

densification of inorganic materials. It is known that the water of crystallization in DCPD is slowly lost below 100°C. If the released water can be utilized as a reaction solvent during the HHP treatment, it is to be expected that the joining HA to metal can be achieved simultaneously under the hydrothermal condition, in addition to the synthesis and solidification of HA.<sup>20</sup>

This paper describes a new technique of coating HA ceramics to Ti by using the HHP method.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 2.1 Sample preparation

A commercially available pure Ti rod (99.5%; Nilaco, Japan), 1.5mm in diameter, was used in this experiment. The Ti rod was cut into a length of approximately 18mm. The rods were cleaned in deionized water and acetone by using an ultrasonic cleaner. Ti surfaces were finished using 1500# emery paper. After the surface finish with emery paper, the titanium rods were washed again by deionized water, and then dried in air. Recently, it has been reported that if the Ti and its alloys surface is treated with sodium hydroxide (NaOH) solution it obtains the ability of joining HA directly by a biomimetic method.<sup>21</sup> In order to investigate the effects of alkali solution treatment, the Ti rods were treated with alkali solution (5M NaOH). The conditions of a NaOH solution hydrothermal treatment were conducted at 150°C for 2h. After the hydrothermal treatments, the Ti rods were washed by deionized water, and then dried in air. 2 kinds of Ti rods were prepared, whether with the alkali solution treatment or without the treatment.

DCPD used as a starting powder was prepared by mixing 1.0M calcium nitrate solution (99.0%;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , KANTO CHEMICAL CO., INC., Japan) and 1.0M diammonium hydrogen phosphate solution (98.5%;  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; KANTO CHEMICAL CO., INC., Japan). The mixing was carried out at a room temperature (approximately 20°C). In order to control the value of pH, acetic acid and ammonia solution were added. The precipitate from the mixture was filtered and washed with deionized water and acetone. The washed filter cake was oven-dried at 50°C for 24h, and then the dried cake was ground to a powder. The synthetic DCPD and calcium hydroxide (95.0%;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; KANTO CHEMICAL CO., INC., Japan) were mixed in a mortar for 30min with a Ca/P ratio of 1.67.

### 2.2 Autoclave for HHP treatment

The autoclave made of stainless steel (SUS304) has a pistons-cylinder structure with an inside diameter of 20mm, as shown in Fig.1. The pistons possess escape space for hydrothermal solution squeezed from the sample, and this space regulates the appropriate hydrothermal conditions in the sample. A grand packing of polytetrafluoroethylene (PTFE) is placed between a cast rod and push rod. The PTFE was used to prevent leakage of the hydrothermal solutions.

A pressure of 40MPa was applied to the sample through the push rods from the top and bottom at a room temperature. After the initial loading the autoclave was heated up to 150°C at heating rate of 10°C/min, and then the temperature was kept constant for 3hours. The

autoclave was heated with a sheath-type heater. The axial pressure was kept at 40MPa during the HHP treatment. After the HHP treatment, the autoclave was naturally cooled to a room temperature, and the sample

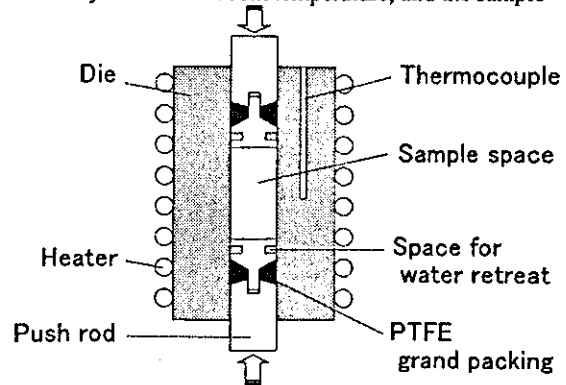


Fig.1 Schematic illustration of the autoclave for Hydrothermal Hot-pressing method

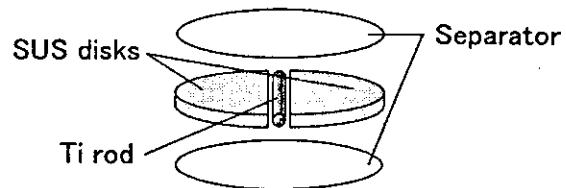


Fig.2 Schematic illustration of the configuration around the Ti rod.

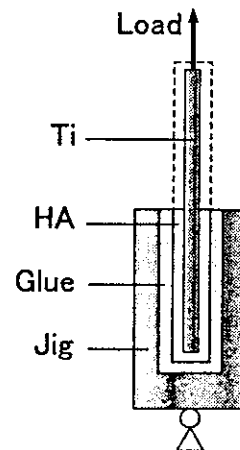


Fig.3 Schematic illustration of the pull out test in a cross section view.

removed from the autoclave.

A Ti rod and the powder mixture of DCPD and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  were placed into the middle of the autoclave simultaneously. The configuration is shown in Fig.2. The mixed powder of DCPD and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  were located between separators. The separators were made of PTFE membranes. A Ti rod was located between 2 pieces of stainless steel (SUS304) disks as shown in Fig.2. SUS disks which could not be bonded to HA ceramics by

HHP method were made semicircle shape in order to keep appropriate space for a Ti rod and the HA starting powder. Thickness of the SUS disks was 2mm. Upper and lower sides spaces of separators were filled with pressure media which was aluminum oxide powder (3.0 $\mu$ m; BUEHLER LTD., USA). The separators were used to reduce the mixing of aluminum oxide powder and HA starting powder.

### 2.3 Coating Strength evaluation

Pull out tests were conducted in order to evaluate bonding strength of the HA ceramics coating. The detail of pull out tests is drawn in Fig.3. The HA coated samples were fixed to the test jigs by epoxy resin (Araldite; CHIBA-GEIGY). And then the part of HA coating without attaching to the jig was removed with a knife and a grinder. The specimens were loaded at a cross-head speed of 0.5mm/min until the Ti rods were pulled out entirely. Fracture behaviors were observed and the stress-displacement curves were measured.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

As demonstrated in Fig.4, the HA ceramics could be coated to the all surface of Ti rods at the low temperature of 150 $^{\circ}$ C using the above-mentioned HHP treatment.

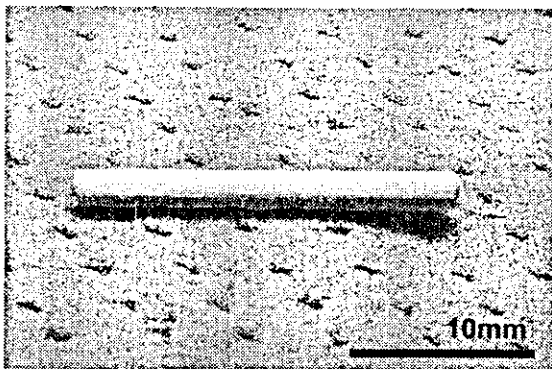


Fig.4 Photographs of the sample of HA coating on Ti rod.

Fig.5 shows photographs of the specimens after pull out tests. The left parts of the specimens were fixed onto the test jigs. The photograph of Fig.5(a) and (b) are the specimens without the alkali solution treatment and with treatment respectively. As shown in Fig.5(b), it can be seen that HA coating remains on the Ti rod in contrast with Fig.5(a). It can be noted that the fracture occurs not at the HA/Ti interface, but in the HA. This observation suggests that the fracture toughness of the HA/Ti interface is close to or higher than that of the HA ceramics only.

The load-displacement curves in pull out tests are shown in Fig.6(a) and (b) without the alkali solution treatment and with the treatment respectively. It is seen in Fig.6(a) that the load decreases approximately linearly after the peak as the displacement is increased. This observation in conjunction with Fig.5(a) suggest that the interface between the HA and Ti rod is held just by interfacial friction and no significant chemical bond is expected for the interface without the alkali solution

treatment.

On the other hand, the load-displacement curve of the specimen treated with the alkali solution, as shown in Fig.6(b), shows the different tendency where the load temporarily increases after the peak. The results of Fig.6(b) and fracture surface observation imply that there is a chemical bond between the HA and Ti rod. As described previously, the crack propagation took place in the HA, not along the interface. The deviation and kinking of the crack path from the interface may induce an additional frictional resistance to the crack propagation in the pull-out test. This may explain the second peak in the load-displacement curve shows in Fig.6(b).

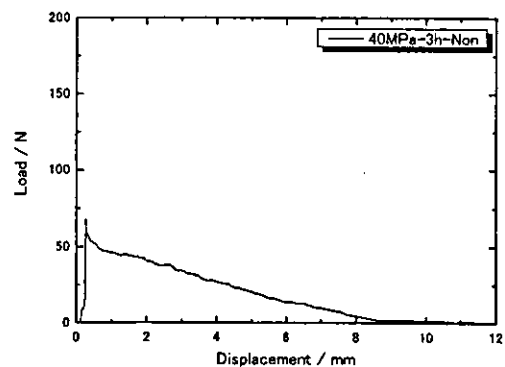


(a) Without the alkali solution treatment.

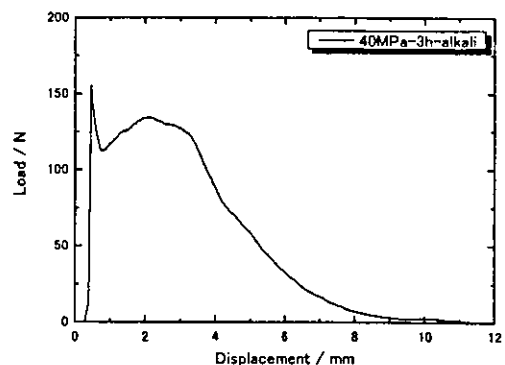


(b) With the alkali solution treatment.

Fig.5 photographs of the samples after pull out tests.



(a) Without the alkali solution treatment.



(b) With the alkali solution treatment.

Fig.6 The stress-displacement curves of pull out tests.

In order to evaluate the effects of the alkali solution treatment quantitatively, the shear strength and fracture energy were calculated from the results of pull out tests, and are plotted in Fig.7. The shear strength,  $\tau$  is computed based on the following equation:

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

where  $d$  is the diameter of Ti rods (1.5mm),  $L$  is the fixed length of Ti rods,  $P$  is load,  $P_{\max}$  is the maximum value of  $P$ .  $\tau$  is estimated to be 1.5MPa for the specimen without the alkali solution treatment and 3.0MPa for the treated specimen, respectively. The averaged shear strength over the embedment length  $L$  maybe taken as a fracture property of initiation. The alkali solution treatment improved the initiation resistance two times more than the non-treated condition. The fracture energy  $G$  is calculated using the following equation:

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

where  $x$  is the displacement of cross-head.  $G$  is estimated  $4.0\text{Nmm}^{-1}$  for the specimen without the alkali solution treatment and  $11.9\text{Nmm}^{-1}$  for the treated specimen, respectively. It was shown three times improvement. It is seen that the alkali solution treatment on Ti rods allows us to improve the interfacial fracture property.

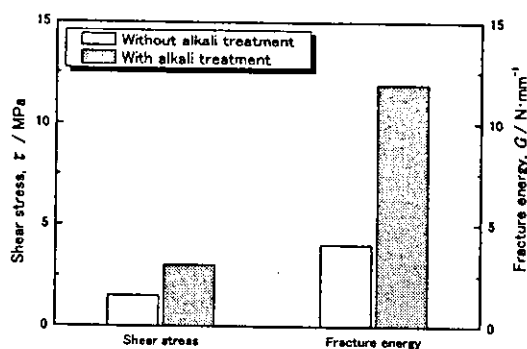


Fig.7 Shear fracture stress and fracture energy calculated from pull out tests.

While further development is needed to improve the fracture property of the solidified HA, the HHP treatment may have the advantage over the plasma-spraying technique in the preparation of thermodynamically stable HA. The above results demonstrate the usefulness of the HHP method for coating HA on Ti in order to produce a bioactive layer in biomaterials.

#### 4. CONCLUSIONS

In this paper, it was demonstrated that HA ceramics

could be coated to Ti rods using a hydrothermal hot-pressing method at the low temperature as well as  $150^\circ\text{C}$ . Especially for the sample treated with alkali solution, the pull out tests conducted on the HA coating sample revealed that fracture occurred not along the interface but in the HA ceramics. The fracture property of the HA/Ti interface was also suggested to be close to or higher than that of the HA ceramics. Investigation of the bonding mechanism and in vivo tests of the HA coating samples are in progress.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This study was supported in part by the Japan Ministry of Health, Labour and Welfare under Grants-in Aid for Research on Advanced Medical Technology. Author T.O. was supported by research fellowship of the Japan society for the promotion of science for young scientists.

#### 5. REFERENCES

- (1) M. Long and H. J. Rack, *Biomaterials* 19, 1621 (1998).
- (2) L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 1705 (1998).
- (3) M. Jarcho, J. F. Kay, K. I. Gummaer, R. H. Doremus and H. P. Drobeck, *J. Bioengng.* 1, 79 (1977).
- (4) H. Aoki, "In Medical Applications of Hydroxyapatite" Ishiyaku Euro-America, Tokyo, Japan, (1994), pp. 133-154.
- (5) J. G. J. Peelen, B. V. Rejda and K. De Groot, *Ceramurgia Int.* 4, 71 (1978).
- (6) L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 1487 (1991).
- (7) P. Ducheyne, L. L. Hench, A. Kagan, M. Martens, A. Burssens and J. C. Mulier, *J. Biomed. Mater. Res.* 14, 225 (1980).
- (8) S. R. Radin and P. Ducheyne, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 3, 33 (1992).
- (9) K. De Groot, R. Geesink, C. P. A. T. Klein and P. Serekian, *J. Biomed. Mater. Res.* 21, 1375 (1987).
- (10) X. Zheng, M. Huang and C. Ding, *Biomaterials* 21, 841 (2000).
- (11) H. C. Gledhill, I.G Turner and C. Doyle, *Biomaterials* 22,695 (2001).
- (12) F. Fazan and P. M. Marquis, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 11, 787 (2000).
- (13) K. A. Thomas, *Orthopaedics* 17, 267 (1994).
- (14) E. E. Berry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 317 (1967).
- (15) A. Atkinson, P. A. Bradford and I. P. Selemes, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23, 517 (1978).
- (16) H. Monma and T. Kamiya, *J. Mater. Sci.* 22, 4247 (1987).
- (17) T. Matsuno and M. Koishi, *Shikizai* 65, 238 (1992).
- (18) N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka and S. Kanahara, *J. Mater. Sci. Lett.* 5, 355 (1986).
- (19) N. Yamasaki, T. Kai, M. Nishioka, K. Yanagisawa and K. Ioku, *J. Mater. Sci. Lett.* 9, 1150 (1990).
- (20) K. Hosoi, T. Hashida, H. Takahashi, N. Yamasaki and T. Korenaga, *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 2771 (1996).
- (21) H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura: *J. Biomed. Mater. Res.*, 32, 409 (1996).

## GD-OES Analysis of the Interface between Titanium and Hydroxyapatite Ceramics Produced by Hydrothermal Hot-pressing Method

Takamasa Onoki, Kazuyuki Hosoi\* and Toshiyuki Hashida

Fracture Research Institute, Tohoku University, 01 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579, Japan.

Fax: 81-22-217-4311, e-mail: onoki@rift.mech.tohoku.ac.jp

\*Shiraishi Kogyo Kaisha Ltd., 4-78 Motohamacho, Amagasaki, 660-0085, Japan.

Fax: 81-6-6417-4832, e-mail: hosoi@kogyo.shiraishi.co.jp

Solidification of hydroxyapatite (HA) and its bonding with titanium (Ti) was achieved simultaneously by using a hydrothermal hot-pressing method at the low temperature as low as 150°C. A mixture of calcium hydrogen phosphate dehydrate (DCPD) and calcium hydroxide was used as a starting powder material for solidifying HA. 3-point bending tests were conducted to obtain an estimate of the fracture toughness for the HA/Ti interface as well as for the HA ceramics only. The fracture toughness tests showed that the induced crack from the pre-crack tip deviated from the HA/Ti interface and propagated into the HA. The fracture toughness determined on the HA/Ti specimen was closed to that of the HA ceramics only ( $K_{IC}=0.30 \text{ MPam}^{1/2}$ ).

Depth profile of the chemical composition determined by glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) method indicated that the bonding of HA and Ti was achieved though the formation of a reaction layer at the HA/Ti interface. The thickness of the reaction layer was estimated to be approximately 1µm. It seemed that this reaction layer provided the bonding HA/Ti for absorbing the misfit between HA and Ti.

Key words: Hydrothermal hot-pressing, Bonding, Diffusion

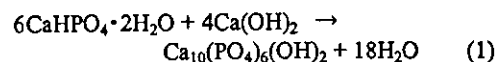
### 1. INTRODUCTION

Titanium (Ti) and its alloy are widely used as orthopedic and dental implant materials because of their high mechanical strength, low modulus and good corrosion resistance.<sup>1</sup> Traditionally, Ti and its alloys have been reported as bioinert. When embedded in the human body, a fibrous tissue capsules the implant isolating from the surrounding bone forms.

Some bioactive ceramics such as HA, bioglass and glass ceramics can directly bond to living bone when used as bone replacement materials.<sup>2</sup> HA ceramics are biomaterials which have been extensively developed recently.<sup>3,4</sup> In the traditional method for solidifying HA, HA powder was sintered at high temperatures over 1000°C.<sup>5</sup> The mechanical properties of bulk HA only allow applications for small non-loaded structure.<sup>6</sup> The possibility of depositing it into films has permitted to exploit its bioactive properties in structural prostheses such as teeth root, hip, knee and shoulder joint replacement. Therefore, HA is also used as a coating material for those prostheses surface in order to prepare bioactive layers on titanium and its alloys.<sup>7</sup> The HA surface improves the fixation of implants by the growth of bone into the coating, forming a mechanical interlock. A plasma spraying technique has been frequently employed for the coating process of HA.<sup>8,9</sup> However, this high temperature method results in some of significant problems like a poor coating-substrate adherence<sup>10</sup>, lack of uniformity of the coating in terms of morphology and crystallinity<sup>11,12</sup>, that affect the long-term

performance and lifetime of the implants. Other techniques are also available such as: sintering, chemical vapor deposition, sol-gel deposition, ion implanting, laser deposition and electrochemical process like electrophoretic deposition, electrocrystallization and anode oxidation. Despite of all the investigations carried out, the produced coatings can suffer from at least one of the following problems: Lack of coating adherence to the substrate, poor structure integrity and non-stoichiometric composition of the coatings.<sup>13</sup>

HA is the most thermodynamically stable phase among the calcium phosphate compounds. Other calcium phosphate compounds are readily transformed into HA in the presence of some solutions at relatively low temperatures (below 100°C). The hydrothermal reaction of calcium hydrogen phosphate dihydrate ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; DCPD) to HA is relatively easy when it occurs in a solution.<sup>14-16</sup> Moreover, the transformation into HA is accelerated by the supply of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  at the stoichiometric ratio of Ca/P=1.67 in HA. For example, the chemical reaction of DCPD and calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) occurs in a liquid phase as follows:



This chemical reaction progresses at low temperatures (typically less than 80°C).<sup>17</sup> The only products of the above reaction are HA and water.

Hydrothermal hot-pressing (HHP) method is a

possible processing route for producing a ceramic body at relatively low temperatures<sup>18, 19</sup>. The compression of samples under hydrothermal conditions accelerates densification of inorganic materials. It is known that the water of crystallization in DCPD is slowly lost below 100°C. If the released water can be utilized as a reaction solvent during the HHP treatment, it is to be expected that the joining HA to metal can be achieved simultaneously under the hydrothermal condition, in addition to the synthesis and solidification of HA.<sup>20</sup>

This paper describes a new technique of bonding HA ceramics and Ti by using the HHP method and the interface properties between HA ceramics and Ti.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

### 2.1 Sample preparation

Firstly DCPD used as a starting powder was prepared by mixing 1.0M calcium nitrate solution ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; KANTO CHEMICAL CO., INC., 99.0%) and 1.0M diammonium hydrogen phosphate solution ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; KANTO CHEMICAL CO., INC., 98.5%). The mixing was carried out at a room temperature (approximately 20°C). In order to control the value of pH, acetic acid and ammonia solution were added fitly. The precipitate from the mixture was filtered and washed with deionized water and acetone. The washed filter cake was oven-dried at 50°C for 24h, and then the dried cake was ground to a powder.

A commercially available pure Ti rod, 20mm in diameter, was used as a bioinert material. The Ti rod was cut into disks with a thickness of 10mm. And the disks were cleaned in deionized water and acetone by using ultrasonic cleaner. Ti surfaces were treated by two different methods: the Ti surfaces were finished using 1500# emery paper. After emery paper finish, the titanium disks were washed by deionized water, and then dried in air. Synthetic DCPD and calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; KANTO CHEMICAL CO., INC., 95.0%) were mixed in a mortar for 30min with a Ca/P ratio of 1.67. The powder mixture and Ti disks were placed into the middle of the autoclave simultaneously, as shown in Fig.1.

The autoclave which was made of stainless steel (SUS304) has a pistons-cylinder structure with an inside diameter of 20mm in this research. The pistons possess escape space for hydrothermal solution squeezed from the sample, and this space regulates the appropriate hydrothermal conditions in the sample. A grand packing made of polytetrafluoroethylene (PTFE) is fixed between a cast rod and a push rod, and it is deformed by pressure from the top and bottom to prevent leakage of the hydrothermal solutions.

A pressure of 40MPa was applied to the sample through the loading rods from the top and bottom at room temperature. The pressure was kept 40MPa automatically in all stage. After the loading the autoclave was heated up 150°C at heating rate of 10°C/min, and then the temperature was kept constant for 2hours. The autoclave was heated with a sheath-type heater. The initial axial pressure was kept at 40MPa at initial state of the HHP treatment. After the treatment, the autoclave was cooled to room temperature naturally, and the sample removed from the autoclave.

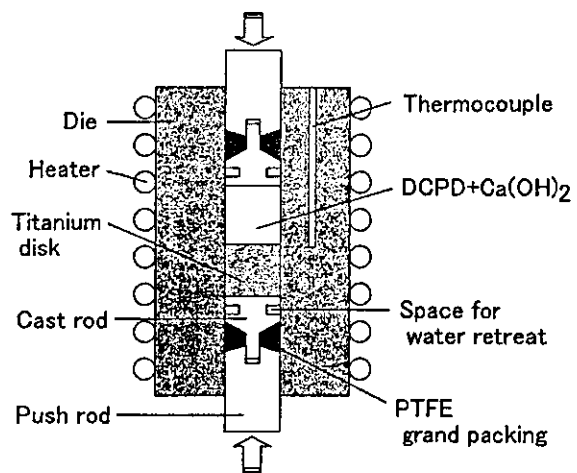


Fig.1 The schematic illustration of the autoclave for Hydrothermal Hot-Pressing(HHP).

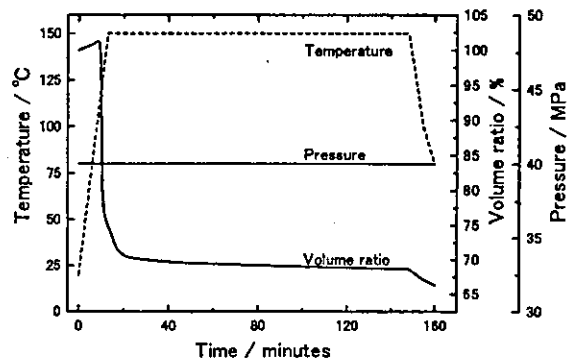


Fig.2 The indication of the temperature, shrinking behavior and pressure during HHP treatment.

The shrinkage behavior of the sample during the HHP treatment was monitored by measuring the relative movement between the two pistons using a displacement gage. The displacement data were used to determine the volume ratio  $V$  of the sample, defined as follows:

$$V = \frac{h_i - \Delta h}{h_i} \times 100 \quad (2)$$

where  $h_i$  is initial sample height, and  $\Delta h$  is the relative displacement during the heating process.

The typical example of temperature and pressure record is shown in Fig.2, along with volume ratio data. It is seen that the shrinkage started at approximately 90°C. This temperature is close to the dehydration temperature of DCPD. Thus, it is thought that the shrinkage is initiated by the dehydration of DCPD. The shrinkage rate became larger with the increasing temperature, and then the shrinkage rate became smaller. The shrinkage continued during the HHP treatment. The pressure was held at 40MPa constant for the whole period of HHP treatment.

## 2.2 Evaluation method

3-point bending tests were conducted to obtain an estimate of the fracture toughness for the HA/Ti interface. Core-based specimens were used for the fracture toughness tests and a pre-crack was introduced along the HA/Ti interface of the bonded specimens, following the ISRM suggested method<sup>21</sup>. The stress intensity factor  $K$  was used to evaluate of the bonding strength of the HA/Ti. The critical stress intensity factor is used in order to evaluate the fracture toughness for the HA/Ti interface.  $K$  is expressed as follows:

$$K = 0.25 \left( \frac{S}{D} \right) Y'_c \frac{F}{D^{1.5}} \quad (3)$$

where  $D$  is the diameter of the specimen 20mm,  $S$  is supporting span =  $3.33D$ ,  $F$  is load,  $Y'_c$  is dimensionless stress intensity factor. The value of  $Y'_c$  is a function of the relative length,  $a/D$ .  $Y'_c$  was used to calculate the stress intensity factor<sup>21</sup>.

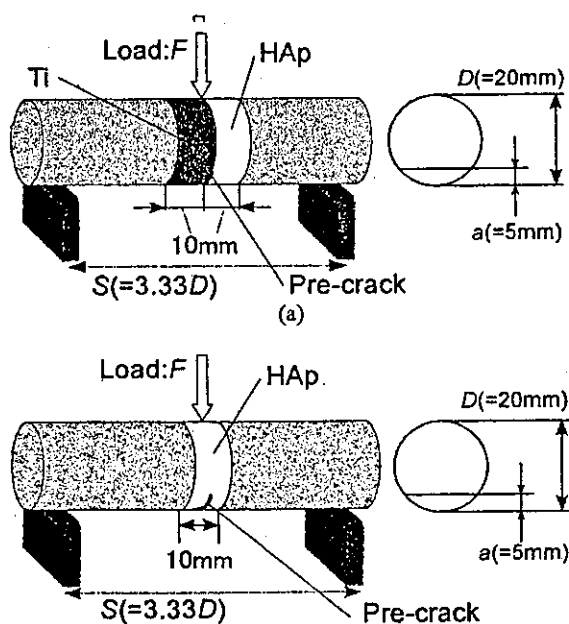


Fig.3 Schematic illustrations of 3-point bending test.

The configuration of the core-based specimen is shown in Fig.3(a) schematically. The steel-rods were attached to HA/Ti body using epoxy resin in order to prepare standard core specimens required for the ISRM suggested method. It should be mention here that the formula given in equation(3) is derived under the assumption of isotropic and uniformed materials. The jointed specimen used in this study for 3-point bending test composed 2 or 3 kinds of materials and is in a homogeneous beam. While exact anisotropic solution is needed for quantitative evaluation of the critical stress intensity factor, the isotropic solution in equation(3) is used to obtain and estimate of the fracture toughness for the HA and HA/Ti in this study. The specimens configurations shown in Fig.3 were used in order to examine the fracture behavior for the HA/Ti bonding body. The pre-crack was induced at the HA/Ti interface. The width of pre-crack

was less than 50 $\mu$ m. In case of 3-point bending tests specimens of HA ceramics only, a pre-crack was introduced in the center of HA ceramics as shown in Fig.3(b). The pre-crack was located the center position between two supporting points. The specimens were loaded until a fast fracture took place at a cross-head speed of 1mm/min.

## 2.3 Interface properties

In order to investigate the construction near the interface between HA ceramics and Ti disk, the bonding bodies were applied to analyses of glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES: JOBIN-YVON HORIBA, JY-500RF). It is known that GD-OES analysis have features include are relatively simple experimental setup without the ultra-high vacuum technology, virtually no sample preparation, high speed of the analysis and the ability to analyze quantitative depth profiles of minor elements, with applications to diffusion phenomena in thin films or bulk materials<sup>22</sup>.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

As demonstrated in Fig.4, the HA ceramics could be bonded to the Ti disks at the low temperature of 150°C using the above-mentioned HHP treatment. X-ray diffraction analysis had showed that the DCPD and Ca(OH)<sub>2</sub> powder materials were completely transformed into HA by the HHP treatment already<sup>20</sup>.

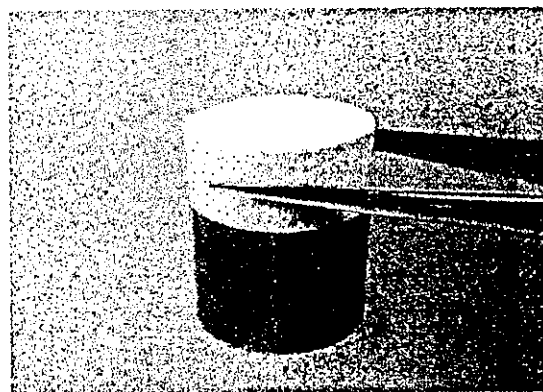


Fig.4 Photograph of the jointed body of HA ceramics and Ti.

Fig.5 shows a photograph of the fracture surface in the bonded HA/Ti body after 3-point bending test. It can be noted that the crack initiated from the pre-crack tip and propagated not along the HA/Ti interface, but into the HA. This observation suggests that the fracture toughness of the HA/Ti interface is close to or higher than that of the HA ceramics only. The critical stress intensity factor  $K_{Ic}$  was 0.30MPam<sup>1/2</sup> for the HA ceramics, and 0.28MPam<sup>1/2</sup> for the bonded HA/Ti. The toughness data are the average value obtained from at least five specimens. The  $K_{Ic}$  value for the bonded HA/Ti body gives a slightly lower value than that of the HA ceramics only. The difference in  $K_{Ic}$  data is potentially due to the residual stress induced by the thermal expansion mismatch between HA and Ti. The fracture appearance in Fig.5 may suggest that the interface toughness should be equal or higher than that of the HA ceramics only.

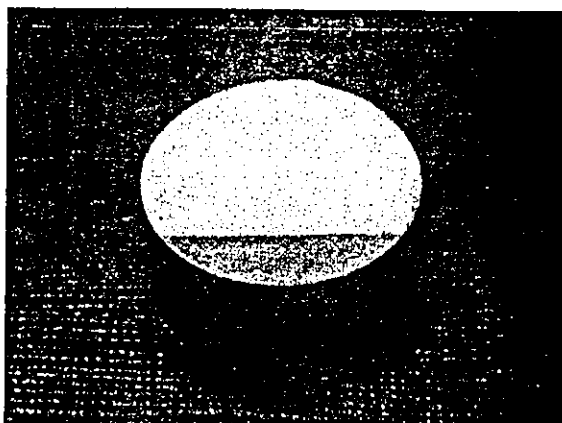


Fig.5 Photograph of fracture surface after 3-point bending test.

As shown in Fig.6, Depth profile of the chemical composition of Ti, Ca and O determined by GD-OES method indicated that the bonding of HA and Ti was achieved through the formation of a reaction layer at the HA/Ti interface. The thickness of the reaction layer was estimated to be approximate 1 $\mu$ m. Moreover, it was shown the elements of Ti and Ca were exchanged alternatively in HA ceramics. It seemed that the reaction layer and diffusion provided the bonding HA/Ti for absorbing the misfit between HA and Ti.

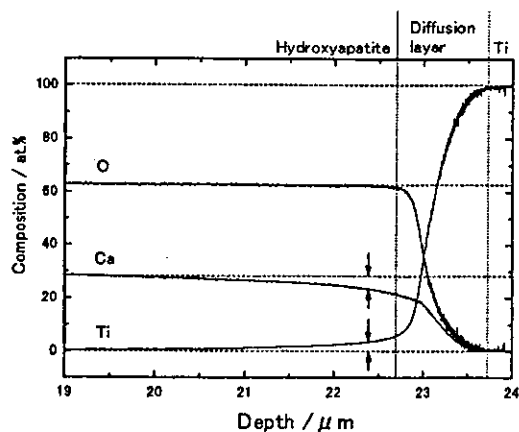


Fig.6 GD-OES analysis of the interface between the HA ceramics and Ti.

While further development is needed to improve the fracture property of the solidified HA, the HHP treatment may have the advantage over the plasma-spraying technique in the preparation of thermodynamically stable HA. The above results demonstrate the usefulness of the HHP method for bonding HA and Ti in order to produce a bioactive layer in biomaterials.

#### 4. CONCLUSIONS

In this paper, it was demonstrated that HA could be bonded to Ti using a hydrothermal hot-pressing method at the low temperature of 150°C. The fracture toughness tests conducted on the bonded HA/Ti body revealed that

the crack propagation from the pre-crack tip occurred not along the interface, but into the HA ceramics. The fracture toughness of the HA/Ti interface was also suggested to be close to or higher than that of the HA ceramics. This derived from the interface properties which HA and Ti changed the gradient within 1 $\mu$ m and which Ti and Ca were exchanged alternatively in HA ceramics.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported in part by the Japan Ministry of Health, Labour and Welfare under Grants-in Aid for Research on Advanced Medical Technology. Author T.O. was supported by research fellowship of the Japan society for the promotion of science for young scientists. Thanks are due to Mr. T. Nakamura of Horiba Company, Tokyo, Japan, for provision of time on a JY-500RF GD-OES instrument.

#### 5. REFERENCES

- (1) M. Long and H. J. Rack, *Biomaterials*, **19**, 1621 (1998).
- (2) L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1705 (1998).
- (3) M. Jarcho, J. F. Kay, K. I. Gummaer, R. H. Doremus and H. P. Drobeck, *J. Bioengng.* **1**, 79 (1977).
- (4) H. Aoki, "In Medical Applications of Hydroxyapatite", Ishiyaku Euro-America, Tokyo, Japan (1994), pp. 133-154.
- (5) J. G. J. Peelen, B. V. Rejda and K. De Groot, *Ceramurgia Int.* **4**, 71 (1978).
- (6) L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1487 (1991).
- (7) P. Ducheyne, L. L. Hench, A. Kagan, M. Martens, A. Burssens and J. C. Mulier, *J. Biomed. Mater. Res.* **14**, 225 (1980).
- (8) S. R. Radin and P. Ducheyne, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **3**, 33 (1992).
- (9) K. De Groot, R. Geesink, C. P. A. T. Klein and P. Serekian, *J. Biomed. Mater. Res.* **21**, 1375 (1987).
- (10) X. Zheng, M. Huang and C. Ding, *Biomaterials* **21**, 841 (2000)
- (11) H. C. Gledhill, I.G. Turner and C. Doyle, *Biomaterials* **22**, 695 (2001).
- (12) F. Fazan and P. M. Marquis, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **11**, 787 (2000).
- (13) K. A. Thomas, *Orthopaedics* **17**, 267 (1994).
- (14) E. E. Berry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 317 (1967).
- (15) A. Atkinson, P. A. Bradford and I. P. Selemes, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **23**, 517 (1978).
- (16) H. Monma and T. Kamiya, *J. Mater. Sci.* **22**, 4247 (1987).
- (17) T. Matsuno and M. Koishi, *Shikizai* **65**, 238 (1992).
- (18) N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka and S. Kanahara, *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 355 (1986).
- (19) N. Yamasaki, T. Kai, M. Nishioka, K. Yanagisawa and K. Ioku, *J. Mater. Sci. Lett.* **9**, 1150 (1990).
- (20) K. Hosoi, T. Hashida, H. Takahashi, N. Yamasaki and T. Korenaga, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 2771 (1996).
- (21) T. Hashida, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* **30**, 61 (1993).
- (22) Z. Weiss and K. Marshall, *Thin Solid Films*, **308-309**, 382 (1997).

## 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\*

山本 剛<sup>\*1</sup>, 佐藤 義倫<sup>\*2</sup>, 高橋 亨<sup>\*1</sup>  
大森 守<sup>\*1</sup>, 田路 和幸<sup>\*2</sup>, 橋田 俊之<sup>\*1</sup>

### Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Solids Prepared by Spark Plasma Sintering

Go YAMAMOTO<sup>\*3</sup>, Yoshinori SATO, Toru TAKAHASHI,  
Mamoru OMORI, Kazuyuki TOHJI and Toshiyuki HASHIDA

<sup>\*3</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University,  
6-6-01 Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi, 980-8579 Japan

In this paper, a spark plasma sintering (SPS) method was employed to solidify single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) only, and the effect of sintering conditions on the mechanical properties of the SWCNT solids were examined using a small punch (SP) testing method. The sintering temperature used in the range of 600-1400°C, and the sintering pressure used 40 MPa and 120 MPa. It was demonstrated that the SPS method allowed SWCNTs to be solidified, without any additives. The experimental results showed that the purification of raw soot was critically importance. The SWCNT solid prepared from purified raw soot showed significant non-linear deformation response, producing quasi-ductile fracture behavior. In contrast, unpurified raw soot produced brittle SWCNT solids. The Young's modulus, fracture strength and work of fracture increased with increasing sintering temperature and pressure. The Raman scattering and SEM observations showed that the amount of the graphite-like materials were observed to increase with the increasing temperature and pressure, which indicate that the structure of the SWCNTs was changed partially into the graphite-like materials. The formation of graphite-like materials increased tendency of brittle fracture in the SWCNT solids. TEM observations revealed that the fracture surfaces of SWCNT solids were characterized by pull out of SWCNT bundles. This observation suggests that it may be possible to improve the mechanical properties of SWCNT solids by increasing the cohesion between SWCNTs.

**Key Words:** Single-Walled Carbon Nanotube, Spark Plasma Sintering Method, Small Punch Testing Method, Young's Modulus, Work of Fracture

## 1. 結 言

1993年に発見された単層カーボンナノチューブ<sup>(1)</sup> (Single-walled carbon nanotubes, 以降 SWCNTs と表記) は, 炭素原子の 6 員環と 5 員環で編まれたグラフェンシートが継ぎ目無く閉じた円筒状構造を有するものである。なお, その直径と巻き方の幾何学的形状はカイラル指数により一義的に決定されることが知られている<sup>(2)</sup>。sp<sup>2</sup> 結合で結ばれたグラファイトの面は化学結合で最強の結合であり, この面のみからなる SWCNTs は, 実験的<sup>(3,4)</sup> および理論的<sup>(5)</sup> に優れた機械的特性を有していることが確認されており, 縦弾性係数は 1000GPa 程度, 引張強度は 13-52GPa 程度と予測されている。この優れた機械的特性を生かした軽量で高強度・高靱性を有する SWCNT バルク固化体を作製することができれば, その応用範囲は極めて多岐にわたるものと期待される。これまでに,

SWCNTs を使用したバルク固化体の作製に関して多くの研究<sup>(6,7)</sup> は行われているが, いずれも SWCNTs を強化繊維として用いた複合材料の開発が主たるものであり, SWCNTs 自体の特性を十分に生かした固化体の作製までには至っていない。また, 結合材を用いずに SWCNTs のみからなる固化体を作製し, その機械的特性を系統的に検討した研究は未だ見受けられない。

本研究では, SWCNT 固化体の機械的特性に及ぼす焼結温度ならびに焼結圧力の影響を系統的に検討することを主目的として, 放電プラズマ焼結法<sup>(8)</sup> (Spark plasma sintering, SPS 法) により精製を行った SWCNTs のみを使用してバルク固化体を作製した。機械的特性の評価にはスモールパンチ試験法<sup>(9)</sup> (Small Punch Testing Method, SP 法) を用い, 室温・大気下において縦弾性係数および最大荷重までの仕事量の測定を行った。また, SPS 法を使用することによる固化体の効果および SWCNT 固化体に含まれる不純物が機械的特性に及ぼす影響を検討するために, 室温下において機械的圧搾のみで作製した SWCNT 圧密体ならびに未精製の SWCNTs を含む煤を使用して, SPS 法にて SWCNT 固化体を作製し, 同様の試験方法にて機械的特性の評価

\* 原稿受付 2004年6月3日。

<sup>\*1</sup> 正員, 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 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 01)。

<sup>\*2</sup> 東北大学大学院環境科学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 20)。

E-mail: gyamamoto@rift.mech.tohoku.ac.jp



を行った。さらにラマン散乱測定, 走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた微細構造評価・破面観察を行い, 精製法ならびに SPS 法の温度・圧力条件の影響に関して検討を実施した。

## 2. 実験方法

**2.1 供試材料と固化法** SWCNTs は陽極に鉄粉末とニッケル粉末 (和光純薬工業株式会社, 純度 99.9%) の触媒金属とグラファイト粉末 (和光純薬工業株式会社, 純度 99.9%) を混合したグラファイトロッドを使用したアーク放電法<sup>(9)</sup>にて合成した。直径 6mm, 長さ 100mm のグラファイトロッドに中心の位置で, 直径 3.2mm, 深さ 80mm の穴を作製し, その中に鉄粉末, ニッケル粉末およびグラファイト粉末を 1:1:3 mass% の混合比で充填したものを陽極として使用した。陰極には直径 10mm のグラファイトロッドを使用した。SWCNTs 合成の前処理として, 混合粉末の焼結処理を行うために, 真空引きしたチャンバー内で両極を接触させた状態で 100A の直流電流を 8 分間通電した。このプロセスにより混合粉末は焼結体となった。その後, 装置を室温まで冷却させ, チャンバー内にアルゴンガスを導入し, 100torr まで充填した。アーク放電では, 両極間の距離を 3mm に保ちながら 70A の放電を通電することによって行った。このアーク放電法により, シート状の煤がチャンバーの天井および内壁に堆積することが観測された。堆積した煤を, はけを用いて採取し出発材料として用いた。

アーク放電法で合成した上述した煤には, SWCNTs の他に金属微粒子, フラーレンおよびアモルファスカーボンなどの副生成物が存在する。副生成物の除去を行うために, 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。約 600mg の煤をステンレス製の容器に入れ, 450°C に保持したオーブ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°C に保持したオーブ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°C 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°C 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。精製処理を施した SWCNTs をエタノールに投入し, 超音波処理を行うことで SWCNTs の分散を行った。これを乾燥させた後には, 0.5mm 程度の寸法を有する SWCNTs のクラスターが形成されていることが観察されている。

SWCNTs の固化体の作製には SPS 法を用いた。粉末状の SWCNTs を外径 30mm, 内径 10mm 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負荷ロッドを介し所定の圧力を作用させた。負荷ロッドを介してパルス状の電圧を印加することにより加熱を行った。所定の温度にて 5 分間保持した後, 自然冷却した。本研究で使用したグラファイト製のダイスでは, 直径 10mm, 厚み 1.5~1.8mm の円盤状試験片が作製される。これを #4000 のエメリー研磨紙を用いて鏡面仕上げを施し, 直径 10mm, 厚み 1.2mm に調整し, 試験に供した。

上述した SWCNTs の精製の影響を検討する目的で, 未精製の煤ならびに精製した煤を使用して固化実験を行った。未精製の煤 (Unpurified SWCNTs) と精製した煤 (Purified SWCNTs) の固化条件を表 1 に示す。試験片は一つの作製条件に対し 2 個用意した。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 40MPa および 120MPa 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 40MPa 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。

**2.2 特性評価法** 機械的特性評価は SP 法を使用し, 縦弾性係数および最大荷重までの仕事量を評価した。SP 試験装置の模式図を図 1 に示す。試験片は周囲単純支持され, 先端が球状のパンチャーにより試験片上部中央に荷重を作用させた。試験片裏面から直径 3mm のガイド棒を介して荷重線上の変位を求め, 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した。試験環境は室温で大気下において実施した。負荷はインストロン万能試験機 (1185 型) を用いて行い, クロスヘッド速度は 0.05mm/min とした。縦弾性係数  $E_p$  は有限要素法解析<sup>(9)</sup>による式(1)に基づき評価した。有限要素法解析<sup>(9)</sup>による SP 試験片の無次元コンプライアンス  $C(=E\delta l/P)$  は次(1)で与えられる。

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

| Materials          | Sintering temperature (°C) | Sintering pressure (MPa) | Holding time (min) |
|--------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------|
| Un-purified SWCNTs | 1000                       | 120                      | 5                  |
| Purified SWCNTs    | 600-1400                   | 40, 120                  | 5                  |

$$C = \frac{E\delta t}{P} = f(t/a) \frac{3a^3(1-\nu)(3+\nu)}{4\pi t^3} = f\left(\frac{t}{a}\right) C_0 \quad (1)$$

ここで、 $f(t/a)$  は薄板理論に対する板厚の補正係数<sup>9)</sup>、 $P$  はパンチャー荷重、 $\nu$  はポアソン比、 $\delta$  は荷重線上変位、 $t$  は板厚 (=1.2mm)、 $a$  は支点間半径 (=2.1mm) である。

式(1)を用いて、縦弾性係数  $E_{sp}$  をコンプライアンス法に基づき荷重-荷重線変位曲線における初期の弾性域により、次式を用いて求めた。

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

一方、荷重作用点直下の最大曲げ応力  $\sigma_{sp}$  は、式(3)で表せる。

$$\sigma_{sp} = \frac{P(1+\nu)}{t^3} \left[ 0.485 \ln \frac{a}{t} + 0.52 + \frac{3}{2\pi(1+\nu)} \right] = \frac{S_0}{t^2} P \quad (3)$$

式(1)、(3)を組み合わせることで、SP 試験片の応力  $\sigma_{sp}$  は、

$$\sigma_{sp} = \frac{S_0}{t^2} P = E \left[ \frac{S_0}{f(t/a)C_0 t} \delta \right] \quad (4)$$

で表現できる。式(4)から縦軸に応力  $\sigma_{sp}$  をとり、横軸に無次元化変位  $[S_0/f(t/a)C_0 t] \delta$  をとることにより、その初期勾配は材料の縦弾性係数を与えることになる。従って、上述の無次元化変位を用いることにより、異なる板厚を有する試験片に対する応力-無次元化変位を比較できるものと考えられる。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値を求めた。

未精製の煤および精製処理を行った煤の組成を調査するために、ラマン散乱測定、SEM 観察および X 線回折測定(XRD)を行った。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 (488.0nm) にて測定を行った。SEM 観察は、日立製作所社製の電解放射型走査電子顕微鏡 (S-4700) を使用して行い、加速電圧は 5kV である。XRD 測定は、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、10mA、20kV にて測定を行った。破面のナノ構造を観察するために、日立製作所社製の電解放射型透過電子顕微鏡 (HF2000) を使用し、加速電圧は 200kV である。

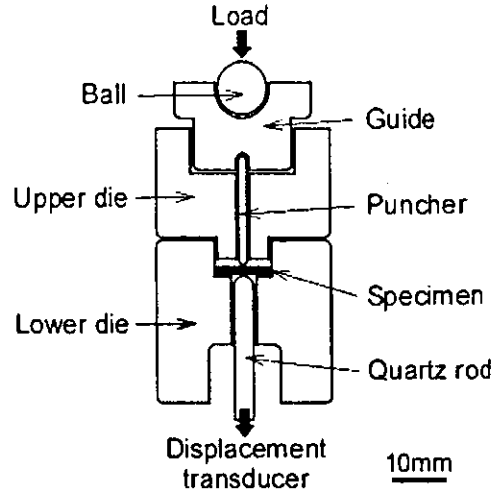


Fig. 1 Schematic illustration of Small Punch testing method.

### 3. 結果および考察

3.1 精製法の評価 未精製の煤および精製を行った煤のラマン散乱スペクトラムを図 2 および図 3 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、グラフアイト面内の乱れや欠陥に起因するピークである。一方、

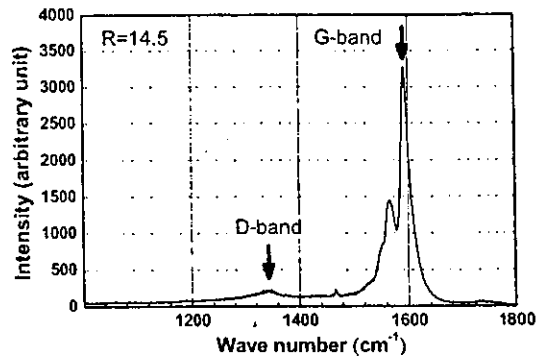


Fig.2 Raman spectrum of the unpurified SWCNTs.

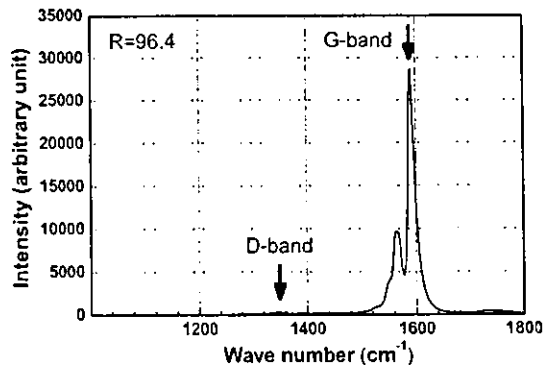


Fig.3 Raman spectrum of the purified SWCNTs.

1590 $\text{cm}^{-1}$  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 $\text{cm}^{-1}$  付近にも観察される<sup>(11)</sup>。従って、D-band と G-band の相対的な強度比  $R$  (G-band/D-band) 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。図 2 および図 3 を比較することにより、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、 $R$  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。未精製の煤および精製を行った煤の SEM 写真を図 4 および図 5 に示す。未精製の煤の SEM 観察では、SWCNTs のバンドルに加え、多くの副生成物が共存していることが観察された。また、同試料の XRD 測定結果<sup>(12)</sup>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。一方、精製を行った煤の SEM 写真では、副生成物は顕著に除去されていることが明らかであり、網目状に広がった SWCNTs のバンドルが観察された。そのバンドルの長さは約 3~22 $\mu\text{m}$  あり、直径は平均で 87nm であった。同試料の XRD 測定結果<sup>(12)</sup>からは、鉄およびニッケルの存在は認められなかった。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 5 に観察されるように、SWCNTs のバンドルとは異なる直径約 50nm 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。

### 3.2 機械的特性の評価

**3.2.1 不純物の影響** 本研究では、SPS 法を用いることにより、SWCNTs のバルク固化体の作製に初めて成功した。SWCNT 固化体に含まれる不純物が機械的特性に及ぼす影響を評価するために、未精製の煤および精製を行った煤を使用して固化体を作製した。それぞれの固化体の作製条件は、焼結温度が 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、焼結圧力が 120MPa であった。

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 (Unpurified SWCNTs) および精製を行った煤を使用した固化体 (Purified SWCNTs) として図 6 に示す。なお、変位は特性評価法の節に示した式を用いて無次元化している。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

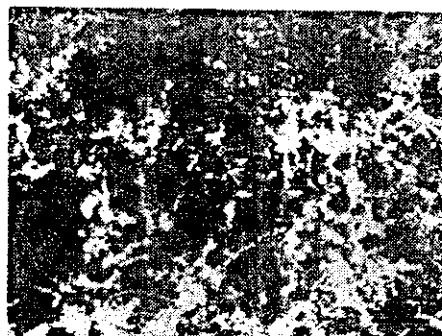


Fig. 4 SEM photograph of the unpurified SWCNTs.



Fig. 5 SEM photograph of the purified SWCNTs.

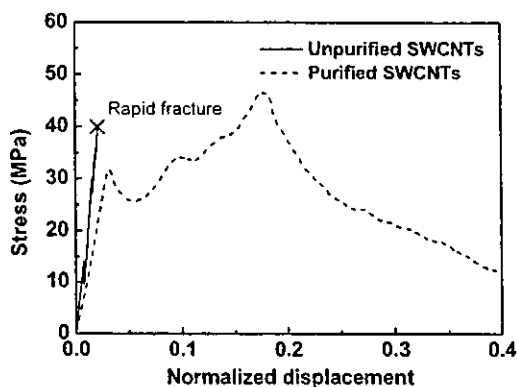


Fig. 6 Relationship between stress and normalized displacement. (Processing conditions: 1000 $^{\circ}\text{C}$ , 120MPa)

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低下し、脆性的に破壊が生じたことが観察された。一方、精製を行っ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 7 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 7 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 2 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 50mass% 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的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。

**3.2.2 焼結温度・焼結圧力の影響** SWCNT 固化体の機械的特性に及ぼす焼結温度ならびに焼結圧力の影響を評価した。ここで使用した固化体は、上述した精製を行った煤のみを使用し作製したものである。圧力が 120MPa の場合についてのみ、1200℃ および 1400℃ 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 P11 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 8 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。図から明らかなように、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<sup>(13)(14)</sup>は約 1.3Mg/m<sup>3</sup>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 120MPa の際は 1000℃ 以上で飽和する傾向を示し、その値は約 1.6Mg/m<sup>3</sup>であった。一方、圧力が 40MPa の際は 1200℃ 以上で飽和する傾向を示し、その値は約 1.3Mg/m<sup>3</sup>であった。圧力が 120MPa において、理論密度と比較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℃ の高温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 9 に示す。焼結圧力は 120MPa である。いずれの試験片においても、図 7 に示すコーン型の破壊挙



Fig. 7 Crack propagation of the unpurified SWCNTs (left) and Purified SWCNTs (center). Schematic illustration of the fracture path in the purified SWCNTs is also shown (right).

Table 2 Processing conditions and mechanical properties of unpurified SWCNTs and purified SWCNTs prepared by spark plasma sintering.

| Materials         | Processing conditions   | Bulk density (Mg/m <sup>3</sup> ) | Young's modulus $E_{sp}$ (GPa) | Work of fracture $J_{sp}$ (N·mm) |
|-------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Unpurified SWCNTs | 1000 °C, 120MPa<br>5min | 1.90                              | 0.74                           | 1.4                              |
| Purified SWCNTs   | 1000 °C, 120MPa<br>5min | 1.55                              | 0.66                           | 17.3                             |

動が観察されている。焼結温度、圧力によらず図9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焼結温度の関係を図10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、40MPa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焼結温度の関係を図11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焼結温度および焼結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、120MPa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9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。

**3.3 SWCNT 固化体の微細構造評価** 焼結温度ならびに焼結圧力が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と焼結温度の関係を図12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、焼結温度の増加に伴い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、焼結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、焼結温度ならびに焼結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13に示す。固化体の作製条件は1200°C、120MPa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。実験方法の章で述べたように、同図に見られる階段状のステップは精製の段

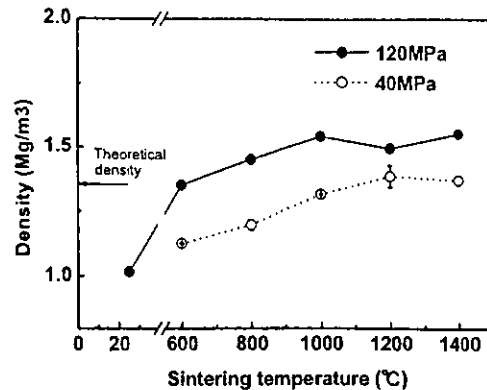


Fig. 8 Bulk densities of SWCNT solids as a function of sintering temperature.

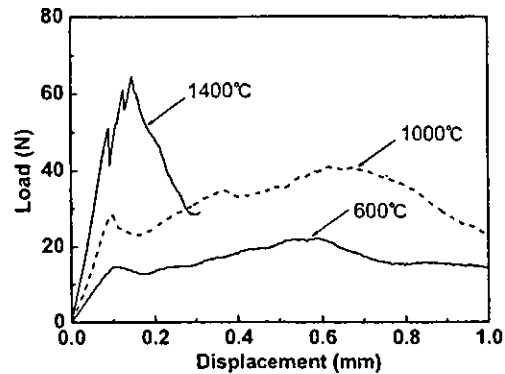


Fig. 9 Fracture behavior of SWCNT solids.

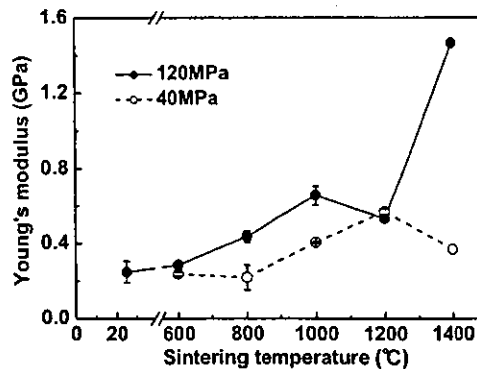


Fig. 10 Young's modulus of SWCNT solids as a function of sintering temperature.

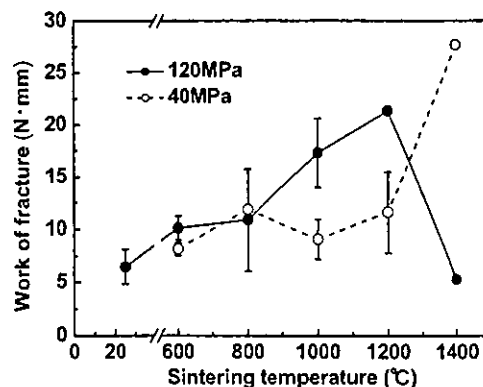


Fig. 11 Work of fracture of SWCNT solids as a function of sintering temperature.

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。焼結温度が 600°C、焼結圧力が 120MPa で作製した固化体の代表的な組織を図 14 および破面近傍における構造を図 15 に示している。図 14 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 15 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、焼結温度が高くなるほど、図 14 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、120MPa で作製した固化体の破面近傍の TEM 写真を図 16 に示す。この条件では、図 14 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 観察結果は焼結温度あるいは焼結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。

本研究では、SWCNTs のみから形成されるバルク固化体の作製に成功はしているものの、SWCNTs 間の結合はいまだ小さく、負荷に伴い容易にチューブ間が滑り変形したことが予想される。SWCNTs の有する軽量かつ極めて高強度な特性を十分に生かした固化体の作製には、SWCNTs 間に強固な結合を導入する必要がある。

#### 4. 結 言

単層カーボンナノチューブ (SWCNTs) の放電プラズマ焼結法による固化を行い、600~1400°C の焼結温度ならびに 40、120MPa の焼結圧力で作製した 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

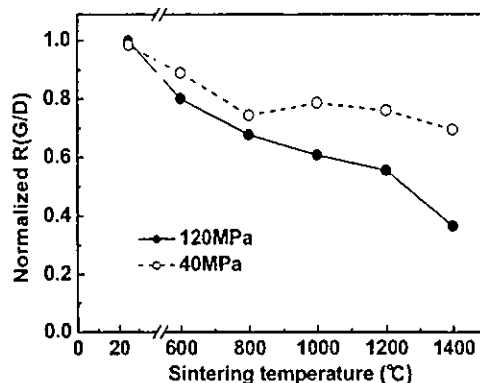


Fig. 12 Normalized R (G-band/D-band) of SWCNT solids as a function of sintering temperature.

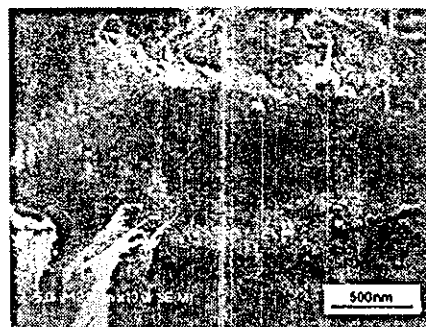


Fig. 13 SEM photograph of the fracture surface of SWCNT solids. (Processing conditions : 1200°C, 120MPa)

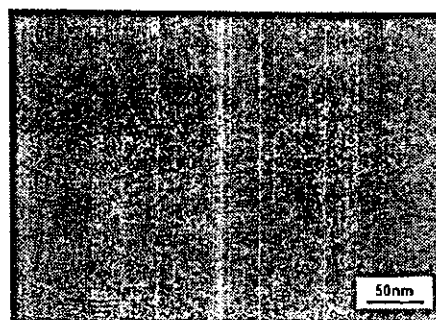


Fig. 14 TEM photograph of SWCNT solid. (Processing conditions : 600°C, 120MPa)

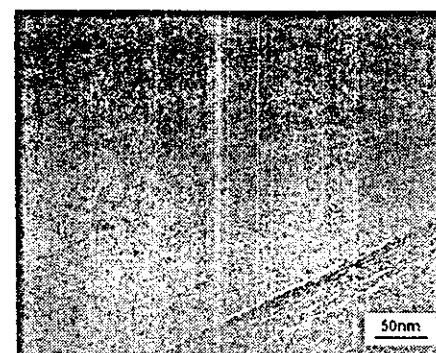


Fig. 15 TEM photograph of fracture surface of SWCNT solid. (Processing conditions : 600°C, 120MPa)

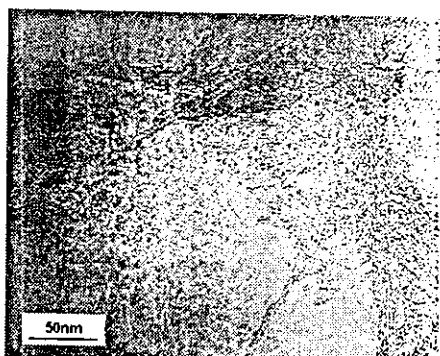


Fig. 16 TEM photograph of fracture surface of SWCNT solid. (Processing conditions: 1400°C, 120MPa)

た。固化体の機械的特性はスモールパンチ法 (SP 法) を用いて評価した。

- (1) 放電プラズマ焼結法を用いることにより, SWCNTs のみで固化体を作製することができた。
- (2) 精製を行った煤を使用した固化体の破壊挙動は未精製の煤を使用した固化体には認められなかった非弾性的な挙動を示した。最大荷重までの仕事量は, 未精製の煤を使用した固化体に比べ約 12.4 倍の高い値を得た。
- (3) 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。
- (4) 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。

## 謝 辞

本研究の一部は, 厚生労働科学研究費補助金 (課題 H14-ナノ021) ならびに, 文部科学省 21 世紀 COE プログラム「流動ダイナミクス国際研究教育拠点」による

ことを記し謝意を表します。本研究を遂行するに当たり, 透過型電子顕微鏡観察に貴重なご支援を頂きました本宮憲一氏に謝意を表します。

## 参 考 文 献

- (1) S. Iijima, and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993), 603-605.
- (2) N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 1579-1581.
- (3) F. Li, H. M. Cheng, S. Bai, and G. Sui, T., *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000), 3161-3163.
- (4) M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000), 5552-5555.
- (5) B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996), 2511-2514.
- (6) G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, and A. K. Mukherjee, *Nature Materials*, **2** (2003), 38-42.
- (7) Y. Ren, F. Li, H. M. Cheng, and K. Liao, *Carbon*, **41** (2003), 2177-2179.
- (8) M. Omori, *Mater. Sci. Eng.*, **A287** (2000), 183-188.
- (9) 奥田誠一・斉藤雅弘・橋田俊之・高橋秀明, 機論, **57-536, A** (1991-4), 940-945.
- (10) S. Seraphin, and D. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994), 2087-2089.
- (11) A. Kasuya, Y. Sasaki, Y. Saito, K. Tohji, and Y. Nishijima, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997), 4434-4437.
- (12) 山本剛・大坪誠・佐藤義倫・高橋亨・大森守・田路和幸・橋田俊之, 2003 年度傾斜機能材料論文集, (2004), 157-162.
- (13) 斉藤弥八・坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎, (1998), 194-198, コロナ社.
- (14) S. A. Chesnokov, V. A. Nalimova, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and J. E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999), 343-346.

# 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

○小野木伯薫<sup>1)</sup>, 田中雅明<sup>1)</sup>, 細井和幸<sup>2)</sup>, 橋田俊之<sup>1)</sup>

1) 東北大院・工・エネ安研, 2) 白石工業(株)

### Preparation of Hydroxyapatite Ceramics Coating on Titanium rod by Hydrothermal method

○Takamasa ONOKI<sup>1)</sup>, Masa-aki TANAKA<sup>1)</sup>, Kazuyuki HOSOI<sup>2)</sup> and Toshiyuki HASHIDA<sup>1)</sup>

1) Fracture and Reliability Research Institute, Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ., Sendai,  
980-8579, Japan

2) Shiraishi Kogyo Kaisha Ltd., Amagasaki, 660-0085, Japan

**Abstract:** Solidification of hydroxyapatite (HA) and its coating on titanium (Ti) rod was achieved simultaneously by utilizing a hydrothermal hot-pressing (HHP) method at the low temperature as low as 135°C. A mixture of calcium hydrogen phosphate dehydrate (DCPD) and calcium hydroxide was used as a starting powder material for HA coating. Ti rod was treated with the alkali solution before HHP treatment. The powder mixture and the Ti rod were placed into a capsule. The capsule were put into a batch type autoclave for Hydrothermal treatment.

Pull-out tests were conducted to obtain an estimate of the interfacial property or the HA/Ti interface. The shear fracture strength obtained from the pull-out tests was approximately 5.0MPa. In post-test observations after fracture tests, HA ceramics remained on Ti rod. It could be demonstrated that the fracture occurred into the HA ceramics, not into the HA/Ti interface.

#### 1. 目的

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<sup>1)</sup>. 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. しかしながら 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るが, 骨との直接的な結合は期待できない. そこで高い強度と生体適合性を有する Ti 系材料の表面に, HA セラミックスをプラズマ溶射コーティングしたものが人工関節, 人工歯根などの大きな荷重の加わる部位の骨置換材料として使用されている.

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, 超高温プロセスであるプラズマ溶射を用いるために HA の熱分解が発生し, これに起因する生体内での HA コーティングの消失等が指摘されており, これら問題の

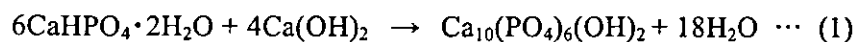


解決が望まれている。我々はこれまでに水熱ホットプレス法<sup>2)</sup>(以下 HHP 法と省略)を用いた新しい HA/Ti 接合法を提案し<sup>3)</sup>, 接合界面近傍の元素分布<sup>4)</sup>, および HA/Ti 接合強度と HA セラミックス作製条件との相関を報告している<sup>5)</sup>。しかしながら, Ti 表面全体を HA で均一にコーティングするには至っていなかった。そこで本報では, HHP 法の原理を応用した, 新しい HA コーティング方法について報告する。

## 2. 方法

### 2.1 HA コーティング

本研究において, HA セラミックスコーティングを作製するにあたり, Hosoi et al.の方法に従い<sup>6)</sup>, HHP 法を用いて, 式(1)の化学反応を利用して HA を合成・固化し, 同時に Ti との接合させた。



HA の出発原料は, リン酸水素カルシウム二水和物 ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :KANTO CHEMICAL CO., INC. 鹿 1 級・純度 98.0%) (以下 DCPD と省略)と水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :KANTO CHEMICAL CO., INC. 鹿 1 級・純度 95.0%)である。これらを HA の化学量論組成である Ca/P = 1.67 となるように秤量し, 自動乳鉢で 60 分混合した。この反応の特徴は, DCPD の結晶水が約 65°C で解離を始めるため<sup>7)</sup>, この解離した結晶水を水熱反応溶媒に利用することにある。このため本法では通常水熱反応処理において必要とされる水は添加されておらず, 見かけ上ドライパウダーの焼結手順と同じであるが本質的には機械的圧縮効果に加えて水熱反応を活用する方法である。本研究で目的としている HA と Ti の接合においても水を添加せず, DCPD から解離する結晶水を利用する。

被 HA コーティング材料として, 工業用純 Ti (ニラコ社; 純度 99.5%) を直径 1.5mm, 長さ 20mm の丸棒を準備した (以下 Ti と省略)。Ti は表面を 1500 番まで耐水研磨紙で仕上げた後純水およびアセトンで超音波洗浄を行った。より確実に HA を接合させるため, Ti は濃度 5mol/l の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を用いて, 温度 150°C で 2 時間の表面処理を施した<sup>8, 9)</sup>。

上記の Ti および HA 出発原料を, カプセル内部に封入し, 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) を模倣した方法により, HA コーティングを施した。用いたカプセルの構造の概略図を Fig.1 に示す。Ti と HA 出発原料を包むカプセル I は熱収縮チューブ (FEP 製) である。材料を充填した FEP チューブの両端を金属製のクリップで留めることで, 材料自体は流出させずに反応段階で発生する水をここから外部へ排出させることで, HHP 法の原理が保たれる仕組みである。カプセル I より搾り出された水は外側のポリ塩化ビニリデン製 (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 μm) 中に吸収されることとなる。

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）を模擬した状態を実現した。処理条件については、圧力 40MPa、処理温度 135°C、処理時間は 3~24 時間とした。

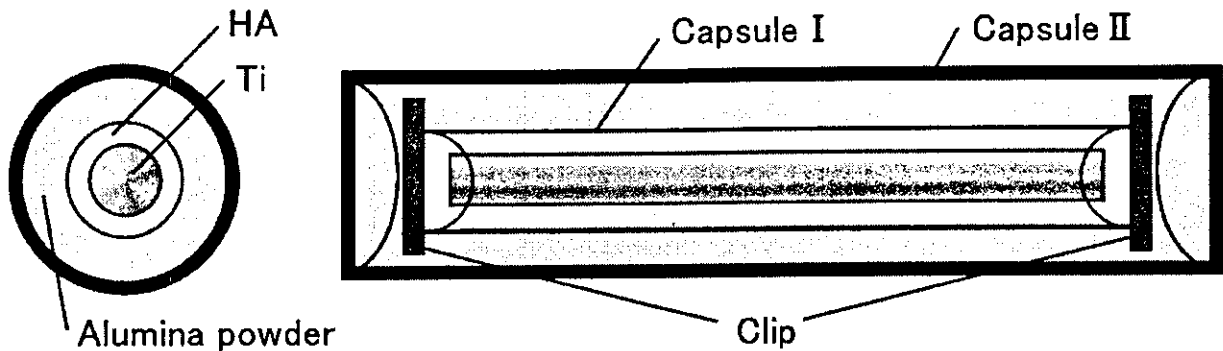


Fig.1 Schematic illustration of the capsule for HA coating by hydrothermal method.

## 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。試験片の概略図を Fig.2 に示す。試料を樹脂中に片側 10mm 程度埋入して固めた後、インストロン型材料試験機を用い、引張速度 0.5mm/min で引抜試験を実施し、荷重-変位曲線を得た。これより界面せん断強度  $\tau$ 、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。

$$\text{界面せん断応力: } \tau = \frac{P_{\max}}{\pi d L} \quad \dots (2),$$

$$\text{界面破壊エネルギー: } G = \frac{A}{\pi d L} \quad \left( A = \int_0^L P d\delta \right) \quad \dots (3)$$

ここで  $P$  は荷重、 $d$  は直径 ( $\phi 1.5\text{mm}$ )、 $L$  は試験片の埋込深さ、 $\delta$  は変位である。

また、得られた HA/Ti 接合体の HA セラミックス部について、粉末 X 線回折 (XRD) による生成相の同定を行った。

## 3. 結果および考察

### 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は、Ti 棒の表面全体に均一な厚さ約  $50 \mu\text{m}$  の HA コーティング

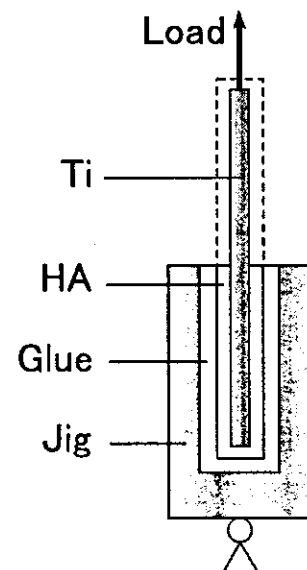


Fig.2 Schematic illustration of the pull out test in a cross section view.

が施されており，粘着テープによるピーリングによる簡便なはく離試験では容易にはく離しなかった．カプセルから取り出した試料の写真を Fig.2 に示す．カプセルの密封が不十分な試料は，HA 自体が粉々になってはがれ，HA と Ti は接合しなかった．よってカプセル内部が，外部とは完全に密封された空間でなければ，HA コーティングは実現できないものと考えられる．

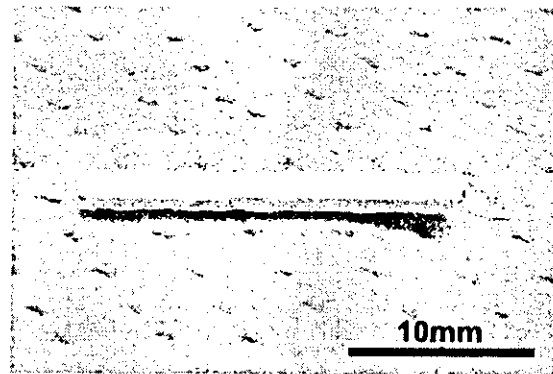


Fig.3 Photographs of the sample of HA coating on Ti rod.

### 3.2 界面強度試験

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－変位曲線の一部（圧力 40MPa，温度 135℃，時間 24hrs）を Fig.4 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し（Fig.4 中矢印部），その後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．

引抜試験後の試料の写真を Fig.5 に示す．右半分は事前に HA コーティングを機械加工により取り除かれているが，左半分の Ti 表面には 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 HA コーティング方法による HA/Ti 界面強度はコーティングそのもののせん断強度と同等ないし，それ以上であると推察される．Fig.4 に示した荷重－変位曲線より界面強度を定量評価すると，最大荷重より算出されるせん断強度： $\tau = 5.0\text{MPa}$ ，界面破壊エネルギー  $G = 26.4\text{N/mm}$  と算出された．

いずれのオートクレーブ処理時間においても，Fig.5 に見られるように Ti 上に HA の残留しており，荷重－変位曲線も上記と同様の傾向が観察された．オートクレーブ処理時間ごとに 5 本以上強度試験を行った結果から算出された  $\tau$  と  $G$  の平均値を，オートクレーブ処理時間で整理したものを Fig.6 に示す．これまで我々は，圧力 40MPa の条件下では，オートクレーブ処理時間が 12 時間を越える場合，HA/Ti 接合強度が低下することを報告して

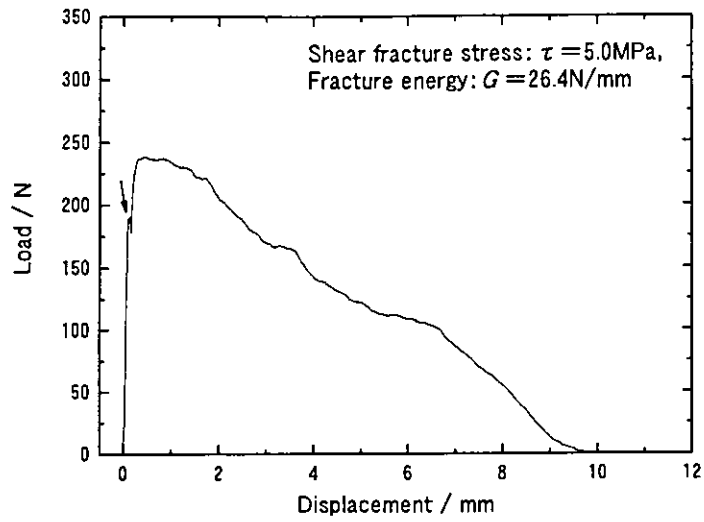


Fig.4 Load-displacement curve of the HA coating on Ti rod autoclaved for 24 hours.



Fig.5 Photograph after pull-out test of the HA coating on Ti rod autoclaved for 24 hours.

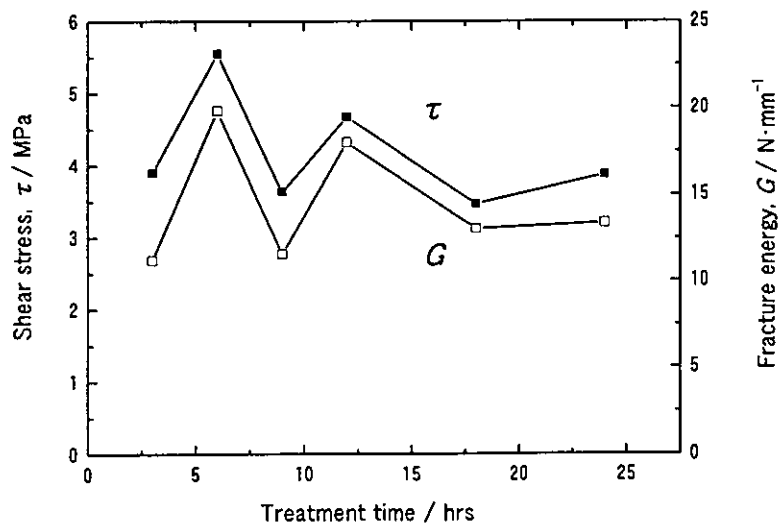


Fig.6 Relationship between fracture properties and the autoclave treatment time.