

純マグネシウム展伸材の腐食特性と組織の関係の調査

斎藤 尚文*¹

中津川 勲*¹

千野 靖正*¹

[要 旨]

近年、生体用金属材料としてマグネシウム合金が注目されている。しかし、実際に生体材料として利用するためには、マグネシウムが持つ腐食挙動の原因を解明し制御する必要がある。そこで当研究では異なる純度の純マグネシウム塑性加工材を対象として、組織を評価するとともに、その耐食性および電気化学特性を評価した。

1 研究背景・目的

近年、生体用金属材料としてマグネシウム合金が注目されている¹⁾。マグネシウムは生体必須元素であり、ヤング率がヒト皮質骨と同程度であるため、応力遮断を抑制できる。また、マグネシウムの腐食挙動には純度が影響することが報告されており²⁾、その純度を制御することにより、骨接合材のような生体吸収性材料としての利用が広がることが指摘されている。一方、マグネシウムを生体材料として利用するためには、マグネシウムの純度が耐食性に及ぼす影響を把握することに加え、マグネシウムの結晶粒径や集合組織が耐食性に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

そこで本研究では、異なる純度の純マグネシウム塑性加工材を対象として、組織を評価するとともに、その耐食性および電気化学特性を評価したので報告する。

2 研究内容・考察

2. 1 純 Mg 製クロスピンのマイクロ組織観察

2. 1. 1 研究内容

純度の異なる二種類の純 Mg 製クロスピンを供試材とし、光学顕微鏡によるマイクロ組織観察および EBSD (Electron Backscattered Diffraction: 電子線後方散乱回折) によるマイクロ組織解析を行った。

供試材の純度は、試料 1 が 99.9%、試料 2 が 99.991% である。クロスピンは引抜きにより作製され、大きさは直径 2mm、長さ 100mm である。供試材は長さ約 20mm に切断して樹脂に埋め込み、最終的に 0.06 ミクロンのアルミナで仕上げ研磨を行い、鏡面に仕上げた。鏡面研磨後の試料は樹脂から取り出し、アルゴンイオンエッチングを行い光学顕微鏡観察と EBSD 測定に供した。イオンエッチングの条件は加速電圧 500V、イオン電流密度 1.2mA/cm²、エッチング時間 30~50 分である。今回はまず光学顕微鏡観察を行い試料の結晶粒径を確認してから EBSD 測定を行った。また光学顕微鏡観察を行った試料を EBSD 測定にも用いた。EBSD 測定は試料 1 では 0.7 μm ステップ、試料 2 では 1.5 μm ステップで行った。なおマイクロ組織観察、EBSD 測定とも引抜き方向と垂直な面を観察または測定した。

* 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所
材料・化学領域 構造材料研究部門 軽量金属設計グループ

2. 1. 2 結果・考察

図1 (a)、(b)は試料1、(c)、(d)は試料2の光学顕微鏡写真である。(a)、(c)は断面全体の写真、(b)、(d)は試料中心部の写真である。試料1のマイクロ組織は均一微細な結晶粒からなっており、クロスピンの表面近傍と中心部付近で結晶粒径に大きな違いは認められない。平均結晶粒径は $16\mu\text{m}$ である。それに対して試料2のマイクロ組織は試料1と比べて、全体的に結晶粒は粗大化していた。また結晶粒径の場所による違いが認められ、クロスピンの表面近傍の結晶粒は中心部付近の結晶粒よりも微細であった。中心部付近の結晶粒径は $64\mu\text{m}$ と、試料1の4倍以上の大きさであった。すなわち、純度が低い試料の方が結晶粒は粗大化していた。なお試料2では中心部付近に線のような

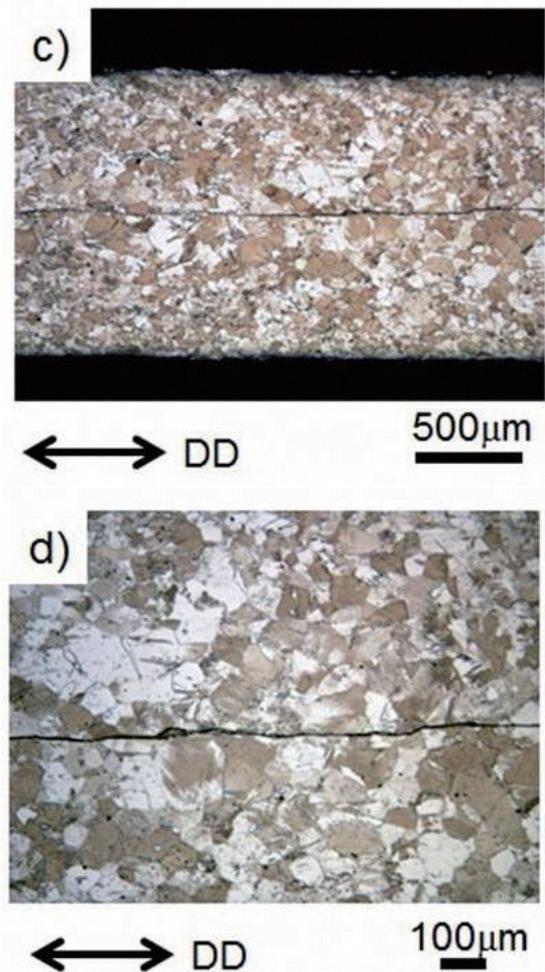
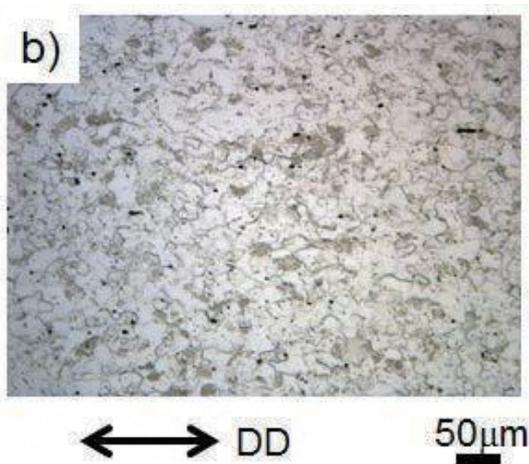
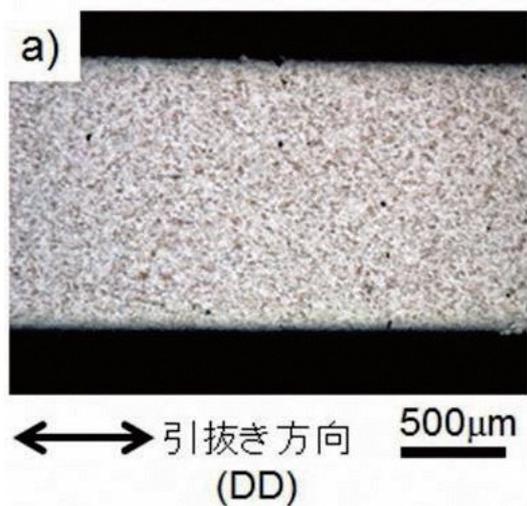


図1 純 Mg クロスピンの光学顕微鏡写真、
(a)、(b)試料1、(c)、(d)試料2

な欠陥が観察された。

供試材のマイクロ組織をさらに調べるため EBSD 測定を行った。図2は EBSD 測定結果を解析して得た試料1 (a) および試料2 (b) の逆極点図マップ (Inverse Pole Figure Map : IPF Map) である。ここでは引抜き方向と垂直方向にどの面の法線方向が向いているかを、結晶粒ごとに色分けして示している。図中のカラーキーに示すように、赤い結晶粒は(0001)面、青い結晶粒は(10-10)面、緑の結晶粒は(2-1-10)面である。試料1、試料2とも(0001)面あるいは(0001)面に近い方位の結晶粒が多くを占めていた。そこで結晶粒の配向を調べるため、EBSD 測定結果より逆極点図を描いた。その結果を図3に示す。試料1、試料2ともに結

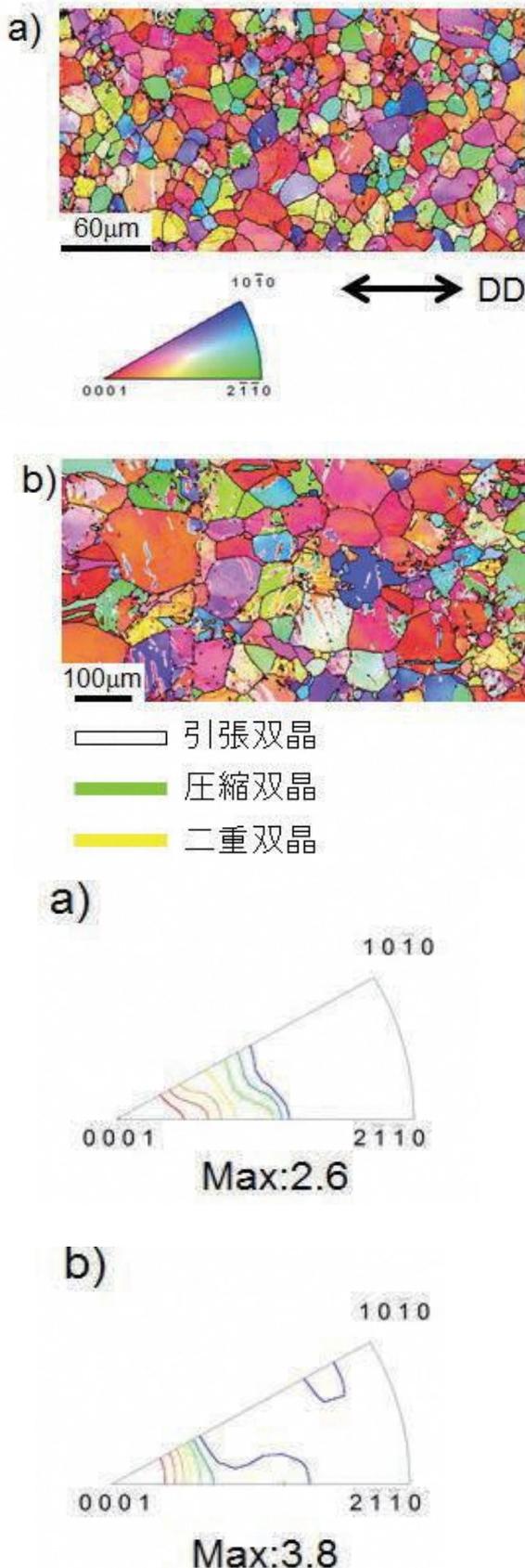


図2 純Mgクロススピンの逆極点図マップ、(a) 試料1、(b)試料2

晶粒の法線方向は〈0001〉方向に強い集積を示している。この結果は、試料1、試料2ともに結晶粒は底面配向していることを示している。なお底面配向の集積度は、試料2の方が試料1に比べてやや強い傾向があった。

EBSD測定結果から双晶形成頻度を解析し、図2のIPF Map中に示した。ここで白い線は引張双晶、緑の線は圧縮双晶、黄色の線は二重双晶を示す。また、双晶の存在割合（全高角粒界の長さに対する双晶粒界の長さの比率）を求めた結果を表1に示す。図2及び表1より試料1に比べて試料2の方に双晶が多く存在することが分かった。なお、試料1、試料2と存在する双晶はほとんどが引張双晶であった。引張双晶の存在割合は試料1では16.3%であるが、試料2では25.3%と試料1の約1.5倍になっていた。試料2の方が多くの双晶が導入されている理由としては、結晶粒径が粗大であることが挙げられる。

表1 試料中の双晶の存在割合

	引張双晶	圧縮双晶	二重双晶
試料1	16.3%	0.8%	0.9%
試料2	25.3%	0.3%	0.3%

図3はEBSD測定結果を解析して得た試料1(a)および試料2(b)のKernel Average Misorientation (KAM) Mapである。KAMとは測定点と隣接するすべての測定点の間の方角差の平均値であり、この値が試料中のひずみと相関がある。すなわちKAM値が小さいと、ひずみが少ないと考えられる。図3では色が青いほどひずみが少ないことを示す。KAM値の平均値を求めると、試料1では1.09deg.、試料2では1.04deg.となり、試料1と試料2ともに内部にほぼ同等のひずみが存在することがわかった。

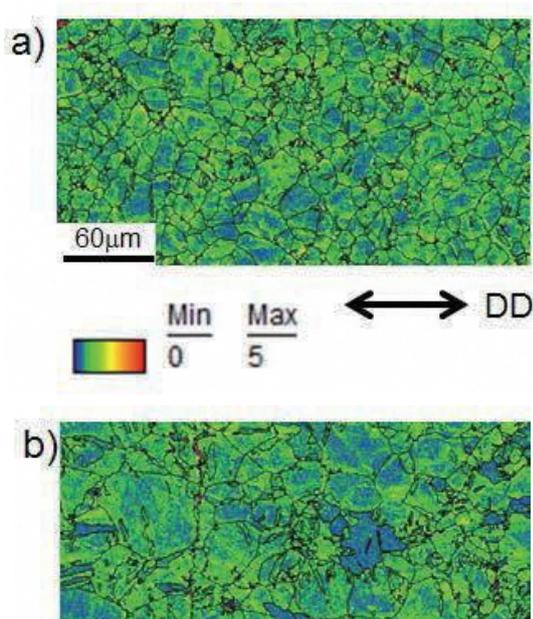


図3 純 Mg クロスピンの KAM Map、(a) 試料 1、(b) 試料 2

2. 1. 3 まとめ

以上の結果をまとめると次のようになる。

1. 試料 1 よりも試料 2 の方が結晶粒は粗大化している。
2. 試料 1、試料 2 ともに結晶粒は底面配向を示す。試料 2 の方が試料 1 よりも底面配向は若干ではあるが強まる傾向がある。
3. 試料内部に蓄積される双晶は粗大な結晶を有する試料 2 の方が多い。
4. 試料 1、試料 2 ともに内部にほぼ同程度のひずみが蓄積されている。

2. 2 純 Mg 製クロスピンの耐食性および電気化学特性

2. 2. 1 研究内容

3. 2で評価を行った供試材（純度の異なる二種類の純 Mg 製クロスピン）を対象とし、重量減少腐食試験及び電気化学試験を行った。供試材の純度は、試料 1 が 99.9%、試料 2 が 99.991%である。クロスピンは引抜きにより作製

され、大きさは直径 2mm、長さ 100mm である。供試材は長さ約 40mm に切断し、1つを重量減少腐食試験、1つを電気化学試験に供した。ともに試験面を#2400 のエメリー紙で研磨した。重量減少腐食試験では供試材の一部にわずかな溝を付けてテフロン糸で結束し、35°C、1000ml の 5wt%NaCl 水溶液中に 72 時間浸漬した。溶液の pH は水酸化マグネシウムで約 10 に調整した。試験後に沸騰 10wt%クロム酸で腐食生成物を除去し、腐食速度を求めた。電気化学試験では、供試材試験面積をシールテープを用いて 1cm² に規定した後、電気化学セルに取り付けた。飽和 Ag/AgCl 電極を参照電極、白金板を対極とした。腐食電位および電気化学インピーダンス法に基づく測定を行った。試験溶液は重量減量腐食試験と同様とし、試験期間を 8 時間とした。

2. 2. 2 結果・考察

図 4 に重量減量腐食試験後の各試料の外観を示す。試料 1 は局部的に深く腐食しており、一部が脱落していた。試料 2 の腐食は試料 1 に比べて軽微であり、ほぼ全面に進行していた。



図4 腐食試験後の外観（↑↓はテフロン糸結束部）

表 2 重量減少量より求めた腐食速度 (mg/cm²/day)

試料 1	試料 2
2.81	2.06

表2に重量減少量から求めた腐食速度を示す。試料1のほうが大きい値を示した。

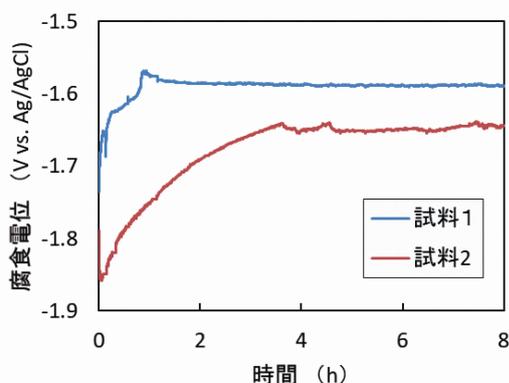


図5 腐食電位の時間変化

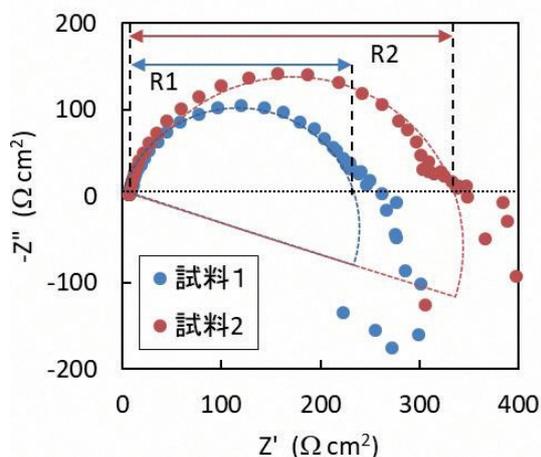


図6 8時間後のナイキスト線図

図5に腐食電位の時間変化、図6に浸漬8時間後の電気化学インピーダンス法におけるナイキスト線図を示す。腐食電位はいずれも浸漬4時間後にほぼ安定した値を示した。試料1がより貴な値を示した。ナイキスト線図において、図中 R1 および R2 の長さがそれぞれの腐食抵抗にほぼ相当する。R1 は R2 よりも小さく、重量減少腐食試験の結果と一致した。腐食電位および腐食抵抗の傾向から、試料1のより高い腐食速度は、水素発生カソード反応の促進が原因であることを示唆する。試料1の純度が低く、金属不純物がより多くのカソード反応サイトを形成したためと説明できる。しかしながら図4に示すように腐食の状況は試料

1と2とは異っており、結晶粒径や集合組織の違いが関与していることを示唆する。3. 2の組織観察の結果によると、試料1の方が相対的に微細な結晶粒径を示し、試料2の方が腐食の進行方向（引き抜き方向に対して垂直方向）に対して底面が配向している集合組織を示した。結晶粒径に関しては、結晶粒径が微細なほど腐食の進行が抑制される報告 3)があることから、今回の結果は従来の傾向と逆の傾向を示す結果となった。集合組織に関しては、底面に対して垂直方向の腐食は進行しにくいとの報告 4)があり、純度の影響とは分離できない結果となった。今後の課題としては、同じ純度の引き抜き線を対象として、異なる集合組織を有する試料の耐食性を評価し、集合組織の影響を明らかにしていく必要がある。

4 まとめ

以上の結果をまとめると次のようになる。

1. 試料1よりも試料2の方が結晶粒は粗大化している。
2. 試料1、試料2ともに結晶粒は底面配向を示す。試料2の方が試料1よりも底面配向は若干ではあるが強まる傾向がある。
3. 試料内部に蓄積される双晶は粗大な結晶を有する試料2の方が多い。
4. 試料1、試料2ともに内部にほぼ同程度のひずみが蓄積されている。

(参考文献)

- 1) 山本玲子: 軽金属、58 (2008)、570-576.
- 2) 高谷松文、橋本和明、戸田善朝: 軽金属、48 (1998)、352-353.
- 3) Y. Chino, T. Hoshika, M. Mabuchi: Mater. Sci. Eng. A **435-436** (2006) 275-281.
- 4) K. Hagiwara, M. Okubo, M. Yamasaki, T. Nakano: Corr. Sci. **109** (2016) 68-85.