ステンレス鋼の超撥水化・超撥油化

幅 崎 浩 樹^a

^a 北海道大学 大学院工学研究院 (〒 060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

Fabrication of Superhydrophobic and Superoleophobic Surfaces on Stainless Steels

Hiroki HABAZAKI^a

^a Faculty of Engineering, Hokkaido University (North 13, West 8, Sapporo, Hokkaido 060-8628)

Keywords : Stainless Steel, Anodizing, Superhydrophobic, Superoleophobic, Self-Healing

1. はじめに

近年、材料表面を超撥水・超撥油化し、防汚性、セルフクリーニング性、流体抵抗低減、着氷・着雪低減などの表面機能を付与しようという研究が精力的に行われている^{1),2)}。自然界には蓮の葉、蟬の羽、アメンボの足などの超撥水表面の例が多くあり、このような表面は多くの場合マイクロ・ナノ階層構造の荒れた表面となっており、このような表面形態が超撥水性の発現に重要な役割を果たしている³⁾。結果として、階層構造表面を人工的に構築して、材料表面の超撥水化さらには超撥油化を実現しようという研究が国内外で精力的に行われている⁴⁾。

ステンレス鋼は、工業的に重要な実用耐食合金であり、建築、化学・食品プラント、自動車、医療分野などに幅広く使われている鉄鋼材料である。この表面を超撥水化し、防汚性などを付与できるとステンレス鋼の利用価値も更に大きく向上するものと期待されている。本稿では、電気化学反応を利用したステンレス鋼の超撥水化に関する筆者らの研究を中心に紹介する。

2. アノード酸化を利用したステンレス鋼の超撥水・超撥油化

酸性水溶液中においてアルミニウムをアノード酸化して生成する自己規則化多孔質アルミナ皮膜のように、金属のアノード酸化は、ナノ形態を制御した表面酸化膜を形成する手法として有用であり、アルミニウム表面の超撥水・超撥油化にも利用されている^{5),6)}。多孔質アノード酸化アルミナ皮膜と類似のシリンダー状のナノ細孔を有するステンレス鋼のアノード酸化皮膜は、フッ化物イオンと少量の水を含むエチレングリコール電解液を用いることで得ることができる⁷⁾。この有機電解液は、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタルや鉄のアノード酸化によるナノポーラスあるいはナノチューブ状のアノード酸化皮膜の形成にも使われる⁴⁾。このような金属上に多孔質皮膜をフッ化物系有機電解液中で生成するには、水の添加が必要となるが、ステンレス鋼のアノード酸化

においては、皮膜生成に及ぼす電解液中の水添加量依存性が大きく、SUS304 ステンレス鋼の場合、 100 A m^{-2} の定電流条件では、 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ の濃度でもアノード溶解が主体となり皮膜はほとんど生成しない。皮膜生成には $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ あるいはこれ以下に水濃度を低減する必要がある。図 1 は、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ 濃度の電解液中で生成したアノード酸化皮膜の断面 SEM 写真である。厚さ約 $3.5 \mu\text{m}$ で多孔質アノード酸化アルミナ皮膜と同様の多数のシリンダー状ナノ細孔が皮膜／素地界面に垂直に生成していることがわかる。水溶液中におけるステンレス鋼表面へのアノード酸化皮膜の形成例もある。Asoh らは $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 系水系電解液を用いて高

図 1 (a) $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ と $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ を含むエチレングリコール電解液中にて SUS304 ステンレス鋼に生成したアノード酸化皮膜の断面 SEM 写真と (b) (a) の素地との界面付近の拡大写真⁷⁾

密着性の $5\ \mu\text{m}$ 程度の厚さのアノード酸化皮膜の生成とその生体適合性の改善を報告している⁸⁾。しかし、かなり揃った細孔径のシリンダー状ナノ細孔を持ったアノード酸化皮膜を形成できているのは、いまのところフッ化物系有機電解液のみである。ただし、この電解液で生成する皮膜はフッ化物イオンを多く含み、水に溶解しやすいので、化学的に安定な皮膜として利用するにはアノード酸化皮膜生成後に $300\ ^\circ\text{C}$ 以上の温度にて熱処理を行う必要がある。

アノード酸化を利用することでナノ細孔を持った表面をステンレス鋼上に形成できるが、超撥水・超撥油表面とするには、マイクロ／ナノ階層構造化が必要となる。そこで、筆者らはステンレス鋼の化学エッチング、電解エッチングとアノー

ド酸化を組み合わせることで表面の階層構造化を行った⁹⁾。化学エッチングは、 $3.9\ \text{wt}\%\text{HCl}$ 、 $18\ \text{wt}\%\text{FeCl}_3$ 、 $0.1\ \text{wt}\%\text{MnCl}_2$ を含む水溶液にさらに両性界面活性剤であるコカミドプロピルベタインを添加して行った。この両性界面活性剤を添加することで表面粗さを増大させることができる。図2は $5\ \text{wt}\%$ の両性界面活性剤を添加した場合の表面SEM写真およびレーザー顕微鏡写真である。マイクロメータスケールでかなり荒れた表面が確認でき、 R_a 値は $4.7\ \mu\text{m}$ である。両性界面活性剤無添加の場合の R_a は $1.2\ \mu\text{m}$ であることから両性界面活性剤の添加効果は顕著である。この表面を1H、1H、2H、2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン(FAS)で単分子コーティングを行うと水滴接触角は 150° を超えて、その表面を少し傾けると容易に水滴が転がり落ちる超撥水性となる。これをさらに超撥油化するには、アノード酸化してナノ細孔を導入することが必要となる。図3(a)–(b)は化学エッチングした試料をさらに HCl-HNO_3 水溶液中にて定電流電解エッチングを行い、引き続いてアノード酸化を行った試料の表面SEM写真である。電解エッチングによって不均一ではあるが、 $1\ \mu\text{m}$ サイズのマイクロピットが導入されているのが図3(a)よりわかる。さらに高倍率の図3(b)からナノ細孔をもつアノード酸化皮膜が生成していることが確認できる。したがって、化学エッチング、電解エッチング、アノード酸化の組み合わせで、 $>10\ \mu\text{m}$ 、 $\sim 1\ \mu\text{m}$ 、 $\sim 30\ \mu\text{m}$ の階層粗さをもつ表面を簡便に形成できる。

この階層構造表面にFASコーティングして表面張力の異なる液体に対する濡れ性を評価した結果が図3(c)である。液体をシリンジで固体表面に注入しているときの前進接触角、液体を吸入しているときの後退接触角を測定し、前進接触角と接触角ヒステリシス(前進接触角と後退接触角の差)をこの図に示している。この図でTriply roughは化学エッチング、電解エッチング、アノード酸化を行った階層構造表面、Doubly roughは化学エッチングとアノード酸化を行った表面を意味する。上述のように、化学エッチングのみでも超撥水にはなるが、表面張力 $48.4\ \text{mN m}^{-1}$ のエチレングリコールに

図2 化学エッチング後の SUS304 ステンレス鋼の (a) レーザー顕微鏡写真および (b) SEM 写真⁹⁾

図3 (a, b) 化学エッチング・電解エッチング・アノード酸化を行った SUS304 ステンレス鋼の表面 SEM 写真と (c) 化学エッチング・アノード酸化または化学エッチング・電解エッチング・アノード酸化を行った SUS304 ステンレス鋼の FAS コーティング後の表面張力の異なる液体に対する濡れ性⁹⁾

対しては超撥液性を示さない。化学エッチングとアノード酸化を行った Doubly rough 表面は、エチレングリコールに対して前進接触角 150° 以上、接触角ヒステリシス 3° 以下の超撥液性となる。さらに電解エッチングも導入した Triply rough 表面では、表面張力が 27.6 mN m^{-1} のヘキサデカンに対しても超撥液性を示し、優れた超撥油表面となっていることがわかる。固体表面を表面自由エネルギーの小さな有機物でコーティングすると、撥水性となり、これに表面粗さを導入すると、化学エッチング表面のように比較的簡単に超撥水性とすることができる。一方、低表面張力液体に対しては、有機コーティングを行っても、大抵の固体表面は親油性で平滑表面での接触角は 90° 以下となる。したがって、化学エッチングのみのように単純に表面を荒らしただけでは接触角は大きくならない。図 4 に示すように、階層構造を導入してナノサイズの粗さを導入することで、ピン止め効果によって液体がマイクロスケールの凹みに浸透するのを抑制し、液体と荒れた表面の間に空気層が存在する Cassie-Baxter 状態¹⁰⁾を形成することができるようになる。このため、超撥油表面の実現には階層構造の構築が重要となる。

3. 有機コーティングを用いない自己修復性超撥水表面

金属表面を超撥水化するためには、上記の例も含めてほとんどの場合有機コーティングを必要とする。一方、薄い有機

図 4 階層構造表面上における超撥液状態の模式図⁹⁾

コーティングは、化学的あるいは機械的に損傷を受けやすいことから、超撥水表面は耐久性に課題がある。そのような中、Azimi らは、希土類酸化物がそれ自身高い撥水性を示し、表面粗さを導入することで有機コーティングがなくても超撥水性を示すと報告し、注目を集めている¹¹⁾。希土類元素の一つであるセリウムは実用金属の化成処理としても検討されていることから、超撥水性希土類酸化物は実用上からも興味深い。

筆者らは、SUS304 ステンレス鋼上に酸化セリウム薄膜をアノード析出し、その濡れ性を評価した¹²⁾。厚さ約 60 nm の析出層は結晶性の CeO_2 からなり、その析出直後の水滴接触角は約 20° とかなり高い親水性であることがわかった。希土類酸化物が疎水性であるという報告とは異なる結果であるが、この試料を大気中に放置すると水滴接触角は徐々に増大して、3 日後には 100° を超えて撥水性表面へと変化した(図 5)。比較として五ホウ酸アンモニウム水溶液中でアノード酸化した平滑なアルミナ表面をもつアルミニウム試料についても水滴接触角の変化を測定したが、水滴接触角の上昇は 40° 程度までであり、撥水化は CeO_2 表面に特異的のようである。この表面を X 線光電子分光法により分析した。 CeO_2 表面では、大気中放置時間とともに表面汚染炭素層が厚くなり、 $\text{C } 1s$ の 285.0 eV のピーク強度が析出直後よりも 2 倍以上に増大した。一方、アノード酸化アルミニウム試料では、そのピーク強度の増大は大きくない。この結果から、 CeO_2 表面は大気中に浮遊する有機物を吸着しやすく、この堆積によって表面が撥水化すると結論した。

CeO_2 表面を大気中放置で撥水化することがわかったので、表面粗さを導入して超撥水化を行った¹²⁾。SUS304 ステンレス鋼メッシュをまず、 $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ 水溶液中において電解エッチングを行い、表面を荒くし、この表面に CeO_2 をアノード析出した(図 6 (a), (b))。この試料を 3 日間大気中に放置すると、水滴接触角は 155° となり、期待通り超撥水化した。この超撥水化のための有機層は、大気中有機物の堆積によることから、この層を一旦除去しても再生することが期待される。実際、図 6 (c) のように超撥水化した表面を酸素プラズマ処理して表面有機層を除去して親水化しても、その後大気

図 5 (a) CeO_2 をアノード析出した SUS304 ステンレス鋼とアノード酸化したアルミニウム上における水滴接触角の経時変化と (b) 実際の水滴の写真¹²⁾

図6 (a, b)電解エッチングとCeO₂アノード析出を行ったSUS304ステンレス鋼メッシュの表面SEM写真と(c)酸素プラズマ処理と大気放置を繰り返したときの水滴接触角の変化¹²⁾

中放置すると繰り返し超撥水化することが確認できた。したがって、大気中のように有機層が自己修復できる環境下では高耐久性超撥水表面として利用できる可能性がある。

また、この表面は超撥水性であるが、低表面張力液体に対しては超親油性である。したがって、このステンレス鋼メッシュをフィルターに用いると、油はメッシュを簡単に通過するが、水は全く通ることができず、簡単に油水分離ができることも明らかとなった。

4. おわりに

ステンレス鋼を簡便なウェットプロセスで超撥水化・超撥油化する筆者らの最近の研究例を紹介した。超撥水表面は防汚だけでなく、着雪・着氷防止、結露防止などを含め幅広い応用が期待されている。耐食性の改善も期待される。ステンレス鋼をはじめとする実用金属材料表面の精密なナノ・マイクロ微細形態制御法の確立がこのために重要である。

(Received July 28, 2019)

文 献

- 1) A. K. Kota, G. Kwon and A. Tuteja; *NPG Asia Mater*, **6**, e109 (2014).

- 2) A. K. Kota, W. Choi and A. Tuteja; *MRS Bulletin*, **38**, 383 (2013).
 3) T. Darmanin and F. Guittard; *Materials Today*, **18**, 273 (2015).
 4) H. Liu, Y. D. Wang, J. Y. Huang, Z. Chen, G. Q. Chen and Y. K. Lai; *Adv. Func. Mater.*, **28**, 27 (2018).
 5) K. Nakayama, A. Koyama, C. Zhu, Y. Aoki and H. Habazaki; *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, 1800566 (2018).
 6) K. Nakayama, E. Tsuji, Y. Aoki and H. Habazaki; *RSC Adv.*, **4**, 30927 (2014).
 7) K. Kure, Y. Konno, E. Tsuji, P. Skeldon, G. E. Thompson and H. Habazaki; *Electrochem. Commun.*, **21**, 1 (2012).
 8) H. Asoh, M. Nakatani and S. Ono; *Surf. Coat. Technol.*, **307**, 441 (2016).
 9) A. Kasuga, A. Koyama, K. Nakayama, D. Kowalski, C. Zhu, Y. Aoki and H. Habazaki; *ISIJ Int.*, **59**, 345 (2019).
 10) A. B. D. Cassie and S. Baxter; *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).
 11) G. Azimi, R. Dhiman, H. M. Kwon, A. T. Paxson and K. K. Varanasi; *Nat Mater*, **12**, 315 (2013).
 12) K. Nakayama, T. Hiraga, C. Zhu, E. Tsuji, Y. Aoki and H. Habazaki; *Appl. Surf. Sci.*, **423**, 968 (2017).