東北大学金属材料研究所 平成21年度採択 所内助成研究成果報告会 **予稿集**

平成 23 年 7 月 20 日(水) 東北大学金属材料研究所 本多記念館 3F 視聴覚室



Oナノマテリアル機能創製研究事業に係る研究プログラム助成

<13:20~14:00>

「金属ガラス近似結晶の構造評価」

(杉山 和正 教授)

- <14:00~14:40>
 - 「f 電子系酸化物のナノ構造制御による高品位燃料開発とスピン物性開拓」 (山村 朝雄 助教) ・・・P3

•••P1

Oナノマテリアル機能創製研究事業若手研究者研究助成

<14:40~15:20>

「電気伝導性遷移金属酸化物の新物性創製と制御」 (福村 知昭 准教授) ・・・P5

<15:35~16:15>

「高分解能X線回折装置による合金組織のナノ構造欠陥の解析」 (佐藤 成男 准教授) ・・・P7

<16:15~16:55>

- (平成 20 年度採択課題)
 - 「硬組織親和型ベースバイオマテリアルの創出と骨融合制御」 (赤堀 俊和 准教授) ・・・P9

金属ガラスと近似結晶の構造評価

ランダム構造物質学研究部門 杉山和正、志村玲子 金属ガラス総合研究センター 横山嘉彦

Structural Analysis of Metallic Glasses and their Crystalline Approximants

Chemical Physics of Non-Crystalline Materials K.Sugiyama, and R.Simura Advanced Research Center of Metallic Glasses Y.Yokoyama

1. はじめに

従来の結晶には存在しない対称性を持つ準結晶の研究過程で、数ナノメータサイズに も達する正 20 面体アトムクラスターが発見された。そして最近では、金属ガラスの物理 化学的特性と正 20 面体アトムクラスターとの関連性も強く指摘されている。すなわち、 前世紀後半から急速に注目を集めてきた準結晶および金属ガラスなどランダム系金属材 料の特性を理解するキーポイントは、通常の結晶には存在しない正 20 面体アトムクラス ター構造にあると考えられる。そこで本研究は、優れた材料特性を示す金属ガラスの構 造解明という研究分野に、"金属ガラス近似結晶"という新しい研究指針を萌芽させ、金 属ガラスに存在する正 20 面体アトムクラスター構造と金属材料の物理化学的特性との関 連性を解明することを目的とした。

2. 金属ガラスの構造と近似結晶の構造

<u>2.1. 2元系 Zr-Pd および Zr-Pt 金属ガラス[1]</u>

金属ガラスの中には低温の熱処理によって、準結晶相を晶出するものがある。特に Zr 基金属ガラスに Pt および Pd などの貴金属元素を添加するとこの現象が再現よく観察で きるため、Pt および Pd 周囲に 20 面体対称を示す特異な短距離秩序構造があるのではな いかと考えられてきた。このような金属ガラスの構造解析には、本研究グループで開発 したX線異常散乱法とリバースモンテカルロ法をドッキングした AXS-RMC 法の適用が 効果的である。 詳細は原著論文に譲るが、 Pd および Zr 吸収端で行った Zr₇₀Pd₃₀ 金属ガラ スの環境構造関数を AXS-RMC 法によって構造解析することによって、Pd 周囲に非常に 多くの 20 面体構造が存在することが判明した。すなわち、Zr70Pd30 金属ガラスの局所構 造単位は、その近似結晶である ZrPd 準結晶の局所構造との対応がよいと理解できる。 同 様に Zr-Pt 系金属ガラスの構造解析を AXS-RMC 法で行った結果、Pt 周囲にも 20 面体構 造が卓越する結果が得られた。Zr₈₀Pt₂₀金属ガラスからは準結晶が結晶化するが、Zr₇₃Pt₂₇ 金属ガラスからは通常の結晶相 Zr₅Pt₃が結晶化する。結晶相 Zr₅Pt₃の Pt 周囲の局所構造 にも、崩れた 20 面体構造が存在することを考慮すると、準結晶および結晶相 Zr₃Pt₃いず れも Zr-Pt 系金属ガラス相の近似結晶と考えることができる。Pt 周囲に観察できる 20 面 体構造には、Pt 量が増大するにしたがって Pt-Pt 相関が観察されるようになり、この原子 相関の違いが、結晶相の違いに対応していると考えることができた。

<u>2.2. 2元系 Zr-Cu 金属ガラス[2]</u>

準結晶相を晶出しない Zr₅₀Cu₅₀金属ガラスの構造解析結果も紹介しよう。AXS-RMC 法 で得られた二体分布関数 g_{ZrCu}(r) より、最近接 Zr-Cu 相関距離 0.282nm は Goldschmidt 半径和(Zr-Cu=0.286nm)より短く、Zr50Cu50非晶質合金では異種元素相関に若干の強い 結合があることが判明した。詳細は原著論文に譲るが、Zr50Cu50 非晶質金属のボロノイ多 面体は五角形の面で囲まれていることが多く、剛体球の最密不規則構造(DRPHS)および MD計算で得られた解析結果と非常に良い一致を示している。すなわち、Zr50Cu50 非晶質 合金の構造は、古くからランダム構造モデルとして汎用されている DRPHS モデルで十分 に近似できると考えられる。Zr₅₀Cu₅₀非晶質金属の構造に存在するボロノイ多面体の頻度 分布を Zr 周囲および Cu 周囲を比較すると、サイズの小さな Cu のほうがサイズの大き な Zr よりも 20 面体配位を好むことが明らかである。この解析結果は、Cu に配位する Cu および Zr の平均サイズと中心の Cu の金属半径の比率(R*=0.88)が Zr の場合(R*=1.10) より理想的な 20 面体の値(R*=0.90)に近いこととよく対応する。 すなわち、 ランダム構造 モデルを基盤とする Zr₅₀Cu₅₀ 非晶質合金の合金組成は、Cu 周囲の 20 面体配位に適して いる環境を形成していると解釈できる。しかし、この組成近傍の2元系 Zr-Cu 金属ガラ スを熱処理しても、局所的に20面体構造をもつような結晶相は見当たらない。すなわち、 金属ガラスに存在する局所構造単位は、熱処理によって初期成長する結晶相の局所構造 単位とは必ずしも一致しないと理解できる。

3. まとめ

準結晶を晶出しない Zr₅₀Cu₅₀ 金属ガラスにおいても、20 面体構造の存在頻度が高いこ とを考慮すると、金属ガラスに存在する 20 面体構造は準結晶の晶出よりもむしろガラス 構造に特徴的な構造単位と考えることができる。そして、準結晶の晶出にはこの短距離 秩序構造のほかに何らかの別の要素が深くかかわっていると考えることができる。著者 らは、AXS-RMC 解析によって得られた Zr-Pd 相関距離には Goldshemidt 半径よりもかな り短いものが頻繁に存在するため、低温の熱処理によって容易に破壊されないような結 合性が強い化学的短距離秩序構造と、金属ガラス特有の幾何学的短距離秩序構造(20 面 体構造)の両者が共存したときに、特殊な結晶化プロセスをとるのではないかと考えて いる。そして、Zr-Cu 系金属ガラスの場合、強い結合が存在しないため熱処理に伴ってよ り安定な通常の局所構造単位に容易に変化してしまうのであろう。最後に、本研究で実 施した3元系金属ガラスの構造解析の結果でも、ここで紹介した2元系金属ガラスでそ の存在が確定できた 20 面体構造が普遍的に観察できることを付記しておく。

参考文献

[1] K.Sugiyama, T.Muto, T.Kawamata, Y.Yokoyama and Y.Waseda: Phillos. Mag., 91, 2962(2011)
[2] T.Kawamata, Y.Yokoyama, M.Saito, K.Sugiyama and Y.Waseda: Mater. Tans. 51, 1796 (2010).

f電子系酸化物のナノ構造制御による高品位燃料開発とスピン物性開拓 放射線金属化学研究部門 山村朝雄、李徳新、本間佳哉、四竃樹男

Nano-structure control of oxides with *f*-electron elements for high-grade nuclear-fuel and spin physics Radiochemistry of Metals T. Yamamura, D.X. Li, Y. Homma, T. Shikama

はじめに

酸化物超伝導体、酸化物半導体の例を引くまでもなく酸化物は重要な材料であり、希土類、ア クチノイドの酸化物でもf電子の機能に基づく材料が利用されている。原子炉燃料である二酸化 ウランや、我が国でもプルサーマル発電で利用が開始された混合酸化物(MOX)燃料である二酸 化アクチノイドの混合物は、原子核の核的性質とともに酸化物の耐熱性、耐照射性の機能が利用 された好例である。

酸化物の製造法には改良の余地がある。MOX 燃料製造の ために、現行法の共沈法、溶媒蒸発法では、アクチノイド6 価酸化物の焙焼と、アクチノイド4 価酸化物への水素還元、 粉砕、混合、造粒、顆粒サイズの選別との多段階のプロセス を経る。超臨界水熱合成により二酸化アクチノイドの製造は 私たちが初めて実証し〔1〕、一段のプロセスで酸化物の結晶 形、粒径、O/U 比の制御を行えることを示してきた。私たち は最近、100°C もの低温低圧水熱合成で二酸化ウラン結晶を 調製可能な結晶形成テンプレート合成法を開発した。本事業 では、この手法を発展させ、f 電子の磁性の材料科学への寄 与を開拓することを目的とした。

低温低圧水熱法による二酸化アクチノイドのナノ構造制御

電解装置を用いて流通セルでU^{VI}O₂(NO₃)₂水溶液を電解し、 U^{IV}への還元を行った。ハステロイ C-276 製反応容器内で反 応温度まで昇温し、30分間反応温度を維持したのち、30分間 で急冷し開封した。内容物を取り出し真空乾燥した。

この水熱反応 UO₂ 生成に対するアルデヒドの効果は顕著 である。添加剤なしでは 450°C でも UO₂ が生成せず、エタノ ールでは 450°C でようやく UO₂ が生成する。芳香族アルデヒ ドでも UO₂ が生成しない。しかし、アルキルアルデヒドのう ち特に鎖長の短いアセトアルデヒド (AA)、プロピオンアル デヒド (PA)、シクロヘキサンカルバルデヒド (CA) を作用 させると、60°C までの低温で UO_{2+x} の水熱合成が進行する ことが判明した。低温での UO_{2+x} 生成物は、大きな不定比性 x と有機物の取り込みを示し、UO_{2.1}(C₅H₅O_{2.5})のような組成 を与えた。帯磁率の測定より、アセトアルデヒドを添加剤と したとき、450°C ($x \sim 0.06$) では常磁性 U⁵⁺の寄与、140°C ($x \sim 0.12$) で反磁性 U⁶⁺の寄与を示した。このような新たな 二酸化アクチノイドの調製法と物性化学制御は、核燃料製造







図 2 帯磁率の修正キュリー・ ワイス解析により得られた有 効磁気モーメント(上)とワイ ス温度(下)の水熱合成温度 (*T*_{proc})依存性。点線は定比 UO₂に対する値を示す。

法としての新たな発展のみならず、無機-有機ハイブリッド物質の可能性の観点から大変興味深い。

水熱合成法による複合酸化物調製法の開発

アルデヒド添加法の発展として、ウランとバナジウムの 無機化学的類似性に基づいて VO₂、V₂O₃の低温水熱法を 開発した。この上で、ZnV₂O₄をはじめとする複合酸化物 の調製を、通常 800-1000℃ を要する高温固態焼結法と比較 して 300-400℃ の低温で実施できる水熱法を開発した。

メスバウアー法による高品位酸化物燃料の評価

二酸化アクチノイドの化学結合状態は、アクチノイドイ オンの価数が主要な指標となる。²⁴¹Am を親核種とする ²³⁷Npの γ 遷移($E_{\gamma\Box}$ = 59.54keV)の超微細相互作用を通じて ネプツニウムやアメリシウムの価数を正確に決定できる。

ネプツニウムの励起状態、つまりアメリシウムの酸化状 態は4価と5価が拮抗するが(図3)、混合酸化物を水素還 元雰囲気中でパラジウムと固相反応させた Pd-7.5% (Pu_{0.9}Am_{0.1})合金が線源の場合、半値幅の狭いシングルピ ークとなり理想的な²³⁷Npメスバウアー用線源となること を実証した。本研究により、MOX 燃料中のマイナーアク チノイドであるアメリシウムやネプツニウムの価数決定が できるようになったと同時に、各種ネプツニウム化合物の 電子状態を調べるための²⁴¹Am線源の製造法が確立した。 今後、線源の高強度化ならびに半導体検出器による高分解 能化を図り、さらに質の高いデータを得る計画である。







率の周波数(*ω*)依存性

f電子系複合酸化物の特異なスピン秩序の研究

パイロクロア A₂B₂O₇ (A= f 電子系元素、B= d 電子系元

素)に属する複合酸化物 Dy₂Ti₂O₇と Ho₂Ti₂O₇は 50 mK 以上で長距離秩序を示さず、磁気フラストレーション基底状態の一種である巨視的に縮退したスピンアイスを示す。超高温電気炉を利用すると高温固態焼結法(1300°C×75h)で単一相 Dy₂Ti₂O₇と Ho₂Ti₂O₇を調製できた。交流磁化率の周波数(ω)依存性(図 4)と外部磁場(H_{dc})依存性によれば、一定の磁場範囲と周波数範囲において 2 つの特徴的な極大が現れ、周波数の減少とともに低温側に移動するスピン凍結現象が観測された。Ho₂Ti₂O₇における交流磁化率の周波数依存性より、 δT_f (= $\Delta T_f/(T_f \Delta \log \omega)$)は、高温側で $\delta T_{f1} = 0.090$ 、低温側で $\delta T_{f2} = 0.045$ である。なお、 $\delta T_{f1} \geq \delta T_{f2}$ は外部磁場及び周波数範囲の変化に敏感に変化する。

おわりに

アルデヒド添加剤を用いる低温水熱合成法により、二酸化アクチノイド純良結晶の調製をマイルドな条件で行うことが期待でき、メスバウアー分光法用²⁴¹Am線源作製と合わせて原子炉用高品位燃料の製造技術を確立する重要な研究である。また、同水熱法によれば低温で複合酸化物の調製が期待でき、f電子系固有の磁気特性を引き出すことが期待できる。

- [1] 山村朝雄ら、アクチノイド酸化物の結晶の製造方法、PCT/JP2009/055458, 2009年.
- [2] 山村朝雄ら、アルデヒドを用いた水熱合成反応の制御方法. P20100092, 2010年.

電気伝導性遷移金属酸化物の新物性創製と制御

超構造薄膜化学研究部門*、東北大学原子分子材料科学高等研究機構**

福村知昭^{*}、平賀広貴^{**}、山崎高志^{*}、劉富才^{*}、上野和紀^{**}、塚崎敦^{*}、牧野哲征^{**}、川崎雅司^{*,**}

Creation and control of novel functionalities in electrically conducting transition metal oxides Superstructured Thin Film Chemistry^{*}, WPI-AIMR^{**}

T. Fukumura,^{*} H. Hiraga,^{**} T. Yamasaki,^{*} F. Liu,^{*} K. Ueno,^{**} A. Tsukazaki,^{*} T. Makino,^{**} M. Kawasaki^{*,**}

今まで応用に重要であった遷移金属酸化物材料は主にフェライトやチタン酸化物など磁性もし くは誘電性絶縁体がほとんどであった。しかし、銅酸化物で高温超電導が発見されて以降、電気 伝導性を持つ遷移金属酸化物に関心が集まり、今日では非常に活発な研究が行われている[1]。な かでもペロブスカイト型遷移金属酸化物は強相関系としての性質から、高温超電導や超巨大磁気 抵抗など多様な磁性・金属相が協同的に発現するという大変興味深い性質を示す。その一方で、 酸化亜鉛や二酸化チタンといった二元酸化物は薄膜技術の進歩とともに、従来のセラミックスの 性質に加えてワイドギャップ半導体の性質が見出されており、透明エレクトロニクスや短波長光 応用に期待が持たれている。本研究では、電気伝導性を有する遷移金属酸化物、なかでも半導体 に近い性質を有する物質、にスポットを当て、高品質エピタキシャル薄膜作製、非平衡相の創製 と新物性の探索、および物性の制御を行なうことを目的とする。特に、最近になってエピタキシ ャル成長が可能であることがわかったデラフォサイト型銅酸化物 CuTMO2(TM:3d 遷移金属)の 薄膜成長とその電子・磁気・光物性を明らかにして、酸化物エレクトロニクスに資する新物質系 として機能開拓することを目的とする。そして、非平衡成長によるキャリアドーピングによる新 物性の探索を行う。このキャリアドーピングについては、化学ドーピングや高濃度キャリアドー ピングが可能な電界効果を用いて、CuTMO2のみならず、様々な遷移金属酸化物をターゲットに して、新物性・電子相の創出をねらう。

1. デラフォサイト型 CuTMO2 薄膜(TM = Sc, Cr, Mn, Fe, Co)のエピタキシャル成長と物性

デラフォサイト型酸化物 CuAlO₂において透明酸化物では珍しい p 型伝導が 1997 年に東工大の グループから報告された[2]。それ以来、CuAlO₂ 等の物質では透明導電体薄膜としての研究がさ かんに行われている。そして最近では、デラフォサイト構造がスピンフラストレーションを有す る結晶構造であることから、B サイトが遷移金属からなる CuFeO₂ などでマルチフェロイック特 性も含めた磁性の研究もさかんである[3]。前者の透明導電体の研究では薄膜材料の研究が中心で あるが、後者の磁性を含む物性研究ではバルク結晶が用いられてきた。

CuTMO₂の研究は当初の実験の失敗が発端である。スピネル酸化物 CuMn₂O₄の薄膜成長をエピ タキシャル成長用基板として選んだスピネル構造 MgAl₂O₄単結晶基板上にパルスレーザー堆積法 で試みたところ、CuMn₂O₄相がほとんど現れなかった。その代わりに別のエピタキシャル相の存 たたデオオキな強度の Y 独同振ビークが観測され

在を示す大きな強度の X 線回折ピークが観測され、 同定を試みた結果、単斜晶構造の CuMnO₂であった。 この物質の薄膜化に関する研究はそれまでなく、デ ラフォサイト型 CuTMO₂の薄膜材料の研究がスター トした。(CuMnO₂の場合、Mn³⁺イオンの Jahn-Teller 効果により、デラフォサイト構造が変形したクレド ネライト構造をとる。)なお、デラフォサイト型酸化 物のエピタキシャル薄膜成長は一般にサファイア単 結晶基板が用いられるが、CuMnO₂ はサファイア基 板よりも MgAl₂O₄基板上に良質な結晶ができる(図 1)。したがって、当初のこの基板の使用も CuMnO₂ 薄膜のエピタキシャル成長の偶然の成功に貢献した 一因であった。CuMnO₂に引き続き、CuScO₂、CuCrO₂、 CuFeO₂、および CuCoO₂についてもエピタキシャル 成長に成功した[4-7]。

図2にCuMnO2薄膜の磁化曲線を示す。20K以下



図 1 (a) MgAl₂O₄ (111)基板および(b)サ ファイア(0001)基板上の CuMnO₂ (001) 薄膜の X 線回折パターン。

では最大で0.04 μ_B/Mnの残留磁化を持つ磁気ヒステリシスが 観測された[4]。これは、反強磁性的なスピン秩序を持つキャ ント磁性を示すと考えられる。CuTMO2 はバルク結晶ではス ピンフラストレーションを示す磁性体として知られているが、 今回の薄膜試料では磁化プラトー等の磁化特性は観測されな かった。

一方で、光吸収特性は B サイトの元素の種類に応じて顕著 に変化した。図 3 に CuTMO₂ 薄膜(TM = Sc, Cr, Mn, Fe, Co)の 吸収スペクトルを示す。CuScO₂では紫外領域に非常に急峻な エキシトンの吸収が観測され、他の物質でも紫外領域に強い 吸収ピークが観測された。CuMnO₂、CuFeO₂、および CuCoO₂ ではそれ以外にバンド内吸収に起因する特徴的な吸収ピーク が見られた[7]。これらの吸収構造は室温においても観測され た。CuScO₂のエキシトン結合エネルギーは 0.4 eV と ZnO よ りもかなり大きい値であった[5]。

2. 強磁性酸化物半導体 EuO のエピタキシャル成長と磁性

EuO は n 型でキュリー温度が 70 - 200 K と電子濃度で大き く変わる強磁性半導体である。この物質は古くから知られて いるが[8]、良質なエピタキシャル薄膜が作製されるようにな ったのはごく最近であり、MBE 法が用いられた[9]。EuO を 用いて酸化物へテロ構造へと展開するには、酸化物薄膜全般 の作製に秀でたパルスレーザー堆積法が望ましい。そこで、 EuO のエピタキシャル薄膜作製に取り組んだ。

アルゴン希釈酸素ガスを用いることで、製膜中の酸素供給 量を精密に制御した結果、EuO 中の酸素欠損量を調製するこ とが可能になった。薄膜の結晶性は MBE 法で作製された薄 膜と同等であり、酸素欠損量の調製により電子濃度を絶縁体 から金属状態まで変えることができた。EuO 薄膜の大気中劣 化を防ぐことができるホールバー構造を開発することで、ホ ール効果の精密測定が可能になり、これまで十分小さく観測 不能とみなされていた EuO の異常ホール効果を観測するこ とに初めて成功した。その結果、EuO の異常ホール効果は金 属酸化物のなかでもかなり大きいことが明らかになった[10]。

3. まとめ

磁性を有する酸化物半導体である CuTMO₂および EuOの薄 膜材料の作製により、CuTMO₂の特徴的な光物性および EuO の異常ホール効果を初めて見出すことができた。今後も酸化 物半導体の様々な機能を物質・物性探索により発掘可能とい える。

References

- [1] J. Heber, Nature **459**, 28 (2009).
- [2] H. Kawazoe et al., Nature **389**, 939 (1997).
- [3] T. Kimura et al., Phys. Rev. B 73, 220401(R) (2006).
- [4] H. Hiraga et al., Appl. Phys. Lett. 95, 032109 (2009).
- [5] H. Hiraga et al., Appl. Phys. Lett. 95, 211908 (2009).
- [6] F. Liu et al., Appl. Phys. Lett. 96, 211904 (2010).
- [7] H. Hiraga et al., Phys. Rev. B, Rapid Commun. in press.
- [8] A. Mauger and C. Godart, Phys. Rep. 141, 51 (1986).
- [9] A. Schmehl et al., Nature Mater. 6, 882 (2007).
- [10] T. Yamasaki et al., Appl. Phys. Lett. 98, 082116 (2011).



図 2 CuMnO₂ (001)薄膜の各温 度における磁化曲線。



図3 Cu*TM*O₂ (001)薄膜(*TM* = Sc, Cr, Mn, Fe, Co)の10 K に おける吸収スペクトル。

高分解能X線回折装置による合金組織のナノ構造欠陥の解析

分析科学研究部門

佐藤成男、我妻和明

Development of analytical method of nano-scale defects in microstructures of alloys by using high-resolution X-ray diffraction

Analytical science

S. Sato, K. Wagatsuma

1. 背景

合金材料の相変態、析出物形成などの現象、ならびに材料強度特性は、そのミクロ組織に敏感 に依存する。したがって、合金組織の高度な制御、またさらなる特性向上を図る場合、ミクロ組 織の定量的な把握が極めて重要となる。ミクロ組織の解析には電子顕微鏡観察を用いるのが一般 的だが、その定量解析では統計精度を上げるためサンプリング数を増やす必要があり、代表値を 得るには多大な労力を必要とする。また、強加工組織やヘテロ構造を有するミクロ組織など複雑 化する組織制御に対し、その定量解析の困難性が増しているのが現状である。

ところで、X線回折法で観測される回折ピークの形状(ラインプロファイル)には、転位、積 層欠陥、またセル構造、小傾角粒界などによりドメイン化された領域に関する情報が含まれてい る。近年、この分野の理論的解釈が進められ、その応用が進められはじめている。一方、ライン プロファイル解析を実用合金に展開する場合、装置、測定法、解析法、それぞれに課題がある。 たとえば、最も信頼性の高いとされる Ungar らの理論¹⁾では、合金組織の結晶方位が完全にラン ダムであることを前提としているが、通常は集合組織などを持つことが多く、それによる解析誤 差を誘引していると考えられる。

本研究では多様な実用合金に対する X 線回折ラインプロファイル解析の実現を目指す。この目 的を実現するため、装置の高性能化を図り、あわせて実用合金を解析する際の課題整理と問題解 決のための測定・解析法を考案する。新たに構築した解析系もとに合金の変形、熱処理に伴うミ クロ組織変化の諸現象を定量的に解釈することを目的とする。

2. X 線回折装置

ラインプロファイル解析では、低次から高次の回折ピークを高い角度分解能で、かつ高いS/N 比で測定する必要がある。高速一次元検出器を備えたBragg-Brentano型回折装置がこの要求をか なえている。本助成により、この機能を有するX線回折装置(Bruker AXS製, D8 Advance)を 導入した。装置構成の模式図をFig.1 に示す。ラインプロファイル解析はピーク形状を詳細に解 析することになるが、X線源からの白色X線、Kα2線がピーク形状を歪めてしまう。そこで、入射

光学系に石英単結晶((1011)面)のJohansson-typeモノクロメーターを利用し、Cu Kα1線に単

色化した。Fig.1 に示す装置により、ゼロ次元検出器を搭載した一般的なX線回折装置に比べ、約2倍以上の角度分解能ながら同等以上の回折強度を得るシステムが構築された。



Figure 1 Schematic diagram of the X-ray diffraction system with a Johansson-type monochromator.

3. 結果

3.1 双晶誘起塑性を示す合金鋼のミクロ組織解析^{2,3)}

高 Mn オーステナイト鋼は優れた延性(60~80%)と 1GPaに迫る引張強さを示す。これは面心立方構造の{111} 面上で生ずる双晶変形がマクロ変形、および結晶粒径微細 化に寄与するためである。この変形様式を持つ鋼はその変 形様式から TWIP(Twinning Induced Plasticity: 双晶誘起 塑性)鋼と呼ばれている。 TWIP 鋼の低い積層欠陥エネルギ ーにより双晶変形が生ずるが、積層欠陥形成エネルギーに 対する転位、積層欠陥形成への効果は十分に検討されてい ないのが現状である。本研究では、積層欠陥エネルギーを 系統的に変えた TWIP 鋼に対し、変形に伴う積層欠陥、転 位等のミクロ組織の変化をラインプロファイル解析から追 跡した。

測定例として積層欠陥エネルギー: 20mJ/m²の TWIP 鋼 に対し、20から 60%の引張変形を与えた試料のラインプ ロファイルの変化を Fig.2 に示す。そのラインプロファイ ル解析から、転位密度は引張歪みに対しほぼ直線的に変化 することが求められた。また、異なる積層欠陥エネルギー



Figure 2 Line profiles of the TWIP steel at nominal tensile strains of 20, 40, and 60%.

の TWIP 鋼に対し同様な解析を行った結果、転位密度は同様な値を示し、転位密度と積層欠陥エ ネルギーとの間に強い相関はないことが明らかになった。一方、結晶子サイズ微細化は積層欠陥 エネルギーの低下により進展することが明らかになった。

析出強化型銅合金における時効析出に与える合金母相のミクロ組織の効果 4.50 3.2

時効析出は溶質元素の拡散を伴うが、その際、合金 母相の転位が拡散を促す。その現象理解には時効処理 時間に伴う転位と溶質元素の挙動を正確に把握する必 要がある。本研究は XAFS、SAXS から時効時間に依 存した溶質元素の挙動を把握し、あわせてラインプロ ファイル解析から転位の再配列を定量的に解析した。 なお、熱処理に伴う転位の回復は集合組織の結晶方位 に依存した不均一な変化を示す。そこで、集合組織の 特定の結晶方位を持つ結晶粒からの回折を選択的に測 定・解析し、結晶子サイズ、転位密度を求めた。

Fig.3 は異なる Ni/Si 比の溶質元素を持つ銅合金に ついて 720K の時効処理に伴う転位密度の変化である。 析出物は Ni₂Si であり、Ni/Si=2.6 が Si 不足、Ni/Si=1.6 が Si 過剰の条件に相当する。過時効となる 20ks にて 転位密度の減少が認められた。その変化は Ni/Si 比に

Dislocation density / 10^{15} m⁻² 6 Ni/Si = 2.0 Onset of Ni/Si = 1.6Peak aging overaging 2 before aging treatment Ω 10^{3} 10^{4} 10^{5} Aging time / s

Ni/Si = 2.6

Figure 3 Variations in dislocation density for the Cu alloys with the different Ni/Si ratios as a function of aging time.

依存し、残存する Si 量が大きくなるにつれ、回復は抑制された。また、結晶子サイズを求めた結 果からも転位の再配列が Si 過剰で抑制されることが示唆された。一方、残存する Ni は転位の回 復挙動に積極的な影響をもたらさないことが明らかになった。

参考文献

1) T.Ungar, A.Borbely, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3173-3175.

- 2) S. Sato, E.P. Kwon, M. Imafuku, K. Wagatsuma, S. Suzuki, Mater. Charact. 62 (2011) 781-788.
- 3) S. Sato, T. Yoshimura, Y. Takahashi, N. Yamada, K. Wagatsuma, S. Suzuki, Powder Diffr. 26 (2011) 129-133.
- 4) S. Sato, Y. Takahashi, K. Wagatsuma, S. Suzuki, Powder Diffr. 25 (2010) 104-107.
- 5) S. Sato, Y. Takahashi, K. Wagatsuma, S. Suzuki, J. JRICu 49 (2010) 107-111.

 硬組織親和型ベースバイオマテリアルの創出と骨融合制御 生体材料学部門
 赤堀俊和、新家光雄、仲井正昭、堤晴美

 Bone-contactablity Control and Development of Bone-compatible Base-biomaterials

Department of Biomaterials Science

T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai and H. Tsutsumi

【緒言】現在まで、実用されている金属系バイオマテリアルのほとんどが構造用として既 に応用されている材料を生体用として転用した場合が多い。近年、上記材料を硬組織(骨) 代替材料として体内に埋入した患者において、繰り返し負荷等による破断および骨とバイ オマテリアルとのヤング率の相違による骨吸収あるいは骨の薄化などの不具合が報告され、 最悪の場合では、再手術を余儀なくされる。このように、バイオマテリアルには高力学機 能性および生体親和性が強く要求される。そこで、Ti および Ti 合金に注目が集まったが、 同材料においても生体内においては生体活性を示さないことが本著者らにおいて既に報告 されている。さらに、国内外において、金属系バイオマテリアルの研究・開発は、ほぼ Ti 合金に限られると言っても過言ではなく、他の金属を主眼に置いたバイオマテリアルの研 究・開発はほとんど行われていないのが現状と言える。そこで、本研究では、Ti と同等の 生体親和性を示すと共に、ヤング率が Ti よりさらに数 GPa 程度低い Zr に着目し、合金設 計を行うことで、力学的特性のバランスに優れ、高生体親和性を有する新規な金属系ベー スバイオマテリアル(基盤生体材料)の創出を目的としている。

【研究成果】Fig.1にZr-5~30Nb 合金(以下、Nb 含有量にて呼称)各供試材におけるヤン グ率および機械的性質を示す。Nb 含有量が 10mass%までの範囲では、同含有量が増加する に伴い、各供試材におけるヤング率は一様に増加する。しかし、Nb 含有量が 10mass%から 20mass%の範囲では、同含有量が増加するに伴い、Zr-Nb 系合金のヤング率は減少する。さ

らにNb含有量が20mass%以上であるZr-Nb
 系合金では、同含有量が増加するのに伴い、
 ヤング率は緩やかに上昇する。Nb含有量の
 変化に伴う各供試材のヤング率は、Ti-(Nb,
 V)系合金の傾向と一致する。

5Nbにおける 0.2 % 耐力および引張強さの 強度差は、10Nb、20Nb および 30Nb のそれ らに比べ大きい。これは、多量のα'相を有 する 5Nb の高加工硬化能に起因すると考え られる。また、比較的多量のω相を有する 10Nb の 0.2 % 耐力(約 860 MPa)および引



Fig.1 Young's moduli and tensile properties of 5Nb, 10Nb, 20Nb, and 30Nb.

張強さ(約870 MPa)は、5Nb、20Nb および30Nb のそれらに比べ、著しく大きい。20mass % 以上のNb 含有量では、0.2%耐力および引張強さが、同量の増加に伴い、固溶強化に伴う 緩やかな上昇を示すと考えられる。しかし、伸びに着目すると、5Nb では約14%であるが、 10Nb では約1.1%と著しく減少する。しかし、20Nb および30Nb ではそれぞれ約22%およ び25%と再び比較的大きな伸びを示す。10Nb において、ヤング率、引張強さおよび0.2% 耐力が上昇し、伸びが減少する傾向を示すのは、上述のように、焼入れ時に生成するの相に 起因すると考えられる。

各供試材の細胞数は、全体的にコントロールのそれと比較して増加傾向を示していた。 また、各供試材の細胞数は、Nb含有量が増加するに伴い増加し、特に長時間側においてそ の傾向は顕著となった。以上のことから、各供試材における細胞に対する毒性は低いと判 断された。

Fig. 2 に術後 24 および 48 週間後の日本白色家兎の大腿骨外側顆部近傍における 5Nb および 20Nb の CMR 像を示す。5Nb では、術後 24 週は骨組織と試料との直接的な接触領域が僅かであるのがわかる。しかし、術後 48 週になると、術後 24 週の試料と比べ試料と骨組織との接触領域が非常に多くなることがわかる。20Nb では、埋入後 24 および 48 週のいずれの週においても、骨組織との接触領域に大きな差異は認められず、骨組織が試料の全集を取り巻いており、直接的な接触領域が最も多く、また比較的長く断続的に観察される。一般に材料の生体親和性は、移植された試料による刺激の有無、刺激の程度により、生体側に引き起こされる反応の相違によって、生体許容性、生体無害性および生体活性の 3 段階に評価される。生体許容性に属するものは、僅かに刺激性があるため、移植した試料の周囲に生体内から刺激性を隔離するため線維性被膜が形成され、骨組織との接触は生じない。

生体無害性に属するものは、刺激性がないため、 試料に対する骨組織の直接的な接触が生じる。 生体活性に属するものは、骨組織との間に組織 の分化を伴う積極的な相互作用を生ずるので、 試料と骨組織との結合も生じる。この基準に従 うと、5Nb および 20Nb は骨組織との接触が観察 されたため、生体無害性であると判断される。 また、今回の移植実験の結果、5Nb は、24 およ び 48 週のいずれの週においても試料と骨組織



Fig. 2 CMR of 5Nb and 20Nb at 24 and 48 weeks after implantation.

との直接的な接触が認められ、生体親和性は良好と判断できる。さらに、Nb 含有量の多い 20Nb は、いずれの週においても試料と骨組織との接触が最も多いことが認められ、生体親 和性は 5Nb に比べ良好と判断できる。本実験では、20Nb および 5Nb の順に骨組織との接触 が良好であると判断できることから、Zr-Nb 系合金では、Nb 含有量の増加に伴い、生体親 和性は高くなると予想され、同量の制御により、骨との接触性を制御できると考えられる。