

豊橋技科大・工(正) * 竹市嘉紀
日本アイティエフ(正) 中東孝浩
日本アイティエフ(非) 辻岡正憲

豊橋技科大・工(学) 東山貴文(学)
日本アイティエフ(非) 田中祥和
豊橋技科大・工(正) 上村正雄

Yoshionri Takeichi*, Takafumi Higashiyama*, Takahiro Nakahigashi,**

Yoshikazu Tanaka**, Masanori Tsujioka**, Masao Uemura*

*Toyohashi University of Technology, **Nippon-ITF Inc.

1 はじめに

DLC(Diamond Like Carbon)被膜はその優れた低摩擦特性、耐摩耗性を生かし、各種しゅう動部材へのトライボコーティングとして、その応用分野は多岐にわたる。DLC膜の課題である基材への密着性向上や膜の内部応力緩和などに関する研究も多くなされている。これらの研究・実用では金属やセラミックなどの硬質な材料が基材に用いられるが、一方で、DLC膜の低摩擦低摩耗特性、化学的安定性などの特性を生かし、樹脂基材やゴム基材などの高分子材料に対してオイルフリーでの潤滑やガスバリアなどを目的とした応用も進んでいる。中東らは変調プラズマを利用したプラズマCVDを用い、樹脂やゴムなどへの高分子材料へのDLCコーティング(フレキシブルDLC¹⁾)に成功し、既に産業分野での実用化が進んでいる^{2,3)}。

我々は、人工関節に用いられる超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)の耐摩耗性向上にDLC膜を応用することを検討しており^{4,5)}、相手面(ステムの骨頭に相当)の金属表面にDLCを成膜した場合、UHMWPEの摩耗量が低減できる可能性があることが示された。また、マウスの細胞を用いた細胞毒性試験により、DLC微粉末に細胞毒性がないことが明らかとなり、DLC膜の人工関節での利用が可能であることが示された。一方、高分子材料にDLC膜を成膜する技術を応用し、UHMWPE側にDLC膜を施した場合、UHMWPEへの γ 線照射(25kGy, 通常の滅菌処理)との組合せにより、フッ素を添加したDLC膜では摩耗量が僅かながら減少する結果が得られた。しかし、本質的にDLC膜のUHMWPE基材への密着性という点では大きな改善が必要である。

本実験では、基材表面に適度な粗さを与えて膜の密着性を高めることを検討した。基材に適度な凹凸を与えることで膜の付着性が向上できることはしばしば報告されている。UHMWPEに凹凸を付与する方法として、先ず、番手の粗いエメリー紙による研磨を検討したが、研磨による方向性がDLC膜表面にも反映されてしまう結果となった。次に、サンドブラストを検討したところ、研磨のような方向性はなくなったものの、硬質の砥粒が軟質なUHMWPE表面に埋没してしまい、これらの砥粒は洗浄によっても取り除くことが困難であった。これら硬質砥粒の残留は膜の密着性低下や、摩擦界面でアブレッション作用を示すことなどが予想される。

そこで、ふくらし粉などの食品や胃薬などの医薬品としても古くから用いられている重曹粉末を砥粒とし、ブラスト処理したUHMWPEにDLC膜を成膜する試みを行ったので、その結果を報告する。

2 実験

2.1 試料の作成(ブラスト処理と成膜)

基材には医療用グレードのUHMWPE(Chirulen, GUR1020, $\phi 30 \times 3\text{mm}$)を用いた。基材の表面をエメリー紙(#2000)で研磨したのち、炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3 (重曹), 粒度約 $100\mu\text{m}$)にてブラスト処理を行った。ブラスト処理の際の機器の設定は一定とし、処理時間を1, 5, 15分の3とおりで行った。これらの基材を 40°C 程度の温水で濯いだのち、エタノールおよび蒸留水にて超音波洗浄を行った。

上記基材表面に、高周波プラズマCVDにてDLC膜を成膜した。前処理として水素によるプラズマ処理を施したのち、メタン(CH_4)を原料ガスとして成膜を行った。中間層は設けておらず、処理温度は 200°C 未満である。膜厚は約 $1\mu\text{m}$ で、水素含有率は20~40%である。

2.2 摩擦試験

摩擦試験はボール・オン・ディスク方式で、ディスク試験片にDLC膜を成膜したUHMWPE試料、ボール試験片にステンレス鋼球(SUS316, $\phi 6.35\text{mm}$)を用いた。試験条件は、垂直荷重 1.96N 、周速度 22mm/sec (回転数 30rpm)、しゅう動距離 1900m で、約 37°C の蒸留水中にて行った。

3 結果と考察

3.1 試験片の観察

図1に研磨後のUHMWPE表面、およびこれにホワイトアルミナ(粒度範囲 $90\sim 120\mu\text{m}$)あるいは炭酸水素ナトリウムによるブラスト処理を行い、前述の洗浄処理を行った試料表面のSEM写真を示す。また、両砥粒でブラストおよび洗浄処理を行った試料表面をEPMA分析(低倍率によるスキャン分析)した結果を併せて示す。いずれのスペクトルとも導電性確保のための白金コーティングによるピークと基材主成分の炭素のピークが見られる。アルミナ砥粒を用いた場合には洗浄後の基材からもアルミのピークが検出され、砥粒がUHMWPEに埋め込まれている様子が観察される。一方、炭酸水素ナトリウムをブラスト処理に用いた場合には、洗浄後の基材からは砥粒の成分であるナトリウムなどが検出されず、SEM写真からも砥粒などが埋め込まれている様子は見られなかった。

図2にDLC成膜後の試料表面のSEM写真を示す。研磨のみの試料では研磨方向に沿った筋状の膜が形成されている。これに対し、ブラスト処理を施した試料ではブラスト処理のバラツキに起因する成膜状態のバラツ

キは見られるものの、おおよそ 1 分程度のブラスト処理を施すことで研磨方向の影響は見えにくくなり、15 分間のブラスト処理により研磨処理の方向性の影響は完全になくなる。また、DLC 膜の形状はブラスト時間にはさほど影響されないことが分かる。

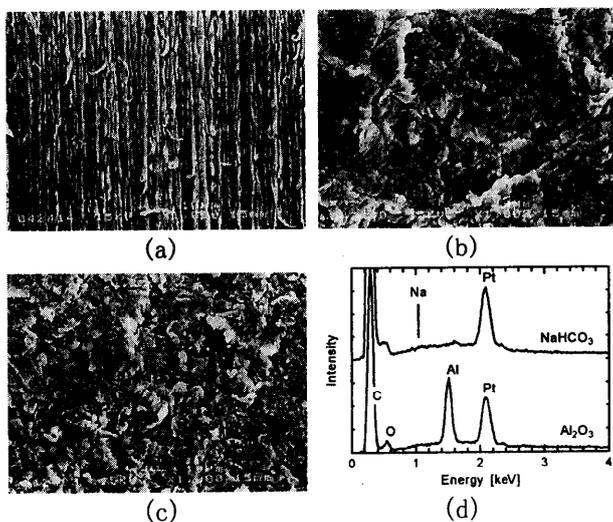


図1 (a) 研磨後の試料表面、(b) ホワイトアルミナ砥粒および(c) 炭酸水素ナトリウム砥粒によるブラスト処理後の試料表面(両ブラスト面とも洗浄処理後)の SEM 写真と(d) EPMA スペクトル

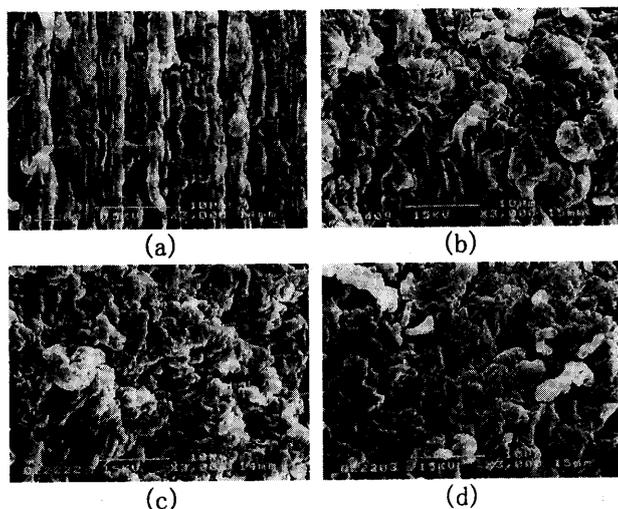


図2 DLC 成膜後の試料表面の SEM 写真。(a) 研磨のみ、および炭酸水素ナトリウム砥粒によるブラスト処理を(b) 1 分間、(c) 5 分間、(d) 15 分間施したのち洗浄した基材。

3.2 摩擦摩耗特性

摩擦係数は摩擦開始とともにやや上昇し、2~3 時間程度で安定するが、全体として 0.15~0.2 程度の値を示す。因みに、DLC 膜のない場合は約 0.1 程度の係数となる。UHMWPE 自体が低い摩擦係数を示すため、ゴムに DLC を成膜した場合のような大幅な摩擦係数の低下は期待できない。

図3に摩擦痕およびそのしゅう動部と未しゅう動部の境界、またボール試験片先端の SEM 写真を示す。摩擦痕は平滑な様相を示しているが、しゅう動部/未しゅう動

部境界の様子から、DLC 膜が圧子によって押し延ばされて平坦になったものであることが分かる。また、ボール圧子先端の付着物を比較すると、試料によりバラツキは見られるものの、概して研磨のみの試料の方が DLC 摩耗粉の付着量が多く、堆積物のみならず、しゅう動痕内部にも摩耗粉が厚く付着する様子が多く観察された。これに対し、15 分間のブラスト処理を施した試料では、付着量が少ない傾向にあった。

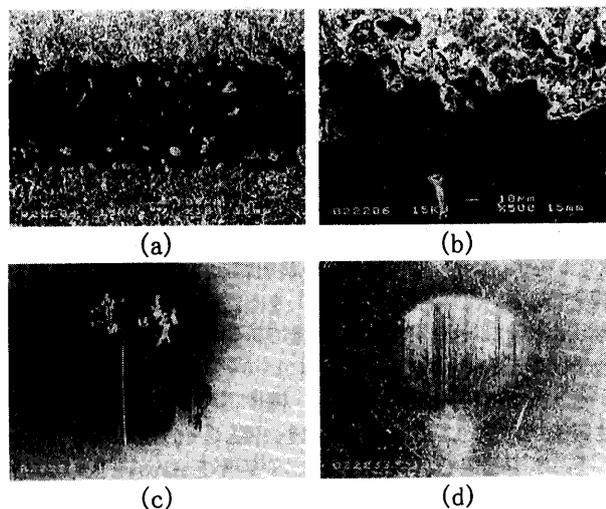


図3 摩擦試験後の(a) DLC 膜のしゅう動痕と(b) そのしゅう動部/未しゅう動部の境界、(c) 研磨のみおよび(d) 15 分間のブラスト処理基材の DLC 膜をしゅう動したボール試験片先端の付着物の SEM 写真。

まとめ

UHMWPE 基材への DLC 膜の付着力向上を目的とし、溶解除去可能な炭酸水素ナトリウムを砥粒としたブラスト処理を試みた。アルミナなどの硬質砥粒では埋め込まれた砥粒が容易に除去できないのに対し、炭酸水素ナトリウム砥粒は洗浄処理によって除去できる。また、成膜した DLC 膜をボール試験片で擦った結果、摩耗した膜の付着量が少なく、膜の付着性が向上している様子が見られた。

文献

- 1) 中東孝浩・三宅浩二・竹内上・緒方潔・浅儀典生・今井修: トライボロジー会議予稿集, 東京 春, 1998-5 (1998) 366.
- 2) 中東孝浩・井浦重美・駒村秀幸・石橋義行: トライボロジー会議予稿集, 東京, 2002-5 (2002) 109.
- 3) 中東孝浩・三宅浩二・村上康夫: トライボロジスト 47, 11 (2002) 833.
- 4) Y. Takeichi, T. Nakahigashi, Y. Tanaka, T. Yamane, M. Uemura: The 4th International Biotribology Forum & The 24th Biotribology Symposium (2003) 33-36.
- 5) 竹市嘉紀・山根拓志・吉田祥子・田中祥和・中東孝浩・大原久典・上村正雄: トライボロジー会議予稿集, 東京 2005-11 (2005) 501

ブラスト処理UHMWPE表面に成膜したDLC膜に関する基礎的研究

Fundamental research on the DLC film coated on the blasted surface of UHMWPE

豊橋技科大・工(正) * 竹市嘉紀
日本アイティエフ(正) 中東孝浩
日本アイティエフ(非) 辻岡正憲

豊橋技科大・工(学) 東山貴文(学)
日本アイティエフ(非) 田中祥和
豊橋技科大・工(正) 上村正雄

Yoshionri Takeichi^{*}, Takafumi Higashiyama^{*}, Takahiro Nakahigashi,^{**}
Yoshikazu Tanaka^{**}, Masanori Tsujioka^{**}, Masao Uemura^{*}
^{*} Toyohashi University of Technology, ^{**} Nippon-ITF Inc.

1 はじめに

DLC (Diamond Like Carbon) 被膜はその優れた低摩擦特性、耐摩耗性を生かし、各種しゅう動部材へのトライボコーティングとして、その応用分野は多岐にわたる。DLC 膜の課題である基材への密着性向上や膜の内部応力緩和などに関する研究も多くなされている。これらの研究・実用では金属やセラミックなどの硬質材料が基材に用いられるが、一方で、DLC 膜の低摩擦低摩耗特性、化学的安定性などの特性を生かし、樹脂基材やゴム基材などの高分子材料に対してオイルフリーでの潤滑やガスバリアなどを目的とした応用も進んでいる。中東らは変調プラズマを利用したプラズマ CVD を用い、樹脂やゴムなどへの高分子材料への DLC コーティング (フレキシブル DLC¹⁾) に成功し、既に産業分野での実用化が進んでいる^{2, 3)}。

我々は、人工関節に用いられる超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の耐摩耗性向上に DLC 膜を応用することを検討しており^{4, 5)}、相手面 (ステムの骨頭に相当) の金属表面に DLC を成膜した場合、UHMWPE の摩耗量が低減できる可能性があることが示された。また、マウスの細胞を用いた細胞毒性試験により、DLC 微粉末に細胞毒性がないことが明らかとなり、DLC 膜の人工関節での利用が可能であることが示された。一方、高分子材料に DLC 膜を成膜する技術を応用し、UHMWPE 側に DLC 膜を施した場合、UHMWPE への γ 線照射 (25kGy、通常の滅菌処理) との組合せにより、フッ素を添加した DLC 膜では摩耗量が僅かながら減少する結果が得られた。しかし、本質的に DLC 膜の UHMWPE 基材への密着性という点では大きな改善が必要である。

本実験では、基材表面に適度な粗さを与えて膜の密着性を高めることを検討した。基材に適度な凹凸を与えることで膜の付着性が向上できることはしばしば報告されている。UHMWPE に凹凸を付与する方法として、先ず、番手の粗いエメリー紙による研磨を検討したが、研磨による方向性が DLC 膜表面にも反映されてしまう結果となった。次に、サンドブラストを検討したところ、研磨のような方向性はなくなったものの、硬質の砥粒が軟質な UHMWPE 表面に埋没してしまい、これらの砥粒は洗浄によっても取り除くことが困難であった。これら硬質砥粒の残留は膜の密着性低下や、摩擦界面でアブレッション作用を示すことなどが予想される。

そこで、ふくらし粉などの食品や胃薬などの医薬品としても古くから用いられている重曹粉末を砥粒とし、ブラスト処理した UHMWPE に DLC 膜を成膜する試みを行ったので、その結果を報告する。

2 実験

2.1 試料の作成 (ブラスト処理と成膜)

基材には医療用グレードの UHMWPE (Chirulen, GUR1020, $\phi 30 \times 3\text{mm}$) を用いた。基材の表面をエメリー紙 (#2000) で研磨したのち、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3 (重曹), 粒度約 $100 \mu\text{m}$) にてブラスト処理を行った。ブラスト処理の際の機器の設定は一定とし、処理時間を 1, 5, 15 分の3とおりで行った。これらの基材を 40°C 程度の温水で濯いだのち、エタノールおよび蒸留水にて超音波洗浄を行った。

上記基材表面に、高周波プラズマ CVD にて DLC 膜を成膜した。前処理として水素によるプラズマ処理を施したのち、メタン (CH_4) を原料ガスとして成膜を行った。中間層は設けておらず、処理温度は 200°C 未満である。膜厚は約 $1 \mu\text{m}$ で、水素含有率は $20 \sim 40\%$ である。

2.2 摩擦試験

摩擦試験はボール・オン・ディスク方式で、ディスク試験片に DLC 膜を成膜した UHMWPE 試料、ボール試験片にステンレス鋼球 (SUS316, $\phi 6.35\text{mm}$) を用いた。試験条件は、垂直荷重 1.96N 、周速度 $22\text{mm}/\text{sec}$ (回転数 30rpm)、しゅう動距離 1900m で、約 37°C の蒸留水中にて行った。

3 結果と考察

3.1 試験片の観察

図1に研磨後の UHMWPE 表面、およびこれにホワイトアルミナ (粒度範囲 $90 \sim 120 \mu\text{m}$) あるいは炭酸水素ナトリウムによるブラスト処理を行い、前述の洗浄処理を行った試料表面の SEM 写真を示す。また、両砥粒でブラストおよび洗浄処理を行った試料表面を EPMA 分析 (低倍率によるスキャン分析) した結果を併せて示す。いずれのスペクトルとも導電性確保のための白金コーティングによるピークと基材主成分の炭素のピークが見られる。アルミナ砥粒を用いた場合には洗浄後の基材からもアルミのピークが検出され、砥粒が UHMWPE に埋め込まれている様子が観察される。一方、炭酸水素ナトリウムをブラスト処理に用いた場合には、洗浄後の基材からは砥粒の成分であるナトリウムなどが検出されず、SEM 写真からも砥粒などが埋め込まれている様子は見られなかった。

図2に DLC 成膜後の試料表面の SEM 写真を示す。研磨のみの試料では研磨方向に沿った筋状の膜が形成されている。これに対し、ブラスト処理を施した試料ではブラスト処理のバラツキに起因する成膜状態のバラツ

キは見られるものの、おおよそ 1 分程度のブラスト処理を施すことで研磨方向の影響は見えにくくなり、15 分間のブラスト処理により研磨処理の方向性影响は完全になくなる。また、DLC 膜の形状はブラスト時間にはさほど影響されないことが分かる。

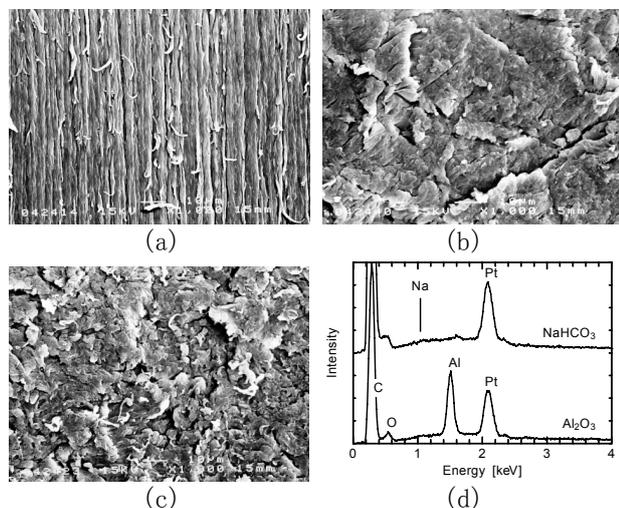


図1 (a) 研磨後の試料表面、(b) ホワイトアルミナ砥粒および(c) 炭酸水素ナトリウム砥粒によるブラスト処理後の試料表面(両ブラスト面とも洗浄処理後)の SEM 写真と(d) EPMA スペクトル

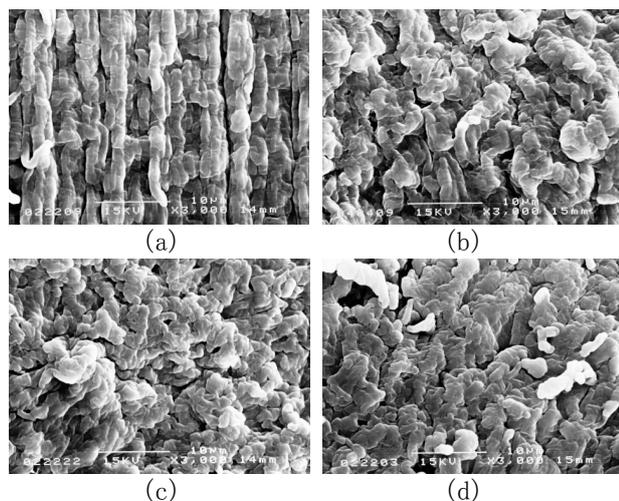


図2 DLC 成膜後の試料表面の SEM 写真。(a) 研磨のみ、および炭酸水素ナトリウム砥粒によるブラスト処理を(b) 1 分間、(c) 5 分間、(d) 15 分間施したのち洗浄した基材。

3.2 摩擦摩耗特性

摩擦係数は摩擦開始とともにやや上昇し、2~3 時間程度で安定するが、全体として 0.15~0.2 程度の値を示す。因みに、DLC 膜のない場合は約 0.1 程度の係数となる。UHMWPE 自体が低い摩擦係数を示すため、ゴムに DLC を成膜した場合のような大幅な摩擦係数の低下は期待できない。

図3に摩擦痕およびそのしゅう動部と未しゅう動部の境界、またボール試験片先端の SEM 写真を示す。摩擦痕は平滑な様相を示しているが、しゅう動部/未しゅう動

部境界の様子から、DLC 膜が圧子によって押し延ばされて平坦になったものであることが分かる。また、ボール圧子先端の付着物を比較すると、試料によりバラツキは見られるものの、概して研磨のみの試料の方が DLC 摩耗粉の付着量が多く、堆積物のみならず、しゅう動痕内部にも摩耗粉が厚く付着する様子が多く観察された。これに対し、15 分間のブラスト処理を施した試料では、付着量が少ない傾向にあった。

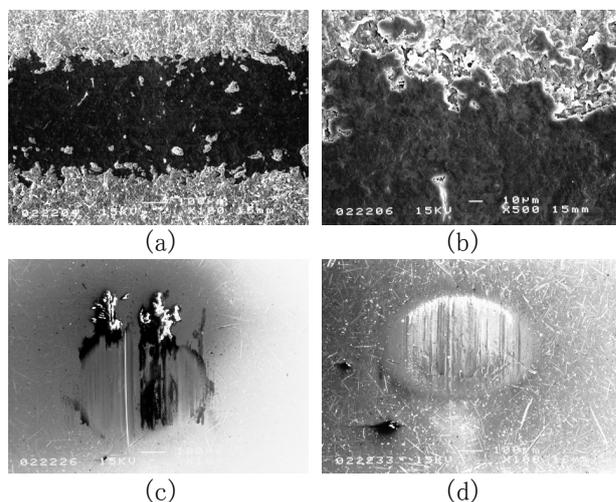


図3 摩擦試験後の(a) DLC 膜のしゅう動痕と(b) そのしゅう動部/未しゅう動部の境界、(c) 研磨のみおよび(d) 15 分間のブラスト処理基材の DLC 膜をしゅう動したボール試験片先端の付着物の SEM 写真。

まとめ

UHMWPE 基材への DLC 膜の付着力向上を目的とし、溶解除去可能な炭酸水素ナトリウムを砥粒としたブラスト処理を試みた。アルミナなどの硬質砥粒では埋め込まれた砥粒が容易に除去できないのに対し、炭酸水素ナトリウム砥粒は洗浄処理によって除去できる。また、成膜した DLC 膜をボール試験片で擦った結果、摩耗した膜の付着量が少なく、膜の付着性が向上している様子が見られた。

文献

- 1) 中東孝浩・三宅浩二・竹内上・緒方潔・浅儀典生・今井修: トライボロジー会議予稿集, 東京 春, 1998-5 (1998) 366.
- 2) 中東孝浩・井浦重美・駒村秀幸・石橋義行: トライボロジー会議予稿集, 東京, 2002-5 (2002) 109.
- 3) 中東孝浩・三宅浩二・村上康夫: トライボロジスト 47, 11 (2002) 833.
- 4) Y. Takeichi, T. Nakahigashi, Y. Tanaka, T. Yamane, M. Uemura: The 4th International Biotribology Forum & The 24th Biotribology Symposium (2003) 33-36.
- 5) 竹市嘉紀・山根拓志・吉田祥子・田中祥和・中東孝浩・大原久典・上村正雄: トライボロジー会議予稿集, 東京 2005-11 (2005) 501