青色半導体レーザを用いた肉盛技術による抗菌・抗ウイルス性銅コーティングに関する研究

西海綾人* 谷内大世* 辻篤史** 舟田義則*

COVID-19の流行により抗菌性や抗ウイルス製品の需要が増加している。銅メッキを行えば，製品に容易に抗菌・抗ウイルス性を付与できるが，密着性が低いために剥離し易い。そこで，高い密着性が期待できる青色半導体レーザを用いた肉盛技術による銅コーティングを試みた。SUS基板上にレーザ光出力,走査速度,粉末供給量など条件を変化させて銅コーティング実験を行った。その結果，レーザ肉盛によるコーティングでは基材成分との希釈を生じ，その状況はレーザ光出力や粉末供給量，レーザ走査速度によって変わるため，コーティング表層に含まれる銅の割合が変化することが明らかになった。また，コーティング表層の抗菌・抗ウイルス性を調べた結果，本研究で作製した銅の割合が最も低い60%のコーティングであっても抗菌・抗ウイルス性が十分に発揮されることがわかった。

キーワード:レーザ肉盛，抗菌・抗ウイルス性

A Study on Antibacterial and Antiviral Copper Coating Using Laser Metal Deposition with a Blue Diode Laser

Ayahito SAIKAI, Taisei YACHI, Atsushi TSUJI and Yoshinori FUNADA

Demand for antibacterial and antiviral products has increased with the coivd-19 epidemic. Copper plating can easily impart antibacterial and antiviral properties to products, but it tends to peel off due to low adhesion. Therefore, we attempted copper coating using laser metal deposition (LMD) with a blue diode laser, which is expected to yield high adhesion. Copper coating experiments were carried out on SUS substrates by varying parameters such as laser beam output, scanning speed and powder feed rate. The results showed that coating using LMD causes dilution with the base material component and that the dilution varies with the laser beam power, powder feed rate and laser scanning speed, thus changing the proportion of copper in the surface layer of the coating. The antibacterial and antiviral properties of the surface layers of the coatings were investigated, and the results showed that even the coating with the lowest copper percentage (60%) exhibited sufficient antibacterial and antiviral properties.

Keywords: laser metal deposition, antibacterial and antiviral properties

１．緒　　言

COVID-19の流行により抗菌性や抗ウイルス性を有する製品の需要が増加している。これら機能を発揮する元素として銅が知られている[1)]。銅を用いた抗菌・抗ウイルス性の付与方法として主にめっきが挙げられるが，工程中で発生する廃水処理が必要など，環境負荷が大きいことや[2)]，密着強度が低いために容易に剥離することが問題視されている[3)]。

そこで，本研究では環境負荷が少なく，密着性の高い層形成が可能なレーザ肉盛技術による銅コーティングを試みた。なお，レーザ肉盛技術では波長が近赤外線帯のレーザ発振器が一般的に使用されるが，銅に対しては反射率が70%と高いため，その適用が難しい。そのため，銅の反射率が15%程度と低い青色半導体レーザ発振器(波長：445 nm)を用いて銅コーティング実験を行った。そして，コーティング層の抗菌・抗ウイルス性を調査し，その適用性を検討した。

２．レーザ肉盛による銅コーティング

２．１　使用装置

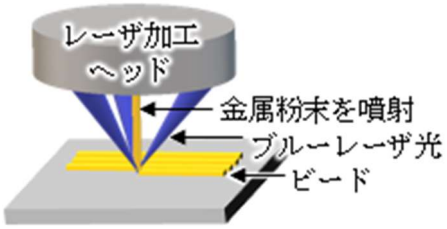
*機械金属部　**化学食品部

図1に本研究で使用した青色半導体レーザ発振器搭載のレーザ肉盛装置の概要と仕組みを示す。装置は㈱村谷機械製作所製のALPION Type Blueである。その仕組みは，加工ヘッドの軸中心から噴射供給する粉末を複数のレーザ光で溶融固化して肉盛コーティングなどを行うマルチビーム式である。基材への熱影響が少なく，粉末の材料特性をそのまま維持できることが特徴である[4)]。

(a)　装置外観と加工ヘッド

波長	445 nm
最大出力	300 W (100 W×3)
集光径	0.26 mm
形態	マルチビーム式(3本)

(b)　肉盛装置の仕様



(c)　レーザ肉盛技術の仕組み

図1　ブルーレーザ肉盛装置の概要と仕組み

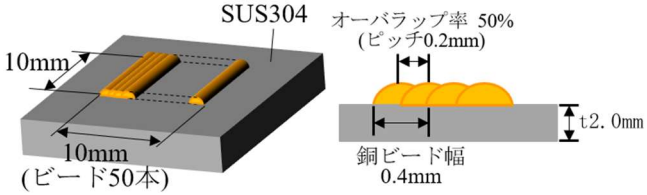


図2　試料概要

表1　試料作製条件

レーザ光出力(W)	90,120,150,180
走査速度(mm/s)	40,60,80
粉末供給量(mg/s)	10,20

２．２　試料の作製

コーティングは平均粒径φ30 μmのJX金属㈱製純銅粉末を用いSUS304板(板厚2 mm)上に，図2に示すように長さ10 mmで幅0.4 mm程度の肉盛ビードを0.2 mmずつオーバーラップさせながら50本のビードを並べることで10×10 mmの範囲でコーティングを行った。このとき，表1に示すようにレーザ光出力や走査速度，粉末供給量などのコーティング条件を変えた。

２．３　試験結果と考察

図3に粉末供給量が10 mg/sで一定の下，レーザ光出力や走査速度を変えてコーティングした試料の外観を示す。図中に示す12条件全てで剥離のない銅コーティングが可能であった。また，レーザ光出力が一定の場合，レーザ走査速度が増加すると銅色が薄くなった。これは，レーザ走査速度が増加すると単位加工長さ当たりに供給される銅の量が減少するためと考えられる。

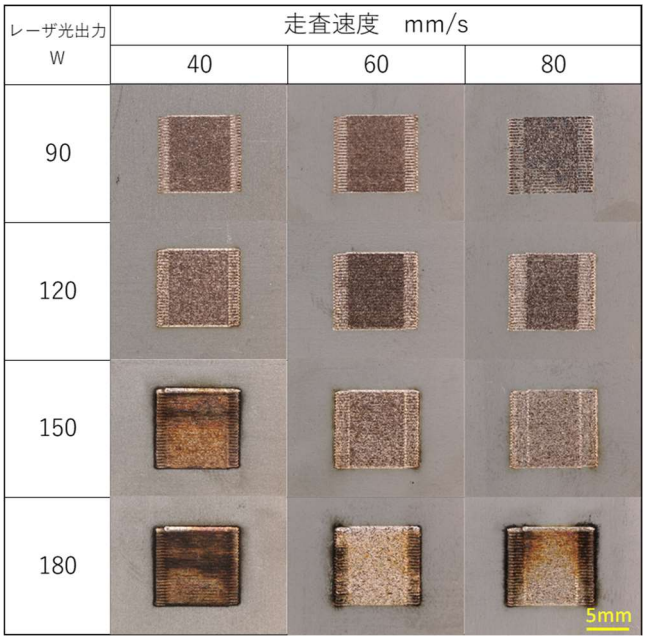


図3　粉末供給量10 mg/sで作製した試料の外観写真

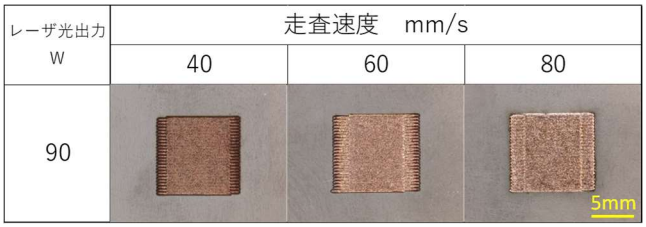


図4　粉末供給量20 mg/sで作製した試料の外観写真

また，レーザ走査速度が一定の場合，レーザ光出力が低い程，ビード幅が細くなった。そして，レーザ走査速度が80 mm/sで，出力が90 Wの場合では，ビード幅が細くなり過ぎ，ビード間に隙間が生じて下地が観察される部位が生じた。逆に出力が150 W以上の場合では，コーティング表面が黒くなった。これは，表面の酸化やヒュームの発生が原因であると考えられる。

図4に粉末供給量を20 mg/sに増やし，レーザ光出力を90 Wで一定としてレーザ走査速度を変えた場合の外観観察結果を示す。総じて銅色が濃くなり，金属光沢がはっきりと表れた。

コーティング条件によって光沢など表面の光沢が異なった原因を調査するため，試料表面の元素分析を行った。レーザ光出力が90 Wで粉末供給量が20 mg/s，レーザ走査速度が40 mm/sの条件でコーティングした試料について，蛍光X線分析装置XRF(㈱日立ハイテクサイエンス，EA6000VX)を用いて元素分析した結果を図5に示す。測定されたスペクトル波形から，コーティング表層に銅の他，鉄やクロム，ニッケルなど基材のステンレス鋼成分が存在していることがわかった。

他の条件で作製した試料についても同様にXRFを用いて元素分析を行い，その結果から，図6に示すようにコーティング表層に含まれる銅の割合を半定量解析した。レーザ光出力が最も低い90 Wで，粉末供給量が多い20 mg/sで，レーザ走査速度が最も遅い40 mm/sの条件で作製した試料でコーティング表層における銅の割合が95%と最も高くなった。逆に，レーザ光出力が最も高い180 Wで，粉末供給量が少ない10 mg/sで，レーザ走査速度が最も速い80 mm/sの条件で作製した試料で銅の割合が最も低くなり，60%まで低下した。条件が異なることによるコーティング表面の状況変化は，こうしたコーティング表層に含まれる銅の割合の変化が寄与していると考えられる。

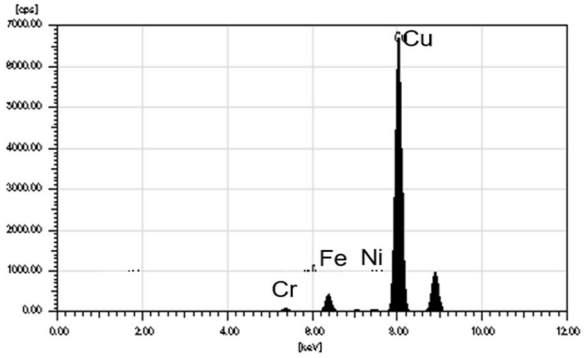


図5　試料のXRF測定結果

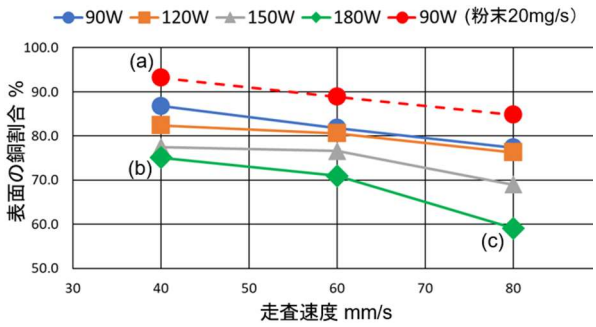


図6　走査速度，レーザ光出力と銅の割合の関係

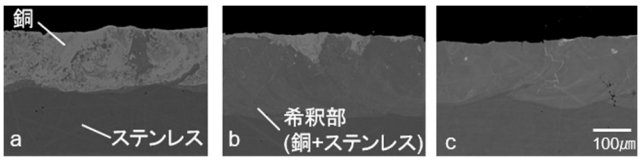
さらに詳細に調べるため，図6中で銅の割合が95 %および75%，60%を示すそれぞれの条件a，b，cで作製した試料について，その断面を高分解能分析走査電子顕微鏡(日本電子㈱，JSM-7001F)にて観察した。図7に得られた反射電子像を示す。いずれの条件でも厚さ100 μm以上のコーティングに伴う改質層が観察され，この部分は，基材が溶けてコーティング成分が基材のステンレス鋼成分が拡散し希釈されたと考えられる。そして，各像における改質層の明暗は条件によって異なり，条件aで最も明るく，条件cで最も暗い。この明暗は銅の成分割合に相応していると考えられる。条件bでは，条件aに比べてレーザ光出力が高いため希釈の度合いが強く，さらに，粉末供給量が少ないため，コーティング表層部に含まれる銅の割合が低下したと考えられる。一方，条件cでは，条件bに比べてレーザ走査速度が速く単位加工長さ当たりに供給される粉末量が減少したため，銅の割合も低下したと考えられる。

レーザ肉盛によるコーティングでは，基材の溶融による希釈を伴い，その状況は条件によって異なる。そのため，コーティング表層における銅の割合を変化させ，光沢など表面状態を変えたことがわかった。

3．　抗菌・抗ウイルス性

3．1　評価方法

コーティング層の抗菌性と抗ウイルス性を評価するため50×50 mmの試料を作製した。作製条件には，コーティング表層における銅の割合が95%，75%および



(a)銅の割合95%　(b)銅の割合75%　(c)銅の割合60%

図7　各条件断面の反射電子像画像

60%となる先述の条件a，b，cを選択した。

抗菌性試験についてはISO 22196を参考とし，黄色ブドウ球菌および大腸菌を用いてそれぞれ寒天培養法にて評価した。各菌の初期投入生菌数を2.5×10^4 cfu/cm^{2}とし，一定時間静置後の培地内の残存生菌数を計測することで抗菌性を評価した。抗ウイルス性試験についてはISO 21702を参考とし，インフルエンザウイルスを使用しプラーク法にて評価した。ウイルスの初期投入感染価を4.5×10^5 pfu/cm^{2}とし，一定時間静置後の残存感染価を計測することで抗ウイルス性を評価した。

なお，抗菌性と抗ウイルス性について，それぞれの活性値Rを以下の式から算出した。

$$R = log_{10} U - log_{10} A$$

ここで，Uは無加工試験片の生菌数(感染価)の平均値，Aは加工試験片の生菌数(感染価)の平均値である。そして，各活性値が2以上であるとき，抗菌性や抗ウイルス性を有すると判断した。

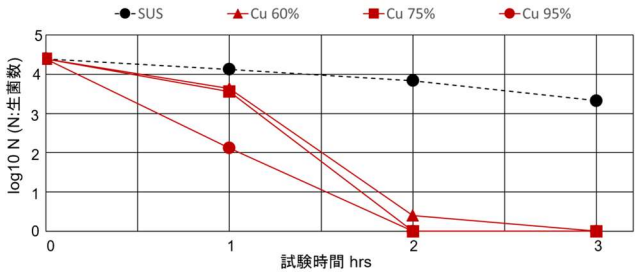


図8　大腸菌の抗菌性試験結果

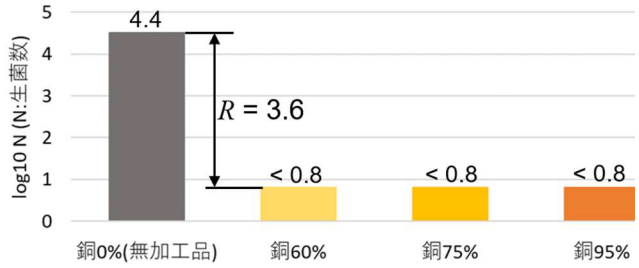


図9　黄色ブドウ球菌の抗菌性試験結果

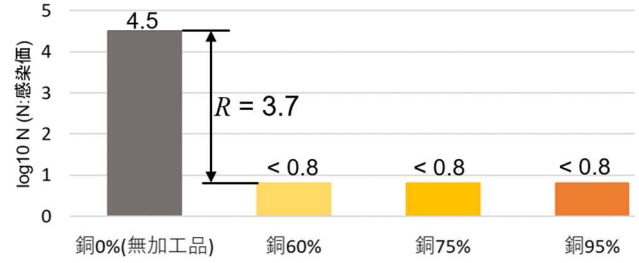


図10　抗ウイルス性試験結果

３．２　試験結果

大腸菌を用いた抗菌性試験の結果を図8に示す。1時間静置後の残存菌数は，無加工品で10^4以上であるのに対して，条件aの試料ではその半分まで減少した。2時間静置後の残存菌数は，無加工でまだ10^4程度であるのに対して，条件aおよびbの試料で検出限界近くまで減少した。そして，3時間静置後の残存菌数は，無加工品で2.1×10^3 cfu/cm^{2}であるのに対して，全ての条件の試料で検出以下まで減少した。これらの結果から，コーティング表層の銅の割合が高いほど，残存菌数は少なくなり，抗菌性は強いといえる。そして，3時間静置後では，いずれの試料についてもその抗菌活性値は3.2以上と算出でき，十分な抗菌性が認められた。

次に，黄色ブドウ球菌を用いた抗菌性試験について3時間静置後の結果を図9に示す。無加工品では，2.5×10^4 cfu/cm^{2}の生菌数が残存していた。これに対して3条件全ての試料について，残存菌数は検出限界以下まで減少した。このときの抗菌活性値は3.6以上と算出でき，十分な抗菌性を有すると判断した。

最後に，インフルエンザウイルスを用いた抗ウイルス性試験について24時間静置後の結果を図10に示す。無加工品では，3.2×10^4 pfu/cm^{2}の感染価が残存していた。これに対して，3試料全てで検出限界以下まで減少していた。このときの抗ウイルス活性値は3.7以上と算出され，十分な抗ウイル性を有すると判断した。

これらの結果から，レーザ肉盛による銅コーティングは抗菌性および抗ウイルス性を有することが明らかになった。そして，その性能は，銅の割合が60%のコーティングについても同様に保持されることがわかった。一方，銅の割合が60%のコーティングの場合，条件cからわかるようにレーザ走査速度を80 mm/sまで速めることが可能である。この場合，図11に示すようなドアノブを2分程度でコーティングできる。このこと

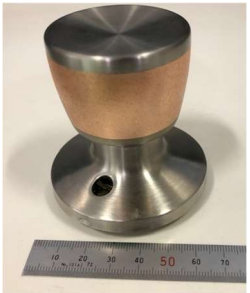


図11　ドアノブへの銅コーティング例

は，めっきに比べて生産性が極端に低いことが危惧されるレーザ肉盛コーティング技術であっても実用可能な生産性を有していることを示していると考えられる。

4. 結言

本研究より，以下の結果が得られた。

(1)ブルーレーザを用いた肉盛技術により，銅コーティングが可能である。

(2)レーザ光出力が高い程，単位長さ当たりの粉末供給が少ないほど，表面の銅の割合が低下する。その原因は基材との希釈である。

(3)レーザ粉体肉盛技術による銅コーティングの抗菌性と抗ウイルス性は，表面に含まれる銅の割合が60%程度で，抗菌・抗ウイルス性は十分に有する。

参考文献

1) 伴雅人. 抗菌・抗ウイルス・抗バイオフィルムとその表面処理動向. 表面処理技術, 2021, vol. 72, no. 5, p. 252-258.
2) 小坂幸夫. めっき排水の処理.表面処理技術, 1997, vol.48, no. 3, p. 242-245.
3) 森河務, 中出卓男, 横井昌幸. めっき皮膜の密着性とその改善方法. 表面処理技術, 2007, vol. 58, no. 5, p. 267-274.
4) 舟田義則. マルチビーム式高出力半導体レーザの開発とレーザクラッディングへの適用. レーザ加工学会誌, 2014, vol. 21, no. 1, p25-29.