

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560093

研究課題名(和文) 固相窒素吸収により表面高窒化した生体適合型ステンレス鋼および 型チタン合金の創製

研究課題名(英文) Development of biocompatible stainless steel and beta-type Ti alloy with high-nitrogen surface layer made by solution nitriding

研究代表者

植松 美彦 (Yoshihiko, Uematsu)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：80273580

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：ステンレス鋼SUS304と 型Ti合金を高温の窒素中で焼鈍することにより、表面近傍に窒素が拡散するとともに窒化物が析出し、表面硬度が上昇した。いずれも摺動特性の悪い材料であるため、表面硬度の上昇は耐摩耗性の面で工学的重要性が大きい。また、SUS304は表面硬化で大気中の疲労強度が大きく向上した。一方で、鋭敏化現象によって腐食環境下での疲労強度は減少した。窒素中焼鈍後の後熱処理によって鋭敏化はある程度抑制できるが、完全な抑制は困難であった。 型Ti合金については、表面硬度の上昇にもかかわらず、熱処理中の結晶粒粗大化によって大気中の疲労強度が減少した。

研究成果の概要(英文)：Biocompatible stainless steel and beta-type Ti alloy with high-nitrogen surface layer were fabricated by solution-nitriding method. Type 304 stainless steel and beta-type Ti alloy were solution nitrided at high temperature. Solution nitriding resulted in the formation of surface-hardened layer, which was beneficial for wear resistance. In Type 304, fatigue strengths in laboratory air were highly improved by solution nitriding due to the surface-hardened layer. However, precipitation of chromium nitrides (CrN) occurred during solution nitriding, resulting in the formation of Cr-depleted zone along grain boundary. Consequently, corrosion fatigue strengths in 3%NaCl solution decreased compared with un-treated material. Solution-nitrided beta-type Ti alloy exhibited lower fatigue strengths in laboratory air than un-treated material due to the severe grain growth during solution nitriding.

研究分野：材料強度学

キーワード：疲労 腐食疲労 窒素固溶 表面硬化 窒化物析出

## 1. 研究開始当初の背景

(1) オーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性や加工性に優れることから、原子力機器を始め多くの機械構造物で利用されている。特に SUS304 鋼は SUS316 等に比べて比較的安価であり、多方面で使われている。しかし、SUS304 の化学組成 18Cr-8Ni はオーステナイト安定化元素の Ni 量が少ないため、オーステナイト相は準安定であり、比較的容易に加工誘起マルテンサイト変態が生じてしまう。Ni は高価なため、Ni に替わるオーステナイト安定化元素として窒素 (N) が注目されている。近年、九州大学の土山、高木らのグループは、固相窒素吸収法によってステンレス鋼に窒素を固溶させることで高窒素ステンレス鋼を作製している。この手法はいわゆる窒化ではなく、窒素雰囲気中で焼鈍する事で、固相状態の材料に窒素を拡散、固溶させる手法である。すなわち、鋼中の Cr が消費される事はない。同手法により土山らは、少ない Ni 量のままオーステナイト相の安定化させたのみでなく、窒素固溶による耐食性や強度特性の向上も報告している。しかし同手法の問題点として、窒素の固体内への拡散を利用しているため、対象とする試料は薄膜か微小寸法に限られ、バルク材料には適用できないと指摘されている。

(2) 生体用材料の観点からは、ステンレス鋼は耐食性が高いため、生体内で利用されるが、特に東洋人にとって Ni は金属アレルギー性を有することが報告されている。したがって、Ni の少ない、あるいは Ni フリーの高窒素ステンレス鋼が生体用材料として期待されている。一方耐食性の高い  $\beta$  型 Ti 合金は、弾性係数が 60~80GPa 程度と低く、耐食性にも優れるために生体用材料に適しているとされる。これは、骨の弾性係数は 10~30MPa 程度であるが、例えば骨よりも著しく高い弾性係数を有する金属を人工骨として用いた場合、人工骨が過度に応力を負担する結果、骨再生が阻害される現象が生じるためである。しかし低弾性係数の  $\beta$  型 Ti 合金は、 $\alpha$  型や  $\alpha+\beta$  型の Ti 合金よりも強度に劣るため、時効によって  $\alpha$  相を析出させて高強度化して用いるのが一般的である。しかし、 $\alpha$  相の析出によって高強度化すると同時に弾性係数も上昇するため、低弾性係数という有効性が失われるという問題点があった。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究は、固相窒素吸収法の新たな利用法としてバルクなステンレス鋼あるいは  $\beta$  型 Ti 合金に適用し、表面改質することで生体適合性を有する表面高窒素型のステンレス鋼と  $\beta$  型 Ti 合金を創製することが目的である。応力勾配を有する部材に対してはバルクな改質を行う必要はなく、表面改質が疲労強度の向上に有効である。ステンレス鋼の場合、同手法により表面を高窒素化することで、

Ni 含有量を抑えたまま耐食性と疲労特性に優れる材料の開発が可能である。また  $\beta$  型 Ti 合金の場合、固相窒素吸収によって  $\alpha$  相が析出すると報告されている。したがって、本手法により、 $\beta$  型 Ti 合金の表面層のみに  $\alpha$  相を析出させることで、バルクには低弾性係数を保ちつつ、表面を高強度化した生体適合性の  $\beta$  型 Ti 合金の開発が可能と考えられる。

## 3. 研究の方法

(1) 基材となるステンレス鋼および  $\beta$  型 Ti 合金の基礎的疲労挙動の把握するため、大気中のみでなく、腐食槽を具備した疲労試験機を用い、3%NaCl 溶液を用いた腐食環境下における疲労試験を実施する。SUS304 は小野式回転曲げ疲労試験、 $\beta$  型 Ti 合金は油圧サーボによる四点曲げ疲労試験を行う。

(2) 真空焼鈍炉に窒素ガスを封入し、試料を入れた状態で昇温して窒素固溶処理を行う。昇温した状態で窒素圧が 1 気圧となるように調整し、処理温度と処理時間の影響を検討する。また、固相窒素吸収処理を施した試料を用い、大気中ならびに塩水中における回転曲げもしくは曲げ疲労試験を実施する。

(3) 固相窒素吸収処理後の後熱処理として、再溶体化処理 (RST: Re-Solution Treatment) を施す。また、固相窒素溶処理を施している炉から直接水中に試料を落とす焼き入れ処理 (QT: Quenching Treatment) を施した試料を用意し、同様に疲労試験を実施する。

## 4. 研究成果

(1) 表面高窒素化した SUS304 材の疲労挙動

### ①組織様相

SUS304 は窒素ガス雰囲気中で 1200°C・30 時間保持後炉冷した材料を炉冷 (AT) 材と呼ぶ。炉冷材の表面には CrN が生成するため、CrN を再固溶する目的で炉冷材を大気中で再度 1200°C・1 時間保持後水冷した。これを再溶体化 (RST) 材と呼ぶ。さらに、納入材を窒素ガス雰囲気中で 1200°C・24 時間保持後急冷した材料を準備した。これを急冷 (QT) 材と呼ぶ。図 1 に炉冷材、再溶体化材および急冷材の試料表面の SEM 組織写真を示す。炉冷材 (図 1(a)) および再溶体化材 (図 1(b)) では、表面近傍に析出物が確認されたのに対し、急冷材 (図 1(c)) では析出物は観察されなかった。EDX で析出物を分析した結果、炉冷材では CrN、再溶体化材では Cr、Mn 系の酸化物であることが確認された。

### ②硬さ分布および窒素濃度分布

各材料の横断面で測定した、表面からの硬さ分布を図 2 に示す。図には未処理材の硬さ (168 HV) も破線で併記した。いずれの熱処理材も、表面近傍硬さは未処理材より上昇している。なお再溶体化材では、表面の CrN が分解して内部に拡散するため、炉冷材および急冷材より硬化層は若干深くなる傾向が見

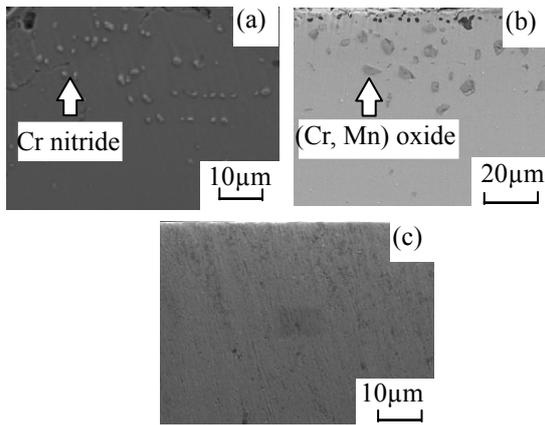


図1 組織様相(a) AT, (b) RST, (c) QT

られた。EPMAによる各材料の窒素濃度の計測結果を図2に併示している。いずれの材料も窒素のX線強度は、表面から内部方向に向かって減少し、窒素濃度分布は硬さ分布と対応している。図1で示した巨視的な析出物の有無にかかわらず、硬さや窒素濃度の分布はいずれの材料もほぼ同程度であり、硬さの上昇は主として窒素固溶に起因すると考えられる。

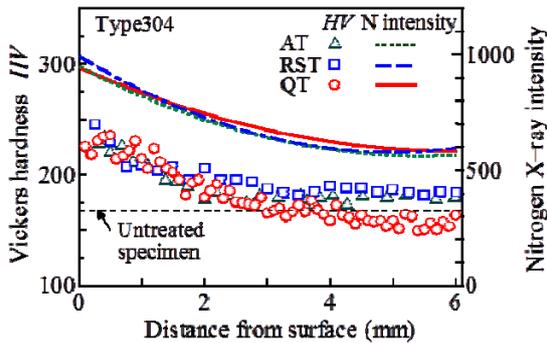


図2 ビッカース硬さと窒素濃度分布

#### ④10%しゅう酸エッチ試験

各材料の耐食性を比較・検討するため、表面近傍の横断面で10%しゅう酸エッチ試験を行った。試験後の各材料の表面写真を図3に示す。鋭敏化により腐食疲労強度が低下した炉冷材(図3(b))では、全面に深い腐食ピットが観察された。再溶体化材(図3(c))および急冷材(図3(d))は未処理材(図3(a))と同様、ピットが観察されるが、ピットの数や炉冷材よりも少なく、ピット寸法も小さい。すなわち、再溶体化材および急冷材の耐食性は未処理材と同程度で、炉冷材より優れていることが予測される。

#### ⑤疲労試験

室温大気中における疲労試験結果を図4に中空印で示す。なお、急冷材は室温大気中での疲労試験を行っていない。再溶体化材は疲労試験に供する際、表面の酸化層を研磨により除去した。室温大気中では、炉冷材および再溶体化材の疲労強度は未処理材より高い。疲労限度は未処理材が250MPa、炉冷材では

270MPa、再溶体化材では290MPaとなった。一方、図4には塩水中の結果を中空印で併示している。未処理材の腐食疲労強度は大気中とほとんど変わらないが、炉冷材、再溶体化材および急冷材の腐食疲労強度は未処理材より低い。塩水中の疲労強度を詳細に見ると、炉冷材が最も短寿命であり、再溶体化材、急冷材の順に徐々に寿命が長くなる傾向が見られた。なお、いずれの材料においても、き裂発生起点近傍に顕著な腐食ピットは観察できなかった。

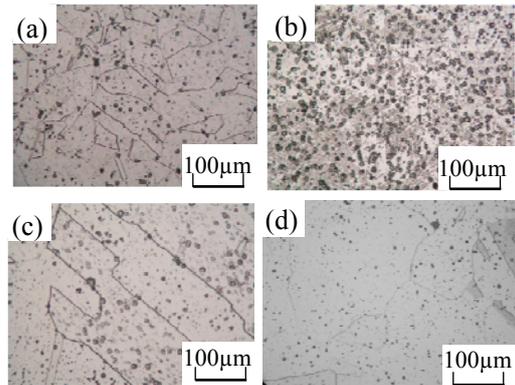


図3 シュウ酸エッチ後の横断面様相 (a) 未処理, (b) AT, (c) RST, (d) QT

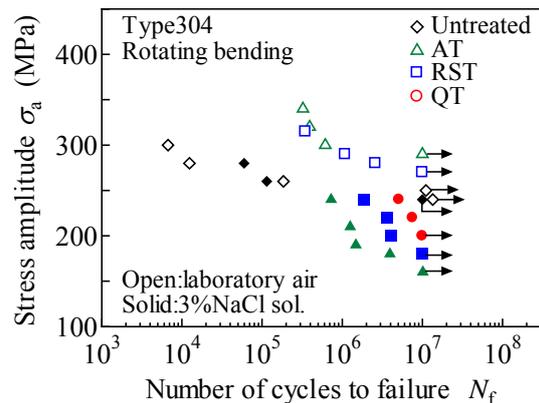


図4 大気中および塩水中のS-N曲線

#### ⑥考察

図3の10%しゅう酸エッチ試験は、試験片の表面近傍横断面の観察結果である。断面には図2で示した濃度勾配が存在するため、最も窒素濃度の高い表面で同様のエッチ試験を行った結果を図5に示す。各熱処理材の相違がより顕著に確認でき、炉冷材(図5(a))では粒界が溝状に腐食されている。再溶体化材(図5(b))でも同様であるが、溝の幅、深さが炉冷材よりも減少している。急冷材(図5(c))では、さらに溝の幅と深さが減少した。しかし、これらの粒界腐食は、粒界近傍で鋭敏化の原因となるCr欠乏層が形成されたことを示唆している。

炉冷材では巨視的なCrNの析出が観察され(図1(a))、鋭敏化が生じることが容易に予測できる。一方、巨視的なCrN析出が認められない再溶体化材と急冷材でも、試料の最表

面では微細な CrN 析出物が存在し、鋭敏化が生じて腐食疲労強度が低下したと考えられる。腐食疲労強度は炉冷材、再溶体化材、急冷材の順に向上しており、さらに図 5 の粒界腐食の様相からも、再溶体化処理と急冷に鋭敏化を緩和する一定の効果は認められる。しかし、いずれも母材が塩水中で  $10^7$  回の繰返しに耐える応力レベルで疲労破壊しており、窒素固溶処理を施した SUS304 については、試料サイズの小型化による冷却速度の向上や窒素固溶量の調整など、鋭敏化を避けるための工夫が今後必要である。

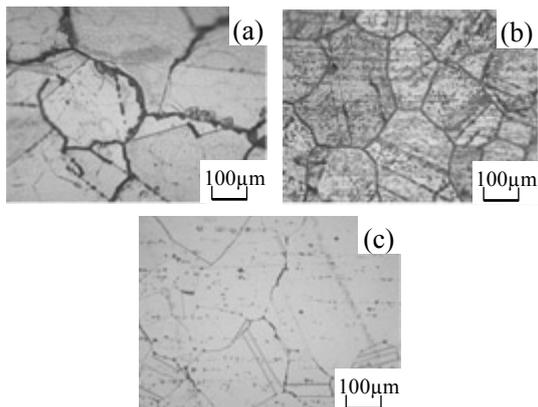


図 5 シュウ酸エッチ後の表面様相 (a) AT, (b) RST, (c) QT

#### ⑦まとめ

固相窒素吸収処理を施した SUS304 を用いて、3%NaCl 水溶液中で回転曲げ疲労試験を実施した。その結果、固相窒素吸収処理を施した材料はいずれも鋭敏化が認められたが、固相窒素吸収処理後の再溶体化処理や急冷により、ある程度は鋭敏化が低減できることを明らかにした。

#### (2) 表面高窒素化した $\beta$ 型 Ti 合金 Ti-15Mo-5Zr-3Al の疲労挙動

##### ①組織様相

Ti-15Mo-5Zr-3Al については、 $1200^{\circ}\text{C}$  で 0.5h および 1h 保持後炉冷した。これを AN (Annealing in nitrogen gas) 材と呼ぶ。また、窒素中焼鈍処理中に生成する窒化物を再固溶させる目的で、AN-1h 材に  $850^{\circ}\text{C}$  の大気中にて 1h 保持後水冷の再溶体化処理を施した。これを AN-RST (Re-Solution Treatment) 材と呼ぶ。母材組織を図 6 に、AN-0.5h 材、AN-1h 材および AN-RST 材の SEM 組織写真を図 7 に示す。いずれの材料も窒素中焼鈍により結晶粒が粗大化し、平均結晶粒径は AN-0.5h 材、AN-1h 材、AN-RST 材で、それぞれ  $640\ \mu\text{m}$ 、 $942\ \mu\text{m}$ 、 $837\ \mu\text{m}$  となった。これは真空炉内での炉冷によるものと考えられる。AN 材の表面近傍の SEM 組織写真を図 8 に示す。表面近傍に母材と異なる組織が見られるため、EDX 成分分析および EBSD 結晶方位解析を行った。AN-0.5h 材(図 8(a))および AN-1h 材(図 8(b))では、最表面に厚さ  $2\sim 3\ \mu\text{m}$  の薄い Ti 窒化

物 (TiN) が析出した。表面から  $30\sim 50\ \mu\text{m}$  の深さではほとんどが  $\alpha$  相となっており、その中に TiN が析出していた。またさらに下層に、 $\alpha+\beta$  相の針状組織が存在していた。針状組織層の厚さは、AN-0.5h 材、AN-1h 材でそれぞれ  $60\ \mu\text{m}$ 、 $150\ \mu\text{m}$  である。AN-RST 材(図 8(c))では、再溶体化処理により AN 材で見られた TiN は消失したが、針状組織層の厚さは AN 材より厚く、 $660\ \mu\text{m}$  となった。これは N が  $\alpha$  相安定化元素であり、TiN の分解で生じた N が内部へ拡散したためと考えられる。

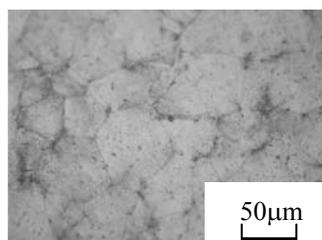


図 6 母材 (Ti-15Mo-5Zr-3Al) の組織様相

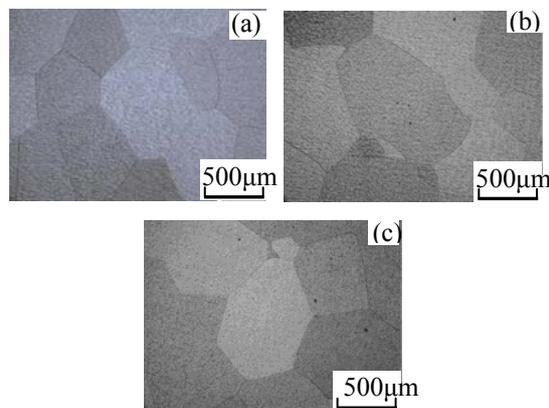


図 7 組織様相 (a) AN-0.5h, (b) AN-1h, (c) AN-RST

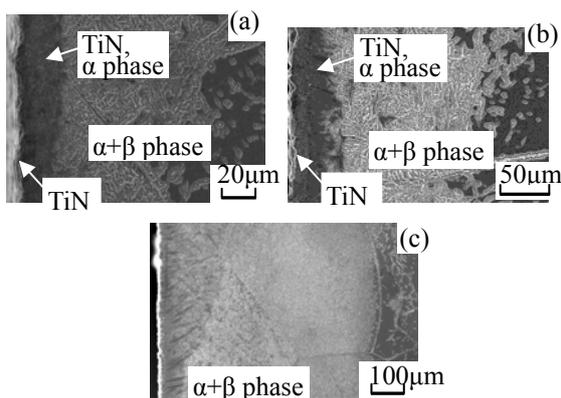


図 8 表面近傍の組織様相 (a) AN-0.5h, (b) AN-1h, (c) AN-RST

##### ②硬さ分布

AN-0.5h 材、AN-1h 材および AN-RST 材の表面硬さ分布を図 9 に示す。図には未処理材の硬さ ( $311\ \text{HV}$ ) も併記する。AN-0.5h 材および AN-1h 材の表面での硬さは約  $480\ \text{HV}$  となり、未処理材の硬さに比べて上昇した。AN 材の表

面近傍での硬さ上昇は、図 8 に示したように TiN,  $\alpha + \beta$  相の針状組織および窒素固溶の効果によるものと考えられる. AN-RST 材の表面硬さ (395 HV) は AN 材より低下したが, 未処理材より高い. 窒素中焼鈍処理後, 850°C で再溶体化処理を行うと, 表面の TiN が分解して内部に拡散したため, 表面硬さは AN 材より低下したと考えられる.

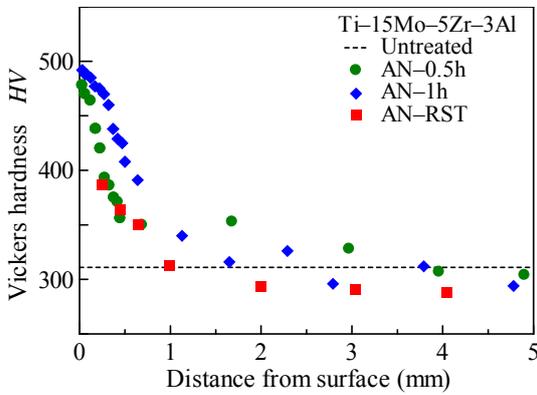


図 9 ビッカース硬さ分布

### ③ 疲労試験

未処理材, AN-0.5h 材および AN-RST 材の疲労試験結果を図 10 に示す. AN-0.5h 材の疲労強度は未処理材に比べて低下した. AN-RST 材でも疲労強度は回復せず, AN 材とほぼ同等の疲労強度を示した. また, 窒素中焼鈍材は全てぜい性的な破面様相を呈した.

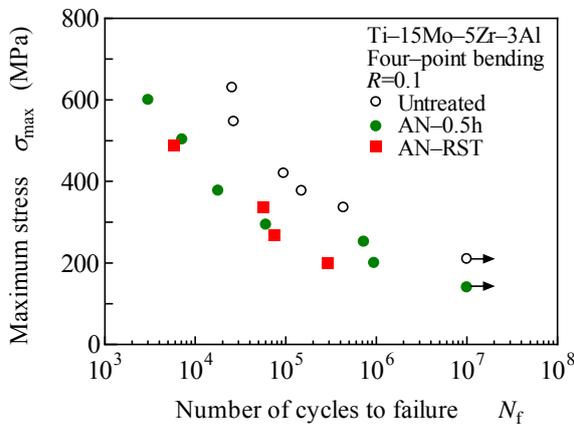


図 10 S-N 曲線

### ④ 考察

窒素中焼鈍処理を施すと, 窒素中焼鈍材の表面近傍の硬さは増加した (図 9) にもかかわらず, ぜい性的な破面様相を呈し, 疲労強度は未処理材より低下した (図 10). 一般的に, 表面層に硬くてもろい TiN があるとき裂発生抵抗が低下し, 疲労強度が低下する場合がありますと報告されている. そこで, AN-0.5h 材の結晶粒界近傍について EDX を用いて元素分析を行った (図 11). 明暖色は窒素濃度が高いことを示しており, 結晶粒界に沿って窒素が分布していることが判明した. AN 材の破面に

おける擬へき開ファセットの大きさを測定したところ, 結晶粒径と同程度であった. すなわち, 粒界に沿って窒素が侵入してもろい TiN が形成され, TiN に沿った粒界割れのために疲労強度が低下した可能性がある. そこで AN-0.5h 材の TiN 層を除去するため, 表面から約 50  $\mu\text{m}$  研磨した試験片を用いて疲労試験を行った. その結果を図 12 に示す (◆印). 未処理材, AN-0.5h 材および AN-RST 材の結果も併記する. TiN 層を除去した場合, 疲労強度は AN-0.5h 材より長寿命側に位置しており, AN 材における疲労強度低下は, TiN 層の形成が一因と考えられる. しかし, TiN を再固溶により消失させた AN-RST 材でも疲労強度は AN-0.5h 材と変わらず, 破面は擬へき開のファセットで覆われていた.

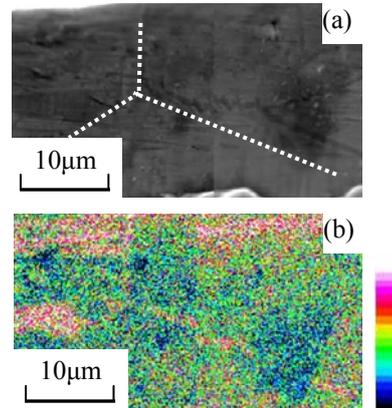


図 11 EDX による成分分析結果 (a) SEM 画像, (b) 窒素分布

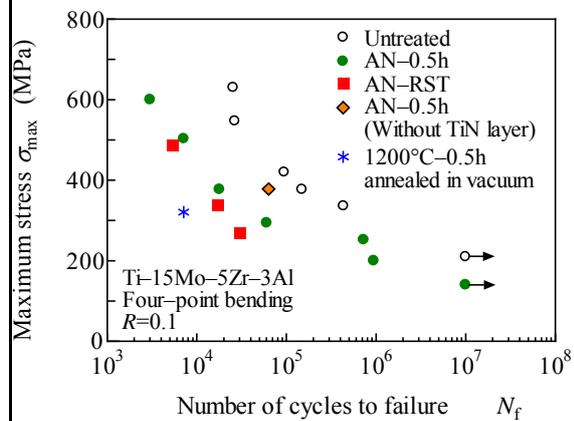


図 12 試験結果を追記した S-N 曲線

AN 材, RST 材とも, 炉冷により結晶粒径は著しく粗大化したが, 一般的に結晶粒粗大化により疲労強度は低下する. そこで, 結晶粒粗大化の影響を検討するため, 1200°C  $\cdot$  0.5h の真空焼鈍処理を施した試験片を用意し, 疲労試験を行った. 硬さは 265HV で未処理材 (311HV) より軟化した. また炉冷により平均結晶粒径  $d$  は 654  $\mu\text{m}$  となり, AN-0.5h 材 ( $d=640 \mu\text{m}$ ) と同程度まで粗大化した. 疲労試験の結果を前掲の図 10 に併せて示す (\*印). 真空中焼鈍材の疲労寿命は, 未処理材およびいずれの窒素中焼鈍材より短いこと

がわかる。AN材の疲労寿命が真空中焼鈍材より長寿命側に位置したのは、窒素中焼鈍により表面が硬化したためである(図9)。真空中焼鈍材の疲労破面は、AN材同様に平坦なファセットに覆われていた。したがって、ANおよびAN-RST材で見られた平坦な破面様相は、結晶粒の粗大化も一因と考えられる。

以上のことから、AN材では、結晶粒の粗大化とTiNの析出により未処理材より疲労強度が低下した。再溶体化処理を施すことによってTiNは再固溶するが、結晶粒の粗大化が生じるために疲労強度は回復しなかった。しかし表面硬化により、AN材の疲労寿命は同程度の結晶粒径である真空中焼鈍材より高い。これより、AN材の疲労強度低下は、主に結晶粒粗大化に起因すると推測される。今後、高温窒素ガス雰囲気中で焼鈍後、急冷することで結晶粒の粗大化を防ぐことができれば、疲労強度の向上が期待できる。

#### ⑤まとめ

$\beta$ 型Ti合金Ti-15Mo-5Zr-3Alに窒素中焼鈍処理を施すと、表面にTiNと $\alpha$ 相が析出し、その下層には $\alpha+\beta$ 相の針状組織が生成した。また、未処理材と比べて表面近傍の硬度は上昇した。さらに窒素中焼鈍処理後に再溶体化処理を施すと、表面のTiNが分解して内部に拡散するため、表面硬さは窒素中焼鈍処理材より低下した。窒素中焼鈍材の疲労強度は未処理材より低下し、再溶体化処理を施しても疲労強度は回復しなかった。窒素中焼鈍材、再溶体化材、真空中焼鈍材の疲労破面様相はいずれも平坦なファセットに覆われており、炉冷によって結晶粒が粗大化したことが主因であることを明らかにした。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4件)

- ① M. Akita, Y. Uematsu, T. Kakiuchi, M. Nakajima, Y. Bai, K. Tamada, Fatigue behavior of bulk  $\beta$ -type titanium alloy Ti-15Mo-5Zr-3Al annealed in high temperature nitrogen gas, *Materials Science and Engineering: A*, 査読有, Vol. 627, 2015, pp. 351-359, DOI: 10.1016/j.msea.2015.01.022
- ② M. Nakajima, Y. Nakamura, K. Suzuki, Y. Bai, Y. Uematsu, Effect of solution treatment after nitriding on fatigue properties in type 304 stainless steel, *International Journal of Fatigue*, 査読有, Vol. 68, 2014, pp. 103-110, DOI:10.1016/j.ijfatigue.2014.05.013
- ③ Y. Bai, M. Akita, Y. Uematsu, T. Kakiuchi, Y. Nakamura, M. Nakajima, Improvement of fatigue properties in type 304 stainless steel by annealing treatment in nitrogen gas, *Materials Science and Engineering: A*, 査読有, Vol. 607, 2014, pp. 578-558,

DOI:10.1016/j.msea.2014.04.047

- ④ Y. Nakamura, M. Nakajima, T. Shimizu, K. Suzuki, Y. Bai, Y. Uematsu, Fatigue Properties of Solution-treated Type 304 Stainless Steel after Nitriding, *Key Engineering Materials*, 査読無, Vol. 525-526, 2013, pp. 217-220, DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.525-526.217

[学会発表] (計 6件)

- ① 秋田正之, 固相窒素吸収処理を施したSUS304の疲労挙動に及ぼす鋭敏化の影響, 日本機械学会平成26年度材料力学部門講演会(M&M2014), 2014年7月19~21日, 福島大(福島県・福島市)
- ② K. Suzuki, Improvement of fatigue properties by solution treatment in nitrided Type 304 stainless steel, 20th European Conference on Fracture (ECF20), 2014年6月30日~7月4日, Trondheim, Norway
- ③ 磯野健太, 窒素中焼鈍を施したSUS304の疲労挙動に及ぼす再溶体化処理の影響, 日本機械学会平成25年度材料力学部門講演会(M&M2013), 2013年10月12~14日, 岐阜大(岐阜県・岐阜市)
- ④ 秋田正之,  $\beta$ 型チタン合金Ti-15Mo-5Zr-3Alの疲労強度に及ぼす窒素中焼鈍処理の影響, 日本機械学会2013年度年次大会, 2013年9月8~11日, 岡山大(岡山県・岡山市)
- ⑤ 玉田和寛,  $\beta$ 型チタン合金Ti-15Mo-5Zr-3Alの疲労強度に及ぼす窒素中焼鈍処理および再溶体化の影響, 日本機械学会東海支部第62期講演会, 2013年03月18~19日, 三重大(三重県・津市)
- ⑥ 秋田正之, 窒素中焼鈍処理を施したステンレス鋼SUS304の大気中および塩水中における疲労挙動, 日本材料学会第31回疲労シンポジウム, 2012年11月20~21日, 慶應大(東京都・港区)

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

植松 美彦 (UEMATSU, Yoshihiko)  
岐阜大学・工学部・教授  
研究者番号: 80273580

#### (2) 連携研究者

柿内 利文 (KAKIUCHI, Toshifumi)  
岐阜大学・工学部・准教授  
研究者番号: 20452039