

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 $\mu$ 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 $\beta$ -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思われる。

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 $\mu$ m 以下であり、その他の生成物の結晶の大きさは 2 $\mu$ 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では Ca/P の比は 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 5/3 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 からずれていれば、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 の温度のもと、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)とを空气中で反応させると  $1200^\circ\text{C}$  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  $680\text{MPa}$  と高くした状態では  $500^\circ\text{C}$  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  $700^\circ\text{C}$  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

## 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

### 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。

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。 $700^\circ\text{C}$  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。 $700^\circ\text{C}$  以外の温度で生成したハイドロキシアパタイトの  $\text{Ca/P}$  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。

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碎される。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システム(SPS)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  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CDPH)と4モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (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、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カ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  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CDPH)と4モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (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スラリーにして、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)(SPS、住友石炭鉱業製、SPS1050)を用いて5-120MPaの加圧下で、1200℃-1250℃の温度範囲で真空中あるいは  $\text{N}_2$  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(マックスサイエンス製、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。2x3x25mm<sup>3</sup>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。微細組織の観察を透過型電子顕微鏡(TEM)(日本電子、JT-007)を用いて行った。

## 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が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ため、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減少を示している。

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ピッカーズ圧痕法で求めた。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 Fig.20 において、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の二つ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 $\mu$ 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の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うことが出来る。

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ことができ、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、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、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。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ると考えられる。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  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CDPH) と 4 モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (CHO)、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  $\text{N}_2$  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がある。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。

### 3. 多層カーボンナノチューブの固化

#### A. 研究目的

これまでに、骨に類似した密度、ヤング率、強度を持った材料は開発されていなかった。この最大の理由は構造材料に使える金属あるいはセラミックス素材の密度が大きく、且つヤング率も大きいため、必然的にこれらが大きくなってしまったためである。

カーボンナノチューブは、軽い元素である炭素のみからなるために密度は小さい。さらにチューブ構造のために、それを固めた材料の密度は炭素の真密度より小さくなる。単層カーボンナノチューブ (SWNT) のかさ密度は  $1.36\text{g}/\text{cm}^3$  と小さい。多層カーボンナノチューブ (MWNT) のかさ密度は積層する黒鉛シートの数に一定していないためその正確な値は分からないが、チューブ構造のため  $2\text{g}/\text{cm}^3$  以下と考えられる。カ

一ボンナノチューブ1本のヤング率は大きく、単層カーボンナノチューブのそれは 640GPa、多層カーボンナノチューブのそれは 1800GPa と報告されている。固めると空隙が多くなり、さらに多層カーボンナノチューブ間の結合が弱いため、ヤング率はかなり小さくなるはずである。単層カーボンナノチューブの引っ張り強度は 45GPa とも言われて非常に大きい。この特徴を発揮させることができれば、強度は大きいですが、ヤング率の小さい材料とすることが可能である。

カーボンナノチューブを固めた報告例はなく、どのような方法が最適であるかは不明である。固める方法によって強度に大きな差が出るのが考えられる。一般的な黒鉛製品は、3000°C まで温度を上げて作られている。単層カーボンナノチューブの耐熱性は多層カーボンナノチューブに比べて劣り、2500°C までには多層カーボンナノチューブに転移すると報告されている。多層カーボンナノチューブも 3000°C では分解するので、この方法を採用することはできない。特徴を引き出して強い材料にするための固化の方法を見つけることは重要である。放電プラズマシステム(SPS)では電場や放電プラズマの効果があり、難焼結性の粉体でも焼結できる例が多く報告されている。炭素や黒鉛の焼結に対しても効果があり、黒鉛粉末を 2000°C で焼結した例も報告されている。さらに、活性炭や木材を 1000°C 近傍で焼成して得られた非晶質の炭素は、1000°C の前後の温度で固めることができる。この方法を利用してカーボンナノチューブを固化する試みを行った。

購入した多層カーボンナノチューブには約 20% の非晶質炭素が混入している。しかし、SPS によって固化することは出来なかったため、この非晶質炭素には固化を促進する働きはな

かった。多層カーボンナノチューブの固化促進のために色々の添加剤が考えられるが、ここでは、フェノール樹脂の加熱によって生成する非晶質炭素を利用することにした。

## B. 研究方法

多層カーボンナノチューブの原料はアメリカ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約 80% であり、残りは非晶質炭素である。この原料の固化には放電プラズマシステム (SPS、住友石炭工業、SPS1050) を用いた。多層カーボンナノチューブのみを SPS を用いて固化した。さらに、フェノール樹脂をアルコールに溶解し、そこへ多層カーボンナノチューブを加えた。これをよく攪拌し混合してから、アルコールを蒸発させた後 150~200°C の温度でフェノール樹脂を分解して粉末とし、これを 120MPa の加圧のもとで、1000°C から 1600°C の温度範囲で固化した。固化の時間は 5 分間である。固化の雰囲気はすべて真空とした。

固化カーボンナノチューブの構造を解析するために X 線回折 (理学電機、RU-200B)、透過電子顕微鏡 (TEM) (日本電子、JT-007)、光学顕微鏡 (ニコン、N-01) および走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立、S-800) での測定と観察とを行った。密度はアルキメデス法で調べた。弾性定数は、20mmφ で厚さ 3mm の試料を使い、超音波伝搬時間の測定によって求めた。

## C. 研究結果

### C.1. 多層カーボンナノチューブの直径

本研究で使用している多層カーボンナノチューブの透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を Fig.26 に示す。この図に見られるように大部分の多層カーボンナノチューブの直径は 20nm から 40nm と



なっている。わずかに 200nm の太い多層カーボンナノチューブも見られるが、これが最大である。他に不純物として非晶質の炭素が存在している。多層カーボンナノチューブの先端には触媒の金属元素がついているが、酸処理で除いてあるので、この TEM 写真には存在しない。

## C.2. 多層カーボンナノチューブの固化

多層カーボンナノチューブのみを SPS 用いて 120MPa の圧力を加え、1000°C の温度にしても機械的性質を評価できるほどには固化できなかった。フェノール樹脂を添加することで固化することが可能になった。このフェノール樹脂を加熱したときの炭素残留量は約 20% である。23.1% のフェノール樹脂を添加して得られた固化体の光学顕微鏡写真を Fig.27 に示す。大きなポアが存在し、十分に緻密化が進行していないことが分かった。33.3% 添加した固化体の光学顕微鏡写真を Fig.28 に示す。ポアが無くなりフェノール樹脂の添加量としては適切である。

多層カーボンナノチューブの構造を調べるために X 線回折を測定し、それを Fig.29 に示した。この図中に黒鉛の回折ピーク位置を丸印で示した。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類似しているが、異なるピークも見られる。 $2\theta=38^\circ$  と  $2\theta=42^\circ-47^\circ$  に存在する複数のピークは黒鉛には観察されないピークである。1000°C で得られた固化体の回折図はまだ原料とほぼ同じであるが、 $2\theta=36^\circ$  に、黒鉛には存在しない回折ピークが現れてきている。1200°C と温度を高くすると、黒鉛の(101)回折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、原料の多層カーボンナノチューブと黒鉛にはない回折ピークが、 $2\theta=30^\circ$  と  $2\theta=41^\circ$  の間に現れ、1600°C での固化によ

てそれがさらに明瞭になっている。

1000°C で固化した試料の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を Fig.30 に示す。SPS 法では加圧しているので、多層カーボンナノチューブは加圧方向に垂直に配列している。この写真の多層カーボンナノチューブの直径は 100-200nm と出発原料のそれよりは太くなっている。Fig.31 には 1400°C で固化した試料の透過電子顕微鏡写真を示す。この写真でも多層カーボンナノチューブの直径は 100-200nm と太くなっている。1400°C 固化では多層カーボンナノチューブの構造が破壊された部分は顕著には見られなかった。1600°C で固化した試料の透過型電子顕微鏡写真を Fig.32 と Fig.33 に示す。Fig.32 に示される写真は多層カーボンナノチューブ構造が破壊されない部分であるが、中心に空隙がなくチューブ構造よりは円柱的構造になっていて、チューブ構造は変化していると言える。Fig.33 の写真は完全にチューブ構造が破壊された部分である。この 1600°C で固化した試料の電子顕微鏡観察の結果は、先の X 線回折の結果と一致している。SPS 法での多層カーボンナノチューブの固化を 1600°C 以下で行えばチューブ構造は維持されている。

フェノール樹脂を 33.3% 添加して固化した多層カーボンナノチューブの 3 点曲げ試験を行い、破壊強度を求めた。しかし、試料は弾性変形の後金属のように塑性変形して正確な値を求めることができなかった。1000°C、1200°C、1400°C の各温度で固化した試料の破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を Fig.34、Fig.35、Fig.36 に示した。すべての写真に共通している現象は、破断面が滑らかではなく多層カーボンナノチューブが引き抜かれていることである。1000°C の固化体の写真の Fig.33 では、ほとんど繊維が破断せずに引き抜かれた状態になって

いる。多層カーボンナノチューブの直径は、出発原料のそれとほぼ同じであり固化中に太くなる現象は見られない。1200℃で固化した Fig.35 の写真に示されている試料では、多層カーボンナノチューブの切断面が観察される部分がある。1400℃で固化した Fig.36 の写真は、Fig.35 と同じように多層カーボンナノチューブの破断面が観察される。

Table 1 にはフェノール樹脂を 33.3% 添加して 1000℃、1200℃、1400℃ の各温度で得られた固化体のかさ密度、弾性定数、開孔率を示す。かさ密度は 1000℃ 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。1200℃での固化ではかさ密度  $1.74\text{g/cm}^3$  と一番大きくなっている。骨のかさ密度は  $1.6\text{-}2.1\text{g/cm}^3$  であり、固化体のかさ密度は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  $2.266\text{g/cm}^3$  より小さいはずであり、正確な値に関する報告はないので相対密度を計算できないが、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り、多層カーボンナノチューブの理論密度が小さいと考えられるので、これらの値も小さくなるはずである。ヤング率は 1200℃ の固化体で  $11.1\text{GPa}$  となっている。1000℃ 固化体のポアソン比が負になっている。その他の固化体のポアソン比は小さ。

#### D. 考察

多層カーボンナノチューブのみを SPS 法にて固化した結果、多層カーボンナノチューブが破壊されない温度での固化は困難であった。この結果は SPS にて 1600℃ 以下で黒鉛粉が固化さ

れないことに類似している。原料に含まれている約 20% の非晶質炭素は固化を促進する効果がなく、フェノール樹脂から生成した非晶質炭素によって固化することができた。原料に含まれていた非晶質炭素と、フェノール樹脂から生成した非晶質炭素とは質的に異なっていることになる。SPS によって活性炭は固化できるが、カーボンブラックは固化できない。活性炭は椰子殻などの有機質を非酸化性の雰囲気での熱処理によって作られ、カーボンブラックは石油系原料の高温での噴射熱分解で作られる。この製法の違いが固化のし易さに現れている。フェノール樹脂から生成する非晶質炭素は活性炭に類似し、多層カーボンナノチューブに含まれている非晶質炭素はカーボンブラックに類似している。フェノール樹脂の添加量が少ないと結合が完全でない部分ができポアとなる。フェノール樹脂は少なくとも 33.3% の添加量が必要である。これより多くのフェノール樹脂を添加しても、固化体にポアが生成することはない。

SPS で多層カーボンナノチューブを固化し、その X 線回折の測定した結果によると、1000℃での固化で得られた固化体の構造は、原料のそれとほぼ同じである。1200℃の固化体においては、黒鉛の(101)回折ピークが大きくなり、組織が変化していることが分かる。X 線回折の測定方向が、SPS による加圧方向に垂直であり、多層カーボンナノチューブが整列している平面である。この(101)回折ピークは、多層カーボンナノチューブが固化によって回折条件を満たすような整列をしていることを示し、さらにその成長方向をも示している。原料と 1400℃の固化体で見られた黒鉛と原料とにないピークは、多層カーボンナノチューブの分解の始まりを示している。この分解は 1600℃でかなり進行することが分かる。分解によって生成した物質の

X線回折図はこれまでに報告されている黒鉛結晶とは一致せず、新しい炭素系の結晶の生成の可能性が示唆される。この新しい物質は多層カーボンナノチューブの分解によってできたので、新しい構造となることも考えられる。この分解はSPSの持つ効果のうち、放電プラズマによるものである。炭素繊維はSPSでの処理により分解し粉末まで小さく破壊されるが、それと同じ現象が起きていると考えられる。多層カーボンナノチューブの構造を維持して固化するためには、SPS法においては1600℃以下とする必要がある。

固化多層カーボンナノチューブの破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)の観察では、SPSで固化している間に多層カーボンナノチューブが成長して太くなることはない。しかし、透過電子顕微鏡観察(TEM)では多層カーボンナノチューブはかなり太くなっている。これは固化中に成長したのではなく、観察用の薄い試料を作るときのエッチングをアルゴンガスプラズマで行っているために、プラズマ中に存在する炭素種によって多層カーボンナノチューブが成長している。この炭素種は多層カーボンナノチューブと、フェノール樹脂から変化した非晶質炭素から生成すると考えられる。この現象は一旦合成した多層カーボンナノチューブの成長をアルゴンガスプラズマ中で行うことが可能であることを示している。

固化多層カーボンナノチューブの破壊挙動は、金属と類似し擬似塑性変形的である。その原因となる現象は、金属の転移の移動とは異なり、繊維状の多層カーボンナノチューブの引き抜きのためによるものである。すなわち、弾性変形後の破壊が瞬時ではなく徐々に進行するために、擬似塑性変形的破壊様式になる。固化温度が1000℃と低いと多層カーボンナノチュー

ブ間の結合が弱いために引き抜きのみが起きる。1200℃以上に温度を上げると、結合が強くなり多層カーボンナノチューブが破断するようになり、固化体全体の強度も大きくなる。そのような状態でも多くのカーボンナノチューブが引き抜かれるために、擬似塑性変形的挙動は維持され材料としての信頼性は増大する。しかしながら、固化多層カーボンナノチューブの強度が小さいので、それを上げるためには引き抜かれる多層カーボンナノチューブの量を少なくし、破断するようにして結合強度を増大する必要がある。

かさ密度は最大で1.74g/cm<sup>3</sup>であり、ヤング率は11GPaである。黒鉛製品の中でかさ密度の最大値は2.0g/cm<sup>3</sup>であり、そのヤング率は16GPaである。従って、固化多層カーボンナノチューブはかさ密度が小さい割にはヤング率が大きくなっており、チューブ構造の特長が生かされている。骨のかさ密度は1.5-2.0g/cm<sup>3</sup>でありヤング率は7-30GPaであるので、固化カーボンナノチューブは骨に類似した機械的性質を持っていることになる。1000℃固化体のポアソン比は負であるが、これはこの温度では多層カーボンナノチューブが十分に結合されたためである。その他の試料のポアソン比の小さい理由は、チューブ構造に歪が吸収されるためである。

#### E. 結論

多層カーボンナノチューブは、フェノール樹脂を加えれば、放電プラズマシステム(SPS)で固化することができる。そのかさ密度とヤング率とは骨に類似し、従来は合成できなかった物性を持った人口骨の合成ができたことになる。しかし、固化多層カーボンナノチューブの強度が小さい。今後、信頼して使えるような強度を持つ材料にする必要がある。

#### 4. ハイドロキシアパタイトの被覆

##### A. 研究目的

固化した多層カーボンナノチューブの生体活性は良くないので、これを改善するためにハイドロキシアパタイトの被覆を試みた。ハイドロキシアパタイトは真空中において 1000°C 以上で、大気圧中においては 1200°C 以上で分解が始まる。ハイドロキシアパタイトの被覆を商業的に行うためにプラズマ溶射法が採用されているが、溶射の温度が高いために得られた膜は分解生成物となる。また実験的に行われているイオンビームスパッタ法では非晶質の膜となり、それを結晶化するための加熱によって基盤との熱膨張差によりクラックが発生する。このようにハイドロキシアパタイトの被覆にはまだ成功していない。本研究では、固相反応でハイドロキシアパタイトを生成する、6 モルの  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と 4 モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との混合原料を使い、その懸濁液を固化多層カーボンナノチューブに塗布し、SPS によって反応しハイドロキシアパタイト膜とすることを試みた。さらに、この方法は簡単にハイドロキシアパタイト被覆を作ることができ工業的価値が高いため、これまでに困難であった Ti 金属上への被覆へと発展させた。

##### B. 研究方法

6 モルの  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CDPH) と 4 モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (CHO) とを混合した原料を、グリコール酸と一緒に水に入れて懸濁液を作った。この懸濁液に固化多層カーボンナノチューブと Ti 金属板とを漬けて表面に膜を作り、固化多層カーボンナノチューブについては、黒鉛製の型に炭素粉と一緒に入れ、雰囲気真空にして

120MPa の加圧下で、1000°C まで温度を上げ、その温度に 5 分間保持して被覆を完了した。Ti 板については超硬合金の型を使い、同様に炭素粉と一緒に入れ、600MPa の加圧下で 200°C - 600°C の温度範囲で、最終加熱温度に 5 分間保持してハイドロキシアパタイト膜を生成させた。

##### C. 研究結果

6 モルの  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と 4 モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との懸濁液に固化多層カーボンナノチューブを浸漬し、多層カーボンナノチューブの固化体上に皮膜を作り、それを 1000°C に SPS を用いて加熱しハイドロキシアパタイトの被覆を生成させることができた。加圧力を 120MPa とすると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 1000°C で生成したハイドロキシアパタイトの X 線回折図を Fig.37 に示す。この温度では少し不純物が存在するが、結晶性のよいハイドロキシアパタイトが生成している。この不純物は、原料の Ca/P=5/3 の比が生成物中では少しずれるために、余った原料から生成している。この被覆膜の光学顕微鏡写真を Fig.38 に示す。膜にはクラックがなく密着性もよいように見える。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膜ではないかと推定される。

ここで固化多層カーボンナノチューブ用に開発したハイドロキシアパタイト成膜の技術を Ti 金属にたいして応用した。6 モルの  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と 4 モルの  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との懸濁液に Ti 金属板を浸漬して皮膜を作り、SPS を用いて 600MPa の加圧下で、200°C から 600°C の温度に加熱し反応させてハイドロキシアパタイト膜の生成状態を調べた。その結果 250°C から 350°C の範囲で密着性の良い膜を作ることができた。

200℃では温度が低くてよい膜が生成しなかった。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。膜が剥がれたTi金属表面は酸化されたような色になっている。X線回折の測定結果は、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が生成していることを示している。このように低い温度では、6モルのCaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oと4モルのCa(OH)<sub>2</sub>とをSPSを用い、600MPaの高い加圧下で反応させてもハイドロキシアパタイトは生成しない。

#### D. 考察

固化多層カーボンナノチューブの表面に6モルのCaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oと4モルのCa(OH)<sub>2</sub>とからなる懸濁液を用いて膜を形成させた結果、固化多層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CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oと4モルのCa(OH)<sub>2</sub>からハイドロキシアパタイトを生成させ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℃以上になると水による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℃の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。この条件では、6モルのCaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oと4モル

のCa(OH)<sub>2</sub>からハイドロキシアパタイトを生成させることはできない。Ti金属が共存すると、CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>OあるいはCa(OH)<sub>2</sub>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

固化多層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

1. "Consolidation of Multi-Walled Carbon Nanotube and Hydroxyapatite Coating by the Spark Plasma System"  
M. Omori, A. Okubo, M. Otsubo, T. Hashida and K. Tohji

Key Engineering Materials, Vols. 254-256  
(2004) 359-398.

2. "Preparation of Multi-Walled Carbon Nanotube Compact by the Spark Plasma System (SPS)"

M. Omori, A. Okubo, T. Hashida and K Tohji

粉体および粉末冶金(J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy), 52 (2005) 115-119.

2. "Low Temperature Synthesis of Hydroxyapatite from  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca(OH)}_2$  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

1. 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

##### 特許出願予定

2. 「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」
3. 「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」

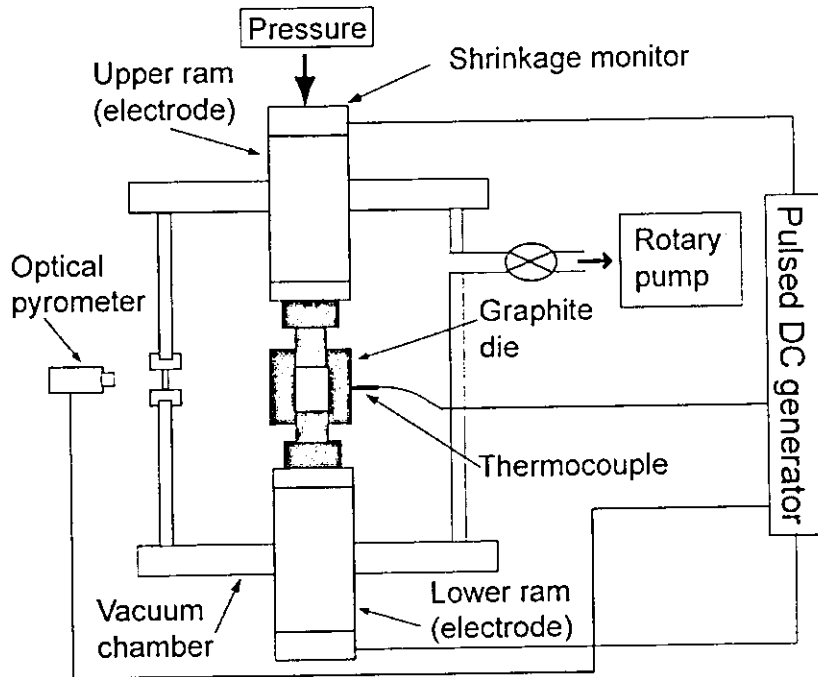


Fig. 1 Schematic of the spark plasma system (SPS).

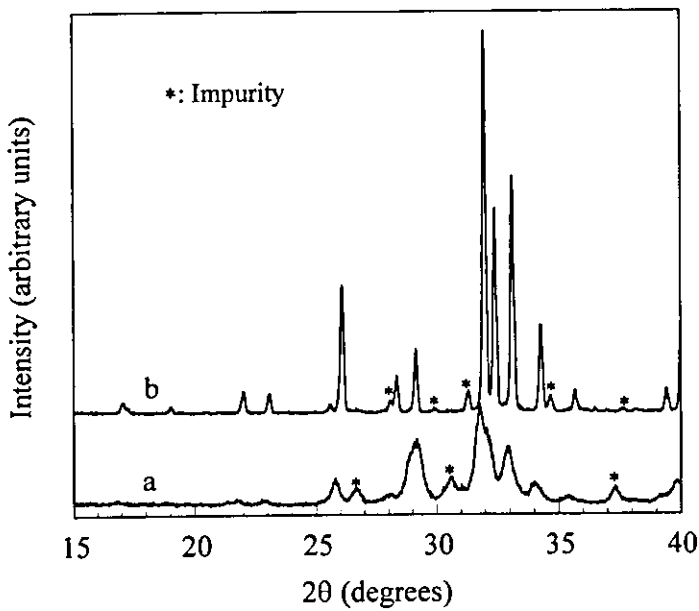


Fig. 2 XRD patterns of the products reacted in furnace for 1 h in air, (a) at 600°C and (b) at 1200°C.

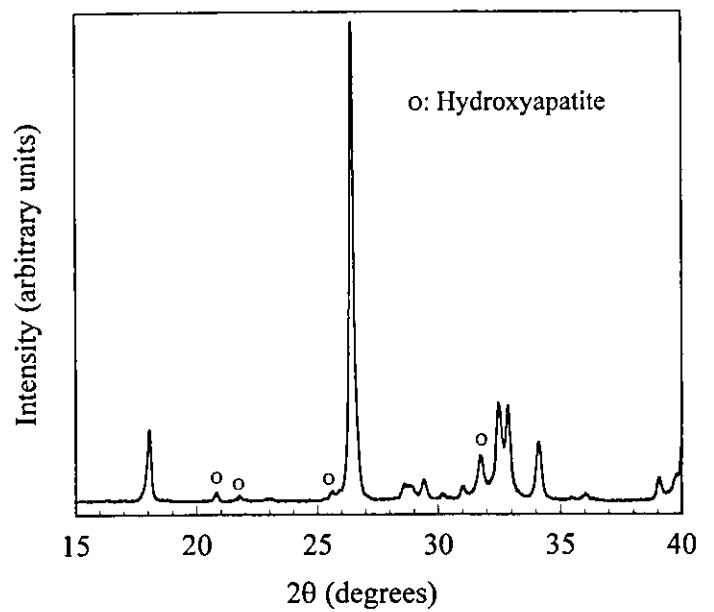


Fig. 3 XRD pattern of the product reacted at 300°C at 600 MPa for 10 min by SPS.

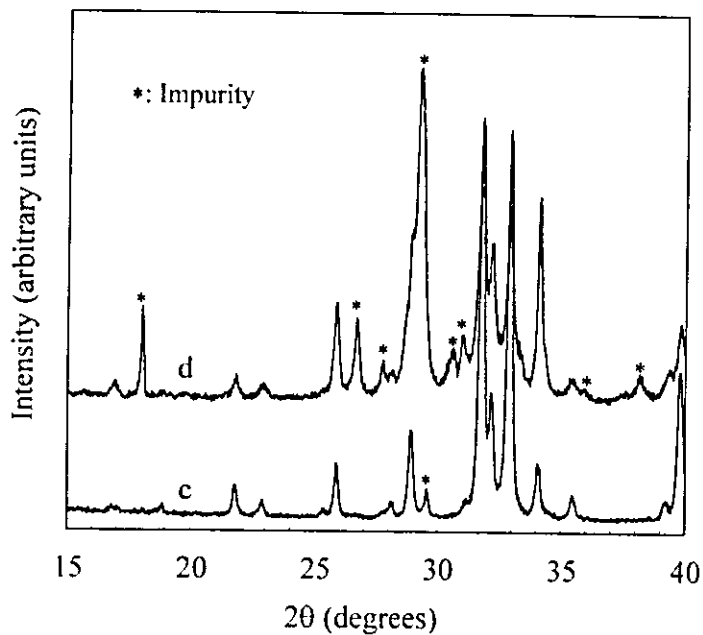


Fig. 4 XRD patterns of the products reacted at 500°C for 10 min by SPS, (c) at 670 MPa and (d) at 20 MPa.

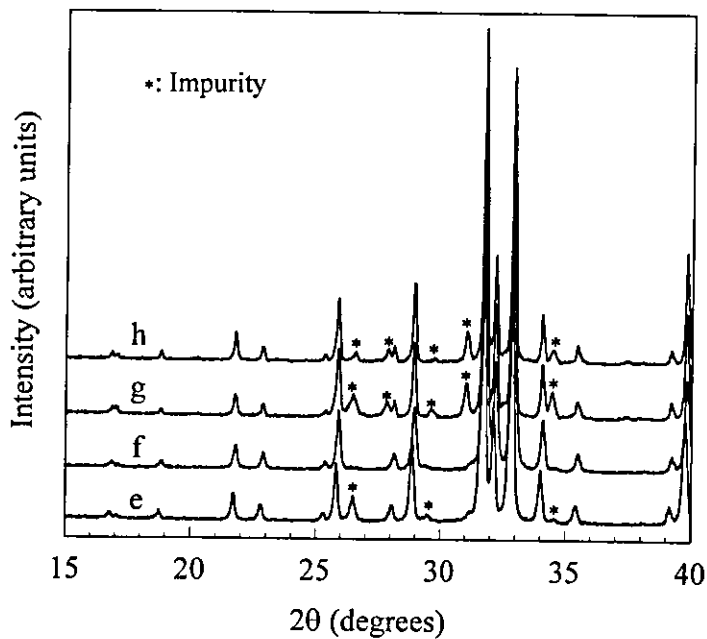


Fig. 5 XRD patterns of the products reacted for 10 min by SPS, (e) at 600°C at 600 MPa, (f) at 700°C at 480 MPa, (g) at 1000°C at 120 MPa and (h) at 1150°C at 20 MPa.



Fig. 6 SEM image of the product reacted at 500°C at 670 MPa for 10 min by SPS.

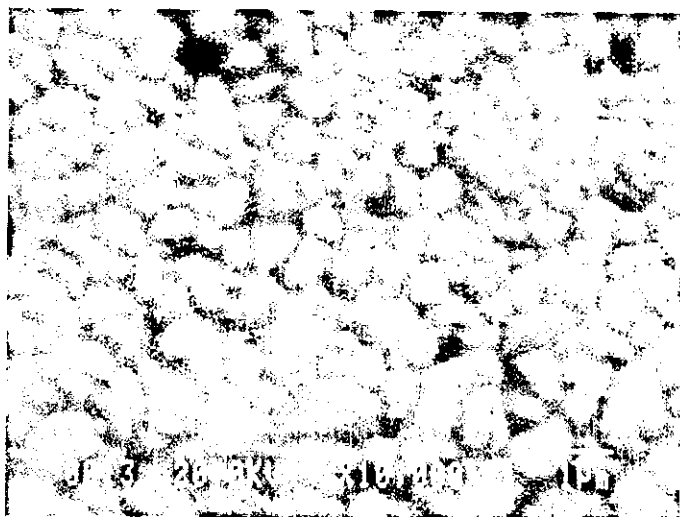


Fig. 7 SEM image of the product reacted at 600°C at 600 MPa for 10 min by SPS.





Fig. 8 TEM image of the product reacted at 1150°C at 20 MPa for 10 min by SPS.

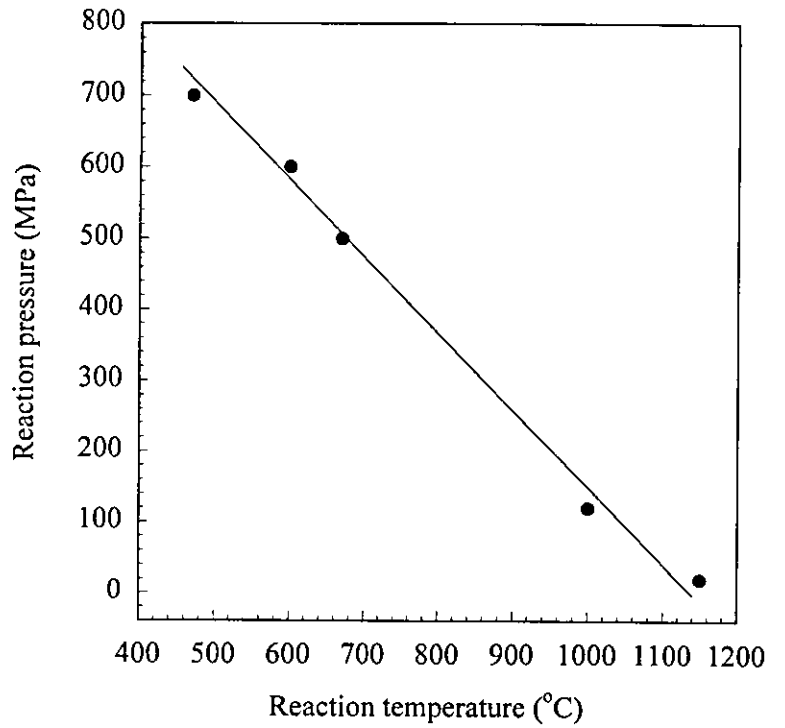


Fig. 9 Temperature vs. pressure for hydroxyapatite formation by SPS.

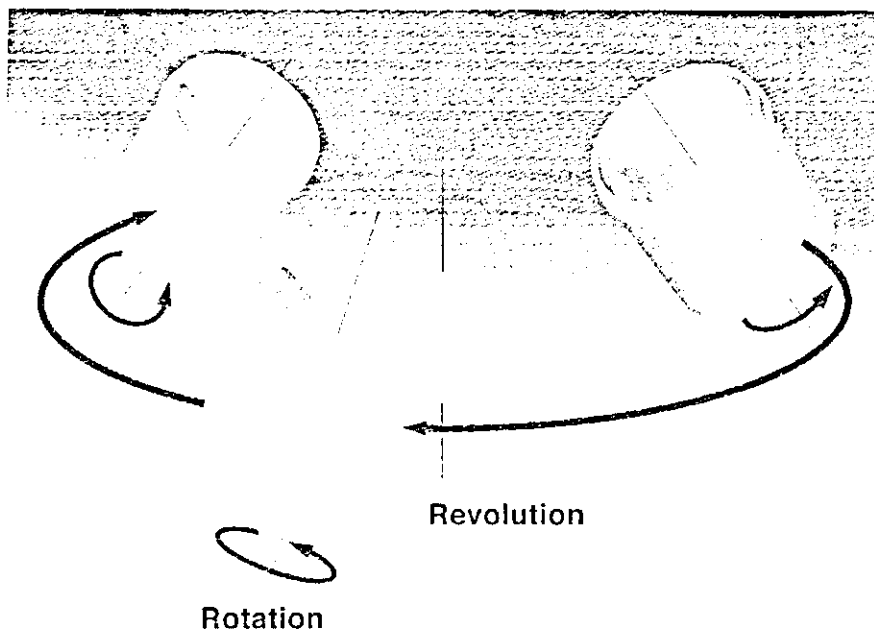


Fig. 10 Rotation/revolution super mixer.



Fig. 8 TEM image of the product reacted at 1150°C at 20 MPa for 10 min by SPS.

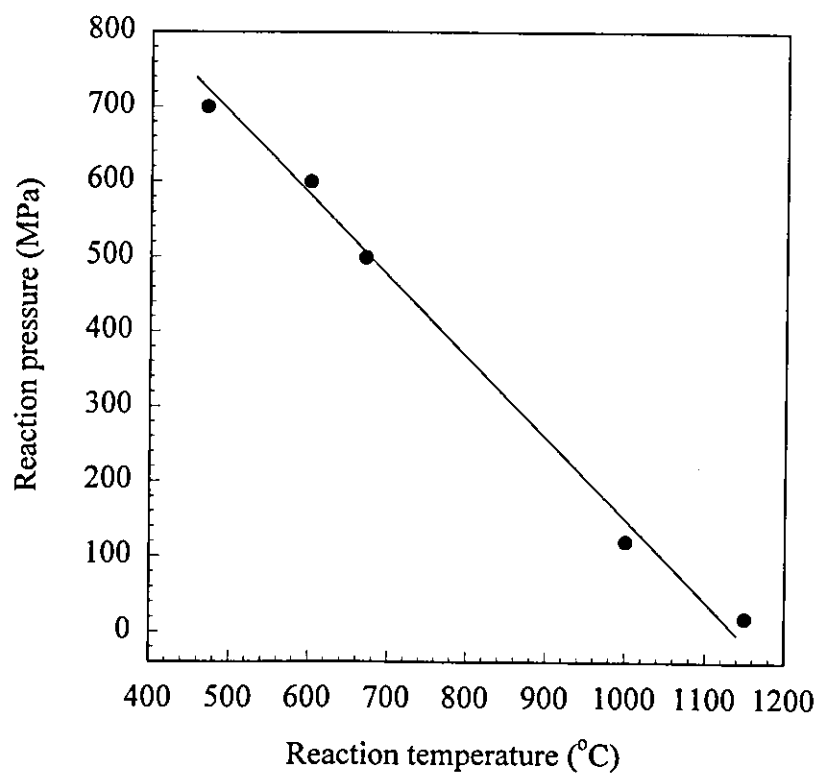


Fig. 9 Temperature vs. pressure for HA formation by SPS.

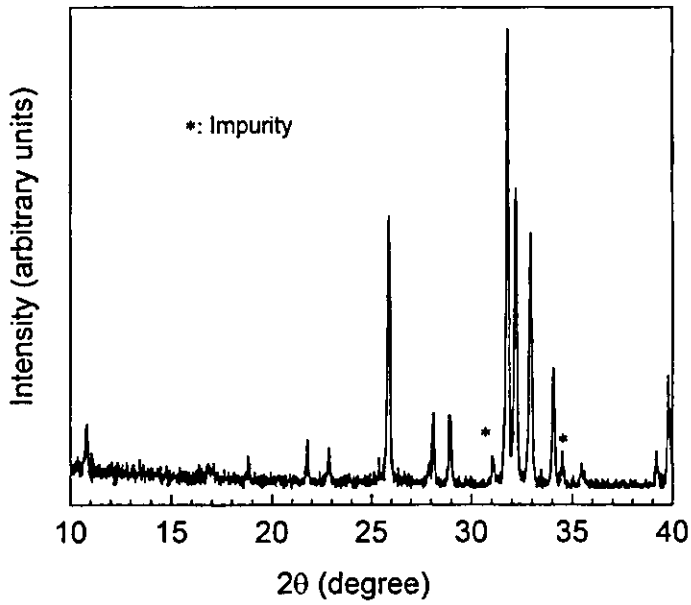


Fig. 11 X-ray diffraction pattern of the 6 wt% MWNT-HA composite.

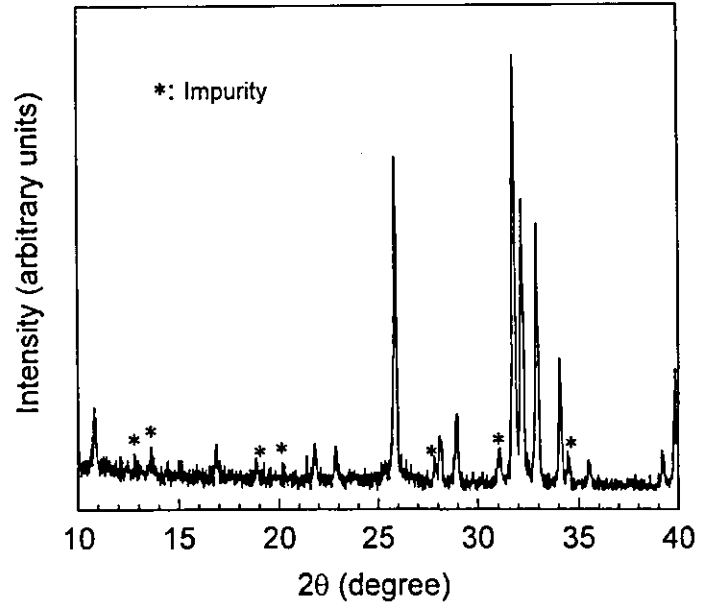


Fig. 12 X-ray diffraction pattern of the 15 wt% MWNT-HA composite.

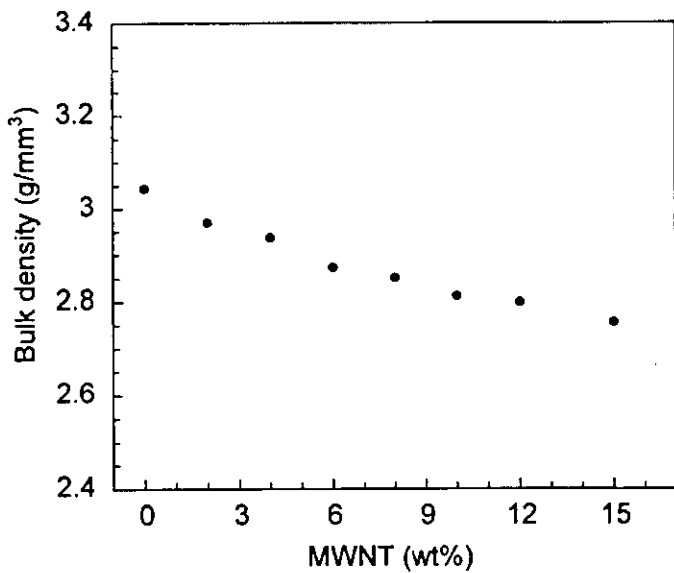


Fig. 13 Relationship between bulk density of the composite and MWNT content.

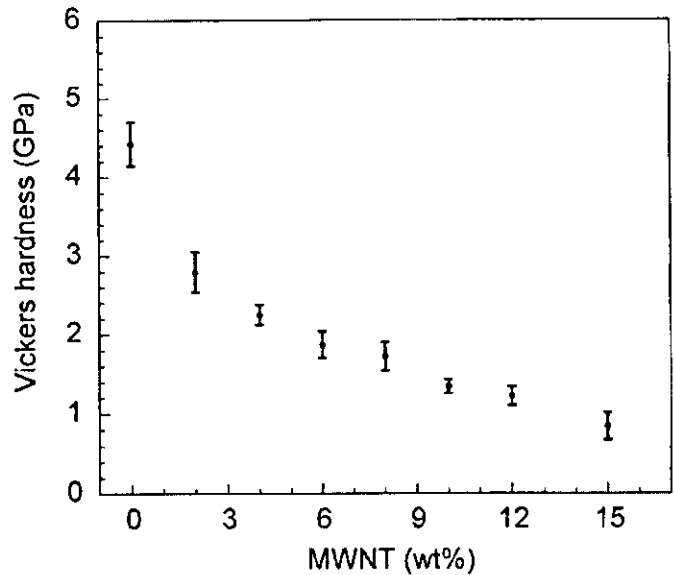


Fig. 14 Relationship between Vickers hardness of the composite and MWNT content.

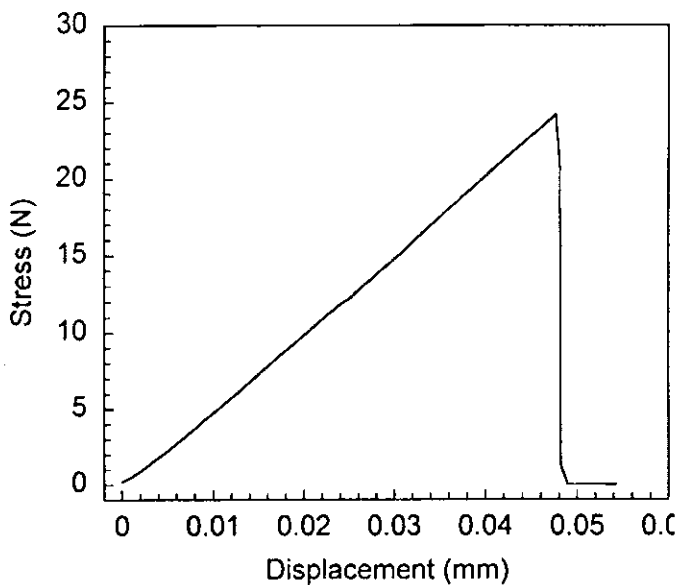


Fig. 15 Stress-displacement curve of the 6 wt% MWNT composite.

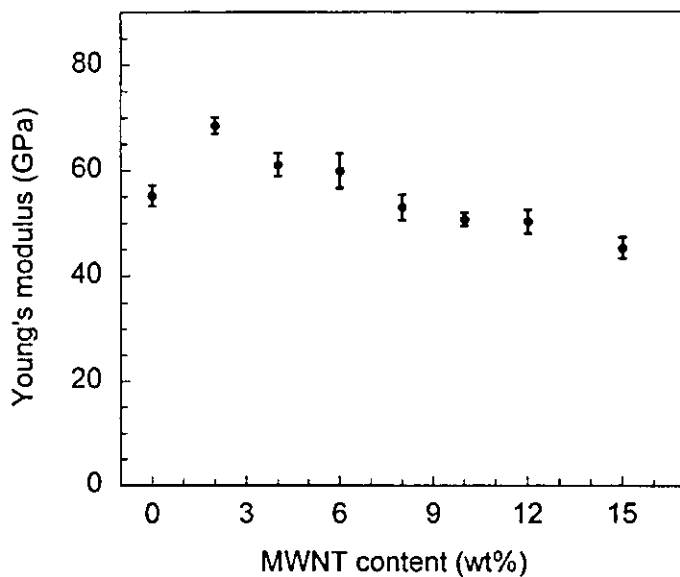


Fig. 16 Relationship between Young's modulus of the composite and MWNT content.

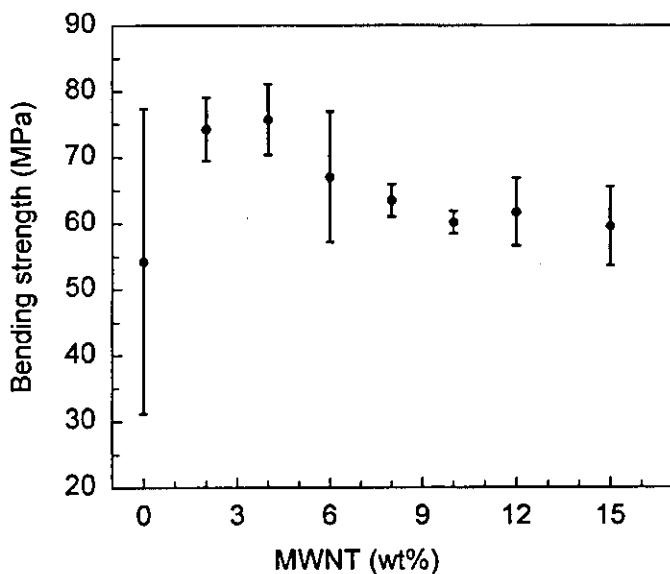


Fig. 17 Relationship between bending strength of the composite and MWNT content.



Fig. 18 Vickers indent on the sintered hydroxyapatite.