高強度・高延性・高生体適合性を有する新規チタン合金の開発

鳥取大学　工学部　機械物理系学科
教授　陳　中春
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022024-B3）

キーワード：積層造形，高酸素チタン合金，高強度化

１．研究の目的と背景

日本では，2025 年 9 月時点で 65 歳以上の人口割合が 29.4％に達しており（総務省統計），急速な高齢化に伴い医療・介護など社会保障の重要性が一層高まっている．特に，要支援の主因として関節疾患や骨折・転倒など整形外科領域の疾患が 3 割以上を占めており，高齢者の自立支援において人工関節や人工骨などの生体用インプラントは重要な役割を担っている．

チタン(Ti)は軽量，高比強度，優れた耐食性および生体適合性を有することから，インプラント等医用分野で広く利用されている [1,2]．人工股関節や骨折固定器具等整形外科の分野では，高強度が要求されるため，強度と延性のバランスに優れた Ti-6Al-4V 合金が主に用いられている．しかし，V の細胞毒性や Al の神経毒性が懸念される [3,4] ほか，レアメタルである V の使用によるコスト増加や生体適合性の低下が問題視されている．

一方，酸素(O)は一般に不純物元素として扱われ，極力その含有量を抑制するが，Ti に微量の O を添加することで強い固溶強化作用により強度を大幅に向上できることが知られている [5-7]．O は高い固溶強化能を有する反面，双晶変形の発生を抑制するため，Ti の延性を低下させるという課題がある [6-8]．さらに，従来の人工股関節インプラントは，平均的な骨格形状に基づいて設計された画一的なサイズのみが提供されている点が課題として挙げられる．しかし，実際には患者ごとに骨形状や骨欠損，変形の程度が大きく異なるため，個々の患者に適合した人工関節のカスタムメイド化が求められている．そのため，多品種・少量生産に適した 3D 積層造形技術の活用が期待されている．

そこで本研究では，純 Ti 粉末に微量の ZrO_2 粉末を添加した混合粉末を用い，レーザ積層造形(LPBF)により Ti-Zr-O 合金を作製した．造形中に ZrO_2 を分解させ，生成した侵入型 O および置換型 Zr の固溶による強化と，組織制御による延性向上を同時に達成することを図る．本研究では，Ti-Zr-O 合金の微視組織および力学特性に及ぼす ZrO_2 添加の影響を明らかにすることを研究の目的とした．

２．実験方法および条件

平均粒径 23 μm のガスアトマイズ純チタン(CP-Ti)粉末および平均粒径 1 μm の微細な ZrO_2 粉末を出発材料として用いた．CP-Ti 粉末に対して 0wt%，1wt%，および 2wt% の ZrO_2 粉末を添加・混合し，高純度アルゴン雰囲気(>99.9%)下において，EOS 社製 EOINT M280 装置を用いた LPBF プロセスにより Ti-Zr-O 合金試料を作製した．

得られた造形体については，アルキメデス法による密度測定を行うとともに，XRD による相同定および格子定数測定，SEM，TEM，EBSD による組織観察・解析を実施した．また，力学特性は引張試験により評価した．さらに，粉末および造形体中の酸素含有量を，非分散型赤外線吸収法を用いて分析した．

３．実験結果および考察

3･1　XRD 解析および格子定数の変化

本実験では，積層厚さを一定とし，レーザパワー，走査速度，ピッチ等の造形パラメータを変化させたところ，エネルギ密度が 65～105 J/mm^3 の範囲で造形を行うと，比較的高い相対密度が得られ，最適条件では相対密度 99.95％の緻密な試料を造形することが可能であることを明らかにした．

図 1(a)は，Ti-2％ZrO_2 混合粉末および異なる ZrO_2 含有量を有する造形試料の XRD パターンを示す．混合粉末中では ZrO_2 に対応する小さなピークが確認されたが，造形試料ではこれらのピークは消失し，α-Ti (α/α')のピークのみが検出された．図 1(a)から$(10\bar{1}0)$と (0002)のピークを抽出して（図 1(b)）比較すると，造形試料のピークは粉末よりも低角度側にシフトしていることが分かる．柱面である$(10\bar{1}0)$の位置がわずかにシフトしたが，底面の(0002)が低角度側に大きくシフトしており，柱面よりも底面で格子面間隔が大きくなったことがいえる．

XRD のデータから求めた造形試料の格子定数と ZrO_2 添加量の関係を図 2 に示す．ZrO_2 添加量の増加に伴い，造形試料では *a* 軸はわずかに増加し，*c* 軸はより顕著に増加した．その結果，軸比(*c*/*a*)は大きく増加した．これらの結果より，積層造形の際のレーザ照射により ZrO_2 が分解され，形成した O と Zr の原子が Ti に固溶したと考えられる．一般に，Zr は Ti に対する置換型元素であり，その原子半径は Ti より大きい．このため，Zr 添加により Ti の格子定数は増加するものの，*c*/*a* 比には大きな変化は生じないことが知られている [9,10]．一方，O は侵入型元素であり，Ti の八面体侵入位置を占有しやすく [11]，*c* 軸方向の格子膨張を引き起こす [6,12,13]．したがって，Ti-Zr-O 試料における *c*/*a*

比の顕著な増加は，主として侵入型 O 原子の固溶に起因すると考えられる．

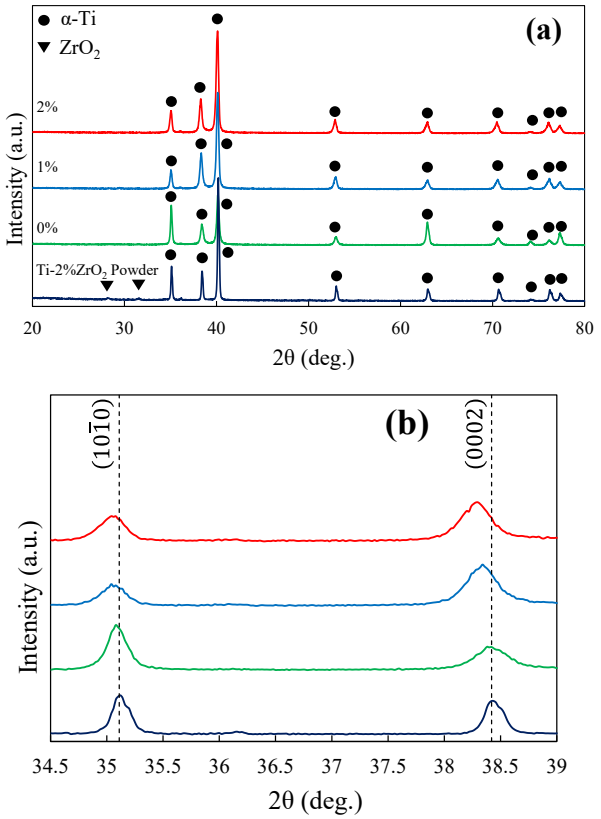


図 1　(a) Ti-ZrO_2 混合粉末および造形試料の XRD パターン，(b) (10$\bar{1}$0)と(0002)回折ピークの比較

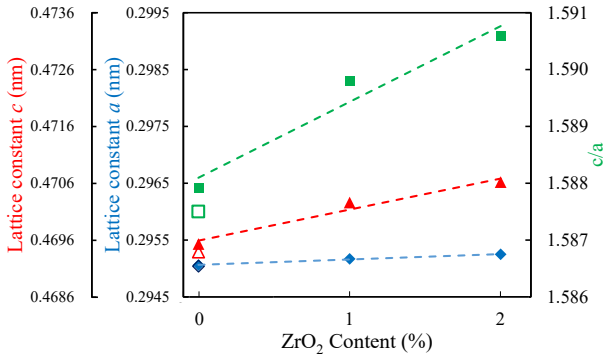


図 2　積層造形試料の格子定数と軸比の変化

図 3 に各粉末と造形試料の酸素含有量を赤外線吸収法により測定した結果を示す．いずれの試料においても粉末よりも造形試料の酸素含有量は若干高いことを示した．造形試料にやや高い酸素含有量を示したのは，造形雰囲気であるアルゴン中に含まれる残留酸素が造形中にメルトプールに巻き込まれて Ti に固溶したと考えられる．したがって，造形した Ti-Zr-O 合金中の酸素は，ZrO_2 の分解に由来する酸素，CP-Ti 粉末中の不純物酸素，およびアルゴン中の残留酸素に起因し，これらが Ti 中に固溶することで回折角のシフトおよび格子定数（特に c 軸）の増加をもたらしたと結論づけられる．

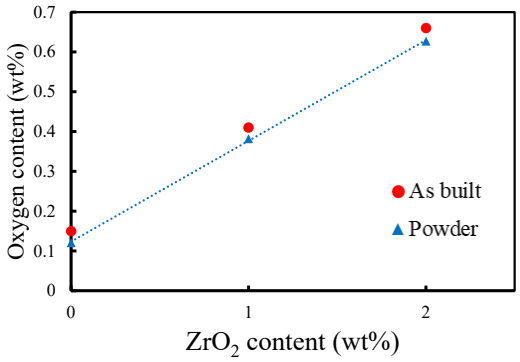


図 3　各粉末および造形試料の酸素分析結果

3･2　Ti-Zr-O 合金の組織

図 4 に，一例として Ti-2%ZrO_2 造形試料の造形方向に平行な縦断面における反射電子像および EDS 元素マッピング結果を示す．造形試料では，微細な針状組織が形成されていることを確認した．また，EDS マッピングの結果から，Zr および O は均一に分布していることが分かる．これまでに，Ti-Zr や Ti-Zr-O 合金の焼結材および圧延材では，Zr が結晶粒界へ偏析し，組織微細化に寄与することが報告されている [14,15]．しかし，本研究で LPBF により作製した Ti-Zr-O 合金では，Zr の顕著な偏析は確認されなかった．これは，LPBF プロセス特有の，レーザ照射後の急速冷却および繰り返し加熱を伴う熱履歴により，元素拡散が抑制され，Zr および O が均一に分散した状態を保持したためと考えられる．

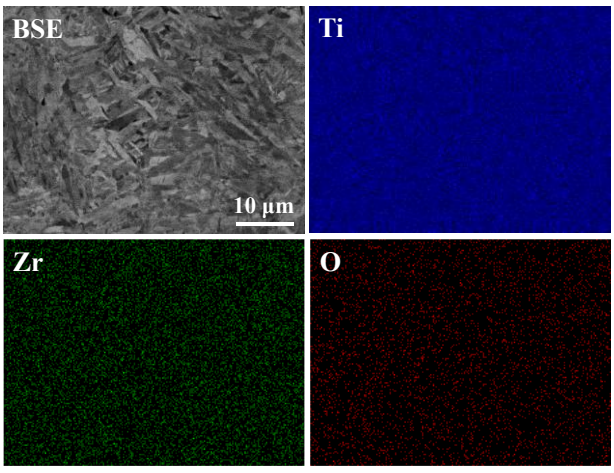


図 4　Ti-2%ZrO_2 造形試料の SEM 像および元素マッピング

図 5 は各造形試料の積層造形方向に平行な面の IPF+IQ マップと極点図である．純 Ti (0%)の場合（図 5(a)），造形時のエピタキシャル成長により積層方向に沿って伸長した柱状粒からなる典型的な組織が観察された．Ti に ZrO_2 を導入すると，組織は針状形態を示し，CP-Ti とは著しく異なる様相を呈した．圧延および焼鈍した Ti-Zr 合金では等軸粒が観察され，Zr 添加により結晶粒が微細化するこ

とが報告されている[14,16]．本研究における Ti-Zr-O 試料の微細な針状組織は，主として O の固溶および LPBF プロセスにおける急冷に起因すると考えられる．同様の組織特徴は，高酸素含有量を有する選択的レーザ溶融 Ti においても報告されている[12]．

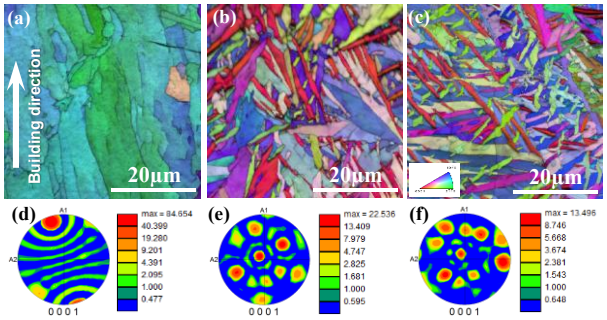


図 5　積層造形試料の IPF+IQ マップ(a-c)および極点図(d-f)，(a, d) 0%, (b, e) 1%, (c, f) 2%ZrO_2

Zr および O の固溶は，結晶粒形態のみならず粒径にも影響を及ぼす．EBSD 解析により平均結晶粒径を求めたところ，0%，1%，2%造形試料の平均粒径はそれぞれ 46.1μm，6.3μm，3.8μm となり，ZrO_2 添加量の増加につれて組織がより微細化されることが明らかになった．ここでの結晶粒径とは針状結晶粒を等軸結晶粒として算出される直径のことである．組織の微細化は主に積層造形中に ZrO_2 の分解により形成した酸素の影響によるものと考えられる．図 5 の極点図より 0%試料は造形方向に{0001}が強く配向しているのに対し，ZrO_2 を添加することで配向度が大きく低下することが分かった．0%，1%，2%造形試料の最大集積強度(I_{max} 値)はそれぞれ 84.7，22.5，13.5 となり，酸素含有量が多いほど{0001}集合組織がより弱くなり，結晶異方性が緩和された．なお，Ti の β→α(α')相変態において，結晶構造の変化はバーガースの方位関係($\{110\}_\beta // \{0001\}_\alpha$, $<111>_\beta // <11\bar{2}0>_\alpha$)に従うことが知られている．それに基づいて母相解析を行ったところ，1%と 2%の造形試料ともに造形方向に沿ってエピタキシャル成長により旧 β 相が柱状晶の形態を呈することを明らかにした．

LPBF により作製した Ti-Zr-O 合金の微細組織をさらに理解するため，EBSD データに基づき粒界およびバリアント間境界の特性を解析した．図 6 に示す粒界マップより，CP-Ti では粒界の多くが積層方向に沿って分布し，そのうち 15°未満の方位差を持つ低角粒界(LAGBs)の割合は 81%と非常に高かった．特に，LAGBs の大半は 5°未満の方位差を有していた．これは水冷した純 Ti において LAGBs が約 10°に分布するという報告[17]とは大きく異なる．本研究における高い LAGB 割合は，LPBF プロセス中の急冷および α 相のエピタキシャル成長に伴う大きな熱応力によるひずみ蓄積に起因すると考えられる．図 6(d)の方位差分布から，高角粒界(HAGBs)の方位差はランダムではなく，約 60°および 90°付近に集中していることが分かり，これは純

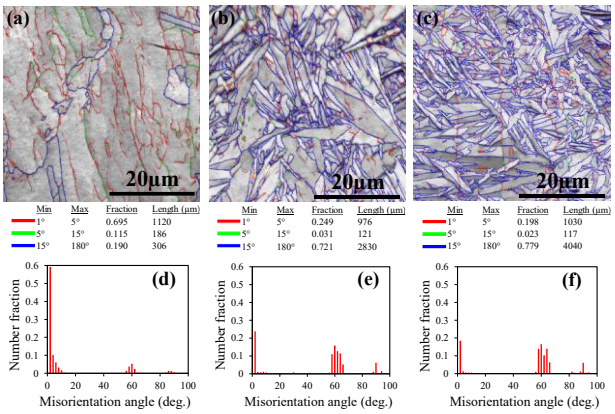


図 6　粒界マップ(a-c)および方位差分布(d-f)，(a, d) 0%, (b, e) 1%, (c, f) 2%ZrO_2

Ti の結果[17]と良く一致する．

一方，Ti-Zr-O 合金では LAGBs の長さ自体は CP-Ti と大きな差はないものの，その割合は Zr および O 添加により大幅に減少した．造形した CP-Ti，Ti-1%ZrO_2 および Ti-2%ZrO_2 試料における LAGBs の割合はそれぞれ 81%, 28%, 22%であった．これは前述の結晶粒微細化に伴う HAGBs の増加によるものである．実際，Ti-1%ZrO_2 および Ti-2%ZrO_2 試料の HAGBs の割合はそれぞれ 72%および 78%に達し，CP-Ti の 19%と比べて著しく高い．また，Ti-Zr-O 合金における HAGBs の方位差分布は CP-Ti とは異なり，60°および 90°に加えて約 63°の方位差を持つ粒界が存在する．これは合金元素（Zr および O）の添加によるものであり，急冷した Ti-6Al-4V 合金においても類似の傾向が報告されている[18-20]．これらの方位差分布はバリアント形成によって説明できる．Ti およびその合金が高温 β 相から急冷されると，Burgers の方位関係に従って α 相が形成される．この結果，1 つの β 粒から最大 12 種類の結晶学的に異なる α バリアントが生成される．これらのバリアント間には 10.53°，60°，60.83°，63.26°，90° の 5 種類の方位差が存在する[18,21]．解析した結果，CP-Ti では，60° の方位差を持つバリアント間境界(60°/$[11\bar{2}0]$)が最も高い割合を示した．一方，Ti-Zr-O 合金では，60°/$[11\bar{2}0]$に加え，63.26°の方位差を持つバリアント間境界(63.26°/$[\bar{1}0\,5\,5\,\bar{3}]$)も高い割合を占めた．前述の通り，Ti への Zr および O 添加は格子定数 c および軸比 c/a の増加をもたらし，これによりバリアントクラスターの配列にも変化が生じる．針状組織を有する Ti-Zr-O 合金における結晶異方性の低減は，Burgers 方位関係に従う複数バリアントからなる α 粒の形成に起因すると考えられる．

3･3　Ti-Zr-O 合金の力学特性

図 7(a)に，ベースプレートに対して水平方向（積層方向に対して垂直）に造形した CP-Ti および Ti-Zr-O 試料の引張試験から得られた応力－ひずみ曲線を示す．CP-Ti の 0.2%耐力および引張強さ(UTS)はそれぞれ 363 MPa および 419 MPa であり，同程度の酸素含有量を有する CP-Ti 圧延

材の報告値とほぼ同等であった [22,23]．一方，伸び率は18.6%であり，CP-Ti 加工材よりやや低いものの [24,25]，積層造形した CP-Ti の既報値と同程度であった [12,26]．

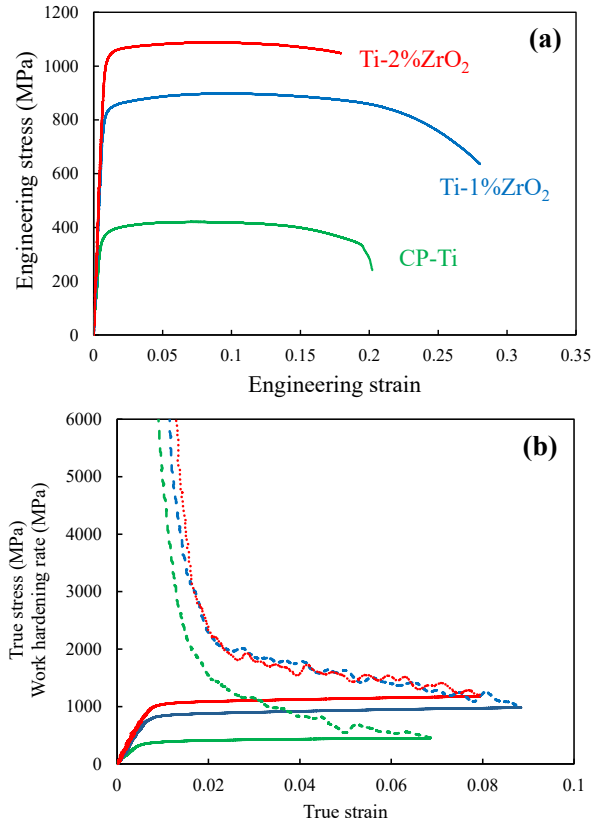


図 7　CP-Ti および Ti-Zr-O 試料の公称応力–ひずみ曲線(a)および真応力–ひずみ曲線と加工硬化率(b)

これに対し，図 7(a)に示すように，Ti に Zr および O を導入すると応力レベルは著しく上昇し，Zr および O 含有量の増加に伴って耐力および UTS はいずれも顕著に向上した．Ti-1%ZrO_2 試料では耐力 826 MPa，UTS 900 MPa を示し，Ti-2%ZrO_2 試料ではさらに高い耐力(1014 MPa)および UTS (1073 MPa)が得られた．前者は従来の Ti-6Al-4V 合金に匹敵し，ASTM B348 規格における Ti-6Al-4V ELI (Gr.23)の要求特性を満たすレベルであり，後者は積層造形した Ti-6Al-4V 合金 [27]に匹敵する強度に達した．これらの結果は，Zr および O の導入が Ti の強度向上に極めて有効であることを示しており，特に Ti-1%ZrO_2 試料は，生体インプラント材料として広く用いられている Ti-6Al-4V 合金の代替候補となる可能性を有する．注目すべきことに，Ti-Zr-O 合金では高強度化にもかかわらず，伸び率は CP-Ti と同等あるいはそれ以上の値を示した．例えば，Ti-1%ZrO_2 試料の破断伸びは 27.4%に達し，Ti-2%ZrO_2 試料においても 17%の伸び率を維持しており，高強度と高延性の両立が達成されている．

図 7(b)に，CP-Ti および Ti-Zr-O 試料の真応力－真ひずみ曲線および加工硬化率の変化を示す．すべての試料において，加工硬化率はひずみの増加に伴って低下する一般的な傾向を示したが，Ti-Zr-O 合金では CP-Ti に比べて高い加工硬化率が維持された．これは，溶質原子，特に侵入型 O 原子と転位との強い相互作用によって，塑性不安定の発現が抑制されたためと考えられる．その結果，Ti-Zr-O 合金ではより大きな一様伸びが得られ，高加工硬化状態が高ひずみ域まで維持されることでネッキングの開始が遅延したと考えられる．したがって，Ti への Zr および O 添加は，塑性不安定の発現を遅延させることにより，高強度と大きな一様伸びの両立に寄与していると結論づけられる．

Ti-Zr-O 試料の引張破面は，延性ディンプルと一部の擬へき開ファセットが混在する破壊様式を示した．特に Ti-1% ZrO_2 試料では，0.3 μm～20 μm に及ぶ広いサイズ分布のディンプルが観察され，延性的な破壊が支配的であった．ディンプルサイズは Zr および O 含有量の増加に伴い微細化する傾向を示し，これは LPBF プロセスにより形成された微細な針状組織に起因すると考えられる．一方，Zr および O 含有量の増加に伴い擬へき開ファセットの割合は増加し，延性低下の傾向が認められるものの，Ti-2% ZrO_2 試料においても比較的高い延性を維持していた．

本研究で得られたTi-Zr-O合金の引張特性は，従来報告されているTi-Zr-O系合金とは大きく異なる．Zhouら[28]が報告した焼結・圧延したTi-2%ZrO_2試料（平均粒径17.7 μm）は高強度を示す一方で，伸び率は1.6%にとどまり，脆性的破壊を呈した．また，Moritaら[23]はTi-0.21%O試料において粗大かつ浅いディンプルと擬へき開ファセットの混在を報告し，O含有量が0.41%を超えるTi-O合金では擬へき開破が支配的となることを示している．これらの材料はいずれも溶解・鍛造・圧延により作製され，15～25 μm程度の等軸粒組織を有していた．これに対し，本研究の積層造形Ti-Zr-O合金が高い延性を維持したことは，LPBFプロセス特有の急速凝固・急冷により形成された微細組織が，延性維持に本質的な役割を果たしたことを示唆している．

積層造形した Ti-Zr-O 合金の高強度化は，主として (i)結晶粒微細化強化および(ii) O および Zr 原子による固溶強化によるものと考えられる．特に定量解析 [29]によれば，侵入型 O 原子による大きな格子ひずみに起因する強い固溶強化が支配的な寄与を示し，転位運動を著しく阻害することが明らかとなった．さらに，LPBF 特有の急速凝固・冷却により形成される微細針状組織が結晶粒微細化強化をもたらし，強度向上に寄与している．

一方，高延性の発現は，複数のすべり系の活性化によって説明される．通常の柱面<a>すべりに加え，錐面すべり，特に<c+a>転位すべりが活性化することで，c 軸方向を含む多方向の塑性変形が可能となり，塑性変形の自由度が向上する．実際に，引張破断部近傍の TEM 観察結果（図 8），$<11\bar{2}0>$方向に沿った <a> 転位も一部観察されたが，大部分の転位は錐面すべりに由来する <c+a> 転位であることが確認された．さらに，微細粒組織により変形の局所化が抑制され，より均一な塑性変形が促進されることで，双

晶変形に依存しない安定した塑性変形が実現されたと考えられる．加えて，Ti-Zr-O 合金は優れた耐食性および生体適合性を示した．

以上より，積層造形した Ti-Zr-O 合金は，O による強力な固溶強化により高強度を確保するとともに，LPBF 特有の微細組織形成と<c+a>転位を含む多様なすべり機構の活性化によって延性低下を抑制し，従来 Ti 合金における強度－延性トレードオフを克服し得る新規生体用 Ti 合金であることが示された．

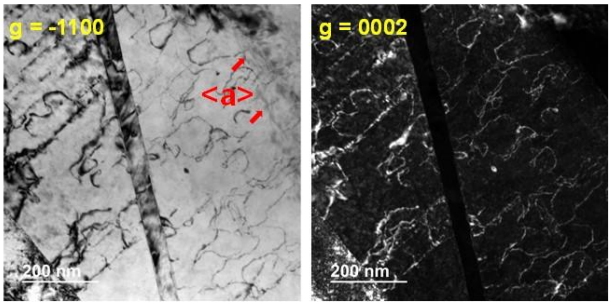


図 8　引張変形した Ti-2%ZrO_2 試料の破断部近傍の転位組織

４．まとめ

本研究では，LPBF プロセスにより Ti-ZrO_2 混合粉末から高強度と良好な延性を兼ね備えた生体適合性 Ti-Zr-O 合金の作製に成功した．レーザ照射により ZrO_2 は分解し，生成した Zr および O 原子が Ti の結晶格子中に固溶した．特に侵入型 O 原子の固溶により格子定数 *c* および軸比 *c/a* が増加した．Ti-Zr-O 合金は CP-Ti に比べて微細な針状組織と弱い集合組織を示し，Zr および O 含有量の増加に伴い結晶粒径は減少した．この組織は β→α 変態時の Burgers 方位関係に基づく複数バリアントの形成により生じ，結晶異方性の低減に寄与している．

O および Zr の固溶強化と結晶粒微細化により強度は大きく向上し，特に O の固溶強化が支配的であった．一方で，積層造形に伴う結晶粒微細化によって柱面すべりに加えて，錐面すべり，特に<c+a>すべりの活性化により優れた延性も発現し，強度と延性のトレードオフが克服された．

以上の結果より，Ti への Zr および O 添加は力学特性の向上に有効であることを示しており，本合金は非毒性であることから，生体材料として広く用いられている Ti-6Al-4V の代替材料として有望である．

謝　辞

本研究は，公益財団法人天田財団の一般研究開発助成により遂行された．ここに記して深甚な謝意を表します．また，研究の遂行にあたり実験で多大な協力を頂いた木村貴広博士，中本貴之博士，音田哲彦准教授，大津彬博士，大学院生の土井麻未さん，森智矢さんに感謝いたします．

参考文献

1） D. Banerjee and J. Williams, *Acta Mater.*, 61 (2013), 844-879.
2） S. Bahl, S. Suwas and K. Chatterjee, *Int. Mater. Rev.*, 66 (2021), 114-139.
3） T.J. Huat, J.C. Perna, E.A. Newcombe et al, *J. Mol. Biol.*, 431 (2019), 1843-1868.
4） B.C. Costa, C.K. Tokuhara, L.A. Rocha et al, *Mater. Sci. Eng. C*, 96 (2019), 730-739.
5） R.I. Jaffee, H.R. Ogden and D.J. Maykuth, *Trans. Am. Inst. Minig Metall. Eng.*, 2 (1950), 1261-1266.
6） H. Conrad, *Prog. Mater. Sci.*, 26 (1981), 123-404.
7） Q. Yu, L. Qi, T. Tsuru et al, *Science*, 347 (2015), 635-639.
8） Y. Chong, M. Poschmann, R. Zhang et al, *Sci. Adv.*, 6 (2020), 1-11.
9） M.K. Han, M.J. Hwang, M.S Yang et al, *Mater. Sci. Eng. A*, 616 (2014), 268-274.
10） D.R.N. Correa, F.B. Vincente, T.A.G. Donato et al, *Mater. Sci. Eng. C*, 34 (2014), 354-359.
11） P. Mwangi, A. Otsu and Z.-C. Chen, *Comput. Mater. Sci.*, 246 (2025), 113405.
12） K. Kondoh, E. Ichikawa, A. Issariyapat et al, *Mater. Sci. Eng. A*, 795 (2020), 139983.
13） H.H. Wu and D.R. Trinkle, *Phys. Rev. Lett.*, 107 (2011), 045504.
14） Y. Matayshi and T. Homma, *TMS Annual Meeting*, (2015), pp. 981-988.
15） M. Fukuo, S. Kariya, J. Umeda et al, *Mater. Trans.*, 65 (2019) 1881-1889.
16） A. Issariyapat, J. Huang, T. Teramae et al, *Addit. Manuf.*, 73 (2023), 103649.
17） E. Farabi, P.D. Hodgson, G.S. Rohrer et al, *Acta Mater.*, 154 (2018), 147-160.
18） H. Beladi, Q. Chao and G.S. Rohrer, *Acta Mater.*, 80 (2014), 478-489.
19） N. Haghdadi, R. Demott, P.L. Stephenson et al, *Mater. Des.*, 196 (2020), 109177.
20） E. Farabi, V. Tan, P.D. Hodgson et al, *J. Mater. Sci.*, 55 (2020), 15299-15321.
21） S.C. Wang, M. Aindow and M.J. Starink, *Acta Mater.*, 51 (2003), 2485-2503.
22） D. Kang, K. Lee, E. Kwon et al, *Mater. Sci. Eng. A*, 632 (2015), 120-126.
23） M. Morita, S. Suzuki, Y. Kato et al, *Mater. Sci. Eng. A*, 793 (2020), 139660.
24） Y. Murayama, M. Mikami, S. Ishiyama et al, *J. Jpn. I. Mater.*, 57 (1993), 628-636.
25） M.T. Hasib, H.E. Ostergaard, Q. Liu et al, *Addit. Manuf.*, 45 (2021), 102027.

26）C.S. Wang, C.L. Li, Y.T. Zuo et al, *J. Alloys Compd*., 25 (2022), 163590.
27）S. Suresh, C.N. Sun, S. Tekumalla et al, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater*., 123 (2021), 104712.
28）Y. Zhou, F. Yang, C. Chen et al, *J. Alloys Compd.*, 885 (2021), 161006.
29）A. Otsu, A. Doi, T. Onda et al, *Addit. Manuf.*, 85 (2024), 104170.