

図2. FEX 線照射と TEX 線照射により誘起された DNA 損傷。細胞の撮影は共焦点顕微鏡で行った。DAPI：細胞染色剤

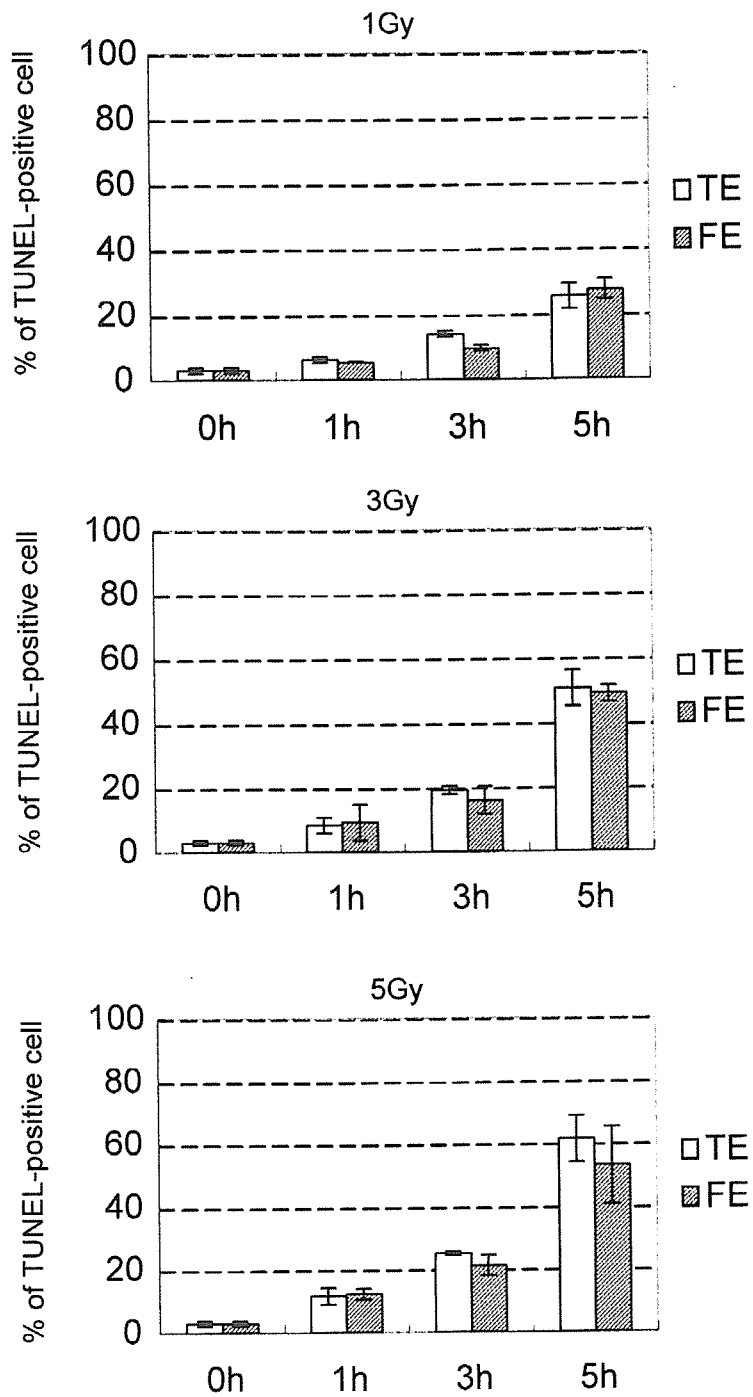


図3. FEX線とTEX線照射によるアポプトシスの誘起。

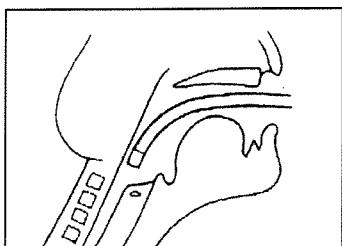


図4. 内視鏡型MXSによる、咽喉表面の標的X線照射 (イメージ図)

# 厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

## 分担研究報告書

### ヒップシミュレータ試験により発生したポリエチレン摩耗粉の形態解析

主任研究者 巨理文夫 北海道大学歯学研究科教授  
研究協力者 水野峰男 (財団法人ファインセラミックスセンター  
材料技術研究所 主席研究員)  
研究協力者 橋本雅美 (財団法人ファインセラミックスセンター  
材料技術研究所 副主任研究員)

**研究要旨** 超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)およびクロスリンクした超高分子量ポリエチレンライナー (c-UHMWPE) の耐摩耗特性を、ヒップシミュレータを用いて評価した。1000万回までの試験を行った結果、c-UHMWPEはUHMWPEよりも耐摩耗性に優れ、それぞれの摩耗率は5および15 mg/Mcであることがわかった。また、その過程で発生する摩耗粉の評価解析を行った結果、産生量もc-UHMWPEの方がUHMWPEより少ないことがわかった。摩耗粉の形状に関しては、UHMWPEでは繊維状のものが多く、c-UHMWPEでは顆粒状のものが多かった。粒径分布に関しては、UHMWPEの場合には2~10 μmの粒径のものが多かったが、c-UHMWPEの場合には2 μm以下のものがほとんどであった。本研究の結果により、今後はヒップシミュレータを用いて発生したポリエチレン摩耗粉の形状、粒径および産生量と生体毒性との関係を調べるのが重要であると考えられる。

#### A. 研究目的

人工関節置換手術は、機能を喪失した関節を人工関節に置換し関節機能の再建を図る手術である。今日では、人工股関節、人工膝関節を始めとして多種類の関節に対して臨床応用され、変形性関節症、関節リウマチ、外傷などの患者の荒廃した関節の疼痛を寛解し、よりよいADL (activity of daily living) ・ QOL (quality of life) の獲得に大きな役割を果たしている。とくに我が国のような高齢社会では有病者が増加し、例えば人工股関節については、日本だけでも年間7万件以上の手術が行われている。しかし、その耐用年限(寿命)は一般的に約10年とされる。

人工関節の寿命を決める主因は、骨に固定された人工関節の部品の周囲に骨吸収が起き、固定性が失われること(弛み: loosening)である。looseningを生じた人工関節は加速的に周囲の骨を吸収し、患者のQOLを著しく低下させる。このため入れ替え(再

置換術)が必要となるが、再置換術は難度が高く、長期の入院を要する。社会の高齢化とともに、人工関節を入れた患者のその後の人生は長期化している。すなわち人工関節を入れた患者は再置換術の潜在的な対象であり、生涯に数回の再置換手術が必要となるため、その件数は今後飛躍的に増加し続けることが予想される。

Looseningは関節摺動面を構成するポリエチレン(PE)の摩耗粉をマクロファージ(Mφ)が貪食して液性因子を分泌し、これが破骨細胞の形成・活性化を促進して人工関節周囲の骨吸収が生じる結果として発生する。したがって、人工関節の弛みの原因であるポリエチレン摩耗粉と生体毒性の関係を調べることは重要である。

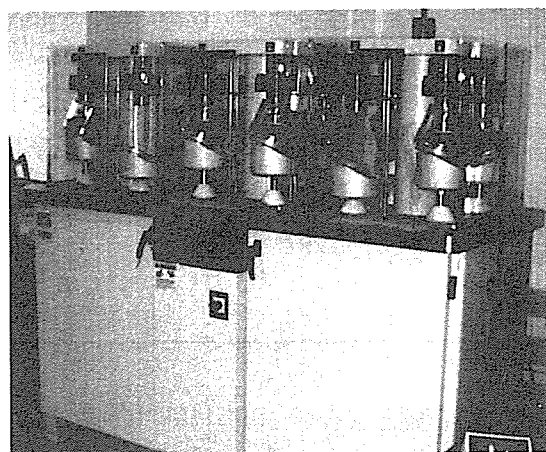
そこで本研究では、まず、ヒップシミュレータを用い、市販材のUHMWPEおよびc-UHMWPEライナー表面の耐摩耗性の長期試験を行うとともに、発

生じた摩耗粉の形態解析を行うことを目的とした。

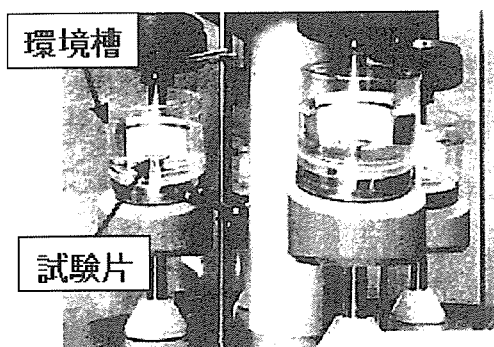
## B. 研究方法

摩耗試験は、図1に示すMTS社製のヒップシミュレータ (Multi-Station Hip Simulator) を用いて行った。

ヒップシミュレータを用いた摩耗試験の試験条件は、ISO 14242-1に準じ、潤滑液には0.1%のアジ化ナトリウム ( $\text{NaN}_3$ ) と20 mMのエチレンジアミン四酢酸三ナトリウム (3Na-EDTA) を含有する25%牛血清を用い、液量約750 mlで、毎秒1回の歩行周期 (1 Hz) に183 kgfと280 kgfの2つのピークをもつDouble Peak Paulの歩行条件 (図2) で、最大1000万サイクルの摩耗試験を行った。



(a) ヒップシミュレータ全体像



(b) 試験片と環境槽

図1 シミュレータの外観

摩耗試験に関しては、50万サイクル毎に潤滑液の交換を行うと同時に、ライナーの回収、洗浄、乾燥、重量測定を行い、ライナーの乾燥重量の変化から摩耗量を計測した。

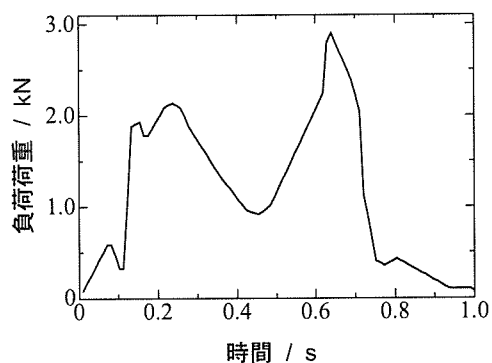


図2 荷重波形

試験部材のライナーには、市販のUHMWPEおよびc-UHMWPEを使用した。試験部材の骨頭には、直径26 mmのコバルトクロムモリブデン合金製 (CoCr) 骨頭を使用した。

潤滑液は50万サイクル毎に交換し、摩耗粉回収のために試験液を全量回収した。

試験液からの摩耗粉の抽出方法は、図3に示す通り、試験後の潤滑液を凍結乾燥し、これに5.0N-NaOHを加え蛋白を溶解し、遠心分離装置 (himac, CP70MX, 日立工機(株))により蛋白成分を除去し、その上澄み液をメタノールで2回洗浄後、さらにイソプロピルアルコール/蒸留水混合液中に分散させ、最終的に0.1  $\mu\text{m}$ のフィルターを用いて、摩耗粉をろ過抽出した。SEMにより抽出した摩耗粉を観察し、その形状や粒径分布の評価を実施した。

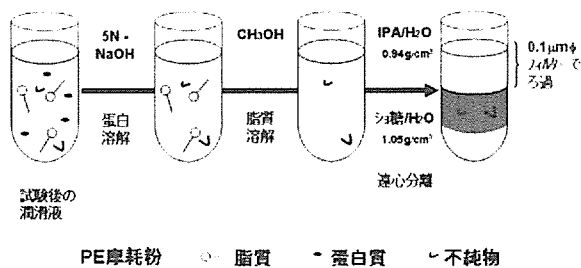


図3 摩耗粉の抽出方法

### C. 研究結果

まず、直径 26 mm の CoCr 骨頭に対する、ライナー (UHMWPE および c-UHMWPE) の長期摩耗試験の結果を図4 に示す。UHMWPE および c-UHMWPE とともに試験回数の増加に伴い摩耗量が増加することがわかった。しかし、耐摩耗性に関してはc-UHMWPE の方がUHMWPE より高く、UHMWPE およびc-UHMWPE の摩耗率はそれぞれ 15 および 5 mg/Mc であった。

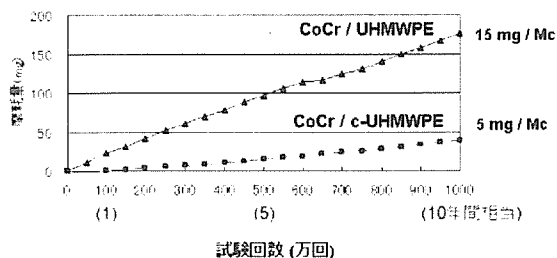


図4 ライナーの長期摩耗試験結果

次にヒップシミュレータによる CoCr 骨頭と UHMWPE または c-UHMWPE の組合せの摩耗試験において発生した摩耗粉のSEM 写真を図5 および6 に示す。

試験を 50 万回行った UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の場合、顆粒状のものは少なく、比較的大きいねじれた繊維状のものが多く観察された。また摩耗粉量も多かった(図5)。

一方、c-UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の場合、顆粒状と繊維状のものが混在していたが、繊維状の摩耗粉に比べて顆粒状の摩耗粉の方が多く観察された。また、その個数は、UHMWPE に比べると少なかった。さらに、摩耗粉の形状に関しては試験回数の増加にともない、ほとんど差が見られなかったが、数は増加することがわかった(図 6-1~4)。



図5 UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉 (試験回数 50 万回)

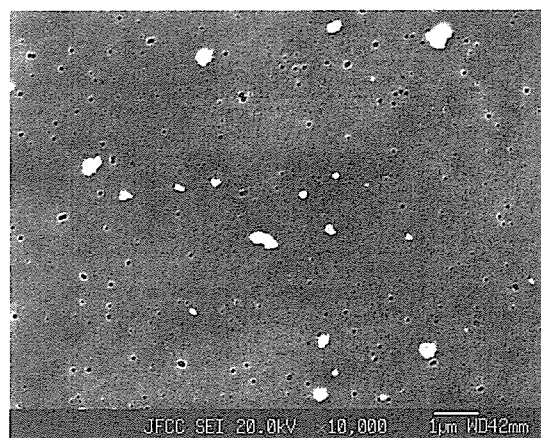


図 6-1 c-UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉 (試験回数 50 万回)

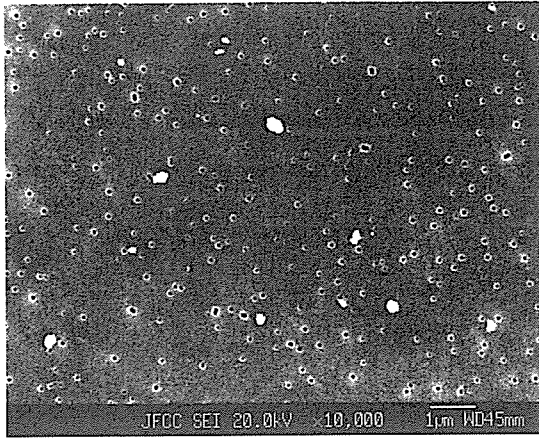


図 6-2 c-UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉  
(試験回数 300 万回)

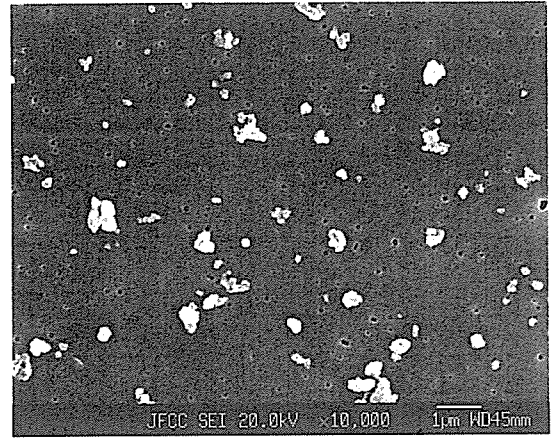


図 6-4 c-UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉  
(試験回数 1000 万回)

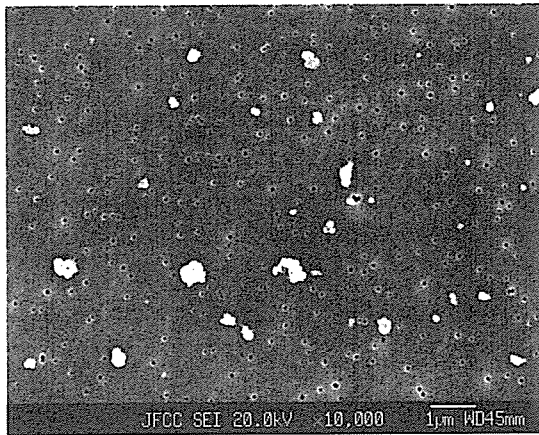


図 6-3 c-UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉  
(試験回数 500 万回)

次に、50 万回の摩耗試験を行った UHMWPE および c-UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布を図 7 および 8 に示す。

摩耗粉の粒径は、UHMWPE の場合 2~10  $\mu\text{m}$  の範囲であるのに対し、c-UHMWPE の場合には、ミクロンサイズの大きい摩耗粉はほとんど存在せず、2  $\mu\text{m}$  以下であることがわかった。

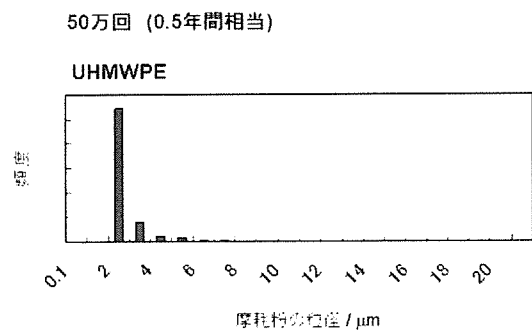


図 7 UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布  
(試験回数 50 万回)

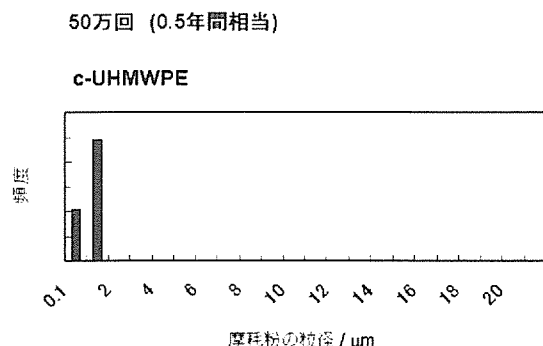


図8 c-UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布  
(試験回数 50 万回)

#### D. 考察

本研究では、ヒップシミュレータを用いて、UHMWPE および c-UHMWPE ライナーの摩耗特性を評価した。その結果、ライナーの耐摩耗性は UHMWPE < c-UHMWPE であることが明らかになった。摩耗粉の形状と数に関しては、UHMWPE では 2 ~ 10  $\mu\text{m}$  の繊維状のものが多くまたその数も多かった。c-UHMWPE では 2  $\mu\text{m}$  以下の小さい顆粒状のものが多くその数は少なかった。

以上のように、ヒップシミュレータを用いて市販材の PE ライナーの摩耗量やその過程で発生する摩耗粉の解析を行った。今後、股関節固定用に使用したポリメタクリル酸メチル(PMMA)骨セメントや骨片(水酸化アパタイト粒子)共存下での摩耗特性の変化や新規の耐摩耗性が向上したライナーの摩耗特性等の評価が進むことが考えられる。そのためにも、まず市販材から発生する摩耗粉の生物学的な反応を明らかにすることが必要であると考えられる。

#### E. 結論

臨床応用されている PE ライナーの摩耗量と摩耗粉の形状および大きさは、PE ライナーの種類により大きく異なることが明らかになった。今後は、上記摩耗粉の生物学的な作用を調べることが、長寿命型人工股関節部材の開発につながると期待される。

## F. 研究発表

### 1. 学会発表

#### ① 国際学会

- 1) Takadama, H, Hashimoto, M, Mizuno: Preparation of lubricant solutions with compositions analogous to those of bovine serum for wear characterization of hip joints. *The 30th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites*. Cocoa Beach, USA, 2006.1.22-27

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

人工股関節用カップ材に適用可能な  
カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料に関する研究

主任研究者	亘理文夫	北海道大学歯学研究科教授
分担研究者	田路和幸	東北大学大学院環境科学研究科教授
研究協力者	大森守	東北大学工学研究科附属エネ安研技術補佐員
	山本剛	東北大学流体科学研究所 21 世紀 COE フェロー
	横溝健児	東北大学工学研究科附属エネ安研大学院生
	橋田俊之	東北大学工学研究科附属エネ安研教授
	大久保昭	東北大学金属材料研究所技術一般職
	木村久道	東北大学金属材料研究所助教授

**研究要旨** 本研究は人工股関節の新しいカップ材の開発に関するものである。これまで使われてきた超高密度ポリエチレン製のカップ材は磨耗するため、磨耗粉の生体への影響の問題があり、さらには磨滅によって機能不全になるため平均の使用年限は15年である。これまでも磨耗の少ないアルミナの使用が検討されてきたが、アルミナと金属との摩擦係数が大きいことが障害になっていた。本研究では、アルミナにカーボンナノチューブ(CNT)を複合させて摩擦係数を小さくすることで、磨耗の少ないカップ材の開発を目指した。アルミナとCNTとの複合材料の合成に関しては、かなりの数の報告があるが、強度と靱性が実用材料としての使用に耐えるものにはなっていない。この原因が原料にアルミナ粉を使用するためと考え、本研究ではアルミナ粉の代わりにその前駆体である水酸化アルミニウムを使用した。その結果、強度と靱性に関して実用可能な複合材料の合成に成功した。摩擦係数はアルミナの1/3以下となり、カップ材に適用できることがわかり、工業製品として生産することも可能である。

#### A. 研究目的

日本の人口構成の高齢者層への急速な偏りは目前であり、それに伴って数々の問題が起きており、それが今後深刻化することが危惧されている。高齢化に伴う問題は多岐に渡っており、多くの分野の専門家の力を借りて解決する必要に迫られている。

本研究では、高齢化に伴って起き易い、健康的な生活を阻害する股関節の疾患を解決する人工股関節の重要な部品の開発に関するものである。人工股関節の本体はCo(Cr)金属あるいはTi金属で構成され

ている。しかし、一番重要な関節に該当する部分、すなわち歩行に伴って動く部分は半円型金属の凸型と凹型で構成され、この間に動きやすくするために金属との摩擦係数が小さいポリエチレン製のカップが挿入されている。このポリエチレンは歩行に伴う動きと荷重により磨耗する。そのためにポリエチレンの中でも一番緻密な超高密度ポリエチレンが適用されているが、年間0.3mmから0.5mmの速さで消耗する。このために人工股関節の使用できる期間は平均で15年ほどでしかなく、人間の寿命と比較する



と短いため、再手術が不可能な状態は動けなくなることを意味している。また磨耗粉は骨に生めた人工股関節と骨との間に炎症を起し、固定が悪くなり歩行に困難をきたすようになる。高齢者の健康的な生活を長く保障するためには、人工股関節の耐用年数を大幅に引き上げる必要がある。

カーボンナノチューブ(CNT)とセラミックスとからの複合材料合成に関する研究は、その実用化を目的にして世界中で展開されている。しかし、CNTの複合化によって性能の優れた複合材料の開発は達成されず、製品として流通するまでにはなっていない。その大きな理由は、カーボンナノチューブが凝集しやすく、セラミックス粉と混合するとカーボンナノチューブが塊となって分散する傾向が一因である。さらに、凝集を解かれたカーボンナノチューブが一本ずつ分散すると、分散したCNTとマトリックスとの間の熱膨張差による残留応力の発生が問題となり、強度と靱性の大きな複合材料とするのが困難である。

本研究では、カーボンナノチューブとセラミックスとを混合するのに、セラミックス粉の代わりに、加熱によりセラミックスを生成する前駆体を使用する試みを行ってきた。CNTとしては多層カーボンナノチューブ(MWNT)を用い、ハイドロキシアパタイト粉の代わりに、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との前駆体を使用した。その結果、100nm以下のハイドロキシアパタイト結晶とMWNTとが絡み合ったナノ複合体が形成され、それがハイドロキシアパタイトマトリックス中に分散し、複合材料の靱性を大きく向上できることを見つけた。しかし、ハイドロキシアパタイトの強度と靱性が極端に小さいため、複合化によるこれらの性能改善にも限度があり、人工股関節のカップ材として使用することはできない。

セラミックスのうちアルミナは価格も低く、資源的にも恵まれ、工業材料として広い分野で使われている。アルミナの単結晶は人工歯根としての適用が研究されてきたし、アルミナ多結晶は人工骨としての使用が検討されたが、加工性や低靱性の問題で実用化されることはなかった。さらに、アルミナを人工股関節のカップ材に使うことも検討されたが、大きな摩擦係数のためそれは不可能であった。

本研究では、アルミナにカーボンナノチューブを

複合させることにより、摩擦係数の小さい複合材料の開発が可能と考え、それを人工股関節のカップ材に適用することを目的にしている。

## B. 研究方法

実験に使用したCNTは価格の低い多層カーボンナノチューブ(MWNT) (ナノラボ社、直径20-40nm)である。アルミナの前駆体としては水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )を使用した。これらと水とからスラリーを作り、自転・公転スーパーミキサー((株)シンキー製、AR-100)を使って1時間混合した。このスラリーを乾燥後、放電プラズマ焼結機(SPS シンテックス、SPS-1050)を使って、真空中において20MPaの加圧下のもと1500°Cで焼結して複合材料を得た。比較のためにアルミナ粉(大明化学製、TM-5D、平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ )を用い、上記と同じ条件で複合材料を作製した。

焼結した複合材料について、X線回折装置(マックサイエンス製、M21X)を用いてアルミナの生成を調べた。透過電子顕微鏡(TEM) (日本電子製、JT-007)にて微細組織を観察した。水を使ったアルキメデス法にてかさ密度を測定した。2x3x25mm<sup>3</sup>の試料について、万能試験機(インストロン製、5582)を用い、スパン20mmで3点曲げ試験を行った。微小硬度計(島津製作所製、HMV-21)を用い9.8Nの荷重下で硬度を測定した。複合材料の破壊靱性値は、ノッチドビーム法を用い3点曲げ試験を行い求めた。破断面を走査型電子顕微鏡(SEM) (日立製作所製、FE-SEM S-4700)を用いて観察した。

摩擦係数の測定はボールオンプレート法で行った。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 球を複合材料板にこすり付けて滑らせることを500回(500m)行い、250回以上で荷重(P)と摩擦による発生する力(F)を測定して $\mu = F/P$ の式から計算した。

## C. 研究結果

### C-1. アルミナ粉とMWNTとからの複合材料

本研究では、アルミナとMWNTとから複合材料を合成するのに、アルミナ粉を使用せず、過熱によりアルミナを生成する前駆体を用いている。アルミナ粉を用いた複合材料との組織の差異を明確にするために、初めにアルミナ粉を原料にして複合材料

を合成した。この複合材料の破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1に示す。カーボンナノチューブは塊で複合材料中に分散されており、破断に伴ってその塊は脱落し、その後に残った穴が観察されている。

### C-2. $\text{Al}(\text{OH})_3$ と MWNT とからの複合材料

前駆体として  $\text{Al}(\text{OH})_3$  のみを用いて合成した複合材料に関し、その破断面の SEM 写真を図2に示す。この図に示されるカーボンナノチューブが固まって、アルミナ結晶の間に観察される。この写真のアルミナは不純物を含んでいないため、アルミナの結晶は  $10\mu\text{m}$  以上に成長しているものもある。この部分のアルミナの結晶は比較的小さいほうで、他の部分では  $100\mu\text{m}$  以上にまで成長した結晶が観察される。

### C-3. $\text{Al}(\text{OH})_3(+\text{Mg}(\text{OH})_2)$ と MWNT とからの複合材料

アルミナの結晶成長を抑制するために、酸化物換算で  $\text{Al}_2\text{O}_3(99\text{mass}\%)$  と  $\text{MgO}(1\text{mass}\%)$  となるように調整した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を使い、MWNT とから得られた複合材料の破断面の SEM 写真を図3に示す。少し大きいアルミナ結晶も観察されるが、大部分のアルミナ結晶の大きさは  $2\mu\text{m}$  以下である。カーボンナノチューブが塊となってアルミナ結晶の間に残っているのが観察される。

この複合材料の曲げ強度と破壊靱性値の MWNT 添加量に対する変化を図4に示す。MWNT を添加しないアルミナのみからなる焼結体は、市販のアルミナ粉を使い複合材料と同じ条件で合成している。 $0.5\text{mass}\%$  の MWNT 添加で曲げ強度と破壊靱性とはアルミナ焼結体のそれに比べて大きくなっている。しかし、曲げ強度は MWNT の添加量が多くなるにつれて低下している。一方、破壊靱性値は MWNT を添加により、アルミナ焼結体のそれより大きくなっている。

図5には合成した複合材料の摩擦係数の MWNT の添加量に対する変化を示す。MWNT の  $1\text{mass}\%$  の添加までは、アルミナ焼結体のそれに比べて大きくは低下していないが、 $2\text{mass}\%$  の添加で急激な摩擦係数の低下が観察された。 $2\text{mass}\%$  以上に MWNT を添加しても摩擦係数の低下はなく、ほぼ同じような値となっている。

## D. 考察

### D-1. アルミナ粉と MWNT とからの複合材料

これまでにアルミナ-CNT の複合材料合成は数多く報告されている。そこで使用されている原料はアルミナ粉である。これらの報告では多少の強度や靱性の改善も見られるが、その測定が CNT 添加量に関して一点に限られ、複合材料全体の性能の改善を判断するのが困難であるが、詳細に検討すると、アルミナに比べて CNT 添加複合材料の性能改善がなされていると言える材料は存在しないと言える。本研究者等は、アルミナ粉と MWNT とを使い複合材料を合成し、その組織を調べることで、従来の報告内容の検証材料とした。この合成においては、MWNT と前駆体とに水を加えてスラリーを作り混合した。CNT は疎水性であり、アルコールとのなじみがいいが、工業製品を作るためにアルコールを使うのは、コストの上昇と作業上の安全に関して不利である。図1の SEM 写真は、MWNT が塊となって複合材料中に分散していることを示している。原料のアルミナ粉は約  $0.3\mu\text{m}$  の大きさであり、これが MWNT の塊の中に進入して混合されることは不可能なことである。これまでに黒鉛材料とアルミナの間に結合が生成する報告はないので、MWNT の塊とマトリックスのアルミナの間には結合がないと思われる。その結果、MWNT の塊は複合材料の破断時に簡単に抜け落ちてしまっている。このような複合材料では MWNT の塊は穴と同じ効果しかなく、強度と靱性とは MWNT の混合量に比例して急激な低下を示すのが一般的現象である。

### C-2. $\text{Al}(\text{OH})_3$ と MWNT とからの複合材料

$\text{Al}(\text{OH})_3$  から加熱によって純粋のアルミナが生成する。従って図2の SEM 写真に示された結晶は純粋のアルミナからなっている。マトリックスのアルミナの結晶は  $10\mu\text{m}$  以上の大きさに成長しているものもある。この部分のアルミナの結晶は比較的小さいほうであり、大きく成長し  $100\mu\text{m}$  以上になっている部分もある。このように大きい結晶は焼結体のみならず複合材料の強度を大きく低下させるので、これを抑制しないと工業製品とはならない。大きい結晶の間に MWNT が塊で存在することが確認できる。破断時に欠け落ちないで存在するため、MWNT の塊とマトリックスのアルミナとの間に結合が存在す

るのは確実である。

### C-3. $\text{Al}(\text{OH})_3(+\text{Mg}(\text{OH})_2)$ と MWNT とからの複合材料

図3に示した SEM 写真では、大部分のアルミナ結晶が  $2\mu\text{m}$  以下となっている。この複合材料では、アルミナに 1mass% の  $\text{MgO}$  を添加しており、この添加によりアルミナの結晶成長が抑制されている。アルミナの結晶成長抑制に  $\text{MgO}$  添加は効果的である。この複合材料においても MWNT の塊が観察される。

アルミナ結晶の間に存在する MWNT の塊は、MWNT とアルミナのナノ結晶 (約  $100\text{nm}$  以下) とが絡み合ったナノ複合体である。このナノ複合体はハイドロキシアパタイト-MWNT 複合材料において、その存在を確認したものである。前駆体、水、MWNT とから得られたスラリー状で混合すると、MWNT は塊となっているものの、膨潤して中に前駆体が進入した混合状態の塊が生成する。この混合塊を加熱すると前駆体からアルミナの核が生成する。水熱法では MWNT の欠陥に  $\text{ZrO}_2$  の結晶の核が形成され、それが MWNT から離れないと結晶は大きく成長しないと報告されている。本研究の複合材料ではアルミナ結晶の核が MWNT の欠陥に形成され、周囲に多くの MWNT が存在するために、アルミナの結晶が  $100\text{nm}$  以上に成長していない。このような MWNT とアルミナのナノ結晶とが絡み合った構造がナノ複合体である。図2と図3に見られる MWNT の塊はこのナノ複合体である。ナノ複合体は MWNT がアルミナのナノ結晶により結合され、さらにこのナノ複合体はアルミナのナノ結晶によりアルミナマトリックスと結合している。この結合により複合材料の破断に際してもナノ複合体は欠け落ちることがない。図2と図3のナノ複合体の破断面では、MWNT の引き抜きが観察される。この引き抜きの効果により複合材料の靱性は大きくなり、また強度も大きくなる可能性がある。

図4には  $\text{MgO}$  を添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から合成した複合材料の曲げ強度と破壊靱性の MWNT 添加量に対する変化である。MWNT が入っていないアルミナ焼結体は市販のアルミナから合成されている。0.5mass% の MWNT の添加により強度と靱性とは、アルミナのそれより大きくなっている。これより MWNT の添加量を多くすると強度は低下し、アル

ミナのそれより小さくなる。しかし靱性はアルミナのそれより大きい。この靱性の向上はナノ複合体中の MWNT の引き抜きの効果によるものである。この複合材料の強度と靱性とは合成の過程を厳密に制御することで達成されたものである。今後、ナノ複合体を小さくして均一に分散できれば、靱性と強度とは図4に示されて値より大きく出来る可能性が十分考えられ、そのための努力を引き続き行っている。

図5に示される複合材料の摩擦係数は、2mass% の MWNT の添加によりアルミナのその1/3以下となり、非常に小さくなっているといえる。MWNT を多く添加すると、複合材料の強度が低下するので、2mass% の添加での摩擦係数の低減は実用的な面で大変有利である。この摩擦係数の低下は、複合材料から抜け落ちたカーボンナノチューブの塊が、機械的に破壊されて黒鉛結晶の膜となり、この黒鉛結晶の層間がすべることによるものである。

### E. 結論

人工股関節用のカップ材の開発を目的に、アルミナと多層カーボンナノチューブ(MWNT)の複合材料の開発を行ってきた。これまで報告されている複合材料の合成に関しては、成功しているといえる例はないので、本研究では従来とは合成方法を変えている。従来法ではアルミナの原料にアルミナ粉体を用いているが、本研究においてはアルミナの前駆体である水酸化アルミニウムを使用した。水酸化アルミニウムを加熱して生成するアルミナは純度が高いため、これと MWNT とを焼結するとアルミナの結晶が大きく成長する。この結晶成長を抑制は水酸化マグネシアを添加することで解決された。

MWNT は塊になりやすいが、原料に前駆体を使用すると、その塊の中にそれが進入し新たな塊が生成し、その中では加熱によりアルミナの結晶が MWNT の欠陥から生成し、それが MWNT を相互に結合し、アルミナのナノ結晶と MWNT とが絡み合ったナノ複合体が生成する。それがアルミナマトリックスの中に分散して複合材料の全体が形成されている。このナノ複合体はナノ結晶によりアルミナマトリックスと結合されている。複合材料が破壊するときには、ナノ複合体の中で MWNT の引き抜きが起き、複合材料の靱性を大きくしている。複合材料

の靱性は、MWNT の添加によりアルミナ焼結体のそれより大きい。複合材料の強度は 1mass% の MWNT の添加以上で低下しているが、2mass% の添加ではアルミナ焼結体とほぼ同じ強度であり、この添加量で実用材料を作るのであれば、強度低下の問題は全くない。今後、ナノ複合体の組織を小さくし、それを複合材料中に均一に分散するようにすれば、強度と靱性とはもう少し大きくできる。現状の複合材料の機械的性質は、これが実用材料すなわち人工股関節のカップ材として使えることを示している。

摩擦係数は 2mass% の MWNT の添加で、アルミナのその 1/3 以下になっている。この結果と機械的性質を考慮すると、カップ材は 2mass% の MWNT を添加した複合材料から作るのが適当と考えられる。しかし、さらに機械的性質と摩擦係数とを MWNT の含有量の異なる複合材料について詳しく測定すると同時に、カップ材を作成して実用試験を行い、磨耗の程度を測定し使える年数の予測を行い、長期の使用に耐えるカップ材の実用化へ向けた研究を続ける。

特許検索の現時点での結果では、本研究に先行する前駆体を使った特許ならびにその申請は見つかっていない。本研究に関しては 2 件の特許を申請し、これらに関し科学技術振興機構(JST)の特許申請支援(外国出願費用の支援)を受けている。この 2 件の特許を基にし、プラスチック製の人工股関節用カップ材に代わるアルミナカーボンナノチューブ複合材料カップ材を開発し、それを製品にすることが可能である。製品化には多くの困難があり、長期間の努力が必要であるが、外国での類似の製品の開発のうわさもあり、日本での製品化を達成することは不可欠のことであると思われる。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

1. G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori, T. Hashida, A. Ohkubo, K. Tohji, "Single-Walled Carbon Nanotubes Derived Novel Structural Material", *J. Mater. Res.*, 21, 1537-1542 (2006).
2. G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori, A. Ohkubo, K. Tohji, T. Hashida, "Mechanical Properties of Binder-Free Single-Walled Carbon Nanotube Solids", *Scripta Mater.*, 54, 299-303 (2006).
3. M. Omori, T. Onoki, T. Hashida, A. Okubo, Y. Murakami, "Low Temperature Synthesis of Hydroxyapatite from  $\text{CHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  Based on Effect of the Spark Plasma System (SPS)", *Ceram. International*, 32, 617-621 (2006).

4. S. Ogino, Y. Sato, G. Yamamoto, K. Sasamori, H. Kimura, T. Hashida, K. Motomiya, B. Jeyadevan and K. Tohji, "Relation of the Number of Cross-links and Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube Films Formed by a Dehydration Condensation Reaction", *J. Phys. Chem., B* 110, No. 46, 23159-23163 (2006).

### 2. 学会発表

1. Go Yamamoto, Kenji Yokomizo, Mamoru Omori, Yoshinori Sato, Toshiyuki Hashida, Koshi Adachi and Kazuyuki Tohji, "Tribological Properties of Single-Walled Carbon Nanotube/Polycarbosilane-Derived SiC Composites", The 3rd International Conference on Technological Advances Thin Films & Surface Coating (Thinfilms 2006), pp. 154-155, Singapore, December (2006).
2. Go Yamamoto, Kenji Yokomizo, Yoshinori Sato, Koshi Adachi, Toshiyuki Hashida, Mamoru Omori, Toru Takahashi and Kazuyuki Tohji, "Evaluation of Tribological Properties of Binder-Free Single-Walled Carbon Nanotube Solids for Solid Lubrication Applications", 4th International Workshop on WATER DYNAMICS, pp. 37 (A-5), Sendai, Japan, November (2006).
3. Go Yamamoto, Koshi Adachi, Yoshinori Sato, Toru Takahashi, Toshiyuki Hashida, Mamoru Omori, Akira Okubo and Kazuyuki Tohji, "Tribological properties of Binder-Free Single-Walled Carbon Nanotube Solids", Seventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT06), E019, Nagano, Japan, June (2006).
4. Go Yamamoto, Mamoru Omori, Toru Takahashi, Yoshinori Sato, Kenji Yokomizo, Toshiyuki Hashida, Akira Okubo and Kazuyuki Tohji, "Synthesis and Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube and Silicon Carbide Nanocomposite", Seventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT06), E023, Nagano, Japan, June (2006).
5. Kenji Yokomizo, Go Yamamoto, Mamoru Omori, Yoichi Aizawa and Toshiyuki Hashida, "Tribological and Mechanical Properties of Alumina/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites", The 7th Korea-Japan Students' Symposium, Fast Ion Transport in Solids and Through Interfaces—the Related Materials and Phenomena, pp. 84-86, Seoul, Korea, November (2006).
6. Kenji Yokomizo, Go Yamamoto, Mamoru Omori, Yoichi Aizawa and Toshiyuki Hashida, "Tribological and Strength Properties of Alumina/Multi-walled Carbon Nanotube Composites", 4th International

Workshop on WATER DYNAMICS, pp. 44 (A-12), Sendai, Japan,

November (2006).

7. 山本剛, 横溝健児, 佐藤義倫, 田路和幸, 橋田俊之, 大森守, 足立幸志, 三木寛之, 高木敏行, “単層カーボンナノチューブ固化体の摩擦磨耗特性評価”, 資源・素材

8. 大森守, 木村久道, 大久保昭, 笹森賢一郎, 井上明久, 橋田俊之, “金属ガラス粉末の粒径と SPS による焼結との関係”, 粉体粉末冶金協会平成 18 年度周期大会, pp. 165, 大阪大学, 大阪(2006).

## G. 知的所有権の取得状況

### 1. 特許取得

#### 1-1. 特願2006-98760

発明の名称: 「高機能複合材料とその製造方法」

発明者: 大森守, 橋田俊之, 木村久道, 大久保昭, 村上義弘, 伊藤俊, 井上明久

#### 1-2. 特願2006-155736

発明の名称: 「高機能複合材料とその製造方法」

発明者: 大森守, 橋田俊之, 木村久道, 大久保昭, 井上明久

### 2. 実用新案取得

無し

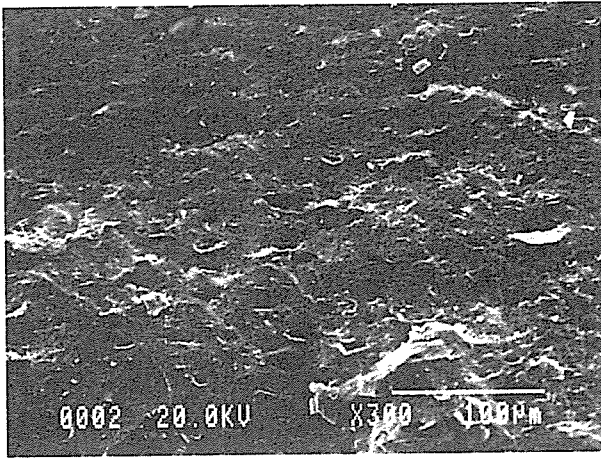


図1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉と MWNT とからの複合材料の破断面の SEM 像

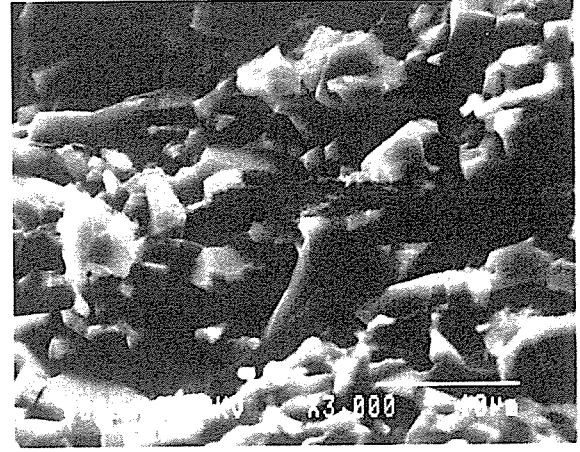


図2  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と MWNT とからの複合材料の破断面の SEM 像

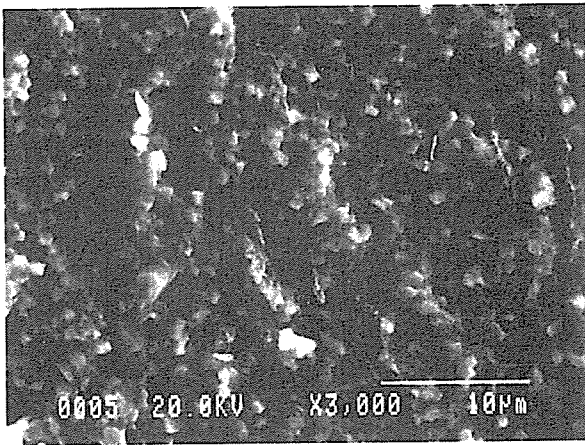


図3  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  添加した  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と MWNT とからの複合材料の破断面の SEM 像

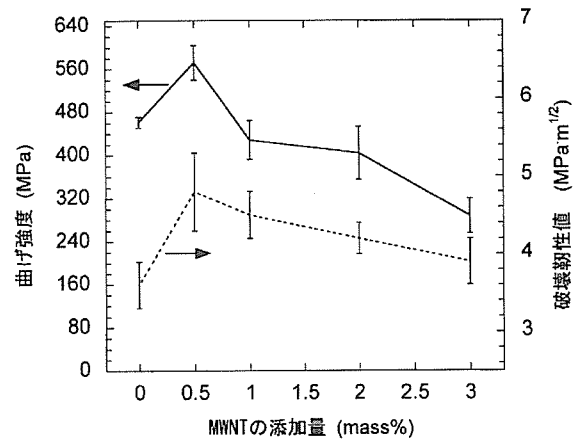


図4 複合材料の強度と靱性の MWNT 添加量に対する変化

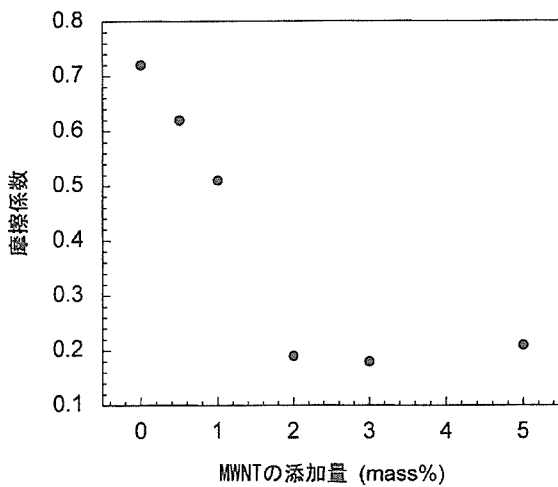


図5 複合材料の摩擦係数の MWNT 添加量に対する変化

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

人工関節及びデンタルインプラント用チタン材料への  
表面炭化による耐磨耗性付与

主任研究者	亘理文夫	北海道大学歯学研究科	教授
研究協力者	朱 禹赫	北海道大学歯学研究科	大学院生
研究協力者	宇尾基弘	北海道大学歯学研究科	助教授
研究協力者	赤坂 司	北海道大学歯学研究科	助手

**研究要旨** 人工関節とデンタルインプラントに用いられるチタンは耐磨耗性が劣るため、表面を高周波誘導加熱浸炭処理法により炭化処理し、耐磨耗性材料を改善することを目的とした。1400℃処理で試料表面に緻密で平滑な炭化チタン層(TiC)が形成され、ビッカース硬さは約 2000 と純チタンの約 15 倍の硬さを有することが確認された。マルテンス引っかき試験及び超音波スケーラーによる磨耗試験から炭化チタン層は母材チタンと強固に固着し、きわめて高い耐磨耗性を有し、一般的臨床使用条件(50gf)では試料表面の損傷はほぼないものと予測される。表面炭化したチタンの耐磨耗性に優れたインプラント材料としての可能性が示唆された。

#### A. 研究目的

チタンは生体親和性に優れているが耐磨耗性に劣るため、人工関節の骨頭摺動部で摩耗粉を発生し、炎症を引き起こす。また、デンタルインプラントアバットメント部は口腔内露出部位でありプラークや歯石が付着しやすく、それらの除去は良好な予後を得るための必要不可欠な要件である。チタンはインプラント材料としてほぼ理想的な性質を有しもっともよく使用されているが、耐磨耗性に劣る欠点があり、アバットメント部の清掃には表面荒れを避けるため、一般的な金属製スケーラーは使用できず、プラスチック製スケーラーを使用しなければならない。そこで上記の用途には耐磨耗性に優れた材料の使用が望ましい。炭化チタン(TiC)は、硬さが極めて高いことが知られているが、人工関節とインプラントへの応用を想定した研究はほとんどない。本研究では、高周波誘導加熱浸炭処理法を用い、チタン表面を炭化処理し、耐磨耗性インプラントと人工関節材料としての可能性を検討することを目的とした。

#### B. 研究方法

板状(10×10×0.5mm)のJIS I種チタンを耐水研磨紙で#2000まで研磨後、2μmから0.05μmのダイヤモンド研磨液を用いて仕上げ研磨を行った。表1のように、1000℃～1400℃のベンゼンガス雰囲気中での高周波誘導加熱浸炭処理法によりチタン表面に炭化層を形成した。X線回折による生成物の同定、SEMとEDSによる試料表面と断面の観察分析、表面粗さ形状測定機による中心線平均粗さの測定を行った。また、マイクロビッカース硬さ試験およびマルテンス引っかき試験と超音波スケーラーを用いた磨耗試験を行い、その条痕をデジタルマイクロスコープと表面粗さ計で評価した。

#### C. 研究結果

X線回折から炭化処理チタン表面にはTiCの生成が認められた。SEM観察(図1)から表面には粒状物が形成され、加熱温度、時間とともに、サイズが1~4μmと増加した。断面観察からは1~25μmの厚さの炭化層の形成が認められた。表面粗さは研磨後

の 0.05 $\mu\text{m}$  に対し、高周波誘導加熱による炭化後では 0.1~0.86 $\mu\text{m}$  と大きくなった。

#### D. 考察

図2の10H試料の切断面からEDSマッピング分析により、炭化層内の炭素とチタン元素の分布が観察された。EDS線分析では、10Hと14L試料の両方も炭素濃度は表面から試料内部方向へ減少し、逆にチタンは増加した。ビッカース硬さは図3のような荷重依存性を示し、荷重200gfで純チタンの134から、炭化処理後(10H)2470へと飛躍的に増加し、測定時の荷重増加とともに減少した。これは荷重を増加すると圧痕が厚さ1~25 $\mu\text{m}$ のTiC層を突き抜け、軟らかいマトリックスのチタンに至るためと考えられる。SEM観察と表面粗さ測定により、試料表面に緻密で平滑な炭化層の形成が確認された加熱温度1400 $^{\circ}\text{C}$ 、ベンゼン分圧 $2\times 10^3\text{Pa}$ 、加熱時間10secの試料について、マルテンス引っかけ試験、超音波スケーラーによる磨耗試験を行った。マルテンス引っかけ試験により、純チタン表面には明瞭な条痕が形成されるのに対し、1400 $^{\circ}\text{C}$ 炭化試料では荷重50gfまで条痕が認められず、100gf以上でも純チタンに比べ痕跡深さは浅く、1000gfに対しチタンでは約28 $\mu\text{m}$ 、炭化チタンでは17 $\mu\text{m}$ であり、炭化チタン層を母材チタンと強固に固着し形成されていることが確認された。また超音波スケーラーによる磨耗試験において、図4の写真では同様に摩耗痕のように見えるが、図5の断面プロファイルからTiでは荷重50gfも増大しているが、TiC(14L)では50-500gfでも試験前とほとんど表面粗さは変わらず、スケーラーによる磨耗が極めて少ないことが分かった。この原因として図6のように、純チタンではチタン自身が削られ溝が形成されるが、表面炭化チタンでは試料は削られず、ステンレスチップのほうが摩耗するためと考えられる。臨床使用時に想定される50gf程度の荷重では1400 $^{\circ}\text{C}$ 試料の表面の摩耗痕は認められなかったことから、ステンレス製チップを使用した操作に対しても試料表面の損傷はほぼ起こさないと予測された。

#### E. 結論

高周波加熱浸炭処理法によりチタン表面への炭化層(TiC)形成が可能となった。1400 $^{\circ}\text{C}$ の試料表面に緻密で平滑な炭化チタン層を形成され、炭化チタン

のビッカース硬さは約2000と純チタンの約15倍の硬さを有することが確認された。マルテンス引っかけ試験及び超音波スケーラーによる磨耗試験による炭化チタン層を母材チタンと強固に固着し形成され、きわめて高い耐摩耗性を有し、一般的臨床使用条件(50gf)では試料表面の損傷はほぼないものと予測される。表面炭化したチタンの耐摩耗性に優れたインプラント材料としての可能性が示唆された。

#### 研究発表

##### 1. 論文発表

1. 朱 禹赫、下妻光夫、近藤英臣、横山敦郎、宇尾基弘、木川昭治、王蔚、亘理文夫：炭化・窒化表面改質したチタンの特性評価と傾斜化、傾斜機能材料論文集FGM2004, 155-159, 2005
2. Yuhe Zhu, M.Shimozuma, M.Uo, W.Wang, T. Akasaka, F.Watari: Surface carbide formation on titanium for abrasion resistant implant material, Archives of BioCeramics Reseach 5, 368-371, 2005
3. Yuhe ZHU, Fumio WATARI: Surface carbonization of titanium for abrasion resistant implant materials, Dental Materials Journal. 26(2): 244-252, 2007

##### 2. 学会発表

1. 朱 禹赫、王蔚、宇尾基弘、赤坂司、菅原敏、横山敦郎、亘理文夫：表面炭化したチタンの生体材料特性、第47回日本歯科理工学会、(平成18年4月)、歯科材料・器械25(2), 175, 2006
2. 朱 禹赫：耐摩耗性インプラント材料用チタンの表面炭化、平成18年度北海道歯学会秋季学術大会、(平成18年11月)、平成18年度北海道歯学会秋季学術大会抄録集, 42, 2006
3. 朱 禹赫、宇尾基弘、赤坂司、亘理文夫：耐摩耗性インプラント材料のためのチタンへの表面炭化物形成、第19回代用臓器・再生医学研究会総会、(平成19年2月)、第19回代用臓器・再生医学研究会総会講演抄録集, 9, 2007

#### G. 知的所有権の取得状況

##### 1. 特許取得

特になし

##### 2. 実用新案取得

特になし



表1 各試料の製作条件

	Heating Temperature (°C)	Heating time	Benzene C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Pressure (Pa)	Abbreviation
a)	1000	1h	2 × 10 <sup>-3</sup>	10L
b)	1000	0.5h	6 × 10 <sup>-3</sup>	10H
c)	1200	1h	2 × 10 <sup>-3</sup>	12L
d)	1400	10sec	2 × 10 <sup>-3</sup>	14L
e)				Ti

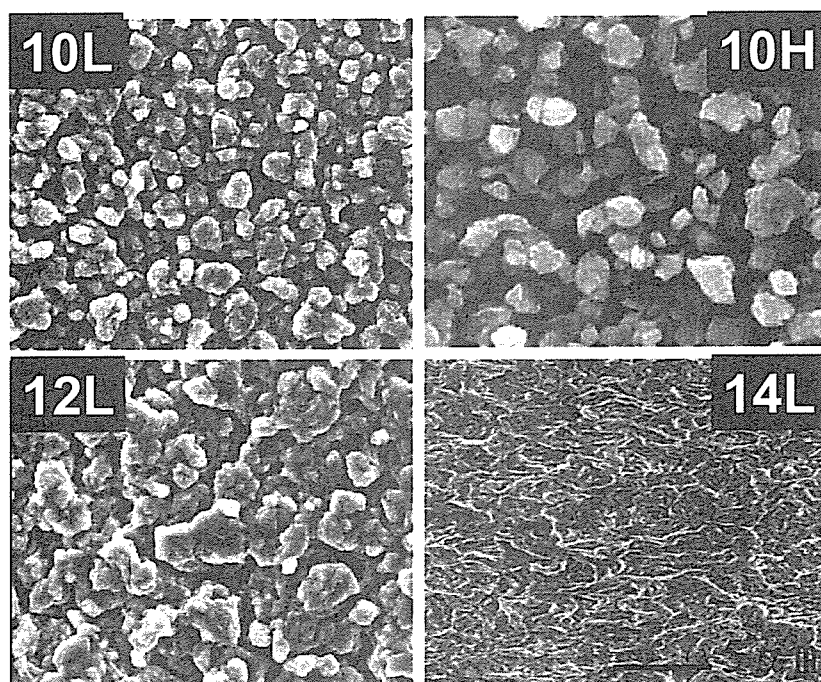


図1 炭化処理後の表面 SEM 像

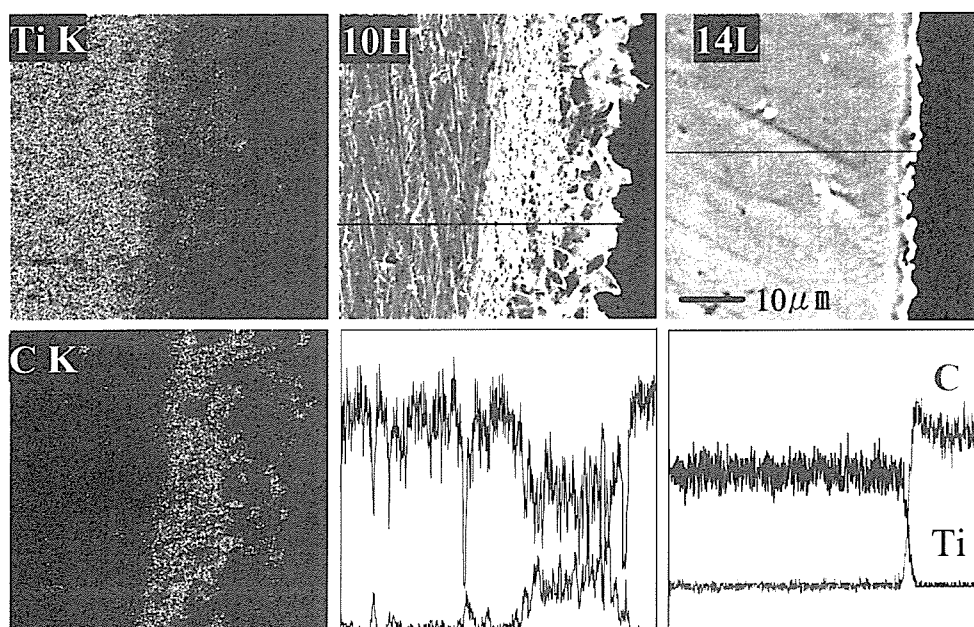


図2 EDS マッピングと線分析

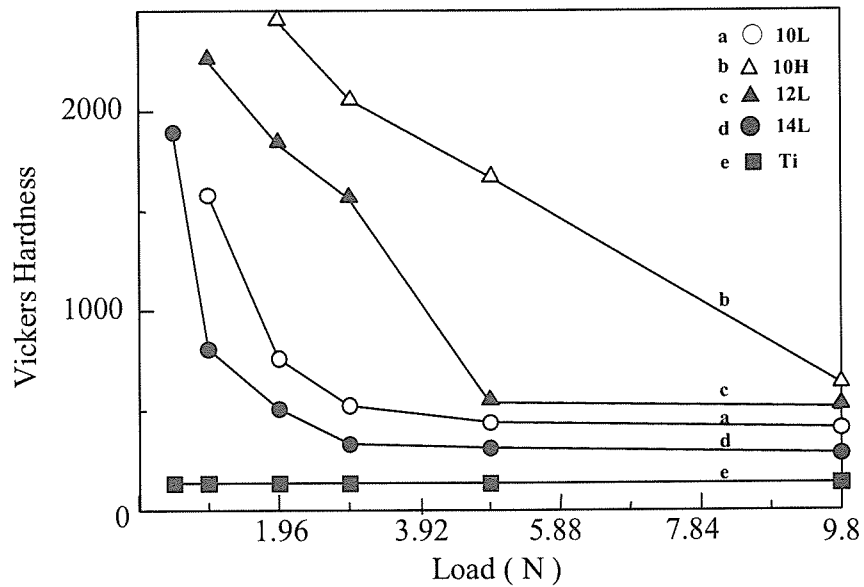


図3 ビッカース硬さの荷重依存性

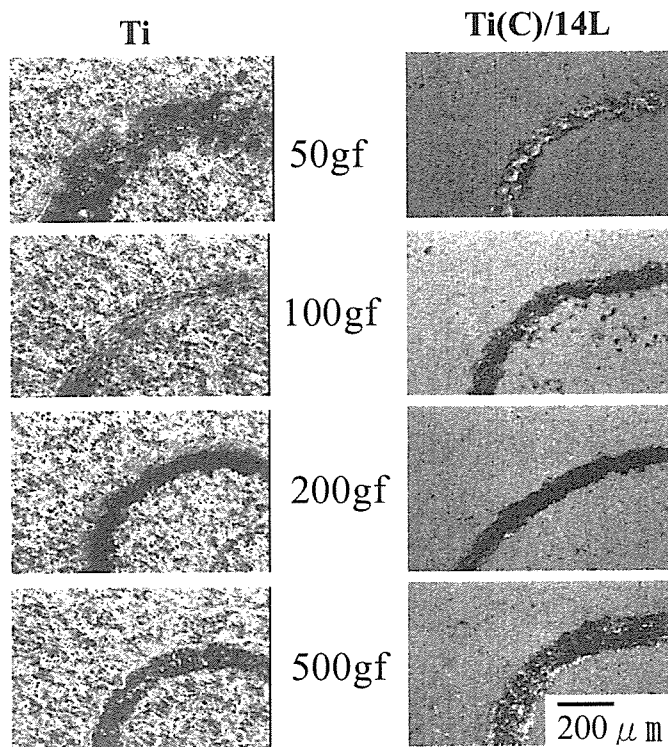


図4 超音波スケーラー摩耗試験後の試料表面

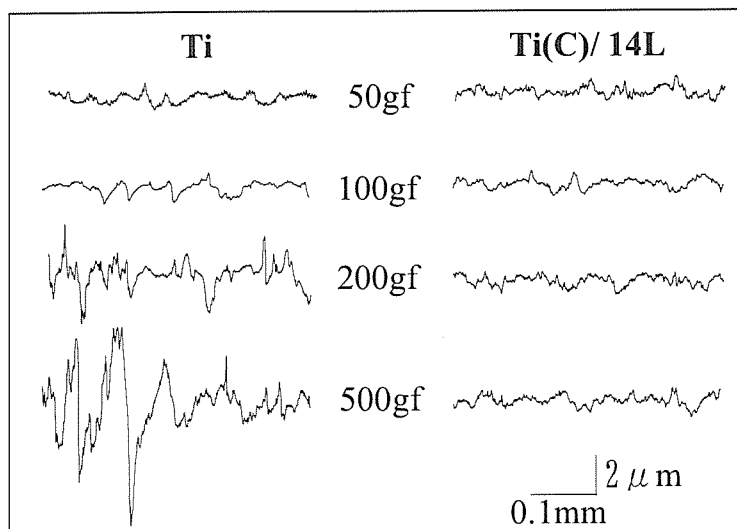


図5 図4の摩耗痕の断面プロファイル

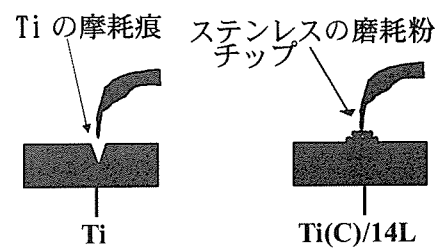


図6 図4・5の摩耗痕の形成機構

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

BN ナノチューブ／チタン複合材料の作製と特性評価

主任研究者	亘理文夫	北海道大学歯学研究科教授
研究協力者	宇尾基弘	北海道大学歯学研究科助教授
研究協力者	大森 守	東北大学工学研究科附属工ネ安研技術補佐員
研究協力者	赤坂 司	北海道大学歯学研究科助手
研究協力者	阿部薫明	北海道大学歯学研究科助手

**研究要旨** 本研究においては近年開発された窒化ホウ素（BN）ナノチューブの生体材料への開発を念頭に置いて、BN ナノチューブとチタンを複合したナノ繊維強化複合金属の開発を行った。BN ナノチューブは凝集性が強く、他粉末との均一分散が困難であったが、界面活性剤水溶液を使用することで目視的に均一に分散することが可能であった。放電プラズマ焼結装置を用いることで BN とチタンの混合粉末を緻密焼結することが可能であり、焼結後も BN ナノチューブの微細構造が失われないことが判明した。得られた BN ナノチューブ／チタン複合材は比重で約 10%程度軽量になったが、曲げ強度は低下した。電子顕微鏡観察により曲げ試験後の破断面から BN ナノチューブの凝集が観察され、低下の主たる原因は微視的な BN ナノチューブの凝集と考えられた。これより BN ナノチューブの分散性を更に向上させることによって、複合材の強度向上が可能と考えられた。

#### A. 研究目的

カーボンナノチューブの発見以降、ナノ微粒子の工業応用が大きく注目されており、カーボン以外のナノチューブも開発されている。窒化ホウ素（BN）は BN は加工工具などにも用いられる強度と耐化学性に優れた材質であるが、BN ナノチューブ（以下、BN-NTs）も合成されている。カーボンナノチューブと同等かそれ以上の強度と耐化学性を持つ可能性のある BN-NTs は新たな材料への応用が期待されている。図1はBN-NTsの光学像とSEM像を示している。図1(左)からわかるようにBN-NTsは白色の粉末であり、SEM像から直径が数十nmの繊維状であることが分かる。カーボンナノチューブが黒色であり、審美性を求められる生体材料、特に歯科材料に使用

しづらいのに比べると、BN-NTsは色調上の問題は少ないと考えられる。

他方、金属やプラスチックの強度を高める方法として繊維強化が古くから知られている。炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は極めて軽量ながら鋼を上回る引張強度を有することから、宇宙・航空産業やスポーツ用具などに応用されている。また繊維強化金属(FRM)も金属の耐久性・信頼性とより高い強度が求められる分野で応用されている。

そこで本研究ではBN-NTsを金属、特にチタン粉末に混合し、それらを加圧下で焼結することによりBN-NTs強化チタン材料を合成し、その機械的特性を測定することを目的とした。

## B. 研究方法

BN-NTs を 1~5wt%となるよう水素化チタン粉末(住友シチックス製; 粒径 45 $\mu$ m 下)に混合した。BN-NTs は凝集性が強く、乾式では水素化チタン粉末と均一混合が不可能なため、界面活性剤としてコール酸ナトリウムを 1w/v%含む水溶液中で超音波照射を行って混合し、これを濾過・乾燥させて混合粉末を得た。混合粉末は放電プラズマ焼結装置 (SPS, 住友石炭工業製; 東北大金研所有) により 40MPa の加圧下で 900 $^{\circ}$ C で 10 分間焼結した。得られた焼結体を研磨し約 1mm 角に切断後、材料試験器 (Instron 社製 Model4204) により 3 点曲げ試験により曲げ強度を測定した。曲げ試験は支点間距離=15mm、押下速度=0.5mm/min で行った。また曲げ試験後の破断面を SEM (日立製作所製; S-4000) で微細構造を観察した。比較のため、不定形の結晶質 BN 粉末 (デンカ製 GP グレード) を同様に混合した BN/チタン複合材料を放電プラズマ焼結 (SPS) で同条件で焼結し、強度と微細構造を BN-NTs の場合と比較・検討した。

## C. 研究結果

図 2 に SPS 焼結体の三点曲げ試験後の破断面の SEM 像を示す。不定形 BN 粉末複合材では破断面に特徴的な構造が見られないのに対し、BN-NTs 複合材では BN-NTs の密集部が観察され (図 2 右上)、BN-NTs が単繊維レベルでは分散、混合されていないことが分かる。図 3 に BN ナノチューブおよび比較として結晶質の BN 粉末を 5wt%添加して放電プラズマ焼結 (SPS) した試料の曲げ試験結果を示す。BN 添加により曲げ強度が低下しており、同じ重量分率の不定形 BN 粉末複合材と比べても強度が低い。また弾性係数も同様の傾向が見られた。SEM 観察で BN-NTs の凝集体が多く確認されたことから、混合時の不均一による強度低下が大きいと考えられる。但し、焼結体そのものは金属光沢があり、目視では欠陥や気孔の見られないものが得られており、SPS により BN ナノチューブとチタンを焼結することが可能であることが分かった。また BN ナノチューブ添加により密度はやや低下し、4.0g/cm<sup>3</sup> (チ

タンは 4.51) とやや軽量の複合体が得られた。

## D. 考察

BN-NTs はカーボンナノチューブと同じ、チューブ上の単結晶であり、BN 焼結体が極めて硬度が高く、加工工具などに用いられることを考えると、BN-NTs の単繊維の強度も極めて高いと推測される。本研究で BN-NTs/チタン複合材の強度向上が得られなかったのは主として BN-NTs の強い凝集性によって単分散が得られなかったためであり、SPS による焼結では BN-NTs の微細構造が破壊されず、緻密な焼結体になっていることを考えると、分散・混合方法の検討により強度向上の可能性があると思われる。

## E. 結論

BN ナノチューブ/チタン複合材を放電プラズマ焼結により作製することが可能であった。BN ナノチューブの分散性を更に向上させることによって、複合材の強度向上が可能と考えられた。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

1. Uo M., Asakura K., Kohgo T., Watari F.: Selenium distribution in human soft tissue determined by using X-ray scanning analytical microscope and X-ray absorption fine structure analysis, *Chemistry Letters*, 35, 66-67, 2006
2. Uo M., Sjögren G., Sundh A., Goto M., Watari F., Bergman M.: Effect of surface condition of dental zirconia ceramic (Denzir) on bonding, *Dental Materials Journal*, 25, 626-631, 2006

### 2. 学会発表

1. Uo M., Asakura K., Akasaka T., Watari F., Yokoyama A., Kohgo T., Totsuka Y., Distribution and chemical state analysis of rarely contained metallic elements in biological tissues, ABC2006 (Bangkok, 2006/11)