

特集記事・9

安全性確保のための構造材料寿命評価・予測技術の最前線

生体用金属材料の 擬似体液中における疲労挙動

Fatigue Behavior of Metallic Biomaterials in Simulated Body Fluid

丸山典夫
Norio Maruyama

独立行政法人物質・材料研究機構
生体材料センター 主幹研究員

1 はじめに

金属材料は、セラミックス材料や高分子材料に比べて、強度、疲労強度、靱性に優れているため、生体材料として、人工関節やボーンプレート、人工歯根、ワイヤなど荷重を受け持つ部材として使用されている。生体材料における耐久性は、材料が必要な期間十分にその機能を維持することである。静的荷重下の金属系デバイスは特別な場合を除くと、耐用年数を待たずに破壊することはほとんどない。しかし、繰返し荷重下のデバイスは耐用年数より短い寿命で破壊することがある¹⁾。体内に埋め込まれたデバイスが破損する場合、純粋な疲労のみで破壊することはほとんどない。破壊の原因は、微小すべり振幅の磨耗を伴った疲労（フレット疲労）、腐食を伴った疲労（腐食疲労）、あるいは両者を伴った疲労（フレット腐食疲労）であることが多い²⁾。本報告では、生体用金属材料の擬似体液中における腐食疲労およびフレット腐食疲労挙動について紹介する。

2 生体用金属材料の擬似生体環境下のフレット疲労試験

フレットとは、接触している二つの材料が相対的に微小振幅（数十ミクロン）の往復繰返し運動を行っている状態をいう。この場合、接触面では磨耗と同時に繰返し摩擦応力が発生する。フレットを伴う疲労をフレット疲労という。フレット特性に影響を及ぼす力学的因子として、摩擦係数、押し付け力および相対すべり量がある。フレット疲労では、単純な繰返し応力にフレットの繰返し摩擦応力が加算された繰返し応力が材料に加わる。

金属系整形インプラント材料の腐食疲労試験法については、ASTM designations F1801-97 [5] に規定されている。

しかし、生体用金属材料のフレット腐食疲労試験法については、未だ標準的な方法はなく、中澤らが提案した方法が比較的多く用いられている³⁾。擬似体液中のフレット疲労試験の模式図を Fig.1 に示す。疲労試験とフレット疲労試験の相違は、フレットを生じさせるためのパッドが試験片平行部に取り付けてあるかないかである。試験片の平行部の両側にブリッジ型のパッドを一定の力で押し付けた状態で、試験片に繰返し荷重を加えると試験片の伸縮により試験片とパッドの接触部で微小な相対すべりが生じ、フレットが付与される。

一般に、接触面圧が増加するに伴い、摩擦力は増加するのでフレット疲労寿命は低下する。しかし、接触面圧の低い領域で、寿命が極小値を示す場合がある⁴⁾。この原因として、パッドと試験片間の接触面の挙動が接触面圧によって異なることが上げられる。一般に接触面圧が高い場合、接触面全体が接触面圧を受け持つ固着域となる。その場合、接触部の端部で応力集中が最も高くなり、き裂はそこから発生する。しかしながら、接触面圧が低い場合、接触面は Fig.2 に示すように、固着域とその両側で磨耗が生じるすべり域に分けられる⁵⁾。この場合、接触面の固着域とすべり域の境界で

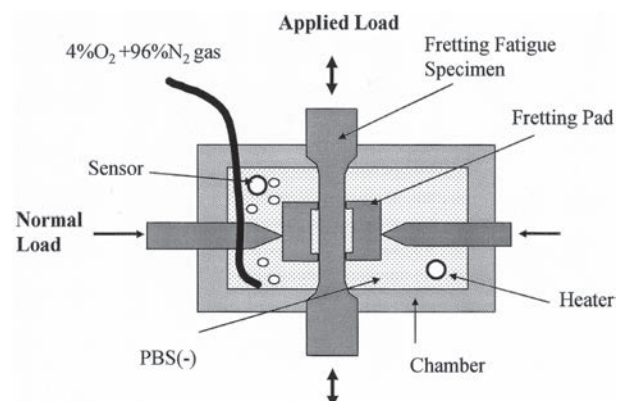


Fig.1 Schematic diagram of fretting test in PBS (-) .

応力集中が最も高くなり、き裂はそこから発生する。固着域とすべり域の挙動は荷重繰返し数の増加とともに変化する。繰返し数が増加すると、初期の固着域に比べて固着域の面積が小さくなり、その結果、接触面圧の上昇とともに摩擦応力が高くなって、フレッティング疲労寿命は低下する。整形外科の領域では、接触面圧は経験的に 20-50MPa である。

多くの場合、擬似体液として PBS (-) (リン酸塩類緩衝液)、0.9%NaCl 水溶液、Hanks 液、Ringer 液、あるいは細胞培養液が使用されている。実際の体液中にはアミノ酸やタンパク質が多く含まれており、生体内に埋め込まれた材料は、免疫細胞であるマクロファージをはじめ、様々な細胞・組織と接することを余儀なくされる。さらに、生体内の酸素分圧は大気中に比べ $1/4 \sim 1/5$ であり、フレッティングによって破壊された酸化皮膜の修復には大気中に比べて時間を要する。また、金属材料の腐食に影響を及ぼす pH は体内の部位および炎症などにより異なる。したがって、実際の生体内環境では、擬似液中とは異なる因子が作用することに注意が必要である。

3 生体用金属材料の擬似生体環境下での疲労およびフレッティング疲労挙動

整形外科領域において代表的生体用金属材料である 316L ステンレス鋼、Ti-6Al-4V 合金および Co-Cr 合金の大気中と擬似体液中の疲労およびフレッティング疲労の応力-破断繰返し数 (S-N) 曲線の特徴を以下に示す。また、新しい生体用金属材料として期待されるバルクアモルファス合金についても大気中と擬似液中の疲労およびフレッティング疲労の S-N 曲線を示す。試験条件は応力比 (応力振幅の最大応力と最小応力の比) が 0.1、繰返し応力波形は正弦波、応力繰返

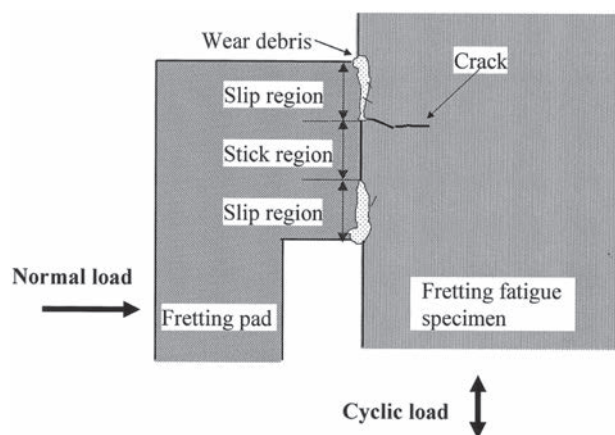


Fig.2 Schematic drawing of fretting damage on the contact area.

し速度は大気中では 20Hz、擬似体液中ではヒトの歩行速度に近い 2Hz である。フレッティングパッドのスパンは 20mm (アモルファス合金は 10mm) で、試験片とパッドの初期接触面圧は 30MPa である。擬似体液としてリン酸塩類緩衝液 PBS (-) を用い、溶存酸素濃度は 4%、溶液の温度は 310K、pH は 7.5 である。PBS (-) の成分は 8,000mg/L NaCl、200mg/L KCl、1,150mg/L Na_2HPO_4 および 200mg/L KH_2PO_4 である。

(1) 316L ステンレス鋼

SUS316L ステンレス鋼 (0.019%C-0.48%Si-1.18%Mn-0.038%P-0.013%S-12.10%Ni-16.72%Cr-2.05%Mo : 0.2% Proof Stress 328MPa, UTS 602MPa) の S-N 曲線を Fig.3 に示す³⁾。大気中の 10^7 回疲労強度は約 205MPa、PBS (-) 中で約 200MPa である。フレッティング疲労強度は、高応力振幅域では大気中と PBS (-) 中でほとんど同じである。しかし、低応力振幅域では大気中に比べて PBS (-) 中で低下する。大気中の 10^7 回フレッティング疲労強度は約 140MPa、PBS (-) 中で約 110MPa であり、通常の疲労強度に比べて約 $2/3 \sim 1/2$ に低下する。

(2) Ti-6Al-4V 合金

Ti-6Al-4V 合金の STA (溶体化時効処理) 材 (Ti-6.15%Al-4.19%V-0.2%Fe-0.143%O-0.006%N-0.005%C : 0.2% Proof Stress 974MPa, UTS 1,010MPa) の S-N 曲線を Fig.4 に示す⁶⁾。 10^7 回疲労強度は大気中および PBS (-) 中ともに約 300MPa である。フレッティング疲労強度は中応力振幅域で PBS (-) 中の方が大気中より高い。しかし、高および低応力振幅域では PBS (-) 中の方が大気中に比べて低い傾向が見られる。大気中の 10^7 回フレッティング疲労強度は約 120MPa、

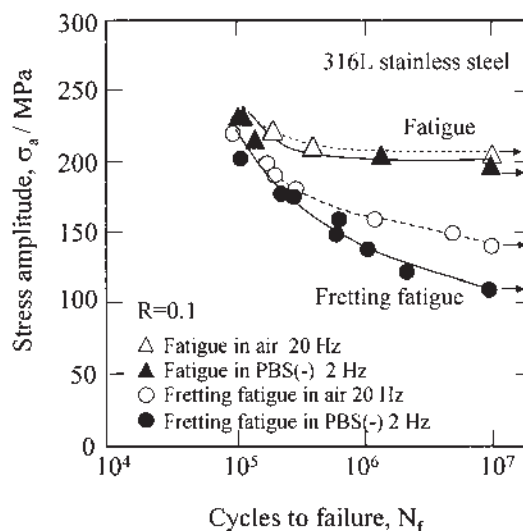


Fig.3 S-N curves of fatigue and fretting fatigue in air and in PBS (-) for 316L steel.

PBS (-) 中で約 100MPa であり、通常の疲労強度に比べて約 1/3 に低下する。

(3) Co-Cr 合金

Ni フリー Co-Cr 合金の鍛造材 (64.81%Co-28.99%Cr-5.93%Mo-0.02%Ni-0.03%Fe : 0.2% Proof Stress 432MPa、UTS 956MPa) の S-N 曲線を Fig.5 に示す⁷⁾。図中※印は、フレットング疲労試験において、破断個所がフレットング部ではなく、試験片平行部の肩部で生じていたことを示す。大気中の疲労強度は 10^7 回までに耐久限は存在せず、 10^7 回付近で顕著な低下が見られる。大気中の 10^7 回疲労強度は約 240MPa、PBS (-) 中では低サイクル側で大気中と比べて 20-30MPa 低い。しかし、PBS (-) 中の 10^7 回疲労強度は大気中と変わらない。大気中と PBS (-) 中のフレットング疲労強度は、それぞれの疲労強度に比べて、約 30MPa 低い。大

気中と PBS (-) 中のフレットング疲労強度は変わらず、約 210MPa である。

(4) Zr 系アモルファス合金

既存の生体用金属材料に比べ、高強度、高耐食性、低弾性率という特徴を有するアモルファス合金は、新しい生体用金属材料として期待される。Zr 系アモルファス合金 (Zr-7.6%Ni-12.3%Cu-3.5%Al : UTS1300MPa) の S-N 曲線を Fig.6 に示す⁸⁾。 10^7 回疲労強度は大気中および PBS (-) 中ともに約 150MPa で、引張強度に比べて非常に低い。フレットング疲労強度は高応力振幅では大気中と擬似体液中でほとんど変わらない。大気中の 10^7 回フレットング疲労強度は、約 50MPa であり、通常の疲労強度に比べて約 1/3 に低下する。しかしながら、擬似体液中の 2×10^6 回フレットング疲労強度は、大気中のその約 2 倍であった。この挙動は他の生体用金属材料のフレットング腐食疲労挙動とは異なっている。

4 生体用金属材料の引張強度と擬似体液中疲労・フレットング疲労強度の関係

生体用金属材料の室温大気中および擬似体液中における 10^7 回疲労強度、 10^7 回フレットング疲労強度と引張強度との関係を Fig.7 に示す³⁻⁹⁾。アモルファス合金を除くと、いずれの生体用金属材料も大気中と擬似体液中において 10^7 回疲労強度に大きな差はない。一般に、疲労強度と引張強度との関係には高い相関があり、引張強度が高くなるほど疲労強度も高くなる¹⁰⁾。しかし、 10^7 回フレットング疲労強度は、疲労強度や引張強度との相関は認められない。

例えば、引張強さがほぼ同じ約 1,000MPa の Ti-6Al-4V 合

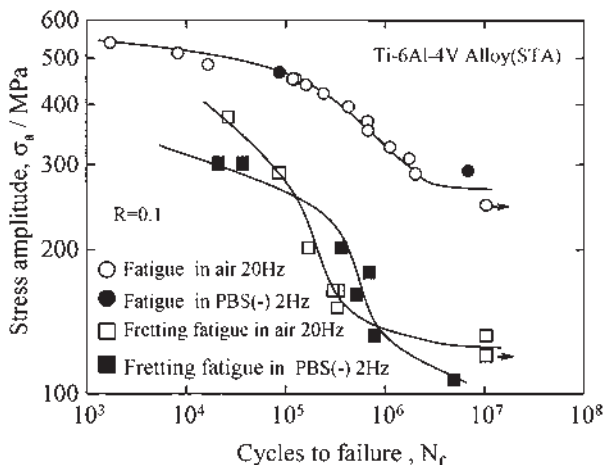


Fig.4 S-N curves of fatigue and fretting fatigue in air and in PBS (-) for Ti-6Al-4V alloy.

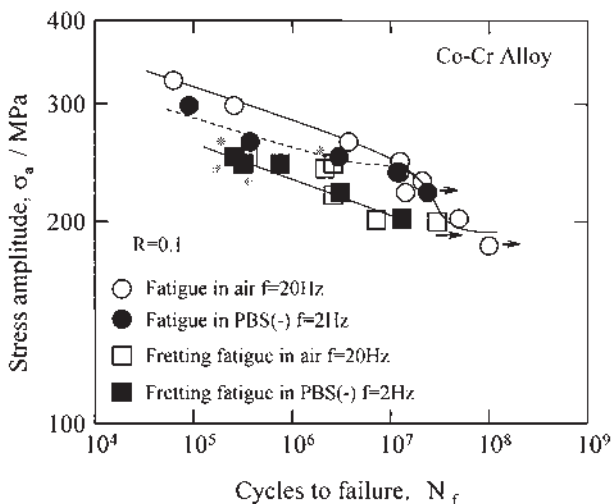


Fig.5 S-N curves of fatigue and fretting fatigue in air and in PBS (-) for Co-Cr alloy.

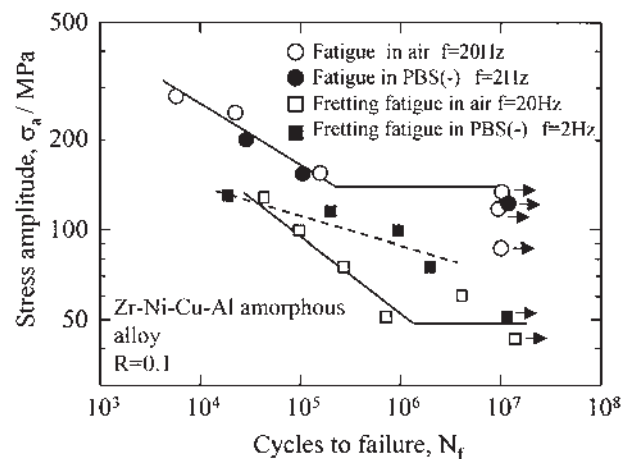


Fig.6 S-N curves of fatigue and fretting fatigue in air and in PBS (-) for Zr-based bulk amorphous alloy.

金と Co-Cr 合金のフレッティング疲労強度を比較すると、Ti-6Al-4V 合金の 10^7 回フレッティング疲労強度は疲労強度に比べ半減している。しかし、Co-Cr 合金の 10^7 回フレッティング疲労強度は疲労強度とほとんど変わらない。その原因は、パッドと試験片間の接触面の挙動が異なることがあげられる。Ti-6Al-4V 合金の PBS (-) 中の接触面では摩耗損傷は比較的小さく、フレッティング疲労で発生したき裂は研削されることはなく、伝播して破壊する。しかし、Co-Cr 合金の PBS (-) 中の接触面は、Fig.8 に示すように激しい摩耗が生じている。このため、フレッティング疲労で発生したき裂が研削される結果、伝播可能なき裂長さに成長しにくく、その結果フレッティング疲労強度が高くなると考えられる。

5 まとめ

生体メカニズムの理解が深まってきた現在、デバイス埋入直後の異物反応期にマクロファージが金属の腐食を促進する

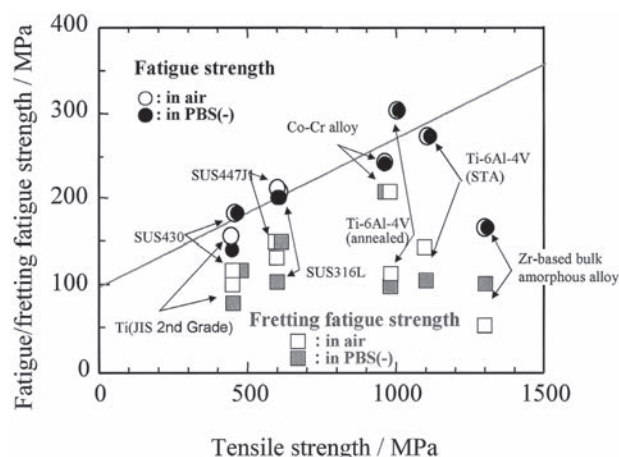


Fig.7 Relationship between tensile strength and fatigue strength/fretting fatigue strength at 10^7 in air and PBS (-) for various alloys.

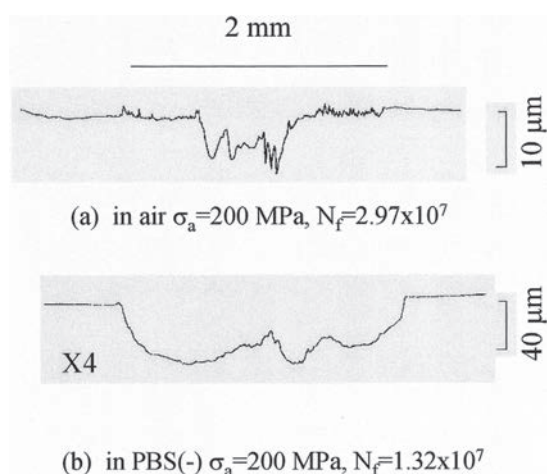


Fig.8 Cross section profile on fretted surface for Co-Cr alloy.

活性酸素を産生し、実際の生体環境は従来使用してきた擬似体液よりも過酷であることが分かってきた¹¹⁾。実際、316 ステンレス鋼の冷間加工材を用いたウサギの頸骨中での疲労試験の 5×10^6 回疲労強度は約 700 MPa で、大気中、生理食塩水中、馬血清中の 5×10^6 回疲労強度 (最大応力) の約 850 MPa に比べて約 150 MPa 低下することを林らは報告している¹²⁾。このように、生体内は、金属材料の腐食・疲労・フレッティング疲労現象に関して未知の部分が多い。また、生体内に埋入したデバイスは異物反応や炎症反応により pH が低下すること、さらに材料-材料間、材料-細胞間において酸素濃度の不均一による腐食反応を生じることによって、腐食疲労・フレッティング腐食疲労強度が低下することが考えられる。特にフレッティング疲労挙動においては、金属材料の種類、応力振幅や繰返し数によっても磨耗挙動などが異なるため、現段階では生体環境下における疲労寿命を予測することは困難であると思われる。

参考文献

- 1) 笹田直, 塚本行男, 馬淵清資: バイオトライボロジー 関節の摩擦と潤滑一, 産業図書, (1988), 123-137.
- 2) R. B. Waterhouse 著, 佐藤準一訳: フレッティング損傷とその防止法, 養賢堂, (1984), 191.
- 3) 中沢興三, 角田方衛, 丸山典夫: 日本金属学会誌, 63 (1999), 1600.
- 4) 丸山典夫, 角田方衛, 中沢興三: 鉄と鋼, 76 (1990), 262.
- 5) 丸山典夫, 小林剛, 角田方衛: 生体材料, 13 (1995), 14.
- 6) 山本玲子, 小林剛, 丸山典夫, 中沢興三, 角田方衛: 日本金属学会誌, 59 (1995), 463.
- 7) 丸山典夫, 小林剛, 中沢興三, 角田方衛, 佐藤充典: 生体材料, 17 (1999), 172.
- 8) N. Maruyama, S. Hiromoto, M. Ohnuma and T. Hanawa: Mater., Trans., 45 (2004), 1233.
- 9) 丸山典夫, 小林剛, 角田方衛, 佐藤充典: 生体材料, 18 (2000), 17.
- 10) 石橋正, 金属の疲労と破壊の防止, 養賢社, (1965), 19.
- 11) Y. Mu, T. Kobayashi, M. Sumita, A. Yamamoto and T. Hanawa: J. Biomed. Mater., Res., (2000), 238.
- 12) 林均, 笹田直, 森田真史, 塚本行男, 西法正: 生体材料, 3 (1985), 143.

(2008 年 9 月 1 日受付)