

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14171

研究課題名(和文)超撥油性ステンレス鋼表面の創製

研究課題名(英文)Tailoring of superoleophobic stainless steel surfaces

研究代表者

幅崎 浩樹 (Habazaki, Hiroki)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：50208568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：防汚性、着水防止性などの機能を付与できる超撥水性や超撥油性表面を実用金属材料であるステンレス鋼に構築できれば、安全安心で快適な日常生活のみならず、化学プラントや食品プラントにおける操業効率の向上にもつながる。本研究では、ステンレス鋼の化学・電解エッチングと新規なアノード酸化プロセスを組み合わせることにより、表面に階層構造を構築し、水や菜種油を始めとする低表面張力液体を弾く超撥水・超撥油表面を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of anti-fouling and ice-phobic surfaces on practical metallic materials, such as stainless steels, is of importance in daily life and for industrial applications. In this study, we successfully fabricated superhydrophobic and superoleophobic surfaces on stainless steel. The surfaces were obtained by preparing the hierarchical micro-/nano-scale rough surfaces, and the roughness was introduced by single chemical or electrochemical etching of stainless steel and following novel anodizing technique.

研究分野：表面機能化学

キーワード：超撥水 超撥油 ステンレス鋼 アノード酸化

1. 研究開始当初の背景

セルフクリーニング性を示すハスの葉のように、自然界には超撥水性を示す物質が多くある。この表面形態を模倣することで、人工的に超撥水性表面が作製できるようになり、国内外で精力的に研究が行われている。超撥水性表面は、防汚性や着雪・着氷防止表面などとして応用が期待されるが、表面張力が小さい油類には汚れてしまう。油汚れによって超撥水性の優れた表面特性は失われてしまうため、耐久性のある防汚表面を得るには、油をもはじく表面が必要となる。

しかし、表面張力 73 mN m^{-1} の水よりも遙かに低表面張力の油に濡れない表面を得ることは容易ではない。超撥水表面を得るには、一般には表面自由エネルギーが小さく、平滑な表面で接触角が 90° を超える表面を荒らしてやる必要がある。しかし、多くの平滑な固体表面は低表面張力の液体に対して接触角が 90° 以下となり、表面を荒らすことはかえって接触角の低下を招く。

最近、米国の研究グループがリエントラント構造を導入することで超撥油性が達成できることを報告している。しかしながら、この構造を実用的手法で形成することは容易ではない。研究代表者らは、二重階層ピラー構造においてもリエントラント構造と同じ働きで超撥油性が実現できることを発想し、Al 合金のスパッタ斜め堆積 / アノード酸化を用いてその構造を構築し、菜種油やヘキサデカンもはじく超撥油性表面を得ることに成功した。しかしながら、本プロセスも複雑であり、実用金属表面に適用出来るより簡便なプロセスの開発が必要であった。

2. 研究の目的

本研究では、重要な実用金属材料であるステンレス鋼を基材として、この表面の超撥油化を目指した。研究代表者らは、最近自己規則化多孔質アノード酸化皮膜を SUS304 ステンレス鋼上に形成することに世界に先駆けて成功した。そこで本研究では、この自己規則化ナノポラス皮膜の形態制御をさらに進め、加えて電気化学反応を利用したエッチングによるマイクロスケールの凹凸導入を組み合わせ、制御可能なマイクロ / ナノ階層表面形態を構築する実用的手法を確立する。この形態制御によって低表面張力の油を含むあらゆる液体に濡れない超撥油性ステンレス鋼表面を実現する。さらに、このナノポア内に有機コーティング剤を封入し、自己修復性を有する実用的耐久性を備えた超撥油表面の実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) ステンレス鋼のエッチング

マイクロメータスケールの凹凸構造をステンレス鋼表面に形成するために、電解エッチングを行った。313 K に保った $3.6 \text{ vol\% HCl} + 1.2 \text{ vol\% HNO}_3$ 水溶液中において、 $5\text{-}30 \text{ kA}$

m^{-2} の定電流を与えて、 $1\text{-}4 \times 10^6 \text{ C m}^{-2}$ エッチングした。電解エッチングはカソードに SUS304 ステンレス鋼を配した 2 電極系で行った。電解エッチング後、Milli-Q 水で表面を洗い流して、超音波洗浄器で Milli-Q 水中に浸漬し 5 min 洗浄した。

(2) アノード酸化

ナノスケールの凹凸はアノード酸化により導入した。アノード酸化皮膜の形態を制御するため、皮膜形態や皮膜組成に及ぼす鋼種、電解液組成、電流密度などの影響を検討した。ステンレス鋼としては代表的なオーステナイト系 SUS304 およびフェライト系 SUS430 ステンレス鋼を用いた。鋼種依存性については、278 K に保った $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ を含むエチレングリコール電解液中において、 0.1 V s^{-1} の掃引速度で所定の電圧に到達するまで動電位アノード酸化することで調べた。また、所定の電圧にて同電解液中における定電位アノード酸化も行った。さらに、電解液中の水添加量、定電流アノード酸化の電流密度を変えることにより、皮膜形態、組成の変化を調べた。

(3) 階層構造超撥水・超撥油試料の作製

上記の電解エッチングとアノード酸化を組み合わせ、階層構造表面を持ったステンレス鋼を作製した。アノード酸化皮膜はフッ化物イオンを含み、化学安定性に劣るので、熱処理をおこなって、フッ化物イオンを除去して酸化物表面を得た。酸化物の表面自由エネルギーは大きく、親水性・親油性であるため、表面にフルオロアルキル単分子膜コーティングを行い、超撥水化・超撥油化を行った。

4. 研究成果

(1) アノード酸化皮膜の形態制御

まず、ステンレス鋼のアノード酸化皮膜の形態制御のための指針を得るために、鋼種による皮膜生成挙動の違いについて動電位アノード酸化法によって検討を行った。図 1 に fcc 構造を持つ SUS304 と bcc 構造を持つ SUS430 ステンレス鋼および bcc 構造の SUS304 スパッタ堆積膜についての動電位アノード酸化曲線を示す。いずれの試料も最初直線的に電流が上昇し、電流ピークを示した後、ほぼ定常的な電流を示すようになる。定常電流は SUS304 試料のほうが SUS430 試料よりも大きくなっている。その後、2 種類の SUS304 試料は約 60 V 程度から大幅な電流上昇を示し、この間に不均一な皮膜成長が起こることが断面 SEM 観察から明らかになった。一方、SUS430 試料は定常電流が 150 V 以上まで続き、急激な電流上昇が起こるアノード酸化電圧は鋼種によって大きく異なることが明瞭である。スパッタ堆積を行った SUS304 ステンレス鋼はバルク材と異なり、bcc 構造を持っているが、アノード酸化挙動は同じ構造の SUS430 よりも SUS304 バルク

試料に近いことから、母材の組成が構造よりもアノード酸化挙動を支配しているといえる。

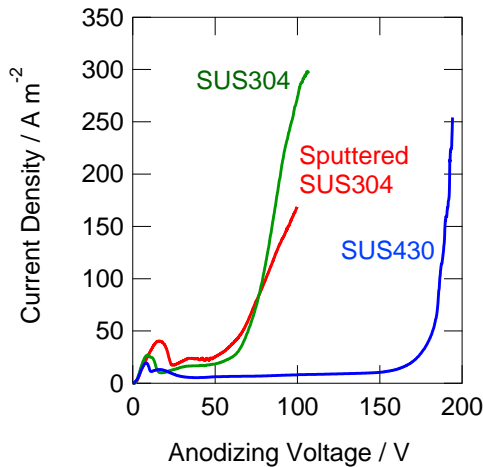


図1 動電位アノード酸化曲線

電流上昇が始まる前の 40 V までアノード酸化した試料の断面 SEM 観察を行ったところ、SUS304 と SUS430 で皮膜形態にも違いがあることが明らかとなった。いずれもシリンダー状の細孔が素地から皮膜表面方向に伸びた多孔質皮膜が生成していたが、その多孔質層は SUS304 のほうが厚く、逆に SUS430 では、その多孔質層と母材の間に存在する緻密なバリアー層が厚くなっていた。鋼種により電場が印加されるバリアー層中の電場強度に大きな違いが生じていることになる。また、細孔径も SUS304 の方が大きく、鋼種依存性がみられた。さらに TEM 観察を行ったところ、SUS304 上のアノード酸化皮膜はアモルファス構造であるのに対し、SUS430 上には結晶性の皮膜が生成しているという大きな違いも明らかになった。このような違いが生じるのは皮膜生成機構が SUS304 と SUS430 において異なり、SUS304 の皮膜形態からこちらは最近提唱されている電場加速粘性流動モデルで皮膜生成が説明できることが示唆された。

SUS430 では、アノード酸化皮膜の表面多孔度が電圧上昇とともに増大するのに対し、SUS304 では多孔度の電圧依存性はほとんどみられなかった。後者では電解液中での皮膜の化学溶解が起こりにくいためと推察された。化学溶解は電解液中の水添加量を増やすことで促進すると期待されたことから、電解液中の水分量を変えて定電流アノード酸化を行った。その結果、水添加量を上げると電流上昇が起こらず、皮膜が生成しにくくなったが、電流密度を上昇させることで、多孔質皮膜が生成し、多孔度も大きくすることができた。多孔度は超撥油性を発現する上で重要な因子であり、それを電流密度と電解液中の水添加量で制御できることが明らかとなった。また、皮膜組成も水添加量で変化し、水溶液中でのステンレス鋼の不動態皮膜のよ

うに、皮膜内のクロム濃縮は水添加量が大きいほど起こりやすいことがわかった。

(2) 電解エッチング

HCl - HNO₃ 混合水溶液中において SUS304 ステンレス鋼を電解エッチングすると、図 2 のように様々なサイズのピットからなる荒れた表面を得ることができた。

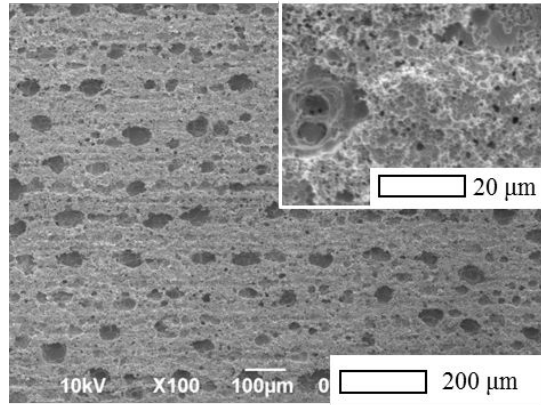


図2 電解エッチング後の SUS304 表面

10 μm 以上の大きなピットは、電解時間を長くすると、大きくなる傾向が認められたが、その密度はあまり変化しない。レーザー顕微鏡を用いてピット深さを評価すると、最大 60 μm にまで達することが明らかとなった。

(3) 撥水・撥油特性

上記の電解エッチングとアノード酸化を組み合わせることで階層構造表面をステンレス鋼上に形成し、熱処理してフッ化物イオンを除去した後にフルオロアルキルホスホン酸単分子膜を形成した。その濡れ性を評価したところ、水および菜種油に対して前進接触角が 150° を超え、接触角ヒステリシスも 10° 以下と小さくなり、液体に濡れない超撥水、超撥油表面を得ることができた。さらに表面張力が小さいヘキサデカン (表面張力: ~28 mN m⁻¹) に対しても形態を最適化することで前進接触角は 150° を超え、接触角ヒステリシスも 15° 程度にまで小さくすることができ、ほぼ超撥油性といえるレベルにまで達することができた。

(4) 自己修復性

有機単分子コーティングした階層構造超撥油表面を応用する場合における一番の課題は耐久性である。特に有機単分子膜は機械的にも化学的にも損傷を受けやすい。そのため、単分子膜の修復剤を細孔内に導入し、自己修復性のある超撥油表面の構築を試みた。これについては、同じように、エッチングとアノード酸化で階層構造を構築したアルミニウム表面を用いて検討を行った。その結果、超撥油表面を酸素プラズマにより超親油化しても繰り返し超撥油性を復元できる自己修復超撥油表面を得ることに成功した。階層構造は修復材のレザerverとしても機能で

きることを示すものであり、細孔深さが深いほど、修復性能が向上することも明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

幅崎浩樹, 金属のアノード酸化技術の最近の研究動向, 表面技術, 67 (2016) 508-514 (査読なし).

H. Habazaki, K. Shahzad, T. Hiraga, E. Tsuji, Y. Aoki, Formation of self-organized porous anodic films on iron and stainless steel, ECS Transactions, 69 (2015) 211-223 (査読あり).

DOI: 10.1149/06902.0211ecst

[学会発表](計 12件)

平賀拓也, 辻悦司, 青木芳尚, 幅崎浩樹: 「ステンレス鋼上への多孔質アノード酸化皮膜生成の鋼種依存性」, 日本化学会北海道支部 2015 年夏季研究発表会, 7月18日, 北海道教育大学函館分校, 函館 (2015)

H. Habazaki, K. Shahzad, T. Hiraga, E. Tsuji, and Y. Aoki, "Formation of Self-Organized Porous Anodic Films on Iron and Stainless Steels", 228th ECS Meeting, October 11-15, Phoenix Convention Center and the Hyatt Regency, Phoenix, Arizona, USA (2015)

中山勝利, 辻悦司, 青木芳尚, S.G. Park, 幅崎浩樹, 「ステンレス鋼上にアノード析出した CeO₂ の特異な表面濡れ挙動」, 第 32 回 ARS 姫路コンファレンス, 11月5-6日, ニューサンピア姫路ゆめさき, 姫路 (2015)

平賀拓也, 辻悦司, 青木芳尚, 幅崎浩樹, 「ステンレス鋼への多孔質アノード酸化皮膜生成挙動」, 表面技術協会第 133 回講演大会, 3月22-23日, 早稲田大学, 東京 (2016)

中山勝利, 青木芳尚, 幅崎浩樹, 「電解エッチング / CeO₂ コーティングによる高撥水性ステンレス鋼の作製」, 表面技術協会第 133 回講演大会, 3月22-23日, 早稲田大学, 東京 (2016)

H. Habazaki, K. Nakayama, C. Zhu, Y. Aoki, "Self-healing superhydrophobic CeO₂ coating on stainless steel", 11th International Symposium on Electrochemical Micro and Nanosystem Technology (EMNT2016), 17-19 August, Royal Belgian Institute of Natural Science Brussels, Brussels, Belgium (2016)

H. Habazaki, "Self-Organized Formation of Porous Anodic Films on Iron and Their Application", PRiME2016, 2-7 October, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA

(2016)

中山勝利, 朱春宇, 青木芳尚, 幅崎浩樹: 「アノード析出 CeO₂ の超撥水化とその応用」, 第 33 回 ARS 熱海コンファレンス, 10月27-28日, 伊豆山研修センター, 熱海市 (2016)

A. Kasuga, T. Hiraga, C. Zhu, Y. Aoki, H. Habazaki, "Formation of porous anodic films on stainless steel", The 3rd Korea-Japan Jpint Symposium for ARS & ESS, 25-27 November, Amoureux Hotel, Jeju, Korea (2016)

幅崎浩樹, 「金属のアノード酸化皮膜の形態制御と機能」, 第 32 回表面技術セミナー, 12月2日, 岩手大学, 盛岡 (2016)

中山勝利, 朱 春宇, 青木芳尚, 幅崎浩樹: 「多孔質アノード酸化アルミナを利用した自己修復性撥水・撥油表面の作製と評価」, 表面技術協会第 135 回講演大会, 3月9-10日, 東洋大学, 川越 (2017)

春日敦史, 朱春宇, 青木芳尚, 幅崎浩樹: 「フッ化物含有有機電解液中におけるステンレス鋼のアノード酸化皮膜生成に及ぼす水添加量の影響」, 表面技術協会第 135 回講演大会, 3月9-10日, 東洋大学, 川越 (2017)

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

幅崎浩樹 (HABAZAKI, Hiroki)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 50208568

(2) 連携研究者

辻悦司 (TSUJI, Etsushi)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 80610443