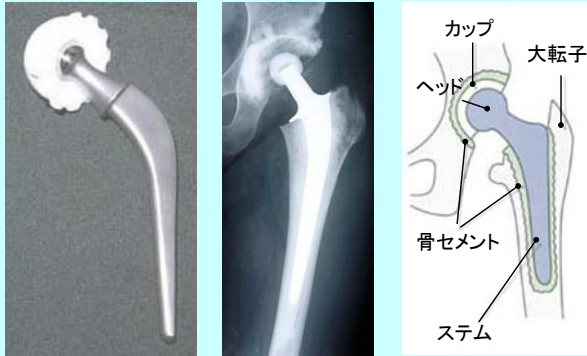


# DLC被覆した人工関節用金属材料 /UHMWPEの摩擦・摩耗特性

プロジェクト代表者 埼玉大学大学院理工学研究科 森田真史

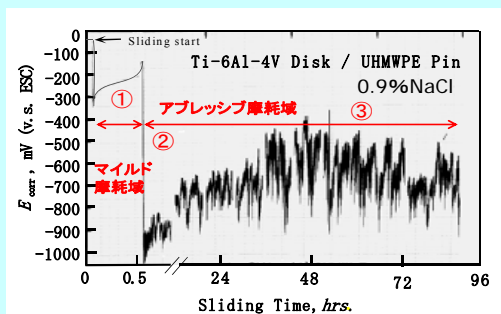
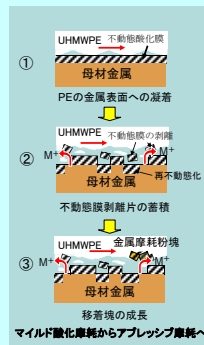
## 人工関節摺動部の耐摩耗性改善の必要性



人工股関節の耐用年数は、一般的に10年もつ人が約90%、15年もつ人が約80%といわれています。(中略)人工股関節に問題が起きる原因は感染や繰り返しの脱臼などさまざまな原因がありますが、もっとも大きな原因は人工股関節のゆるみです。ゆるみというのは人工関節の固定が弱くなることをさします。これは、骨頭(ヘッド)とカップの間のこすれ合いで生じる摩耗粉が原因で、人工関節の周りの骨組織が破壊されることにより引き起こされるといわれています。人工股関節の耐用年数を長くするためには、この摩耗粉の産出を減らすことが重要であり、現在では摺動面(こすれあう面)の新しい素材の開発が積極的に行われています。

<http://www.jinkokansetsu.jp/patient/column/jnt2a06.html> より引用

## 金属/UHMWPEの摩耗メカニズム

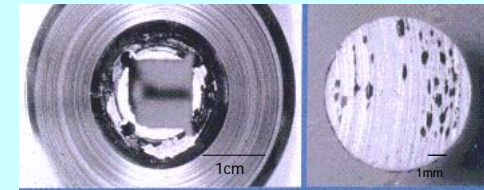


金属とPEの凝着により、金属酸化膜(不動態皮膜)の剥離が生じ、PE表面に蓄積され塊を形成する。さらに、直接金属母材を摩擦し、激しいアブレシブ摩耗を生じる。

## チタン合金/UHMWPEのPin-on-Disk 摩耗試験

### 金属とPEの摺動面

- チタン合金の摩擦面の平均粗さRaは0.1 μmから18.02 μmに増大
- PE表面には黒色の金属摩耗粉の凝集塊が多数の存在



Ti-6Al-4V Disk

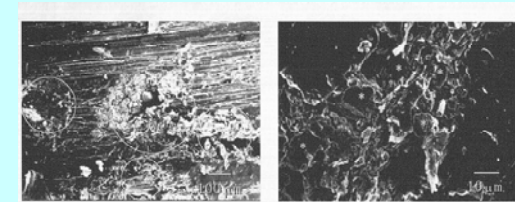
UHMWPE Pin  
摩耗量: 0.036g

Ra: 18.02 μm

(比摩耗量  $3.21 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nmm}$ )

### PE摩擦面のSEM写真

PE表面にチタン酸化物およびチタン金属摩耗粉が多数めり込んでいる様子が観察された。

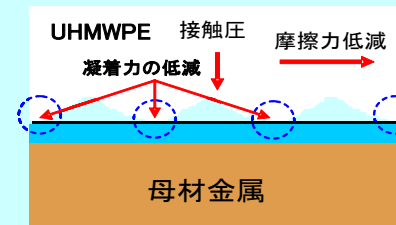


Clots of Ti alloy and Ti-Oxide  
Debris on UHMWPE Surface

\* Metal Wear Debris

M. Morita et al, JBMR 1995

## DLC膜被覆による相手材PEの摩耗量の改善 (母材金属との密着性、耐摩耗性に優れたDLC膜の作製)



### PEの摩耗低減対策

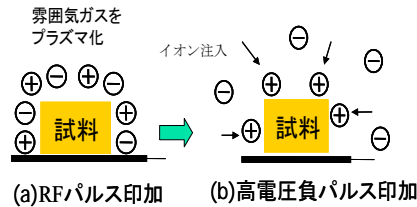
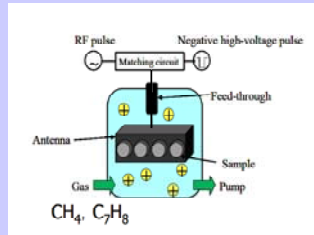
- wettabilityによる凝着力の改善
- 摩擦係数の低減
- 表面粗さの改善

金属表面をDLC膜で被覆  
(DLC膜は耐摩耗性、化学的安定性など  
摺動部材に適している)

- PEのアブレシブ摩耗は引張強度と伸びの積に逆比例する。J.K.Lancaster 1972  
$$\text{Wear} \propto [(U.T.S.)(E)]^{-1}$$
- 高分子材料の摩耗はタフネスに比例する。B.J.Briscoe & D.Tabor 1978
- 金属の表面粗さRaとPEの摩耗の関係 D.Dowson, et al 1985  
$$K = 4 \times 10^{-5} (R_a)^{1.2} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$$
- PEの摩耗は相手表面とのwettabilityが高いほど摩耗は少ない。H.Oonishi, et al 1989  
$$\text{金属} < \text{ZrO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$$
- PEの摩耗量は動摩擦係数の低下に伴って減少する。P.Kumer, et al, 1990
- 高分子材料の摩耗の式 J.A.Davidson, et al 1992  
$$\text{Wear} \propto (\sigma_c / \sigma_y) (\sigma_u E)^{-1}$$

# DLC傾斜膜の作成とその特性評価

## PBIIDプラズマイオン注入・成膜法 (Plasma Based Ion Implantation and Deposition)



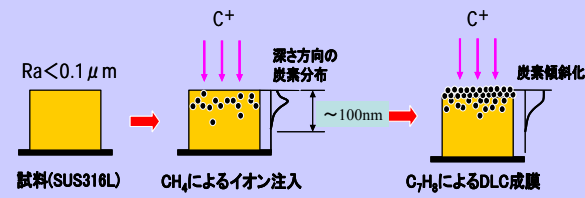
### 成膜形成法

1. 炉内を真空にする
2. 原料ガスを流入 ( $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_7\text{H}_8$ )
3. 高周波電源によりプラズマを発生させる
4. 負の高電圧パルスを印加し、正イオンを注入・成膜 (堆積)

### PBIID法の特徴

1. 三次元形状物への均一表面処理が可能。
2. イオン注入による高密度・厚膜成膜が可能。
3. 高い硬度である。
4. 摩擦が小さい。
5. 表面が滑らかである。
6. 室温での表面処理が可能。
7. 絶縁体 (ゴム、プラスチック、セラミック) にもイオン注入・堆積が可能。

## メタン、トルエンの2段階処理→傾斜層のDLC膜 (DLC膜の固着力向上)



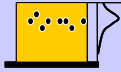
### $\text{CH}_4$ (メタン) による炭素注入条件の最適化

注入炭素量→増



HVパルス印加時間を長くする

注入深さ→大



HVパルス電圧を高くする

$\text{CH}_4$  は金属表面からより深部に  $\text{C}^+$  イオン注入することができる。-9kV、30min または 60min で  $\text{C}^+$  を注入した後、 $\text{C}_7\text{H}_8$  で  $\text{C}^+$  を堆積させることで、DLC 傾斜膜を作成した。金属と成膜の界面を無くすことで、成膜の剥離を抑制することができる。

## 試験前の試験片光学顕微鏡写真



(a) SUS316L 研磨済みの表面



表面研磨のみの  
SUS316L



膜厚1 μmに  
DLC成膜処理後



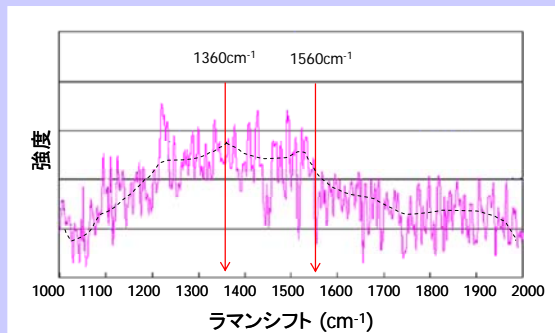
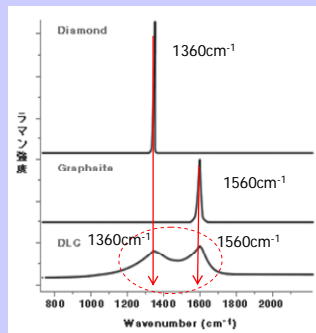
(b) DLC被膜SUS316Lの表面



(c) UHMWPEの表面

金属表面に1 μm程度のDLC膜を被覆した。更に膜厚を増すと摩擦の際に剥離し易くなる。

## 成膜のラマンスペクトル分析の結果



1360  $\text{cm}^{-1}$  により鮮明なピークがあることから作成したDLC膜はダイヤモンド構造に近いと判断される。

## 成膜の表面粗さとVickers硬さ

$\text{C}^+$  イオン注入のみ

DLC成膜

	表面粗さ Ra (μm)
$\text{CH}_4$ : -9kV, 30min	$0.13 \pm 0.03$
$\text{CH}_4$ : -9kV, 60min	$0.20 \pm 0.06$
$\text{CH}_4$ : -9kV, 30min	$0.14 \pm 0.01$
$\text{C}_7\text{H}_8$ : -9kV, 30min	$0.13 \pm 0.02$

DLC膜は試験片の表面粗さはほとんど影響しない。  
(成膜前の表面粗さは  $0.13 \pm 0.01 \mu\text{m}$ )

表に示す6条件でDLC膜を被覆した金属試験片をそれぞれ5本作成した。PEとの摩擦試験を実施することでDLC膜の剥離強さを比較した。剥離した試験片の数から、最適な成膜条件を決定した。

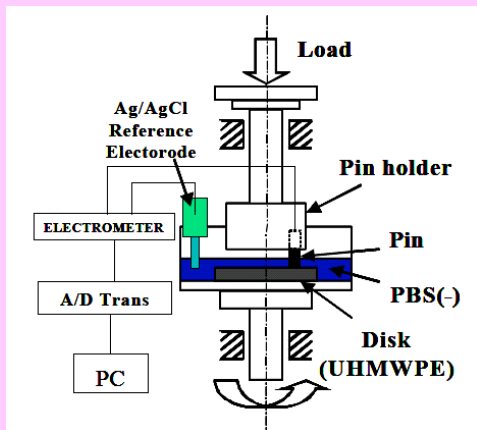
## DLC膜のビッカース硬さ測定

硬度	材 料	
	DLC成膜	SUS316L
Vickers No.	$2027 \pm 240$	$692 \pm 38$

表面の硬度をナノインデントによるマイクロビッカース硬度計で測定した。  
DLC膜は母材の約3倍の硬度を示した。

# Pin-on-Disk 摩耗試験

## 摩耗試験装置

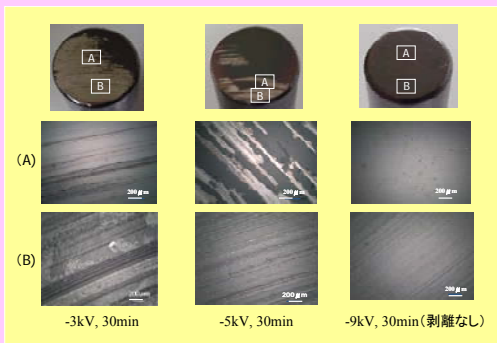


- ・「JIS T0303 人工関節用材料のピンオンディスク法による摩耗試験方法」に準拠
- ・オープンサーキット法による自然分極電位の測定
- ・ICP分析による金属溶出量の測定

## 剥離した試験片数 (n=5)

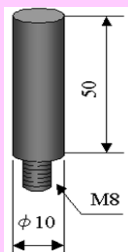
印加電圧	-3kV	-3kV	-5kV	-5kV	-9kV	-9kV
印加時間	30min	60min	30min	60min	30min	60min
剥離数	2/5	3/5	1/5	4/5	0/5	2/5

## Pin試験片摩擦面の顕微鏡写真



摩擦面のDLC膜の維持能を2電極法を用いて電気化学的に観察した。皮膜処理を施さないSUS316Lは摩擦開始直後に急激に電位が低下した。一方、DLC被覆処理した場合は膜が剥離されるまで、貴電位を維持した。

## 摩耗試験片の形状と仕上げ



Pin試験片



Disk試験片  
(UHMWPE)

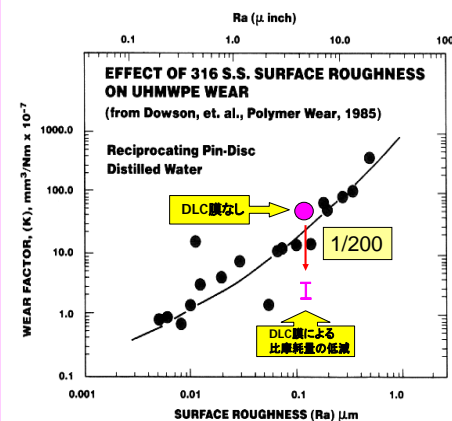
## 比摩耗量の算定

$$\text{比摩耗量}(\text{mm}^3/\text{Nm}) = \frac{\text{摩耗体積}(\text{mm}^3)}{\text{摩擦距離}(m) \times \text{荷重}(N)}$$

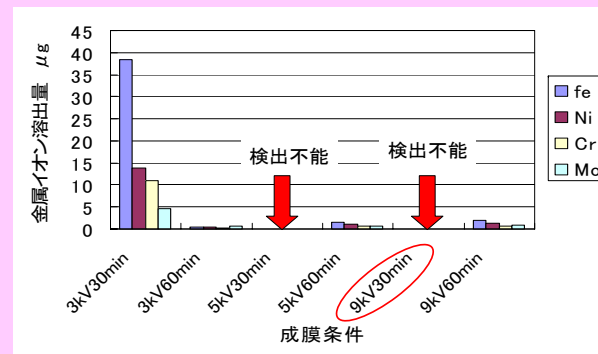
## 摩擦条件

Pin/Disc	SUS316L, DLC coating SUS316L, φ10/ UHMWPE, φ50
Wear environment	PBS(-) 70ml, room temperature
Friction radius	r=18mm
Load	50N
Friction distance	19500m
Rubbing speed - time	110mm/s (1Hz) - 2day

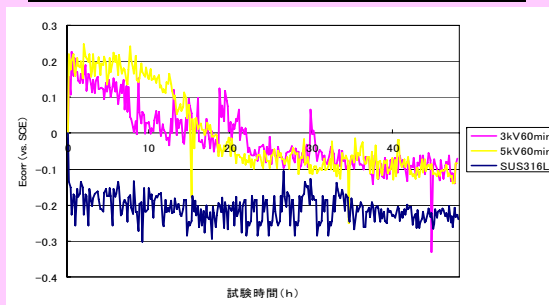
## Dowson, et al 1985の結果と比較



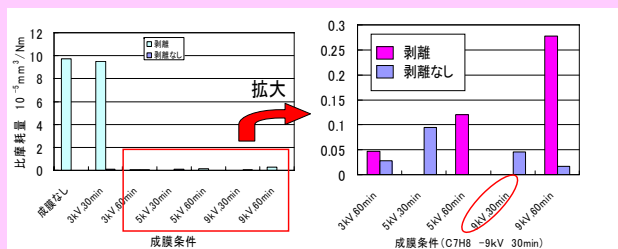
## 金属イオン要出量 (ICP分析)



## 腐食電位 ( $E_{\text{corr}}$ ) から見たDLC膜の維持能



## DLC被覆によるUHMWPEの比摩耗量低減効果



C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>は条件を固定(-9kV, 30分)

部分的に剥離しても、残存するDLC膜によって摩擦されるので、UHMWPEの比摩耗量は低い状態が維持された。

## まとめ

- ・ 印加電圧を増やすことで、膜の密着性が向上された。
- ・ CH<sub>4</sub>とC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ガスを用いることで、DLC膜を傾斜化することができた。
- ・ DLC膜の堆積層が厚くなると、摩擦による剥離が起こり易くなった。
- ・ -9kV, 30minで炭素注入したときが、最も良好な膜強度が得られた。
- ・ 金属にDLC膜を被覆することで、PEの比摩耗量を1/200以下に低減できた。