

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360053

研究課題名(和文)放電プラズマ焼結過程の解析法とチタン系生体適合傾斜機能材料の創生技術の確立

研究課題名(英文) Numerical simulation of spark plasma sintering process and fabrication of titanium-based biocompatible functionally graded materials

研究代表者

東郷 敬一郎 (TOHGO, KEIICHIRO)

静岡大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10155492

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円、(間接経費) 4,110,000円

研究成果の概要(和文)：損傷した骨や関節などに対して、インプラント治療が行われており、より生体適合性が高く機械的特性の優れたインプラント材料が期待されている。本研究では、部分安定化ジルコニア(PSZ)と純チタン(Ti)に着目し、表面にPSZ、内部にTiを配置した生体適合傾斜機能材料を放電プラズマ焼結(SPS)により作製することを目的に、PSZ-Ti複合材料の作製と強度評価、焼結過程のシミュレーションと変形特性の力学モデルの開発、PSZ-Ti生体適合傾斜機能材料の作製と強度評価を行った。その結果、Ti酸化物などの反応生成物の形成により脆化が生じるものの、SPSにより傾斜機能材料を作製できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Implant treatment has been widely applied to restore bones and teeth damaged by aging and injury, and it is important issues to develop implant materials with high biocompatibility and mechanical properties. In this research, to develop biocompatible functionally graded materials (FGM) consisting of partially stabilized zirconia (PSZ) and pure titanium (Ti) by spark plasma sintering (SPS), (1) fabrication and evaluation of PSZ-Ti composites, (2) multi-physics simulation of sintering process and mechanical modeling of three-phase composites, and (3) fabrication and evaluation of FGM were carried out. It is found that the fracture toughness does not increase even with increasing Ti volume fraction due to formation of Ti oxide, and that SPS has a high potential to develop superior FGMs.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：構造・機能材料 生体適合傾斜機能材料 複合材料・物性 シミュレーション工学 放電プラズマ焼結

1. 研究開始当初の背景

加齢、事故、疾病等により損傷した骨や関節など生体組織に対して、インプラント治療が行われており、より生体適合性が高く機械的特性の優れたインプラント材料を開発することは重要な課題である。

ハイドロキシアパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp) 部分安定化ジルコニア( $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{molY}_2\text{O}_3$ , PSZ) 純チタン(Ti) Ti合金は生体適合性が高く生体材料として使用されている。これらのセラミックスと金属を組み合わせた傾斜機能材料(FGM)の概念を導入し、人工骨、人工関節などのインプラントの表面にセラミックス、内部に金属を配置し、組成(体積割合)を連続的に傾斜させると、セラミックスの優れた表面特性(HApの骨組織との融合性やPSZの耐摩耗性)と金属の強度特性を有し、セラミックス層のはく離などが生じ難い強度的に優れたインプラントを開発できる。

図1は、著者らがホットプレス法により作成したPSZ-ステンレス鋼(SUS304)の機械構造用FGMの微視組織を示したものである。左側表面は100%PSZ、右側内部は100% SUS304で、中間領域はその組成が傾斜して変化している。このFGMの機械的特性はセラミックス表面から組成の変化とともに金属の特性へと変化し、破壊靱性は金属の割合とともに増加するという優れた特性を有している。

著者らは、さらにPSZ-SUS304傾斜機能材料の技術を生体適合材料に応用する目的で、ホットプレス法、金属射出成形法により、PSZ-Ti複合材料を作成し、反応生成物の分析および強度評価を行い、焼結後は反応生成物と酸化チタン( $\text{TiO}_{0.5}$ )が検出され、純Tiは検出されないこと(図2)、破面のZr、Ti、Oの面分析より、PSZとTiの界面層に反応生成物が形成され、さらにTiのへき開破



図1 セラミックス - 金属系FGMの微視組織

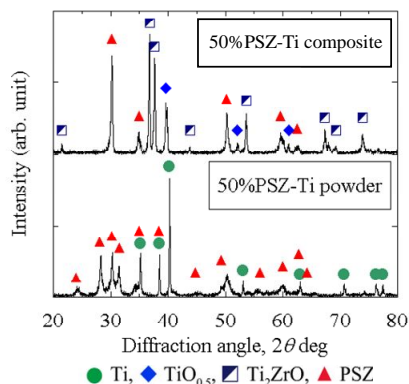


図2 PSZ-Ti複合材料の焼結前後のXRDパターン

面にもOが検出されること(図3)、ヤング率はPSZとTiの複合側による予測より高い値を示し、破壊靱性は、100%Tiは高い延性を示すにも拘らず、Ti体積率の増加とともに低下すること(図4)を明らかにした。この破壊靱性の結果は、反応生成物やTi相の酸化により、ヤング率の上昇と脆化が生じたことによるもので、Ti体積率の増加とともに破壊靱性値が上昇する傾斜機能材料が開発できないことを意味している。同様の結果は、他の研究においても報告されているが、Tiの高い延性と破壊靱性を有する材料の開発例は報告されていない。

Tiの高い延性、破壊靱性を発現できるTi系の複合材料、FGMを開発するためには、焼結過程でのPSZ相からTi相への酸素の拡散を抑制することが重要である。しかし、酸素拡散の抑制には低い焼結温度と短い焼結時間が必要で、緻密な焼結体を得るための高い焼結温度と長い焼結時間と相反する焼結条件となり、最適化が必要となる。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、ホットプレス法や金属射出成形法では1200、2時間以上という焼結条件に対して、焼結時間が十数分程度、焼結過程(温度、時間、加圧力)の制御が容易であるという放電プラズマ焼結法(SPS)に注目し、SPSによるPSZ-Ti複合材料の作製技術、焼結過程のシミュレーションと変形特性の評価モデルの開発、PSZ-Ti生体適合傾斜機能材料の創生技術の確立の3つを研究目的とする。

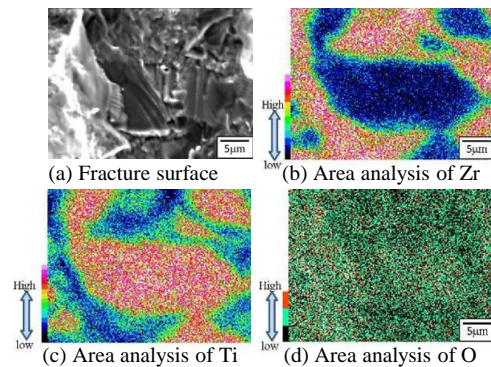


図3 PSZ-Ti複合材料の破面における元素分析

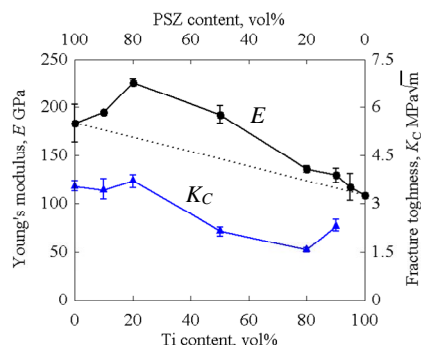


図4 PSZ-Ti複合材料のヤング率と破壊靱性値

### 3. 研究の方法

#### (1) PSZ-Ti 複合材料の作製と機械的特性の評価

PSZ と Ti からなる複合材料を、SPS 法の焼結条件（パルス電流、焼結時間、加圧力等）を種々に変えて作製し、反応生成物、酸素拡散層等に及ぼす焼結条件の影響を明らかにし、焼結過程を解明する。さらに、ヤング率、破壊強度、破壊靱性等を評価し、機械的特性の面からの最適な焼結条件を同定する。

#### (2) 焼結過程のシミュレーションと変形特性の評価モデルの開発

SPS の焼結条件を入力し、焼結状態、酸素拡散層を予測できる焼結過程の解析法（マルチフィジックス・シミュレーションモデル）を構築する。さらに、PSZ 相、純 Ti 相、酸素拡散層からなる 3 相複合材料の変形特性を予測する微視力学モデルを構築する。二つのモデルを統合することにより、組成、焼結条件を入力して、複合材料の変形特性を予測できる焼結支援システムを開発する。

#### (3) SPS による PSZ-Ti 傾斜機能材料 (FGM) の開発

100%PSZ から 100%Ti までの全組成範囲にわたる混合粉末を傾斜組成となるように層状に配置し、SPS により傾斜機能材料 (FGM) を作製する。作製された FGM について強度評価を行い、FGM 創生における SPS の可能性を明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (1) PSZ-Ti 複合材料の機械的特性

放電プラズマ焼結 (SPS) におけるグラファイト容器の加熱の様子を図 5 に示す。1000 まで約 3 分間で加熱することができる。SPS による PSZ-Ti 複合材料の創生について、全組成範囲に渡って良好な焼結が可能な焼結条件は、加熱速度 300 /min、焼結温度 1200 で焼結時間 5min、加圧力 15MPa であることがわかった。XRD による焼結反応生成物の分析によると、5 分間という短い焼結時間でも、Ti 酸化物、 $Ti_2ZrO$  が形成され、Ti 体積率が 90%以上にならないと純 Ti は検出されなかった。図 6 にビッカース硬さ、図 7、図 8 に三点曲げ試験によるヤング率と曲げ強度、図 9 にビッカース圧子押し込み法 (IF 法) による破壊靱性値を Ti 体積率で整理した結果を示す。これらの図にはホットプレス (HP) 法により作製した複合材料の結果も示している。

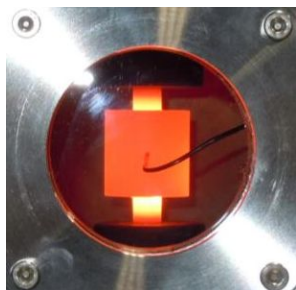


図 5 放電プラズマ焼結の様子

図 6 より硬さは、SPS 法と HP 法による複合材料の結果ではほぼ一致し、ともに混合側による予測よりも高い。図 7 のヤング率は、硬さと同様に混合側よりも高いが、SPS による複合材料の方が HP 法による複合材料よりも高くなっている。図 8 の曲げ強度は、Ti 体積率の増加とともに、100%PSZ から 80%Ti まで低下し、その後上昇している。図 9 の破壊靱性値も同様に、Ti 体積率の増加とともに、80%Ti まで低下し、その後上昇している。また、曲げ強度、破壊靱性値ともに、組成の全範囲に渡って、SPS による複合材料の方が HP 法による複合材料よりも高い特性を示して

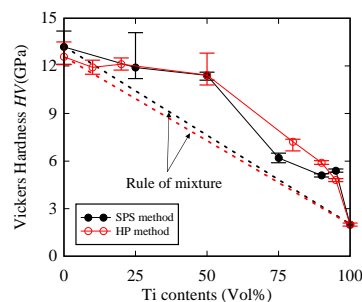


図 6 ビッカース硬さと Ti 体積率の関係

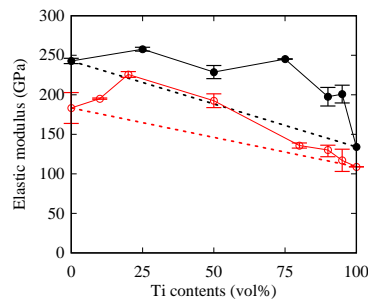


図 7 ヤング率と Ti 体積率の関係

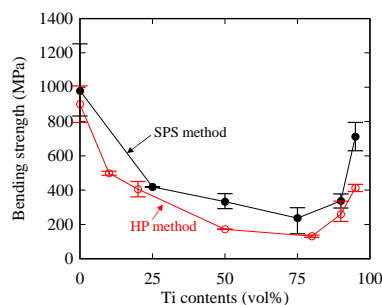


図 8 曲げ強度と Ti 体積率の関係

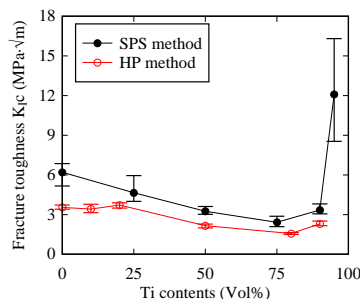


図 9 破壊靱性値と Ti 体積率の関係

いる。

以上のことより、SPS 法による複合材料の機械的特性は、HP 法による複合材料と同様に、Ti 酸化物や  $Ti_2ZrO$  のような反応生成物の影響により、硬さやヤング率の上昇と脆化が生じ、破壊靱性は Ti 体積率を増加させても上昇しないこと、また、調べた全ての機械的特性において、SPS による複合材料の方が HP による複合材料よりも優れた特性を示すことが明らかになった。

## (2) SPS の焼結過程のマルチフィジックスシミュレーション

PSZ 粒子と Ti 粒子からなる SPS の焼結過程のシミュレーションを有限要素法により行った。SPS における焼結機構として、直流パルス電流を加えることにより、グラファイト容器および粉末のジュール発熱と粒子間での放電プラズマが生じ焼結が起こるとされているが、放電プラズマが常に生じているかについては不明であり、結論は得られていない。そこで、本研究ではジュール発熱による温度上昇のみを考慮してシミュレーションを行った。粉末に通電し、ジュール発熱による粉末の温度上昇を解析すると、粉末は様に温度上昇し温度分布は無視できることがわかった。本研究では、図 10 に示す PSZ 粒子と Ti 粒子からなる粉末に対して、SPS による様な温度上昇下で、塑性変形による緻密化過程と PSZ から Ti への酸素の拡散挙動および Ti 酸化物の形成についてシミュレーションを行った。

図 10 は、PSZ 体積率 25% の場合の粒子の

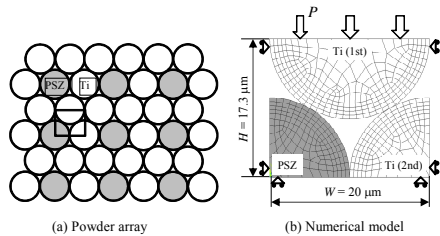


図 10 25%PSZ-Ti 複合材料の焼結における粒子配置と解析モデル

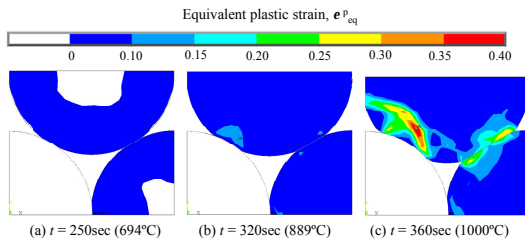


図 11 25%PSZ-Ti 複合材料の焼結における変形と相当塑性ひずみ

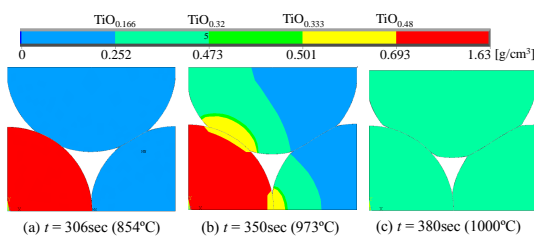


図 12 25%PSZ-Ti 複合材料の焼結における酸素分布

配列と解析モデルを示したものである。解析は平面ひずみと二次元拡散を仮定しているため、各粒子はロッド状である。焼結条件は、15MPa の加圧下で 25 から 1000 まで 6 分間で加熱し焼結温度を 1000 とした。図 11 に、焼結中の塑性変形と相当塑性ひずみの分布を示す。本解析ではクリープや粘塑性などの時間依存の変形は考慮していないので、1000 に達するとそれ以上の変形は進行しない。さらに緻密化を再現するためにレベルセット法を用いた表面拡散も導入したが、ここでは省略する。図 12 は焼結過程の PSZ から Ti への酸素の拡散挙動を示したものである。酸素の拡散は極めて速く、焼結後 380 秒で酸素濃度は一様になっている。図 13 は、各 Ti 粒子の平均酸素濃度を焼結時間に対して示したもので、380 秒後には一定となり、Ti は Ti 酸化物を形成していることがわかる。

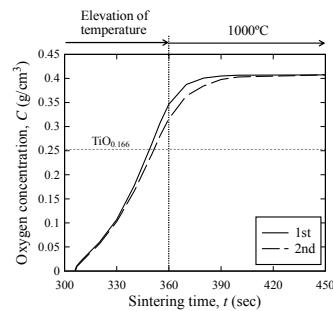


図 13 25%PSZ-Ti 複合材料の焼結における焼結時間に対する Ti 粒子の平均酸素量の変化

## (3) 三相複合材料の力学モデル

以上示したように、PSZ-Ti 複合材料は、焼結過程の Ti 酸化物の形成により、図 14 に示すように PSZ、Ti および界面層の Ti 酸化物からなる三相複合材料としてとらえることができる。そこで、三相複合材料の力学特性を予測するためのモデルとして二重介在物法による方法を採用し、無限体中の二重介在物について、FEM 解析を行い、各層の平均応力について考察を行った。二重介在物法による各相の応力と FEM による各相の平均応力は異なり、二重介在物法では各相の微視的平均応力は予測できないものの、二重介在物全体の平均応力は二重介在物法と FEM の結果で一致することがわかった。すなわち、二重介在物法では、三相複合材料の各相の微視的平均応力は予測できないが、巨視的特性は精度よく予測できることを意味している。

図 15 は、PSZ-Ti 複合材料のヤング率を予測したもので、焼結における Ti が Ti 酸化物に変わる割合  $TiO_x/(Ti+TiO_x)$  をパラメータにして示している。TiO<sub>x</sub> のヤング率が高いので TiO<sub>x</sub> の割合が高いほど複合材料のヤング率は高い。図中のプロットは実験結果を示したもので、これより実験により作製された PSZ-Ti 複合材料の相構成を図 16 のように推定できる。例えば、50%PSZ-Ti 複合材料では、PSZ : 50%、TiO<sub>x</sub> : 30%、Ti : 20% と推定さ

れ、TiOxの形成が著しいことがわかる。

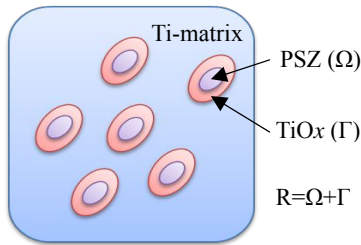


図 14 三相複合材料の模式図

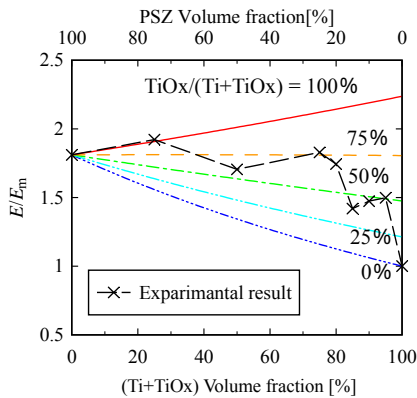


図 15 三相 PSZ-Ti 複合材料のヤング率の予測

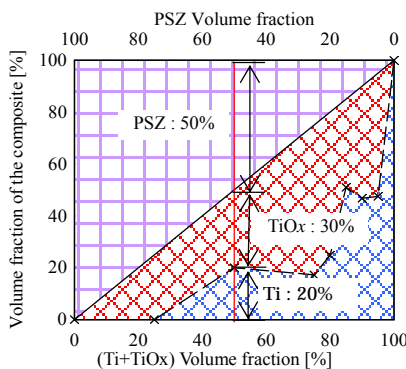


図 16 三相 PSZ-Ti 複合材料の相構成の予測

#### (4) SPS による生体適合 FGM の開発

PSZとTiの体積率を種々に変えた混合粉末をグラファイト容器に傾斜組成となるように層状に配置し、PSZ-Ti 傾斜機能材料 (FGM) を SPS により作製した。その FGM の寸法と微視組織を図 17 に示す。40%PSZ 層と 20% PSZ 層の界面近傍に研磨による脱落が認められるが、相対密度は 95%以上で、SPS により良好に FGM を作製できることがわかる。図 18 は、FGM 断面で EPMA により測定した酸素濃度分布を示したものである。純 Ti から傾斜層の PSZ 体積率が高くなるとともに酸素濃度は高くなっている。20%PSZ 層から 80%PSZ 層の領域の酸素濃度は 28at%から 66at%まで大きなばらつきがあるが、これは EPMA における測定点が Ti 粒子にある場合は 28at%程度、PSZ 粒子にある場合は 66at%程度であったことを示している。図 19 は、FGM におけるビッカース硬さと破壊靱性値

の分布を示したものである。破壊靱性値はビッカース圧子押し込み法 (IF 法) より求めた結果である。硬さは、Ti 層では表面から 2mm 程度までは一定で、10%PSZ 界面から 1mm 程度に近づく急激に増加している。また、20%PSZ 層では硬さが急激に増加し、60%PSZ 層において硬さが最大となっている。破壊靱性値は、80%PSZ 層の  $4.1\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  から 20%PSZ 層の  $1.7\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  まで Ti 体積率の増加とともに低下し、10%PSZ 層で  $7\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  に上昇している。これらの結果は、先に示した PSZ-Ti 複合材料の機械的特性と一致している。すなわち、PSZ を 20%以上含む層は、Ti 相の酸素濃度が 28at%で飽和し Ti 酸化物が形成されており、その影響により硬さが増加し、破壊靱性値が減少したものと考えられる。

以上の研究成果より、以下のことが明らかとなった。

(1) PSZ と Ti の組み合わせでは、Ti と O の反応性が高く、SPS による短時間の焼結においても、PSZ-Ti 複合材料においては、Ti 酸化物が形成され、脆化しやすく、Ti 体積率が増加しても、破壊靱性値は上昇しない。

(2) SPS による複合材料の機械的特性は HP による複合材料よりも優れており、また、SPS により傾斜機能材料を作製することが可能である。

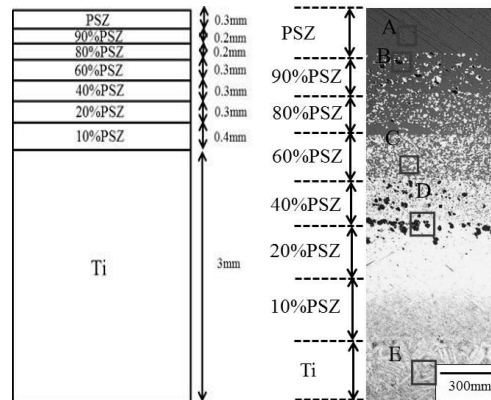


図 17 PSZ-Ti FGM の寸法と微視組織

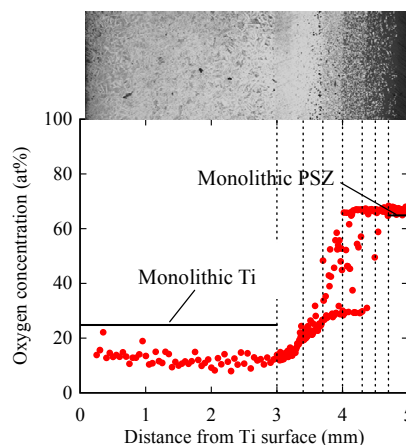


図 18 PSZ-Ti FGM の断面における酸素量の分布

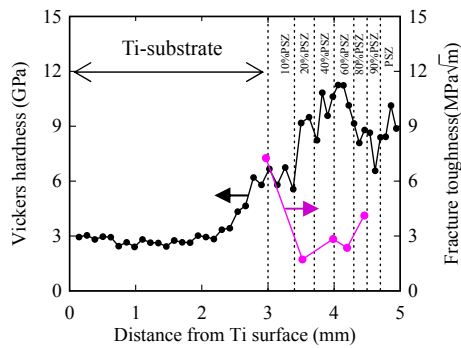


図 19 PSZ-Ti FGM におけるビッカース硬さと破壊靱性値の分布

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

K. Tohgo, T. Fujii, D. Kato, Y. Shimamura, Influence of particle size and debonding damage on an elastic-plastic singular field around a crack-tip in particulate-reinforced composites, *Acta Mechanica*, Vol.225, 2014, pp. 1373–1389. (査読有)  
(DOI 10.1007/s00707-013-1052-6)

[学会発表](計 13 件)

T. Fujii, K. Tohgo, M. Ishikura, Y. Shimamura, Evaluation of Mechanical Properties of PSZ-Ti Biocompatible Composite Fabricated by MIM Method, ATEM'11, 2011 年 9 月 21 日, 神戸.

加藤大輔, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸, 粒子分散複合材料における粒子寸法効果とはく離損傷を考慮した有限要素法の開発, 第 61 回理論応用力学講演会, 2012 年 3 月 8 日, 東京.

K. Tohgo, T. Fujii, Y. Shimamura, Fabrication and Strength Evaluation of Biocompatible Ceramic-Metal Composite Materials, 7th ISAME, 2013 年 1 月 10 日, Changwon, Korea  
M. Harada, T. Fujii, K. Tohgo, Y. Shimamura, Fabrication of PSZ-Ti composites by spark plasma sintering method, JSSUME2012, 2012 年 8 月 25 日, 長崎.

原田将孝, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸, 放電プラズマ焼結による PSZ-Ti 複合材料の作製と機械的特性評価, 日本機械学会東海支部第 62 期総会講演会, 2013 年 3 月 19 日, 津.

原田将孝, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸, 放電プラズマ焼結による PSZ-Ti 複合材料の創製のための Ti 酸化挙動の評価, 第 56 回日本学会材料工学連合会, 2012 年 10 月 29 日, 京都.

藤井朋之, 東郷敬一郎, 中沢和史, 島村佳伸, マルチフィジックスシミュレーションによる PSZ-Ti 複合材料の放電プラズマ

焼結過程の検討, 第 56 回日本学会材料工学連合会, 2012 年 10 月 29 日, 京都.  
東郷敬一郎, 藤井朋之, 加藤大輔, 島村佳伸, 粒子分散複合材料のき裂先端近傍の弾性・弾塑性特異場及ばく離損傷の影響, 日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス, 2012 年 9 月 23 日, 松山.

福井大和, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸, PSZ-Ti 複合材料における酸素拡散を考慮した放電プラズマ焼結過程のマルチフィジックス解析, 日本機械学会 M&M2013 材料力学カンファレンス, 2013 年 10 月 12 日, 岐阜.

藤井朋之, 東郷敬一郎, 原田将孝, 島村佳伸, 放電プラズマ焼結による PSZ-Ti 複合材料の作製と強度評価, 日本機械学会 M&M2013 材料力学カンファレンス, 2013 年 10 月 12 日, 岐阜.

K. Tohgo, T. Fujii, D. Kato, Y. Shimamura, Influence of particle size and debonding damage on an elastic-plastic singular field around a crack-tip in particulate-reinforced composites, The 9th Japan-Korea Joint Symposium on Composite Materials, 2013 年 9 月 25 日, 鹿児島.

K. Tohgo, T. Fujii, D. Kato, Y. Shimamura, Influence of Particle Size and Debonding Damage on an Elastic-Plastic Singular Field around a Crack-Tip in Particulate-Reinforced Composites, Society of Engineering Science (SES 2013), 50th Annual Technical meeting ASME-AMD annual summer meeting, 2013 年 7 月 29 日, Providence, USA.

Y. Fukui, T. Fujii, K. Tohgo, Y. Shimamura, Investigation of oxygen diffusion behavior in PSZ-Ti composites during spark plasma sintering by multi-physics simulation, FEOFS2013, 2013 年 6 月 10 日, Jeju, Korea.

[その他]

<http://mechmat.eng.shizuoka.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

東郷 敬一郎 (TOHGO, Keiichiro)  
静岡大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 10155492

### (2) 研究分担者

藤井 朋之 (FUJII, Tomoyuki)  
静岡大学・工学研究科・助教  
研究者番号: 30377840

島村 佳伸 (SHIMAMURA, Yoshinobu)  
静岡大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 80272673