



Title	Corrosion control and antibacterial activity of copper-coated iron-based materials made by super-spread wetting of liquid copper into surface fine crevice structure
Author(s)	Seo, Beom-Deok
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92944
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (徐 範 德)	
Title	Corrosion control and antibacterial activity of copper-coated iron-based materials made by super-spread wetting of liquid copper into surface fine crevice structure (表面微細クレバス構造への液体銅の特異拡張濡れにより作製した銅被覆鉄系材料の腐食抑制と抗菌作用)
Abstract of Thesis This dissertation introduced a novel approach for enhancing copper surfaces on different iron-based materials using laser irradiation and super-spreading wetting properties of liquid copper. The study evaluated the effectiveness of this method in enhancing different performance criteria such as corrosion resistance, antimicrobial properties, and degradation rate. Chapter 1 provided brief descriptions of the background, and also presented the objective of this research. Chapter 2 presented a method for coating copper on carbon steel with a fine surface crevice structure using laser irradiation and super-spread wetting property of liquid copper. The study investigated several characteristics of the coated surface, including its surface morphology, chemical composition, roughness, wettability, ability to release copper ions, and antibacterial efficacy against <i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>) and <i>Staphylococcus aureus</i> (<i>S. aureus</i>). The coating exhibited good adhesion and a microstructure, with a thickness of approximately 20–40 μm. The results demonstrated that both all and 48% copper coatings achieved a 99.99% and about 98% reduction in both <i>E. coli</i> and <i>S. aureus</i>, respectively. Chapter 3 aimed to improve the corrosion resistance of carbon steel coated with copper to expand the range of applications for the newly developed coating method. The obtained coating had a metallic Cu composition containing a minor fraction of Cu₂O, with a fine crevice structure on the surface and a dense inner layer with 0.1% porosity and a thickness of 337 ± 10 μm. The Cu coating exhibited excellent adhesion to the carbon steel substrate and provided a barrier against galvanic corrosion for at least 336 h in an aqueous chloride solution. Furthermore, the Cu coating exhibited antibacterial activity and inhibited biofilm formation of <i>E. coli</i> and <i>Staphylococcus epidermidis</i> (<i>S. epidermidis</i>) by releasing bactericidal Cu ions. Chapter 4 aimed to enhance the localized corrosion resistance and antibacterial properties of biomedical stainless steel by fabricating Cu patterns on 316L stainless steel using the super-spread wetting property of liquid copper. The Cu patterns were able to dissolve preferentially from the substrate matrix, resulting in the maintenance of the localized corrosion resistance of the substrate through the sacrificial anode effect of the Cu patterns. Furthermore, the eluted Cu ions had an antibacterial effect against <i>E. coli</i> and <i>S. epidermidis</i>, due to their ability to destroy the structure of the proteins and cell walls of bacteria. Chapter 5 investigated biodegradable pure iron partially coated with copper using super-spread wetting properties to increase degradation rate and antibacterial properties. The partial copper coating demonstrated a 6.7–6.9 times higher corrosion rate than the original substrate due to selective elution of Fe ions through galvanic corrosion. Cu exhibited a significant contact-killing effect, resulting in >4.0 log reduction of <i>E. coli</i> and <i>S. epidermidis</i> within 24 hours. The study concluded that partial copper coating using super-spread wetting properties is an effective method to increase degradation and improve antibacterial properties for iron. Chapter 6 presented a summary of the dissertation. The dissertation proposes a new approach to treat iron-based materials using super-spreading wetting properties of liquid copper into fine surface crevice structure. This study highlights the potential of copper coatings for various applications, such as preventing bacterial infections and controlling corrosion. The findings suggest that liquid copper offers a promising avenue to create coatings with enhanced corrosion control and antibacterial activity properties. However, further research is necessary to investigate the long-term corrosion resistance, toxicity, and mechanical properties. This study opens up exciting avenues for future research on sustainable coating solutions.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (徐 範徳)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	准教授	鈴木 賢紀
	副 査	教授	藤本 慎司
	副 査	教授	吉川 健
	副 査	教授	小泉 雄一郎
論文審査の結果の要旨 医療分野など衛生に配慮すべき環境において、バイオフィルムの発生抑制は重要な課題である。銅は高い抗菌性を持つことから、医療材料や各種の構造部材の露出表面に対する抗菌性向上のために銅を表面被覆する様々な手法が提案されている。しかし、既存の方法では廃酸処理の問題や被覆厚さを十分確保できない等の課題がある。そこで本研究は、金属表面に形成された微細構造に対して液体金属が毛細管現象によって選択的に濡れ広がる「特異拡張濡れ」現象を利用して、鉄を基板とした材料の表面へ金属銅を被覆させる方法を新たに考案し、銅を被覆することによる種々の鉄系材料の腐食性、抗菌性の向上を目指した特性評価を詳細に行っている。得られた成果は次の通りである。 (1) レーザ照射によって炭素鋼基板の表面に微細なクレバス構造を形成し、基板上に供給した金属銅とともに還元雰囲気下で加熱すると、特異拡張濡れによって炭素鋼のクレバス構造上へ銅を被覆できることを明らかにしている。さらに、銅の供給量を調節することによって被覆率を制御できることを見出している。銅を被覆した炭素鋼に対して、表面形態、濡れ性、塩化物イオンを含む水溶液中での銅イオン溶出および抗菌作用の評価を行い、銅を基板のほぼ全面に被覆した場合のみならず、基板面積の約半分へ選択的に被覆した場合にも、大腸菌と黄色ブドウ球菌の個体数が 24 時間以内に 2%以下にまで減少することを明らかにしている。 (2) 炭素鋼基板の全面に微細クレバス構造を形成し、銅の供給量を調節することによって、鉄の露出がない銅の緻密な被覆層を形成できることを明らかにしている。また、銅被膜層が塩化物イオンを含む水溶液中で 300 時間以上の耐腐食性を示すこと、および銅イオンの溶出がバイオフィルム形成を抑制することを見出している。 (3) レーザ照射によって 316L ステンレス鋼の表面にパターン形成した微細クレバス構造へ、特異拡張濡れによって銅を選択的に被覆できることを明らかにしている。また、銅被覆していない部分の表面には酸化被膜の形成を確認している。上記の被覆処理を施したステンレス鋼に対する腐食性および抗菌性評価の結果、人工唾液溶液中では主に銅のアノード溶解反応が生じ、ステンレス鋼基板の腐食が抑制されることを示すとともに、銅イオンの溶出によって大腸菌および表皮ブドウ球菌に対する優れた抗菌作用が発現することを見出している。 (4) 鉄の生体環境内での溶解促進と抗菌性付与を目指して、純鉄基板の表面に微細クレバス構造を形成し、銅の供給量を調節して鉄を一部露出させた銅被覆鉄基板を作製し、模擬生体溶液における溶解性と抗菌性の評価を詳細に行っている。特に、溶出イオンに対する吸光分析と電気化学測定を同時に行う原子吸光分光電気化学測定の結果、自然電位が銅よりも低い鉄の溶解が促進され、鉄基板と銅の接触によって局部腐食が生じることを明らかにしている。また、同材料が顕著な接触抗菌効果を示すことを確認している。以上より、銅の部分被覆は鉄の溶解促進と高い抗菌性を同時に満たす有効な手段であることを見出している。 以上のように、本論文は液体金属の特異拡張濡れ現象を利用して鉄系材料の全面または一部へ銅を選択的に被覆する新たな材料学的手法を提示し、様々な鉄系材料に対して抗菌作用の付与および腐食性の制御が可能であることを示している。本論文で得られた知見は、新たな表面被覆手法の開発の可能性をさらに拓くことから材料工学の発展に寄与するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。			