プラズマ溶射セラミックス被覆ステンレス鋼の 生理食塩水中における疲労挙動[†]

佐竹 忠 昭* 菅野 幹 男*
岸 本 淳** 正木 宏 孝**

Fatigue Behavior of Stainless Steel Coated with Plasma-Sprayed Ceramics in Physiological Saline Solution

by

Tadaaki SATAKE*, Mikio SUGANO*, Jun KISIMOTO**

and Hirotaka MASAKI**

To evaluate the potential of prosthetic application, the SUS316L stainless steel rod specimen coated with plasma-sprayed Al_2O_3 deposits has been fatigued in a physiological saline solution (0.9% NaCl solution). Fatigue tests were conducted in push-pull loading under the stress ratio of $R=-1$ and frequency of 2 Hz. In the Al_2O_3 sprayed specimen, fatigue cracks preferentially originated from craters which were formed on the surface of substrate metal by grit blasting, and extended into the bulk of substrate metal. It was considered that a main fatigue crack had grown into plasma-sprayed coating when the coating was unable to accommodate its deformability to the largest displacement of crack opening at the substrate metal surface. It is said that the plasma-sprayed coating can keep the substrate metal from corrosive attack during the initial growth stage of fatigue crack subsequent to its initiation. Microfractography showed that the stage IIb in the fatigue crack growth rate diagram, characterized by more than 50 percent fatigue striation mode in the fraction of fracture surface, appeared in the higher region of ΔK values for the Al_2O_3 sprayed specimen. The crack growth rate in the stage IIb was lower in the Al_2O_3 sprayed specimen than in the non-sprayed one. This was thought to be responsible for the prolongation of fatigue life in the Al_2O_3 sprayed specimen.

Key words : Fatigue crack initiation, Fatigue crack growth, Plasma-sprayed Al_2O_3 coating,
Corrosion environment, Microfractography

1 緒 言

金属材料をセラミックスで被覆することにより、金属本来の特性にセラミックスのもつ耐食性、耐熱性および耐摩耗性を付与し、さらに生体親和性を向上させることが可能である。耐熱性以外の上記諸特性は、人工骨としてのインプラント材に必須の条件である。現在、インプラント材としてコバルト・クロム合金、ステンレス鋼やチタニウム合金等が使用されている。中でも加工性に富み、安価である SUS316L ステンレス鋼がもっとも広く使用されている。しかし、耐食性や生体親和性の点で必ずしも満足できる状況ではなく、人工骨頭システムの疲労破損や応力腐食による折損等の実用上解決すべき問題が多い。^{1)~3)}

セラミックス被覆処理法の一つにプラズマ溶射法がある。処理が容易なこと、応用範囲が広いことなどから近年注目されている方法であり、生体材料への応用も試みられている。^{4),5)}しかし、基材と皮膜の界面強度および皮膜の粒子間強度等に実用上の問題が多い。インプラント材への実用に際しては生体環境中における繰返し負荷の作

用に対する材料特性を知る必要があり、疲労特性の評価が重要である。⁶⁾

しかしながら、セラミックス溶射被覆処理材の疲労変形特性についての検討例は少なく、^{7)~9)}生理食塩水中における研究例は一層少ないようである。¹⁰⁾

本研究では、構造用セラミックスの中で毒性が少なく生体親和性に優れたアルミナをプラズマ溶射したステンレス鋼のインプラント材への適用可能性を検討するため、生理食塩水中で引張圧縮疲労試験を行った。疲労き裂の発生と進展挙動を力学的並びに組織学的見地から検討した。

2 実験方法

2.1 供試材および試験片

基材金属には、SUS316L ステンレス鋼 (1323 K に加熱保持後水冷) を用いた。化学成分と機械的性質を Table I, II に示した。疲労試験片は、機械加工により Fig. 1 に示す形状と寸法に仕上げた。その後、真空中 (1.3×10^{-3} Pa) 623 K, 1 h 保持のひずみ取り焼なましの熱処理を施した。組織は焼なまし双晶を多く含み、平均

† 原稿受理 平成7年4月7日 Received Apr. 7, 1995

* 正 会 員 山形大学工学部機械システム工学科 〒992 米沢市城南, Dept. of Mech. Systems Eng., Yamagata Univ., Jonan, Yonezawa, 992

** 山形大学大学院 〒992 米沢市城南, Graduate Student, Yamagata Univ., Jonan, Yonezawa, 992

Table I. Chemical composition of SUS316L stainless steel (in wt %).

C	S	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
0.018	0.47	1.2	0.032	0.015	16.84	12.17	2.05	R

Table II. Mechanical properties of the material used.

Tensile strength 0.2% offset (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Hardness (HB)
278	559	58	75	154

Fig. 1. Shape and dimensions of fatigue specimen. Plasma spraying was carried out on the dotted region.

結晶粒径は 10 μm である。

2・2 プラズマ溶射アルミナ被覆処理

Fig. 1 に示すように疲労試験片の肩部と平行部に前処理としてアルミナ破砕粒 (METCOLITE VF, 30 mesh) によるグリットブラスト処理と下地溶射を施した。その後、アルミナ粉末をプラズマ溶射することにより基材金属に被覆処理を施した。グリットブラスト処理面の表面粗さは最大高さ $R_{\text{max}}=120 \mu\text{m}$ であった。下地層には METCO 405 (Ni-4.5%Al), アルミナ粉末には METCO 105SFP (99.5% Al_2O_3 , 0.5% other oxides) を用い、皮膜厚さを下地層 80 μm , アルミナ層 300 μm となるように溶射処理条件を設定した。その他の溶射処理条件は前報と同様である。(以後、溶射処理材試験片を溶射処理材と呼ぶ)

比較のために用いた非溶射処理材試験片 (以後、非処理材と呼ぶ) に対しては、機械加工後試験片肩部と平行部の表面をエメリー紙で #1000 まで機械研磨を施した後、溶射処理材と同様の熱処理を施した。その後、肩部と平行部の表面層を電解研磨により溶去してから疲労試験に供した。溶射処理材および非処理材の横断面について行った硬さ分布測定の結果を Fig. 2 に示した。各データは 5~7 回の測定の平均値であるが、データ散布が小さいので標準偏差の付記を省略した。溶射処理材にはグリットブラスト処理に起因する加工硬化層が表面から約 200 μm の深さにわたって存在していることが分かる。グリットブラスト処理は表面層に加工硬化層の形成とともに、圧縮残留応力を生じさせることが知られている。^{11), 12)}

2・3 疲労試験

疲労試験は容量 5000 kgf の油圧サーボ疲労試験機 (サーボパック: 鷲宮製作所製) を使用し、溶射処理材、非処理材とも $310 \pm 0.5 \text{ K}$ に温度制御された生理食塩水 (0.9% NaCl 水溶液, pH 6.4, 比重 1.006) 中で行った。比較のため、非処理材については空気中でも疲労試験を

Fig. 2. Distribution of Vickers microhardness across cross-sections.

Fig. 3. Schematic illustration of a circulatory system for a physiological saline solution.

行った。試験条件は、荷重制御方式による引張圧縮、荷重比 $R=-1$, 繰返し速度 2 Hz である。Fig. 3 に疲労試験機に取付けた生理食塩水循環装置の模式図を示した。本実験では、流量を 0.7 l/min と設定した。また、生理食塩水の試験中の pH は 6.1~7.1 の範囲であった。

負荷応力の計算には、溶射アルミナ層や下地層の厚さが基材寸法に比べて小さく、また、溶射皮膜層が多数の気孔、空隙等を含んでいることから、皮膜層は荷重を負担しないと仮定して取扱った。^{7)~9)} 応力拡大係数幅 ΔK は、半円き裂を有する正方形断面の試験片と仮定し、表面だ円き裂に対する次式に基づいて算出した。¹³⁾

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} F$$

ここで、 σ は応力、 a は基材表面からのき裂長さである。 F はき裂長さに依存する係数であり、き裂長さ 0.2 mm~2.8 mm に対し 0.66~0.68 に相当する。

2・4 組織観察

試験片縦断面観察には光学顕微鏡を破面観察並びに定性分析には X-560 型 XMA (日立製) を使用した。

3 結果および考察

3・1 疲労特性曲線

生理食塩水中における溶射処理材と非処理材および空気中における非処理材の疲労試験結果を Fig. 4 に示した。非処理材の生理食塩水中と空気中の結果を比較すると、約 210 MPa より高い応力振幅域において生理食塩水中における疲労強度の低下が認められる。しかし、応力振

Fig. 4. Fatigue curves for various specimens.

幅の減少とともにその差は小さくなり、210 MPa 付近では両材間の差はほとんど認められない。生理食塩水中の溶射処理材と非処理材間の比較では、約 210 MPa より高い応力振幅域において溶射処理材の疲労強度は非処理材に比較してわずかに高い。しかし、応力振幅の減少とともにその差は小さくなり、210 MPa 付近では両材間の差はほとんど認められない。

これらの結果は低応力振幅域で腐食の影響が顕著になる腐食疲労の一般的傾向とは異なっている。この点については、SUS316 ステンレス鋼の生理食塩水中における疲労試験において耐久限度付近で生理食塩水の影響が小さいという本実験と類似の結果が報告されている⁶⁾。この理由の詳細についてはさらに検討が必要である。

3・2 き裂発生と初期き裂進展

Fig. 5 は生理食塩水中において応力振幅 $\sigma = \pm 260$ MPa での疲労試験で破断した溶射処理材試験片（疲労寿命 $N_f = 3.0 \times 10^4$ 回）の平行部縦断面を光学顕微鏡で観察した結果である。き裂の検鏡を容易にするため、断面には軽くエッチング処理を施した。同図から知られるように、断面にはグリットブラスト処理で基材金属表面に形成された凹部（欠印）から発生した多数の微小き裂が観察され、それらはいずれも基材中心部に向けて進展している。この場合、微小き裂と対向する下地層とアルミナ層には疲労変形により形成されたき裂は観察されない。これらの観察結果は、溶射処理材では腐食ピットをき裂発生源とする他の報告と異なるが、両者の差は負荷様式、溶射処理条件、基材材質等の相違に由来するものと考えられる。

同様のき裂の発生と初期き裂進展の様相は空気中での溶射処理材の疲労試験においても認められた。それゆえ、

Fig. 6. A plot of number of cracks and crack length vs. stress amplitudes.

本実験で認められた生理食塩水中における溶射処理材の疲労き裂発生は生理食塩水の腐食に起因するものでないと考えられる。

Fig. 6 には、溶射処理材の破断後の縦断面について基材金属上で測定した単位長さあたりのき裂数および平均き裂長さと応力振幅との関係を示した。この場合、主き裂と少数の 100 μm 以上に成長したき裂は除外した。同図は、応力振幅の増大とともに単位長さあたりのき裂数は増加傾向を示すのに対して平均き裂長さは応力振幅と無関係にほぼ一定値約 20 μm を示している。このように、微小き裂の多くが応力振幅に依存せず 20 μm 前後で停留することは、上述のグリットブラスト処理に起因して発生する加工硬化層内の圧縮残留応力^{11), 12)}に関係すると推察される。したがって、本実験の場合、応力振幅の増大に付随する仕事量増分の大部分は単位長さあたりのき裂数の増加と少数のき裂の進展に消費されたと解釈される。

溶射処理材の生理食塩水中における疲労試験をき裂進展過程の途中で中止し、き裂発生とき裂進展の様相を調べた。そのため、応力振幅 $\sigma = \pm 225$ MPa で 9×10^4 回まで疲労試験を行った試験片を乾燥後引張負荷により破断した。Fig. 7 は破面上の微小き裂領域を SEM で観察した結果である。同図(a)より、繰返し負荷の作用により発生した微小き裂は基材金属表面から内部に向けて半だ円状（破線部分）に進展し、深さ約 150 μm まで到達している様子が分かる。き裂発生源近傍の枠で囲んだ領域を拡大したのが同図(b)である。破面に腐食ピット、腐食

Fig. 5. Optical micrograph showing microcracks in the Al_2O_3 sprayed stainless steel in a physiological saline solution; $\sigma = \pm 260$ MPa, $N_f = 3.0 \times 10^4$ cycles. The arrows indicate crack initiation sites.

Fig. 7. Scanning electron micrographs showing (a) crack initiation region of Al_2O_3 sprayed stainless steel and (b) detail of the framed area in (a); in a physiological saline solution, $\sigma = \pm 225 \text{ MPa}$, $N = 9.0 \times 10^4$ cycles.

Fig. 9. Macroscopic appearance of the fracture surface observed at $\sigma = \pm 260 \text{ MPa}$, (a) Al_2O_3 sprayed stainless steel in a physiological saline solution, $N_f = 3.4 \times 10^4$ cycles, (b) stainless steel in a physiological saline solution, $N_f = 2.9 \times 10^4$ cycles.

生成物、ぜい性ファセット等は観察されず、腐食疲労に特徴的な様相は特に認められない。また、基材金属と下地層の破面を EDX により定性分析した結果にも Na, Cl 元素を検出できなかった。しかし、アルミナ層と下地層との接合界面には微量の Cl 元素の存在が確認された。したがって、この段階における生理食塩水のき裂内への浸入を阻止する役割は、主として Ni 元素を主成分とした下地層が担っていたと理解される。

これらの結果と Fig. 5 の観察結果を基に生理食塩水中における溶射処理材のき裂発生と初期き裂進展の過程をモデルにして表したのが Fig. 8 である。本実験で疲労試験を行った $10^4 \sim 10^6$ 回の疲労寿命の範囲では次のような段階を経て破壊に至ると考えられる。

(a) 微小き裂発生はグリットブラスト処理で形成された凹部に起こる。たいていのき裂は $20 \mu\text{m}$ 程度進展した後停留する (Fig. 8(a))。

(b) 進展に好都合な条件の少数のき裂だけが進展を続ける (Fig. 8(b))。

(c) 基材内部に進展したき裂がある長さ以上に進展すると、下地層、アルミナ層の変形能が基材金属表面における開口変位に追従できなくなり、両層は破壊する (Fig. 8(c))。き裂は、この段階ではじめて試験片表面に貫通し、破面は生理食塩水環境にさらされる。その後のき裂進展現象は腐食疲労と同様の機構で進行する。

3・3 破面解析

Fig. 9 に生理食塩水中において応力振幅 $\sigma = \pm 260$

MPa の疲労試験で破断した溶射処理材、非処理材の巨視的破面観察結果を示した。溶射処理材の破面 (同図(a) には、非処理材 (同図(b)) には認められない黒褐色に着色した腐食生成物で覆われた領域が存在する。着色領域は破壊源から基材金属内部に向けて直径約 2 mm の割円状に広がっている。Fig. 10 は着色領域内の微視組織を SEM で観察したものである。同図(a)はき裂発生源近傍の破面様相を示す。基材金属の破面形態はぜい性的形態よりはむしろ延性的様相を呈している。図中の枠内を高倍率で観察した結果が同図(b)である。破面は微粒子からなる腐食生成物皮膜で全面が覆われているため、解像力

Fig. 10. Scanning electron micrographs showing (a) crack initiation region of Al_2O_3 sprayed stainless steel and (b) detail of the framed area in (a); in a physiological saline solution, $\sigma = \pm 260 \text{ MPa}$, $N_f = 3.4 \times 10^4$ cycles.

Fig. 8. Schematic illustration of fatigue crack initiation and initial crack growth model of Al_2O_3 sprayed stainless steel.

Fig. 11. Scanning electron micrograph showing facets on fracture surface of Al_2O_3 sprayed stainless steel in a physiological saline solution; $\sigma = \pm 260 \text{ MPa}$, $N_f = 3.4 \times 10^4$ cycles.

の低い写真となっており, Fig. 7(b)で観察された初期き裂進展の様相とは異なっている。この現象は同じ生理食塩水中で試験した非処理材には認められなかったことから, 溶射処理材の基材金属破面は保護皮膜が破壊して生理食塩水中にさらされた時に腐食を受けやすい状態にあったと推察される。

オーステナイト系ステンレス鋼は金属の中でも熱伝導率の低い金属 ($16 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$) に属し, 応力振幅や繰返し速度に依存するが, 繰返し荷重の作用下で内部発熱が顕著に起こる。溶射アルミナ皮膜の熱伝導率は爆発溶射皮膜に対して $1.5 \sim 2.1 \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m})$ と得られている⁴⁾。熱伝導率の低い多孔性アルミナ皮膜で基材金属表面を被覆することは, 基材金属内に発生した熱の試験片外への発散を妨げることになる。本実験の場合, 溶射被覆層が破壊して生理食塩水環境にさらされるまでの間, 溶射処理材の基材金属部の温度は非処理材の試験片温度より高温状態にあったと推察される。溶射処理材が非処理材に比べてより高温状態にあるとすれば, 溶射被覆層が破壊して生理食塩水がき裂内に進入してきた場合に溶射処理材のき裂面は腐食されやすい状況にあると理解される。

Fig. 11 にはき裂発生源から深さ 0.4 mm の位置で観察された破面形態を示した。この近傍の主な破面形態は粒内延性破面であったが, この図のように部分的には粒内ファセット (F) の存在も認められた。この破面もまた全域が腐食生成物皮膜で覆われている。このような腐食生成物皮膜の形成は, き裂長さが約 2.0 mm まで認められた。

Fig. 12 に生理食塩水中において応力振幅 $\sigma = \pm 260 \text{ MPa}$ の疲労試験で破断した溶射処理材 ($N_f = 3.4 \times 10^4$ 回) について測定した破面率と ΔK の関係を示した。粒内ファセットは約 $\Delta K = 4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (基材表面からのき裂長さ 0.2 mm に対応) で観察され始めた。粒内ファセットは空気中の試験では観察されなかったことから, この段階ですでに生理食塩水がき裂内に浸入していたと理解される。この応力振幅の場合, 生理食塩水による腐食の影響を受けずにき裂が進展した距離は 0.2 mm 以下であった。この粒内ファセットが最初に観察される距離

Fig. 12. A plot of area fraction of fracture modes vs. ΔK value of Al_2O_3 sprayed stainless steel in a physiological saline solution, $\sigma = \pm 260 \text{ MPa}$, $N_f = 3.4 \times 10^4$ cycles.

は応力振幅の減少とともに増大した。また, 同図より, ストライエーション破面率 50% 以上で定義されるステージ IIb の範囲は $9 \sim 15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と得られる。これに対し, 同応力振幅で疲労試験した非処理材のステージ IIb の範囲は $\Delta K = 7 \sim 13 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と得られた。この結果は, 溶射処理材のステージ IIb の範囲が非処理材に比較して高 ΔK 値側へ推移することを示す。

Fig. 13 に $\sigma = \pm 260 \text{ MPa}$ の疲労試験で破断した溶射処理材と非処理材の破面に観察されたストライエーションを示した。 $\Delta K = 13 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (基材表面からのき裂長さ 1.75 mm) に相当する。同図は, 溶射処理材 (同図 (a)) のストライエーション間隔が非処理材 (同図 (b)) に比較して狭くなっていることを示す。Fig. 14 は, ストライエーション間隔より求めたき裂進展速度と ΔK の関係を生理食塩水中における溶射処理材と非処理材とで比較したものである。参考のため, 非処理材の空気中の結果も併記した。空気中の結果は非処理材の結果とほぼ一致する。生理食塩水中における両材間の比較では, グラフの勾配はほぼ同じであるが, 同じ ΔK 値におけるき裂進展速度が溶射処理材では非処理材の $1/2$ 程度まで低下している。この理由には, グリットブラスト処理

Fig. 13. Scanning electron micrograph showing striations at $\Delta K = 13 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, (a) Al_2O_3 sprayed stainless steel in a physiological saline solution, $\sigma = \pm 260 \text{ MPa}$, $N_f = 3.4 \times 10^4$ cycles, (b) stainless steel in a physiological saline solution; $\sigma = \pm 260 \text{ MPa}$, $N_f = 2.9 \times 10^4$ cycles. The arrow indicates crack growth direction.

Fig. 14. Relationship between striation spacing and stress intensity factor range ΔK .

に伴う圧縮残留応力の効果および Fig. 9(a)に観察されるような腐食生成物によるくさび効果が考えられる。

このような、溶射処理材に認められるステージ IIb のき裂進展速度の低下は、溶射処理材に認められたわずかな疲労特性の改善につながっていると考えられる。

4 結 言

(1)アルミナ溶射被覆処理材の引張圧縮疲労の場合、き裂は前処理として施すグリットブラスト処理時に基材金属表面に形成される凹部に発生し、当初基材金属内部に向けて進展する。その後のき裂進展に伴い、溶射被覆層の変形能が基材金属のき裂開口変位に追従できなくなる段階に到達すると溶射被覆層が破壊する。したがって、疲労主き裂の発生と進展の初期段階では、溶射皮膜はき裂を生理食塩水から保護する役割を果たしている。

(2)生理食塩水中におけるアルミナ溶射被覆処理材の疲労特性は、非処理材に比較してわずかながら向上する。しかし、効果は応力振幅に依存する。

(3)SEM による破面観察の結果、溶射被覆処理材のス

テージ IIb は非処理材より高 ΔK 値側に出現した。また、ステージ IIb におけるき裂進展速度は溶射処理材の方が非処理材に比較して低くなった。

(4)溶射被覆処理材のき裂発生源近傍の基材金属破面は、黒褐色に着色した腐食生成物で被覆されていた。このことから、基材金属内に形成された疲労き裂破面が生理食塩水にさらされたとき、破面は腐食を受けやすい状況にあったと考えられる。

本研究の一部は文部省科学研究費（平成 6 年度奨励研究(B)）の補助を受けた。記して謝意を表します。

（平成 6 年 11 月 25 日 日本材料学会第 22 回疲労シンポジウムにて講演）

参 考 文 献

- 1) 鈴木裕視, 日本機械学会誌, **76**, 1036 (1973).
- 2) Y. Nasu, H. Ida, M. Hamasaki, M. Sugano and T. Take-da, The 30th Japan Congress on Materials Research., 261 (1987).
- 3) S. Suresh, "Fatigue of Materials", p. 511 (1991) Cambridge University Press.
- 4) 通商産業省ファインセラミックス室編, "ファインセラミックスハンドブック", p. 117 (1986) オーム社.
- 5) 荒田吉明, "セラミックス溶射と応用", p. 203 (1990) 日刊工業新聞社.
- 6) 林 紘三郎, 材料, **43**, 1502 (1994).
- 7) 菅野幹男, 佐竹忠昭, 来次浩之, 塚本正司, 高橋孝志, 日本セラミックス協会学術論文誌, **100**, 1309 (1992).
- 8) 戸梶恵郎, 小川武史, 黄 貞雄, 機械の研究, **46**, 1141 (1994).
- 9) 江原隆一郎, 重村貞人, 山根 孝, 材料, **43**, 881 (1994).
- 10) 菅野幹男, 正木宏孝, 佐竹忠昭, 第 31 回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, p. 53 (1993).
- 11) 当舎勝次, 飯田喜介, 精密工学会誌, **53**, 269 (1987).
- 12) 当舎勝次, 飯田喜介, 精密工学会誌, **54**, 1132 (1988).
- 13) 国尾 武, 中沢 一, 林 郁彦, 岡村弘之, "破壊力学実験法", p. 256 (1984) 朝倉書店.
- 14) 日本機械学会編, "機械工学便覧", 11 章, p. 7 (1968).
- 15) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 大西一男, 材料, **17**, 160 (1968).