開発裏話

～窒素吸収処理を利用した Ni フリーステンレス鋼 製品の製造技術の開発～

黒田 大 介¹⁾ 塙 隆 夫^{**} 山本 玲 子²⁾
横山 敦 郎^{***} 織田 直 樹^{****}

1. 開 発 の 背 景

1 mass% (以下, %) 程度の窒素 (N) を含む高濃度窒素ステンレス鋼は高い力学的強度と耐食性を有しており, 海洋構造物や化学プラントの材料として主に使用されてきた材料である。一般構造物材料よりも高い耐食性を有する 316 L ステンレス鋼, Co-Cr 合金, Ti-6Al-4V ELI 合金などが工業用材料から生体材料へ転用されたように, 金属アレルギーの原因物質として問題視されている Ni のかわりに無毒性の N で耐食性を改善した高濃度窒素ステンレス鋼 (Ni フリーステンレス鋼) も生体材料への転用が試みられている。近年, 国内外で Ni フリーステンレス鋼の研究, 開発が精力的に進められているが, 素材製造や製品までの二次加工に特殊な設備や技術が必要とされるため, 医療分野だけでなく民生分野においても未だ実用化されていない。意図的に N を鋼に含有させる場合, 予め N を含有する原料を溶解してインゴットを得る方法と溶解したインゴットに後から N を拡散により吸収させる方法のいずれかが使用される。現在販売されている Ni フリーステンレス鋼は前者の方法により製造されている。しかし, この方法では前述したように製品を低コストで大量生産することは不可能であるため, 筆者らは後者の方法と成形, 機械加工を組み合わせた Ni フリーステンレス鋼製品の製造プロセスの開発を試みることにした。

2. 開発における問題点～素材から N 吸収処理まで～

Ni フリーステンレス鋼製品の新しい製造技術を開発するにあたり, 素材製造コストおよび成形加工コストの低減と耐食性, 耐食性および生体適合性の改善を目標とした。筆者ら

は, 新技術を開発するにあたり既存のステンレス鋼よりも Cr 量を増加させることで N 吸収の効率を高め, かつ Cr, Mo の添加により耐食性を改善した 2 つの Ni フリーフェライト型ステンレス鋼 (Fe-24Cr 合金, Fe-24Cr-2Mo 合金) を新しく設計し, 高周波真空溶解炉によりそれぞれの合金について重量 20 kg のインゴットを溶製した。この時点までは順調に研究は進んだが, 設計合金は既存合金よりも Cr を若干多く含有する合金であったため鍛造条件と切削条件の最適化にかなりの時間を費やすことになった。開発した製造プロセスでは, N を吸収させるために 1473 K の高温で長時間 N₂ ガスと製品を接触させる。したがって, 加熱による結晶粒粗大化を抑制するためには N 吸収処理前の初期粒径を鍛造時にできるだけ小さくする必要があった。また, 鍛造後の機械加工性を向上させるためにも結晶粒微細化が必要であった。鍛造工程や焼鈍温度の最適化により N 吸収処理後でも 80 μm 以下の結晶粒径を確保できるようになった (図 1)⁽¹⁾。現在でも引張試験片加工に NC 旋盤を使用しているが, 研究の初期段階では粘性的な切りくずがチップ先端に付着することによるチップ破損 (図 2), 粗大結晶粒に起因する加工時の試験片座屈などに悩まされた。チップ材質, チップ取り付け角度, 工作物回転速度, チップ送り速度などの検討と結晶粒微細化によりこれらの問題を解決することができた。上記の問題を解決するために蓄積したデータの多くは, 現在でも製品化プロセス構築のための重要なノウハウとなって役立っている。本技術で使用する N 吸収処理装置は非常に簡単な構造であるため (図 3), 各種試験片が仕上がるまでには既に完成しており, 早速 N 吸収処理実験に取りかかった。予め検討しておいた N 吸収処理条件で問題なく試験片に N が吸収され, 予想していた以上の高い力学的特性⁽¹⁾ (図 4), 耐食

* 物質・材料研究機構; 生体材料研究センター: 1) 研究員 (〒305-0044 つくば市並木1-1)
2) 主任研究員

** 東京医科歯科大学教授

*** 北海道大学講師; 歯学部

**** デンツプライ三金株式会社主幹研究員

Background—Development of Manufacturing Technique of Nickel-Free Stainless Steel Product with Nitrogen Absorption Treatment—; Daisuke Kuroda*, Takao Hanawa**, Akiko Yamamoto*, Atsuro Yokoyama***, Naoki Oda**** (*National Institute for Materials Science, Tsukuba. **Tokyo Medical and Dental University, Tokyo. ***Hokkaido University, Sapporo. ****Dentsply-Sankin K.K., Tokyo)

Keywords: Ni-free stainless steel, nitrogen adsorption, manufacturing process, biomaterial mechanical property, corrosion resistance (まてりあ第43巻 2 号 139-141 頁「新技術・新製品」掲載)

2005 年 5 月 6 日受理

図1 N吸収処理したFe-24Cr-2Mo合金線材(φ1mm)のミクロ組織.

図2 研究の初期段階で破損したチップと切削条件改良後に作製した引張試験片.

図3 N吸収処理装置の概略図.

性⁽²⁾, 細胞親和性⁽³⁾, 生体親和性を付与することが明らかになった. このようにして, 2年足らずの短期間で窒素吸収処理を利用したNi フリーステンレス鋼製品の製造技術を開発することができた.

3. 開発を振り返って

新しい材料や製造プロセスを開発する場合, 対象とする材料や技術の情報が少ないほど膨大な数の実験を行うことになる. 特に金属材料の場合では, 基礎的な物性評価の前に溶解, 鍛造, 成形, 機械加工などの工程により試験片を作製する必要があるため, 論文, 発表などでは触れられないこれらの工程が成功の鍵を握っていると言っても過言ではない. 筆者らの開発した技術においても試験片作製までの工程で最も問題が多く発生し, それらの解決に相当の時間を費やした. 筆者らは幸いにも経験豊富な技術スタッフと設備に恵まれており, 合金組成の探索, 鍛造条件の検討(図5)などを小ロットで迅速に行える環境が整っていたため短期間で製造プロセス開発が可能となった. 現在, 開発技術の実用化に挑戦し

図4 N吸収処理したFe-24Cr-2Mo合金線材(φ1mm)の力学的特性.

図5 当機構における鍛造, 圧延試験風景.

ているが, 克服しなければいけない課題がどんどん発掘されてきており, まだまだ苦悩の日々が続きそうである.

この紙面をお借りして, 本技術の問題解決にご尽力を頂いた物質・材料研究機構超鉄鋼研究センター技術開発チームの佐久間信夫氏, 岩崎 智氏, 檜原高明氏, 小林正樹氏, 黒田秀治氏, 中里浩二氏, 藤原昌樹氏, 同機構分析ステーションの小林 剛氏に心より感謝申し上げます.

文 献

- (1) D. Kuroda, T. Hanawa, T. Hibar, S. Kuroda and M. Kobayashi: Mater. Trans., **45**(2004), 112-118.
- (2) D. Kuroda, S. Hiromoto, T. Hanawa and Y. Katada: Mater. Trans., **43**(2002), 3100-3104.
- (3) A. Yamamoto, Y. Kohyama, D. Kuroda and T. Hanawa: Mater. Sci. & Eng. C, **24**(2004), 737-743.