

義肢構造材用マグネシウム合金への高耐食Mg₂Si被覆技術の開発 (人に優しい環境に優しい次世代医療材料の開発(Ⅲ))

坂之上 悦 典*¹

田 野 俊 昭*¹

服 部 悟*²

中 村 知 彦*³

〔要 旨〕

マグネシウム金属表面にドライプロセスにより高耐食性Mg₂Siの成膜を試みた。その結果、純Mg、AZ31B合金とも温度、アニール時間を組み合わせ制御することでMg₂Siの膜が得られた。1~2μm薄膜を成膜した部材に対し、中性塩水噴霧試験による耐食試験を実施したところ、耐食性の向上は認められなかった。一方Mg₂Siバルクが非常に高い耐食性を示したことから、Mg₂Si成膜の厚膜化ができれば、格段の耐食性の向上が期待できる。

1 はじめに

マグネシウム合金は、軽量性、生体安全性の面から近年生体材料として注目されている。^{1) 2)} 一方耐食性の悪さを補う手法として、DOW17で知られるCrを成分とする高耐食性皮膜が知られている。ところが、生産過程での有害物排除の動きの中で代替手法が求められるようになってきた。その中で、耐食性を向上させる開発として素材自体のマグネシウム合金成分の調整を行う一方^{1) 3) 4)}、合金構成の結晶のアモルファス化⁵⁾や新たな陽極酸化法^{6) 7)}の開発が進められてきている。とりわけ、既存技術・設備の使用ができ、環境負荷の小さい生産手法としてドライプロセスによる膜形成技術が挙げられるが、その報告例は近藤⁸⁾らに見られる程度である。

そこで本研究において、環境負荷の少ないシリコン元素を用いてマグネシウムシリサイドをドラ

イプロセスの手法で形成し、マグネシウム表面に成膜させる手法について検討を行った。

2 実験方法

Mg₂Si膜作製用に用いた金属材料は、純マグネシウム金属(以下 純Mgと表記)及びマグネシウム合金のAZ31B(以下AZ31Bと表記)であり、蛍光X線による分析結果に基づく成分を表1に示す。素材表面は、エメリー紙で研磨(#400、#800、#1200、#2000)後、ダイヤモンドペースト(平均結晶粒 1μm)で鏡面仕上げとした。Mg₂Siの標準試料としてMg₂Siバルク(高純度化学研究所(株) 純度99.%)を使用した。

Mg₂Si膜作製には複合イオンビーム成膜装置(IVDS-250型 日新電機(株)製)を使用した。装置の概略図を図1に、性能を表2に示す。使用時におけるスパッタイオン源の加速電圧は1.5kV、エネルギーイオン源出力15kW、蒸着装置出力6.0kW、真空度1.0×10⁻⁴torr程度、アルゴンガス流量3.0ml/minである。

Mg₂Siの結晶面の確認には、X線回折装置(R I

* 1 基盤技術課 主任研究員

* 2 基盤技術課 主任

* 3 応用技術課 主任研究員

表 1 成膜母材に使用した金属の成分 (%)

	O	Al	Zn	Mn	Cl	Fe	Si	Ca	S	K	others	Mg
純Mg	7.65	0.01	0.01	N.D.	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01未満	92.22
AZ31B	5.05	2.44	0.99	0.03	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	ND.	0.01未満	90.77

蛍光X線分析装置
ZSX Primus II
理学電機工業

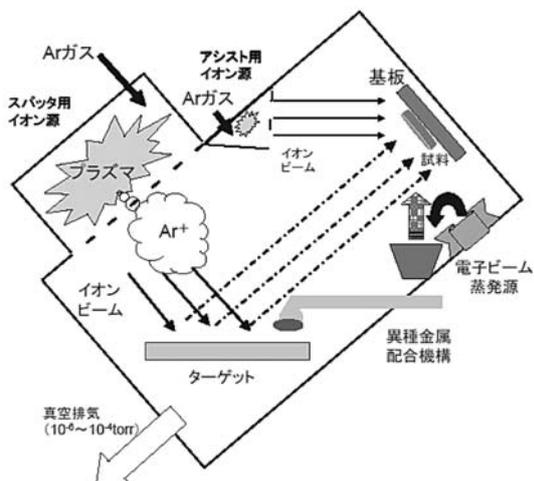


図 1 イオンビーム成膜装置の概略図

表 2 使用した成膜装置の概要

装置	性能	
スパッタイオン源	加速電圧	1.5kV
	イオン電流	最大 100mA
	使用ガス	Arガス
エネルギーイオン源	加速電圧	15kV
	イオン電流	2mA
電子ビーム蒸着装置	出力	6kW
真空排気性能	到達真空度	2.0×10^{-9} torr
試料取り付け基板	回転速度	10.0rpm
	基板温度	常温~673K
膜厚計測	XTC/2 (INIFICON社製)	水晶式

NT-Ultima III、(株)リガク製)、Mg₂Siの表面性状観察には金属顕微鏡 (ユニメットMRI-11型ユニオン光学(株)製)、電子顕微鏡 (S-800、(株)日立製作所製)を用いた。

3 結果及び考察

3.1 Mg₂Si膜の作製について

マグネシウムシリサイド (Mg₂Si) の化学合成法として知られる



により、得られた回折プロファイルを図2に示す。なお、原材料に純マグネシウム金属粉 (Mg) 及び試薬用高純度シリカ (SiO₂) をモル比 2 : 1 で混合し、燃焼させたものである。

回折角 $2\theta = 24^\circ$ 、 28° 、 40° 近傍にMgやSiO₂とは異なる特徴的なピークが認められる。これはMg₂Siの(111)面 $2\theta = 24.241^\circ$ 、(200)面 $2\theta = 28.070^\circ$ 、(222)面 $2\theta = 40.121^\circ$ と考えられる。

Mg₂Siにおける、非晶質かつ薄膜の場合での生成確認は難しい。そこで、543~673Kの範囲で薄膜の結晶化を行い、Mg₂Siの特徴的な(111)面、(200)面、(222)面の生成が確認できれば、Mg₂Si膜が得られたとした。

3.2 生成温度依存性について

常温のマグネシウム合金 (AZ31B) 基板に対し、シリコン (Si) をスパッタにより成膜させたところ、成膜後表面より割れが発生し、基板よりすべて剥離した。これは、Si膜形成時に発生する膜中の圧縮応力によるものと考えられた。そこで、スパッタ中に基板温度を上昇させMgとSiの反応が生じ基板への密着を向上させるとともにMg₂Siの効率的生成を狙った。基板材料に純MgとAZ31Bを用い、基板温度を543K、585K、607K、673Kとし成膜を行った。

純Mg基板上薄膜についての回折プロファイルを図3に示す。いずれの温度においても各結晶面のピークを確認できた。

AZ31B基板上薄膜についての回折プロファイル

を図4に示す。温度が低くなるに従い各結晶面のピーク強度が低下し、585Kでは結晶面が認められなくなったが、さらに低温の543Kにおいてアニール時間（成膜後生成温度を保持している時間）をとると、ピークが認められた。これは、スパッタ後のMgとSiが積層された皮膜中で、温度を保持することでMg原子の拡散が生じMg₂Siの形成が促進されたものと考えられる。

3.3 アニール時間の影響

スパッタによりMg粒子とSi粒子を同一膜内に混在させた場合、常圧高温時での化学反応とは異なり、緩やかな反応が認められたので、所定の膜厚まで成膜後Mg粒子とSi粒子をスパッタ成膜後成膜時の温度を保持してその保持時間をアニール時間とした。607Kと585Kにおいて成膜した結果を示す。

3.3.1 607Kにおける成膜

純Mg基板に対してスパッタを行った結果を図5に示す。成膜直後にはいずれのMg₂Si結晶面の成長も認められなかったが、その後(200)面の成長から始まり、時間の経過とともに(111)(222)面の成長が優先的となる。

AZ31B基板に対してスパッタを行った結果を図

6に示す。AZ31B基板上での成膜では成膜直後から各結晶面からMg₂Siの成長が認められ、時間経過とともに各結晶面の成長の入れ替わりは認められない。

3.3.2 585Kにおける成膜

純Mg基板に対してスパッタを行った結果を図7に示す。成膜後アニール時間1時間の状況では各面の成長は同じであるが、その後(111)(222)面の成長が優先的となる。

AZ31B基板に対してスパッタを行った結果を図8に示す。成膜後アニール時間1時間の状況では各面の成長は認められないが、その後各面が成長し特に(111)(222)面の成長が優先的となる。

3.4 アニール温度の変更の影響について

成膜後アニール温度の違いにより成長面の違いが見られたため、結晶面の成長制御を目的としてアニール温度の変更を試みた。純Mg基板、AZ31B基板に対して実施した結果を図9、10に示す。純Mg基板に対してはアニール時間が対照と比べて半分にもかかわらず各結晶面での成長促進が見られた。一方、AZ31B基板では(222)面でのみ成長促進が見られた。

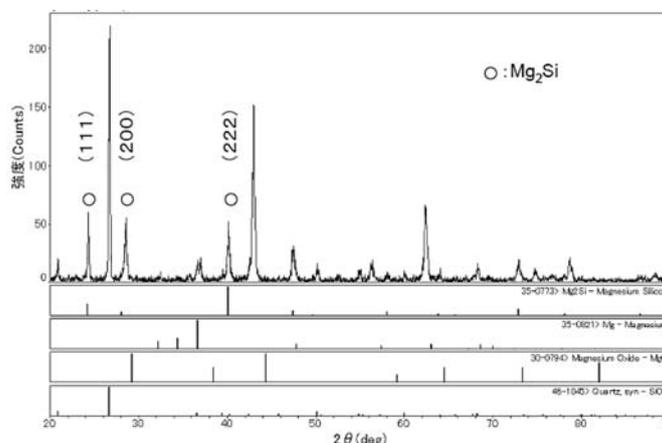


図2 化学合成により得られたMg₂Si粉末の回折プロファイル

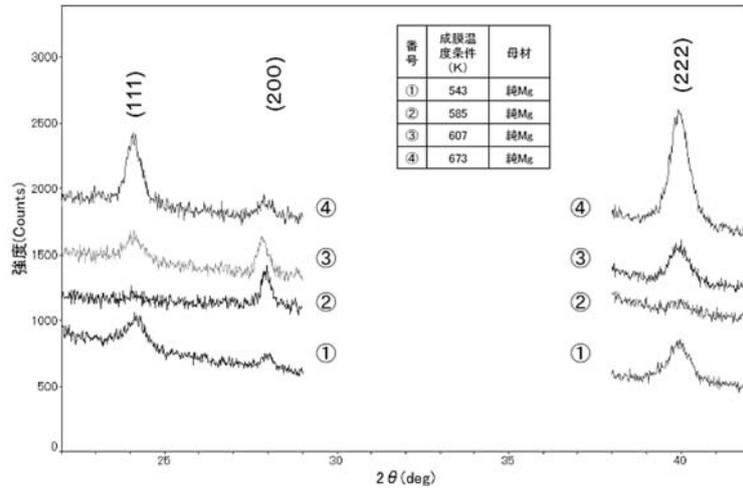


図3 Mg₂Si成膜の温度変化依存性 (母材：純Mg)

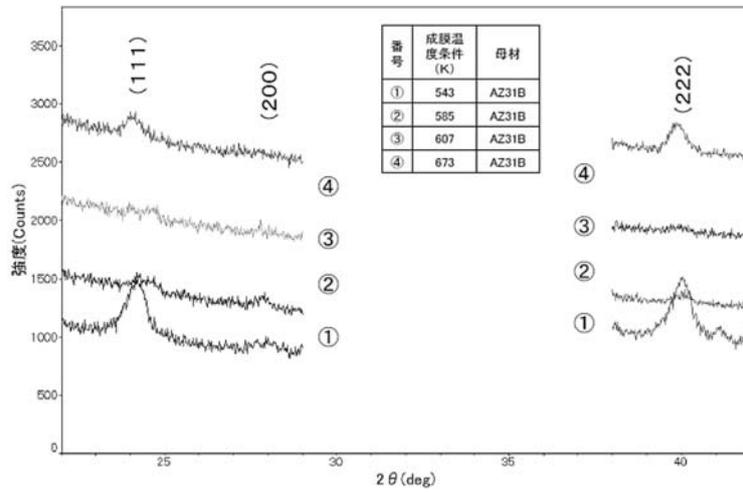


図4 Mg₂Si成膜の温度変化依存性 (母材：AZ31B)

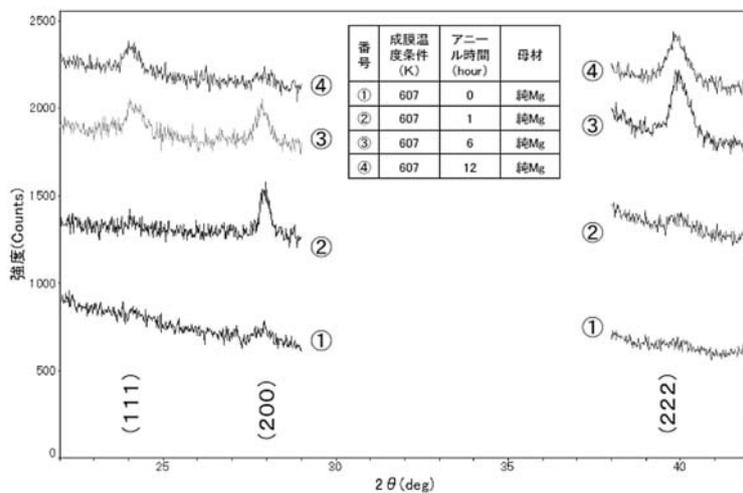


図5 Mg₂Si成膜のアニール時間依存性 (膜厚：0.1 μm、温度607K、母材：純Mg)

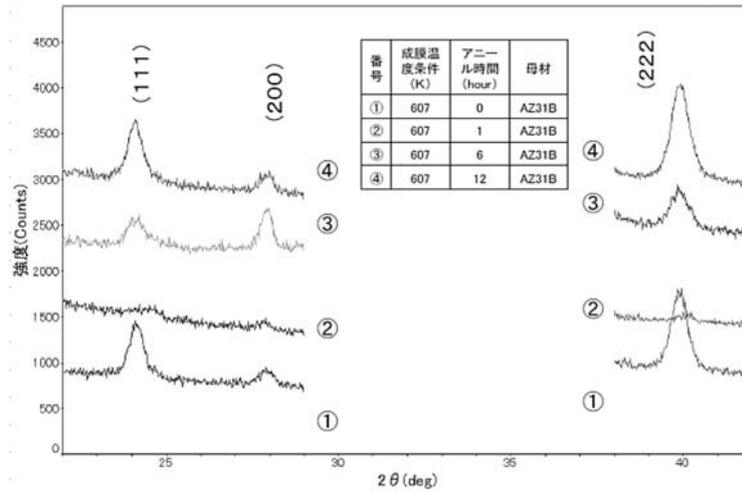


図6 Mg₂Si成膜のアニール時間依存性 (膜厚: 0.1 μm、温度607K、母材: AZ31B)

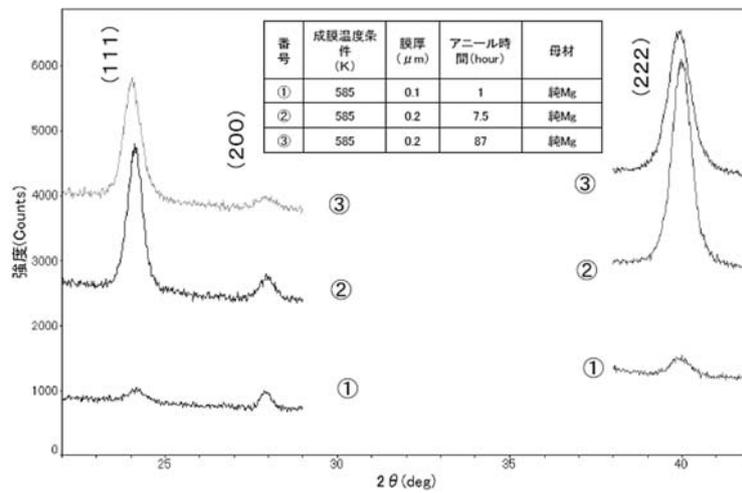


図7 Mg₂Si成膜のアニール時間依存性 (温度585K、母材: 純Mg)

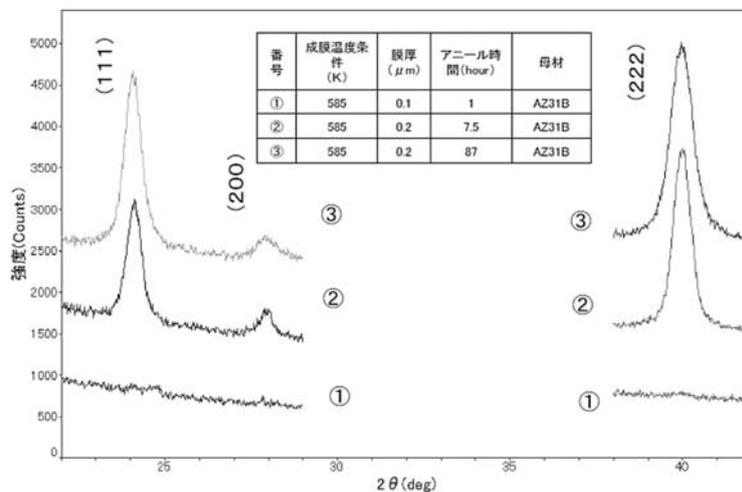


図8 Mg₂Si成膜のアニール時間依存性 (温度585K、母材: AZ31B)

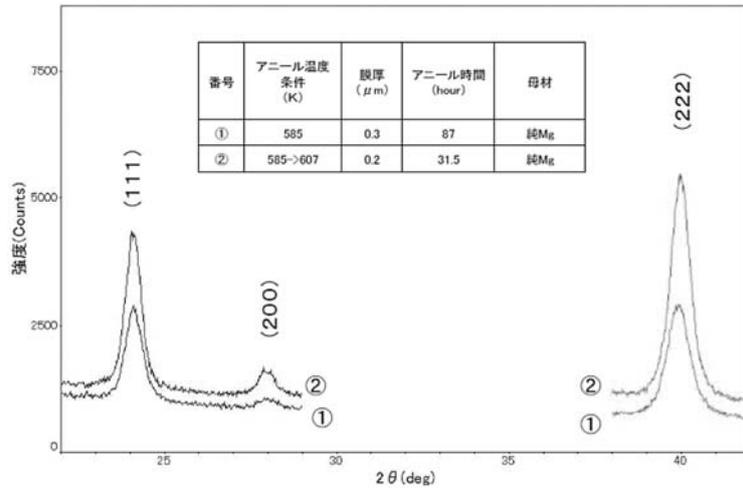


図9 アニール時間温度条件変更の影響 (温度585K、母材：純Mg)

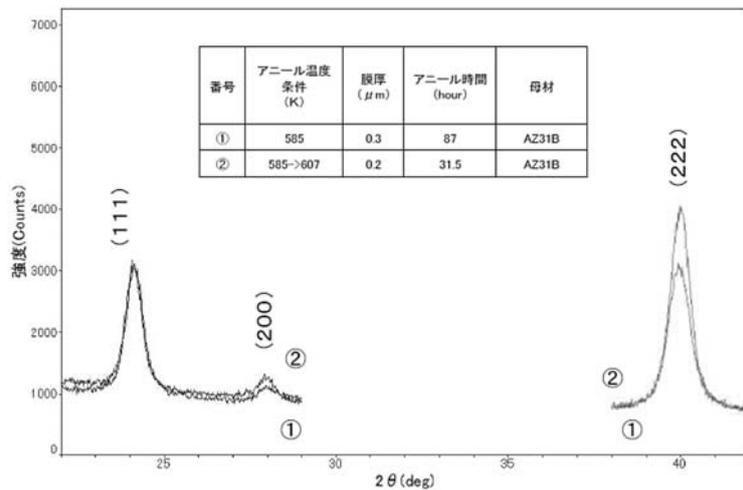


図10 アニール時間温度条件変更の影響 (温度585K、母材：AZ31B)

3. 5 Mg₂Si被覆試料の耐食性について

純マグネシウム金属 (①Mgバルクと表記)、マグネシウム合金 (②AZ31Bと表記)、マグネシウムシリサイド (③Mg₂Siバルクと表記) 及び、①Mgバルク、②AZ31Bそれぞれの上に、スパッタによりMg₂Siを被覆したもの (④Mgスパッタ、⑤AZ31Bスパッタと表記)、電子ビーム蒸着により成膜したもの (⑥Mg蒸着、⑦AZ31B蒸着と表記) に対し、JIS Z2731に準拠した中性塩水噴霧試験を行った。結果を図11に示す。

③Mg₂Siバルク試料を除き、開始1時間以内にいずれも表面にマグネシウム酸化物の生成が確認された。③Mg₂Siバルク試料のみが140時間経過後も表面性状に変化は見られなかった。この結果に対して考察する。⑤AZ31Bスパッタと同様な条件で作成した試料 (母材AZ31B、膜厚0.4 μm) に対し短時間の中性塩水噴霧試験を実施した結果を図12に示す。暴露開始後10分の段階において、表面に形成された結晶性のMg₂Si膜間に存在すると考えられる未反応マグネシウム金属及びMg₂Siとマグネシウムとの電食と考えられる酸化物の生成が

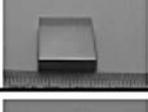
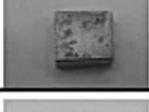
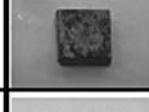
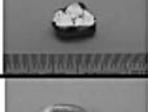
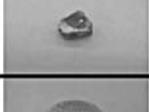
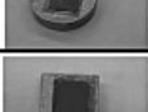
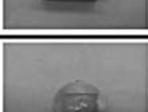
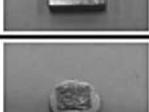
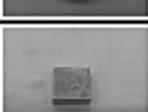
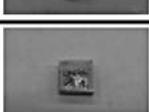
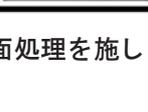
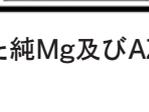
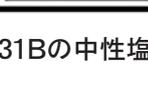
		経過時間 (hour)					
試料種類	膜厚	0h	1h	2h	24h	96h	140h
①Mgバルク	—						
②AZ31Bバルク	—						
③Mg ₂ Siバルク	—						
④Mgスパッタ	2 μm						
⑤AZ31Bスパッタ	2 μm						
⑥Mg蒸着	1 μm						
⑦AZ31Bi蒸着	1 μm						

図11 表面処理を施した純Mg及びAZ31Bの中性塩水噴霧試験による耐食試験結果

認められる。

また、スパッタ及び蒸着により作製したMg₂Si膜を含む電子顕微鏡による表面写真を図13に示す。いずれの膜も1 μm程度の膜厚であるため、合金表面の形状を反映したものとなっている。スパッタにより作成した膜の拡大写真では、スパッタにより飛来するマグネシウム金属粒子やシリコン粒子が積層し反応生成した膜となっている。そのため、反応後結晶化する過程で発生する歪みを吸収できず、所々にき裂がある状況となっている。蒸着膜においては、薄片を縦に積層した構造になっている。そのため、スパッタ膜、蒸着膜とも水分子が容易に通過できる構造となっている。これにより、③Mg₂Siバルクが非常に高い耐食性を有しているのに対し、1 μm程度ほどの薄膜であれば貫通する

穴を有しているため耐食性を改善するには至っていないと考える。③Mg₂Siバルクの耐食性を活かすには更なる厚膜化が必要と考える。

3.6 立体形状へのMg₂Si膜成膜性について

マグネシウム合金 (AZ31B) を用いて、図14(a)のようなミニチュア義肢部材 (実用部品の約1/2程度) を製作し、立体形状である同部品に対しMg₂Si膜の成膜を試みた。

Mg₂Si膜の成膜条件は、温度585K、圧力9.0×10⁻⁵torr、膜厚2 μmである。成膜された義肢部材を図14(b)に示す。ターゲットから直線的に飛来する成膜粒子に対し表面に均一に成膜させるために義肢部材を基板上で回転させた。これにより、試料全体に対し均一な膜生成が確認された。

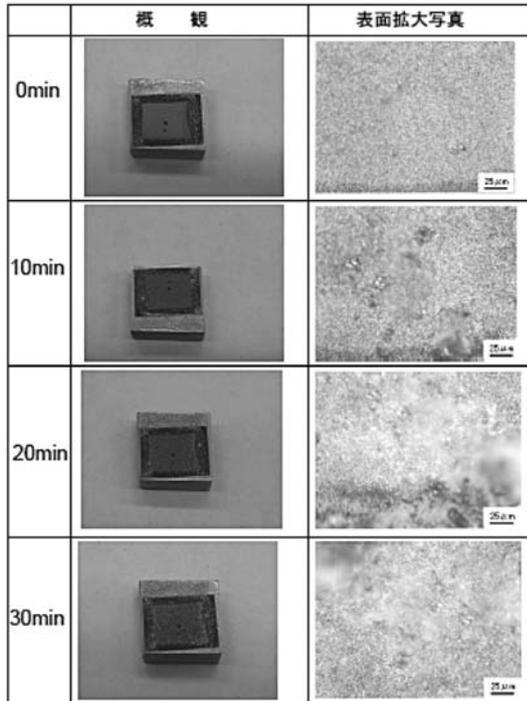


図12 中性塩水噴霧試験の短時間暴露経過状況
(母材：AZ31B、 Mg_2Si 膜厚： $0.4\mu m$)

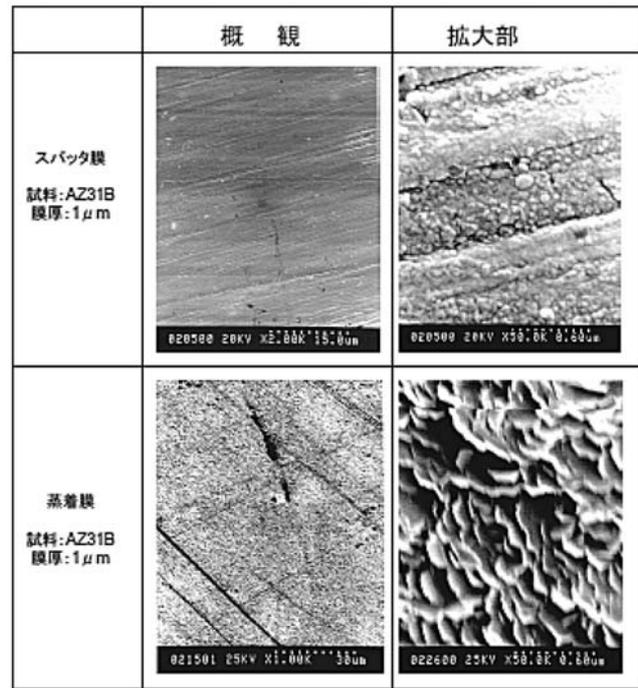
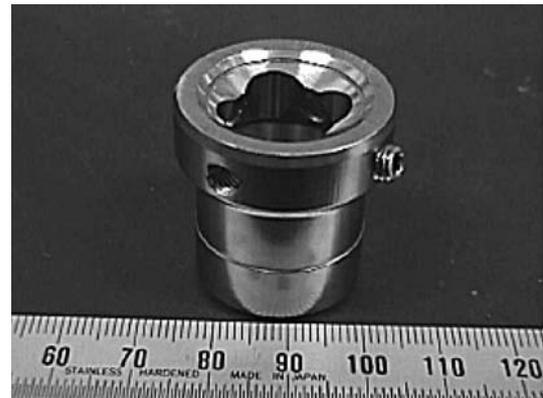


図13 成膜法の相違による表面状態



(a) 成膜前の義肢部材



(b) 成膜後の義肢部材

図14 ミニチュア義肢部材へのスパッタ膜の成膜状況 (母材：AZ31B、膜厚： $2\mu m$)

4 まとめ

マグネシウム金属表面にドライプロセスにより高耐食性 Mg_2Si 膜の作製を試みた。以下に得られた結論を示す。

(1) 結晶の (111) 面 $2\theta = 24.241^\circ$ 、(200) 面 $2\theta = 28.070^\circ$ 、(222) 面 $2\theta = 40.121^\circ$ の回折ピークによりマグネシウム金属への Mg_2Si 成膜を確認した。

(2) 純Mgでは、基板温度が543K、585K、607K、673Kがいずれの場合でも Mg_2Si 成膜を確認した。一方AZ31B合金では、607K、673Kにおいて Mg_2Si 成膜を確認した。スパッタ成膜時には回折ピークが観測されなかった543Kにおいても、アニール時間が増えると、 Mg_2Si 成膜を確認した。

(3) 純Mg、AZ31Bとも成膜直後は Mg_2Si 膜が少し、

もしくは観測されなかったが、アニール時間経過とともに(111)面、(222)面が優先的な成長が確認された。

- (4) Mg₂S成膜をスパッタ及び蒸着により1~2 μm程度行った部材に対し、中性塩水噴霧試験による耐食試験を実施したところ、耐食性の向上は認められなかった。一方Mg₂Siバルクが非常に高い耐食性を示したことから、Mg₂Si成膜の厚膜化ができれば、格段の耐食性の向上が認められると考えられる。
- (5) スパッタにより、ミニチュア義肢部材へMg₂Si成膜を試みた。その結果、直線的に粒子が飛来するスパッタにおいても良好な膜形成が確認された。

本研究の一部は、(独) 科学技術振興機構平成19年度シーズ発掘試験の委託を受けて実施したものである。

(参考文献)

- 1) 特許公開2005-281735
- 2) 山本玲子、廣本祥子、丸山典夫、向井敏司、染川英俊、p.187, 日本金属学講演概要2007秋期大会(2007)
- 3) 坂之上, 田野, 服部, p.35-38, No.34, 2006, 京都府中小企業技術センター技報
- 4) 坂之上, 田野, 服部, p.45-49, No.35, 2007, 京都府中小企業技術センター技報
- 5) 特許3731041
- 6) 酒井宏治、日野実、平松実、金谷輝人, p. 52-54, vol43, まてりあ(2004)
- 7) 西中一仁, 神奈川県産学公交流研究発表会要旨(口頭発表)
- 8) 芹川正、逸見百子、山口貴嗣、萩沼秀樹、近藤勝義, p.31-35, vol.69, 2005, 日本金属学会誌