

目次

表題は本協会初代理事長 故岡崎嘉平太書

巻頭言：「ハイエントロピー合金の基礎および最新研究動向」	1
京都大学 大学院工学研究科 JSPS 外国人特別研究員 韓 恕、助教 李 楽、名誉教授 乾 晴行	
技術紹介 1：「次世代生体材料に向けたハイエントロピー合金の設計と高機能化」	4
大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 助教 松坂 匡晃、教授 中野 貴由	
技術紹介 2：「コバルト系ハイエントロピー合金の実用材料学」	7
東北大学 未来科学技術共同研究センター 特任教授 千葉 晶彦	
技術紹介 3：「ハイエントロピー合金のハイスループット計算・実験による合金探索」	10
(国研)産業技術総合研究所 次世代ものづくり実装研究センター 上級主任研究員 廣瀬 伸吾	
技術紹介 4：「高表面積ハイエントロピー合金が拓く新しい世界」	13
ユニチカ株式会社 技術統括部 総合研究所 グループ長 竹田 裕孝	
連 載：「元気なものづくり中小企業」訪問記⑩	16
安田工業株式会社 代表取締役社長 安田 拓人様	
協会関連事項、あとがき	18

巻頭言

ハイエントロピー合金の基礎
および最新研究動向京都大学
大学院工学研究科

JSPS 外国人特別研究員 助教

韓 恕



助教

李 楽



名誉教授

乾 晴行

1. はじめに

ハイエントロピー合金およびミディアムエントロピー合金(high/medium-entropy alloy:H/MEA)は、特定の主要元素をベースとする従来の合金とは根本的に異なり、これまで未開拓であった多元系状態図の中央付近に位置する、複数の元素を高濃度で含む固溶体合金である^[1]。H/MEAでは、高い配置エントロピーによる固溶体相の安定化に加え、多様な構成原子間の非線形相互作用に由来する「カクテル効果」や、原子サイズおよび弾性率の差に起因する「巨大格子ひずみ」等により、従来合金の限界を打ち破る優れた特性を引き出すことが可能となり、近年、金属材料設計にパラダイムシフトをもたらす材料群として世界中で多大な注目を集め

てきた^[1]。なかでも力学特性は、構造材料への応用を考える上で最も重要な研究対象であり、構成元素や結晶構造の選択等によって極めて多様な振る舞いを示す。

これまで様々な結晶構造を有する H/MEA が報告されているが、特に面心立方(FCC)構造および体心立方(BCC)構造を有する合金を中心に学理の構築が進められてきた。FCC H/MEA は、CrMnFeCoNi をはじめ、高い加工硬化能や極低温域での高い破壊靱性が報告されており、強度・延性の両立を目指す構造材料として関心を集めている。BCC H/MEA は、一般的に第 4~6 族の高融点元素からなり、1000 K 以上の高温域で Ni 基超合金を凌駕する高強度を保持し得ることから、高温構造材料として期待が寄せられている^[1]。本稿では、これら FCC と BCC 構造を有する H/MEA の変形機構と力学特性の支配因子について、基礎から最新の研究動向に至るまでを紹介する。

2. FCC 構造を有する H/MEA の力学特性

Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系の FCC H/MEAs では、5 元系の CrMnFeCoNi よりも、3 元系の CrCoNi の方が高い強度と引張延性を示すことが報告されている。この事実は、H/MEAs の力学特性が、構成元素数の多寡ではなく、各構成元素が結晶格子や格子欠陥に及ぼす具体的な影響に支配されることを示唆している。したがって、FCC H/MEA の強度および延性の支配因子を解明し、それらが合金組成とどのように結びついているのかを定量的

次世代生体材料に向けた ハイエントロピー合金の設計と高機能化

大阪大学

大学院工学研究科

マテリアル生産科学専攻



助教 松坂 匡晃



教授 中野 貴由

1. はじめに

ハイエントロピー合金 (High-Entropy Alloys: HEAs)^{1,2)} は、5 種類以上の元素を等原子組成比近傍で混合することで多元素単相固溶体を実現する、溶媒・溶質という従来の合金設計の枠組みを離れた新しい合金概念である。耐熱材料・構造材料を対象として研究されてきた HEAs であるが、今日ではその展開は機能性材料分野にまで広がり、関連する論文数も加速度的に増加している。筆者らはこのような潮流の中、生体材料分野における HEAs の可能性にいち早く着目し、2017 年に世界に先駆けて生体用 HEAs (Biomedical HEAs: BioHEAs) を提案した³⁾。本稿では、BioHEAs の設計概念と組成設計の展開、金属積層造形 (Additive Manufacturing: AM) を用いた高機能化、そして新たに筆者らが提案した合金設計指標について概説する。

2. 世界初の BioHEA の設計概念

生体材料の設計においては、生体内で材料から放出されたイオンが細胞や周辺組織に与える影響を最小限に留めることが大前提となる。BioHEAs は、50% 阻害濃度 (IC_{50}) を指標に生体為害性の低い元素のみから構成されることを特徴とし、第 4~6 族に属する元素を中心に組成設計がなされている。一方で、得られる合金が単相固溶体として安定に存在するか否かについては、HEAs の分野で広く用いられているパラメータ法に従って判断している。すなわち、混合のエントロピー $\Delta S_{mix} (\geq 1.5R, R: \text{気体定数})$ 、混合のエントタルピー ΔH_{mix} 、原子半径差 δ 、および Ω パラメータが所定の条件を満たすように組成が設計される。

以上の指針に基づき 2017 年に最初に提案された BioHEA が等原子組成比の TiNbTaZrMo 合金である³⁾。本合金は体心立方 (Body-Centered Cubic: BCC) 構造を主相とし、優れた力学特性と良好な生体親和性を

併せもつ生体用材料として国内外から関心を集めている³⁻⁵⁾。その後の BioHEA 研究の展開は、Ti を基軸とする合金系と、Co-Cr を含む合金系⁶⁾の二つの系統に大別される形で進展している。以降では特に Ti を基軸とする BCC 系の BioHEA の発展について述べる。

3. BioHEAs の組成設計の発展と機能発現

初の BioHEA である等原子組成比 TiNbTaZrMo 合金 (BioHEA-1) は、BCC 単相を主相とし優れた力学特性と生体親和性を示す一方で、室温延性に乏しい点が課題であった。HEAs においては、1 原子あたりの価電子濃度 (Valence Electron Concentration: VEC) を低下させることで BCC 型固溶体の延性が向上することが経験的に知られている。筆者らはこの知見を延性改善の指針とし、Ti の組成比を高めて VEC を低下させた非等量 5 元系合金を設計した。具体的には、 $Ti_{2-x}Zr_{2-x}Nb_xTa_xMo_x$ および $Ti_{2-y}ZrNbTaMo_y$ の中で、 $\Delta S_{mix} \geq 1.5R$ を維持しつつ VEC を低下させる組成として $Ti_{1.4}Zr_{1.4}Nb_{0.6}Ta_{0.6}Mo_{0.6}$ 合金 (BioHEA-2) を新たに設計した。本合金は、BioHEA-1 と比較して室温変形能の顕著な改善を達成した⁷⁾。

さらに筆者らは、生体為害性が低く Ti、Zr と同じ第 4 族に属する Hf を新たな構成元素として加えた 6 元系 Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo 系へと展開した⁸⁾。この 6 元系の中で最適な組成を絞り込むにあたり、VEC に加えて Mo 当量 (Mo_{eq}) を組成設計指標として新たに導入した。 Mo_{eq} は β 型 Ti 合金の設計で広く用いられてきた経験的な指標であり、BCC (β) 相の安定性を反映する。これら経験的パラメータに加え、計算機シミュレーションによる相安定性の予測を併用することで金属間化合物の生成を避けて BCC 単相固溶体を安定に形成しうる組成を高い精度で選定した。こうして見出された $Ti_{28.33}Zr_{28.33}Hf_{28.33}Nb_{6.74}Ta_{6.74}Mo_{1.55}$ 合金 (BioHEA-3) は、アーク溶解材において金属間化合物を含まない BCC 単相固溶体を形成し、純 Ti を有意に上回る力学強度と、室温における引張延性を兼ね備えるとともに、純 Ti と同等の優れた生体親和性を示した⁸⁾。こうした BioHEAs の組成設計の発展に加えて、最近の成果として筆者らは、混合のエントロピー ΔS_{mix} がさらに高い領域を開拓している。混合エントロピー項の増大によって混合の自由エネルギーをより低下させ、固溶体をいっそう安定化させることを狙い、 $\Delta S_{mix} \geq 2.0R$ を満たす超多元素合金をスーパーハイエントロピー合金 (Super-HEA: SHEA) として位置付け、世界初の生体用 SHEA として 8 元系

TiNbTaZrMoHfWCr (BioSHEA)を開発した⁹⁾。本合金は混合則を大きく上回る顕著な固溶体硬化により極めて高い降伏応力を示しつつ、純Tiと同等の生体親和性を維持する。

このように、BioHEAsの組成設計は、等原子組成比5元系(BioHEA-1)に始まり、VEC低下による延性付与を施した非等量5元系(BioHEA-2)、Hf追加と Mo_{eq} の導入による6元系(BioHEA-3)、そして $\Delta S_{mix} \geq 2.0R$ のBioSHEAへと段階的に発展しており、多元素単相固溶体としてのBioHEAsの機能性は組成設計の進展に伴って継続的に拡張されてきた(図1)。

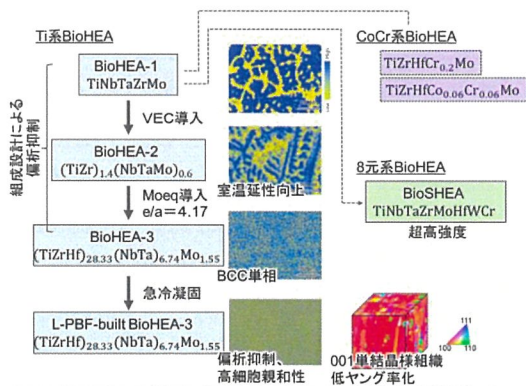


図1. BioHEAsの組成設計の発展とL-PBF適用による高機能化。Zr元素の分布状態を示す。

4. AMのL-PBF法による高機能化

BioHEAsは単相固溶体として設計されているものの、ギブスの相律に基づく多相化傾向と高エントロピー化に基づく固溶体形成傾向との競合により、通常の冷却速度ではしばしば相分離を引き起こし、多くの場合に理想的な固溶体状態とはならない。実際、BioHEA-2の casting 材では、凝固時にNb・Mo・Taが濃化したデンドライト組織が形成され、顕著な元素偏析が認められる。こうした相分離の抑制には凝固時の冷却速度が重要であり、冷却速度が $10^2 K/s$ 程度の casting 法に比べて、レーザを熱源とするAM、とりわけ $10^5 \sim 10^7 K/s$ 程度の超急冷を実現可能なレーザ粉末床溶融結合(Laser-Powder Bed Fusion:L-PBF)法が有効となる。耐熱材料用途のHEAsは高温下での相分離や組織の不安定性が課題となるが、BioHEAsは生体内の約 $37^\circ C$ という比較的低温の環境で適用されるため、準安定な強制固溶体であっても十分機能を発揮するという点で、超急凝固プロセスとの相性は極めて良い。筆者らがBioHEA-2にL-PBFを適用したところ、 casting 材で顕在化していた相分離・濃度偏析が大幅に低減され、構成元素が比較的均一に分布した組織が獲得された¹⁰⁾。これは、L-PBF特有の急凝固によって強制固溶が促され、多元素単相固溶体としての

理想組織に近い状態となっていることを示している。得られたL-PBF造形体は、純TiやSUS316Lといった既存の生体用金属材料はもとより、同組成の casting 材をも凌駕する降伏応力を獲得した。L-PBF造形材における強度向上は、強制固溶に起因する固溶体硬化、急凝固に伴う結晶粒微細化、および凝固組織に特徴的なセル境界の存在といった複数の強化要素が同時に発現したものと考えられる。とりわけHEAsは、平衡状態では複相化が支配的となりやすい合金系であるにもかかわらず、L-PBFを経ることで単相固溶体として機能発現させる点に、本プロセスを適用する大きな意義がある。

L-PBFのもう一つの強力な側面は、レーザ走査の戦略(スキャンストラテジ)を介して結晶集合組織を能動的に制御できる点にある。すなわち、X方向とY方向に沿ったレーザ走査を層ごとに交互に切り替えるXYスキャンストラテジを採用すると、立方晶系の合金では系全体の界面エネルギーを最小化する方向に駆動されるエピタキシャル成長を経て、造形方向(z軸)および走査方向(x, y軸)の3軸方向に<100>が揃った{001}単結晶様組織が発達する。筆者らはこの手法を前述した6元系BioHEA-3に適用し、{001}優先配向した単結晶様BCC組織を得ることに成功した¹¹⁾。本造形体は、多元素単相固溶体ゆえの固溶体強化と格子ひずみ効果に支えられ、アーク溶解材や他の生体用金属材料を凌駕する高い降伏応力を発現するとともに、比較的低いヤング率(88.6GPa)を呈する。この値は、純Ti(約110GPa)やSUS316Lステンレス鋼(約200GPa)といった実用生体合金と比べても明らかに低い水準にある。それと同時に、純Tiと同等以上、SUS316Lを上回る細胞増殖性が確認されている。

つまり、固溶体形成を意図した独自の合金設計とL-PBFによる超急冷および結晶配向制御を組み合わせることで、高い降伏応力、比較的低いヤング率、そして高い細胞増殖性を同時に備えるBioHEAsの実現が可能となる。金属AMは単に複雑形状を実体化する加工手段にとどまらず、組織や結晶方位までを積極的に造り込みうるプロセスとして注目されつつあり、HEAsの機能を最大限に引き出すプロセスとして本手法の重要性は今後ますます高まるものと考えられる。

5. 次世代生体材料の合金設計指標:VITA Index

これまでのBioHEAsの合金設計においては、50%阻害濃度(IC₅₀)が構成元素の生体為害性評価の指標として用いられてきた。しかしながらIC₅₀は溶液中の溶解イオン濃度に対する細胞応答を表す指標であって、

金属材料からのイオン放出速度そのものは反映していない。実際の生体環境下では、材料の腐食挙動に基づくイオン放出と、放出された各イオンの細胞毒性とが同時に作用するため、両者を統合した評価指標が望まれてきた。

筆者らは 2026 年、イオン放出速度 (Velocity)、イオン毒性 (Ion Toxicity) および合金の生体親和性 (Affinity) を統合した新たな指標として VITA Index¹²⁾ を提案した。「VITA」はラテン語で生命を意味し、生体と調和する金属材料の設計指針となることを意図して名付けられている。本指標は、動電位分極測定により評価される腐食電流密度に基づくイオン放出速度と、元素固有のイオン毒性を統合した定量指標として定義される。すなわち、元素*i*に対し

$$VITA_i = \frac{IC_{50_i} \cdot Z_i}{S \cdot I_{corr_i}}$$

と定義され、 IC_{50_i} はイオン毒性、 Z_i はイオン価数、 I_{corr_i} は腐食電流密度を、 S は無次元化のための規格化因子を表す。生理環境を模擬した条件下で 17 種の純金属について VITA 値と細胞生存率 v の相関を評価した結果、従来用いられてきた IC_{50} 単独 ($R^2=0.344$) と比較して顕著に高い予測精度 ($R^2=0.814$) で次式によって記述できることが明らかとなった。

$$v = 0.20 \log_{10} VITA_i + 0.50$$

さらに、多元系合金に対しては、各構成元素の VITA 値を原子分率 x_i で重み付けした線形和として拡張される。

$$VITA_{alloy} = \sum_i x_i \cdot VITA_i$$

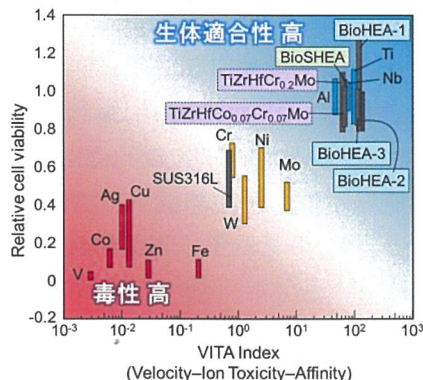


図 2. 細胞生存率に対する予測精度の比較。

SUS316L や前述の BioHEA-2、BioHEA-3 をはじめとする BioHEAs に対して検証した結果、本指標は IC_{50} および腐食電流密度に基づく予測を上回る予測精度を示すことが確認されている。VITA Index は、BioHEAs を含む新たな生体材料設計のための早期スクリーニ

ング指標として有用であり、AI 駆動の合金探索や計算機材料設計と組み合わせることで、データ駆動型の次世代生体材料開発を加速する基盤となるものと期待される (図 2)。

6. おわりに

本稿では、生体用 BioHEAs の設計概念と組成設計の展開、L-PBF による高機能化、および新たな合金設計指標 VITA Index について解説した。BioHEAs では、生体為害性が低い元素を組み合わせ、経験的パラメータと計算機シミュレーションを併用することで、BCC 単相固溶体としての安定性と力学・生体特性を両立する合金設計が体系化されてきた。さらに、HEAs の真価ともいえるべき多元素単相固溶体としての特異な機能性は、L-PBF の超急凝固により初めて十分に発現する。加えて、L-PBF はスキンストラテジによる結晶方位制御をも可能とするため、高い降伏応力、比較的低いヤング率、優れた生体親和性を同時に作り込む有力な手段となりつつある。今後は、純金属混合粉末を用いた *in-situ* 合金化¹³⁾、サイバーフィジカルシステムによる組成・プロセスパラメータの統合最適化、および VITA Index 等の新指標を活用したデータ駆動型設計の融合により、BioHEAs の高機能化と社会実装が一層加速していくものと期待される。

<参考文献>

- 1) B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent: Mater. Sci. Eng. A, 375-377 (2004), 213-218.
- 2) J.-W. Yeh, S.-Y. Chang: Adv. Eng. Mater., 6 (2004), 299-303.
- 3) M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita, T. Nakano: Scr. Mater., 129 (2017), 65-68.
- 4) T. Nagase, M. Todai, T. Hori, T. Nakano: J. Alloys Compd., 753 (2018), 412-421.
- 5) T. Nagase, K. Mizuuchi, T. Nakano: Entropy, 21 (2019), 483.
- 6) T. Nagase, Y. Iijima, A. Matsugaki, K. Ameyama, T. Nakano: Mater. Sci. Eng. C, 107 (2020), 110322.
- 7) T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki, T. Nakano: Scr. Mater., 172 (2019), 83-87.
- 8) Y. Iijima, T. Nagase, A. Matsugaki, P. Wang, K. Ameyama, T. Nakano: Mater. Des., 202 (2021), 109548.
- 9) T. Matsuzaka, A. Hyakubu, Y.S. Kim, A. Matsugaki, T. Nagase, T. Ishimoto, R. Ozasa, H.S. Kim, T. Mizuguchi, O. Gokcekaya, T. Nakano: Mater. Chem. Phys., 316 (2024), 129120.
- 10) T. Ishimoto, R. Ozasa, K. Nakano, M. Weinmann, C. Schnitter, M. Stenzel, A. Matsugaki, T. Nagase, T. Matsuzaka, M. Todai, H.S. Kim, T. Nakano: Scr. Mater., 194 (2021), 113658.
- 11) O. Gokcekaya, T. Ishimoto, Y. Nishikawa, Y.S. Kim, A. Matsugaki, R. Ozasa, M. Weinmann, C. Schnitter, M. Stenzel, H.S. Kim, Y. Miyabayashi, T. Nakano: Mater. Res. Lett., 11 (2023), 274-280.
- 12) T. Matsuzaka, A. Matsugaki, T. Nakano: Biomaterials, 331 (2026), 124101.
- 13) Y.S. Kim, O. Gokcekaya, K. Sato, R. Ozasa, A. Matsugaki, T. Nakano: Mater. Des., 252 (2025), 113824.