

氏 名	ぶらいあん じえい まっきんたいあ BRYAN JAY MCENTIRE
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 乙 第 1 9 8 号
学位授与の日付	平成 27 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	Silicon Nitride: A Unique Bioceramic for Total Joint Arthroplasty (窒化ケイ素：人工関節置換術における特異的生体機能セラミックス)
審 査 委 員	(主査)教授 PEZZOTTI Giuseppe 教授 森脇一郎 教授 太田 稔

論文内容の要旨

現在、先端生体機能セラミックスは、人工股関節置換術（THA）における摺動面としての応用など、さまざまな整形外科疾患に対する重要な治療的役割を担っている。20 世紀後半には、モノリシックアルミナ（ Al_2O_3 ）及びイットリア安定化ジルコニア（Y-TZP）からアルミナ-ジルコニア複合材料（ZTA）まで急速な進歩を遂げている。これらの材料は生体不活性であると認識されており、THA における使用が大幅に増大している一方で、生涯使用可能なデバイスとしてまだ保障できるものではない。事実、生体不活性に関する定義に疑問をもたらしている。しかしながら、分子レベルでこれら材料表面の化学的・力学的特性を調査できる唯一の分析ツールが近年開発されている。

本学位論文では、従来の微小力学分析法と組み合わせたラマン及びカソードルミネッセンス分光法を応用することにより、 Al_2O_3 、ZTA 及びこれらの代替材料として有望な非酸化材料である窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）の表面化学特性及び破壊靱性を評価した。従来の知見に反して、酸化系セラミックスは生体活性が認められず、実際には生体摩擦学的相互作用によって、 Al_2O_3 から酸素が放出され、ZTA の力学的不安定性をもたらしていた。この事は同様に、ポリエチレンにおける酸化劣化、及び片側のベアリング摩耗を加速させる可能性がある。一方、 Si_3N_4 もまた生体不活性とは言えないが、有益な生体活性を特異的に有しており、摩擦層から酸素を放出する代わりに捕捉することによってポリエチレンを保護する利点がある。また厳しい水熱環境下でさえ、その表面靱性が影響を受けないことが示された。しかしながら、 Si_3N_4 同士を組み合わせた摩耗試験では、摩擦振動（slip-stick 挙動）を示し、この現象が生体環境との化学的相互作用に起因していることが認められた。上記制約の克服がこの新規生体材料のカギとなる挑戦であり、将来的な推奨に繋がると考えられる。更に、 Si_3N_4 の摩擦化学的な摩耗生成物（ケイ酸、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、及びアンモニア、 NH_3 ）は水溶性および吸収性物質であるため、関節包内の局所 pH を緩衝する作用があると考えられる。したがって Si_3N_4 は、退行的に pH が低値となる関節症患者にとって有益な材料となることが期待される。特に Si_3N_4 同士の摺動における摩擦挙動の不良を克服するためには更なる研究が求められるが、関節摺動デバイ

スとしての Si_3N_4 の性能は特に期待が持てる材料であると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文では、最先端ベアリング生体材料として非酸化物セラミック窒化ケイ素の構造と体内環境における信頼性の測定および顕微ラマン分光分析が紹介されており、生体材料研究において、人工関節用の新たな材料として提案している。

特に、従来の微小力学分析法とラマンおよびカソードルミネッセンス分光を組合せ応用し、 Al_2O_3 、ZTA およびこれらの代替材料として期待されている非酸化物セラミック窒化ケイ素 (Si_3N_4) の表面科学特性および破壊靱性の評価を行った。この結果、従来の知見を覆し、酸化系セラミックスは生体活性が認められず、生体摩耗学的相互作用により、 Al_2O_3 から酸素が出され ZTA の力学的不安定性を引起こしていた。これは同様にポリエチレンにおける酸化劣化、および片側のベアリング摩耗加速の可能性もある。

また、 Si_3N_4 も生体不活性とは言えないが、有益な生体活性が特異的に見られ、摩擦層から酸素を出すかわりに捕らえる事によりポリエチレンを保護する利点がある。これは激しい水熱環境下でさえも、表面靱性に影響がない事が示されている。

更に、 Si_3N_4 の摩耗化学的な摩耗生成物 (ケイ酸, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、及びアンモニア, NH_3) は水溶性且つ吸収性の物質であるため、関節包内の局所 pH を緩衝する作用がある事についても示されている。

以上より、本論文は学術的および工業的にも興味深く、極めて有用であると高く評価できる。

本論文の基礎となった学術論文 10 編全て、レフェリー制度の確立している学術雑誌に掲載または掲載予定である。筆頭著書 5 編の内、2 編(③④)は印刷済み、1 編(①)は国際雑誌のフィーチャーアークルとしてアクセプト済み、残りの 2 編(⑦⑧)は査読中である。残りの共著論文 5 編においては、2 編(②⑤)が印刷済み、1 編(⑩)がアクセプト済み、残り 2 編(⑥⑨)は査読中である。

-学位論文の基礎となった学術論文リスト-

① B. J. McEntire, B. S. Bal, M. N. Rahaman, J. Chevalier, and G. Pezzotti

“Ceramics and Ceramic Coatings in Orthopaedics”

Journal of the European Ceramic Society, (Accepted July 2015)

② Ian C. Clarke, Jean Y. Lazennec, Evert J. Smith, Nobuhiko Sugano, Bryan J. McEntire, and Giuseppe Pezzotti

“Ceramic-on-Ceramic Bearings: Simulator Wear Compared to Clinical Retrieval Data”

Material for Total Joint Arthroplasty – Biotribology of Potential Bearings, Chapter 5, pp. 85-131, 2015)

③B. J. McEntire

“Dry Pressing”

ASM International, Engineered Materials Handbook. 4 (1991): 141-146

④ B. J. McEntire, R. R. Hengst, W. T. Collins, A. P. Taglialavore, and R. L. Yeckley

“Ceramic Component Processing Development for Advanced Gas Turbine Engines.”

Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 115/1-8, (1993)

- ⑤ Wenliang Zhu, Bryan McEntire, Yuto Enomoto, Marco Boffelli and Giuseppe Pezzotti
 “Point-Defect Populations As Induced by Cation/Anion Substitution in β -Si₃N₄ Lattice. A Cathodoluminescence Study.”
The Journal of PHYSICAL CHEMISTRY C 2015, 119, 3279–3287
- ⑥ Giuseppe Pezzotti, Yuto Enomoto, Wenliang Zhu, Marco Boffelli, Elia Marin, and Bryan J. McEntire
 “Surface toughness of silicon nitride bioceramics: I, Raman spectroscopy-assisted micromechanics.”
Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, (Submitted May 2015)
- ⑦ Bryan J. McEntire, Yuto Enomoto, Wenliang Zhu, Marco Boffelli, Elia Marin, and Giuseppe Pezzotti
 “Surface toughness of silicon nitride bioceramics: II, Comparison with commercial oxide materials.”
Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, (Submitted May 2015)
- ⑧ Bryan J. McEntire, Alan Lakshminarayanan, Darin Ray, B. Sonny Bal, Ian C. Clarke, Leonardo Puppulin, and Giuseppe Pezzotti
 “Silicon Nitride Bearings for Total Joint Arthroplasty.”
Biotribology (Submitted April 2015)
- ⑨ Giuseppe Pezzotti, Leonardo Puppulin, Marco Boffelli, Bryan J. McEntire, Mohamed N. Rahaman, Kengo Yamamoto, and B. Sonny Bal
 “The Effect of Ceramic Femoral Head Material Composition on Polyethylene Structure and Oxidation in Total Hip Bearings.”
International Society For Technology in Arthroplasty, (Submitted as an “HAP Paul Award Paper,” May 2015; Conference to be held in Vienna, Austria, Sept. 30 – Oct. 3, 2015, Proceedings to be published.)
- ⑩ Giuseppe Pezzotti, Bryan McEntire, Wenliang Zhu, Leonardo Puppulin, Marco Boffelli, Mohamed N. Rahaman, and Sonny B. Bal.
 “The scientific rationale for using silicon nitride in biomedical implants”
Biomedical Nanomaterials : From Design to Implementation, The Institution of Engineering and Technology, 2015, to be published June 2015)