

# レーザー積層造形法を用いた生体用TiNbTaZrMo ハイエントロピー合金(BioHEA)の創製と高機能性付与

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻  
生体材料学領域 博士前期課程二年

中野 加菜

## 1. 背景と目的

超高齢社会を迎えた現在、生体材料に対するニーズはさらに高まっている。生体材料の中でも、特に金属材料は、優れた強度と靱性を有することから、整形外科および歯科インプラント用材料として広く用いられている。したがって、生体用金属材料の機械的特性および生体適合性の向上とともに、個々の患者の骨格に合うように形状をカスタマイズすることは、今後の医療発展に大きく貢献することが期待される。このような社会背景のもと、当研究室ではハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy: HEA) に着目した。HEAはFig. 1に示すように、溶媒元素に対し、希薄な溶質元素を固溶させる既存の合金設計概念とは異なり、5元素以上の構成元素をほぼ等原子量混合した超多成分固溶体である。この新たな合金設計概念において、HEAは高い配置のエントロピーを有することで、固溶体を形成し、既存の合金では達成しえない高い機械的特性と化学的特性を示すことが期待される。これまで当研究室ではこの特徴を応用し、生体為害性のない元素、チタン (Ti)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo) の5元素から構成される世界初の生体用ハイエントロピー合金 (Bio High Entropy Alloy: BioHEA) を開発している[1]。本BioHEAは高い生体親和性と高強度を兼ね備える革新的な材料であるものの、相律による多相化とハイエントロピー効果による固溶体形成が競合する結果、従来のアーク溶解法にて創製した材料では相分離が生じ易いうえ、形状と機能の制御が困難であった。そこで本研究では、これらの問題点を解決するための材料創製プロセスとして、最高 $10^7$  K/sec程度の高い冷却速度を有するレーザー積層造形 (Selective Laser Melting: SLM) 法を用い、三次元構造体の作製とともに、原子・組織スケールからの機能性付与を目指した。

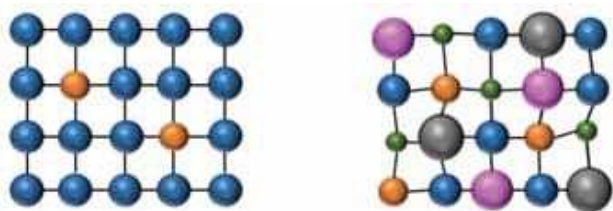


Fig. 1 模式図 (左) 既存の合金、(右) HEA。

## 2. 材料創製と解析方法

本研究ではTiNbTaZrMo 5元素系BioHEAのアトマイズ球状粉末を出発材とし、SLM法を用いてAr雰囲気下にてサイズ $5 \times 5 \times 5$  mm<sup>3</sup>の試料を作製した。アルキメデス法により造形材の絶対密度を測定し、最も緻密度の高い条件を主に解析対象にした。反射電子像による凝固組織観察、ならびにFE-SEM-EDSによる元素分析とFE-SEM-EBSDによる結晶方位分布の解析を行った。さらに詳細な組織観察にはTEMを用いた。材料機能の解析では、鏡面研磨を施した試験片に対し、室温、大気圧下にて、ナノインデントーション法を用いて、力学特性を定量解析した。マウス頭蓋冠由来の初代骨芽細胞を用いた細胞播種試験によって生体親和性を定量評価した。この際、BioHEAのSLM造形材の比較材として、既存の生体用材料であるSUS316L、CP-TiとともにBioHEA鋳造材を用いた。さらに、今回の解析対象である最高緻密度条件ではFig. 2に示すような複雑形状をも作製可能であることが明らかになった。

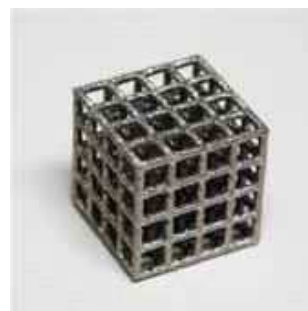


Fig. 2 複雑形状。

## 3. SLM造形BioHEAの凝固組織観察

Fig. 3に示すXRDプロファイルよりBioHEAの原料粉末およびSLM材は先行研究[1]のアーク溶解材 (以下、鋳造材) と同様、格子定数の近い2相のBCCからなる組織で形成されており、SLM材では原料粉末と比較して、副相でのピークが主相のピークよりも相対的に小さいことから、SLM特有の急冷凝固による単相化の傾向が示唆された。この傾向と一致して、Fig. 4の反射電子像およびSEM-EDSの元素マッピングからも明らかのように、鋳造材にて観察された、デンドライトへのNb、Ta、Moの濃化と

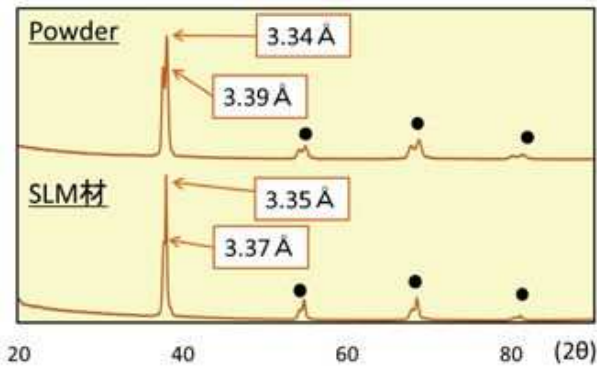


Fig. 3 BioHEAのXRDプロファイル。

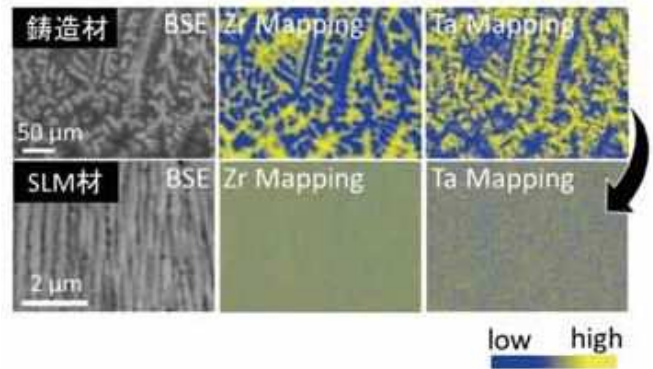


Fig. 4 偏析抑制。BioHEAのBSE像とEDS像。

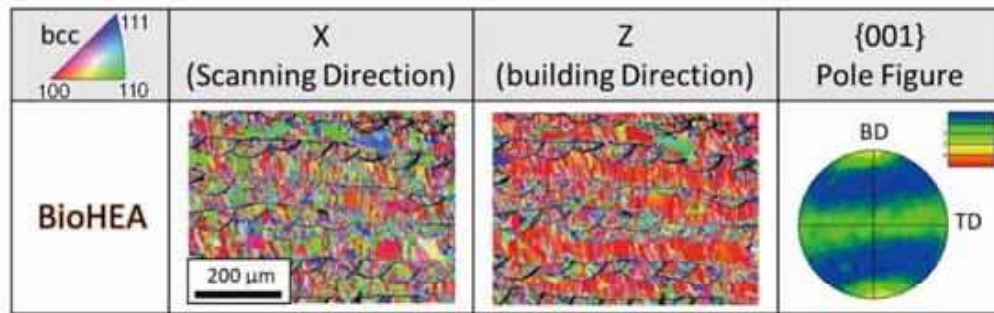


Fig. 5 SLM法によるBioHEAのバイモーダル組織の形成。

インターデンドライトへのTi、Zrによる濃化（顕著な相分離）がSLM材では著しく抑制された。これより、SLM法による強制固溶によって、BioHEAの問題であった相分離の抑制に成功した。

さらに、本合金はナノスケールの微細粒（Fine Grain）とマイクロスケールの結晶粒（Coarse Grain）が造形方向に対して交互に積層した、特徴的なバイモーダル組織を示した（Fig. 5）。バイモーダル組織の形成は、レーザー照射により、既に凝固した層が再溶融される際、高融点金属が濃化したデンドライトが溶断され、その断片が核生成サイトとなっていることに起因している。

#### 4. 強制固溶に成功したSLM造形BioHEAの機能性評価

前項で、BioHEAにおける強制固溶の成功と凝固組織形態の観察を行った。本合金の力学特性を評価するため、ナノインデンテーション法を用いて、SLM造形材のFine Grain領域とCoarse Grain領域、铸造材のデンドライトとインターデンドライト領域に対して、力学特性の解析を行ったところ、両合金におけるSLM造形材の強度は、铸造材と比較して有意に増加した（Fig. 6）。強度向上要因の考察のため、固溶強化の理論値計算やTEM観察を行ったところ、BioHEAの強度向上は固溶強化に加え、相転移の一種である $\omega$ 相の形成も強度向上要因の一種であると

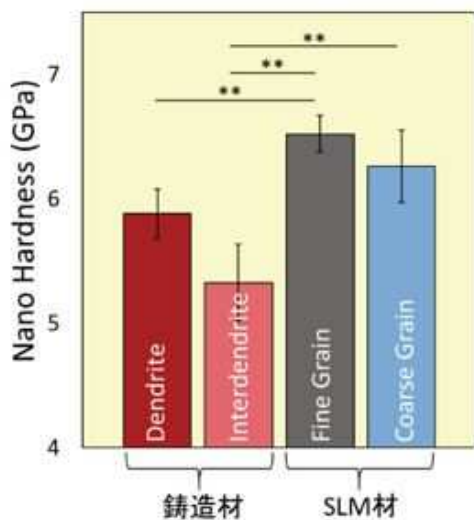


Fig. 6 力学特性、SLM材の強化。

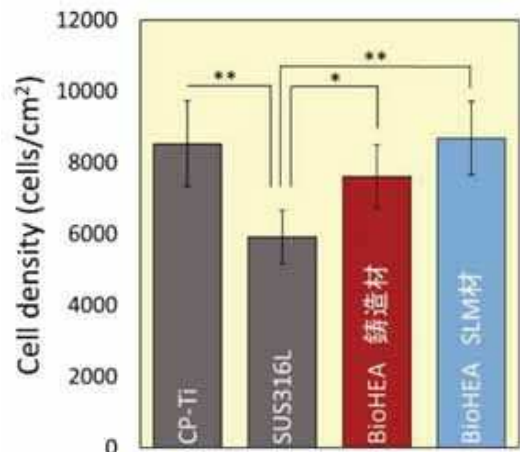


Fig. 7 細胞増殖能の比較。

考察された。

加えて、細胞播種試験により生体親和性の評価を行った、Bio-HEA 鋳造材とSLM材はともにSUS316Lより優位に高い細胞密度を示し、SLM材はCP-Tiに匹敵する細胞増殖能を示した (Fig.7)。さらに、注目すべきは細胞の形態である。Fig.8 から理解されるように、BioHEA 鋳造材とSLM材では細胞の形態が異なる。細胞はSLM材上にて接着斑を介して広範囲に接着しているように見える。Fig.9 に示すようにBioHEA 鋳造材では相分離により発生したTiおよびZrが濃縮したインターデンドライト領域に対して接着斑は選択的に接着するため、接着領域が限定

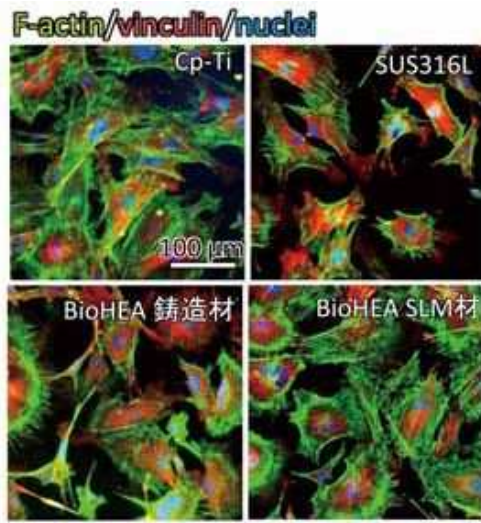


Fig.8 骨芽細胞接着の免疫染色画像。

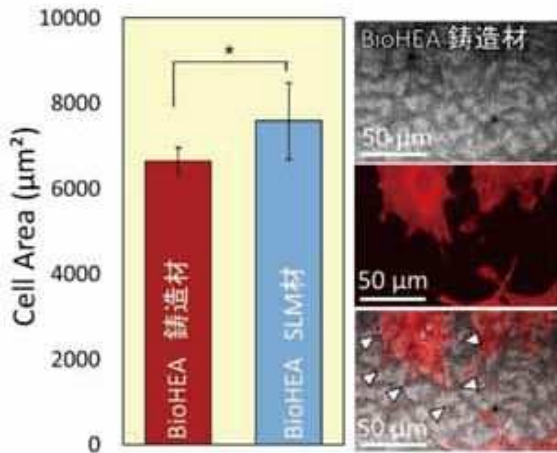


Fig.9 細胞接着面積の比較、SLM材の生体親和性向上。

的である。一方で、組成が均一なSLM材では濃度偏析が生じず接着領域が限定されないことから、鋳造材と比較して、細胞面積が優位に増加した。以上より、SLMによる相分離の抑制は生体親和性をも向上させることが初めて、明らかになった。

## 5. 結言

本研究により、SLM法を用いたBioHEAの造形に世界で初めて成功するとともに、SLM特有の強制固溶と組織制御によって、力学特性と生体親和性を高度に両立する生体用材料を創製することに成功した (Fig.10)。以上のように、SLMによる新規材料としてのBioHEAの創製は、生体材料の新たな可能性を切り拓いた[2]。

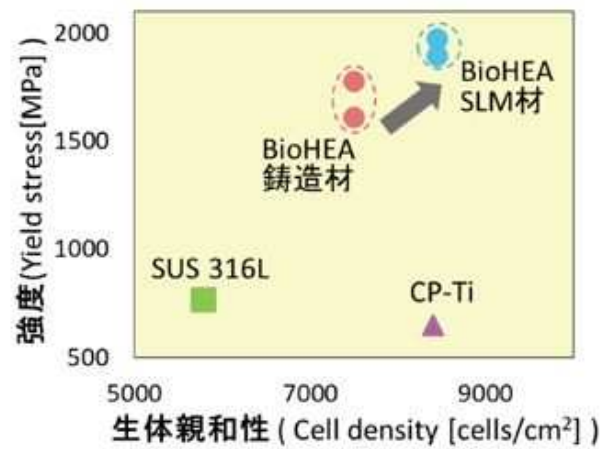


Fig.10 生体親和性および力学特性の比較。

## 参考文献

- [1] T. Hori, T. Nakano et.al: Scripta Materialia, Vol. 129, (2017), pp. 65-68.
- [2] T. Ishimoto, R. Ozasa, K. Nakano et. al.: Scripta Materialia, Vol. 194, (2021), 113658.



勤務先：株式会社クボタ

名誉ある賞を頂き、大変光栄です。研究生活を支えてくださった周囲の方々への感謝を忘れず、今後も技術発展のために日々努力してまいります。

(マテ生産 令和3年前期)