

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

PE摩耗ゼロを目指すTi-13Nb-13Zr (F1713) 製

人工股関節骨頭コンポーネントの開発

研究開発成果等報告書

平成24年3月

委託者 関東経済産業局

委託先 財団法人さいたま市産業創造財団

目次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究の目的および目標	1
1-1-1 研究開発の背景	1
1-1-2 研究の目的	1
1-1-3 研究開発の目標	2
1-2 研究実施内容の概要	2
1-2-1 Ti-13Nb-13Zr (F1713) 骨頭の加工	2
1-2-2 Ti-13Nb-13Zr 骨頭表面の ICF 膜被覆と剥離強度の測定	3
1-2-3 潤滑膜保持を可能にする PE 臼蓋の作成	4
1-2-4 人工股関節シミュレータ作成と それによる PE 摩耗低減効果の評価	4
1-3 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	5
1-4 成果概要	11
1-4-1 Ti-13Nb-13Zr 製人工骨頭の加工	11
1-4-2 Ti-13Nb-13Zr 製人工骨頭の ICF 被膜	12
1-4-3 人工股関節シミュレータと PE 摩耗低減効果の評価	12
1-4-4 開発にこぎつけた製品	13
1-5 当該研究の連絡窓口	14
第2章 本論	14
2-1 骨頭球精密加工技術の開発	14
2-1-1 Ti-13Nb-13Zr (F1713) 骨頭の加工	14
2-1-2 Ti-13Nb-13Zr のロッド材の旋盤による荒切削加工	14

2-1-3	型彫放電加工による骨頭原型作成	15
2-1-4	骨頭原型の研削・研磨加工による真球度と表面粗さ仕上げ	15
2-1-5	骨頭球加工のまとめ	21
2-2	摺動面の耐摩耗表面修飾技術	21
2-2-1	Ti-13Nb-13Zr 骨頭表面の ICF 膜被覆と剥離強度の測定	21
2-2-2	ICF 膜形成条件の検討	21
2-2-3	Ti-13Zr-13Nb 骨頭表面の ICF 膜条件の検討	22
2-2-4	ICF 膜親水化表面の接触角の経時変化の測定	23
2-2-5	PE 表面の親水化処理(ポリビニルピロリドン(PVP)を使用した PE 表面の親水処理技術の開発)	25
2-2-6	Pin-on-Flat 往復動摩擦試験	24
2-2-7	ICF 膜被覆と PE 摩耗に関するまとめ	31
2-3	人工関節シミュレータによる骨頭摺動面の生体適合性評価	31
2-3-1	摩耗毒性試験	31
2-3-2	金属イオンの細胞毒性(障害度)試験	37
2-3-3	潤滑膜保持を可能にする PE 臼蓋の作成	40
2-3-4	人工股関節シミュレータ作成と それによる PE 摩耗低減効果の評価	43
2-3-5	摩擦トルクの測定結果	47
2-3-6	シミュレータ試験結果のまとめ	50
2-4	事業成果の総括	50
2-4-1	事業成果の総括	50

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究の目的および目標

1-1-1 研究開発の背景

人工股関節摺動部 PE 臼蓋コンポーネントの摩耗は埋植周辺組織の強い炎症反応、さらにそれに伴う骨吸収を誘発し、PE の摩耗の問題は相手面である骨頭球コンポーネントの材質、形状に大きく依存する。従来の Co-Cr 合金は金属としての耐摩耗性には定評があるが、同合金の耐食性は Cr 酸化（不動態）膜に依存しているために、インプラント材料に要求される耐食性から判断して必ずしも高くない。特に摺動部材として表面が絶えず摩擦される環境にあつては不動態膜の維持は難しい。Ti-13Nb-13Zr 球を用いる場合は、切削・研削加工の精度（真球度と表面粗さ）を高めることで PE 臼蓋との摩擦面で従来の金属やセラミック製の骨頭より流体膜維持が容易になる。従って Ti-13Nb-13Zr 骨頭と PE 臼蓋の摩擦接触は回避されるので PE 摩耗の問題は解消する。その結果として PE 摩耗に伴う周囲組織の炎症およびルーシングを防止することができる。

また、PE 臼蓋の摩耗の問題が解消することで人工股関節置換術の適応年齢制限を現状より大幅に緩和することが期待できる。現在の人工股関節置換術の平均寿命は 15～20 年で、それ以降はルーシング等の不具合が年を経るごとに急増する。（術後 10 年で再置換の必要な関節は 5%、30 年で 40%、ただし、最近の人工関節は従来品と比較して処々に改善はされているものの長期臨床成績は明らかにされておらず、また、PE の摩耗は依然として臨床報告されている。）PE 摩耗の問題を解消することで再置換が必要とされる人工股関節を半永続使用に耐えるものに改善できる。

1-1-2 研究の目的

ステンレス製骨頭と高密度ポリエチレン臼蓋の組み合わせで構成されるチャンレー式低摩擦人工股関節置換術が確立されて以来、人工関節置換術が普及し始めた。しかし、最も一般的な PE 臼蓋は 1 年間に 0.1 mm 摩耗すると言われ、摩耗した PE は体外に排出されることなく周辺組織に蓄積され炎症性骨吸収を誘発するために人工股関節置換術の平均寿命は 15～20 年とされ、適応年齢が 60 歳以上の患者に制限されている。この PE 摩耗の問題が解消できれば若年層まで生体親和性の高い人工関節を提供することが可能であり、股関節疾患に悩む患者の QOL 向上に有効である。

本研究開発は低剛性でかつ生体適合性に優れた Ti-13Nb-13Zr 製人工骨頭と PE 臼蓋コンポーネントの組み合わせによって摺動面に流体潤滑膜の形成維持を容易にし、PE 臼蓋が直接摩擦されることを避けることで PE の摩耗ゼロを実現する。PE 摩耗の問題が解消されれば、従来適応外とされていた若年層患者まで範囲を広げることが可能になるだけでなく、平均寿命（埋植期間）を大幅に改善できる。

それには Ti-13Nb-13Zr 骨頭の真球精度の高い加工技術が必要である。また、本研究開発に付随する新規技術として Ti-13Nb-13Zr 製人工骨頭と PE 臼蓋との良好な潤滑膜形成維持に必要な最適 PE 臼蓋形状を決定

し、直接接触が一時的に発生した時の備えとして骨頭表面に傾斜化 ICF 膜形成と PE 表面の OH 基付与による親水性処理を施し、より PE 摩耗発生を防止する技術を併せて開発する。

1-1-3 研究開発の目標

上記を踏まえての今研究開発の目標としては次のようなものになる。

人工骨頭に生体適合性に優れた Ti-13Nb-13Zr (F1713) を用いる。日常動作で関節に大きな負担を強いると考えられる歩行運動を想定し、歩行周期の負荷減において良好な潤滑膜を EHL 潤滑あるいはくさび流体潤滑膜によって維持できる骨頭精度を実現する。運動条件、必要な潤滑膜厚さから、真球度、表面粗さを決定する。その算出方法は日常動作における人工股関節の力学環境を有限要素法による運動力学シミュレーションによって実験的に行う。そのシミュレーション結果を踏まえて、実現可能な人工股関節球状素材作製の圧造金型および球の粗研削、仕上げ研磨、ステム接合用穴あけ加工技術を確立する。

また、PE 臼蓋コンポーネントと骨頭コンポーネント間で良好な EHL 潤滑膜の維持に必要な骨頭球の真球度を $0.5\mu\text{m}$ 以下の精度で加工する必要がある。難削材である Ti-13Nb-13Zr を同精度の球に仕上げる。

尚、難削材であるチタン合金の球面精度は骨頭原形を作製する切削加工技術によって製作時間の短縮、精度向上の重要なポイントになる。株式会社東京チタニウムはチタン合金の精密可能の分野において高い技術レベルを有し、その実績もある。この基盤技術を人工関節骨頭製作に応用することにより、最終製品の潤滑膜維持能の向上、加工時間の短縮、コスト低減に寄与する。

1-2 研究実施内容の概要

1-2-1 Ti-13Nb-13Zr (F1713) 骨頭の加工

平成 21 年度に実施した骨頭球の加工において、真球度を予定の精度に高める見通しはついたが、加工時間の短縮が新たな課題として残った。そこで、次の 1) ~ 4) の項目を設けて、それぞれの課題の解決手段、目標を達成し Ti-13Nb-13Zr 製人工骨頭を作成する。

1) Ti-13Nb-13Zr のロッド材の旋盤による荒切削加工 (株式会社東京チタニウム、株式会社ティー・アンド・アイ)

株式会社東京チタニウムが所有する NC 旋盤を用いて骨頭球原型を作成する。前年度は削り代を 0.3mm としたが、荒研削時間短縮を図るため、削りしろ $50\mu\text{m}$ 程度までとし、仕上げ加工時間を短縮する。株式会社東京チタニウムのチタン合金の精密加工技術によって目標を達成する。型彫放電加工は 1 回の加工量が $10\text{--}20\mu\text{m}$ であることが平成 21 年度の実施研究で判明したので、放電加工時間の短縮、電極の消耗を避けるために公称骨頭径に 0.1mm プラスした径に球面荒切削を行う。

2) 型彫放電加工による骨頭原型作成 (株式会社東京チタニウム、株式会社ティー・アンド・アイ、埼玉大学)

1-1で荒切削加工した球原型を、型彫放電加工によってほぼ正確な球体に加工する。型彫放電加工は高圧電流による局所的な溶断であるため、残留歪みを生じることはない。公称骨頭径より0.05mm大きめに加工する。放電加工によって、研削・研磨仕上げ加工時間の短縮、球体の真球精度を高く維持できるようにする。放電パルス電圧の大きさ、加工速度などの最適加工条件の詳細を確定する。また、使用する陰性電極は電極の消耗度を考慮してCu-W材を用いる。最適加工条件の設定は株式会社東京チタニウム、株式会社ティー・アンド・アイが担当する。

3) 骨頭原型の研削・研磨加工による真球度と表面粗さ仕上げ（株式会社東京チタニウム、株式会社ティー・アンド・アイ、埼玉大学）

回転平面式ボール研削盤にて研磨加工する。荒、中、上研削、仕上げ研磨の4機種で実施する。本研究課題における流体膜維持に必要な人工骨頭真球度を実現するために必要な工程である。株式会社東京チタニウムは表面粗度を $0.1\mu\text{m}$ を達成するため、新たにELID研削を試行する。

4) ステム頸部穴の型彫り放電加工（株式会社東京チタニウム、株式会社ティー・アンド・アイ、埼玉大学）

骨頭球をステム頸部と接合するために、仕上げ加工した骨頭球に $\phi 8\text{mm} \times 10\text{mm}$ のテーパ穴をあける。球体の真球度を損なわないように、切削負荷がかからない型彫り放電加工機を用いて実施する。

1-2-2 Ti-13Nb-13Zr 骨頭表面のICF膜被覆と剥離強度の測定

1) ICF膜形成条件の検討（株式会社東京チタニウム、ナノテック株式会社、埼玉大学）

ICF膜はDLC膜より生体親和性に優れることが知られているが、Ti合金への成膜接着強度については不明のところが多い。そこで、同技術を有するナノテック株式会社を中心となって成膜技術を開発する。

2) Pin on Flat 往復動摩擦試験（株式会社東京チタニウム、ナノテック株式会社、埼玉大学）

ICF膜の耐久性、PE耐摩耗性への影響を材料レベルで評価するために、Pin on Flat 往復動摩擦試験を実施する。摩擦速度は0-18mm/s、擬似体液（PBS）中で行い、摩擦面の損傷度を観察する。埼玉大学が中心となって成膜評価を行い、その結果をもとにナノテック株式会社が更なる表面改質を試行する。

3) 摩耗毒性試験（株式会社東京チタニウム、ナノテック株式会社、埼玉大学）

2)で実施した摩擦試験の擬似体液を回収して、L929線維芽細胞を用いた細胞毒性試験を行う。試験方法はISO10993-5に準拠する。細胞の生死は蛍光色素ラベル法にて、障害度はLDH活性により判定する。埼玉大学で実施する。アドバイザーであるSmith and Nephew Orthopaedics KKの助言を得て試験結果を評価する。

1-2-3 潤滑膜保持を可能にする PE 臼蓋の作成

- 1) PE 臼蓋の最適形状の決定と加工 (株式会社東京チタニウム、株式会社ティー・アンド・アイ、ナノテック株式会社、埼玉大学)

負荷 (体重 60kg 相当) 時に EHL 潤滑を可能にする流体膜保持時間を推定する必要がある。次に、その保持時間を満足するために必要な最適半径隙間から、PE 臼蓋形状を決定する。最適半径隙間を決定するために潤滑膜形成に関する有限要素法応力解析によるシミュレーションを実施する。埼玉大学が中心となってシミュレータ試験を実施する。

- 2) PE 摺動面の親水化処理 (株式会社東京チタニウム、株式会社ティー・アンド・アイ、ナノテック株式会社、埼玉大学)

ナノテック株式会社のイオンスパッタ技術を応用して、PE 臼蓋内側凹面にイオンビームを照射することによって PE の CH_2-CH_2 結合を解除し、大気雰囲気中の酸素分子と結合し、OH 基が形成される。この処理によって、表面が親水化されることで、PE の濡れ性が良くなり、表層に水分子が固定され、潤滑膜の維持及び境界潤滑の効果を発揮する。

1-2-4 人工股関節シミュレータ作成とそれによる PE 摩耗低減効果の評価

- 1) 実機による耐久試験 (株式会社東京チタニウム、埼玉大学)

試作した骨頭球・PE 臼蓋コンポーネントの耐久試験を行い、摺動面に想定どおりの EHL 潤滑膜が形成維持されているかを、ハイインピーダンス電圧計を用いて 2 電極法により電気化学的に観察する。埼玉大学が試験を実施し、株式会社東京チタニウムが評価する。

- 2) 摺動面の電気化学的観察 (株式会社東京チタニウム、埼玉大学)

ポテンショスタット/インピーダンスアナライザーを用いて摺動面の機械的、化学的損傷度を定量する。また、溶液中の金属溶出量を ICP 分析する。埼玉大学が試験を実施し、株式会社東京チタニウムが評価する。

- 3) PE 摩耗量の定量 (株式会社東京チタニウム、埼玉大学)

試験後の PE 摩耗量を定期的に計測する。アドバイザーである Smith and Nephew Orthopaedics KK の助言を得て試験結果を評価する。

1-3 研究体制（管理体制、研究組織、研究者氏名、協力者）

1-3-1 プロジェクトの管理・運営体制

- 1) 事業管理機関・財団法人さいたま市産業創造財団において、本プロジェクトの管理を行う。プロジェクトの研究経緯と成果について取りまとめ、成果報告書2部及び電子媒体（CD-ROM）1式を作成する。
- 2) 研究の進捗状況を検証するとともに、研究を実施する上で発生する課題等について、随時研究実施者と調整を行う。
- 3) 再委託先事業者が作成する証憑書類について、指導・確認を行う。
- 4) 研究開発推進委員会を委託契約期間内に3回程度開催する。
- 5) 事業管理機関の所在地

財団法人さいたま市産業創造財団 支援・金融課 産学連携支援担当
(産学連携支援センター埼玉)

(最寄り駅：JR埼京線 北与野駅)

〒338-0001 埼玉県さいたま市中央区上落合2丁目3番2号
新都心ビジネス交流プラザ3階

1-3-2 研究実施場所

- 1) 株式会社東京チタニウム（最寄り駅：東武野田線 東岩槻駅）
〒339-0072 埼玉県さいたま市岩槻区古ヶ場2丁目3番地10
- 2) 株式会社ティー・アンド・アイ（最寄り駅：東武野田線 東岩槻駅）
〒339-0054 埼玉県さいたま市岩槻区仲町1丁目1番地23 2階
- 3) ナノテック株式会社（最寄り駅：東武野田線 江戸川台駅）
〒277-0872 千葉県柏市十倉二572番61 ナノテクノプラザ
- 4) 国立大学法人埼玉大学（最寄り駅：JR埼京線 南与野駅）
〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保255番地

1-3-3 委託期間

契約締結日から平成24年3月31日まで。

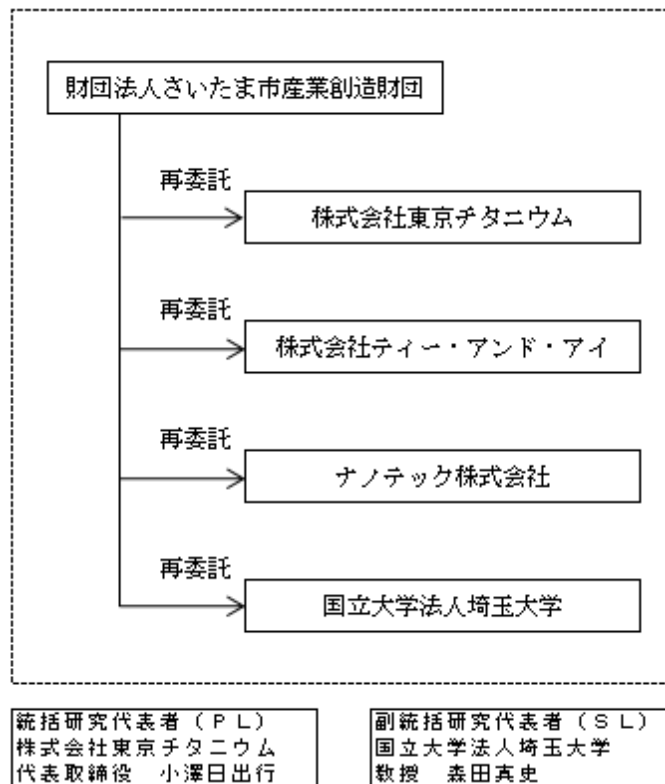
1-3-4 実施計画日程

実施内容	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
① Ti-13Nb-13Zr 骨頭の加工												
①-1 「Ti-13Nb-13Zr ロット材の旋盤による荒切削加工」	→											
①-2 「型削放電加工による骨頭原型作成」	→											
①-3 「骨頭原型の研削・研磨加工による真球度と表面粗さ仕上げ」	→											
①-4 「ステム頸部穴の型削り放電加工」	→											
②Ti-13Nb-13Zr 骨頭表面 ICF 膜被覆と剥離強度の測定												
②-1 「ICF 膜形成条件の検討」	→											
②-2 「Pin on Flat 往復動摩擦試験」	→											
②-3 「摩擦耐性試験」	→											
③潤滑膜保持を可能にする PE 白蓋の作製												
③-1 「PE 白蓋の最適形状の決定と加工」	→											
③-2 「PE 摺動面の親水化処理」	→											
④人工股関節シミュレータ作成とそれによる PE 摩耗低減効果の評価												
④-2 「実機による耐久試験」	→											
④-3 「摺動面の電気化学的観察」	→											
④-4 「PE 摩耗量の定量」	→											
⑤研究全体の統括、プロジェクトの管理運営												
【進捗管理】	→											
【研究推進会議開催】		●					●				●	
【報告書とりまとめ】	→											

1-3-5 研究組織

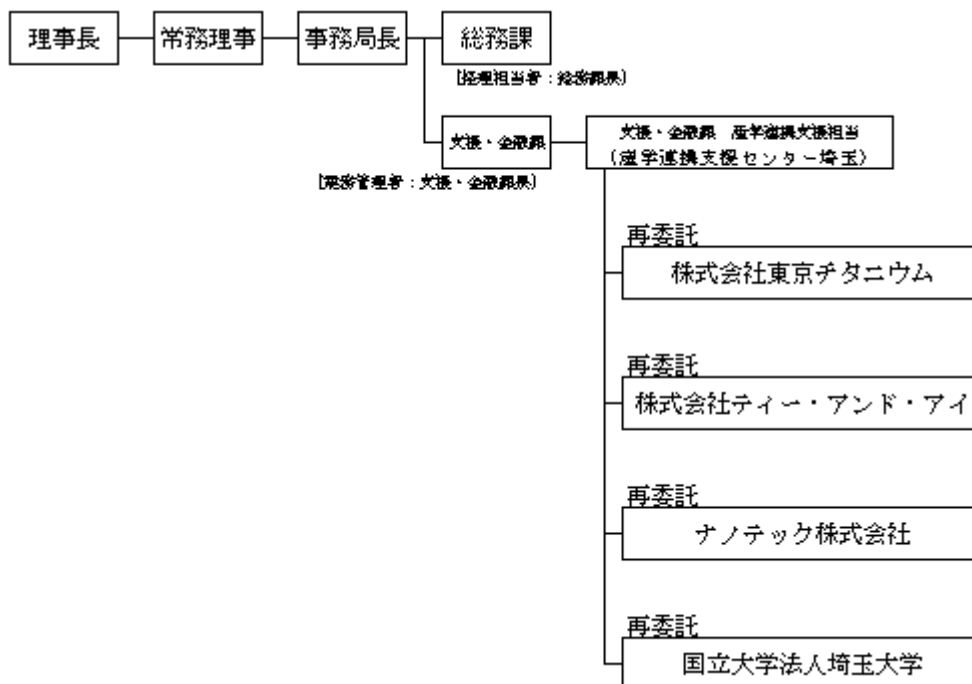
(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織 (全体)



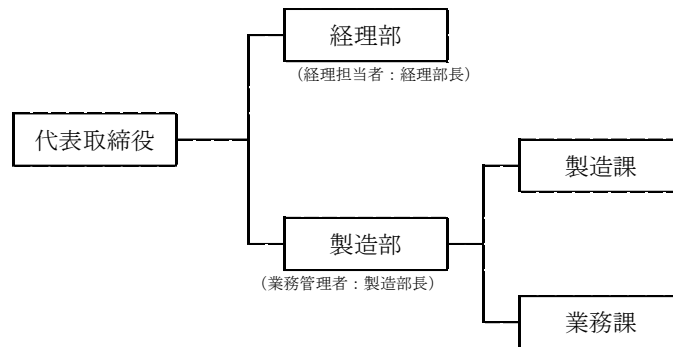
2) 管理体制

① 事業管理機関 [財団法人さいたま市産業創造財団]

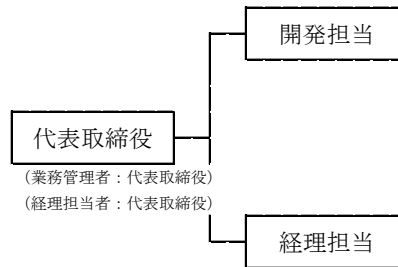


② (再委託先)

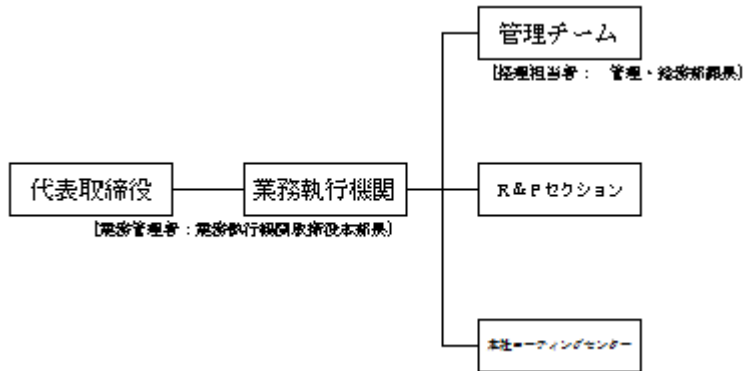
株式会社東京チタニウム



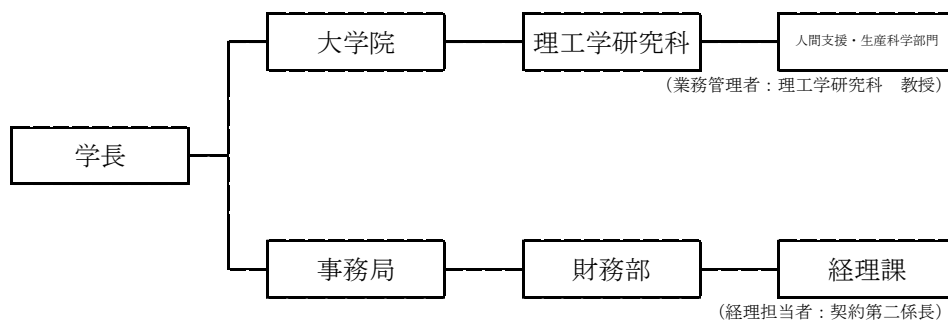
株式会社ティー・アンド・アイ



ナノテック株式会社



国立大学法人埼玉大学



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】財団法人さいたま市産業創造財団

①管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
福田 裕子	支援・金融課 主査	⑤
小沼 正幸	支援・金融課	⑤

【再委託先】

(研究員)

株式会社東京チタニウム

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
小澤 日出行	代表取締役	①、②、③、④
高橋 秀太	製造部 製造課	①、②、③、④
芳賀 遼一	製造部 製造課	①、②、③、④
山田 誠	製造部 製造課	①、②、③、④
金井 慶太郎	製造部 製造課	①、②、③、④
石川 益民	製造部 業務課	①、②、③、④

株式会社ティー・アンド・アイ

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
石丸 義之	代表取締役	①、③

ナノテック株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
平塚 傑工	R&Pセクション次長補佐	②、③
菅野 亮二	本社コーティングセンター 課長代理	②、③
坪井 仁美	R&Pセクション	②、③

国立大学法人埼玉大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
森田 真史	大学院理工学研究科 教授 研究部 人間支援・生産科学部門人間支援工学領域 教育部 工学部機械工学科	①、②、③、④
三木 将仁	総合研究機構 技術部 専門技術員 工学部機械工学科	① ②、③、④

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理機関】

財団法人さいたま市産業創造財団

(経理担当者) 総務課長 恩田 一生

(業務管理者) 支援・金融課長 白瀧 敏夫

【再委託先】

株式会社東京チタニウム

(経理担当者) 経理部長 小澤 ふみ子

(業務管理者) 製造部長 小澤 健太

株式会社ティー・アンド・アイ

(経理担当者) 代表取締役 石丸 義之

(業務管理者) 代表取締役 石丸 義之

ナノテック株式会社

(経理担当者) 管理・総務部課長 小川 真司

(業務管理者) 業務執行機関取締役本部長 三浦 周二

国立大学法人埼玉大学

(経理担当者) 財務部 経理課 契約第二係長 海上 哲明

(業務管理者) 理工学研究科 教授 森田 真史

(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

人工股関節骨頭コンポーネント開発委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
小澤 日出行	株式会社東京チタニウム 代表取締役	PL
高橋 秀太	株式会社東京チタニウム 製造部 製造課	委
芳賀 遼一	株式会社東京チタニウム 製造部 製造課	委
石川 益民	株式会社東京チタニウム 製造部 業務課	委
山田 誠	株式会社東京チタニウム 製造部 製造課	委
金井 慶太郎	株式会社東京チタニウム 製造部 製造課	委
石丸 義之	株式会社ティー・アンド・アイ 代表取締役	
平塚 傑工	ナノテック株式会社 R&Pセクション次長補佐	

菅野 亮二	ナノテック株式会社 本社コーティングセンター係長代理	委
坪井 仁美	ナノテック株式会社 R&Pセクション	委
森田 真史	埼玉大学大学院 理工学研究科 教授	S L
三木 将仁	埼玉大学 総合研究機構 技術部 専門技術員	
上原 嘉宏	独立行政法人理化学研究所 工学博士	
水谷 正義	独立行政法人理化学研究所 工学博士	
菊地 正男	株式会社アルファテック 代表取締役	
遠藤ミゲル雅崇	スミス&ネフューオーソペディクス株式会社	
福田 裕子	財団法人さいたま市産業創造財団 支援・金融課 主査	
小沼 正幸	財団法人さいたま市産業創造財団 支援・金融課	

(5) 知的財産の帰属

知的財産は全て当方に帰属することを希望。

(6) その他

なし

1-4 成果概要

摺動面で良好な潤滑膜を維持するために必要な骨頭と PE 臼蓋の半径隙間を設定し、直接接触が一時的に発生したときの備えとして骨頭表面に ICF (Intrinsic Carbon Film 真性カーボン膜 : DLC を含む高機能性を持つカーボン膜の呼称) 被覆と PE 表面の親水性処理を施した。また、設計通りの機能を発揮するかを確認するために、股関節シミュレータを用いて、潤滑膜維持能を評価した。

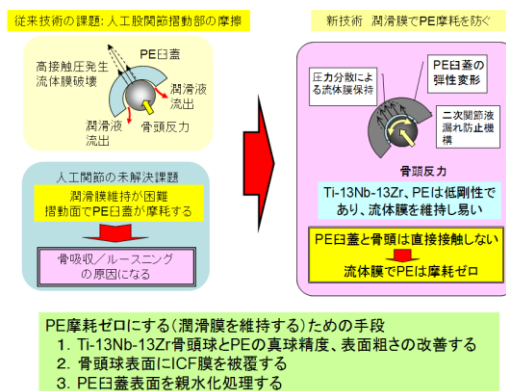


図 1-4-1 研究開発の概要

1-4-1 Ti-13Nb-13Zr 製人工骨頭球の加工

骨頭球面真球度は $\phi 28$ に対して $0.5\mu\text{m}$ 、同球の表面粗さは $0.1\mu\text{m}$ の目標値とし、本条件を満足する骨頭

球の加工を次のとおり実施した。①Ti-13Nb-13Zr ロット材を旋盤で荒切削加工方法の改善により、研削・研磨加工精度が向上した。②型彫放電加工による骨頭原型を作成した。③骨頭原型の研削・研磨加工においてELID研削で仕上げを行い、骨頭球の表面粗さ $0.02\mu\text{m}$ ・真球度 $0.35\mu\text{m}$ 以下を達成し、目標値をクリアできた。【写真 1】また、ステム頸部の穴開けにおいて放電加工を行い、チャッキングによる骨頭の変形が無いことを確認した。



写真 1-4-1 試作開発した骨頭球

1-4-2 Ti-13Nb-13Zr 製人工骨頭表面の ICF 被膜

ICF 成膜条件を検討し、Ti 合金試験片に ICF を被覆、PE 試験片に親水化処理後、Pin-on-Flat トライボメータ/ポテンシオスタットによる往復摩擦試験を実施した。本試験により、摩擦環境における Ti 合金の耐食性と PE 焼き付き防止効果を確認した。

3. 潤滑膜保持を可能とする PE 臼蓋の作成と PE 摺動面の親水化処理

潤滑膜維持には、骨頭球と PE 臼蓋の半径隙間を $20\mu\text{m}$ 以下とすることが必要であることを、FEM 解析 (Finite Element Method 有限要素法)・引き抜き試験で明らかにした。この結果を踏まえて PE 最適形状の臼蓋を作製した。PE 摺動面には、PVP を用いた PE 表面の親水化処理技術を開発し、長期間親水性が維持されることを確認した。

1-4-3 人工股関節シミュレータ作成と PE 摩耗低減効果の評価

人工股関節シミュレータを作成し、摩擦トルク、回転角の計測を可能にした。通常歩行速度 (60rpm) では摩擦トルクは顕著に減少したため、潤滑膜が維持可能であることが確認された。

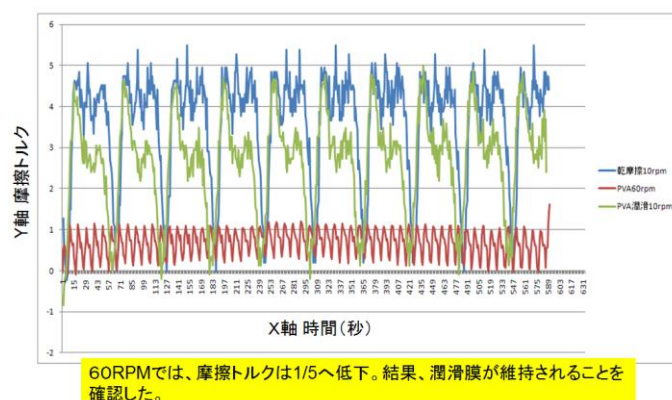


図 1-4-2 歩行に伴い発生する人工股関節摺動面の屈曲・伸展トルク

また、ICF 被覆による摺動面の耐食性向上効果をアノード分極試験により確認した。PE の親水化処理および ICF の被覆により PE の ICF 表面への移着発生が抑制され、PE 摩耗粉の発生を防止できることを確認した。

1-4-4 開発にこぎつけた製品

PE 摩耗ゼロを目指すもので、以下のスペックを保有するものである。

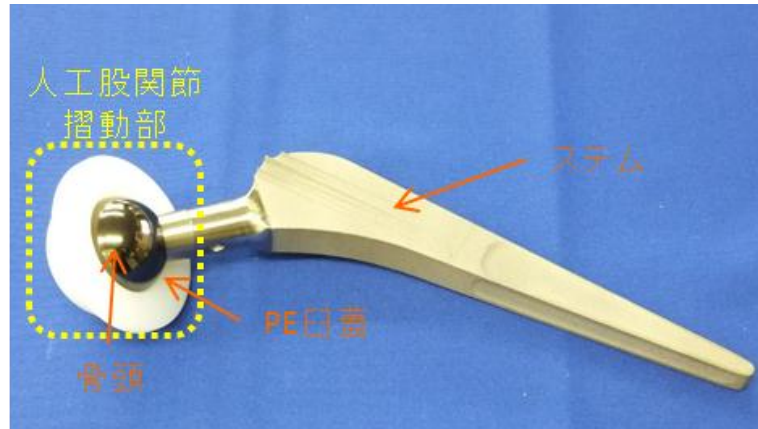
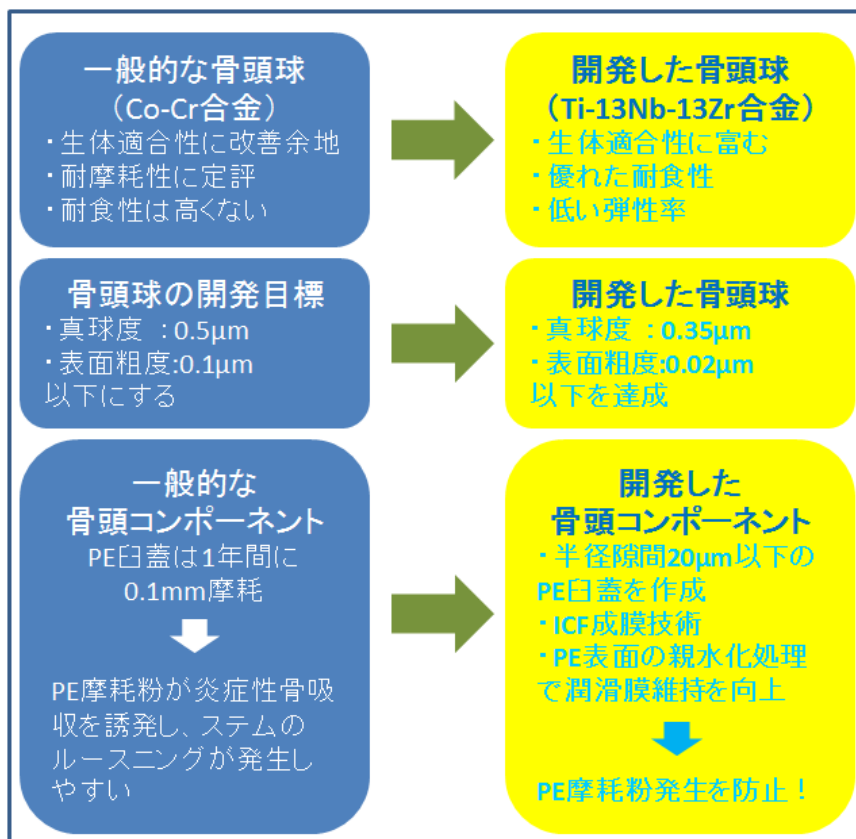


写真 1-4-2 試作開発した人工股関節骨頭コンポーネント

表 1-4-1 開発した製品・技術のスペック



1-5 当該研究の連絡窓口

【事業管理機関】

〒338-0001 埼玉県さいたま市中央区上落合2丁目3番2号
新都心ビジネス交流プラザ3F
公益財団法人さいたま市産業創造財団
支援・金融課 産学連携支援センター埼玉 小沼 正幸
TEL : 048-857-3901
e-mail : m-konu@sozo-saitama.or.jp

【総括研究代表者】

〒339-0072 埼玉県さいたま市岩槻区古ヶ場2丁目3番10号
株式会社東京チタニウム
代表取締役社長 小澤 日出行
TEL : 048-795-0470
e-mail : info@tokyo-titanium.co.jp

第2章 本論

2-1 骨頭球精密加工技術の開発

2-1-1 Ti-13Nb-13Zr (F1713) 骨頭の加工

平成22年度に引き続き、骨頭球の真球度向上に向けて加工方法について技術開発を実施した。開発する高真球度の骨頭球加工プロセスを以下に示す。Ti-13Nb-13Zrの縦弾性率は79GPaで緻密骨の30GPaに近い低剛性で、かつ高疲労強度を有し、他のチタン合金に比して展延性と塑性加工性に富む。Ti-13Nb-13Zrの低剛性を利用すれば従来のCo-Cr合金やSUS316L製の人工骨頭では困難であったEHL潤滑膜の形成がTi-13Nb-13Zr骨頭では実現できる。そこで、次の1-1~4の項目を設けて骨頭球を作成する。

F1713-Ti-13Nb-13Zr 9μm 8CEH #+H Fp・d
1-1 Ti-13Nb-13Zr (GQGFP% FûG G') P・d
1-2 0n:7Å・d FûG 9μm 8CE N°80
1-3 9μm 8CE N 研削・研磨加工による%?#+ ØF/8 (Fâ ù VFâ
1-4 GGGTGn8*4Š0Fp°nG :7Å・d

2-1-2 Ti-13Nb-13Zr のロッド材の旋盤による荒切削加工

平成21-22年度に実施したNC旋盤での加工により、荒加工した。切削しろを100μmにしたことで、後の加工(放電加工、ボール研削加工)時間を大幅に短縮できた。

2-1-3 型彫放電加工による骨頭原型作成

荒切削加工後に高精度なSODICK社製型彫放電加工機に依る放電加工を行った。電極にはCu-Wを採用し、加工を荒加工、仕上げ加工と2工程に分け実施した。その結果、加工時間を3割削減することができた。

2-1-4 骨頭原型の研削・研磨加工による真球度と表面粗さ仕上げ

1) 既存の鋼球と試作Ti-13Zr-13Nb 骨頭球の表面粗度の比較

市販のベアリング用鋼球（1級）と試作骨頭球の表面粗さを比較測定した。両者の加工方法は基本的に同じである。ボール研削で表面粗度を最終仕上げしている。市販鋼球のRaは0.00955 μ mであった。また、専門研磨加工業者にTi-13Zr-13Nb 骨頭の研磨加工を依頼したもののRaは0.0463 μ mであった。一方、試作したTi-13Zr-13Nb 骨頭の表面粗さは0.0502 μ mに留まった。この結果から、Ti-13Zr-13Nb であっても、研磨方法を更に検討する余地のあることが確認された。

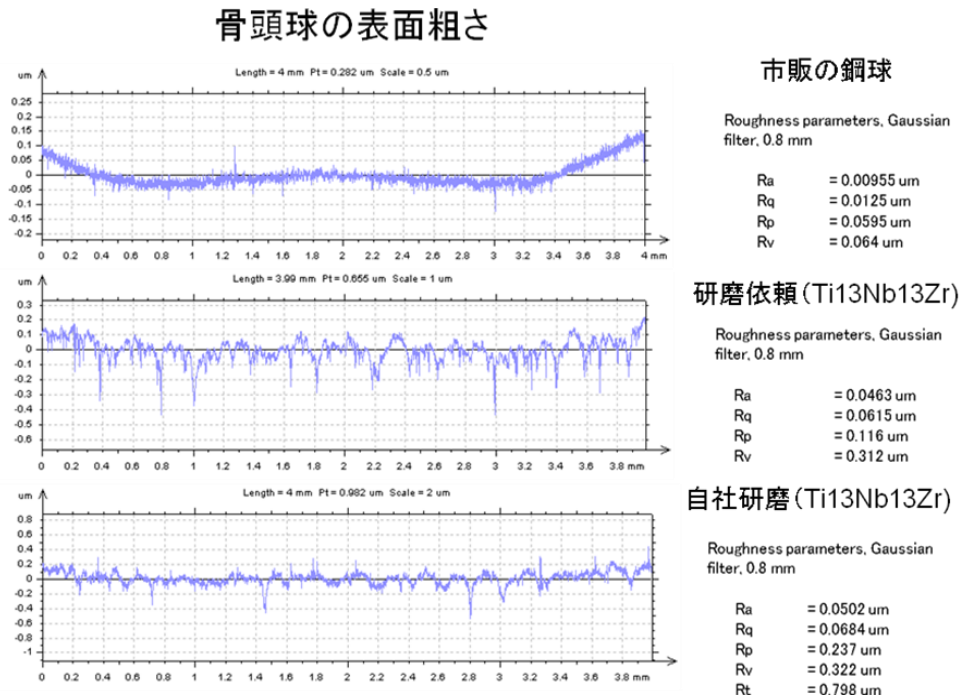


図 2-1-1 市販の鋼球と試作骨頭球の表面粗さ比較

2) ELID 研削砥石および研削条件の検討

骨頭球の真球度と表面粗度の工場を目的に、ELID 研削を実施した。Ti-13Nb-13Zr 合金に関する参照可能な研削条件データが皆無であったため、Ti-13Nb-13Zr に適した砥石の作製から実施した。図 2-1-2 は本研究開発における ELID 研削砥石の条件を検討するための装置である。サンプル試験片 (Ti-13Nb-13Zr、Ti-6Al-4V 合金) をステージにチャックして図 2-1-2 に示す方向に砥石を回転させながら、表 2-1-1 に示す電圧・電流を電解切削液に印加して移動させた。

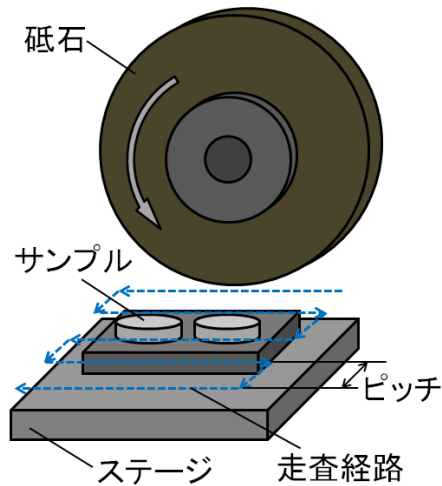


図 2-1-2 研削砥石の条件を検討するための ELID 研削装置

表 2-1-1 ツルージング条件

GRGyGŠG2G•G> %c	:7ÁGRGyGŠG2G•G>
GRGyGŠG0%Ò%¼	GdG{G•GHGjG•GW%
%Ò%¼ G3? X	700rpm
GRGyGŠG0 G3? X	3000rpm
7Á }	100V
7Á v	10A
GRGyGŠG2G•G> i6	50min

表 2-1-2 加工条件

%Ò%¼	GoGMGyGjG•GW%Ò%¼ H#325,#1200)
%Ò%¼ G3?3ÿ Ø	1000rpm
3æG	8mm/s
7Á }	60V
7Á v	5A
i q	Ti-6Al-4V,Ti-13Nb-13Zr
)3,G ÝFä	2.0µm
GbGQGO	1mm
GGG_GŠG=G0G4	10min

ツルージング砥石には従来の経験からブロンズ砥石を使用した。砥石は砥粒をメタルボンドして使用した。ELID 研削は、通常の切削においては時間経過とともに砥粒の目詰まりが発生して、切削性を損ねるが、図 2-1-3 のボンド金属表層部の電解による不動態膜形成（金属ボンドの水酸化物、酸化物）を繰り返すことによって砥石の切削性が維持される。

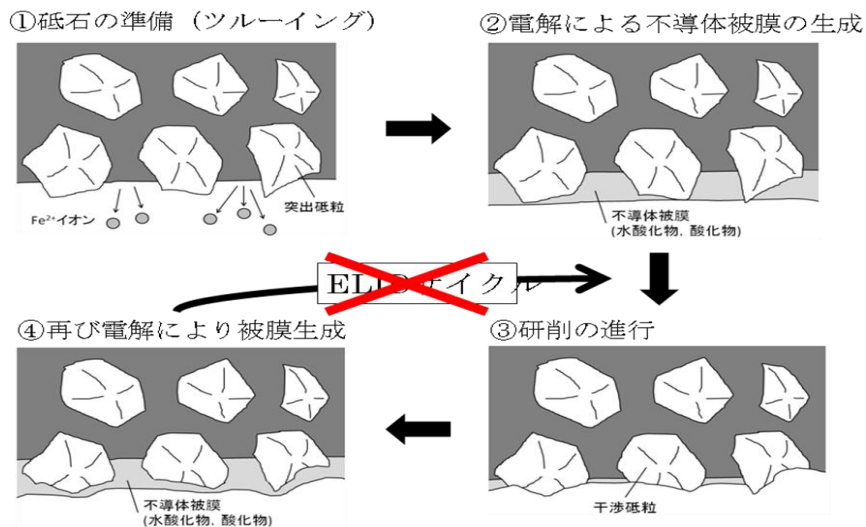


図 2-1-3 ツルージングの原理

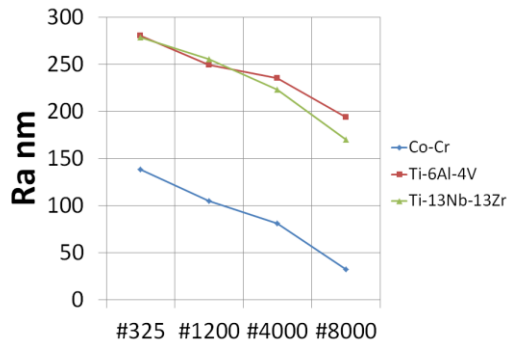


図 2-1-4 ツルア砥石の粒度と試験片（被切削体）の表面粗さの比較

図 2-1-4 は Co-Cr, Ti-6Al-4V, および Ti-13Zr-13Nb を砥石の粒度を変えて電解を加えないで研削した時の表面粗さである。Co-Cr は卓越した表面粗度 (Ra) を示した。Ti 合金はもともと非常に表面粗度を工場させるのが困難な材料であり、その結果がこのグラフにも反映されている。

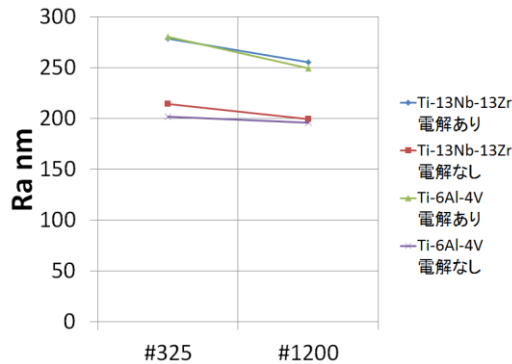


図 2-1-5 電解を加えた時の砥石粒度と試験片の表面粗度

図 2-1-5 は電解を加えた(切削電解液に通電)際の被切削体の表面粗度を示す。電解の有無にかかわらず、砥石の粒度 #1200 番では #325 に比べてやや改善されるものの、万ぞP くな結果は得られなかった。そこで、図 2-1-2 に示す、①砥石回転数、②切り込み深さ、③送り速度、④ピッチ (Y 軸方向) をパラメータとして被切削体の表面粗度との関連性を検討した。#325~8000 の砥石粒度のみを変えて被加工体を研削し、被加工体の表面粗さを測定した。#325 の荒研削した表面に対して #1200 の砥石を用いて前述のパラメータと仕上がり状態を比較し、最も表面粗度の低くなる条件について検討した。

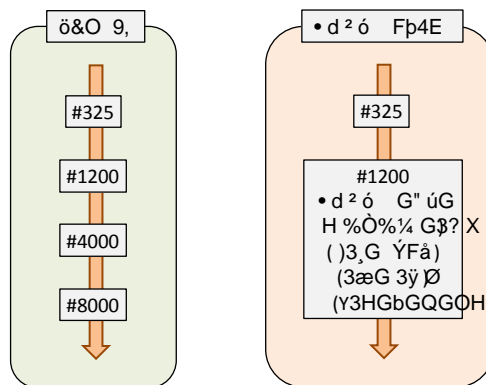
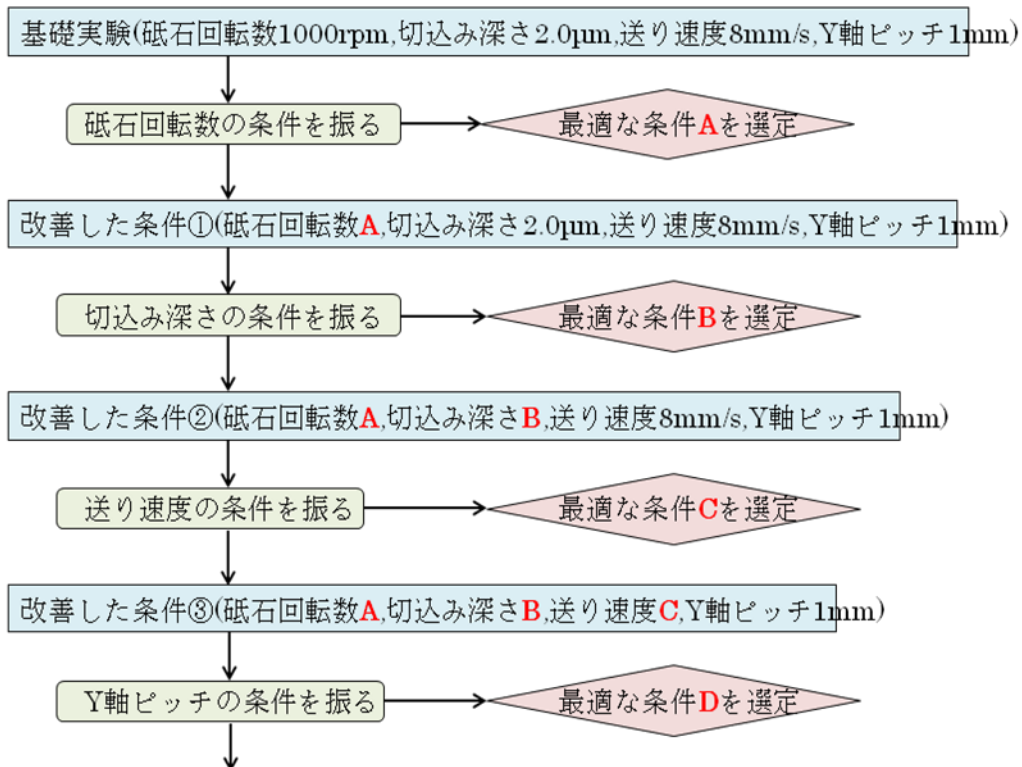


図 2-1-6 ELID 研削加工のパラメータと研削条件

加工条件の選定手順



最適な加工条件を選定(砥石回転数A,切込み深さB,送り速度C,Y軸ピッチD)

図 2-1-7 加工条件を示すフローチャート

図 2-1-7 のフローチャートを基に、以下の検討項目に従って表面粗度とそれぞれのパラメータの関係を考察した。

3) 砥石の回転数

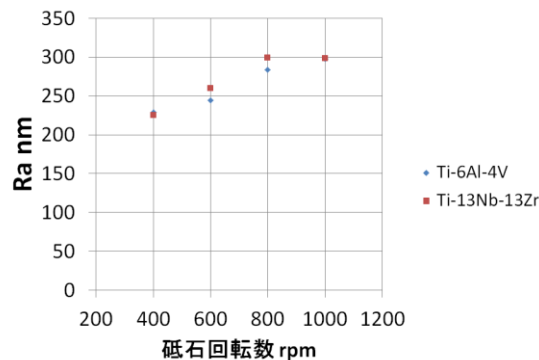


図 2-1-8 砥石の回転数と表面粗度

一般に、Ti 合金材料は摺動性が悪く、熱をため込みやすい性質がある。そこで、砥石の回転数（研削送り速度）を上げて熱の蓄積を回避することを試みた。しかし、速度の上昇に伴って、表面粗さは増大した。また、Ti13Zr-13Nb は Ti-6Al-4V に比べて、全ての速度領域において、表面加工精度は低い結果を得た。Ti-6Al-4V よりもさらに研削加工が困難であることが伺えた。切削速度を上げることで、他の要因が強調さ

れるためであると推察された。本研究のケKKあから、砥石の回転数（研削砥石と被加工体表面の相対速度）は、できるだけ小さくすることが好ましいとの結果を得た。

4) 切り込み深さ

図 2-1-9 は切り込み深さと表面粗さの測定結果である。切り込み深さが増すと表面粗さはそれに伴って増加する傾向を示した。また、砥石の粒度が低い（粗い）ほど、表面粗度(Ra)は高値を示した。したがって、切り込み深さはできるだけ浅くすることが望ましいという結果であった。

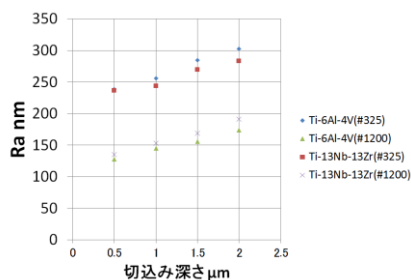


図 2-1-9 砥石の粒度と切り込み深さの関係

5) 送り速度

図 2-1-10 に送り速度を種々と代えた場合に測定された表面粗さ，Ra 値，を示す。

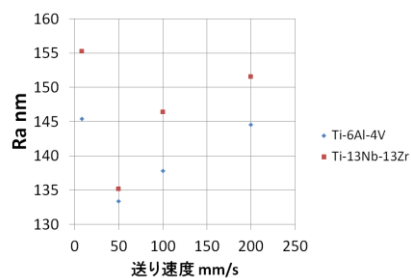


図 2-1-10 送り速度と表面粗さの関係

一般にTi合金は他の金属に比べて、切削部で熱を貯めやすい性質がある。そこで、送り速度を速めることでサンプルが砥石と接触する時間を短くし、被加工体の温度上昇を防ぐことで表面粗さ改善を試みた。しかし、送り速度を上げると、逆に表面粗度は低下（粗く）なった。

6) ピッチ（Y軸方向）

図 2-1-11 はY軸ピッチの大きさと表面粗さの関係を示す。ピッチに関しては、粗くすると表面粗度は低下（粗く）した。なるべく、ピッチ幅を少なくする必要があることがわかった。

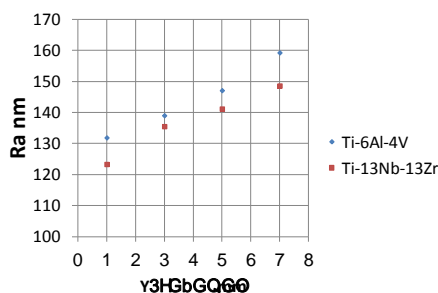


図 2-1-11 Y軸ピッチと表面粗さの関係

以上の ELID 研削の諸パラメータの最適条件を設定した結果、表面粗さは図 2-1-12 のように改善された。

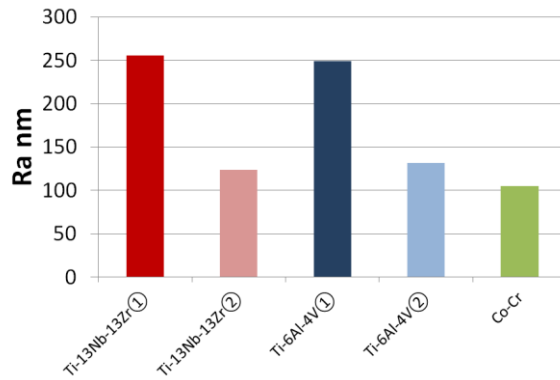


図 2-1-12 ELID 研削による Ti-13Zr-13Nb の表面粗さの改善

加工結果 (#1200, 400rpm, 40mm/s, 0.1μm, 1mm)

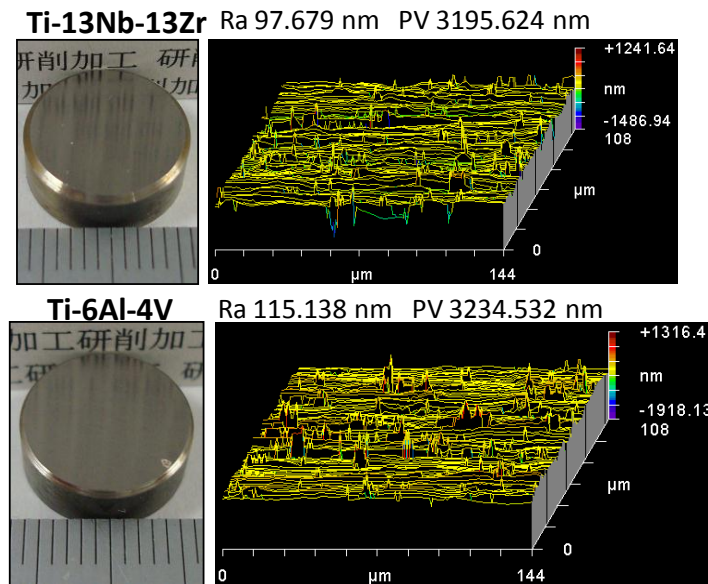


図 2-1-13 1) ~ 4) の最適研削条件で加工した Ti-13Zr-13Nb、Ti-6Al-4V 合金の ELID 研削表面と粗さの測定結果 (図 1-4-11 の②)

最終的に、Ti-13Zr-13Nb の表面粗度(Ra)は 97.679nm、Ti-6Al-4V の表面粗度(Ra)は 115.138nm を達成した。これらは Co-Cr 合金に匹敵するなめらかさである。

7) ELID 研削による骨頭球の加工

ELID 研削装置にてメタルボンド・ダイヤモンドを使用し骨頭球の加工を行った。砥石 #800、回転数 2000rpm では表面粗さ Ra0.1μm を達成した。#1200 及び #4000 では、時間的な制約に依り最適条件が見出せなかった。しかし、より高精度な骨頭球の制作が可能であることが確認できた。

8) ステム頸部穴の型彫り放電加工

従来は切削加工に依り行っていたが、残留応力及び歩留りを考慮して型彫り放電加工機に依り Cu-W 電極を用いて実施した。その結果、骨頭の精度及び歩留りが向上した。

2-1-5 骨頭球加工のまとめ

- ① 当初の目標であった骨頭球の加工精度（真球度）は $0.5\mu\text{m}$ 、表面粗さ $0.1\mu\text{m}$ であった野に対して、実際は、真球度が $0.7\text{--}1.0\mu\text{m}$ 、表面粗さ（Ra）は、概ね $0.1\mu\text{m}$ 以下を達成した。
- ② 型彫り放電加工およびボール研削は高い真球加工が期待できるが、加工時間、操作の課題が残った。
- ③ ①の残された課題解消のために、ELIT 研削を試みた。フラットな面での予備実験の段階であるが、Ra で 97nm を達成し、球面加工に期待が持てた。

2-2 摺動面の耐摩耗表面修飾技術

2-2-1 Ti-13Nb-13Zr 骨頭表面の ICF 膜被覆と剥離強度の測定

DLC（Diamond Like Carbon）はいわゆるダイヤモンド結晶構造を持つ炭素とグラファイト構造を持つ炭素のアモルファスな中間構造を持つ炭素の総称である。硬度が高く、耐摩耗性に優れ、耐薬品性が良いなど、様々な特性を持った膜である。

ICF は DLC の概念を拡張し、炭素原子配列を自由にコントロールすることで任意の結晶構造を持つ DLC 膜を形成することができることが特徴である。すなわち、ダイヤモンド構造に限りなく近い DLC 膜から、グラファイトに近い DLC 膜まで自由に変化可能な膜のことである。これによって使用目的に応じた、耐食性や耐熱性に優れた DLC 膜形成や耐摩耗性やトライボ特性に優れた DLC 膜などを作成することができる。ここでは PE との濡れ性の改善と生体親和性に優れた ICF 膜を金属母層に付与することを目的とする。本研究では、人工関節摺動面に使用するので、耐摩耗性、接着耐性、生体親和性に優れた ICF 膜を作成する必要がある。そこで、これらの条件を満たす ICF 膜を次の項目 2-1~3 に作製、評価した。

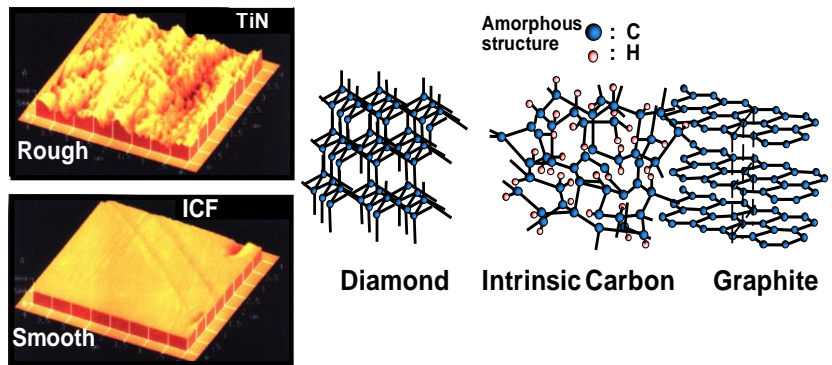


図 2-2-1 ICF 膜の原理

<p>2-1 H₂O 濡れ角 θ の改善</p> <p>2-2 Pin on Flat 試験による剥離強度の評価</p> <p>2-3 生体親和性の評価</p>

2-2-2 ICF 膜形成条件の検討

Ti-13Nb-13Zr 平板に ICF 膜を被覆し、①表面の濡れ性改善と②耐食性維持能を評価した。ICF 成膜条件および濡れ角測定結果を表 2-2-1 に示す。中間層にヘキサメチルシロキサン ($\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$) を用いて ICF

膜と母材金属間の接着性を向上させる。また、対PE摩擦による ICF 膜の耐摩耗性を向上させる狙いがある。ICF 膜は表 2-2-1 のごとく、2種類を試作した。1つは通常の ICF 膜で原料ガスにベンゼン (C₆H₆) を用いた。流量 3sccm で炭素原子をプラズマ化して、(Si₂O (CH₃)₆)₆ 表面に蒸着した。(試料 No. 1112) 一方、原料ガスを C₆H₆ と (Si₂O (CH₃)₆)₆ の混合気体 (混合流量比 3sccm : 0.5sccm) を流して成膜した。(試料 No. 1122) (Si₂O (CH₃)₆)₆ の混合は中間層と ICF 膜間のなじみを良くして、力学的不連続を解消する狙いがある。

表 2-2-1 ICF 成膜条件

	1112 30-ICF	1122 SiGWG
N qG:GG	C6H6/BHOH/H?HI	C6H6/BHOH/H?HI Si2O(CH3)6/H0.5HOH/H?H
p6e™	Si2O(CH3)6	Si2O(CH3)6
+w L	H H μHI	1μHI
Si ö È V K0+0...		

2-2-3 Ti-13Zr-13Nb 骨頭表面の ICF 膜条件の検討

Ti-13Zr-13Nb 骨頭表面にポリビニルピロリドン (PVP) を固定し、骨頭表面の潤滑性維持を容易にするための親水処理技術を開発した。最適成膜条件を確立するために、下記の①～④の処理条件で表面に親水性基を付与し、濡れ角を経時的に測定することにより、親水性維持能うい評価した。

【処理輔条件】

- ① PVP/H₂O=0.25 (g/ml) の塗布後自然乾燥
- ② Ar 5kV (1.5kHz Duty 10%)5 分間のプラズマ処理
- ③ Ar 5kV (1.5kHz Duty 10%)5 分間のプラズマ処理直後 大気中で PVP/H₂O=0.25 (g/ml) の塗布および浸漬し自然乾燥
- ④ PVP/H₂O=0.25 (g/ml) の塗布後自然乾燥し、Ar 5kV (1.5kHz Duty 10%)1 分間のプラズマ処理

2) Ti-13Zr-13Nb への ICF 成膜被覆と接触角の改善 (成膜後)

Ar 5kV (1.5kHz Duty 10%)5 分間のプラズマ処理をし ICF を成膜した直後に、大気中で PVP/H₂O=0.25 (g/ml) の塗布および浸漬し自然乾燥した試料および Si ドープした ICF 膜を親水化処理した表面の濡れ角測定結果を図 2-2-2 に示す。

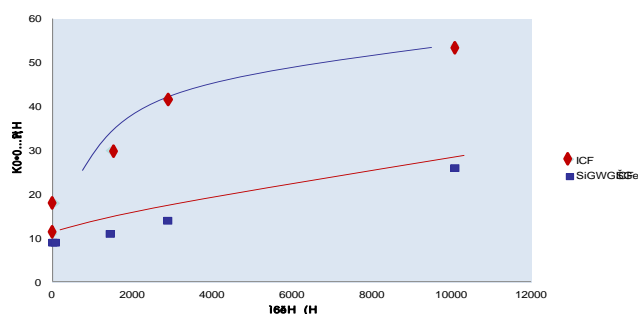


図 2-2-2 親水化処理した表面の濡れ角測定結果

Ar 5kV (1.5kHz Duty 10%)5 分間のプラズマ処理直後に大気中で PVP/H₂O=0.25 (g/ml) の塗布および浸漬し自然乾燥 Si ドープ ICF の ほうが、親水性の維持に優れていることがわかった。

2-2-4 ICF 膜親水化表面の接触角の経時変化の測定

ICF 膜の親水化処理に関しては、①の PVP 塗布のみでは効果が時間の経過と共に親水化の効果は減少したが、②~④の処理方法においては目立った変化は観られず、50 時間経過しても親水性は維持できた。

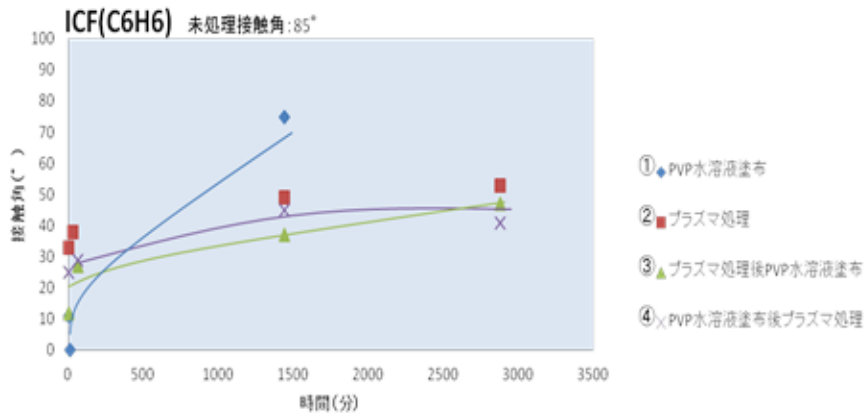


図 2-2-3 ICF 膜の親水化処理と濡れ角の経時変化

2-2-5 PE 表面の親水化処理 (ポリビニルピロリドン(PVP)を使用した PE 表面の親水処理技術の開発)

ポリビニルピロリドン(PVP)を使用したPE表面の親水処理

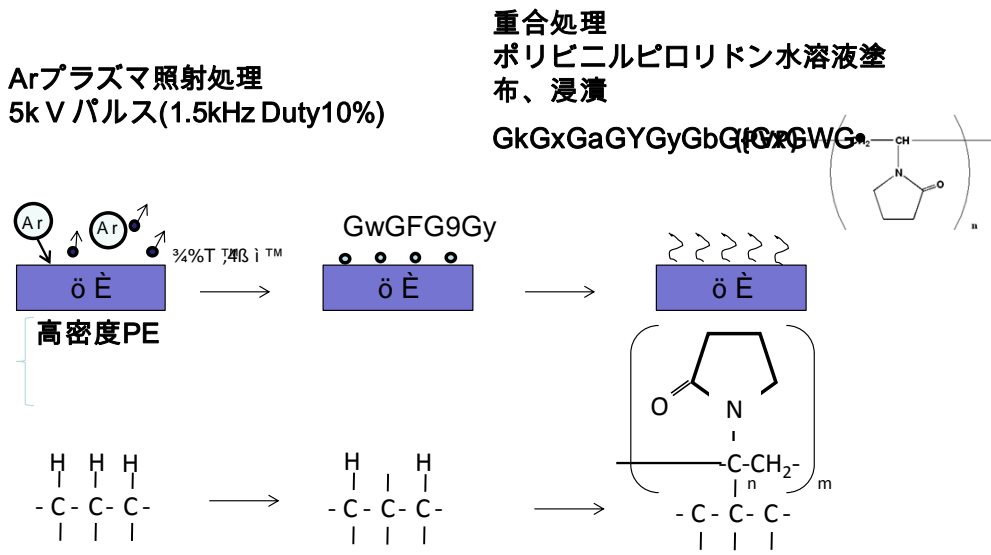
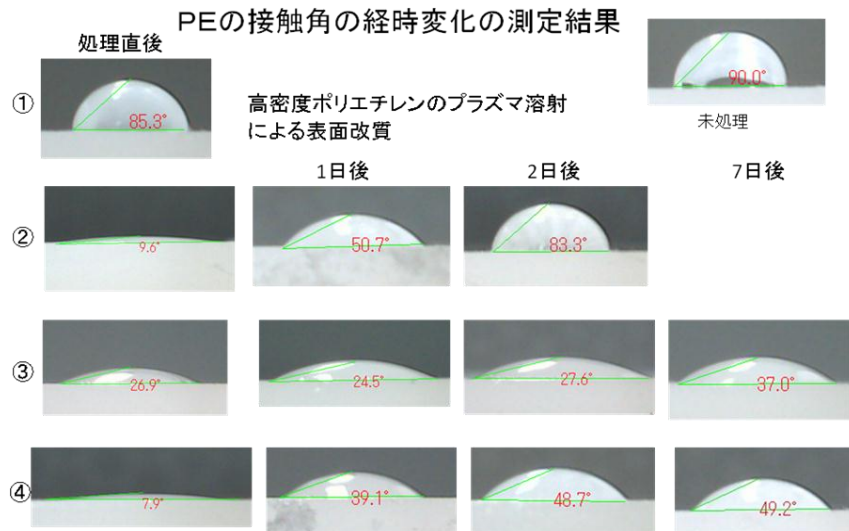


図 2-2-4 PE 表面に PVP による親水性の付与

本来、PE は化学的に安定であるため、発水性を示し、表面を化学修飾することは困難であるが、図 2-2-4 に示す如く、PE 表面に Ar プラズマを照射して C-H 結合を破壊し、C ラジカルを発生させることで、ポリビニルピロリドン (PVP) を PE 表面に重合させることが可能となった。これらの測定結果をまとめると、図

2-2-5 のようになる。未処理の PE 表面の濡れ角（接触角）は 90° であるのに対して、プラズマ処理後に PVP を重合させる方法が、最も濡れ性維持効果が高かった。



濡れ角測定結果から、③の方法が最も親水性維持能が高かった。

図 2-2-5 PVP 修飾した PE 表面の濡れ角測定結果

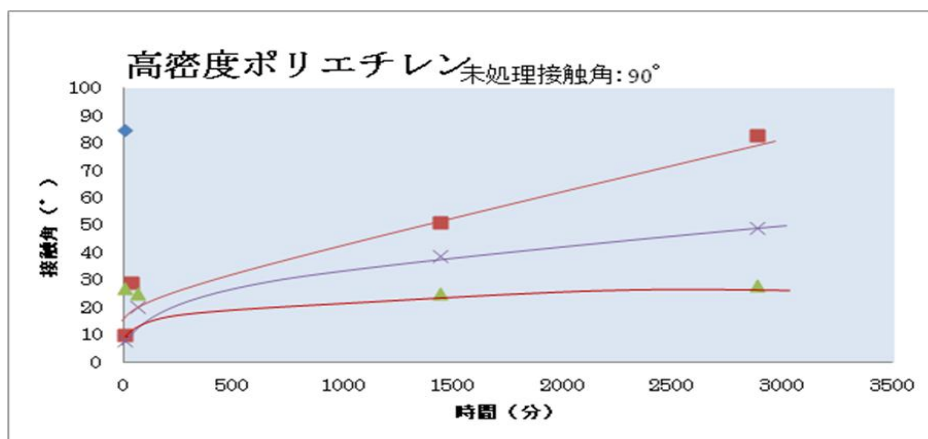


図 2-2-6 PE 表面の親水化処理

PE は、③のプラズマ処理後に PVP 水溶液を塗布する方法で 2 日間たっても接触角の低下が少なく、長期間にわたって、親水性を維持することがわかった。

2-2-6 Pin-on-Flat 往復動摩擦試験

図 2-2-7 に人工関節摺動面における金属と PE の摩耗発生メカニズムを示す。紙に鉛筆で字を書くということは、鉛筆芯の黒鉛粒子が摩擦されることによって紙繊維表面に移着（物理的結合）することである。また、紙に書かれた文字を消しゴムで消すということは、鉛筆から移着した黒鉛粒子を柔らかいゴム表面に再度移着させることである。再移着した黒鉛粒子によって、消しゴム表面は写真の様に黒く着色する。また、消しゴムと紙が摩擦することによって、消しゴムの摩耗粉が、一部の紙繊維を伴って消しゴム本体から脱落する。これが消しゴムの削りカスである。金属と PE の摩耗においても同様の現象が観られる。硬い

金属とそれに比べて柔らかい PE を直に摩擦すると、加圧の大きさに応じて金属表面に PE が移着する。PE の移着力がせん断力よりも大きい場合は、金属表面に PE が吸着したまま引き千切られる。あるいは、金属表面に形成された不動態膜が引き剥がされる。金属表面に形成された不動態膜（金属酸化膜）の硬さと母床金属の硬さにひらきが有るほど、不動態膜の剥離は起こりやすくなる。ちょうど鉛筆の黒鉛と消しゴムの削りカスと同様に、引き延ばされて脱落した PE 断片が消しゴムの役割をして金属酸化膜剥離片が混合されて Three-Body を形成して、激しいアブレーション摩擦を起こす。図 2-2-7 の右 SSEM 写真は、PE と Ti6Al4V を摩擦して得られた PE 摺動面の様子である。PE は金属側に移着して引き延ばされ、繊維状の顕著なラミネーションが観られる。（上段のマクロ写真）一方、母床から剥離脱落した金属粒が柔らかい PE 表面にめり込み凝集塊を形成している（下段写真の*印）このような凝集塊が PE 表面に形成されつつ、更に、摩擦されることによって、あたかもサンドペーパーで金属表面を削る如く、金属と PE は摺動面で激しく摩擦する、いわゆる Three-Body-Wear に発展する。

PE と Ti6Al4V の摩擦による Three-Body-Wear のメカニズム

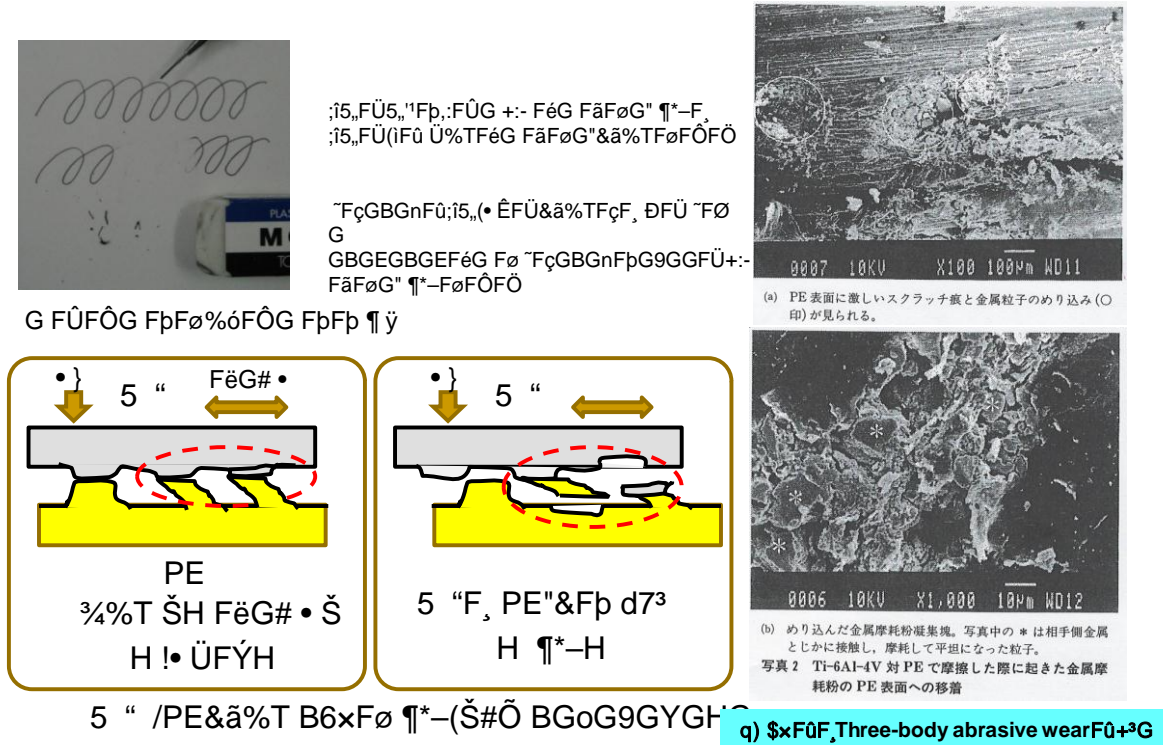


図 2-2-7 人工関節摺動面における金属、PE 摩擦発生メカニズム

このような Three-Body-Wear の成立を防止するためには、PE の Ti-13Zr-13Nb への移着をさせないことである。我々は、金属表面に ICF 膜被覆し、PE 表面を親水化することで移着（物理吸着）を防ぐことを試みた。ICF 膜被覆と親水化処理による焼け付き防止結果について、次の方法によって検証した。

(試験 1) トライボメータによる摩擦の測定

図 2-2-8 に示すピン試験片摺動面を ICF 被覆し、UHMWPE フラット（平面）試験片上を往復摩擦した。試験環境液にりん酸緩衝生理的食塩水（以下 PBS）を用いた。摩擦受験として、負荷 1N、平均摩擦速度 18mm/s、

摩擦振幅 10mm、摩擦距離 360m とした。

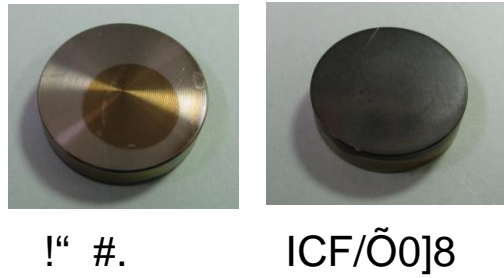


図 2-2-8 ICF 膜被覆した Ti-13Zr-13Nb 表面

(※左試料中央の茶褐色に変色した部分はアノード分極試験にために生じた腐食痕)

【Pin 試験片の形状】

試験に用いたトライボメータは摩擦荷重 300g 以下である。1N を想定して Pin 試験片の摩擦面曲率半径を決定した。まず、Φ28 骨頭（凸面）径と PE 臼蓋（凹面）の組み合わせから、Hertz 接触の式より図 1-4-20 の半径隙間 r に対する最大接触圧 P を算出した。体重 500N と仮定し、想定する半径隙間 $20\mu\text{m}$ に対する最大接触圧 $P (r=20\mu\text{m}) = 7 \times 10^5 \text{Pa}$ を得た。ただし、計算で用いた Ti-13Nb-13Zr のヤング率 $E1=70\text{GPa}$ 、ポアソン比 $\nu=0.3$ 、PE のヤング率 $E2=0.5\text{GPa}$ 、 $\nu=0.45$ である。次に、図 2-2-12 に示すピンの曲率半径を上記の最大接触圧 $P (r=20\mu\text{m}) = 7 \times 10^5 \text{Pa}$ と等しくなるように摩擦面の曲率半径を算出した。荷重を 1N とし、Hertz の式に従って曲率半径 R を算出した。人工関節と最大接触圧が等価の曲率半径 $R=4.5\text{cm}$ を得た。

【往復動摩擦試験の荷重条件】

図 2-2-9 は Ti-13Zr-13Nb 骨頭球と PE 臼蓋の間で発生すると推定される最大接触圧である。両者間で Hertz 接触を仮定して算出したものである。

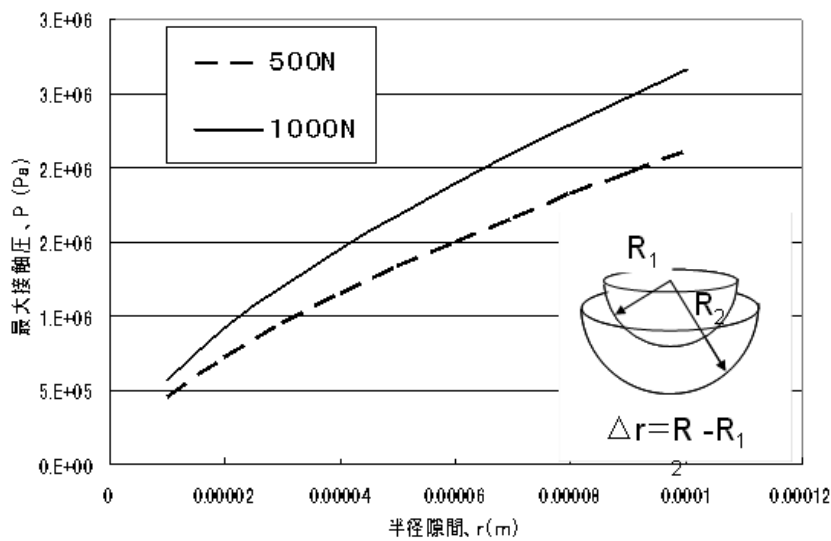


図 2-2-9 Hertz 接触を想定した Ti-13Nb-13Zr 骨頭・UHMWPE 臼蓋に作用する最大接触圧力

1) 実験に使用した摩擦試験装置

図 2-2-10 は材料の摩擦特性を評価するために用いた Pin on Flat 式トライボメータである。垂直荷重、その他の摩擦条件を右に示す。図 2-2-9 の Hertz 接触を参考に、骨頭と臼蓋の斉最大接触圧を基に、トライボメータの荷重 100g に対する等価曲率半径は半径を基の Pin 試験片の摩擦面の曲率を算出した。摩擦試験機 (トライボメータ) の基本構造を図 2-2-10 に示す。

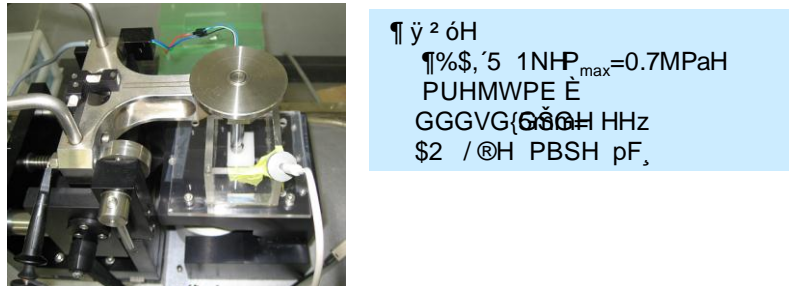
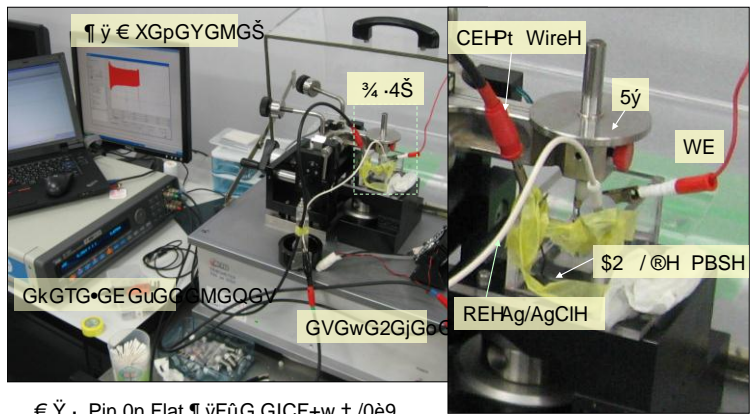


図 2-2-10 Pin-on-Flat 往復動摩擦試験装置



Pin On Flat 試験片の形状

CEHPt WireH

図 2-2-11 Pin on Flat 往復動摩擦試験装置とポテンシostatの組み合わせ

図 2-2-11 のピンオンフラット摩擦試験は流体膜の関与を排除した Ti-13Nb-13Zr 対 PE の固体間摩擦である。本研究の目的である人工関節の流体潤滑膜維持が常に維持できることが担保されていれば、このような実験は必要ない。しかし、体内では、あらゆる場合を想定して摺動面で摩耗粉の発生を検討しておく必要がある。従って、本試験は流体膜が破壊された環境を想定して、ICF 膜が PE の摩耗、母材金属である Ti-13Nb-13Zr の摩擦による溶出 (耐食性) を検討するのが目的である。

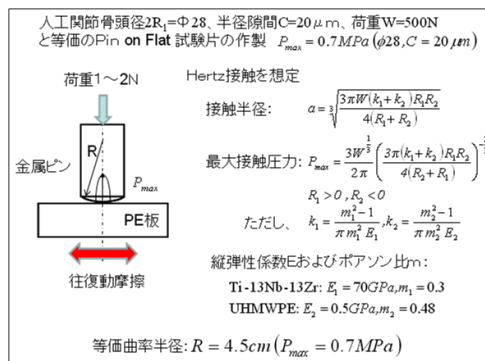


図 2-2-12 Pin-on-Flat 摩擦試験に使用した試験片の形状

2) 試験片の作成法

Pin on Flat による摩擦試験に使用する試験片の形状を図 3.2 に示す。超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) を Flat の材料として使用した。Pin の材料としては、Ti-13Nb-13Zr 合金に Si-DLC を成膜したもの、DLC を成膜したもの、なにも成膜していないものの 3 種類を使用した。Pin を作製後、Si ドープ DLC、DLC を成膜する前に Pin の表面を以下の手順で研磨、洗浄した。

- ① 研磨紙の #600、#1500、#2000 で研磨した。
- ② ピカールで研磨し、鏡面状にした。
- ③ 再蒸留水 (Double Distilled Water : DDW) で超音波洗浄を 10 分間行った。
- ④ エタノールで洗浄した。

摩擦速度は 18mm/s、荷重 100N で実施した。これらの荷重条件は図 2-2-12 に示す如く、人工股関節の摺動面に作用する最大接触面圧と等価になるように Pin 試験片の曲率半径を算出した。図 2-2-13 の左は ICF 被覆処理を施していない。右は ICF 膜を被覆した Pin 試験片と PE 摩擦挙動である。ICF 膜を被覆しない場合は、摩擦開始後約 30 分に摩擦係数が最大 0.3 に上昇したが、その後、漸次減少して 0.17 で平衡状態に達した。一方、ICF を被覆した場合の摩擦係数は摩擦開始直後から 0.25 程度の高値を示し、時間の経過に伴う変化は観られなかった。ICF 膜を被覆しない場合は、PE が金属表面に一種の焼け付き現象である接着が起こり、このために摩擦が増大したと推察される。PE は伸延性に富むために金属表面に吸着したまま伸延され、繰り返しせん断かじゅうによって一部は脱落して摩耗粉を形成する。一部は金属表面に移着して、PE と PE による摩擦が形成されるために、摩擦係数の低減現象が観られたものと理解される。これらの推論を裏付けるものとして、図 2-2-15 の EDX 装置による表面の元素分析を実施した。EDX とはエネルギー分散 X 線分光法 (energy dispersive X-ray spectrometry) の略である。エネルギー分散型 X 線分光器を使った X 線分光法であり、全元素の範囲の同時分析ができる。

3. Ti13Zr13Nb Pin / PE Disk の摩擦係数

往復動摩擦試験 (Ti-13Zr-13Nb Pin / UHMWPE Flat)

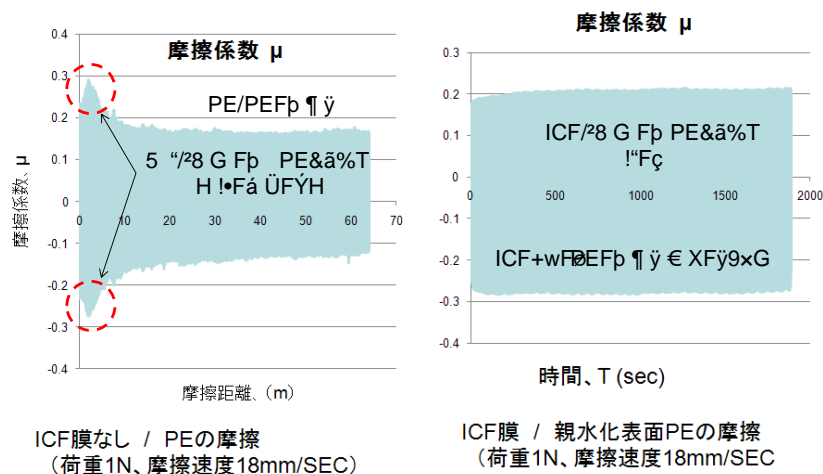


図 2-2-13 ICF 膜を被覆の有無と Ti-13-Zr-13Nb 対 PE 表面の摩擦挙動

図 2-2-13 は Pin-on-Flat 摩擦試験機による Ti-13-Zr-13Nb 対 PE 表面の摩擦係数の経時変化を示す。PBS 溶液中で往復摩擦させた。

摩擦試験後の摺動面光学顕微鏡写真を図 2-2-14 に示す。

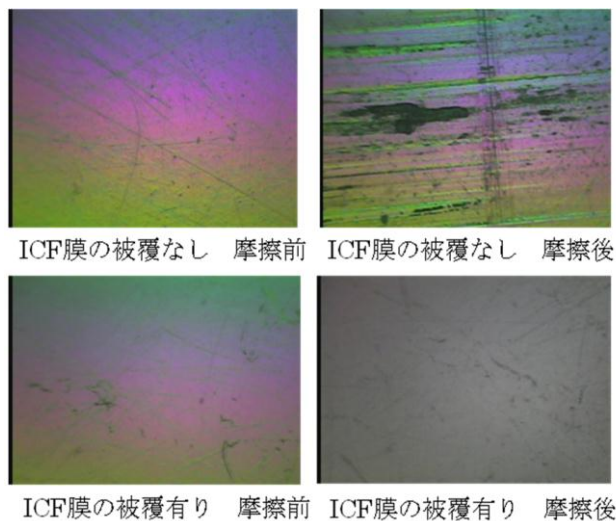


図 2-2-14 摺動面の摩擦痕 (ICF 膜の有無と PE 移着)

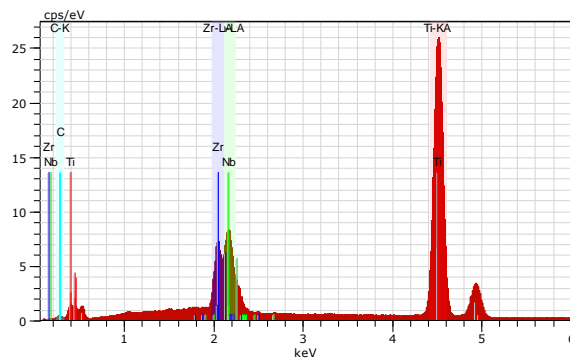
ICF 膜被覆摺動面には PE の付着紺は認められなかったのに対して、ICF 膜非被覆では、摺動表面には PE の移着を疑わせる黒色の摩擦痕が観察された。そこで、EDX 装置を用いて摺動面に移着した摩擦痕の元素分析を実施した。図 2-2-15 は分析に用いた EDX 装置である。



図 2-2-15 EDX (energy dispersive X-ray spectrometry) 装置



A) 図 2-2-14 に示す右上の SEM 写真



B) 同部位のEDX分析

図2-2-16 EDX分析の各元素スペクトル

図2-2-14の右上部位を分析した。A)はSEM写真で、B)は分析により特定された元素を示す。母材がTi-13Zr-13Nbであるため、Ti(赤)、Zr(青)、Nb(緑)が強く検出されたのは当然である。しかし、本来、チタン合金に含まれないC(水色)のピークが僅かに検出された。このことは、摩擦によって金属表面にPEが移着したことを示している。光学顕微鏡で、黒色に写っているのは、単にPEだけではなく、Ti合金の表面不動態膜の剥離等で発生された微細な金属酸化物が混入されている可能性が強く示唆される。これらのPE移着産生物が時間をかけて蓄積されると、いずれは摺動面から脱落して摩耗粉を形成するようになる。更に、これらの脱落粉によるThree-Body-Wearが発生し、PEおよびTi合金のシビア摩耗へと反転する可能性が危惧される。

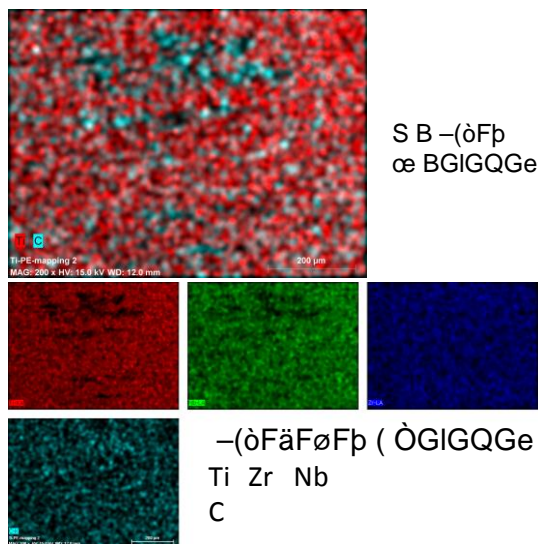


図2-2-17 EDX元素分析のマップ

図2-2-17は元素分析のマップ図である。Tiは赤色、Zrは緑色、Nbは青色、Cは水色で表示されている。図1-4-25の右上部位光学写真および図2-2-17のSEM写真像と一致して各元素の分布が見取れる。一方、ICF膜を被覆した表面では図2-2-14の右下写真に観られる如く、摩擦痕やPEの移着は全く見られなかった。このことから、ICF膜のPE摩耗防止効果は大きいことが推察される。

2-2-7 ICF 膜被覆と PE 摩耗に関するまとめ

- ① 人工関節摺動部の直接摩擦が発生したとしても、PE の摩耗発生を回避する目的で、骨頭球の表面に ICF 膜を被覆した。ICF 膜で原料ガスにベンゼン (C6H6) を流量 3sccm でプラズマ化し、(Si₂O (CH₃)₆)₂ によるドーピングを行い、耐久性の最適条件を見出した。
- ② 耐 PE の往復動摩擦の長期試験を実施し、ICF 膜の耐久性を確認した。
- ③ ICF 膜非被覆群では、PE の金属表面への移着が確認されたが、ICF 被覆群では、PE の移着、および摩擦痕は確認されなかった。
- ④ 人工関節摺動面における PE 摩耗粉発生機序は PE が金属表面に移着することから始まるため、ICF 膜に因る PE 移着防止が効果的であることが確認された。
- ⑤ PE 表面をポリビニルピロリドン (PVA) を重合することで、長期間 PE 表面の親水性を維持できる技術が開発できた。PE の濡れ性を高めることは、骨頭表面への移着を防止する効果が期待できる。

2-3 人工関節シミュレータによる骨頭摺動面の生体適合性評価

2-3-1 摩耗毒性試験

1) 疑似体液中における金属イオン溶出量

人工関節摺動部材として賞用されている SUS316L ステンレス鋼、CoCrMo 合金、Ti 合金の構成金属元素について疑似体液中における金属イオン溶出試験を実施した。50ml ポリプロピレン遠沈管に疑似体液 PRMI-1640 (DDW) を 25ml 注入し、0.1 g の金属粉を添加して、10 日間 37°C 恒温振とう機中で溶出させた。各遠沈管から 1ml の溶液を回収し、濃硝酸 1ml を加えて 160°C 電気オープンでタンパク質を加熱分解して、ICP (プラズマ反応分析機) 分析した。分析結果を図 2-3-1 に示す。

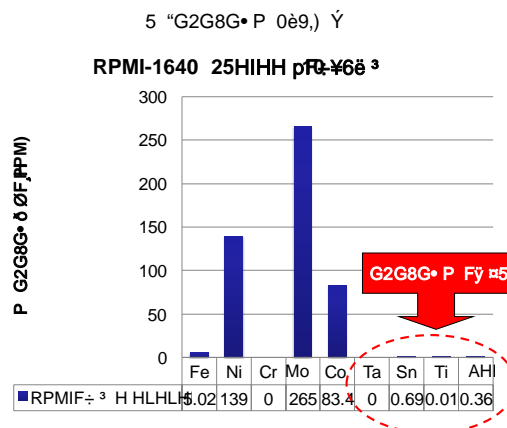


図 2-3-1 金属粒子からの金属イオンの溶出

SUS316L、CoCrMo 合金の構成元素からは多量の金属イオンが溶出した。一方、Ti 合金を構成する Al, Sn, Ti は検出不能であるほど、金属イオン溶出は少ないことが確認された。

2) マクロファージによる金属粒子の貪食作用

96 穴マイクロプレートに 10⁵ cells/well で U937 マクロファージを播種し、PMA で分化させた後、Fe, Ni, Cr,

Ti, Ta, Sn, Co 金属粒子、それぞれ 0~50mg/ml を加えて 3 日間 Co2 インキュベータで培養した。その後、各 well 培養液中に放出された乳酸脱水素酵素濃度を測定し、次式によって細胞損傷度を評価した。

$$\text{細胞障害度 (\%)} = (\text{Exp. LDH} - \text{Low Cont. LDH}) / (\text{High Cont. LDH} - \text{Low Cont. LDH}) \times 100$$

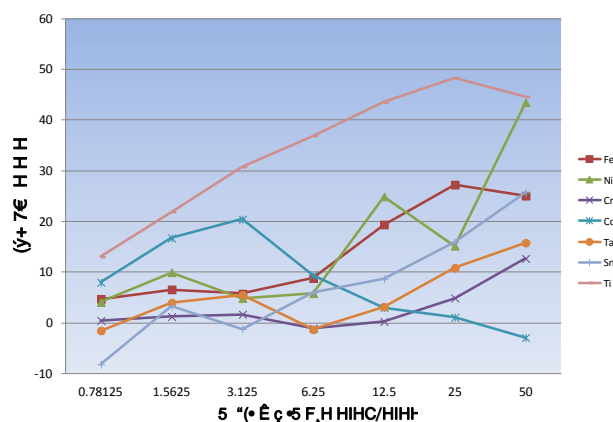


図 2-3-2 マクロファージの金属粉の貪食と細胞毒性

図 2-3-2 は LDH 活性分析結果を示す。Ti が最も毒性が高く、Ni, Te, Sn, Ta, Cr, Co の順で毒性は低い結果を得た。金属粉のマクロファージ細胞毒性を支配する要因は 2 つ考えられる。1 つは粒径サイズであり、もう 1 つは粒子から溶出する金属イオンそのものの毒性である。前者はマクロファージが貪食可能な粒径であるか否かによって細胞障害度が大きく異なることである。同じ金属であっても粒径サイズによって毒性が異なる。図 2-3-3 の顕微鏡写真の内、Co, Mo, Ta, Ti は、粒径が細胞のサイズよりも小さいので、マクロファージは体内に貪食することができる。これに対して、Cr, Ni, Sn は粒径が大きく、マクロファージが貪食出来ない。金属粒子に壁面にマクロファージ細胞が吸着しているのが見て取れる。一方、図 2-3-1 は、RPMI 合成培地中 30ml 中に各金属粒子 0.1g を加えて 37℃ 振とう恒温槽のなかで金属イオンの溶出試験をした結果である。図 2-3-1 から分かるように、金属イオン溶出量は Ni, Mo, Co, Fe が高く、逆に、Ta, Ti, Sn, Al はほとんど金属イオンの検出が不能なほど低値であった。合金の場合は、金属溶出量は合金の種類によって大きく異なる。また、溶出後に生成された金属コロイドの細胞毒性は構成元素の種類と選択的溶出割合（必ずしも校正元素の比率ではない）によって複雑に変化する。

そこで、各金属粒子の粒径サイズを画像解析ソフト Image-J で測定すると同時に、マクロファージ細胞を用いて貪食の可能性、溶出金属と LDH 細胞毒性の関係について検討した。図 2-2-19 は LDH 活性の測定結果を示す。更に、図 2-3-3 は貪食の有無を確認するために撮影したマクロファージ細胞の光学顕微鏡写真である。また、図 2-3-4~10 は細胞毒性に用いた金属粒子の投影面積の分布を示す。

表 2-3-1 LDH 分析

SUNRISE: Serial number: 711009860; Firmware: V 3.31.25/08/05; XFLUOR4 Version: V 4.51	
Date:	15/12/10
Time:	16:58
Measurement mode:	Absorbance
Measurement wavelength:	492 nm
Reference wavelength:	620 nm
Read mode:	Normal
Number of kinetic cycles:	2
Kinetic interval (Minimal):	17 s
Shake duration (Inside Normal):	5 s
Shake duration between cycles (Inside Normal):	5 s

表 2-3-2 マクロファージによる金属粉の細胞毒性

mg/ml	Fe	Ni	Cr	Co	Ta	Sn	Ti
0.78125	4.722327	4.080091	0.465936	7.97714	-1.5359	-8.20336	13.02536
1.5625	6.586072	9.960962	1.221509	16.75199	3.964758	3.286105	21.94309
3.125	5.754943	4.886035	1.674852	20.431	5.512561	-1.20252	30.81319
6.25	8.827604	5.8305	-1.09558	9.405882	-1.30968	5.964996	36.93297
12.5	19.39302	24.93389	0.251857	3.02417	3.167044	8.691511	43.5528
25	27.26357	15.1996	4.886035	1.071556	10.84653	15.89475	48.39862
50	25.085	43.52097	12.70621	-2.91701	15.7995	25.75307	44.67198

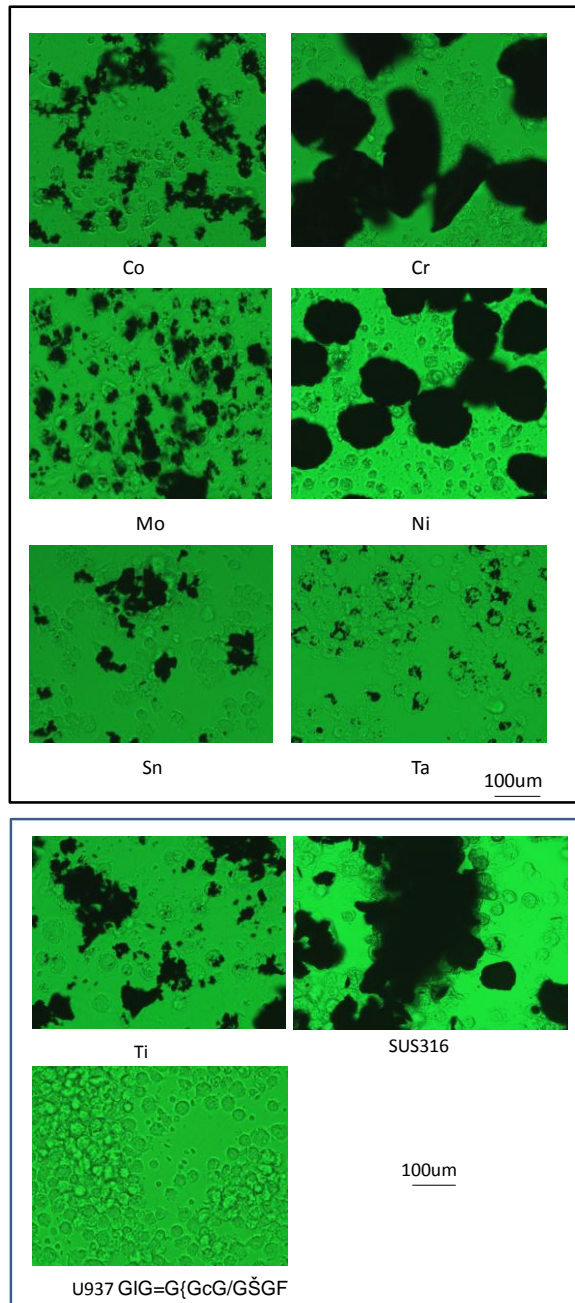


図 2-3-3 マクロファージの金属粒子貪食作用

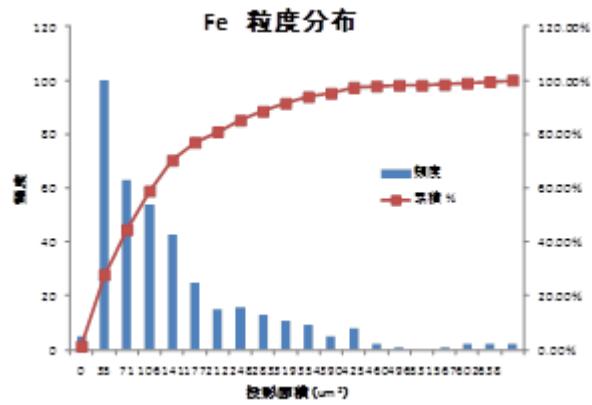


図 2-3-4 Fe の粒度分布

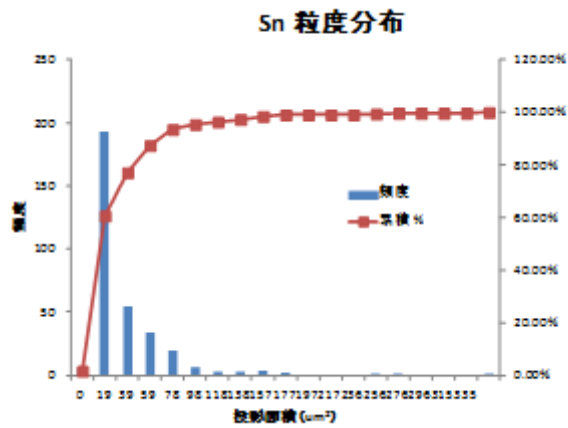


図 2-3-5 Sn の粒度分布

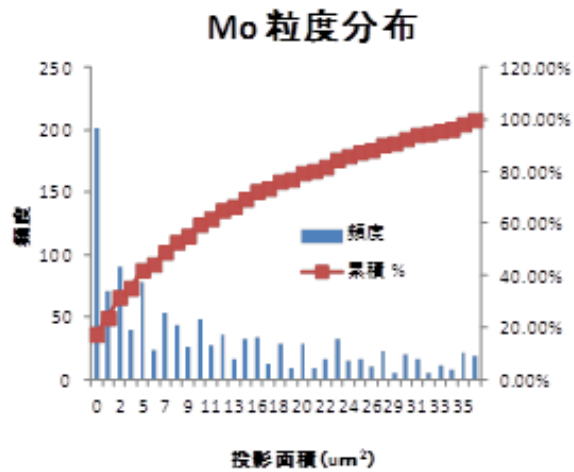


図 2-3-6 Mo の粒度分布

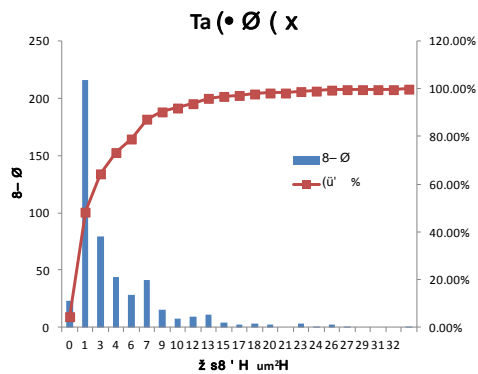


図 2-3-7 Ta の粒度分布

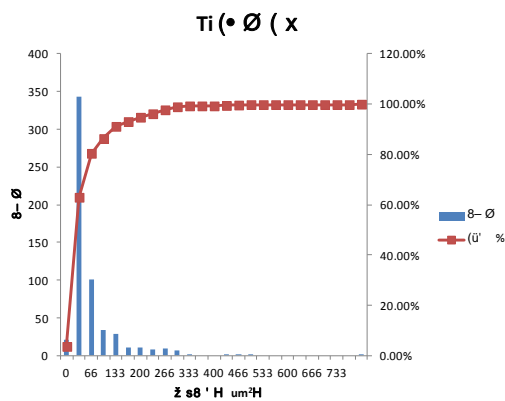


図 2-3-8 Ti の粒度分布

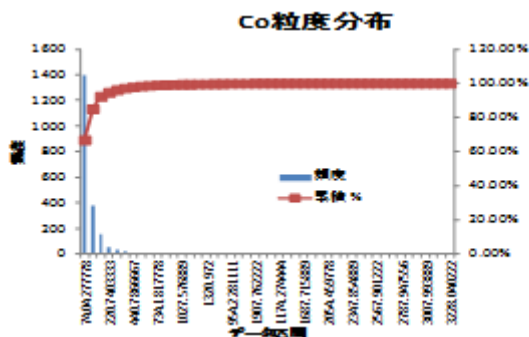


図 2-3-9 Co の粒度分布

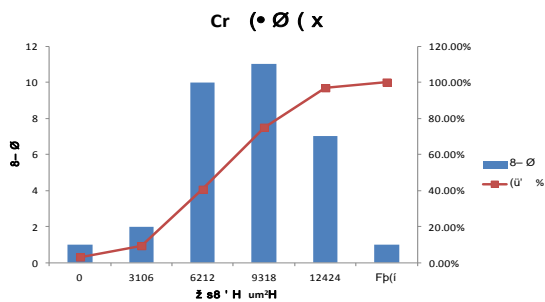


図 2-3-10 Cr の粒度分布

2-3-2 金属イオンの細胞毒性 (障害度) 試験

1) 細胞毒性試験液の作成

ポテンショスタットを用いて、疑似体液中で金属試験片 (SUS316L, CoCrMo 合金, Ti-Ni, Ti-Ta 合金の腐食液 (金属コロイド) を作成した。図 2-3-11 に作製に用いた電気化学分析用セルを示す。疑似体液として細胞培養用合成培地 (RPMI-1640) を用いた。同粉末試薬 4.9 g を 500ml の再蒸留水 (DDW) でマグネットスターラを用いて溶解し、溶解液 400ml を電気化学分析セルに注入した。ポテンショスタットを用いて、各線 (棒) 試験片を作用電極に +5 ~ 7V (vs. SCE) を適宜時間印加して試料を電気分解し、金属コロイド (腐食液) を作製した。各金属腐食液を 50ml 採取し、コロイド不含 RPMI-1640 溶液で、溶液中に含まれる金属イオン濃度を 64, 32, 16, 8, 4, 2, 1, 0ppm に希釈した。

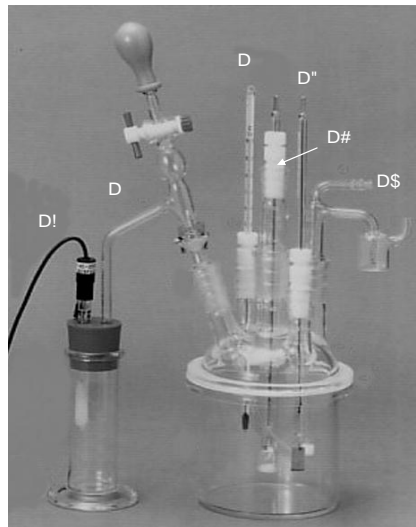


図 2-3-11 腐食液作製に用いた電気化学分析用セル

(①温度計 ②ルギン管 ③Hg/HgCl 参照電極 ④作用電極(試料) ⑤Pt 対極 ⑥バブリング気体導入管)

2) 細胞毒性試験の方法

次の方法に従って、細胞毒性試験を実施した。

① 96 穴マイクロプレートに 10^5 cells/well の U937 ヒト胸腺由来のマクロファージ前駆細胞を播種し、10%FBS 添加した RPMI-1640 培地に 0.2PPM の PMA を加えて、38°C、5%CO₂ インキュベータ内で 24 時間培養して、マクロファージに分化させた。

② その後、前述の金属コロイドを含む試験液 (64~1ppm) と培地交換して、更に 72 時間培養した。

③ 別の新しい 96 穴マイクロプレートを用意し、それぞれの試験液 (培養液) を回収した。

④ LDH Cytotoxicity Detection Kit (タカラバイオ株式会社) を用いて各 Well に放出された乳酸脱水素酵素濃度を ELISA 法による分光高度計によって分析した。細胞全破壊には、推奨の Triton X-100 を用いた。

細胞膜は、本来半透膜であり、細胞内に存在する乳酸脱水素酵素は細胞画いに溶出することはないが、細

胞が死滅すると、細胞膜は全透膜となり、細胞内部の高濃度な乳酸脱水素を拡散によって放出する。放出された乳酸脱水素酵素の量を測定することで、生死細胞の割合を知ることができる。毒性が強いほど、細胞の死亡割合が高くなるので、LDH 活性は毒性評価の一般的な方法として用いられている。

細胞障害度 (%) は、次式で定義される。

$$\frac{(\text{試験液中の LDH 濃度} - \text{低コントロール中の LDH 濃度})}{(\text{高コントロール中の LDH 濃度} - \text{低コントロール中の LDH 濃度})} \times 100$$

によって、算出できる。

(測定方法に関する参考文献)

http://catalog.takara-bio.co.jp/product/tech_info_detail.asp?unitid=U100003735&masterid=M100002784

3) LDH 活性を基に評価した金属溶出液の細胞毒性

図 2-3-12 は金属溶出液をヒト胸腺由来マクロファージと L929 マウス線維芽細胞に投与した際の LDH 活性を測定した結果である。

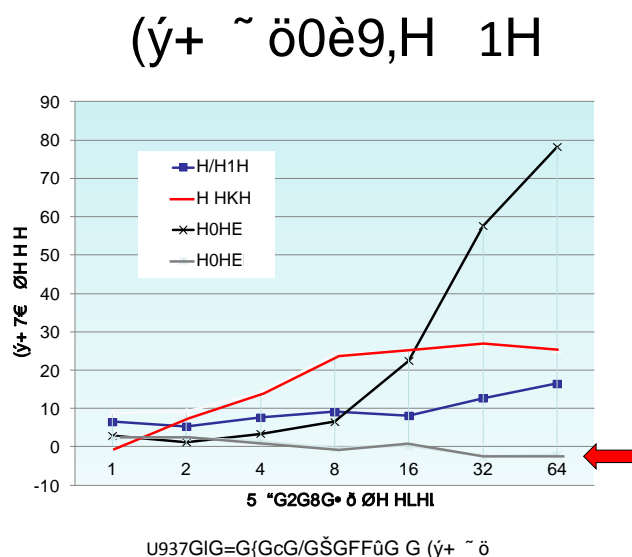
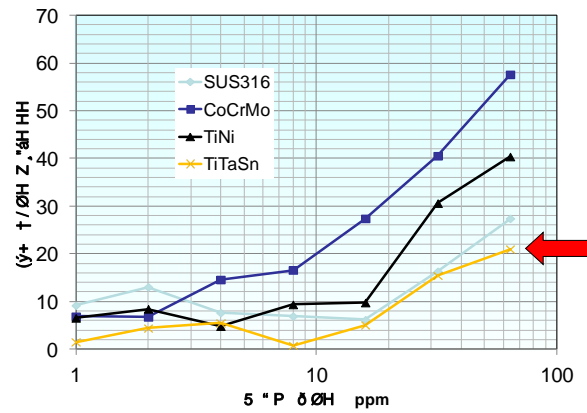


図 2-3-12 マクロファージに金属溶出液 (コロイド) を投与した際の LDH 活性

マクロファージは自然免疫系の貪食細胞で、体内に侵入したあらゆる異物を細胞内に貪食して分解吸収し、体外へ排出する働きがある。細胞内で分解吸収の際に金属の種類、量によって障害を受ける。毒性が強いとマクロファージは死滅するが、その際、細胞体内の乳酸脱水素酵素 (LDH) は細胞膜を通過して、拡散される。乳酸脱水素酵素の濃度を計測することで、逆に細胞生存率 (細胞障害度) を把握することができる。L029 細胞は生体組織を構成する基本的な線維芽細胞である。マクロファージとことなり、貪食作用は無いが、毒性の高い異物が周囲に存在すると死滅して乳酸脱水素酵素 (LDH) を放出するので、細胞障害度の指標になり得る。TiNi、CoCr、SUS316L、TiTaSn の順に毒性が高いことが分かる。TiTa は 64ppm の高濃度の溶出液にさらされても全く毒性は示されなかった。図 2-3-13 は L929 細胞を使った場合の金属溶出液 (コロイド) の

毒性試験の結果である。CoCr, TiNi, SUS316L, TiTa の順で LDH による細胞障害度は高値を示した。

(ý+ ~ ö0è9,H 2H



L929)z)T,F(ý+ Fb P 5 "FúG G ~ ö0è9,
H24 i6è 686 P LDH ø ø FúG G H

図 2-3-13 L929 に金属溶出液 (コロイド) を投与した際の LDH 活性

図 2-3-12 と図 2-3-13 を比較すると、金属粒子を細胞に投与した場合と金属溶出液を投与した場合では、その毒性の強さは明らかに相違することが分かる。この相違は次の顕微鏡観察の結果を比較することで明らかになる。

図 2-3-14~17 は金属コロイドを貪食したマクロファージの顕微鏡写真である。図 2-3-3 のコントロールの U937 マクロファージの写真に比べて、いずれの細胞も金属コロイドを細胞内に貪食している (細胞内が灰白色に染色されたよう像が確認できる) ことが確認された。また、細胞内の金属コロイド濃度に依存して細胞の形態は異常であることも観察された。しかし、これらの写真からは定性的な情報しか確認できず、細胞の生死も判定することはできない。図 2-3-13 は LDH 活性による細胞傷害度を示すものであり、細胞写真と LDH 分析結果を対応させることで、腐食物に対する細胞毒性を評価することができた。

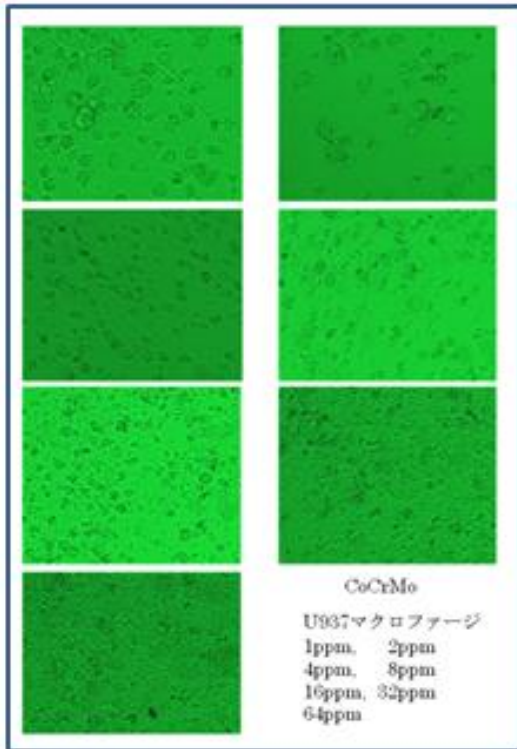


図2-3-14 CoCrMo合金コロイドを貪食したマクロファージ顕微鏡写真

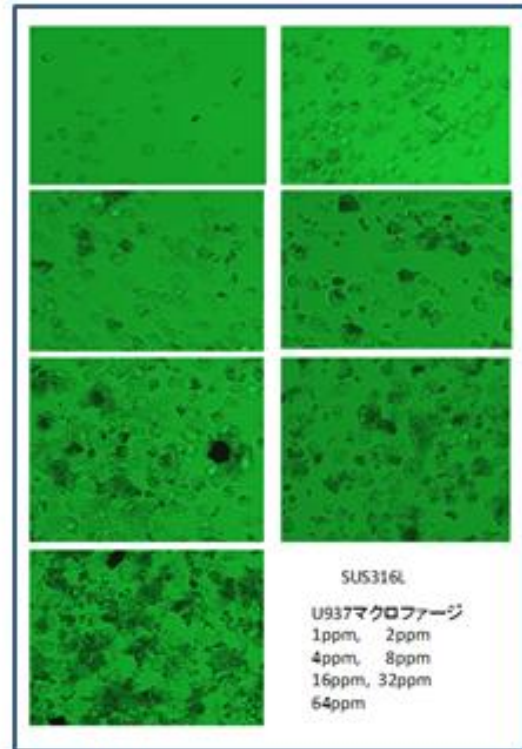


図2-3-15 SUS316L合金コロイドを貪食したマクロファージ顕微鏡写真

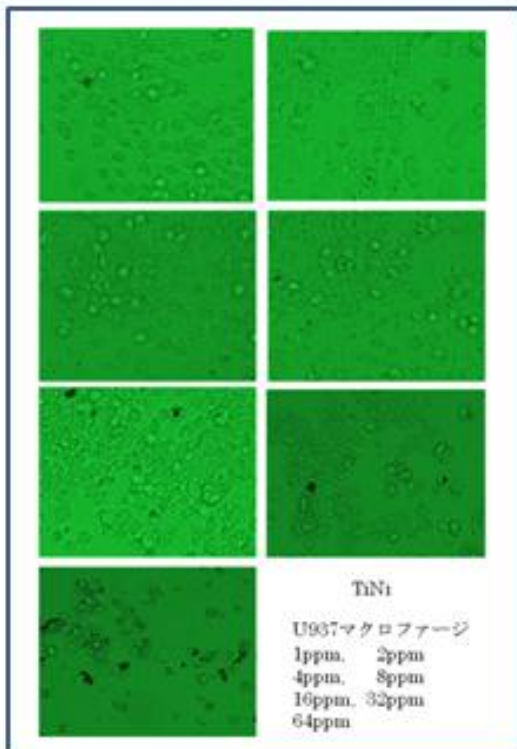


図2-3-16 Ti-Ni合金コロイドを貪食したマクロファージ顕微鏡写真

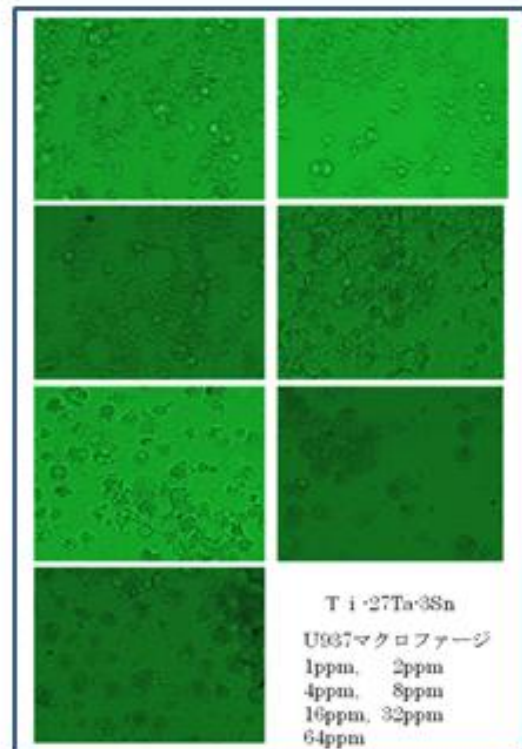


図2-3-17 Ti-27Ta-3Sn合金コロイドを貪食したマクロファージ顕微鏡写真

2-3-3 潤滑膜保持を可能にするPE白蓋の作成

1) PE白蓋の最適形状の決定と加工

図2-3-18は、平成21年度に実施したTi-13Zr-13Nb 骨頭球とPE 臼蓋の最適半径隙間を決定するために
行ったFEM解析の結果である。半径隙間を500 μm に設定して、骨頭ボールを1mmの高さから500Nの力で衝
突させたところ、1.5ミリ秒で、PE 臼蓋と接触した。一方、半径隙間を10 μm に設定して同様の衝突を起こ
させた場合、0.84mm 落下した地点で計算の収束は不安定となり、タイムアウトとなった。半径隙間が小さ
い場合、ボールとソケットが接近すると、解析の解の計算が不安定になり、解の収束性が低下したためと理
解される。このFEMシミュレーションの結果から、半径隙間を20 μm 以下にすると流体膜維持が容易になる
ことが推察された。

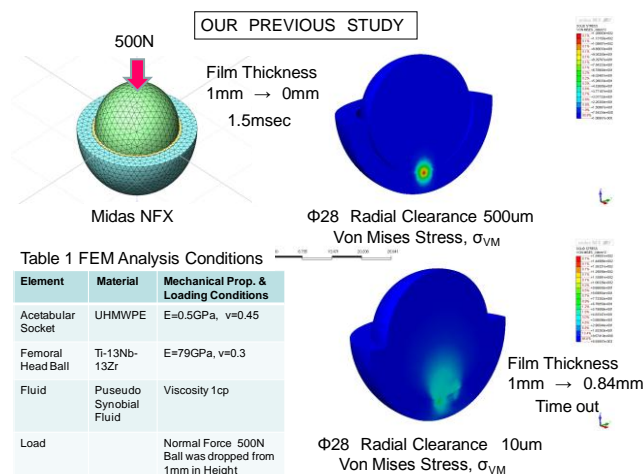


図2-3-18 有限要素法による摺動面の潤滑膜維持能の解析

図中の半径隙間500 μm の骨頭球とPE 臼蓋の組合せでは、高い接触圧が集中して発生するのに対して、
半径隙間10 μm では、圧力の分散が観られ、最大圧も1/10以下であった。このことが計算の収束を悪化さ
せた原因であると考えられる。摺動面の流体膜による圧力分散は逆に、流体を摺動面に維持する効果をもた
らしていると考えられる。

2) 骨頭球のプルアウト試験による最適半径隙間の検討

実際の骨頭球とPE 臼蓋を用いて、図2-3-19の人工関節摺動部コンポーネントのプルアウト試験装置をし
て確認した。



図2-3-19 人工関節骨頭・臼蓋プルアウト試験装置

卓上型簡易万能試験機に写真右側のようにPE 臼蓋を歯科用レジンで固定し、上部垂直軸に骨頭球を固定した。試験片は骨頭球およびPE 臼蓋の直径をマイクロメータで計測して半径隙間を算定した。荷重方法は図に示すとおりで、万能試験機の荷重部(クロスヘッド)を用いて500Nの垂直力を5分間加え、完全に流体膜を排除して、両者を完全に直接接触させた。その後、ロックレバーをはずして、バネを利用して10Nの垂直上向きの静的な引き離し力(プリアウト)を加えて、関節面が引き剥がされるまでの時間を測定した。

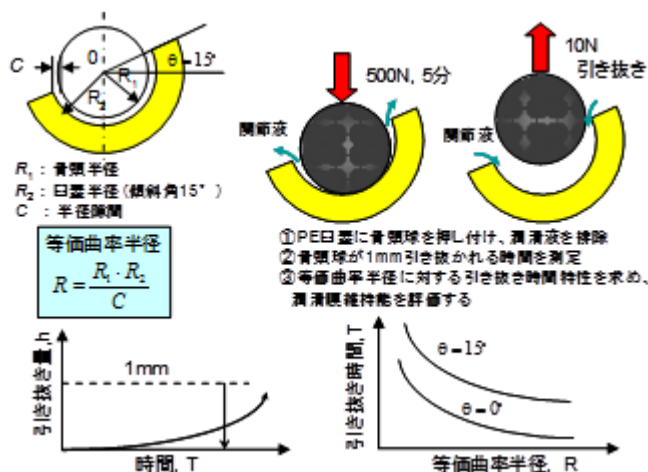


図 2-3-20 骨頭プリアウト試験の原理

図 2-3-20 に人工関節骨頭コンポーネントのプリアウト試験の原理を示す。本来は骨頭球をPE 臼蓋に向けて押しつけ、流体膜が排除されて両者が接触するまでの時間を計測するのが望ましいが、接触の瞬間を確認するのが技術的に困難である。そこで、逆に、両者が接触した状態から、負圧を加えて引き離される(流体が関節面に引き込まれる)時間を測定した。厳密には、スクイズアウトされる条件は異なるが、半径隙間と流体維持能に関する一定の考察が可能である。

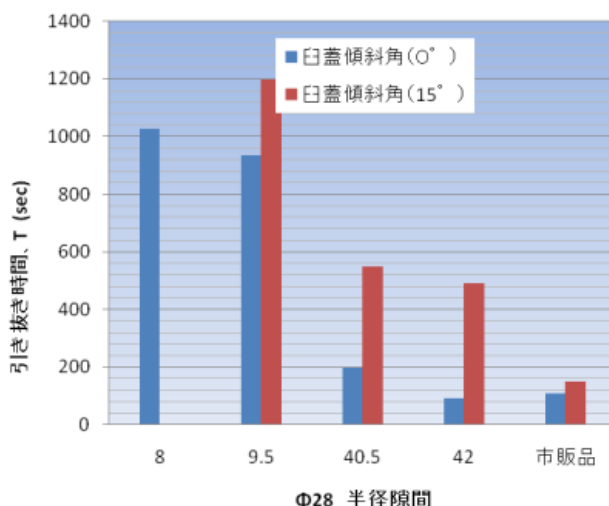


図 2-3-21 骨頭球のプリアウト試験の結果

図 2-3-21 は、人工関節骨頭コンポーネントのプリアウト試験で測定した骨頭球の引き抜き時間の結果である。いずれも公称骨頭径 $\phi 28$ の試料を用いた。横軸は半径隙間、縦軸は引き抜き時間 (T) を示す。半径

隙間 $10\mu\text{m}$ 以下では引き抜き時間が急増しているのが見て取れる。一方、半径隙間が $40\mu\text{m}$ 以上では流体膜保持時間が極端に低くなる。特に、市販の CoCrMo 骨頭球と CoCrMo 臼蓋の組合せによる人工関節摺動部コンポーネントでは $9.5\mu\text{m}$ の場合の $1/10$ 程度であることがわかった。従って、十分な流体潤滑膜を保持するための半径隙間は、 $\phi 28$ 骨頭コンポーネントで、 $10\mu\text{m}$ 以下か同程度であることが望ましいという結論を得た。

2-3-4 人工関節シミュレータ作成とそれによる PE 摩耗低減効果の評価

1) 人工関節シミュレータの仕様

試作した Ti-13Nb-13Zr 製の公称径 $\phi 28$ 骨頭と PE 臼蓋の骨頭コンポーネントの潤滑状態を調べる目的で、人工関節シミュレータ試験を実施した。図 2-3-22 は試験に供した人工関節シミュレータである。

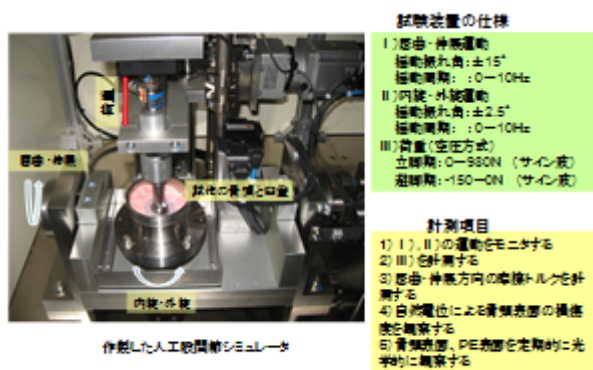


図 2-3-22 人工関節シミュレータ試験装置

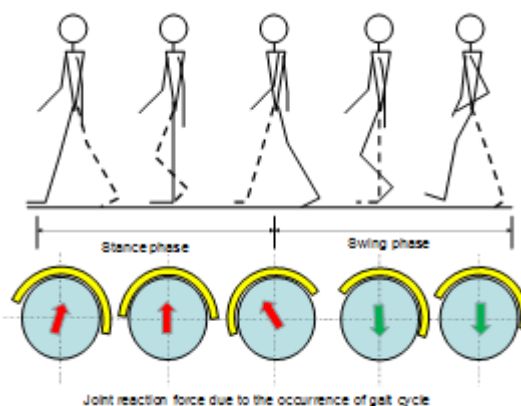
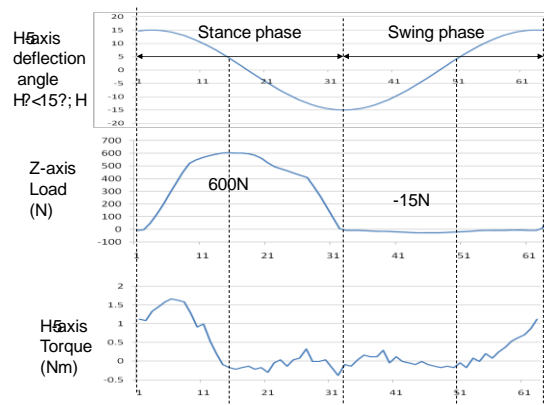


図 2-3-23 歩行サイクル (立脚期と遊脚期) と股関節が受ける荷重

垂直軸に金属製軸に固定された骨頭を把持し、下段の円筒容器に歯科用レジンで PE 臼蓋を固定した。図 2-3-23 のヒト歩行周期を参考に、立脚期には体重に相当する半波正弦波状の荷重 W を骨頭から垂直下向きに加えた。PE 臼蓋を取り付けたトレーを水平 X 軸周りに $\pm 15^\circ$ を周期 T で揺動させた。これを歩行時の屈曲伸張運動と見做した。遊脚期は 15N の引っ張り荷重を加えた。さらに、垂直 Z 軸周りに $\pm 2.5^\circ$ の内旋、外旋運動を加えた。

周期は通常の歩行運動を想定して、 $0 \sim 10\text{Hz}$ とした。内・外旋運動も伸張・屈曲運動に連動して発生するため、 $0 \sim 10\text{Hz}$ とした。 Z 軸荷重はヒト体重を想定して、 $0 \sim 980\text{N}$ の範囲で任意に設定可能とした。このような荷重条件で、歩行時の人工関節に作用する関節摩擦力を屈曲・伸張トルクとして計測した。

図 2-3-24 は体重 600N 、歩行周期 1Hz での歩行運動を想定した際に得られた骨頭摺動面の揺動運動角、 Z 軸荷重、摩擦トルクの時経列波形の一例である。立脚期および遊脚期は、歩行時の垂直軸 (中立軸) を中心に、 $\pm 15^\circ$ で揺動運動をすると仮定した。図 2-3-24 の上段に示す正弦波形で入力した。立脚期は体重相当の最大荷重が Z 軸下方向に作用するとし、一方、遊脚期は下肢部分体重相当の引っ張り力 150N が垂直上方向に作用するとした。図 2-3-24 の中段に示されるこれらの Z 軸荷重を半波正弦波で与えた。下段の Y 軸周りのトルクは揺動運動に伴う骨頭コンポーネントに生じた摩擦トルクである。



Load and Torque waveforms which were measured of joint simulator assuming a walking environment

図 2-3-24 人工股関節シミュレータによる摩擦トルク実測例

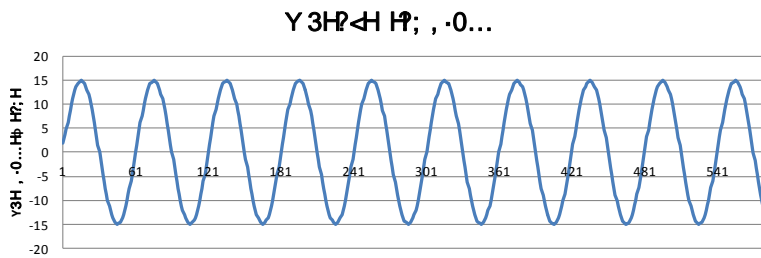


図 2-3-25 人工股関節シミュレータの Y 軸周りの揺動（屈曲・伸展）運動の実際

人工関節シミュレータを駆動するにあたり、上述の Y 軸周りの揺動運動（下肢の屈曲・伸展運動）以外に、図 2-3-26 に示す Z 軸周りの回旋角（内旋・外旋） ± 2.5 度を Y 軸屈曲・伸展運動周期に同調して与えた。

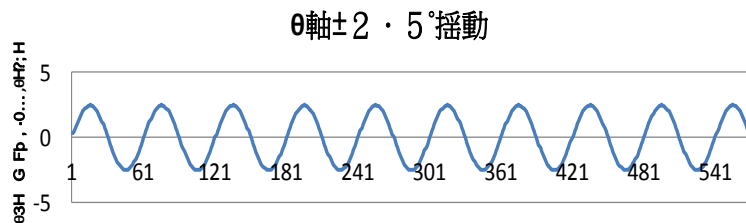


図 2-3-26 Z 軸周りの揺動（内旋・外旋）運動の実際

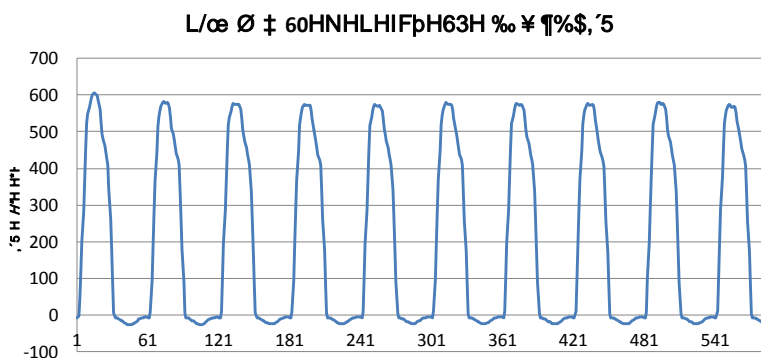


図 2-3-27 Z 軸方向の荷重の実波形

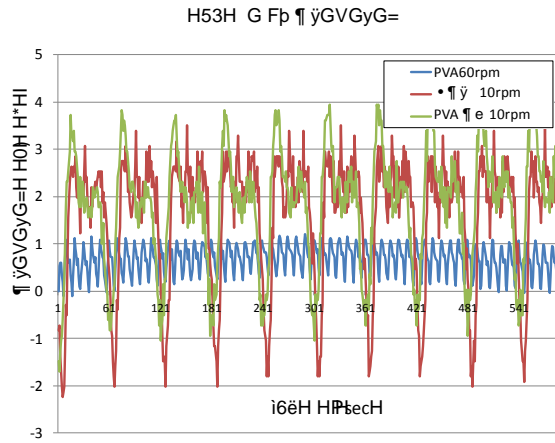


図 2-3-28 摺動面に発生する摩擦トルクの実波形

図 2-3-28 は、測定された摩擦トルクの波形である。歩行周期 10RPM (周期 $T=6$ sec) ~60rpm ($T=1$ sec) の摩擦トルク波形である

2) 摩擦トルクの校正

Y 軸周りの揺動運動に伴う人工関節骨頭コンポーネント摺動面の摩擦トルクは駆動モータの負荷トルクを測定したので、実摩擦トルクに換算する必要がある。図 2-3-29~34 は摺動面の摩擦トルクを算出した際に用いた換算の式である。それぞれのグラフに示す一次近似式を用いた。10RPM~40RPM までは良い相関が得られたが、周期がそれ以上になると相関係数の低下がみられた。この原因は、データサンプリングレートが最大で 10Hz に設計したために、高速周期ではサンプリング波形が乱れてしまったためであると考えられる。

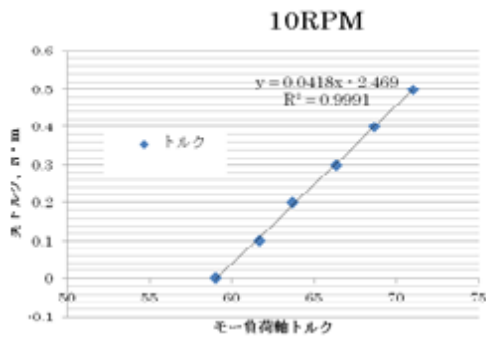


図 2-3-29 10RPM のトルク校正

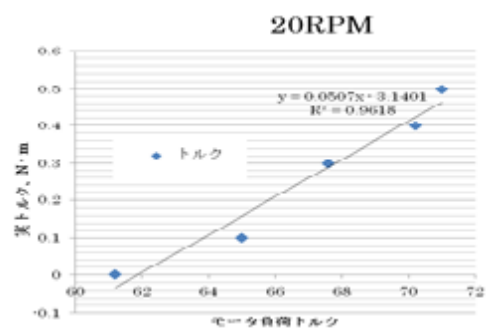


図 2-3-30 20RPM のトルク校正

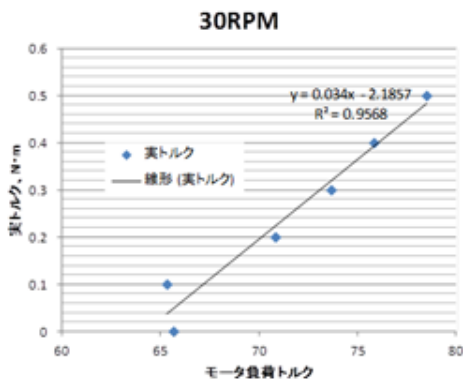


図 2-3-31 30RPM のトルク校正

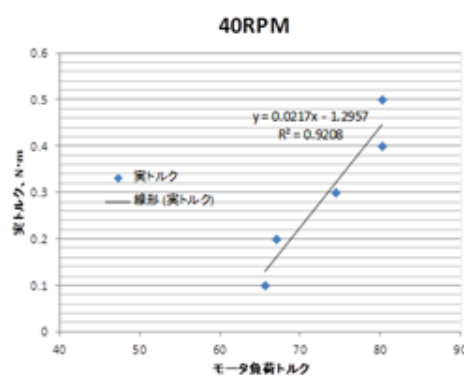


図 2-3-32 40RPM のトルク校正

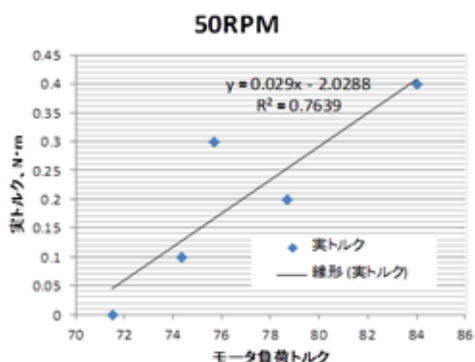


図 2-3-33 50RPM のトルク校正

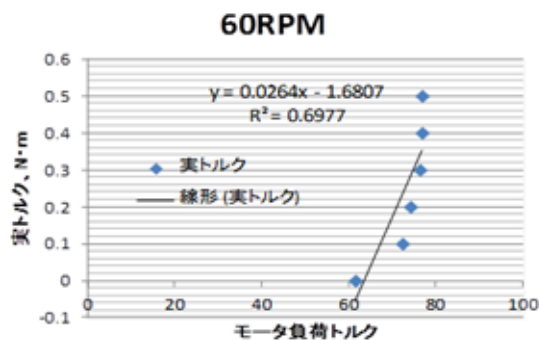


図 2-3-34 60RPM のトルク校正

以上の図中に示される相関関数の式を用いて、モータ軸負荷トルクから摩擦トルクを算出した。

2) 潤滑液の粘度調整

関節液の代用潤滑剤にPVA(ポリ塩化アルコール)を用いた。PVA原液は高粘度であるため、再蒸留水(DDW)で希釈して、粘度調整を行った。

3) 供試材料

PE 臼蓋試験片を歯科用レジンで金属製ホルダーに固定した。固定に際しては、シミュレータ試験機の Y 軸揺動回転中心と骨頭回転中心が一致するように固定用の特別な治具を作製して対応した。骨頭球はステム挿入用にあけたテーパ穴に長さ約10cmの先端をテーパ処理したロッドを挿入し、Z軸にチャック固定した。臼蓋ホルダーに約200mlの潤滑液(PVA水溶液)を注入した。



図 2-3-35 試験片の取り付け

表 2-3-3 に示す骨頭球と PE 臼蓋の直径差を計測し、種々の半径隙間に対する潤滑膜維持能を評価するために、骨頭球試料と PE 臼蓋試料の組合せを変えて実験に供した。

表 2-3-3 試験片の組合せ

骨頭球 試料 ^o		PE 臼蓋 試料 ^o		半径隙間 (mm) ^o
No. ^o	直径 (mm) ^o	No. ^o	直径 (mm) ^o	半径隙間 (mm) ^o
1 ^o	27.978 ^o	1 ^o	28.005 ^o	0.0135 ^o
1 ^o	27.978 ^o	2 ^o	28.062 ^o	0.0420 ^o
1 ^o	27.978 ^o	3 ^o	27.987 ^o	0.0095 ^o
2 ^o	27.981 ^o	1 ^o	28.005 ^o	0.0120 ^o
2 ^o	27.981 ^o	2 ^o	28.062 ^o	0.0405 ^o
2 ^o	27.981 ^o	3 ^o	27.987 ^o	0.0080 ^o
3 ^o	27.981 ^o	1 ^o	28.005 ^o	0.0120 ^o
3 ^o	27.981 ^o	2 ^o	28.062 ^o	0.0405 ^o
3 ^o	27.981 ^o	3 ^o	27.987 ^o	0.0080 ^o

骨頭球およびPE 臼蓋の加工精度は仕上がった試料ごとに異なるために、それぞれの直径を計測することで骨頭とPE 臼蓋の組合せを決定した。それぞれの試験片組合せの半径隙間を右欄に示す。このように組合せを変えることによって、半径隙間0.008mmから0.042mmまでの実験を可能にした。

表 2-3-4 人工関節シミュレータ試験の試験条件

Z 軸荷重(N)□	200, 400, 600□
運動周期(rpm)□	10, 20, 30, 40, 50, 60□
潤滑液の粘度(mPa・s)□	dry, 7.5, 25, 115, 344.9 □

2-3-5 摩擦トルクの測定結果

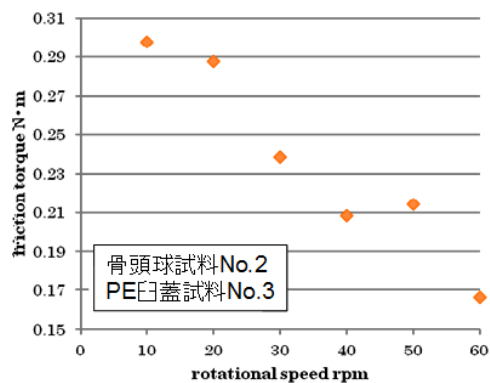


図 2-3-36 歩行周期と摩擦トルク

(半径隙間 0.008mm、荷重 400N、潤滑液の粘度 25mPa・sec)

Ti-13Zr-13Nb 合金と PE の乾摩擦は概ね $\mu = 0.2$ 程度を示す。垂直荷重 400N の場合、接線方向の乾摩擦力 f は、

$$f = \mu \cdot N$$

の式より、 $f = 0.2 \times 400$

$$= 80\text{N}$$

と推定される。骨頭球と PE 臼蓋が乾摩擦の状態、摩擦面に集中して作用するとみなすと、関節面の摩擦トルク T は、

$$T = f \times r$$

$$= 80 \times 0.014$$

$$= 1.12\text{N} \cdot \text{m}$$

である。ただし、 r は骨頭球の曲率半径で、骨頭径 $\phi 28\text{mm}$ の場合、 r は 14mm (0.014m) である。人工関節シミュレータは往復運動であるため、摩擦トルクは常識で得た値を振幅 (最大トルク) にして変動する。ここでは全て測定された最大摩擦トルクで表記することにする。図 2-3-26 は、半径隙間 0.008mm の骨頭コンポーネントの場合の実測した摩擦トルクと関節面の周速度の関連を示す。周速度が大きくなるに連れて摩擦トルクは減少する様子が見て取れる。乾摩擦の場合の摩擦トルク $T = 1.12\text{N} \cdot \text{m}$ に比べて、10-20RPM の低速

域においても流体膜による潤滑効果が観られる。更に 50-60RPM 高速域において摩擦トルクは 0.21-0.17N・m と低値を示し、骨頭球は PE 臼蓋とは優れた潤滑効果が現れることが示唆された。この優れた潤滑効果は半径隙間 8 μ m によって実現したものと考えられる。

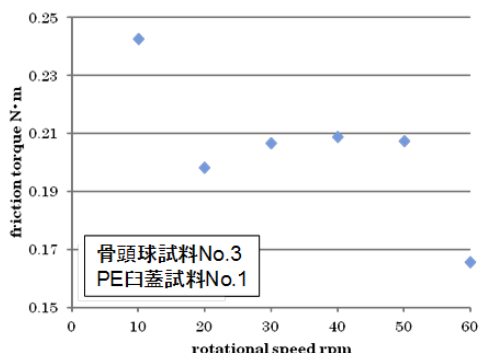


図 2-3-37 歩行周期と最大摩擦トルク

(半径隙間 0.012mm、荷重 400N、潤滑液の粘度 25mPa・sec)

図 2-3-37 は半径隙間 12 μ m の場合の摩擦トルクを示す。他の摩擦条件は図 2-3-36 の場合と同じである。この場合も半径隙間 8 μ m の結果とほぼ同様に良好な流体膜維持が行われたと推察できる。高速であるほど流体膜が維持し易くなる傾向がうかがえる。

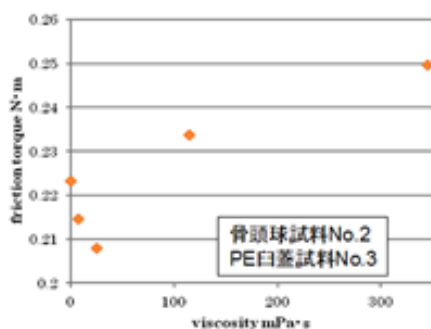


図 2-3-38 潤滑剤の粘度と最大摩擦トルク

(半径隙間 0.008mm、歩行周期 40RPM)

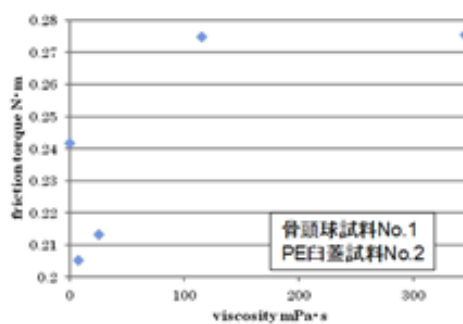


図 2-3-39 潤滑剤の粘度と最大摩擦トルク

(半径隙間 0.042mm、速度 40RPM、歩行周期 40RPM)

図 2-3-38 は、半径隙間 8 μ m で、潤滑液の粘度を変化させた際の関節面の摩擦トルクである。半径隙間が極端に小さいために、剪断速度勾配の影響が大きく、クエット流を想定すると、低粘性である程摩擦トルクは低くなる。図 2-3-39 は、半径隙間 42 μ m の場合である。図 2-3-38 の場合に比べて、半径隙間は大きいので、流体膜の排除がなされ、全体に摩擦トルクは高値である。特に、高粘度域で摩擦トルクの上昇は顕著である。実際の関節液の粘度は 0.1-0.3mPa/sec 程度であることから、このような低粘度であっても流体潤滑効果が期待できる。ただし、骨頭球と PE 臼蓋の直接接触の可能性は今の段階では否定できない。部分的な潤滑効果であると考えら、半径隙間を小さくすることで、流体潤滑の割合が増すことは、本人工関節シミュレーション試験によって確認することができた。

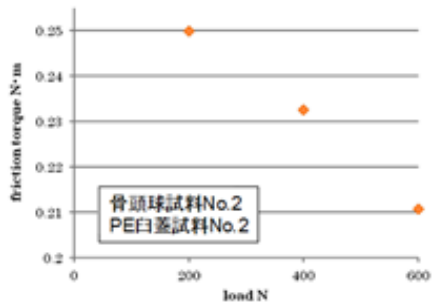


図 2-3-40 荷重と最大摩擦トルク

(半径隙間 0.0405mm 粘度 25mPa・sec)

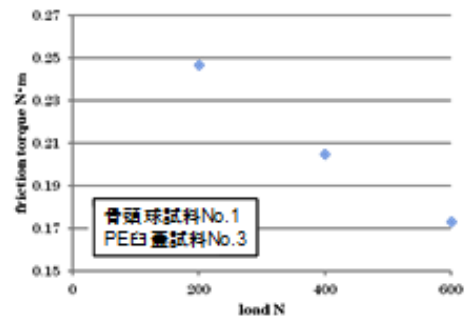


図 2-3-41 摩擦トルクと荷重

(半径隙間 0.0095mm 粘度 25mPa・sec)

図 2-3-40 は 40RPM の歩行速度における荷重と摩擦トルクの関係を示す。荷重が大きいほど摩擦トルクは低下した。荷重の増加は潤滑膜維持に不利に働き、摩擦トルクは増加する位と考えられるが、結果はその逆であった。図 2-3-41 においても同様の結果であった。両者の異なるところは半径隙間のみである。前者は $40.5\mu\text{m}$ 、後者は $9.5\mu\text{m}$ であった。 $40.5\mu\text{m}$ の場合は流体膜が排除されやすくなるが、直接接触部で高い接触圧が発生し、柔らかい PE は骨頭球の曲率に適合するように弾性変形が進み、半径隙間が局所的に小さくなり、結果的に接触部で流体膜が可能になったことが推察される。

図 2-3-40 と図 2-3-41 を比較すると、より半径隙間の小さい後者は、特に高い荷重域では摩擦トルクが小さい。このことは、PE 白蓋が変形して金属骨頭とより広範囲で曲率半径が等しくなり、より広範囲の流体潤滑領域が発生することを示唆するものである。

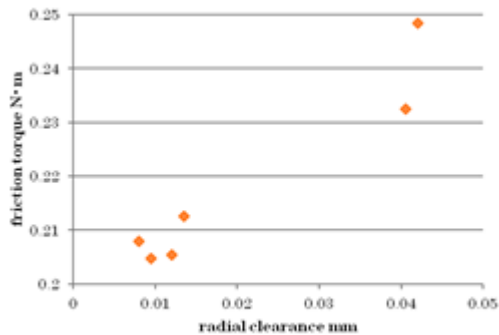


図 2-3-42 半径隙間と摩擦トルク

(荷重 400N, 粘度 25mPa・sec)

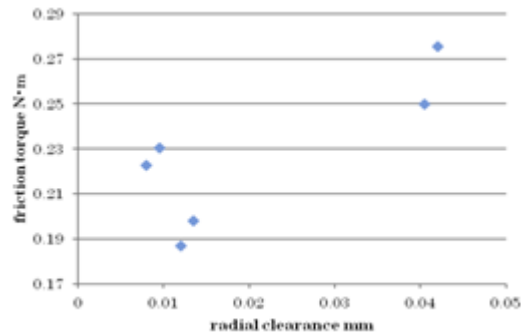


図 2-3-43 半径隙間と摩擦トルク

(荷重 400N, 粘度 344.9mPa・sec)

摩擦トルクの上層は、図 2-3-42, 43 においても見られる。潤滑液の粘度が上昇すると摩擦トルクはそれに連動して高くなった。これは流体の粘性 (剪断) 増加に伴う剪断抵抗力 (摩擦力として測定) に依存したためと考えられる。

半径隙間が大きい場合は流体の排除がより容易におこなわれ、一部に固体摩擦が起こる。半径隙間が小さいほど流体の排除が困難になり、潤滑能が向上する。摩擦トルクの違いはそれほど重大な問題ではないが、固体接触の割合が増加すると PE の摩耗料が増大する可能性がある。このことが、人工関節摺動部材の場合は深刻である。

2-3-6 シミュレータ試験結果のまとめ

- ① 人工関節シミュレータ試験機を作製し、ヒトの歩行運動を模擬して、その際、人工関節骨頭コンポーネントの摺動面に生じる摩擦トルクを測定した。
- ② 無潤滑状態の摩擦トルクは概ね $1.12\text{N}\cdot\text{m}$ であるが、実測値は $0.1\sim 0.3\text{N}\cdot\text{m}$ の値を示し、流体潤滑項が摺動面でも多くの割合で維持されていることが確認できた。
- ③ 半径隙間が小さいほど、良好な潤滑膜の維持が可能であった。このことは FEM シミュレーションの結果を支持するものであった。
- ④ 多くの摺動面で金属と PE は流体膜によって隔離されてはいるものの、部分的に固体摩擦が起こっている可能性も否定できなかった。
- ⑤ $\phi 28$ 骨頭球では、半径隙間が $10\mu\text{m}$ 以下であることが望ましいことが確認された。

2-4 事業成果の総括

2-4-1 事業成果の総括

市販の人工股関節骨頭コンポーネントは流体潤滑機能が十分備わっているとは言い難く、その結果、PE 臼蓋の摩耗が発生し、人工関節の寿命を著しく損ねている。PE 臼蓋の摩耗を低減するには、骨頭球と PE 臼蓋の固体摩擦を避けることが最良の策であることは、古くから多くの指摘がなされていた。しかし、この課題を技術的に解消したものはない。そのためには、骨頭と PE 臼蓋の半径隙間を $10\mu\text{m}$ 程度に抑える必要があるが、市販の人工関節は $100\mu\text{m}$ 以上のものが大半を占める。人工関節メーカーもこの点については関心が低い。

我々は、PE 臼蓋の摩耗を低減、根絶を強く意識し、高精度の人工関節骨頭コンポーネントを作製することを目的に、平成 21 年度は、主に人工骨頭球の加工精度の向上について技術開発を実施した。H22 年度は ICF 膜成膜と PE 臼蓋の親水化処理技術の開発、およびそれらの摩擦耐久性を検討した。H23 年度は残された骨頭の真球精度向上のための更なる技術開発と人工関節シミュレータによる製品評価を実施した。

得られた主な成果を要約すると、以下の通りである。

(H21 年度)

1. Ti-13Nb-13Zr 骨頭球を粗加工、型彫り放電加工、ボール研削によって加工する技術を開発し、球面精度を $0.7\mu\text{m}$ 、表面粗さ $0.1\mu\text{m}$ 程度に向上することを確認した。
2. 人工関節摺動面で流体潤滑を可能にする目的で、UHMWPE 製臼蓋を、直径 $\Phi 28\text{mm}$ 、半径隙間 $10\sim 20\mu\text{m}$ 、で切削加工した。
3. FEM 応力解析と Hertz 理論による摺動面の接触面圧について検討し、半径隙間をできるだけ小さくすること ($10\mu\text{m}$ 以下) で流体膜維持が可能になることを明らかにした。

(H22 年度)

1. 骨頭の真球度向上 (A) 潤滑膜維持能からみた半径隙間の評価 $\phi 28$ 骨頭球真球度 $0.7\sim 2.0\mu\text{m}$ 半

径隙間、臼蓋取付角と潤滑膜保持時間を検討した。

2. 骨頭の真球度向上 (B) 人工股関節シミュレータによる評価股関節シミュレータの動作確認を実施した。
3. ICF 膜の摩擦耐久性 (Pin-on-Flat 摩擦試験) トライボメータによる ICF 膜の摩擦低減効果を確認した。
4. ICF 膜による耐食性評価 (電気化学) ICF 膜被覆による摺動面の耐食性向上効果をアノード分極試験により確認した。
5. ICF 膜による耐食性評価 (電気化学) ICF 膜被覆による摺動面の耐食性向上効果をアノード分極試験により確認した。
6. PE 表面のプラズマ溶射による親水性付与プラズマ溶射により、PE 表面の親水化を確認した。

(H23 年度)

1. 摩耗毒性の評価 (A) を実施した。

金属元素のイオン溶出と毒性試験を実施した。金属粒子からのイオン溶出量を測定、LDH 活性による溶出金属の細胞毒性を評価し、Ti 族金属元素は溶出され難く、また、溶出されたとしても、細胞毒性は低いことが確認された。

2. 摩耗毒性の評価 (B) を実施した。

金属粉サイズと毒性評価を、U937 マクロファージ貪食可能な粒子サイズに毒性が強く依存することを LDH 活性により確認した。

3. Ti-13Zr-13Nb Pin と PE フラット摩擦試験を実施して、PE の移着、摩耗発生メカニズムを検討した。

ICF 膜を付与した金属表面には PE が付着 (焼き付け) 引き延ばし (delamination) が発生しにくく、PE の摩耗を防ぐのに効果的であることがわかった。

4. 骨頭球/親水化 PE 臼蓋の潤滑膜維持能の評価

疑似体液に PVA をもちいて、試作した人工股関節摺動面のスクイズ潤滑維持能を評価した。

- 1) 引き離し試験

垂直引き抜き試験で、半径隙間 10-20 μm では十分な流体膜維持が可能であることが確認された。

- 2) 股関節シミュレータによる実機試験

半径隙間 10-20 μm の骨頭球および PE 臼蓋コンポーネントでは、部分的な接触はあるものの、流体潤滑が支配的であることが確認された。