

平成 28 年度 博士（医学）学位論文

人工股関節材料合金の不動態被膜の損傷と
再形成に対する摩擦ストローク長さの影響

北里大学大学院医療系研究科医学専攻博士課程

医療工学群 医用生体工学特論

DM13034

本名 美佳

指導教授 氏平 政伸

著者の宣言

本学位論文は，著者の責任において実験を遂行し，得られた真実の結果に基づいて正確に作成したものに相違ないことをここに宣言する．

要旨

人工股関節材料合金の不動態被膜の損傷と 再形成に対する摩擦ストローク長さの影響

【背景】

整形外科領域では転倒による大腿骨骨折や変形性股関節症などに対して人工股関節置換術が広く行われてきている。しかし、術後に痛み、過敏症、周囲組織の壊死などを発症し、数年で再手術を余儀なくされる症例が報告されるようになった。主流の人工股関節はモジュラー型であるため、固体同士の接触面を持っている。例えばベアリング面だけではなく、ステムとネック間や、ヘッドとネック間のテーパー結合が該当する。再手術で抜去したテーパー結合における変色が報告されている。ここで腐食が発生した結果、溶出した金属イオンや脱落した摩耗粉が生体の有害反応を誘発するとされている。

人工股関節の材料としてコバルトクロム (CoCr) 合金がある。表面に形成された不動態被膜は耐食性に寄与している。これは非常に薄いため低い剪断応力でも容易に損傷される。その結果、損傷部位は基材合金が露出し金属イオンが溶出する。しかし周囲環境との反応により不動態被膜は再形成される性質がある。テーパー結合は金属同士の接触面になっている。そのためフレットイングと呼ばれる微小振幅の摩擦が発生し、不動態被膜を損傷するのではないかと考えられている。一方、ベアリング面は関節の動作のためテーパー結合で予想されるよりも長いストロークの摩擦にさらされていることは明白である。しかし抜去したヘッドにテーパー結合で報告されたような変色は確認されない。不動態被膜の損傷、その後続く再形成に対して、摩擦ストロークの違いはどのように影響しているかは明確ではない。本研究では、CoCr 合金同士の往復動摩擦実験をもとに、不動態被膜の損傷、再形成に対する微小な摩擦ストローク長さの影響を調べることを目的とした。

【方法】

Co-28Cr-6Mo ピンと同素材ディスクを研磨し鏡面仕上げとした。蒸留水で 5 min 超音波洗浄しアセトンで仕上げた。摩擦面以外を絶縁用テープで覆った。これらの試料を摩擦試験機にて摩擦した。ピンは摩擦試験機のピンホルダーに固定した。ディスクは PBS(-) 200 ml で満たした容器の中央に固定した。ピンは荷重 10 N を加えたまま、ディスクに垂直に接触させ 30 min 静止させた。続いて固定したピンに対してディスク側を往復運動させ 30 min 摩擦した。摩擦の往復ストロークは 0.08 mm から 1.0 mm とした。摩擦終了後は荷重をかけたまま再び 30 min 静止させた。90 min 間のピンの電位変化を Ag/AgCl 電極とハイインピーダンスエレクトロメータで測定した。測定は各ストロークで 6 回行った。摩擦直前の安定した電位と摩擦後の低下した電位との差 ΔV を求め、不動態被膜の損傷の指標とした。また摩擦停止時の電位から摩擦直前の安定した電位の 63 % まで回復する時間 τ を求め、不動態被膜の再形成の指標とした。微小硬さ試験機にて試験力 9.801 N のときのピンのビッカース硬さを測定し、真実接触面積を算出した。また、走査電子顕微鏡 (SEM) で摩擦後のディスク表面を観察し、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で存在する元素を同定した。

【結果】

0.08 から 0.2 mm の範囲の結果は最大値、最小値、中央値のばらつきが目立ち、ストロークと ΔV に明確な関係は確認されなかった。外れ値は比較的短いストロークである 0.08, 0.1, 0.14, 0.2 mm で見られた。一方、0.6 mm から 1 mm の比較的長いストロークでは、値のばらつきも小さくなった。中央値に着目するとストロークと比例してわずかに大きくなる傾向が見られた。

τ の最大値が最も高かったのは 0.12 mm のときであるがばらつきも大きかった。外れ値はストローク 0.08, 0.14, 0.16, 1 mm で確認された。ストロークと τ の明確な比例関係は確認されなかったが、ストロークが短い方が中央値も高く現れていた。ストロークが長くなるにつれ、 τ は低い値となり、ばらつきは小さくなる傾向が見られた。

ストローク 0.08 mm における摩擦試験後のディスク表面の二次電子像から、

ランダムによじれたような痕が確認された。付着物はほとんど確認されなかった。またストローク 0.18 mm ではよじれた摩擦痕は確認されなかったが微粒子状の付着物が全体に確認された。ストローク 1 mm のときは直線状の摩擦痕が確認された。これも 0.18 mm のときの画像と同様に付着物が全体に確認された。付着物は平坦な無傷の表面に存在するのではなく、摩擦実験前の試料調整における研磨の際にわずかに残った研磨痕や実験で生じた摩擦痕のような平坦でない部分に多く付着していることが確認された。EDX の結果から、ストローク 0.08 mm に見られたよじれた摩擦痕には Co, Cr, Mo, O の存在が確認された。一方 0.18 mm で見られた付着物は大部分が P であった。また、1 mm で見られた微粒子は、Co, Cr, Mo, O, C のほか、Na, P が存在していた。9.807 N のときの真実接触面積は 0.0018 mm^2 であった。試料寸法から算出した見かけ接触面積 176.7 mm^2 と比較すると極めて微小な面積のみで接触していることが分かった。

【考察】

ピンを静止させておくと電位が緩やかに上昇しほぼ平衡となって安定した。これは不動態被膜が安定して存在していることを意味する。摩擦開始と同時に電位は急激に低下した。これは摩擦に伴い不動態被膜が急激に損傷を受けていることを意味する。摩擦停止後には電位が徐々に上昇し摩擦前の平衡の電位に近づいた。これは摩擦を受けた表面で不動態被膜の再形成が進んだことを示している。

金属の見かけは平面でも微視的にはうねりや凹凸が存在している。この表面の微小な突起同士で 2 つの固体は接触するため、微小な接触面積の総和が真実接触面積となる。今回の実験試料であるピンの真実接触面積は見かけ接触面積の約 10 万分の 1 であった。摩擦はこの微小な接触面積を剪断し、これが不動態被膜の損傷となっていると考えられる。 ΔV の結果と SEM 像から、短い摩擦ストロークは激しい剪断で不動態被膜を広範囲に除去するよりはむしろ微小な接触面積を形成している界面隆起先端を塑性変形させることで不動態被膜を損傷させていると言える。一方、長い摩擦ストロークは不動態被膜を剪断して剥が

すことによって損傷を大きくすることが示唆される． τ の結果は，ストロークが長い方が不動態被膜の回復時間が短い傾向にあることを示した．一方ストロークが短いと不動態被膜の損傷が軽い割には回復時間が長い傾向にあった．このことから再形成が完了するまでは基材合金からの金属イオンの溶出が生じていることが示唆される．これらの結果は摩擦が合金に対してもたらず機械的活性化で説明できるかもしれない．摩擦は不動態被膜を剪断し脱落させて基材合金表面を露出させる．露出した新生面が格子欠陥を持ち化学活性を示すため，短い τ として表れているのではないかと考えられる．摩擦ストロークが短い場合は剪断による新生面の露出部位が少なく結果として活性を示す部位も少なくなったのではないかと考えられる．さらに実験した全てのストロークで電位の上昇は認められたため，不動態被膜は所要時間の長短はあれども再形成はしているとみなされる．短い摩擦ストロークが回復時間を延長させるのではなく，むしろストロークが長い摩擦は新生面の露出を拡大して表面の化学活性をもたらした結果，回復時間を短縮させたと言える．

0.18 mm, 1 mmにおける SEM 像で確認された付着物は EDX より P の含有が判明した．これは PBS(-)由来であると見られる．付着した P は平坦な表面よりも摩擦痕や試料準備の研磨痕に比較的多く分布していた．合金を取り巻く PBS(-)は，活発に剪断されたか，あるいは，凹凸のある部位に多く吸着したものとみられる．ストローク 0.08 mm で付着物が確認されなかったのは，ストロークが短いために剪断による表面の機械的活性化が十分ではなかったか，あるいはピンとディスクの接触点に PBS(-)が侵入しにくく，吸着しにくかったためと考えられる．さらにストローク 1 mm で確認された微粒子には，合金由来の元素のほか PBS(-)由来のものが存在していた．これは摩耗粒子の組成は剪断で脱落した合金の元素だけではなく，環境物質も抱き込んでいる可能性を示唆している．摩擦面に吸着した環境物質が不動態被膜と共に塑性変形し，混ざり合ったのちに剪断され脱落したり沈着したりするのではないかと考えられる．吸着した環境物質の種類が不動態被膜の組成に関係していることは知られている．

【結論】

本研究では人工股関節の材料である CoCr 合金同士の往復動摩擦実験と表面分析を行った。その結果、調べた全ての摩擦ストロークで不動態被膜の損傷と再形成が生じることが確認された。確認したストロークにおいて、長い場合は不動態被膜を剪断し損傷は大きくなるが、再形成の時間が短縮されることを示した。また摩擦部位の付着物の組成において、合金由来の元素の他、環境物質の含有も示した。ストロークが短い場合は不動態被膜を激しく剪断せず塑性変形させていると見られた。この損傷は大きくないが再形成に時間を要していたため、その間に金属イオンが溶出する可能性が示唆された。今回の結果は、人工股関節のモジュラーのデザインや表面加工精度の改善により、インプラントとしての寿命を向上させたり、生体の有害反応の誘発を減少させたりできる可能性を示唆している。

目次

第1章 序論	1
1.1 人工股関節と材料	1
1.2 金属バイオマテリアル	2
1.3 コバルトクロム合金	2
1.4 疲労とフレッティング	3
1.5 摩耗	4
1.6 金属の表面	4
1.7 不動態被膜	5
1.8 腐食	5
1.9 人工股関節における腐食と摩擦	6
1.10 本研究の目的	7
第1章の参考文献	7
第2章 電位測定による CoCr 合金の不動態被膜の損傷評価	10
2.1 緒論	10
2.2 実験方法	11
2.2.1 試料	11
2.2.2 摩擦試験と電位測定	12
2.2.3 電位変化の解析	15
2.2.4 試料表面の観察	16
2.3 結果	16
2.3.1 摩擦による金属電位変化	16
2.3.2 電位低下	17
2.3.3 時定数	18
2.3.4 試料表面像	19
2.4 考察	20

2.5 結論	22
第2章の参考文献	22
第3章 CoCr合金不動態被膜の損傷と再形成に対する摩擦ストローク長さの影響	25
3.1 緒論	25
3.2 方法	25
3.2.1 試料	25
3.2.2 摩擦試験と電位測定	26
3.2.3 電位変化の解析	28
3.2.4 試料表面の観察	28
3.2.5 硬さ試験による真実接触面積の算出	29
3.3 結果	30
3.3.1 電位低下	30
3.3.2 時定数	31
3.3.3 試料表面像	32
3.3.4 試料表面元素	34
3.3.5 真実接触面積	35
3.4 考察	35
3.5 結論	38
第3章の参考文献	38
第4章 真実接触部の剪断によるCoCr合金表面の損傷	40
4.1 緒論	40
4.2 方法	40
4.2.1 試料	40
4.2.2 摩擦試験と電位測定	41
4.2.3 電位変化の解析	41
4.2.4 試料表面の観察	42
4.3 結果	42
4.3.1 電位低下	42

4.3.2	試料表面像	43
4.3.3	試料表面元素	44
4.3.4	試料表面線分析	45
4.4	考察	45
4.5	結論	48
	第4章の参考文献	48
	第5章 結論	49
	謝辞	51
	業績目録	52
	付録	54

第1章 序論

1.1 人工股関節と材料

整形外科領域では変形性股関節症や外傷による大腿骨骨折、関節リウマチ、大腿骨頭壊死などに対して人工股関節置換術が行なわれている。高齢人口の増加が進む国内市場では、人工股関節の市場規模は安定している¹。

股関節形成術は19世紀後半から試みられてきたが、人工股関節の登場は1950年前後である。Charnley がポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の臼蓋コンポーネントとステンレス鋼の骨頭を臨床に用いる先駆的な仕事があった²。PTFE は低摩擦と生体内での不活性な性質を期待されたが、PTFE 摩耗粉に対する痛みやゆるみの発生が問題となった。1960年代にPTFEに替わる材料として高分子量ポリエチレン (HMWPE) を用い、人工股関節の耐用年数を引き上げることに成功した。その後も低摩擦を実現するための模索は続き、1963年には超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) を用いた臼蓋コンポーネントを設計した。UHMWPE は現在も主流となっている。

一方、ポリエチレンは加工が容易であるが、必要なカップの厚みが大きく、設置のために過度の骨切除を必要とする大きなインプラントとなった。そのため摺動材料は薄く製造される必要があると考えられた。またポリエチレン摩耗粉に対する大腿骨頭骨溶解やゆるみが知られるようになった。これらのことから骨頭と臼蓋の双方にコバルトクロム合金を用いた金属対金属の人工股関節が置換されたが、金属摩耗粉や金属イオンの溶出が生じメタローシスや骨溶解、ゆるみが報告された³。さらにポリエチレンと比較して鑄造金属は加工が困難で、コストも上昇した。しかしコバルトクロム合金は耐摩耗性に優れているため、現在も骨頭の材料として使用されている。一方で1970年代には骨頭にセラミックス材料であるアルミナを使用した人工股関節が登場した⁴。このように人工股関節の歴史は材料の開発や発展の歴史をたどっている。人工股関節における金属や高分子のように、正常な皮膚以外の生体組織と接触して使用され人

体機能を置換する人工材料はバイオマテリアルと呼ばれる。

1.2 金属バイオマテリアル

バイオマテリアルは金属，セラミックス，高分子の 3 種類に大別できる。このうち金属は紀元前から歯科補修や骨折固定に使用されバイオマテリアルとして長い歴史を持つ。特徴として，強度が大きい，延性が大きく成形しやすい，靱性と剛性を兼ね備えている，電気伝導性があることが指摘される。金属バイオマテリアルとして大抵の金属は単体ではなく合金化して使用される。これは合金化することで強度や耐食性の向上が期待されるからである⁵。合金の表記は，Co-28Cr-6Mo，Ti-6Al-4V など濃度の大きい成分から順に特に断らない限りは質量%（mass %）で表したり，CoCr 合金，Ti 合金などいくつかの素性を代表して成分元素のみを表したりする。また，ステンレス鋼は品種番号で呼称される場合がある。

1.3 コバルトクロム合金

Co-Cr-Mo 合金は強度や靱性，铸造性，耐摩耗性や耐食性に優れるため，航空機エンジンのような過酷な環境で使用されている。生体用としてはバイタリウムという名称で知られる铸造用 Co-Cr-Mo 合金，Co-Cr-W-Ti 合金，Co-Ni-Cr-Mo 合金などがある。特に人工股関節の摺動部はほとんどが Co-Cr-Mo 合金製である。そのほか整形外科領域では骨折を固定するスクリューやプレートに使用されている。また心臓外科での人工弁や口腔外科でのインプラントにも応用されている⁶。国際標準化・規格設定機関である ASTM International の F75 - 12 に外科インプラント用として Co-28Cr-6Mo の铸造方法が規定されている⁷。以下，本論文ではこれを CoCr 合金と記載する。

表 1.1 ASTM F75 - 12 の化学組成 (⁷より改変)

Element	Composition, % (Mass/Mass)	
	min	max
Chromium	27.00	30.00
Molybdenum	5.00	7.00
Nickel		0.50
Iron		0.75
Carbon		0.35
Silicon		1.00
Manganese		1.00
Tungsten		0.20
Phosphorous		0.020
Sulfur		0.010
Nitrogen		0.25
Aluminum		0.10
Titanium		0.10
Boron		0.010
Cobalt ^A	balance	balance

^A Approximately equal to the difference of 100 % and the sum percentage of the other specified elements. The percentage of the cobalt difference is not required to be reported.

1.4 疲労とフレットイング

材料に荷重が繰り返し加わることで疲労が起こる。疲労とは繰り返し応力またはひずみによって材料が破壊する現象で、金属では引張強さの 2 分の 1 から 3 分の 1 の応力で生じる。金属破壊事故原因の多くは疲労に関連している。疲労試験により応力-破断回数曲線 (S-N 曲線) が得られ、通常は 10^7 回の繰り返し荷重でも破壊しない応力を疲労強度としている。疲労強度は医療用デバイス設計の基となる値である。一方で疲労強度をもとに設計されているデバイスが人体中で破壊することがある。これはフレットイング疲労によるものと考えられている。フレットイングとは、ねじ止め部など金属接触部分において微小な振幅の動きが繰り返し起こる現象をいう。フレットイングは人工股関節のステムとヘッドの間、骨折固定プレートとスクリューの間などで起こる。フレットイングが起こると摩耗粉の排出と接触面の損傷を生じる。摩耗粉については次

項で触れる。また、疲労強度は引張強さの約 10 分の 1 まで低下する⁸。この損傷のとなる振動が単に接線方向の往復動なのか、上下振動が含まれるかは明確ではない⁹。

1.5 摩耗

摩耗は摩擦によって生じる個体表面部分の逐次減量であり、いわゆる「すり減る」ことである¹⁰。大抵はこの摩擦の時に摩耗粉と呼ばれる微粒子を排出するため、摩擦している個体の減量が生じる。人工関節の摺動部の摩擦環境、ヘッドとネック、ネックとステムの間のようなフレッティング環境では摩耗粉が発生する。金属の摩耗粉は比表面積が大きく金属イオン溶出量が多くなりやすい。また摩耗粉自体のサイズによってマクロファージが貪食する。摩耗粉と金属イオンは周囲組織中に取り込まれメタローシスの原因となる。また摩耗粉の産生量が多いと材料損失を生じ、最終的には変形してデバイスの機能を維持できなくなる。このようにインプラントの摩耗は生体とデバイス双方に悪影響をもたらすため、材料には耐摩耗性が要求される。

1.6 金属の表面

一般的な金属は、大気に触れると酸素、水蒸気、窒素酸化物などと反応する。特に表面に何も付着していないような金属表面を清浄面という。その表面エネルギーは大きいため瞬間的に反応する。そのため金属表面には大気的成分と金属との化合物が形成され、内部構造と異なる様々な物質の膜で覆われている。その厚さは数百 Å という薄いものであるが¹¹、表面膜の性質により摩擦現象や摩擦力は大きな影響を受ける。

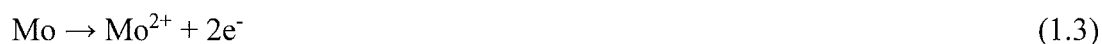
1.7 不動態被膜

Ti, Zr, Ta など金属バイオマテリアルに用いられる主な元素は極めて酸化しやすい。そのため表面を酸化被膜が素早く覆う。これが高い耐食性を示すので、見かけ上は科学的に安定な貴金属のような性質を示す。このような酸化被膜を不動態被膜という。CoCr 合金, Ti 合金, ステンレス鋼などのバイオマテリアルは、通常の生体環境下では常に表面が不動態被膜に覆われている。何らかの原因で破壊されるとそこから金属イオンの溶出が生じるが、その酸化しやすさのため短時間で再形成し、耐食性を保っている。不動態被膜は数 nm と薄く、肉眼ではまず確認することができず金属光沢を保って見える。例えば ASTM F799 - 95 相当の CoCr 合金では約 2.5 nm である¹²。その薄さのため摩擦による低い剪断応力で容易に損傷される。

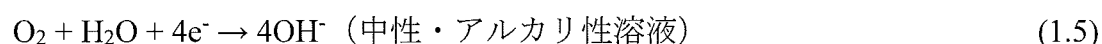
1.8 腐食

表面酸化物である不動態被膜とその保護性について前節で触れたが、表面酸化物は金属に対する保護性によってさび被膜、自然化成被膜、不動態被膜により分類される。これらの実質は全て腐食の産物と言える。

腐食とは、金属が周囲の環境との化学的あるいは電気化学的反応により劣化損傷する現象で、金属イオン溶出とともに表面に腐食生成物として酸化物を形成する過程であると定義される¹³。金属の溶解あるいは酸化反応は CoCr 合金の元素を例にとると、



となる。この反応をアノード反応と呼ぶ。ここで生成した電子を消費する反応が同じ金属上で生じており、



これらをカソード反応と呼ぶ。アノード反応とカソード反応が電子の過不足を生じずに進行する場合に腐食が生じる¹⁴。

1.9 人工股関節における腐食と摩擦

人工股関節は患者のQOLに貢献してきたが、一方で置換術後の数年で痛み、過敏症、周囲組織の壊死、メタローシス、偽腫瘍などの合併症が報告されるようになった¹⁵⁻¹⁸。これらは腐食に伴う金属イオンの溶出や摩耗粉の生成に対する生体反応の結果であると考えられている。人工股関節はその関節という役割上、摺動部があるため材料の摩擦と摩耗は常に問題となる。また摺動面以外の摩擦も問題視されている。人工股関節はモジュラーとなっており、別個のパーツであるヘッドとステムを術中に組み合わせて使用する。このヘッドとステムを嵌合させ固定する部位をテーパー結合と呼ぶ。ここで前述のフレットニングが生じるとされている。患者から抜去した人工股関節のテーパー結合には変色が見られる（図1.1）。これはフレットニングが生じ合金表面を何らかの機序で損傷し耐食性を損ない、腐食が生じた結果とされている¹⁹⁻²²。



図 1.1 抜去した人工股関節のテーパー結合の変色（苑田会人工関節センター
病院病院長 杉本和隆医師提供，2012）

1.10 本研究の目的

通常の金属バイオマテリアルの表面には不動態被膜が形成されており耐食性を保持しているはずである。しかし微小な摩擦ストロークであるフレッティングが不動態被膜を損傷し合金を腐食させる機序は明確ではない。またフレッティングの摩擦ストローク長さは通常考えられる人工股関節のヘッドが受ける摩擦と比較して短いため損傷は軽度と推察されるが、不動態被膜の損傷に対する往復摩擦ストローク長さの影響は明確ではない。さらに、摩擦が不動態被膜の再形成に及ぼす影響は不明な点が多い。Ti や Ti 合金の摩擦後の不動態被膜の再形成は報告されているが²³、その速度や影響する要因の詳細は不明である。また人工股関節の摺動部に用いられる CoCr 合金の不動態被膜について、損傷や再形成に対する摩擦ストローク長さの影響に関する報告は確認されない。

本研究は、CoCr 合金の不動態被膜について、損傷と再形成における摩擦ストローク長さの影響を調べることを目的とした。

第 1 章の参考文献

1. 杉山正樹, 阪井巧平, 香川優清 : 11 人工関節. 2012 年版 メディカルバイオニクス (人工臓器) 市場の中期予測と参入企業の徹底分析, 第 23 版, 矢野経済研究所, 2012, 大阪, 294-5.
2. Jackson J. Father of the modern hip replacement: Professor Sir John Charnley (1911-82). J Med Biogr 2011; 19: 151-6.
3. McMinn DJW : 第 1 章 開発の展望. パーミンガム股関節表面置換術, シュプリンガー・ジャパン, 東京, 2010. 1-10.
4. 山室隆夫 : 整形外科における人工関節・バイオマテリアルの展望. 図説整形外科診断治療講座第 15 巻 人工関節・バイオマテリアル, 室田景久, 白井康正, 桜井実編, メジカルビュー社, 東京, 1990, 2-9.
5. 塙隆夫, 米山隆之 : 1.4 合金とはなにか. 金属バイオマテリアル, コロナ社, 東京, 2010, 10-1.

6. Affatato S., Grillini L: 1.6.2. Cobalt alloys. Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants, Yan Y Ed. Woodhead Publishing, Cambridge, UK; 2013; 15-6.
7. F75 - 12 Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants (UNS R30075). 2016 ASTM International annual book of ASTM standards, section13 Medical Devices and Services, Volume 13.01, Medical and Surgical Materials and Services (I): E667-E2477, Mayer VA, Ed., ASTM International, PA, USA; 2016; 55-8.
8. 塙隆夫, 米山隆之: 4.2 疲労とフレッティング. 金属バイオマテリアル, コロナ社, 東京, 2010, 49-51.
9. 笹田直: 6.3 フレッティング. 摩耗, 養賢堂, 東京, 2008, 91-6.
10. 笹田直: 1.1 摩耗とはいかなる現象か. 摩耗, 養賢堂, 東京, 2008, 1-2.
11. 大賀喬一, 小林政教, 仲町英治, 片岡征二, 筒井佳子: 6・2 摩擦の仕組みを考える. 基礎塑性加工学 (第 2 版), 川並高雄, 関口秀夫, 斉藤正美, 廣井徹磨編, 森北出版, 東京, 2004, 99.
12. Hanawa T, Hiromoto S, Asami K. Characterization of the surface oxide film of a Co-Cr-Mo alloy after being located in quasi-biological environments using XPS. Appl Surf Sci 2001; 183: 68-75.
13. 塙隆夫, 米山隆之: 4.4 腐食. 金属バイオマテリアル, コロナ社, 東京, 2010, 55-63.
14. 塙隆夫, 米山隆之: A.2 腐食の基礎. 金属バイオマテリアル, コロナ社, 東京, 2010, 115-7.
15. Virtanen S, Milosev I, Gomez-Barrena E, Trebše R, Salo J. Konttinen YT. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. Acta Biomater 2008; 4: 468-76.
16. Campbell P, Ebrahmsadeh E, Nelson S, Takamura K, De Smet K, Amstutz HC. Histological features of pseudotumor-like tissues from metal-on-metal hips. Clin Orthop Relat Res 2010; 468: 2321-7.
17. Langton DJ, Joyce TJ, Jameson SS, Lord J, Van Orsouw M, Holland JP, et al. Langton DJ, Joyce TJ, Jameson SS, et al. Adverse reaction to metal debris following hip resurfacing: the influence of component type, orientation and volumetric wear. J Bone Joint Surg Br 2011; 93: 164-71.

18. Langton DJ, Jameson SS, Joyce TJ, Gandhi JN, Sidaginamale R, Mereddy P, et al. Accelerating failure rate of the ASR total hip replacement. *J Bone Joint Surg Br* 2011; 93: 1011-6.
19. Gill IP, Webb J, Sloan K, Beaver RJ. Corrosion at the neck-stem junction as a cause of metal ion release and pseudotumour formation. *J Bone Joint Surg Br* 2012; 94: 895-900.
20. Cooper HJ, Urban RM, Wixson RL, Meneghini RM, Jacobs JJ. Adverse local tissue reaction arising from corrosion at the femoral neck-body junction in a dual-taper stem with a cobalt-chromium modular neck. *J Bone Joint Surg Am* 2013; 95: 865-72.
21. Vundelinckx BJ, Verhelst LA, De Schepper J. Taper corrosion in modular hip prostheses: analysis of serum metal ions in 19 patients. *J Arthroplasty* 2013; 28: 1218-23.
22. Del Balso C, Teeter MG, Tan SC, Lanting BA, Howard JL. Taperosis: Does head length affect fretting and corrosion in total hip arthroplasty?. *Bone Joint J* 2015; 97-B: 911-6.
23. Sivakumar B, Kumar S, Sankara Narayanan TSN. Comparison of fretting corrosion behaviour of Ti-6Al-4V alloy and CP-Ti in Ringer's solution. *Tribol-Mater Surf Interfaces* 2011; 5: 158-64.

第 2 章 電位測定による CoCr 合金の不動態被膜の損傷評価

2.1 緒論

腐食とは、金属が周囲の環境との化学的あるいは電気化学的反応により劣化損傷する現象であることを前章で触れた。水溶液環境下での腐食は電気化学測定が可能である。金属を水溶液に浸漬したときの電位を腐食電位 E_{corr} と呼ぶ。この E_{corr} ではアノード反応とカソード反応がつり合っており、見かけ上電流は流れない。しかし体液中では金属の状態は刻々と変化するので、 E_{corr} は時間とともに変化する。この E_{corr} から電位が変化することを分極という。水溶液の中に測定対象の試料金属（作用電極と呼ばれる）と参照電極を入れ、高入力インピーダンスの電圧計で両電極の電位差を測定すると、参照電極に対する試料金属の E_{corr} を知ることができる¹。これは水溶液の種類にも影響されるが、実際は表面状態も影響する²。このように金属の E_{corr} の測定により不動態被膜が存在する表面の状態を観察することが可能である。

生体内のような腐食環境下での不動態被膜の損傷と再形成に対して、摩擦ストローク長さの影響を評価するには、往復動のストローク長さを制御可能で、さらに電位を測定可能な実験系が適していると考えられる。フレッティングを扱う実験方法は複数存在し、例えば 45°に傾けて設置した金属板にピンを接触させ垂直荷重を一定周期で変化させながら加える方法がある³。また金属板にアルミナボールを接触させ垂直荷重を加える方法⁴⁻⁶、人工股関節の骨頭モデルに荷重を加える方法^{7,8}、金属板にセラミックスの筒を垂直に接触させ荷重を加えながら回転させる方法⁹などがある。これらは摩擦中に電位を測定して金属の状態を観察している。また、摩耗試験の規格には JIS T 0303: 2000 がある¹⁰。人工股関節のフレッティング試験の規格には ASTM F1875 - 98 がある¹¹。しかしこれらの実験方法や規格は往復摩擦のストローク長さを調節しその影響を調べているものではない。本章ではピンオンフラット摩擦試験機を用い、往復摩

擦ストローク長さを制御して摩擦実験を行った．この間に試料合金の電位を測定し不動態被膜の挙動を観察可能かどうか調べることを目的とした．

2.2 実験方法

2.2.1 試料

CoCr 合金 (Smith & Nephew Co., UK) の円筒ピン (以下ピンとする) と同素材の平板 (以下プレートとする) を使用した．それぞれの試料の形状を図 2.1 に示した．プレートは長辺が 38, 43, 48 mm の 3 種類を使用した．試料はそれぞれ研磨機 (ドクターラップ; マルトー, 東京) を用いて, 流水滴下環境で粒度 #180, 320, 1000, 1500, 2000 の順での耐水研磨紙による研磨の後, ダイヤモンドペーストを用いてバフ研磨し, 鏡面仕上げとした．超純水 (DDW) で超音波洗浄した後, アセトンで脱脂し, DDW で再度洗浄し 60 °C 温風乾燥機中で乾燥した．ピンに電位測定用のリード線を巻き付け導電性接着剤 (藤倉化成, 東京) で固定した．摩擦対象部分以外を絶縁するためウレタン樹脂接着剤 (コニシ, 大阪) で被覆した．プレートも同様に絶縁するため, 底面にスライドガラスを貼付し, 残りの側面はウレタン樹脂接着剤で被覆した (図 2.2)．なお摩擦対象面は図 2.3 の斜線部分である．

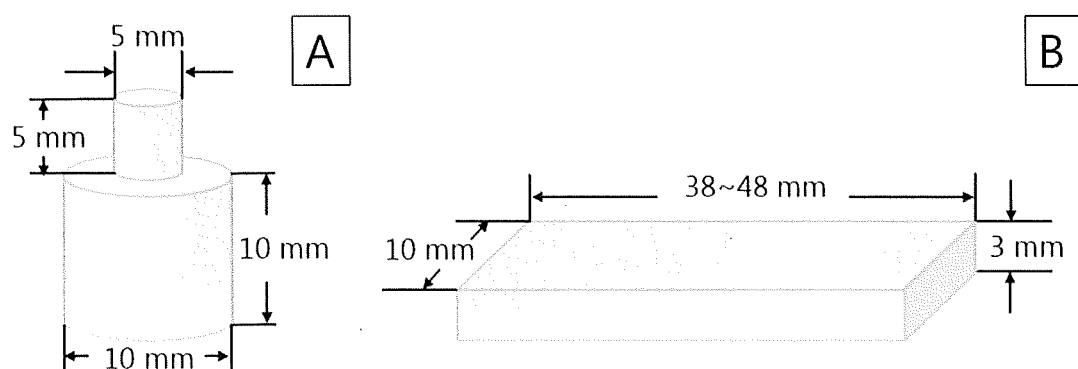


図 2.1 試料寸法および形状．A : ピン, B : プレート．

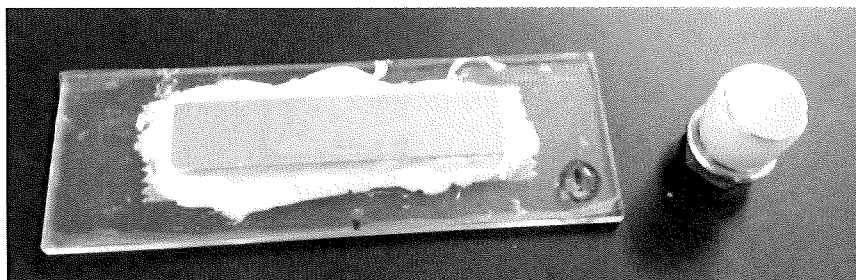


図 2.2 絶縁加工後の試料．絶縁体として試料側面にウレタン樹脂を塗布．

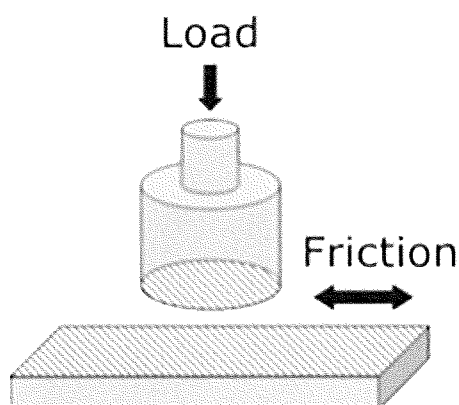


図 2.3 試料の摩擦対象面．

2.2.2 摩擦試験と電位測定

疑似体液としてマグネシウム，カルシウム不含リン酸緩衝液（Phosphate Buffered Saline; PBS[-]）を用いた．PBS タブレット（タカラバイオ，滋賀）1 錠を超純水（DDW）に溶解し，全量を 100 ml となるように調製した．

ピンオンフラット摩擦試験機（FPR-2100 ; RHESCA，東京）のピンホルダーにピンを固定した．プレートは PBS[-] 100 ml で満たした容器の中央に固定した．ピンは荷重 1 N を加えたまま，プレートに垂直に接触させ 30 min 静止させた．続いて固定したピンに対してプレート側を往復運動させ 30 min 摩擦した．摩擦ストローク長さは原点からの往復距離で 1, 4, 10, 20 mm とした．摩擦終

了後は荷重を加えた状態で再び 30 min 静止させた。90 min 間のピンの電位変化を Ag/AgCl 参照電極 (HX-R5 ; 北斗電工, 東京) とハイインピーダンスエレクトロメータ (HE-104 ; 北斗電工, 東京) で測定した。測定は各ストロークで 3 回行った。摩擦と電位測定は全て大気開放, 室温 (約 25 °C) の PBS[-] 中で行った。

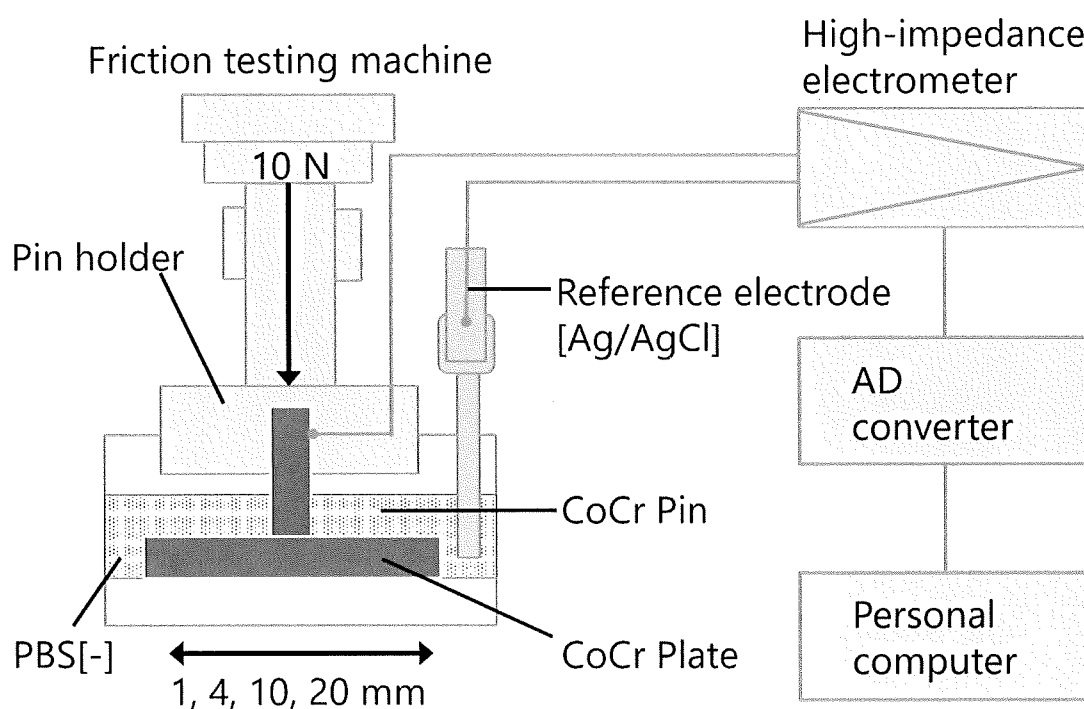


図 2.4 摩擦系と電位測定系から構成された実験系模式図.

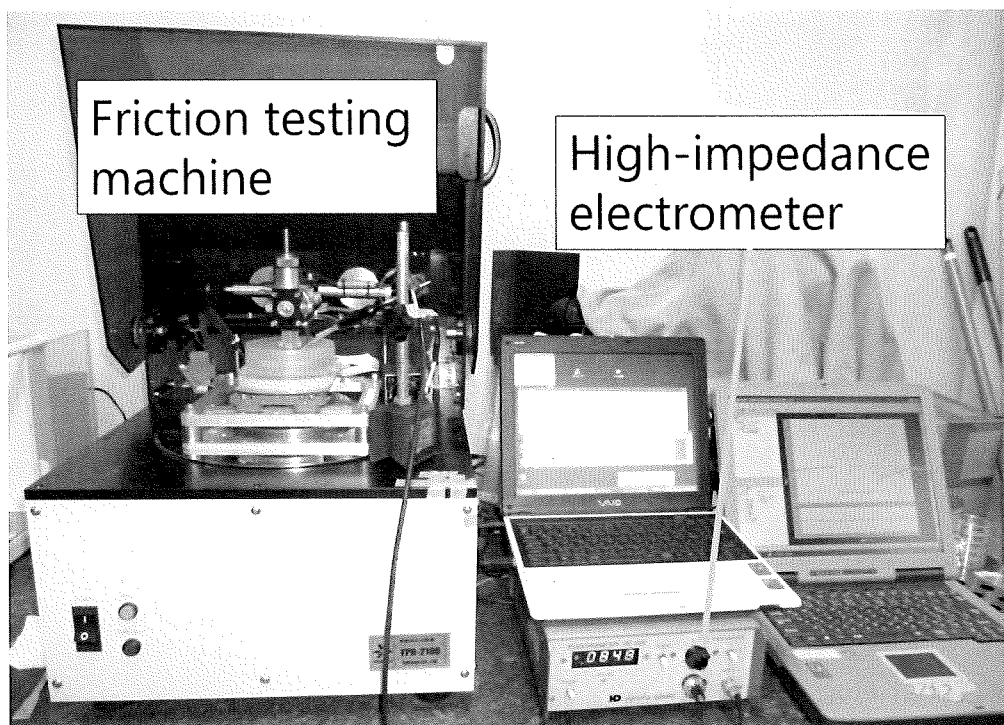


図 2.5 実験系全体像.

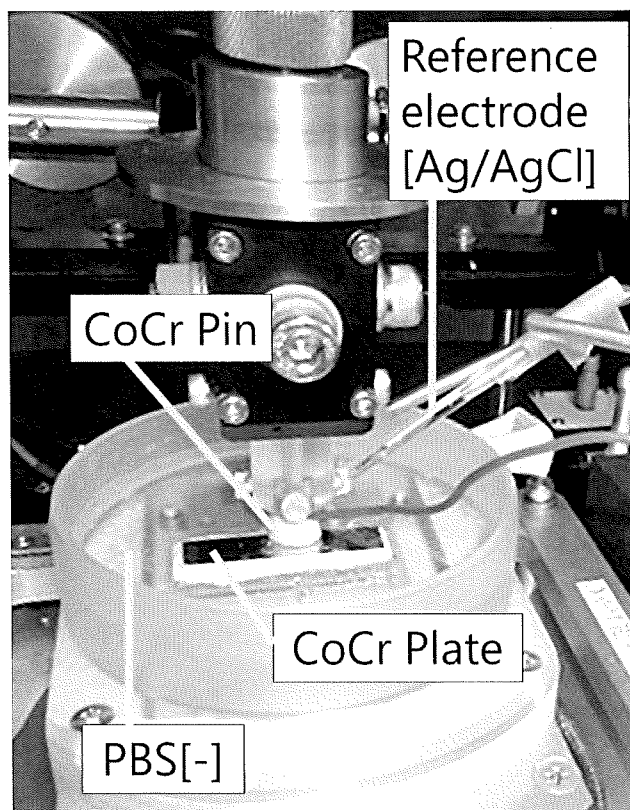


図 2.6 摩擦と電位測定部拡大図.

2.2.3 電位変化の解析

2.2.2 で得られた電位変化の典型的な例を図 2.7 に示した．摩擦直前の安定した腐食電位を E_{corr} とし，摩擦開始後に低下し平衡となった電位を V_l とした．摩擦開始前後の電位低下 ΔV を次の式で求め，不動態被膜の損傷の指標とした．なお ΔV は絶対値とした．

$$\Delta V = E_{\text{corr}} - V_l \quad (2.1)$$

摩擦が停止した時点から電位は上昇し摩擦前の E_{corr} に近づいた．この上昇は次の指数関数で近似可能である．

$$V(t) = E_{\text{corr}}(1 - e^{(-t/\tau)}) \quad (2.2)$$

摩擦停止時の電位から摩擦直前の安定した E_{corr} の 63 %まで回復する時定数 τ を求め，不動態被膜の再形成の指標とした．

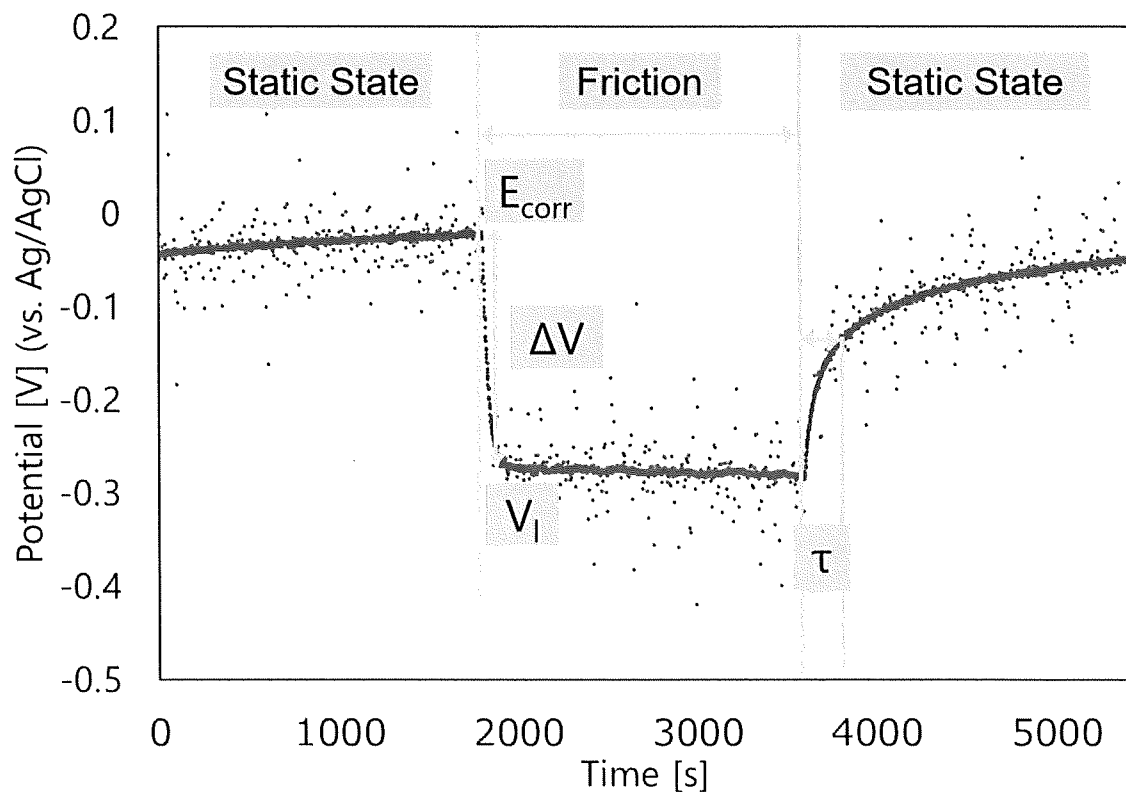


図 2.7 典型的な電位変化の例（ストローク長さ 1 mm）．縦軸は電位，横軸は経過時間．摩擦の有無，腐食電位 E_{corr} ，低下し平衡となった電位 V_l ，電位低下 ΔV ，時定数 τ を図示した．

2.2.4 試料表面の観察

実体顕微鏡（KL 1500LED；OLYMPUS，東京）で摩擦後の試料表面を観察した。

2.3 結果

2.3.1 摩擦による金属電位変化

確認した全てのストローク長さにおいて摩擦に伴う電位の低下と摩擦停止後の電位の上昇が見られた（図 2.8）。測定開始から 30 min は電位は徐々に上昇しほぼ平衡となって安定した。このときの電位は-0.1 から 0 V (vs. Ag/AgCl)程度であった。以下、特に言及しない限りは測定した電圧 V (vs. Ag/AgCl)を V と記載する。この摩擦開始直前の安定した電位を腐食電位 E_{corr} とした。30 min (1800 s) 時点での摩擦開始に伴い電位は急激に低下した。ここで低下しほぼ平衡となった電位を V_i とした。摩擦中は電位は低下したまま経過した。摩擦開始から 30 min 後 (3600 s)，摩擦の停止に伴い電位は上昇し E_{corr} へ近づいた。

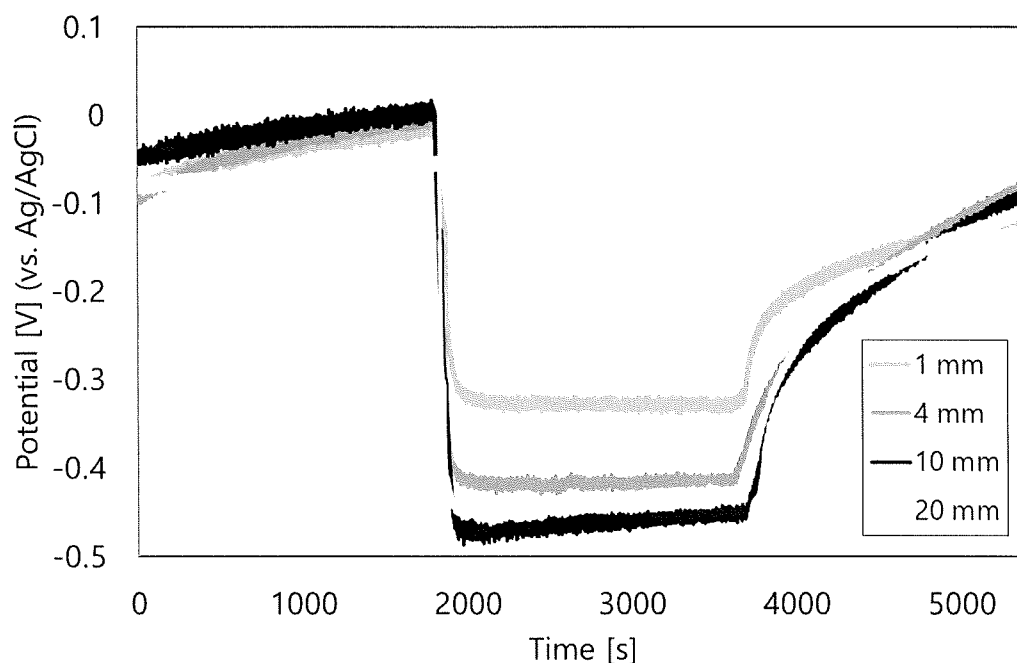


図 2.8 各摩擦ストローク長さにおける電位変化。

縦軸は電位，横軸は経過時間。

2.3.2 電位低下

2.3.1 で得られた結果から各摩擦ストローク長さにおける電位低下 ΔV を求め、図 2.9 の箱ひげ図に示した ($N=3$)。箱の内部の太線が中央値、箱から伸びるひげの両端がそれぞれ最大値と最小値である。最大値約 0.588 V はストローク長さ 10 mm で見られた。最小値約 0.307 V はストローク長さ 1 mm で見られた。中央値は 1, 4, 10 mm ではそれぞれ約 0.327, 0.445, 0.4189 V でありストローク長さと比例傾向にあったが、20 mm では約 0.406 V に低下した。

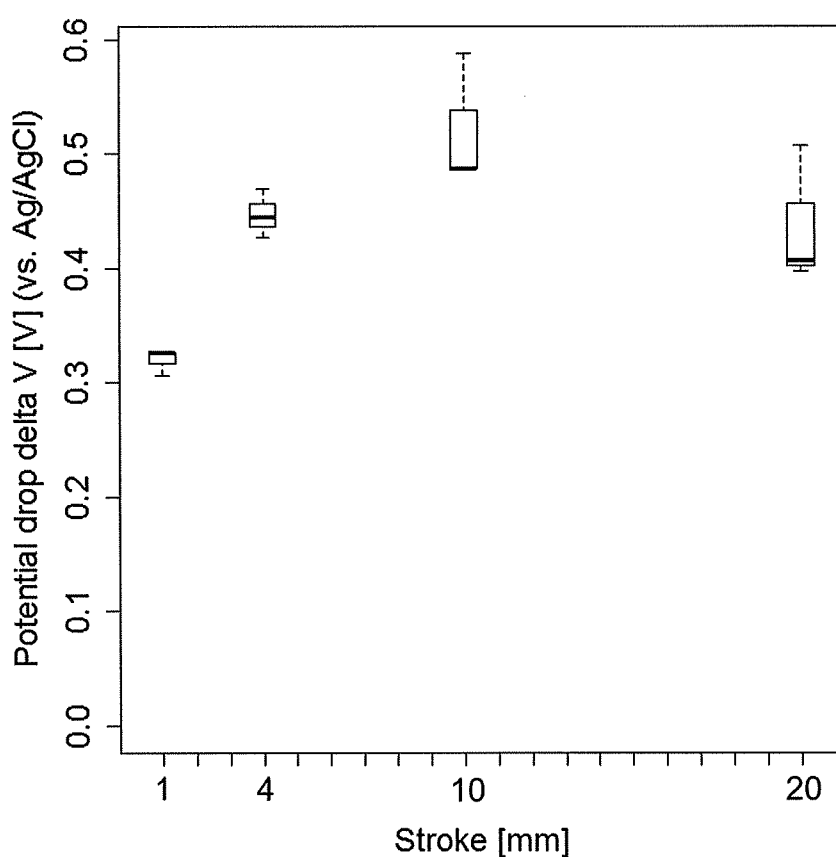


図 2.9 各摩擦ストローク長さにおける電位低下 ΔV .

縦軸は電位低下 ΔV ，横軸は摩擦ストローク長さ。

2.3.3 時定数

2.3.1 で得られた結果から各摩擦ストローク長さにおける時定数 τ を求め、図 2.10 の箱ひげ図に示した ($N = 3$)。最小値および中央値は摩擦ストローク長さに反比例する傾向が見られた。最大値 1584 s はストローク長さ 1 mm で見られた。一方、最小値 564 s はストローク長さ 20 mm で見られた。

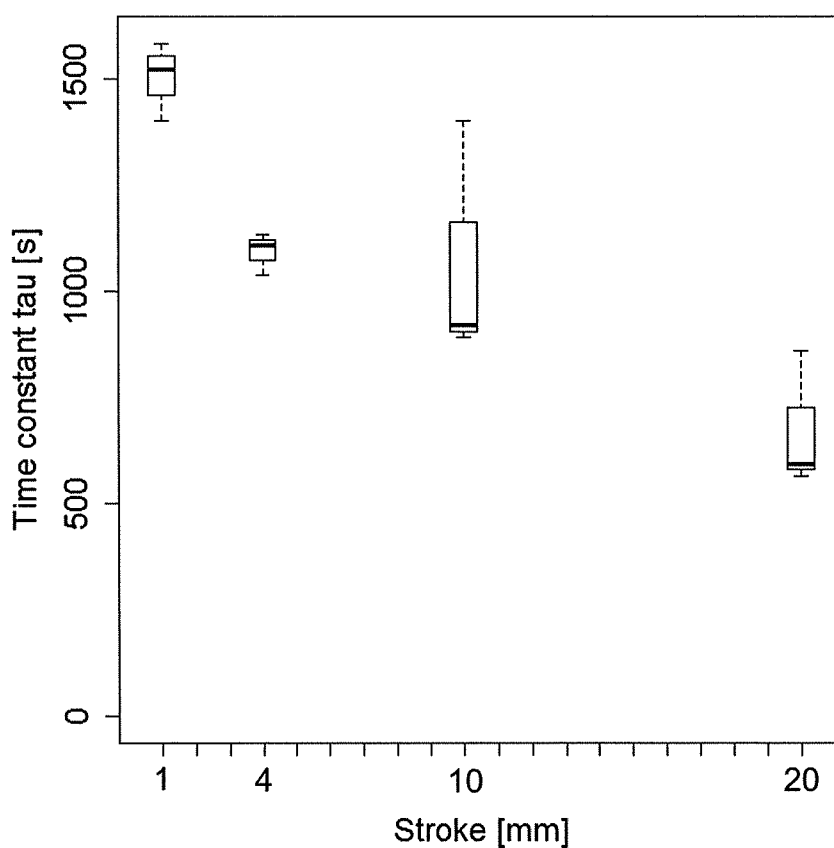


図 2.10 各摩擦ストローク長さにおける時定数 τ 。

縦軸は時定数 τ ，横軸は摩擦ストローク長さ。

2.3.4 試料表面像

実体顕微鏡で観察した画像からピン摩擦面一部に摩擦痕が見られた（図2.11）。プレートではストローク長さに応じた摩擦痕が認められた（図2.12）。

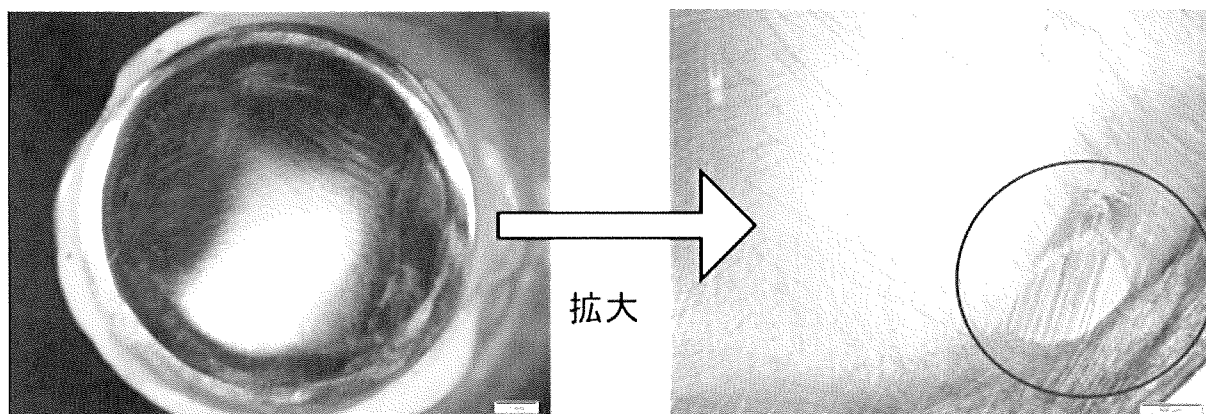


図 2.11 ピン表面の摩擦痕の実体顕微鏡像。

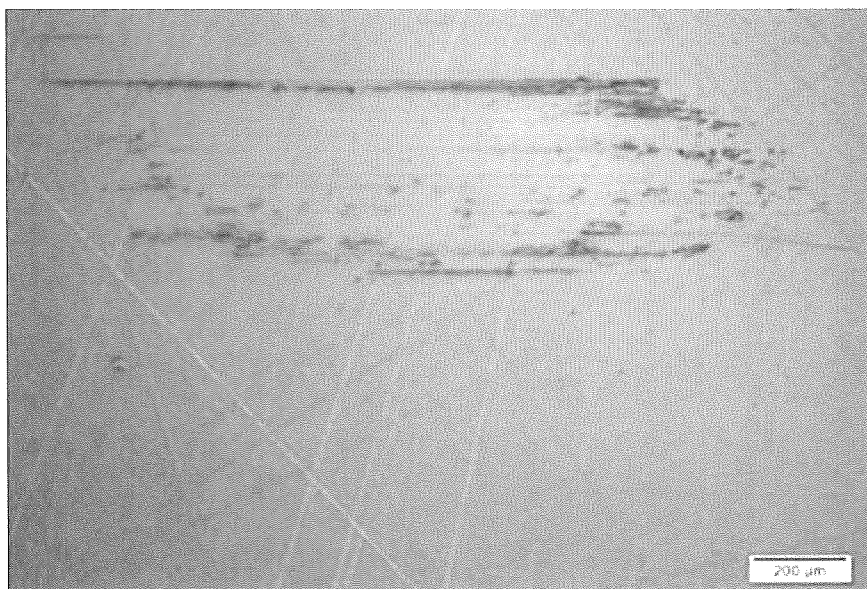


図 2.12 プレート表面の摩擦痕の実体顕微鏡像（ストローク長さ 1 mm）。

摩擦方向は画像の左右方向。

2.4 考察

本研究では摩擦下における CoCr 合金不動態被膜の挙動に対し、電位変化の測定による観察を試みた。擬似体液として用いた PBS[-]に摩擦せず浸漬しておくと電位は徐々に上昇しほぼ平衡となった。この電位を E_{corr} とした。摩擦開始に伴いに急激に低下し、摩擦中は低い値でほぼ平衡となった。摩擦停止に伴い電位は徐々に上昇し摩擦前の値に近づいた。このような電位変化は Ti 合金において類似した結果が報告されている¹²。腐食電位 E_{corr} と腐食速度の間には明確に対応した関係がないが、 E_{corr} がどの方向に変化するかは腐食速度の増減と関係している¹³。不動態被膜が形成されると通常は E_{corr} が貴の方向へ電位変化する。また、不動態被膜が摩擦で損傷されると卑の方向への電位変化が見られる。この性質をもとに、本研究では往復動摩擦下での不動態被膜の損傷と再形成の定性的情報を、電位測定により即時に得ることが可能であることを確認した。一方で電位の測定では表面損傷の定量は困難である。定量法には、摩擦前後における材料の重量測定や、金属イオン溶出量を測定する誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) などがある³。

本研究では得られた電位の経時変化波形から過渡現象を解析する方法をとった¹⁴。電位変化に対して影響する要素は摩擦の有無のみであると仮定すると、電位変化は摩擦開始に伴い一定値まで瞬時に電位が低下し、摩擦停止に伴い E_{corr} まで瞬時に回復する、 $\tau = 0$ のステップ状の波形になるはずである。しかし摩擦開始に伴う電位低下 ΔV は摩擦ストローク長さにより異なることが確認された。さらに不動態被膜の形成は酸化反応すなわち化学反応であるため、時間に依存する一次遅れ要素であり、測定された波形も一次遅れの形となった。一次遅れ要素は指数関数特性で変化するため、波形から時定数 τ を求めることで変化の速さを数値化できる。これにより摩擦ストローク長さごとに不動態被膜形成速度を比較することが可能であると考えられる。しかし同じストローク長さでも得られた値にばらつきが見られた。これは計算の基準となる E_{corr} や V_1 が、おおよそ取りうる値はあるものの、実験ごとに必ずしも一定値にはならないためである。傾向を把握するためには今回の $N = 3$ より実験回数を増やすことが必要と考えられる。

湿潤環境における電気化学腐食については、金属やその化合物が安定に存在しうる領域の境界線を示した電位-pH 線図がある（創始者の名前から Pourbaix 図とも呼ばれる）。生体内環境では CoCr 合金の不動態被膜の組成は主に酸化 Cr であることから¹⁵，図 2.13 に Cr の電位-pH 線図を示した¹⁶。摩擦実験に疑似体液として用いた PBS[-]の調整後の pH は 7.35 から 7.65 である。また図 2.8 から ΔV の範囲は約-0.5 から 0 V であった（図 2.9 の ΔV 比較の箱ひげ図では絶対値で表示）。これらの条件下では，図 2.13 の電位-pH 線図から Cr は不動態であることが分かる。

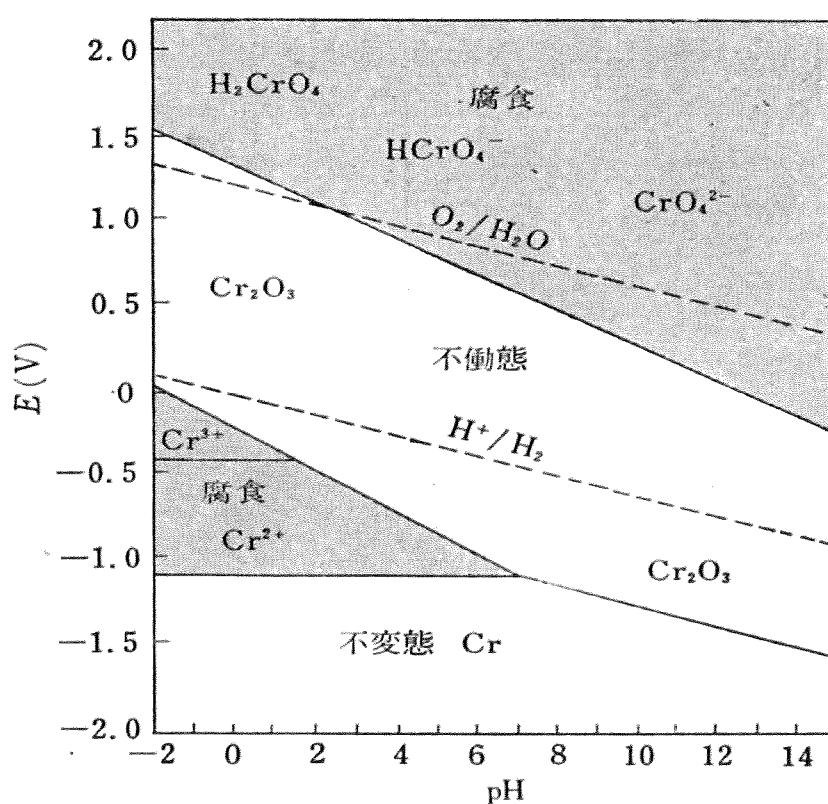


図 2.13 25 °C における Cr の電位-pH 図¹⁶。

縦軸は腐食系の酸化還元電位，横軸は溶液の pH。

これに従うと，本研究の結果は表面を摩擦して電位の低下を確認しているものの，不動態を保っている可能性があるとして解釈される。しかしこの電位-pH 線図における不動態は，酸化物，水酸化物あるいは他の難溶性物質の存在する範囲に対して使われ，それらが緻密な密着性の被膜を形成し保護被膜としての性

質を発揮するかどうかには無関係であることに注意しなくてはならない¹⁷。そのため本研究では摩擦に伴う電位低下を、不動態被膜の損傷であり耐食性の低下と解釈した。また、試料表面の観察は実体顕微鏡による摩擦痕の確認にとどまり、摩擦による損傷の確認には至っていない。また、金属には摩擦などの機械的作用により物理化学的な変化を生じるトライボケミストリー現象が知られている¹⁸。このため表面は摩擦痕以外にも不動態被膜に何らかの化学変化が生じていることは否定できない。以上のことから、摩擦後の表面のより詳細な観察や化学組成の分析が必要と考えられる。例えば走査型電子顕微鏡（SEM）による表面の観察やエネルギー分散型X線分析（EDX）による元素の同定があげられる。

2.5 結論

往復動摩擦下での不動態被膜の損傷と再形成の定性的情報を、試料合金の電位測定により即時に得ることが可能であった。電位測定結果から不動態被膜の損傷の指標 ΔV と再形成の指標 τ を求め、摩擦ストローク長さごとに比較することが可能であった。さらに表面の詳細な分析が必要となった。

第2章の参考文献

1. 藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹: 6.1 ポテンシオメトリー: 電位測定から化学反応をさぐる. 電気化学測定法 (上), 技報堂出版, 東京, 1996, 173-83.
2. 塙隆夫, 米山隆之. 4.4 腐食. 金属バイオマテリアル, コロナ社, 東京, 2010, 55-63.
3. Covacs P, Davidson JA, Daigle K. Correlation Between the Metal ion Concentration and the Fretting Wear Volume of Orthopaedic Implant Metals. Particulate Debris from Medical Implants: Mechanisms of Formation and Biological Consequences, ASTM STP 1144, K R. St. John, Ed., American Society for Testing and Materials, PA, USA, 1992. 160-176.

4. Barril S, Mischler S, Landolt D. Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 wt.% sodium chloride solution. *Wear* 2004; 256: 963-72.
5. Barril S, Mischler S, Landolt D. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9% sodium chloride solution. *Wear* 2005; 259: 282-91.
6. Diomidis N, Mischler S, More NS, Roy M. Tribo-electrochemical characterization of metallic biomaterials for total joint replacement. *Acta Biomater* 2012; 8: 852-9.
7. Mroczkowski ML, Hertzler JS, Humphrey SM, Johnson T, Blanchard CR. Effect of impact assembly on the fretting corrosion of modular hip tapers. *J Orthop Res* 2006; 24: 271-9.
8. Gilbert JL, Mehta M, Pinder B. Fretting crevice corrosion of stainless steel stem-CoCr femoral head connections: comparisons of materials, initial moisture, and offset length. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2009; 88: 162-73.
9. Contu F, Elsener B, Böhni H. Corrosion behaviour of CoCrMo implant alloy during fretting in bovine serum. *Corros Sci* 2005; 47: 1863-75.
10. JIS T 0303: 2000 人工関節用材料のピンオンディスク法による摩耗試験方法.
11. F1875 - 98 (Reapproved 2014) Standard Practice for Fretting Corrosion Testing of Modular Implant Interfaces: Hip Femoral Head-Bore and Cone Taper Interface. 2016 ASTM International annual book of ASTM standards, section13 Medical Devices and Services, Volume 13.01, Medical and Surgical Materials and Services (I): E667-E2477, Mayer VA, Ed., ASTM International, PA, USA; 2016; 762-6.
12. Sivakumar B, Kumar S, Sankara Narayanan TSN. Comparison of fretting corrosion behaviour of Ti-6Al-4V alloy and CP-Ti in Ringer's solution. *Tribol-Mater Surf Interfaces* 2011; 5: 158-64.
13. Wranglén G : 16.5.8 腐食試験の電気化学的評価. 金属の腐食防食序論, 化学同人, 東京, 1973, 221.
14. 藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹 : 13.1 速い変化 : ステップ法. 電気化学測定法 (下), 技報堂出版, 東京, 1994, 272-81.
15. Hanawa T, Hiromoto S, Asami K. Characterization of the surface oxide film of a Co-Cr-Mo alloy after being located in quasi-biological environments using XPS. *Appl Surf Sci* 2001; 183: 68-75.

16. Wranglén G : 17 いくつかの技術的に重要な金属の電位-pH 図. 金属の腐食防食序論, 化学同人, 東京, 1973, 235.
17. Wranglén G : 4 電位-pH 図. 金属の腐食防食序論, 化学同人, 東京, 1973, 53-57.
18. 齋藤文良 : 無機材料のメカノケミストリーと素材プロセッシング. 資源と素材, 1995; 111: 515-22.

第3章 CoCr合金不動態被膜の損傷と再形成 に対する摩擦ストローク長さの影響

3.1 緒論

前章では電気化学的手法による CoCr 合金の電位の測定を行い，不動態被膜の損傷と再形成を観察した．ピンオンフラット摩擦試験機を用いて CoCr 合金同士の往復運動による摩擦を行う際に概略的に摩擦ストローク長さを幅広く（1 から 20 mm）設定した．また表面の構造や化学組成の分析の必要性が示唆された．フレッティングは微小な摩擦現象であり，過去の報告では 100 μm 程度のストローク長さを設定しているものもある¹．本研究では摩擦試験機を変更し，前章よりも微小なストローク長さを設定可能にした．摩擦前後を通して試料合金の電位の測定による不動態被膜の挙動の観察を行なった．摩擦の後は電子顕微鏡による表面の観察を行い，CoCr 合金不動態被膜の損傷，再形成と組成に対する微小摩擦ストローク長さの影響を調べることを目的とした．

3.2 方法

3.2.1 試料

CoCr 合金（ASTM F75 - 07，奈良精工，奈良）ピンと同素材ディスクを用いた（図 3.1）．それらの摩擦面を SiC 耐水研磨紙（三共理化学，埼玉）で粒度 #600，800，1000，1500 の順に研磨した．さらに 15 μm ダイヤモンド懸濁液（丸本ストルアス，東京）と絹製琢磨布（丸本ストルアス，東京）でバフ研磨し鏡面仕上げとした．ピンに導線を巻き付け導電性接着剤（藤倉化成，東京）で接着した．ピンとディスクの摩擦面以外を絶縁するためカプトン[®]テープ（寺岡製作所，東京，厚さ 0.05 mm）で覆った．蒸留水で 5 min 超音波洗浄しアセトン（ナカライテスク，京都）で仕上げた．

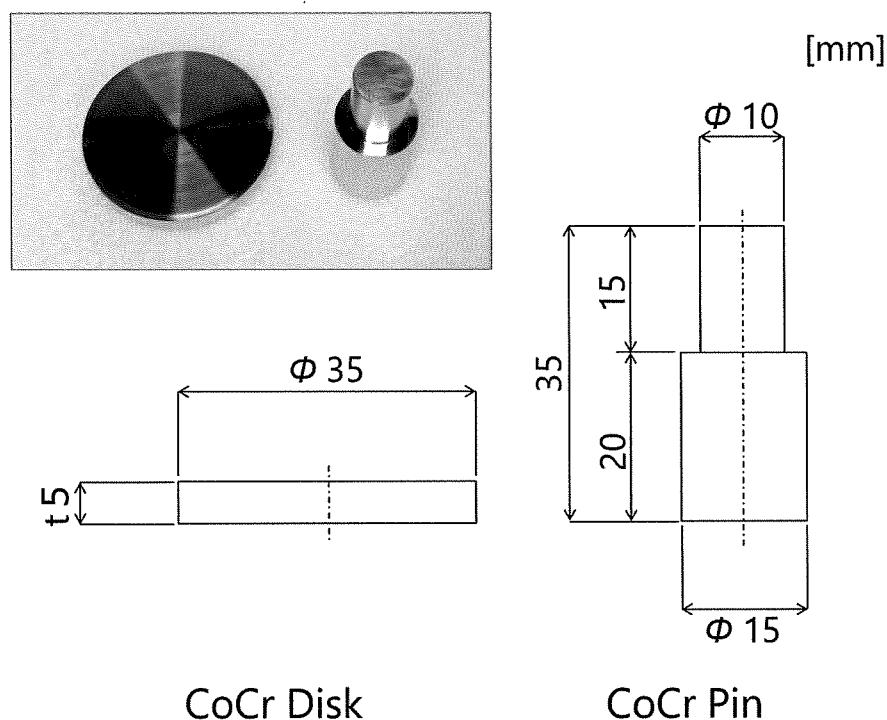


図 3.1 試料寸法および形状.

3.2.2 摩擦試験と電位測定

試料を摩擦試験機（米倉製作所，大阪，図 3.2）にて摩擦した．ピンは摩擦試験機のピンホルダーに固定した．ディスクは PBS[-] 200 ml で満たした容器の中央に固定した．ピンは荷重 10 N を加えたまま，ディスクに垂直に接触させ 30 min 静止させた．続いて固定したピンに対して，ディスク側を PBS[-]で満たした容器ごと往復運動させ 30 min 摩擦した．摩擦の往復ストロークは 0.08 mm から 1 mm とした．摩擦終了後は荷重をかけたまま再び 30 min 静止させた．90 min 間のピンの電位変化を Ag/AgCl 参照電極（RE-1C；BAS，東京）とハイインピーダンスエレクトロメータ（HE-104A；北斗電工，東京）で測定した（図 3.3，3.4）．測定は各摩擦ストロークで 6 回行った．摩擦と電位測定は全て大気開放，室温（約 25 °C）の PBS[-]中で行った．

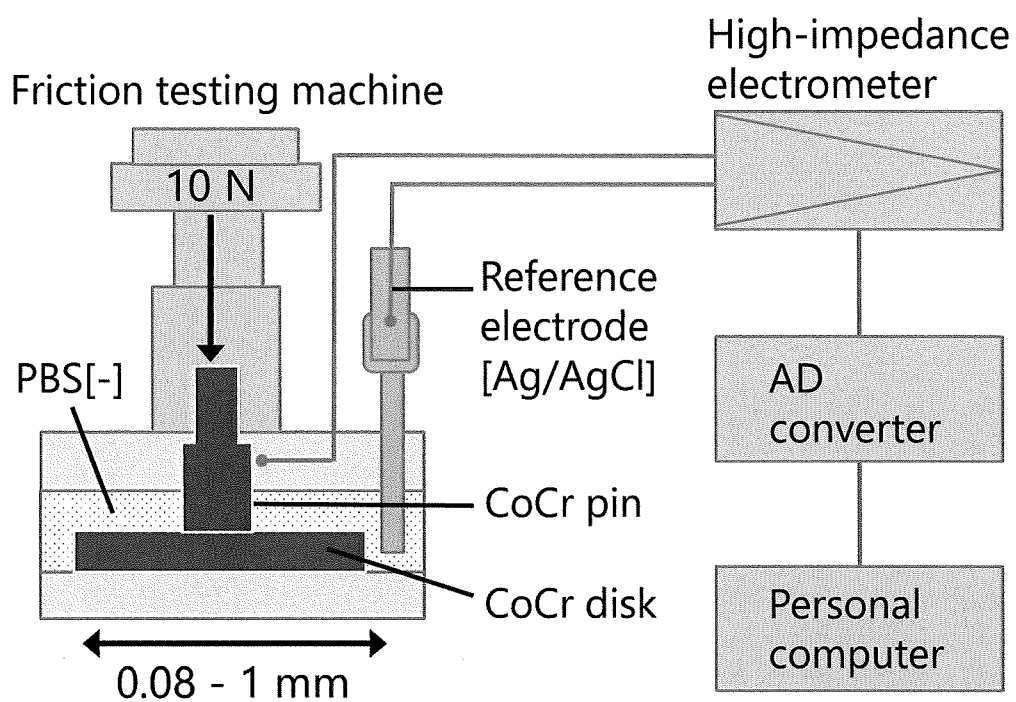


図 3.2 摩擦系と電位測定系から構成された実験系模式図.

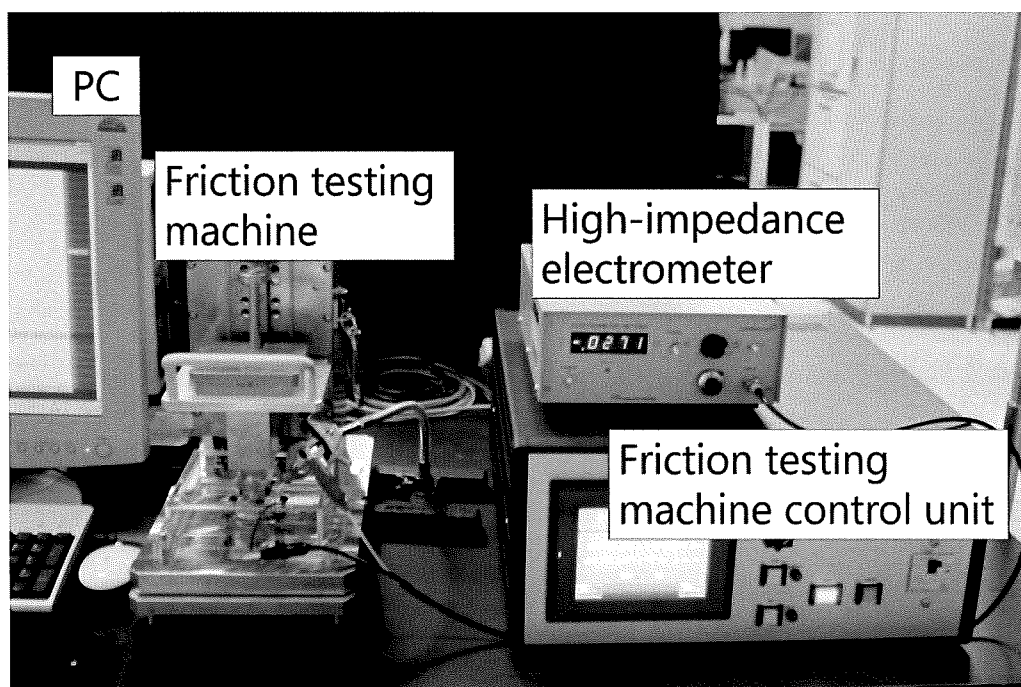


図 3.3 実験系全体像.

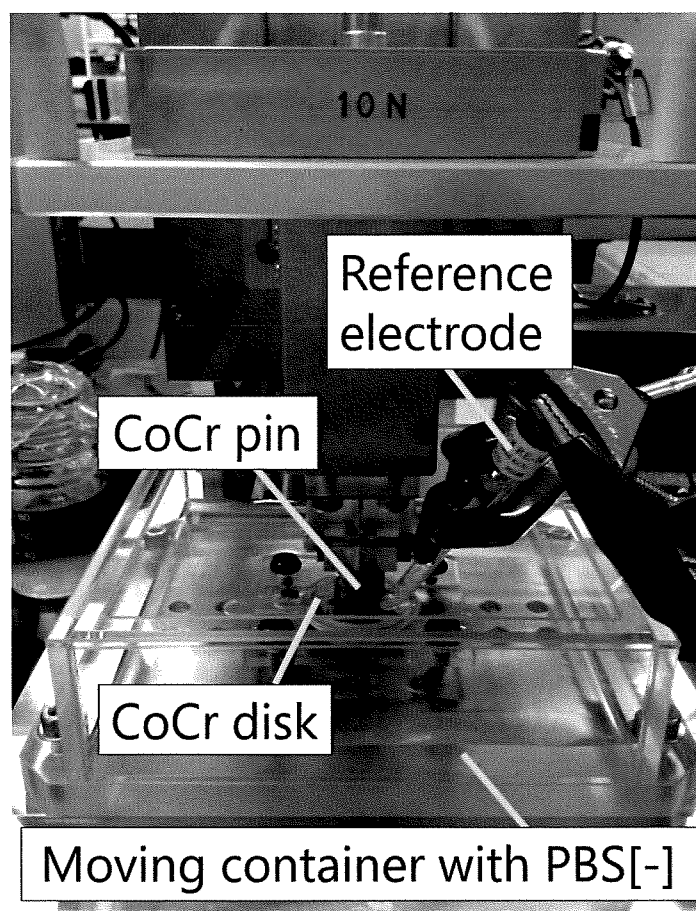


図 3.4 摩擦と電位測定部拡大図.

3.2.3 電位変化の解析

前章 2.2.3 の方法に従い，摩擦直前の安定した電位 E_{corr} と摩擦後の低下した電位 V_1 との差 ΔV を求め，不動態被膜の損傷の指標とした．また摩擦停止時の電位から摩擦直前の安定した電位の 63 % まで回復する時間 τ を求め，不動態被膜の再形成の指標とした．グラフの描画には R version 3.2.3 を用いた．

3.2.4 試料表面の観察

電界放射型走査電子顕微鏡（SEM, JSM-7001F；日本電子，東京，図 3.5）で摩擦後のディスク表面を観察し，エネルギー分散型 X 線分析（EDX）で存在す

る元素を同定した。

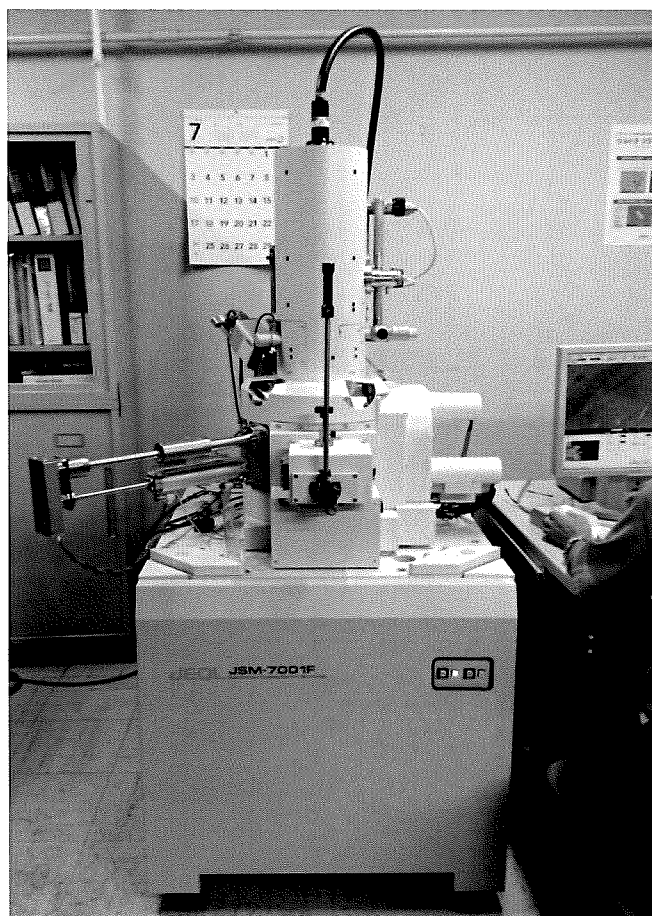


図 3.5 SEM JSM-7001F.

3.2.5 硬さ試験による真実接触面積の算出

微小硬さ試験機 (MVK-H0 ; ミットヨ, 神奈川, 図 3.6) にて荷重 9.801 N のときのピンのビッカース硬さの測定を利用し, 真実接触面積 (Real contact area; A_R) を算出した². この押し込み硬さ測定と同じ受圧面積によってなされるのが真実接触面積 (Real contact area; A_R) となる³. すなわち押し込み硬さ測定で試料表面に生じる, ダイヤモンド圧子による菱形のくぼみ投影面積が A_R となる.

$$A_R = (d_1 \times d_2)/2 \quad (3.1)$$

d_1 , d_2 はそれぞれ菱形の対角線の長さ[mm]である.



図 3.6 微小硬さ試験機 MVK-0.

3.3 結果

3.3.1 電位低下

確認した全ての摩擦ストローク長さにおいて摩擦に伴う電位の低下と摩擦停止後の電位の上昇が見られた. 図 3.7 に各摩擦ストローク長さにおける ΔV の箱ひげ図を示した ($N = 6$). 0.08 から 0.2 mm の範囲の結果は最大値, 最小値, 中央値のばらつきが目立ち, 摩擦ストローク長さと ΔV に明確な関係は確認されなかった. 外れ値 (箱とひげから離れて存在する \circ) は比較的短い摩擦ストロークである 0.08, 0.1, 0.14, 0.2 mm で見られた. 一方, 0.6 から 1 mm の比較的

長い摩擦ストロークでは、値のばらつきも小さくなった。中央値に着目すると摩擦ストロークと比例してわずかに大きくなる傾向が見られた。

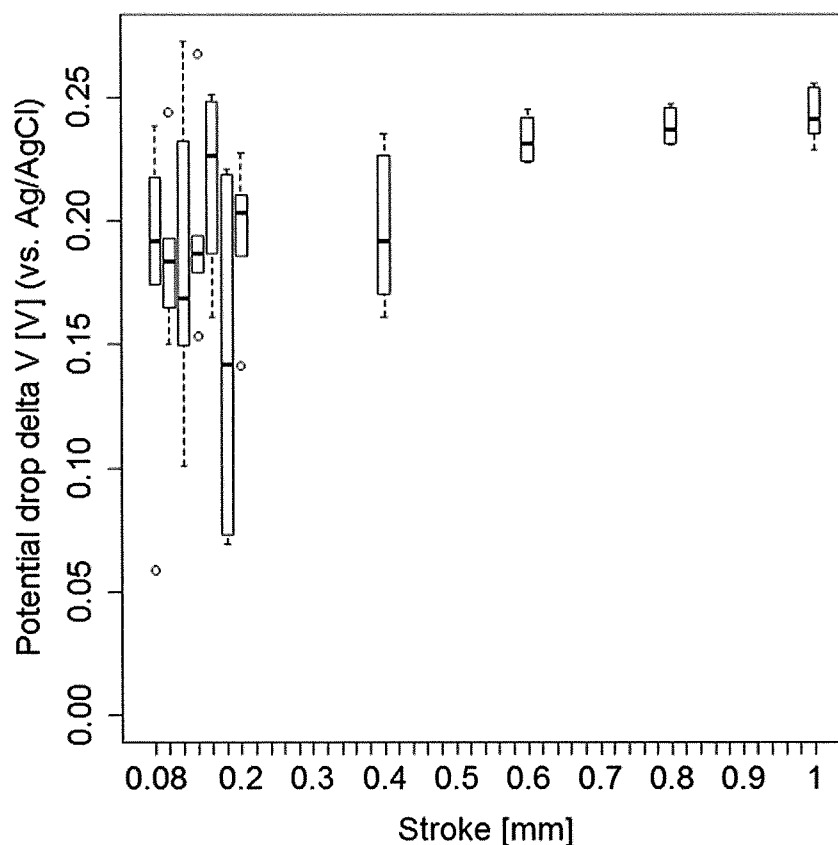


図 3.7 各摩擦ストローク長さにおける電位低下 ΔV .

縦軸は電位低下 ΔV ，横軸は摩擦ストローク長さ。

3.3.2 時定数

図 3.8 に各摩擦ストローク長さにおける τ の箱ひげ図を示した ($N = 6$)。 τ の最大値が最も高かったのは 0.12 mm のときであるがばらつきも大きかった。外れ値は摩擦ストローク 0.08, 0.14, 0.16, 1 mm で確認された。摩擦ストローク長さと τ の明確な比例関係は確認されなかったが、摩擦ストロークが短い方が中央値も高く現れていた。摩擦ストロークが長くなるにつれ、 τ は低い値とな

り，ばらつきは小さくなる傾向が見られた。

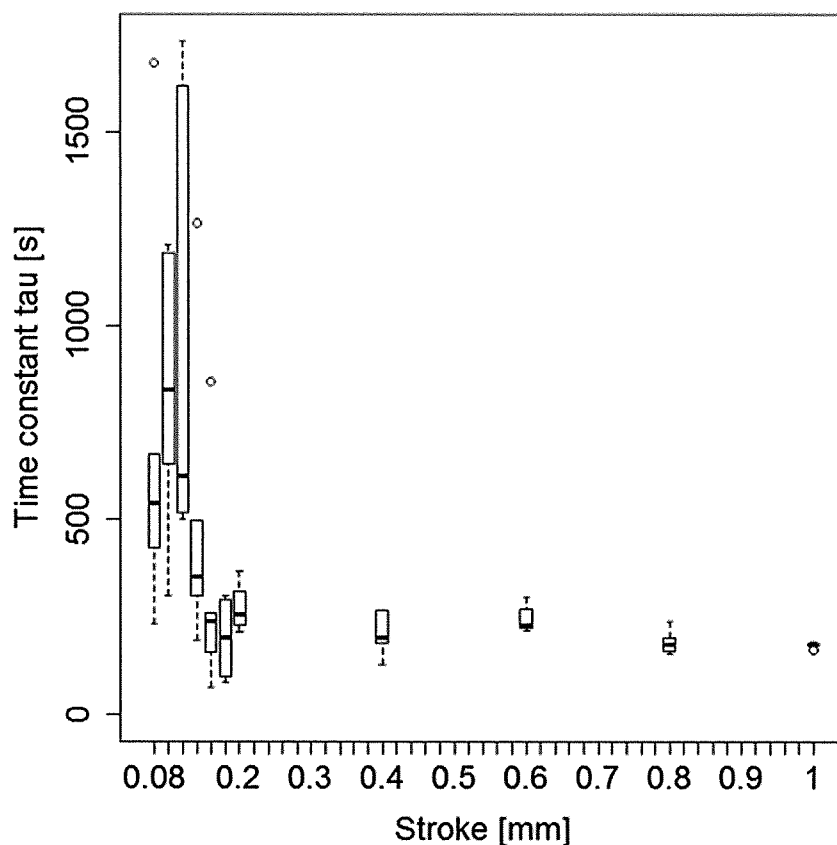


図 3.8 各摩擦ストローク長さにおける時定数 τ .

縦軸は時定数 τ ，横軸は摩擦ストローク長さ。

3.3.3 試料表面像

図 3.9 に摩擦後のディスク表面の二次電子像を示した。摩擦方向は画像の上下方向である。摩擦ストローク 0.08 mm ではランダムによじれたような塑性変形が確認された (図 3.9A)。付着物はほとんど確認されなかった。また摩擦ストローク 0.18 mm ではよじれた塑性変形は確認されなかったが微粒子状の付着物が全体に確認された (図 3.9B)。摩擦ストローク 1 mm のときは直線状の塑性変形が確認された (図 3.9C)。0.18 mm のときの画像と同様に付着物が全体に確

認された。付着物は平坦な無傷の表面に存在するのではなく、摩擦実験前の試料調整における研磨の際にわずかに残った研磨痕や実験で生じた塑性変形のような平坦でない部分に多く付着していることが確認された。

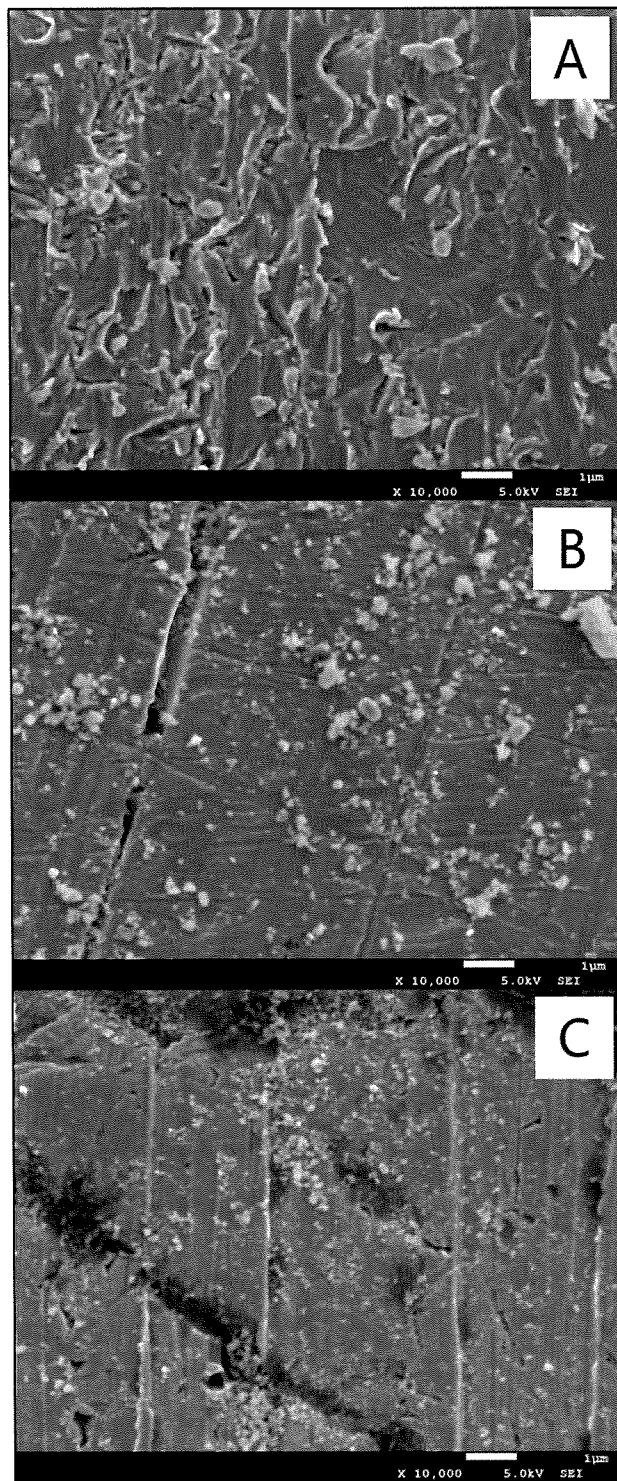


図 3.9 摩擦後のディスク表面の二次電子像。倍率： $\times 10000$ 。

A：摩擦ストローク 0.08 mm，B：0.18 mm，C：1 mm。

3.3.4 試料表面元素

図 3.10 に摩擦後のディスク表面に対する EDX スペクトルを示した。摩擦ストローク 0.08 mm に見られたよじれた摩擦痕には Co, Cr, Mo, O の存在が確認された (図 3.10A)。一方 0.18 mm で見られた付着物は大部分が P であった (図 3.10B)。また, 1 mm で見られた微粒子は, Co, Cr, Mo, O, C のほか, Na, P が存在していた (図 3.10C)。

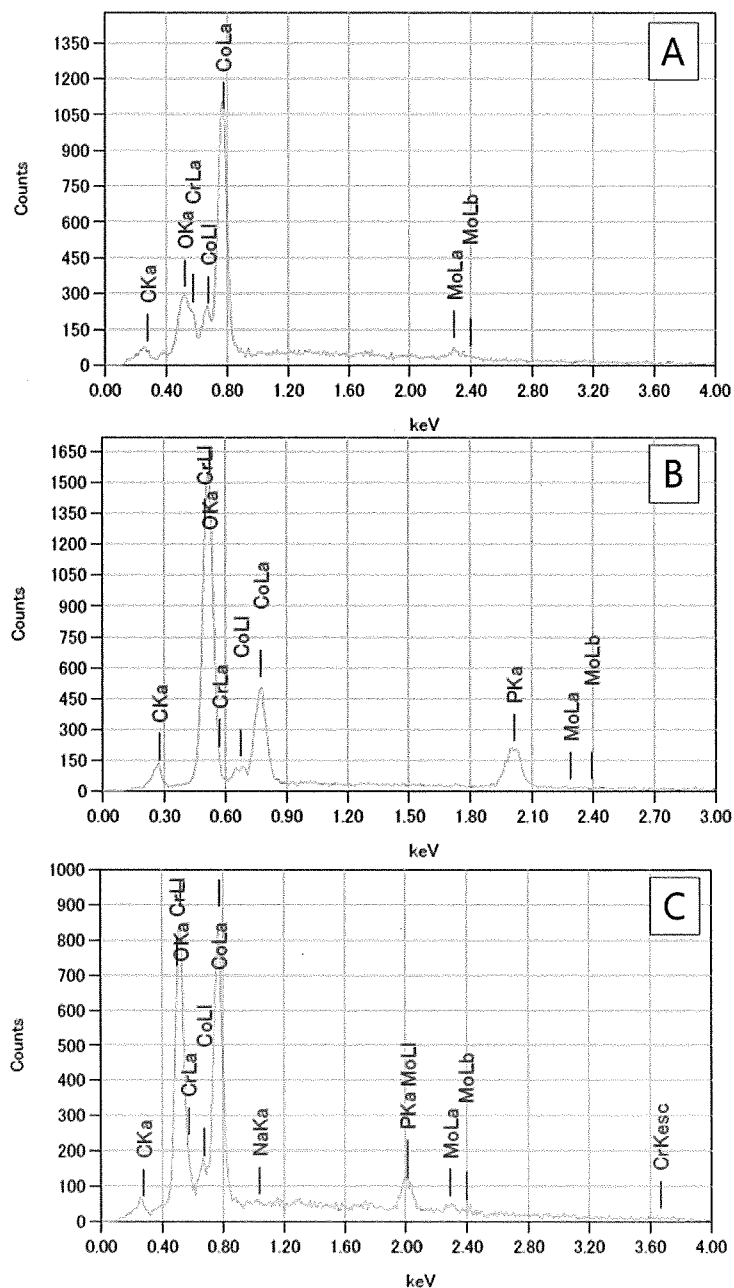


図 3.10 摩擦後のディスク表面の EDX スペクトル。

A : ストローク長さ 0.08 mm, B : 0.18 mm, C : 1 mm.

3.3.5 真実接触面積

9.807 Nのときの A_R は約 0.0018 mm^2 であった。試料寸法から算出した見かけ接触面積である約 176.7 mm^2 と比較すると極めて微小な面積のみで接触していることが分かった。

3.4 考察

前章の図 2.8 に示した波形とほぼ同様の電位変化が得られた。ピンを静止させておくと電位が緩やかに上昇しほぼ平衡の腐食電位 E_{corr} となった。これは不動態被膜が安定して存在していることを意味する。摩擦開始と同時に電位は急激に低下した。これは摩擦に伴い不動態被膜が急激に損傷を受けていることを意味する。摩擦停止後には電位が徐々に上昇し E_{corr} に近づいた。これは摩擦を受けた表面で不動態被膜の再形成が進んだことを示している。

摩擦による不動態被膜の損傷機序は、不動態被膜同士の凝着を接線方向に破断することの繰り返りで生じる凝着摩耗であると考えられる。金属表面の見かけは平面でも微視的にはうねりや凹凸が存在している⁴。金属と金属を接触させると、双方の金属表面の凹凸の中で最も隆起した凸部において最初の接触が生じる。この凸部の頂点は最初のうちは面積が小さいので、押し付ける力がわずかであってもそこにかかる面圧は高いものになり、容易に塑性変形する。さらに接触している面積は押し付ける力に比例して増加していき、最終的にはその力を支えることができる大きさまで増大する。これら微小な接触面積の総和が A_R となる⁵。本研究では A_R は見かけ接触面積の約 10 万分の 1 ときわめて小さいことが分かった。また、接触する 2 面間に液体が存在すると真実接触部で液体は押し出されて数分子程度の厚みしかない非常に薄い膜として残っており、これが境界潤滑膜となる⁶。この真実接触面上で界面を滑らせる力が働くと結晶構造で転位と呼ばれる格子欠陥が運動する⁷。この運動に伴い A_R を作る微小な真実接触部は大きく塑性変形し、境界潤滑膜が破断し、さらに不動態被膜を含む表面が部分的に破断し露出した新生面同士が金属結合するとみられる。この部分的な金属結合や表面膜同士の結合は凝着と呼ばれる⁸。凝着をさ

らに滑らせると転位の運動による塑性変形が続くが、摩擦ストロークをさらに長くすることで凝着部が接線方向に引きちぎられて破断すると考えられる。短い摩擦ストロークにおいて、比較的小さな値の ΔV と SEM 像での表面の塑性変形が確認された。一方、長い摩擦ストロークにおいて ΔV の増加と SEM 像での線状の塑性変形が確認された。微小な摩擦ストローク下でも A_R を形成している凝着部を塑性変形し破断させることで不動態被膜を損傷させているが、さらに摩擦ストロークが長くなると接線方向に破断する凝着部の個数を増加させ、不動態被膜の損傷領域を拡大していると考えられる。これは次に述べる不動態被膜の回復時間を示す τ の結果にも影響していると考えられる。

短い摩擦ストロークにおける τ は長い傾向にあった。一方、長い摩擦ストロークにおける τ は短い傾向にあった。これらは摩擦による合金表面の機械的活性化で説明できるかもしれない。摩擦ストロークの長短が新生面の露出面積の大小をもたらす、これが摩擦停止後の化学反応による不動態被膜の回復速度の違いをもたらしていると考えられる。摩擦ストロークが短い場合は、凝着部を滑らせる距離が短いため破断に至らず大きな塑性変形にとどまった凝着部位が多かったと考えられる。その結果、長い摩擦ストロークと比較して露出した新生面の面積が少なく化学活性が低くなり、不動態被膜の形成速度が緩やかになり τ が長くなったのではないかと考えられる。一方、長い摩擦ストローク長さは凝着部位を破断し新生面の露出点を増加させた結果、活性を示す部位を増加させ τ が短くなったと考えられる。実験した全ての摩擦ストローク長さで電位の上昇は認められたため、すき間腐食の影響は考えにくく、不動態被膜は所要時間の長短はあれども再形成はしているとみなされる。短い摩擦ストロークが回復時間を延長させるのではなく、長い摩擦ストロークが新生面の露出点を増加させた結果、表面の広範囲に活性が生じ、回復時間が短縮したと考えられる。

摩擦ストローク 0.18 mm, 1 mm で見られた表面の付着物には、合金由来の元素の他に PBS[-]由来とみられる P の含有が EDX により確認された。これは摩耗粉が合金由来の不動態被膜だけではなく表面に吸着した環境物質も抱き込んでいることを示している。不動態被膜より外側の、外界と接する最表面に環境物

質が吸着し、これが境界潤滑膜となると考えられる。さらにそれが摩擦されることで不動態被膜と共に塑性変形して混ざり合った後に、凝着摩耗により破断して脱落したり移着したりするのではないかと考えられる。吸着物質の種類は不動態被膜の組成にも関係しているとされる⁹⁾。実験では CoCr 合金ディスク上に PBS[-]が存在している状態でピンと接触させ荷重を加えた。この2面間の凸部同士の真実接触部では境界潤滑膜が存在し、一方で凹部は潤滑液が閉じ込められた流体潤滑状態とみられる。さらに平面ピンとディスクの2面間は境界潤滑と流体潤滑が混在した混合潤滑状態であるとみられる。摩擦ストローク 0.08 mm で付着物が確認されなかったのは、真実接触部で PBS[-]が境界潤滑膜となり、さらに摩擦ストロークが短いために表面の塑性変形は生じながらも潤滑膜を破断する領域が限定的で、凝着摩耗を抑制したのではないかと考えられる。一方、摩擦ストロークが長くなることで PBS[-]による境界潤滑膜とその下層の不動態被膜を破断し、凝着摩耗によりそれらの膜を混合した摩耗粉を移着させたのではないかと考えられる。

モジュラー人工股関節のテーパー結合は、術野の洗浄や組み立て操作で完全な乾燥状態ではないとは推察される。しかし摩擦や潤滑ではなく固定のために2面間が接触しているため面圧が大きく、仮に潤滑液が存在しても境界潤滑膜や流体潤滑膜は維持できず、膜は破断しているものと考えられる。そのためほぼ無潤滑状態となり、凝着摩耗が生じやすいと推察される。凝着摩耗のために不動態被膜が損傷され、かつ摩擦ストロークが短いために機械的活性化の程度が低く、外部環境との酸化反応による不動態被膜の再形成に時間を要し耐食性を損なった結果、フレットニングによる腐食が生じると考えられる。一方で、人工股関節のベアリング面は表面加工精度が高く、良好な潤滑状態を実現している。そのため凝着摩耗が抑制され、長いストロークの摩擦下でもヘッドの不動態被膜の損傷は生じにくくなると考えられる。本研究の結果は、人工股関節のモジュラーのデザインや表面加工精度の改善により凝着摩耗を抑制することで、不動態被膜を維持し腐食を遅らせ、インプラントとしての寿命を向上させたり生体の有害反応の誘発を減少させたりできる可能性を示唆している。

また、小径と比較し大径ヘッドは関節面の損傷は少ないが、テーパー結合の

変形や機械的損傷をもたらしている可能性が指摘されている¹⁰。ヘッドの摩擦状態とテーパ結合の損傷は関係している可能性がある。

本研究では同素材の平面ピンとディスクを用いて摩擦した。実験中は摩擦運動以外にも振動と異音が確認された。これは摩擦振動が発生したためと考えられる¹¹。滑らかに動作することを想定した摺動部であるが、スティックスリップが生じ、ピンとディスクの接触が弾んで摩擦が間欠的になった可能性がある。水の潤滑膜が2面間に存在し摩擦抵抗を低下させることがスティックスリップの原因と推察されており、さらに摺動物体の形状を通してスティックスリップの振動振幅を制御できることが指摘されている¹²。また A_R もピンのごく一部であったため塑性変形し破断した微小な部位を特定することは困難となる。これらのことからピンの形状は変更が必要と考えられる。

3.5 結論

本研究では人工股関節の材料である CoCr 合金同士の往復動摩擦実験と表面分析を行った。その結果、調べた全ての摩擦ストロークで不動態被膜の損傷と再形成が生じることが確認された。摩擦ストローク長さと不動態被膜の損傷はやや比例傾向にあった。この損傷の機序は、真実接触面積を形成する微小な凝着の塑性変形と滑りによる破断、すなわち凝着摩耗と考えられた。一方、摩擦ストローク長さが短いと不動態被膜の再形成速度は遅い傾向にあった。再形成の機序は不動態被膜の破断による新生面の露出がもたらす化学活性と考えられた。これらの結果は、人工股関節のモジュラーのデザインや表面加工精度の改善により凝着摩耗を抑制することで、不動態被膜を維持し腐食を遅らせ、インプラントとしての寿命を向上させたり生体の有害反応の誘発を減少させたりできる可能性を示唆していた。

第3章の参考文献

1. Diomidis N, Mischler S, More NS, Roy M. Tribo-electrochemical characterization

- of metallic biomaterials for total joint replacement. *Acta Biomater* 2012; 8: 852-9.
2. 微小硬さ試験機 形式：MVK-H0 取扱説明書. 9.
 3. 笹田直：1.6 個体の接触. 摩耗, 養賢堂, 東京, 2008, 9-12.
 4. Bowden FP, Tabor D. The area of contact between stationary and between moving surfaces. *Proc R Soc London Ser A* 1939; 391-413.
 5. Archard JF. Contact and rubbing of flat surfaces. *J Appl Phys* 1953; 24(8): 981-8.
 6. 大賀喬一, 小林政教, 仲町英治, 片岡征二, 筒井佳子：6・3 潤滑剤の役割. 基礎塑性加工学 (第2版), 川並高雄, 関口秀夫, 斉藤正美, 廣井徹磨編, 森北出版, 東京, 2004, 103-5.
 7. 大賀喬一, 小林政教, 仲町英治, 片岡征二, 筒井佳子：5・1 金属材料はどのような性質を持っているか. 基礎塑性加工学 (第2版), 川並高雄, 関口秀夫, 斉藤正美, 廣井徹磨編, 森北出版, 東京, 2004, 75-81.
 8. 大賀喬一, 小林政教, 仲町英治, 片岡征二, 筒井佳子：6・2 摩擦の仕組みを考える. 基礎塑性加工学 (第2版), 川並高雄, 関口秀夫, 斉藤正美, 廣井徹磨編, 森北出版, 東京, 2004, 99-102.
 9. Hanawa T, Hiromoto S, Asami K. Characterization of the surface oxide film of a Co-Cr-Mo alloy after being located in quasi-biological environments using XPS. *Appl Surf Sci* 2001; 183(1): 68-75.
 10. Langton DJ, Jameson SS, Joyce TJ, Gandhi JN, Sidaginamale R, Mereddy P, et al. Accelerating failure rate of the ASR total hip replacement. *J Bone Joint Surg Br* 2011; 93: 1011-6.
 11. 角直弘, 田所千治, 中野健：摩擦振動が生む動摩擦係数の計測誤差. 日本機械学会論文集 (C編) 2013; 79(803): 396-404.
 12. 中野健, 田所千治, 前川寛：弾性体の摩擦振動と接触面の可視化. 日本ゴム協会誌 2012; 85(10): 313-8.

第 4 章 真実接触部の剪断による CoCr 合金表面の損傷

4.1 緒論

前章において CoCr 合金ピンの電位を測定し、表面の不動態被膜が摩擦で損傷され摩擦停止後に再形成されることを示した。損傷の機序は合金 2 面間の真実接触部の破断と凝着摩耗で、再形成の機序は新生面の化学活性である可能性を示した。しかし摩擦中に異音と振動が確認されたため、スティックスリップの発生により均質な摩擦が得られなかった可能性がある。摩擦は固定した円柱形 CoCr ピン平面に対する同素材ディスクの往復動で行った。ピンの真実接触面積 A_R は試料寸法から算出した見かけ接触面積と比較して約 10 万分の 1 であり極めて小さかった。摺動物体の形状を変更してスティックスリップの振動振幅を制御するため、本研究ではピン形状に円柱ではなく円錐を採用し真実接触部を先端に集中させた。それによりスティックスリップを軽減し、CoCr 合金表面における不動態被膜の損傷状態を調べることを目的とした。

4.2 方法

4.2.1 試料

CoCr ピン (ASTM F75 - 07, 奈良精工, 奈良) と同素材ディスクを用いた。ピン先端は円錐形とした (直径 15 mm, 高さ 3 mm)。平面ディスク (直径 35 mm, 厚さ 5 mm) は前章と同じものを使用した。これを SiC 耐水研磨紙で粒度 #600, 800, 1000, 1500 の順に研磨し 5 μm アルミナラッピングフィルムシート (日本電子, 東京) で鏡面仕上げとした。ピンに導線を巻き付け導電性接着剤で接着した。ピンとディスクの摩擦面以外を絶縁するためカプトン[®]テープで覆った。蒸留水で 5 min 超音波洗浄しアセトンで仕上げた。

4.2.2 摩擦試験と電位測定

前章 3.2.2 の方法に従い，摩擦試験機にピンを固定し垂直に荷重 10 N を付加した（図 4.1）．摩擦試験機の容器中央にディスクを固定した．容器には擬似体液として PBS[-] 200 ml を注入し，ピンとディスクの摩擦面を浸漬した．30 min は摩擦せずピンに荷重を付加したまま静止状態とした．続いてディスクを固定した容器ごと往復運動させ摩擦を開始した．摩擦は 30 min 行った．摩擦を停止し再びピンに荷重を付加したまま 30 min 静止した．合計 90 min 継続して，ピンの電位を Ag/AgCl 参照電極とハイインピーダンスエレクトロメータで測定した．摩擦ストロークは 0.08 から 1 mm の間で変化させた．各ストロークの摩擦周期は 1 Hz とした．実験回数は各ストロークで 6 回とした．

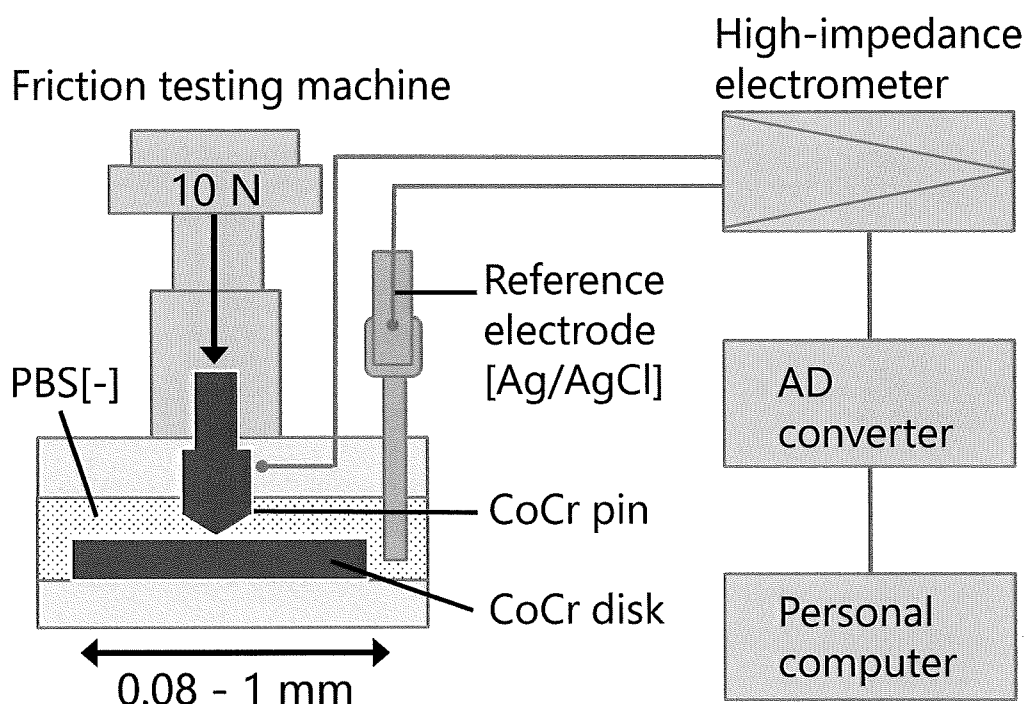


図 4.1 摩擦系と電位測定系から構成された実験系模式図。

4.2.3 電位変化の解析

前章 2.2.3 の方法に従い，摩擦直前の安定した電位 E_{corr} と摩擦後の低下した電位 V_1 との差 ΔV を求め，不動態被膜の損傷の指標とした．グラフの描画には R version 3.2.3 を用いた．

4.2.4 試料表面の観察

前章 3.2.4 と同様に，SEM で摩擦後のディスク表面を観察し，EDX で存在する元素を同定した．さらに倍率×5000 の二次電子像を線分析することで，任意の直線上の Co と Cr の分布状態を調べた．

4.3 結果

4.3.1 電位低下

図 4.2 に各摩擦ストローク長さにおけるピンの電位低下 ΔV の箱ひげ図を示した ($N = 6$) ． ΔV は中央値が摩擦ストローク長さにやや比例する傾向を示した．最小値は摩擦ストローク 0.12 mm に見られた．最大値は摩擦ストローク 1 mm に見られた．外れ値は 0.1, 0.4, 0.8 mm に見られた．

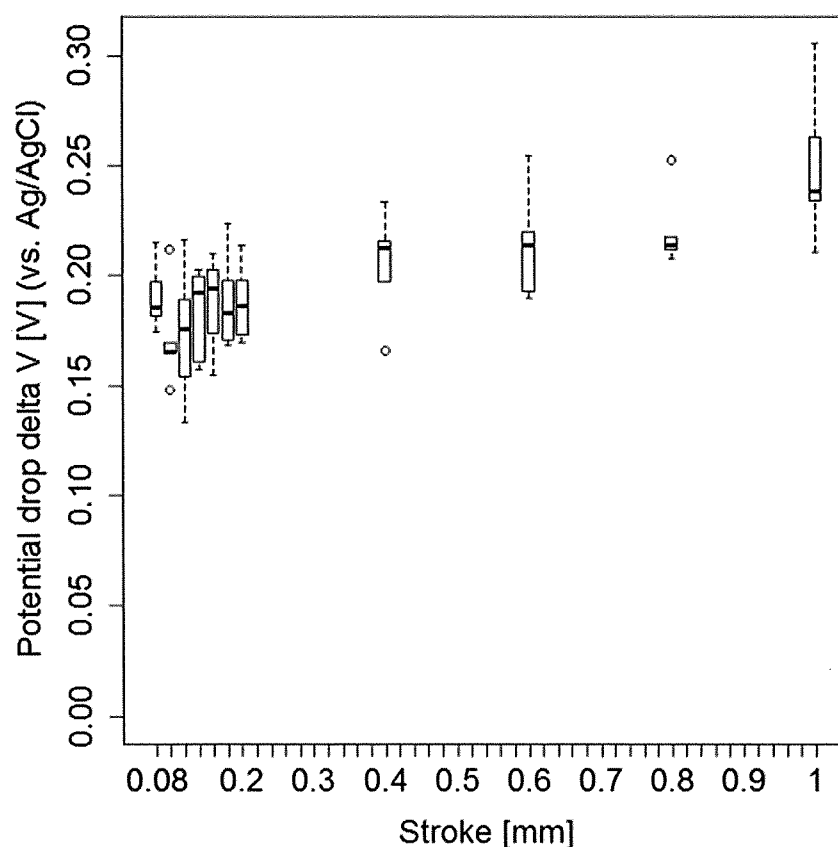


図 4.2 各摩擦ストローク長さにおける電位低下 ΔV ．

縦軸は電位低下 ΔV ，横軸は摩擦ストローク長さ．

4.3.2 試料表面像

図 4.3 に摩擦後のディスク表面の二次電子像を示した。摩擦方向は画像の上下方向である。摩擦ストローク 0.08, 0.18 mm の表面の一部にき裂が確認された。その周囲には直線状の塑性変形が確認された（図 4.3A, B）。一方, 1 mm ではき裂は確認されず摩擦領域のほぼ全域に直線状の塑性変形が確認された（図 4.3C）。

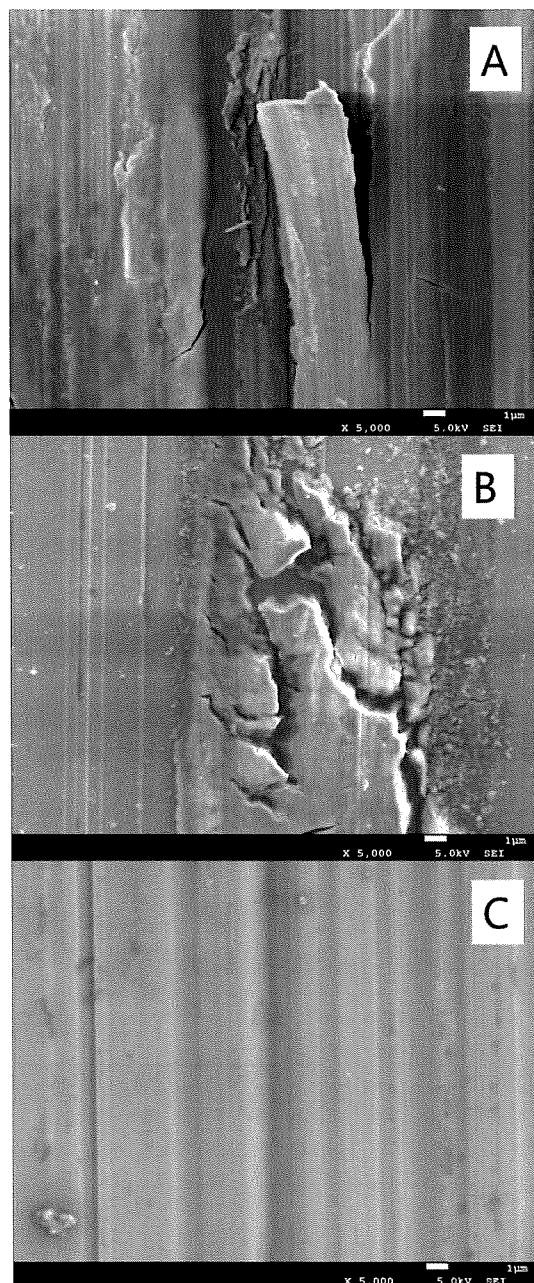


図 4.3 摩擦後のディスク表面の二次電子像。倍率：×5000.

A : 摩擦ストローク長さ 0.08 mm, B : 0.18 mm, C : 1 mm.

4.3.3 試料表面元素

図 4.4 に摩擦ストローク 0.08 と 0.18 mm におけるディスク表面の EDX スペクトルを示した。EDX 分析範囲は、図中に示された四角形で囲った領域である。摩擦ストローク 0.08 と 0.18 mm でき裂が確認された部位は周囲よりやや暗く色調の変化が見られ、C, O, Cr, Co, Mo, P の存在が確認された（図 4.4A, B：領域 1）。一方、摩擦痕には C, O, Cr, Co, Mo が確認された（図 4.4A, B：領域 2）。

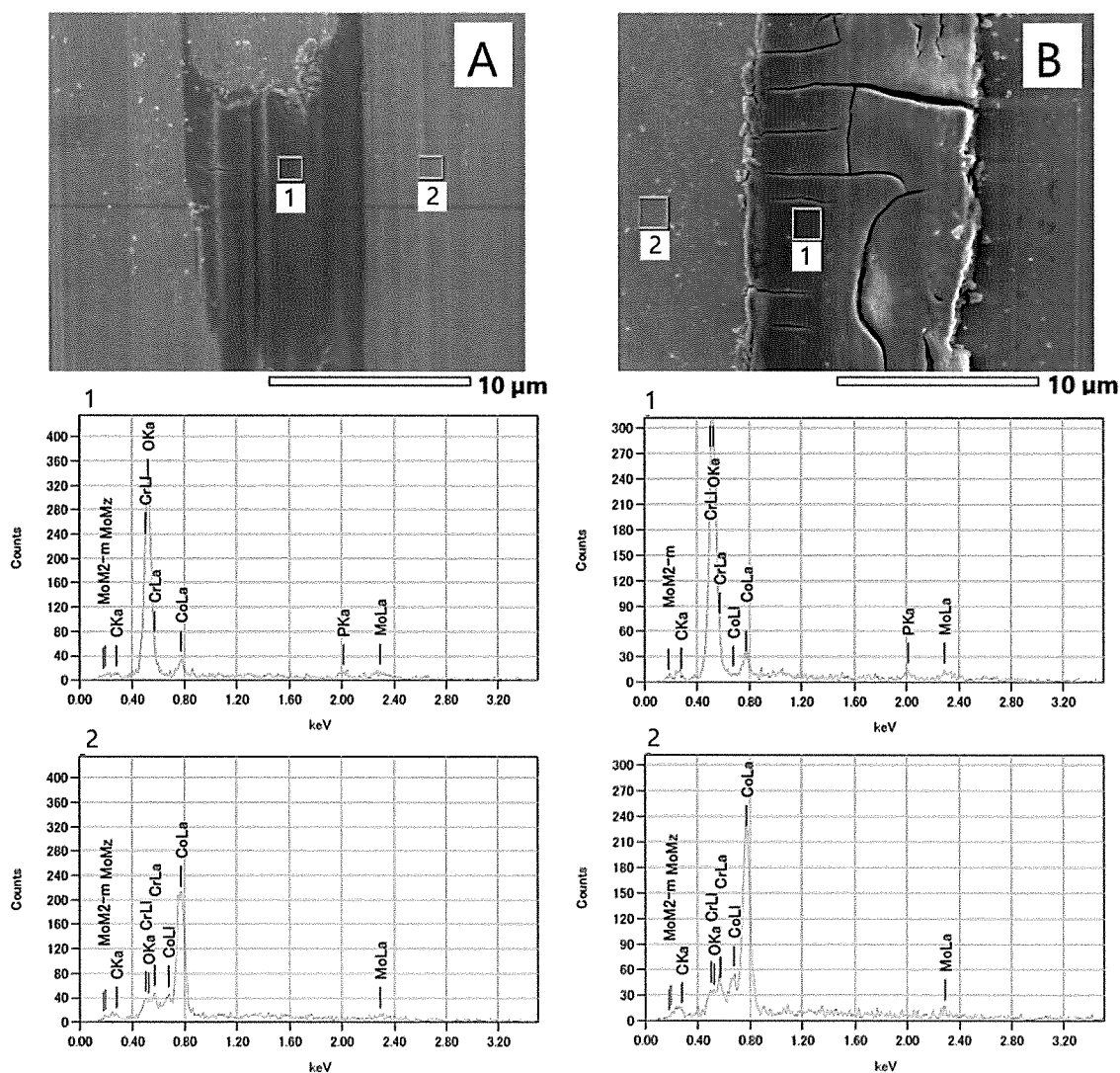


図 4.4 摩擦後のディスク表面の EDX スペクトル。倍率：×5000。

A：摩擦ストローク長さ 0.08 mm, B：0.18 mm.

4.3.4 試料表面線分析

線分析において摩擦ストローク 0.08, 0.18 mm でき裂が確認された部位では Cr の X 線強度が周囲と比較して相対的な増加がみられた。一方、き裂が確認された部位の周囲では相対的な Co の増加がみられた（図 4.5）。また摩擦領域のほぼ全域に塑性変形が確認された摩擦ストローク 1 mm では Cr や Co の相対的な増減は確認されなかった（図 4.5C）。

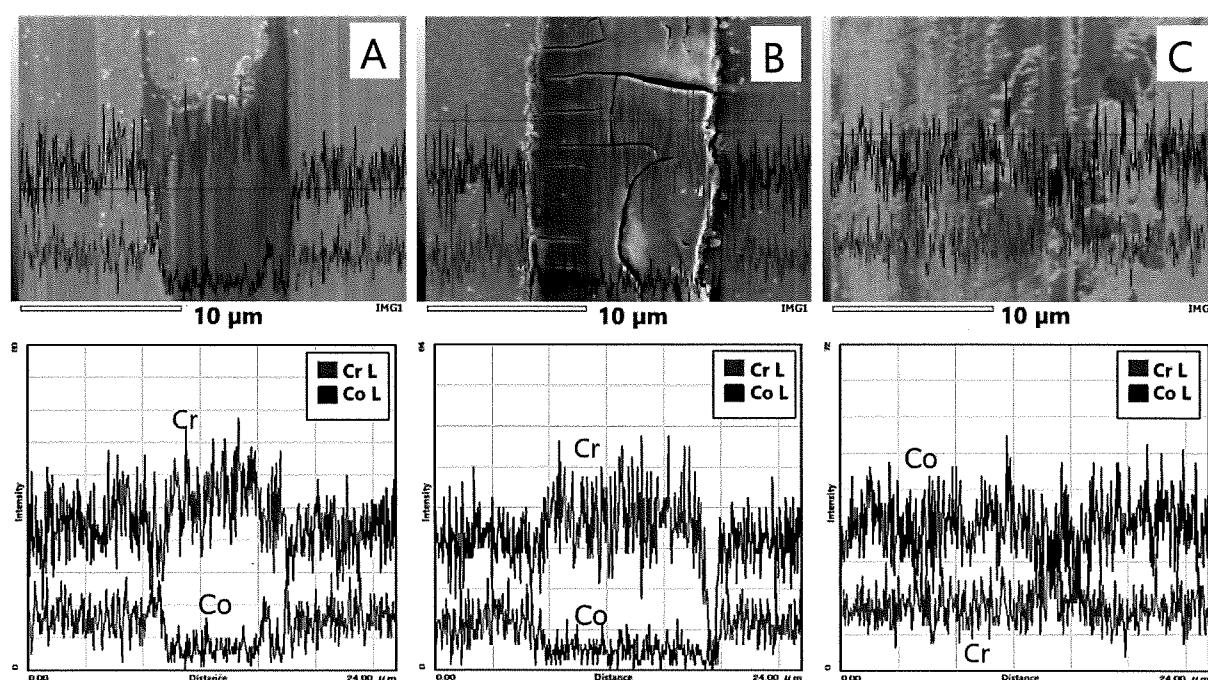


図 4.5 摩擦後のディスク表面の線分析.

A : 摩擦ストローク長さ 0.08 mm, B : 0.18 mm, C : 1 mm.

4.4 考察

前章で算出した CoCr ピンの見かけ接触面積と A_R はそれぞれ 176.7 mm^2 , 約 0.0018 mm^2 であった。見かけ接触面積上に分布する A_R を、本研究では試料ピンの先端を円錐とすることで先端に集中させた。摩擦中に異音と振動がほとんど確認されなくなったことから、スティックスリップを軽減し円柱ピンよりも均質な摩擦を得ることができたと推察される。

前章では、不動態被膜の損傷は、 A_R を構成する凝着部、境界潤滑膜と下層の不動態被膜を摩擦により塑性変形し破断することによる凝着摩耗である可能性を指摘した。SEM で3種類の摩擦ストロークで観察したところ、表面に塑性変形が確認された。また摩擦ストロークが最も短い 0.08, 中等度の 0.18 mm SEM 像から、表面の一部にき裂が確認された (図 4.3)。これは A_R の凝着部が往復摩擦により接線方向に滑らされ塑性変形を繰り返すことで、微小な破断と凝着を繰り返して生じた、局所的に原子面を分離した破壊の状態と推察される。一方で摩擦ストロークが最も長い 1 mm の SEM 像では、き裂が確認されず摩擦領域の全体に直線状の塑性変形が確認された。1 mm では ΔV の最大値が見られたことから最も損傷が大きかったと解釈される。き裂が生じた部位を摩擦ストロークの往復動により脱落させ排除したのではないかと考えられる。

き裂の成長する方向と外力の加わり方の関係は3つに分類され、下図 4.6 のようにそれぞれ開口型 (Mode I)、面内剪断型 (Mode II)、面外剪断型 (Mode III) に分類される¹⁾。

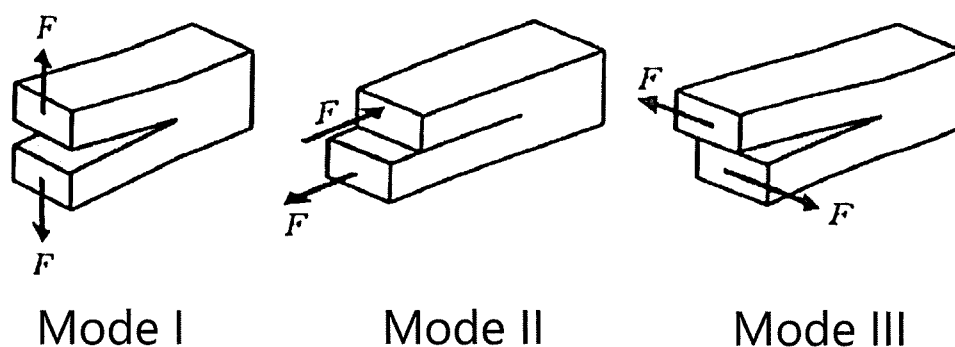


図 4.6 き裂の基本的様式 (¹⁾より改変)。

実験では SEM 像の上下方向に往復摩擦しているため、Mode II の様式となりそうである。しかし実際は上下方向だけではなく他の方向を持つき裂の存在が確認でき (図 4.3, 4.4)、表面のき裂は単なる接線方向の剪断力だけで生じているものではないことが推察される。真実接触部の界面における剪断

強さは必ずしも界面内で均一ではなく剪断強さの弱い部分と強い部分があると指摘されており、剪断応力により接触部内で破壊されている部位と、界面で滑って破壊されない部位があるとされている²。また PBS[-]を用いた疑似体液環境であることから、局所的に応力腐食割れが生じる可能性は否定できない³。

摩擦ストローク 0.08, 0.18 mm における線分析では、き裂が確認された部位にやや暗い色調の変化が見られ、相対的な Cr の X 線強度の増加と Co の強度の減少が確認された (図 4.5A, B)。これはき裂のある部位は Cr が相対的に多く分布し、一方で Co はその周囲に分布していたことを示す。生体内環境での CoCr 合金の不動態被膜の組成は主に酸化 Cr であることから、CoCr 同士の摩擦の結果として、不動態被膜の凝着摩耗によるピンからディスクへの Cr が移着したために分布が変化したと考えた。しかし摩擦ストローク 1 mm では、Cr や Co 分布の相対的な変化は確認されなかった (図 4.5C)。1 mm では ΔV の最大値が見られ、確認した摩擦ストロークの中で凝着摩耗による不動態被膜の損傷が最も激しかったと解釈される。そこで凝着摩耗の過程で相手面への移着が生じるものと考えられる。仮に Cr の分布を移着の結果とすると、1 mm で移着が生じてないから Cr の相対的増加が見られないということになり、これには無理があると考えられる。

さらに、SEM 像からは移着による材料表面の厚みの増加や、深さ方向の距離の計測はできない。また同種材料でも相互移着は生じ一方から相手面に移着したのと同量の移着を相手面から受けるため⁴、元素分析では確認できない。移着の有無を確認するには、摩擦前後に試料の重量変化を測定するか、あるいは摩擦させる 2 つの試料を同素材ではなく全く異なるものを用いることで移着した物質の分析を容易にする方法があげられる⁵。以上の理由から、摩擦ストローク 0.08 および 0.18 mm でみられた Co と Cr の分布の相対的な変化は、表面への移着のためと結論づけることはできない。ここでは摩擦など機械的作用により金属表面に物理化学的な性状の変化を生じるトライボケミカル現象の発生が考えられる。摩擦により露出した金属新生面が持つ格子欠陥が活性を示し、そこに多くの化合物が吸着するとされている⁶。また新生面の化学的性質は金属酸化物とは全く異なり、潤滑剤成分の吸着特性が変化することが示されている

7. 本研究においてはこのトライボケミカル現象が摩擦領域内の元素の分布状態に影響したり擬似体液環境の PBS[-]成分が吸着したりした可能性は考えられる.

4.5 結論

本研究では円錐型の CoCr 合金ピンと平面ディスクとの摩擦および表面分析から、微小な摩擦ストローク長さのもとで凝着摩耗による CoCr 合金表面における不動態被膜のき裂が生じていることを示した. き裂の発生は摩擦の接線方向の剪断力だけではない可能性があった. 摩擦部位でのトライボケミカル現象の発生が示唆された.

第 4 章の参考文献

1. 小原嗣朗：3.4 靱性. 金属材料概論（増補版），川並高雄，関口秀夫，斉藤正美，廣井徹磨編，森北出版，東京，1996，98-103.
2. 笹田直：2.3 移着成長過程. 摩耗，養賢堂，東京，2008; 17-9.
3. 小原嗣朗：6.8 応力腐食. 金属材料概論（増補版），川並高雄，関口秀夫，斉藤正美，廣井徹磨編，森北出版，東京，1996，188-90.
4. 笹田直：9.2 2 面のいずれの側の摩耗が多いか. 摩耗，養賢堂，東京，2008; 131-3.
5. 笹田直：9.1 両処女面摩擦における移着と摩耗. 摩耗，養賢堂，東京，2008; 126-31.
6. 森誠之，久保朋生，七尾英孝，南一郎：機械的作用による金表面の活性化. 表面科学，2007; 28(9): 513-7.
7. 森誠之，呉行陽：トライボケミストリー. 精密工学会誌，2001; 67(12): 1924-7.

第 5 章 結論

本章では第 2 章から第 4 章で述べた結論をまとめた。

第 2 章ではピンオンフラット摩擦試験機を用い、往復摩擦ストローク長さを制御して摩擦実験を行った。この間に電位を測定し不動態被膜の挙動を観察可能かどうか調べることを目的とした。その結果、往復動摩擦下での不動態被膜の損傷と再形成の定性的情報を、試料合金の電位測定により即時に得ることが可能であった。電位測定結果から不動態被膜の損傷の指標 ΔV と再形成の指標 τ を求め、摩擦ストローク長さごとに比較することが可能であった。さらに表面の詳細な分析が必要となった。

第 3 章では摩擦試験機を変更し、前章よりも微小なストローク長さを設定可能にした。摩擦前後を通して試料合金の電位の測定による不動態被膜の挙動の観察を行なった。摩擦の後は電子顕微鏡による表面の観察を行い、CoCr 合金不動態被膜の損傷、再形成と組成に対する微小摩擦ストローク長さの影響を調べることを目的とした。その結果、調べた全ての摩擦ストロークで不動態被膜の損傷と再形成が生じることが確認された。摩擦ストローク長さと不動態被膜の損傷はやや比例傾向にあった。この損傷の機序は、真実接触面積を形成する微小な凝着の塑性変形と滑りによる破断、すなわち凝着摩耗と考えられた。一方、摩擦ストローク長さが短いと不動態被膜の再形成速度は遅い傾向にあった。再形成の機序は不動態被膜の破断による新生面の露出がもたらす化学活性と考えられた。これらの結果は、人工股関節のモジュラーのデザインや表面加工精度の改善により凝着摩耗を抑制することで、不動態被膜を維持し腐食を遅らせ、インプラントとしての寿命を向上させたり生体の有害反応の誘発を減少させたりできる可能性を示唆していた。

第 4 章では試料ピン形状に円柱ではなく円錐を採用し真実接触部を先端に集中させた。それによりスティックスリップを軽減し、CoCr 合金表面における不動態被膜の損傷状態を調べることを目的とした。その結果、微小な摩擦ストロ

ーク長さのもとで凝着摩耗による CoCr 合金表面における不動態被膜のき裂が生じていることを示した。き裂の発生は摩擦の接線方向の剪断力だけではない可能性があった。摩擦部位でのトライボケミカル現象の発生が示唆された。

謝辞

本論文は平成 28 年度の北里大学大学院医療系研究科医学専攻の学位論文である。本研究を遂行するにあたり、北里大学大学院医療系研究科の氏平政伸教授、酒井利奈准教授、吉田和弘助教、北里大学医療衛生学部の馬渕清資名誉教授に多大なるご指導、ご支援を頂いた。ここに記し深く感謝の意を表する。北里大学医療衛生学部の高平尚伸教授、稲岡秀検准教授、根武谷吾准教授、北里大学医学部の内山勝文准教授には学位審査の主査および副査としてご指導頂いた。ここに謝意を表する。埼玉大学大学院理工学研究科の森田眞史教授には実験方法と結果の解釈について基本的かつ重要な示唆を頂いた。日本電子（株）フィールドソリューション事業部の高木孝士氏、服部隆氏には電子顕微鏡による試料分析において技術的支援を頂いた。深く感謝の意を表する。

本論文の遂行にあたり JPJS 科研費 JP26420083（研究代表者：馬渕清資）の助成を受けたことを付記する。

2017. 2. 16.

本名美佳

業績目録

学術論文目録

1. Mika Honna, Kiyoshi Mabuchi, Kazuhiro Yoshida, Rina Sakai, Masanobu Ujihira. Effect of friction stroke length on damage and restoration of the passive film of cobalt chromium alloy. The Kitasato Medical Journal, in press
2. Kiyoshi Mabuchi, Rina Sakai, Mika Honna, Masanobu Ujihira. Ig Nobel Prize-winning episode: Trip from a slip on a banana peel to the mysterious world of mucus. Biosurface and Biotribology, 2: 81-85, 2016.
3. 酒井利奈, 内野正隆, 伊藤大器, 田中健誠, 中尾将輝, 本名美佳, 山田拓哉, 占部憲, 五味勉, 馬渕清資: 上腕骨近位部骨折に対する逆行性髄内釘の固定性評価. バイオメカニズム学会誌, 40(2), 131-136, 2016.

学会発表目録

1. 本名美佳, 氏平政伸, 馬渕清資: 人工股関節材料合金の腐食に対する摩擦ストロークの影響. 第 43 回日本臨床バイオメカニクス学会 札幌 2016. 10. 8-9(一般演題 21 人工関節基礎 O21-4, p162)[一般講演(口頭発表)].
2. 中野雅也, 酒井利奈, 内野正隆, 中尾将輝, 本名美佳, 米尾皓正, 小島千裕, 馬渕清資, 氏平政伸: 上腕骨近位端骨折に対する内固定法の比較. 第 43 回日本臨床バイオメカニクス学会 札幌 2016. 10. 8-9(一般演題 29 人工関節基礎 O29-3, p191)[一般講演(口頭発表)].
3. Mika Honna, Kiyoshi Mabuchi: Effect of Sliding Amplitude of the Reciprocating Micromotion on a Passive Film of Cobalt Chromium Alloy. International Society for Technology in Arthroplasty 28th annual congress (Vienna, Austria)2015. 9. 30-10. 3 (SESSION2, Hip arthroplasty in young patients, outcomes, materials and metal ions, 2-3-9, p38) [一般講演(ポスター発表)] .
4. Mika Honna, Kiyoshi Mabuchi: Effect of Friction Displacement on a Passive Film

of Cobalt Chromium Alloy. The 8th International Biotribology Forum and The 36th Biotribology Symposium (Satellite Forum of International Tribology Conference(ITC)Tokyo 2015) (Yokohama, Japan) 2015. 9. 21-22 (Session8, Metal corrosion and surface texture, 30, p79-80)[一般講演(口頭発表)] .

5. 本名美佳, 馬渕清資 : CoCr 合金の不動態被膜の挙動に対する摩擦距離の影響. 第 35 回バイオトライボロジシンポジウム 福岡 2015. 3. 14(摩擦・摩耗, 5, p1)[一般講演(口頭発表)].
6. Mika Honna, Tokiko Ogawa, Masafumi Morita, Kiyoshi Mabuchi: Behavior of a Passive Film of Implant Metal Under Different Fretting Conditions. International Society for Technology in Arthroplasty 27th annual congress (Kyoto, Japan) 2014. 9. 24-27 (SESSION3, Metal ions, 3-3-5, p34) [一般講演(ポスター発表)] .
7. Mika Honna, Tokiko Ogawa, Masafumi Morita, Kiyoshi Mabuchi: Behavior of the passive film of implant alloy under the sliding conditions. The 15th IUMRS International Conference in Asia (Fukuoka, Japan) 2014. 8. 24-30 (Symposium B-3, Materials in Biomechanics and Biotribology, B3-O29-011, p84) [一般講演(口頭発表)].
8. Kiyoshi Mabuchi, Yuki Misawa, Mika Honna, Masaki Nakao, Rina Sakai: Role of mucus in the lubrication of synovial joints. 7th World Congress of Biomechanics (Boston, USA) 2014. 7. 6-11 (Tribology I: Cartilage, Tissue, & Biomaterial 4-10, p11)[一般講演(口頭発表)]
9. 本名美佳, 小川登紀子, 森田真史, 馬渕清資. 微小振幅往復動摩擦に起因する人工関節用金属材料の耐食性低下. 第 5 回日本材料学会 医用・生体材料分科会講演会 東京 2014. 3. 8 (P-12, p29) [一般講演(ポスター発表)].

付録

箱ひげ図作図を目的とした R プログラム

1. 第 2 章 図 2.9 および図 2.10

#Delta.V ベクトルで定義--F と T は TRUE と FALSE と紛らわしいので省く

A = c(0.326843262, 0.30670166, 0.326843262)

B = c(0)

C = c(0)

D = c(0.469665527, 0.444641113, 0.42755127)

E = c(0)

G = c(0)

H = c(0)

I = c(0)

J = c(0)

K = c(0.588378906, 0.487670898, 0.486755371)

L = c(0)

M = c(0)

N = c(0)

O = c(0)

P = c(0)

Q = c(0)

R = c(0)

S = c(0)

U = c(0)

```
V = c(0.507202148, 0.397644043, 0.406494141)
```

```
#boxplot
```

```
par(mar = c(5, 5, 2, 2)) #底辺, 左側, 上側, 右側の順に余白の大きさを行の高さ  
で指定する.
```

```
par(ps=18) #フォントサイズ拡大
```

```
boxplot(A, B, C, D, E, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, U, V,  
xlab="Stroke [mm]", ylab="Potential drop delta V [V] (vs. Ag/AgCl)",  
names = c("1", "2", "3", "4", "5", "6", "7", "8", "9", "10", "11", "12", "13", "14", "15",  
"16", "17", "18", "19", "20"),  
border = c("#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",  
"#ffffff", "#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",  
"#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#000000"))
```

```
#Tau ベクトルで定義
```

```
bA = c(1524.3, 1401, 1584)
```

```
bB = c(0)
```

```
bC = c(0)
```

```
bD = c(1108, 1038.3, 1132.5)
```

```
bE = c(0)
```

```
bG = c(0)
```

```
bH = c(0)
```

```
bI = c(0)
```

```
bJ = c(0)
```

```
bK = c(1401.6, 890.1, 921)
```

```
bL = c(0)
```

```
bM = c(0)
```

```
bN = c(0)
```

```

bO = c(0)
bP = c(0)
bQ = c(0)
bR = c(0)
bS = c(0)
bU = c(0)
bV = c(859.7, 592.5, 564)
#tau boxplot
dev.new()
par(mar = c(5, 5, 2, 2)) #底辺, 左側, 上側, 右側の順に余白の大きさを行の高さ
で指定する.

par(ps=18) #フォントサイズ拡大

boxplot(bA, bB, bC, bD, bE, bG, bH, bI, bJ, bK, bL, bM, bN, bO, bP, bQ, bR, bS, bU,
bV,
xlab="Stroke [mm]", ylab="Time constant tau [s]",
names = c("1", "2", "3", "4", "5", "6", "7", "8", "9", "10", "11", "12", "13", "14", "15",
"16", "17", "18", "19", "20"),
border = c("#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#000000"))

```

2. 第3章 図 3.7 および図 3.8

#Delta.V ベクトルで定義--F と T は TRUE と FALSE と紛らわしいので省く

A = c(0.178527832, 0.058288574, 0.174560547, 0.205078125, 0.238647461,
0.217590332)

B = c(0.165100098, 0.15045166, 0.192871094, 0.176696777, 0.244140625,
0.190734863)

C = c(0.272827148, 0.232543945, 0.161437988, 0.176391602, 0.149536133,
0.101013184)

D = c(0.26763916, 0.189208984, 0.179443359, 0.153503418, 0.185241699,
0.194396973)

E = c(0.217285156, 0.186767578, 0.248413086, 0.251464844, 0.161437988,
0.236206055)

G = c(0.068969727, 0.072937012, 0.086669922, 0.220947266, 0.218811035,
0.197143555)

H = c(0.202636719, 0.141296387, 0.186157227, 0.227661133, 0.204467773,
0.210876465)

I = c(0)

J = c(0)

K = c(0)

L = c(0)

M = c(0)

N = c(0)

O = c(0)

P = c(0)

Q = c(0)

$R = c(0.161437988, 0.170593262, 0.22644043, 0.179748535, 0.235595703,$
 $0.204467773)$
 $S = c(0)$
 $U = c(0)$
 $V = c(0)$
 $W = c(0)$
 $X = c(0)$
 $Y = c(0)$
 $Z = c(0)$
 $aa = c(0)$
 $ab = c(0)$
 $ac = c(0.224304199, 0.245361328, 0.231018066, 0.231933594, 0.241699219,$
 $0.223999023)$
 $ad = c(0)$
 $ae = c(0)$
 $af = c(0)$
 $ag = c(0)$
 $ah = c(0)$
 $ai = c(0)$
 $aj = c(0)$
 $ak = c(0)$
 $al = c(0)$
 $am = c(0.245666504, 0.247497559, 0.231323242, 0.237121582, 0.236816406,$
 $0.230712891)$
 $an = c(0)$
 $ao = c(0)$
 $ap = c(0)$
 $aq = c(0)$


```

ar = c(0)
as = c(0)
at = c(0)
au = c(0)
av = c(0)
aw = c(0.22857666, 0.235595703, 0.236206055, 0.246887207, 0.254211426,
0.255737305)
#boxplot
par(mar = c(5, 5, 2, 2)) #底辺, 左側, 上側, 右側の順に余白の大きさを行の高
さで指定する.

par(ps=18) #フォントサイズ拡大

boxplot(A, B, C, D, E, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, U, V, W, X, Y, Z, aa, ab, ac,
ad, ae, af, ag, ah, ai, aj, ak, al, am, an, ao, ap, aq, ar, as, at, au, av, aw,
xlab="Stroke [mm]", ylab="Potential drop delta V [V] (vs. Ag/AgCl)",
names = c("0.08", "0.1", "0.12", "0.14", "0.16", "0.18", "0.2", "0.22", "0.24", "0.26",
"0.28", "0.3", "0.32", "0.34", "0.36", "0.38", "0.4", "0.42", "0.44", "0.46", "0.48",
"0.5", "0.52", "0.54", "0.56", "0.58", "0.6", "0.62", "0.64", "0.66", "0.68", "0.7",
"0.72", "0.74", "0.76", "0.78", "0.8", "0.82", "0.84", "0.86", "0.88", "0.9", "0.92",
"0.94", "0.96", "0.98", "1"),
border = c("#000000", "#000000", "#000000", "#000000", "#000000", "#000000",
"#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#000000"))

#Tau ベクトルで定義

```

$bA = c(1676, 479, 232, 606, 669, 429)$
 $bB = c(305, 645, 930, 743, 1188, 1209)$
 $bC = c(517, 674, 500, 1734, 1617, 551)$
 $bD = c(305, 189, 498, 1267, 340, 369)$
 $bE = c(240, 158, 241, 259, 67, 856)$
 $bG = c(83, 96, 121, 294, 307, 273)$
 $bH = c(210, 283, 317, 367, 230, 229)$
 $bI = c(0)$
 $bJ = c(0)$
 $bK = c(0)$
 $bL = c(0)$
 $bM = c(0)$
 $bN = c(0)$
 $bO = c(0)$
 $bP = c(0)$
 $bQ = c(0)$
 $bR = c(202, 191, 269, 129, 269, 182)$
 $bS = c(0)$
 $bU = c(0)$
 $bV = c(0)$
 $bW = c(0)$
 $bX = c(0)$
 $bY = c(0)$
 $bZ = c(0)$
 $ba = c(0)$
 $bb = c(0)$
 $bc = c(229, 302, 227, 216, 270, 222)$
 $bd = c(0)$

```
be = c(0)
bf = c(0)
bg = c(0)
bh = c(0)
bi = c(0)
bj = c(0)
bk = c(0)
bl = c(0)
bm = c(162, 170, 156, 191, 239, 199)
bn = c(0)
bo = c(0)
bp = c(0)
bq = c(0)
br = c(0)
bs = c(0)
bt = c(0)
bu = c(0)
bv = c(0)
bw = c(176, 178, 183, 165, 183, 187)
#tau boxplot
dev.new()
par(mar = c(5, 5, 2, 2)) #底辺, 左側, 上側, 右側の順に余白の大きさを行の高
  
さで指定する.
  
par(ps=18) #フォントサイズ拡大
```

```

boxplot(bA, bB, bC, bD, bE, bG, bH, bI, bJ, bK, bL, bM, bN, bO, bP, bQ, bR, bS,
bU, bV, bW, bX, bY, bZ, ba, bb, bc, bd, be, bf, bg, bh, bi, bj, bk, bl, bm, bn, bo, bp,
bq, br, bs, bt, bu, bv, bw,
xlab="Stroke [mm]", ylab="Time constant tau [s]",
names = c("0.08", "0.1", "0.12", "0.14", "0.16", "0.18", "0.2", "0.22", "0.24", "0.26",
"0.28", "0.3", "0.32", "0.34", "0.36", "0.38", "0.4", "0.42", "0.44", "0.46", "0.48",
"0.5", "0.52", "0.54", "0.56", "0.58", "0.6", "0.62", "0.64", "0.66", "0.68", "0.7",
"0.72", "0.74", "0.76", "0.78", "0.8", "0.82", "0.84", "0.86", "0.88", "0.9", "0.92",
"0.94", "0.96", "0.98", "1" ),
border = c("#000000", "#000000", "#000000", "#000000", "#000000", "#000000",
"#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#000000"))

```

3. 第4章 図4.2

#Delta.V ベクトルで定義

$$A = c(0.188903809, 0.196838379, 0.18157959, 0.21484375, 0.181884766, 0.174255371)$$
$$B = c(0.147705078, 0.165405273, 0.165405273, 0.211791992, 0.165100098, 0.169372559)$$
$$C = c(0.167541504, 0.133361816, 0.15411377, 0.183105469, 0.188903809, 0.216064453)$$
$$D = c(0.161132813, 0.156860352, 0.199890137, 0.202941895, 0.198669434, 0.186157227)$$
$$E = c(0.198059082, 0.202636719, 0.154418945, 0.17364502, 0.210266113, 0.18951416)$$
$$G = c(0.171203613, 0.197753906, 0.223693848, 0.168151855, 0.170898438, 0.195007324)$$
$$H = c(0.180664063, 0.169372559, 0.173034668, 0.197753906, 0.213623047, 0.191955566)$$
$$I = c(0)$$
$$J = c(0)$$
$$K = c(0)$$
$$L = c(0)$$
$$M = c(0)$$
$$N = c(0)$$
$$O = c(0)$$
$$P = c(0)$$
$$Q = c(0)$$
$$R = c(0.215454102, 0.197143555, 0.215148926, 0.233459473, 0.209960938,$$

0.166015625)

$S = c(0)$

$U = c(0)$

$V = c(0)$

$W = c(0)$

$X = c(0)$

$Y = c(0)$

$Z = c(0)$

$aa = c(0)$

$ab = c(0)$

$ac = c(0.18951416, 0.220031738, 0.254211426, 0.216369629, 0.192871094, 0.210571289)$

$ad = c(0)$

$ae = c(0)$

$af = c(0)$

$ag = c(0)$

$ah = c(0)$

$ai = c(0)$

$aj = c(0)$

$ak = c(0)$

$al = c(0)$

$am = c(0.252380371, 0.214233398, 0.207519531, 0.217285156, 0.21270752, 0.212097168)$

$an = c(0)$

$ao = c(0)$

$ap = c(0)$

$aq = c(0)$

$ar = c(0)$

```

as = c(0)
at = c(0)
au = c(0)
av = c(0)
aw = c(0.305480957, 0.237731934, 0.239257813, 0.262756348, 0.233764648,
0.210876465)
#boxplot
par(mar = c(5, 5, 2, 2)) #底辺, 左側, 上側, 右側の順に余白の大きさを行の高さ
で指定する.

par(ps=18) #フォントサイズ拡大

boxplot(A, B, C, D, E, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, U, V, W, X, Y, Z, aa, ab, ac,
        ad, ae, af, ag, ah, ai, aj, ak, al, am, an, ao, ap, aq, ar, as, at, au, av, aw,
        xlab="Stroke [mm]", ylab="Potential drop delta V [V] (vs. Ag/AgCl)",
        names = c("0.08", "0.1", "0.12", "0.14", "0.16", "0.18", "0.2", "0.22", "0.24", "0.26",
"0.28", "0.3", "0.32", "0.34", "0.36", "0.38", "0.4", "0.42", "0.44", "0.46", "0.48", "0.5",
"0.52", "0.54", "0.56", "0.58", "0.6", "0.62", "0.64", "0.66", "0.68", "0.7", "0.72", "0.74",
"0.76", "0.78", "0.8", "0.82", "0.84", "0.86", "0.88", "0.9", "0.92", "0.94", "0.96", "0.98",
"1"),
        border = c("#000000", "#000000", "#000000", "#000000", "#000000", "#000000",
"#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#000000", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff",
"#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#ffffff", "#000000"))

```