

Fig.9

ナノ粒子埋入1週

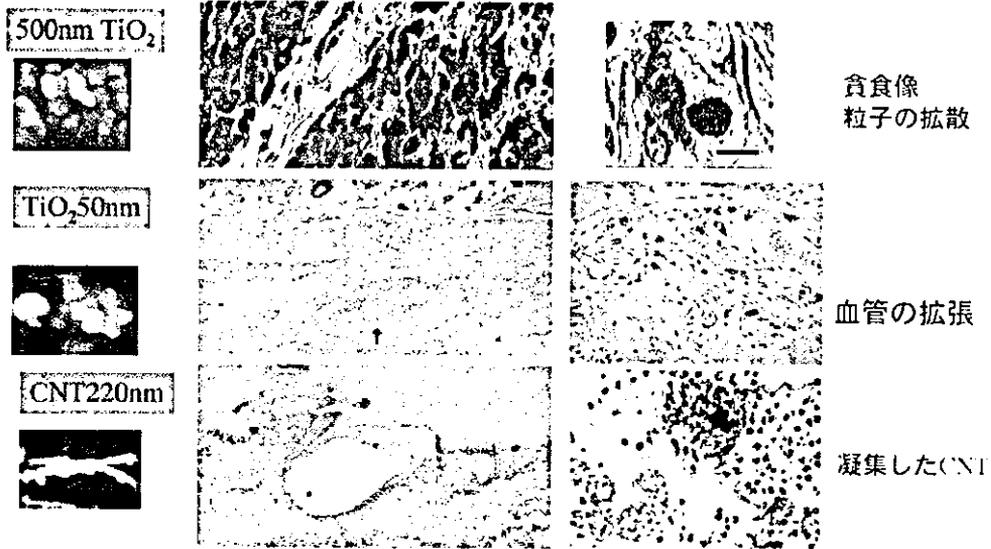


Fig.10

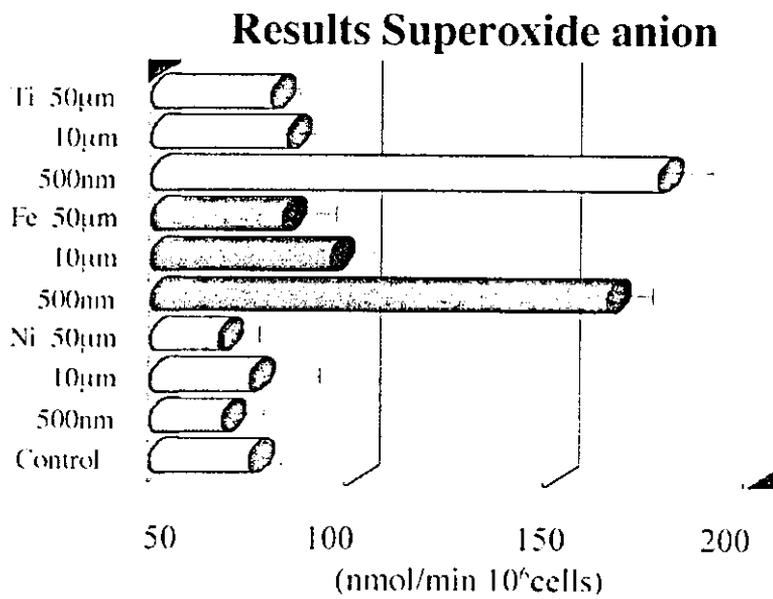


Fig.11

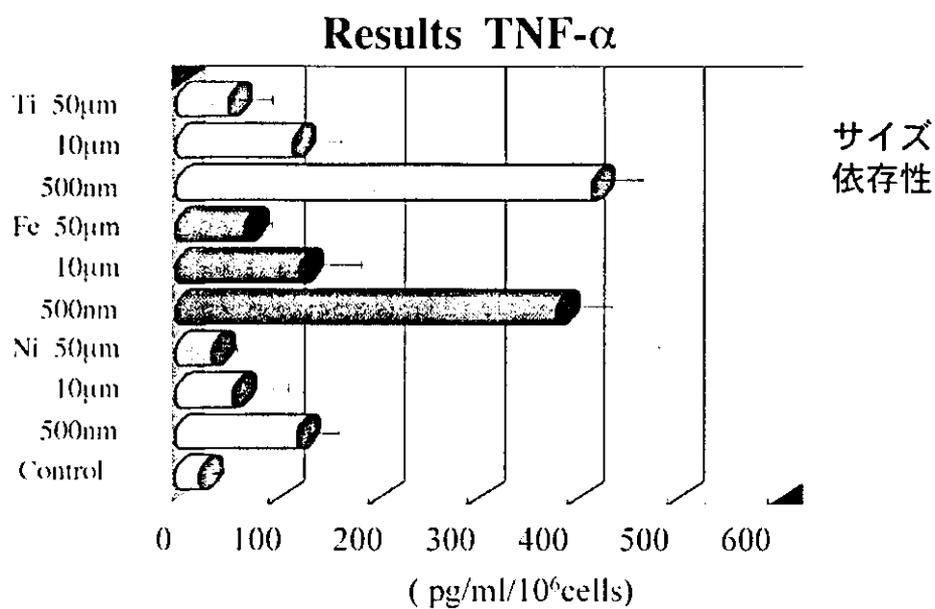


Fig.12

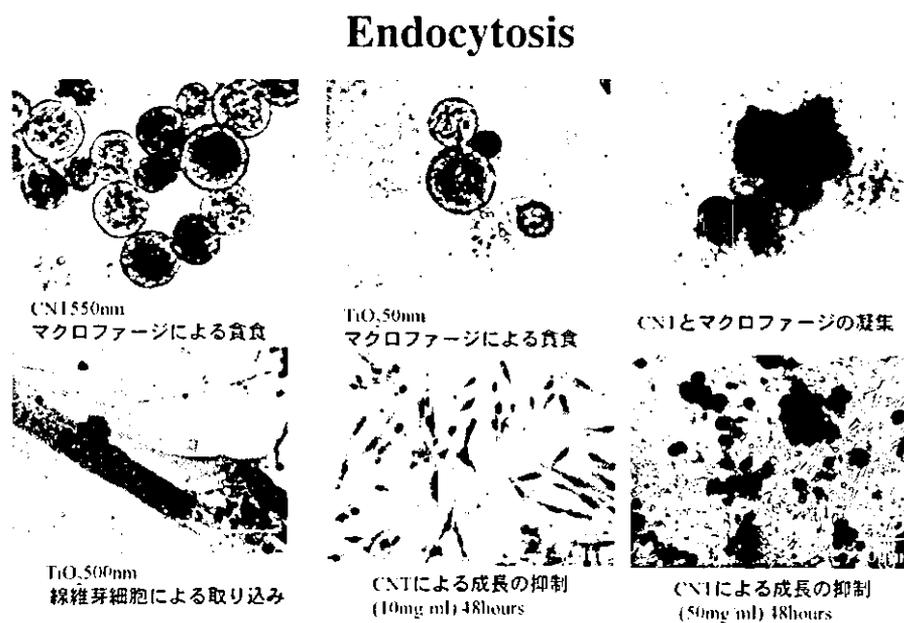


Fig.13

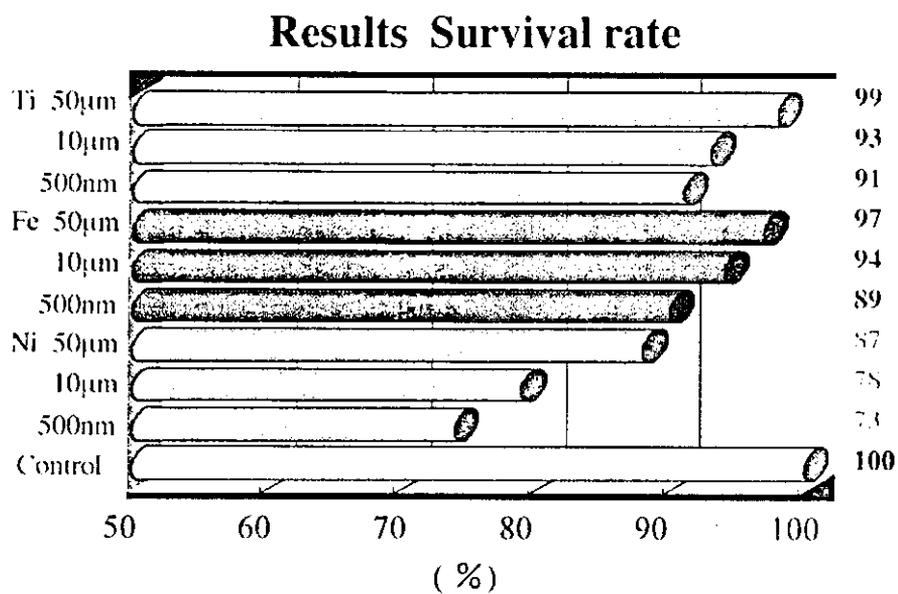


Fig.14

二酸化チタン針状粒子

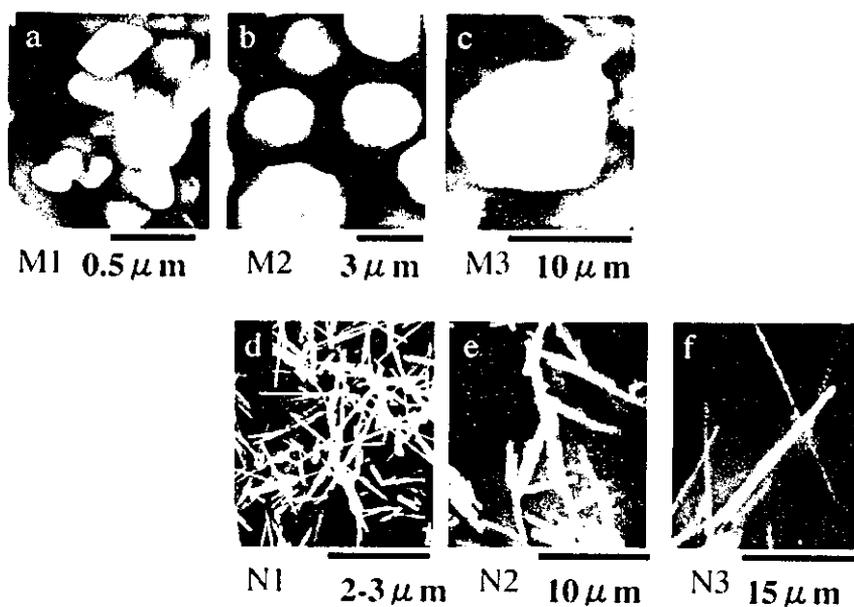


Fig.15

Results Shape effect (1)

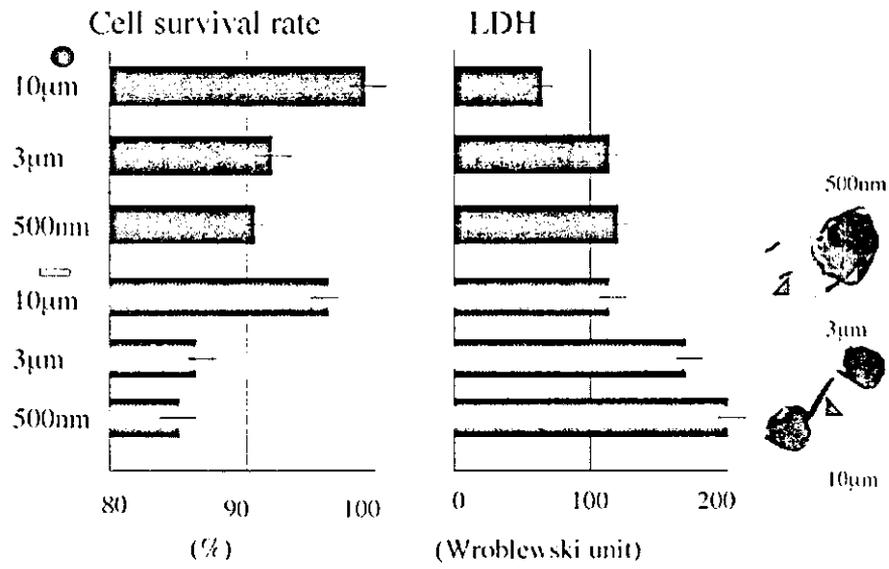


Fig.16

Results Shape effect (2)

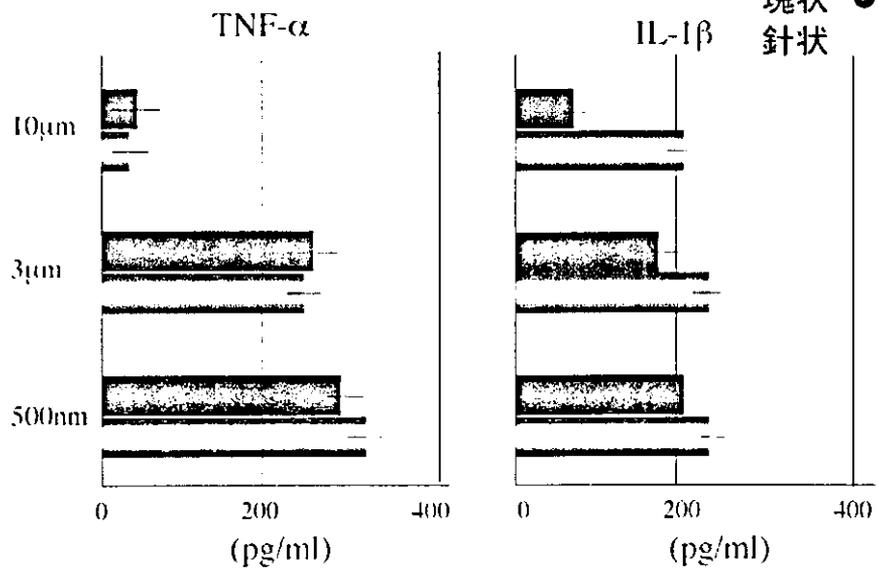


Fig.17

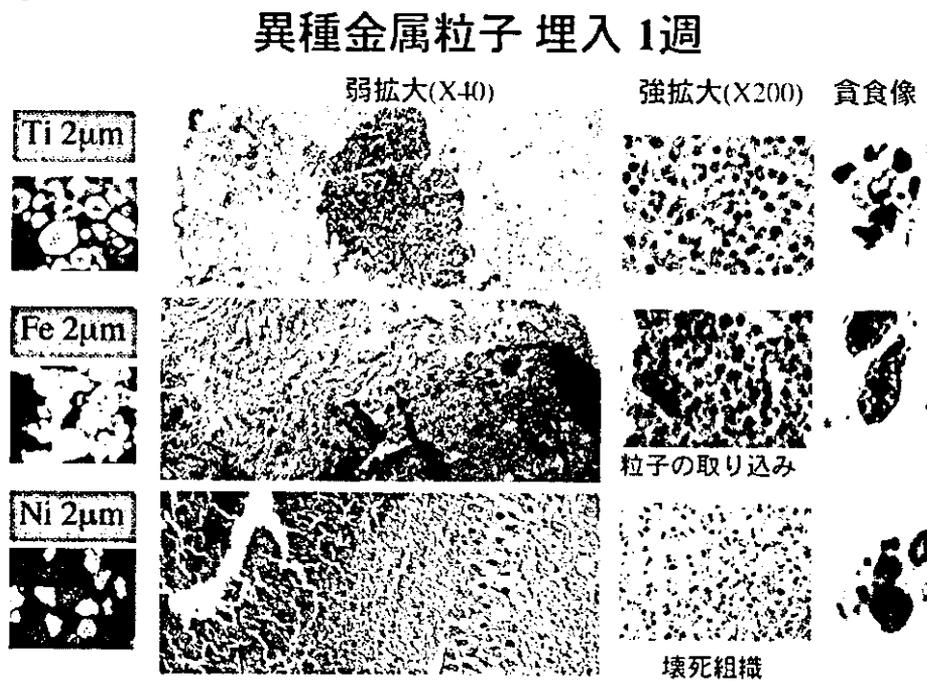


Fig.18

Hypodermal tissue of Rat (long term) Ti

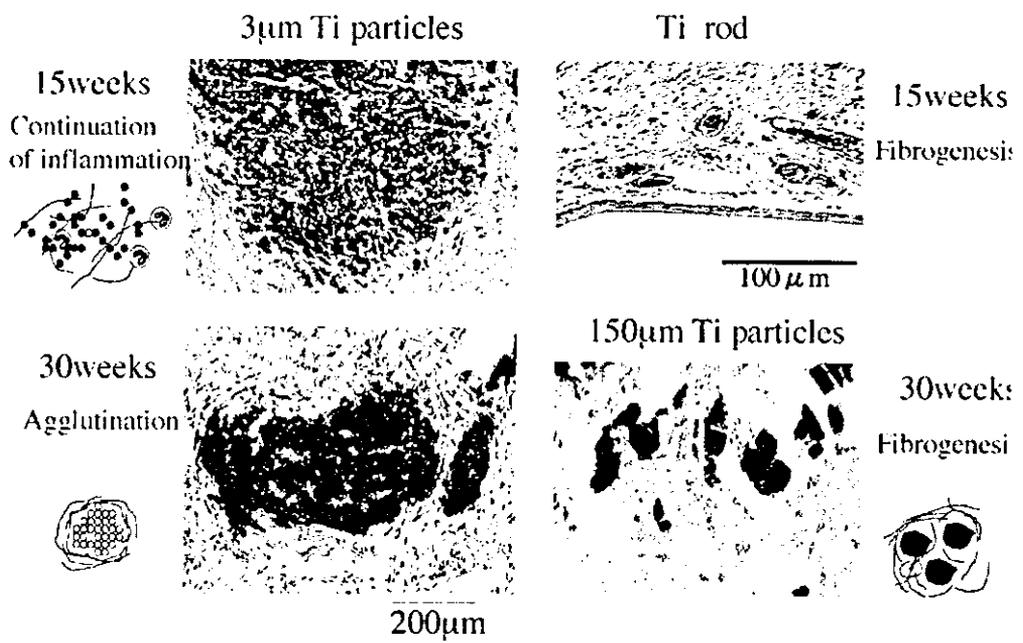


Fig.19

Hypodermal tissue of Rat (6M) Fe



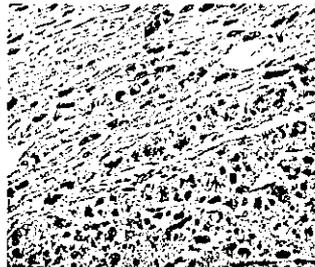
Fe粒子埋入部の周囲は腫脹し黒色に変化していた。



Feイオンの沈着は広範にわたり炎症を認める。組織は強く傷害されている。



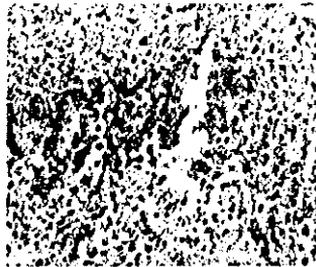
組織は年輪状に何層かに線維化を繰り返しており、イオン溶出沈着（析出？）による影響が認められる。



境界部分では明らかに線維化による被包化が生じているが、周囲にはさらなるイオン溶出と沈着を認める。

Fig.20

Hypodermal tissue of Rat (long term) Ni



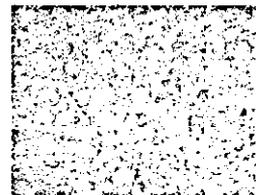
Ni埋入直後細胞浸潤が著しい



Ni埋入後1M同心円状に壊死層と強い細胞浸潤層、炎症層を認める



Ni埋入後6M 3匹のラットのうち2匹に腫瘍が生じた。



扁平上皮癌

Fig.21

Hypodermal tissue of Rat (6M) CNT

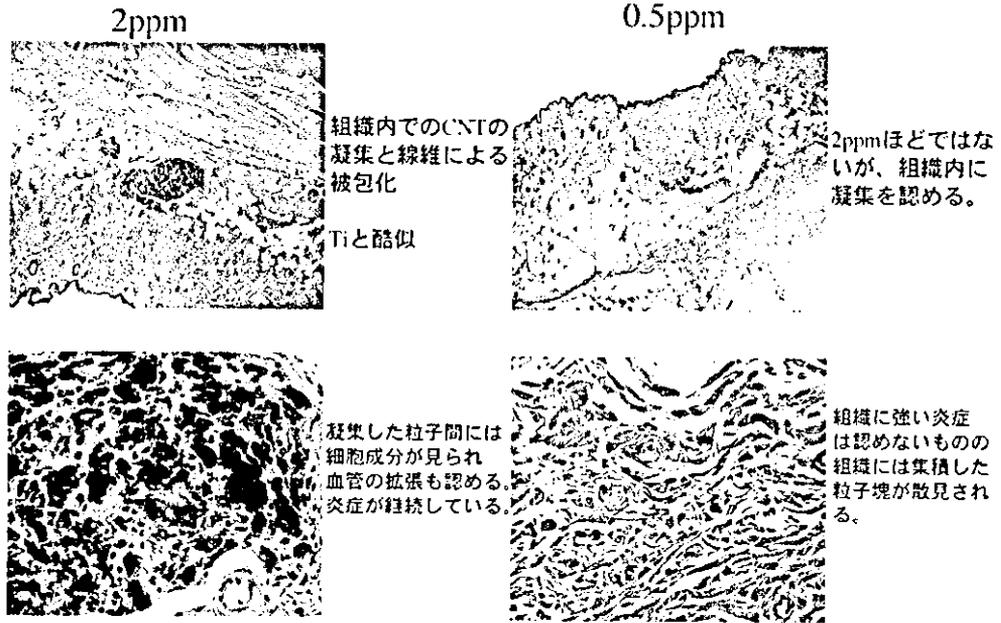
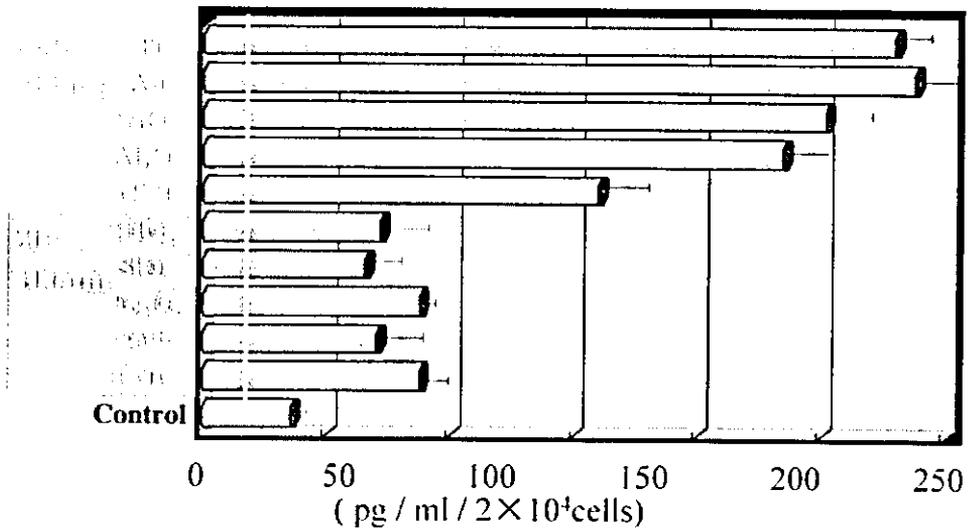


Fig.22

Results TNF- α



分担研究報告書

カーボンナノチューブの生体材料への応用に関する研究

分担研究者 橋田 俊之 教授

研究協力者 大森 守 研究支援者

東北大学大学院工学研究科 附属エネルギー安全科学国際センター

研究要旨 カーボンナノチューブはかさ密度が $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下と軽く、特に単層カーボンナノチューブのそれは $1.36\text{g}/\text{cm}^3$ と非常に小さい。しかし、強度とヤング率とは大きい。炭素系材料はかつて心臓の弁として使われたことがあり、生体に対して重大な問題を引き起こすことはない。このカーボンナノチューブを利用すれば、かつ強度の大きい人口骨を作ることが可能性と考えられる。カーボンナノチューブには単層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブとの2種類がある。このうち、単層カーボンナノチューブは合成が困難でその価格は非常に高い。カーボンナノチューブは、複合材料の強化材として関心がもたれ多くの研究も行われている。ハイドロキシアパタイトを価格の安い多層カーボンナノチューブで補強し、強度と靱性の大きな生体活性材料の開発を行った。原料には高温で反応してハイドロキシアパタイトになる6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用した。複合材料の焼結には放電プラズマシステム(SPS)を用いた。二つの化合物からのハイドロキシアパタイトの生成に関する詳細は不明で、さらにSPSを使った場合の生成反応は全く分かっていない。高性能の複合材料の合成するために、二つの原料からのハイドロキシアパタイト生成反応を明らかにした。

1. 放電プラズマシステム(SPS)の効果を利用したハイドロキシアパタイト合成

A. 研究目的

合成セラミックスであるハイドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)の化学組成は骨に類似し、セラミックスの中では最も生体活性に富んでいるため、人工骨あるいは人工歯根としての応用に多くの期待が寄せられ、かつこれまで利用もされている。このハイドロキシアパタイトの粉体とその焼結に関しては多くの研究が古くからなされてきた。粉体の合

成の主な方法は、析出法、加水分解法、水熱合成法であるが、これらの方法ではいずれでも生成反応に水が関わっている。これら以外に、6モルの CaHPO_4 (DCP)と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CHO)との反応でハイドロキシアパタイトが生成すると報告されているが、その詳細は明らかではない。

ハイドロキシアパタイトは、研究が始まったばかりの時は骨の代わりに用いることが目的とされてきたが、その強度と靱性が小さいことから、Tiにその役割を代わられている。そのため最近では、ハイドロキシアパタイトを生体に埋め込み、それを吸収させて新しい骨が再生するような使い方が望ま

れてきている。しかし、このような新しい応用に対応するためには、新技術を利用した合成法によって新しい組織とすることも必要になっている。

放電プラズマシステム(SPS)は、1960年代にジャパックス社(株)の井上潔らによって開発された。Fig.1に示されるように、本装置は加圧熱処理炉であり、直接加熱のホットプレスとも言えるが、通常の間接加熱ホットプレスとは電源が異なっている。すなわち、この装置の加熱用の電源はパルスの直流発生装置であり、これから直接に型に電流が流される。これによって、次のような効果が期待できる。1. 塑性変形の促進：電界塑性(Electroplasticity)といわれるパルス電場中での転位の移動促進現象が明らかにされている。2. 物質の拡散促進：電気の流れが導体中の原子の拡散を促進する現象は電子流動(electromigration)とされている。電場中ではイオンの拡散が促進される。3. 放電プラズマ発生：粉体からの急速な脱ガスやある種の有機化合物の反応により、電磁波の発生が考えられている。4. 表面電流による分子・物質移動促進：粉体試料の表面を電流が流れ、それが分子の移動を促進して結晶成長を促し、短時間での大きい結晶育成に貢献している。5. 急速昇温：間接加熱ホットプレスとは異なり加熱用ヒーターや断熱材がないため全体の熱容量が小さく、急速に温度を上げることが可能で冷却も早くなる。

6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCHP) と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{CHO})$ とから、固相法によるハイドロキシアパタイトの生成を調べるのが本研究の目的である。特に、これまでに試みられてこなかった SPS を使ってこの固相反応を行い、そのハイドロキシアパタイトの生成温度に対する効果を加圧力との関連で調べた。

B. 研究方法

本研究で使用したのは $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCHP) と

$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{CHO})$ と(和光純薬製、特級)である。これらをメノー製の乳鉢で20分間混合して使用した。ハイドロキシアパタイトの合成には放電プラズマシステム(SPS)(住友石炭製、SPS1050)を使用した。混合した原料を超硬あるいは黒鉛型に詰め、SPSを用い 300°C から 1200°C の温度範囲で、圧力を 20MPa から 670MPa と変え真空中で反応を行った。比較のために、空気中で混合原料を 500°C - 1200°C の範囲で加熱してハイドロキシアパタイトを生成させた。反応した試料を X 線回折(理学電機製、ロータフレックス RU-200B)によってハイドロキシアパタイトの生成を調べた。DCHP の熱分解を示差熱量分析装置(DSC)(セイコーイッソツルメント製、SIIDSC 6300)で調べた。得られた試料の結晶の大きさを走査型電子顕微鏡(SEM)(日立製、S-800 および日本電子製、JXA-8621MX)、および透過型電子顕微鏡(TEM)(日本電子製、JT-001)によって観察した。

C. 研究結果

C.1. 電気炉中での反応

DCPD の示差熱量分析装置の測定の結果は、 149°C で結晶水を失って CaHPO_4 (DCP) に変化し、この DCP は 460°C で分解を始めることを示している。CHO は 900°C に加熱しても構造変化は起きないが、 1000°C に加熱すると分解して CaO になることが X 線回折によって確かめられた。電気炉を用いて空気中で6モルの DCPD と4モルの CHO とを反応すると 500°C までハイドロキシアパタイトは生成しない。 600°C で1時間反応するとその生成が観察される。Fig.2a に示すように生成したハイドロキシアパタイトの回折ピークの半値幅は大きく、結晶の大きさは小さいことが分かる。不純物も多く含まれているが、それが何であるかは同定できていない。 600°C で10時間反応するとハイドロキシアパタイトは他の安定な化合物に変化している。

600°C で生成したハイドロキシアパタイトは、回折ピークの半値幅から判断して核と呼ばれる小さな結晶であり、それは不安定でもある。1200°C で1時間反応した試料の X 線回折を Fig.2b に示す。不純物が存在するものの、この温度でハイドロキシアパタイトの生成が確かめられた。1200°C で10時間反応してもハイドロキシアパタイトと一緒に生成する不純物の量には変化がない。この不純物中には β -Ca₃(PO₄)₂ (β -TCP)は含まれてはいない。

C.2. SPS による反応

SPS を使って6モルの DCPD と4モルの CHO とを反応した結果、Fig.3 に示すように 300°C で600MPa の高圧力にするとハイドロキシアパタイトの生成が始まる。しかし、この条件に1時間保持しても、ハイドロキシアパタイトの生成量は少し増加するのみである。加圧力を 670MPa と高くすると、ハイドロキシアパタイトの生成量は多くなるが、それでもかなりの未反応の原料が残っている。500°C と温度を高くし、670MPa と高い圧力下で10分間反応すると、Fig.4c に示すようにハイドロキシアパタイトが得られる。このときハイドロキシアパタイトと一緒に不純物も生成しているが、1時間と長く反応してもこの不純物の量が減少することはない。このハイドロキシアパタイトの X 線回折図のピークの半値幅は大きく、結晶が小さいか欠陥が多いかを示している。500°C でも加圧力を20MPa と小さくすると、Fig.4d に示すように不純物が多くなりハイドロキシアパタイトの生成は少なくなる。600°C と温度を高くすると加圧力を 600MPa と低くしても、Fig.5e に示すようにハイドロキシアパタイトが生成する。470MPa の加圧下において700°C で反応した生成物の X 線回折図を Fig.5f に示す。この温度で得られたハイドロキシアパタイトは不純物が共存していない。反応温度を 1000°C と高くして 120MPa で反応した生成物の X 線回折

図を Fig.5g に示す。この図からわかるようにハイドロキシアパタイトが生成し、同時に不純物の生成も見られる。この不純物が何であるかは同定できていない。さらに、温度を 1150°C と高くすると、Fig.5h に示したように 20MPa の低圧でもハイドロキシアパタイトが生成する。この温度でも生成したハイドロキシアパタイトには不純物が含まれている。

SPS を用いて得られたハイドロキシアパタイト結晶の大きさと生成温度との関係を調べた。Fig.6 に示した SEM 像は、670MPa の 500°C で生成したハイドロキシアパタイト結晶が 1 μ m 以下であることを示している。600MPa で 600°C の条件で生成したハイドロキシアパタイト結晶は 2 μ m 以下と大きくなっていることが Fig.7 によって示される。Fig.8 は 20MPa の圧力下の 1150°C で生成したハイドロキシアパタイト結晶の TEM 像であり、その大きさは 2 μ m 以下である。

D. 考察

SPS を使わないで、空気中で電気炉を用いて反応した場合、600°C ではハイドロキシアパタイトの微細な結晶である核が生成する。このハイドロキシアパタイト核は DCP の分解後に CHO との反応で生成している。600°C で生成した核は不安定であり、長時間この温度で反応すると分解してしまう。これは核が DCP と CHO との分解で生成する水分が存在する間は安定であり、それがなくなると安定な他の化合物へと変化するためである。ハイドロキシアパタイト核が結晶成長して安定な大きさになれば分解しないが、600°C では温度が低すぎ、安定な大きさまで結晶成長させるには多くの時間を必要とする。1200°C と温度を高くするとハイドロキシアパタイトが生成する。しかし不純物が同時に生成し、10時間の長い間反応してもその量には変化がない。ハイドロキシアパタイトは高温で分

解して β -TCP を生成することが知られている。しかし、不純物にはこれが含まれていないため、ハイドロキシアパタイトの分解は 1200°C では起きてはいない。不純物はハイドロキシアパタイト生成と同時に副生したものである。

SPS を使った時の反応では、ハイドロキシアパタイトの生成温度は加圧力で変化している。加圧力と生成温度との関係をプロットすると Fig.9 のグラフに示される直線関係になる。SPS の効果の一つは、転移の動きがパルスの電場中で加速されることにあり、これによって粉体の塑性変形が促進される。また、加圧力が大きいと塑性変形しやすくなるのは一般的な現象である。この二つの現象で粉体間の接触面積が広がって物質が拡散しやすくなり、反応が低温でも起きるようになる。さらには、絶縁体では粒の表面を流れる電流の存在が考えられる。その密度が粉体全体の体積に反比例するとすれば、加圧下では体積が小さくなり、表面電流の密度は大きくなり多くの物質が運ばれるようになる。この結果、SPS の加圧力が大きいと低温でも反応するようになると考えられる。

生成したハイドロキシアパタイトの X 線回折図のうち、 670MPa の圧力のもと 500°C で生成したハイドロキシアパタイトに関しては、他に比べて回折ピークの半値幅が大きくなっている。しかし、Fig.6 の SEM 像ではハイドロキシアパタイト結晶は $1\mu\text{m}$ 以下であり、その他の生成物の結晶の大きさは $2\mu\text{m}$ 以下である。反応温度を高くしてもハイドロキシアパタイトの結晶成長が促進されず、SPS による結晶成長の効果はこの反応においては無い。 500°C での反応生成物の X 線回折ピークの半値幅が他に比べて大きいのは、このハイドロキシアパタイト結晶に多くの欠陥が存在するためである。

電気炉中での反応、および SPS を用いた反応

2. 多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトから高靱性生体材料の合成

で生成したハイドロキシアパタイトは不純物を伴っている。ハイドロキシアパタイトの Ca/P 比は $5/3$ の一定でなく、合成条件によって変化する。このために出発原料では CDPH と CHO との比を $3/2$ の一定としているので、生成したハイドロキシアパタイトの比が $5/3$ からずれていけば、原料のどちらかが余分になり、それが分解し不純物として副生してくる。SPS によって 700°C の温度におうえ 470MPa で生成したハイドロキシアパタイトの Ca/P の比は $5/3$ になっているために不純物は生成しない。

E. 結論

6 モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD) と 4 モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CHO) とを空気中で反応させると 1200°C でハイドロキシアパタイトが生成する。しかし、放電プラズマシステム (SPS) を用いると、加圧力を 680MPa と高くした状態では 500°C でハイドロキシアパタイトが生成する。この生成温度は通常より 700°C も低く、SPS の固相反応を促進する効果が大きい。加圧力を低くしても温度を高くすると同様に生成反応が起きる。この生成反応に関しては温度と加圧力の間に直線的な関係が存在している。このような関係は SPS の特徴であるパルス電場中での塑性変形とイオンや原子の移動促進、および粉体の表面電流の効果によると考えられる。SPS を使えばハイドロキシアパタイトを低温の希望する温度での合成が可能である。 700°C で生成したハイドロキシアパタイト以外では不純物が共存している。 700°C 以外の温度で生成したハイドロキシアパタイトの Ca/P の比が $5/3$ からずれるために、余分な原料が不純物を形成するようになる。

A. 研究目的

人工のセラミックス系の生体材料であるハイドロキシアパタイトは、他の人工の材料に比べて生体親和性が良いのが特徴である。しかし、強度と靱性が著しく小さく、これがこの系の材料の適用範囲を小さくしているため、これまでに機械的性質の改善の試みが色々行われてきた。例えば、炭素繊維によってハイドロキシアパタイトを高靱化する研究がある。一般的に、長繊維によるセラミックスの高強度化や高靱化には合成上の多くの困難があり、これまでにその成功例はない。機械的性質に優れたカーボンナノチューブはセラミックスの補強材としても有望と考えられている。カーボンナノチューブによるセラミックスの機械的性質の改善の試みには次のような例がある。単層カーボンナノチューブの複合化によって3倍にも及ぶアルミナの高靱化が達成されている。しかし、その後の追試実験ではほとんど靱性の向上は見られなかったとされている。多層カーボンナノチューブによるハイドロキシアパタイトの複合化では、50%以上の圧縮強度改善の報告がある。

高分子とは異なって融液にも溶液にもならないハイドロキシアパタイトのようなセラミックスと、カーボンナノチューブとを複合化するためには次のような問題を解決する必要がある。1.複合効果を発揮するための原料の状態。原料として粉体を使うと組織を微細化するのが困難である。ハイドロキシアパタイトとの複合化研究では、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の水溶液に多層カーボンナノチューブを分散させ、pH を調整しては微細なハイドロキシアパタイトを析出させている。2.異方性が大きく軽いカーボンナノチューブの均一分散の方法。カーボンナノチューブは軽いので、重いセラミックス粉との乾式法では長時間の混合によっても均一にするのは困難である。セラミックスにおいては、一般的に原料をスラリー状にしたボールミル混合が行われている。アルミナ単層カーボンナノチューブ

の実験でも、長時間のボールミル混合が行われているが、そこではボールによるカーボンナノチューブの破壊がないとされている。しかし、一般的なセラミックス粉はボールミル混合によって小さく粉砕される。3.混合粉体の焼結の方法。焼結法には無加圧と加圧焼結とがあるが、無加圧法によって緻密にするためには多くの困難を解決しなければならない。加圧焼結が適当と考えられ、カーボンナノチューブを使った複合材料の合成に関しては、ホットプレス法と放電プラズマ焼結法が採用されている。

複合化によって強度や靱性を向上するにあたって、マトリックスのハイドロキシアパタイトとカーボンナノチューブの熱膨張の違いが問題になる。カーボンナノチューブの熱膨張係数は非常に小さく、ハイドロキシアパタイトのそれは一桁大きい値である。この熱膨張の差によって、複合材料の内部には残留応力が発生する。この残留応力が複合材料の強度や靱性の向上に与える影響はそれぞれの場合によって異なる。試料表面に圧縮の残留応力が存在すると強度は大きくなるが、大きな内部の残留応力によっては機械的性質が改善されることは少ない。

本研究においては、ハイドロキシアパタイトを高温での固相反応で生成できる、6モルのCDPHと4モルのCHOの二つの原料を使用し、多層カーボンナノチューブとの混合用とした。この理由は、ハイドロキシアパタイトを粉体の形で使用するよりは、焼結中に起きる反応で生成させた方が、微細組織の複合材を合成できる可能性があるためである。これらを混合した後、放電プラズマシステム(SPS)を用いて複合材料を合成し、組織を調べ、かさ密度および機械的性質を測定した。

B. 研究方法

多層カーボンナノチューブの原料はアメリ

力のナノラボ社で作られたものである。この多層カーボンナノチューブの純度は 80%以上であり、残りは非晶質炭素である。6 モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と 4 モルの CHO とメノールの乳鉢で 20 分間混合した。この混合粉に多層カーボンナノチューブを加えてから水を入れて泥状にして、自転・公転スーパーミキサー(シンキー製、AR-100)を使用して 1 時間混合した。この混合体を乾燥してから、放電プラズマシステム(SPS)(住友石炭鉱業製、SPS1050)を用いて 5-120MPa の加圧下で、1200°C-1250°C の温度範囲で真空中あるいは N_2 ガス中にて焼結した。

焼結した複合材料について、X 線回折装置(マックサイエンス製、M21X)を用いてハイドロキシアパタイトの生成を調べた。透過電子顕微鏡(TEM)(日本電子製、JT-007)にて微細組織を観察した。水を使ったアルキメデス法にてかさ密度を測定した。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。微小硬度計(島津製作所製、HMV-21)を用い 9.8N の荷重下で硬度を測定し、同時に圧痕の角から発生するクラックの長さを走査型電子顕微鏡(SEM)(日立製作所製、FE-SEM S-4700)を用いて測定して靱性を求めた。破断した試料の破断面を SEM によって観察した。

C. 研究結果

3種類の原料に水を加えてスラリー状にして自転・公転混合機を使って混合を行った。この混合機の概要を Fig.10 に示す。スラリーの入った容器は、それ自身が高速で自転し(800rpm)、さらにその容器を固定している部分と同じく高速で自転とは反対方向に公転している(2000rpm)。この自転と公転の組み合わせでスラリーを短時間で均一組成にすることができる。混合後に観察されたスラリーの状態は均一で、さらに、乾燥後も不均一性は

全く観察されなかったもので、混合がよく行われていると判断される。

焼結によって得られた複合材料を X 線回折で調べた結果、6 モルの CDPH と 4 モルの CHO からのハイドロキシアパタイトの生成が確かめられた。Fig.11 には 6wt% の多層カーボンナノチューブを添加した複合材の X 線回折図を、Fig.12 には 15wt% を添加して焼結した複合材料の X 線回折図をそれぞれ示す。不純物によるピーク以外はすべてハイドロキシアパタイトによる回折ピークである。多層カーボンナノチューブに由来する最強の回折ピークは $2\theta=26^\circ$ 付近に存在するが、その量が少ないためとブロードであるために明確ではない。不純物による回折ピークが見られるが、これは多層カーボンナノチューブではなくハイドロキシアパタイトに関連するものである。

多層カーボンナノチューブの混合割合を変えて得られた複合材料のかさ密度を Fig.13 に示す。ハイドロキシアパタイトに軽い多層カーボンナノチューブを加えるため、かさ密度は添加量を多くすると小さくなる。かさ密度の減少が一様であり、多層カーボンナノチューブの添加量によって不規則な変化は現れない。多層カーボンナノチューブの密度が分からないため、相対密度を計算することが出来ない。また、複合材料では重量%ではなく体積%で添加量を表示するのが一般的であるが、それも不可能である。

ヴィカース硬度の多層カーボンナノチューブ添加に対する変化を Fig.14 に示す。ハイドロキシアパタイトに多層カーボンナノチューブを 2wt% 添加することで、急激に硬度は小さくなっているが、4wt% より多い添加では、かさ密度の変化と似たような現象を示している。

多層カーボンナノチューブを 6wt% 添加した試料の 3 点曲げ試験を行ったときの応力-変異曲線を Fig.15 に示す。この曲線は、ハイドロキシアパタ

イトのそれと同じで、荷重に伴って試料は弾性変形し破壊していることを示している。擬似塑性変形は全く見られず、完全な脆性破壊挙動となっている。この曲線の直線の弾性変形領域を使ってヤング率を計算で求め Fig.16 に示した。多層カーボンナノチューブの添加量が増えるにつれて小さくなっている。これはかさ密度とヴィカース硬度の添加量に対する変化に類似しているが、添加量に対する減少割合は大きく、多層カーボンナノチューブの添加で構造変化が起きているかの可能性がある。この図においてハイドロキシアパタイトのヤング率が小さくなっているが、本来は添加量に対するヤング率の減少曲線の外挿した値の 85GPa より少し大きな値である。

三点曲げ試験を行った結果を Fig.17 に記載した。曲げ強度は 2wt% と 4wt% の多層カーボンナノチューブを加えた複合材料で一番大きくなり、ハイドロキシアパタイトのみに比べて 1.4 倍程になっている。多層カーボンナノチューブの添加量が 8wt% 以上では強度の変化がなくなり一定の値となる。多層カーボンナノチューブを 15wt% 添加した複合材料の強度は、ハイドロキシアパタイトのそれより大きい。

複合材料と比較のためのハイドロキシアパタイトの靱性をビッカース圧痕法で求めた。Fig.18 には焼結したハイドロキシアパタイト表面上の圧痕を示す。圧痕の角から長いクラックが発生している。このクラックの長から靱性を計算で求めて Fig.20 にプロットした。多層カーボンナノチューブを 6wt% 添加した複合材料の圧痕を Fig.19 に示す。ハイドロキシアパタイトのそれに比べ圧痕が大きくなっているが、特徴的なことはクラックの長さが非常に短くなっていることである。この複合材料の表面は SPS の加圧方向に垂直な方向である。この写真には薄い板状の組織が平行に分散しているのが見られる。この板状組織の中に多層カーボンナノチ

ューブが複合している。複合材料の靱性値の多層カーボンナノチューブの添加量に対する変化を Fig.20 に示す。靱性は添加量が多くなるにつれて大きくなり、6wt% の添加で最大となり、ハイドロキシアパタイトのその 2.3 倍になっている。それより多く多層カーボンナノチューブを添加しても靱性には変化なく、約 1.6 倍の一定の値となる。ハイドロキシアパタイトの靱性は、この図にも示されるように非常に小さい値である。多層カーボンナノチューブの添加による靱性の向上は著しい。この靱性の向上の原因を調べるために組織観察を行った。Fig.21 は破断面の SEM 写真である。多層カーボンナノチューブが観察される部分と、ハイドロキシアパタイト粒の破断面が観察される部分とに明確な区別が存在する。直径 200nm の太い多層カーボンナノチューブが他とは分離してハイドロキシアパタイト中に分散され、引き抜かれた状態が観察される。この太いカーボンナノチューブは原料に混入しており、その割合は非常に少ない。20-40nm の大部分の多層カーボンナノチューブは板状の塊で存在している。その破断面では多層カーボンナノチューブの引き抜きが観察される。微細組織の観察を TEM で行いその結果を Fig.22 に示した。ハイドロキシアパタイトの結晶と多層カーボンナノチューブが複合している部分とに分かれているのが観察される。ハイドロキシアパタイトのみの部分の結晶の大きさは 2 μ m 以下であり、かなり大きく結晶成長している。複合している部分を拡大したのが Fig.23 の TEM 写真である。ハイドロキシアパタイト粒と多層カーボンナノチューブとがナノ複合化されている状態が観察される。この部分のハイドロキシアパタイト粒は 50nm 以下と小さくなっている。この小さい粒が多層カーボンナノチューブと絡み合ったナノ複合組織を形成している。

D. 考察

複合材料のかさ密度の多層カーボンナノチューブの添加量に対する変化は一様で、部分的にかさ密度の変化に凹凸がなく、合成された材料の全部がかなり緻密であることを示している。多層カーボンナノチューブのかさ密度が不明であり、正確な複合材料の相対密度の計算は不可能であるが、おおよそ 95%以上にはなっていると考えられる。ヴィカース硬度とヤング率との多層カーボンナノチューブと添加量に対する変化は、添加量が増えるにつれて減少し、かさ密度のそれと類似の変化となっている。しかし、ヤング率に関しては、他の二つに比べて添加量に対する減少の割合が大きくなっている。これは、多層カーボンナノチューブの添加によって生成するナノ複合内部の結合が強力でないことを示している。この3つの結果は、複合材料全体がバラツキなく作られていることを示し、合成には関しては成功したと言える。

複合材料の強度と靱性とは残留応力の大きさに依存する。一般的には、残留応力が多くなると強度と靱性は下がる。その理由は、クラックの発生によって残留応力が緩和できるためである。残留応力が少ないときには、主に粒界の強度が弱くなり、クラックの偏向による靱性向上の効果が大きくなり、強度と靱性の向上の可能性もある。多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトの間の熱膨張差は大きく、多層カーボンナノチューブの均一分散では、Fig.24 に示すように多層カーボンナノチューブに対し、マトリックスのハイドロキシアパタイトから大きな圧縮応力が作用し、添加量が少なくても複合材料中に大きな残留応力が発生する。その結果、多層カーボンナノチューブの添加量が多くなると、複合材料にクラックが発生し合成不可能になる。しかし、ここで得られた複合材料は、ナノ複合部分とハイドロキシアパタイト部分の二つの組織から構成され、均一分散にはなっていない。

このナノ複合では、多層カーボンナノチューブはハイドロキシアパタイト中に閉じ込められていなので、二つが絡み合った状態になっている。絡み合った二つの間に強力な化学結合が出来る可能性はなく、分子間力のみで結合と考えられる。このナノ複合において、多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトとの間の分子間結合力が大きいと、これらの二つの熱膨張差による残留応力が緩和できなくなり、多層カーボンナノチューブの添加量の増大に伴って、この残留応力は複合材料を破壊するまでになる。しかし、緻密で割れない複合材料が得られていることは、残留応力の緩和が行われていることを示している。ナノ複合組織内では分子間力による結合が弱く、多層カーボンナノチューブは変形できる状態になっている。ナノ粒子のハイドロキシアパタイトが収縮するに従って、多層カーボンナノチューブは長さ方向で曲がるのが可能で、これによって残留応力の緩和が可能である。応力が緩和されたナノ複合全体の熱膨張係数は、ハイドロキシアパタイトのそれに近い値となる。しかし、多層カーボンナノチューブの影響が少し残るため、ハイドロキシアパタイトよりはナノ複合の熱膨張は小さくなる。その結果、Fig.25 の図に示されるように、ナノ複合全体に対するハイドロキシアパタイトのマトリックスからの圧縮応力は小さくなり、多層カーボンナノチューブの添加量が増えても複合材料を破壊するほどにはならない。

三点曲げ試験の応力-変位曲線は、多層カーボンナノチューブを 6wt%含む複合材料が脆性破壊することを示している。多層カーボンナノチューブを 15wt%添加した複合材料でも同様な脆性破壊曲線となっている。これ以上添加した複合材料については現在試験中である。Fig.21 に示した破断面では、多層カーボンナノチューブの引き抜きが観察され、擬似塑性的破壊の要素が加味される可能性が示唆されるが、15wt%の添加ではまだ

現れていない。40wt%添加の複合材料を合成し、擬似塑性的破壊が観察されるか検証中である。三点曲げ試験のうちハイドロキシアパタイトのみの結果は、他に比べ標準偏差値が大きくなっている。これは測定試料が加工中に割れて数が少なくなったための結果である。今後、測定試料の数を増やせば信頼性の高いデータとすることが出来る。ハイドロキシアパタイトは強度が小さいため加工中に破損して試料の本数が少なくなったため、この破損は本質的に強度が小さいことを示している。多層カーボンナノチューブを4wt%添加することで、強度がハイドロキシアパタイトの1.4倍程大きくなっているが、このような少ない量の添加で強度が増大するのは、多層カーボンナノチューブのチューブ形状による引き抜き効果と、ナノ複合自体とマトリックスとの熱膨張差による小さい残留応力の効果が少し関与していると考えられる。多層カーボンナノチューブの添加量が8wt%以上では強度の変化がなくなり一定の値となる。多層カーボンナノチューブの強度は大きいので、添加量が多くなれば強度も大きくなる可能性が考えられる。ナノ複合自体の強度が大きくないため、それが増えても強度大きくならないと考えられる。しかし、残留応力が緩和されているために、添加量が増えても強度の低下がなく、ほぼ一定の値を維持できる。

複合材料の靱性をビッカース圧痕法で求めたFig.20のグラフから分かるように、靱性は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大きくなっている。ハイドロキシアパタイトの靱性は、この図にも示されるように非常に小さい値である。多層カーボンナノチューブの添加による靱性の向上は著しい。この靱性の向上は、Fig.21に示されるようにナノ複合中に存在するチューブの引き抜きによるものである。このナノ複合が靱性の向上をもたらしているのは明白である。多層カーボンナ

ノチューブの6wt%添加までは、添加量が多くなるにつれて複合材料の靱性が大きくなっているが、それ以上の添加では靱性が少し下がり一定値になる。その理由は、ナノ複合では多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトの間には弱い分子間力の結合しか存在しないため、多層カーボンナノチューブの引き抜きが容易で、大きな破壊エネルギーを緩和できないためと推定される。しかし、破壊靱性の向上には効果的である。

E. 結論

6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、および多層カーボンナノチューブをスラリー状にして、自転・公転混合機を使って混合原料を作製した。この混合原料を放電プラズマシステム(SPS)にて、5-20MPaの加圧下で、1200°C-1250°Cの温度範囲で真空中あるいは N_2 ガス中にて焼結した。得られた複合材料の組織はハイドロキシアパタイトと多層カーボンナノチューブがナノ複合化した部分と、マトリックスのハイドロキシアパタイトとから構成されている。ナノ複合は多層カーボンナノチューブと50nm以下のハイドロキシアパタイト粒からなり、二つの間には弱い分子間結合が存在する。多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトとには大きな熱膨張差があり、複合材料には大きな残留応力の生成の可能性はある。しかし、ナノ複合を作る結合が弱いため多層カーボンナノチューブの変形が可能で、マトリックスのハイドロキシアパタイトからの圧縮応力は緩和され、残留応力が低減してそれによる強度と靱性の低下を防いでいる。ナノ複合中の多層カーボンナノチューブの引き抜き効果は複合材料の靱性向上に寄与し、靱性の大きな生体複合材料の合成を可能にしている。

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

1. “Preparation of Multi-Walled Carbon Nanotube Compact by the Spark Plasma System (SPS)”,
M. Omori, A. Okubo, T. Hashida and K. Tohji
J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 52 (2005)

115-119.

2. “Low Temperature Synthesis of Hydroxyapatite from $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Based on the Spark Plasma System”
M. Omori, T. Onoki, A. Okubo, Y. Murakami and T. Hashida
Ceramics International, accepted

H. 知的財産権の出願・登録状況

特許出願予定

1. 「カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトとからなる複合材料とその製造方法」
2. 「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」

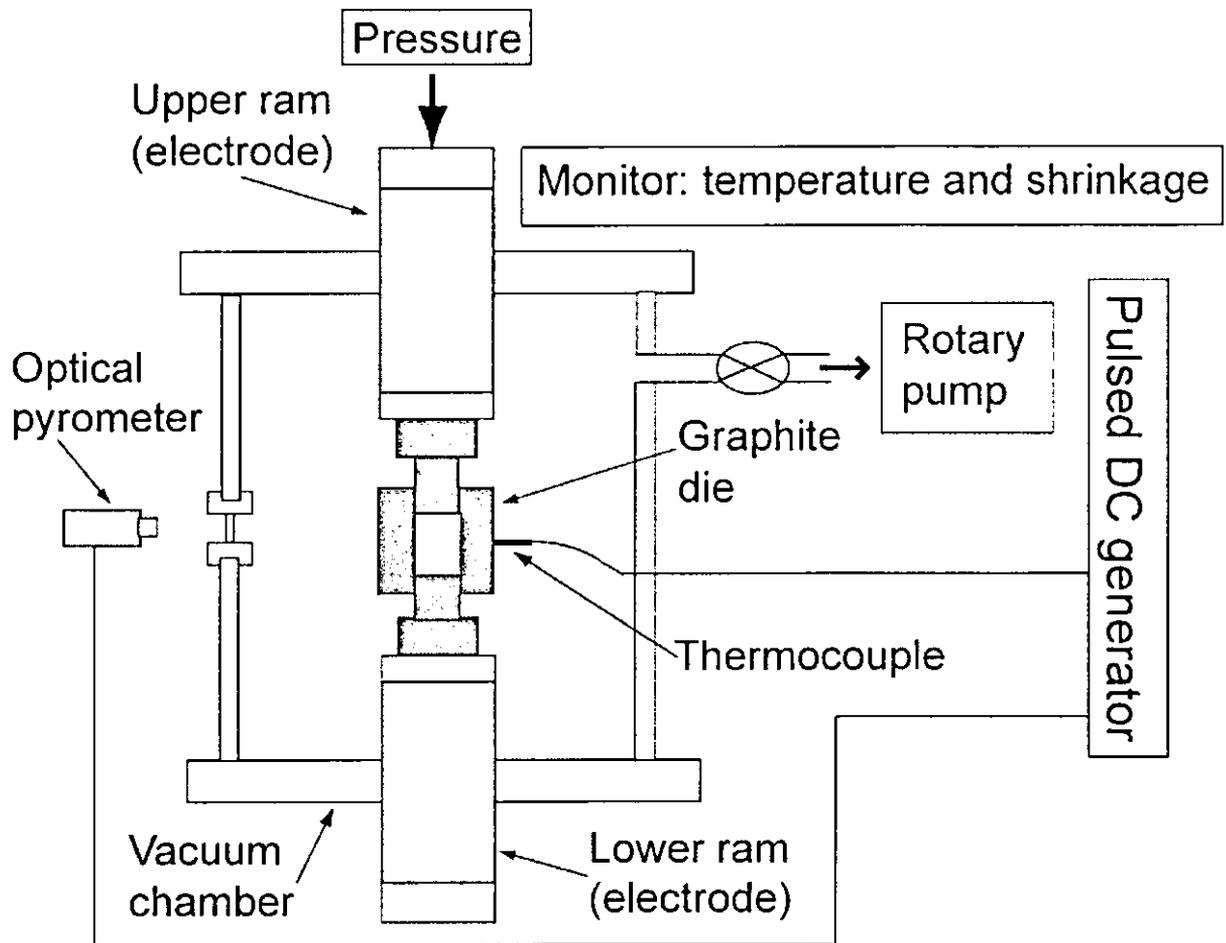


Fig. 1 Schematic of the spark plasma system (SPS).

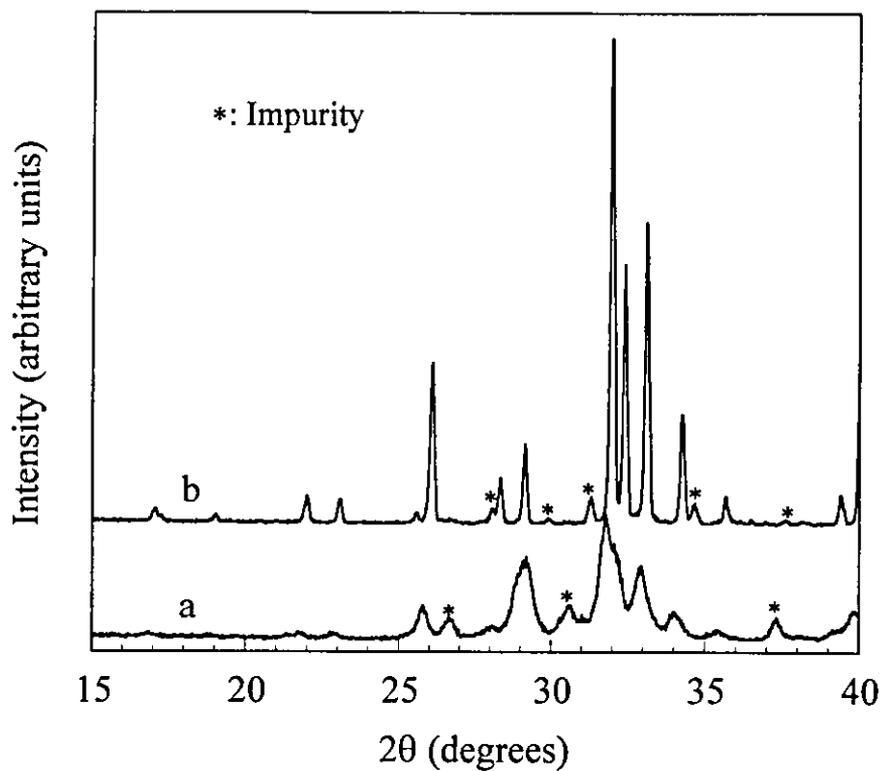


Fig. 2 XRD patterns of the products reacted in furnace for 1 h in air, (a) at 600°C and (b) at 1200°C.

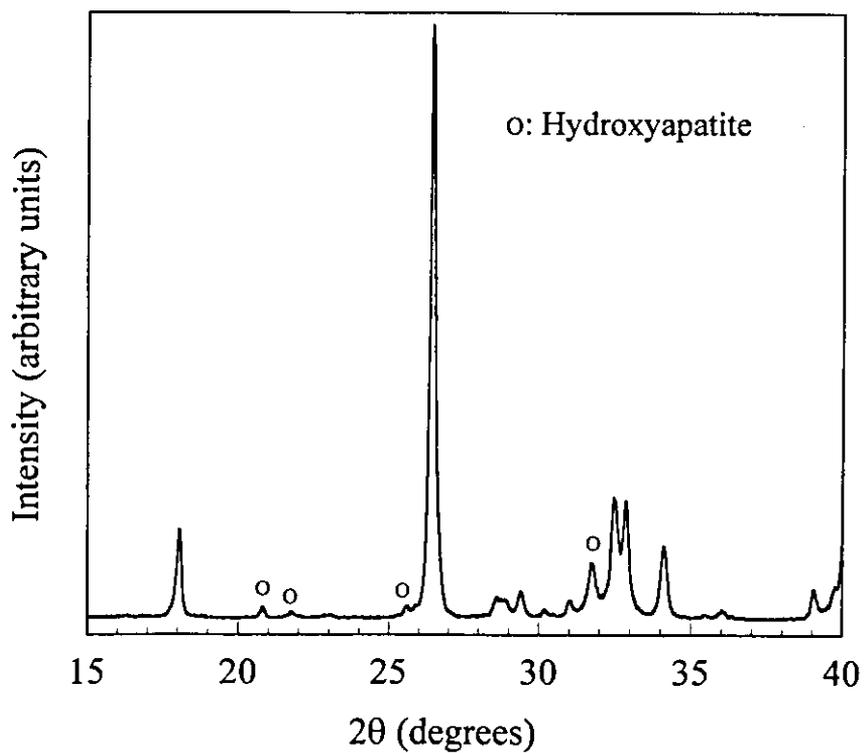


Fig. 3 XRD pattern of the product reacted at 300°C at 600 MPa for 10 min by SPS.