

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13823

研究課題名(和文) バイオミネラリゼーションに倣う新材料創成 - 石灰鱗の制御への挑戦 -

研究課題名(英文) New material creation following biomineralization - Challenge to control lime scale -

研究代表者

祖山 均 (Soyama, Hitoshi)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：90211995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：貝類や甲殻類などのバイオミネラリゼーションに倣った構造材料に適用可能な炭酸カルシウム生成を目的として、貝や蟹などバイオミネラリゼーションで生成された材料の機械的特性を調べ、水垢などの石灰鱗に着想を得て、レーザーによる炭酸カルシウムの生成を試みた。その結果、多くの貝殻はアラゴナイトであり、貝殻外部やホタテはカルサイトであり、アラゴナイトの降伏応力は1GPa程度、カルサイトの降伏応力は約400MPaであることを、微小押込み試験を用いた逆問題解析により明らかにした。また、炭酸水素カルシウム水溶液中に設置した試験片にレーザーを照射して炭酸カルシウムを生成できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：In order to generate calcium carbonate applicable to structural materials that follow biomineralization such as shell and crustaceans, mechanical properties of materials produced by biomineralization such as shell and crab were investigated, and production of calcium carbonate by laser was tried inspiring by lime scale such as water scale. It was revealed that many shells were aragonite, the exterior shell and the scallops were calcite, that the yield stress of aragonite was about 1 GPa and the yield stress of calcite was about 400 MPa using an inverse analysis of an indentation test. It was also demonstrated that calcium carbonate could be generated by irradiating a laser beam to a test specimen placed in the aqueous calcium hydrogen carbonate solution.

研究分野：知的計測評価学

キーワード：石灰鱗 炭酸カルシウム バイオミネラリゼーション レーザ アラゴナイト カルサイト

### 1. 研究開始当初の背景

バイオミネラリゼーションとは、生物が無機鉱物を生成する作用を意味する。国内では真珠のバイオミネラリゼーションに関する研究が古くから行われており、「バイオミネラリゼーションとそれに倣う新機能材料の創製、普及版、監修加藤隆史(2014)」がまとめられ、国外でも鉱物学、溶液化学、生化学、分子生物学、生理学、惑星科学等の観点から研究は進められているが、バイオミネラリゼーションを材料力学的観点から捉えて、構造材料を生成する研究はない。

本研究では、甲殻類や貝類のバイオミネラリゼーションのマイクロ・ナノ構造に着目し、構造材料となり得る炭酸カルシウム製材料の創成に挑戦した。本研究の着想は、研究代表者の英国での2年間の研究生生活を通じて、容易に強固な水垢が電気ケトル内に生じる事実に着目し、その微細構造をSEM観察したところ、水垢が石灰鱗と呼ばれるような、甲殻類と同様なマイクロ・ナノ構造を有する事実に基づく。

また、軽量で高い強度を有する材料が求められており、バイオミネラリゼーションによる材料も有用で、かつ、主成分がCaであり生成の際にCO<sub>2</sub>を固定化し、ほとんどが常温常圧で生成可能であるため環境に対して低負荷であるとされ、新機能材料の創製のモデルとなり得る。

生体鉱物の一種である貝殻および骨はCaを主成分としながらも高い強度を有することが知られており、貝殻は炭酸カルシウムを主成分とした、レンガ状に積層した構造になっているため、その構造が強度に与える影響が注目され、貝殻の構造を模倣した材料の創製により軽量で高強度な材料を創製できる可能性がある。しかし、炭酸カルシウムの一般的な製造方法は、Ca(OH)<sub>2</sub>にCO<sub>2</sub>を吹き込んで沈殿させて炭酸カルシウムCaCO<sub>3</sub>の粉末を得る方法であり、構造物への適用は困難である。すなわち、炭酸カルシウムを構造材料として使用するための製造方法が確立されていない。

### 2. 研究の目的

構造材料となり得る、バイオミネラリゼーションに倣った新規材料の生成法の構築を目的として、まず、バイオミネラリゼーションで生成された材料を材料力学的観点で評価して、マイクロ・ナノ構造に着目してカニの甲殻や貝殻などのバイオミネラリゼーションで生成された炭酸カルシウム製材料の機械的材料特性を明らかにした。また、水垢などに見られる石灰鱗や、コンクリートの白華現象であるエフロレッセンスに着目して、人工的な石灰化現象を活用した炭酸カルシウム製材料の創成を図り、甲殻や貝殻と同等な高強度を有する石灰鱗の生成に挑戦した。本研究では、二酸化炭素を有効利用して石灰鱗(炭酸カルシウム製材料)を生成するとと

もに、石灰鱗を生体材料や機械材料、構造材料として活用すべく、局所的な石灰化の生成を制御して、任意形状の石灰鱗(炭酸カルシウム)の生成を目指し、具体的には以下の項目を実施した。

- (1) バイオミネラリゼーションで生成された材料のSEM観察
- (2) バイオミネラリゼーションで生成された材料のX線回折による結晶解析
- (3) バイオミネラリゼーションで生成された材料の機械的特性の評価
- (4) 構造材料用炭酸カルシウムの生成

### 3. 研究の方法

- (1) バイオミネラリゼーションで生成された材料のSEM観察

甲殻類や貝類などのバイオミネラリゼーションで生成された炭酸カルシウム製材料の高強度の機構を解明するために、その階層的組織構造に着目して、走査型電子顕微鏡SEMを用いてマイクロ・ナノ構造を観察した。なお、甲殻類、貝類ともに、外表面および内表面ならびに断面の各面における階層的組織構造の異方性に着目してSEM観察した。

- (2) バイオミネラリゼーションで生成された材料のX線回折による結晶解析

炭酸カルシウムの結晶には、三方晶系のカルサイトと、斜方晶系のアラゴナイトが存在し、機械的特性が大きく異なることが予想されることから、X線回折を用いて結晶構造を調べた。使用した管球はCu管球で、K $\alpha$ 線を使用し、管電圧を40kV、管電流を40mAとした。

- (3) バイオミネラリゼーションで生成された材料の機械的特性の評価

バイオミネラリゼーションの機械的特性を明らかにするために、研究代表者らが構築した微小押し込み試験を用いた逆問題解析(引用文献①)により降伏応力を評価した。具体的には、先端半径50 $\mu$ mの球状ダイヤモンド圧子を用いて、最大押し込み荷重P<sub>max</sub>を0.49N、荷重分割数500、圧子押し込み時間10s、荷重保持時間1s、除荷時間10s、ステップインターバル20msとし、微小圧子押し込み試験を行った。一方、汎用構造解析プログラムMSC.Marcを用いた有限要素解析を行い、逆問題解析により降伏応力を同定した。有限要素解析では、軸対称有限要素モデルを用い、球状圧子を剛体とし、試験片は半径1mm、深さ1mm、要素数2709、接点数2811の等方弾塑性体とし、境界条件として、試験片の底面の深さ方向の変位を固定して解析した。降伏条件には、Von Misesの降伏条件を用いた。

- (4) 構造材料用炭酸カルシウムの生成

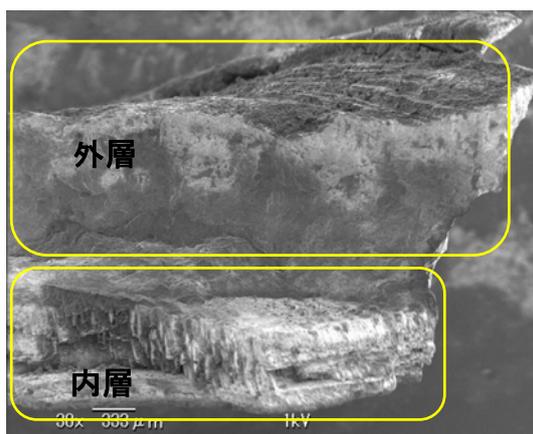
本研究では、構造材料として利用可能な炭酸カルシウムを生成する手法の構築には配管に付着する炭酸カルシウムスケールに着

目し、炭酸カルシウムスケールは水温が高いところで生成しやすいことに着目し、金属基板を加熱し、さらに局所的加熱するためにレーザーを用いて制御性に優れた炭酸カルシウム膜の生成を試みた。生成条件の最適化のために、往復運動する試験片に対してレーザー出力、集光レンズと試験片の距離、試験片の移動速度、液温およびレーザーの照射時間を変化させて炭酸カルシウムを生成してその膜厚の測定を行い、種々の因子が炭酸カルシウム形成に与える影響を明らかにした。

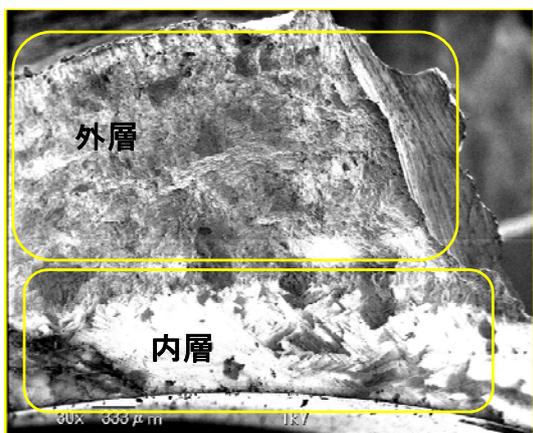
#### 4. 研究成果

(1) バイオミネラリゼーションで生成された材料のSEM観察

図1には、バイオミネラリゼーションの一例としてツブガイの断面（(a)は成長方向に平行な面、(b)は成長方向に垂直な面）をSEMで観察した結果を示す。さらに、図2には、拡大して観察した様相を示す。なお図1の寸法のバーは 333  $\mu\text{m}$  で、図2の寸法のバーは 10  $\mu\text{m}$  である。図1、図2に示すように、SEM観察により、成長方向に平行な面と垂直な面では構造が異なることが明らかになった。なお、後述するように、ツブガイでは内層と外層の結晶構造が異なることが判明した。

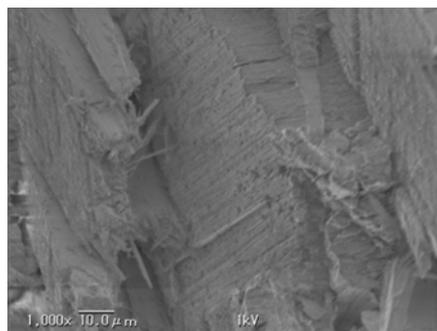


(a) 成長方向に対して平行な面

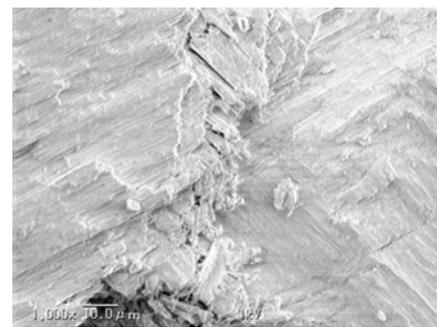


(b) 成長方向に対して垂直な面

図1 ツブガイの断面のSEM観察



(a) 成長方向に対して平行な面の内層

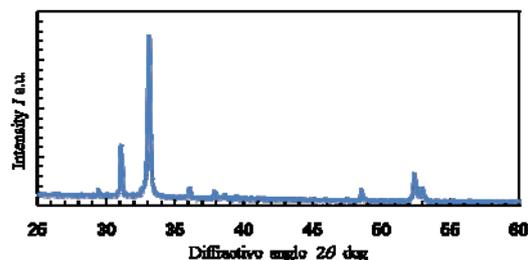


(b) 成長方向に対して垂直な面の内層

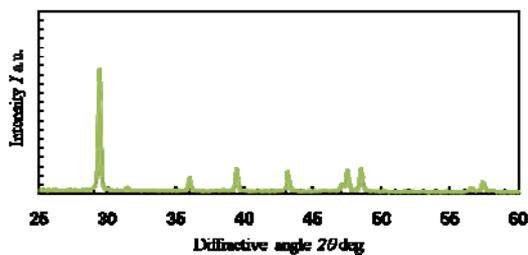
図2 ツブガイの断面のSEM観察(拡大)

(2) バイオミネラリゼーションで生成された材料のX線回折による結晶解析

図3には、バイオミネラリゼーションで生成された材料のX線回折による結晶解析の一例として、ツブガイの内層と外層（図1参照）をX線回折で解析した結果を示す。X線回折の結果、ツブガイの内層はアラゴナイトであり、外層はカルサイトであることが判明した。これまでに、多くの貝殻はアラゴナイトであるが、ホタテはカルサイトであることが判明している。



(a) 内層



(b) 外層

図3 ツブガイのX線回折結果

(3) バイオミネラリゼーションで生成された材料の機械的特性の評価

微小圧子押し込み試験によりツブガイの断面の硬度を計測した結果、断面平行内層>内面>断面垂直内層>断面平行外層>外面>断面垂直外層であった。したがって、アラゴナイトの内層のほうがカルサイトの外層よりも硬いことが判明した。

表 1 機械的特性

		$E_I$ GPa	$\sigma_y$ MPa	$n$
アサリ	内層	22.0	1018	0.060
	外層	14.8	406	0.001
ハマグリ	内層	29.4	1013	0.500
ホタテ	内層	22.4	432	0.434
堂満蟹	外層	5.8	56	0.388

(4) 構造材料用炭酸カルシウムの生成

図 4 には、炭酸水素カルシウム  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  水溶液中に設置したステンレス鋼製試験片表面に、波長 532 nm、最大定格出力 1.5 W の連続発振 DPSS Nd: YAG レーザを照射して、試験片表面を局部的に加熱して炭酸カルシウムを生成させた様相を示す。なおレーザ出力は 1.5 W、レーザの走査速度は 0.05 mm/s、水温は 30°C として 1 時間照射した。図 5 には、X 線回折で分析した結果を示す。 $2\theta = 29.4$  deg 付近にみられるピークは炭酸カルシウム的一种であるカルサイトの(104)面のピークであり、本実験により炭酸カルシウムを生成できたといえる。そのほかのピークは基板の成分のピークである。

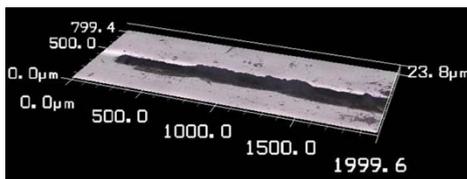


図 4 レーザによる炭酸カルシウムの生成

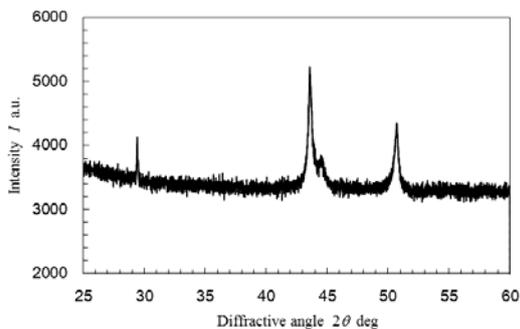


図 5 レーザで生成した炭酸カルシウムの X 線回折による分析結果

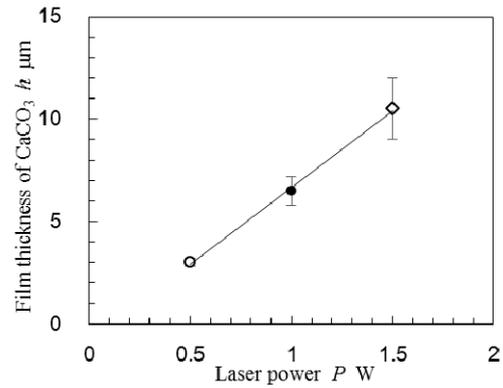


図 6 レーザパワーと膜厚の関係

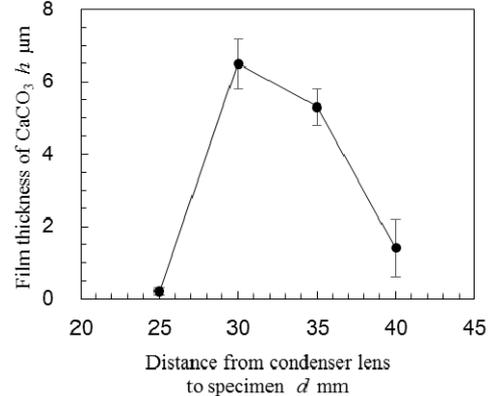


図 7 レンズから試験片の距離と膜厚の関係

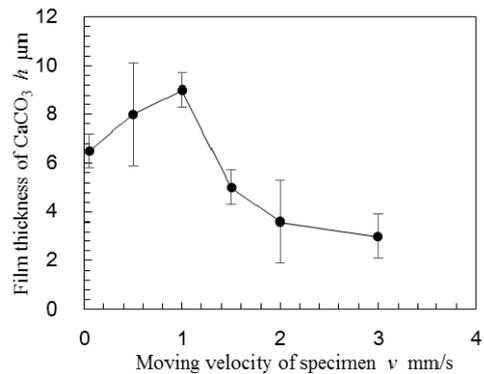


図 8 レーザの走査速度と膜厚の関係

図 6 には、レーザパワーと炭酸カルシウム膜の膜厚の関係を示す。本実験の範囲内では、レーザパワーに比例して膜厚が増大した。

図 7 には、レンズから試験片までの距離と炭酸カルシウム膜の膜厚の関係を示す。本実験では、焦点距離 30 mm の凸レンズを用い、水槽と試験片との距離は 3 mm 一定とした。本実験の範囲では、ほぼ凸レンズの焦点距離の位置で膜厚が極大を示した。

図 7 には、レーザの走査速度と炭酸カルシウム膜の膜厚の関係を示す。図 7 より、走査速度が 1.0 mm/s までは炭酸カルシウムの膜厚は増大し、その後試験片の移動速度の増大とともに膜厚は減少した。本実験では 10 mm 間を一定の速度で往復運動させており、試験

片の移動速度の増大に伴いレーザーの照射回数が増加する。一方、走査速度の増大に伴いレーザー光照射間隔が短くなり1回の照射での材料の吸収率は低下する。また、走査速度の増大に伴って照射間隔が短くなるために熱伝導により試験片表面が冷却される。さらに、水中で試験片を移動させているために、走査速度の増大に伴い、試験片表面が冷却され炭酸カルシウムが生成にくくなると考えられる。したがって、走査速度の増大に伴って材料の吸収率が低下する一方、レーザーの照射頻度が高くなるためこれら両者の作用により炭酸カルシウムの膜厚が 1.0 mm/s において最大値を示したと考えられる。

#### <引用文献>

- ① 西川・河原木・祖山, 日本機械学会論文集(A編), 76, 1781-1788(2010)

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① 星野純輝, 祖山均, レーザ照射による金属表面での炭酸カルシウム膜の作製, 日本機械学会論文集, 査読有, 83巻, 2017, paper No. 16-00502, pp. 1-11.  
DOI:10.1299/transjsme.16-00502.

[学会発表] (計5件)

- ① 星野純輝, 祖山均, レーザ照射による炭酸カルシウムの作製, 日本機械学会東北支部第52期総会・講演会, 2017年3月14日, 東北大学(仙台)
- ② 松田究平, 祖山均, 貝殻の機械的特性に及ぼす水分量の影響, 日本機械学会東北支部第52期総会・講演会, 2017年3月14日, 東北大学(仙台)
- ③ 星野純輝, 祖山均, 金属表面での炭酸カルシウム膜形成における温度の影響, 日本機械学会東北支部第52期秋季講演会, 2016年9月17日, 秋田県民会館(秋田)
- ④ 松田究平, 星野純輝, 高桑脩, 祖山均, 微小圧子押し込み試験を用いた逆問題解析による生体鉱物の機械的特性の評価, 日本材料学会第65期学術講演会, 2016年5月29日, 富山大学(富山)
- ⑤ 星野純輝, 松田究平, 高桑脩, 祖山均, 微小圧子押し込み試験による生体鉱物の機械的特性の評価, 日本機械学会東北支部第51期秋季講演会, 2015年9月26日, いわき高専(福島)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mm.mech.tohoku.ac.jp/menu12/index4.html>

アウトリーチ活動:

2015年8月7日ひらめき☆ときめきサイエンスを実施, 中学生19名参加。

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

祖山 均 (SOYAMA HITOSHI)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90211995

##### (2) 研究分担者

高桑 脩 (TAKAKUWA OSAMU)  
九州大学・水素材料先端科学研究センター・特任准教授  
研究者番号: 60633518  
青柳 吉輝 (AOYAGI YOSHITERU)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 70433737