

図 30 振動振幅計測装置の概略図

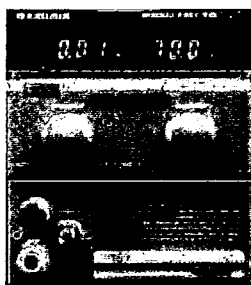


図 31 直流電源

表 15 直流電源の仕様

出力	電圧	0~70 V
	電流	0~1 A
定電圧特性	電源変動	5 mV
	負荷変動	5mV
定電流特性	電源変動	2 mA
	負荷変動	10 mA

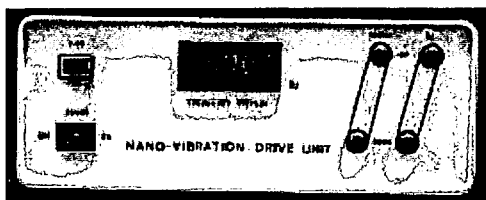


図 32 振動ドライバ

表 16 振動ドライバの仕様

発振周波数	0~32 kHz
発振周波数の分解能	10 Hz



図 33 オシロスコープ

表 17 オシロスコープの仕様

最高サンプリングレート	2GSa/s interleaved, 1GSa/s each channel
周波数帯域幅	dc ~350MHz



図 34 静電容量変位計

表 18 静電容量変位計の仕様

静電容量変位計	測定方式	静電容量式
	測定範囲	50 ± 25 μm
	出力電圧	+5V ~ -5V (F.S)
	感度	0.2 V/μm
	確度	±1% F.S (23±5 °C、80 % R.H)
分解能	約 1 nm (100 Hz)	
	約 2 nm (1 kHz) 10 nm (10 kHz)	
周波数帯域幅	DC ~ 40kHz (-3dB)	
変位計用プローブ	電極寸法	φ 1.2 mm

B. 4 実験方法

B. 4.1 形状記憶合金の通電加熱実験

製作した形状記憶合金に通電することで、形状記憶合金を形状回復温度まで加熱することができることと、目標の温度まで加熱することができることを確認するために温度の計測を行った。図 35 に実験装置の概観図を示す。形状記憶合金と直流電源を直列に接続し電流を流し、通電中に形状記憶合金が発生するジュール熱をサーモグラフィによって計測した。また、サーモグラフィはサンプリング周波数を 30 Hz と設定して計測した。取り込んだ熱画像の画像全体を範囲とし、画面内の最高温度を求めた。また、実験を行う際の室内の温度は 25 °C で一定となるようにした。



図 35 形状記憶合金の通電加熱実験装置の概観

B. 4.2 形状記憶合金の形状回復力計測実験

形状記憶合金の形状回復力計測実験において測定した形状回復力は使用するチューブの弾性力によって、実際の形状回復力より減少している。チューブの弾性力の分を補正した形状回復力を求めるための式を出すために、予備実験を行った。チューブに板を押し付けて、そのときに与える荷重を分銅によって調節し、4.10 N、5.08 N、6.06 N、7.04 N、8.02 N、9.01 N の荷重を与えた。計測した圧力のデータ処理には NATIONAL INSTRUMENT 社製のソフトウェア LabVIEW を用いた。

製作した 2 つの形状記憶合金の形状回復力を確

認するために、それぞれの形状記憶合金に対して形状回復力の計測を行った。図 36 に実験装置の概観図を示す。形状記憶合金を装置の中央に配置する。その後、形状記憶合金に通電加熱し形状回復させると、形状記憶合金がチューブを圧迫する。そのときのチューブ内の圧力が変化を圧力計で計測した。実験を行う際の室温は 25 °C で一定となるようにした。形状記憶合金に流す電流は、チューブが溶けない温度まで形状記憶合金を加熱するために、 $\phi 0.5\text{mm}$ の形状記憶合金に対しては 1.5 A を流し、 $\phi 1.0\text{mm}$ に対しては 5.0 A を流した。形状記憶合金の回復力計測のデータ処理には NATIONAL INSTRUMENT 社製のソフトウェア LabVIEW を用いた。

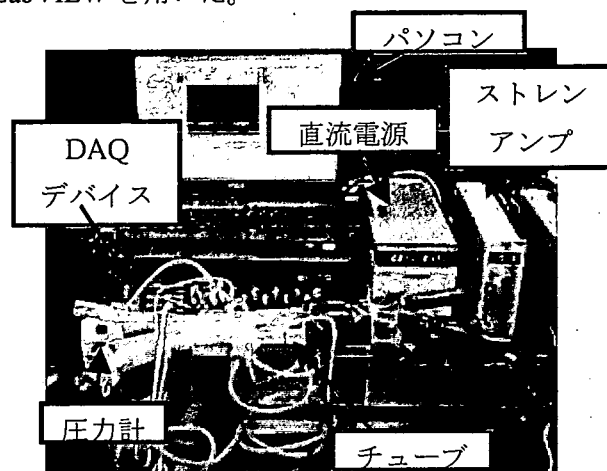


図 36 形状記憶合金の形状回復力計測実験装置

B. 4.3 ボルト締めランジュバン式振動子の振動振幅計測実験

製作したボルト締めランジュバン式振動子の振動振幅を確認するために、計測を行った。図 37 に実験装置の概観図を示す。直流電源によって 40V の電圧を振動ドライバに加えて、振動ドライバによって電圧 40V を任意の周波数で変化させる。振動ドライバから加えられる電圧の周波数に従って、ボルト締めランジュバン式振動子が振動し、その振動の振幅を静電容量変位計で計測した。圧電セラミックスに加える電圧の周波数は 1~32 kHz まで 1 kHz ずつ増加させ、共振周波数付近では 200Hz ずつ増加させて計測を行った。

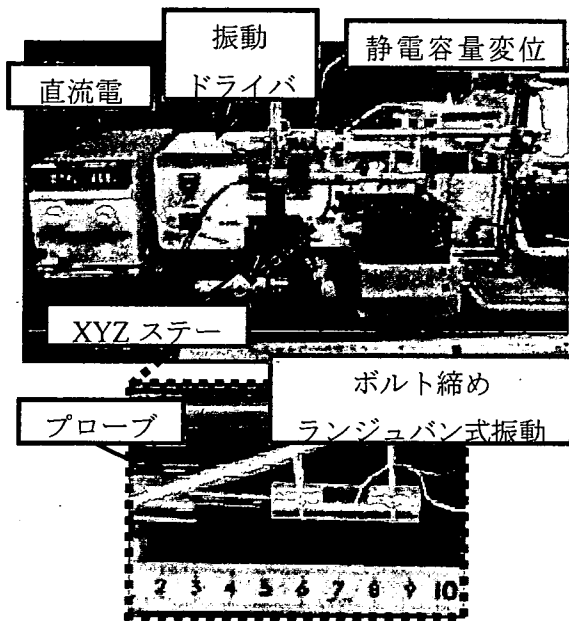


図 37 振動振幅計測実験の概観図

C. 1. 2 振動子の全長に関する解析結果

ボルト締めランジュバン式振動子の全長の変更したときの共振周波数の変化を図 39 に示す。振動子の全長を長くしていくと共振周波数は下がっていき、全長 30mm のときの共振周波数に対して全長 70mm の共振周波数は 43.5%低下する。

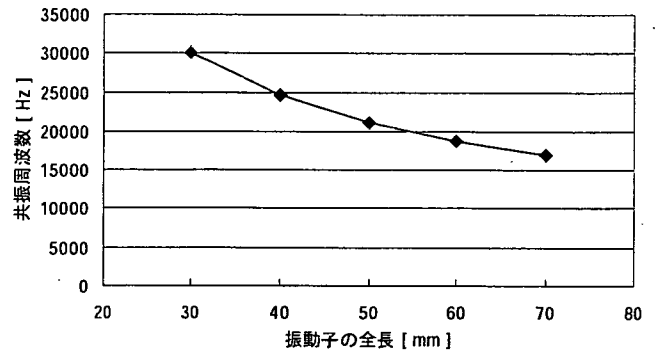


図 39 振動子の全長の変更に対する共振周波数の変化

C. 結果

C. 1 ボルト締めランジュバン式振動子の振動解析結果

C. 1. 1 圧電セラミックスを組み込む位置に関する解析結果

ボルト締めランジュバン式振動子の圧電セラミックスを組み込む位置を変更したときの共振周波数の変化を図 38 に示す。

圧電セラミックスの位置を端面から離していき、圧電セラミックスが振動子の全長の中央になると共振周波数が最も低くなり、端面から 5mm の位置にあるときより 37.1%低くなっている。

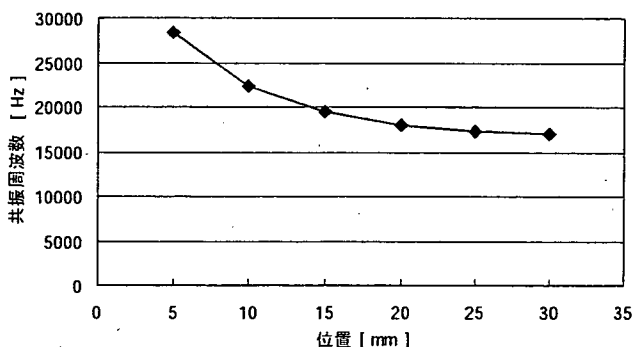


図 38 圧電セラミックスの位置の変更に対する共振周波数の変化

C. 1. 3 圧電セラミックスを組み込む部分の大きさに関する解析結果

ボルト締めランジュバン式振動子の圧電セラミックスを組み込む部分の幅を変更したときの共振周波数の変化を図 40 に示す。

圧電セラミックスを組み込む部分の幅を大きくしていくと、共振周波数は下がっていき、幅 3mm のときより幅 9mm のときの共振周波数は 66.0%低下している。

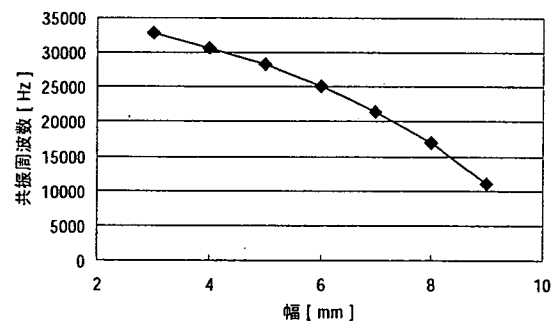


図 40 圧電セラミックスを組み込む部分の幅を変更したときの共振周波数の変化

C. 1. 4 製作したボルト締めランジュバン式振動子に関する解析結果

製作したボルト締めランジュバン式振動子の共振周波数とそのときの振動子先端の中心の全振

幅を表 19 に示し、周波数応答曲線を図 41 と図 42 に示す。全振幅とは片振幅の 2 倍とする。

表 19 振動子の共振周波数の解析結果

振動子の種類	共振周波数 [kHz]	全振幅 [μm]
type1	22.6	6.83
type2	15.7	7.04

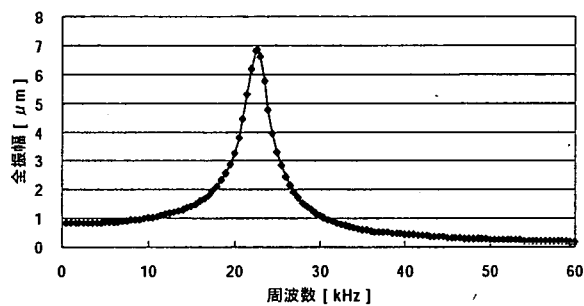


図 41 振動子 type1 の周波数応答曲線

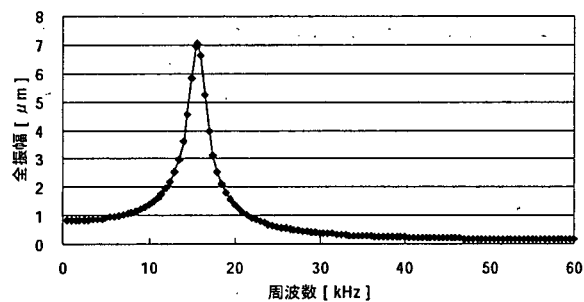


図 42 振動子 type2 の周波数応答曲線

表 20～表 21 に示す。

この結果から、 $\phi 0.5 \text{ mm}$ の形状記憶合金に対しては 1.00 A 以上の電流を流し、 $\phi 1.0 \text{ mm}$ の形状記憶合金には 2.50 A 以上の電流を流すことで、形状回復温度である $50 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度にすることができると確認した。

C. 2 実験結果

C. 2. 1 形状記憶合金の通電加熱実験

$\phi 0.5 \text{ mm}$ と $\phi 1.0 \text{ mm}$ の形状記憶合金に電流を流したときの形状記憶合金の最高温度を

表 20 $\phi 0.5\text{mm}$ の形状記憶合金へ通電したときの電流に対する温度

電流[A]	電圧[V]	温度[°C]
0.50	0.8	40
1.00	1.7	67
1.50	2.6	105
2.00	3.6	163

表 21 $\phi 1.0\text{mm}$ の形状記憶合金へ通電したときの電流に対する温度

電流[A]	電圧[V]	温度[°C]
0.50	0.3	30
1.00	0.6	31
1.50	1.0	39
2.00	1.3	56
2.50	1.5	64
3.00	1.8	88
3.50	2.1	109
4.00	2.4	132

C. 2. 2 形状記憶合金の形状回復量計測実験

形状記憶合金の形状回復力計測実験の予備実験の結果を以下に示す。ここでは、チューブに負荷した荷重よりチューブに負荷した圧力を決定した。板がチューブを完全に押しつぶしたと考えると、負荷している面積を

$$(\text{チューブの内径の円周の半分}) \times (\text{板の幅}) = (12.7 \times \pi / 2) \times 1 = 19.9 [\text{mm}^2]$$

として、負荷した圧力を決定した。チューブに圧力を負荷したときに計測したチューブの内圧を図 43 に示す。近似曲線より、形状記憶合金の形状回復計測実験において計測した形状回復力が x MPa であったとき、実際の形状回復力 y MPa を次の式で求める。

$$y = 22.7x + 0.0910 \quad \dots \dots \dots (6)$$

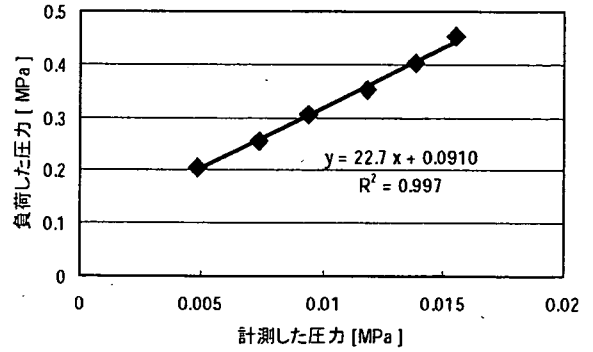


図 43 負荷した圧力に対する計測したチューブ内の圧力

圧力計によって計測した $\phi 0.5 \text{ mm}$ の形状記憶合金の形状回復力を図 44 に、 $\phi 1.0 \text{ mm}$ の形状記憶合金の形状回復力を図 45 に示す。

圧力計で計測した $\phi 0.5 \text{ mm}$ の形状記憶合金の形状回復力は 1.81 kPa となり、 $\phi 1.0 \text{ mm}$ の形状記憶合金の形状回復力は 8.00 kPa となった。補正後の $\phi 0.5 \text{ mm}$ の形状記憶合金の形状回復力 0.132 MPa で、 $\phi 1.0 \text{ mm}$ の形状記憶合金の形状回復力は 0.273 MPa であった。このことから、形状回復力は形状記憶合金の太さが太くなると大きくなり、補正後の $\phi 0.5 \text{ mm}$ の形状記憶合金に対する $\phi 1.0 \text{ mm}$ の形状記憶合金の形状回復力は 2.07 倍となった。

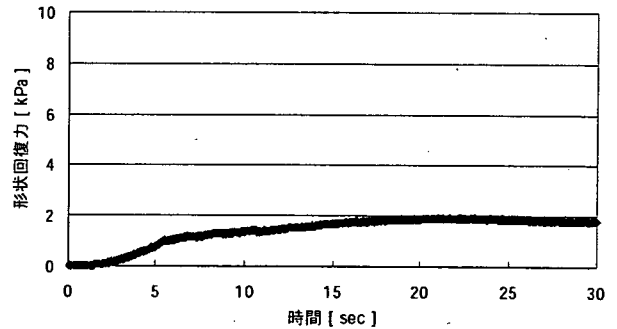


図 44 補正前の $\phi 0.5 \text{ mm}$ の形状記憶合金の形状回復力の変化

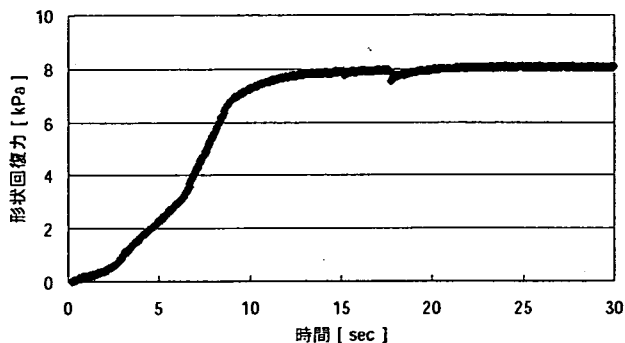


図 45 補正前のφ1.0 mmの形状記憶合金の形状回復力の変化

C. 2. 3 ボルト締めランジュバン式振動子の振動振幅計測実験

製作したボルト締めランジュバン式振動子 type1 の振動振幅を計測した結果を図 46 に示す。製作したランジュバン式振動子 type2 の振動振幅を計測した結果を図 47 に示す。“全振幅”は片振幅の2倍の値と定義する。

実験結果より、製作したボルト締めランジュバン式振動子 type1 と type2 の共振周波数と共振周波数における全振幅は表 22 のようになった。

表 22 製作した振動子の共振周波数と共振周波数における全振幅

	振動子 type1	振動子 type2
共振周波数 [kHz]	23.4	15.2
全振幅 [μm]	2.14	1.72

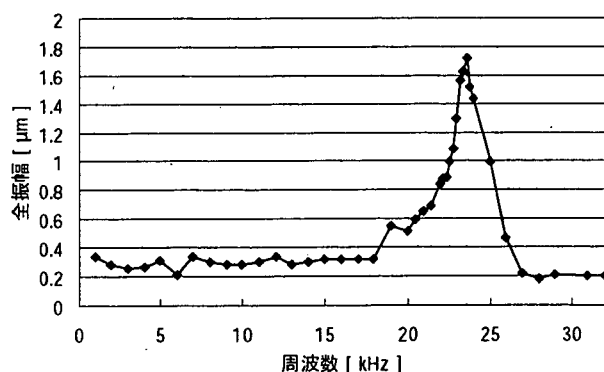


図 46 振動子 type1 の振動振幅の計測結果

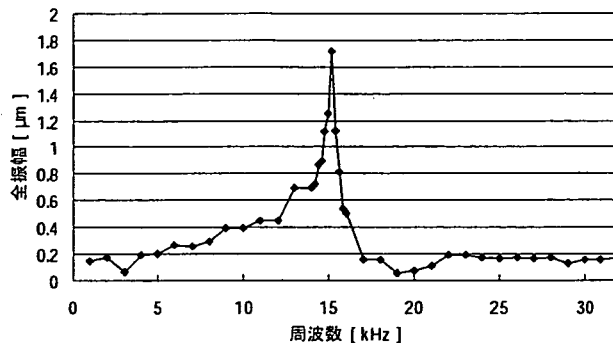


図 47 振動子 type2 の振動振幅の計測結果

また、振動子の実験結果と解析結果を図 48 と図 49 で比較する。共振周波数以外の全振幅は 1kHz のときの値とした。振動子 type1 と振動子 type2 の共振周波数の実験結果と解析結果を比較すると、振動子 type1 では 3.54 %、振動子 type2 では 3.18 %の差があった。また、振動振幅の実験結果と解析結果を比較すると、振動子 type1 では最大 68.8 %であり、振動子 type2 では最大 0.756 %の差があった。

表 23 振動子 type1 の実験結果と解析結果

	実験結果	解析結果
共振周波数 [kHz]	23.4	22.6
共振周波数における全振幅 [μm]	2.14	6.83
共振周波数以外での全振幅 [μm]	0.216	0.796

表 24 振動子 type2 の実験結果と解析結果

	実験結果	解析結果
共振周波数 [kHz]	15.2	15.7
共振周波数における全振幅 [μm]	1.72	7.04
共振周波数以外での全振幅 [μm]	0.147	0.798

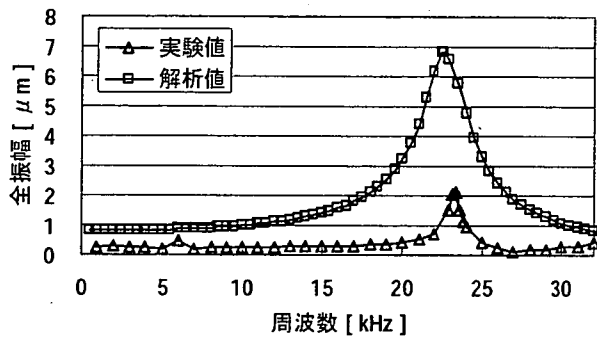


図 48 振動子 type1 の実験結果と解析結果

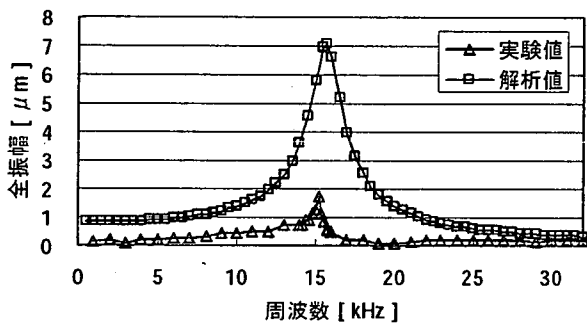


図 49 振動子 type1 の実験結果と解析結果

D. 考察

D. 1 ボルト締めランジュバン式振動子の振動解析

D. 1. 1 圧電セラミックスを組み込む位置に関する解析

圧電セラミックスを組み込む位置が振動子の中央に近いほど、共振周波数は低下し、圧電セラミックスを組み込む位置を振動子の中央に配置することで、共振周波数が最大 37.1% 低下することを確認した。この結果から、圧電セラミックスの位置を振動子の中央に配置することで、振動子の共振周波数の低下を図ることができると考える。

D. 1. 2 振動子の全長に関する解析

ボルト締めランジュバン式振動子の全長を 30mm から 70mm まで変更したとき、全長を長くするほど共振周波数が低下した。この関係から、振動子の全長を長くするほど、共振周波数を下げることが可能といえる。これは、両端自由の丸棒の共振周波数が音速と全長の比によって決定す

るということに関係していると考えられる。

D. 1. 3 圧電セラミックスを組み込む部分の大きさに関する解析

圧電セラミックスを組み込む空洞部分の幅を 3~9mm まで大きくしていくと、共振周波数は低下していき、最大 66.0% 低下することを確認した。これは、空洞部分の幅を大きくすると空洞の側面部分の断面積が小さくなり剛性が低下することで、共振周波数が低下したと考える。このため、振動子の圧電セラミックスを組み込む部分の剛性を下げていくほど共振周波数を下げることができる。しかし、共振周波数を下げるために圧電セラミックスを組み込む部分の幅を大きくして剛性を下げ過ぎると、圧電セラミックスを組み込む部分が破断してしまう恐れがある。

D. 1. 4 製作するボルト締めランジュバン式振動子に関する解析

設計したボルト締めランジュバン式振動子を解析したとき、振動子 type1 の共振周波数は 22.6kHz、振動子 type2 の共振周波数は 15.7kHz であった。これは、振動子 type1 が振動子 type2 に比べて、全長が短かったことによるものと考えられる。

D. 2 形状記憶合金の通電加熱実験

形状記憶合金に通電加熱をすることで、形状記憶合金を形状回復温度 50~60℃ まで加熱することが可能であることを確認した。さらに、形状記憶合金に流す電流を大きくすることで、融着条件である 130℃ 以上の温度に加熱することが可能であることを確認した。このことから、形状記憶合金に通電加熱することで、形状記憶合金を形状回復させることと、融着に必要な熱を与えることができると考える。

D. 3 形状記憶合金の形状回復力計測実験

形状記憶合金の太さが大きくなると、形状記憶合金の形状回復力が大きくなることを確認した。φ0.5mm の形状記憶合金に対する φ1.0mm の形状記憶合金の形状回復力は約 2 倍であったことから、形状記憶合金の線の太さと形状回復力は線形関係にあると考える。また、形状記憶合金の形状回復力は、形状記憶合金の変形量が大きいほど大きくなることと、形状回復直後のとき最大になるという性質を持つ。よって、形状記憶合金の線の太さを太くすることと、蛇腹状の形状記憶合金を小さくたたむように変形させること、形状回復直

後に形状回復力が伝わるような回復形状にすることで、形状記憶合金を利用して目標の圧力 0.75 MPa を与えることが可能であると考え。

D. 4 ボルト締めランジュバン式振動子の振動振幅計測実験

振動子の共振周波数の実験結果と解析結果を比較すると、振動子 type1 では 3.54 %、振動子 type2 では 3.18 % の差があった。これは、解析モデルではスペーサを振動子と一体化され固定されているが、実験ではスペーサは完全に固定されていない。このことによって、共振周波数の実験値と解析値に差が生じたと考える。

また、振動子の振動振幅の実験結果と解析結果を比較すると、振動振幅の実験結果と解析結果を比較すると、振動子 type1 では最大 68.8 % であり、振動子 type2 では最大 75.6 % の差があった。この原因は、解析モデルにおける圧電セラミックスは、振動子の中心軸と平行になるように設置されて面に対して垂直に圧力を加えるように設定し、実験では圧電セラミックスが中心軸と完全に平行になるように設置されていなかったためである。よって、この圧電セラミックスの設置時の傾きによって、圧電セラミックスから振動子の中心軸方向に与えられる力が小さくなり、振動振幅が解析値より小さくなったと考える。

ボルト締めランジュバン式振動子についての実験値と解析値を比較した結果において、振動振幅については 50% 以上の差があることから振動振幅を解析によって求めることが困難といえる。しかし、共振周波数については、実験値と解析値の差が 5% 以内であったことから、ボルト締めランジュバン式振動子の設計において、目的の共振周波数を持たせることを目的とした有限要素法の解析は有用であると考え。

E. 結論

本研究では、胸部大動脈瘤の治療法であるステントグラフト内挿術の支援の一環として、血管とステントグラフトを融着するカテーテル型ステント融着マニピュレータの実現の検討を行った。そのために、ボルト締めランジュバン式振動子の振動解析と形状記憶合金の通電加熱実験、形状記憶合金の形状回復力測定実験、ボルト締めランジュバン式振動子の振動振幅計測実験を行った。それらの結果より、融着に必要な熱および圧力、振動を発生する性能をカテーテル型ステント融着マニピュレータに与えることが可能であること

を検証した。その結果、以下のことが判明した。

- 通電加熱によって形状記憶合金を形状回復に必要な温度や、融着に必要な温度まで加熱できることを確認するために、形状記憶合金に通電加熱しその温度を計測する実験を行った。その結果、形状回復温度である 50~60 °C まで通電加熱することが可能であり、さらに電流を増やすことで融着に必要な温度 130°C まで加熱できることが可能であることを確認した。よって、製作した形状記憶合金に通電することで融着に必要な熱を与えることが可能であると考え。
- 製作した形状記憶合金が融着に必要な圧力を発生することができることを確認するために、形状回復力を計測する実験を行った。その結果より、形状記憶合金の太さを太くすることと変形量を大きくすること、形状回復直後に力を与える形状にすることで目標の圧力 0.75 MPa を与えることが可能であると考え。
- 振動解析を元にした設計によりボルト締めランジュバン式振動子を製作し、製作した振動子の振動振幅の計測実験を行った。この実験において、製作した振動子の振動の最大の全振幅（片振幅の 2 倍）が 2.14 μ m となり、融着に必要な全振幅の目標値 1.0 μ m を満足することができた。よって、融着に必要な振動性能を製作したボルト締めランジュバン式振動子によって発生することが可能であると考え。

以上の研究成果から、製作した装置によって目標の熱、圧力、振動を発生することが可能であることがわかった。本研究により、エンドリークを防止するカテーテル型ステント融着マニピュレータの基本的設計を行えた。

F. 研究発表

1. 論文発表

無し

2. 学会発表

河野貴宏、増澤徹、加藤綾子、濱口崇志、尾関和秀、木村孝之、岸田晶夫、木村剛、樋上哲哉、佐藤裕一郎、山本芳郎、カテーテル型ステント融着マニピュレータに関する開発研究、人と福祉を支える技術フォーラム 2008、p32、2008.3.1

課題3 ステント表面の血液適合性の改善と融着装置先端部と組織部の融着防止

【平成18年度】

A. 研究目的

ハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HA) は、骨組織に直接、接合される材料として古くから着目され、近年では硬組織以外の軟組織への親和性、更に優れた抗血栓性についても報告が為されており、人工臓器の表面改質の材料として注目されている。しかし、HAはセラミックスであり、人工臓器のような複雑な形状の表面にコーティングを行うことは困難である。一方、スパッタリング法は、コーティング材料を選ばずコーティングが可能な真空蒸着法として、既に産業界で広く用いられている。

また、ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon : DLC) 膜は、生体適合性、化学的安定性、低摩擦係数という優れた特性から、切削工具やハードディスクなど幅広く産業分野で応用されている。近年は、その優れた抗血栓性から、医療材料としても注目されている。

そこで、本研究では、ステントの更なる高機能化を目指し、ステント表面に生体適合性及び抗血栓性に優れたHA及びDLCをコーティングすることを目的として、各薄膜のコーティング条件の最適化及びその付着強度について測定、検討を行った。

B. 研究方法

本研究では、HA及びDLCのコーティングにはスパッタリング装置 (SPF-210HD : アネルバ株式会社) を用いた。スパッタリング法は薄膜作製法の一つで、高エネルギー原子 (通常イオン) を固体ターゲット表面に衝突させることにより、ターゲット物質のコーティングが可能となる。本方法の特徴として、複雑な形状へのコーティングが可能な点や、導体、絶縁物、合金・複合材料と、コーティング物質を選ばないのも本方法の特徴である。

B. 1 ハイドロキシアパタイトのコーティング

B. 1. 1 コーティング条件の最適化

スパッタリング用ターゲットには、HA粉末を用い、様々な条件 (放電電力、放電圧力) でコーティングを行い、その蒸着速度を測定した。各条件は表1に示す。基板にはガラス基板を使用し、コーティング後、表面粗さ形状測定機にて膜厚を測定し、蒸着速度を算出した。

表1 コーティング条件

放電電力	50、75、100 [W]
Arガス圧力	0.3、0.5、1、5 [Pa]
蒸着時間	12 [hours]

B. 1. 2 熱処理

一般にスパッタリングにより作製したセラミックス薄膜は結晶性が低いことが報告されており、その溶解性の高さから、体内では早期に溶出することが考えられる。

そのため、本研究ではHAコーティングを結晶化させ、溶解性を提言させることを試みた。その処理には熱処理を選んだが、2通りの方法で処理を行った。一つは、空気中での加熱処理、もう一つは水中での水熱処理とした。

基板には、チタン及びステンレス板 (SUS316) (10mm×10mm) を用い、熱処理に用いるHA薄膜のコーティング条件は放電電力100W、放電圧力0.5Paとし、膜厚は1.0μmとした。

各基板にコーティングされた薄膜は、空気中での加熱処理 (800°C1時間) または、水熱処理により処理される。水熱処理は図1に示すような容器において作製し、水温110°C、圧力0.15MPa、時間0~24hで行った。加熱及び水熱処理後、X線回折装置 (XRD) による結晶性の測定及び操作型電子顕微鏡 (SEM) により表面観察を行った。

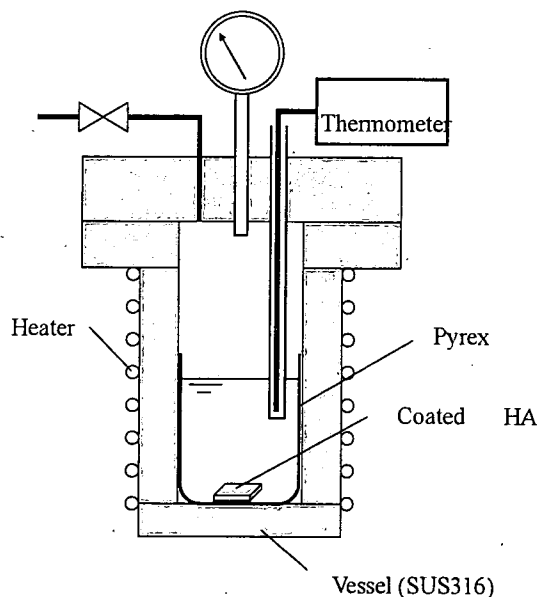


図1 水熱処理容器

B. 1. 3 付着強度測定試験

B. 1. 3. 1 引っ張り試験

膜と基板との付着強度を測定するため引張試験を行った。引張試験装置は、株式会社オリエンテック製のテンシロン万能試験機 RTM-1T を用いた。引張試験部を、図 2 に示す。試料にアルミ円柱 (直径: D=6mm) を接着剤 (住友スリーエム製 SW2214) で接着させ、ジグで試料を固定する。そして、アルミ円柱を速度 1 [mm/min] で引張り、試料から取れたときの力 [N] を測定した。測定された荷重値を剥離した面積で除したものを付着強度 [MPa] とした。

測定基板には、表 2 に定義する試料を用いた。また、HA 薄膜の膜厚をいずれも 1.0 μ m とした。

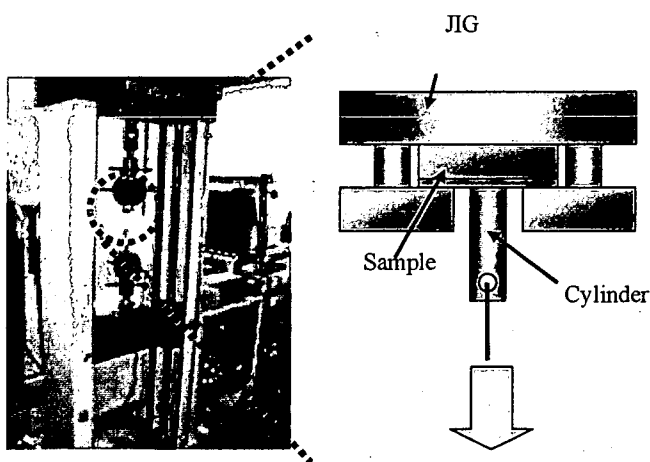


図 2 引っ張り試験部

表 2 測定試料

基板	処理方法
チタン	未処理
	基板 800°C加熱
	HA 薄膜
	HA 薄膜+800°C加熱 1h
ステンレス	未処理
	基板 800°C加熱
	HA 薄膜
	HA 薄膜+800°C加熱 1h
	HA 薄膜+水熱 24h

B. 1. 2 アルブミン吸着試験

本研究では、HA 薄膜の更に抗血栓性を改善するため、血小板吸着阻害能を持つアルブミンに着目し、HA 薄膜のアルブミン吸着能について検討した。

試料には HA 薄膜 (ステンレス) 及び HA 薄膜 (ス

テンレス) 水熱 24h を用いた。試料サイズは、10 \times 5 [mm] である。HA の膜厚は、1 [μ m] とする。

アルブミン吸着特性は、卵由来アルブミン (和光純薬工業株式会社製) を濃度 1 [mg/ml] とし、これに、各試料を 37°C で浸漬した。1 時間静置後、静置溶液 0.5 [ml] 用いて分光光度計 (HITACHI 製 U-3010 分光光度計) で吸光度を測定した。そして、HA 薄膜の重量あたりのアルブミン吸着量を求めた。

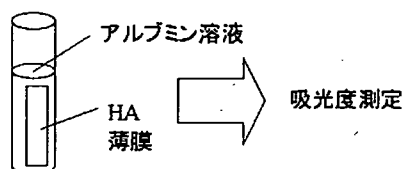


図 3 アルブミン吸着試験手順

B. 2 ダイヤモンドライクカーボンのコーティング

B. 2. 1 コーティング条件の最適化

スパッタリング用ターゲットには、炭素粉末を用い、様々な条件 (放電電力、放電圧力) でコーティングを行った。各条件は表 3 に示す。基板には Si 基板を用い、蒸着速度に関しては、B. 1. 1 と同様な方法を用いた。また、DLC 構造を分析するため、コーティングした試料を、レーザラマン分光光度計 (NRS-2100、日本分光株式会社) で測定し、DLC 成膜条件を割り出した。測定条件は、レーザ光波長: 514.54 [nm]、波数分解能: 0.82 [cm^{-1}]、露光時間: 60 [sec] とした。

表 3 コーティング条件

	成膜
ガス	Ar, CH ₄
圧力 [Torr]	0.1~1.0
電力 [W]	75~300
基板距離 [mm]	15~50

B. 2. 2 試料作製

基板には、SUS316 (株式会社ニラコ製)、NiTi (古河電工株式会社製)、Ti (株式会社ニラコ製) の 4 種類の基板を使用した。各基板とも、アセトンによる 10 分間の超音波洗浄を行ったものを用いた。

DLC 膜は、内部応力が高く、基板への付着強度

が低いという問題がある。そこで、本研究では、DLCコーティング前にプラズマによる前処理を試み、その後にDLCコーティングを行った。膜厚はすべて0.1 μm とした。また、プラズマ前処理後、前処理による基板表面の変化を分析するため、XPS分析を行った。測定にはJPS-9000MC (JEOL)を用い、X線源にMgK α 線、電圧：10.0[kV]、電流：10.0[mA]を用いた。

表4 コーティング条件

	改質処理	成膜
ガス	O $_2$ 、N $_2$	CH $_4$
圧力[Torr]	0.1	0.1
電力[W]	250	250
基板距離[mm]	45	45

B. 2. 3 付着強度測定試験

B. 2. 3. 1 テープ試験

DLCコーティングした試料にテープを貼り付け、これを急速に、かつ強く引き剥がすことにより、DLC膜と基板との付着強度について観察した。手順を図4-2に示す。今回用いたテープは、共和株式会社製のパイロンセロハン粘着テープである。

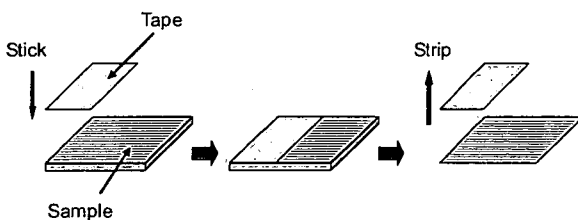


図4 テープ試験手順

B. 2. 3. 2 引っ張り試験

引っ張り試験詳細は、B. 1. 3. 1. と同様の方法で行った。ただし、コーティング剥離の有無はラマン分光法を用いた。

B. 2. 3. 3 スクラッチ試験

本付着強度測定法は、引っ張り試験と並び付着強度測定法として一般化した方法である。原理は、サンプル表面に圧子を加重を増加させながら移動し、膜が剥離した加重値を付着強度とするもの

である。測定器には、レスカ社製の超薄膜スクラッチ試験機(CSR-2000型)を用いた。測定条件は表5に示す。

表5 スクラッチ条件

スタイラス [μm] (先端ダイヤモンド形状)	R25
バネ定数[g/mm]	100
スクラッチ速度 [$\mu\text{m/s}$]	10
荷重印加速度[mN/s]	0.83
励振周波数[Hz]	30
励振幅 [μm]	100

B. 2. 3. 4 Ball-on Disc 試験

耐摩耗性及び膜の付着強度評価のためにBall-on disc試験を行った。図5に本実験で用いた試験機を示す。回転部となる回転ディスク上に試料を固定し、回転ディスク上部のアーム先端に摺動面となるステンレス球(直径:D=3.96mm)をセットする。そして、回転ディスクを一定速度で回転させることにより、試料の摺動性及び密着性を評価することができる。本実験で行った試験条件を表6に示す。また、ステンレス球は測定度に新しいものと交換した。

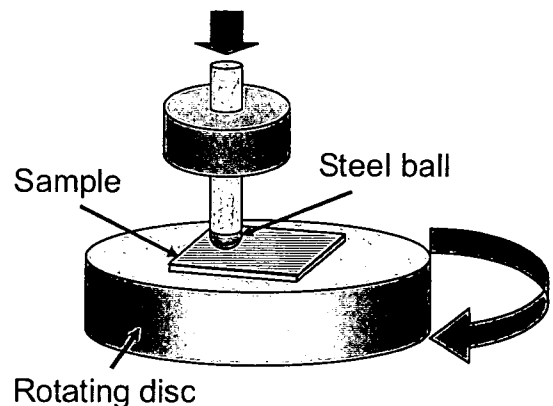


図5 Ball-on Disc 試験機

表6 Ball-on Disc 試験条件

試料ボール	ステンレス球 (SUS440C、D=1mm)
線速度[mm/s]	26.18
初期荷重[mN]	10.00
温度[$^{\circ}\text{C}$]	21.00

B. 2. 4 接触角測定試験

DLC 膜の親・疎水性及び、基板前処理の影響を評価するため、DLC 膜及び基板前処理後の基板表面の接触角を測定した。接触角とは、固体表面上に液体を滴下し、液体の曲面に接線を引いたとき、この接線と固体表面のなす角のことである。接触角 θ は、固体と液体の表面張力および固/液の界面張力の釣り合いによって決まり、次のような Young の式が成り立つ

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta$$

ここで、 γ_s 、 γ_l 、 γ_{sl} はおのおの固体、液体の表面張力および固/液の界面張力である。固体の表面張力が大きく、固/液の界面張力が小さいと、液体は γ_s に引張られて平らな形（小さな接触角）になり、よくぬれる。その逆のときは接触角が大きくなり、液体をはじく。

試験は、マイクロピペットを用いて、蒸留水（2 μ l）を試料に滴下する。水滴の量が 4 [μ l] 以下の場合には、水滴の形状は球の一部とみなせるので、図 2-7 のように、試料と水滴の接地部 A から水滴の頂点 B の線 AB を引き、線 AB と試料表面の角度 $\theta/2$ を読み取り、これを 2 倍することにより接触角 θ を求めた。図中の r は、水滴が試料に接している面の半径である。

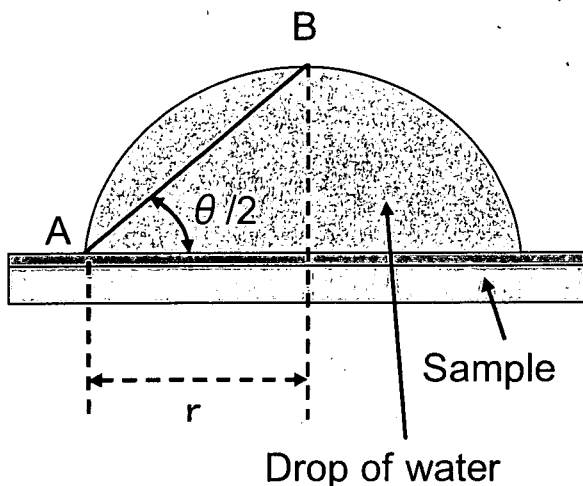


図 6 接触角測定

B. 2. 5 アルブミン吸着試験

DLC コーティングによる材料表面の有機物質吸着抑制能を評価するため、アルブミン吸着を測定した。試料には、シリコンゴム（タイガースポリマー株式会社製）と、シリコンゴムに DLC を両面コーティングしたものを用いた。試料サイ

ズは 5×40 [mm] とした。アルブミン（和光純薬工業株式会社製）を濃度 1 [mg/ml] とし、1 [ml] のアルブミン溶液をマイクロチューブに入れ、各試料を図 7 のように試料を浸漬した。常温 24℃ で 12 時間静置後、0.5 [ml] 用いて分光光度計（HITACHI 製 U-3010 分光光度計）で吸光度を測定した。そして、各試料の表面積 1 [mm²] あたりのアルブミン吸着量を求めた。

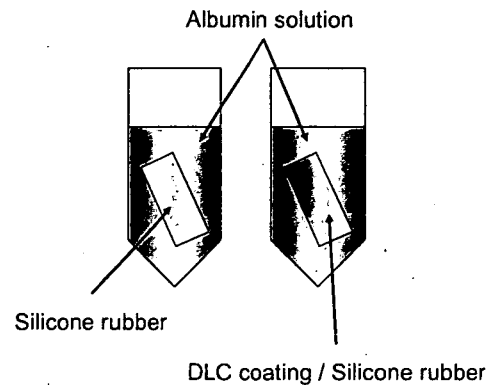


図 7 アルブミン吸着試験

C 実験結果

C. 1 ハイドロキシアパタイト

C. 1. 1 蒸着速度測定結果

図 8 は放電電力と蒸着速度の関係を示す。図より、放電電力と蒸着速度の間に比例関係が確認された。電力増加に伴い Ar のイオン化が促進され、Ar イオンが増加しスパッタ率が上昇したと考えられる。

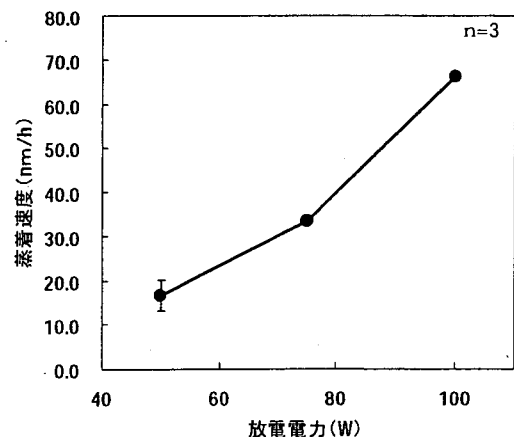


図 8 放電電力に対する蒸着速度変化

図 9 に放電圧力と蒸着速度の関係を示す。図より、放電圧力が 0.5 Pa のとき蒸着速度が最大となり、HA の場合、蒸着速度に一定の閾値があることがわかる。一般に、装置の特性、ターゲットの

種類、作動ガスにより、蒸着速度と放電圧力の関係は大きく変わる。

以上のことから、本研究の HA コーティングにおいては、100WO, 5Pa が最適条件であることが明らかとなった。なお、放電電力において、100W 以上では放電の安定が得られなかった。

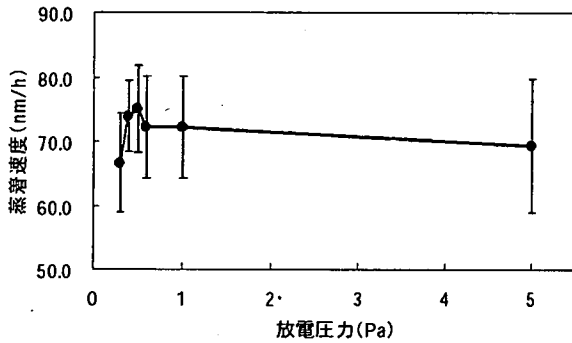


図9 放電圧力に対する蒸着速度変化

C. 1. 2 結晶性評価結果

(1) 加熱処理による結晶性変化 (チタン基板)

図10にHA薄膜(チタン)、図11にHA薄膜(チタン)を800°Cで1時間加熱した後のXRDの結果を示す。図10のHA薄膜のXRDパターンから、基板由来のチタンピーク(35.0°、38.4°、40.1°、53.0°)の他に、32°付近にブロードピークが確認されるものの、はっきりとしたHAのピークは観察されなかった。このことから、非常に結晶性の低い物質が蒸着されていることがわかる。加熱後(図11)は、HAのピーク(25.8°、31.7°、32.1°、32.9°、46.7°、49.4°)が確認された。このことから、図10に見られたブロードピークはHAであると考えられ、加熱処理によりHAの結晶性が上昇したことがわかる。図11から、酸化チタンのピークが確認されることから、薄膜と基板界面に酸化膜が生成したと考えられる。

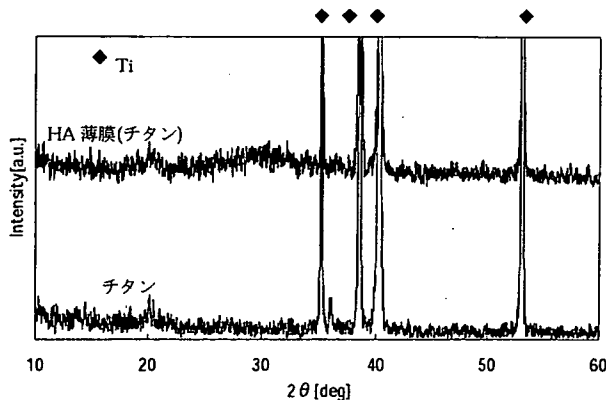


図10 チタンとHA薄膜(チタン)のXRDパターン

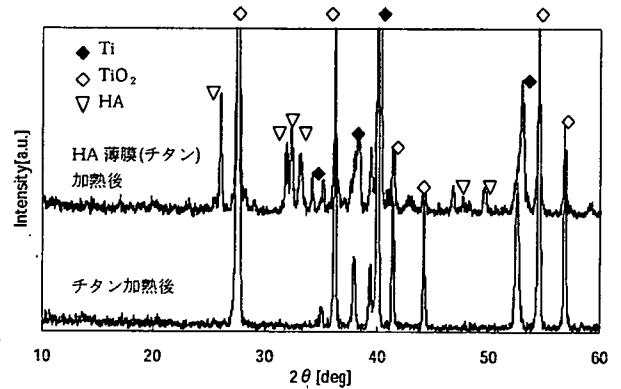


図10 チタンとHA薄膜(チタン)の加熱後のXRDパターン

(2) 水熱処理による結晶性変化 (チタン基板)

図11にHA薄膜(チタン)の水熱処理前と水熱処理(12、24時間後)のXRD結果を示す。図より、0時間に見られた32°付近に見られるHAのブロードピークが、12、24時間後にHAのピーク(25.8°、31.7°、32.9°)として確認された。12時間後と24時間後を比べると24時間後にHAのピーク(32.1°)が確認されたことから、12時間後と24時間後を比べてHAの結晶性が高くなったと考えられる。また、加熱処理で見られた酸化チタンのピーク(27.4°、36.0°、41.2°、44.0°、54.3°、56.6°)は、水熱処理では確認されなかった。

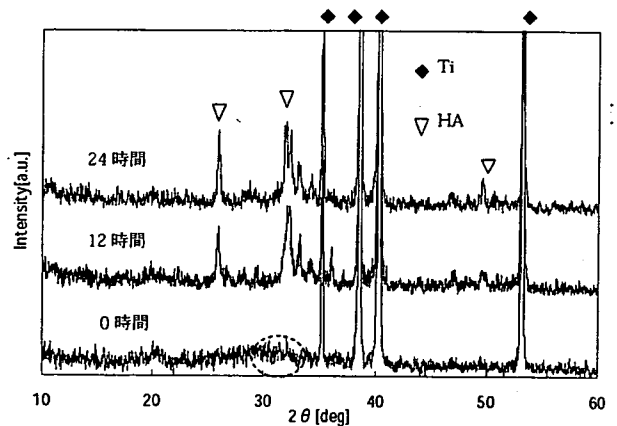


図11 HA薄膜(チタン)の水熱処理後のXRDパターン

(3) 加熱処理による結晶性変化 (ステンレス基板)

図 12 にステンレスと HA 薄膜(ステンレス)の XRD 結果を示す。図 13 にはステンレスと HA 薄膜(ステンレス)をそれぞれ 800°C で 1 時間加熱後の XRD の結果を示す。図 12 より、ステンレス基板からと考えられる鉄のピーク (44.6°、49.4°) の他、32° 付近にブロードピークが確認された。これは、前述のチタン上の HA 薄膜の XRD パターン結果から、低結晶性の HA 薄膜であると推察される。図 13 より、加熱後、HA のピーク (25.8°、31.7°、32.1°、32.9°、34.0°) が確認された。このことから、図 12 に見られたブロードピークを示した HA 薄膜は HA であると考えられ、加熱処理することにより HA の結晶性が上昇したと考えられる。その他には、酸化鉄(30.2°、33.1°、35.6°、40.8°、49.4°、54.0°、57.5°)、酸化クロム(25.9°)のピークが確認されることから、基板と薄膜の界面に酸化膜が生成したと考えられる。

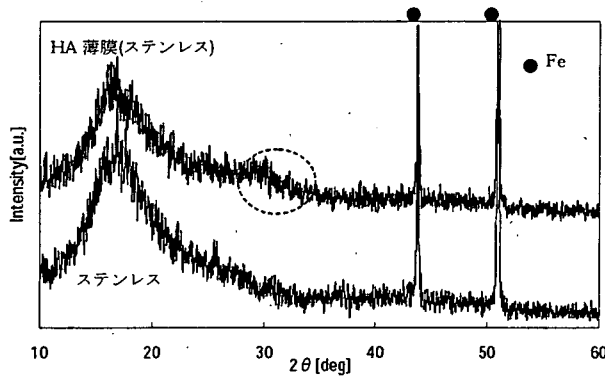


図 12 ステンレスと HA 薄膜(ステンレス)の XRD パターン

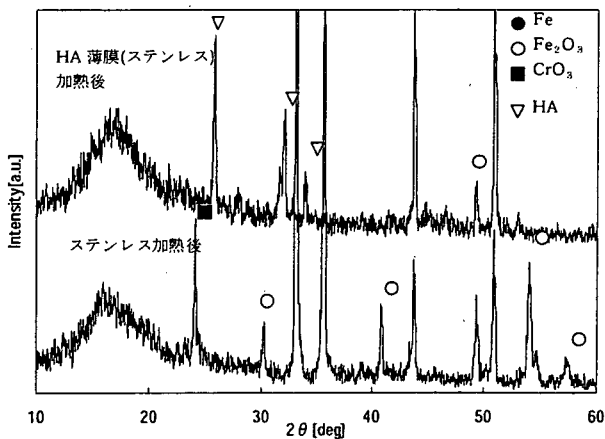


図 13 ステンレスと HA 薄膜(ステンレス)の加熱後の XRD パターン

(4) 水熱処理による結晶性変化 (ステンレス基板)

図 14 に HA 薄膜(ステンレス)の水熱処理前と水熱処理 (12、24 時間後) の XRD の結果を示す。図より、0 時間に見られた 32° 付近に見られる HA のブロードピークは、12、24 時間後に HA のピーク (25.8°、31.7°) に成長している。また、HA のピーク (25.8°) において、12 時間後に比べ、24 時間後のピークが鋭いことから、水熱処理により、HA の結晶性が高くなったと考えられる。

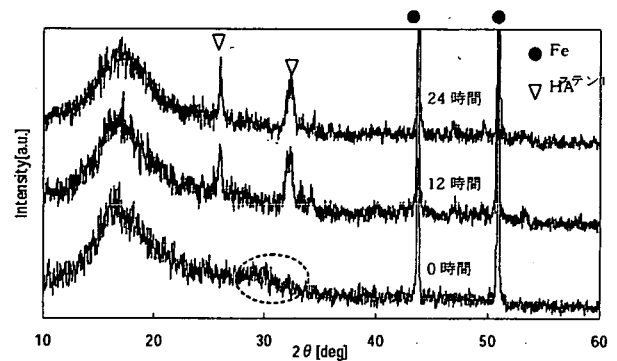
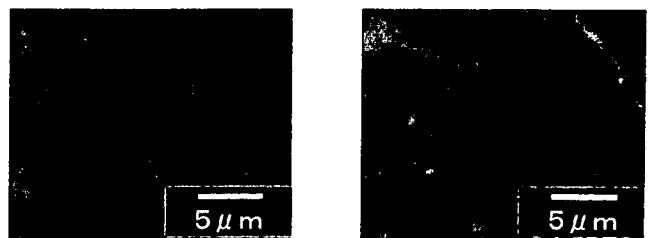


図 14 HA 薄膜(ステンレス)の水熱処理後の XRD パターン

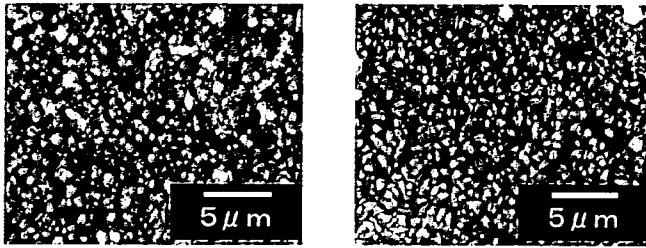
C. 1. 3 電子顕微鏡観察結果

図 15 に HA 薄膜(チタン)の SEM の結果、図 16 に HA 薄膜(チタン)の水熱処理後の SEM の結果を示す。図 15 より、薄膜表面は凹凸がなく平坦であることがわかる。図 15(a)、図 17(a)、(b)より、HA 薄膜(処理前)と HA 薄膜(水熱処理後)を比べると、薄膜表面に HA 粒子がみられる。これらのことから、水熱処理により HA 結晶が成長したと考えられる。また、水熱 12 時間後に比べ、24 時間後の HA 結晶がより成長していることがわかり、これは XRD パターン結果(図 11)の傾向と一致する。



(a) 処理前 (b) 800°C、1 時間加熱後

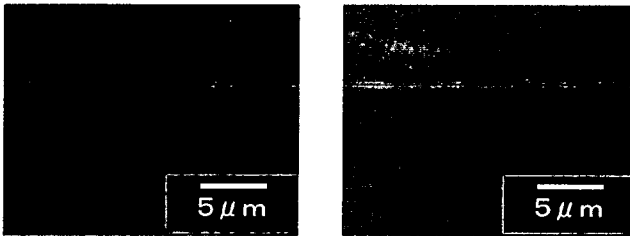
図 15 HA 薄膜(チタン)加熱処理前後の SEM 画像



(a) 水熱処理 12 時間 (b) 水熱処理 12 時間

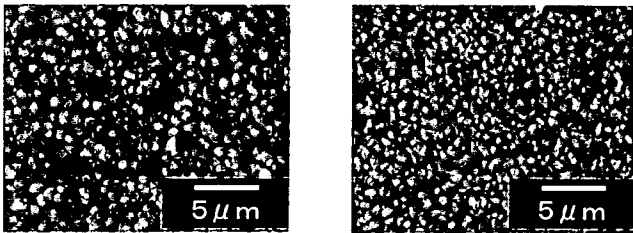
図 16 HA 薄膜(チタン)の水熱処理後の SEM 画像

図 17 に HA 薄膜(ステンレス)の SEM の結果、図 18 に HA 薄膜(ステンレス)の水熱処理後の SEM 画像を示す。図 18 より、薄膜表面は凹凸がなく平坦であることがわかり、加熱による表面形状変化は認められなかった。図 17(a)、図 18(a)、(b)より、HA 薄膜(処理前)と HA 薄膜(水熱処理後)を比べると、薄膜表面に HA 粒子がみられる。これらのことから、チタン基板と同様な結果が得られ、水熱処理により結晶が成長したと考えられる。



(a) 処理前 (b) 800°C、1 時間加熱後

図 17 HA 薄膜(チタン)加熱処理前後の SEM 画像



(a) 水熱処理 12 時間 (b) 水熱処理 12 時間

図 18 HA 薄膜(ステンレス)の水熱処理後の SEM 画像

C. 1. 4 引っ張り試験結果

図 19 に、HA 薄膜(チタン)の引張試験結果を示す。図より、HA 薄膜(チタン)加熱と HA 薄膜(チタン)水熱 24 時間の付着強度は、それぞれ 1.0 ± 0.1 [MPa] と 2.4 ± 0.2 [MPa] になった。また、HA 薄膜(チタン)水熱 24 時間の付着強度が HA 薄膜(チタン)加熱後の付着強度より高く、有意差(* $p < 0.05$)が確認された。

001)が確認された。このことから、加熱処理と水熱処理を比べ、水熱処理の付着強度が高いことがわかる。

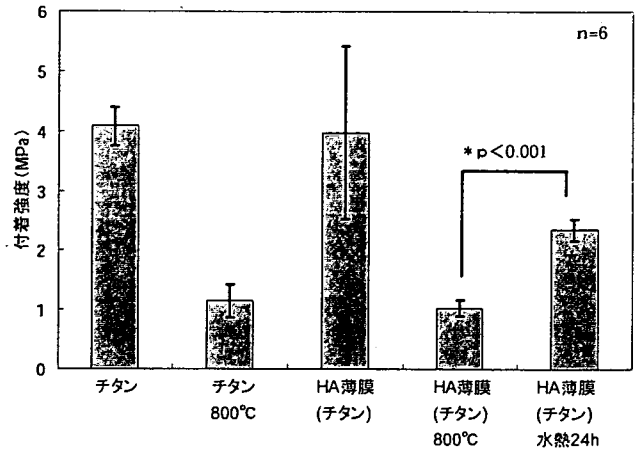


図 19 HA 薄膜(チタン)の付着強度

図 20 に、HA 薄膜(ステンレス)の引張試験結果を示す。HA 薄膜(ステンレス)加熱後と HA 薄膜(ステンレス)水熱 24 時間の付着強度は、それぞれ 4.1 ± 2.4 [MPa] と 7.1 ± 1.8 [MPa] になった。また、HA 薄膜(ステンレス)水熱 24 時間の付着強度が HA 薄膜(ステンレス)加熱後の付着強度より高く、有意差(* $p < 0.05$)が確認された。このことから、加熱処理と水熱処理を比べて、水熱処理の付着強度が高いことが分かる。なお、HA 薄膜(ステンレス)においては、6 回中 1 度のみ、HA 薄膜が剥離するのみに留まった。したがって、本試料については、付着強度は 7.1 MPa 以上であると推察される。

また、図 19 のチタン基板の結果と比べ、HA 薄膜と基板の付着強度は、ステンレス基板の方が 2 倍程度高いことがわかる。

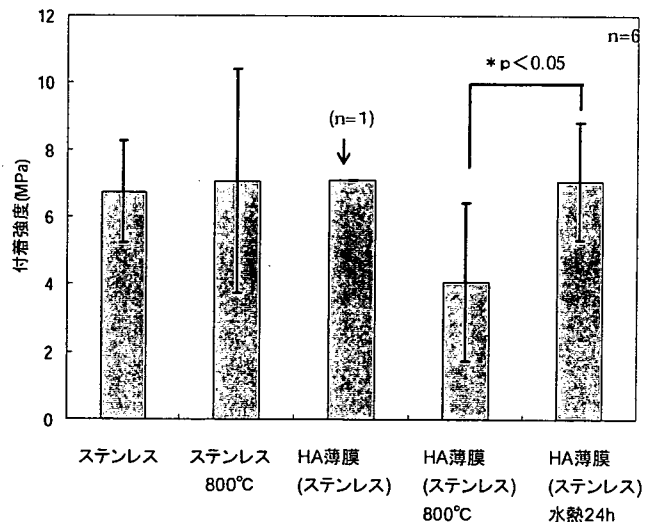


図 20 HA 薄膜(ステンレス)の付着強度

C. 1. 5 アルブミン吸着試験結果

表7に、HA 薄膜(処理前)及びHA 薄膜(水熱処理 24 時間)のアルブミン吸着量を示す。図から HA 薄膜(処理前)、HA 薄膜(水熱処理 24 時間)ともにアルブミンが吸着したことが確認され、水熱処理を行った HA 薄膜の吸着量が約 2.3 倍高いことがわかる。

表7 37°CのときのHA 薄膜のアルブミン吸着量

HA 薄膜(処理前)	2.7±0.6[wt%]
HA 薄膜(水熱処理 24 時間)	6.4±1.0[wt%]

C. 2 ダイヤモンドライクカーボンのコーティング

C. 2. 1 蒸着速度測定結果

基板距離以外のパラメータを一定値にし、基板距離のみ変化させてコーティングしたときの蒸着速度変化を図 21 に示す。結果より、基板距離が広くなると、蒸着速度が遅くなっている。圧力以外のパラメータを一定値にし、圧力のみ変化させてコーティングしたときの蒸着速度変化を図 22 に示す。圧力と蒸着速度は直線的な比例関係になっているのがわかる。電力以外のパラメータを一定値にし、電力のみ変化させてコーティングしたときの蒸着速度変化を図 23 に示す。圧力変化同様に、電力と蒸着速度は直線的な比例関係にあることがわかった。

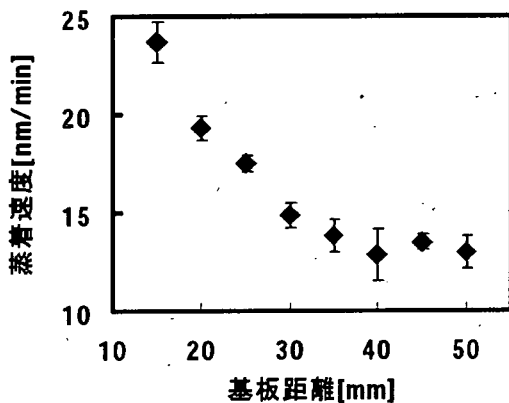


図 21 基板距離-蒸着速度線図 (電力 250W、圧力 0. 8Torr)

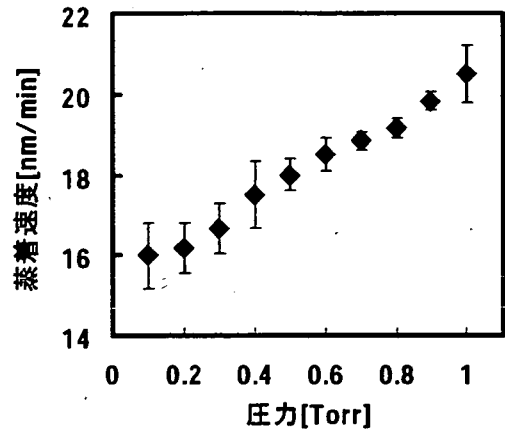


図 22 圧力-蒸着速度線図 (電力 250W、基板距離 45mm)

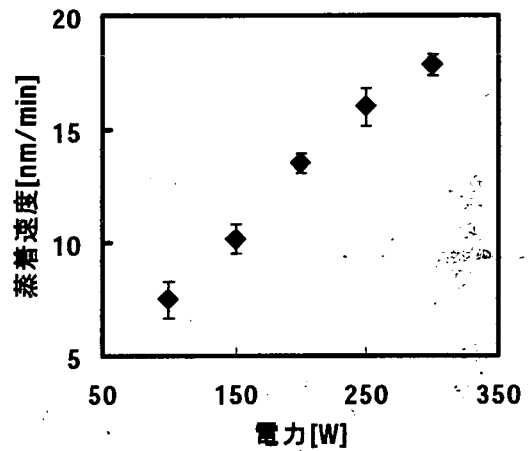


図 23 電力-蒸着速度線図 (圧力 0. 8Torr、基板距離 45mm)

C. 2. 2 ラマンスペクトル測定結果

図 24 に電力 250W、圧力 0. 1Torr、基板距離 45mm の条件でコーティングを行った薄膜のラマンスペクトル結果を示す。図のスペクトルから、ダイヤモンド構造を示す 1350[cm⁻¹]付近の D バンドと、グラファイト構造を示す 1550[cm⁻¹]付近の G バンドが確認できることから、典型的な DLC が成膜されたと考えられる。

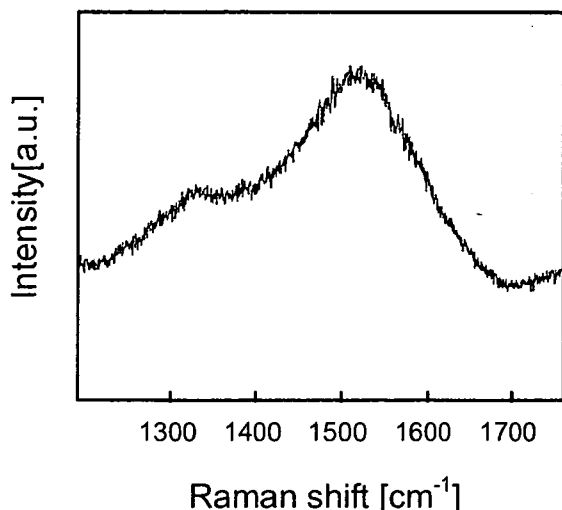


図 24 ラマンスペクトル

C. 2. 3 XPS 測定結果

SUS316、NiTi、Ti 基板のプラズマ前処理前後の XPS 分析結果を、それぞれ図 25、図 26、図 27 に示す。プラズマ改質時間は 5 分とした。

図 25 より、 O_2 改質後は、Fe-O、Fe-OH、O-OH 結合が増加し、O-C 結合は消失している。これより、基板表面の酸化膜の生成が推察される。 N_2 改質後は、N-Cr、C-N 結合の増加が目立つ。これにより、基板表面の窒化物の生成が確認できた。

図 26 より、 O_2 改質後は、Ti-O 結合及び Ni-O 結合が増加している。O-C 結合は、ほぼ確認できないほどに減少している。これより、 O_2 改質により、基板表面の有機物が除去され、酸化膜の生成とが推察される。 N_2 改質後は、Ni-O、N-Ni 結合が増加している。

図 27 より、 N_2 改質後は、C-N 結合などが増加している。また、 O_2 改質では、Ti が減少し、Ti-O 結合が増加しており、酸化膜が増大していることがわかる。酸化膜の増大により、親水性も増加していると考えられる。

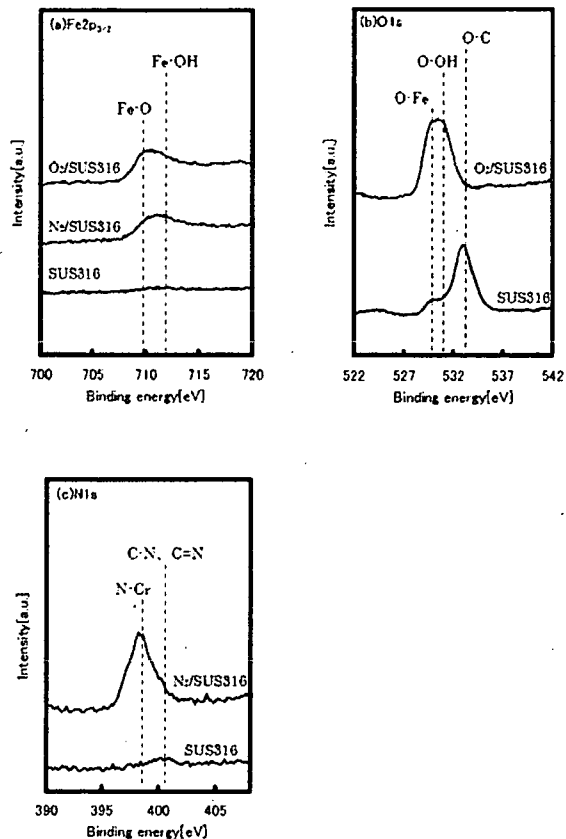


図 25 SUS316 の XPS 結果

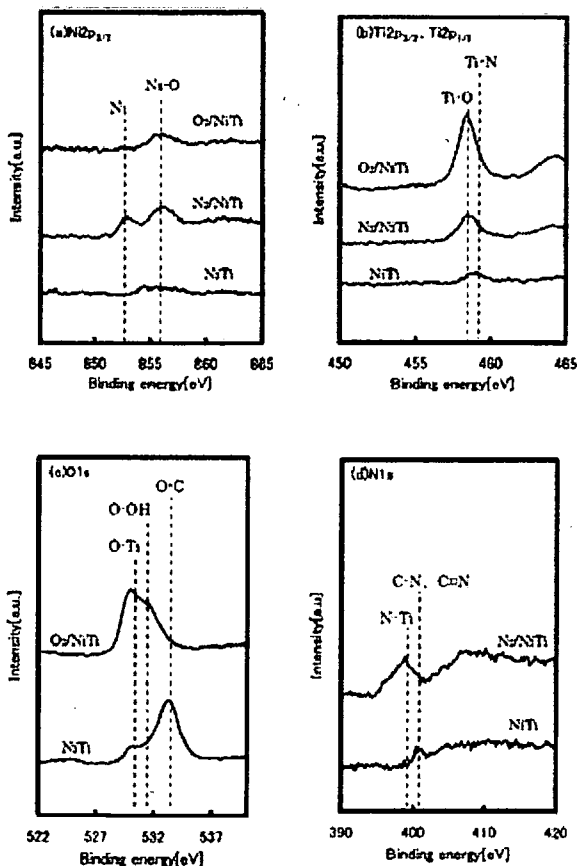


図 26 Ni-Ti の XPS 結果

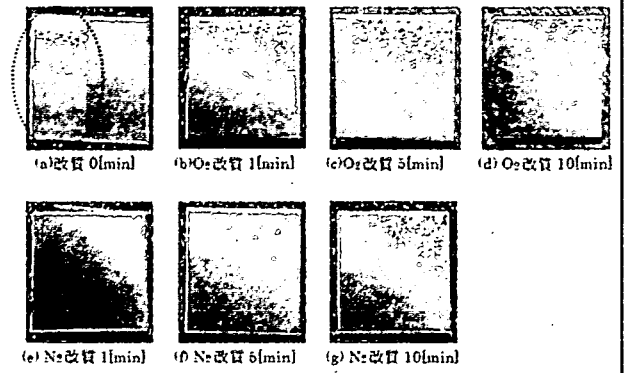
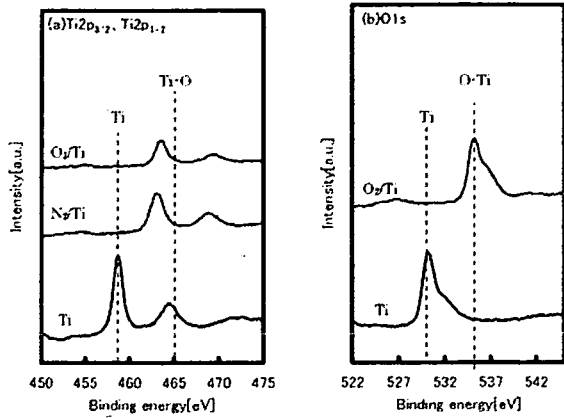


図 29 DLC(NiTi)のテープ試験結果

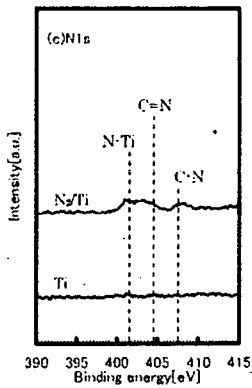


図 27 Ti の XPS 結果

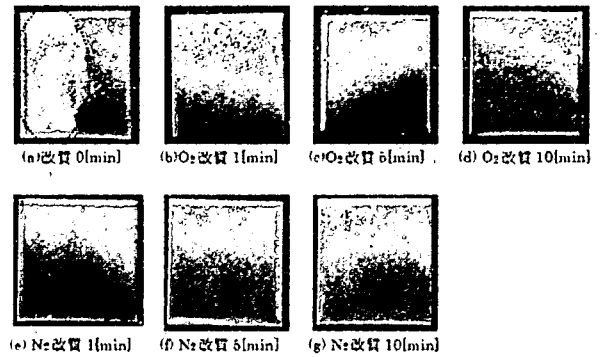


図 30 DLC(Ti)のテープ試験結果

C. 2. 4 テープ試験結果

SUS316、NiTi、Ti 上にコーティングされた DLC 薄膜のテープ剥離試験結果を、それぞれ図 28、図 29、図 30 に示す。試験はすべて試料の左半分で行っており、図中の囲まれた部分が剥離部である。SUS316 (図 28) と NiTi (図 29)、Ti (図 30) のいずれも、改質 0[min]のみ剥離が確認された。金属への O_2 、 N_2 改質ともに処理を施すことにより付着強度が向上していることがわかる。

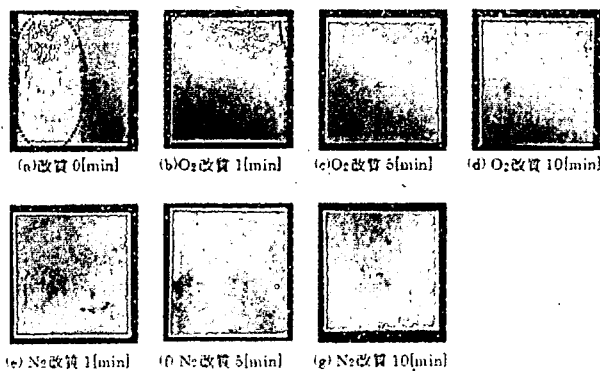


図 28 DLC(SUS316)のテープ試験結果

C. 2. 5 引張り試験結果

SUS316、NiTi、Ti 上にコーティングされた DLC 膜の引張り試験結果を、それぞれ図 31、図 32、図 33 に示す。また、SUS316、Ti の引張痕を図 34、図 35 に示す。NiTi は、 N_2 改質時に引張痕が変化し、その様子を図 36 に示す。

図 31 の SUS316 の結果より、 O_2 、 N_2 改質ともに改質時間増加に伴い、付着強度もほぼ同値で増加しており、図 34 より、引張痕も確認できる。図 32 の NiTi の結果より、 O_2 改質を用いた場合、改質時間増加とともに若干ながら付着強度も増加している。 N_2 改質を用いた場合、改質 5[min] で大幅に付着強度が増加した結果になったが、これは、引張痕 (図 36) を見ると、改質 5[min] では、膜が剥がれたのはアルミ円柱の円周のみで、この剥がれた面積で引張り試験測定値を除いたためである。さらに、改質 10[min] では、まったく膜の剥離が確認することができなかったため、付着強度を求めることができなかった。図 33 の Ti の結果より、改質 0[min] のデータがないのは、改質処理なしで DLC コーティングしたところ、図 37 のように剥離が激しく、引張り試験を行うことができなかったためである。また、 O_2 、 N_2 改質ともに改質時間増加に伴い、付着強度も増加しており、引張痕も

はっきり確認できる。

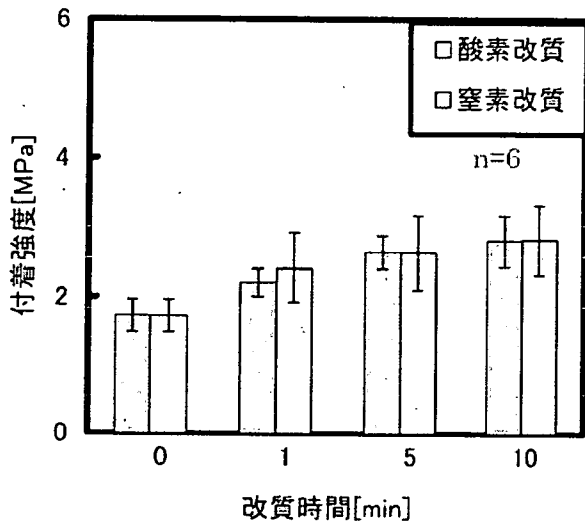


図 31 DLC(SUS316)の引張試験結果

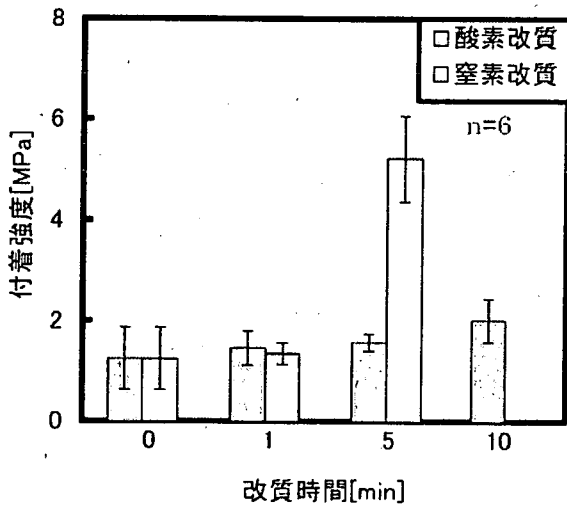


図 32 DLC(Ni-Ti)の引張試験結果

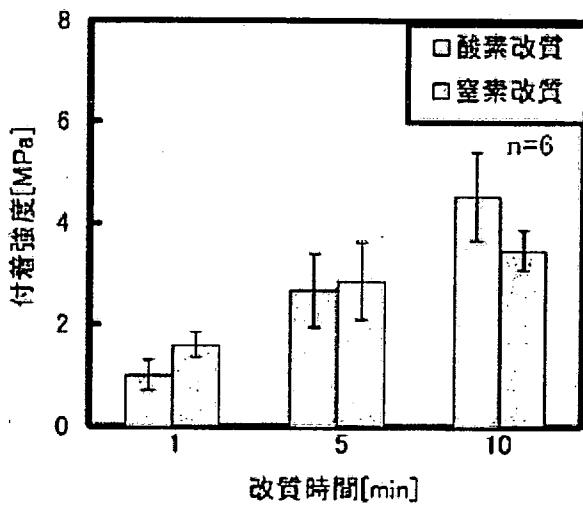


図 33 DLC(Ti)の引張試験結果

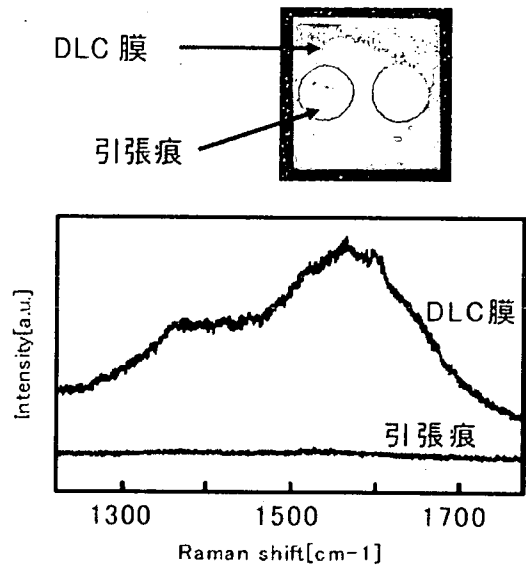


図 34 DLC(SUS316)の引張痕とラマン分析

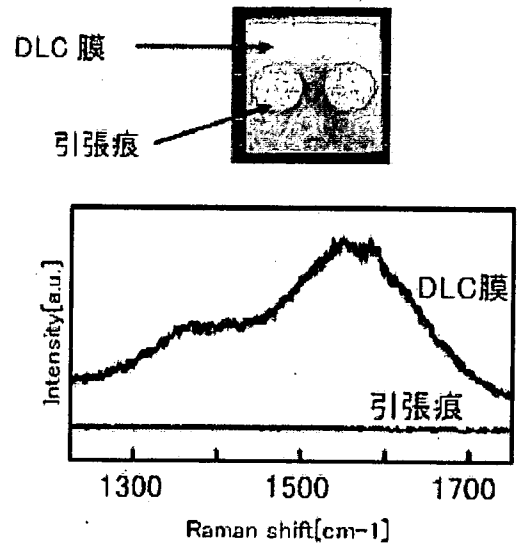


図 35 DLC(Ti)の引張痕とラマン分析

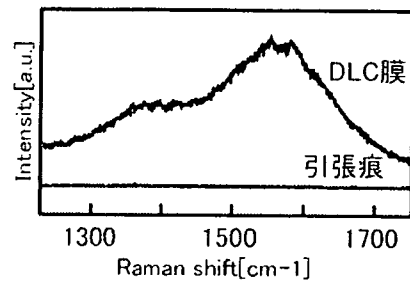
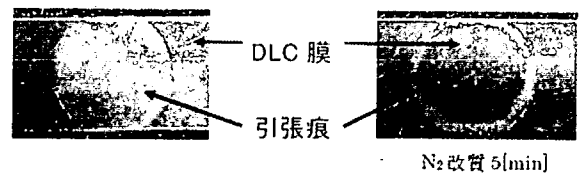


図 36 DLC(Ni-Ti)の引張痕とラマン分析

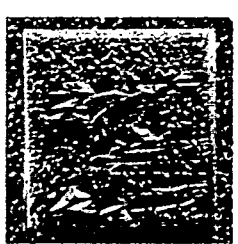


図 37 Ti の改質処理なし DLC コーティング

C. 2. 6 スクラッチ試験結果

スクラッチ試験の結果を以下に述べる。
 DLC(SUS316)改質なし、 N_2 改質 1[min]、 N_2 改質 10[min]の結果を、図 38、図 39、図 40 に示す。
 Ti の N_2 改質 1[min]、 N_2 改質 10[min]の結果を、図 41、図 42 に示す。図中の赤いグラフは、印加荷重を示し、青色のグラフは、摩擦力相当の出力信号を示している。薄緑色のグラフは、周波数解析後の出力信号を示す。また、それぞれの臨界剥離加重値をまとめたものを表 8 に示す。図 38 は、測定開始同時に破壊が起こった。図 39 は、部分的な破壊が発生しているのがわかるが、図 40 では、それが減っている。図 41、図 42 は、破壊点を確認でき、改質増加により臨界剥離加重値が減少している。

表 8 各試料の臨界剥離荷重値 (単位: mN)

試料	1回	2回	3回	4回	5回	平均値
DLC/SUS316	0.30	0.00	0.00	—	—	0.10
DLC/ N_2 -1/SUS316	14.60	4.40	5.40	—	—	7.23
DLC/ N_2 -10/SUS316	8.20	2.80	9.00	8.90	—	8.13
DLC/ N_2 -1/Ti	13.00	47.30	22.70	6.60	6.50	19.22
DLC/ N_2 -10/Ti	33.00	10.70	5.30	7.10	10.60	13.34

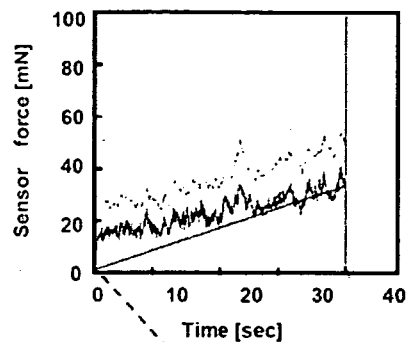


図 38 DLC(SUS316 改質なし) の評価出力信号とスクラッチ痕

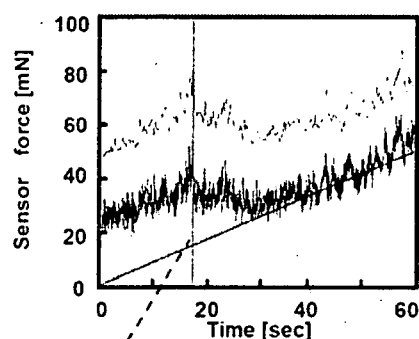


図 39 DLC(SUS316 N_2 改質 1min) の評価出力信号とスクラッチ痕

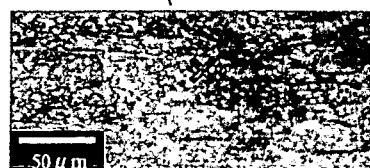
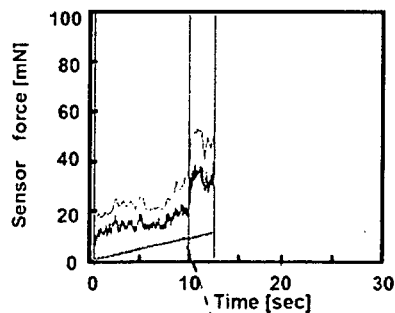


図 40 DLC(SUS316 N_2 改質 10min) の評価出力信号とスクラッチ痕