

電場・磁場による人工関節の摩擦摩耗特性制御に関する基礎的研究

中西, 義孝
九州大学工学機械科学

<https://doi.org/10.11501/3134999>

出版情報 : 九州大学, 1997, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

第6章 人工摩擦材の摩擦摩耗機構の解明(4)

軟質材摩擦面の摩擦摩耗挙動

6・1 研究目的

第3章により、数種の人工摩擦材の摩擦摩耗特性を調査し、両親媒性成分の摩擦材への吸着に着目した摩擦摩耗機構について提案を行った。さらに、第4章および第5章において、ステンレス鋼同士の摩擦摩耗機構に関する提案の検証を行った。第3～5章における実験結果より、摩擦摩耗特性を決定する因子として、

- (1) 潤滑液中の蛋白質
- (2) 摩擦材の親・疎水性
- (3) 摩擦材の機械的強度

について言及した。本章では、これらの3要素の影響に着目し、UHMWPEよりも低い弾性率を有し、同様に疎水的性質を持つ導電性シリコーンゴムとステンレス鋼またはチタン合金の摩擦材組合せにおける摩擦試験を、混合～流体潤滑の下で行う。

6・2 実験および方法

6・2・1 実験装置および試験片

第3章の往復動試験は、一行程中に潤滑モードが変化する可能性のある条件での評価であった。そこで、本章では、一定荷重・一定速度条件下の潤滑性能を調べるために一方向滑り接触のローラ・オン・フラット摩擦試験機(図6-1)を用いた。この試験機は駆動装置と荷重レバーにより任意の滑り速度と荷重条件の設定が可能であり、広範な潤滑モードを選択できる。摩擦材とその形状を図6-2に示す。上部試験片は、幅15mmのディスクであり、外周面は半径30mmの球面である。材質はチタン合金(Ti-6Al-4V, N⁺イオン注入材)またはステンレス鋼(SUS316)である。関節軟骨とほぼ同程度の弾性率($E=9.1\text{MPa}$)である厚さ3mmの導電性シリコーンゴム(SR-DG-S, 信越ポリマー(株)製)を下部試験片とした。

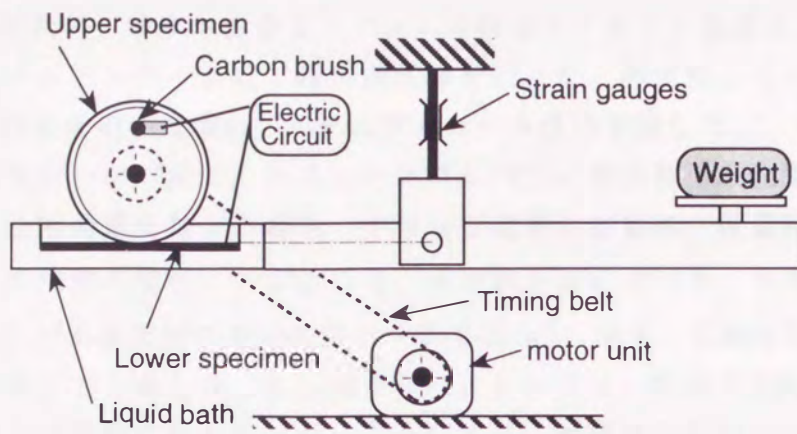
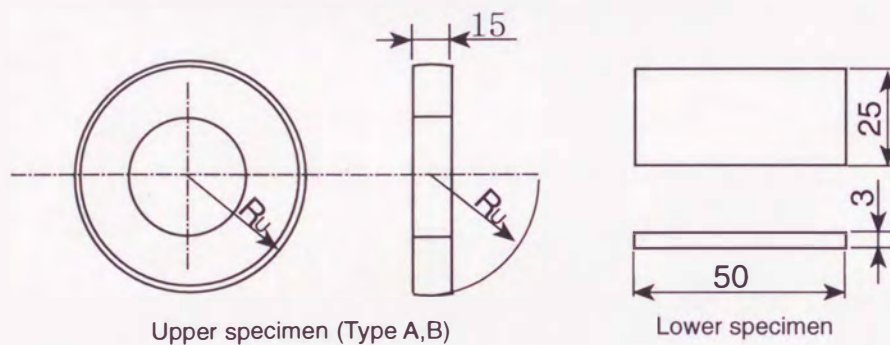


図6-1 ローラ・オン・フラット摩擦摩耗試験機



	Roughness, $R_{ms} \mu\text{m}$	Diameter of Sphere, mm	Material
Upper Specimen (Type A)	0.1	60	Stainless steel (SUS316)
Upper Specimen (Type B)	0.1	60	Titanium alloy (Ti-6Al-4V) (N ⁺ ion implantation)
Lower Specimen	3.3 (replica of resin)	Flat plate	Conductive silicone rubber

図6-2 試験片形状

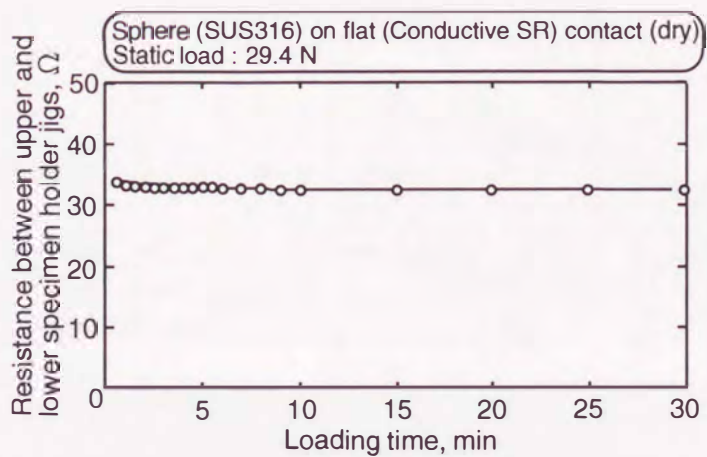


図6-3 導電性シリコンゴムの抵抗値

各実験開始前に、チタン合金とステンレス合金をアルミナ懸濁液にて研磨し、その後、エチルアルコールにて超音波洗浄を行った。導電性シリコーンゴムは出荷時のものをそのまま用い、エチルアルコール洗浄を施した。

導電性シリコーンゴムは、シリコーンゴム内部に炭素粒子が包埋されている。このため、圧縮荷重を加えた場合、クリープ変形とともに、炭素粒子の接合部が増大し、抵抗値の変化⁽¹²⁹⁾が生じる。本実験装置における、負荷時間と導電性シリコーンゴム抵抗値の測定結果の一例を図6-3に示す。試験片面積に対する変形領域が僅少であるため、本実験条件内においては、抵抗の変化は負荷10分後にはほとんど観察されなかった。これにより、同程度の時間でクリープ変形も平衡状態に達すると思われる。



6・2・2 潤滑液

潤滑モードを決定するパラメータの一つに潤滑液粘度がある。潤滑液には0.1wt%、0.5wt%および1.0wt%鶏冠製ヒアルロン酸ナトリウム（分子量 9.6×10^5 、以降HAと略す）水溶液を用いた。これらに蛋白成分の代表として、人血清 γ グロブリンを添加したのもも潤滑液として供した。人血清 γ グロブリン添加濃度は関節液含有濃度と同じ0.3wt%に設定した。

コーンプレート粘度計により測定した結果を図6-4に示す。前章までのHA水溶液の粘性特性の報告(28),(74),(76)と同様に、潤滑液はHAの添加濃度の増加に伴い粘性が増大し、顕著な非ニュートン性も観察される。 γ グロブリン添加による粘性特性への関与は、本測定範囲内では0.1wt%HA溶液の低せん断速度域以外では僅少であった。このようにアルブミン添加によるHA水溶液の粘度低下(130)のような現象が認められないのは、Bead-Springモデル(131),(132)に代表されるHA分子の排除体積効果およびHAランダムコイル内の膨潤圧が大きく変化しないためと考えられる。

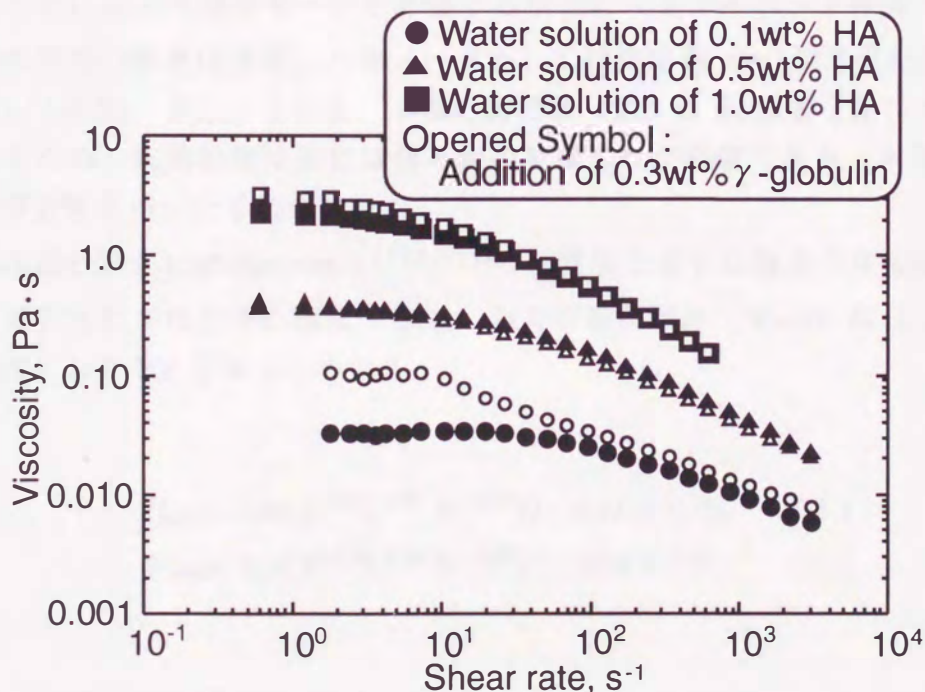


図6-4 潤滑液の粘性特性

6・2・3 実験条件

HA水溶液中の蛋白成分（ γ グロブリン）の有無が人工摩擦材の摩擦特性に及ぼす影響を検討するために、表6-1に示す摩擦条件により実験を行った。4.9Nまたは29.4Nの一定荷重，0.01~0.18m/sの滑り速度，および6種（図6-4）の潤滑液の組合せより選択した。各条件における摩擦係数は，実験開始から30分後の値を採用した。これは，図6-3の結果より，下部試験片である導電性シリコーンゴムのクリープ変形がほぼ平衡状態に達すると思われるからである。

表6-1 摩擦条件

Condition	Load, N	Sliding speed, m/s	Concentration of HA, wt%
A	29.4	0.01	0.1
B	29.4	0.05	0.1
C	29.4	0.18	0.5
D	4.9	0.18	0.5
E	4.9	0.18	1.0

摩擦の変化により潤滑モードを評価する手法にストライベック線図⁽¹³³⁾がある。この線図の横軸は通常，パラメータとして軸受定数（=（潤滑液粘度）×（滑り速度）／（荷重））が用いられる。本報の潤滑液（図3-4）は顕著な非ニュートン性を示すため，実効粘度決定には何らかの見積もりが必要である。本報では，理論膜厚計算を用いた手法を試みた。

理論膜厚計算式にはDowsonら^(134,135)の軟質層を有する剛体の点接触式を用いた。無次元化された中心膜厚（ H_{cen} ）および最小膜厚（ H_{min} ）は（1）式，（2）式によりそれぞれ求められる。

$$H_{cen} = 3.66 U^{0.54} L^{0.37} W^{-0.18} (1 - 0.61 e^{-0.12k}) \quad (1)$$

$$H_{min} = 3.54 U^{0.56} L^{0.36} W^{-0.20} (1 - 0.64 e^{-0.15k}) \quad (2)$$

ここに， k は楕円率（等価半径 $R_x = R_y$ のとき $k=1$ ）である。

U, L, W はそれぞれ,

$$U = \frac{\eta u}{E' R_x} \dots \dots \dots (3)$$

$$L = \frac{h_l E'}{R_x E''} \dots \dots \dots (4)$$

$$W = \frac{w}{E' R_x^2} \dots \dots \dots (5)$$

により表される速度, 軟質材厚さおよび荷重の無次元パラメータである. η, u, w, h_l はそれぞれ潤滑液実効粘度, 平均速度, 荷重, 軟質材厚さを示す. E' および E'' は軟質材の等価弾性率 (6) および軟質材厚さを考慮に入れた等価弾性率 (7) である.

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{2} \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \dots \dots \dots (6)$$

$$\frac{1}{E''} = \left[\frac{(1+\nu_1)(1-2\nu_1)}{(1-\nu_1)E_1} \left\{ \frac{(h_l)_1}{(h_l)_2} \right\} + \frac{(1+\nu_2)(1-2\nu_2)}{(1-\nu_2)E_2} \right] \left\{ \frac{(h_l)_2}{(h_l)_1 + (h_l)_2} \right\} \dots \dots \dots (7)$$

潤滑液実効粘度はせん断速度 (x) をパラメータとして (8) 式および (9) 式にて近似した.

$$\eta = \alpha x^\beta \dots \dots \dots (8)$$

$$x = \frac{u_s}{h_{cen}} \dots \dots \dots (9)$$

ここに, α, β は各潤滑液の粘性特性により決定される定数である. u_s は滑り速度, $h_{cen} (= H_{cen} \cdot R_x)$ は (2) 式より得られる理論中心膜厚である.

α, β は各潤滑液の粘性特性より求める. しかし, 実測値 (図6-4) では, 高せん断速度 ($10^4 \text{s}^{-1} \sim$) 域の粘性特性が不明である. Dowsonら^(64,65)は, 高せん断速度域 ($10^6 \sim 10^7 \text{s}^{-1}$) の関節液粘度を水の約2倍 ($0.002 \text{Pa} \cdot \text{s}$) と判断し, 生体関節の理論膜厚計算では, 関節液実効粘度を $0.01 \text{Pa} \cdot \text{s}$ としている. 本研究では図6-4に示した実測値に, 高せん断速度域 ($10^6 \sim 10^7 \text{s}^{-1}$) の粘性特性情報と

して0.002Pa·sを追加した。これらの粘性特性情報より回帰曲線を求め、 α 、 β を算出した。結果を表6-2に示す。各潤滑液粘度ともに高い相関 ($R \geq 0.88$) をもって、(9)式により表現できることが示された。

(1)式～(9)式により収束計算を行い、各実験条件における実効粘度と潤滑膜厚を見積もった。

表6-2 潤滑液の粘性特性

$$\eta = \alpha X^\beta$$

η : Viscosity of lubricant, Pa·s
 X : Shear rate, s⁻¹

Lubricant	α	β	Correlation coefficient
0.1wt% HA solution	0.0522	-0.219	0.901
0.5wt% HA solution	0.635	-0.370	0.881
1.0wt% HA solution	3.93	-0.484	0.899
0.1wt% HA solution +0.3wt% γ -globulin	0.141	-0.309	0.970
0.5wt% HA solution +0.3wt% γ -globulin	0.594	-0.374	0.936
1.0wt% HA solution +0.3wt% γ -globulin	4.26	-0.463	0.938

6・3 結果および考察

各実験条件（表6-1）での潤滑液実効粘度と潤滑膜厚，せん断速度の見積もり値を表6-3，図6-5に示す．図6-5の軸受定数（横軸）の粘度は表6-3の値を用いた．中心膜厚は最大で $2.5\mu\text{m}$ 以上に達した．せん断速度は実験条件Cを境に減少した．これらの値は，潤滑モード設定に用いた3つのパラメータ（荷重，滑り速度，および潤滑液中HA濃度）の選択方法により大きく影響を受けると考えられる．条件C，D，Eは同じ滑り速度であり，荷重および潤滑液中HA濃度が変化している．このため，潤滑膜厚の増加は，せん断速度の減少に直接影響を及ぼす（3・2・3（9）式）ものと考えられる．

表6-3 各実験条件における潤滑液粘度の見積もり値

Condition	Viscosity of lubricant, Pa·s	
	Water solution of HA	Water solution of HA + 0.3wt% γ -globulin
A	0.00465	0.00468
B	0.00387	0.00356
C	0.00722	0.00625
D	0.00838	0.00727
E	0.0161	0.0246

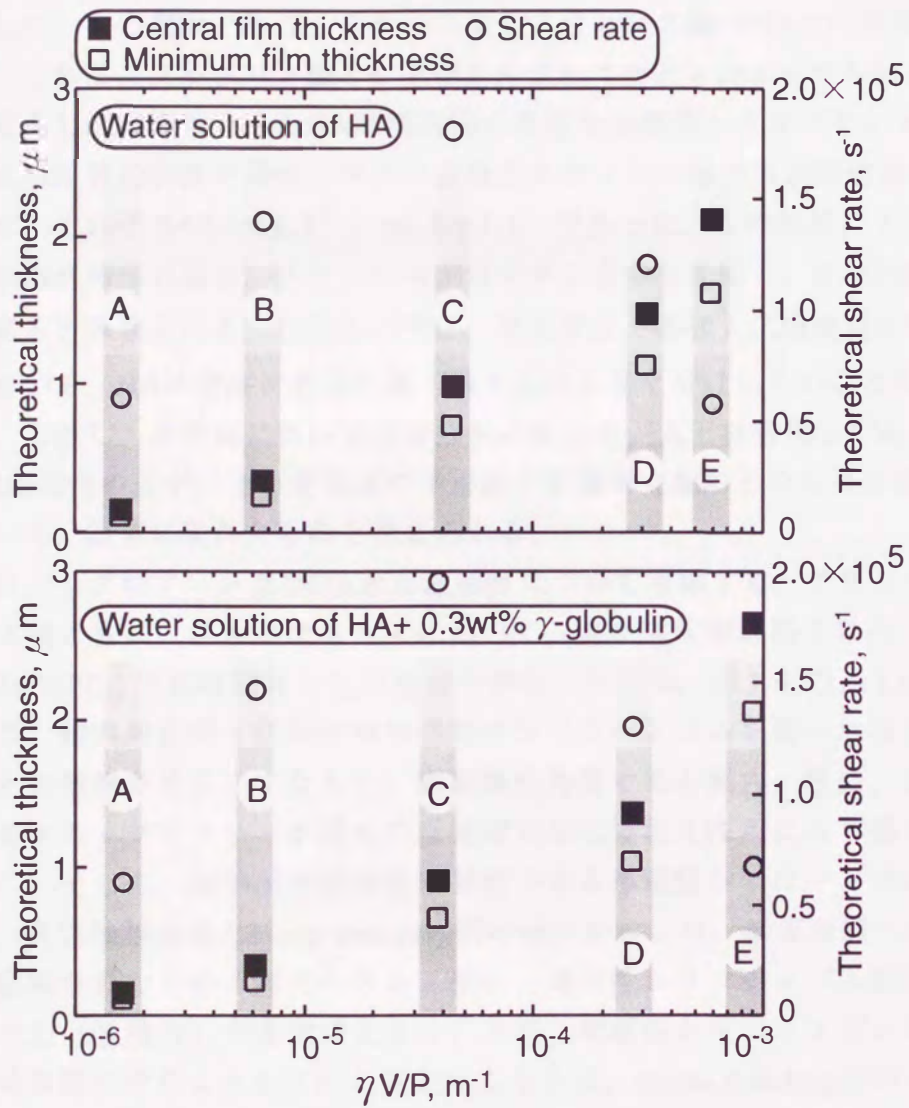


図6-5 各実験条件における潤滑膜厚，せん断速度の見積もり値

潤滑モードの変化が、摩擦挙動に及ぼす影響を図6-6に示す。 $\eta V/P$ が増加するに従い、摩擦係数が徐々に減少し、最小値を経て、その後僅かながら増加する傾向が観察された。これらは、潤滑モードが混合潤滑域から流体潤滑域にわたることを示唆する。

はじめに、HA水溶液潤滑について考察する。混合潤滑モードにおいて、上部試験片がステンレス鋼の場合の摩擦係数は、チタン合金の場合と比較し、高い値を示した。この原因として、チタン合金とステンレス鋼のHAとの親和性の違いが考えられる。グルクロン酸とn-アセチルグルコサミンがエーテル結合により縮合重合した多糖類であるHAは構造内に豊富な水酸基とカルボキシル基を有し、親水性溶質の特性を持つ。チタン合金とステンレス鋼の実験開始前の水の接触角は、それぞれ $40.4 \pm 6.7^\circ$ 、 $66.3 \pm 3.1^\circ$ であった。この結果により、HA単体の水溶液潤滑の場合、ステンレス鋼はチタン合金と比較し、HA吸着膜の形成能が劣るとみなされる。日垣ら⁽¹³⁶⁾は、関節軟骨と各種人工摩擦材の往復動試験において、HAは摩擦材表面の親・疎水性の影響を受けにくいことを報告している。しかし、本研究においては摩擦材の組合せが人工材料同士であり、上述のHA親和性の差が、上下摩擦面の干渉部の影響が支配的となる混合潤滑モードにおいて、顕著に現れたものと考えられる。

つぎに、 γ グロブリン添加HA水溶液潤滑について考察する。チタン合金、ステンレス鋼ともに、混合潤滑モードにおいて、高摩擦化が観察された。この現象はUHMWPEを下部摩擦材とした場合の機構（第3章、図3-4(C),(c),(D),(d)）が、同じ、疎水的表面・低弾性率の導電性シリコーンゴムを用いた場合にも起こることを推測させる。すなわち、両親媒性物質である蛋白、特に、多数の疎水基を有する γ グロブリンが疎水性摩擦材に疎水性相互作用により強く吸着するために、そして、相手面が低弾性率材料である導電性シリコーンゴムであるために、真実接触面積とmicro-bonding部の増大が起こり、摩擦面間への潤滑液流入が阻害されたためと考えられる。仮に、導電性シリコーンゴム表面と吸着物の接合力（吸着力）が非常に大きく、かつ、導電性シリコーンゴムの機械的強度が吸着物のそれより小さいと仮定するならば、micro-bonding部のせん断破壊が導電性シリコーンゴム領域で発生している共考えられる。

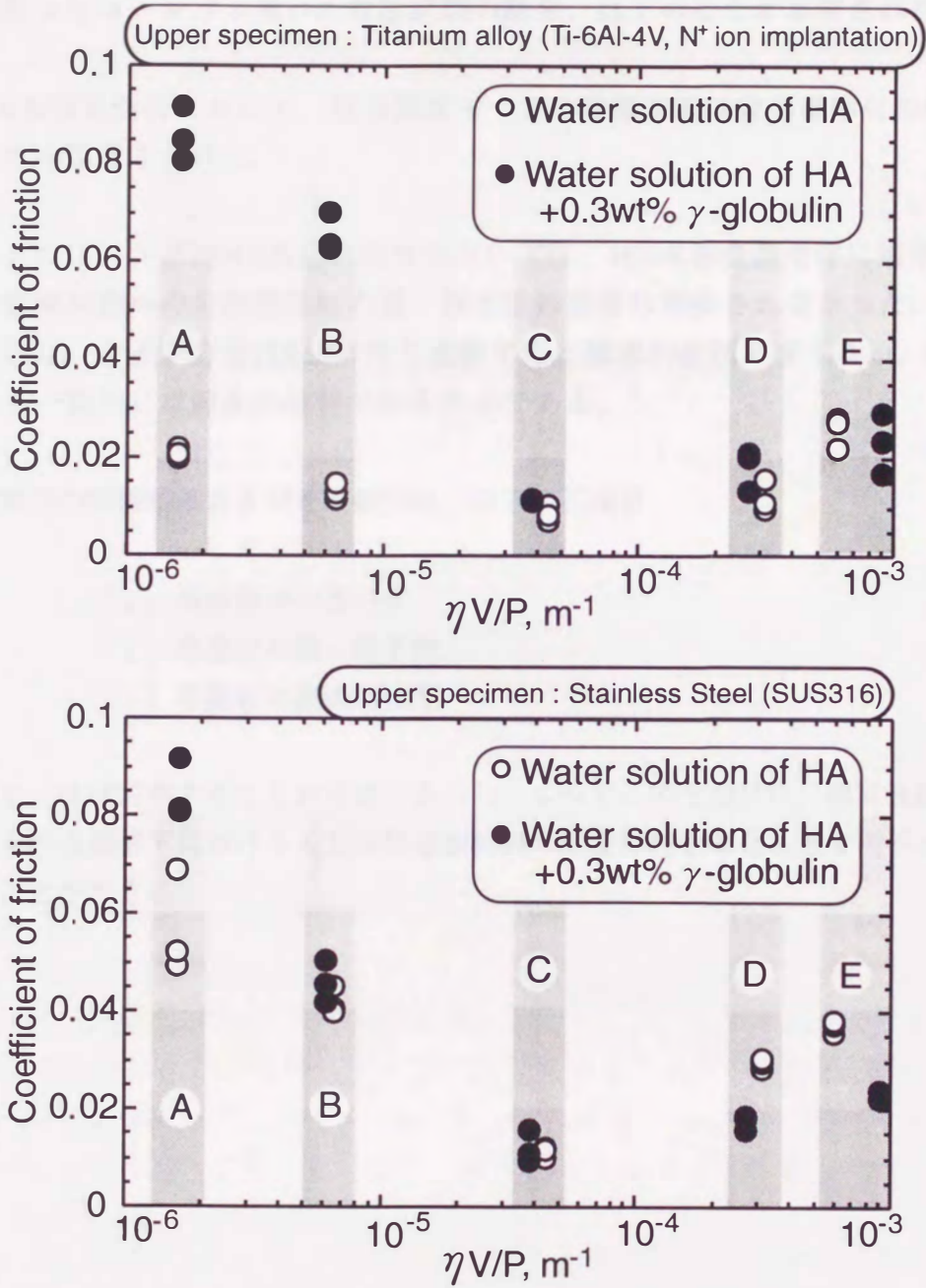


図6-6 摩擦係数の測定値

6・4 まとめ

チタン合金またはSUS316の相手面摩擦材として、低弾性率・疎水的表面を持つ導電性シリコンゴムを用いた摩擦試験の結果、以下のことが示唆された。

- 1) HA水溶液潤滑において、混合潤滑モードの摩擦挙動は金属摩擦材の親・疎水性の影響を受けた。
- 2) γ グロブリン添加HA水溶液潤滑においては、HA水溶液潤滑時に観察された摩擦挙動への金属摩擦材の親・疎水性の影響は観察されなかった。この原因は、チタン合金はSUS316と比較すると親水的表面を有するが、両者とも一般的には疎水的材料であるためである。
- 3) 本章での実験結果およびその機構は、以下の三項目

- (1) 潤滑液中の蛋白質
- (2) 摩擦材の親・疎水性
- (3) 摩擦材の機械的強度

にて、ほぼ説明することが可能であった。よってこの三項目は、関節液成分含有水溶液潤滑下における人工関節摩擦材料の摩擦特性を考える上で因子とみなすことができる。

第7章 関節液含有水溶液の潤滑性能に及ぼす電場の効果 (1)

往復動・ヒアルロン酸水溶液潤滑における考察

7.1 研究目的

前章までに、関節液成分含有水溶液潤滑の下での人工摩擦材の摩擦摩耗特性の検証と、その機構について論じてきた。その中で関節液成分の人工摩擦材表面への吸着が、摩擦摩耗特性を大きく左右することが示された。これは、摩擦面間に印加した電場により、関節液成分の人工摩擦材への吸着もしくは遊離を制御することにより、その潤滑性能を変化させることができることを示す。本章では、関節液の粘性を司るヒアルロン酸に主眼を置き、ヒアルロン酸水溶液の潤滑性能に及ぼす摩擦面間電場の効果について論じる。

7.2 実験および方法

7.2.1 実験装置および試験片

実験に用いた往復動摩擦試験機を図7-1に示す。上部試験片として、半径20mm、幅15mmのSUS316円筒面に、6章にて用いた厚さ3mmの導電性シリコーンゴムを張り付けたものを用いた。下部試験片には鏡面仕上げ ($Ra=0.04\mu\text{m}$) を施したSUS316平面を用いた。

19.6Nの一定荷重を負荷後、駆動装置により下部試験片を周期4秒、ストローク20mmで正弦波状往復運動をさせた。感圧紙により接触面積を求め見積もった滑り方向の接触幅は約4mm、平均摩擦面圧は約0.3MPaであった。これは歩行時にみられる面圧と比較すると低めの面圧であるが、平均速度10mm/sであり、十分な流体潤滑膜の形成には厳しい条件である。

実験中の摩擦係数は、ひずみゲージにより計測した上部試験片の各ストローク中の接線力の最大値を10ストローク分平均し、垂直荷重で除すことにより計算した。

導電性シリコーンゴムのクリープ変形や摩擦面間のなじみを考慮に入れ、30分間なじみ運転を行い、その後30分間摩擦面間に電場を与えた。印加交流電圧は1.5Vもしくは3Vに設定した。各実験において印加交流電圧の周波数や出力

波形を変化させることにより，それらが摩擦係数および潤滑状態の変化に与える影響について検討した．また比較として，上部試験片を基準電位とし，下部試験片に正もしくは負の電位の直流電圧を与える実験⁽¹⁰⁵⁾も行った．

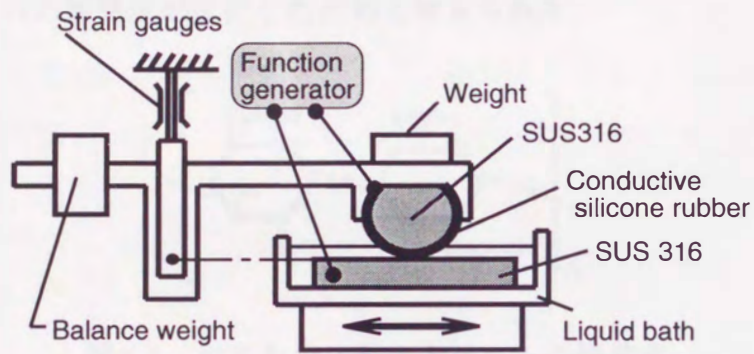


図7-1 往復動摩擦試験機と摩擦材組合せ

7・2・2 潤滑液

実験に用いた潤滑液はHA水溶液もしくはHA生理食塩水溶液である。図7-2にHAの構造式を示す。HAは弱酸と強塩基の塩であるため、溶媒中では、溶液温度ならびに溶液を構成する各溶質の濃度により決定される特定の電離度をもって電離する。よって、HA全体としては負の電荷を帯びていると考えられる。実験に用いたHA溶液ならびに関節液の粘度を、コーンプレート粘度計により測定した結果（実験室温20℃）を図7-3に示す。同じHA濃度でも、生理食塩液の方が相対的に粘度が低くなり、0.5wt%HA水溶液と0.8wt%HA生理食塩水溶液がほぼ同じ粘度を示すことが観察された。この原因として、溶媒中のナトリウムイオン濃度は、生理食塩液の方が高いため、HA溶質の電離度に変化を及ぼし、ランダムコイル内の膨潤圧が変化したためと考えられる。

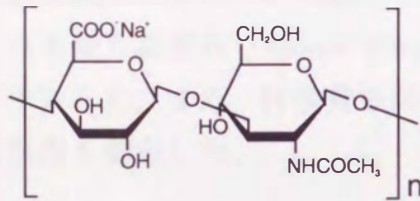


図7-2 ヒアルロン酸ナトリウムの構造式

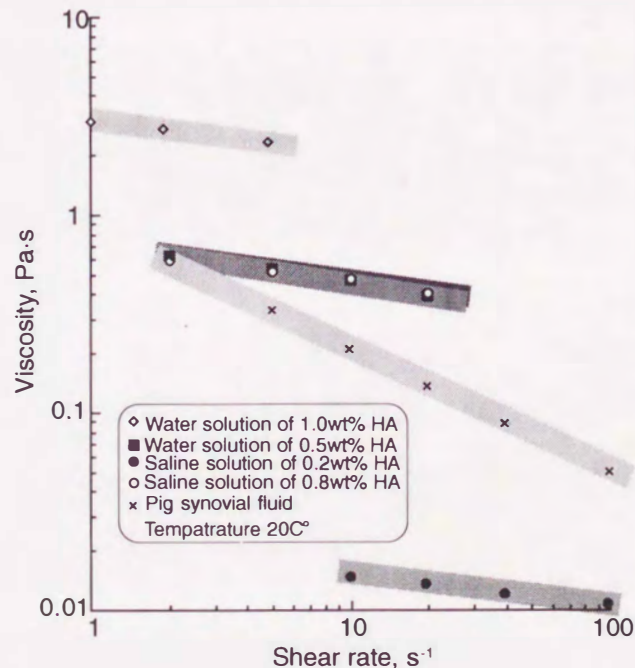


図7-3 ヒアルロン酸ナトリウム水溶液の粘性特性

7・2・3 摩擦面付着物の同定

試験時における摩擦面への付着物としては、潤滑液溶質であるHAが考えられる。ゆえに、実験終了後の付着物を確認するために次のような実験を行った。まず、蒸留水で洗浄した下部試験片をHA分解酵素であるヒアルロニターゼ (20unit/ml, pH 5.0酢酸緩衝液) 水溶液に15分間浸漬させた。次に、蒸留水で再び洗浄・自然乾燥させた後、下部試験片表面の水の接触角を測定した。また、比較としてヒアルロニターゼ水溶液の代わりに酢酸緩衝液を用いて同様の測定を行い、両処理方法による水の接触角の変化を比較・検討した。

7・2・4 摩擦面観察および摩擦面付着物付着量の推定

摩擦面での付着物の状態を観察するため、実験終了後の下部試験片を蒸留水で洗浄・自然乾燥させ、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope ; AFM)⁽¹³⁷⁾ で観察 (乾式・共振モード) した。また、付着量を調べるため同様の処理を施した試験片表面の水の接触角を測定した。

7・3 結果および考察

7・3・1 電圧印加による摩擦挙動への影響

0.5wt%HA水溶液潤滑において、電場が摩擦係数に及ぼす影響を図7-4に示す。直流電圧印加の場合、+3Vでは印加直後、摩擦係数が急激に減少し、-3Vでは、印加初期に摩擦係数が上昇する傾向が観察された。この現象は、同じ部分が常に接触している上部試験片に対し、下部試験片では一周期中の非接触時間が長く、表面膜形成が比較的容易であることを反映しているものと考えられる。すなわち、下部試験片に正電位もしくは負電位を印加することにより、負に帯電する傾向にあるHAが、吸着もしくは遊離され、潤滑膜形成に影響を及ぼしたと推測される。しかしながら、この現象は永続的なものではなく、両者とも時間が経過するにつれ、なじみのレベル程度まで摩擦係数が徐々に推移する傾向が観察された。また、+3V印加においては、HA水溶液の褐色への変色とともに下部試験片の非摩擦面に直径0.5mm程度のエッチピットが発生^{(105),(138)}した。また、そのエッチピット部にはSUS316表面からの溶出物を取り囲むようにゲル化した高濃度HAが吸着しているのが目視観察により認められた。これらはSUS316表面で腐食作用が起こっていることを示すものである。

交流電圧印加の場合、低周波側では電圧印加直後に急激な摩擦係数の減少が統計的有意差 (t 検定, $p < 0.005$) をもって観察されるとともに、印加時間の経過に伴い摩擦係数が徐々に減少する傾向が見られた。しかし、1 kHzよりも高い周波数条件では、印加直後に摩擦係数が若干上昇するだけで、電場によると考えられる低摩擦化は観察されなかった。

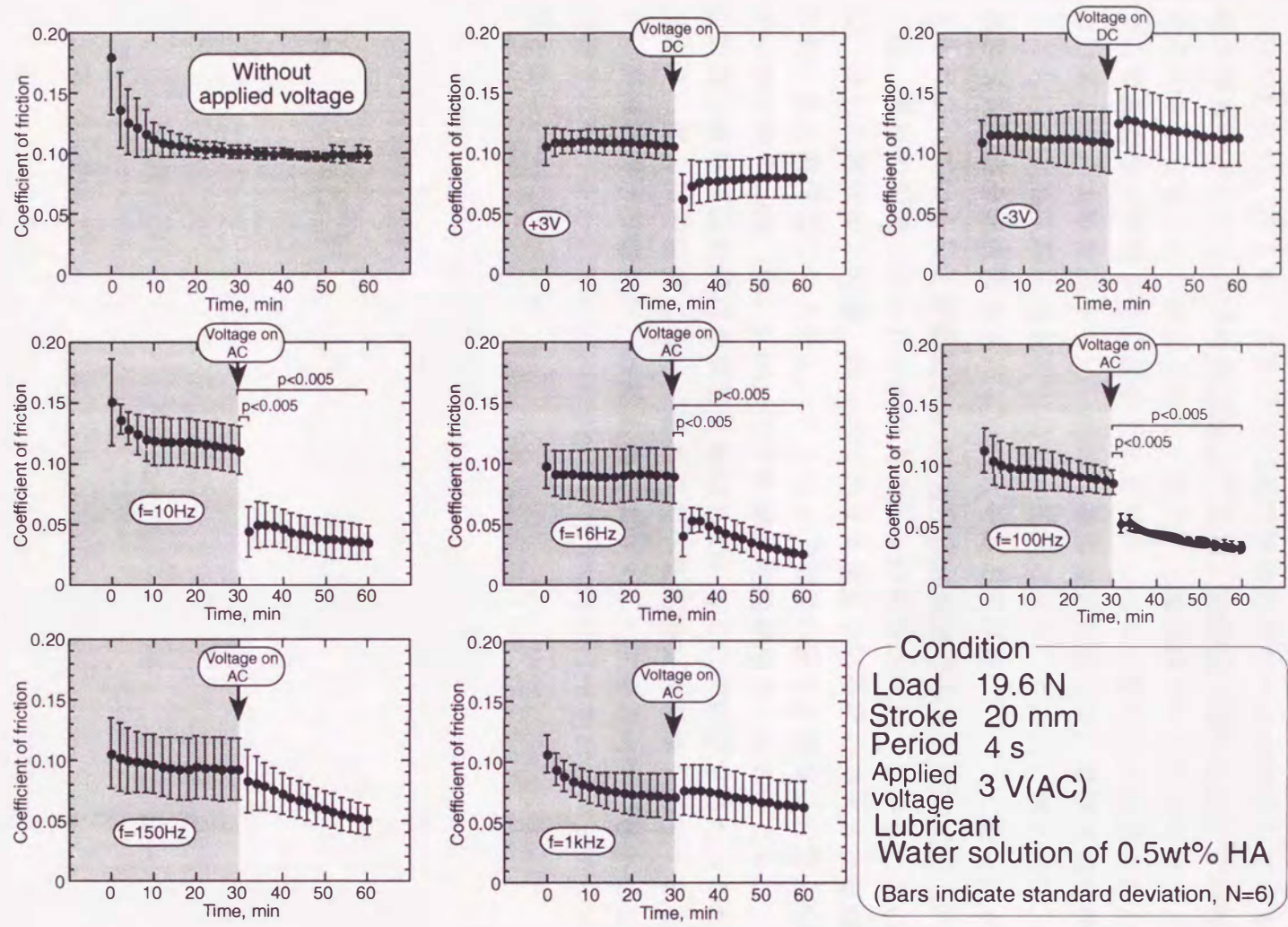
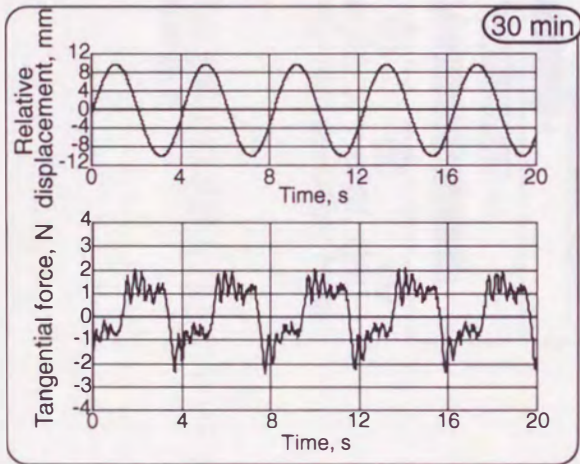
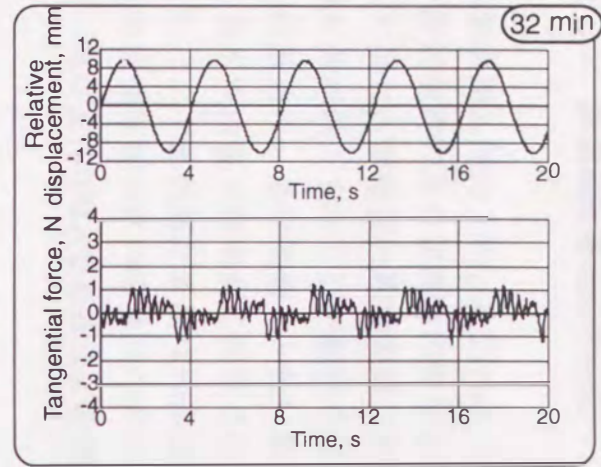
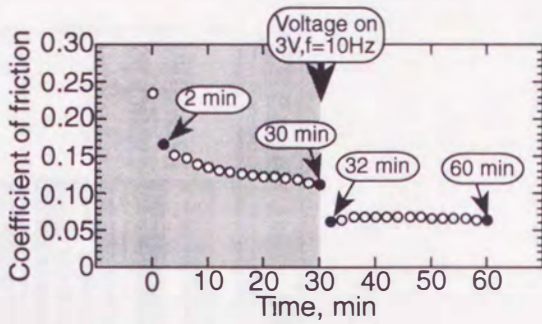
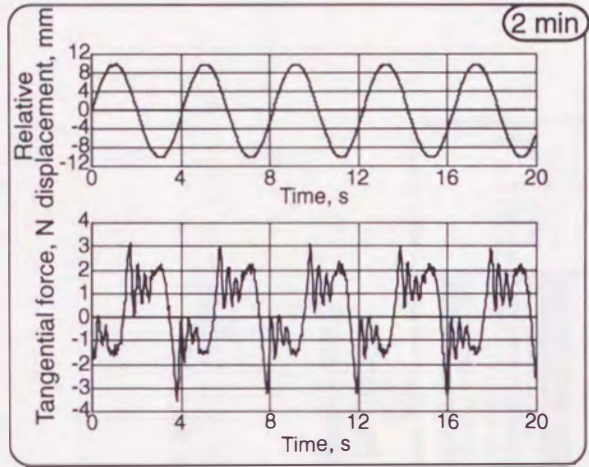


図7-4 電場が摩擦係数に及ぼす影響 (1)

低摩擦化が顕著であった印加条件 (3V, f=10Hz) での上部試験片と下部試験片の相対運動, ならびに接線力の測定例を図7-5に示す. 図のように, 往復動試験における接線力は作動条件により複雑な挙動を示す⁽¹³⁹⁻¹⁴²⁾. 実験2分後 (図7-5(A)) には, ストロークエンド付近で接線力のピークが発生しているが, 時間の経過とともにそのピークは小さくなり, 30分後 (図7-5(B)) ではほとんど見られなくなることが観察された. また, 上部試験片である導電性シリコーンゴムの表面を実験終了後に観察すると目視レベルの摩耗痕が確認された. 以上の結果より, 実験開始から30分間の接線力波形の変化は, 摩擦運動時間の経過とともに, 上部試験片の表面がなじみ形状となること, 言い換えれば, 潤滑膜厚さ (h) と合成表面粗さ (σ) の比である膜厚比⁽¹⁴³⁾ ($\Lambda = h/\sigma$) が徐々に大きくなっていることを推測させる. 電圧印加開始から2分後の32分 (図7-5(C)) では, 電場の影響と思われる接線力の低下が観察された. しかし, この時点では, なじみ運転中と同様, 同一方向の滑り運動中に接線力の大きな変動が観察され, 混合潤滑域でのスティックスリップ現象の発生が推察される. 印加開始から30分後の60分 (図7-5(D)) では接線力変動が小さくなるとともに, 全体的な接線力波形は流体潤滑の波形に類似していることが観察された. これらの結果より, 混合潤滑領域において摩擦面間へ低周波交流電場を印加することにより, 潤滑状態が改善され, 摩擦条件をよりマイルドな方向へ推移させることが示唆された. なお, 3Vの交流印加条件下ではSUS316上にはエッチピットは観察されなかった.



Condition

Load 19.6 N

Stroke 20 mm

Period 4 s

Applied voltage 3 V AC (f=10Hz)

Lubricant Water solution of 0.5wt% HA

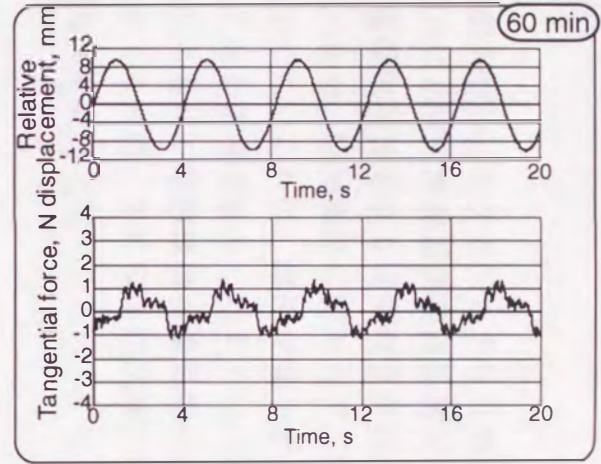


図7-5 上部試験片と下部試験片の相対運動と接線力の測定結果 (1)

7・3・2 摩擦面付着成分の同定

電場無印加と印加（3V, $f=10\text{Hz}$ ）で実験を行い、ヒアルロニターゼ処理を施した下部試験片の水の接触角の変化を図7-6に示す。酢酸緩衝溶液処理どうしで比較した場合、摩擦面・非摩擦面ともに電場無印加よりも印加の方が相対的に水の接触角が低下することが観察された。また、印加条件に関わらず、摩擦面の水の接触角は、非摩擦面より低い値を示した。これは、摩擦が関与することにより親水性の膜が摩擦面に形成されることを推測させる。ヒアルロニターゼ処理を行った下部試験片表面は両印加条件ともに、酢酸緩衝溶液処理に比べ摩擦面・非摩擦面間の水の接触角の差が小さくなった。これは下部試験片表面の親水性の膜の主体がHAであることを示唆している。

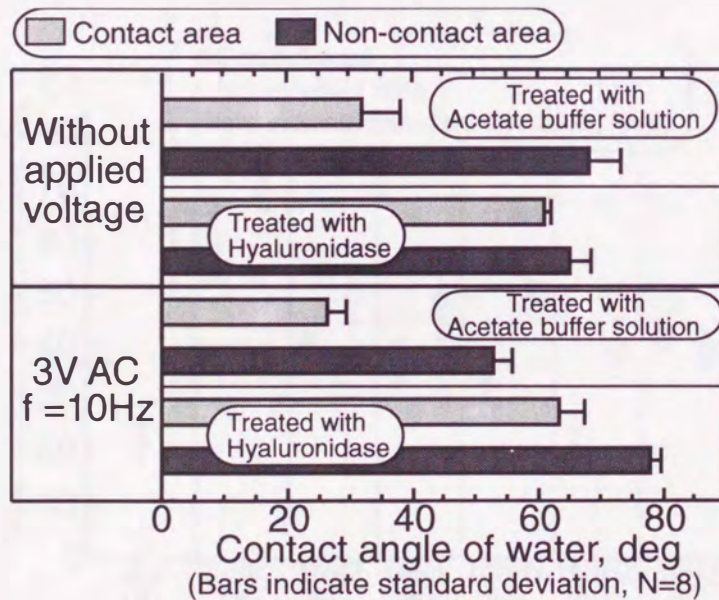


図7-6 ヒアルロニダーゼ処理による実験終了後下部試験片（ステンレス鋼）の水の接触角の変化

7・3・3 摩擦面へのHA付着量と摩擦挙動の関係

実験終了後の下部試験片の水の接触角の測定結果を図7-7に示す。交流電場印加の場合、150Hz以下では、非摩擦面に比べ摩擦面の方が水の接触角が小さく、摩擦面へのHA吸着量が多いことが推測される。しかしながら、摩擦面・非摩擦面の接触角の差は、10Hzよりも150Hzの方が大きかった。直流電圧印加の場合、特に+3Vの条件では、摩擦面の接触角が小さく、HA吸着量が多いことが推測されるにも関わらず、摩擦係数の低下は低周波交流電圧印加時に比べ小さい。以上の結果は摩擦面へのHA吸着量と摩擦係数の低下は必ずしも比例せず、低摩擦状態を実現、維持するために最適となる摩擦面状態が存在することが考えられる。また、これらの制御に交流電場の周波数が何らかの影響を及ぼしていることが推測される。

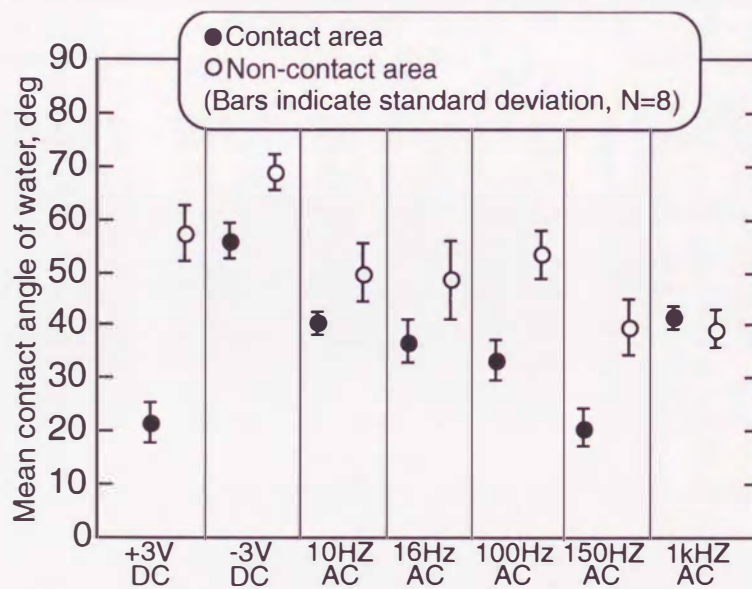
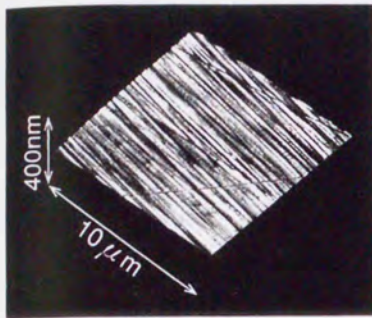


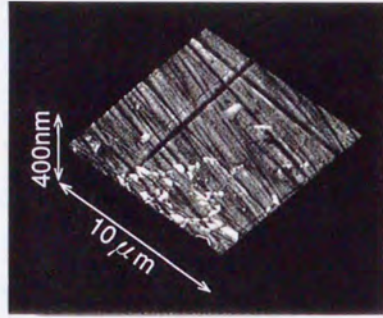
図7-7 実験終了後の下部試験片の水の接触角の変化

7・3・4 原子間力顕微鏡による摩擦表面観察

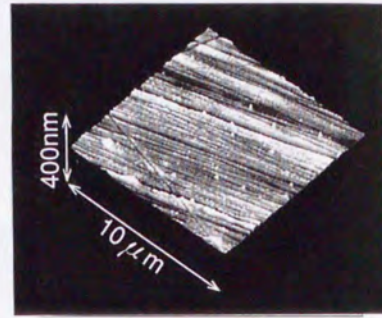
実験終了後に蒸留水洗浄および自然乾燥処理を施した下部試験片の表面状態を原子間力顕微鏡で観察した結果を図7-8に示す。電圧無印加ならびに印加の摩擦領域において、実験前の表面で観察された表面粗さが不明瞭となっている。これは潤滑液溶質成分であるHAがSUS316表面に吸着しているためと考えられる。直流電場どうしで比較した場合、+3V印加の非摩擦面（図7-8(g)）に付着物が存在し、その周辺は平滑であるのに対し、他の条件（図7-8(d),(e),(h)）では、図7-8(g)にて観察された付着物より小さな吸着物が多数存在していることが観察された。+3V印加非摩擦面での現象は、目視では観察されなかったミクロなエッチピットの発生によるものと考えられる。すなわち、周囲よりも電気抵抗が小さな新生面への局所的なHA吸着現象と推測される。一方、無印加および直流電場印加と比較し、交流電圧印加の場合（図7-8(f)）には、摩擦材表面プロファイルが検出できるほど吸着物が少なくなっていることが観察された。以上のことから、摩擦面間に低周波交流電場を印加することにより、低摩擦化に理想的と考えられるHA吸着膜状態が形成されることが推測される。



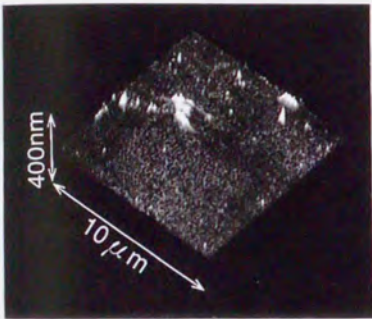
(a) Lapped surface
(Before testing)



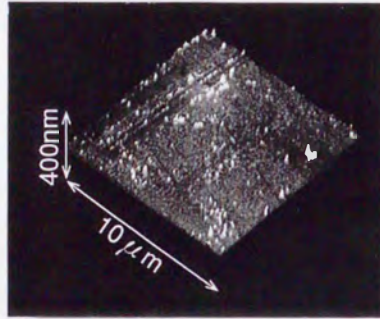
(b) Contact area
(Without applied voltage)



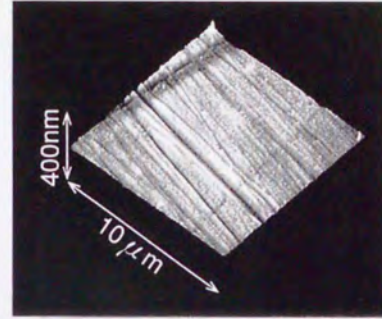
(c) Non-contact area
(Without applied voltage)



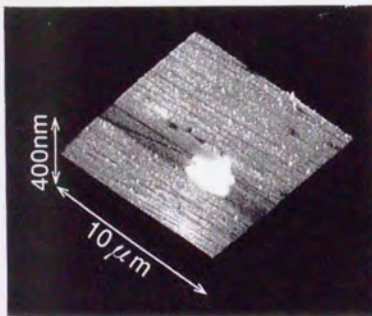
(d) Contact area
(Applied voltage : +3V DC)



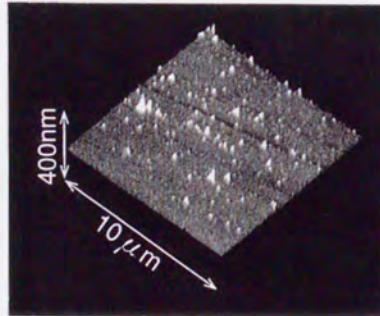
(e) Contact area
(Applied voltage : -3V DC)



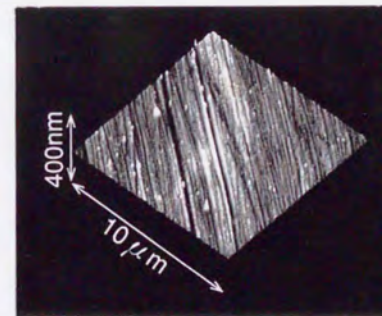
(f) Contact area
(Applied voltage : 3V AC, f=10Hz)



(g) Non-contact area
(Applied voltage : +3V DC)



(h) Non-contact area
(Applied voltage : -3V DC)

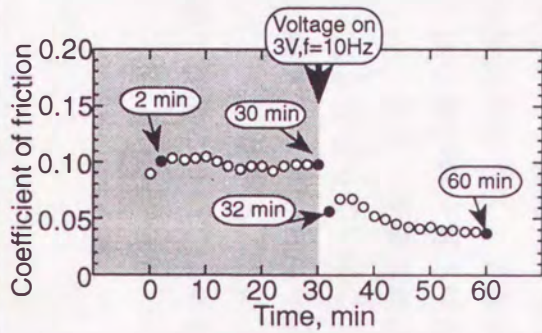
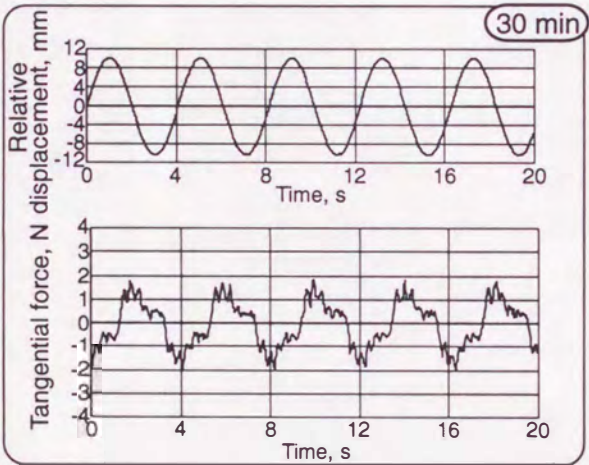
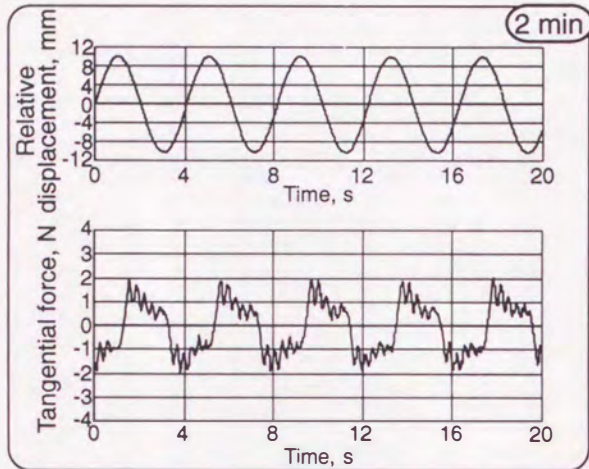


(i) Non-contact area
(Applied voltage : 3V AC, f=10Hz)

図7-8 原子間力顕微鏡による実験終了後下部試験片 (ステンレス鋼)
の観察結果

7・3・5 潤滑液粘度が潤滑性能に与える影響

摩擦条件ならびに摩擦面へのHA吸着量を変化させるため高粘度の潤滑液として1.0wt%HA水溶液を用いた場合の実験結果の一部を図7-9に示す。実験開始初期(図7-9(A))において、0.5wt%HA水溶液潤滑時(図7-7(A))に見られたストールクエンド付近での大きな接線力が観察されなかった。これは潤滑液の粘度上昇による膜厚比の増大を意味する。しかしながら低周波交流電場(3V, $f=10\text{Hz}$)を印加することにより、0.5wt%HA水溶液潤滑時と同様の接線力波形の推移と、低摩擦化の実現・維持が観察された。この結果は、電場の効果が比較的幅広い混合潤滑領域に表れることを示唆する。



Condition

Load 19.6 N

Stroke 20 mm

Period 4 s

Applied voltage 3 V AC (f=10Hz)

Lubricant Water solution of 1.0wt% HA

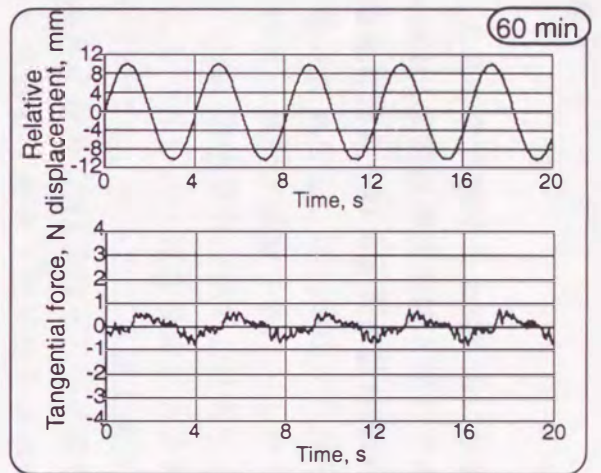
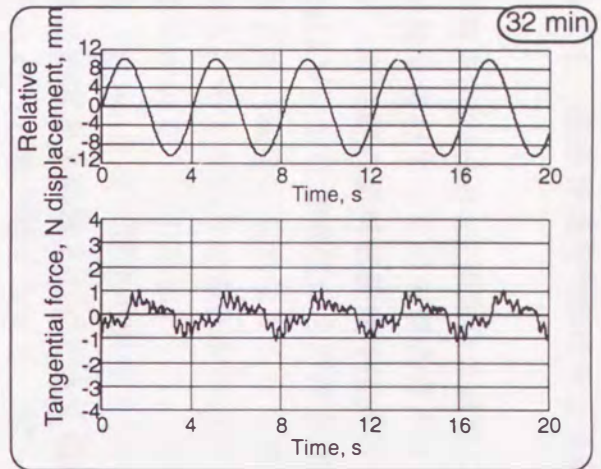


図7-9 上部試験片と下部試験片の相對運動と接線力の測定結果 (2)

7・3・6 溶媒が潤滑性能に与える影響

潤滑液を0.8wt%HA生理食塩水溶液にした場合の実験結果を図7-10に示す。潤滑液粘度を含むすべての実験条件が0.5wt%HA水溶液潤滑実験と同じであることより、両実験の潤滑状態はほぼ同じであると考えられる。周波数10Hzの1.5V、3V印加において印加直後から摩擦係数が徐々に減少し、印加開始から30分後は印加前と比べ統計的有意差をもって摩擦係数の減少が観察された。しかし、電場によると考えられる摩擦係数の変化は、HA水溶液潤滑の結果と比較すると小さくなっている。この原因として、溶媒として用いた生理食塩水に含まれる塩素イオンはHAに比べ電場の影響を受けやすいこと、ナトリウム塩であるHAの電離度が蒸留水を溶媒としたときに比べ小さくなり、HA全体としての極性が小さくなったこと等が考えられる。図7-11に実験終了後の下部試験片の水の接触角の測定結果を示す。接触角は電場無印加を含めた各条件で非摩擦面よりも摩擦面の方が接触角が小さく、下部試験片にHA吸着膜が形成されていることが推測される。しかしながら、電圧印加条件とHA吸着量との間に明解な関連性は認められなかった。また、非摩擦面における接触角は水溶液潤滑（図7-7）と比較し、相対的に大きくなっていることも観察された。これは、溶媒中ナトリウムイオン濃度の増大により、HA-ナトリウム塩の割合が増大したこと等の影響が考えられる。しかしながら、この点に関する実験的・解析的検証を行っていないため、詳細な機構については更なる研究が必要である。

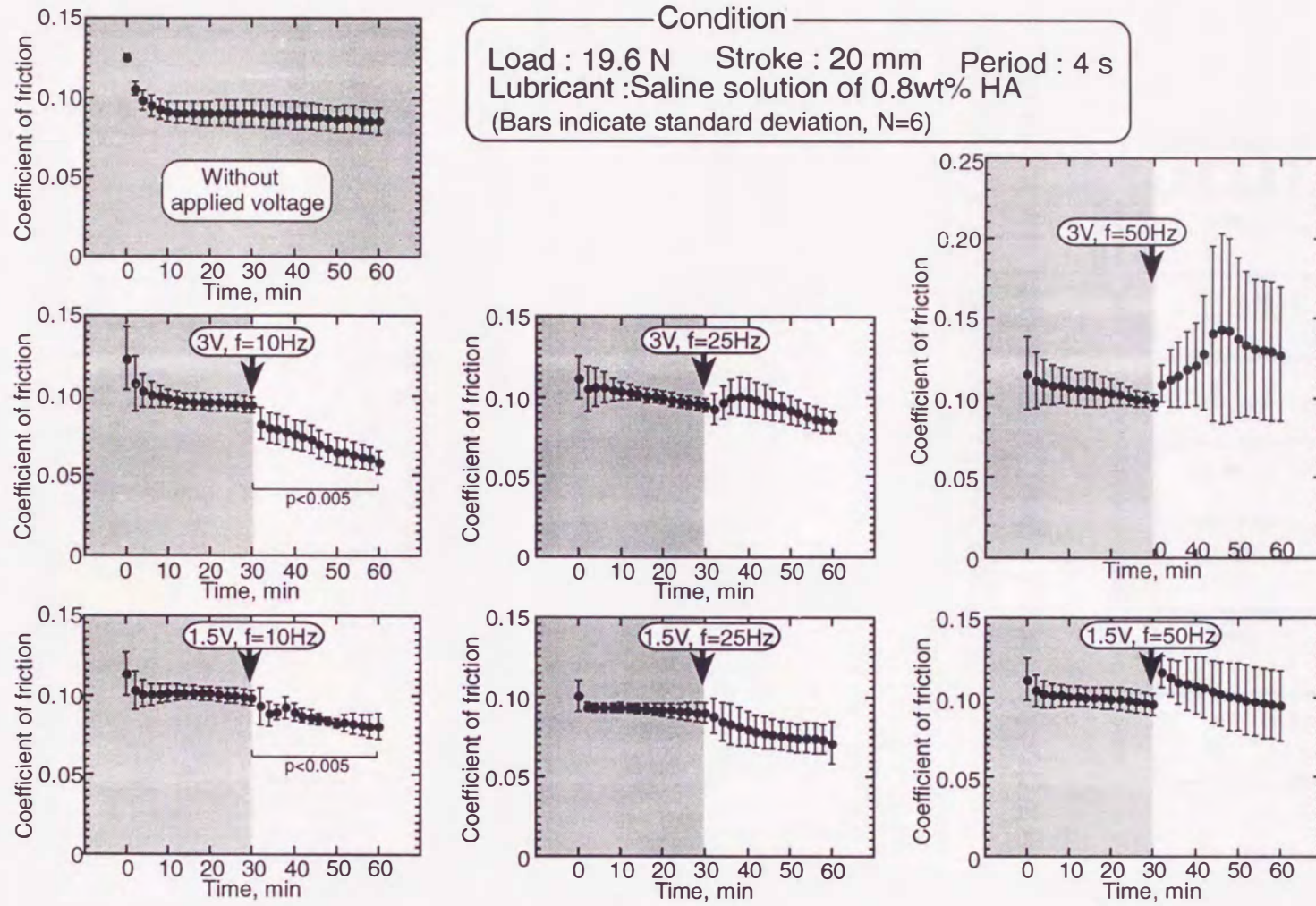


図7-10 電場が摩擦係数に及ぼす影響 (2)

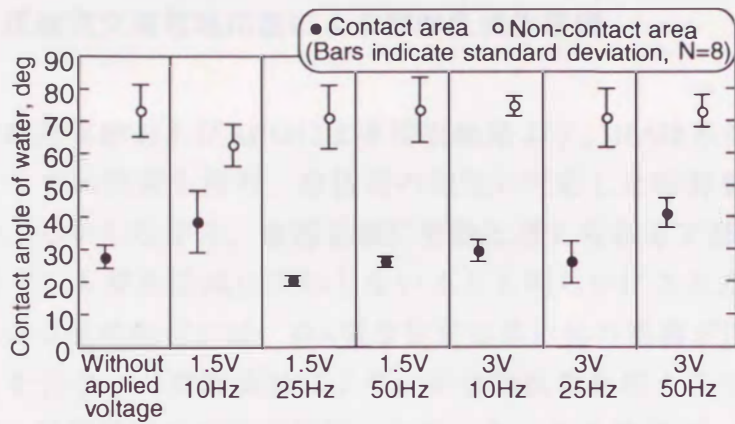


図7-11 実験終了後下部試験片（ステンレス鋼）の水の接触角

7・3・7 正弦波交流電場印加による摩擦低減化機構

直流印加の摩擦実験およびAFMによる観察結果より、HAは水溶液中で負に帯電した物質としての性質を持ち、摩擦面の極性に対応した吸着挙動を示すことが確認された。しかしながら、摩擦低減に有効と考えられる下部試験片のHA吸着促進が、必ずしも摩擦低減に寄与しないことも明らかにされた。よって、交流電場印加による低摩擦化には、HA吸着促進効果以外の機構が関与しているものと考えざるを得ない。摩擦実験により、印加周波数を増大させると、一時的にはあるが、摩擦挙動の劣化が観察されている。この原因が、HAの静電的吸着に関係するものならば、絶えず変化する急激な摩擦面の極性変化に、HAの静電的吸着挙動が追従できず、結果として摩擦挙動が劣化したものと考えられる。言い換えれば、高周波交流電場を印加することにより、摩擦材表面のHA吸着膜の遊離、もしくは吸着強度の脆弱化が発生すると考えることができる。図7-12に10Hz以下の周波数の交流電場を印加した場合の摩擦挙動への影響を示す。電場印加の効果は電場印加時のみ現れることが判明した。また、印加周波数1Hz程度までは、摩擦係数の低下が観察されるが、更に周波数を減少させると、周期的な摩擦係数の増減が観察されるようになり、この増減の周期は、ほぼ印加周波数の周期と一致する。これらは、直流印加実験時に観察された、HAの静電的吸着現象が現れた結果と考えられる。

交流電場印加により低摩擦化が観察された場合の摩擦面のAFM像からは、摩擦材の表面粗さのプロファイルが現れる程度に薄膜化したHA吸着膜が観察されていた。これらの事象より、交流電場印加による摩擦低減化機構を以下のように考察した。交流電場印加には二つの作用、すなわち、静電的作用による摩擦由来欠損HA膜の再形成作用と、摩擦材の電位が絶えず変化することによる、HA膜の吸着強度脆弱化作用（摩擦材と吸着HA膜界面、あるいは付着HA膜と吸着HA分子間の低せん断化作用）が存在すると考えられる。さらに、これら2作用のうちどちらが支配的となるかは、印加される電場の周波数により決定されると考えられる。

印加周波数100～1Hz近傍での低摩擦化は、HA膜の吸着強度脆弱化作用により摩擦係数の低下が起こると同時に、摩擦により剥離された脆弱なHAが静電気的作用により速やかに修復されるため、と考えられる。

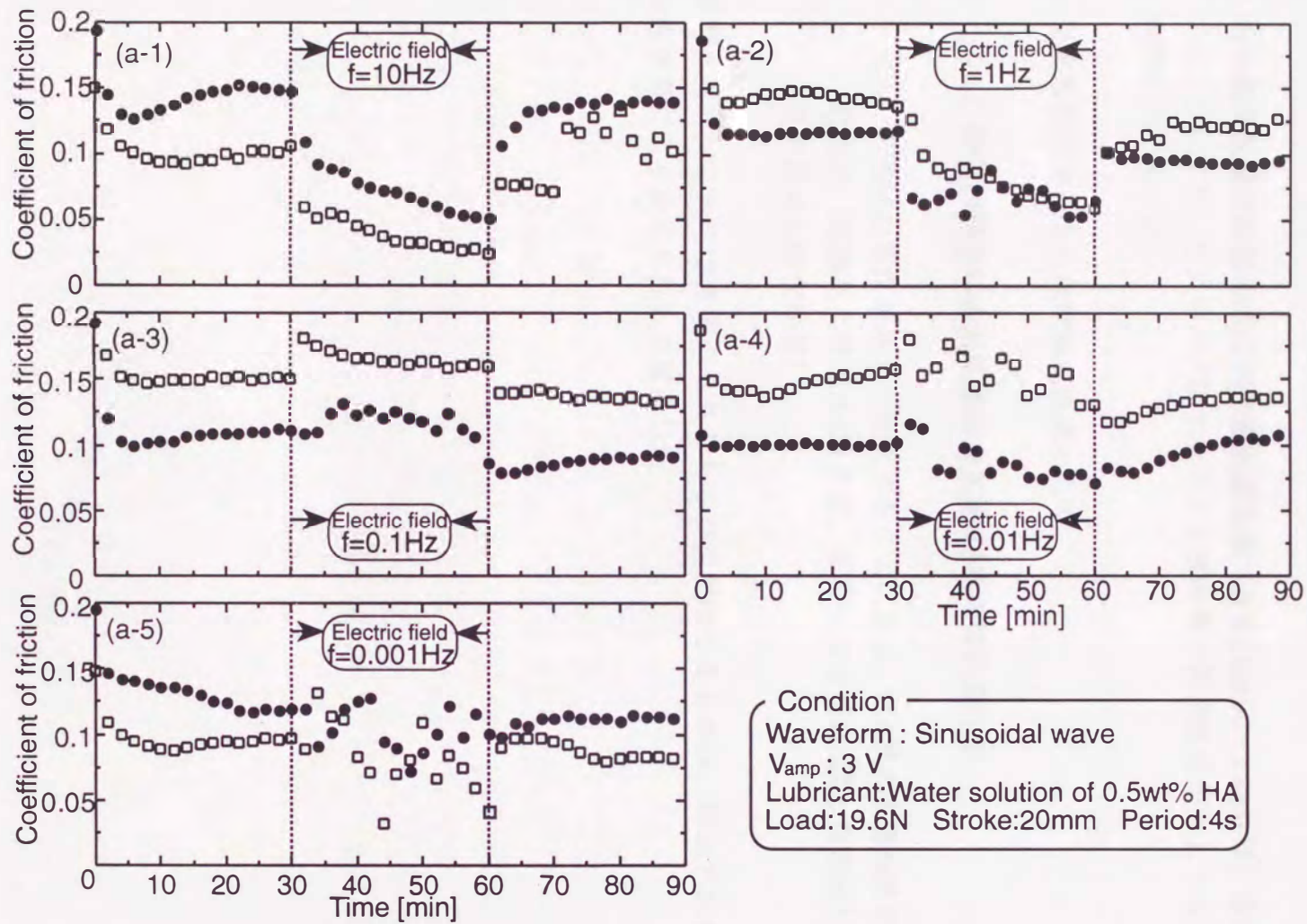


図7-12 電場が摩擦係数に及ぼす影響 (3)

7・4 まとめ

導電性シリコーンゴムとSUS316の摩擦試験において、

1) 混合潤滑領域の摩擦面間に正弦波交流電場 (3 V , $f=100\sim 1\text{ Hz}$ 近傍) を印加することにより、ヒアルロン酸ナトリウム水溶液の潤滑性能が向上することが明らかとなった。

2) 交流電場印加により低摩擦化機構として、

(1) 静電的作用による摩擦由来欠損HA膜の再形成作用

(2) 摩擦材の電位が絶えず変化することによる、HA膜の吸着強度脆弱化作用 (摩擦材と吸着HA膜界面、あるいは付着HA膜と吸着HA分子間の低せん断化作用)

が考えられ、これら2作用のうちどちらが支配的となるかは、印加される電場の周波数により決定されると推定した。

第8章 関節液成分含有水溶液の潤滑性能に及ぼす電場の効果 (2)

往復動・ γ グロブリン添加ヒアルロン酸水溶液潤滑における考察

8.1 研究目的

第7章において、ヒアルロン酸ナトリウム水溶液の潤滑性能に及ぼす電場の効果を検証し、交流電場印加が摩擦挙動に及ぼす機構について論じた。第6章においては、ステンレス鋼と導電性シリコンゴムの摩擦材の組合せのとき、蛋白成分の添加は摩擦挙動を劣化させることを示した。本章では、第7章の実験結果を踏まえ、ヒアルロン酸ナトリウム水溶液に蛋白 (γ グロブリン) が添加された場合の摩擦挙動、および機構を検討する。

8.2 実験および方法

8.2.1 実験装置、試験片、および潤滑液

実験に用いた往復動摩擦試験機および試験片は第7章と同じ (図7-1) である。潤滑液には、第7章にて用いた0.5wt%ヒアルロン酸ナトリウム (以降HAと略す) 水溶液に人血清 γ グロブリンを添加したものをを用いた。添加濃度は、生理的濃度の0.3wt%のほかに、添加濃度の影響を調べるため、軟骨と人工関節候補材料(136),(144)および軟骨と軟骨(78),(80)の摩擦試験において境界潤滑性が認められた添加濃度である3.0wt%についても検討を行った。これらHA溶液の粘性特性を図8-1に示す。

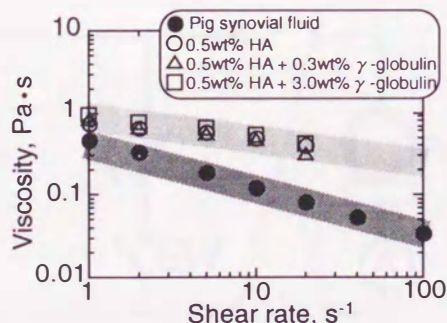


図8-1 潤滑液の粘性特性

8・2・2 摩擦挙動の観察

HA水溶液への γ グロブリン添加とその濃度が潤滑性能に及ぼす影響について調べるため、以下の実験を行った。摩擦実験中にひずみゲージにより計測した上部試験片の1ストローク中の接線力の変化を観察し、潤滑モードの評価を行った。また、各ストローク中の接線力の最大値を10ストローク分平均し、垂直荷重で除すことにより摩擦係数を算出した。これにより経時的な摩擦挙動の変化も観察した。

8・2・3 摩擦面の観察

潤滑液成分の摩擦面での挙動を推察するため、第7章と同様の摩擦面観察を行った。実験終了後に下部試験片を取り出し、付着している潤滑液を摩擦面・非摩擦面が識別できるまで洗浄除去した後、AFMにより観察した。本章では、吸着した球状蛋白等をより自然な状態で観察するため、蒸留水液中・共振モード計測を行った。

8・2・4 摩擦面間電場が潤滑性能に及ぼす影響

電場印加の効果を調べるため次の実験を行った。実験開始から30分間無印加運転を行った後に、摩擦面間に電場を印加し、印加前後の摩擦係数の変化および接線力の変化を観察した。印加する電場は上部試験片を電位基準とした直流電圧もしくは正弦波交流電圧とした。また電場の供給源としてファンクションジェネレータおよび図8-2に示す直流電場回路を用いた。直流印加においては、回路中のスイッチのON/OFF、ならびに可変抵抗 R_p の値を変化させることにより、摩擦面間の電流値を変化させた。

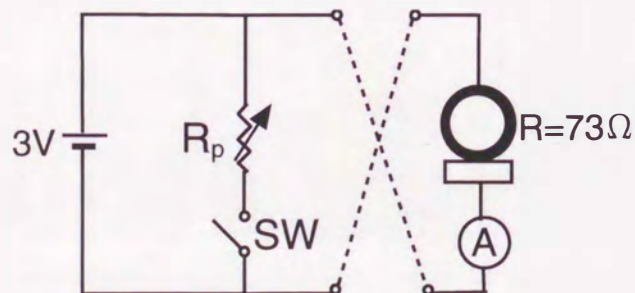


図8-2 直流電場印加回路

8・3 結果および考察

8・3・1 γ グロブリン添加が潤滑性能に与える影響

γ グロブリン添加HA水溶液潤滑による摩擦実験結果を同条件2例ずつ図8-3に示す。実験条件は、第7章と同じ、垂直荷重19.6N、ストローク20mm、周期4sである。粘性特性がほぼ同じでも、 γ グロブリンを添加することにより、0.5wt%HA水溶液潤滑よりも高摩擦を示すことが観察された。摩擦実験開始より2分ならびに30分経過後の上部試験片と下部試験片の相對運動（正弦波）、ならびに接線力の測定結果（図8-3(a)□印に対応）を図8-4に示す。両結果ともストロークエンド通過後、若干遅れて接線力の方向が変化していた。これらの結果は、かなり厳しい混合潤滑域にあることを推測させた。さらに、30分経過後の方が、最大接線力を示した後の接線力の低下が遅くなっている。これは摩擦回数の増加により、潤滑条件がさらに厳しい状態に推移することを推察させた。この原因として、摩擦表面への吸着蛋白の累積が考えられる。また、図8-3(b)の結果の一例（●印）に示される急激な摩擦係数の減少は、摩擦時間の経過に伴い、累積した膜が、摩擦力に耐えきれずに剥離したものと考えられる。

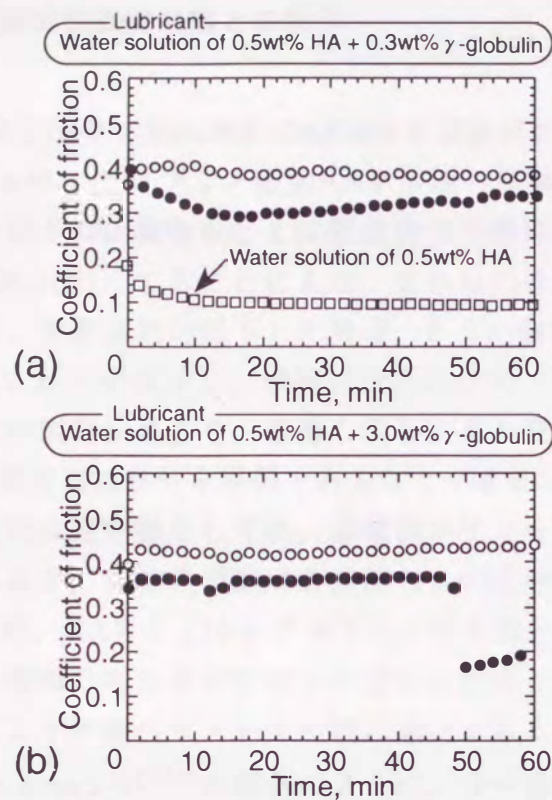


図8-3 γ グロブリン添加が摩擦挙動に及ぼす影響
(○と●は同条件の2例を示す)

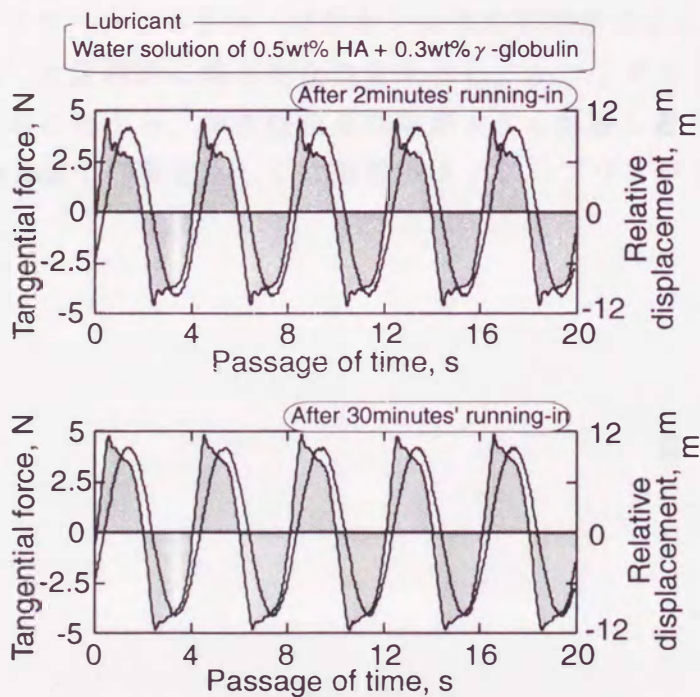
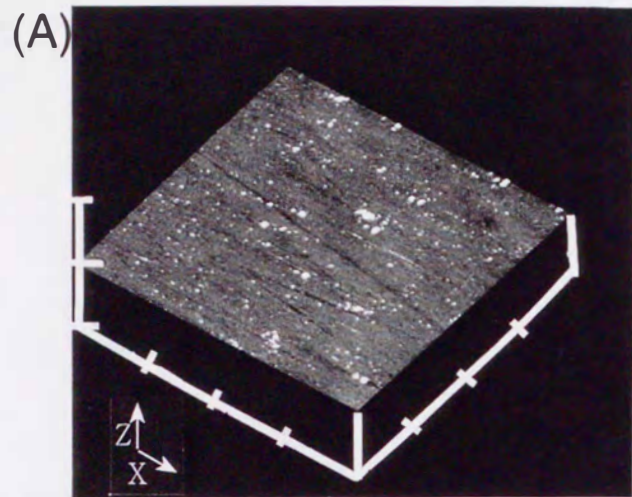


図8-4 相対運動と接線力波形の推移

8・3・2 摩擦と摩擦面表面状態との関係

図8-3の摩擦実験終了後の下部試験片のAFM像を実験開始前の表面状態とともに図8-5に示す。0.3wt% γ グロブリン添加HA水溶液の摩擦面（図8-5(B)）では、直径がサブミクロン以下の吸着物もしくは凝着物が不規則に存在した。さらに、添加濃度が増加（図8-5(C)）することにより、それらの直径が大きくなる傾向が観察された。一方、摩擦係数が低下した場合（8-3(b)●印）の表面のAFM像（図8-5(D)）では、これらが減少し、摩擦材表面粗さのプロファイルが若干ながら観察された。以上の観察結果より、摩擦の関与により発生する吸着物もしくは凝着物の存在が摩擦を増加させる原因であることが考えられる。

摩擦面の吸着物または凝着物としては、導電性シリコンゴムの移着物の若干の混入も推測されるが、実験後のSUS摩擦面の水の接触角は実験前に比べ低下する傾向にあるため、HAもしくは γ グロブリンが主成分と考えられる。本実験のように溶媒に2種類の高分子が存在した場合の担体との吸着挙動については、溶質の組合せにより評価パラメータの数に違いがあるようである。同じ組成の溶質の場合、Furusawaら⁽¹²⁵⁾の報告のように、分子量が吸着優先順位や吸着物置換えに大きな影響を及ぼす。しかしながら、本実験のような組成の異なる高分子溶質の組合せの場合、分子量以外にも、静電的引力、水素結合、van der Waals力ならびに疎水性相互作用等を考慮に入れる必要があり統一的な見解は得られていない。しかし、 γ グロブリンの吸着挙動に関しては、SUS316および導電性シリコンゴム表面（実験前）の水の接触角がそれぞれ $70.2 \pm 6.3^\circ$ 、 $122.5 \pm 4.4^\circ$ と比較的に疎水的な性質を示し、かつ γ グロブリンが水に対して難溶性であることから、疎水性相互作用が大きく影響したものと推察される。よって、AFM像での吸着もしくは凝着物は γ グロブリンが主成分と考えられる。



(A) Lapped surface
(Before testing)

(B) Contact area
(0.5wt%HA + 0.3wt% γ -globulin)
(Close symbol in Fig.4(a))

(C) Contact area
(0.5wt%HA + 3.0wt% γ -globulin)
(Open symbol in Fig.4(b))

(D) Contact area
(0.5wt%HA + 3.0wt% γ -globulin)
(Close symbol in Fig.4(b))

X : 500nm/div Z : 100 nm/div

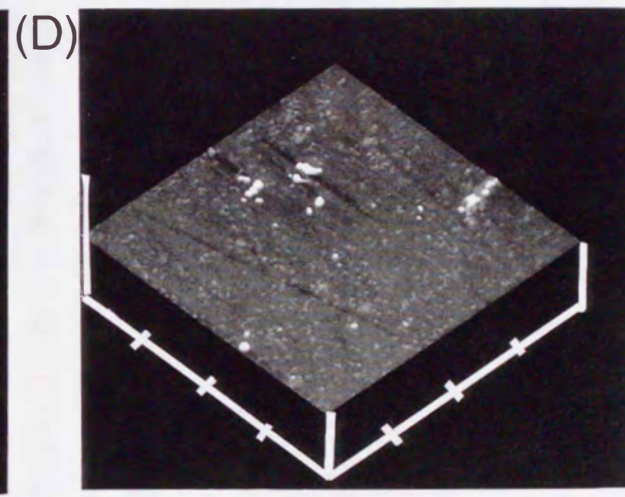
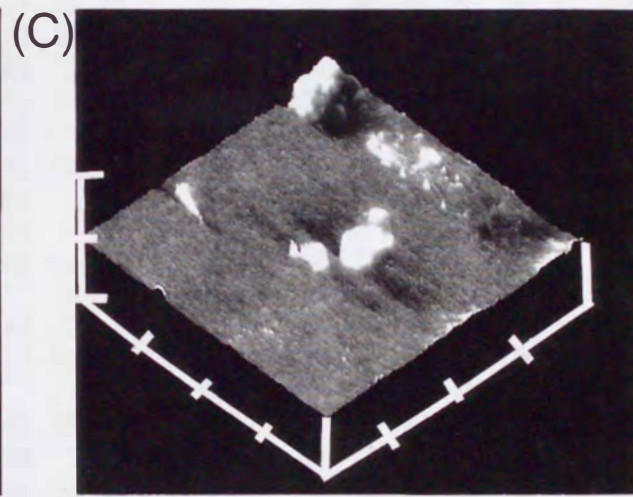
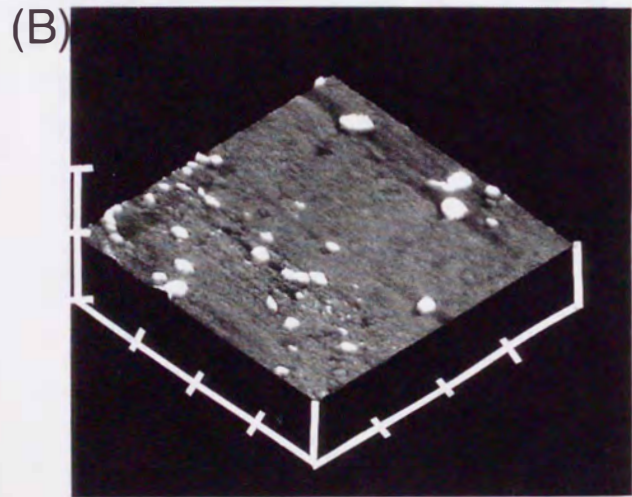


図8-5 実験終了後の下部試験片 (ステンレス鋼) のAFM観察結果 (1)

8・3・3 直流電場による潤滑性能の変化

0.3wt% γ グロブリン添加HA水溶液潤滑で直流電場を印加した場合の摩擦特性と実験終了後の下部試験片のAFM像(図8-6の●印に対応)をそれぞれ図8-6, 図8-7に示す. 図8-2の回路内のスイッチをOFFにした場合, 実験中の摩擦面間電流は, ストロークエンドで約12mA, 1周期平均約8mAであった. 印加後の摩擦挙動は, 極性に関わらず印加直後から摩擦係数が低下し, その状態が維持される傾向が観察された. しかし, AFM像は吸着形態が極性により大きく異なっていることを示していた. 特に, 非摩擦面(図8-7(B),(D))では-3V印加により粒子状の吸着物が観察されるのに対し, +3V印加条件では, 吸着物表面が比較的なだらかな状態となっている. これらの観察結果は潤滑液中の高分子が静電的引力の影響を大きく受けることを示している. すなわち, -3V印加により正の帯電傾向を示した γ グロブリン⁽¹⁴⁴⁾を主成分とする物質が吸着し, +3V印加により, 負に帯電するHAを主成分とする物質が吸着した結果と考えられる. また, 吸着物の組成は摩擦面と非摩擦面でほぼ同じであると考えられることから, 直流電場印加により低摩擦化が引き起こされてはいるが, その機構は極性により大きく異なることが推測される. さらに, 本条件下の負電位面の吸着物は摩擦により剥離されるほどの脆弱な吸着強度であることも推察される.

スイッチをONにした場合, 実験中の摩擦面間電流は, $R_p=510\Omega$ の時, ストロークエンドで約7mA, 1周期平均約5mAであった. また, $R_p=100\Omega$ の時, ストロークエンドで約5mA, 1周期平均約3mAを示した. +3V印加の摩擦挙動はスイッチOFFの条件とほぼ同じであった. -3V印加においては摩擦面間電流の低下に伴い, 高摩擦となる現象が観察された. また, 摩擦面のAFM像(図8-7(E),(F))では, 図8-7(A)で観察された吸着物の剥離現象が認められず, 吸着強度が比較的大きいことが推測された. このように, 電流値が吸着強度に影響を与える原因の一つとして, 負電位摩擦面近傍での水素ガスの発生⁽¹⁰⁵⁾が考えられる. 摩擦面間の潤滑液中の各種イオンは, 一般に, 吸着物を含む摩擦面表面に吸着し, 通常電気二重層と呼ばれる帯電層を形成している. Nordeら⁽¹⁴⁵⁻¹⁴⁷⁾は負に帯電したポリスチレンラテックスへの人血清アルブミンの吸着挙動を調査し, アルブミン吸着過程においては, 電気層の分布状態が大きな影響を及ぼすことを指摘した. さらに, これらの実験データをもとに, 蛋白の吸着過程に対して, Three-layerモデル⁽¹⁴⁸⁾を提案し, 電気層の電荷分布を計算している. これらは, 仮に摩擦面表層の電気二重層が不安定, もしくは破

壊された場合、蛋白質の吸着挙動に変化が生じる可能性を示唆する。本実験の場合、下部試験片（ステンレス鋼）を陰極側に設定すると、目視では観察されない程度ではあるが、電流値に比例して水素ガスの発生が増加し、担体（試験片）表面の電気二重層に乱れを与え、吸着強度の脆弱化を引き起こすと考えることができる。

図8-6に示す摩擦力変化の多くの原因は下部試験片の表面状態に起因するものと考えられる。つまり、正電位印加による摩擦係数の低下は、静電的反発力により γ グロブリンが下部試験片から解離されることによるものと考えられる。また、負電位印加による摩擦係数の変化は、吸着物と担体（試験片）表面の界面の滑りに関連するものと考えられる。

Lubricant
Water solution of 0.5wt% HA + 0.3wt% γ -globulin

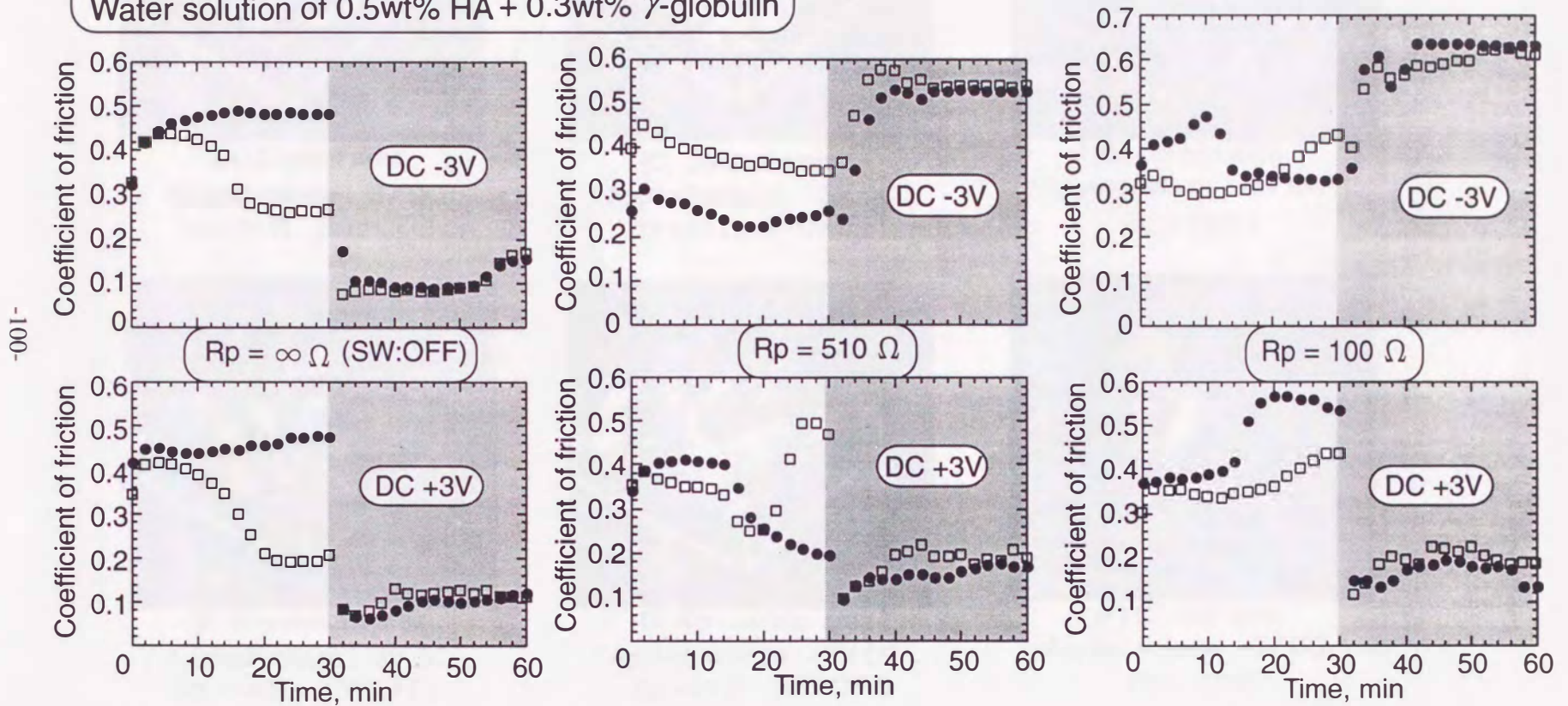
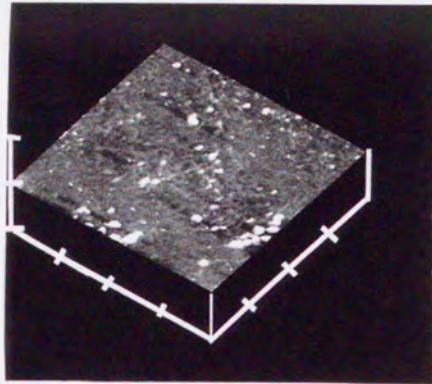
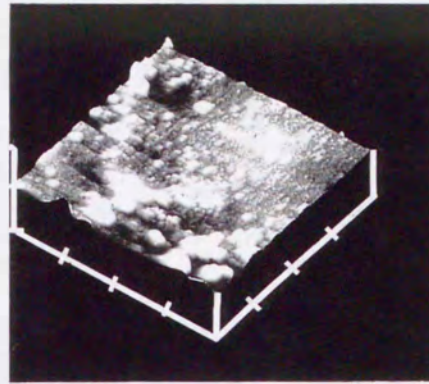


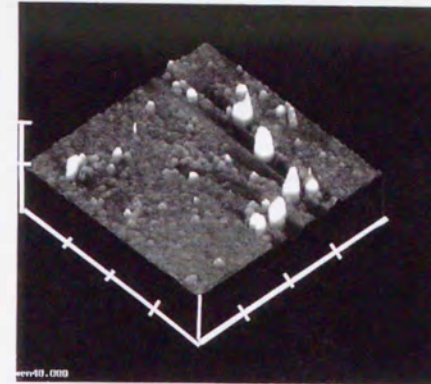
図8-6 直流電場が摩擦挙動に与える影響



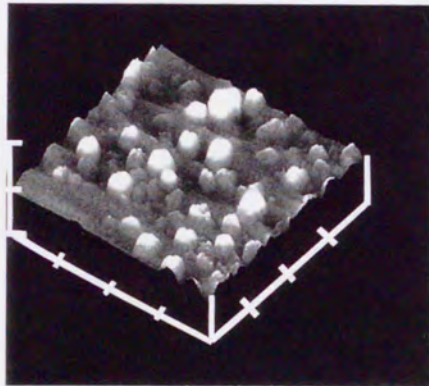
(A) Contact area
(Applied voltage : -3V DC
 $R_p = \infty \Omega$ (SW:OFF))



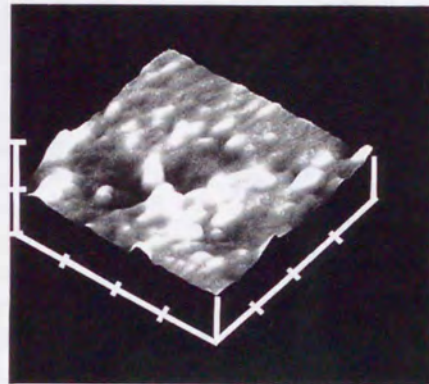
(C) Contact area
(Applied voltage : +3V DC
 $R_p = \infty \Omega$ (SW:OFF))



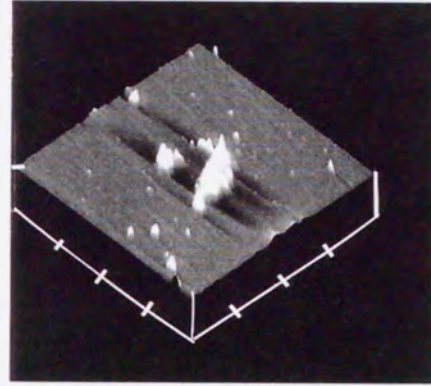
(E) Contact area
(Applied voltage : -3V DC
 $R_p = 510 \Omega$)



(B) Non-contact area
(Applied voltage : -3V DC
 $R_p = \infty \Omega$ (SW:OFF))



(D) Non-contact area
(Applied voltage : +3V DC
 $R_p = \infty \Omega$ (SW:OFF))



(F) Contact area
(Applied voltage : -3V DC
 $R_p = 100 \Omega$)

Lubricant : 0.5wt%HA + 0.3wt% γ -globulin

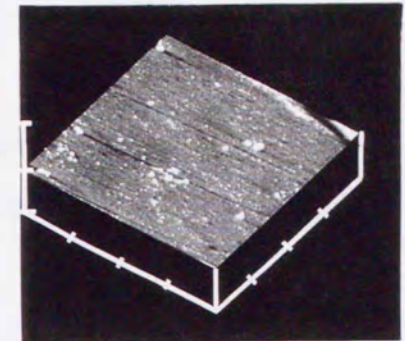
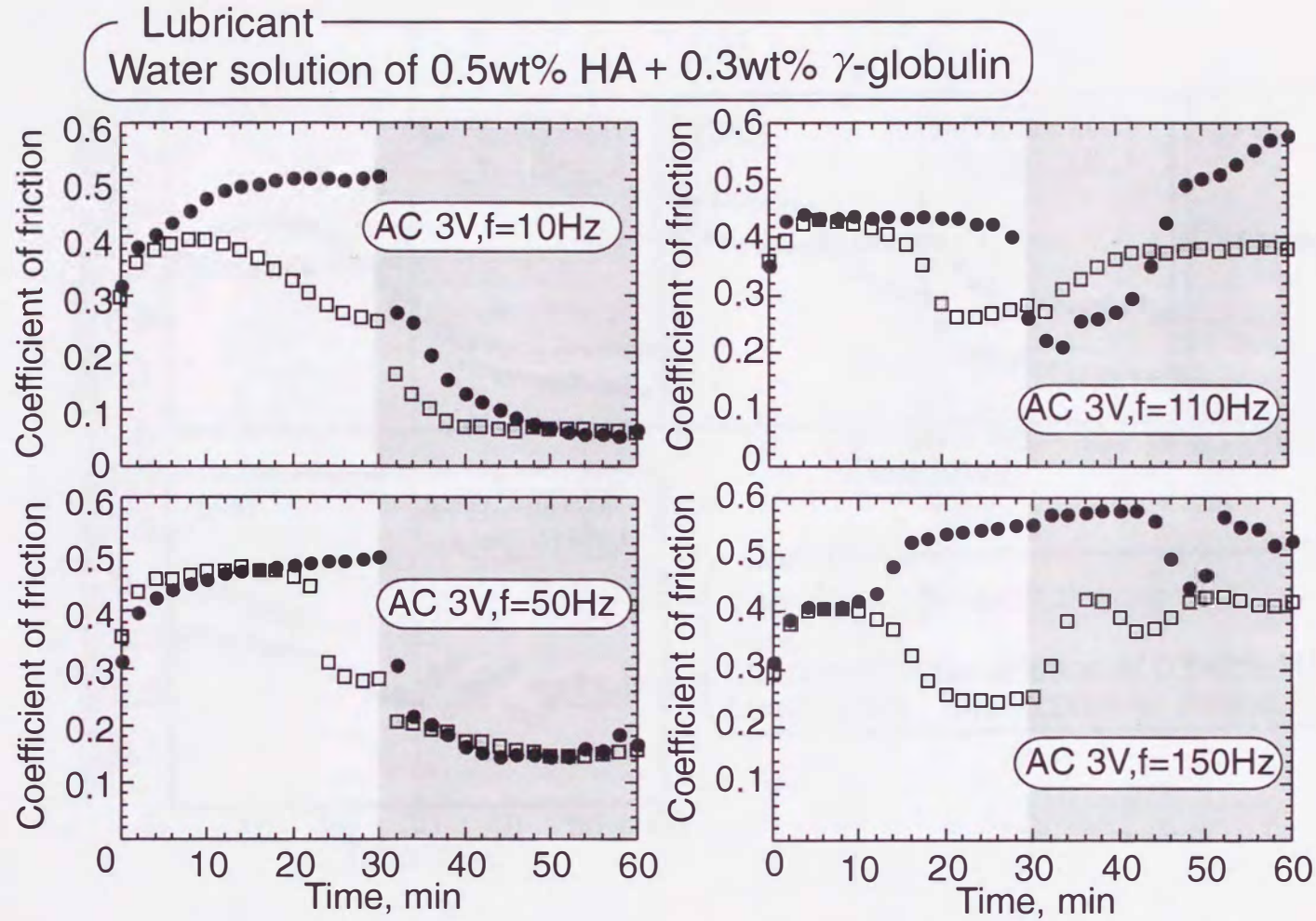
X : 500nm/div Z : 100 nm/div

図8-7 実験終了後の下部試験片 (ステンレス鋼) のAFM観察結果 (2)

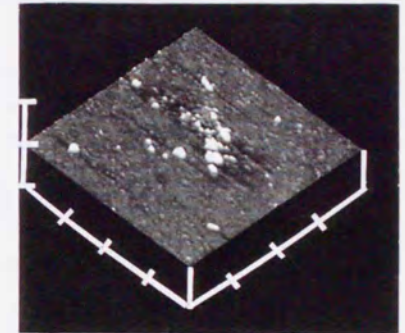
8・3・4 交流電場による潤滑性能の変化

交流電場を印加した場合の摩擦挙動とAFM像を図8-8, 図8-9示す。周波数10Hz前後の交流電場を印加することにより, 直流電圧印加以上の低摩擦化の実現・維持ができることが観察された。しかし, HA水溶液潤滑と同様に, 周波数が増加するにつれ, この効果は弱まり, 110Hz以上の周波数では摩擦係数の増大を引き起こす結果も観察された。印加周波数を小さくした場合, HA水溶液潤滑時に見られた現象と同じように, 周期的な摩擦係数の増減が観察された。低摩擦化が維持された摩擦面のAFM像(図8-8(A))には, 無印加時(図8-5(B))に観察された吸着物が減少する傾向とともに, ステンレス鋼の表面の加工目と思われるプロフィールも観察された。図8-10に交流電場(3 V, $f=10\text{Hz}$)印加開始より2分ならびに30分後の接線力の測定結果を示す。印加2分後において, 接線力のかなりの減少が観察された。さらに, 印加30分後には接線力がさらに低下し, ストロークエンド付近ではほぼゼロとなり, 混合潤滑領域でのスティック-スリップ現象が観察されるものの, 全体的な接線力波形は流体潤滑の波形に類似していることが観察された。

第7章のHA水溶液潤滑での摩擦試験の結果より, HAの摩擦面への吸着は静電的引力が重要な役割を果たしている可能性を示唆した。また, 低周波交流電場印加によるHA水溶液の潤滑性能の向上の機構として, 次の二つを提案した。まず第一に, 静電的引力が, 摩擦により欠損したHA膜の再形成を促進させること, 第二に, 電位が絶えず変化することにより, HA吸着膜の強度が脆弱化し, 吸着層-担体(試験片)表面の界面, または付着HA膜と吸着HA分子間, における低せん断化が発生しやすくなるためと推察した。第二の摩擦表面電位の連続的变化は, 電気二重層の形成にも影響を及ぼすと考えられる。ゆえに, γ グロブリン含有HA水溶液での低周波交流電場印加による低摩擦化は電気二重層の不安定状態により, 摩擦面での γ グロブリンの吸着強度が脆弱化する一方でHA水溶液の潤滑性能が向上したためではないかと考えられる。



(A) Contact area
(Applied voltage : 3V AC, f=10Hz)



(B) Contact area
(Applied voltage : 3V AC, f=150Hz)

X : 500nm/div Z : 100 nm/div

図8-8 正弦波交流電場が摩擦挙動と摩擦材表面に与える影響

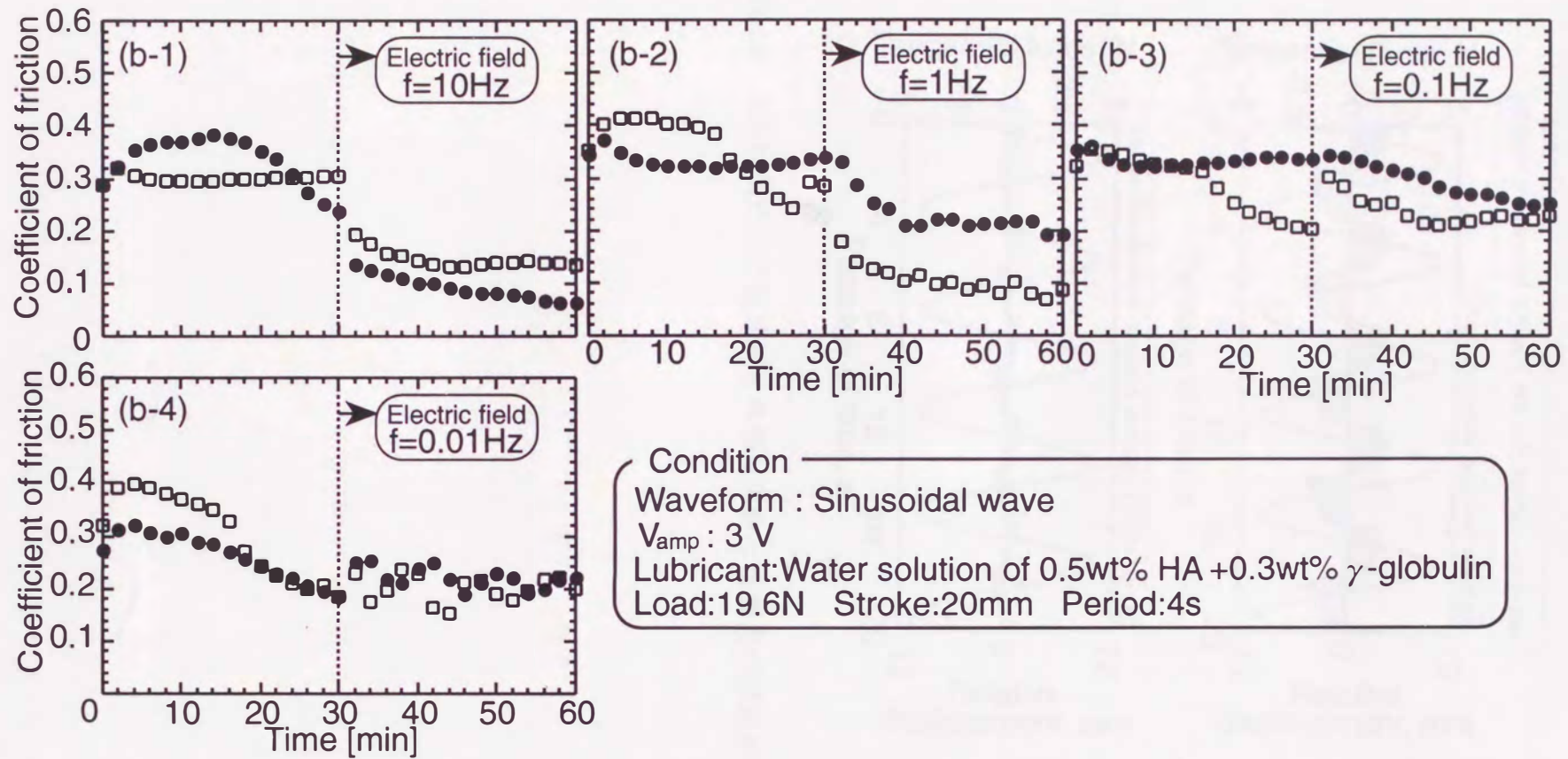


図8-9 正弦波交流電場が摩擦挙動に与える影響

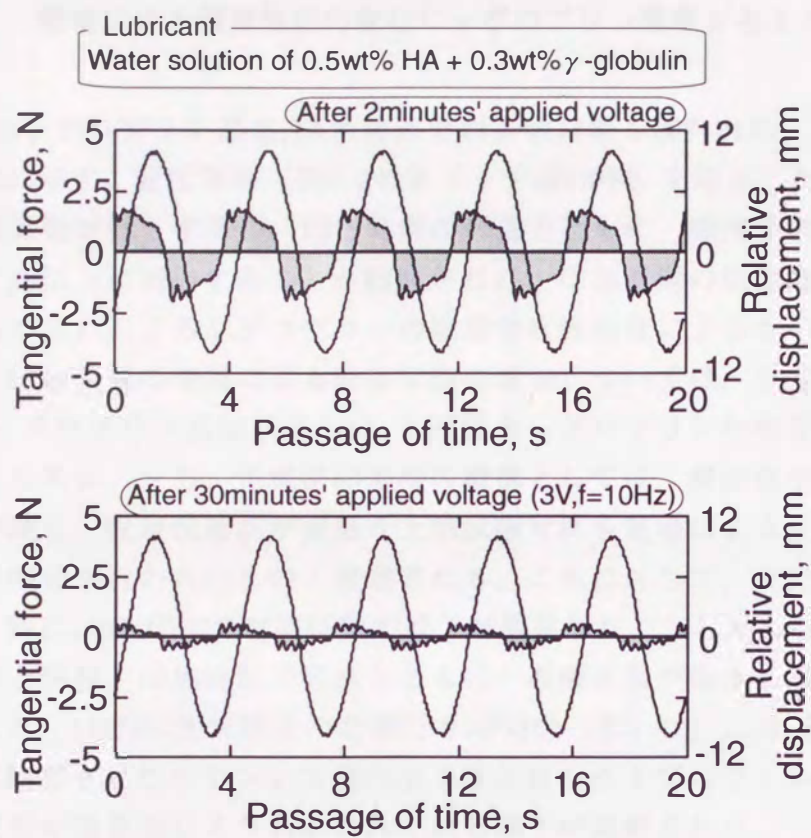


図8-10 上部試験片と下部試験片の相對運動と接線力の測定結果

8・3・5 電場による潤滑性能の変化に γ グロブリン濃度が与える影響

3.0wt%の γ グロブリン添加HA水溶液での実験結果を図8-11に、AFM像の一例を図8-12に示す。直流電場（図8-2のスイッチはOFF）を印加した場合、一時的には摩擦係数は低下するが、印加時間の経過とともに、摩擦係数が印加前のレベルかそれ以上に増加することが観察された。印加初期の低摩擦化の現象は、電気二重層の乱れによる γ グロブリンの吸着強度脆弱化によるものと考えられる。また、印加時間の経過による摩擦係数の増加については、負電位印加時には0.3wt% γ グロブリン添加（図8-5）と同様な γ グロブリンの吸着促進機構の寄与が考えられる。一方、正電位印加時の機構としては、潤滑液中の γ グロブリン濃度が高く、吸着膜形成が困難な上部試験片にも電場による γ グロブリンの静電的吸着が行われたものと推察される。これに対して、交流電場印加の場合には、特に10Hz印加で摩擦係数の低下が観察された。しかしながら、直流電場印加時と同様、印加時間の経過とともに、摩擦係数が徐々に増加する傾向が観察された。10Hz印加実験後の摩擦面のAFM像（図8-12）には、低濃度時（図8-8(A)）に観察されたステンレス鋼の加工目と思われるプロフィールが確認されず、摩擦表面が吸着物によりおおわれている様子が観察された。これらの結果は、電場による潤滑性能の変化において、潤滑液中の蛋白濃度の増加が、大きく影響を与えることを示している。

Lubricant
Water solution of 0.5wt% HA + 3.0wt% γ -globulin

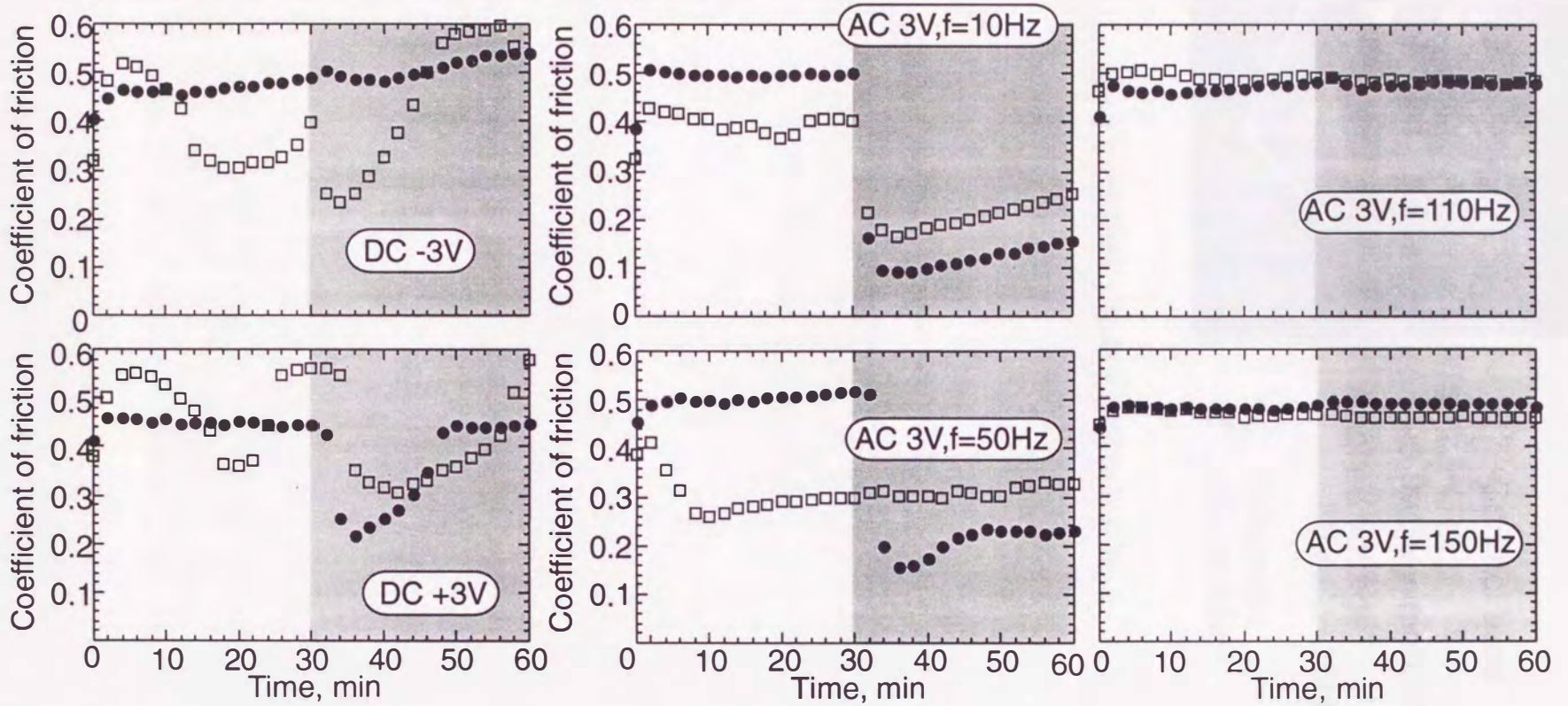
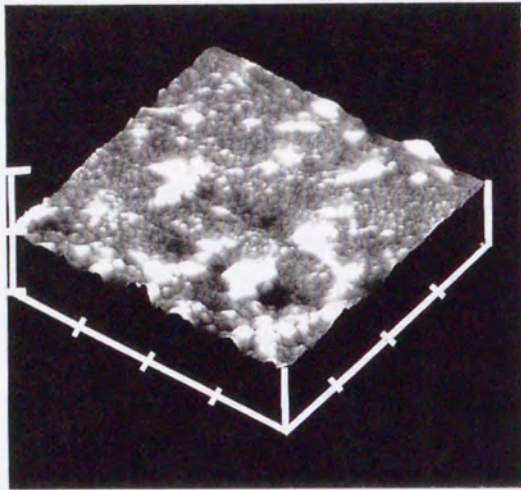


図8-11 正弦波交流電場が摩擦挙動に与える影響
(3.0wt% γ グロブリン添加HA水溶液潤滑)



Contact area
(0.5wt%HA
+ 3.0wt% γ -globulin)
Applied voltage
3V AC, f=10Hz)

X : 500nm/div
Z : 100 nm/div

図8-12 実験終了後の下部試験片表面

8・3・6 潤滑モードの変化が電場の効果に与える影響

潤滑モードを変化させるため、HA添加濃度を変化させた場合の結果を図8-13に、荷重・周期を変化させた場合の結果を図8-14に、それぞれ示す。

図8-13においては、HA添加濃度が増加し、流体潤滑膜形成が容易になるにつれ、-3V印加で摩擦係数の低下が、+3V印加で摩擦係数の増加が観察された。この現象は、図8-14においても観察された。これらの結果は、図8-6で観察された電場の効果と正反対である。

潤滑モードが境界潤滑よりも流体潤滑に近い混合潤滑領域では、摩擦材表面への潤滑液成分の吸着挙動に関しての上下摩擦材の差異は僅少となると考えられる。仮に、第3章にて提案した、micro-bondingに関する機構が成立するとするならば、蛋白成分の吸着が軟質材である導電性シリコンゴム側に促進される時に摩擦摩耗特性の劣化が発現しやすいと推測できる。ゆえに、流体潤滑に近い混合潤滑域においては、導電性シリコンゴム表面への γ グロブリンの吸着促進が行われる正電位印加の時に摩擦挙動が劣化するものと考えられる。また、他の機構として、関節液潤滑UHMWPE/ステンレス鋼(図3-4(B),(b), 図3-5(B),(b))において観察されたように、負電位印加によりステンレス鋼表面へ吸着促進された γ グロブリンが保護膜として作用したことも考えられるが、詳細については更なる検討が必要である。

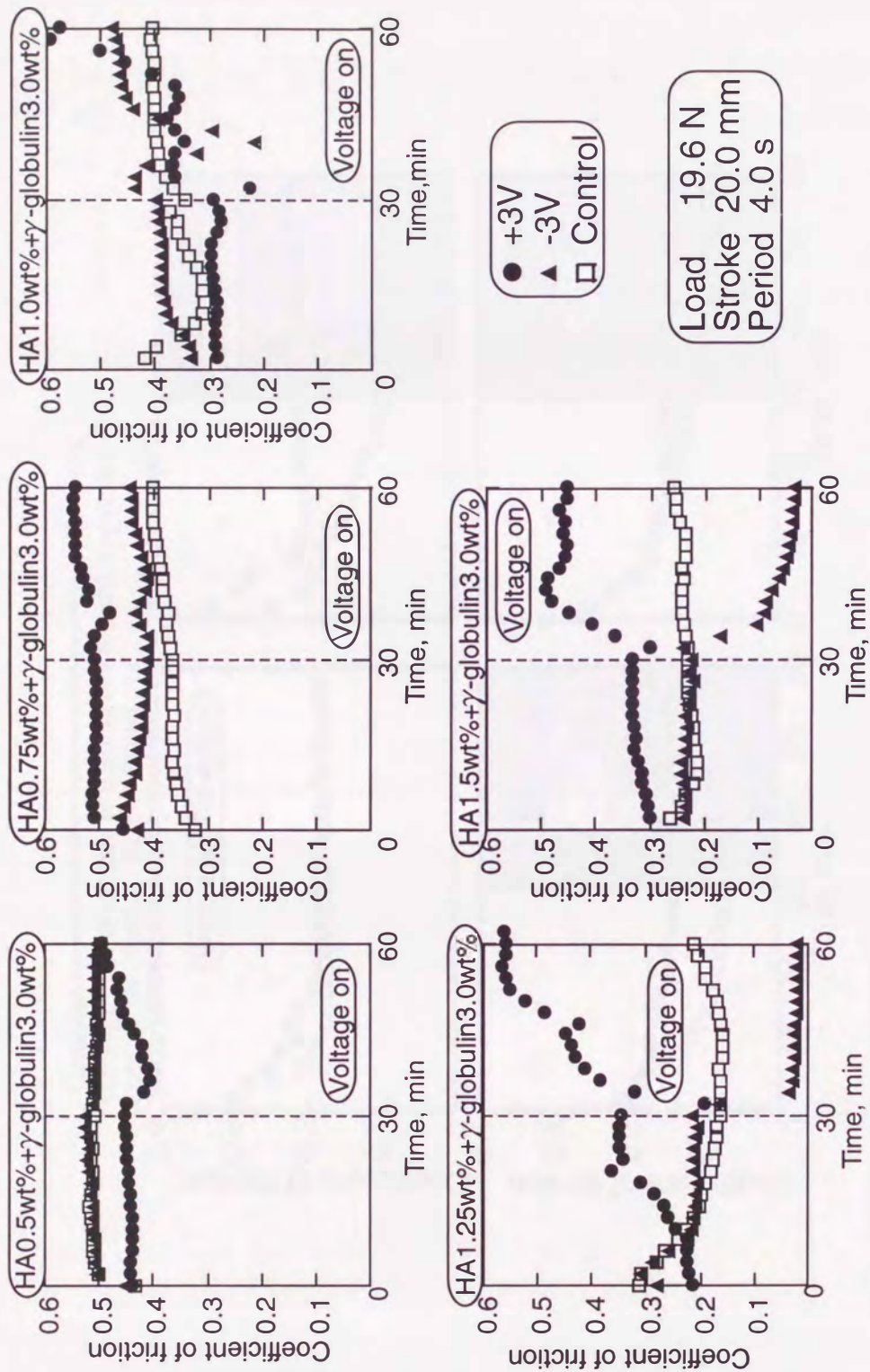


図8-13 潤滑モードの変化が電場の効果に与える影響 (1)

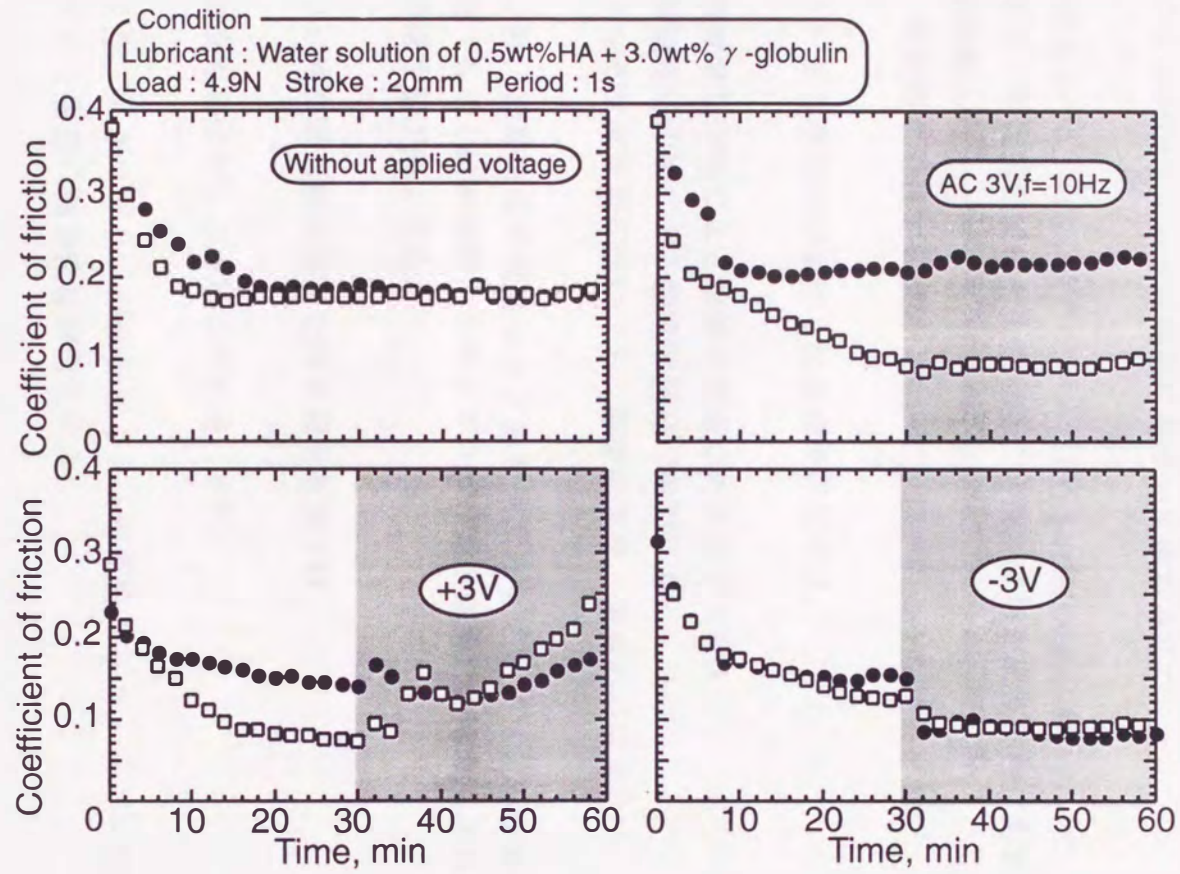


図8-14 潤滑モードの変化が電場の効果に与える影響 (2)

8・4 まとめ

導電性シリコンゴムとSUS316の往復動摩擦試験において次のことが明らかとなった。

- 1) 摩擦挙動の変化は、 γ グロブリンとヒアルロン酸の吸着状態の変化に起因することがAFMによる表面観察に基づいて推察された。
- 2) 生理的濃度の0.3wt% γ グロブリン添加0.5wt%HA水溶液において、直流電場の電位・電流値の変化と交流電場の印加周波数が摩擦挙動に影響を与えることが判明した。
特に、低摩擦が発現する機構について、以下のような提案をした。

(1) 流体膜形成が困難な混合潤滑領域では、

- ・ 直流電場印加による摩擦材表面での水素ガス発生
- ・ 直流電場印加による静電的反発（吸引）力
- ・ 正弦波交流電場印加による、摩擦面電気二重層の不安定化

により、摩擦条件の穏やかな下部摩擦面と γ グロブリンの吸着強度の脆弱化（もしくは摩擦面からの γ グロブリンの遊離）がもたらされた場合に潤滑性能が向上する。

(2) 流体膜形成が容易な混合潤滑領域では、

- ・ 直流電場印加による静電的反発（吸引）力

により、 γ グロブリンが軟質材である導電性シリコンゴム表面より遊離された場合に潤滑性能が向上する。