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

當代 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势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、軽金属元素に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

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 大阪大学超高压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

受付日: 2019年9月17日 受理日: 2019年11月13日

図2 ハイレ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。一方でハイレ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。

ハイレ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。

$$n_{\text{major}} \geq 5, 5\% \leq x_i \leq 35\%, n_{\text{minor}} \geq 0, x_j \leq 5\% \quad (1)$$

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。

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

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

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 (8.314 J/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。

$$1.0R \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 1.5R \text{ (MEA)} \quad (4)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} \leq 1.0R \text{ (LEA)} \quad (5)$$

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、ハイレ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 ΔS_{mix} の最大値

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

組成付近の組成となる。

ハイレ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レントロピー合金という名前が用いられている。

ハイレ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、①High entropy 効果、②Severe lattice distortion 効果、③Sluggish diffusion 効果、④Cocktail 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。

①High 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。②Severe 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。③Sluggish 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¹⁷⁾。④Cocktail 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レントロピー合金

ハイレ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) 耐熱ハイレントロピー合金 (Refractory HEA)^{18)–22)} および生体用ハイレントロピー合金 (Bio-HEAs)^{23)–32)}、(2) 軽量ハイ

図3 軽金属鑄造の技術を利用して「雰囲気中るつば溶解-大気中金型鑄造」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, $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ ³³⁾, AlTiVCr ³⁶⁾, $\text{Al}_{1.5}\text{CrFeMnTi}$ ³⁷⁾, AlMgLiCa および Al_2MgLiCa ^{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, アルミニウム合金鑄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鑄造法 (雰囲気中るつば溶解-大気中金型鑄造) 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ッ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, あるいは鑄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Al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 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 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)}, この合金は鑄造ままで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。Al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Al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Al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

A : Hardness in $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ B : lattice constant of FCC C : lattice constant of BCC

図4 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 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。 e/a 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。 e/a 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、 e/a は、ヒューム・ロザリー則（電子濃度則、ブリルアンゾーン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 e/a 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 e/a 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Al添加とBCC安定化に関する研究があげられ、HEAにおける合金電子論の観点からも、Al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) 混合のエントルピー、 ΔS_{mix}

式(2)および(3)で与えられる。

(3-2) 混合のエントルピー、 ΔH_{mix}

ΔH_{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。

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

ここで、 ΔH_{ij} はA-B 2元系合金における等原子組成比 $\text{A}_{50}\text{B}_{50}$ 合金の液相における混合のエントルピーであり、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。

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r}{r_{\text{ave}}}\right)^2} \times 100 \quad (7)$$

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

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、 ΔS_{mix} と ΔH_{mix} をともに含む無次元数指標であり、(9)式で与えられる。

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (9)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot (T_m)_i \quad (10)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (11)$$

これは上述の式(11)で示した混合の自由エネルギー ΔG_{mix} 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、 $\Omega \geq 1.0$ では式(11)中の第2項の影響が混合のエント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。

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i \cdot VEC_i \quad (12)$$

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值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、 $-20 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5$ [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_{ij} 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-4V ELI（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元素等原子組成比TiNbTaZr合金に、生体適合性の観点からMoを加えた5元素等原子組成比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。

等原子組成比4元素TiNbTaZr合金および等原子組成比5元

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

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ト組織が観察

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合金鑄造材の、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	Ta	Zr	X
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9b)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 ($k=C_s/C_l$, C_s は固相濃度, C_l は液相濃度, 液相へ濃化する場合 $k<1$)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 等原子組成比TiNbTaZrMo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マイ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されたことから、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に示すように鑄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)のいずれの定義においても、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 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} 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) Al 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 CALPHAD

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、細かな組成までもを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々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、CALPHAD 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鑄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に近い 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 Al 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、鑄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

- 1) 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>
- 2) 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>
- 3) 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>
- 6) M. H. Tsai and J. W. Yeh: *Mater. Res. Lett.*, **2** (2014), 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
- 7) 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>
- 8) B. S. Murty, J.-W. Yeh and S. Ranganathan: *High-Entropy Alloys*, 1st ed., Elsevier, 2014.
- 9) 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>
- 11) D. B. Miracle and O. N. Senkov: *Acta Mater.*, **122** (2017), 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- 12) 永瀬丈嗣：日本機械学会誌, **121** (2018), 8–11. https://doi.org/10.1299/jsmemag.121.1192_8
- 13) 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：鑄造工学, **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. Scott, 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>
- 28) 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. Peighambaroust, 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, 阪本辰頭: *铸造工学*, **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_201810/20180000000102.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](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. Liliensten, 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>