

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420003

研究課題名(和文) 燃焼炎による人工股関節骨頭へのナノ結晶ダイヤモンド皮膜合成と耐摩耗性評価

研究課題名(英文) Synthesis of Nanocrystalline Diamond Films on Bone Head for Artificial Hip Joint by Flame Combustion and Evaluation of Wear Resistant of Synthesized Films

研究代表者

高橋 護 (TAKAHASHI, Mamoru)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90261651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、燃焼炎により界面はく離を抑制しながらナノ結晶ダイヤモンド皮膜を人工関節用Co-Cr合金基板上ならび人工股関節骨頭に合成することを目的に実験を行った。また、得られた合成皮膜の接合強度を検討し、耐摩耗性の観察を行った。その結果、人工関節用Co-Cr合金基板上へ燃焼炎によってナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成が可能となった。また、合成皮膜の引っかかり試験により接合強度を定量的に求めることができた。また、耐摩耗性の調査することができた。さらに、合成条件を変化させることにより合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の形態が変化することを確認し、ダイヤモンド皮膜のはく離に影響を与えることを確認した。

研究成果の概要(英文)：In this study, to obtain nanocrystalline diamond films and to achieve good adhesion, diamond films were deposited on Co-Cr alloy surface and bone head for artificial hip joint by flame combustion. To obtain the bonding strength of synthesized films, the scratch test was performed. And, to observe the wear resistant of synthesized films, the wear resistant test was performed. The diamond films and the diamond nanocrystallites were synthesized on Co-Cr alloy substrate surface by flame combustion. The bonding strength of synthesized films was determined and discussed by the scratch test. And the wear resistant of synthesized films was discussed. The diamond nanocrystallites and the delamination of synthesized films were affected by the synthesis conditions.

研究分野：機械材料工学

キーワード：ダイヤモンド皮膜

1. 研究開始当初の背景

(1)ダイヤモンドは高硬度、耐摩耗性、低摩擦係数等の優れた性質を有するため、機械切削の工具等の工業用に幅広く利用されており、切削性能や工具寿命の向上、高速切削かつ切削時間の短縮を目的に、化学気相堆積法(CVD法)によるダイヤモンド皮膜のさらなる開発が盛んに行われている。また、近年、さらなる耐摩耗性、工作物の加工表面の粗さ精度、切削寿命を向上させるためダイヤモンド結晶のナノ結晶化が求められ、研究開発が進められており、さらには、ダイヤモンド結晶のナノ結晶化により最近ではバイオデバイス等への適用の研究も行われている。しかしながら、これらのダイヤモンド皮膜の合成は、通常の合成法等においては装置が大掛かりなものとなり、ダイヤモンドを成長させる時間が非常に長時間にわたるといった問題がある。

(2)一方、医療界に目を向けると事故や疾病さらには高齢化が進んだことにより、人工関節の需要が急激に増加している。しかしながら、人工関節には通常金属が使用されているが、使用している間に金属が削れ、摩耗が発生するため耐摩耗性が問題となっている。さらには、削れた摩耗粉が炎症の原因となるといった報告がある。そのため機械的特性や生体への適合性の低さより、整形外科的な人工関節の寿命は10から15年で、その後取り換えなければならないといった問題がある。特に近年においては、人工関節ではコバルトクロム(Co-Cr)合金と超高密度ポリエチレンの摺動部に発生する摩耗粉が人体に悪影響を及ぼす等の問題が指摘されている。そのため、これらの問題を解決するため人工関節上に耐摩耗性材料を皮膜する研究が行われている。特に、金属より硬度が高いダイヤモンドを金属上に皮膜する研究が注目されている。このダイヤモンドでも使用している間に摩耗は発生するが、ナノサイズのダイヤモンドには毒性が無く、炎症を起こさないことが明らかになってきている。しかしながら、未だ人工関節の長寿命を得ることが難しい等の問題が存在する。

(3)ここで、申請者らは、CVD法の一種であり大気中でアセチレン-酸素の燃焼炎によるダイヤモンド合成に着目してきた。燃焼炎法は、装置が安定、安全、安価であり、合成速度が他の方法に比べて数倍から10倍ほど極めて速い、平面や凹凸面にも合成可能である等が挙げられ様々な工業的に有利な特徴を持っている。したがって申請者らは、この燃焼炎によるダイヤモンド合成法を応用して、モリブデン(Mo)基板や切削工具等で使用されているタングステンカーバイド(WC)基板表面にダイヤモンド皮膜が初めから強固に接合されるような合成を試みてきた。しかしながら、ダイヤモンド合成後に

熱応力により界面はく離が発生する問題があった。

(4)そこで、界面はく離の抑制を考慮した新たな合成方法として、ダイヤモンドの合成途中に皮膜の表面温度を変化させる合成法を提案し、界面はく離を防ぐ合成法を確立してきた。さらには、ダイヤモンド結晶のナノ結晶化に関しても研究を行い、ナノ結晶ダイヤモンドの合成を可能とした。

(5)しかしながら、燃焼炎法による人工関節材料上に接合強度を高めナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施し、その耐摩耗性の効果を評価している研究は見あたらない。

2. 研究の目的

本研究では、現在まで確立してきた合成方法、ならびに最適条件を応用して、燃焼炎法により界面はく離を抑制しながらダイヤモンド結晶のナノ結晶化を行ったダイヤモンド皮膜をCo-Cr合金上に合成し、その接合強度の定量化を行う。また、実際の形状の人工関節骨頭にナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成を行い、その皮膜の耐摩耗性の評価を行うことを目的とする。そのため、燃焼炎法により様々な合成条件を用いダイヤモンド皮膜合成を行い、以下のことを明らかにする。

Co-Cr合金上への燃焼炎法によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成、接着の可能性
ナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施したCo-Cr合金の引っかかり試験によるダイヤモンド皮膜の接合強度の定量化
実際の形状の人工関節骨頭Co-Cr合金へのナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成
ナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施したCo-Cr合金の耐摩耗性の評価

3. 研究の方法

(1)ダイヤモンド結晶の超微細化についてメタン-水素ガスに窒素が有効であることが研究されている。さらに、申請者らは、高純度アセチレン-酸素に窒素を添加した際、窒素がダイヤモンド合成に影響を与えることを明らかにし、混合ガスに窒素を添加することで、ダイヤモンド結晶の微細化が可能であることを確認している。したがって、本研究においても高純度アセチレン-酸素を用いた燃焼炎によりダイヤモンドを合成する際に窒素に注目し、高純度アセチレン-酸素に窒素を添加することで、ダイヤモンド結晶の微細化が可能と考えた。また、燃焼炎の白心から基板表面までの距離を変化させることでダイヤモンド結晶の成長速度をコントロールすることが可能なことがわかっており、ダイヤモンド結晶の微細化が可能と考えた。

(2) 図1に示すような燃焼炎法によりダイヤモンドを合成することが可能な実験装置を使用する。この実験装置は窒素を添加する

ことが可能である．この装置により Co-Cr 合金上に，燃焼炎法によりナノ結晶ダイヤモンド合成を行う．この際，ナノ結晶ダイヤモンドが合成可能な添加する窒素の流量，ならびにダイヤモンド結晶の成長速度をコントロールできる燃焼炎の白心から基板表面までの距離を変化させ，ナノ結晶ダイヤモンドが合成可能な最適値を求める．

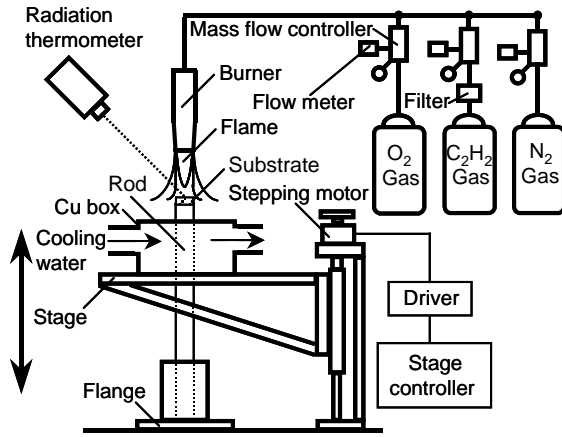


図1 燃焼炎によるダイヤモンド皮膜合成装置

申請者らは接合強度が高いダイヤモンドを合成してきた．そこで，これら最適な合成条件を応用して Co-Cr 合金上にダイヤモンドの合成を行い，その接合状況を確認する．

基板の表面形状がダイヤモンド皮膜の接合に影響を与えることがわかっている．さらに Co-Cr 合金の表面上の Co がダイヤモンド合成を阻害しグラファイトの生成を促進し，接合強度を低下させる．そのため，ダイヤモンドを合成する前に基板表面のスクラッチング処理を施し，酸溶液によりコバルトを除去し合成を行い，これらの影響を接合状況により確認し，最適な前処理条件を決定する．

合成されたダイヤモンド皮膜を走査型電子顕微鏡 (SEM), X線回折装置 (XRD) によりその結晶形状や成分等の特性を評価する．

(2) 引っかかり試験装置を用いてナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施した Co-Cr 合金の引っかかり試験を行い，はく離が生じる限界荷重を測定する．ここで，垂直方向から荷重をかけたダイヤモンド圧子により合成皮膜試料をステッピングモータである一定速度で水平方向に移動させ行う．

得られた限界荷重と引っかかり痕からせん断応力を求め，ナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施した Co-Cr 合金の接合強度を定量的に求める．

(3) Co-Cr 合金基板上で得られたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成条件を応用して，実際に人工股関節の骨頭部分である Co-Cr 合金上

にナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成を行う．

Co-Cr 合金上に合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の耐摩擦摩耗試験を行う．この際，試験によりダイヤモンド皮膜の摩耗等の観察を行い，ダイヤモンド皮膜の耐摩耗性を調査する．

4. 研究成果

(1) 基礎実験として Co-Cr 合金上への燃焼炎によるダイヤモンド皮膜の合成，接合の可能性について検討した．まず，通常市販されているアセチレン - 酸素ガスを使用し合成を行い，ダイヤモンド皮膜の合成が可能か確かめた．

ここで，基板の表面形状がダイヤモンド皮膜の接合に影響を与えることがわかっている．さらに Co-Cr 合金の表面上の Co がダイヤモンド合成を阻害しグラファイトの生成を促進し，接合強度を低下させることが考えられる．そのため，ダイヤモンドを合成する前に Co-Cr 合金基板の前処理として基板表面のスクラッチング処理を施し，また，酸溶液により Co を除去し合成を行った．この際，スクラッチング処理に使用するエメリーペーパーの粒度を変化させ基板表面の粗さを変化させた．また酸溶液に浸漬させる時間を変化させ，Co 除去量を変化させた．この際，酸溶液の種類も変化させた．以上のような合成条件と現在まで確立してきた合成方法ならびに最適条件を応用して，燃焼炎によりダイヤモンド合成を行った結果，合成途中で冷却が上手くいかず Co-Cr 合金の表面の温度が急激に上昇してしまう現象が発生した．そのため冷却が効率良く行えるように装置等の改良を行った．さらに，燃焼炎の白心から基板表面までの距離も合成されたダイヤモンドに影響を及ぼすこともわかっており，この距離を変化させ合成を行った．その結果，図2に示すように，Co-Cr 合金基板上にダイヤモンド皮膜を合成することが可能となった．

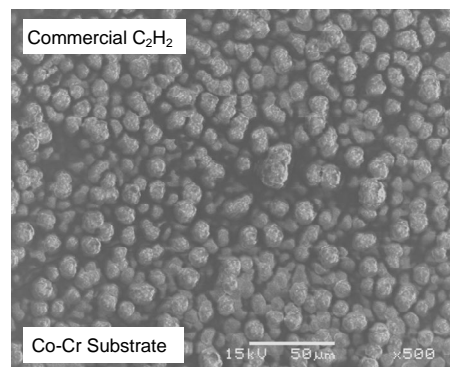


図2 Co-Cr 合金基板上に通常のアセチレンを用いた燃焼炎により合成したダイヤモンド皮膜の SEM 画像

さらに，これらのパラメータを変化させることで，合成されたダイヤモンド皮膜の形態が変化することを確認した．また，これらパラメータを変化させることでダイヤモンド

ド皮膜のはく離に影響を与えることを確認した。

2) Co-Cr 基板上で得られたダイヤモンド合成条件を応用して Co-Cr 合金基板上への燃焼炎によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成、接合の可能性について検討した。この際、高純度アセチレンを用い窒素を高純度アセチレン-酸素ガスに添加し、窒素流量を変化させ合成を行った。また、Co-Cr 合金基板の前処理として基板表面のスクラッチング処理を施し基板表面を粗くし、さらに、Co を除去するための酸溶液に浸漬する時間を変化させ、基板表面の形態を変化させ合成を行った。また、燃焼炎の白心から基板表面までの距離を変化させ合成を行った。ここで、ダイヤモンド合成の成長核として、ダイヤモンド粒子の種付け処理を前処理として行っている。この際用いられるダイヤモンド粒子の大きさが、合成されたダイヤモンド皮膜の結晶や表面形態に影響を与えると考え、ダイヤモンド粒子の大きさに注目した。したがって、ダイヤモンド合成の前処理としての種付け処理のダイヤモンド粒子の大きさを変化させ合成を行った。ここで、現在まで粒径約 $0.25\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子を用いて前処理を行い、合成を行ってきたが、粒径約 $0.25\ \mu\text{m}$ よりもさらに小さい粒径約 $0.125\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子を用い前処理を行って合成を行った。この際、ダイヤモンド粒子の粒径の大きさの変化が合成された皮膜にどのような影響を与えるか調査し、ナノ結晶ダイヤモンドの合成が可能かどうか確かめた。その結果、図3に示すように、最適な窒素流量ならびに基板の前処理条件において、Co-Cr 基板上にナノ結晶ダイヤモンドを合成することが可能となった。

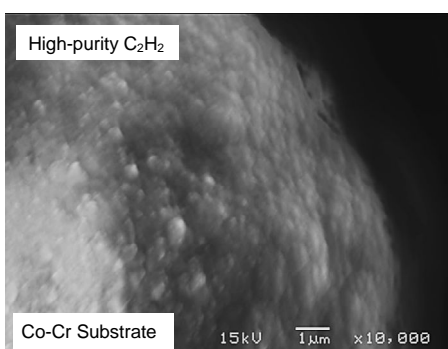


図3 Co-Cr 合金基板上に高純度アセチレンを用いた燃焼炎により合成したナノ結晶ダイヤモンド皮膜のSEM画像

さらに、これらのパラメータを変化させることで、合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の形態が変化することを確認した。また、これらパラメータを変化させることでダイヤモンド皮膜のはく離に影響を与えることを確認した。

Co-Cr 合金基板上に合成されたナノ結晶

ダイヤモンド皮膜の引っかかり試験を引っかかり試験装置により行い、接合強度の定量化について検討した。この際のダイヤモンド圧子による引っかかりによって生じるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の表面の引っかかり痕の結果を図4に示す。ここで、合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜に対して引っかかり試験を行った際に得られたはく離が発生した限界荷重の値とダイヤモンド圧子による引っかかり痕の幅からせん断応力を求め、このせん断応力の値から接合強度を定量的に求めることができた。

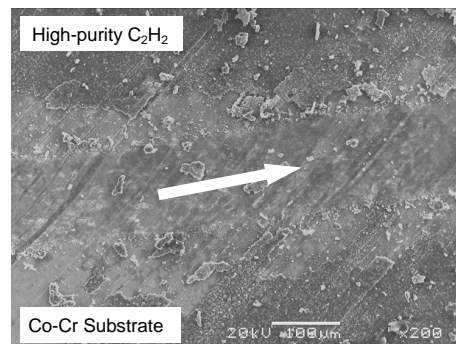


図4 Co-Cr 合金基板上のナノ結晶ダイヤモンド皮膜の引っかかり痕のSEM画像

さらに、Co-Cr 合金上に合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の耐摩擦摩耗試験を行った。ここで、ナノ結晶ダイヤモンド皮膜の摩耗を観察し、ダイヤモンド皮膜の耐摩擦性を調査した。

(3) ここで、現在まで使用してきた Co-Cr 合金と同じ構成成分の合金を用い実際の形状の人工股関節骨頭を図5に示すように製作した。

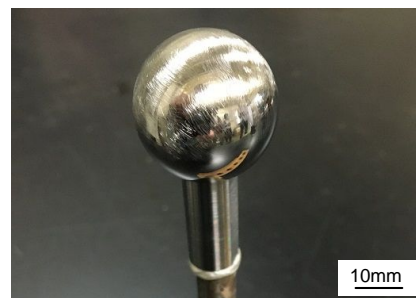


図5 製作した Co-Cr 人工股関節骨頭画像

ここで、現在まで得られた最適な合成条件を応用して、製作した Co-Cr 人工股関節骨頭上へナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成を図6のように行った。しかし、骨頭が今までの試料よりとても大きくなることで十分に冷却効果が得られず、ナノ結晶ダイヤモンド皮膜合成が難しくなり、ダイヤモンド皮膜合成までは至らなかった。よって、さらなる冷却効率の向上をはかりダイヤモンド皮膜合成を行う必要があることがわかった。



図6 燃焼炎による製作した Co-Cr 人工股関節骨頭へのナノ結晶ダイヤモンド皮膜合成実験画像

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計1件)

高橋護, 加藤千絵, 萩原駿, 神谷修, 燃焼炎による人工関節用 Co-Cr 合金基板表面へのダイヤモンド皮膜合成, 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス講演論文集, GS0702-203, 2015年11月23日, 慶応義塾大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋護 (TAKAHASHI, Mamoru)
秋田大学・工学資源学研究科・准教授
研究者番号: 90261651