

金属材料のぬれ性を自由に制御できる

ショットブラスト処理を用いた表面形状創製技術の構築

大阪産業大学

准教授 南部 紘一郎

(2019 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF2019043-C2)

キーワード: ショットブラスト処理 ぬれ性 表面テクスチャリング

1. 研究の目的と背景

現在, 地球環境問題の観点から産業をはじめとしたさまざまな分野において, 技術的な革新が急務の課題である. 特に材料に関しては, 製造から利用, 廃棄まで膨大なエネルギーを消費するため, 高寿命化や高機能化, 軽量化が求められている. 様々な材料の中でも金属材料は, 自動車や家電などの身の回りの製品をはじめ, 構造部材のように社会インフラの骨格となるため, 重要な材料であり環境問題に及ぼす影響も非常に大きい. 現代社会で重要な役割を果たす金属材料にとって, 腐食や汚染などの現象は, 金属の持つ優れた特性を著しく損なう原因となる. 省資源・省エネルギー社会を実現するためには, これらの現象を抑え, 材料の持つ特性を最大限に活用することが求められている.

金属表面の腐食や汚染は材料の寿命を低下させ, 熱交換器などではエネルギー損失にもつながる大きな問題である. 金属の腐食や汚染への対策として, ステンレス鋼のように自身が耐食性を持つ材料の開発や, メッキなどの保護膜の形成が施されてきたが, 新材料の開発及び使用はコストが大きく, 保護膜は一度剥離が起きてしまうと機能を保つことができない. そこで近年, これらの対策に加えて材料表面自体に微細構造を作り, 腐食や汚染の一因となる水を弾く撥水性や水に濡れる親水性といった濡れ性を意図的に付与することで, 金属材料の耐食性・防汚性を高める研究が行われている¹⁾.

この課題を達成できる表面形状創製技術としてショットブラスト処理に着目した. ショットブラスト処理は金属, セラミック粒子からドライアイスまで幅広い投射材を使用できることから, 自動車分野を中心とした様々な分野でバリ取りなどの機械加工技術として利用されている技術である. ショットブラスト処理では同じ装置を使用しつつ, 様々な投射材を扱えることから, バリ取りのような機械加工のみならず, 加工硬化による硬さの向上や残留応力の付与による疲労強度向上や, 投射材成分の移着を利用した新規表面特性の付与, 表面テクスチャリングの形成など幅広い効果が得られる手法である^{2), 3)}.

本研究は, 表面の清浄化と粗面化を目的として用いられているショットブラスト技術を利用して, 撥水性から親水性まで自由に制御可能な表面処理技術の構築を目的とする. また, ショットブラスト技術を用いているという点で,

Cai ら⁴⁾をはじめとして, 多くの研究者たち⁵⁻⁷⁾が行っている短パルスレーザー加工を用いて材料表面上に作成した表面ナノ・マイクロテクスチャリング加工による超撥水性に関する研究とも異なる. ブラスト処理はレーザー加工よりも低コストで処理でき, 工場内に存在する高圧圧縮空気を利用すれば処理を行うことができるため, ブラスト処理により濡れ性を制御することは様々な工業分野への応用も期待できる点で有益である.

2. 実験方法

2.1 試験片

本研究における試験片として, 耐食性に優れ, 液体と接する環境下で使用されることの多いステンレス鋼を採用し, 特に使用用途の多いオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 を用いた. SUS304 の化学組成を以下の表 1 に示す. 試験片には 10 mm×10 mm×1 mm の板材を使用し, 試験片の加工には, ワイヤ放電加工機を用いた.

表 1 試験片の化学組成

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	10.50-8.00	20.00-18.00

2.2 ショットブラスト

ブラスト装置は, 株式会社不二製作所製のペンシルノズル型手動ブラスト機 PNEUMA BLASTER (ニューマブラスター) DP-2C-U2 型を用いた. そして, ノズル部分 $\phi 1.2$ をアネスト岩田キャンベル株式会社製サンドブラスターのキャビネットと接続し使用した.

本研究において用いた投射材は下記の 7 種類であり, その詳細を以下の表 2 に示す.

2.3 接触角測定および表面自由エネルギー測定

接触角計は株式会社エキシマ製の Smart Contact PR0100 II を使用した. 測定を行う前に, ブラスト処理による試料表面上に残留した投射材の除去と, 有機物等の除去のために蒸留水とアセトンを用いて, それぞれ 10 分ずつ超音波洗浄を行った. 次に測定は, 静滴法を用いて重力の影響を受けにくくするために 1.0 μL の蒸留水を試料表面に滴下し行った. 水接触角は各試料 5 回ずつ測定し平均値を測定結果として用いた.

また、同装置を用いた表面自由エネルギー測定では Owens - Wendt らによる理論を採用し、液体試薬として水とジョードメタンを用いた。

表 2 ショットブラスト材一覧

名称	略称	化学組成 (wt%)	粒径 (μm)	ビッカース硬さ (HV)
アルミナグリット (多角形)	AG220	Al ₂ O ₃ 94.5- TiO ₂ 1.5-4.0 SiO ₂ -1.5 Fe ₂ O ₃ -0.5	45 ~ 53	1900
スチールグリット (多角形)	SG20	C 0.8-1.2	75 ~ 300	800
	SG50	Si -0.4 Mn 0.35-1.0 P -0.05	180 ~ 710	
ジルコンビーズ (球形)	ZB120	ZrO ₂ 67.0 SiO ₂ 30.0 その他 3.0	63 ~ 125	550 ~ 820
ガラスビーズ (球形)	GB300	SiO ₂ 70.0 ~ 74.0 Al ₂ O ₃ -2.0 CaO 6.0-12.0 MgO -4.0 Na ₂ O 12.0-16.0	53 ~ 63	550
ステンレスビーズ (球形)	SSB300	C 0.2 ~ 0.3 Si ~ 1.3 Mn ~ 1.0 P ~ 0.05 S ~ 0.05 Cr 18.0 ~ 20.0 Ni 8.0 ~ 10.5	~ 70	240 ~ 350
シリカビーズ (球形)	SB	SiO ₂ 99.0% その他 1.0%	10 ~ 60	800

2.4 表面粗さ測定

各試験片に対してそれぞれ任意の 5 点で表面粗さ測定を行い、得られた 5 つのデータの平均を測定値として採用した。なお、表面粗さ測定には株式会社ハイロックス社製 3D デジタルマイクロスコープ RH-2000 による 3 次元形状観察と三谷商事株式会社製の画像解析・計測ソフトウェア WinROOF2018 による表面粗さ測定機能を利用して実施した。

2.5 エネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectroscopy : EDS 分析)

HITACHI 製 SU6600 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) を使用して、各種ブラスト処理を行った試験片上の投射材の残留を確認するために加速電圧 15 KeV、作動距離 10.0 mm で EDS 分析を行った。EDS はオックスフォード・インストゥルメント株式会社製のハードウェア (INCA x-act) 及びソフトウェア (AZtec) を使用した。

3. ショットブラスト処理条件と濡れ性の評価

3.1 ステンレス鋼の濡れ性評価

ステンレス鋼 SUS304 表面の濡れ性を評価するために、耐水エメリー紙#2000 番目で湿式研磨した後、バフ研磨で鏡面加工した表面の接触角を測定した。5 回の接触角測定の平均値は 67.65° であり、ステンレス鋼 (SUS304) 表面は親水性を示すことが分かった。この値を試験片 SUS304 の平滑時の接触角として採用した。ステンレス鋼表面は、自然不動態皮膜によって覆われている。清水ら [36] によるとの自然不動態皮膜は 1~3 nm 程度の厚さで、クロムオキシ水酸化物 (Cr (IV) 化合物) ネットワーク構造と皮膜/金属界面近傍におけるクラスター状 Cr₂O₃ 堆積物から

構成されている。この緻密な不動態皮膜は、水酸化物であることから最表面にヒドロキシ基を有している。このことから、不動態皮膜上に付着した水分子はヒドロキシ基 (OH 基) との間に生じる水素結合によって表面に引き付けられる。水滴が不動態皮膜上に付着した際には、水-ステンレス表面-空気の三相界面において、水素結合によって水を濡れ広がる方向に引っ張られる。この現象がステンレス鋼表面の平滑面における親水性を示す原因の一つであると考えられる。

3.2 投射材および処理時間が濡れ性におよぼす影響

図 1 に各投射材で処理された試験片の接触角を示す。なお、図中の破線は前述のステンレス鋼の接触角を示している。SG50 を除く 6 種類の投射材の中で、グリットと呼ばれる多角形状の投射材 (スチールグリット SG20, アルミナグリット AG220) を用いた試験片の接触角は、表面の疎水化または親水化の傾向が特徴的に現れていることが分かる。投射圧力は、手動ブラスト機とコンプレッサーによって長時間安定して処理できる範囲の大小 (0.2 MPa, 0.6 MPa) で条件を振っていた。しかし、投射時間の条件設定に関しては、10 mm×10 mm の試験片表面を一樣にブラスト処理できると判断した 5 秒と、ブラスト装置内に充填した投射材がすべて排出され切らないであろう 20 秒に設定していた。ブラスト処理後表面の濡れ性に関しては未知な部分が多く、一樣に処理できることが前提条件であると断言することはできない。よって、保有するブラスト装置で処理可能な範囲における試験片表面の濡れ性の変化を調べる必要があると判断し、処理時間の変化による濡れ性の変化を測定した。ここからは、未処理表面の水接触角 67.65° と比べて最も接触角が大きくなったスチールグリット SG と、小さくなったアルミナグリット AG とシリカビーズ SB でブラスト処理した表面に注目した。

SG20 を用いて 0.6MPa で 1~20 s 処理した試験片表面の接触角の推移を下記の 図 2 に示す。投射時間を変化させた際の接触角は、未処理表面よりも大きな 110° から 120° 台前半に分布していることが図より見て取れる。投射時間が 1 秒の時は、接触角が 110° より小さくなっているが、それ以降表面形状を大きくするために投射時間を長くしていったとしても、接触角 (濡れ性) の大きな変化、つまり親水性や撥水性といった対極の性質を変更するような大きな影響を与えないと考えられる。

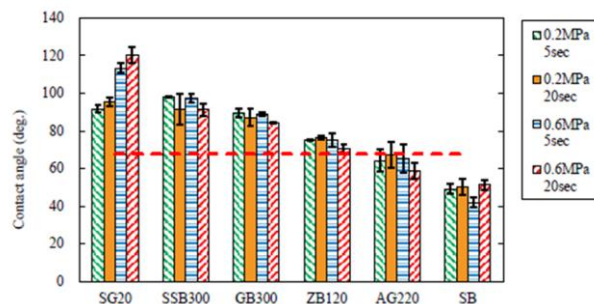


図 1 ショットブラスト処理後表面のぬれ性評価

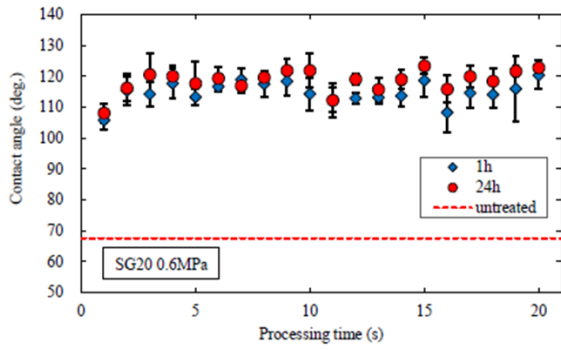


図2 プラスト投射時間を変化させたときの接触角の推移と経時変化 (破線：未処理表面の接触角)

4. 表面形状が濡れ性におよぼす評価

表面形状の評価として、試験片表面の粗さを測定した。図3~5には表面粗さと接触角の関係を示す。

図より、表面にできる溝の高さや間隔が小さくなるほど接触角が小さくなり（親水性）、溝高さや間隔が大きくなるほど接触角が大きくなる（撥水性）傾向が見られる。これは、溝高さや間隔が小さいとその谷部に水が浸入し、濡れ広がる現象が起きている（Wenzel 状態）。一方で、図6に示すように溝の高さや間隔が大きいとその谷部に空気がトラップされ、水の濡れ広がりが阻害されるからであると考えられる（Cassie-Baxter 状態）。しかし、 100° 以上の接触角を示した SG20 を用いて処理した試験片表面では、高さ方向の粗さパラメータは 大きな値を示しているが、間隔をあらかわす RSm の値は、他の投射材を用いたときの値よりも小さくなっている。

そこで、SG20 材を用いて処理した表面について、液滴を滴下したのちデジタルマイクロスコブを用いて観察を行った。その結果を図7に示す。図中の破線は液滴部を表している。図より、液滴直下のディンプル内に空気と思われる白色箇所が観察された。この結果から、SG20 材において、撥水性が得られた要因が Cassie-Baxter 状態であると考えられる。

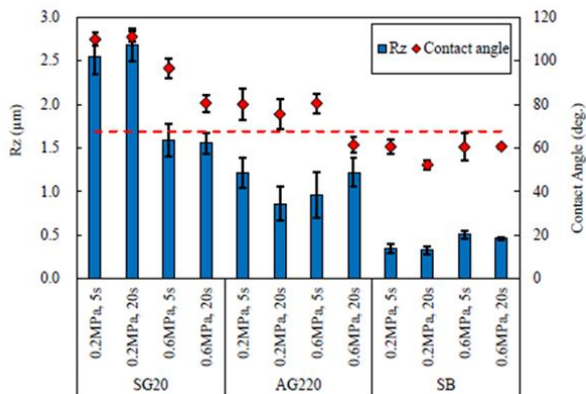


図3 Rz と濡れ性の関係

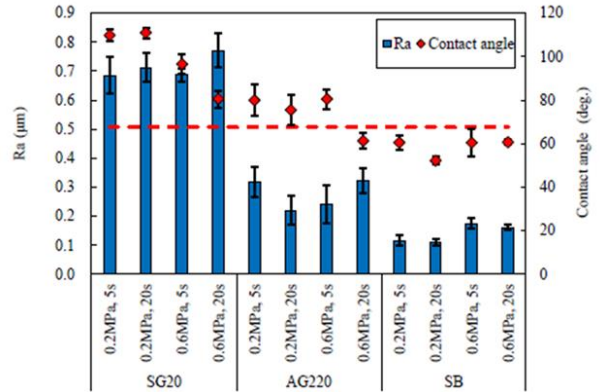


図4 Ra と濡れ性の関係

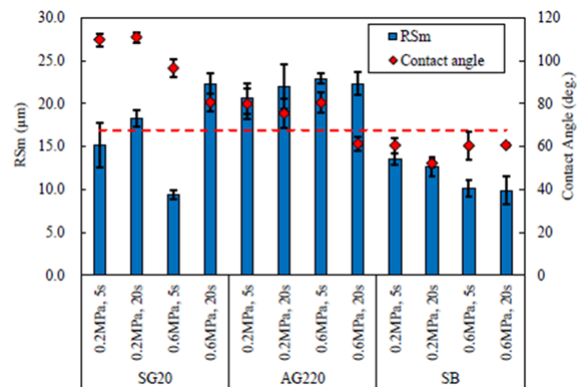


図5 Rsm と濡れ性の関係

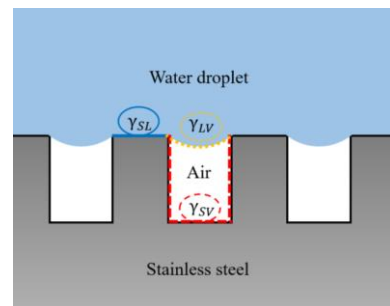


図6 Cassie-Baxter 状態の模式図

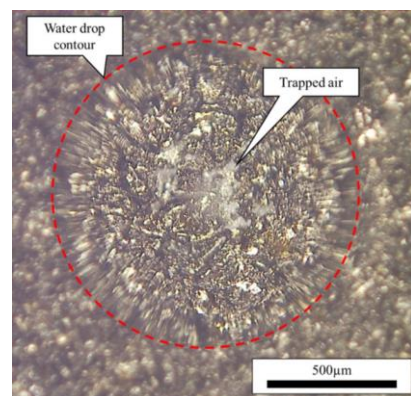


図7 SG20 材における液滴観察結果

5. 投射材成分の移着が濡れ性におよぼす影響

5.1 処理後表面の成分分析結果

AG220, SB を用いて 0.6 MPa, 20 s 処理した試験片表面を EDS 分析した。分析結果を表 3 に、図 8, 9 に EDS 分析結果をそれぞれ示す。表 3 よりアルミナグリットで処理した試験片表面は、鉄 (Fe)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni) の検出数が大きく減少しており、アルミニウム (Al) や酸素 (O) の検出数が大きく増加している。表 2 よりアルミナグリットの主成分は、アルミナ (酸化アルミニウム Al_2O_3) であり、アルミニウムや酸素の検出数が増加しているということは、何らかの形で、投射材の成分が表面に残留していると推測される。しかし、図 8 の EDS 像を観察しても投射した粒子そのものの残留は確認できない。つまり投射材は、高圧の空気で押し出されることにより、高速で試験片表面に衝突するため、投射材粒子の表面が試験片表面に付着するような現象が起きていると考えられ、他の研究においても確認されている現象である⁸⁾。図 9 と表 3 からは、シリカビーズで処理した試験片表面に投射材の破片と思われる物が確認でき、さらには EDS 分析結果にもケイ素 (Si) と酸素 (O) が多く検出されている。表 2 よりシリカビーズの主成分はシリカ (二酸化ケイ素 SiO_2) であり、この試験片表面には、投射材粒子の残留等が生じていることがわかる。以上より、試験片表面の化学成分が変化しているため、それに伴って表面自由エネルギーも変化していると考えられる。

表 3 処理後表面の成分分析結果

	未処理	AG	SB
Fe	70.6	32.0	35.4
Cr	19.7	9.6	10.1
Ni	7.4	3.3	3.7
Al	—	26.2	—
Si	1.2	1.5	17.7
O	—	25.8	32.6

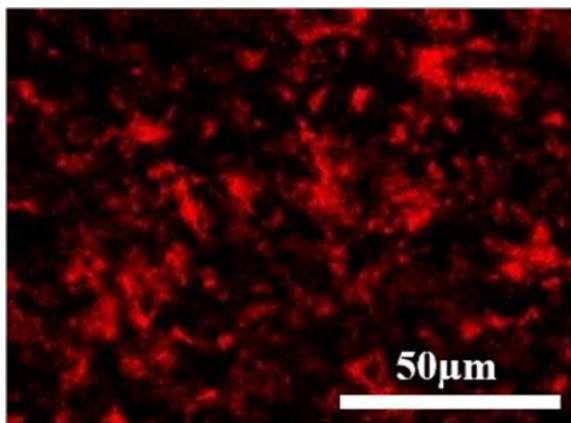


図 8 AG20 処理材における Al 分析結果

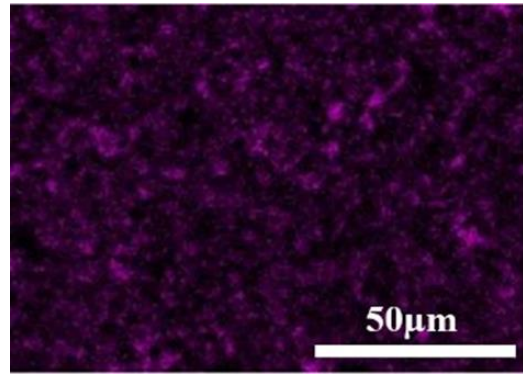


図 9 SG 処理材における Si 分析結果

5.2 処理後表面の表面自由エネルギー評価

表 4 より表面自由エネルギーは未処理試験片 < アルミナ板 < シリカ板のような関係になっている。未処理のステンレス鋼表面は、不動態皮膜に由来するヒドロキシ基 (OH 基) によってわずかに親水性を示しているが、アルミナ板表面及びシリカ板表面も同様であると思われる。アルミナ表面やシリカ表面においても、ステンレス鋼と同様にヒドロキシ基が密集しており、表面上に付着した水分子に対して水素結合を形成していると考えられる。表面自由エネルギーは、その値が大きいほど表面が不安定であることを示しており、つまりは濡れ性が良くなる (より親水性になる) ことを意味している。以上の結果は、シリカ板、アルミナ板、未処理試験片表面の順に濡れ性が良い (より親水性) ということであり、5.1 節 に示されたようにシリカビーズ、アルミナグリットの順に未処理表面よりも親水性であることと一致している。よって、ブラスト処理による投射材の表面への残留及び投射材成分の付着が、表面の濡れ性、特に親水性に大きく影響を及ぼすことが明らかになった。

表 4 各試料で測定された表面自由エネルギー

対象表面	表面自由エネルギー (mJ/m ²)
未処理試験片	40.84
アルミナ板	42.42
シリカ板	45.43

6. 結言

金属材料の寿命向上のために、表面の濡れ性を制御し金属の腐食や汚染を防ぐことが期待されている。近年、短パルスレーザー加工を用いて金属表面に微細構造を作製し、表面の濡れ性を制御する研究が盛んにおこなわれている。しかしレーザー加工は、装置が非常に高価であることに加え、一度に処理できる面積が非常に小さいことから、コストが高くなり大きな材料に対する処理方法としては不向きである。そこで本研究では、従来材料表面の粗面化や清浄化

に用いられてきたショットブラスト処理を用いた新たな濡れ性制御技術を実現することを目指した。本研究では、各実験条件が表面の濡れ性に及ぼす影響を検討し、以下の結言を得た。

1. ショットブラスト処理された表面の濡れ性には投射材の大きさや成分による影響が大きい。
2. ショットブラスト処理による表面テクスチャリング効果を利用し、Cassie-Baxter 状態を有する表面形状に加工することで撥水性が得られる。
3. 成分分析および表面自由エネルギー評価より、親水性を持つ投射材成分の移着により、親水性が得られる。
4. 表面テクスチャリング効果と移着効果を利用することで、任意の濡れ性を得ることが示唆された。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の奨励研究助成（若手研究者枠）（AF-2019043-C2）に基づいていることを付記するとともに、同財団に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 中島章：固体表面の濡れ制御，内田老鶴圃，2007，pp. 2-3.
- 2) 宇佐美初彦：微粒子ピーニングによる表面改質とテクスチャリング効果，ジュンツウネット 21，2011，pp. 1-8
- 3) 熊谷正夫：WPC 処理によるトライボ特性の向上，ジュンツウネット 21，2011，pp. 1-8.
- 4) Yukui Cai, Wenlong Chang, Xichun Luo, Ana M. L. Sousa, King Hang Aaron Lau, Yi Qin : Superhydrophobic structures on 316L stainless steel surfaces machined by nanosecond pulsed laser, Precision Engineering , 52, 2018, pp. 266-275.
- 5) 水谷正義, 湯田彩香, 小茂鳥潤, 嶋田慶太, 厨川常元：ナノ秒パルスレーザを照射した金属表面の濡れ性に関する研究，Journal of the Japan Society for Abrasive Technology, Vol. 60 No. 1, 2016, pp. 35-39.
- 6) 櫻井俊光, 染川智弘, 松下拓樹, 高橋丞二, 井澤靖和, 松澤勝：超短パルスレーザによる金属の撥水性付与について—道路構造物からの落雪対策をめざして—Laser-induced hydrophobic metal surfaces— for anti-ice falling from highway facilities—, JSSI & JSSE Joint Conference, 2018.
- 7) Anne-Marie Kietzig, Savvas G. Hatzikiriakos, Peter Englezos : Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces, Langmuir Article, 2009, pp. 4821-4827.
- 8) 亀山雄高：粒子衝突痕の自己組織化による周期的微細構造の形成を狙いとした斜投射微粒子ピーニングの開発と濡れ性制御への応用，天田財団 FORM TECH REVIEW 助成研究成果論文集 Vol. 28, 2018, pp. 48-54.