水酸アパタイト溶射皮膜の4点曲げ密着強度のAEによる評価 Acoustic emission behavior in detecting delaminations of plasma-sprayed HA coating during 4-points bending

○大塚 雄市^{*1}, 野田 和宏^{*2}, 小島 大輔^{*3}, 宮下 幸雄^{*4}, 武藤 睦治^{*1}

Yuichi OTSUKA^{*1},

^{*1} Department of System Safety, Nagaoka University of Technology.

1603-1 Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-2188, Japan

The purpose of this research is to propose a simpler method of evaluating adhesive strength for hydroxyapatite (HAp) coating using four-points bending test with a slit coated specimen. AE signals were recorded and delamination behavior from the edges of HAp coating was observed during four-points bending test in order to specify delamination points. AE signals was generated at the time of delaminations and the AE signal corresponded at the beginning periods of cumulative AE count, not the end period when a conventional AE method for bending strength considered the point as cracking /delaminations. Furthermore, AE signal in delaminations belonged to higher frequency range compared with the signals from only Ti substrates or cracking in HAp coating. Consequently, AE method successfully detected the beginning point of delaminations, which is important in discussing the interface strength of HAp coating layer.

Key Words : Acoustic Emission, Adhesive Strength, Delamination, Four-points Bending Test

1 緒言

超高齢社会を迎え、人工股関節や歯科インプラントといった生体インプラントの需要が増加している。生体インプラントは耐食性に優れ、高強度を有する Ti-6Al-4V を基材に、骨伝導性に優れた水酸アパタイト (HAp: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) を溶射することで生体適合性を向上させている。しかし、HAp 溶射皮膜は金属基材との密着性が低く、皮膜の小さな割れを起点に界面ではく離が発生すると考えられる。HAp 皮膜のはく離はインプラントのゆるみや摩耗粉による損傷をもたらすことから、HAp 皮膜の密着強度を正確に評価することが求められる⁽¹⁾。

医療用溶射皮膜の密着強度評価手法として、ASTM 規格に引張試験や曲げ試験が規定されている⁽²⁾。引張試験、曲げ試験にせよ皮膜と荷重保持部を接合するため接着剤を必要とし、多孔質皮膜である HAp 溶射皮膜中への浸透や端部近傍での付着が界面強度に影響を及ぼす可能性がある^(3,4)。曲げ試験を単純に行った場合その強度は割れ強度とはく離強度のバランスによって決まり、表面粗さの影響を考慮した場合はく離強度のみを取り出す事が困難となる。従って、接着剤を用いない曲げ試験を基本としながら、皮膜のはく離を選択的に発生させる試験法の構築が必要となる。

本研究では、溶射皮膜製作時のマスキングという単純な方法により、引張と同様の界面端部を有する曲げ試験片を製作し、AE によりそのはく離強度を正確に求める試験法の構築を目指す。本報告では、皮膜作成時の課題やはく離が検出可能かについての検討を実施した。

^{*1} 正員 長岡技術科学大学 システム安全系 (〒 940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

^{*2} 学生員 長岡技術科学大学 機械創造工学課程

^{*3} 学生員 長岡技術科学大学大学院 機械創造工学専攻

^{*4} 正員 長岡技術科学大学 機械系

Email: otsuka@vos.nagaokaut.ac.jp

Table 1 Mechanical properties of Ti-6Al-4V

0.2 % proof stress (MPa)	Tensile Stress (MPa)	Elongation (%)	Hardness (HV)
946	1016	19	329

Fig. 1 Microstructure of Ti-6Al-4V

Fig. 2 Metal Masking for specimens in plasma-spraying in order to make slit of 3mm at the center.

Fig. 3 Geometry of specimen

Fig. 4 Schematic of four-points bending test

2 実験方法

2.1 供試材

試験片基材は、Ti-6Al-4V の板材を使用し、機械加工にて曲げ試験片 (50×10×3) を作成した。表 1 に機械的性質、図 1 に微視組織を示す。

溶射用 HAp 粉末は、太平洋化学産業製 HAp-100 を使用し、いすゞ製作所製 MRH-32UHS を使用して、1200°C×3.6kS で焼結させた。焼結させた HAp 粉末はボールミルと乳鉢で粉碎後、ふるい (透過粒径 45μm 以下) にかけて粒度を調節した。

機械的性質 図 3 に作成した供試材の寸法を示す。試験片基材表面は、不二製作所ニューマブラスタを用いて、圧力 5MPa でアルミナ粒子 #30 を吹きつけ、ブラスト処理を施した。ブラスト処理時には、表面を機械加工後そのままに保持し全面をブラストするものと、表面をエメリー紙 #1500 まで研磨した後、中心部に 3 mm の金属板をおいてブラストしたものとの 2 種類を用意した。この場合、スリット部がブラスト時の表面粗さを持つか、#1500 の研磨面を有するかの違いとなる。その後、溶射皮膜に端部を形成するため、図 2 に示す治具を用いて幅 3mm のマスキングを施した。HAp 皮膜はスルザーメテコ製 9MB を用いて、大気プラズマ溶射 (68V, 500A, 溶射距離 140mm) により、パス数 20 回で膜厚約 100μm を成膜した。

2.2 密着強度評価試験方法

図 4 に密着強度評価試験の方法を示す。曲げ試験は、島津製作所製油圧式サーボパルサ (10kN) と 4830 形制御装置を使用した。試験は、変位制御で 0.25mm/min で行った。ひずみゲージは試験片 Ti 側中央に貼りつけ、ひずみを測定した。表 2 に AE 検出装置とその性能を示す。AE センサーは HAp 溶射皮膜側に専用ジグおよびグリスにて固定し、2 つ並べて配置した。AE センサーを 2 個使用するの、差動型プリアンプによる雑音除去のためである。ひずみ、試験荷重、AE 波形を記録しながら、キーエンス製マイクロスコープ (VH-Z50W) を用いて、皮膜の界面端部におけるはく離観察を行った。試験片には端部が 4 箇所存在するため、その場観察地点でのみ破壊するよう、その余の端部は接着剤を塗

Table 2 Performance of measurement components

Machine Name	Model Number	Performance
AE Sensor	AE-900M TYPE1	300kHz ~ 2MHz
AE Signals Module	As-712	
Pre-amplifier	AE912	50kHz ~ 2MHz 40dB, fixed gain
Discriminator	AE9922	1kHz~2MHz 40dB, gain
Digital Oscilloscope	DS-5324	200MHz 2Gs/s

Fig. 5 Top view of the edge of HAp coating layer with grid-blasted slit.

Fig. 6 Side view of the edge of HAp coating layer with grid-blasted slit.

Fig. 7 Top view of the edge of HAp coating layer with polished slit.

Fig. 8 Side view of the edge of HAp coating layer with polished slit.

布して固定した。試験終了後、界面端部および溶射皮膜のはく離を、マイクロスコープを使用して観察した。

3 実験結果および考察

3.1 溶射皮膜端部形状

図5~図8に製作した界面の端部形状を示す。スリット部が粗さを有する場合は膜厚が不均一で、端部角が鋭角化していることがわかる。これは溶射後、マスク除去時に、マスクと皮膜に付着した端部溶射部が脱落しているためと思われる。一方でスリット部が研磨されている場合そのような現象を抑制することができるため、界面端部の角度が引張試験片の状態に近いものが作成できたと考えられる。

3.2 密着強度評価試験

図9に Ti-6Al-4V 基材の曲げ試験における σ - ϵ 線図、および AE 発生挙動を示す。基材の AE 波は $\epsilon=0.5\%$ 以降で多く発生していることがわかる。図10は HAp 溶射材の σ - ϵ 線図、および AE 発生挙動である。HAp 溶射材では、より早期に AE 波が発生する。これら早期の AE 信号は、Ti 基材のみの場合には観測されないため、溶射皮膜の損傷に関連することが推定される。図11に、同様に HAp 溶射皮膜での曲げ試験結果と示す。AE の総数が大きく異なっているが、これは4点曲げジグと試験片間の摩擦低減を行うテープの状態によって影響を受けているものと推定され、試験片の状態が大きく異

Fig. 9 AE signal of Ti-6Al-4V substrate in 4-points bending

Fig. 10 AE signal of HAp coating with grid blasted slit on Ti-6Al-4V substrate in 4-points bending

Fig. 11 AE signal of HAp coating with polished slit on Ti-6Al-4V substrate in 4-points bending

Fig. 12 FFT analysis of a selected AE signal in Ti-6Al-4V substrate (from Fig.9)

Fig. 13 FFT analysis of a selected AE signal in HAp coating on Ti substrate (from Fig.10)

Fig. 14 FFT analysis of the AE signal when HAp coating started delamination at strain = 5000×10^{-6} (from Fig.11)

なるわけではない。また、図 17 で後述するが、はく離開始点で AE が確かに発生していることを捉えた。なお、AE により推定される皮膜強度が 200 以下から 400 程度と大きくばらつく点については、割れ強度分布も同様にばらつくことを著者等は実験的に得ており、主に皮膜厚さなどの形状や残留応力等に影響を受けていると考えられる。

3.3 FFT 解析

図 12, 図 13 に FFT 解析の結果を示す。図 12 より、Ti 合金基材から生じる AE 波は 125kHz~350kHz 付近の周波数帯を有していた。また、図 13 より、HAp 溶射材の AE 波は、400kHz~600kHz 付近の周波数帯を有していた。このことから、皮膜損傷に関連する AE は周波数帯によって区分可能と考えられる。Wakayama *et. al.*⁽⁵⁾ の皮質骨の 4 点曲げ試験時の AE が 300 500kHz と、本実験の HAp 皮膜の場合と重複していることから、推定は妥当と考えられる。図 14 には、研磨したスリット部を有する試験片で、はく離発生時に発生したと推定される AE の周波数解析結果を示す。はく離の AE はさらに高い周波数帯 500~1000kHz を有しており、チタン基材のものとは明確に区別できる。今後割れ発生時の AE と比較することで、割れとはく離の AE 信号の区分が可能かどうかの検討を進める。

3.4 溶射皮膜界面直接観察

図 15 は、スリット部が粗さを有する場合の試験結果を示す。この場合、端部ではなく皮膜割れから はく離が進展したため、正確な はく離強度の特定には至らなかった。端部の界面角が鋭角であり応力

Fig. 15 Initiation point of a delamination from the root of a crack in grid-blasted slit specimen)

Fig. 16 Edge condition of polished slit HAp coating specimen before bending test

Fig. 17 Delamination from edge of HAp coating for polished slit specimen at strain = 5000×10^{-6} (from Fig.11

Fig. 18 Edge condition of polished slit HAp coating specimen after bending test

集中，皮膜欠陥等の影響が緩和され，皮膜の割れが先に起こったためと考えられる．図 16,18 にはスリット部が研摩されている試験片の場合の結果を示すが，端部からのはく離が確かに起こっていることがわかる．さらには，図 17 は動画によりはく離開始時と推定された画像を示すが，この時点で A E が発生していることと対応付けられていることから，割れを抑制できればはく離が先に開始し，かつそれを A E の周波数解析により特定しうることが示された．

4 結言

水酸アパタイト溶射皮膜の密着強度を簡便に測定する方法を構築するため，端部を露出させた溶射皮膜を作成し，4 点曲げ試験を実施した．曲げ試験における HAp の皮膜密着強度は，AE とその信号の周波数解析を用いて，皮膜損傷時の A E を抽出することで推定可能であることを示した．今後は，端部から再現性良くはく離を発生させるための製造工程の改善を検討する．また，皮膜のはく離を起こす力学的条件（応力特異場，残留応力分布）および皮膜性状（厚さ，気孔率，複合化など）の影響を検討することで，はく離強度の簡便な評価法として適用可能かの検討を進める．

参考文献

- (1) 岩田久，日整会誌，71(3)(4)，287，(1997)
- (2) ASTM F 1147-05，*Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate and Metallic Coatings*，The American Society for Testing and Materials
- (3) G.Singh，*et al.*，*Surface and Coating Technology*，205，4814-4820，(2011)
- (4) 日本材料学会，*界面強度評価ハンドブック*，太洋堂，149-151，(2011)
- (5) S.WAKAYAMA，*et al.*，*JSME International Journal* 49(1)，11-14，(2006)