



ものづくり基礎講座  
第20回技術セミナー  
クリエイション・コア東大阪  
大阪府東大阪市



大阪府立大学  
中百舌鳥キャンパス  
大阪府堺市中区



東北大学 片平キャンパス  
宮城県仙台市青葉区

仙台市太白区茂庭



吹き下ろす風の冷たさが身にしみる季節となってまいりましたが、皆様、いかがお過ごしでしょうか？ 私ども大阪センターの教職員一同、この冬の厳しさに負けずに日々元気で研究・教育活動に邁進していく所存ですので、どうかよろしくお願い致します。

この季節の移り変わりは太陽を回る地球の地軸が公転面から約23度傾いていることに起因します。一方、地球表面が動植物に適した温度に保たれているのは地表の7割を占める海と、ベールのように地球を覆う大気があるからです。その海が誕生したのは40億年前、そして植物の存在により酸素が増えオゾン層ができ、5億年前には地上に生物が暮らせるようになりました。しかし、WHO(世界気象機関)の報告では2009年の二酸化炭素やメタンなどの温室効果ガス濃度は過去最高の値を記録しています。これと並行して世界の人口ももうすぐ70億人になろうとしています。

人類の歴史を振り返ると、この人口増加は科学の進歩と社会の在り方に密接に関連した現象であることがわかります。たとえば中世ヨーロッパでは鉄製有輪すきの普及により農業生産は飛躍的に上昇し、増えた人口の受け皿としての都市の発展を促しました。また産業革命は蒸気機関の実用化など科学技術の進歩と、困り込みによって農村から都会に流れた豊富な労働力がマッチすることで、急速な展開を見せました。そして工業の発展がさらなる医学や物理・化学などの進歩を促し、また1859年に米国のペンシルベニアで最初に発見されたとされる石油、そして電力の登場により、20世紀には科学技術は万能であるとの神話まで生まれたのです。

果たしてこの発展はいつまでも続くのでしょうか。国連の予想では2050年には地球上で91億もの人々が生活を営むとされています。もし、科学が人類のためのものであるならば、私たちはその力によって地球と共存する道を見つけなくてはなりません。

白銀の樹氷に包まれた木々は、今、我々にどのようなメッセージを投げかけているのでしょうか。日本はその国土の66%を森林に覆われており、世界でもフィンランドと並ぶ有数の森林保有国です。その狭い国土で暮らす我々日本人はもともと自然と共存共栄するすべを知っているはずですが、今、大阪センターの活動が産官学連携の流れの中で、人類に、そして地球に優しい科学技術を構築していく一助となればこれにまさる喜びはありません。

我々は現在、総人口の20%以上が65歳以上という「超高齢化社会」に生活しています。「高齢化社会」が到来すると、保険料や社会保障金の増大(例えば、平成20年の医療、年金、福祉関係に係る社会保障給付金は総額94兆程度)に加え、さらに若年層の減少に伴う労働力低下という問題も顕在化しつつあります。しかし、このような超高齢化社会の到来は、本来、人類の長年の夢を実現達成した結果でもあり、望ましいものです。しかし、怪我や病気などで不便な生活を送ると痛感するように、超高齢化社会を有意義に過ごすためには、生活の質(QOL: quality of life)を極力低下させること無く、健全で安心・安全な社会生活を維持することが求められます。さらに医療現場においては、医療費高騰を極力抑制するためにあらゆる面で低コストの医療が強く求められ、また、患者に対しては肉体的・精神的苦痛を低減する低侵襲医療が強く求められています。このようなさまざまな社会的医療ニーズは、日本のみならず、世界的な傾向ですが、超高齢化社会のモデル国として、日本は世界から注目を集め、持続的な健全な社会システムをどのように構築するのが問われています。

このような背景の下、高性能バイオマテリアルの開発に関する期待は日々増大しており、「QOL維持」、「低侵襲医療実現」、「医療費削減」に向けて、今後ともバイオマテリアルの果たすべき役割は大きいものとなっています。本記事で中心となるハイドロキシアパタイト(HAp)は、骨や歯の主成分であり、一般にも知られている物質(Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>: 図1)であり、リン酸カルシウムファミリー(表1)の一つです。この水酸アパタイトは優れた生体親和性、高い生体活性を持ち、併せて高いイオン交換能を有し、また、アミノ酸やタンパクとの高い選択的・親和性を持つというユニークな物質です。そのためこれらの優れた各種の特性を活かして、医療用インプラントマテリアルや骨充填マテリアルなどとして利用され、さらに、高い吸着能やイオン交換能を利用して吸着剤あるいは触媒などとしても様々な分野で応用が検討されています。

特に、現在、医療用インプラントマテリアルや骨充填マテリアルのための高性能なマテリアル開発が求められており、ハイドロキシアパタイトを含めた各種リン酸カルシウムの更なる特性改善が必要です。例えば、生体骨の無機成分(即ち、ハイドロキシアパタイト)は、バイオミネラリゼーションプロセス下(室温で常圧、低エネルギー状況)にて生成し結晶成長しますが、その構造は低結晶(初期はアモルファス状)であるのに対し、化学的あるいは熱処理などの人工的な手法で得られるハイドロキシアパタイトは結晶性の高いものしか得られません。さらに、生体骨は多様な生体必須微量成分等(ナノ機能微量元素)が骨中のハイドロキシアパタイト構造内に含有され、それら構造によって高い骨形成能、骨吸収能、イオン交換能などの諸機能が実現されています。

そこで、我々は骨生成において不可欠な元素とされるZnやSi、さらにはMgやFeなどのカチオンを添加し含有するハイドロキシアパタイトの合成研究を十年来、進めています。例えば、Znは生体骨において、骨芽細胞を活性化し、破骨細胞を抑制する性質を持ちます。そのため、Zn添加によりハイドロキシアパタイトに骨再生を促進する機能を付加することができると考えられ、特に注目されています。このZn添加ハイドロキシアパタイトを生体材料として応用するためには、リン酸亜鉛などの異相が生成しないハイドロキシアパタイトの単一相の合成とその特性評価が望ましいのですが、単一相の合成は困難でした。我々は、Znを含有したハイドロキシアパタイト単一相の合成を目指して、湿式合成プロセスにて各種の合成条件、例えば、Ca/P比、Zn添加量、熱処理温度が生成物の微細構造ならびに微細組織に及ぼす影響について検討し、Zn固溶ハイドロキシアパタイトの合成に成功しました。第二相や不純物相を含まないZn固溶ハイドロキシアパタイトの単一相の合成と評価は今後の材料開発に向け極めて重要で、低侵襲医療や医療コスト削減のためにも貢献できます。

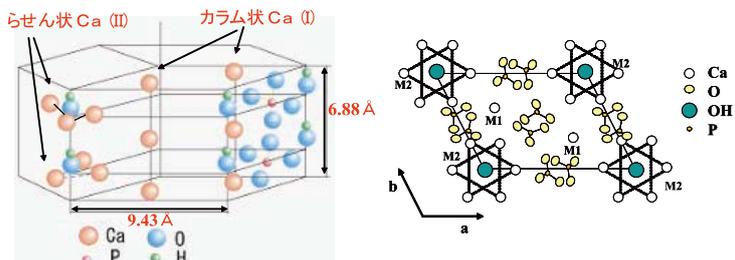


図1 ハイドロキシアパタイトの構造

参考文献に示すようにCa/P比を1.5、1.6、1.67に調整して、さらにZnCl<sub>2</sub>を0.5~2mol%それぞれ添加して、各種の湿式合成プロセスにて試料の合成を行ったところ、Ca/P=1.5およびCa/P=1.6の600°Cで熱処理した試料は、図2に示すようにすべてのZn添加材料においてハイドロキシアパタイト単一相であることが確認され、ハイドロキシアパタイト単相の生成を確認できました。しかし、Ca/Pが1.67の試料においては、Zn添加量の増加にともなってハイドロキシアパタイトのピークは減少し、新たにβ-TCP(β型リン酸三カルシウム)のピークが確認され、このようにCa/Pが1.67の試料ではZn添加によりβ-TCPへの相転移が促進されることが明らかになりました。XRDおよびTEM観察結果から、Zn添加量が増加するにつれてハイドロキシアパタイトの結晶性を低下させることが分かりました。1mol%Zn添加試料(Ca/P=1.5)のCa-K殻のXANESを図3に示します。ZnのXANES測定との結果から相補的に考え、Zn固溶によりエネルギー位置の若干のシフトと吸収端付近でのブロードニングが認められ、化学結合状態の違いが確認され、詳細な解析から、CaのIIサイトにZnが置換していることが実験と第一原理計算から明らかになりました。

Zn以外にも、表2に示す各イオンを固溶したハイドロキシアパタイト単一相の合成を進めています。単一相が得られれば、その構造解明(特に固溶サイト)を目指して、Spring-8やKEK、UVSORなどの放射光施設でのXAFS測定を進め、次いで特性評価につなげて、細胞試験や埋入試験などへと研究を現在進めています。

現在、我々はアパタイト材料以外にもXAFSなどの手法を用いて、ナノチューブやナノセラミックスの局所構造解明を進めており、21世紀の社会に実用的にも貢献できるマテリアル開発を進めています。

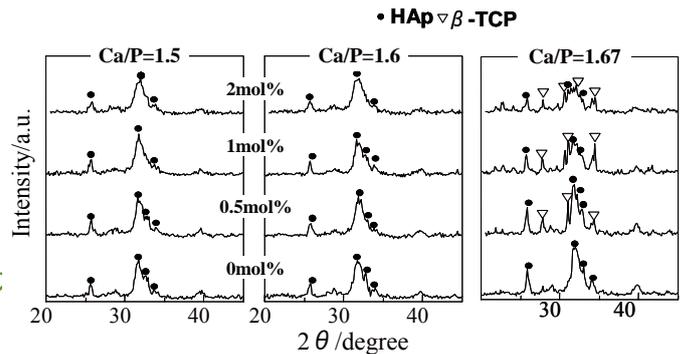


図2 ハイドロキシアパタイトの XRD

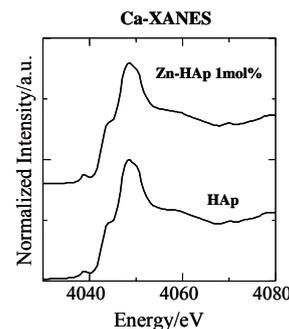


図3 ハイドロキシアパタイトの XANES

表1 各種リン酸カルシウム

略号	化学式
HAp	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>
TCP	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
DCPD	CaHPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O
OCP	Ca <sub>8</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ·5H <sub>2</sub> O
ACP	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
Ca-def HAp	Ca <sub>10-x</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6-2x</sub> (OH) <sub>2</sub>

表2 ハイドロキシアパタイトへの各種イオンの固溶

アパタイト: Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>OH<sub>2</sub>

0.60	0.72	0.78	0.83	0.90	0.95	1.00	1.02	1.18	1.35 Å
Zn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>

参考関連文献

- [1] Nakahira A, et al, Chemistry Letters,(2006), 35: 856-857.
- [2] Nakahira A, et al, J. Ion Exchange, (2007), 4: 306-309.
- [3] Nakahira A, et al, Materials Transactions,(2009), 50: 1046-1049.
- [4] Nakahira A, et al, Phosphorus Research Bulletin,(2009), 23: 20-24.
- [5] Nakahira A, et al, Acta Biomateriali, (2010), 6: 2289-2293.
- [6] Nakahira A, et al, J. Physics Condensed Matter,(2010), 22: 384213.
- [7] Nakahira A, et al, Tissue Engineering - Part A,(2010), 16: 2467-2473.

(フェライト+セメンタイト) 二相組織の温間加工による結晶粒微細化

1. 背景

結晶粒微細化は構造用金属材料の強度や延靱性の向上に重要である。鉄鋼のフェライト単相組織を超微細粒化すると強靱性は向上する反面、加工硬化の減少にともなう延性低下が問題となる。このため、フェライト中に硬質第二相(例:セメンタイト)を微細に分散させて加工硬化を大きくし、延性を改善することが注目されている。セメンタイト分率が大きい高炭素鋼に種々の加工熱処理を施すと、フェライト粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の超微細二相組織が得られ、優れた室温強度-延性バランスや超塑性特性を示す[1]。最も単純なプロセスは共析温度以下での温間変形であるが、通常の強温間圧延(例えば80~90%圧延)を行っても動的回復が起こるだけで再結晶はしない。動的再結晶の発現および完了にはある臨界量以上の加工歪みの付与が必要であり、特に結晶粒の微細化に効果的な低温・高歪み速度(高Z条件)での変形下では必要な臨界歪みが大きくなる。低炭素鋼で粒径 $1\mu\text{m}$ の超微細フェライト組織を得るためには、真歪みで3~4という大歪み加工を必要とする[2]が、このような加工の実用的製造プロセスへの適用は困難であり、動的再結晶の応用拡大を図るにはより低歪みで再結晶の発現・完了させる工夫が必須である。

再結晶は不均一変形が起こると再結晶が促進される。図1は、金属の塑性変形における結晶粒界と硬質第二相粒子の影響を示している。粒界付近では結晶粒の変形が拘束され余分な変形が粒界近傍に導入される。硬質粒子は変形しないため周囲の母相が余分に変形する。このような不均一変形の促進は動的再結晶の臨界歪みの低減につながる可能性がある。我々は、ここ数年(フェライト+セメンタイト)二相組織の加工熱処理による超微細粒組織創製を目的として初期組織制御による動的再結晶の促進の研究[1,3]を行ってきた。ここでは、その内容について紹介する。

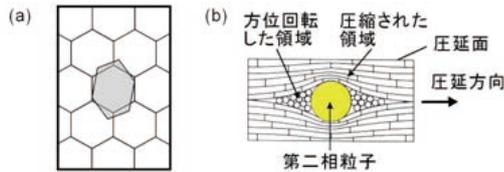


図1: (a) 粒界付近の変形の拘束および、(b) 硬質第二相の存在による不均一変形の導入

2. フェライトの動的再結晶におよぼす第二相粒子の形状の影響

高炭素鋼では、硬質第二相であるセメンタイトを大きな体積率(共析鋼では約12%)を含むフェライト組織を呈する。セメンタイトの形状はフェライトの変形組織に大きく影響を及ぼす。図2は層状のセメンタイトを含むパーライト組織および球状セメンタイト組織をA1点以下で温間圧縮加工した時のSEM写真と、EBSD(電子線後方散乱回折)法で決定したフェライトの結晶方位マップである。パーライト組織の場合には、大角粒界で囲まれた粒径約 $2\mu\text{m}$ の超微細フェライト組織が試料全面で得られるの

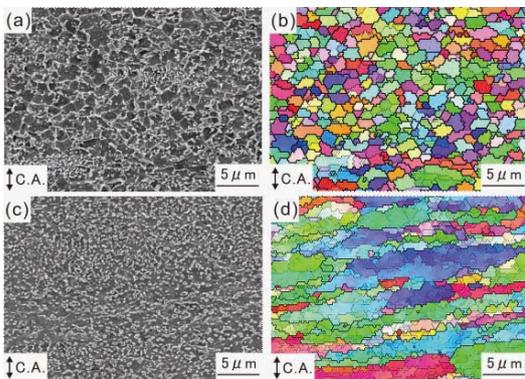


図2: (a) Fe-0.8%C-2%Mn合金パーライト組織の75%圧縮変形後のSEM写真および(b)フェライト方位マップ、(c) Fe-1.0%C-1.4%Cr合金のフェライト+球状セメンタイト組織の75%圧縮変形後のSEM写真および(b)フェライト方位マップ。(923K、歪速度 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )。太線:方位差 $15^\circ$ 以上の大角粒界、細線:方位差 $15^\circ$ 未満の小角粒界、C.A.:圧縮軸方向。

3. ラスマルテンサイトの動的再結晶組織

炭素鋼をオーステナイト化後焼き入れることで生成するラスマルテンサイト組織は、高密度の転位を含み厚みが $1\mu\text{m}$ 以下で1方向に伸長した微結晶(ラス)からなる。ラス内には、また特定の方角のラスが連なってブロック、パケットというラスの集団(図3(a)でのコントラストの異なる領域に対応)を形成

する。大角粒界は旧オーステナイト粒界とパケットおよびブロック境界に対応する。低炭素鋼でのブロック径は、 $10\mu\text{m}$ 程度のオーダーでフェライト粒径としてもかなり細かい。また炭素量が増加するとブロック径は $2\mu\text{m}$ 程度まで微細になる。このように、ラスマルテンサイトは粒界および転位密度も多く温間加工による動的再結晶の発現に有利な初期組織と言える

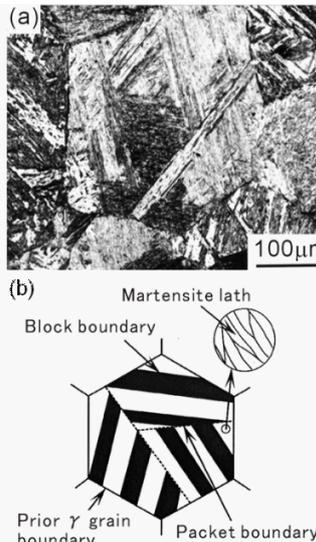


図3: Fe-0.2%C合金のラスマルテンサイト組織の光学顕微鏡組織と(b)下部組織の模式図。

図4は、0.1%および0.8%の炭素を含むFe-C-2%Mn鋼のラスマルテンサイト組織とそれらの温間加工後の組織のフェライト方位マップである。炭素量の多い方が初期組織のフェライト粒径が細かく、温間加工時の再結晶領域も多い。図4(d)では動的再結晶の完了状態は50%の圧縮変形(真歪みで0.7)で得られているが、この歪み量は低炭素鋼フェライトを初期組織とした場合に動的再結晶の発現・完了に要する歪み量と比較してはるかに小さく、元々微細なラスマルテンサイトを初期組織とすることで超強加工を用いずとも簡便に超微細粒組織が得られることがわかる。図5は、炭素量の異なる合金のラスマルテンサイトを歪み速度の異なる条件で変形した場合の動的再結晶粒径をZ因子に対して整理したものである。高歪み速度(高Z条件)で変形するほど再結晶粒径が細かい。一方炭素量が異なる合金では傾きはほぼ同じだが切片が異なる直線関係が得られ高炭素鋼ほど粒径が細かい。これは第二相セメンタイトがフェライトの粒成長をピン止めするためであると考えられる。

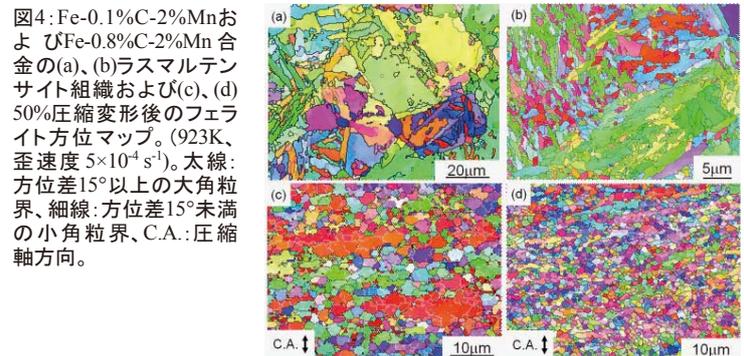
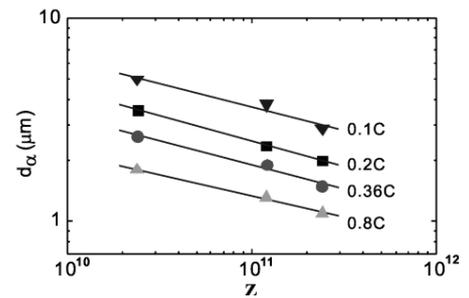


図5: 種々の炭素量のFe-C-2%Mn合金の動的再結晶粒径のZ因子依存性。



4. 最後に

以上述べたように、フェライト粒径の超微細化に有効な動的再結晶発現・完了の臨界歪みが初期組織制御により低減できる可能性があることが明らかとなった。同様の効果はチタン合金でも見出されており、この原理は一般的な組織制御手法としても有効である。動的再結晶は変形条件で結晶粒径を制御できることから組織微細化法として実用的にも魅力あるものであり、今後の応用拡大をさらに期待したい。

参考文献

[1] Furuhashi T, Yamaguchi T, Furimoto S, Maki T, Mater. Sci. Forum, (2007), 539-543:155-160.  
 [2] Narayana Murty, Torizuka S, Nagai K, Koseki N, Kogo Y, Scripta Mater (2005), 52: 713-718.  
 [3] Poorganji B, Miyamoto G, Maki T, Furuhashi T, Scripta Mater (2008), 59: 279-281.



# セラミックス系ものづくり活性化教育プログラム

堺市および大阪府立大学間での産学官連携人材育成等事業(平成22年～23年)として「セラミックス系ものづくり活性化教育プログラム」が採用されました。携帯電話や自動車等を利用するとその利便性に驚く毎日ですが、このような極めて便利な現代社会生活は、先端セラミックス材料およびその部品によって大いに支えられています。我々の極めて便利な現代生活を支える先端セラミックスに関する研究開発は、日本に多くの世界的セラミックスメーカーが知られているように、日本のセラミックス技術が世界を凌駕し、世界の最先端を走る分野です。1980年代から1990年代に掛けてセラミックスフィーバーが起こりましたが1990年代途中でそのフィーバーが終了すると共に、現在、徐々に活気を失いつつある状況にあります。鉄鋼分野や半導体分野、自動車産業分野と並んで、日本のお家芸的なものづくり分野であるセラミックス材料研究が、今後の技術立国日本を支える重要なキーテクノロジー分野と位置づけられます。

そこで、「セラミックス系ものづくり活性化教育プログラム」では、世界をリードする先端セラミックスの研究動向や開発現場の状況などの情報・認識の共有を進め、新しいセラミックス系ものづくりのための新しい潮流づくりの一助となることを目指し、若手研究者や中堅研究者、学生、シニア世代研究者の有機的な交流を進めることを主眼としています。第1回研究会では、堺市を代表する世界的セラミックスメーカーである株式会社ニッカトー代表取締役の西村隆社長と研究開発部の大西宏司部長をお招きして、セラミックス開発に対する熱い思い、今後求める人材などについて講演頂き、「社会が求める人材」について認識を深める良い機会となりました。また、第2回研究会では株式会社マキノ技術部長・イノベーション創造センター長の神谷昌岳氏により「人と技術のあいだ」という題目で開発研究に携わる研究者の在り方および歴史から学ぶ今後の先端技術の方向性などについてユニークな講演が有り、次いで、広島大学准教授の長沼毅氏からは、「生命、地球、宇宙」という題目で、地球と生命の成り立ちおよび海底のチューブワームから木星のエウロパ開発まで多岐に渡る興味深い講演を頂き、研究に携わる楽しみを熱く語っていただきました。

今後とも、各分野・各界の最先端の研究者および開発者を研究会にお招きして、その熱い思いを語って頂き、「ものづくり日本」の進むべき方向性なども議論していく予定です。

第1回 平成22年9月13日(月)15:00～16:30

- 講演1 西村 隆氏(株式会社ニッカトー代表取締役社長)「セラミックス企業が求める人材」
- 講演2 大西 宏司氏(株式会社ニッカトー 研究開発部長)「セラミックスを通じて感じた技術者の考え方」

第2回 平成22年10月18日(月)14:35～17:00

- 講演1 神谷 昌岳氏(株マキノ技術部長・イノベーション創造センター長)「人と技術のあいだ」
- 講演2 長沼 毅氏(広島大学生物圏科学研究科・准教授)「生命、地球、宇宙」



## イベント報告 Closeup!

### ものづくり基礎講座

#### 第20回技術セミナー / 第11回技術講習会(11月5日)

山浦真一准教授(東北大金研)および当センターとの共同研究を実施している三村恒裕氏(株中山製鋼所)と島田 登氏(ポライト(株))を講師とした金属ガラスに関する技術セミナーを、11月5日(金)、クリエイション・コア東大阪にて行ない、30余名の多数のご参加を頂きました。また、技術セミナー終了後は技術講習会も実施しました。次回の金属ガラスに関する技術セミナーは1月下旬を予定しております。



#### 第21回技術セミナー(11月26日)

ものづくり基礎講座、第21回技術セミナーが11月26日、近畿大学において開催されました。田中茂雄氏(太盛工業(株))、島田 登氏(ポライト(株))、大河内 均氏(福田金属箔粉工業(株))、沖 幸男教授(近畿大学)から、「粉体とその加工技術」に関する事例と解説がなされました。また、近畿大学におけるモノづくり人材育成の意欲的な取組み、白井秀明氏(白井松器械(株))からは技術開発での含蓄ある経験談が紹介されました。



## イベントスケジュール Closeup!

### 研究会のお知らせ

#### 第2回東北大学金属材料研究所附属研究施設大阪センター / 大阪府立大学金属系新素材研究センター合同講演会

「第2回東北大学金属材料研究所附属研究施設大阪センター / 大阪府立大学金属系新素材研究センター合同講演会:学学連携の新しい潮流と新材料開発」が、平成23年1月24日(月)(午後2:35～5:05)大阪府立大学にて開催されます。東北大学金属材料研究所大阪センターの若手研究者と、大阪府立大学金属系新素材研究センターの研究者の最新研究の発表と討論を通じて、東北大学と大阪府立大学の大学間連携の成果をアピールするものです。特に、大学間の有機的なネットワークによる学学連携の研究成果、および各大学と企業あるいは公設研究機関などとの産学成果、また学官連携の最新の研究成果に関する発表が行われます。

プログラムなどの情報は大阪センターのホームページ(<http://www.osakacenter.imr.tohoku.ac.jp/>)に掲載されています。ご関心がございましたら是非ご参加ください。

日時:2011年1月24日(月) 午後2:35～5:05

場所:大阪府立大学 B3棟208室

## 編集後記

去る10月にマイクロ・マニファクチャリングに関する国際フォーラムで円卓を囲んでの討論会を企画しました。そこで、ものづくりを支える中小企業で「世界最小」の技術を誇る会社を訪ね歩きました。車がぎりぎり通れる足柄山の細道の奥には、世界最小の歯車を切削する工具(ホブ)を作っている会社がありました。そのほか、世界最小のプラスチック歯車、ギヤードモータ、ねじ、燃料噴射用ノズル、インクジェットプリンタやネブライザ用ノズルなどでしたが、いずれも技術に対する情熱、道楽とも言えそうな「こだわり」と「誇り」が感じられ、幸せな時間を過ごさせて頂きました。これら日本が誇る技術を英語で紹介してほしい、というお願いに応じて頂いた技術者の方々に感謝致します。

新素材製造分野 教授 早乙女康典

大阪府立大学構内

写真提供:表紙「大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス」大阪府立大学大学院 生命環境科学研究科 准教授 中村彰宏

編集後記「大阪府立大学構内」大阪府立大学大学院 理学系研究科 教授 八木孝司

## 東北大学金属材料研究所

<http://www.osakacenter.imr.tohoku.ac.jp/index.html>

編集・発行

附属研究施設大阪センター

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-2  
大阪府立大学 産学官連携機構8F  
TEL 072-254-6372 FAX 072-254-6375  
Email imrosaka@imr.tohoku.ac.jp

大阪センター仙台サテライトオフィス

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1  
TEL 022-215-2124 FAX 022-215-2126

クリエイション・コア東大阪

〒577-0011大阪府東大阪市荒北1-4-1(南館2F-2207室)  
TEL/FAX 06-4708-3550

