

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02476

研究課題名(和文)非一様温度・ひずみ速度場を利用したダイレス引抜きによるMg合金の結晶組織制御法

研究課題名(英文) Microstructure control of magnesium alloy by dieless drawing with non-uniform temperature and strain rate

研究代表者

古島 剛 (Furushima, Tsuyoshi)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：30444938

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではダイレス引抜きで見られる特徴的な「非一様場」における塑性変形現象に着目し、非一様な温度場・ひずみ速度場・ひずみ場によって誘発される新たな塑性加工法+双晶誘起の結晶組織制御法の開発を行った。意図的な非一様な温度場・ひずみ速度場・ひずみ場を作り出し、塑性変形と結晶組織変化を連続観察し、非一様な温度場・ひずみ速度場・ひずみ場における塑性変形と双晶の形成に伴う結晶組織制御法の提案とそのメカニズムの解明する。またそれらを応用したダイレス引抜きによる微細結晶粒を有する高性能極細マグネシウム合金管材の創製法の開発を実現する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した結晶組織制御法に基づくダイレス引抜き加工方法は、血管狭窄症などを治療する生体吸収性マグネシウムステントに応用することが可能である。血管内で治療後にステントが分解されるため、ステント除去の再手術が不要であり、患者のクオリティライフの向上に寄与できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on plastic deformation phenomena in the characteristic "non-uniform field" observed in dieless drawing, and developed a new metal forming method induced by non-uniform temperature, strain rate, and strain fields, as well as a method to control twinning-induced crystal structure. We intentionally make non-uniform temperature, strain rate, and strain fields, continuously observe plastic deformation and microstructural changes. A new method to control the microstructure associated with plastic deformation and twin formation in non-uniform temperature, strain rate, and strain fields is proposed. These methods to the development of high-performance small and thin-walled magnesium alloy tubes with fine crystal grains by die-less drawing can be developed.

研究分野：塑性加工

キーワード：ダイレス引抜き マグネシウム合金 結晶組織制御 その場観察 生体吸収性材料

1. 研究開始当初の背景

Mg合金は、輸送機器の軽量化に寄与する構造部材や、最近では医療用骨固定材やステント等に用いられる生体吸収性材料としての活用も期待される革新的材料である。しかしながら、Mg合金の課題として①室温における成形性の低さ、②高強度アルミニウム合金に比べると低強度、③耐腐食性が低い、等が挙げられる。

これらの課題を解決する手法として注目されているのが、①レアメタル元素の添加、②結晶粒の組織制御である。熊本大学の河村教授らが開発した KUMADAI マグネシウムは、イットリウム等のレアメタル元素等の添加によって強度の向上に成功している。しかしながら、レアメタル元素の添加は、その安定的な確保や価格の面等、長期的な視点で見ると必ずしも良い選択とは言えない。また多くの研究者が Mg合金の結晶粒微細化や組織制御に取り組み、強度・延性の同時向上や耐腐食性の向上等が多数、報告されている。しかしながら、結晶粒を微細化するためには相当ひずみ 2~3 程度を導入する ECAP 法や ARB 法等の「強ひずみ加工」を施す必要がある。もし比較的、低いひずみで結晶粒を微細化できれば、学術的にも工業的にも非常に有益であると言える。

一方、申請者は、これまでに医療用ステントのために極細 Mg合金管を創製する手法として局所加熱した被加工材を移動させながら引張変形を加えることで細くしていく「ダイレス引抜き」を開発してきた(図1) Mg合金の場合、金型を用いた従来の引抜きでは 5%程度の断面減少率であるが、ダイレス引抜きの場合は 1回の加工で 50% (相当ひずみ 0.7) と非常に大きな断面減少率を実現している。この通常、結晶粒微細化のためには、強ひずみ加工のように相当ひずみ 2~3 程度が必要なのに対し、ダイレス引抜きでは相当ひずみ 1 弱程度と比較的小さいひずみの導入によって結晶粒径 1 μ m 程度と非常に微細化できることを発見している。

しかしながら、なぜ一般的な強ひずみ加工よりも低ひずみで結晶粒微細化できた理由は未だ不明な点が多い。ダイレス引抜きの場合、局所加熱という非一様の温度場によって変形状態も非一様ひずみ速度場、ひずみ場になるといった特徴がある。例えば、図2における引抜き中のある点 A と点 B に着目したとする。温度場を考えると点 A は高温でもすぐ隣の点 B では低温になっている。また点 A の温度履歴を見ると時間とともに低温から高温に変化し、また低温に変化する。当然、温度に伴って変形場(ひずみ場、ひずみ速度場)も非定常的に変化する。このような履歴を受ける Mg合金内では低温部で変形を受けると双晶が生じ、それが高温部に移動すると結晶粒界だけでなく双晶の近傍でも核として動的再結晶を誘発している可能性が考えられる。結晶粒界のみに核形成が集中する一般的な動的再結晶と比べて、結晶粒界と双晶の両方で核形成が促されれば、核の数が多くなることで結晶粒がより効果的に微細化される可能性が推察できる。予備検討によって加工条件によって引抜き途中で双晶が一度生じることが確認されているが、その形成メカニズムは未だ不明である。このように特殊な「非一様場」における塑性変形現象の中で、双晶が誘起して生じている可能性のある結晶粒微細化メカニズムを解明できれば、これまでよりも小さな相当ひずみ量で結晶粒微細化を効率的に実現できる可能性が期待できる。

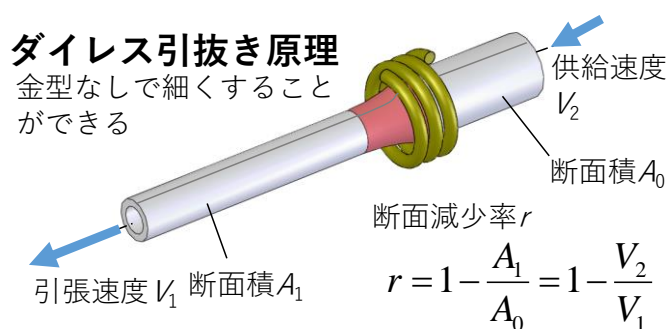


図1 ダイレス引抜き原理図

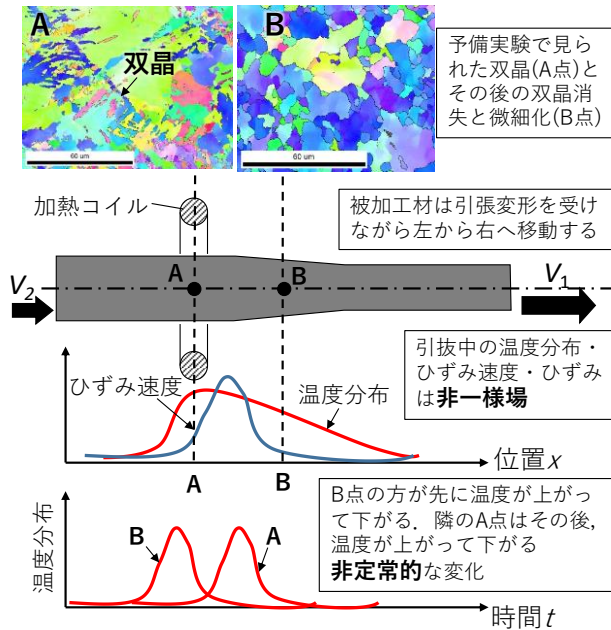


図2 ダイレス引抜きにおける非定常場

2. 研究の目的

本研究の目的は、ダイレス引抜きで見られる特徴的な「非一様場」における塑性変形現象に着目し、非一様な温度場・ひずみ速度場・ひずみ場によって誘発される新たな塑性加工法+双晶誘起の結晶組織制御法の開発を行うものである。そのために次のことを明らかにしていく。意図的な非一様な温度場・ひずみ速度場・ひずみ場を作り出し、塑性変形と結晶組織変化をその場観察し、非一様な温度場・ひずみ速度場・ひずみ場における塑性変形と双晶の形成に伴う結晶組織制御法の提案とそのメカニズムの解明する。またそのうえで、非一様な温度場・ひずみ速度場・ひずみ場における双晶誘起の結晶組織制御を応用したダイレス引抜きによる微細結晶粒を有する高性能極細 Mg 合金管材の創製法の開発を実現する。

3. 研究の方法

本研究では供試材として生体吸収性材料として毒性の少ない ZM21 マグネシウム合金管を用いた。初期管の外径は 6mm, 内径 4mm のものを用いた。またダイレス引抜き原理に基づく、局部加熱・引張変形負荷機構を備えた図 3 に示すダイレス引抜き装置を開発した。図 1 に示すように試験片に加えるひずみは、引張速度 V_1 および供給速度 V_0 の比によって断面減少率 r の大きさとして制御することが可能である。このとき変形前後の断面積の変化から、断面減少率 r は下記の式にして表すことができる。

$$r = 1 - A/A_0 = 1 - V_0/V_1 \quad (1)$$

本装置において、非一様場の塑性変形部の温度場、ひずみ場、ひずみ速度場を作り出すことができ、これらの場の影響が結晶粒微細化に及ぼす影響を明らかにする。温度分布はサーモグラフィを用いて測定した。また変形中の応力 σ 、ひずみ ε 、ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ の分布(場)については、変形中の外半径 r_o および内半径 r_i から下記のように評価した。

$$\sigma = F/\pi(r_o^2 - r_i^2), \quad (2)$$

$$\varepsilon = 2\ln \frac{r_{mo}}{r_o} \quad (3)$$

$$\dot{\varepsilon} = -\frac{2r_{mo}^2 V_2}{r_o^3} \frac{dr_o}{dx} \quad (4)$$

また F は引張荷重、 r_{mo} は、素管の外半径、 r_{mi} は素管の内半径と変形後の内半径である。

変形中の結晶組織の変化は光学顕微鏡および SEM-EBSD で観察することが可能である。また実験後の試験片に対して、引張試験による機械的特性の評価および塩水浸漬試験による分解特性評価試験を行った。

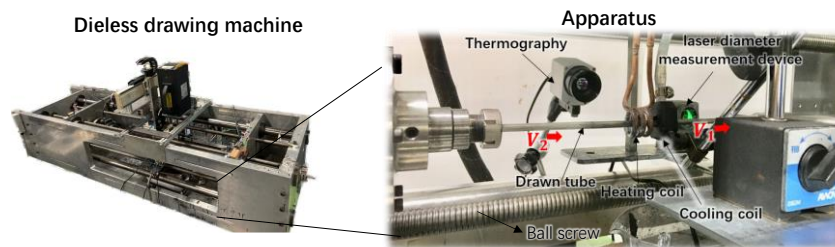


図3 ダイレス引抜き装置

4. 研究成果

4.1 ダイレス引抜きにおいて形成される基礎的な結晶組織

ダイレス引抜きは熱変形プロセスであり、ダイレス引抜き中に動的再結晶 (DRX) が起こるため、結晶粒微細化を観察することができる。双晶の形状や分布に基づき、ダイレス引抜き管の結晶組織を SEM-EBSD によって調査した結果、結晶組織は3種類に分類されることがわかった。

図4(a)は、350°Cの温度で加工されたダイレス管の組織である。このタイプの組織では、結晶粒の内部に多数の双晶が生成されている。方位角の分布については方位角 87° 付近にピークが見られる。このような結晶組織は、双晶-DRX プロセスに起因すると考えられ、以下、双晶微細構造 (TM) と呼ぶことにする。図4(b)は、375°Cで加工した結晶組織である。この種の組織では、結晶粒内に{10-12}張力双晶は観察されないが、連続したDRXの結果、典型的なネックレス構造が得られている。CDRXでは、転位の積み重ねにより粒界付近に亜結晶粒界 (方位角 2° ~5°) が発生し、塑性変形の進行とともに徐々に通常の粒界に変化していることがわかる。このような微細構造をネックレス微細構造 (NM) と呼ぶ。図4(c)は400°Cで加工したダイレス管の組織で、結晶粒内に{10-12}引張双晶と亜結晶粒界 (黒矢印) の両方が観察される。このような混合組織は、ツインネックレス組織 (TNM) と呼ばれ、ダイレス引抜きにおける非一様場の条件 (温度とひずみ速度の変化) が組織形成機構の変化をもたらすことと関係があると考えられる。

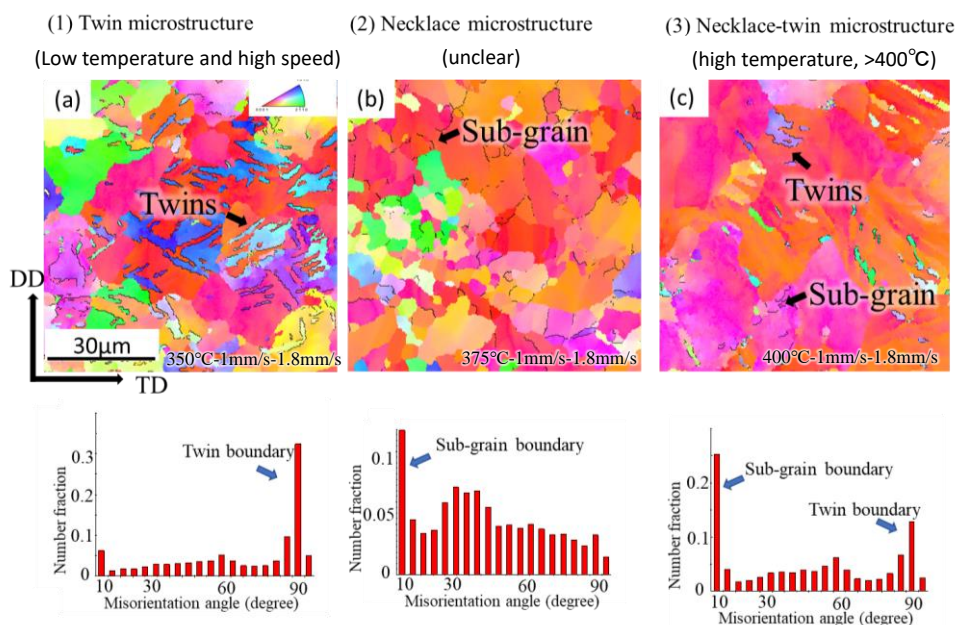


図4 結晶方位に及ぼす加熱温度の影響と形成される結晶組織の分類

4.2 ダイレス引抜きにおける変形過程の結晶組織連続観察

本研究では、特に結晶粒が微細化した双晶と動的再結晶が同時に発生した条件において変形中の結晶組織の形成過程を連続的に観察した。図5は供給速度が 2mm/s のときの変形中の7か所の結晶組織の変化を示している。静的再結晶 (SRX) 化した結晶粒が十分に成長していないことが確認できる (図5(c), (d)の矢印)。静的再結晶粒の成長が不十分なため、結晶方位がランダムに配向しているのが観察される。供給速度が 2mm/s になると、最大ひずみ速度が $0.11s^{-1}$ に増加する。この条件では、より多くの{10-12}張力双晶が結晶粒内に生成され、結晶粒は完全に双晶化していることがわかる (図5(f)の矢印)。結晶粒の内部に{10-12}個の張力双晶が多数発生するため、4, 5, 6の位置の結晶方位も変化した。DDに傾いているのがわかる。{10-12}張力双晶の生成により結晶粒が分裂するため、3から4の位置で結晶粒径が $18.63\mu m$ から $10.68\mu m$ へと劇的に減少しており、{10-12}張力双晶も結晶粒微細化に貢献することがわかる。また位置4から6では、粒径は $10\mu m$ 前後を保っており、これは{10-12}に関連するDRXが 2mm/s の供給速度

で発生することを示唆している。塑性変形後期には、双晶 DRX だけでなく、CDRX も発生していることがわかる。

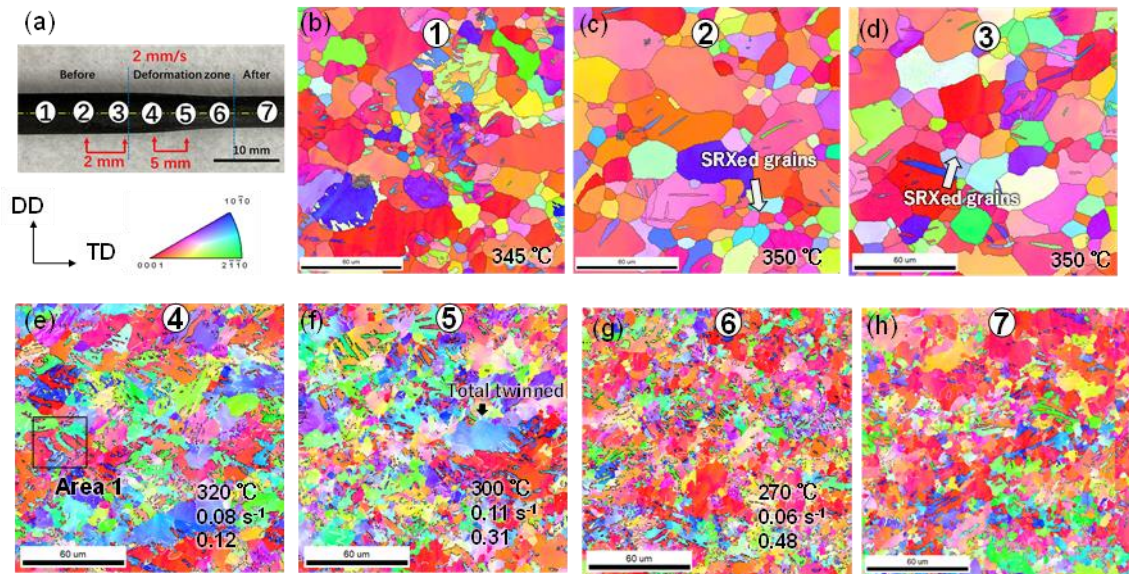


図5 (a) 組織観察位置を示す写真、(b)~(h) 送り速度 2mm/s での組織変化、距離の関数として：(b) 345°C；(c) 350°C；(d) 350°C；(e) 320°C, 0.08 s⁻¹, 0.12；(f) 300°C, 0.11 s⁻¹, 0.31；(g) 270°C, 0.06 s⁻¹, 0.48；(h) 変形終了後

4.3 ダイレス引抜きによる微細結晶粒を有する高性能極細 Mg 合金管材の創製法の開発

4.1 節, 4.2 節で述べたように、ダイレス引抜き後の結晶組織は TM、NM、TNM の 3 種類に特徴付けられることがわかる。そこで十分な径方向の強度を確保し、臨床応用の要求を満たすために引抜き管に対し、単軸引張試験による機械的特性の評価を行った。図 6 に母管（冷間引抜き）と引抜き管（TM、NM、TNM）の応力-歪曲線を示す。冷間引抜きにより母管は硬化し、0.2% 耐力が 300MPa まで上昇し、引張変形直後にくびれが生じ破断に至っている。ダイレス引抜き管はいずれも一般的な応力-ひずみ曲線を示していることがわかる。0.2% 耐力は 135MPa から 180MPa の範囲にあり、伸びは 9% から 13% に変化することがわかった。耐力、引張強さ、伸びはいずれも粒径が小さくなるにつれて大きくなるため、粒径はダイレス管の機械的性能を決定する主要因であることがわかった。

またダイレス引抜き管の分解特性・耐食性を調査するために、浸漬試験を実施した。図 7 は、ダイレス引き抜き管と母管の腐食速度（NaCl 水溶液に 10 日間浸漬）を示している。母管は 70mm/y の腐食速度を示している一方で、ダイレス引抜き管の腐食速度は、加工条件の変化により大きく変化し、30（350°C）から 86（425°C）mm/y の範囲であった。350°C と 375°C で得られた 30mm/y 程度の腐食速度は、AZ31, WE43, Mg-Zn-Y-Nd 合金マイクロチューブ [1], [2] と比べても、ダイレス伸線管の腐食に対する信頼性が高いことを示唆している。また冷間引抜き管に比べれば、耐食性に優れていることがわかった。

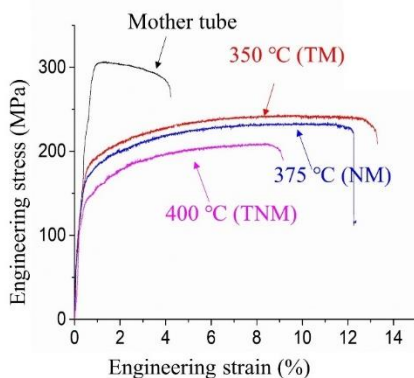


図6 応力-ひずみ曲線

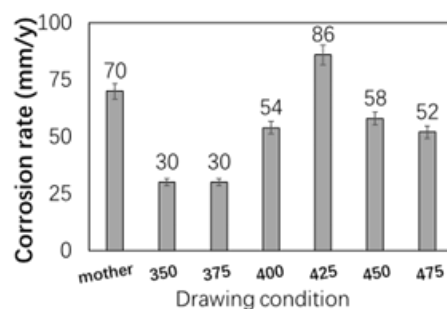


図7 分解速度に及ぼすダイレス引抜き条件の影響

参考文献

- [1] F. Liu et al., "The processing of Mg alloy micro-tubes for biodegradable vascular stents," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 48, 2015
- [2] J. Wang, Y. Zhou, Z. Yang, S. Zhu, L. Wang, and S. Guan, "Materials Science & Engineering C Processing and properties of magnesium alloy micro-tubes for biodegradable vascular stents," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 90, no. May, pp. 504-513, 2018

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Du Peihua, Furusawa Shusaku, Furushima Tsuyoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Microstructure and performance of biodegradable magnesium alloy tubes fabricated by local-heating-assisted dieless drawing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Magnesium and Alloys	6. 最初と最後の頁 614 ~ 623
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jma.2020.05.009	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 Zheng Qiu, Furushima Tsuyoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Enhancement of uniform plastic deformation for pure titanium foils by applying pre-strain combining with resistance heating method for microforming	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Research and Technology	6. 最初と最後の頁 12685 ~ 12696
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmrt.2020.08.108	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 Zheng Qiu, Furushima Tsuyoshi	4. 巻 94
2. 論文標題 Evaluation of high-temperature tensile behavior for metal foils by a novel resistance heating assisted tensile testing system using samples with optimized structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science & Technology	6. 最初と最後の頁 216 ~ 229
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmst.2021.03.061	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 Du Peihua, Furusawa Shusaku, Furushima Tsuyoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Continuous observation of twinning and dynamic recrystallization in ZM21 magnesium alloy tubes during locally heated dieless drawing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Magnesium and Alloys	6. 最初と最後の頁 730 ~ 742
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jma.2021.06.001	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 Kishimoto Takuma, Du Peihua, Furushima Tsuyoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Effect of microstructure on outer surface roughening of magnesium alloy tubes in die-less mandrel drawing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Magnesium and Alloys	6. 最初と最後の頁 2730 ~ 2744
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jma.2022.02.001	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 Zheng Qiu, Furushima Tsuyoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 High-Temperature Tensile Testing of Micro-scaled Metal Foils Using Rectangular Samples by Resistance Heating-Assisted System Incorporating Digital Image Correlation with Laser Speckles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Engineering and Performance	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11665-022-07758-5	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 Du Peihua, Kishimoto Takuma, Furushima Tsuyoshi	4. 巻 312
2. 論文標題 Uniforming outer diameter by control of microstructural evolution for biodegradable ZM21 magnesium alloy tube during dieless drawing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Processing Technology	6. 最初と最後の頁 117831 ~ 117831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmatprotec.2022.117831	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 Kishimoto Takuma, Furushima Tsuyoshi	4. 巻 16
2. 論文標題 Achieving thin wall and high surface quality of magnesium alloy tubes in combined process of hollow sinking after die-less mandrel drawing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Material Forming	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12289-023-01750-7	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 古島 剛, 坂口 雅人	4. 巻 3
2. 論文標題 生体吸収性マグネシウム合金およびプラスチックの加工技術	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ぷらすとす	6. 最初と最後の頁 13-18
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 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Qiu Zheng, Tsuyoshi Furushima
2. 発表標題 Development of high-temperature tensile testing system incorporating digital image correlation with laser speckles for micro-scaled metal foils
3. 学会等名 The 13th Asian Workshop on Micro/Nano Forming Technology (AWMFT2021) and The 3rd Asian Pacific Symposium on Technology of Plasticity (APSTP2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岸本拓磨, P. Du, 古島剛
2. 発表標題 マグネシウム合金管のセミダイレス引抜きにおける外面の表面あれ進展挙動
3. 学会等名 第72回塑性加工連合講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岸本拓磨, 古島剛
2. 発表標題 セミダイレス引抜きと空引きの複合プロセスによる薄肉・平滑な表面を有する生体吸収性マグネシウム合金管の創製
3. 学会等名 2022年度 塑性加工春季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古島 剛
2. 発表標題 ダイレスフォーミングによる難加工性マグネシウム合金極細薄肉管の創製と医療用分解性ステント形状の創成
3. 学会等名 日本塑性加工学会関西支部2021年度総会第57期総会・支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

変形加工学研究室Website https://www.furulab.iis.u-tokyo.ac.jp/ 変形加工学研究室Website https://www.furulab.iis.u-tokyo.ac.jp/
--

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