Mg 製医療用埋植素材開発に向けた液体高速噴射による有機-無機複合皮膜形成技術

Organic-inorganic composite film formation technology by high-speed liquid jetting for the development of medical implantable materials made of Mg

研究代表者　日本大学理工学部 精密機械工学科　助教　中村 嘉恵
Kae Nakamura

Abstract: This report describes (1) anticorrosion films containing biodegradable polymers and (2) the surface treatment system using a liquid high-speed jet. In (1), to examine whether organic matter can be included in the anticorrosion films formed on the pure Mg substrates, the ones were formed by a hydrothermal synthesis method using L-aspartic acid as biodegradable polymer. As a result, nitrogen (N) derived from L-aspartic acid was detected in the film in addition to the main component of it $Mg(OH)_2$. The analysis results suggest that the film is composed of magnesium carbonate $MgCO_3$, magnesium acetate $Mg(CH_3COO)_2$, and magnesium L-aspartate $Mg(C_4H_6NO_4)_2$. In (2), two kinds of apparatuses were developed and examined as follows. The first was that injects high-pressure vapor generated by heating a solution in a metal container, and another was for reacting steam with a metal substrate while heating the metal substrate in a steam environment.

要旨

本報告書では，(1)生分解性ポリマーを含む防食皮膜，(2)液体高速噴射による表面処理装置の２点について記述する．(1)では，防食皮膜成分；水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ に有機物を含有可能か確認することを目的として，水熱合成法によって，純Mg基板表面に有機-無機複合皮膜を形成できるか確認した．生分解性ポリマーとしてL-アスパラギン酸を用いた．その結果，皮膜からは主成分 $Mg(OH)_2$ の他に，L-アスパラギン酸由来の窒素（N）も検出された．分析の結果，皮膜は，$Mg(OH)_2$，炭酸マグネシウム $MgCO_3$，酢酸マグネシウム $Mg(CH_3COO)_2$，L-アスパラギン酸マグネシウム $Mg(C_4H_6NO_4)_2$ から構成されると推定された．(2)では，金属用器内の溶液を加熱することで生成した高圧蒸気を噴射する装置，および，蒸気環境下で金属基板を加熱しながら蒸気と金属基板を反応させるための装置について検討した．

１．まえがき

１．１　背景・目的

マグネシウム（Mg）は，現在，一般的に使用されている金属材料であるアルミニウム（Al），鉄（Fe），チタン（Ti）等と比べて，機械的・電気的特性が優れているため，注目を集めている金属材料である[(1)]．他にも，Mg は人体にとって必須元素のひとつであることから，体内に埋植しても，悪影響を及ぼすことなく分解され，治癒後の摘出手術も不要，かつ，その機械的特性も，ステンレスや Ti と比べても，医療用埋植材に適している．その理由として，比重が小さいことにより，違和感や埋植材の自重による周辺組織への負担を抑えられること，また，弾性係数が低いため，身体の動きに応じて変形しやすいことが挙げられる．

ところが，Mg は活性であるため，適切な前処理を行わずに体内に埋植すれば，治癒前に分解してしまうだけでなく，急速な化学反応により，人体に悪影響を及ぼす可能性もある．これを解決するために，従来から，Mg 部材に皮膜を付与することで，耐食性を抑えようとする研究開発が行われてきた[(2)～(4)]．しかしながら，これまでの研究では成膜に際して有害物質を使用することから，埋植材としては不適当であった．

当研究グループでは，これまでに，蒸気を利用して Mg 合金に防食皮膜を形成する「蒸気コーティング法」を開発してきた[(5)～(7)]．これは，密閉性の反応容器内で中低温・高圧の水蒸気を発生させ，Mg と水蒸気の反応を利用することで，金属由来の $Mg(OH)_2$（水酸化マグネシウム）を主成分とする皮膜を形成する方法であり（図１），有害物質を使用せず高耐食性を付与できる[1]ことが最大の特徴である．

一方で，$Mg(OH)_2$ に代表される金属酸化物／水酸化物は，一般的に剛性が高く変形能が小さい．この成膜技術を医療用埋植材に利用するならば，形成される皮膜に耐食性と柔軟性を付与する必要がある．これには，有機-無機複合皮膜が適している．その理由として，異なる性質をもつ物質の混合物は，その両方の性質を併せもつことが知られており，無機物である $Mg(OH)_2$ から耐食性を，生体親和性のある有機物（生分解性ポリマー）から柔軟性を付与できると考えられるためである．

しかし，有機-無機複合皮膜を蒸気コーティング法によって作ることは難しい．なぜなら，一般的に，生分解性ポリマーは蒸発しにくいため，密閉容器内では Mg 基材と反応するのに十分な量を気化させることが難しいからである．そこで，「高い運動エネルギーをもつ溶液分子が，基材の金属原子と反応する」という，蒸気コーティング法の成膜原理に着想を得て，蒸発しにくい溶液でも，微粒化して高速で金属表面に噴射することで，蒸気コーティング処理を可能にできると考えた（図２）．そこで，本研究では，Mg 製生体埋植材の製作を目標として，処理溶液を微粒化・高速噴射するシステムを構築し，Mg 基材上に有機-無機複合皮膜を形成する技術の開発を目的とする．

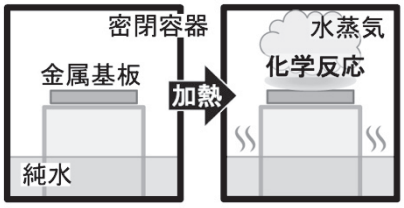


図１ 蒸気コーティング法の概要

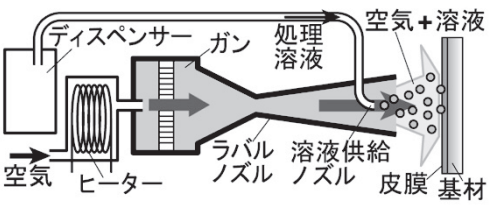


図２ 溶液噴射処理装置の構想図

１．２　研究の必要性

本技術は基材の金属を皮膜原料に用いるプロセスであるため，Mg のみならず様々な金属材料への展開が可能であり，微粒化溶液を活用した新しい表面処理技術への発展に寄与できる．さらに，蒸気圧が低いことで，容器内蒸気コーティングの蒸気源として利用できなかった溶液も使用可能となるため，これまでに無かった，新しい皮膜材料の創製も期待できる．これらのことから，本技術の確立は，Mg 製品を医療分野だけでなく，その他分野にも適用できる可能性がある．そして，様々な製品の材料として Mg の使用が広まれば，近年の世界的な工業化によって高まる，金属材料への需要に対応する有効な手段であるため，工業的な波及効果も見込むことができる．

１．３　研究の特徴，独創性

本研究で Mg 材を被覆しようとする皮膜は，耐食性の高い $Mg(OH)_2$ である．これを生成するために必要なものは水のみであり，これに，柔軟性を与えるための生分解性ポリマーを混合させた乳濁液を微粒化して，Mg 基材に噴射する．そのため，人体や環境に有害なものは使用せず，大量の処理溶液も必要としない．一般的に，無機-有機複合皮膜の形成には，複数の処理工程を要する[(2)～(4)]．これに対して本研究で開発しようとする処理技術では，単一工程で有機-無機複合皮膜を形成可能となることが期待できる．基材を溶液中に浸漬しない方法で，有機-無機複合皮膜を単一工程で生成しようとする試みは独創的といえる．

１．４　本報告の大要

本研究では，まず，Mg 基板に耐食性をもたらすために $Mg(OH)_2$ が形成されることが前提となる．その上で，有機物をこの皮膜に含有できるか，また，どのような状態で含有されるかを分析した．これと同時に，液体を高速噴射するためのシステム開発を進めた．したがって，本報告書には，以下の２点について記述する．

- 生分解性ポリマーを含む防食皮膜
- 金属基板と蒸気を反応させるための装置

２．生分解性ポリマーを含む防食皮膜

２．１ 実験手順

まず，本研究テーマを始めるに当たり，初めから液体高速噴射で皮膜を作るのではなく，皮膜成分 $Mg(OH)_2$ に有機物を含有可能か確認することを目的とした実験を行った．そこで，皮膜生成方法として，水熱合成法を用いた．これは，高温・高圧の溶媒の

存在下に物質を反応させる方法である．

今回の水熱合成法では，容量 100 mL のオートクレーブを用いた．この実験に使用したオートクレーブ（NR0218，アズワン）は，SUS316 外筒に PTFE 製試料容器を挿入したもので，電熱設備や圧力計のない非常にシンプルな密閉容器である．

共試材は，20×20×1 mm の純 Mg 基板（スタンダードテストピース）を用いた．処理前にエタノール（純度 99.5%）にて 10 分間超音波洗浄し，窒素ガスで乾燥させた．防食皮膜に含有させる有機物は，L-アスパラギン酸（LASP；L-aspartic acid，$C_4H_7NO_4$，CAS 番号：56-84-8，Sigma-Aldrich）を選択した．これは，L-アスパラギン酸は窒素（N）を含んでいることから，生成された皮膜を分析した際に窒素が検出されれば，皮膜に生分解性ポリマー成分を取り入れることが可能と判断できるためである．

L-アスパラギン酸を，$Mg(OH)_2$ の原料となる水に溶解できるようにするために，10 mL のアセトンと混合した溶液を調製した．この実験では，純 Mg 基板上に 6 種類の膜を形成することとし，各膜を作製するための L-アスパラギン酸の量は，(a) 0，(b) 20，(c) 40，(d) 60，(e) 80，(f) 100 mg とした．その後，アセトンの溶液を抵抗値 18.2 MΩ·cm の超純水 10 mL を加え，手動で揺動した．この試薬と純 Mg 基板をオートクレーブに投入して密閉した．密閉したオートクレーブを強制対流式恒温槽（OFW-300B，アズワン）内に置き，160 ℃ で 3 時間保温した．処理時間は，オートクレーブを恒温槽に入れた時点からカウントした．すべての処理条件を表 1 に示す．事前実験では，恒温槽に入れたオートクレーブ内の温度は，開始から 60 分で設定温度の 92 %，90 分で 98 % に達することが分かっている．したがって，水熱処理条件下で確実に耐食性皮膜が合成されたといえる．

Mg 基板上に形成された皮膜の分析は，以下の方法にて行った．まず，表面形状を電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM；JSM-IT300HR，日本電子）にて，加速電圧 15 keV で観察した．皮膜を構成する化合物の結晶構造は，Cu Kα 線（40 kV，40 mA）を用い，5° から 80° の範囲で，2 = 4° min^{-1} の走査速度で，X 線回折（XRD；Ultima IV，リガク）により，入射角度 1° で分析した．形成された皮膜の組成は，エネルギー分散型 X 線分析（SEM-EDX）を行った．そして，皮膜の化学結合に関する情報は，KBr 法を用いたフーリエ変換赤外線分光（FTIR；IR Prestige-21，島津製作所）により取得した．FTIR 測定用の試料として，基板から耐食性皮膜を剥がして得られた粉末と KBr を，混合比 0.01 で混ぜ合わせてペレットを製作した．これに 400 - 4000 cm^{-1} の波長範囲の赤外線を透過させて 256 回，4 cm^{-1} の分解能で記録した．そして，形成された皮膜の耐腐食性を調べるために，電気化学的測定を行い，分極曲線を記録した．すべての電気化学的測定は，コンピュータ制御のポテンショスタット（VersaSTAT3，Princeton Applied Research）を用いて，室温の模擬体液（SBF；Simulated Body Fluid）中で行った．皮膜を形成した Mg 基板と Pt メッシュをそれぞれ作用電極と対極として，参照電極は Ag/AgCl sat. KCl を用いた．各試料を擬似体液に 30 分間浸漬して実験系を安定させ，その後に開放電位（OCP）を基準に電位差分極曲線を −100 mV から +800 mV まで 0.5 mV/s の走査速度で測定した．腐食電位 E_{corr} および腐食電流密度 i_{corr} は，CorrView プログラムを用いて電位差曲線から決定し，フィッティングパラメータを求めた．

表 1　各試料の処理条件

試料	アセトン mL	水 mL	LASP mg	処理時間 hours	温度 ℃
(a)	10	10	0	3	160
(b)			20		
(c)			40		
(d)			60		
(e)			80		
(f)			100		

２．２　結果および考察

２．２．１　防食皮膜の表面・断面観察

図 3 に表 1 の処理条件で水熱合成した試料(a)～(f)の外観を示す．どのサンプルも外観はほぼ同じで，L-アスパラギン酸の量によらず白っぽく見えた．

図 4 に試料(a)～(f)の FE-SEM 画像を示す．試料(a) の表面には 0.5 μm 程度の板状の生成物が観察される．これは後述する $Mg(OH)_2$ 結晶であると考えられる．(b)では，小さな板状生成物に加え，四角い柱状生成物も出現している．(c)，(d)では，四角い柱

状の生成物とともに雲状の生成物が観察された．(e)，(f)では，四角い柱状のものだけが観察され，(f)の四角い柱状のものは (e)よりも微細であることがわかった．このことから，L-アスパラギン酸の添加量を増やすと，四角柱状の生成物が増加することがわかった．

図５は，試料 (d) の膜の断面 SEM と元素の Mg，C，O，N マッピング像である．窒素 (N) は化学式が $C_4H_7NO_4$ である L-アスパラギン酸に起因する．酸素のマッピング像に着目すると，酸素は帯状に均一に分布していた．この帯の幅を膜厚として測定した．FE-SEM 観察から得られた L-アスパラギン酸の添加量と膜厚の関係を図６に示す．

L-アスパラギン酸が増加すると，同じプロセス条件にもかかわらず，膜厚も増加した．これは，L-アスパラギン酸を用いた水熱合成では，プロセス条件を変えずに膜厚を制御できることを示している．また，全試料について図５に示す皮膜断面の中央部 18.2 μm × 13.7 μm の領域における原子濃度を SEM-EDX で測定した．表２に SEM-EDX にて得られた皮膜中央部の構成元素比率を示す．

全ての試料の各原子濃度はほぼ同じであった．酸素 (O) の量は Mg の量の２倍とほぼ等しく，$Mg(OH)_2$ であることがわかる．特に，窒素は L-アスパラギン酸を含まない試料(a)では検出されなかったが，試料(b)～(f)では検出された．したがって，L-アスパラギン酸を用いて合成した膜には，量に依存しないが，

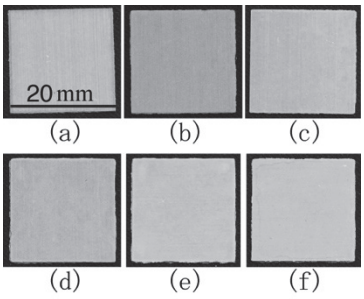


図３　試料の外観写真

表２　各試料における皮膜の構成元素比率

LASP, mg	元素比率，at.%			
	C	O	Mg	N
(a) 0	14.55	55.90	29.51	≤0.04
(b) 20	14.31	55.69	29.64	0.36
(c) 40	14.94	55.29	29.49	0.28
(d) 60	13.88	56.41	29.51	0.20
(e) 80	14.52	55.91	29.31	0.27
(f) 100	14.63	55.97	29.05	0.34

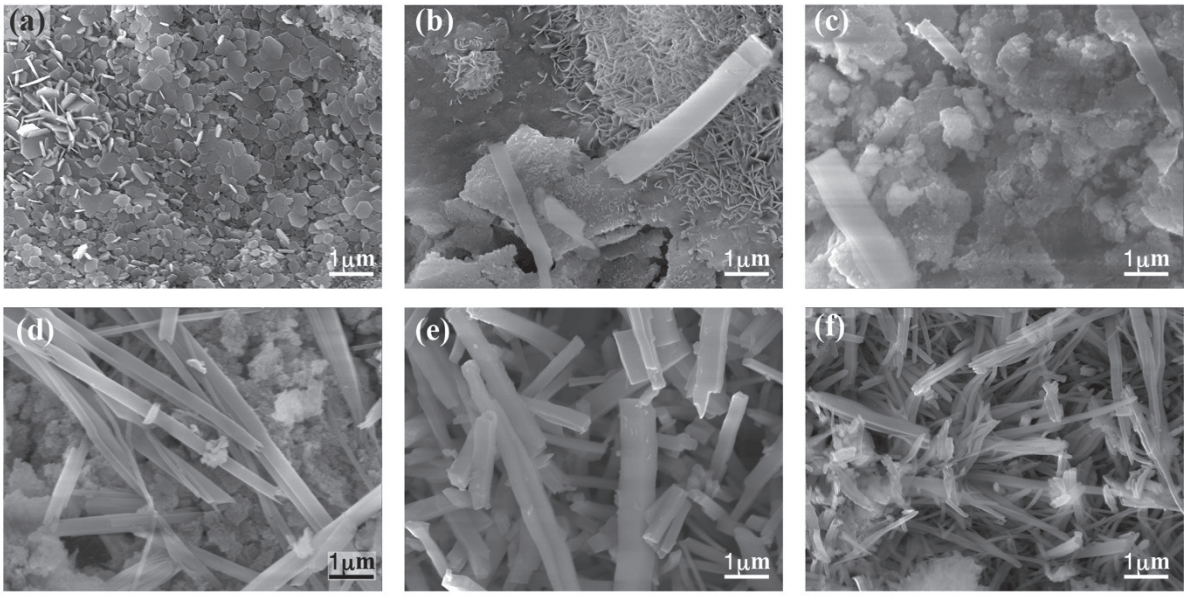


図４　皮膜表面の SEM 画像

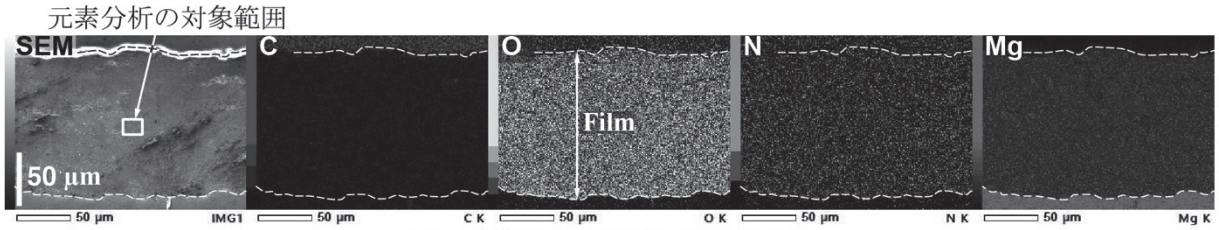


図５　皮膜断面の SEM 画像・各元素の分布

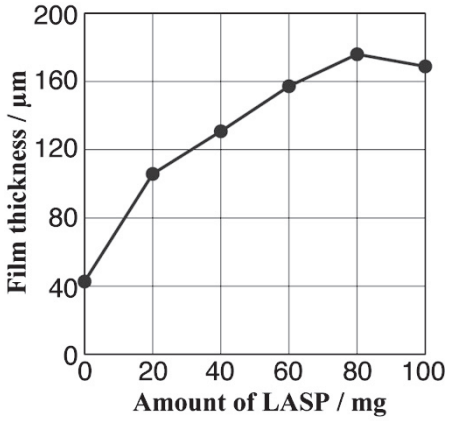


図６　皮膜の厚さとL-アスパラギン酸添加量の関係

L-アスパラギン酸に由来する窒素が含まれていることが分かった.

２．２．２　皮膜の構成成分

図７に，(a)～(f)の試料のXRDパターンを示す. すべての試料から$Mg(OH)_2$の001面反射に帰属される2θ=18°付近のピークが検出された．また，ICDD-PDFファイル番号01-083-0114によると，最も強度の高い2θ=38°付近の（011）面の回折ピークも，LASPの量に依存せずに観察された．そして，全てのXRDパターンにおいて,2θ =38°, 51°, 59°, 62°, 72°付近に回折線が認められ，これらのピークは，それぞれ$Mg(OH)_2$の011，012，110，111，201反射に帰属される回折線と一致した．これらの結果は，全ての試料に六方晶の$Mg(OH)_2$が含まれていることを示唆している.

Ｌアスパラギン酸を60 mg以上添加した試料のXRDパターンでは，$Mg(OH)_2$のピークの他に，2θ=10°付近の強いピークと，その他多くの細かいピークが観察された．このパターンは，ICDD-PDFファイル番号00-014-0802の酢酸マグネシウム$Mg(CH_3COO)_2$のパターンと類似しているように思われた．しかし，$Mg(CH_3COO)_2$は窒素(N)を含んでいないため,SEM-EDXの分析結果とは矛盾する．他にL-アスパラギン酸，およびマグネシウムから生成されうる化合物としては，L-アスパラギン酸マグネシウム$Mg(C_4H_6NO_4)_2$が考えられる．$Mg(C_4H_6NO_4)_2$の合成・分析については，D.Durgalakshmiら[8]によって報告されており，今回得られたXRDパターンと比較した所,$Mg(C_4H_6NO_4)_2$は$Mg(OH)_2$の主要ピークに加え，非晶質ピーク構造を示したため，XRDパターンのみでは，皮膜成分を特定

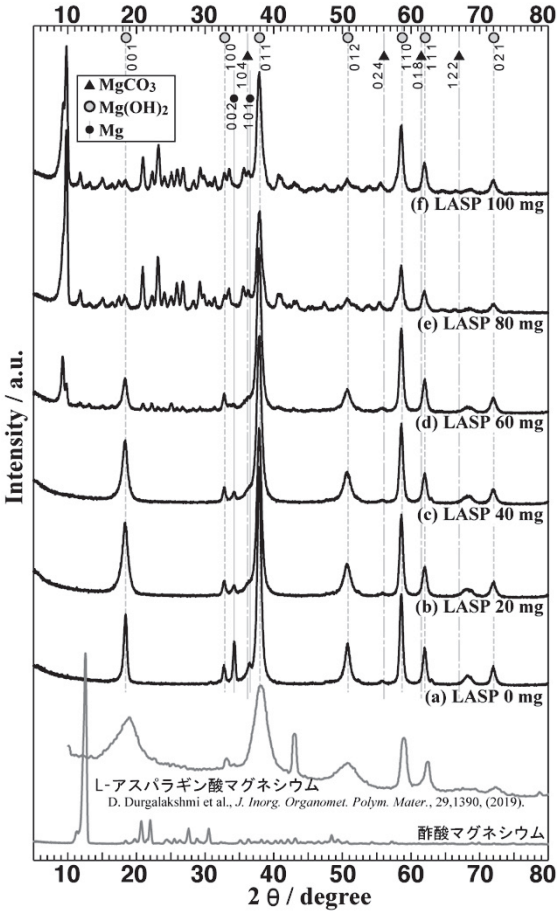


図７　各試料のXRDパターン

することは難しい．そこで，形成された皮膜を，FTIRによって分析した.

図８に試料(a-f)のFTIR測定結果を示す．全てのスペクトルにおいて，$Mg(OH)_2$のO-H基に起因する3697cm^{-1}に強いピークが検出された．また，3450, 450 cm^{-1}のブロードなピークはそれぞれ，O-H結合伸縮振動とMg-O結合の振動モードによる．1700-1500 cm^{-1}の領域は主にC=Oの伸縮振動に対応する．よって，1640 cm^{-1}のピークは，試料（a-c）については$MgCO_3$に，試料（d-f)については，酢酸マグネシウム$Mg(CH_3COO)_2$, L-アスパラギン酸マグネシウム$Mg(C_4H_6NO_4)_2$に由来するものと考えられる．1440, 1340 cm^{-1}は，それぞれCH_2はさみ振動，CH_3変角振動に起因し，L-アスパラギン酸マグネシウム$Mg(C_4H_6NO_4)_2$と酢酸マグネシウム$Mg(CH_3COO)_2$によるものと推測される．また，試料(d-f)に見られる1080 cm^{-1}の小さなピークは，L-アスパラギン酸マグネシウム$Mg(C_4H_6NO_4)_2$のC-N変角振動に起因すると考えられる.

これらの結果から，L-アスパラギン酸，アセトン，

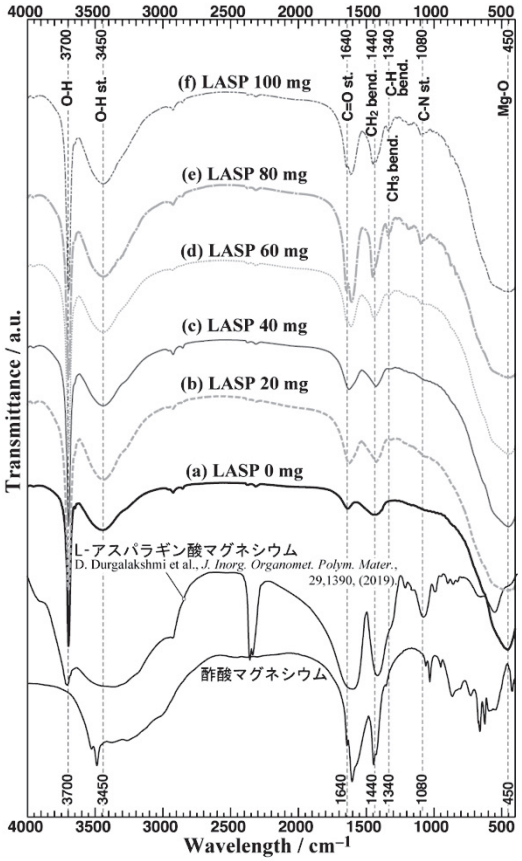


図８　各試料の FTIR スペクトル

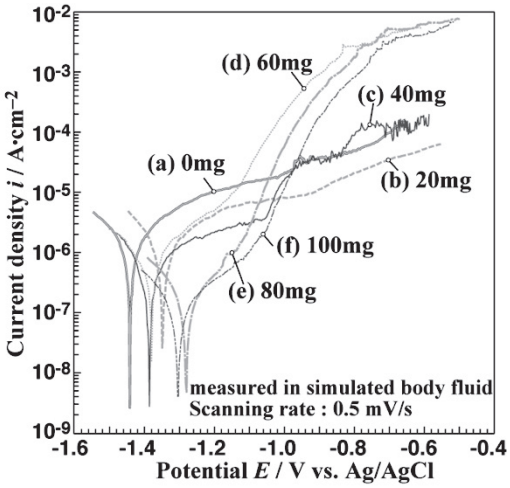


図９　各試料の電気化学分極曲線

表３　各試料の i_{corr}，E_{corr}

LASP, mg	E_{corr}, V	i_{corr}, μA・cm^{-1}
(a) 0	−1.44	3.78
(b) 20	−1.35	1.57
(c) 40	−1.38	0.98
(d) 60	−1.38	0.77
(e) 80	−1.28	0.12
(f) 100	−1.31	0.11

超純水によって純 Mg 基板上に形成された皮膜は，水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$，炭酸マグネシウム $MgCO_3$，酢酸マグネシウム $Mg(CH_3COO)_2$，アスパラギン酸マグネシウム $Mg(C_4H_6NO_4)_2$ から構成されると推測できる．これらの化合物は，処理溶液に用いたL-アスパラギン酸，アセトンに由来すると考えられる．

酢酸マグネシウム $Mg(CH_3COO)_2$ は，人体に悪影響を及ぼす可能性のある物質のため，今回使用した処理溶液で医療用マグネシウム埋植材を作製することは適切ではない．今後も処理溶液の作成方法を検討する必要がある．

２．２．３　皮膜の耐食性

皮膜を被覆した純 Mg 基板に対して電気化学測定を実施して得られた分極曲線を図９に，皮膜の E_{corr}，i_{corr} を表３に示す．

水熱処理用溶液へのL-アスパラギン酸添加量が増えるのに伴い，i_{corr} は低下していった．i_{corr} が小さいほど，皮膜は良好な耐食性を有するとされていることから，L-アスパラギン酸添加量を増やすと皮膜の耐食性を向上できるといえる．これは，L-アスパラギン酸の添加量の増加に伴って，形成される皮膜が厚くなったためであるが，処理条件を変えずに耐食性の制御が可能であることは，将来的に産業応用する観点からも有用である．

３．金属基板と蒸気を反応させるための装置

３．１　圧力容器・ラバルノズルを用いる場合

３．１．１　実験のコンセプト

従来の蒸気コーティング法は，容器内に蒸気源となる水と金属基材を入れて，密閉状態で 150〜160 ℃，3〜5 時間程度保温する．このとき，容器内の水分子の並進速度は約 800 m/s と概算できる．

したがって，水の噴射によって従来の蒸気コーティング法と同様の効果を得るには，この速度でMg 基板に水滴を吹き付ける必要がある．これを実現しよ

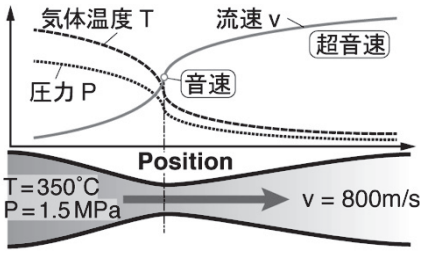
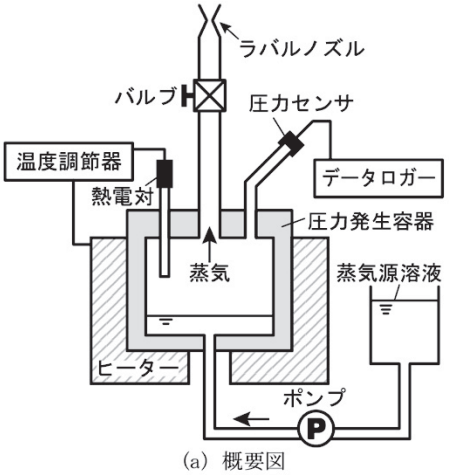
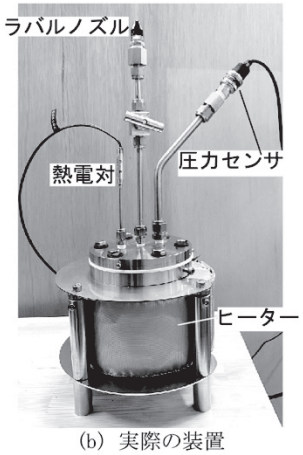


図 10　ラバルノズル内の各状態量



(a) 概要図



(b) 実際の装置

図 11　液体高速噴射による表面処理装置全体像

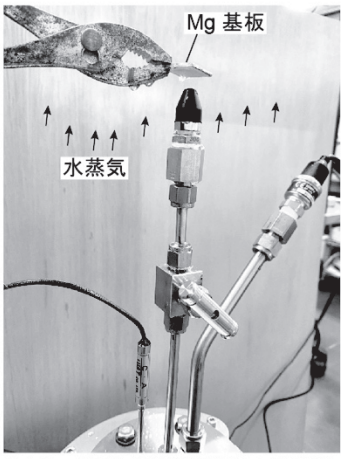


図 12　液体高速噴射装置の試運転

うとするならば，図 10 のように，圧縮された気体を超音速で噴射できるラバルノズルを通して水滴を噴射すればよい．

しかし，ラバルノズルで継続して超音速で気体を噴射するには，ノズルの流入側の圧力を 350 ℃，1.5 MPa 程度に保つ必要がある．これを実現しようとする場合，例えばコンプレッサーで圧縮した空気を噴射するという方法がある．しかし，コンプレッサーはタンクに溜めた圧縮空気を吐出するため，一定時間経過後に再度空気を溜める必要がある．

本研究では，マグネシウム合金の表面処理が完了する時間だけ継続して噴射できるシステムの開発を目指している．その上で液体噴射による蒸気コーティング法の発展可能性を調査することが最終目標であるため，今回は，ひとまず実験室レベルで実現可能な高速噴射装置を作成することを目的とした．

３．１．２ 高速噴射の仕組み・試運転

図 11 に，今回設計・製作した高速噴射装置の全体像を示す．本装置は，まず容器内で高圧蒸気を発生させ，これをラバルノズルを通して射出することで，微細な液体粒子の高速噴射を実現する．この容器は SUS316 製，容量 300mL である．容器底部の穴から少量ずつ溶液を供給し，容器に巻き付けたマントルヒーターによって加熱することで，容器内部の温度・圧力を上昇させる．このとき，容器内の温度，圧力は，それぞれ K 型熱電対と圧力センサ(AP-14S，キーエンス)によってモニタリングされる．

容器内が所定温度に達して高圧状態となった時，容器上部に取り付けたバルブを開放し，ラバルノズルを通じて高速噴射する仕組みである．今回の実験では，安全面を考慮し，ひとまず，容器内に超純水を入れて 200 ℃ まで加熱，そして噴射する試運転を行った．図 12 に，試運転の様子を示す．試運転時のラバルノズル噴射口付近に，純 Mg 基板を固定して基板表面に変化が現れるか観察したが，今回は基板表面に変化は見られなかった．また，容器内温度が 200 ℃に達した時，圧力は 1.27 MPa を示していた．200 ℃ における水の飽和蒸気圧は 1.56 MPa であることから，容器から蒸気の漏れが発生していた可能性がある．この点については今後も検討を続ける．

３．２　Mg 基板を蒸気環境下で加熱する場合

３．２．１　実験のコンセプト

一般的に，生分解性ポリマーは蒸発しにくいため，密閉容器内では Mg 基材と反応するのに十分な量を気化させることが難しい．そこで，本実験では，金属基板自体に熱エネルギーを与えておき，そこに微粒化した溶液を噴霧して金属基板との反応を促す方法を試すこととした．

３．２．２　実験装置の作製・評価

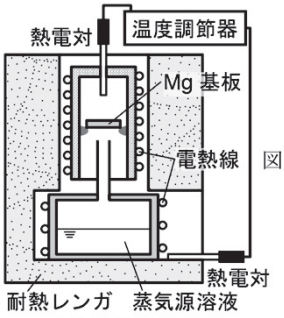
図 13 に，本実験を行うための装置の概要を示す．断熱用のレンガを立体に組み立て，その内部に電熱線を設置することで，電気炉を作製した．Mg 基板や溶液が電熱線と触れないよう，Mg 基板はアルミナ製の円筒内に設置し，電熱線はその外部に巻き付けた．

アルミナ円筒下部に挿し込まれた SUS304 製パイプより，少しずつ溶液を流し込み，電気炉内の熱により蒸発する．この蒸気はアルミナ円筒内部を通って，Mg 基板と反応し，最終的にアルミナ円筒出口，

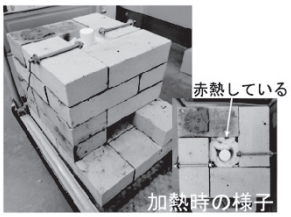
レンガの間を通って外部に排出される構造とする．

そして，今回作製した実験装置を，以下の方法にて評価した．まず，蒸気源である液体として，90℃，18.2 MΩ・cm の超純水を使用した．本研究の目標は，生分解性ポリマーを含有した皮膜を形成することではあるが，今回は，ひとまず作製した実験装置の有用性を評価するために，生分解性ポリマーは用いずに実験を行った．また，本装置の試運転の際，電気炉内で発生した蒸気量が想定よりも少なかったため，評価実験の際はアルミナ円筒出口を塞ぎ，蒸気が逃げない構造に変更した．

図 14 に，Mg 合金基板を対象として，電気炉の内部を 400 ℃ に設定し，1 h 蒸気環境下に置いた時の試料の外観写真を示す．処理後の Mg 合金基板は，処理前と比較して，わずかに茶色かかった色に変化していた．また，この試料の表面を SEM によって観察した所，図 15 のように，処理後の Mg 合金基板表面が微細な粒子状の物質に覆われていた．これは，詳細な分析は行えていないものの，皮膜成分と考えられる．

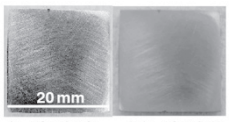


(a) 装置の概要図



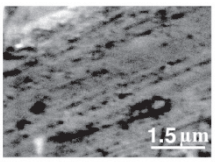
(b) 実際の装置

図 13 加熱・噴霧装置全体像

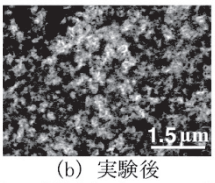


(a) 実験前　(b) 実験後

図 14 評価実験試料の外観写真



(a) 実験前



(b) 実験後

図 15 試料表面の SEM 画像

4．まとめ

本研究課題では，純 Mg 基板に生分解性ポリマーと水の溶液を高速噴射することによって化学反応を促し，その表面に防食皮膜を形成することを目的として，２つの項目について検討し，以下の内容を達成した．１つ目は，純 Mg 基板と L-アスパラギン酸が反応することによって，どのような皮膜が形成されるかを確認した．この結果，皮膜成分として，$Mg(OH)_2$，$MgCO_3$，$Mg(CH_3COO)_2$，$Mg(C_4H_6NO_4)_2$ が生成されると推測できた．２つ目は，液体を高速噴射するための装置を２種製作した．その結果，密閉容器内に封入した液体を加熱し高圧蒸気を噴出させることができた．また，金属基板を蒸気環境下で加熱する装置では，皮膜成分とみられる生成物が，Mg 合金表面に形成されたことを確認した．

発表論文

［1］ K. Nakamura, Y. Nagashima, H. Muto, R. Nakano, T. Ishizaki, Corrosion behavior of $Mg(OH)_2$/Mg-Al layered double hydroxides/AlO(OH) composite film prepared by steam coating on Mg alloy AZCa612, *J. Electrochem. Soc.*, 169, No. 021508, 2022.

参考文献

（1） 日本マグネシウム協会，マグネシウム技術便覧 Handbook of Advanced Magnesium Technology，カロス出版，第 9 版，2000，東京．

（2） Yanying Zhu, Qing Zhao, Yun-Hong Zhang, Guangming Wu, Hydrothermal synthesis of protective coating on magnesium alloy using de-ionized water, *Surf. Coat. Technol.*, 206, 2961-2966, 2012.

（3） V. Barranco, N. Carmona, J. C. Galván, M. Grobelny, L. Kwiatkowski, M. A. Villegas, Electrochemical study of tailored sol-gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy, *Prog. Org. Coat.*, 68, 347-355, 2010.

（4） Abdalla Abdal-hay, Montasser Dewidar, Jae Kyoo Lim, Biocorrosion behavior and cell viability of adhesive polymer coated magnesium based alloys for medical implants, *Appl. Surf. Sci.*, 261, 536-546, 2012.

（5） Nakamura K., Tsunakawa M., Shimada Y., Serizawa A., Ishizaki T., Formation mechanism of Mg-Al layered double hydroxide-containing magnesium hydroxide films prepared on Ca-added flame-resistant magnesium alloy by steam coating, *Surf. Coat. Technol.*, 328, 436-443, 2017.

（6） Nakamura K., Shimada Y., Miyashita T., Serizawa A., Ishizaki T., Effect of vapor pressure during the steam coating treatment on structure and corrosion resistance of the $Mg(OH)_2$/Mg-Al LDH composite film formed on Mg alloy AZ61, *Materials*, 11, No. 1659, 2018.

（7） Ishizaki T., Chiba S., Watanabe K., Suzuki H., Corrosion resistance of Mg-Al layered double hydroxide container-containing magnesium hydroxide films formed directly on magnesium alloy by chemical-free steam coating, *J. Mater. Chem. A*, 1, 8968-8977, 2013.

（8） D. Durgalakshmi, R. Ajay Rakkesh, Syed Kamil, S. Karthikeyan, S. Balakumar, Rapid dilapidation of alcohol using magnesium oxide and magnesium aspartate based nanostructures: A Raman spectroscopic and molecular simulation approach, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 29, 1390-1399, 2019.