

令和 3 年 5 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03868

研究課題名（和文）強度及び分解速度の最適化に向けた生体吸収マグネシウム合金の組織制御

研究課題名（英文）Microstructure Modification of Bio-degradable Magnesium Alloy aiming at the optimization of surface property and corrosion performance

研究代表者

朱 疆（ZHU, JIANG）

東京工業大学・工学院・助教

研究者番号：70509330

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は生体吸収マグネシウム合金を用いた高機能化した低侵襲医療デバイスの実用化を実現するため、パニシング加工によりマグネシウム合金の表層部結晶組織を制御することで、生体吸収マグネシウム合金製品の任意の部分の強度制御および分解速度の制御を実現することを提案している。加工パラメータを精密に制御可能なパニシング加工システムを構築し、各加工パラメータが表面特性（表面粗さ、硬さ、加工硬化層の深さ）及び結晶組織（結晶粒径、結晶方位）に与える影響を明らかにした。更に、提案した手法で生体吸収マグネシウム合金の耐食性の向上に有効であることを確認したうえで、耐食性を向上するメカニズムを解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生体吸収マグネシウム合金は非常に魅力的なインプラント材料であり、ドイツ・ハノーバー大学のグループが中心として研究が開始され、近年米国、英国、および中国にも数多くの研究がなされている。一方、医療分野の市場が大きい日本では、マグネシウム合金の医療応用の研究に限られており、多くのインプラント製品は欧米から輸入されているのが現状である。本研究では、マグネシウム合金の医療用デバイス材料としての実用化を進めるための基盤技術であり、日本の高度なものづくり技術および加工技術と融合することにより、マグネシウム合金を用いた医療用デバイスの実用化が期待される。

研究成果の概要（英文）：Magnesium-based alloys are considered ideal materials for implants in orthopedic treatment. However, a major issue for actual application is that the corrosion speed of Mg alloys is too high in aggressive environments. In this research, burnishing process, which is a mechanical surface finishing process, is proposed to improve the corrosion resistance of Mg alloys by changing its surface properties. The influence of the burnishing parameters on the surface properties, such as surface roughness, hardness, residual stress, grain size and grain orientation, was investigated. After that, the corrosion resistance performance of the processed specimens was investigated. It was confirmed that the proposed method is effective to improve the corrosion resistance of biodegradable magnesium alloy, and the mechanism of corrosion resistance enhancement of the proposed method was clarified.

研究分野：生産工学，材料工学

キーワード：塑性加工 組織制御 パニシング加工 表面処理 生体吸収材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

- (1) 人体にやさしいインプラント材料として、SUS316 ステンレス鋼，チタン合金，Co-Cr 合金を利用した医療デバイスの開発が進んでおり，一部既に実用化されています．しかし，チタン合金やステンレス鋼などのインプラント材は，人体に吸収されることができないため，手術による抜去まで体内に永久に残存する．このような状況を避けるためには，体内に徐々に分解され吸収される生体吸収性材料を用いることが望まされる．マグネシウムは生体必須元素であり，治療の進みに伴い徐々に溶解して消失し，再手術する必要がなく，理想的な生体吸収材料として注目されている．このように生体吸収マグネシウム材料より高機能な低侵襲医療デバイスの製造ができれば，患者への身体的，経済的負担の低減や国の医療費用支出の削減に大きく貢献できると想定される．
- (2) マグネシウム合金は医療用デバイスに用いられる生体吸収性材料としての実用化を進めるために，その体内における分解速度の制御や強度の制御が非常に重要な課題である．産業界ではマグネシウム合金の耐食性を向上させるために，めっき処理，陽極酸化処理，溶射処理，化成処理などの手法を開発されているが，これらの工程はマグネシウム以外の元素が添加されており，人体に対する影響が未知であるため，生体安全性が懸念されている．一方，添加材料によらない材料特性の改質方法として，加工熱処理による結晶組織制御が知られている．これまでの結晶組織制御加工は，板材のような素材の一次加工に適用されているが，様々な形状を有する製品の二次加工には適用されていない．もし様々な製品形状において，任意の部分の結晶組織および材質特性を自在に制御することができれば，マグネシウム合金を用いたインプラントデバイスの性能向上に大きいに役立つと期待できる．

2. 研究の目的

このような背景に踏まえて，本研究では他の金属材料を添加しないバニシング加工を用いることで，生体吸収マグネシウム合金の強度および分解速度が制御できる改質手法を提案した．具体的に以下の三つの課題について，研究を実施した．

- (1) バニシング加工条件が生体吸収マグネシウム合金の表面特性に与える影響の解明
- (2) バニシング加工が生体吸収マグネシウム合金の結晶構造に及ぼす影響の究明
- (3) バニシング加工による生体吸収マグネシウム合金の耐食性向上メカニズムの解明

3. 研究の方法

- (1) 加工パラメータを精密に制御可能なバニシング加工システムの構築

本研究では，ロードセルとエアシリンダーを内蔵した，加工中のバニシング力をリアルタイムで検出することが可能なボールバニシング工具を開発した．ボールバニシング工具及びその概要は図1に示す．より安定な加工力を得るために，本研究ではエアサーボコントローラを用いて，加工力をオンマシンで制御できる実験システムを構築した．システムの構成は図2に示すように，サーボコントローラが上位制御PCから目標値を読み取り，ロードセルから検出した測定値との比較により，電空レギュレータに与える指令電圧を調整することで，エアシリンダーの出力を制御する．工具先端に直径5 mmのタングステンカーバイド球をバニシングボールとして用いられる．

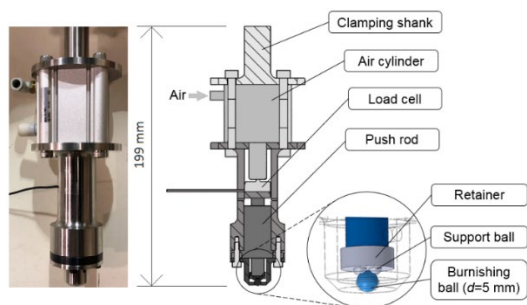


図1 ボールバニシング工具の写真と設計図

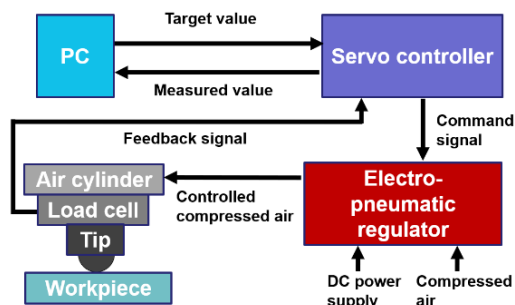


図2 制御システムの構成

- (2) バニシング加工の加工条件が表面特性および結晶構造に及ぼす影響の考察

圧延で作られたマグネシウム合金 AZ31 (ビッカース硬度 65, ヤング率 44.8 GPa) の板 (100 mm×100 mm×5 mm) を被加工物として使われる．バニシング工具を NC フライス盤に取り付けて，走査線軌跡で加工を行い，加工された表面に対して表面粗さ，ビッカース硬さ，結晶粒径，結晶配向性を評価し，加工条件が表面特性および結晶構造に及ぼす影響を考察した．

- (3) バニシング加工による生体吸収マグネシウム合金の分解速度に及ぼす影響の評価

人体の体内環境を模擬した腐食実験装置を構築し，バニシング加工による得られた試験片に

対して腐食実験を行い、腐食挙動および分解速度について考察し、バニシング加工による生体吸収マグネシウム合金の分解速度に及ぼす影響を評価した。腐食実験より得られた試験片の表面観察および組織分析を行い、バニシング加工が起こした材料の組織変化が生体吸収マグネシウム合金の耐食性に及ぼす影響を考察した。

(4) 自由曲面薄板材料を加工可能なバニシング工具の開発

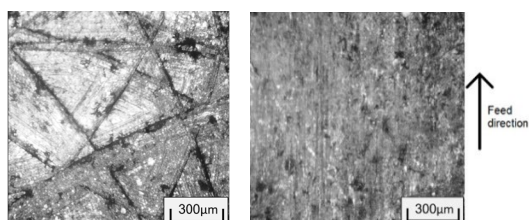
最後に、これまで得られた成果の実用化を図り、自由曲面薄板材料を加工可能なバニシング工具の開発を試みた。

4. 研究成果

(1) バニシング加工条件が生体吸収マグネシウム合金の表面特性に与える影響の解明

(1.1) 加工条件が表面粗さに及ぼす影響

バニシング力、送り速度、パス間隔、及び加工前の表面粗さを変化させ実験を行った。加工前と加工後の試験片表面を図3に示す。バニシング工具の送り方向は上下方向である。加工した試験片の送り方向と垂直する方向の表面粗さを共焦点非接触粗さ測定機 (NanoFocus 社の μ Surf-S システム) を用いて計測した。図4は加工前の試験片と $F=100\text{ N}$, $I=0.05\text{ mm}$, $S=100\text{ mm/min}$ で加工された試験片の表面粗さプロファイルを示す。試験片の表面粗さは加工前の $Ra=1.95\text{ }\mu\text{m}$ から $Ra=0.26\text{ }\mu\text{m}$ に低減されたことが確認した。また、バニシング力と送り速度を固定し、パス間隔を変化して加工実験を行い、表面粗さの測定結果より、パス間隔が表面粗さ Ra への影響は支配的であることが分かった。



(a)加工前 (b)加工後

図3 バニシング加工前後の試験片表面

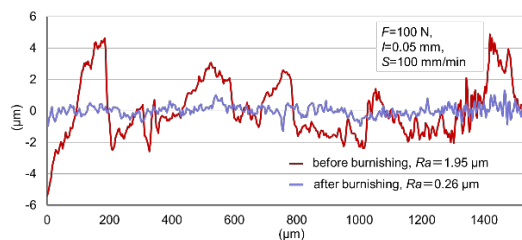


図4 試験片の断面プロファイル

(1.2) 表面硬さと残留応力への影響

バニシング加工より試験片の硬度、結晶粒径及び結晶配向性の変化を評価するために、前加工の影響を除去するために、前加工の影響を除去する必要がある。そのためバニシング実験を行う前に、加工物の AZ31 板を 500°C 、1 時間でアニーリングした。試験片表面のビッカース硬度をマイクロビッカース硬度計 (アカシ, HM-124S) より測定した。各加工条件 (バニシング力、送り速度とパス間隔) の影響を調べるために、3 因子 3 水準の直交表を利用し 9 つの加工条件を設計した。加工条件を表 1 に示す。この加工条件で加工した試験片の表面ビッカース硬度を表 2 に示す。バニシング加工の条件にかかわらず、硬さが上がったことが分かった。

また、バニシング加工により残留応力の変化を調べた。計測した残留応力を表 2 に示す。ここで x 方向を送り方向、 y 方向を送り方向と垂直するパス間隔方向とし、正の値は引張残留応力であり、負の値は圧縮残留応力である。結果により 3 番の試験片の残留応力は一番大きく、 x 方向と y 方向の残留応力がそれぞれ -186.3 MPa と -87.8 MPa であることを確認した。

表 1 加工条件

No.	Burnishing force F (N)	Path interval I (mm)	Feed rate S (mm/min)
0	-	-	-
1	100	0.1	100
2	200	0.1	200
3	50	0.1	50
4	100	0.05	50
5	50	0.05	200
6	200	0.05	100
7	100	0.15	200
8	200	0.15	50
9	50	0.15	100

表 2. 表面特性および結晶構造

No.	Vickers hardness	Residual stress in x direction (MPa)	Residual stress in y direction (MPa)	Grain size on surface (μm)	Thickness of work-hardened layer (mm)	Crystal orientation index η_a	Crystal orientation index η_b
0	62.0	-	-	8.9	-	-	-
1	110.1	-87.7	-22.4	8.3	0.81	1.31	1.78
2	149.2	-59.2	-32.8	6.7	0.94	2.57	0.94
3	105.5	-186.3	-87.8	8.5	0.81	1.45	1.67
4	128.0	-106.9	-51.8	7.8	1.34	1.94	1.26
5	106.9	-134.2	-66.9	8.6	0.60	1.71	1.62
6	129.6	-15.5	-5.3	5.8	0.94	2.18	1.15
7	124.3	-117.6	-59.6	7.8	0.93	1.81	1.51
8	140.9	-59.1	-19.5	6.4	1.07	1.61	1.49
9	113.2	-108.4	-43.6	7.2	0.59	1.83	1.38

(2) バニシング加工が生体吸収マグネシウム合金の結晶構造に及ぼす影響の究明

(2.1) 結晶粒径と加工硬化層への影響

硬度向上の原因は結晶粒の微細化による欠陥の増加と考えられる。試験片表面の結晶を観察するために、表面を研磨、エッチングし、光学顕微鏡で観察された。各試験片の結晶粒径の平均値を表 2 に示す。バニシング加工より試験片の結晶粒径が小さくなったことを確認した。これは、加工したときに加工物の表面が工具から垂直方向の押し付け力と水平方向の摩擦力両方を受けたことにより、表層部の結晶粒径が微細になったと考えられる。

実際の応用に表層部以下に改質された部分、いわゆる加工効果層の厚さも重要である。加工効果層を評価するために、各試験片の断面を切断、研磨、エッチングし、顕微鏡で観察した。その結果を表 4 に示す。4 番の試験片の加工硬化層が一番厚く、厚さが 1.34 mm に達したことが分かった。

(2.2) 結晶方位への影響

結晶の配向性が金属の重要な性質の一つであり、金属の強度や耐食性に大きな影響を与える。配向性の変化の原因は主に機械的な加工と思われるので、バニシング加工より試験片の結晶配向性変化への影響を評価した。微小部 X 線回折装置 D8 DISCOVER μ HR を用いて計測した。より定量的に評価するために、 η_a と η_b を用いて結晶方向の変化を評価した。 η_a は垂直方向、 η_b は水平方向の結晶方向の変化量を表す。表 2 に示した結果より、変化量が 1 より大きいであるため、(10-10) 方向の結晶数と (0002) 方向の結晶数両方が増加したと言える。バニシング加工は加工物に垂直方向の力を加え、(10-10) 方向の結晶数が増加したと考えられるが、(0002) 方向の結晶数が増えた原因は水平方向の摩擦力であると考えられる。

(3) バニシング加工による生体吸収マグネシウム合金の耐食性向上メカニズムの解明

表 3. 腐食試験片の質量損失

No.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mass loss (mg)	24.2	23.9	19.2	18.1	16.5	17.7	8.8	18.3	25.6	22.4

バニシング加工が生体吸収マグネシウム合金の耐食性に与える影響を評価するために、人体環境を模擬した腐食装置を用いて腐食実験を行った。バニシング加工された表面以外の面を腐食液と接触しないことを確保するために、試験片を樹脂に埋め、10mm×10 mm の加工された表面だけを露出する腐食観察用の試験片を作成した。試験片を 5 wt.% の食塩水に 37°C の温度環境で 7 日間腐食させ、表面観察を行った。バニシング処理していない試験片とバニシング処理した試験片の実施腐食前と腐食後の写真が図 5 に示す、腐食後の写真は腐食生成物を除去されている。処理していない試験片の表面は全体的に腐食されたと確認した。一方、バニシング処理した試験片の表面は腐食された部品と腐食されていない部品が分布していることを確認した。特に図 5 の白い線で囲まれた表面はほぼ腐食させてなく、平面の状態となっている。理論的に、結晶粒径が微細化になると、腐食しやすく傾

向が知られているか. 前節述べたように, バニシング処理した後, 結晶粒径だけではなく, 結晶方位の配向も変えましたため, (0002) 方向の結晶数の増加により, 耐食性が向上されたと考えられる. バニシング処理がマグネシウム合金の耐食性に及ぼす影響を定量的に評価するため, 腐食試験片の質量損失を評価した. 各試験片の質量損失は表 3 に示す. バニシング処理された試験片 No.6 の質量損失は (8.8 mg) 処理されない試験片の質量損失 (24.2 mg) の 36%まで低減されたことを確認した. この結果より, 加工条件を適切に設定することにより, 生体吸収マグネシウム合金の耐食性を制御することができると考えられる.

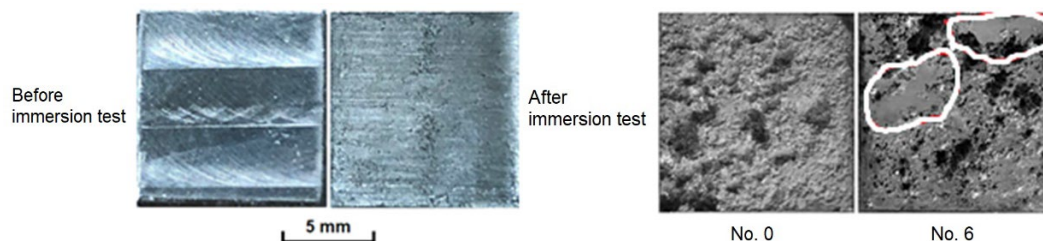


図 4 腐食試験の表面観察結果

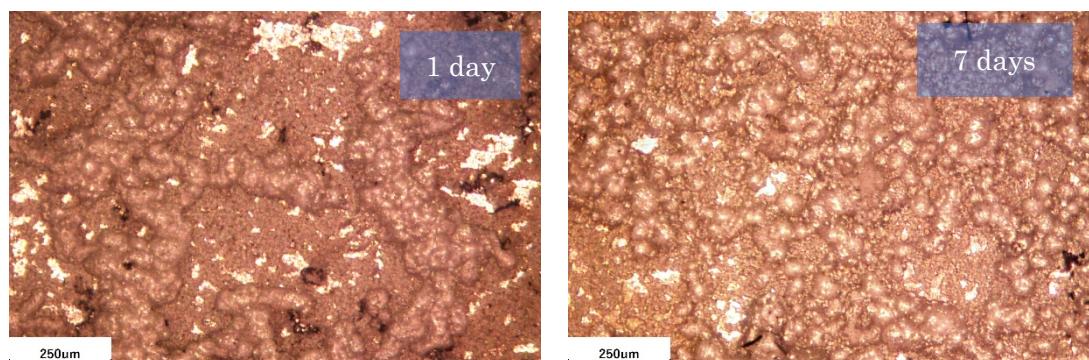


図 5 腐食試験の表面観察結果

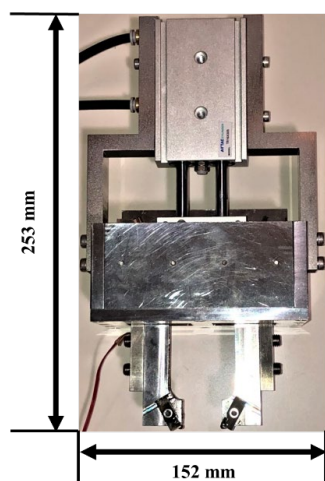


図 6 開発した両面加工可能なバニシング工具

バニシング処理がマグネシウム合金の耐食性向上メカニズムの解明するために, 上記最適な加工条件で試験片を作成し, 腐食液に 1 日, 3 日, 5 日, 7 日に腐食させ, 処理された試験片の質量損失と腐食挙動を観察した. 1 日腐食された表面と 7 日腐食された表面を光学顕微鏡で観察された結果を図 5 に示す. この結果より, 腐食実験の初日に試験片が大きく腐食されたことを確認したが, その後腐食の進展がやや遅くなっていることが確認した. 質量損失率 (質量損失/腐食時間) の評価結果も同じような傾向となっている. これにより, バニシング処理が材料表層部の結晶粒径を微細化させ, 腐食試験のときにマグネシウム合金の表面により緻密な腐食物が生成され, その腐食物がバリアになり, 表層部下の材料を腐食から守られていると考えられる.

(4) 自由曲面薄板材料を加工可能なバニシング工具の開発

最後に, 本研究は自由曲面形状を持つボンプレートなどのデバイスの耐食性を向上することを最終目的としたので, 図 6 に示すような自由曲面を持つ薄板材料の表面改質可能なバニシング工具を開発した. 従来のバニシング加工と異なり, 両側から荷重をあたえることにより, 工作物にかかる曲げ応力を最小限に呈せさせるところが可能とした. この工具を用いて, 今まで実現できない薄板材料のバニシング加工が可能とした.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Cao Chenyao, Zhu Jiang, Tanaka Tomohisa, Shiou Fang-Jung, Sawada Shunichi, Yoshioka Hayato	4. 巻 13
2. 論文標題 Ball Burnishing of Mg Alloy Using a Newly Developed Burnishing Tool with On-Machine Force Control	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Automation Technology	6. 最初と最後の頁 619 ~ 630
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20965/ijat.2019.p0619	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 該当する

1. 著者名 Chenyao Cao, Jiang Zhu, Tomohisa Tanaka, Dinh Ngoc Pham	4. 巻 14
2. 論文標題 Investigation of Corrosion Resistance Enhancement for Biodegradable Magnesium Alloy by Ball Burnishing Process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Automation Technology	6. 最初と最後の頁 175-183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20965/ijat.2020.p0175	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Chenyao Cao, Jiang Zhu, Tomohisa Tanaka
2. 発表標題 Influence of Burnishing Process on Microstructure and Corrosion Properties of Mg Alloy AZ31
3. 学会等名 International Conference on Advanced Surface Enhancement (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jiang Zhu, Chenyao Cao, Tomohisa Tanaka
2. 発表標題 Corrosion Resistance Enhancement of Biodegradable Magnesium by Ball Burnishing Processing
3. 学会等名 The Tenth International Forum on Advanced Material Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chenyao Cao, JIANG ZHU, TOMOHISA TANAKA, Yasunori Sakai
2. 発表標題 Modification of Metal Structure Based on Burnishing Processing
3. 学会等名 the 18th International Machine Tool Engineers` Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Cao Chenyao, 朱疆, 田中智久, 酒井康德
2. 発表標題 ボールバニシング加工の加工条件がマグネシウム合金の表面改質効果に及ぼす影響
3. 学会等名 2019年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Chenyao Cao, Jiang Zhu, Tomohisa Tanaka	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 360
3. 書名 Advanced Surface Enhancement	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>定力制御を可能としたボールバニシング工具の開発 http://www.chitose.mep.titech.ac.jp/research.html</p>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------