

## 2. 食品機械用抗菌ステンレス鋼の開発

工業材料開発科 ○高橋志郎、下野 功

### 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ようである。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る成果は、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. 抗菌材料の設計

抗菌性を有する元素には、抗菌性の高い順に Hg、Ag、Cu、Cd、Co、Zn、Sn などがある。本研究では、毒性の強い Hg および Cd を除き、ステンレス鋼の基本的構成元素である Ni および Cr を追加して各元素の抗菌性試験を行った。結果を表 1 に示す。これらの結果より、本研究では、安全性、コスト面を考慮し、さらに製造が比較的困難と考えられる Cu 添加型抗菌ステンレス鋼の開発に着手することとした。また、粉末冶金技術を用いることでのみ可能な、Zn 酸化物および Sn 酸化物添加型抗菌ステンレス鋼の開発も行った。

表1 各元素の抗菌性試験結果

元素	E.coli生菌数	減菌率(%)
Cu	<50	100
Ag	<50	100
Zn	<50	100
Co	<50	100
Sn	$1.1 \times 10^6$	54.2
Ni	$2.3 \times 10^4$	99.0
Cr	$1.6 \times 10^6$	33.3

初発菌数: $2.4 \times 10^6$ (CFU/7.06cm<sup>2</sup>)

### 3. Cu 添加型抗菌ステンレス鋼

#### 3-1 Cu 添加量と粒子径との関係

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 ~ 2.0mass%、添加する Cu の粒子径を 10、20 および 45 $\mu$ m の様に変化させ、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 20 $\mu$ m 一定とし、Cu の粒子径を変化させた試料では、添加量を 1.0mass%一定とした。

表2 Cu添加型抗菌ステンレス鋼の  
抗菌性試験結果

Cu添加量 (粒子径)	E.Coli 生菌数	減菌率
0	$1.8 \times 10^5$	93.6
0.5	$1.6 \times 10^5$	94.3
1.0(10 $\mu$ m)	$1.4 \times 10^5$	95.0
1.0	$1.6 \times 10^3$	99.9
1.0(45 $\mu$ m)	115	99.9
1.5	<50	100
2.0	<50	100

初発菌数: $2.6 \times 10^6$ (CFU/7.06cm<sup>2</sup>)

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 2 に示す。Cu、Ag、Zn、Co は、極めて高い抗菌性を示し、ステンレス鋼の主成分である Cr、Ni も抗菌性を有することがわかった。Cu 添加量と抗菌性との関係については、Cu の添加量が多いほど抗菌

力が高くなり Cu を 1.5mass%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 ( $\epsilon$ -copper) 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。

### 3-2 製造条件の検討

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、引張試験および抗菌性試験を行った。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。この原因として、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%程度のとき、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。

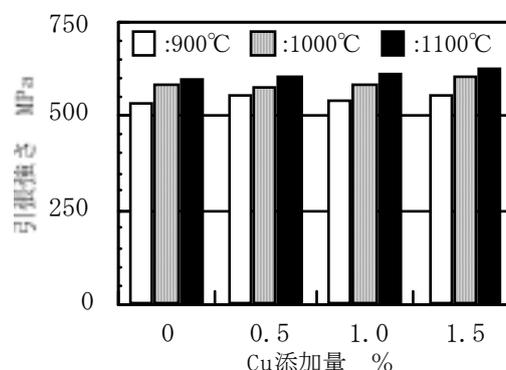


図1 Cu添加型ステンレス鋼の引張強さ。

## 4. 酸化物添加型抗菌ステンレス鋼

酸化スズおよび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 2.0mass%および 5.0mass%、粒子径 20 $\mu$ m 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 SUS 316L 合金を用いて焼結した。また、各酸化物と Cu の両方を添加した複合型抗菌ステンレス鋼の作製も行った。

これらの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3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、紫外線の照射を行わなかった場合、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ためと考えられる。そのため紫外線照射 (72 時間窓際に放置後抗菌性試験実施) を行った場合には、極めて高い抗菌性を示した。複合型抗菌ステンレス鋼は、紫外線を照射しなかった場合にも高い抗菌性を示すが、紫外線を照射することでより高い抗菌性を示した。複合型では、Cu 添加型、酸化物添加型双方の抗菌効果が期待できる。

表3 各抗菌ステンレス鋼の抗菌性試験結果

抗菌材料	紫外線照射	生菌数
SUS316のみ	なし	$1.8 \times 10^5$
Cu	なし	< 50
SnO	なし	$1.9 \times 10^5$
SnO	あり	< 50
ZnO	なし	$1.6 \times 10^5$
ZnO	あり	< 50
SnO+Cu	なし	75
SnO+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>)

## 5. まとめ

粉末冶金法を用いることで、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。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、焼結温度が高く、添加する粒子径が小さいほど低くなり、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ことがわかった。酸化物添加型抗菌ステンレス鋼では、抗菌性の発現に紫外線の照射が重要であるが、紫外線照射後は極めて高い抗菌性を示す。複合型抗菌ステンレス鋼は、Cu 添加型、酸化物添加型両方の抗菌性を有することがわかった。