

Mg 合金表面の機械的処理が及ぼす腐食量の変化

Change in the Corrosion Volume affected by Mechanical Treatment on the Surface of Mg Alloy

精密工学専攻 17号 大島 祐希
Yuki Oshima

1. 緒言

近年では、医療機器分野のインプラントの材料として、実用金属の中で最軽量で、なおかつ体内の分解において人体に悪影響を与えないマグネシウム合金(AZ31)⁽¹⁾が用いられている。インプラントの主用途は、損傷した人体組織が治癒するまでの暫定的な骨補助機能である。しかしながら、適用部位や人によって、マグネシウム合金の腐食速度が異なり分解に差が生じることが分かっており機能の保持期間の制御が必要であるが、腐食のメカニズムは未解明であるのが現状である。

そこで、本研究は、マグネシウム合金の保持期間の制御を目的に、体内の分解を促進する腐食に着目し、表面への機械的微細溝加工による腐食量の抑制を試みた。更に、機械的微細溝加工で創成した溝の幅や深さ、間隔によって、腐食量を予測することが可能な理論式を導出した。

2. 腐食原理

本研究で起こる腐食反応は下記のような化学反応が生じていると考える。

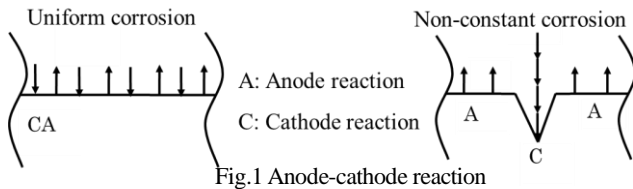
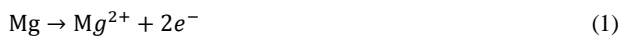


Fig.1 Anode-cathode reaction

マグネシウム合金を腐食させると、Fig.1のように表面でアノード・カソード反応が起こる⁽²⁾。アノード・カソード反応とは電荷(2e⁻)の移動によりMg²⁺が移動することであり、それによりマグネシウム合金が腐食する。滑らかな表面だと均一に腐食となる。溝などの隙間にOH⁻が優先的に移動するため、溝以外の腐食が遅くなり、溝の腐食が顕著になる。しかし、溝内のOH⁻濃度の滞留が起こるとイオン循環せずアノード・カソード反応が起きにくくなり逆に、溝より溝以外で顕著になることがわかっている⁽²⁾。

3. マグネシウムの機械的加工

3.1 加工例

本研究のマグネシウム合金を被削材とした機械的微細溝加工は、Fig.2に示すように工具としてAFMプローブ先端をマグネシウム表面に押付け力Wで与え、走査速度vでAFMプローブを走査することで行う。原子間力顕微鏡(AFM)を用いて機械的微細溝加工した例をFig.3に示す。同図の左から被削材に対して溝加工、溝加工を縦横方向に施した格子状溝加工、溝間隔を0に近づけ溝加工を連続して行う面加工である。このときの加工条件をTable 1に示す。溝加工については溝の本数は5本とし

溝間隔を1μmとした。格子状溝加工は縦に3本、横に3本の3×3の格子状に、溝1本の長さは4μmとした。面加工については2μm×2μmの範囲に施した。

Table 1 Processing conditions

Processing normal load W	20μN
Processing velocity v	200nm/s
Humidity	55±1%
Temperature	293±1K

Table 2 Probe type

Probe material	Single crystal silicon	Diamond coated silicon	Single crystal diamond
Tip radius	≤15nm	100~200nm	≤50nm

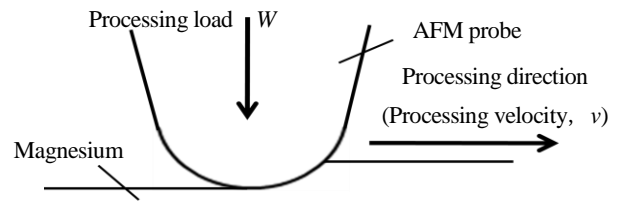
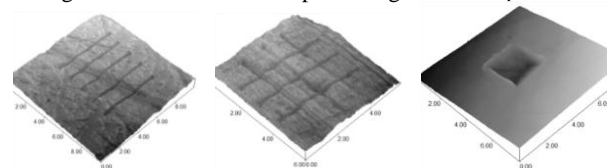


Fig.2 Schematic of removal processing with AFM probe



(a)Groove processing (b)Grid processing (c)Chamfer processing

Fig.3 Example groove processing

3.2 プローブの違いによる溝深さ、溝幅の関係

溝加工、格子状溝加工、面加工のうち溝を縦横方向に加工する格子状溝加工が三種類の加工のうち一番複雑な加工である。その格子状溝加工についてAFMプローブの材種と先端曲率半径による溝深さと溝幅の関係を明らかにするため実験を行った。使用したプローブはTable 2に示すダイヤモンドコートプローブ(以後DCプローブ)、シリコンプローブ(以後Siプローブ)、単結晶ダイヤモンドプローブ(以後SCDプローブ)の三種類である。溝の本数は加工例と同様に3×3の格子状とし、加工条件もTable 1と同様とした。実験結果をFig.4に示す。

Fig.4(c)よりSCDプローブでは溝の形状精度が悪くなり格子を作製することができなかった。

Fig.4(a)のDCプローブとFig.4(b)のSiプローブの格子を比較すると目視上、DCプローブの方が、加工進展が優れていると判断される。そこで、溝深さを計測すると、Fig.5より、Siプローブでは10nm程度でありDCプローブは70nmであるから、加工進展の優位性が認められる。

本研究では、形状の加工進展の優位性から、微細溝の作製にはDCプローブを用いることにする。

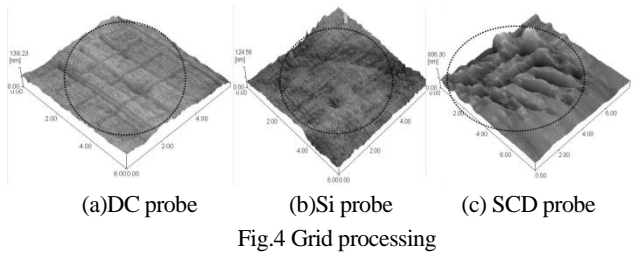


Fig.4 Grid processing

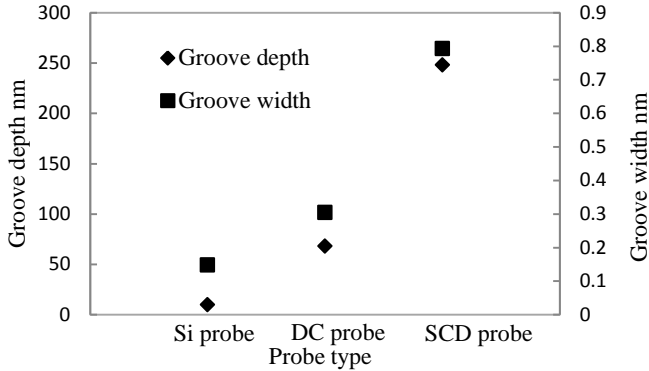


Fig.5 Effect of probe type on groove depth and groove width

4. 表面形状と腐食の関係

4.1 溝加工の腐食性

次に表面形状の違いによって腐食量がどのような影響を与えるかを検討するため、DCプローブを用いて機械的微小溝加工を施す。

溝間隔は $0.15\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲とした。溝間隔を $0.15\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲に設定した理由は二点ある。一点目は $2\mu\text{m}$ 幅以上で加工すると平面部と表面粗さに大きな差がないためである。二点目として $0.15\mu\text{m}$ 幅以下は、溝が連続しているためこれ以上の溝幅に加工できないこと、DCプローブの先端曲率半径が $100\sim 200\text{nm}$ であるため5本の溝が作製されないためである。溝間隔以外の加工条件はTable1と同様とした。

本実験の腐食は、被削材表面に溝加工後に1時間、水に浸すことで行う。溝間隔、溝幅、溝深さをFig.6のように定義する。腐食前後の平坦部の表面粗さと溝部の溝深さ、溝幅、非加工部の表面粗さを計測する。また、本研究で述べる平坦部とは溝間隔の表面、溝部は溝幅、溝深さの範囲を指す。平面部は溝などがない非加工面を指す。

Fig.7に溝間隔と表面粗さ、溝深さの関係を示す。腐食差は腐食後と腐食前の表面粗さ、溝深さで定義した。

Fig.7より溝深さの腐食差はマイナスになっていることが分かる。これは腐食前の溝深さの方が腐食後より大きい結果となったためである。また、溝間隔 $2\mu\text{m}$ 幅以上で表面粗さがマイナスになった理由も腐食後の方が表面が滑らかになったからであり、それは溝で優先的に腐食が促進され平坦部では腐食が進まなかったことが理由と考える。以上の実験結果から、溝間隔 $2\mu\text{m}$ より狭めたとき平坦が腐食し始めることが分かった。

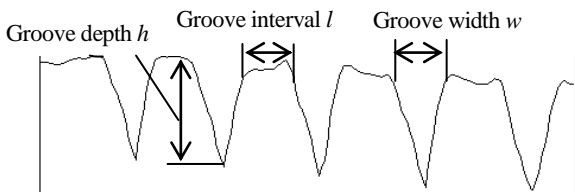


Fig.6 Groove parameter

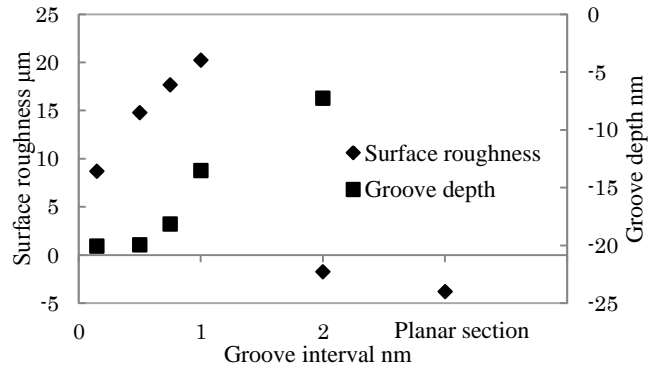


Fig.7 Relationship between groove interval and surface roughness and groove depth

4.2 腐食量の算出

腐食前後で表面粗さ、溝深さがどの程度変化するか分かったので、機械的微小溝加工による腐食量について算出する。表面粗さ、溝深さから腐食量を求める方法として以下の方法を用いた。腐食後の表面粗さ、溝深さから腐食前の表面粗さ、溝深さを引いた値に平坦部の面積、溝部の面積をかけることで腐食量が算出される。

総腐食量 V は式(4)のようになる。

$$V = (Ra - Rb) S_F + (ha - hb) S_G \quad (4)$$

ただし、腐食前の平坦部の表面粗さを Rb 、腐食後の平坦部の表面粗さ Ra とし平坦部の面積を S_F とする。また、同様に腐食前の溝部の溝深さを hb 、腐食後の溝部の溝深さを ha とし溝部の面積を S_G とする。平坦部の腐食量と溝部の腐食量を足し合わせると総腐食量となる。

平坦部の面積を S_F と溝部の面積を S_G 、腐食量を算出した面積 S_r は式(5)の関係がある。

$$S_r = S_G + S_F \quad (5)$$

ここで、断面図のある範囲 S と溝の長さ r は Fig.8 のような範囲を指す。また S 中の溝の本数を n 、腐食後の溝幅を wa とすると溝部の面積 S_G と溝の本数 n は

$$S_G = nwar \quad (6)$$

$$n = \frac{S}{l + w} \quad (7)$$

となる。ただし、溝の長さ r は $1 \times 10^{-6}\text{m}$ とし、断面図のある範囲 S は $2.754 \times 10^{-6}\text{m}$ とする。

Fig.9より平坦部での腐食量と溝部での腐食量はともにFig.7と同様な傾向になった。また、溝部の腐食量は溝間隔を狭めると小さくなっていく。これは溝間隔が狭くなるにつれて腐食量を算出した範囲での溝部の面積が占める割合も大きくなったからである。溝部の面積が大きくなると、平坦部の面積が占める割合が小さくなり平坦部の腐食量も抑制される。以上の結果により、溝間隔を狭めていくことで総腐食量が平面部での腐食量よりも抑制することが可能であることが分かった。

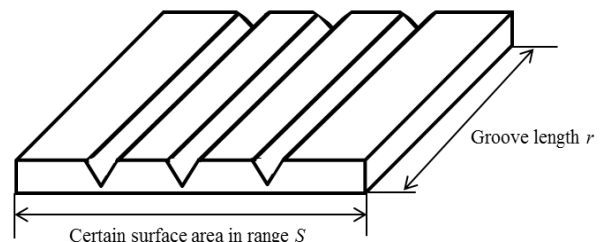


Fig.8 Corrosion volume calculate area

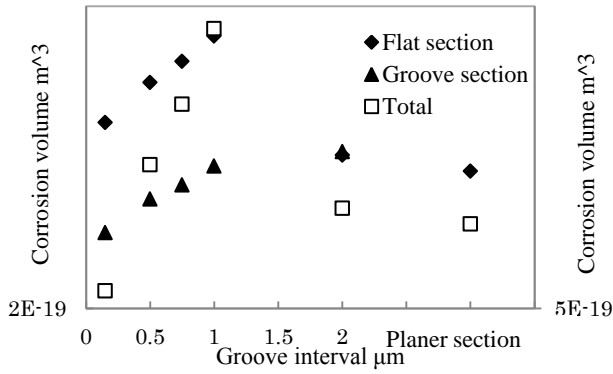


Fig.9 Relationship between groove interval and corrosion volume

5. 腐食速度の理論値の算出

4章において、腐食量と溝間隔の関係について実験値を用いて表した。本章では理論的に腐食量と溝間隔の関係を表せる理論式を算出する。単位時間当たりの腐食量は式(8)となる。

$$V = Dt(A + A') \quad (8)$$

ただし、 D は拡散係数とし、 t は時間とする。 A 、 A' は表面積を表す。 A は Fig.10 上図の点線の範囲の表面積で水酸化マグネシウムが堆積しない時とする。 A' は Fig.10 下図の点線の範囲の表面積で水酸化マグネシウムが溝部に堆積した時とする。

本研究で考える水酸化マグネシウムの堆積原理は以下である。マグネシウムと水の腐食反応が進行すると、水素ガスや水酸化イオンが発生する。そのため周辺の pH が上昇し、その結果水酸化マグネシウムの溶解度が低下し材料表面に堆積する。腐食生成物である水酸化マグネシウムによって材料表面に被覆されることによって腐食の進行が阻まれる⁽³⁾⁽⁴⁾。溝部に水酸化マグネシウムが堆積する理由は2章のアノード・カソード反応で説明したが、溝内に水酸化イオン滞留するからである。

また、腐食量は表面積の増加に伴い増加する。これは表面積が大きくなることで水と接触する面積が増加するからである。

総表面積における溝の本数は実験値と同様に式(7)の値を用いる。また、溝の長さ r も同様に実験値の値を用いる。

水酸化マグネシウムが堆積しない時の表面積 A は式(9)のようになる。

$$A = nr \left(l + 2\sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 + h^2} \right) \quad (9)$$

水酸化マグネシウムが堆積した場合の表面積を算出する。水酸化マグネシウムの堆積幅を w' 、堆積深さを h' とすると堆積した時の表面積 A' は

$$A' = nr \left(l + \left(2\sqrt{\left(\frac{w}{2}\right)^2 + h^2} - 2\sqrt{\left(\frac{w'}{2}\right)^2 + h'^2} \right) \right) \quad (10)$$

となる。ただし、水酸化マグネシウムの堆積幅 w' 、堆積深さ h' は式(11)(12)となる。

$$h' = \frac{hwc}{l} \quad (11)$$

$$w' = \frac{h'w}{h} \quad (12)$$

ここで堆積深さ h' は Fig.11 の関係より算出した。堆積深さと溝深さの関係は比例の関係にあり、堆積深さと溝間隔の関係は反比例の関係がある。以上の関係より $h = h'l$ という関係がわかる。また、溝幅と堆積深さの関係だが、溝幅が広い方が水酸化

イオンが滞留した時に溜まりやすいと考え、比例の関係とした。ここで c は工学的係数で 0.167 とした。また $h' > h$ の時は溝深さよりも堆積深さの方が大きくなり溝で水酸化マグネシウムの堆積物が隆起したことになるので考慮しないこととする。

拡散係数 D にはアインシュタインの関係式より

$$D = \frac{R\mu T}{N_A} \quad (13)$$

となる。ここで R は気体定数、 N_A はアボガドロ数、 μ は易動度、 T は温度とする。易動度は粒子がどれくらい動かされやすいかの目安となる。また、易動度についてはストークスの法則を用いることで算出できる。粒子が球状をしているとすると易動度 μ は

$$\mu = \frac{1}{6\pi\eta d} \quad (14)$$

となる。ここで、 η は水の粘性抵抗、 d は粒子の直径である。式(13)に式(14)を代入し、アボガドロ数と気体定数をボルツマン定数で表し、工学的係数 c' を用いると拡散係数 $D^{(5)}$ は

$$D = \frac{k_B T}{6\pi c' \eta d} \quad (15)$$

となる。ただし、工学的係数 c' は 25 とする。拡散係数は実験からでしか求められないもので、実験ごとに必ずしも同じ値ではないことを考慮して工学的係数を用いた。式(15)における水の粘性抵抗 η は $0.001005 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ として、原子直径 d はマグネシウムの直径である 3.2 \AA を用いる。ボルツマン定数 k_B は $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 、温度 T は 293.15 K とする。時間 t は実験での腐食時間と同様に 3600 s とする。溝深さ h については実験値の平均である 68 nm とし、溝幅 w は DC プローブ使用時の溝幅の平均値である $0.3 \mu\text{m}$ とする。式(15)を式(8)に代入することで腐食量 V が算出される。溝間隔は $0.15 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 幅とする。Fig.12 に結果を示す。

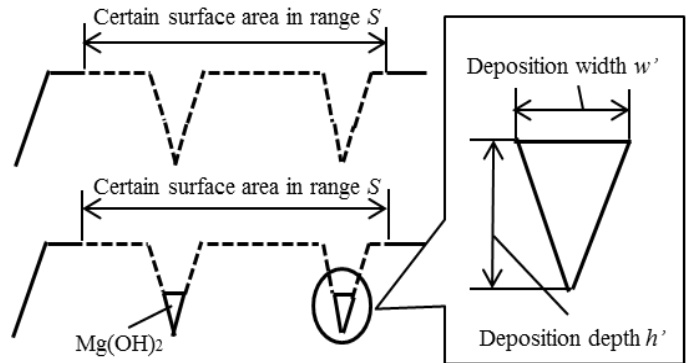


Fig.10 Surface area in range

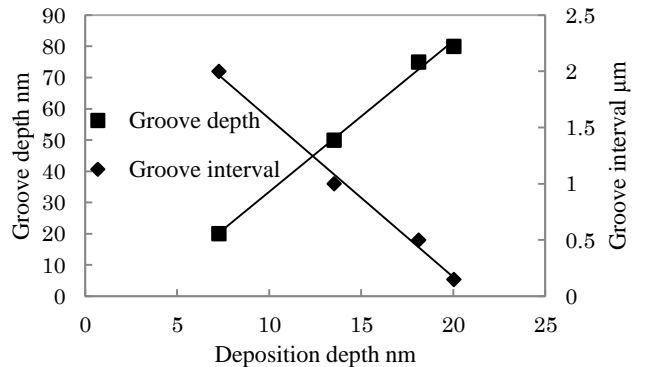


Fig.11 Effect of deposition depth on groove depth and groove interval

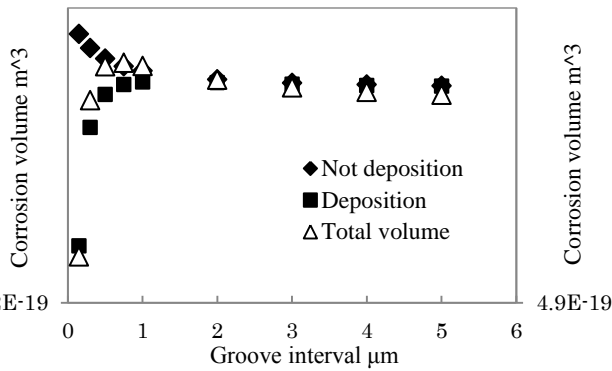


Fig.12 Relationship between groove interval and corrosion volume

6. 実験値と理論値の比較

6.1 実験値と理論値の比較

前章で求めた理論式を用いた理論値と実験値を比較し、腐食量 V の理論式の妥当性を検討する。Fig.13 は式(4)から求めた実験値と式(8)から求めた理論式を比較した図である。Fig.13 より実験条件の範囲内で理論値と実験値は一致している。理論値と実験値ともに溝間隔 $1\mu\text{m}$ 幅程度で腐食量が最大になり、それより溝間隔を狭めていくと腐食量を抑制できるようになる。また、溝間隔が $0.15\mu\text{m}$ 幅まで狭めると平面部の腐食量よりも腐食量を抑制することができる。

6.2 最適な機械的加工パラメータの算出

式(8)から得られた理論式から溝加工による腐食量の抑制に一番適している溝幅、溝深さが何か検討する。溝間隔は $0.15\mu\text{m}$ ~ $9\mu\text{m}$ 幅の範囲とし、溝幅、溝深さを変化させる。結果を Fig.14 に示す。同図より溝間隔が狭い時に腐食量が抑制される。これは実験値と同様な傾向がある。また、溝深さを深く、溝幅を広くすることで腐食量を抑制できる。これは式(11)の堆積深さが大きく影響している。溝深さが深く、溝幅が広い時は堆積深さが深いので、より多く堆積させることができる。その結果腐食量抑制できる。以上の結果より機械的加工による腐食量の抑制には溝間隔が狭いこと、溝深さが深いこと、溝幅が広いことの3点が挙げられる。

6.3 腐食量抑制に最適なプローブの検討

実際に AFM プローブを用いた機械的加工で腐食量抑制を行う場合にどのプローブが適しているか検討する。理論式(8)に代入する溝深さ、溝幅は3章の実験値のデータを用いる。Si プローブでは溝深さを 9.71nm 、溝幅は $0.14\mu\text{m}$ とし、SCD プローブの溝深さは 248nm 、溝幅は $0.79\mu\text{m}$ とする。溝間隔は $0.15\mu\text{m}$ ~ $9\mu\text{m}$ の範囲で変化させる。結果を Fig.15 に示す。同図より溝幅が広く、溝深さを深く加工できる SCD プローブが最適なプローブであることがわかった。

7. 結言

本研究では溝間隔の制御により腐食量の抑制のメカニズムの解明を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) マグネシウム合金の腐食性について、溝間隔と腐食量の関係を明らかにした。
- (2) 実験結果より腐食量は溝間隔を狭めることで腐食量を抑制することができる。
- (3) 溝間隔と溝深さ、溝幅を考慮した理論式を構築し、腐食量に影響を与えるパラメータを算出した。

- (4) 同理論式は実験結果とよい一致を示すことを明らかにした。
- (5) 同理論式より腐食量抑制パラメータは、溝深さが深く、溝間隔が狭く、溝幅が広いことを明らかにした。

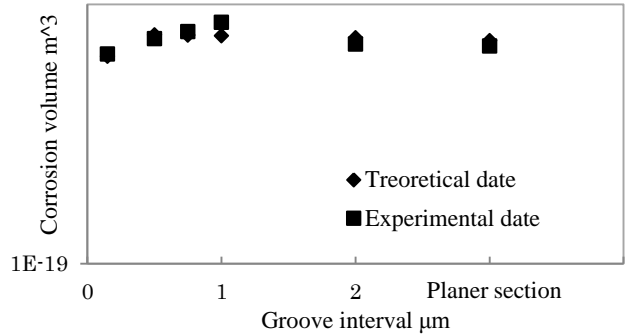


Fig.13 Relationship between groove interval and corrosion volume

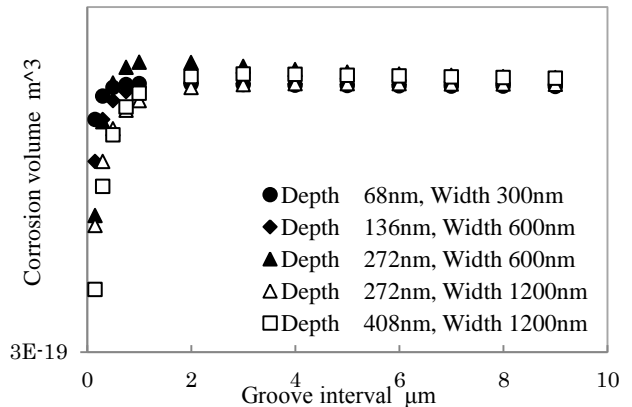


Fig.14 Relationship between groove interval and corrosion volume

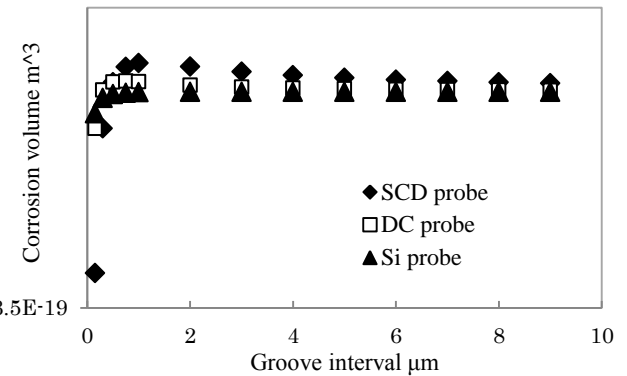


Fig.15 Relationship between groove interval and corrosion volume

参考文献

- (1) Frank W., Norbert H., Carla V., Smadar C., Karl U.K, Regine W., Farnk F., Degradable biomaterials based on magnesium corrosion, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **12**(2008)pp.63-72
- (2) 八代仁, 丹野和夫, ステンレス鋼の局部腐食, *表面技術*, **47-1**(1996)pp.2-6
- (3) 山本玲子, マグネシウム合金の医療応用, *軽金属*, **58-11**(2008)pp. 570-576
- (4) 森田良治, 金子秀昭, 大下賢一郎, アルミニウム・マグネシウムの表面処理, *軽金属*, **50-11**(2000)pp. 560-566
- (5) 齋藤幸夫, 結晶成長, 裳華房, 東京(2002)pp.42-45