

## 人工股関節金属摺動面の摩耗および金属イオン溶出低減についての研究

金沢大学大学院医学系研究科がん医科学専攻機能再建学

(旧講座名: 整形外科科学講座)

(主任: 土屋教授)

吉 田 弘 範

近年, 金属対金属の摺動面(しゅうどうめん)(metal on metal, MoM)をもつ人工股関節が実用化されている。この摺動面は摩耗が少ない特長を有するが, 一方で摩耗粉からの金属イオン溶出の問題が指摘されている。そこで, 摺動面に対する修飾すなわち金属表面のコーティング加工や一方の材質をセラミックとすることで, どの程度摩耗量と金属イオン溶出を軽減できるかの実験的検討を行った。まず, ピンオンディスク型摩擦摩耗試験機を用いて実験を行った。摺動面の材質として, コバルトクロム合金(cobalt-chromium alloy, CoCr), ダイヤモンドライクカーボン(diamond like carbon, DLC)コーティングを施したCoCr, およびデルタセラミック(Delta ceramic)を選択した。組み合わせ(ピン/ディスク)は, CoCr/CoCr, CoCr/DLC, DLC/DLC, デルタセラミック/CoCrとした。それぞれについて, 摩擦係数, ピン摩耗量および溶液中の金属イオン濃度を測定比較した。また, CoCr/CoCr, DLC/CoCr, デルタセラミック/CoCr(ヘッド/シェル)の組み合わせについて, 同様の疑似関節液中で股関節シミュレーターによる摩擦摩耗試験を追加で行った。ピンオンディスク摩擦摩耗実験では, 摩擦係数はデルタセラミック/CoCr > CoCr/CoCr > CoCr/DLC > DLC/DLCの順に小さくなった。摩耗量は, CoCr/CoCr > DLC/DLC > CoCr/DLC, デルタセラミック/CoCrの順に減少した。Coイオン濃度は, CoCr/CoCr > デルタセラミック/CoCr > CoCr/DLC > DLC/DLCの順に, Crイオン濃度は, デルタセラミック/CoCr > CoCr/CoCr > DLC/DLC > CoCr/DLCの順に低下した。股関節シミュレーターによる摩擦摩耗試験では, CoCr/DLCのDLCコーティングは早期に剥離した。100万サイクルの時点における摩耗量はデルタセラミック/CoCrの組み合わせが, CoCr/CoCrに比較して, 約三分の一に低下していた。また, デルタセラミック/CoCrの組み合わせでの金属イオン濃度は, CoCr/CoCrに比較して三分の一以下に低下していた。ピンオンディスクの摩擦摩耗試験においては, DLCをコーティングすることによりCoCr合金の摩耗を低減し, 金属イオン溶出を低下させることが可能であった。しかし, 股関節シミュレーターにおいては, コーティングの剥離を来した。これに対し, デルタセラミック/CoCrの組み合わせは, 股関節シミュレーターにおいても摩耗量および金属イオンの低減が可能であった。

**Key words** hard on hard articulation, total hip arthroplasty, diamond like carbon, surface engineering, ion concentration

## 【 緒 言 】

人工股関節置換術(total hip arthroplasty, THA)は1950年代にCharnleyらにより開発されたlow-friction arthroplasty(チャンレー型人工股関節)の出現以降, 発展を遂げてきた<sup>1,2)</sup>。今日のTHAはインプラントと骨の固着性の向上や摺動面の耐摩耗性の向上により, 長期成績は飛躍的に向上している<sup>3)</sup>。しかしながら, 人工材料であるが故, 依然として耐久性には限界があり, 脱臼や術後感染などの問題も存在する。特に若年の患者では,

より長期の安定した成績が求められるが, 活動性が高いため, 人工関節の摩耗から骨溶解, 人工関節のゆるみへと進行し, 再置換術が必要となる可能性が考えられる。また, 脱臼も生じやすい。そのため, 若年患者への適応拡大には摺動部の耐摩耗性能は重要な鍵である。また同時に, 脱臼抵抗性向上のためには大骨頭径のインプラントが必要である。

このような若年患者に対するTHAとして大骨頭径を可能とし, また摩耗が少ない金属対金属(metal on metal, MoM)の摺動面を持つインプラントが開発され

平成25年8月21日受付, 平成25年9月13日受理

Abbreviations: Co, cobalt; CoCr, cobalt-chromium alloy; CoM, ceramic on metal; Cr, chromium; DLC, diamond like carbon; EDS, Energy dispersive X-ray spectrometry; MoM, metal on metal; MoP, metal on polyethylene; SEM, Scanning Electron Microscope; T-FAD, T-shape filtered arc deposition; THA, total hip arthroplasty

た．この摺動面はメタルオンポリエチレン (metal on polyethylene, MoP) の摺動面と比較して，低摩擦を実現しているが，金属摩耗粉による固有の問題，すなわち血中金属イオン濃度の上昇や，人工関節周囲の偽腫瘍 (pseudo tumor) が報告されている<sup>4)5)</sup>．

これら金属摺動面特有の合併症を予防するため，摩擦および金属イオンの流出量を減らすことが臨床的に重要である．この対策として種々の対策が考えられるが，金属表面のコーティングや，セラミックの使用は臨床応用の可能性が高い<sup>6)~13)</sup>．そこで摺動面に対するそれらの修飾でどの程度摩耗量と金属イオン溶出を軽減できるかについて，ピンオンディスク型摩擦摩耗試験機，股関節シミュレーターを用いて実験的検証を行った．

#### 【材料および方法】

摺動面の材質として，コバルトクロム合金 (cobalt-chromium alloy, CoCr)，ダイヤモンドライクカーボン (diamond like carbon, DLC) コーティングを施した CoCr，およびデルタセラミック (Delta ceramic) を選択した．組み合わせ (ピン/ディスク) は，CoCr/CoCr，CoCr/DLC，DLC/DLC，デルタセラミック/CoCrとした．これらの組み合わせについて，まず，ピンオンディスク型摩擦摩耗試験機を作成し実験を行った．この試験機は試料台に固定されたディスクの表面でピンを摺動させ，ピンとディスクの間に作用する摩擦力をセンサーにより測定し，その摩擦力と垂直荷重から動摩擦係数をリアルタイムに計測する機械である．関節内の環境に近づけるため，疑似関節液 (ヒアルロン酸含有生理食塩水) の中で摩擦摩耗試験をおこなった．また，CoCr/CoCr，DLC/CoCr，デルタセラミック/CoCr (ヘッド/シェル) の組み合わせについて，同様の疑似関節液内で股関節シミュレーターを用いての摩擦摩耗試験を追加で行った．

CoCr表面へのDLC成膜方法にはT-shape filtered arc deposition (T-FAD) system (T型アークデポジションシステム) (株式会社オンワード技研, 石川) を用いた．これは，黒鉛にアークプラズマを照射し，カーボンイオンを発生させる仕組みである．カーボンイオンはコイルにより発生した磁界により進行方向を曲げられ母材にコーティングされ，イオン化していない不純物 (Droplet) は分離されることになる．成膜条件は表1のとおりであり，成膜形成材料 (黒鉛) と母材 (CoCr) 間のバイアス電圧を100V，気圧0.02Pa，膜厚0.35 $\mu\text{m}$ とした．これによりダイヤモンド構造と同じ $\text{sp}^3$ 結合の割合が高く，不純物の少ないDLCが成膜可能となる．このDLCは水素原子を含まず， $\text{ta-C}$ に分類され，従来のDLCと比較して高硬度であるという特徴をもつ (図1)．

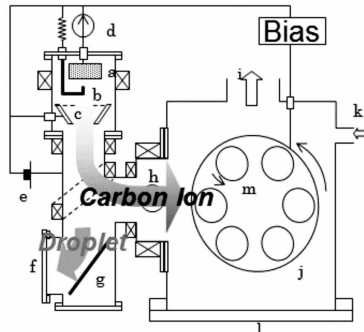
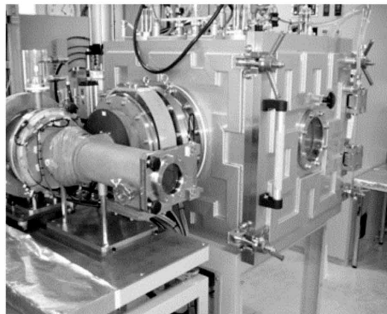
ピンオンディスク型摩擦摩耗試験機を用いて，ヒアルロン酸 (0.4 wt. %) を含有した生理食塩水内で摩擦実験を行った (図2)．摺動条件は，摺動速度：20mm/s，面圧：3.1MPa，摺動距離：15mとした．摺動時間は初期摩耗から安定域に入り，どの組合せでも摩擦係数が急激な変動をみせなくなる15分間とした．

Table 1 . Physical properties of DLC films

Membrane architecture	ta-C
Deposition conditions	T-FAD
Bias [V]	DC 100
Pressure [Pa]	0.02
Thickness [ $\mu\text{m}$ ]	0.35
$\text{sp}^3$ ratio [%]	80

Ta-C, The type of DLC in this study; T-FAD, T-shape filtered arc deposition system (Fig. 1), Bias, The electrical voltage between substrate (CoCr) and target (graphite);  $\text{sp}^3$ , carbon-carbon bond in diamond.  $\text{sp}^2$  is carbon-carbon bond in graphite.

A



B

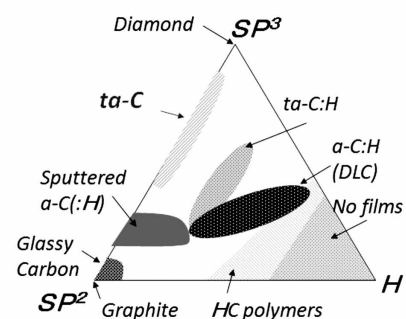


Fig. 1 . A) Picture and schematic illustration of the T-shape filtered deposition system.

The surface of CoCr is covered with diamond like carbon (DLC).The droplet is separated and the substrate is coated by only the carbon ion. B) Ternary phase diagram in amorphous carbon-hydrogen alloys. DLC is composed of  $\text{sp}^3$  (diamond structure),  $\text{sp}^2$  (graphite structure) and H (hydrogen). The behavior of DLC varies according to the ratio of these components. The DLC in this study contains no hydrogen and high levels of  $\text{sp}^3$ . It is classified in ta-C.

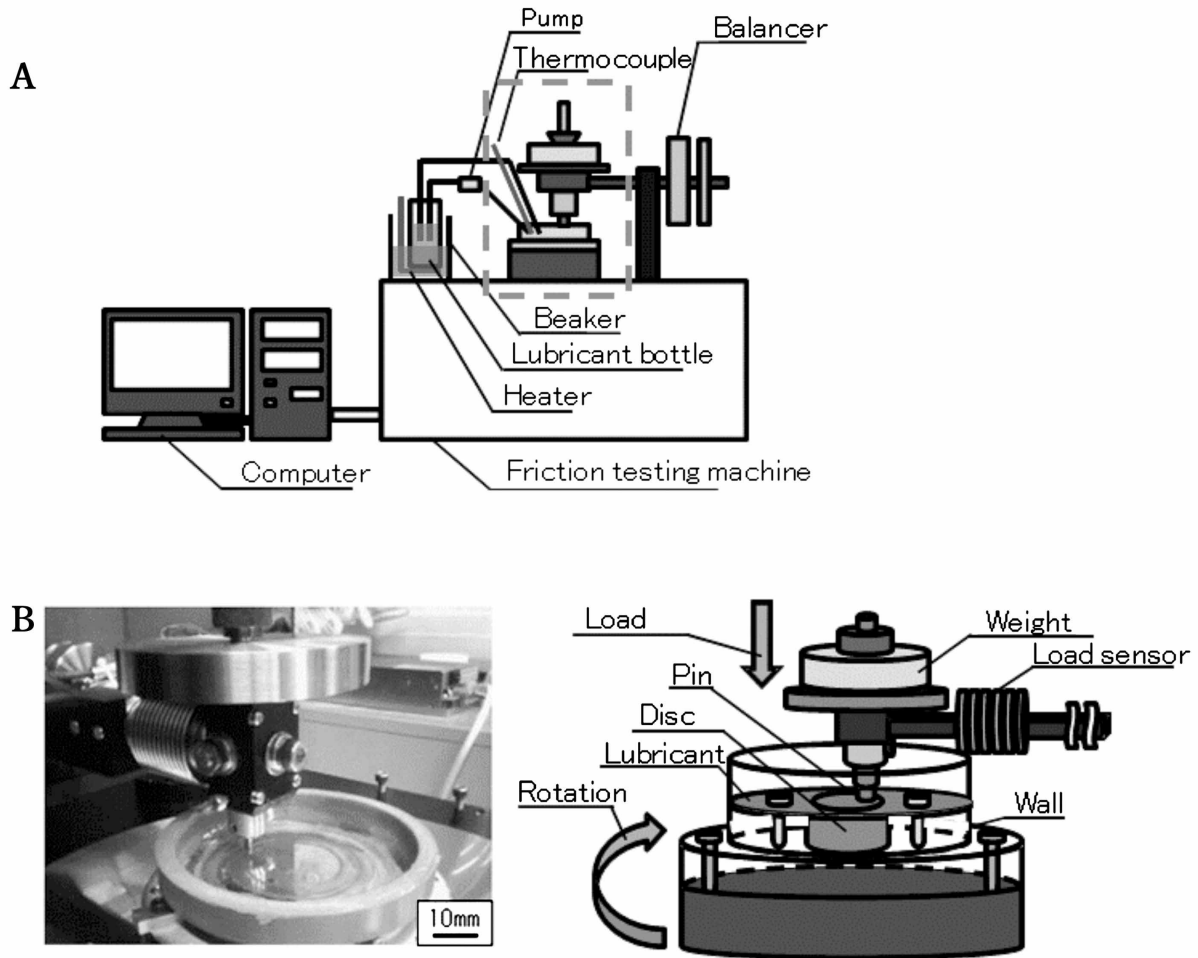


Fig. 2 .  
 A) Schematic illustration of the whole of the pin on disc-type friction testing machine. B) Picture and schematic illustration of the sliding part of the pin on disc-type friction testing machine. The part framed by dotted line in Fig. 2 A). The lubricant was kept at 37 °C. The sample was removed from lubricant bottle.

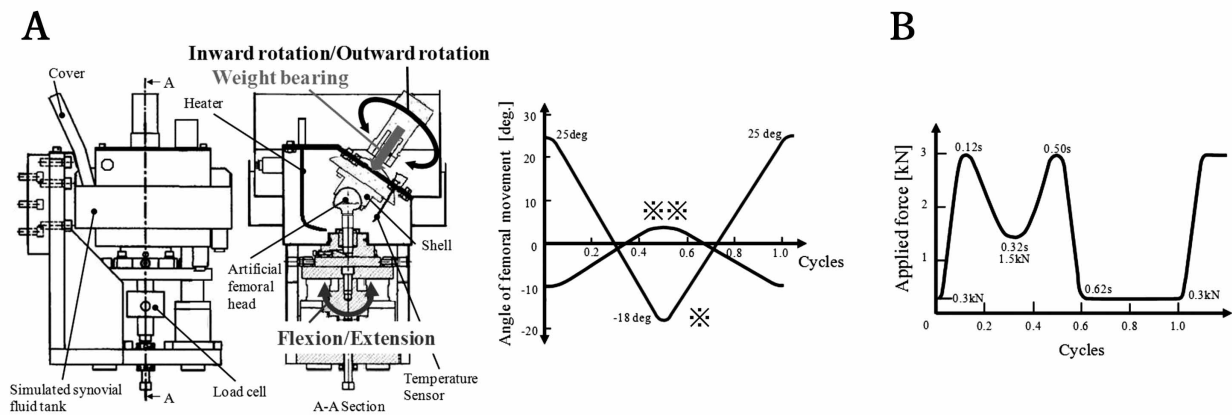


Fig. 3 . A) Schematic illustration of hip simulator. The left figure shows an appearance of hip simulator. The right figure shows the cross section on the A-A plane. B) Loading condition of hip simulator. X-axis means cycles in both graph. Y-axis means angle of femoral movement (deg.) in the left graph, and means applied force (kN) in the right graph. The curve shows flexion and extension. Plus means flexion. Minus means extension. The curve shows rotation. Plus means inward rotation. Minus means outward rotation.

また、同様のピンオンディスク実験装置を用いて摩擦実験を行った。ヒアルロン酸 (0.4 wt. %) を含有した生理食塩水を 37 に保ち、摺動速度：20mm/s、面圧：3.1MPaとした。摺動距離：8600mにおけるピン質量を測定することで摩擦量を算出した。

潤滑液の金属イオン濃度測定には、ICP発光分析装置 (Varian, Inc., Palo Alto, USA) を用いた。摺動距離：8600mでの潤滑液を10倍に希釈したものを5回測定し、その平均値を濃度とした。測定には検量線法を用いた。

CoCr/CoCr、CoCr/DLC の組み合わせにおいて、CoCrピン表面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) (株式会社日立ハイテクノロジーズ, 東京) で観察した。エネルギー分散型X線分析装置 (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDS) (株式会社堀場製作所, 京都) を用いて、摺動面の元素分析を行った。

また、CoCr/CoCr、DLC/CoCr、デルタセラミック/CoCr (ヘッド/シェル) の組み合わせについて、国際規格ISO14242-1に規定された股関節運動に準じ、股関節シミュレーター (中村留精密工業株式会社, 石川) を用いて摩擦・摩耗試験を行った (図3)。100万サイクル時点での摩擦量および金属イオン濃度を測定した。

ピンオンディスク摩擦摩耗試験、股関節シミュレーター摩擦摩耗試験のいずれにおいても、摩擦係数と金属イオン濃度については、1回の実験での複数回測定平均値±標準偏差を算出し、平均値の違いについてStudent's t検定より検定し、危険率5%の有意差で判定した。

#### 【成績】

ピンオンディスクの摩擦摩耗実験において、摩擦係数はCoCr/CoCrの組み合わせが0.328に対してCoCr/DLCは0.085、DLC/DLCは0.070と低下したが、デルタセラミック/CoCrは0.334と低下は認めなかった (図4)。摩擦量は、CoCr/CoCrが2.46mgに対してCoCr/DLCは0.08mg、DLC/DLCは0.15mg、デルタセラミック/CoCrは0.08mgといずれも低下した (図5)。Coイオン濃度はCoCr/CoCrが8.65mg/Lに対してCoCr/DLCは0.025mg/L、DLC/DLCは0.019mg/L、デルタセラミック/CoCrは、6.34mg/Lと低下した (図6)。Crイオン濃度はCoCr/CoCrが0.25mg/Lに対してCoCr/DLCは0.023mg/L、DLC/DLCは0.025mg/Lと低下したが、デルタセラミック/CoCrは0.48mg/Lと上昇した (図7)。CoCr/CoCrの組み合わせにおけるCoCrピン表面を走査

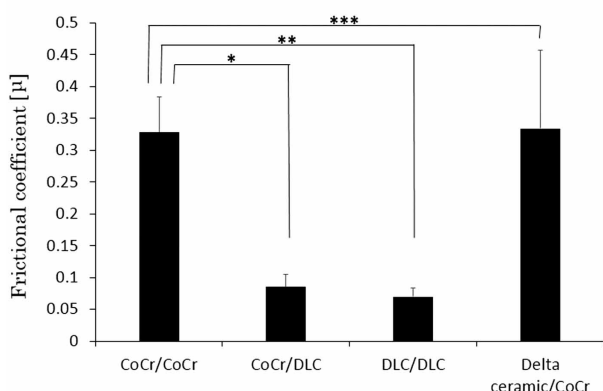


Fig. 4 . Comparison of frictional coefficient in pin on disc friction test.

The error bars show standard deviation. \*  $p=3.03 \times 10^{-56}$ , \*\*  $p=1.82 \times 10^{-55}$ , \*\*\*  $p=0.313$ .

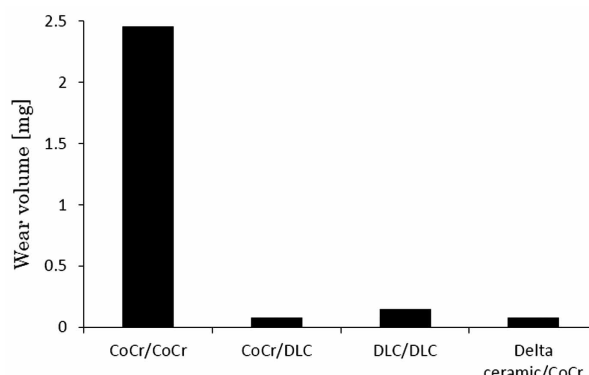


Fig. 5 . Comparison of wear volume in pin on disc wear test.

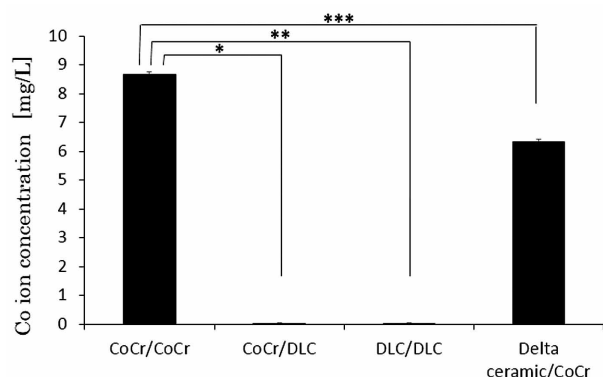


Fig. 6 . Comparison of Co ion concentration in pin on disc wear test.

The error bars show standard deviation. \*  $p=3.12 \times 10^{-9}$ , \*\*  $p=2.97 \times 10^{-9}$ , \*\*\*  $p=1.29 \times 10^{-11}$ .

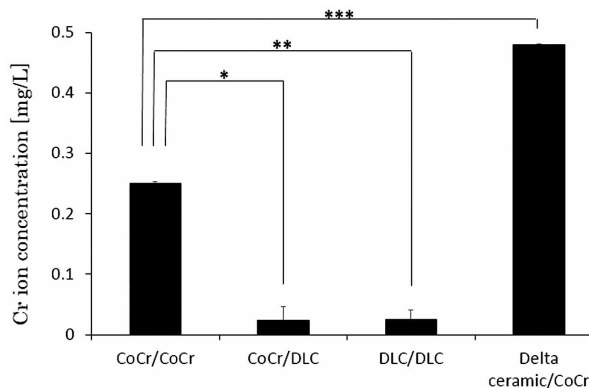


Fig. 7 . Comparison of Cr ion concentration in pin on disc wear test.

The error bars show standard deviation. \*  $p=1.21 \times 10^{-4}$ , \*\*  $p=1.46 \times 10^{-5}$ , \*\*\*  $p=3.05 \times 10^{-16}$ .

型電子顕微鏡で観察をすると、周囲に比べ黒色を呈する部分を認めた。同部位の組成を分析をするとCo, Crに加え、酸素の割合が高かった(図8)。また、CoCr/DLCの組み合わせにおけるCoCrピン表面を走査型電子顕微鏡で観察をすると、周囲に比べ黒色の付着物を認めた。同部位の組成を分析をするとCo, Crに比して、炭素の割合が高かった(図9)。

股関節シミュレーターによる摩擦摩耗試験では、

DLC/CoCrのDLCコーティングは15万サイクルの時点で剥離が確認された。そのため、この組み合わせは15万サイクルで実験を終了した。100万サイクルの時点における摩耗量は、CoCr/CoCrでは、ヘッド, 13.2mm<sup>3</sup>; シェル, 1.12mm<sup>3</sup>; 総摩耗量 14.3mm<sup>3</sup>, デルタセラミック/CoCrでは、ヘッド, 0.0915mm<sup>3</sup>; シェル, 5.29mm<sup>3</sup>; 総摩耗量, 5.38mm<sup>3</sup>であり、デルタセラミック/CoCrの組み合わせでは、CoCr/CoCrに比較して摩耗量は約三分の

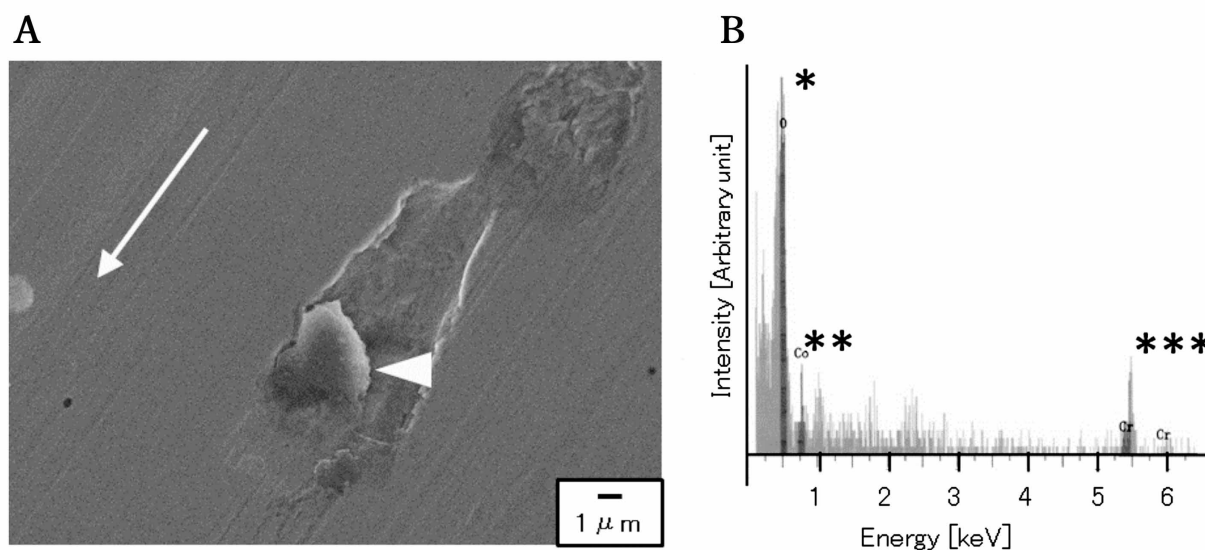


Fig. 8. Worn surface of the CoCr pin (CoCr/CoCr) at sliding distance 10.8km. A) SEM micrograph. White arrow shows sliding direction. White arrow head shows a particle buried in the pin surface. B) Elemental analysis of the particle (white arrow head in SEM micrograph). X-axis means element-specific X-ray energy [keV]. Y-axis means X-ray intensity [arbitrary unit]. \* Oxygen, \*\* Cobalt, \*\*\* Chromium.

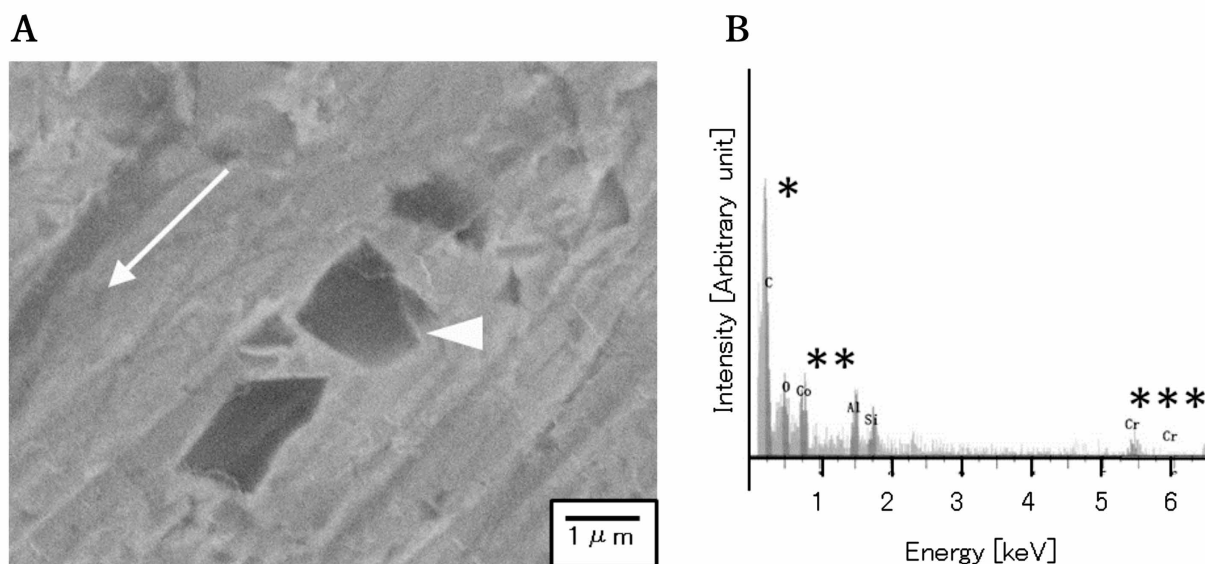


Fig. 9. Worn surface of the CoCr pin (CoCr/DLC) at sliding distance 8.6km. A) SEM micrograph. White arrow shows sliding direction. White arrow head shows a particle buried in the pin surface. B) Elemental analysis of the particle (white arrow head in SEM micrograph). X-axis means element-specific X-ray energy [keV]. Y-axis means X-ray intensity [arbitrary unit]. \* Carbon, \*\* Cobalt, \*\*\* Chromium.



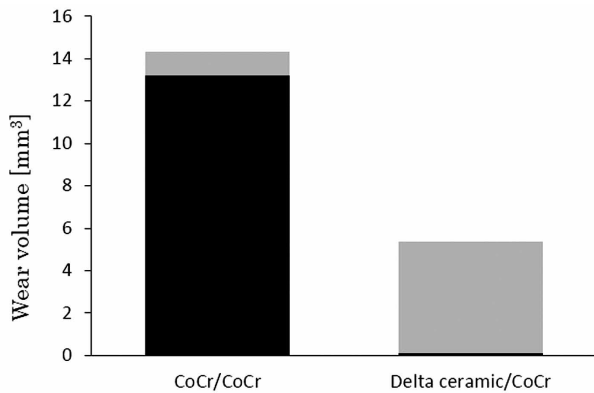


Fig. 10 . Comparison of wear volume in hip simulator wear test. Black segment of the column shows wear volume of the head, and gray segment of the column shows wear volume of the shell.

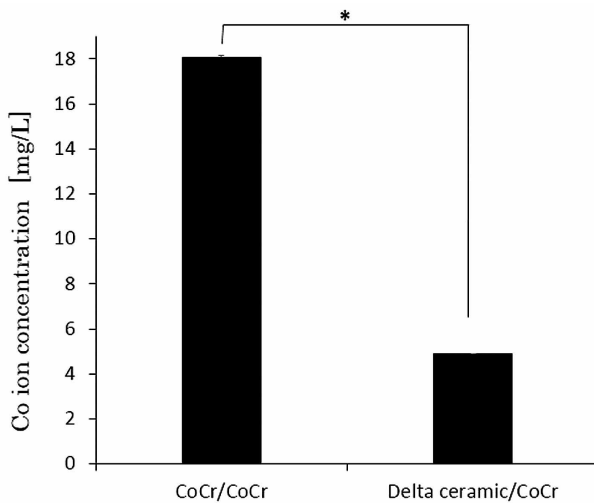


Fig. 11 . Comparison of Co ion concentration in hip simulator wear test. The error bars show standard deviation. \*  $p=1.37 \times 10^{-12}$ .

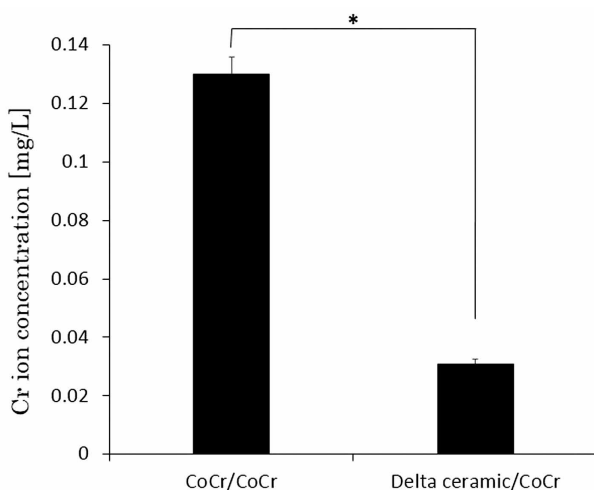


Fig. 12 . Comparison of Cr ion concentration in hip simulator wear test. The error bars show standard deviation. \*  $p=1.45 \times 10^{-6}$ .

一に低下していた (図10) . また金属イオン濃度は , Co, 18.05mg/L; Cr, 0.130mg/L (CoCr/CoCr): Co, 4.89mg/L; Cr, 0.0309mg/L (デルタセラミック/CoCr) であり , デルタセラミック/CoCrの組み合わせではCoCr/CoCrと比較して三分の一以下に低下していた (図11, 12) .

#### 【考 察】

人工股関節の固定性は材料 , デザイン , 表面加工 , 手術手技の進歩により向上し , 確実な股関節機能の回復とその持続性を可能にしつつある . しかし , 摺動面から生じた摩耗粉に対する生体反応によってインプラント周囲骨溶解が発生し , インプラントの弛みを生じることが知られており<sup>14)</sup> , 関節摺動面を低摩擦・低摩耗にすることが人工股関節インプラントの長期成績にとって重要である . それと同時に , 高い活動性を許容するためのインプラントの安定性という観点も重要である .

Charnley<sup>1)</sup> はMoPの摺動面を持つ人工股関節で骨頭径を22mmとした . これにより , 1サイクルあたりの摺動距離を大径骨頭よりも小さくし , ポリエチレンの体積摩耗率を小さく抑えることが可能となり , 良好な長期成績をもたらした<sup>15)</sup> . しかしながら , 摩耗に伴う骨溶解を長期的に抑制することはできず , また脱臼抵抗性が小さいことも問題となった . 2000年頃から各種ハイリークロスリンクポリエチレンが使用されるようになった . 10年成績でも線摩耗率は0.3mm程度で , ほとんどが初期クリープ変形によるものであることから , ポリエチレンの摩耗の問題はハイリークロスリンクにより克服されつつある<sup>16)</sup> . しかしながら , 骨頭径を大きくすると相対的にポリエチレンが薄くなり , それが摩耗を促進させる懸念が依然あるため , 骨頭径を大きくすることに関しても懸念が存在する . 一方 , MoMの場合は , MoPと比較して摺動面の摩耗が少ないため , さらに大きな骨頭径のインプラントが開発された . これにより , 可動域が広く , 脱臼しにくい人工関節が可能となったが , 一方で , 摺動面からの金属摩耗粉による体内金属イオンの上昇 , それに伴った人工関節周囲の偽腫瘍 (pseudo tumor) などの合併症の存在が指摘されている<sup>17)18)</sup> . 骨頭径を大きくでき , かつ摺動面からの金属イオン流出を可能な限り抑えることができる摺動面が理想であり , それゆえ , 今回の研究ではDLCやセラミックなどでの修飾を摺動面に試みた .

DLCはダイヤモンドに似た性質を示すアモルファス (非晶質な) カーボンである . 炭素原子からなる物質としては , 黒鉛やダイヤモンドがあるが , 黒鉛は炭素原子が2次元で連なる結晶構造 ( $sp^2$ 結合) を有し , ダイヤモンドは炭素原子が3次元で連なる結晶構造 ( $sp^3$ 結合) を有する . DLCはごく狭い範囲で見ればこれら  $sp^2$ 結合や  $sp^3$ 結合の結晶構造を持つが , これらがランダムに連なることで全体としては非晶質な物質となる . そのため , それぞれの結合の存在比によってその性質が異なる . またDLC中に存在する水素原子の割合によっても , その

性質が左右される<sup>19)20)</sup>。DLCは生体適合性が良いことがこれまでに報告されており<sup>21)~26)</sup>、人工血管、血管内ステントなどへの応用が試みられている<sup>27)~29)</sup>。また高硬度であり、表面が平滑であることから、摩擦係数が小さくなり耐摩耗性が高いという特徴をもつ<sup>30)</sup>。

一方、セラミックは金属元素、半金属元素、非金属元素の中の少なくとも2つの元素グループの間で形成される化合物からなり、高温での熱処理によって焼き固めた焼結体である<sup>31)</sup>。セラミックは高硬度であり耐摩耗性が高いため、これまでに人工関節の摺動面材料として用いられてきた。しかし、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は靱性が低い物質であるため、脆性破壊による人工関節の破損につながった<sup>32)</sup>。またジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) はアルミナよりも靱性が高い特徴を有するが、温度変化により結晶構造に相転移が起こり、これは体積変化を伴うため、やはり人工関節の破損につながる危険性がある<sup>33)34)</sup>。これらのセラミック材料に代わり、デルタセラミックが開発された。これは、アルミナとジルコニアを混合した材料で、靱性が高く、相転移による破壊が生じないという特徴を持つ。近年、このセラミックを用いたセラミックオンセラミック、セラミックオンメタルの人工関節が臨床応用されている<sup>35)36)</sup>。

ピンオンディスク実験において、CoCr/CoCr、デルタセラミック/CoCrの組み合わせでは摩擦係数が高いのに対し、ディスクのみ、もしくはピン、ディスクの両方にDLCを被膜したことにより、摩擦係数は著しく低下した。これは、CoCr/CoCrの組み合わせでは同種金属であることが原因で、凝着摩耗が生じやすくなるためと考えた<sup>37)</sup>。また、デルタセラミック/CoCrの組み合わせでは硬いデルタセラミックがCoCr合金を磨き上げ、表面の微細な凹凸がなくなったことにより、ピンとディスクの真実接触面積が増大し流体潤滑も失われ、かえって摩擦係数が大きくなったと考えた。

ピンオンディスク実験において、CoCr/CoCrの組み合わせでは摺動距離の増加につれてピン摩耗量が大きく増加する。これに対し、DLCをディスク上に被膜したものはピン摩耗量が極めて小さい(図5)。CoCr/CoCrの組み合わせでは、図8に見られるような移着粒子が生じており、この粒子は酸化硬化することによりスクラッチ痕を生じさせ、摩耗を促進するものと考えられる。CoCr/DLCの組み合わせにおいてはピン摺動面の観察より黒色粒子が観察された(図9)。この粒子の成分分析結果より、DLCが部分的に破碎され相手ピン材への埋まり込みが生じたものと考えた。この粒子付近にはスクラッチ痕も確認されているが、本来DLCが持つ摩擦係数の低さが発揮され摩耗を抑制しているものと考えられる。デルタセラミック/CoCrの組み合わせにおいても摩耗量が低下したが、これはCoCrに対し硬度が高いデルタセラミックピンに、ほとんど摩耗が起らなかったためと考えた。

ピンオンディスク実験においては、図6, 7に示すように、CoCr/CoCr、デルタセラミック/CoCrの組み合わせと比較し、ディスク、またはピンとディスクの両方にDLC被膜を施すことでCo, Crともイオン濃度が減少した。これは、DLC被膜がCoCr合金イオン化のバリア効果をもたらしているためと考えた。デルタセラミック/CoCrの組み合わせでは摩耗量が少ないにも関わらず、Crイオン濃度はむしろ上昇した。これは、デルタセラミックピンには摩耗が起らなかったが、CoCrディスクが摩耗し、摩耗粉を生じたためと考えた。

一方、股関節シミュレーターによる摩擦摩耗試験では、DLC/CoCrのDLCコーティングは早期に剥離した。ピンオンディスク試験では摩擦方向が一定であるが、股関節シミュレーター試験では摩擦方向が3次元的に変化するため、応力が集中する部分が生じ、コーティングの剥離を来し、破綻したと考えられる。100万サイクルの時点におけるCoCr/CoCr、デルタセラミック/CoCr間の比較では、摩耗量はそれぞれ $14.3\text{mm}^3$ 、 $5.38\text{mm}^3$ とデルタセラミック/CoCrの組み合わせがCoCr/CoCrに比較して、約三分の一に低下していた(図10)。シェル側だけを比較するとデルタセラミック/CoCrの組み合わせの方が摩耗量が多い。これは高硬度のデルタセラミックヘッドがCoCrシェルを摩耗させたためである。しかし、ヘッドの摩耗量においてはデルタセラミックヘッドの摩耗量が圧倒的に少なく、総摩耗量ではデルタセラミック/CoCrの組み合わせの方がCoCr/CoCrに比較して約三分の一という結果となった。

また、金属イオン濃度は、それぞれ、Co,  $18.05\text{mg/L}$ ; Cr,  $0.130\text{mg/L}$  (CoCr/CoCr): Co,  $4.89\text{mg/L}$ ; Cr,  $0.0309\text{mg/L}$  (デルタセラミック/CoCr)であり、デルタセラミック/CoCrの組み合わせではCoCr/CoCrに比較して三分の一以下に低下していた(図11, 12)。これは、デルタセラミック/CoCrの組み合わせにおいて摩耗量が抑えられたことで、摩耗粉が減少し、表面積の増加によるイオンの溶出もまた抑えられた結果と考えられる。

ピンオンディスク実験においては、DLCコーティングは良好な結果を示したものの、股関節シミュレーターでは剥離を来し実用的ではなかった。一方、セラミックオンメタルの組み合わせでは、摩耗量が約三分の一に抑えられたが、ピンオンディスク実験におけるDLCコーティングほどの劇的なイオン流出抑制効果はなかった。ただし、この組み合わせは現在市販されているMoM摺動面に比べると臨床的には大きな効果が得られるものとする。今後は、より実用的なコーティング、あるいはより実用的な摺動面組み合わせを開発することが必要であり、それを検証するにあたって、今回用いた実験系は有効であると考えられる。

## 【結 論】

DLCを被膜したCoCr合金と非被膜CoCr合金およびデルタセラミックを用いて摩擦摩耗試験および金属イオン濃度測定を行った結果、以下の点が明らかとなった。

1. ピンオンディスク摩擦摩耗試験において、CoCr/CoCrの組み合わせでは凝着摩耗を起こすため、摩耗量、摩擦係数、金属イオン濃度の値が高くなった。
2. ピンオンディスク摩擦摩耗試験において、デルタセラミック/CoCrの組み合わせでは高硬度であるデルタセラミックには摩耗はほとんど生じなかったが、摩擦係数、Crイオン濃度の値は高くなった。
3. ピンオンディスク摩擦摩耗試験において、CoCr合金表面にDLCを被膜することで、摩耗量、摩擦係数、金属イオン濃度の値を大幅に抑制することができた。
4. 股関節シミュレーター試験において、CoCrヘッドに施したDLCコーティングは剥離を来たすため実用的ではなかった。
5. 股関節シミュレーター試験では、デルタセラミック/CoCrの組み合わせはCoCr/CoCrと比較して、摩耗量・金属イオン濃度が低下した。

## 【謝 辞】

稿を終えるに臨み、御指導と御高閲を賜りました恩師土屋弘行教授に深甚の謝意を捧げるとともに、直接の御助言と多大なる御指導を頂きました加畑多文准教授と金沢工業大学、新谷一博教授に深謝いたします。

## 【文 献】

- 1) Charnley J. Arthroplasty of the hip. A new operation. *Lancet* 1: 1129-1132, 1961
- 2) Charnley J. Total hip replacement by low-friction arthroplasty. *Clin Orthop Relat Res* 72: 7-21, 1970
- 3) Schmalzried TP, Peters PC, Maurer BT, Bragdon CR, Harris WH. Long-duration metal-on-metal total hip arthroplasties with low wear of the articulating surfaces. *J Arthroplasty* 11: 322-331, 1996
- 4) Delaunay C, Petit I, Learmonth ID, Oger P, Vendittoli PA. Metal-on-metal bearings total hip arthroplasty: the cobalt and chromium ions release concern. *Orthop Traumatol Surg Res* 96: 894-904, 2010
- 5) Williams DH, Greidanus NV, Masri BA, Duncan CP, Garbuz DS. Prevalence of pseudotumor in asymptomatic patients after metal-on-metal hip arthroplasty. *J Bone Joint Surg Am* 93: 2164-2171, 2011
- 6) Lappalainen R, Heinonen H, Anttila A, Santavirta SS. Some relevant issues related to the use of amorphous diamond coatings for medical applications. *Diam Relat Mater* 7: 482-485, 1998
- 7) Anttila A, Lappalainen R, Heinonen H, Santavirta S, Konttinen YT. Superiority of Diamondlike Carbon Coating on Articulating Surfaces of Artificial Hip Joints. *New Diam Front Carbon Technol* 9: 283-288, 1999
- 8) Tiainen VM. Amorphous carbon as a bio-mechanical coating - mechanical properties and biological applications. *Diam*

*Relat Mater* 10: 153-160, 2001

- 9) Brizuela M, Garcia-Luis A, Viviente JL, Bracerias I, Oñate JL. Tribological study of lubricious DLC biocompatible coatings. *J Mater Sci Mater Med* 13: 1129-1133, 2002
- 10) Hinuber C, Kleemann C, Friederichs RJ, Haubold L, Scheibe HJ, Schulke T, Boehlert C, Baumann MJ. Biocompatibility and mechanical properties of diamond-like coatings on cobalt-chromium-molybdenum steel and titanium-aluminum-manganese biomedical alloys. *Biomed Mater Res A* 95: 388-400, 2010
- 11) Thorwarth G, Falub CV, Müller U, Weisse B, Voisard C, Tobler M, Hauert R. Tribological behavior of DLC-coated articulating joint implants. *Acta Biomater* 6: 2335-2341, 2010
- 12) Zywił MG, Sayeed SA, Johnson AJ, Schmalzried TP, Mont MA. State of the art in hard-on-hard bearings: how did we get here and what have we achieved? *Expert Rev Med Devices* 8: 187-207, 2011
- 13) Ishida T, Clarke IC, Donaldson TK, Shirasu H, Shishido T, Yamamoto K. Comparing ceramic-metal to metal-metal total hip replacements - a simulator study of metal wear and ion release in 32- and 38-mm bearings. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 91: 887-896, 2009
- 14) Harris WH. The problem is osteolysis. *Clin Orthop Relat Res* 311: 46-53, 1995
- 15) Schmalzried TP, Callaghan JJ. Wear in total hip and knee replacements. *J Bone Joint Surg Am* 81: 115-136, 1999
- 16) Capello WN, D'Antonio JA, Ramakrishnan R, Naughton M. Continued improved wear with an annealed highly cross-linked polyethylene. *Clin Orthop Relat Res* 469: 825-830, 2011
- 17) Willert HG, Buchhorn GH, Fayyazi A, Flury R, Windler M, K?ster G, Lohmann CH. Metal-on-metal bearings and hypersensitivity in patients with artificial hip joints. A clinical and histomorphological study. *J Bone Joint Surg Am* 87: 28-36, 2005
- 18) Langton DJ, Jameson SS, Joyce TJ, Hallab NJ, Natsu S, Nargol AV. Early failure of metal-on-metal bearings in hip resurfacing and large-diameter total hip replacement: A consequence of excess wear. *J Bone Joint Surg Br* 92: 38-46, 2010
- 19) 齋藤秀俊．DLCの特徴と用途．DLC膜ハンドブック，第1版，40-46頁，株式会社 エヌ・ティー・エス，東京，2006
- 20) 鈴木秀人．DLC膜とは何か．事例で学ぶDLC成膜技術，第1版，2-8頁，日刊工業新聞社，東京，2003
- 21) Thomson LA, Law FC, Rushton N, Franks J. Biocompatibility of diamond-like carbon coating. *Biomaterials* 12: 37-40, 1991
- 22) Lu L, Jones MW, Wu RL. Diamond-like carbon as biological compatible material for cell culture and medical application. *Biomed Mater Eng* 3: 223-228, 1993
- 23) Allen M, Law F, Rushton N. The effects of diamond-like carbon coatings on macrophages, fibroblasts and osteoblast-like cells in vitro. *Clin Mater* 17: 1-10, 1994
- 24) McColl IR, Grant DM, Green SM, Wood JV. Low temperature plasma-assisted chemical vapour deposition of amorphous carbon films for biomedical-polymeric substrates. *Diam Relat Mater* 3: 83-87, 1993



- 25) Parker TL, Parker KL, McColl IR, Grant DM, Wood JV. The biocompatibility of low temperature diamond-like carbon films: a transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and cytotoxicity study. *Diam Relat Mater* 3: 1120-1123, 1994
- 26) Du C, Su XW, Cui FZ, Zhu XD. Morphological behaviour of osteoblasts on diamond-like carbon coating and amorphous C-N film in organ culture. *Biomaterials* 19: 651-658, 1998
- 27) Salah A, Vrahatis A, Karabinos I, Antonellis I, Ifantis G, Gavalitsis I, Anthopoulos P, Tavernarakis A. Success, safety, and efficacy of implantation of diamond-like carbon-coated stents. *Angiology* 58: 203-210, 2007
- 28) Roy RK, Lee KR. Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: a review. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 83: 72-84, 2007
- 29) Castellino M, Stolojan V, Virga A, Rovere M, Cabiale K, Galloni MR, Tagliaferro A. Chemico-physical characterisation and in vivo biocompatibility assessment of DLC-coated coronary stents. *Anal Bioanal Chem* 405: 321-329, 2013
- 30) 池永勝. DLC膜と成膜技術. 高機能化のためのDLC成膜技術, 第1版, 1-17頁, 日刊工業新聞社, 東京, 2007
- 31) 松田元秀. セラミックスの概要. 機能性セラミックス化学, 第1版, 1-7頁, 朝倉書店, 東京, 2004
- 32) Park YS, Hwang SK, Choy WS, Kim YS, Moon YW, Lim SJ. Ceramic failure after total hip arthroplasty with an alumina-on-alumina bearing. *J Bone Joint Surg Am* 88: 780-787, 2006
- 33) Chowdhury S, Vohra YK, Lemons JE, Ueno M, Ikeda J. Accelerating aging of zirconia femoral head implants: change of surface structure and mechanical properties. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 81: 486-492, 2007
- 34) 藤沢章. バイオイナートセラミックス. セラミックスの機能と応用, 第1版, 299-309頁, 技報堂出版, 東京, 2002
- 35) Cai YZ, Yan SG. Development of ceramic-on-ceramic implants for total hip arthroplasty. *Orthop Surg* 2: 175-181, 2010
- 36) Rainforth WM, Zeng P, Ma L, Valdez AN, Stewart T. Dynamic surface microstructural changes during tribological contact that determine the wear behaviour of hip prostheses: metals and ceramics. *Faraday Discuss* 156: 41-57, 2012
- 37) 山本雄二, 兼田楨宏. 表面損傷. トライボロジー, 第2版, 187-199, 理工学社, 東京, 2012

**Reduction of wear and metal ion release from metal bearing surfaces in total hip arthroplasty** Hironori Yoshida, Department of Orthopaedic Surgery, Graduate School of Medical Science, Kanazawa University, Kanazawa 920-8640 *Juzen Med. Soc.*, **122**, - (2013)

**Key words** hard on hard articulation, total hip arthroplasty, diamond like carbon, surface engineering, ion concentration

### Abstract

The use of metal on metal (MoM) devices in total hip arthroplasty has numerous advantages, including low wear volume, but one problem is the release of metal ions from wear particles. Therefore we performed an experimental investigation of how well various engineered surfaces decreased wear volume and metal ion release. The first test was with a pin on disc-type friction testing machine. A cobalt-chromium alloy (CoCr), CoCr coated with diamond like carbon (DLC), and Delta ceramic were the materials of the bearing surfaces. The pin/disc pairing was CoCr/CoCr, CoCr/DLC, DLC/DLC, and Delta ceramic/CoCr. For each pairing, we measured the friction coefficient, wear volume of the pin, and metal ion concentration in the simulated joint fluid solution. Also, a wear test was performed with the hip simulator in a similar simulated joint fluid for each head-shell pairing (CoCr/CoCr, DLC/CoCr, and Delta ceramic/CoCr). In the pin on disc wear test, the friction coefficient decreased in order of Delta ceramic/CoCr, CoCr/CoCr, CoCr/DLC and DLC/DLC. The wear volume of the pin decreased in order of CoCr/CoCr, DLC/DLC, CoCr/DLC and Delta ceramic/CoCr. The Co ion concentration decreased in order of CoCr/CoCr, Delta ceramic/CoCr, CoCr/DLC and DLC/DLC. The Cr ion concentration decreased in order of Delta ceramic/CoCr, CoCr/CoCr, DLC/DLC and CoCr/DLC. In the wear test with the hip simulator, the DLC coating of CoCr/DLC flaked early. At 1 million cycles, the wear volume in Delta ceramic/CoCr decreased to approximately one-third as compared with CoCr/CoCr. Also, metal ion concentrations decreased to one-third or less in Delta ceramic/CoCr as compared with CoCr/CoCr. In the pin on disc wear test, the DLC coating reduced both the wear of the CoCr alloy and metal ion release. However, in the wear test with hip simulator, the DLC coating flaked. In contrast, the pairing of Delta ceramic/CoCr reduced wear volume and metal ion release in the hip simulator.