

粉体技術

FUNTAI GIJUTSU

1

January
Vol.13, No.1, 2021

誌上年賀

〈特集〉粉体の付着と摩耗に関する最新情報

技術者から見た粉体の付着と摩耗

フラー・レンC₆₀を利用した超潤滑薄膜のナノトライボロジー

粉体による鋳鉄の摩耗現象

MSE (Micro Slurry-jet Erosion) 試験法による材料表面の強度評価

表面形状形成による粉体付着と摩耗対策

〈特別対談〉

芸術と粉体について大いに語る

一般社団法人 日本粉体工業技術協会

The Association of Powder Process Industry and Engineering, JAPAN

表面形状形成による粉体付着と摩耗対策

株式会社サーフテクノロジー 西谷 伴子
Tomoko NISHITANI

1. はじめに

物の表面形状を変化させると見た目や手触りが変化する。例えば、顔が映り込むほどピカピカに磨かれたステンレスにはほとんど凹凸がない。触ってみるとツルツルとしている。しかし、そのピカピカに磨かれたステンレス製のキッチンツールなどを使用していくとどうなるだろうか。料理工程における使い方や、洗浄の際にブラシで擦ることで微細なキズが入るなど、ステンレス表面に凹凸ができると少しづつ見た目が曇りはじめ、手触りはサラサラとしてくる。凹凸を形成することで変化があるのは、見た目や手触りだけではない。凹凸が形成された表面に粉体が接触すると、平面と接触した場合と違って、粉体と表面が多点接触となり、粉体の付着抑制や滑り性の向上などの効果をもたらす。当社では、微細凹凸を粉体付着の抑制に適用する手法を開発し^{1),2)}、マイクロディンプル処理として、食品・医薬品・化粧品の三品産業界に展開している。さらに、その処理手法は粉体摩耗対策にも効果的である。本稿では、マイクロディンプル処理による粉体付着抑制効果と、粉体摩耗対策について紹介する。

2. マイクロディンプル処理[®]とは？

マイクロディンプル処理[®]（MD処理[®]）とは、図-1に示すように、直径数μm～数十μmの微粒子を圧縮性気体に混合して高速に金属表面に衝突させ、表面を改質する方法である。いわゆるショットピーニングやサンドblastと似ているが、使用する投射メディアの形状や粒子径、投射速度、目的などが違う。ショットピーニングでは直径数百μmの円形粒子が使用され、サンドblastでは直径数百μmの鋭角粒子が投射メディアとして使用される。一方、MD処理では形状を問わない直

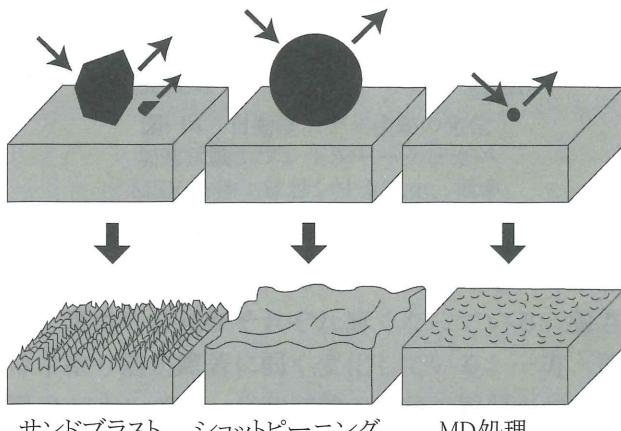


図-1 各種投射処理法の概念図
左：サンドblast 中央：ショットピーニング
右：MD処理

径数μm～数十μmの微粒子が投射メディアとして使用される。また、投射速度は、ショットピーニングなどでは数十～百m/secであるのに対し、MD処理では使用する粒子径が小さいため、より高速での投射速度となる。一般的なblast処理は塗装の剥離目的や、コーティングのアンカー効果を目的として使用されるため、投射材も鋭角なものが使用されるが、MD処理の目的はそれとは異なる。MD処理では寸法変化も少なく、目的に合わせた表面に改質が可能である。従来、数十μmの粒子を用いた投射処理方法を、微粒子投射処理（商用ではWPC処理）と称し、機械構造部品や輸送機器、具体的には歯車、バネや自動車部品などに用いられている。また、同手法では、表面に微細な凹凸が形成され、機械部品の滑り面の摩擦を低減するなどの効果も得られている。WPC処理が機械材料部品の強化（残留応力の付与）を目的としているのに対して、MD処理は、部品の硬度を上昇させ、粉体による摩耗を抑制しつつ、粉体の付着抑制や滑り性の向上を目的としている。MD処理によって形成される凹凸の凸部に対して粉体が点接触となり、付着抑制や滑り性向上など

の効果が発揮される。さらに、MD処理の特長としては、試料形状に制限が少なく、成膜などと比較してコスト的に低く抑えられること、手法そのものの環境負荷が小さいことなどが挙げられる。

3. MD処理の効果

MD処理の効果について、粉体付着抑制と摩耗対策を紹介する。

3-1 粉体付着抑制効果

MD処理では、基材表面に微細凹凸を形成する。未処理面（SUS304 #700磨き面）と代表的なMD処理表面のレーザーマイクロスコープ（KEYENCE VK-X100）による3D観察結果を図-2に、またその面の断面曲線を図-3に示す。図-2ではSUS304 #700鏡面に対し、MD処理面の縦スケールは7倍となっており、凹凸が形成されていることがわかる。MD処理では、同一箇所にランダムな複数回の投射がなされる。そのため、表面形状は複雑であり規則性を有していない。図-3を見てわかるように、凹凸ピッチや凹部深さにも規則性はない。一般的に、粉体には粒子径分布が存在する。たと

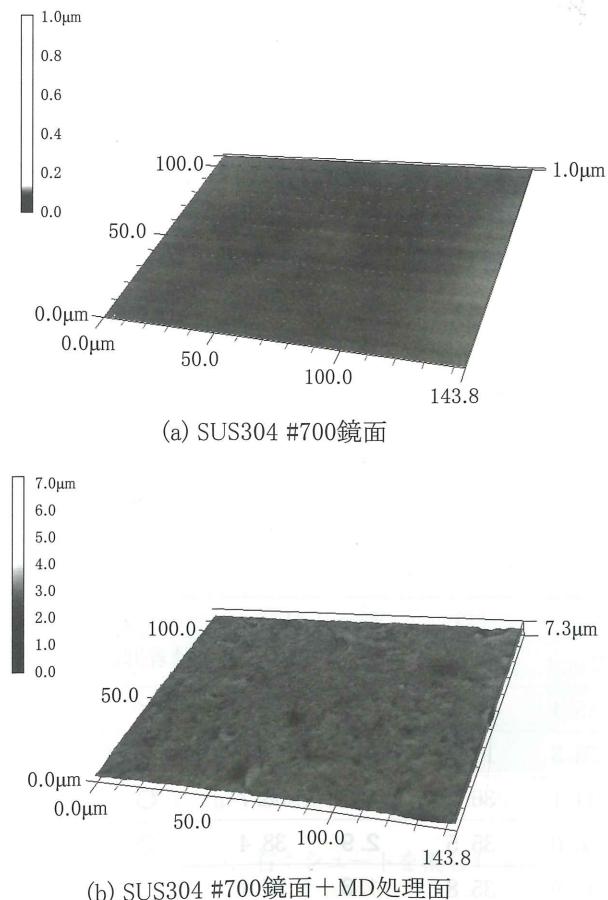


図-2 レーザーマイクロスコープによる3D観察画像

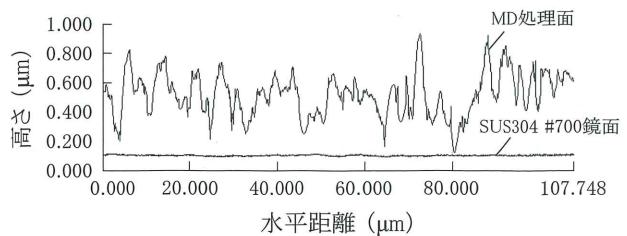
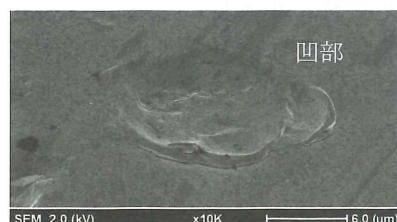
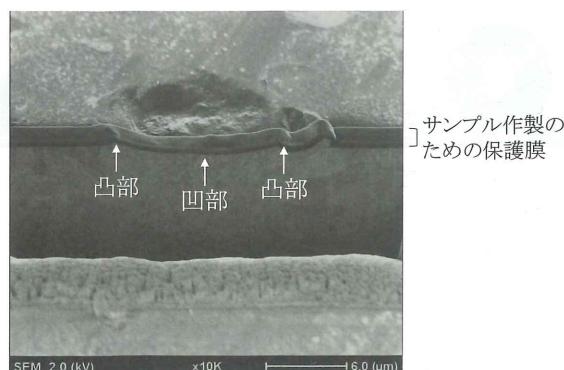


図-3 レーザーマイクロスコープによる断面曲線の測定

えば、小麦粉などで5~130μm程度、脱脂粉乳などでは5~400μmとその種類によって幅がある。粒子径分布の粒子径に合わせた凹凸分布が形成できるよう、MD処理条件を選定することで、大幅な付着抑制効果を得ることができる。ここで、具体的にその凹凸はどのように形成されているだろうか？図-4に金属に微粒子投射材が1回衝突した部分の、集束イオンビーム（Focused Ion Beam : FIB）にて加工した際の表面および断面の状態のSEM観察画像を示す。MD処理による変形は、塑性変形が主であるために、ディンプル状の凹部が形成されると同時に、凹部周辺への盛り上がり（凸部）が形成される。この塑性変形が、次々とランダムに形成されることで、分布のある凹凸が面全体に形成される。



(a) 凹部全体のSEM観察画像



(b) 断面SEM観察画像

図-4 MD処理による塑性変形の様子

粉体付着抑制のメカニズムとしては、MD処理によって形成された凸部により粉体が多点接触となり、粉体と基材の接触面積が減ること、また接觸点が凸部のため、粉体を支える応力鎖が不安定になり、容易に応力鎖の崩壊と再構築がなされていることなどが挙げられる。これに加えて、水素

結合成分などを代表とする基材の表面自由エネルギーなどによるものも要因の一つと考えている。

材料表面に凹凸形状を形成することで、撥水性や親水性などの表面物性を付与することができる。MD処理はその処理条件によって図-5のように基材表面の濡れ性を制御できる。濡れ性などの表面物性は表面自由エネルギーで評価できる。本来、表面自由エネルギーは材料固有の数値であるが、形状によってみかけの表面自由エネルギーを制御することが可能である。粉体には、油分や水分を含むさまざまなものがあり、これらの付着抑制や滑り性の向上には表面自由エネルギーの制御が有効である。表-1にステンレス鏡面に各種MD処理を施した表面の、水の接触角（接触角は測定条件で大きく変化するため、図-5の数値とは異なる）および表面自由エネルギー値と、小麦粉に対する付着抑制効果を示す。表面自由エネルギーの算出には各種の解析理論が存在する。ここでは、その代表として北崎－畠理論³⁾とOwens-Wendt理論⁴⁾で解析した数値を示す。小麦粉の付着抑制に効果がある表面はいずれも水素結合成分が低いことがわかる。ステンレス表面は、クロム酸化物と水酸化物の混在と考えられ、小麦粉に含まれる水分や、構成している有機物由来の官能基との相互作用が付着要因と考えれば、表面自由エネルギーの中では水素結合成分が付着性に関与していると考えられる。

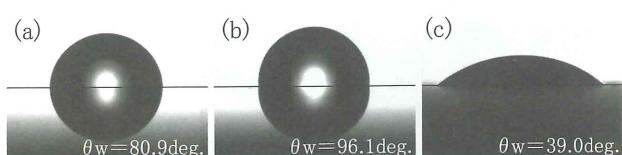


図-5 MD処理による水に対する濡れ性の様子
(a) 未処理、(b) 撥水処理、(c) 親水処理

3-2 粉体摩耗対策

混合機や粉碎機などの粉体装置において、粉体摩耗対策は品質管理面において重要な課題である。摩耗粉の混入によって品質の確保が困難になることや、装置内が摩耗することによって、装置寿命の低下も引き起こす。粉体摩耗の原因としては、例えば粉体のpHなどによる化学的要因と、粉体の硬さなどによる物理的要因などが挙げられる。さらにそれらの複合要因によって、摩耗がより進行しやすくなる場合も考えられる。対策としては、化学的要因であれば、粉体との反応性がない基材を使用すれば解決に繋がる。物理的要因であれば、当然のことながら硬質表面ほど損耗が少ないため、基材硬度を上昇させることである。そこで、そもそも粉体摩耗が発生しないよう、装置に硬質材料を使用することに考えが及ぶが、攪拌機や振動ふるいなどの粉体を扱う装置など、粉体と接する面の基材には耐食性の観点から、硬度の低いステンレスが使用されることがほとんどである。そこで、MD処理によってステンレス表面の硬度を上昇させ、粉体摩耗対策とする方法がある。図-6に、MD処理による残留応力とビッカース硬さの深さ分布を示す。MD処理による最大残留応力および最大硬さはごく表面層にあり、塑性変形の寄与が大きいことがわかる。MD処理では、金属組織の再結晶・微細化などによって、高硬度で韌性に富む組織が得られる。さらに、破壊の起点となる表面異常層の除去や圧縮残留応力の付与が疲労強度を向上させる。MD処理ではごく表層の硬度の大幅な上昇が可能であり、ステンレスだと約2倍の硬さとなる。

4. 食品製造設備への適用

食品製造設備への導入におけるMD処理の利点の一つがコーティングフリーということである。一

表-1 MD処理による接触角および表面自由エネルギーと小麦粉の付着抑制効果

| 表面処理 | 接触角 (°) | 北崎－畠理論 | | | Total | Owens-Wendt 理論 | | | 小麦粉 付着抑制 |
|---------|------------|--------|------|------|-------|----------------|------|-------|-------------|
| | | d | p | h | | d | h | Total | |
| 未処理（鏡面） | 66.3 | 26.5 | 21.2 | 7.7 | 55.4 | 33.3 | 11.4 | 44.7 | × |
| MD処理-1 | 71.3 | 11.1 | 29.0 | 36.2 | 76.3 | 13.9 | 41.3 | 55.2 | × |
| MD処理-2 | 87.4 | 41.9 | 0 | 2.2 | 44.1 | 36.9 | 1.8 | 38.7 | ○ |
| MD処理-3 | 84.4 | 32.5 | 2.6 | 0.9 | 36.0 | 35.5 | 2.9 | 38.4 | ○ |
| MD処理-4 | 90.3 | 40.8 | 0 | 0.1 | 40.9 | 35.8 | 1.3 | 37.1 | ○ |

d: 分散成分、p: 極性成分、h: 水素結合成分、Total: 各成分の合算

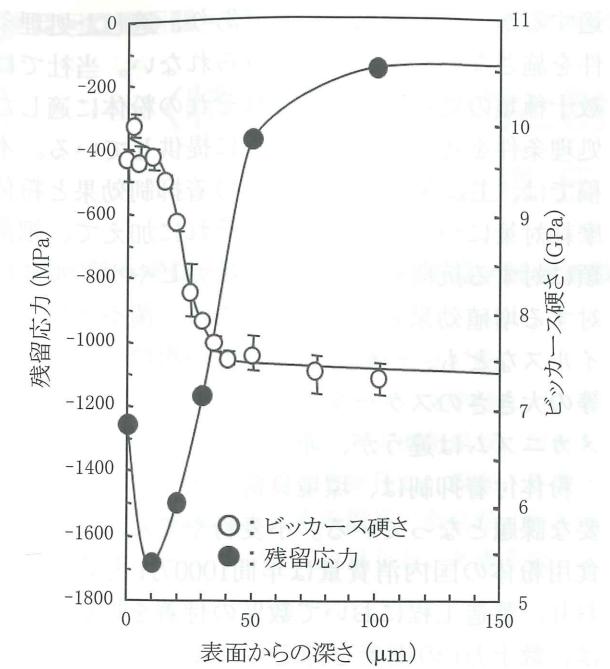


図-6 MD処理による残留応力とビッカース硬さの深さ分布

一般的に、滑り性を目的とした場合はフッ素樹脂加工が有名であるが、継続使用によってそのフッ素樹脂表面が摩耗して剥がれ落ち、製品への異物混入となってしまう。一方、MD処理は、基材そのものの表面形状を制御するのみでコーティングではないため、異物混入の心配がない。図-7にMD処理の有無による小麦粉の付着の様子を示す。ふるいおよびシートを模した漏斗にそれぞれ半面ずつMD処理をした。その結果、小麦粉の付着が大幅に低減していることが確認できる。また、粉の滑り性や粉落ちが各段に良くなるため、時間短縮による生産効率の向上に繋がる。このことは設備メンテナンスの面でも有効となる。付着力が小さくなった粉体はエアーブローなどで簡易に除去ができるため、水洗などの頻度を減らすことができる。

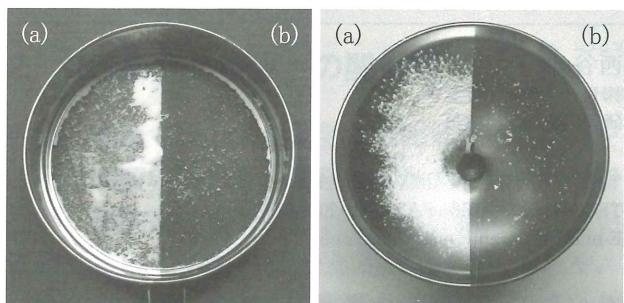
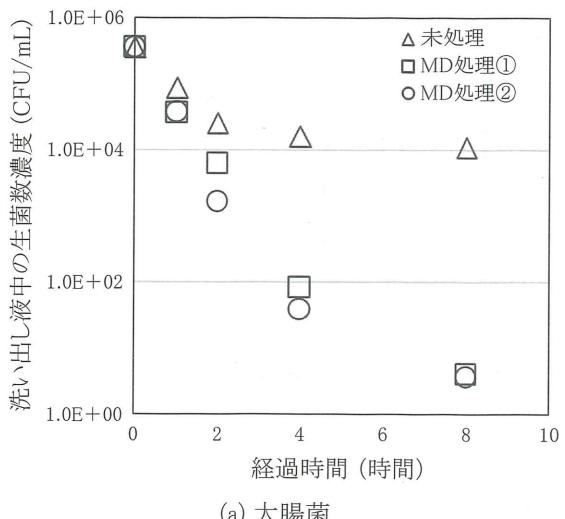


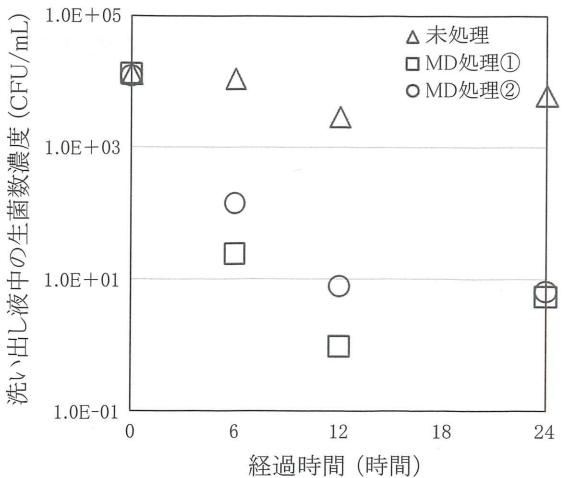
図-7 未処理面 (a) と MD処理面 (b) への小麦粉の付着の様子

左：ふるい、右：シートを模した漏斗

食品製造設備において、洗浄とその後の清潔度はシビアである。近年はHACCPなどの衛生管理の取り組みが積極的になされている。衛生面での観点から、残存する水分や食品残渣は菌の繁殖要因となるため、極力抑えたい。MD処理では、細菌類に対する抗菌効果⁵⁾、またカビやウイルスの増殖抑制効果も確認している。SUS304を基材としてMD処理(2種)を施し、抗菌性試験を実施した。菌種としては、グラム陰性菌(外膜を有し、細胞壁が薄い)として大腸菌、グラム陽性菌(外膜を有さず、細胞膜が厚い)として黄色ブドウ球菌を用いた。試験はJIS Z 2801に基づき実施した。大腸菌ならびに黄色ブドウ球菌の減衰の変化を図-8に示す。JISでは24時間の試験が定義されているが、大腸菌に関しては減衰が早かったことから最大8時間の試験としている。ステンレス鋼そのものにも一定の抗菌効果が認められるが、MD処理によって大幅な菌数の減少(99.0%以上)が確



(a) 大腸菌



(b) 黄色ブドウ球菌

図-8 時間経過による菌数の変化

認された。抗菌の指標の一つに抗菌活性値がある。抗菌効果の程度を表す指標の一つであり、24時間の試験後、抗菌活性値2.0以上で抗菌効果があるといえる。抗菌活性値とMD処理によって形成されるディンプル径の関係を図-9に示す。MD処理は規則的な凹凸ではなく不規則な凹凸分布であるため、ディンプル径は平均値である。ディンプル径と抗菌効果には相関がみられる。数ミクロン程度のディンプル径で抗菌効果が高いことが確認できた。大腸菌は短軸が $0.5\mu\text{m}$ 、長軸が $3.0\mu\text{m}$ 程度であり、黄色ブドウ球菌は直径 $1.0\mu\text{m}$ 程度である。つまり、対象とする菌の大きさと同程度のディンプル径が高い効果を発揮している結果となった。抗菌メカニズムについては、粉体の付着抑制とは異なり、微細凹凸形状が細菌の運動の阻害に寄与することなどが考えられるが、不明な点が多く、現在解明に向けて研究を進めているところである。

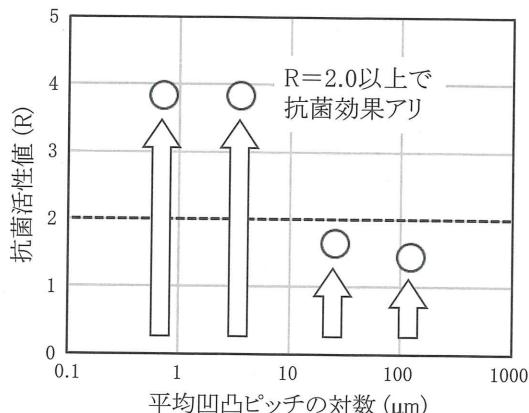


図-9 凹凸ピッチと抗菌活性値（R）の関係

5. おわりに

MD処理にはさまざまな処理条件がある。対象とする粉体の特性によってどのような処理条件が

適するか、その選定が重要であり、適した処理条件を施さないと全く効果が得られない。当社では、数十種類の処理内容からそれぞれの粉体に適した処理条件を選定し、ユーザーに提供している。本稿では、主にMD処理の粉体付着抑制効果と粉体摩耗対策について述べたが、それに加えて、細菌類に対する抗菌効果、さらにはカビやウイルスに対する増殖効果も確認済みである。菌やカビ、ウイルスなども、一般的な粉体の一次粒子などと同等の大きさのスケールであると考えると、抑制のメカニズムは違うが、非常に興味深い。

粉体付着抑制は、環境負荷の面でも国内外で重要な課題となっている。小麦粉やでんぷんなどの食用粉体の国内消費量は年間1000万tといわれており、製造工程において数%の付着を抑制できれば、数十万tの廃棄を抑えられる。当社としては、粉体付着抑制によって、生産効率の向上ばかりを論ずるのではなく、環境低負荷や、品質の安定性、さらには抗菌性付与などによる衛生管理面での有効性について、重要課題として取り組んでいきたいと考えている。

引用文献

- 1) (株)サーフテクノロジー他：“処理器具及びその表面処理方法”、日本国特許第6416151号 (2017)
- 2) (株)サーフテクノロジー他：“金属製メッシュ要素及び金属製ふるい”、日本国特許第6460490号 (2018)
- 3) 北崎－畠理論：北崎、畠；日本接着協会誌、8(3)、pp.131–141 (1972)
- 4) Owens-Wendt 理論:D. K. Owens, and, R. C. Wendt; *Journal of applied polymer science*, 13, pp.1741–1747 (1969)
- 5) (株)サーフテクノロジー他：“抗菌表面処理方法、及び抗菌部材”、日本国特許第6695558号 (2019)

にしたに ともこ
西谷 伴子
(株)サーフテクノロジー
研究開発部 研究員

〒252-0331 神奈川県相模原市南区大野台4-1-83
TEL: 042-707-0618 FAX: 042-707-0779
E-mail: nishitani@microdimple.co.jp