

## 研究論文

## 大気圧プラズマを応用した金属材料の親水化

小林弘明\*<sup>1</sup>、片岡泰弘\*<sup>1</sup>

## Hydrophilization of Metallic Materials by Atmospheric Pressure Plasma

Hiroaki KOBAYASHI\*<sup>1</sup> and Yasuhiro KATAOKA\*<sup>1</sup>Industrial Research Center\*<sup>1</sup>

金属材料に対して表面処理を行う場合、金属材料表面の有機汚れ等を除去するために前処理が行われる。本研究では、前処理のうち機械研磨処理と大気圧プラズマ処理に着目して、これらの処理による金属材料の表面状態を静的接触角等により評価した。結果、投射材としてアルミナを用いてエアブラスト処理した後、大気圧プラズマ処理を実施することで、静的接触角は最小値を示し、その値は約  $10^\circ$  となった。

## 1. はじめに

金属材料は表面処理することで、耐食性、耐摩耗や装飾性の付与が可能となる。これらの表面処理によって付与した各特性を効果的に発現させるためには、表面処理を施す前に、金属材料表面に存在する有機汚れや酸化皮膜を十分に除去することが必要である。例えば、塗装鋼板の耐食性は、塗装前の素地調整に大きく影響されると言われており、素地調整が不十分な塗装鋼板の耐食性は、適切な素地調整を実施した塗装鋼板と比較して、大幅に低下する<sup>1)2)</sup>。

金属材料表面の有機汚れや酸化皮膜を除去する方法として、研磨紙研磨やエアブラスト処理等の機械研磨がある。これらの機械研磨は、物理的に金属材料表面を研削することで、金属材料表面の清浄化と粗面化を実現する。機械研磨とは異なる方法で金属材料表面を清浄化する方法として、プラズマ処理がある。プラズマ処理は、紫外線等の作用によって、金属材料表面の有機汚れを除去できる<sup>3)</sup>。プラズマ処理の応用のひとつとして、各材料の接着に関する研究が報告されており、その有効性が認められている<sup>4)~6)</sup>。しかしながら、プラズマ処理による接着力向上等の効果を、有効に発現するための最適条件は明確になっていない。そこで本研究では、機械研磨と大気圧プラズマ処理の組み合わせに着目し、これらの組み合わせが金属材料表面状態におよぼす影響を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材

金属材料として、冷間圧延鋼板 (SPCC-DL) を用い、寸法は  $50 \times 50 \times 1$  mm とした。表 1 に冷間圧延鋼板の

機械研磨を示す。本研究では、無処理、研磨紙 (#180、SiC) 研磨およびエアブラスト処理したものを作製した。エアブラスト処理条件は、投射圧力 0.8MPa、オフセット 100mm、投射時間 20s とした。投射材は、ガラスビーズ、炭化ケイ素およびアルミナを用いた。各投射材の粒径は  $100 \mu\text{m}$  以下とした。

これらの試料に対して、大気圧プラズマ処理を実施した。大気圧プラズマ処理条件は、ガス種  $\text{N}_2(99.5\%) + \text{Air}(0.5\%)$ 、ガス流量  $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、オフセット 3mm、走査速度  $1 \text{ mm s}^{-1}$  とした。

表 1 冷間圧延鋼板の機械研磨

No.	機械研磨
1	無処理
2	研磨紙 (#180、炭化ケイ素) 研磨
3	投射材: ガラスビーズ
4	エアブラスト処理 投射材: 炭化ケイ素
5	投射材: アルミナ

## 2.2 評価

## 2.2.1 表面形状

各試料の表面形状を、光干渉三次元粗さ計 (Bruker 社製 WykoNT9100) を用いて評価した。測定範囲は  $236 \times 312 \mu\text{m}$  とし、表面形状の撮影および ISO 25178 で定義された面粗さ評価項目のひとつである算術平均高さ Sa を算出した。

## 2.2.2 表面分析

エアブラスト処理に伴う投射材の試料表面への残留状態を調査するために、SEM (走査型電子顕微鏡; Scanning Electron Microscope) および EDX (エネルギー分散型 X 線分光; Energy Dispersive X-ray

\*<sup>1</sup> 産業技術センター 金属材料室

Spectrometer) 検出器によって分析した。SEM-EDX (日本電子(株)製 JSM-6510A、加速電圧; 20 kV) を用いてエアブラスト処理した試料の外観観察をする とともに、観察領域における組成分析、元素マッピング を行った。

また、大気圧プラズマ処理前後における各試料の有機物付着状態を明らかにするために、XPS (X線光電子分光; X-ray Photoelectron Spectroscopy) 装置によって分析した。XPS (ULVAC-PHI 社製 XPS PHI-5000 Versa Probe) 測定結果から C1s (284.6 eV) と O1s (531.0 eV) の強度比 C1s/O1s を算出した。各試料に対して大気圧プラズマ処理後、24 時間以内に XPS 測定を実施した。

### 2.2.3 静的接触角

各試料の濡れ性を、静的接触角計 (株) ニック製 LSE-B100) を用いて評価した。滴下溶液は蒸留水、滴下量は  $1 \text{ mm}^3$  として、蒸留水滴下後、2 s 経過したときの静的接触角を測定した。静的接触角の繰り返し測定回数  $n=10$  とした。静的接触角の測定は、大気圧プラズマ処理前と大気圧プラズマ処理後に実施した。各試料に対して大気圧プラズマ処理した後、静的接触角を測定するまで時間は次の 2 条件として、それぞれ静的接触角を測定した。

条件①: 大気圧プラズマ処理後、20 分以内

条件②: 大気圧プラズマ処理後、乾燥デシケータ (湿度 10%RH) 内に 7 日間静置

### 2.2.4 電気化学測定

大気圧プラズマ処理前後における各試料の電気化学反応性を明らかにするために電気化学測定システム (Solartron 社製 SI1280B) を用いて、ナイキストプロットを測定した。図 1 に電気化学測定系模式図を示した。参照極は  $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$  水溶液中の銀塩化銀電極、対極は白金電極、作用極の表面積は  $38 \text{ mm}^2$  とした。電解液は  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_3$  水溶液を用いた。印加電圧は  $50 \text{ mV}$ 、走査周波数範囲は  $0.5 \text{ Hz} \sim 20 \text{ kHz}$  とした。各試料を電解液に  $600 \text{ s}$  浸漬後、ナイキストプロットの測定を開始した。各試料に対して大気圧プラズマ処理後、電気化学測定を実施するまでの時間は、静的接触角と同様の 2 条件とした。

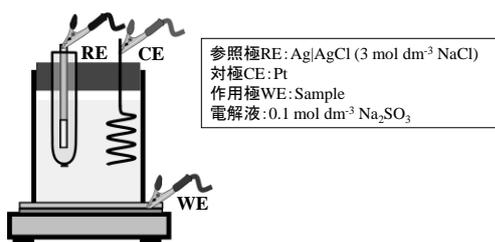


図 1 電気化学測定系模式図

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 表面形状

図 2 に各試料の表面形状の撮影画像を示す。撮影画像における濃淡の階調から、研磨紙研磨した試料 (No.2) とエアブラスト処理した試料 (No.3~No.5) では、表面形状が大きく異なることがわかった。すなわち、前者は方向性のない研磨痕が形成されたのに対して、後者では梨地模様が形成された。

図 3 に各試料の  $S_a$  を示す。エアブラスト処理 (No.3~No.5) の  $S_a$  は、研磨紙研磨 (No.2) のそれよりも大きい。エアブラスト処理の投射材としてガラスビーズ (No.3) を用いた場合、 $S_a$  が最も大きくなり、その値は研磨紙研磨と比較して約 10 倍となった。

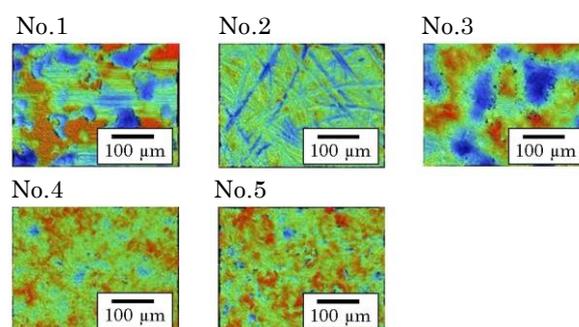


図 2 表面形状の撮影画像

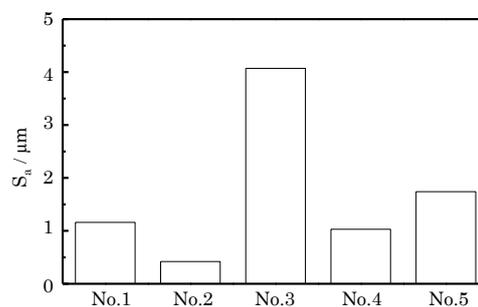


図 3  $S_a$  測定結果

### 3.2 表面分析

図 4 にエアブラスト処理した試料 (No.3~No.5) に対する元素マッピング測定結果を示す。この元素マッピング画像においては、灰色部から白色部にかけて各投射材の元素が検出され、各試料表面に、エアブラスト処理に用いた投射材の成分が残留していることが確認された。

エアブラスト処理条件によっては、投射材が被処理材表面に残留することが知られている<sup>7)</sup>。各試料表面に残留した投射材の大きさから考えると、エアブラスト処理によって投射材が試料表面に衝突した際に、投射材が微小破片に破碎し、その破片が試料表面に圧入、残留したものと推察する。

図 5 に XPS 測定結果から算出した C1s/O1s 強度比を

示す。一般に、XPS 測定結果を解析することで近接元素との結合状態を判別できることが知られている<sup>8)</sup>。しかしながら、本研究で得られた測定結果は、スペクトル強度の変化以外は不明瞭であった。このため、スペクトル強度のみに着目して C1s (284.6 eV) と O1s (531.0 eV) の強度比 C1s/O1s を算出した。大気圧プラズマ処理前の C1s/O1s 強度比に着目すると、エアブラスト処理 (No.3~No.5) の C1s/O1s 強度比は、機械研磨なし (No.1) のそれと比較して 1/2 以下となった。したがって、エアブラスト処理単独でも、金属材料表面の有機物を除去できると考えられる。大気圧プラズマ処理後の C1s/O1s 強度比に着目すると、各試料の C1s/O1s 強度比は 0.5 以下であった。エアブラスト処理と大気圧プラズマ処理を組み合わせることで、この値はさらに低下した。特に投射材としてアルミナを用いてエアブラスト処理した後、大気圧プラズマ処理した場合、この値は最も小さな値を示し、0.26 となった。

これらの結果は、アルミナを用いたエアブラスト処理と大気圧プラズマ処理を組み合わせることによって、金属材料表面における官能基が変化したことを示唆しているものとする。

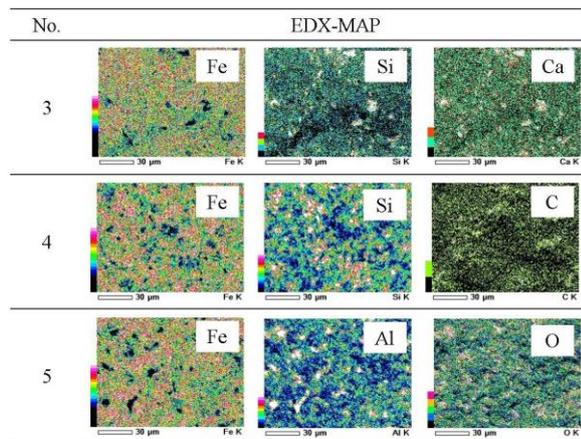


図4 エアブラスト処理した試料表面の元素マッピング測定結果

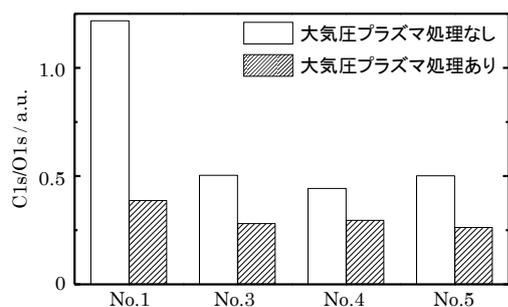


図5 XPS 測定結果から算出した C1s/O1s 強度比

### 3.3 静的接触角

図6に各試料の静的接触角測定結果を示す。大気圧プラズマ処理なしの場合、機械研磨することで静的接触角は低下する傾向にあり、その値は 90° 以下となった (No.2~No.5)。特に投射材として炭化ケイ素を用いてエアブラスト処理した場合 (No.4) に、最も静的接触角は小さくなり、その値は約 50° になった。

大気圧プラズマ処理あり (条件①) の場合、静的接触角は、いずれの試料についても、30° 以下であった。投射材としてアルミナを用いてエアブラスト処理した場合 (No.5) に、最も静的接触角が小さくなり、その値は約 10° を示した。一方、大気圧プラズマ処理あり (条件②) の場合、静的接触角は、いずれの試料も条件①よりも大きな値を示した。

機械研磨と大気圧プラズマ処理を組み合わせる (条件①の No.2~No.5) ことで、大気圧プラズマ処理単独の場合 (条件①の No.1) と比較して静的接触角は低下する傾向にあった。この要因は、金属材料表面における面粗度の増加によって、大気圧プラズマ処理に伴う金属材料表面の官能基が変化したためであると考えられる。また、投射材としてアルミナを用いたエアブラスト処理と大気圧プラズマ処理を組み合わせた場合に、静的接触角が最小値を示した要因は、金属材料表面のアルミと酸素量が増加したため (図4) と思われる。

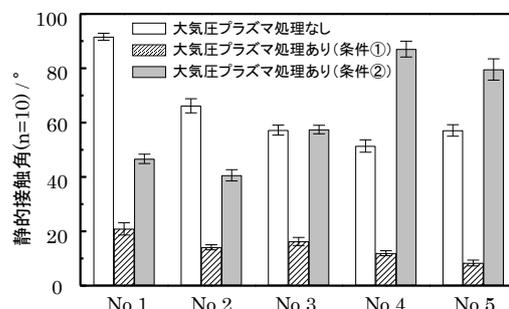


図6 静的接触角測定結果

### 3.4 電気化学測定

単純な電極反応の場合、ナイキストプロットにおいてインピーダンスは半円の軌跡を描く。そして、この半円の軌跡と、実軸との交点から溶液抵抗と反応抵抗を知ることができる<sup>9)</sup>。本研究では導電性の高い電解液を用いており溶液抵抗は極めて小さいため、本研究においてはインピーダンスの軌跡から、反応抵抗を推測した。反応抵抗とは、電解液/電極界面における反応の起こりづらさの指標であり、電荷移動反応が生じやすい場合は反応抵抗が小さくなり、反対に電荷移動反応が生じにくい場合には反応抵抗が大きくなるとされる<sup>10)</sup>。

図7に機械研磨なし (No.1) と研磨紙研磨した試料

(No.2) のナイキストプロットを示す。各試料におけるインピーダンスの軌跡から反応抵抗を比較すると、大気圧プラズマ処理あり(条件①) > 大気圧プラズマ処理なし > 大気圧プラズマ処理あり(条件②)となった。

大気圧プラズマ処理直後では、大気圧プラズマ処理前と比較して反応抵抗が大きくなった。そして、大気圧プラズマ処理後、一定期間経過すると、反応抵抗は低下し、その値は大気圧プラズマ処理前よりも小さくなる傾向にあった。

静的接触角の結果とあわせて考えると、大気圧プラズマ処理によって試料表面は改質されるものの、その効果は時間経過によって変化すると考えられる。この要因としては、時間経過に伴う試料表面の酸化反応や有機汚れの付着等が考えられる。ただし、詳細な議論は、被処理材や大気圧プラズマ条件等を十分に考慮する必要がある。

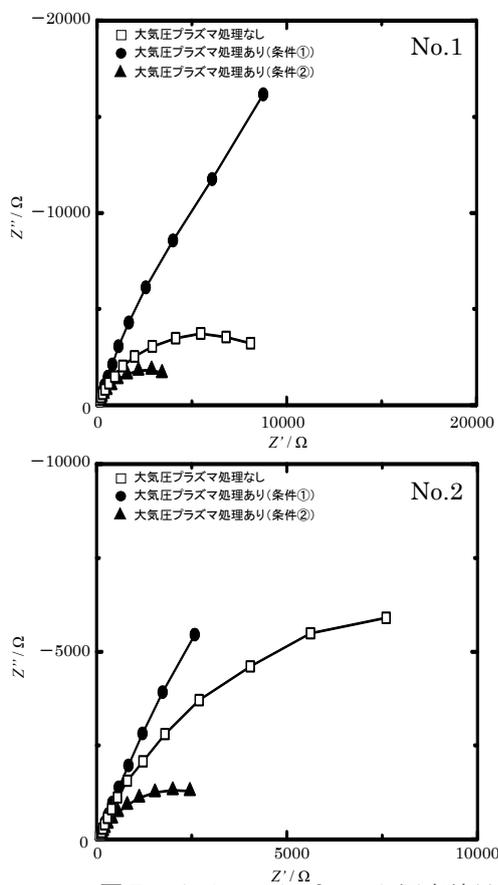


図7 ナイキストプロット測定結果

#### 4. 結び

金属材料に対する機械的研磨と大気圧プラズマ処理が、金属材料の表面特性におよぼす影響を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 研磨紙研磨とエアブラスト処理した金属材料の表面形状は大きく異なり、前者は方向性のない研磨痕があるのに対して、後者は梨地模様が形成された。
- (2) 研磨紙研磨とエアブラスト処理した試料の表面粗さを  $S_a$  で比較すると、その値は後者が大きい。投射材としてガラスビーズを用いてエアブラスト処理した場合の  $S_a$  は、研磨紙研磨の約 10 倍であった。
- (3) 投射材としてアルミナを用いてエアブラスト処理した後、大気圧プラズマ処理した場合、静的接触角は最小値を示し、その値は約  $10^\circ$  であった。この組み合わせにおいて、XPS による  $C1s/O1s$  強度比についても最小値を示し、その値は 0.26 であった。
- (4) 静的接触角と電気化学測定による評価から、大気圧プラズマ処理による試料表面を改質する効果は、時間経過によって変化する可能性が高い。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団の平成 27 年度助成研究(助成番号: 1508)によって得られた研究成果の一部です。ここに記して厚くお礼申し上げます。

#### 文献

- 1) 伊藤義人, 金 仁泰, 貝沼重信, 門田佳久: 土木学会論文集, **766**(I-68), 291(2004)
- 2) 伊藤義人, 坪内佐織, 金 仁泰: 土木学会論文集 A, **64**(7), 556(2008)
- 3) 行村 建: 放電プラズマ工学, 181(2008), オーム社
- 4) 陳 思潮, 武田浩一, 小野 茂, 吉野利男, 堤井信力: 電気学会論文集 A, **119**(6), 854(1999)
- 5) 大久保雅章: 接着の技術, **35**(3), 32(2015)
- 6) 鈴木正史, 村上英司, 河田圭一, 石川和昌, 小林弘明, 杉本貴紀, 福岡 修, 加藤正樹: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **1**, 38(2013)
- 7) 三木靖浩, 谷口 正, 松岡 敬, 佐々木建治, 富士剛好, 結城 保, 合志博之, 堀野裕治: 奈良県工業技術センター研究報告, **32**, 1(2006)
- 8) 日本表面科学会: X 線光電子分光法, 129(2011), 丸善
- 9) 板垣昌幸: 材料と環境, **48**(11), 681(1999)
- 10) 板垣昌幸: 東陽テクニカ技術セミナー資料 等価回路を用いた電気化学インピーダンスの解釈, 4(2014)