

ものである。回折線の幅はかなり広いもののハイドロキシアパタイトは生成している。200℃では温度が低くてよい膜が生成しなかった。このように低い温度では、6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とをSPSを用いて反応させてもハイドロキシアパタイトは生成しない。400℃以上では生成したハイドロキシアパタイト膜が部分的にはげ落ちた。膜が剥がれてTi金属表面は酸化されたような色になっている。

D. 考察

6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とをSPSで反応させると大気圧中で1150℃以上の温度においてハイドロキシアパタイトが生成する。この温度でSPSを用いてこの反応を行うと、非常に早い速度でハイドロキシアパタイトが生成することが分かった。SPSにおいては、物質にパルス直流電場が作用し、それによって物質の拡散速度が加速される効果がある。この効果によりハイドロキシアパタイト生成反応が非常に速くなる。さらに500℃の低い温度でもSPSを使えばハイドロキシアパタイトが生成するが、これは原料の二つの化合物が分解し脱水した後で、パルスの直流電場中での物質の拡散の加速により、生成反応が促進されるためである。加圧力が大きいとハイドロキシアパタイト生成反応が促進されるが、これは圧力が大きいとパルス直流電場中で転移の移動が促進され、塑性変形しやすくなるSPSの効果によるものである。塑性変形しやすくなると粒同士の接触面積が広くなり物質の拡散が促進されるようになる。

これを利用し、固化カーボンナノチューブの表面に6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とからなる懸濁液を用いて膜を形成させた結果、固化カーボンナノチューブでは

120MPaで、1000℃の温度で密着性の良い膜となった。1000℃と高い温度にすることで膜と基盤との結合ができ密着性が良くなる。600℃のような低い温度でも加圧力を大きくするとハイドロキシアパタイトは生成するが、密着性が悪く小さな力で剥げ落ちてしまう。

Ti金属上へのハイドロキシアパタイトの被覆に関しては、生成温度が重要である。6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ でハイドロキシアパタイトが生成するためには脱水が必要である。この生成した水とTi金属との反応が問題になる。膜生成を高い温度で行うとTiは生成した水により酸化される。Ti金属上への膜の生成を250℃-350℃の範囲でおこなえば密着性は良いが、350℃以上になるとTi表面の酸化が進行し、生成した膜がはがれるようになる。250℃-350℃低い温度で膜を生成させるためには600MPaの高い圧力が必要になる。Ti金属が共存すると、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ からの脱水反応がTiの触媒効果により促進され、それによってハイドロキシアパタイトの生成が始まり、さらにSPSの効果で生成反応が促進されるために、低い温度でもハイドロキシアパタイト膜がTi金属上に生成する。生成した膜のX線回折ピークの幅がかなり広く、膜を形成するハイドロキシアパタイトの結晶は小さい。生成温度が低いために、結晶成長の速度が非常に遅く半値幅が狭くなるほどに結晶が大きく成長できないためである。

E. 結論

固化したカーボンナノチューブに密着性の良いハイドロキシアパタイト膜を生成させ、軽くてヤング率の小さい生体活性に優れた材料を開発することができた。さらに、Ti金属上にハイドロキシアパタイトを被覆することができ、

生体材料である Ti 金属の生体親和性を良くすることができた。この技術は生体適合性に優れた人工歯根の開発に応用できる。

F. 健康危険情報

現時点で本研究において扱っている物質、ならびに実験の結果得られた新物質に関し、特に健康を害する危険な結果ならびに兆候に関する知見は得られていない。

G. 研究発表

論文発表

“Consolidation of Multi-Walled Carbon

Nanotube and Hydroxyapatite Coating by the Spark Plasma System (SPS)”, M. Omori, A. Okubo, M. Otubo, T. Hashida and K. Tohji

pp. 395-398 in Bioceramics Vol. 16, Proceedings of the 16th International Symposium on Ceramics in Medicine (Port, Portugal), Ed by M. A. Barbosa, F. J. Monteiro, R. Correia and B. Leon, Trans Tech Publ., Switzerland, 2003

H. 知的財産権の出願・登録状況

特許出願

「固化カーボンナノチューブおよびその製造方法」

特願 2003-171812



図1 原料のカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真



図2 フェノール樹脂を30%添加して固化したカーボンナノチューブ (黒い細長いのが穴)



図3 フェノール樹脂を50%添加して固化したカーボンナノチューブ

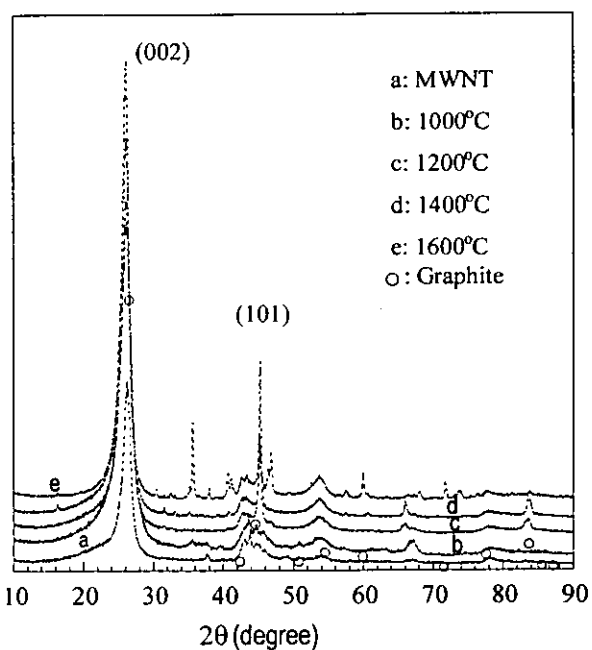


図4 固化したカーボンナノチューブと原料のX線回折図

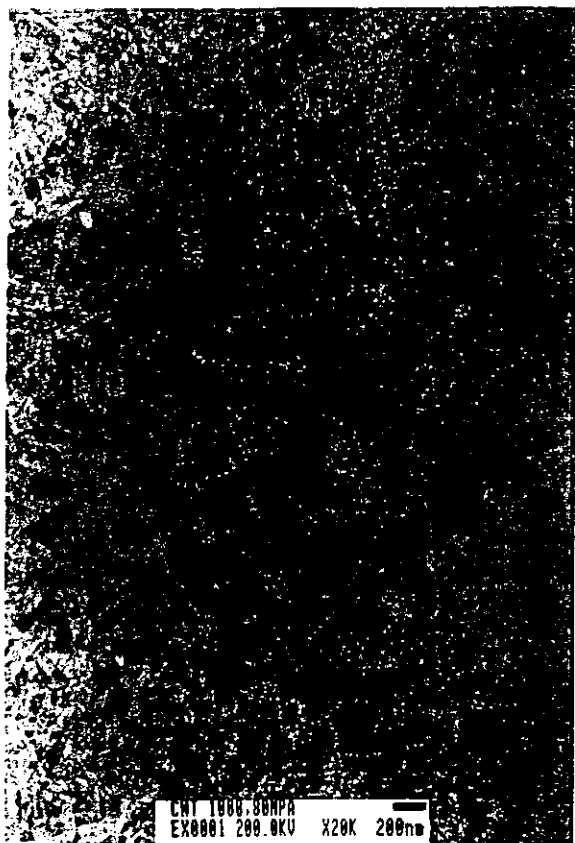


図5 1000°Cで固化したカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真

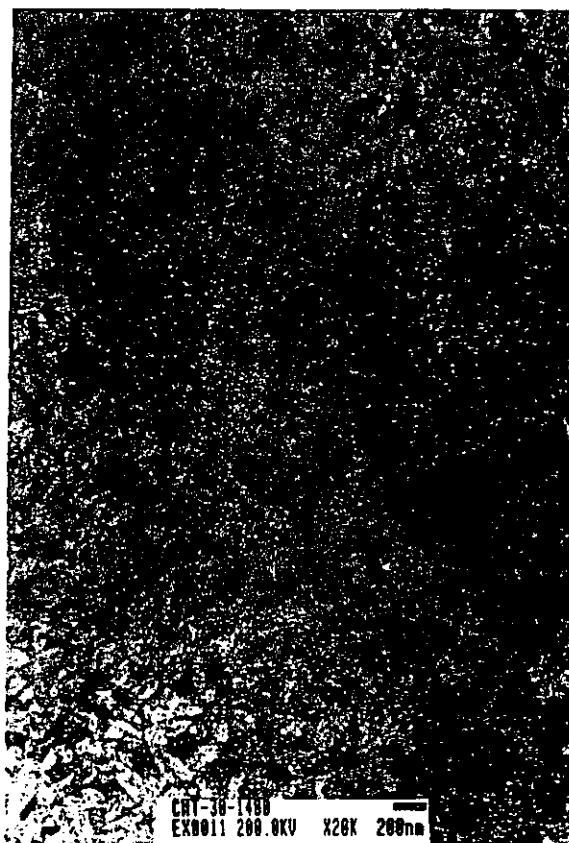


図6 1400°Cで固化したカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真



図7 1600°Cで固化したカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真

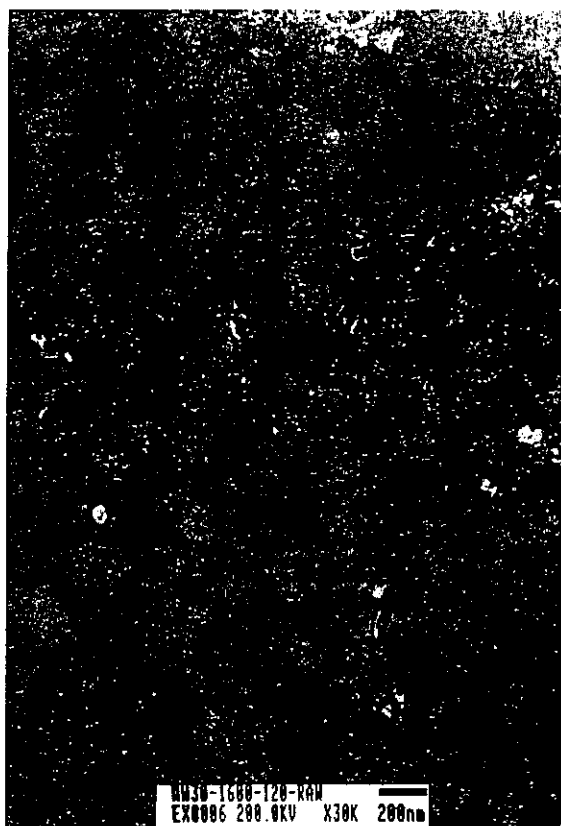


図8 1600°Cで固化したカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真



図9 1000°Cで固化したカーボンナノチューブの破断面の走査型電子顕微鏡写真



図10 1200°Cで固化したカーボンナノチューブの破断面の走査型電子顕微鏡写真

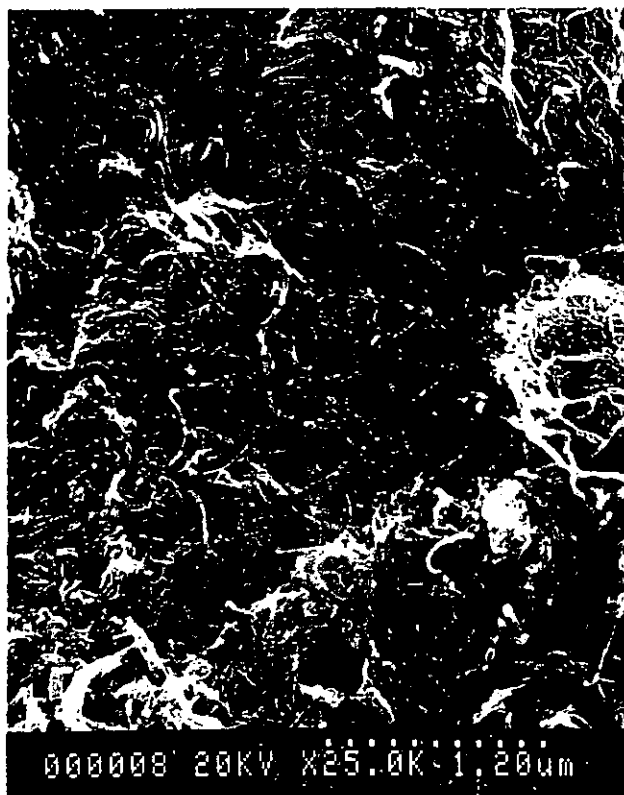


図11 1400°Cで固化したカーボンナノチューブの破断面の走査型電子顕微鏡写真

表1 固化した MWNTの密度と弾性定数

固化温度 (°C)	嵩密度 (g/cm ³)	開孔率 (%)	閉孔率 (%)	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
1000	1.67	16.7	9.6	3.05	-0.62
1200	1.74	16.8	6.4	11.1	0.074
1400	1.73	15.6	8.1	10.1	0.034

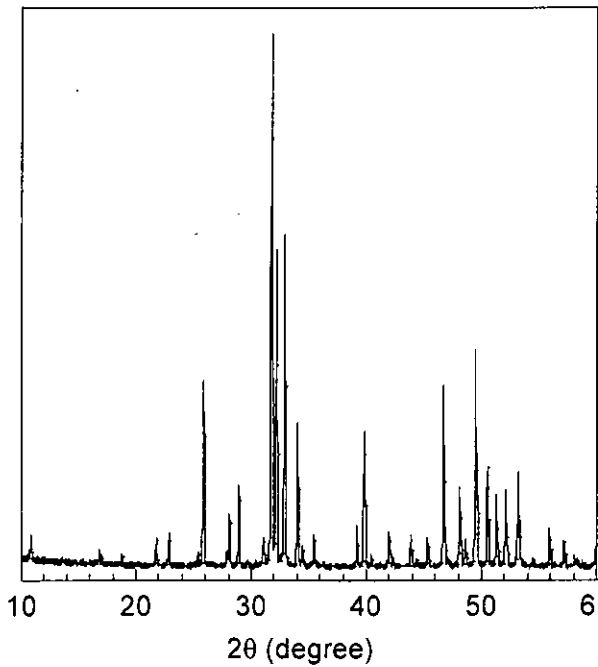


図12 $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{Ca}(\text{OH})_2$ を空气中、 1200°C 、
10 時間反応した生成物の X 線回折図

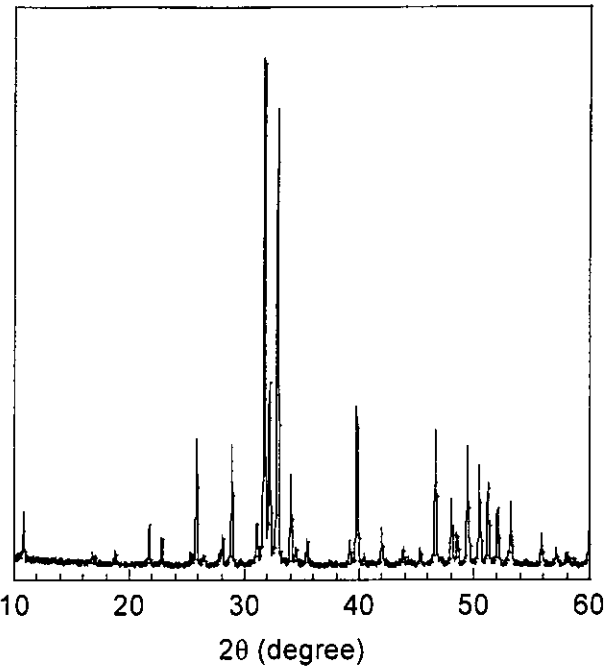


図13 $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{Ca}(\text{OH})_2$ を SPS にて 1200°C 、
20MPa、10 分間反応した生成物の X 線回折図

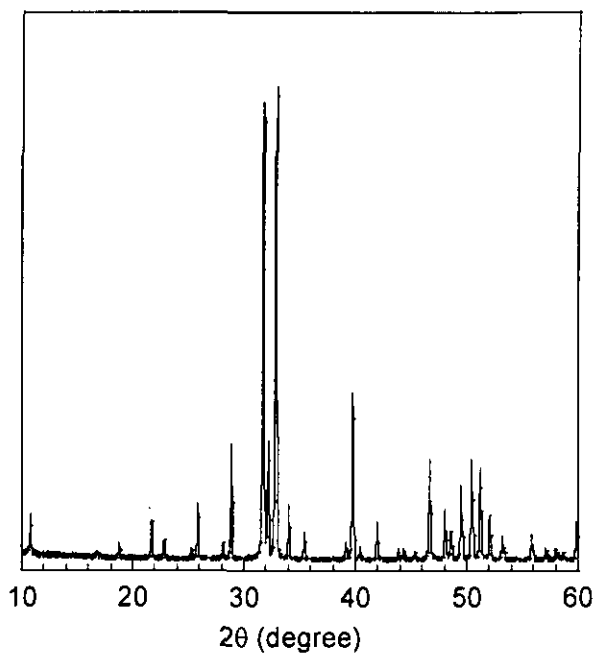


図 14 $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{Ca(OH)}_2$ を SPS にて 1200°C 、 120MPa 、10 分間反応した生成物の X 線回折図

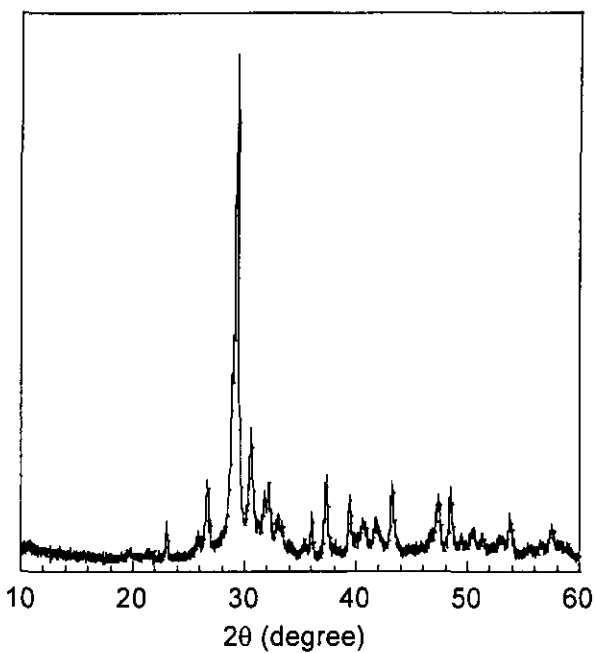


図 15 $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{Ca(OH)}_2$ を空气中、 500°C 、1 時間反応した生成物の X 線回折図

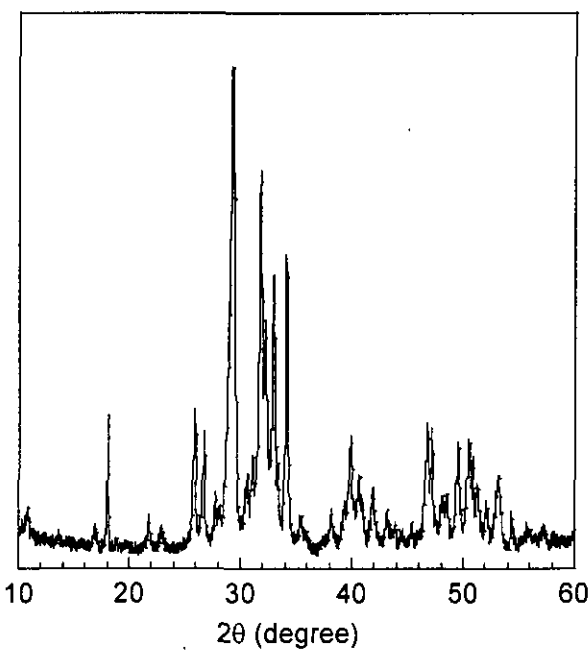


図 16 $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{Ca(OH)}_2$ を SPS にて 500°C 、 20MPa 、10 分間反応した生成物の X 線回折図

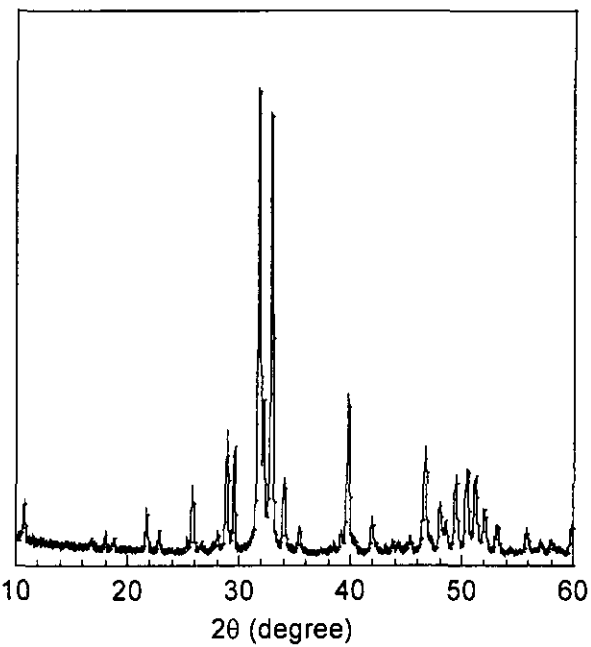


図 17 $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{Ca(OH)}_2$ を SPS にて 500°C 、 600MPa 、10 分間反応した生成物の X 線回折図

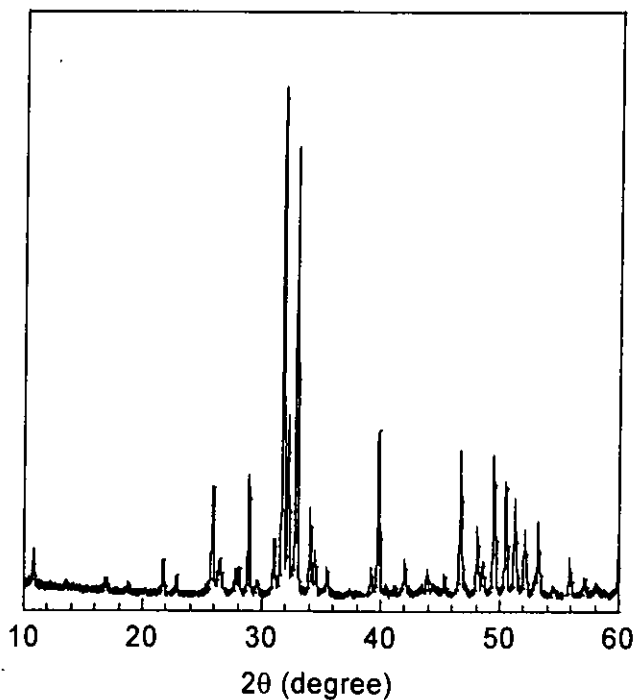


図 18 $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{Ca}(\text{OH})_2$ を SPS にて 1000°C 、 120MPa 、10 分間反応した固化カーボンナノチューブ上の膜の X 線回折図



図 19 $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{Ca}(\text{OH})_2$ を SPS にて 1000°C 、 120MPa 、10 分間反応した固化カーボンナノチューブ上の膜の光学顕微鏡写真

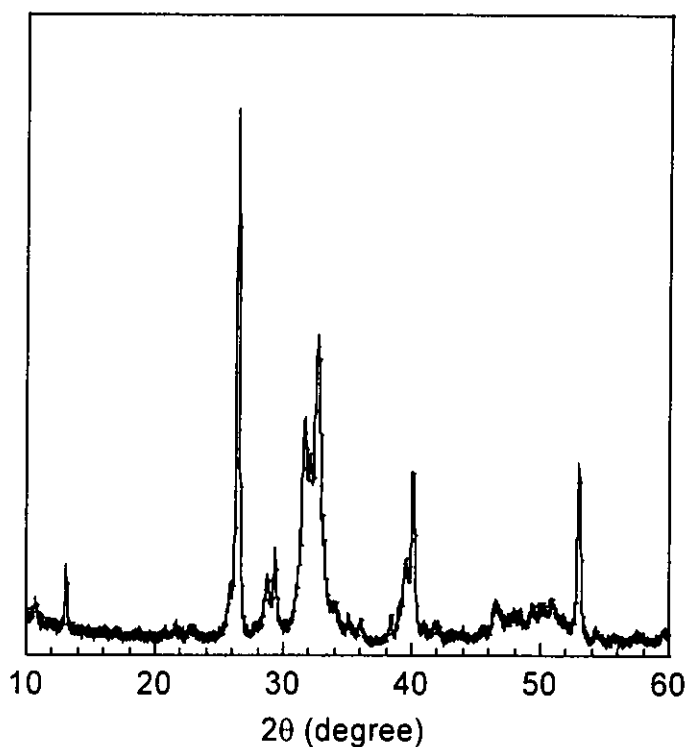


図 20 $6\text{CaHPO}_4 + 4\text{Ca}(\text{OH})_2$ を SPS にて 300°C 、 600MPa 、10 分間反応で生成した Ti 板上の膜の X 線回折図
(半値幅の小さいピークは Ti 金属による)

厚生労働科学研究費補助金（萌芽的先端医療技術推進研究事業）
ナノメディシン研究分野
分担研究報告書

カーボンナノチューブ(CNT)固化体の特性評価ならびに
CNTとTiのHApコーティングに関する研究

分担研究者 橋田 俊之
研究協力者 高橋 亨・小野木 伯蒸・山本 剛
東北大学大学院工学研究科 附属破壊制御システム研究施設

研究要旨 新規医療材料として応用が期待されるカーボンナノチューブ(CNT)固化体の機械的特性評価を目的とし、放電プラズマ焼結(SPS)法により作製したCNT固化体のスモールパンチ(SP)試験による破壊評価を行った。その結果、焼結時の温度および圧力条件によって強度の向上および非弾性的な挙動を示すことが明らかとなり、これらの条件についてさらに検討を進めることにより、新規医療材料として利用可能なCNT固化体を得られることを示唆する結果が得られた。

カーボンナノチューブ(CNT)固化体および純Tiに対してHAセラミックスをコーティングを施すことを目的として、水熱ホットプレス法の原理を応用した二重カプセル法を開発した。これにより135℃もの低温で芯材全面わたりHAセラミックスをコーティングすることが可能となった。また作製されたHAセラミックスコーティングは引抜試験試験においてコーティング界面で破壊することはなかった。よって強固な付着力を有する新規HAコーティング方法が確立された。

-カーボンナノチューブ固化体の特性評価-

A. 研究目的

カーボンナノチューブ(CNT)を生体材料として利用するためには、CNTの生体適合性の評価とともに、生体材料としてCNT固化体の作製法の確立が不可欠である。CNTは優れた機械的特性を有していることに加え、化学的安定性や耐腐食性に優れているという利点も持ち合わせている。CNTの機械的特性は生体材料としては適切なものであるが、CNTを固化体として成形および固化体の機械的特性評価をおこなった事例なく、固化体としたときの機械的特性については未知の検討課題となっている。

本報告では、アーク放電法により合成した未精製の煤、精製を行った単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)および精製を行ったSWCNTsに結合材としてフェノール樹脂を50mass%混合したSWCNTsの3種類の出発原料を用意し、放電プラズマ焼結法(spark plasma

sintering, SPS)により焼結した固化体を作製した。機械的特性の評価には、スモールパンチ(SP)試験法を用い、SWCNT焼結体の縦弾性係数および最大荷重までの仕事量の測定を行った。また、精製法の有効性およびプラズマ焼結によるSWCNTsの構造変化の可能性をラマン散乱測定を用いて評価した。

B. 研究方法

1. SWCNTsの合成

SWCNTsは陽極にFe/Ni触媒金属およびグラファイト粉末を混合したグラファイトロッドを使用したアーク放電法により合成した。真空引きしたチャンバー内で両極を接触させた状態で100Aの直流電流を8分間流し、グラファイトの抵抗加熱により焼結を行った。装置を冷却させた後、チャンバー内にアルゴンガスを100torrまで満たし、両極間を3mmに保ちながら70Aで放電を行った。チャンバー天井および内壁にシート状に堆積した煤

を採取した。

2. SWCNTs の精製

合成した煤には、金属微粒子、フラーレンおよびアモルファスカーボンなどの副生成物が存在する。それらの除去を行うために、450℃に保持したオープンでアモルファスカーボンの燃焼酸化を30分間行った。処理後の煤を500℃のオープンで金属微粒子を取り囲むグラファイトカプセルの燃焼酸化を30分間行った。残った煤を6MのHClで洗浄し、金属微粒子を溶解し除去した。再度500℃のオープンで燃焼酸化を30分間行い、残った煤を6MのHClで洗浄した。

3. SWCNT 焼結体の作製

SWCNTsの固化にはSPS法を用いた。真空引きしたチャンバー内で所定の圧力を負荷した後、パルス状の電圧・電流を印加することにより、目的の温度を得た。所定の温度に達した後、5分間保持することにより焼結体を作製した。SPS法により作製した焼結体の作製条件を表1-1に示す。SWCNTs solidにおいては、負荷圧力が120MPaの際、1200℃および1400℃の温度で焼結した試験片については、焼結後に圧力を除荷する際に発生したと思われる層状の剥離が試験片内に生じ、研磨中に破損する場合があった。従い、これらの作製条件については目視で破損が観察されなかった1個の試験片を用いて機械的特性および微細構造の評価を行った。機械的特性および微細構造の比較のために、常温環境下で40MPaおよび120MPaの一軸圧縮のみで作製した試験片も用意した。常温環境下で作製した固化体の作製条件を表1-2に示す。負荷圧力が40MPaの試験片については、極めて脆性的であり機械的特性評価をすることが出来なかった。

4. SWCNT 焼結体の機械的特性評価

焼結体の機械的特性評価には、小型試験法である

SP試験法による破壊特性評価を用い、縦弾性係数および最大荷重までの仕事量の評価を行った。SP試験装置の概略図を図1-1に示す。SP試験法は周囲が単純支持された小型円盤状試験片の中央にパンチャーを介して荷重を加える方法である。試験片裏面からロッドを介して変位計を用いて荷重線変位を求め、得られた荷重-荷重線変位より機械的特性および破壊挙動を評価する。試験時におけるパンチャーの移動速度は0.05mm/minとした。SP試験による縦弾性係数 E_{SP} は有限要素法解析に基づく式(1)により評価した。最大荷重までの仕事量 J_{SP} は、SP試験により得られた荷重-荷重線変位曲線の最大荷重までの下部面積を用いて評価した。

$$E_{SP} = f(t/a) \frac{3a^2(1-\nu)(3+\nu)}{4\delta\pi^3} \quad (1)$$

ここで、 $f(t/a)$ は薄板理論に対する板厚の補正係数、 P はパンチャー荷重、 ν はポアソン比、 δ は荷重線上変位、 t は板厚、 a は支点間半径である。縦弾性係数は、荷重-荷重線変位曲線の初期線形部分の傾き(P/δ)から求めた。一つの作製条件につき2個の試験片を評価し、縦弾性係数および最大荷重までの仕事量の平均を求めた。

C. 研究結果

1. 精製の評価

精製法の有効性はラマン散乱測定および走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。図1-2に未精製の煤のラマンスペクトルを示す。1350 cm^{-1} 付近に見られるブロードなピークはD-bandと呼ばれ、非晶質炭素などのダングリングボンドを持つ炭素原子に起因するものである。1400 cm^{-1} から1500 cm^{-1} に観察されるブロードなピークはフラーレンのピークである。また、1590 cm^{-1} 付近に見られるピークはG-bandと呼ばれ、炭素原子の6角格子内振動に起因するピークである。図1-3に精製を行ったSWCNTsのラマン分光スペクトルを示す。未精製の

煤のラマンスペクトルと比較を行うと 1590cm^{-1} のピークは約 8 倍大きくなり、本精製法にて純度の高い SWCNTs が得られたことを示している。

2. 未精製焼結体の機械的特性

SWCNT 焼結体に含まれる不純物が機械的特性に及ぼす影響を明らかにするため、アーク放電法によって合成した精製を行っていない煤と、精製を行った SWCNTs を用いて作製した焼結体の機械的特性の比較を行った。焼結体の作製条件は、焼結圧力に 120MPa 、焼結温度に 1000°C である。図 1-4 に未精製の煤を使用した焼結体 (left) と精製を行った SWCNT 焼結体 (center) の SP 試験後の試験片を示す。未精製の煤を使用した焼結体は、脆性材料に特有な試験片中央部から放射状にき裂が進展する破壊を起こしたことが観察された。一方、精製を行った SWCNT 焼結体では負荷のために用いた球状パンチャーによる圧痕が形成され、き裂はその端部からコーン状に進展していることが認められた。図 1-5 に SP 試験により得られた応力-無次元化変位曲線を示す。実験結果は図 1-4 に示した試験片と同一なものである。いずれの試験片において負荷の初期段階においては弾性変形を示しているが、未精製の焼結体 (No-purification) では、荷重が最大値に達した後に急激に低下し、試験片が脆性破壊を生じたことが観察できる。精製を行った焼結体 (Purification) では、未精製のものには認められなかった、荷重の増加後にわずかな荷重低下を示すが、その後再び増加し最大荷重に達する非弾性変形的な破壊挙動を示し、大幅な変位の増加が観察された。SP 試験により得られた縦弾性係数および最大荷重までの仕事量の比較を表 1-3 に示す。縦弾性係数に大きな違いは観察されないが、仕事量の比較では、精製を行った焼結体の大幅な変位の増加に起因し未精製焼結体に比べ、大きな値が得られた。

3. SWCNTs-phenol resin 焼結体の機械的特性

精製を行った SWCNTs に結合材としてフェノール

樹脂を 50mass% 添加したものと精製を行った SWCNTs を用いて作製した焼結体の機械的特性の比較を行った。焼結体の作製条件は、焼結圧力に 40MPa 、焼結温度に 1000°C と 1200°C である。精製を行った焼結体およびフェノール樹脂を添加した焼結体は、図 1-4 (center) に示した破壊形態であった。図 1-6 に SP 試験により得られた荷重-荷重線変位曲線を示す。結合材を使用した焼結体 (Binder) では精製を行った SWCNT 焼結体 (No-binder) に比べ高い荷重を示すが、その最大値は SWCNT 焼結体に比べ早い段階で生じることが観察された。また、その破壊挙動は最大荷重に達した後に一度荷重は低下するが、その後再び増加に転じ、徐々に荷重が低下する準脆性的な破壊挙動を示した。表 1-4 に各試験片の縦弾性係数および最大荷重までの仕事量の比較を示す。縦弾性係数では、SWCNTs 焼結体に比べ結合材を使用した焼結体に、高い値が得られた。一方、最大荷重までの仕事量の比較では、焼結温度においてデータのばらつきは見られるものの、その値に大きな差は観察されなかった。

D. 考察

未精製の焼結体では、試料内に多く含まれている炭素系の不純物に起因して脆性破壊が生じたと推察される。一方、精製を行った SWCNTs では、試料内に含まれる SWCNTs の存在率の高さより、未精製の焼結体では確認されなかった非弾性変形を生じ、大幅な変位の増加が得られたと推察される。

E. 結論

実験結果より未精製焼結体では、脆性破壊が生じるため、生体材料の基材としては適していない。また、フェノール樹脂を添加した焼結体では SWCNTs と比較し、高い縦弾性係数が得られるが、フェノール樹脂の生体為害性の可能性より、生体材料の基材としては適していない。

-SWCNT 焼結体の最適作製条件-

A. 研究目的

未精製焼結体では脆性破壊が生じるため、生体材料の基材としては適していない。また、結合材としてフェノール樹脂を添加した焼結体では、無添加の SWCNT 焼結体に比べ、縦弾性係数は増加するが、生体為害性の可能性より生体材料には適していない。SWCNTs の優れた機械的特性および密度の低さを最大限生かした固化体の作製が必要である。そこで、精製を行った SWCNTs のみを使用し作製した SWCNT 焼結体の機械的特性に及ぼす焼結条件の影響を検討した。

B. 研究方法

焼結体および固化体の機械的特性評価には、小型試験法である SP 試験法による破壊特性評価を用い、縦弾性係数および破壊エネルギーの評価を行った。試験時におけるパンチャーの移動速度は 0.05mm/min とした。SP 試験による縦弾性係数 E_{SP} は有限要素法解析に基づく式(1)により評価した。破壊エネルギー G_{SP} は、式(2)により評価した。

$$E_{SP} = f(t/a) \frac{3a^2(1-\nu)(3+\nu)}{4\delta m^3} \quad (1)$$

$$G_{SP} = \frac{J_0}{A_0} \quad (2)$$

ここで、 $f(t/a)$ は薄板理論に対する板厚の補正係数、 P はパンチャー荷重、 ν はポアソン比、 δ は荷重線上変位、 t は板厚、 a は支点間半径である。 J_0 は最大荷重までの仕事量、 A_0 はパンチャーにより生じた圧痕の断面積である。縦弾性係数は、荷重-荷重線変位曲線の初期線形部分の傾き (P/δ) から求めた。一つの作製条件につき 2 個の試験片を評価し、縦弾性係数および破壊エネルギーの平均を求めた。

C. 研究結果

1. SWCNT 焼結体の機械的特性

図 1-7 に SP 試験により得られた縦弾性係数と焼結温度の関係を示す。焼結温度の増加に伴い、縦弾性係数は増加する傾向を示し、また負荷圧力が 40MPa に比べて 120MPa の方が高い値を示す傾向が観察された。40MPa の焼結条件では 800℃ 以下、120MPa では 600℃ 以下で最低値を示し、縦弾性係数に及ぼす焼結圧力および焼結温度の影響は観察されなくなった。SP 試験後の試験片には、負荷のために用いた球状パンチャーによる圧痕が形成され、き裂はその端部からコーン状に進展していることが認められた。これは、作製した SWCNT 焼結体は、未精製のものには認められなかった非弾性変形を有し、応力の再分配の結果によるものと推察される。破壊機構の詳細については今後さらに検討すべき課題である。図 1-8 に SP 試験により得られた破壊エネルギーと焼結温度の関係を示す。各圧力条件においても焼結温度の増加に伴い、破壊エネルギーは増加する傾向が観察される。1400℃、120MPa の条件で作製した焼結体については、変形の初期段階で最大荷重を示した結果、その破壊エネルギーは低下した。

2. SWCNT 焼結体の微細構造評価

SWCNT 焼結体の微細構造の評価には、ラマン分光器および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。図 1-9 に無次元化した強度比 $R(G/D)$ と焼結温度の関係を示す。各圧力条件において、焼結温度が高くなるにつれて試料内に含まれる SWCNTs の存在率が低くなる傾向を示し、40MPa に比べて 120MPa では顕著に現れる傾向であることが観察された。また、SEM による破面観察の結果からも、焼結圧力および焼結温度の増加に伴い、円柱状のバンドル構造からシート状の構造に変化したと思われる個所が観察された (図 1-10)。

D. 考察

ラマン散乱測定より、常温環境下で作製した固化体では強度比に圧力の影響が見られないことがか

ら、焼結過程のプラズマの効果、焼結温度および焼結圧力の相乗作用により SWCNTs の構造変化が生じたことが観察される。また、焼結圧力および焼結温度の増加に伴いその傾向は顕著に現れた。焼結体の機械的特性は焼結圧力および焼結温度の増加に伴い高くなることから、試料内の SWCNTs の構造変化と機械的特性に相関関係があることが推測される。

E. 結論

SWCNTs のみを SPS 法にて焼結体を作製することで、未精製焼結体では得られなかった非弾性変形を示す固化体を作製することができた。SWCNTs の優れた特性を有する基材材料の作製の可能性を示唆した。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1. 山本剛, 大坪誠, 佐藤義倫, 高橋亨, 大森守, 田路和幸, 橋田俊之: 単層カーボンナノチューブ焼結体の機械的特性に及ぼす不純物の影響. 日本傾斜機能材料研究会誌 (FGM2003 Sapporo) (in press)

2. 学会発表

1. 山本剛, 大坪誠, 佐藤義倫, 高橋亨, 大森守, 田路和幸, 橋田俊之: 単層カーボンナノチューブ焼結体の機械的特性に及ぼす不純物の影響. 第 15 回傾斜機能材料材料シンポジウム 札幌 2003 年 11 月
2. 山本剛, 大坪誠, 佐藤義倫, 高橋亨, 大森守, 田路和幸, 橋田俊之: 放電プラズマ焼結法により作製したカーボンナノチューブ焼結体の機械的特性. 第 26 回フラーレン・ナノチューブシンポジウム 名古屋 2004 年 1 月

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

-HA コーティングに関する研究-

A. 研究目的

超高齢社会の到来とともに生体の機能, 特に骨代替を目的とした人工関節や人工歯根などの生体インプラント材料に対する関心が高まっている。ハイドロキシアパタイト: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (以下 HA と省略) は生体骨の主な無機成分であり, 骨と直接的に結合する。よって HA セラミックスは生体活性セラミックスと呼ばれ, 病巣部を切除したために生じる比較的小さな骨欠損部に埋入される骨修復材料として用いられているが, HA セラミックス単体では機械強度が不足しており, 大腿骨など大きな荷重の加わる部位には使用できない。そのため, こうした部位の疾病に対して行われるインプラント材料には高強度な金属材料が使用されている。金属材料のなかでも Ti 系材料はその高い耐食性に由来する高い生体適合性を有する材料であるが, 骨との直接的な結合は期待できない。そこで Ti 系材料に HA をプラズマ溶射コーティングしたものが人工関節, 人工歯根に使用されている。しかしながら, 溶射による HA コーティング層は基板金属に本質的には接合しておらず, HA/Ti 界面強度が不足していることや, 高温プロセスであることによる HA の熱分解が指摘されており, この問題の解決が望まれている。

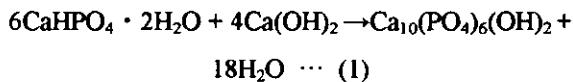
我々はこれまでに水熱ホットプレス法 (以下 HHP 法と省略) による HA/Ti 接合法を報告しているが, その接合形態は, 円柱状 HA セラミックスと円柱状 Ti パルク体の底面同士の接合である。形状としてはむしろ Ti 円柱側面に対する HA コーティングが望まれているのが現状である。本報では Ti および新規医療材料としての適用が考えられているカーボンナノチューブ (CNT) に対して, HHP 法の原理を応用した HA コーティング方法の可能性について検討を行った。

B. 研究方法

1. HA コーティング

HA を接合させる材料は、工業用純チタン（ニラコ社；純度 99.5%）を直径 1.5mm、長さ 20mm の円柱断面棒状のものを準備した（以下 Ti と省略）。強固な HA/Ti 接合を実現させるため、Ti を耐水研磨紙で研磨した後アルカリ性溶液を用いた表面処理を施した。用いた溶液は濃度 5mol/l の水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液である。処理条件は温度 150℃、処理時間 2h である。Ti 表面処理について Table 2-1 に整理する。

本研究において、HHP 法を用いて、以下の化学反応を利用して HA を合成・固化し、同時に Ti と接合させた。出発原料はいずれも市販試薬を用いた。



リン酸水素カルシウム二水和物（ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：DCPD；関東化学，試薬特級，純度 98.0%）と水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ；関東化学，試薬特級，純度 96.0%）をそれぞれ Ca/P のモル比が HA の化学量論組成である 1.67 となるように秤量し、乳鉢で 1h 混合したものを HA 出発原料とした。

Ti への HA コーティングの方法として、材料をカプセル内部に封入してカプセル外部から熱と圧力をかける熱間等方静水圧プレス（HIP）を模倣した二重構造カプセル法を用いた。カプセルの構造概略図を Fig.2-1 に示す。Ti と HA 出発原料を包むカプセル I は FEP 製（130℃で周方向に約 2 割収縮）である。材料を充填した FEP チューブの両端を金属製のクリップで留めることで、材料自体は流出させずに反応段階で発生する水をここから外部へ排出させることで、HHP 法の原理が保たれる仕組みである。カプセル I より搾り出された水は外側のポリ塩化ビニリデン製のカプセル II 内に存在するアルミナ粉末（粒径 3 μm）中に吸収されることと

なる。カプセル II はクリップシーラーで熱圧着処理を施すことでカプセル内部と外部は完全に閉鎖される。またカプセル内部は封をする前に真空ポンプを用いて内部を減圧することで、粉末物質の流動性の抑制ならびに外部との完全閉鎖を確認する。この二重構造をもったカプセルをバッチ式オートクレーブ中に入れ、水を伝熱および圧力媒体として使用することで等方熱間プレス（HIP）を模倣した状態を実現した。処理条件については、圧力 40MPa、処理温度 135℃、処理時間は最高 24h である。

2. 界面強度試験

得られた HA コーティング材は、HA/Ti 界面強度を評価するために引抜試験に供した。試験片の概略図を Fig.2-2 に示す。試料を樹脂中に片側 10mm 程度埋入して固めた後、インストロン型材料試験機を用い、引張速度 0.5mm/min で引抜試験を実施し、荷重-変位曲線を得た。これより界面せん断強度 τ 、界面破壊エネルギー G をそれぞれ下記式 (2), (3) より導出し、これらの値で HA コーティングの付着強度を評価した。また界面強度試験に供した試料から削り落とした HA コーティングは、粉末 X 線回折パターン解析（XRD）に供し、作製された HA コーティングの生成相の同定を行った。

$$\tau = \frac{P_{\max}}{\pi d L} \quad \dots (2),$$

$$G = \frac{A}{\pi d L} \quad \left(A = \int_0^L P d\delta \right) \quad \dots (3)$$

ここで P は荷重、 d は直径（φ1.5mm）、 L は試験片の埋込深さ、 δ は変位である。

C. 研究結果

二重構造を有するカプセルを用いることで 50 μm 程度の均一な膜厚を有する HA コーティングが得られた。コーティング材の写真を Fig.2-3 に示す。得ら

れた HA コーティング試料を引抜試験に供したときの荷重-変位曲線 (Fig.2-4) から τ , G をそれぞれ算出し, オートクレーブ処理時間との関係を Fig. 2-5, 2-6 にそれぞれに整理する. HA コーティングの粉末 XRD 解析結果 (Fig.2-7) より, 出発原料が完全に HA に転化するのに, オートクレーブ処理が 12 時間程度必要であることが判明しており, よってオートクレーブ処理 10 時間の位置に便宜的に点線を引いてある. この線の右側の領域ではコーティングは完全に HA に転化しており, この領域における付着強度について注目した. 全体としての傾向として, Ti 表面処理 A, B, C の順に付着強度が大きいことがわかる. すべての表面処理において同じ NaOH 水溶液を用いているが, 150℃での水熱処理を施したもののほうが付着強度は高く, また同じ水熱処理を施した材料でも, 研磨紙の粒度が小さい, つまり Ti 表面粗さが小さいほど付着強度が高いことがわかった. 参照データとして, NaOH 水溶液処理を行わない "Ref" 試験片のデータも Fig.2-5, 2-6 中に記した. これと比較すると処理条件 A, B については HA コーティング付着特性向上が顕著である. 特に A については, すべての試験片において, 引抜試験後の写真 (Fig. 2-8) に見られるように, HA が Ti 上に残留していることが目視でも確認できた. これはき裂が HA/Ti 界面ではなく, HA コーティング中を進展していることを証明するものである. 換言すれば, 界面強度は HA コーティング自身の強度と同等ないしそれ以上であることが示唆するものである. 算出されたせん断強度 τ は 4.2MPa であり, 界面強度はこれ以上であると思われる. また処理条件 C についてはその溶液処理の効果は希薄であり, 付着強度が低下する場合も認められた. つまり特定の条件下で NaOH 処理を行わないと付着強度の向上は望めないことがわかった. それぞれの表面処理材について, オートクレーブ処理 24 時間の試験片のせん断強度とそのき裂進展サイトを Table 2-2 にまとめた. 本報により, ダブルカプセル法において高い付着強度と HA 完全転化を両立する, Ti 表面処理条件が見出された.

D. 考察

新たに開発された二重カプセルに材料を装填し, オートクレーブ処理することにより得られる HA コーティング方法は, 我々がこれまで報告してきた水熱ホットプレス法による HA/Ti 接合体と同様に, 強固な HA/Ti 接合強度を有している. HA コーティングの付着強度は, 従来材は機械的なアンカーリングに依存するものであり, 表面粗さが大きい方が高い付着強度が得られる. しかしながら, ダブルカプセル法による HA コーティングについては, こうした傾向は当てはまらなかった. 今後その詳細について検討する必要がある.

また生体不活性な材料の表面に HA をコーティングする方法として, 従来用いられているプラズマ溶射などによるセラミックスコーティングと比較すると, 本法で作製された HA コーティングは, 熱分解は認められず, 生体内での溶解などによる消失は起きないものと思われる.

E. 結論

二重カプセル法による HA コーティング方法を開発し, その付着強度について検討した. 適切な条件下で Ti 表面処理を行った場合, HA/Ti 界面が HA コーティング自体と同等ないしそれ以上のせん断強度を有し, かつ従来の方法では不可避であった熱分解のない HA コーティングが作製できることが示された.

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1. 小野木伯薫, 細井和幸, 橋田俊之: 骨置換材料のための水熱ホットプレス法によるハイドロキシアパタイトセラミックス-チタン接合体の作製. 日本生体電気刺激研究会誌, 第 17 巻 pp. 21-25 (2003).

2. 李俊国, 小野木伯薫, 劉麗輝, 橋田俊之 : HAp セラミックスの層状構造形成に及ぼす NH_4^+ の役割. 日本生体電気刺激研究会誌, 第 17 巻 pp. 27-33 (2003)
 3. Takamasa Onoki, Kazuyuki Hosoi and Toshiyuki Hashida : Novel Techniques of Hydroxyapatite Coating on Titanium Utilizing Hydrothermal Hot-pressing. Trans. MRS-J, Vol.29, 2004. (in press)
 4. Takamasa Onoki, Kazuyuki Hosoi and Toshiyuki Hashida : GD-OES Analysis of the Interface between Titanium and Hydroxyapatite Ceramics Produced by Hydrothermal Hot-pressing Method. Trans. MRS-J, Vol.29, 2004. (in press)
 5. Mamoru Ohmori, Akira Ohkubo, Takamasa Onoki and Toshiyuki Hashida : Synthesis of Hydroxyapatite by SPS. Trans. MRS-J, Vol.29, 2004. (in press)
 6. 小野木伯薫, 田中雅明, 細井和幸, 橋田俊之 : 水熱ホットプレス法によるチタンとハイドロキシアパタイトセラミックス接合に及ぼす圧力, 反応時間の影響. 日本傾斜機能材料研究会誌 (FGM2003 Sapporo) (in press)
2. 学会発表
1. Takamasa Onoki, Kazuyuki Hosoi and Toshiyuki Hashida; The Effects of Chitosan Addition on Joining Behaviour of Hydroxyapatite Ceramics and Titanium by Hydrothermal Hot-pressing, The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramics Societies Incorporating the 16th Fall Meeting of the Ceramics Society of Japan, September 29-October 2, 2003, Nagoya, Japan.
 2. Takamasa Onoki, Kazuyuki Hosoi and Toshiyuki Hashida, Novel Techniques of Hydroxyapatite Coating on Titanium Utilizing Hydrothermal Hot-pressing, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2003), October 8-13,2003, Yokohama, Japan.
 3. Takamasa Onoki, Kazuyuki Hosoi and Toshiyuki Hashida, GD-OES Analysis of the Interface between Titanium and Hydroxyapatite Ceramics Produced by Hydrothermal Hot-pressing Method, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2003), October 8-13,2003, Yokohama, Japan.
 4. Mamoru Ohmori, Akira Ohkubo, Takamasa Onoki and Toshiyuki Hashida, Synthesis of Hydroxyapatite by SPS, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2003), October 8-13,2003, Yokohama, Japan.
 5. 小野木伯薫, 細井和幸, 橋田俊之 : 水熱法による Ti 合金とハイドロキシアパタイトとの接合特性, 日本金属学会 2003 年春期大会 千葉 2003 年 3 月
 6. 大森守, 大久保昭, 橋田俊之, 小野木伯薫, SPS 法によるハイドロキシアパタイトの低温合成, 第 11 回機械材料・材料加工技術講演会 M&P2003 東京 2003 年 10 月
 7. 小野木伯薫, 田中雅明, 細井和幸, 橋田俊之 : 水熱ホットプレス法によるチタンとハイドロキシアパタイトセラミックス接合に及ぼす圧力, 反応時間の影響, 第 15 回傾斜機能材料材料シンポジウム 札幌 2003 年 11 月
- H. 知的財産権の出願・登録状況
なし

Table 1-1 Processing conditions of SWCNT solids prepared by spark plasma sintering

Materials	Sintering temperature (°C)	Sintering pressure (MPa)	Duration time (sec)
No-purification solids	1000	120	5
SWCNT solids	600-1400	40, 120	5
SWCNTs+Phenol resin solids	1000, 1200	40	5

Table 1-2 Processing conditions of SWCNT solids prepared by compaction only

Materials	Compaction temperature (°C)	Compaction pressure (MPa)	Duration time (sec)
SWCNT solids	25	40, 120	5

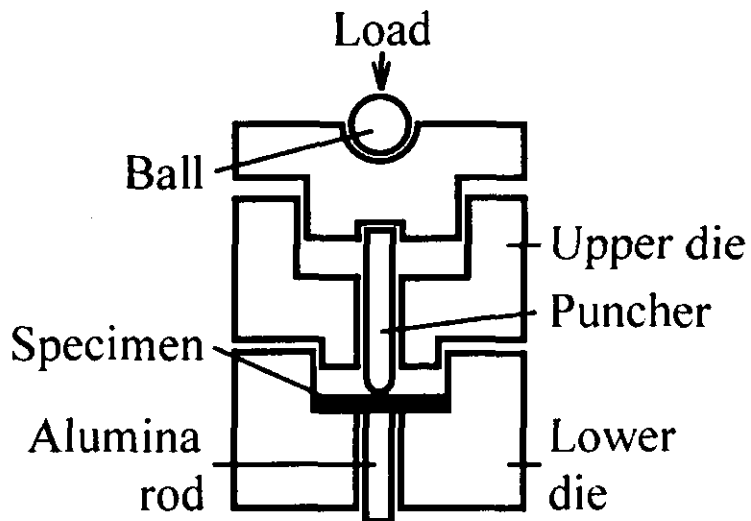


Fig. 1-1 Schematic illustration of small punch testing method.

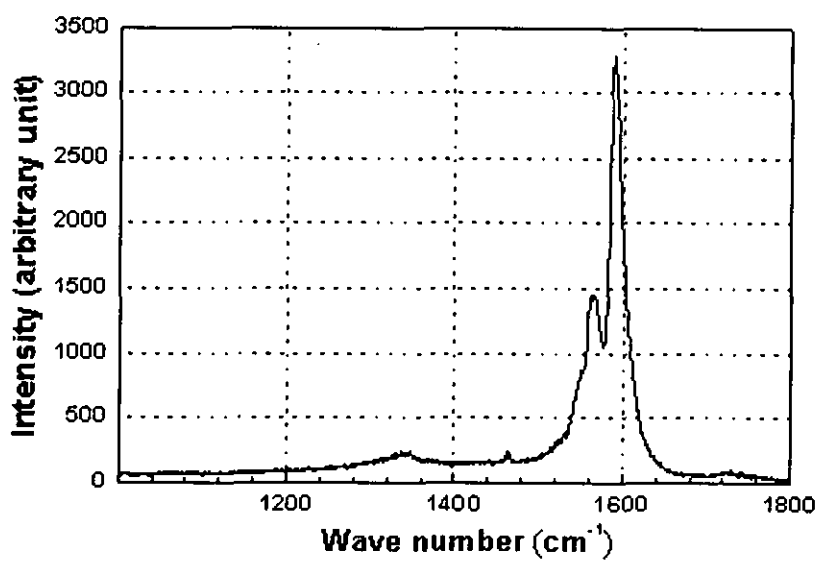


Fig. 1-2 Raman spectrum of raw-soot.

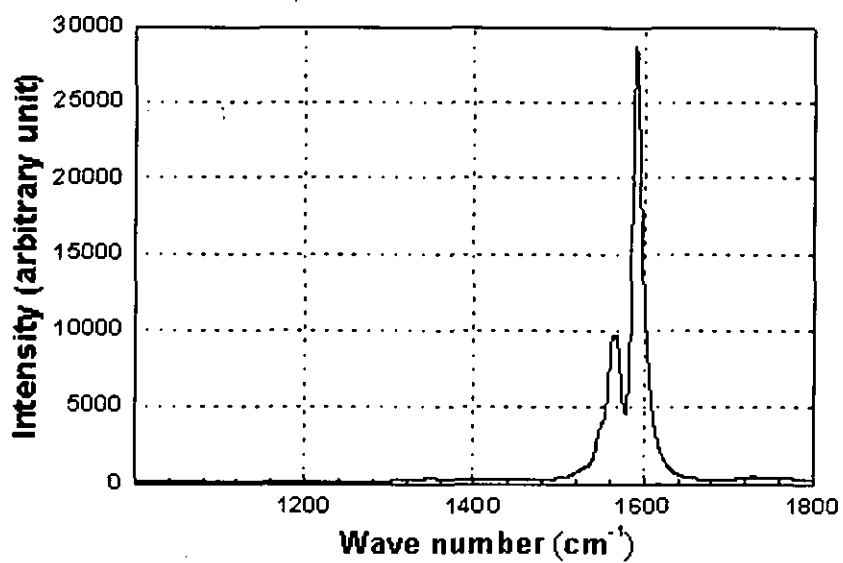


Fig. 1-3 Raman spectrum of purified SWCNTs.

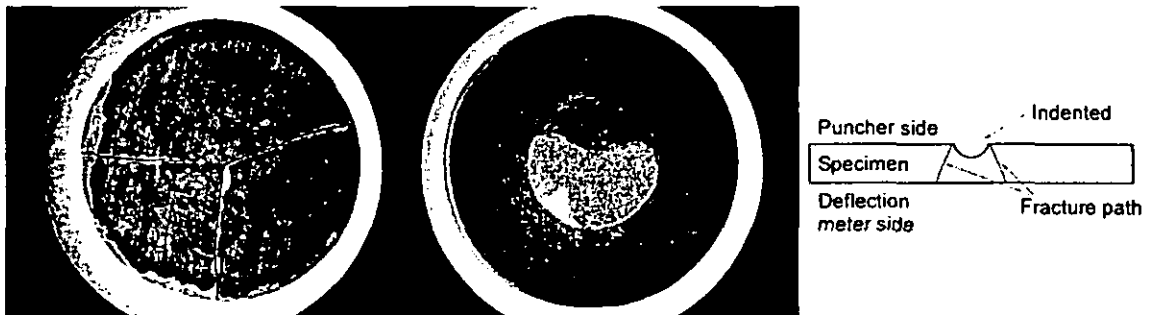


Fig. 1-4 Crack propagation in the solid prepared using unpurified raw-soot (left) and SWCNT solid (center). Schematic illustration of the fracture path in the SWCNT solid in also shown (right).

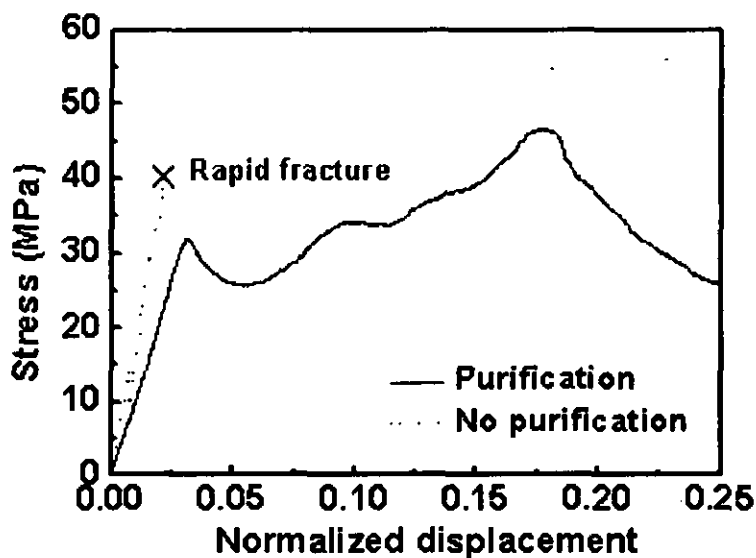


Fig. 1-5 Stress - normalized displacement curve of SWCNT solid (Purification) and no purification solid (No purification).

Table 1-3 Processing conditions and mechanical properties of SWCNT solids and no-purification solids prepared by spark plasma sintering

Materials	Processing conditions	Young's modulus E_{SP} (GPa)	Bulk density (Mg/m^3)	Work of fracture J_{SP} (N·mm)
SWCNT solids	1000°C, 120MPa 5min	0.66	1.55	9.0
No-purification solids	1000°C, 120MPa 5min	0.74	1.90	1.4

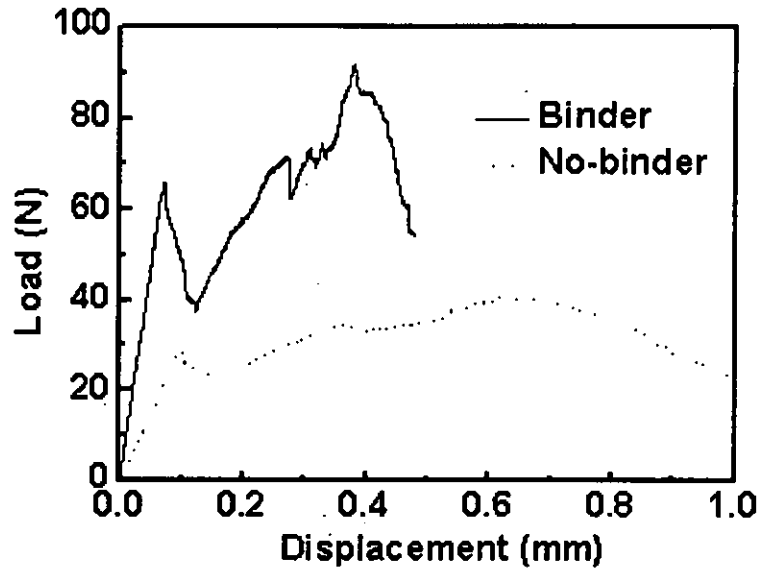


Fig. 1-6 Load - displacement curve of SWNT solid (No-binder) and phenol resin solid (Binder). (Processing conditions: 1000°C, 40MPa)

Table 1-4 Processing conditions and mechanical properties of SWCNT solids and SWCNTs-phenol resin solids prepared by spark plasma sintering

Materials	Processing conditions	Young's modulus E_{SP} (GPa)	Bulk density (Mg/m ³)	Work of fracture J_{SP} (N·mm)
SWCNT solids	1000°C, 40MPa 5min	0.41	1.32	9.1
SWCNT solids	1200°C, 40MPa 5min	0.57	1.39	11.6
SWCNTs-phenol resin solids	1000°C, 40MPa 5min	1.61	1.42	15.8
SWCNTs-phenol resin solids	1200°C, 40MPa 5min	1.81	1.38	5.2