

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1997 No.1

ニュース

新年のご挨拶／

Ti生体材料腐食原因の解明／

Ti-Ni合金薄膜の新熱処理法

新年のごあいさつ

所長 岡田 雅 年

謹んで新年のお慶びを申し上げます。

金属材料技術研究所は昨年創立40周年を迎え、今日また新たな10年への最初の正月を迎えました。豊かな文化を持つ社会を広く実現するために、科学技術を通じて一層貢献をしていくべく年頭に当たって緊張の思いを新たにしております。

本研究所は一昨年、新しい研究所建設という気概を持って筑波移転を完了しました。その一つとして極限場研究、極微構造物質研究、計算科学研究などに重点的に取り組んで参りました。各位のご支援を得てそれらの分野をはじめ、所内の各研究において施設・設備を整えてきました。その成果も次第に世の中にでてきつつあります。開かれた研究所は我々の目標の一つでしたが、現在、常時100人程度の外部研究者が滞在するようになりました。その半数以上は海外からの研究者であります。平成9年度の後半からは、強磁場ステーションにおいて、懸案であった外部研究者に開いた共同研究を開始することを計画しております。

昨年、本研究所では第5次長期計画を所員の議論を経て策定する作業にとりかかっております。物質・材料系科学技術の研究は、10年前科学技術会議14号答申が出されるなどその重要性は認識されてきましたが、科学技術の研究の中でも先進的材料のための要素的な基礎研究に重点が置かれ、解析にウェイトを置きつつ材料研究として閉じた研究になる傾向にあった感があります。答申においても環境に与える影響、廃棄処理等については僅かに指摘されていたのみの時代でありました。しかし今我が国では、科学技術は次世代のための豊かな社会の確保という国内的問題をはじめ、さらに地球規模的課題である人口、エネルギー、環境問題などを解決するための知と技を生み出す知的資源としてその振興の必要性が

唱えられております。

中でも材料科学技術は、社会生活、資源、環境、エネルギーに直接関わりが深く、このような時代に益々質の重要性が問われることは疑いありません。研究の選択の幅や深さは広がる一方で視点を定めた明確な目標を持った研究が強く望まれていくと考えています。

さて、研究所にとって重要な問題である運営体制、組織については、現在第5次長期計画の中で議論、検討を進めております。新組織としては平成9年度から新たに次世代の鉄鋼材料を研究するプロジェクトを立てフロンティア構造材料研究センターを設置する計画です。産官学の英知を結集してこの分野のブレークスルーを目指します。

運営の基本は、研究者の意欲を引き出し、創造性を発揮させる環境の整備にあることは言うまでもありません。研究者間で自由な議論ができる雰囲気を作る一方で、研究者の流動、研究者間の競争、研究評価を透明性を持って行う方法を検討していきたいと考えております。

21世紀に向けて残る僅かな時間を大切に生かし実績を上げていくことが次の世代の飛躍のために重要であると思っております。新しい年を迎え所員一同いっそう努力をする所存であります。関係各位のご支援、ご指導の程を宜しくお願い申し上げます。



体の中でチタンは腐食する

— 細胞が分泌する活性酸素が原因 —

人の体液には約0.9%の食塩やアミノ酸・たんぱく質が含まれているので、体の中は金属にとっては腐食性の苛酷な環境である。生体内の金属の腐食は毒性（アレルギー、発癌、奇形、炎症、血栓等）の問題でもある。金属元素の種類によってはppm（百万分の一）以下の濃度でも毒性を示すことがある。

現在、ステンレス鋼、コバルトクロム合金（バイタリウム）、新しいところではチタン合金が金属系生体材料として使用されている。チタン系材料は耐食性が優れているという理由で、使用量は増加する傾向にある。確かにチタンは生体内をシミュレートした環境下では腐食しない。ところが最近、チタン系材料は、実際の生体の中では、容易に腐食することが問題になってきている。例えば、うさぎの筋肉や骨にチタンを埋込むと、半年以内に埋込み箇所の近くに、溶けだしたチタンが濃縮しているのが確認されている。しかし、チタンが生体内で溶ける理由は分かっていない。

生体の中に異物（自己ではない物質）が侵入してくると、マクロファージ等の免疫細胞が異物を排除しようとして、活動を開始する。マクロファージ（15-20ミクロン）は1ミクロン位の異物を食べ、それらを分解するために活性酸素（ H_2O_2 、 O_2^- 、 $\cdot OH$ 等）を分泌することが分かっている。また人工股関節等を埋込むと、その周辺に多数のマクロファージが観察されており、摺動部で生じる摩耗粉を目掛けてマクロファージが集まってくると考えられている。

そこで当研究所では、マクロファージが分泌する活性酸素が体内に埋込まれたチタンを溶かすのではないかと考え、研究を進め、それを実験的に初めて明らかにした。

結果を図1に示す。ラットの腹腔から直接取り出したマクロファージがプラスチック（高分子量ポリエチレン：人工関節の摺動部で金属の相手方として一般に使用されてきたが、その摩耗が問題にされている）の摩耗粉を異物と認めて食べた場合、培養後9日目からチタンの溶出が見られ、培養日数の増加とともに溶出量も増えている。またマクロファージがプラスチックの摩耗粉を食べていない場合でもチタンの溶出が見られる。このこと

は、マクロファージが取込めないような大きな異物（直径40mmの工業用純チタン板）に対しても、それを異物と認識して活性酸素を分泌した可能性を示唆している。なお、マクロファージの活性酸素の分泌は化学発光測定装置を用いて、また、マクロファージが摩耗粉を食べているところは光学顕微鏡で確認されている。また、12日間培養後のチタン板の表面をレーザ顕微鏡で観察したところ、深さ1ミクロン弱の腐食によるピットが数個観察された。

これらの実験結果から、チタン表面に存在する数ナノメートルの酸化皮膜はマクロファージが分泌する活性酸素によって局所的に破壊され、その後は破壊された箇所が陽極そして残っている酸化皮膜が陰極となって腐食が進行したと推測される。

チタンは多くの金属元素の中で比較的毒性の低い元素である。しかし、どんなに毒性の低い金属でもその量が多いと毒性は現れる（金材技研ニュース1995年No.4）。生体の中は通常中性（pH7）であるので、溶けたチタンはイオンとして存在できず、尿等と一緒に体外に排出されることはなく、チタンは水酸化物として埋入物の近くに濃縮し、蓄積されていくと考えられる。20-30年と長い間生体内で使用されていくうちに、チタンといえども毒性を示さないとは断言できない。従って、生体材料としてのチタン系材料を使用する場合、防食のために表面被覆や表面改質をすることが必要であろう。

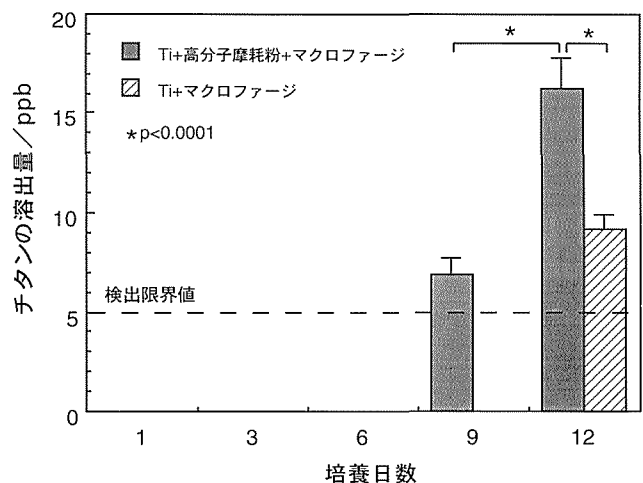


図1 マクロファージによるチタンの溶出

マイクロマシン用Ti-Ni形状記憶合金薄膜の新しい熱処理法

— 内部構造を原子レベルで調整する方法 —

ミクロンサイズの機械、すなわちマイクロマシンは、医学、生物学、半導体産業およびその他数多くの工業分野で、その実現が切望されている。しかし、その開発にはマイクロマシンを動かすためのマイクロアクチュエーターの開発が不可欠である。Ti-Ni形状記憶合金薄膜は、マイクロアクチュエーター用の材料として、現在、最有力候補材料であり、近年、この材料についての研究が急増している。

当研究所は、最近、筑波大学との共同研究で、ごく簡単な熱処理上の工夫により、このTi-Ni合金薄膜の内部構造を原子レベルのスケールで調整することに成功した。これにより、きわめて優れた形状記憶特性を持つ合金薄膜を作製できたので紹介する。

マイクロマシン用の材料としては、当然、材料自身が小型化されなければならない。厚さについては $10\mu\text{m}$ 以下が要求されており、そのような薄膜の作製法の一つとしてスパッタリング法がある。これは、真空中で作ろうとする薄膜の組成とほぼ同じ組成を持つバルク材表面をArイオンでたたき、飛び出した原子をガラスなどの基板

上に堆積させる方法である。Ti-Ni合金の場合、この方法で作製した薄膜は作製時には非晶質で、そのままでは形状記憶効果を示さない。そのため、一般には、高温に加熱して結晶化し、その後時効熱処理を行って形状記憶特性の改善をはかる。ところが、今回、この2段階の熱処理を止め、結晶化温度近くの比較的低い温度で熱処理を行ったところ、サブナノスケールの厚さの極めて薄い半径 $5\sim 10\text{nm}$ の整合円盤状析出物が生じ、きわめて高強度の薄膜が作られることを見い出した。写真1および2は、Ti-48.2原子%Ni合金の内部構造を示す高分解能電子顕微鏡写真である。写真1で線状に見えている部分が円盤状析出物で、写真は盤面に平行な方向から観察したものである。写真2は、超高分解能写真で、個々の原子列が見えており、矢印で示した箇所に析出物があり、それはたった2枚の格子面から構成されていることが分かる。

この析出物は、熱陰極電界放射型電子顕微鏡の超極微領域組成分析法によって2～5%だけ余分にTi原子を含んでいることが明かになった。このような析出物が生じている薄膜では、670MPaの形状回復力と6%の形状回復歪という極めて優れた形状記憶特性が得られた。このような析出物の生成条件は、1) 熱処理前の状態が非晶質であること、2) Ti-Ni合金のTiの組成が50%以上のTi過剰であることの2つであるが、この新しい熱処理法は、もし、バルク材で非晶質ができれば、バルク材にも適用できる有力な方法であり今後の発展が期待される。

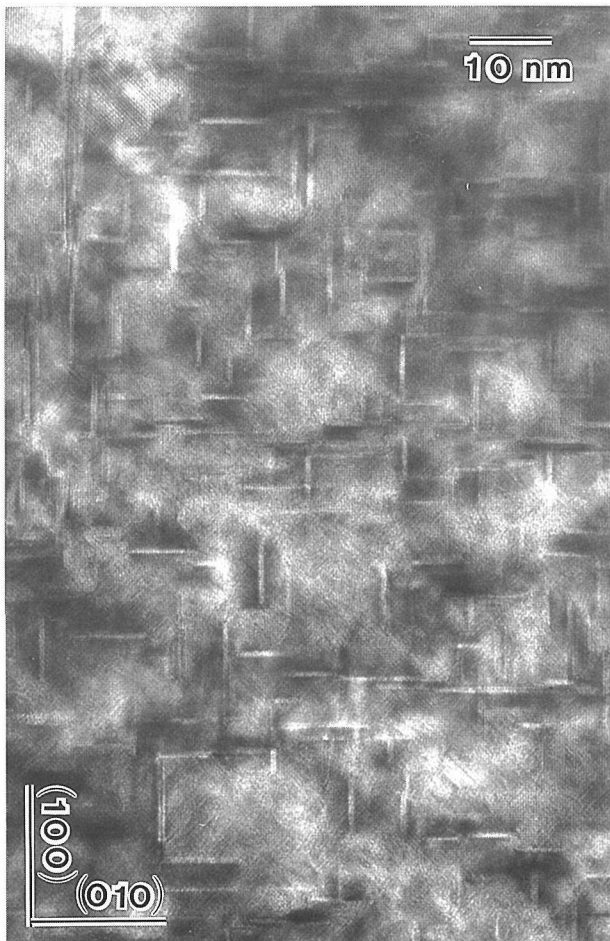


写真1 Ti-Ni薄膜の整合板状析出物の電子顕微鏡写真

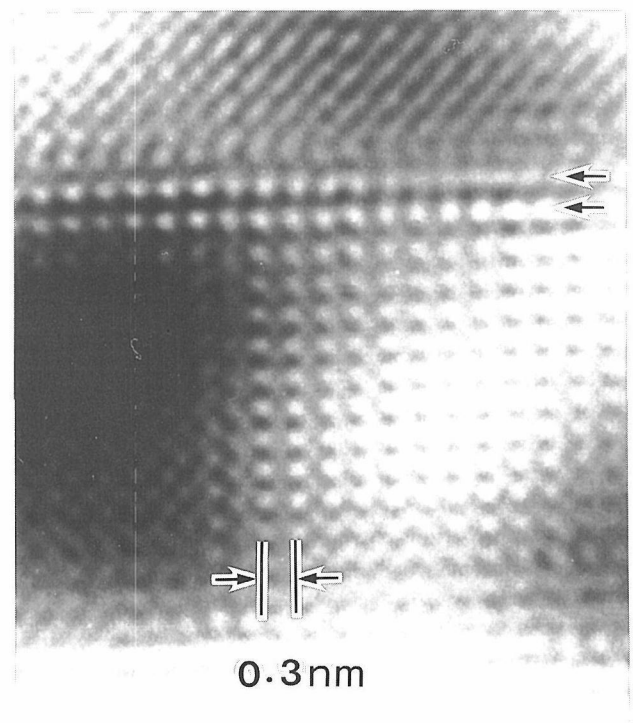


写真2 整合板状析出物の原子配列

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出願番号	発 明 者 氏 名
高強度で高電導性高Cr含有銅合金材とその製造方法	8.11.8	08-296049	三原邦照、佐久間信夫、鈴木洋夫、他1名 (古河電気工業株式会社との共同出願)

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登録番号	発 明 者 氏 名
Bi系酸化物超電導線材の製造方法	8.10.24	2569413	田中吉秋、浅野稔久、福富勝夫、小森和範 前田弘
高強度・高導電性銅合金の製造方法	8.11.6	2104108	坂井義和、井上廉、前田弘
半溶融合金の加圧溶浸法	8.11.6	2104109	城田透、田頭扶、木内学
Bi系酸化物高温超伝導超薄膜の製造法	8.11.6	2104110	斎藤一男、貝瀬正次
Ti/Ti ₃ Si ₃ 系傾斜機能材料とその製造方法	8.11.6	2104113	辻本得蔵、岡田厚正、梅木 亨
組織制御されたTi-Al系金属間化合物の製造方法	8.11.6	2104115	竹山雅夫、熊谷達夫、有富敬芳、中村森彦



つくば科学出前レクチャー開催

青少年の科学技術離れが問題視される昨今、つくば市の研究者たちが地元の小中学校に出向いて授業を行う「つくば科学出前レクチャー」が実施された。出前レクチャーは、昨年から実施されているもので今年はすでに各研究所の研究者たちが50校以上に出向いており、当研究所からは12月5日（木）に超伝導材料分野の講師として、第1研究グループの小森研究員が筑波東中学校へ出向き、超伝導材料のマイスナー効果の実験や液体窒素を用いてバナナで釘を打つなどの極低温体験などを交えた講演を行った。生徒たちは、普段学校では見られない世界と、実験がふんだんに盛り込まれたレクチャーに目を輝かせていた。



平成 8 年度金属材料技術研究所研究発表会のご案内

当金属材料技術研究所では、研究活動をより広くご理解していただき、その成果をご活用願うために、毎年「研究発表会」を開催しております。平成 8 年度は、「照射欠陥を含む材料のキャラクタリゼーションと新材料創製」と題し、関連分野に携わる研究者が、これまでの研究の進展と成果について発表いたします。

また、当日は平成 7 年度の終了研究課題に関するポスターセッションを同時に行います。
多数の皆様方の御来聴をお待ち申し上げます。

日 時：平成 9 年 3 月 6 日（木）午後 1 時 10 分より

場 所：金属材料技術研究所 第一会議室（茨城県つくば市千現 1-2-1）

（ポスターセッション会場：講堂）

常磐高速バス：千現 1 丁目下車徒歩 5 分

J R 常 磐 線：荒川沖駅下車

関東鉄道バス 荒川沖駅東口から筑波大学中央行き

「千現 1 丁目」下車徒歩 5 分

◇ プ ロ グ ラ ム ◇

テーマ「照射欠陥を含む材料のキャラクタリゼーションと新材料創製」

1:10～1:20 あいさつ

所 長 岡田雅年

1:20～2:00

「結晶中の水素分子ーラマン散乱による直接検出」

第 2 研究グループ第 1 サブグループリーダー 北島正弘

材料中の水素は半導体、核融合炉材料、および水素材料等の分野で興味ある研究対象である。最近、我々のグループはシリコン結晶中で、水素が分子としても安定に存在することをラマン散乱測定により直接確認した。これは無機固体結晶中での水素分子の存在をはじめて明らかにしたものである。半導体中の水素は表面特性やバルク特性に大きな影響を及ぼすことが近年明らかとなっている。表面においては未結合手の水素原子による終端等が活発に研究されている。バルクにおいては、半導体特性を阻害する深い不純物準位を形成する不純物や結晶欠陥の不活性化に水素原子は大きな役割を持っている。一方、水素原子は特性発現に不可欠な浅い不純物準位をもつドナーやアクセプターの不活性化を引き起こす問題がある。ところが、結晶における水素関連の「欠陥」構造、特に水素分子の存在については実験的証拠が明らかとなっていない。本講演では、水素原子を導入したシリコン結晶におけるラマン分光を中心に、ESR（電子スピン共鳴）および SIMS（2 次イオン質量分析）の結果、並びに水素分子の安定性に関する理論的考察について併せ報告する。

2:00～2:40

「原子のはじき出し損傷による欠陥が生みだす材料の変形」

第 2 研究グループ第 2 サブグループリーダー 永川城正

高エネルギー粒子照射下にある材料中では結晶格子原子のはじき出し現象により点欠陥が活発に生成され、非照射時とは機構が本質的に異なる変形挙動を生みだす。照射の激しい核融合炉などの材料ではこの様

な「照射誘起変形」挙動の把握と予測が必須であり、研究を進めている。特に、外部から加えられた応力の下での各種点欠陥の生成、反応、集合、消滅、吸収などの過程を計算機シミュレーションすることにより、種々の照射環境において誘起される変形の予測がえられている。また、発表では金材技研小型サイクロトロン加速器をもちいての実験的研究についても触れる。

2:40～3:20

「高純度SiC複合材の創製と同位体制御」

精密励起場ステーション総合研究官 野田哲二

SiCは、耐熱性に富むとともに、良好な熱伝導性、耐酸化性、低放射化性等の中性子に対する核的特性に優れていることから、将来の核融合炉の構造材料からセンサー材料まで広い範囲での適用が考えられている。本講演では、気相反応浸透法による高純度SiC/SiC 複合材の製造と諸特性、レーザーCVDによるSiC結晶の低温合成、さらには核的性質のより性能向上を目指したレーザー法によるSiの同位体制御の結果並びに将来展望について述べる。

3:20～3:30

《休 憩》

3:30～4:10

「データフリーウェイを利用した耐照射材料の挙動と材料設計」

第2研究グループ第3サブグループ主任研究官 藤田充苗

材料の照射実験には、長時間と多額の費用が必要である。そのため、データフリーウェイと称するネットワークを介して多研究機関の材料照射情報が相互に利用出来るシステムの構築を、金材技研、原研、動燃、JSTが共同して開発している。本システムの現状、データベースに格納されたデータからの耐照射材料挙動の結果、システムに備えている核反応予測シュミレータを用いた耐照射材料設計および将来構想について述べる。

4:10～4:50

「弾塑性有限要素法による粒界に気泡・ボイドを含む材料の応力歪み曲線の解析」

第2研究グループ総合研究官 白石春樹

結晶粒界ヘリウム脆化を定量的に解析するために、大変形弾塑性有限要素法による応力歪み曲線を導出するためのプログラムを開発した。これを用いて、気泡の大きさ、密度、地の加工硬化指数が全伸びに及ぼす影響を調べた。この結果、変形様式は粒内変形様式と粒界変形様式に2分岐すること、ヘリウム脆化は粒界変形様式によって変形が粒界に局所化することによって引き起こされること、ヘリウム脆化を防止する観点からは地の加工硬化指数を高く保つことが重要であることなどを明らかにした。ここではヘリウム脆化という観点から説明したが、同じ方法によって、粒界・界面に気泡・ボイドが存在する材料を取り扱うことができる。

座長：第2研究グループ総合研究官 白石春樹

精密励起場ステーション総合研究官 野田哲二

(申し込み及び問い合わせ：企画室普及係 TEL0298(53)1045)

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)53-1045(企画室直通),
FAX (0298)53-1005

通巻 第458号
編集兼発行人 武 藤 英 一
問 合 せ 先 企画室普及係
印 刷 所 前 田 印 刷 株式会社
茨城県つくば市東新井14-3