

総説

ナノ結晶を利用したマグネシウム合金上への耐食性皮膜の創製

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 愛知県名古屋守山区
下志段味穴ヶ洞 2266-98

Fabrication of Anticorrosion Films Formed on Mg Alloy Utilizing Nano Crystals

Takahiro ISHIZAKI

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

Received March 10, 2011; E-mail: t.ishizaki@aist.go.jp

This paper describes overview on the fabrication methods of anticorrosion films formed on Mg alloy utilizing nano crystals by a simple hydrothermal treatment using aqueous solutions. The crystalline structures and surface morphologies of the nano crystals were reported based on the XRD patterns and SEM observations. The nano crystals were vertically formed on magnesium alloy. The films composed of the nano crystals were covered with hydrophobic organic monolayer, resulting in the formation of superhydrophobic surfaces. The corrosion resistant performances of the superhydrophobic surfaces created on magnesium alloy by potentiodynamic polarization curve measurements were also discussed.

Key Words: *Magnesium Alloy, Superhydrophobicity, Nano Crystal, Surface Modification, Anticorrosion*

1. 緒言

近年、様々な手法により、ナノ結晶を成長させることが可能である[1-3]。ナノ結晶は、ユニークな物理化学的特性を発現するため、高い関心を集めている。ナノ結晶の代表例としてはナノ粒子やナノシートが挙げられる。ナノ粒子は、21世紀の科学技術の一つの柱となるナノテクノロジーの基幹材料である。ナノ粒子の特徴の一つは、バルクでは連続であったエネルギー準位が離散的になり、「量子サイズ効果」と呼ばれる効果を発現できる点にある。この特徴により、ナノ粒子はバルク材料では保有していなかった新しい機能を発現することができる[4]。ナノシートは、層状化合物を構成する最小基本単位である層1枚に相当し、厚さは1 nm前後と極めて薄い。これに対して、横サイズは通常 μm オーダーの広がりを持った異方性の高い2次元単結晶である。このため、ナノサイズによる高い電子閉じ込め効果や2次元ナノシート構造に起因した特異な物性・機能の発現が期待できる[5]。さらに、ナノシートは液中に分散したゾルとして得られるため、様々なウェットプロセスを用いることで材料合成を行うことができ、プロセスが低コスト・簡易である。例えば、ピーカーの中でナノシートを積み木細工のように集積したり、異種物質と複合化することにより、多彩なナノ構造体を作り出すことができる。また、ナノシート間に機能性有機分子を導入することで材料としての機能を制御することが可能である。

ナノシートの応用例の一つとして、ナノシートで形成された薄膜を金属の耐食性皮膜として活用できることが報告されている[6-8]。これらの報告例では、軽量金属の代表例であるアルミニウム合金がターゲット材料として利用されている。アルミニウム合金の基材を、作製するナノシートの出発原料に用い、アルミニウム合金上にX-Al系(X = Zn, Mg等)の層

状水酸化物(LDH: Layer Double Hydroxide)を形成できる。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。また、LDHの層間のイオンを選択することで、極めて高い耐食性をアルミニウム合金に付与することができる。このため、この手法を他の金属材料に適用するための技術開発を行うことは金属材料の耐食性皮膜を設計するうえで極めて重要である。

近年、アルミニウム合金よりも軽い金属材料として、マグネシウム合金が注目されている。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[9-11]。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。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。このため、マグネシウム合金上にナノシートを利用した皮膜を形成させ、耐食性を向上させるための技術開発が必要である。

本稿では、基材表面上にLDHナノシートを直接形成させる方法を紹介する。さらに、マグネシウム合金上にナノシートを形成させ、その皮膜を耐食性向上に応用した筆者の研究例についても紹介する。また、ナノシート皮膜上に有機分子を修飾することで、その表面に超はっ水性を発現させ耐食性を向上させる可能性について紹介したい。

2. 基材表面上へのLDHナノシート皮膜の *in situ* 形成

ナノシートを金属上に直接形成させる技術については、Chen らによって 2006 年に初めて報告された[12]。基材には、陽極酸化処理を施した Al 合金を用い、その基材上に Ni-Al 系のナノシートが形成された。Chen らは、このナノシートを形成した基材を水溶性のアルカノン酸を含む溶液に浸漬させることにより、その表面に超はっ水性を発現させることに成功した。この方法では、出発原料の一つを基材に用いて残りの原料を水溶液中に金属イオンとして導入し、これらをオートクレーブに導入し、pH 調整後に加熱処理するという極めて簡便な手法によりナノシート皮膜の形成が実現されている。また、このナノシートの Al 源は基材であるため、その密着性は極めて高いという特徴を有する。その他の特徴としては、基材が立体的な複雑形状を有していても基材全面にナノシート皮膜を形成できる点にある。

最近、Mg 合金上にナノシート皮膜を形成させる技術が Uan らによって報告された[13]。Uan らは、Mg-Al-Zn 合金基材を、pH を調整した加熱溶液に浸漬させることにより基材上に Mg-Al 系のナノシートを形成させることに成功した。表面に形成されたナノシートの密度は処理時間の増加に伴い増加した。また、このナノシート皮膜の密着性を ASTM D 3359-02 に基づくクロスカット試験を用いて評価した結果、そのナノシート皮膜の密着性は極めて高いということが示された。Wang らは、Mg 合金上に Mg-Al 系ナノシート皮膜を直接形成させ、電気化学的測定を用いてその耐食性を評価した[14]。ポテンショダイナミック分極曲線の結果から、ナノシート皮膜を被覆した Mg 合金の腐食電位は、未処理の Mg 合金と比較して、約 100 mV 貴であり、その腐食電流も 1 桁以上低下した。また、インピーダンス測定の結果から、ナノシート皮膜を被覆した Mg 合金の電荷移動抵抗は約 4 kΩ cm² であり、未処理のものよりも高い電荷移動抵抗を示した。この電荷移動抵抗は、腐食反応に関与する化学反応の進行度合いを示す指標であり、電荷移動抵抗が高いほどその耐食性が高いことを意味する。これらの結果は、ナノシート皮膜が耐食性の向上に有効であることを示している。

3. マグネシウム合金上への超はっ水性 Mg-Al 系ナノシート皮膜の形成とその耐食性

まず、マグネシウム合金上へのナノシートの形成法とそのナノシートを利用した超はっ水表面の作製法について述べる。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((NH₄)NO₃) 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。作製した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*-octadecyltrimethoxy-silane(ODS, CH₃(CH₂)₁₇Si(OCH₃)₃, Gelest 製)を用いた。原料 200 μl を入れたサンプル管瓶と VUV 照射により洗浄したナノ結晶層を被覆した 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 時間加熱した。その他の詳細については文献を参照されたい[15,16]。

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 表面の電子顕微鏡(FE-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

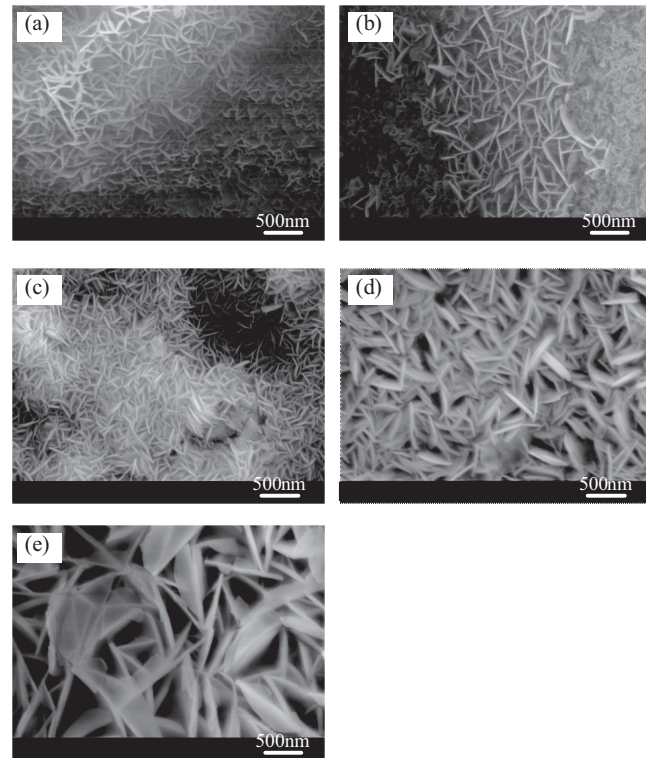


Fig.1 FESEM images of nano crystals formed on magnesium alloys by hydrothermal synthesis for (a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 12, and (e) 24 h.

ト上の階層的なスケール(マイクロ・ナノスケール)を有するナノ結晶が形成されている様子が確認できる。これらのナノシートは保持時間の増加にともない、その密度が増加した。これらのナノ結晶の XRD 回折パターンを Fig.2 に示す。2θ = 18.5, 37.9 および 50.8 °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, 101 および 102 回折線に帰属できる[15]。また、2θ = 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(NO₃)_n·nH₂O)の 003 および 006 回折線に帰属された[12]。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(NO₃)_n·nH₂O)あるいはこれらの混晶である。作製したナノシートは *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、FE-SEM 像の観察結果と一致する。

Fig.3 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[17]。波数 1384.6 cm⁻¹ 付近のピークは、NO₃⁻の ν₃ 振動モードによるものである[18]。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[19]。波数 1630~1650 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[20]。これらの結果から、このナノ結晶内には、水分子および NO₃⁻が含まれていると推察される。X 線の結果から得られた Mg(OH)₂ や Mg_{1-x}Al_x(OH)₂(NO₃)_n·nH₂O は層状水酸化物として知られており、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。結果として、負電荷の NO₃⁻や中性の水分子が層間に取り込まれたと考えられる。

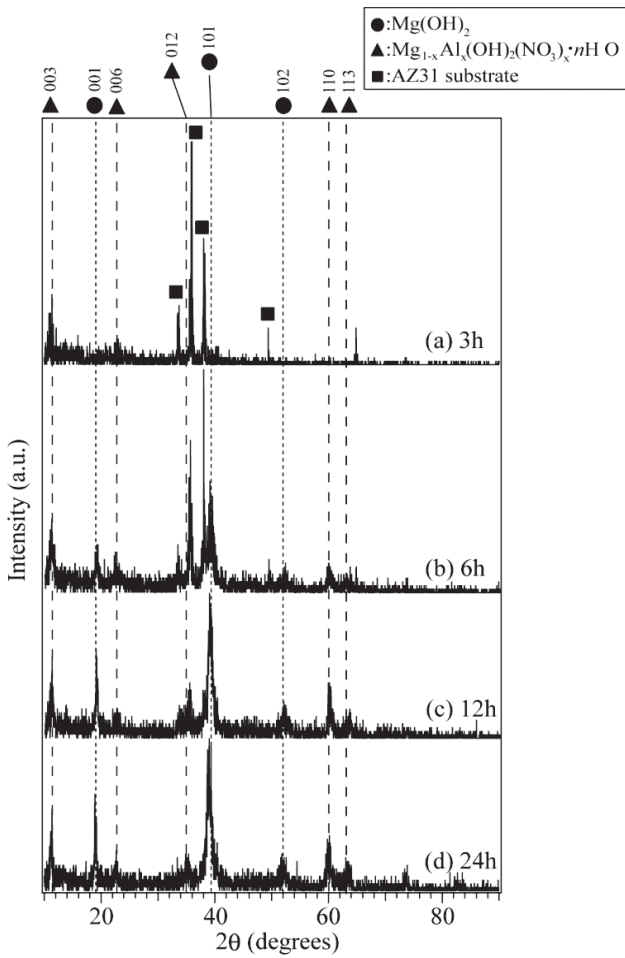


Fig.2 XRD patterns of the obtained nano crystals synthesized for (a) 3, (b) 6, (c) 12, and (d) 24 h.

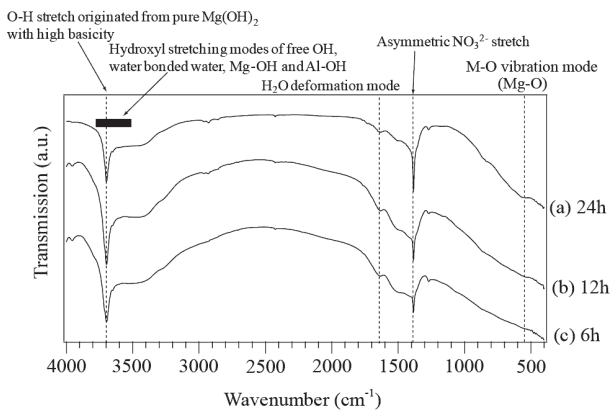


Fig.3 FT-IR spectra of nano crystals synthesized for (a) 24, (b) 12, and (c) 6h.

ナノ凹凸構造を形成した表面に 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.4(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、最終的にはほぼ-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.4(b)]。電気化学測定により、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.5 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オ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。また、その腐食電流は 1 桁以上小さくなり、腐食反応に起因する反応速度が抑制されていることが明らかである。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。

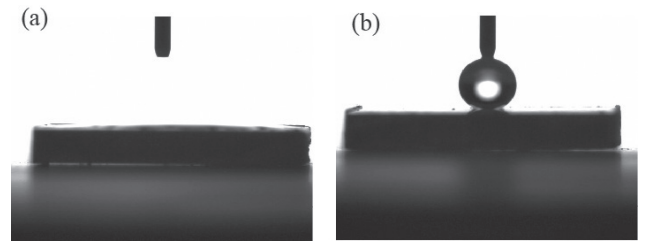


Fig.4 Water droplet behaviors of nano crystal on magnesium alloy covered (a) without and (b) with ODS.

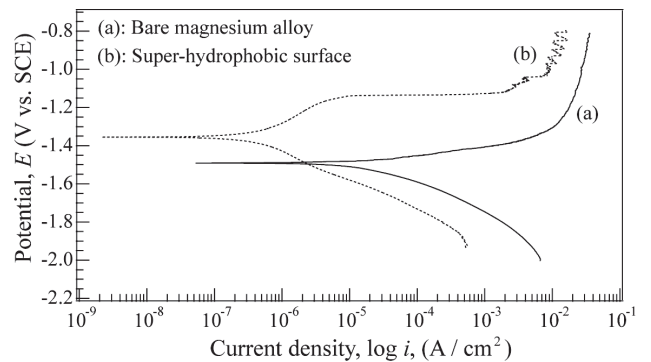


Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of (a) untreated and (b) treated magnesium alloy.

4. 色彩を呈する超はっ水性マグネシウム表面の作製とその耐食性

前節では、AZ31 マグネシウム合金表面にマイクロ・ナノスケールの微細構造を直接成長させ、その表面に疎水性官能基を有する ODS を修飾させることにより、超はっ水表面を形成する技術について紹介した。本節では、溶液プロセスにより、マグネシウム合金表面に超はっ水性と意匠性を付与する技術とその耐食性について紹介する[21]。

基板には AZ31 マグネシウム合金を用い、エタノール中で 10 分間の超音波洗浄を行った。フッ素樹脂製の密閉容器内に超純水と洗浄したマグネシウム合金を封入し、120 °C の温度で所定時間保持した(超純水処理)。Fig.6 に所定時間保持後に形成された AZ31 表面の FE-SEM 像を示す。表面には、サブミクロンスケールの微細構造体の形成を確認できる。この微細構造体は基板表面に対して垂直な方向に成長したナノメートルスケールのシート状の構造であり、その四方の大きさ

は 200~2000 nm, 厚さが 50~100 nm 程度である。このような階層的なスケール(マイクロ・ナノスケール)を有するナノシートを表面に形成することは超はっ水表面の形成という観点では、重要な要素である。

本処理を行ったマグネシウム合金表面に形成された皮膜の厚さは、断面 SEM の観察結果から、約 500 nm であった。この表面の反射率を拡散反射分光法により測定した結果およびその外観写真を Fig.7 に示す。波長 250 nm と 400 nm 付近に反射率のピークが観測された。250 nm 付近のピークは紫外光領域であり色彩へは影響しない。一方、400 nm 付近のピークは、Fig.7 中に示した可視光に対応した色彩、すなわち紫色に起因する。処理時間、処理温度を制御して、より厚い膜を

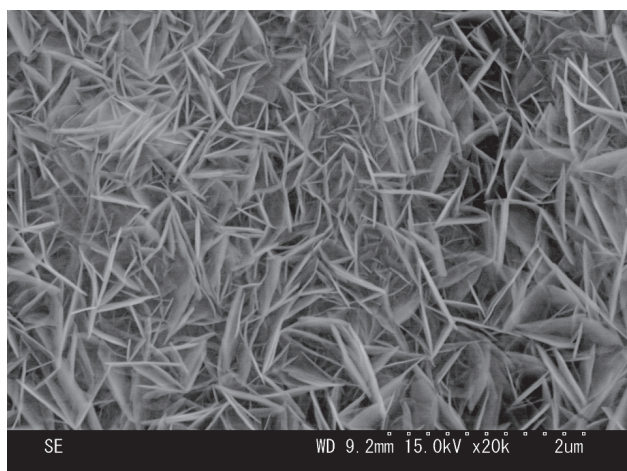


Fig.6 FE-SEM image of the sample surface after immersion in ultrapure water at 120 °C for 6 h.

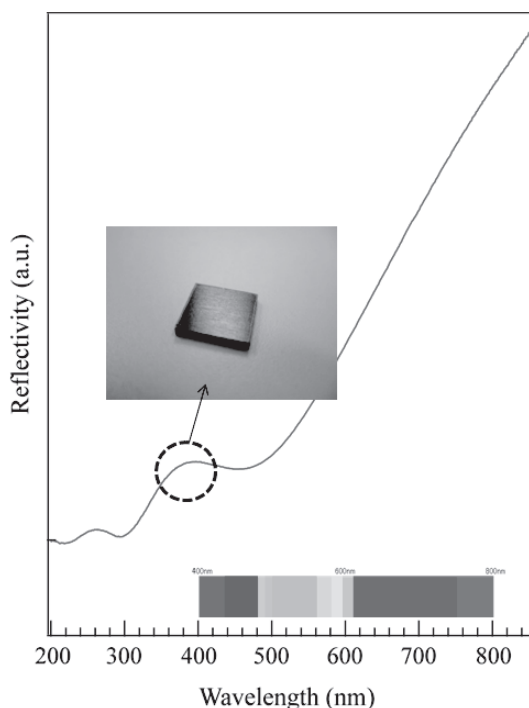


Fig.7 Wavelength-dependent reflective spectrum of the sample after immersion in ultrapure water at 120 °C for 5 h. Inset is apparent photograph of the sample.

形成した場合、その表面は緑、黄、橙といった構造色を示すようになるが、これらの色彩の違いは空気と薄膜の界面からの反射光と薄膜とマグネシウム合金の界面からの反射光が干渉する効果によるものである。これらの色彩は構造色に起因するため、見る角度に応じて変化することも特徴の一つである。

この表面に、前節と同様の ODS 被覆処理を行った。この表面に水滴を滴下したときの水滴挙動を Fig.8 に示す。AZ31 基材表面上に球状の水滴が形成されている様子を確認できる。このことから、基材表面が超はっ水処理されていることがわかる。

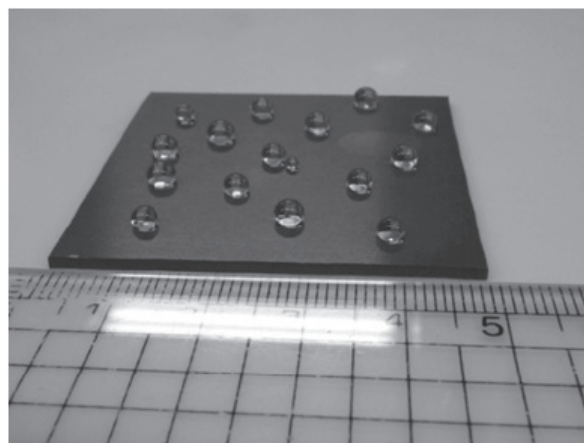


Fig.8 Digital photograph of water droplet behaviors on the samples after immersion in ultrapure water at 120 °C for 8 h, followed by ODS modification at 150 °C for 5 h.

意匠性と超はっ水性を付与したマグネシウム合金表面に形成された皮膜の耐食性と密着性を評価した。Fig.9 に、未処理、超純水処理、超はっ水処理したマグネシウム合金のポテンシオダイナミック分極曲線を示す。超純水処理した 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。さらに、その腐食電流は 3 桁以上小さくなった。また、超はっ水処理したものの腐食電位は、未処理のものと比較して約 230 mV 貴な方向にシフトし、その腐食電流は 4 桁近く低下した。これらの結果は、これらの処理により、マグネシウム合金の耐食性を大きく向上させることができることを示している。

意匠性と超はっ水性を有する皮膜の密着性を ASTM D 3359-02 に基づく試験法により評価した。この試験法は、皮膜にクロスカットを施し、その皮膜にテープを一定時間付着させその後にテープを剥がし、皮膜の剥離状態を観察するものである。クロスカット試験前後の写真を Fig.10 に示す。Fig.10 に示すように、テープ剥離後に皮膜の剥離は全くみられなかった。この結果から、この皮膜の密着性は極めて高いといえる。

5. まとめ

近年、ナノ結晶を利用した低環境負荷型のプロセスにより、材料に機能性を付与するための技術開発が盛んに行われている。本稿では、ナノシートを利用したマグネシウム合金上への超はっ水性と耐食性を兼ね備えた皮膜形成技術について紹介した。本稿で紹介した表面処理技術の特徴は、化学的に活

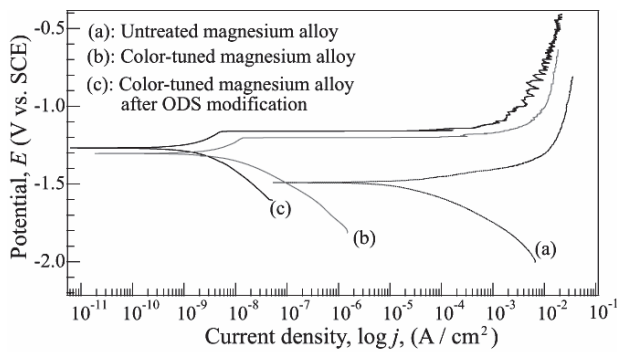


Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of (a) untreated, (b) color-tuned, and (c) color-tuned superhydrophobic magnesium alloy.

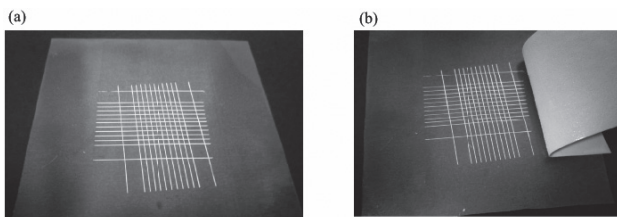


Fig.10 Photographs of the color-tuned superhydrophobic surface (a) before and (b) after the cross cut tape test.

性であり水との反応性が高いために腐食性が高いというマグネシウムの欠点を積極的に利用することで、マグネシウム合金表面にナノメートルスケールの構造体を形成させたことにある。このナノ構造体の形成が超はっ水性を生み出す要素技術の一つである。また、このナノ構造体を利用することにより、軽量金属である Mg 合金の耐食性を大きく向上させることが可能であるため、Mg 合金の実用的製品への利用に向けた今後の新たな展開が期待できる。

本稿では、ナノシートを超はっ水表面形成のための足場として利用する研究例を中心に紹介したが、最近様々な種類の酸化物や水酸化物のナノシートの合成技術が確立され、ラインナップが充実してきた。また、機能面においても新たな展開がみられており、ナノシートの応用の可能性が広がりつつある。ナノシートの合成法は、多くの場合溶液中で行われて

いるため、簡便性、低コスト、省エネルギーという点で優れている。今後、低炭素社会形成という社会的なニーズに応える技術として、新しい機能性材料の創製技術として発展していくことを期待したい。

References

- 1) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8329.
- 2) T. Sasaki, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 10159.
- 3) M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 295.
- 4) Ed. by M. Kadota, *Science and Technology on Dispersion of Nano-Particle*, CMC Publishing, **2007** [in Japanese].
- 5) Ed. by K. Kuroda, T. Kunitake, Y. Chujo, *Inorganic-Organic Nanocomposite Substances*, Japan Scientific Societies Press, **1999** [in Japanese].
- 6) F. Zhang, L. Zhao, H. Chen, S. Xu, D.G. Evans, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2466.
- 7) S. K. Poznyak, J. Tedim, L. M. Rodrigues, A. N. Salak, M. L. Zheludkevich, L. F. P. Dick, M. G. S. Ferreira, *ACS Appl. Mater. Interface*, **2009**, *1*, 2353.
- 8) M. L. Zheludkevich, S. K. Poznyak, L. M. Rodrigues, D. Raps, T. Hack, L. F. Dick, T. Nunes, M. G. S. Ferreira, *Corr. Sci.*, **2010**, *52*, 602.
- 9) L. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.*, **1999**, *1*, 11.
- 10) Ed. by L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, *Corrosion, Vol.1, 3rd Ed.*, Butterworth-Heinemann, **1993**.
- 11) H. Pokhmurska, B. Wielage, T. Lampke, T. Grund, M. Student, N. Chervinska, *Surf. Coat. Technol.*, **2008**, *202*, 4515.
- 12) H. Y. Chen, F. Z. Zhang, S. S. Fu, X. Duan, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 3089.
- 13) J. Y. Uan, J. K. Lin, Y. S. Tung, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 761.
- 14) J. Wang, D. li, X. Yu, X. Jing, M. Zhang, Z. Jiang, *J. Alloy. Compd.*, **2010**, *494*, 271.
- 15) T. Ishizaki, S. P. Cho, N. Saito, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 2338.
- 16) 石崎貴裕, *J. Flux Growth*, **2010**, *5*, 11.
- 17) Z. P. Xu, H. C. Zeng, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 2597.
- 18) K. Yates, R. H. West, *Surf. Interface Anal.*, **1983**, *5*, 133.
- 19) F. M. Labajos, V. Rives, M. A. Ulibarri, *J. Mater. Sci.*, **1992**, *27*, 1546.
- 20) J. T. Klopogge, L. Hickey, R. L. Frost, *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, *89*, 99.
- 21) T. Ishizaki, M. Sakamoto, *Langmuir*, **2011**, *27*, 2375.