

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K20081

研究課題名(和文) 高精細磁気回路を用いた局所的静磁場による方向性組織誘導デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of a vectorial induction device for biomedical tissues using high-resolution magnetic circuit

研究代表者

高田 雄京 (Yukyo, Takada)

東北大学・歯学研究科・准教授

研究者番号：10206766

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：フェライト系XM27ステンレス鋼(Fe-26Cr-1Mo)を1150℃で窒素固溶処理した後、レーザー描画により磁性/非磁性ハイブリッド構造を得ることが出来たが、窒素ガスの発生と変形のため、良好な結果を得ることができなかった。次に、高温マスクング処理を利用した磁性/非磁性ハイブリッド素材の製作を試みた。高温マスクング材が不可欠なことから、大気焼成による酸化皮膜、市販の高温マスクング材、クロムの酸化皮膜をマスクング材として選び、高温還元雰囲気での実用性を調べた。その中で5μmのクロム皮膜を900℃で30分以上大気焼成した酸化クロム皮膜のみが高温でも安定であり、窒素の固溶を遮断できる機能を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の磁気回路は、磁性/非磁性材料をそれぞれ接合した構造であったが、本課題では同一の材料で磁気回路を形成できる可能性を見出した。特に、レーザー描画による局部加熱を応用すると、磁気回路を高精細にデザイン可能であり、細胞レベルに至る微小な領域での磁束制御にまで発展が期待できる。このような磁束制御が可能になれば、生体用の機器だけでなく、マイクロマシンなどの超小型の精密機械分野や電子機器分野にも応用可能な新しい方法となり得るものであり、多岐にわたる成果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Although a magnetic/ non-magnetic hybrid structure could be obtained by laser drawing of ferritic XM27 stainless steel (Fe-26Cr-1Mo) that was treated with nitrogen solid solution at 1150℃, the generation of nitrogen gas and solidification shrinkage prevented expected result.

Then, we tried to manufacture a magnetic/ non-magnetic hybrid material using high-temperature masking treatment. Since a high-temperature masking material is indispensable, three samples such as an oxide film obtained by firing in the atmosphere, a commercially available high-temperature masking material, and a chromium oxide film were selected as masking materials, and their practicality in a high-temperature reducing atmosphere, was investigated. Among them, only the chromium oxide film which was obtained by firing a 5 μm chromium film at 900℃ no less than 30 minutes in the atmosphere, was stable even at high temperatures and showed a function of blocking nitrogen gas making the solid solution.

研究分野：歯科生体材料学

キーワード：相 窒素 固溶 オーステナイト フェライト 磁気回路 レーザー 組織誘導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

磁石の吸着力を向上させる方法として、静磁場の向きや磁束密度を変える磁気回路が利用されているが、一般的に磁性材料と非磁性材料を組み合わせた異種材料の接合によって磁気回路が構成されている。申請者らは、レーザーによる局所加熱を利用して、同一素材上に磁気回路を描画することに成功し、ミクロンオーダーの局所的静磁場を高磁束密度で供給できる技術(特開 2014-073302, 特願 2016-192834)を考案した。小型化が容易で高精細な局所的静磁場を描画できる特徴を持ち、歯科用磁性アタッチメントをはじめ、生体用のマイクロモーターや人工心臓、さらには磁場を利用した癌治療など様々なデバイスとしての応用が期待される。

2. 研究の目的

申請者らは、レーザー描画することで同一素材でありながら小型で高精細な局所的静磁場を高磁束密度で供給できる磁気回路の開発(特開 2014-073302, 特願 2016-192834)に成功し、組織誘導デバイスとして応用することを試みてきた。強磁性を示すフェライト系ステンレス鋼(相)に高温(1150~1200)で窒素を中心まで十分に固溶させ、オーステナイト(相)に変態させることで非磁性の基材を作製する。次に、その基材にレーザー光を当てて局部加熱し、非磁性の相から窒素を追い出すことで磁性を示す相に戻す。レーザー光で描画した相と基材の相の組み合わせによって磁気回路を作り、磁石を装着して磁気デバイスを作る方法である。

従来は、磁性と非磁性材料を機械的に組み合わせて磁気回路を作製していたため、大型で単純な形状であり、細胞レベルでの局所的静磁場を作ることができなかったが、この方法では、コンピュータ制御のレーザー加工機を利用することで、複雑な磁気回路が期待できる。現在までの予備実験では、局所的静磁場刺激によって骨再生の促進や血管誘導の可能性を得ている。

本研究課題では、レーザー描画による高精細な磁気回路を応用し、それが生み出す高磁束密度の局所的静磁場によって方向性を制御した生体組織誘導を可能にする磁気デバイスを開発することが最終目的であるが、初段階では同一材料で高精細な磁気回路を形成できる可能性を示すため、以下の基礎的研究項目(1)~(5)を遂行することを目的とする。

- (1) 窒素固溶相(相)の特性(機械的性質と耐食性)を明らかにする。
- (2) 窒素固溶相の形成と脱窒素について固溶速度と脱窒素速度を明らかにする。
- (3) レーザーによる脱窒素の効果を明らかにする。
- (4) 窒素固溶及び脱窒素における冷却速度を明らかにする。
- (5) 高温マスキング材を開発する。

3. 研究の方法

本研究課題は、レーザー描画による磁気回路を応用したデバイスの開発を実現するため、前述の5項目について実験を遂行する。(5)の高温マスキング材については、高精細磁気回路のレーザー描画が期待する結果とならなかったことに起因し、新たに追加した実験である。

(1) 窒素固溶相(相)の特性(機械的性質と耐食性)

材料

磁性アタッチメントのヨーク及びキーパーに用いられている磁性ステンレス鋼の中から SUS XM27(Fe-26Cr-1Mo)を選び、20.2~4.22mm 丸棒を実験に用いた。また、SUS XM27は23mass%以上のクロムを含有するため、窒素固溶により安定な相を室温で1mm厚まで圧延した板状試料も実験に用いた。

窒素固溶

SUS XM27において準安定な相を得るためには、1100以上の高温下で1atmの窒素雰囲気中に保つ必要があり、窒素の固溶が進むにつれて、+、最終的には単相となる。そこで、図1に示す電気炉と固溶条件により、1200で1~10時間加熱し、窒素固溶処理を行った。

金属組織観察と相の機械的性質

窒素固溶処理後に磁石を用いて非磁性化していることを確認し、X線マイクロアナライザーにより元素分析、X線回折を行った。同時に、金属組織を観察し、窒素固溶相の厚さと加熱時間の関係を求めた。完全に単相にした試料を作製し、硬さ試験および引張試験による機械的性質を調べた。

相の耐食性

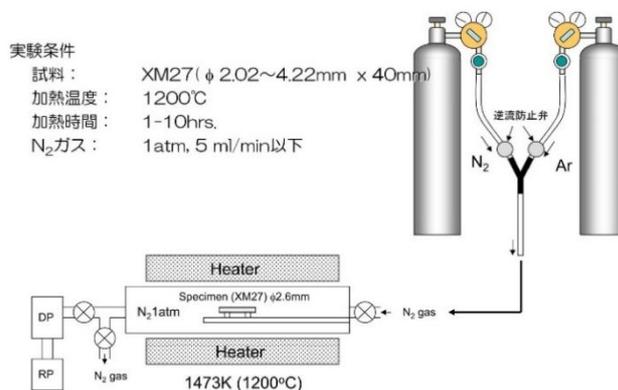


図1 層の製造条件と電気炉

単相にした 10 mm角の板状試料を用いて 37 °C の 0.9%NaCl 水溶液におけるアノード分極曲線を測定し耐食性を調べた。溶存酸素 0.2ppm 以下、走査速度 $5 \times 10^{-4} \text{V/sec}$ の電位走査法で測定した。

窒素固溶速度

窒素固溶条件 (1200 °C) で生成した窒素固溶相 (N 相) の厚さから固溶速度を求め、3 次式で近似した。

(2) 窒素の固溶と脱窒素

予備実験において、脱窒素速度が非常に速かったため、1150 °C に温度を下げ、窒素固溶と脱窒素を行った。脱窒素は、1150 °C の真空 ($4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) における脱窒素相 (N 相) の厚さから求めた。

(3) レーザーによる脱窒素の効果

窒素を周囲から固溶させた直径約 4 mm の円板状試料に溶接機のレーザー光照射し、窒素固溶相 (N 相) を局所加熱した。加熱後の形状と金属組織を観察し、凝固収縮による変形を確認した。

(4) 窒素固溶及び脱窒素における冷却速度と耐食性

窒素固溶処理は、窒素分圧 0.1MPa で行い、脱窒素は真空 ($4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) で行うため、窒素ガスを吹き付けることで冷却した。窒素ガスの流量は、1~40/min の範囲で変化させた。

(5) 高温マスキング材の開発

前述のように、高温マスキング材として、a)市販マスキング材、b)大気焼成による酸化処理、c)クロムメッキの高温酸化処理被膜を対象として窒素固溶処理に耐えうる性能を有するかどうかを評価した。

マスキング材

a)市販マスキング材

高温コート材の KB コート #1000A と KB コート #1003 (ガンマ ケミカル株、大阪) を実験用に選択した。KB コート #1000A の特長は、高温安定性に優れ (1000 °C 以上) 強熱による基材の酸化を防ぎ、平滑な加工面によく密着し急加熱急冷却のヒートショック性に優れていると説明されているため実験対象とした。

一方、後者の KB コート #1003 は、SiC を高濃度に配合し、強固な無機質皮膜を形成して優れた高温時 (1100 °C 以上) の金属酸化の防止効果があり、平滑な金属加工面によく密着し急加熱急冷却のヒートショック性に優れている特徴を持つと記載されていたので同様に実験に用いた。

b) 大気焼成酸化処理

フェライト系ステンレス鋼 XM27 を 800~1000 °C で 0~60 分大気焼成し、表面にできた酸化皮膜をマスキング材として用いた。

c)酸化クロム皮膜

フェライト系ステンレス鋼 XM27 の表面に 5~10 μm 厚のクロムメッキを施し、800~1000 °C で 0~60 分大気焼成し、表面にできた酸化皮膜をマスキング材として用いた。

評価法

フェライト系ステンレス鋼は磁性を示すため、永久磁石に強固に吸着する。そこで、マスキング処理を施した XM27 ステンレス鋼を窒素固溶処理し、磁性を示す (磁石に吸着する) ことを確認することで、マスキング効果の有無を評価した。

4. 研究成果

(1) 相の生成形状と生成速度

2.6 mm丸棒における N 相の生成と固溶時間の関係では、N 相 (窒素固溶相) が丸棒外周から徐々に生成し、固溶時間の増加にともない内部に成長する様子が見られ、10 時間ほどでほぼ N 相のみに変化した。

生成速度を求めるため、4.22 mm 丸棒における N 相の厚さと固溶時間の関係を図 2 に示す。生成した N 相は、円周外側から成長しているが、結晶方向によって成長速度が異なるため、内部に向かって N 相の境界部に凹凸が生じている。そこで、N 相の部分を一値化し、その面積と同じ面積となるように断面の外周に均一に張り付けてその厚さを N 相の厚さとした。時間の増加に伴い、N 相の厚さも増加するが、6 時間以降になるとその増加速度が低下し上凸の曲線とな

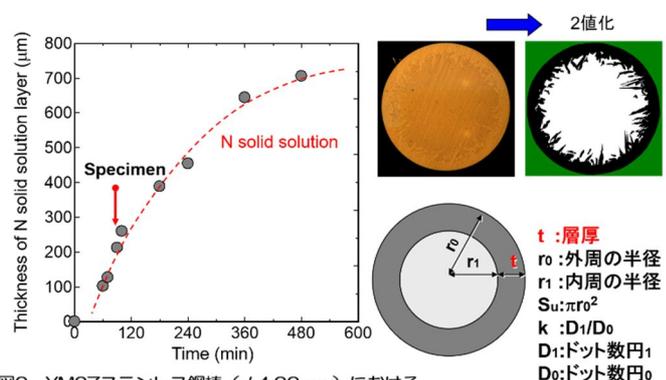


図2 XM27ステンレス鋼棒 (φ4.22mm) における N固溶相の層厚と処理時間の関係

$$r_1 = \sqrt{(\pi r_0^2 - k \times S_u) / \pi}$$

$$t = r_0 - r_1 \text{ (固溶相の層厚)}$$

った。1~4時間の範囲では、約100 μ m/時間の速度で固溶相形成が行われ、加熱時間で厚さを制御可能であることが明らかとなった。

しかし、相の生成速度(厚さ)は、丸棒の直径により変化することが分かったため、1200 $^{\circ}$ Cで90分の固溶処理を施した8種類の直径(2.02~4.22mm)の丸棒に生成する層の厚さを直径の関数として図3-1示す。直径が大きくなるにつれて層の厚さが小さくなる傾向が見られたため、層の厚さと直径を3次関数で近似し、関数 $f(\phi)$ と定義した。当然であるが、固溶時間を90分より長くすれば関数 $f(\phi)$ は上方に、短くすれば下方に移動する。

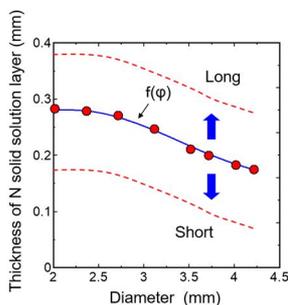


図3-1 固溶相の厚さとディスク径の関係 (1200 $^{\circ}$ C, 90min)

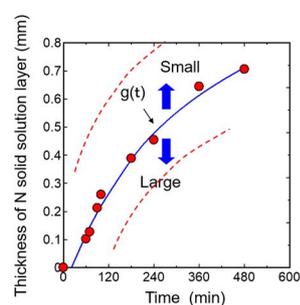


図3-2 固溶相の厚さと処理時間の関係 (1200 $^{\circ}$ C, ϕ 4.22mm)

次に、4.22mmの丸棒を0~8時間強

処理した層の厚さを図3-2に示し、同様に3次関数で近似した時間の関数 $g(t)$ で定義した。こちらでも、直径を増せば上方に、減じれば下方に移動することになる。これら2つの関数を用いることで直径と固溶時間を指定すると層の厚さを求めることができる近似関数 $p(\phi, t)$ が定義でき、今後の層の厚さの目安に用いることにした。(下式)

固溶相の機械的性質を調べるため、1mm厚の板と2.1mmの試料を10時間の固溶処理を行ったところ、全く磁石に吸引されず、丸棒と板全体が相に変態した。

3次関数による回帰曲線(実験式)

固溶相の厚さとディスク径の関係を示す近似関数: $f(\phi)_{90min}$

$$f(\phi)_{90min} = 0.01792 \times \phi^3 - 0.1821 \times \phi^2 + 0.5429 \times \phi - 0.2208$$

固溶相の厚さと時間の関係を示す近似関数: $g(t)_{4.22mm}$

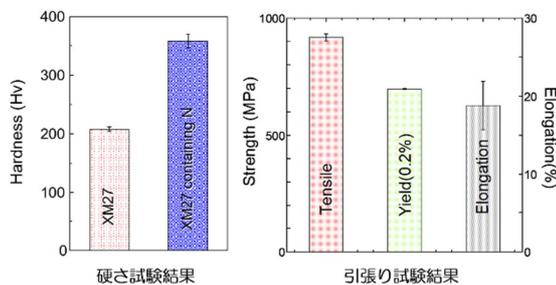
$$g(t)_{4.22mm} = 3.183 \times 10^{-9} \times t^3 - 5.12 \times 10^{-6} \times t^2 + 0.033403 \times t - 0.064248$$

時刻 $t=90min$ の時の固溶相の厚さ及び ϕ 4.22mmのディスクの固溶速度を基準とし、ディスクの直径 ϕ 、時刻の固溶相の厚さを示す関数 $p(\phi, t)$

$$p(\phi, t) = f(\phi)_{90min} / g(90)_{4.22mm} \times g(t)_{4.22mm}$$

$$= q(\phi)_{90min} \cdot g(t)_{4.22mm}$$

$$q(\phi)_{90min} = 0.09086 \times \phi^3 - 0.2328 \times \phi^2 + 2.7526 \times \phi - 1.1195$$



N固溶による γ 相
強さ及び耐力: 10~20%増加, 硬さ: 150%以上増加, \rightarrow 実用化可能
伸び: 20%程度

図4 窒素固溶相の機械的性質

(2) 機械的性質

硬さ試験及び引張試験結果を図4に示す。SUS XM27の固溶前(γ 相)の硬さは、Hv200前後と柔らかかったが、固溶後(α 相)になるとHv350を超える値に増加し、Co-Cr合金の硬さを有することが分かった。強さ、耐力、伸びについても、十分な引張強さ(約900MPa)、耐力(約700MPa)、伸び(約20%)を示した。引張試験後の破断面を観察すると、延性破壊を表すディンプルを確認できた。

(3) 耐食性

窒素固溶処理の前後におけるアノード分極曲線によると、0.2Vまでの低電位側と1V付近の不動態保持電流密度は、窒素固溶処理(α 相)の方が未処理(γ 相)に比べて低い傾向を示し、高い電位まで不動態が維持されることが明らかになった。

(4) 窒素の固溶と脱窒素

窒素固溶処理後の4.2mmの丸棒を真空(4×10^{-2} Pa)で1200 $^{\circ}$ Cに加熱したところ、図5に示すように丸棒外周から10分で約100 μ m、20分で約200 μ m、30分で約300 μ mの脱窒素層を確認することができた。1200 $^{\circ}$ Cの処理温度における窒素固溶及び脱窒素処理時間と各層の厚さは、処理時間240分前後の範囲において、窒素固溶速度が毎時約100 μ mであるのに対し、脱窒素速度は毎分約10 μ mと非常に速いことがわかった。

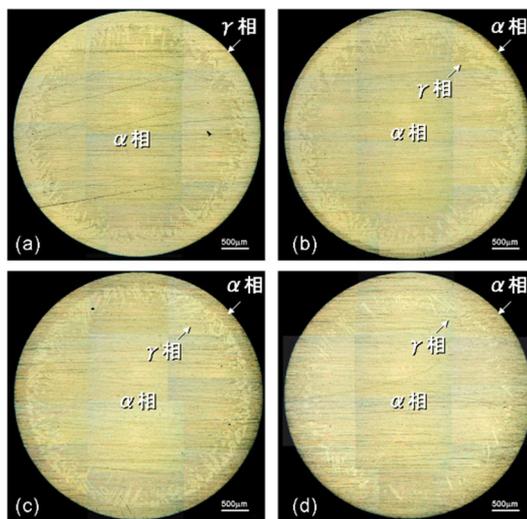


図5 α 相の脱窒素による α 相の出現

(5) レーザーによる脱窒素の効果

レーザーによる融解を付与した試料では、中心部がひしゃげた形状に変形し、そのままでは使

用することができないことが明らかとなった。改善策として、両面をレーザーで融解し、形状修正することは可能ではあったが、不完全であった。

(6) 窒素固溶及び脱窒素における冷却速度と耐食性

窒素固溶処理及び脱窒素処理では、1150℃まで加熱するため、冷却速度によって析出相が異なることが予想される。そこで、窒素ガスを吹き付けることで試料を急冷した。窒素ガスによる冷却速度の影響を調べるため、冷却用窒素ガスの流量を4~12L/minまで変化させた時のアノード分極曲線を測定し、破壊電位で耐食性の变化を評価した。窒素ガスの流量が増加するにつれて、破壊電位が上昇し、高いものでは0.5V付近に達した。窒素ガスの流量を40L/minに増量した場合は、いずれの場合も0.4~0.5V付近に破壊電位が現れ、破壊電位の上昇は見られなかったが、SUS 316Lと同等以上を示し、良好な耐食性であった。

(7) 高温マスキング材の開発

高精細磁気回路のレーザー描画に関する実験を進める過程において、真空中では脱窒素が窒素固溶に比べて非常に速い速度で進行することが明らかになったが、固相拡散が基になる反応であるため、瞬間的な局部加熱のレーザーでは十分な脱窒素ができなかった。そこで、融解を伴うレーザー加熱を用いて脱窒素を行ったが、窒素ガスの発生と凝固収縮による変形が生じたため、期待する結果を得ることができなかった。

そこで、磁性を示す基材のフェライト系ステンレス鋼表面を高温の還元雰囲気でも安定にマスキングできる高温マスキング材でコーティングし、精細な磁気回路を罫書きすることで窒素固溶処理部を非磁性化して磁気回路を形成する新たな方法を考案した。

磁性材全体をマスキング材で覆い、磁気シールド部(非磁性部)のマスキングを除去することでその部位のみ窒素固溶による相を生成させて接合部のない磁気回路を形成する構造を創成する方法である。そのためには、高温マスキング材が不可欠であるため、高温マスキング材の開発を追加した。

市販マスキング材

市販 KB コート #1000A と KB コート #1003 の両者を XM27 ステンレス鋼表面に塗布し、窒素固溶処理を行ったが、窒素固溶処理の条件下ではマスキングが不完全であり、十分なマスキング効果が得られなかった。

大気焼成による酸化処理

800~850℃では、均一な酸化皮膜が形成されるが、酸化皮膜の厚さが薄かった。900℃では黒い厚みのある酸化皮膜に代わり、1000℃になると酸化皮膜に無数の剥離やクラックが見られた。各試料を通常の条件で窒素固溶処理(DP使用)したが、酸化皮膜が完全に消失し、すべて相の板に変態した。エリンガム図の予想に反し、1150℃の真空(4×10^{-2} Pa)環境でFeOなどの酸化物が分解し、酸化皮膜が安定に存在できないことがわかった。

クロムメッキの高温酸化処理被膜

図6の下段に示した窒素固溶処理後の試料は、未処理(クロムメッキのみ)、焼成時間5~60分のもを左から並べたものである。窒素固溶処理前は、上段に示すように、いずれも緑色の酸化物が濃淡に違いはあれ表面に付着していたが、窒素固溶処理後には全体が灰色に変化した。また、5~60分の試料表面は、メッキ層と思われる段差が生じ、部位によってメッキが剥離しているように見えた。これに対し、未処理(クロムメッキのみ)は表面が均一で滑らかだった。

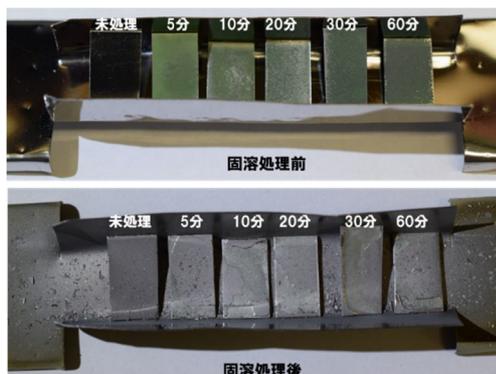


図6 クロムメッキのマスキング効果

磁石に対する吸着を調べた結果、大気焼成していない未処理(クロムメッキのみ)の試料が磁石に吸着したが、5~20分の試料は若干吸着を示すものもあったが、ほとんど吸着しなかった。30分になると明瞭な吸着が現れ、60分では強く吸着した。窒素固溶処理を行うと、磁性を示す相が非磁性の相に変態することで磁石に吸着しなくなる。すなわち、固溶処理を行っても磁石に吸着するということは、窒素の固溶が抑制され相に変態できずに相が維持されることを意味し、クロムメッキ及びその酸化処理がマスキング効果を有効に発揮していることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高田雄京、高橋正敏、佐藤孝太郎、坂詰花子、山口洋史
2. 発表標題 窒素固溶により安定化した非磁性相を磁気シールドとしたニッケルフリー磁性アタッチメントの開発
3. 学会等名 日本磁気歯科学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山口洋史、高橋正敏、Kanyi Mary、笹崎浩二、高田雄京
2. 発表標題 窒素固溶SUSXM27ステンレス鋼の機械的性質と安全性評価
3. 学会等名 日本磁気歯科学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高田雄京
2. 発表標題 歯科材料の変遷に観る機能性歯冠修復材料と磁石を利用した義歯維持装置
3. 学会等名 日本金属学会第4分科会（産学官連携促進）第14回，第1分科会（非鉄製錬関連技術）第59回研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高田雄京
2. 発表標題 歯科用磁性アタッチメントの国際標準化を目指して ISO 13017
3. 学会等名 ISO/IEC国際会議 アカデミア派遣後の勉強会，PDMA（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋正敏, 山口洋史, 坂詰花子, 高田雄京
2. 発表標題 サンドイッチ型磁性アタッチメントにおいて2つのキーパーの設置角度が維持力に与える影響
3. 学会等名 日本磁気歯科学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋正敏, 倉内美智子, 高田雄京
2. 発表標題 横ずれ時の維持力低下を抑えるための2個の楕円形磁性アタッチメントの設置角度
3. 学会等名 日本補綴歯科学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高田雄京, 高橋正敏, 坂詰花子, 蘆田茉希, 埴 隆夫
2. 発表標題 SUSXM27の窒素固溶 相を磁気シールド材料に用いたニッケルレス磁性アタッチメントの開発
3. 学会等名 体医歯工学共同研究拠点成果報告会
4. 発表年 2019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	清水 良央 (Shimizu Yoshinaka) (30302152)	東北大学・歯学研究科・助教 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	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	高橋 正敏 (Takahashi Masatoshi) (50400255)	東北大学・歯学研究科・助教 (11301)	

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