

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 6 月 9 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ~ 2011

課題番号：21791944

研究課題名(和文)

生体用合金の疑似体液中でのフレッティング摩耗挙動とメカニズム

研究課題名(英文)

Fretting behaviors and mechanism of biomedical materials in artificial body fluid

研究代表者

三浦 永理 (MIURA ERI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70315258

研究成果の概要(和文)：

生体用金属材料として代表的な Ti 合金の生体内環境内でのフレッティング摩耗について、環境因子である疑似体液の影響や荷重、往復移動振幅等の力学的パラメータの影響について調査した。市販型の往復摺動摩耗試験機にピエゾステージ及び 37℃加熱装置と液受けバットを付加した摩耗試験機を作製し、そのデータを検証すると共に、摩耗表面の組織観察及び元素分析を行った。α、β、α+β 型 Ti 合金について、摩擦係数(μ)-時間曲線(t)の形状は定性的に一致し、スライディング摩耗曲線に比べて摩耗進行に伴う摩擦係数の変動が小さい。摩耗表面観察の結果、何れも凝着摩耗が支配的であり、また、ZrO₂ ボールは摩損が見られず、被摩耗材の摩耗表面にも Zr は検出されなかった。

α 型 Ti (CP Ti, grade 2) と CP Ti より高い硬さを持つ β 型 Ti (Ti-Mo-Zr-Al, TMZA) で摩擦摩耗挙動を調査したところ、Hank's 液中でも純水中でも摩擦係数ならびに摩耗量は TMZA の方が高い値を示した。摩耗試験後の表面は CP Ti も TMZA も表面疲れによる剥離が観察され、また TMZA の方が剥離が多く観察されることから、摩耗の進行による表面粗さの増大が摩擦係数と摩耗量の上昇の原因と考えられた。表面分析の結果から、剥離は材料の破断強度と酸素飽和度に関連することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：

Fretting wear behaviors of biomedical Ti alloys in artificial body fluid were investigated. We made special equipment with a micro-amplitude reciprocating heat stage for the measurement. α, β, and α + β type Ti alloys were tested. Counterface was ZrO₂ ball, and frictional test was carried out in Hank's solution, artificial saliva, and pure water at 37 °C. Frictional coefficient - duration time curves were qualitatively similar among them. As compared with a sliding frictional behavior, frictional coefficient by fretting wear was seems to be constant and did not change very much during entire fretting cycle. According to wear surface observation by a scanning electron microscopy, adhesive wear was dominant throughout the applied fretting condition. Wear and tear was not observed on ZrO₂ ball, and Zr was not detected on the wear surface.

As the results of fretting test on CP Ti and Ti-Mo-Zr-Al alloy (TMZA) which has α phase and β phase, respectively, both frictional coefficient and specific wear rate in TMZA were higher than CP Ti. Wear surface morphology observed by SEM indicated that surface fatigue occurred by fretting wear in either Hank's solution or pure water, and an asperity generated by exfoliation was observed. In addition, the surface exfoliation in TMZA was more obvious than that in CP Ti. Therefore, it is suggested that increasing asperity due to surface fatigue increased frictional coefficient and specific wear rate of the alloys. Chemical composition analysis by AES and EPMA suggested that surface damage including exfoliation was related to strength and saturation of oxygen of materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・歯科医用工学・再生歯学

キーワード：生体材料学

1. 研究開始当初の背景

Ti合金やCo-Cr合金、ステンレス鋼に代表される生体用金属材料は、数多くの種類が開発されており、その用途も多岐に渡る。生体に埋入または装着する物だけでも、人工関節や歯根インプラント、骨固定プレートやスクリュー、ガイドワイヤーやステント、塞栓コイル、または歯科矯正ワイヤーとブラケット等が挙げられる。これら生体用金属材料は常に生体組織や体液内等の腐食環境下に置かれ、加えて生体の活動による繰り返し荷重がかかる。その過酷な条件下で、材料内部で起こる問題の一つがフレッシング摩耗である。

例えば、フィクスチャーやアバットメント、ゴールドスクリューなど複数の部材で構成される歯根インプラントや、骨固定プレートの本体とねじ部、そして人工関節のステムと骨頭部など、固定された2つ以上の部品の隙間では、振幅数～数十 μm 程度の微小な相対往復運動(フレッシング)により微小なすべりが繰り返しされ、表面損傷が起こる。このフレッシング摩耗の進行により結合部にガタを生じ、精度が低下する。また、フレッシング摩耗によって発生する摩耗粉量は振幅の大きい摩耗に比較し少ない傾向にある。だが、多くの腐食因子が存在する環境で、比表面積の大きい摩耗粉の発生による金属イオンの溶出が起こる。更に、繰り返し応力条件下ではフレッシング疲労が発生し、摩耗損傷部から疲労き裂が発生、進展して、ついには部材の破壊に至る。フレッシング疲労強度は通常の疲労強度の約半分程度、疲労強度は引張強度の1/10とも言われている。従って、材料の長期安全性及び部材精度の確保、すなわち材料寿命を延ばすには、疲労破壊の原因となるフレッシング摩耗耐久性を向上させることが重要である。

近年の測定解析技術や表面解析技術の著

しい進歩から、工業用並びに医療用材料について多くの研究が行われ、機械的条件は明らかにされつつある。だが、摩擦摩耗現象は被摩耗材と相手材の組み合わせ、潤滑剤や雰囲気、温度等の様々な因子に影響される複雑な現象であるため、評価が難しい上、得られた結果に対して一般性を得るのが難しい。そのため実機に近い条件での評価が必要であり、その詳細やメカニズムについては不明な点が多い。

摩擦摩耗には、大別してフレッシング摩耗とより摺動振幅あるいは距離の大きいすべり(スライディング)摩耗がある。特にフレッシング摩耗では、材料組織の影響が大きい。そこで、すべり摩擦摩耗試験のボールオンディスク試験を行い、CP Tiや $\alpha+\beta$ 型Ti-6Al-7Nb合金、SUS316Lステンレス鋼等の人工唾液並びに体液中での摩擦摩耗挙動を調査し、表面X線回折法や電子顕微鏡を用いた解析を行い、Ti合金の比摩耗量や摩擦係数の潤滑液や荷重、熱処理および組織による変化を明らかにしてきた。また、表面X線回折法による非破壊測定や表面と深さ方向の二次元測定から、摩耗に伴う結晶微細化挙動や加工変質層の残留応力分布、各相の変形挙動について定量化を試み、すべり摩擦摩耗挙動と材料の結晶構造、物理化学的性質や組織との関連性を明らかにしてきた。そして各相の粒径や結晶構造、熱処理条件が摩耗ダメージ層の微細化層や加工変質層の形成機序に大きな影響を与える事を示唆した。そこで、すべり摩耗で用いた手法を応用し、様々な条件下で試験した生体金属材料のフレッシング摩耗表面の残留応力状態や結晶構造変化を調査することにより、機械的条件の詳細な情報を得ると共に、その機構について従来に無い新しい知見が得られると考えた。

2. 研究の目的

本研究課題において、医療用金属材料に深刻な疲労破壊を引き起こす原因の一つであるフレッティング摩耗について、その挙動と表面損傷のメカニズムを検討する。生体内環境内での摩耗について、環境因子の影響や接触面圧力、往復移動振幅や速度等の力学的パラメータの影響について系統的に調査し、材料のフレッティング摩耗の発生条件や傾向を明らかにする。そして、摩耗表面の損傷状態や酸化膜の状態を調査し、また表面下の組織変化、表面応力分布や塑性流動挙動、結晶粒微細化挙動等について、薄膜表面 X 線回折実験による非破壊調査と電子顕微鏡による内部組織の直接観察の両面から明らかにしていく。フレッティング摩耗発生の機序を考察し、すべりからフレッティング状態までの摩耗発生と進行のメカニズムの知見を得ることで、生体材料の摩耗特性向上のための材料設計指針を提案する事を最終的な目標とする。

3. 研究の方法

生体用金属材料として代表的な Ti 合金の生体内環境内でのフレッティング摩耗について、環境因子である疑似体液の影響や荷重、往復移動振幅やフレッティング周波数等の力学的パラメータの影響について調査し、また環境因子や力学的因子に関する系統的な情報を得る。湿潤環境の摩耗因子は、機械加工と表面酸化の二つに大きく分けられる。機械的摩耗には機械的性質や物理的性質、酸化摩耗には化学的性質と物理的性質が関与する。そこで本研究では、フレッティング摩耗発生の機械的条件、摩耗変質層の状態、潤滑の影響の三つを調査の柱として研究を遂行する。機械的条件については、前述の力学的パラメータと摩耗量の関係について調査する。加工変質層の組織の変化については、マイクロビーム薄膜表面 X 線回折実験で非破壊で表面応力分布や塑性流動挙動、結晶粒微細化挙動について調査する。また、透過電子顕微鏡 (TEM) による直接観察から表面酸化層と微細化層の組織構造を明らかにしていく。潤滑の影響については、XPS や EPMA を用いた摩耗表面や摩耗粉の化学組成分析から表面酸化の挙動を調べ、また pH 測定や試験後の潤滑液の金属イオン濃度測定等を併せて検討する。

4. 研究成果

最初に、フレッティング試験機の作製を行った。市販型の往復摺動摩耗試験機にピエゾステージ及び 37°C 加熱装置と液受けバットを付加した摩耗試験機を作製し、そのデータを検証すると共に、摩耗表面の組織観察及び元素分析を行った。摩耗試験の対象材としては、スライディング摩耗試験のデータが既に

取得されている Ti-6Al-7Nb を被摩耗材とし、相手材を ZrO₂ ボールとした。潤滑液は、37 °C の純水及び人工唾液を用いた。摩耗量の往復振幅、振動数や接触面圧力等の力学的パラメータの影響について調査した。ただし、フレッティング摩耗では同方向の摺動ではないため、動的摩擦係数の定義について更に検討する必要がある。そこで、摩擦係数-摺動距離曲線を精査し、フレッティング摩耗における摩擦係数 μ の定義を見直した結果、本実験で作製した試験機で得られた摩擦係数 μ の本質的な議論が可能となった。

Ti-6Al-7Nb における代表的な摩擦係数 (μ)-時間曲線 (t) の形状については、往復振幅が一定以上で摩擦係数の変動幅は一定となり、曲線も時間に対し横ばいの形状となった。往復運動における摺動距離-摩擦力の変動はスライディング摩耗に比べて非常に小さかった。しかし、スライディング摩耗では平均摩擦係数 μ は 0.5 程度であるのに対し、往復摺動のフレッティングでは、スライディング摩耗に比して動摩擦係数で $\mu_d = 0.7 - 1.0$ 、静摩擦係数で $\mu_s = 1.0 - 1.5$ と高い値で推移した。その他、 α 型の CP Ti、 $\alpha + \beta$ 型 Ti-6Al-7Nb、 β 型 Ti-Al-Mo-Zr-Nb 合金、同 Ti-Mo-Zr-Al 合金についても同様の手法でフレッティング摩耗試験を行ったが、摩擦係数 (μ)-時間曲線 (t) の形状は同様であり、材料にかかわらずフレッティング曲線の形状は定性的に一致した。1 振幅あたりの摩耗曲線は、静摩擦ピークと動摩擦によるプラトー部分を持つ正弦波の形状で得られるが、振幅が小さくなるほど、あるいは高荷重ほど、静摩擦ピークと動摩擦部分が不明瞭になり、より山なりの正弦波に近い形状となる。高荷重でのこの傾向は、押しつけ加重増加による応力上昇により、実振幅が小さくなったために起こったと考えられる。

続いて、摩耗表面のモフォロジー観察と組成分析を行うため、走査電子顕微鏡 (SEM) および電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用い、低荷重摩耗試験後の表面観察と化学分析を行った。硬い ZrO₂ ボールは摩損が見られず、被摩耗材の摩耗表面にも Zr は検出されなかった。一方、摩耗痕周辺には人工唾液成分からの析出と見られる表面膜が形成され、数 μm 径の微細析出物も観察されたことから、境界潤滑の挙動が示唆された。摩耗表面は加工硬化と酸化による表面クラックや剥離が発生するが、これらは往復運動の振幅中心付近に見られ、また酸素濃度が高い箇所は剥離中心部分に見られることから、常に摩擦を受ける振幅中心部での高い加工硬化に加え、潤滑液成分と酸化が発生した部分に初期クラックが発生し、そこを基点として加工硬化した周辺部と共に剥離が起こると考えられた。

これまでの種々の Ti 合金のフレッティング摩耗表面および断面観察の結果では、表面の結晶粒微細化は見られず、加工変形層が表面に形成される。また、摩耗表面の酸素濃度の増加が著しく、その様な場所では表面疲れや α 粒界での粒界割れが観察される。結晶粒微細化層が導入されない事は、スライディング摩耗の X 線回折による残留ひずみ測定でも明らかにされている。マイクロビーム薄膜表面 X 線回折実験による β 型合金の摩耗表面の相同定の結果では、酸化物のピークは検出されなかったが、EPMA 等の組成分析では酸化物に近い高濃度の酸素が検出された。また、同じくマイクロビーム薄膜表面 X 線回折で、特定の β ピークのピークシフトを厚さ方向に測定したところ、スライディング摩耗と同様の表面の加工層導入に伴う β ピークシフトが見られたことから、摩耗による表面層の塑性変形の形態はスライディングとフレッティングでは同様でも、フレッティングではより表面付近に大きい塑性変形と酸素を多く含む移着層の形成が起こる事が示唆される。

α 相単相の CP Ti および β 相単相の Ti-15Mo-5Zr-3Al (TMZA)合金で摩耗試験を行った結果では、TMZA の摩擦係数は CP Ti のそれよりも高く、また摩耗量も TMZA の方が高い。両試料の摩耗痕の組織観察や組成分析の結果、この原因の一つとして、材料の力学特性と酸素飽和量の違いによる摩耗粉の発生しやすさが関係していると考えられた。すなわち、TMZA の延性と酸素固溶量は CP Ti より低く、また硬度も高いため、凝着摩耗が発生した場合に凝着部の離脱が起こりやすいと考えられた。実際に、TMZA の摩耗痕表面は CP Ti と比較して粗く、より多くの摩耗粉が発生しやすいと考えられ、その摩耗粉が砥粒となることでより摩耗が増加すると考えられる。酸化に関しては、EPMA の結果から摩耗痕表面にはほぼ TiO₂に匹敵する高濃度の O の存在が確認され、AES の状態分析の結果では、摩耗表面付近は Rutile と金属 Ti の混在する組織となっている事が示唆された。そのため、酸化による脆化の大きい部分が荷重により破壊され、表面剥離が引き起こされると考えられた。表面から一定の厚さにおいて剥離する表面疲れは、このようにして発生すると考えられる。さらに、これらの剥離片も摩耗粉となると考えられ、摩耗量の増加を促進すると考えられる。すなわち、これら Ti 合金の耐フレッティング摩耗性能に関しては、摩擦係数や摩耗量の低下を図るためには、硬さより、むしろ材料の靱性と、脆性な酸化凝着層の形成抑制が重要であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. 佐藤尚, 三浦永理, 渡辺義見: 摩擦摩耗による特異ナノ構造層の形成挙動, あたりあ, 50(8), pp. 331-338, (2011).

[学会発表] (計 2 件)

1. 三浦永理, Wenjun. Liu, Gene E. Ice, 佐藤尚, 渡辺義見: β 型 Ti 合金の疑似体液中でのスライディング摩耗特性, 日本金属学会秋期大会, 京都大学吉田キャンパス, 9/16(9/15-9/17)/2009
2. Eri Miura-Fujiwara, G. E. Ice, H. Sato, Y. Watanabe: Wear Properties of Single Phase Ti Alloys and Surface Damage Characterization by X-Ray Diffraction, 2010 TMS Annual Meeting & Exhibition, Symposium: Neutron and X-Ray Studies of Advanced Materials III, Session: Strain and Dislocation, Gradients from Microdiffraction II, Washington State Convention Center, Seattle, WA, USA - 303, 2/14-2/18/2010 (2/17/2010)

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 摩耗量の評価方法

発明者: 三浦永理, 寺本武司, 渡辺義見, 佐藤尚

権利者: 国立大学法人名古屋工業大学

種類: 特願

番号: 2011-079980

出願年月日: 2011.3.31

国内外の別: 国内

○取得状況 (計◇件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三浦永理(MIURA ERI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70315258

(2) 研究分担者
()

研究者番号：

(3) 連携研究者
佐藤尚 (SATO HISASHI)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50402649