

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06809

研究課題名（和文）骨再生治療に適用するマグネシウム基複合材料の創製とその超塑性マイクロ加工

研究課題名（英文）Fabrication and superplastic microforming of magnesium-based composites applicable to bone regeneration treatment

研究代表者

渡辺 博行（Watanabe, Hiroyuki）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：90416339

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、骨再生治療で用いられる骨補填材の素材としての利用を想定して、生体吸収性セラミックであるリン酸三カルシウムを分散したMg-Ca合金基の複合材料を開発した。この複合材料は、原料となる2つの粉末を押し出しによって固化することで得た。得られた複合材料は微細な結晶粒を有していた。結晶粒微細化の結果、高温で超塑性が発現することを明らかにした。この複合材料に対して、超塑性マイクロ加工を行うことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不純物元素の含有率を制御したマグネシウム複合材料は、機械的特性や加工性に問題ないことが確認でき、今後のin-vitro試験やin-vivo試験で有用性を評価できるレベルに到達できた。構築した生体材料用の複合材料の作製技術は素材製造産業に有益に還元できる。また、超塑性マイクロ加工の技術は、微小機械システム用の機械要素部品の製造にも応用できるため波及性が高い。

研究成果の概要（英文）：Magnesium-matrix composites comprising Mg-Ca and tricalcium phosphate particles, which will be gradually absorbed into bones, were processed with the aim of developing biodegradable material. The composites were produced by extruding a mixture of two component powders. The matrix of the extruded composites comprised fine equiaxed grains. Owing to grain refinement, the composite behaved in a superplastic manner at elevated temperatures. Microforming can be done with our composite under superplastic conditions.

研究分野：材料加工学

キーワード：マグネシウム基複合材料 骨再生治療

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

怪我や病気で骨に欠損を負った場合、小さな傷であれば自己修復能力で回復できる。しかし、欠損が大きい場合や病気や老化で回復能力が低下している場合には、骨再生治療が必要になる。骨補填材を用いた骨再生治療では、充填材として自家骨(患者の患部以外から採取された健全な骨)が最も多く使われてきたが、これに代わる人工の骨補填材(ハイドロキシアパタイトやリン酸三カルシウム)の研究開発も進んでいる。

骨補填材は、素材とする物質に加えて大きさや形状も重要である。例えばリン酸三カルシウムとリン酸八カルシウムの混合体から構成される骨補填材を大きさ 1 mm のテトラポッド形に加工して、これらを積み重ねていくと、入り組んだ構造になるため、骨細胞や血管が侵入しやすくなり、有用な骨補填材となりうるということが報告されていた。

近年、マグネシウムを、生体内分解性インプラント(治療用に体内に埋め込む部材)の素材として適用するための研究が進められてきた。マグネシウムは生体必須元素であり体内存在量も多いので、体内で分解しても安全性が高いと予想される。すでに、骨接合材としての応用を見据えた研究が国内外で活発化しており、2013年 TMS 年次大会では生体内分解性マグネシウムに関して2日間に渡るプログラムが設定されたほどであった。その当時は、マグネシウムを骨補填材として用いることは検討されていなかったものの、マグネシウムの存在が骨形成や成長を促進する効果も指摘されていた。

2. 研究の目的

本研究では、骨再生治療で用いられる骨補填材の素材としての利用を想定した生体吸収性セラミックを分散したマグネシウム合金基複合材料を開発する。さらにこの複合材料に対して、骨補填材として適した形状を超塑性マイクロ加工によって付与する技術を確認する。

3. 研究の方法

骨補填材の素材として用いられることを想定した生体吸収性セラミック(リン酸三カルシウム)の粒子を分散させたマグネシウム合金基複合材料を作製する。リン酸三カルシウムが分散したマグネシウム合金基複合材料は、マグネシウム合金粉末とリン酸三カルシウム粉末をスタート材として、これらの混合粉末を押し出し加工によって固化することで得た。母相となるマグネシウム合金の原料として、Mg-0.5mass%Ca合金の粉末を用いた。初年度に検討したマグネシウム粉末は不純物鉄の含有率が高かったことが判明し、この点を克服したマグネシウム粉末を用いた。リン酸三カルシウムの粒子径は 1~5 μm であった。原料粉末の外観を走査電子顕微鏡で観察した結果を図1に示す。

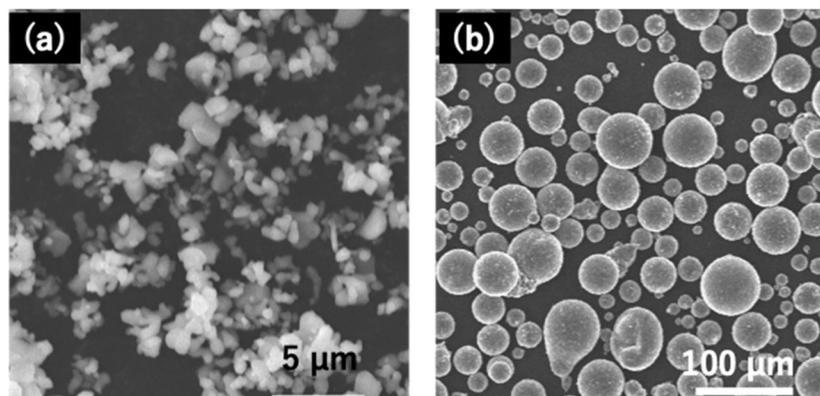


図1 原料粉末 (a) -TCP、(b) Mg-Ca合金

得られた複合材料の組織評価には光学顕微鏡、X線回折、走査電子顕微鏡などを用いた。室温において動的ヤング率測定、引張試験、圧縮試験を実施した。また、超塑性発現の有無を確認するため、高温において圧縮試験を行なった。

複合材料に対して超塑性マイクロ加工を行って、加工体の評価も実施した。

4. 研究成果

原料の混合粉末を適切な条件下で押し出し加工することにより、マクロ的な欠陥のない複合材料を得ることができた。得られた複合材料に関してX線回折によって結晶相の評価を行ったところ、マグネシウム相とリン酸三カルシウム相のみから構成されることがわかった。このことから複合材料の作製過程で化学変化が起こっていないことが示された。複合材料の組織を光学顕微鏡で観察したところ、マグネシウム母相は等軸粒から構成され、平均結晶粒径は 1.3 μm にまで微細化されていた。

室温における複合材料の動的ヤング率は 43 GPa であった。室温における引張耐力と圧縮耐力

はいずれも 300 MPa を超え、しかもマグネシウム合金の押し出し材でしばしば発生する引張耐力と圧縮耐力の大きな違い(非対称性)もほとんどなかった。これらの結果から、室温における機械的特性の観点では極めて良好な複合材料が得られたといえる。

高温域(523~573 K)において圧縮試験を行なった結果、流動応力のひずみ速度感受性指数(m 値)は、約 0.3 の高い値を示し、良好な加工性が示唆された。 m 値から判断して、複合材料は超塑性的に振る舞っていると考えられる。マイクロ加工の加工条件(加工温度など)として、超塑性という高延性を発現させる変形機構が働く条件をうまく設定することができるように、変形にともなう組織変化の観点からも加工条件を検討することとした。加工後の組織観察結果を図 2 に示す。解析の結果、初期に形成されていた集合組織は、変形後には顕著に弱化しており、かつ結晶粒成長が起こっていることが確認された。これらの組織変化は超塑性変形にともなう変化と良く合致している。すなわち、得られた複合材料が超塑性的に振舞っていることが明らかになった。

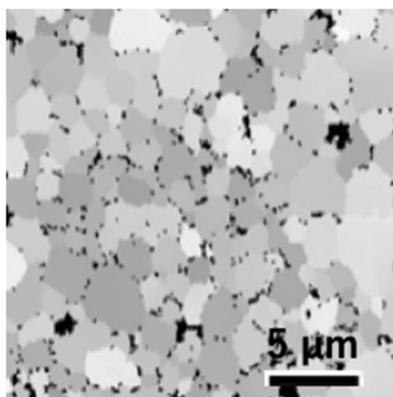


図 2 開発した複合材料を高温で加工した後の組織観察結果

マイクロ加工は、複合材料において超塑性が発現する温度において行った。マイクロ加工のための金型は、適切な材料流動になるように配慮して設計した。マイクロ加工は無潤滑で行った。マイクロ加工を行った結果、良好なマイクロ加工体を得ることができた。

マグネシウム合金基複合材料、およびマグネシウム合金(比較用)のマイクロ加工体について、表面状態を走査電子顕微鏡で観察した。マグネシウム合金製のマイクロ加工体は、極めて滑らかな表面状態となっていた。一方、マグネシウム合金基複合材料製のマイクロ加工体は、表面の一部に荒れ(凹部のある領域)が観察された。凹部の表面に粒状のものが観察されたことから、マグネシウム合金基複合材料中のリン酸三カルシウム粒子の存在が表面荒れをもたらしたと推測される。無潤滑でマイクロ加工を行ったことが一因であると考えられた。マグネシウム合金基複合材料製のマイクロ加工体と、マグネシウム合金製のそれでは、上記のように表面状態に違いがあったものの、形状はどちらも適切に出来上がっていることが走査電子顕微鏡での観察により確認された。

開発したマグネシウム合金基複合材料に関して in-vivo(生体内)での材料評価を模索するため、マグネシウム合金基複合材料に関して、骨に埋植するのに適切な形状(釘状)への加工を試みた。外観の一部をマクロ撮影した結果を図 3 に示す。金属光沢もあるような良好な加工ができることがわかった。さらに、マイクロ CT にて表面精度や内部のリン酸三カルシウム粒子の分散状態を観察したところ、不具合のないものに仕上がっていることが確認できた。

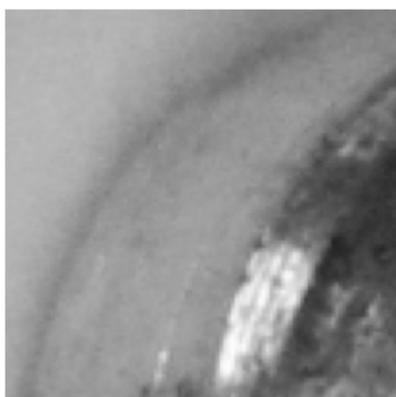


図 3 加工を施した複合材料の表面

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Watanabe Hiroyuki, Ikeo Naoko, Mukai Toshiji	4. 巻 60
2. 論文標題 Processing and Mechanical Properties of a Tricalcium Phosphate-Dispersed Magnesium-Based Composite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 105 ~ 110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.M2018304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ikeo Naoko, Kawasaki Hiroki, Watanabe Hiroyuki, Mukai Toshiji	4. 巻 241
2. 論文標題 Fabrication and characterization of Mg-0.2at% Ca/ -tricalcium phosphate composites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 96 ~ 99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2019.01.042	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 渡辺 博行	4. 巻 91
2. 論文標題 非鉄金属の蛍光X線分析 - Fundamental Parameter法による定量分析, および半定量分析 -	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 288 ~ 295
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Motoyama Takane, Watanabe Hiroyuki, Ikeo Naoko, Mukai Toshiji	4. 巻 201
2. 論文標題 Mechanical and damping properties of equal channel angular extrusion-processed Mg-Ca alloys	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 144 ~ 147
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2017.04.152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 渡辺 博行、元山 高嶺、池尾 直子、向井 敏司	4. 巻 82
2. 論文標題 マグネシウム合金粉砕粉を用いて作製した水酸アパタイト分散マグネシウム基複合材料とその機械的特性	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 18~24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.2320/jinstmet.J2017036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 長岡 亨	4. 巻 87
2. 論文標題 摩擦攪拌プロセスを利用した高硬度材料の表面改質	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 金属	6. 最初と最後の頁 497-502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 渡辺博行	4. 巻 91
2. 論文標題 マグネシウム合金の蛍光X線分析	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 75-81
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 渡辺 博行、池尾 直子、向井 敏司
2. 発表標題 -TCP粒子分散マグネシウム合金基複合材料の機械的特性
3. 学会等名 日本金属学会 第164回春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池尾 直子、川崎 浩輝、渡辺 博行、佐野 有哉、清水 良央、向井 敏司
2. 発表標題 Mg-0.2 at.% Ca/ -TCP複合材の作製と特性評価
3. 学会等名 日本金属学会 第164回春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺 博行、元山 高嶺、池尾 直子、向井 敏司
2. 発表標題 水酸アパタイト分散マグネシウム合金基複合材料の組織と機械的特性
3. 学会等名 日本金属学会2017年秋期講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡辺 博行
2. 発表標題 塑性加工を利用した組織制御によるマグネシウム合金の高性能化
3. 学会等名 第75回塑性加工技術フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川崎 浩輝、渡辺 博行、池尾直子、向井敏司
2. 発表標題 マグネシウム基アパタイト複合材料の機械的性質評価
3. 学会等名 軽金属学会第133回秋期大会
4. 発表年 2017年

1 . 発表者名 T. Nagaoka, M.N. Avettand-fenoel, H. Fujii, R. Taillard
2 . 発表標題 Friction stir lap welding of WC-12Co cermet and carbon steel
3 . 学会等名 ICFP2017 (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 M.N. Avettand-fenoel, T. Nagaoka, H. Fujii, R. Taillard
2 . 発表標題 Refractory dissimilar friction stir welding of steel and WC/Co cermet
3 . 学会等名 FSWP2017 (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 Y. Kimoto, T. Nagaoka, T. Takeuchi
2 . 発表標題 Nanostructurization via FSP with ceramic and metallic additives
3 . 学会等名 FSWP2017 (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 T. Motoyama, H. Watanabe, N. Ikeo, T. Mukai
2 . 発表標題 Mechanical and Damping Property of ECAE-Processed Mg-Ca Alloy
3 . 学会等名 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9) (国際学会)
4 . 発表年 2016年

1. 発表者名 渡辺博行
2. 発表標題 組織制御によるマグネシウム展伸材の機械的特性向上
3. 学会等名 軽金属学会関西支部シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	長岡 亨 (Nagaoka Toru) (90416347)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員 (84431)	
研究分担者	池尾 直子 (Ikeo Naoko) (80647644)	神戸大学・工学研究科・助教 (14501)	