

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1994 No. 4

ニュース

バイオマテリアル特別研究／
微小電析粒子の陽極溶解挙動／
CCDカメラで電子線回折測定

バイオマテリアル特別研究をスタート

—— 生体適合性の総合的理解を目指して ——

数年後に迎える21世紀が、人間尊重と質的豊かな社会の実現する世紀であることを国民が望んでいる。それに付随して、急速に訪れる高齢化社会への対応も重要課題となっている。金属は、老化あるいは病気により使用不能となった人体の一部の替わりの材料として、私たちの未来に重要な役割を演じることが期待されている。

これまでに金属は人工関節、人工骨、人工心肺、義歯床、人工歯根などの材料として使用されている。しかしながら、現在使用されている生体材料は試行錯誤的に開発されてきたので、人体への毒性、体内で接触する箇所での接着性および異物反応、生体内における力学的強度などが、早急に解決しなければならない問題としてクローズアップしてきている。

生体適合性のより優れた材料を開発するためには、材料とヒトを構成する細胞との応答反応を体系的に解明し、材料のライフサイエンス的理解を深め、さらに金属にとって過酷な環境である生体内における摩耗・疲労のような動的強度特性に関する信頼性を高める総合的研究が必要である。この種の研究がこれまで行われなかったのは、比類ない境界領域の研究であり、そして高精度の分析・測定装置が存在しなかったからである。

上記の背景を考慮して、平成6年度より5ヶ年計画で、特別研究「生体適合性に優れた生体用構造材料に関する研究」を行うこととした。本研究は、材料の適合性に関する生体化学的・力学的指導原理の確立に貢献できるデータの蓄積を目指している。そして次の3種類の研究項目より構成されている。

(1) 材料の細胞毒性に関する研究：培養細胞が存在する疑似体液中に、異物が混入した際の細胞に対する毒性を、短期細胞障害試験法および細胞増殖阻害試験法を用

いて調べる。細胞毒性を示す物質の種類と量との関係に特に着目する。そして金属系生体材料の細胞毒性の体系的な理解を深める。

(2) 材料の生体親和性に関する研究：材料と細胞の微弱な接着力を定量的に評価する。材料の種類、材料の表面状態、細胞の形状変化に特に着目する。また細胞に材料を通して力学的刺激を与え、それに対する細胞の応答反応を定量的に評価する。これらの測定結果が材料表面のどのような性質と関係しているかについて考える。

(3) 生体材料の力学特性に関する研究：疑似体液中で摩擦・摩耗試験およびフレット疲労試験を行い、それらのデータベースを構築する。さらに得られた成果を基に、生体内に埋め込まれた材料同士の接触部における、摩耗損傷がより少ない材料の組合せおよび材料の表面状況について考える。

本研究に先立って予備実験を重ねてきたが、その結果、代表的チタン合金であり、将来生体材料として使用量が増えると考えられているTi-6Al-4V合金の、1ヶ月以上の長時間フレット疲労強度は、通常の疲労強度とは異なり、疑似体液中では大気中に比べて顕著に低下すること、そしてその試験溶液中に溶出した10ppb(1ppb=10

億分の1)程度の超微量のNi,Cr,Al等はマウス由来骨原生細胞(MC3T3-E1)に対して毒性を示すことなど、すでに生体材料に関する新しい重要な知見を得ている。

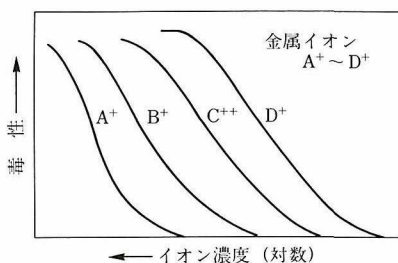


図 金属イオンの用量反応曲線 (模式図)

微小電析粒子の特異な陽極溶解挙動

—— 超微細加工の高精度化に応用が可能 ——

酸などの水溶液中における金属材料の損傷破壊は、材料中に含まれる数ミクロン程度の大きさの介在物などに起因することが多い。これらの介在物は母材と成分が異なるため、母材が溶解しない環境でも溶解して腐食孔を形成し、応力腐食割れや腐食疲労の核となることが考えられる。このように微小介在物等の粒子の腐食挙動を知ることが非常に重要であるにも拘らず、その研究はほとんどなされていなかった。当研究所では電気化学走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いてサブミクロンからミクロンの大きさの粒子を自由に電解析出できることを発見した (金材技研ニュース, 1993年 No.6)。そして今回は電析粒子を陽極溶解させる実験を行い、下記の興味深い結果を得た。まず、前記の方法により硫酸銅0.1Mol+硫酸0.1Molの水溶液中で金電極上に銅粒子を電析させた。次に金電極の電位を+50mVに設定して銅のみを陽極溶解させ、銅の電析粒子の溶解挙動の連続観察を行い、画像差分法により溶解量の定量解析を行った。銅電析粒子の溶解過程のその場連続STM観察像を図1(a)~(i)に示す。図中において(a)~(g)は2分間隔、(g)~(i)は1分間隔で像を撮っている。

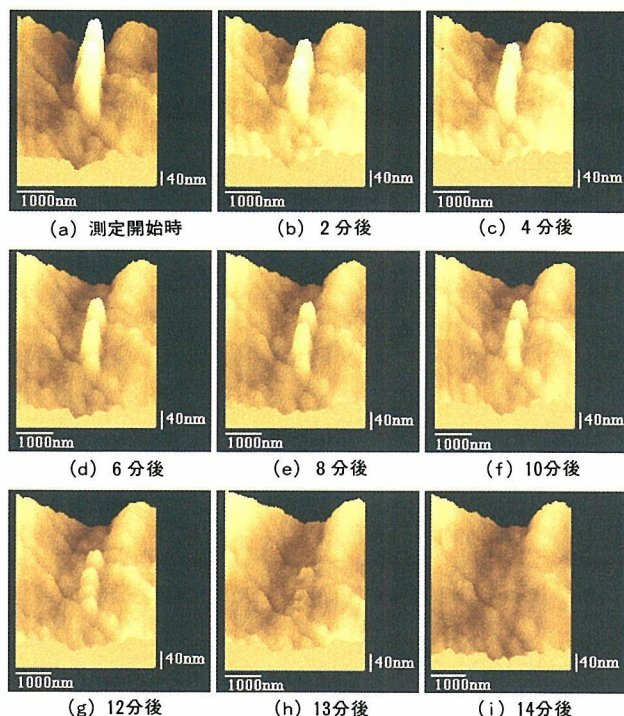


図1 金電極上の電析銅の溶解過程。STM観察

この電位では金は溶解せず、銅粒子のみが溶解し消滅して行くのがわかる。図1(a)と(f)における銅電析部分のみを画像差分の手法により抽出した結果が図2(a), (b)である。図2(a)が示すように溶解開始時には電析部分は4つの粒子から成り、上側の粒子ほど大きい。しかし図2(b)に見るように、10分後には4つの電析粒子はほぼ等しい大きさになっている。銅の電析粒子の溶解挙動を画像差分により求めた結果を図3に示した。なお、図2および図3を得るに当たっては、画像のドリフトを細心に補正し、画像差分を行った。図3からわかるように溶解は大きい電析粒子ほど速く、逆に小さい電析粒子ほど遅くて、粒子の大きさがほぼ等しくなった後に少し速度を増して溶解している。また、電析部分の平均溶解速度を求めたところ、銅の分極曲線から計算される溶解速度の予想範囲内にあることが確認できた。このように大きい電析粒子ほど速く溶解する電気化学的機構はまだ不明であり定量的解析を含めて今後の研究課題であるが、実用面ではトンネル電流を利用した超微細加工を行う場合の、電析粒子等のサイズを制御する高精密技術として利用できる可能性がある。

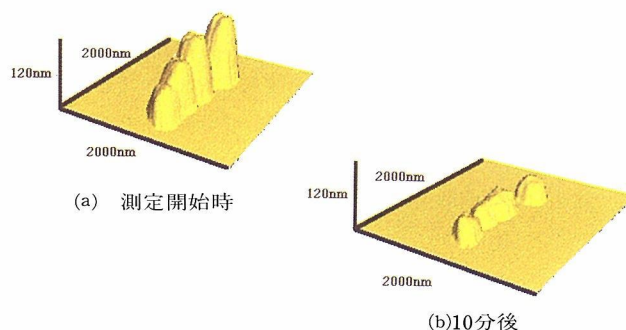


図2 電析銅粒子形状の変化

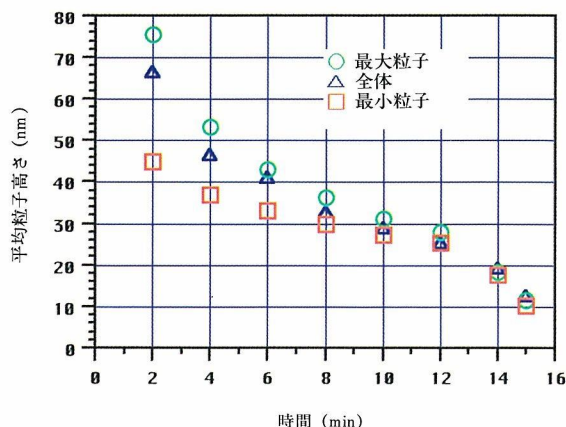


図3 電析銅粒子の平均高さの時間変化

CCDカメラを利用した電子線回折強度の測定

—— 回折強度オンライン精密計測システムの開発 ——

電子線回折強度を精密にかつ迅速に測定できれば、物質の結晶構造や物性に関する基礎研究が著しく進展することが予想される。従来、透過型電子顕微鏡(TEM)によって得られる電子線回折強度の測定は、写真フィルムに記録した後、フィルムの黒化度を測定する装置を用いて行われてきた。しかし、この方法では、測定に多大の時間を要するのみならず、検出可能な最大の電子線量と最小の電子線量との比率(ダイナミックレンジ)が約10~100と低いことやフィルムの黒化度と電子線強度が必ずしも比例しないことのために、回折強度の精密測定は多くの場合不可能であった。写真フィルムの代わりに、最近開発された約4桁のダイナミックレンジを有するイメージングプレートを電子線回折強度の記録に用いる場合には、測定精度は向上するが、カメラ室からこれを取り出してからレーザー照射による読み取り操作を行う必要があるため、測定にはやはり多くの時間を要する。

当研究所では、この問題点を打開するため、ダイナミックレンジが40,000~64,000ものCCD(Charge Coupled Device: 電荷結合素子)撮像デバイスをTEMの撮像カメラに用いることにより、電子線回折強度を極めて高い精度でかつオンラインで計測できるシステムを開発した。図1はこのシステムの概略図である。TEMによって得られる電子線回折強度は厚さ約50 μm のYAGシンチレータにより光の像に変換され、直径約6 μm の光ファイバーを束ねた光ファイバープレートを通して、512 \times 512の画素(各画素の大きさ27 μm)を有するCCDカメラ(米国 Photometrics

社製)に到達し、光の強度に比例した量の電気信号に変換される。この電気信号はA/D変換後、コンピュータに入力され、解析結果はCRTおよびプリンターに出力される。

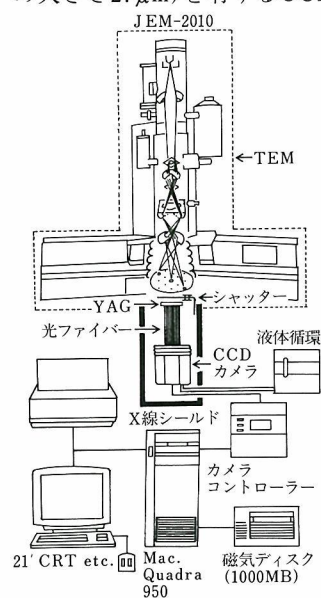


図1 当研究所が開発した電子線回折強度精密計測システムの概略図

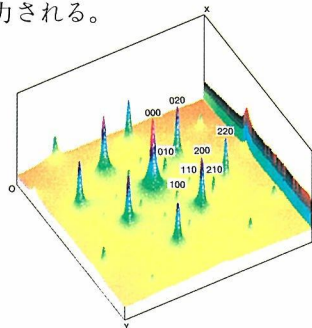


図2 開発したシステムにより描画した γ' (Ni_3Ti)析出物の(001)電子線回折図形の2次元強度分布

本システムの開発に当たり、回折強度の測定精度を高めるため、欠陥の少ないCCD素子の選択、信号量の蓄積が可能なスロースキャン方式のCCDカメラの採用、CCDカメラの受光面の電子冷却(温度 -45°C)等による暗電流の抑制($1\text{e}^-/\text{pixel}/\text{sec}$)、光ファイバープレートを10cmと長くすることによりX線に起因するノイズの除去等、数々の配慮と工夫を重ねた。

電子線回折がX線回折や中性子回折に比べて特に優れている点は局所領域からの回折像が得られることにある。図2に、本システムを用いた例として、Fe-25Ni-15Cr-0.95Ti-0.02C合金を700 $^\circ\text{C}$ で8,000時間時効して形成させた約1 μm の大きさの γ' (Ni_3Ti)析出物からの(001)電子線回折図形の2次元分布を示す。 γ' 析出物は Ll_2 (Cu_3Au 型)の結晶構造を有する規則相であり、図2に示されるように(200), (020), (220)……の基本格子反射以外に、規則的な原子配列に起因する(100), (010), (110)……の規則格子反射が生じ、この規則格子反射の強度と基本格子反射の強度の比率から規則配列の度合を示す規則度が求まる。図3(a)は γ' 析出物からの $\langle 110 \rangle$ 方位への電子線回折強度分布の例である。図3(b)は試料に加速エネルギー200keVの水素イオンを650 $^\circ\text{C}$ で30dpa照射した後のデータであり、図3(a)との比較から、照射により不規則化が生じたことが分かる。

電子線回折強度から合金の規則度を精密に求めるには、試料の膜厚を精密に測定するとともに電子線の多重散乱を考慮した動力学的理論に基づいた計算が必要である。現在、当研究所が開発した本システムをさらに発展させ、電子線回折の理論に立脚した合金規則度のオンライン精密計測のためのソフトウェアの開発等を進めている。

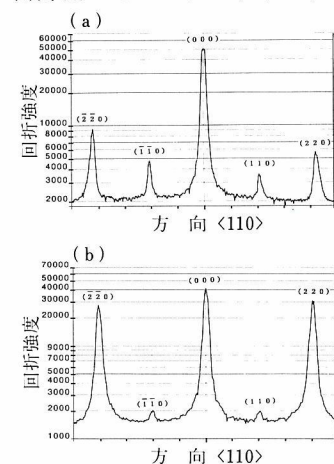


図3 γ' 析出物の $\langle 110 \rangle$ 方位の電子線回折強度分布におよぼす水素イオン照射の影響。(a)照射前、(b)照射(650 $^\circ\text{C}$ で30dpa)後

将来、複雑な結晶構造を有する物質でもオンラインで結晶構造の解析ができるシステムへと発展させることも可能である。また、電子線回折強度には、結晶構造のみならず、プラズマ振動、内殻電子励起、格子振動等に関する情報も含まれており、回折強度を精密に測定することによってこれらの物理量を求めることも可能である。

5月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者（所属）
宇宙技術及び科学の国際シンポジウム（横浜・横浜プリンスホテル）	5. 15～5. 24	1. Diffusion in Au-Ag Liquid Alloy.	檀 武弘（損傷）他
日本鋳物協会（大阪・マイドームおおさか）	5. 30～5. 31	1. 鋳鉄の凝固組織に及ぼす超音波振動の影響	大澤 嘉昭（組織）他

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出 願 番 号	発 明 者 名
電子線リソグラフィ用基板材料	5. 12. 16	05-342796	中谷 功
TiAl基合金	5. 12. 27	05-346906	信木 稔, 橋本健紀, 中村森彦

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登 録 番 号	発 明 者 名
タングステン又はモリブデン多重層結晶及びその製造方法	5. 9. 10	1788858	藤井忠行, 平岡 裕, 他2名 （東京タングステン株式会社との共有特許権）
空冷翼	5. 9. 10	1789037	山崎道夫, 他1名（株式会社東芝との共有特許権）
窒化物の製造方法	5. 11. 26	1802087	海江田義也, 他1名（共立窯業原料株式会社との共有特許権）
Ti焼結合金用母合金	5. 12. 10	1806509	萩原益夫, 他1名（昭和電工株式会社との共有特許権）

金属材料技術研究所科学技術週間行事のお知らせ

当研究所は科学技術週間行事として、下記の行事を実施致します。多数の御来場をお待ち致しております。

(1) 研究所の一般公開

●本所（材料試験施設・目黒区中目黒2-2-54）

日時：4月18日（月）、13時～16時

問合せ先：庶務課庶務係

（03）3719-2271（内線 229）

●筑波支所（つくば市千現1-2-1）

日時：4月22日（金）、10時～16時

問合せ先：管理課管理係

（0298）53-1000（ダイヤルイン）

(2) ぼくとわたしの金属教室

●東京地区

日時：4月23日（土）～24日（日）、

9時30分～16時50分

場所：科学技術館（北の丸公園）2階

ヤング・サイエンス広場

問合せ先：庶務課庶務係

（03）3719-2271（内線 229）

●つくば地区

日時：4月23日（土）、13時～16時

場所：金属材料技術研究所筑波支所

問合せ先：管理課管理係

（0298）53-1000（ダイヤルイン）

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
（本 所） 〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12
TEL (03) 3719-2271, FAX (03) 3792-3337
（筑波支所） 〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298) 53-1000（ダイヤルイン）, FAX (0298) 53-1005

通巻 第424号 平成6年4月発行
編集兼発行人 石 井 利 和
問 合 せ 先 管理部企画課普及係
印 刷 所 株式会社 三 興 印 刷
東京都新宿区西早稲田2-1-18