

論文

高エネルギーイオン照射による 超高分子量ポリエチレンの摩擦摩耗特性向上

谷口 昌平* 関口 正之* 金城 康人* 宮崎 則幸*

Tribological Behavior of High Energy Ion-irradiated Ultra High Molecular Weight Polyethylene

Shohei Taniguchi*, Masayuki Sekiguchi*, Yasuhito Kinjo*, Noriyuki Miyazaki*

In order to improve the tribological property of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), the UHMWPE substrates were irradiated with Si ions. The beam energies were 1.5 and 3.0MeV at a fluence range of 0.5×10^{14} - 1×10^{15} ions/cm². The friction coefficient and wear resistance of the UHMWPE substrates were measured using ball-on-disk wear testing. The ion-irradiated substrates were analyzed using secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and Raman spectroscopy. It was found that the friction coefficient of ion-irradiated substrates at a fluence of 5×10^{14} or 1×10^{15} ions/cm² was lower than that of un-irradiated substrate. Furthermore, the wear resistance was improved at a fluence of 1×10^{15} ions/cm². The hardness of the irradiated substrates increased with an increase of ion fluence. analysis by SIMS and Raman spectroscopy suggested that an amorphous carbon was formed in the surface layer by ion-irradiation.

キーワード: 超高分子量ポリエチレン, イオン照射, 摩擦摩耗, 硬さ, ダイヤモンド・ライク・カーボン

Key words: UHMWPE, Ion irradiation, Tribology, Hardness, Diamond like carbon.

1. 緒言

超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)は、他のプラスチック材と比較して耐摩耗性が高いことや低摩擦係数であることから、人工関節や工業用摺動部材に使用されている。この使用期間の延長を目的とし、UHMWPE基板の摩擦摩耗特性を向上させる試みがなされている⁽¹⁾。イオン照射によるUHMWPEの改質は基板自体を改質するために、寸法変化が極めて少なくまた剥離も生じない方法であることから、低エネルギー(1MeV以下)イオン照射による改質例が報告されている⁽²⁾⁽³⁾。それらの報告では耐摩耗性の向上は認められているが、摩擦係数の低下はなされていない。そこで、摩擦係数及び耐摩耗性の向上の両方をイオン照射により改善すること目的に、数 MeV の高エネルギーシリコンイオンをUHMWPE基板に照射し、摩擦摩耗試験を行った結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 基板およびイオン照射条件

UHMWPE (ハイモラー®EX1300W: エス・ケー・エスエンジニアリング株式会社製) は、分子量 350 万~450 万のもので、直径 30mm, 厚さ 3mm のサイズに切削加工した。加工した基板は、4000 番の SiC 研磨紙により研磨し、

照射チャンバ内に設置する直前にエタノールによる超音波洗浄を行った。

図1に使用した照射チャンバ内の基板とファラデーカップの位置関係を示す。このチャンバは、タンデム型イオン加速器(HV-4117HC: HVEE社製)に接続されており、基板前方にある4個のファラデーカップで照射中のビーム電流をモニタした。照射時の圧力は 10^{-4} Pa 台であり、基板の温度制御は行っていない。

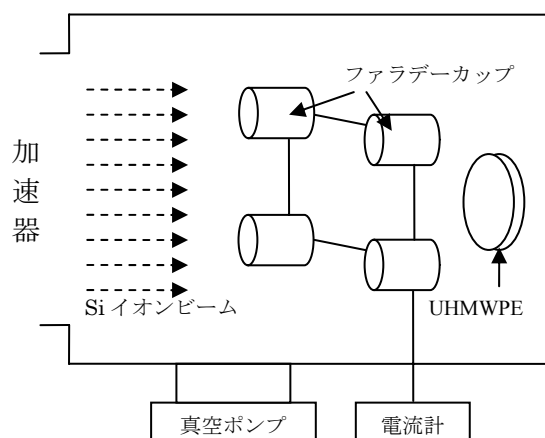


図1. 照射チャンバの構造

* ライフサイエンスグループ

照射はエネルギーを 1.5MeV 及び 3.0MeV, 照射量を $0.5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm² の条件で行った。イオンは Si²⁺を用いた。これは、本照射装置で使用している Cs-Sputter 型負イオン源において、Si は比較的生成量が多い元素であることと、シリコーンゴムなど生体材料として既に用いられていることなどから選択した。

Si イオンが 1.5MeV または 3.0MeV で超高分子量ポリエチレンに照射されるとき侵入深さをシミュレーションプログラム(SRIM)により計算した結果、それぞれ 2.6 μ m, 4.1 μ m であった。

2.2 摩擦摩耗試験

試験は、ボール・オン・ディスク試験機 (TRIBOMETER®: CSEM 社製) により行った。試験は直径 6mm のアルミナボールを使用し、摩擦直径を 20mm, 回転速度を毎秒 1 回転 (62.8 mm/sec), 押し付け荷重を 10N の条件で、空气中、無潤滑状態で測定を行った。試験中は、1 秒間隔で摩擦力を測定し、パーソナルコンピュータへ保存した。摩耗量は、20 万回転試験後の摩耗痕の断面形状をレーザー顕微鏡により測定し、その形状から断面積を求め、未照射の基板と比較した。

2.3 硬さ試験

硬さ試験は超微小硬さ試験機 (ENT1100: ELIONIX 社製) により行った。圧子は三角錐ダイヤモンド (Berkovich) 圧子を使用し、10 sec で最大荷重に達する押し込み速さで測定した。

照射量が 5×10^{14} ions/cm² 以上の基板では、負荷荷重が 24mN(2.5gf) 以上のときに圧痕から亀裂が発生し正確に硬さを測定できなかったため、亀裂の発生しない 4.9mN(0.5gf) 及び 9.8mN(1.0gf) の負荷荷重で測定した。

荷重-変位線図から、塑性変形硬さ及び複合ヤング率を求めた。なお、各基板において同荷重で 5 点測定し、平均値を算出した。

2.4 表面分析

イオン照射後の基板の深さ方向元素分布は 2 次イオン質量分析(SIMS)装置により分析した。対象元素はシリコン(Si)及び水素(H)とし、一次イオン種: Cs⁺, 一次加速電圧: 14.5kV, 分析領域: 直径 30 μ m の条件で測定を行った。

イオン照射後の基板表面構造は、後方散乱ラマン分光分析装置により評価した。

3. 結果および考察

3.1 摩擦摩耗特性

図 2(a)は 1.5MeV, (b)は 3.0MeV の加速エネルギーにより、照射量を $0.5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm² の条件で照射した基板の摩擦係数と摩擦距離の関係である。照射量が少ない基板 A, B は、1.5MeV, 3.0MeV 共に摩擦係数が増加した。 5×10^{14} ions/cm² 以上を照射量した基板 C, D は摩擦係数の低下が認められた。

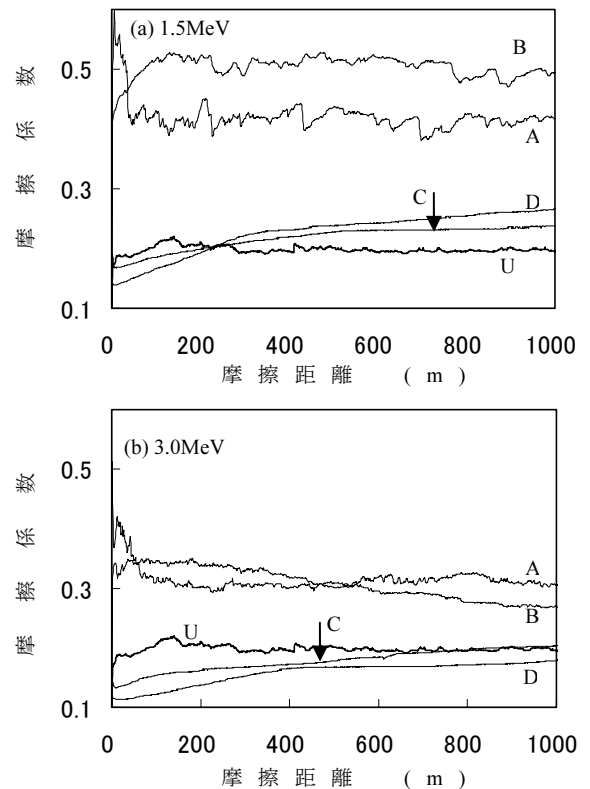


図 2. 摩擦係数と摩擦距離の関係

A: 0.5×10^{14} , B: 1×10^{14} , C: 5×10^{14} , D: 1×10^{15} ions/cm², U: 未照射

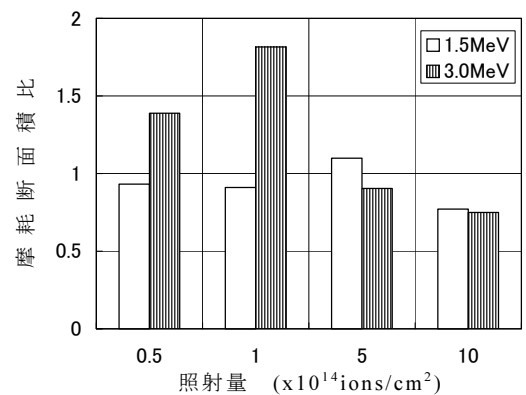


図 3. 摩耗断面積比とイオン照射量の関係

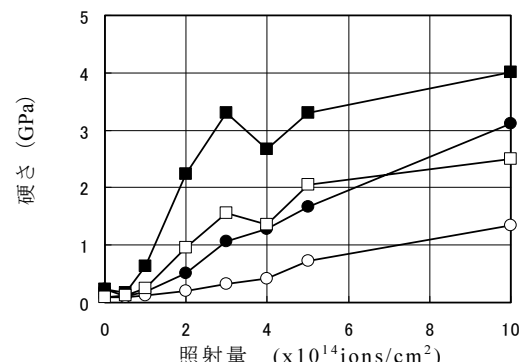


図 4. 硬さとイオン照射量の関係

●: 1.5MeV (Load: 4.9mN), ○: 1.5MeV (Load: 9.8mN), ■: 3.0MeV (Load: 4.9mN), □: 3.0MeV (Load: 9.8mN)

1.5MeVでは、摩擦距離 200m 付近で未照射よりも大きくなったが、エネルギーが 3.0MeVの方は、1.5MeVの基板よりも低摩擦化が持続することが明らかになった。

図3に20万回転後の摩擦痕の断面積と照射量の関係を示す。縦軸は摩擦断面積比(照射基板/未照射基板)である。

1.5MeVの基板は照射量 5×10^{14} ions/cm²以下では、ほぼ1となり未照射の基板との顕著な差は表れなかった。しかし、 1×10^{15} ions/cm²の条件で摩擦断面積比が約8割に減少した。

3.0MeVの場合は、照射量が 1×10^{14} ions/cm²以下で摩擦断面積比が増大するが、 1×10^{15} ions/cm²の条件で1.5MeVと同様に約8割に減少した。

以上の結果から、Siイオン照射において、エネルギー：3.0MeV、照射量： 1×10^{15} ions/cm²の条件で照射を行うことにより、UHMWPE基板の低摩擦化および耐摩耗性の向上の両者が期待できることが明らかになった。

3.2 表面硬さ

図4に塑性変形硬さと照射量の関係を示す。超微小硬さ試験では、荷重の低い方が、押し込み深さが浅くなるために、荷重が4.9mNと9.8mNでは4.9mNの方が表面付近の硬さを示している。

照射量が 1×10^{14} ions/cm²以下では、硬さの顕著な上昇はみられないが、この照射量を超えると硬さの上昇が認められた。特に3.0MeVのエネルギーで荷重4.9mNで測定した基板の硬さが顕著に上昇した。 5×10^{14} ions/cm²と 1×10^{15} ions/cm²では、同等の硬さを示していることから、 5×10^{14} ions/cm²の照射量で、硬さはほぼ上限に達していることが示唆された。1.5MeVのエネルギーで照射した基板は、照射量の増加と共に硬さが増加しており、 1×10^{15} ions/cm²のものが最も高い硬さを示したが、上限に達していないと考えられる。

圧子の負荷荷重で比較すると、4.9mNの方が両エネルギーの照射基板で高い硬さを示すことから、表面が硬化し内部は表面よりも高度が低いと考えられる。

3.3 イオン照射による表面構造の変化

図5(a), (b)にSi, HのSIMS分析結果をそれぞれ示す。これはエネルギー3.0MeV、照射量 1×10^{15} ions/cm²の条件で照射した基板である。図5(a)からSiは、約3μmから約4μmの深さに分布し、濃度ピークの深さは、約3.8μmであることが明らかになった。これは同条件でシミュレーションプログラムにより計算した結果と近い深さであった。表面付近のSi濃度が高くなっているが、このSiの起源は明らかになっていない。

Siの存在する深さよりも表面側では、水素の強度が低いことから、イオンが通過した領域では、HとCの化学結合が切れ、H原子が外部に放出されたと考えられる。その結果、Cの比率が高くなりカーボンリッチ層が形成されたと考えられる。

図6(a)にSiイオンを加速エネルギー：3.0MeV、照射量： 1×10^{15} ions/cm²で照射した基板のラマンスペクトルを示す。

このスペクトルを2成分に分離すると、波長が $1,565\text{cm}^{-1}$ と $1,378\text{cm}^{-1}$ のピークに分けられるが、それぞれ、G(Graphitic)バンド、D(Disorder)バンドとよばれているピークに相当する⁽⁴⁾⁽⁵⁾。Gバンドとはグラファイト面内振動にかかわるピークで、Dバンドとはsp²混成軌道結合炭素不規則構造にかかわるピークであると考えられている⁽⁴⁾。積分強度比(D/G)は、4.6となり、プラズマCVD等により成膜されたダイヤモンドライクカーボン(DLC)のラマンスペクトル(D/G比は1~2)⁽⁶⁾と比較すると、高エネルギーイオン照射により形成されたカーボン層はDバンド強度が高い。

D/G比が小さいほどsp³結合の割合が多いと考えられており⁽⁶⁾、Siイオン照射により基板表層は、sp³結合の割合が少ないDLC層が形成されたと考えられる。

図6(b)にエネルギーが3MeV、照射量が $1.0 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm²で照射したD/G比とイオン照射量の関係を示す。照射量が多くなるほどD/G比が上昇している。このことから照射量が多くなるに従い、形成されたDLC層ではsp²混成軌道結合炭素不規則構造の割合が高くなることが明らかになった。

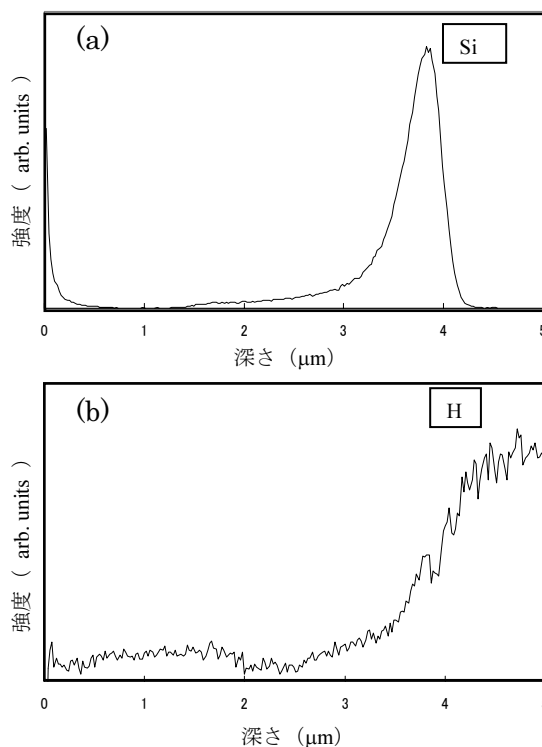
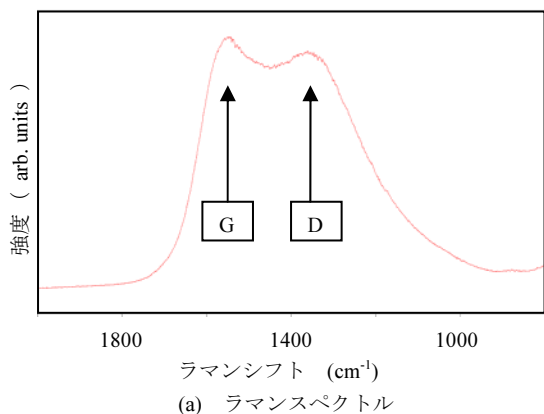
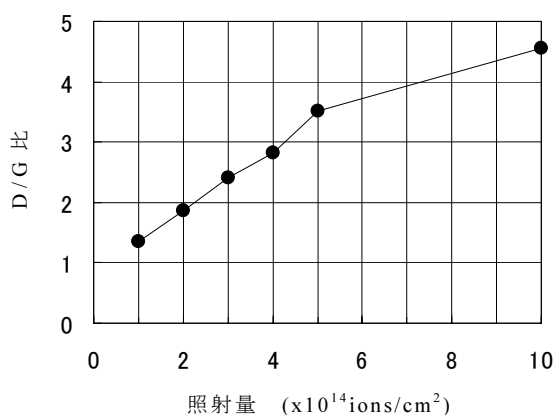


図5. SIMSによる(a)Siと(b)Hの深さ方向分布



G: グラファイト面内振動にかかわるピーク,

D: sp²混成軌道結合炭素不規則構造にかかわるピーク



(b) D/G 比と照射量の関係

図 6. ラマン分光分析結果

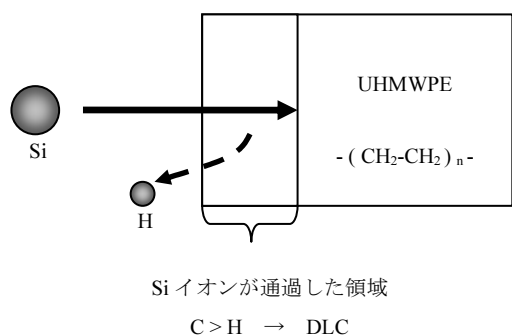


図 7. UHMWPE に対するイオンビームの影響

以上の結果から、図 7 に示すように Si イオンが UHMWPE 表面から侵入しエネルギーを失い停止するまでの領域で、UHMWPE の C-H 結合が切れ、H が放出され減少し、カーボンリッチとなり、超高分子量ポリエチレンよりも高い硬度を持つ DLC 層が形成されたと示唆された。

照射量が少ない時はポリエチレンの分解が少なく Si イオンが透過した層の UHMWPE と DLC 存在比率は、UHMWPE

>DLC という関係にあると考えられ、さらに照射量が増加すると UHMWPE の分解が進み、超高分子量から高分子量あるいは低分子量のポリエチレンになっていると推測される。そのため、摩擦係数が増加し耐摩耗性も低下したと考えられる。ポリエチレンの分解した層の厚さは、エネルギーが高いほど増大するので、3.0MeV の試料では摩耗量の増加が顕著に表れたと考えられる。

照射量が多くなると、ポリエチレン分解がさらに進み、DLC 層が形成されるので、硬さの上昇と低摩擦化、耐摩耗性向上をもたらしたと考えられる。1.5MeV よりも 3.0MeV の方が厚い DLC 層を形成するので、硬さの上昇が顕著であり、摩擦係数の低下が持続すると推測される。

4. 結 言

UHMWPE の摩擦摩耗特性を改善するために、高エネルギー Si イオン照射を行った。その結果、耐摩耗性の向上に加え、低エネルギーイオン照射では得られなかった低摩擦化⁽²⁾⁽³⁾も可能であることが明らかになった。

これは Si イオンが通過した領域でポリエチレンが分解し、H が放出されることにより、カーボン濃度が高くなり、DLC 層を形成することが要因であると考えられ、さらに、高エネルギー化することにより、厚い DLC 層が形成されることが原因であると考えられる。

(平成 18 年 10 月 23 日受付, 平成 18 年 12 月 14 日再受付)

文 献

- (1) 茂呂徹, 高取吉雄, 中村耕三, 川口浩, 石原一彦, 金野智浩, 高玉博朗, 松下富春, 山脇昇: 第 27 回日本バイオマテリアル学会大会予稿集, B-302, 114(2005)
- (2) W. Shi, X. Y. Li and H. Dong: "Improved wear resistance of ultra-high molecular weight polyethylene by plasma immersion ion implantation", *Wear*, Vol.250, pp544-552(2001)
- (3) X. Dangsheng, and Z. M. Jin: "Tribological properties of ion implanted UHMWPE against Si₃N₄ under different lubrication conditions", *Surface and coatings technology*, Vol.182, pp149-155(2004)
- (4) 斎藤秀俊: DLC 膜とは—DLC 膜を整理する, *表面技術*, Vol. 53, pp. 706 - 710 (2002)
- (5) 吉川正信, 岩上景子: ラマン分光法によるダイヤモンド状炭素膜の構造評価, *表面技術*, Vol. 49, pp. 750-756 (1998)
- (6) 山本尚之: ダイヤモンドライクカーボン膜のトライボロジー—磁気ディスクを中心として—, *トライボロジスト*, Vol. 41, pp. 760-765 (1996)