

高機能構造材料開発への取り組み

萩原 幸司*

1. はじめに

この度村上奨励賞受賞を機に、本稿への執筆の機会を頂きました。つきましては現在進めさせていただいている「高機能構造材料開発」の内容、研究の動向等について御紹介させて頂きたいと思っております。

2. 研究概念

2010年5月に材料分野と機械分野の融合を目指した大学院専攻である、大阪大学大学院知能・機能創成工学専攻に異動後、独立准教授として研究室を立ち上げて4年が経過した。新たな出発にあたり、それまで行ってきた「金属間化合物の塑性変形挙動解明」というテーマをさらに発展させるべく、「機能性構造材料の開発」を新たに目標に掲げ、研究室も高機能構造材料創成研究室と命名した。すなわち、我々の社会を支える基盤的材料から次世代先進材料に至るまで、各種金属系構造材料の新規開発、特性向上を目指した研究を進めるにあたり、軽量、高強度、高耐熱性、生体適合性、高耐食性といった、複数の機能を同時に高度に併せ持つ、先進的・multifunctionalな材料の開発を目標に設定した。その実現のための具体的テーマとして、現在主に以下の三研究を推進している。

- (1) 超軽量高強度を有するシンクロ型マグネシウム LPSO 合金
- (2) 低炭素社会の実現を目指した、超高温構造材料としてのシリサイド合金
- (3) 生体内で力学機能を発揮しつつ徐々に自発分解する、生体内溶解性(Mg, Ca)基金属間化合物合金

学問的観点、キーワードとしては、上述の各機能性構造材料の創成、特性解明を、「単結晶、方位制御結晶を用いるこ

とによる、原子配列・結晶方位制御」により実現すべく検討を進めている。本稿ではこれら各研究の概要、現在の研究動向について述べさせて頂きたいと思う。

3. Mg 基シンクロ型 LPSO 相の塑性挙動解明

2001年熊本大学 河村らにより、粉末冶金法により作製された Mg 基 Mg-Y-Zn 三元合金が 5%程度の延性を保持しつつ 600 MPa 以上の降伏強度を示すという革新的発見がなされた⁽¹⁾。本合金中には Mg 母相に加え、Mg と共通の最密(0001)底面を有するもののその積層周期が c 軸方向に長周期化した、long-period stacking ordered phase(LPSO 相)と呼ばれる第二相が共存していることが見出された。現東京大学 阿部らによる HAADF-STEM 観察により、この LPSO 相中では Y, Zn が特定の積層面上に選択的に偏析するという、特異な構造を有することが確認された⁽²⁾。この構造は後にシンクロ型 LPSO 構造と命名され、その特異な構造と各種材料特性との相関を解明すべく現在研究が進められている(新学術領域研究 シンクロ型 LPSO 構造の材料科学-次世代軽量構造材料への革新的展開-代表 熊本大学 河村能人)。筆者はこの特異なシンクロ型 LPSO 構造を有する Mg₁₂YZn 相の塑性変形挙動を明らかにすべく現在研究を進めている。研究内容の詳細については、近年別紙にて報告を行ったため⁽³⁾、詳細はそちらをご参照頂くとし、本稿では筆者における本研究の出発点について述べたい。

筆者がこの Mg 基 LPSO 相合金に強い興味を持った理由は、学位取得時に研究していた Ni 基 LPSO 相との構造の類似性にある。私は1997年より大阪大学・馬越佑吉教授研究室に在籍し、以来学位のテーマともなった「Ni₃X 型金属間化合物の塑性挙動と結晶構造との相関」に関する研究を行った。Ni₃Al に代表される Ni₃X 組成(X=Al, Ti, Nb, V...)を有する各化合物は、X 元素の種類により L1₂, D0₂₄, D0_a, D0₂₂ といった様々な構造に結晶化するが、それらはすべて剛体球

* 大阪大学准教授；大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻(〒656-0871 吹田市山田丘 2-1)
 Approach for the Development of Multifunctional Structural Materials; Koji Hagihara(Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)
 Keywords: multifunctional structural material, LPSO phase, silicide, high-temperature structural material, biodegradable material
 2014年5月22日受理[doi:10.2320/materia.53.348]

モデルにおいて原子充填率が74%となる、いわゆる最密充填構造(GCP: geometrically close-packed structure)を有する。すなわち、各化合物は面心立方格子(fcc)の{111}面、稠密六方格子(hcp)の(0001)面に対応する最密充填面の周期的な積層により構成されており、その最密面の積層周期の規則性と、最密面上でのX原子の幾何学的配列構造の組み合わせにより上述の各結晶構造が規定されている⁽⁴⁾。これら化合物のうちNi₃Alは、温度の上昇に伴い降伏強度が増大するという、いわゆる異常強化現象が発現することが1950年代に見出され、現在もNi基超合金の強化相として使用されている。この異常強化発現の際、転位が運動する面はGCP構造共通の最密面であることから、筆者は他のGCP化合物でも同様に最密面上での転位運動により異常強化が発現する可能性があると考え、それを実証すべく研究を行った。この結果、予測通り各GCP化合物で異常強化が発現することが見出され、さらにその異常強化挙動の支配因子として、すべり面である最密面とは異なる交差すべり面上において、超格子転位が2本の超格子部分転位に分解する際にその部分転位間に形成する逆位相境界(APB)のエネルギー異方性が重要である可能性を見出した⁽⁴⁾。このことを実験的に証明するために作製したのが図1(a)に示す各Ni基LPSO相である。Ni₃(Ti, Nb)三元系合金においては、Ti, Nbの原子量比を制

御することで、図1(a)に示すように4層積層構造を有するD0₂₄-Ni₃Tiから派生して、種々に積層周期を変化させたLPSO相単結晶を育成できることを見出した。この積層周期構造制御は、先に述べたGCP構造共通の最密すべり面以外の交差すべり面(図1(a)中ハッチングにて表示)上にて形成されるAPBのエネルギーを幾何学的に制御することを意図し、行ったものである。図2は、実際に各Ni基LPSO相単結晶において底面すべりが単一すべりとして活動する荷重軸にて圧縮試験を行い、得られた降伏応力より評価した底面すべりの臨界分解せん断応力(CRSS)の温度依存性を示したものであり、期待通り積層周期構造変化を介したAPBエネルギーの制御により、異常強化挙動の最大ピーク応力を制御できることが明らかとなった⁽⁵⁾。このような研究を行っている際、上述のMg基LPSO相の存在、これによるMg合金強化の可能性に言及した報告を知り、非常に大きな興味を持った。というのも、LPSO構造は一見すると非常に複雑な構造を有する変形し難い相のように見えるかもしれないが、実は上述のように共通の最密面が周期積層した「シンプルな構造」である。実際にNi基LPSO相においては、異常強化発現を促す熱活性化過程の影響が出ない-196°Cといった極低温領域では、図2に示すように比較的応力でも変形可能であることを既に認識していた。故にこのLPSO相により材料が強化される、というのが筆者には極めて不思議に思えた。この疑問をきっかけに、熊本大学 河村教授との共同研究を開始させて頂き、その塑性挙動解明を始めた。前述のように本研究の詳細は他紙に譲るが、代表的な結果として図3に示すのが、GCP構造における最密面である(0001)底面が成長方向に平行に配列したような集合組織を有するMg基LPSO相一方向性凝固DS結晶を用い圧縮試験を行った結果得られた、降伏応力の温度依存性、荷重軸方位依存性である。図3に示すように、Mg基LPSO相は圧縮変形に対し強い塑性異方性を示すことが見出された。すなわち、予測通り底面すべ

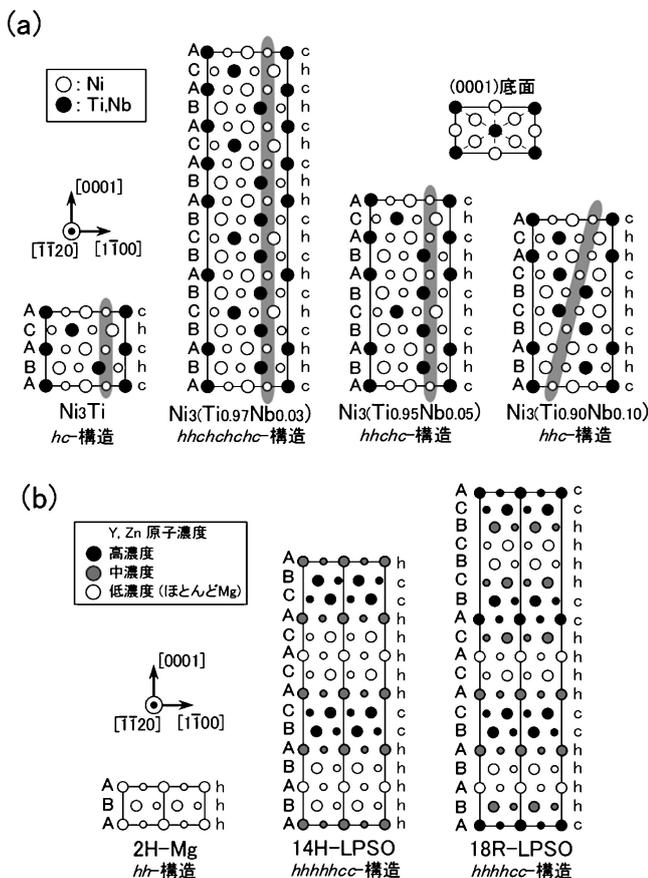


図1 (a) Ni基LPSO相, (b) Mg基シンクロ型LPSO相の結晶構造を示す模式図([1120]方向からの投影図)。

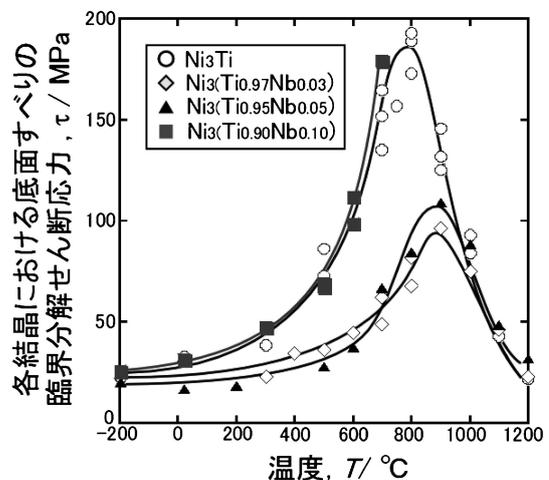


図2 Ni基LPSO相が示す底面すべりによる異常強化挙動。積層周期構造に依存して異常強化最大ピーク応力が変化する⁽⁵⁾。

りが活動可能な方位，例えば荷重軸が成長方向と45度をなすような方位では比較的低応力を示すが，一方で底面と荷重軸方位が平行なため底面すべりの活動が抑制される0度方位では，ある程度の圧縮延性を伴いつつも45度方位と比較して3倍以上もの高強度を示すことを初めて明らかにした⁽⁶⁾．さらに，熊本大学 河村能人教授，山崎倫昭准教授らとの共同研究としてその他多くの実験を積み重ねることにより，Mg/LPSO 二相合金の強化は，図3に示すLPSO相の塑性異方性を積極的に利用した組織制御による短繊維状複合強化の誘導や，加工熱処理時にLPSO相の存在がMg母相の微細再結晶粒発達を促すことによる微細粒強化など，多種の強化機構が協調的に組み合わさることで実現されていることを明らかにした⁽⁷⁾⁽⁸⁾．また，LPSO相が底面すべりがマクロに活動できない荷重軸方位でも変形できる要因として，応力荷荷により図4に示すような特異な変形帯が導入されることを見出した．現在筆者らはこの変形帯の起源についてキン

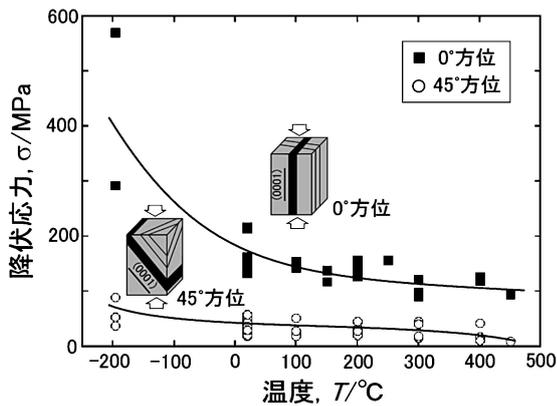


図3 Mg₈₈Zn₅Y₇ Mg 基シンクロ型 LPSO 相の一方方向性凝固 (DS) 結晶が示す降伏応力の温度，荷重軸方位依存性⁽⁶⁾．

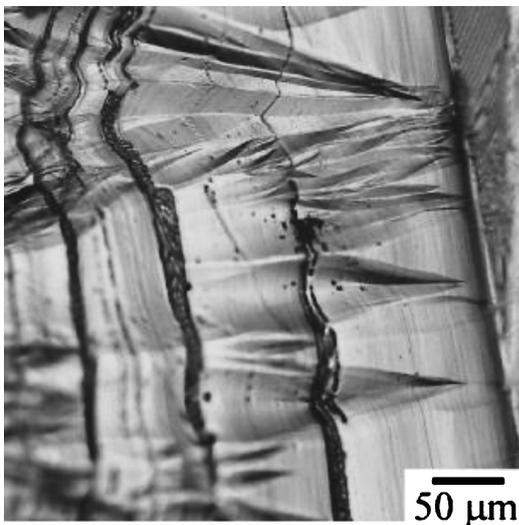


図4 Mg 基シンクロ型 LPSO 相の変形において見られる特異な変形帯．

ク変形帯である可能性を提案しているが，この点に関しては現在も議論が続けられている．正直に申せば，学位研究時，Ni 基 LPSO 相という複雑構造化合物の塑性挙動解明に専心したのは，「知的，学問的好奇心の追及」という欲求に突き動かされた感があるのも事実であるが，それが後にこのように実用化研究に幾許かでも役立つことができたのは，望外の喜びである．

4. 超高温耐熱材料としての NbSi₂/MoSi₂ 層状複相シリサイド合金開発

近年のエネルギー問題，CO₂ 削減問題解決のための一方策として，発電所等におけるタービン稼働温度の向上が期待されている．ただしこの実現のためには，従来の Ni 基超合金を上回る高い耐熱性を有する超高温耐熱材料の開発が必須である．我々は現在 JST 先端的低炭素化技術開発 (ALCA) プロジェクト「界面機能化に基づく MoSi₂ 基 Brittle/Brittle 複相単結晶超耐熱材料の開発 (代表 京都大学 乾 晴行)」において MoSi₂ 基化合物複相合金の可能性に着目しており，特にその中でも筆者を含むグループでは C40-NbSi₂/C11_b-MoSi₂ の二相からなる層状シリサイド合金に着目し開発を進めている．本合金は筆者学生時からの直接指導教員である中野貴由先生 (現大阪大学教授) らが1998年に見出した合金⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾であり，以来共同研究開発をさせて頂いている．C11_b 相，C40 相は活動すべりの数などからそれぞれ延性相，強化相として振る舞うことが期待されることから，両者を層状複相化することにより，遷移金属ダイシリサイドの弱点である低温靱性，高温クリープ強度の改善を実現すべく研究を進めている．図5に MoSi₂，NbSi₂ の結晶構造，ならびに両結晶が複相合金中で示す結晶方位関係を示す．両結晶は一見すると異なる結晶構造を有するが，C11_b の (110) 面，C40 の (0001) 面は互いに類似な原子配列を有しており，その共通の結晶面の積層周期が2層，3層周期と異なるのみであ

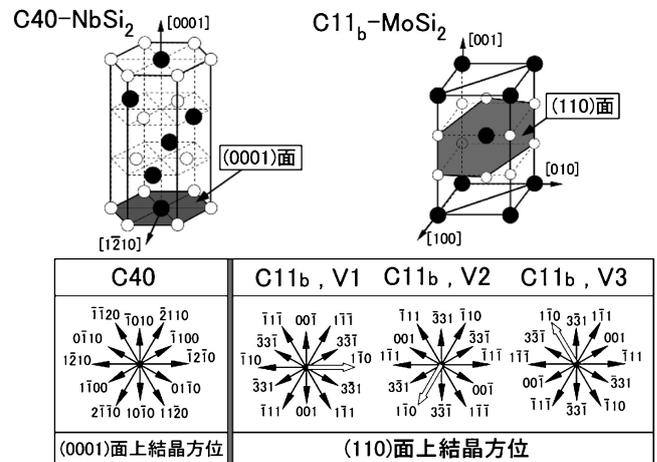


図5 C40-NbSi₂，C11_b-MoSi₂ 相の結晶構造，および層状複相結晶中，両相間に見られる結晶方位関係⁽¹⁰⁾．

る。すなわちこれは上述のNi基GCP化合物群において見られたのものと同様の関係であり、筆者らはこのような結晶構造の類似性に着目した特性制御アプローチを進めている。このような結晶学的特徴に由来し、まず帯溶融(FZ)法により、 $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$ というMoを高濃度に含むC40相単結晶を育成し、これを二相域である1400°Cで保持することにより、C11_b相がC40相単結晶中に共通の最密面を平行とするように析出することで上述の層状複相結晶が得られる。ただし厳密には、C11_b結晶中(110)面上ではC40相中と比較したわずかな原子位置のゆがみ(C11_b相(110)面:2回対称,C40相(0001)面:6回対称)が存在するため、両相は複相結晶中で以下の様な3種のバリエーション方位関係を示す。

$$\begin{aligned} \text{V1: } & (0001)_{\text{C40}} // (110)_{\text{C11b}}, [\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{C40}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{C11b}}, \\ & [10\bar{1}0]_{\text{C40}} // [001]_{\text{C11b}} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{V2: } & (0001)_{\text{C40}} // (110)_{\text{C11b}}, [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{C40}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{C11b}}, \\ & [0\bar{1}10]_{\text{C40}} // [001]_{\text{C11b}} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{V3: } & (0001)_{\text{C40}} // (110)_{\text{C11b}}, [\bar{1}\bar{1}20]_{\text{C40}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{C11b}}, \\ & [\bar{1}\bar{1}00]_{\text{C40}} // [001]_{\text{C11b}} \end{aligned} \quad (3)$$

複相層状組織化は、耐熱材料における先行成功例であるTiAl合金にも見られるように力学特性制御のための有効な組織制御法と期待できる。ただしここで問題となるのがこの層状組織の熱的安定性である。図6は上述の $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2\text{C40}$ 相単結晶を1400°Cにて168h保持した試料中にて観察されたC11_b析出相のEBSP結晶方位マップを示す。上述のV1-V3バリエーションは図6中の赤、ピンク、紫色のC11_b結晶粒に対応し、期待されたような微細な層状組織を形成していることが見て取れる。しかし長時間熱処理後にはそれらC11_bバリエーション層状組織粒に加え、特定の方位関係を持たない粗大なC11_b相粒が頻繁に発達し、最終的には層状組織の崩壊をもたらすことが見出された。このような粗大C11_b相が発達する駆動力として、C40/C11_b異相界面における両相間の格子ミスフィットに由来して生ずる界面ひずみが考えられる。高温耐熱材料としての利用を検討する上では、このような組織の高温不安定性は致命的である。そこで筆者らはこれを改善すべく現在、Cr, Re, V, Zr, Irといった第四元素を微量添加し、それらの界面偏析誘導を介した格子ミスフィットの低減を試みている⁽¹¹⁾。これら添加元素を選択したコンセプト、すなわち本研究を立案した際の筆者の仮説をまず説明したいと思う。図7は横軸にC11_b-MoSi₂とC40型XSi₂(Xは各添加元素)の各二元系シリサイドを仮想的に図中に示すような方位で組み合わせた際に層状組織界面上に生じる格子ミスフィットの平均値を示したものである。これは複相シリサイド中にて各添加元素がC40/C11_b異相界面に偏析した状況を想定したものであり、この値を低減することが層状組織の熱的安定性向上のために重要であると推察した。この評価の際、自然界で実際にはダイシリサイドとしてC40相を形成しないZr, Irに関しては、共同研究として京都大学 弓削是貴先生に第一原理計算により仮想的な格子定数を算出頂いた。一方、図中の縦軸は複相合金の主成分であるMoと添加X原子の原子半径比を示したものであり、両者

は結晶構造の特徴に由来し比較的良好な相関を示すことが見出された。図7の横軸に示したミスフィット値はあくまで仮想値であり、実際に実験によりC11_b-MoSi₂と各C40-XSi₂相からなる複相合金を作製した際には、C11_b, C40両相に元素が分配されそれぞれが(Mo, X)Si₂固溶体となることで、ミスフィット値は図7に示す値から変化する。ただしここで中野らは、実験によりこの固溶体形成によるミスフィット変化は、添加元素種によらずC11_b-MoSi₂と準安定C40-MoSi₂を組み合わせた際のミスフィット値に近づく傾向を示すことを過去に報告した⁽¹⁰⁾。このことを踏まえると、仮想ミスフィット値が1以上であるCr, Irの添加においては、もしそれらが界面に偏析するとすると、その偏析により界面ミスフィット値が変化する過程において原理上界面上にミスフィットが存在しない完全整合状態を通過することになり、層状組織熱的安定性の向上に大きく寄与する期待がもたれる。一方この仮説に基づく、原子半径の大きなZrの添加による界面偏析は、無添加材中と比較してむしろ界面ミスフィットの増加をもたらすことが予測された。この仮説の真偽を確かめるべく、実際に(Mo, Nb)元素の3%をX原子で置換した $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_{0.97}\text{X}_{0.03}\text{Si}_2$ 合金のC40相単結晶を作製し、熱処理による組織変化を評価した。1400°Cにて168h熱処理後試料の組織観察を行った結果を図8に示す。いずれの結晶においてもC40/C11_b相からなる微細層状組織の発達が認められたが、その形態は添加元素種によって明瞭に異なった。図6にも示したように、無添加材中では微細な層状組織に加え界面が平滑でない粗大C11_b粒の発達が認められたが、第四元素を微量添加することによりいずれの場合もそのような粗大C11_b相の量は低下した。特にその傾向はCr, Zr添加材において極めて顕著であり、熱処理時間を504hまで延長した場合でも粗大C11_b相の発達は劇的に抑制された。実際にCr添加材においては、STEM-EDS解析によりC40/C11_b界面近傍数nmの領域に限定されたCr元素の偏析も確認され、第四元素添加による界面改質が実現された。このような第四元素の微量添加により実際に生じたC40/C11_b相界面のミスフィット値変化について、TEMによる界面モアレ縞観察により定量的解析を行った。図9にモアレ縞解析により実測された界面ミスフィット値と、図7に示したMoSi₂/XSi₂を仮想的に組み合わせた際の仮想ミスフィット値との相関を、C40/C11_b異相界面上の $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{C40}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{C11b}}$, $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{C40}} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\text{C11b}}$ の両方向にてそれぞれ評価した結果を赤線で示す。また図中青線として、EBSP解析により定量化した、図8に示す各複相結晶中にて全C11_b結晶粒中バリエーション方位関係を持たないC11_b相結晶粒の体積率比と、仮想ミスフィット値との相関を併せ示している。図中赤線の挙動よりわかるように、当初の予測と異なりいずれの第四元素添加においてもミスフィット値は無添加材中と比較して低減する傾向が認められた。ただしその低減の程度は添加元素種によって大きく異なり、注目すべきことに組織の熱的安定性が劇的に向上したCr, Zr添加材中では他の元素添加の場合と比較してミスフィット値が大きく低減しているのが確認され

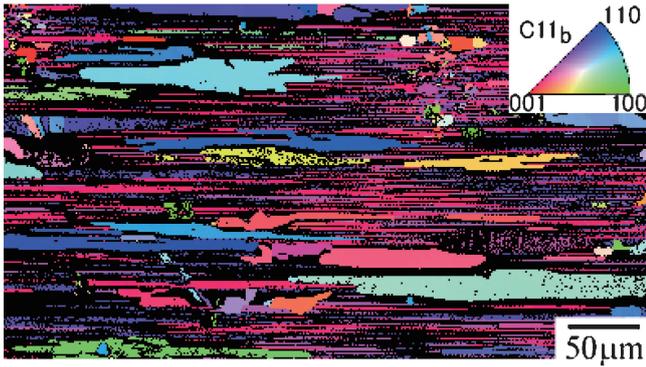
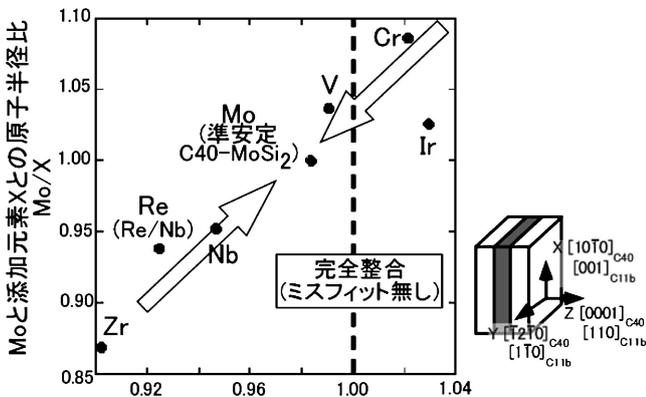


図6 C40型構造を有する $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$ 単結晶を、 1400°C にて168h熱処理した際にC40単結晶中に析出した C11_b 相の結晶方位マップ⁽¹¹⁾。



C11_b 型 MoSi_2 と各 C40 型 XSi_2 を仮想的に組み合わせた際にラメラ界面に生じるミスフィットひずみ成分

図7 C11_b 型 MoSi_2 と C40 型 XSi_2 を仮想的に図5に示した結晶方位関係にて組み合わせた際に、層状組織界面上に生じる格子ミスフィット(横軸)と Mo/X 原子半径比(縦軸)との関係⁽¹¹⁾。

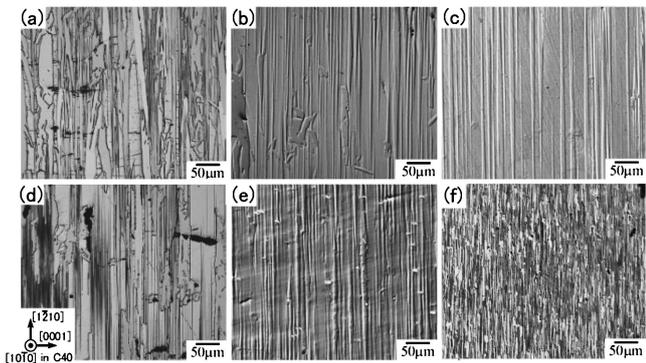
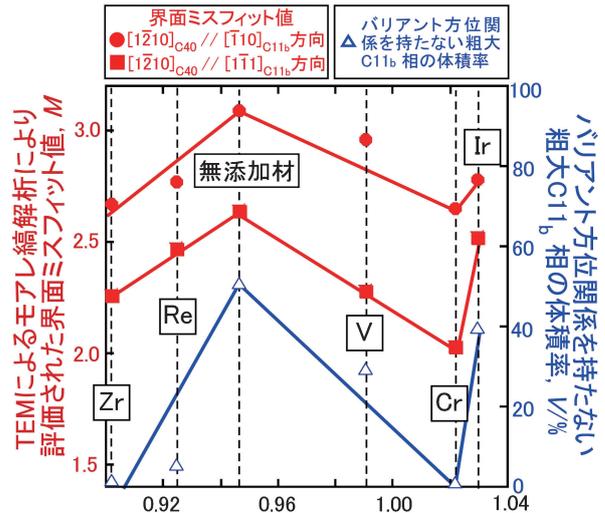


図8 1%のX元素添加が $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$ 複相結晶の 1400°C 168h熱処理後組織形態に与える変化⁽¹¹⁾。(a) $(\text{Mo}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})\text{Si}_2$ 無添加材, (b) Re添加材, (c) Cr添加材, (d) V添加材, (e) Zr添加材, (f) Ir添加材。



C11_b 型 MoSi_2 と各 C40 型 XSi_2 を仮想的に組み合わせた際にラメラ界面に生じるミスフィットひずみ成分

図9 図7に示した C11_b 型 MoSi_2 と C40 型 XSi_2 間の仮想的ミスフィット値と、実際に各X元素添加相結晶中にてモアレ縞観察により定量評価したミスフィットひずみ値との相関(赤線)⁽¹¹⁾。図中、EBSP解析により評価した、各結晶中に存在する C11_b 相中におけるバリエント方位関係を持たない C11_b 相の体積率比の変化も青線にて併せて示している。

た。さらに全体の傾向として、モアレ縞解析によって評価されたミスフィット値変化(赤線)と、バリエント方位関係を持たない C11_b 相の体積率の増減(青線)は類似のプロファイルを示すことが見出された。本結果はまさに第四元素添加を通じた $\text{C40}/\text{C11}_b$ 相間の界面ミスフィット制御が複相層状組織の熱的安定性向上に重要な役割を果たしていることを示唆する結果といえる。ただし一方で特筆すべきは、筆者が当初ミスフィットの増加を予測したZrにおいてもミスフィットの低減による組織安定化が生じているという事実であり、これは元素添加種に依存した界面構造変化が、当初着目した原子半径比による予測だけで説明できるほど単純ではないことを同時に示唆している。現在この点に関し、より精緻な予測を実現すべく、実験からのアプローチに加え、京都大学 弓削、東北大学 小泉らによる計算機解析が進められており、既に多くの興味深い成果が得られている⁽¹²⁾。また更にこのような組織制御が高温力学特性制御、室温靱性向上に与える寄与についても明らかにすべく、現在さらに精力的に検討を進めている。

5. 生体内溶解性(Mg, Ca)基金属間化合物材料の開発

これまで述べたような主に力学機能に重きを置いた高機能構造材料に加え、「力学機能以外の機能共有」に重きを置いた構造材料開発にも近年取り組み始めている。その一例が生体内溶解性金属材料の開発である。近年、血管狭窄等を改善

するステントや、骨プレート、骨ピンといった一時的に力学特性を発揮することが望まれるインプラント材、さらには骨代替材料としての利用を目指し、インプラント後摘出再手術の必要がない「生体内溶解性構造材料」の開発が強く望まれている。生分解性材料としては、PLAに代表される高分子系や、 α -TCPなどのセラミックス系材料があるが、上記のような高い力学的信頼性を同時に必要とする用途においては、生分解性の金属材料開発が望まれている。人間の体内に存在する元素として存在量が1%以上のものには、O, C, H, N, Ca, Pの6種が、0.1%以上存在するものにはS, K, Na, Cl, Mgの5種が、さらに極微量存在する元素としてはFe, F, Zn, Si, Sr, Rb, Pb, Mn, Cu等が知られている⁽¹³⁾。「生分解性」という特性を考えた場合、できれば上記元素の組み合わせからなる材料開発が望ましい。この観点から、現在生分解性金属材料として、Mg合金⁽¹⁴⁾、Fe合金⁽¹⁵⁾がその候補として主に注目され研究が進められている。ここで筆者らは、これをベースとしつつさらに金属間化合物を積極利用する新たなアプローチを模索している。金属間化合物中では原子種の組み合わせにより、異種原子間に自由電子による金属的な結合が支配的なものから、セラミックスに見られるような共有結合的性質の強いものまで様々な結合形態が生じる。原子間の結合性は金属材料の特性に直接的な影響を与える重要な因子であることから、原子配列の規則化は金属材料の特性を制御する一つの方策として期待できる。このような観点に立ち筆者は現在、Mg, Caをベースとし、生体内に微量存在する元素であるSi, Znといった元素を組み合わせた金属間化合物による、溶解性、生体親和性、力学特性といった各種機能制御の可能性について検討を進めている。

具体的には、Ca-Mg-Si三元系に着目した研究をこれまでに先行して実施している⁽¹⁶⁾。本三元系中に存在する(Mg, Ca)-rich化合物として Mg_2Ca 、 Ca_2Si 、 Mg_2Si 、 $CaMgSi$ の四種に着目し、溶解法により各合金の化学両論組成を有する母合金の試作を行った。本合金について、SEM-EDS, XRD解析を行った結果、 Mg_2Ca 、 Mg_2Si については若干の第二相を含むもののほぼ期待通りの単相組織が得られたが、 Ca_2Si 、 $CaMgSi$ においてはCaの溶解の困難さから、それぞれ Ca_5Si_3 、 $CaSi$ を多量に含む二相組織であることが確認された。これら各化合物合金の溶解挙動について、生体疑似溶液であるHanks溶液への浸漬試験により評価し、純Ca、純Mgの溶解挙動との比較を行った。この結果、浸漬により数分間で溶解が完了するようなCa単体で見られる溶液との爆発的な反応性は、期待通り化合物化により低減することが確認された。ただし現状ではCaを含む合金は化合物化によっても6時間以上溶液中にて完全なバルク形態を保つことは困難であり、いずれの試料も粉碎に至ることが確認された。骨置換材として適応を目指すためには現状の特性では不十分であり、合金組成制御による更なる安定性の向上が必要不可欠である。一方、MgとSiの化合物である Mg_2Si においては、浸漬後の溶液pH変化も小さく、溶解性の低減が示唆された。このことを定量的に評価すべく浸漬時の反応に伴う水

素発生量を市販の純Mgインゴット(純度99.98 mass%)と比較したところ、同一浸漬時間中における水素発生量は市販Mg材の約1/80程度と見積もられた。 $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$ 、という反応式から明らかなように、水素発生量は溶解速度と相関することから、すなわち本結果は Mg_2Si 化合物の形成によりMgの溶解速度が劇的に低減したことを示唆している。過去の報告によると、 Mg_2Si は水と反応し表面に SiO_2 を形成することが指摘されており⁽¹⁷⁾、この SiO_2 被膜が溶解性低減に寄与している可能性がある。

この Mg_2Si 化合物の細胞毒性、生体為害性について評価するため、大阪大学 中野貴由教授との共同研究として、ISO 10993-5, 12に基づき、 Mg_2Si バルク体を3日間浸漬した α MEM溶液(エキス)を準備し、このエキス内でマウス由来骨芽細胞様細胞MC3T3-E1の培養試験を行った。この際浸漬エキスをバルク体を浸漬していない元の α MEMで50%、10%に希釈した溶液も準備し同様に培養試験を行うことで、溶出イオン量と細胞量変化の相関についても評価した。

図10に、コントロール(試料浸漬のない α MEM溶液で培養)と比較した2, 4日間培養に伴う細胞数変化を示す。図中には比較として市販Mgを浸漬したエキス中における増殖挙動を合わせ示している。また実際の観察例として、図11に50%エキス中4日培養後の細胞形態を示す。100%エキス中

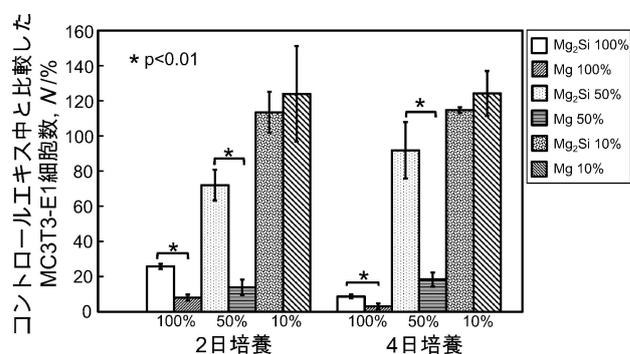


図10 100% Mg_2Si , Mg 浸漬エキス, およびそれらを50%, 10%に希釈したエキス中にてMC3T3-E1細胞を2, 4日培養した際の細胞数変化(コントロール中の細胞数にて規格化)⁽¹⁶⁾。

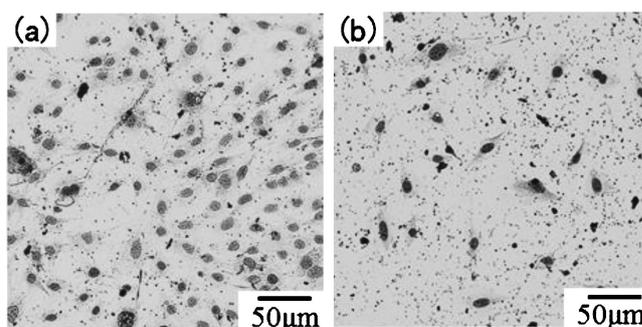


図11 各エキス中4日培養後のMC3T3-E1細胞形態⁽¹⁶⁾。(a) Mg_2Si 50%エキス, (b) Mg 50%エキス。

