

ステンレス鋼の抗菌性に及ぼす結晶構造の影響

渡辺 義見* 三浦 永理** 佐藤 尚***

Effect of Crystal Structures on Antibacterial Properties of Stainless Steels

Yoshimi WATANABE, Eri MIURA-FUJIWARA and Hisashi SATO

To investigate effect of crystal structure on antibacterial behaviors of steel, structure control is required in order to obtain various types of single-phase or pseudo-single-phase samples with same chemical composition. Thus austenite-metastable stainless steel (NSS-STH) with various heat treatment conditions was studied by x-ray diffractometry. About a half volume fraction of martensite phase was obtained by sub-zero treatment in liquid nitrogen for 1.8 ks, and Vickers hardness increased. After austenizing treatment at 1323 K for 3.6 ks and 1373 K for 7.2 ks, ferrite phase was dominant in the samples, which is probably caused by carbon vaporization during heat treatment. Volume fraction of austenite phase slightly increased after heat treatment at 1323 K for 0.3 ks. By optical micrograph observation, lath martensite was mainly observed in the as-received sample, however, not only lath but also lens martensite was observed after the heat treatment. The results indicated that less heat treatment temperature and shorter holding time would be effective for obtaining austenite single phase.

1. 緒 言

1996年に発生した病原性大腸菌 O-157 の集団感染以降、消費者の安全衛生への意識が高まった。それに伴い、抗菌性能を持つ様々な素材の開発ニーズが高まり、抗菌性能を付与したプラスチック、陶器、ステンレス鋼等が開発されている¹⁾。金属材料の抗菌性には、主に溶出イオンの対菌毒性が鍵となる。粒界偏析や析出による特定元素の濃化に伴い抗菌性を持つイオンの溶出が促進され、材料の抗菌性能が発現するという考え方が主である。抗菌性を持つ金属元素には、Hg, Ag, Cu, Cd, Co, Zn, Sn 等が挙げられる。そこで、Ag や Cu を表面に分散または析出させて抗菌性を狙った抗菌ステンレス鋼が実用化された。Ag⁺の殺菌力は高く²⁾、Ag 微粒子を分散させることで抗菌性を発現させる製品が一般的である。また、Cu 添加型の場合、 ϵ -Cu 相が粒界に析出し、耐抗菌性を持つ Cu²⁺が溶解しやすくなる。だが Cu 析出型の場合、溶出イオンによる殺菌能力は弱く、析出相と菌の直接接触による活性酸素の発生が殺菌力を発揮するとの報告もある³⁾。

すなわち、抗菌作用の発現メカニズムは殺菌力を持つ金属元素あるいはイオンそのものの効果で整理されるのが一般的である。材料組織の抗菌作用への影響は微粒子分散や粒界析出等の元素の濃化の効果が主であり、抗菌作用と加工状態や結晶構造に関する議論は少ない。しかし、 ϵ -Cu 相を析出させた抗菌ステンレスでも、オーステナイト (γ , fcc) 系とフェライト (α , bcc) 系ではオーステナイト系とフェライト系では抗菌性能を発揮する菌の種類が異なる傾向があるとの報告もある⁴⁾。これは同じ Cu あるいは Cu²⁺ による効果というだけでは説明が困難である。そのため母相のオーステナイト相やフェライト相の効果も考慮する必要が生じるが、この場合は母相の組成も異なるため、一概に結晶構造の議論は出来ない。

このように、結晶構造を変化させるには組成を変える必要があるが、一部のオーステナイト系ステンレス鋼の場合、加工や深冷処理によってマルテンサイト (α' , bct) 相が生成する。これは無拡散変態によるものであり、したがって組成変化による相変化では無いため、結晶構造の変化による金属の抗菌作用に対する直接的な知見が得られると期待される。また、材料表面の応力場の存在や変形で導入されるひずみによって表面の電気化学的状態が変化すれば、含有元素のイオン化が起こることも考えられる。

2010年2月1日受理

* 豊田理化学研究所研究嘱託
(名古屋工業大学大学院工学研究科教授)

** 名古屋工業大学傾斜機能材料研究所特任准教授

*** 名古屋工業大学大学院工学研究科准教授

Table 1. Chemical composition of stainless steels for antibacterial test⁵⁾

mass%	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Nb
STH	0.131	0.600	0.510	0.026	0.001	6.170	16.330	-	-
AM-1	0.009	0.370	0.310	0.030	0.004	0.110	16.980	1.500	0.374
AM-3	0.037	0.540	1.350	0.025	0.001	9.220	18.310	3.740	-
SUS304	0.055	0.410	0.790	0.029	0.004	9.070	18.19	-	-

Table 2. Heat treatment condition for NSS-STH

Treatment	Temperature (K)	Holding time (ks)	Cooling method
Sub-zero	77	1.8	-
Austenization	1273	3.6	WQ
	1323	0.3	WQ
	1323	7.2	AC
	1373	3.6	AC

WQ: water quench, AC: air cooling

そこで本研究では、ステンレス鋼の結晶構造の差による抗菌性能の違いに関して議論するため、抗菌性評価試料となる準オーステナイト鋼の組織制御を行った。深冷処理及びオーステナイト化条件の最適化を行い、マルテンサイト相とオーステナイト相の体積分率の制御を試みた。

2. 実験方法

準オーステナイト系ステンレス鋼 (NSS-STH, 日新製鋼社製) 圧延材を出発材料として、オーステナイト単相を得るためオーステナイト化熱処理 (austenizing treatment) を施した試料と、深冷処理 (sub-zero treatment) によってマルテンサイト相を多く含む試料を作製した。成分を Table 1 に示す。組成は SUS 301 より Ni 含有量を 1% 程度低くすることでオーステナイト安定性を下げている。この表には、同じく抗菌試験のコントロールとなる SUS 304 (同社製), SUS 304 相当のオーステナイト系抗菌ステンレス鋼 (NSS-AM-3, 同社製) および SUS 430 に相当するフェライト系抗菌ステンレス鋼 (NSS-AM1, 同社製) の成分を記した。NSS-STH の熱処理条件を Table 2 に示す。液体窒素中に保持し、その後大気中にて室温まで放置することにより深冷処理とした。オーステナイト化熱処理は大気中にて、1273 K から 1373 K まで行った。

熱処理を施した試料は、酸洗い後、Cu 管球を用い X 線回折 (XRD) 法にて相の同定を行った。また、得られた回折ピークの積分強度から⁶⁾オーステナイト相とマルテンサイト相の体積分率を求めた。組織観察は表面研磨後ノマルスキー微分干渉を用いて光学顕微鏡観察にて行った。

3. 結果と考察

試供材と深冷処理後の試料の XRD 測定結果を Figure 1 に示す。試供材は圧延されているため、加工誘起マルテンサイト相がある程度存在する。深冷処理材ではオーステナイト相のピーク強度が減少しマルテンサイト相のピーク強度が大きくなっていることから、深冷処理によってマルテンサイト相が増加したことが示された。また、ビッカース硬さ試験を行ったところ、オーステナイト単相の硬度 $H_v=189$ に対し⁵⁾、深冷処理後の試料は $H_v=378$ であった。すなわち、深冷処理によって硬いマルテンサイト相の体積が増加し、材料の硬度が増加したと考えられる。

続いて、熱処理した試料の XRD 測定の結果を Figure 2 に示す。3.6 ks 以上保持した試料では、逆に bcc のピーク強度が上昇した。ピーク強度は、1373 K × 3.6 ks, 1323 K × 7.2 ks, 1273 K × 3.6 ks の順に高い。これら bcc のピークは、マルテンサイト (α') 相のピークではな

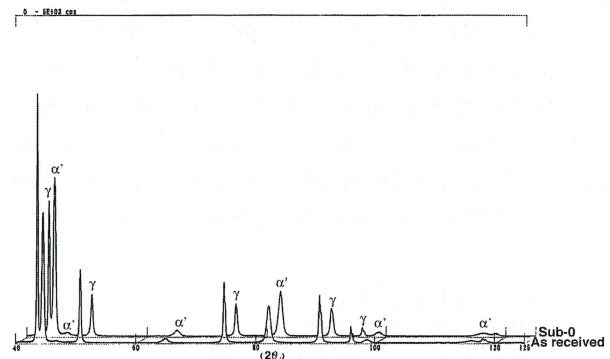


Fig. 1. XRD results of as received and sub-zero treated NSS-STH specimens.

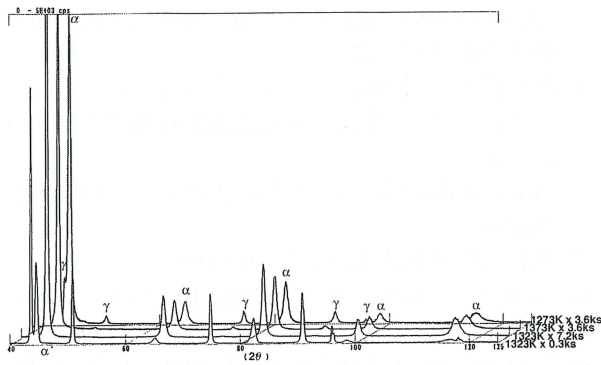


Fig. 2. XRD results of as received and austenization heat treated NSS-STH specimens.

Table 3. 各相の体積分率 (vol.%)

	γ	α'
As received	63.50	36.50
Sub-zero	51.36	48.64
1373K x 0.3ks	66.73	33.27

く、フェライト (α) 相のものであると考えられる。準オーステナイト鋼である本材料はオーステナイト相が不安定な上、長時間の熱処理によってオーステナイト安定化元素である炭素 (C) が材料表面からスケール中に拡散し、フェライト相へと変態したと推察される。一方、1323 K で 0.3 ks 保持した試料は、試供材に比べマルテンサイト相のピーク強度が僅かながら減少した。

得られた XRD 結果から得られた各相の積分強度を用いて求めたオーステナイト相とマルテンサイト相の体積分率を Table 3 に示す。深冷処理によりマルテンサイト相体積分率は約 50%弱まで増加した。この材料のマルテンサイト相の体積分率は最大 50%程度と言われており、ほぼそれに近い量が得られた。

また、オーステナイト化熱処理を行った試料のオーステナイト相の体積分率は、深冷処理を施した試料に比べ

15%程度多い。しかし、試供材と比較すると 3%弱しか増加しておらず、熱処理の効果があまり見られなかった。試供材と 1373 K, 0.3 ks のオーステナイト化熱処理を施した NSS-STH の光学顕微鏡写真を Figure 3 に示す。試供材ではオーステナイト粒の他に、ラス状マルテンサイトが観察された。一方、1323 K で 0.3 ks の熱処理を行った試料では、ラス状に加えて多くのレンズ状マルテンサイトが観察され、オーステナイト粒の粗大化が見られた。これらの結果から、熱処理により加工誘起マルテンサイト (試供材のラス状マルテンサイト) が消滅するが、一方レンズ状が生成しマルテンサイトの体積分率減少が抑制されたと考えられる。

ところで、マルテンサイトの形態は、マトリックスであるオーステナイト相の含有 C 量に影響され⁷⁾⁸⁾、オーステナイト化熱処理温度の影響が大きいと報告されている⁹⁾。ステンレス鋼の C 固溶限は Fe-C 系に比べ高く、またラス→レンズへの C 固溶量依存性も低 C 側に移動する。そのため C 量の低いこの鋼種でも、母相からの C 散逸が少ない比較的短時間の熱処理条件では、レンズ状マルテンサイトが生成したと考えられる。また C 濃度増加に伴い Ms 点も低下するが、一方熱処理材は結晶粒粗大化によりマルテンサイトが導入されやすい状態であったと考えられる。

以上の結果を考慮すると、オーステナイトの体積分率を上げるには、オーステナイト相の安定化を図るため C 散逸を防ぎつつ結晶粒粗大化を抑制し、マルテンサイト生成駆動力を下げる事が重要である。すなわち、より低い温度と短い加熱時間で処理することにより、オーステナイト体積分率の増加が期待できる。

4. 結 論

本研究では、ステンレス鋼の結晶構造の差による抗菌性能の違いに関して議論するため、抗菌性評価試料となる準オーステナイト系ステンレス鋼 (NSS-STH, 日新製鋼社製) 圧延材を出発材料として、オーステナイト単相

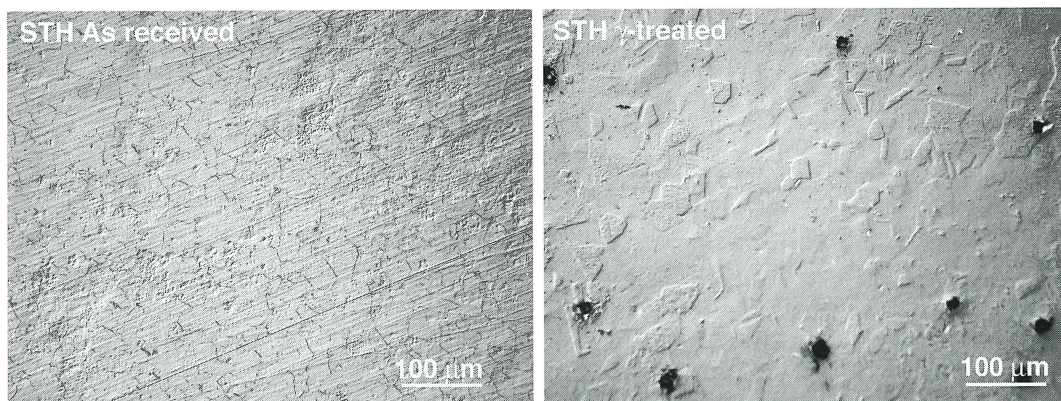


Fig. 3. Optical micrographs of NSS-STH of as-received sample (left) and austenizing treated one (right).

を得るためオーステナイト化熱処理を施した試料と、深冷処理によってマルテンサイト相を多く含む試料を作製した。本鋼種は、高温または長時間の熱処理によってフェライト単相になり、オーステナイト単相を得るには低温短時間の熱処理が有望であることが示された。深冷処理では、本鋼種のマルテンサイト相体積分率の最大値に近い約 50 vol.%のマルテンサイト相が得られた。

参考文献

- 1) JFE スチール: <http://www.jfe-steel.co.jp/products/electric/index.html>.
- 2) 菊地靖志: までりあ **39** (2000) 146-150.
- 3) M. Kumada, R. Akada, S. Kobuchi, T. Matsuo, Y. Todoroki and K. Naotori: Journal of the Japan Copper and Brass Research Association **40** (2001) 122-127.
- 4) 大久保直人, 中村定幸, 山本正人, 宮楠克久, 長谷川守弘: 日新製鋼株式会社日新製鋼技報 **77** (2009) 69-77.
- 5) 日新製鋼商品開発部: 抗菌評価用サンプル明細表 (2009).
- 6) 丸山 弘: 熱処理 **17** (1977) 198-203.
- 7) G. Krauss: Mater. Sci. Engin. **40** (1999) A 273-275.
- 8) T. Furuhashi, S. Morito and T. Maki: J. Phys. IV France **255** (2003) 122.
- 9) 八十致雄, 森戸茂一, 大庭卓也, 久保田邦親: 傾斜機能材料論文集 **20** (2006) 69-74.