

機関番号：33924

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23651098

研究課題名（和文） カーボン複合材料被膜による人工股関節用合金の摺動性向上

研究課題名（英文） Improvement of Sliding Properties of Artificial Hip Joint Metals by Coating of Carbon Nanomaterials

研究代表者

吉村 雅満 (YOSHIMURA MASAMICHI)

豊田工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40220743

研究成果の概要（和文）：高齢化社会を迎えた我が国において、人工関節の長寿命化への需要が高まっている。本研究では、金属カップ/金属骨頭で用いられる Co-Cr 合金表面の耐摩耗性を高めるための表面コーティング用の機能性材料を開発することを目的とする。具体的な成果として、新たに合成法を確立したグラファイトカーボンナノチューブ(CNT)複合材料を摺動面に形成しトライボロジ特性を測定したところ、未被覆の場合に比べて低摩擦係数を示すことが分かった。

研究成果の概要（英文）：At present, a well-designed hip joint has a lifetime of 10-15 years. Since this is rather short compared with an increasing lifetime of human, there is great need to improve the durability and clinical lifetime of artificial joints. Reduction of wear debris through the coating of the material surface is one of methods to improve the durability. Here we grow carbon nanotube (CNT) array and composite film (CNT terminated with graphite layers) on the artificial bone Co-Cr surfaces (Co-Cr). It is found that the carbon coating result in the reduction of friction coefficient by tribology experiment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：トライボロジ、カーボンナノチューブ、人工股関節、Co-Cr 合金

1. 研究開始当初の背景

現在広く臨床使用されている人工股関節は、ポリエチレンカップ/金属またはセラミック骨頭であるが、その寿命は 10～20 年程度と言われている。これはポリエチレン摩耗粉による骨溶解により骨欠損を生じてインプラントが弛むことが原因である。そこで最近、金属カップ/金属骨頭 (Co-Cr 合金) の組み合わせが注目されている。しかし、血中コバルトクロム濃度が高く維持されること、金属摩耗分がアレルギー反応を引き起こすことが問題点としてあり、人工股関節の長期耐用性向上の観点から多くの研究が行われている。中でも耐摩耗性に優れた DLC(ダイヤモンド

ンドライクカーボン) 被覆に関する研究は活発であるが[1]、金属との界面密着性に困難があるなど、実用化にはさらなる研究が必要である。

一方、2007年に富士通の研究グループは、基板表面にカーボンナノチューブ(CNT)が垂直配向し、その上端をグラファイトが覆った、グラファイト-CNT 複合材料を発見した[2]。その後、本申請グループでは、化学気相成長法 (CVD) による本材料の形成メカニズムを明らかにし、その合成法を確立した。本複合材料は、その構造上、ゴムのような弾力性をもち、かつ表面のグラファイトは優れたトライボロジ特性を有することから、人工関節用



図1. メタル・オン・メタル人工股関節

金属表面の有力な被覆材料と考えられる。

2. 研究の目的

高齢化社会を迎えた我が国において、人工関節の長寿命化への需要が高まっている。本研究では、金属カップ/金属骨頭（図1）で用いられる Co-Cr 合金表面の耐摩耗性を高めるための表面コーティング用の機能性材料を開発することを目的とする。具体的には、本申請研究グループで新たに合成法を確立したグラファイト-カーボンナノチューブ複合材料を摺動面に形成し、トライボロジ特性に優れ、また母材との密着性の高い長期耐用性人工股関節を実現するための知見を得る。

3. 研究の方法

(1)アルコール CVD による合金基板への複合材料の成長:これまでに、シリコン酸化膜上での複合材料の成長をおこなってきたが、初期の触媒金属の膜厚が複合材料のモルフォロジーの決定に重要であることを見いだしている。これに関して系統的な研究を実施するとともに金属表面へのカーボン材料の被覆をするための条件を見いだす。

(2)トライボロジ特性の測定:カーボン膜測定装置により、複合体のトライボロジ特性の測定を行う。具体的には、摺動試験により摩擦係数や耐久性を調べ、摩耗状態は、電子顕微

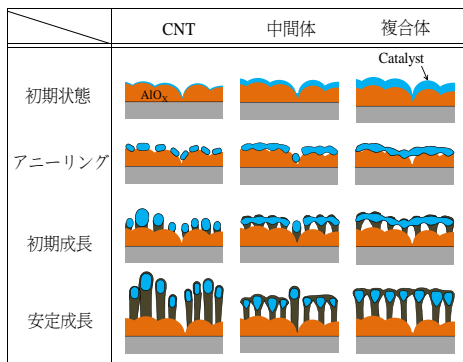


図2. 触媒量とカーボン薄膜形態の関係

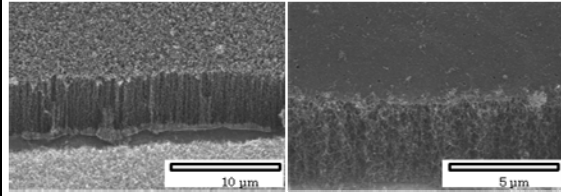


図3. CNT (左) とコンポジット膜 (右)

鏡や原子間力顕微鏡により観察を行い、無垢材料と比較する。

4. 研究成果

カーボン複合材料の成長は、アルコール化学気相成長法(CVD)を用いた。シリコン基板を用いたカーボン薄膜の作製条件の探索を行った結果を図2に示す。CNT薄膜は初期の触媒金属量が少ないときに、表面がグラファイトで覆われた複合体(コンポジット)は触媒量が多きときに合成されることが分かった。

Co-Cr合金表面にアルミニウムを20 nm蒸着し、これを電気炉で大気中 300 °C、30 分加熱 Al₂O₃膜を得た後、アークプラズマガンを用いてCoを2 nm(CNT用)及び9 nm(複合材料用)溶射した。CNT及び複合膜の合成条件は、基板温度 800 °C、圧力 160 torr、成長時間は5分であった。図3にCNT(左)及びCNT-グラファイト複合膜(右)の電子顕微鏡(SEM)像を示す。いずれも基板に垂直磨港しているのがわかる。

引掻試験には、ボールオンプレート型の摩擦試験機を用いた。垂直荷重を50 g(0.049 N)、1 g(9.8×10⁻³ N)とした。50 gの場合の摩擦試験の結果、未処理の基板は約0.35、CNT、複合膜は約0.23と、カーボン膜を成膜すると摩擦係数が約30-40%減少することが分

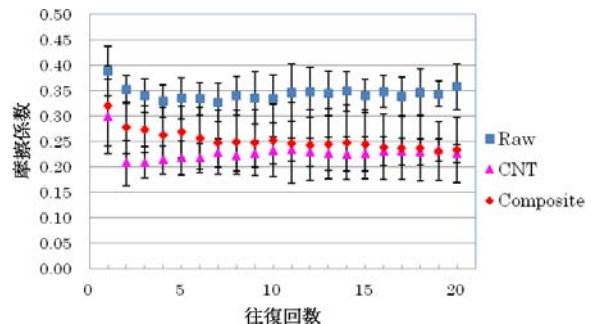


図4. Co-Cr合金(Raw)、及びCNT、composite膜コート表面での摩擦係数

かった(図 4)。この原因を探るために電子顕微鏡観察を行った。図 5 はSEM像であり端部

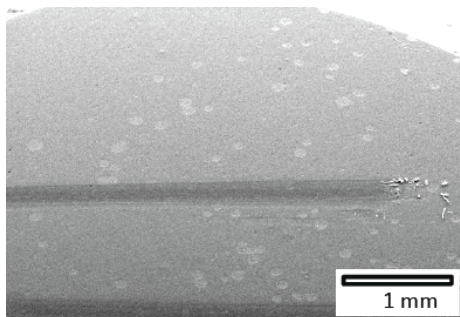


図 5. CNT 薄膜の摩耗痕の SEM 像

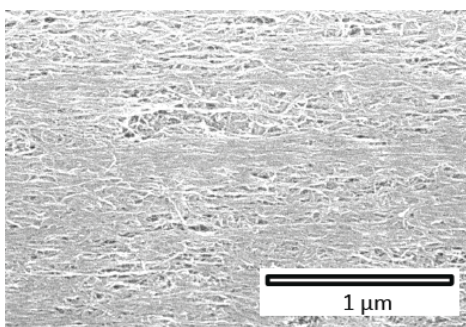


図 6. 図 5 の摩耗痕の拡大像。CNT が横倒しになり、横方向の筋として観察される。

には摩耗粉が堆積しているのがわかる。接触していない部分はそのままの状態が保持されている。この領域を拡大したのが図 6 である。画面横方向に筋が観察されるがこれが CNT である。薄膜中の CNT は摺動前には垂直配向していたが、摩擦試験後、いずれも摺動方向に平行に倒れていることが分かった。この表面形態がうまく機能して低摩擦が実現したものと考えられる。この現象は、低荷重 1 g の実験より、第 1 回目の摺動から生じることも明らかになった。CNT と複合膜の場合を比較すると複合膜の方がやや高い摩擦係数を示した。これは、複合膜の最表面層のグラファイト薄層にクラックが入り、これが CNT の平行配列を阻害し、下地金属が一部露出することによるものである(図 7)。以上のように本研究から CNT 被覆膜が金属表面の摩擦力低下に有効であることが明らかになった。また、最初から表面に平行に成長させることでより安定な摩擦挙動が実現できることが予

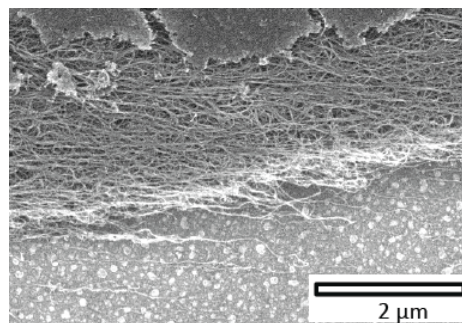


図 7. コンポジット膜の摩耗痕の SEM 像。画面上からグラファイト層、CNT 層、基板のアルミナ層である。グラファイト層には亀裂が確認できる。

想される。今後は溶液中での振る舞いやヒップシミュレータによる実証試験を行ってきたい。

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)

[雑誌論文] (計 3 件)

①R. N. Tiwari, M. Ishihara, J. N. Tiwari, and M. Yoshimura, “Synthesis of graphene film from fullerene rods”, Chem. Comm. 48 (2012) 3003. (査読有り)

②Rajanish N. Tiwari, Jitendra N. Tiwari, Li Chang, and M. Yoshimura, “Enhanced Nucleation and Growth of Diamond Film on Si by CVD Using a Chemical Precursor”, J. Phys. Chem. C115 (2011) 16063-16073. (査読有り)

③ Yuki Matsuoka, Ian T. Clark, and Masamichi Yoshimura, “Growth mechanism of multilayer-graphene-capped, vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays”, J. Vac. Sci. Technol. B29 (2011) 061801. (査読有り)

[学会発表] (計 6 件)

①G. Rius, L. Dien, and M. Yoshimura, Efficient Production of Nanostructured Carbon by Nickel Oxide Nanoparticles, 第 42 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学 (2012. 3. 6)

②M. Yoshimura and H. Obokata, Graphene Precipitation on Nickel Foil, 19th

International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Hokkaido (2011.12.19)

③Y. Matsuoka, Y. Watanabe, N. Isomura, H. Hirata, M. Yoshimura, Growth of Carbon Nanostructures from Size-selected Platinum Clusters International Symposium on Surface Science, Tokyo (2011.12.13)

④ G. Rius, M. Yoshimura, Cooperative Multiwalled Carbon Nanotubes for Enhanced Force Spectroscopy, International Symposium on Surface Science, Tokyo (2011.12.12)

⑤ G. Rius, I.T. Clark, M. Yoshimura, Robust Operation and Performance of Integrated Carbon Nanotubes Atomic Force Microscopy Probes, 15th International Conference on Thin Films、京都テルサ (2011.11.11)

⑥ G. Rius, M. Yoshimura, Structured Nanocarbon on Various Metal Foils by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, 15th International Conference on Thin Films、京都テルサ (2011.11.11)

[図書] (計1件)

①Ian Thomas Clark and Masamichi Yoshimura, Electronic Properties of Carbon Nanotubes (ed. J. M. Marulanda, Intech 2011, 14 pages) - "Fabrication of Carbon Nanotubes for High-Performance Scanning Probe Microscopy"

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉村 雅満 (YOSHIMURA MASAMICHI)

豊田工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40220743

(2) 研究分担者：なし

(3) 連携研究者：なし