

構造を調べるために X 線回折を測定した。原料の多層カーボンナノチューブの回折図は黒鉛のそれとほとんど同じである。1000°C での固化体の回折図はまだ原料と同じであるが、1200°C と温度を高くすると黒鉛の(101)ピークが他に比べて大きくなり、1400°C ではさらにそれが著しくなっている。この 1400°C で得られた固化体には黒鉛にはない回折ピークが現れ、1600°C での固化でそれがさらに明瞭になっている。この 1600°C 固化体の X 線回折図を図 3 に示し、参考に角印で黒鉛のピーク位置を記入した。新しいピークはこれまでの報告されている黒鉛の結晶のそれと一致せず、新しい炭素の結晶ができている可能性がある。図 4 には 1600°C の固化体の透過電子顕微鏡写真を示す。この部分では多層カーボンナノチューブが分解し新たな炭素の結晶が生成していることが観察される。図 4 に観察されたような部分は、全体では一部分で、この温度でもかなりの多層カーボンナノチューブが分解されずに残っている。表 1 には 1000°C、1200°C、1400°C の各温度で得られた固化体の嵩密度、弾性定数、開孔率を示す。嵩密度は 1000°C の固化ではその他のものより低く固化が十分に行われていないと思われる。1200°C での固化では嵩密度 1.73g/cm<sup>3</sup> と一番大きくなっている。人工骨の嵩密度は 1.6~2.1g/cm<sup>3</sup> であり [8]、固化体の嵩密度は人工骨とほぼ同じである。多層カーボンナノチューブはチューブ構造のために黒鉛の理論密度 2.266g/cm<sup>3</sup> より小さいはずであり、正確値に関する報告はないので相対密度を計算できないが、図 2 の光学顕微鏡の写真から推定すると 90%以上の緻密体になっていると思われる。開孔率はどの固化体での 16%でほぼ同じであり、これはチューブ構造によると考えられる。閉じた孔の割合は黒鉛の理論密度から計算してお

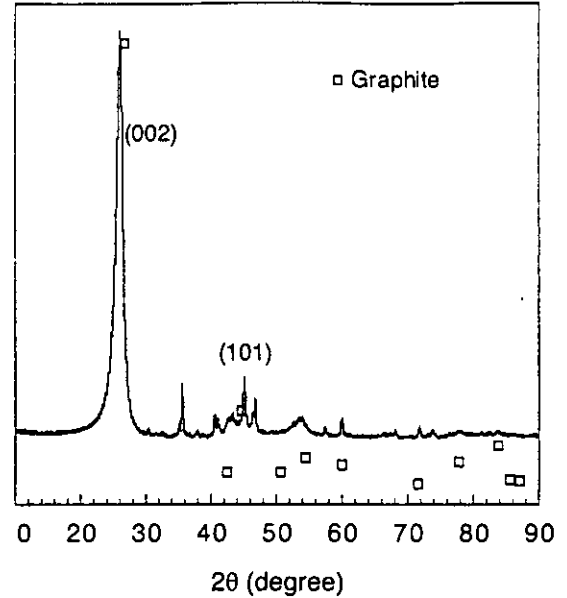


図 3 1600°C で固化した MWNT の X 線回折図

り、多層カーボンナノチューブの理論密度が小さいのと考えられるので、これらの値も小さくなるはずである。ヤング率は 1200°C の固化体で 11.1GPa となっている。嵩密度が 2.0g/cm<sup>3</sup> と大きい炭素製品のヤング率が 16GPa であることを考えると、先の固化体のヤング率は小さくはない。人工骨のヤング率が 7~30GPa であり [8]、固化体のヤング率は同じ大きさとなっている。1000°C 固化体のポアソン比が負になっているが、これはこの温度で緻密化が十分に進行していないためである。その他の固化体のポアソン比は小さく、歪みがチューブ構造で吸収されていることが考えられる。曲げ試験を行ったが塑性変形に類似する変形のために測定できなかった。

表 1 固化した MWNT の密度と弾性定数

Consolidation temperature (°C)	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Apparent porosity (%)	Closed porosity (%)	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio
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

#### 2.4. ハイドロキシアパタイトの被覆

従来から行われているハイドロキシアパタイトの合成には、原料をゾルゲル法で調整して 800°C で結晶化させて作る方法、水蒸気雰囲気 で 1200°C で反応させる方法、水熱法で 200°C で析出させる方法の 3 種類がある。薄膜を商業的に作るにはプラズマ溶射法が適用されているが、この方法では溶射の際にハイドロキシアパタイトが分解するため、できた膜は分解生成物で構成されている。スパッタ法でも薄膜が作られているが、この方法で得られる膜は非晶質でありこれは生体内で消費されるため、高温にして結晶化しなければならない。この結晶化の過程で基盤との熱膨張差によってクラックが入ってしまう。この結果、ハイドロキシアパタイトを分解せずに、そして結晶性のままで生体材料の基盤の上に被覆する技術の開発が求められてきた。

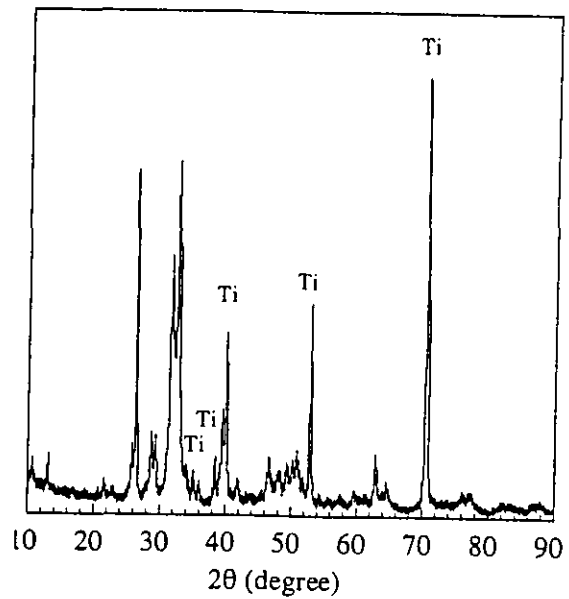


図 5 Ti 板上に 350°C の 600 MPa で被覆した HA の X 線回折図

本研究においては水熱合成で使われる 6 モルの  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と 4 モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  とを原料にして、これから懸濁液を作りその中に基盤を浸して膜を作り、それを SPS にて反応させてハイドロキシアパタイトを生成させ、同時に基盤と密着させる方法を開発した。6 モルの  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と 4 モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との混合原料を、単に 1000°C 以上に加熱してもハイドロキシアパタイトは生成しない。SPS 法で 300 MPa 以上に加圧し 600°C に加熱することでハイドロキシアパタイトを生成することができることを見つけた。温度を 1000°C と高くすると加圧力を 120 MPa まで下げることができる。

Ti 金属基盤上へのハイドロキシアパタイトの被覆を 200°C から 600°C まで温度を変えて行ったその結果、500°C 以上では膜が基盤からはげ落ちて密着させることができなかった。はげ落ちた部分の Ti は変色し、原料と Ti との間で反応起きているようである。200°C ではハイドロキシアパタイトが生成せず、300°C 以上に加熱すると生成するようになる。ハイドロキシアパタイトの生成と密着性の最も良い温度は 350°C であった。この温度で得られた膜の X 線回折図を図 5 に示す。ハイドロキシアパタイトは生成しているが回折ピークは幅広い。Ti 上の膜ではハイドロキシアパタイトは 300°C で生成し、先に述べた 600°C の温度よりかなり低く、Ti の効果が生成温度を低下させている。

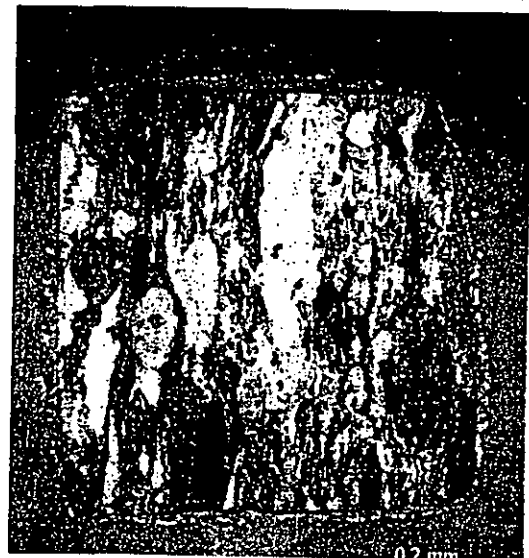


図 6 HA を被覆した固化 MWNT の光顕微鏡写真

多層カーボンナノチューブの固化体上にハイドロキシアパタイトの被覆を 600°C で試みたが、生

成した膜は剥がれ落ちて密着できなかった。加圧力を 120MPa に下げ、温度を 1000°C で得られたハイドロキシアパタイト膜は密着性がよく剥げ落ちることはなかった。この被覆膜の光学顕微鏡写真を図 6 に示す。膜にはクラックがなく密着性もよく見える。切断などの加工を施しても剥げ落ちないことから、かなり密着性のある良い膜ではないかと推定される。

#### 謝辞

X線回折の測定を行った村上義弘氏、電子顕微鏡観察を行ってくれた伊藤俊氏、光学顕微鏡観察を行った故佐藤芳幸氏に深謝するしだいです。

#### 参考文献

- 1) A. Bougrine, N. Dupont-Pavlovsky, A. Naji, J. Ghanbaja, J. F. Mareche and D. Billaud: Carbon, 39 (2001), 685.
- 2) H. Boeder and E. Fitzer: Carbon, 8 (1970), 453.
- 3) M. Omori: Mater. Sci. Eng., A287 (2000), 183.
- 4) P. E. Wang and T. K. Chaki: J. Mater. Sci. Mater. Med., 4 (1993) 150.
- 5) B. Koch, J. G. C. Wolke and K. de Groot: J. Biomed. Mater. Res., 24 (1990) 655.
- 6) J. L. Ong, L. C. Lucas, W. R. Lacefield and E. D. Rigney: Biomater., 13 (1992) 249.
- 7) K. Hosoi, T. Hashida, H. Takahashi, N. Yamazaki and T. Korenaga: J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996), 2771
- 8) L. H. Hench: J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998), 1705.

# カーボンナノチューブの生体材料への応用 *in vitro* および *in vivo* でのカーボンナノチューブに対する反応

○ 横山 敦郎, 山本 悟, 赤坂 司, 野田坂 佳伸, 進藤 正信, 向後 隆男, 川崎 貴生  
北海道大学大学院歯学研究科  
古月文志  
北海道大学大学院理学研究科  
佐藤義倫, 田路和幸  
東北大学大学院環境科学学研究所  
小野木伯薫, 橋田俊之  
東北大学大学院工学研究科  
大森 守  
東北大学金属材料研究所

## 1. 緒言

平成 14 年度の第二回研究成果発表会において, 我々は, カーボンナノファイバー(CNF), フラレンおよび SPS で焼結したカーボンナノチューブ(CNT)の軟組織および骨内埋入時の組織反応について報告した. 今回は, CNT および CNF の生体材料への応用を目的とし, *in vivo* での動物埋入実験および *in vitro* での骨芽細胞様細胞の培養を行った. 今回の第三回研究成果発表会においてはその一部を供覧したい.

## 2. 実験材料および方法

### 1) 材料

#### (1) *in vivo* 用試料

CNF: 東北大学田路研より供与された触媒金属を除去した CNF を用いた. さらにこの CNF を北大古月研により可溶化した水溶性 CNF を凍結乾燥したアテロコラーゲンに浸漬(CNF+Col)し, 皮下組織埋入用試料を作製した.

CNT: NanoLab 社製 CNT (純度 80%) を用いた. CNF と同様に可溶化した CNT を凍結乾燥したアテロコラーゲンに浸漬し(CNT+Col), 皮下組織埋入用試料を作製した. さらに CNT を蒸留水に懸濁後, 吸引濾過することにより, 膜状に成型したものを作製した.

CNT-HAp: CNT を放電プラズマ焼結法 (SPS 法) を用いて, 120MPa, 120°C, Phenol resin30% で焼結後, PVD 法で Ti コーティングを施し, 角柱に切り出した後, 水熱ホットプレスにより HAp コーティングした試料を骨内埋入用試料とした (東北大橋田研より供与).

#### (2) *in vitro* 用試料

CNT コーティング膜: NanoLab 社製 CNT を蒸留水に懸濁し, PTFE およびポリカーボネート(PC)膜で吸引濾過することにより, CNT を PTFE および PC に付着させた(CNT+PTFE 膜, CNT+PC 膜).

### 2) 方法

#### (1) *in vivo* 埋入試験

CNF, CNT, CNF+Col および CNT+Col については、6 週齢雄性ウイスター系ラットを実験動物として用い、腹部皮下に形成したポケット内に埋入し、埋入後 1 および 4 週で屠殺し、組織学的に検索した。CNT-HAp については、14 週齢雄性ウイスター系ラットを実験動物として用い、大腿骨に形成した骨欠損部から骨髓腔に埋入した。埋入後 6 週で屠殺し、組織学的に検索するとともに、EPMA にて面分析を行った。

## (2) *in vitro* 細胞培養

CNT+PTFE 膜および CNT+PC 膜を 6 cm polystyrene dish に置き、ヒト骨肉腫由来の骨芽細胞様細胞である Saos2 を  $1.5 \times 10^6$  個播種した。10%牛胎児血清および抗生剤を添加したダルベッコ変法イーグル培地 (DMEM) を用い 37℃, 5%CO<sub>2</sub> の気相下で培養した。培養 10 および 20 日後、SEM にて観察した。

## 3. 結果

### 1) *in vivo* 埋入試験

#### (1) CNF について

CNF については、1 週後の結果については、第 2 回研究発表会にて報告した。4 週後の結果については、当日に報告する予定である。

#### (2) CNT について

1 週後、CNT 塊は肉芽組織に被包されており、CNT 周囲には多くのマクロファージや異物巨細胞が観察されたが、周囲組織には好中球の浸潤や壊死組織などは観察されなかった(Fig. 1, 2)。4 週後では、CNT 塊は線維性結合組織に被包されていたが、CNT 周囲には多数のマクロファージや異物巨細胞が残存しており、肉芽腫性炎の状態を呈していた(Fig. 3, 4)。TEM 観察では、CNT は凝集しており、周囲にはマクロファージや異物巨細胞が認められ、これらの細胞は CNT 塊に接してはいないものの貪食している像はほとんど観察されなかった(Fig. 5, 6, 7)。また、幅 5nm 程度の CNT と考えられる線状の構造が強拡大像にて観察された(Fig. 8, 9)。

膜状に成型した CNT には、周囲に多数の異物巨細胞が認められたが、変性や壊死などの強い炎症反応は認められなかった(Fig. 10)。この膜状に成型した CNT にコラーゲンを塗布したものを埋入した場合、コラーゲンが CNT 表面に認められ、細胞が接していない部位も認められた(Fig. 11)。

#### (3) CNT-HAp について

CNT-HAp は、骨髓腔の中央に認められた(Fig. 12)。CNT の表層の多くの部分には、一層の新生骨が直接接しているのが観察された(Fig. 13)。

### 2) *in vitro* 試験

#### (1) CNT+PTFE 膜について

培養 10 日後、CNT+PTFE 膜上で、Saos2 は伸展していたが、対照である PTFE 膜上では、伸展している細胞は少なく、細胞数も CNT+PTFE 膜に比較し少ない傾向を示した(Fig. 14, 15)。細胞間には、PTFE に付着した直径 30nm の CNT が観察された(Fig. 16)。培養 20 日後では、伸展していた細胞は一部で重層化し、結節を形成していた(Fig. 17)。細胞表面には、顆粒状の構造が認められたが、EDX においては、Ca や P は検出されなかった(Fig. 18)。

## (2)CNT+PC 膜について

培養 10 日後, CNT+PC 膜上で細胞の伸展がみられたが, 対照である PC 膜上では, 伸展している細胞は少なく, 細胞数も CNT+PTFE 膜に比較し少ない傾向を示した. CNT+PTFE 膜に比較すると細胞数および伸展の程度は少ない傾向を示した(Fig. 19, 20). 強拡大では, 細胞の突起と CNT との接触を示唆する像も認められた (Fig. 21).

培養 20 日後では, CNT+PC 膜上で細胞はさらに伸展していたが, CNT+PTFE 膜でみられた細胞の重層化や結節の形成は認められなかった(Fig. 22). 10 日後同様に, 細胞と CNT の接触が一部に観察された(Fig. 23). CNT 表面には, 多数の顆粒状の構造が認められた(Fig. 24).

## 3. 考察

### 1) *in vivo* 埋入試験の結果について

CNF については, 前回にも報告したように, 変性や壊死などの強い炎症反応は起こさず, 食食系の細胞に, ある程度凝集した大きさであっても食食されることが示唆された. 食食された後の CNF については今後さらに長期的な観察が必要であろう.

CNT については, マクロファージや異物巨細胞に近接するものの食食されている像はほとんど観察されなかった. これは, 使用した CNT が凝集し, 形態的にも大きき的にも食食されづらかったためと推察された. 今回使用した CNT は, 純度 80%であるため, 夾雑物が凝集に影響している可能性が示唆された. 現在, 純度を高めた CNT について, 埋め込み実験を行っている. 蒸留水に懸濁した CNT を濾過することにより膜に成型した試料にコラーゲンを塗布した場合, CNT 膜表面に異物巨細胞が観察されず, コラーゲンを介して間葉細胞が認められた. この結果から, CNT とタンパクとの間に比較的強い結合が推察され, 今後, 成長因子などに対する CNT のスキャホールドとしての可能性が示唆された.

CNT-HAp については, 炎症反応はほとんど観察されず, 良好な組織適合性を示した. 前回の発表において, フェノール樹脂を含む CNT 固化体に Ti を被覆した試料は, 骨との適合性に問題のあることが示された. 今回この試料に水熱ホットプレス法で HAp をコーティングした場合, 骨との適合性が改善したことから, この水熱ホットプレス法による HAp の CNT 固化体へのコーティングは有効であることが示された. しかし, 埋入操作時に HAp コーティングの剥離が生じたことから, コーティング層の薄膜化や強度の向上が望まれる.

### 2) *in vitro* 細胞培養試験の結果について

CNT を吸引濾過によりコーティングした PTFE 膜および PC 膜上で骨芽細胞様細胞である Saos2 を培養した場合, コーティングしていない膜上で培養した場合に比較し, 細胞の増殖および伸展は速い傾向を示した. この理由として, CNT のコーティングによる膜の表面構造の変化や CNT への血清タンパクの吸着が考えられる. 直径 60nm 程度の CF(carbon fiber)上で骨芽細胞を培養した場合, 直径 100nm 以上の CF で培養した場合に比較し増殖は速く, アルカリフォスファターゼの活性も高いとの報告もあり, 今後さらなる研究が必要と考えられる. 現在, 細胞数の計測およびこの CNT への細胞の伸展, 増殖を *in vitro* へ応用した実験を行っている.

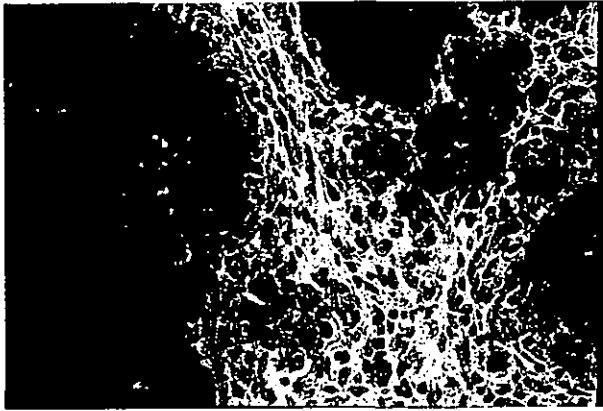


Fig. 1 CNT 周囲には, 多数の貪食系細胞が観察される 埋入 1 週後

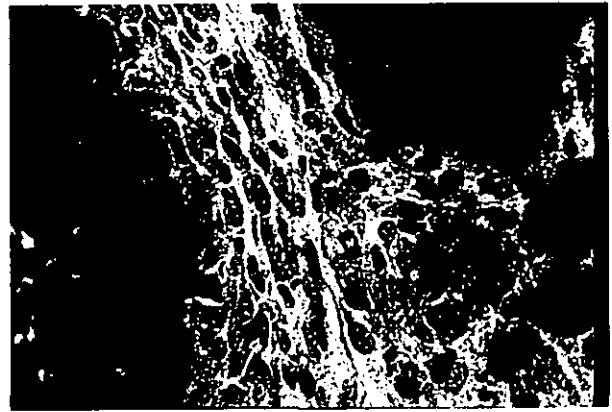


Fig. 2 Fig. 1 の強拡大像

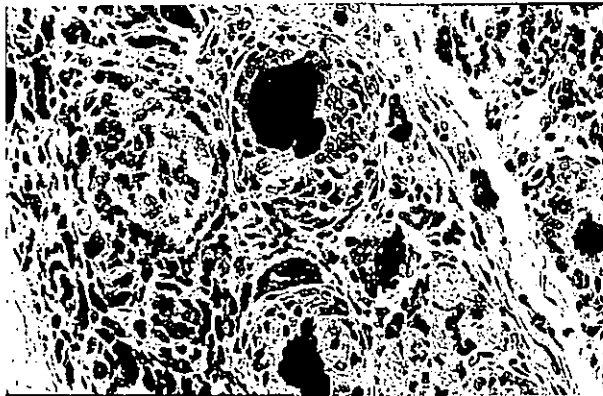


Fig. 3 CNT は肉芽組織に被包されている. 埋入 4 週後

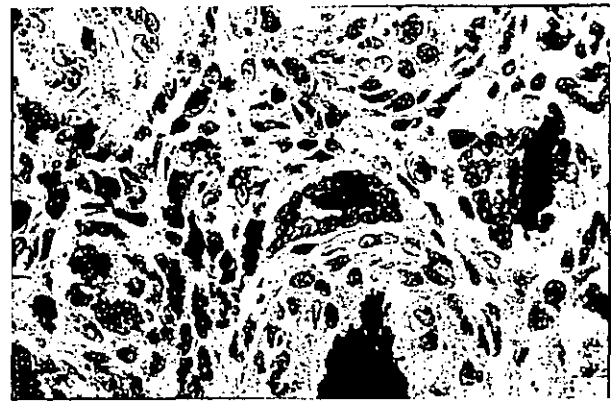


Fig. 4 Fig. 2 の強拡大像



Fig. 5 CNT 埋入 1 週後  
マクロファージに接して CNT が観察される

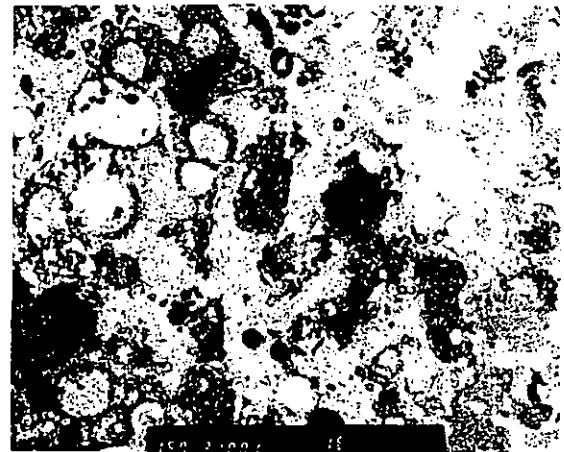


Fig. 6 CNT 埋入 1 週後  
マクロファージ内に CNT が観察される



Fig. 7 CNT 埋入 1 週後  
マクロファージに接して CNT が観察される。

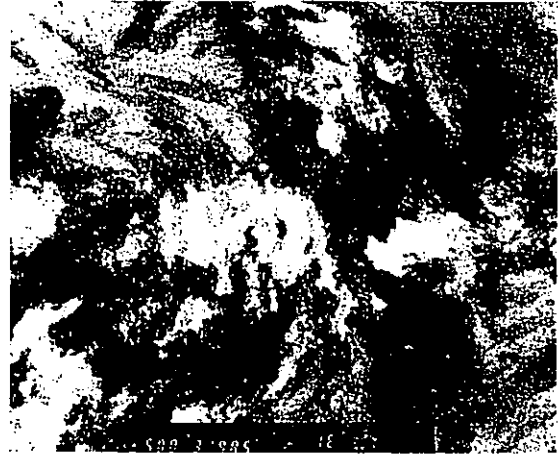


Fig. 8 CNT 埋入 1 週後  
幅 5nm 程度の線状の構造が観察される

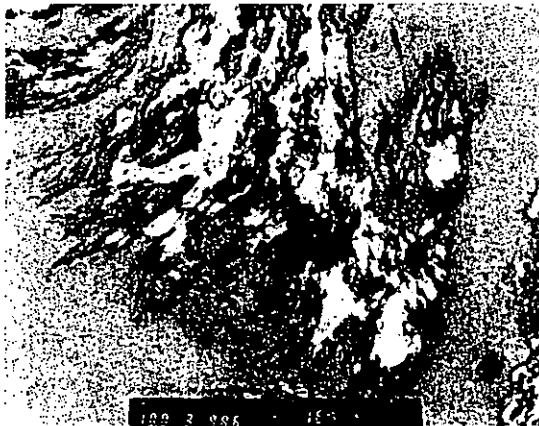


Fig. 9 CNT 埋入 1 週後  
幅 5nm 程度の線状の構造が観察される

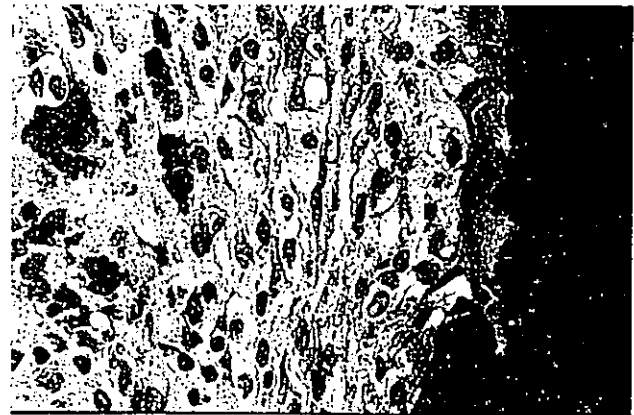


Fig. 10 CNT 膜埋入 1 週後  
異物巨細胞が CNT 膜表面に観察される

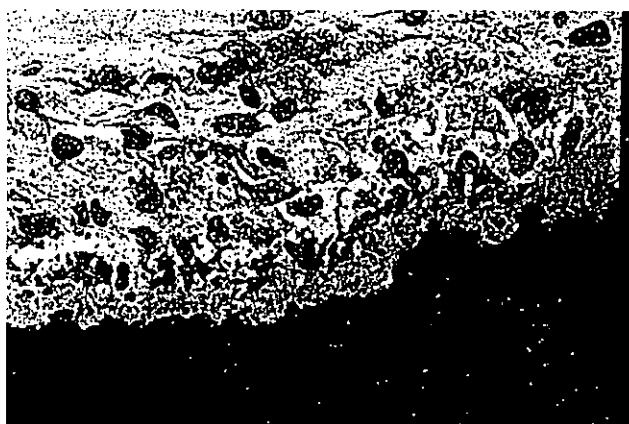


Fig. 11 CNT 膜+Collagen 埋入 1 週後  
CNT 膜表面にはコラーゲンが認められる。

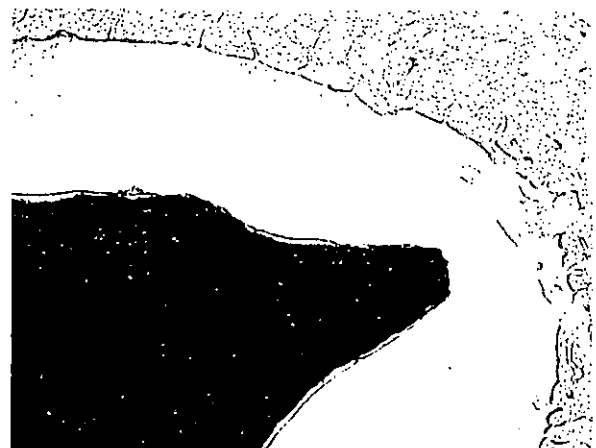


Fig. 12 CNT+HAp 埋入 6 週後  
骨髓腔内に CNT-HAp を認める





Fig.13 CNT-HAp 埋入 6 週後  
 新生骨は HAp と直接接している。



Fig. 14 PTFE 培養 10 日後  
 細胞数は少なく、伸展も少ない



Fig. 15 CNT+PTFE 培養 10 日後  
 細胞は密に付着し、伸展している



Fig. 16 CNT+PTFE 培養 10 日後  
 直径 30nm 程度の CNT が PTFE 上に観察される

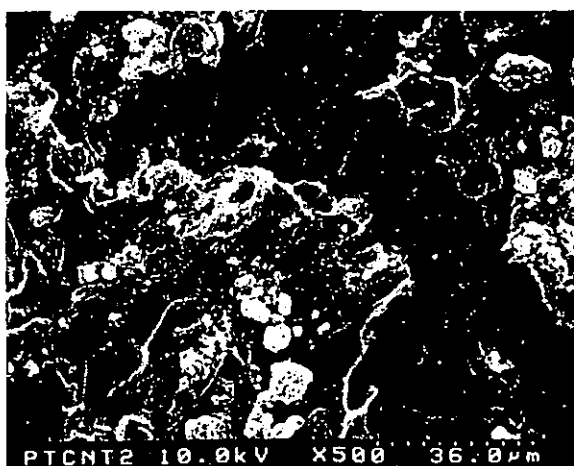


Fig. 17 CNT+PTFE 培養 20 日後  
 細胞は結節を形成している

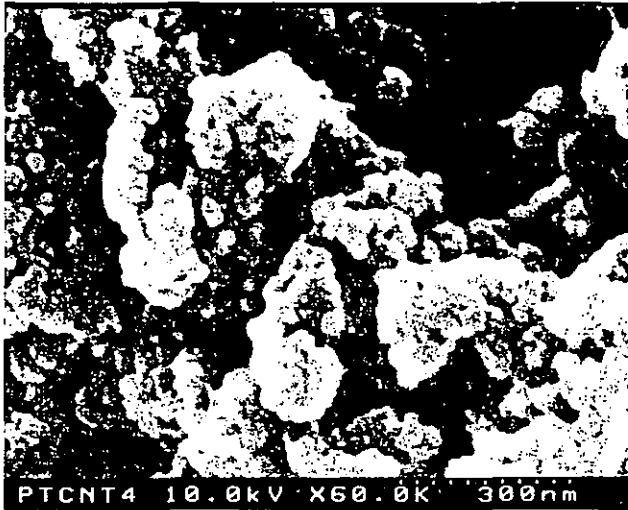


Fig. 18 CNT+PTFE 培養 20 日後  
細胞表面には顆粒状の構造が認められる。

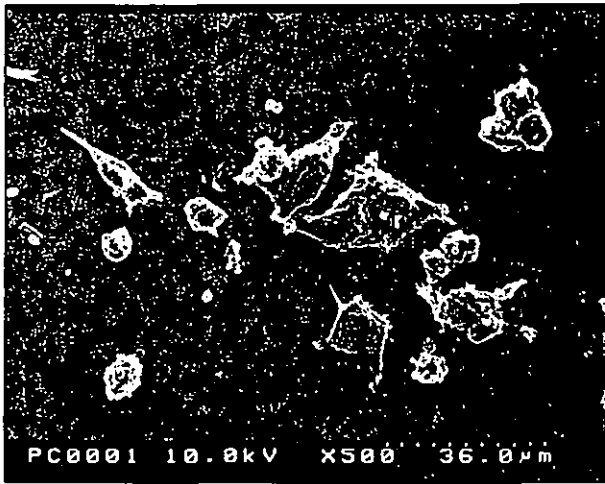


Fig. 19 PC 培養 10 日後  
細胞の付着は疎であり、伸展も少ない



Fig. 20 CNT+PC 培養 20 日後  
細胞の付着は密であり、伸展している



Fig. 21 CNT+PC 培養 10 日後  
細胞からの突起が CNT に接触している

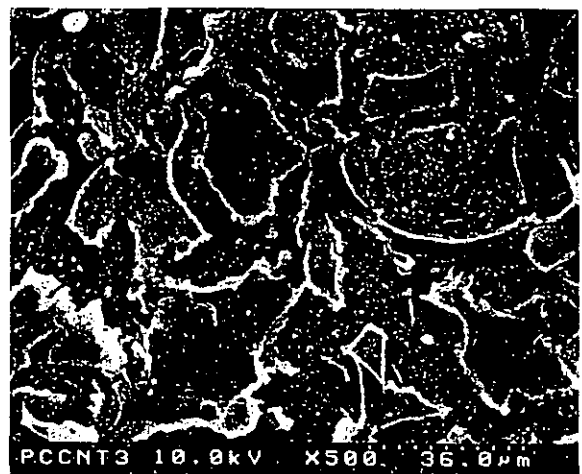


Fig. 22 CNT+PC 培養 20 日後  
結節の形成は認められない

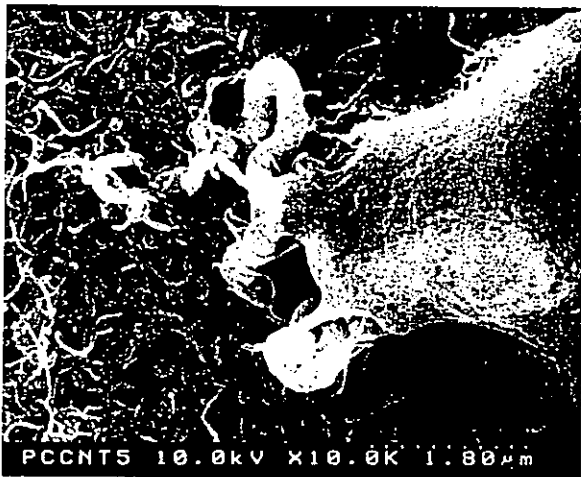


Fig. 23 CNT+PC 培養 20 日後  
細胞の突起と CNT の接触が認められる



Fig. 24 CNT+PC 培養 20 日後  
CNT 表面には顆粒状の構造が観察される

# 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

東北大学大学院工学研究科

破壊制御システム研究施設

○高橋亨・小野木伯薫・山本剛・橋田俊之

## 1. カーボンナノチューブ固化体の特性評価

### 1-1. はじめに

カーボンナノチューブをバイオマテリアルとして利用するためには、ナノチューブの生体適合性の評価とともに、生体材料としてのナノチューブバルク体の作成法の確立が不可欠である。本課題においては、放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering, SPS法) により作成されたナノチューブの焼結固化体の機械的特性の評価を行い、生体材料としてのナノチューブ固化体の最適作成条件について検討を行う。

### 1-2. 実験方法

カーボンナノチューブ固化体の力学的特性評価を目的とし、スモールパンチ (SP) 試験法による破壊特性評価を行った。SP試験装置の概略図をFig. 1に示す。本試験においてはSPS法により作成された直径10mm、厚さ約1.2mmの小型円盤状試験片を用いる。試験片中央に小型パンチャーを押し付けることにより、試験片に負荷される荷重と、試験片下部に設置した変位計により荷重線変位を求め、得られた荷重-荷重線変位より破壊挙動を評価する。試験時のパンチャーの移動速度は0.05mm/minとした。ナノチューブの固化には放電プラズマ焼結法 (SPS法) を用いた。前回の報告より、添加剤の多い試験片ほど準脆性的な破壊特性を示すことが明らかになっている。従い、今回の実験に用いた固化体は添加剤、および圧力条件を固定し、固化体作成時の温度の影響を明らかにするため、Table 1に示すナノチューブ固化体の作成条件を設定した。

Table 1 SPS法によるナノチューブ固化体の製作条件

Sample	Phenol resin (%)	Pressure (MPa)	Temperature (°C)
A	50	120	1000
B	50	120	1200
C	50	120	1400

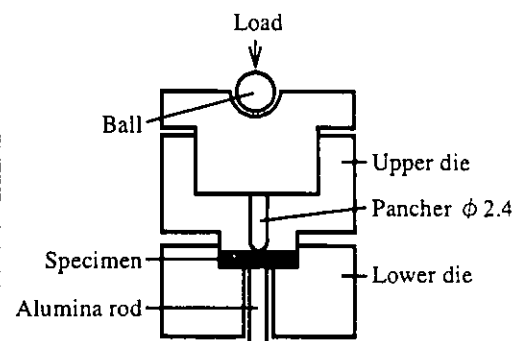


Fig. 1 SP試験装置概略図

### 1-3. 実験結果

実験により得られた荷重-荷重線変位をFig. 2に示す。Fig. 2(a)はTable 1のSample A、Fig. 2(b)はSample Cの実験結果である。変形の初期段階においてはどちらの試験片も弾性的に変化している様子が観察される。荷重は最大荷重付近に達した後急激に降下するが、その後再び上昇し変位の増大に伴い荷重が低下するといった傾向が観察された。しかし、詳細に破壊挙動の比較をすると、Sample Aでは急激な低下後、再び弾性的な挙動を示し最大荷重値を示した後、再び荷重降下を起こし準脆性的な挙動に移行している。一方Sample Cでは荷重の低下後、再び大きな荷重値を示すことなく準脆性的な破壊挙動に移行している。これらの破壊挙動の違いには、SPS焼結における温度の違いがもたらすナノチューブ固化体の構造状態に起因しているものと推察される。Fig. 3にSEMの観察結果を示す。Fig. 3(a)はSample A、Fig. 3(b)はSample CのSEMの観察結果である。1000℃で焼結を行った固化体は比較的長いバンドルが観察されたのに対し、1400℃で焼結を行った固化体ではバンドルの長さが短いこと、破面の不均一さが観察された。このような構造状態の違いが破壊挙動の違いに起因していることが推察される。従いSPS焼結前後でのナノチューブの存在率の変化や、結晶性の変化を明らかにすることにより、ナノチューブ固化体の最適作成条件を探っていく必要がある。

今回の実験結果からは生体材料としてのナノチューブ固化体の最適作成条件といったものに明確な関連性は見出せていない。今後はナノチューブの構造や固化体作成時の圧力の影響に関する検討を行うことにより、さらに靱性値の高い材料の生成法について検討する。

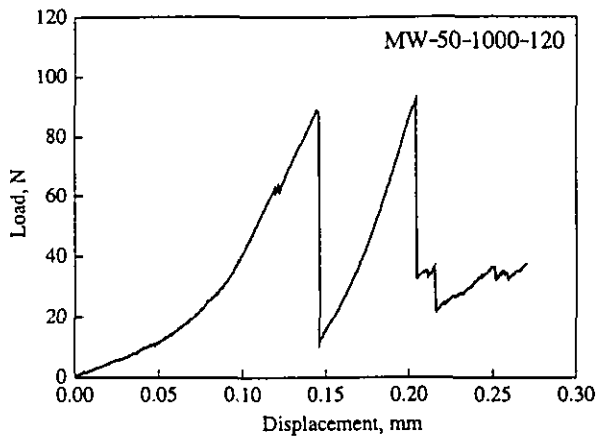


Fig. 2(a) Relationship between Load and Displacement of Sample A.

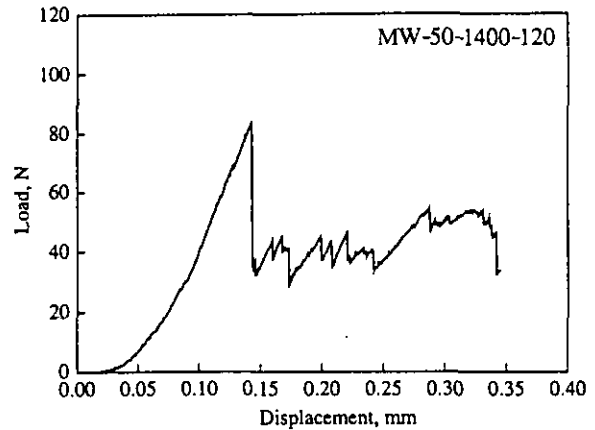


Fig. 2(b) Relationship between Load and Displacement of Sample C.

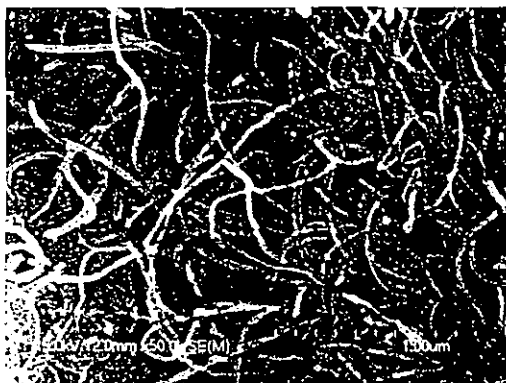


Fig. 3(a) SEM micrographs of Sample A.

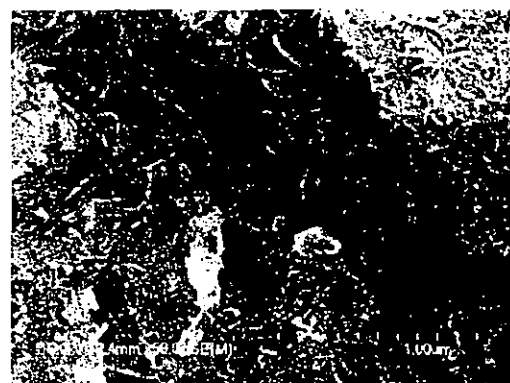


Fig. 3(b) SEM micrographs of Sample C.

# 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HAコーティングに関する研究

## ～ HAコーティングに関する研究 ～

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

小野木 伯薫, 橋田 俊之

### 1. はじめに

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, 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. 一方, Ti系金属材料は高い生体適合性を有する金属材料であり骨置換材料として用いられているが, 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)を用いることで, HAとTiが約 $1\mu\text{m}$ にわたり傾斜し入れ替わる界面構造を有するHA/Ti接合体の作製方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バルク体の底面同士の接合であった. したがって円柱側面も含めたコーティング, すなわち被接合材料への全面HAコーティング法を確立することが急務である.

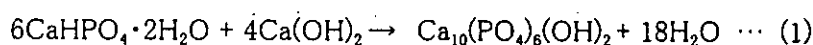
今回は新たに開発したHHP法の原理を応用した全面HAコーティング法について, その詳細, 強度, HAコーティングの結晶性について報告する.

### 2. 実験方法

#### 2.1 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, 高さ20mmの円柱状のものを準備した(以下Tiと省略). より強固なHA/Ti接合を実現させるため, Tiは#1500エメリー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4mol/lの水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液である. 処理条件は温度 $150^\circ\text{C}$ , 処理時間2hである.

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)を模倣した方法を開発した。まずカプセルの構造概略図をFig.1に示す。TiとHA出発原料を包むカプセル I は半透膜であるセロハン製(ニチバン:セロテープ)である。材料を充填したセロハン製チューブの両端を金属製のクリップで留めることで、反応段階で発生する水は主にここから外部へ絞り出されるが、材料自体は流出させないことでHHP法の原理が保たれる仕組みである。搾り出された水は外側のポリ塩化ビニリデン製(旭化成:サランラップ)のカプセル II 内に存在するアルミナ粉末(粒径3  $\mu\text{m}$ )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ている。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、粉末物質の流動性を抑制している。

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、圧力が最高40MPaまで、処理温度はカプセル II の耐熱温度が140°Cであることから135°Cに設定した。また処理時間は最高24hrsである。

## 2.2 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。また同時に試験ジグにアコースティックエミッション(AE)センサーを取り付け、HAコーティング破壊時に発生するAE測定も行った。

## 2.3 XRDによるHAコーティング結晶性の確認

今回導入した新たな材料作製プロセスによって、HAコーティングの結晶性が変化する可能性があるため、界面強度試験に供した試料から削り落としたHAコーティングを、粉末X線回折パターン解析(XRD)に供し、HAコーティングの結晶性について調査を行った。

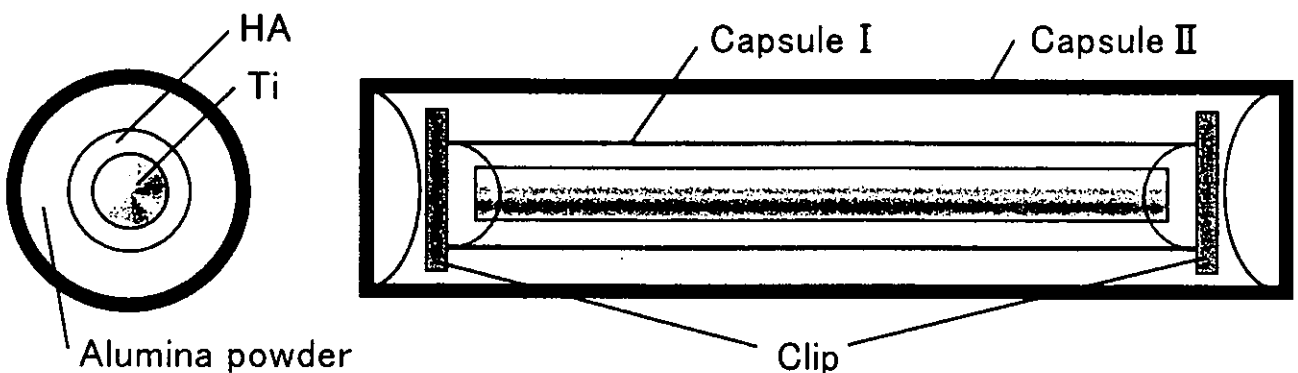


Fig.1 カプセルの構造概略図

### 3. 結果

#### 3.1 HAコーティング

オートクレーブ処理後、カプセルから取り出した試料の写真をFig.2に示す。ノギス計測によるHAコーティングの厚さは約 $50\mu\text{m}$ であった。引抜試験に供するために全面にわたり確実にHAコーティングするため、現段階においてはやや厚めにコーティングを施している。カプセルⅠの内径を変化させることでHAコーティングの厚みを変えることは可能である。

カプセルⅡの密封が、何らかの理由(多くはカプセルⅡの熱圧着工程の施工不良に起因するものと思われる)により破れていた試料についてはHA自体が粉々になってはがれ、HAとTiは接合しなかった。よってカプセルⅡ内部は完全に密封されたクローズドな空間でなければHAコーティングは実現できないものと考えられる。

#### 3.2 界面強度試験

得られたHAコーティング試料の引抜試験に供したときの荷重-変位曲線の一例(圧力40MPa, 温度135°C, 時間24hrs)をFig.3に示す。荷重-変位曲線は190Nまで荷重がかかった時点でHAコーティングに破壊が発生(AE計測により同定)一端荷重は低下するものの、直後に荷重はさらに増加し、その後漸減していった。引抜試験後の試料を観察するとTi表面にHAがまだ残留しているのが観察された。すなわちTi上にHAが残留しているために発生する引きずり抵抗の増加によって、せん断破壊発生後の引抜荷重増加がみられたものと考えられる。またTi上のHA残留は、引抜試験によるせん断破壊がHA/Ti界面ではなくHAコーティング中で起きていることを示唆しており、今回新たに開発した二重構造カプセルによるHAコーティングのHA/Ti界面強度はコーティング自体の強度と同等ないしそれ以上であると推察される。荷重-変位曲線から、せん断強度:  $\tau = 4.0\text{MPa}$ , 界面破壊エネルギー  $G = 26.4\text{N/mm}$ と算出された。

#### 3.3 XRDによるHAコーティングの結晶性の確認

XRD解析結果の一例として、上述の作製条件(圧力40MPa, 温度135°C, 時間24hrs)の試料についてXRD解析を行った結果をFig.4に示す。図中○印はすべてHAのピークである。また未反応物質や不純物の存在は認められなかった。

### 4. まとめ

新たに開発した二重構造を有するカプセルを用いた手法によって、HAセラミックスを薄くコーティング状にして接合させることが可能となった。そのHAコーティングは容易にはく離するものではなく、HA/Ti界面は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ている。また材料作製プロセスが変化してもHAコーティングの結晶性は損なわれておらず、十分な結晶性を確保することが可能である。今回の報告は純Tiへのコーティングだけであるが、カーボンナノチューブ固化体のTi被覆体についても同様の方法でHAコーティングは可能であると考えられる。



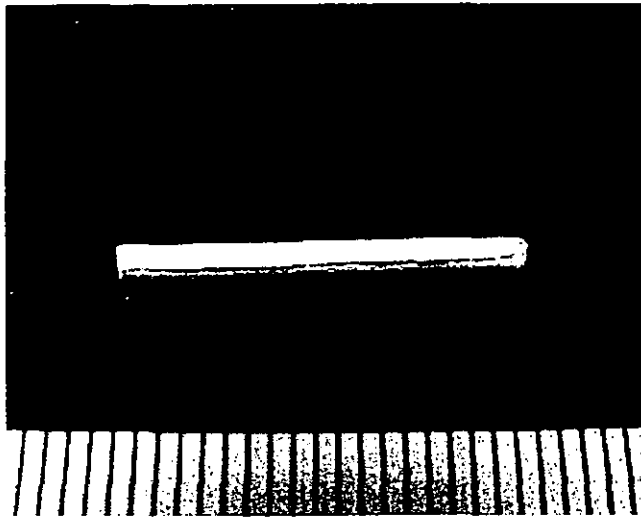


Fig.2 カプセルから取り出したHAコーティング試料  
(直径1.5×20mm, 膜厚さ約50 $\mu$ m)

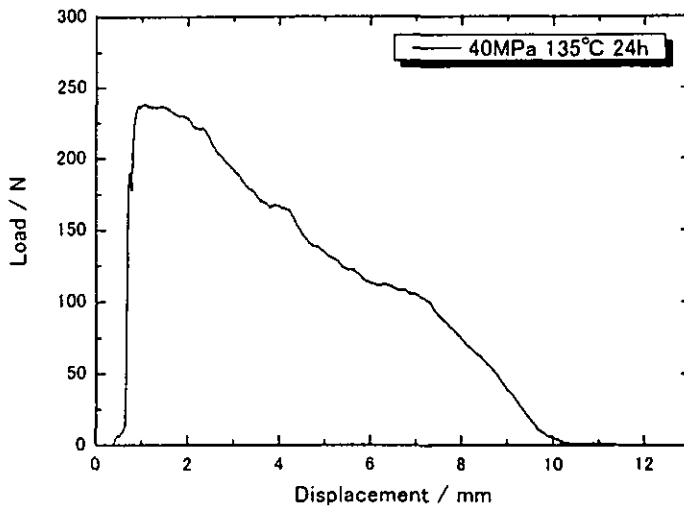


Fig.3 引抜試験における荷重-変位曲線図  
(40MPa, 135°C, 24hrs)

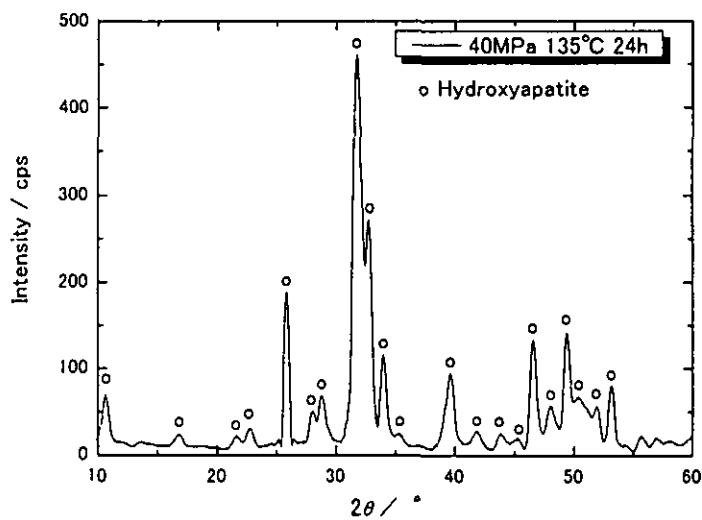


Fig.4 HAコーティングのXRDパターン  
(40MPa, 135°C, 24hrs)

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  
ナノメディシン分野

ナノチューブ、ナノ微粒子、マイクロ  
微粒子の組織反応性とバイオ応用  
(課題番号：H14-ナノ-021)

平成 15 年度冬期  
第 4 回研究成果発表会

日時：平成 16 年 2 月 19 日～20 日

場所：登別グランドホテル

## 平成15年度研究組織

### [主任研究者]

亙理 文夫 北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座 教授

### [分担研究者]

大森 守 東北大学金属材料研究所 附属新素材設計開発施設 助手  
田路 和幸 東北大学大学院工学研究科 地球工学専攻素材機能工学分野 教授  
橋田 俊之 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 教授  
戸塚 靖則 北海道大学大学院歯学研究科 口腔病態学講座 教授  
川崎 貴生 北海道大学大学院歯学研究科 口腔機能学講座 教授  
野方 文雄 岐阜大学工学部 人間情報システム工学科 教授  
羽田 紘一 石巻専修大学理工学部 教授

### [研究協力者(順不同)]

朝倉 清高 北海道大学 触媒化学研究センター 教授  
柴田 健一郎 北海道大学大学院歯学研究科 口腔病態学講座 教授  
田村 正人 北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座 教授  
向後 隆男 北海道大学大学院歯学研究科 口腔病態学講座 教授  
進藤 正信 北海道大学大学院歯学研究科 口腔病態学講座 助教授  
宇尾 基弘 北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座 助教授  
横山 敦郎 北海道大学大学院歯学研究科 口腔機能学講座 講師  
古月 文志 北海道大学大学院理学研究科 分子変換講座 助手  
柴 肇一 富士レビオ株式会社 先端研究部門 進化工学研究プロジェクト  
リサーチディレクター  
玉川 浩久 岐阜大学工学部 人間情報システム工学科 助手  
高師 則行 北海道大学大学院歯学研究科 口腔病態学講座 助手  
柏崎 晴彦 北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座 助手  
田村 一央 北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座 大学院生  
矢田 慶治 東北大学 名誉教授  
野田坂佳伸 北海道大学大学院歯学研究科 中央研究部 助手  
安田 元昭 北海道大学大学院歯学研究科 口腔病態学講座 助教授  
赤坂 司 北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座 助手  
高橋 亨 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 助手  
小野木 伯薫 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  
(博士課程学生)

高橋 元	弘前大学医学部 保健学科 教授
鈴木 邦明	北海道大学大学院歯学研究科 口腔病態学講座 教授
山本 悟	北海道大学歯学部附属病院 助手
ロスカ イオシフ ダニエル	北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座 日本学術振興会外国人特別研究員
李 俊国	東北大学大学院学生(橋田研)
山本 剛	東北大学大学院学生(橋田研)
田中 雅明	東北大学学部学生(橋田研)
佐藤 義倫	東北大学大学院環境科学研究科 特別研究員
渥美 崇	東北大学大学院環境科学研究科(社会人大学院生)
秋本 結輝	東北大学大学院環境科学研究科
川村 暁	石巻専修大学理工学部情報電子工学科
芳賀 信幸	石巻専修大学理工学部生物生産工学科
田中信夫	名古屋大学大学院工学研究科 教授
廖 素三	北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座 日本学術振興会外国人特別研究員
青木 尚史	北海道大学大学院歯学研究科 口腔機能学講座 大学院生
佐々木 絃子	北海道大学大学院歯学研究科 口腔機能学講座 大学院生
衣斐 美歩	北海道大学大学院歯学研究科 口腔機能学講座
王 蔚	北海道大学大学院歯学研究科 口腔機能学講座 大学院生
藤田 真理	北海道大学大学院歯学研究科 口腔病態学講座
黒岩 理暢	北海道大学大学院歯学研究科 口腔病態学講座 大学院生
田 旺帝	北海道大学 触媒化学研究センター
鈴木 秀士	北海道大学 触媒化学研究センター
新美 大伸	北海道大学 触媒化学研究センター
市野瀬 英喜	北海道大学エネルギー先端工学研究センター(超高压電子顕微鏡) 教授