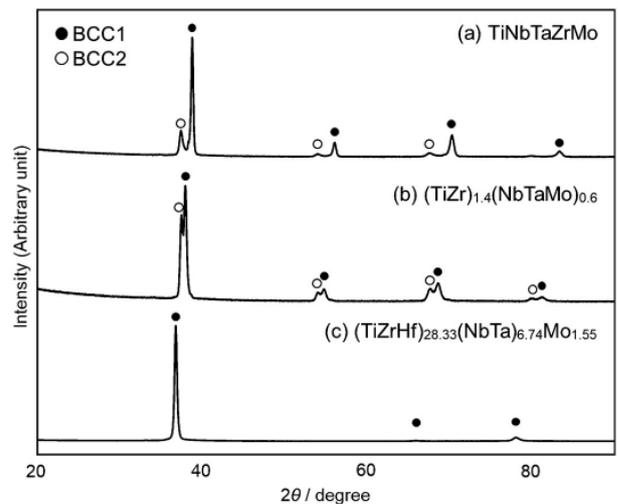


Fig. 2 X-ray diffraction patterns for analyzing constituent phase of (a) as-cast TiNbTaZrMo alloy, (b) as-cast (TiZr)_{1.4}(NbTaMo)_{0.6} alloy and (c) as-cast (TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55} alloy.

予測にしたがって、TiZrNbTaMo 合金と $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金は BCC 構造を示す 2 種類の格子定数をもつ固溶体、 $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ 合金は BCC 構造の単相に近い固溶体を形成することを示している。この際、走査電子顕微鏡の反射電子 (SEM-BSE) 像では、白いコントラストのデンドライト組織と黒いコントラストのデンドライト樹幹が観察される (Fig. 3)。SEM を用いたエネルギー分散型 X 線分光 (SEM-EDS) 分析により、TiZrNbTaMo 合金と $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金のデンドライト組織には Ta、Mo、Nb、デンドライト樹間には Ti と Zr がそれぞれ濃化する様子が観察される (Fig. 3 (a, b))。この際、XRD から算出した格子定数は、組成の分析値に基づき Vegard 則より算出した格子定数とおおむね一致する。したがって、TiZrNbTaMo 合金と $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金の BCC 主相は β 相安定化元素である Ta、Mo、Nb が濃化したデンドライト組織、BCC 副相は Ti と Zr が濃化したデンドライト樹間に対応するものと理解される。一方で、 $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ 合金は、これらの合金と比較して、元素偏析を大幅に抑制し、比較的均一な元素分布を示す (Fig. 3 (c))。こうした結果は、パラメータ法と VEC 理論を用いた固溶体形成と構成相予測だけでは単相固溶体を形成することができず、新たな他指標の導入が必要であることを示唆している。

合金の構成相を予測するための手法として、CALPHAD (Calculation of phase diagrams) 法が広く活用されている。この方法は、蓄積された実験データに基づいて合金のギブスエネルギーを評価し、熱力学計算により状態図を作成する手法である。最近では、2 元系のみならず、3 元系以上の相境界や熱力学量に関する実験データ情報が蓄積されつつあり、筆者らは、BioHEAs の合金設計においても CALPHAD

法が有効な手法の一つであると考えている。Fig. 4 には、CALPHAD 法により計算した平衡状態図を示す。Table 3 には、Fig. 4 の計算平衡状態図から読み取った各温度パラメータおよび合金を構成する各元素による融点偏差 (ΔT_m (%)) を示す。なお、 ΔT_m は、以下の式 (1) により計算される²⁴⁾。

$$\Delta T_m = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (1 - T_{mi} / \bar{T}_m)^2} \quad (1)$$

ここで、 c_i は各構成元素の組成 (at%)、 T_{mi} は各構成元素の融点 (K)、 \bar{T}_m は各構成元素と組成から計算される融点 (K) を表す。

計算平衡状態図 (Fig. 4) を参照すると、いずれの合金においても、液相線温度 (T_L) にて凝固が開始し、BCC1 相が形成される (Fig. 4)。ここで、偏析が固液共存域にて生じることを考えると、元素偏析抑制には、合金が溶融状態から凝固完了までに要する時間を短縮することが有効であり、 T_L と T_S の温度差 (凝固温度範囲、 $T_L - T_S$) を小さくすることが重要となる。ここで、凝固温度範囲は TiZrNbTaMo 合金と $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金にてそれぞれ 491.8 K、395.8 K を示すのに対して、 $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ 合金では 36.9 K である (Table 3)。加えて、 $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ 合金は、デンドライト樹間への偏析傾向が強い Ti ($k = 0.86$) と Zr ($k = 0.89$) がともに 1 に近い平衡分配係数を示す (Table 4)。結果として、他の 2 種の BioHEAs と比較して、 $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ 合金は元素偏析を顕著に抑制することから、凝固温度範囲と平衡分配係数を指標とした合金設計が固溶体形成の予測に有効であるものと理解される。最近では、固溶体形成の指標として ΔT_m を考慮した合金設計法についても提案²⁴⁾ されており、これは最も低い ΔT_m の $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}$

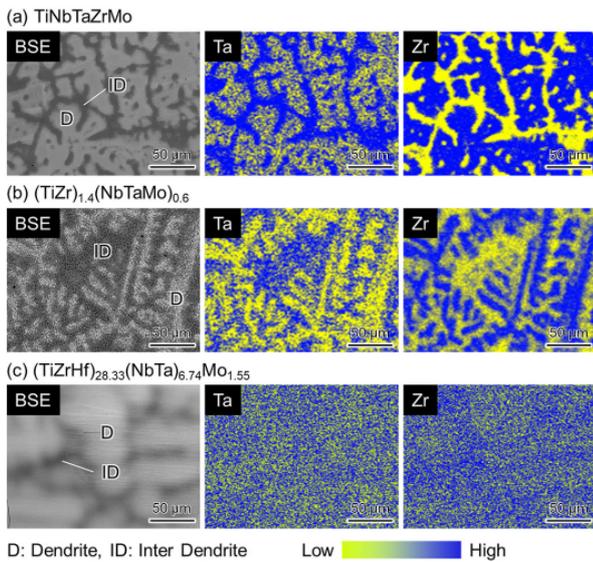


Fig. 3 Backscattered electron (BSE) images and elemental distribution maps of (a) as-cast TiNbTaZrMo alloy, (b) as-cast $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ alloy and (c) as-cast $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ alloy. This figure cites Ref.^{3), 6), 14)} with minor modifications.

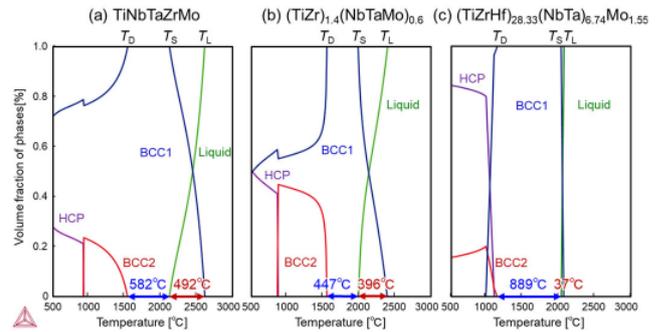


Fig. 4 Calculated equilibrium diagram for (a) TiNbTaZrMo alloy, (b) $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ alloy and (c) $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ alloy. T_L : Liquidus temperature, T_S : Solidus temperature, T_T : Decomposition temperature.

Table 3 Thermodynamic parameters.

Alloys	T_L [K]	T_S [K]	T_D [K]	$T_L - T_S$ [K]	$T_D - T_S$ [K]	ΔT_m [%]
TiNbTaZrMo	2611.9	2119.3	1536.8	491.8	582.5	18.9
$(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$	2394.1	1998.3	1551.6	395.8	446.7	20.1
$(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$	2068.7	2031.8	1142.4	36.9	889.4	16.7

Mo_{1.55}合金が固溶体形成傾向を示すことと一致する。

さらに、計算平衡状態図 (Fig. 4) より、固相線温度 (T_s) ~ 分解温度 (T_D) では BCC1 相が単相を維持するものの、低温側では BCC2 相と HCP 相が晶出するとの予測結果が得られている。Yao ら²⁵⁾ は、 $T_D - T_s/3 > 0.3$ を満たす場合には、 casting による冷却過程では高温相の分解が生じず、最終的に室温にて高温相が残存することを報告している。ここで、TiZrNbTaMo 合金と (TiZr)_{1.4}(NbTaMo)_{0.6} 合金の $T_D - T_s/3$ 値は 0.27、0.22 といずれも 0.3 未満であるのに対して、(TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55} 合金は 0.44 を示す。こうした計算結果と一致して、(TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55} 合金のみが、相分離せずに BCC 単相を示すことから、 $T_D - T_s/3$ を用いた構成相予測は単相を形成するうえで有効な手段の一つといえる。

3.2 材料創製プロセス

これまでに開発された多くの BioHEAs は、アーク溶解法により創製されている。その主な理由は、アーク溶解法は BioHEAs に含まれる Ta、Mo、Nb などの高融点金属を溶解可能であり、比較的簡便に合金を作製できるためである。しかしながら、元素偏析抑制の鍵となる冷却速度の観点から、 casting (冷却速度: 100 K/s 程度²⁶⁾) は必ずしも適切な BioHEAs 創製法であるとはいえない。一方で、レーザーを熱源とする L-PBF 法は、冷却速度が最大 $10^5 \sim 10^7$ K/s¹⁸⁾ にも達することから、BioHEAs の固溶体化に有効な手法として期待される。当手法は、一般的に任意形状の造形体を作

製可能な手法として知られている²⁷⁻²⁹⁾。近年、筆者らの研究グループでは、L-PBF 法を超急冷・指向性温度場を創出するための手法とみなし、当手法を駆使することで、階層的な凝固組織や結晶集合組織、析出物形成/抑制などの材質を人為的に制御することに成功している^{19), 20), 30-42)}。その一例として、L-PBF 法により得られた SUS316L ステンレス鋼の超急冷バルク体は、孔食発生原因である MnS 系析出物を抑制し、従来材の約 2 倍の耐食性を発現する³³⁾。こうした L-PBF 法による超急冷は、BioHEAs の元素偏析と相分離の抑制に対しても絶大な効果を発揮する。Fig. 5 には、(TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55} 合金の L-PBF 材における SEM-BSE 像および SEM-EDS 像を示す。当合金の casting 材 (Fig. 3 (c)) と比較すると、L-PBF 材は SEM-EDS の空間分解能で検出可能なスケールでの元素偏析を生じていないことが理解される (Fig. 5)。なお、SEM-BSE 像にて観察されるコントラストの違いは、組成コントラストではなく、結晶方位差に基づき生じる電子チャネリングコントラストである。加えて、L-PBF 法にて創出される特有の指向性温度場は、BioHEAs の結晶集合組織の形成や結晶方位の制御をも可能とする。とりわけ、(TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55} 合金において、多結晶から単結晶様組織に至る結晶集合組織の制御が L-PBF 法により実現されている (Fig. 6)²⁰⁾。スキャンストラテジー XY (層ごとにレーザー走査方向を 90° 回転) を

Table 4 Calculated equilibrium partition coefficient at liquidus temperature.

Alloys	Ti	Zr	Nb	Mo	Ta	Hf
TiNbTaZrMo	0.90	0.26	1.20	1.29	1.35	-
(TiZr) _{1.4} (NbTaMo) _{0.6}	0.90	0.28	1.53	1.68	1.70	-
(TiZrHf) _{28.33} (NbTa) _{6.74} Mo _{1.55}	0.86	0.89	1.20	1.23	1.33	1.11

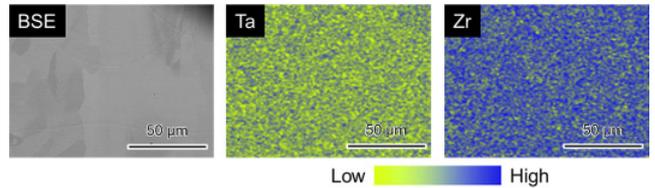


Fig. 5 Uniform elemental distribution of L-PBFed (TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55} alloy. This figure cites Ref.²⁰⁾ with minor modifications.

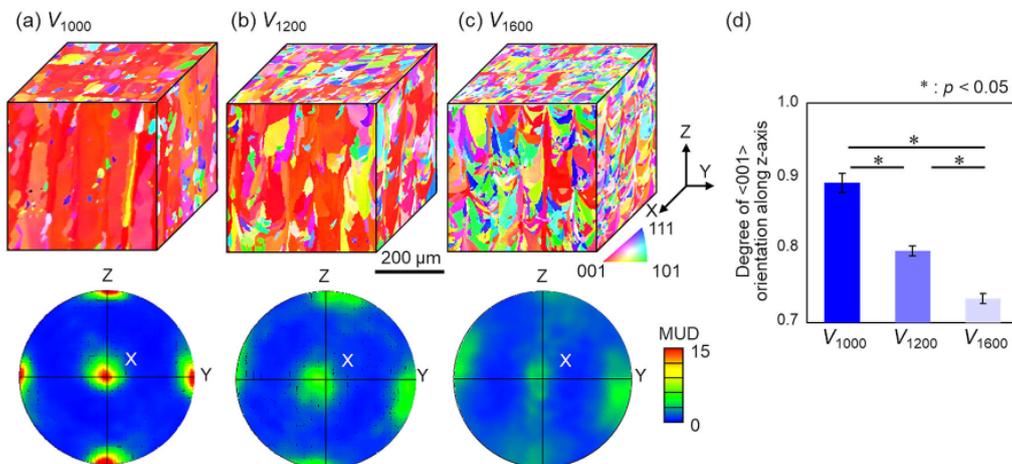


Fig. 6 Crystallographic texture of (TiZrHf)_{28.33}(NbTa)_{6.74}Mo_{1.55} alloy fabricated by L-PBF. Inverse pole figure maps taken in the orthogonal three planes and the corresponding 001 pole figures at the condition of $V =$ (a) 1000 mm/s, (b) 1200 mm/s, (c) 1600 mm/s. (d) Quantified degree of <001> crystallographic orientation along Z-axis. This figure cites Ref.²⁰⁾ with minor modifications.

適用することで、 V_{1000} 試料 (レーザ走査速度 $V = 1000$ mm/s) は、他の多くの立方晶系金属と同様³⁰⁾ に、X、Y、Z 軸のいずれに対しても $\{100\}$ が優先配向化した単結晶様組織を形成する。こうした単結晶様組織の形成には、結晶形成の初期段階における結晶方位の決定とその後の結晶の安定成長が必要となる。ここで、結晶粒は積層厚さ (60 μm) を超えて積層方向 (Z 軸) に伸長する様子が観察される。すなわち、レーザ照射後に溶融池境界にて形成される柱状晶組織は、系全体での界面エネルギーを低下させるため、直下の層から結晶方位を引き継ぎエピタクシアル成長することで結晶方位が安定化するものと理解される。一方で、 $(\text{TiZr})_{1.4}(\text{NbTaMo})_{0.6}$ 合金は、構成元素の融点偏差が大きい (Table 3) ことに起因して、レーザ照射により凝固層が再溶融される際、Ta、Nb、Mo などの高融点元素の濃化したデンドライトが溶融池底部で溶融されずに残存もしくは溶融池内で高融点相が析出することで核形成サイトとなる。その結果、 $\langle 001 \rangle$ が熱流に沿って Z 方向に優先成長するものの、溶融池底部付近の微細結晶粒により下層からのエピタクシアル成長が阻害されることで、X、Y 方向には無秩序配向の繊維状集合組織が形成される (Fig. 7)¹⁹⁾。

結晶集合組織の集積度は、レーザ走査速度の増加とともに低下し、 $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ 合金の V_{1600} 試料 (レーザ走査速度 $V = 1600$ mm/s) では無秩序配向の多結晶体が得られる。こうしたレーザ条件に応じた結晶集合組織の変化には、レーザ照射後の固液界面における温度勾配 (G) と移動速度 (R) が関与するものと考察されている。レーザ走査速度の高速化に対して、 R が増加するのに対して、 G はほとんど変化を示さない^{37), 43)}。結果として、凝固組織形態を表す指標である G/R 比は、高レーザ走査速度にて減少することから、 V_{1600} 試料は V_{1000} 試料よりも組成的過冷が生じやすく、固/液界面が不安定となることで、 V_{1600} 試料にて等軸の多結晶体が得られたものと理解される。

こうして得られた $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ 合金の L-PBF 材は、いずれの造形条件においても鋳造材以上の高い降伏応力を示しつつ、高い破断ひずみを示す (Fig. 8 (a))。こうした高い降伏応力は、多元素固溶体としての固溶体強化と格子ひずみによりもたらされる。興味深いことに、L-PBF 材は $\langle 001 \rangle$ 配向の集積度に応じてヤング率を変化する (Fig. 8 (b))。とりわけ、 $\langle 001 \rangle$ 配向の集積度が最大の V_{1000} 試料は、最低のヤング率値 (88.6 GPa) を示し、これは既存の生体用材料の CP-Ti (~ 110 GPa) や SUS316L ステンレス鋼 (~ 200 GPa) よりも低い値となる。加えて、生体用材料として必須である生体親和性の観点からも、 $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ 合金は優れた機能性を有しており、CP-Ti と同等かつ SUS316L ステンレス鋼以上の高い細胞増殖性を示す (Fig. 9)。このように、固溶体形成のための新たな合金設計と L-PBF 法を重畳することで、優れた生体親和性と力学的特性を兼ね備える BioHEAs の創製が実現されている²⁰⁾。

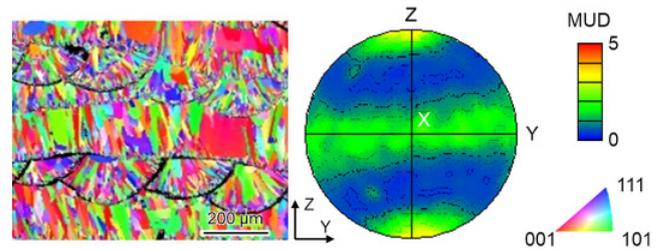


Fig. 7 Crystallographic texture of $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ alloy fabricated by L-PBF. This figure cites Ref.¹⁹⁾ with minor modifications.

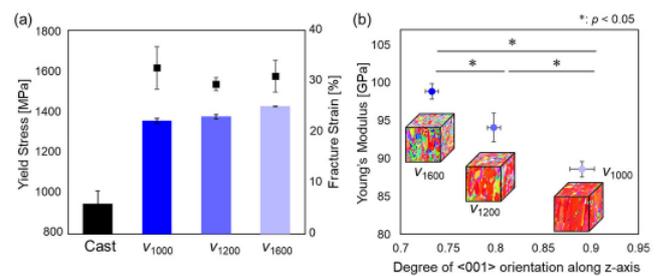


Fig. 8 Mechanical properties of L-PBFed $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ alloy. (a) Yield stress and fracture strain and (b) Young's modulus. This figure cites Ref.²⁰⁾ with minor modifications.

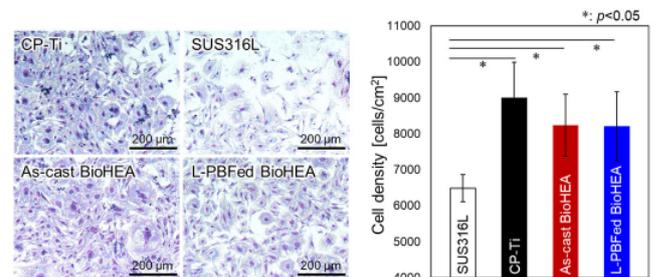


Fig. 9 Biocompatibility assessed by cell proliferation test on each specimen. Giemsa staining images and quantitative data of cell density. BioHEA described in this figure is $(\text{TiZrHf})_{28.33}(\text{NbTa})_{6.74}\text{Mo}_{1.55}$ alloy. This figure cites Ref.²⁰⁾ with minor modifications.

4. 結論

近年新たに開発された BioHEAs は、機械的特性と生体親和性の点において、これまでにない優れた機能性を有する生体用金属材料といえる。一方で、これまでに提案されたほとんどの BioHEAs は、理想的な均一固溶体状態とはいえ、本来の機能性を十分に発現できていない。同様の事象が Fe-Co-Ni-Cr-Cu 系などの他の HEAs でも報告⁴⁴⁾ されており、元素偏析/相分離は HEAs 全般における共通の課題といえる。本稿では、BCC 型 BioHEAs の固溶体形成に対する新たな合金設計指標と L-PBF 法による超急冷の有用性について解説した。今後、HEAs の合金設計法および材料創製プロセスを最適化することで、理想的な HEAs 固溶体の創製につながり、HEAs の本質的な機能性および機能性発現機構が解明されるものと期待される。

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 (JP18H05254, 21H05198, 22K18310, 22H05288, 22H01812) ならびに JST-CREST 革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明 (ナノ力学) (JPMJCR2194) (研究総括: 伊藤耕三) などの支援を受けて実施された。

参考文献

- 1) B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight and A.J.B. Vincent: "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys", *Mater. Sci. Eng. A*, **375-377** (2004), 213-218.
- 2) J-W. Yeh and S.-Y. Chang: "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel alloy design concepts and outcomes", *Adv. Eng. Mater.*, **6** (2004), 299-303.
- 3) M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita and T. Nakano: "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes", *Scr. Mater.*, **129** (2017), 65-68.
- 4) T. Nagase, M. Todai, T. Hori and T. Nakano: "Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials", *J. Alloys Compd.*, **753** (2018), 412-421.
- 5) T. Nagase, K. Mizuuchi and T. Nakano: "Solidification microstructures of the ingots obtained by arc-melting and cold crucible levitation melting in an equiatomic TiNbTaZr medium-entropy alloy and TiNbTaZrX (X = V, Mo, W) high-entropy alloys", *Entropy*, **21** (2019), 483.
- 6) T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki, T. Nakano: "Development of Non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials", *Scr. Mater.*, **172** (2019), 83-87.
- 7) 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: "New TiZrNbTaFe high entropy alloy used for medical applications", *IOP Conf. Series*, **400** (2018), 022049.
- 8) Y. Yuan, Y. Wu, Z. Yang, X. Liang, Z. Lei, H. Huang, H. Wang, X. Liu, K. An, W. Wu and Z. Lu: "Formation, structure and properties of biocompatible TiZrHfNbTa high-entropy alloys", *Mater. Res. Lett.*, **7** (2019), 225-231.
- 9) A. Motalebzadeh, N.S. Peighambaroust, S. Sheikh, H. Murakami, S. Guo and D. Canadinc: "Microstructural, mechanical and electrochemical characterization of TiZrTaHfNb and Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Hf_{0.5}Nb_{0.5} refractory high-entropy alloys for biomedical applications", *Intermetallics*, **113** (2019), 106572.
- 10) T. Nagase, M. Todai and T. Nakano: "Development of Ti-Zr-Hf-Y-La high-entropy alloys with dual hexagonal-close-packed structure", *Scr. Mater.*, **186** (2020), 242-246.
- 11) T. Nagase, Y. Iijima, A. Matsugaki, K. Ameyama and T. Nakano: "Design and fabrication of Ti-Zr-Hf-Cr-Mo and Ti-Zr-Hf-Co-Cr-Mo high-entropy alloys as metallic biomaterials", *Mater. Sci. Eng. C*, **107** (2020), 110322.
- 12) H. Song, S. Lee and K. Lee: "Thermodynamic parameters, microstructure, and electrochemical properties of equiatomic TiMoVWCr and TiMoVNbZr high-entropy alloys prepared by vacuum arc remelting", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **99** (2021), 105595.
- 13) M. Calin, J. Vishnu, P. Thirathipviwat, M.-M. Popa, M. Krautz, G. Manivasagam and A. Geberta: "Tailoring biocompatible Ti-Zr-Nb-Hf-Si metallic glasses based on high-entropy alloys design approach", *Mater. Sci. Eng. C*, **121** (2021), 111733.
- 14) Y. Iijima, T. Nagase, A. Matsugaki, P. Wang, K. Ameyama and T. Nakano: "Design and development of Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials", *Mater. Des.*, **202** (2021), 109548.
- 15) K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Chrobak, J.L. Lábár and D. Stróz: "Influence of molybdenum on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Ti₂₀Ta₂₀Nb₂₀(ZrHf)_{20-x}Mo_x (Where: x = 0, 5, 10, 15, 20) high entropy alloys", *Materials* **15** (2022), 393.
- 16) T. Nagase, M. Todai and T. Nakano: "Development of Co-Cr-Mo-Fe-Mn-W and Co-Cr-Mo-Fe-Mn-W-Ag high-entropy alloys based on Co-Cr-Mo alloys", *Mater. Trans.* **61** (2020), 567-576.
- 17) T. Nagase, M. Todai and T. Nakano: "Liquid phase separation in Ag-Co-Cr-Fe-Mn-Ni, Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni and Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni-B high entropy alloys for biomedical application", *Crystals*, **10** (2020), 527.
- 18) D. Gu, Q. Shi, K. Lin and L. Xi: "Microstructure and performance evolution and underlying thermal mechanisms of Ni-based parts fabricated by selective laser melting", *Addit. Manuf.*, **22** (2018), 265-278.
- 19) T. 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: "Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility", *Scr. Mater.* **194** (2021), 113658.
- 20) O. Gokcekaya, T. Ishimoto, Y. Nishikawa, Y.S. Kim, A. Matsugaki, R. Ozasa, M. Weinmann, C. Schnitter, M. Stenzel, H.S. Kim, Y. Miyabayashi and T. Nakano: "Novel single crystalline-like non-equiatomic TiZrHfNbTaMo bio-high entropy alloy (BioHEA) developed by laser powder bed fusion", *Mater. Res. Lett.*, **11** (2023), 274-280.
- 21) B.S. Murty, J.-W. Yeh and S. Ranganathan: "High-entropy alloys (1st ed.)", Elsevier, Amsterdam, (2014).
- 22) S. Guo, C. Ng, J. Lu and C.T. Liu: "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys", *J. Appl. Phys.* **109** (2011), 103505.
- 23) S. Sheikh, S. Shafeie, Q. Hu, J. Ahlström, C. Persson, J. Veselý, J. Zýka, U. Klement and Sheng Guo: "Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys", *J. Appl. Phys.* **120** (2016), 164902.
- 24) A. Roy, T. Babuska, B. Krick and G. Balasubramanian: "Machine learned feature identification for predicting phase and Young's modulus of low-, medium- and high-entropy alloys", *Scr. Mater.* **185** (2020), 152-158.
- 25) H.W. Yao, J.W. Qiao, J.A. Hawk, H.F. Zhou, M.W. Chen and M.C. Gao: "Mechanical properties of refractory high-entropy alloys:

- Experiments and modeling”, *J. Alloys. Compd.* **696** (2017), 1139-1150.
- 26) Q. Jia, P. Rometsch, P. Kürsteiner, Q. Chao, A. Huang, M. Weyland, L. Bourgeois and X. Wu: “Selective laser melting of a high strength Al-Mn-Sc alloy: alloy design and strengthening mechanisms”, *Acta Mater.* **171** (2019), 108-118.
- 27) N. Ikeo, T. Matsumi, T. Ishimoto, R. Ozasa, A. Matsugaki, T. Matsuzaka, O. Gokcekaya, Y. Takigawa and T. Nakano: “Fabrication of Ti-Alloy powder/solid composite with uniaxial anisotropy by introducing unidirectional honeycomb structure via electron beam powder bed fusion”, *Crystals*, **11** (2021), 1074.
- 28) N. Ikeo, H. Fukuda, A. Matsugaki, T. Inoue, A. Serizawa, T. Matsuzaka, T. Ishimoto, R. Ozasa, O. Gokcekaya and T. Nakano: “3D puzzle in cube pattern for anisotropic/isotropic mechanical control of structure fabricated by metal additive manufacturing”, *Crystals*, **11** (2021), 959.
- 29) A. Matsugaki, M. Ito, Y. Kobayashi, T. Matsuzaka, R. Ozasa, T. Ishimoto, H. Takahashi, R. Watanabe, T. Inoue, K. Yokota, Y. Nakashima, T. Kaito, S. Okada, T. Hanawa, Y. Matsuyama, M. Matsumoto, H. Taneichi and T. Nakano: “Innovative design of bone quality-targeted intervertebral spacer: Accelerated functional fusion guiding oriented collagen/apatite microstructure without autologous bone graft”, *Spine J.*, **23** (2022), 609-620.
- 30) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S.-H. Sun and T. Nakano: “Crystallographic texture control of beta-type Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy by selective laser melting for the development of novel implants with a biocompatible low Young's modulus”, *Scr. Mater.*, **132** (2017), 34-38.
- 31) S.-H. Sun, K. Hagihara and T. Nakano: “Effect of scanning strategy on texture formation in Ni-25 at.%Mo alloys fabricated by selective laser melting”, *Mater. Des.*, **140** (2017), 307-316.
- 32) T. Ishimoto, J. Yasutomi, S. Sugimoto and T. Nakano: “Crystallographic texture formation of beta-type Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy through selective laser melting”, *J. Smart Process*, **7-6** (2018), 229-232.
- 33) S.-H. Sun, T. Ishimoto, K. Hagihara, Y. Tsutsumi, T. Hanawa and T. Nakano: “Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting”, *Scr. Mater.*, **159** (2019), 89-93.
- 34) O. Gokcekaya, N. Hayashi, T. Ishimoto, K. Ueda, T. Narushima and T. Nakano: “Crystallographic orientation control of pure chromium via laser powder-bed fusion and improved high temperature oxidation resistance”, *Addit. Manuf.*, **36** (2020), 101624
- 35) T. Ishimoto, S. Wu, Y. Ito, S.-H. Su, H. Amano and T. Nakano: “Crystallographic orientation control of 316L austenitic stainless steel via selective laser melting”, *ISIJ International*, **60** (2020), 1758-1764.
- 36) R. Ozasa, M. Gupta, T. Ishimoto, A. Matsugaki, T. Kuse, A. Yanagitani, M. Ueda, N. Ikeo and T. Nakano: “Fabrication of copper alloys as conductive materials via laser beam powder bed fusion”, *J. Smart Process*, **10-4** (2021), 265-269.
- 37) O. Gokcekaya, T. Ishimoto, S. Hibino, J. Yasutomi, T. Narushima and T. Nakano: “Unique crystallographic texture formation in Inconel 718 by laser powder bed fusion and its effect on mechanical anisotropy”, *Acta Mater.* **212** (2021), 116876.
- 38) H. Amano, T. Ishimoto, R. Sukanuma, K. Aiba, S.-H. Sun, R. Ozasa and T. Nakano: “Effect of a Helium Gas Atmosphere on the Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Alloy built with laser powder bed fusion: A comparative study with argon gas”, *Addit. Manuf.*, **48** (2021), 102444.
- 39) S.-H. Sun, K. Hagihara, T. Ishimoto, R. Sukanuma, Y.-F. Xue and T. Nakano: “Comparison of microstructure, crystallographic texture, and mechanical properties in Ti-15Mo-5Zr-3Al alloys fabricated via electron and laser beam powder bed fusion technologies”, *Addit. Manuf.*, **47** (2021), 102329.
- 40) T. Todo, T. Ishimoto, O. Gokcekaya, J. Oh and T. Nakano: “Single crystalline-like crystallographic texture formation of pure tungsten through laser powder bed fusion”, *Scr. Mater.*, **206** (2022), 114252.
- 41) Y. Ekubaru, O. Gokcekaya, T. Ishimoto, K. Sato, K. Manab, P. Wang and T. Nakano: “Excellent strength-ductility balance of Sc-Zr-modified Al-Mg alloy by tuning bimodal microstructure via hatch spacing in laser powder bed fusion”, *Mater. Des.*, **221** (2022), 110976.
- 42) H. Amano, T. Ishimoto, K. Hagihara, R. Sukanuma, K. Aiba, S.-H. Sun, P. Wang and T. Nakano: “Impact of gas flow direction on the crystallographic texture evolution in laser powder bed fusion”, *Virtual Phys. Prototyp.*, **18** (2023), e2169172.
- 43) K. Karayagiz, L. Johnson, R. Seede, V. Attari, B. Zhang, X. Huang, S. Ghosh, T. Duong, I. Karaman, A. Elwany and R. Arróyave: “Finite interfacedissipation phase field modeling of Ni-Nb under additive manufacturing conditions”, *Acta Mater.* **185** (2020), 320-339.
- 44) Y.J. Hsu, W.C. Chiang and J.K. Wu: “Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution”, *Mater. Chem. Phys.* **92** (2005), 112-117.

代表者メールアドレス

中野貴由 nakano@mat.eng.osaka-u.ac.jp