

タテからヨコへ

For the Interdisciplinary Materials Research  
Vol.10 No.3 August 1998

# 日本MRS ニュース

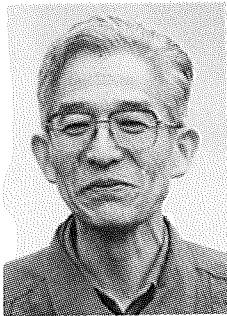
発行 ©日本MRS事務局

〒213-0012 川崎市高津区坂戸3-2-1 西304 % (株)ケイエスピー

Tel 044-819-2001 Fax 044-819-2009

<http://www.ksp.or.jp/mrs-j>

## やあこんにちは



### ウッドセラミックス 研究会

東京農工大学

教授 伏谷 賢美

炭素材料は古くて新しい素材で、多くの種類が開発され、多方面に使用されている。ウッドセラミックスは、木材、木質材料などの木質原料にフェノール樹脂を含浸し、焼成して製造される新しい多孔質炭素材料である。その性質は軽量で、導電性、電磁波シールド性、摺動特性、耐熱性、耐食性、吸着性に優れていることを特徴とし、電磁波シールド材、発熱体、摺動部材、耐熱材、耐食剤、調湿材、断熱材、ろ過材、クラフト素材等の用途が期待されている。この炭素材料は、木材に由来する多孔構造を有し、また、木材に由来する軟質炭素を、フェノール樹脂に由来する硬質ガラス状炭素で補強した一種の複合材料である。一般の木炭よりもはるかに高強度であり、焼成による寸法変化の方向による差異がほとんどない。加えて、ウッドセラミックスの主原料の木材資源は二酸化炭素と水を原料として太陽エネルギーによって生産され、持続的生産可能な資源である。ウッドセラミックスは加工性がよく、製造エネルギーが少なく、製造コストが安価である。したがって、地球環境に負荷が少ないエコマテリアルであるといえる。

ウッドセラミックスは、研磨用炭の改良の研究から約16年前に青森県工業試験場で開発され、その後同試験場を中心に大学・研究機関・企業で活発な基礎および応用研究が行われている。林野庁の機能性木質新素材技術研究組合が1995年7月に創立され、3つの課題の1つにウッドセラミックスの開発が取り上げられ、活発な開発研究が行われている。1996年には、ウッドセラミックスの研究者がこれまでの研究成果を基にして共同執筆し、「木質系多孔質炭素材料 ウッドセラミックス」という書名で単行本が内田老鶴園から出版された。ウッドセラミックスを開発した岡部敏弘氏が推進役になって、'96日本MRSシンポジウムD「植物系新材料の最近の進歩」およびIUMRS-ICA-97 Symposium T: Progress in New Plant Materialsが開催され、ウッドセラミックスに関連した多数の研究発表（それぞれ16、19件）が行われた。

本年、環境材料としての植物系材料を横断的な視点から検討することを目的に、日本MRSの会員で「ウッドセラミックス研究会」を発足させることになった。会長は私が務めさせていただくことになり、副会長には職業能力開発大学校の須田敏和教授が、

顧問には日本MRS前会長の山本良一東京大学教授、現会長の吉村昌弘東京工業大学教授をはじめ10名の方に就任していただくことになった。また、事務局は姫路工業大学の三木雅道教授が担当され、会報の編集委員長には芝浦工業大学の大塚正久教授が就任された。本年12月に開催予定の日本MRS学術シンポジウムでは、第2セッション「材料と環境の矛盾の解決にむけて」のサブセッション「伝統産業から生まれた新素材ウッドセラミックス」を設け、講演と研究発表を行うことになった。多数の方の参加を期待する。

木材は材料としての優れた、多様な性質を持っており、多機能材料といわれている。木材はそれ自体の持つ性質が生かされたかたちで、住宅、家具、楽器などの材料として多方面に多量に使用されている。ウッドセラミックスは、その主原料である木材が有していない種々の機能を持っており、木材とは異なる用途への利用が期待される。木材資源を生産するには長期間を要するが、樹木は森林を形成している間は二酸化炭素の吸収・固定、大気浄化、水保全、生物種保全などの環境保全機能を持つ。木材資源から生産される木質系材料は、その製造エネルギーが少なく、その放出される二酸化炭素量が少ない。また、木製品は森林が吸収・固定した二酸化炭素を引き続き貯蔵するのに寄与している。

木材資源は、素材→製材→板→削片→纖維→木粉というように、基本的にカスケード利用でき、最後には熱分解あるいは生分解され、二酸化炭素として大気に戻るので、基本的に生態系のサイクルの中にある。したがって、ウッドセラミックスは生態系の中にあり、木材資源のリサイクル利用の種々の段階の資源を利用できる。

ウッドセラミックスの原料も竹や古紙などの他の植物系資源に拡大してきている。フェノール樹脂は残炭率が高い物質である。ウッドセラミックスの定義も次第に拡大していくものと思われる。ウッドセラミックスの製造法、高機能化、新しい機能の開発、性能の評価および応用の研究を推進するためには、広い分野の産官学の横断的共同研究が必要である。また、広い視野に立ってその機能を活かす必要があると考えられる。また、目的とする用途によれば、ウッドセラミックスの機能を高めるために、金属や高分子物質や無機物質との複合化も必要である。

21世紀に向かって、目的とする用途への材料の選択には、性能、地球環境への負荷、供給、価格などを総合的に考慮し、多くの材料の中からよりよい材料を選び、また、新しい素材を開発しなければならない。そのためには、研究開発の対象とする材料の特徴と位置付けを明確にし、多くの材料について幅広い正確な情報を得る必要がある。「タテからヨコへ」多くの「材料」を広い視野からまとめて見直すことを目的とするMRSの中に、「ウッドセラミックス研究会」が発足したことは当を得ていると思われる。研究会に異分野の多数の方が参加し、持続的生産可能な植物系資源を主原料とするウッドセラミックスの研究開発と実用化が一層推進されることを期待する。

■研究所紹介

## NUCLEAR SCIENCE CENTRE (An Inter University Facility for Accelerator Based Research)

The University Grants Commission (UGC) of India took a decision in 1985 to establish an Inter University Facility for accelerator based research. The objective was to set up a world class facility for internationally competitive research in various fields requiring accelerated ions. The Centre, established from scratch, became operational in July 1991 with user community from many universities participating in the establishment of the facilities in the beam hall for research in nuclear structure & reaction dynamics, materials science, atomic physics, radiobiology and radiation chemistry. These facilities are widely used and 60% of the beam time is normally taken up by experiments in the field of basic nuclear physics. However, only 25% of the users are involved in these studies. More than 60% users are involved in projects connected with materials modification or characterization (depth profiling of light elements) in a wide class of materials.

The centre is funded by the Federal Government through the University Grants Commission. Its annual budget is of the order of US \$ 3 million. In addition it has attracted project funding from other agencies like the Department of Science & Technology of India.

The Centre has a core staff of 135 out of which 102 are Scientists and Technologists and the rest are administrative staff. The user family comprises faculty members and students from 50 universities, 27 colleges and 28 other institutions.

### **High Energy Accelerators for Materials Studies**

Materials Science in general and devices in particular have always prospered immensely from accelerators. Low energy (keV) ion accelerators have become part of industries and medium energy (MeV) accelerators are now becoming available for commercial exploitation. Advances in technologies have now made it possible to create high energy ions of almost any element and beam current from these accelerators is increasing. A new area of intense activity is now emerging which is called "Swift Heavy Ions (SHI) in Materials Engineering and Characterization" (SHIMEC).

Presently SHIMEC based research is giving rise to many findings which give indication of immediate application possibilities or ones which are surely going to be exploited in not too distant future, either by using SHIs or by finding alternate ways to achieve similar results. Another field closely related to SHIs is cluster beam based materials modification which is also being developed.

### **FACILITIES**

#### Accelerator

The core accelerator facility of the Centre is a 15 UD Pelletron, which is a 15 MV tandem Van de Graaff machine. It is presently providing ion beams of almost all the elements across the periodic table in the energy range of ~ 20 MeV to 250 MeV. There are on going development projects to augment the energy and current of these ion beams.

#### Experimental Facilities

##### (i) Nuclear Physics

Sophisticated world class experimental facilities like Heavy Ion Reaction Analyzer (HIRA) and Gamma Detector Array (GDA) are available for nuclear reaction and structure studies. HIRA is a large solid angle on-line mass separator. The GDA has 12 HPGe detectors with anticoincidence shields and 14 BGO multiplicity detectors. The HIRA-GDA have been coupled for tagged gamma spectroscopy measurements. A large High Energy Gamma Ray NaI spectrometer (HIGRASP) has been fabricated to study nuclear shape evolution at high temperature and spin.

##### (ii) Materials Science

A beam line is dedicated for materials science research (Fig. 1). It has a general purpose high vacuum experimental chamber with facilities for temperature controlled liquid nitrogen

G. K. Mehta, Director of Nuclear Science Centre  
cooled multiple sample holder having provision for linear movement of 120 mm and rotation of 360°. There are two

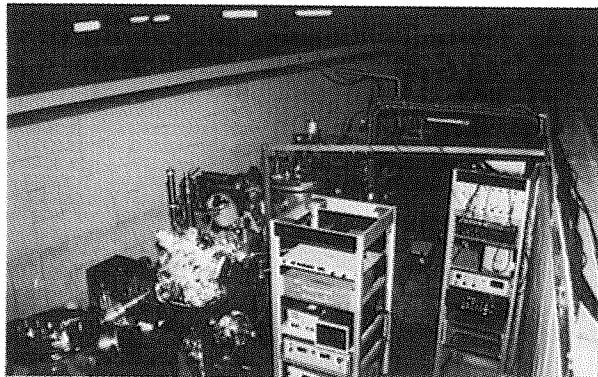


Fig. 1 Experimental Facilities in Materials Science Beam Line

independent rotatable (0° to 360°) detector mounts. It is equipped with electrical and optical feed throughs for on-line or in-situ four probe measurements, ionoluminescence, thickness monitoring etc. This chamber is followed by two UHV chambers. In the first chamber there is a provision for on-line mass analysis using RGA, and a UHV STM (Fig. 2) is being installed in it. The second UHV chamber is being commissioned for channeling studies using UHV Goniometer and Auger Electron Spectroscopy for surface science studies using Cylindrical Mirror Analyzer (CMA).

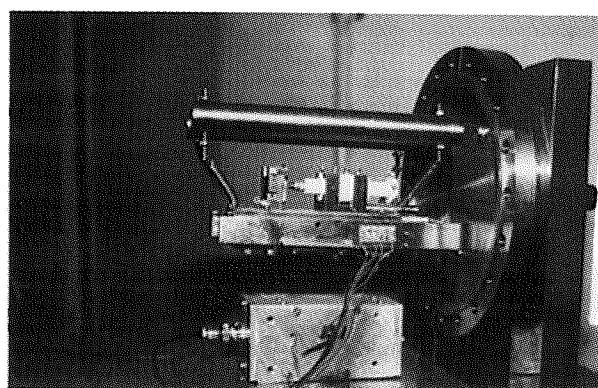


Fig. 2 UHV STM mounted on a flange

##### (iii) Other disciplines

A general purpose scattering chamber of 1.5 m diameter with all facilities needed for studies of charged particles is available. A small scattering chamber is used mainly for atomic physics experiments. A special spectrometer SCORPION is fabricated for ion-atom collision studies and a beam line is dedicated for radiobiology studies where ion beams are brought out in air.

Research support facilities available are: ion source development, target fabrication, detector development, cryogenics, high vacuum and on-line as well as off-line computer for data acquisition and data analysis.

### **FUTURE DEVELOPMENT PLANS**

To boost the energy of the heavy ions produced by the Pelletron, a Superconducting Linear Accelerator (LINAC) will be commissioned to which the accelerated ions from the Pelletron will be injected. Necessary Cryogenics, RF Instrumentation have already been fabricated and tested. Fabrication of Superconducting Resonators is under way in collaboration with

Argonne National Lab in the U.S. There are plans to augment current capability of the accelerator through ECR based injector and to upgrade on-line experimental facilities.

### **MATERIALS SCIENCE WITH SWIFT HEAVY IONS**

Swift heavy ions (energy  $\leq$  1 MeV/nucleon) moving inside the material predominantly interact through inelastic scattering producing trail of excited/ionized atoms. This is in contrast to familiar elastic scattering of low energy ions causing direct damage (defects) in the lattice. Swift heavy ions (SHI) can also affect the lattice as evident from the well known phenomena of tracks produced in insulators. If the electronic energy loss  $S_e$ , exceeds a certain threshold, structural changes can occur in any systems.

Electronic energy in the materials can be varied from a level of eV/A upto a very high value, say 10keV/A by choosing appropriate ions and their energies. This provides remarkable flexibility and opportunities to engineer properties of the materials so that they can acquire desired optical, electrical and mechanical properties.

There is a large community of users from various universities involved in projects of varying nature. Some typical works are outlined here.

### **Engineering of Electronic Materials and Devices**

Several investigators are studying ion beams induced defects in amorphous/crystalline semiconductors. The change of structural and electrical properties of high energy Si implanted GaAs and enhancement of high voltage break down with MeV B implants and ion beam treatment of Metal Si Junction have been investigated.

The variation of lifetime of the minority carriers, in crystalline silicon along depth was studied after irradiation with 60 MeV and 80 MeV Si ions. The value of  $\tau$  on unirradiated surface was 15  $\mu$ s, which changed to 10  $\mu$ s and 8  $\mu$ s when irradiated with 60 MeV and 80 MeV Si ions respectively with fluence of about  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. The rate of variation of  $\tau$  with ion fluence reduces drastically after a fluence of  $\sim 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, indicating that tailoring of value of  $\tau$  requires a small fluence of the swift heavy ions. Steep increase in the  $\tau$  value is observed when the total thickness of the etched out layers varied from 18 to 24  $\mu$ m for 60 MeV ion irradiated side and from 23 to 28  $\mu$ m for 80 MeV ion irradiated side of the sample. These depths correspond to the range of the ions. The value of  $\tau$  remains unchanged in the unirradiated side, at each stage of etching, indicates that etching does not produce defects in samples. This was corroborated by X-ray diffraction spectra of irradiated and unirradiated sides before and after each stage of etching

### **High Tc Superconducting materials**

Silver beams having energy of 200 MeV was used for irradiation of single crystals  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{O}_{8+y}$  (BSCCO) cleaved into dimension of about  $1.5 \times 1 \times 0.02$  mm at room temperature ( $\sim 295$  K) for formation of the required number of columnar defects. Irradiation was done at an angle of  $\Phi_c$  of  $5^\circ$  (to avoid channeling). The resulting matching field ranged from 1 to 25 G. The same crystal was investigated prior to irradiation and after irradiation. The magnetization measurements of both as grown and irradiated crystals were carried out using Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) magnetometer. The aligned columns of amorphized tracks of dimension of about 50 Å in diameter distributed randomly in the plane normal to the direction of the beam are formed. The defects of continuous cylinders provide core pinning sites for the flux lines along the length of defects. The enhanced pinning of vortices at the columnar defects causes shift of irreversible line (IL) to higher temperature.

The number, the diameter and the pattern of the columnar defects can be precisely controlled during irradiation providing very effective method for the improvement of the properties of these superconductors.

### **Modification of Surfaces and interfaces**

Notable observation in the area is the significant improvement in hardness and adhesion of Cr when this film of Cr evaporated on SS-304 was irradiated with 75 MeV  $^{58}\text{Ni}$  and 100 MeV  $^{127}\text{I}$ . Analysis indicates that the modification is due to atomic displacement. Studies of B-implanted SS-304 and pure SS-

304 indicate that the improvement in hardness is due to electronic excitation.

The electronic energy deposition beyond certain threshold can cause movement of atoms, which can lead to mixing at the interface. At this centre, the mixing of Ti/Si and Fe/Si system has been observed by 200 MeV Ag ions. The electronic energy deposition in these cases is above 1 keV/A. The amount of mixing in Fe/Si system increased at higher value of electronic stopping power ( $S_e$ ) which was obtained by 243 MeV Au ions. In the irradiation of a diamond like carbon (DLC) film deposited on Si substrate using 50 MeV ions, formation of SiC at the interface has been observed. These provide evidence of the ion beam mixing mediated by swift heavy ions passing through the materials without any direct displacement of atoms through elastic collisions.

### **Diamond Like Carbon Films**

Amorphous hydrogenated carbon film contains both  $sp^2$  &  $sp^3$  species in varying amounts. Irradiation effects on these films with simultaneous measurement of hydrogen profile using nuclear technique ERDA are studied. Ion irradiation causes Hloss which depends on  $sp^2$  &  $sp^3$  bonds and thus causes change in electrical as well as optical properties of the films. This fact can be used to tailor these properties.

### **Swift Heavy Ions (SHI) in Polymers**

Electronic energy loss induces processes in polymers which, depending on the dose, modifies optical, electrical, mechanical properties. Generation of micro-pores provides possibilities in micro-electronics. Attempts are being made to fill the pores of polymers to form diode array.

An on-line elastic recoil measurement to determine H along with the study of emission of gases by RGA provides basic understanding of the interaction of SHI with polymer. This study lead to a method to estimate the track diameters.

### **Dynamic Studies during irradiation**

There have been measurements for defect dynamics studies using on-line resistivity measurements during irradiation at different temperatures. On-line iono-luminiscence and in-situ measurement of photo-luminescence in materials after ion-irradiation provide interesting possibilities in materials, particularly in bio-materials.

### **Optical Waveguide formation in organic crystals**

It is possible to make wave guide structures by irradiation of 100 MeV Ag ion on organic crystals. Significant changes in refractive index (from 1.521 to 1.564) in the irradiated region have been observed. The dielectric constant of the irradiated region has also been found to increase. On-line hydrogen measurement by ERDA technique indicates that these changes are correlated with the loss of H in the irradiated region.

### **Noise Measurements**

Off-line and in situ conduction noise measurements have been performed in Semiconductors, High Tc superconductors and CMR materials to study the role of SHI irradiation induced defects in these materials. This is useful to investigate the radiation induced defects in lattice, phase transition and defect distribution.

### **Forthcoming Event**

The Centre is organizing an International Conference on "Swift Heavy Ions in Materials Engineering and Characterization" (SHIMEC - 98) during October 19-22, 1998 at New Delhi. The Conference will focus on use of Swift Heavy Ions in the Modification of Materials Properties and Ion Beam Analysis Techniques.

連絡先

G. K. Mehta

Director, Nuclear Science Centre

Aruna Asaf Ali Marg, New Delhi, 110067 INDIA

E-Mail: gkm@nsc.ernet.in

SHIMEC - 98についての詳しい案内は下記をご覧ください。  
<http://www.nsc.ernet.in/conf/shimec/>

■シンポジウム報告

## シンポジウム・バイオミメティック材料工学

名古屋大学大学院工学研究科・杉村博之

人類の行うさまざまな活動の結果生じた地球環境への悪影響は、いまや大きな社会問題となっている。地球規模での環境保全とエネルギー・資源問題の解決に、科学技術が貢献することが求められている。材料工学の分野においては、エネルギー使用量が少なく、有害な排出物のない合成プロセスで、使用後に環境に排出されても問題のない材料の合成を行う、『環境調和型材料プロセス』が重要な研究課題となっている。動物や植物は、その生体内で各種無機結晶を合成している。例えば、歯や骨、貝殻、珊瑚、真珠、あるいはイネ科植物や竹に含まれるプラントオパール、珪藻・放散虫の外骨格、磁性細菌の作るマグネタイト微粒子などである。これらの生体内セラミクス合成プロセス、いわゆる、バイオミネラル化(biomineratization)は、常温・常圧で進行し、環境への負荷が極めて小さいことが特徴である。このバイオミネラル合成を人工的に模倣することが可能になれば、理想的な環境調和型材料プロセスが実現する。生物科学と材料工学の学際的融合によって、バイオミメティック材料工学とも呼べる、新しい研究分野、さらには工業分野の誕生が期待される。

このような観点から、8人の講師の方をお招きして、『バイオミメティック材料工学』シンポジウムが、去る7月14日愛知県産業貿易館西館において開かれた。参加者数は72名であった。

シンポジウムは、主催者である高井治・名古屋大学教授からの開会挨拶とシンポジウムの趣旨説明および講師紹介によってスタートした。以下に各講師の先生方の講演内容を記す。

### 1. バイオミメティックプロセスへの期待

名古屋工業技術研究所 所長・種村 榮

まず、通産省においてまとめられた『産業科学技術研究開発指針』のなかの『分野別研究開発の方向と課題』において、新材料領域の今後の重点分野としてバイオミネラリゼーションを応用した有機／無機／生物からなる複合領域が重要であるとの指摘がなされており、生体模倣による、環境と調和した材料プロセス技術の開発への期待の大きさとその重要性が強調された。医療分野では、無機／有機多層構造からなる生体親和性と機械的強度を兼ね備えた人工骨の研究が盛んになっており、生体内無機結晶の生成機構が明らかになれば、骨・歯の修復、あるいは逆に胆石・結石の防止等への展開が可能になる。名古屋工業技術研究所におけるこの方面へのアプローチの一つである、コラーゲン繊維とリン酸カルシウム結晶の複合化の研究が紹介された。材料分野では、バイオミメティックプロセスによる各種メゾ構造体の作製が試みられており、分離材や触媒等への応用が期待されている。

バイオミネラル化プロセスは、常温・常圧で高選択的に進行する共奏プロセスであり、ナノメートルの微細構造を持つ有機表面で、分子・イオン・クラスターを認識・配列化することによって実現している。バイオミメティックプロセスを成功へと導く鍵は、いかにして高度に制御した反応場を形成するかにかかっている。電磁場、非平衡場、応力場等を利用した人工的反応場の構築が必要不可欠であり、そのためには、分子生物学、界面科学、材料工学からなる学際的アプローチが必要となる。今後の研究課題としては、生体膜表面での分子認識機能とその表面での無機クラスターの配列化の解明があげられる。また、従来のバイオミメティックプロセスではできない素材、例えば窒化物や炭化物の合成も興味深い研究テーマである。

### 2. 生物界におけるシリカの生成とゾル-ゲル法

三重大学工学部 教授・神谷寛一

ゾル-ゲル法によるシリカ合成と生物の合成したシリカについての講演があった。金属アルコキシドの加水分解・重合によって得られるゲルを前駆体としてガラスやセラミックスを製造するゾル-ゲル法は、低温合成法としてガラス、セラミックスの纖維化、薄膜化、微粒子化に応用されている。また、低温合成の利点を生かして、有機／無機複合体の創成も可能にしてきた。しかしながら、『低温』と言っても、従来のセラミックス合成と比較しての話であり、バイオミネラル化と比べれば、少なくとも100°C以上を必要とする『高温』プロセスである。そこで、植物の合成するシリカ、いわゆるプラントオパールと、ゾル-ゲル法によって合成したシリカを比較することによって、ゾル-ゲル法の低温化への道を探索している。

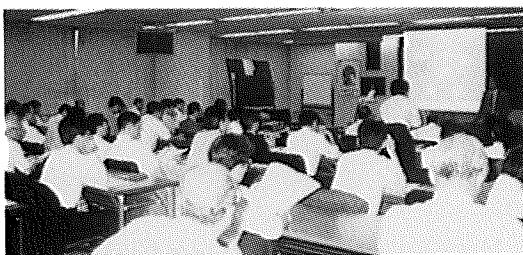
シリカの構造解析には、X線動径分布解析法を主として用いている。この方法は、試料のX線散乱強度曲線をフーリエ変換することによって得られる原子動径分布曲線とその相関関数から、Si原子への酸素配位数とSiの酸素配位多面体の連結の様子を推定する分析手法である。その結果、800°Cで焼成したシリカガラスではSiO<sub>4</sub>四面体が6個結合している環状六量体を基本構造にしているのに対し、シリカゲルでは、SiO<sub>4</sub>四面体が4個結合している環状四量体が基本構造となっていることがわかった。すなわち、シリカゲルのガラス化には、四員環から六員環への構造再編が必要であることを示している。したがって、シリカ合成の低温化には、熱以外のエネルギーでの構造再編か、ゲル生成時の四員環生成を阻害する反応設計が必要となる。

一方、植物は、地中から水に溶けたオルトケイ酸(H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、約19 ppm)を吸収し、体内で重合・ゲル化して常温常圧でSiO<sub>2</sub>を形成する。植物の合成したシリカであるプラントオパールを精製し、その構造をX線動径分布解析法によって調べた。もみ殻から得たプラントオパールは、シリカゲルとシリカガラスの中間でシリカガラスに近い構造を持っていた。400~600°Cで焼成したシリカゲルに相当する。また、孟宗竹の葉から採取したシリカは、ほぼシリカガラスと言ってよい構造を持つだけでなく、一部結晶化していることが確かめられた。オルトケイ酸が重合したシリカゲルは、800°Cで熱処理しないとシリカガラスに変化しないのに対して、植物の体内では常温・常圧でシリカガラスが形成される。これは、ゲル形成の段階で、四員環の形成を阻害する機構が働き、六員環が形成されたと考えるのが妥当であり、今後は、そのメカニズムの探索が課題となる。

### 3. ナイロン6-クレイハイブリッドの開発と応用

(株)豊田中央研究所 室長・臼杵有光

粘土鉱物とナイロン6との複合材料についての講演である。この材料は、数%の無機物と残り大部分が有機物からなり、数%の有機物で大部分が無機物からなるバイオミネラルとは逆の組成であるが、無機結晶と有機分子が見事に組織化されており、バイオミメティック材料工学的に参考となる点が多い。この複合材料の研究のきっかけは、なんと、アンモナイトの化石にあったそうである。化石は主として粘土鉱物からできており、それに微量の蛋白、すなわちポリアミノ酸が含まれている。そこから、粘土とポリアミド(ナイロン)の複合化というアイデアが生まれた。



粘土鉱物は、層状ケイ酸塩化合物であり、 $\text{SiO}_4$ 四面体が二次元状に配列したシートからできている。講演者らが使用したモンモリロナイトの場合、厚さ約1nmの層状ケイ酸塩からなる。層内のケイ素の一部がアルミニウムに置換されているため、負に帯電している。この負電荷を補償するため、層間にナトリウム等の正イオンが結合している。この無機イオンのかわりに有機イオンをインターフェースすることによって、層間距離を制御することができる。粘土鉱物中に、アルキルアミノニウムイオンが入っていくことはよく知られており、イオンのアルキル鎖の炭素数によって、層間距離は1~3nm程度まで変化させることができる。炭素鎖の長いアルキルアミノニウムイオンをインターフェースさせた粘土鉱物は、さらに別の有機分子を層内に取り込めるようになる。層間にナイロン6モノマーであるε-カプロラクタムを取り込ませ、粘土鉱物の層間でモノマーを重合させると、粘土鉱物が層ごとにばらばらになり均一に分散したナイロン6クリエイハイブリッド(NCH)が合成される。5%の粘土添加量でも、ナイロン6の機械的強度および耐熱性は大きく改善された。特に、熱変形温度は、ナイロン6は65°Cなのにに対し、NCHでは152°Cへと飛躍的に向上した。性能は、添加量8%までは向上するが、それ以上ではもろくなるようである。NCHは、自動車用耐熱プラスチック材料として実用化されている。従来用いられていたガラス纖維強化ナイロンと比べ、同じ耐熱性でも無機フィラーの添加量が少ないため、約25%の軽量化に成功している。

ナノメートルレベルでの複合化が行われたため、NCHは、機械強度・耐熱性以外にも予期しなかった性質を示した。例えば、通常のナイロン6は結晶性高分子であり光を散乱するため不透明であるが、NCHでは分散した粘土層のため結晶サイズが小さくなり透明となった。また、均一に分散した粘土によってガス透過が半減した。今後新しい機能が付与される可能性も秘めている。

#### 4. バイオアクティブなリン酸カルシウムセメントの基礎と臨床 愛知健康の森健康科学総合センター健康開発館館長・丹羽滋郎

骨を補修する、人工関節を体内で固定化する、等の用途に用いられる骨セメント材料の開発とその臨床への応用について、医療の現場でどのような問題と要求があるのかといった点まで含めて、お話をいただいた。

水酸化アパタイトは、骨に対する親和性が良い。骨形成能と呼ばれる、その表面で骨芽細胞が成長し新たな骨が形成される機能に優れているため、広く臨床に用いられている。現在、合成水酸化アパタイトは、多孔体、顆粒、ブロック等の形状に整形され、骨の欠損部の充填材料として用いられている。水酸化アパタイトの焼成温度と骨形成能の関係を調べたところ、焼成温度700~800°Cが最も良く、1200°Cの高温で焼成するとかえって骨形成能が悪くなることがわかった。水酸化アパタイトのεボテンシャルを調べると、800°C焼成で表面負電荷の量が最も大きいことがわかった。また、水酸化アパタイト表面での骨形成過程を時間を追って調べてみると、まず血液を凝固させる蛋白であるフィブリリンの吸着が起こり、24時間で吸着したフィブリリンが消え、その後3日たつと何らかの蛋白層が水酸化アパタイト表面に形成され、さらに1週間たつと骨芽細胞が成長はじめた。骨形成の反応場形成

には、表面電荷や蛋白吸着が重要な役割を果たしていることが示された。今後、分子レベルでの反応機構解明が進めば、医療においてもバイオミメティック材料工学においても、役立つであろう。また、講演者らは、臨床応用目的で開発されたリン酸カルシウムセメントの、生物学的活性や機械強度についても研究を行っている。リン酸カルシウムセメントとは、直径5~10μmのリン酸カルシウム顆粒を、コンドロイチン硫酸ナトリウムおよびコハク酸ナトリウムの混合水溶液で練ったものである。37°Cでは、練和して5~10分で硬化し始める。硬化した後、リン酸カルシウムセメントは結晶化し始め、3~4週間で水酸化アパタイトに転換する。セメントのように、骨欠損部の充填剤、骨折に対する固定化材、人工関節の骨への接着材などの臨床応用が考えられており、現在、臨床試験を終え厚生省の認可を申請中であるとのことである。

#### 5. バイオミネラリゼーションと生体材料

朝日大学歯学部 助教授・土井 豊

水酸化アパタイト結晶成長のメカニズムが、特に、環境下に存在する蛋白成分との関係から、詳しく説明された。さらに、炭酸含有アパタイト、アパタイト-コラーゲン複合体の生体材料への応用について講演があった。

エナメル質、象牙質、セメント質、骨等を、硬組織と呼ぶ。硬組織は、無機成分と有機成分からなり、人間の硬組織の場合は、リン酸とカルシウムの化合物である水酸化アパタイトである。このリン酸カルシウム化合物が沈着する現象を、石灰化と称する。各硬組織にはその組織特有な蛋白質が存在し、これら蛋白質は石灰化に大きな役割を果たしているものと考えられる。そこで、リン酸カルシウムの過飽和溶液から水酸化アパタイト種結晶へアパタイト結晶が沈着する反応に、蛋白が与える影響を調べた。反応液に、エナメル蛋白、象牙質リン酸蛋白、コラーゲン等を微量に添加し、結晶成長速度を調べたところ、添加しない場合と比べ結晶成長速度が遅くなった。遊離状態の蛋白は、析出阻害要因であった。エナメル蛋白よりも、象牙質および骨蛋白の方が阻害効果が大きく、析出物の結晶性も低かった。歯のエナメル質と骨や象牙質の方が結晶性の違いを、蛋白の成長阻害効果で説明できることがわかった。一方、これらの蛋白をビーズ表面やゲル中に固定化して供給すると、逆に結晶成長を促進する効果が見られた。蛋白は、石灰化に対して二面性を有し、阻害化・促進化を通じてバイオミネラル化を制御していることがわかった。

骨の強靭性は、コラーゲンを骨格とし、コラーゲン纖維上にアパタイトが密に沈着し、無機-有機の複合化が見事に達成されている点にある。したがって、アパタイトとコラーゲンを人工的に複合化すれば、金属を使用せず骨組成に近い人工代用骨を開発できる。そこで、コラーゲン纖維表面に、リン蛋白であるフオスピチンを固定化してからアパタイトを析出させた。このようにして作製された、コラーゲン-アパタイト複合体は、超音波処理でも脱落しないほどアパタイトの密着性が強く、かつ全体として弾力性も有している。生体毒性も皆無であることが確認され、新たな生体材料として注目されている。

#### 6. 生分解性プラスチックの開発

三井化学(株)樹脂加工研究所・小林直樹

環境へ排出しても無害であること、あるいは分解して無くなってしまうことは、環境調和型材料にとって重要な機能の一つである。なかでも、『生分解性』の付与は、有効なアプローチである。そのような観点から、生分解性プラスチックについての講演をお願いした。

これまでに開発された生分解性プラスチックの多くは、分解させることを主目的に設計されたためか、通常の使用環境下でカビが生えたり、あるいは耐水性が不十分で、包装材料として実用的

でなかった。今回開発された、ポリ乳酸は、強度と適度な生分解性を兼ね備えた実用的な生分解プラスチックである。また、原料である乳酸は、でんぶんや糖類を発酵させてつくる物質であり、枯渇の恐れのある石油資源ではなく、再生可能なバイオマスを資源としていることも大きな特徴である。

三井化学(株)では、コーンを原料として発酵法で得られる乳酸を直接重合化する新しいプロセスを開発し、現在年間500トン規模の試験製造設備を稼働させている。乳酸にはL体とD体という2つの光学異性体が存在するが、生分解性に関しては全く影響は無いとのことである。ただし、原料の乳酸にL体、D体が混在すると、強度が落ちるため、どちらか一方だけであることが望ましい。ちなみに、発酵法でつくる乳酸は、ほぼL体だけである。

ポリ乳酸は成形性も良好で、射出成型やシート・繊維状への成形も容易にできる。問題の生分解性であるが、生分解性評価試験方法の一つである養生コンポスト試験や実地試験で、実用レベルにあることが確かめられている。現在、使用後の廃棄・回収が問題となる、農業・土木用資材や、食品包装分野等への用途開発を続けているところである。問題点としては、まだまだコストが300円/kgとかかることで、用途の拡大と技術開発によって克服することを目指している。ポリ乳酸には、生分解性以外にも、医療用の実績から来る安全性、保水・吸水性、易染色・印刷性、臭いの非付着性、強誘電性などの機能があることがわかっており、これらの機能を生かした用途開発も進めている。

## 7. バイオミネラリゼーション応用無機-有機複合体の創成

名古屋工業技術研究所 主任研究官・横川義之

現在、さまざまなセラミックスプロセッシングによって、バイオセラミックスの開発が活発に行われている。より生体無機材料に近い性質をもつ材料を開発しようと、有機高分子材料とセラミックスを複合化する試みがなされているが、骨のように強靭でしなやかな機械的特性をもつ材料はいまだ得られていない。骨形成に学び、高度に組織制御された有機／無機複合体を作製するには、反応場におけるイオン種の制御、有機高分子への無機エピタキシャル成長をソフト環境下で行わせることが課題である。本講演では、生体内での骨形成のメカニズムを意識したバイオミメティクな手法による、無機-有機複合体の創成について話があった。

まず最初は、有機物表面の化学状態を制御することによる無機-有機複合体合成、具体的には、表面処理したセルロース繊維、キチン繊維への水酸化アパタイト結晶成長についてである。繊維表面をあらかじめリン酸エステル化した繊維を、アルカリ溶液に浸漬し、ついで疑似体液に10日間ほど浸漬することで、繊維表面への水酸化アパタイトを均一に析出させることに成功している。この析出プロセスは室温で進行する。繊維表面のリン酸エステルによって、結晶成長が制御されている。リン酸エステル化による種の分子認識作用が高まったと言える。このアパタイト複合化繊維は、生体適合材料としても期待できるが、細菌やウイルスを吸着する性質があり、院内感染対策用フィルター材料として実用化を目指している。フィルター効果を高めるため、銀や酸化チタンを同時に担持させた、アパタイト複合繊維を作製し、殺菌効果があることが確かめられている。

コラーゲン繊維とアパタイトの複合化についての報告例は多いが、実際に骨組織と同等の物性をもつ複合材は得られていない。骨組織内のコラーゲン繊維は規則的に配列しており、複合材においてもなんらかの配列規則性を持たせることが必要である。講演者らは、コラーゲン繊維成長をキャビラリー中で行い、数十nmの周期性を持つコラーゲン構造体を作製した。得られた構造体へリン酸カルシウムを析出させたが、いまのところ析出量は十分ではなかった。今後の課題として、析出量の増加とコラーゲン繊維の

より高度な組織化があげられる。このような有機繊維構造体のナノメートルレベルでの組織化は、バイオミメティック材料工学において、重要な手法の一つである。

## 8. 無機材料のバイオミメティック合成・形態制御

名古屋大学大学院工学研究科 教授・河本邦仁

バイオミネラル化の最も基本的な部分は、有機-無機界面における分子認識現象にある。有機分子集合体を用いて分子認識現象にもとづく結晶材料の合成を行うことを、一般にバイオミメティック材料合成と呼んでいる。用いられる分子集合体には逆ミセル、ペシクル、ラングミュア单分子膜(L膜)、ラングミュア-プロジェクト膜(LB膜)、自己組織化单分子膜(SAM)、液晶などがある。多様な分子集合体を用いて、ナノフェーズ材料、二次元微細パターンの構築、有機-無機複合化材料、材料の形態制御などが行われている。本講演では、分子集合体を用いた材料合成に関する最近の研究動向と講演者らの研究結果が紹介された。

2本鎖リン酸分子を水面上に展開させると、リン酸基が水面側にアルキル基が空気側に向いたL膜が形成される。この单分子膜を疑似体液の過飽和溶液表面に放置しておくと、单分子膜と溶液界面でアパタイト結晶が成長する。溶液から単純に沈殿したアパタイト結晶は優先配向性を全く持っていないのに対し、单分子膜/溶液界面で成長したアパタイト結晶は(h00)面が水面に平行に配向していた。单分子膜と成長初期の結晶核の間で、分子認識作用が働いたことを示している。これはリン酸とCa<sup>2+</sup>の間に強い結合ができたことによるものであり、アパタイト結晶面のCa<sup>2+</sup>配列状態とL膜分子の配列状態がよい相関を示すことからも裏付けられた。

バイオミメティック材料合成を水溶液反応だけで行おうとすると、使える反応系の種類に限りがある。気相反応を利用できれば、材料合成手法の幅が大きく広がる。例えば、ステアリン酸LB膜へのBi蒸着において、-COOH面と-CH<sub>3</sub>面で、成長初期の状態が異なることが見いだされている。親水面(-COOH面)では大きな結晶が配向成長するのに対し、疎水面ではナノメートルオーダーの微結晶が成長した。水溶液中のイオン-分子相互作用と比較すると、気体原子・分子と分子集合体の相互作用は弱く、十分な分子認識が行われにくい。しかし、例にあげたように、条件によっては利用の可能性は十分にある。この方面的研究は始まったばかりであり、金属から化合物結晶へと進んでいくことによって、今後の問題・展開がよりクリアになるだろう。

これらほかにも、リソグラフィ的手法によりSAMを微細加工し、それをテンプレートとした無機結晶微細構造の作製についても話があった。

シンポジウム終了後、場所を変えて交流会が開かれた。交流会は神谷教授の乾杯の音頭ではじまり、2時間ほどのあいだ各自懇談および議論に興じた。なお、本シンポジウムは、日本MRSおよび財團法人科学技術交流財團、名古屋大学理工科学総合研究センターとの共催によって開かれた。ご協力を頂いた、科学技術交流財團の事務局の方々および名大理工総研の興戸教授に感謝致します。

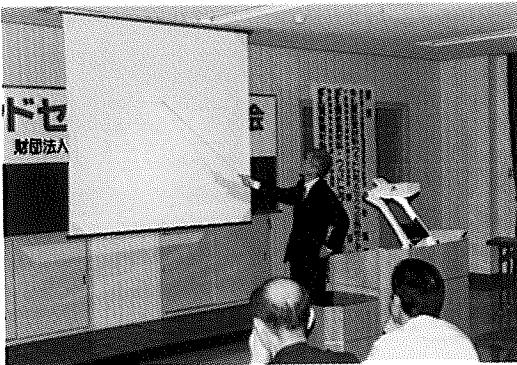


## ■ウッドセラミックス研修会盛大に開催

青森テクノポリス開発機構 太田 敦

平成10年5月19日、青森県工業試験場において、ウッドセラミックス研修会が盛大に開催された。これは昨年度までウッドセラミックス関係者の連絡事務局を担当していた青森県工業試験場の岡部敏弘氏が、財団法人青森テクノポリス開発機構に呼びかけて実現したもので、同財団の先端技術利用研究会（ウッドセラミックス研究部会）として開催された。

当日はさすがウッドセラミックス発祥の地だけあって、県公設関係者や地元建設業者、食品関係者はじめ各界から多数が駆けつけ、ウッドセラミックスへの関心の高さを示した。まずははじめに今年度からウッドセラミックス研究会の会長に就任した東京農工大の伏谷賢美教授の「ウッドセラミックスの特性とその利用」についての総括的な話があり、引き続き千葉県職業能力開発短期大学校の秦啓祐氏、青森職業能力開発短期大学校の葛西清和氏による「加工特性」、「電気特性」の講演があり、その後活発な質疑応答がなされ、大きな反響を呼んだ。



## ■山田恵彦先生 日本セラミックス協会「技術賞」を受賞

ガラス状カーボンの開発の業績により、日本MRS監事の山田先生（帝京科学技術大学教授）が日本セラミックス協会技術賞を受賞されました。先生は、カーボン素材の効率的高密度化という極めて実用的なテーマから出発され、有機ニトロ化合物の添加により有機物を炭化される前の段階で縮合重合させるというユニークな手法を開発されました。そしてこの手法のメカニズムに関する基礎的研究を経て、今日「Glassy Carbon」の名で世界的に有名なガラス状カーボンの発明に到達されました。この発明により、それまで不可能とされていた樹脂炭での成形体が初めて可能にな

りました。「Glassy Carbon」は、気体不透過性等それまでのカーボン素材では得られなかった多くの優れた特性をもつ画期的な新材料で、Nature誌には投稿後わずか2ヶ月で印刷されたとのことです。さらにこの材料のファイバー化にも成功され、今日のカーボンファイバー産業への発展に大きく貢献をされました。

なお、次号のMRSニュースで、山田先生自ら「Glassy Carbon」を始めとする新技術を次々に開発された研究の経緯や、その元になった材料研究に対する考え方について紹介していただけることになりました。ぜひご期待ください。

(編集委員 林 孝好)

## ご案内

◇第3回エコバランスマート国際会議、1998年11月25～27日、工業技術院筑波研究センター共用講堂（つくば市）、問い合わせ先：未踏科学技術協会、tel 03(3503)4681

## ■IUMRSメンバーのMeeting

◇IUMRS-ICA-98、1998年10月12～17日、インド・バンガロール、問い合わせ先：MRS-India、ica98@admin.iisc.ernet.in

◇MRS Fall Meeting、1998年11月30日～12月4日、ボストン、問い合わせ先：MRS、www.mrs.org/

◇MRS Spring Meeting、1999年4月5～9日、サンフランシスコ、問い合わせ先：MRS、www.mrs.org/

◇IUMRS-ICAM-99、1999年6月13～18日、北京、問い合わせ先：C-MRS,cmrsses@public.bta.cn.net

## ■Transactions of the Materials Research Society of Japan, vol. 23-1,2,3発刊

日本MRSは、開催したシンポジウム等での発表論文をTransactions of MRS-Jとして取り纏め、これまで27冊刊行しております。かねてよりその季刊化を図り、投稿論文を募集していましたが、このほどTransactions of MRS-J, vol. 23, No. 1,2,3（掲載論文15編、計76ページ）を発刊しました。発刊が大幅に遅れ、関係者にご迷惑をおかけしましたことを深くお詫び申し上げます。今後は定期刊行に努め、特に本年は、来る12月10～11日開催の学術シンポジウムでの発表論文のプロシーディングとして集中的にまとめて発行する予定です。積極的にご参加、ご協力下さいますようお願いいたします。

## ■日本MRS第10回年次総会・学術シンポジウム

## ——新材料・新素材、その環境調和へ向けて

日時：1998年12月10日（木）～11日（金）

場所：かながわサイエンスパーク（川崎市高津区）

1. 材料と歴史——科学史から学ぶ来るべき世紀

2. 材料と環境の矛盾の解決に向けて

3. 水処理と材料——きれいな水を作る材料はあるのか

4. 自己組織化材料——その可能性と限界

5. 酸化物ヘテロ構造——新しい電子デバイスへの挑戦

6. クラスターの物性と応用——クラスターから実用材料を作る

7. 計算材料科学のフロンティア

8. マテリアルズフロンティア（ポスター）

シンポジウムの開催趣旨、スコープ、招待講演等については日本MRSのホームページ（www.ksp.or.jp/mrs-j）をご参照下さい。

詳細：日本MRS事務局、tel 044(819)2001, fax 044(819)2009

## ■日本MRS協賛の研究会等

◇第4回固体内照射効果の計算機シミュレーション国際会議、1998年9月15～19日、岡山国際会議センター、問い合わせ先：堂山昌男、tel 0554(63)4411

◇The 4th International Conference on Intelligent Materials、1998年10月5～7日、新日鉄幕張研修センター、問い合わせ先：未踏科学技術協会、tel 03(3503)4681

◇平成10年度第3期教育講座 ① 薄膜・表面の基礎と最新技術コース、10月22日～11月13日、② 廃棄物の処理・再利用を巡る技術コース、10月8日～11月27日、問い合わせ先：（財）神奈川科学技術アカデミー教育部教育研修課、tel 044(819)2033

## To the Overseas Members of MRS-J

■ Woodceramics Research Society ..... p.2  
*Prof. Dr. Masami Fushitani, Tokyo University of Agriculture and Technology*

Woodceramics is a new porous carbon material which is made by sintering woody material impregnate with phenolic resin and is reinforced with hard glassy carbon formed from phenolic resin. It has low density and superior properties in electric conduction, electromagnetic shielding, friction, heat resistance corrosion resistance and adsorption. It is expected to be used for various purposes. Woodceramics Research Society was established in MRS-J this year in order to investigate plant materials as ecomaterials from an extensive viewpoint. We hope its activity will greatly promote both basic and applied researches in woodceramics whose main raw material is sustainable plant resource.

■ Nuclear Science Centre — An Inter-University Facility for Accelerator Based Research ..... p.2

*Prof. Dr. G.K. Mehta, Nuclear Science Centre*

■ Symposium of the Biomimetic Materials Science and Technology ..... p.4

*Dr. Hiroyuki Sugimura, Graduate School of Engineering, Nagoya University*

Symposium of the Biomimetic Materials Science and Technology organized by Prof. Takai of Nagoya University, cosponsored by Aichi Science and Technology Foundation and CIRSE, Nagoya University, was held July 14, 1998 at the Aichi Industrial Trading Center. Topics which were discussed included : Biomimetic processing (NIRIN) Dr. S. Tanemura ; Silica formation in biosphere and sol-gel processing (Mie Univ.) Prof. Kanichi Kamiya ; Development and application of Nylon 6-clay hybrids (Toyota R & D Co.) Arimitu Usaki ; Basic study of bioactive calcium phosphosphate cement and application (Aichi Kenkonomori) Dr. Shigeo

Niwa ; Biominerization and biomaterials (Asahi Univ.) Prof. Dr. Yutaka Doi ; Development of biodegradable plastics (Mitsui Chemicals Co.) Naoki Kobayashi ; Formation of inorganic-organic compounds through the biominerization process (NIRIN) Dr. Yoshiyuki Yokokawa ; Biomimetic synthesis and size control of inorganic materials (Nagoya Univ.) Prof. Dr. Kunihito Koumoto.

■ The Ceramics Society of Japan Honors Prof. Yamada ..... p.7

Professor Yamada, Teikyo University of Science and Technology, has received the outstanding technology award from the Ceramics Society of Japan for his work on developing "Glassy Carbon". This renowned and widely used material has excellent features such as gas-impermeability and mold-processing capability. He has further developed Glassy-carbon fiber, which has generated another flourishing industry.

■ Short Course on "Woodceramics" ..... p.7  
*Atsushi OOTA, Aomori Technopolis Development Foundation*

Short course entitled Woodceramic Symposium was held May 19, 1998, at the Industrial Research Institute, Aomori. Lectures on "Properties and Applications of Woodceramics" by Masami Fushitani (Tokyo Univ. Agri. Technol.), "Machining property" by Keisuke Hata (Chiba Vocational Junior College), "Electrical property" by Kiyokazu Kasai (Aomori Vocational Junior College) were presented and extensively discussed.

■ 10th MRS-J Annual Symposium ..... p.7

The 10th MRS-J Annual Symposium will be held Dec. 10-11, 1998 at Kanagawa Science Park, Kawasaki-shi. Eight sessions will be scheduled. For more information, contact MRS-J, fax 044(819)2009, Web Site: <http://www.ksp.or.jp/mrs-j>

編後  
集記

今日は、期せずしてカーボン素材の話題が重なりました。ウッドセラミックスとグラッシーカーボンが全く異なるように、カーボン素材は同じカーボン単体でありながら作り方によって実に多様な構造・物性をもつ不思議な素材です。フーレンやナノチューブ等が発見されてその不思議さは一層魅力を増し、今後も材料研究者を惹きつけ続けることでしょう。ただ、その多様性ゆえか、カーボンの研究分野も細分化、専門化されています。例えばフーレンやナノチューブは未だ基礎研究の色彩が強く、異分野の人を交えて広い視野から実用的な用途について議論をするという機会はありませんように思われます。日本MRSこそがそのような議論の場になり得るのではないかでしょうか？ 日本MRSのホームページのアドレスが、<http://www.ksp.or.jp/mrs-j>に変わりました。本ニュースのバックナンバーもご覧いただけますのでぜひ一度アクセスしてみてください。

(林 孝好)

平成10年度 日本MRSニュース編集委員会

委員長：山本 寛（日大理工）

委 員：大山昌憲（東京工専）、岸本直樹（金材研）、館泉雄治（東京工専）、寺田教男（電総研）、林 孝好（NTT入出力システム研）、藤田安彦（都立科技大）

事務局：縣 義孝（千代田エージェンシー）、清水正秀（東京CTB）

皆様からのご投稿を歓迎いたします。連絡先は山本委員長までお願いいたします。

TEL:0474(69)5457, FAX: 0474(67)9683 e-mail: [hyama@ecs.cst.nihon-u.ac.jp](mailto:hyama@ecs.cst.nihon-u.ac.jp)