

自己組織化単分子膜を複合化した超撥水性表面の創製

名古屋大学 未来材料・システム研究所 教授 興戸 正純

1. 緒言

現在、環境問題への意識の高まりから低燃費化を目的として、輸送機器製品のさらなる軽量化が求められている。このニーズに応える軽量材料として、実用金属中で最も軽量の金属材料であるマグネシウムが注目されている。Mg は地上で 8 番目に豊富な元素であり、海水中に含有する金属元素としては、Na に次いで 2 番目に多い。すなわち、Mg は資源的に無尽蔵であり、かつ日本で将来的にも自給できる唯一の金属材料である。Mg は比強度、耐くぼみ性、放熱特性、電磁シールド性に優れ、内部保護や放熱効率などが求められる携帯電話やノート型パソコンなどの小型電子機器に適している。

しかし、耐食性が低いことからその需要は伸び悩んでいる。現在、工業的な Mg の表面処理技術は化成処理が主流でありクロメート処理（六価クロム酸塩水溶液に浸漬）法が用いられてきたがノンクロム処理の開発が急務となっている。そこで撥水性付与のための自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayers : SAM)に着目した。

従来の水溶液処理を改良したもので、表面形状を凹凸構造にし、その上に超撥水皮膜の作製を行った。前者は主にノンプロメート系の化成処理により幾何学的表面形状を制御した。後者においては、既に研究例が Al 合金、Cu 合金、ステンレス鋼で報告されている有機物[1]を用いて行った。これにより、水分との接触を防ぎ、耐食性を向上させることを研究目的とした。

2. 実験方法

試料には AZ31Mg 合金圧延材を用いた。組成は 2.96 Al, 0.83 Zn, 0.43 Mn, 0.004 Cu, 0.001under Ni, 0.02 Fe (mass%)である。表面処理の手順は、未処理試料作製から、SAM 成膜、化成処理、複合化処理（化成処理後、SAM 成膜）に大別される。それぞれの手順の詳細を以下に示す。

未処理試料では、Mg 合金をエメリー紙で#2000 まで研磨した後、水道水にアルミナ粉（直径 0.05 μm ）を加え、スウェードクロスにより湿式研磨を行った。その後試料についたアルミナ粉を素早く大まかに水で流した後、アセトン中で 10 分間超音波洗浄を行った。

SAM 成膜においては、気相法を用いて行った。SAM を形成する有機分子として、ODS : オクタデシルトリメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）および FAS13 : (トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)トリメトキシシラン（Gelest 社製）をそれぞれ 70 μL ずつ用いた。それぞれの有機分子の構造を図 1 に示す。

SAM 成膜について、ガラス瓶に SAM 原料を入れ、SAM 原料の入った瓶及び Mg 合金試料を 90 mL テフロン密封容器に封入し、容器を恒温乾燥機に入れて昇温することで行った。昇温は室温から目的温度まで 30 分間で到達するようにし、80°C~160°C の目的温度で一定時間保持した。

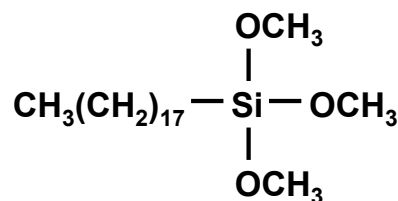
化成処理は硝酸セリウム水溶液、スズ酸カリウム水溶液、オキシ硫酸バナジウム水溶液をそれぞれ 200 mL 調製し、攪拌した水溶液中に未処理試料を浸漬することで行った。濃度、pH、浴温、処理時間は参考文献による条件を採用、もしくは条件を変化させ、最適化を試みた。

複合化処理（化成処理+SAM）として、未処理の試料に対し化成処理を行った後、SAM 成膜を行った。

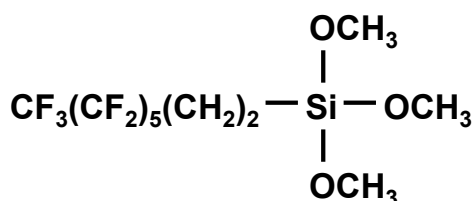
作製した皮膜は SEM により表面と断面観察を行った。また、表面粗さ測定には、超深度形状測定顕微鏡 (VK-8700, KEYENCE 製) を使用し、試料表面を 151 μm×113 μm の範囲で測定し、算術平均粗さ Ra (JIS B 0031) で評価した。表面処理で生成した皮膜構成物質の同定は XRD を用いた。さらに、XPS 分析により試料表面近傍の結合状態の調査を行った。

親水性評価は、静的水滴接触角測定から求めた。室温にて試料表面上に 2 μL の蒸留水を滴下し、約 50 秒後の接触角を評価した。測定は同試料上の任意の箇所 5 点で行い、その平均値を測定結果とした。慣例に従い、 $\theta \cong 0 \text{ deg.}$ のときを超親水性、 $\theta \cong 10 \text{ deg.}$ のときを親水性、 $100 \text{ deg.} \leq \theta < 150 \text{ deg.}$ のときを撥水性、 $\theta \cong 150 \text{ deg.}$ のときを超撥水性とした。また、動的水滴接触角測定も一部行った。

耐食性評価は分極曲線測定と塩水噴霧試験により行った。分極曲線測定はポテンシヨスタット (SI1287 Electrochemical Interface, 東陽テクニカ製) を用い、作用極に作製した試料 (1 cm² にマスキング)、対極に Pt コイル ($\geq 1 \text{ cm}^2$)、参照極に Ag/AgCl sat. KCl を用いた。電解液には 17 mM NaCl に支持電解質として 0.1 M Na₂SO₄ を加えた水溶液 200 mL を用いた。電解液中の溶存酸素の影響を考慮し、測定開始前に 30 分間 Ar ガスでバブリングを行った。測定は自然浸漬電位が安定になるよう電解液中で試料を 180 秒間保持した後、自然浸漬電位から $\pm 0.5 \text{ V}$ の範囲を電位走査速度 1.0 mV s⁻¹ で電位走査した。塩水噴霧試験では、複合サイクル試験機 (CYP90, スガ試験機



ODS: オクタデシルトリメトキシシラン



FAS13: (トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)トリメトキシシラン

図 1. SAM の原料となる有機シラン分子の構造

製) を用いて行った。試験は JIS H 8651 マグネシウム及びマグネシウム合金の化成処理及び陽極酸化皮膜に則り、塩水に 5 mass% NaCl 水溶液を用い、温度 35 °C、湿度 98 %、試験時間 96 時間として行った。任意の時間にて試料写真を撮り、腐食の進行具合を目視にて確認した。

3. 自己組織化膜の成膜プロセス

1) 自己組織化単分子膜

自己組織化単分子膜は自己集積化単分子膜とも呼ばれ Self-Assembled Monolayers から SAM と呼ばれる。原子、分子などの微小要素が自発的に集合し、規則的な配列を作る現象を自己組織化・自己集積化といい、SAM はそれが固体表面上で起きた場合に形成される単分子膜のことである。例として、液相中での SAM の形成過程を図 2 に示す。SAM 構成原料である反応活性分子の溶媒中に基板を浸漬すると、基板表面に到達した分子は基板と化学反応し表面に化学吸着する。この際、原料の反応性官能基が基板表面を向いた方向で吸着する。浸漬時間が経過するにつれて吸着分子数は増加する。自己集積化する分子の多くは長鎖アルキル基やベンゼン核を有しており、隣接する長鎖アルキル基同士にはファンデルワールス力や疎水性相互作用が、ベンゼン核にはパイ電子相互作用が働く。その結果、吸着分子が集合した方が熱力学的に安定になるため、分子が密に集積化した単分子膜が形成される。単分子膜が形成されると表面は原料である有機分子で覆われ、基板上の反応サイトは全て覆い隠され、それ以上反応は進まない。つまり、SAM 原料が存在する系の反応温度を管理し、一定時間以上反応させるだけで SAM は形成される。また、単分子膜であるため、その膜厚は原料分子の長さで決まり、精密なプロセスを用いずに膜厚 1~2 nm の超薄膜が形成される。吸着分子が侵入できるすき間があれば、どこにでも被覆が可能であり、細孔の内壁や凹凸形状のある表面などにも、その形状に沿って単分子膜を形成することができる。単分子膜で覆われた基板の最表面は吸着分子の反応末端とは対末端側にある官能基で終端化される。したがって集積化する分子の種類を選ぶことで様々な化学的・物理的特性が表面に付与される[2]。

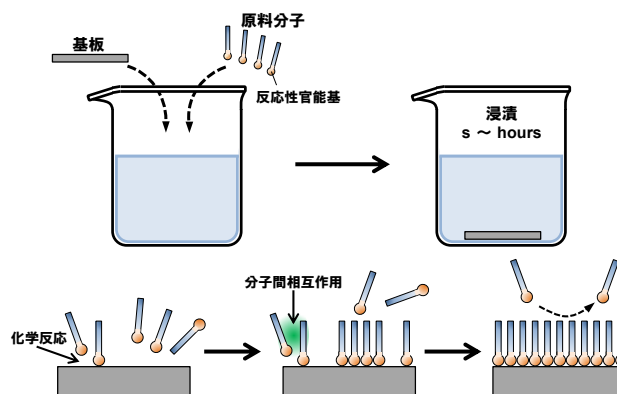


図 2. SAM の形成過程模式図

本研究で使用した有機シラン系 SAM の成膜プロセスを図 3 に示す。有機シランとは、シリコン原子に 4 つの官能基がついており、この官能基のうち少なくとも 1 つが有機分子基で置換された分子のことである。有機シランで酸化物の表面を修飾すると、酸化物表面の水酸基と反応し、酸化物表面に共有結合によって有機シラン分子が固定化される。この反応はシランカップリングと呼ばれる。シランカップリングによる SAM 形

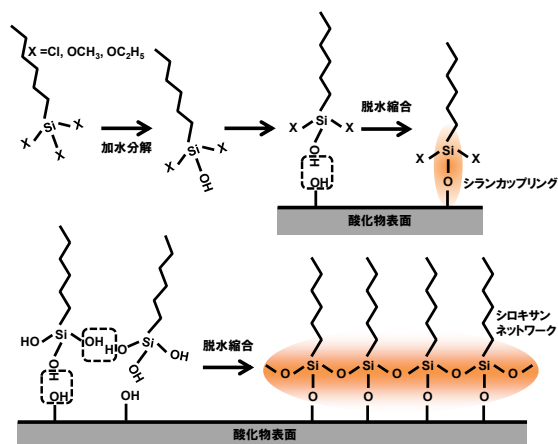


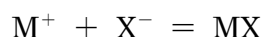
図 3. 有機シラン系 SAM の成膜プロセス

成は微量の水分を必要とする。原料の反応性官能基であるハロゲン基 (-Cl 等) やアルコキシ基 (-OCH₃ 等) が加水分解によりシラノール基 (Si-OH) となる。このシラノール基と酸化物表面の水酸基が脱水縮合し共有結合によって基板に固定化される。この成膜例として、多種多様な酸化物材料表面上や金属材料の表面酸化皮膜上に SAM として有機シラン被覆を施し、表面改質を行った報告がある[3-7]。有機シランを用いた SAM 成膜では通常、反応性官能基が 3 つあるトリハロゲン化有機シランやトリアルコキシ化有機シランを用いることで SAM の高密度化が行われる。このような 3 官能基有機シランを用いた場合、基板との共有結合の他に隣り合う有機シラン同士でも共有結合が形成されるため、高密度化される。この隣り合う分子同士の共有結合 (O-Si-O) はシロキサン結合と呼ばれ、シロキサン結合による構造はシロキサンネットワークと呼ばれる。このシロキサンネットワークにより SAM の安定性が高まり、機械的強度、化学的安定性、熱的安定性が特に優れている。図 3 では、有機シランによる SAM はシロキサン結合により直線的に結合しているが、実際にはより立体的な構造を取っていると考えられる[7]。

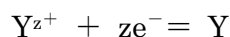
2) 化成処理

化成処理とは、金属が処理液と接触した際に起こる化学反応を利用して、金属表面に皮膜を形成させる処理方法である。化成処理における化学反応は処理液による金属溶出(酸化)反応によって始まり、

溶出した金属が、処理液中の成分と化合物を形成し、析出

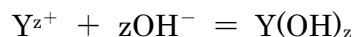


金属の酸化に伴って処理液中の成分が還元され、析出



金属の酸化に伴って処理液中の水素イオン、あるいは酸化剤が還元され、金属表面

の pH が上昇することによって処理液中の成分が析出



などの二次反応，あるいはこれらの複合反応によって皮膜の形成が行われる[8].

4. 結果および考察

1) Mg 合金への直接 SAM 成膜

SAM 原料に ODS (オクタデシルトリメトキシシラン) あるいは FAS13(トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)トリメトキシシランを用いて Mg 合金に直接成膜した試料の表面性状，親水性を調べ耐食性試験である分極挙動と塩水噴霧試験に供した. 成膜温度は 100, 120, 140, 160 °Cとし，保持時間を 60 min.とした. 各試料の外観及び SEM による表面の微細構造は各試料とも成膜後の試料は成膜前の試料の外観と変わらず鏡面であった. SEM による表面構造観察でも研磨による傷が確認されたのみで表面構造の変化はみられなかった. また，表面粗さ Ra は各試料とも $0.03 \pm 0.01 \mu\text{m}$ であった. XRD においても新たな生成物は確認されなかった. 静的水滴接触角は，SAM 成膜前の試料が 50 度程度であるのに対し，成膜後は 100 度～120 度に増加した. これは Mg 合金の表面には少なからず ODS あるいは FAS13 が存在しているためと考えられる.

ODS を被覆した試料の分極曲線測定をした結果，SAM 成膜後はアノード反応及びカソード反応が多少抑制され，腐食電流密度もわずかに低下する傾向がみられたが，腐食電位についてはほとんど SAM 成膜前後において差異はみられなかった. 塩水噴霧試験の結果でもほとんど耐食性の向上はみられなかった.

一方，FAS13 を用いた SAM 成膜においても，水滴接触角は大きくなるものの，分極曲線測定では耐食性向上はみられなかった. 未処理材および最も高い接触角 120 度を示した SAM 試料に対する塩水噴霧試験の結果を図 4 に示す. 表面腐食生成物は(a)と(b)を比較してもほとんど差異はみられなかった. この結果より，試料表面に撥水性を付与しても耐食性はほとんど向上しないことが確認された.

なお，接触角が ODS(110 度)より FAS13 (125 度)の方が大きくなったが，これは末端官能

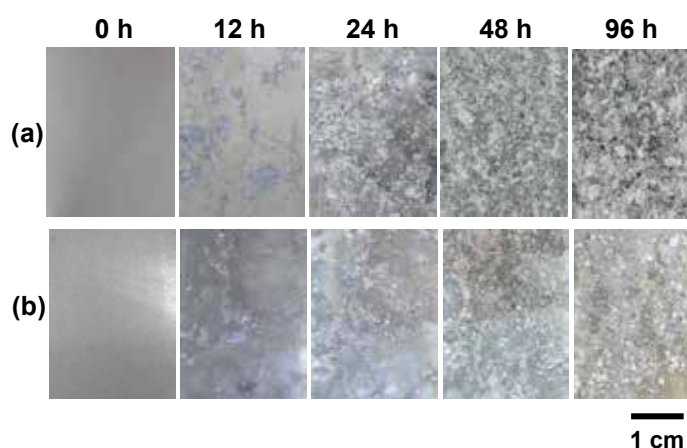


図 4. FAS13 を成膜した試料への塩水噴霧試験による表面変化
(a)未処理，(b) FAS13, 120°C, 60 min.

基が異なるため、ODS (CH_3 : $20\text{--}24 \text{ mNm}^{-1}$) より表面張力の小さい FAS13 (CF_3 : 6 mNm^{-1}) の方が水の表面張力 (73 mNm^{-1}) との差が大きく、水をはじきやすいためであると考えられる。

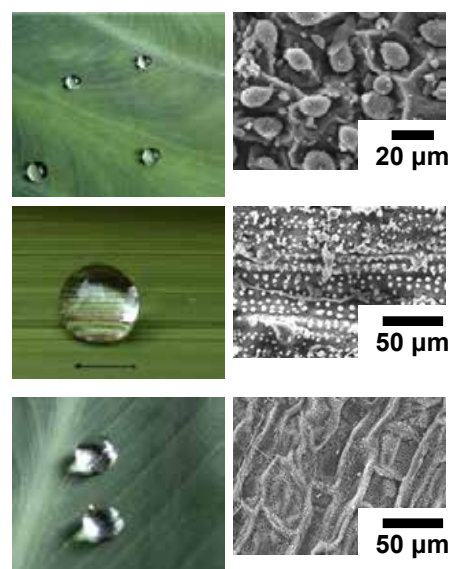
2) Mg 合金への化成処理

SAM 成膜のみでは耐食性はほぼ向上しない理由は以下のことが挙げられる。

- ・単分子膜という超薄膜のため SAM 自体に耐食性向上の効果はない。
- ・撥水性を付与しても、マグネシウムと水の接触を防ぐことはできない。

SAM 未処理の試料の水滴接触角が 50 度程を示し親水性ではないことから、基板表面の OH 基量 (図 3) が少ないため、SAM の密度が低いことが考えられる。また、基板表面上の OH 基量が多いとしても、基板表面上の OH 基が全て修飾されるわけではなく、水が入り込むには十分な隙間があるとも推察される。したがって撥水性を付与しても、水滴が基板表面に残ってしまうような状態、つまり撥水性を付与しても腐食が進行してしまうと考えられる。そこで水滴が転がり落ちるような超撥水性を表面に付与することを試みた。

超撥水性は SAM のような化学的性質だけでは付与することはできず、表面の凹凸構造を必要とする。図 5 に水滴を玉状にしてはじく植物の葉の構造例を示す。このようなミクロの凹凸構造を化成処理で作製した。化成処理により形成された皮膜は OH 基を有する凹凸構造を有した皮膜であり、SAM との複合化により超撥水性が付与できる。また、化成処理皮膜自体が耐食性を有しているため、相乗効果によりさらに耐食性を向上させることができることが予想される。ノンクロメート系の新たな化成処理浴について検討を行った。



Ad. In Colloid and Interface Sci., 169, 80–105, (2011)

図 5. 超撥水性を示す凹凸表面は多様

a) Ce 系化成処理

本研究室では過去にセリウムイオンを含有した水溶液中にマグネシウムを浸漬し、化成処理皮膜を成膜して耐食性を向上させた。また、Ce 系化成処理を行った試料に対し、これまでにオレイン酸を用いた液相法による SAM 成膜により超撥水性を付与した。これらを参考に、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を添加した浴での Ce 系化成処理について検討した。

pH の影響について調査するため $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液の Ce イオン濃度を 0.05 M, 浴温を室温 (25°C), 浸漬時間を 15 min. で固定し, NaOH を用いて pH を 4, 5, 6 と変化

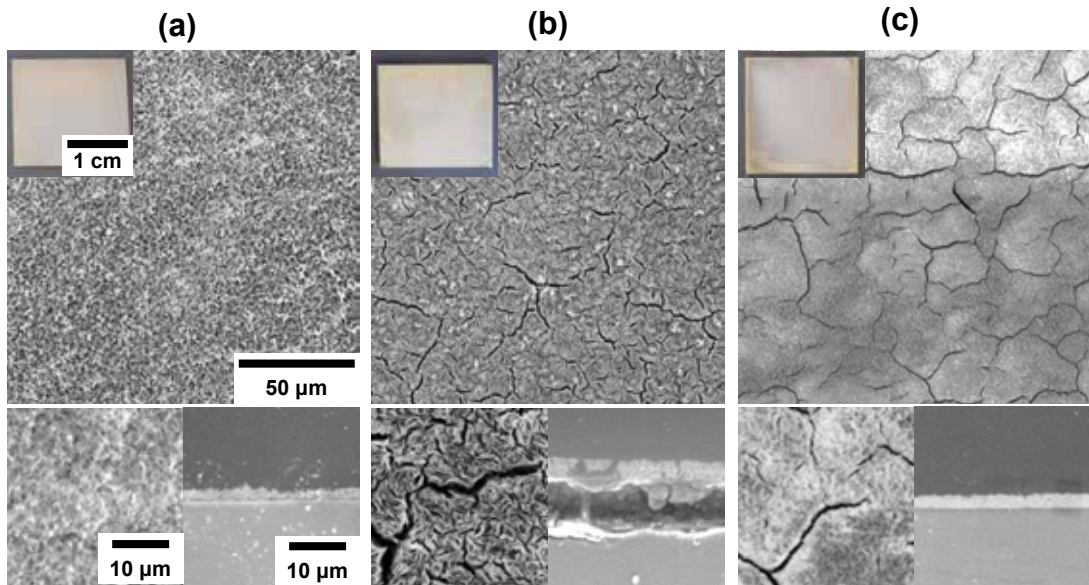


図 6. Ce 系化成処理における pH を変化させた際の試料の外観及び SEM 画像
 (a) 0.05 M, 室温, 15 min., pH 4 (b) 0.05 M, 室温, 15 min., pH 5
 (c) 0.05 M, 室温, 15 min., pH 6

させた。各試料の外観は各試料とも薄黄色であり、pH が上昇するほど濃淡が不均一であった。図 6 に示す SEM による表面観察では、pH 4 のときは凹凸状の皮膜であり、皮膜のひび割れは確認されなかった。pH 5 では板状の生成物がマグネシウム基板に対し立った状態で敷き詰められたような皮膜が確認された。また、pH 5 以上ではひび割れがみられた。pH 4 では最も水素発生が多いと考えられ、皮膜が凹凸状になっていると考えられる。pH 4 の皮膜が最も有効な凹凸状であり、膜厚は 2 μm となった。XRD 結果(図 7) から皮膜は $\text{CeO}_2(\text{Cubic})$ で形成されていることがわかる。半値幅から結晶性は低いものであると考えられる。この試料に対し静的水滴接触角測定を行ったところ、水滴が皮膜に浸み込み、0 度の超親水性となった。XPS 分析を行ったところ(図 8), 皮膜表面には CeO_2 に含まれる O^{2-} より、多くの OH^- が存在していることが確認された。以上の結果から、化成処理皮膜による凹凸構造と表面に多く存在する OH^- 基に

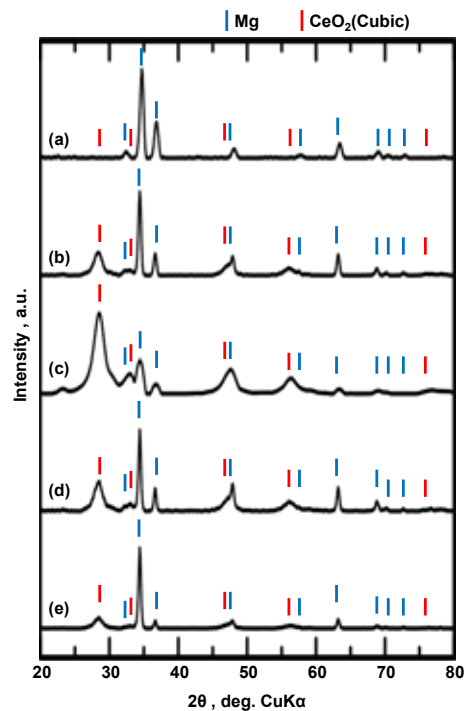


図 7. Ce 系化成処理における pH を変化させた際の XRD
 (a) 未処理
 (b) 0.05 M, 室温, 15 min., pH 4
 (c) 0.05 M, 室温, 15 min., pH 5
 (d) 0.05 M, 室温, 15 min., pH 6
 (e) 0.05 M, 室温, 15 min., pH 7

より、接触角 0 度の超親水性が付与され、この化成処理皮膜の上に SAM は成膜可能であると考えられる。しかし、試料表面の親水性は時間経過とともに劣化することが Ti 系合金について報告されている[9,10]。そこで、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の濃度を 0.05 M、浴温を室温 (25°C)、浸漬時間を 15 min., pH 5 とした試料に対し、1 日おきに静的水滴接触角測定を行い、計 7 日間にわたる経時変化をおった。化成処理直後は接触角が 0 度であるのに対し、1 日目では 30 度、2 日目では 70 度、そして 3 日目以降 80 度まで増加しその後はほぼ一定となった。これは大気中の hidrocarbon が吸着し、OH 基を覆ってしまったためであると考えられる。したがって、SAM 成膜や塗料を塗布する際には、化成処理後は速やかに行うべきである。各試料の分極曲線測定からはカソード電流挙動は、pH 変化による差がほとんどみられなかった。静的水滴接触角測定において全ての試料が超親水性を示したことから、皮膜内には水が浸入しているためマグネシウム基板まで水が到達し、結果カソード反応は抑制できていないと考えられる。しかし、アノード反応はわずかに抑制され、腐食電流密度が低下し、腐食電位も貴な方向にシフトした。したがって、わずかに耐食性は向上していると考えられ、pH 6 が最も高い耐食性を示した。

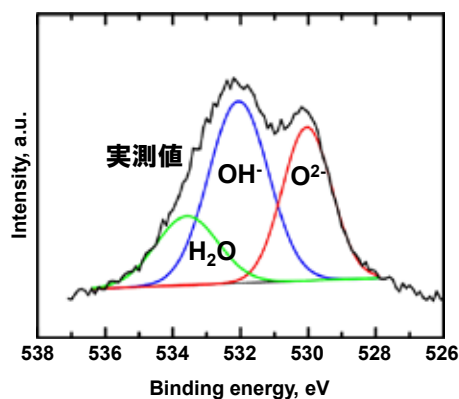


図 8. Ce 系化成処理皮膜における XPS 解析

Ce イオン濃度の影響については、Ce イオンの濃度を 0.01 M, 0.05 M, 0.10 M と変化させた。外観は 0.01 M が最も黄色味を帯び皮膜が不均一であった。濃度が増加するほど白味を帯び皮膜が均一になっていった。濃度が低いほどひび割れが大きく、濃度を高くするほどひび割れが減少した。膜厚は 0.01 M が 1 μm , 0.05 M が 3 μm , 0.10 M は 3 μm であり、0.05 M 以上での膜厚の変化はみられなかった。Ce イオン濃度が増加すると、0.05 M までは皮膜が基板に対し垂直方向に成長するために Ce イオンが消費され、それ以上では皮膜のひび割れの部分を埋めるために Ce イオンが消費されるのではないかと考えられる。また、表面粗さ Ra は 0.01 M が 0.80 μm , 0.05 M が 0.60 μm , 0.10 M は 0.80 μm であった。各試料の皮膜は CeO_2 (Cubic) で形成されていることが確認され超親水性を示した。

浴温の影響について調査した。外観は温度が上昇するほど黒味を帯び皮膜は不均一になったが、温度が低いほどひび割れが大きく温度を高くするほどひび割れが減少した。膜厚は室温(25°C)の皮膜は CeO_2 (Cubic) で形成されているが 60°C, 90°C では Cubic と Hexagonal が共存した。浴温が 60°C 以上で化成処理した試料は大きく腐食電位が貴な方向にシフトし、耐食性の向上が確認された。

b) Sn 系および V 系化成処理

マグネシウムの化成処理の中に JIS 法の Dow23 というスズ酸塩系化成処理がある。これは JIS 法で規定されたマグネシウムの化成処理であり、ノンクロメート処理として一般的に用いられるものである。JIS 法に則り、本実験では浴の組成を 0.17 M K_2SnO_3 , 0.19 M $Na_4P_2O_7$, 0.12 M $NaC_2H_3O_2$, 0.25 M NaOH とし、pH 14.3, 浴温 80°C, 処理時間 15 min. とした。これに対し SAM 成膜を行い、さらに耐食性を向上させることができるのかどうか確認するため、まずこの Sn 系化成処理について調査した。

試料の外観は灰色であり濃淡がみられた。SEM 観察では、直径 1 μm 前後の粒子が堆積したような皮膜が確認され、膜厚は 3 μm であった。XRD 結果より皮膜は $K_2MgSn_7O_{16}$ と $K_2Sn_2O_3$ で形成されていることが確認された。水滴接触角は水滴が皮膜に浸み込んで 0 度となり超親水性を示した。腐食電位は貴方向へ大きくシフトし耐食性向上が示唆された。

本研究室では過去に V イオンを含有した水溶液中にマグネシウムを浸漬し、化成処理皮膜を成膜して耐食性を向上させた報告がある[11]。そこで、化成処理浴を 0.04 M $VOSO_4$, pH 3, 浴温 90°C, 処理時間 15 min. とした V 系化成処理について検討した。膜の外観は茶色であり、微細な針状物質が敷き詰められたような皮膜の上に直径 3 μm 以下の粒子が点在したような皮膜が確認され、膜厚は 5 μm であった。化成処理によって得られた皮膜は V_2O_5 で構成されていた。静的水滴接触角は 0 度であり、超親水性を示した。塩水噴霧試験の結果でも、V 系化成処理を行った試料は腐食生成物がほとんど確認されず耐食性が大きく向上した。しかし、V 系化成処理を行った試料は塩水噴霧試験前後において明らかに試料の変色がみられた。塩水噴霧試験後の表面は試験前に確認された粒子や針状構造がなくなり、わずかにひび割れのある平滑な表面が確認され明らかに変化していた。塩水噴霧試験前にみられた V_2O_5 が塩水噴霧試験後にはほとんどみられなくなった。これは、化成膜の密着性が悪く脱落することを意味している。以上から、V 系化成処理については、SAM 成膜は行わなかった。

3) Mg 合金への複合化成処理 (化成処理+SAM)

これまでに述べたように化成処理浴の条件を変えて調査を行い、表面構造が様々に変容することを確認した。調査した条件の範囲で、比較的割れも少なく、表面構造が均一であり、超撥水性付与に必要な空気層が形成可能と予測される構造に対して SAM 成膜を行った。ここでは作製した Ce 系および Sn 系化成処理皮膜上に SAM 成膜を行い、水滴接触角や耐食性の評価を行った。SAM 原料としては、水滴接触角がより大きくなる FAS15 を主に用いた。

a) Ce 系化成処理膜への SAM 形成

0.05 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, pH 4, 25°C, 浸漬時間 15 min. の化成処理を施し, 直ちに FAS13 を用いて SAM 処理を行った. SAM 成膜前後で水滴接触角は 0 度から 165 度に上昇した. 動的接触角も前進角が 142 度, 後退角が 132 度であり接触角ヒステリシスは 10 度となり, 非常に水滴が滑りやすい皮膜であることが確認された. SAM 成膜前後における分極曲線測定の結果を図 9 に示す. SAM 成膜後は SAM 成膜前と比較

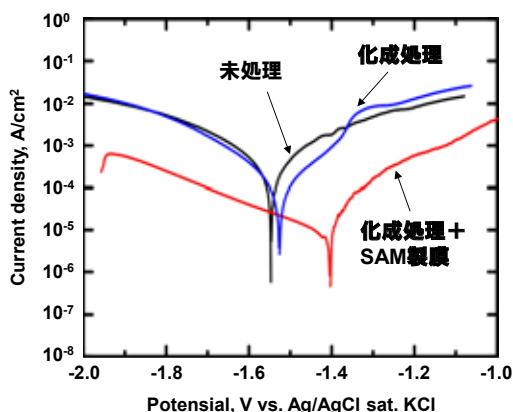


図 9. Ce 系化成処理材に対し FAS13 による SAM 成膜を行った際の分極曲線

してカソード反応及びアノード反応が大きく抑制され, 腐食電流密度が低下し, 腐食電位は貴な方向にシフトしている. したがって耐食性が向上していると考えられる. また, 電流が非常に流れにくくなっていることから, FAS13 は水を妨げる効果が高いと考えられる. これは ODS を用いた場合にはみられなかった現象であり, 単に表面張力の差による撥水力の差だけでなく, SAM の密度が ODS に比べて FAS13 の方が高いからではないかと考えられる. 塩水噴霧試験の結果を図 10 に示す. 明らかな腐食生成物の減少がみられ, 大きく耐食性が向上していることが確認される.

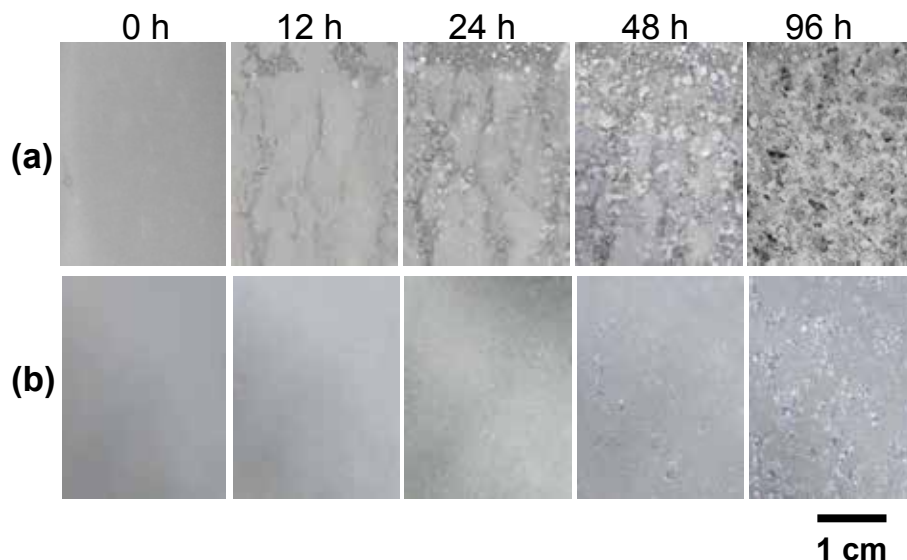


図 10. Ce 系化成処理材(0.05 M, pH 4, 室温, 15 min.)に対し, FAS13 による SAM 成膜を行った試料の塩水噴霧試験による表面変化(a)SAM 成膜前, (b)SAM 成膜後

b) Sn 系化成処理膜への SAM 形成

Sn 系化成処理に対し、FAS13 による SAM 成膜を行った。ODS 成膜ではほとんど耐食性の向上はみられなかった。FAS13 は ODS と比較して表面張力が低く、より高い水滴接触角 ($\theta > 120\text{deg.}$) を示すと考えられる。

静的水滴接触角は SAM 成膜前が 0 度の超親水性を示したのに対し、SAM 成膜後は 130 度の撥水性を示した。しかし、SAM 成膜前後における分極曲線測定および塩水噴霧試験の結果、耐食性の向上は確認されなかった。

c) SAM の優位性

気相法という手法を用いて SAM を成膜せずとも、撥水性を有する有機物を塗布するだけで超撥水性が得られるのではないかということに関して検討した。

Ce 系化成処理を施し、その後 FAS13 を塗布し大気中で 3 日間保持し、乾燥を試みた。大気中で保持した理由は、塗布した状態で乾燥のために昇温を行うと、試料表面の FAS13 が SAM として試料と結合し、余剰量の FAS13 が気化、結果 SAM が形成されてしまうと考えられるためである。しかし、大気中で 3 日間保持しても、試料の湿ったような外観に変化はみられなかったため、そのまま静的水滴接触角測定を行った。結果、接触角は 95 度を示し、超撥水性は付与できなかつただけでなく、未処理の試料（平滑な表面）に対して SAM を行った際の接触角（125 度）よりも低い結果となった。これは、FAS13 を塗布したことにより化成処理皮膜の微細な凹凸構造が埋められてしまったことと、FAS13 が SAM のように配向性を有していない状態でランダムに試料表面に乗っているため、最表面に存在する官能基が CF₃ だけでなく、CF₂-CF₂ や CH₃, OH などが混在することによると考えられる。また、これまで用いた化成処理は、耐食性をほとんど向上させることができていないが、そこに SAM 成膜を行うことによって超撥水性を付与することにより、大きく耐食性を向上させることが可能であることを確認できた。撥水性有機物を SAM として成膜し、超撥水性を付与することが耐食性向上において優位的であると考えられる。

5. 今後の展望

本研究では、マグネシウム合金に水をはじく性質を持たせることで耐食性を向上させることを試みた。その結果、超撥水性を有し、低接触角ヒステリシスであることが耐食性の向上に有効であることがわかった。

Ce 系化成処理あるいは Sn 系化成処理後に SAM 成膜を行い、耐食性の向上を確認したが、この他にもエメリー紙を用いた研磨による凹凸構造作製や過マンガン酸カリウム水溶液を用いた化成処理、針状 Mg(OH)₂ 皮膜作製のための沸騰水浸漬などを行い、それらに対し SAM を成膜した際には超撥水性には至らないといった結果も得ている。

ところで、成膜条件はこれまでに述べたものとは異なるが、Ce系化成処理と FAS13 を用いた SAM 成膜を行った際には、1 度だけ塩水噴霧試験で 96 時間経過後ほとんど腐食生成物が確認されないという高い耐食性を示したことがあった。結果を図 11 に示す。その試料は塩水噴霧試験中、他の試料と比較して明らかに表面に水が付かず、おそらく接触角ヒステリシスがかなり低かったものと考えられる。したがって、低接触角ヒステリシスを実現できれば、さらなる耐食性の向上が期待できる。そのために必要な条件として考えられるのが、超撥水性を付与でき、かつ表面粗さが低く均一であること、高密度なアルキル系シランによる SAM であることである。化成処理は不均一な皮膜になることが多く、したがって均一な凹凸構造を有する表面を得るためには化成処理以外の方法の方が可能性も高いと考えられる。SAM 高密度化には分子長の異なる SAM 原料、例えば分子長の長い ODS の隙間を TMOS（オルトケイ酸テトラメチル）などで埋めることにより、より高密度で水との親和性が低い表面が形成できると推測され、このような手法の改良により、さらなる耐食性の向上が期待できる。

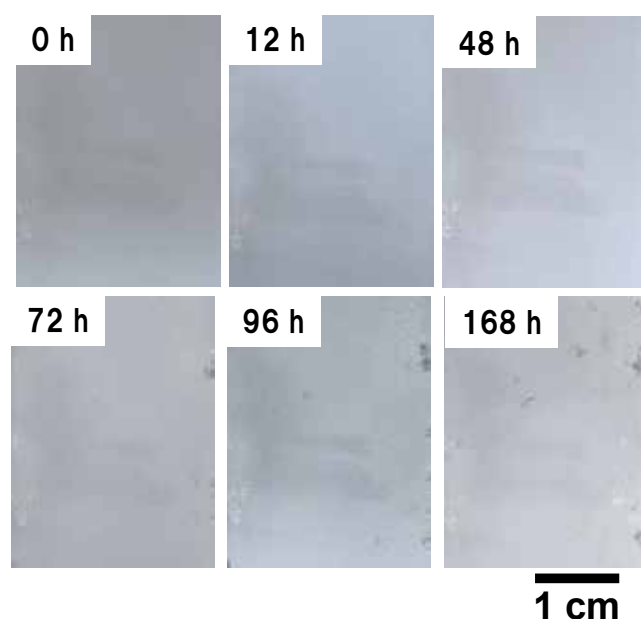


図 11. Ce 系化成処理材に対し、FAS13 による SAM 成膜を行った試料の塩水噴霧試験におけるチャンピオンデータ

また、SAM には撥水性という利用方法以外にも使い道がある。例えばアルミニウム合金上に AEAPS（アミノプロピルトリメトキシシラン）と呼ばれるアミノシランを用いた SAM 成膜を施し、エポキシ塗膜との密着性を向上させ、これによりクロメート処理と同等の塗膜密着性を示したという報告もある [2]。撥水性付与による耐食性向上は、学術的には非常に興味深いと考えているが、実用的には塗装ができなくなると

いう点や, SAM 自体の機械的強度は低いという点に問題も残り, その利用範囲は限定される. このような観点から考えると SAM により表面張力を制御し, 塗膜との密着性を向上させることで耐食性を向上させるといった利用方法はより実用的であると考えられ, 今後の研究が期待される.

6. 結 言

本研究で以下の知見が得られた.

- 1) AZ31 Mg 合金上に有機シラン分子である ODS 及び FAS13 を用いた SAM 成膜を行い, 撥水性表面が形成可能であることを明らかにした.
- 2) Mg 合金上に直接 SAM 成膜を行っても, 分極曲線および塩水噴霧試験からは耐食性の向上は確認されなかった.
- 3) Mg 合金上に様々な Ce 系化成処理を施したが, 形成された皮膜の塩水噴霧試験における耐食性はどの試料も化成処理前と比較してほとんど変化はなかった.
- 4) Ce 系化成処理と SAM を複合化させることにより, 超撥水性表面が形成され, 耐食性が向上することを確認した.
- 5) Sn 系化成処理と SAM を複合化させることにより, 撥水性表面が形成されたが耐食性はほとんど向上しなかった.
- 6) Ce 系化成処理後に ODS を用いて SAM 成膜を行った試料に比べ, FAS13 を用いた試料では, 接触角ヒステリシスが小さく, 水滴が転がりやすい表面であった.

謝 辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の支援により行われました. ここに記して感謝の意を表します.

参考文献

- [1] Langmuir, 19, 2665 (2003), Chem. Soc., 22, 748 (2001), Langmuir, 22, 901 (2002)
- [2] 杉村博之, 自己組織化単分子膜, (2012) <http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/sugimura-g/PDF/Introduction-To-SAM.pdf>
- [3] Chad E. Taylor, Daniel K. Schwartz, Langmuir, 19, 2665 (2003)
- [4] Myung M. Sung, Yunsoo Kim, Bull. Korean Chem. Soc., 22, 748 (2001)
- [5] Anil Mahapatro, et al., Langmuir, 22, 901 (2006)
- [6] Atsushi H. and Thomas J. M, Langmuir, 26, 2567 (2009)
- [7] Hiroyuki S., et al., Surf. Interface Anal., 34, 550 (2002)
- [8] 新世代研究所, 日刊工業新聞社, 湿式プロセスハンドブック, p.153, (1996)
- [9] M. Zuldesmi, A. Waki, K. Kuroda, M. Okido, Mater. Sci. Eng. C, 40, 4050

(2014)

[10] M. Zulfdesmi, K. Kuroda, M. Okido, M. Ueda, M. Ikeda, J. Biomaterials and Nanobiotechnology, 6, 126 (2015)

[11] S. A. Salman, A. Nagata, K. Kuroda, M. Okido, Materials Science Forum, 783-786, 1482 (2014)