

生体用 Ti 合金のフレットング摩耗

三浦 永理*

1. 生体環境下で起こり得るフレットング摩耗

(1) Ti 合金のフレットング摩耗

二固体が接触する表面において、摩擦(friction)に伴う表面損傷を摩耗(wear)と呼ぶ。二個体間の接触による摩耗形態は、凝着摩耗(adhesive wear)、アブレシブ摩耗(abrasive wear)、腐食摩耗(corrosive wear)、フレットング摩耗(fretting wear)に分類される。また、固体への流体や流体粒子による摩耗では、エロージョン(erosion)や、疲労摩耗(fatigue wear)、流体の気泡崩壊によるキャビテーション(cavitation)等がある⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

フレットング摩耗(Fretting wear)とは、マイクロメートル以下の微小振幅で起こる摩耗を指す⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。この摩耗は、主に動荷重を受けるネジ等のはめ合い部や電気接点などの微小振幅の往復動摩擦を受ける部分等、相対すべりを前提としない個所で発生し、その接触面では、摩耗と同時に繰り返し摩擦応力が発生する⁽¹⁾⁽⁷⁾。局部的摩耗によるガタや振動、ボルトやナットの締付力の低下、焼付きの原因となり、電気接点ではノイズ発生の原因となる。また、摺動条件によっては疲労強度を低下させるフレットング疲労(fretting fatigue)を起こす⁽⁸⁾。摩擦摩耗の教科書では、摩耗形態の一つとして簡単な記述に留まるものが多い⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁸⁾。

Ti および Ti 合金は、高い耐食性と高比強度の利点から航空宇宙材料から生体硬組織代替材料として利用されるが⁽⁹⁾、一方で切削加工性に劣るため難加工材に分類される。その理由として、高強度、高融点、酸素との親和性が高く、耐磨耗性の低い、また、熱伝導率が小さいことによる焼き付き性や凝着性の高さや、ヤング率が低くたわみやすい事による加工精度の低さ等が挙げられる⁽¹⁰⁾。主要な生体用 Ti 合金の一つである Ti-6Al-4V 合金では、航空機ジェットエンジン等で

も使用され、そのフレットング疲労が事故原因とされる事例も多い⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。

生体材料間でフレットング摩耗が問題になるケースでは、人工関節の骨頭部とステムネックや、ボーンプレートとネジ間が代表的であるが⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾、他にもフレットング摩耗が発生し得るケースとして、矯正ワイヤとブラケットの接地面、歯根インプラントのフィクスチャーとスクリュー、アバットメント間、フィクスチャーと歯槽骨等が挙げられる⁽⁷⁾⁽¹³⁾⁻⁽¹⁹⁾。

また、フレットング摩耗の挙動に関しては、雰囲気の影響を受けやすく⁽²⁾、大気圧条件下では摩耗の過程で摺動面に酸化した摩耗粉が生成される。ところが摺動距離の小ささから摩耗粉の排出が起こりにくく、酸化した摩耗粉のアブレシブ作用により摩耗量が増大することが多い⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁵⁾。そのためフレットング腐食(fretting corrosion)とも呼ばれる⁽⁴⁾⁽⁷⁾。前述のフレットング疲労は、摺動面が周期的な応力、すなわち表面損傷の繰り返しによる疲労によって、疲労破壊の起点となる微小き裂を生じる現象である。この表面損傷により、高サイクル疲労領域での疲労強度が低下する。特に高強度材料は切欠き感受性が高いため、疲労限が大きく低下しやすい⁽¹⁾⁽⁸⁾。

生体内等の腐食環境下では、フレットング腐食が起こり得る。フレットング特性に影響を与える因子としては、二表面間の摩擦係数や負荷荷重、そして相対すべり量等があり、フレットング疲労では単純な繰り返し応力に繰り返し摩擦応力が加わる⁽²⁰⁾。生体環境下での材料および生体組織のフレットング摩耗は、腐食と疲労と摩耗が複合的に絡み合う複雑な現象であるため理解が難しいが、人工関節置換術の症例増加に伴い、生体内、または擬似生体環境下におけるフレットング腐食疲労現象についても理解が進んできた⁽⁷⁾⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²¹⁾⁻⁽²⁷⁾。

* 兵庫県立大学大学院工学研究科材料・放射光工学専攻；准教授(〒671-2280 姫路市書写2167)

Fretting wear of biomedical Ti alloys; Eri Miura-Fujiwara (Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji)

Keywords: titanium alloy, titanium-niobium alloy, fretting wear, fretting corrosion, fretting fatigue

2022年4月28日受理[doi:10.2320/materia.61.419]

(2) フレッシング摩耗試験装置

研究室での材料評価に用いるフレッシング摩耗試験の実験装置は、疲労試験機にフレッシング治具を付けるタイプや、Pin-on-disc 型試験機等がある⁽⁷⁾⁽²¹⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。図1に、著者らが評価に用いている Pin-on-disc 型の試験機の模式図を示す。温度制御可能なセルに人工体液を満ちし、サンプルと相手材(図ではジルコニアボール)を浸漬し、ピエゾステージでセルを振動させる方式である。相手材側にロードセルがあり、摩擦力を計測する。フレッシング摩耗試験と同時に電気化学測定を行う場合、作用電極を内接した試料ホルダーを用いる。図2に *in-situ* 摩耗試験セルの模式図を示す。図は回転型セルの模式図であるが、振動型もほぼ同様である。試料は、背面に作用電極用接点を包埋したテフロン製の試料ホルダーにセットし、対極や参照電極を設置したセルに固定する。参照電極は、可能な限り摩擦部近傍に固定する。セルと試料間のガルバニック電流発生防止のため、試料ホルダーと相手材ホルダー、およびセルは全て樹脂製である。

(3) フレッシングの発生と疲労クラック発生モデル

大気中におけるフレッシング現象と疲労クラック発生の理論について、Mindlin の説⁽³⁰⁾を基に説明する。図3に、Mindlin のモデルを基にした球と平面の接触部における球の応力分布モデルを示す⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽²⁰⁾。接触する二表面は弾性変形を受けるが、片方の表面に引張応力がかかると、相手表面は

圧縮応力がかかる。これにより二表面間には相対すべりが発生し得る状態であるが、この相対すべりは接触面でのせん断応力(摩擦力)により抑制もされる。この二表面間に部分的または全体的に相対すべりが起こるのがフレッシングである⁽³¹⁾。

図3に示した平面上の球体は、平面上に垂直荷重 W で接触し、摺動により接線力 T が作用する。この時の球の接触面圧 p の分布は、接触部の中央部 ($x=0$) で最大、端部 ($x=\pm a$) で $p=0$ となる半球状となる。更に、摩擦係数 $\mu=0$ でない限り、接線力 T の作用によりせん断応力 q が発生し得る。相対すべりが起こらない場合、この q は、理論的には中央部で最小、端部で無限大とならねばならない⁽⁶⁾⁽³⁰⁾。ただし、実際に接触面に作用する摩擦力は μp に等しいか、それ以下である。接線力が作用すると、摩擦力 μp は摺動方向と逆方向に生じる。

図3に見られる様に、 μp が q より大きい領域 ($-b < x < b$) では、相対すべりが起こらず、接触する上下面は一体の弾性体のような挙動をとる。しかし相対すべりを妨げるのに必要なせん断応力が μp 以上の領域では、相対すべりが生じ得る。 $T < \mu W$ の場合、 $q \geq \mu p$ となる $a-b$ 間の領域では、相対すべりが生じる。すなわち、図4に示すように、点接触であれば外側の円環部分、線接触であれば走行方向に平行な両端部ですべりが発生し、中央部は固着部(凝着部)となる。 T

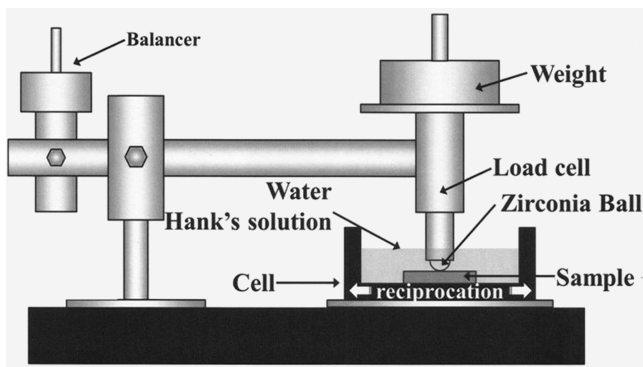


図1 フレッシング試験装置の概略図。

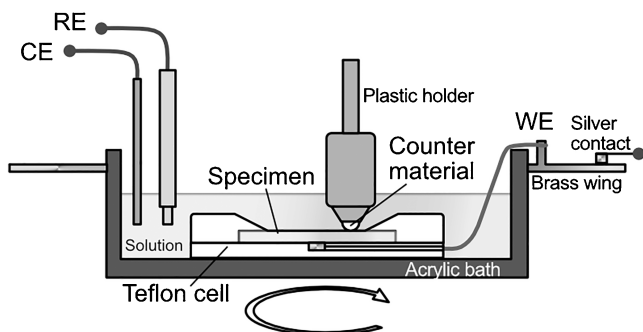


図2 *in-situ* 電気化学測定セルの概略図。

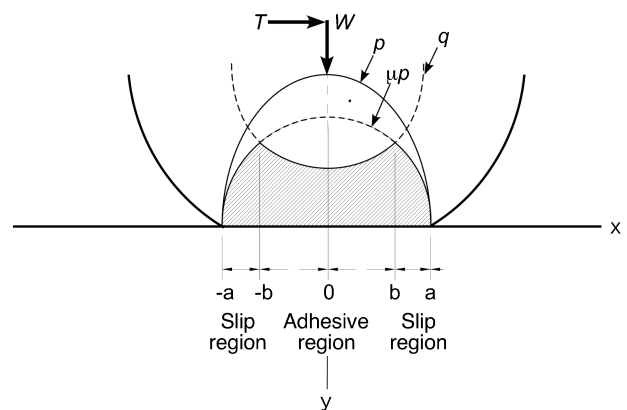


図3 実際の接触面における接触力作用下でのせん断応力分布(斜線部分)。“ q ”は界面での相互すべり(フレッシング)が無い場合のせん断応力分布を示す。

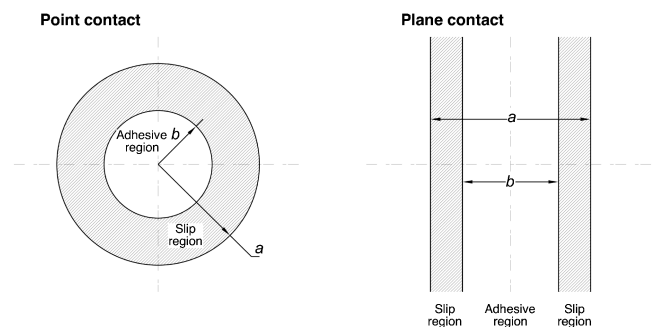


図4 図3の接触面に発生する相互すべり域と固着(凝着)域。左図は点接触の場合、右は線接触の場合。

の増加は固着域を減少させ、 $T = \mu W$ になると接触域全体がすべる、すなわちフレットングが接触域全域において支配的になる。これを抑制するには、 W を大きくする(p を大きくする)、接触面積を減じる、接触面の保護や潤滑剤による凝着や酸化防止等が挙げられる⁽¹⁾。

フレットング疲労によるクラック発生は、すべり域と固着域が共存する場合、つまり部分すべりが発生する場合に起こりやすい⁽²⁰⁾。 W が一定とすれば、 T は摩擦係数 μ で決まる。 μ は往復振幅と関連があり、振幅が増加するとすべり域が増加し μ も上昇し、ある程度の振幅で接触面が全てすべり域となると、 μ は一定となる⁽³²⁾。全すべり域の場合、疲労き裂は発生しにくい。これは摩耗域の拡大によって発生したクラック核が除去されるためと考えられている。

(4) フレットング腐食

腐食性環境下における摩擦では、雰囲気との化学反応による反応膜の生成と摩耗による機械的な膜剥離の繰り返しによる腐食摩耗(corrosion wear)が起こる。Tiの場合、酸素分圧下で不動態被膜を形成するが、摩擦面ではこの膜が剥ぎ取られて新生面が露出する。この酸化膜が摩擦中に迅速に再形成されるのであれば、表面保護作用として摩耗は徐々に減少するが、摺動距離の短いフレットング摩耗の場合、一度剥ぎ取られた不動態被膜の再生が困難である⁽¹⁾⁽¹⁴⁾。

フレットング腐食に影響を与えるパラメータは、雰囲気、材料物性、界面圧力、摩擦力の大きさ、表面粗さ、摩擦振幅、繰り返し応力レベル等多岐にわたる。これらの変数の影響についてはそれぞれ系統的な傾向があり、定性的には一部理解されているが、物理的に詳細に記述することが難しい複雑な現象である⁽⁴⁾⁽¹⁴⁾⁽²³⁾⁽³³⁾。フレットング腐食疲労を回避するには、部材設計や中間層の挿入による金属材料の接触回避や、耐摩耗性向上のための表面処理や圧縮残留応力の導入が有効である⁽³³⁾。

(5) フレットング腐食における金属合金と細胞との相互作用

金属合金と細胞との相互作用について、電気化学的特性に対する細胞の影響も調査されている⁽¹⁴⁾。Hiromotoらや、TangらによるSUS304およびSUS316Lの研究では⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾、擬似体液中における細胞を含むSUS316LやSUS304の腐食電位は、細胞を含まない電位より低くなり、耐孔食性は細胞存在下で低下したとしている。SUS316Lでは、耐食性低下の理由として、細胞外マトリックスによる不動態被膜の保護機能低下が示唆されており、細胞から産生される硫黄が原因という指摘がされている⁽³⁶⁾。Ti製人工関節を埋入した患者の血中のCr, Co, とTiイオン濃度を測定したVendittoliらの研究では、血液中の金属イオン濃度の大幅な増加が確認された。ただし、摩耗による溶出よりも材料表面そのものからの腐食の影響が大きいと述べている⁽³⁷⁾。人工関節の摩耗による人体への影響として、摩耗粉発生と体外発生による骨吸収と、接続部のゆるみの発生が直接的な問題

として挙げられるが、摩耗粉の発生による全身的な影響として、大動脈傍リンパ節や、肝臓や脾臓で金属摩耗粉が検出されるという報告もある。ただし、摩耗粉から溶出する金属イオンと発がん性との因果関係は明確にはなっていない⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。

2. Ti-Nb合金のHanks液中でのフレットング腐食摩耗挙動

本章では、Nb濃度の異なる数種のTi-Nb合金のHanks液中でのフレットング摩耗挙動について調査したNishimuraらの報告⁽¹⁶⁾を紹介する。

(1) Ti-Nb合金のフレットング実験と*in-situ*開回路電位測定方法

Ti-Nb合金は、そのNb添加量によって、 α 相から $\alpha + \beta$ の2相、そして β 相へと結晶構造が変化する⁽⁴⁰⁾。また、加工熱処理により、 α' 相や α'' 相、 ω 相などの準安定相が出現する。TiとNbは原子半径が近く(原子半径 $a_{Ti} = 0.211$ [nm], $a_{Nb} = 0.218$ [nm], $\Delta a/a_{Ti} = 0.033$ ⁽⁴¹⁾)、合金化による強度の原子寸法効果は小さい。一方、相構成の影響が明瞭に出やすい。従ってNb組成の違いによる耐摩耗性に組織の影響が反映されやすいと推察される。また、 α 相と β 相では、各相のNb濃度差から酸素固溶量や耐食性にも差がでる可能性がある。そこで、Ti-xNb合金(組成mol%, $x = 10, 20, 28, 40, 50$)の合金を作製し、圧延まま材料(AR材)と、熱処理材料(HT材)を作製した。圧下率75%まで冷間または熱間圧延した試料をAR材とし、HT材の熱処理は、赤外線イメージ炉にて真空中で行い、保持温度を1123 K、保持時間は5.4 ksとし、冷却は炉冷とした。

これらの試料についてHanks液中でのフレットング摩耗試験を行い、試験中の腐食挙動を同時に調査した。フレットング摩耗試験装置と電気化学測定機構はそれぞれ図1と図2に示したものである。液温は310 Kで保持し、 $\phi 5$ mmのZrO₂ボールを相手材として、負荷荷重0.98 Nをかけた。往復運動の周波数は20 Hzとし、試験時間は5.0 ksとした。摺動距離は約100 μ mである。また、摩耗試験と同期して、フレットング中の不動態被膜の除去や腐食など、表面状態変化を知るための測定方法として、*in-situ*開回路電位(Open circuit potential, OCP)測定を行った⁽²⁵⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。図2の参照電極(RE)と作用電極(WE)間の電位差を測定するので、実際の測定では摩耗部の近傍(10 mm以下)の距離までREを近づけて測定した。

(2) Ti-Nb合金の硬さと相の関係

各組成のHT材のXRDプロファイルを図5に示す。Ti-10Nbと20Nbは $\alpha + \beta$ 相、Ti-28Nb, 40Nb, および50Nbは β 単相であった。XRDで同定された相は、AR材でも同様であった。図6に、AR材とHT材のビッカース硬度を示す。2相組織のTi-10Nbが硬度がHv250程度と最も高く、いわゆる準安定 β 組成であるTi-28NbでHv150と最も低く

なった。以降、Nb濃度の増加に伴い硬度は緩やかに上昇したが、何れの組成も $\alpha+\beta$ 相に比べて低かった。また、AR材とHT材で硬度に大きな違いは認められない。

(3) Ti-Nb合金のフレットング摩耗

図7では、純水中とHanks液中でのフレットング摩耗

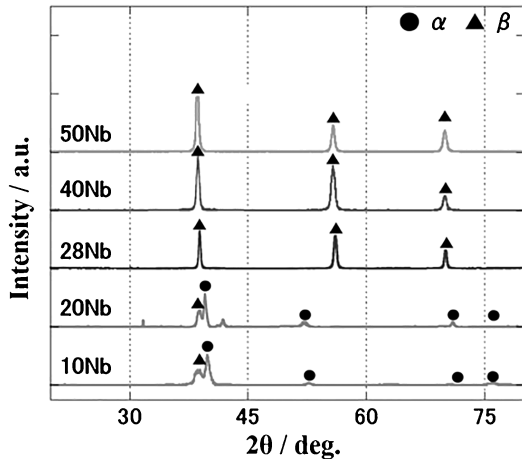


図5 Ti-Nb合金の熱処理材のXRDスペクトル⁽¹⁶⁾。

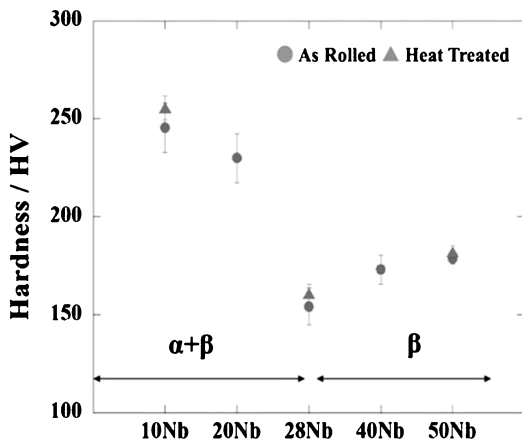


図6 Ti-Nb合金の圧延材(AR材)と熱処理材(HT材)の各組成におけるマイクロビッカース硬度(HV)⁽¹⁶⁾。

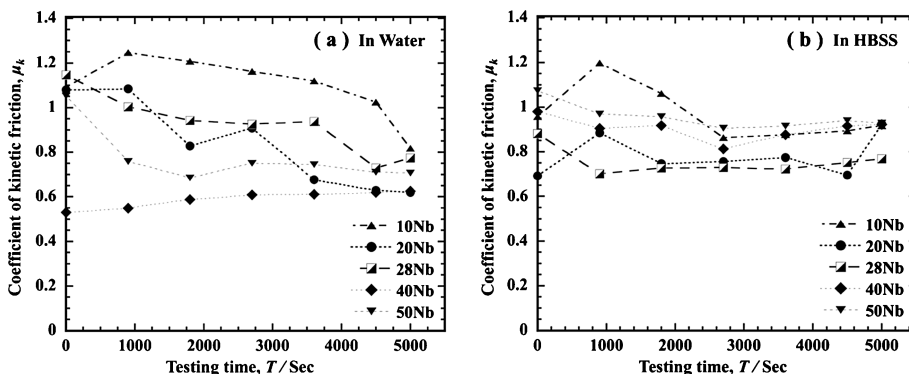


図7 310 Kにおける動摩擦係数 μ_k の経時変化：(a) 純水中、(b) Hanks液中⁽¹⁶⁾。

試験において、各合金のAR材について、動摩擦係数 μ_k の経時変化をそれぞれ示している。図7(a)の純水中での経過を見ると、試験開始時の μ_k はTi-40Nbを除いてほぼ同じで、 $\mu_k=1.1$ 付近で始まり、Ti-10~28Nbでは、試験時間の増加に伴い μ_k は徐々に下降したが、Nb-40, 50Nbでは後半の μ_k はほぼ横ばいか微増の傾向を示した。そして何れの組成も $\mu_k=0.6\sim 0.8$ 付近に収束した。組成で比較すると、全体的に μ_k は2相組成の方が高い傾向が見られるが、単相のTi-28Nbでも2相と同様の傾向が見られた。 μ_k の時間変化は、試験開始直後から徐々に摩耗の進行によって表面状態が変化していることを示しており、 $\alpha+\beta$ 相であるTi-10, 20Nbと準安定 β 相のTi-28Nbの方が、安定 β 相のTi-40, 50Nbに比べ、その変化が顕著であることを示唆する。一方、図7(b)のHanks液中では、試験開始初期の μ_k は0.7~1.0と各組成でばらついているが、それぞれ μ_k の経時変化は純水中ほど顕著では無い。特に、安定 β 相のTi-40NbとTi-50Nbは試験開始から終了までよく似た挙動を示した。図7の純水中とHanks液中の動摩擦係数の経時変化の違いは、摩擦係数を下げるような表面変化はHanks液中の方が起こりにくく、また相の影響も受けにくい事を示唆している。

次に、各組成のAR材とHT材において、試験後の摩耗体積 $V[\mu\text{m}^3]$ を測定した結果を図8に示す。縦軸は対数スケールである。純水中のAR材とHT材と比較すると、AR材の V はHT材のそれに比べ一桁高い。ところが、Hanks液中ではその差は小さい。図7(a)で示した様に、純水中で試験した方が μ_k の経時変化が大きい傾向も考慮すると、少なくともTi-Nb合金におけるフレットング摩耗では、Hanks液中の方が純水中よりもマイルドな摩耗となる事を示している。尚、純水中の摩耗が擬似液体中よりも明瞭に出る傾向は、人工唾液中でのCP TiやTi-6Al-7Nb等の他のTi合金や、SUS316Lのすべり摩耗(Sliding friction)でも見られる⁽⁴⁴⁾。すべり摩耗とは、フレットングよりも長い摺動距離で起こるすべり接触時の摩耗を指す⁽⁸⁾。

Nb濃度に着目すると、硬度の高い $\alpha+\beta$ 相よりも、準安定 β 相または安定 β 相となるTi-28Nb以降の高濃度側で V が低めの傾向はあるものの、純水中で試験したAR材以外はその差も小さい。図6で示した各組成の硬度がAR材と

HT 材で差が無いことも考慮すれば、硬度だけでは各組成の耐フレッティング摩耗性の目安にはならず、熱処理の有無による粒界密度や転位密度、あるいは変形能の違いが、疲労ク

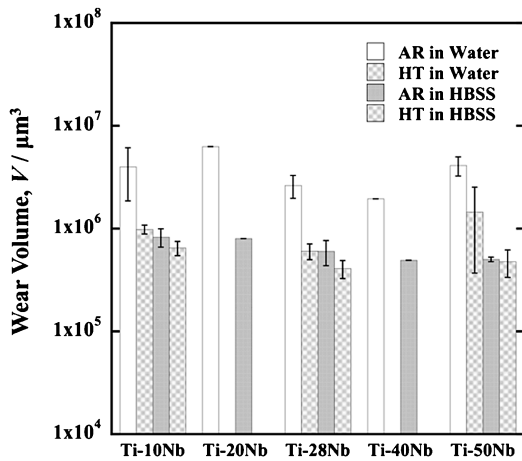


図8 Ti-Nb合金の圧延材(AR材)と熱処理材(HT材)の各組成における摩耗体積 $V[\mu\text{m}^3]$ ⁽¹⁶⁾.

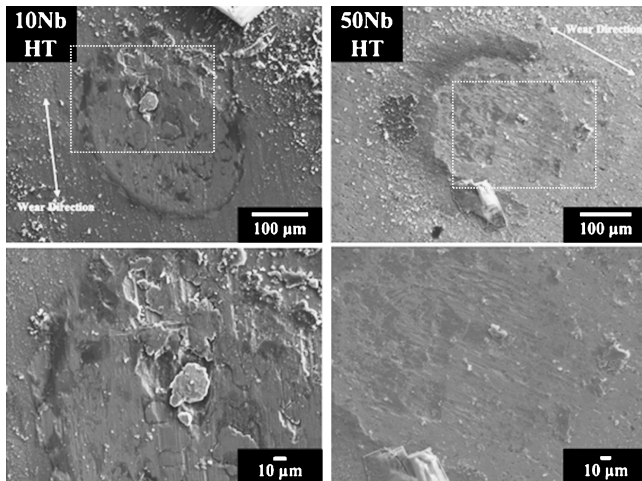


図9 310 KのHanks液中で試験したTi-10NbとTi-50NbのHT材の摩耗痕のSEM像。上図の点線で囲んだ部分を拡大したのが下図である。参考文献⁽¹⁶⁾の原図に追記。

ラック形成の原因である摩耗表面の腐食や酸化の速度に影響し、ひいては凝着性の低下につながり、更に摩耗による表面変質の進行度に影響したと考えられる。そこで、Hanks液中で試験したTi-10NbとTi-50NbのHT材の摩耗痕のSEM像を図9に示す。両試料共に凝着性の高い摩耗表面形態を示しているが、何れも摩耗痕の端部に走行痕があり、すなわちフレッティングが起こったことを示す。走行痕はTi-10Nbでより明瞭であり、また表面の剥落も顕著である。摩耗痕表面をEPMA等で組成分析すると、全体的にO濃度が高く、剥落部やその周囲は固溶限に近い、または過飽和のOが検出される。このような部分は脆化し、更に下部の金属部分との塑性変形能の差により、走行方向に垂直に走るクラックが複数形成されることが知られている⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽²⁰⁾⁽⁴⁴⁾。この剥落部分はフレッティングによってより微細化し、摩耗粉としてアプレシブに作用したり、周囲に排出されたと考えられている⁽²⁾⁽²⁰⁾。

(4) フレッティング摩耗時の自然電位変化

Hanks液中でのフレッティング試験中およびその前後の開回路電位(OCP)変化を図10に示す。ここでは、試験前に測定した自然電位 E_0 との差 $(E-E_0)$ をプロットしている。図の様に、試験前は0付近の電位差が、フレッティング試験開始直後に負側(cathode側)に低下し、試験終了後は再び0付近へと緩やかに上昇する。この電位低下と回復の過程は、試験開始直後の不動態被膜の破壊による新生面露出に始まり、摩耗による表面変質、試験終了後の不動態被膜の再形成に対応する⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。試験終了後の電位回復時間はTi-Nb合金の場合で数十秒程度である。また、図10では、摩耗量の差が小さいHanks液中の摩耗であっても、AR材とHT材の $(E-E_0)$ 値の大きさの違いは明瞭で、図10(a)のAR材の方がHT材に比べて電位低下度が大きく、また、HT材ではβ単相合金の電位低下度は試験開始直後を除き小さい。これらフレッティング中の電位変化は、図7で見られた様な、フレッティング前半で μ_k の下降が大きいα+β相と、初期以外はあまり μ_k が変化しない安定β相など、摩擦係数変化と定性的に対応する。この様に、*in-situ* OCP測定は、

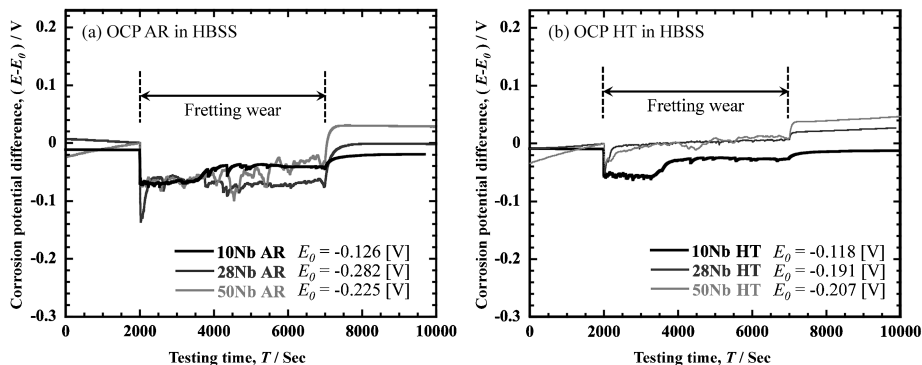


図10 Ti-10Nb, Ti-28Nb, Ti-50Nbの310 KのHanks液中でのフレッティング摩耗試験における開回路電位(OCP)曲線：(a) AR材, (b) HT材。 $(E-E_0)$ は各合金の自然電位 (E_0) と測定電位 (E) の差を示す。参考文献⁽¹⁶⁾の原図のレイアウトを一部改変。

摩擦力または摩擦係数と電位差の時間経過を対応させることで、フレットング下における摩耗表面の変化を考察するヒントとなる。

(5) Ti-Nb 合金の Hanks 液中でのフレットング摩耗の進行過程

これまでの結果から、Ti-Nb 合金のフレットングによる摩耗表面の形成過程を考察する。摩耗初期に不動態被膜が削り取られた後、弾性変形により新生面と ZrO_2 ボールが接触し、固着域と辺縁部に相対すべり域(フレットング)が生じる。フレットングの進行に伴い接触面積が増加し、従って T も増加する。またその過程で、Hanks 液または純水からの O 供給により、Ti 酸化物あるいは O を高濃度に固溶した凝着層形成が進行する。脆化した凝着層は、図 9 の Ti-10Nb の様に一部は剥落し、いわゆるシビア摩耗(初期摩耗)におけるアプレシブ粒子として働く。摩耗の進行に伴い、剥落片も摩耗過程で破碎されて、より細かい摩耗粉となり、摩耗痕周辺に排出され、いわゆるマイルド摩耗(定常摩耗)となり、 μ_k が一定値に収束する⁽⁴⁵⁾。ただし図 9 に見られる様に、Ti-50Nb ではミクロンサイズの剥落片は試験終了時には残っておらず、線条痕も不明瞭であることから、早い段階からマイルド摩耗が支配的であったことが示唆される。

図 7 の $\mu_k - T$ カーブでは、 $\alpha + \beta$ 組成合金で初期の摩擦係数が高く、また純水中における AR 材が定常摩耗に至るまでの時間がかかる。一方 β 組成合金は Hanks 液中での μ_k は高いが、比較的初期段階で μ_k が安定し、前述の考察と矛盾しない。従って、合金設計により Ti-Nb 合金の耐フレットング性能のみを向上させようとするならば、 β 単相合金とするのがよい。 $\alpha + \beta$ 組成の試料でシビア摩耗がより顕著となり、結果的に摩耗量も多くなる原因としては、組織の形態的な特徴、 α 相と β 相の硬度差、各相の変形能と凝着性の違い、O 固溶度や脆化のし易さ、そしてそれらの複合的な影響が考えられる。主要因子の特定には表面分析や力学特性、内部組織観察等、多面的な評価を行い、それぞれの寄与度を詳らかにしていくことになる。

3. ま と め

本稿では、前半ではフレットング摩耗現象および生体環境下で起こり得る Ti 表面におけるフレットング現象について、後半は Ti 合金のフレットング摩耗挙動の一例として、Nishimura らの報告⁽¹⁶⁾を元に、擬似体液環境における Ti-Nb 合金の報告例を紹介した。

前述の様に、フレットング摩耗は摩耗と腐食、疲労が同時に作用し、また材料と相手材、雰囲気を組み合わせて現象が変わる著しく複雑な現象である。調査すべき変数に関しても、負荷荷重、振幅、周波数、液組成、相手材の種類、温度など多岐にわたる。材料特性や試験条件が明らかであっても、腐食や酸化により材料表面の性状が変化し、また摩耗の進行により接触面の性質や応力状態も変化する。特に Ti を

主成分とする合金はその O 親和性の高さや凝着性の高さもあり、材料パラメータからの摩耗の予測はなかなか困難である。ただし、本稿でも示した様に、Hanks 液や人工唾液は、純水に比べれば Ti 合金表面の腐食や酸化を抑制する方向に作用するが、実際の生体内環境下の現象となると、細胞やタンパク質の作用なども考慮に入れる必要がある⁽¹⁵⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾。本稿では主に Ti 合金そのもののフレットング挙動について述べているが、生体用 Ti 合金の研究では、機能再建促進や耐磨耗性向上を目的に金属表面に TiN やリン酸カルシウム、 TiO_2 等の表面処理を施した報告は多い⁽²⁵⁾⁽⁴²⁾⁽⁴⁸⁾⁻⁽⁵²⁾。また、生体材料のフレットングに限らず、トライボロジーの分野は、機械工学分野の研究者と著者も含めた材料工学分野の研究者それぞれが、それぞれのアプローチで現象の理解を試みている分野である。生体用金属材料のフレットング摩耗に関しても様々な知見が得られおり、コーティング材料のフレットング挙動についても、今後更に研究が進むと期待する。

文 献

- (1) 山本雄二, 兼田禎宏: トライボロジー, 理工学社, (1999), 187-214.
- (2) 水本宗男, 宇佐美賢一: ターボ機械, **24**(1996), 267-273.
- (3) E. Rabinowicz: Friction and Wear of Materials 2nd ed., Wiley-Interscience, (2008), 124-142.
- (4) R. B. Waterhouse: Fretting corrosion, International Series of Materials Science & Technology Monographs on Materials Science and Technology vol. 10, Pergamon Press, (1972).
- (5) R. B. Waterhouse: Wear, **100**(1984), 107-118.
- (6) 武藤睦治: 材料, J. Soc. Mat. Sci., Japan, **46**(1997), 1233-1241.
- (7) 秋山英二, 丸山典夫: 材料と環境, **63**(2014), 378-382.
- (8) 佐々木信也, 志摩政幸, 野口昭治, 平山朋子, 地引達弘, 足立幸志, 三宅晃司: はじめてのトライボロジー, 講談社, (2013), 105-125.
- (9) 服部敏雄: フレットング摩耗・疲労・損傷と対策技術大系—事故から学ぶ壊れない製品設計—, NTS, (2022), 285-292.
- (10) 森口康夫, 鈴木敏之: チタンのおはなし 改訂版, 日本規格協会, (2003), 81-123.
- (11) R. A. Antoniou and T. C. Radtke: Materials Science and Engineering, **A237**(1997), 229-240.
- (12) S. Barril, S. Mischler and D. Landolt: Tribology—Materials Surfaces & Interfaces, **3**(2009), 16-23.
- (13) 笹田 直, 塚本行男, 馬淵清資: バイオトライボロジー—関節の摩擦と潤滑—, 産業図書, (1988), 123-137.
- (14) J. Geringer, K. Kim, J. Pellier and D. D. Macdonald: Fretting corrosion processes and wear mechanisms in medical implants, Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants, ed. by Y. Yan, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, (2013), 45-73.
- (15) S. Hiromoto and S. Mischler: Wear, **261**(2006), 1002-1011.
- (16) N. Nishimura, E. Miura-Fujiwara and T. Yamasaki: Mater. Sci. Forum, **1016**(2020), 1846-1850.
- (17) S. Nath, R. Ummethala and B. Basu: J Mater Sci.: Mater. Med., **21**(2010), 1151-1161.
- (18) Z.-R. Zhou, H.-Y. Yu, J. Zheng, L.-M. Qian and Y. Yan: Fretting Failure of Dental Implant-Bone Interface, Dental Biotribology, Springer, (2013), 155-163.
- (19) J. Geringer, M. Mathew, M. A. Wimmer and D. D. Macdonald: Biomaterials and medical tribology: Research and development, Woodhead Publishing Limited, (2013), 133-180.

- (20) R. B. Waterhouse: *Int. Mater. Rev.*, **37**(1992), 77–98.
- (21) S. Hiromoto and T. Hanawa: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**(2004), B9–B11.
- (22) K. L. Johnson: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A230**(1955), 531–548.
- (23) L. Ji-Wu and A. Iwabuchi: *Advanced Tribology*, ed. by J. Luo, et al., Springer, (2010), 292–297.
- (24) V. Swaminathan and J. L. Gilbert: *J Biomed Mater Res A*, **101**(2013), 2602–2612.
- (25) F. G. Oliveira, A. R. Ribeiro, G. Perez, B. S. Archanjo, C. P. Gouvea, J. R. Araújo, A. P. C. Campos, A. Kuznetsov, C. M. Almeida, M. M. Maru, C. A. Achete, P. Ponthiaux, J.-P. Celis and L. A. Rocha: *Applied Surface Science*, **341**(2015), 1–12.
- (26) Y. Mutoh: *JSME International Journal, Series A: Mechanics and Material Engineering*, **38**(1995), 405–415.
- (27) P. Majumdar, S. B. Singh and M. Chakraborty: *Wear*, **264**(2008), 1015–1025.
- (28) 廣本祥子: *材料と環境*, **67**(2018), 479–486.
- (29) S. Barril, N. Debaud, S. Mischler and D. Landolt: *Wear*, **252**(2002), 744–754.
- (30) R. D. Mindlin: *J. Appl.*, **16**(1949), 259–268.
- (31) M. P. Szolwinski and T. N. Farris: *Wear*, **198**(1996), 93–107.
- (32) K. Tanaka, Y. Mutoh, S. Sakoda and G. Leadbeater: *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, **8**(1985), 129–142.
- (33) J. Schijve: *Fretting Corrosion*, Springer, (2009), 437–455.
- (34) Y. C. Tang, S. Katsuma, S. Fujimoto and S. Hiromoto: *Acta Biomater.*, **2**(2006), 709–715.
- (35) S. Hiromoto and T. Hanawa: *Journal of The Royal Society Interface*, **3**(2006), 495–505.
- (36) S. Hiromoto: *Mater. Sci. Forum*, **561–565**(2007), 1459–1462.
- (37) P. A. Vendittoli, A. Roy, S. Mottard, J. Girard, D. Lusignan and M. Lavigne: *J. Bone Joint. Surg.*, **92–B**(2010), 12–19.
- (38) R. M. Urban, J. J. Jacobs, M. J. Tomlinson, J. Gavrivic, J. Black and M. Peoc’h: *J. Bone Joint. Surg. Am.*, **82**(2000), 457–476.
- (39) N. Hallab, R. Urban and J. Jacobs: *Corrosion and Biocompatibility of Orthopedic Implants*, 2nd Ed., CRC Press, (2003), 63–91.
- (40) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase diagram*, American Society for Metals, (1986), 326.
- (41) Royal Society of Chemistry: *Periodic Table*, <https://www.rsc.org/periodic-table>.
- (42) Ç. Albayrak, I. Hacısalihoğlu, S. Yenil Vangölü and A. Alsarar: *Wear*, **302**(2013), 1642–1648.
- (43) Z. Doni, A. C. Alves, F. Toptan, L. A. Rocha, M. Buciumeanu, L. Palaghian and F. S. Silva: *Tribology International*, **91**(2016), 221–227.
- (44) E. Miura-Fujiwara, T. Okumura and T. Yamasaki: *Mater. Trans.*, **56**(2015), 1648–1657.
- (45) 長谷亜蘭: *表面技術*, **65**(2014), 556–561.
- (46) 槇 隆夫: *材料と科学*, **66**(2017), 381–387.
- (47) 槇 隆夫: *軽金属*, **55**(2005), 553–556.
- (48) 新家光雄, 赤堀俊和, 中村誠一郎, 福井壽男, 鈴木昭弘: *鉄と鋼*, **88**(2002), 89–96.
- (49) 北山司郎, 志田善明, 村山順一郎: *鉄と鋼*, **77**(1991), 1198–1205.
- (50) T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai, H. Nishimura, Y. Takei, H. Fukui, and M. Ogawa: *Mater. Trans.*, **46**(2016), 166–174.
- (51) R. C. Bill: Selected fretting-wear-resistant coatings for titanium-6-percent-aluminum-4-percent-vanadium alloy, TN D-8214, NASA Technical Note, (1976), 1–24.
- (52) D. J. Padberg: Fretting resistant coatings for titanium alloys, AFML-TR-71-184, Air Force Materials Laboratory Technical Report, (1971), 2475–2486.



三浦永理

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1999年東北大学大学院工学研究科加工プロセス工学専攻博士課程修了 博士(工学)
 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科(歯学系)助教, 名古屋工業大学大学院工学研究科特任准教授を経て, 2012年より兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻(2015年から材料・放射光工学専攻)准教授
 専門分野: 非鉄金属材料学, 生体材料学
 ©生体用チタン基複合材料の創製, チタン合金やマグネシウム合金の腐食摩耗が主な研究トピック。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★