

研究助成報告書 (終了) No.1

整理番号	- J -	報告者氏名	とう だい みつ はる 當代光陽
------	-------	-------	---------------------

研究課題名

高比強度かつ低ヤング率を有する生体用 bcc 型ハイエントロピー合金

<代表研究者> 機関名：新居浜工業高等専門学校 職名：准教授 氏名：當代光陽

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究はハイエントロピー合金(HEA)と呼ばれる近年大きな注目を集めている物質群を対象としている。HEA は一般的にほぼ等原子組成比かつ5成分以上からなる固溶体であり、さらに単相固溶体を形成する合金とされている。HEA が通常の合金とは異なり、様々な成分元素によって単純な結晶構造を形成させる。このため、金属ガラスやアモルファスに至らないまでも、格子ひずみを内在した構造となる。さらに成分元素間の複雑な相互作用も働くことで、従来の固溶体合金、金属間化合物、アモルファス、金属ガラスとは異なる高強度・高延性・高耐食性などの画期的機能発現が期待されている。上記の機能から、bcc 型の HEA は高温構造材料としての応用が期待されているが、HEA 研究はまだ黎明期であり、基本的物性や力学特性の解明のみならず、HEA が存在している組成域ですら明確になっていない。

申請者らは、HEA が有する高強度・高延性・高耐食性から、生体材料としても高い潜在能力を有していると着想した。生体材料分野の発展は著しく、求められる力学的信頼性が高まっている。このことから著しい高強度と延性ならびに生体適合性を具備した HEA の開発に成功したならば、現状よりも軽量かつ埋入金属の体積をより小さくできる画期的な生体用金属材料への応用が可能となると考え研究をスタートし、独自のパラメータ法により、高い強度 (1000 MPa 以上) と生体適合性 (純チタンと同等) を具備した生体用 bcc 系 HEA (TiNbTaZrMo 合金)の開発に世界で初めて成功している(Scr. Mater. 129 (2017) 65-68)、當代光陽他 特願 2016-21207)。本研究では、bcc 型 HEA である TiNbTAZrMo 合金の平衡状態ならびに組織形成について熱力学計算を駆使し、組成の最適化を行うことで、以前の HEA よりも高強度、高延性、低ヤング率、Ti と同等の生体適合性を付与することを目的とし、研究を遂行した。その結果、高強度かつ高い生体適合性を有し、また低ヤング率も示す非原子比組成の Ti-Nb-Ta-Zr-Mo 合金の開発に成功し、今後の生体用 HEA 開発の指針を構築するに至った。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【 学術論文 】

- [1] T. Nagase, **M. Todai**, 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. In press.
- [2] 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, Scripta Mater. 172 (2019) 83-87. IF: 4.539
- [3] T. Nagase, **M. Todai**, T. Hori, T. Nakano: Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials, Journal of Alloys and Compounds, 753 (2018) 412-421.
- [4] 永瀬丈嗣, 水内潔, **當代光陽**, 中野貴由: 耐熱合金・生体合金として開発がすすむ4族・5族・6族元素からなるハイエントロピー合金の凝固組織, まてりあ 58 (2019) 78.
- [5] **當代光陽**, 永瀬丈嗣, 中野貴由: チタンに匹敵する生体適合性を有する生体用 bcc 型ハイエントロピー合金の設計と開発, チタン 68 [1] (2020) in press.
- [6] **當代光陽**, 永瀬丈嗣, 中野貴由: 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, 軽金属 70 (2020) in press.

【 口頭発表 】

- [1] ○ **當代光陽**: 生体用ハイエントロピー合金をはじめとする等方性・異方性生体材料の研究、異方性生体材料学シンポジウム、倉敷市芸文館、2019年9月13日。(基調講演)
- [2] ○ 川堀龍, **當代光陽**, 永瀬丈嗣, 中野貴由: 生体用 Bcc 型ハイエントロピー合金のヤング率評価, 日本材料科学会四国支部第 28 回 講演大会, 2019年6月22日, リーガロイヤルホテル新居浜.
- [3] ○ 川堀龍, **當代光陽**, 永瀬丈嗣, 中野貴由: 新しい生体材料としての bcc 型ハイエントロピー合金の開発とその可能性, 第 24 回 溶接学会四国支部講演大会, 2019年3月8日, 日本溶接協会四国地区溶接技術検定委員会.
- [4] ○ 小野芹奈, **當代光陽**, 永瀬丈嗣, 中野貴由: $(\text{TiZr})_x(\text{NbTaMo})_{2-x}$ ハイエントロピー合金の開発, 第 23 回溶接学会四国支部講演大会, 2018年3月9日, 日本溶接協会四国地区要請技術検定委員会

【 ポスター発表 】

- [1] ○ **M. Todai**, T. Kawabori, T. Nagase, M. Mizoshiri, T. Nakano: Young's modulus of novel bio-high entropy alloys with bcc, 4th STI-Gigaku 2019
- [2] ○ 川堀龍, **當代光陽**, 永瀬丈嗣, 中野貴由: 生体用 bcc 型ハイエントロピー合金におけるヤング率, 日本金属学会 2019 年度秋季講演大会
- [3] ○ **Mitsuharu Todai**, Tatsuru Kawabori, Takeshi Nagase, Takyoshi Nakano: Design and development of novel bio-high entropy alloys with bcc, EUROMAT2019, 5 September 2019. Stockholm Sweden.
- [4] ○ Tatsuru Kawabori, **Mitsuharu Todai**, Takeshi Nagase, Aira Matsugaki, Takayoshi Nakano: Design of Biomedical TiNbTaZrMo High Entropy Alloy with bcc Structure, Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 21 August, 2019. X'ian, China
- [5] ○ 川堀龍, **當代光陽**, 永瀬丈嗣, 中野貴由: 生体用ハイエントロピー合金のヤング率測定, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 中国四国支部 若手フォーラム 2019年2月16日ピュアリティまきび.

【 受賞 】

- [1] **當代光陽**, 石本卓也, 松垣あいら, 中野貴由: 第 9 回まてりあ論文賞「次世代生体材料開発に向けた設計指針の構築」
- [2] **當代光陽**: 日本鉄鋼協会 研究奨励賞「力学特性指向化材料の開発」 2019年3月20日.
- [3] 川堀龍, **當代光陽**, 永瀬丈嗣, 中野貴由: 優秀発表賞「新しい生体材料としての bcc 型ハイエントロピー合金の開発とその可能性」第 24 回溶接学会四国支部講演大会 2019年3月8日.

<研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

研究の目的

ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloys; HEA) は原子が均一に混ざり合い、固溶体を形成する際に通常であれば無視できる混合のエントロピー効果を最大限発現させた合金である。その具体的な定義は

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

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

であることとされている。さらにこの条件を満たすためには少なくとも 5 成分以上から構成されている必要がある。従って、一般的には(1) 構成元素が 5 成分以上の多成分合金, (2) ほぼ等原子組成比, (3) 単相固溶体を形成する合金とされている。この物質群は種々の原子半径によって単純な格子を組ませるため、金属ガラスやアモルファスに至らないまでも歪んだ格子となり、このことから既存の合金(固溶体、金属間化合物、金属ガラス)とは異なった力学的特性(高強度、高延性など)を示す。ことから国内外において大きな注目を集めており、特に高温構造材料としての応用を視野に入れ、盛んに研究および開発がなされている。こうした中、ごく最近我々の研究グループでは混合エンタルピー、混合エントロピー、原子半径比、平均価電子濃度、構成元素の生体適合性等をパラメータとして組成探索し、全く新しい bcc 型の固溶体からなるハイエントロピー合金の設計および開発に成功している。開発した合金は高い強度と生体適合性を具備した合金であり、生体材料用の bcc 系 HEA として世界で初めて開発に成功している。本研究では、さらなる、bcc 型 HEA の可能性を探るべく TiNbTAZrMo 合金の平衡状態ならびに組織形成について熱力学計算を駆使し、組成の最適化を行うことで、さらなる力学特性の向上を目指すことを研究目的とした。

実験方法の概略を以下に示す。本研究で使用する合金の組成はパラメータ法を用いて選択した。このパラメータ法は、実際の実験結果を統計的に整理・データベース化し、どのようなパラメータを持つ合金系で固溶体が形成されやすい傾向にあるかを系統的に整理する事で、ハイエントロピー合金を設計する手法である。多くのパラメータが提唱されているが、本研究では以下の 6 パラメータを指標とし、組成選択した[6, 7]。(1) 混合のエントロピー (ΔS_{mix})、(2) 混合のエンタルピー (ΔH_{mix})、(3) デルタパラメーター (δ)、(4) オメガパラメーター (Ω)、(5) Valence Electron Concentration (VEC)、(6) 成分元素の生体毒性
尚、上記パラメータは以下の通りである。

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n 4\Delta H_{ij} C_i C_j \dots (3)$$

文献[8]より二元系の混合エンタルピーを引用しこれに基づいて、混合エンタルピー ΔH_{mix} を計算した。また、融点 T_m における混合前後での自由エネルギー変化を ΔG_{mix} とすると、 ΔG_{mix} は式(4)のように表すことができ、

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T_m \Delta S_{mix} \dots (4)$$

式(4)における融点は式(5)のように定義でき、さらに

$$T_m = (\sum_{i=1}^n T_{m_i})/n \quad \dots\dots(5)$$

混合エンタルピーに対して混合エントロピーの自由エネルギーへの寄与を見積もるパラメータ(Ω)として考慮すると、これは式(6)のように表せ、この Ω をエントロピー・エンタルピー比と定義する。

$$\Omega = T_m \Delta S_{mix} / \Delta H_{mix} \quad \dots\dots(6)$$

原子半径比 δ の計算については、ハイエントロピー合金は母相となる金属が存在しないため、原子半径の平均値からのずれを原子半径比として定義し、固溶体形成能を評価した。定義式は式(7)に示す。

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (1 - r_i / r_{ave})^2} \quad \dots\dots(7)$$

さらに設計した合金の結晶構造を予測するため、価電子濃度 VEC パラメータを評価した。ある原子の価電子数を VEC_i とすると、VEC は式(8)のように表される。

$$VEC = \sum_{i=1}^n VEC_i \quad \dots\dots(8)$$

この VEC 値を基に bcc、fcc のどちらが形成されるかを予測した。以上の 5 条件を満たし、それぞれの成分元素が有する生体毒性を評価し、本研究では主に 3 組成の $(TiZr)_{2-x}(NbTaMo)_x$ 合金を選択した。合金原料として Ti(三津和化学、板状片)、Nb(三津和科学、粒)、Ta(三津和科学、粒)、Zr(Nilaco、スポンジ)、Mo(Nilaco、棒)を用いた。それぞれの純度は 3N 以上とした。所望の組成となるよう秤量し、真空アーク溶解炉(水冷銅ハース、タングステン電極)を用いて母合金を溶製した。インゴットの上部和下部での濃度偏析を避けるため、溶解サイクルごとに試料を反転した。溶製した母合金インゴットから放電加工機を用いて各種試験片を切り出した。試料表面は放電加工で切り出した状態から、エメリー紙にて #1000、#2000、#4000 の順で機械研磨を施し、コロイダルシリカにて鏡面に仕上げた。本研究では主に、溶解ままの As cast 状態の試料を用いて実験を行った。TiNbTaZrMo 合金のみ 1000°C、1 週間(168 h)の熱処理を行った熱処理材も作製した。その後、予想されたようにハイエントロピー合金化がなされているか(bcc 型の固溶体を形成しているか)を確認するため、XRD 測定による相同定、光学顕微鏡(オリンパス BX-51M)、FE-SEM(JEOL JSM-6500)、透過型電子顕微鏡観察(JEOL JEM-3010)により内部組織観察を行った。さらに組成分析を行うため、SEM-EPMA による観察を行うとともに観察された微細組織の形成過程を考察するため、Fact Sage 6.4 を用いて擬二元系状態図の作成と熱力学計算を行った。2 mm×2 mm×5 mm の試験片を作製し、長手方向を荷重軸とした。圧縮試験はひずみ速度 1.67×10^{-4} /sec にて島津製作所社製 Auto Graph を用いて行い、ヤング率測定は共振法にて行った。生体適合性の調査のため細胞播種試験を行った。播種する細胞はマウスから採取した初代骨芽細胞を用い、 $\phi = 9$ mm 基板上で行った。比較材として、実用の生体用金属材料である SUS 316L、CP-Ti(2 種相当)を使用した。試料表面は全てレーザー顕微鏡を用いて表面粗さ 100 nm 以下であることを確認した。播種から 24 時間経過後、ギムザ染色により細胞増殖能、細胞形態について調べた。ギムザ染色は光学顕微鏡観察を行い、基板上の細胞数を定量化し、それぞれの基盤の細胞密度を算出した。免疫染色を行った試料は蛍光顕微鏡により細胞の接着挙動に関する観察を行った。

経過・結果および考察

As cast 状態における $(\text{TiZr})_{2x}(\text{NbTaMo})_x$ 合金の組織観察を行ったところ、3 組成合金とも等軸デンドライト組織とデンドライト樹間組織が観察された。ここで SEM-EPMA 観察を行ったところ、等軸デンドライト組織には Nb、Ta、Zr がマイクロ偏析し、デンドライト樹間には Ti および Zr がマイクロ偏析していた。このことは熱力学計算から求めた平衡分配係数とよい一致を示していた(図 1)。さらに組成 x の増大に伴ってデンドライト組織の体積率が增大することも確認できた。XRD 測定の結果、これら 3 組成を有する合金は格子定数の異なる 2 相の bcc 相から構成されていることが見て取れ、それぞれがデンドライト組織と、デンドライト樹間組織に対応していることをベガード則と SEM-EPMA 測定の結果より明らかにした。以上の結果よりパラメータ法と熱力学計算による HEA 予測の妥当性が示唆された。

圧縮試験を行い、降伏応力を算出したところ、3 組成の $(\text{TiZr})_{2x}(\text{NbTaMo})_x$ 合金ともに As cast 状態で 1000 MPa を超える高い降伏応力を示すことを確認し、実用生体材料である Ti-6Al-4V 合金よりも高強度であることが示唆された。さらに共振法によるヤング率を測定したところ、組織に依存することが見て取れた。すなわち、Ti と Zr 量が多くデンドライト樹間組織が増大するほどヤング率は減少し、Ti-6Al-4V 合金に迫るヤング率の低減が確認できた。これらの結果より、bcc 型 HEA の組織制御によって、高強度・高延性化ならびに低ヤング率化が模索できることが示唆された。今後パラメータ法と熱力学計算による凝固組織や状態図の予測立脚した加工熱処理を組み合わせることで、さらなる力学特性の高性能化が図れるものと考えられる。

最後に、生体毒性の評価を行った。播種から 24 時間経過後の細胞接着数は、3 組成の $(\text{TiZr})_{2x}(\text{NbTaMo})_x$ 合金ともに As cast 状態において比較材である SUS-316L に比べて多く、CP-Ti と同程度である様子が観察された。このことは統計学的な解析結果からも、今回作製した HEA における細胞接着数が、SUS-316L に比べ有意に高く、CP-Ti に匹敵することが示された。ギムザ染色写真における拡大像から HEA における細胞の形態は、個々が豊富な突起を有しており、かつ一つ一つの細胞が広く進展していることを示し、この特徴は CP-Ti と同様であった。以上より、パラメータ法ならびに熱力学計算による凝固組織の予測が妥当であり、これを駆使した組織制御によって高強度・高延性・低ヤング率を示す次世代の生体用金属材料の開発の展望が見込まれることが明らかとなった。

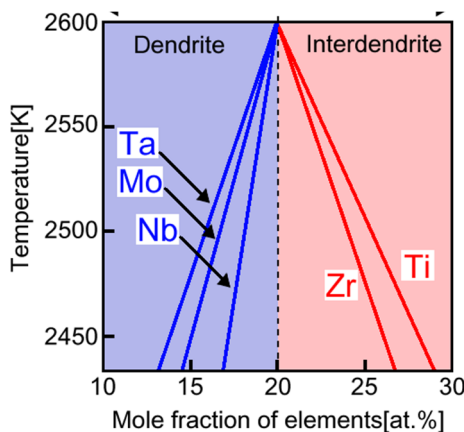


図 1 熱力学計算によって算出した TiNbTaZrMo 合金における各成分元素の平衡分配係数。