構造色を利用したマグネシウム合金への着色と超はっ水化処理

石崎 貴裕^a, 金子 美穂^b, 長島 悠真^b, 中野 涼^a

^a 芝浦工業大学 工学部 (〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

^b 芝浦工業大学 大学院理工学研究科 (〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

Coloring and Superhydrophobic Treatment of Magnesium Alloy Using Structural Colors

Takahiro ISHIZAKI ^a, Miho KANEKO ^b, Yuma NAGASHIMA ^b and Ryo NAKANO ^a

^aFaculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548)

^b Graduate School of Engineering and Science, Shibaura Institute of Technology, (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548)

Keywords : Magnesium Alloy, Structural Colors, Superhydrophobicity, Corrosion

1. はじめに

近年、マグネシウム合金は軽量の構造材料として有望視されている。また、比強度が高く、高い寸法安定性を有するため、輸送機器や構造部材への応用が期待されている金属である¹⁾。さらに、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、今後の社会的ニーズに応えることが可能な材料である。マグネシウム合金が自動車産業や鉄道などの輸送機器に多く利用されれば、燃費向上やCO₂排出量のさらなる削減等を実現できるため、低炭素社会の実現に貢献できる²⁾。たとえば、一人当たりの移動エネルギーが最も少ない鉄道車両にマグネシウム合金を利用すれば、1車両あたり400 kgの軽量化が期待できる。しかし、マグネシウムの標準電極電位は実用金属中で最も低く、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溶解(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

分を介して局部電池を形成し、腐食が進行する。このような課題を解決するために、マグネシウム合金の耐食性向上に向けた表面処理技術として、耐食性皮膜の開発が行われている^{3)~5)}。現在までに開発されたマグネシウム合金の表面処理技術は、陽極酸化や化成処理が中心であり、一部の家電類の筐体等へ適用されている。しかし、これらの技術には、皮膜中の細孔形成による腐食発生、高コスト、大面積化処理が困難、廃液処理等の課題もある。

また、実用化の観点から、表面処理後のマグネシウム合金表面を着色することも重要である。近年、着色の手段として、従来から用いられている塗装に加え、化学着色、電解着色、干渉色着色、構造色着色、ゾルゲル着色等、幅広い手法が各種金属に用いられているが、マグネシウム合金への主要な塗装は溶剤系塗料や粉体塗料である。これらの塗装工程の模式図を図1に示す。この図1からわかるように、これらの塗装技術では、多段階の工程が必要、また、焼き付け処理に伴う発泡発生の可能性、等の課題がある。このため、耐食性と意

図1 マグネシウム合金への塗装工程

- ①マグネシウム素材の表面状態が良好でパテ工程が必要無い場合
- ②パテの研磨時に素材表面の露出が全く無く、十分な平滑性が得られる場合
- ③中塗りの仕上がり状態が不良で、上塗りではカバーできない凹凸やクラック等の欠陥が残る場合は、再度パテ付けを実施
- ④パテ研磨の際に素地の一部が露出する場合の工程

匠性を兼ね備えた表面処理技術の開発が重要である。

筆者は、試薬等を一切使用せずにマグネシウム合金表面を着色するための技術を開発した⁶⁾。この技術の着色原理は光の干渉に基づく構造色である。また、この着色した表面に疎水性の有機単分子膜を被覆することで、その構造色を維持したままで超はっ水表面を形成することができる。金属材料表面に超はっ水性を付与することで、耐食性を向上させることが可能であり^{7)~9)}、様々な金属材料表面への超はっ水処理技術が開発されている^{10)~14)}。これは、超はっ水性を金属材料表面に付与することにより、腐食反応の根幹である水と金属の接触を抑制し、腐食反応の進行を低減できるためである¹⁵⁾。本報では、構造色による発色の原理やその研究事例について述べるとともに、色彩を呈する超はっ水性マグネシウム合金の作製方法とその耐食性評価に関する筆者の研究事例について紹介する。

2. 光の干渉と構造色

光は電場と磁場の波であり、200 nm~380 nmの波長を紫外線、380 nm~780 nmの波長を可視光線、780 nm~1 mmの波長を赤外線と呼ぶ。これらの波長の中で人間の視覚で色として認識できる光が可視光であり、その色は波長の長さに応じて紫、青、緑、黄、赤等の色を呈する。また、光には波としての性質がある。波は、2つ以上の同じ波長の同じ状態の波が重なりと強め合い、逆の状態の波が重なりと弱め合う。この現象が干渉である。光の干渉を引き起こす典型的な微細構造の例(薄膜、多層膜、回折格子、フォトニック結晶)を図2に示す。これらの構造体を持つ反射特性の詳しい数論的な議論は他の文献を参照されたい¹⁶⁾。これらの構造の繰り返し長さ(薄膜の場合は厚さ)と光の入射角度が、反射光の波長を決定する主要因となる。ここでは、紙面の都合上、薄膜および多層膜の干渉について述べる。

はじめに、薄膜干渉の例を示す(図3(a))。シャボン玉の表面に現れる虹色の模様は、この薄膜干渉によるものである。水に油膜が浮いている状態の場合、Aの光路を通る光とBの光路を通る光がCで重なり干渉する。Aの光路を通る光がCまで進む場合とBの光路を通る光がCまで進む場合では光路差が生じる。この光路差の値により強め合う波長は変

化する。水に浮く油膜では見る角度により光路差が変化するため、油膜表面では虹色の発色現象が生じる。

屈折率の異なる材料が積層した多層膜構造は干渉フィルターやレーザー反射鏡等の光学部品に応用されている¹⁷⁾。多層膜干渉の例を図3(b)に示す。ここでは、単純に強め合う干渉が起こる波長に注目する。二種類の材料の屈折率を n_a 、 n_b 、膜の厚さを d_a 、 d_b 、屈折角を θ_a 、 θ_b とすると干渉条件は

$$2(n_a d_a \cos \theta_a + n_b d_b \cos \theta_b) = m\lambda \dots\dots\dots (1)$$

となる。ここで、 λ は光の波長で、整数 m は干渉の次数である。材料の膜厚、屈折率、角度を代入した値が波長の整数倍になるときに、光の干渉が強め合うことになる。多層膜で反射された光がお互いに干渉し合い、膜の厚さによって強めあう波長が変化する。光の干渉の結果、強めあう波長として残った光の波長域の色が視覚的に捉えられる。この多層膜の光の干渉の結果、金属光沢感のある色彩に富んだ構造色が観察される。

構造色の代表例としてはモルフォチョウのモルフォブルーが挙げられる。モルフォチョウの構造色であるモルフォブルーの発色原理は図4のような木下らの考案したモデルを用いて説明されている¹⁸⁾。このモデルでは光の干渉と回折を

図2 干渉を引き起こす代表的な微細構造
(a) 薄膜構造, (b) 多層膜構造,
(c) 回折格子, (d) フォトニック結晶

図3 (a) 薄膜による光の干渉, (b) 多層膜構造に入射した光の経路

図4 モルフォチョウの多層膜モデル
縦方向に周期的に並んだ板は、干渉を起こして青色を反射する。
一枚の板からの反射は幅広い角度に回折広がりを生じる。

組み合わせた要素を用いて次のように説明している。図4に示す光の波長と同程度の幅を有する柵（柵構造の幅は300 nm程度）が縦方向に周期的に並んでいるため、光の干渉により青い光が選択的に反射され、柵に垂直な平面内には回折現象による角度が広がり、帯状の反射パターンが生じる。さらに、モルフォチョウの翅に存在するリッジと呼ばれる突起間の高さが不規則性を有している。すなわち、モルフォチョウの鱗粉は、規則性と不規則性という相反する要素を微細構造内に持たせ、干渉と回折という二つの波の性質を巧みに利用することで、色鮮やかなモルフォブルーを発現している。

3. 構造色を利用した着色

前節では、光の干渉と構造色の原理について説明した。本節では、構造色を利用して着色する研究事例について紹介する。近年、様々な微細加工技術を用いて構造色を発現させるための技術開発が行われている。例えば、増田らは自己組織化単分子膜をテンプレートとして利用し、Si基板上に直径1 μm のシリカ粒子を規則的に配列させることによりフォトニック結晶を形成し、構造色を発現させている¹⁹⁾。藤島らは異なる直径を有するポリスチレン微粒子を用いて、赤、青、緑色を発する構造色を作製した²⁰⁾。また、Cranstonらは、ナノ結晶性のセルロースを含有する高分子電解質の多層膜を作製しその層数を変化させることで、異なる色彩を発現させることに成功している²¹⁾。Echeverriらは、電気泳動析出法を用いて、メラニンやポリドーパミンとともに異なる粒径のシリカナノ粒子をガラス基板上に析出させることで、青、緑、赤色等を基材に付与する技術を確立した²²⁾。この技術は、フレキシブルなポリマー上に付着させることが可能であり、ポリマーを曲げてもコーティングしたシリカナノ粒子が付着しており、高い密着性を示した。Yangらは、 Fe_3O_4 を被覆したシリカナノ粒子をアモルファスにガラス基板上に付着させることで、青、緑、赤色等をガラス表面に付与した²³⁾。さらに、3次元的な形状を有する構造体に対してもこの技術を適用させることに成功した。金属材料への着色事例としては、Seoらが行ったステンレス上へのナノスケールの構造体の作製が挙げられる²⁴⁾。この研究では、化学的なエッチング、

電気化学エッチング、フォトレジスト、モールド、反応性イオンエッチング等を駆使し、膜厚の異なる保護層を作製し、その上に500 nm 間隔のラインアンドスペースを作製することでステンレス表面を様々な色に着色させている。このように、構造色を人工的に生み出す技術が多く開発されており、その技術の重要性は工業的、学術的観点から一層高まってきた。

4. 構造色を有する超はっ水性マグネシウム表面の創製

前節では、構造色を利用した着色の研究事例について紹介した。本節では、光の干渉に基づく構造色をマグネシウム合金表面に発現させた筆者らの研究事例について紹介する。本技術では、タマムシの鞘翅（しょうし）が多層膜構造と凹凸構造によって発色するという機能に着目して研究開発を行った。

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。フッ素樹脂製の容器内に超純水と洗浄したマグネシウム合金を封入し、この容器をオートクレーブ内に導入して120 $^{\circ}\text{C}$ の温度で所定時間保持した。図5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、厚さは50~100 nm程度である。XRDパターンの結果から、このシート構造は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であることがわかった。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図6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るため、発現する色彩への影響はない。一方、400 nm 付近のピークは、図6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。処理時間を制御して、膜厚を変化させた場合、図7に示すように、その表面は黄、緑、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。これらの色彩は光の干渉に基づく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

図5 120 $^{\circ}\text{C}$ の電気炉内に所定時間保持後に形成されたAZ31表面の電子顕微鏡(FE-SEM)像

図6 表面処理後のマグネシウム合金表面の拡散反射分光スペクトルと試料の外観写真

図7 異なる時間で処理後のマグネシウム合金表面の色彩
(a) 3 h, (b) 6 h, (c) 9 h

特徴の一つである。

この構造色を呈する表面に、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 光を照射したサンプルと 200 μ l のオクタデシルトリメトキシシラン (ODS: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 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 $^{\circ}\text{C}$ に保持された電気炉内に 5 時間保持することにより、構造色を有する表面に ODS を修飾した。この表面に水滴を滴下したときの水滴挙動を図 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。この表面における水滴接触角は 150 $^{\circ}$ 以上を示しており、基材表面が超はっ水処理されたことがわかる。

次に、未処理、構造色を呈するマグネシウム合金、構造色を呈する超はっ水性マグネシウム合金の耐食性を 5 wt% NaCl 水溶液中で分極試験により評価した。図 9 に分極曲線の結果を示す。腐食電位は、表面処理を施すことにより貴化していることがわかる。また、カソードおよびアノード電流密度も未処理よりも低下しており、特に、超はっ水処理した場合に、その低下の度合いは大きい。これらの結果から、構造色を呈する表面処理を施すことで、マグネシウム合金の耐

図8 表面処理後のマグネシウム合金表面の水滴挙動

図9 表面処理前後のマグネシウム合金表面の分極曲線

食性が向上することがわかる。また、その表面に超はっ水性を付与することで、耐食性がさらに向上することが確認できる。

本技術はマグネシウム表面に意匠性を付与するとともに、超はっ水性を付与することでマグネシウムの弱点である耐食性も向上させることができるため、その高機能化を実現するものである。このため、自動車のインパネや携帯電話の筐体等、デザイン性が求められる製品への応用展開が期待できる。しかし、いずれの表面処理の場合でも、-1.2 V 付近で電流密度の急激な上昇が確認できることから、この電位近傍で孔食が生じていることが推察される。このため、耐食性の向上に向けたさらなる技術開発が必要である。

5. おわりに

本稿では、構造色の簡単な原理の解説とその研究事例を紹介するとともに、筆者の研究事例であるマグネシウム合金への構造色の付与方法について紹介した。この技術は、低コスト、低環境負荷のプロセスであり、低炭素社会形成という社会的なニーズに応えるものである。

モルフォチョウをはじめとした様々な種類の昆虫が構造色を発現している。これらの昆虫は進化の過程で何らかの理由により、構造色を発現するような微細構造を形成するようになってきた。現在までの研究事例では、構造色の全貌をつかむにはまだまだ足りない状況である。また、構造色を発現す

る微細構造の形成過程の解明も残された課題である。さらに、これらの構造色を維持したままで耐食性を向上させるための表面処理技術の開発も今後の課題となる。これらの課題を一つずつ解決することにより、簡易的なプロセスで人工的に構造色を創出する技術が開発され、その構造色を発現する表面を高耐食化する技術が創出されていくことを期待したい。

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。

(Received February 10, 2020)

文 献

- 1) A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina ; *Corros. Sci.*, **50**, 823 (2008).
- 2) S. V. Lamaka, M. F. Montemor, A. F. Galio, M. L. Zheludkevich, C. Trindade, L. F. Dick, M. G. S. Ferreira ; *Electrochim. Acta*, **53**, 4773 (2007).
- 3) Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, H. Lou, C. Cao ; *Surf. Coat. Technol.*, **161**, 36 (2002).
- 4) J. Hu, Q. Li, X. Zhong, W. Kang ; *Prog. Org. Coat.*, **63**, 13 (2008).
- 5) J. O. Iroh, W. Su ; *Electrochim. Acta*, **46**, 15 (2000).
- 6) T. Ishizaki, M. Sakamoto ; *Langmuir*, **27**, 2375 (2011).
- 7) P. Roach, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton ; *Soft Matter*, **224**, 4 (2008).
- 8) W. Xu, H. Liu, S. Lu, J. Xi, Y. Wang ; *Langmuir*, **24**, 10895 (2008).
- 9) H. Liu, S. Szunerits, W. Xu, R. Boukherroub ; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1150 (2009).
- 10) S. Wang, L. Feng, L. Jiang ; *Adv. Mater.*, **18**, 767 (2006).
- 11) B. Qian, Z. Shen ; *Langmuir*, **21**, 9007 (2005).
- 12) M. Qu, B. Zhang, S. Song, L. Chen, J. Zhang, X. Cao ; *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 593 (2009).
- 13) T. He, Y. Wang, Y. Zhang, Q. Iv, T. Xu, T. Liu ; *Corr. Sci.*, **51**, 1757 (2009).
- 14) M. Thieme, H. Worch ; *J. Solid State Electrochem.*, **10**, 737 (2006).
- 15) K. Liu, M. Zhang, J. Zhai, J. Wang, L. Jiang ; *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 183103 (2008).
- 16) S. Kinoshita, S. Yoshioka ; *Structural Color in Biological System-Principles and Applications* (Osaka University Press, 2005).
- 17) 吉岡伸也 ; 比較生理生化学, **25**, (3), 86 (2008).
- 18) S. Kinoshita, S. Yoshioka, Y. Fujii, N. Okamoto ; *Forma*, **17**, 103 (2002).
- 19) Y. Masuda, T. Itoh, M. Itoh, K. Koumoto ; *Langmuir*, **20**, 5588 (2004).
- 20) Z. -Z. Gu, H. Uetsuka, K. Takahashi, R. Nakajima, H. Onishi, A. Fujishima, O. Sato ; *Angew. Chem. Int. ed.*, **8**, 894 (2003).
- 21) E. D. Cranston, D. G. Gray ; *Biomacromolecules*, **7**, 2522 (2006).
- 22) M. Echeverri, A. Patil, M. Xiao, W. Li, M. D. Shawkey, A. Dhinojwala ; *ACS Mater. Interfaces*, **11**, 21159 (2019).
- 23) D. Yang, W. Luo, Y. Huang, S. Huang ; *ACS Omega*, **4**, 528 (2019).
- 24) M. Seo, M. Lee ; *Acta Materialia*, **159**, 1 (2018).