

Fig. 19 Vickers indent on the HA-6wt% MWNT composite.

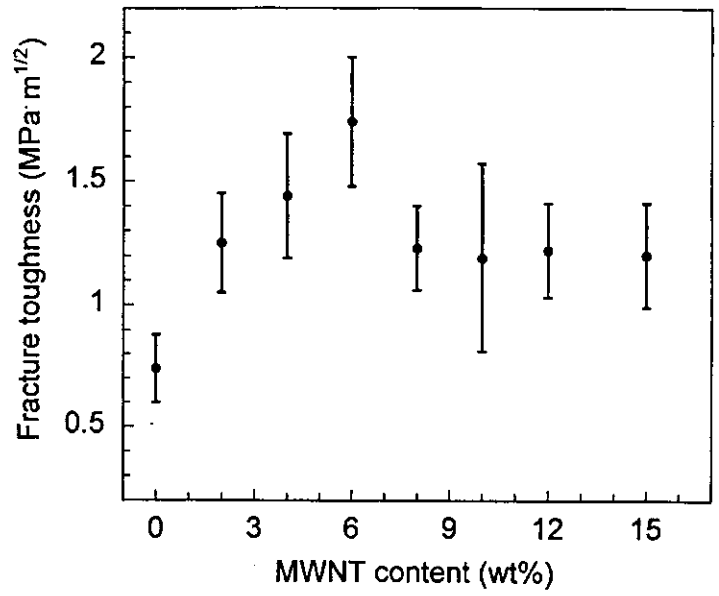


Fig. 20 Relationship between toughness of the composite and MWNT content.

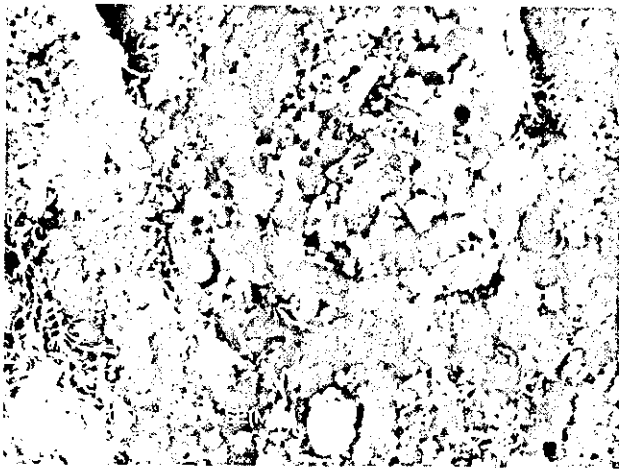


Fig. 21 Fracture surface of the HA-6wt% MWNT composite.



Fig. 22 TEM image of the HA-6wt% MWNT composite.

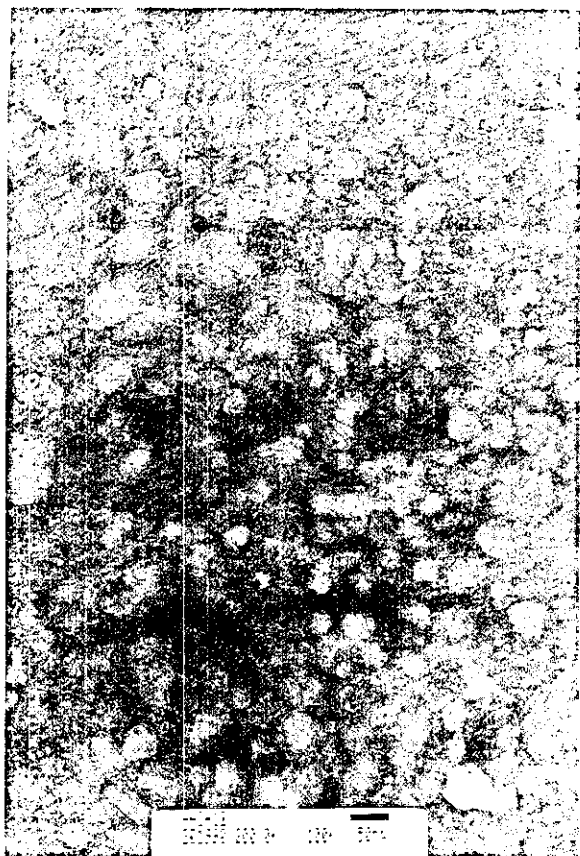


Fig. 23 TEM image of the HA-6wt%MWNT composite.

Large compressive stress

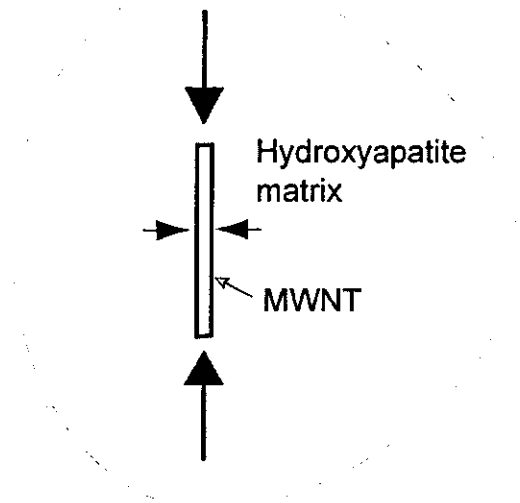


Fig. 24 Residual stress for MWNT in hydroxyapatite.

Small compressive stress

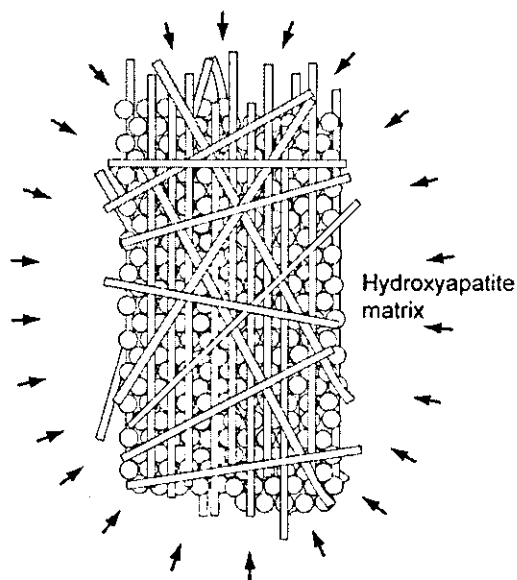


Fig. 25 Residual stress for the nanocomposite.



Fig. 26 TEM image of MWNT.



Fig. 27 Optical microscope image of the MWNT consolidated with 23.1% phenol resin.

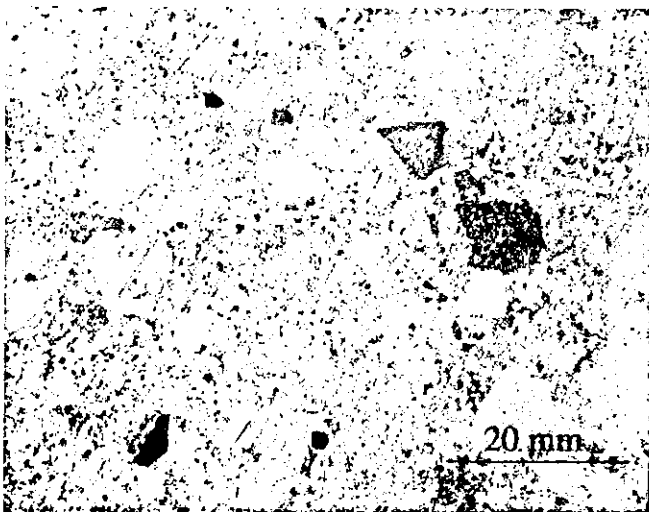


Fig. 28 Optical microscope image of the MWNT consolidated with 33.3% phenol resin.

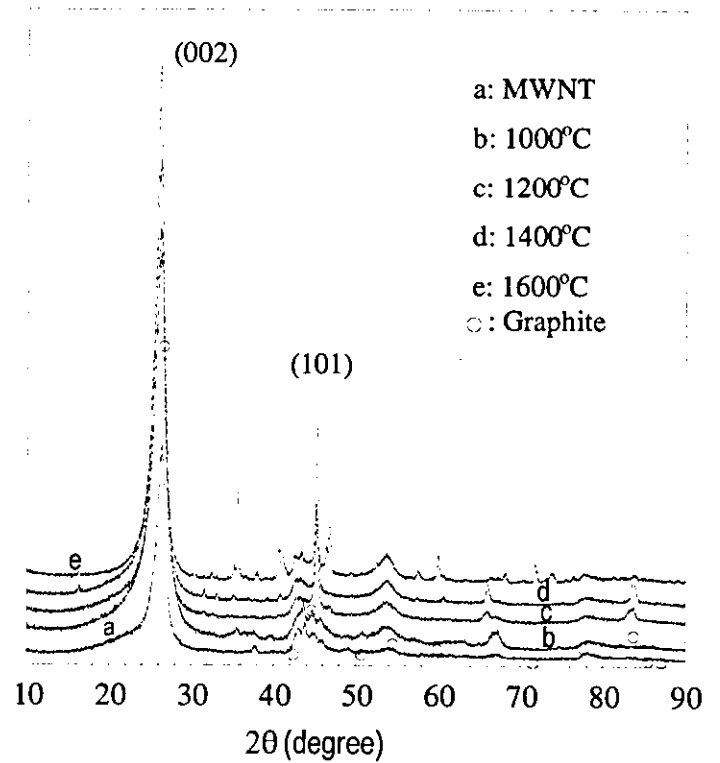


Fig. 29 X-ray diffraction patterns of the MWNT and consolidated ones.

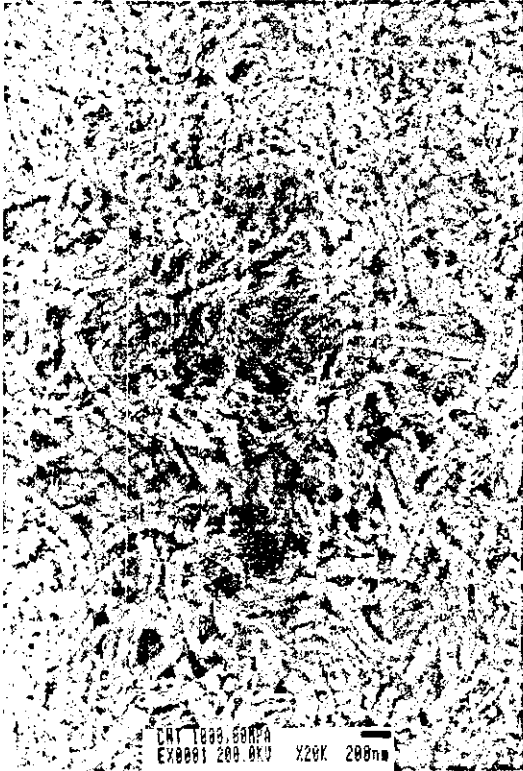


Fig. 30 TEM image of the MWNT consolidated at 1200°C.

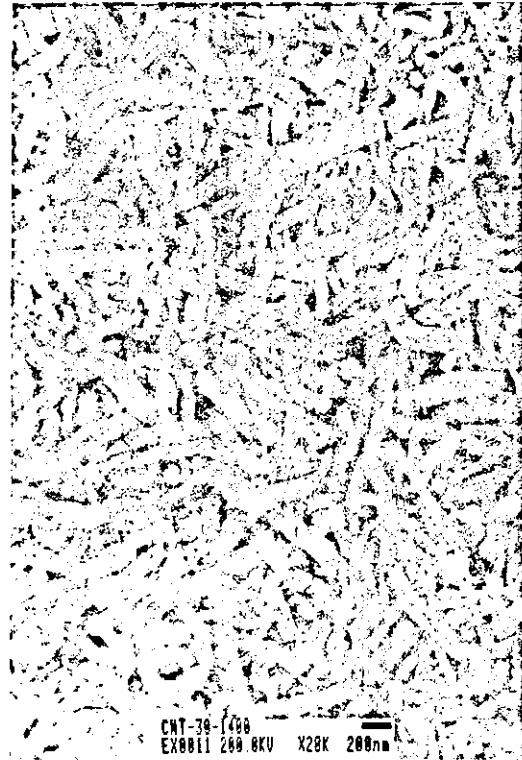


Fig. 31 TEM image of the MWNT consolidated at 1400°C.



Fig. 32 TEM image of the MWNT consolidated at 1600°C.

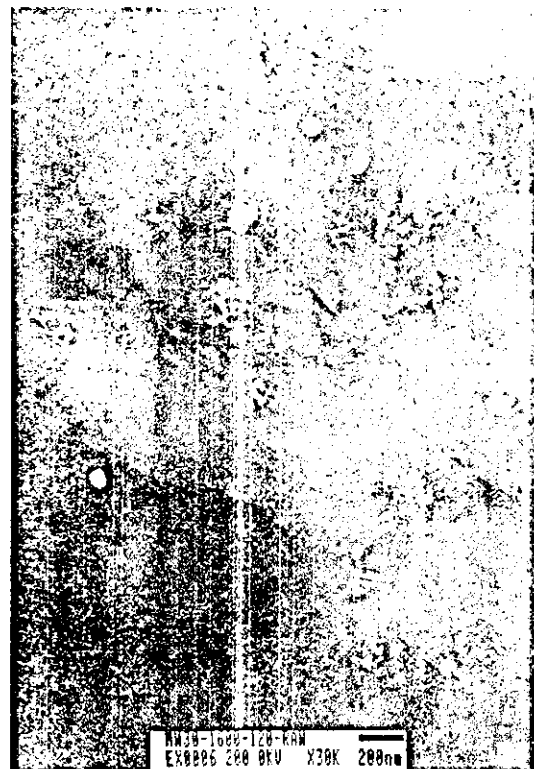


Fig. 33 TEM image of the MWNT consolidated at 1600°C.

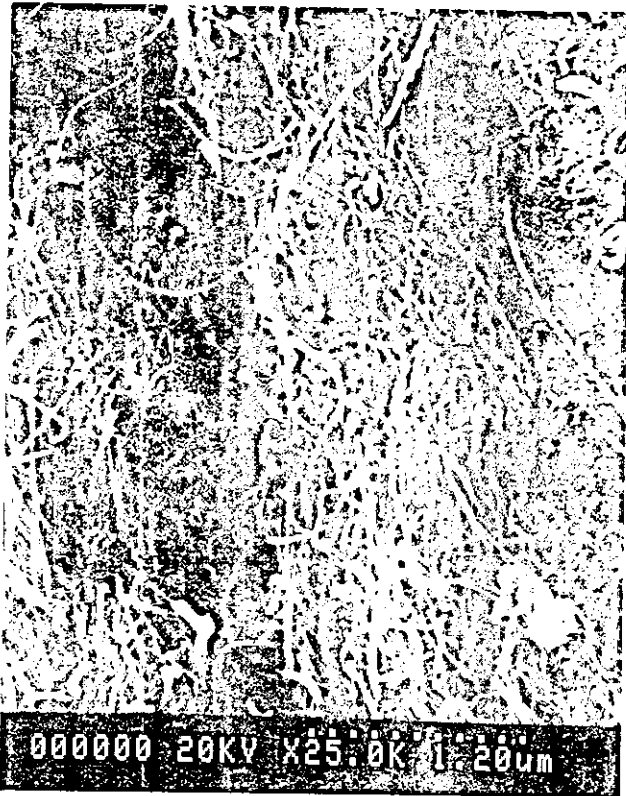


Fig. 34 SEM image of fracture surface of the MWNT consolidated at 1000°C.



Fig. 35 SEM image of fracture surface of the MWNT consolidated at 1200°C.

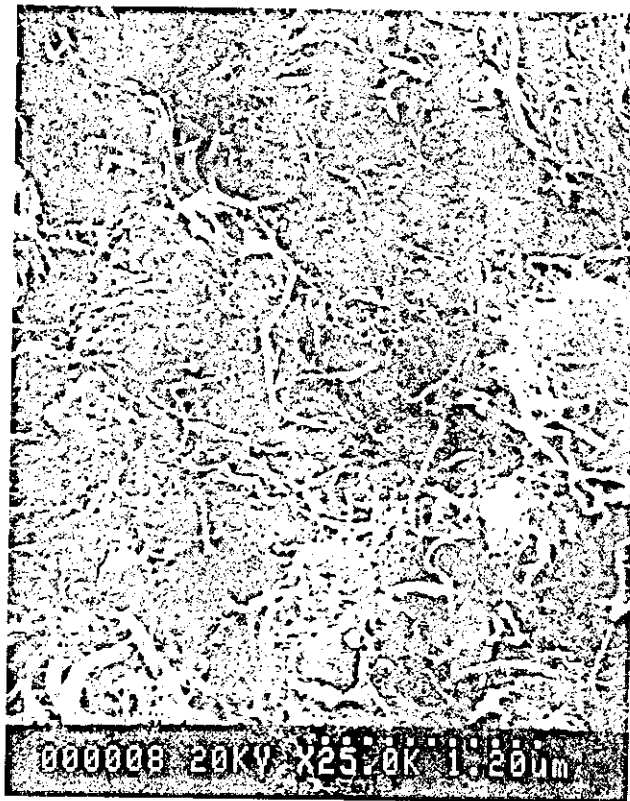


Fig. 36 SEM image of fracture surface of the MWNT consolidated at 1000°C.

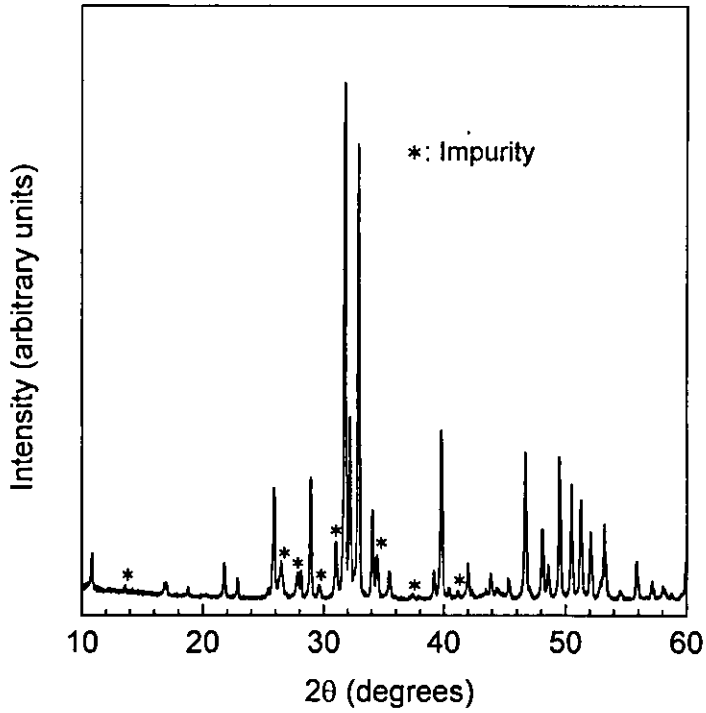


Fig. 37 X-ray diffraction pattern of the product reacted from $6\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ca}(\text{OH})_2$ at 1000°C .

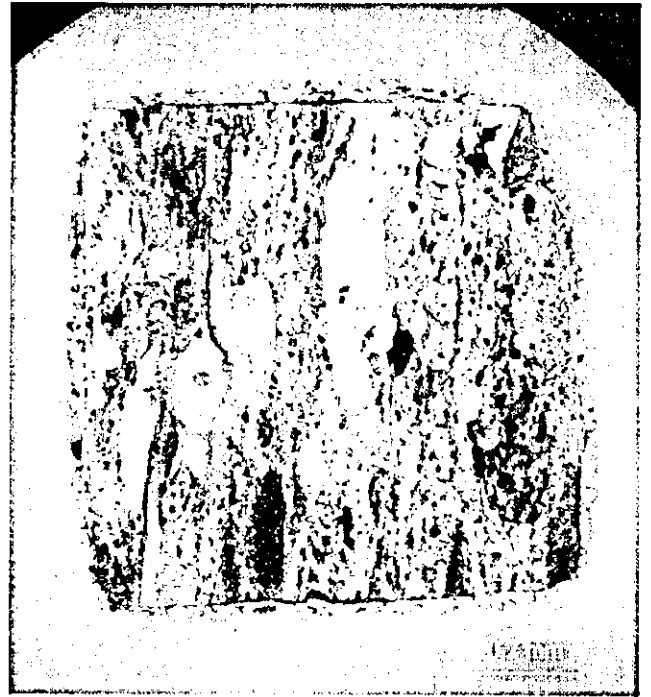


Fig. 38 Optical microscope image of the consolidated MWNT coated with hydroxyapatite.

Table 1 Bulk density and mechanical properties of the consolidate MWNT

Consolidation temperature ($^\circ\text{C}$)	Bulk density (g/cm^3)	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

総合研究報告書

カーボンナノチューブ(CNT)固化体の作製と機械的特性の評価ならびに
CNTとTiのHApコーティングに関する研究

橋田 俊之・高橋 亨・小野木 伯薫・山本 剛
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研究センター

研究要旨 本研究班では、新規医療材料として応用が期待される単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) 固化体の機械的特性評価を目的とし、放電プラズマ焼結法により作製した SWCNT 固化体のスモールパンチ試験による破壊評価を行ってきた。その結果、骨と類似する機械的特性を有する固化体の作製には、SWCNTs の構造を大きく損なうことなく、SWCNTs 間およびバンドル間に強固な結合を導入する必要があると示唆されている。本報告では、SWCNTs 間ならびにバンドル間に強固な SiC 結合を導入することを目的とし、精製処理を施した SWCNTs に SiC 合成の先駆体であるポリカルボシラン (PCS) を 10 mass% 添加した SWCNTs-PCS 混合粉の固化実験およびその機械的特性評価を行った。実験結果から、SiC 合成に成功し、SWCNT-PCS 固化体の機械的特性は、PCS 未添加の固化体に比べ高い特性を有する固化体の作製に成功している。固化体の作製条件と縦弾性率の関係から SWCNT-PCS 固化体では約 1500 °C、SWCNT 固化体では約 1700 °C の作製条件にて、骨と類似した弾性率を有する固化体の作製に成功し、代替骨として利用可能な機械的特性を有する固化体を得られた。

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 °C 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。

A. 研究目的

カーボンナノチューブ (Carbon nanotubes; CNTs と略記) を生体材料として利用するためには、CNTs の生体適合性の評価とともに、人工骨や人工歯根などの生体インプラント材料への応用を目的とした、CNT 固化体の作製法の確立が不可欠である。CNTs は実験的に優れた機械的特性を有していることが確認されている。従って、CNTs 単身の機械的特性は生体材料としては適切なものであるが、CNTs を固化体として成型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。

本研究班では、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、以下の項目を検討した。

- 課題 1. 固化体に含まれる不純物が機械的特性に及ぼす影響
- 課題 2. 結合剤にフェノール樹脂を用いた固化体の機械的特性の検討
- 課題 3. 固化体の最適作製条件の検討
- 課題 4. SiC 結合の導入の試み

また、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 (課題1~4に共通)

- 出発原料の準備 -

本研究で使用したSWCNTsはアーク放電法で合成したものである。アーク放電法で合成した煤の中には、SWCNTsの他に合成時に使用した触媒金属ならびに副生成物として生じる炭素質不純物が含まれている。SWCNTsの精製手順は以下の通りである。副生成物の除去を行うために、450℃に保持したオープンで燃焼酸化処理を30分間行い、フラーレンおよびアモルファスカーボンをまず除去した。触媒に使用した金属微粒子の一部は、グラファイト層で覆われていることが知られている。そこで、500℃に保持したオープンで金属微粒子を取り囲むグラファイト層の燃焼酸化を30分間行い、その後、6Mに調整したHCl中に残りの煤を投入し、60℃にて24時間保持することで金属微粒子を溶解し除去した。さらに500℃における燃焼酸化処理およびHClを用いた溶解処理を再度繰り返すことによりSWCNTsの精製を行った。

- 構造および組成評価 -

破面観察は日立製作所社製の電解放射型走査型電子顕微鏡 (SEM, S-4700) および電解放射型透過型電子顕微鏡 (TEM, HF-2000) を用いた。加速電圧はそれぞれ5 keV および200 keV である。ラマン散乱測定は、JOBIN YVON-SPEC 社製のレーザーラマン分光装置 (T64000) を使用し、Ar イオンレーザー (488.0 nm) にて測定を行った。X線回折測定はCuの特性X線 (波長0.154 nm) を装備したマック・サイエンス社製の全自動X線回折装置 (M21X) を使用し、ガラス製のXRDホルダーに粉末状の試料を詰めて測定を行った。

C. 固化体に含まれる不純物が機械的特性に与える影響 (課題1)

C-1. - 固化体の作製と機械的特性評価法 -

固化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、未精製の煤と、精製処理を施したSWCNTsを用いて作製した固化体の機械的特性の比較を行った。

固化体の作製には放電プラズマ焼結法 (Spark plasma sintering method; SPS法と略記) を用いた。固化体の作製パラメーターは、温度条件は1000℃であり、圧力条件は120 MPaである。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固化体を作製した。作製した試験片は直径10 mm、厚さ1.5 mmの円盤状であり、研磨紙を用いて直径10 mm、厚さ1 mm調整し、試験に供した。

機械的特性評価には、インストロン万能試験機を用いたスモールパンチ試験法 (Small punch testing method; SP法と略記) による破壊特性評価を適用し、弾性率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。試験環境は室温で大気下において実施した。また、試験時におけるパンチャーの移動速度は0.05 mm/minとした。SP試験による弾性率 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-2. 研究結果と考察

- 精製処理の評価 -

未精製の煤および精製処理を施した煤のラマン散乱スペクトラムをそれぞれ Raw soot および SWCNTs として図2に示す。測定結果には 1350 cm^{-1} 付近と 1570 cm^{-1} および 1590 cm^{-1} 付近に特徴的なピークが観察された。 1350 cm^{-1} 付近に観察されたブロードなピークは D-band と呼ばれ、グラファイト面内の乱れや欠陥に起因するピークである。一方、 1590 cm^{-1} 付近に観察されたピークは G-band と呼ばれ、SWCNTs に特徴的なフォノン分散に起因するピークである。なお、SWCNTs は円筒状構造を有するため、断面方向の振動モードに起因する散乱ピークが 1570 cm^{-1} 付近にも観察される。従って、D-band と G-band の相対的な強度比 I_D/I_G を用いることで試料内に含まれる SWCNTs の割合を相対的に評価することが可能である。精製後のラマン散乱スペクトラムは未精製の煤に比べ G-band のピークが大きく増加していることが観察される。また、 I_D/I_G は、精製処理の前後で 14.5 から 96.4 に増加したことから、煤に含まれる SWCNTs は顕著に増加したことが分かる。また、未精製の煤の XRD 測定結果からは、触媒に使用した鉄およびニッケルの存在が認められた (図 3)。一

方、精製処理を施した煤の XRD 測定結果からは、鉄およびニッケルの存在は認められず副生成物は顕著に除去されていることが明らかである。これらの結果より、本研究で用いた精製法は簡便でありながら純度の高い SWCNTs が得られることを示している。しかしながら図4に示すように、精製後の煤の SEM 像からは、SWCNTs のバンドルとは異なる直径約 50 nm の不定形な粒子も観察された。精製後の試料のラマン散乱測定により、D-band に対応するピークの存在が確認されていること、および SEM 観察、XRD 測定結果に基づけば、精製後の試料には炭素質の不純物も若干残存していることが推察される。

- 機械的特性の評価 -

SP試験で得られた応力-無次元化変位曲線を、未精製の煤を使用した固化体 (Raw soot) および精製を行った煤を使用した固化体 (SWCNTs) として図5に示す。負荷の初期段階における挙動は、いずれの試験片においても弾性変形を示すが、未精製の煤を使用した固化体では、荷重がピーク荷重に達した後に急激に降下し、脆性的に破壊が生じたことが観察された。一方、精製処理を施した煤を使用した固化体では、損傷の発生に伴い荷重が一旦低下するものの、その後再び増加し最大荷重に達するという非弾性的な挙動を示している。

SP試験後の試験片を図6(a)-(c)に示す。精製を行った煤を使用した固化体に対する破壊の様式を示す模式図も添付している。未精製の煤を使用した固化体では、荷重作用点である試験片中央部から放射状にき裂が進展する脆性破壊を起こしていることが観察される。一方、図6(c)の模式図に示すように精製を行った煤を使用した固化体では、放射状のき裂に加えて負荷のために用いた球状パンチャーによ

る圧痕が試験片表面に形成され、主たる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。このコーン状き裂は、精製を行った煤を使用した固化体に見られる非弾性的な変形特性により、応力の再分配が生じたために形成されたものと推察される。

表1に縦弾性係数、嵩密度および最大荷重までの仕事量を示す。密度の比較では、未精製の煤には合成に使用した触媒金属ならびに炭素質の不純物を含んでいるために、その固化体は精製を行った煤を使用した固化体に比べ大きい値を示している。この嵩密度の値を基に未精製の煤に含まれる金属の重量比は約50 mass %である。縦弾性係数は、未精製の煤を使用した固化体の値が若干大きいものの、両者の間に顕著な差は認められなかった。一方、精製を行った煤を使用した固化体では、未精製の煤を使用した固化体には認められない顕著な非弾性の破壊特性が発現しているため、最大荷重までの仕事量では、格段に大きい約12.4倍の値を示している。

次にTEM観察による固化体のナノ構造に関する観察結果を記述する。図7(a),(b)にそれぞれ未精製の煤を使用した固化体および精製処理を施した煤を使用した固化体の破面におけるTEM像を示す。未精製の煤を使用した固化体の破面からは(矢印A)アモルファスカーボン、(矢印B)金属微粒子および(矢印C)SWCNTバンドルが観察される。破面の形態から固化体の破壊に伴いSWCNTバンドルの引抜けが生じたことが推察される。しかしながら破面にはSWCNTsとは構造の異なる物質が多数存在していることが観察できる。一方、精製を行った煤を使用した固化体の破面からは、極めて多数のSWCNTバンドルの引抜け挙動が観察され、その直径は先端に近づくに伴い細くなることが確認できる。図8に引抜けを生じたSWCNTバンドルの高分解TEM写真を

示す。引抜けを生じたバンドルの直径は約10-50 nmを有しており、SWCNTsの破断は観察されていない。

これらの実験結果から未精製の煤を使用した固化体で観察されている脆性的な破壊挙動は、固化体に含まれる多数のアモルファスカーボンおよびグラファイト固有の脆弱性に起因しているものと推察される。一方、精製を行った煤を使用した固化体の破壊は、SWCNTバンドル間およびバンドル内で生じた滑り挙動であることが推察される。上述した顕著な非弾性の破壊特性は、結合力の弱いvan der Waals力で結合しているSWCNTバンドル内の滑り挙動に起因するものと推察される。

C-3. 結論

固化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、未精製の煤と、精製処理を施したSWCNTsを用いて作製した固化体の機械的特性の比較を行った。その結果、未精製の煤を使用し作製した固化体では、固化体に含まれる多数のアモルファスカーボンおよびグラファイト固有の脆弱性に起因する脆性破壊を生じた。一方、精製処理を施した煤のみを使用し作製した固化体の破壊メカニズムは、SWCNTバンドル内の滑り挙動に起因する非弾性的な破壊挙動であった。

D. 結合剤にフェノール樹脂を用いた固化体の機械的特性の検討 (課題2)

D-1. - 固化体の作製と機械的特性評価法 -

SWCNTバンドル間およびSWCNTs間に結合を導入することを目的とし、結合剤としてフェノール樹脂 (Phenol resin; PRと略記) を50 mass %添加したSWCNT-PR固化体を作製し、機械的特性の評価を行った。PRを溶解させたエタノール中に精製処理を施したSWCNTsを投入し超音波により十分な攪拌を

行った。次に、SWCNTsを含む溶液をホットプレートで加熱し、エタノールの気化を行うことでSWCNTs-PR混合粉を作製した。混合粉を真空引きした電気炉にて200 °C、2時間の保持することでPRの炭化処理を行った。SWCNT-PR固化体の作製にはSPS法を用いた。固化体の作製パラメーターは、温度条件は1000および1200 °Cであり、圧力条件は40 MPaである。上述したPR添加の影響を検討する目的で、PR未添加の固化体を作製し、同様に実験に供した。

機械的特性評価には、インストロン万能試験機を用いたSP法による破壊特性評価を適用し、弾性率および最大荷重までの仕事量の評価を行った。詳細は課題1で記述した通りである。

D-2. 研究結果と考察

- 機械的特性の評価 -

図9にSP試験により得られた荷重-荷重線変位曲線を示す。SWCNT-PR固化体 (Binder) ではPR未添加の固化体 (No-binder) に比べ高い荷重を示すが、その最大値はPR未添加の固化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2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、PR未添加の固化体に比べSWCNT-PR固化体に、高い値が得られている。一方、最大荷重までの仕事量の比較では、作製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。PR未添加の固化体およびSWCNT-PR固化体は、図6(b),(c)に示した破壊形態であったことを付記しておく。

D-3. 結論

SWCNTバンドル間およびSWCNTs間に結合を導入することを目的とし、結合剤としてフェノール樹脂を50 mass %添加したSWCNT-PR固化体を作製し、機械的特性の評価を行った。その結果、フェノール樹脂を添加し固化体では未添加の固化体に比べ、高い縦弾性係数が得られるが明らかとなった。しかしながら、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。

E. 固化体の最適作製条件の検討 (課題3)

E-1. - 固化体の作製と機械的特性評価法 -

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固化体の機械的特性に及ぼす作製条件の影響を検討した。固化体の作製にはSPS法を用いた。固化体の作製パラメーターは、温度条件は600~1400 °Cであり、圧力条件は40 MPaおよび120 MPaである。なお、室温下で一軸圧縮プレスのみで作製したSWCNTsの圧密体も試験に供した。加圧力は40 MPaおよび120 MPaであった。プレス時の温度は25 °Cであり、加圧時間は5分であった。加圧力が40 MPaの試験片については、極めて脆性的であり機械的特性の評価をすることが出来なかった。

機械的特性評価には、インストロン万能試験機を用いたSP法による破壊特性評価を適用し、弾性率および最大荷重までの仕事量の評価を行った。詳細は課題1で記述した通りである。

E-2. 研究結果と考察

- 機械的特性の評価 -

SWCNT固化体の機械的特性に及ぼす作製

温度ならびに作製圧力の影響を評価した。ここで使用した固化体は、上述した精製処理を施したSWCNTsのみを使用し作製したものである。圧力が120 MPaの場合についてのみ、1200 °Cおよび1400 °Cの温度で作製した試験片で、放電プラズマ焼結後に圧力を除荷した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。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試験片を用いて機械的特性の評価を行った。

SWCNT固化体の嵩密度と焼結温度の関係を図10に示す。室温における結果は、同一のダイスに電圧を印加することなく、単に機械的圧搾により作製した圧密体を用いて評価したものである。図から明らかのように、SPS法を使用して作製した固化体は、圧密体にくらべ高密度な固化体が作製できている。SWCNTsのバンドルの理論密度は約1.3 Mg/m³と見積もられている。本研究で作製した固化体の嵩密度は、圧力が120 MPaの際は1000 °C以上で飽和する傾向を示し、その値は約1.6 Mg/m³であった。一方、圧力が40 MPaの際は1200 °C以上で飽和する傾向を示し、その値は約1.3 Mg/m³であった。圧力が120 MPaにおいて、理論密度と比較し高い密度を示した要因として、SWCNTsのナノ構造の変化が考えられよう。SPS法は、圧粉体粒子間隙にパルス状の電圧を印加することで、火花放電現象が生じ、その温度は瞬間的に数千~1万 °Cの高温度場が粒子間に生じることが知られている。火花放電現象に起因して、SWCNTsに構造変化が生じ理論密度に比べ高い密度を示したと推察される。さらに圧力条件が高い固化体の作製条件では、加圧力により圧粉体粒子間隙が狭まり、火花放電現象が生じやすいものと推察される。

SP試験により得られた代表的な荷重-荷重

線変位曲線を図11に示す。作製圧力は120 MPaである。いずれの試験片においても、図6(b),(c)に示すコーン型の破壊挙動が観察されている。温度、圧力によらず図11の結果に例示されているように、損傷の発生とともに荷重-荷重線変位曲線の勾配は低下するものの、最大荷重まで荷重が非弾性的に増大する破壊挙動が観察された。最大荷重は焼結温度が高くなるほど増加している。最大荷重点における変位は、1200 °Cまでの焼結温度では大きく変化していないものの、1400 °Cでは顕著に小さな変位を示しており、より脆性的な破壊挙動を呈していることが観察される。

SWCNT固化体の縦弾性係数と作製温度の関係を図12に示す。一般に温度の増加に伴い縦弾性係数は増加する傾向が観察され、圧力が大きいほど高い縦弾性係数を示す傾向がある。ただし、1400 °C、40 MPaの結果が1200 °Cの結果に対して縦弾性係数が低下している理由については明らかではない。SP試験から得られた最大荷重の温度ならびに圧力依存性についても縦弾性係数における結果とほぼ同様の結果が得られた。

SWCNT固化体の最大荷重までの仕事量と作製温度の関係を図13に示す。最大荷重までの仕事量についても、縦弾性係数ならびに最大荷重で見られた作製温度および作製圧力の依存性とほぼ同様の傾向が確認される。ただし、1400 °C、120 MPaの実験結果では最大荷重までの仕事量は低い値を示している。これは、図11に例示したように1400 °Cでは、脆性的な破壊挙動が観察されているためであると考えられる。

- ナノ構造の評価 -

作製温度ならびに作製圧力がSWCNT固化体のナノ構造の変化に関する検討を行った。ラマン散乱測定により得られた強度比R

(I_G/I_D) と作製温度の関係を図14に示す。なおRは室温下で作製した機械的圧搾のみによる圧密体におけるR(=70.0)により規格化している。ラマン散乱測定においては、機械的特性の評価に供した固化体を乳鉢にて粉末状にしたものを使用した。各圧力条件において、作製温度の増加に伴いRは低下する傾向が観察される。これは固化体に含まれるSWCNTsの割合が、作製温度の増加に伴い低くなることを示しており、その傾向は圧力が高くなるに伴い顕著になる。室温下で作製した圧密体のRには、圧力の影響が認められないことから、作製温度ならびに作製圧力の相乗作用によりSWCNTsに構造変化が生じたことが推察される。

SEMによる破面写真を図15に示す。固化体の作製条件は1200 °C、120 MPaである。破面にはSWCNTsの引抜け挙動が認められることに加え、階段状のステップが観察される。この破壊形態は他の固化体についても認められる代表的な形態である。同図に見られる階段状のステップは精製の段階で形成したSWCNTsのクラスターがSPS法により板状に固化し、その界面が剥離することにより生じたものと考えられる。

次にTEM観察によるSWCNT固化体のナノ構造に関する観察結果について記述する。作製温度が600 °C、作製圧力が120 MPaで作製した固化体の代表的な組織を図16および破面近傍における構造を図17に示している。図16に示されているように、SWCNTsの組織が規則正しく積層しバルク固化体を形成していることが分かる。図17に示されるように、固化体の破面にはSWCNTsの引抜け挙動が認められる。数十本で構成されるSWCNTsのバンドルが一つのユニットとして引抜け挙動を呈していることが認められる。そのバンドルは先端に近づくに伴い、直径は細くなる形態を有し

ていることが認められ、SWCNTsの破断は観察されなかった。バンドル先端部に視野を設定すると振動が発生し、その組織の詳細を観察することは困難であったことを付記しておく。一方、作製温度が高くなるほど、図16に示した明確な積層構造を有する領域は減少し、不定形の構造を有する領域が増加していることが観察される。1400 °C、120 MPaで作製した固化体の破面近傍のTEM写真を図18に示す。この条件では、図16のバルク固化体部分に例示されるようにSWCNTsの層状構造とは異なる不定形の構造が支配的であった。また、引抜け挙動は一部に認められるのみであった。引抜けのユニットを構成するバンドルは、600 °Cで作製した固化体に比べ少なく、その最外壁の構造は不規則であり、より大きな起伏を有していることが確認された。これらのTEM観察結果は作製温度あるいは作製圧力が大きくなる程、SWCNTsが構造変化を生じたことを示唆するものであり、SWCNTs間がvan der Waals力より強固な結合である sp^3 結合に遷移した結果、不定形な構造を有する炭素質物質が生成したことが考えられよう。

E-3. 結論

精製を行った煤を使用した固化体の縦弾性係数および最大荷重までの仕事量は、焼結圧力ならびに焼結温度の増加に伴い高い値を示すことが観察された。しかし、焼結温度ならびに焼結圧力が高いほど、SWCNTsは構造変化を起こし、不定形な構造を有する領域が増加することが観察された。また、固化体の破壊プロセスには、精製時に形成されるSWCNTsのクラスターの界面での剥離とバンドルの引抜け挙動が含まれていることが観察された。

F. SiC 結合の導入の試み (課題 4)

F-1. - 固化体の作製と機械的特性評価法 -

SWCNT 固化体の作製にはホットプレス法を用いた。PCS を溶解させたヘキサン中に SWCNTs を投入し超音波により十分な攪拌を行った。次に、SWCNTs を含む溶液を室温で大気下に保持しヘキサンの気化を行うことで SWCNTs-PCS 混合粉を作製した。

SWCNTs-PCS 混合粉を内径 20 mm のグラファイト製のダイスに投入し真空引きしたチャンバー内で上下ロッドを介し所定の圧力を負荷した。固化体の作製パラメーターは、温度条件は 1000, 1400 および 1800 °C であり、圧力条件は 120 MPa である。作製した試験片は直径 20 mm, 厚さ 1.5 mm の円盤状であり、これを研削機ならびに研磨紙を用いて 2×1×18 mm の短冊状に調整し、試験に供した。PCS 添加が固化体の機械的特性に及ぼす影響を検討する目的で、PCS 未添加の固化体を上述した条件にて作製し、試験に供した。これ以降、PCS 未添加の固化体および PCS を添加して作製した固化体をそれぞれ、SWCNT 固化体および SWCNT-PCS 固化体と言及する。

機械的特性評価には、インストロン万能試験機 (Instron 5582) を用いた三点曲げ試験法による破壊特性評価を適用し、縦弾性率および破壊強度の評価を行った。試験環境は室温で大気下において実施した。また、試験時におけるパンチャーの移動速度は 0.05 mm/min とした。縦弾性率 E_b ならびに破壊強度 σ_b は下記に示す式を用いて評価した。

$$E_b = \frac{1}{4} \cdot \frac{L}{bh^3} \cdot \frac{P}{\delta} \quad (1)$$

$$\sigma_b = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (2)$$

ここで L は支点間距離 (=16 mm), b は試験片の幅 (=2 mm), h は試験片の厚さ (=1 mm), P/δ は荷重-荷重線変位曲線における初期線

形域の勾配, P_b は最大荷重である。作製条件につき 3 個の試験片を評価し、縦弾性率および破壊強度の平均を求めた。

F-2. 研究結果と考察

三点曲げ試験により得られた荷重-荷重線変位曲線を、SWCNT-PCS 固化体および SWCNT 固化体をそれぞれ SWCNT-PCS composite および Binder-free SWCNT solid とし て図 19(a)-(c)に示す。固化体の作製温度は(a) 1000 °C, (b) 1400 °C および (c) 1800 °C である。荷重の初期段階における挙動はいずれの作製条件においても弾性変形を示している。1000 °C で作製した固化体はいずれも最大荷重に至るまで著しい非弾性変形を呈しており、荷重が最大荷重に達した後に急激に降下していることから、最大荷重後にき裂が急速に進展したことが推察される。1400 °C で作製した固化体は 1000 °C のものに比べ、最大荷重は高い値を示している。また破壊挙動は 1000 °C のものと同様に、最大荷重後、急激に低下するものの最終破断には至らず、若干の荷重保持能力を有していることから 1000 °C ならびに 1400 °C で作製した固化体は準脆性材料に分類されよう。しかしながら、作製条件が 1800 °C に上昇すると、その挙動はいずれも弾性変形の様相を呈し、最大荷重後は、急激に荷重が低下していることから脆性的に破壊が生じたことが観察される。図 19(a)-(c) に示されるように、固化体の剛性ならびに強度は作製温度の増加に伴い高くなることが認められる。また、同一作製条件下では PCS を添加した固化体に高い強度が得られていることを付記しておく。

図 20(a),(b)に作製温度に対する縦弾性率および破壊強度の関係を示す。同図にはこれまでの実験で得られている SPS 法を使用し作製した固化体の実験結果も記載している。作製した SWCNT-PCS 固化体および SWCNT 固化

体の嵩密度はそれぞれ $1.56\text{--}1.85\text{ Mg/m}^3$ および $1.39\text{--}1.70\text{ Mg/m}^3$ あり、固化体の嵩密度は骨に近い値が得られている。図 20 から明らかなように、作製温度の増加に伴い縦弾性率ならびに破壊強度は増加し、その値は SWCNT 固化体に比べ SWCNT-PCS 固化体に高い値が得られていることが分かる。この機械的特性の向上は、PCS の添加により SWCNTs 間ならびにバンドル間に結合が導入された可能性を示唆している。SWCNT-PCS 固化体の X 線回折測定結果を図 21 に示す。固化体の作製条件は (a) $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、(b) $1400\text{ }^\circ\text{C}$ および (c) $1800\text{ }^\circ\text{C}$ である。SWCNT 固化体の X 線回折結果からは、いずれの条件で作製した固化体からも約 26.4 ° および 54.5 ° にグラファイト由来のピークが観察されるのみであったことを付記しておく。一方、SWCNT-PCS 固化体の X 線回折測定では、いずれの作製条件においても約 35.5 ° に SiC のピークが認められ、本研究で用いた作製条件下において、SiC の合成に成功したことを示している。

次に SEM による固化体の構造に関する観察結果について記述する。開口幅の狭いき裂部からは、極めて多数の湾曲したバンドルの引抜け挙動が観察され、き裂を架橋しているように観察される (図 22)。このバンドルの引抜け挙動は図 1 で認められている、最大荷重後の挙動に関係しているものと考えられる。図 23(a),(b) に $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で作製した (a) SWCNT 固化体、(b) SWCNT-PCS 固化体の破面写真を示す。破面の形態から、多数のバンドルが引抜けを生じたことが認められ、試験時における固化体の変形ならびに破壊に伴い、バンドルの引抜けが生じたことが推察される。引抜けを生じたバンドルは、長いもので約 $8\text{ }\mu\text{m}$ を有していた。TEM 観察から、引抜けを生じたバンドルの直径は約 $10\text{--}20\text{ nm}$ を有しており、SWCNTs の破断は観察されていない。一方、

SWCNT-PCS 固化体の破面からは、SWCNT 固化体で観察されているバンドルに比べ、直径の大きなバンドルが観察されている。TEM による観察結果から、このバンドルは $30\text{--}100\text{ nm}$ の直径を有し、数本のサブバンドルから形成されていることが観察されている (図 24)。このサブバンドルは上述した SWCNT 固化体の破面で観察されているバンドルと類似した直径を有していることから、PCS の添加によりバンドル間に結合が形成されたものと推察できる。また、この結合に起因して SWCNT 固化体に比べ高い機械的特性が得られたものと考えられよう。一方、作製温度が $1800\text{ }^\circ\text{C}$ まで上昇すると、PCS 添加の有無に関わらず、上述した引抜け挙動を有する領域が減少していることに加え、バンドル構造と異なる物質が多数の観察されている (図 25)。この物質は、これまでに SPS 法を用いて固化試験を行った固化体から認められている物質と極めて類似していることから、高温環境下におけるホットプレスに起因し、SWCNTs の構造変化により生じた物質と推察される。

作製温度が固化体のナノ構造の変化に及ぼす影響の検討を行った。ラマン散乱測定により得られた強度比 I_G/I_D と作製温度の関係を図 26 に示す。なお I_G/I_D は、これまでの実験により得られている、室温下で作製した機械的圧搾 (120 MPa) のみによる圧密体における測定結果を用いて規格化を行ったものである。ラマン散乱測定においては、機械的特性の評価に供した固化体を乳鉢にて粉末状にしたものを使用した。同図にはこれまでの実験により得られている SPS を用いて作製した SWCNT 固化体の I_G/I_D も付記している。図 26 から明らかなように PCS 添加の有無に関わらず、固化体の作製温度の増加に伴い I_G/I_D が低下する傾向は、これまでに得られている実験結果と同様な傾向である。この結果は、固化体に含ま

れる SWCNTs の割合が、作製温度の増加に伴い低くなることを示している。本研究で作製した固化体の I_G/I_D は、SPS で作製した固化体の I_G/I_D に比べ高い値が得られていることから、SWCNT 構造をより保ったまま固化体の作製に成功している。ホットプレスにて 1000 °C で作製した固化体の I_G/I_D 値は、SPS にて約 750 °C で作製した固化体と同様な I_G/I_D 値を有していた。しかしながら、SWCNT-PCS 固化体の I_G/I_D が SWCNT 固化体に比べ低い値を示す要因は明らかではない。

F-3. 結論

本報告では、SWCNTs 間ならびにバンドル間に SiC 結合を導入することを目的とし、精製処理を施した SWCNTs にポリカルボシランを 10 mass% 添加した SWCNT-PCS 固化体を作製し、三点曲げ試験法を用いて機械的特性の評価を行った。実験結果より SWCNT-PCS 固化体の機械的特性は、PCS 未添加の SWCNT 固化体に比べ高い特性を有する固化体の作製に成功している。1800 °C で作製した固化体の縦弾性率および破壊強度は 28.8 MPa ならびに 113.9 GPa であった。固化体の作製温度と縦弾性率の関係から SWCNT-PCS 固化体では約 1500 °C、SWCNT 固化体では約 1700 °C の作製条件で骨と類似した弾性率を有する固化体作製の可能性が示唆された。しかしながら、固化体の破面観察からは、先端が細くなる形状を有するバンドルの引抜け挙動が依然観察されていることから、SWCNT-PCS 固化体の破壊メカニズムは SWCNTs 間およびバンドル間の滑り変形が支配的であると推察される。また、SiC 合成と強度発現因子の関係は明らかになっておらず、SWCNTs 間およびバンドル間に強固な結合を導入する上で、ナノ領域における組成評価ならびに電子状態の評価は重要な検討課題の一つである。

- 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。

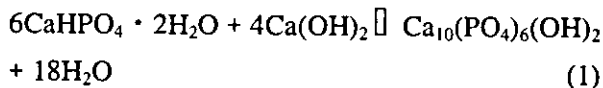
我々はこれまでに水熱ホットプレス法 (以下 HHP 法と省略) による HA/Ti 接合法を報告しているが、その接合形態は、円柱状 HA セラミックスと円柱状 Ti バルク体の底面同士の接合である。形状としてはむしろ Ti 円柱側面に対する HA コーティングが望まれているのが現状である。本報では Ti および新規医療材料としての適用が考えられているカーボンナノチューブ (CNT) に対して、HHP 法の原理を応用した HA コーティング方法の可能性について検討を行った。

B. 研究方法

- 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 1.5 mm, 長さ 20 mm 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 5 mol/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 °C, 処理時間 2 h である. Ti 表面処理について表 3 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 1 h 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図 27 に示す. Ti と HA 出発原料を包むカプセル I は FEP 製 (130 °C 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 40 MPa, 処理温度 135 °C, 処理時間は最高 24 h である.

- 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. 試験片の概略図を図 28 に示す. 試料を樹脂中に片側 10 mm 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 0.5 mm/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.

$$\tau = \frac{P_{\max}}{\pi dL} \quad (2)$$

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

ここで P は荷重, d は直径 ($\phi 1.5\text{mm}$), 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図 29 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 (図 30) から σ , 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図 31, 32 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 (図 33) 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 $^{\circ}\text{C}$ 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”試験片のデータも図 31, 32 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 (図 34) 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 σ は 4.2 MPa であり、界面強度はこれ以上であるものと思われる。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表 4 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充填し、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. 研究発表

- 論文発表 -

1. T. Onoki, K. Hosoi and T. Hashida, "Bonding property of Hydroxyapatite and Titanium Treated with Hydrothermal Alkali Solution" Proceedings of 5th International Conference on Solvo-Thermal Reactions, (July 22-26, 2002, East Brunswick Hilton, East Brunswick, NJ), Edited by Richard E. Riman, 250-253 (2002)
2. 小野木伯薫、橋田俊之、細井和之"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、Vol. 17、21-23 (2003)
3. 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NH⁴⁺の役割" 日本生体電気刺激研究会誌、Vol. 17、27-33 (2003)
4. T. Onoki K. Hosoi and T. Hashida "Joining hydroxyapatite ceramics and titanium alloys by hydrothermal method" Key Engineering Materials, Vol. 240, No. 2:, 571-574 (2003)
5. M. Omori, A. Okubo, M. Otsubo, T. Hashida and K. Tohji "Consolidation of Multi-Walled Carbon Nanotube and Hydroxyapatite Coating by the Spark Plasma System (SPS)" Key Engineering Materials, Vols. 254-256, 395-398 (2004)
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" 2003 年度傾斜機能材料論文集、(第 15 回傾斜機能材料国内シンポジウム(FGM2003 札幌)講演論文集、(平成 15 年 11 月 20 日-21 日、北西学園大学、札幌))、1-4 (2004-7)
7. 大森守、大久保昭、大坪誠、田路和幸、橋田俊之"カーボンナノチューブの固化とハイドロキシアパタイト被覆" 2003 年度傾斜機能材料論文集、(第 15 回傾斜機能材料国内シンポジウム(FGM2003 札幌)講演論文集、(平成 15 年 11 月 20 日-21 日、北西学園大学、札幌))、10-15 (2004-7)
8. 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" 2003 年度傾斜機能材料論文集、(第 15 回傾斜機能材料国内シンポジウム(FGM2003 札幌)講演論文集、(平成 15 年 11 月 20 日-21 日、北西学園大学、札幌))、157-162 (2004-7)
9. T. Onoki, K. Hosoi and T. Hashida "Novel Techniques of Hydroxyapatite Coating on Titanium Utilizing Hydrothermal Hot-pressing" Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 29, No. 6, 2675-2678 (2004)
10. T. Onoki, K. Hosoi and T. Hashida "GD-OES Analysis of the Interface Between Titanium and Hydroxyapatite Ceramics Produced by Hydrothermal Hot-pressing" Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 29, No. 6, 2929-2932 (2004)
11. Y. Sato, M. Ohtsubo, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Motomiya, R. Hatakeyama, G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, A. Yokoyama, F. Watari "Biocompatibility of Carbon Nanotube Disk" Proceedings of The International Society for Optical Engineering (SPIE) -Nanosensing: Materials and Devices, (25-28 October 2004, Philadelphia, Pennsylvania, USA), Vol. 5593, 623-627 (2004)
12. 山本剛、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単層カーボンナノチューブバルク固

化体の機械的特性” 日本機会学会論文集、
A702、330-337 (2005)

13. T. Onoki, K. Hosoi and T. Hashida “New
Technique for Bonding Hydroxyapatite Ceramics
and Titanium by Hydrothermal Hot-pressing
Method” *Scripta Mater.* 52, 767-770 (2005)

14. 小野木伯薫、田中雅明、細井和幸、橋田俊
之 “水熱法によるハイドロキシアパタイトセ
ラミックスコーティング作製” 2004 年度傾斜
機能材料論文集、(2004)、印刷中

15. 山本剛、大坪誠、佐藤義倫、高橋亨、大森
守、田路和幸、橋田俊之 “カーボンナノチュ
ーブ固化体の作製と機械的特性の評価” 2004
年度傾斜機能材料論文集、(2004)、印刷中

16. 山本剛、佐藤義倫、高橋亨、大森守、田路
和幸、橋田俊之 “三点曲げ試験法による単層
カーボンナノチューブ固化体の機械的特性評
価” 2004 年度傾斜機能材料論文集、(2004)、
印刷中

17. G. Yamamoto, Y. Sato, T. Takahashi, M. Omori,
A. Okubo, K. Tohji, and T. Hashida “Mechanical
properties of binder-free single-walled carbon
nanotube solids” *Scripta Mater.* (in press)

18. G. Yamamoto, M. Omori, Y. Sato, T. Takahashi,
K. Tohji, and T. Hashida “Effects of
polycarbosilane addition on the mechanical
properties of single-walled carbon nanotube
solids” *Int. J. JSME.* (in press)

- 学会発表 -

1. T. Onoki, K. Hosoi and T. Hashida “Bonding
property of Hydroxyapatite and Titanium Treated
with Hydrothermal Alkali Solution” Proceedings
of 5th International Conference on Solvo-Thermal
Reactions, East Brunswick, NJ, July 22-26, (2002)

2. T. Onoki, K. Hosoi and T. Hashida “Joining
Hydroxyapatite Ceramics and Titanium Alloys by
Hydrothermal Method” Proceedings of the 15th

International Symposium on Ceramics in
Medicine (ISCM), Sydney, Australia, December
4th-8th, (2002)

3. T. Onoki, K. Hosoi, and T. Hashida “The effects
of Chitosan Addition on Joining Behavior of
Hydroxyapatite Ceramics and Titanium by
Hydrothermal Hot-pressing” The 5th International
Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies
Incorporating the 16th Fall Meeting of the Ceramic
Society of Japan (PacRim 5), Nagoya, Japan,
September 29-October 2, (2003)

4. T. Onoki, K. Hosoi and T. Hashida “Novel
Techniques of Hydroxyapatite Coating on
Titanium Utilizing Hydrothermal Hot-pressing”
The 8th IUMRS International Conference on
Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2003), The
Materials Research Society of Japan (MRS-J),
Yokohama, Japan, October 8-13, (2003)

5. T. Onoki, K. Hosoi and T. Hashida “GD-OES
Analysis of the Interface Between Titanium and
Hydroxyapatite Ceramics Produced by
Hydrothermal Hot-pressing” The 8th IUMRS
International Conference on Advanced Materials
(IUMRS-ICAM 2003), The Materials Research
society of Japan (MRS-J), Yokohama, Japan,
October 8-13, (2003)

6. M. Omori, A. Okubo, T. Onoki, and T. Hashida
“Synthesis of Hydroxyapatite by SPS” The 8th
IUMRS International Conference on Advanced
Materials (IUMRS-ICAM 2003), The Materials
Research society of Japan (MRS-J), Yokohama,
Japan, October 8-13, (2003)

7. M. Ohtsubo, Y. Sato, T. Hashida, M. Ohmori, K.
Shinoda, B. Jeyadevan, and K. Tohji “Preparation
and Characterization of Sintered carbon
Nanotubes” Fullerene-Nanotubes Research,
Nagoya, Japan, July 23-25, (2003)

8. 小野木伯薫、橋田俊之、細井和之 “骨置換