

# 新しい生体用 $\beta$ 型チタン合金の大気中および 擬似生体内環境中における摩擦摩耗特性

黒田 大介\*・新家 光雄\*<sup>2</sup>・久米 正志\*<sup>3</sup>・福井 壽男\*<sup>4</sup>  
鈴木 昭弘\*<sup>5</sup>・長谷川 二郎\*<sup>4</sup>

Friction Wear Property of Newly Designed  $\beta$ -type Biomedical Titanium Alloys in Air and Ringer's Solution

Daisuke KURODA, Mitsuo NIINOMI, Masashi KUME, Hisao FUKUI, Akihiro SUZUKI and Jiro HASEGAWA

**Synopsis** : The necessity to substitute functionally disordered hard tissues like bone and teeth with the orthopedic implant instrumentations like artificial hip joints and dental implants is growing because the population of old persons is rapidly increasing. New  $\beta$ -type titanium alloys composed of non-toxic elements with high strength and low modulus of elasticity were, therefore, designed. In general, it is known that the wear resistance of conventional biomedical titanium alloys are lower than that of conventional biomedical alloys like Co-Cr alloy and SUS 316L stainless steel. Friction wear of orthopedic implant materials is a significant clinical problem. The loosen orthopedic implants cause pain and restricted action. Friction wear characteristics of the newly designed  $\beta$ -type titanium alloys and typical conventional biomedical alloys like Ti-6Al-4V ELI, Ti-6Al-7Nb and SUS 316L stainless steel were, therefore, evaluated in air and Ringer's solution using a ball-on-disc type friction wear testing system in this study.

As compared to the conventional biomedical titanium alloys like Ti-6Al-4V ELI and Ti-6Al-7Nb, the newly designed  $\beta$ -type titanium alloys show excellent wear resistance when zirconia ball is used as a mating material, while opposite trends are observed when alumina ball is used as a mating material in air and Ringer's solution. The adhesion and exfoliation of wear particles on the wear grooves and plastic deformation of substrate under the wear grooves were observed in the newly designed  $\beta$ -type titanium alloys. It is considered that the different wear mechanisms will be main cause for different wear characteristics between the newly designed  $\beta$ -type titanium alloys and conventional biomedical titanium alloys like Ti-6Al-4V ELI and Ti-6Al-7Nb.

**Key words**:  $\beta$ -type titanium alloy; non-toxic element; friction wear properties; abrasive wear; adhesive wear.

## 1. 緒言

人工股関節等の構成材料、すなわち生体材料として、Co-Cr系合金およびステンレス鋼等と比較して、生体適合性、比強度および耐食性等に優れるTi-6Al-4V ELIを中心としたチタン合金が主として使用されるようになってきている。しかし、チタン合金は活性金属であること<sup>1)</sup>、熱伝導率が鉄のおよそ1/4と低いことから<sup>2)</sup>、既存の生体用合金と比較して耐摩耗性に劣るため、人工股関節等の構成材料として使用した場合、摩耗による緩みの問題が生じる<sup>3)</sup>。さらに、摩耗による金属摩耗粉の生成は、メタロシスを生じさせるだけでなく<sup>4)</sup>、生体内への金属イオンの溶出を促進する<sup>5,6)</sup>。このようなことから、チタン系生体材料においてはイオン注入等の表面改質が試みられるとともに<sup>7)</sup>、耐摩耗性に優れたチタン合金の開発が期待されている<sup>4)</sup>。

これまで筆者らは、金属アレルギーを生じないとされる合金元素により構成され、生体皮質骨になるべく近い弾性

率を有する新しい生体用 $\beta$ 型チタン合金を設計し、それら設計合金の基本的な力学的特性、さらに一部の設計合金については細胞毒性評価も行いその実用可能性を報告している<sup>8)</sup>。しかし、それら設計合金を人工股関節等の摺動部を有する硬組織代替器具構成材料として長期間生体内で使用するためには、前報<sup>8)</sup>で報告した力学的特性および細胞適合性の評価だけでなく、それら設計合金の摩擦摩耗特性の評価・検討が必要不可欠である。

本研究では、硬組織代替器具構成材料としての新設計合金のさらなる実用可能性を検討することを目的とし、摩耗相手材に実際の人工股関節の骨頭部と同材質のジルコニアおよびアルミナを使用し、大気中および擬似生体内環境中の摩擦摩耗試験を新しく設計した生体用 $\beta$ 型チタン合金、既存の生体用 $\alpha+\beta$ 型チタン合金であるTi-6Al-4V ELIおよびTi-6Al-7Nbならびに生体用ステンレス鋼であるSUS 316Lについて行った。その結果に基づき、各合金の摩擦摩耗特性に及ぼす摩耗相手材および試験環境の影響に

平成13年1月23日受付 平成13年3月28日受理 (Received on Jan. 23, 2001; Accepted on Mar. 28, 2001)

- \* 豊橋技術科学大学大学院生 (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441-8580)
- \* 2 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology)
- \* 3 豊橋技術科学大学大学院生 (現: (株)フジユニバース) (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, now Fuji Univance Co., Ltd.)
- \* 4 愛知学院大学歯学部 (School of Dentistry, Aichi-Gakuin University)
- \* 5 大同特殊鋼 (株) 技術開発研究所 (R & D Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)

についても検討を加えた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材として、新しく設計した生体用β型チタン合金であるTi-29Nb-13Ta, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, Ti-16Nb-13Ta-4Mo, Ti-29Nb-13Ta-4Mo, Ti-29Nb-13Ta-2Sn, Ti-29Nb-13Ta-4.6SnならびにTi-29Nb-13Ta-6Snを使用した<sup>8)</sup>。これらそれぞれの設計合金の各試料は、総重量およそ45gのボタン状インゴットで非消耗電極式アーク炉を用いて高純度アルゴンガス雰囲気中(Ar; 99.999%以上)で溶製した。前報<sup>8)</sup>でも述べたように、第1回目のボタン状インゴット溶製後、得られたボタン状インゴットを機械加工により4分割に切断し、十分に脱脂洗浄した後に同様の手順で再度溶製を行い、溶製による成分偏析を極力低くした。さらに、溶製の際に生じる铸造組織を破碎して均質化するためにアルゴンガス雰囲気中にて1273Kに21.6ks保持し空冷する熱処理を施した。また、均質化処理後に厚さ( $t$ ):  $2.5 \times 10^{-3}$  mまで室温大気中にて冷間圧延(圧下率75%)を行い試験片作製の板材とした。また、比較材として( $t$ ): およそ  $4 \times 10^{-3}$  mのTi-6Al-4V ELIおよびTi-6Al-7Nbの熱間圧延板材、ならびに直径( $d$ ):  $2.0 \times 10^{-2}$  mのSUS 316L丸棒材も使用した。

### 2.2 熱処理条件

設計合金については、( $t$ ):  $2.5 \times 10^{-3}$  mの試験片作製の板材に前報<sup>8)</sup>で最も良好な強度・延性バランスおよび強度・弾性率バランスの得られた1117Kに1.8ks保持後水冷する溶体化処理ならびに溶体化処理後に673Kにて10.8ks保持後水冷する時効処理を施した。比較材であるTi-6Al-4V ELIについては、1223Kに3.6ks保持後空冷した後に813Kにて14.4ks保持後空冷する時効処理を施した。Ti-6Al-7Nbについては、1243Kに3.6ks保持後空冷した後に813Kにて14.4ks保持後空冷する時効処理を施した。SUS 316Lについては、1323Kに3.6ks保持後空冷する焼鈍処理を施した。なお、各合金の熱処理はすべてアルゴンガス雰囲気中で行った。

### 2.3 摩擦摩耗試験片の作製

熱処理後の各合金板材から、長さ( $l$ ):  $1.5 \times 10^{-2}$  m, 幅( $w$ ):  $1.5 \times 10^{-2}$  mおよび( $t$ ):  $2 \times 10^{-3}$  mの板状摩擦摩耗試験片(以下、試験片と記す)を試験面とその背面とが平行となるように機械加工により作製した。また、試験片は、すべて#1500までのエメリー紙による湿式研磨を施し表面性状を一定とした。さらに、付着物による試験片表面の汚染を極力排除するため、試験片に蒸留水中で1.8ksおよびメタノール中で300sの超音波洗浄を施し十分に乾燥させた。さらに、秤量環境下に86.4ks放置した後に $1 \times 10^{-4}$  gまで測定可能な電子天秤にて試験片の重量を測定し、摩擦摩耗試験に供した。

Table 1. Physical properties of alumina ball and zirconia ball.

	Alumina ball (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Zirconia ball (ZrO <sub>2</sub> )
Density, gcm <sup>-3</sup>	3.97	6.05
Young's modulus, GPa	400	210
Vickers hardness, Hv	1900	1300
Bending strength, MPa	640	1200

Table 2. Chemical composition of Ringer's solution (g/l).

NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
8.60	0.30	0.33	Bal.

### 2.4 摩擦摩耗試験

本研究では、人工股関節材料の耐摩耗性試験方法T-0003等の文献<sup>9)</sup>に準拠して、ボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験機を用いて負荷荷重1.96N, 摺動速度  $3.14 \times 10^{-2}$  ms<sup>-1</sup>で摺動距離  $1.57 \times 10^3$  mまで摩擦摩耗試験を行った。また、摩耗相手材(以下、ボール材と記す)として( $d$ ):  $5.0 \times 10^{-3}$  mのアルミナボール(以下、アルミナと記す)およびジルコニアボール(以下、ジルコニアと記す)を使用した。Table 1に本研究に使用したこれらボール材の物性値を示す。ボール材についても付着物による汚染を極力排除するため、試験片と同様の手順にて洗浄および重量測定を行った。なお、摩擦摩耗試験は大気中および擬似生体内環境中(温度310K±2KのRinger's水溶液中)で行った。本研究で使用したRinger's水溶液の組成をTable 2に示す。各合金の摩擦摩耗特性は、試験片およびボール材の摩耗重量減少量(以下、摩耗量と記す)、摩耗痕幅、摩耗痕部の表面性状および摩擦係数により評価した。摩耗量については、試験片およびボール材の摩擦摩耗試験前および摩擦摩耗試験後の重量差をそれぞれの摩耗量とした。なお、摩擦摩耗試験後の試験片およびボール材の重量測定手順は、2.3節で述べた手順と同様である。摩耗痕幅の測定および摩耗痕部の表面性状観察は、摩擦摩耗試験後の重量測定を終了した試験片について行った。摩耗痕幅は、光学式読み取り顕微鏡を用いてそれぞれの試験片につき4箇所測定を行い、それらの平均値をその試験片の摩耗痕幅とした。また、摩耗痕部の表面性状観察は、表面形状測定装置および光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡(以下、SEMと記す)を用いて行った。なお、摩擦係数は摩擦摩耗試験機に取り付けられたセンサーにより検出した。

### 2.5 ビッカース硬さ測定

熱処理後の各合金試験片のビッカース硬さは、ビッカース硬さ試験機を用いて荷重10kgf, 保持時間15sの条件で10点の測定を行い、得られたビッカース硬さの最小値および最大値を除いた8点の平均値として求めた。

## 2・6 ミクロ組織評価

熱処理後の各合金試験片を用いて、光学顕微鏡およびX線回折装置によるミクロ組織観察および析出相の同定を行った。なお、光学顕微鏡観察用の試料の寸法は摩擦摩耗試験に用いた試験片と同等である。それら光学顕微鏡観察用の試料に#1500までのエメリー紙による湿式研磨およびアルミナ粉末によるバフ研磨を施した後に、設計合金については弗酸水溶液( $H_2O:HF=95\text{ ml}:5\text{ ml}$ )、Ti-6Al-4V ELIおよびTi-6Al-7Nbについては硝弗酸水溶液( $H_2O:HF:HNO_3=88\text{ ml}:2\text{ ml}:10\text{ ml}$ )、SUS 316Lについては塩化第二鉄の塩酸水溶液( $H_2O:FeCl_2:HCl=75\text{ ml}:6.25\text{ ml}:18.75\text{ ml}$ )により腐食した。また、X線回折による各チタン合金の析出相の同定は、Cu-K $\alpha$ 管球により、電圧40kVおよび電流30mAにて、光学顕微鏡観察用の試料を用いて回折角 $2\theta=30\sim60^\circ$ の範囲で行った。なお、送り速度は、 $2\theta=1^\circ\text{ min}^{-1}$ であった。

## 3. 実験結果

### 3.1 ミクロ組織

設計合金のミクロ組織は、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相とが混在する2相組織となっていることをX線回折により確認した。しかし、 $\beta$ 母相中への $\alpha$ 相の析出は不均一に生じていた。また、Ti-6Al-4V ELIおよびTi-6Al-7Nbのミクロ組織は、 $\beta$ 母相中に等軸 $\alpha$ 相が均一に析出した等軸 $\alpha$ 組織となっていた。また、SUS 316Lのミクロ組織は、焼鈍処理により均一なオーステナイト組織となっていた。

### 3.2 ビッカース硬さ

熱処理後の各合金のビッカース硬さ測定の結果をFig. 1に示す。設計合金間の比較ではTi-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-16Nb-13Ta-4MoおよびTi-29Nb-13Taのビッカース硬さは他の設計合金と比較して高い値となっており、それらの値はTi-6Al-4VおよびTi-6Al-7Nbとほぼ同等である。また、Ti-29Nb-13Ta-4Mo、Ti-29Nb-13Ta-2Sn、Ti-29Nb-13Ta-4.6SnおよびTi-29Nb-13Ta-6Snのビッカース硬さはおよそHv 250からHv 270の範囲内であり、それらのビッカース硬さは溶体化・時効材としては低いといえる。焼鈍処理を施したSUS 316Lのビッカース硬さはHv 160程度であり、設計合金およびTi-6Al-4V ELIならびにTi-6Al-7Nbの溶体化・時効材と比較して低い値となっている。ビッカース硬さの高い設計合金、Ti-6Al-4V ELIおよびTi-6Al-7Nbにおいて良好な耐摩耗性が期待できる。しかし、後述するように各合金のビッカース硬さと摩耗量との間には必ずしも相関関係は認められなかった。

### 3.3 摩擦摩耗特性

#### 3.3.1 アルミナをボール材とした場合の摩擦摩耗特性

アルミナをボール材として、大気中および擬似生体内環境中で摩擦摩耗試験を行った各合金の摩耗量および摩耗痕

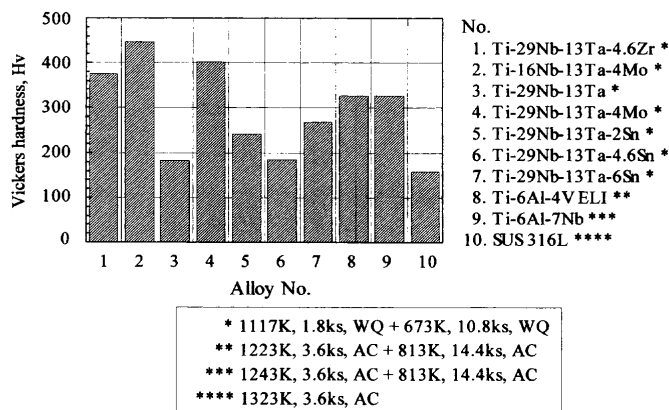


Fig. 1. Comparison of Vickers hardness in each alloy.

幅をFig. 2にあわせて示す。大気中および擬似生体内環境中の各設計合金の摩耗量および摩耗痕幅は、Ti-6Al-4V ELIおよびTi-6Al-7NbならびにSUS 316Lのそれらと比較して大きくなっている。設計合金間の比較では、Ti-29Nb-13Taの摩耗量が大气中および擬似生体内環境中とともに大きく、それは設計合金中で最も摩耗量の小さいTi-29Nb-13Ta-2Snのおよそ2~3倍大きい値となっている。また、Ti-29Nb-13Ta-4.6SnおよびTi-29Nb-13Ta-6Snを除く設計合金の摩耗量および摩耗痕幅は、大気中よりも擬似生体内環境中でさらに増加する傾向が認められる。これに対して、Ti-29Nb-13Ta-4.6SnおよびTi-29Nb-13Ta-6Sn、またTi-6Al-7Nbを除く比較材の摩耗量および摩耗痕幅は、大気中よりも擬似生体内環境中とともに減少する傾向が認められる。Ti-6Al-7Nbの大気中および擬似生体内環境中での摩耗量に差は認められない。また、各合金の摩耗痕幅の大きさは、それら合金の摩耗量の大きさと同様の傾向を示しているが、Fig. 1に示した各合金のビッカース硬さと摩耗量との間に相関関係は認められない。

大気中および擬似生体内環境中で摩擦摩耗試験を行ったTi-29Nb-13Ta-4.6ZrおよびTi-6Al-4V ELIの摩擦係数を代表例としてFig. 3(a)および(b)にそれぞれ示す。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zrの摩擦係数は大気中よりも擬似生体内環境中で増加し、またそれらの摩擦係数はTi-6Al-4V ELIの場合に比べてより大きくなっており、摩擦係数の大きさはそれら合金の摩耗量の大きさと同様の傾向を示している。

Fig. 4(a)および(b)に、大気中および擬似生体内環境中で摩擦摩耗試験を行ったTi-29Nb-13Ta-4.6Zrの試験片の摩耗痕部をSEMにより観察した結果を代表例としてそれぞれ示す。大気中で摩擦摩耗試験を行った摩耗痕部では、ボール材との摩擦により生じた無数の溝および数 $\mu\text{m}$ 程度の微細な摩耗粉粒子ならびにそれら摩耗粉粒子の堆積により生成したと考えられる数十 $\mu\text{m}$ 程度の凝着物が多量に観察される(Fig. 4(a))。擬似生体内環境中で摩擦摩耗試験を行った摩耗痕部では、無数の溝に加えて少量の微細な摩耗粉粒子および凝着物が観察される(Fig. 4(b))。大気中および擬

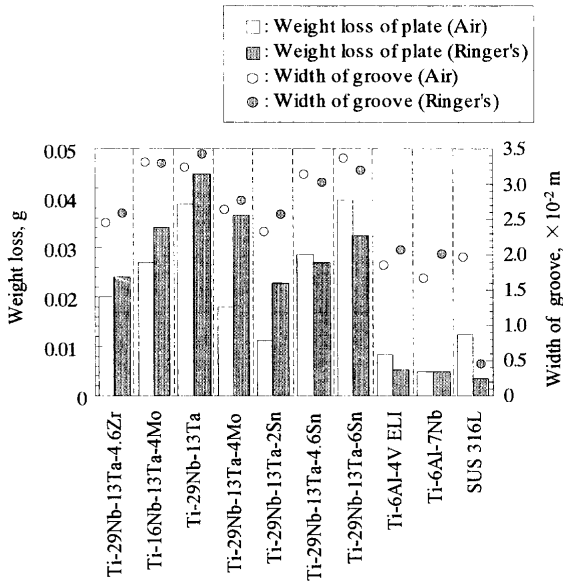


Fig. 2. Comparison of weight loss and width of groove of designed alloys and conventional alloys against an alumina ball. Each alloy is tested in air and Ringer's solution.

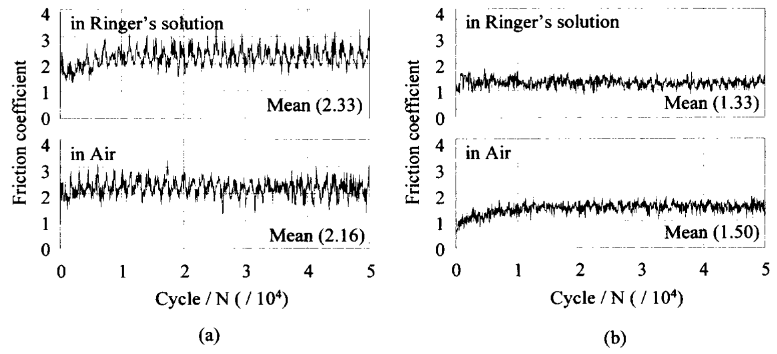


Fig. 3. Friction coefficients of (a) Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr and (b) Ti-6Al-4V ELI against an alumina ball in air and Ringer's solution. Mean coefficient of each alloy is shown in the parenthesis.

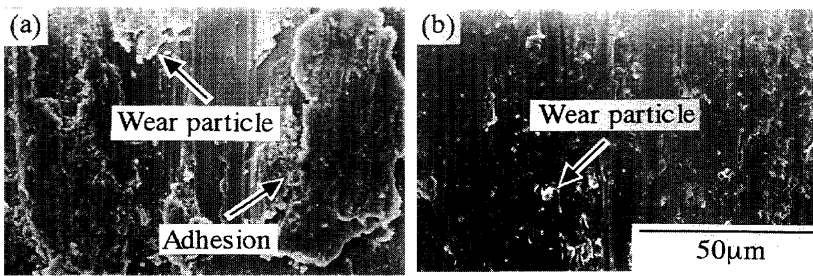


Fig. 4. SEM micrographs of wear surfaces of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr against an alumina ball after wear tests (a) in air and (b) in Ringer's solution.

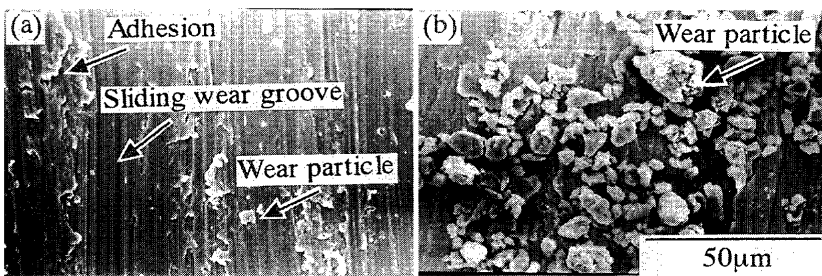


Fig. 5. SEM micrographs of wear surfaces of Ti-29Nb-13Ta against an alumina ball after wear tests (a) in air and (b) in Ringer's solution.

似生体内環境中での摩耗痕部で観察された溝には微細な摩耗粉粒子が残留していることから、これらの溝は摩耗粉粒子による試験片材料の掘り起こしにより生じたと考えられる。このような微細な摩耗粉粒子ならびに溝は大気中および擬似生体内環境中ともにすべての合金で観察された。また、擬似生体内環境中で摩耗量の増加が顕著に認められたTi-29Nb-13Taの試験片の摩耗痕部をSEMにより観察した結果をFig. 5(a)および(b)にそれぞれ示す。大気中では無数の溝および少量の凝着物のみはその大部分を占めているが(Fig. 5(a))、擬似生体内環境中では粗大な摩耗粉粒子の集合が部分的に認められる(Fig. 5(b))。なお、設計合金においては摩耗痕表面下にボール材との摩擦による塑性流動域が認められた。

3.3.2 ジルコニアをボール材とした場合の摩擦摩耗特性  
 ジルコニアをボール材として大気中および擬似生体内環境中で摩擦摩耗試験を行った各合金の摩耗量および摩耗痕幅をFig. 6にあわせて示す。ボール材にジルコニアを使用した場合、アルミナを使用した場合とは異なり同じ試験環境下での各設計合金の摩耗量に大きな差は認められない。また、それらの値は同じ試験環境下でのSUS 316Lの摩耗量とほぼ同等であるといえる。さらに、これらの値は、同じ試験環境下でのTi-6Al-4V ELIおよびTi-6Al-7Nbの摩耗量のおよそ半分となっている。また、各合金の摩耗量は、大気中の場合に比べ擬似生体内環境中で大幅に減少している。これらのことから、ジルコニアをボール材として使用した場合には、設計合金においてSUS 316Lと同等の良好

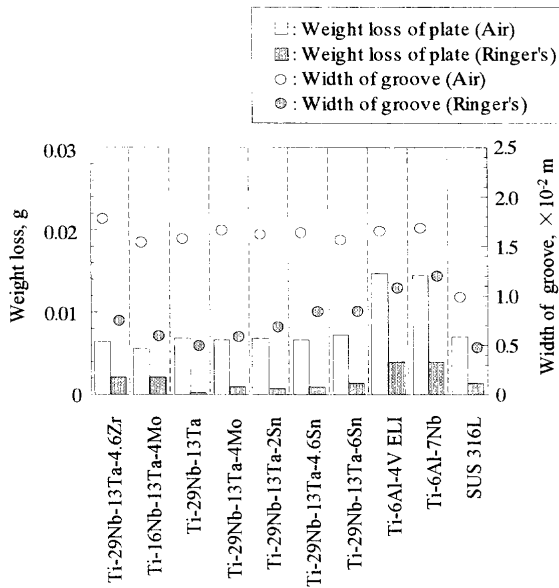


Fig. 6. Comparison of weight loss and width of groove of designed alloys and conventional alloys against a zirconia ball. Each alloy is tested in air and Ringer's solution.

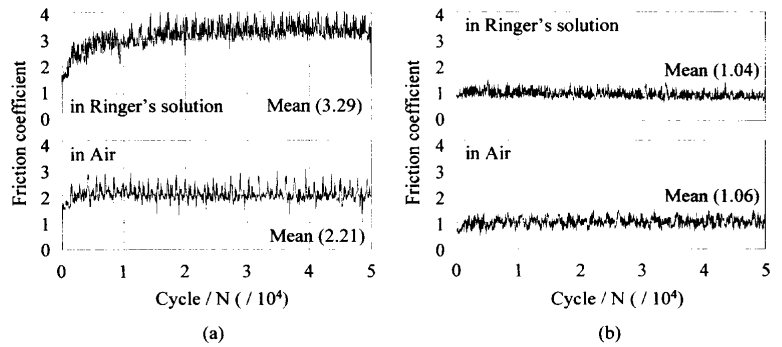


Fig. 7. Friction coefficients of (a) Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr and (b) Ti-6Al-4V ELI against a zirconia ball in air and Ringer's solution. Mean coefficient of each alloy is shown in the parenthesis.

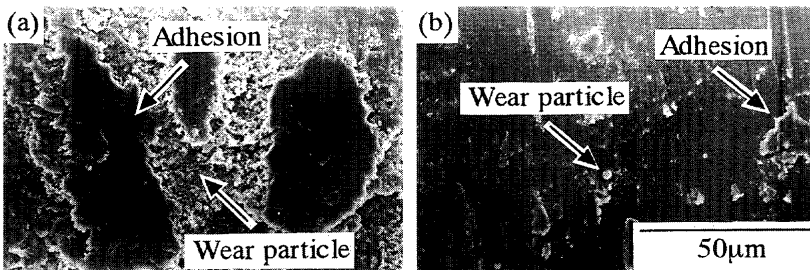


Fig. 8. SEM micrographs of wear surfaces of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr against a zirconia ball after wear tests (a) in air and (b) in Ringer's solution.

な耐摩耗性が期待できる。なお、ジルコニアをボール材とした場合についても各合金のビッカース硬さと摩耗量との相関関係は認められない。

大気中および擬似生体内環境中で摩擦摩耗試験を行った Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr および Ti-6Al-4V ELI の摩擦係数を代表例として Fig. 7(a) および (b) にそれぞれ示す。摩耗量の小さい擬似生体内環境中での Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr の摩擦係数は、摩耗量の大きい大気中での Ti-6Al-4V ELI の摩擦係数よりも高くなっており、摩擦係数と摩耗量とは異なる傾向を示している。

Fig. 8(a) および (b) に大気中および擬似生体内環境中での摩擦摩耗試験を行った Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr の試験片の摩耗痕部を SEM により観察した結果を代表例としてそれぞれ示す。大気中で摩擦摩耗試験を行った摩耗痕部では、ボール材との摩擦により生じた無数の溝および数  $\mu\text{m}$  程度の微細な摩耗粉粒子ならびにそれら摩耗粉粒子の堆積により生成したと考えられる粗大な凝着物が観察される (Fig. 8(a))。この粗大な凝着物の大きさはアルミナを使用した場合よりも大きい。また、堆積した凝着物上にボール材との接触により形成されたと考えられる平坦な部位が認められる。これは、ボール材および試験片の間で生成した摩耗粉粒子が

それらの間で脱落と凝着とを繰り返していることを示唆している。このような粗大な凝着物が、Fig. 7(a) に示した設計合金の摩擦係数の増加に寄与していると考えられる。なお、この粗大な凝着物ならびに凝着物上の平坦な部位は他の設計合金においても同様に観察された。これに対して、擬似生体内環境中で摩擦摩耗試験を行った摩耗痕部では、ボール材との摩擦により生じた無数の溝および数  $\mu\text{m}$  程度の微細な摩耗粉粒子のみが認められ、粗大な凝着物は認められない (Fig. 8(b))。擬似生体内環境中での粗大な凝着物の減少は、すべての設計合金で認められた。比較材である各合金の摩耗痕部においても摩耗により生じた溝および微細な摩耗粉粒子ならびにわずかな凝着物は観察されたが、粗大な凝着物は大気中および擬似生体内環境中ともに認められなかった。また、SUS 316L の摩耗痕部には、凝着物が剥離したと考えられる形跡が認められた。

なお、設計合金においては、摩耗痕表面下にボール材との摩擦による塑性流動域が認められた。

#### 4. 考察

摩擦および摩耗は接触し合う 2 固体間で生じる現象であ

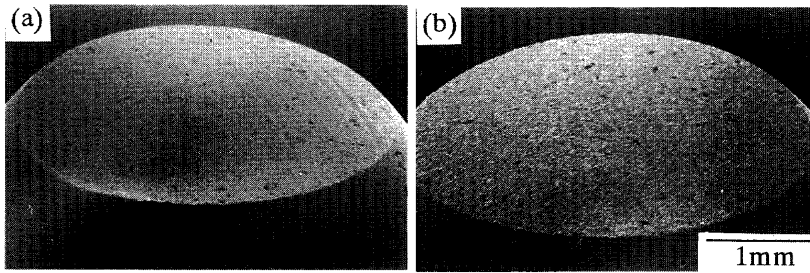


Fig. 9. SEM micrographs of wear surfaces of alumina balls used for Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr after wear tests (a) in air and (b) in Ringer's solution.

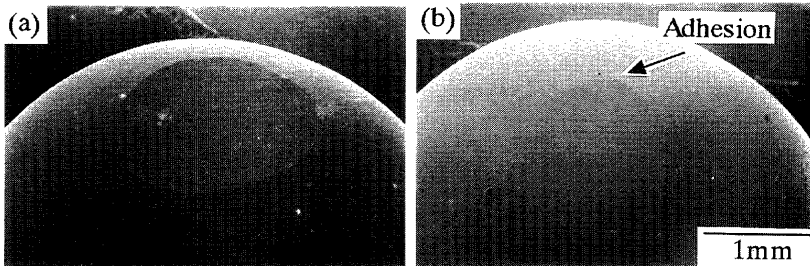


Fig. 10. SEM micrographs of wear surfaces of zirconia balls used for Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr after wear tests (a) in air and (b) in Ringer's solution.

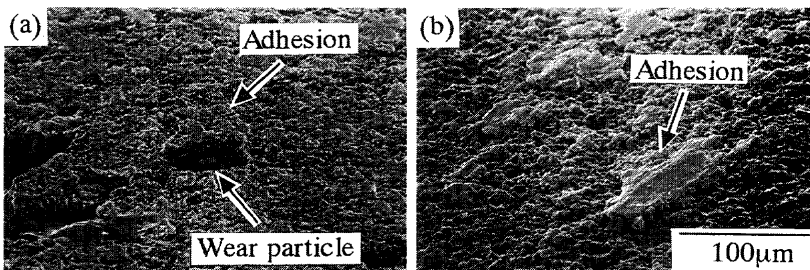


Fig. 11. SEM micrographs of wear surfaces of alumina balls used for Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr after wear tests (a) in air and (b) in Ringer's solution.

ることから、それぞれの材料の物性の違いによりそれらの摩擦摩耗特性が変化することは容易に推察できる。そこで、各合金の摩擦摩耗特性に及ぼすボール材の影響を明らかにするために、ボール材の摩耗破壊形態について先ず考察を行う。

大気中および擬似生体内環境中でTi-29Nb-13Ta-4.6Zrの摩擦摩耗試験に使用したアルミナおよびジルコニアの表面をSEMにより観察した結果を代表例としてFig. 9(a)および(b)およびFig.10(a)および(b)にそれぞれ示す。摩擦摩耗試験後のアルミナおよびジルコニアには平坦な部位が観察でき、摩擦摩耗試験時には試験片だけでなく、それらボール材においても摩耗が生じていることがわかる。大気中および擬似生体内環境中でのジルコニアの摩耗量は、アルミナの場合と比較してかなり小さい。これはTable 1に示したように、ジルコニアがアルミナと比較してより高い力学的強度を有するため、ジルコニアでは摩耗によるボール材の破壊が抑えられたことが1つの原因であると考えられる。このようなジルコニアの破壊に対する高い抵抗力には、ジルコニアの有する変態誘起靱性<sup>10)</sup>が寄与しているとされている。さらに同一材料でも、大気中と擬似生体内環境中とで摩耗した平坦部の大きさおよび表面性状が大きく異なっている。上記のアルミナボール材の平坦部をさらに高倍率で観察した結果をFig.11(a)および(b)にそれぞれ示す。大気中で摩耗したアルミナの平坦部表面には微少な孔および多

数の試験片材料の移着が認められ、さらに微少な孔の中には脱落した摩耗粉粒子と考えられる粗大な粒子が認められる。一方、擬似生体内環境中で摩耗したアルミナの平坦部表面には試験片材料の移着および粗大な凝着物が認められ、その表面の凹凸は大気中の場合に比べより大きい。なお、どちらのボール材の平坦部にもアルミナ粒子の脱落した形跡が認められるため、アルミナの摩耗はボール材からのアルミナ粒子の脱落が1つの原因であると考えられる。Fig.11(b)に示したような粗大な凝着物は、さまざまな大きさの粒子の堆積により形成されている(Fig.12(a))。本研究で使用したボール材を構成するアルミナ粒子(Fig.12(b))とそれら粒子との大きさがほぼ同等であることから、粗大な凝着物はボール材から脱落したアルミナ粒子と試験片から移着した試験片材料との堆積により形成されたと考えられる。

Fig.13に大気中での摩擦摩耗試験後のジルコニアのボール材に形成された平坦部を高倍率で観察した結果を示す。なお、擬似生体内環境中で摩耗させたジルコニアの平坦部は非常に小さく、またその形態も非常に不明瞭であり解析が困難であったため本報では省略した。大気中で摩耗させたボール材では、平坦部周辺での試験片材料の移着および平坦部上での微細な摩耗粉粒子の凝着ならびにそれら凝着した摩耗粉粒子の塑性流動が認められる。この焼付きとも考えられる塑性流動は、アルミナの1/10以下というジルコ

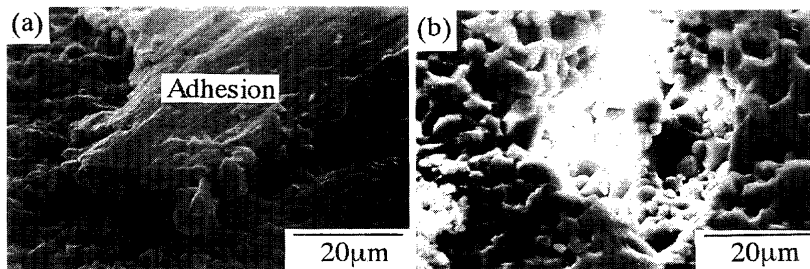


Fig. 12. (a) SEM micrograph of wear surface of alumina ball used for Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr after wear test in Ringer's solution. (b) SEM micrograph of alumina particles on alumina ball.

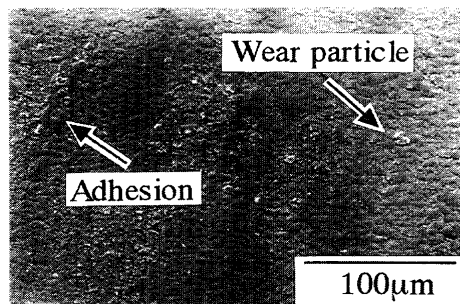


Fig. 13. SEM micrograph of wear surface of zirconia ball used for Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr after wear test in air.

ニアの小さい熱伝導率<sup>11)</sup>による試験片材料の軟化および凝着により生じたと考えられる。しかし、Stachowiakら<sup>12)</sup>はジルコニア同士の摩耗は塑性変形およびデラミネーションが支配的であることを報告していることから、ジルコニア粒子の塑性流動であるとも考えられる。

以上の結果から、ボール材を変化させた場合の各合金の摩擦摩耗特性変化の1原因として、アルミナおよびジルコニアのボール材から摩耗により生成したそれらの摩耗粉粒子の形態の違いが考えられる。一般に摩耗は、アブレシブ摩耗と凝着摩耗とに分類される<sup>13)</sup>。さらにアブレシブ摩耗における摩耗量は潤滑条件下で大きくなるが、凝着摩耗における摩耗量は潤滑条件下で小さくなることが知られている<sup>13)</sup>。ボール材の破壊形態ならびに生成した摩耗粉粒子の形態から推察すると、アルミナをボール材に使用した場合の各合金の摩耗形態はアブレシブ摩耗であり、ジルコニアをボール材に使用した場合の各合金の摩耗形態は凝着摩耗であると考えられる。

そこで、アルミナをボール材に使用した場合の各合金の摩耗形態をアブレシブ摩耗と仮定して、設計合金と比較材との摩耗量の違いについて考察する。アルミナをボール材に使用した場合、Fig. 2の結果から、Ti-29Nb-13Ta-4.6SnおよびTi-29Nb-13Ta-6Snを除く設計合金の摩耗量は擬似生体内環境中で大きくなっておりアブレシブ摩耗の特徴<sup>13)</sup>と一致する。また、擬似生体内環境中でのそれら設計合金の摩耗量増加にはFig. 5(b)に示したような粗大な摩耗粉粒子が寄与していると考えられる。また、Fig. 3(a)に示したような摩擦係数の増加の原因として、ボール材と試験片との間への粗大な凝着物および粗大な摩耗粉粒子の巻き込み

ならびに試験片表面層の塑性流動が考えられる。しかし、設計合金であるTi-29Nb-13Ta-4.6SnおよびTi-29Nb-13Ta-6Snならびに比較材であるTi-6Al-4V ELIおよびSUS 316Lの摩耗量は擬似生体内環境中で小さくなっている。すべての設計合金の摩耗痕表面下に塑性流動層が観察されたこと、Ti-6Al-4V ELI、Ti-6Al-7NbおよびSUS 316Lの摩耗痕部には微細な摩耗粉粒子および粗大な凝着物が観察されたこと等から考えて、アブレシブ摩耗において摩耗粉粒子が微細化するとアブレシブ摩耗から凝着摩耗への摩耗形態の遷移が生じるという尾池らの説<sup>14)</sup>、アブレシブ摩耗において2固体間に粗大な凝着摩耗粉が形成されると摩耗量が増加しにくくなるというRabinowiczらの説<sup>15)</sup>ならびにアブレシブ摩耗において塑性流動により固体表面に転位が集積すると摩耗量が増加しにくくなるというMisraらの説<sup>16)</sup>等がこれら合金の擬似生体内環境中での摩耗量減少の理由として挙げられる。しかし、現時点ではいずれによるものであるかは断言できない。また、擬似生体内環境中での各合金の腐食による摩擦摩耗特性の変化が考えられる。Clイオンが存在する擬似生体内環境中での不働態化皮膜破壊による孔食の発生はSUS 316Lでは報告されているが<sup>17)</sup>、Ti-6Al-4V ELI等のチタン合金では報告されていない<sup>18)</sup>。しかし、摩擦摩耗試験中はいずれの合金の不働態化皮膜もボール材との接触により常に破壊されていると考えられるため、腐食はそれら合金の摩擦摩耗特性に大きく寄与すると思われる。今後、設計合金および比較材の腐食特性についても詳細な検討が必要である。

いずれの理由にせよ、設計合金を人工股関節材料として使用する場合にはアルミナ骨頭との組合せは極力避けるべきであろう。

次に、ジルコニアをボール材に使用した場合の各合金の摩耗形態を凝着摩耗と仮定して、設計合金と比較材との摩耗量の違いについて考察する。ジルコニアをボール材として使用した場合、各合金の擬似生体内環境中での摩耗量は大気中での摩耗量に比べてより小さくなっており、これは前述した凝着摩耗の特徴<sup>13)</sup>と一致する。また、大気中の各設計合金の摩耗痕部では比較材の場合よりも粗大な凝着物が観察されたことから、ジルコニアをボール材として使用した場合の大気中での各設計合金とTi-6Al-4V ELIおよびTi-6Al-7Nbとの摩耗量の違いはこの粗大な凝着物に関係しているといえる。ジルコニアをボール材に使用した場合

においても各設計合金の摩耗痕表面下に塑性流動層が観察されていることから、摩耗痕表面下での塑性流動による転位の蓄積による表面硬化層の形成ならびに各合金の熱伝導率も摩擦摩耗特性に寄与しているとも考えられる。ジルコニアをボール材に使用した場合の擬似生体内環境中での各合金の摩耗量減少の1原因として、Ringer's水溶液の潤滑効果によりボール材と試験片との接触面の温度上昇が抑制されたことが考えられる。しかし、擬似生体内環境中でのSUS 316Lの摩耗痕部には凝着物が剥離したと考えられる形跡が観察されていることから、ジルコニアをボール材に使用した場合についても擬似生体内環境中での各合金の腐食の影響を考慮せねばならない。これらについては今後詳細な検討が必要である。

これまでの結果から設計した新しいβ型チタン合金を人工股関節材料として使用する場合、ジルコニア骨頭との組合せが最適であるといえる。しかし、最も摩耗量の低い設計合金においてもボール材と試験片との間で微細な摩耗粉粒子の生成が認められた。微細な摩耗粉粒子は生体拒絶反応を発現することが知られていることから<sup>19)</sup>、設計合金のさらなる細胞適合性および耐摩耗性の向上のために表面改質技術の検討も必要であろう。

## 5. 結言

生体用として新しく設計したβ型チタン合金の実用可能性を検討するために、実際に人工股関節の骨頭材料として使用されているアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )およびジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )を摩耗相手材として、大气中および擬似生体内環境中での設計合金および既存生体用合金の摩擦摩耗特性の比較・検討を行った。また、それら合金の摩擦摩耗特性に及ぼす摩耗相手材および試験環境の影響を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 摩耗相手材にアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を使用した場合、設計合金の摩耗量は、Ti-6Al-4V ELI, Ti-6Al-7NbならびにSUS 316Lの場合と比較して大きい値を示す。また、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, Ti-16Nb-13Ta-4Mo, Ti-29Nb-13Ta, Ti-29Nb-13Ta-4MoおよびTi-29Nb-13Ta-2Snの摩耗量は擬似生体内環境中でさらに増加する傾向を示したが、Ti-29Nb-13Ta-4.6Sn, Ti-29Nb-13Ta-6SnおよびTi-6Al-4V ELIならびにSUS 316Lの摩耗重量減少量は擬似生体内環境中で減少する。

(2) 摩耗相手材にジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )を使用した場合、設計合金の摩耗量は、Ti-6Al-4V ELIおよびTi-6Al-7Nbの場合と比較してより小さい値を示す。また、各合金の摩耗

量は、擬似生体内環境中で著しく減少する。

(3) 新しく設計したβ型チタン合金を人工股関節材料として使用する場合、組合わせる骨頭材料としてはジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )が最適であると考えられる。

(4) 摩耗相手材にジルコニアを使用した場合、最も摩耗量の低い設計合金においても微細な摩耗粉粒子の生成が認められた。設計合金のさらなる細胞適合性および耐摩耗性の向上のために表面改質技術の検討も必要である。

最後に本研究の一部は、平成11年度地域コンソーシアム研究開発事業(NEDO)、平成11年度愛知学院大学大学院歯学研究科学術フロンティア推進事業、平成11年度文部省科学研究費補助金基盤研究(B)(1)、平成11年度(財)軽金属奨学会教育資金、平成11年度(財)三菱財団自然科学研究助成、平成11年度(財)鉄鋼研究振興助成(B)、平成10年度(財)東海財団研究助成ならびに平成9年度(財)スズキ財団科学研究助成の援助を受けて遂行されたことを記し、感謝申し上げる。

## 文 献

- 1) 梶山正孝：非鉄金属材料，コロナ社，東京，(1990)，226.
- 2) 金属データブック，日本金属学会編，丸善，東京，(1984)，12.
- 3) H.Hamanaka and T.Tsuchiya: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **2** (1997), 508.
- 4) 富田直秀：生体用金属材料からの金属イオン溶出機構と人体への影響，「生体用金属材料からの金属イオン溶出機構と人体への影響」研究会編，東京，(1999)，27.
- 5) 埜 隆夫：生体用金属材料からの金属イオン溶出機構と人体への影響，「生体用金属材料からの金属イオン溶出機構と人体への影響」研究会編，東京，(1999)，57.
- 6) A.Yamamoto, R.Honma and Y.Sumita: *J. Jpn. Sci. Bio.*, **14** (1996), 167.
- 7) T.Nakayama, J.Kato, W.Urushihara and Y.Terada: *Met. Technol.*, **66** (1996), 986.
- 8) D.Kuroda, M.Niinomi, H.Fukui, M.Morinaga and A.Suzuki: *Tetsu-to-Hanagé*, **86** (2000), 602.
- 9) TR T0003: 人工関節用材料の耐摩耗性試験方法，日本工業標準調査会 医療安全用具部会審議，(1997).
- 10) 不二越表面強化研究会：知りたい表面強化，ジャパンマシニスト，東京，(1988)，49.
- 11) 不二越表面強化研究会：知りたい表面強化，ジャパンマシニスト，東京，(1988)，52.
- 12) G.W.Stachowiak and G.B.Stachowiak: *Wear*, **132** (1989), 361.
- 13) 摩耗機構の解析と対策，野呂瀬進監修，テクノシステム，東京，(1992)，30.
- 14) M.Oike, T.Sasada and S.Kimura: *J. Jpn. Soc. Lubr. Eng.*, **27** (1982), 909.
- 15) E.Rabinowicz and A.Mutis: *Wear*, **8** (1965), 381.
- 16) A.Misra and I.Finnie: *Wear*, **65** (1981), 359.
- 17) 角田方衛，篠 義人，立石哲也：金属系バイオマテリアルの基礎と応用，アイピーシー，東京，(2000)，242.
- 18) T.Yoneyama, H.Doi and H.Hamanaka: *J. Jpn. Sci. Bio.*, **11** (1993), 71.
- 19) 遠藤和彦：生体用金属材料からの金属イオン溶出機構と人体への影響，「生体用金属材料からの金属イオン溶出機構と人体への影響」研究会編，東京，(1999)，42.