研 究

MIMによるCu添加ステンレス鋼(SUS304L)の力学的特性と抗菌性および耐食性の評価

正井 嘉一^{☆1}, 石田 眞司^{☆1}, 田中 茂雄^{☆1}, 西簀 和明^{☆2}^{☆1}太盛工業(株), 〒572-0073 寝屋川市池田北町26-1.^{☆2}大阪府立工業高等専門学校機械工学科, 〒572-8572 寝屋川市幸町26-12.

Evaluation on Mechanical Properties and Functionalities of Anti-bacteria and Resist-corrosion for Cu-added Stainless Steel (SUS304L) by MIM

Yoshikazu Masai^{☆1}, Masashi Ishida^{☆1}, Shigeo Tanaka^{☆1} and Kazuaki Nishiyabu^{☆2}^{☆1}Taisei Kogyo Co., Ltd., 26-1 Ikeda-kita, Neyagawa 572-0073.^{☆2}Dept. Mech. Eng., Osaka Prefectural College of Technology, 26-12 Saiwai, Neyagawa 572-8572.

Received June 27, 2002

SYNOPSIS

The effect of copper-added content and sintering temperature on the mechanical properties and functional performances such as anti-bacteria and resist-corrosion for the stainless steel by metal injection molding was investigated. The specimens were prepared by injection molding the mixed powders of water-atomized SUS304L and Cu with poly-acetyl binder. The green compacts were prepared at five steps of copper-added content from 0mass%Cu to 5mass%Cu and they were sintered at the six steps of temperature from 1050 to 1350°C for 7.2 ks in Ar gas after the debinding process at 600°C for 7.2 ks in N₂ gas. The relative density and tensile strength of sintered compacts showed the minimum values by addition of 5mass%Cu and 8mass%Cu, respectively. They were modified up to original value by addition of 10mass%Cu and sintering at 1100°C. The anti-bacterial test based on film contact to bacilli and the quantitative analysis of copper ion dissolved to water showed high effective as increasing the copper-added content. It was also confirmed from the measurement of pitting potential that copper addition modifies the resist-corrosion performance.

KEY WORDS

Cu-SUS304L, sintering temperature, mechanical property, anti-bacteria, resist-corrosion

1 緒 言

Cuを含有したステンレス鋼は加工性や耐食性に優れた材料として使用されており、とくに鋼中からのCuイオンの溶出により、ステンレス鋼の諸特性に抗菌性を兼ね備えた材料として近年注目されている^{1,2)}。Cuの添加量が増加するほど、Cuイオンの溶出量が増大しステンレス鋼の機能性の向上が期待されるが、Cu析出による強度低下の併発が予想される。一方、この種の材料はこれまで溶解鑄造法による製造が主であり、金属粉末射出成形法(MIM)による製造の報告は見当たらないことから²⁾、MIM製造プロセス中でのCuとステンレス鋼の粉末混合による合金化ならびに高機能性の付与において調査することは工業的にも有用と思われる。

本論文は、Cu添加オーステナイト系ステンレス鋼をMIMにより製造するための基礎研究として、Cuの添加量および焼結温度の変化が密度や引張強度に及ぼす影響を焼結体の組織と関連づけて調査した。さらに、得られた焼結体の機能性の向

上を確認するため、抗菌性と耐食性に関する試験を行い、Cuの添加量の効果について調査検討した。

2 実験方法

2.1 試験片の作製

原料粉末は、水アトマイズ粉末で平均粒径8.05 μmのSUS304L粉末(株)アトミックス製)および平均粒径8.95 μmのCu粉末(株)アトミックス製)を用いた。これらの化学組成をTable 1およびTable 2に示す。この2種類の金属粉末をステンレス製計量容器内で混合した。混合比率としてSUS304L粉末に対するCu粉末の添加量は、0, 3, 5, 8および10mass%の5種類に変化させて調製した。これらの混合金属粉末とポリアセタール系バインダの体積比を65:35にして170°Cで、加圧ニーダー(株)トーシン, TD1-3M)を用いて、1時間混練した後、プランジャ押出造粒機(株)トーシン, TP80-2)を用いて、150°Cで造粒した。

Table 1 Characteristics of SUS304L water-atomized powder.

Chemical composition [mass%]										Mean particle size [μm]	Tap density [g/cm^3]
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	O (ppm)		
0.03	0.82	0.77	0.02	0.01	11	18.2	0.03	0.03	3860	8.05	4.30

Table 2 Characteristics of pure copper water-atomized powder.

Chemical composition [mass%]		Mean particle size [μm]	Tap density [g/cm^3]
Cu	O (ppm)		
Bal.	600	8.95	5.34

Fig.1 Geometry of specimens (Unit: mm).

得られたペレット状の成形材料を横型プランジャ式射出成形機 (株)ソディック, TR40S3, 40 トン) を用いて, 成形圧力 100 MPa, 射出速度 50 mm/s の射出成形条件で, Fig.1 の (a) に示すようなダンベル型引張試験片形状 (JIS K7113-1981) の成形体を作製した. 成形体を真空脱脂焼結炉 (島津メクテム (株), VHSgr 40/40/100-M) を用いて, N_2 雰囲気中 600 $^\circ\text{C}$ で 2 時間放置し加熱脱脂を行った後, Ar 雰囲気中で焼結温度を 1050, 1100, 1150, 1200, 1300 および 1350 $^\circ\text{C}$ の 6 条件に変化させ, 保持時間はすべて 2 時間一定として焼結を行った.

2.2 密度測定および引張試験

成形体および焼結体に含有する金属粒子の充填率や空孔の存在率に及ぼす Cu 添加量の影響を調査するため, Fig.1 の (b) に示したダンベル型引張試験片の中央部の密度測定を実施した. 成形体および焼結体の大気中および水中の重量を上皿電子天秤 (株)島津製作所, AY220, 最小秤量 0.1 mg) により測定し, アルキメデス法 (JIS Z 2505 (1989)) により密度を算出した. 引張試験は万能材料試験機 (島津オートグラフ, AG-10TD) を用いて引張速度 5 mm/min 一定で行った.

2.3 断面の組織観察

前項で得られた焼結体の密度や引張強度特性への Cu 添加量および焼結温度の影響の発現要因を明らかにするため, 焼結体の断面をポリシング研磨 (Al_2O_3 , 0.02 μm) した後, エッチング処理を行わずに走査電子顕微鏡, SEM (日立製作所, S-2460N) により観察した. その際, 断面組織に偏析する相の組成を把握するため, SEM に付属しているエネルギー分散型 X 線元素分析装置 (堀場製作所, EMAX-5770) を用いて定性定量分析を行った. 併せて, 画像処理ソフト (Media Cybernetics Inc., Image-Pro Plus®) を用いて, 得られた SEM 像から視野内に存在する空孔数を計測した.

Table 3 Chemical compositions of SUS-XM7 wrought steel.

Chemical composition [mass%]							
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
0.037	0.48	1.64	0.028	0.003	8.88	18.42	3.11

Table 4 Chemical compositions of SUS304L wrought steel.

Chemical composition [mass%]						
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.015	0.63	1.50	0.025	0.004	10.09	18.06

2.4 抗菌性の評価

2.4.1 フィルム密着法による抗菌力試験

フィルム密着法は, 抗菌加工製品の抗菌力試験法として, 抗菌製品技術協議会などで推奨されている試験方法である. 試験方法は, 調製された接種菌液を試料表面に滴下した後, ポリエチレン等のフィルムを試料上に密着して被覆し, 膜状に接種する方法である¹⁾.

本研究では, Fig.1 の (c) に示した焼結体試験片の掴み部を供試材とし, また MIM 材の比較材として SUS-XM7 溶製材 (市販材, No.2B) を用いた. SUS-XM7 溶製材の化学組成を Table 3 に示す. 供試菌には, 大腸菌 (*Escherichia coli* IFO 3972) を使用し, 35 $^\circ\text{C}$ で 24 時間培養を行った. 24 時間培養後の大腸菌の生菌数により, 抗菌性の評価を行った. 試験片数はそれぞれ 6 本とし, 再現性を確認した.

2.4.2 水中への Cu イオン溶出量の定量分析

前述のフィルム密着法による大腸菌の生菌数による抗菌性の評価方法に加えて, 焼結製品周囲への抗菌性の持続性の指標と考えられる水中への Cu イオン溶出量による評価を行った. Cu の抗菌性の効果として, 大腸菌の約 50% は Cu イオン濃度が 40 p.p.b. (=40 $\mu\text{g}/\text{L}$) に到達すると生存不可能になると推定されている³⁾ため, 焼結体表面から水中への Cu イオン溶出量を超音波ネブライザー併用プラズマ発光分光分析法により測定した.

供試材は, Fig.1 に示した焼結体の中央部とし, MIM 材の比較材として前項の試験と同様の SUS-XM7 溶製材, および SUS304L 溶製材 (市販材, No.2B) を用いた. SUS304L 溶製材の化学組成を Table 4 に示す. これらの供試材をそれぞれ別々の蒸留水 200 ml 中に室温で 24 時間浸漬した後, 焼結体を取り出し, 浸漬水 60 ml を試験液とした. 水中の Cu イオン溶出量の定量分析は, プラズマ発光分光分析装置 (日本ジャーレル・アッシュ (株), IRIS ADvantaged™) を用い, 高周波出力 1150 W, 測定波長 Cu I 324.7 nm {103} の条件で実施した.

2.5 孔食電位測定による耐食性の評価

焼結体の耐食性の評価⁴⁾として, 孔食電位測定を実施した. 供試材は Fig.1 の (c) に示した試験片の掴み部とし, 前述の抗菌性評価と同様に MIM 材の比較材として SUS304L 溶製材を

用いた。試験条件は、JIS G0577に準拠し、電極作製は供試材をエポキシ樹脂に埋め込み、エメリー紙で800番まで研磨し、浸漬脱脂剤（ディップソール(株), #44S）で脱脂した。その研磨面に不動態化処理（50℃、30%硝酸に1時間浸漬）を行い、試験面10mm²を除きシリコン樹脂による被覆を行い、試験直前に試験面をエメリー紙600番で最終研磨した後、水洗した。なお、試験溶液は30℃、3.5%NaClで、N₂ガスバブリングによる脱気を行った。

3 実験結果および考察

3.1 成形体密度

SUS304L粉末にCu粉末を体積比率 $V_s:V_c$ で添加した混合粉末があり、その金属粉末とバインダ成分を体積比率 $V_M:V_B$ で混練した原料から作製された成形体の理論混合密度 ρ_G は、式(1)の混合則を用いて算出される⁵⁾。

$$\rho_G = (\rho_s V_s + \rho_c V_c) V_M + \rho_B V_B \quad (1)$$

ここで、 ρ_s および ρ_c はそれぞれSUS304LおよびCuの理論密度、 ρ_B は配合したバインダの理論密度である。 $\rho_s = 7.80 [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 $\rho_c = 8.93 [\text{g}/\text{cm}^3]$ および $\rho_B = 0.97 [\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 $V_M = 0.65$ 、 $V_B = 0.35$ を式(1)に代入し、Cu添加量の関数として成形体の理論混合密度を算出する。

Fig.2は、成形体の理論混合密度と密度の実測値および相対密度とCu添加量の関係を示す。ここで、相対密度は理論混合密度と密度の実測値との比率(%)とした。成形体の理論混合密度は式(1)よりCu添加量に比例して増加するが、成形体密度の実測値は理論混合密度よりやや低いが、同様にCu添加量に比例して増加する傾向が見られる。相対密度はいずれのCu添加量においても99%以上の高い値を示しており、またCu添加量に比例して増加する傾向にある。これらの結果より、SUS304Lへの高い割合のCu添加が混練時および成形時において、金属粉末の充填性低下などの悪影響を生じることなく達成できることを確認した。

Fig.2 Density and relative density as a function of Cu-added content in green compacts.

3.2 焼結体の密度と力学的特性

3.2.1 焼結体密度

Cu添加量および焼結温度の異なる焼結体の相対密度をFig.3に示す。焼結体の相対密度は、Cu添加量が5mass%までは減少する傾向にあり、また焼結温度が低いほど相対密度は小さいことがわかる。焼結温度1300℃を除き、Cu添加量が5mass%の場合に焼結体の相対密度は最小値を示し、Cu添加量が8mass%以上でまた焼結体の相対密度は増大する傾向が見られる。その増加の程度はCuの融点(1083℃)以下の1050℃焼結体の場合では非常に小さいが、他の1100℃以上の焼結温度では、Cu添加量の増加とともに焼結体の相対密度は増大する傾向にあり、焼結温度による差異は小さいと言える。とりわけ、Cu添加量10mass%材の焼結温度1100℃に対する焼結体の相対密度は、Cuを添加しない0mass%材の相対密度と同程度であり、Cu添加による焼結体の密度低下は見られないことがわかった。

Cuの融点である1083℃以下の1050℃焼結体を除いて、0～5mass%CuではCuがSUS304Lの基体組織中に固溶することにより、Cuが存在していた箇所が新たな空孔に置き換わったため(流出孔の生成により)、結果的に密度が低下したと推察される。また、8mass%Cuおよび10mass%Cuにおいて焼結体密度が上昇する傾向は、空孔数の低減によるものと考えられる。空孔数が減少した理由としては、Cu添加量がSUS304Lの固溶限を超えていることから、その分が焼結体に残存している空孔を埋めた⁶⁾ためであり、このことは後述する焼結体の断面観察および空孔の存在率の結果からも確認できる。

3.2.2 引張強度

Cu添加量および焼結温度の異なる焼結体の引張強度をFig.4に示す。Cu添加量が8mass%まで増加すると、いずれの焼結温度の場合に対しても焼結体の引張強度は急激に低下する傾向にあり、Cu添加量が8mass%で引張強度の最小値を示した。一方、Cu添加量が8mass%以上では、Cuの融点(1083℃)以下の1050℃焼結体の場合を除いて、引張強度はCu添加量の増加とともに増大する傾向が見られた。とりわけ、Cu添加量10mass%材の焼結温度1100℃に対する焼結体の引張強度は、Cuを添加しない0mass%材の引張強度と同程度であり、Cu添加による焼結体の強度低下は見られないことがわかった。ま

Fig.3 Effect of Cu-added content on the relative density.

Fig. 4 Effect of Cu-added content on the tensile strength.

た、1050℃焼結体の場合は、いずれのCu添加量においても引張強度は、他の焼結温度の場合よりも極めて低いことがわかった。これらの傾向は、前述した焼結体の相対密度に及ぼすCu添加量の結果と同様であり、焼結体の相対密度と引張強度に顕著な相関関係が存在することがわかる。

3.3 焼結体の断面組織観察

3.3.1 空孔の形態と数

SEMによる1100℃および1300℃における焼結体の断面組織写真をそれぞれFig.5およびFig.6に示す。Fig.5に示した1100℃の焼結体の場合、0および5mass%Cuでは視野内に多数の微細な空孔が存在しているのに対して、10mass%Cuでは空孔が明らかに減少していることがわかる。また、Fig.6に示した1300℃の焼結体では、1100℃の場合に比較して、すべてのCu添加量において空孔が大幅に減少している。

これらのSEM像から画像処理ソフトを用いて視野内における空孔数の定量化を試みた。Fig.7はCu添加量に対する空孔数を示す。1100℃焼結体の場合、Cu添加量が0～5mass%まで1300℃焼結体の場合と比較して空孔が約4倍存在しているが、Cu添加量が8mass%以上では空孔が激減し、焼結温度の差異は見られなくなり同程度の数の空孔が存在することがわかる。

3.3.2 Cu析出組織の観察および元素分析

Fig.5およびFig.6の焼結体断面のSEM像において、10mass%Cuでは色の薄い塊状の偏析相が観察された。しかし、これらの偏析組織は0および5mass%Cuでは顕著に現れなかった。エネルギー分散型X線元素分析により、SEM像の面分析を観察倍率500倍で、および点分析を1500倍で行った。10mass%Cu材の1100℃焼結体の結果をTable 5に示す。面分析結果よりCuの重量割合は10.29mass%であり、Cuの添加量とほぼ同程度である。一方、塊状の偏析部分の点分析結果では、Cuの重量割合が87.00mass%と極めて高く、Cuの偏析相であることが確認できる。

3.4 抗菌性の評価

3.4.1 フィルム密着法

フィルム密着法による焼結体の抗菌性の評価結果をTable 6

(a) 0 mass%Cu

(b) 5 mass%Cu

(c) 10 mass%Cu

Fig. 5 SEM images of polished cross section of the Cu-added SUS304L sintered at 1100°C.

(a) 0 mass%Cu

(b) 5 mass%Cu

(c) 10 mass%Cu

Fig.6 SEM images of polished cross section of the Cu-added SUS304L sintered at 1300°C.

Fig.7 The effect of Cu-added content and sintering temperature on the number of pore.

に示す。対照区での大腸菌の生菌数が 4.0×10^5 個から 1.8×10^7 個に増殖しているのに対して、0mass%Cuでは 5.4×10^5 個であり、ほとんど変化していない。さらに、3mass%Cu以上の焼結体およびSUS-XM7溶製材では、10個以下に生菌数が急激に減少している。SUS-XM7溶製材はTable 3に示したようにCu含有量は約3mass%である。この結果より、SUS304L材へのCu添加による焼結体の大腸菌に対する抗菌性の効果が顕著であることがわかった。しかし、Cuの添加量の変化による抗菌性能の差異は、フィルム密着法では認められなかった。

3.4.2 Cuイオン溶出量

水中へのCuイオン溶出量による抗菌性の評価結果をTable 7に示す。蒸留水およびCu添加のない0mass%Cuの場合は、Cuイオン溶出量は $5 \mu\text{g/L}$ 以下であるが、Cu添加量の増加とともにCuイオン溶出量は増加する結果が得られた。5mass%Cu以上では、大腸菌の約50%が生存不能とされる $40 \mu\text{g/L}$ を大きく超えているため、24時間の浸漬において十分な抗菌性が得られていることがわかった。しかし、SUS304LおよびSUS-XM7溶製材は、それぞれ $9.3 \mu\text{g/L}$ および $19 \mu\text{g/L}$ 程度の低いCuイオンの溶出量であるため、24時間の浸漬において十分な抗菌性は得られていない。このことから、SUS304LへのCu添加による抗菌性の効果は十分に高いと言える。

3.5 孔食電位測定

孔食電位測定で得られたアノード分極曲線をFig.8に示す。Cu無添加の0mass%焼結体に比べて、3～10mass%まで添加した場合はいずれも高い耐食性を示す傾向にある。これは、耐食性に有効な合金元素Cr, Ni, Mo以外に、Cu, N, Siなども有効な元素として挙げられており⁷⁾、Cu添加によりさらに耐食性が向上すると言えそうである。しかし、Cu添加量が10mass%の場合は、3～8mass%の場合よりも耐食性は低下する結果となった。この理由として、10mass%Cuの場合、Cuの析出相が多数存在しており、Cu相の溶出により空孔が生成し、空孔の増加によりCuの添加による耐食性の向上に悪影響を及ぼしたためであると推測されるが、現時点では明らかではない。さ

Table 5 Result of EDX analysis for 10mass%Cu-added SUS304L sintered at 1100 °C.

(a) Area analysis					(b) Point analysis

Chemical composition [mass%]					Chemical composition [mass%]				
Fe	Si	Ni	Cr	Cu	Fe	Si	Ni	Cr	Cu
64.52	2.13	9.08	14.00	10.29	6.66	1.33	3.37	1.63	87.00

Table 6 Effectiveness of copper addition on the anti-bacterial performance (SUS304L compact sintered at 1300 °C).

Specimens	Count of viable bacilli	
	Immediately after the inoculation	After 24 hours
Contrast area	4.0×10^5	1.8×10^7
0 mass%Cu	-	5.4×10^4
3 mass%Cu	-	less than 10
5 mass%Cu	-	less than 10
8 mass%Cu	-	less than 10
10 mass%Cu	-	less than 10
SUS-XM7	-	less than 10

Table 7 Effect of copper addition on the amount of dissolved Cu ion into water (SUS304L compact sintered at 1200 °C).

Specimens	Amount of dissolved Cu ion [μg/L]
Distilled water	less than 5
0 mass%Cu	less than 5
3 mass%Cu	5.9
5 mass%Cu	100
8 mass%Cu	240
10 mass%Cu	220
SUS304L	9.3
SUS-XM7	19

Fig. 8 Difference of pitting potential dewing to the amount of copper addition (SUS304L compact sintered at 1300 °C).

らに詳細な耐食試験を実施すると同時に、試験後の表面観察により理由を調査する必要がある。

4 結 言

MIM による Cu 添加 SUS304L 焼結体における Cu 添加量および焼結温度の違いが、密度や力学的特性、および抗菌性及耐食性に及ぼす影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 焼結体の相対密度および引張強度は、Cu 添加量の増加とともに減少する傾向を示し、それぞれCu添加量が5mass%および8mass%で最小値を示した。それ以上のCuを添加することによりCuの偏析相が顕著に出現するが、相対密

度および引張強度は増大し, Cu 添加量が 10 mass% で焼結温度 1100°C の場合において最大値を示した.

- (2) フィルム密着法および水中への Cu イオン溶出量分析により, Cu 添加量の増大による抗菌性への効果が高くなることを確認した.
- (3) 孔食電位測定による耐食性評価より, Cu の添加により耐食性が改善される傾向にあることがわかった.

文 献

- 1) 西野敦, 富岡敏一, 荒川正澄: "抗菌剤の化学 Part 2 クリーン & アメニティ", 工業調査会, (1997)18, 60.
- 2) 菊池靖志: "抗菌性金属材料の現状と課題", 日本金属学会会報, 39(2000)148.
- 3) 社団法人日本銅センター: "銅と衛生", (1994)75.
- 4) 大坪宏: "ステンレス鋼焼結体の材質制御: 粉体の射出成形における寸法および材質制御", 日本金属学会, (1992)35.
- 5) 三浦秀士, 高木研一 (共訳), R.M.German (著): "粉末冶金の化学", 内田老鶴圃, (1996)190.
- 6) 守吉佑介, 笹本忠, 植松敬三, 伊熊泰郎, 丸山俊夫 (共訳), R.M.German (著): "液相焼結", 内田老鶴圃, (1992)7.
- 7) 田中良平: ステンレス鋼の選び方・使い方, 日本規格協会, (1994)107.