

# 放電プラズマ焼結による抗菌ステンレス鋼の開発

高橋 志郎、下野 功

## Development of Antimicrobial Stainless Steel by Spark Plasma Sintering

Shiro Takahashi and Isao Shimono

### 要 旨

粉末冶金法を応用した放電プラズマ焼結を用いて、銅添加型、酸化物（酸化亜鉛、酸化スズ）添加型、銅／酸化物複合添加型ステンレス鋼の開発を行った。銅添加型では、焼結温度1000℃、添加量1.5%のとき高い抗菌性と材料強度を示した。放電プラズマ焼結を用いることで従来極めて困難であった酸化物添加型、銅／酸化物複合添加型の作製が可能となった。また、酸化物添加型は、抗菌性の発現に太陽光（紫外線）の照射が不可欠であるのに対し、複合型では、紫外線の照射が行われた場合には勿論のこと、紫外線の照射がない場合でも高い抗菌性を示すことがわかった。

#### 1. はじめに

近年、医療や福祉関連分野に限らず室内建材や日用品の多くに抗菌加工を施したものが市販されている。中でも、クリーンなイメージを有するステンレス鋼は、すでに広い分野で活用されているが、生活水準の向上に伴う快適志向、衛生観念の高まりを背景に、その抗菌性への要求がますます強くなっている。一般的な抗菌効果を有する金属（抗菌性元素）としては、銀、銅、ビスマス、水銀、カドミウム等が挙げられるが、抗菌性、価格、安全性の面において銀と銅が多く用いられている。金属系の抗菌材料は、材料中に含まれる抗菌性元素の溶出によりその抗菌性を発現する。しかし、銅は、材料素地中に単体（ $\epsilon$ -Cu相）として均一分散させることが困難という問題点を抱えている。また、表面処理後の抗菌性の維持や高い加工性・耐食性を有していなければならない点でも開発を遅らせる要因となっている。本研究ではこれまで培ってきた粉末冶金に関する技術を更に発展させ、抗菌材料製造プロセスの可能性について検討し、金属系抗菌材料の設計・開発を行うことを目的と

する。この研究を通して得られた成果は、食品加工機械産業への応用、さらには食品包装資材産業への技術情報提供など、地元企業に対する直接および間接的技術支援が期待できる。

#### 2. 実験方法

本研究では、大別して3種類の抗菌材料を試作した。母材にはオーステナイト型のステンレス鋼であり耐食性に優れるSUS316Lを用い、この母材に対して銅（Cu）粉末、2種類の酸化物（酸化亜鉛：ZnO、酸化スズ：SnO<sub>2</sub>）粉末、銅および酸化物粉末を添加した抗菌ステンレス鋼を試作した。以後、これらをそれぞれ、Cu添加型、酸化物添加型及び複合型と呼ぶこととする。

供試材には、SUS316L合金粉末、Cu粉末（平均粒径10、20、45  $\mu$ m）、ZnO粉末（同20  $\mu$ m）、SnO<sub>2</sub>粉末（同20  $\mu$ m）を用いた。また、その他の抗菌性元素を用いた予備試験としてAg、Zn、Sn、Ni、CoおよびCr粉末も用いた。

試験に用いる焼結体は、放電プラズマ焼結法により作製した。Ag、Zn、Sn、Ni、Co、Crは、粉末

原料を単独で焼結させた。一方、抗菌ステンレス鋼は、各抗菌性原料粉末をステンレス鋼に所定の量を添加した混合粉末をボールミルを用いてアルゴン雰囲気中で1時間混合し、これらの混合粉末を直径50mmの黒鉛型に所定量充填し、放電プラズマ焼結機（SPS）を用いて、1.5Paまで真空排気後、焼結温度900～1100℃、加圧応力50MPa、保持時間10分にて焼結を行った。

できあがった各焼結体試料について、抗菌性試験を行い、抗菌性が高かった試料について密度測定、引張試験を行い、機械的性質を調査した。なお、抗菌性試験は、JISに準拠し、フィルム密着法で行った。

### 3. 結果および考察

#### 3-1 各抗菌性元素単体の抗菌性

本研究で、抗菌ステンレス鋼の開発に先立ち、現在抗菌性が確認されている抗菌性元素（表1）の中で人体に対して毒性の報告されていない元素についてSPSにより焼結体を作製し、その抗菌性について試験を行った。その結果を表2に示す。抗菌性元素のうち、Cu、Ag、Zn及びCoは、SPSを用いて焼結体とした場合でも極めて高い抗菌性を有していることがわかる。また、ステンレス鋼の主要な添加元素であるNi及びCrも、前述の抗菌性元素程ではないが抗菌性を有していると言える。

粉末焼結での製造の容易さや材料コストの廉価さを考慮し、溶解法では製造に手間が必要となるCu添加型抗菌ステンレス鋼を開発することとした。

#### 3-2 Cu添加型抗菌ステンレス鋼

抗菌ステンレス鋼は、SUS316L合金をベースとし、Cu粒子を混合添加することで作製した。Cuの添加量を0～2.0%、添加するCuの粒子径を10、20および45μmのように変化させ、放電プラズマ焼結機を用いてCu添加型抗菌ステンレス鋼の試作を行った。Cuの添加量を変化させた試料では、添加するCuの粒子径を20μm一定とし、Cuの粒子径を変化させた試料では、添加量を1.0%一定とした。

試作したCu添加型抗菌ステンレス鋼について抗菌性試験を実施した。抗菌性試験は、フィルム密着法とし、24時間後の生菌数を計測することで抗菌性を評価した。抗菌性試験の結果を表3に示す。Cu添加量と抗菌性との関係については、Cuの添加

表1 抗菌性元素の種類と特徴

抗菌元素	抗菌性	コスト	安全性	製造の容易さ	備考
Cu	○	○	◎	○	廉価、抗菌性大、安全性大
Ag	◎	×	◎	○	高価、抗菌盛大
Ni	※	△	○	○	抗菌性少、Co、H添加で抗菌性大
V	○	△	△	○	特になし
Sn	○	◎	◎	△	廉価、安全性大
Zn	◎	◎	◎	△	抗菌性大、廉価、安全性大
Pb	○	◎	×	△	毒性大
Cd	◎	○	×	△	毒性大
TiO <sub>2</sub>	◎	×	◎	×	施工が容易、防汚効果あり

表2 抗菌性元素単体焼結体の抗菌性

元素	E.coli生菌数	減菌率(%)
Cu	<50	100
Ag	<50	100
Zn	<50	100
Co	<50	100
Sn	1.1×10 <sup>6</sup>	54.2
Ni	2.3×10 <sup>4</sup>	99.0
Cr	1.6×10 <sup>6</sup>	33.3

初発菌数: 2.4×10<sup>6</sup>(CFU/7.06cm<sup>2</sup>)

表3 Cu添加型抗菌ステンレス鋼の抗菌性に及ぼすCu粒子添加量とCu粒子径の影響

Cu添加量(粒子径)	E.Coli生菌数	減菌率
0	1.8×10 <sup>6</sup>	93.6
0.5	1.6×10 <sup>6</sup>	94.3
1.0(10μm)	1.4×10 <sup>6</sup>	95.0
1.0	1.6×10 <sup>6</sup>	99.9
1.0(45μm)	115	99.9
1.5	<50	100
2.0	<50	100

初発菌数: 2.6×10<sup>6</sup>(CFU/7.06cm<sup>2</sup>)

量が多いほど抗菌力が高くなりCuを1.5%以上添することでほぼ100%菌を減少させることができた。Cu粒子径と抗菌性との関係については、添加するCuの粒子径が大きいほど抗菌力が高くなった。これは、Cu添加型ステンレス鋼では、Cuがステンレス中に固溶せずに単一(ε-Cu)相として析出した場合のみ抗菌性を示す、すなわち、粒子径の小さな試料では、焼結中にCuが母材中に固溶し、抗菌性が低下したためと考えられる。

Cu添加型抗菌ステンレス鋼は、焼結により抗菌性が低下するため、SPS条件の最適化をはかる必要がある。そこで、焼結温度を900～1100℃と変

化させて試料を作製し、引張試験を行った。図1に示すように、Cu添加型抗菌ステンレス鋼の引張強さは、焼結温度が高いほど、かつCu添加量が多いほど高い値を示した。この要因として、より高温で焼結することにより材料の緻密化が進行し、さらにCuの添加量が多いほどステンレス鋼中へのCuの固溶による固溶強化が顕著となったためと考えられる。また、抗菌性については、Cuの添加量が多いほど、かつ焼結温度が低いほど、抗菌力が高くなる傾向を示した。以上の結果から、焼結温度は1000℃以上、Cu添加量は1.5%程度するとき、最もバランスの良い抗菌性と材料強度が得られることが明らかとなった。

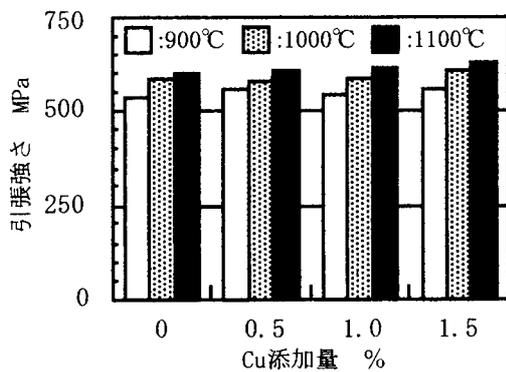


図1 Cu添加型抗菌ステンレス鋼の引張強さとCu添加量の関係

### 3-3 酸化物添加型抗菌ステンレス鋼

元素単体での抗菌性試験において、数日後白化したスズ（酸化スズ）について試験を行ったところ、酸化スズは極めて高い抗菌性を示した。そこで、酸化スズおよび抗菌効果が高いと言われている酸化亜鉛についても、これらを添加した抗菌ステンレス鋼の試作を行うこととした。酸化スズおよび酸化亜鉛とも添加量2.0%および5.0%、粒子径20μmとした。両抗菌ステンレス鋼とも、Cu添加型ステンレス鋼と同様に、母材にはSUS316L合金を用い、焼結温度を900℃～1100℃と変化させて焼結を行った。

これらの酸化物添加型抗菌ステンレス鋼試料について抗菌性試験を行った。その結果を表4に示す。酸化スズおよび酸化亜鉛添加型抗菌ステンレス鋼では、酸化スズおよび酸化亜鉛単体の場合とは異なり、抗菌性の向上がほとんど認められなかった。この原因として、これらの酸化物の抗菌性は、主に光触媒作用によって発現すると考えられ、焼

結体への紫外線照射が必要不可欠となるが、本試験では紫外線照射を行わなかったためと考えられる。そこで、これらの試料を72時間屋内の窓際にて太陽光照射後、暗室にて24時間安置してから抗菌性試験を行った。いずれの酸化物添加型ステンレス鋼でも紫外線照射後は極めて高い抗菌性を示しており、前述の光触媒効果が発現していると考えられる。また、紫外線照射後の酸化物添加型ステンレス鋼は、抗菌性の効果が極めて早く現れ、わずか数時間（本研究では2時間程度、Cu添加型では12～24時間）で菌が死滅した。Cu添加型が菌の増殖を抑える効果（静菌性）を主として抗菌性を発現するのに対し、酸化物添加型では菌を死滅させる効果（殺菌性）を主として抗菌性が発現するためであると推察されるが、現段階で明確な検証は行っていないため、ここではその抗菌性の効果が現れる時間に違いがあるとの報告にとどめることとする。

表4 酸化物添加型抗菌ステンレス鋼の抗菌性

酸化物添加量		E.Coli生菌数		
SnO <sub>2</sub>	ZnO	900℃	1000℃	1100℃
0		1.7×10 <sup>5</sup>	1.4×10 <sup>5</sup>	2.0×10 <sup>5</sup>
2.0		1.7×10 <sup>5</sup>	1.4×10 <sup>5</sup>	2.0×10 <sup>5</sup>
5.0		1.8×10 <sup>5</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	2.3×10 <sup>5</sup>
	2.0	1.8×10 <sup>5</sup>	1.8×10 <sup>5</sup>	1.7×10 <sup>5</sup>
	5.0	1.7×10 <sup>5</sup>	1.8×10 <sup>5</sup>	1.6×10 <sup>5</sup>

初発菌数: 2.9×10<sup>6</sup>(CFU/7.14cm<sup>2</sup>)

表5 酸化物添加型抗菌ステンレス鋼の抗菌性及び紫外線照射の影響

抗菌材料	紫外線照射	生菌数
SUS316のみ	なし	1.8×10 <sup>5</sup>
Cu	なし	<50
SnO <sub>2</sub>	なし	1.9×10 <sup>5</sup>
SnO <sub>2</sub>	あり	<50
ZnO	なし	1.6×10 <sup>5</sup>
ZnO	あり	<50

初発菌数: 2.9×10<sup>6</sup>(CFU/7.14cm<sup>2</sup>)

### 3-4 銅/酸化物複合添加型抗菌ステンレス鋼

3-3項で述べたように酸化物添加型ステンレス鋼は紫外線の照射が必要になる。しかしながら、抗菌ステンレス鋼の用途は衛生的な場所、すなわち屋内での使用が主となる。一方、Cu添加型ステンレス鋼では、Cuの溶出を促進させるのに十分な

表6 複合型抗菌ステンレス鋼の抗菌性

抗菌材料	紫外線照射	生菌数
SUS316のみ	なし	$1.8 \times 10^5$
SnO <sub>2</sub> +Cu	なし	75
SnO <sub>2</sub> +Cu	あり	< 50
ZnO+Cu	なし	< 50
ZnO+Cu	あり	< 50

初発菌数:  $2.9 \times 10^6$  (CFU/7.14cm<sup>2</sup>)

水分があり、比較的長時間かけて抗菌効果を期待する状況でなければならない。そこで、銅添加型と酸化物添加型の複合抗菌ステンレス鋼を開発することで、双方の抗菌ステンレス鋼の優位点を併せ持つ抗菌ステンレス鋼の製作が可能となると考えた。Cu添加量1.5%、酸化物添加量を2.0%とした混合粉末を用い、これまでと同様の方法により焼結体を作製し、抗菌性試験、引張試験及び密度測定を行った。

抗菌性試験の結果を表6に示す。両複合型とも紫外線照射の有無にかかわらず高い抗菌性を示した。ただし、CuとSnO<sub>2</sub>を添加した試料では、紫外線を照射しなかった場合に若干ながら抗菌性が低くなっている。現在この原因について調査中であるが、CuがSnO<sub>2</sub>と反応あるいはSnO<sub>2</sub>の添加によりCuの母材への固溶が顕著になったためと考えている。引張試験及び密度測定の結果を図2に示す。複合型では、強度、相対密度ともCu添加型に比べて低い値となっている。そこで、圧延機を用いて圧下率90%まで冷間圧延を行った。圧延を行うことで強度、相対密度ともCu添加型と同等となることがわかった。このとき、試料に耳割れや抗菌性の低下は起こらず、圧延後は他の抗菌ステンレス鋼と同様に扱うことが可能と考えられる。

以上のような抗菌ステンレス鋼を試作したが、実用性については、耐食性、表面仕上性、加工性などさらなる調査を必要とし、その上で適切なアプリケーションへの展開を図ることが今後の課題と考えている。

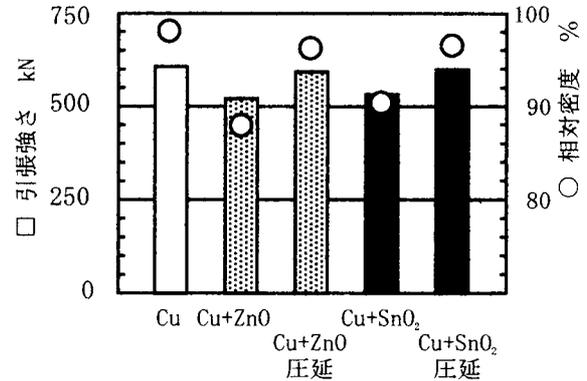


図2 複合型抗菌ステンレス鋼の相対密度と引張強さ

#### 4. まとめ

粉末冶金法を応用した放電プラズマ焼結法を用いることで、Cu添加型、酸化物添加型、複合型抗菌ステンレス鋼の作製が可能となった。

(1) 放電プラズマ焼結法を用いることで、Cu添加型抗菌ステンレス鋼の作製が容易に可能となった。

(2) Cu添加型抗菌ステンレス鋼の抗菌性は、焼結温度が低く、添加する粒子径が大きいほど高くなる。

(3) Cu添加型抗菌ステンレス鋼の引張強さは、固溶強化が顕著に起こる高温での焼結で高くなる。

(4) 焼結温度1000℃以上、Cu添加量1.5%程度するとき、最もバランスの良い抗菌性と材料強度を有する抗菌ステンレス鋼が得られる。

(5) 酸化物を添加したステンレス鋼は、十分な抗菌性が得られなかったが、紫外線を照射することで即効性のある極めて高い抗菌性を示した。

(6) Cu/酸化物複合添加型は、Cu添加型、酸化物添加型双方の優位点を有する抗菌ステンレス鋼となることが期待される。