ハイドロキシアパタイトをコーティングした チタンインプラントの残留応力評価*

但 野 茂^{*1}, 東 藤 正 浩^{*2}
柴 野 純 一^{*1}, 鵜 飼 隆 好^{*1}

Residual Stress Evaluation of Hydroxyapatite Coating Ti Implant

Shigeru TADANO, Masahiro TODOH,
Jun-ichi SHIBANO and Takayoshi UKAI

Bio-active ceramics which have the capability for bonding to bone have been developed as among the most effective implant materials. Because these materials consist of brittle hydroxyapatite, their mechanical reliability and workability are much lower than those of metal. Therefore, hydroxyapatite ceramics are used as coating materials. During or after the coating process, cracking and tearing often occur in the coating layer of the implant. These defects are caused by the residual stress in the vicinity of the coating interface. It is important to evaluate the residual stress in this region. The purpose of work was to present a method for measuring simultaneously and nondestructively three-dimensional distribution of residual stress in both the hydroxyapatite coating layer and the titanium substrate, using polychromatic X-rays. The steep stress gradient in the coating layer and the increase in tensile residual stress on the surface of the substrate were confirmed.

Key Words: Residual Stress, Biomaterials, Composite Material, Polychromatic X-ray Method, Nondestructive Measurement

1. 緒 言

最近骨組織と結合する生体活性セラミックスが開発され、インプラント材料としての期待が大きい。しかし、この材料は骨成分のハイドロキシアパタイト(HAp)から成る脆性材料であるため、金属に比べ機械的信頼性や加工性が劣る。そのためハイドロキシアパタイトは金属基材の表面改質材としての用途が広がっている⁽¹⁾⁽²⁾。

ハイドロキシアパタイトに限らず、セラミックスをコーティングしたインプラントには、コーティング層の割れやはく離が生じやすい。生体内に埋込まれたインプラントでコーティング層に欠陥が生じると、重大な事故となる。それら欠陥の力学的原因の一つとして、コーティング時に生じた、接合界面近傍の残留応力が考えられる。コーティング層を薄層除去しながら残留応力を測定した報告によると、コーティング層には急激な応力こう配が確認されている⁽³⁾⁽⁴⁾。さらに、コーティング処理により、金属基材の接合界面近傍に生じた残留応力が、コーティング材の疲労強度に大きな影響を及ぼすことも指摘されている⁽³⁾。しかしながら、セラミックコーティング界面近傍のコーティング層と金属基材の両方に分布する残留応力を、非破壊的にかつ同時に評価した研究は、ほとんど見られない。

広い波長分布をもつ白色X線は、特性X線に比べ強度が弱いものの、透過能が高い短波長を含んでいる。

セラミックコーティング材に白色X線を照射すれば、コーティング層とその下の基材の格子面情報を同時に測定することが可能である。著者らは、白色X線を用いて、窒化チタンをSUS316にコーティングした場合のコーティング界面近傍の残留応力測定法を報告した⁽⁵⁾。この時、深さ方向の残留応力分布は、平面応力状態を保つ薄層が積層されているとして計算した。

本研究では、白色X線を用いてハイドロキシアパタイトのコーティング層と金属基材の両者に生じた三次元残留応力分布を同時に測定する方法を提案する。金属基材にはチタン(Ti)を用いた。まずチタンにサンドブラスト処理を施した。そしてプラズマ溶射によりハイドロキシアパタイトをコーティングして試料を作製した。試料のコーティング層と基材の両者に存在する残留応力を測定し、コーティング界面近傍の残留応力を非破壊的に評価した。

2. 白色X線によるコーティング界面残留応力測定理論

2・1 X線の吸収を考慮した重み付き平均ひずみ

コーティング試料表面に図1に示す測定座標系を定義する。試料に白色X線をX軸から ϕ の方向にBragg角 θ 、傾き角 ψ の側傾法⁽⁶⁾で入射する。強度 I_0 のX線は、指数関数的に減衰しながら試料内部に侵入し、Braggの条件を満たす深さ z の格子面(hkl)で回折して表面に戻る。このとき、コーティング層内部で回折するX線の強度 I_R^C は、X線のエネルギーを E_{hkl} 、線吸収係数を $\mu^C(E_{hkl})$ 、反射係数を κ^C とすると、式(1)で表される⁽⁷⁾。

* 原稿受付 1996年4月8日。

*¹ 正員、北海道大学工学部(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)。

*² 学生員、北海道大学大学院。

$$I_R^C(E_{hkl}, z) = \kappa^C I_0 \exp \left[-\frac{2\mu^C(E_{hkl})z}{\sin\theta \cos\psi} \right] \quad \dots\dots\dots (1)$$

また、基材内部まで侵入し、回折して表面に戻るX線の強度 I_R^S は、X線のエネルギーを E_{hkl} 、線吸収係数を $\mu^S(E_{hkl})$ 、反射係数を κ^S 、コーティング層の厚さを t すると式 (2) で表される。

$$I_R^S(E_{hkl}, z) = \kappa^S I_0 \exp \left\{ -\frac{2[\mu^C(E_{hkl})t + \mu^S(E_{hkl})(z-t)]}{\sin\theta \cos\psi} \right\} \quad (2)$$

コーティング層の格子面(hkl)で回折するX線の全強度 I_t^C は式 (1) の I_R^C をコーティング層の厚さ t 全体にわたって積分することにより得られる。結果として、式 (3) となる。

$$I_t^C = \int_0^t I_R^C(E_{hkl}, z) dz$$

$$= \kappa^C I_0 \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^C(E_{hkl})} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2\mu^C(E_{hkl})t}{\sin\theta \cos\psi} \right] \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

基材の格子面(hkl)で回折するX線の全強度は、X線侵入深さに対して基材が十分厚いと考え、式 (2) の I_R^S を $z = t \sim \infty$ の範囲で積分することにより得られ、式 (4) となる。

$$I_\infty^S = \int_t^\infty I_R^S(E_{hkl}, z) dz$$

$$= \kappa^S I_0 \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^S(E_{hkl})} \exp \left[-\frac{2\mu^C(E_{hkl})t}{\sin\theta \cos\psi} \right] \quad \dots\dots\dots (4)$$

コーティング層の格子面(hkl)に関して、全回折X線強度 I_t^C に対する回折X線強度 I_R^C の割合 $f^C(z, E_{hkl})$ は式 (5) で与えられる。

$$f^C(z, E_{hkl}) = \frac{I_R^C}{I_t^C} = \frac{\exp \left[-\frac{2\mu^C(E_{hkl})z}{\sin\theta \cos\psi} \right]}{\frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^C(E_{hkl})} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2\mu^C(E_{hkl})t}{\sin\theta \cos\psi} \right] \right\}} \quad (5)$$

Fig. 1 Coordinate system defined on specimen and incident direction of polychromatic X-ray

同様に、基材の格子面(hkl)に関して、全回折X線強度 I_∞^S に対する、回折X線強度 I_R^S の割合 $f^S(z, E_{hkl})$ は式 (6) で与えられる。

$$f^S(z, E_{hkl}) = \frac{I_R^S}{I_\infty^S} = \frac{2\mu^S(E_{hkl})}{\sin\theta \cos\psi} \exp \left[-\frac{2\mu^S(E_{hkl})(z-t)}{\sin\theta \cos\psi} \right] \quad (6)$$

したがって、コーティング層において、X軸と ϕ の角度をなし、試料面法線から ψ 傾いた方向の深さ z における格子面(hkl)のひずみを $\epsilon_{hkl, \phi, \psi}(z)$ とすると、X線の吸収を考慮した格子面(hkl)の重み付き平均ひずみ $\bar{\epsilon}_{hkl, \phi, \psi}$ は、式 (7) で表される。

$$\bar{\epsilon}_{hkl, \phi, \psi}^C = \int_0^t f^C(z, E_{hkl}) \epsilon_{hkl, \phi, \psi}(z) dz \quad \dots\dots\dots (7)$$

同様に、基材における格子面(hkl)の重み付き平均ひずみ $\bar{\epsilon}_{hkl, \phi, \psi}^S$ は、式 (8) で表される。

$$\bar{\epsilon}_{hkl, \phi, \psi}^S = \int_t^\infty f^S(z, E_{hkl}) \epsilon_{hkl, \phi, \psi}(z) dz \quad \dots\dots\dots (8)$$

2・2 ひずみ分布 X線の波長 λ とエネルギー E の間には式 (9) の関係がある。

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 h は Planck 定数、 c は光速を表す。

また、X線回折の基本式として、式 (10) で示される Bragg の条件がある。

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 d は結晶の格子面間隔、 θ は Bragg 角である。式 (9)、(10) より、格子面間隔 d は式 (11) で表される。

$$d = \frac{hc}{2 \sin\theta E} \quad \dots\dots\dots (11)$$

コーティング処理によって応力こう配が生じた試料のコーティング層のひずみ分布を、深さに対する一次関数で近似する。また基材のひずみ分布は指数関数で近似する。それぞれ式 (12)、(13) で表される。

$$\epsilon_{hkl, \phi, \psi}^C(z) = \alpha + \beta z \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\epsilon_{hkl, \phi, \psi}^S(z) = \xi + \zeta \exp[-\eta(z-t)] \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで α 、 β および ξ 、 ζ 、 η は定数である。コーティング層における平均ひずみは、式 (12) を式 (7) に代入すると式 (14) で得られる。

$$\bar{\epsilon}_{hkl, \phi, \psi}^C = \alpha + \beta \left\{ \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^C(E_{hkl})} + \frac{t}{1 - \exp \left[-\frac{2\mu^C(E_{hkl})t}{\sin\theta \cos\psi} \right]} \right\} \quad (14)$$

同様に、基材における平均ひずみは、式 (13) を式 (8) に代入すると式 (15) で得られる。

$$\bar{\epsilon}_{hkl, \phi, \psi}^S = \xi + \zeta \frac{\frac{2\mu^S(E_{hkl})}{\sin\theta \cos\psi}}{\frac{2\mu^S(E_{hkl})}{\sin\theta \cos\psi} + \eta} \quad \dots\dots\dots (15)$$

有ひずみ, 無ひずみ試料の格子面(hkl)の格子面間隔をそれぞれ d_{hkl} , $d_{n,hkl}$ とすると, 平均ひずみ $\bar{\epsilon}_{hkl, \phi, \psi}$ は式(16)で表される.

$$\bar{\epsilon}_{hkl, \phi, \psi} = \frac{d_{hkl} - d_{n,hkl}}{d_{n,hkl}} \quad \dots\dots\dots (16)$$

この式に式(11)を代入すると平均ひずみは, 式(17)で計算される.

$$\bar{\epsilon}_{hkl, \phi, \psi} = \frac{E_{n,hkl} - E_{hkl}}{E_{hkl}} \approx \frac{E_{n,hkl} - E_{hkl}}{E_{n,hkl}} \quad \dots\dots\dots (17)$$

ここで $E_{n,hkl}$ は無ひずみ試料で回折するX線エネルギーである.

コーティング層における平均ひずみに対応する侵入深さ $z_{hkl, \phi, \psi}^C$ は, 式(12)と(14)を等しくおくことにより, 式(18)で表される.

$$z_{hkl, \phi, \psi}^C = \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^C(E_{hkl})} + \frac{l}{1 - \exp\left[\frac{2\mu^C(E_{hkl})}{\sin\theta \cos\psi} l\right]} \quad \dots\dots\dots (18)$$

同様に, 基材における平均ひずみに対応する侵入深さ $z_{hkl, \phi, \psi}^S$ は, 式(13)と(15)を等しくおくことにより, 式(19)で表される.

$$z_{hkl, \phi, \psi}^S = \frac{1}{\eta} \ln \left[1 + \eta \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^S(E_{hkl})} \right] + l \quad \dots\dots\dots (19)$$

白色X線による測定では, 同時に複数の格子面(hkl)の平均ひずみ $\bar{\epsilon}_{hkl, \phi, \psi}$ と線吸収係数 $\mu(E_{hkl})$ が求められる. したがって, 最小二乗法を用いて式(12)の定数 α , β および式(13)の定数 ξ , η を決めることができる. また, コーティング層および基材のひずみの深さ分布を決定することができる. また, コーティング処理前の試料については $l=0$ とすることで, コーティング材の基材と同様にひずみの深さ方向分布を求めることができる.

2・3 線吸収係数の算出 線吸収係数 $\mu(E)$ は式(20)に示すVictreenの実験式⁽⁸⁾を使って求めた.

$$\mu(E) = \rho \left[C \left(\frac{hc}{E} \right)^3 - D \left(\frac{hc}{E} \right)^4 + \sigma_{K-N} \frac{NZ}{A} \right] \quad \dots\dots\dots (20)$$

ここで, ρ は測定試料の密度, C および D は測定元素によって決まる定数, N はアボガドロ数, Z は測定元素の原子番号, A は測定元素の原子量, h はPlanck定数, c は光速である. また, σ_{K-N} はKlein-Nishinaの自由電子散乱断面積の式であり, 式(21)で表される.

$$\sigma_{K-N} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{4} \left\{ \frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1+2\alpha) \right] + \frac{1}{2\alpha} \ln(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right\} \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$\alpha = \frac{E}{mc^2} \quad \dots\dots\dots (22)$$

ここで, e は電子の電荷, m は電子の質量である.

複数の元素からなる試料の場合, 線吸収係数 μ はさらに式(23)で与えられる.

$$\mu = \rho \sum_{i=1}^n g_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad \dots\dots\dots (23)$$

ここで, ρ は試料の平均密度, g_i は i 番目の元素の質量が試料全体の質量に占める割合, $(\mu/\rho)_i$ は i 番目の元素の質量吸収係数である.

今回用いた試料では, ハイドロキシアパタイト(HAp)についてはCa, P, O, Hの4元素を, チタンについてはTiについてのみ考慮し表1に示す諸定数を用いて求めた. 試料平均密度 $\bar{\rho}$ (g/cm³)はハイドロキシアパタイトが3.16⁽⁹⁾, チタンは4.50⁽¹⁰⁾とした.

また, 白色X線を用いる場合, 試料内部のひずみこう配によって, ある格子面(hkl)で回折するX線に関する線吸収係数は厳密には変化する. 本法では, 線吸収係数は各格子面(hkl)について一定と仮定し, ひずみのない試料(無ひずみ試料)で回折するX線のエネルギーを使って計算した.

2・4 三次元応力の算出 図1に示した座標系において l, m, n の方向余弦をもつ方向のひずみを ϵ とすれば, 6個のひずみ成分との間に式(24)の関係が成り立つ.

$$\epsilon = l^2 \epsilon_x + m^2 \epsilon_y + n^2 \epsilon_z + l m \gamma_{xy} + m n \gamma_{yz} + n l \gamma_{zx} \quad (24)$$

したがって, 独立な6方向のひずみ ϵ_i ($i=1, 2, \dots, 6$)を測定すれば, ひずみの6成分が求められる. 測定方向を表2のようにとると⁽¹¹⁾, ひずみの6成分と各方向のひずみの関係は式(25)で与えられる.

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_x &= \frac{(\epsilon_2 + \epsilon_3) - 2n^2 \epsilon_1}{2l^2} \\ \epsilon_y &= \frac{(\epsilon_4 + \epsilon_5) - 2n^2 \epsilon_1}{2l^2} \\ \epsilon_z &= \epsilon_1 \\ \gamma_{xy} &= \frac{1}{2l^2} \left\{ \sqrt{2} [(\epsilon_3 + \epsilon_5) - (\epsilon_2 + \epsilon_4)] + [4\epsilon_6 - (\epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4 + \epsilon_5)] \right\} \\ \gamma_{yz} &= \frac{\epsilon_4 - \epsilon_5}{2nl} \\ \gamma_{zx} &= \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{2nl} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (25)$$

Table 1 Constants of linear absorption coefficient

Absorber	Constant C	Constant D	Atomic number Z	Atomic weight A
Ti	75.6	12.3	22	47.900
Ca	55.8	7.56	20	40.080
P	22.6	1.55	15	30.974
O	3.18	0.0654	8	15.999
H	0.0127	0.466 × 10 ⁻⁵	1	1.00797

ただし、ここで $l = \sin \psi$, $n = \cos \psi$ である。

式 (25) から三次元応力を算出するために、試料は均質等方弾性体と仮定する。この場合、式 (25) を一般化フックの法則に代入すれば、6 個の応力成分と 6 方向のひずみの関係が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x &= \frac{\nu E_M}{2l^2(1+\nu)(1-2\nu)}[(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5) - 4\varepsilon_1] \\ &\quad + \frac{E_M}{2l^2(1+\nu)}[(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) - 2\varepsilon_1] + \frac{E_M}{(1-2\nu)}\varepsilon_1 \\ \sigma_y &= \frac{\nu E_M}{2l^2(1+\nu)(1-2\nu)}[(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5) - 4\varepsilon_1] \\ &\quad + \frac{E_M}{2l^2(1+\nu)}[(\varepsilon_4 + \varepsilon_5) - 2\varepsilon_1] + \frac{E_M}{(1-2\nu)}\varepsilon_1 \\ \sigma_z &= \frac{\nu E_M}{2l^2(1+\nu)(1-2\nu)}[(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5) - 4\varepsilon_1] \\ &\quad + \frac{E_M}{(1-2\nu)}\varepsilon_1 \\ \tau_{xy} &= \frac{E_M}{4l^2(1+\nu)}\left\{\sqrt{2}[(\varepsilon_3 + \varepsilon_5) - (\varepsilon_2 + \varepsilon_4)] \right. \\ &\quad \left. + [4\varepsilon_6 - (\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5)]\right\} \\ \tau_{yz} &= \frac{E_M}{4nl(1+\nu)}(\varepsilon_4 - \varepsilon_5) \\ \tau_{zx} &= \frac{E_M}{4nl(1+\nu)}(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

式 (26) 中、 E_M は縦弾性係数、 ν はポアソン比である。以上のことにより、6 方向のひずみ ε_i ($i=1, 2, \dots, 6$) を測定すれば、式 (26) から三次元応力分布が得られる。

2・5 境界条件の考慮 試料表層部では三次元応力場を仮定しているが、表面 ($z=0$) では式 (27) の境界条件を満足していなければならない。

$$\sigma_z(0) = \tau_{yz}(0) = \tau_{zx}(0) = 0 \quad (27)$$

式 (27) を式 (26) に代入して整理すると、表面の各ひずみ成分には式 (28a) ~ (28d) の関係が成り立つ。

$$\varepsilon_2(0) = \varepsilon_3(0) \quad (28a)$$

$$\varepsilon_4(0) = \varepsilon_5(0) \quad (28b)$$

$$\varepsilon_2(0) + \varepsilon_4(0) = \left(2 - \frac{1+\nu}{\nu}l^2\right)\varepsilon_1(0) \quad (28c)$$

$$\varepsilon_6(0) = \frac{1}{E} \left[\frac{l^2}{2} - \nu \left(\frac{l^2}{2} + n^2 \right) \right] [\sigma_x(0) + \sigma_y(0)] \\ + \frac{1+\nu}{E} l^2 \tau_{xy}(0) \quad (28d)$$

$\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_6$ の深さ分布を求める際にこれら表面の関係を考慮しなければならない。ただし、 $\varepsilon_6(0)$ に関する式 (28d) は応力項を含んでおり、ひずみ分布算出に際しては使用しない。

方向 [2] と方向 [3] の表面のひずみは、式 (28a) の関係から等しくなければならない。そこで、表面のひずみは方向 [2] と方向 [3] の平均とした。このとき、式 (12), (13) より式 (29), (30) が成り立つ。

$$\frac{1}{2}[\varepsilon_2^C(0) + \varepsilon_3^C(0)] = \alpha \quad (29)$$

$$\frac{1}{2}[\varepsilon_2^S(0) + \varepsilon_3^S(0)] = \xi + \zeta \quad (30)$$

式 (29), (30) を整理し、式 (12), (13) に代入すると、式 (31), (32) を得る。

$$\varepsilon_{hkl,\phi\psi}^C = \frac{1}{2}[\varepsilon_2^C(0) + \varepsilon_3^C(0)] \\ + \beta \left\{ \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^C(E_{hkl})} + \frac{l}{1 - \exp\left[\frac{2\mu^C(E_{hkl})}{\sin\theta \cos\psi} l\right]} \right\} \quad (31)$$

$$\varepsilon_{hkl,\phi\psi}^S = \frac{1}{2}[\varepsilon_2^C(0) + \varepsilon_3^C(0)] - \zeta + \xi \\ \frac{2\mu^S(E_{hkl})}{\sin\theta \cos\psi} \\ \frac{2\mu^S(E_{hkl})}{\sin\theta \cos\psi} l + \eta \quad (32)$$

方向 [2], 方向 [3] のそれぞれの測定データを用いて、式 (31), (32) をポリトープ法によって最小二乗近似することにより、各方向のひずみの深さ方向分布を求めた。 ε_4 , ε_5 も同様に求めた。 ε_1 は、表面の値に式 (28c) を使う他は、上記の方法と同じである。

2・6 回折 X 線ピークの決定 白色 X 線による測定では、図 2 のような複数格子の回折 X 線カウント分布が得られる。図の縦軸のカウントは X 線の強度を示し、横軸のチャンネルは X 線のエネルギーを表す。

Table 2 Measurement direction

Measurement direction	ϕ_i	ψ_i	l_i	m_i	n_i
1	0°	0°	$l_1=0$	$m_1=0$	$n_1=1$
2	0°	ψ	$l_2=\sin\psi$	$m_2=0$	$n_2=\cos\psi$
3	180°	ψ	$l_3=-\sin\psi$	$m_3=0$	$n_3=\cos\psi$
4	90°	ψ	$l_4=0$	$m_4=\sin\psi$	$n_4=\cos\psi$
5	270°	ψ	$l_5=0$	$m_5=-\sin\psi$	$n_5=\cos\psi$
6	45°	ψ	$l_6=\sin\psi/2^{0.5}$	$m_6=\sin\psi/2^{0.5}$	$n_6=\cos\psi$

Fig. 2 Distribution of diffracted X-ray profile

各格子面のピークチャンネル数は、それぞれの回折X線プロファイルが正規分布に従うものと仮定し、最大強度の80%以上の領域を式(33)で近似して求めた。

$$\text{Counts} = \exp(s \cdot \text{CN}^2 + t \cdot \text{CN} + u) \quad \dots\dots\dots (33)$$

ここで、CNはチャンネル数、s, t, uは定数である。

回折X線のピークエネルギーはチャンネル番号をX線のエネルギーに変換するエネルギー較正式(34)を使って求めた。

$$E = p + q \cdot \text{CN} \quad \dots\dots\dots (34)$$

ここで、p, qは定数であり、ピークエネルギーが明らかな複数の単一スペクトルを測定し決定した。

3. 白色X線による残留応力測定実験

3・1 測定試料 基材にはチタンを用いた。チタンの購入母材をフライス盤(牧野フライス精機社製MSA40)を用いて4枚刃(三菱マテリアル社製コーティングF620)で切削した。刃をせん盤用のバイト(三菱マテリアル社製UTI20T)に交換して仕上げを行った。チタン基材の形状を図3に示す。チタンの無ひずみ試料は、基材を真空炉中で540℃、30分間保持後徐冷の焼なましをして作製した。なお、どの試料もフライス切削方向をX軸方向とした。

ハイドロキシアパタイトのコーティングはプラズマ溶射法によった。まず、基材とコーティング層の接合性を向上させるために、基材のコーティング表面にサンドブラスト処理を施した。ブラスト装置にニューマ・ブラスター(不二製作所製)を使用し、研削材には褐色アルミナ研削材(昭和電工製モランダムA-43, #80)を用いた。溶射するためのハイドロキシアパタイトには、二段階加水分解法により生成された球状アパタイト粉末を用いた。この球状アパタイト粉末の粒径は50~106μmである。プラズマ溶射装置には、プラズマメイト(永田鉄工株式会社製NT-30:500A, 37V)を使用した。

プラズマ溶射法では熔融した材料を基材表面に衝突させ膜を形成する。溶射材料であるハイドロキシアパ

タイトの融点は1250℃以上になる。それゆえコーティング材が付着する基材の界面付近は同程度の高温になっているものと予想される。溶射後の試料は炉内徐冷した。

溶射時間を変え、膜厚の異なる2種類の試料を作製した。コーティング膜厚の測定には渦電流式膜厚計(Fischer社製, Isoscope MP3)を用い、5箇所の測定値の平均を試料のコーティング膜厚とした。測定の結果、コーティング膜厚は52.1と99.9μmであった。

3・2 白色X線応力測定 白色X線応力測定は北海道大学共同利用施設を利用した。白色X線の発生は高エネルギー超強力X線発生装置(理学電機製RU-1000C2)、回折X線の検出は固体半導体検出器(SSD: Princeton Gamma Tech社製IGP110)、波高分析には多重波高分析器(MCA: Tracor Northern社製TN-1750)を使用した。測定装置の概略図を図4に示す。なお、測定中の温度変化が測定値に及ぼす影響を小さくするため、装置全体を恒温室に設置してある。

無ひずみ、有ひずみの試料の測定環境をできる限り等しくするために、測定は交互に行った。測定する6方向および測定時間は、表3に示すように設定した。さらに、各測定の間ごとにAm241-49γとFe-KαまたはHApで回折するMo-Kαのピークを測定し、エネルギー較正式(34)を求めた。本実験では、6方向のひずみを3回測定し、それらの平均値から三次元応力分布

Fig. 4 Polychromatic X-rays system

Fig. 3 Geometry of substrate specimen

Table 3 Conditions of polychromatic X-rays

Target	Mo					
Tube voltage	kV					
Tube current	mA					
Measurement direction	1	2	3	4	5	6
Bragg angle θ	deg.					
Direction angle ϕ	deg.	0	0	180	90	270
Inclination angle ψ	deg.	0	25			
Measurement time sec.	HAp	1800	3600			
	Ti	1200	2400

Fig. 5 Residual strain distribution along depth direction in substrate titanium

Fig. 6 Residual strain distribution along depth direction in coating layer of hydroxyapatite

を求めた。なお、ハイドロキシアパタイトの無ひずみ試料には溶射される前の粉末試料を用いた。

4. 結果と考察

本法によって深さ方向の応力こう配を評価するためには、複数の格子面に関する回折X線データが必要となる。白色X線によるコーティング材の測定では、図2に示すように複数の材料の格子面に関する情報が同時に得られる。そのため、測定条件によっては、異種材料からの回折X線のエネルギーに重なりが生じ、ピークエネルギーの算出に支障をきたす。

そこで、本研究では回折X線のピークエネルギーの重なりが少ない格子面を測定に選んだ。HApについては(101),(211),(222),(312)面を、Tiでは(002),(103),(202),(014)面を用いた。

チタン基材およびハイドロキシアパタイトコーティング層のひずみ分布近似の結果を、それぞれ図5, 6に示す。図中の●, △, □, ○印は、ひずみの深さ方向分布を指数関数近似した場合の各格子面の平均のひずみとそれに対応する侵入深さを表している。サンドブラスト処理を行うことによって表面のひずみが増加していることがわかる。さらに、この基材にハイドロキシアパタイトコーティングを行うとひずみが減少していることがわかる。また、コーティング層に関しては、どちらも急激なひずみこう配の存在を示しており、コーティング表面および接合界面では非常に大きなひずみの値となっている。

各試料について6方向のひずみ分布から深さ方向の三次元的残留応力分布を求めた。コーティング層の残留応力分布を図7に示す。コーティング層では、表面で圧縮の残留応力がコーティング界面では引張に変わる急な応力こう配を示している。また、膜厚による応力値の変化はみられず、結果的に膜厚の小さい試料の方が応力こう配が急になっている。

チタン基材の残留応力分布を図8に示す。サンドブラスト処理は硬質粒子を高速で基材に衝突させ、基材の表面積を増大させる。その際基材表面には圧縮変形

に伴う圧縮残留応力が発生する。ハイドロキシアパタイトをコーティングすると、チタン基材では、引張残留応力に変化した。また、52.1と99.9 μm のコーティング膜厚をもつそれぞれの試料を比較すると、99.9 μm の膜厚をもつ試料の基材には、52.1 μm の膜厚をもつ試料の基材のおよそ2倍の引張残留応力が生じた。

この場合、コーティング層の界面にもチタン基材の界面にも引張残留応力が発生し、力の釣り合いが不自然に思われる。本研究の白色X線残留応力測定理論では、式(17)で示されるように、試料内部のひずみを、測定対象である試料と無ひずみ状態の試料の回折X線のエネルギー差から求めている。プラズマ溶射時に生じる残留応力を測定するためには、熔融状態の試料を無ひずみ状態とすることが理想的である。しかし、その状態の試料のX線エネルギーを測定することは困難である。そこで、本手法では、チタンの無ひずみ状態は加工し焼鈍後の試料を、ハイドロキシアパタイトの無ひずみ状態は、粉末試料と仮定した。しかし、これらの試料が完全な無ひずみ状態であるとは限らない。図7, 8の残留応力は、コーティング層と基材のそれぞれについて、異なったひずみ状態を基準に求めたものである。コーティング層と基材の残留応力値に溶射による相互

(a) 52.1 μm hydroxyapatite coating layer (b) 99.9 μm hydroxyapatite coating layer

Fig. 7 Residual stress distribution along depth direction in coating layer

Fig. 8 Residual stress distribution along depth direction in substrate titanium

作用は考慮されていない。

5. 結 論

白色X線を用いてバイオセラミックコーティング材のコーティング層と基材の両者に分布する残留応力の三次元分布を測定する方法を提案した。適用例としてプラズマ溶射法によりチタンにハイドロキシアパタイトをコーティングした試料の接合界面に分布する残留応力を測定した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. チタンをサンドブラスト処理すると表層に圧縮残留応力が生じる。
2. ハイドロキシアパタイトをチタンにコーティングすると、コーティング層には表面では圧縮、界面では引張の残留応力が生じる。
3. また、チタン基材の界面近傍で引張残留応力が生じる。
4. その傾向は、コーティング膜厚が大きいほど残留応力の値も大きくなる。
5. 本法によってバイオセラミックコーティング材の接合界面近傍の三次元残留応力評価が可能である。

本研究を進めるにあたり、ハイドロキシアパタイトコーティング試料作製に際し、(株)日本製鋼所室蘭研究所・脇坂裕一副所長、伊藤秀明氏、坂尻正次氏にご協力いただいた。ここに謝意を表す。なお、本研究の一部は

文部省科学研究費補助金(課題番号06452142)によった。

参考文献

- (1) 宮入, 機能材料, 4 (1990), 20.
- (2) 青木・赤尾・東方・長谷川・請川, セラミックス, 24・7 (1989), 614.
- (3) 橋本・長嶋・白鳥, 材料, 39・437 (1990), 150.
- (4) 高瀬・遠藤・吉田・河上, 材料, 39・441 (1990), 632.
- (5) 柴野・鶴飼・但野・東藤, 機論, 61・586, A (1995), 212.
- (6) 日本材料学会, X線応力測定法, 養賢堂 (1990), 65.
- (7) 鶴飼・柴野・石毛, 機論, 60・575, A (1994), 1610.
- (8) Macgillavry, C. H., Rieck, G. D. and Lonsdale, K. 編, The International Union of Crystallography, 3 (1962), 157, The Kynoch Press.
- (9) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 9-432.
- (10) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 5-0682.
- (11) 石井, 機論, 13・43, (1947), 71.