

フレキシブル DLC コートされた超高分子量ポリエチレンのトライボロジー特性

豊橋技科大・技開セ (正)
日本アイ・ティ・エフ (正)
豊橋技科大・工 (非)

* 竹市 嘉紀
田中 祥和
西山 淳

日本アイ・ティ・エフ (正)
豊橋技科大・工 (学)
豊橋技科大・工 (正)

中東 孝浩
合山 進二
上村 正雄

1. はじめに

DLC (Diamond Like Carbon) 被膜はその低摩擦特性や低相手攻撃性などから、優れたトライボ被膜として様々な分野で実用化が進んでいるが、膜の内部応力が高いために金属やセラミックなどの比較的硬質な基材への応用に限られてきた。しかし DLC 膜の低い摩擦係数、化学的安定性、薄膜状態で透明であるなどの特性から、オイルフリーでの潤滑やガスバリアなどを目的として樹脂基材やゴム基材などの高分子材料への応用が望まれてきた。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)}。今後、更にその応用範囲が広がるものと期待される。

一方、バイオトライボロジーの分野では人工関節の耐用年数を延ばすことを目的とした様々な研究が行われている。例えば人工股関節では耐食性金属やセラミック製の骨頭と超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 製の臼蓋の組み合わせが臨床で用いられているが、その寿命は 10~20 年とされている⁴⁾。人工関節では、その摩耗粉が過剰に発生すると周囲の組織と反応して骨融解を引き起こし、その結果、人工関節にゆるみが生じて寿命に至るとされており、摩耗量の減少は人工関節の寿命を延ばす上で重要な課題となっている。近年では加工精度の向上からセラミック対セラミックの組み合わせを用いた人工関節も臨床に適用され実績が評価されつつある。

UHMWPE を用いた人工関節では、UHMWPE の耐摩耗性向上を目的とした研究も多くなされており、 γ 線照射を施すことで摩耗量が減らされるという報告もあるが、かえって摩耗が増えるという報告もある⁵⁾。また、相手材 (骨頭) の表面にイオン注入や DLC コーティング処理を行うことで UHMWPE の摩耗量が減少するという報告もある⁶⁾。尚、DLC の生体適合性についても評価が行われている⁷⁾。

そこで我々は先のフレキシブル DLC 膜を UHMWPE に施すことができれば、少なくとも DLC 膜自体が摩耗するまでの期間、UHMWPE の摩耗を遅延させることができるのではないかと考え、その付着製や摩擦摩耗特性を把握することを目的として実験を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

最終的には医療用グレードの UHMWPE のみを使用することが目的となるが、今回は UHMWPE へのフレキシブル DLC (F-DLC) の適用性を把握するため、工業用と医療用 (チルレン) の 2 種類のグレードを用いた。試験片は ϕ 30mm \times 3mm 厚の円板状の基板、もしくは旋盤加工した ϕ 4mm \times 11.6mm のピン基材にそれぞれ F-DLC コーティング (膜厚: 約 1 μ m) を行った。尚、コーティング前に板材表面をエメリー紙 (#2000) で研磨したものと、更にバフ研磨まで行ったものを用意し、未研磨

のものに合わせて 3 種類の表面状態の UHMWPE を用いた。また、 γ 線照射の影響を調べるため、25kGy および 100kGy の γ 線照射を行った試料 (エメリー研磨のみ) も用いた。

相手材には SUS316 製のボール (ϕ 6.35mm) および SUS316L 製のディスクを用いた。ディスクについてはエメリー紙およびバフ布にて、表面粗さ 0.02 μ m (Ra) 以下まで研磨した。

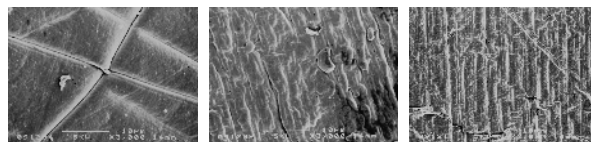
2.2 摩擦摩耗試験

摩擦試験はボール・オン・ディスク (SUS316 ボール対 UHMWPE ディスク)、およびピン・オン・ディスク (UHMWPE ピン対 SUS316L ディスク) 方式とし、36 $^{\circ}$ C の蒸留水中で行った。ボールまたはピンを取り付けた軸を回転 (回転直径 ϕ 14mm) させ、相手材を擦った。摩擦速度は 22mm/sec、垂直荷重はそれぞれ 14.7, 34.3N とした。ボール・オン・ディスク試験後の摩擦痕を表面粗さ計で断面を計測し、摩耗量を比較した。但し、UHMWPE の変形回復を考慮し、摩擦試験後 7 日後に計測した。尚、今回はボール・オン・ディスク試験の結果のみを記載した。

3. 実験結果および考察

3.1 DLC 膜の観察

研磨状態が異なる 3 種類の UHMWPE 上に成膜したフレキシブル DLC 膜の SEM 写真を図 1 に示す。それぞれ (a) 未研磨、(b) エメリー紙研磨、(c) バフ研磨のもので、成膜前の表面粗さはそれぞれ、(a) 0.10~0.12, (b) 0.05~0.08, (c) < 0.03 μ m (Ra) であった。未研磨基板上の膜 (a) は割れを生じており、F-DLC 膜として一般的な形状を示している。これに対して研磨基板上の膜 (b, c) は、大きさは異なるものの、いずれも一定の方向性を持った畳目状の模様を示している。成膜前の試料表面の観察結果より、これらの形状が基板表面の形状を反映したものではないことがわかる。この差異の原因として、研磨熱による基材表面の高分子材料の変性や、残留応力などが考えられるが、特定するには至っていない。



(a) 未研磨 (b) エメリー紙研磨 (c) バフ研磨

図 1. 研磨状態が異なる基板表面上の F-DLC 被膜

3.2 基板の研磨状態による比較

研磨方法の異なる試料の摩擦試験結果を図 2 に示す。被膜なしの試料では研磨方法による摩擦係数の違いは見られない。また、フレキシブル DLC 膜を有する試料では摩擦初期でバフ研磨の試料の摩擦係数が高い値を示すものの、後半

では著しい違いは見られない。DLC 膜の有無で比較すると、膜なしの試料に比べ DLC 膜を有する試料の方が高い値を示した。

次に摩擦試験後の基板試験片の摩耗断面積を図3に示す。DLC 膜の有無にかかわらず、バフ研磨まで行った試料の摩耗量は他の 2 試料と比べて多くなっている。また、全体的に DLC 膜を有する試料の方が摩耗しており、DLC 膜が剥離してアブレッシブな摩耗を引き起こしていると考えられる。

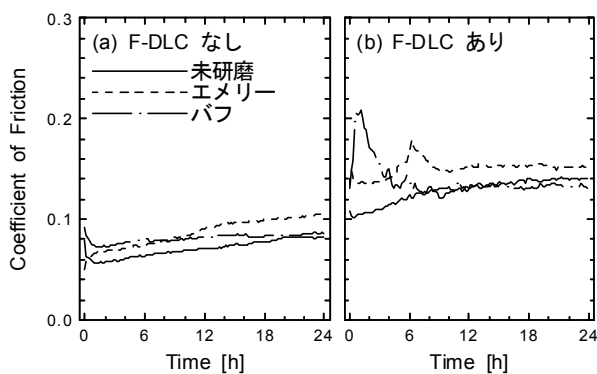


図 2. 摩擦試験結果

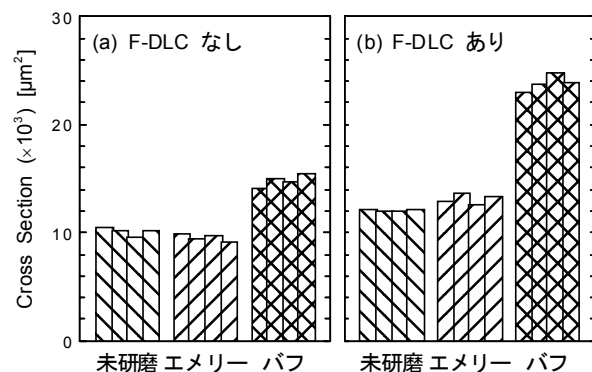


図 3. 摩耗断面積

3.3 γ 線照射の有無による比較

γ 線照射 (25, 100kGy) した試料と未照射の試料の摩擦試験の結果を図4に示す。尚、以降の実験では、先の研磨状態が異なる基板試料の実験結果より、摩耗量が未研磨時と変わらず、かつ、表面粗さのパラツキが少ないエメリー紙研磨の基板試料を用いた。その結果、DLC 膜の有無にかかわらず、 γ 線の照射量による摩擦係数の差は見られなかった。また、ここでも DLC 膜を有する試料の方が高い摩擦係数を示した。

次に摩擦試験後の基板試験片の摩耗断面積を図5に示す。DLC 膜なしの試料においては、照射の有無、照射量に関係なく同程度の値を示した。DLC 膜を有する試料では γ 線 100kGy を照射した試料の摩耗量が他の 2 試料と比べて減少し、DLC 膜のない未照射の試料と同等の摩耗量にまで抑えられた。DLC 膜がない状態では摩耗量に照射の影響が見られないことから、 γ 線の照射量の増加は DLC 膜を表面に保持させる点で何らかの影響があると考えられる。

4. 総括

超高分子量ポリエチレンにフレキシブル DLC 被膜を試み、その摩擦摩耗特性を調べた。自己潤滑性材料として摩擦係

数の低い UHMWPE に DLC 被膜を成膜することで、摩擦係数はかえって高い値を示した。目的とした耐摩耗性の付与であるが、残念ながら現時点ではフレキシブル DLC 膜の UHMWPE への付着性が十分ではないことにより、摩擦の比較的初期の段階から DLC 膜が剥離し、本実験の条件 (人工股関節で要求される面圧および摺動速度) 下では十分な耐用性を持たせることができなかった。今後、UHMWPE に適したコーティングの前処理の方法や、また F-DLC の付着力を高められる表面改質の方法を模索していく必要がある。

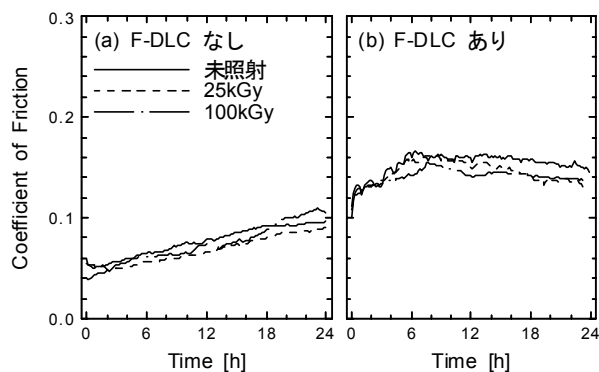


図 4. 摩擦試験結果

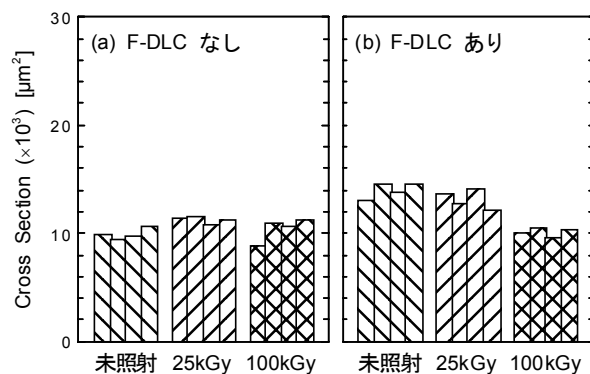


図 5. 摩耗断面積

謝辞

工業用超高分子量ポリエチレンを御提供頂きました作新工業株式会社山本陽造氏並びに関係者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 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 春, 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) 村上輝夫:トライボロジスト 45, 2 (2000) 112.
- 5) S. Li, A. H. Burstein: The Journal of Bone and Joint Surgery, 76A, 7 (1994) 1080.
- 6) H. Dong, W. Shi, T. Bell: Wear 225-229 (1999) 146.
- 7) D. P. Dowling, et. al.: Diamond and Related Materials, 6 (1997) 390.