

自己組織化膜による刃物の表面改質技術の開発（第3報）

大川 香織、細野 幸太、林 亜希美

Development of surface modification for cutlery by self-assembled monolayer (III)

Kaori Okawa, Kouta Hosono and Akemi Hayashi

これまでにステンレス製刃物表面への強固な有機皮膜形成による撥水・撥油性の発現をめざし、フルオロアルキル基を有するホスホン誘導体を用いて、ステンレス表面への化学結合による自己組織化膜の形成を検討した。撥水・撥油性を付与することはできたが、カミソリ刃やメスなど刃物製品への適用には、皮膜の耐久性評価も必要である。そこで、本研究では、市販のメスに処理を施し、切れ味試験を行い評価した。

1. はじめに

現在、金属上への有機皮膜の形成には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を中心とした、フッ素系ポリマーが用いられており、フッ素系ポリマー粒子懸濁液を表面に塗布した後、焼き付けて皮膜化しており、密着性が弱く、被削物との抵抗が大きい製品、例えば刃物では皮膜がはがれやすい問題がある。また、膜厚を薄くすることが難しいため、形状が変わると性能に影響を及ぼす製品、特に刃先への処理には向かない。さらに、県内刃物業界は、低価格な外国製品の台頭により差別化に迫られており、刃物表面への機能性有機皮膜の形成技術の開発が強く望まれている。

金属表面へ有機分子を直接合成することは困難だが、ある特定の有機化合物が化学吸着し、ち密な有機皮膜を形成することが知られている¹⁻²⁾。これらの有機皮膜は自発的かつ規則的に集積されることから自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, 以下 SAM と略) と呼ばれ、基材表面と強固な化学結合により固定化される。この反応を利用して、A. Raman らはオーステナイト系ステンレスである SUS316L 表面への SAM 膜の形成を報告している³⁾。これまでに当所において、カミソリ刃やメスに用いられているマルテンサイト系ステンレスである SUS420J2 表面へ化学結合による撥水・撥油性を有する SAM 膜の形成を試み、撥水・撥油性を付与することができた⁴⁾。しかしながら、カミソリ刃やメスなどの刃物など製品への適用には、皮膜の耐久性評価も必要である。そこで、本研究では、市販のメスに処理を施し、切れ味を評価した。

2. 実験

2. 1. 1 基板および試薬

基板として、市販のステンレス製メス (No.10、フェザー安全剃刀株式会社製) を使用した。試料表面の有機汚染層を除去するために、メタノールで 30 分洗浄後、さらにアセトンで 30 分間超音波洗浄した。送風乾燥器で乾燥し、実験に供した。フルオロアルキル基を有するホスホン誘導体は、1H,1H,2H,2H-Perfluoro-n-

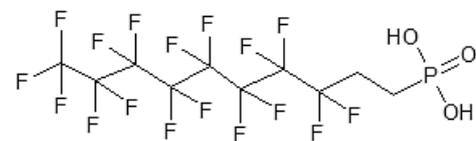


図1 PFDPA の構造式

decylphosphonic acid ($C_{10}H_{17}F_{17}O_3P$) (以下 PFDPA と略) (SYNQUEST LABORATORIES, INC.) を用いた (図 1)。

切れ味評価用試料には疑似皮膚として高粘着定形シート クリスタルゲル CRG-T2505 (株式会社タナック) を使用した。

2. 1. 2 基板への PFDPA 皮膜の形成

1.0mM PFDPA の THF 溶液を調整し、洗浄後の基板を所定の時間、大気雰囲気下で浸漬した。反応はすべて室温 (25°C) で行った。反応後、100°C で一時間加熱処理をし、その後 THF で洗浄し、乾燥させた。

2. 2 X線光電子分光分析 (XPS) による表面分析

アルバック・ファイ株式会社製 PHI 5000 Versa Probe II を使用し、PFDPA 処理基板および未処理基板の表面分析を行い、基板表面に存在する元素の同定を行った。励起 X 線源は $AlK\alpha$ ($h\nu=1486.6eV$) を使用した。

2. 3 切れ味試験

2. 3. 1 切れ味試験機のシステム構成

切れ味試験機は、当所で開発された三菱電機製の 6 軸多関節ロボット本体とコントローラ、シーケンサおよびミネベア製の 6 軸力覚センサをロボットハンドに装着したシステムを使用した⁵⁾。装置写真を図 2 に示す。

2. 3. 2 切れ味試験

切れ味評価の手順は、切断用プレートにセットされたクリスタルゲル (硬さ 25 JIS E、サイズ 100×200×5 mm) をあらかじめプログラムされたロボットの運動軌跡に従って、5 0 回切断動作させた。この時、メスの柄を力覚センサの下に取り付けた把持治具に固定して、荷重測定を行った。ロボット及び力覚センサの位置関係



図2 切れ味試験機全体

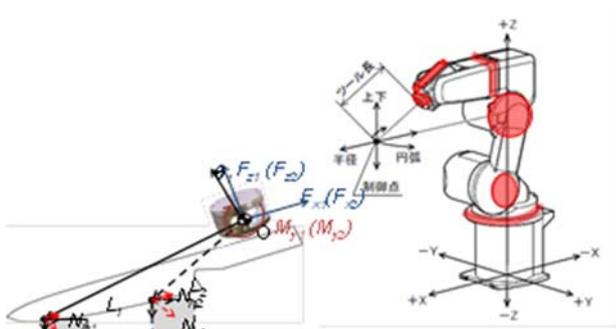


図3 ロボットと力覚センサの位置関係

(座標軸) は、図3に示すとおりである。

3. 結果及び考察

3.1 XPSによる表面分析

PFDDPA 処理基板および未処理基板のワイドスペクトルを図4に示す。図4 (a)より、未処理基板の表面からは、530 eVに酸素の1s電子 (O1s)、285 eVに炭素の1s電子 (C1s)、724 eV および 712 eV に鉄の2p電子 (Fe2p)、さらに 576eV にクロムの2p電子 (Cr2p) の結合エネルギーを示すピークがそれぞれ確認され、これらはステンレスの構成成分に由来するものである。また、284eV 付近に見られる炭素の1s電子 (C1s) に由来するピークは表面汚染層に由来するものと考えられる。一方、図4 (b)より、PFDDPA 処理基板からは、基板由来の鉄、酸素、クロム以外に、PFDDPA に由来する 689eV 付近にフッ素の1s電子 (F1s) と 190 eV と 133 eV 付近にリンの2s電子 (P2s) と 2p電子 (P2p) の結合エネルギーを示すピークが明確に認められた。さらに、炭素の1s電子の結合エネルギーに由来する 286eV 付近のピークが2つに分かれており、PFDDPA 処理基板表面に存在する炭素の結合状態は、未処理基板の炭素と異なっていることがわかる。そこで、炭素の状態をより詳細に調べるために、未処理および PFDDPA 処理基板の C1s のナローズペクトルを測定した (図5)。図5 (a)より、未処理基板の C1s は 285eV に C-C 結合由来のピークのみで

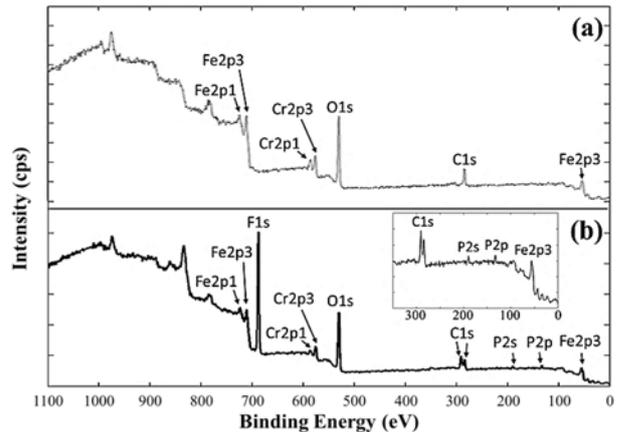


図4 メス表面のXPSワイドスキャンスペクトル (a)未処理、(b)PFDDPA 処理

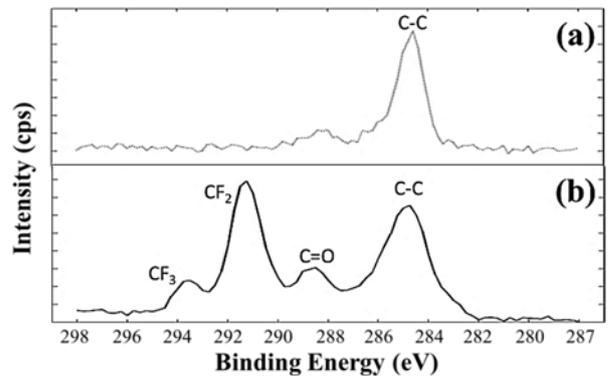


図5 C1sのXPSナローズキャンスペクトル (a)未処理、(b)PFDDPA 処理

表1 CF₃/CF₂の信号強度比と組成比

CF ₃ /CF ₂ 信号強度比	CF ₃ /CF ₂ 組成比	強度比/組成比
0.23	0.14	1.6

あったが、図5 (b)より、PFDDPA 処理基板には、CF₂ および CF₃ の結合エネルギーに相当する 291eV および 293.5eV 付近にピークが認められた。CF₃ と CF₂ の信号強度比と組成比から基板上的 PFDDPA の配列状態を推定することができる⁶⁾。PFDDPA が基板と平行状態になっていると仮定した場合、CF₃/CF₂ 信号強度比と組成強度比は同じとなるが、一般的に SAM は基板に対してある角度で立っている状態であることが知られており、末端の CF₃からの信号強度が相対的に大きくなる⁶⁾。信号強度比が組成強度比よりも大きければ大きいほど、CF₃ が外側、CF₂ が内側になるような配列となっていることを示す。CF₃/CF₂ 信号強度比と組成強度比を表1に示す。PFDDPA の強度比/組成比は 1.6 となり、メス上の PFDDPA は CF₃ が表面を覆っているような状態で分子が

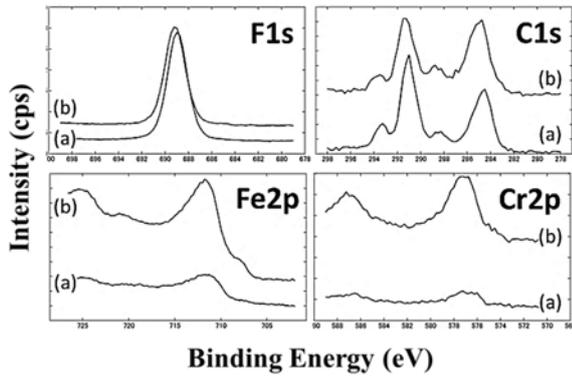


図6 PFDPA 処理メスの F、C、Fe、Cr のナロースキャンスペクトル
(a) Take off angle 20、(b) Take off angle 90



図7 メス上の PFDPA の推定構造

整列している構造ではなく、 CF_2 が露出しているような乱れた構造で形成されていることが示唆された。

XPS は角度分解法 (ARXPS) により非破壊で薄膜の膜厚を推定することが可能である。そこで PADMA 処理メスのナロースキャンスペクトルを Take off angle (試料表面と検出器入力レンズ軸のなす角) を 20° および 90° で測定し、膜厚を算出した。図6に F、C、Fe、Cr のナロースキャンスペクトルを示す。図中6 (a) より、Take off angle が 20° の時は浅い領域、つまり極表面の情報であり、図中6 (b) より、 90° の場合は基板付近の情報を示している。測定された2つの TOA における成分ごとのピーク強度比を求め、その大小関係から成分の存在位置の上下関係を推定した結果、図7のような層構造であると推定され、PADMA の膜厚は 1.45nm と推定された。

3. 2 ロボットによる切れ味試験

図8に切れ味試験時の荷重変化の測定例を示す。図中の F_x 、 F_y 、 F_z は荷重 (N) を示し、 M_x 、 M_y 、 M_z はそれぞれの軸方向の回転モーメントを示している。刃物を使う人が感じる切りやすさは、捉えた荷重の積分値になると考えられる。つまり荷重が低いほど、摩擦抵抗が低く、切りやすい刃物と言える⁹⁾。今回は切断方向に対する力の成分である F_x の荷重で切れ味を評価した。

未処理および PFDPA 処理メスをロボットにより50回切断動作させたときの F_x 方向の荷重計測結果を図9

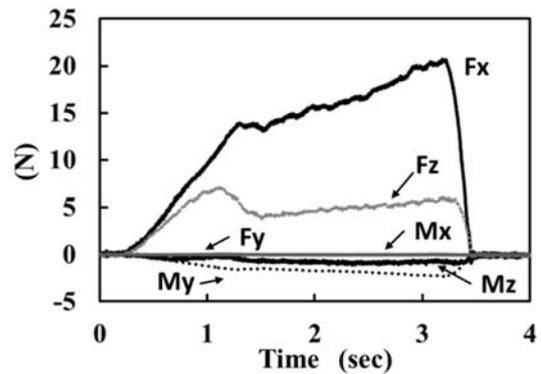


図8 ロボットによる切断時の荷重計測結果

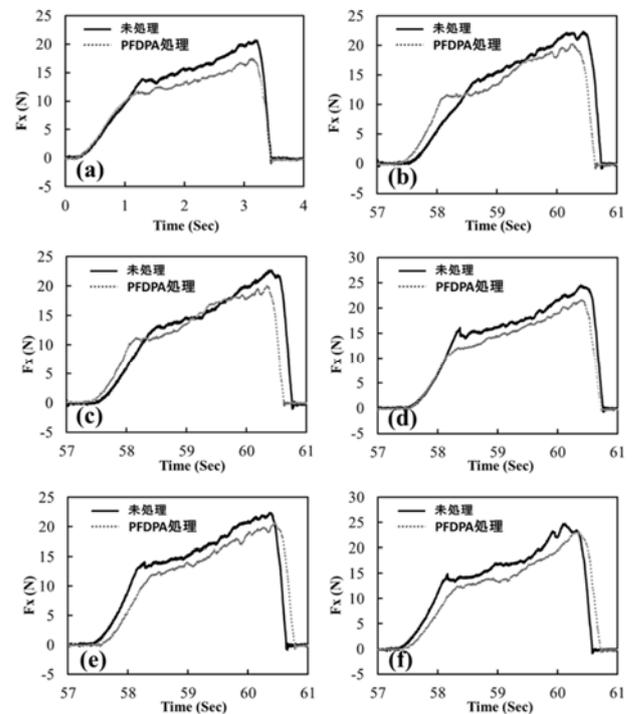


図9 未処理および PFDPA 処理メスをロボットによる F_x 方向の荷重計測結果

(a) 1回目、(b)10回目、(c)20回目、
(d)30回目、(e)40回目、(f)50回目

に示す。図9 (a) より、PFDPA 処理メスの切削抵抗値は未処理に比べると低いことがわかる。さらに、切断回数を重ねても、PFDPA 処理メスは未処理メスよりも切削抵抗値が低く、PFDPA 処理によりクリスタルゲルとの切削時の摩擦抵抗が低減される効果が表れており、刃付け後に PFDPA 処理をしても、切れ味に影響を及ぼさない。XPS の結果から、PFDPA 処理メスの表面は CF_3 で覆われているのではなく、 CF_2 で覆われているような状態であることが示唆されており、メス表面を CF_3 で覆われるような状態にできれば、切削抵抗値は今回の結果よりもさらに下がると考えられる。

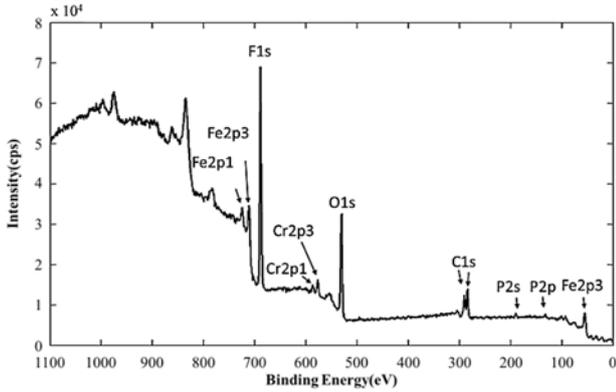


図10 50回切れ味試験後のPFDDPA処理メス表面のXPSワイドスキンスペクトル

ロボットによる50回切れ味試験後のPFDDPA処理メス表面のXPSワイドスキンスペクトルを図10に示す。50回切断後もPFDDPA由来のFが検出されており、切断中にPFDDPAが剥離することなく残っていることから、メス上のPFDDPAはある程度の耐久性を示すことがわかった。

4. まとめ

市販のメス表面へPFDDPA処理を施してロボットによる切れ味試験を行い、切れ味とPFDDPA皮膜の耐久性評価を行った。その結果、PFDDPA処理メスは未処理メスに比べると、切削抵抗値が低減し、切れ味がよくなることが明らかになった。しかしながら、今回のPFDDPA処理メスの表面は、PFDDPA分子がきれいに整列してCF₃で覆われている状態ではなく、CF₂が表面に露出した状態である可能性が高いため、CF₃で表面を覆うような構造になるような工夫が必要である。

【謝辞】

基板を御提供頂いたフェザー安全剃刀株式会社に深謝します。

【参考文献】

- 1) 杉村博之 他, 表面技術, 62(2), pp98-103, 2011
- 2) 高井治 他, 表面技術, 55(12), pp758-763, 2004
- 3) A. Raman, et.al, Langmuir, 22(15), pp6469-6472, 2006
- 4) 大川ら, 工業技術研究所研究報告 No.3, pp9-11, 2015
- 5) 小河ら, 機械材料研究所研究報告 No.5, pp1-4, 2012
- 6) 杉村博之, <http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/sugimura-g/PDF/Introduction-To-SAM.pdf>