

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03891

研究課題名(和文) 放電プラズマ焼結における異材界面相形成を考慮した高性能生体適合傾斜機能材料の創生

研究課題名(英文) Fabrication of biocompatible functionally graded materials considering creation of biomaterials-interphase in spark plasma sintering

研究代表者

東郷 敬一郎 (TOHGO, KEIICHIRO)

静岡大学・法人本部・理事

研究者番号：10155492

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、放電プラズマ焼結(SPS)による高性能生体適合傾斜機能材料(FGM)の創生を目的に、異材界面相の形成と強度特性の観点から、部分安定化ジルコニア(PSZ)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、純チタン(Ti)、ステンレス鋼(SUS316L)の4種類の原料粉末を用いて、(1)PSZ-Ti、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiの複合材料、FGMの作製と強度特性の解明、(2)4種類の材料の組合せによる異材界面相の形成機構と強度特性の解明、(3)素材と界面相からなる3相複合材料、FGMの解析モデルの構築について研究を進めた。その結果、SPSによるFGMの創生における焼結性、強度特性に及ぼす材料組合せの影響を明らかにした。

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. This research dealt with fabrication of biocompatible functionally graded materials (FGM) considering creation of biomaterials-interphase in spark plasma sintering (SPS). By using four kinds of materials, partially stabilized zirconia (PSZ), Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pure titanium (Ti) and stainless steel (SUS316L), (1) fabrication and evaluation of PSZ-Ti and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti composites and FGMs, (2) creation mechanism and mechanical properties of biomaterials-interphase, and (3) mechanical model to analyze three-phase composites and FGMs were investigated. It was found that sinterability and mechanical properties of FGM were strongly influenced by the combination of materials.

研究分野：工学

キーワード：機械材料・材料力学 生体適合傾斜機能材料 放電プラズマ焼結 異材界面相 材料試験 材料設計

## 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。

部分安定化ジルコニア (PSZ)、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、純チタン (Ti)、Ti 合金、ステンレス鋼 (SUS316L) は生体適合性が高く生体材料として使用されている。ただし、セラミックスは高い耐摩耗性に対して低靱性、金属は高靱性・高強度に対して低い耐摩耗性というように、長所と短所を持ち合わせている。そこで、傾斜機能材料 (FGM) の概念を導入するならば、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両素材の長所を引き出した優れたインプラントを開発することが可能である。

研究代表者らは放電プラズマ焼結 (SPS) による PSZ-Ti 系複合材料および FGM の開発を行ってきた。SPS は、真空あるいは不活性ガス雰囲気中でグラファイト・ダイ中の粉末試料に直流パルス電流と加圧力を加えることにより焼結する方法で、グラファイト・ダイおよび導電性粉末のジュール発熱と粉末間での放電プラズマにより焼結が促進され、数分程度で焼結可能であることが特徴である。

研究代表者らの PSZ と Ti からなる複合材料および FGM の破壊靱性に関する研究において、複合材料の破壊靱性は Ti 体積率の増加とともに減少し低靱性となる。その結果、FGM におけるセラミックス側の微小き裂からのき裂進展に対して、傾斜層を貫通する不安定き裂進展を示し、傾斜層でのき裂停止能力は低いことを明らかにした。その原因として、PSZ-Ti 系における界面相 (反応生成物  $\text{TiO}_x$  と  $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ ) の生成による脆化を指摘している。

以上のことより、高性能生体適合 FGM を開発するためには、SPS における異材界面相の形成機構や FGM に及ぼす材料組合せの影響を明らかにすることが重要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、高性能生体適合 FGM を開発するために、1) 複合材料、FGM の機械的特性に及ぼす界面相 (材料組合せ) の影響を明らかにすること、2) 焼結による異材界面相の形成機構を明らかにすること、3) 界面相形成と力学特性の材料組合せ依存性を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

セラミックスとして PSZ と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、金属材料として Ti と SUS316L の計 4 種類の原料粉末を用いて、研究を実施した。

### (1) SPS による複合材料の作製と界面反応相の同定と強度特性

4 種類の原料粉末の組合せによるセラミックスと金属の複合材料を SPS により作製し、X 線回折法 (XRD) による分析により反応生成物を同定する。素材の体積割合の異なる複合材料について硬さ試験、曲げ試験、IF (Indentation Fracture) 法による破壊靱性試験を行い、強度特性と体積割合の係数に及ぼす材料組合せの影響を明らかにする。

### (2) SPS による FGM の作製と破壊靱性分布

同様に 4 種類の材料の組合せによる FGM を SPS により作製し、FGM の硬さ分布、破壊靱性分布に及ぼす材料組合せの影響を明らかにする。

### (3) 小型二相界面焼結試験片の作製と界面反応相および強度特性

小型の柱状二相界面試験片 (2mm×2mm×10mm 程度) を SPS により作製する方法を確立する。4 種類の材料組合せによる二相界面焼結試験片について、界面相に対して電子線マイクロアナライザー (EPMA) による元素分析、X 線回折法 (XRD) による反応生成物の分析を行い、界面相の同定、界面相元素の組成分布および焼結に伴う界面相形成過程を明らかにする。これにより、界面相の組成をセラミックス - 金属界面からの距離の関数として求める。以上の結果から、SPS における焼結過程および界面相形成過程に及ぼす材料組合せの影響を明らかにする。

### (4) 界面相の変形特性と強度特性の評価

二相界面焼結試験片の界面相の研磨表面に対して、微小硬さ分布、曲げ強度特性、界面破壊靱性を評価し、これらの特性に及ぼす材料組合せの影響を明らかにする。さらに、破面の SEM 観察により、破壊形態の微視的様相を明らかにする。

### (5) 材料組合せによる界面相を考慮した複合材料の力学特性解析法の構築

セラミックスと金属からなる複合材料は 2 種類の素材と界面相からなる 3 相複合材料と見なすことができ、界面相の機械的特性も推定できる。SPS により作製された複合材料の組織は、金属の体積率の増加とともに、金属粒子分散、相互浸透からセラミックス粒子分散に変化し、界面相が形成された組織となる。これらの組織は FGM の各層の組織に対応する。これらの組織の力学特性を予測できるモデルをマイクロメカニクスと二重介在物法に基づき、更にマトリシティ (金属、セラミックス各相のマトリックスを形成している割合) を導入して構築する。

最終的に、SPS における界面相形成を考慮した高性能生体適合 FGM の創生技術の確立を目指す。

## 4. 研究成果

本研究の成果の内、2 種類のセラミックス PSZ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2 種類の金属 Ti、SUS316L の 4 種類の原料粉末を用いて作製した複合材料、FGM、二相界面焼結体についての成果を以下に示す。用いた粉末の平均直径は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が

27 $\mu\text{m}$ 、PSZ が 0.35  $\mu\text{m}$ 、Ti が 23  $\mu\text{m}$ 、SUS316L が 10.4  $\mu\text{m}$  であり、真空中で 7 時間ボールミリングした後、SPS に供した。ボールミリングにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は微小粉末の塊が破壊し約 1  $\mu\text{m}$  の粉末となった。

### (1) SPS により作製した複合材料の反応相形成と機械的特性

4 種類の粉末を組合せた混合粉末をグラファイト・ダイに配置し、SPS により焼結した。複合材料の焼結においては、FGM を作製することを考えて、全ての組成 (体積割合) において同一の焼結条件で焼結する必要がある。SUS316L を用いた場合、PSZ や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が焼結できる条件では SUS316L が溶融するため、SUS316L を用いた複合材料、FGM は作製できなかった。従って、PSZ-Ti、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti の組合せで複合材料、FGM を作製した。SPS の焼結条件は、PSZ-Ti 複合材料においては、真空中で、加圧力 15MPa の下、加熱後、1200 に 5 分間保持により焼結した。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti 複合材料においては、真空中で、加圧力 30MPa の下で、加熱後、1300 に 30 分間保持することにより焼結した。これらの条件により、組成の全範囲に渡り、相対密度 95% 以上の焼結体が得られた。

X 線回折法 (XRD) により焼結による反応生成物を同定した結果、PSZ-Ti 複合材料では、 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}$  が生成され、Ti の体積割合が 90% 以下の複合材料では、純チタンが検出されないことがわかった。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti 複合材料では、全組成範囲に渡り、反応生成物は生成されないことがわかった。

図 1 は複合材料のビッカース硬さを Ti 含有率との関係で示したものである。図に示すように、ビッカース硬さは、それぞれの混合則 (素材の硬さを結ぶ直線関係) よりも高くなっている。これは、PSZ-Ti 複合材料においては、 $\text{Ti}_2\text{ZrO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}$  の反応生成物によるものと思われる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti 複合材料においては、反応生成物は認められないにも関わらず高い硬さとなっているが、Ti が Al や O の固溶体を作り、固溶強化によるものと思われる。

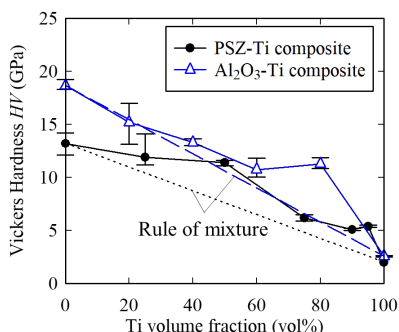


図 1. 複合材料の Ti 体積割合と硬さの関係

複合材料の機械的特性を調べるために、三点曲げ試験を行った。100%Ti を除く各複合材料の各組成の試験片の三点曲げによる曲げ応力と曲げひずみの関係は、線形関係にあり、試験片は脆性的に破断した。その結果より得られた曲げ強度と組成の関係を図 2 に示す。両複合

材料ともに、曲げ強度は、セラミックスの高い強度から、Ti 体積率の増加とともに低下している。PSZ-Ti 複合材料では、Ti 体積率が 90% 以上になると Ti の延性により上昇している。

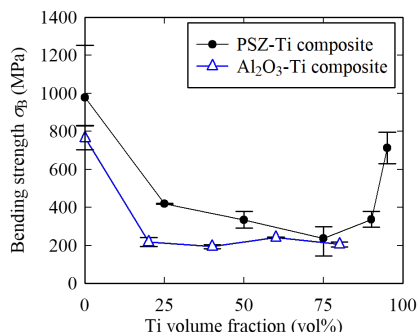


図 2. 複合材料の Ti 体積割合と曲げ強度の関係

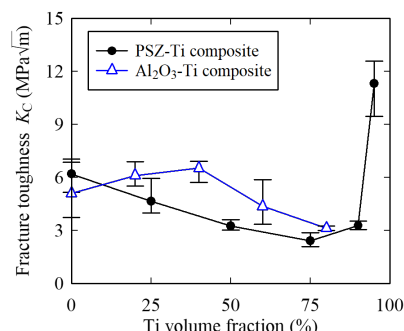


図 3. 複合材料の Ti 体積割合と破壊靱性の関係

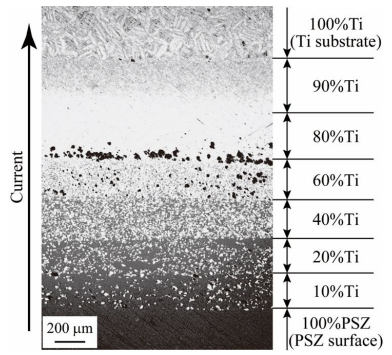
図 3 は、IF 法による破壊靱性を Ti 体積率に対して示したものである。PSZ-Ti 複合材料では、セラミックスとしては高い PSZ の破壊靱性値から Ti 含有率とともに低下し、Ti 体積率が 90% 以上になると Ti の延性により上昇している。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti 複合材料では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の破壊靱性値から Ti 体積率とともに上昇するが、Ti 体積率 40% 以上で低下している。

以上、SPS により作製した PSZ-Ti 複合材料、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti 複合材料について、反応生成物、ビッカース硬さ、曲げ強度、破壊靱性と Ti 体積率の関係を示した。これらの特性について、PSZ-Ti 複合材料では反応生成物、特に Ti の  $\text{Ti}_2\text{O}$  化による脆化で説明できるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti 複合材料においては、反応生成物は認められず、破壊靱性の Ti 体積率に対する変化など説明できない部分がある。複合材料の場合、素材間の界面が存在し、その界面の面積は体積割合とともに変化し、界面の強度特性が複合材料の強度特性に大きな影響を及ぼすことを考慮する必要がある。

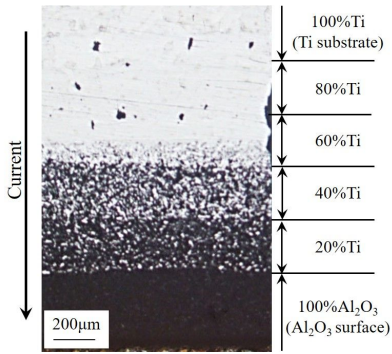
### (2) SPS により作製した傾斜機能材料の機械的特性

PSZ と Ti および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と Ti の体積割合の異なる混合粉末をグラファイト・ダイ中に体積割合が変化するように層状に配置し、SPS により複合材料作製時と同じ焼結条件で焼結し FGM を作成した。図 4 は作製した PSZ-Ti FGM、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti FGM の組織を示したものである。PSZ-Ti FGM の 60%Ti 層と 80%Ti 層の間に見られる黒い点は研磨により Ti 粒子の脱落した後である。

図 5 はビッカース硬さの分布を示したものであ

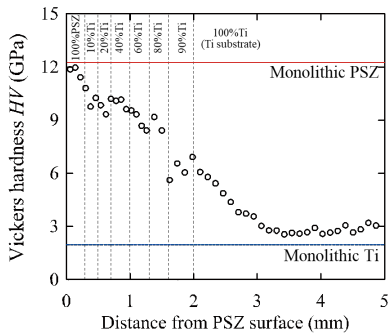


(a) PSZ-Ti FGM

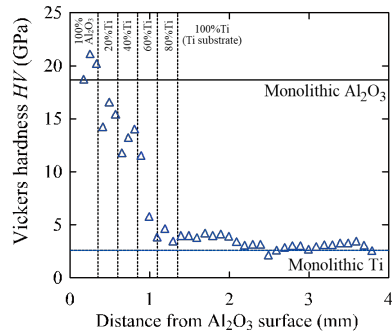


(b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti FGM

図 4. FGM の微視組織



(a) PSZ-Ti FGM



(b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti FGM

図 5. FGM の硬さ分布

る。セラミックス表面で PSZ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の硬さから内部基材の Ti の硬さに変化していることがわかる。PSZ-Ti FGM において、傾斜層近傍 1mm の Ti 相で内部の Ti 相よりも高いが、Ti の酸化、残留応力の影響等が考えられる。

この 2 種類の FGM に対して、破壊靱性分布を得るために図 6 に示す微小き裂導入試験片の三点曲げ試験を行った。微小き裂はピッカーズ圧痕によるメディアンき裂を導入し、試験中、試

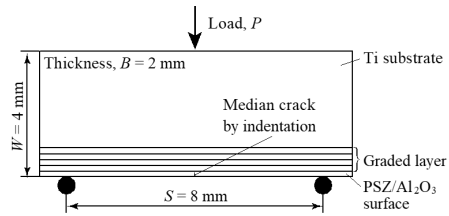


図 6. FGM の三点曲げ試験片

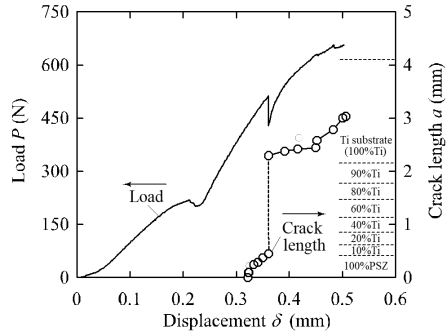
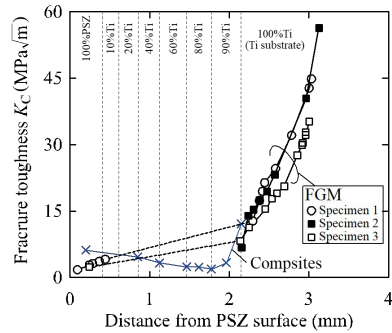


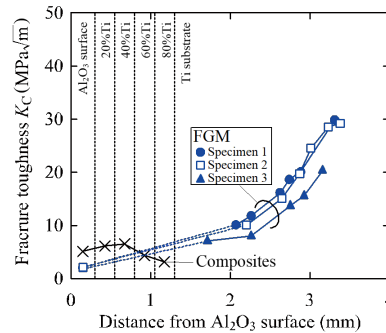
図 7. PSZ-Ti FGM の曲げ試験における荷重、き裂長さ - 変位関係

験片の側面をビデオ録画し、試験後、荷重、変位に対するき裂長さを同定した。

図 7 に PSZ-Ti FGM における荷重、き裂長さ と変位の関係を示す。負荷の初期にわずかに安定き裂成長が認められるが、傾斜層を不安定にき裂成長した後、Ti 基材中を安定き裂成長している。安定き裂成長中のき裂長さ と荷重より応力拡大係数を計算するとその位置での破壊靱性値を得ることができる。図 8 は、そのようにして得られた PSZ-Ti FGM、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti FGM における破壊靱性値の分布を示したものである。当然、不安定き裂成長した傾斜層中の破壊靱性値は得られていない。また、図中には、それぞれの複合材料で得られた破壊靱性値も示している。両 FGM において、破壊靱性値は、傾斜層で低く、



(a) PSZ-Ti FGM



(b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti FGM

図 8. FGM の破壊靱性分布



Ti 基材中で上昇することがわかる。すなわち、セラミックス表面層に発生したき裂は傾斜層では停止しにくい、Ti 基材中では停止しやすいこと、傾斜層間へのき裂進展は認められず、傾斜層のはく離等は起こりにくいことが明らかとなった。

### (3) 異材界面相形成と機械的特性と強度特性に及ぼす材料組合せの影響

図9は、セラミックスと金属の原料粉末を用いた二相界面焼結体の作製手順である。焼結残留応力により試験片加工中に割れが生じたため、本研究では熱膨張係数の小さい材料を先に焼結し、その後、異なる材料の粉末をその周りに配置し焼結を行うことにより焼結体を得た。材料の組合せとして PSZ と Ti、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ti、PSZ と SUS316L、SUS316L と Ti、PSZ と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の5種類について試験片を作製した。PSZ と Ti、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ti、SUS316L と Ti の組合せについては、界面およびその周辺に欠陥のない試験片が作製できたため、圧縮曲げ試験により曲げ強度を測定した。また、全ての材料の組合せについて、最終試験片形状の加工する前の段階で、界面にビッカース圧子を押し込むことにより生じる界面き裂に基づき破壊靱性の評価を行った。SUS316L と Ti の組合せについては界面き裂が生じなかったため、界面に片側切欠きを導入し曲げ試験により破壊靱性を評価した。

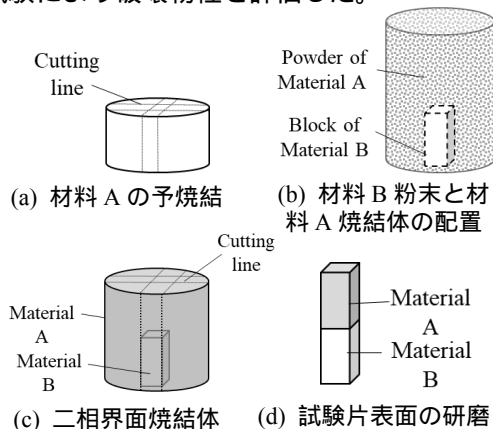
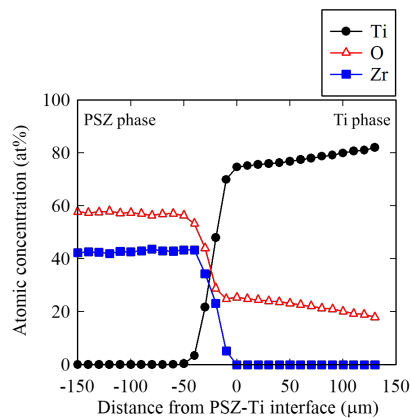


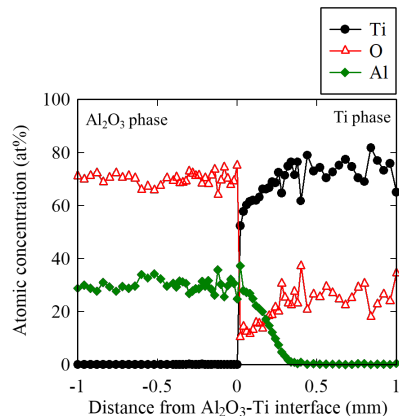
図9. 二相界面焼結体の作製方法

図10は、PSZ-Ti 界面および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti 界面近傍における元素分布である。PSZ-Ti 界面では Ti 相から PSZ 相に Ti 原子が 50 $\mu$ m 程度拡散している一方、PSZ 相から Ti 相には Zr 原子は拡散せず、O 原子が拡散している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti 界面では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相から Ti 相に Al 原子が 300 $\mu$ m 程度拡散している一方、Ti 相から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相への元素拡散はほとんど確認されなかった。なお、両界面ともに O 原子が Ti 相に広く分布しているが、焼結前に粉末表面に残留した O 原子、セラミックス相の O 原子、炉内の微量な O 原子等が Ti 相に拡散したものであると考えられる。

図11は、圧縮曲げ試験により得られた曲げ強度である。SUS316L-Ti 界面は曲げ強度が 420MPa と非常に高強度である一方、PSZ-Ti 界面、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti 界面の強度は低い。図12は、



(a) PSZ-Ti 界面



(b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti 界面

図10. 異材界面近傍の元素分布

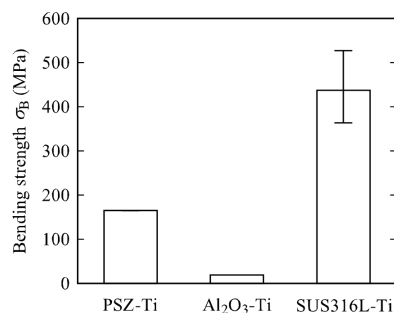


図11. 異材界面の曲げ強度

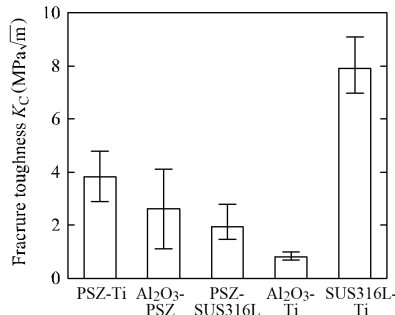


図12. 異材界面の破壊靱性

表1. 異材界面の特性と機械的性質

Material A - Material B		PSZ-Ti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PSZ	PSZ-SUS316L	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ti	SUS316L-Ti
Diffused elements	From A phase to B phase	O	Not detected	Not detected	Al, O	Ti
	From B phase to A phase	Ti	Not detected	Not detected	Not detected	Fe, Cr, Ni
Bending strength (MPa)		165	×	×	19.4	437
Fracture toughness (MPa√m)		3.82	2.61	1.95	0.80	7.9

ビッカース試験から得られた破壊靱性である。破壊靱性は、全ての組合せにおいて数  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  程度であった。曲げ強度と同様に、SUS316L-Ti 界面が最も高く、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti 界面が最も低くなった。

表1は、様々な材料の組合せにおける異材界面の特性と機械的性質をまとめたものである。Ti との組合せでは SUS316L、PSZ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の順に破壊靱性が低下し、PSZ との組合せでは、Ti、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、SUS316L の順に破壊靱性が低下した。異材界面はある相の元素が他相に拡散することによって形成されるが、材料の拡散は、結晶構造や原子半径の差に強く影響を受けることが知られている。界面強度の発現機構については、原子半径や原子間の相互作用など原子論的な評価が必要で今後の課題である。

#### (4) 総括

本研究では、放電プラズマ焼結による生体適合傾斜機能材料の創生に関して、PSZ-Ti、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti の複合材料、FGM の作製と強度特性の解明、4 種類の材料の組合せによる異材界面相の形成機構と強度特性の解明、素材と界面相からなる3相複合材料、FGM の解析モデルの構築について研究を進め、放電プラズマ焼結による複合材料及び FGM の創生における焼結法、材料選択など有効な指針を得た。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- (1) T. Fujii, K. Tohgo, M. Iwao, Y. Shimamura, Fabrication of alumina-titanium composites by spark plasma sintering and their mechanical properties, Journal of Alloys and Compounds, Vol.744 (2018), pp. 759-768. (査読有)
- (2) T. Shinohara, T. Fujii, K. Tohgo, Y. Shimamura, Densification process in fabrication of PSZ-Ti composites by spark plasma sintering technique, Materials Characterization, Vol.132 (2017), pp. 230-238. (査読有)
- (3) T. Fujii, K. Tohgo, H. Isono, Y. Shimamura, Fabrication of a PSZ-Ti functionally graded material by spark plasma sintering and its fracture toughness, Materials Science & Engineering A, Vol. 682(2017), pp. 656-663. (査読有)

〔学会発表〕(計 9 件)

- (1) 藤井朋之, 東郷敬一郎, 岩尾優宏, 島村佳伸, 放電プラズマ焼結による  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ti 複合材料の作製と機械的特性評価, 日本材料学会, 高温強度・破壊力学合同シンポジウム・第18回破壊力学シンポジウム, 2017.
- (2) 後藤健太, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸, 放電プラズマ焼結により作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ti 界面の焼結過程と機械的特性の評価, 日本機械学会, M&M2017 材料力学

カンファレンス, 2017.

- (3) 藤井朋之, 東郷敬一郎, 篠原智也, 島村佳伸, 放電プラズマ焼結によるセラミックス-金属界面相の形成と力学特性の評価, 日本機械学会, M&M2016 材料力学カンファレンス, 2016.
- (4) M. Iwao, T. Fujii, K. Tohgo, Y. Shimamura, Fabrication of alumina-titanium composites by spark plasma sintering and their mechanical properties, The 10th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS2016), 2016.
- (5) T. Fujii, K. Tohgo, H. Isono, Y. Shimamura, Fabrication of PSZ-Ti functionally graded material by spark plasma sintering and its mechanical properties, International Conference of Advances in Mechanical Engineering 2016 (ICAME2016)/14th Joint Symposium among Sister Universities in Mechanical Engineering (JSSUME2016), 2016.
- (6) T. Fujii, K. Tohgo, T. Omi, Y. Shimamura, A micromechanics model of particle-reinforced composites with interfacial phases, Plasticity 2016, 2016.
- (7) 篠原智也, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸, PSZ-Ti 複合材料の放電プラズマ焼結過程の検討, 日本機械学会, M&M2015 材料力学カンファレンス, 2015.
- (8) T. Shinohara, T. Fujii, K. Tohgo, Y. Shimamura, Spark plasma sintering process in PSZ-Ti composites, The 10th Korea-Japan Joint Symposium on Composite Materials, 2015.
- (9) T. Fujii, K. Tohgo, H. Isono, Y. Shimamura, Fabrication of PSZ-Ti functionally graded material by spark plasma sintering and its fracture toughness, The 10th Korea-Japan Joint Symposium on Composite Materials, 2015.

〔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・法人本部・理事  
研究者番号: 10155492
- (2) 研究分担者  
島村 佳伸 (SHIMAMURA, Yoshinobu)  
静岡大学・工学部・教授  
研究者番号: 80272673  
  
藤井 朋之 (FUJII, Tomoyuki)  
静岡大学・工学部・准教授  
研究者番号: 30377840