

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	生分解性金属インプラント用Mg-Zn合金の組織制御と表面改質
Title(English)	Microstructure Control and Surface Modification of Mg-Zn Alloys for Biodegradable Metallic Implant Materials
著者(和文)	PHAMDINH NGOC
Author(English)	Dinh Ngoc Pham
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12098号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小林 郁夫,多田 英司,史 蹤,曾根 正人,生駒 俊之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12098号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第 号		学位申請者氏名	PHAM NGOC DINH	
論文審査 審査員	主査	氏名	職名	審査員	氏名
	小林郁夫	准教授	生駒俊之	教授	
	多田英司	教授			
	史 蹤	教授			
	曾根正人	教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Microstructure control and surface modification of Mg-Zn alloys for biodegradable metallic implant materials」と題し、以下の6章からなっている。

第1章「General Introduction」では、生分解性 Mg 合金インプラント材料開発の意義と必要性を紹介し、整形外科用インプラント材料として Mg 合金を応用する際の課題を示したうえで、本論文の目的について述べている。

第2章「Influences of Zinc content and solution heat treatment on microstructure and corrosion behavior of Mg-Zn binary alloys」では、1, 3, 5, 7 wt%の Zn を含む Mg-Zn 二元合金铸造まま材ならびに均質化熱処理材 (T4 熱処理材) の腐食挙動を調査している。腐食試験の結果、Zn 添加量を変えることで変化する  $\alpha$ -Mg と MgZn からなる共晶セルと Zn 偏析部の体積分率が腐食挙動に影響を及ぼすことを見いだしている。共晶セルと Zn 偏析部は铸造まま材の結晶粒界やデンドライトの間隙に現れ、T4 熱処理材では消滅することを明らかにしている。同じ Zn 濃度で比較した T4 熱処理材の耐食性は铸造まま材のそれよりもすぐれており、耐食性の観点から、铸造まま材では Mg-1%Zn 合金が、T4 熱処理材では Mg-1%-5%Zn 合金が望ましいと結論付けている。

第3章「Influences of Zn content and solution heat treatment on mechanical properties and mechanical integrity of Mg-Zn alloys in Hank's solution」では、Mg-Zn 二元合金铸造まま材と T4 熱処理材の力学的性質をマイクロビックカース硬さ試験と圧縮試験で評価している。铸造まま材では Zn 濃度の増加に従って、硬さ、圧縮強さとともに増加することを見いだし、これは(1)結晶粒微細化強化、(2)Mg 母相に固溶した Zn による固溶強化、(3)  $\alpha$ -Mg + MgZn 共晶セルによる分散強化によるものと述べている。結晶粒界付近での Zn の偏析は粒界すべりを促進し、結果として铸造まま材の高い破断伸びをもたらしたものと考察している。T4 熱処理によって共晶セルと Zn 偏析が溶解し強さと延性が低下することを報告している。Hank's 液中に所定時間浸漬した試料の圧縮試験で力学的健全性 (mechanical integrity) を評価し、力学的性質の劣化は溶解速度と腐食形態と関連することを示している。Hank's 液中に4週間浸漬した Mg-1%Zn 合金铸造まま材と T4 熱処理材では、圧縮強さの低下はそれぞれおよそ 5%, 10% であり、12 週間浸漬後の結果を外挿した結果、皮質骨の圧縮強さを上回るという予想を示している。

第4章「Influence of substrate microstructure on uniformity of hydroxyapatite coating and corrosion behavior of coated Mg-Zn alloys」では、ハイドロキシアパタイト (HAp) コーティングを施した試料の耐食性を評価している。単一工程水溶液処理によって 1, 5, 7 wt% の Zn を含む Mg-Zn 二元合金铸造まま材と T4 熱処理材に HAp コーティング層を形成している。結晶粒が微細で共晶セルが少ない合金では HAp コーティングの均一性が高まり、Mg-1%Zn 合金では欠陥のない HAp コーティングを観察している。Mg-7%Zn 合金の HAp コーティングでは共晶セル直上にクラックが観察され、基板合金にマイクロガルバニック腐食が認められたと報告している。HAp コーティングを施した試料の腐食速度は、当初は HAp コーティングの均一性に依存し、やがて HAp コーティング破壊後には基板合金の耐食性に依存することを示し、結果として共晶セルと Zn 偏析部の体積分率が HAp コーティングを施した試料の腐食挙動を支配することとなると述べている。HAp コーティングを施した Mg-1%Zn 合金を Hank's 液中に1日浸漬後の腐食速度はほかの合金に比べて 25~50%，14 日浸漬後では 10~25% 小さいことを見いだし、均一な HAp コーティングによって Mg-Zn 合金の腐食速度は 45% 減少すると結論付けている。その結果、HAp コーティングは共晶セルと Zn 偏析部の体積分率の低い Mg-Zn 合金の耐食性を効果的に改善することを見いだしている。

第5章「Enhancement of corrosion resistance and in-vitro biocompatibility of Mg-Zn alloys by carbonate apatite coating」では、第4章で開発した HAp コーティング溶液を改良し、型のカーボネートアパタイト (CAp) コーティングを 1, 5, 7 wt% の Zn を含む Mg-Zn 二元合金铸造まま材と T4 熱処理材に施している。大きさおよそ 30  $\mu\text{m}$  の共晶セルの直上であっても、CAp コーティングは厚さ 1.1~1.3  $\mu\text{m}$  と均一な成長を示し、クラックや気

孔は見られなかつたことを報告している。3~5日間のHank's溶液浸漬中のMg-Zn合金の腐食が減少したことと、CApコーティングを施した合金の分極抵抗(R<sub>p</sub>)は、コーティングをしていない合金やHApコーティングを施した合金に比べてそれぞれ10~90倍、1~70倍大きいことを見いだしている。コーティングが部分的に破壊した後の腐食速度はMg-Zn基板合金のそれに依存することを示し、CApコーティングを施した合金の14日間浸漬中の平均腐食速度は、コーティングをしていない合金やHApコーティングを施した合金のそれらに比べて、それぞれ40~60%、25~45%小さく、CApコーティングによってMC3T3-E1骨芽細胞生存力は合金組成の違いによることなく改善を示したと報告している。CApコーティングが生分解性Mg合金の耐食性と生体適合性を同時に改善するコーティング層の候補として有望であると結論付けている。

第6章「General conclusions」では、各章で得られた成果を総括し、結論を述べている。

以上を要するに、本論文は生分解性インプラント材料の候補としてMg-Zn二元系合金に注目し、Hank's溶液浸漬と圧縮試験などを通じてその力学的性質と疑似生体環境中における力学的健全性を明らかにし、加えて同合金の耐食性と生体適合性を同時に改善するコーティング層の候補としてCApコーティングが有望であることを明らかにしたもので、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。