

# 生体用Ti-5Al-2.5Fe合金の破壊特性に及ぼす マイクロ組織と疑似生体内および生体内環境の影響

新家 光雄\*・小林 俊郎\*・鳥山 治\*<sup>2</sup>・川上 紀明\*<sup>3</sup>・石田 義人\*<sup>4</sup>

Effects of Microstructure, Simulated Body and Living Body Environments on Fracture Characteristics of Implant Material Ti-5Al-2.5Fe

Mitsuo NINOMI, Toshiro KOBAYASHI, Osamu TORIYAMA, Noriaki KAWAKAMI and Yoshihito ISHIDA

**Synopsis :** Mechanical properties, fracture toughness and fatigue strength of implant material Ti-5Al-2.5Fe were investigated related to the microstructure. Effect of the simulated body environment on the fatigue strength and effect of the living rabbit body environment on mechanical properties and fracture toughness in Ti-5Al-2.5Fe were then investigated. The data of Ti-5Al-2.5Fe were compared with those of Ti-6Al-4V ELI and SUS316L.

The equiaxed  $\alpha$  structure which is formed by solution treatment at a temperature under  $\beta$  transus followed by air cooling and aging gives the best balance of mechanical properties in Ti-5Al-2.5Fe. Ti-5Al-2.5Fe exhibits much greater rotating bending fatigue strength compared with SUS316L and equivalent rotating bending fatigue strength to that of Ti-6Al-4V ELI in the both air and simulated body environments. Fatigue strength of Ti-5Al-2.5Fe in the simulated body environment is degraded by lowering oxygen content because the formability of oxide on the specimen surface is considered to be lowered comparing with in air. The mechanical properties of Ti-5Al-2.5Fe is not changed in the living rabbit body environment. The hard surface corrosion layer is, however, formed on the surface of SUS316L in the living rabbit body environment.

**Key words :** Ti-5Al-2.5Fe; Ti-6Al-4V ELI; SUS316L; implant material; fracture toughness; fatigue strength; mechanical properties; simulated body environment; living rabbit body environment.

## 1. 緒言

金属系生体用材料としては、炭素含有量を低く抑えたステンレス鋼(SUS316L)やCo-Cr合金などが多く使用されてきたが、最近チタン合金に注目が集まってきている。チタン合金の中でも代表的存在であり、生体用材料としてASTMに登録されているTi-6Al-4V合金は、熱処理性、加工性および溶接性などのバランスに優れている<sup>1)</sup>が、この合金中に含まれるV(バナジウム)は、人体中に含有されると毒性を示すことが報告されている<sup>2)</sup>。そのため、Vを含まない高強度チタン合金であるTi-5Al-2.5Fe合金が次世代生体用インプラント材料として有望であると考えられる<sup>3)</sup>。しかし、この合金についての力学的特性とマイクロ組織との関係についての十分な説明はなされていない<sup>3)</sup>。そこで、本研究では、Ti-5Al-2.5Fe合金に種々の熱処理を施し、マイクロ組織を様々なに変化させた試料の引張特性、破壊靱性および回転曲げ疲労強度試験を行い、マイクロ組織との関連についての検討および考察を行った。また、生体内は人工材料にとってはか

なり厳しい腐食環境であり、生体用材料の基礎強度はこの生体内環境における疲労強度を考慮しなければならない。そこで、リンゲル液を用いた疑似生体内環境の疲労強度への影響およびウサギ体内への埋め込みによる生体内環境の材質への影響の調査を行った。また、本研究では、使用対象を脊柱側湾症矯正器具材料にしているため、比較材として従来より脊柱側湾症矯正器具材料として使用実績のあるSUS316Lおよび使用実績はないが他の部位でのインプラント材として適用実績のあるTi-6Al-4V ELI合金を用いた。

## 2. 実験方法

供試材は、Ti-5Al-2.5Fe合金(Al:5.04, Fe:2.20, 0:0.043, C:0.008, N:0.006, bal:Ti, mass%)圧延丸棒(直径:2.0×10<sup>-1</sup>m)、Ti-6Al-4V ELI合金(Al:6.17, V:4.05, Fe:0.11, 0:0.11, C:0.004, N:0.007, H:0.002, bal:Ti, mass%)圧延丸棒(直径:1.6×10<sup>-1</sup>m)および

平成7年4月20日受付 平成7年6月19日受理 (Received on Apr. 20, 1995; Accepted on June 19, 1995)

\* 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441)

\* 2 豊橋技術科学大学大学院生 (現:住友軽金属工業(株)) (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, now Sumitomo Light Metal Industries Ltd.)

\* 3 名古屋大学医学部 (現:名城病院) (School of Medicine, Nagoya University, now Meijyou Hospital)

\* 4 石田整形外科 (Ishida Orthopedic Surgery)

SUS316L(C : <0.03, Si : <1.00, Mn : <2.00, P : 0.04, S : <0.03, Ni : 12.00~15.00, Cr : 16.00~18.00, Mo : 2.00~3.00, bal : Fe, mass%) 圧延丸棒(直径 :  $2.0 \times 10^{-1}$  m) である。Ti-5Al-2.5Fe合金では、受け入れ材を $\beta$ トランザス(約1223K)以下の1173K $\times$ 1hの溶体化処理後823K $\times$ 2hの時効処理により等軸 $\alpha$ 組織を、 $\beta$ トランザス以上の1273K $\times$ 1hの溶体化処理後823K $\times$ 2hの時効処理により針状 $\alpha$ 組織を得ることを目的とした。さらに溶体化処理後の冷却速度をAC(空冷)およびWQ(水冷)と変化させて時効処理による微細析出 $\alpha$ 量を制御することにより様々なマイクロ組織を得た。さらに、この合金では973K $\times$ 2h, ACの焼きなまし処理も施した。また、比較材であるTi-6Al-4V ELI合金では、Ti-5Al-2.5Fe合金と同様、 $\beta$ トランザス(約1273K)以下での1223K $\times$ 1hの溶体化・空冷後、813K $\times$ 4hの時効処理および $\beta$ トランザス以上の1323K $\times$ 1hの溶体化・空冷後、813K $\times$ 4hの時効処理を施すことにより等軸 $\alpha$ 組織および針状 $\alpha$ 組織を得た。SUS316Lでは、実用の場合と同様、1323K $\times$ 0.5h, ACの焼きなまし処理を施した。以上の試料につき、丸棒引張試験片(標点間距離 :  $2.0 \times 10^{-2}$  m), 標点間直径 :  $4.0 \times 10^{-3}$  m, 試験片長さ :  $5.5 \times 10^{-2}$  m)を用いての引張試験, 寸法( $1.0 \times 1.0 \times 5.5$ ) $\times 10^{-2}$  mの疲労予き裂入り三点曲げ試験片( $a_0/W=0.6$ ,  $a_0$  : 初期き裂長さ, W : 試験片幅)を用いてのASTME813<sup>4)</sup>に準拠した静的破壊靱性試験および平滑丸棒回転曲げ疲労試験片(標点間距離 :  $2.0 \times 10^{-2}$  m, 標点間直径 :  $1.0 \times 10^{-2}$  m, 試験片長さ :  $1.9 \times 10^{-2}$  m)を用いての回転曲げ疲労試験をそれぞれ行い、力学的特性に及ぼす、Ti-5Al-2.5Fe合金の各マイクロ組織の影響について調査を行った。また、生体内材料としての性能を把握するには、生体内環境中における疲労強度の測定が重要になる。そこで、疑似生体内環境と見なせるリングル液循環装置を回転曲げ

疲労試験機に組み込んで、大気中での疲労強度との違いを調査した。また、大気中にさらされたリングル液と比べ、生体内では酸素濃度が1/2~1/5程度であるという報告がある<sup>5)</sup>。従って、さらに正確な生体内材料としての疲労強度を調査するためにリングル液中に窒素ガスを吹き込むことにより、より生体内環境に近い状態における回転曲げ疲労試験も行った。なお、リングル液は温度310KおよびpH = 5.0~7.0の状態を用い、窒素ガスは $0.5 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/minの条件でリングル液中に吹き込んだ。

さらに、より人体中に近い環境でのデータを求めるため、ウサギの脊柱周りの筋肉組織中に寸法(0.4 $\times$ 0.4 $\times$ 2.5) $\times 10^{-2}$  mの微小サイズの上記試料中代表的なものを約1年間埋め込んだ後取り出しビッカース硬さ(荷重30kg)およびASTME813<sup>4)</sup>に準拠した三点曲げ静的破壊靱性値を測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ミクロ組織

Fig. 1にTi-5Al-2.5Fe合金の各マイクロ組織を示す。AおよびB材は $\beta$ トランザス温度以下の $\alpha + \beta$ 域での溶体化処理により等軸の初析 $\alpha$ を、CおよびD材は $\beta$ トランザス温度以上の $\beta$ 域での溶体化処理により針状の $\alpha$ を呈している。さらに、溶体化後水冷処理を施した、BおよびD材では、その後の時効処理により微細 $\alpha$ が初析 $\alpha$ 周りおよび旧 $\beta$ 粒内に析出していることが確認できる。また、焼きなまし処理を施したE材では、受け入れ材(As-recieved材)に比べ、より細かい等軸 $\alpha$ が均一に分布しているのが確認できる。

比較材であるTi-6Al-4V ELI合金でも熱処理工程で意図したように等軸 $\alpha$ 組織(A材とする)および針状 $\alpha$ 組織(C材とする)が得られた。なお、本合金の受け入れ材はかなり細か

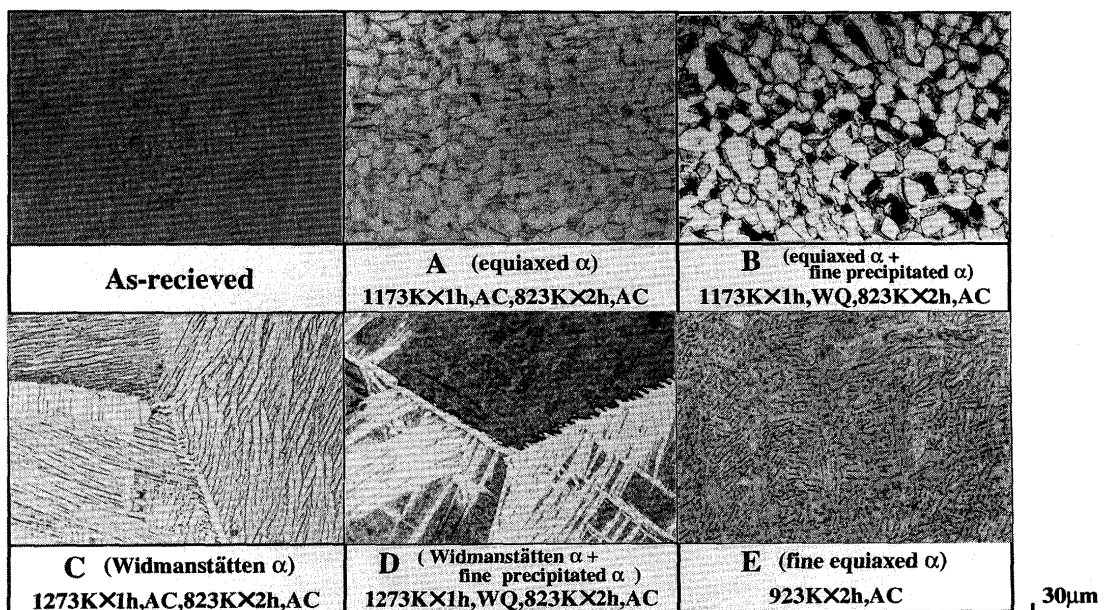


Fig. 1. Light micrographs of Ti-5Al-2.5Fe conducted with various heat treatments.

い等軸 $\alpha$ 組織を呈していた。また、オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS316Lでは、焼きなまし処理によりオーステナイト結晶粒内に炭化物 $(Cr \cdot Fe)_{23}C_6$ が析出しているのが確認された<sup>6)</sup>。

3・2 引張特性および破壊靱性

Fig. 2にSUS316L, 種々のマイクロ組織を有するTi-5Al-2.5FeおよびTi-6Al-4V ELI合金の引張試験結果を示す。この結果から、脊柱側湾症矯正用インプラント材料として従来より用いられてきたSUS316Lに比べ、チタン合金の方が、0.2%耐力および引張強度ともに優れているのがわかる。しかし、延性値については、SUS316Lが遙かに優れる。また、Ti-5Al-2.5FeおよびTi-6Al-4V ELI合金の引張特性を比べると、0.2%耐力および引張強度ではほぼ同程度であるが、延性値ではTi-6Al-4V ELI合金の方が良好と言えよう。

Ti-5Al-2.5Fe合金の0.2%耐力、引張強度、伸びおよび断面減少率については、等軸 $\alpha$ 組織を有するA材が、針状 $\alpha$ 組織を有するC材よりも高い値を示しているのがわかる。これは、Ti-6Al-4V ELI合金の場合と同様な傾向である。焼きなまし処理により均一な細かい等軸 $\alpha$ 組織を有するE材が、最も強度および延性のバランスに優れていることがわかる。これは、既存する文献<sup>7)</sup>における傾向と一致する。また、マクロ的に同一組織でも微細析出 $\alpha$ を有する試料の方が、0.2

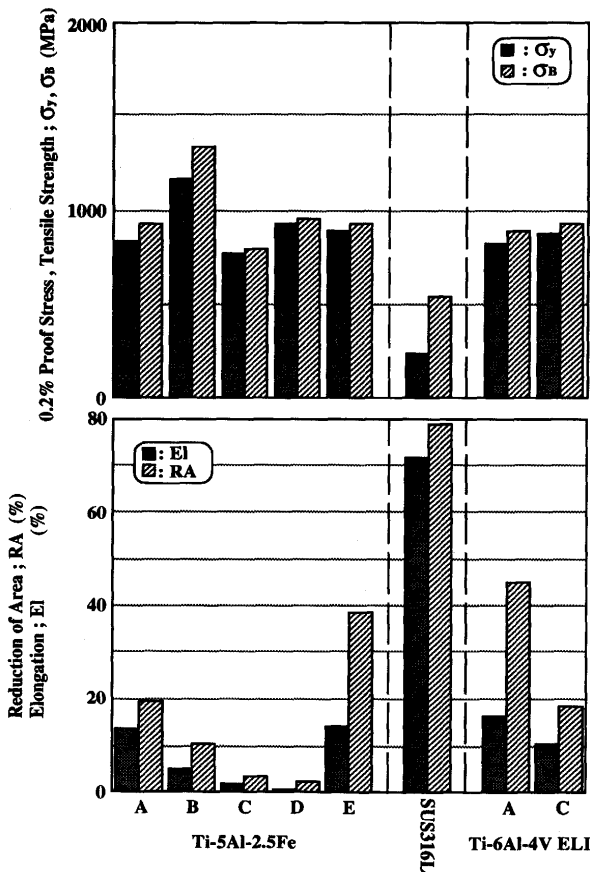


Fig. 2. Tensile characteristics of variously heat treated Ti-5Al-2.5Fe, Ti-6Al-4V ELI and SUS316L.

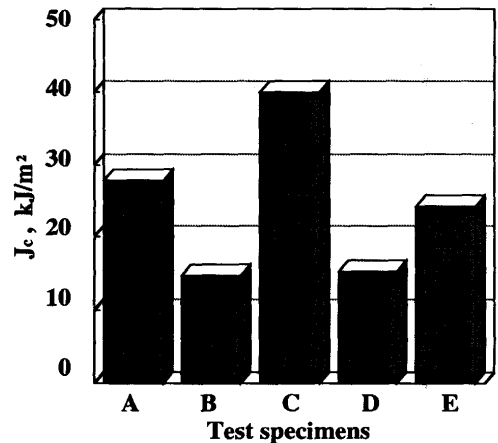


Fig. 3. Effect of microstructure on fracture toughness in Ti-5Al-2.5Fe.

%耐力および引張強度に優れ(A材<B材, C材<D材), 伸びおよび断面減少率に劣っている(A材>B材, C材>D材)。

Fig. 3に各マイクロ組織を有するTi-5Al-2.5Fe合金の破壊靱性値(Jc値)を示す。比較的粗大な針状 $\alpha$ 組織を呈するC材のJc値が最も高いことがわかる。一般にチタン合金では、針状 $\alpha$ 組織は等軸 $\alpha$ 組織に比べ伸び等の延性に劣るが、破壊靱性値に優れ、これらの特性値は組織の粗大化に伴い上昇すると言われている。これは、針状 $\alpha$ が粗大になると針状 $\alpha$ と $\beta$ 界面でのマイクロクラックの生成による応力緩和とマイクロクラック間のリガメントが3次元的にせん断によりつながるため必要となる余分なエネルギーなどによる<sup>8)</sup>。本研究で粗大針状 $\alpha$ を呈するC材でJc値が大きくなったのもこれと同様のメカニズムと思われる。

3・3 大気中での回転曲げ疲労特性

Fig. 4に各マイクロ組織を有するTi-5Al-2.5Fe合金とTi-6Al-4V ELI合金およびSUS316Lの大気中での回転曲げ疲労強度試験結果を示す。なお、ここでは繰返し曲げ応力を10<sup>7</sup>回以上かけても破断しない応力を疲労限度とする。この図ではチタン合金(Ti-5Al-2.5FeおよびTi-6Al-4V ELI)の方がSUS316Lに比べ約2倍以上の疲労限度を示す。このことより、Ti-5Al-2.5Fe合金は長期間使用される生体内インプラント材として、従来材であるSUS316Lより優れた性能を具備していると考えられ、同組織を有するTi-6Al-4V ELI合金とはほぼ同程度の性能を示すと言えよう。

Ti-5Al-2.5Fe合金の各マイクロ組織では、等軸 $\alpha$ および針状 $\alpha$ 組織試料を比べると等軸 $\alpha$ 組織を呈するAおよびB材の方が針状 $\alpha$ 組織を呈するCおよびD材よりも疲労限度が高く、さらに同一組織でも微細析出 $\alpha$ を有する試料の方が高い疲労限度を示す(A材(520MPa)<B材(550MPa), C材(420MPa)<D材(500MPa))。この傾向は引張試験により得られた0.2%耐力および引張強さの値の各マイクロ組織に対する変化の傾向と一致する(Fig. 1)。

なお、Ti-5Al-2.5Fe合金の各マイクロ組織試料の回転曲げ疲労破面をSEMにより観察した所、等軸 $\alpha$ 組織であるA材で

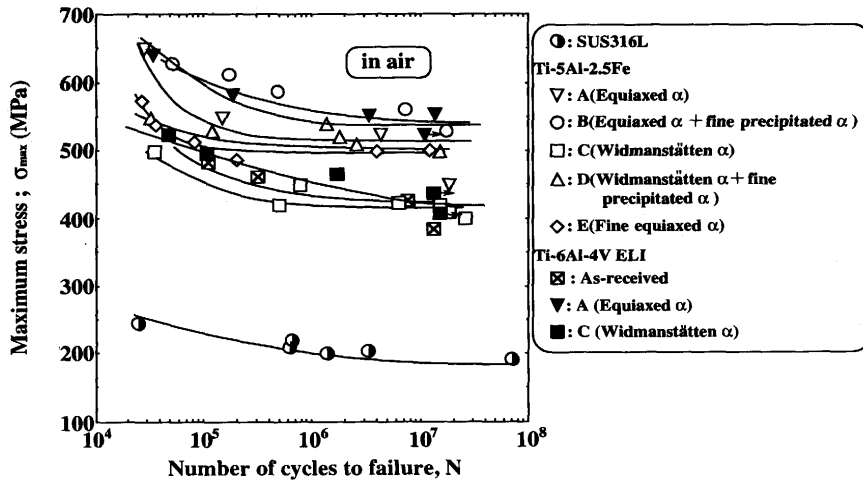


Fig. 4. S-N curves of variously heat treated Ti-5Al-2.5Fe, Ti-6Al-4V ELI and SUS316L in air.

は、き裂の発生点およびき裂の伝播が明瞭に識別できた。その場合、破面にはデインプルの形成が認められ、平坦で、き裂の分岐および偏向のき裂進展抵抗への影響は少ないと考えられた。従って、この場合の疲労破面は粒内延性破壊形態支配型と判断した。このことは、マクロ的に同一の等軸 $\alpha$ 組織を有するBおよびE材でも同様であった。次いで、針状 $\alpha$ 組織であるC材では、先の等軸 $\alpha$ 組織試料とは異なり凹凸の激しい破面形態が確認された。従って、き裂の偏向および分岐により単位面積当りのき裂形成エネルギーが増大し、き裂進展抵抗を増加させたと判断された。また、破面上にファセットが確認されたことから粒界および粒内破壊の混合破壊形態であることがわかった。なお、疲労破面において最もよく観察されるストライエーションは、Ti-5Al-2.5Fe合金では全マイクロ組織試料において認められなかった。

3・4 疑似生体内環境での回転曲げ疲労特性

Fig. 5にSUS316LおよびTi-6Al-4V ELI合金の大気中および疑似生体内環境中でのS-N曲線を示す。この図よりSUS316Lでは繰返し曲げ応力数が $10^6$ 回以上に到達すると大気中に比べ疑似生体内環境での疲労強度が著しく低下し、明確な疲労限度が得られなくなることがわかる。このような、疲労強度の低下は、腐食液に0.9%および3.5%NaCl水溶液を用いた疲労試験でも報告されている<sup>9)</sup>。しかし、同じNaCl水溶液を用いた疲労試験でSUS316Lの疲労強度は大気中に比べ低下することはないとする報告もなされている<sup>10)</sup>。これらの試験結果の相違は、試験方法および試験環境に対する規格がはっきりと存在しないためであるとされる。

一方、Ti-6Al-4V ELI合金は、SUS316Lとは異なり、疑似生体内環境においても大気中とほぼ同程度の疲労強度を示す。従って、Ti-6Al-4V ELI合金の生体用材料としての性能はSUS316Lより良好であると言える。

Fig. 6に各マイクロ組織を有するTi-5Al-2.5Fe合金の大気中および疑似生体内環境中において得られたS-N曲線を示

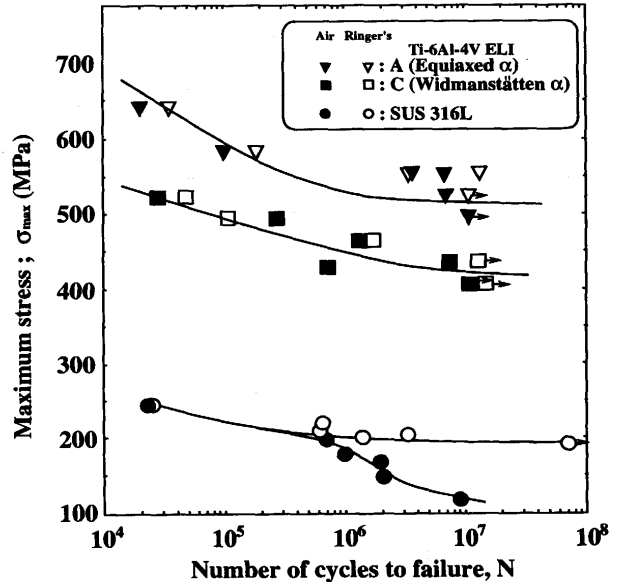


Fig. 5. S-N curves of Ti-6Al-4V ELI and SUS316L in air and Ringer's solution.

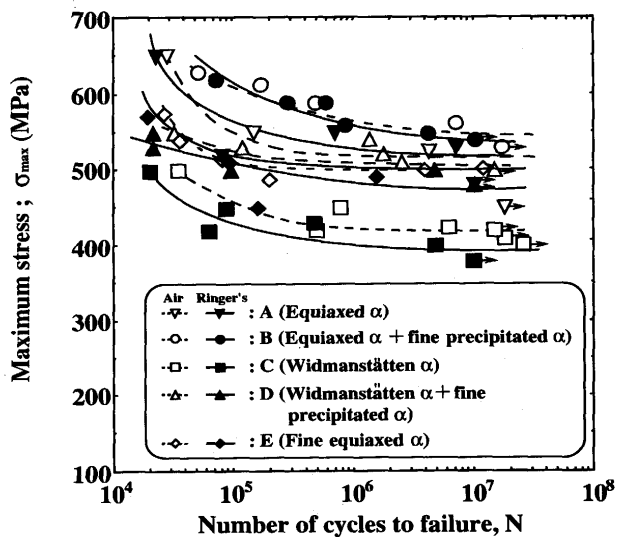


Fig. 6. S-N curves of variously heat treated Ti-5Al-2.5Fe in air and Ringer's solution.

す。上述のTi-6Al-4V ELI合金と同様に疑似生体内環境中において各マイクロ組織を有する試料は、大気中と同程度の疲労強度を示す。さらに、各マイクロ組織試料についての疑似生体内環境中の回転曲げ疲労試験後の破面観察をした所、前節での大気中の観察結果と同様な破壊形態を示した。以上これらの大気中および疑似生体内環境中での回転曲げ疲労試験結果より、Ti-5Al-2.5Fe合金は、インプラント材料として、従来材であるSUS316Lに替わり得る、また生体用材料としてASTMに規格済みのTi-6Al-4V ELI合金に匹敵する疲労強度特性を有する材料であると判断できる。

3・5 低酸素濃度疑似生体内環境中での回転曲げ疲労特性

前節においてTi-5Al-2.5Fe合金は、疑似生体内環境とみなせるリンゲル液中においても大気中に比べ回転曲げ疲労強度の低下は認められず、生体内インプラント材料として優れた性能を持つと判断した。しかし、前述したように大気中にさらされた生体外液体に比べ、生体内では酸素分圧が1/2~1/5程度であることが報告されている<sup>5)</sup>。つまり、動物体内には多くの酸素が取り込まれていると思われがちであるが、その酸素の多くは血液中のヘモグロビンに集約されており、他の体液中および筋組織ではかえって酸素濃度が低い。Fig. 7にTi-5Al-2.5Fe合金の比較的機械的性質のバランスの良い細かい等軸 $\alpha$ 組織を呈するE材の低酸素濃度疑似生体内環境におけるS-N曲線を示す。窒素ガスが吹き込まれた低酸素濃度リンゲル液中ではTi-5Al-2.5Fe合金は、曲げ応力繰返し数が $10^6$ 回以上の高サイクル領域において大気中と比べ疲労強度の低下が認められる。

いわゆる耐食性金属が耐食性を示す理由は、金属表面に生ずる酸化物被膜が電気化学的不動態膜として機能し、金属内部に対する陰イオンの侵入を阻止するためであると考えられる。この不動態膜となる酸化物はチタン合金の場合はチタン酸化物であるとされている<sup>11)</sup>。試験片が曲げ応力を受けることにより、試験片自体が破断することがなくても試験片表面に微細なき裂が発生し、上述の不動態膜である酸化物被膜が局所的に破壊される可能性は高いと思われる。この時、腐食疲労試験環境中の酸素濃度が十分高ければ酸

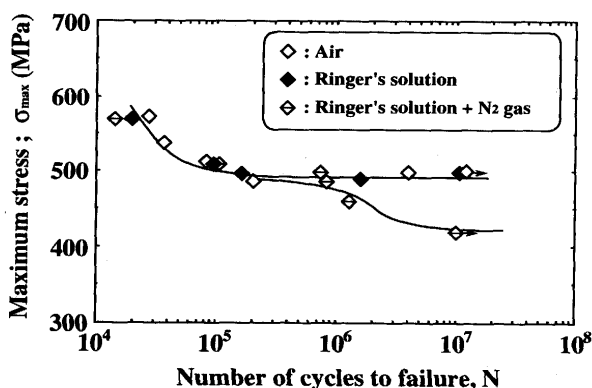


Fig. 7. S-N curves of Ti-5Al-2.5Fe conducted with E process.

化物被膜の再形成は速やかに行われ、繰返し応力を受けても腐食は内部に進行することはなく腐食疲労を起こさないであろう。しかし、低酸素濃度腐食疲労試験環境中においては酸化物被膜の再形成が追いつかずに腐食疲労破壊が促進されると思われる。

また、チタン合金の引張圧縮疲労試験では低酸素濃度腐食疲労試験環境中においても疲労強度の低下は認められないとする報告も存在する<sup>12)</sup>。これは、試料表面に形成される酸化物被膜の破壊が、曲げ応力条件下では引張圧縮応力条件下に比べより促進されるためであると推測される。

3・6 生体(ウサギ)内埋め込みによる材料特性の変化

医用金属材料の人体に対する使用を疑似生体内環境でのデータのみで認めることはできない。そこで、動物を使用した臨床実験が必要になる。本研究では、ウサギの生体内にSUS316L, Ti-5Al-2.5FeおよびTi-6Al-4V ELI合金の機械的性質のバランスに比較的優れる細かい等軸 $\alpha$ 組織を呈する試料(各々EおよびAs-recieved材)を埋め込み、材料側から見た生体適合性の調査を行った。その結果をFig. 8に示す。両チタン合金では埋め込み前後でのビッカース硬さはほぼ同程度であるがSUS316Lでは埋め込み後の試料において埋め込み前に比べ約20Hvの上昇が認められた。そこで生体内環境により硬さの上昇の影響を受けた表面層の厚さを

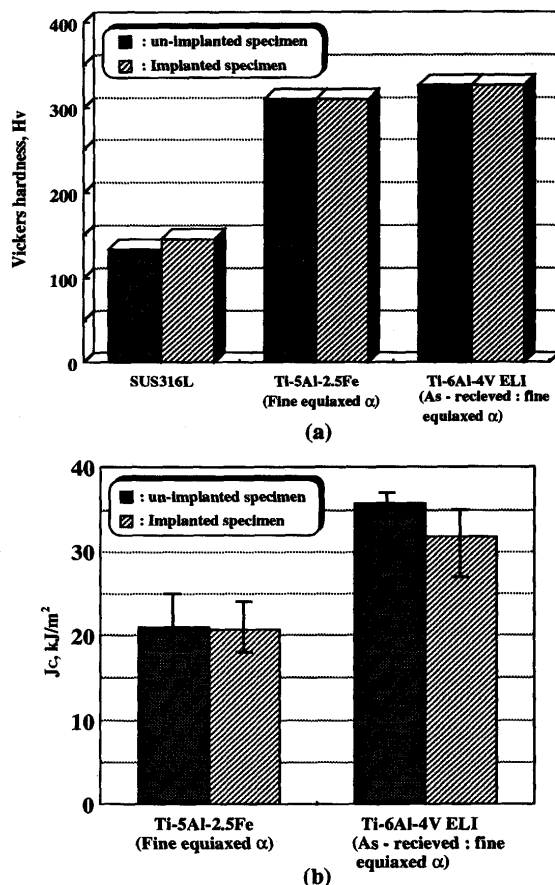


Fig. 8. Effect of implantation into rabbit on(a) Vickers hardness and(b) fracture toughness.

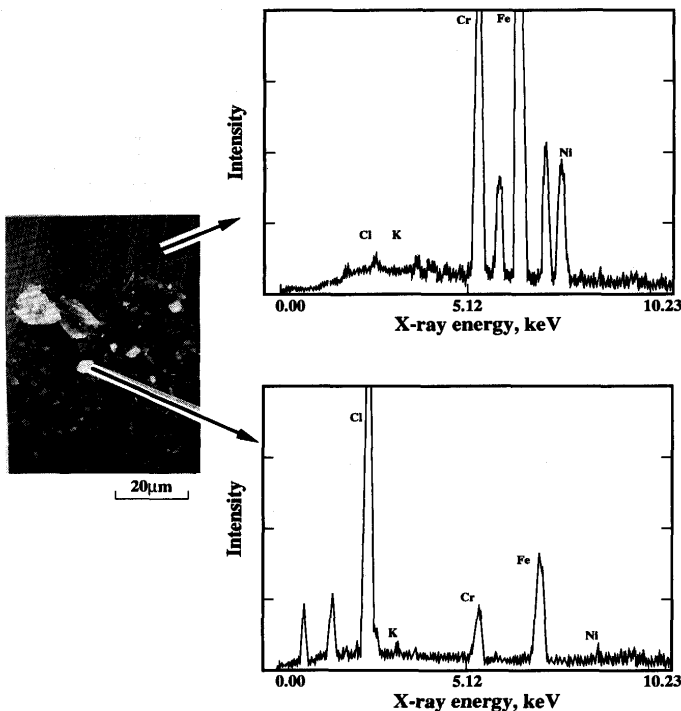


Fig. 9. SEM micrograph and EDX analysis on the surface of SUS316L specimen implanted into rabbit.

マイクロピッカースにて調査したところ、硬さは、試料表面から深さ方向に約 $11\mu\text{m}$ に至るまでに2次曲線的に比較的急激な低下を示した後は、約 $80\mu\text{m}$ に到達するまでに徐々に低下していった。これらのことから、生体内環境がSUS316Lに影響を及ぼした表面腐食硬化層は約 $80\mu\text{m}$ の厚さを持つことが判明した。また、両チタン合金の破壊靱性値は、バラツキを考慮すれば埋め込み前後でほとんど変化ない。従って、生体内環境がチタン合金に及ぼす影響はほとんどないものと考えられる。

Fig. 9に表面硬さの変化が認められたSUS316Lの表面のEDX分析を行った結果を示す。試料表面に白い粒状の腐食生成物の存在が確認され、塩素のピークが認められる。従って、この腐食生成物は塩素により構成される化合物であることがわかる。また、先に述べた表面硬さの上昇は、塩素の影響により表面腐食硬化層が形成されたためと推測できるが、さらに詳細な検討が必要である。

#### 4. 結言

生体用材料として有望なTi-5Al-2.5Fe合金につき、機械

的性質、破壊靱性および疲労特性とマイクロ組織との関連について調査し、さらに疲労特性に及ぼす疑似生体内環境の影響および生体(ウサギ)内環境が材質に及ぼす影響についてTi-6Al-4V ELI合金およびSUS316Lと比較検討した。その結果、以下の結論を得た。

(1) Ti-5Al-2.5Fe合金の各熱処理材について機械的性質のバランスが最も優れるのは、 $\beta$ トランザス以下において溶体化処理を行い空冷した後、時効を施すことにより得られる等軸 $\alpha$ 組織を有する試料である。

(2) Ti-5Al-2.5Fe合金は、大気中および疑似生体内環境中での回転曲げ疲労強度においてSUS316Lよりも遙かに優れており、Ti-6Al-4V ELI合金とほぼ同等の疲労強度を示す。

(3) Ti-5Al-2.5Fe合金は、低酸素濃度疑似生体内環境中では、大気中に比べ不動態膜である酸化被膜の生成力低下によると考えられる疲労強度の低下を示す。

(4) Ti-5Al-2.5Fe合金では、生体(ウサギ)内環境の材料特性への影響は認められない。但し、SUS316Lでは、表面腐食硬化層の生成が生じる。

最後に、本研究にご援助頂きました住友金属工業(株)、(財)材料科学研究助成基金、試料をご提供下さいました大同特殊鋼(株)ならびに(株)ホムズ技研に深謝致します。また、実験にご協力頂きました名古屋大学医学部整形外科学教室医師松山幸弘氏に感謝いたします。なお、本研究の一部は平成5年度文部省特定研究経費によってなされた。

#### 文 献

- 1) 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, 和泉 修: 金属チタンとその応用 (金属チタンとその応用編集委員会編), (1992), p.59
- 2) 佐藤孝彦: 金属, 12 (1992), p.25
- 3) U.Zwicker: Z.Metallkde, 77 (1986), p.714
- 4) ASTM E813-81, Standard Test for Jic, (1981), p.810
- 5) 笹田 直: 金属, 12 (1991), p.22
- 6) 岡本正三: 鉄鋼材料, (1978), p.217 [コロナ社]
- 7) 新家光雄, 小林俊郎: 鍛造と熱処理, 6 (1990), p.34
- 8) 新家光雄, 小林俊郎: 日本金属学会報, 29 (1990), p.113
- 9) チタンの医療への適用のために: チタンの生体適合性 文献調査レポート (三浦維四監修), チタニウム協会, (1992), p.72
- 10) 林 均, 笹田 直, 森田直史, 塚本行男, 西 法正: 生体材料, 3 (1985), p.143
- 11) 林紘三郎, 立石哲也, 笹田 直, 馬淵清資: 生体材料学(日本機械学会編), (1991), p.203 [オーム社]
- 12) 笹田 直, 塚本行男, 馬淵清資: バイオトライボロジー, (1988), p.134 [産業図書]