金属3Dプリンティングによるハイエントロピー合金の組織制御と高機能化

Microstructural Control for Functional Enhancement of High-Entropy Alloys via Metal 3D Printing

松坂匡晃*1，中野貴由*2

ハイエントロピー合金の固溶体強化は多元素の単相固溶体化によって発現するが，通常の凝固ではしばしば元素偏析にともなう多相化が生じる。本稿では，筆者らが世界に先駆けて提案した生体用ハイエントロピー合金を対象に，レーザ粉末床溶融結合による超急冷凝固と結晶配向制御が，高い降伏応力，低ヤング率，優れた生体親和性の両立をもたらすことを解説する。

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]。

一方で，HEAsが多元素単相固溶体として設計されていても，実際にその状態が得られるとは限らない。ギブスの相律からの多相化傾向と高エントロピー化からの固溶体形成傾向とが競合するため，5元系程度の系では通常の冷却速度で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からである。すなわちHEAsの機能を引き出すには，組成設計とともに，凝固過程を支配するプロセスの選択が重要となる。

本稿では，BioHEAsを対象として，金属3Dプリンティング（金属Additive Manufacturing：金属AM），とりわけレーザ粉末床溶融結合（Laser-Powder Bed Fusion：L-PBF）法を適用することで，強制固溶と結晶配向制御を通じて多元素単相固溶体としての機能を最大限に引き出す試みについて解説する。

2　BioHEAsの合金設計

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

*1　Tadaaki Matsuzaka　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
*2　Takayoshi Nakano　大阪大学　大学院工学研究科　マテリアル生産科学専攻　教授

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 ΔS_{mix} ($\geq 1.5\,R$, R：気体定数)，混合のエンタルピー 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 (BioHEA-1) 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[4,5]一方で，室温延性に乏しい点が課題であった。HEAs では 1 原子あたりの価電子濃度 (Valence Electron Concentration：VEC) の低下により 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。筆者らはこれを指針に Ti の組成比を高めた非等量 5 元系 $Ti_{1.4}Zr_{1.4}Nb_{0.6}Ta_{0.6}Mo_{0.6}$ 合金 (BioHEA-2) を設計し，室温変形能の顕著な改善を達成した[6]。

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 を加えた 6 元系 Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo 系へと展開した[7]。ここでは VEC に加え，β 型 Ti 合金の設計で用いられてきた Mo 当量 (Mo_{eq}) を導入し，計算機シミュレーションによる相安定性予測を併用することで，金属間化合物の生成を避けて BCC 単相固溶体を形成しうる組成を選定した。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，純 Ti を有意に上回る力学強度と室温引張延性を兼ね備え，純 Ti と同等の生体親和性を示した[7]。近年ではさらに，$\Delta S_{mix} \geq 2.0\,R$ を満たす 8 元系 TiNbTaZrMoHfWCr をスーパーハイエントロピー合金として開発している[8] (図 1)。

3　多相化と高エントロピー化の競合および金属 3D プリンティングの適用

前述のとおり，HEAs では相分離を抑制することが機能発現の前提となる。実際，BioHEA-2 の

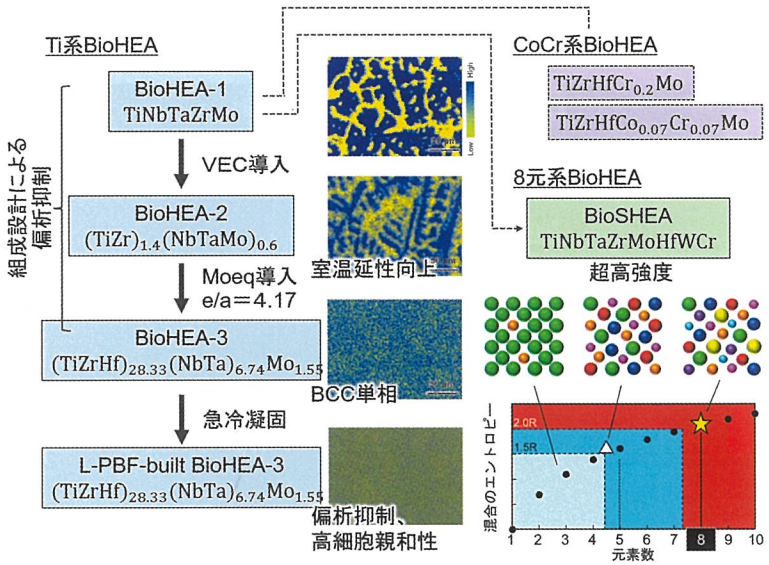

図 1　BioHEAs の組成設計の発展と L-PBF 適用による高機能化。Ti 系 BioHEA は，BioHEA-1 (等量 5 元系)，BioHEA-2 (非等量 5 元系：VEC 導入)，BioHEA-3 (非等量 6 元系：Mo_{eq} 導入) と発展し，BioHEA-3 への L-PBF 適用により偏析抑制と高い細胞親和性が達成された。Co-Cr 系 BioHEA[9] および 8 元系 BioSHEA も併せて示す。

鋳造材では，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支配的であり，冷却速度が10^2 K/s程度の鋳造法に比べて，レーザを熱源とする金属AM，とりわけ10^5～10^7 K/s程度の超急冷を実現可能なL-PBF法が有効となる。L-PBF法では微小な溶融池が形成され，急峻な溶融・凝固と積層に伴う周期的な熱履歴によって，従来の方式では得られない特異的な金属組織が発達する。

得られる組織の形態は，凝固時の温度勾配Gと固液界面の移動速度Rによって整理される。G/Rが大きい条件では柱状晶が，小さい条件では組成的過冷に基づく核生成が促されて等軸晶が形成され，両者の積G×R，すなわち冷却速度が大きいほど組織は微細化する。L-PBFではレーザ出力，走査速度，走査間隔，積層厚といったプロセスパラメータを通じてGとRを広い範囲で操作できるため，同一組成であっても単結晶様組織から多結晶組織までを作り分けることが可能となる[10]。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℃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しうるという点で，超急冷凝固プロセスとの相性は極めて良い。超急冷凝固によって得られた非平衡組織を，使用環境でそのまま活用できるといえる。

筆者らがBioHEA-2にL-PBFを適用することで，鋳造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[11]（図2）。これは，L-PBF特有の急冷凝固によって強制固溶が生じ，多元素単相固溶体が実現されたことを示している。

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，同組成の鋳造材をも凌駕する降伏応力を獲得した。0.2%耐力は1690 MPaに達し，鋳造材の1140 MPaを大きく上回る[11]。この強度向上は，強制固溶に起因する固溶体硬化，急冷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，多元素の共存に由来する大きな格子ひずみは転位の運動に対する抵抗として

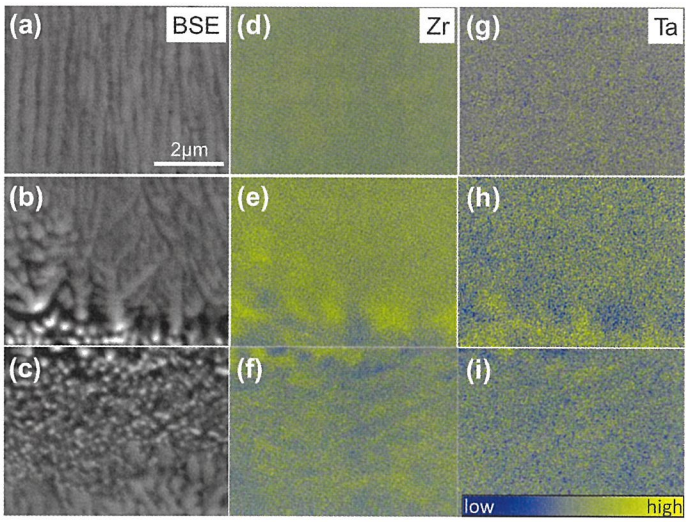

図2　BioHEA-2のL-PBF造形体における構成元素の分布。(a-c) 反射電子像，(d-f) Zr，(g-i) Taの分布を示す。急冷凝固により元素偏析が大幅に抑制されている。文献11）より改変引用。

作用するが，これは単相固溶体状態が実現されて初めて十分に機能する。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うる点に，本プロセスを適用する大きな意義がある。

4　結晶集合組織の制御による高機能化

L-PBF では，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制御することが可能である。溶融池の縦断面は尾（テール）がレーザ走査方向へと長く伸びた形状を示し，固液界面での熱流方向はほとんど鉛直下向きとなる。その結果，溶融池横断面内での二次元的な固液界面移動が可能となり，前層をシードとしたエピタキシャル成長が生じる。このとき，溶融池中央部で左右から会合する固液界面の結晶方位差が小さくなるよう，すなわち系全体の界面エネルギーを最小化する方向に結晶方位が層ごとに調整される[12]。

具体的には，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，走査方向を切り替えるたびに凝固部の＜100＞と前層の＜011＞とが競合し，成長速度の大きい＜100＞が残存することで，立方晶系の合金では走査方向（x，y 軸）および造形方向（z 軸）の 3 軸方向に＜100＞が揃った {001} 単結晶様組織が発達する。

一方，走査方向を切り替えず X 方向のみに走査する SS_X では，造形方向に＜011＞，走査方向に＜100＞が優先配向した {011} 単結晶様組織が形成される[13]。溶融池内では固液界面が左右から造形方向に対してそれぞれ±45°の方向に進行して中央部で会合するため，この方位関係が安定となる。さらに，熱源を電子線に替えた EB-PBF では，投入エネルギーが大きく「広く浅い」溶融池が形成されるため，溶融池横断面内の熱流方向は鉛直下向きが支配的となり，スキャンストラテジによらず {001} 集合組織が得られる[14]。すなわち集合組織は，熱源の種類とスキャンストラテジ，そして両者が規定する溶融池形状によって決定される[13,14]。

筆者らはこの手法を 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[15]（図 3）。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，鋳造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，88.6 GPa のヤング率を呈する。この値は，純 Ti（約 110 GPa）や SUS316L ステンレス鋼（約 200 GPa）といった生体用金属材料を明らかに下回り，骨とのヤング率差に起因する応力遮蔽（ストレスシールディン

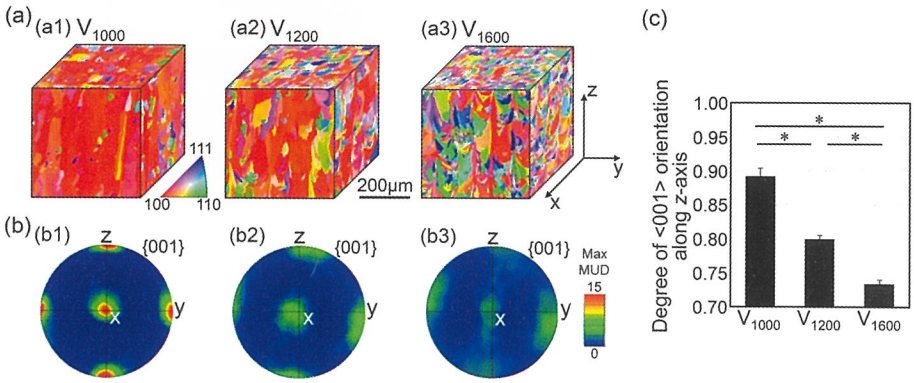

図 3　L-PBF 造形した BioHEA-3 の結晶集合組織。走査速度の異なる 3 条件（V_{1000}，V_{1200}，V_{1600}）について，(a)直交 3 断面の結晶方位マップ，(b)対応する 001 極点図，(c) z 軸方向への＜001＞配向度を示す。文献 15）より改変引用。

グ）の緩和に有利である。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。

高強度化は一般に高ヤング率化を伴うが，{001} 配向を与えることで BCC 金属において弾性的に最も柔らかい＜100＞方向を荷重軸に揃えることができ，本来両立しにくい高い降伏応力と低いヤング率が同時に達成される。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，低ヤング率，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。

5　次世代生体材料のための合金設計指標：VITA Index

これまでの BioHEAs の合金設計においては，50％阻害濃度（IC_{50}）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 IC_{50} 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 Index[16] 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。

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

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（図 4）。VITA Index は，BioHEAs を含む新たな

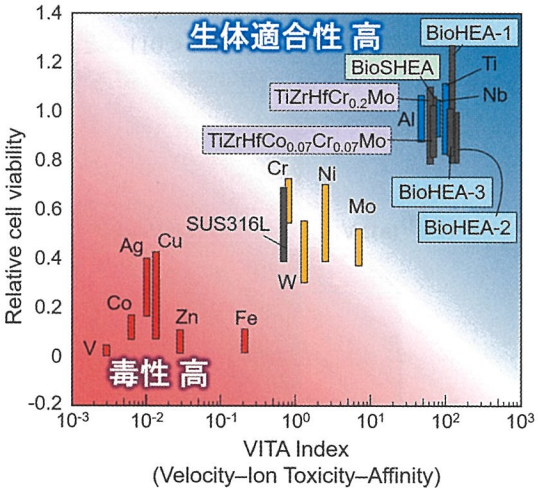

図 4　細胞生存率に対する予測精度の比較。VITA Index は，イオン放出速度（腐食電流密度に基づく）とイオン毒性を統合した定量指標として定義され，従来の単独評価（$R^2=0.344$）と比較して顕著に高い予測精度（$R^2=0.814$）を示す。文献 16）より改変引用。

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。

6 今後の展開

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る。今後の展開として，純金属混合粉末を用いた*in-situ*合金化[17]が挙げられる。予合金粉末の作製を経ずに造形と同時に合金化を行う手法であり，構成元素数の多いHEAsにおいては組成探索の自由度を高める。実際，非等量TiNbMoTaW系の高融点元素からなるBioHEAにおいて，純金属混合粉末からの*in-situ*合金化により，偏析を抑制しつつ集合組織を制御した造形体が得られている[17]。さらに，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も鍵となる。

7 おわりに

本稿では，生体用ハイエントロピー合金BioHEAsを対象に，金属AM，とりわけL-PBFによる組織制御と高機能化について解説した。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。HEAsの真価ともいうべき多元素単相固溶体としての特異な機能性は，L-PBFの超急冷凝固により初めて十分に発現する。加えて，L-PBFはスキャ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，低ヤング率，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。金属AMを「形状を造る」技術から「組織を造る」技術へと捉え直すこと，およびVITA Index等の新指標を活用したデータ駆動型設計との融合により，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。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は，日本学術振興会科学研究費補助金（24H00382, 26H02200）ならびにJST-CREST『革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明』（ナノ力学）（研究総括：伊藤耕三先生）「カスタム力学機能制御学の構築　～階層化異方性骨組織に学ぶ～」（JPMJCR2194）の支援を受けて実施された。

文　献

1) B. Cantor *et al.*, *Mater. Sci. Eng. A*, **375-377**, 213 (2004)
2) J.-W. Yeh *et al.*, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 299 (2004)
3) M. Todai *et al.*, *Scr. Mater.*, **129**, 65 (2017)
4) T. Nagase *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **753**, 412 (2018)
5) T. Nagase *et al.*, *Entropy*, **21**, 483 (2019)
6) T. Hori *et al.*, *Scr. Mater.*, **172**, 83 (2019)
7) Y. Iijima *et al.*, *Mater. Des.*, **202**, 109548 (2021)
8) T. Matsuzaka *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, **316**, 129120 (2024)
9) T. Nagase *et al.*, *Mater. Sci. Eng. C*, **107**, 110322 (2020)
10) P. A. Kobryn, S. L. Semiatin, *JOM*, **53**, 40 (2001)
11) T. Ishimoto *et al.*, *Scr. Mater.*, **194**, 113658 (2021)
12) T. Ishimoto *et al.*, *Scr. Mater.*, **132**, 34 (2017)
13) T. Ishimoto *et al.*, *Addit. Manuf.*, **43**, 102004 (2021)

14) S.-H. Sun *et al.*, *Addit. Manuf.*, **47**, 102329 (2021)
15) O. Gokcekaya *et al.*, *Mater. Res. Lett.*, **11**, 274 (2023)
16) T. Matsuzaka *et al.*, *Biomaterials*, **331**, 124101 (2026)
17) Y. S. Kim *et al.*, *Mater. Des.*, **252**, 113824 (2025)