

メカニカルミリング法で作製した純マグネシウムの特性

日大生産工(院) ○渡部 裕太
日大生産工 久保田正広

1. 緒言

近年，骨折治療やインプラント治療などの手術の際，回復を促すために人体に接触させて使用する生体材料が多く用いられている．生体材料にはセラミックスや高分子材料などが一部使用されているが，高強度かつ高延性で弾性と剛性を適度に兼備している金属材料が主流を占めている．特にチタン合金，コバルト－クロム合金やステンレス鋼などが多く使用されているが，前述したチタン合金等は耐食性が高いが，体内に残留するため，摘出のために再度手術を要するなど患者にとって大きな負担となっている．この問題を改善するために生体吸収性金属材料が注目されている．生体吸収性金属材料とは生体必須元素である鉄とマグネシウムを指し，体内で分解しても安全であるという利点を持つ．特にマグネシウムは鉄と比較して 20 倍以上の吸収性および排出性を有しているため生体吸収性金属材料に適している．また，マグネシウムの密度は 1.74 g/cm^3 と骨の密度 2 g/cm^3 に近い値を有している．さらに，マグネシウムのヤング率は，約 44 GPa で，ち密骨の $12\sim 20 \text{ GPa}$ ，歯（エナメル質）の $40\sim 80 \text{ GPa}$ と比較的近い値を示す¹⁾．これらのことよりマグネシウムは優れた生体力学的調和性を有するため，生体吸収性金属材料として期待されている．現在開発が行われている生体用マグネシウム合金としては，溶解鑄造法で作製した Mg-Zn 合金や Mg-Ca 合金が報告されている²⁾．

粉末を攪拌混合する方法として，メカニカルミリング (Mechanical Milling : MM) 法およびメカニカルアロイング (Mechanical Alloying : MA) 法がある．MM 法は単一元素を粉碎混合する方法で，MA 法は固相状態のまま原料粉末同士をボールミル中で攪拌し，機械的エネルギーにより粉碎混合して合金化する

固相合金化プロセスである．通常，合金化する場合には溶解鑄造 (Ingot Metallurgy : IM) 法を用いるが，MA 法および MM 法では粉末が繰返し変形を受けることによって超微細な組織となり，溶解することなく元素の均一な混合が達成される．そのため，溶解が困難な高融点金属の合金化，融点差や比重差が大きい金属の合金化，さらには金属とセラミックスの複合化が可能である．

粉末を固化成形する方法として，放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS) 法がある．SPS 法は粉末の圧縮成形体に直流パルス電圧を投入し，火花放電により粉末間隙で生じる放電プラズマの高エネルギーを利用して，低温，かつ短時間で焼結を可能とする次世代型の加工技術である．

本研究の目的は，粉末冶金法を用いて生体用マグネシウム合金を作製するために MM 法と SPS 法を適用したマグネシウム材料を作製し，その機械的特性を明らかにすることである．

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

Table 1 に本研究で作製したマグネシウム粉末量とボールとの重量比および MM 処理時間を示す．Table 1 に示す重量比になるようにマグネシウム粉末（純度 : 99.92% ，平均粒子径 : $268 \mu\text{m}$ ） 15 g を精密天秤で秤量した．潤滑剤としてステアリン酸（組成 : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ）を 0.25 g 同様に秤量し，高 Cr 鋼製容器内に秤量したマグネシウム粉末，ステアリン酸および高 Cr 鋼製ボール（1 個あたり 4 g ） 150 個をアルゴン雰囲気中で封入後，遊星型ボールミル (pulverisette6, フリッチュ社製) を用いて公転 300 rpm ，自転 540 rpm （公転 1: 自転 1.8）で 4 h ， 8 h ， 16 h の MM 処理を施した．

Fig. 1 に SPS 材の作製工程および焼結条件を示す。MM 処理により作製した粉末 4 g を黒鉛ダイス(直径 20 mm, 高さ 40 mm)に充填し, チャンバー内に設置後, 真空中で 49 MPa の負荷をかけ, 焼結温度 573 K~673 K および保持時間 3 min~30 min で焼結を行い, SPS 材を作製した。

Table 1 Designation, wight ratio and mechanical milling time of test materials.

Designation	Pure magnesium (g)	Wight of ratio (powder : ball)	MM time (h)
MM 4h	15	1:40	4
MM 8h			8
MM 16h			16

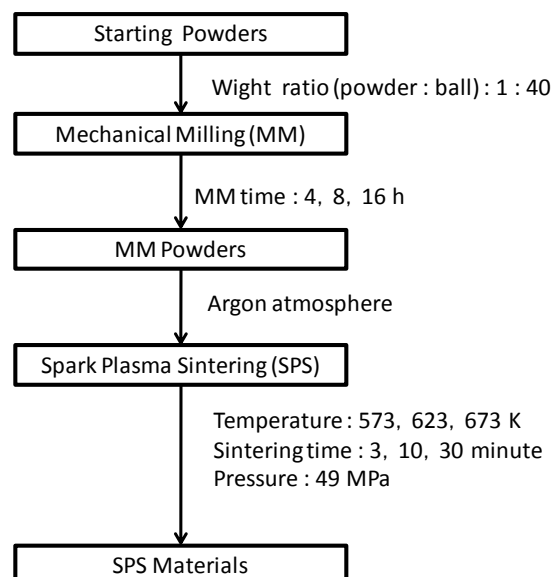


Fig. 1 Process chart for SPS materials with sintering conditions.

2.2 供試材の評価

MM 処理前後の粉末の形態を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) を用いて観察した。カーボン導電テープ上に粉末を固定し, 加速電圧 10 kV で観察した。粉末の平均粒子径は記録した写真の中から 30 個の粉末を無作為に選択し, その粉末の長軸の長さを粒子の直径と仮定し測定した。上位と下位 2 点ずつ除した計 26 個のデータから平均粒子径を求めた。

MM 粉末および SPS 材の構成相を調べるために X 線回折を行った。MM 粉末は, 試料を Corodion および Isoamy1 の混合液で試料ホルダーに固定し, 測定した。

SPS 材は測定面をエメリー紙 (#800~#2000) で研磨後, 研磨用アルミナ粒子 (0.3 μm) でバフ仕上げをして試料ホルダーに固定し, 測定した。測定条件は, 40 kV, 60 mA の CuK α 線を用い, 回折速度 $1.66 \times 10^{-2} \text{ }^\circ/\text{s}$, 回折角度 $2\theta = 20 \sim 80 \text{ }^\circ$ の条件で行った。

MM 粉末および SPS 材の硬さを測定した。作製した MM 粉末をラピッドプレスでフェノール樹脂に埋め込み, エメリー紙 (#800~#2000) で研磨後, 研磨用アルミナ粒子 (0.3 μm) でバフ仕上げをし, 研磨面を測定面とした。SPS 材はエメリー紙 (#800~#2000) で研磨後, バフ仕上げ (0.3 μm) をし, 研磨面を測定面とした。MM 粉末および SPS 材の硬さ測定はそれぞれマイクロビッカース硬さ試験機 (荷重 10 g, 保持時間 15 s) およびビッカース硬さ試験機 (荷重 1 kg, 保持時間 20 s) を使用して 15 ポイントおよび 10 ポイント測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 MM 粉末の特性

Fig. 2 に MM 処理時間の変化による粉末の構成相の変化を示す。すべての MM 処理時間において構成相はマグネシウムのみが同定された。このことからマグネシウムとステアリン酸を構成している元素との間で固相反応は生じなかったことが確認できた。また, マグネシウムからの回折ピークは MM 処理 4 h よりも 8 h および 16 h の方がブロード化していることから, MM 処理 4 h 以上で加工ひずみの導入が高くなり, 結晶子が微細化していると考えられる。

Fig. 3 に MM 処理前後の粉末の大きさや形態の変化を SEM で観察した結果を示す。MM 処理 4 h の粉末 (b) は原料粉末 (a) の平均粒子径よりも 274 μm と粗大で, フレークのような形態が観察された。これは, MM 処理時間が短いために十分な破砕に至らず, 粉末同士が接合したためだと考えられる。8 h (c) および 16 h (d) の粉末に関しては MM 処理時間の増加に伴って平均粒子径は 113 μm および 99 μm と微細化していた。Fig. 2 および Fig. 3 より MM 処理時間の増加に伴い, 粒子が微細化し, 加工ひずみの導入が示唆された。

Fig. 4 に MM 処理時間に対する粉末の硬さの変化を示す。MM 処理時間の増加に伴い粉末の硬さは向上し,

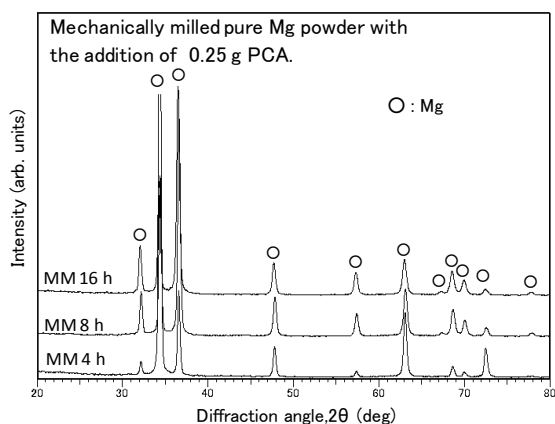


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of MMed pure Mg powder with the addition of 0.25 g PCA.

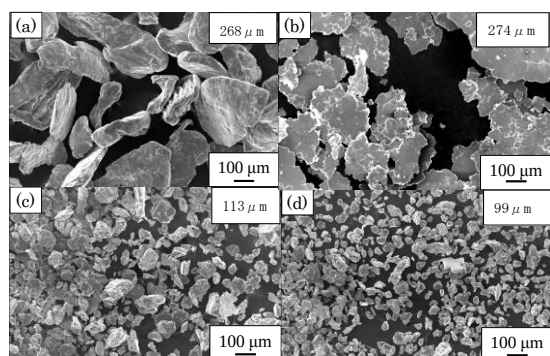


Fig. 3 SEM micrographs of MMed powder with the addition of 0.25 g PCA ; (a)None MM pure Mg,(b)MM 4 h pure Mg,(c)MM 8 h pure Mg and (d)MM 16 h pure Mg.

最大で HV 49.5 を示した。これは、MM 処理時間の増加に伴い、粉末とボールの衝突により原料粉末に加工ひずみが導入され、更に粉末の粒子径が微細になり、結晶子の微細化が促進したためだと考えられる。一方、MM 処理時間 4 h の粉末は原料粉末の硬さを下回る値を示した。

MM 処理によって粉末の結晶子が微細化され、それによって硬さが上昇したことを定量的に評価するために MM 処理時間の変化に対する粉末の結晶子サイズと硬さの関係を Fig. 5 に示す。α-Mg の結晶子サイズはピークが最も鋭く表れている 37° 付近の半価幅および回折角度を Scherrer の式³⁾に代入して求めた。MM 処理 4 h の粉末の結晶子サイズは約 28 nm 程度であり、MM 処理 8 h の粉末では約 26 nm、MM 処理 16 h の粉末では約 23 nm と小さくなっていることが確認された。粉末の硬さも上昇していることから MM 処理による結晶子の微細化が硬さの上昇に寄与していると

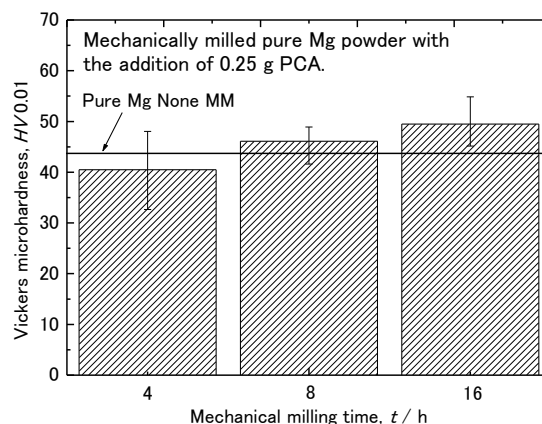


Fig. 4 Vickers microhardness of MMed pure Mg powders with the addition of 0.25 g PCA.

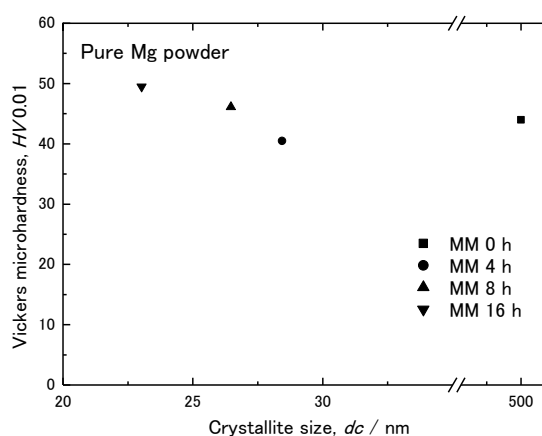


Fig. 5 Relationship crystallite size and Vickers microhardness of MMed pure Mg powder.

考えられる。また、MM 処理 4 h で原料粉末より硬さが低下したのは Fig. 3 の粉末の形状から、MM 処理時間が短い時、十分な破砕が行われず、粉末同士が接合し、フレークのような形状になったために低下したと考えられる。

3.2 SPS 材の特性

Fig. 6 に MM 処理 4 h、保持時間 3 min で作製した SPS 材の X 線回折結果を示す。マグネシウムの他に MgO および MgH_2 からの回折ピークが同定された。これは、マグネシウムとステアリン酸を構成している酸素および水素が焼結中に固相反応を生じたために生成したと考えられる。焼結温度 573 K および 623 K の回折結果では MgH_2 からの回折ピークが同定されたが、673 K で焼結した SPS 材の回折結果ではこの回折ピークが消失した。これは、 MgH_2 の分解温度が 623 K 以上⁴⁾であるため、固化成形時の加熱により固相分解したと考えられる。すべての SPS 材で同様の変化が確認された。

Fig. 7 に焼結条件に対する SPS 材の硬さの変化を示す。焼結温度の上昇および焼結保持時間の増加に伴い、硬さが向上した。マグネシウムの回復および再結晶は 523 K 程度⁵⁾であることが知られているため、SPS 材作製時の焼結温度によって回復および再結晶は進行しているが、それ以上に化合物の生成量が多いことが硬さの向上に寄与したと考えられる。しかし、673 K で焼結を行ったすべての SPS 材で硬さの低下が認められた。これは、マグネシウムの回復および再結晶が焼結温度の上昇により促進されたためと考えられる。

4. 結言

マグネシウム粉末を MM 処理した粉末と MM 粉末を SPS 法により固化成形した SPS 材の特性を評価し、以下の知見を得た。

- 1) 粉末の硬さは MM 処理時間の増加に伴い上昇し、最大で HV 49.5 を示した。これは結晶子の微細化および加工硬化による。MM 処理 4 h の粉末では、十分な粉末の破砕が達成されなかったため、硬さが原料粉末よりも低い値を示した。
- 2) MM 粉末では、化合物の生成は認められなかったが、SPS 材では、作製時の加熱により固相反応によって生成された MgO と MgH₂ が同定された。
- 3) MM 処理 16 h, 623 K, 30 min 保持で焼結した SPS 材は、最も硬い硬さ HV 56.2 を示した。
- 4) マグネシウムに MM 法および SPS 法を用いることで硬さを向上させることが出来る。

追記

本研究は、久保田研究室 4 年生、菅原嘉毅君と共同で実験を行った研究成果である。

参考文献

- 1) 高谷松文, 橋本和明, 戸田善朝, マグネシウムの生体硬組織材料への展開, 軽金属, 50, 7, 2000, 343-347.
- 2) 山本玲子, マグネシウム合金の医療応用, 軽金属, 58, 11, 2008, 570-576.
- 3) C. Suryanarayana and M.G. Norton, X-ray Diffraction A Practical Approach, Plenum Press, 1998, 207.

- 4) 下田浩史, 山崎夏輝, 小寺康博, 上田雅巳, 福井武久, 大柳満之, 高速遊星ボールミルによって作製した MgH₂-酸化物複合体の水素放出挙動, クリモト技報, 59, 2010, 34-38

- 5) 日本マグネシウム協会編, マグネシウム技術便覧, カロス出版, 2000, 136-137.

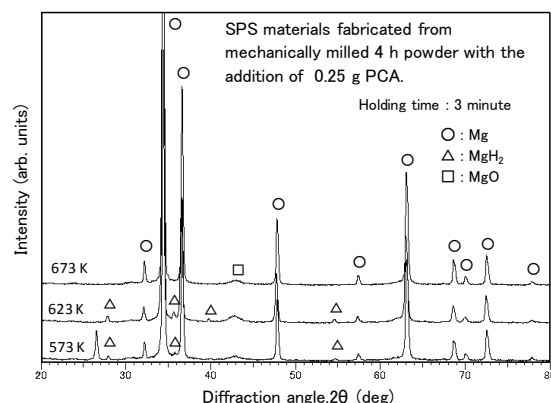


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of as-SPS materials produced by MMed 4h pure Mg powder with the addition of 0.25 g PCA.

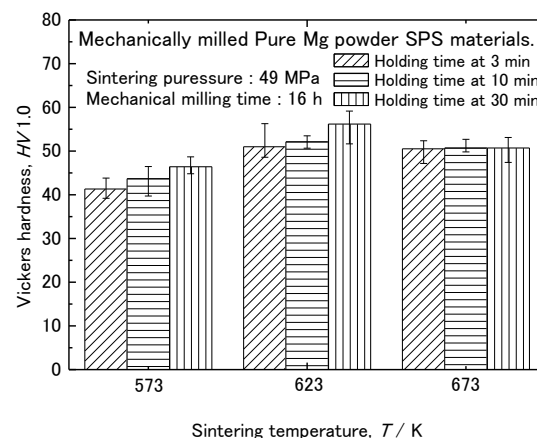


Fig. 7 Vickers hardness of pure Mg SPS materials produced by different sintering temperature with the addition of 0.25 g PCA.