

新規生体用bcc型ハイエントロピー合金の開発

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻
材料機能化プロセス工学講座 生体材料学領域

堀

敬雄

緒言

生体用金属材料は超高齢社会における医療の進展を求める社会的背景から高性能化の要請がある。生体材料とは、生体あるいは生体を構成する要素と直接、間接的にかかわらず接触し、界面を形成しつつ利用される材料である。その中でも生体用金属材料は特に力学的強度を担保する目的で人工関節に代表される生体用インプラント材料として用いられている。生体用インプラント材料はTi合金、ステンレス鋼、Co-Cr-Mo合金が代表的である[1-3]。その中でもTi合金は生体適合性に優れる。生体為害性の低い素として、Nb、Ta、Zr、Moと言った元素を添加することで弾性率、強度といった合金特性の制御がされている[4]。生体用金属材料は単純な高強度高延性といった特性のみならず、生体に類似した機械特性を有することが必要である[4]。生体為害性を示さず生体との力学的親和性を併せ持つ金属材料の開発が望まれている[4, 5]。

私は新たな生体用金属材料としてハイエントロピー合金(HEA)に着目した。

HEAは5つ以上の元素からなる多成分系の固溶体材料であり、極めて高いエントロピー状態のため様々な機能を発揮する。各元素がほとんど等量である組成が一般的であるため、ハイエントロピー合金は主たる合金元素を持たないという点で従来の固溶体合金とは異なる[6]。HEAの合金設計指針はバルク金属ガラスと共通点を持つ。しかし、HEAは結晶構造を持つ固溶体である点がバルク金属ガラスと異なる特徴である。

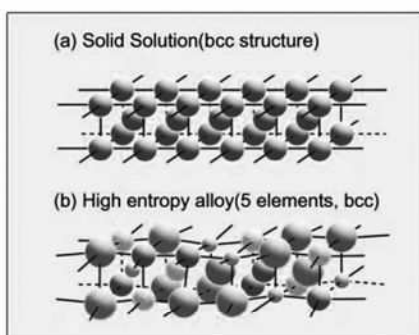


図1：ハイエントロピー合金結晶格子モデル

HEAの研究は提唱された当初は学術的な分野に限られていた。しかし、優れた合金特性を示すHEAが報告されてからは実用化が期待されるようになった[5]。現在では耐熱合金への応用を見据えた研究開発が行われている[6-23]。

HEAは図1に示すようなわずかに歪んだ結晶格子を有している。この元素選択に起因した特徴的な結晶格子が高強度・高延性、耐熱性を発揮する要因である[5]。HEAの優れた力学特性、耐食性は生体用金属材料における要求と合致している。しかし、使用元素の制約が厳しいことからHEAはこれまで生体用金属材料として材料開発は行われていない。

本研究では生体への応用を見据えた新規HEAを設計し、その合金の機械的特性、生体適合性の解明を行い、世界初となる生体用HEAの開発に成功した[24]。

計算手法および実験方法

(1) HEA設計手法

生体への為害性を考慮した合金選択を行う。[25]、[26]に示された元素から生体為害性の低い元素Ti、Nb、Ta、Zr、Mo、V、Cr、W、Feを使用元素とした。Ti、Nb、Ta、Zrの4元素を固定し、第5の元素をMo、V、Cr、W、Feから選択することでHEA設計を行う。各組成のHEAとしての適正を見積もるために混合エントロピー、混合エンタルピー、エントロピーとエンタルピーの比、原子半径比のパラメータを用いる。以下に各パラメータを定義する。

(A) 添加元素の配置のエントロピーを混合エントロピー ΔS_{mix} と定義する。配置のエントロピーは元素種の数と濃度で決定される。定義式は式(1)に示す通りである。

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i$$

(R: 気体定数, C_i : 成分iの濃度)(1)

(B) 混合エンタルピーは合金化の際の反応熱であり、各元素の組み合わせと濃度で決定される。[27]の二元系のエンタルピーを用いて多元系の混合エンタルピーを定義する。

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n 4\Delta H_{ij} C_i C_j \quad \dots\dots(2)$$

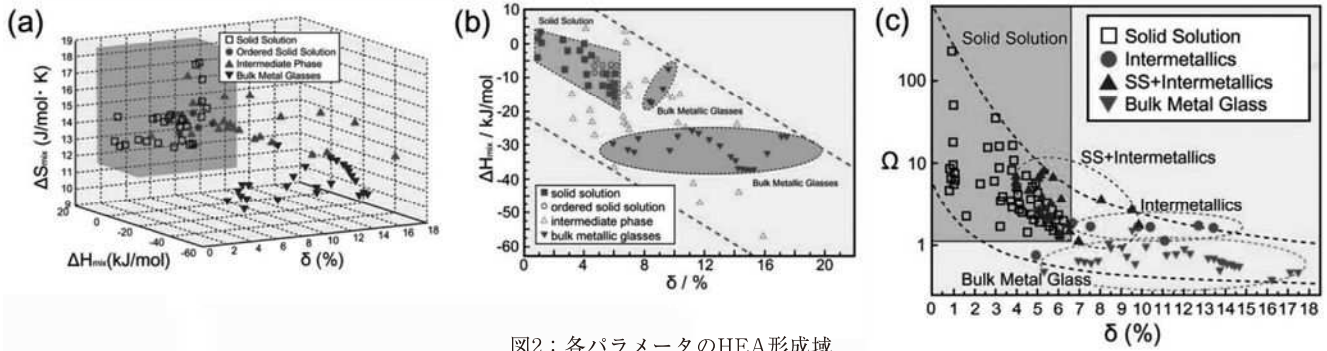


図2：各パラメータのHEA形成域

(C) 実際のプロセスでは熔融時に混合することから、平均の融点 T_m を定義する。

$$T_m = (\sum_{i=1}^n T_{m_i})/n \quad \dots\dots(3)$$

(D) 混合前後での自由エネルギー変化を ΔG_{mix} とする。 ΔG_{mix} は式(4)のように表すことができる。

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

(E) 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 を式(5)のように定義する。 $\Omega > 1.1$ の時固溶体形成にエントロピーの寄与が働いていることがわかる。

$$\Omega = T_m \Delta S_{mix} / \Delta H_{mix} \quad \dots\dots(5)$$

(F) 原子半径比 δ の計算については[27]の原子半径を用いる。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ズレを原子半径比として定義し、固溶体形成能を評価する。定義式は式(6)に示す。

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (1 - r_i / r_{avg})^2} \quad \dots\dots(6)$$

(G) 設計した合金の結晶構造を予測するため、価電子濃度VECパラメータを評価する。ある原子の価電子数を VEC_i とすると、VECは式(7)のように表される。

$$VEC = \sum_{i=1}^n VEC_i \quad \dots\dots(7)$$

VECはfcc、fcc+bcc、bcc構造を予測できる[5]。

(2) 実験方法

提案したHEAは真空アーク溶解炉(水冷銅ハース、タンダステン電極)を用いて溶製した。溶解の際、6分間熔融4分間冷却を1サイクルとし、完全に合金化するまでこの操作を13回以上繰り返した。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。鑄造材に加えて、1000℃、168時間熱処理を施した熱処理材を作製した。

各種測定用試料を放電加工機にて切り出し、エメリー紙(1000番、2000番、4000番)、ダイヤモンドペースト(6 μ m、3 μ m、1 μ m、0.25 μ m)、コロイダルシリカにて鏡面研磨を施し、最終試料とした。SEM観察、XRD測定、圧縮試験にて相構成の同定、内部組

織観察を行い、HEA化が達成されていることを確認した。

機械特性について調査するため、2mm×2mm×5mmの試験片(ゲージ長さ5mm)を用いて圧縮試験を行った。ひずみ速度は $1.67 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ で行った。

細胞播種試験試料としてHEA鑄造材、HEA熱処理材の $\phi = 9 \text{ mm}$ 基板を作製した。比較材として純Ti(2種相当)、SUS 316Lを比較材とし、HEA試料と同形状の試料を作製した。マウスから採取した初代骨芽細胞をこれらの基板に播種し24時間培養した後、細胞増殖能、細胞形態を解析し生体適合性について議論した。

実験結果及び考察

(1) HEA設計

元素の組み合わせを表1に示し、各パラメータの計算結果を併記した。

表1：HEA設計

Parameter	ΔS_{mix}	ΔH_{mix}	δ	Ω	VEC
TiNbTaZr	11.53	2.5	5.3	11.6	4.5
TiNbTaZrV	13.38	0.32	6.7	101	4.6
TiNbTaZrCr	13.38	-3.68	8.2	8.9	4.8
TiNbTaMo	13.38	-1.76	5.9	19.7	4.8
TiNbTaZrW	13.38	-3.04	5.8	12.1	4.8
TiNbTaZrFe	13.38	-10.1	8.4	3.2	5.2

HEA形成のためのパラメータの適性域は、[21]のデータに基づいて作成したプロット(図2 a-c)から、 $\Delta S_{mix} > 13.38 \text{ J/molK}$ 、 $-20 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{mix} < 5 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Omega > 1.1$ 、 $\delta < 6.6\%$ である。

以上のHEA形成域と表1の計算結果とを照合する。その結果からTiNbTaZrMo、TiNbTaZrWのHEA形成が予測される。

MoとWとでは生体為害性ではMoの方が低い。そこで、今回の計算の結果の中ではTiNbTaZrMo合金が生体用HEAとして最適値であると結論付けた。以上から、本研究における生体用HEAとしてTiNbTaZrMo合金を提案した。

TiNbTaZrMo合金の結晶構造について考察する。VECが7以下でbcc構造、7から8の間ではbcc+fcc

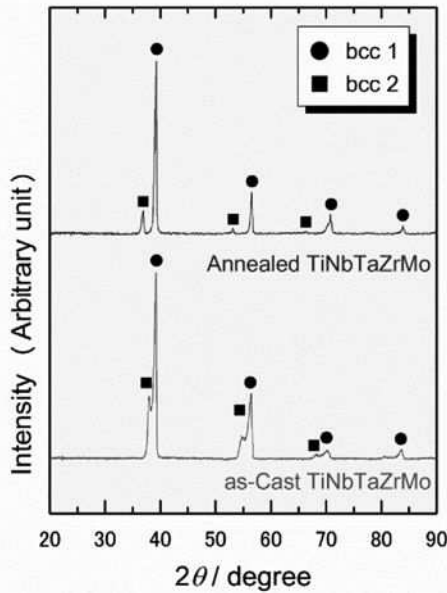


図3：TiNbTaZrMo合金XRDプロファイル

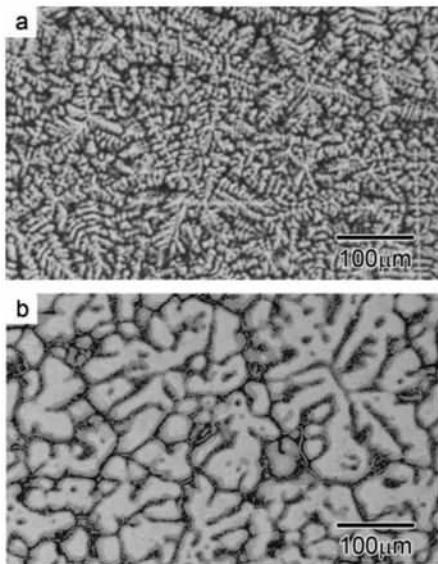


図4：内部組織観察 (a: as-cast, b: annealed)

構造、8以上でfcc構造となると予測される。今回計算した組成はVECパラメータが7を超えず(表1)、bcc構造を形成すると考えられる。

以上の結果をまとめると、最適組成はTiNbTaZrMo合金である。

(2) HEA作製

鋳造まま試料及び熱処理試料のXRDプロファイルを図3に示す。XRDプロファイルから、熱処理に関わらず格子定数の異なる2つのbcc相が同定された。図3のプロファイルでは2つのbcc相以外の析出物、溶残のピークは同定されなかった。

SEM組成像図を図4に示した。鋳造まま(図4a)では内部組織が等軸デンドライト組織であることが見て取れ、熱処理を施すことでインターデンドライトの領域が減少していることが分かった(図4b)。平衡状態では単一のbcc相となることが予測される。

表2：HEA力学試験結果

	Yield stress	Maximum stress	Fracture strain
as-Cast	1289 MPa	1475 MPa	5.50%
annealed	1061 MPa	1172 MPa	11.90%

内部組織中に析出物や溶残は見られなかった。

以上より、作製したTiNbTaZrMo合金は格子定数の異なる二つのbcc相からなる固溶体であることが明らかとなり、HEA化が達成されたと結論付けた。

(2)力学特性

圧縮試験の結果を表2にまとめた。降伏強度、破断ひずみは鋳造ままで1289MPa、5.50%、熱処理後で1061MPa、11.9%である。熱処理を施すことで、降伏強度は100MPa程度低下し、破断ひずみは1.5倍以上に改善することがわかる。このことから、熱処理により力学特性が改善される可能性が示唆された。

図5に同じbcc型HEA TaNbHfZrTi[28]、実用の生体用金属材料であるTi-6Al-4V、Ti-6Al-7Nb[29]と合わせて0.2%耐力を整理した。TiNbTaZrMo合金はbcc型ハイエントロピー合金、実用の生体用金属材料を超える強度を有していることがわかる。

以上より、本合金はbcc型HEA、実用の生体用Ti合金を上回る高強度を有していることが明らかとなった。

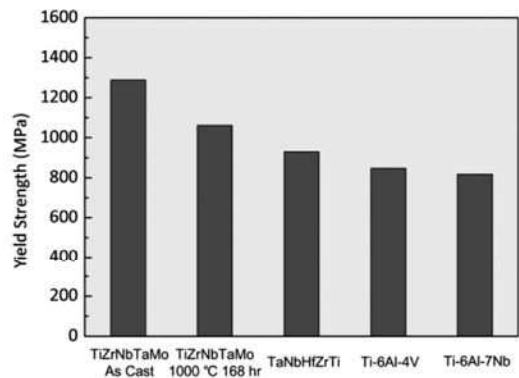


図5：TiNbTaZrMo合金とHEA、実用生体用合金の降伏強度比較

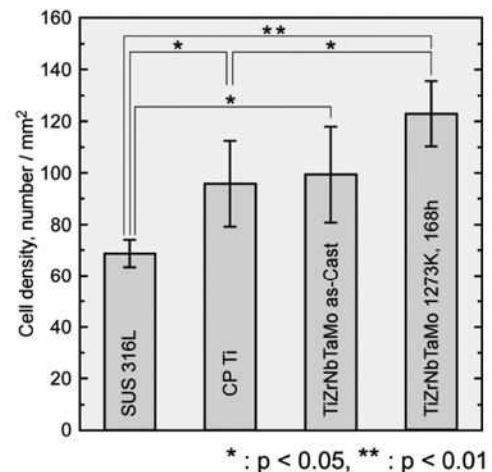


図6：24時間後の骨芽細胞増殖能

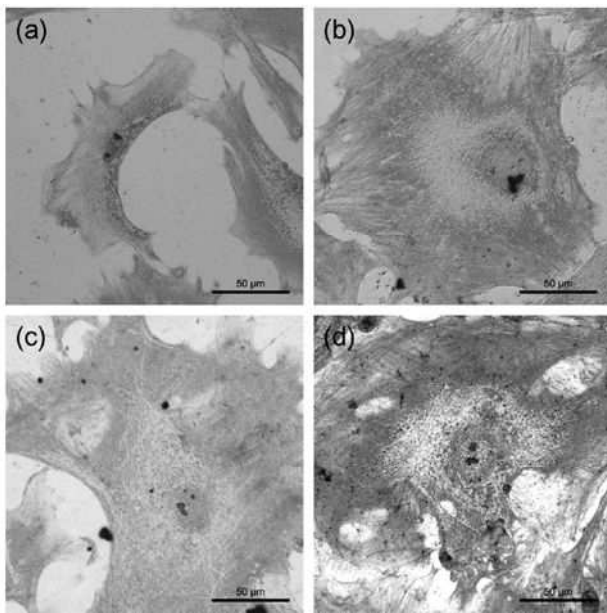


図7：ギムザ染色画像による細胞形態観察
(a: SUS 316L, b: pureTi, c: TiNbTaZrMo(鑄造まま),
d: TiNbTaZrMo(熱処理材))

(3) 生体適合性

ギムザ染色画像から視野内の細胞数をカウントし細胞密度を求め、図6に示した。図6から、鑄造ままでは、SUS 316Lよりも高く、純Tiと同程度の細胞増殖能を有していることがわかる。熱処理後の試料では、SUS 316Lよりも高く、純Tiよりも高い細胞増殖能を示したが、鑄造ままのTiNbTaZrMo合金との間に統計学的有意差はなかった。TiNbTaZrMoはSUS 316Lよりも高く、純Tiに匹敵する細胞増殖能を有していると考えられる。

細胞形態の観察を行った。図7に示した細胞形態からSUS 316Lでは骨芽細胞が小さく縮んだような形態を示しているのが見て取れる。それに対し、純Ti上では細胞体が広く伸展している様子がわかる。TiNbTaZrMo合金上の骨芽細胞は純Ti基板上的の状態に近く細胞体が大きく伸展している。つまり、TiNbTaZrMo合金は純Tiと同様の細胞接着性を有していることがわかる。

以上の細胞密度、細胞形態から、TiNbTaZrMo合金はSUS 316Lを凌駕し、純Tiに匹敵する生体適合性を有していることが解明された。

結言

本研究では生体への影響を考慮した新規bcc型HEAを提案し、その微細組織、力学特性、生体適合性について調査を行い、以下の結論を得た。

- ・提案したパラメータ法によりHEAを設計し、bcc型HEA TiNbTaZrMoを提案した。
- ・実用の生体材料であるTi-6Al-4V合金、Ti-6Al-7Nb合金やbcc構造を有するHEA TaNbHfZrTiと比較し

て優れた降伏強度を示し、熱処理を施すことで力学特性の改善が可能であることが明らかとなった。
・細胞播種試験の結果から、TiNbTaZrMo合金の生体適合性はSUS 316Lよりも良好であり、純Tiに匹敵することを解明した。

以上より、ハイエントロピー合金は生体材料へ応用可能であり、優れた機械特性と生体適合性を併せ持つ新たな生体用金属材料となる可能性が示唆された。

謝辞

最後になりましたが、本研究を指導いただいた大阪大学大学院工学研究科の中野貴由教授、永瀬丈嗣准教授、及び新居浜高専 當代光陽准教授に謝意を表します。

参考文献

- [1] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia : Progress in Materials Science, 54(2009), 397-425
- [2] 塙 隆夫, 米山 隆之共著 : 金属バイオマテリアル(コロナ社)
- [3] Xin Zhou, et.al : Journal of Alloys and Compounds, 631 (2015), 153-164
- [4] Mituharu TODAI, Koji HAGIHARA, Takuya ISHIMOTO, Kengo YAMAMOTO and Takayoshu NAKANO: Tetsu-to-Hagane Vol. 101, No. 9 (2015), 501-505
- [5] Takuya Ishimoto, Koji Hagihara, Kenta Hisamoto, Shi-Hai Sun, Takayoshi Nakano : Scripta Materialia, 132(201), 34-38
- [6] D. B. Miracle, O. N. Senkov : Acta Materialia, 122 (2017), 448-511
- [7] Mign-Hao Chuang, et. al : Acta Materialia, 59(2011), 6308-6317
- [8] S. Liu, M. C. Gao, P. K. Liaw, Y. Zhang : Journal of Alloys and Compounds, 619(2015), 610-615
- [9] Weiping Chen, Zhiqiang Fu, Sicong Fang, Huaqiang Xiao, Dezhi Zhu : Materials and Design, 51 (2013), 854-860
- [10] Chin You Hsu, et. al : Wear, 268 (2010), 653-659
- [11] Yong Dong, et.al : Materials and Design, 57 (2014), 67-72
- [12] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent : Materials Science and Engineering A, 375-377 (2004), 213-218
- [13] M. G. Poletti, L. Battezzati : Acta Materialia, 75 (2014), 297-306
- [14] Yong Zhang, et.al : Advanced Engineering Materials, 10(2008), No.6, 534-538
- [15] M. G. Poletti, et.al : Journal of Alloys and Compounds,

- 655(2016), 138-146
- [16] X. Yang, Y. Zhang : Materials Chemistry and Physics, 132(2012), 233-238
- [17] L. Patriarca, A. Ojha, H. Sehitoglu, Y. I. Chumlyakov : Scripta Materialia, 112(2016), 54-57
- [18] Z. Wu, Y. F. Gao, H. Bei : Scripta Materialia, 109(2015), 108-112
- [19] O. N. Senkov, S. V. Senkova, C. Woodward, D. B. Miracle : Acta Materialia, 61(2013), 1545-1557
- [20] Ming-Hao Chuang, et. al : Acta Materialia, 59(2011), 6308-6317
- [21] Yong Zhang, et. al : Progress in Materials Science, 61(2014), 1-93
- [22] M. A. Hemphill, et. al : Acta Materialia, 60(2012), 5723-5734
- [23] J. K. Jensen, et. al : Scripta Materialia, 121(2016), 1-4
- [24] Mitsuharu Todai, Takeshi Nagase, Takao Hori, Aira Matsugaki, Aiko Sekita, Takayoshi Nakano: Scripta Materialia, 129(2017), 65-68.
- [25] Mitsuo Niinomi : Metals for biomedical devices
- [26] 岡野 光夫 監修, 田端 泰彦, 埴 隆夫 編著 : バイオマテリアル その基礎と先端研究への展開 (東京化学同人)
- [27] Akira Takeuchi, Akihisa Inoue : Materials Transaction, Vol. 46, No. 12(2005), 2817-2829
- [28] O. N. Senkov, et.al : J Mater Sci, 47(2012), 4062-4074
- [29] Niinomi Mitsuo : Sci Technol Adv Mater, 4(2003), 445-454



防衛装備庁 総合職技術系
(研究職)
防衛装備品に関わる研究開発に
従事する予定

(マテ生産
平成28年卒 30年前期)