

原著論文

マグネシウム合金上へのナノ結晶成長を利用した超はっ水表面の形成

石崎貴裕

産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門, 463-8560 愛知県名古屋市守山区
下志段味穴ヶ洞 2266-98

Formation of Superhydrophobic Surface Utilizing Nanocrystals Formed on Magnesium Alloy

Takahiro ISHIZAKI

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Materials Research Institute for Sustainable Development,
2266-98, Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan

Received May 10, 2010; E-mail: t.ishizaki@aist.go.jp

Crystalline nanostructures with hierarchical scales were successfully formed on magnesium alloy AZ31 by a facile hydrothermal treatment using aqueous solution. The vertically aligned nanocrystals became dense as the treatment time increased. XRD and electron diffraction patterns showed that the nanostructures had crystalline structures of $Mg(OH)_2$, $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_n \cdot nH_2O$, or mixed structures of $Mg(OH)_2$ and $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_n \cdot nH_2O$. The water contact angles of the nanostructures formed on magnesium alloy after ODS modification were more than 150° , leading to the formation of super-hydrophobic surface. The corrosion resistance of the super-hydrophobic surface created on magnesium alloy was investigated using potentiodynamic polarization curve measurement.

Key Words: *Magnesium Alloy, Superhydrophobicity, Nanocrystal, Surface Modification*

1. 緒言

マグネシウムは実用化されている金属の中で最軽量であり、振動吸収性、切削性、高比強度等の面で優れた物理的、機械的特性を有しており、今後、輸送機器や構造部材への応用が期待される金属である[1-3]。さらに、省資源、リサイクル、省エネルギーなどの環境調和性も兼ね備えており、今後の社会的要請に応えることが可能な材料である。マグネシウムが自動車産業や鉄道などの輸送機器に利用されれば、その燃費向上に大きく貢献し、二酸化炭素排出の抑制に貢献できる。例えば、2002年に Volkswagen が開発したマグネシウム合金からなるプロトタイプ車では、ガソリン 1 リットルで約 100 km 走行可能な高燃費性能を示すことが実証されている[4]。また、シートフレームや荷棚等の鉄道車両部材にマグネシウムを利用すれば、その大幅な軽量化が実現し、二酸化炭素の排出削減に寄与できる。さらに、携帯電話やノート PC 等の mobile 製品に適用すれば、生活の快適性を向上させることができる。しかし、マグネシウムの標準電極電位(-2.363 V vs. NHE)は実用金属の中で最も低く、さらに、水素の発生電位よりも遙かに低い。このため、マグネシウムは水との電気化学反応により水素を発生しながら容易に腐食する。また、大気中において異種金属と接触することにより、大気中の水分を介して局所電池を形成し腐食が進行する。このような問題点を解決するために、マグネシウムの耐食性向上に向けた表面処理技術として、様々な耐食性皮膜の開発が行われている[5-7]。現在までに開発されたマグネシウムの耐食性皮膜は、陽極酸化や化成処理により作製されているものが中心であり、家電類筐体等の小型部品として一部実用化されている。しかし、これらの技術は、多段階の前処理工程が必要な上に廃液処理が

必要となることや、大面積化処理が困難である、等のプロセス、コスト、環境負荷の面で問題を抱えている。このため、新しい視点からの表面処理技術の開発が重要である。

最近、耐食性皮膜の新しい視点として超はっ水性を有する皮膜の利用が注目されている[8]。超はっ水とは、水を極度に弾く現象のことであり、自然界では蓮の葉が超はっ水性を有する代表例として知られている。水滴の固液気界面での接線と固体表面のなす角を“水滴接触角”といい、一般的には、この水滴接触角が 150° を超えるものを超はっ水と定義している。この超はっ水性をマグネシウム表面に付与することにより、腐食反応の根幹である水との接触時間を短くし、腐食生成物の形成を抑制できると考えられる。このため、マグネシウム表面に超はっ水性を付与する技術を開発することが耐食性の観点から重要である。

表面に超はっ水性を付与するためには、二つの要素が必要となる。一つは、ワックスのように水を弾く疎水性の物質を表面に付与することであり、もう一つは、そのはっ水性を向上させるための微小な凹凸構造を表面に形成することである[9]。微小な凹凸構造を表面に形成する手段として、基材を出発原料に用いて結晶成長させる方法がある。この手法の利点は、基材から直接結晶成長させるため、基材と結晶の密着性が高い点にある。

本研究では、水熱合成法により AZ31 マグネシウム合金上にマグネシウム系水酸化物のナノ結晶を形成し、そのナノ結晶上に疎水性の有機薄膜を被覆することにより超はっ水性表面を形成することを目的とした。また、水熱合成法により形成されたナノ結晶を解析するとともに、有機薄膜被覆による表面濡れ性の変化および超はっ水表面の耐食性を評価した。

2. 実験方法

2.1 マグネシウム合金上へのナノ結晶の作製

基板には、AZ31 マグネシウム合金(アルミニウム 3 wt%, 亜鉛 1 wt%含有)を用い、エタノール中で10分間の超音波洗浄を行った。硝酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)\text{NO}_3]$ 0.4002 gを50 mlの超純水中に溶解し、0.1 Mの水酸化ナトリウム(NaOH) 1 mlを加え、この混合溶液をオートクレーブ容器内に入れた。洗浄した基板を浸漬させ容器を密閉し、150 °Cに設定した電気炉内に所定時間(1~24 時間程度)保持した。所定時間保持後に反応容器を取り出し後、室温付近まで自然冷却することで、AZ31 基板上にナノ結晶を形成させた。冷却後、基板を取り出し、エタノール中で10分間超音波洗浄し、アルゴンガスで乾燥させた。

作製したナノ結晶を走査型電子顕微鏡(SEM, 日立製作所製, S-4300)および透過電子顕微鏡(TEM, JEOL 製, JEM-2010)で観察した。また、粉末 X 線回折装置(XRD, X 線源: Cu $K\alpha$ 線, リガク製, RINT2000)を用いて結晶相を同定した。さらに、ナノ結晶層を基材から剥離し KBr を用いることにより、ナノ結晶層のフーリエ赤外分光スペクトルをフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR, 日本分光製, FT/IR-610 with AVC-600)にて測定した。

2.2 超はっ水表面の作製

ナノ結晶上に有機薄膜を被覆することにより、超はっ水表面を形成した。有機原料には *n*-octadecyltrimethoxysilane [ODS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, Gelest 製]を用いた。原料 200 μl を入れたサンプル管瓶と VUV 光照射により洗浄したナノ結晶層を有する AZ31 マグネシウム合金基板を耐熱容器に入れ、蓋をして 150 °Cで 5 h 加熱した。加熱により、ODS が気化して基板上に被覆され、超はっ水性を示す有機薄膜が形成する。

有機薄膜形成前後の濡れ性変化を接触角計(協和界面科学製, DropMaster DM 500)を用いた水滴接触角測定にて評価した。

2.3 電気化学測定

超はっ水性を有するマグネシウム合金の耐食性を評価するために、ポテンショダイナミック分極曲線の測定を行った。溶液には、5 wt%の食塩水を用いた。この溶液中にサンプルを浸漬させた状態で 30 分間保持し、自然電位測定を行った。電位の掃引速度は $0.5 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ とし、掃引範囲は自然電位に対して -400 から +800 mV とした。

3. 結果と考察

150 °C の電気炉内に(a)1, (b)3, (c)6, (d)12, (e)24 時間保持後の AZ31 表面の SEM 像を Fig.1 に示す。保持時間にかかわらず、AZ31 表面に対して垂直方向にシート上のナノ結晶が形成されている様子が観察できる。保持時間の増加にともない、AZ31 表面に形成されたナノ結晶の密度が増加した。また、ナノ結晶のシートの厚みも 20 から 50 nm に増加した。24 時間の処理時間で作製した表面には、面方向の長さが 1 μm 以上に成長したシートも観察された。超はっ水表面を形成するという観点から、これらの表面で注目すべき点は、階層的なスケール(マイクロ・ナノスケール)を有する結晶が表面に形成されていることである。このような凹凸構造を形成させることにより、様々な金属材料表面に超はっ水性を付与できることが報告されている[10-12]。これらのナノ結晶の結晶構造を X 線回折パターンより同定した。各処理時間で作製した試料の XRD 回折パターンを Fig.2 に示す。 $2\theta = 18.5, 32.8, 37.9, 50.8, 58.7$ および

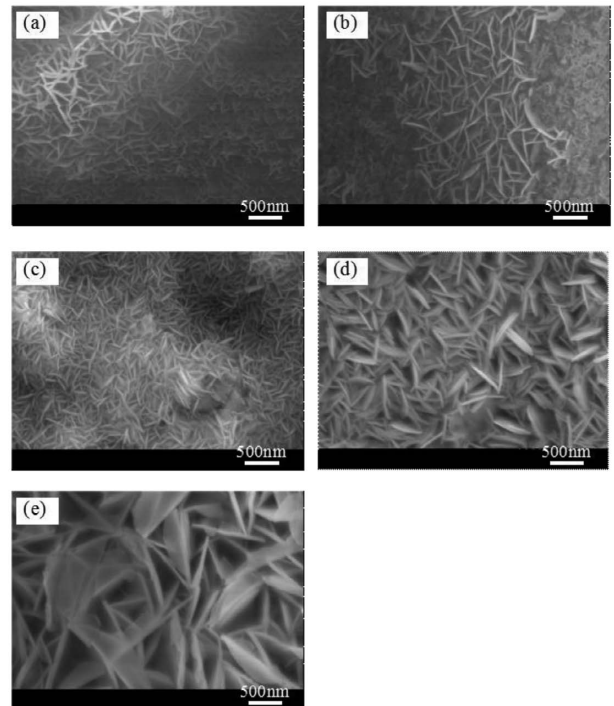


Fig.1 FESEM images of nanocrystals formed on magnesium alloys by hydrothermal synthesis for (a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 12 and (e) 24 h.

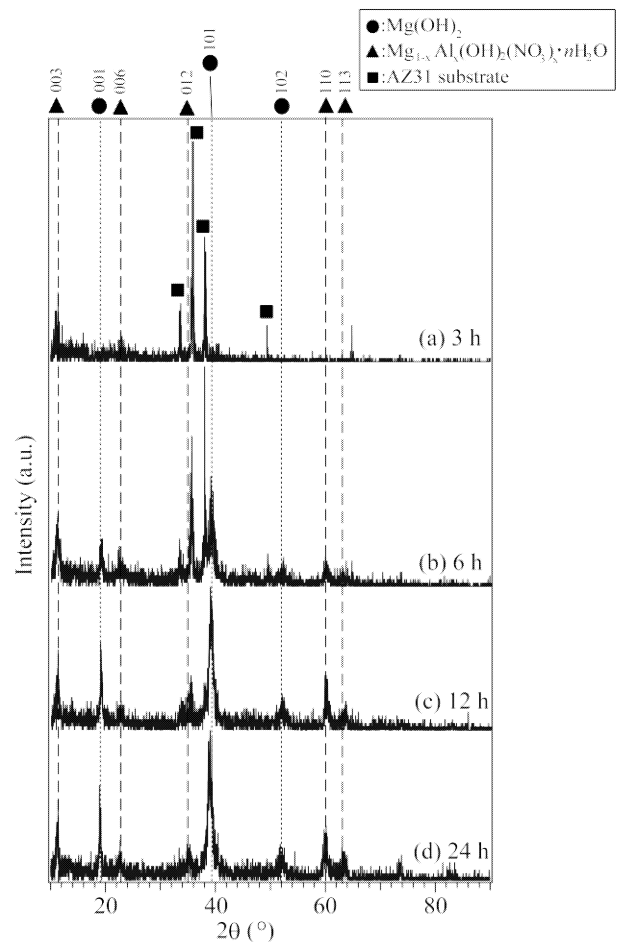


Fig.2 XRD patterns of the obtained nanocrystals synthesized for (a) 3, (b) 6, (c) 12 and (d) 24 h.

62.1°の位置に明瞭な回折線が観察され、これらは、 $Mg(OH)_2$ (JCPDS No. 44-1482) の 001, 100, 101, 102, 110 および 111 回折線に帰属できる[13]。また、 $2\theta = 11.3$ および 22.6° の位置に回折線が観察され、Mg-Al 系の複合水酸化物 ($Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_n \cdot nH_2O$) の 003 および 006 回折線に帰属された[14]。これらの結果から、作製したナノシートの結晶構造は水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$)、Mg-Al 系の複合水酸化物 ($Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_n \cdot nH_2O$) あるいはこれらの混晶であるといえる。作製したナノシートはシートの面方向(基板面に垂直)に *c* 軸配向していることが XRD パターンより確認できる。この結果は、SEM 像の観察結果と一致する。

Fig.3 に 150 °C の電気炉内に 24 時間保持後の試料の TEM 像を示す。シート状およびニードル状のナノ結晶が形成されていることが TEM 像から確認できる。ナノシート状の結晶は、10~30 nm 厚さを有しており、ニードル状の結晶は、その直径が 10 nm 程度である。電子線回折パターンの結果、これらのナノ結晶は $Mg(OH)_2$ であった。

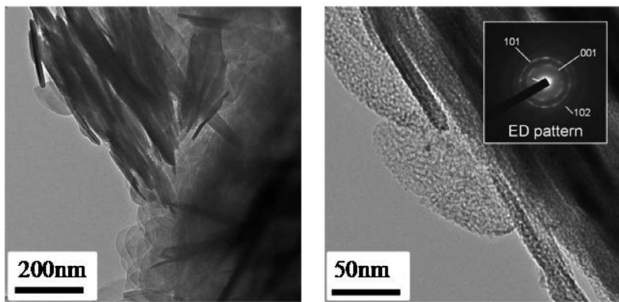


Fig.3 (a) TEM image of nanocrystals synthesized for 24 h, (b) enlarged TEM image of (a). Inset shows the ED pattern of the nanocrystal.

Fig.4 に、ナノ結晶の FT-IR スペクトルを示す。波数 3696.9 cm^{-1} に最も特徴的なピークが観察できる。このピークは、高い塩基性を有する $Mg(OH)_2$ 中の OH 基に起因する[15]。波数 1384.6 cm^{-1} 付近のピークは、 NO_3^- の ν_3 振動モードによるものである[16]。また、波数 550 cm^{-1} 付近に金属-酸素間の格子振動 (Mg-O) に起因するバンドが観察できる[17]。波数 $1630\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 領域の弱いブロードなバンドは、水分子内の OH 基の変角振動モードに起因する[18]。これらの結果から、このナノ結晶内には、水分子および NO_3^- が含まれていると推察される。X 線や TEM の結果から得られた $Mg(OH)_2$ や $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_n \cdot nH_2O$ は層状水酸化物として

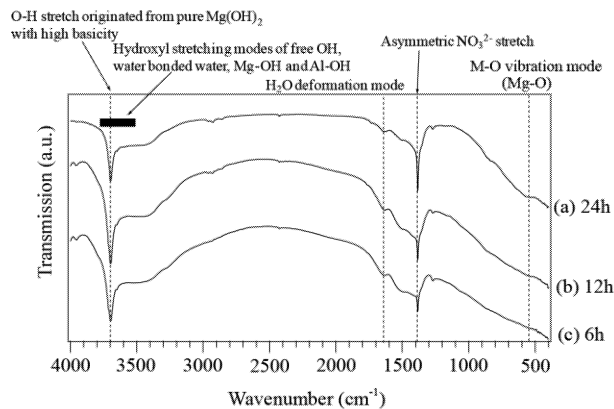


Fig.4 FT-IR spectra of nanocrystals synthesized for (a) 24, (b) 12 and (c) 6h.

知られており、その層は正電荷を有する。このため、層間に中性分子やアニオンを取り込むことが可能である[19,20]。結果として、負電荷の NO_3^- や中性の水分子が層間に取り込まれたと考えられる。これらの結果から、マグネシウム合金上に微細な凹凸構造を形成することに成功したことが確認できる。

ナノ凹凸構造を形成した表面に波長 172 nm の真空紫外 (VUV : Vacuum Ultra Violet) 光を 30 分間照射し、活性化処理を行った。VUV 光照射処理したサンプルと 200 μl の ODS を入れたガラス容器をテフロン容器に封入した。このテフロン容器を 150 °C に保持された電気炉内に 5 時間保持することにより、ナノ凹凸構造表面に ODS を修飾した。 $Mg(OH)_2$ あるいは Mg-Al 系の複合水酸化物ナノシートを形成した表面に水滴を滴下すると、その水滴接触角は 5°以下となり超親水性を示した[Fig.5 (a)]。これは、VUV 光の照射により、生成した活性酸素種がナノ結晶と反応し、その結果、末端の官能基が -COOH, -COH あるいは -OH などの親水基に変化し、最終的にほぼ -OH 基末端表面に変化したためと考えられる。一方、12 時間以上の処理により形成されたナノ凹凸構造上に ODS を修飾した後の表面の水滴接触角は 150°を超えており、超はっ水性を示した[Fig.5 (b)]。この表面は、3 ヶ月間の大気中暴露後も 150°以上の水滴接触角を示しており、化学的安定性が高いといえる。凹凸構造が表面の濡れ性に与える影響を明らかにするために、未処理のマグネシウム合金表面に ODS を修飾した。凹凸構造が形成されていないマグネシウム合金表面に ODS を修飾した場合、その水滴接触角は 105.3°であった。このことから、マグネシウム合金表面に形成されたナノ凹凸構造がはっ水性の増大に大きく寄与することがわかる。

最後に、電気化学測定にて、超はっ水表面を有するマグネシウム合金の耐食性を測定した。Fig.6 に、未処理および超はっ水処理したマグネシウム合金のポテンショダイナミック分極曲線を示す。超はっ水処理した AZ31 の腐食電位は、未処理のものと比較して約 200 mV 貴な方向にシフトした。

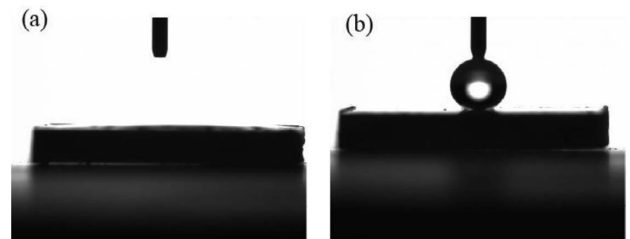


Fig.5 Water droplet behaviors of nanocrystals on magnesium alloy covered (a) without and (b) with ODS.

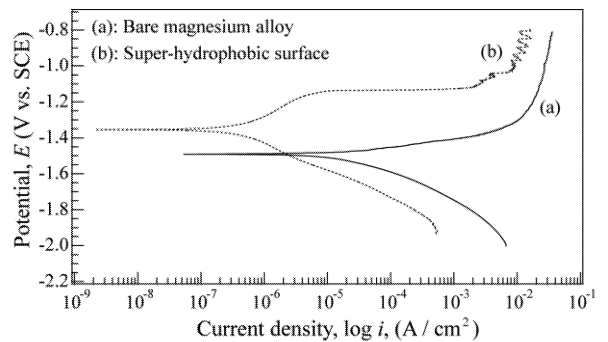


Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of (a) untreated and (b) treated magnesium alloy.

また、その腐食電流は 1 桁以上小さくなった。この結果は、超はっ水処理が耐食性の向上に有効であることを示す。

4. まとめ

水熱合成法により、マグネシウム合金上に階層的なスケール(マイクロ・ナノスケール)を有するナノ結晶を成長させることに成功した。XRD と TEM の結果から、このナノ結晶は、 $Mg(OH)_2$ 、 $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_n \cdot nH_2O$ あるいは $Mg(OH)_2$ と $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_n \cdot nH_2O$ の混晶であるとわかった。これらは層状水酸化物であり、層間に負電荷の NO_3^- や中性の水分子を取り込んでいた。階層的なスケールの凹凸構造を有するマグネシウム合金上に VUV 光を 30 分間照射し、気相法により疎水性官能基を有する ODS を修飾した。ODS 修飾前の $Mg(OH)_2$ あるいは Mg-Al 系の複合水酸化物ナノシートを形成した表面に水滴を滴下すると、その水滴接触角は 5° 以下となり超親水性を示した。これは、VUV 光照射により、ナノ結晶表面が -OH 基終端表面に変化したためである。一方、12 時間以上の処理により形成されたナノ凹凸構造上に ODS を修飾した後の表面の水滴接触角は 150° を超えており、超はっ水性を示した。電気化学的測定にて超はっ水処理前後の耐食性を評価した結果、超はっ水処理した AZ31 の腐食電位は、未処理のものと比較して約 200 mV 貴な方向にシフトした。また、その腐食電流は 1 桁以上小さくなった。

謝辞

本研究の一部は、財団法人池谷科学技術振興財団の援助のもとに遂行された。ここに、記して感謝の意を表す。

References

- 1) G. L. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.*, **1999**, 1, 11.
- 2) L. L. Shreir, *Corrosion*, Newnes-Butterworths, **1965**, 1, 86.
- 3) H. Pokhmurska, B. Wielage, T. Lampke, T. Grund, M. Student, N. Chervinska, *Surf. Coat. Technol.*, **2008**, 202, 4515.
- 4) 2006 年度版物質材料研究アウトルック, **2006**, 361.
- 5) Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, H. Lou, C. Cao, *Surf. Coat. Technol.*, **2002**, 161, 36.
- 6) J. Hu, Q. Li, X. Zhong, W. Kang, *Prog. Org. Coat.*, **2008**, 63, 13.
- 7) J. O. Iroh, W. Su, *Electrochim. Acta*, **2000**, 46, 15.
- 8) K. Liu, M. Zhang, J. Zhang, J. Wang, L. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 183103.
- 9) S. Srinivasan, V. K. Praveen, R. Philip, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. ed.*, **2008**, 47, 5750.
- 10) S. Wang, L. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 767.
- 11) B. Qian, Z. Shen, *Langmuir*, **2005**, 21, 9007.
- 12) M. Qu, B. Zhang, S. Song, L. Chen, J. Zhang, X. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 17, 593.
- 13) JCPDS No. 44-1482.
- 14) Z. P. Xu, H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1743.
- 15) Z. P. Xu, H. C. Zeng, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2597.
- 16) K. Yates, R. H. West, *Surf. Interface Anal.*, **1983**, 5, 133.
- 17) F. M. Labajos, V. Rives, M. A. Ulibarri, *J. Mater. Sci.*, **1992**, 27, 1546.
- 18) J. T. Klopogge, L. Hickey, R. L. Frost, *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 89, 99.
- 19) T. Sato, T. Wakabayashi, M. Shimada, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1986**, 25, 89.
- 20) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **1983**, 31, 305.