

## 超高耐食性金属材料の開発研究

—レーザー積層造形によるマルテンサイト系ステンレス鋼の  
高耐食性化—堤 祐介<sup>1,2)</sup> 石本 卓也<sup>3)</sup> 上田 恭介<sup>4)</sup> 丸山 晋平<sup>5)</sup>  
久世 哲嗣<sup>6)</sup> 松垣あいら<sup>3)</sup> 蘆田 茉希<sup>2)</sup> 陳 鵬<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

本研究は、日本金属学会の若手研究グループ公募に採択していただき、2018年3月から2020年2月までの2年間の活動期間に実施されたものである。金属3Dプリンティングの名称により近年急速に研究開発の関心が高まっている付加製造(AM: Additive Manufacturing)は、新たな製造プロセスとしての応用拡大が大いに期待されている。本研究では、AMプロセスにおける特有の金属組織と耐食性との関係についての知見が不足している状況に鑑み、これを明らかにすることを目指した。耐食性がとりわけ重要視される医療用途の金属材料を対象に、合金組成、結晶粒径、介在物など、耐食性に影響を及ぼすと考えられる因子に着目し、AMにより形成する金属組織が、従来プロセスで製造した材料と比較して優れた耐食性を発揮する新規材料の開発に活用できるか検証することを目的とした。

医療分野や航空宇宙分野をはじめ、多くの産業分野において種々の過酷な環境で使用される金属材料に対する耐食性への要求は日々高まっている。熱力学的に不活である貴金属を除外すれば、一般的な耐食材料は、保護性の皮膜、すなわち不動態皮膜を自発的に表面に形成することで、内部が保護されている。一方、製造プロセスにおいて導入される介在物などの欠陥因子の存在により不動態皮膜は破壊され、耐食性が損なわれる場合があることから、この現象が材料の長期信頼性・安全性を決定づける因子となっている。従来のプロセスにおいても、このような欠陥因子の導入を抑制する種々の対

策が施されており、各種材料において、耐食性を可能な限り発揮できるよう調整がなされているが、現在においても、腐食を原因とする製品や構造材の劣化や損傷の問題は完全に解決するには至っていない。

AMプロセス、とりわけ粉末床溶融結合(Power Bed Fusin: PBF)法では原材料の粉末を高エネルギーのレーザーや電子ビームの照射により局所的かつ瞬間的な溶融・凝固を行うため、照射エネルギー密度や走査速度、積層厚さ、ピッチなど、さまざまな造形条件を調整することで、材料の耐食性を損なう欠陥因子の導入の抑制により、耐食性の向上が期待される<sup>(1)</sup>。さらに、造形条件の多様性に基づき、AMは等方性から強い異方性に至る特有の金属組織形成と機能性発現を可能とする<sup>(2)(3)</sup>。加えて、従来法で作製された部材に対する、AM材の優れた耐食性が解明され、その制御が可能となれば、AMの新たな価値が示されるのみならず、ステンレス鋼の高機能化・用途拡大が期待される。

## 2. 活動の概要

本研究グループには、AM(とりわけPBF)プロセスの原材料となる金属粉末の製造、AM装置を用いた試料の造形、耐食性の評価、金属組織の解析、細胞・動物を用いた生物学的評価など、各領域に精通した40歳以下の産学の若手研究者が参画した。

第1回会議は2018年4月23日に東京医科歯科大学駿河台地区において開催され、対象とする金属材料の選定や役割分担について議論した。第2回会議は2018年9月6日に大阪

<sup>1</sup> (現所属)物質・材料研究機構構造材料研究拠点; 主席研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

<sup>2</sup> 東京医科歯科大学生体材料工学研究所; 1) 准教授 2) 助教

<sup>3</sup> 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻; 1) 准教授 2) 助教

<sup>4</sup> 東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻; 准教授

<sup>5</sup> 大阪冶金興業株式会社粉末加工部造形メディカル推進室; 主任

<sup>6</sup> 山陽特殊製鋼株式会社粉末事業部粉末技術部技術2グループ; 係長

Development of Ultrahigh Corrosion Resistant Metallic Materials —Improvement of Corrosion Resistance of Martensitic Stainless Steel by Selective Laser Melting Process—; Yusuke Tsutsumi<sup>1,2</sup>, Takuya Ishimoto<sup>3</sup>, Kyosuke Ueda<sup>4</sup>, Shinpei Maruyama<sup>5</sup>, Tetsuji Kuse<sup>6</sup>, Aira Matsugaki<sup>3</sup>, Maki Ashida<sup>2</sup> and Peng Chen<sup>2(1)</sup> (Current affiliation) Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba. <sup>2</sup> Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo. <sup>3</sup> Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. <sup>4</sup> Department of Materials Processing, Tohoku University, Sendai. <sup>5</sup> Osaka Yakin Kogyo Co., Ltd, Miki. <sup>6</sup> Metal Powder Manufacturing & Sales Division, Sanyo Special Steel Co., Ltd., Himeji)

Keywords: stainless steel, martensitic, corrosion resistance, additive manufacturing, selective laser melting, biomaterials, anodic polarization, inclusions, physiological saline, hardness

2020年8月28日受理[doi:10.2320/materia.59.679]

大学吹田キャンパスにおいて開催され、本研究での試料作製を担うPBF方式のレーザ積層造形(選択的レーザ溶融, Selective Laser Melting, SLM)装置をはじめ、異方性カスタム設計・AM研究開発センターの所有するAM装置群の見学を行った。第3回会議は2019年1月18日東北大学青葉山キャンパスにおいて開催され、同大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻の菅原優准教授にステンレス鋼の腐食の機序についてご講演いただいた。第4回会議は2019年6月4日に大阪市北区の貸会議室で開催され、進捗報告と研究方針について議論を行った。2019年9月12日に「医療・福祉のための Additive Manufacturing の材料科学Ⅲ」と題した公募シンポジウムを本学会第7分野と共同で開催した。基調講演として、市村誠氏(株式会社松浦機械製作所)による「金属光造形複合加工の医療応用への取り組み」、久森紀之教授(上智大, 慶應大)による「3Dプリンティングと医療・福祉・スポーツ材料」、山下満好氏および石水敬大氏(京セラ株式会社)による「医療業界における付加製造の利用状況」、柳谷彰彦氏(山陽特殊製鋼株式会社)による「金属3D積層造形へのガスアトマイズ粉末の適用」、高田雄京准教授(東北大)による「医療・歯科分野におけるステンレス鋼の用途と耐食性の重要性」の5件が行われた。一般公演としてAMに関する研究14件が報告され、別会場で行われていた生体・医療分野のセッションと平行であったにもかかわらず、123名収容の会場の席はほぼ常時満席であり、AMに対する本学会会員や参加者の高い関心が伺われた。わが国のAMの研究開発の現状と将来展望について、さらに、AM造形による特異的な金属組織形成と特性変化を医療・福祉・スポーツ分野に応用する取り組みについて、産学の研究者を交えて議論する場となった。第5回会議は2019年10月25日に大阪市北区の貸会議室で開催され、進捗報告と成果のとりまとめについて議論を行った。最終会議となる第6回会議は2020年2月21日に大阪大学吹田キャンパスにおいて開催され、成果の発信について議論したほか、本グループの活動期間終了後の研究協力体制について意見交換を行った。

### 3. 医療用金属材料とステンレス鋼

現在、医療分野において使用される金属材料は主に、ステンレス鋼、コバルト-クロム(Co-Cr)系合金、工業用純チタン(Ti)またはTi合金、および貴金属系合金に大別される。これらのうち貴金属系合金は、鋳造による都度形状付与が容易であることから、サイズバリエーションからの選択では対応できない歯科補綴物として主に用いられる。金や銀を主成分とする銅、パラジウム、白金との多元合金である貴金属合金は、イオン化傾向の低い元素で構成されているため、口腔内の厳しい腐食環境においても十分な耐食性を有している。これに対して、ステンレス鋼、Co-Cr系合金、Ti、Ti合金の場合、主成分である鉄(Fe)、Co、Tiのイオン化傾向は比較的高く、熱力学的には腐食環境において溶解すると判断されるが、溶解反応後ただちに金属表面に自発的に形成される

不動態皮膜により内部が保護されるため、実用上では高い耐食性を発揮する。ステンレス鋼は100年以上の歴史を有するもっとも古い不動態化型実用合金である。生体内に埋入して用いられるインプラント材料は、ステンレス鋼の導入により耐久性の飛躍的な改善が実現し、現代的な治療術への革新がもたらされた。しかしながら、生体内環境は塩化物イオンが体液の主成分として存在するだけでなく、約37°Cという室温より高い温度、炎症反応によるpH低下、アミノ酸やタンパク質等有機成分の存在、歩行や咀嚼等の行動に伴う摩擦、摩耗などの物理的外因、免疫系の代謝による活性酸素の産生、血管中では体液の流れ、低溶存酸素濃度など、金属材料にとって非常に複雑かつ過酷な腐食環境であるため、ステンレス鋼の耐食性も必ずしも盤石とは言い難い。インプラント用のステンレス鋼は、オーステナイト系のSUS302からはじまり、SUS304、SUS304Lへと低炭素化により、さらにSUS316、SUS316Lへとモリブデン(Mo)添加により耐食性を高めた鋼種で置き換えられてきた。近年では、高窒素(N)含有型であるXM-19など、更なる高耐食性化を実現した鋼種や、F2229などニッケル(Ni)フリー化を実現した鋼種の実用化、さらには塩化物イオンによる局部腐食の感受性の低いCo-Cr系合金やTi、Ti合金での置き換えが進められている。

インプラントのような長期間生体内に留置されるデバイスではなく、手術用の器械、注射針などは、生体組織との接触が比較的短時間であるため、加工性や経済性に優れたステンレス鋼が多用されている。特にメス、ドリル、鉗子など、鋭利な刃の付与や大荷重への耐久性が必要な器具には、熱処理により硬化が可能なマルテンサイト系ステンレス鋼(SUS420J1、SUS420J2など)や析出硬化系ステンレス鋼(SUS630、SUS631など)が用いられる。これらの鋼種は熱処理が可能な反面、オーステナイト系ステンレス鋼より耐食性に劣るという問題を抱えている。マルテンサイト相を利用するためには炭素(C)を添加する必要があるが、耐食性は低下する。加えて、耐食性を向上させるためにはCrとともに金属アレルギー性の高いNi含有量を増やす必要がある。このため、医療用ステンレス鋼の硬度と耐食性および生体安全性には、これらのジレンマの解決という難題が控えている。

### 4. 本活動の成果

#### (1) 耐食性と硬さの評価

第1回会議においてグループメンバーと協議した結果、本研究で対象とする金属はマルテンサイト系ステンレス鋼の代表鋼種であるSUS420J2に、AMプロセスはSLMに決定した。これは、当時のAM用粉末の入手の容易さ、これまでに実績のあるプロセス条件からの応用性、医療機器での実績、冷却過程における鋭敏化の影響、および熱履歴による硬化性が主な理由であった。

表1に本研究で使用したSLM用の粉末(PSS420J2、粒45 $\mu\text{m}$ 未満、山陽特殊製鋼)の組成を示す。図1にSLMにより作製した分析用試験片の写真を示す。緻密度の高い造形条件

表1 本研究で使した SUS420J2 の SLM 用粉末および市販棒材の組成と JIS 規格値(mass%).

Sample	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
Powder	0.336	0.53	0.38	0.005	0.003	0.11	12.93	Bal.
Rod (HRC27)	0.28	0.29	0.44	0.030	0.013	0.25	12.02	Bal.
Rod (HRC54)	0.28	0.31	0.44	0.030	0.012	0.25	12.07	Bal.
Standard (JIS G 4303)	0.26-0.4	<1	<1	<0.04	<0.03	<0.6	12-14	Bal.



図1 SUS420J2のレーザ積層造形体試験片(サイズ: 11 mm×11 mm×11 mm). (オンラインカラー)

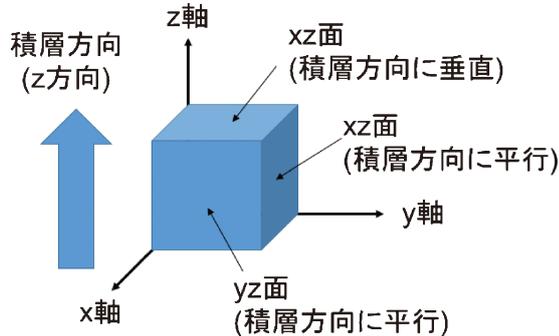


図2 AMプロセスによる異方性を考慮した測定対象面の区別. (オンラインカラー)

を確立した結果、真密度比は99.6~99.8%であり、空隙のほとんどない試験片が得られた。積層方向をz軸、それと垂直な方向をx, y軸とすると、積層方向に対して水平な面であるxz面およびyz面と、積層方向に対して垂直な面であるxy面では露出する金属組織の方位が異なるため、厳密に区別する必要がある(図2参照)。一方、本研究におけるSUS420J2の造形では、1層ごとに照射するレーザの走査をx方向, y方向, x方向...と交互に入れ替える, xy スキャン戦略を採用したため, xz面とyz面は等価であり区別の必要がない。このため、評価はxz面とxy面に対して実施した。

図3に代表的な擬似体液である生理食塩水(0.9 mass% NaCl水溶液, 液温310 K)中で実施したSUS420J2のSLM材のアノード分極試験結果の代表例を示す。試料を溶液に浸

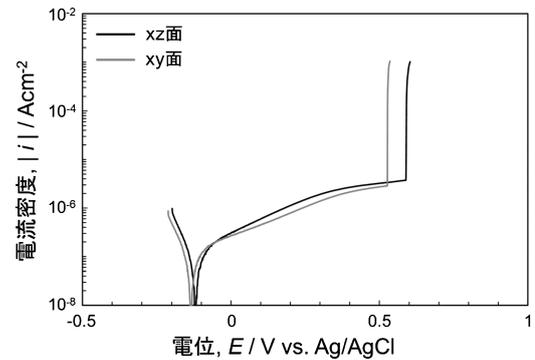


図3 生理食塩水中におけるSUS420J2のSLM材の分極曲線.

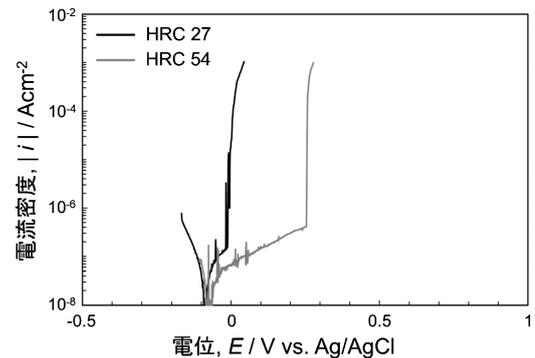


図4 生理食塩水中におけるSUS420J2の市販材の分極曲線.

漬した後10分間の開回路保持後、腐食電位の最終値より100 mV 卑な電位を分極初期電位として、+1 mVs<sup>-1</sup>の速度で動電位アノード分極を行った。約0.5 Vまでは印加電圧の上昇に対して10 μAcm<sup>-2</sup>未満の低い電流密度に抑えられており、明確な不動態域を示していることから、この試料は溶液に浸漬した直後から不動態化しており、生理食塩水中でも優れた耐食性を維持していたことがわかった。印加電圧が一定値以上になると、急激に電流密度が上昇しており、これは局部的に不動態皮膜が破壊され、集中的な溶解が発生したことを意味している。アノード分極試験後の顕微鏡観察により、腐食が発生した位置は、試料と溶液を隔てるOリングのすき間である場合と自由表面である場合が混在していたことが確認されたため、SLM材の腐食はすき間腐食と孔食の複合型と判断された。図4は図3と同一の条件において、市販のSUS420J2の熱処理条件の異なる棒材(920-1050℃範囲で

の一次焼入れ後、180–750°C範囲で焼き戻しを行い、ロックウェル硬さ(HRC)をそれぞれ27, 54に調整したものをを用いてアノード分極試験を行った結果を示す。また、各試料の組成分析結果とSUS420J2の規格値(JIS G4303)を表1に示す。いずれも加工軸方向に対して水平となる面を切り出して試験を実施した。図3のSLM材の結果と比較すると、これらの試料は不働態域が狭く、局部腐食発生前にもたびたび一時的な電流密度の増加、すなわち準安定な腐食の発生と再不働態化が繰り返されていたことがわかった。一般的には焼き戻し温度が高く軟化が進行するほど耐食性が低下する傾向にあると認識されており、本実験結果はこの傾向と一致した。アノード分極試験は同一条件で5回繰り返し実施した。分極曲線から得られた各試料の孔食電位(100  $\mu\text{Acm}^{-2}$ を計測した最も貴な電位として定義)をまとめたものを図5に示す。SLM材は比較的大きなばらつきを示したが、市販の棒材より数百mV高い電位まで孔食が発生しておらず、局部腐食に対する抵抗が明確に向上していることが明らかとなった。一方、露出する面による違いには有意差が認められなかった。これは、通常のプロセスにより製造されたステンレス鋼において、加工軸方向に垂直な面で優先的に腐食が生じる、通称「端面腐食」のような耐食性の低下が、SLMでは生じないことを意味している。すなわち、従来プロセスの材料では必要であった、端面を腐食環境に曝さないようにする対策がSLM材では不要であるといえる。

以上の結果から、SLMで作製したSUS420J2は、従来のプロセスで製造されたものと比較して、塩化物イオン環境中における局部腐食への耐性が特異的に向上していることが本研究により明らかとなった。同一条件で測定した市販のオーステナイト系ステンレス鋼(SUS316L)の孔食電位が、図3のSUS420J2のレーザ積層造形材の値と同等であったことから、本研究で作製されたSUS420J2は、擬似生体内環境において、SUS316Lと同等の耐局部腐食性を有すると評価できる。

SLM材の硬さを測定するため、試料中央でyz面が露出するように切断し、表面を研磨した(図6)。中心および周囲の計5点の硬さ(HRC)は $53.50 \pm 0.25$ (平均値 $\pm$ 標準偏差)であり、測定箇所による偏りは認められず、内部は均質であることがわかった。これらの値はSUS420J2の熱処理で到達しうる最高の硬度に近いことから、レーザ照射による溶融池の

形成から凝固過程における冷却速度が著しく速かったこと、それ以降の積層工程による再溶解や熱伝達による再加熱においても軟化することなく、高い硬度が維持されることがわかった。

## (2) 耐食性向上の機構

上述の通り、ステンレス鋼の優れた耐食性は表面に自発的に形成する不働態皮膜に由来する。一方、塩化物イオンを含む環境中では、表面に露出した欠陥部を起点に皮膜が局部的に破壊され、耐食性が損なわれる。したがって、ステンレス鋼の耐食性は、不働態皮膜の緻密性や自己形成能・修復能だけでなく、金属素地の最表面に皮膜形成を阻害し、腐食反応を促進する欠陥がどれほど露出しているかにも大きく左右される。前者は主に不働態皮膜中のCr濃度や素地金属中のNi, Mo, Nの有無により決定されるため、これらの元素をより多く含有する、高級なステンレス鋼種ほどその効果は高くなる。一方、後者は金属組織形成に影響を受けるため、たとえ同じグレードの鋼種やロットの材料であっても、熱処理によって耐食性が大きく変化する。例えば、オーステナイト系ステンレス鋼を500–800°Cの範囲で加熱保持すると耐食性が損なわれる鋭敏化と呼ばれる現象が生じる。また、図4に示したSUS420J2の焼き戻し熱処理による耐食性の差は、鋼内部の腐食誘発性の欠陥の違いに由来するものである。ステンレス鋼の局部腐食を誘発する欠陥については、古くから研究が進められており、主に $\text{M}_{23}\text{C}_6$ で構成される炭化物系介在物や、MnS介在物であることが解明されている。本研究では、SLMにより作製したSUS420J2の耐局部腐食性が、市販のものと比較して大幅に向上していることを前節で説明した。Cr以外の耐食性向上に有効な元素を含有しないこの鋼種において、これほどの耐食性を示す結果となった要因として、SLMプロセスにおける介在物形成の抑制が考えられる。そこで、電解抽出法により、SUS420J2のSLM材および市販材の内部に分布する介在物の可視化を試みた。白金製の籠に試料を乗せ、電解抽出用の溶液中で適切な条件で通電することで試料中のマトリックスを電気化学的に溶解し、容器の底部に沈殿した残渣をフィルターで捕集し、乾燥した。

図7にSUS420J2のSLM材および市販材から抽出した介在

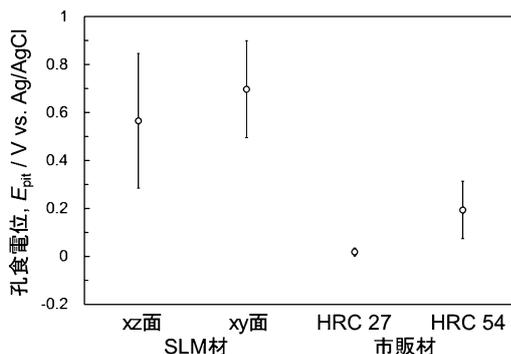


図5 SLM材と市販材の孔食電位の比較。

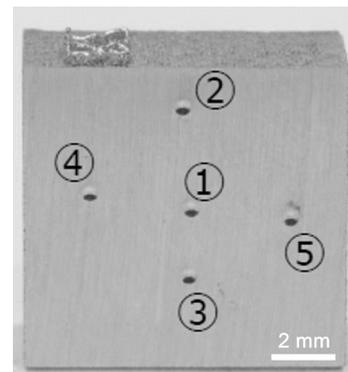


図6 SLM材の断面(yz面)とロックウェル硬さ試験位置。

物のSEM像を示す。市販材はフィルター上に大量の介在物が堆積していたのに対し、SLM材から抽出した介在物量は少なく、フィルターの表面が露出していた。電解抽出により溶解した総重量に対するフィルター上に捕集した介在物の重量の割合は、市販材で6.89%、積層造形体で2.96%であったことから、積層造形体では介在物形成が抑制されていたことが確認された。図8にこれらの介在物のXRD分析結果を示す。いずれの試料からも、 $M_{23}X_6$ を示すピークが確認された。本試料はステンレス鋼の中では比較的炭素を多く含む鋼種(規格値: 0.26~0.4%)であること、また窒素添加型ステンレスではなく窒素はほとんど含有されていないと考えら

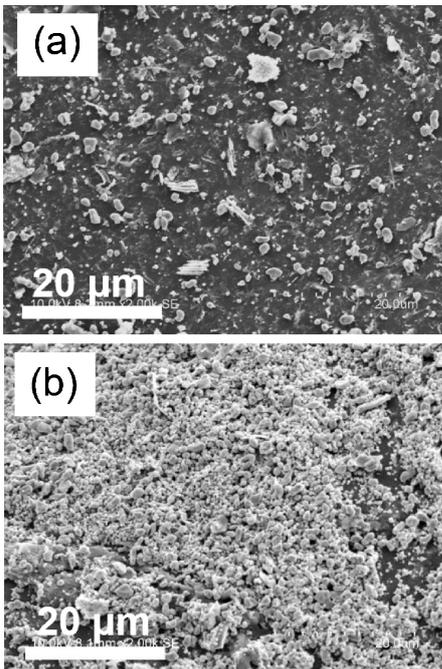


図7 電解抽出法により得られた SUS420J2中に存在する介在物 (a) SLM材 (b)市販材(HRC27)。

れることから、この結晶性の介在物は主に炭化物の $M_{23}C_6$  (M: Cr, Fe)であると考えられる。以降、 $M_{23}C_6$ と表記することとする。参考のため、SUS420F(切削性向上のためSを添加した類似鋼種)を用いて電解抽出した残渣からは、 $M_{23}C_6$ に加えてMnSの微小なピークが確認された。このことから、本研究における電解抽出法によりMnSの抽出が可能であることが予め確認されていたが、SUS420J2中に含まれるMnSは微量であったためか、図8のチャート中にはSLM材、市販材のいずれもMnSのピークは検出されなかった。そこで、図7(a)のSLM材のフィルター上の残渣を用いてEDSマッピング分析を行った。この結果を図9に示す。Fe, Cr, Mnの合金成分に加えてO, Siなどの不純物元素(Cはフィルターからの検出量が大きく測定不可)が検出されたことから、抽出された介在物は $M_{23}C_6$ の炭化物系だけでなく、 $SiO_2$ などの酸化物との複合体を形成していることがわかった。一部の粒子からはSが検出されたことから、

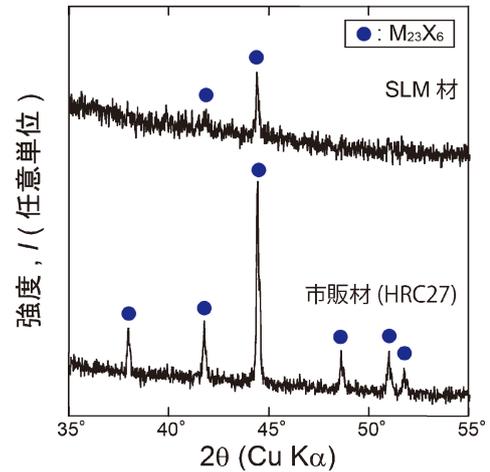


図8 SUS420J2 SLM材および市販材(HRC27)より抽出された介在物のXRD分析結果。(M: FeまたはCr, X: Cと推定)。

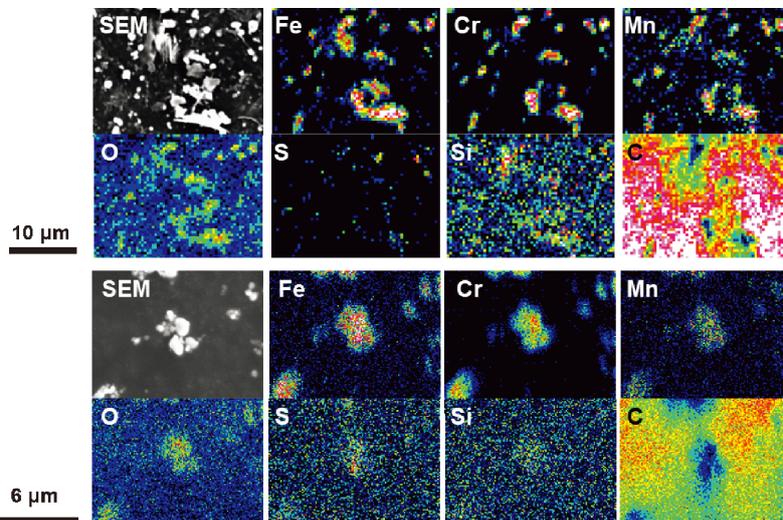


図9 SUS420J2のSLM材より抽出された介在物のEDSマッピング分析結果。

