

補助事業番号 2024M-475  
補助事業名 2024年度 ECAP加工と水熱処理を組み合わせた生体適合型ステント用  
マグネシウム合金の耐疲労特性向上 補助事業  
補助事業者名 山梨大学 大学院総合研究部 工学域 機械工学系 山田隆一

## 1 研究の概要

マグネシウム合金による生体適合型ステント実現のためにZM21マグネシウム合金の疲労特性に及ぼすECAP加工および水熱処理の影響を調査した。ZM21マグネシウム合金においてECAP加工により引張特性の若干の増加と疲労特性の向上が確認されたが、その後100℃で8時間の水熱処理を行うと疲労特性が低下することがわかった。応力振幅100MPa以下でECAP加工材の疲労寿命は焼鈍し材に比べて大きくなった。水熱処理したECAP加工材の疲労寿命は焼鈍し材よりも小さくなった。水熱処理したECAP加工材の場合に疲労特性が低下したのは、ECAP加工材に形成された水酸化被膜が均一ではなかったことから、表面から疲労き裂が発生しやすくなったことが考えられる。

## 2 研究の目的と背景

医療機器の血管拡張ステントには治療期間中、血管内組織、血液に曝されながらも腐食せずに構造を維持できることからステンレス鋼が用いられている。しかし、その優れた耐食性ゆえにステンレス鋼製ステントは完治した後、体内に半永久的に残存することで再狭窄の要因となり摘出しなければならないことが課題である。摘出手術は患者にとっての負担が大きいことからステンレス鋼の代替材として、金属材料でありながら、生体必須元素であり体内に吸収されても無害なマグネシウム合金が期待されている。

マグネシウム合金をステントに適用するためには血管内でも構造を維持できるように機械的特性を向上させる必要がある。約6~9か月程度の治療に必要な期間までは腐食を抑え、血管が正常な状態となれば体内に吸収されるといった高度な腐食速度の制御が求められるがまずは、マグネシウム自体の非常に大きい腐食速度を抑制し治療期間に耐えうるようにする必要がある。したがって、耐食性はもちろん、血管内から常に圧迫されることから強度、加えて疲労特性が重要である。ステントは心拍数に応じて拍動する血流に曝されることから疲労負荷を常に受け疲労破壊に至る恐れがある。これまで、せん断変形により強ひずみを与える簡易的な結晶粒微細化法のECAP (Equal-Channel Angular Pressing) 加工によりZM21マグネシウム合金の強度、疲労特性の改善を試みてきた。ZM21マグネシウム合金において200℃に保持しながら3mm/minの加工速度で1回ECAP加工することで疲労特性が向上することがわかった。ECAP加工に加えて腐食を抑制する効果も付与できさらに疲労特性が向上する可能性がある水熱処理を適用にその影響を調査した。表面処理の中でも水熱処理は人体に悪影響のある物質を含まず水のみで生体院プランに適している判断し用いた。

### 3 研究内容 <http://www.me.yamanashi.ac.jp/lab/ito/research/index.php>

#### (1) ECAP加工および水熱処理を適用したZM21マグネシウム合金の金属組織観察

ZM21 マグネシウム合金の直径 6mm 熱間押し丸棒を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 200°C、押し速度 3mm/min で ECAP 加工を 1 回実施した。この ECAP 加工をしたサンプルから直径 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 材に 100°C で 8 時間の水熱処理を加えたサンプルを ECAP\_HT (Hydrothermal Treatment) 材とした。また、ECAP 加工を行わず試験片加工後に 345°C で 1 時間の焼鈍しにより結晶粒を粗大化させた Annealed 材も比較対象材とし、ECAP 材、ECAP\_HT 材、Annealed 材の 3 種類の試料を供試材とした。図 1 に光学顕微鏡組織写真を示す。図 1 (a) の Annealed 材は結晶粒径 50  $\mu\text{m}$  程度からそれ以下粒径の等軸粒が見られる組織であった。図 1 (b) の ECAP 材は、ECAP 加工によるせん断変形で引き延ばされたような結晶粒が見られた。より高倍率で観察した図 1 (d) の引き延ばされた結晶粒同士の間に 1  $\mu\text{m}$  程度と思われる微細な結晶粒が形成されていた。図 1 (c) の ECAP\_HT 材は ECAP 材を 100°C で 8 時間保持している間に再結晶が進み再結晶粒が形成されたと考えられる等軸粒組織となった。図 2 から ECAP\_HT 材に水熱処理により、水酸化マグネシウム  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  被膜が 2  $\mu\text{m}$  程度ではあるが形成されていることを確認した。

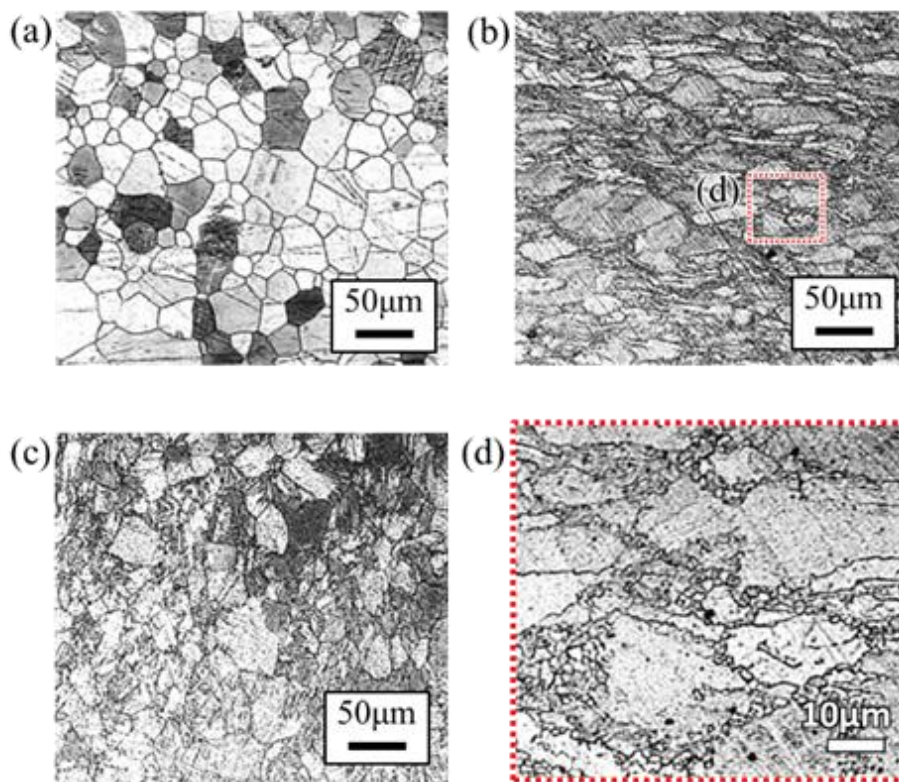


図1 ZM21マグネシウム合金の光学顕微鏡組織写真 (a) Annealed材, (b) ECAP材, (c) ECAP\_HT材, (d) ECAP材の高倍率像

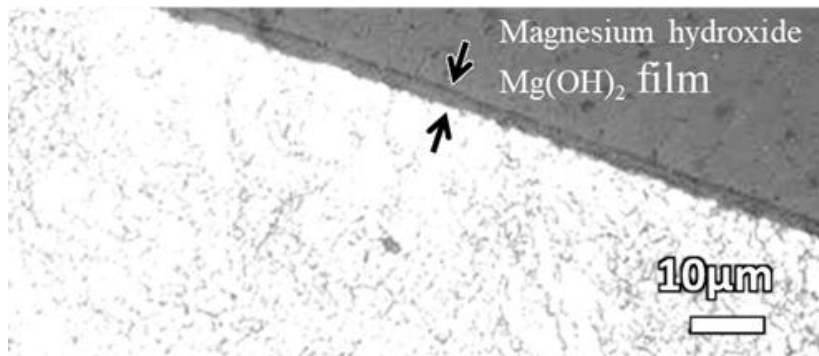


図2 水熱処理したZM21マグネシウム合金の表面近傍の水酸化被膜が形成されている箇所の光学顕微鏡組織写真

(2) ECAP加工および水熱処理を適用したZM21マグネシウム合金の引張特性および疲労特性

直径6mm,長さ18mmの平行部を持つ丸棒試験片を用いて引張試験と疲労試験を行った。実験室大気中にて、初期ひずみ速度  $1.5 \times 10^{-3} [s^{-1}]$  での引張試験および応力比  $R(=K_{min}/K_{max})=0.1$  の正弦波荷重,周波数30Hzでの疲労試験をそれぞれ実施した。

引張試験により得られた応力ひずみ曲線を図3に示す。Annealed材よりもECAP材は引張強さと伸びが増加した。ECAP\_HT材はAnnealed材よりも引張強さはあまり増加しないが0.2%耐力と伸びが増加する傾向となった。図4の疲労試験結果から疲労試験結果については応力振幅  $\sigma_a = 100MPa$ 以下ではあるが、Annealed材よりもECAP材の方が疲労特性に優れることがわかった。しかし、ECAP\_HT材はすべての応力振幅範囲でAnnealed材よりも破断に至るまでの繰り返し数である疲労寿命が小さく疲労特性に劣る結果となった。

ECAP加工に水熱処理を組み合わせることに関して、引張特性においては0.2%耐力と伸びが向上し問題ないと思われるが、疲労特性はECAP加工により向上した疲労寿命が100°Cで8時間の水熱処理を行うと発揮されずにAnnealed材よりも低下してしまうことがわかった。これは図5に示すように水酸化被膜の表面状態が不均一であったことが要因と考えられる。そして、水酸化被膜から疲労き裂が発生し、図6の破面に痕跡として確認されたと考えられる。水酸化被膜を均一に被膜し、疲労き裂の発生源とならないような水熱処理の温度と時間を変更しさらに検討していく必要がある。

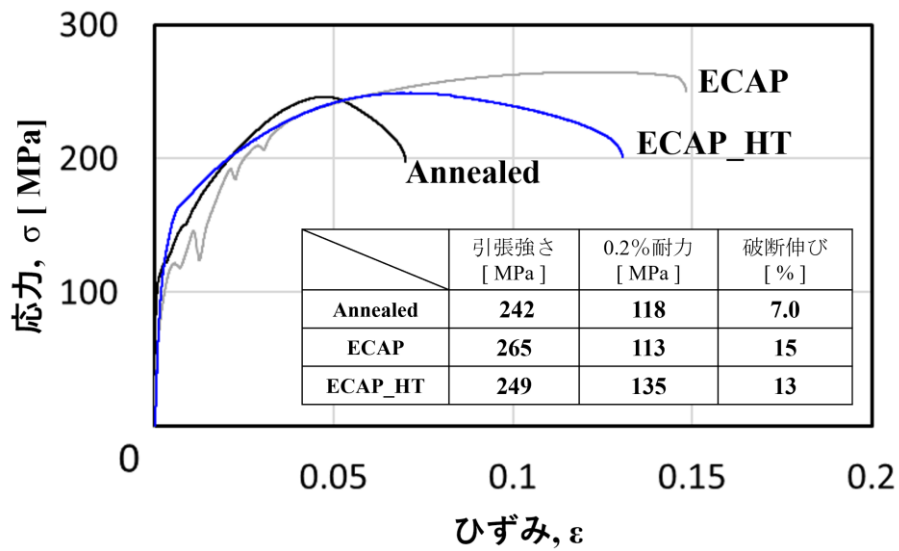


図3 ZM21 マグネシウム合金の応力-ひずみ曲線  
(ECAP加工材、ECAP加工および水熱処理材、焼鈍し材)

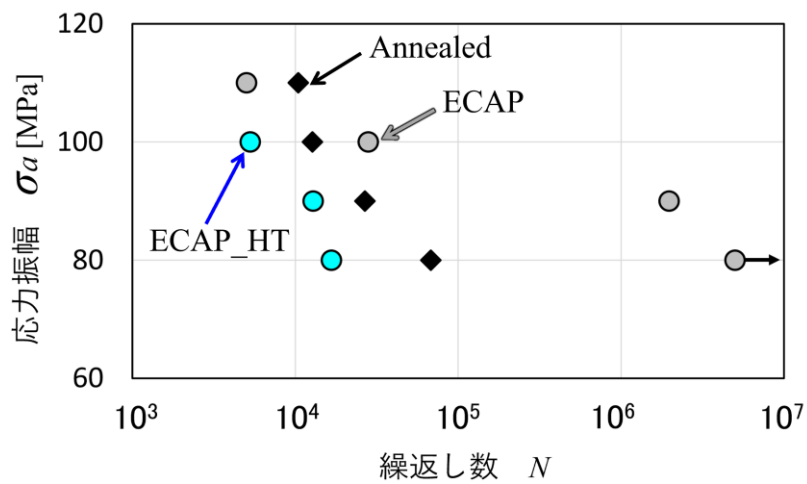


図4 ZM21マグネシウム合金のS-N曲線  
(ECAP加工材、ECAP加工および水熱処理材、焼鈍し材)

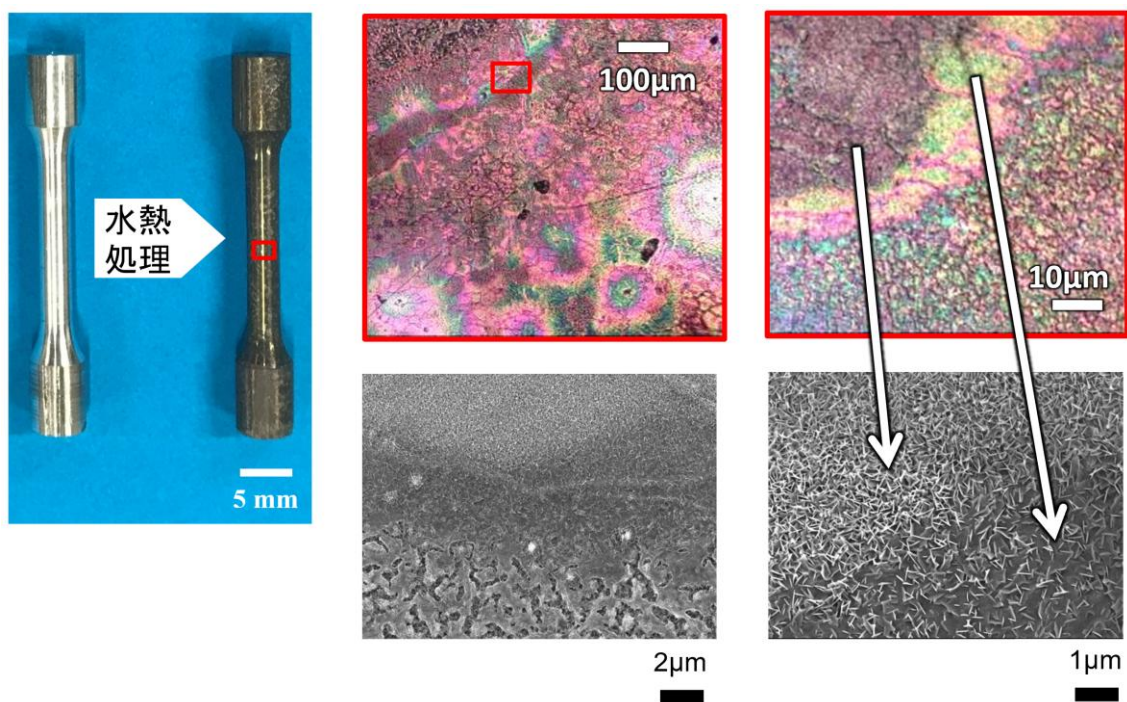


図5 100°Cで8時間の水熱処理を行ったZM21マグネシウム合金の表面観察結果

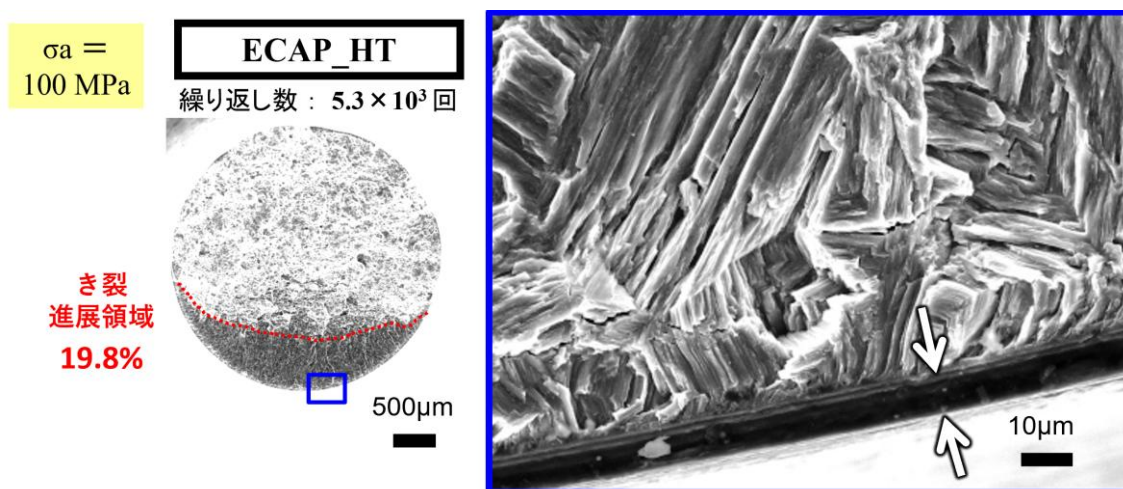


図6 100°Cで8時間の水熱処理を行ったZM21マグネシウム合金の疲労破面  
(応力振幅応力振幅 $\sigma_a = 100\text{MPa}$ )

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究によりZM21マグネシウム合金をECAP加工することで疲労特性が改善することが見出されたが水熱処理は水酸化被膜を均一に形成しなければならないことがわかった。今後、水熱処理条件を改善し疲労特性と耐食性を両立し、その状態でより詳細に金属組織との関係を精査することでマグネシウム合金において疲労特性が改善する原因を解明することができれば、ZM21合金でない他のマグネシウム合金種にも応用可能となり、医療機器だけでなく、構造部材や輸送機器など様々な用途へのマグネシウム合金の普及拡大が期待できる。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

マグネシウム合金の表面処理に関する研究は多くあるが、表面処理と疲労特性についての報告は少なく疲労き裂発生・進展メカニズムも十分に明らかになっていない。本研究により得られた結果もとに更なる調査を進めることでマグネシウム合金の疲労現象解明に寄与するかできるものと期待される。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

・山田隆一, 伊藤安海, 吉原正一郎, 野坂洋一, 鈴木大介, ZM21マグネシウム合金の疲労特性に及ぼすECAP加工条件の影響, 軽金属学会第147回秋期大会講演概要, 58, pp115-116, 2024. 11. 9, 群馬大学太田キャンパス

#### 7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

該当なし

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

該当なし

#### 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 山梨大学 工学部 (ヤマナシダイガク コウガクブ)

住 所: 〒400-8511

山梨県甲府市武田4-3-11

担 当 者: 助教 山田 隆一 (ヤマダ リュウイチ)

担 当 部 署: 大学院総合研究部工学域機械工学系

(コウガクイキ キカイコウガクケイ)

E - m a i l : ryamada@yamanashi. ac. jp

U R L : <http://www.me.yamanashi.ac.jp/lab/ito/>