

文章编号:1673-9981(2011)04-0239-04

# 抗菌不锈钢的研究与发展现状\*

邱庆忠,张中秋,宋景颜

广州中国科学院工业技术研究院,广东 广州 511458

**摘要:**综述了国内外各种抗菌不锈钢的研究进展,介绍了加铜和加银抗菌不锈钢、表面涂层抗菌不锈钢以及抗菌复合不锈钢板的抗菌机理、特点及制备方法。

**关键词:**抗菌不锈钢;制备技术;抗菌机理

**中图分类号:** TG142.71

**文献标识码:** A

为满足人们对厨房用具、公共设施、医疗器械等制品防菌、抗菌日益提高的需求,研究人员通过合金化、表面涂层或渗层处理等手段开发出各种具有抗菌性能的不锈钢产品。抗菌不锈钢兼有结构材料和抗菌功能材料的双重特点,具有优异的耐蚀性、成型性、相容性以及良好的光洁度、优良的机械加工性能、无毒、广谱抗菌、抗菌时效长、不产生耐药性等特点,是抗菌功能材料的重要发展方向之一。

## 1 国内外抗菌不锈钢的发展现状

20世纪90年代,日本日新制钢公司首先开发出含铜的低碳铁素体系抗菌不锈钢(17Cr-1.5Cu)、含铜马氏体系抗菌不锈钢(0.3C-13Cr-3Cu)和加工性良好的奥氏体型抗菌不锈钢NSSAM4<sup>[1]</sup>。

2000年日本川崎钢铁公司在SUS430不锈钢中添加银,制备出含银的抗菌不锈钢材料,并开发出奥氏体型加银抗菌不锈钢,这些含银不锈钢制品的主要销售对象是食品加工厂<sup>[2]</sup>。

2002年日本大阪府立工业专科学校将水雾化18-8型奥氏体不锈钢粉末与铜粉采用注射成型(MIM)工艺研制出加铜抗菌不锈钢。

2005年,台湾的Hong I. T.研究了含铜304抗菌不锈钢,结果表明,304抗菌不锈钢中铜的最佳加入量为3.5%<sup>[3]</sup>。此后,日本爱知制钢公司、日本深海金属株式会社、日本钢管公司、日本大同钢板株式

会社、新日本制铁株式会社以及美国维克费尔德里阿金公司先后研制出了在不同加工工艺下制得的抗菌不锈钢。

我国在抗菌材料领域的研究和应用虽然起步较晚,但在抗菌不锈钢的工艺性能研究和产品开发领域的发展迅速。

2000年以来,中国科学院沈阳金属研究所的杨柯研究员等人相继开发了0Cr17铁素体系抗菌不锈钢和0Cr18Ni9奥氏体系抗菌不锈钢,不仅从组织和性能上对抗菌不锈钢进行了研究,而且对抗菌不锈钢的抗菌特性进行了充分的研究,极大地推动了国内抗菌不锈钢的研究进展<sup>[4-7]</sup>,他们研制的0Cr18Ni9含钼抗菌不锈钢,无需时效热处理就具有优异的抗菌性能<sup>[8]</sup>。

张伟等人对含铜17-4PH不锈钢及3Cr13马氏体抗菌不锈钢的抗菌性能和机械性能进行了研究<sup>[9-10]</sup>。

倪红卫等人以CuO + NH<sub>4</sub>Cl为渗剂对0Cr18Ni9不锈钢表面进行化学渗铜处理,制备出具有优良抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌不锈钢<sup>[11]</sup>。

张安峰等人研究发现,含铜奥氏体抗菌不锈钢易于杀灭大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,杀灭鼠伤寒杆菌需要一定时间,而杀灭白色念珠菌需要较长时间<sup>[12]</sup>。

林浩等人对加铜1Cr13抗菌不锈钢进行研究时

收稿日期:2011-04-25

\* 基金项目:广东省佛山市高明区重点科技计划项目(2系列抗菌不锈钢的关键技术及其产业化)

作者简介:邱庆忠(1977-),男,江西赣州人,工程师,硕士。

发现,Cu的加入可细化晶粒,强化基体,提高硬度,减小钝化区间,降低耐蚀性能。

覃志伟等人利用沉积扩散法和化学镀制备出含银抗菌不锈钢<sup>[13-14]</sup>。张志霞等人研究出一种可用于食品加工工业、厨房、医疗卫生以及军队,特别是野战部队饮食装备的含铜铁素体抗菌不锈钢<sup>[15]</sup>。

时均增等人采用 Sol-Gel 法在 1Cr18Ni9Cu 表面制备出掺银的 TiO<sub>2</sub> 薄膜,制成具有高杀菌性能的抗菌不锈钢<sup>[16]</sup>。

2005 年太钢成功研制出铁素体抗菌不锈钢和奥氏体抗菌不锈钢,随后,上海宝钢、浙江兴利特钢有限公司、湖南泰鑫瓷业有限公司研制生产出各种具有抗菌性能的不锈钢制品。铁素体抗菌不锈钢 NSS-AM1 对各种细菌都具有良好的抗菌效果,特别是对金黄色葡萄球菌 MSRA、大肠杆菌和绿膜菌的灭菌率高达 99%~100%,用于全自动洗衣机、食品冷藏车、食品冷库以及商业厨房设备等方面效果非常好;马氏体抗菌不锈钢 NSS-AM2 适用于菜刀、厨房用剪刀等家用刀具的加工制作;奥氏体抗菌不锈钢 NSS-AM3 则适用于厨房器具、食品和医疗设施以及有关的设备。

为促进抗菌不锈钢的发展,我国在 JIS Z2801-2000《抗菌产品—抗菌活性和效果的试验》和 QB/T2591-2003《抗菌塑料—抗菌性能试验方法和抗菌效果》的基础上,制定了 GB/T24170-2009《表面抗菌不锈钢》的抗菌性能标准。表面抗菌不锈钢抗菌性能标准的制定,为抗菌不锈钢产品的开发与应用注入了新的活力。

## 2 抗菌原理

抗菌不锈钢的抗菌作用是:金属表面析出的抗菌金属离子,与细菌的细胞接触后损伤其细胞膜,使细菌的蛋白质凝固或损害其 DNA,破坏细菌细胞的正常组成和繁衍,达到阻止细菌生长繁殖或消灭细菌的目的。目前,普遍接受的金属离子抗菌机理有:接触反应、活性氧原理、酶结合以及电荷吸附等。

### 2.1 接触反应机理

与细菌接触的金属离子穿透细菌的细胞壁进入细胞内,并与其蛋白质上的-NH<sub>2</sub>基、-SH基及-COOH基反应,使蛋白质凝固,破坏细胞合成酶的活性令细胞丧失分裂繁殖的能力。当菌体失去活性后,金属离子又从菌体中游离出来,重复进行杀菌活动,从而保持持久的抗菌效果。

### 2.2 活性氧原理

某些金属如银和钛的离子能起催化活性中心的作用,在光的作用下,这类金属离子可激活空气或水中的氧,产生具有很强氧化还原作用的铈(Y)基,自由基(-OH)及活性氧离子(O<sup>2-</sup>)。破坏细菌体内脱氢酶-SH基,使细菌无法进行能量代谢而失去增殖能力。

### 2.3 酶结合

与细菌接触的金属离子穿透细胞壁进入细胞内,与细菌内的蛋白质、核酸中的巯基、氨基等发生反应,使细菌的蛋白质凝固,合成酶失去活性,造成微生物固有成分的破坏或产生功能性障碍,使细胞丧失分裂增殖的能力。

### 2.4 电荷吸附

异性电荷的吸引力约束了细菌的活动,使细菌的生存微环境紊乱失调,最终导致细菌发生“接触死亡”。异性电荷的吸引力还可使细菌的细胞壁和细胞膜发生变形,蛋白质和酶的作用受阻,代谢功能受损,细菌的细胞发生物理性穿孔,导致细胞质溢出,发生“溶解死亡”。

## 3 抗菌不锈钢的种类

抗菌不锈钢就是在不锈钢的冶炼过程中,加入适量具有抗菌效果的元素,经固溶时效热处理后,获得抗菌性能良好的不锈钢。金属离子的抗菌效果从强到弱排序为: Hg>Ag>Cd>Cu>Zn>Fe>Ni, 对人体安全性的排序为 Ag>Co>Ni>Al>Zn>Cu=Fe>Mn>Sn>Ba>Mg>Ca<sup>[17]</sup>。综合考虑金属离子的抗菌性和安全性可知:作为抗菌不锈钢材料的添加元素银离子最好,铜和锌次之。

## 4 抗菌不锈钢的制备方法

目前,抗菌不锈钢的制备方法主要有:(1)在不锈钢基体中整体添加抗菌金属元素;(2)不锈钢表面改性;(3)不锈钢表面涂层;(4)不锈钢与具有抗菌功能的金属板复合。

### 4.1 在不锈钢基体中添加抗菌元素

#### 4.1.1 添加铜元素

含铜抗菌不锈钢的基本冶炼工艺流程是:经转炉或电炉二次精炼冶炼出成分合格的不锈钢水,采用连铸技术将不锈钢水浇注成钢坯,然后进行热轧

或冷轧.制备含铜抗菌不锈钢还需在冶炼过程中添加比普通含铜不锈钢多0.5%~4.0%的Cu,并对钢坯进行特殊的热处理,使不锈钢基体中均匀地弥散分布可产生良好抗菌效果的Cu析出物.含铜抗菌不锈钢对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌等具有稳定的抗菌效果

#### 4.1.2 添加银元素

含银抗菌不锈钢中银的加入量约为0.040%.在含银抗菌不锈钢中,银的存在形式有Ag, Ag<sub>2</sub>O和Ag<sub>2</sub>S,其中Ag<sub>2</sub>O的抗菌性能最强,Ag<sub>2</sub>S的抗菌性能最弱<sup>[18]</sup>.银离子在抗菌不锈钢中以微粒子的形式均匀分布,不锈钢表面有足够的银离子溶出,具有持久的抗菌效果.用含银抗菌不锈钢加工制成的各种器件广泛应用于厨房用具、洗衣机、家用器具、医疗器械等方面.由于在基体中添加了银,会提高材料的制造成本.另外,银在含有H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, COS(羰基硫), Cl<sub>2</sub>, HCl, NO<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>的大气中及含硫化物和卤化物的水溶液中,易被腐蚀,会在其表面生成难溶于水的化合物;银对硫具有较强的亲合势,在室温下即可与硫化物气体(如H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>等)快速反应生成黑色的Ag<sub>2</sub>S,影响不锈钢制品的光洁度.

#### 4.2 表面改性制备抗菌不锈钢

表面改性制备抗菌不锈钢就是采用离子注入或化学、物理气相沉积等方法在普通不锈钢表面渗入铜、银、锌等抗菌元素,使普通的不锈钢表面改性而具有抗菌性.抗菌离子的注入一般分为以下几个步骤:(1)将不锈钢用砂纸打磨、抛光、丙酮清洗;(2)将处理后的不锈钢放在金属蒸气真空离子注入机中进行抗菌离子注入;(3)离子注入后进行抗菌处理.高温注入铜离子制备含铜抗菌不锈钢的方法是:在普通不锈钢中添加活化剂NH<sub>4</sub>Cl和渗铜剂CuO,在800℃以上保温一段时间,使高温下分解出来的活性铜离子渗透到不锈钢的表层.注入了铜离子的样品经特殊处理后,注入层生成了细小、分散的富铜相,析出的富铜相使得试样具有优良的抗菌效果.采用高温注入铜离子制备抗菌不锈钢无须熔炼,不受材料加工过程的影响,可以在不锈钢基体表面获得富铜相的抗菌层.

抗菌不锈钢的抗菌效果与注入的抗菌离子的种类和注入量有关,对于同一种抗菌离子而言,注入量越多,抗菌效果就越好.

#### 4.3 复合抗菌不锈钢板

将金属离子的抗菌性与不锈钢的力学性能、工艺性能相结合,将抗菌金属板与不锈钢板复合制成

复合抗菌不锈钢板.日本爱知制钢公司与日本深海金属株式会社合作开发出5层复合抗菌不锈钢.最外面的两层是具有很强耐腐蚀性的低碳马氏体不锈钢SUS410,里面两层锋利的刀刃是高碳马氏体不锈钢AUS8,两层AUS8之间是具有抗菌效果的不锈钢.这种复合抗菌不锈钢的表层柔软、容易加工,刀刃锋利,具有较强的抗菌能力(抗菌层含铜离子)并且较美观(各层材料的颜色不一样).

#### 4.4 表面涂层制备抗菌不锈钢

表面涂层抗菌不锈钢是将抗菌剂和具有光催化活性的钛或锌的氧化物涂覆在不锈钢表面.涂层型抗菌不锈钢是20世纪末才开发成功的功能型金属材料,早期的抗菌剂为有机抗菌剂,耐热性差,具有一定的局限性.日本钢管公司利用无机抗菌剂开发出了抗菌预涂层钢板.目前应用较多的是利用磁控溅射技术在不锈钢表面沉积或覆盖一层抗菌金属.

## 5 结 语

抗菌不锈钢具有良好的抗菌功能和长效抗菌性,在国外已经工业化生产,并在食品、医疗、卫生领域得到广泛应用,其中铁素体型抗菌不锈钢主要应用于洗衣机、餐具、厨房用具,奥氏体型抗菌不锈钢主要应用于厨房、家电、医疗器具.国内在抗菌材料领域的研究和应用起步较晚,但发展迅速,随着人民生活水平的不断提高和防菌抗菌意识的不断增强,抗菌不锈钢的应用前景将更加广阔.

#### 参考文献:

- [1] 铃木聪,石井藤己,平松植人,等.高加工用オ-ステナイト系抗菌ステンレス鋼NSSAM-4の開発[J].日新制鋼技報,2001(81):21.
- [2] 朱敏之.日本川崎制鉄的不锈钢生产工艺特点与新产品开发[J].特钢技术,2004(2):48-49.
- [3] HONG I T, KOO C H. Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS304 stainless steel[J]. Materials Science and Engineering, 2005, 393A: 213-222.
- [4] 吕曼祺,陈四红,董加胜,等.铁素体抗菌不锈钢杀菌过程与机理初探[J].金属功能材料,2005(6):10-13.
- [5] 杨柯,陈四红,董加胜,等.铁素体抗菌不锈钢的抗菌特性[J].金属功能材料,2005,12(6):6-9.
- [6] 陈四红,吕曼祺,张敬党,等.含Cu抗菌不锈钢的微观组织及其抗菌性能[J].金属学报,2004(3):314-318.
- [7] 杨柯,董加胜,陈四红,等.含Cu抗菌不锈钢的工艺与耐腐蚀性能[J].材料研究学报,2006,20(5):523-527.

- [8] 敬和民, 吴欣强, 刘永前, 等. 含铈不锈钢的抗菌性能[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(2): 223-226.
- [9] 李宁, 文玉华, 张伟, 等. 高铜马氏体不锈钢的抗菌性能[J]. 特殊钢, 2003(4): 29-30.
- [10] 张伟, 李宁, 胥永刚, 等. 3Cr13Cu3 马氏体不锈钢抗菌性能[J]. 特殊钢, 2004(2): 27-28.
- [11] 倪红卫, 但智钢, 许伯藩, 等. AISI304 不锈钢渗铜后的微观组织及抗菌性能[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(5): 42-46.
- [12] 张安峰, 乔继英, 李利军, 等. 奥氏体抗菌不锈钢的微观组织及抗菌性能[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(5): 670-672.
- [13] 林浩, 尹月, 王小丽. 含铜抗菌马氏体不锈钢的组织与性能[J]. 金属功能材料, 2007, 14(2): 14-17.
- [14] 覃志伟, 王蕾, 许伯藩, 等. 沉积扩散法制备含银抗菌不锈钢工艺研究[J]. 材料保护, 2006, 39(8): 32-34.
- [15] 张志霞, 林刚, 徐洲. 含铜铁素体抗菌不锈钢中抗菌相的析出行为[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(5): 93-96.
- [16] 时均增, 冯旺军, 耿丹. 含铜奥氏体抗菌不锈钢组织与性能研究[J]. 新技术新工艺, 2010(8): 74-76.
- [17] 石黑文康, 西川武, 天野良三, 等. 抗菌ぬへき开登[J]. Mater Japan, 1999, 38(1): 64-66.
- [18] 横田毅, 栢原美佐子, 佐藤进, 等. 具有抗菌性能的不锈钢及其制造方法: 中国, 1272889A[P]. 1999-06-03.

## Research and development Status of anti-bacterium stainless steels

QIU Qingzhong, ZHANG Zhongqiu, SONG Jingyan

*Institute of Industry Technology, Guangzhou & Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, China*

**Abstract:** The recent development and research progress of anti-bacterium stainless steels is reviewed. Anti-bacterium mechanism, characteristics and manufacturing technology of Cu-bearing stainless steels, Ag-bearing stainless steels, coated anti-bacterium stainless steels and anti-bacterium composite stainless steels are explored.

**Key words:** anti-bacterium stainless steels; manufacturing technology; anti-bacterium mechanism