

原著論文

フラックス法を用いてマグネシウム合金上に形成したリン酸カルシウム系皮膜の擬似体液中での腐食挙動

山本恵里奈, 神山直澄, 白鳥亮太, 木口崇彦, 石崎貴裕*

芝浦工業大学工学部材料工学科, 135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5

Bio-Corrosion Behavior of Calcium-Phosphate Film Formed on Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid

Erina YAMAMOTO, Naosumi KAMIYAMA, Ryota SHIRATORI, Takayoshi KIGUCHI, Takahiro ISHIZAKI*

Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, 3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

Received October 7, 2015; E-mail: ishizaki@shibaura-it.ac.jp

Calcium-phosphate [Fluoroapatite (FAp: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)] film was successfully prepared on magnesium alloy AZ31 substrate pretreated in 0.5 M H_3PO_4 or 1.0 M NaOH aqueous solution at room temperature or 50 °C by flux method. XRD patterns showed that all films prepared on the AZ31 were composed of crystalline $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, and $\text{Mg}(\text{OH})_2$. In addition, the bio-corrosion behavior of the film coated AZ31 was investigated in simulated body fluid (SBF). The corrosion current densities of all the film coated AZ31 substrates were decreased compared to the uncoated AZ31, indicating that all the calcium-phosphate films were effective to improve the corrosion resistance. The film coated substrate pretreated in 1.0 M NaOH aqueous solution showed best superior corrosion resistance.

Key Words: *Magnesium Alloy, Flux Method, Coating, Fluorapatite, Corrosion*

1. 緒言

金属材料はその機械的特性、靱性、剛性、導電性等が、高分子材料やセラミックス材料と比較して良好な値を有するため、多くの医療用デバイスに使用されている。なかでも体内埋入型デバイス(インプラント)としては全体の約80%を占めている[1]。金属インプラント材は、手術などによって除去されるまで体内に残留する。人工関節や人工歯根では、患部をインプラントで置き換えるために、除去の必要は無い。しかし、骨接合材料やステントのような治療完了後に不要になるものについてはできる限り除去するのが好ましい。しかし、除去を行うにあたり、患者には肉体的にも精神的にも、また金銭的や時間的にも負担を強いることになる。そのため、現在、ほとんどの場合において、骨接合材料およびステントは体内に残留したままの状態になっている。しかし、いずれの場合も、異物であるインプラント材を体内に長時間存在させるため、結果的に慢性的な炎症が避けられない。実際、体内残留しているインプラント材が原因となり、血管の再狭窄や骨修復障害が起きる事例も報告されている[2]。

このような状況を避けるために体内で分解吸収可能な生体吸収性材料の利用が望まれる。しかし、これまでに開発されている生体吸収性材料は高分子、またはセラミックス材料からできているため、機械的特性が金属材料と比較して不足している。このため、金属で作製された医療用生体吸収性材料の開発が望まれている。

マグネシウムは生体必須元素であり、生体親和性も高く、また、周囲の組織を支持するのに十分な強度を有するため、生体吸収性材料への応用が期待されている[3]。また、マグネ

シウム合金の弾性率は約45 GPaであり[4,5]、この値は人の皮質骨という骨の外郭部分の値に近い値のため、骨接合材料としての適用が期待され研究が進められている。しかし、マグネシウム合金は腐食性が非常に高く、生体材料として使用するには耐食性を制御する必要がある。耐食性を向上させるために、マグネシウム合金の表面をコーティングすることが有効であり、これにより腐食速度を制御することが可能になる。しかし、生体材料として使用するには、コーティング材料が生体親和性を有する必要がある。このため、耐食性と生体親和性を兼ね備えた表面処理技術の開発が必要である。リン酸カルシウム系の材料は高い生体親和性を有しており、また、皮膜として利用することで耐食性を向上させることができる。このため、生体親和性を有するリン酸カルシウム系の皮膜をマグネシウム基板表面に被覆するための技術を開発することが重要である。

リン酸カルシウム系のハイドロキシアパタイト(HA : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)は、生体親和性を有する材料であり、体内においても溶解度の低い材料である。このため、HAは生体材料の代表的なコーティング材として活用されている。近年、フルオロアパタイト(FAp: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)は、HAと同等かそれ以上の優れた細胞接着性を有しており、また、体内の溶解度が低くタンパク質の吸着能が高いことから、優れた生体親和性を有することが報告されている[6]。さらに、Fイオンは骨形成プロセスにおいて、リン酸カルシウムの結晶化を助長する働きがある[7]。このため、FApは生体材料のコーティング材として有望である。

フラックス法は、加熱状態において溶媒となるフラックス

中で溶質を反応させ、その溶媒を冷却させる際の過飽和析出現象を利用した結晶成長法である。溶媒のフラックスを選定することにより、低温で高品質の結晶成長を実現させることが可能である[8]。手嶋らは、低温のフラックス法により、ポリマー基板上にフルオロアパタイトを形成することに成功している[9]。マグネシウム合金は、その表面の反応性が極めて高いため、低温で処理することが望ましい。このため、この低温フラックス法はマグネシウム合金表面にリン酸カルシウム系のFAPの皮膜を形成させるための有効な手法になると考えられる。

本研究では、低温のフラックス法によりマグネシウム合金表面にリン酸カルシウム系皮膜であるFAPの作製を試み、その皮膜の特性および擬似体液中での腐食挙動を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 AZ31 基板の前処理

基板にはアルミニウム 3 wt%, 亜鉛 1 wt%を主成分としたマグネシウム合金 AZ31(圧延材)を用いた。AZ31 基板を厚さ 1 mm, 幅 10 mm, 長さ 10 mm に切断して使用した。基板の洗浄はエタノールに浸漬させた状態で超音波洗浄により 10 分間行った。超音波洗浄した AZ31 基板を、0.5 M H₃PO₄溶液あるいは 1.0 M NaOH 溶液中にそれぞれ 10 分間浸漬させることで前処理を行い、中間体を形成させた。前処理時の液温は室温あるいは 50 °C とした。

2.2 フラックス法による AZ31 基板上へのリン酸カルシウム系皮膜の作製と評価

Table 1 に示した重量のフラックスと溶質を、メノウ乳鉢を用い 20 分間混合した。前処理に 0.5 M H₃PO₄溶液を用いたサンプルの場合には、フラックスと溶質の混合粉末に 1.0 M NaOH 溶液を 5 mL 滴下した。この混合粉末と前処理した AZ31 基板をアルミナ製のつぼに入れ、大気雰囲気下にて、900 °C・h⁻¹の速度で 200 °C まで加熱し、その温度で 20 時間保持した。保持後、200 °C・h⁻¹の速度で 100 °C まで冷却し、その後、電気炉内で室温まで放冷した後、電気炉からサンプルを取り出した。

皮膜の結晶相の同定には X 線回析装置(XRD, X 線源: Cu K α 線, リガク製, RINT Ultima IV)の平行ビームによる薄膜測定法($\theta = 1^\circ$)を用いた。皮膜の形状観察, 膜厚測定および組成分析には走査型電子顕微鏡(SEM-EDX, 日本電子製, JSM-6010LA)を用いた。皮膜の F および Mg の結合状態を調べるため, X 線光電子分光装置(XPS, X 線源: Mg K α 線, 日本電子株式会社製, JEOL-JPS9010MC)を用いた。また, 皮膜を被覆したマグネシウム合金の 37 °C での擬似体液(SBF)中における腐食挙動を評価するために, ポテンショダイナミック分極曲線と電気化学インピーダンス(EIS)測定を行った。SBF の作成には, 7.996 g の NaCl, 0.350 g の NaHCO₃, 0.224 g の KCl, 0.228 g の K₂HPO₄·3H₂O, 0.305 g の MgCl₂·6H₂O, 0.278 g の CaCl₂, 0.071 g の Na₂SO₄を用いた。また, 擬似体液の pH を 7.40 に調整するために, 6.057 g のトリスヒドロキシメチルアミノメタン((CH₂OH)₃CNH₂)緩衝剤及び 40 mL の 1 M の塩酸(HCl)を用いた。これらの試薬と pH 調整用の溶液を混合し, 超純水を使用して 1 L の水溶液を作成し, この溶液を SBF として用いた。分極曲線の測定は, 擬似体液中に基板を浸漬させた状態で 30 分間保持し, 自然電位測定を行い, その後, 測定した。この時の電位の掃引速度は 0.5 mV·sec⁻¹とし, 掃引範囲は自然電位に対して -200 mV から +800 mV とした。また, EIS 測定においても, ポテンショダイナミック測定と

同様に, 擬似体液中に基板を浸漬させた状態で 30 分間保持し, その後, 測定を行った。この時の走査周波数は 100 kHz ~ 0.1 Hz, 交流印加電圧は 10 mV とした。対極には Pt, 参照極には Ag/AgCl を使用した。

Table 1 Reagent weight of solvent and solute used in flux method.

	0.5 M H ₃ PO ₄ 溶液	1.0 M NaOH 溶液
KNO ₃	6.4995 g	12.999 g
LiNO ₃	2.955 g	5.910 g
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.2145 g	0.429 g
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.639 g	1.278 g
KF	0.0315 g	0.063 g

3. 結果および考察

3.1 AZ31 基板の前処理によって形成された中間体の同定

AZ31 基板上にフラックス法による表面処理を行う前に, 前処理を行った。前処理を行った理由として, 未処理の AZ31 基板に直接フラックス法を用いて表面処理を行うと, 基板表面にリン酸カルシウム系の皮膜を形成させることができなかったためである。水溶液からの析出による Mg 上への HA 皮膜の形成においては, 基板から溶出した Mg イオンが HA の結晶化を阻害することが報告されている[10]。フラックス法においても同様に, AZ31 が溶出し, 目的外物質が形成したと考えられる。そこで本研究では, 前処理により中間体を形成させ, その後, 目的物質であるリン酸カルシウム系皮膜を AZ31 基板上に形成させた。

前処理した AZ31 基板の SEM 像を Fig.1 に示す。H₃PO₄ 溶液で前処理した Fig.1 (a), (b) では, AZ31 基板全体に厚みのある中間体が形成されたことがわかる。一方, NaOH 溶液で前処理した Fig.1 (c), (d) では, 基板に由来する傷が見られることから, 中間体は非常に薄い膜で形成されたことがわかる。前処理によって形成された中間体の EDX 結果を Table 2 に示す。H₃PO₄ 溶液で処理した AZ31 基板では酸素の存在比率が高く, リンの存在も確認された。これより, 生成した中間体は Mg₃(PO₄)₂ と考えられる。室温で前処理した AZ31 基板では, Mg₃(PO₄)₂ の化学量論組成比より多くの Mg が検出された。これは, 形成した膜が 50 °C の条件で形成された膜より薄く, かつ不均一であるため, AZ31 基板の Mg が検出されたためと

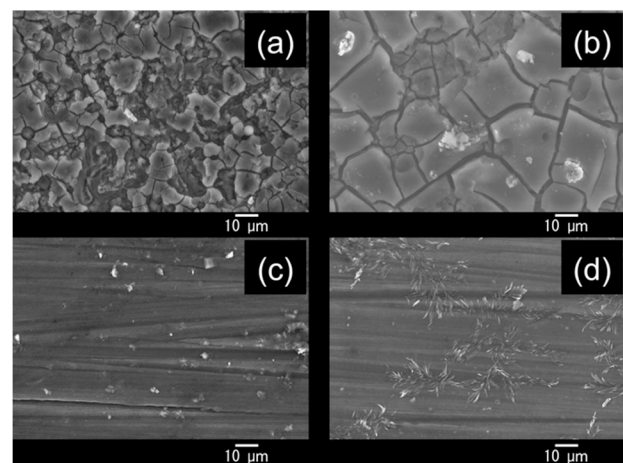


Fig.1 SEM images of the intermediate layers formed in 0.5 M H₃PO₄ aqueous solution at (a) room temperature and (b) 50 °C and in 1.0 M NaOH aqueous solution at (c) room temperature and (d) 50 °C.

推察できる。NaOH 溶液で前処理した AZ31 基板は、いずれも Mg の存在比率が 70 %前後と非常に大きな値であり、AZ31 基板の Mg が検出されたことが推察できる。したがって、EDX 結果からも、形成された膜が非常に薄いことがわかる。Mg の他には酸素が検出されたことから、僅かに形成された膜は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と考えられる。50 °C で前処理した基板は室温で処理した基板に比べ、酸素が多く検出されたことから、室温と 50 °C で前処理した AZ31 基板を比べると、50 °C で僅かに厚い膜が形成されたことが推察できる。なお、Na が僅かに検出されたことから、Fig.1(d) の SEM 画像中に白いコントラスト部は、乾燥時に析出した NaOH であると考えられる。

Table 2 Atomic composition of the intermediate layers obtained from EDS analysis.

	O (at%)	Mg (at%)	Al (at%)	Zn (at%)	P (at%)	Na (at%)
H ₃ PO ₄ 溶液 (室温)	43.61	34.92	1.26	0.30	6.89	-
H ₃ PO ₄ 溶液 (50 °C)	56.42	14.01	3.57	-	10.48	-
NaOH 溶液 (室温)	10.70	73.78	1.43	0.24	-	-
NaOH 溶液 (50 °C)	16.86	66.29	1.21	0.18	-	0.64

3.2 フラックス法による AZ31 基板上へのリン酸カルシウム系皮膜の作製

Fig.2 および Fig.3 に、室温あるいは 50 °C の 0.5 M H₃PO₄ 溶液および 1.0 M NaOH 溶液中で前処理後にフラックス法で皮膜を被覆した AZ31 基板の XRD パターンをそれぞれ示す。H₃PO₄ 溶液で前処理したサンプルの XRD パターン上 (Fig.2) には、 $2\theta = 10.88, 21.87, 22.93, 25.86, 28.14, 29.06, 31.89, 32.23, 33.06, 34.12, 35.6, 40.62, 48.24, 49.55, 50.7, 51.53, 52.26, 53.18, 61.75, 63.25^\circ$ にピークが存在し、これらのピークは FAp の 100, 200, 111, 002, 102, 210, 211, 112, 300, 202, 301, 221, 320, 213, 321, 410, 402, 004, 214, 502 の回折線に帰属できる[11]。また、 $2\theta = 18, 38^\circ$ 付近のピークは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の 001, 011 回折線に帰属することができる[12]。さらに、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ に起因するピークも存在した。これらの結果より、H₃PO₄ 溶液で前処理した AZ31 基板上に生成した膜には FAp, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が含まれていることがわかる。NaOH 溶液で前処理したサンプルの XRD パターン上 (Fig.3) には、 $2\theta = 10.88, 31.89, 32.23, 33.06, 48.24^\circ$ にピークが存在し、これらのピークはリン酸カルシウム系のフルオロapatite (FAp) の 100, 211, 112, 300, 320 の回折線に帰属できる[11]。また、 $2\theta = 18, 38^\circ$ 付近のピークは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の 001, 011 回折線に帰属することができる[12]。さらに、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ や $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に起因するピークも存在した。その他、AZ31 基板に由来する鋭く強度の強いピークが $2\theta = 34$ と 64° 付近に存在する。これらの結果より、NaOH 溶液で前処理した AZ31 基板上に生成した膜には FAp, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が含まれていることがわかる。また、前処理溶液の違いにより、FAp に起因するピークの存在状態が異なっており、H₃PO₄ 溶液で前処理した方が、FAp が多く形成されることがわかる。さらに、NaOH 溶液で前処理したサンプルには、基板に由来する鋭いピークが検出されていることから、NaOH 溶液で前処理した表面には FAp が形成されにくいことがわかる。これらの膜の違いは、前処理によって形成された中間体の膜厚に由来する。H₃PO₄ 溶液で前処理した AZ31 基板は、中間体として、ある程度の厚みを持った $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ が形成された。そのため、中間体の皮膜

が基板表面からの Mg の溶出を防ぎ、FA が AZ31 基板上に形成されたと考えられる。一方、NaOH 溶液で前処理した AZ31 基板では、中間体の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の膜厚が非常に薄く、溶出した Mg の溶出を防ぐ効果が得られなかったため、FA の結晶化が阻害されて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成し、また FA の形成も少なくなったと考えられる。

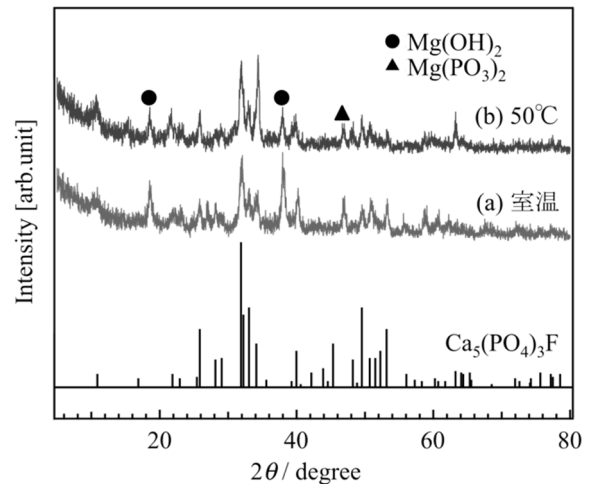


Fig.2 XRD patterns of the samples formed on AZ31 substrate pretreated in 0.5 M H₃PO₄ aqueous solution at (a) room temperature and (b) 50 °C by KNO₃-LiNO₃ flux method.

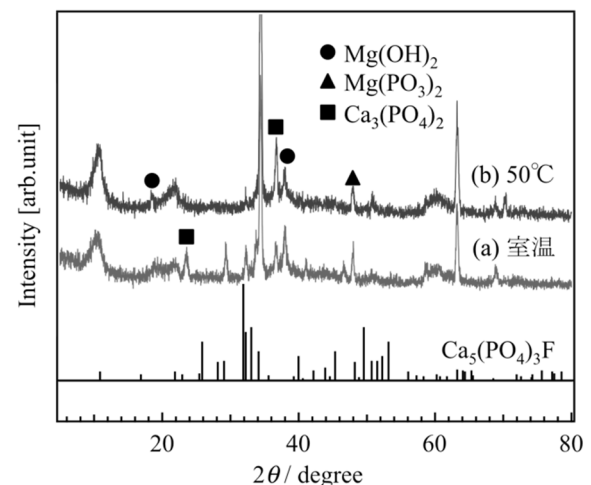


Fig.3 XRD patterns of the samples formed on AZ31 substrate pretreated in 1.0 M NaOH aqueous solution at (a) room temperature and (b) 50 °C by KNO₃-LiNO₃ flux method.

0.5 M H₃PO₄ 溶液あるいは 1.0 M NaOH 溶液中で前処理後にフラックス法で皮膜を被覆した AZ31 基板の SEM 像を Fig.4 に示す。前処理溶液を変化させたことにより、異なる形状の物質が形成されていることを確認できる。前処理として NaOH 溶液を用いた場合、SEM 像中央に六角形の結晶が形成されていることがわかる。リン酸カルシウム系の FAp の結晶構造は六方晶系であり、六角柱状の結晶であることが報告されている[9]。このため、この表面には FAp の結晶が形成されていると考えられる。一方、H₃PO₄ 溶液で前処理した場合にも、表面に六角形の結晶の形成は確認できる。XRD パターンの結果から、どちらの表面にも FAp に起因するピークを確認できるため、FAp 結晶が形成されていると推察できる。特に、液

温が室温[Fig.4(a)と(c)]より 50 °C[Fig.4(b)と(d)]の方が、六方晶の結晶が多く形成されていることがわかる。さらに、前処理溶液の液温が高いほど、結晶のサイズが大きくなっており、また、その自形が発達した結晶が形成されている。一方、前処理溶液の種類と液温の違いによる結晶成長への影響を比較すると、前処理溶液の種類を変えた方が結晶成長に対する影響は大きいことがわかる。また、断面 SEM 像を用いて膜厚を測定した結果、H₃PO₄ 溶液および NaOH 溶液で前処理したサンプルの膜厚はそれぞれ約 10 と 5 μm であり、H₃PO₄ 溶液で処理した場合の方が大きい膜厚であった。

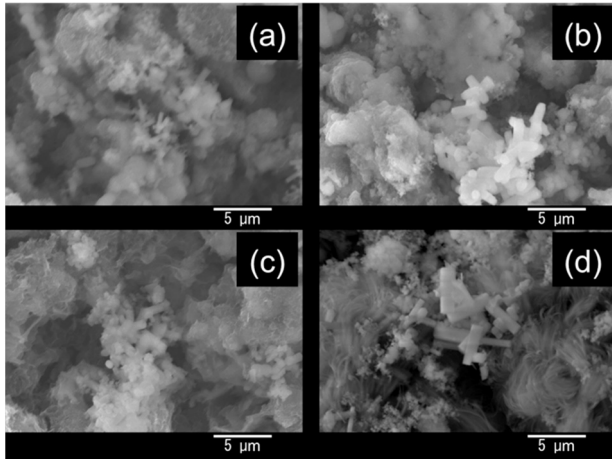


Fig.4 SEM images of the samples formed on AZ31 substrate pretreated in 0.5 M H₃PO₄ aqueous solution at (a) room temperature and (b) 50 °C and in 1.0 M NaOH aqueous solution at (c) room temperature and (d) 50 °C by KNO₃-LiNO₃ flux method.

次に、H₃PO₄ 溶液および NaOH 溶液で前処理した表面に作製した皮膜の EDX 結果を Table 3 に示す。Table 3 に示すように、皮膜からは O, F, Mg, P, K, Ca の元素が検出された。K を除く 5 つの元素は FAp の形成に関与するためのものである。しかし、K が僅かに検出された理由としては、処理後の基板の洗浄不足が考えられる。FAp を形成すると、Ca と P の組成比 (Ca/P) は化学量論組成的には 5/3 ≈ 1.67 である。しかし、いずれのサンプルの場合においても、P 含有量が過剰である。これは、Mg₃(PO₄)₂ が形成されているためと推察される。この結果は、XRD パターンと一致する。また、いずれのサンプルに関しても、F の含有量が Ca に比べて過剰であることがわかる。この過剰の F は Mg と反応して MgF₂ が形成されていることが推察される。室温、NaOH 溶液で前処理した AZ31 基板に作製した皮膜の F 1s と Mg 2p 軌道の XPS スペクトルを Fig.5 に示す。F 1s 軌道の XPS スペクトルは、FAp に起因する 684.3 eV 付近のピーク [13] と、MgF₂ に起因する 685.75 eV 付近のピーク [14] に分けられる。また、Mg 2p 軌道の XPS スペクトルは、Mg(OH)₂ に起因する 49.3 eV 付近のピーク [15]、Mg 基板に起因する 49.8 eV 付近のピーク [16]、MgF₂ に起因する 50.8 eV 付近のピーク [17]、Mg₃(PO₄)₂ に起因する 52.65 eV 付近のピーク [18] の 4 つに分けられる。以上より、XPS 測定では MgF₂ の存在が確認でき、XRD パターン中には MgF₂ 結晶に起因するピークの存在が認められないことから、MgF₂ はアモルファスになっていると考えられる。

Fig.6 に SBF 中における皮膜の分極曲線の測定結果を示す。また、比較のために未処理の AZ31 基板の測定結果も併せて示す。各サンプルの腐食電位および腐食電流密度の値を

Table 3 Atomic composition of the films obtained from EDS analysis.

	O (at%)	F (at%)	Mg (at%)	P (at%)	K (at%)	Ca (at%)
H ₃ PO ₄ 溶液 (室温)	44.64	10.02	12.51	8.38	0.90	3.24
H ₃ PO ₄ 溶液 (50 °C)	58.38	5.07	15.10	4.08	1.17	1.56
NaOH 溶液 (室温)	50.19	6.27	13.59	4.06	0.89	2.22
NaOH 溶液 (50 °C)	40.35	8.84	14.03	6.25	1.06	3.34

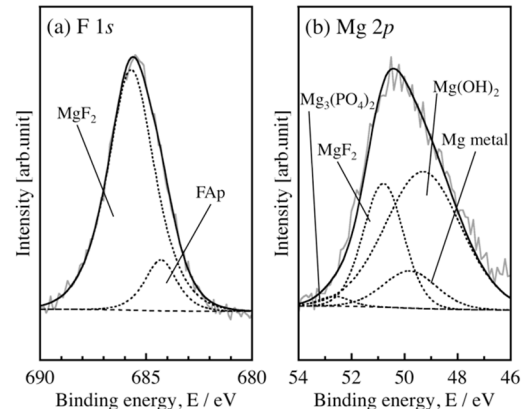


Fig.5 XPS (a) F 1s spectra and (b) Mg 2p spectra of the samples formed on AZ31 substrate pretreated in 1.0 M NaOH aqueous solution at room temperature by KNO₃-LiNO₃ flux method.

Table 4 にまとめる。分極測定の結果から、未処理の AZ31 と比較したときに、いずれのサンプルにおいても、腐食電位が貴化し、腐食電流密度が低下していることがわかる。この結果から、皮膜の被覆により、SBF 中での耐食性が向上したことがわかる。また、液温が室温の場合では前処理溶液の違いでの耐食性の変化はほとんどないが、液温が 50 °C の場合では前処理溶液の違いが大きく耐食性の向上に影響する。Table 4 に示した腐食電位と腐食電流密度の値を比較すると、前処理溶液の温度と種類が大きく影響していることがわかる。液温 50 °C の H₃PO₄ 溶液で前処理をした場合と未処理の AZ31

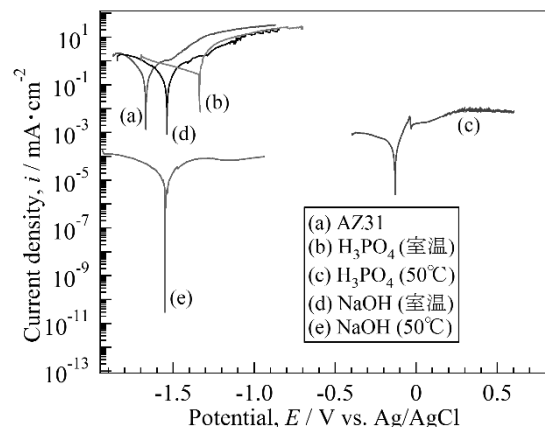


Fig.6 Polarization curves of the film (a) uncoated, and coated AZ31 pretreated in 0.5 M H₃PO₄ aqueous solution at (b) room temperature and (c) 50 °C and in 1.0 M NaOH aqueous solution at (d) room temperature and (e) 50 °C by KNO₃-LiNO₃ flux method.

Table 4 Values of the corrosion current density and corrosion potential obtained from the polarization curves.

	腐食電位 (V vs. Ag/AgCl)	腐食電流密度 (mA·cm ⁻²)
AZ31	-1.67	2.04×10^{-1}
H ₃ PO ₄ 溶液 (室温)	-1.31	3.99×10^{-1}
H ₃ PO ₄ 溶液 (50 °C)	-0.10	3.56×10^{-4}
NaOH 溶液 (室温)	-1.53	5.58×10^{-2}
NaOH 溶液 (50 °C)	-1.55	8.08×10^{-6}

基板を比較した場合、腐食電流密度に関しては3桁以上低下し、さらに、その腐食電位が約1.5V貴化している。また、液温50°CのNaOH溶液で前処理をした場合と未処理のAZ31基板を比較すると、腐食電位は約0.1V貴化し、腐食電流密度は5桁以上低下した。一般的に、腐食電流密度の低下の度合いが大きい方が、耐食性が向上したことを示す。これは、腐食電流密度の低下が、皮膜と擬似体液間における腐食反応に関する電子移動を抑制したことを意味するためである。よって、分極曲線の結果より、液温50°CのNaOH溶液で前処理をした場合のサンプルが最も優れた耐食性を有するといえる。これは、基板の耐食性向上に関して、フラックス法で形成したFAP含有皮膜とNaOH溶液の前処理で形成したMg(OH)₂皮膜の複合的な効果が寄与したためと考えられる。また、前処理溶液が同じであってもその処理温度により、作製した皮膜の耐食性が異なった。

次に、擬似体液中のEIS測定結果(ナイキスト線図)をFig.7に示す。H₃PO₄溶液のサンプルに対するナイキスト線図では一つのつぶれた半円を描いたことに対し、NaOH溶液のサンプルから得られた図では二つのつぶれた半円が重なった曲線を示している。リン酸処理の場合、半円が一つになっているのは、擬似体液-皮膜間と皮膜-基板間の等価回路の時定数RCが同程度の桁であるためと推察できる。これらの結果から、皮膜の構造が異なることが推察できるため、擬似体液-皮膜間および皮膜-基板間の二つの時定数を考慮したFig.7に示す等価回路モデルを構築することができる[19]。この等価回路モデルを利用し、ナイキスト線図をフィッティン

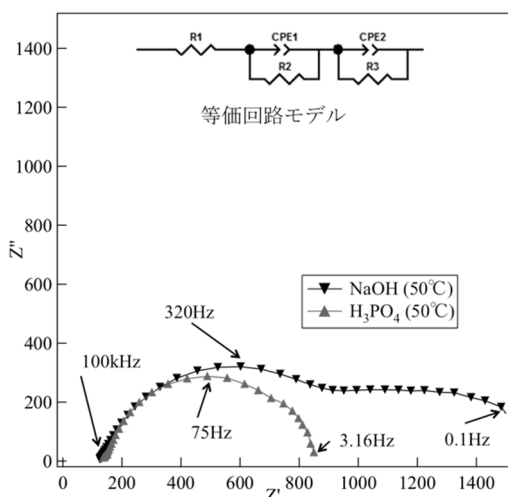


Fig.7 Nyquist plots of the samples formed on AZ31 substrate pretreated in 0.5 M H₃PO₄ and in 1.0 M NaOH aqueous solution at 50 °C by KNO₃-LiNO₃ flux method.

グすることにより得られた擬似体液-皮膜間と皮膜-基板間の電荷移動抵抗の値をTable 5にまとめる。擬似体液-皮膜間ではNaOH処理のサンプルの電荷移動抵抗の値がH₃PO₄処理のものよりも大きいため、腐食反応は起こりにくいと考えられる。一方、皮膜-基板間ではH₃PO₄処理の方が電荷移動抵抗の値が大きい。以上より、皮膜の構造と耐食性を関連付けると、前処理にH₃PO₄を用いたときには、Mg₃(PO₄)₂膜上にFAPを比較的多く含む厚い膜の形成によって基板の耐食性が向上し、前処理にNaOHを用いたときには、耐食性を有する薄いMg(OH)₂膜上にFAPを含む膜を形成させたことによる複合的な効果により、基板の耐食性が向上したと推察される。分極測定とEIS測定の結果から、耐食性の向上に最も効果的な前処理法は50°CのNaOH溶液であるといえる。

Table 5 Electron transfer resistance values of the samples formed on AZ31 substrate pretreated in 0.5 M H₃PO₄ and in 1.0 M NaOH aqueous solution at 50 °C by KNO₃-LiNO₃ flux method.

	H ₃ PO ₄ 溶液 (50 °C)	NaOH 溶液 (50 °C)
擬似体液- 皮膜間	595 [Ω·cm ²]	714.6 [Ω·cm ²]
皮膜-基板間	1052 [Ω·cm ²]	595.4 [Ω·cm ²]

4. まとめ

前処理を用いたフラックス法により、前処理溶液の種類や処理温度に関わらず、AZ31基板上にリン酸カルシウム系のFAP結晶を皮膜として形成させることに成功した。形成した膜は、FAPの他、Mg(OH)₂やMg₃(PO₄)₂、MgF₂などを含む複合皮膜であった。この複合皮膜の形成により、SBF中でのAZ31基板の耐食性は向上した。処理温度50°C、1.0MのNaOH溶液を前処理に用いて作製した皮膜が最も優れた耐食性を示したが、これはフラックス法で形成したFAP含有皮膜とNaOH溶液の前処理で形成したMg(OH)₂皮膜の複合的な効果が耐食性向上に寄与したためと考えられる。そのため、本手法によって複合皮膜を形成させたマグネシウム合金を生体材料として使用するためには、生体親和性について、別途検討が必要である。

References

- 1) 石原和彦, 塙隆夫, 前田瑞夫, バイオマテリアルの基礎, 日本医学館, 2010, p.6.
- 2) (社)日本セラミックス協会, 環境調和型新材料シリーズ 生体材料, 日刊工業新聞社, 2008, p.135.
- 3) 石原和彦, 塙隆夫, 前田瑞夫, バイオマテリアルの基礎, 日本医学館, 2010, pp.27-28.
- 4) 日本マグネシウム協会: 現場で生かす金属材料シリーズ マグネシウム, 丸善, 2011, pp.29-30.
- 5) Y. Su, L. Niu, J. Lian, G. Li, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160, C536.
- 6) M. H. Fathi, Z. E. Mohammadi, *J. Cryst. Growth*, 2009, 311, 1392.
- 7) H. Kim, H. E. Kim, J. C. Knowles, *Biomater.*, 2005, 26, 2957.
- 8) 大石修治, 手嶋勝弥, 宍戸統悦, フラックス結晶成長のはなし, 日刊工業新聞社, 2010.
- 9) K. Teshima, S. H. Lee, T. Ishizaki, S. Mori, C. Mori, K. Yubuta, T. Ichiki, T. Shishido, S. Oishi, *CrystEngComm*, 2011, 13, 1749.
- 10) 廣本祥子, *軽金属*, 2014, 64, 203.
- 11) ICDD PDF 00-034-0011.
- 12) ICDD PDF 00-044-1482.

- 13) Y. Cai, S. Zhang, X. Zeng, Y. Wang, M. Qian, W. Weng, *Thin Solid Films*, **2009**, 517, 5347.
- 14) C. D. Wagner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1980**, 18, 345.
- 15) Y. Zhu, G. Wu, Y.H. Zhang, Q. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, 257, 6129.
- 16) S. Feliu Jr., M. C. Merino, R. Arrabal, A. E. Coy, E. Matykina, *Surf. Interface Anal.*, **2009**, 41, 143.
- 17) M. D. Pereda, C. Alonso, L. Burgos-Asperilla, J. A. del Valle, O. A. Ruano, P. Perez, M. A. Fernández Lorenzo de Mele, *Acta Biomater.*, **2010**, 6, 1772.
- 18) W. Zhang, B. Tian, K. Q. Du, H. X. Zhang, F. H. Wang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, 6, 5228.
- 19) 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析, 丸善, **2008**.