

# 人工股関節嵌合部の耐摩耗性向上を目指した アルミナジルコニア複合材コーティング

Alumina zirconia composite coating

for improving wear resistance of connecting parts in artificial hip joint

岡山大（正）\*塩田 忠 岡山大・院（非）愛原 蒼平

岡山大（正）大宮 祐也 岡山大（正）藤井 正浩

Tadashi Shiota, Sohei Aihara, Yuya Omiya, Mahiro Fujii

Okayama University

## 1. 緒言

近年、高齢化の進行に伴い人工関節の長寿命化が求められている。現在、人工関節にはコバルト・クロム合金製の骨頭またはネックとチタン合金製のステムを嵌合接合したモジュラー型人工関節が多く使用されている。この嵌合接合部において、フレッチングにより生じる摩耗粉や腐食生成物が生体に対して悪影響を及ぼすとの報告があり<sup>1)</sup>、その低減は人工関節を長期に渡って使用するために解決すべき課題の1つと考えられる。

一般的にフレッチング摩耗対策として、接触面の形状・寸法の変更、接触面材料の組合せの変更、薄板の挿入またはコーティング膜の付与、潤滑剤の付与、表面処理などが挙げられる<sup>2)</sup>。そこで本研究では、コーティングにより人工股関節嵌合部の耐フレッチング性の向上を目指し、チタン合金基板上に製膜したアルミナ添加ジルコニアコーティング膜の擬似体液中におけるフレッチング摩耗特性を検討した。

## 2. 実験方法

アルミナ添加ジルコニアコーティング膜は、Fig.1 に示す反応性高周波マグネトロンスパッタリング法により製膜した。ターゲットには市販の部分安定化ジルコニア焼結体を用い、アルミナを添加するためにジルコニアターゲット上に10mm×10mm×0.5mmのアルミナチップを1～8枚設置した。基板には、表面を算術平均粗さ0.005 $\mu\text{mRa}$ 程度に電解複合研磨した10mm×10mm×2mmのチタン合金(Ti-6Al-4V)を用いた。アルゴンと酸素を混合したガスをスパッタリングガスとして用い、チャンバー圧を3Pa程度、製膜温度を773Kとして、1時間製膜した。

製膜したコーティング膜の膜組成をX線光電子分光法(XPS)により、膜厚と表面粗さを触針式粗さ計により、結晶相をX線回折法(XRD)により、硬さをナノインデントにより、それぞれ同定または測定した。コーティング膜のフレッチング摩耗特性は、ボールオンプレート型往復しゅう動試験機を用いて評価した。相手ボールには、直径3/8インチのコバルト・クロム合金ボール(Stellite 6PM, Kennametal)を用いた。フレッチング試験は、荷重を50N(このときの最大接触面圧は1.4GPa)、ストロークを20 $\mu\text{m}$ 、繰り返し周波数を2.5Hz、繰り返し数を4500とし、室温のハンス平衡塩溶液中で行った。

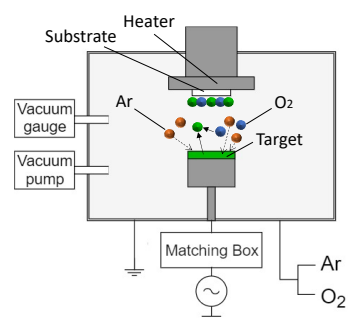


Fig.1 Sputtering system for coatings

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 コバルト・クロム合金ボールとチタン合金基板のフレッチング摩耗

まず、コーティング膜を製膜していないコバルト・クロム合金ボールとチタン合金基板とのフレッチング試験結果をFig.2に示す。相手材のコバルト・クロム合金ボールは、Fig.2(a)のようにフレッチング特有の円環状の摩耗を示した。一方、チタン合金基板はFig.2(b)のように相手ボールと同様の円環状の痕が見られたが、Fig.2(c)に示すように円環部はその周囲よりも盛り上がっていた。盛り上がった円環部をSEM-EDX分析したところ、クロムと酸素が検出された。したがって、コバルト・クロム合金ボールのフレッチング摩耗粉がチタン合金基板上に円環状に移着したものと考えられる。

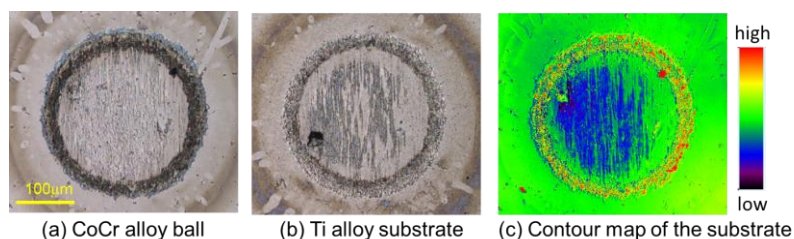


Fig.2 Laser microscope images of the CoCr alloy ball and Ti alloy substrate after the fretting test.

### 3.2 アルミナ添加ジルコニアコーティング膜の特性

XPS スペクトルから求めたアルミナ添加ジルコニアコーティング膜中のアルミニウムとジルコニウムの原子数比から、添加されたアルミニウムの原子数比（以降、Al 比とする）を算出したところ、Al 比は 3%～31% となった。コーティング膜の膜厚は 138nm～97nm となり、Al 比の増加と共に膜厚が薄くなる傾向を示した。これは、ジルコニアとアルミナのスパッタリング率の違いによるものと考えられる。

コーティング膜の算術平均粗さは、Al 比 3at% のとき  $0.096\mu\text{mRa}$ 、Al 比 31at% のとき  $0.014\mu\text{mRa}$  となり、Al 比の増加と共に減少する傾向を示した。コーティング膜の XRD パターンにおいて、Al 比 3% の場合にジルコニア結晶に起因する回折ピークが観測されたが、Al 比の増加と共にそのピーク強度は減少し、Al 比 30% 以上ではその回折ピークが消失した。このことから、Al 比の増加に伴いコーティング膜中のアモルファスの割合が増加し、それに伴って表面粗さが減少したと考えられる。

Fig. 3 にコーティング膜のナノインデンテーション硬さを示す。測定条件は、最大荷重 0.5mN、押し込み深さ 20nm とし、図には 100 点の測定値の平均と標準誤差を示した。さらに、同条件で測定したチタン合金基板の硬さも合わせて示した。これより、Al 比の増加に伴いコーティング膜の硬さが上昇したことが分かる。

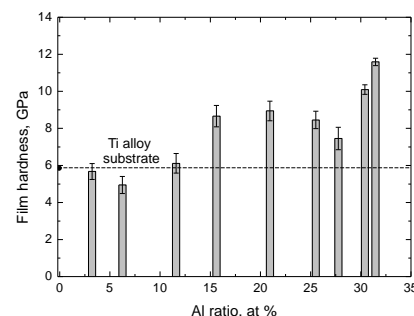


Fig.3 Nanoindentation hardness of the coating films

### 3.3 フレッチング摩耗に対するアルミナ添加ジルコニアコーティング膜の影響

Fig. 4 にフレッチング試験後のアルミナ添加ジルコニアコーティング膜とコバルト・クロム合金ボールの摩耗量を示す。相手材のコバルト・クロム合金ボールには、コーティング膜中の Al 比に関わらず、Fig.2(a) のような円環状の摩耗が見られた。そのため、試験後に取得したボールの断面曲線において、摩耗により除去された面積を摩耗量とし、Fig.4 に黒丸でプロットした。図より、コーティング膜中の Al 比の増加と共にコバルト・クロム合金ボールの摩耗量が減少したことが分かる。3.2 で述べたように、コーティング膜の表面粗さは Al 比の増加と共に減少したため、それに伴ってコバルト・クロム合金ボールの摩耗量も減少したと考えられる。しかし、コーティング膜中の Al 比がさらに増加して 30% 以上となった場合に、コバルト・クロム合金ボールの摩耗量が増加した。これは、Fig.3 に示したように、コーティング膜中の Al 比の増加に伴い膜の硬さが上昇したことに起因すると考えられる。

一方、コーティング膜では、特に、Al 比が少ない場合に、Fig.5 に示すような摩耗または剥離による膜の一部消失が見られたため、その面積を摩耗量として Fig.4 に白丸でプロットした。図より、Al 比の増加に伴い膜の摩耗面積が減少し、Al 比が 26% を超えるコーティング膜ではほとんど摩耗は見られなかった。これは、Fig.3 に示したように、Al 比の増加に伴いコーティング膜の硬さが上昇したことが一因と考えられる。

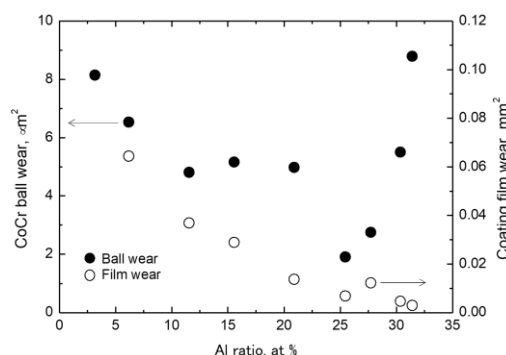


Fig.4 Wear amounts of the CoCr alloy balls and coating films

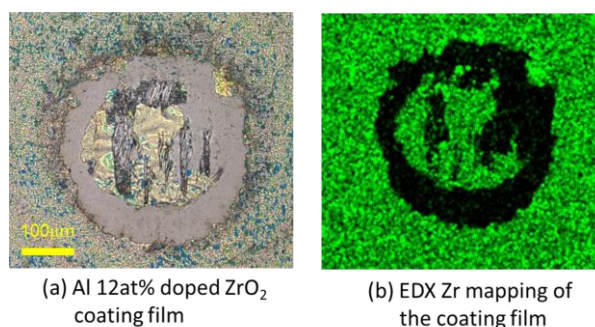


Fig.5 Laser microscope image of Al 12at% doped  $\text{ZrO}_2$  coating film and EDX Zr mapping of the film after the fretting test.

## 4. 結言

本研究では、チタン合金基板上に製膜したアルミナ添加ジルコニアコーティング膜のハanks平衡塩溶液中におけるフレッチング摩耗特性を検討した。コーティング膜については、アルミナ添加量が増加すると膜の表面粗さは減少し硬さが上昇した。それに伴い、コーティング膜の摩耗量が減少した。一方、相手材のコバルト・クロム合金ボールには、コーティング膜中のアルミナ添加量に関わらず円環状の摩耗がみられ、Al 比 26%～28% のアルミナ添加ジルコニアコーティング膜との組合せの場合に、ボールのフレッチング摩耗量が最も少なかった。これらの結果より、アルミナ添加ジルコニアコーティングにより人工股関節嵌合部のフレッチング摩耗の低減が期待される。

## 文献

- 1) G. Gkagkalisa et al.: Adverse tissue reaction to corrosion at the neck-stem junction after modular primary total hip arthroplasty, *Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research*, 101 (2015) 123.
- 2) 佐藤：摩耗概論 (3), 日本マリンエンジニアリング学会誌, 37, 4 (2002) 13.