

第2節 微粒子投射処理による微細形状の抗菌表面の形成技術

(株) サーフテクノロジー 熊谷 正夫, 西谷 伴子

はじめに

地球温暖化などを契機とした生態系の乱れやグローバル化による国際的な流通は、コロナウイルスの蔓延に端的に示されるように、ローカルな風土病や未知の細菌の全世界への伝播などをもたらし、社会生活の大幅な転換などを余儀なくされる。それに対する、感染症対策に関しては、ワクチン開発などとともに細菌やウイルスそのものの除去が必要となる。細菌やウイルスの除去の方法として、薬剤を使用する手法が一般的である。薬剤による細菌やウイルスの除去の課題としては、薬剤耐性菌の発生や食品など薬剤使用が困難な部材の存在が挙げられる。そうした中、バイオミメティクス（生物模倣）という形で、生物が形成する様々な表面形状による抗菌機能^{1,2)}を模倣する取り組みも盛んになってきている。

他方、医療、食品をはじめとした生活に直結する産業分野では、安全性の確保が喫緊の課題となっている。製品検査のみならず、製造工程の管理のための HACCP（危害要因分析重要管理点）の義務化などへの具体的な対応策もとられてきている。また、食品への異物混入も大きな問題となっている。従来、食品製造工程では、原料や製品の付着対策としてフッ素系樹脂等の被覆が用いられてきていたが、被覆膜の摩耗や剥離が異物混入の要因となるために代替え処理が求められている。現在、異物混入の恐れのない付着抑制として、微粒子投射処理による表面形状形成技術³⁾が開発され食品産業を中心に展開されている。

筆者らは、微粒子投射処理による表面形状形成技術を抗菌技術に適応し有効性を確認した。バイオミメティクス（生物模倣）による抗菌効果の発現では、ナノメートル（nm）領域での形状形成が主たるものとなっており、製造プロセスも MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）など実用的な展開にはハードルも高い。微粒子投射処理を用いた表面形状形成はマイクロメートル（ μm ）領域であり、製造プロセスも実用化されている手法である。元来、微粒子投射処理はショットピーニングの一種で数十 μm 以下の微粒子を用いる手法⁴⁾で、産業的に幅広く用いられている手法であり、圧縮残留応力の付与による疲労強度の向上や表面形状形成による摩擦低減⁵⁾に用いられている。

微粒子投射処理による抗菌表面の実現は、実用的なプロセスであること、食品や医療の付着抑制や滑り性向上という抗菌効果の必要な部材への複合効果が得られる等、きわめて有用な手法である。

本書籍は抗菌・抗ウイルスを目的としたものであるが、実用的な面では、食品産業では菌繁殖の要因である食品残渣の低減との両面で考える必要があること、微粒子投射処理による抗菌効果が食品残渣の低減と複合化が可能であること等から、本節では、微粒子投射処理ならびにその食品産業への展開と抗菌効果について合わせて示す。

1. 微粒子投射について

1.1 微粒子投射処理とは

微粒子投射処理はショットピーニングの一種で、数十 μm 以下の微粒子を投射する表面改質法であり、圧縮空気とともに微粒子を試料表面に投射する。投射粒径が小さくなると粒子の投射速度が大きくなる、また、小粒径の粒子の投射では試料表面に大きな塑性変形をもたらす。もともとは、微粒子投射処理は塑性変形により試料（部材）表面に付与される圧縮残留応力が疲労強度を向上させることから、機械材料部品の強化法として開発され、自動車をはじめとした産業機械に幅広く採用されている。また、塑性変形により形成される表面形状が、潤滑油の油だまりになることや多点接触が摺動性の向上に寄与することから、疲労強度の向上と合わせて駆動部品の摩擦低減処理としても用いられている。

ここでは、微粒子投射処理による形状形成が食品とりわけ小麦粉などの食品粉体の付着抑制や滑り性向上に寄与すること、また、微粒子投射処理によって形成される形状が抗菌効果を示すことから、微粒子投射処理による形状に関

して以下に示す。

現在、抗菌効果のみならず機械の部品の摺動性向上などを目的に表面形状の様々な形成技術が用いられている。実用的に用いられているマイクロメータ (μm) 領域の手法としては機械加工 (切削, 研削など) やレーザ加工などが挙げられる。それらはレーザ加工や機械加工は除去加工であるために、加工面は凹部と平坦部の混在であり、形状や凹部の空間配置も規則的である。一方、微粒子投射処理による表面形状は、塑性変形で形成されるので、基本的には投射材形状の転写であるためクレーター (ディンプル) 形状を示す。また、投射する微粒子の粒径、速度や投射角度に分布があること、基材への微粒子衝突がランダムに複数回の投射が重畳されるため、表面形状は複雑であり規則性を有していない。クロムモリブデン鋼 (SCM415) にハイス鋼を投射した一回衝突による変形の様子の収束イオンビーム (FIB) による観察例を図 1 に示す。ディンプル状凹部と同時に周辺への盛り上がりが確認される。実際の処理面のレーザ顕微鏡による計測例 (Z 軸を拡大している) を図 2 に示す。微粒子投射処理による表面ディンプル径の分布を見るために、粒径の異なる粒子 ($54\ \mu\text{m}$ 以下, $5\ \mu\text{m}$ 以下) を投射し表面形状のフーリエ変換を行った、鏡面の測定結果も含め規格化した結果を図 3 に示す。横軸は周期 (ディンプル径) であり、縦軸は相対的な度数分布である。表面ディンプルの径は、投射粒子径に対応した径を中心とした幅広い分布を有している。また、表面形状は処理条件 (投射粒子の種類, 投射圧力, 距離など) により様々な形状を形成することも可能であることがわかる。

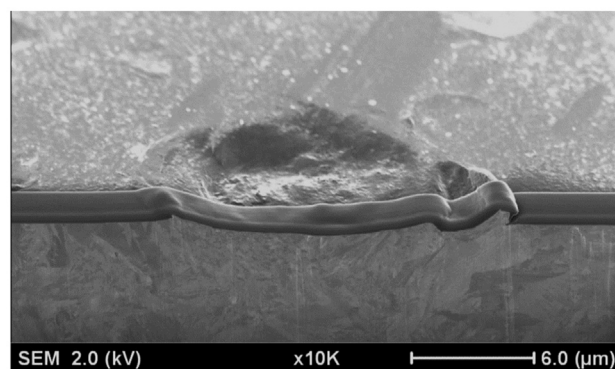


図 1 SCM415 にハイス鋼を投射した一回衝突による変形の FIB・SEM による断面観察

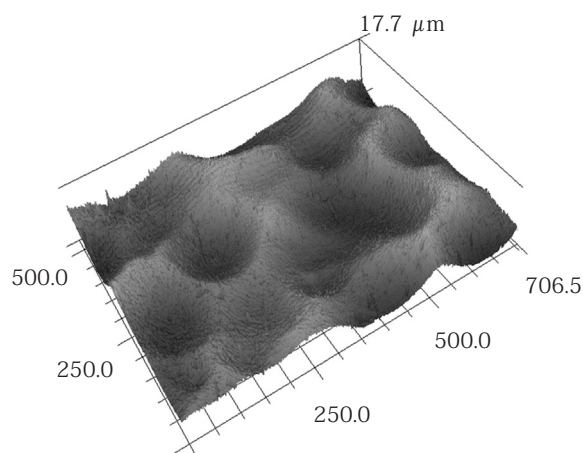


図 2 微粒子投射処理面のレーザ顕微鏡による 3D 観察像

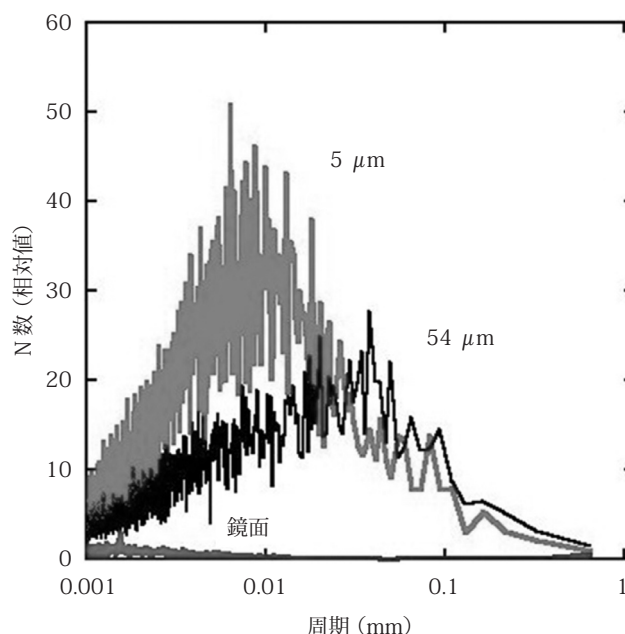


図 3 異なる粒径の微粒子投射処理面のフーリエ変換によるディンプル径の分布

2. 微粒子投射処理の食品粉体の付着抑制

2.1 微粒子投射処理による粉体付着の抑制

食品・医薬産業における微粒子投射処理の適応は、小麦粉、コンスターチなどの粉体をはじめ、麺類（うどん、パスタ等）などの食品部材やパッケージ製品の付着抑制や滑り性向上を目的としている。本稿では、特に需要の多い小麦粉等の食品粉体の付着抑制・滑り性向上について紹介する。粉体付着抑制の基本的な考え方は、表面形状により接触面積を減らすという点である。微粒子投射処理は歯車などの機械構造部品の摺動（滑り）性向上にも用いられているが、食品粉末等の付着・滑り性とは異なるメカニズムと考えられる。機械構造材と食品粉末等との滑り性では基材表面が受ける面圧が大きく異なる。機械摺動部材の摺動では、面圧が高いため、凸部の変形（弾性、塑性）や表面層の摩耗や金属同士の凝着が大きく寄与していると考えられるが、食品粉末では、低荷重のため基本的に凸部の変形はほとんど考慮する必要がなく、基材表面と食品粉体との化学的・物理的な相互作用が主要因となっていると考えられる。

微粒子投射処理による、食品粉末の付着防止例を図4（フルイ、ホッパー）に示す。処理により、付着が大幅に低減していることが確認される^{6,7)}。食品粉末の付着抑制効果について、微粒子投射処理による凸部の存在や形状の不規則性は有効である。粉体は応力鎖といわれるごく一部の接触により基材表面に保持される。従って、基材表面と粉体との間の不安定さを形成することは、粉体滑りに必要であり、微粒子投射処理による不規則な形状は有効と考えられる。付着防止メカニズムの模式図を図5に示す。ランダムな凸部の存在は、多点接触による接触面積を減少させる。また、粉体と基材の相互作用の点からは、相互作用は距離に比例して急速に減衰することから、凸部での接触は有効である。食品粉体は様々な粒径分布や形状を有している。例えば、小麦粉は $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 程度の分布を有しており、小麦粉の種類や産地でも異なってくる。微細粒径の粉体では凝集の問題も存在する。多様な分布に対しての付着抑制に対しては、表微粒子投射処理によるディンプル径の分布は有効に作用すると考えられる。また、2種類以上の多段照射により複合ディンプルの形成も容易である。

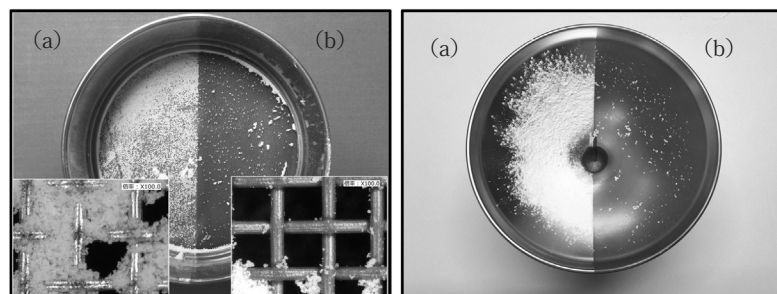


図4 未処理部 (a) と微粒子投射処理部 (b) への小麦粉の付着の様子
フルイ (左), シュータを模した漏斗 (右)

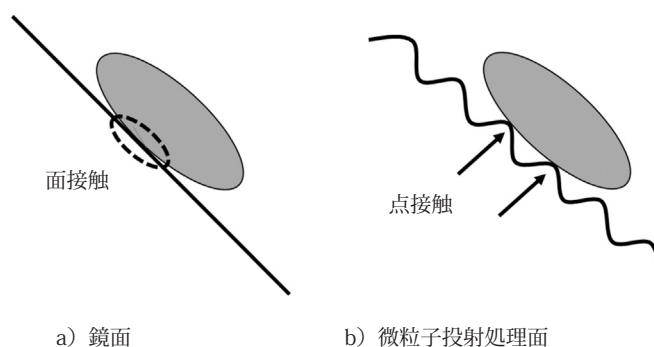


図5 鏡面 (a) と微粒子投射処理面 (b) への粉体付着の様子

2.2 微粒子投射処理による表面物性の制御

食品機械の基材（防錆上からステンレス鋼が使用される）表面と食品粉体との相互作用について考える。本来、表面自由エネルギーは物質に依存するパラメータであるが、基材表面に微粒子投射処理を施すと、見かけの表面自由エネルギーを制御することが可能であり、親水性表面や撥水性表面の形成が可能である。微粒子投射処理による濡れ性制御の様子を図 6 に示す。食品粉体の基材への付着と基材の見かけの表面自由エネルギーの間には相関がみられる。表面自由エネルギーの評価には様々理論が提案され、計算や成分分けについても様々な議論があるが、一例として、各種微粒子投射処理による小麦粉の付着と北崎・畑, Owens-Wendt による表面自由エネルギーの成分分けの関係を表 1 に示す。表から、水素結合成分を低下させることにより、粉体付着を低減することがわかる。基材表面は金属酸化膜ならび水酸化物の混在と考えられ、粉体に含まれる水分や粉体自身の官能基との水素結合、双極子相互作用やファンデルワールス力が相互作用の主要な成分である。その中で水素結合が結合力も強く、近接力（0.3nm 程度）であるため凹凸に敏感と考えられる。水素結合距離は前述の様に原子レベルの距離であり、マクロ的な凹凸に依存するかについては明確ではないが、実験結果から、表面形状の形状形成に対して、表面自由エネルギーの測定などは有用な手法と考えられる。但し、撥水角の測定にあたっては、測定時の湿度や温度の影響が大きい為、各測定値は同一時間に複数回測定し平均して示した。実際、測定時期により値は変動している。

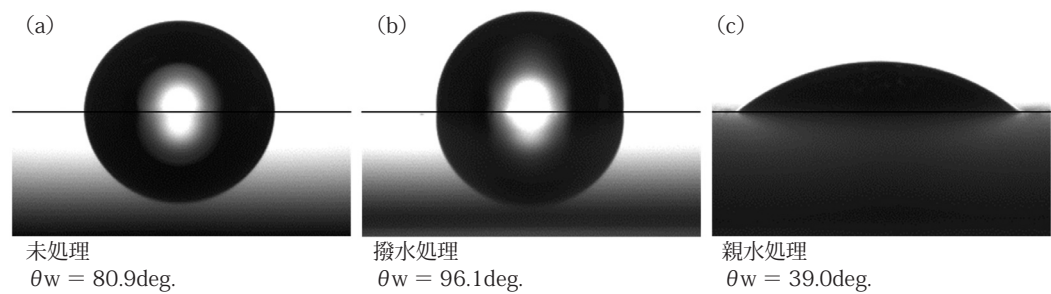


図 6 微粒子投射処理による水に対する濡れ性の様子
(a) 未処理 (b) 撥水处理 (c) 親水处理

表 1 微粒子投射処理と接触角ならびに粉体付着の関係

処理	接触角	北崎・畑				Owens-Wendt			付着
		d	p	h	T	d	h	T	
未処理（鏡面）	66.3	26.5	21.2	7.7	55.4	33.3	11.4	44.7	×
処理 a	71.3	11.1	29.0	36.2	76.3	13.9	41.3	55.2	×
処理 b	87.4	41.9	0	2.2	44.1	36.9	1.8	38.7	○
処理 c	84.4	32.5	2.6	0.9	36.0	35.5	2.9	38.4	○
処理 d	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，T：各成分の合算

表面形状による見かけの濡れ性の関係については以下の様な知見が得られている。表面粗さにおける表面の凹凸形状に関するパラメータには様々なものがあるが、凸部の尖度（尖り具合）を表すものにクルトシス（Rku）がある。クルトシスでは、正規分布では 3、正規分布より尖っていれば 3 以上、丸くなっていれば 3 以下となる。クルトシスと接触角の関係を図 7 に示す。ここでは、鏡面を 3 としている。凸部の形状が尖っていれば親水傾向に、丸くなっていれば撥水傾向になっていることがわかる。水は表面張力が大きい為、凸部の接触部が丸くなっていると表面張力によって支えられ凹部に空気層が形成され、尖っていれば表面張力で支えきれず凹部まで水分が侵入しやすくなる為と考えられる。

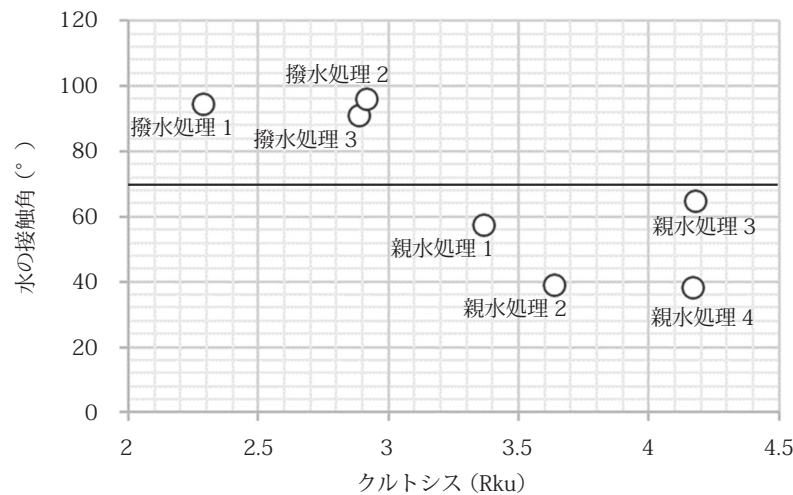


図7 各処理面の接触角とクルトシスの関係

3. 微粒子投射処理による抗菌効果

3.1 表面形状形成と抗菌効果

大腸菌などの細菌対策には、多くの場合、次亜塩素酸ナトリウムやエタノールなどの殺菌剤が用いられる。殺菌剤は、使い勝手が良い、効果が出やすいなどの利点にも関わらず、薬剤耐性菌への変質、食品等に使用する場合の残留などの課題が存在する。そうした点からも、材料の表面形状形成による抗菌効果が注目されつつある。実際、バイオミメティクス（生体模倣）として昆虫（セミ、トンボなど）の羽の抗菌効果を模す形での抗菌表面の形成なども報告されている^{1,2)}。

ここでは、微粒子投射処理による抗菌効果について紹介する。微粒子投射処理による抗菌効果の特長としては、微細構造のオーダーがマイクロメータ（ μm ）領域のため、形状形成が比較的容易なことである。実際、前述したように、粉体搬送用の部材（ポッパー、シューターなど）への処理も実施しており、実用部材のような異形・複雑形状も対応可能である。材料的にも、現在では食品や医薬品を対象としているためステンレス鋼（SUS）を主たる対象としているが、他の金属材料への展開は容易であり、樹脂やセラミックへの展開も可能と考えられる。また、上記の様に、製造過程における食品粉体を含む食品材料の付着抑制や滑り性向上などの複合化が容易なことである。

3.2 細菌に対する抗菌効果

大腸菌に対する微粒子投射処理による表面形状の抗菌試験を実施した。大腸菌は、グラム陰性菌（外膜を有し、細胞膜が薄い）の代表的な菌種である。試料はステンレス鋼（SUS304）板に条件の異なる微粒子投射処理を施し、未処理試料（#400 磨き：実用材、#700 磨き：鏡面試料）との比較で抗菌効果を評価した。処理条件は、見かけの表面自由エネルギーから撥水性表面、親水性表面ならびにディンプル径の影響が大きいと予想されることから、平均ディンプル径を変化させた試料を作製した。抗菌試験は、JIS Z2801に基づいて実施した（（独）神奈川県立産業技術総合研究所に依頼）。但し、試験時間は8時間で実施している。試験片は、未処理試料も含め各々3枚作成し平均値で示している。各試料の接触角と抗菌活性値のまとめ（#700 磨き）を表2に示す。表より接触角（親水性、撥水性）などの物性と抗菌活性値には顕著な相関は見られない。表面形状の抗菌効果関係に関して、抗菌活性値とディンプル径の関係を図8に示す。微粒子投射処理による表面形状は、図3に示す様に分布を有しているので、ディンプル径は平均的な値で示した。ディンプル径と抗菌効果に関しては相関がみられ、 $\text{sub-}\mu\text{m}$ から数 μm のディンプル径で抗菌効果が高いことが確認された。また、抗菌効果が表れた試料について、菌数の時間変化を図9に示す。本試験では実用性を考慮して #400 磨きの試験片を使用した。

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結果を示す。黄色ブドウ球菌に

関しては試験時間を 24 時間とし、また、試験数は大腸菌と同様に n = 3 で実施した。黄色ブドウ球菌の減衰の時間変化ならびに抗菌活性値の変化を図 10, 11 に示す。いずれも、抗菌活性値は 3 を超えている。JIS では、24 時間後に参照試料との比較で 2 桁以上の菌の減衰で抗菌効果として定義されており、大腸菌も含めて抗菌効果が発現していることが確認される。

表 2 微粒子投射処理による表面自由エネルギーと抗菌活性値

No.	種類	接触角	表面自由エネルギー	生菌濃度	抗菌活性値
			Total	8hr	(n = 3)
①	未処理	59.2	40.3	7.7e3	—
②	試料 1	96.1	61.5	3.4e2	1.3
③	試料 2	78.0	38.4	6.8e1	2.6
④	試料 3	94.7	36.4	1.6e2	1.7
⑤	試料 4	89.8	109.1	6.7e0	3.5

試料 SUS304 #700 磨き (鏡面研磨) 微粒子投射処理

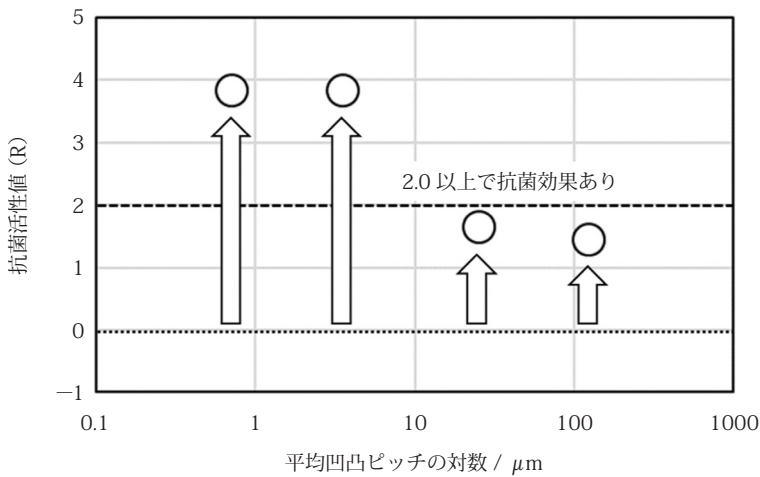


図 8 凹凸ピッチと抗菌活性値 (R) の関係

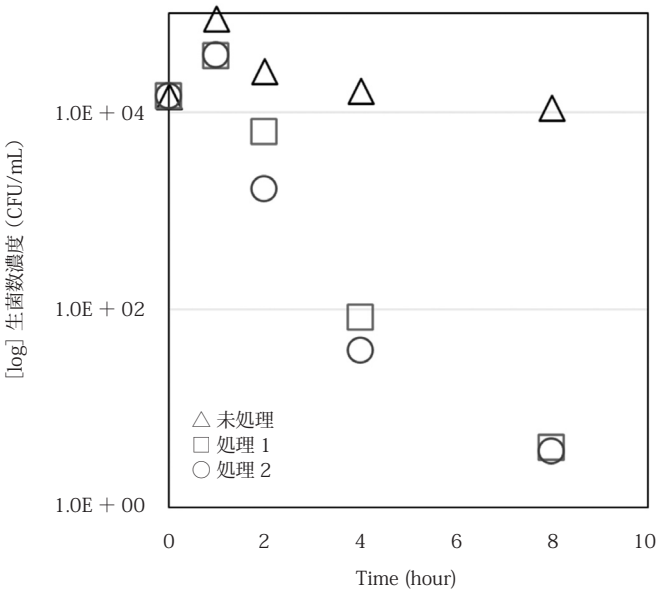


図 9 処理の有無による大腸菌の生菌数濃度の時間的变化

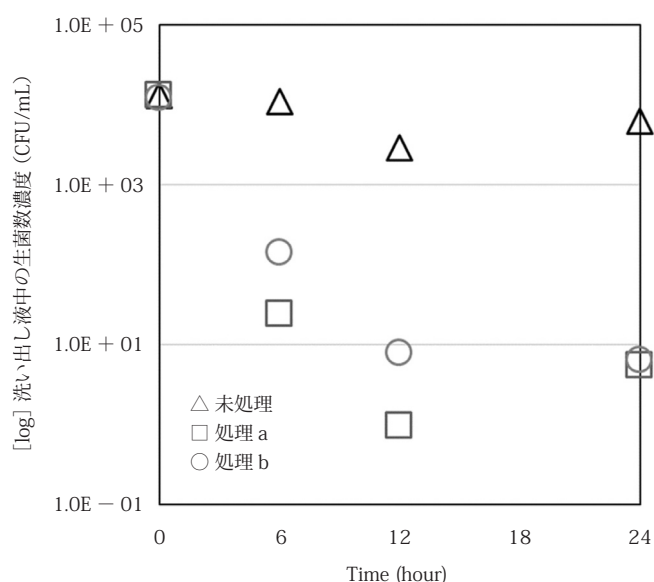


図 10 処理の有無による黄色ブドウ球菌の生菌数濃度の時間的变化

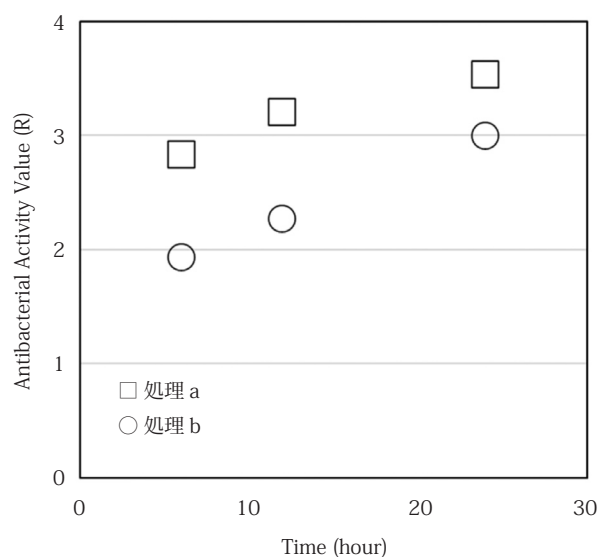


図 11 処理の有無による黄色ブドウ球菌の抗菌活性値の時間的变化

3.3 微粒子投射処理による抗菌効果の特徴

微粒子投射処理による抗菌効果には、形成された微小ディンプルが寄与していると考えられる。大腸菌は $0.5 \times 3.0 \mu\text{m}$ 、黄色ブドウ球菌は $1.0 \mu\text{m}$ 程度であり、抗菌効果の高いディンプル径と同程度となっている。また、前述の様に微粒子投射処理により形成されるディンプル径は分布を有している。このことは、抗菌効果の発現に関して有利であり、図 8 で示すように、抗菌活性値が 2 に達しなくとも、かなりの形状範囲で抗菌性が発揮されている。また、様々な細菌に対する抗菌を考えると、同一菌種の個体差は勿論、大きさの異なる菌種や対する効果が期待できる。また、処理工程を考えれば、処理条件のバラツキなどにも影響されにくい。

抗菌効果の発現機構については、現在のところ明確にはなっていない。ナノピラーなどナノサイズの形状形成による抗菌効果では、細菌の細胞膜ら損傷を与えて殺菌するなどが報告されているが、菌サイズに対応したディンプルサイズが抗菌効果を高めることから、異なるメカニズムによるものと考えている。具体的には、ディンプルへの細菌のトラップやそれによる菌膜（バイオフィーム）の生成阻害などの可能性が示唆されている。

おわりに

微粒子投射処理による様々な効果ならびに抗菌効果の発現に関して紹介した。既に述べている様に、微粒子投射処理は食品関連の搬送系実用部材に展開されている処理で、粉体の付着や滑り性向上等の複合化が容易という大きな利点を有している。また、大腸菌などの細菌だけでなく、ウイルス低減⁸⁾や防黴性⁹⁾などの特性も得られている。

筆者らは、元来、表面被覆なども含めて表面改質を主たる研究開発の目的としており、細菌・抗菌等に関しては専門外であり、現在、生物関連の研究機関との連携も含め、微粒子投射処理による抗菌機構の解明等を実施中である。

文 献

- 1) E. P. Ivanova, J. Hasan, H. K. Webb, V. K. Truong, G. S. Watson, J. A. Watson, V. A. Baulin, S. Pogodin, J. Y. Wang, M. J. Tobin, C. Lobbe, R. J. Crawford ; Small, 8, (16), 2489 (2012)
- 2) E. P. Ivanova, J. Hasan, H. K. Webb, G. Gervinskas, S. Juodkazis, V. K. Truong, A. H. F. Wu, R. N. Lamb, V. A. Baulin, G. S. Watson, J. A. Watson, D. E. Mainwaring, R. J. Crawford ; Nature Communications, 4, 2838 (2013)
- 3) (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）
- 4) 高木，熊谷，伊藤，小沼，下平：鉄と鋼，92, 5 (2006) 318
- 5) 熊谷：トライボロジスト，63, 1 (2018) 27
- 6) 処理器具及びその表面処理方法（特許第 6416151 号）
- 7) 熊谷：工業材料，68, 2 (2020) 53
- 8) (株)サーフテクノロジー：部材の抗ウイルス表面処理方法及び抗ウイルス部材：（特願 2020-131763）
- 9) (株)サーフテクノロジー：部材の抗カビ表面処理方法及び抗カビ部材（特願 2020-122426）