Ni および C 無添加生体用 Co-29Cr-6Mo 鍛造合金の 乾式摩擦摩耗挙動^{*1}

熊谷和重^{1,*2} 野村直之² 小野 元³ 堀田昌宏³ 千葉晶彦²

¹岩手大学大学院工学研究科物質工学専攻

²岩手大学工学部福祉システム工学科

³岩手県工業技術センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 4 (2006), pp. 265-274
Special Issue on Materials Technology for Improving QOL
© 2006 The Japan Institute of Metals

Dry Friction and Wear Behavior of Forged Co-29Cr-6Mo Alloy without Ni and C Additions for Implant Applications

Kazushige Kumagai^{1,*2}, Naoyuki Nomura², Tsukasa Ono³, Masahiro Hotta³ and Akihiko Chiba²

¹Department of Material Science, Graduate School of Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

²Department of Welfare Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

³Iwate Industrial Research Institute, Morioka 020-0852

A dry wear behavior of a forged Co-Cr-Mo alloy without Ni and C additions have been investigated using a ball-on-disc type wear testing machine with an alumina ball in ambient air. The wear factor of the Co-Cr-Mo forged alloy without Ni and C additions (hereafter, designated the forged alloy) shows negative contact load dependence. The coefficient of friction decreases with increasing contact load. Worn surfaces are hardened during the wear tests, forming oxide films. This results from significantly high work hardening rate of the forged alloy, caused by the strain-induced martensitic transformation from an fcc- γ phase to an hcp- ϵ phase, which contributes to the improvement in the dry wear resistance.

Wear mechanisms of the forged alloy are discussed on the basis of Hertzian contact theory and observations of the wear scars formed on the alloy disc and the alumina ball surfaces. It is considered that the dominant wear mechanism of the forged alloy is the mild adhesive wear, though the extrinsic abrasive wear mediated by the wear debris, i.e., third-body abrasive wear, is exerted as an extrinsic wear mechanism. In addition, it is suggested that a delamination wear resulting from the fatigue fracture likely occurs under the present dry wear condition.

(Received September 22, 2005; Accepted November 11, 2005)

Keywords: biomaterials, medical implants, cobalt-chromium-molybdenum alloy, forged cobalt-chromium-molybdenum alloy, wear, wear resistance, wear mechanism

1. 緒 言

整形外科分野および歯科分野では、疾病や事故により失った生体組織やその部位の機能を回復させるために、生体組織を人工材料で置換する方法が行われる。このような人工材料はバイオマテリアル(生体材料)と呼ばれ、金属、高分子、セラミック等が使用されている。中でも金属材料は他の材料に比べて、引張強度、疲労強度、靱性などの機械的特性に優れているので、人工関節や義歯床といった硬組織代替機能材料として既に広く使用されている¹⁾。特に Co-Cr-Mo 合金は耐食性や耐疲労性のみならず、耐摩耗特性に優れているため、人工関節のような過酷な条件下で使用されるデバイスの材料として有望である¹⁻⁵⁾。

鍛造材の合金組成は ASTM F75 で規格化され、最大 1

mass%までの Ni を含むことが許されている。この Ni 添加は鍛造性を向上させる目的で行われるが、それ以外にも塑性加工性向上という効果がある。塑性加工性が向上することで組織制御が可能になり、Co-Cr-Mo 合金の延性、強度の改善が期待できる。しかし、近年 Ni によるアレルギーが懸念されており^{6,7)}、Ni 無添加で高強度特性を有する生体用 Co-Cr-Mo 合金の開発が求められている。Ni を含まない Co-Cr-Mo 合金は塑性加工性に乏しいので、加工熱処理による再結晶化法を用いた組織制御が困難であることから、Ni フリーの生体用 Co-Cr-Mo 合金の高強度化に問題を有している。

従来 Ni 無添加の Co-Cr-Mo 合金は鍛造による組織制御は困難であるとされていたが、我々は加工熱処理を改良することで、比較的容易に微細粒組織を有する Ni フリー Co-Cr-Mo 合金を開発することに成功した。これによると、3 μm 程度の平均結晶粒径に調整された Ni フリー Co-Cr-Mo 合金の引張強度(1050 MPa)⁸⁾は、これまでの報告されているど

^{*1} Mater. Trans. **46**(2005) 1578-1587 に掲載

^{*2} 岩手大学大学院生(Graduate Student, Iwate University)

の Co-Cr-Mo 合金のもの(655 MPa)⁹⁾よりも比べて高い値を示すことが明らかにされている。この開発合金の特徴として、Ni フリーであると同時に、高温鍛造性を向上させるため C 添加していないことも挙げられる。一方、Ni 添加および C 添加は Co-Cr-Mo 合金の積層欠陥エネルギーの上昇に効果があり、C を 0.2 mass% 程度含有した Co-Cr-Mo 合金の結晶構造は γ 相が安定化されている^{10,11)}。これに対して、本研究で扱う Ni および C 無添加の Co-Cr-Mo 合金は γ 相が不安定であるため、容易にひずみ誘起マルテンサイト変態により ϵ 相に変態する傾向を有する¹²⁾。このような相安定性が、力学特性に及ぼす効果について知ることは重要である。

人工関節材料にとって引張強度のみならず、耐摩耗性も重要であるが、Ni および C 無添加の組織制御された Co-Cr-Mo 合金の摩耗特性を調べた研究は未だ報告されていない。

そこで、本研究の目的は、高温鍛造を用いて粒径制御、組織制御した高強度 Ni および C 無添加 Co-Cr-Mo 合金の乾式摩擦・摩耗特性を調べ、その摩耗機構に関して知見を得ることである。アルミナを用いた乾式摩耗試験は、Co-Cr-Mo 合金の摩耗機構を考察する際の基礎的知見を与える。また、Ni, C フリー Co-Cr-Mo 鍛造合金の摩耗機構を解明することで、高耐摩耗性 Co-Cr-Mo 合金開発の指針となる知見を得ることが期待される。

2. 実験方法

2.1 試料作製

純度 99.92 mass% の Co, 99.99 mass% の Cr, 99.90 mass% の Mo を出発原料とし、公称組成が Co-29Cr-6Mo (mass%) となるように秤量し、高周波真空誘導溶解炉により 5 kg のインゴットを溶製した。得られたインゴットを大気中で 1523 K で 12 h の均質化熱処理を施した後、1273 K 以上の温度に保持して高温鍛造を施した。鍛造比は断面積比で 62% とした。鍛造試料の化学分析組成を、ASTM F75, Stellite 6B の合金組成とともに Table 1 に示す。作製した鍛造合金には Ni が 0.02 mass% 程度検出されたが、これは原料に不可避免的に混入する不純物に由来するものと考えられる。ASTM F75 にて規定されている Co-Cr-Mo 合金では 1 mass% 程度の Ni の含有が許容されていることから考え、本研究で作製した合金試料を低 Ni 鍛造合金(以後、単に本鍛造合金と称する)と呼ぶ。C も検出されたが、これは脱酸処理用に添加した未反応 C の一部が残ったものである。

2.2 組織観察

本鍛造合金の構成相の同定は微小部 X 線回折装置(RIGAKU RINT-2550V/PC)を用いて行った。X 線源は $\text{CrK}\alpha$ で、測定には $\phi 0.1$ mm のコリメーターを使用した。X

線照射方向は垂線方向に対し 30°である。X 線回折パターンは各試験片に対し、少なくとも 8 回測定し代表的なものを採用した。本研究では Sage らの方法¹³⁾に習い、式(1)より γ 相と ϵ 相の体積分率を算出した。

$$\frac{x}{1-x} = \frac{1}{4} \cdot \frac{1.85}{0.27} \cdot \frac{I_{(200)\gamma}}{I_{(10\bar{1}1)\epsilon}} \quad (1)$$

ここで、 x は γ 相の体積分率、 $I_{(200)\gamma}$ および $I_{(10\bar{1}1)\epsilon}$ はそれぞれ fcc(200) γ および hcp(10 $\bar{1}1$) ϵ のピークの積分強度である。

平均結晶粒径は光学顕微鏡組織から評価した。組織観察試料は #1200 までエメリー研磨し、機械研磨による表面加工層を除去するために電解研磨を施した。電解研磨溶液に 10 vol% H_2SO_4 + 90 vol% CH_3OH 混合液を用いた。電解条件は電圧 6 V, 浸漬時間 30–50 s である。

摩耗試験後の摩耗痕内部の観察および解析には X 線マイクロアナライザー(EPMA)、微小部 X 線回折装置を使用した。またマイクロビッカース硬度計を用いて、摩耗痕の硬さを測定した。このとき押し込み荷重は表面加工硬化層が無視できる 9.8 N とした。

2.3 摩擦摩耗試験

ワイヤーカット放電加工機を用いて、直径 30 mm × 厚さ 5 mm に切り出した円盤状試料を #1200 までのエメリー研磨を行った後、0.05 μm の SiO_2 砥粒を用いて鏡面仕上げを施し、摩擦摩耗試験片とした。このときの表面粗さは、算術平均粗さ R_a で評価すると $R_a < 0.05 \mu\text{m}$ であった。本研究で用いた摩擦摩耗試験片の表面は、すべてこの粗さになるように仕上げた。摩擦摩耗試験はボールオンディスク型摩耗試験機(RHESCA FRP-2000)を用いて行った。試験環境は乾式であり、荷重: 4.9–49 N, 滑り距離: 10^4 m, 滑り速度: 0.5 m/s の条件で行った。相手材には直径 4.8 mm のアルミナボールを使用した。摩擦・摩耗試験後、試験片の質量損失から次式に基づき摩耗率 ω および比摩耗量 ω_s を算出した。

$$\omega = \frac{M_{\text{loss}}}{L \cdot \rho} \quad (2)$$

$$\omega_s = \frac{M_{\text{loss}}}{W \cdot L \cdot \rho} \quad (3)$$

ここで、 M_{loss} : 質量損失[kg], W : 荷重[N], L : すべり距離[m], ρ : 試験片の密度[kg/m³]である。

3. 実験結果

3.1 光学顕微鏡組織と X 線回折

Fig. 1 に本鍛造合金の光学顕微鏡組織を示す。得られた組織は鍛造ままのものであるが、ほぼ等軸結晶粒であることから高温鍛造中に再結晶したものと考えられる。平均結晶粒径は 47 μm であった。粒内には細かいストライエーションが

Table 1 Chemical composition of alloys.

	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	W	Mn	Si	C	O	N
The forged alloy	Bal.	27.84	5.88	0.02				0.01	0.028	0.0085	0.0009
ASTM F75	Bal.	27.0–30.0	5.0–7.0	<1.0	<0.75		<1.0	<1.0	<0.35		
Stellite 6B	Bal.	28.0–32.0	<1.5	<3.0	<3.0	3.5–5.5	<2.0	<2.0	0.9–1.4

Fig. 1 Optical microstructure of the forged Co-Cr-Mo alloy.

Fig. 2 X-ray diffraction profiles of the forged alloy. (a) As-forged alloys, (b) the worn scar after wear test.

認められた。

Fig. 2 は摩耗試験前後におけるディスク試験片の X 線回折パターンである。(a)は摩耗試験前のもので、(b)は摩耗試験後の摩耗痕内部のものである。Fig. 2(a)より、鍛造合金の組織は γ 相(fcc)と ϵ 相(hcp)の 2 相共存組織であることが分かる。 γ 相および ϵ 相の体積分率はそれぞれ 69%および 31%である。この組織は鍛造作業終了直後に水焼き入れて得られたので、X 線回折パターン中の ϵ 相は非等温マルテンサイトであると考えられる。光学顕微鏡組織に見られるストライエーションは γ/ϵ の異相境界もしくは非等温マルテンサイトのバリエーション境界であると推測される。Fig. 2(b)より、摩耗試験前は γ , ϵ の 2 相組織であったものが、摩耗試験後は ϵ 単相に変化していることが分かった。

Fig. 3 Wear rate (a) and wear factor (b) of the forged alloy as a function of contact load.

3.2 摩擦摩耗試験結果

Fig. 3(a)および(b)はそれぞれ本鍛造合金における摩耗率、比摩耗量の荷重依存性を示す。比較のために他の Co-Cr-Mo 合金のデータを Cooper ら¹⁴⁾の論文より引用し並べて示す。Cooper らのデータは高炭素 Co-Cr-W-Mo 合金 (Stellite 6B)のもので、本研究と同様アルミナボールを用いた摩擦摩耗試験結果である。Cooper らの試験条件は接触荷

重 22 N, 滑り速度 0.87 m/s である. Fig. 3(a) より鍛造合金では接触荷重増加に伴い摩耗率はわずかに増加する. 摩耗率はおよそ $10^{-7} \text{ mm}^2/\text{N}$ であり, Stellite 6B の摩耗率に比べ約 2-3 桁少ないことが分かる. 一方, Fig. 3(b) より比摩耗量についても比較した結果, Stellite 6B に比べ本鍛造合金は約 2 桁以上少ないことが分かる. 本鍛造合金の比摩耗量は荷重の増加に伴い, 緩やかに減少する. 以上の結果より, 本鍛造合金の摩耗率ならびに比摩耗量が少ないことから, 低 Ni および低 C 組成を有し, 組織制御された鍛造合金の耐摩耗性は著しく高いことが分かる.

Fig. 4 は, 本鍛造合金における摩擦係数の接触荷重依存性を示す. 鍛造合金の摩擦係数は接触荷重増加に伴い 0.34-0.29 にわずかに減少する. Stellite 6B の摩擦係数は 0.35 であることから Stellite 6B に比べ, 本鍛造合金の摩擦係数はわずかに低いことが分かる.

3.3 摩耗痕内部の組織観察

Fig. 5 にディスク試験片の摩耗痕の二次電子線像を示す. (a) は摩耗痕の外観であり, (b) および (c) はそれぞれ同一箇所のエッジ部および内部の拡大図である. 図中の矢印はアルミナボールの運動方向を示している. ディスク試験片の摩耗痕内部には, アルミナボールの運動方向に沿った細かい溝が存在する. その溝は細く鋭いものから比較的幅広のものまで多様に存在している. 摩耗痕内部には, 摩耗痕を横断する継ぎ目のようなステップが認められる. そのステップを Fig. 5(c) に拡大して示す. このステップは幾層かが積み重なった構造に見える. さらに Fig. 5(b) より丸印で囲んだ摩耗痕外縁部にはアルミナボールとの摩耗試験中に生じたと推測される組織(すべり線)が観察された.

Fig. 6 はディスク試験片における摩耗痕内部の反射電子線像および特性 X 線像である. (a) が反射電子線像(凹凸像)で, (b)-(e) はそれぞれ Co, Cr, Al および O の特性 X 線像である. 摩耗痕内部にアルミナボールの運動方向に沿った, 細長く盛り上がった摩耗生成物が認められる. 各元素の特性 X 線像を照合すると, Co の特性 X 線像の抜けたところで O の特性 X 線像が強くなっている. 一方, Cr と Mo の特性 X

線像は全面に均一に分布していることから, この摩耗生成物には Co が欠乏し, O が多量に含まれていることが分かる. この摩耗生成物には Cr および Mo が多く存在するが, アルミナボールの移着を意味する Al は存在しない. したがって, この摩耗生成物は Cr, Mo の酸化物であることが分かる.

Fig. 7(a) および (b) はそれぞれ 9.8 N および 49 N の接触荷重で摩耗試験した後の摩耗痕内部の SEM 像である. 酸化物と考えられる黒色の筋状模様が, 接触荷重が大きくなることで, より高密度に形成される傾向が認められる. このことから, 接触荷重が大きくなると摩耗表面層の形成は摩耗率, 摩

Fig. 4 Coefficient of friction of the forged alloy as a function of contact load.

Fig. 5 SEM micrographs of wear scar of the forged alloy at the contact load of 9.8 N. (a) Wear scar, (b) the edge and (c) the step.

Fig. 6 Backscattered electron micrograph (a) and X-ray maps of (b) Co, (c) Cr, (d) Mo, (e) Al and (f) O on the worn surface of the forged alloy.

擦係数の大きさに影響を与えられと考えられるが、詳細については次章で述べる。

Fig. 8 はアルミナボールの摩耗部の二次電子線像である。アルミナボールに Pt 蒸着を施した後、観察および分析を行った。図中の矢印は運動方向を示している。アルミナボールの摩耗痕は表面上に運動方向に対して直角方向に形成されており、その表面は粗いことが分かる。Fig. 9 はアルミナボールにおける摩耗痕内部の二次電子線像および特性 X 線像である。(a) は摩耗痕内部の拡大図で、(b)–(e) はそれぞれ同一箇所の Pt, Al, Co および Cr の特性 X 線像である。Pt の特性 X 線像より、蒸着した Pt が均一に検出されているので、少なくともこの倍率の表面はボール表面粗さに起因する特性 X 線強度の変化は無視できると考えられる。このことを踏まえた上で、各元素の特性 X 線像に着目する。主成分の Al は最も色濃く写っているが、一部検出されない領域が存在する。この Al 未検出の領域に対応して、Co, Cr が存在することが分かる。なお、図中の元素だけではなく他の元素についても同様に調べた結果、C, O は全面に対しほぼ均一に検出されたのに対し、Mo はごくわずかに検出された。以上の結果より、摩耗試験中にアルミナボールには Co–Cr–

Mo 合金が移着することが分かる。

3.4 摩擦摩耗試験前後での硬さ変化

摩擦摩耗試験前後における試料表面の硬さを測定した結果を Table 2 にまとめる。試験前のディスク試験片の硬さは Hv383 であったが、接触荷重 9.8 N および 49 N で摩耗試験を行った後の摩耗痕内部の硬さは、それぞれ Hv543 および Hv590 まで上昇していた。このように摩耗試験前後で硬さが上昇すること、さらにより高い荷重での摩耗試験では摩耗痕内部の硬さの上昇がより大きくなることが分かる。この摩耗試験後に硬さが上昇するのは、Fig. 2(b) に示す X 線回折での結果からも分かるように、摩耗表面が $\gamma \rightarrow \epsilon$ のひずみ誘起マルテンサイト形成を伴った強加工硬化を起こすことに起因していると考えられる。

4. 考 察

4.1 Hertz の接触理論に基づく応力分布解析

本節では、本研究での摩擦摩耗試験における接触荷重の増加による、接触円表面内および下部領域での応力分布の変化

について, Hertz の接触理論¹⁵⁾に基づき算出し, これに基づき摩擦摩耗環境について考察する.

Fig. 10 は次式(4)–(6)を用いて算出した, 垂直応力(σ_z), 半径方向の応力(σ_r), 円周方向の応力(σ_θ)およびせん断応力(τ)の分布である.

$$\sigma_z = \frac{a^2}{a^2 + z^2} P_{\max} \quad (4)$$

$$\sigma_r = \sigma_\theta = - \left[(1 + \nu_2) \frac{z}{a} \left(-\frac{\pi}{2} + \frac{a}{z} + \sin^{-1} \frac{z}{\sqrt{a^2 + z^2}} \right) - \frac{a^2}{2(a^2 + z^2)} \right] P_{\max} \quad (5)$$

$$\tau = \frac{|\sigma_z - \sigma_r|}{2} \quad (6)$$

ここで z は表面からの深さであり, a は接触円半径, Sc は接触面積, $P_{\max}$ は最大接触圧力, $\bar{P}$ は平均接触圧力である. a , Sc , $P_{\max}$, $\bar{P}$ は次式(7)–(10)を用いて算出した.

$$a = \left\{ \frac{3}{4} WR \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

$$Sc = \pi a^2 \quad (8)$$

$$P_{\max} = \frac{3W}{2\pi a^2} \quad (9)$$

$$\bar{P} = \frac{W}{\pi a^2} = \frac{2}{3} P_{\max} \quad (10)$$

ここでは, W : 荷重[N], R : ボール半径[m], ν_1 : アルミナのポアソン比(=0.25), E_1 : アルミナのヤング率(=345 GPa), ν_2 : Co–Cr–Mo 合金のポアソン比(=0.3), E_2 : Co–Cr–Mo 合金のヤング率(=230 GPa)の値を用いて算出している.

着目すべき点は, 最表面から深さ $z \cong 0.5a$ の箇所に作用するせん断応力が最大になることである. この最大せん断応力 $\tau_{\max}$ の値は平均接触圧力 $\bar{P}$ を用いた式(11)で示される.

$$\tau_{\max} = \frac{|\sigma_z - \sigma_r|}{2} \Big|_{z \cong 0.5a} \cong 0.31 P_{\max} = 0.465 \bar{P} \quad (11)$$

Fig. 10 よりボールがディスク試験片にヘルツ接触する場合, 平均接触圧力 $\bar{P}$ のとき, この深さ $0.5a$ におけるせん断応力の大きさは $0.47\bar{P}$ になり, ここから表面側に向かうにつれて, せん断応力は減少し, 最表面近傍($z/a \cong 0$)でのせん断応力 τ_{surface} は式(12)で表される.

Fig. 7 SEM micrographs of wear scars at the contact load of (a) 9.8 N and (b) 49 N.

Fig. 8 SEM micrograph of worn surface of the alumina ball.

Fig. 9 SEI micrograph (a) and X-ray maps of (b) Pt, (c) Al, (d) Co and (e) Cr on the worn surface of the alumina ball.

Table 2 Micro Vickers hardness of the forged Co-Cr-Mo alloy before and after wear test. (Wear condition: Contact Load 9.8 or 49 N, Distance 10^4 m, Velocity 0.5 m/s).

Sample	Hardness (Hv)
As-polished surface	383
After wear test (Contact load 9.8 N)	543
(Contact load 49 N)	590

$$\tau_{\text{surface}} = \frac{|\sigma_z - \sigma_r|}{2} \Big|_{z \cong 0.0a} \cong 0.087P_{\text{max}} = 0.13\bar{P} \quad (12)$$

Fig. 11 は $z/a = 0.5, 0.4, 0.1, 0.04, 0$ の深さにおけるせん断応力の接触荷重依存性を示す. 図中の最上段にある曲線は, 式(11)で示される深さ $0.5a$ におけるせん断応力の荷重依存性を示す. 一方, 下方の曲線は表面側のせん断応力の接触荷重依存性を示す. この本鍛造合金の一軸引張試験での降伏応力 σ_s は 590 MPa である⁹⁾ ので, 最大せん断降伏応力条件 (Tresca の条件) を採用すると, 最大せん断応力 $\tau_{\text{max}} = 0.47\bar{P}$ がこの鍛造合金の $\sigma_s = 590$ MPa の $1/2$ の 295 MPa に達したとき, 最大せん断応力の生じる接触表面中央下 $0.5a$ の深さのところが塑性変形し, それ以下の接触荷重では接触表面およびその下部の全領域で弾性変形する (完全弾性接触). この

Fig. 10 Stress distribution of contact surface.

ときの接触荷重を完全弾性接触上限荷重 (Upper limit for complete elastic contact), $W_{\text{U.L.C.E.C.}}$ と定義する. さらに接触荷重を増加させると, 深さ $0.5a$ 以外のところも塑性変形

Fig. 11 Shear stress as a function of contact load.

し、式(12)に示される最表面近傍($z/a \cong 0$)でのせん断応力 $\tau_{\text{surface}} = 0.13\bar{P}$ が 295 MPa に達したとき、ついには接触円表面近傍内部がすべて塑性変形する(完全塑性接触)。このときの接触荷重を完全塑性接触下限荷重(Lower limit for complete plastic contact), $W_{\text{LLC.P.C.}}$ と定義する。式(11)および式(12)を用いて、それぞれ $W_{\text{ULC.E.C.}}$ および $W_{\text{LLC.P.C.}}$ を見積もった結果、 $W_{\text{ULC.E.C.}} = 1.1 \text{ N}$ および、 $W_{\text{LLC.P.C.}} = 51.5 \text{ N}$ と見積もることができる。本研究では最低接触荷重は 4.9 N であるので、これは上述の議論より、弾塑性混合接触状態の摩擦摩耗環境を与える。一方、最大の接触荷重は 49 N であるが、この場合でも上述の議論より、弾塑性混合接触状態の摩擦摩耗環境を与える。ゆえに本研究の試験環境は接触面下層では局所的に塑性変形領域を含むが、接触表面では弾性接触状態で摩耗試験を行ったものと判断できる。

4.2 アルミナ/本鍛造合金の摩耗機構

アルミナボール/鍛造合金ディスクが弾性接触するときの摺動面の摩擦摩耗過程を考察する。Fig. 8 より摩耗試験後のアルミナボールに鍛造合金の成分である Co および Cr の移着が認められた。この Co および Cr の移着よりアルミナ/本鍛造合金の間で凝着摩耗が起こることが示唆される。真実接触部では両材質表面の原子レベルで互いに力を及ぼし合う(凝着する)ことにより、両材料は結合する。相手材の摩擦運動に伴い凝着力より弱い結合部分からせん断破壊して、凝着摩耗に至る。アルミナと本鍛造合金では本鍛造合金のせん断破壊応力が低いため、本鍛造合金内部で凝着摩耗を起こし易いので Fig. 8 に観察されるようなアルミナボールに凝着摩耗粉の移着が生じたと推測される。通常、無潤滑環境中の凝着摩耗による比摩耗量の概略値は 10^{-6} – $10^{-10} \text{ mm}^2/\text{N}$ とされる¹⁶⁾。本鍛造合金の比摩耗量は $10^{-8} \text{ mm}^2/\text{N}$ であることから、アルミナ/本鍛造合金の摩耗機構は真実接触部の凝着摩耗が支配的であると考えられる。

凝着摩耗はマイルド摩耗とシビア摩耗の形態に大別される。どちらの摩耗形態になるかは接触荷重、滑り速度、雰囲気

気等に影響される。一般にシビア摩耗を起こす材料の比摩耗量の概略値は 10^{-7} – $10^{-8} \text{ mm}^2/\text{N}$ である¹⁶⁾ことを考慮すれば、本研究においては、比摩耗量に基づく分類では本鍛造合金は全荷重範囲でシビア摩耗を起こしていると考えられる。

ここで、接触荷重と凝着摩耗形態の関係について整理する。接触荷重の増加は摩耗表面における真実接触面積を増加させる。接触荷重が摩耗表面を降伏させる荷重に近づくとき、真実接触部での塑性変形領域が重なるようになる。これにより、真実接触部の平均接触圧力と降伏応力とが同程度になり、真実接触面積が見かけの接触面積に急激に近づくので、それに伴い摩擦、摩耗の急激な増加をもたらすと考えられる。したがって、接触荷重の増加、具体的には接触表面が塑性接触を起こすに十分な接触荷重まで増加すると、マイルド凝着摩耗からシビア摩耗に遷移することが考えられる。

式(12)より摩耗表面が降伏するための平均接触圧力(理論降伏圧力) $\bar{P}_{\text{thys}}$ はと式(4)、(6)および(7)より、2270 MPa と見積もることができる。したがって $\bar{P}_{\text{thys}} = 2270 \text{ MPa}$ を与える荷重、すなわ 51.5 N 以上の荷重が負荷されるとき、最表面近傍で理論上降伏が起こり、マイルド凝着摩耗からシビア摩耗に遷移することが考えられる。本研究の摩耗試験は荷重条件としては、最大接触荷重 49 N における平均接触圧力 $\bar{P}$ は Fig. 10 から分かるように、2232 MPa であり、理論降伏圧力 $\bar{P}_{\text{thys}} = 2270 \text{ MPa}$ に比べて小さいことから、荷重条件としては、本鍛造合金はマイルド凝着摩耗を起こすと考えられる。実際の本鍛造合金の平均降伏圧力 $\bar{P}_{\text{ys}}$ は、硬さから知ることができる。本研究では Table 2 に示されるように、摩耗試験前のビッカース硬さは Hv383 であり、これは平均接触圧力に換算すると、3756 MPa に相当し、本研究での最大接触荷重は 49 N での平均接触圧力 1418 MPa よりはるかに大きい値であるので、実測値からも鍛造合金はマイルド摩耗形態の凝着摩耗を起こすと考えられる。しかし実測される比摩耗量の値は、前述したようにシビア摩耗の領域にあり、上述の考察が適用されない結果となっている。

そこで、マイルド摩耗を示す接触荷重条件であるにも拘わらず、実際の比摩耗量がシビア摩耗領域となる原因を考察する。マイルド摩耗およびシビア摩耗のどちらかに分類されるかは荷重だけでなく、滑り速度、雰囲気などに大きく影響を受けるとされる。また凝着摩耗以外の摩耗機構が共存する可能性についても考慮する必要がある。

Fig. 5 に示されるように、摩耗痕内部には幅数 μm のアブレシブ痕と推測される直線的な溝が多数形成されている。また摩耗痕内部にはアブレシブ痕以外にも、数 μm 程度の粒子が観察される。これらの粒子について特性 X 線像を調べた結果、Fig. 6 で示される細長い酸化物と類似していた。アブレシブ痕はこの硬い粒子(摩耗粉)がアルミナ/本鍛造合金の間に介在する 3 固体間のアブレーションにより形成されたと推測される。一般にアブレシブ摩耗を起こす材料の比摩耗量の概略値は 10^{-5} – $10^{-7} \text{ mm}^2/\text{N}$ である¹⁶⁾。

Fig. 5(c)の写真より摩耗痕内部のアブレシブ痕の摩耗痕全体に対する面積率を計算した結果、約 10%程度であった。そこで摩耗率に対するアブレシブ摩耗の寄与もこの程度であると考え、測定して得られた比摩耗量の値(オーダー)が

10%のアブレシブ摩耗による寄与 ($0.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{N}$) と 90%のマイルド凝着摩耗 ($0.9 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{N}$) との合計として算出すると $10^{-8} \text{ mm}^2/\text{N}$ のオーダーの比摩耗量となる。これは実際に測定して得られた本鍛造合金の比摩耗量のオーダーである (Fig. 3(b))。このことより、本研究で用いた本鍛造合金の摩耗形態を考察すると、凝着摩耗としてはマイルド摩耗が支配的であると考えられるが、外因的要因ではあるものの、摩耗粉がアルミナ/鍛造合金ディスクに介在して生じる 3 固体間のアブレーション機構によるアブレシブ摩耗が副次的に起こっていると考えられる。

本研究では Hertz の接触理論に基づいてディスク試験片接触面以下における応力状態を考察した。本研究の試験条件では接触面ではボールと弾性接触しているが、最小接触荷重条件でも表面直下 $0.5a$ 程度の深さには塑性変形領域を含んでいることが分かった。このとき接触面付近は弾性変形していても、表面直下 $0.5a$ の深さにおける任意の一点に着目すれば、接触荷重によるせん断応力で塑性降伏応力以上のせん断応力の負荷と除荷が周波数 9.95 Hz で繰り返し行われているとみなせるため、ディスク試験片摩耗表面下の塑性変形部は疲労破壊を起こす可能性が指摘される。凝着摩耗を主に起こす環境でも、表面下層の疲労破壊が摩耗の原因となることも考えられる。上述のようにこのディスク試験片内部の応力状態を考慮すると、このステップはいわゆるデラミネーション摩耗^{17,18)}によって発生した可能性が挙げられる。Fig. 5(c)に示す摩耗痕内部にはフレーク状摩耗片の他に積層構造をなすステップが観察され、そしてこのフレーク状摩耗片はこのステップより剥離する直前のものと推測される。また、このフレーク状摩耗片のようなデラミネーション摩耗粉は 3 固体間のアブレーションの介在摩耗粉として作用すると考えられる。しかし、この機構を解明するためには、更なる調査が必要である。

4.3 本鍛造合金に特有な摩擦摩耗過程

一般に摩耗量 V は式 (13) で記述される。

$$V = K \frac{WL}{H} \quad (13)$$

ここで、 K : 摩耗係数、 W : 荷重、 L : 滑り距離、 H : 硬さである。式 (13) より材料の硬さは耐摩耗性に影響を及ぼす重要な因子である。そこで硬さに注目して、本鍛造合金の摩耗特性の特徴的な挙動を考察する。

4.3.1 接触荷重増加に伴う硬さの上昇および比摩耗量の減少

Table 2 で示されるように、摩耗痕内部の硬さは摩耗していない領域のそれより大きい。Fig. 2(b) より、本鍛造合金は摩擦摩耗の進行に伴いひずみ誘起マルテンサイト変態を起こすことが分かった。これは本鍛造合金では、Ni, C を多く含んだ Co-Cr-Mo 合金に比べて積層欠陥エネルギーが低く、 γ 相が不安定であることに起因する¹⁰⁾。

塑性変形に伴う形成されるひずみ誘起マルテンサイトは、本鍛造合金の高い加工硬化性の主要因となっている。このとき、ひずみ誘起マルテンサイトは接触荷重およびひずみ量に応じてその量が増加する^{12,20)}。したがって本鍛造合金では摩

耗環境で、ひずみ誘起マルテンサイト変態を伴った強加工硬化層が形成されて硬さ H が上昇するので、式 (13) より摩耗率の上昇が抑制される機構が働くと考えられる。

次に、接触荷重の増加に伴う比摩耗量の減少について考察する。式 (13) より比摩耗量 ω_s は式 (14) で示される。

$$\omega_s = \frac{V}{WL} = \frac{K}{H} \quad (14)$$

式 (14) の比摩耗量は接触荷重の増加と共に H が増加することによって減少することを示唆するが、実際の実験結果 (Fig. 3(b)) はこの予想と一致して、接触荷重の増加と共に比摩耗量は減少する。

以上をまとめると、接触荷重の増加によって促進されるひずみ誘起マルテンサイト変態は硬さを上昇させることにより、摩耗率の増加を抑制し、その結果、比摩耗量を減少させると考えられる。また Cooper らの摩耗試験結果に比べ、本鍛造合金の比摩耗量が少なかったのは、本鍛造合金には積層欠陥エネルギーを増大させる Ni, C 量が少ないので、マルテンサイト変態が起きやすく、硬さの上昇が大きいためと考えられる。

4.3.2 摩擦酸化による摩耗環境の変化

摩擦係数の減少から、荷重増加に伴い摩耗環境が変化することが示唆される。摩擦係数 μ の減少は摩擦面の清浄度 k を用いて式 (15) で説明される²¹⁾。

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{\alpha(k^2 - 1)}} \quad (15)$$

ここで清浄度 k ($0 < k < 1$) は摩擦面の清浄さを表す数値である。式 (15) は、 k が 1 に近づくほど表面の汚染が少なく完全な凝着が生じやすいため、 μ は増大する。一方、 k が小さくなるほど表面が汚染され、その分、真実接触部の凝着強さが減少するため、 μ は減少することを意味する。

摩耗痕内部には Cr, Mo rich の酸化物が存在し、この酸化物はアルミナボールの摩擦摩耗によって生成されたものである。通常 Co-Cr-Mo 合金の表面は Cr および Mo を含む酸化物を形成している。摩耗過程において、ボールとディスク間でこの酸化物の移着が繰り返し行われる。ある程度成長した移着酸化物は Cr および Mo の複合酸化物となる²²⁾。さらに、成長した移着酸化物は結果的に圧縮された摩耗粉となり、摩耗痕内に存在する。Fig. 6 で示される Cr および Mo を含む複合酸化物は表面を汚染するものであり、 k を減少させると考えられる。

4.3.3 摩耗面の硬さの影響

硬さの上昇は摩擦係数の低下を促進する表面酸化物の安定性にも影響を及ぼす。酸化物の強度が下地金属より高い場合や接触荷重が高い場合、下地金属が塑性変形を起こす。表面酸化物の変形が下地金属の変形に追従できなくなったとき、酸化物は破壊し下地金属表面から剥離し摩耗粉として排出される。酸化物の破壊後は下地金属との接触が予想されるので、結果的に摩擦係数は増加することはあっても低下することは考え難い。本鍛造合金の場合、ひずみ誘起マルテンサイト変態の進行に伴い硬さが増加するため、下地金属の塑性変形が起こりにくく、アルミナボールが酸化皮膜表面上を滑る機会が多くなると推測される。本研究で接触荷重の増加に伴

い、摩擦係数が緩やかな減少傾向を示したことは、ひずみ誘起マルテンサイト相が表面酸化物の安定な土台として機能することを示唆している。

5. 結 言

アルミナボールを使用したボールオンディスク型摩擦・摩耗試験を通して、通常の高 Ni および高 C の Co-29Cr-6Mo 合金に比べて低い積層欠陥エネルギーを有する Ni および C 無添加 Co-29Cr-6Mo 鍛造合金(以下、簡単に本鍛造合金と称する)の乾式摩擦機構および特性を調べた。得られた結果は以下のように要約される。

(1) 本鍛造合金の比摩耗量および摩擦係数は、接触荷重の増加に伴い減少する。

(2) 本鍛造合金の摩耗率および比摩耗量は、Stellite 6B より小さいことから、本鍛造合金の高耐摩耗性が示された。

(3) 摩擦・摩耗試験前後における X 線回折パターンを比較した結果、本鍛造合金では、摩耗プロセスの進行に伴い、低積層欠陥エネルギーに起因するひずみ誘起マルテンサイト変態を起こす。マルテンサイト変態に伴い摩耗面の硬さが著しく増大する。

(4) Hertz の接触理論を用いて考察した結果、本鍛造合金とアルミナボールの接触表面ではすべての接触荷重条件で弾性接触しており、マイルド凝着摩耗を起こす応力環境であることが分かった。マイルド凝着摩耗以外の摩耗機構として、本鍛造合金の摩耗痕観察に基づいてアブレシブ摩耗の寄与(アブレシブ痕の面積率)を見積もり、全体の比摩耗量を計算した結果、 $10^{-8} \text{ mm}^2/\text{N}$ のオーダーと求まる。これは実測した比摩耗量のオーダーと一致しており、このことより、本鍛造合金のアルミナボールによる主要な摩耗機構はマイルド凝着摩耗であり、外因的に摩耗粉により生じるアブレシブ摩耗が共存する摩耗機構が考えられる。

本研究の遂行にあたって、岩手大学工学部 藤沼重雄氏、

岩手県工業技術センター 園田哲也氏、飯村 崇氏に感謝いたします。なお、本研究は都市エリア産学官連携促進事業の助成の下に行われた。

文 献

- 1) W. Rostoker, C. W. Pretzel and J. O. Galante: J. Biomed. Mater. Res. **8**(1974) 407-419.
- 2) J. H. Dumbleton: *Tribology of Natural and Artificial Joints*, (Elsevier, 1981) pp. 223-226.
- 3) H. Mckellp, I. Clarke, K. Markorf and H. Amustutz: J. Biomed. Mater. Res. **15**(1981) 619-653.
- 4) J. Berzen, H. W. Brinkrant and G. Braum: Br. Polym. J. **10**(1978) 281-287.
- 5) J. R. Atkinson, J. M. Dowling and R. Z. Cicek: Biomaterials **1**(1980) 89-96.
- 6) H. Yokozeki, I. Katayama, K. Nishioka, M. Kinoshita and S. Nishiyama: J. Dermatol **19**(1992) 964-967.
- 7) S. Artik, C. von Vultee, E. Gleichmann, T. Schwarz and P. Griem: The Journal of Immunology **136**(1999) 1143-1152.
- 8) *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 13.01, Medical Devices: (Emergency Medical Services, 1996) 4-6.
- 9) A. Chiba, K. Kumagai, H. Takeda and N. Nomura: Materials Science Forum **475-479**(2005) 2317-2322.
- 10) C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel: *Super Alloys II*, (High Temperature Materials for Aerospace and Industrial, New York, 1987) pp. 135-163.
- 11) D. K. Chaudhuri, D. Xie and A. N. Lakshmanan: Wear **209**(1997) 140-152.
- 12) P. Huang and H. F. Lopez: Materials Letters **39**(1999) 244-248.
- 13) M. Sage and Ch. Guillaud: Revue de Metallurgie, Siderurgie Research Institute (I.R.S.I.D.), XLVII, No. 2 (1950) pp. 139-145.
- 14) C. V. Cooper, C. L. Rollend and D. H. Krouse: Trans. ASME J. Tribology **111**(1989) 668-674.
- 15) H. Hertz: J. Reine und Angew Math. **92**(1881) 156-171.
- 16) T. H. C. Childs: Tribology Int. **13**(1980) 285-293.
- 17) N. P. Suh: Wear **25**(1973) 111-124.
- 18) N. P. Suh: Wear **44**(1977) 1-16.
- 19) J. F. Archard: J. Appl. Phys. **24**(1953) 981-988.
- 20) P. Huang and H. F. Lopez: Materials Science and Technology **15**(1999) 157-164.
- 21) F. P. Bowden and D. Tabor: *The Friction and Lubrication of Solid*, Pt. 2, (Oxford University Press, Oxford, 1964) pp. 345-348.
- 22) D. A. Rigney, L. H. Chen and M. G. S. Naylor: Wear **100**(1984) 195-219.