

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15063

研究課題名(和文)液体高速噴射による難燃性Mg合金上への耐食性・柔軟性を有するコーティング層の生成

研究課題名(英文)Formation of corrosion-resistant and flexible film on flame-resistant Mg alloy by high-speed liquid injection

研究代表者

中村 嘉恵 (NAKAMURA, Kae)

日本大学・理工学部・助教

研究者番号：10772741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、(1)生分解性ポリマーを含む膜の試作、(2)液体高速噴射による表面処理システムの検討を行った。(1)では、純Mg基板上に有機物を含む防食膜を形成可能か検討するため、生分解性ポリマーであるL-アスパラギン酸を用いた水熱合成法により成膜実験を行った。その結果、被膜成分の中に、L-アスパラギン酸に由来する窒素(N)が検出された。(2)では、2種類の方法を検討した。1つは、金属容器内の溶液を加熱して発生した高圧蒸気をMg合金基板に噴射する方法、もう1つは水蒸気環境下にてMg合金基板を加熱することで被膜形成を促す方法である。後者の方法では、基板上に被膜成分と推測される結晶が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発しようとする成膜手法は、蒸気と金属の反応によって、防食被膜を形成し、さらに、蒸気源に生分解性ポリマーを混合することで、被膜に、人体に無害な有機物を含有させようとするものである。本研究で検討中の、溶液噴射による運動エネルギーを化学反応に利用しようとする着想は、蒸発しにくい物質も溶液中に混合させて噴射することが可能である。さらに、本技術の確立により、Mg合金のみならず様々な金属材料への展開が期待できることから、金属に対する表面処理で、これまで作ることができなかった皮膜成分、および機能が創成可能となる等の、科学技術への波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：This research (1) formed trial films containing biodegradable polymers and (2) examined the surface treatment system using a liquid high-speed jet. In (1), to examine whether organic matter can be included in the anticorrosion films formed on the pure Mg substrates, the ones were formed by a hydrothermal synthesis method using L-aspartic acid as biodegradable polymer. As a result, nitrogen (N) derived from L-aspartic acid was detected in the film in addition to the main component of it Mg(OH)₂. The analysis results suggest that the film is composed of magnesium carbonate MgCO₃, magnesium acetate Mg(CH₃COO)₂, and magnesium L-aspartate Mg(C₄H₆N₀₄)₂. In (2), two kinds of apparatuses were developed and examined as follows. The first was that injects high-pressure vapor generated by heating a solution in a metal container, and another was for reacting steam with a metal substrate while heating the metal substrate in a steam environment.

研究分野：表面工学

キーワード：マグネシウム 耐食性被膜 表面処理 生体埋植材

1. 研究開始当初の背景

輸送機器等による温室効果ガスの発生が環境に悪影響を及ぼすと考えられるようになって久しく、温室効果ガス排出削減を目指した研究開発は盛んに行われている。例えば、金属材料に関する研究分野では、輸送機器の筐体や部品の材質をマグネシウム (Mg) に置き換えることによって、この解決に取り組んでいる。これは、Mg が鉄 (Fe) やアルミニウム (Al) に続いて地殻埋蔵量が多いため入手しやすいことに加え、その比重がこれらの金属材料と比べてひときわ小さいためである。このように、Mg は輸送機器分野への応用が期待されている一方で、実際に使用される事例は少ない。その理由として、Mg が腐食しやすく燃えやすい性質 (欠点) を有することが挙げられる。しかし、これは、Mg 基材に適切な表面処理を施し、防食皮膜で覆うことによって耐食性を向上させることが可能である。

従来から電子機器筐体によく利用されている、Al と亜鉛 (Zn) が添加された Mg-Al-Zn (AZ) 系 Mg 合金に対しては、すでに化成処理法や陽極酸化処理法などの表面処理技術が開発されている。これらの方法は、電解液中に Mg 基材を浸漬し、液中のイオンと Mg の反応を利用することで、Mg 基材表面に、その金属由来の水酸化物や酸化物を形成する技術である。しかし、これらは処理できる基材の大きさに制限があったり、有害物質を必要としたりする点で課題が残る。さらに、防食皮膜を付与した Mg 基材を輸送機器に適用しようとする場合、基材に振動や歪みが生じて、剥離しにくい皮膜が求められる。前述のような表面処理技術で作成される金属酸化物/水酸化物は、高い耐食性を有するものの、一般的に剛性が高く変形能が小さいため、基材の変形に追従できず剥離しやすい。

このような課題のうち、有害物質の使用に関しては、当研究グループが開発した、水蒸気を利用して Mg 合金に防食皮膜を形成する「蒸気コーティング法」によって解決可能である^{①②}。これは、密閉性の反応容器内で中低温・高圧の水蒸気を発生させ、Mg と水蒸気の反応により Mg(OH)₂ (水酸化マグネシウム) を主成分とする皮膜を形成する方法であり、有害物質を使用せず高耐食性を付与できることが最大の特徴である。

一方で、Mg 合金に対する蒸気コーティング法で生成される Mg(OH)₂ も剛性が高く変形能が小さい。これは、Mg 基材表面に有機-無機複合皮膜を付与できれば克服可能である。理由は、異なる性質をもつ物質の混合物は、その両方の性質を併せもつことが知られているためである。そこで、本研究では、柔軟性を与えるための有機物として、無害な生分解性ポリマーを蒸気源に追加する。

ところが、一般的なポリマーは蒸発しにくいいため、密閉容器内で Mg 基材と反応するのに十分な量を気化させることは難しい。そこで、「高い運動エネルギーをもつ溶液分子が、基材の金属原子と反応する」という、蒸気コーティング法の特徴に着想を得て、蒸発しにくい溶液でも、微粒化して高速で金属表面に噴射することで、蒸気コーティング処理を可能にできると考えた。そして、微粒化した水溶液の高速噴射により、Mg 合金上に耐食性・柔軟性を併せ持つ皮膜を形成可能か調査することを目標とする。

2. 研究の目的

本研究では、処理溶液を微粒化・高速噴射するシステムを構築することを主な目的とし、Mg 基板に有機-無機複合皮膜を形成できるか検討する。

3. 研究の方法

本研究では、まず、Mg 基板に耐食性をもたすために Mg(OH)₂ が形成されることが前提となる。その上で、有機物をこの皮膜に含有できるか調査した。同時に、液体を高速噴射するためのシステム開発を進めた。よって、本報告では、以下の2点について記述する。

- (1) 生分解性ポリマーを含む防食皮膜
- (2) 金属基板と蒸気を反応させるための装置

(1) 生分解性ポリマーを含む防食皮膜

本研究を始めるに当たり、皮膜成分 Mg(OH)₂ に有機物を含有可能か確認するための実験を行った。本項では、その実験手順について記述する。皮膜生成方法として、水熱合成法を用いた。これは、高温・高圧の溶媒の存在下に物質を反応させる方法である。

本実験では、容量 100 mL のオートクレーブ (NR0218, アズワン) を用い、共試材は 20×20×1 mm の純 Mg 基板 (スタンダードテストピース) を用いた。処理前にエタノール (純度 99.5%) にて 10 分間超音波洗浄し、窒素ガスで乾燥させた。防食皮膜に含有させる有機物は、L-アスパラギン酸 (LASP; L-aspartic acid, C₄H₇NO₄, CAS 番号: 56-84-8, Sigma-Aldrich) を選択した。これは、L-アスパラギン酸は窒素(N)を含んでいることから、生成された皮膜を分析した際に窒素が検出されれば、皮膜に生分解性ポリマー成分を取り入れることが可能と判断できるためである。

L-アスパラギン酸を、 $Mg(OH)_2$ の原料となる水に溶解できるようにするために、10 mL のアセトンと混合した溶液を調製した。ここでは、純 Mg 基板の上に 6 種類の膜を形成することとし、各膜を作製するための L-アスパラギン酸の量は (a) 0, (b) 20, (c) 40, (d) 60, (e) 80, (f) 100 mg とした。その後、アセトンの溶液を抵抗値 $18.2 M\Omega \cdot cm$ の超純水 10 mL を加え、手で揺動した。この試薬と純 Mg 基板をオートクレーブに投入して密閉した。密閉したオートクレーブを恒温槽 (OFW-300B, アズワン) 内に置き、 $160^\circ C$ で 3 時間保温した。すべての処理条件を表 1 に示す。

Mg 基板の上に形成された皮膜の分析は、以下の方法にて行った。まず、表面形状を電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; JSM-IT300HR, 日本電子) にて、加速電圧 15 keV で観察した。皮膜を構成する化合物の結晶構造は、CuK α 線 (40 kV, 40 mA) を用い、 5° から 80° の範囲で、 $2\theta = 4^\circ \text{ min}^{-1}$ の走査速度で、X 線回折 (XRD; Ultima IV, リガク) により、入射角度 1° で分析した。形成された皮膜の組成は、エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX) を行った。そして、皮膜の化学結合に関する情報は、KBr 法を用いたフーリエ変換赤外線分光 (FTIR; IR Prestige-21, 島津製作所) により取得した。FTIR 測定用の試料として、基板から耐食性皮膜を剥がして得られた粉末と KBr を、混合比 0.01 で混ぜ合わせてペレットを製作した。これに $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ の波長範囲の赤外線を透過させて 256 回、 4 cm^{-1} の分解能で記録した。

表 1 各試料の処理条件

試料	アセトン mL	水 mL	LASP mg	処理時間 hours	温度 $^\circ C$
(a)	10	10	0	3	160
(b)			20		
(c)			40		
(d)			60		
(e)			80		
(f)			100		

(2) 金属基板と蒸気を反応させるための装置

一般的に、生分解性ポリマーは蒸発しにくいので、密閉容器内では Mg 基材と反応するのに十分な量を気化させることが難しい。そこで、本実験では、金属基板自体に熱エネルギーを与えておき、そこに微粒化した溶液を噴霧して金属基板との反応を促す方法を試すこととした。

4. 研究成果

(1) 防食皮膜の表面・断面観察

図 1 に表 1 の処理条件で水熱合成した試料(a-f)の外観を示す。どのサンプルも外観はほぼ同じで、L-アスパラギン酸の量によらず白っぽく見えた。

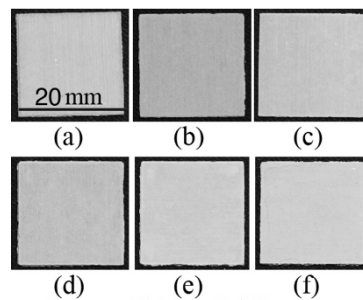


図 1 試料の外観写真

図 2 に試料(a-f)の FE-SEM 画像を示す。試料(a) の表面には $0.5 \mu m$ 程度の板状の生成物が観察される。これは後述する $Mg(OH)_2$ 結晶であると考えられる。(b)では、小さな板状生成物に加え、四角い柱状生成物も出現している。(c), (d)では、四角い柱状の生成物とともに雲状の生成物が観察された。(e), (f)では、四角い柱状のものだけが観察され、(f)の四角い柱状のものは (e)よりも微細であることがわかった。このことから、L-アスパラギン酸の添加量を増やすと、四角柱状の生成物が増加することがわかった。また、全試料について皮膜断面中央部 $18.2 \mu m \times 13.7 \mu m$ の領域における原子濃度を SEM-EDX で測定した。表 2 に SEM-EDX にて得られた皮膜中央部の構成元素比率を示す。

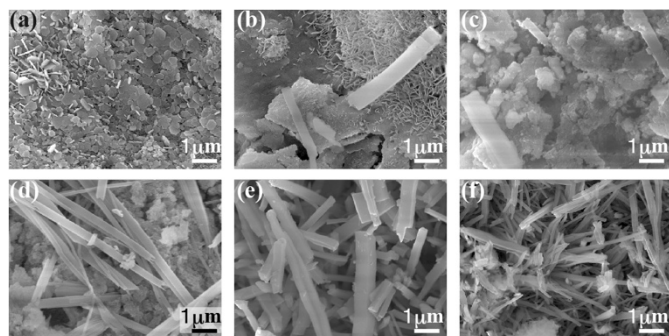


図 2 皮膜表面の SEM 画像

全ての試料の各原子濃度はほぼ同じであった。酸素 (O) の量は Mg の量の 2 倍とほぼ等しく、 $Mg(OH)_2$ であることがわかる。特に、窒素は L-アスパラギン酸を含まない試料(a)では検出されなかったが、試料(b-f)では検出された。したがって、L-アスパラギン酸を用いて合成した膜には、量に依存しないが、L-アスパラギン酸に由来する窒素が含まれていることが分かった。

表 2 各試料における皮膜の構成元素比率

LASP, mg	元素比率, at.%			
	C	O	Mg	N
(a) 0	14.55	55.90	29.51	≤ 0.04
(b) 20	14.31	55.69	29.64	0.36
(c) 40	14.94	55.29	29.49	0.28
(d) 60	13.88	56.41	29.51	0.20
(e) 80	14.52	55.91	29.31	0.27
(f) 100	14.63	55.97	29.05	0.34

(2) 皮膜の構成成分

図3に、試料(a-f)のXRDパターンを示す。すべての試料から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の001面反射に帰属される $2\theta=18^\circ$ 付近のピークが検出された。また、ICDD-PDFファイル番号01-083-0114によると、最も強度の高い $2\theta=38^\circ$ 付近の(011)面の回折ピークも、LASPの量に依存せずに観察された。そして、全てのXRDパターンにおいて、 $2\theta=38^\circ, 51^\circ, 59^\circ, 62^\circ, 72^\circ$ 付近に回折線が認められ、これらのピークは、それぞれ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の011, 012, 110, 111, 201反射に帰属される回折線と一致した。これらの結果は、全ての試料に六方晶の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が含まれていることを示唆している。

L-アスパラギン酸を60mg以上添加した試料のXRDパターンでは、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のピークの他に、 $2\theta=10^\circ$ 付近の強いピークと、その他多くの細かいピークが観察された。このパターンは、ICDD-PDFファイル番号00-014-0802の酢酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ のパターンと類似しているように思われた。しかし、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は窒素(N)を含んでいないため、SEM-EDXの分析結果とは矛盾する。他にL-アスパラギン酸、およびマグネシウムから生成される化合物としては、L-アスパラギン酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2$ が考えられる。 $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2$ の合成・分析については、D.Durgalakshmiら^⑧によって報告されており、今回得られたXRDパターンと比較した所、 $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2$ は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の主要ピークに加え、非晶質ピーク構造を示したため、XRDパターンのみでは、皮膜成分を特定することは難しい。そこで、形成された皮膜を、FTIRによって分析した。

図4に試料(a-f)のFTIR測定結果を示す。全てのスペクトルにおいて、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のO-H基に起因する 3697cm^{-1} に強いピークが検出された。また、 $3450, 450\text{cm}^{-1}$ のブロードなピークはそれぞれ、O-H結合伸縮振動とMg-O結合の振動モードによる。 $1700-1500\text{cm}^{-1}$ の領域は主にC=Oの伸縮振動に対応する。よって、 1640cm^{-1} のピークは、試料(a-c)については MgCO_3 に、試料(d-f)については、酢酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、L-アスパラギン酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2$ に由来するものと考えられる。 $1440, 1340\text{cm}^{-1}$ は、それぞれ CH_2 はさみ振動、 CH_3 変角振動に起因し、L-アスパラギン酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2$ と酢酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ によるものと推測される。また、試料(d-f)に見られる 1080cm^{-1} の小さなピークは、L-アスパラギン酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2$ のC-N変角振動に起因すると考えられる。

これらの結果から、L-アスパラギン酸、アセトン、超純水によって純Mg基板上に形成された皮膜は、水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、炭酸マグネシウム MgCO_3 、酢酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、アスパラギン酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2$ から構成されると推測できる。これらの化合物は、処理溶液に用いたL-アスパラギン酸、アセトンに由来すると考えられる。

酢酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は、人体に悪影響を及ぼす可能性のある物質のため、今回使用した処理溶液で医療用マグネシウム埋植材を作製することは適切ではない。今後も処理溶液の作成方法を検討する必要がある。

(3) 実験装置の作製・評価

図5に作製した実験装置を示す。高さ200mmのマントルヒータ(日本ヒーター社, 最大 700°C , 100, 250W)内側に、内径42.7mmのSUS316Lパイプを設置する。処理対象となるMg基板は $20\times 20\times 2\text{mm}$ サイズであり、あらかじめ#1200の耐水研磨紙で表面を均した上でエタノール洗浄した。Mg基板は試料フックに載せてパイプのおよそ中間地点に配置する。なお、試料フックは、試料との接触面積が最小限となるように、先端が分かれた形状であり、試料との接触部分にはテフロンテープを巻いてある。そして、パイプ内に挿入した熱電対から得られる温度データを元に、温度調節器によって、パイプ内温度が制御される。微粒化した液体は、パイプ下部から、噴霧装置を用いて供給する。今回は家庭用加湿器(スリーアップ社, デュードロップL, HFT-1718)を使用した。

本装置の有効性を確認するため、図5の装置を用いて、約 20°C の室温から $1.67^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱し、 300°C に保温しながら、微粒化した超純水(約 20°C , $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)を3h噴霧し続けた。3h経過後、試料を直ちにパイプから取り出した。図6のように、処理後の試料は、処理前にみられた金属光沢は失われ、白色に曇っていた。これは、詳細な分析は行えていないものの、水粒子と基材のMg原子が反応し、わずかに皮膜成分が形成されたためと考えられる。

(4) まとめ

本研究課題では、純Mg基板に生分解性ポリマーと水の溶液を高速噴射することによって化学反応を促し、その表面に防食皮膜を形成することを目的として、2つの項目について検討し、以下の内容を達成した。1つ目は、純Mg基板とL-アスパラギン酸が反応することによって、どのような皮膜が形成されるかを確認した。この結果、皮膜成分として、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_4)_2$ が生成されると推測できた。2つ目は、密閉容器を使用せずに、蒸気環境下にてMg基板と水蒸気を反応させる装置を製作した。その結果、皮膜成分とみられる生成物が、Mg合金表面に形成されたことを確認した。

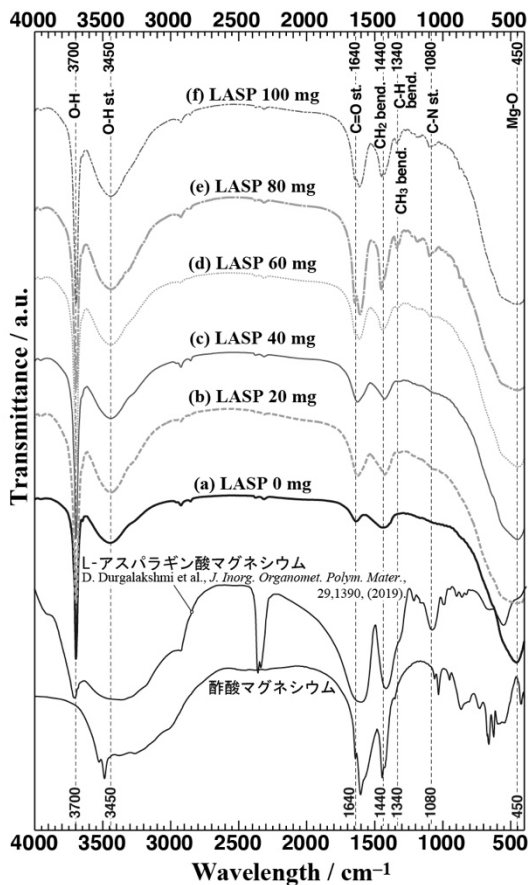


図3 各試料のFTIR スペクトル

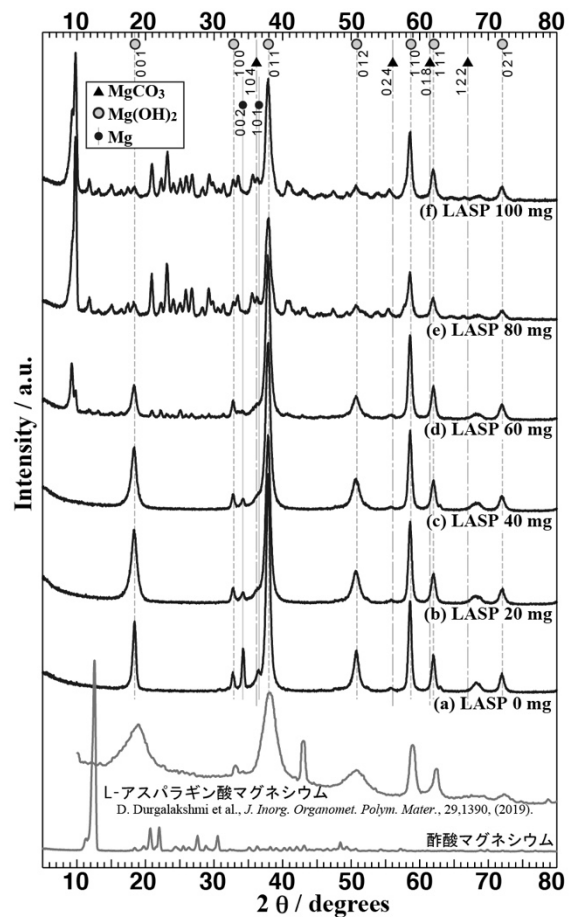


図4 各試料のXRD パターン

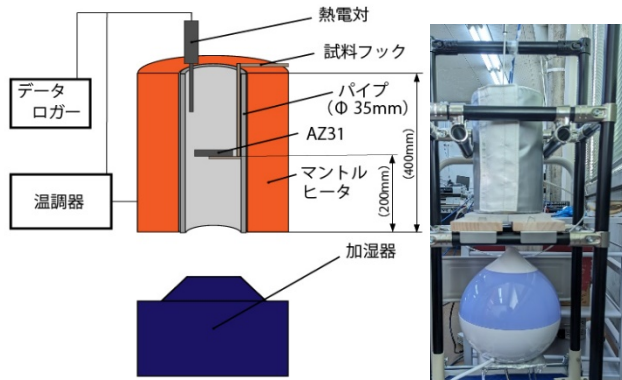


図5 実験装置概要

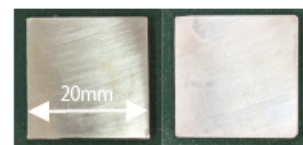


図6 処理前(左)と処理後(右)の試料外観変化

参考文献

- ① Nakamura K., Tsunakawa M., Shimada Y., Serizawa A., Ishizaki T., Formation mechanism of Mg-Al layered double hydroxide-containing magnesium hydroxide films prepared on Ca-added flame-resistant magnesium alloy by steam coating, *Surf. Coat. Technol.*, 328, 436–443, 2017.
- ② Nakamura K., Shimada Y., Miyashita T., Serizawa A., Ishizaki T., Effect of vapor pressure during the steam coating treatment on structure and corrosion resistance of the Mg(OH)₂/Mg-Al LDH composite film formed on Mg alloy AZ61, *Materials*, 11, No.1659, 2018.
- ③ D. Durgalakshmi, R.Ajay Rakkesh, Syed Kamil, S.Karthikeyan, S.Balakumar, Rapid dilapidation of alcohol using magnesium oxide and magnesium aspartate based nanostructures: A Raman spectroscopic and molecular simulation approach, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 29, 1390–1399, 2019.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kae Nakamura, Yuma Nagashima, Hiraku Muto, Ryo Nakano, Takahiro Ishizaki	4. 巻 169
2. 論文標題 Corrosion Behavior of Mg(OH) ₂ /Mg-Al Layered Double Hydroxides/AlO(OH) Composite Film Prepared by Steam Coating on Mg Alloy AZCa612	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 021508-021508
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/ac54db	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------