

バイオキャスト法による生体模倣構造セラミックスの作製

Preparation of Biomimetic Ceramics by Bio-casting Method

名古屋工業大学
セラミックス基盤工学研究センター
教授

太田敏孝
Toshitaka Ota



1 はじめに

生体の構造は、主に高分子-高分子または高分子-セラミックスの複合体である。例えば、昆虫の外皮はキチン繊維とタンパク質マトリックスの複合体であり、また、貝殻や歯のエナメル質あるいは骨組織は、コラーゲン繊維の織りなす層とアラゴナイトや水酸化アパタイトなどの生体鉱物ナノ粒子が配向した層との積層構造体である。このような構造を持つことで、強度や靱性は著しく高くなり、単純なセラミックス材料をはるかに上回る特性を示す。しかも、それらは既存のセラミックス合成プロセスとは全く異なる常温・常圧のソフトケミカルな条件下で合成される。一方、セラミックス製造技術は、優れた性質を求めれば求めるほど、それらの特性を発現するため、高温・極低温や高圧・高真空などの極限的条件下でのみ可能となるようなものが大半を占め、当然、その製造コストも高くなる。そこで、自然界における動植物の創り出す各種の生成プロセス・微細構造に倣い（バイオミメティック）及びヒントを得て（バイオインスパイアード）、人工的な新規セラミックス材料の創製と微細構造の制御の可能性を追求する研究が注目されるようになってきた^{1),2)}。例えば、ゾルゲル法を用いたセラミックスの低温合成や、ラングミュア-ブロッコット(LB)膜のように特定の条件下で自己組織化能を持つ構造体をテンプレートとして利用する技術が開発されている。しかし、生体組織構造や生体プロセスの模倣には、3次元構造の精密制御が不可欠であり、生体模倣テンプレートを人工的に調整し、工業生産するまでには至っていないのが現状である。

そこで、前段階として、実際の生体組織をそのままテンプレート・鋳型として利用することや、そのもの自体をセラミックス化することが考えられている。このような方法は、従来、レプリカ法あるいは"Replamineform Process"と呼ばれ³⁾、既に四半世紀前に研究されていたが、積極的な研究の推進、展開は行われていなかった。しかし、最近のバイオミメ

ティックセラミックスの研究の進展に伴い、再認識されている。本稿では、このような生体組織をテンプレート・鋳型として作製したセラミックスをバイオ・キャスト・セラミックスと名付け、これまでに行われている関連の研究とともに、筆者等が開発した木材をセラミックス化する技術について紹介する。

2 バイオキャストセラミックス

(1) 珊瑚からのPZT圧電セラミックス

今から約25年前、米国ペンシルバニア州立大学のニューナム教授らは、潜水艦で用いる圧力センサー、ソナーとしてのPZT($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$)圧電セラミックスを、珊瑚の構造を模倣することにより作製し、その性能が飛躍的に向上することを見いだした⁴⁾。

海中に棲む珊瑚は、プランクトンなど餌となる小動物の微弱な水圧変化を敏感に察知する能力に長ける。これは珊瑚の3次元微細多孔体構造に起因することが大であると考えられ、これに基づき、次のような実験が行われた。まず、珊瑚をワックスで固め、次に塩酸でこの珊瑚を溶かし去り、珊瑚の鋳型が作られた。そして、この中へPZTの泥漿を浸透させ、乾燥、加熱してワックスを溶かし去り、その後、焼結温度にて焼成して珊瑚状のPZTセラミックスが作製された。さらに、海水が満たされていた部分である空間に、圧力媒体としてシリコーンゴムを注入し、強化した。これにより、通常のPZTセラミックスに比べ、誘電率が1/25、圧電定数 g_{33} が15倍のものが得られた⁵⁾。しかし、当時はまだ、バイオミメティックという概念が無く、生体をそのまま利用した珊瑚の構造では工業材料として認知されなかった。そこで、人工的な3次元多孔体組織を得るため、ポリマー粒子とPZT粉体を混合して焼成することにより、多孔質セラミックスを作製した。これにシリコーンゴムなどを複合化させ、いわゆる3-3型のコンポジットを作製し、性能を向上させた。その後、各種コンポジット圧電体が作られ、現在に

至っている。

なお、最近の米国セラミックス学会において、Aksayらが、木材にPZTの泥漿を含浸させ、そのまま焼成することにより、木材組織をレプリカした1-3型と考えられる配向性PZTセラミックスを作製したことを報告している⁶⁾。さらに、繊維や織物を鋳型にみたくて、それらへ含浸するなどについても検討されている。

(2) ウッドセラミックス

近年、木炭を応用したウッドセラミックスと名付けられた新しい炭素材料が、青森県工業試験場の岡部らにより、開発された⁷⁾。このウッドセラミックスは、強度特性、電磁特性及びトライボロジー特性等に優れ、しかも、木炭と同様に元の木材組織や性質をそのまま受け継いでいるので、多孔性の他、研削加工性に優れ、様々な形状の製品とすることができる。

ウッドセラミックスの作製方法は、木材に熱硬化性のフェノール樹脂などを含浸させ、炭化することにより行われる。木材中に含浸されたフェノール樹脂は、加熱時に木材と同じく固相で炭化が進行し、機械的及び化学的に優れたガラス状炭素を形成する。このため、木炭のみの焼成時に発生する割れや形状の狂いを抑える効果を有する。微構造的には、木炭と同様であるが、細胞壁に浸透したガラス状炭素が、組織を厚く補強した形となる。また、廃材やおがくずの類まで原料として使用できるため、エコマテリアルとしての観点からも評価が高い。

(3) 珪化木

珪化木とは、太古の樹木が地殻の変動などにより水中や地中に埋没し、何万年という歳月のうちにその細胞内に珪酸溶液がしみ込んで、組織がシリカで置換された木の化石のことである。その名が示すように、構成成分は SiO_2 である。そのほとんどは、石英型を示すが、中には瑪瑙化したものや、含水状態でオパール化したものも見られる。また、図1及び2に示すように、その外形は全く木そのもので、微構造も元の木の細胞壁や道管等の内部器官をそのま

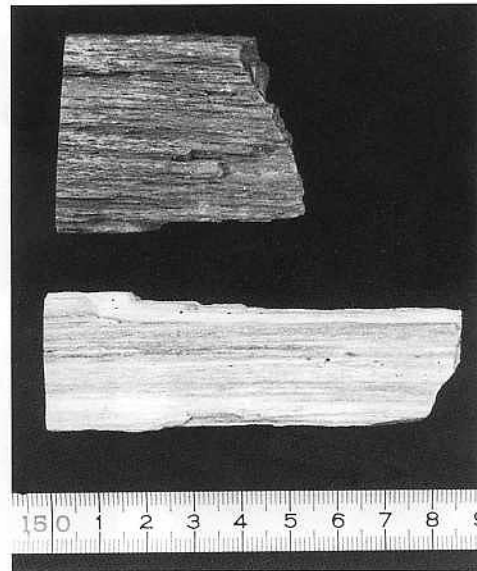


図 1 珪化木 (米国アリゾナ州産)

まの形で保存していることが多い。これは、まさしく木を鋳型として天然にできたセラミックスであると考えられる。珪化の過程は、非常に長い歳月を要し、複雑且つ微妙であって、その機構は未だ十分に解明されてはいないが、珪化木を人工的に合成することは、種々検討されている。古くは、木に水ガラスをしみ込ませ、不燃材として利用することが米国の特許に見られる⁸⁾。また、R. F. Leo等の地質学者は、珪化木の成因を研究するため、珪酸エチル (TEOS) を木に含浸させ、そのまま加水分解することにより、木材中にシリカを析出させて、人工的な珪化木の作製を試みている⁹⁾。

筆者等は、人工珪化木における珪酸エチルの代わりにチタンのアルコキシドを用いることにより、チタニア化木を作製した¹⁰⁾。木材にチタンのイソプロポキシドを含浸後、加水分解し、木材組織内部にチタニアゲルを析出させる。これを空气中1200℃にて焼成することにより、図3に示すようなチタニア化木が得られた。細胞壁に析出したチタニア微粒子は、そのまま容易に焼結し、薄い壁となっていることがわかる。同様な方法により、アルミナ化木、ジルコニア化木、アバタイト化木なども作製できる。

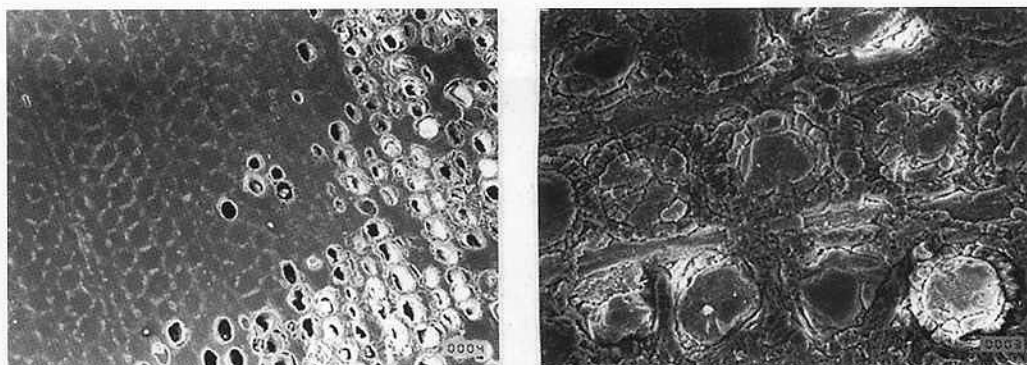


図 2 珪化木の微構造

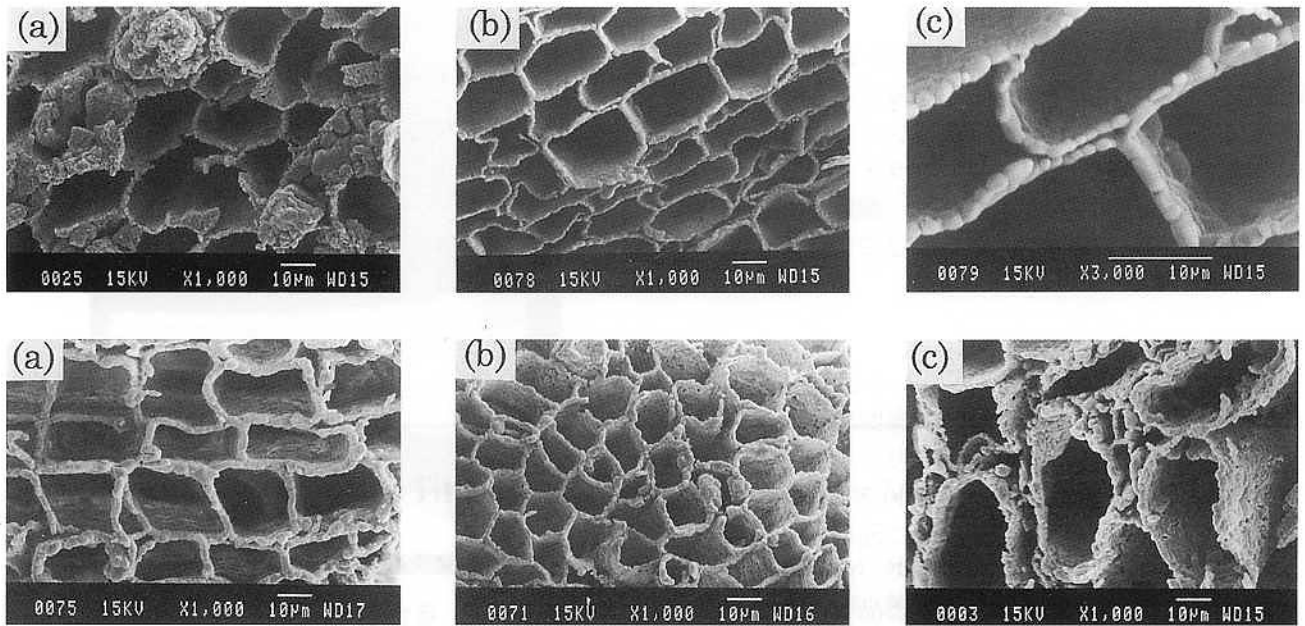


図 3 チタニア化木（上段：杉、下段左：縦、下段中央：檜、下段右：桂）

(4) SiCセラミックス化木

筆者等は、人工珪化木に倣って、木材にTEOSを含浸し、そのまま加水分解することにより、木材組織中にシリカを析出させ、さらにそれと木の構成成分である炭素とを高温、不活性雰囲気下で反応させ、木材をSiCへと変化させることを行った¹¹⁾。図4は、割り箸（ブナ材）から作製したSiCセラミック化木とそのSEM写真である。外観及び微構造ともに木そのものである。また、図5のEDSによるSi元素のマッピングに示されるように、木材の細胞壁がそのままSiC化されていることがわかる。図6は、種々の木材から作製したSiC化木の例である。広葉樹及び針葉樹

等、各々に特徴的な多孔構造がそのままセラミックス化されている。現在、工業的に製造されているスポンジを用いたSiC多孔体などに比べ、本方法では、気孔の大きさを数ミクロンから数百ミクロンの範囲で多種多様に設定できること、気孔が1次元配向した貫通孔であること、2種類の大きさの気孔を持つ階層的な多孔構造も可能であることなどの利点を有すると思われる。

木材をSiC化する別の方法として、ドイツのエランゲン大学のP. Greil等は、既存のセラミックス技術であるグラファイト等のカーボンと熔融金属シリコンとの反応によるSiCセラミックスの作製技術や、カ

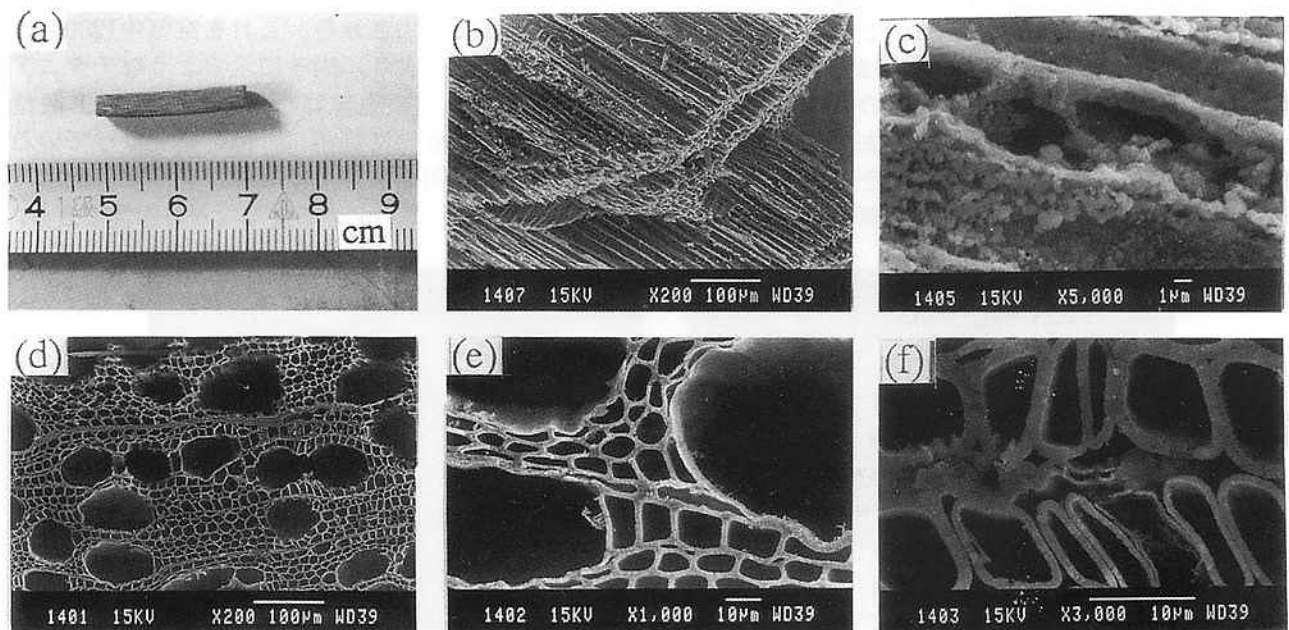


図 4 SiC化木（檜材）

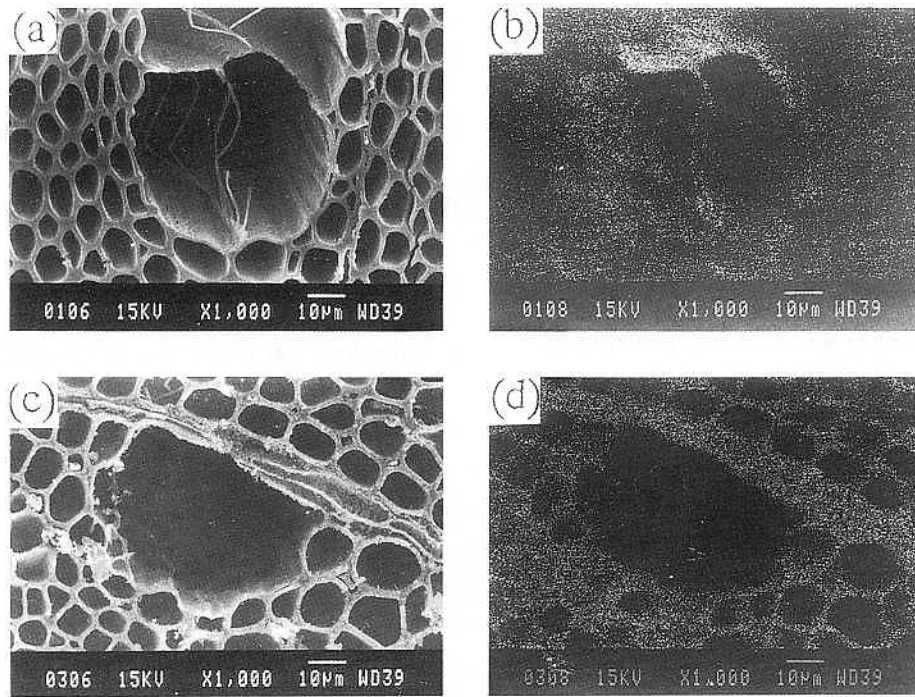


図 5 SiC化木のSi元素マッピング

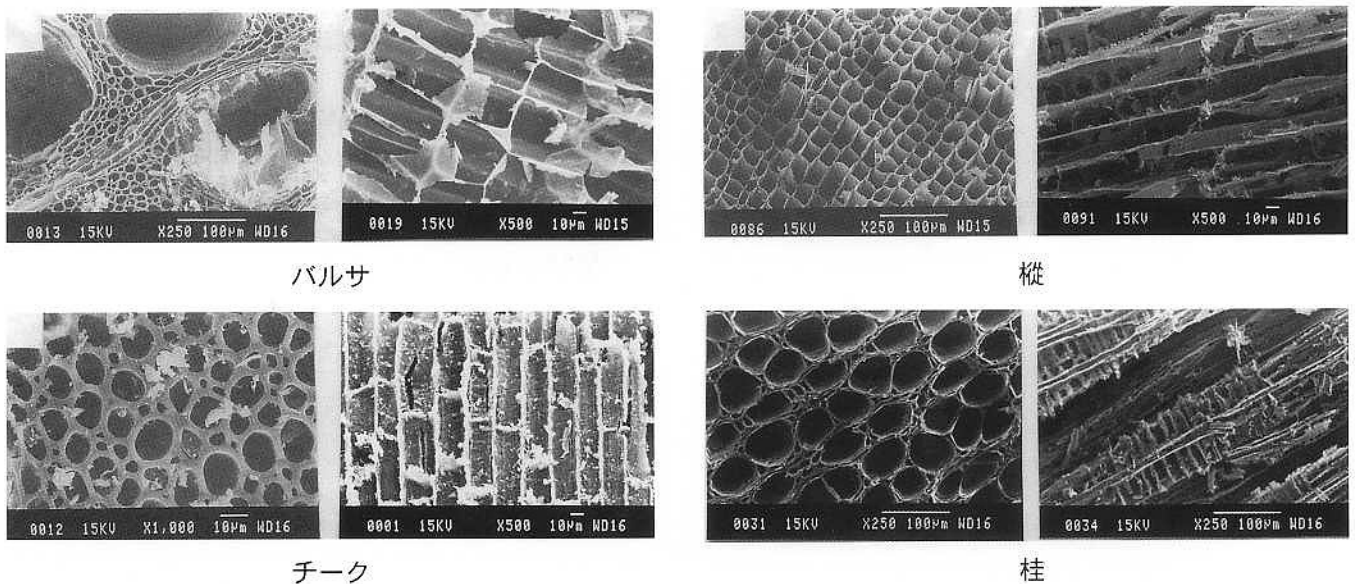


図 6 種々の木材から作製したSiC化木

ーボンファイバーとSiOあるいはSiCl₄等との気相反応によるSiCファイバーの作製技術等を応用することによって、SiC化木を作製している^{12,13)}。すなわち、所望の大きさ及び形に加工した木材や紙を予め炭化処理して、それを1400~1600℃にて金属シリコン融液中に浸し、SiC化を行った。この場合、反応焼結により緻密化が進行するため、高強度のセラミックスが得られる。但し、SiC-Siの複合体となり、SiCのみとするためには酸洗浄によるSiの除去が必要となる。同様な方法を用いて、NASAのM. Singhもまた、

木材からのSiC化を行っている¹⁴⁾。彼は特に、木材中の炭素がセラミック固化されることから、CO₂削減のためのEcoceramicsとして注目している。

以上のように、木材からのSiC化は、通常のSiCセラミックスの製造プロセスと比べ、炭素源が安価なこと、成形が木材の段階で容易にできること、通常の技術では作製できないような特異な多孔体構造を再現できること、さらに、炭素を固化できるエコセラミックスであることなど、種々の優れた特徴がある。

3 おわりに

バイオキャスト法では、通常のセラミックス製造プロセスでは作製できないような精緻な多孔体構造を有するセラミックスを、生体組織を鋳型として置換あるいは反応させることによりセラミックス化するものである。生体組織としては、特に木材を利用したものが多く、この理由としては、木材には針葉樹、広葉樹など種々の種類があり、それぞれ異なる多種多様な微細構造組織を有していることが挙げられる。従って、木材組織を利用してセラミックスを作製することは、セラミックスのミクロな形状を多様化するために大いに役立つものと考えられる。すなわち、木材の構造は、構造用セラミックスの観点からは、軽量高強度、高靱性、低熱伝導性、易加工性などが、また、機能性セラミックスの観点からは一次元細孔を持った多孔体として、各種触媒担体、吸着剤、マイクロリアクター、異方性セラミックス等への応用が期待される。

引用文献

- 1) セラミックス、特集「生体の持つ無機質材料創生機能と生体模倣材料」、28 [1] (1993).
- 2) ニューセラミックス、特集「自然界に学ぶセラミック技術」、11 [11] (1998).
- 3) R.E. Newnham and G. R. Ruschau, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 463-480 (1991).
- 4) D. P. Skinner, R. E. Newnham and L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.*, 13 599-607 (1978).
- 5) 岡崎清編「電子セラミックスへの招待」森北出版 (1986).
- 6) D. M. Dabbs et al., "Inorganic/Organic Interactions in Wood", Annual Meeting of ACerS in 1994.
- 7) 岡部敏弘監修, 「ウッドセラミックス」内田老鶴園 (1996).
- 8) U. S. Patent 4,612,050 (1986).
- 9) R. F. Leo and E. S. Barghoon, Botanical Museum Leaflet, Harvard University, 25 1-47 (1976).
- 10) T. Ota, M. Imaeda, H. Takase, M. Kobayashi, N. Kinoshita, T. Hirashita, H. Miyazaki and Y. Hikichi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 1521-1523 (2000).
- 11) T. Ota, M. Takahashi, T. Hibi, M. Ozawa, S. Suzuki, Y. Hikichi and H. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 3409-3411 (1995).
- 12) P. Greil, T. Lilka and A. Kaindl, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 1961-1975 (1998).
- 13) P. Greil, E. Vogli, T. Fey, A. Bezold, N. Popovska, H. Gerhard and H. Sieber, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 2697-2707 (2002).
- 14) M. Singh, 超高温材料シンポジウム2001 in たじみ, 56-65 (2001).