

歯科・生体材料周囲組織中金属元素含有微粒子の形態・状態分析と 金属製生体材料の生体適合性評価

主任研究者	亙理 文夫	北海道大学大学院歯学研究科	教授
研究協力者	宇尾 基弘	北海道大学大学院歯学研究科	准教授
研究協力者	朝倉 清高	北海道大学触媒化学研究センター	教授
研究協力者	淺岡 憲三	徳島大学大学院医学研究科	准教授

Ni-Ti合金およびステンレス鋼を水素発生条件下で腐食させ、生成した微粉状の腐食生成物の状態をX線吸収微細構造 (XAFS) 解析により調査した。生理食塩水中の水素チャージにより、Ni-Ti合金中のチタンは酸化チタンを、ニッケルは水酸化ニッケル様の微粒子が生成することが判明した。さらに酸性条件下ではニッケルは沈殿物を形成せず、溶液中に溶出した状態で存在することが推定された。生成したニッケル水酸化物や溶出イオンは生体に為害性をもたらす危険性があり、Ni-Ti合金の生体内での挙動を水素脆化の観点から見直す必要があると考えられた。ステンレス鋼は同じ条件でも腐食生成物の量が少なく、生成した腐食生成物も水酸化鉄を主成分としており、同合金の耐食性の高さが確認された。

A. 研究目的

チタンは耐食性や生体適合性に優れていることから歯科や整形外科用インプラントとして用いられているが、一部の試料では溶出に起因すると思われる二酸化チタンが周囲組織から検出されることがある。人工関節には各種金属材料が使用されているが、長期間の使用により摩耗粉が発生し、関節周囲組織に沈着する事例が見られる。

Ni-Ti合金はその超弾性や形状記憶特性を生かして歯科矯正用ワイヤーやカテーテルガイド、ステントなど医療分野に応用されている。一般的には耐食性に優れるとされるNi-Ti合金であるが、生体内で水素吸蔵により腐食し、微粒子状の腐食生成物を生じる可能性が示唆されている¹⁾。

これら生体用金属材料の腐食による溶出物

や生成微粒子の形態や化学状態を評価することは、生体適合性を評価する上で極めて重要である。特に生体内で生成するナノ/マイクロ微粒子の形態・状態を評価することは極めて重要である。

本研究では生理食塩水中などでNi-Ti合金を陰極として電気分解を行い、水素発生条件下で腐食させた同合金の腐食生成物のXANESスペクトルを測定し、腐食生成物の状態分析を行った。また比較のためSUS316Lを同条件で水素チャージ下で腐食生成物を発生させ、Fe, Ni, Crの状態を検討した。

B. 研究方法

【Ni-Ti合金の水素チャージ時の生成微粒子の状態分析】

研磨した Ni-Ti 線 (0.5mmf) を陰極として、下記の条件で電気分解し、水素チャージを行い、発生した腐食生成物粒子を乾燥、デンプンで希釈、成形後に KEK-PF BL-9A において Ti 及び Ni K-edge XANES スペクトルを透過法で測定した。電気分解に用いた装置の概略を図 1 に示す。

- ・試料#1 : 0.9% NaCl aq.; 電圧 = 3V ~ 10V まで 0.1V/min で昇圧
- ・試料#2 : 0.9% NaCl aq.; 電圧 = 3V×24 時間
- ・試料#3 : 0.9% NaCl aq. を HCl 添加により pH2 に調整; 電圧 = 2V×24 時間

また一部試料については SEM-EDS (日立 S-2380 および EDAX Genesis) による元素分析を行った。

C. 結果

【Ni-Ti 合金の水素チャージ時の生成微粒子の状態分析】

得られた Ti K-edge XANES スペクトルを図 2 に示す。通常、溶出した Ti は酸化され、TiO₂ を形成すると推測されるが、腐食生成物のスペクトルは anatase などの通常の酸化物はやや異なるスペクトルとなり、TiO₂ の Lepidocrocite 様の層状化合物(図 2, 3) に近いと考えられた。NaCl 溶液中で電気分解を行っていることから、チタン酸ナトリウムの形成も考えられ、同化合物が図 4 のような Lepidocrocite に近い層状構造を持っており、XANES スペクトルも類似していることが知られている。表 1 は腐食生成物中の Na 量の分析を SEM-EDS により行った結果であり、Ti に比べて Na 量が少ないことから、チタン酸ナトリウムの可能性は低く、Ti は Lepidocrocite 型の TiO₂ として存在すると推定された。また腐食生成物中の Ni は主として水酸化物と推定され、一部酸化物の混在が推定された。

水素チャージする溶液を食塩水と塩酸酸性の食塩水で変化させた場合でも XANES スペクトルに大きな変化はなく、Ni と Ti の状態は電気分解する溶液によらず、ほぼ同様であると考えられた。また各吸収端における吸光度比は 0.9% NaCl 水溶液中で水素チャージした生成物

では Ni/Ti の吸光度比が 0.3~0.8 であったのに対し、HCl を添加して酸性とした場合には Ni/Ti が約 0.03 と極めて Ni が少なく、酸性条件下での Ni-Ti の腐食生成物が TiO₂ 主体であり、Ni は水溶液中に溶解した状態であると推測された。SUS316L では Fe、Ni は水酸化物の状態を検出されたが、Cr は腐食生成物からは検出されなかった。また生成物量も Ni-Ti 合金と比較して極めて少なく、SUS316L の高い耐食性が確認された。

D. 考察

Ni-Ti 合金は形状記憶効果や超弾性効果などの独特な機械的特性を示すため、歯科矯正用ワイヤーやステントなど、医科・歯科用金属として広く用いられているが、Ni-Ti 合金の水素チャージにより水酸化ニッケル様の微粒子が生成することが判明した。水素発生は生体内での金属腐食時にも起こる可能性があり、Ni-Ti 合金の生体内での挙動を水素脆化の観点から見直す必要があると考えられた。

E. 結論

生体内で歯科用インプラントや人工関節周囲から数十 nm からサブミクロンの酸化物や金属微粒子が観察され、生体内で発生する各種微粉末の形態が明らかになった。

また Ni-Ti 合金の水素チャージにより水酸化ニッケル様の微粒子が生成することが判明し Ni-Ti 合金の生体内での挙動を水素脆化の観点から見直す必要があると考えられた。さらに透過電子顕微鏡用雰囲気制御セルの生物系試料の透過電子顕微鏡観察における有用性も明らかにした。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Uo M., Asakura K., Tamura K., Totsuka Y., Abe S.,

Akasaka T., Watari F.: XAFS Analysis of Ti and Ni Dissolution from Pure Ti, Ni-Ti Alloy, and SUS304 in Soft Tissues, Chemistry Letters, 37 (9), 958-959, 2008

2. 学会発表

1) ○ Uo M., Yokoyama A., Watari F., The application of X-ray scanning analytical microscope (XSAM) for the analysis of biological and dental specimens, 9th International Conference on X-ray Microscopy, Abstract of XRM2008, p.157 (Zurich, 2008/7/21-25)

2) ○ Uo M., Akasaka T., Tanaka I., Munekane F., Omori M., Kimura H., Watari F., Multi-wall Carbon Nanotubes Monolith prepared by Spark Plasma Sintering (SPS) and its mechanical property, International Symposium on "Nanotoxicology Assessment and Biomedical, Environmental Application of Fine Particles and Nanotubes" (ISNT2008) (Sapporo, 2008/6/16-17)

3) ○ Uo M. Terada M., Akasaka T., Kitagawa Y., Watari F., Carbon nanotubes/collagen composite for biomedical applications, First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Tours, 2009/3/15-19)

4) ○宇尾基弘・阿部薫明・赤坂 司・亘理文夫, シルクによる繊維強化レジンの作製とその機械的特性, 第 51 回日本歯科理工学会学術講演会 (札幌, 2008 年 4 月 26,27 日), 歯科材料・器械, 27 (2), p.125, 2008

5)○宇尾基弘・朝倉清高, X線集光用ポリキャピラリーを用いた金属含有生物試料の微小部 XAFS 測定, 第 11 回 XAFS 討論会 (姫路, 2008 年 9 月 6~8 日), 同講演要旨集, p.107-108, 2008

6)○宇尾基弘・亘理文夫・猪野寿一, フレーク状ガラスフィラーを持ちいた高流動性歯科用コンポジットレジンの開発, 日本セラミックス協会 第 21 回秋季シンポジウム (北九州, 2008 年 9 月 17~19 日), 同講演予稿集 p.18, 2008

7)○宇尾基弘・阿部薫明・赤坂 司・亘理文夫, ガラスフレークフィラーを用いた高流動性歯科用コンポジットレジンの開発, 第 52 回日本歯科理工学会学術講演会 (大阪, 2008 年 9 月 20,21 日), 歯科材料・器械, 27(5), 2008

8)○宇尾基弘・亘理文夫・浅岡憲三・朝倉清高, Ni-Ti 合金水素脆化時の腐食生成物の XANES 分析, 放射光/表面電子顕微鏡とナノ精密材料化学シンポジウム -第 4 回放射光表面科学部会シンポジウム (札幌, 2008 年 12 月 24,25 日), 同講演予稿集 p.24, 2008

9)○宇尾基弘・朝倉清高, ポリキャピラリーを用いた金属含有生物試料の微小部 XANES 測定, 第 22 回日本放射光学会年会 (東京, 2009 年 1 月 9~12 日)

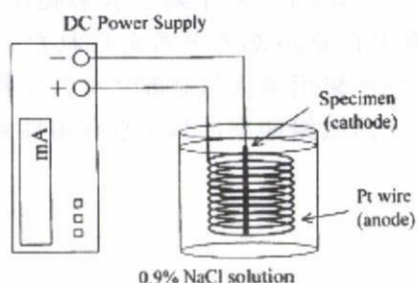


図1 合金への水素チャージ方法の概略図

表1 SEM-EDSによる試料#2の元素分析 (スタンダードレス; 酸素は除く)

元素	Na	Ti	Ni
Atom%	1.5	45.7	52.7

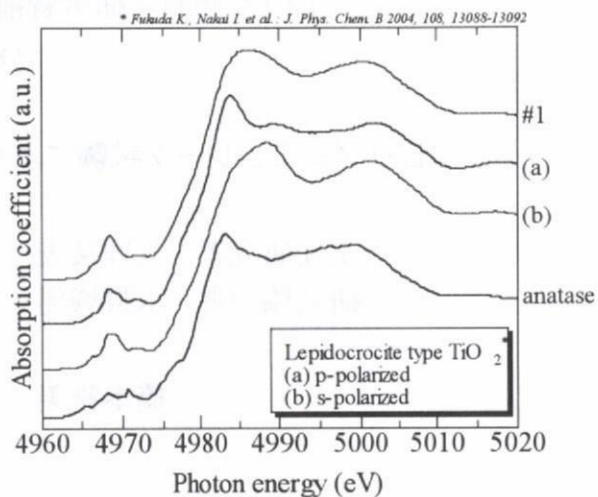
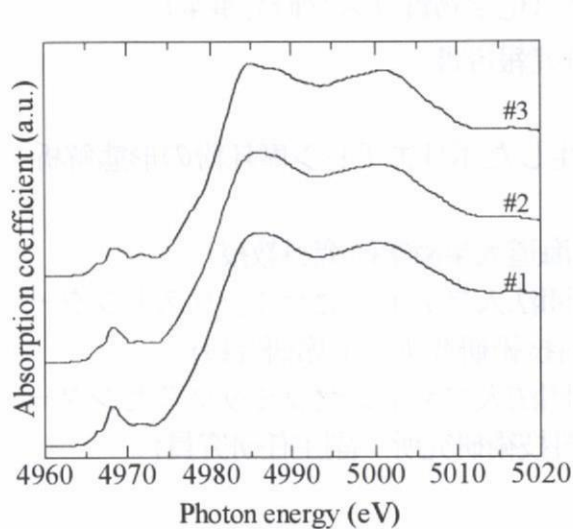


図2 試料#1~3のTi K-edge XANESスペクトル(左) とアナターゼ, レピドクロサイト型TiO₂のスペクトルとの比較(右)

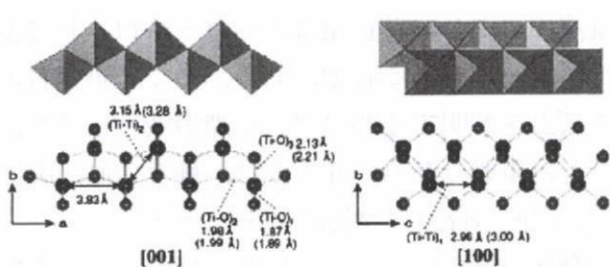


図3 レピドクロサイト型TiO₂の構造 (●:Ti ●:O)

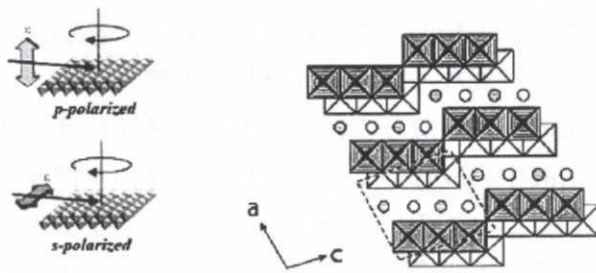


図4 Na₂Ti₃O₇(単斜晶)の構造

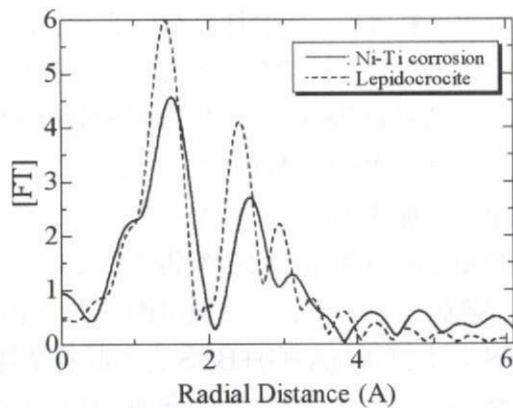


図5 試料#2のTi K edge EXAFSスペクトルのフーリエ変換 (波線はLepidocrocite)

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	亘理文夫	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）
	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

人工股関節の摩耗特性は、現在ライナーと骨頭を潤滑液中に浸漬し、股関節シミュレーターにより評価される。潤滑液は、国際規格 ISO で牛血清を用いることが推奨されている。これは、牛血清を用いた場合に発生する摩耗粉の形状等が、臨床で患者に埋入した際に人工股関節から発生したものと類似しているためである。しかし、牛血清中のタンパク質量はメーカーやロットにより大きく異なるために、摩耗に影響するタンパク質量は一定である必要があり、多くの研究者の論議の対象となっている。また、摩耗特性のメカニズムを解明する際に用いる潤滑液としても、潤滑液中の成分による摩耗特性の違いを把握することは重要である。昨年度は、種々の血清中においてポリエチレン(PE)ライナーと酸化ジルコニウム(ZrO_2)骨頭の摩耗試験を行った。

そこで本研究では、PE ライナーと ZrO_2 骨頭の摩耗試験を血清以外の種々の潤滑液中で実施し、その過程で発生する摩耗量および摩耗粉の評価解析を行った。潤滑液には5種類の液(平衡塩溶液(BSS)、牛血清アルブミンおよびグロブリンを溶解した平衡塩溶液(A+G+BSS)およびA+G+BSSの1.5倍濃度溶液(1.5(A+G)+BSS)を使用した。まず潤滑液に平衡塩溶液(BSS)を用いた場合には、ライナーおよび骨頭ともほとんど摩耗しないことがわかった。これは、BSSが摩耗の原因であるタンパク質を全く含まない溶液であるためであると考えられる。次にBSSにアルブミンおよびグロブリンを溶解したA+G+BSSおよび1.5(A+G)+BSSを用いた場合には、ライナーおよび骨頭とも摩耗した。特にライナーの摩耗率は、-12 および17 mg/百万回であり、タンパク質量の増加にともない摩耗量も増加することがわかった。タンパク質は、骨頭とライナーの界面に侵入し、ライナーおよび骨頭に凝着することが報告されている。凝着したタンパク質量が微量の場合には、摩耗に対する保護膜としてタンパク質は働くが、量が多くなると凝着摩耗を引き起こす。今回用いたA+G+BSSおよび1.5(A+G)+BSSとも凝着摩耗が生じていると考えられる。以上の結果から、ライナーの摩耗量はタンパク質量の増加に伴い大きくなることがわかった。

摩耗粉の形状に関しては、潤滑液に1.5(A+G)+BSSを用いた場合のみ、ほとんどが繊維状でアスペクト比が大きかったのに対し、他の溶液の場合は粒状とフィブリル状のものが混在していた。粒径分布に関しては、何れの潤滑液の場合も、1 μm 以上の摩耗粉が殆どであった。

本研究の結果により、摩耗量に関しては潤滑液中のタンパク質量との間に相関があるが、摩耗粉の形状に関しては相関が無いことがわかった。

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、外傷などで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。

現在、人工股関節の摩耗特性はヒップシミュレータを用いて、牛血清中にて評価することがISO14242-1で決められている。特に、牛血清は製造元やロットによりタンパク量が異なるために、潤滑液として用いることに疑問視する意見も多い。また、摩耗特性のメカニズムを解明する際に用いる潤滑液としても、潤滑液中の成分による摩耗特性の違いを把握することは重要である。

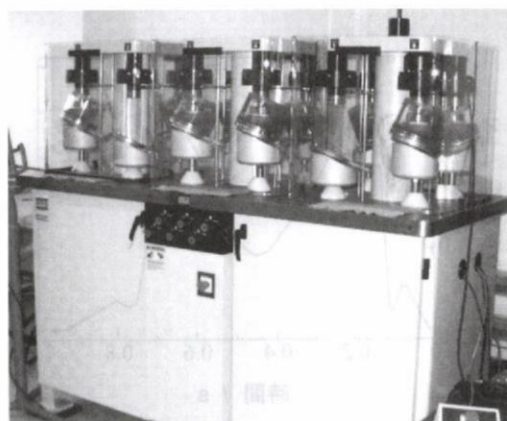
そこで本研究では、ポリエチレンライナーと酸化

ジルコニウム骨頭の摩耗試験を種々の潤滑液中で実施し、その過程で発生する摩耗量および摩耗粉の評価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(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3種類の液(表1)(平衡塩溶液(BSS)、牛血清アルブミンおよびグロブリンを溶解した平衡塩溶液(A+G+BSS)およびA+G+BSSの1.5倍濃度溶液(1.5(A+G)+BSS)を使用し、液量約750 mlで、毎秒1回の歩行周期(1 Hz)に1.8と2.7 kNの2つのピークをもつDouble Peak Paulの歩行条件(図2)で、最大500万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。

試験部材のライナーには、市販の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)を使用した。試験部材の骨頭には、直径 26 mm の二酸化ジルコニウム製 (ZrO₂) 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。

表 1 摩耗試験に使用した潤滑液の成分量 (mg/ml)

Lubricant (mg/ml)	NaCl	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	Protein (Total)	Albumin	Globulin		
					α-G	β-G	γ-G
BSS	8	3.58	0	0	0	0	0
A+G+BSS	8	3.58	10.7	7.3	0	0	3.4
1.5(A+G)+BSS	8	3.58	16.2	11.1	0	0	5.1

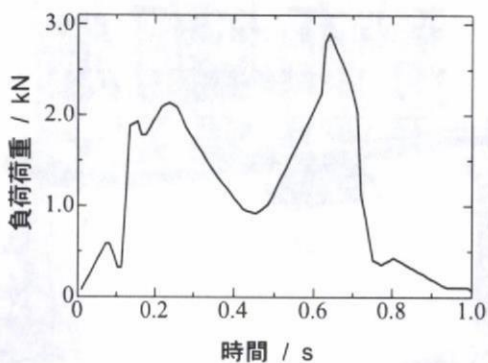


図2 荷重波形

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 750 ml から 10 ml を採取し、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 μm のフィルターを用いて、

摩耗粉をろ過抽出した。

摩耗粉の形態観察に関しては、500 万回試験後の潤滑液から摩耗粉を抽出し、走査型電子顕微鏡 (SEM)により観察した。コンピューター支援による画像解析を用いて、その形状や粒径分布の定量的評価を実施した。

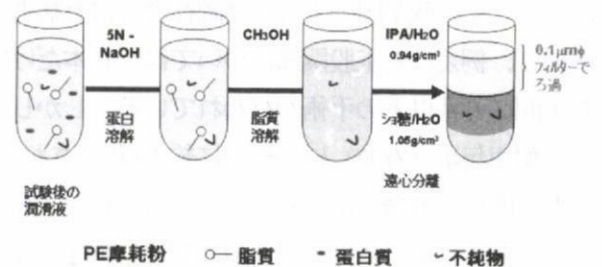


図3 摩耗粉の抽出方法

C. 研究結果

図4に試験回数にともなう UHMWPE ライナーの重量変化を示す。まず潤滑液に平衡塩溶液(BSS)を用いた場合には、ライナーおよび骨頭ともほとんど摩耗しないことがわかった。これは、BSS が摩耗の原因であるタンパク質を全く含まない溶液であるためであると考えられる。次に BSS にアルブミンおよびグロブリンを溶解した A+G+BSS および 1.5(A+G)+BSS を用いた場合には、ライナーおよび骨頭とも摩耗した。特にライナーの摩耗率は、-12 および -17 mg/百万回であり、タンパク質量の増加にともない摩耗量も増加することがわかった。タンパク質は、骨頭とライナーの界面に侵入し、ライナーおよび骨頭に凝着することが報告されている。凝着したタンパク質量が微量の場合には、摩耗に対する保護膜としてタンパク質は働くが、量が多くなると凝着摩耗を引き起こす。今回用いた A+G+BSS および 1.5(A+G)+BSS とも凝着摩耗が生じていると考えられる。今回実験に用いた潤滑液のタンパク質量は BSS < A+G+BSS < 1.5(A+G)+BSS の順に多くなるため、タンパク質量の増加に伴い大きくなること

がわかった。

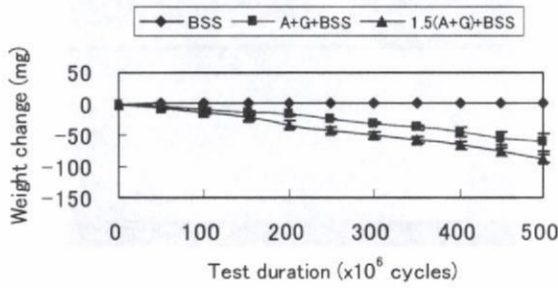


図4 潤滑液におけるUHMWPEライナーの重量変化量

次にヒップシミュレータによる ZrO_2 骨頭と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5-1～5-3に示す。

試験を500万回行ったBSS中でUHMWPEライナーから発生した摩耗粉の場合、摩耗粉はほとんど観察されなかった(図5-1)。一方、A+G+BSS中でUHMWPEライナーから発生した摩耗粉の場合、顆粒状とフィブリル状のものが混在していたが、顆粒状の摩耗粉に比べてフィブリル状の摩耗粉の方が多く観察された(図5-2)。さらに、1.5(A+G)+BSS中でUHMWPEライナーから発生した摩耗粉の場合、ほとんどが繊維状のものであることがわかった(図5-3)。

表2に種々の潤滑液中で発生した摩耗粉の数および面積を示す。BSS中で発生したUHMWPE摩耗粉の個数および面積は、それぞれ10個および $0.2 \mu m^2$ であった。潤滑液中のタンパク質量が増加すると摩耗粉個数および面積は増加し、具体的にはA+G+BSS中では171個および $20.6 \mu m^2$ であり、1.5(A+G)+BSS中では1782個および $339.9 \mu m^2$ であった。この結果は、図4の摩耗特性および図5のSEM写真の結果と一致していた。

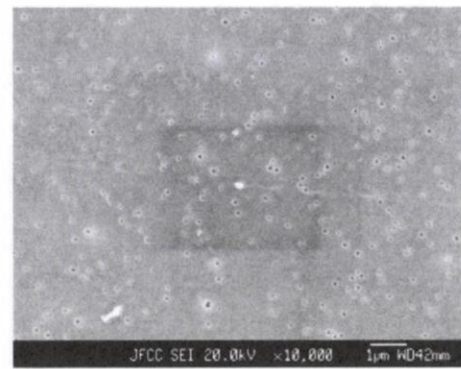
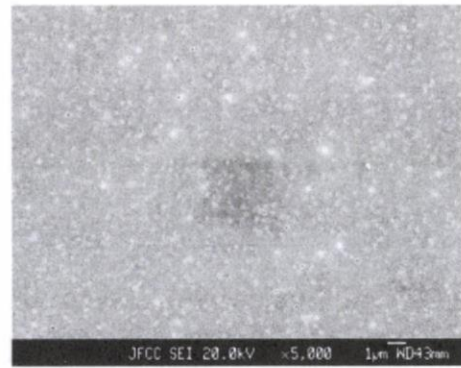


図5-1 BSS中でUHMWPEライナーから発生した摩耗粉
(試験回数500万回、上図:低倍、下図:高倍)

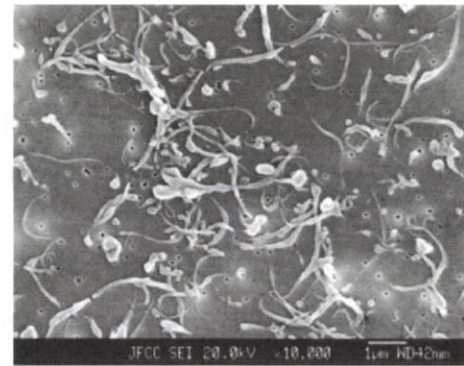
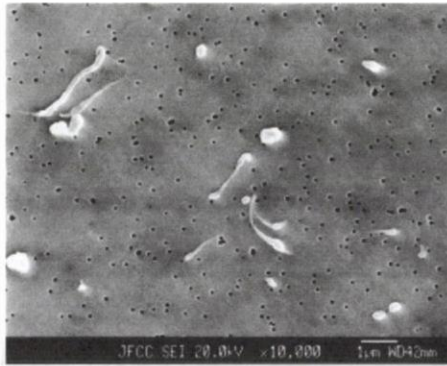
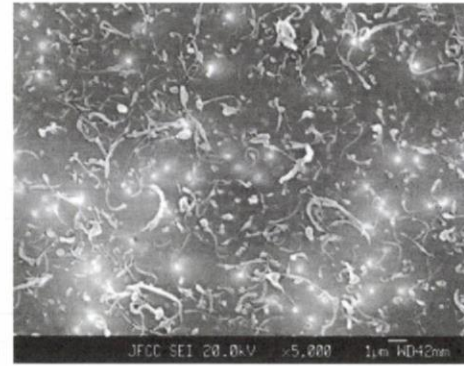
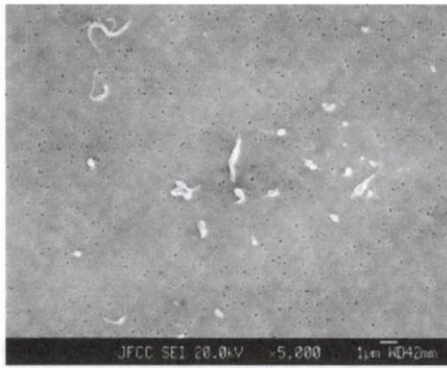


図5-2 A+G+BSS 中で UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉
(試験回数 500 万回、上図:低倍、下図:高倍)

図5-3 1.5(A+G)+BSS 中で UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉
(試験回数 500 万回、上図:低倍、下図:高倍)

表2 潤滑液中で発生したUHMWPE 摩耗粉の個数および面積

潤滑液の種類	個数 / 個	面積 / μm^2
BSS	10	0.2
A+G+BSS	171	20.6
1.5(A+G)+BSS	1782	339.9

表3 潤滑液中で発生したUHMWPE 摩耗粉の粒径およびアスペクト比

潤滑液の種類	粒径 / μm	アスペクト比
BSS	0.29 ± 0.17	2.89 ± 1.49
A+G+BSS	0.77 ± 0.70	5.19 ± 5.23
1.5(A+G)+BSS	0.96 ± 0.91	6.11 ± 4.66

次に、種々の潤滑液中でUHMWPEライナーから発生した摩耗粉の粒径およびアスペクト比を表3に、それぞれの分布を図6および7に示す。

1.5(A+G)+BSS の場合の方がA+G+BSS より、粒径およびアスペクトの値がわずかに大きいことがわかった。また、粒径分布に関して、何れの潤滑液中でも1 μm以上の粒子が大部分を占めていることがわかった。

次に、摩耗粉のアスペクト比の分布に関しては、A+G+BSS の場合は2~12の範囲の摩耗粉が大部分を占めており、粒状からフィブリル状のものの存在が裏付けられた。一方、1.5(A+G)+BSS の場合はアスペクト比が2~22の範囲の摩耗粉が大部分を占めており、粒状よりもフィブリル状や繊維状の摩耗粉の存在が裏付けられた。

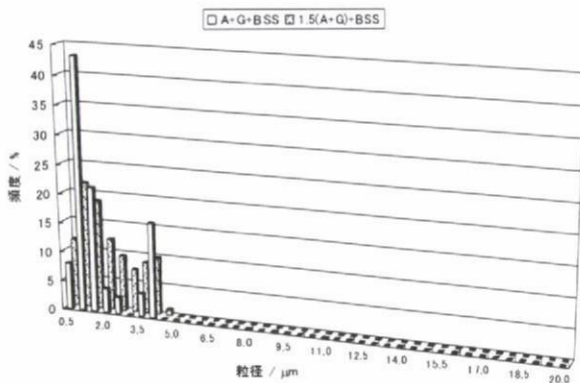


図6 種々の潤滑液中でUHMWPEライナーから発生した摩耗粉の粒径分布 (試験回数500万回)

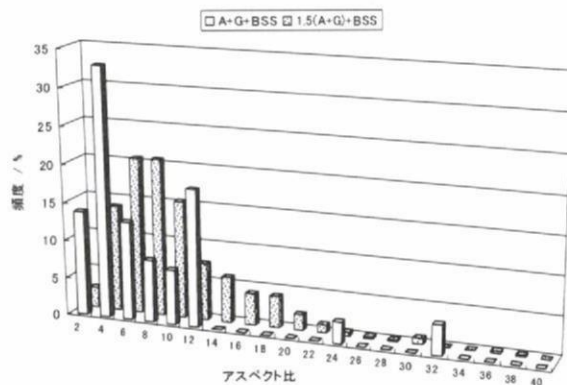


図7 種々の潤滑液中でUHMWPEライナーから発生した摩耗粉のアスペクト比分布 (試験回数500万回)

D. 考察

本研究では、ヒップシミュレータを用いて、タンパク量の異なる3種類の潤滑液中でUHMWPEライナーの摩耗特性を評価した。まず潤滑液に平衡塩溶液(BSS)を用いた場合には、ライナーおよび骨頭ともほとんど摩耗しないことがわかった。これは、BSSが摩耗の原因であるタンパク質を全く含まない溶液であるためであると考えられる。次にBSSにアルブミンおよびグロブリンを溶解したA+G+BSSおよび1.5(A+G)+BSSを用いた場合には、ライナーおよび骨頭とも摩耗した。特にライナーの摩耗率は、-12および-17 mg/百万回であり、タンパク質量の増加とともに摩耗量も増加することがわかった。タンパク質は、骨頭とライナーの界面に侵入し、ライナーおよび骨頭に凝着することが報告されている。凝着したタンパク質量が微量の場合には、摩耗に対する保護膜としてタンパク質は働くが、量が多くなると凝着摩耗を引き起こす。今回用いたA+G+BSSおよび1.5(A+G)+BSSとも凝着摩耗が生じていると考えられる。特に1.5(A+G)+BSSを用いた場合には、摩耗粉の形状が繊維状のものが多数観察されたことから、骨頭とライナーの界面に多量のタンパク質が侵入し、ライナー表面に発生した微小亀裂が、圧縮疲労下で成長し層状の摩耗粉を伴った破壊であるデラミネーション破壊が生じたと考えられる。

本研究の結果により、タンパク質のみを含有し、その量を変動させた潤滑液では、タンパク量が多くなるとライナーの著しいデラミネーション破壊が生じることがわかった。

E. 結論

臨床応用されているUHMWPEライナーの摩耗量と摩耗粉の形状および大きさは、試験に使用する潤滑液の種類により大きく異なることが明らかになった。血清中と同じ摩耗特性が得られる潤滑液をタンパク質のみで作成することは困難であり、血清中のタンパク質量を一定にした潤滑液での検討が必要であると考えられる。

F. 研究発表

1) 1. 論文発表

1. Kyomoto, M, Moro, T, Miyaji, F, Konno, T, Hashimoto, M, Kawaguchi, H, Takatori, Y, Nakamura, K, Ishihara, K: Enhanced wear resistance of orthopaedic bearing due to the cross-linking of poly(MPC) graft chains induced by gamma-ray irradiation: *J. Biomed. Mat. Res., Part B: Applied Biomaterials*, 84B: 320-327, 2008
2. Goto K, Hashimoto M, Takadama H, Tamura J, Fujibayashi S, Kawanabe K, Kokubo T and Nakamura T: Mechanical, setting and biological properties of bone cements containing micron-sized titania particles: *The Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19: 1009-1016, 2008
3. Kyomoto, M, Moro, T, Miyaji, F, Konno, T, Hashimoto, M, Kawaguchi, H, Takatori, Y, Nakamura, K, Ishihara, K: Effect of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine concentration on photo-induced graft polymerization of polyethylene in reducing the wear of orthopaedic bearing surface: *J. Biomed. Mat. Res.*, 84A: 439-447, 2008
4. 野方文雄、横田康成、影近謙治、水野峰男、池田泰、水田安俊、橋本雅美
:超音波による踵骨内部微細構造可視化システム”日骨形態誌 18: 37-50, 2008

2. 学会発表

1) ① 国際学会

なし

2) ② 国内学会

1. 橋本雅美,水野峰男,北岡諭: リン脂質ポリマーで表面処理した人工股関節用ポリエチレンライナーの摩耗特性評価:
トライボロジー会議2008 秋 名古屋, 名城大学, 2008 年9月18日

3. 知的財産権の出願・登録状況

なし

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

カーボンナノチューブ-アルミナ生体複合材料の高機能化に関する研究

分担研究者	田路和幸	東北大学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研究支援者
研究協力者	山本剛	東北大学流体科学研究所 21世紀 COE フェロー
研究協力者	橋田俊之	東北大学工学研究科附属エネ安研教授
研究協力者	大久保昭	東北大学金属材料研究所技術一般職
研究協力者	木村久道	東北大学金属材料研究所准教授

研究要旨 本研究はカーボンナノチューブを利用した複合材料の合成に関するものである。高機能の複合材料は人口関節などの生体材料に応用することが可能だが、このような複合材料の合成には成功していない。本研究はこれまでの報告とは異なり、アルミナの原料に水酸化アルミニウムを使用している。多層カーボンナノチューブについては2種類に分類するのが適当と考えた。すなわち中空のシリンダーの直径が小さく、グラフェンの巻き数の多い肉厚多層カーボンナノチューブ、および中空のシリンダーの直径が大きく、グラフェンの巻き数の少ない肉薄多層カーボンナノチューブである。水酸化アルミニウムと混合すると、肉薄多層カーボンナノチューブは凝集して大きな固まりになり、一本ずつの分散は不可能であった。その複合材料の強度と靱性は、肉薄カーボンナノチューブの添加量に比例して急激に低下している。肉厚多層カーボンナノチューブに関しては、一本ずつと小さな凝集体で分散させることに成功した。肉厚多層カーボンナノチューブの0.3mass%から5mass%添加範囲で、複合材料の強度は400MPa以上であり、靱性はアルミナのそれより大きくなっている。このデータは複合材料が工業製品として実用化できることを示している。この複合材料を生体材料である人口関節のライナーおよびその他の生体材料に適用できる可能性は大い

A. 研究目的

生体材料として使えるカーボンナノチューブ-アルミナ複合材料の開発研究は、多くのところで行われてきている。カーボンナノチューブは炭素で構成され、電気伝導性、潤滑性、熱伝導性、電磁波吸収に優れ、機械的強度と弾性率が大きく、可撓性のある材料である。アルミナは硬度が大きく、耐摩耗性に優れた絶縁性の材料である。この二つを組み合わせた複合材料は潤滑性があり、磨耗しにくく、耐食性に優れ、強度と靱性が大きいことが特徴となるため、高性能の複合材料が合成できれば、生体材料に適用できる工業製品へと発展が期待できる。

これまでの報告にある複合材料の合成法を検討し次の二つに関し、新しい方法の試みと多層カーボン

ナノチューブ(MMNT)の概念の整理を行った。すなわち、アルミナ粉に代え加熱によりこれを生成する水酸化アルミニウムを原料にした。水酸化アルミニウムを原料とするアルミナ焼結体では、アルミナの結晶が大きく成長する異常粒成長と呼ばれる現象が起き、これによって焼結体の強度は著しく低下する。この問題はシリカあるいはマグネシアを少し添加することで解決可能である。次いで、カーボンナノチューブについても検討し、工業製品に使用できる安価な多層カーボンナノチューブを2種類に分類して考えた。すなわち、その一つは中空のシリンダーの直径が小さく、黒鉛シートの巻き数の多い肉厚多層カーボンナノチューブである。この肉厚多層カーボンナノチューブは、日本で開発・製造されており、日本以外でこの肉厚多層カーボンナノチューブを使っ

て複合材料を合成する研究はまだ殆ど行われていない。もう一つは、中空のシリンダーの直径が大きく、黒鉛シートの巻き数の少ない肉厚多層カーボンナノチューブであり、これは世界中で製造されている。複合材料が効果的に多層カーボンナノチューブで補強されるためには、繊維とアルミナマトリックスとの間に弱い化学的結合が存在しなければならないが、そのような結合は存在しない。これを補うため肉厚多層カーボンナノチューブを酸化し、繊維の引き抜きの抵抗を大きくする試みを行った。水酸化アルミニウムにマグネシアを添加し、肉厚多層カーボンナノチューブおよび酸化肉厚多層カーボンナノチューブを使い、アルコールを混合溶媒に用いた複合材料の合成と、湿式混合用の溶媒に蒸留水を使い、添加剤にシリカを用い、肉厚多層カーボンナノチューブと肉厚多層カーボンナノチューブとから複合材料を合成した。そして、生体材料として実用化できる可能性を検討した。

B. 研究方法

実験に使用した多層カーボンナノチューブの一つはアメリカのナノラボ社の製品の肉厚多層カーボンナノチューブ(直径 20-40nm)であり、もう一つは日本のナノカーボンテクノロジー社の製品である肉厚多層カーボンナノチューブ(直径 40-90nm)である。カーボンナノテクノロジー社の製品の純度は99.5%以上であり、金属や非晶質炭素を含んでいない。ナノラボ社の製品の純度は70%以上であり、非晶質炭素と金属(主に鉄)とが含まれている。これらを除くため空気中での熱処理と酸処理とを行った。

肉厚多層カーボンナノチューブの表面の酸化を、混酸(濃 HNO_3 :濃 $\text{H}_2\text{SO}_4=1:3$ (体積比))を用い、70°Cの温度に2時間保持することで行った。焼結中に起きるアルミナの異常粒成長を抑止するために、添加剤としてシリカの前駆体であるシリカゲル($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (和光純薬製)あるいは酸化マグネシウムの前駆体の水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (和光純薬製)を使用した。

アルミナの原料(15.2g $\text{Al}(\text{OH})_3$, 73mg $\text{Mg}(\text{OH})_2$)と肉厚あるいは酸化肉厚多層カーボンナノチューブとを300mlのエタノールに入れ混合した後、ろ過してエタノールを60°Cで蒸発して出発原料を得た。これをアルゴンガス中で、室温から600°Cまで1.5時間で昇温し、その温度に15分間保持して、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ とを分解した。さらにアルミナの原料($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)を水に入れ、そこに非イオン界面活性剤を加えてスラリーを作り、自転公転ミキサーで30分間混合し、水を蒸発させてから、先ほどと

同じ条件で熱分解した。

この分解原料を放電プラズマ焼結機 (SPS シンテックス, SPS-1050) によって、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(住友化学製, AKP-30, 平均粒径 0.3 μm)を用い、上記と同じ条件で焼結体を作製した。

焼結した複合材料について、水を使ったアルキメデス法にてかさ密度を測定した。直径 30mm ϕ の厚さ 3mmの試料を用い、超音波探傷器(日立建機製, AT5100)とデジタルストレージスコープ(岩崎通信機製, DS6411)を使って、超音波パルス法にてヤング率とポアソン比の測定を行った。2x3x25mm³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。複合材料の破壊靱性値は、ノッチドビーム法を用い、スパン 12mmにて3点曲げ試験を行い求めた。多層カーボンナノチューブの観察については、透過型電子顕微鏡(日立製, HF-2000)を用いて行った。破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子製, JFM-6500F)を用いて観察した。

複合材料の電気抵抗の測定を4端子法で行い、体積抵抗率に変換した。

C. 研究結果

C-1. 肉厚多層カーボンナノチューブの酸化処理後の構造

酸化処理した肉厚多層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真を図1に示す。ほとんどの繊維の直径は40-90nmであるが、数は少ないが200nmの太い直径のものも存在している。この繊維の最大の特徴は、グラフェンの巻き数が多く、中心の中空部分の直径が小さいことである。さらに湾曲はしているが真直ぐな状態で観察されるものが多く、繊維同士が絡み合った状態で観察されることは少ない。矢印で示した部分は酸化により穴が生成している部分である。

C-2. エタノール混合肉厚および酸化肉厚多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料(MgO添加)

C-2-1. 複合材料の組織と破壊

複合材料の破断面の走査型電子顕微鏡写真を図2

に示した。肉厚多層カーボンナノチューブが一本ずつ分散してアルミナマトリックス中に存在している。そして繊維は破断されるよりは、引き抜かれている状況が観察される。アルミナマトリックスの破壊は粒界で起きているのが、MgO を添加したときの特徴である。アルミナ結晶の大きさは5 μm 以下である。

C-2-2. 複合材料の強度と韌性

カーボンナノチューブは疎水性であり、アルコールにはよく分散し、これを使った湿式混合は容易である。複合材料の肉厚多層カーボンナノチューブおよびその酸化処理体の添加量に対する曲げ強度の変化を図3に示した。添加量ゼロは市販のアルミナ粉を焼結して得られた焼結体の強度である。酸化処理しない肉厚多層カーボンナノチューブから得られた複合材料において、0.99vol% (0.5mass%) 添加では、強度はアルミナのそれより大きくなっているが、1.96vol% (1mass%) では同程度になり、3.87vol% (2mass%) の添加では小さくなっている。しかし、肉厚多層カーボンナノチューブを酸化処理することで、強度は20%~30%増大し酸化処理効果は大きいが、3.87vol% (2mass%) 添加ではアルミナのそれを超えて大きくはなっていない。これと対応する破壊韌性の変化を図4に示した。酸化処理しない肉厚多層カーボンナノチューブから得られて複合材料の韌性値は、アルミナのそれより0.99vol%添加でのみ大きくなっているだけである。酸化処理することですべての添加範囲で、複合材料の韌性はアルミナのそれより大きくなっている。

C-3. 水混合肉薄多層カーボンナノチューブ—アルミナ複合材料 (SiO₂ 添加)

C-3-1. 複合材料の組織と破壊

肉薄多層カーボンナノチューブ—アルミナ複合材料を破壊した後の破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図5に示す。肉薄多層カーボンナノチューブが凝集して大きな塊をなっているのが観察されるのみで、一本ずつでの分散は見られなかった。図6その拡大写真であり、マトリックスのアルミナは粒内破壊しているのが明らかである。

C-3-2. 複合材料の機械的性質

肉薄多層カーボンナノチューブと、アルミナに

1mass%のシリカを添加した原料から得られた複合材料の性質を表1に示す。かさ密度は肉薄多層カーボンナノチューブの添加量が多くなるにつれて小さくなっている。かさ密度は複合材料が緻密に合成されているかどうかの重要な指標であるが、この表に示されている値を超えるようにするため、界面活性剤の種類を変え、混合方法を工夫した。しかし、これ以上に大きくすることはできなかった。このかさ密度の減少に連動するようにヤング率も急激に減少し、5mass%添加では約1/4まで低下している。ポアソン比は3mass%以上添加すると極端に小さな値となり信頼性に欠ける。

複合材料の破壊強度と破壊韌性の値を、肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対してプロットしたグラフを図7に示す。比較のため市販のアルミナ粉を焼結して合成したアルミナ焼結体のデータをプロットしてある。肉薄多層カーボンナノチューブを0.5mass%添加することで、強度はアルミナのそれより少し大きくなっている程度である。1mass%を添加すると、強度はアルミナのそれより小さくなる。添加量を漸次多くしていくと強度は直線的に低下し、5mass%の添加ではアルミナの強度の約半分となっている。韌性に関しては、0.5mass%の添加でアルミナのそれより約20%増大しているが、それより添加量が多くなると、強度の減少と類似した勾配で直線的に減少している。3mass%以上の添加ではアルミナのそれより小さくなっている。

C-4. 水混合肉厚多層カーボンナノチューブ—アルミナ複合材料 (SiO₂ 添加)

C-4-1. 複合材料の組織と破壊

肉厚多層カーボンナノチューブ—アルミナ複合材料を破断した面の走査型電子顕微鏡写真を図8および図9に示す。図8の写真は0.3mass%の肉厚多層カーボンナノチューブを添加して合成した複合材料である。マトリックスであるアルミナの粒と、その粒界に引き抜かれた肉厚多層カーボンナノチューブの存在が確認される。肉厚多層カーボンナノチューブがアルミナの粒内には存在しない。ほとんどの肉厚多層カーボンナノチューブは一本ずつ分散し、わずかに凝集した小さな塊も存在している。図9は5mass%の肉厚多層カーボンナノチューブを添加した複合材料である。引き抜かれた多くの肉厚多層カーボンナノチューブが見られ、それらは一本ずつの分散と、試料合成時の加圧方向に垂直に並んだ

10 μ m以下の細長い凝集体となっている。

C-4-2. 複合材料の機械的性質

肉厚多層カーボンナノチューブとアルミナとから焼結によって得られた複合材料の性質を表2に示した。かさ密度の肉厚多層カーボンの添加量に対する減少割合が小さく、5mass%添加でも3.55Mg/m³とかなり大きい。ヤング率の添加量に対する減少も小さく、5mass%の添加でも202GPaとかなり大きな値となっている。ポアソン比は5mass%添加でも信頼できる値を示している。

図10には破壊強度と破壊靱性とのを肉厚多層カーボンナノチューブの添加量に対してプロットした。1mass%の添加で強度はアルミナのそれに比べ約30%大きくなり、添加量に対する減少も小さく、5mass%の添加でも、一般的に構造材料の実用化のために必要とされる400MPaの強度を維持している。靱性は0.3mass%添加でアルミナのそれより30%大きくなっている。5mass%添加でもアルミナのそれより大きく、肉厚多層カーボンナノチューブを多く添加しても強度と靱性との低下は小さい。

C-5. 水混合肉薄および肉厚多層カーボンナノチューブ複合材料の電気抵抗(SiO₂添加)

肉薄多層カーボンナノチューブと肉厚多層カーボンナノチューブを使った2種類の複合材料の電気抵抗の測定結果を図11に示す。肉薄多層カーボンナノチューブ複合材料では、導電性が現れるのは4mass%以上の添加量よりであり、それ以下では体積低効率が10⁸以上のオーダーとなり測定不能である。これに引き換え、肉厚多層カーボンナノチューブ複合材料では、0.3mass%の添加ですでに電気伝導性が現れ、1mass%の添加で10オーダーまで体積低効率は低下している。

D. 考察

D-1. 肉厚多層カーボンナノチューブの酸化処理後の構造

肉厚多層カーボンナノチューブはグラフェン層が厚く、中空のシリンダーの直径が小さいのが特徴である。金属を触媒にして製造されるが、金属は中空シリンダーの先端にグラフェン層に取り囲まれている。これを除くために3000℃近くの温度で熱処理し

ている。その結果、合成された直後ではアモルファス状に乱れていたグラフェン層は、配列して結晶性が非常によくになっている。グラフェン層が厚いことと良い結晶性のため、肉厚多層カーボンナノチューブの剛性は大きくて曲がりやすく、結果として繊維同士の絡み合いの割合が少なくなり、凝集しにくく分散しやすくなっている。

混酸で肉厚多層カーボンナノチューブを処理することで図1に示すように、繊維のところどころに穴が生成している。この穴は肉厚多層カーボンナノチューブ表面にある欠陥で、混酸による酸化が起きて炭素原子が奪われて形成されたものである。この穴の生成の間隔から、肉厚多層カーボンナノチューブの表面の欠陥の数は少ないと推定される。この事実は3000℃に熱処理していることが大きな理由と考えられる。

D-2. エタノール混合肉厚および酸化肉厚 MWNT-アルミナ複合材料 (MgO 添加)

D-2-1. 複合材料の組織と破壊

Al(OH)₃にMg(OH)₂を添加することで、焼結後に得られる複合材料では、アルミナの異常粒成長が完全に抑制される。これら二つの化合物は分解しアルミナとスピネル(MgAl₂O₄)が生成することがX線回折によって確認されている。MgOが少ないため、スピネルはアルミナの粒界に存在する。図2示した走査型電子顕微鏡写真では、アルミナの粒界で破壊が起きていることが分かる。一般的に焼結体が粒界破壊すると、粒内破壊するのに比べその強度は小さくなる。

繊維によってアルミナ複合材料が効果的に強化されるためには、アルミナとカーボンナノチューブとの間に弱い化学結合が存在しなければならない。しかしそのような結合は存在しない。図2には繊維の引き抜きが観察され、容易にそれが起きていることが分かる。この引き抜きに抵抗を与えるために、肉厚多層カーボンナノチューブの表面を酸化し穴を形成し、物理的な吸着を大きくし抵抗も大きくしている。

D-2-2. 複合材料の強度と靱性

複合材料の強度は図3に示されるように、アルミナの強度に対し、肉厚多層カーボンナノチューブ

0.99vol% (0.5mass%) 添加のみで大きくなっている。それ以外では同等かそれ以下である。このように複合材料の強度が小さい理由として、マトリックスのアルミナが粒界で破壊し、この強度が市販のアルミナそれより小さいことが第一に考えられる。繊維が引き抜けてはいるが、その抵抗が小さく強度の向上に寄与していないことが第2に考えられる。

表面処理した肉厚多層カーボンナノチューブを使うと、全体的な強度は20%~30%向上している。これは表面に生成した穴が引き抜きの抵抗となって強度の向上に寄与できるためである。

D-3. 水混合肉薄多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料 (SiO₂ 添加)

D-3-1. 複合材料の組織と破壊

肉薄多層カーボンナノチューブが凝集しないような複合材料の合成方法を開発する必要があり、その努力を行ってきた。しかし、界面活性剤の種類と混合方法の検討を数限りなく行っても、肉薄多層カーボンナノチューブが塊になることを防ぐことはできなかった。肉薄多層カーボンナノチューブは剛性が小さく、お互いのファンデルワールス力によって凝集しやすい。この凝集を解いて均一分散させ、機械的に優れた特性を持つセラミックス基複合材料の合成は非常に困難であると結論できる。高分子基複合材料においては、高粘性状態で混合することで、均一分散させることに成功している。しかし、セラミックス基複合材料の合成において、このような高粘性混合を行うことは不可能である。

D-3-2. 複合材料の機械的性質

肉薄多層カーボンナノチューブとアルミナから合成した複合材料のかさ密度、ヤング率、破壊強度はアルミナ (市販のアルミナ粉の焼結体) のそれより小さくなっている。さらにこれらの値の肉薄多層カーボンナノチューブの添加量に対する減少は大きく、これは添加によって欠陥サイズが大きくなることを示している。この欠陥は図5に示される肉薄多層カーボンナノチューブが凝集した塊である。この塊は肉薄多層カーボンナノチューブとナノアルミナ結晶から成り立っているが、欠陥としての機能しか果たしていない。それは、かさ密度が肉薄多層カーボンナノチューブの添加量にともなって急激に減少し、ヤング率、破壊強度も同様な減少することによって示される。破壊靱性値は0.5mass%から2mass%添加でアルミナのそれより大きくなっている。これ

はこの少ない添加量で、肉薄多層カーボンナノチューブの凝集体が小さいため、その引き抜き効果が現れている結果と推定される。

D-4. 水混合肉厚多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料 (SiO₂ 添加)

D-4-1. 複合材料の組織と破壊

肉厚多層カーボンナノチューブが一本ずつで分散し、細長い凝集体となっているものでも長さが10 μ m以下と小さい。さらに細長い凝集体の中にもナノアルミナ結晶が入り込んで、繊維の間の空隙を埋められている。多層カーボンナノチューブの塊の中にナノアルミナ結晶が生成している状態は、水熱合成法でジルコニアの結晶核の生成と成長、およびそれがそこにとどまる限りはナノ結晶から大きく成長しないと言う報告と一致している。肉厚多層カーボンナノチューブは剛性が大きく、曲がりにくいいため凝集しにくく、一本ずつでの分散が可能になっている。

D-4-2. 複合材料の機械的性質

肉厚多層カーボンナノチューブを使って得られた複合材料は、肉薄多層カーボンナノチューブのそれと比較すると、かさ密度、ヤング率、破壊強度、破壊靱性値のすべてで大きく改善されている。かさ密度の低下が小さいのは肉厚多層カーボンナノチューブのかかなりの量が一本ずつ分散しているためである。複合材料の強度と靱性がアルミナのそれより大きくなっている理由は、一本ずつ分散した肉厚多層カーボンナノチューブの引き抜きの効果によるものである。肉厚多層カーボンナノチューブの凝集体は、強度と靱性を大きくする効果と同時に、欠陥になっている可能性がある。そのため肉厚多層カーボンナノチューブの添加量の増大に伴って、凝集体になる量が増え強度と靱性が減少するようになる。肉厚多層カーボンナノチューブの添加量が5mass%でも、破壊強度はセラミックスの実用的な強度と考えられている400MPa以上を保持しており、破壊靱性値はアルミナのそれより大きくなっている。

D-5. 水混合肉薄および肉厚多層カーボンナノチューブ複合材料の電気抵抗 (SiO₂ 添加)

肉厚多層カーボンナノチューブを使った複合材料では、走査型電子顕微鏡写真の図5と図6に示されるように、その分散は大きな塊に凝集した状態であり、一本ずつの分散は観察されない。この複合材料の電気伝導性もこれに対応して 4mass%以上の添加でしか現れない。肉厚多層カーボンナノチューブを使った複合材料においては、0.3mass%の添加で電気伝導性が現れることに対し、図8に示されるようなその一本ずつの分散が大きく寄与している。この電気抵抗の変化は、繊維状物質を添加したときの分散からの理論的予想とほぼ一致した状況にある。0.3mass%複合材料の電気伝度は、静電気の発生を回避できる値であり、この方面での工業材料として使うことが可能である。

E. 結論

性能の高いアルミナ基複合材料を、肉厚多層カーボンナノチューブ使って合成することはできなかった。それは肉厚多層カーボンナノチューブの凝集を解いて、Al(OH)₃と混合できなかったためである。

肉厚多層カーボンナノチューブを使い、Al(OH)₃にシリカを添加すると、混合のための溶媒に水を使っても、1mass%添加した複合材料の破壊強度は市販のアルミナ製品より30%大きくなっており、添加量が多くなると強度は低下するが、5mass%の添加でもアルミナと同程度の強度がある。破壊靱性値は肉厚多層カーボンナノチューブの添加により、市販のアルミナのそれより大きくなっている。これらのデータを総合的に判断すると、本研究で得られた肉厚多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料を使い、人口股関節の摺動部材としての長寿命ライナー、およびその他の生体材料を製造できると期待される。

F. 研究発表

1. 論文発表

1. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida, "Mechanical properties and structural characterization of carbon nanotube/alumina composites prepared by precursor method", *Diamond and Related Mater.*, 17, 1554-1557 (2008).
2. G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura, "A novel structure

for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties", *Nanotechnology* 19, Article Number: 315708 (2008).

3. N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto, H. Fukunaga, T. Hashida, "The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers", *Nanotechnology* 19, Article Number: 215701 (2008).
4. G. Yamamoto, T. Hashida, K. Adachi, T. Takagi, "Tribological properties of single-walled carbon nanotube solids", *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 2665-2670 (2008).
5. N. Hu, Z. Masuda, G. Yamamoto, H. Fukunaga, T. Hashida, J. Qiu, "Effect of fabrication process on electrical properties of polymer/multi-wall carbon nanotube nanocomposites", *Composites part A - Applied Science and Manufacturing*, 39, 893-903 (2008).
6. Y. Sato, M. Ootsubo, G. Yamamoto, G. V. Lier, M. Terrones, S. Hashiguchi, H. Kimura, A. Okubo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, T. Hashida, K. Tohji, "Super-robust, lightweight, conducting carbon nanotube blocks cross-linked by de-fluorination", *ACS Nano* 2, 348-356 (2008).
7. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida, K. Adachi, "Structural characterization and frictional properties of carbon nanotube/alumina composites prepared by precursor method", *Materials Science and Engineering B - Advanced Functional Solid - State Materials*, 148, 265-269 (2008).
8. G. Yamamoto, T. Hashida, M. Omori, H. Kimura, "Preparation and microstructure of carbon nanotube-toughened alumina composites", *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* (in press).

2. 学会発表

1. G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura, "Preparation and microstructure of carbon nanotube-toughened alumina composites", 3rd JSME/ASME ICM&P, October 7 - 10, 2008 (Northwestern University, Evanston, Illinois, USA).
2. G. Yamamoto, T. Hashida, M. Omori, H. Kimura, "Reinforcement of alumina with surface modified carbon nanotubes", The 10th International Symposium on Multiscale, Multifunctional & Functionally Graded Materials, September 22 - 25, 2008 (Sendai, Japan).
3. G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura, "Interfacial control of CNT/Al₂O₃ composites using surface modified CNTs", Ninth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT08), June 29 - July 4, 2008 (Montpellier, France).
4. 山本剛, 大森守, 橋田俊之, 木村久道, ナノ界面/構造を制御

したカーボンナノチューブ複合アルミナセラミックスの作製
日本セラミックス協会 2008 年年会, 2008 年 3 月 20 日~22 日
(長岡技術科学大学, 新潟) .

5. 大森守、山本剛、橋田俊之、大久保昭、木村久道、“応用可能なカーボンナノチューブ-アルミナ複合材料”、第 13 回 SPS 研究会、11 月 27 日~28 日、燕三条市 (2007).

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

- 1-1. 特願 2003-171812 (2008 年審査終了特許取得予定)

発明の名称:「固化カーボンナノチューブおよびその製造方法」

発明者:大森守、橋田俊之、田路和幸

- 1-2. 特願2005-108421(2008年審査終了特許取得予定)

発明の名称:「カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトからなる複合材料とその製造方法」

発明者:大森守、橋田俊之

- 1-3. 特願 2005-135995 (2008 年審査終了特許取得予定)

発明の名称:「炭化ケイ素結合カーボンナノチューブ固化体とその製造方法」

発明者:大森守、橋田俊之、田路和幸

2. 実用新案取得

無し

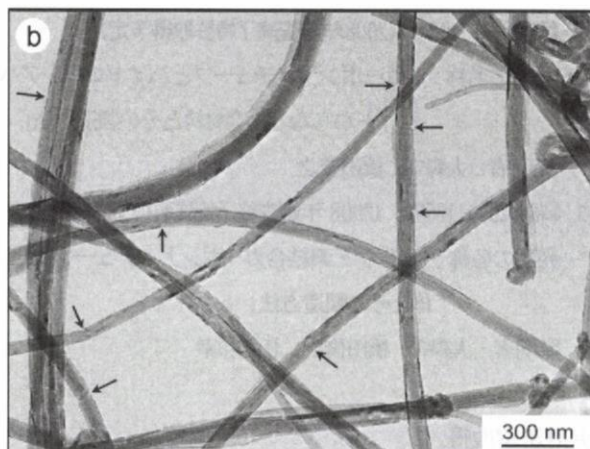


図1 表面酸化した肉厚MWNTのTEM像

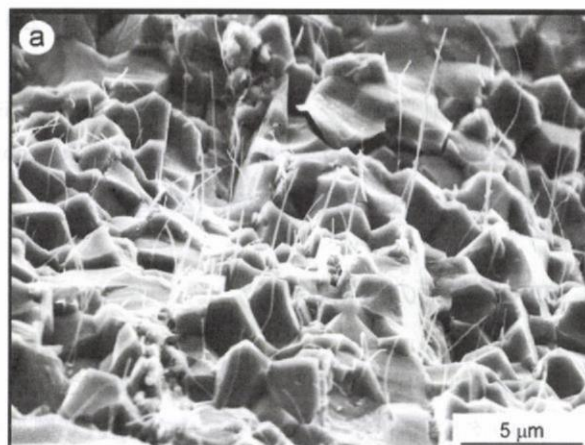


図2 肉厚MWNTから得られた複合材料の破断面のSEM像

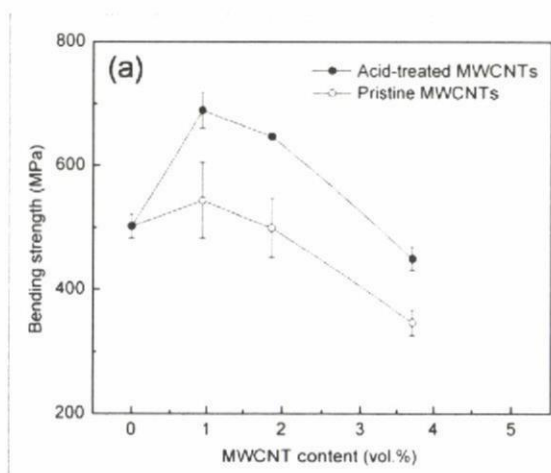


図3 肉厚MWNTと酸化肉厚MWNTの複合材料の曲げ強度

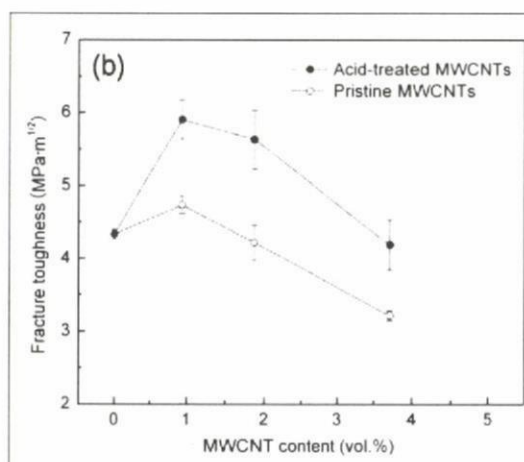


図4 肉厚MWNTと酸化肉厚MWNTの複合材料の破壊靱性

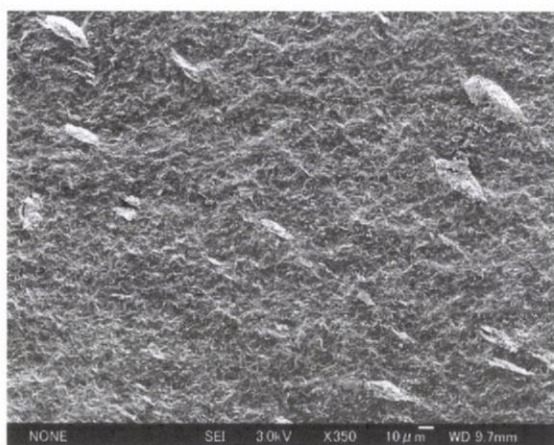


図5 0.5mass%の肉薄MWNTを含む複合材料の破断面のSEM像

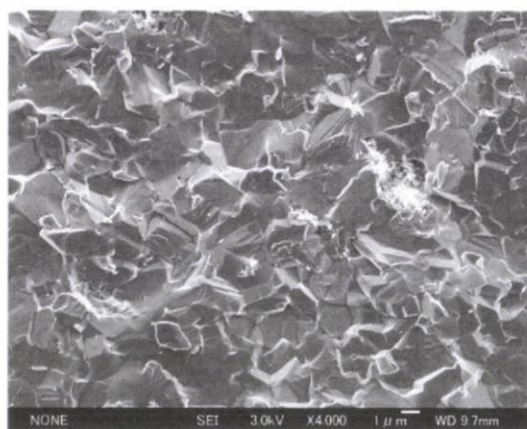


図6 0.5mass%の肉薄MWNTの破断面のSEM像

表 1 肉薄 MWNT 複合材料の機械的性質

肉薄 MWNT (mass%)	かさ密度 (Mg/m ³)	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
0	3.96	404	0.24
0.5	3.83	340	0.23
1.0	3.75	310	0.21
2.0	3.64	244	0.12
3.0	3.53	187	—
4.0	3.43	137	—
5.0	3.34	118	—

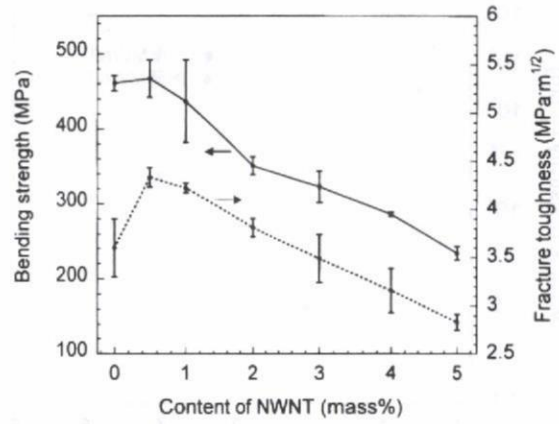


図7 肉薄MWNTの添加量に対する複合材料の強度と靱性との変化

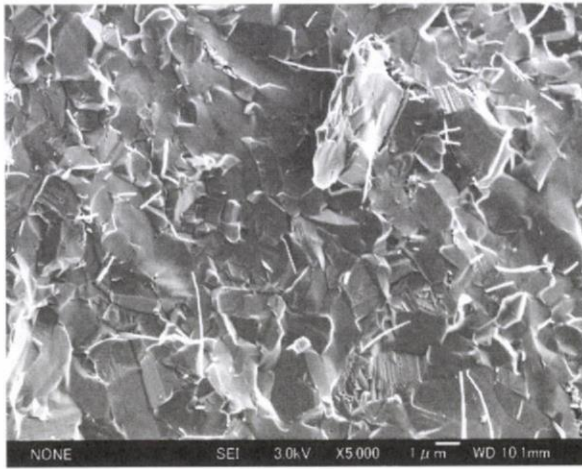


図8 0.3mass%の肉厚MWNTを含む複合材料の破断面のSEM像

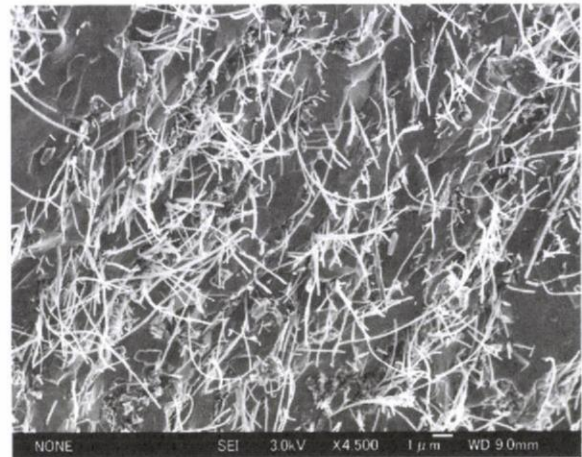


図9 5mass%の肉厚MWNTを含む複合材料の破断面のSEM像

表 2 肉厚 MWNT 複合材料の機械的性質

肉厚 MWNT (mass%)	かさ密度 (10 ³ kg/m ³)	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
0	3.96	404	0.24
0.3	3.89	350	0.19
0.5	3.86	342	0.18
1.0	3.76	313	0.17
2.0	3.75	294	0.17
4.0	3.67	255	0.17
5.0	3.55	202	0.12

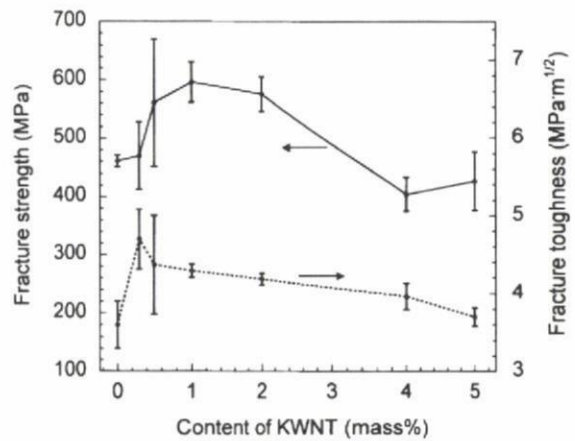


図10 肉厚MWNTの添加量に対する複合材料の強度と靱性の変化