

#### 乳酸脱水素酵素 (LDH) 活性値

コントロールおよび  $10\ \mu\text{m}$  以上の大きさのチタン、鉄と比較して、 $10\ \mu\text{m}$  以下のチタンや鉄、CNT、CNR と混和した好中球から逸脱した乳酸脱水素酵素 (LDH) 活性値は高い傾向が認められた。一方、ニッケルほどのサイズでも高い傾向が認められた (図 2)。

#### 活性酸素産生量

コントロールおよび  $10\ \mu\text{m}$  以上の大きさのチタン、鉄と比較して、 $10\ \mu\text{m}$  以下のチタン、鉄、CNT、CNR と混和した好中球からの活性酸素産生量は高い傾向が認められた。一方、ニッケルほどのサイズでも低い傾向が認められた (図 3)。

#### サイトカイン放出量

コントロールおよび  $10\ \mu\text{m}$  以上の大きさのチタン、鉄と比較して、 $10\ \mu\text{m}$  以下のチタン、鉄や CNT、CNR と混和した好中球からの TNF- $\alpha$ 、IL-1 $\beta$  の放出量は高い傾向が認められた。一方、ニッケルほどのサイズでも高い傾向が認められた (図 4、5)。

#### D. 考察

生体に用いられる金属は、生体内では不活性で溶出も認めないことが望まれる。その代表的金属はチタンであるが、臨床において埋入された

チタンプレートの周囲軟組織に黒変が観察され、分析の結果チタンが検出されるとの報告もあり、著者らも臨床材料の分析で同様の結果を得ている。また、整形外科領域で使用されるチタンの人工関節や骨頭周動部周囲軟組織にも黒変が観察されることが知られている。その際に検出されるチタンのほとんどは、イオンではなく、術中の操作および機械的摩擦により生じる微粒子と考えられる。生体内での金属の生体親和性に関しては、そのほとんどが巨視的大きさを持った金属の細胞に対する影響を検討したものである。生体材料の為害性を調べる従来の方法には、細胞の形態、生死、増殖度あるいは溶血性を指標とする寒天重層法、組織培養法、溶血試験等がある。しかしこれらの方法は細胞機能については検討できない。一般にヒト好中球は、種々の刺激に対しては炎症反応を起こして活性酸素やサイトカイン等の様々な生理活性物質を産生放出し、また貪食やアポトーシスを起こしたり、損傷した際には逸脱酵素である LDH を放出することが知られている。そこで本研究ではヒト好中球の機能を用いて、微粒子レベルでの生体親和性や為害性について研究した。

チタンおよび鉄, CNT, CNR について、細胞生存率および LDH 活性値から、 $10\ \mu\text{m}$  未満の微粒子は細胞為害性が高く、病理組織像、活性酸素産生量、サイトカイン放出量から  $10\ \mu\text{m}$  未満の微粒子に対して好中球は炎症反応を起こしていることが示唆された。これは好中球の大きさが約  $10\ \mu\text{m}$  であり、この細胞の大きさよりも小さい微粒子に対しては、好中球が反応していることを示している。このことから微粒子の生体親和性はサイズに依存することが示唆された。

ニッケルは他の微粒子とは違い、サイズ依存性を認めなかった。ニッケルは生体為害性のある金属として知られており、その理由として、ニッケルはイオン化しやすいという報告がある。しかし、鉄もイオン化しやすい金属であるが、サイズ依存性を認めることから、生体為害性の原因はイオン化によるものではなく別

な要因があると考えられた。

CNT、CNR は好中球よりも小さく、単体では正常細胞に影響を与えることが考えられるため、バイオ応用を考える際には炎症を惹起させることを利用した応用か、生体に対して免疫を抑制するなどの工夫を行うなどの工夫が必要と考えられた。

#### E. 結論

微粒子の生体親和性および為害性はサイズに影響されることが示唆された。また、その為害性は細胞の炎症反応が関与していると考えられた。生体為害性の原因はイオン化によるものではなく別な要因があると考えられた。

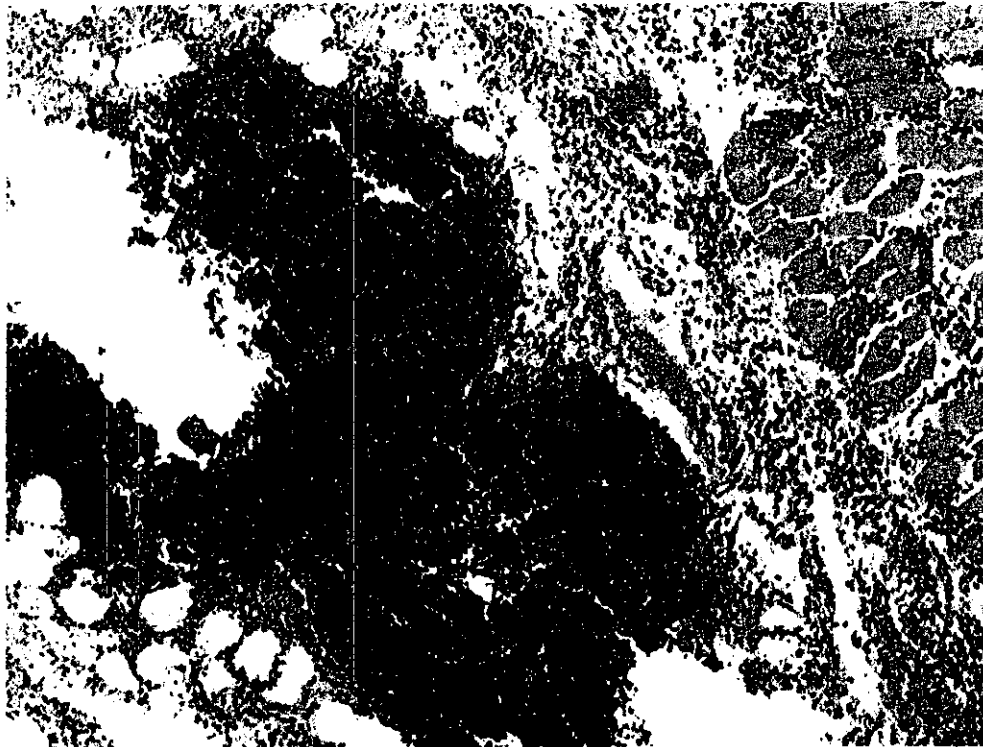


写真1 3 $\mu$ mチタン微粒子埋入後1日目  
炎症性細胞の浸潤が著明に見られる

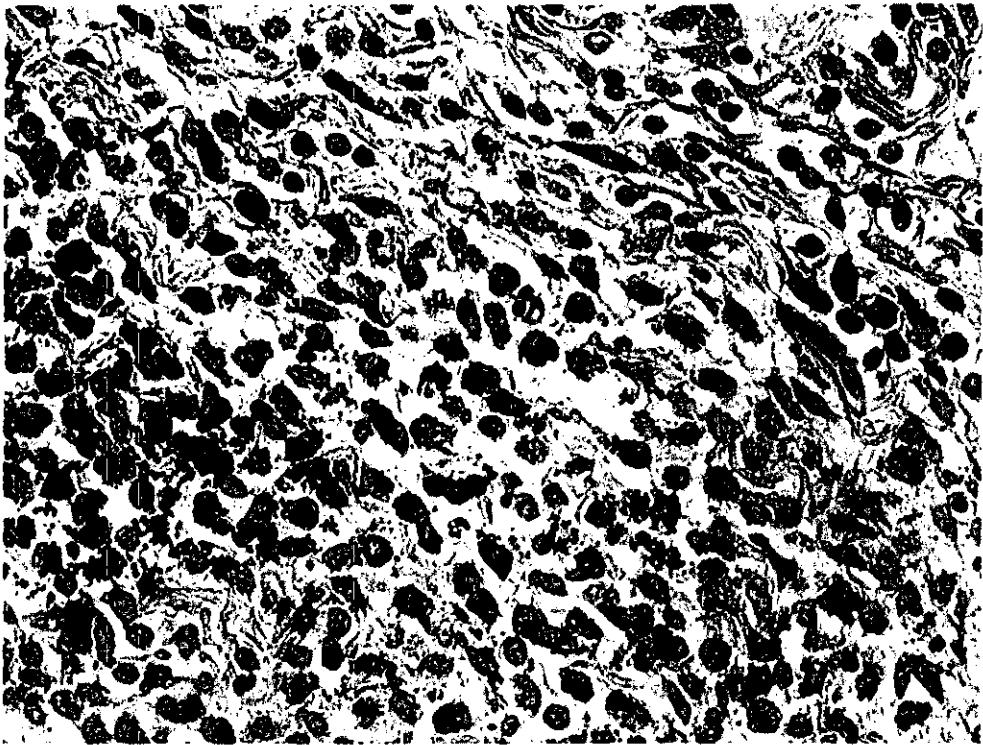


写真2 3 $\mu$ mチタン微粒子埋入後3日目  
好中球の貪食像が見られる

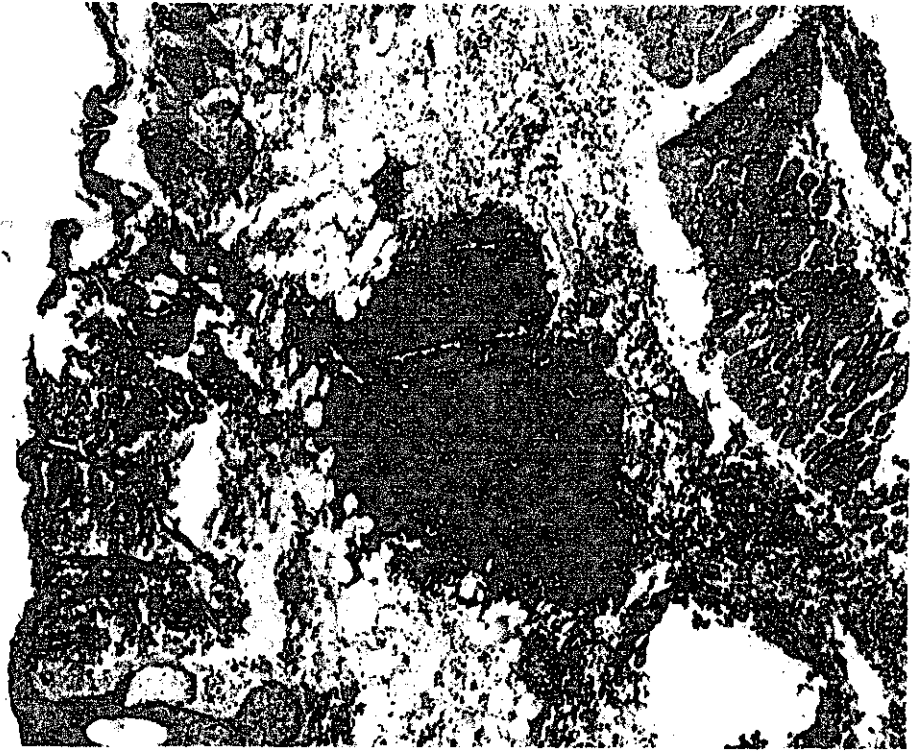


写真3 3 $\mu$ mチタン微粒子埋入後5日目  
チタン微粒子の限局化が見られる



写真4 10 $\mu$ mチタン微粒子埋入後3日目  
好中球の貪食像は見られない

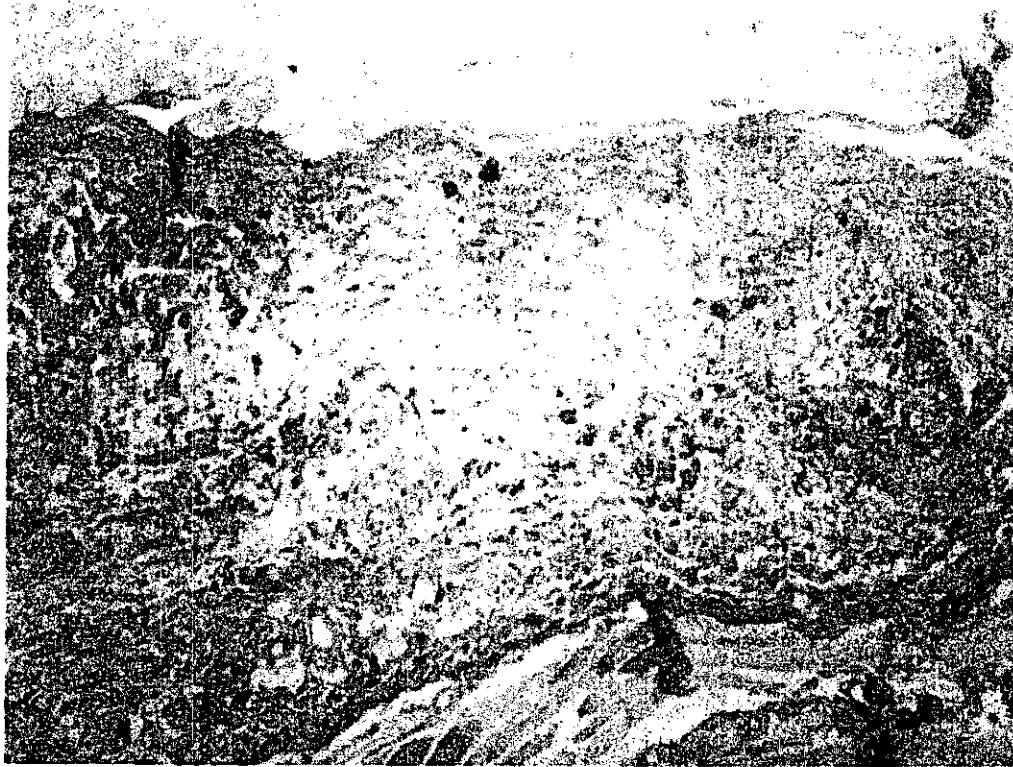


写真5 カーボンナノチューブ埋入後1日目  
カーボンナノチューブは見えないが、マクロファージを中心とした炎症性細胞の浸潤が見られる。

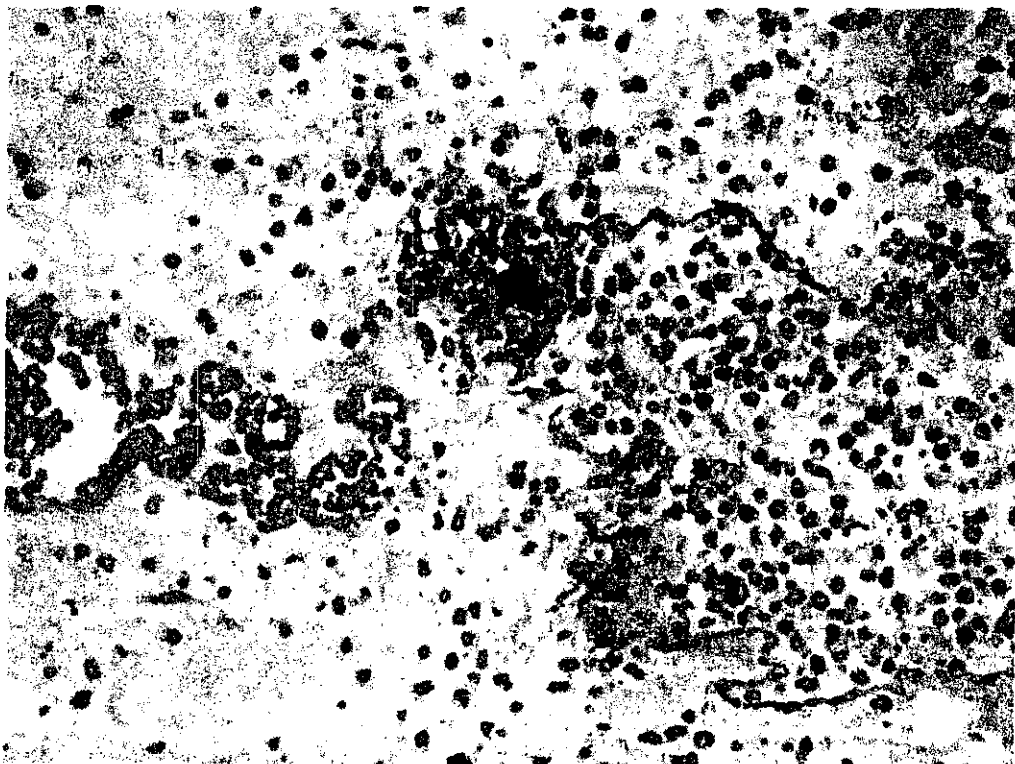


写真6 カーボンナノチューブ埋入後3日目  
限局化したカーボンナノチューブと周囲の毛細血管の増生および好中球の浸潤が著明に見られる。

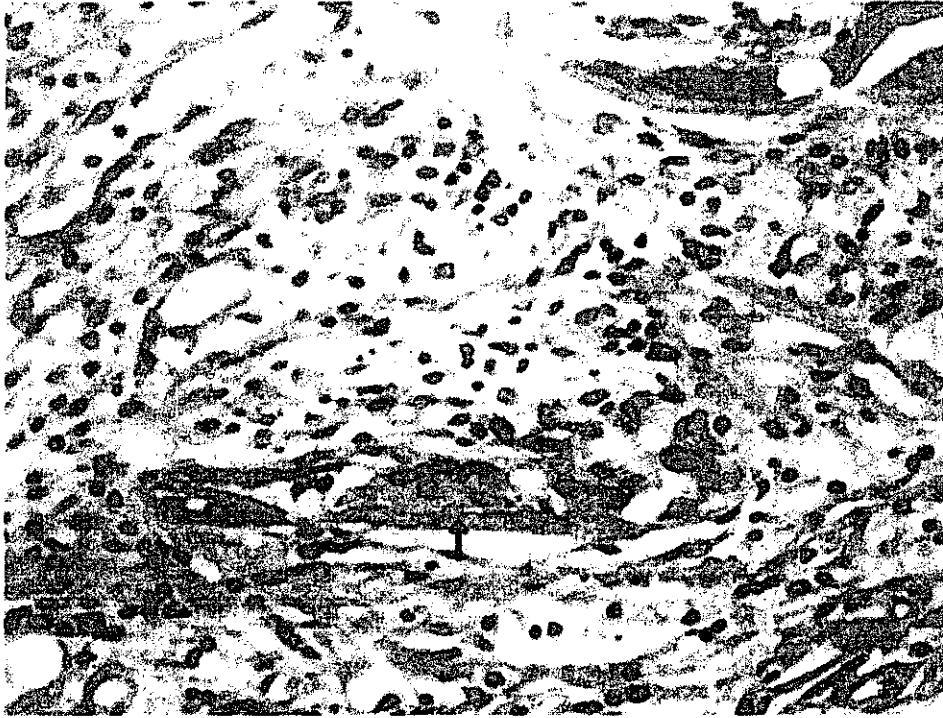


写真7 カーボンナノチューブ埋入後5日目  
巨細胞の出現および毛細血管と線維芽細胞の増生からなる肉芽組織に、軽度の好中球浸潤とマクロファージの集簇巣が見られる。

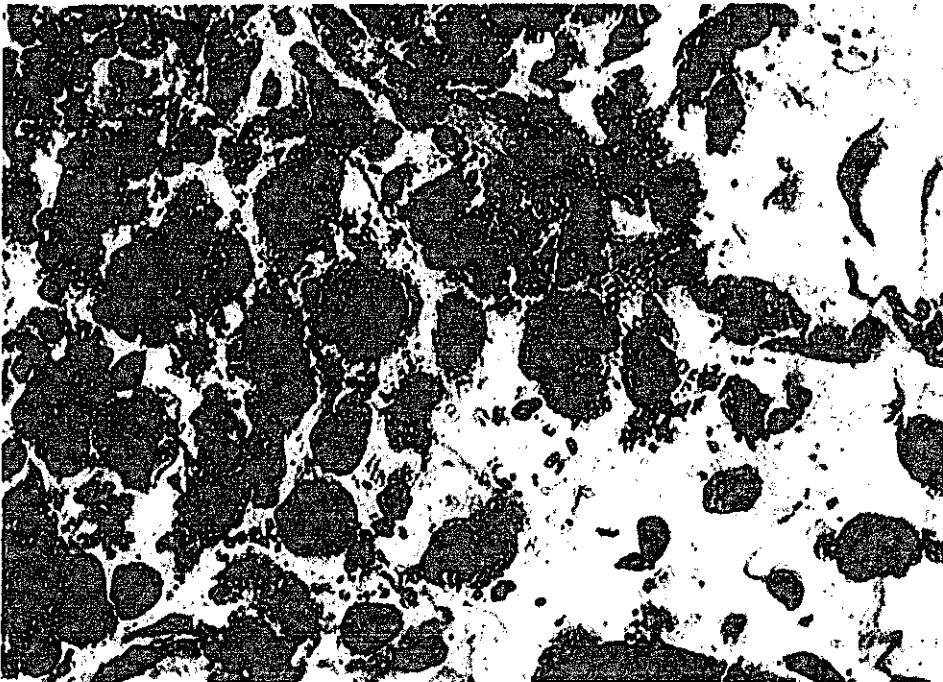


写真8 2 $\mu$ mの鉄粒子埋入後3日目  
好中球の貪食像を認めた

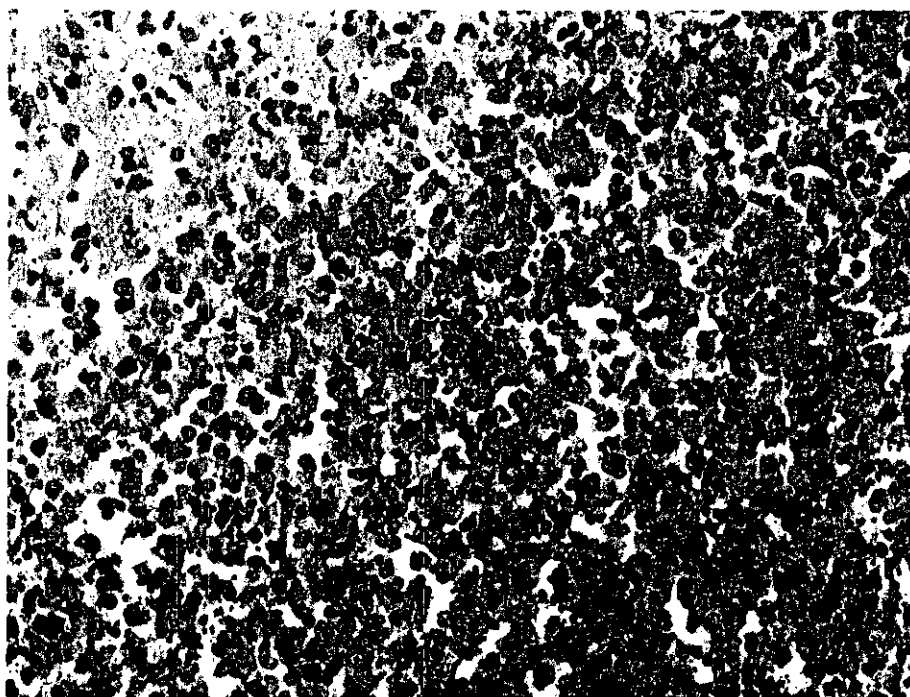


写真9 0.5 $\mu$ mのニッケル粒子埋入後3日目  
貪食像の他に周囲に多数の壊死した組織が見られた

### 細胞生存率

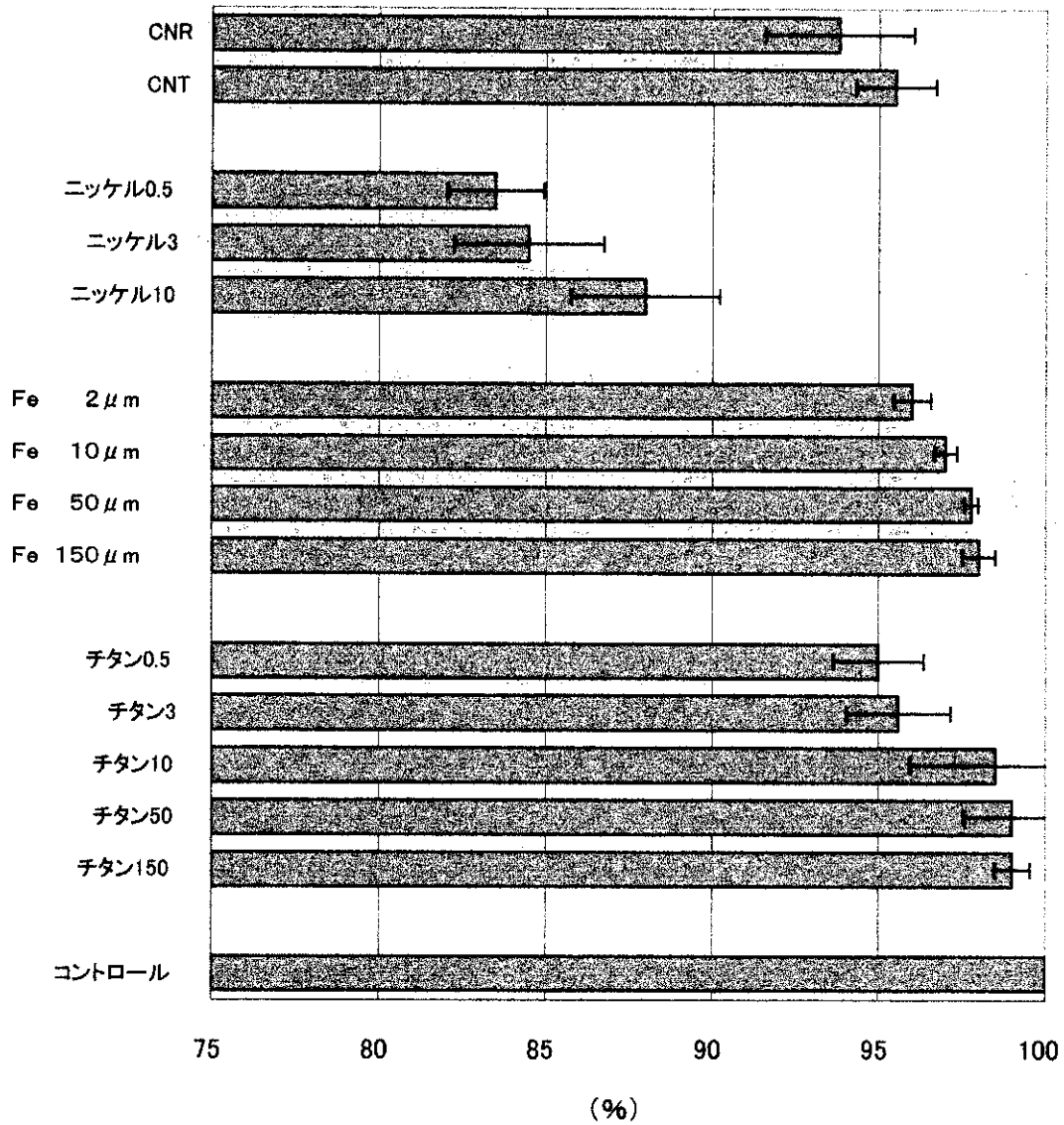


図1 細胞生存率

コントロールおよび  $10\mu\text{m}$  以上の大きさのチタンと比較して、 $10\mu\text{m}$  以下のチタンやCNT、CNR と混和した好中球の細胞生存率は低い傾向が認められた。



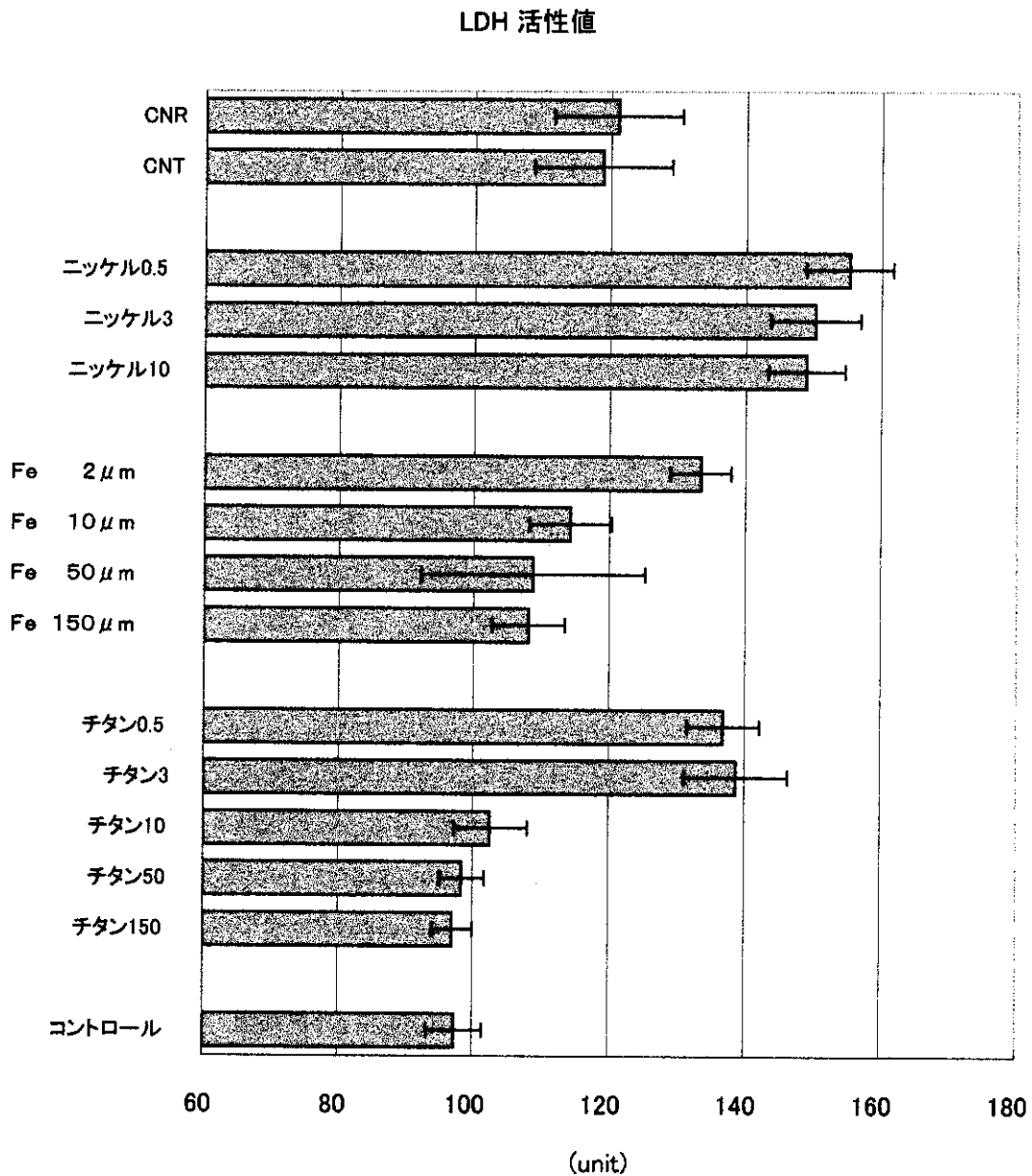


図2 乳酸脱水素酵素 (LDH) 活性値

コントロールおよび 10 μm 以上の大きさのチタンと比較して、10 μm 以下のチタンやCNT、CNR と混和した好中球から逸脱した乳酸脱水素酵素 (LDH) 活性値は高い傾向が認められた。

### 活性酸素産生量

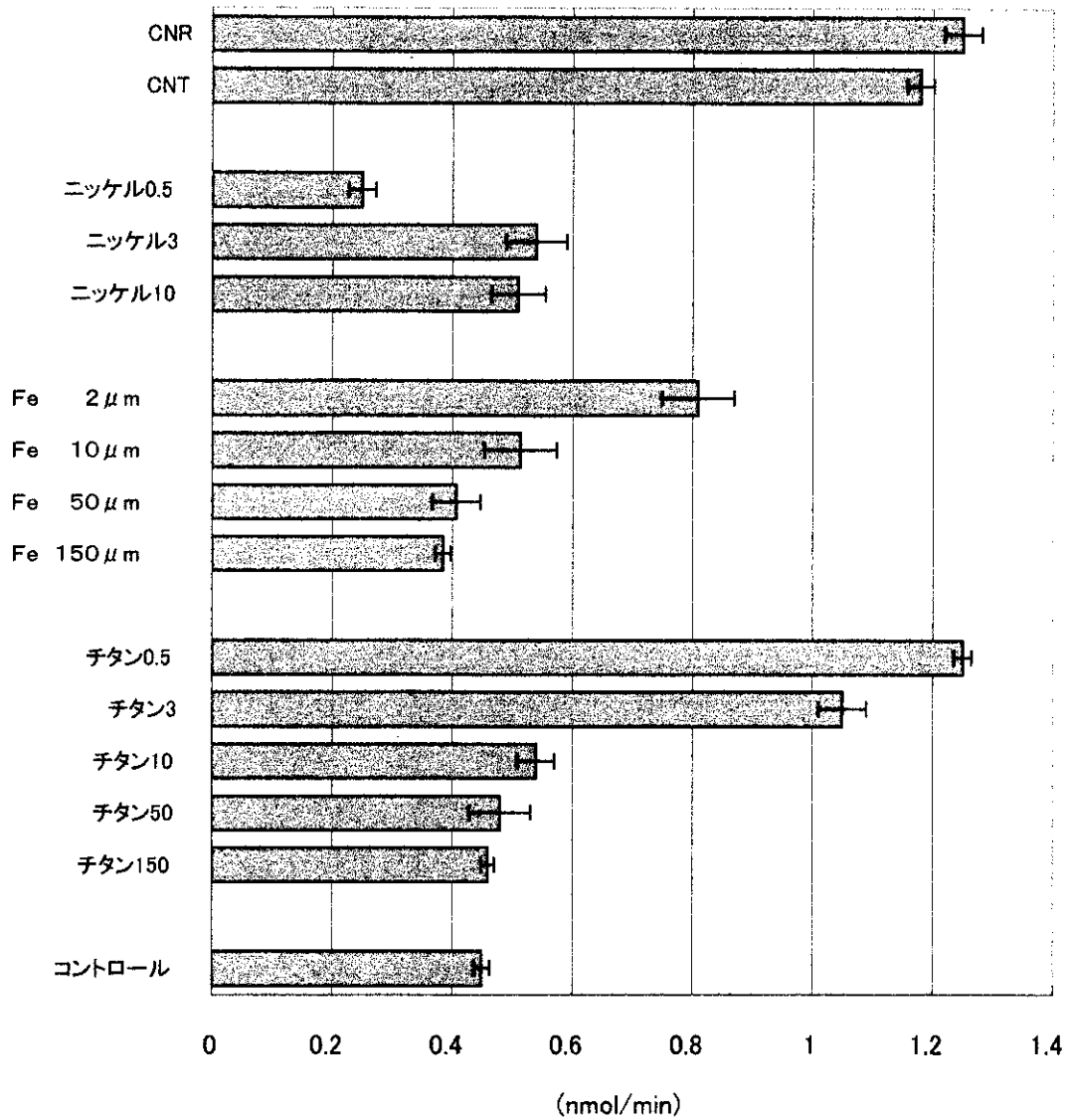


図3 活性酸素産生量

コントロールおよび10μm以上の大きさのチタンと比較して、10μm以下のチタンやCNT、CNRと混和した好中球からの活性酸素産生量は高い傾向が認められた。

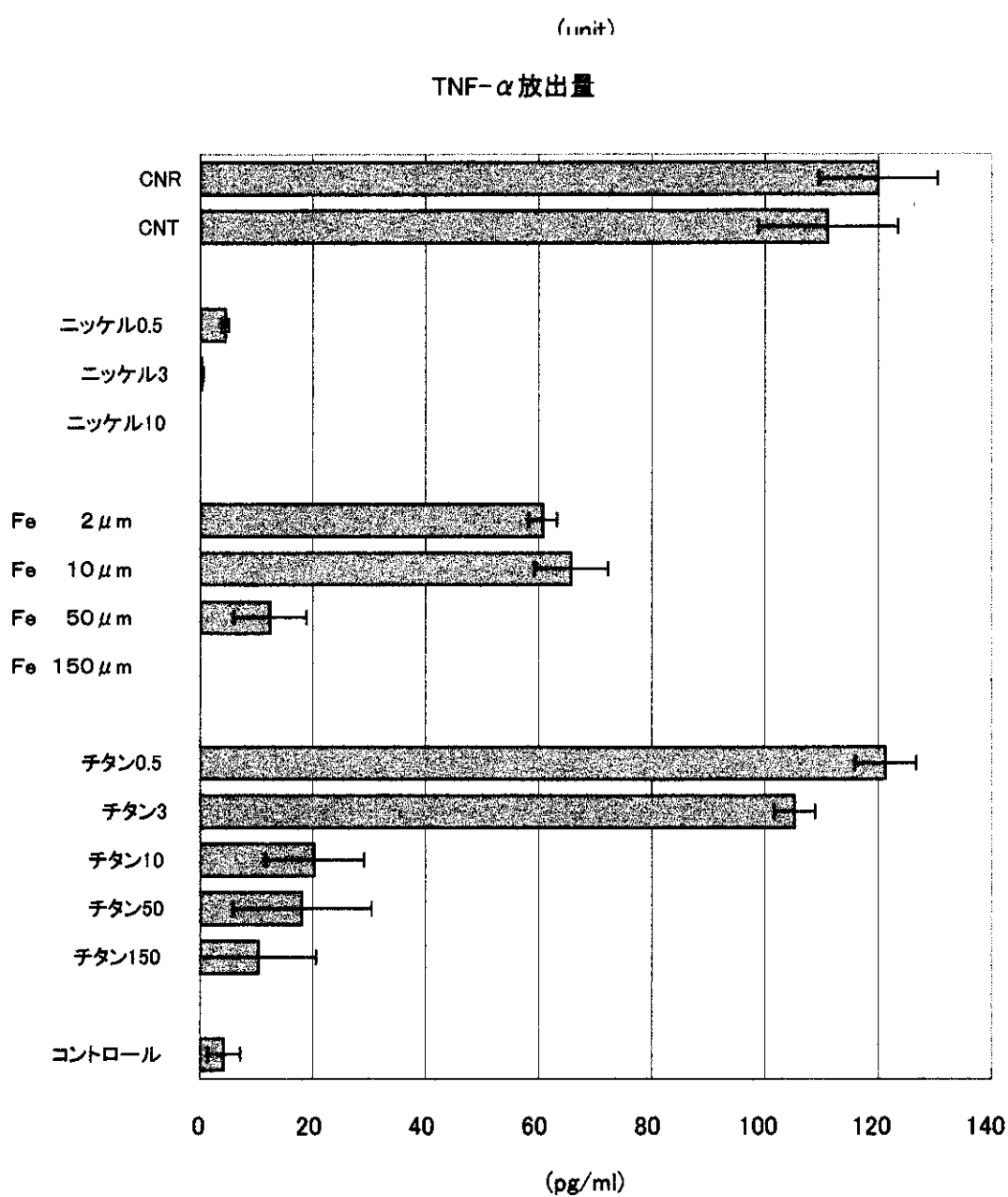


図4 TNF- $\alpha$  放出量

コントロールおよび10  $\mu$ m以上の大きさのチタンと比較して、10  $\mu$ m以下のチタンやCNT、CNRと混和した好中球からのTNF- $\alpha$ 放出量は高い傾向が認められた。

IL-1 $\beta$

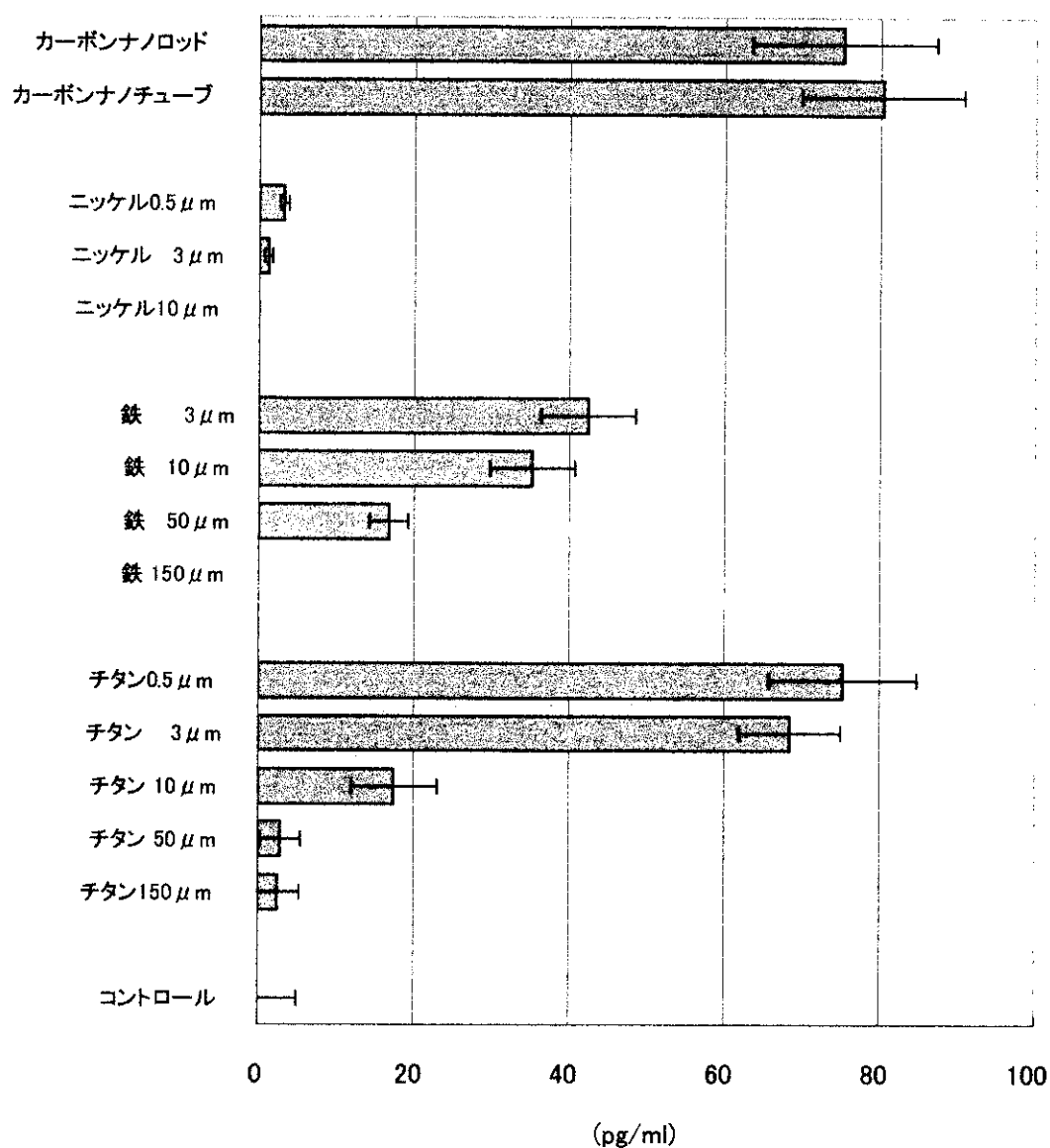


図5 IL-1 $\beta$  放出量

コントロールおよび 10  $\mu\text{m}$  以上の大きさのチタンと比較して、10  $\mu\text{m}$  以下のチタンや CNT、CNR と混和した好中球からの IL-1 $\beta$  の放出量は高い傾向が認められた。

分担研究報告書

カーボンナノチューブの固化とその表面修飾に関する研究

分担研究者 大森守 東北大学金属材料研究所助手

研究要旨 カーボンナノチューブの微細な構造を利用し、強度の大きな材料を合成して人工歯根や人工骨へ適用するために、その固化の方法を検討した。3種類の多層カーボンナノチューブについて加熱することで固化した。カーボンナノチューブとしての純度が高く、非晶質炭素の含有量の少ない原料の固化は困難であるため、非晶質炭素を添加して固化した。固化するとき多層カーボンナノチューブは 2000°C で一部分解した。1000-16000°C の加熱で得られた固化カーボンナノチューブは大きな穴がなくチューブが配向しており、材料として使えるものにできる可能性がある。強度を大きくできる温度、非晶質炭素量、成形方法等が今後の検討課題である。固化カーボンナノチューブの生体親和性を改善するために、Ti 金属とハイドロキシアパタイト膜を固化カーボンナノチューブ上に形成させる試みを行った。このうち Ti 被覆にはエレクトロンビーム蒸着法を利用できることが分かったが、ハイドロキシアパタイト膜の形成については従来技術がないため新技術を開発中である。

## 1. カーボンナノチューブの固化

### A. 研究目的

黒鉛製品は人体に対する毒性が強いとの報告はない。黒鉛の構成元素である炭素は人体を構成する主要な元素であり、かつ生命を維持するためのエネルギー源の主要な構成元素ともなっている。従って高純度な炭素からなる材料は、特殊な形状による以外人体に対しての害は少ないと考えられる。黒鉛製品の人体に対する応用例としては、かつて気相分解黒鉛をアメリカのジェネラルアトミック社が歯、関節、心臓弁として利用する製品を売り出した。その他にガラス状炭素製品も生体用として考えられた。但し、色の黒いのが欠点ともされ、さらに熱分解黒鉛においては黒鉛結晶が C 面で剝離を起こし破壊が進行するため応用は限定的なものになっている。

カーボンナノチューブは炭素原子で構成され、さらにチューブ状で空隙が多いため必然的に密度

が小さく軽くなる。これを固めて強度を出すことができれば色々の分野で構造材料として使うことができる。カーボンナノチューブから作られる材料の密度と弾性率は、各種の材料と比較して一番骨に近くなるため、生体材料への適用は重要な課題である。

本分担研究においては、カーボンナノチューブを固め、実用可能な強度を持つ材料を合成することを第一の目的とする。

### B. 研究方法

#### B.1. カーボンナノチューブ原料

多層カーボンナノチューブの原料として実験に使ったのは島津製作所製、アルバック社製およびアメリカのナノラボ社製の3種類である。カーボンナノチューブの純度は島津製作所製で約 95%以上であり、ナノラボ社製は約 80%であり、アルバック社製では約 20-30%である。

## B.2. カーボンナノチューブの固化

アルバック製のカーボンナノチューブはそのまま、島津製作所製とナノラボ社製カーボンナノチューブに対しては非晶質炭素を添加し、これらを2000°C以下の温度で加熱し固化した。固化の雰囲気はすべて真空である。

## C. 研究結果

### C.1. カーボンナノチューブ原料の電子顕微鏡観察

島津製作所製のカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を図1、2、3に示す。図1、2には精製しないカーボンナノチューブの写真を示した。チューブ先端にNi金属が球状に付着している。これによりカーボンナノチューブがNiを介して成長していることが分かる。直径は100-200nmのカーボンナノチューブがほとんどで、僅かに300nmの大きさのものが混在するだけで、比較的均一なカーボンナノチューブと言うことができる。図2に示されるように非晶質炭素も僅かに含まれている。カーボンナノチューブとしての純度は95%以上である。図3には硝酸でNi金属を除去して精製したカーボンナノチューブの写真を示す。完全にNi金属はなくなっており、硝酸処理でNi金属を除けることが判明した。このカーボンナノチューブの結晶構造を高分解能電子顕微鏡で調べた。その結果、黒鉛結晶がある大きさの固まりで積み重なった構造となっており、結晶構造の配列に関しては、黒鉛結晶のC面がチューブの成長方向にほぼ垂直である。

図4、5にはアルバック社製のカーボンナノチューブを硝酸で精製してから測定した電子顕微鏡写真を示す。非晶質炭素が多く観察され、カーボンナノチューブの存在は多くはない。カーボンナノチューブとしての純度は約20-30%と推定される。カーボンナノチューブの直径は100-300nmであり、特に100nmのものが多く存在している。未精製の原料に含まれるのはFe元素であり、それは硝酸や塩酸により容易に除去できた。

図6、7にはナノラボ社製の購入したままのカーボ

ンナノチューブの透過電子顕微鏡写真を示す。直径数十nmのカーボンナノチューブが大部分で、少ない量ではあるが100-300nmの太いチューブも存在している。図7にはコイル状カーボンナノチューブも見られ、さらに黒い固まり状の非晶質の炭素もかなり混じっていることが分かる。先の島津製作所製のカーボンナノチューブとは異なり、チューブ先端に金属元素が存在していないが、それは出荷時に精製しているためかどうかは分からない。但し、Feが少し共存するので、硝酸で精製してから固化用の原料とした。高分解能電子顕微鏡観察によると、このカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブと同じように、黒鉛のC面が重なって円筒状の構造を形成している。

### C.2. カーボンナノチューブの固化

#### C.2.1. 島津製作所製カーボンナノチューブ

島津製作所製とナノラボ社製のカーボンナノチューブは、非晶質炭素の含有量が少ないため固まりにくいため、非晶質炭素をカーボンナノチューブの結合材とした。

図8には1400°Cで熱処理した固化カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を示す。カーボンナノチューブは破壊されることなく存在し、加熱処理によって直径が変わるような結晶成長は起きていない。この写真からは固化カーボンナノチューブは直径100-200nmと比較的均一なチューブで構成されていることが分かった。この温度まで安定であり、非酸化性の雰囲気であれば、この温度で使っても全く問題は起きない。

2000°Cで熱処理し固化カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を図9、10、11に示す。図9に示す低倍率の写真では、カーボンナノチューブが分解し黒鉛になりつつある部分と、カーボンナノチューブが残っている部分とを明確に区別できる。図10はカーボンナノチューブが分解している部分を拡大した写真である。カーボンナノチューブは熱により分解し、安定な黒鉛結晶に変化すると考えられ、

この部分はそれが起きていることを示している。図 11 はカーボンナノチューブが残っている部分の拡大写真であり、始めの大きさと同じ状態で残っており、分解するまでカーボンナノチューブの成長はないようである。

### C.2.2. アルバック社製カーボンナノチューブ

この原料中にはカーボンナノチューブの量より多い非晶質炭素が含まれている。そのため、これのみを加熱しても固化するために、非晶質炭素を加える必要がなかった。図 12 にはこの固化カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を示す。直径 100nm カーボンナノチューブは存在しているが、その量は少なく約 30%と推定される。

### C.2.3. ナノラボ社製カーボンナノチューブ

この原料も非晶質炭素の共存量が少ないため、これのみを固化するのは困難であった。図 13 には固化したカーボンナノチューブを研磨して光学顕微鏡で観察した写真を示した。光学顕微鏡の分解能ではカーボンナノチューブを識別するのは困難である。この写真では微細なカーボンナノチューブが配列した状態は観察できないが、強度で問題になるような大きさの穴がほとんど見られないことから、固化が良く行われていると結論できる。しかし、完全に穴が無いわけではなく、数 nm の大きさのものは僅かに存在している。このような表面状態は、1000-2000°C の温度範囲で固めた固化カーボンナノチューブにおいてもほぼ同じであり、処理温度が 1000°C 以上であれば固化に関し大きな差の無いことが分かった。

この原料を精製することなく 1000°C で固化したカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を図 14、15 に示す。図 14 に示す写真は 50nm 近傍のカーボンナノチューブが壊れることなく配向していることを示している。原料中ではこの直径のカーボンナノチューブが大部分を占めており、それが反映された構造になっている。図 15 は同じ固化カーボンナノチ

ューブの電子顕微鏡写真であり、この真ん中に存在する固まりは、原料中に存在していた直径 300nm の太いカーボンナノチューブが固化されて形成されたものである。

### D. 考察

これまでに行われてきた黒鉛製品の生体材料として使う試みは熱分解黒鉛とガラス状炭素に対してのみである。これらは特殊な黒鉛製品であり、通常市販されている黒鉛製品は、タールやピッチを蒸し焼きにして得られるコークスの粒と粉に、これらタールやピッチを混ぜて結合材とし、3000°C 近傍まで温度を上げて焼き固めることで作られている。この製法においてはセラミックスの焼結とは異なり多くの穴が残る。その改善のためには、何回もタールやピッチを含浸させた後高温で熱処理して穴を埋めていく方法しかないため、完全に穴のない製品を作るのは不可能である。この方法で作られている黒鉛製品の中で最大の密度は 2.0g/cm<sup>3</sup>(理論密度 2.266g/cm<sup>3</sup>)、曲げ強度は約 100MPa であり、ヤング率は約 16GPa である。これらの値はセラミックス材料の一般的な値と比較するとかなり小さい。カーボンナノチューブを使った製品も、基本的にはここに述べたような作り方になる。機械的特性が、カーボンナノチューブを使うことで改善され、さらに塑性変形的な挙動が加われば、材料としての信頼性は格段に良くなり、実用材料として各種の応用が期待できようになる。

カーボンナノチューブは多層と単層とに分けられる。単層カーボンナノチューブは直径がナノオーダーであり、高分解能電子顕微鏡を使って始めて識別できる大きさである。これは半導体基板に利用できると考えられている。黒鉛結晶の層が単層であるため、熱に対し高温まで安定ではなく、約 1200°C 以上の温度ではチューブ構造が崩れて、黒鉛結晶へと変化していく。多層カーボンナノチューブには黒鉛結晶の C 面が成長方向に直角か、平行かの 2種類が存在する。また直径も均一ではなく製造方法によって数 nm から数百 nm まで多岐にわたる。単層カーボンナノチューブに比べて高

温で安定であり、高温で固化して密度を上げることができるので固化するのに有利である。さらに、その製造は単層カーボンナノチューブに比べて容易であり、特に直径と長さのばらつき、不純物の非晶質炭素生成を問題にしなければ、現時点でも大量合成可能な技術が開発されている。

カーボンナノチューブの力学的性質として、電子顕微鏡下で1本のチューブについて弾性率の測定が行われている。単層カーボンナノチューブの弾性率は4TPaであり、多層カーボンナノチューブのそれは平均して1.8TPaと報告されている。カーボンナノチューブを固めた時にはカーボンナノチューブの持つチューブ状の穴と、固化の過程でチューブ間に残る穴のために、先に示した弾性率より一桁以上は下がると考えられ、骨の弾性率に近い値になると予想される。

本分担研究で使用した3種類のカーボンナノチューブの原料はそれぞれ特徴がある。黒鉛結晶はC面で層間剥離し且つ滑るため、島津製作所製のカーボンナノチューブのようにC面がチューブの成長方向と直角に配列していたのでは、引っ張りに対して弱く、強度は大きくないと想像される。従って、このような構造のカーボンナノチューブは強度の大きい固化体を作るのには不適當かもしれない。カーボンナノチューブの含有量が少ないと、繊維状という形状異方性を利用して強度と靱性とを向上させる効果が小さくなると考えられ、アルバック社製の原料は、このままでは高強度固化カーボンナノチューブを作るのに不適當である。ナノラボ社製のカーボンナノチューブはC面がチューブの成長方向と同じであるため、引っ張り強度は大きいと予想され、強度の大きい材料を作るのに適していると結論できる。これらの原料から得られた固化カーボンナノチューブの固まり具合に関し、巨視的には大きな変化がなく、いずれの原料を使っても大きな穴のない緻密なものになっている。これは、カーボンナノチューブが微細であり、そのために大きな穴が生成することなく固化されたため、固化の最適条件を見つければ、図13の光学写真に見られた微細な数nmの穴も除くことができると考えられる。

## E. 結論

1. 原料のカーボンナノチューブは作り方によってFe、Ni、Co等の金属元素が含まれる。しかしこれらは化学的な酸処理で完全に除去できるので問題は無い。
2. カーボンナノチューブのうち多層カーボンナノチューブは熱に強いいため固化して強い材料を作るのに適している。
3. カーボンナノチューブは非晶質炭素が共存すれば、加熱により穴のない固化カーボンナノチューブにできることが分かった。

## 2. 固化カーボンナノチューブへのTi膜形成

### A. 研究目的

先の述べたように、黒鉛系材料の生体親和性が悪くはないが、さらなる生体親和性の改善として、固化されたカーボンナノチューブの上にTi金属の膜形成を試みた。Ti系金属は人工歯根や人工骨として使われているため、固化カーボンナノチューブ上に被覆し、カーボンナノチューブのみの生体親和性と比較することが重要である。

一般的に金属やセラミックスの膜形成にはエレクトロンビーム蒸着法が有効であるが、固化カーボンナノチューブについてはまだ試みられていない。

### B. 研究方法

Ti金属の被覆には電子ビーム式クラスター堆積装置(日本真空製、JTC-700)を用いた。この装置の基板加熱温度は最高490°Cであり、それ以下で温度を変化させてTiの蒸発被覆を行った。

### C. 研究結果

エレクトロンビーム蒸着を基板加熱なしで行うと、蒸着されたTi膜は密着性の悪いすぐに剥がれる



状態であった。本研究で用いた電子ビーム式クラスター堆積装置においては、基板を加熱する温度は 490°C が最高であり、この温度に固化カーボンナノチューブを加熱すると剥離しにくい Ti 膜を形成させることができる。しかし、どの程度固化カーボンナノチューブと Ti 膜とが結合しているかは不明である。エレクトロンビームによる溶解の出力を大きくすると Ti の蒸発量が多くなり、単位時間で形成される膜は厚くなる。通常の膜形成速度は 1 $\mu$ m/min であるが、出力を高くするとこれ以上の膜形成速度とすることができる。

#### D. 考察

生体親和性を良くするための Ti とハイドロキシアパタイトとの被覆は重要な技術である。金属とセラミックスとの膜形成に関しては、エレクトロンビーム蒸着法が確立された技術であり、それを固化されたカーボンナノチューブへの Ti 膜形成に適用した。その結果は良好であり、Ti 膜を形成するに当たって何ら問題が発生しなかった。しかし、Ti 膜とカーボンナノチューブとの密着性がどの程度か分かっていないため、今後調べる必要がある。

#### E. 結果

Ti 金属の被覆はエレクトロンビーム蒸着法を用いることで可能であることが分かった。しかし、その Ti 膜と固化カーボンナノチューブの密着性の程度は分からない。

### 3. ハイドロキシアパタイト膜形成

#### A. 研究目的

生体親和性に関してはハイドロキシアパタイト (HA) が最も優れた人工材料である。しかしハイドロキシアパタイトのみの強度と靱性は小さく、強度の必要とされる部位への適用は不可能である。そのために Ti 金属やアルミナ表面にハイドロキシアパタイトの膜形成が試みられている。しかし、ハイドロキシアパタイトが高温で分解するために、ハイドロキシアパタイト被覆に関する技術はまだ完成されて

いない。

#### B. 研究方法

ハイドロキシアパタイトの分解温度以下で膜形成ができる新しい技術を色々探索中である。

#### C. 研究結果

ハイドロキシアパタイトは加熱により溶融しないで分解する。従ってプラズマ溶射のように溶融して被覆する方法でハイドロキシアパタイト膜を形成することは不可能である。また、スパッタのようにターゲット材を蒸発させて堆積させる方法も、ハイドロキシアパタイトがガス化の過程で分解するために適用できない。

現在、ハイドロキシアパタイトが分解しない低い温度で膜が作れる技術を開発中である。低温での膜生成で問題になるのは膜の均一性、基板との密着性、さらにはハイドロキシアパタイトが結晶性のよい化合物として生成できるかどうかである。通常の膜形成ではこれらの全てはある程度以上の温度にすることで解決できる。ここでは温度に大きな制約があるため、成膜方法、成膜用の原料選択、成膜条件について広範囲の実験と検討とを行い、この研究が終了までにはハイドロキシアパタイトを膜にする技術を完成させる予定である。

#### D. 考察

ハイドロキシアパタイトの被覆に関しては、Ti 金属基板に対して多くの試みが行われてきた。この膜生成で最も簡単な方法はプラズマ溶射法である。しかし、ハイドロキシアパタイトは 800°C 以上で Ti との反応で分解、それ自身も 1200°C の加熱で分解するようになる。プラズマ溶射においてハイドロキシアパタイトは溶融されて分解し Ca 系化合物となりその膜が形成されることになる。さらにプラズマ溶射法においては、溶融されたものが数十ミクロンオーダーの大きさに積み重なるため、膜は厚くなり多くの穴が形成され膜の強度は弱くなる。その他、スパッタ法でも行われているが、ハイドロキシアパタイトをスパッタしてガス化すると、ハイドロキシアパ

イトは分解され、Ca 系の化合物となって膜を形成するのみで、ハイドロキシアパタイト膜とはならない。このように現時点でハイドロキシアパタイトを膜にする技術は未完成であるため、新しい技術開発を行いつつ固化されたカーボンナノチューブ上に被覆する試みを行う必要がある。

#### E. 結果

ハイドロキシアパタイトの被覆を低温で行う技術の開発は未完成であり、本補助金の期限以内の3年間で行う必要がある。

#### F. 健康危険情報

現時までこの件に発表しなければならない事実はない。

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

High-Temperature Strength of  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Eutectic Composite  
Consolidated from Arc -Melted Eutectic Powder by  
the Spark Plasma System (SPS)

Toshinori Isobe, Mamoru Omori and Toshio Hirai

J. Am. Ceram. Soc. 投稿中

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

(特許出願予定)

1. 固化カーボンナノチューブおよびその製造方法
2. ハイドロキシアパタイト被覆人工骨材料  
およびその製造方法



図1島津製作所製の未精製カーボン  
ナノチューブ



図2島津製作所製の未精製カーボン  
ナノチューブ

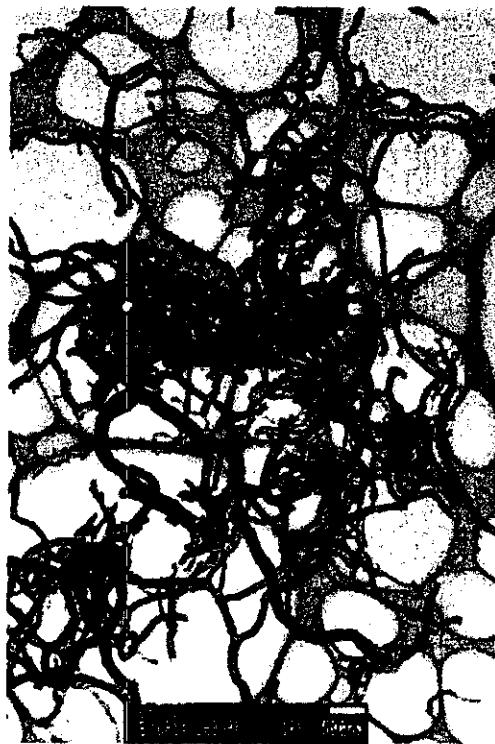


図3島津製作所製の精製カーボンナノチューブ

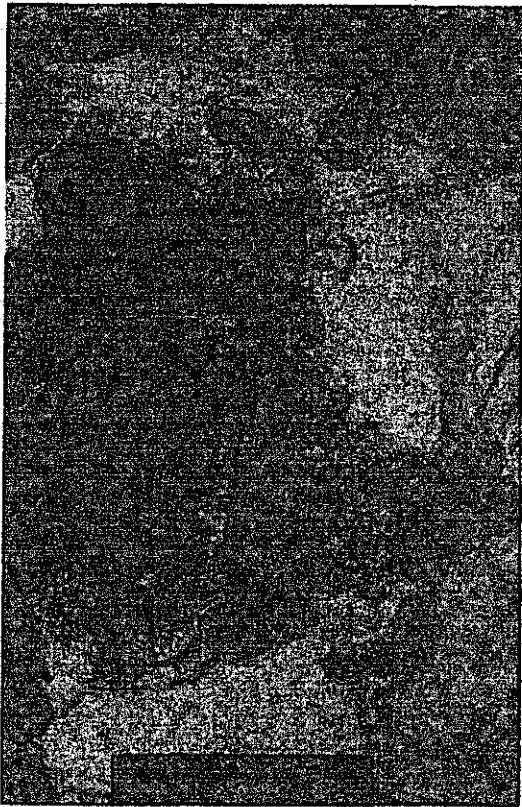


図4アルバック社製の精製カーボン ナノチューブ

図5アルバック社製の精製カーボン ナノチューブ