

「珪化木の模倣によるTiC化木の作製」

水谷 守・木下 昇・太田敏孝

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

“Preparation of TiC ceramic by mimicking silicified wood”

Mamoru Mizutani, Noboru Kinoshita and Toshitaka OTA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, 507-0071, Japan

A TiC ceramic with a woodlike microstructure that was analogous to silicified wood was prepared. Its production was performed using the following process: (i) introduction of titanium tetraisopropoxide (TTiP) into wood materials via vacuum infiltration, (ii) hydrolysis of TTiP in the cell structure to form TiO_2 gel, and (iii) firing at a temperature of 1400 to 1600°C in Ar. The resulting TiC ceramic had the same external and internal forms of the original wood.

1. 緒言

古くより材料開発の一つの方法として“何かをまねる”という手法がある。セラミックスの分野でも生物を模倣するバイオメテックアプローチが近年注目を浴びている。例えば、圧電セラミックコンポジットの作製に珊瑚の構造をまねたり、貝や真珠、歯や骨等の構造を有したセラミックスの開発及びそれらの生成状況を模倣した新しいセラミック合成プロセスの開発が検討されている¹⁻³⁾。著者等は、その一つとして木の構造を有したセラミックスの作製を計画した。木の構造は、構造用セラミックスの観点からは、軽量高強度、高韌性、低熱伝導性、易加工性等が、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触媒担体や異方性セラミックスへの応用が期待される。

さて、天然には既に、木がセラミック化した珪化木というものが存在する。これは、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、何百万年という年月の内にその細胞内に珪酸溶液がしみ込んで、細胞の一部ないしは全部がシリカで置換した木の化石のことである。その外形は全く木そのものであり、また、その微構造も元の木細胞壁や導管などの内部器官がそのままの形で保存されていることが多い⁴⁾。しかし、このような SiO_2 化の過程は非常に長い年月を要し、複雑かつ微妙であって、その機構はまだ十分に解明されていない。これらに対する研究の中で、R. F. Leoらは木に珪酸エチル溶液

を含浸させ、そのまま加水分解することにより、木の組織中にシリカを析出させ、人工珪化木の作製を試み、天然の珪化木と同様な微構造を有することを報告している⁵⁾。

筆者らは、その人工珪化木と同様に、ゾルゲル法を用いて木材中にシリカを析出させ、それをAr雰囲気下で焼成することにより、木を構成している炭素分とシリカを反応させ、木材組織をそのままSiC化する事、すなわちSiC化木の作製を試み、既に報告した^{7,8)}。また、シリカの代わりにチタニアを析出させて、空気中にて焼成することにより、 TiO_2 化木を作製した^{9,10)}。これを、本論文ではAr雰囲気下で焼成することによりチタニアと木材の炭素分を反応させ、TiC化木を作製することを試みた。

2. 実験方法

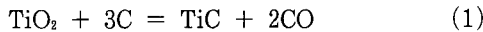
出発物質として、市販の木材、主に檜、他に杉、樺および桂を使用した。これらをおよそ5~10mm角で、長さ30~50mmの角柱に切り出し、110°Cにて乾燥した後、イソプロパノールで希釈したチタンテトライソプロポキシド（以下TTiPと略す）中に浸し、密閉容器中にて真空ポンプで木片内部からの気泡がなくなるまで約1時間引き、木片内部にTTiPを含浸させた。次に、この含浸した試料を超音波振動器中にて、1%の水を加えたイソプロパノール溶液に浸して1時間加水分解を行い、チタ

ニアゲルを木材内部に析出させ、110℃にて乾燥した。この操作を繰り返すことによってチタニアゲルを適当量固定化し、アルミナ管状炉中にて、Ar 雰囲気 (500 cc/min) 下、800℃~1600℃で2~8時間焼成した。

えられた試料について、粉末 X 線回折装置 (RIGAKU: RINT1100) により同定を行い、走査型電子顕微鏡 (JEOL: JSM-6100, JED-2001) により微構造観察及び元素分析を行った。

3. 結果及び考察

TiO₂ 化木の作製実験において、TTiP の濃度が高い場合、導管内部にチタニアゲルが詰まってしまうことが判明したため、イソプロパノールにて10%に希釈した TTiP 溶液を用いた⁹⁾。しかし、濃度が低いと析出量が少ないため、含浸の操作を何回も繰り返す必要があった。そこで本実験においては、少し濃度が高い30% TTiP 溶液を用いた。図1は、含浸・加水分解・乾燥の一連の操作を行った回数と木材試料の重量変化を示す。7回以上の操作で、ほぼ一定となり、それ以上繰り返しても重量増加は見られなかった。TiC は、次式により生成すると考えられる。



木材を炭化したときの重量減から計算した炭素の含有量は約30%であった。これと(1)式より、木材1gを丁度全て TiC 化するためには約0.6~0.7 g のチタニアが必要と計算された。図1に示されるように、含浸・加水分解・乾燥の操作を5回繰り返すことにより、必要とされるチタニア量がほぼ固定されることが分かったので、以後の実験では、その操作を5回繰り返した後に、焼成した。

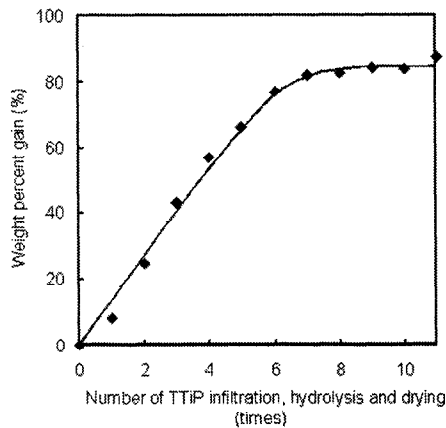


Fig. 1. Weight change of wood specimens after the treatment of TTiP-infiltration, hydrolysis and drying was repeated.

次に、チタニアゲルを析出させた試料を800~1600℃において2時間焼成し、X線粉末回折により生成相を確認した。図2に示すように、800℃及び1200℃ではルチル型 TiO₂ のピークを示し、木材との反応は示さなかつ

た。1400℃及び1600℃ではルチルのピークが消え、TiC のピークが現れた。なお、温度の増加とともにそのピークは高くなった。また、1600℃では、焼成時間を2時間から8時間に長くしても、X線回折図形ではTiCの生成に変化はなかった。

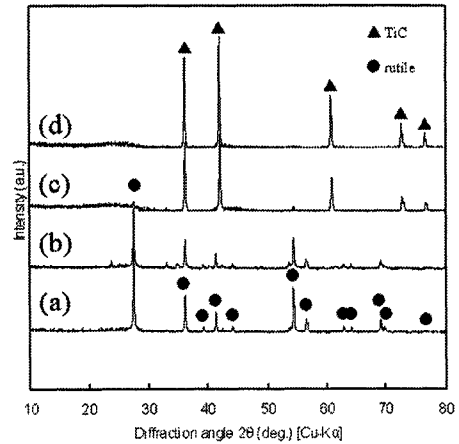


Fig. 2. XRD patterns of wood specimens fired at a temperature of (a) 800℃, (b) 1200℃, (c) 1400℃ and (d) 1600℃ after the treatment of TTiP-infiltration, hydrolysis and drying.

図3は、1600℃で2時間の焼成によってえられた TiC 化した檜を示す。元の木の大きさに比べて約20%収縮した。また、木目が分かるほど、元の木の外観を残していた。密度は約0.3 g/cm³、気孔率は約95%、強度は約50 kg/cm²であった。

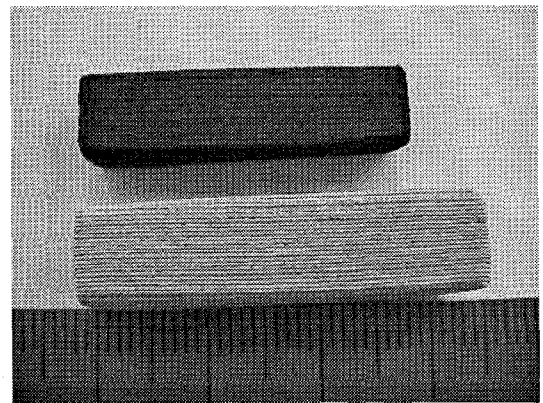


Fig. 3. Photographs of TiC wood (upper side) and the original Japanese cypress (lower side).

図4は、檜を試料に用いて、各温度において2時間焼成したときの微構造の様子を示す。800℃及び1200℃の焼成では、反射電子像の写真、図4(b)及び(d)から明らかなように、細胞壁表面にTiO₂と考えられる微粒子が付着している様子が観察された。一方、1400℃の焼成でえられた試料においては、図4(f)に示されるように、反射電子像は元の細胞壁の内部と表面が一様な明るさと

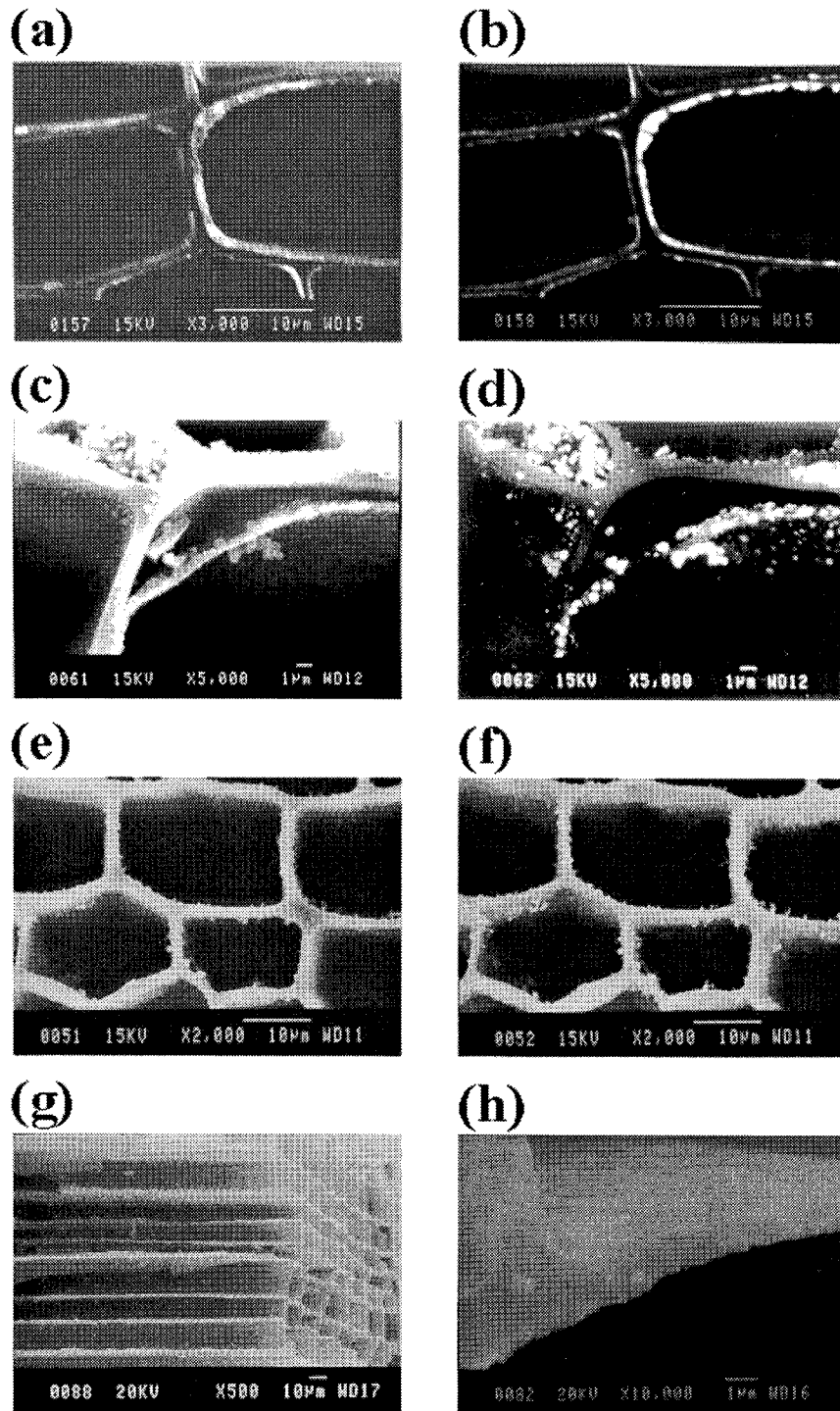


Fig. 4. SEM photographs of TiC woods (Japanese cypress) fired at a temperature of (a) & (b) 800°C, (c) & (d) 1200°C, (e) & (f) 1400°C and (g) & (h) 1600°C.

して検出され、Ti元素が内部にまで入ってTiC化していることが分かる。1600°Cにて焼成した試料を高倍率によって観察した図4(h)では、細胞壁表面に粒子による凸凹が見られるが、図4(a)及び(c)のように表面に微粒子が付着しているわけではなく、細胞壁と一体化しており、全体としてTiCに変化していると考えられる。

図5は、針葉樹の樅及び杉と広葉樹の桂を用いて、1500~1600°CにてTiC化した試料の微構造を示す。いずれもそれぞれの木材が持つ特徴的な組織をそのまま残してTiC化しており、また、図5(g)及び(h)に示すように、0.2~0.5 μ mのTiC結晶粒子が焼結して元の木の細胞壁を構成していることが分かる。

4. まとめ

木材に TTiP を含浸させ、それを加水分解することによって木材内部にチタニアゲルを固定し、それを Ar 雰囲気下にて1400~1600℃で焼成することにより TiC 化

した。えられた TiC 化木は、元の木と同じ外観および微構造を有していた。なお、えられた TiC 化木の強度は、現段階においては低く、今後、焼結性を高める等の検討が必要である。

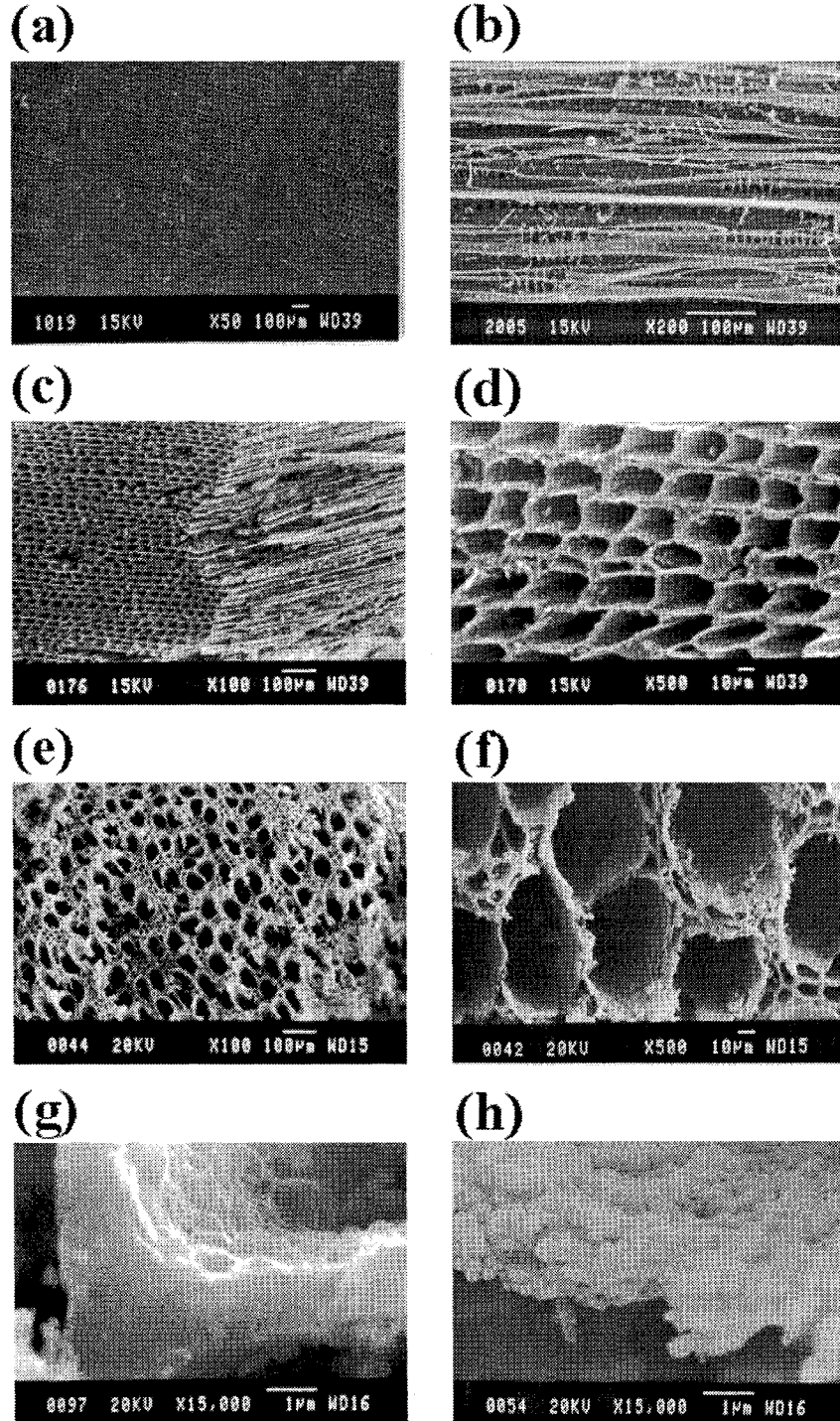


Fig. 5 SEM photographs of various kinds of TiC woods: (a) & (b) fir; (c), (d) & (g) cedar; (e), (f) & (h) katsura tree.

謝辞

本研究は、(財)石川カーボン科学技術振興財団の助成により行われたもので、ここに厚く感謝の意を表す。

参考文献

- 1) A. H. Heuer, D. J. Fink, V. J. Laraia, J. L. Arias, P. D. Calvert, K. Kendall, G. L. Messing, J. Blackwell, P. C. Rieke, D. H. Thompson, A. P. Wheeler, A. Veis and A. I. Caplan, *Science*, **255** 1098-105 (1992).
- 2) R.E. Newnham and G. R. Ruschau, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** 463-80 (1991).
- 3) R. E. Newnham, D. P. Skinner and L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.*, **13** 599-607 (1978).
- 4) G. Scurfield, E. R. Segnit and C. A. Anderson, *Scanning Electron Microscopy 1974 (part II)*, 389-396.
- 5) G. Scurfield, *Aust. J. Bot.*, **27** 377-90 (1979).
- 6) R. F. Leo and E. S. Barghoorn, *Botanical museum leaflet, Harvard University*, **25** [1] 1-47 (1976).
- 7) T. Ota, M. Takahashi, T. Hibi, M. Ozawa, S. Suzuki, Y. Hikichi and H. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [12] 3409-11 (1995).
- 8) H. Takase, N. Kinoshita, H. Miyazaki, T. Hirashita, T. Ota, K. Daimon and Y. Hikichi, *Trans. MRS-J.*, **25** 637-640 (2000).
- 9) 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).
- 10) T. Hirashita, H. Miyazaki, H. Takase, N. Kinoshita, T. Ota and H. Suzuki, *Ceram. Trans.*, **112** 521-526 (2001).