

金属3Dプリンティングによる 生体用ハイエントロピー合金の高機能性発現

マテリアル生産科学専攻 マテリアル科学コース

生体材料学領域 中野研究室 西川 侑希

1. 緒言

生体用金属材料には、日々の運動や自重に耐えうる高い強度と骨組織に類似した低いヤング率という相反する力学特性の両立が求められる。本研究ではその要求を満足する生体用ハイエントロピー合金 (Bio-High entropy alloy: BioHEA) の創製を試みた。当該合金は生体為害性の小さい元素種のみ

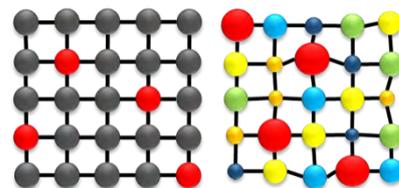


Fig.1 (左)既存合金、(右)BioHEA。

で構成された超多成分系合金であり、大きな格子ひずみに起因した固溶強化による高強度化が期待される (Fig. 1)。しかし、鑄造等の通常の方法で作製された BioHEA においては、超多成分系ゆえの元素偏析の発生が BioHEA の格子ひずみを緩和し、真の高強度化を達成できていない。そのため偏析抑制を狙い、最大 10^7 K/s にも到達するレーザー粉末床溶融結合 (Laser Beam-Powder Bed Fusion: L-PBF) 法に着目した。本手法は金属 3D プリンティングの一種であり、患者の骨格形状に適合した形状カスタマイズと結晶配向制御による材質制御が期待できる。とりわけ、大きな冷却速度に基づく超急冷は、元素偏析のスケールを数十ミクロンからサブミクロンスケールへと低減することに成功している^[1]。しかし、偏析により形成された高融点相が凝固中に不均質核生成サイトとなり、熔融池底部で等軸微細粒が発生することで熔融池を跨ぐエピタキシャル成長は阻害される。したがって、材質制御とりわけ低ヤング率化に必須の単結晶様組織形成は成し得ていない。そこで本研究では、① 液相線-固相線温度差 ΔT の低減と② 平衡分配係数を 1 に近づけることによりさらなる偏析抑制を図るとともに、③ 平均価電子密度 e/a を 4 に近づけることで、ヤング率の結晶方位依存性を発現させ、 $\langle 001 \rangle$ にて低ヤング率化することを狙った 6 元系非等量 TiZrHfNbTaMo BioHEA を設計した^[2]。さらに、L-PBF の超急冷による偏析抑制 (強制固溶体化) に基づく高強度化と結晶方位制御に基づく低ヤング率化の同時発現を目指した。

2. 超急冷による BioHEA の偏析抑制と単結晶様組織形成

FE-SEM により取得した鑄造材および L-PBF 材の反射電子像と FE-SEM 搭載の EDS にて解析した元素マッピングを Fig. 2 に示す。鑄造材では濃度分布に差異が認められ、数十ミクロンスケールの濃度偏析が生じている。一方で L-PBF 材では濃度偏析はほとんどなく、均一な組成分布を示した。偏析抑制はエピタキシャル成長を助長し、 $v = 1000$ mm/s の最適条件にて単結晶様組織の形成に成功した (Fig. 3)。走査速度上昇とともに凝固速度が増加することで組成的過冷傾向が増大し、組織は配向性がランダム化した多結晶へと変化した。

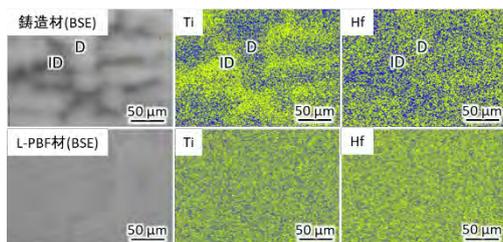


Fig.2 反射電子像と EDS マッピング。

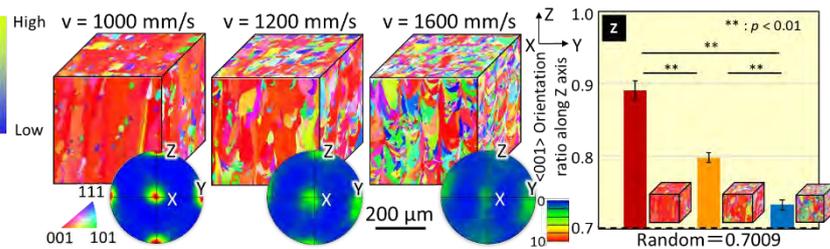


Fig.3 (左)IPFマップと{001}極点図、(右)造形方向への<001>配向度。

3. BioHEA の高強度化と低ヤング率化の同時発現

顕著な濃度偏析を生じた鋳造材 (Fig. 2) と比較して、L-PBF 材では降伏応力が 1.4 倍にも上昇した。これは、より均一な固溶体の形成に基づく、HEA 本来の固溶強化が発現したためである。(Fig. 4(上))。さらにヤング率を解析すると、ヤング率は低い平均価電子密度 ($e/a = 4.17$) に基づき、<001>配向度の上昇に依存して低下、90 GPa を下回る低ヤング率値を示した (Fig. 4(下))。以上より、偏析抑制に起因する高強度化と結晶配向制御に基づく低ヤング率化という相反する両機能を全く異なる機構にて同時発現させることに成功した。

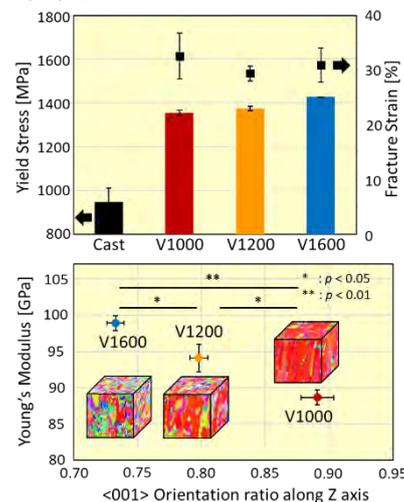


Fig.4 (上)BioHEA の圧縮特性、(下)<001>配向に依存したヤング率変化。

4. BioHEA の生体適合性

力学特性に加え、生体材料に必須の生体適合性に関して、骨芽細胞播種試験を行った結果、免疫染色像より BioHEA の鋳造材、L-PBF 材ともに骨芽細胞は健全に伸展、均一に接着した形態を示した (Fig. 5(上))。Giemsa 染色像にて細胞密度を定量評価したところ、生体用金属材料として臨床で使用されている SUS316L より有意に高く、CP-Ti に匹敵する高い生体適合性を示した (Fig. 5(下))。本 BioHEA にて高い水準で力学機能と生体適合性を両立、生体材料としての優れたポテンシャルを発揮することが証明された。

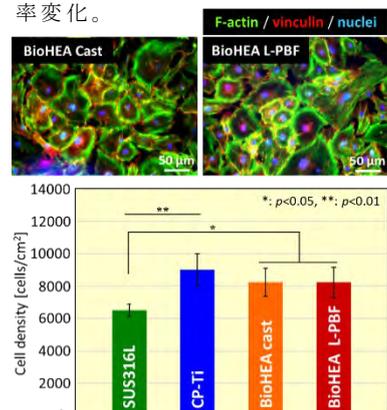


Fig.5 (上)BioHEA の細胞接着、(下)細胞増殖能の定量評価。

5. 結言

本研究では 6 元系非等量 TiZrHfNbTaMo BioHEA に対して L-PBF の超急冷により元素偏析の著しい抑制と強制固溶による高強度化に成功した。その結果、単結晶様組織形成に成功し、世界で初めて 3D プリンティングによる BioHEA の結晶配向制御を可能にした。これにより本来両立し得ない高強度化と低ヤング率化の同時発現を達成し、新規バイオマテリアル設計への新たな指針を示すことができた^[3]。

6. 参考文献

- [1] T. Ishimoto, R. Ozasa, K. Nakano, T. Nakano et al.: *Scripta Materialia*, 194, (2021), 113658.
- [2] Y. Iijima, T. Nagase, A. Matsugaki, T. Nakano et al.: *Materials & Design*, 202, (2021), 109548.
- [3] O. Gokcekaya, T. Ishimoto, Y. Nishikawa, T. Nakano et al.: *Materials Research Letters*, 11, (2023), 274-280.