

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)

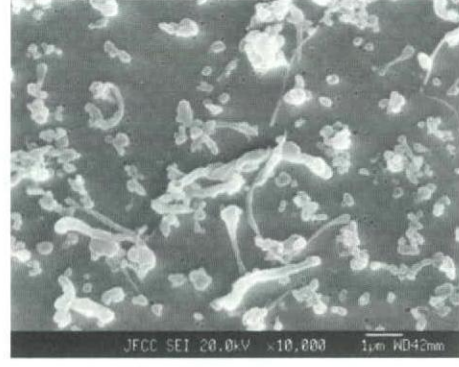
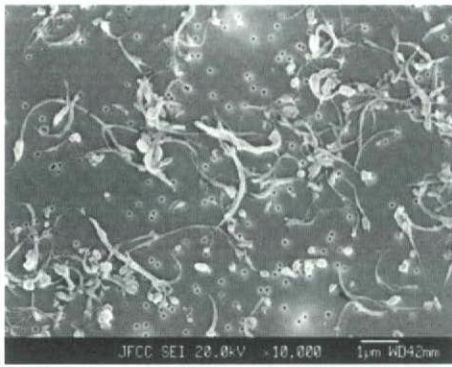
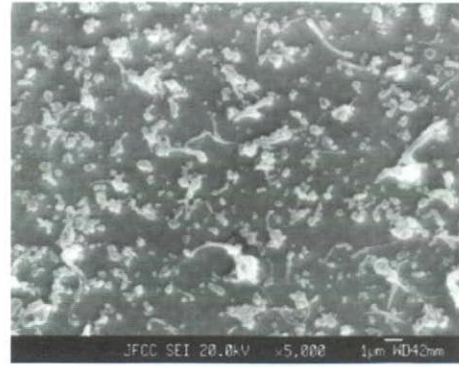
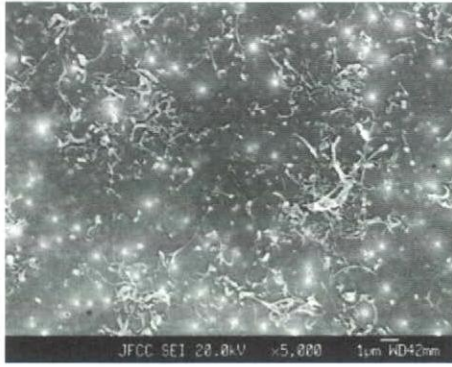


図 5-3 1.5(A+G)+BSS 中で UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉
(試験回数 500 万回、上図:低倍、下図:高倍)

図 5-4 CS1 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)

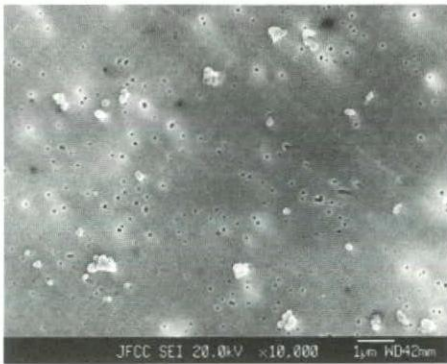
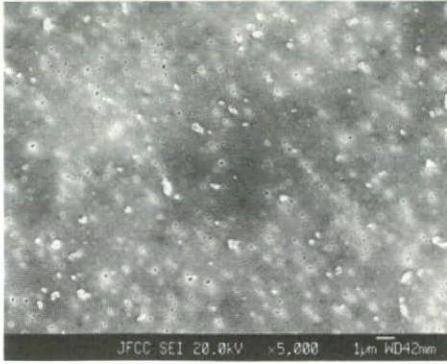


図5-5 CS1 中で UHMWPE ライナーから発生した摩耗粉
(試験回数 500 万回、上図:低倍、下図:高倍)

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
CS1	3621	1756
CS2	1191	434.3

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
CS1	0.89 ± 1.40	2.76 ± 1.73
CS2	0.81 ± 3.40	2.28 ± 1.09

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。

まず、粒径に関しては、摩耗粉のほとんどなかった BSS 以外の潤滑液中で発生した摩耗粉の粒径は $0.7 \sim 1 \mu\text{m}$ であることがわかった。また、粒径分布に関して、何れの潤滑液中でも $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子が大部分を占めているが、血清以外を用いた場合には $5 \mu\text{m}$ 以上の摩耗粉はほとんど存在しないことがわかった。

次に、アスペクト比に関しては、血清を用いた場合には約 2.5 の値を示したのに対し、血清以外の場合は約 5.5 で全く異なる値を示すことがわかった。また、摩耗粉のアスペクト比の分布に関しては、A+G+BSS、CS1 および CS2 の場合は $2 \sim 12$ 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 $2 \sim 22$ 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。

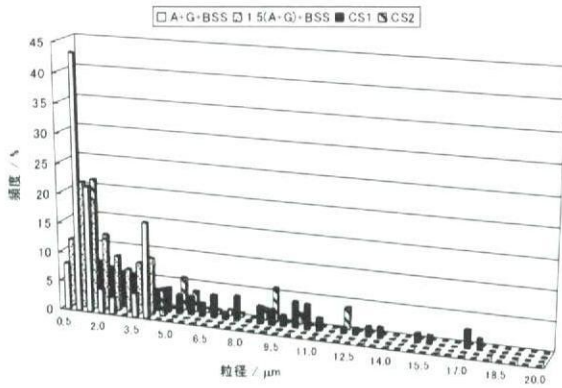


図6 種々の潤滑液中でUHMWPE ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布 (試験回数 500 万回)

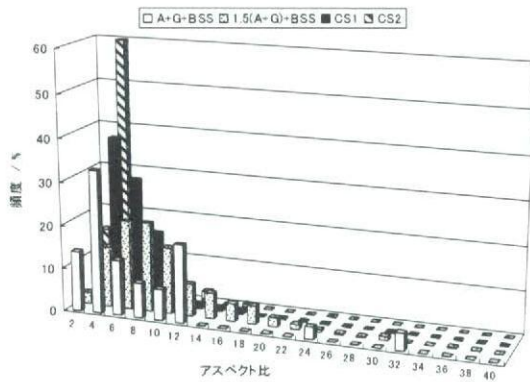


図7 種々の潤滑液中でUHMWPE ライナーから発生した摩耗粉のアスペクト比分布 (試験回数 500 万回)

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5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。特に1.5(A+G)+BSSを用いた場合には、摩耗粉の形状も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。さらに、牛血清(CS1およびCS2)を用いた場合には、ライナーの摩耗率はそれぞれ-42および-13 mg/百万回であった。今回実験に用いた潤滑液のタンパク質量はBSS < A+G+BSS < CS2 < 1.5(A+G)+BSS < CS1の順に多くなるため、ライナーの摩耗量は潤滑液中の成分に関わらず、タンパク質量の増加に伴い大きくなることがわかった。

しかし、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、タンパク量の増加に伴い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り、血清中で生じる摩耗メカニズムとは異なることが考えられる。

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調べる必要があると考えられる。

F. 研究発表

1) 1. 論文発表

1. Hashimoto, M, Takadama, H, Mizuno, M, Kokubo, T: Mechanical Properties and Apatite Forming Ability of TiO₂ Nanoparticles / High Density Polyethylene Composite: Effect of Filler Content *The Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18, 661-668 (2007)
2. Hashimoto, M, Mizuno, M, Kitaoka, S :Influence of Lubricant on Morphology of UHMWPE Debris in Hip Joint Simulator *Archives of BioCeramics Research* Volume7, Proceeding of the Asian BioCeramics 55-58 (2007)
3. Hashimoto, M, Mizuno, M, Kitaoka, S, Kokubo, T, Goto, K, Nakamura, T :Mechanical and Bioactive Behaviors of PMMA/TiO₂ Bone Cement: *The 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics*, Proceedings of the 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 133-136 (2007)
4. 橋本雅美: 酸化チタン・有機高分子複合人工骨の開発: *フェリタイン* *テクノロジー*, 20: 9, 7-11 (2007)
5. 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
6. 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
7. 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

8. 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

1. Takadama, H, Hashimoto, M, Mizuno, M: 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
2. Takadama, H, Hashimoto, M, Mizuno, M: Artificial Lubricant Solution Analogous to Bovine Serum as a Test Medium for Wear Characterization of Artificial Hip Joint: *10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Berlin, Germany, 17-21 June 2007
3. Kyomoto, M, Moro, T, Miyaji, F, Hashimoto, M, Kawaguchi, H, Takatori, Y, Nakamura, K, Ishihara, K: Nano-scale Modification of 2-methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine Polymer Brings to Ultra-longevity for Orthopaedic Bearings: *3rd UHMWPE International Meeting, Polyethylene in Total Joint Replacement Systems: Concerns and Solutions*, Madrid, Spain, 14-15 Sep. 2007
4. Hashimoto, M, Mizuno, M, Kitaoka, S : Influence of Lubricant on Morphology of UHMWPE Debris in Hip Joint Simulator *Archives of BioCeramics Research* Volume7, Osaka, Japan, 25-28 Sep. 2007
5. Hashimoto M, Mizuno M, Kitaoka S, Kokubo T, Goto K and Nakamura T :Mechanical and Bioactive Behaviors of PMMA/TiO₂ Bone Cement: *The 24th International Japan-Korea Seminar on Ceramics*, Shizuoka, Japan, Nov. 20-22, 2007, Kakegawa, Japan

2) ② 国内学会

1. 橋本雅美, 水野峰男, 北岡諭: ロックウール代替生体溶解性繊維の開発: 平成19年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名城大学, 2007年12月8日

2. 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

1. 無機繊維, 橋本雅美, 水野峰男 (財) ファインセラミックスセンター, 2007年11月16日 (特願2007-298534)

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とアルミナとから生体材料に適用可能な複合材料開発
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 カーボンナノチューブは、ここ10年の間で最も関心を集めている材料の一つである。これからは多様な工業製品を作れる可能性があり、世界中でその開発研究が行われている。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。アルミナとカーボンナノチューブとの複合材料は、人口関節などの生体材料として期待されているが、工業製品にできるような高機能のものは開発されていない。本研究はこれまでの報告とは異なり、アルミナの原料にその粉体を使用するのではなく、加熱によりそれを生成する前駆体である水酸化アルミニウムを使用している。カーボンナノチューブに関しては、価格が低いのは多層カーボンナノチューブであり、これを2種類に分類して考えた。その一つは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であり、これは日本でしか製造されていない。もう一つは、中空のシリンダーの直径が大きく、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り、これは世界中で製造されている。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。これと対応し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。複合材料は耐摩耗性と潤滑性に優れているため、これを人口股関節のライナー、その他の生体材料に使うことができる。

A. 研究目的

最近では再生医療に多くの注目が集まっているが、再生の時間的余裕のない早急な治療に対しての需要もたかまっている。特に超高齢化の到来はこの短時間での治療効果の上がる方法を強く要求している。人口股関節に関しては、日本においては一年間で約6万件の手術が行われている。この人工股関節の最

も重要な部分は摺動部のライナーである。このライナーは超高密度ポリエチレンで作られているが、金属あるいはジルコニア製のヘッドとの摩擦により一年間に約0.3mm消費されるため、平均の耐用年数は10-15年とされている。この超高密度ポリエチレンに代わる耐用年数の長いライナーの開発が、アルミナやジルコニアのセラミックスを使って試みられているが、成功したとの報告に接することはできてい

ない。アルミナやジルコニアは耐摩耗性に優れているが、潤滑性に乏しくかつ破壊されやすい欠点を有している。

カーボンナノチューブは、ここ10年の間では最も関心を集めている材料の一つである。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。これとアルミナとから複合材料を合成できれば、優れた特性を持つ生体材料になると期待できる。すなわち、アルミナの耐摩耗性とカーボンナノチューブの潤滑性を有し、破壊されにくい複合材料である。この複合材料の開発は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が進めているナノテク・先端部材実用化研究開発事業の一つになっている。そのプロジェクトの名称は「ナノバイオテクノロジーによる人工関節摺動部材の研究開発」(研究期間:平成19年6月~平成22年3月)である。

本研究のカーボンナノチューブ-アルミナ複合材料の合成においては、従来とは異なる方法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から作られた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できる。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、1990年代の後半に始まるブーム以前に日本で開発・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薄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ぬが、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ように開発研究を進めた。

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薄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℃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)と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℃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℃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℃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30mmφ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を透過型電子顕微鏡（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。

摩擦係数の測定はボールーオンプレート法で行った。Si₃N₄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)と摩擦によって発生する力(F)を測定して $\mu = F/P$ の式から計算した。

C. 研究結果

C-1. 純粋な Al(OH)₃ から得られたアルミナ焼結体の組織

水酸化アルミニウムを600℃で処理し、SPS法にて500℃で焼結した焼結体の断面の走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。100 μ m以上の大きなアルミナ結晶が、5 μ m以下の小さなアルミナ結晶の間に存在している。この大きなアルミナ結晶は単結晶で、その晶壁が観察されている。

C-2. 肉厚多層カーボンナノチューブとその酸化処理後の構造

肉厚多層カーボンナノチューブは、1976年の発表によりその合成が明らかにされている。その透過型電子顕微鏡写真を図2に示す。多くのこの繊維の直径は40-90nmであるが、数は少ないが200nmの太い直径のものも観察される。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、繊維同士が絡みの程度は少ない。

肉厚多層カーボンナノチューブを混酸で酸化処理した後の状態を観察し、図3その透過型電子顕微鏡写真を示す。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-3. 肉薄多層カーボンナノチューブの構造

肉薄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4に示す。繊維の直径は20-40nmであり、わずかに200nmの太い直径の繊維も観察される。グラフェン層の厚さが薄く、中空部分の直径が大きいのが特徴となっている。さらに、繊維同士が絡み合った状態になり易い。

C-4. 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ーアルミナ複合材料(MgO添加)

C-4-1. 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5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。アルミナ結晶の大きさは5 μ m以下である。

C-4-2. 複合材料の強度と靱性

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では容易に均一分散される。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6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、酸化処理効果の大きい、3.87vol% (2mass%) 添加ではアルミナのそれを超えてはいない。これと対応する破壊靱性の変化を図7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靱性値は、アルミナのそれより0.99vol%添加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-5. 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 (SiO_2 添加)

C-5-1. 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8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9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-5-2. 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10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-5-3. 複合材料の摩擦係数

複合材料の摩擦係数の測定結果を図11に示す。肉薄多層カーボンナノチューブの添加量が2mass%

以上になると、複合材料の摩擦係数はアルミナのそれの約1/4に低下して一定値となっている。

C-6. 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 (SiO_2 添加)

C-6-1. 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壊した面の走査型電子顕微鏡写真を図12および図13に示す。図11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13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 μm 以下の細長い凝集体となっている。

C-6-2. 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14には破壊強度と破壊韌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。韌性は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韌性との低下は小さい。

C-7. 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(SiO_2 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15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、それ以下では体積抵抗率が 10^8 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. 純粋な $\text{Al}(\text{OH})_3$ から得られたアルミナ焼結体の組織

図1で観察されるように、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ から得られたアルミナ焼結体中には、大きなアルミナ単結晶がたくさん存在している。このような巨大な結晶の生成は異常粒成長と言われ、これによって焼結体の強度と靱性が著しく低下する。そのためこれを避ける工夫がされ、通常は添加物を加えることでこの異常粒成長を回避することが可能である。本研究ではシリカかマグネシアを1mass%添加することで、この異常粒成長を完全に抑えることができた。

D-2. 肉厚多層カーボンナノチューブとそ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°C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3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°Cに熱処理していることが大きな理由と考えられる。

D-3. 肉薄多層カーボンナノチューブの構造

肉薄多層カーボンナノチューブは、肉厚多層カーボンナノチューブとは異なり、グラフェン層の厚さが薄く、中空のシリンダーの直径が大きい。触媒の金属は繊維の先端に露出して付いており、酸により除去できるので3000°C近傍に熱処理することはない。その結果、結晶性があまりよくないことと、グラフェン層が薄いことによって剛性は小さく、繊維同士が絡み合い易く、分散が困難で凝集して存在することが多くなる。

D-4. 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-4-1. 複合材料の組織と破壊

$\text{Al}(\text{OH})_3$ に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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 (MgAl_2O_4) 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5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5には繊維の引き抜きが観察され、容易に引抜き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、物理的な吸着を利用して抵抗を大きくしている。

D-4-2. 複合材料の強度と靱性

複合材料の強度は図6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-5. 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-5-1. 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、肉厚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。肉厚多層カーボンナノチューブは剛性が小さく、かつ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-5-2. 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厚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8に示される肉厚多層カーボンナノチューブが凝集した塊である。この

塊は肉厚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、かさ密度が肉厚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、破壊強度も同様に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、肉厚多層カーボンナノチューブの凝集体の大きさが小さいため、その引き抜き効果が現れている結果と推定される。

D-5-3. 複合材料の摩擦係数

肉厚多層カーボンナノチューブから合成した複合材料の摩擦係数は、2mass%の添加で減少が大きく、それ以上添加しても減少しなくなる。この摩擦係数の減少は、複合材料に含まれている肉厚多層カーボンナノチューブが外にでて、それが摩擦により分解して摩擦面に黒鉛結晶の層を作る。この黒鉛結晶の層間の摩擦係数が小さいため摩擦係数が減少する。複合材料に含まれる肉厚多層カーボンナノチューブが少ないと、摩擦面全体に黒鉛結晶の層が生成しないため、摩擦係数の減少は限られたものになる。摩擦係数に関しては2mass%の添加で十分であるといえる。

D-6. 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-6-1. 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い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-6-2. 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、肉厚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-7. 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 (SiO_2 添加)

肉薄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 8 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る。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、図 12 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である。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、肉薄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。ただし、複合材料の摩擦係数は、2mass% 以上の肉薄多層カーボンナノチューブの添加により、アルミナのその 1/4 以下になることが判明した。

肉厚多層カーボンナノチューブを使うことで、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、市販のアルミナより大きくなっている。これらのデータから総合的に判断すると、本研究で得られたに肉厚多層カーボンナノチューブ-アルミナ複合材料を使うことで、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結論される。

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).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida and K. Adachi,

- "Structural Characterization and Frictional Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", *Mater. Sci. & Engineering B* 1, 48, 265-269 (2008).
10. G. Yamamoto, T. Hashida, K. Adachi and T. Takagi, "Tribological Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Solids", *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 1-6 (2007).
11. G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori, K. Tohji and T. Hashida, "Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Solids Prepared by Spark Plasma Sintering", *J. Solid Mechanics and Materials Engineering*, 1, 854-863 (2007).
12. G. Yamamoto, K. Yokomizo, M. Omori, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Motomiya, T. Hashida, T. Takahashi, A. Okubo and K. Tohji, "Polycarbosilane-Derived SiC/Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites", *Nanotechnology*, 18, Art. No. 145614 (2007).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. G. Yamamoto, T. Hashida, K. Adachi, T. Takagi, "Tribological properties of single-walled carbon nanotube solids", *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 2665-2670 (2008).
17. 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).
18. 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).
18. 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).
19. 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, K. Yokomizo, M. Omori, Y. Sato, T. Hashida, K. Adachi and K. 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. G. Yamamoto, K. Yokomizo, Y. Sato, K. Adachi, T. Hashida, M. Omori, T. Takahashi and K. 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. G. Yamamoto, K. Adachi, Y. Sato, T. Takahashi, T. Hashida, M. Omori, A. Okubo and K. 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. G. Yamamoto, M. Omori, T. Takahashi, Y. Sato, K. Yokomizo, T. Hashida, A. Okubo and K. 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. K. Yokomizo, G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa and T. 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. K. Yokomizo, G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa and T. 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).

9. G. Yamamoto, T. Hashida, K. Adachi, T. Takagi, "Tribological Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Solids", AFI/IFI-2007, Sendai, December (2007).
10. G. Yamamoto, M. Omori, Y. Aizawa, T. Hashida, "Preparation of Carbon Nanotube - Toughened Al_2O_3 Composite Using Water as a Dispersing Medium" *5th International Workshop on WATER DYNAMICS*, p. 70 (A-30), Sendai, Japan, September (2007).
11. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, K. Adachi and T. Hashida, "Mechanical Properties and Structural Characterization of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", *18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides*, Poster No. P2.15.03, Berlin, Germany 9-14 September (2007).
12. G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, K. Adachi and T. Hashida, "Structural Characterization and Frictional Properties of Carbon Nanotube/Alumina Composites Prepared by Precursor Method", *STAC/JIMC*, Kanagawa, Japan, May (2007).
13. 山本剛, 大森守, 橋田俊之, 横溝健児, 相沢養市, 足立幸志, 高木敏行, "カーボンナノチューブを配合したアルミナ複合材料の作製とその摩擦特性と力学的特性評価", 資源・素材学会 東北支部秋季大会, 6月, 仙台 (2007).
14. 大森守, 山本剛, 橋田俊之, 大久保昭, 木村久道, "カーボンナノチューブ-アルミナ系複合材料の製造", 第12回SPS研究会, 佐賀県産業技術センター, 11月, 佐賀県 (2007).
15. 大森守, 山本剛, 橋田俊之, 木村久道, 大久保昭, "人工股関節のカップ材に適合するカーボンナノチューブ複合材料の開発", ナノトキシコロジーと微粒子・ナノチューブのバイオ応用, タワーホール船越, 8月, 東京 (2007).
16. 大森守, 山本剛, 橋田俊之, 木村久道, 大久保昭, "カーボンナノチューブ-アルミナ系複合材料の組織", ナノトキシコロジーと微粒子・ナノチューブのバイオ応用, (財) ファイセラムックスセンター, 12月, 名古屋 (2007).
17. 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).
18. 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).
19. G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura, "Interfacial control of CNT/ Al_2O_3 composites using surface modified CNTs", Ninth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT08), June 29 - July 4, 2008 (Montpellier, France).
20. 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).
21. 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 (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 (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 (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

1-4. 特願 2006-98760 (審査中)

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

1-5. 特願 2006-155736 (審査中)

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

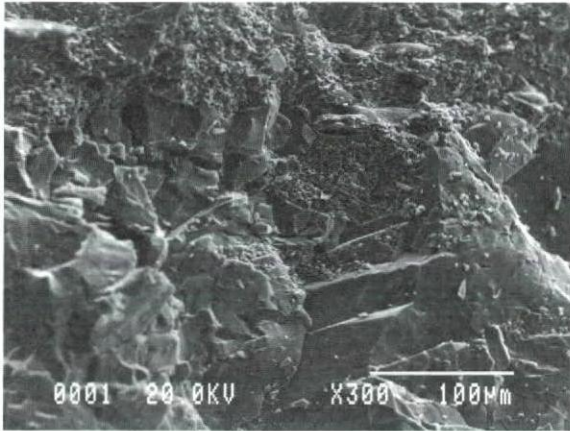


図1 Al(OH)₃のみから合成したアルミナ焼結体の破断面のSEM像



図2 肉厚MWNTのTEM像

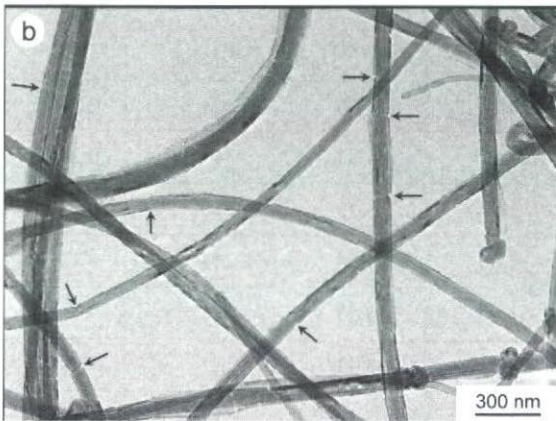


図3 表面酸化した肉厚MWNTのTEM像



図4 肉薄MWNTのTEM像

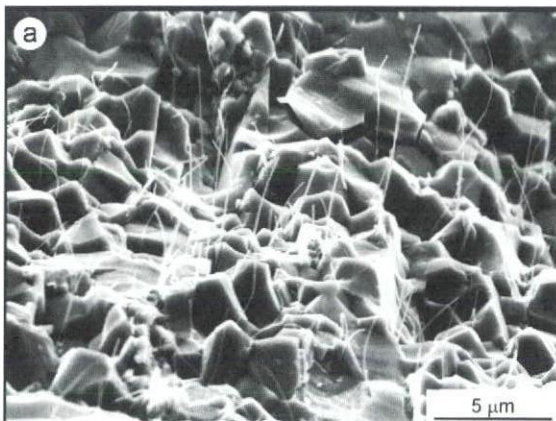


図5 肉厚MWNTから得られた複合材料の破断面のSEM像

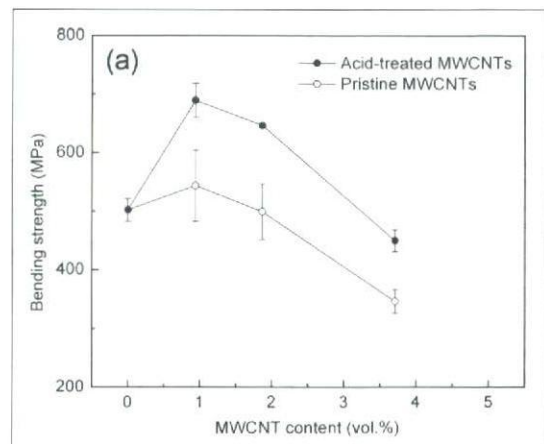


図6 肉厚MWNTと酸化肉厚MWNTの複合材料の曲げ強度

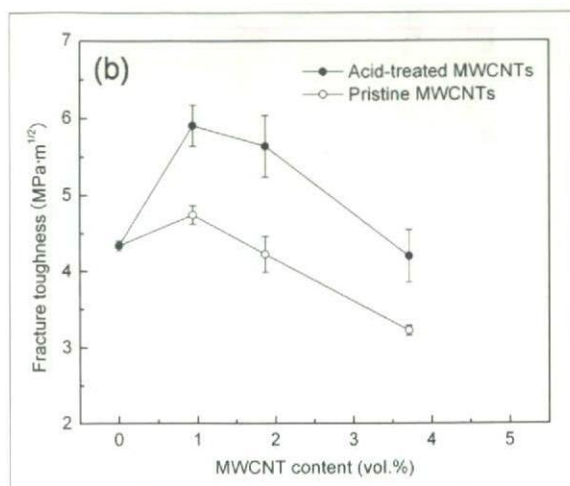


図7 肉厚MWNTと酸化肉厚MWNTの複合材料の破壊靱性

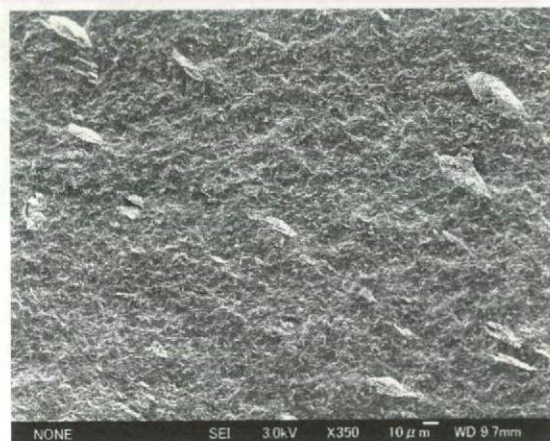


図8 0.5mass%の肉厚MWNTを含む複合材料の破断面のSEM像

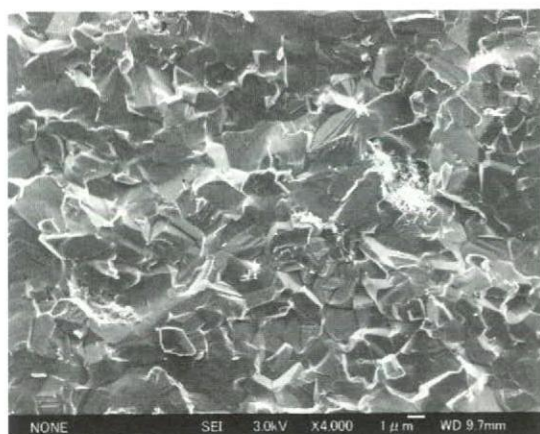


図9 0.5mass%の肉薄MWNTの破断面のSEM像

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	—

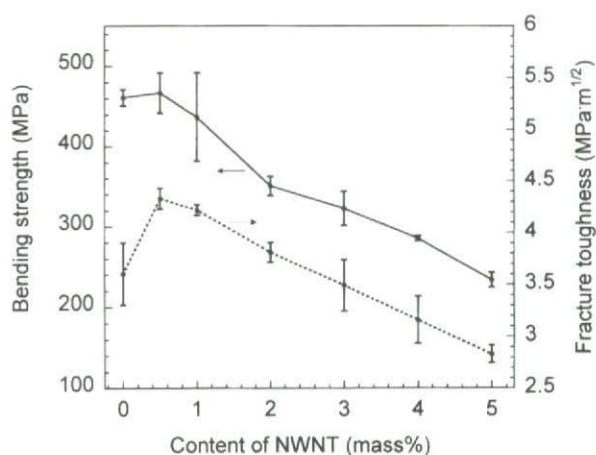


図10 肉薄MWNTの添加量に対する複合材料の強度と靱性との変化

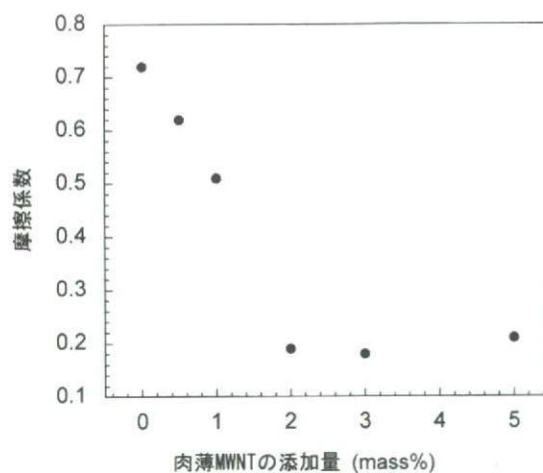


図11 肉薄MWNTの添加量に対する複合材料の摩擦係数の変化

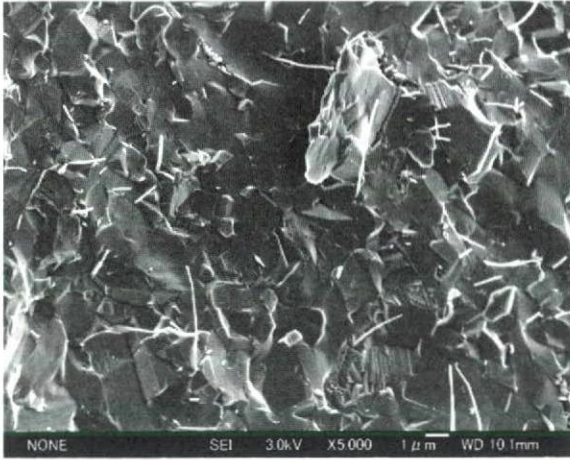


図12 0.3mass%の肉厚MWNTを含む複合材料の破断面のSEM像

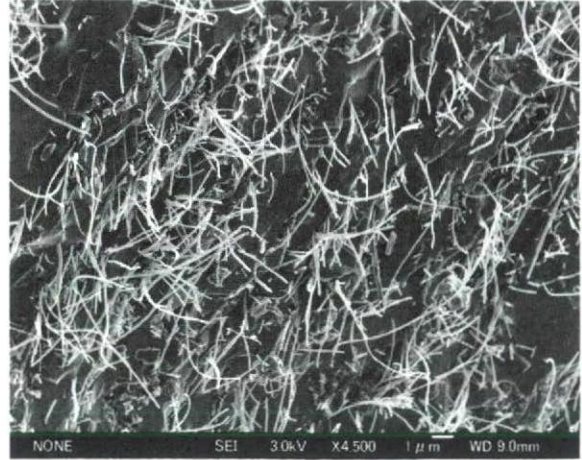


図13 5mass%の肉厚MWNTを含む複合材料の破断面のSEM像

表 2 肉厚 MWNT 複合材料の機械的性質

肉厚 MWNT (mass%)	かさ密度 (10^3kg/m^3)	ヤング率 (GPa)	ポアソン 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

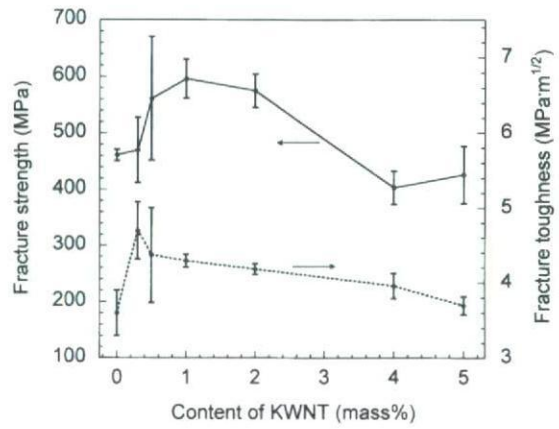


図14 肉厚MWNTの添加量に対する複合材料の強度と靱性の変化

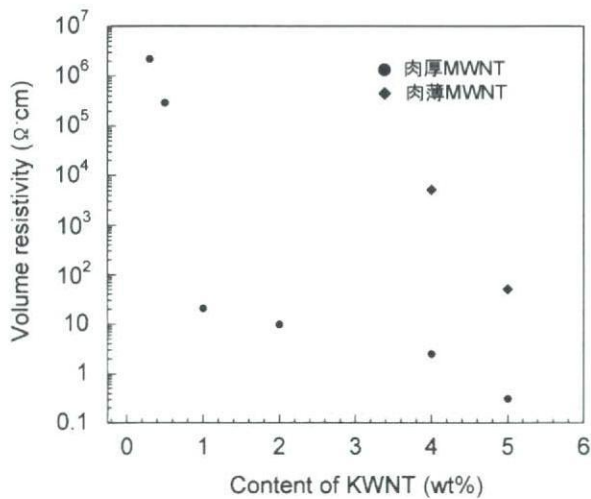


図15 肉厚および肉薄MWNTから得られた複合材料の体積抵抗率

II. 分担研究報告

イメージング質量分析を用いたラット生体内の水溶化フラーレンの可視化に関する研究

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	佐藤義倫	東北大学大学院環境科学研究科 助教
研究協力者	韭澤 崇	ブルカー・ダルトニクス株式会社

研究要旨 フラーレンは非常に安定な構造 (sp^2 構造) を有し、化学修飾により水溶化も可能である材料である。化学修飾部位では、フラーレンを構成している炭素が sp^3 混成軌道による結合を持つため、エネルギーを与えられると容易に「フラーレン」と「化学修飾基」に解離することが知られている。このようなフラーレン誘導体は質量分析中でのイオン化で解離を起こし、もとの分子構造の持つ質量を観測することはできない。本研究では、フラーレン誘導体の「解離しやすい」という性質を逆手にとって利用したものである。例えば、水溶化フラーレンを設計して生体組織に導入し、疾患マーカー部分だけにフラーレン誘導体を結合させた後、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS: time-of-flight Mass spectrometry) によるイメージング質量分析を行って解離イオンであるフラーレンを測定することにより、生体内のどの部位にフラーレン誘導体が濃縮しているのかイメージング像を撮ることができる。フラーレンの代謝による位置情報などの獲得が実現すれば、この画期的技術は「フラーレンによるドラッグデリバリーシステム」、さらには「ナノトキシコロジー分野」においても幅広く利用されていくものと期待される。

本研究班は、フラーレンがイメージング分子として機能するかどうかを確認し、イメージング質量分析により水溶化フラーレンの体内動態可視化を試みた。特に、TOF-MS を使用し、濃度 3.0 mg/mL の $C_{60}-(OH)_n$ 生理食塩水 1.0 mL をラットの尾静脈に注入して、1 時間後と 24 時間後の臓器の切片を詳細にイメージング質量分析することにより、各臓器 (脳、肺、腎臓、肝臓) に対する $C_{60}-(OH)_n$ の可視化を行った。さらに統計学的解析も取り入れ、臓器内での $C_{60}-(OH)_n$ の存在を明らかにすることを目的とした。

$C_{60}-(OH)_n$ を注入したラットの 1 時間後の肝臓切片の質量スペクトルから、720 m/z に C_{60} に相当する質量スペクトルを検出するものの、ノイズとの差が大きくないため、 $C_{60}-(OH)_n$ が肝臓内に存在すると断言できなかった。一方、24 時間後の肝臓の切片の質量イメージマッピングとその質量スペクトルから、 C_{60} に相当するピークを検出し、また肝臓切片のすべての場所に C_{60} がイメージングされていることから、 $C_{60}-(OH)_n$ が満遍なく肝臓に存在することが明らかになった。さらに $C_{60}-(OH)_n$ を注入したラットの 24 時間後の肝臓の切片の質量イメージマッピングにおいて、質量数 720 での受信者動作特性曲線 (ROC 曲線) を描いた結果、優位差のある曲線が得られ、確かに C_{60} が肝臓に存在することが示唆された。また投与サンプルとコントロールの主成分分析 (PCA) におけるローディングプロットでも、質量数 720 がアウトライアとして現れていることから、 C_{60} が肝臓組織に元々存在しないものであることを示し、つまり $C_{60}-(OH)_n$ が肝臓にあることが示唆された。このことから、取扱いが困難な放射性物質をラベリングせずに、TOF-MS を用いたイメージング質量分析により、 $C_{60}-(OH)_n$ の臓器内の可視化に初めて成功した。