一段階の浸漬プロセスにより AZ31B マグネシウム合金上に形成した 超はっ水皮膜の塩水中での腐食挙動

嶋田 雄太*・綱川 美佳*・横溝 哲也*
Lee Hoonseung*・石崎 貴裕**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 2 (2018), 57-64
© 2018 The Japan Institute of Light Metals

Corrosion behavior of superhydrophobic film fabricated on AZ31B magnesium alloy by one-step immersion process in NaCl aqueous solution

Yuta SHIMADA*, Mika TSUNAKAWA*, Tetsuya YOKOMIZO*
Hoonseung LEE* and Takahiro ISHIZAKI**

Superhydrophobic film was prepared on magnesium alloy AZ31B by one-step immersion process for 30 min. The solution for immersion process was composed of an aqueous solution containing $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and ethanol containing myristic acid. The water contact angle of the prepared film was more than 150 degree and found to be superhydrophobic. The film was composed mainly of crystalline myristic acid. The corrosion behavior of the superhydrophobic film in 5 mass% NaCl aqueous solution were investigated by polarization curve. The corrosion resistance was considerably improved by preparing the superhydrophobic film. In addition, the corrosion process of the superhydrophobic AZ31B was also investigated using XRD, SEM, and water contact angle measurement.

(Received May 22, 2017 Accepted October 15, 2017)

Keywords: magnesium alloy; superhydrophobicity; corrosion behavior; immersion process

1. 緒 言

マグネシウムは地殻構成クラーク数が8番目でその地殻表層部における存在重量比は約2mass%であり、資源も豊富な元素である¹⁾。このため、今後の使用量を増やすことが可能であり、その用途拡大を行うべき材料である。マグネシウムは人体に無害であるため生体材料、また、その物理的特性から振動吸収性や電磁シールド性に富むため、家庭用電気機械器具や電子機器への応用が期待されている^{2), 3)}。さらに、その比重が1.72と鉄の1/4, アルミニウムの2/3であり、実用金属中において最軽量であるため、軽量性を求める材料の代替となり得る。マグネシウム合金は、マグネシウムに異種元素を微量添加した高比強度の軽量合金であり、リサイクル性に優れる。このような優れた性質を有するマグネシウム合金であるが、その普及が遅れており、広範囲に使用されるには至っていない。この理由としては、加工性の悪さ、燃焼のしやすさ等の問題が挙げられる^{4), 5)}。加工性においては、マグネシウムの結晶構造は最密六方晶であり、すべり系が底面に

限定されるために、顕著な加工集合組織が発達し、塑性異方性を有する。このため、常温での塑性加工性が悪くなる^{5), 6)}。また、燃焼性においては、金属が活性であるため、粉体化すると燃えやすいという欠点を有している。大気中で加熱すると、微粉末では673 K以上、インゴットでは923 K以上で融解し、発火する。このため、大気中での溶解、鋳造が困難であり、大気との接触を防ぐための六フッ化硫黄 (SF_6) ガスが必須となっている。このガスはオゾン層を破壊するガスとして指定されており、近年ではこのガスを用いなくて、溶解・鋳造が可能となる、カルシウムが合金に添加された難燃性マグネシウム合金の開発がなされている⁵⁾。もう1つの欠点として、マグネシウムが有する化学的活性のため、その耐食性の低さが挙げられる。この欠点を克服するために、陽極酸化処理や化成処理等を中心とした表面処理法が開発されている^{7), 8)}。陽極酸化処理や化成処理では、使用する浴にフッ化物や重金属であるクロム酸やマンガン酸塩を含むものが多く、環境負荷が高くなる傾向がある。また、これらのプロセスでは、多段階の前処理が必要であり、コスト増につながる。

* 芝浦工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 (〒135-8548 東京都江東区豊洲3-7-5) Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology (3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548)

** 芝浦工業大学工学部材料工学科 (東京都) Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Shibaura Institute of Technology (Koto-ku, Tokyo) E-mail: ishizaki@shibaura-it.ac.jp

このため、低環境負荷型で低コストの新規表面処理の開発が強く望まれている^{9), 10)}。

近年、マグネシウム合金の耐食性を改善するための表面処理方法として、超はっ水処理の適用が報告されている。超はっ水とは接触角が 150° 以上を示す現象であり¹¹⁾、接触角は、液滴を材料表面に滴下した際の、固体、液体、気体が互いに接触する境界において、液相と固相の境界面が、液相と気相の境界面（水滴表面）と作る角度として定義される。超はっ水表面を形成するためには、2つの因子を制御する必要がある。1つは化学的な因子であり、もう1つは形状因子である。化学的因子とは材料表面の表面エネルギーであり、形状因子とは材料表面の実表面積である。材料表面の表面エネルギーを小さくし実表面積を大きくすることにより、超はっ水表面の作製が可能になる¹²⁾。超はっ水処理を施すことで、水分とマグネシウム合金の接触を抑制することができるため、水分との接触を介して進行する腐食反応を低減させることが可能である。例えば、マグネシウム合金への超はっ水処理により、耐食性が向上することが報告されている^{13), 14)}。従来の超はっ水処理は2つの因子を制御するために多段階処理が行われているが、処理時間が数時間程度必要となる点が課題である。超はっ水性を産業的に展開させるためには、工程数を減らし、その処理時間を短くする必要がある。このような背景の下、我々のグループでは、短時間（～30分）かつ1プロセスで超はっ水処理を行うための技術開発を行い、マグネシウム合金に超はっ水表面を形成するためのプロセスを開発した¹⁵⁾。このプロセスは、1プロセスかつ短時間で処理できるため、低コストである。さらに、処理溶液の量を少なくすることができるため、低環境負荷型のプロセスであると考えられ、産業的な観点から有益である。また、本プロセスでは、腐食抑制剤として機能するセリウム源を利用して超はっ水皮膜を形成するため、従来の超はっ水処理よりも耐食性のさらなる向上が期待できる¹⁶⁾。しかし、本プロセスで形成した超はっ水皮膜を被覆したマグネシウム合金の塩水中での腐食挙動の詳細に関しては未検討である。本研究では、マグネシウム合金上に形成した超はっ水皮膜の化学的特性と塩水中での耐食性を調査し、超はっ水皮膜の塩水中での腐食挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

基材には、マグネシウム合金AZ31Bの圧延材を用いた。AZ31Bの添加元素は、Al, Zn, Mn, Si, Cu, Ni, Feであり、これらの元素の添加量はそれぞれ2.98 mass%, 0.88 mass%, 0.38 mass%, 0.0135 mass%, 0.001 mass%, 0.002 mass%, 0.0027 mass%である。20mm×20mm×2mmあるいは10mm×10mm×2mmに切断したAZ31Bをエタノール（純度99.5%）中に入れ、10minの超音波洗浄を行うことにより、表面の不純物を除去した。洗浄後は、窒素ガス（純度99.5%）を吹き付けて乾燥させた。超はっ水皮膜を形成するための試薬として、硝酸セリウム六水和物（ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）とミリスチン酸（ $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ ）を用いた¹⁵⁾。100mLの超純水中に硝酸セリウム（1.15g）を添加して攪拌し、溶液Aとした。一方、100mLのエタノールにミリスチン酸（5.13g）を添加し攪拌したものを溶液Bとした。溶液AとBを体積比3:7の割合で混合した溶液をpH=2に調整した。pHの調整には0.5mol/L（以下Mと略記）の硝酸水溶液を

使用した。調整した混合水溶液中に洗浄したAZ31Bを室温下で30min浸漬させることにより、超はっ水処理を行った。その後、超はっ水処理後のAZ31Bをエタノールで洗浄した。

超はっ水処理後のAZ31Bの濡れ性を評価するために、水滴接触角計を用いて表面の静的接触角を測定した。接触角測定の液滴プローブには超純水（抵抗率： $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）を使用した。皮膜表面に滴下した $5\mu\text{L}$ の水滴の接触角を測定した。すべての水滴接触角測定は室温で行った。

超はっ水皮膜表面を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM；日本電子株式会社製JSM6010LA）で観察した。観察条件は加速電圧を20kV, WD（Working distance）を12mmとした。X線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS；日本電子株式会社製JPS-9010MC）を用いて元素分析を行った。線源には $\text{MgK}\alpha$ を用い、加速電圧は10kV, 電流は25mAに設定し測定した。作製した皮膜の結晶相はX線回折装置（X-ray diffraction: XRD；株式会社リガク製Ultima IV, 40kV, 40mA）を用いて解析した。XRDの線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。

耐食性の評価には、分極試験と塩水浸漬試験を用いた。溶液には、5mass% NaCl水溶液を用いた。分極試験は、三電極式電解セルを用いて室温で行った。作用極には超はっ水処理したAZ31B, 対極にはPtメッシュ, 参照極には飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。5mass% NaCl水溶液中にAZ31Bを浸漬させた状態で30min保持し、自然電位測定を行った。その後、電位の掃引速度は 0.5mV/s とし、掃引範囲は腐食電位に対して -100mV から $+800\text{mV}$ として分極曲線を得た。塩水浸漬試験は308Kの5mass% NaCl水溶液に0.5～24h浸漬させ、浸漬後の皮膜表面をSEMで観察し、XRDで構造解析を行った。なお、本研究で用いたNaCl水溶液はすべて大気開放状態で使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 超はっ水表面の作製

混合水溶液に30min浸漬させて作製した皮膜表面のSEM像をFig. 1(a)に示す。また、静的接触角を計測した際の液滴の形状をFig. 1(a)の挿入図として併せて示す。混合水溶

Fig. 1 (a) SEM image of superhydrophobic surface fabricated on AZ31B magnesium alloy. Inset shows the shape of water droplet on the superhydrophobic AZ31B magnesium alloy surface. (b) SEM image of enlarged version of Fig. 1(a). (c) SEM image of superhydrophobic surface at a point different from the one indicated in Fig. 1(a). (d) SEM image of enlarged version of Fig. 1(c).

Fig. 2 (a) XPS wide and (b) Mg 2p spectra of superhydrophobic surface fabricated on AZ31B magnesium alloy.

液に浸漬させることにより、AZ31B表面には皮膜が形成されていた。また、その皮膜表面には、微細な針状物質や小さいポアが存在しており、粗い表面であることがわかる。Fig. 1(b)にFig. 1(a)の拡大SEM像を示す。Fig. 1(b)から、表面には微細な粒状物質、サブミクロンスケールの針状物質、サブミクロン～数マイクロメートルスケールの不定形の物質等が形成されており、凹凸構造を有する表面であった。また、Fig. 1(c)に、皮膜表面において、Fig. 1(a)とは異なる位置のSEM像を示す。Fig. 1(c)のような表面形状は皮膜表面上でわずかに観察された。その皮膜表面には、微細な針状物質や数マイクロメートルスケールの粒状物質が生成していた。Fig. 1(d)にFig. 1(c)の拡大SEM像を示す。Fig. 1(d)の粒状物質は、微細なサブミクロンスケールの板状物質の集合体で形成されていた。これらの結果から、表面にはスケールの異なる凹凸構造が形成されていることがわかる。この結果は、超はっ水表面を作製するために必要な形状の因子を付与できたことを示す。また、作製した表面は、Fig. 1の挿入図に示すように、水滴静の接触角が 150° 以上になり、超はっ水性を示した。

X線光電子分光(XPS)を用いて超はっ水膜を被覆した表面の元素分析を行った。Fig. 2(a)に皮膜表面のXPSワイドスペクトルを示す。結合エネルギーが880～900, 120, 220 eV付近に、Ce 3d, 4d, 4p軌道に起因するピークがそれぞれ観察された。一方、Mg 2pに起因するピークの存在を明確に確認することはできなかった。皮膜表面のMgの存在を確認するために、Mg 2pのナロースペクトルの測定を行った。その結果をFig. 2(b)に示す。スペクトル中には明確なピークの存在は確認できないが、51～52 eV付近のスペクトルの強度がわずかに高いことから、Mg系化合物が皮膜表面近傍で微量に存在したと考えられる。既報の結果から、本研究と同様の手法で作製した皮膜中のCeには3価と4価の状態が共存している¹⁵⁾。硝酸セリウム水溶液にAZ31Bを室温で浸漬させると4価のCeO₂が形成されたことが報告されている¹⁷⁾。また、硝酸セリウムを用いた化成処理により3価のCe(OH)₃が形成されたことが報告されている¹⁶⁾。3価の酸化物として、CeO₂が還元されたCe₂O₃も存在する¹⁸⁾。しかし、Ce₂O₃は酸素欠損型の酸化物であり、大気中では準安定相であるため、酸素の存在下ではCeO₂になりやすい^{19)～21)}。これらの報告例

Table 1 Atomic composition of as-prepared superhydrophobic AZ31B magnesium alloy surface acquired by XPS measurement. (at%)

Ce	C	O	Mg
1.8	82.9	14.6	0.7

から、本研究においては、Ce(OH)₃やCeO₂が形成されたと考えられる。その他、285 eV付近のC 1s軌道や530 eV付近のO 1s軌道に関するピークが存在した。これらの結果から、皮膜表面には、ミリスチン酸、Ce(OH)₃、CeO₂が混在していると考えられる。Table 1に、作製した皮膜最表面の元素分析の結果を示す。元素分析の結果、皮膜最表面近傍におけるCの原子濃度が82.9%と非常に多かった。表面近傍のC濃度が高くなったのは、ミリスチン酸が表面に多く存在したためと考えられる。ミリスチン酸は末端に疎水基であるメチル基(–CH₃)と親水基であるカルボキシル基(–COOH)を有する脂肪酸であり²²⁾、メチレン基(–CH₂)も分子骨格内に多数有するため、多くのC原子を含有する。また、末端官能基にカルボキシル基を有する有機分子は金属酸化物に吸着することが報告されている²²⁾。この報告例から、混合水溶液にAZ31Bを浸漬させることにより、末端の親水基であるカルボキシル基が溶液中の反応により形成されたCe(OH)₃やCeO₂に吸着したと考えられる。

Fig. 3に皮膜被覆後のAZ31BのXRDパターンを示す。2 θ =6.1, 8.4, 10.9°付近にピークが存在し、これらのピークは単斜晶系のミリスチン酸(C₁₄H₂₈O₂)の002, 003, 005反射に帰属した²³⁾。また、2 θ =22.0°付近に、単斜晶系のミリスチン酸(C₁₄H₂₈O₂)の110反射に起因するピークが存在した。ミリスチン酸の分子鎖長はおよそ1.4 nmであること、また、002反射の格子面間隔 d が約0.7 nmであることを考えると、ミリスチン酸はc軸方向に配向して吸着したと考えられる。ミリスチン酸の分子間には疎水基の–CH₂基が多く存在するため、疎水性相互作用が分子間力として作用することが推察される。この疎水性相互作用により、アルキル鎖の長い分子は自己組織化し、緻密に配列することが報告されている²⁴⁾。本研究においても、ミリスチン酸が密に配列し、表面を被覆したと考えられる。稲岡らは、ミリスチン酸と同様の構造で

Fig. 3 XRD pattern of superhydrophobic film fabricated on AZ31B magnesium alloy.

アルキル鎖長がミリスチン酸より長いステアリン酸を用いた場合に、結晶性の固体層が形成されることを報告した²⁵⁾。この場合、アルキル鎖が基材に対して垂直方向から傾いて配向していた。本研究においても、ミリスチン酸がステアリン酸の場合と同様に結晶性の固体層になったと考えられる。一方、XPS スペクトルから、Ceは3価と4価の状態で存在していた¹⁵⁾。これらの結果から、Ce(OH)₃やCeO₂が皮膜の最表面に存在していたことがわかる。一方、Ceの原子濃度は低いことから、これらの存在量は微量である。しかし、皮膜を被覆したAZ31BのXRDパターンからは、Ce(OH)₃やCeO₂に起因するピークは存在しなかった。これらの結果を総合的に考えると、皮膜の主成分はミリスチン酸の結晶性の固体層であり、XPSで検出されたCe(OH)₃やCeO₂はアモルファスあるいは微量成分であったと推察される。また、Fig. 1のSEM像、Fig. 2のXPS結果、Fig. 3のXRD結果から、皮膜の厚みは1μm程度であると推察される。すなわち、作製した皮膜は、ミリスチン酸が基材に対して垂直方向に傾きを持って多層的に吸着している構造であり、メチル基同士では疎水性相互作用による吸着が生じ、カルボキシル基同士では水素結合による吸着が生じたと推察される。また、カルボキシル基間の一部には、Ce(OH)₃、CeO₂が存在している可能性もある。これらの結果から考えられる皮膜の構造をFig. 4に示す。この図からわかるように、表面エネルギーの小さいメチル基(-CH₃)が最表面に存在し、かつ凹凸構造を形成しているため、皮膜表面は超はっ水性を示したと考えられる。CassieとBaxterは、接触角 α 、 β の2種類の材料が、面積分率 f_1 と f_2 で構成する表面での接触角 θ は、次式で与えられることを示した²⁶⁾(ここで、 $f_1+f_2=1$)。

$$\cos \theta = f_1 \cos \alpha + f_2 \cos \beta \quad (1)$$

この式は、Cassieの式と呼ばれる。空気は非常に濡れにくいので、空気の接触角を180°と仮定すると、 β が180°となり、(1)式より次式が求まる。

$$\cos \theta = f_1 \cos \alpha + (1 - f_1) \times \cos(180^\circ) = f_1(1 + \cos \alpha) - 1 \quad (2)$$

Fig. 4 Schematic illustration of film structure for the superhydrophobic AZ31B magnesium alloy surface.

f_1 は固体と液体の接触界面の割合を、 $(1-f_1)$ は固体と気体の接触界面の割合を意味し、ここでの気体は空気と考える。この(2)式より、水滴と接触する材料表面において、 f_1 を小さくするとともに $\cos \alpha$ の値を小さくすれば $\cos \theta$ の値が-1に近づくため、接触角 θ の値が大きくなることがわかる。 $\cos \alpha$ の値を小さくするためには、表面エネルギーの小さい材料を表面に配置することで実現できる。 f_1 を小さくするためには、固体と液体と気体の界面に生じる三重線の長さを短くする必要がある²⁷⁾。このためには、固体表面に一定重量の液滴を着滴させた際の着液面の円周(三重線)を短くするような表面形状の作製が必要である²⁸⁾。このような形状として、空気の閉じ込めが可能な凹部と頂点面積の小さい凸部を有する凹凸構造が挙げられ、針状構造がその代表例である。したがって、大きな実表面積になる針状の凹凸構造にすることで、 f_1 を小さくすることが可能となる。これらの観点から、超はっ水状態を実現するには、三重線を短くするための実表面積の大きな凹凸構造と表面エネルギーの小さい官能基を同時に付与すればよいことがわかる。本研究で作製した皮膜も表面に実表面積の大きな凹凸構造と表面エネルギーの小さい官能基を有するミリスチン酸を付与したため、超はっ水皮膜が形成されたと考えられる。

3.2 超はっ水処理を施したAZ31Bの分極試験

超はっ水処理を施したAZ31Bの腐食挙動を調べるために、5mass% NaCl水溶液中において分極試験を行った。耐食性向上に関して、セリウム系化合物、ミリスチン酸、あるいはその両方が寄与しているかを調べるために、セリウム系皮膜のみを被覆したAZ31Bの分極試験も行った。未処理のAZ31B、セリウム系皮膜および超はっ水皮膜を被覆したAZ31Bを用いて得られた分極曲線をFig. 5(a), (b), (c)にそれぞれ示す。また、これらの曲線からターフェル外挿法によって得られた腐食電位、 E_{corr} および腐食電流密度、 i_{corr} をTable 2に示す。未処理のAZ31Bの場合、 E_{corr} は-1.49V vs. Ag/AgCl、 i_{corr} は $3.46 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。電位を E_{corr} よりもアノード方向に掃引すると、電流密度が急激に上昇し、-1.3V vs. Ag/AgCl付近で電流値が一定となり、限界電流の挙動を示した。一方、セリウム系皮膜のみを被覆したAZ31Bの E_{corr} は-0.71V vs. Ag/AgCl、 i_{corr} は $2.00 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。未処理のAZ31Bと比較すると、 E_{corr} が約0.8V貴化し、 i_{corr} は約2桁低下した。この結果から、セリウム系皮膜を被覆することで、耐食性

Fig. 5 Polarization curves of (a) untreated AZ31B magnesium alloy, (b) AZ31B coated with CeO_2 and/or $\text{Ce}(\text{OH})_3$ film, and superhydrophobic AZ31B magnesium alloy (c) before and after immersion in 5 mass% NaCl aqueous solution for (d) 1, (e) 6, (f) 12, and (g) 24 h.

Table 2 Fitting results of the polarization curves obtained by Tafel extrapolation method.

	Corrosion potential, $E_{\text{corr}}/\text{V vs.}$ (Ag/AgCl)	Corrosion current density, $i_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
AZ31B magnesium alloy	-1.49	3.46×10^{-5}
CeO_2 and/or $\text{Ce}(\text{OH})_3$ film	-0.71	2.00×10^{-7}
Superhydrophobic AZ31B	-0.43	4.41×10^{-7}

が向上したことがわかる。また、超はっ水処理したAZ31Bでは、 E_{corr} は $-0.43\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、 i_{corr} は $4.41\times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ となり、未処理のAZ31Bと比較すると、 E_{corr} が約1.0V貴化し、 i_{corr} は約2桁低下した。一般に、電流密度は反応速度に比例することから、 i_{corr} の低下は、腐食反応速度の低下を示す。また、セリウム系皮膜を被覆したAZ31Bと比較すると、 E_{corr} が約0.3V貴化し、 i_{corr} はほとんど同じであった。この結果から、 i_{corr} に大きな影響を与えているのはセリウム系皮膜であるが、 E_{corr} に影響を与えるのはミリスチン酸を主として形成された皮膜とセリウム系化合物からなる皮膜の相乗効果によるものであると考えられ、この相乗効果が耐食性の向上に関して有効であることがわかる。また、超はっ水処理したAZ31Bの分極曲線では、電位を E_{corr} よりもアノード方向に掃引すると、 $-0.2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近で電流密度の値が一定となり、限界電流的挙動を示した。超はっ水処理したAZ31Bの E_{corr} よりもアノード領域におけるアノード電流密度を未処理のAZ31Bでの値と比較すると、皮膜のある試料の方が低い値であった。この結果から、超はっ水皮膜の形成により、アノード電流密度が抑制されたことがわかる。これらの結果は、超はっ水皮膜を形成させたことにより耐食性が向上したことを示す。耐食性向上の理由の一つとして、セリウム系の酸化物あるいは水酸化皮膜の形成が寄与していると考えられる。セリウム源を用いた化成処理では、セリウム系の酸化物や水酸化物の皮膜が形成されるため、セリウムは腐食抑制剤

として機能することが知られている¹⁶⁾。本研究においても、使用したセリウム源からセリウム系の酸化物や水酸化物の皮膜がAZ31B上に形成されたとともに、皮膜内にも含有されていたことから、これらが腐食抑制剤として機能した可能性もあり得る¹⁶⁾。しかし、XPSの結果から、皮膜最表面に含まれるセリウム系の酸化物や水酸化物の存在量は微量であるため、その腐食抑制作用は極めて小さかったと推察される。もうひとつの理由としては、ミリスチン酸分子の吸着と凹凸構造の付与による超はっ水性の発現が考えられる。メチル基を末端に有するシリカ系皮膜をAZ31Bに被覆して作製した超はっ水表面では、その耐食性が大きく向上したことが報告されている²⁹⁾。これは、超はっ水性が表面に付与されたことにより、空気が凹凸構造内に存在できるようになり、その空気存在が皮膜表面と水の接触面積を低減させ、水分を介した腐食反応が生じにくくなったためと報告されている^{15), 29)}。本研究で作製した超はっ水皮膜に関しても、同様の現象が生じていた可能性が考えられるが、その詳細については今後の検討課題である。

また、硝酸セリウム六水和物とフルオロアルキルシランを原料に用いた2段階の浸漬処理で作製した超はっ水表面を有するAZ31Bの5 mass% NaCl水溶液中における分極曲線から得られた E_{corr} は $-1.35\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、 i_{corr} は $8.11\times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ であったことが報告されている³⁰⁾。本研究で作製した超はっ水皮膜と比較すると、 E_{corr} に関しては、本研究で作製した皮膜の方が貴化しており、また、 i_{corr} の値も小さい。すなわち、本研究で作製した皮膜の方が、2段階処理で作製したものよりも優れた耐食性を示した。

超はっ水処理したAZ31Bを5 mass% NaCl水溶液中に所定時間浸漬後の耐食性を調べた。5 mass% NaCl水溶液中へ1, 6, 12, 24h浸漬させた後に得られた分極曲線をFig. 5(c), (d), (e), (f)にそれぞれ示す。超はっ水処理したAZ31Bの1, 6, 12, 24h浸漬後の E_{corr} はそれぞれ -0.25 , -0.67 , -0.38 , $-0.58\text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、 i_{corr} は 8.81×10^{-7} , 0.51×10^{-6} , 0.85×10^{-6} , $4.51\times 10^{-6}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。塩水浸漬時間を長くすると、 i_{corr} は増加する傾向が見られ、塩水浸漬により、皮膜の耐食性が低下する傾向があったことがわかる。一方、 E_{corr} は浸漬時間に伴い変化した。浸漬経過時間との関連性はみられなかった。この E_{corr} の変化は、浸漬時間に依存して、塩水と接する界面におけるマグネシウム合金とセリウム系皮膜の存在割合が変化したためと考えられる。しかし、超はっ水処理したAZ31Bは、塩水に浸漬した後も、未処理のAZ31Bよりも貴な E_{corr} と低い i_{corr} を示していることから、防食膜として効果があることがわかる。

3.3 超はっ水処理したAZ31Bの塩水浸漬試験

塩水環境下における超はっ水皮膜の腐食挙動を調べるために、超はっ水処理を行ったAZ31Bの塩水浸漬試験を行った。塩水浸漬前後の皮膜の変化や腐食生成物の確認を行うために、浸漬前後の超はっ水処理したAZ31BのXRD測定を行った。Fig. 6に、超はっ水処理したAZ31Bの塩水浸漬前後のXRDパターンを示す。なお、Fig. 6は、Mgの002反射のピーク強度がすべて同じ値になるように再計算して得られたものである。超はっ水処理したAZ31Bを3~24h浸漬させたAZ31Bでは、 $2\theta=18.6$, 37.9 , 53.1 , 58.6° 付近にピークが出現した。これらのピークは、水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)の001, 011, 012, 110反射に帰属した。浸漬時間の増加に伴い、

これらのピーク強度は増加した。マグネシウム合金を腐食環境下に暴露すると、腐食生成物としての $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が形成されることが知られている³¹⁾。このことから、塩水浸漬により、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が腐食生成物として形成されたといえる。また、浸漬時間の増加に伴いミリスチン酸由来のピーク強度は低下し、24h後には消失した。このことは表面に存在していたミリスチン酸が脱離したことを示す。

超はっ水処理を行ったAZ31Bの塩水浸漬試験前後のAZ31Bの外観写真とSEM像をFig. 7に示す。なお、SEM像に関しては、外観写真の中央部を撮影したものである。外観写真から塩水浸漬前の超はっ水処理を行ったマグネシウム合金には、灰色を呈する皮膜が生成したことがわかる。超はっ水処理したAZ31Bを塩水に1h浸漬させると、皮膜表面の外観が変化していたことから、皮膜の構成物質の一部が脱離したと考えられる。また、SEM像から、皮膜の表面状態がわ

Fig. 6 XRD patterns of superhydrophobic AZ31B magnesium alloys (a) before and after immersion in 5 mass% NaCl aqueous solution for (b) 3, (c) 6, (d) 12, and (e) 24h.

ずかに変化したことがわかる。塩水浸漬時間が3hになると、超はっ水皮膜が部分的に剥離した様子が観察された。また、SEM像から、針状の細長い構造物の存在量が減少し、新たな生成物が形成されたと考えられる。XRDの結果から、この生成物は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であると推察される。一方、ミリスチン酸の結晶性の固体層に起因するピークがXRDパターンで観測されたことから、ミリスチン酸の結晶性の固体層は3hの塩水浸漬後の皮膜中に存在していたと考えられる。浸漬時間を6hに増加させると、外観写真やSEM像から、暗灰色の腐食生成物の形成量が増加したことがわかる。Fig. 6の結果より、ミリスチン酸の結晶性の固体層に起因するピーク強度が低下し腐食生成物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に起因するピーク強度が増加したことから、ミリスチン酸の存在量が減少し $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の形成量が増加したことがわかる。12hの浸漬後では、XRDの結果より、腐食生成物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の形成がより顕著になったことから、超はっ水皮膜表面の固体ミリスチン酸が脱離し、その存在量が減少したと考えられる。また、SEM-EDXの結果から、12h浸漬したAZ31Bの表面においてCeとOが検出されたことから、 CeO_2 あるいは $\text{Ce}(\text{OH})_3$ が表面に存在していたことがわかる。浸漬時間が24hになると、XRDパターンから、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に起因するピーク強度が大きく増加し、結晶性の固体層であるミリスチン酸に起因するピークがほとんど検出されなかった。このことは、結晶性の固体層であるミリスチン酸が表面からほとんど脱離し、腐食生成物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の存在割合がより大きくなったことを示す。また、24h浸漬後の表面においては、ミリスチン酸の脱離に伴って皮膜中に含有された微量のセリウム系の酸化物や水酸化物も消失したと推察されるが、SEM-EDXの結果からCeがわずかに検出されたため、マグネシウム合金直上に形成されたセリウム系の酸化物や水酸化物は残存していたと考えられる。このマグネシウム合金上に形成されたセリウム系の酸化物や水酸化物が存在していたため、Fig. 5に示すように、24h浸漬後の超はっ水処理したAZ31Bは、未処理

Fig. 7 SEM images of superhydrophobic AZ31B magnesium alloys (a) before and after immersion in 5 mass% NaCl aqueous solution for (b) 1, (c) 3, (d) 6, (e) 12, and (f) 24h. Each inset shows low-magnification image.

Fig. 8 Change in water contact angles with immersion time in 5 mass% NaCl aqueous solution.

のAZ31Bよりも貴な E_{corr} と低い i_{corr} を示したと考えられる。

塩水浸漬時間と浸漬後のAZ31B表面における静的接触角の変化をFig. 8に示す。作製したAZ31Bの水溶液への浸漬時間の増加に伴って、処理したAZ31Bの水滴接触角が徐々に低下した。1hの塩水浸漬により、水滴接触角は約130°に低下した。この接触角の低下の原因は、Fig. 7(b)のSEM像に示したように、皮膜の表面状態の変化によるものと考えられる。3hの塩水浸漬後でも、接触角は約130°であったため、ミリスチン酸が表面に存在していたことがわかり、この結果はFig. 7のXRDの結果と一致する。6hの塩水浸漬を行うと、そのAZ31B表面の水滴接触角の値は3h浸漬のものよりもわずかに低下したが、その値は約125°であり、良好な親水性を示した。本研究において、研磨後の比較的平滑なマグネシウム合金にミリスチン酸を被覆させた結果、その表面の水滴接触角は90°程度を示した。また、ミリスチン酸と同じ疎水性官能基であるメチル基を表面に修飾した場合に得られる水滴接触角の最大値は約110°である³²⁾。このため、表面の水滴接触角の値を130°程度にするためには、凹凸構造の存在が必要不可欠である。したがって、塩水に6h浸漬後の表面には、浸漬前の表面よりも表面積の小さいミリスチン酸由来の凹凸構造が存在していたと推察される。浸漬時間が12hになると、その水滴接触角は約75°になり、親水性を示した。この接触角の値およびFig. 6の結果から、表面には、ミリスチン酸が存在していたことは明らかであるが、上述のCassie-Baxter式から考えると、ミリスチン酸の存在割合は低下したことがわかる。しかし、空気とミリスチン酸からなる表面としてCassie-Baxter式を考慮すると、ミリスチン酸の面積分率が低下すると空気存在割合が増加し、接触角が向上することになり、実験結果とは異なる。このため、ここでは、マグネシウム合金直上に形成されたセリウム系化合物の皮膜や腐食生成物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の存在も考慮する必要がある、これらの表面はいずれも親水性である¹⁷⁾。12hの塩水浸漬後の表面では、接触角の向上に寄与するミリスチン酸が脱離したため、表面におけるミリスチン酸と空気で構成される領域の面積分率が減少する。ミリスチン酸が脱離した領域には、親水性のマグネシウム合金直上に形成されたセリウム系化合物皮膜あるいは腐食生成物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が存在すると考えられる。このため、表面におけるセリウム系化合物皮膜あるいは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が存在する領域の面積分率が増加する。すな

わち、接触角の向上に寄与するミリスチン酸と空気で構成される領域の面積分率が減少し、同時に、親水性のセリウム系化合物皮膜あるいは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が存在する領域の面積分率が増加したため、接触角が低下したと考えられる。浸漬時間を24hにすると、水滴接触角はさらに低下し、約50°になった。この値は、硝酸セリウム水溶液を用いた2段階処理によりAZ31B上に作製した超はっ水表面のAZ31Bを5 mass%の塩水に24h浸漬させた場合とほぼ同じ値であった²¹⁾。この報告例においても、その表面は腐食生成物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や CeO_2 で被覆されていた。本研究の場合も同様に、表面が腐食生成物の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ やセリウム系の化合物あるいは水酸化物で覆われていたため、この表面の変化が水滴接触角を低下させたと推察される。

これらの結果から、超はっ水処理したAZ31Bの腐食過程は、①塩水浸漬による結晶性固体層であるミリスチン酸の段階的な脱離と凹凸構造の変化、および皮膜のクラック中への塩水の浸入、②はっ水性の低下および塩水との接触によるAZ31Bの溶解と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の形成、③皮膜中に含まれるセリウム系化合物の溶出、④皮膜中のセリウム系化合物の下に存在した結晶性固体層であるミリスチン酸の段階的な脱離、⑤マグネシウム合金直上に形成されたセリウム系化合物の部分的な露出と溶出、⑥ミリスチン酸のさらなる脱離およびマグネシウム合金直上に形成されたセリウム系化合物のさらなる露出と溶出、および溶出部におけるAZ31Bの溶解、⑦セリウム系化合物の溶出部での $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の形成、の順番で進行したと考えられる。

4. 結 言

硝酸セリウム六水和物($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)とミリスチン酸を含む水/エタノールの混合水溶液にマグネシウム合金AZ31Bを30分間浸漬させることにより、皮膜をAZ31B上に形成した。その皮膜表面は、水滴接触角が150°以上の超はっ水性を示した。作製した皮膜は、マグネシウム合金表面直上のセリウム系皮膜と、その上の凹凸構造をもつ結晶性固体ミリスチン酸皮膜で構成されていた。作製した超はっ水膜の耐食性と劣化挙動を分極試験および塩水浸漬実験により評価した。AZ31B上に超はっ水処理を施すことにより、耐食性が向上した。また、耐食性の向上に有効な要因は、ミリスチン酸を主として形成された皮膜とセリウム系化合物からなる皮膜の相乗効果であることを明らかにした。また、塩水浸漬1時間後に超はっ水性は損なわれたが、6時間浸漬までその表面は高いはっ水性を示した。水滴接触角、XRD、SEM観察により、超はっ水処理を施したAZ31Bの腐食過程を提示した。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS科研費・基盤研究A(16H02400)の援助のもとに遂行された。記して、謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 富士明良：工業材料入門，東京電機大学出版，(2009)，165–166.
- 2) R. Ambat, N. Aung and W. Zhou: Corros. Sci., **42** (2000), 1433–1455.
- 3) M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai and G. Dias: Biomater., **27** (2006), 1728–1734.
- 4) 秋山 茂，上野英俊，坂本 満，平井寿敏，北原 晃：まてりあ，**39** (2000)，72–74.

- 5) 金子純一, 菅又 信: 軽金属, **54** (2004), 484–492.
- 6) 相田収平, 田辺 寛, 須貝裕之, 高野 格, 大貫秀樹, 小林勝: 軽金属, **50** (2000), 456–461.
- 7) 幅崎浩樹: 表面技術, **67** (2016), 508–513.
- 8) A. R. Shashikala, R. Umarani, S. M. Mayanna and A. K. Sharma: *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3** (2008), 993–1004.
- 9) 西條充司, 日野 実, 平松 実, 村上浩二, 金谷輝人: 表面技術, **56** (2005), 547–551.
- 10) マグネシウム技術便覧編集委員会: マグネシウム技術便覧, 日本マグネシウム協会, (2000), 341–346.
- 11) 石崎貴裕, 高井 治: 表面技術, **64** (2013), 425–428.
- 12) 辻井 薫: 撥水・撥油の技術と材料, 監修 辻井 薫, 株式会社シーエムシー出版, (2008), 3–13.
- 13) T. Ishizaki and M. Sakamoto: *Langmuir*, **27** (2011), 2375–2381.
- 14) K. Liu, M. Zhang, J. Zhai, J. Wang and L. Jiang: *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008), 183103-1–183103-3.
- 15) T. Ishizaki, S. Kumagai, M. Tsunakawa, T. Furukawa and K. Nakamura: *Mater. Lett.*, **193** (2017), 42–45.
- 16) B. R. W. Hinton: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science B.V., (1994), 29–92.
- 17) T. Ishizaki and N. Saito: *Langmuir*, **26** (2010), 9749–9755.
- 18) R. Olbrich, G. E. Murgida, V. Ferrari, C. Barth, A. M. Llois, M. Reichling and M. V. Ganduglia-Pirovano: *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017), 6844–6851.
- 19) H. Pinto, M. N. Mintz, M. Melamud and H. Shaked: *Phys. Lett. A*, **88** (1982), 81–83.
- 20) N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson and B. I. Lundqvist: *Phys. Rev. B*, **64** (2001), 115108-01–115108-09.
- 21) L. Eyring: *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, eds. by G. Meyer and L. R. Morss, Springer, (1991), 187–224.
- 22) 辻井 薫: 撥水・撥油の技術と材料, 監修 辻井 薫, 株式会社シーエムシー出版, (2008), 207–221.
- 23) ICDD-PDF No. 00-008-0786, (1955).
- 24) R. Scheu, Y. X. Chen, M. Subinya and S. Roke: *JACS*, **135** (2013), 19330–19335.
- 25) 稲岡紀子生, 友田 進: 弓削商船高等専門学校紀要, **23** (2001), 27–32.
- 26) A. B. D. Cassie and S. Baxter: *Trans. Faraday Soc.*, **40** (1944), 546–550.
- 27) Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto: *Langmuir*, **18** (2002), 5818–5822.
- 28) M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe: *Langmuir*, **16** (2000), 5754–5760.
- 29) T. Ishizaki, J. Hieda, N. Saito, N. Saito and O. Takai: *Electrochim. Acta*, **55** (2010), 7094–7101.
- 30) T. Ishizaki, M. Okido, Y. Masuda, N. Saito and M. Sakamoto: *Langmuir*, **27** (2011), 4780–4788.
- 31) T. Ishizaki, R. Kudo, T. Omi, K. Teshima, T. Sonoda, I. Shigematsu and M. Sakamoto: *Mater. Lett.*, **68** (2012), 122–125.
- 32) C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides and R. G. Nuzzo: *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989), 321–335.