

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20360319

研究課題名（和文） Ni フリー高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の疑似体液中フレッティング疲労特性

研究課題名（英文） Fretting fatigue behaviour of Ni-free high-nitrogen stainless steel in a simulated body fluid

研究代表者

丸山 典夫 (MARUYAMA NORIO)

独立行政法人物質・材料研究機構・生体機能材料ユニット・MANA 研究者

研究者番号：00343856

研究成果の概要（和文）：

Niフリー高窒素オーステナイトステンレス鋼(HNS)と20%冷間圧延したSUS316L鋼を用いて、疑似体液中および大気中でフレッティング疲労特性を調べた。両環境中の通常疲労強度は、SUS316L鋼よりHNSの方がわずかに低かった。両環境中のフレッティング疲労強度は、SUS316L鋼よりHNSの方が遙かに高かった。両鋼種のフレッティング疲労強度は、フレッティングによる摩擦力の付加だけでは説明できなく、フレッティング損傷部の塑性変形領域の大小が関与すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

Fretting fatigue behavior was studied in air and in phosphate-buffered saline (PBS(-)) for Ni-free high-nitrogen steel (HNS) and for cold-rolled SUS316L steel (SUS316L(CR)). The plain fatigue limit of HNS was lower than that of SUS316L(CR). The fretting fatigue limit of HNS was much higher than that of SUS316L(CR) in both air and PBS(-). It was revealed that HNS has much better fretting fatigue properties than SUS316L(CR) in both the environments. The influence of fretting on fatigue limit was not solely explained by friction stress of the fretting, but also by wear behavior and/or plastic deformation in the fretting region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2009年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：バイオマテリアル

1. 研究開始当初の背景

金属材料はセラミックス材料や高分子材料に比べて強度－靱性バランスに優れており、生体内において荷重を受け持つ部材に使用されている。既存の生体用金属材料には、NiあるいはVのように生体アレルギーや生体毒性が指摘されている元素が含まれているため、使用に際し問題となっている。現在、

これら生体毒性元素を含まない耐食性に優れた高強度材料について、新しい生体用金属材料として研究開発が進められている。

骨折治療用のボーンプレートとねじの固定部などのように、材料同士が接触した状態で繰返し荷重が加わる部位では、微小振幅の摩擦をとまなう腐食疲労（フレッティング腐食疲労）により、材料が必要期間持たずに破

壊する場合が多い。

2. 研究の目的

本研究は、Niフリー高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の生体環境下におけるフレタィング腐食疲労破壊のメカニズムを解明するとともに、疑似生体環境下のフレタィング疲労特性の観点から生体材料への応用を検討する。

3. 研究の方法

加圧式再溶解法(ESR)により Niフリー高窒素オーステナイト系ステンレス鋼(HNS)を 20 kg 溶製した。インゴットを 1473 K 加熱後高温鍛造、圧延によって、15 mm×15 mm の角材にし、その後、1503 K で 1.8 ks 溶体化処理を行った。比較材として、市販の SUS316L を 20% 冷間圧延し、0.2% 耐力を HNS と合わせた材料(SUS316L(CR))を用いた。化学組成と機械的性質を Table 1 と Table 2 に示す。

Table 1 Chemical composition of HNS and SUS316L steel (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	O	N
HNS	0.022	0.15	0.10	<0.005	0.0005	0.040	23.78	0.96	0.0049	1.05
SUS316L	0.024	0.50	1.40	0.033	0.024	12.23	17.14	2.04	---	---

Table 2 Mechanical properties of HNS and SUS316L(CR).

	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_{UTS} (MPa)	δ (%)	ϕ (%)	E (GPa)	Hv _{500g}
HNS	805	1206	36.4	52.8	208	447
316L(CR)	791	883	16.5	78.1	176	296

$\sigma_{0.2}$: yield strength, σ_{UTS} : tensile strength, δ : elongation, ϕ : reduction of area, E: Young's modulus, Hv: Vickers hardness

Fig. 1 にフレタィング疲労試験片とフレタィングパッドの形状を示す。Fig. 2 に疑似体液中フレタィング疲労試験の模式図を示す。フレタィング疲労試験片の平行部の両側面にブリッジ型のパッドを一定の力で押し付けた状態で試験片に繰り返し荷重を加えると、試験片の伸縮に対してパッドの変形は僅かであるので、試験片とパッドの接触部で微小な相対滑りを生じ、フレタィング損傷が付与される。パッドおよび押し付け棒は、試験片と同一の素材を用いた。試験には容量 25 kN の電気油圧サーボ試験機 (MTS

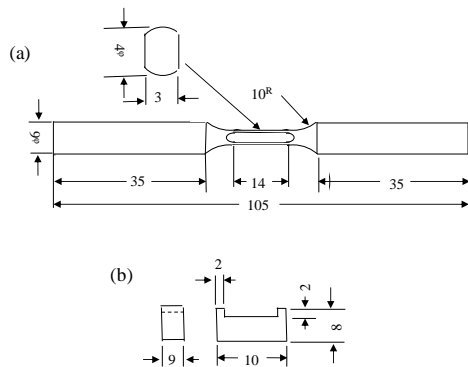


Fig. 1 Configuration of fretting fatigue specimen (a) and fretting pad (b).

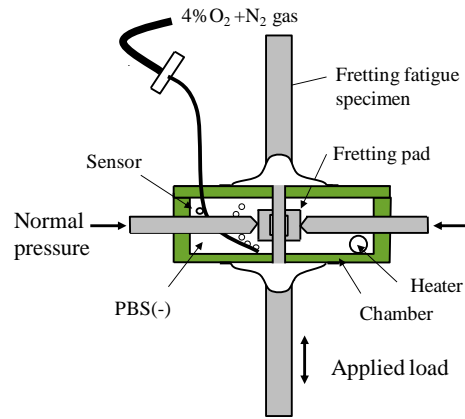


Fig. 2 Schematic diagram of fretting fatigue test in PBS(-).

858 Mini Biomix) を用いて行った。パッドへの押し付け力は試験機本体油圧源から分岐した油圧を利用して小型アクチュエーターにより付与した。

フレタィング疲労試験は、パッド接触面圧 (p) を 30 MPa 一定とし、正弦波形、応力比 $R=0.1$ (引張—引張) の荷重制御で行った。荷重繰り返し速度は、大気中で 20 Hz、疑似体液中では 2 Hz で行った。疑似体液として、pH7.5 のリン酸塩類緩衝生理食塩水 (PBS(-)) を使用した。チャンバー内の PBS(-) は、液温を 310 ± 1 K とし、生体内を模擬した低い酸素濃度にするために (4% $O_2 + 96\% N_2$) ガスを流量 20 mL/min にて常時バブリングした。フレタィング疲労試験片とパッド間の摩擦力は、パッド中央の内面にひずみゲージを貼り付けて測定した。フレタィングにより損傷を受けたパッド接触面の形状をレーザー変位計による非接触式三次元表面性状計測装置を使用して測定した。

比較として、フレタィング損傷を付与しない通常の疲労試験を行った。試験時の荷重条件および環境は、フレタィング疲労試験と同様とした。

液温 310 K、(4% $O_2 + 96\% N_2$) ガスをバブリングした PBS(-) 中で HNS と SUS316L(CR) および受け入れたままの SUS316L のアノード分極試験を行った。

4. 研究成果

(1) 疲労およびフレタィング疲労

HNS と SUS316L(CR) の大気中および PBS(-) 中での通常疲労とフレタィング疲労の応力振幅 (σ_a) と破断サイクル数 (N_f) の関係 ($S-N$ 関係) を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。HNS の大気中と PBS(-) 中の通常疲労強度はほとんど変わらず、 10^7 回の通常疲労強度は両環境中で約 320 MPa である。両環境中ともフレタィング疲労強度は通常疲労強度より少し低い。 10^7 回のフレタィング疲労強度は大気中で約 280 MPa であり、PBS(-) 中

で約 240 MPa であった。SUS316L(CR)の通常疲労強度は、大気中の方が PBS(-)中よりも少し高く、 10^7 回での通常疲労強度は大気中で 350 MPa、PBS(-)中で 320 MPa であった。フレット疲労強度は大気中と PBS(-)中で相違が見られず、 10^7 回でのフレット疲労強度は約 180 MPa であり、それは 10^7 回の通常疲労強度の約半分であった。

(2) 摩擦応力振幅

両鋼の大気中および PBS(-)中での付加応力振幅 σ_a と摩擦係数 μ の関係を Fig. 5 に示す。摩擦係数はフレット疲労試験と同じ条件下で求めた。摩擦係数 μ は次の関係によって定義される。

$$\mu = f_a/p, \quad (1)$$

ここで、 p はパッド接触面圧、 f_a はパッドと試験片表面の間の単位面積当たりの摩擦力の振幅である。大気中の摩擦係数は両鋼では

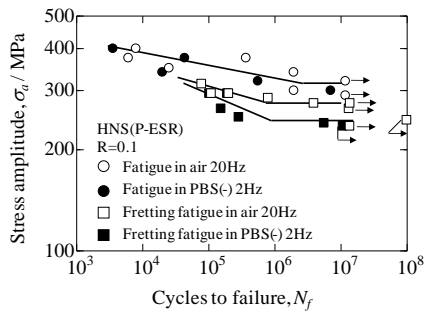


Fig. 3 Stress amplitude–number of cycles to failure (S-N) relationship for HNS.

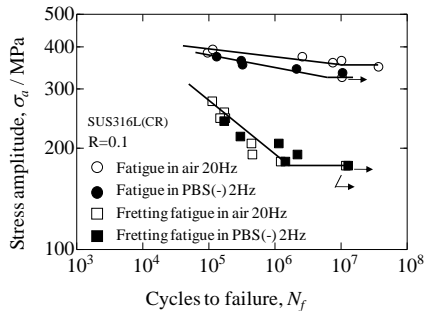


Fig. 4 Stress amplitude–number of cycles to failure (S-N) relationship for SUS316L(CR).

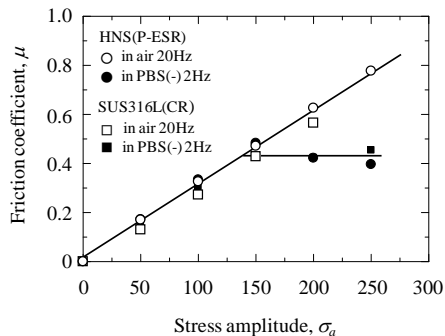


Fig. 5 Stress amplitude dependence of friction coefficient.

とほとんど同じであり、付加応力振幅に伴って線形に増大した。PBS(-)中での摩擦係数もまた両鋼でほとんど同じであり、低応力振幅領域では付加応力振幅と共に増大した。しかし、高応力振幅領域では付加応力振幅に依存せず、約 0.45 で一定であった。このことは高応力振幅領域で試験片表面とフレットング・パッドの間でマクロなすべりが生じていることを意味しており、そこでの摩擦係数は動摩擦係数である。

(3) フレットング損傷部の形状解析

大気中および PBS(-)中で試験した試験片のフレットング損傷領域の形状を HNS ではそれぞれ Fig. 6 (a) と (b) に、SUS316L(CR) ではそれぞれ Fig. 6 (c) と (d) に示す。フレットングによってもたらされた形状の変化は、HNS の試験片表面が SUS316L(CR)よりも大きく、前者の表面の方が少し粗い。大気中で試験した試験片ではほとんど摩耗は観察されなかった。PBS(-)中で形成された摩耗痕の深さは HNS のほうが SUS316L(CR)よりも深く、摩耗が少し激しかった。摩耗痕深さは HNS で約 15 μm および SUS316L(CR)では約 10 μm であった。

(4) PBS(-)中でのアノード分極試験

(4% O_2 +96% N_2)ガスをバブリングした 310 K の PBS(-)中での、HNS、SUS316L(CR)およ

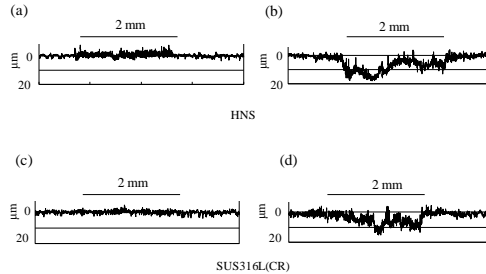


Fig. 6 Cross sectional profile on fretted surface for HNS (a),(b) and SUS316L(CR) (c),(d).
(a) in air, $\sigma_a = 265$ MPa, $N_f = 1.32 \times 10^7$
(b) in PBS(-), $\sigma_a = 235$ MPa, $N_f = 1.07 \times 10^7$
(c) in air, $\sigma_a = 177$ MPa, $N_f = 1.20 \times 10^7$
(d) in PBS(-), $\sigma_a = 193$ MPa, $N_f = 1.30 \times 10^7$

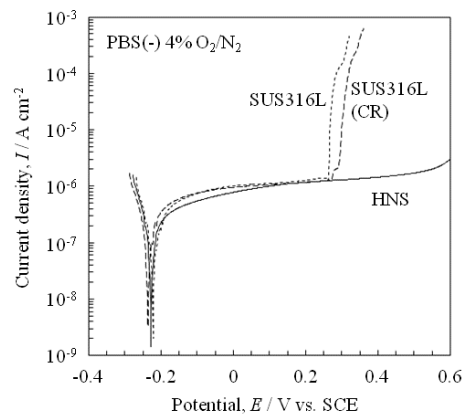


Fig. 7 Polarization curves for HNS, SUS316L(CR) and as-received SUS316L.

び受け入れたままの SUS316L 鋼のアノード分極曲線を Fig. 7 に示す。3 鋼種の腐食電位と不動態保持電流密度はほとんど同じだった。SUS316L(CR) と受け入れたままの SUS316L 鋼の孔食電位は同程度であった。一方、HNS の分極曲線には孔食の発生はみられず、これは HNS が孔食に対して優れた抵抗をもつことを意味する。

(5) 疲労寿命に及ぼすフレッティング損傷繰返し数の影響

中断フレッティング疲労試験では、任意の応力振幅で、ある回数 (N_f) までフレッティング疲労試験を行い、フレッティングパッドを外した後、さらに同じ応力振幅で破断あるいは 10^7 回まで通常疲労試験を行った。フレッティング疲労試験条件は 3. 研究の方法と同じである。PBS(-)中における荷重繰返し速度は、フレッティング疲労試験では 2 Hz とし、その後の通常疲労試験では大気中で 20 Hz とした。Fig. 8 および 9 の横軸はフレッティング疲労繰返し数 N_f 、縦軸は N_f を含んだ破断までの全寿命 N_t を表す。 $N_f = 0$ 上の実験点は通常疲労寿命を、 $N_t = N_f$ 上の実験点は純フレッティング疲労寿命を示す。

HNS の場合、Fig. 8 に示すような条件下では、純フレッティング疲労特性は応力振幅 294 MPa、破断繰返し数は約 2×10^5 回である。この応力振幅は通常疲労限以下である。Fig. 8

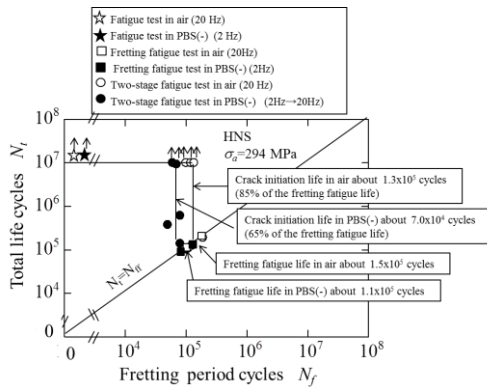


Fig. 8 Effect of initial fretting fatigue test on total life cycles for HNS.

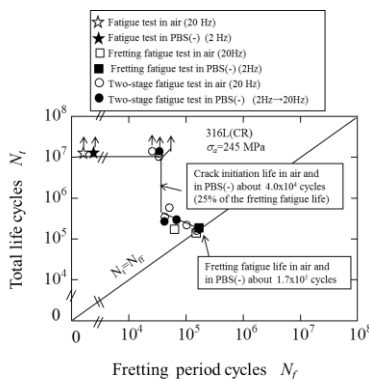


Fig. 9 Effect of initial fretting fatigue test on total life cycles for SUS316L(CR).

より大気中の場合、 N_f が約 1.3×10^5 回 (全寿命の 85%) のフレッティング疲労損傷によって急激に寿命は低下し、純フレッティング寿命に一致する。すなわち、全フレッティング寿命の 85% でフレッティング損傷は飽和し、き裂が発生しているものと考えられる。PBS(-)中の場合、約 7×10^4 回 (全寿命の 65%) でフレッティング損傷が飽和している。フレッティング疲労寿命は、発生したき裂が伝播して試験片が破断するまでの荷重繰返し数にはほとんど依存せず、フレッティング損傷はき裂発生までの荷重繰返し数を支配していることを示している。このことは両環境下で 294 MPa の応力振幅ではフレッティング疲労寿命が主にき裂発生によって支配されることを示している。

SUS316L(CR) の場合、Fig. 9 に示すような条件下では、純フレッティング疲労特性は応力振幅 245 MPa、破断繰返し数は約 2×10^5 回である。この応力振幅は通常疲労限以下である。Fig. 9 より大気中の場合、 N_f が約 4.0×10^4 回 (全寿命の 25%) のフレッティング疲労損傷によって急激に寿命は低下し、純フレッティング寿命に一致する。すなわち、全フレッティング寿命の 25% でフレッティング損傷は飽和し、き裂が発生しているものと考えられる。

これらの事実はフレッティング疲労寿命は、付加される応力振幅が疲労限に近づくにつれてき裂発生によって支配され、応力振幅が疲労限より高くなるにつれてき裂伝播によって支配されることを意味している。

(6) 疲労き裂発生機構

大気中でのフレッティング損傷部は、しばしば Fig. 10 に示すような固着域を持つ。フレッティング摩耗は本研究で用いられた両鋼とも凝着摩耗と考えられる。フレッティング領域での微視的スケールの塑性変形は鋼の摩耗において重要な役割を演じ、フレッティング疲労荷重下でのき裂発生に影響する可能性がある。この塑性変形域の厚さは材料の降伏強度や加工硬化率が低下するほど増大することが期待される。本実験では HNS と SUS316L(CR) は、各々 1102 と 558 MPa の近似的加工硬化率を持つ。(近似的加工硬化率は降伏強度、引張強度および伸びから推定し

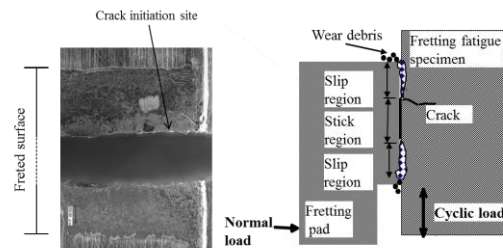


Fig. 10 Scanning electron micrograph of the fretted surface near a crack initiation site for HNS in air, $\sigma_a = 275$ MPa, $N_f = 3.88 \times 10^5$.

た。)ここで、降伏強度は両鋼でほぼ同じであり、加工硬化率は SUS316L(CR)は HNS よりも低いことから、SUS316L(CR)は HNS よりもフレッシング表面で、より深い塑性域を持つと考えられる。これは、Vickers 硬さが SUS316L(CR)の方が HNS より低いことから期待される。より深い塑性域は深いき裂のような損傷の発生を促進し、フレッシング疲労強度を低下させる可能性がある。それゆえ、SUS316L(CR)ではフレッシングにより疲労限が大きな低下を示したと考えられる。

(7) フレッシング疲労限の推定

軸荷重下でのフレッシング疲労試験では、試験片表面とフレッシングパッドの間に生じた繰り返し摩擦応力が繰り返し軸応力に加えて試験片のフレッシング領域に加わる。試験片のフレッシング領域での有効応力振幅、 σ_f は Nishioka ら (K. Nishioka and K. Hirakawa, Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., 34 (1968) 1635-1643.) によって次式で与えられる。

$$\sigma_f = \sigma_a + 2\mu p \quad (2)$$

ここで、 σ_a は繰り返し軸応力、 p はパッドの接触面圧、 μ は与えられた軸応力振幅での摩擦係数である。摩擦応力は試験片に加えられる軸応力とフレッシングパッドの接触応力によって生じる。軸応力が増大すると、正の摩擦応力が上昇し、軸応力が低下すると負の摩擦応力が増大する。(2)式を使用して、HNS と SUS316L(CR)のフレッシング疲労限を推定すると HNS では大気中でのフレッシング疲労限は計算値よりも少し高い。一方、SUS316L(CR)では大気中のフレッシング疲労限は計算値よりも低い。(2)式は、試験片表面とフレッシングパッドの間の摩擦応力だけが考えられており、フレッシング損傷は無視されている。本研究により、フレッシング疲労限を摩擦力のみで推定することは難しく、塑性変形領域やフレッシング腐食などの影響を考慮する必要があることが明らかになった。

P-ESR により作製した約 800 MPa の降伏強度を持つ Ni フリー高窒素鋼 (HNS) のフレッシング疲労挙動を大気中および PBS(-)中で調べた。比較のために HNS と同等な降伏強度をもつ SUS316L(CR)を用いた。得られた結果は次の通りである。

- (1) HNS は SUS316L(CR)よりも高い引張強度を持つ一方、通常疲労限は大気中および PBS(-)中とも HNS の方が低い。
- (2) 大気中および PBS(-)中ともフレッシング疲労限は HNS のほうが SUS316L(CR)よりもはるかに高い。
- (3) 両鋼の腐食電位と不動態保持電流密度は

ほぼ等しく、SUS316L(CR)では本実験の分極範囲で孔食の発生がみられたのに対し、HNS では孔食の発生はみられなかった。

これらの結果は HNS が両環境中で優れたフレッシング疲労特性を持つことを示している。加えて、両鋼の両環境中で測定したフレッシング疲労限を、フレッシングパッドにより試験片表面に加えられる摩擦応力を用いて求めた計算値と比較し、次のように検討した。

(4) HNS では大気中でのフレッシング疲労限は計算値よりも少し高い。この事実はフレッシングが、フレッシング領域の微小き裂の除去することまたは大きな加工硬化を起こすことによって、疲労き裂発生を抑制し、疲労限を上昇させることを示唆する。一方、SUS316L(CR)では、大気中のフレッシング疲労限は計算値より低い。この事実は 20% 冷間圧延した SUS316 ではフレッシング領域に厚い塑性変形域ができ、フレッシング摩耗による微小き裂の除去や加工硬化が起こるにもかかわらず、塑性変形が疲労き裂発生を促進することを示唆している。

(5) HNS は SUS316L(CR)よりも高いフレッシング疲労限を持つ一方、PBS(-)中でのフレッシング疲労限は両鋼ともに計算値より低い。これはフレッシング摩耗がフレッシング領域で酸化膜を連続的に除去するために、疲労き裂発生に対する腐食の影響が増加することを示している。 [論文投稿中]

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① N. Maruyama, D. Mori, S. Hiromoto, K. Kanazawa and M. Nakamura: “Fatigue behavior of SUS316L stainless steel in simulated body fluids”, Corrosion Science, 査読有, 53, (2011) 2222-2227.
- ② N. Maruyama: “Fatigue and fretting fatigue behavior of metallic Biomaterials”, Materials Science Forum, 査読有, 638-642, (2010) 618-623.
- ③ N. Maruyama, D. Mori, M. Nakamura and K. Kanazawa: “Fatigue behavior of SUS316L steel in simulated body fluid”, Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII, ed. by M. Niinomi et al., 査読有, 3, (2009) 1017-1022.
- ④ 丸山典夫, 三部真智, 片田康行, 金澤健二: “Ni フリー高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の擬似体液中疲労特性”, 日本金属学会誌, 査読有, 73, (2009) 7-14.
- ⑤ N. Maruyama, M. Sanbe, Y. Katada and K. Kanazawa: “Fatigue property of nickel-free high-nitrogen austenitic stainless steels in

simulated body fluid”, *Materials Transactions*, 査読有, 50, (2009) 2615-2622.

[学会発表] (計7件)

- ① 丸山典夫: “Ni フリー高窒素ステンレス鋼のフレッティング疲労強度に及ぼす各種因子の影響”, 日本金属学会, 2011/11/7, 那覇コンベンションセンター.
- ② 丸山典夫: “Ni フリー高窒素ステンレス鋼のPBS(-)中フレッティング疲労特性”, 日本金属学会, 2010/09/25, 北海道大学.
- ③ N. Maruyama: “FATIGUE AND FRETTING FATIGUE BEHAVIOR OF METALLIC BIOMATERIALS”, THERMEC 2009, 2009/08/26, Technical University – Berlin.

[図書] (計2件)

- ① N. Maruyama: “Chapter 6 Mechanical testing”, in *Metals for biomedical devices*, ed. by M. Niinomi, Woodhead Publishing Limited, 査読有, 2010, pp. 157-177.
- ② S. Hiromoto: “Chapter 4 Corrosion of metallic biomaterials” in *Metals for biomedical devices*, ed. by M. Niinomi, Woodhead Publishing Limited, 査読有, 2010, pp. 99-121.

6. 研究組織

(1)研究代表者

丸山 典夫 (MARUYAMA NORIO)

独立行政法人物質・材料研究機構・生体機能材料ユニット・MANA 研究者
研究者番号: 00343856

(2)研究分担者

廣本 祥子 (HIROMOTO SACHIKO)

独立行政法人物質・材料研究機構・生体機能材料ユニット・MANA 研究者
研究者番号: 00343880

秋山 英二 (AKIYAMA EIJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・材料信頼性評価ユニット・主任研究員
研究者番号: 70231834

片田 康行 (KATADA YASUYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池センター・グループリーダー
研究者番号: 30127211

(H20→H22)

伊藤 真二 (ITOH SHINJI)

独立行政法人物質・材料研究機構・共用基盤部門・主席エンジニア
研究者番号: 50370317

(H20→H22)

(3)連携研究者

なし