

ICF 被覆を施した Ti-13Nb-13Zr 合金の性能評価

Performance Evaluation of ICF-Coated Ti-13Nb-13Zr Alloy

三木将仁^{1*}、森田真史²、平塚傑工³
Masahito Miki¹, Masafumi Morita², Masanori Hiratsuka³

¹ 埼玉大学総合研究機構

Innovative Research Organization, Saitama University

² 埼玉大学大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

³ ナノテック株式会社

Nanotec Corporation

Abstract

In this study has aimed to use Ti-13Nb-13Zr for the artificial joint sliding surface. Therefore, it is necessary to make an excellent ICF coating in abrasion resistance, the adhesive property and the biocompatibility. Then, the satisfied ICF coating was made and evaluated it. The generation of the pit was not admitted in the overpassive state shift part, and the overall corrosion was caused in the ICF coating group. Thus, it was judged that the ICF coating to Ti-13Nb-13Zr contributed to the improvement of corrosion resistance.

Key Words: DLC, ICF, artificial joint

1. 緒論

DLC (Diamond Like Carbon) はいわゆるダイヤモンド結晶構造を持つ炭素とグラファイト構造を持つ炭素のアモルファスな中間構造を持つ炭素の総称である。硬度が高く、耐摩耗性に優れ、耐薬品性が良いなど、様々な特性を持った膜である¹⁾。ICF は DLC の概念を拡張し、炭素原子配列を自由にコントロールすることで任意の結晶構造を持つ DLC 膜を形成することができることが特徴である。すなわち、ダイヤモンド構造に限りなく近い DLC 膜から、グラファイトに近い DLC 膜まで自由に変化可能な膜のことである。これによって使用目的に応じた、耐食性や耐熱性に優れた DLC 膜形成や耐摩耗性やトライボ特性に優れた DLC 膜な

どを作成することができる。DLC 膜は被処理材の摩擦係数が大幅に低減すると同時に耐摩耗性が著しく向上することがすでに知られている²⁾³⁾。ここでは PE との濡れ性の改善と生体親和性に優れた ICF 膜を金属母層に付与することを目的とする。本研究では、人工関節摺動面に使用するので、耐摩耗性、接着耐性、生体親和性に優れた ICF 膜を作成する必要がある。そこで、これらの条件を満たす ICF 膜を作成し評価した。

2. ICF 膜形成方法



Ti-13Nb-13Zr 平板に ICF 膜を被覆し、表面の濡れ性改善と耐食性維持能を評価した。

ICF 成膜条件および濡れ角測定結果を表 1 に示す。中間層にヘキサメチレルオキシシロキサン $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ を用いて ICF 膜と母材金属間の接着性を向

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255
電話 : 048-858-9584 FAX : 048-856-2577
Email : miki@mech.saitama-u.ac.jp

上させる。また、対 PE 摩擦による ICF 膜の耐摩耗性を向上させる狙いがある。ICF 膜は表 1 のごとく、2種類を試作した。1つは通常の ICF 膜で原料ガスにベンゼン(C6H6)を用いた。流量 3sccm で炭素原子をプラズマ化して、Si₂O(CH₃)₆ 表面に蒸着した(試料 No.1112)。一方、原料ガスを C₆H₆と Si₂O(CH₃)₆の混合気体(混合流量比 3sccm:0.5sccm)を流して成膜した(試料 No.1122)。Si₂O(CH₃)₆の混合は中間層と ICF 膜間のなじみを良くして、力学的不連続を解消する狙いがある。

Table 1 Ti-13Nb-13Zr への ICF 成膜
接触角 (成膜後)

| | 1112 通常ICF | 1122 SiドープICF |
|----------|---|---|
| 原料ガス | C6H6:3sccm | C6H6:3sccm Si2O(CH3)6:0.5sccm |
| 中間層 | Si2O(CH3)6 | Si2O(CH3)6 |
| 膜厚 | 0.5μm | 1μm |
| Si基板上接触角 |  |  |

3. Pin on Flat 往復動摩擦試験

【試験 1】トライボメータによる摩擦の測定

図 1 に示すピン試験片摺動面を表 1 の通常 ICF 被覆し、UHMWPE フラット試験片上を往復摩擦した。試験環境液にりん酸緩衝生理的食塩水(以下 PBS)を用いた。摩擦試験として、負荷 1N、平均摩擦速度 18mm/s、摩擦振幅 10mm、摩擦距離 360m とした。

(Pin 試験片の形状)

試験に用いたトライボメータは摩擦荷重 300g 以下である。1N を想定して Pin 試験片の摩擦面曲率半径を決定した。

まず、Φ28 骨頭(凸面)径と PE 臼蓋(凹面)の組み合わせから、Hertz 接触の式より図 2 の半径隙間 r に対する最大接触圧 P を算出した。体重 500N と仮定し、想定する半径隙間 20μm に対する最大接触圧 $P(r=20\mu\text{m})=7\times 10^5\text{Pa}$ を得た。ただし、計算で用いた Ti-13Nb-13Zr のヤング率 $E_1=70\text{GPa}$ 、ポアソン比 $\nu=0.3$ 、PE のヤング率 $E_2=0.5\text{GPa}$ 、 ν

$=0.45$ である。

次に、図 1 に示すピンの曲率半径を上記の最大接触圧 $P(r=20\mu\text{m})=7\times 10^5\text{Pa}$ と等しくなるように摩擦面の曲率半径を算出した。荷重を 1N とし、Hertz の式に従って曲率半径 R を算出した。人工関節と最大せ食圧が等価の曲率半径 $R=4.5\text{cm}$ を得た。

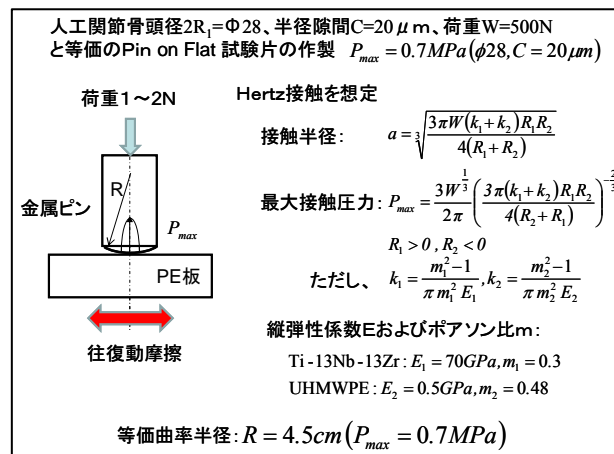


Fig.1 ピン試験片形状

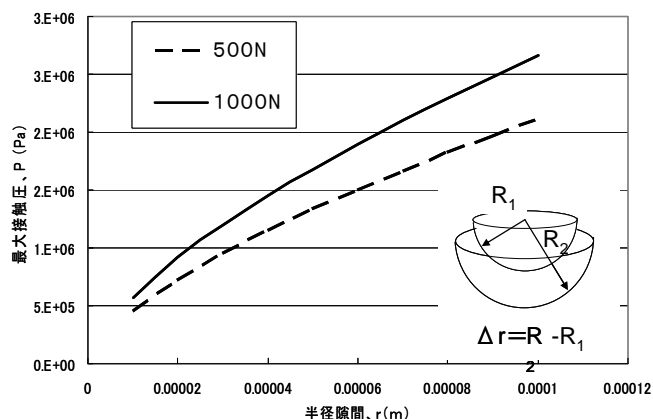


Fig.2 人工関節摺動部に生じる最大接触面圧

(ピンオンフラット往復動摩擦試験)

図 4 のピンオンフラット摩擦試験は流体膜の関与を排除した Ti-13Nb-13Zr 対 PE の固体間摩擦である。本研究の目的である人工関節の流体潤滑膜維持が常に維持できることが担保されていれば、このような実験は必要ない。しかし、体内では、あらゆる場合を想定して摺動面で摩耗粉の発生を検討しておく必要がある。従って、本試験は流体膜が破壊された環境を想定して、ICF 膜が PE の摩耗、母材金属である Ti-13Nb-13Zr の摩擦による溶出(耐食性)を検討するのが目的である。

摩擦試験機(CSM 社製:TRIBOMETER)の構造を図 3 に示す。回転運動を往復運動に変換する治具をディスク上に取り付け、PE 試験片を固定した。弾性アームに取り付けたピンホルダーにピン試験片を固定し、静荷重1N を負荷して、下部の PE 試験片を水平に運動させた。摩擦力を摩擦センサー(ロードセル)で検出した。

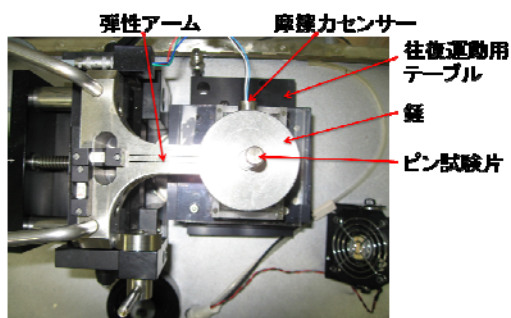
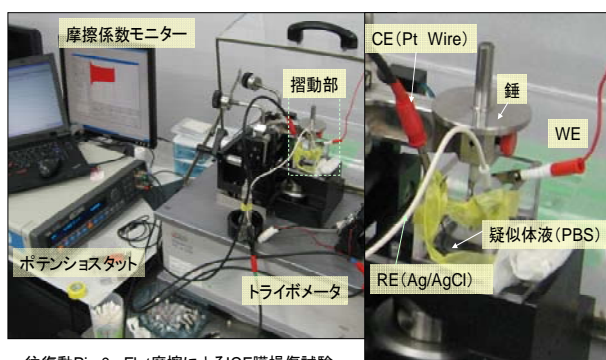


Fig.3 試験に用いたトライボメータ



往復動Pin On Flat摩擦によるICF膜損傷試験およびその電気化学的評価

揺動部拡大図

Fig.4 トライボメータとポテンシオスタット

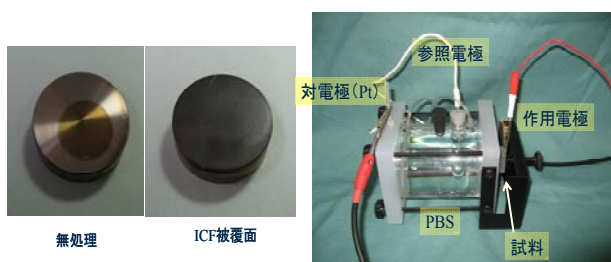


Fig.5 円板状試験片と電気化学分析用セル

【試験 2】アノード分極試験による耐食性の評価

摩擦試験と同時に、ポテンシオスタットを用いたアノード分極試験を実施した。作用電極にピン試験片(試験液に暴露する表面積 1cm^2)、対極に白金線、参照電極に Ag/AgCl を用いた。図 4 にトライボメータとポテンシオスタット装置の全体写真を示す。

ポテンシオスタットによる電気化学試験を実施した。初めに 50 分間、PBS 溶液中で電位を安定させた後、 -1V から $+2\text{V}$ (vs Ag/AgCl) まで $0.3\text{mV}/\text{sec}$ で直線的に電圧を増加させ、作用電極と対極間に流れる電流(電流密度)を記録した。尚、比較対照に非摩擦環境でのアノード分極試験も実施した。使用した試験片およびセルは図 5 に示す。

円板試験片の中央の褐色化した部分は実際にアノード分極試験をした後の腐食痕である。図 7 の分極特性と本試料写真の腐食痕写真から判定して、全面腐食で有ることが分かる。ICF 膜被覆試料にもうっすらと白色した円が見て取れる。

4. 結果及び考察

【試験 1】

図 6 に測定した摩擦係数の経時変化を示す。ICF 膜被覆しない Ti-13Nb-13Zr ピンと PE の摩擦は初期において摩擦係数の最大値 0.28 に達するが、その後、次第に減少し、 0.17 で安定した。一方、ICF 膜被覆面と PE の摩擦は初期から摩擦係数が 0.21 で一定であった。ICF 膜非被覆ピンと PE の摩擦では、摩擦初期の段階で、一種の焼け付きが生じ、PE がピン表面に移着する。その PE 移着過程において、PE の繊維化が生じ、移着・引き伸ばしにより摩擦係数が上昇すると考えられた。また、しばらくすると摩擦係数が低減する理由は金属ピン表面に移着した PE フィラメントが摩擦面を覆い、結果的に PE フィラメント対 PE プレーットの摩擦になり、摩擦係数が 0.17 に低減したものと考えられる。このことは人工関節の PE 摩耗メカニズムを解明する上で非常に重要な意味を持つ。すなわち、潤滑膜は破壊されると、PE の移着が起こり、繰り返し摩擦による繊維化した PE 粒子が脱落して、摩耗粉になることが想像される。一方、ICF 膜被覆面と PE の摩擦では、初期から一貫して摩擦係数は 0.2 であった。このことは ICF 膜には PE の移着が起こらず、本来の ICF と PE の摩擦係数を示しているものと思われる。摩擦面の SEM 写真においてもこの仮説を支持する PE 表面のスクラッチ痕が多数観察された。

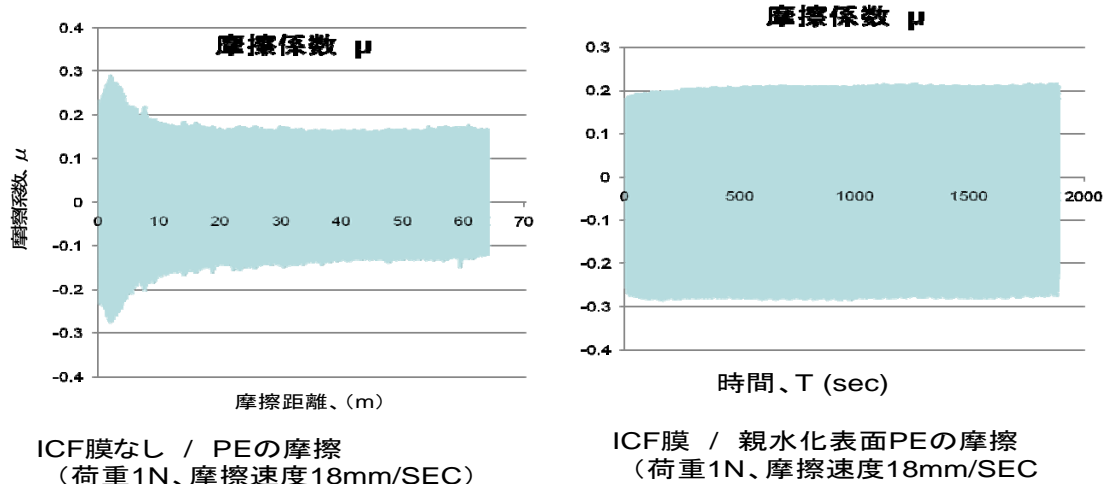


Fig.6 摩擦係数の経時的変化

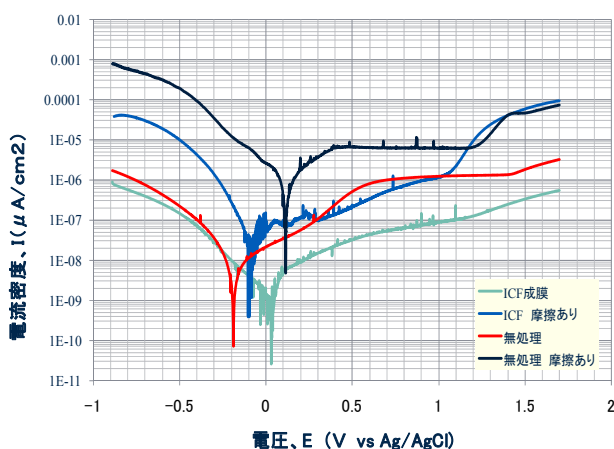


Fig.7 アノード分極試験の結果

【試験 2】

ポテンショスタットによる電気化学試験を実施した。初めに 50 分間、PBS 溶液中で電位を安定させた後、-1V から +2V (vs Ag/AgCl) まで 0.3mV/sec で直線的に電圧を増加させ、作用電極と対極間に流れる電流(電流密度)を記録した。図 7 に測定結果を示す。試験は、ICF 膜被覆のない金属面と被覆ありの金属面、また、摩擦ありと摩擦(静置)なしの合計4種類の試験条件を設定した。もっとも耐食性の良いのは ICF 膜被覆、且つ静地した場合であった。ICF 膜の有無による耐食性の向上は約 100 倍に達した。また、摩擦環境下でも 10 倍以上の耐食性向上がうかがえた。

5. 結論

ICF 膜は流体膜が破壊された人工関節摺動面のエマーゲンシー・プルーフとして、十分機能する

ものであることが示唆された。さらに、ICF 膜非被覆群の試験片にはピット発生が疑われる波形が、不動態領域から過不動態領域に移る際に多数観察されており、これらのピットコロージョンに対して敏感であることがうかがえた。ICF 膜を施さない金属表面では不動態域にかけては、摩擦を加えることによって耐食性が低下し、金属溶出を助長することが危惧される。このような耐食性の低下は生体安全性に重大な影響を与える。

一方、ICF 膜被覆群では過不動態移行部ではピットの発生は認められず、全面腐食が生じる様子が見えなくなる。このように、Ti-13Nb-13Zr に対する ICF 膜被覆は安定した耐食性の向上に寄与するものであると判断された。

参考文献

- [1] 中森秀樹, 平塚傑工, グウェンボロレ: "DLC 薄膜のトライボロジー", 精密工学会誌, Vol.71, No.9, pp.1090-1093 (2005).
- [2] Strondl, C. et al., "Properties and Characterization of Multilayers of Carbides and Diamond-Like Carbon", Surface & Coatings Technology, Vol. 142-144, pp.707-713 (2001).
- [3] Corbella, C. et al., "Time-Resolved Electrical Measurements of a Pulsed-DC Methane Discharge Used in Diamond-Like Carbon Films Production", Thin Solid Films, Vol.482, pp.172-176, (2005)