

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4068879号
(P4068879)

(45) 発行日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月18日(2008.1.18)

(51) Int.Cl.	F 1
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 28/00 B
C 2 3 C 28/02 (2006.01)	C 2 3 C 28/02

請求項の数 13 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2002-116678 (P2002-116678)	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成14年4月18日(2002.4.18)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開2003-138386 (P2003-138386A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号
(43) 公開日	平成15年5月14日(2003.5.14)	(74) 代理人	100075409
審査請求日	平成16年10月22日(2004.10.22)		弁理士 植木 久一
(31) 優先権主張番号	特願2001-250465 (P2001-250465)	(74) 代理人	100067828
(32) 優先日	平成13年8月21日(2001.8.21)		弁理士 小谷 悦司
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	漆原 亘
			神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
			社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内
		(72) 発明者	中山 武典
			神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
			社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性および／または防藻性に優れた金属部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

最表面機能層と金属基材の間に、抗菌性および／または防藻性を有する層が存在する表面処理皮膜で被覆された金属部材であって、

前記最表面機能層に含まれる金属は、Niよりも貴であり、

前記最表面機能層の厚さが0.01μm～5μmであり、

前記最表面機能層に、前記抗菌性および／または防藻性を有する層の表面まで貫通する孔が、平面視全面積に対する開口面積率で0.001～10%存在し、

前記金属部材を30℃の静水中へ浸漬したときの前記最表面機能層に含まれる成分の溶出量が1μg/cm²/週以下であり、かつ

前記抗菌性および／または防藻性を有する層がNiを80%（質量%の意味、特に断らない限り以下同じ）以上、Pを0.1～10%、水素を0.0001～1%含有することを特徴とする抗菌性および／または防藻性に優れた金属部材。

【請求項2】

前記金属部材を30℃の静水中へ浸漬したときのNi溶出量が、0.1～50μg/cm²/週である請求項1に記載の金属部材。

【請求項3】

前記抗菌性および／または防藻性を有する層は、細菌、かび、または藻の少なくとも一つの繁殖を抑制する機能を有するものである請求項1または2に記載の金属部材。

【請求項4】

10

20

表面硬度がHv500以上である請求項1～3のいずれかに記載の金属部材。

【請求項5】

前記最表面機能層は、Cr、Crを80%以上含有する合金、Cr酸化物、Cr炭化物、Cr窒化物およびCrを含む複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種を主体とする耐変色機能層である請求項1～4のいずれかに記載の耐変色性に優れた金属部材。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の金属部材を用いるものである水回り用品。

【請求項7】

請求項1～5のいずれかに記載の金属部材を製造する方法であって、

前記抗菌性および／または防藻性を有する層の表面まで貫通する孔は、前記抗菌性および／または防藻性を有する層を含む層と前記最表面機能層を形成した後、pH7以下の酸性液中で電解処理または浸漬処理を行うことによって得られるものである金属部材の製造方法。

【請求項8】

最表面機能層と金属基材の間に、抗菌性および／または防藻性を有する層が存在する表面処理皮膜で被覆された金属部材の抗菌性および／または防藻性を向上させる方法であって、

前記最表面機能層に含まれる金属は、Niよりも貴であり、

前記最表面機能層の厚さは0.01μm～5μmであり、

前記金属部材を30℃の静水中へ浸漬したときの前記最表面機能層に含まれる成分の溶出量は1μg/cm²/週以下であり、

前記抗菌性および／または防藻性を有する層は、Niを80%以上、Pを0.1～10%、水素を0.0001～1%含有し、且つ、前記最表面機能層に、前記抗菌性および／または防藻性を有する層の表面まで貫通する孔を、平面視全面積に対する開口面積率で0.001～10%の範囲内に制御することによって金属部材の抗菌性および／または防藻性を向上させることを特徴とする方法。

【請求項9】

前記金属部材を30℃の静水中へ浸漬したときのNi溶出量が、0.1～50μg/cm²/週である請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記抗菌性および／または防藻性を有する層の表面まで貫通する孔は、前記抗菌性および／または防藻性を有する層を含む層と前記最表面機能層を形成した後、pH7以下の酸性液中で電解処理または浸漬処理を行うことによって得られるものである請求項8または9に記載の方法。

【請求項11】

前記抗菌性および／または防藻性を有する層は、細菌、かび、または藻の少なくとも一つの繁殖を抑制する機能を有するものである請求項8～10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】

表面硬度がHv500以上である請求項8～11のいずれかに記載の方法。

【請求項13】

前記最表面機能層は、Cr、Crを80%以上含有する合金、Cr酸化物、Cr炭化物、Cr窒化物およびCrを含む複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種を主体とする耐変色機能層である請求項8～12のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、細菌、かび、または藻の少なくとも一つの繁殖を抑制し得る部材とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、食品加工業界や医療業界を始めとして、生活必需品に至るまで、様々な用途で衛生上の観点から細菌、かび、藻などの生育を阻害する目的で、抗菌性や防かび性、防藻性を付与した金属材料の採用が検討されている。

【0003】

本発明者らもこれまで、抗菌性や防かび性、防藻性を持たせた金属材料について、提案してきた（特開平11-343592号、特開2000-198709号）。これらの金属材料（部材）は、Niを主成分として、P、Co、Hなどを制御した皮膜を部材表面に形成したものであり、従来の抗菌部材に比べて、その抗菌性、防かび性および防藻性と、これらの持続性などが優れたものである。

10

【0004】

しかしながら、上記部材では、こうした抗菌作用、防かび作用、防藻作用といった機能を表面被膜に持たせたため、表面の構成に基づく他の要求特性（例えば硬度、耐変色性、耐指紋付着性、色調、光沢度、耐食性、耐傷付き性など）を、十分に満足できない場合があった。

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、細菌、かび、または藻の少なくとも一つの繁殖を抑制する機能に加えて、表面の構成に基づく他の機能をも付与した部材と、その製造方法を提供することにある。

20

【0006】**【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成し得た本発明の抗菌部材は、第1の態様として、最表面機能層と基材の間に、抗菌性および／または防藻性を有する層が存在する表面処理皮膜で被覆された部材であって、最表面機能層の厚さが $0.01\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であり、最表面機能層に、抗菌性および／または防藻性を有する層の表面まで貫通する孔が、平面視全面積に対する開口面積率で $0.001\sim 10\%$ 存在し、前記部材を 30°C の静水中へ浸漬したときの最表面機能層成分の溶出量が $1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{週}$ 以下であり、かつ、抗菌性および／または防藻性を有する層がNiを 80% （質量％の意味、特に断らない限り以下同じ）以上、Pを $0.1\sim 10\%$ 、水素を $0.0001\sim 1\%$ 含有するところに要旨を有する。

30

【0007】

また、本発明の部材の第2の態様では、最表面機能層と基材の間に、抗菌性および／または防藻性を有する層が存在する表面処理皮膜で被覆された部材であって、最表面機能層には、抗菌性および／または防藻性を有する層の表面まで貫通する孔が存在し、最表面機能層の厚さが $0.01\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であり、前記部材を 30°C の静水中へ浸漬したときの最表面機能層成分の溶出量が $1\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{週}$ 以下であり、かつ、抗菌性および／または防藻性を有する層がNiを 80% 以上、Pを $0.1\sim 10\%$ 、水素を $0.0001\sim 1\%$ 含有し、前記部材を 30°C の静水中へ浸漬したときのNi溶出量が、 $0.1\sim 50\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{週}$ であるところに要旨が存在する。

40

【0008】

なお、本発明の部材では上記第1の態様、第2の態様のいずれにおいても、抗菌性および／または防藻性を有する層は、細菌、かび、または藻の少なくとも一つの繁殖を抑制する機能を有する。すなわち、細菌、および、かびは菌類に属するため、これらの繁殖を抑制する機能が「抗菌性（抗菌作用）」であり、他方、藻の繁殖を抑制する機能が「防藻性（防藻作用）」である。なお、本明細書では、場合に応じて、細菌の繁殖を抑制する機能を「抗菌性（抗菌作用）」、かびの繁殖を抑制する機能を「防かび性（防かび作用）」と使い分けて記載することもある。また、抗菌作用、防かび作用、防藻作用の少なくとも一つの作用を有する場合をまとめて、「微生物繁殖抑制作用を有する」ということがある。

【0009】

上記の最表面機能層に含まれる金属は、Niよりも貴であることが、優れた抗菌性、防か

50

び性および防藻性を確保する上で好ましい。

【0010】

また、本発明の部材は、表面硬度がHv500以上であることが好ましい。

【0011】

なお、本発明の部材において、例えば耐変色性をも高める点では、上記最表面機能層が、Cr、Crを80%以上含有する合金、Cr酸化物、Cr炭化物、Cr窒化物およびCrを含む複合酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種を主体とする耐変色機能層であることが推奨される。

【0012】

このように、耐変色性を高めた本発明の部材は、例えば、水回り用品に好適である。

10

【0013】

また、上記部材を製造する方法であって、基材上に抗菌性および／または防藻性を有する層を含む中間層と最表面機能層を形成した後、pH7以下の酸性液中で、該酸性液中に溶出するNi量を0.1~100μg/cm²となるように電解処理または浸漬処理を行う部材の製造方法も本発明に包含される。特に、最表面機能層を湿式めっき処理によって形成した場合では、引き続き該めっき浴内で電解処理を行う方法が、好ましい実施態様である。

【0014】

以下、本明細書では「抗菌性および／または防藻性を有する層」を、「抗菌層」で代表する。

20

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の部材は、抗菌性、防かび性、防藻性の少なくとも一つを付与できる上記抗菌層に加えて、部材に要求される他の機能を付与し、かつ抗菌層の作用を阻害しない構成の最表面機能層を有する表面処理皮膜を設けたところに最大の特徴を有する。

【0016】

本発明の部材に用いられる基材としては、アルミニウム、チタン、真鍮などの非鉄金属合金、ステンレス鋼などの鉄基合金、あるいはそれらの複合金属材などが挙げられる。

【0017】

本発明の部材に係る表面処理皮膜は、最表面機能層と基材との間に、抗菌層が存在する（すなわち、少なくとも抗菌層が積層された）構成である。このうち、最表面機能層は、本発明の部材に要求される抗菌性、防かび性、防藻性以外の他の機能を確保するためのものであり、抗菌層は、抗菌性、防かび性、防藻性の少なくとも一つを確保するものである。なお、上記抗菌層は、抗菌性、防かび性、防藻性を全て兼ね備えたものであることがより好ましい。

30

【0018】

本発明の部材における微生物繁殖抑制作用は、表面処理皮膜の表面に通常10nm~1μm程度、高湿度雰囲気下では数十~数百μm程度存在する吸着水中に、抗菌層成分のイオンが溶出し、これらのイオンが、吸着水を介して増殖すると考えられる菌などに接触して死滅させることにより、達成されるものと考えている。しかしながら、表面処理皮膜の最表面に最表面機能層を設ける構成では、抗菌層が露出していないため、上述したように表面処理皮膜表面に抗菌層成分のイオンが溶出できなくなる。

40

【0019】

そこで、本発明の部材においては、最表面機能層に、抗菌層表面まで貫通する孔（以下、単に「貫通孔」という場合がある）を設ける構成を採用した。なお本発明でいう「孔」とは、図1に示すように、（a）最表面機能層に存在する円状の開孔のみならず、（b）線状や複雑な形状の開孔も含む意味である。この貫通孔は上記の吸着水を保持し易い上、貫通孔で起こる毛細管現象により、貫通孔を通して溶出する抗菌層成分イオンが、良好に表面処理皮膜表面に拡散するのである。よって、最表面機能層の機能を損なわない程度に貫通孔を設けても、十分な微生物繁殖抑制作用を確保することが可能であることを見出し、

50

本発明を完成するに至ったのである。

【0020】

本発明の部材においては、上記第1の態様の要件または第2の態様の要件のいずれかを満たすことが必要となる。

【0021】

本発明の第1の態様では、上記最表面機能層に存在する抗菌層表面までの貫通孔を、平面視全面積に対する開口面積率で0.001%以上10%以下と規定した。最表面機能層表面の面積に対して、貫通孔が上記範囲の割合で存在する場合には、最表面機能層の機能を損なうことなく、微生物繁殖抑制作用を十分に確保することができる。

【0022】

すなわち、貫通孔の面積率が上記範囲を下回ると、微生物繁殖抑制作用が十分に確保できない。これは、抗菌層成分イオンの溶出量が少なくなるためと考えられる。好ましくは、0.01面積%以上である。他方、貫通孔の面積率が上記範囲を超えると、吸着水保持効果や毛細管現象の効果が小さくなるため、却って微生物繁殖抑制作用が低下する傾向にある。また、最表面機能層の機能も損なうことになる。好ましくは、1面積%以下である。

【0023】

なお、本発明の部材における上記貫通孔の面積率〔下記S2(%)〕は、以下のようにして求められる値である。

▲1▼走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡（以下、両者を含めて「電子顕微鏡」という）により、最表面機能層表面を、孔のサイズに応じた視野で（例えば1μm×1μm、10μm×10μm、100μm×100μm、1mm×1mm、10mm×10mmなど）5視野観察し、画像処理装置によって最表面機能層表面の孔の面積率（平面視全面積に対する開口面積率）S1(%)を測定する。

▲2▼本発明の部材の表面処理皮膜最表面から基材裏面までの垂直断面を、電子顕微鏡で観察し、1つの部材につき20個以上最表面機能層表面に存在する孔のうち、抗菌層表面まで貫通している孔の割合X(%)を算出する。なお、例えば、図2に示すように、最表面機能層表面の2つの孔が、層中で結合して抗菌層表面にまで貫通している場合は、これらの貫通孔の数は2つとして孔の割合Xを算出する。よって、図2の場合、最表面機能層表面に存在する孔は3個であり、そのうち、抗菌層表面まで貫通する孔は2個であるので、X=66.6%となる。

▲3▼上記面積率S1(%)と、最表面機能層表面に存在する孔のうち、抗菌層表面まで貫通している孔の割合X(%)から、下式(1)によって、貫通孔の面積率S2(%)を算出する。

$$S2 = S1 \times X / 100 \quad (1)。$$

【0024】

また、上記貫通孔を含めて、最表面機能層表面に存在する孔の細さは限定されるものではないが、上記貫通孔の面積率測定法▲2▼の観察視野において、画像処理装置によって求められる平均値で、0.1μm以上1000μm以下、好ましくは0.1μm以上100μm以下であることが望ましい。このような孔径であれば、上記の吸着水保持効果や毛細管現象の効果が十分に得られるため、良好な微生物繁殖抑制作用が確保でき、さらに最表面機能層の機能を損なうこともない。

【0025】

本発明の部材の第2の態様では、部材を30℃の静水中へ浸漬したときのNi溶出量を0.1μg/cm²/週以上、50μg/cm²/週以下と規定した。Niは抗菌層の主体となる成分であり、後述するように、Pや水素と組み合わせられて、複合的に微生物繁殖抑制作用を発揮する。よって、上記条件でのNi溶出量が上記範囲を下回る場合は、通常の使用状態において、部材表面へのNi溶出量が少なく、微生物繁殖抑制作用が不十分となる。好ましくは1μg/cm²/週以上である。

【0026】

他方、Ni溶出量が上記範囲を超える場合は、最表面機能層の機能が損なわれる場合があ

10

20

30

40

50

る他、例えば、本発明の部材が装飾品などに用いられる場合、金属アレルギーを引き起こすこともある。好ましくは $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{週}$ 以下である。このようなNi溶出量は、通常、最表面機能層に、上記貫通孔を上述の範囲の面積率で存在させることによって確保することができる。

【0027】

なお、Ni溶出量は、500mLビーカーにイオン交換水50mLを入れて水温を30℃とし、これに最表面機能層の面積が 25cm^2 の部材試料全体を1週間浸漬し、その後ICP発光分光分析法によってイオン交換水中のNi量を測定して得られる値である。

【0028】

以下、本発明の部材の第1の態様と第2の態様に共通の構成について説明する。

10

【0029】

上記最表面機能層は、その厚さが $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下である。最表面機能層の厚さが上記範囲を下回るものでは、最表面機能層によって付与されるべき機能が十分に発揮されない場合があり、また、均一な厚さの最表面機能層を設けることが困難となる。好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上である。

【0030】

他方、最表面機能層の厚さが上記範囲を超えると、微生物繁殖抑制作用が低下する。これは、溶出する抗菌層成分イオンが、吸着水を介して最表面機能層表面に拡散するまでの距離が長くなり、最表面機能層表面に到達できるイオン量が低下するためであると考えられる。好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。

20

【0031】

上記最表面機能層の厚さは、貫通孔の面積率測定法の▲2▼で観察する各視野において測定される厚みを平均することによって求められる。

【0032】

なお、最表面機能層の厚みが本発明の範囲を下回るほど薄い場合など、最表面機能層の厚みや貫通孔の存在が観察し難い場合は、硫酸銅めっき浴によって銅めっきを施したり、無電解Ni-Pめっきを施した後、上記貫通孔面積率測定法によって貫通孔の面積率や、最表面機能層の厚みを測定することができる。また、こうした方法でも観察困難なほど最表面機能層の厚みが薄い場合は、部材試料の質量変化を測定したり、最表面機能層を溶剤で溶解して得られる溶液をICP発光分光分析法で分析したりして最表面機能層の厚みを求めることができる。さらに、貫通孔面積率 $S2(\%)$ については、最表面機能層の素材によっては、抗菌層成分のみからなる膜の自然電位またはある電位に分極した場合の電流値Aと、最表面機能層成分のみからなる膜の自然電位またはある電位に分極した場合の電流値Bと、部材の最表面機能層表面の自然電位またはある電位に分極した場合の電流値Cを測定することで、下式を用いて求めることもできる。なお、下式において、「 $|B-C|$ 」および「 $|A-B|$ 」は、「 $B-C$ 」および「 $A-B$ 」の絶対値を意味する。

30

$$S2 = 100 \times (|B-C|) / (|A-B|)。$$

【0033】

これらの代替方法で得られる貫通孔の面積率や、最表面機能層の厚みが、上述の貫通孔面積率測定法で得られる値とほぼ同じであることは既に確認済みであり、これらの代替方法による値も十分採用可能である。ただし、最表面機能層の厚みが、上述の所定範囲内にある場合は、通常、銅めっきなどを施さずに電子顕微鏡を用いて行う上記の貫通孔面積率測定法で測定できる。

40

【0034】

また、本発明の部材を30℃の静水中に浸漬したときの最表面機能層成分の溶出量は $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{週}$ 以下である。最表面機能層成分の溶出量が上記範囲を超える場合は、最表面機能層の消耗が早いと、最表面機能層によって付与される機能が長期間にわたって保持されない。好ましくは $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{週}$ 以下である。なお、最表面機能層の溶出量は少ないほど好ましく、 $0 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{週}$ が最も好ましい。

【0035】

50

最表面機能層成分の溶出量は、500 mL ビーカーにイオン交換水 50 mL を入れて水温を 30℃ とし、これに最表面機能層の面積が 25 cm² の部材試料全体を 1 週間浸漬し、その後イオン交換水中の最表面機能層成分量を定量分析することで求められる。

【0036】

本発明の部材に係る抗菌層は、Ni：80%以上、P：1～10%、水素：0.0001～1%を含有するものである。

【0037】

Ni は本来、防かび性や防藻性は有さないが、多少抗菌性を有する。また P は、水素と反応し、抗菌作用および防かび作用を有する水素化物を形成して溶出すると推定される。さらに、水素は還元作用があることから、還元性の水素化物が、特に蛋白質の変質に有効であると推定されるため、菌、かび、藻を死滅させる効果があるものと考えている。

10

【0038】

加えて、水素の還元作用により、表面処理皮膜表面の酸化が防止されて該表面が活性化されるため、表面での不動態皮膜形成が抑制される。よって、継続的に Ni や P を溶出させることができ、長期間にわたって抗菌性、防かび性および防藻性が維持される。

【0039】

このように、抗菌層に Ni、P および水素といった複数の有効成分を含有させることによって、良好な抗菌性、防かび性および防藻性を継続的に確保することができる。さらに、単一の有効成分のみしか含有しない抗菌層では、その有効成分に対する耐性を有する菌の繁殖を抑制することはできないが、本発明に係る抗菌層では、複数の有効成分の効果によって、特定の有効成分に対する耐性菌の繁殖をも防止することができる。特に、Ni が有する重金属の効果と、還元性の水素化物が有する蛋白質変質効果といった、異なる微生物繁殖抑制作用を組み合わせることが非常に有効であると考えられる。

20

【0040】

なお、本発明の部材では、最表面機能層を設けることで、抗菌層の露出面積、すなわち抗菌層成分イオンの溶出面積が小さくなっているため、従来の抗菌部材よりも有効成分の含有量を高くすることが必要となる。

【0041】

本発明に係る抗菌層の Ni 含有量は、80%以上である。Ni 含有量が 80% を下回る場合は、微生物繁殖抑制作用が不十分となる。これは、微生物繁殖抑制作用を十分に確保できるだけの Ni イオン溶出量が得られないためであると考えられる。好ましくは 90% 以上である。

30

【0042】

また、本発明に係る抗菌層の P 含有量は、0.1% 以上 10% 以下である。P 含有量が上記範囲を下回る場合は、十分な微生物繁殖抑制作用が確保できない。好ましくは 1% 以上である。他方、P 含有量が上記範囲を超えると、却って微生物繁殖抑制作用が低下する。好ましくは 3.5% 以下である。

【0043】

また、上記抗菌層の水素含有量は、0.0001% 以上、1% 以下である。水素含有量が上記範囲を下回る場合は、十分な微生物繁殖抑制作用が確保できない。好ましくは、0.001% 以上である。他方、水素含有量が上記範囲を超えると、表面処理皮膜の靱性が著しく低下し、皮膜に割れが発生して、表面処理皮膜の機能（最表面機能層の機能および抗菌層の機能）を損なう場合がある。

40

【0044】

上記の水素含有量は、基材から機械的に剥がした被覆層を、室温から 350℃ まで昇温したときに放出される水素量であり、より具体的には、昇温速度 12℃/min で 350℃ まで連続加熱し、発生する水素量を大気圧イオン化質量分析計 (API-MS) によって測定した値である。

【0045】

なお、上記抗菌層に適用できる Ni 系皮膜は、Ni、P および水素の含有量が上記範囲を

50

満たす限り他の種々の元素を含むものであってもよく、例えばNi-P、Ni-Co-P、Ni-P-B、Ni-Co-P-B、Zn-Ni-P、Fe-Ni-PなどのNi-P系皮膜であって、水素吸蔵量を0.0001~1%の範囲に調整した皮膜、あるいはそれらの皮膜中に硬質粒子(SiC、Si₃N₄、SiO₂、TiC、TiN、WC、Al₂O₃、ZrO₂、Cr₃C₂、Cr₂O₃、ダイヤモンド粉など)、自己潤滑粒子(ポリテトラフルオロエチレン、フッ化黒鉛、WS₂、CaF₂、BN、MoS₂、黒鉛など)、光触媒機能粒子(TiO₂、ZnO、Nb₂O₅、SnO₂、ZrO₂、CdS、ZnS、SrTiO₂など)などを分散させた複合皮膜などが挙げられる。

【0046】

上記抗菌層の厚みは特に限定されないが、微生物繁殖抑制作用の持続性と経済性を考慮して、0.1μm~100μm程度、より一般的には1μm~20μm程度にすればよい。

10

【0047】

本発明に係る表面処理皮膜は、最表面機能層と抗菌層の2層を積層したものでもよく、最表面機能層と抗菌層の間や、抗菌層と基材との間に、密着性やレベリング性などを高める目的で他の層を設け、3層以上の積層構造としてもよい。

【0048】

ただし、最表面機能層と抗菌層の間に他の層を設ける場合は、最表面機能層から抗菌層表面までの貫通孔が、この層にも存在していなければならないことはいうまでもない。また、この場合、上述した最表面機能層の厚みは、抗菌層表面から、上記他の層も含めて最表面機能層の最表面(表面処理皮膜表面)までの厚みとする。最表面機能層単独での厚みが上述の範囲を満たしていても、かかる他の層が形成されることで抗菌層表面から最表面機能層の最表面までの距離が長くなると、表面処理皮膜表面への抗菌層成分イオンの拡散が不十分となるからである。

20

【0049】

上記の最表面機能層は、既述の通り、本発明の部材に抗菌性以外の機能を付与するものである。最表面機能層を構成する素材は特に限定されるものではなく、部材に要求される機能に応じて適宜選択される。

【0050】

本発明の部材に要求され、最表面機能層によって付与される機能としては、例えば、硬度、耐変色性、耐指紋付着性、色調、光沢度、耐食性、耐傷付き性などが挙げられ、本発明の部材は、こうした機能を活かして、後述の水回り用品の他、食品や飲料品の製造機械、運搬・充填・梱包用機械や、食品分野、医療分野、福祉分野などで用いられる各種建材、意匠材などの用途に用いることができる。

30

【0051】

ただし、最表面機能層が含有する金属が、Niよりも卑である場合は、抗菌層の主成分であるNiのイオン化が阻害され、微生物繁殖抑制作用が低下すると共に、最表面機能層の溶出量が増え、最表面機能層により付与される機能の持続性も低下する。よって、最表面機能層が含有する金属は、Niよりも貴であることが好ましい。なお、Niよりも卑であるか貴であるかは、30℃の水中での自然電位で判断する。また、最表面機能層と抗菌層の間に他の層が設けられている場合は、かかる他の層が含有する金属も、Niよりも貴であることが好ましい。

40

【0052】

本発明の部材では、衝撃や摩耗を受けたときの、最表面機能層の耐傷付き性や耐衝撃性などを考慮して、表面硬度がHv500以上、より好ましくはHv800以上であることが推奨される。

【0053】

本発明の部材が適用できる用途は、高衛生という好イメージ付与のため、微生物繁殖抑制作用をわずかに必要とするものから、微生物繁殖抑制作用の即効性や持続性を重んじるものまで様々である。そのうち、病院、医療施設で用いる機器、食品製造施設、外食産業などで用いる機器、建具、トイレ、サニタリー、空調機器、洗濯機、乾燥機、冷蔵庫、輸送

50

機、運搬車、発電所や各種工業の冷却用水の水路、船舶および船舶部品、水中構造物および海洋設備などの用途は後者にあたり、真に即効性および持続性のある優れた微生物繁殖抑制作用を有する部材が要求されている。加えて、水回りで用いられる食品製造施設、厨房機器、トイレ、洗面台、水道などのサニタリー部品、洗濯機、乾燥機、冷却水用水路、船舶および船舶部品、水中構造物および海洋設備などでは、それら特性に加えて変色しないこと、すなわち耐変色性が求められてる。

【0054】

しかしながら、表面処理皮膜が上述の抗菌層だけでは、使用環境によっては、部材表面が変色する場合がある。よって、本発明の部材をこのような用途に使用する場合は、耐変色性も有していることが好ましく、最表面機能層に耐変色性を有する素材を用いることで、

10

【0055】

具体的には、最表面機能層に、Cr、Crを80%以上含有する合金、Cr酸化物、Cr炭化物、Cr窒化物およびCrを含む複合酸化物の少なくとも1種を主体とするものを採用することが好ましい。これらの素材から得られる皮膜は、処理が簡便でかつ高い耐変色性を有する。なお、上記の「主体」とは、最表面機能層に含まれる全成分100質量%のうち、80質量%以上を意味する。

【0056】

このような最表面機能層の具体例としては、例えばCr、Cr-C、Cr-Niなどのめっき皮膜；酸化クロム、リン酸クロム、水酸化クロムなどの化成処理皮膜；CrN、CrCN、CrTiNなどの皮膜（アークイオンプレーティングなどによる反応型乾式めっき皮膜など）；クロム酸ナトリウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸亜鉛、クロム酸鉛などの皮膜；などが挙げられる。

20

【0057】

最表面機能層の素材に、上述したようなクロム系化合物を採用した本発明の部材は、特に食品製造施設、厨房機器、トイレ、洗面台、水道などのサニタリー部品、洗濯機、乾燥機、冷却水用水路、船舶および船舶部品、水中構造物および海洋設備などに用いられる水回り用品などに好適である。

【0058】

この他、本発明の部材に採用できる最表面機能層の素材としては、例えば、Sn、Pt、Au、Ni、Sn-Niなどの各種金属・合金や、これらの酸化物、窒化物、炭化物などの各種無機化合物や、有機樹脂などの有機化合物が挙げられる。

30

【0059】

本発明の部材は、上記例示の基材表面に、表面処理皮膜を形成することで製造される。抗菌層であるNi系皮膜の形成方法としては、例えば電気めっき、無電解めっき、気相めっき、塗装、圧着などの様々な方法を採用することができ、特に限定されるものではないが、より簡便なのは電気めっき法である。

【0060】

また、抗菌層の水素吸蔵量を増加させる方法も特に限定されないが、一般的なものとしては、皮膜形成後に高温水素ガス雰囲気中に曝す方法、電気化学的に水素チャージする方法などが例示される。電気めっき法を採用する場合は、カソード反応の一つである水素反応を利用し、電流効率をコントロールすることによって水素吸蔵量を容易に増加させることができる。

40

【0061】

最表面機能層の形成は、例えば、Crめっきなどの多孔質を特徴とする湿式めっき；通常の湿式めっきや、蒸着、アークイオンプレーティング(AIP)などの乾式めっきで極初期に形成できるポーラスめっき；クロメート処理、リン酸塩処理、水ガラス処理などの化成処理；酸化処理；コンクリートなどの多孔質の無機皮膜形成；ポーラス塗装；通常の塗装の極初期に形成されるポーラス状態の利用；などを採用することができる。

【0062】

50

この他にも、最表面機能層形成後に、部材に応力をかけることにより、クラックを発生させる方法；最表面機能層を構成する素材結晶を一方向（被覆層表面に垂直方向）に異常生長させる方法、溶剤で溶解できる素材を含有させて最表面機能層を形成させた後、この素材を溶剤で除去する方法などを採用することで、上記貫通孔を形成させることが可能である。

【0063】

具体的には、例えば、有機樹脂では、電着塗装での浴中の固形分を1～10%程度と少なくして、かつ電着時間を数秒～30秒程度に制御するなどにより、均一に薄くする工夫が必要である。

【0064】

また、めっきでも、既知の処理条件を用いて、処理時間を極短時間（数秒～30秒程度）に制御する必要がある。

【0065】

なお、本発明部材の最表面機能層を形成した際に、抗菌層表面のNiが反応し、薄い皮膜が形成される場合がある。この場合、最表面機能層から抗菌層まで貫通する孔を設けようとしても、上記Ni反応皮膜によって阻害され、真に貫通孔となり得えない。その結果、抗菌層成分イオンの溶出量が少なくなるため、十分な微生物繁殖抑制作用を確保できなくなることがある。上記のNi反応皮膜は、特に上記例示の湿式めっき処理や化成処理、酸化処理などによって形成した場合に、めっき液や化成処理液などの処理溶液の影響によって形成する場合が多い。

【0066】

本発明者らは、上記Ni反応皮膜の存在による微生物繁殖抑制作用の低下を回避すべく検討を重ねた。その結果、抗菌層および最表面機能層の形成後、特定の液中で、浸漬処理を行うかまたは電解処理を行うことで、Ni反応皮膜を活性化させ、該皮膜中のNiを溶出させて貫通孔部分に存在する該皮膜を除去することが可能であることを見出した。これにより、最表面機能層から抗菌層表面へ向かう孔は貫通孔となり、微生物繁殖抑制に要求される抗菌層成分イオン溶出量が確保できるようになる。

【0067】

上記電解処理または浸漬処理に用いられる処理溶液は、pH7以下の酸性液であり、この処理溶液を用いることで、Ni反応皮膜中のNiを溶出させ、該皮膜を除去することが可能となる。pHが7を超える液中で上記処理を行った場合は、Niが不動態化し、Ni反応皮膜の除去ができないばかりか、逆に不活性化することがある。より好ましい処理溶液のpHは3以下、さらに好ましいpHは1以下であり、pHは低いほどNi反応皮膜除去効果が大きくなる。上記処理溶液の具体例としては塩酸、硫酸、硝酸、クロム酸、リン酸、酢酸、酸性めっき液、酸化剤溶液などが挙げられ、これらの一種を単独で使用するほか、二種以上を適宜混合して用いることができる。

【0068】

上記処理溶液の濃度や温度、あるいは電解処理時の電流密度や処理時間などは、浸漬処理または電解処理中に処理溶液中に溶出されるNi量に準じて決定される。例えば、処理溶液が高濃度であるほど、また高温であるほど、さらに電解処理を行うに当たっては電流密度が大きいほど、短時間での処理が可能となる。なお、低濃度の処理溶液を使用しても短時間での処理が可能となることから、浸漬処理よりも電解処理の方が好ましい。

【0069】

電解方法としては、陽極定電流電解、陽極定電圧電解、交流電解、パルス電解（一定時間毎に電流を反転させる電解）など、部材が陽極となる時間がある電解が使用できる。なお、最表面機能層の形成が湿式めっき処理によって行われる場合には、該最表面機能層形成後、引き続き該めっき浴内で電解処理を行うことが可能であり、より簡便にNi反応皮膜の除去処理ができるため好ましい。

【0070】

なお、浸漬処理または電解処理は、処理溶液中に溶出するNi量が $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以

10

20

30

40

50

上 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下となるまで行う。処理中の Ni 溶出量が上記範囲内の場合には、微生物抑制作用や最表面機能層に基づく他の機能を損なうことなく、Ni 反応皮膜を除去することができる。

【0071】

すなわち、処理中に溶出する Ni 量が上記範囲を下回る場合では、Ni 反応皮膜の除去効果が不十分であり、部材の微生物繁殖抑制作用が十分に確保できない場合がある。他方、Ni 溶出量が上記範囲を超える場合は、貫通孔の底に当たる抗菌層部分の Ni が溶出して、該部分が大きく抉られるため、抗菌層の密着性に問題が生じると共に、溶出した Ni イオンが最表面機能層に吸着することがあり、色ムラなどの外観不良が生じたり、最表面機能層に基づく耐変色性や耐食性が低下する傾向にある。

10

【0072】

なお、処理中の Ni 溶出量 M_1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) は、処理前後の処理溶液中の Ni 濃度を ICP 発光分光分析法（検量線法）によって測定し、下式（2）を用いて求めることができる。

$$M_{\text{Ni}} = (C_a \times V_a - C_b \times V_b) / Y \quad (2)$$

ここで、 C_a ：処理後の Ni 濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)、 C_b ：処理前の Ni 濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)、 V_a ：処理後の処理溶液量 (mL)、 V_b ：処理前の処理溶液量 (mL)、 Y ：抗菌部材の表面積 (cm^2) である。

【0073】

電解処理や浸漬処理の際の Ni 溶出量を上記範囲内とするには、使用する処理溶液の濃度 (pH)、処理温度、処理時間、電流密度（電解処理の場合）などの諸条件を調整すればよい。

20

【0074】

また、電解処理や浸漬処理の際の Ni 溶出量が上記範囲外となる場合では、抗菌層成分のみならず最表面機能層成分も溶出することがある。上記処理の際に最表面機能層成分の溶出が生じると、該層の厚みの減少により耐変色性や耐食性が不十分となる場合がある。また、最表面機能層の厚みが全体に亘って不均一に減少する場合もあり、部材の寸法精度が低下することもある。さらに、最表面機能層成分の溶出のため、部材表面が所望の色とならない場合や、この溶出が色ムラ発生の原因となる場合もある。

【0075】

30

よって、電解処理や浸漬処理の際には、処理溶液の濃度や温度、処理時間、電解処理時の電流密度を、最表面機能層成分の溶出が、上記の問題が生じない条件とすることが好ましい。上記処理時の最表面機能層成分の溶出量は $1 \text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.1 \text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $0 \text{mg}/\text{cm}^2$ であることが最も好ましい。この最表面機能層成分の溶出量は、通常、Ni 溶出量が上記範囲となるような条件で処理することで達成できる。

【0076】

上記処理時の最表面機能層成分の溶出量は、処理前後の処理溶液を ICP 発光分光分析法（検量線法）によって分析することで求めることができる。また、抗菌部材の上記処理前後での質量の変化量から、下式（3）によって求めてもよい。

40

$$M_2 = (W / Y) - M_1 \quad (3)$$

ここで、 M_2 ：最表面機能層成分の溶出量 (mg/cm^2)、 W ：抗菌部材の処理前後での質量変化量 (mg) である。

【0077】

なお、上記電解処理や浸漬処理は、上述した湿式めっき処理や化成処理、酸化処理以外の方法によって最表面機能層を設けた部材に施してもよく、該処理を採用することで、より確実に微生物繁殖抑制作用が保障される。

【0078】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。但し、下記実施例は本発明を制限するも

50

のではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術的範囲に包含される。

【0079】

実験1

基材にはステンレス鋼を用い、以下に示すような条件で供試材を作成した。まず、各々の基材に対し、市販めっき前処理液を用いて脱脂、エッチング、表面活性化、Niストライクめっきを順次行った。その後、硫酸ニッケル：240 g/L、塩化ニッケル：45 g/L、ほう酸：30 g/Lからなる所謂ワット浴やワット浴の前記各成分を増減させた浴にリン酸、亜リン酸を加え、適宜硫酸コバルト、硫酸第一鉄、界面活性剤、光沢材などを加えた浴を用い、1～10 A/dm²の電流を流して約5 μmのめっきを施すことで、抗菌層を形成させた。一部の基材については、水素チャージやベーキングを行い、めっき皮膜中（抗菌層中）の水素含有量を増加させた。

10

【0080】

その後、最表面機能層を形成させ、供試材とした。最表面機能層をCrめっきとしたものは、無水クロム酸：250 g/L、硫酸2.5 g/Lからなる所謂サージェント浴やサージェント浴の各成分を増減させた浴に、適宜けいフッ酸、けいフッ化ナトリウム、硫酸ストロンチウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、塩酸、ヨウ化水素酸などを加えて用い、10～50 A/dm²の電流を流して約5 μmのめっきを施すことで形成させた。

【0081】

また、最表面機能層を酸化クロム皮膜としたものは、無水クロム酸25 g/L、硫酸3 g/L、硝酸4 g/Lからなる浴に、適宜リン酸、塩酸、フッ化アンモニウムなどを加えて用い、化成処理（クロメート処理）を行って形成させた。

20

【0082】

最表面機能層を亜鉛めっきとしたものは、市販の亜鉛めっき浴（上村工業株式会社製「アサヒジンコール」）を用い、30℃、1 A/dm²の条件で数秒～5分めっき処理を行って形成させた。

【0083】

最表面機能層にジンクリッチペイントを用いたものは、市販のジンクリッチペイント（日本ペイント株式会社製「ニッペジンキー#1000」）を、エアスプレー塗装機によって、50～100 mL/minの噴出量、30～50 cmの吹付け距離で数秒～10秒吹付けて最表面機能層を形成させた。

30

【0084】

最表面機能層をアクリル樹脂としたものは、市販の水系アクリル樹脂（株式会社シミズ製「エレコートCM」）を、固形分1～10質量%、電着条件を70 Vで数秒～10秒として電着塗装を行い、その後焼付乾燥して形成させた。

【0085】

最表面機能層をTiN皮膜としたものは、AIPにより、1.33 Pa（1×10⁻² Torr）程度の真空状態で、N₂ガスを導入し、アーク電流100～175 A、バイアス電圧50～75 Vで印加して形成させた。

【0086】

なお、最表面機能層をCrめっき皮膜、酸化クロム皮膜、亜鉛めっき皮膜とした供試材については、その後夫々のめっき浴または処理浴中で、定電流（1 A/dm²）でNiの溶出量が1～2 μg/cm²となるように時間を調節して陽極電解処理を行い、以下の評価に供した。また、最表面機能層にジンクリッチペイント、アクリル樹脂、TiN皮膜を用いたものは、最表面機能層形成後、上記の陽極電解処理を施さずに、以下の評価に供した。

40

【0087】

（1）貫通孔の面積率、最表面機能層の厚み

走査型電子顕微鏡により、供試材の最表面機能層表面（視野：表1におけるクロメート皮膜のみ10 μm×10 μm、その他は100 μm×100 μm）を5視野観察し、画像処

50

理装置によって最表面機能層表面の孔の面積率 $S1$ (%) を測定した。また、供試材の表面処理皮膜最表面から基材裏面までの垂直断面を、走査型電子顕微鏡で観察し、1つの部材につき20個、最表面機能層表面に存在する孔のうち、抗菌層表面まで貫通している孔の割合 X (%) を算出した。

【0088】

上記面積率 $S1$ (%) と、最表面機能層表面に存在する孔のうち、抗菌層表面まで貫通している孔の割合 X (%) から、下式 (1) によって、貫通孔の面積率 $S2$ (%) を算出した。

$$S2 = S1 \times X / 100 \quad (1)。$$

【0089】

また、上記貫通孔の割合 X を求めた供試材の垂直断面の各観察視野から求められる最表面機能層の厚みを平均して、供試材の最表面機能層の厚みとした。

【0090】

(2) 最表面機能層成分の溶出量

最表面機能層の厚みを厚くした供試材 (1~10 μm) について測定した。500 mL ビーカーにイオン交換水 50 mL を入れて水温を 30 $^{\circ}\text{C}$ とし、これに最表面機能層の面積が 25 cm^2 の供試材全体を1週間浸漬し、その後イオン交換水中の最表面機能層成分量を ICP 発光分光分析法により求めた (検量線法)。また、ICP 発光分光分析法で求めることのできないものについては、供試材の質量減少を測定して求めた。ちなみに、ICP 発光分光分析法による最表面機能層成分の溶出量と、質量減少による最表面機能層成分の溶出量は、ほぼ同じ値が得られることを、いずれの方法でも測定できる供試材を用いて確認した。

【0091】

(3) ビッカース硬度

最表面機能層の厚みを厚くした供試材 (1~10 μm) について測定した。JIS Z 2244 の規定に準じ、試験力を 0.25 N とし最表面機能層表面から測定した。ただし、硬度が $Hv100$ を下回るものは「 $<Hv100$ 」、 $Hv1000$ を超えるものは「 $>Hv1000$ 」と評価した。

【0092】

(4) 自然電位

最表面機能層が金属、あるいは合金の場合のみ、その厚みを厚くした供試材 (1~10 μm) について測定した。脱気した 30 $^{\circ}\text{C}$ の水中に供試材を浸漬し、照合電極に銀・塩化銀電極を用いて自然電位を測定して Ni よりも卑であるか貴であるかを判断した。

【0093】

(5) 抗菌層の成分量

抗菌層を硝酸を用いて溶解させた後、ICP 発光分光分析法によって Ni 含有量、P 含有量を測定した (検量線法)。

【0094】

水素吸蔵量 (含有量) は、基材から機械的に剥離した抗菌層を、昇温速度 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 350 $^{\circ}\text{C}$ まで連続加熱し、発生したガスとその量を大気圧イオン化質量分析計 (API-MS) によって分析した。この皮膜分析は、岩田らの既報 (「神戸製鋼技報」Vol 47, No. 1, p 24, Apr. 1997) に開示の方法に従った。

【0095】

(6) Ni 溶出量

500 mL ビーカーにイオン交換水 50 mL を入れて水温を 30 $^{\circ}\text{C}$ とし、これに最表面機能層の面積が 25 cm^2 の供試材全体を1週間浸漬し、その後イオン交換水中の Ni 量を ICP 発光分光分析法により求めた (検量線法)。

【0096】

(7) 抗菌性評価

大腸菌を用い、培養後の各種菌体を各々濃度が $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ (CFU/mL) と

10

20

30

40

50

なるように調整した液 0.5 mL を供試材に滴下した後、その上にポリエチレンフィルムを被せ密着させた。これを 35℃、相対湿度 90% 以上の条件の暗光下で 2 時間保持し、その後生菌数（菌の生存率、%）を平板希釈法によって測定し、供試材 1 個あたりに換算した。生存率が 5% 未満の場合は◎、5% 以上 20% 未満の場合は○、20% 以上 50% 未満の場合は△、50% 以上の場合は×と評価した。

【0097】

（8）蛋白質の変質効果の有無

ファージ（細菌を宿主とするウイルスの一種）の不活化試験を行った。この試験においてファージ数の減少は、蛋白質の変質が生じ、ファージが不活化することによって感染能を失ったことを示すため、容易に蛋白質の変質を検査することができる。よって、菌だけでなく、蛋白質が主成分である藻、かび、ウイルスなどへの効果を検査することができる。あらかじめ濃度を $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ (PFU/mL) に調整したファージ液 0.5 mL を供試材に滴下した後、カバーガラスを密着させた。これを 30℃ で 4 時間保持し、その後洗い出して二重寒天法によりファージ感染後、37℃ で 24 時間培養し、形成したプラークの数を計測し、活性ファージ数を求め、残存率を測定した。ファージ残存率が 5% 未満の場合は◎、5% 以上 20% 未満の場合は○、20% 以上 50% 未満の場合は△、50% 以上の場合は×と評価した。

【0098】

（9）耐変色性

JIS Z 2371 に準じて供試材に塩水噴霧試験を 1 日行い、試験前後の色差を色差計で測定した。△E が 1 未満の場合は◎、1 以上 3 未満の場合は○、3 以上 10 未満の場合は△、10 以上の場合は×と評価した。

【0099】

また、摺動摩耗試験 [相手材：SUJ2 ピン、荷重：5000 kgf/m²、3 cm × 100 往復、乾式] を行った供試材についても同様の塩水噴霧試験を行った。評価基準は、摺動摩擦試験を行わなかった場合と同じである。

【0100】

上述の方法により作製した各供試材を表 1 および表 2 に、その評価結果を表 3 に示す。なお、表 3 に記した総合評価では、4 種類の 4 段階評価結果から、最も悪い評価段階のものと評価した。

【0101】

【表 1】

10

20

30

供試材 No.	最表面機能層					
	種類	厚み (μm)	貫通孔面積率 (%)	溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{週}$)	自然 電位	表面硬度 (Hv)
1	F	0.005	0.5	0	—	>1000
2	A	10	0.5	0.01	貴	900
3	F	0.1	0	0	—	>1000
4	A	0.2	13	0.01	貴	900
5	A	0.1	0.5	0.01	貴	900
6	A	0.1	0.5	0.01	貴	900
7	A	0.1	0.5	0.01	貴	900
8	A	0.1	0.5	0.01	貴	900
9	A	0.1	0.5	0.01	貴	900
10	C	0.01	10	2	卑	650
11	E	0.05	0.01	0	—	<100
12	D	0.5	1	0.1	—	<100
13	E	0.2	0.1	0	—	<100
14	A	0.01	0.01	0.01	貴	450
15	A	0.01	0.01	0.01	貴	500
16	A	0.01	0.01	0.01	貴	700
17	A	0.01	0.01	0.01	貴	800
18	F	0.01	10	0	—	>1000
19	F	5	0.001	0	—	>1000
20	B	5	10	0	—	>1000
21	F	5	0.5	0	—	>1000
22	A	0.2	0.5	0.01	貴	900
23	B	0.2	0.5	0	—	>1000

【0102】

【表2】

供試材 No.	抗菌層			
	Ni含有量 (質量%)	P含有量 (質量%)	水素含有量 (質量%)	Ni溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{週}$)
1	92	3	0.05	15
2	92	3	0.05	0.01
3	92	3	0.05	0
4	92	3	0.05	50
5	73	3	0.05	0.05
6	99.95	0	0.05	35
7	86.95	13	0.05	0.1
8	92	3	0.00005	0.5
9	92	3	2	72
10	92	3	0.05	0.05
11	92	3	0.05	2.4
12	92	3	0.05	12
13	92	3	0.05	8.8
14	80	3	0.05	0.8
15	92	0.1	0.05	1.2
16	92	10	0.05	14
17	92	3	0.0001	14
18	92	3	0.9	45
19	92	1	0.05	0.1
20	92	3.5	0.05	25
21	92	3	0.001	25
22	92	3	0.1	11
23	92	3	0.05	4.8

【0103】

【表3】

供試材 No.	抗菌性	蛋白質 変質性	耐変色性	摺動摩耗後 耐変色性	総合評価
1	◎	◎	△	×	×
2	×	×	◎	◎	×
3	×	×	◎	◎	×
4	△	△	×	×	×
5	×	×	◎	◎	×
6	×	×	◎	◎	×
7	×	×	◎	◎	×
8	×	×	◎	◎	×
9	◎	◎	×	×	×
10	△	△	△	×	×
11	◎	◎	◎	△	△
12	◎	◎	◎	△	△
13	◎	◎	○	△	△
14	○	○	◎	△	△
15	◎	○	◎	○	○
16	◎	◎	◎	○	○
17	◎	○	◎	◎	○
18	○	○	○	○	○
19	○	○	◎	◎	○
20	○	○	○	○	○
21	◎	◎	○	○	○
22	◎	◎	◎	◎	◎
23	◎	◎	◎	◎	◎

【0104】

なお、表1において、最表面機能層の種類は、A：Crめっき、B：クロメート（酸化クロム）皮膜、C：亜鉛めっき、D：ジンクリッチペイント、E：アミノアクリル樹脂、F：TiN皮膜である。

【0105】

No. 11～23の供試材は、本発明の第1および第2のいずれの態様の要件とも満足する実施例であり、良好な抗菌性を有している。

【0106】

また、No. 1～10の供試材は、本発明の第1および第2のいずれの態様の要件も満足しない比較例であり、以下の不具合を有している。

【0107】

Ni, P, 水素含有量が本発明の要件を満足しない供試材（No. 5～9）のうちNo. 5～8の供試材では、抗菌性、蛋白質変質効果が不十分である。また、水素含有量が本発明の範囲を超えるNo. 9の供試材では、抗菌性、蛋白質変質効果は十分であるものの、耐変色性が低下しており、最表面機能層の作用が損なわれている。

【0108】

最表面機能層の貫通孔面積率、厚さ、成分溶出量が本発明の要件を満足しない供試材（No. 1～4, 10）では、抗菌性、蛋白質変質効果および／または耐変色性が不十分である。

【0109】

さらに、最表面機能層の含有金属がNiよりも貴の場合は、卑の場合よりも、抗菌性、蛋白質変質効果が優れており、表面硬度が優れるものでは、摺動摩耗試験後においても耐変色性が良好である。

【0110】

実験2

実験1と同様にして、最表面機能層がCrめっき皮膜の供試材、および酸化クロム皮膜の供試材を、夫々複数作製した。これらの供試材について、下記の条件で浸漬処理、または電解処理を施した。

【0111】

[浸漬処理]

浸漬浴に、塩酸にNaClを50g/Lの濃度で溶解させ、さらに水酸化ナトリウムでpHを調節したものを用いた。この浸漬浴を30℃とし、供試材を100～10000秒間浸漬した。この浸漬処理前後の浸漬浴中のNi濃度をICP発光分光分析法（検量線法）によって測定し、浸漬処理中のNi溶出量を上式（2）を用いて求めた。

10

【0112】

[電解処理]

最表面機能層をCrめっき皮膜とした供試材の作製時に使用したCrめっき浴を用い、温度30℃、電流密度0.1～15A/dm²、時間10～1000秒の条件で定電流陽極電解処理を行った。この処理中のNi溶出量を、上記浸漬処理と同じ方法で求めた。

【0113】

浸漬処理後の供試材、および電解処理後の供試材について、上記の（7）抗菌性評価、および（9）耐変色性評価を行った。結果を図3～図6のグラフに示す。

【0114】

20

図3および図4は、浸漬処理浴のpHを横軸に、浸漬処理時のNi溶出量を縦軸に採ったグラフである。また、図3中のポイントは、供試材の抗菌性評価結果を上記（7）の基準に従ってマークしており、図4中のポイントは、供試材の耐変色性評価結果を上記（9）の基準に従ってマークしている。

【0115】

図3を見ると、処理浴のpHが7を超える場合には、浸漬処理時のNi溶出量が少なく、この供試材の抗菌性も劣っていることから、上述のNi反応皮膜の除去効果が不十分であることが分かる。また、処理浴のpHが7を超えていても、処理時のNi溶出量が0.1μg/cm²を下回るような処理を行った供試材では、抗菌性が劣っており、Ni反応皮膜の除去が不十分である。

30

【0116】

また、図4を見ると、処理時のNi溶出量が100μg/cm²を超えるような処理を行った供試材では、耐変色性が劣っている。

【0117】

他方、図5および図6は、電解処理時の電流密度を横軸に、電解処理時のNi溶出量を縦軸に採ったグラフである。また、図5中のポイントは、供試材の抗菌性評価結果を上記（7）の基準に従ってマークしており、図6中のポイントは、供試材の耐変色性評価結果を上記（9）の基準に従ってマークしている。

【0118】

図5を見ると、処理時のNi溶出量が0.1μg/cm²を下回るような処理を行った供試材では、抗菌性が劣っており、Ni反応皮膜の除去が不十分である。

40

【0119】

また、図6を見ると、処理時のNi溶出量が100μg/cm²を超えるような処理を行った供試材では、耐変色性が劣っている。

【0120】

【発明の効果】

本発明は、以上の通り、微生物繁殖抑制作用を付与できる上記抗菌層に加えて、部材に要求される他の特性を付与し、かつ抗菌層による微生物繁殖抑制作用を阻害しない構成の最表面機能層を有する表面処理皮膜を設けたことで、従来にない特性を有する部材を提供することができた。

50

【0121】

例えば、本発明の部材は、最表面機能層の素材として、上述したクロム系化合物を採用することで、抗菌性に加えて、耐変色性にも優れたものとなるため、特に食品製造施設、厨房機器、トイレ、洗面台、水道などのサニタリー部品、洗濯機、乾燥機、冷却水用水路、船舳および船舶部品、水中構造物および海洋設備などに用いられる水回り用品などに好適である。

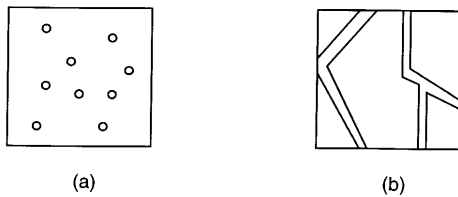
【図面の簡単な説明】

- 【図1】 本発明の部材に係る最表面機能層の表面に存在する孔の説明図である。
 【図2】 最表面機能層から抗菌層表面まで貫通する孔の説明図である。
 【図3】 実施例の供試材の浸漬処理条件と抗菌性の関係を示すグラフである。
 【図4】 実施例の供試材の浸漬処理条件と耐変色性の関係を示すグラフである。
 【図5】 実施例の供試材の電解処理条件と抗菌性の関係を示すグラフである。
 【図6】 実施例の供試材の電解処理条件と耐変色性の関係を示すグラフである。

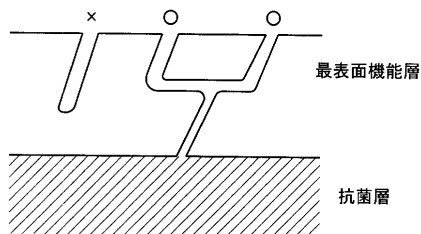
10

【図1】

最表面機能層表面の孔の例

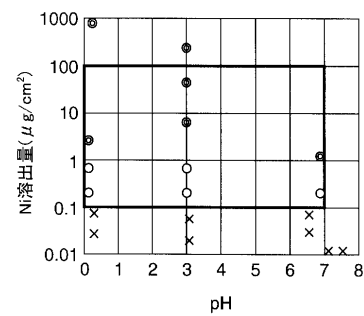


【図2】

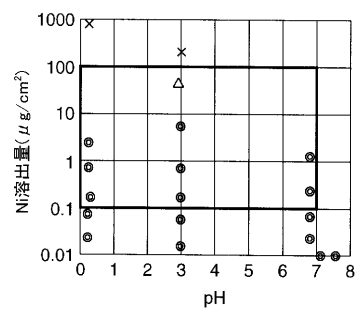


○が最表面機能層から抗菌層まで貫通する孔、
 ×が貫通しない孔である。

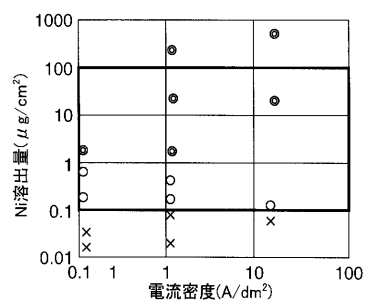
【図3】



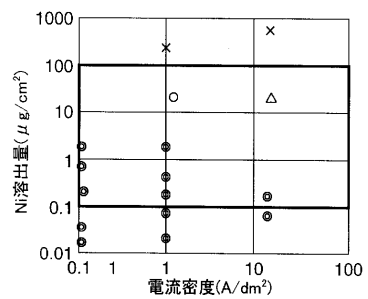
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 貞子

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特開平11-343592 (JP, A)
特開平08-099383 (JP, A)
特開平10-192779 (JP, A)
特開2000-198709 (JP, A)
特開平08-100273 (JP, A)
特開平11-342562 (JP, A)
特開平08-001079 (JP, A)
特開平10-329267 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00 ~ 30/00

B05D 1/00 ~ 7/26

A01N 59/16

A61L 2/16

B29D 9/00

B32B 1/00 ~ 35/00

C22C 19/03