

## 研究論文

焼結過程での分解を利用したジルコニウムと酸素の複合固溶による  
工業用純チタン粉末押出材の強化機構福生 瑞希<sup>1</sup>, 刈屋 翔太<sup>1</sup>, 梅田 純子<sup>2</sup>, 近藤 勝義<sup>2\*</sup>, 吉矢 真人<sup>3</sup><sup>1</sup>大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.<sup>2</sup>大阪大学接合科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.<sup>3</sup>大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.Strengthening Mechanisms of Powder Metallurgy Extruded CP Titanium Materials  
with Zirconium and Oxygen Solid Solution via Decomposition of ZrO<sub>2</sub> Additives in SinteringMizuki FUKUO<sup>1</sup>, Shota KARIYA<sup>1</sup>, Junko UMEDA<sup>2</sup>, Katsuyoshi KONDOH<sup>2\*</sup> and Masato YOSHIYA<sup>3</sup><sup>1</sup>Dept. Mechanical Engineering, Graduate school of Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 567-0047, Japan.<sup>2</sup>Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.<sup>3</sup>Dept. Adaptive Machine Systems, Graduate school of Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 567-0047, Japan.

Received August 9, 2018; Revised October 4, 2018; Accepted October 10, 2018

## ABSTRACT

One of the representative high-strength titanium (Ti) alloys used as biomaterials is a commercial Ti-6Al-4V (Ti-64). It has, however, serious problems because Ti-64 contains vanadium, one of highly toxic elements, as the necessary additive to improve the mechanical strength. In this study, in order to develop a high-strength and biocompatible Ti alloy for application to biomaterials, powder metallurgy (PM)  $\alpha$ -Ti material with zirconium (Zr) and oxygen (O) solid solution (Ti(Zr,O) alloy) was fabricated from the elemental mixture of CP Ti and ZrO<sub>2</sub> powders. During solid-state sintering process, the additive ZrO<sub>2</sub> particles were decomposed by reaction with CP Ti powder, and then Zr and O atoms were dissolved in the  $\alpha$ -Ti crystals as substitutional and interstitial elements, respectively. These solution elements caused a remarkable increment of the lattice constant of  $\alpha$ -Ti (hcp) crystal, and resulted in the significant improvement of tensile strength of Ti alloys. For example, Ti(Zr,O) alloy showed 0.2% yield stress of 1153 MPa when using CP Ti powder mixed with 3 wt.% ZrO<sub>2</sub> particles, which was greatly high compared to PM CP Ti material with 0.2% YS of 463 MPa. In addition, the solid solution strengthening mechanism of this alloy was investigated in detail.

## KEY WORDS

biomaterial, titanium alloy, thermal decomposition, zirconium, high strengthening

## 1 緒 言

わが国では、2016年10月現在、総人口1億2,693万人に対して65歳以上の高齢者人口は3,459万人であり、総人口に占める割合（高齢化率）は27.3%となった。今後も人口の減少と高齢者の増加が予想され、2050年には高齢化率が37.7%となると予測されている<sup>1)</sup>。年齢を重ねるごとに怪我や病気のリスクが高まるため、このような高齢化の進行は、医療費の増加を引き起こし、その財源となる保険料を支払っている現役世代への負担が増大すると予測される。このような高齢

化社会における問題解決に対して医療技術の高度化は有用な手段であり、その一つとして医療機器の高機能化が注目されている。医療機器の中には観血的外科手術を伴って、直接体の中に埋め込まれるものがある。確定的な定義はないが、正常な皮膚組織以外の生体組織、例えば、硬組織、軟組織、血液などと接触して使用される材料は一般的にバイオマテリアルと呼ばれており<sup>2)</sup>、具体的には、骨折部固定のためのボーンプレートやスクリューなどの各種固定材、膝や股の関節に置換する人工関節、血管を拡張させるステントなど様々なものがあるが、力学的信頼性の観点から金属材料が主流となっている。バイオマテリアルとして使用できる金属は生体に無

\* Corresponding author, E-mail: kondoh@jwri.osaka-u.ac.jp

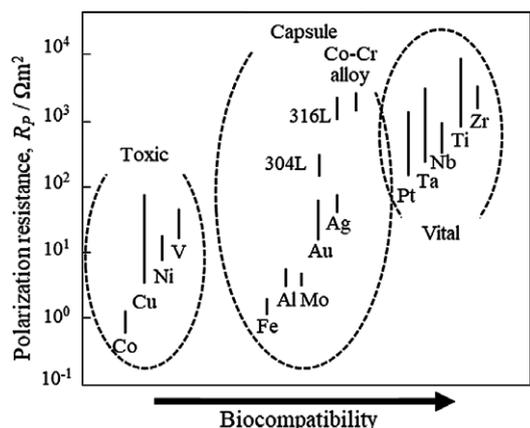


Fig. 1 Relationship between polarization resistance and biocompatibility of pure materials, Co-Cr alloy and stainless steels<sup>3)</sup>.

害であることが絶対条件であり、主な金属を元素単体イオンでの生体反応により区分すると Fig. 1.1 のように3つのグループに分類することができる<sup>3)</sup>。バナジウム (V)、ニッケル (Ni) などのグループ (Fig. 1.1 左 “Toxic”) は極めて毒性が強い金属である。鉄 (Fe)、アルミニウム (Al) などのグループ (Fig. 1.1 中央 “Capsule”) は無毒ではあるが、生体内で長期間体液にさらされていると生体防御反応によるカプセル化 (異物反応による線維性結合組織) が起こる。これらのグループに対して、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta) などのグループ (Fig. 1.1 右 “Vital”) は、生体側の反応が極めて小さいため、バイオマテリアルとして使用可能な金属とされている。なかでも Ti および Ti 合金は、高い比強度と優れた耐食性を有することでバイオマテリアルとして幅広く使用されており、その大部分は工業用純チタン (commercially pure Ti, CP Ti) および代表的な汎用合金である Ti-6Al-4V (Ti64) 合金であると言われている<sup>4)</sup>。生体材料としての金属材料は、工業用として開発された材料のうち、生体的に安全なものを転用してきたという歴史がある<sup>5)</sup>。そのため、古くから広く汎用されてきた Ti64 合金が医療用途にも用いられ、今でも大半の医療製品や部材に使用されている。しかし、この合金には Fig. 1 に示したように毒性の非常に強い元素である V およびカプセル化が起こる Al が含有されているという問題がある。

このような背景のもと、本研究では、Ti と同様に生体適合性の優れた Zr および地球上に大量に存在するユビキタス元素の一つである酸素 (O) に着目し、しかも両者が  $\alpha$ -Ti 相に対して固溶することを利用して、高強度かつ生体的に安全な  $\alpha$  型 (六方最密充填構造, hcp) Ti 合金 ( $\alpha$ -Ti(Zr,O) 合金) を粉末冶金プロセス<sup>6)</sup>により開発する。バイオマテリアルの高強度化は、医療デバイスの小型化を可能とするため、患者への肉体的負担は軽減し、術後の社会復帰を早め、生活の質 (Quality of life, QOL) の向上をもたらすことができる。したがって、このような患者の身体への影響をできる限り減らす医療、すなわち低侵襲性医療技術<sup>7)</sup>の確立には、生体適合性に優れた高強靱性 Ti 素材が有用である。既往研究<sup>8-10)</sup>による

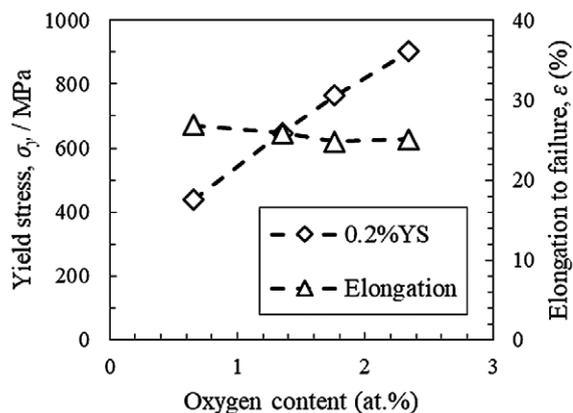


Fig. 2 Dependence of tensile properties of extruded Ti(O) materials on oxygen content<sup>9)</sup>.

と、Ti に O 原子が固溶すると力学特性が大きく向上することが知られており、その一例として O 原子固溶量と Ti(O) 材の力学特性の関係を Fig. 2 に示す。O 原子固溶量の増加に伴い  $\alpha$ -Ti 母相の強度が増大し、約 2.4 at.% の固溶により 0.2% 耐力 (0.2%YS) 値は 902 MPa となる。さらに約 2.4 at.% の固溶量までは破断伸び値の著しい低下は見られず、ほぼ一定の値 (25~27%) を示す。このように  $\alpha$ -Ti の力学特性を大きく向上する O 原子の固溶強化に加えて、 $\alpha$ -Ti に対して全率固溶型元素<sup>11)</sup>である Zr 原子が固溶することで生体親和性を損なうことなく、更なる力学特性の向上が期待される。

そこで、本研究では Zr 原子と O 原子が固溶する  $\alpha$ -Ti(Zr,O) 焼結押出材を作製し、組織構造解析と力学特性評価を通じてその強化機構を解明すべく、まず、出発原料となる CP Ti 粉末と ZrO<sub>2</sub> 粒子の混合体の焼結過程における ZrO<sub>2</sub> 粒子の分解挙動を解析し、解離した Zr 原子および O 原子の  $\alpha$ -Ti 母相への固溶現象を調査する。次に、Ti(Zr,O) 押出材の力学特性に及ぼす両原子の固溶現象の影響に関して、古典強化理論に基づいて定量的に解析することで本材料の主たる強化機構を明らかにする。

## 2 実験方法

本研究では、出発原料として Fig. 3 (a) に示す純度 99.9%、メジアン径 27.8  $\mu\text{m}$  の CP Ti 粉末 (TC-450, トーヨーテック (株) 製)、および (b) の純度 98%、メジアン径 1.48  $\mu\text{m}$  の ZrO<sub>2</sub> 粒子 ((株) 高純度化学研究所製) を使用した。両粉末の混合処理に関しては、まず、CP Ti 粉末表面への ZrO<sub>2</sub> 粒子の付着を促すため、CP Ti 粉末に対して 0.02 wt.% のナフテン系オイル (クリセフオイル H8, JX 日鉱日石エネルギー (株) 製) を加えた後、プラスチック製ポットに封入し、卓上ボールミル (AV-2, (株) アサヒ理化製作所製) によって混合した。混合条件は、回転速度 90 rpm, 混合時間 3.6 ks とした。ボールミル混合の後、ZrO<sub>2</sub> 粒子を所定の混合比率 (0~3 wt.%) で追加し、ロッキングミル (RM-05, (株) セイワ技研製) を用いて混合処理を行った。混合条件は、振動数 60 Hz, 混合時間 3.6 ks とした。Fig. 3 (c) に 3 wt.% の ZrO<sub>2</sub> 粒子を添加

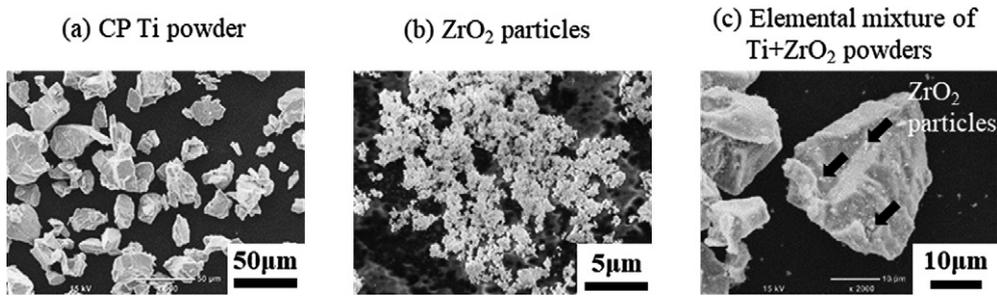


Fig. 3 SEM observation images of raw powders used in this study. (a) CP Ti powder, (b)  $ZrO_2$  particles and (c) elemental mixture of Ti- $ZrO_2$  powder (3 wt.%  $ZrO_2$ ).

した混合粉末の外観写真を示す。混合処理後の粉末において、添加した  $ZrO_2$  粒子が CP Ti 粉末表面に均一に分散していることが確認できた。各混合粉末に対して、放電プラズマ焼結装置 (Spark plasma sintering, SPS, SPS-1030S, SPS シンテックス (株) 製) を用いて、真空雰囲気 (6 Pa) のもとで昇温速度 20 K/min. にて目標温度 1373 K まで加熱し、保持時間 10.8 ks, 圧力 30 MPa にて固相焼結を行なった。続いて、 $\alpha$ -Ti 母相への Zr 原子および O 原子の固溶を十分にするため、真空環境下 (100 Pa) にて熱処理を行った。熱処理には真空炉 (FT-1200R-250, フルテック (株) 製) を用い、昇温速度 20 K/min., 加熱温度 1273 K, 保持時間 10.8 ks とした。その後、試料の緻密化のため、赤外線ゴールドイメージ炉 (RHL-P610C, アドバンス理工 (株) 製) を用いて焼結体をアルゴン (Ar) ガス雰囲気中にて 1373 K まで昇温速度 2 K/s で加熱し、その温度にて 300 s 保持した後、2000 kN 油圧駆動式成形機 (SHP-200-450, (株) 柴山機械製) を用いて直ちに熱間押出加工を施した。押出用コンテナ, ダイスおよびパンチは、熱間押出時に焼結体との摩擦を軽減するため、表面に潤滑油を塗布した後にマッフル炉 (FO810, ヤマト科学 (株) 製) で 673 K まで予備加熱したものを使用した。なお、押出比は 18.5 (コンテナ径:  $\Phi 43$  mm, ダイス穴径:  $\Phi 10$  mm), ラム速度は 6 mm/s とした。

次に、各特性の解析方法およびその際の試料作製方法について説明する。まず、Ti( $Zr$ ,O) 押出材における酸素および窒素含有量は、酸素・窒素・水素分析装置 (ONH836 型, LECO ジャパン合同会社製) を用いて測定した。組織観察用試料は、樹脂埋め (SIMPLIMENT1000, BUEHLER 製) した後、エメリー研磨紙 (#80-#4000) を用いた粗研磨, アルミナ研磨液 (MasterPrep Polishing Suspension 0.05 Micron, BUEHLER 製) を使用したバフ研磨を施すことにより表面を鏡面に仕上げ、その後 Ti 用腐食液 ( $H_2O:HF:HNO_3 = 100:1:5$ ) を用いた化学エッチング処理を経て作製した。この試料に対して、光学顕微鏡 (DSX-500, オリンプス (株) 製), 走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM, JSM-6500F, 日本電子 (株) 製) および電子プローブマイクロアナライザ (Electron probe micro analyzer, EPMA, JXA-8530F, 日本電子 (株) 製) による組織構造解析を実施した。また、エネルギー分散型 X 線分光器 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS, JED-2300, 日本電子 (株) 製) を用いて、観察面の元素マッピング分

析を行った。集合組織の調査には SEM-EBSD (電子後方散乱パターン, Electron backscatter diffraction) 解析を用いた。本測定は、SEM に備え付けられた高速・高感度 CCD カメラ (DigiView IV Detector, EDSA-TSL 製) により EBSD パターンを検出し、解析には TSL OIM Data Collection 5.31 (TSL ソリューションズ製) および TSL OIM Analysis 5.31 (TSL ソリューションズ製) を用いた。EBSD 解析では観察面表層の結晶方位を観測するため、機械研磨による加工層が残存した場合には、鮮明な観察像を得ることができない。そのため、粗研磨およびバフ研磨の後、加工層除去のために Ti 用電解研磨液 ( $CH_3COOH:HClO_4 = 95:5$ ) を用いて最終工程となる電解研磨を行った。格子定数の算出に用いた X 線回折パターン測定には、X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) 装置 (XRD-6100, (株) 島津製作所製) を用いた。管電圧 40.0 kV, 管電流を 30.0 mA とし、走査ステップ  $0.0200^\circ$ , 走査速度  $2.00^\circ/\text{min}$ . の連続スキャンモードにて測定を行った。ダイバージェンススリットとスキャタリングスリットはともに  $1.00^\circ$  とし、レシービングスリットは 0.1500 mm とした。力学特性は、引張試験機 (AUTOGRAPH AG-X 50 kN, (株) 島津製作所製) を用いて歪速度  $5.0 \times 10^{-4}/\text{s}$  で引張試験を行うことにより評価した。試験片には平行部直径  $\Phi 3$  mm, 平行部長さ 15 mm の丸棒引張試験片を使用した。各 Ti( $Zr$ ,O) 押出材から、押出方向に沿って 2 本ずつ引張試験片を採取した。試験の際、試験片平行部にマーカーを張り付け、その位置を試験機付属の CCD カメラ (DVE-101, (株) 島津製作所製) を用いて計測することで試験片の伸びを算出した。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 $ZrO_2$ 粒子添加 CP Ti 粉末焼結体中の $ZrO_2$ 粒子の分解挙動

CP Ti 粉末と混合した状態にある  $ZrO_2$  粒子を加熱した際の分解挙動を明らかにする。まず、CP Ti 粉末に 3 wt.%  $ZrO_2$  粒子を添加した混合粉末に対して、873~1373 K にて 10.8 ks の SPS 焼結を施した試料を作製した。それぞれの焼結体に対する SEM による組織観察の結果を Fig. 4 に示す。1073 K 以下の焼結体では旧粉末粒界に空隙があり、SEM 画像から空隙率を算出した結果、873~1073 K での焼結体ではそれぞれ 6.6%, 1.9%, 1.3% となり、焼結温度が低いほど空隙率が増加した。一方、焼結温度が 1173 K 以上の温度では、旧粉末粒界に空隙が見られず十分に粉末間結合が進行し、また温度

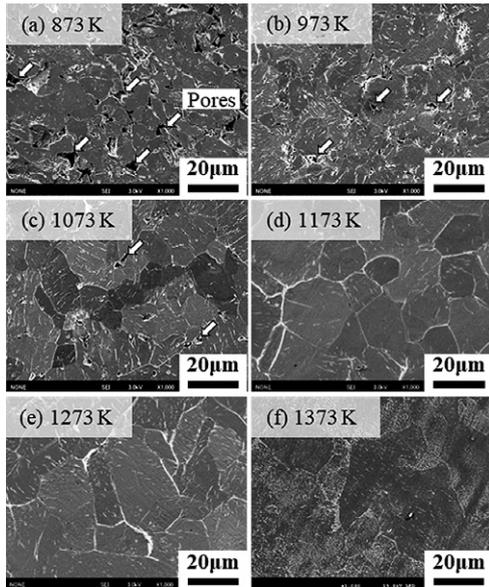


Fig. 4 SEM observation images of Ti-3 wt.% ZrO<sub>2</sub> materials sintered at 873 K (a), 973 K (b), 1073 K (c), 1173 K (d), 1273 K (e) and 1373 K (f).

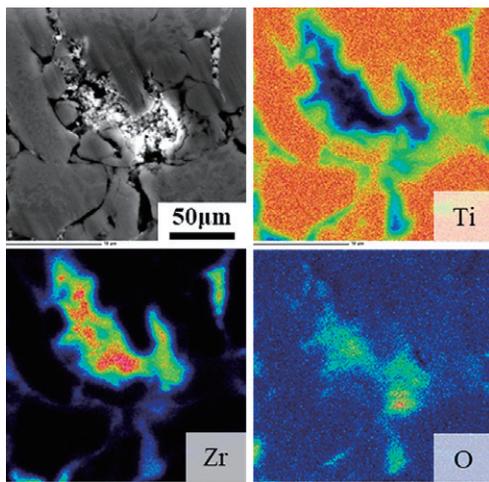


Fig. 5 SEM-EDS mapping analysis results of Ti, Zr and O of remaining ZrO<sub>2</sub> particle in Ti-3 wt.% ZrO<sub>2</sub> material sintered at 873 K.

上昇に伴って結晶粒の粗大化が観察された。空隙が確認された焼結温度 873 K の焼結体について SEM-EDS による元素分析を行った結果、Fig. 5 に示すように空隙が存在する旧粉末粒界近傍において Zr の濃化領域が確認でき、同時に O についてもわずかに濃化していた。この濃化部は分解せずに残った ZrO<sub>2</sub> 粒子に起因しており、その結果、Ti 粉末同士の冶金的結合が不十分となり空隙が残存したと考えられる。分解した ZrO<sub>2</sub> 粒子由来の Zr および O 原子は  $\alpha$ -Ti 母相へ固溶することで、 $\alpha$ -Ti の格子間隔が変化すると考えられる。そこで、XRD 解析結果より各焼結体における  $\alpha$ -Ti 結晶の c 軸方向の格子定数を算出し、ZrO<sub>2</sub> 粒子の分解の挙動による各元素の固溶現象を定量的に評価した。算出した各焼結体の c 軸格子定数と焼結温度の関係を Fig. 6 に示す。また、CP Ti 粉末に対して 873 K、1237 K にて保持時間 10.8 ks として SPS 焼結

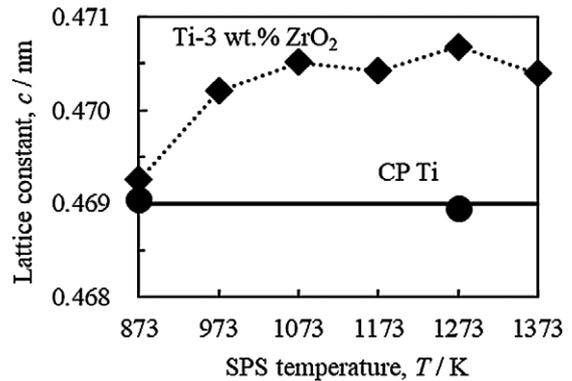


Fig. 6 Relationship between lattice constants in c-axis of  $\alpha$ -Ti matrix and SPS temperature.

を施した試料における c 軸方向の格子定数を併記する。格子定数は焼結温度の上昇と共に増大しており、これは ZrO<sub>2</sub> 粒子の分解の進行に伴う Zr 原子および O 原子の固溶量の増加によるものと考えられる。3 wt.% ZrO<sub>2</sub> 粒子を添加した 873 K での焼結体の c 軸格子定数は、873 K、1237 K での CP Ti 粉末焼結体のそれと同程度の値であることから 873 K での焼結過程では、ZrO<sub>2</sub> 粒子の分解反応は生じないことが示唆された。なお、1073 K 以上の温度域で焼結した試料の格子定数は、ほぼ一定の値 (0.4704~0.4707 nm) を示しており、ZrO<sub>2</sub> 粒子の分解が安定して進行したことを示唆している。したがって、以上の結果より本研究では、押出材作製時における SPS 条件として、焼結温度：1373 K、保持時間：10.8 ks を採用した。

### 3.2 Zr 原子および O 原子固溶による $\alpha$ -Ti 母相の組織構造変化

ZrO<sub>2</sub> 粒子の分解が生じた Ti(Zr,O) 焼結体において、Zr 原子と O 原子の局所的な濃化が考えられることから、両原子の更なる固溶の促進を目的に、真空熱処理を施した後に熱間押出加工を行った。作製した ZrO<sub>2</sub> 粒子を 0~3 wt.% 添加した Zr 原子および O 原子固溶 CP Ti 粉末押出材 (以下、Ti-X wt.% ZrO<sub>2</sub> 押出材と記す、X = 0~3) の光学顕微鏡による組織観察結果を、平均結晶粒径を含めて Fig. 7 に示す。いずれの押出材においても、押出加工時の動的再結晶によって形成された等軸粒からなる組織を有しているが、(d) の 3 wt.% ZrO<sub>2</sub> 粒子添加材では、押出加工方向に延伸する結晶粒も観察された。また、ZrO<sub>2</sub> 粒子の添加量の増加に伴い結晶粒径はわずかに減少し、3 wt.% ZrO<sub>2</sub> 粒子添加により 5.00  $\mu$ m から 4.56  $\mu$ m となった。次に、Ti-0~3 wt.% ZrO<sub>2</sub> 押出材に含まれる酸素および窒素の定量分析を行った。その結果を Table 1 に示す。Ti-0 wt.% ZrO<sub>2</sub> 押出材において検出された酸素は、出発原料である CP Ti 粉末の表面酸化被膜に由来するものである。次に、ZrO<sub>2</sub> 粒子に含まれる酸素量と測定した各試料の酸素量の相関を Fig. 8 に示す。両者は強い正の相関を有しており、ZrO<sub>2</sub> 粒子の添加に伴う酸素成分の増加分に相当する酸素量が増えていことから、各試料の作製過程において外部からの酸素の混入はほぼ生じていないといえる。

また、窒素は酸素同様に Ti 相内に侵入固溶することで、

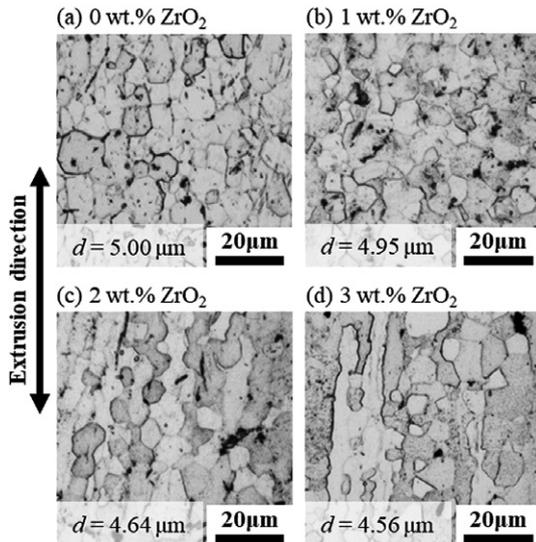


Fig. 7 Optical microscope observation images of extruded Ti(Zr,O) materials (0 wt.% ZrO<sub>2</sub> (a), 1 wt.% ZrO<sub>2</sub> (b), 2 wt.% ZrO<sub>2</sub> (c) and 3 wt.% ZrO<sub>2</sub> (d)).

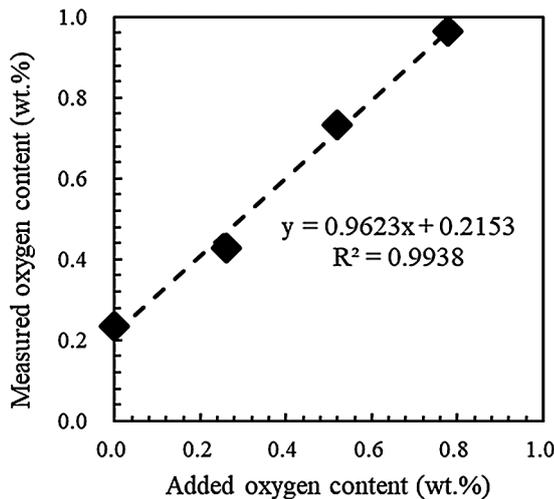


Fig. 8 Relationship between added oxygen content and measured oxygen content of extruded Ti(Zr,O) materials.

Ti 材料の諸特性に影響を及ぼすことが知られている<sup>12)</sup>。しかし、Table 1 に示すように窒素含有量は ZrO<sub>2</sub> 粒子添加量によらず 0.020~0.036 wt.% と非常に小さく、試料間での顕著な差は確認できなかった。この値は出発原料である CP Ti 粉末の窒素含有量 (0.02 wt.%) と同程度であることから押出材の作製過程での窒素成分の混入は無視できるといえる。このよ

うに窒素含有量が微量であるうえ、ZrO<sub>2</sub> 粒子添加との関係性は極めて小さいことを踏まえて、本研究では固溶現象に係る成分として Zr 原子と O 原子の 2 元素とする。

そこで、両原子の Ti 母相内への固溶状態を調査すべく、Ti-1~3 wt.% ZrO<sub>2</sub> 押出材の結晶粒界近傍を対象とした TEM-EDS による解析を行った。元素分布解析結果を Fig. 9 に示す。O については Ti 母相への均一な固溶を確認したが、Zr については一部の Ti 結晶粒界近傍において偏析領域が確認された。ただし、粒界に比べると固溶量は少ないが、結晶粒内にも Zr 固溶原子は検出された。そこで、粒界付近における Zr の固溶量を調査すべく、Zr 固溶量が異なる押出材に対して粒界を横切るように 0.2 μm 間隔で直線上に点分析を行った。その結果を Fig. 10 に示す。測定結果は Ti に対する Zr の割合を質量 % で示しており、図中には ZrO<sub>2</sub> 粒子の添加量に応じた Ti に対する Zr の割合を実線で併記した。試料 (a) および (b) では、結晶粒界においても Zr の割合は最大で 1.0 wt.% 高い程度と大きな差はなかった。それに対して、(c) Ti-3 wt.% ZrO<sub>2</sub> 押出材では、結晶粒内において Ti-2 wt.% ZrO<sub>2</sub> 押出材と同程度の値 (2.0~2.5 wt.%) を示し、結晶粒界近傍では 4.0~5.0 wt.% と結晶粒内に比べて 2 倍以上の Zr の固溶量を確認した。また、結晶粒界から約 0.5 μm 離れた地点から結晶粒内に比べて固溶量が増大し、結晶粒界付近で最大値に達した。そこで、Zr が一部の Ti 結晶粒界近傍に偏析する現象を解明するため、押出加工前後の Ti-3 wt.% ZrO<sub>2</sub> 材に対して EPMA-EDS によるマッピング分析を行った結果を Fig. 11 に示す。(a) に示す押出加工前の焼結体において、Zr が母相 Ti の結晶粒界に濃化しており、(b) の押出加工後においても押出方向に延伸した α-Ti 結晶粒の粒界付近に沿って Zr 成分が筋状に偏析している。したがって、押出材で見られた一部の Ti 結晶粒界近傍への Zr 成分の偏析は、焼結体の時点で Ti 結晶粒界に Zr 成分が濃化した状態で押出加工を施したことにより、それが解消されないまま押出方向に沿って分布したことにより生じたと考えられる。

### 3.3 α-Ti 結晶構造変化に関する実験的解析および数値解析

Zr および O の固溶により α-Ti の hcp 構造は変形するため、XRD 解析結果を用いて Ti 結晶格子の a 軸および c 軸の格子定数を算出し、酸素量との関係を整理した結果を Fig. 12 に示す。これらの格子定数の増加は Zr、O の両元素の α-Ti 結晶粒内への固溶現象によるものであるが、ここでは一方の元素の固溶による α-Ti の結晶格子の伸縮現象に対して、残る元素の固溶現象が影響しないものと仮定し、格子定数の変化

Table 1 Chemical contents of zirconium (theoretical), oxygen and nitrogen (analyzed) of extruded Ti(Zr,O) materials.

| ZrO <sub>2</sub> content (wt.%) | Elements (wt.%) |        |          | Elements (at.%) |        |          |
|---------------------------------|-----------------|--------|----------|-----------------|--------|----------|
|                                 | Zirconium       | Oxygen | Nitrogen | Zirconium       | Oxygen | Nitrogen |
| 0.0                             | 0.000           | 0.234  | 0.020    | 0.000           | 0.696  | 0.067    |
| 1.0                             | 0.740           | 0.429  | 0.033    | 0.391           | 1.272  | 0.112    |
| 2.0                             | 1.481           | 0.732  | 0.027    | 0.787           | 2.160  | 0.094    |
| 3.0                             | 2.221           | 0.965  | 0.036    | 1.187           | 2.834  | 0.123    |

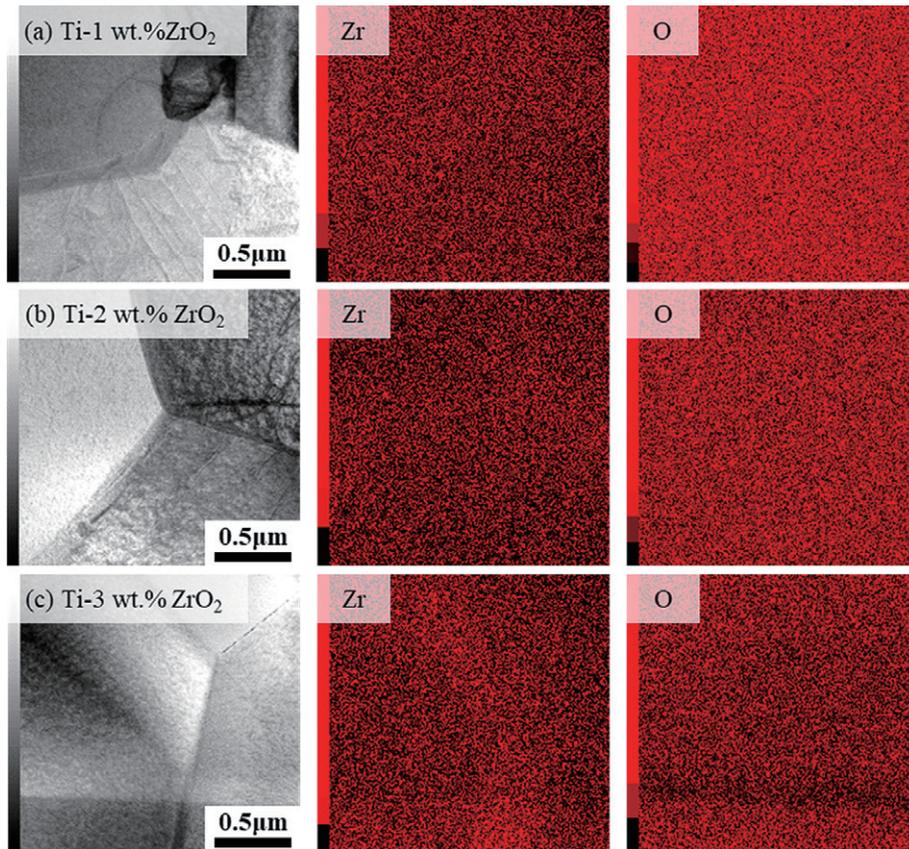


Fig. 9 TEM image and TEM-EDS mapping analysis results of Zr and O of extruded Ti(Zr,O) materials (1 wt.% ZrO<sub>2</sub> (a), 2 wt.% ZrO<sub>2</sub> (b) and 3 wt.% ZrO<sub>2</sub> (c)).

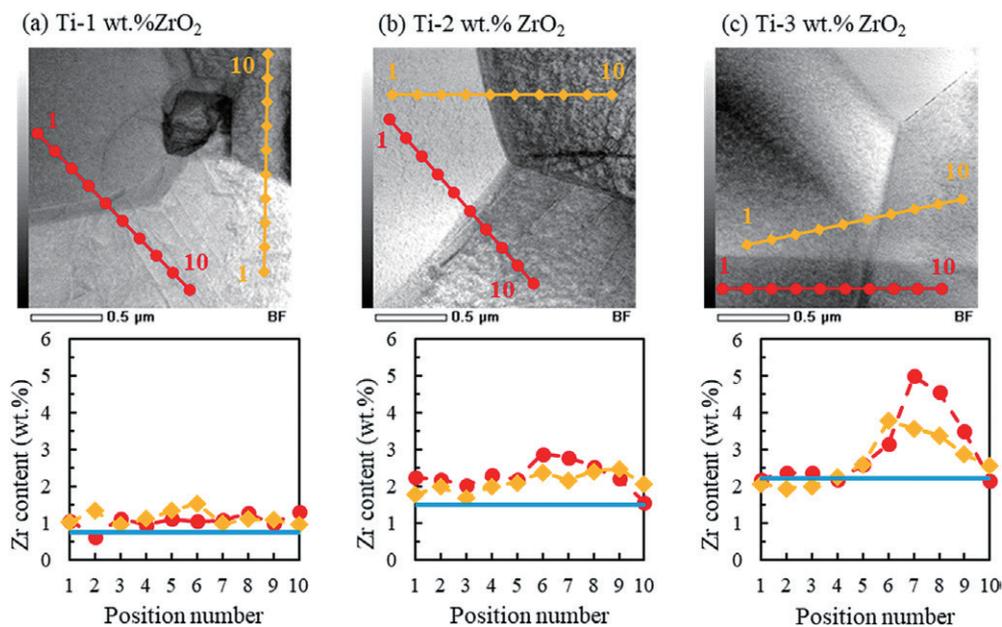


Fig. 10 Zr line analysis results of extruded Ti(Zr,O) materials (1 wt.% ZrO<sub>2</sub> (a), 2 wt.% ZrO<sub>2</sub> (b) and 3 wt.% ZrO<sub>2</sub> (c)).

に対する各元素の影響について解析する。この仮定によると、Ti(Zr,O)材中のO原子によるTi格子定数の変化は、Tiに同量のO原子のみが固溶した材料（以降、Ti(O)材と記す）のそれと等しいと考えることができる。既往研究<sup>8-10)</sup>によると、本研究で使用した同じCP Ti粉末とTiO<sub>2</sub>粒子の混合粉末を用いて作製したTi(O)押出材において、実験により求め

た酸素量に対するa軸方向の格子定数の増加割合 $\Delta a_c(O)$ （下付き文字eは実験値を、カッコ内は固溶元素をそれぞれ意味する）およびc軸の格子定数の増加割合 $\Delta c_c(O)$ はそれぞれ $\Delta a_c(O) = -0.122 \times 10^{-4} \text{ nm/at.}\%[\text{O}]$ 、 $\Delta c_c(O) = 5.400 \times 10^{-4} \text{ nm/at.}\%[\text{O}]$ と報告されており、それぞれを実線として図中に示す。その際、切片として固溶元素を含まないCP Tiの格子定数の測定

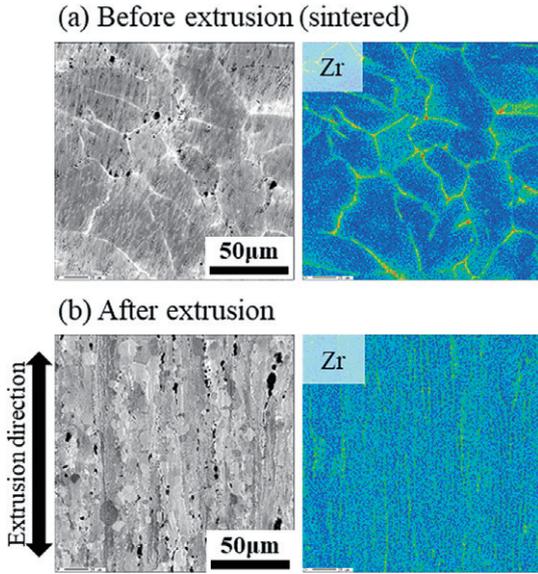


Fig. 11 EPMA images and EPMA-EDS mapping analysis results of Zr of before extruded (a), after extruded (b) Ti-3 wt.% ZrO<sub>2</sub> materials.

値 (a: 0.2951 nm, c: 0.4684 nm)<sup>13)</sup>を用いた。本研究で作製したTi(Zr,O)押出材において、Ti(O)押出材では一定値を示したa軸方向の格子定数がわずかに増加しており、その増加量は $\Delta a_e(Zr,O) = 0.739 \times 10^{-4}$  nm/at.%[O]であった。また(b)に示すc軸方向においてもTi(O)押出材より大きな増加割合となり、その値は $\Delta c_e(Zr,O) = 7.625 \times 10^{-4}$  nm/at.%[O]であった。この増加率の差がZr原子の固溶現象によるTi結晶格子の変化量であると考え、ZrO<sub>2</sub>粒子添加量から算出したZr固溶量に対する $\alpha$ -Tiの格子定数変化をFig. 13に示す。a軸、c軸ともにZr原子の固溶により $\alpha$ -Ti結晶の格子定数は増加する傾向を示しており、Zr固溶量に対する増加割合はそれぞれ $\Delta a_e(Zr) = 1.501 \times 10^{-4}$  nm/at.%[Zr]、 $\Delta c_e(Zr) = 4.022 \times 10^{-4}$  nm/at.%[Zr]となった。 $\alpha$ -Ti結晶への侵入固溶型元素であるO原子に比べて、置換固溶型のZr原子によるc軸方向の格子定数の増加率は小さいが、その一方でO原子では影響がわずかであったa軸方向の格子定数はZr原子の固溶によって増加することを確認した。また、これらの結果は、同図中に示した文献値<sup>14-16)</sup>より求めた $\alpha$ -Ti結晶における格子定数の増加割合 ( $\Delta a_e^*(Zr) = 1.501 \times 10^{-4}$  nm/at.%[Zr]、 $\Delta c_e^*(Zr) = 4.022 \times 10^{-4}$  nm/at.%[Zr] (上付き文字\*は文献値より求めた値を意味

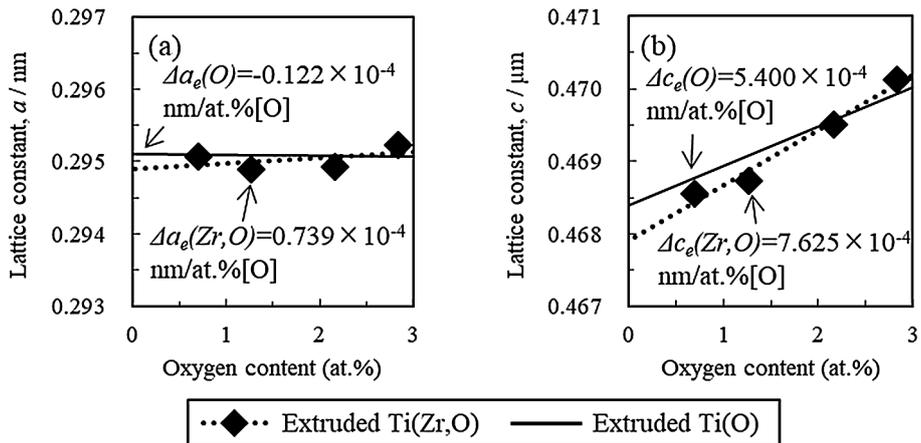


Fig. 12 Relationship between lattice constants in a-axis (a) and c-axis (b) of  $\alpha$ -Ti matrix and solute oxygen content of extruded Ti(Zr,O) and Ti(O)<sup>8-10)</sup> materials.

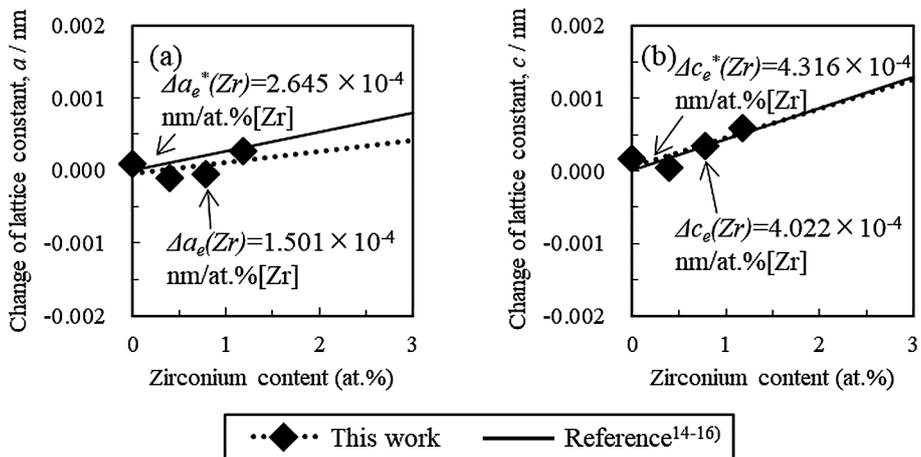


Fig. 13 Relationship between change of lattice constants in a-axis (a) and c-axis (b) of  $\alpha$ -Ti matrix and solute zirconium content of extruded Ti(Zr,O) and Ti(Zr)<sup>14-16)</sup> materials.

する))と良い一致を示している。よって、一方の元素の固溶による $\alpha$ -Tiの結晶格子の伸縮現象に対して、他方の元素の固溶現象が影響を及ぼさないという仮定が妥当であると分かる。

さらに、実験によって算出したZr原子およびO原子による格子定数の変化量に関して、第一原理電子状態計算による解析結果との比較を通じて、上述した仮定の妥当性を検討する。第一原理電子状態計算とは次式のシュレディンガー方程式をもとに、任意の原子配列の自由エネルギーを求め、これを最小化することで最も安定な原子配列を求める計算手法である<sup>17,18)</sup>。

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

ここで、 $H$ ：ハミルトニアン、 $\Psi$ ：波動関数の空間部分、 $E$ ：エネルギー固有値である。Fig. 14に示すように、 $\alpha$ -Tiの単位格子をa軸方向とb軸（底面に平行でa軸と120°の角度をなす軸）方向に3つ、c軸方向に2つ並べた格子（Ti原子36個）を基本構造(a)とし、これに侵入型固溶原子Oを加えた格子（Ti原子36個、O原子1個、O 2.7 at.%）(b)、Ti原子を置換型固溶原子Zrと置換した格子（Ti原子35個、Zr原子1個、Zr 2.8 at.%）(c)の3種類を用意した。これらに対してVienna Ab initio Simulation Package ver.5.3.3（VASP）<sup>19,20)</sup>を用いて $\alpha$ -Ti結晶の格子定数の最適化を行った。その結果をTable 2に示す。

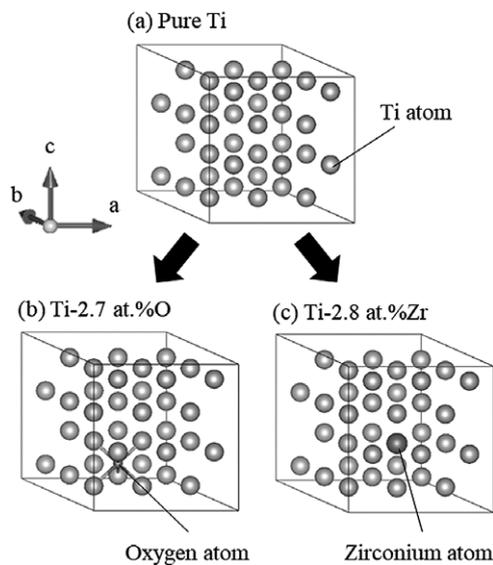


Fig. 14 Schematic illustration of hcp structures of  $\alpha$ -Ti (a) and with interstitial solid solution by oxygen atom (b) and substitutional solid solution by zirconium atom (c).

Table 2 Lattice constants (a-axis and c-axis) of  $\alpha$ -Ti matrix estimated by first principle calculation of electronic structure.

|                | a-axis /nm | c-axis /nm | $\Delta a/\times 10^{-4}$ nm/at.% | $\Delta c/\times 10^{-4}$ nm/at.% |
|----------------|------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Pure Ti        | 0.2938     | 0.4636     | —                                 | —                                 |
| Ti-2.7 at.% O  | 0.2941     | 0.4656     | 1.135                             | 7.358                             |
| Ti-2.8 at.% Zr | 0.2948     | 0.4651     | 3.531                             | 5.376                             |

c軸方向の格子定数のO原子による増加割合の計算値 $\Delta c_c(O)$ （下付き文字cは計算値を、カッコ内は固溶元素をそれぞれ意味する）、Zr原子による増加割合の計算値 $\Delta c_c(Zr)$ は、それぞれ $\Delta c_c(O) = 7.358 \times 10^{-4}$  nm/at.%[O]、 $\Delta c_c(Zr) = 5.376 \times 10^{-4}$  nm/at.%[Zr]となった。一方の元素による拡張現象が他方の元素による挙動を抑制する場合、前項で算出したZr原子によるTi格子定数の増加割合は小さく見積もられることになる。しかし、O原子によるc軸方向の格子定数の増加割合に対する、Zrによるc軸方向の格子定数の増加割合の大きさ（ $\Delta c(Zr)/\Delta c(O)$ ）を比較すると、実験値より求めた値では0.745、第一原理電子状態計算より求めた値では0.731となり、両者はほぼ同程度の値となった。したがって、XRD解析結果より算出したZrによるTi格子定数の増加割合は小さく見積もられていないことから、第一原理電子状態計算による解析結果からも一方の元素の固溶による $\alpha$ -Tiの結晶格子の伸縮現象に対して、他方の元素の固溶現象が顕著な影響を及ぼさないという仮定の妥当性が示された。

### 3.4 ZrおよびO原子固溶 $\alpha$ -Ti押出材の力学特性と強化機構の定量解析

前節までの組織構造解析を通して、本研究で作製した $\alpha$ -Ti(Zr,O)押出材において添加したZrO<sub>2</sub>粒子はすべて分解し、解離した各元素が $\alpha$ -Ti結晶中に固溶すると共に、両固溶原子はTiの結晶格子間隔を拡大することが明らかとなった。一般に、結晶格子の伸縮現象は、周囲にひずみ場を形成して転位の運動を阻害するため、固溶原子のサイズや固溶量に応じて力学特性が変化することが知られている。そこで、Ti-0~3 wt.% ZrO<sub>2</sub>押出材について引張試験によって力学特性を評価し、Zr原子およびO原子による固溶強化機構について定量的に検討する。

ZrO<sub>2</sub>粒子由来のZr原子およびO原子による固溶現象がCP Ti押出材の力学特性に及ぼす影響を調査するため、Ti-0~3 wt.% ZrO<sub>2</sub>押出材に対して常温にて引張試験を実施した。その結果をTi(O)押出材の力学特性<sup>13)</sup>と共にFig. 15に示す。ZrO<sub>2</sub>粒子由来のO含有量の増加に伴って0.2%耐力（0.2%YS）値が上昇しており、ZrO<sub>2</sub>粒子を含まないCP Ti押出材では463 MPaであったが、Ti-3 wt.% ZrO<sub>2</sub>押出材の耐久値は1153 MPaとなり、ZrO<sub>2</sub>粒子を3 wt.%添加することで約2.5倍に増大した。また、Ti(O)押出材に比べてTi(Zr,O)押出材におけるO量に対する強度増加量は大きい。この差はZr原子固溶による強化分であると考えられる。破断伸び値についてはO量が約2.2 at.%まではTi(O)押出材と同様に、ほぼ一定の値（28~30%）を示したが、Ti-3 wt.% ZrO<sub>2</sub>押出材では6%と大きく減少した。これはFig. 10 (b)に示した、Zr成分の押出加工方向への筋状の偏析現象に加えて、ZrO<sub>2</sub>粒子の添加による酸素濃度の増加も延性低下の要因として考えられる。

また、Ti(Zr,O)押出材の高強度化に係る材料因子として、Zr原子およびO原子による固溶現象に加えて $\alpha$ -Ti結晶粒の微細化による強化が考えられる。そこで、Ti(Zr,O)押出材における、Zr原子の置換固溶およびO原子の侵入固溶によるそれぞれの強化量を定量的に調査すべく、両原子はTi結晶

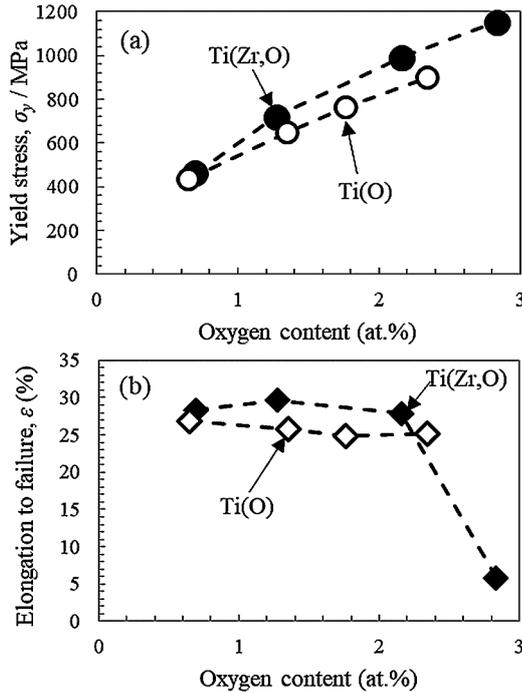


Fig. 15 Dependence of 0.2%YS (a), elongation to failure (b) of extruded Ti(Zr,O) and Ti(O)<sup>8-10)</sup> materials on oxygen content.

内で相互作用を及ぼさないという、前節にて妥当性を示した仮定をもとにそれぞれの強化量を Labusch モデル<sup>21)</sup>に基づいて算出する。また、結晶粒微細化による強化分については、Hall-Petch の経験則<sup>22,23)</sup>に基づいて導出する。

固溶強化とは、溶質原子 1 個 1 個、または転位の周囲に雰囲気を作った複数の溶質原子が転位の障害となることで生じる現象のため、ここでは刃状転位とその障害となる溶質原子との弾性的相互作用を考える。固溶原子の刃状転位からの相対座標を転位面と並行方向  $x$ 、垂直方向  $y$  とすると、固溶原子の刃状転位の間に働く相互作用エネルギー  $E$  は次式で表される。

$$E = Gb\Delta \frac{1+\nu}{3\pi(1-\nu)} \frac{y}{x^2+y^2} \quad (2)$$

ここで、 $G$ ：剛性率、 $b$ ：バーガースベクトル、 $\Delta$ ：溶質原子の侵入による母相原子 1 個当たりの体積増加、 $\nu$ ：ポアソン比である。よって、 $x$  について偏微分することで、 $x$  方向の刃状転位と溶質原子の間に働く相互作用  $F$  が次式のように求められる。

$$F = \frac{\partial U}{\partial x} = Gb\Delta \frac{1+\nu}{3\pi(1-\nu)} \frac{2xy}{(x^2+y^2)^2} \quad (3)$$

Labusch モデルを適用すると、侵入固溶原子の刃状転位の間に働く相互作用力  $F$  の最大値  $F_m$  を用いて、0.2% 耐力の強化量  $\Delta\sigma_y$  は以下の式で表記できる。

$$\Delta\sigma_y = \frac{1}{S_F} \left( \frac{F_m^4 c^2 w}{4Gb^9} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

ここで、 $S_F$ ：Schmid factor、 $c$ ：溶質原子濃度、 $w$ ：転位と溶質原子の相互作用が及ぶ範囲を示すパラメータであり、 $w$  は  $5b$  程度と見積もられている<sup>24)</sup>。Zr について、体積増加量  $\Delta$  は 3.3 節にて算出した Zr 固溶量に対する Ti 格子定数の増加割合を用いることで算出でき、その結果、 $3.35 \times 10^{-4} \text{ nm}^3$  となった。また、 $y$  は主すべり面である hcp 構造の柱面からの距離であり、 $a$  軸格子定数の値を  $L_a$  とすると  $y = \sqrt{3}L_a/4$  と表すことで、 $F_m$  が求められる。O については、Ti に対して  $F_m$  値が  $6.22 \times 10^{-10} \text{ N}$  となることが既往研究<sup>10)</sup>にて報告されている。また  $S_F$  値については、各試料を対象にした SEM-EBSD 解析により求めることで、Zr および O による固溶強化量を算出した。さらに、前出の Fig. 7 の光学顕微鏡による組織観察結果から求めた平均結晶粒径を用いて Hall-Petch の経験則により結晶粒微細化による強化量を求めた。各試料の 0.2%YS 値を構成する強化因子ごとの強度増量分を整理した結果を Table 3 および Fig. 16 に示す。Fig. 16 では、CP Ti 押出材中の O 原子による固溶強化分を含めて、CP Ti 押出材の 0.2%YS 値とし、引張試験による実験値 (◆) を併記する。ZrO<sub>2</sub> 粒子添加量の増加により Zr 原子および O 原子の固溶量も増えることで、0.2%YS 値の増加量に占める両原子による固溶強化量の比率が増大している。前節より、O 原子による Ti 結晶格子の変化量が Zr 原子より大きいという、ZrO<sub>2</sub> は Zr:O = 1:2 の化合物であるため、O 原子固溶による強化量が 0.2%YS 値全体の約 47% と大部分を占めていると考えられる。次いで、Zr 原子固溶による強化量が 12% 程度であった。結晶粒径の影響に関しては、同図に示すように ZrO<sub>2</sub> 粒子添

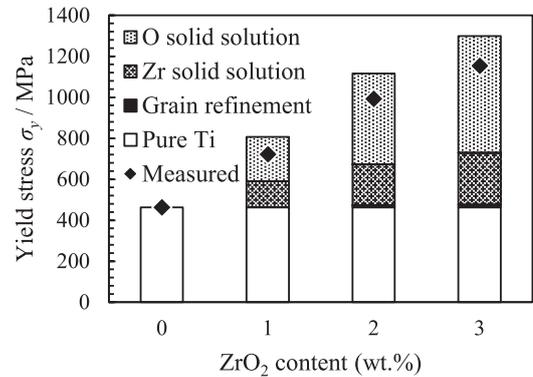


Fig. 16 Strengthening factors contribution to 0.2%YS of extruded Ti(Zr,O) materials with different ZrO<sub>2</sub> contents.

Table 3 Schmid factor, grain size and 0.2%YS increment factors of extruded Ti(Zr,O) materials with different ZrO<sub>2</sub> contents.

| ZrO <sub>2</sub> content (wt.%) | S <sub>F</sub> | Grain size/<br>μm | 0.2%YS increment factors |                        |                       |
|---------------------------------|----------------|-------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|
|                                 |                |                   | Grain refinement /MPa    | Zr solid solution /MPa | O solid solution /MPa |
| 0                               | 0.45           | 5.00              | 0.0                      | 0.0                    | 0.0                   |
| 1                               | 0.41           | 4.95              | 1.3                      | 70.7                   | 216.3                 |
| 2                               | 0.42           | 4.64              | 9.7                      | 111.7                  | 444.0                 |
| 3                               | 0.43           | 4.56              | 12.0                     | 142.1                  | 569.3                 |

加量の違いによる結晶粒径の顕著な差異は見られず、結晶粒微細化による0.2%YS値の増加量は全体の1%程度とわずかであった。一方、LabuschモデルおよびHall-Petchの経験則を用いて算出した各ZrO<sub>2</sub>粒子添加 $\alpha$ -Ti押出材における強化量は、実験値と比較して20~30%大きくなっていた。この要因の一つとして、Zrの強化量を算出するに際して用いたZr固溶量に対するTi格子定数の増加割合がXRD解析結果に基づいて求めた値であり、本試料で確認されたZrの筋状偏析の影響を考慮できていないため、Zr固溶による強化量が実際より大きく見積もられたことが考えられる。

#### 4 結 論

本研究では、CP Ti粉末とZrO<sub>2</sub>粒子の混合粉末を出発原料とし、粉末冶金法を用いて生体適合性の高いZr原子およびO原子が固溶するTi(Zr,O)焼結押出材を作製した。そして、組織構造解析と力学特性評価を通じて、主たる強化機構に関して定量的な考察を行った。得られた結果および知見を以下に総括する。

- (1) CP Ti粉末中のZrO<sub>2</sub>粒子は973 K以上での10.8 ksのSPS焼結により分解反応が開始し、1173 Kで完全に分解した。また、X線回析を用いた構造解析により分解後に分離したZr原子およびO原子の $\alpha$ -Ti結晶への固溶現象を確認した。O原子はいずれの材料においても $\alpha$ -Ti結晶中に均一に固溶したが、Zr原子は3 wt.%ZrO<sub>2</sub>粒子添加Ti押出材において $\alpha$ -Ti結晶粒界近傍に濃化した。また、両原子の固溶によって $\alpha$ -Ti結晶の格子定数は増加するが、その際に一方の元素の固溶による $\alpha$ -Tiの結晶格子の伸縮現象に対して、他方の元素の固溶現象が影響を及ぼさないことを既往研究成果および第一原理電子状態計算結果との比較を通して明らかにした。
- (2) 常温での引張試験の結果、0.2%YS値は3 wt.% ZrO<sub>2</sub>粒子の添加によってCP Ti押出材に対して約2.5倍に上昇した。破断伸び値はZrO<sub>2</sub>粒子の添加量が2 wt.%までは一定の値(28~30%)を示したものの、3 wt.%添加により6%まで低下しており、押出加工方向に筋状に偏析したZr成分および高濃度のO成分が延性低下の要因であると考察した。0.2%YS値に占めるO原子による固溶強化は約47%と大きく、Zr原子による固溶強化は12%程度であった。また、各試料における結晶粒径に顕著な差異は見られず、結晶粒微細化による0.2%YS値の強化量は1%未満であった。さらに、0.2%YS値について古典強化理論に基づいて算出した計算結果は実験値に比べて20~30%大きくなっており、この原因としてZrの筋状偏析を考慮していないことが考えられる。
- (3) 固溶したZr原子およびO原子が相互作用を及ぼすことなく $\alpha$ -Ti母相の結晶格子を拡大することで、それぞれの元素が固溶強化を発現した結果、Ti(Zr,O)押出材は優れた強度特性を有することを明らかにした。

#### 謝 辞

本研究の一部は、JST 産学共創基礎基盤研究プログラム「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」、および公益財団法人天田財団重点研究開発助成B (AF-2016003)によるものである。

#### 文 献

- 1) Cabinet Office, Government of Japan: Annual Report on the Aging Society [Summary] FY 2017, (2018) 2-6.
- 2) T. Hanawa, T. Yoneyama: Metals in biomaterials, Corona Publishing Co., Ltd., (2007).
- 3) Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito, T. Tateishi: J. Japan Inst. Metals, **34** (1993) 1217-1222.
- 4) T. Narushima: J. Japan Inst. Light Metals, **55** (2005) 561-565.
- 5) E. Kobayashi: Materia Japan, **41** (2002) 553-560.
- 6) R. M. German: Powder Metallurgy Science, John Wiley & Sons, Inc. (1998).
- 7) T. Hanawa: Metals for medicine, Maruzen-Yushodo Co., Ltd., (2010).
- 8) B. Sun, S. Li, H. Imai, T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Materials Science and Engineering A, **563** (2013) 95-100.
- 9) B. Chen, J. Shen, X. Ye, J. Umeda, K. Kondoh: Journal of Material Research, **32** (2017) 3769-3776.
- 10) S. Kariya, M. Fukuo, J. Umeda, K. Kondoh: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **65** (2018) 407-413.
- 11) J. L. Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, AMS International, (1987).
- 12) T. Ando, K. Nakashima, T. Tsuchiyama, S. Takai: Materials Science and Engineering A, **486** (2008) 228-234.
- 13) R. M. Wood: Proc. Phys. Soc., **80** (1962) 783-786.
- 14) P. Duwez: J. Inst. Metals, **80** (1952) 525-527.
- 15) J. D. Fast: Rec. Trav. Chim., **58** (1939) 973-983.
- 16) R. A. Sandler, S. V. Aleksandrovskii, et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Met., **5** (1975) 30-33.
- 17) S. Ogata: Transactions of the JSME, **78** (2012) 934-944.
- 18) K. Inagaki: First-principles Molecular-Dynamics Calculations on Precision Engineering, **79** (2013) 836-839.
- 19) G. Kresse, J. Furthmüller: Physical Review B, **54** (1996) 11169-11186.
- 20) G. Kresse, D. Joubert: Physical Review B, **59** (1999) 1758-1775.
- 21) R. Labusch: Phys. Stat. Sol., **41** (1970) 659-669.
- 22) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc., **64** (1951) 747-753.
- 23) N. J. Petch: The cleavage strength of polycrystals J. Iron Steel Inst., **174** (1953) 25-28.
- 24) M. Kato: Introduction to the theory of dislocations, Shokabo Co., Ltd., (1999).