

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04095

研究課題名(和文)流動内におけるマグネシウム合金管および管形状の腐食挙動

研究課題名(英文)Corrosion behavior of magnesium alloy tubes with several shape types in flow

研究代表者

吉原 正一郎 (Yoshihara, Shoichiro)

芝浦工業大学・デザイン工学部・教授

研究者番号：00311001

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：引張・圧縮・せん断(ねじり)および複数の熱処理条件によるマグネシウム材料の浸漬試験によって、腐食量及び腐食形態ならびに腐食しやすい条件などを明らかにした。また、繰り返し荷重を負荷したマグネシウム合金、結晶粒微細化を施したマグネシウム合金の浸漬試験を行い腐食量・腐食挙動も同様に明らかにした。また、レーザー加工によって複数のステント形状を製作し、流体による流れ場における腐食試験を行い、その様子を観察することで、腐食しやすい場所などを同定した。この実験結果とCFD流体解析とを組み合わせ、壁面せん断応力の影響についても考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

体内必須元素のひとつであるマグネシウムは腐食しやすい性質を利用して骨折箇所のプレートや血管狭窄部のステントに使用すれば治療後摘出手術を行わずに済む利点があります。しかし、マグネシウムの溶ける速度はとても早いため、溶ける速度を制御するニーズがあります。そのために材料に変形を加えたり繰り返し荷重を負荷したり、諸条件から純マグネシウムやマグネシウム合金の特性を実験によって把握することができました。また、実際に、マグネシウム合金管を用いてレーザーによってステント形状にして流体を流すと、一樣に腐食することはなく、腐食しやすい場所などがわかりました。これらの理由をシミュレーションによって確認も行いました。

研究成果の概要(英文)：The mass loss and form of corrosion as well as corrosion-prone conditions were clarified by immersion tests of magnesium materials under tensile, compressive, shear torsion), and multiple heat treatment conditions. In addition, immersion tests of magnesium alloys loaded with cyclic loads and magnesium alloys with grain refinement were also conducted to clarify the corrosion mass loss and corrosion behavior. In addition, several stent shapes were manufactured by laser machining, and corrosion tests were conducted in a fluid flow field to confirm the corrosion susceptibility of the stents and to identify the locations where corrosion occurs. Using CFD fluid analysis in combination with the experimental results, the influence of wall shear stress was also discussed.

研究分野：材料力学・材料加工

キーワード：マグネシウム 腐食 変形 疲労 結晶粒微細化 壁面せん断応力

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マグネシウムは生体必須元素であることから、マグネシウム・マグネシウム合金が生体吸収性材料として着目され、多くの研究がなされている。生体吸収性マグネシウム合金は、体内で吸収できる、金属であるため強度が高い、低為害性、等より医療機器への適用のニーズが高い。それを適用することで再手術による摘出がないことから患者への負担が大幅に軽減される。その多くの成果から現在、ワイヤーや極細線などの実用化についてプレス公表されるまでに至っている。しかしながら、腐食速度、材料強度の影響についてはまだ、その信頼確保までには至っておらず、安心・安全に適用するには克服しなければならない多くの課題がある。具体的には、大きな課題として、腐食速度の制御、材料の強度の確保が挙げられる。これまで、血管内狭窄部を想定し、血流を確保するための医療機器であるステントにマグネシウム合金の適用可能性について、腐食現象をテーマとして研究に取り組んでおり、腐食量と時間の関係や腐食形態に及ぼす影響因子について検討してきた。例えば、冠動脈の狭窄治療の場合、最低でも半年の留置が必要であるが、マグネシウム合金の腐食速度はそれ以上に速い。したがって、マグネシウム合金の腐食速度を制御する手法が求められている。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、腐食速度に影響を及ぼす因子を挙げた上で、本研究の対象として、管内の流れがどのように腐食挙動に影響を及ぼすか、そのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

(1) 引張・圧縮・ねじり変形を施した純マグネシウム材料浸漬腐食試験

これまでマグネシウム・マグネシウム合金の腐食試験を行ってきたが、熱処理を含めた各種条件における腐食試験は実施されていなかった。そこで、基礎となる純マグネシウム材料を用いて、引張・圧縮・ねじり変形を施した材料の浸漬腐食試験を行い、基本的な腐食挙動ならびに腐食量を評価・確認する。

(2) 疲労を施したマグネシウム合金材料浸漬腐食試験

ステントを血管内に挿入した後、材料は、血管の拡張収縮の影響を受けるため、繰り返し荷重を受けた材料の腐食試験を行い、(1)に比べてどのような影響があるか、実験によって確認する。また、材料の結晶粒の微細化についても検討を行うことを目的とする。

(3) 流れ場におけるステント形状マグネシウム材料腐食試験

ステントを想定した複数の設計した形状を実際に制作し、拡張時に付与される応力と管内留置中の液体流動、例えば壁面せん断応力(WSS: Wall shearing stress)が腐食挙動ならびに腐食量に与える影響を調査、確認する。

3. 研究の方法

(1) 引張・圧縮・ねじり変形を施した純マグネシウム材料浸漬腐食試験

ステントを拡張する際に、局所的なねじりのひずみ、引張ひずみ、圧縮ひずみの発生が考えられ、各々のひずみが腐食挙動に与える影響について調査を行った。実験方法として、6の純マグネシウム熱間押出丸棒から試験片を作製し、熱処理とひずみの付与を施した後、浸漬腐食試験を行った。表1にねじり試験片における熱処理条件を示す。各熱処理温度において、それぞれ表記の熱処理時間で行った。加えて、参考材料として高熱処理条件材(723K、57600sec、破断角度45deg)および無加工棒材を用意した。表2に引張および圧縮試験片における熱処理条件を示す。熱処理は、全試験片において焼きなましを行った。ひずみの付与においては、各材料試験において異なるひずみ量を与えた。ねじりのひずみにおいては3(deg/mm)、6(deg/mm)、8(deg/mm)、引張ひずみにおいては5%、約7%、圧縮ひずみにおいては5%、10%を付与した。引張試験では10%のひずみに到達する前に試験片が破断したため、破断直前までのひずみを付与した。浸漬腐食試験においては、試験片を0.9(mass%)NaCl水溶液に24時間浸漬させ、質量損失量の測定により腐食挙動を評価した。質量損失量は $Mass\ loss = (W_0 - W) / S$ により算出し、 W_0 は浸漬前の試験片質量、 W は浸漬後の試験片質量、 S は試験片表面積を示す。また、組織観察として試験片の円柱側面部における結晶粒を確認した。

表1 ねじれ試験における熱処理条件

Temperature [K]					
473	513	553	613	673	-
Annealing time [sec]					
100	300	1000	3600	10800	28800

表2 引張および圧縮試験における熱処理条件

Temperature [K]	Without annealing process	473	513	573	613	673
		1				
Annealing time [hour]						

(2) 疲労を施したマグネシウム合金材料浸漬腐食試験

供試材料として、AZ31B マグネシウム合金の直径6mm熱間押出し丸棒を使用した。これらの丸棒にせん断変形による結晶粒微細化法のECAP加工を1パスおよび8パス実施した。本加工では金型内の溝であるチャンネルの交差角 および交差部近傍の局面角 はともに90°の金型を用いたことから、相当ひずみは約0.91となる。そして、金型に内蔵したカートリッジヒーター

による加熱保持にて温度 300、押出速度 3mm/min とした。試料と金型の潤滑には二硫化モリブデン (MoS₂) を使用し加工後、直径 6mm の丸棒から直径 3mm、長さ 15mm の平行部を持つ試験片を作製し ECAP 材とした。ECAP 加工を行わず試験片加工後に 450 で 1 時間の焼鈍しにより結晶粒を粗大化させた Annealed 材も供試材料とした。加工方向に対して垂直断面での光顕組織から ECAP 加工 1 パスの ECAP-1p 材では比較的粗大な結晶粒も混在しているが微細化されることがわかった。Annealed 材の平均結晶粒径は 44 μm、ECAP 加工 8 パスの ECAP-8p 材は結晶粒全体が微細化されており 6 μm であり、Annealed 材の約 1/7 となった。

(3) 流れ場におけるステント形状マグネシウム材料腐食試験

設計したステントにおいて、拡張時に付与される応力と管内留置中の液体流動が腐食に与える影響を調査するために、浸漬腐食試験および流動腐食試験を行った。図 1 に使用したステント供試材を示す。ZM21 マグネシウム合金引抜管材(外径 D₀=2.00mm、肉厚 t₀=0.2mm)をファイバーレーザー加工することで作製し、(a) Model 1 は市販の生体吸収性ステント IGAKI-TAMAI STENT (京都医療設計(株))を参考とした形状、(b) Model 2 は本研究で新たにデザインしたステント形状である。表 3 に浸漬腐食試験の条件を示す。拡張前後における(a) Model 1 および(b) Model 2 にて浸漬試験を行い、質量損失量および腐食面観察により評価を行った。拡張には医療用バルーンカテーテルを使用し、拡張後の外径は D=2.38mm であった。表 4 に流動腐食試験の条件を示す。同流量条件のレイノルズ数 Re は Re=3620 であり、これはヒトの上行大動脈のレイノルズ数に相当する。浸漬腐食試験と同様に、ステント供試材をチューブ内で拡張して使用し、質量損失量および腐食面観察により評価を行った。

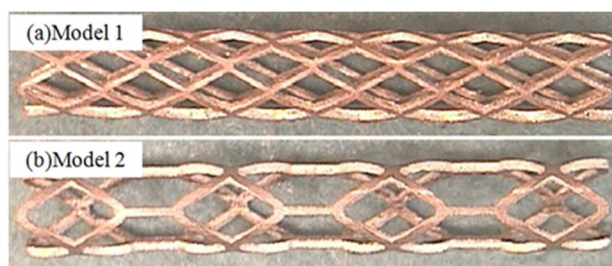


図 1 浸漬および流体で使用したステント供試材

表 3 浸漬腐食試験条件

Stent type	Normal, Expanded
Solvent solution	0.9mass%NaCl solution
Temperature[°C]	37
Time[h]	3

表 4 流動腐食試験条件

Solvent solution	0.9 mass%NaCl solution
Temperature [°C]	37
Flow rate [mL/min]	238
Time [h]	3

4. 研究成果

(1) 引張・圧縮・ねじり変形を施した純マグネシウム材料浸漬腐食試験

図 2 にねじり角度 3(deg)における試験片の質量損失量を、図 3 に熱処理時間 1 時間の各ねじり角度における試験片の質量損失量を示す。図 4 に引張ひずみを付与した試験片の質量損失量を、図 5 に圧縮ひずみを付与した試験片の質量損失量を示す。また、図 6 に各ひずみを付与した際の結晶粒を示す。

ねじりのひずみにおいては、まず熱処理の影響として、473K から 553K において質量損失量が小さくなり、673K において質量損失量が大幅に増加した。理由としては、513K 付近では再結晶が生じたことで小径結晶粒が増加し、結晶粒の微細化に貢献したことで耐食性が向上したと考えられる。673K では粒成長が生じたことで、ひずみの付与による結晶粒微細化よりも熱処理による結晶粒粗大化の影響を大きく受けて、耐食性が低下したと考えられる。次にひずみの影響として、ねじり角度の増加により質量損失量が減少する傾向が見られた。図 6 より、ねじり加工によって結晶粒が一様に微細化されており、これにより耐食性が向上したと考えられる。

引張および圧縮ひずみにおいては、まず熱処理の影響として、513K 付近で質量損失量が最小となり、613K 以上で質量損失量が大きく増加した。理由としては、ねじりにおける考察と同様に、熱処理による結晶粒径の変化が影響したものと考えられる。次にひずみの影響として、引張り・圧縮ともに、ひずみの付与による質量損失量の減少が見られた。図 6 より、引張りひずみの付与では結晶粒が均一に微細化しており、圧縮ひずみの付与では結晶粒が圧縮した方向に押しつぶされたような長粒形状が見られた。マグネシウムの持つ稠密六方格子の特性も踏まえると、引張りひずみではすべり変形、圧縮ひずみでは双晶変形が主に生じたことで結晶粒が微細化し、耐食性が向上したと考えられる。引張りひずみと圧縮ひずみを比較すると、引張りひずみにおける熱処理高温域の質量損失量の増加が激しい。これは、引張りひずみでは、すべり変形により転位が蓄積され、その転位の移動により結晶粒微細化が生じると考えられるため、粒成長により結晶粒内のひずみエネルギーが低下すると、微細化の動きが低下し質量損失量が大きく増加したものと考えられる。

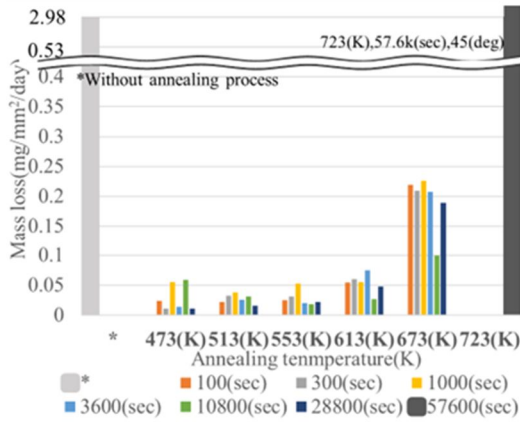


図2 ねじり角度 3(deg)における質量損失量

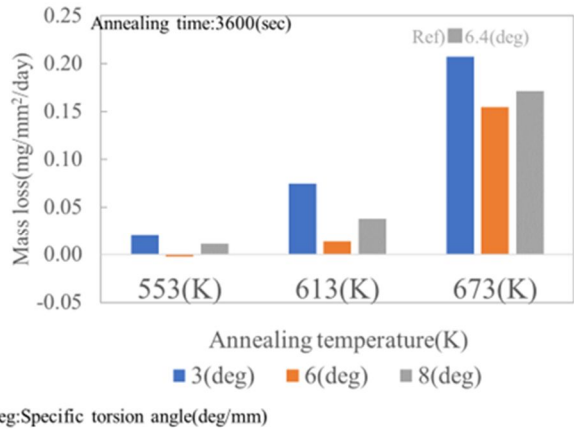


図3 熱処理 1 時間の各ねじり角度における質量損失量

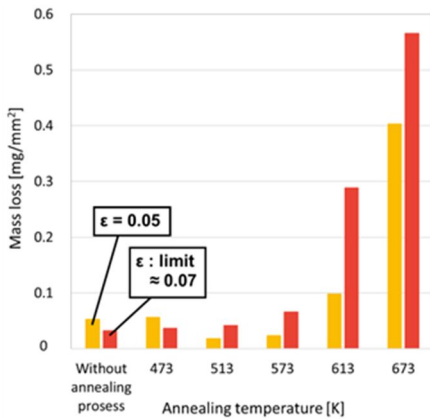


図4 引張ひずみを付与した試験片の質量損失量

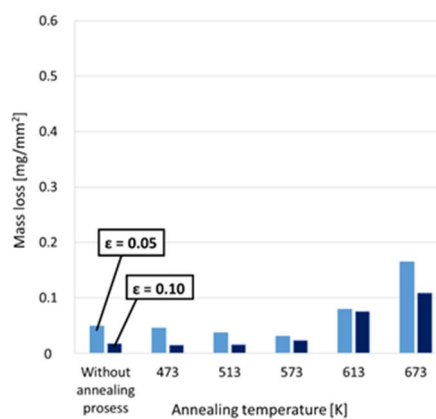


図5 圧縮ひずみを付与した試験片の質量損失量

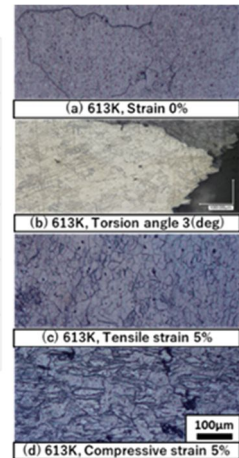


図6 各ひずみの結晶粒径

(2) 疲労を施したマグネシウム合金材料浸漬腐食試験

引張試験により得られた応力ひずみ曲線を図7に示す。ECAP-1p材の強度は、Annealed材よりも高い値を示した。ECAP-1p材の引張強度は321MPaとなり、Annealed材と比較して約1.2倍とわずかに向上した。一方、破断までの伸びは、ECAP-8p材の方がAnnealed材よりも大きくなった。ECAP-8pは、ECAP加工回数が多いにもかかわらず、ECAP-1pよりも引張強さ、降伏強さともに低くなった。

図8のように、疲労試験の結果、応力振幅 $\sigma_a=100\text{MPa}$ における破断までのサイクル数は、Annealed材が最大、ECAP-1p材が中程度、ECAP-8p材が最小となった。応力振幅 $\sigma_a=80\text{MPa}$ では、破壊までのサイクル数はECAP-1p材で最大、Annealed材で中程度、ECAP-8p材で最小であった。このことから、低応力振幅での疲労寿命に対しては結晶粒の微細化による改善が期待できることが確認された。応力振幅 σ_a が80MPaを超えると、Annealed材が最も疲労特性が良く、ECAP-8p材が最も疲労特性が悪いことから、引張特性のうち、延性よりも強度が疲労特性の改善に有効であることが示唆された。そして、Annealed材の疲労特性がECAP-1p試料の疲労特性より優れていることから、疲労特性の改善には引張強度よりも降伏強度を高めることが有効であることが示唆された。

高応力振幅でのECAP加工による疲労特性劣化の原因を考察するため、残留応力測定を実施した(図9)。3つの供試材とも、疲労試験後の圧縮残留応力が発生していた。Annealed材が最も、圧縮残留応力値が大きいことがわかった。ECAP-1p材とECAP-8p材はECAP加工により引張応力が発生していたと推察される。パス回数とともに増加していきECAP-8pが最も引張応力がもともと発生していて、疲労負荷による圧縮残留応力が低くなり早期に疲労破壊を起こしたと考えられる。

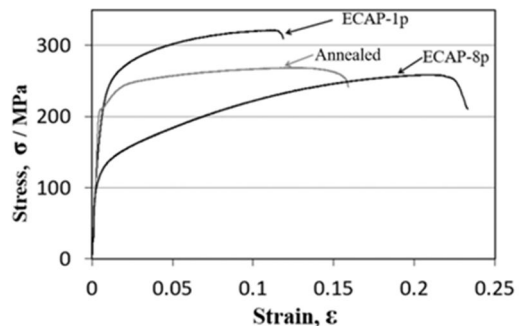


図7 引張試験結果の応力ひずみ曲線
Annealed材, ECAP-1p, ECAP-8p

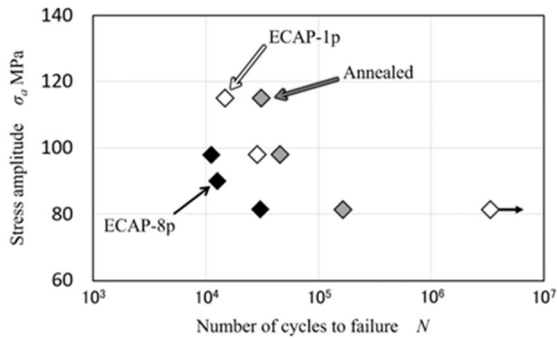


図 8 疲労試験結果

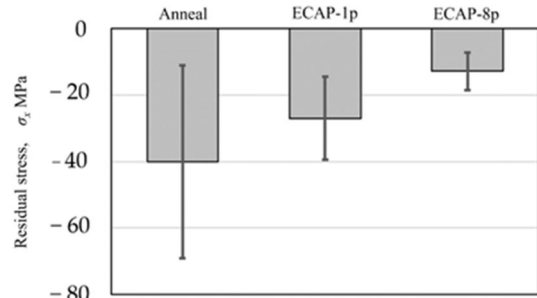


図 9 残留応力測定結果

(3) 流れ場におけるステント形状マグネシウム材料腐食試験

図 10 に浸漬腐食試験における拡張前後の質量損失量を示す。両モデルにおいて拡張後の供試材では質量損失量が増加し、その増加率は(a)Model 1 で 79.9%、(b)Model 2 で 50.7%であった。これはステントの拡張に伴い応力が付与されたことで、材料の結晶粒が微細化され、結晶粒界の増加などに伴って耐食性が著しく低下したものと考えられる。また、拡張後の(a)Model 1 における腐食面観察において、拡張前の供試材では腐食形態が全面腐食である一方、拡張後では局部腐食が支配的であった。特に局部腐食が顕著にみられた領域では、その領域および促進方向は構造解析において引張応力が集中する領域とほぼ合致した。これより、腐食が促進した理由として、拡張時に付与された引張応力に起因する応力腐食割れ、応力腐食割れを起点とした孔食の発生、および管材引抜加工時の細かい筋などの作用が考えられた。拡張時に付与される圧縮応力が腐食に与える影響は、その分布領域と腐食形態を踏まえてほとんど確認できなかった。拡張後の供試材における腐食は、付与される引張応力に敏感であることを示唆した。

図 11 に流動腐食試験における腐食生成物除去前後の質量欠損・質量損失量を示す。除去前のデータより、単位時間あたり(a)Model 1 で 1.270g/mm²、(b)Model 2 で 1.210g/mm²の質量欠損を確認した。生じた質量欠損は、腐食液による腐食生成物の剥離に起因したものと考えられる。除去後の質量損失量は(a)Model 1 で 1.728g/mm²、(b)Model 2 で 1.614g/mm²となり、両モデル間において単位時間あたりおよそ 5%の質量欠損および 7%の質量損失量の差が生じた。流入口クラウン部の腐食面観察では、両モデルにおいて、クラウン部の外側面で腐食による欠損箇所を確認した。(a)Model 1 では局所的な侵食を確認したが、(b)Model 2 では侵食は確認できなかった。以上の結果および CFD の結果から、(b) Model 2 は(a) Model 1 と比較して、WSS の抑制に優位性を有する形状であることを確認した。

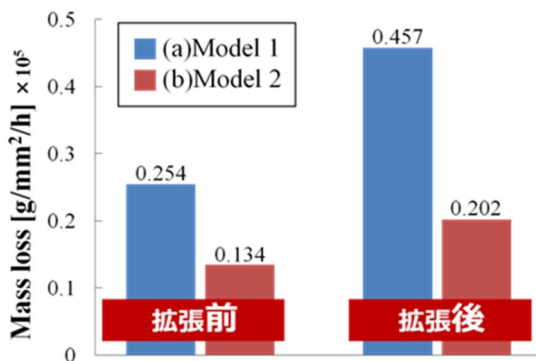


図 10 浸漬腐食試験における拡張前後の質量損失量

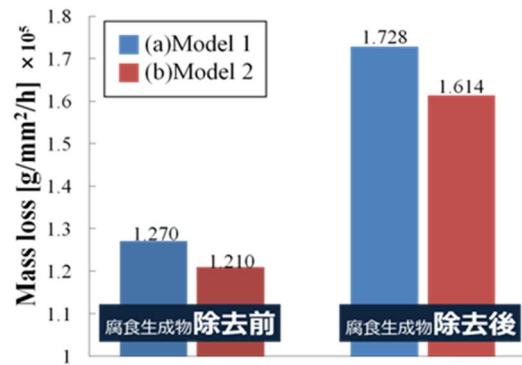


図 11 流動腐食試験における腐食生成物除去前後の質量損失量

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Yamada Ryuichi, Hosaka Taito, Yoshihara Shoichiro, MacDonald Bryan J.	4. 巻 69
2. 論文標題 Effect of Equal-Channel Angular Pressing on corrosion behavior of magnesium alloy for bioabsorbable stents	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Japan Institute of Light Metals	6. 最初と最後の頁 579 ~ 586
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2464/jilm.69.579	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 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山田隆一、吉原正一郎、伊藤安海、野坂洋一
2. 発表標題 高熱伝導マグネシウムダイカスト合金の機械的特性に及ぼすECAP加工の影響
3. 学会等名 軽金属学会第138回春期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中悠尊、吉原正一郎、山田隆一
2. 発表標題 純マグネシウムのねじり特性及び腐食挙動に及ぼす焼きなまし条件の影響
3. 学会等名 軽金属学会第139回秋期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田隆一、吉原正一郎、伊藤安海
2. 発表標題 ECAP加工したAZ31Bマグネシウム合金の機械的特性に及ぼす時効温度の影響
3. 学会等名 軽金属学会第139回秋期大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T.Orii, S.Yoshihara, R.Yamada, T.Tsuda, Y.Ito
2. 発表標題 Corrosion Behavior of Bioabsorbable ZM21 Magnesium Alloy With Stents Shape in Flow Field
3. 学会等名 22nd International Conference on Advances in Materials & Processing Technologies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田隆一, 折井天悟, 宮川太輔, 安井孟, 吉原正一郎, 伊藤安海
2. 発表標題 ECAP加工したAZ31Bマグネシウム合金の機械的特性に及ぼす結晶粒微細化の影響
3. 学会等名 軽金属学会 第136回春期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 折井天悟, 吉原正一郎, 古島剛, 安倍雅史, 山田隆一, 伊藤安海, 保坂泰斗
2. 発表標題 AZ31マグネシウム合金ステント形状の模擬血管内腐食試験
3. 学会等名 日本塑性加工学会 第69回塑性加工連合講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 折井天悟, 吉原正一郎, 山田隆一, 伊藤安海, 保坂泰斗
2. 発表標題 バルーン拡張型マグネシウム合金ステント形状の構造解析
3. 学会等名 軽金属学会 第137回秋期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田隆一, 折井天悟, 宮川太輔, 安井孟, 吉原正一郎, 伊藤安海
2. 発表標題 AZ31Bマグネシウム合金の疲労特性に及ぼすECAP加工の影響
3. 学会等名 軽金属学会 第137回秋期大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Research Profile https://shibaura.pure.elsevier.com/en/persons/shouichi-rou-yoshihara Research Map https://researchmap.jp/S11470 Research profile https://shibaura.pure.elsevier.com/en/persons/shouichi-rou-yoshihara

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	山田 隆一 (Yamada Ryuichi) (20820989)	山梨大学・大学院総合研究部・助教 (13501)	

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