

図1 バイオチップ開発の目的とその展開

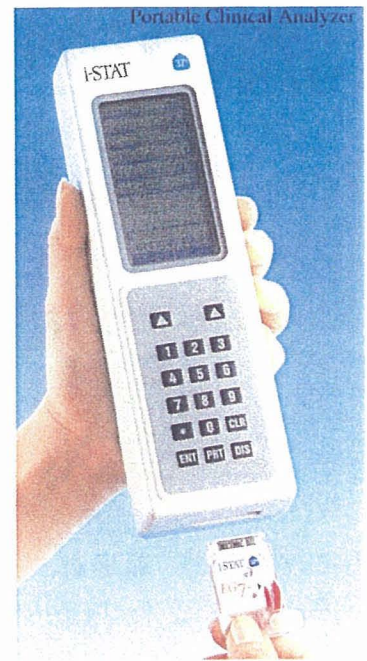


図2 携帯型 i-STAT 分析器

比色法スライド (酵素・一般化学・免疫・血液)
1回の反応に必要なドライ状態の試薬, 各種機能性部材で構成. 検体中の酵素類や一般化学成分を比色法で定量する多層フィルム式スライドです.

●スライド外観 (例: GLU-PIII)

	表	裏
GLU-P		

(●多層分析フィルムの構成)

検体点着
展開層 検体を均一に展開.
反射層 検体の色を遮断する比色分析の反射板.
反応層 点着後, 試薬が検体に反応し発色.
透明支持体 光線を透過し, 全体を平に支えるプラ板.
分光光度計 検体中の検査対象物質の量に比例する発色濃度を光学的に測定.

図3 富士写真フィルム社製ドライケミストリ分析装置

使い捨て可能なマイクロチップと結び付け, 全血からイムノアッセイのPOC検査を行うチップを開発している⁷⁾.

POC検査のための最も普及しているマイクロ流体装置は, 図2に示す携帯型 i-STAT 分析器である⁸⁾. これは, 約 100 μ l の全血から電解質を

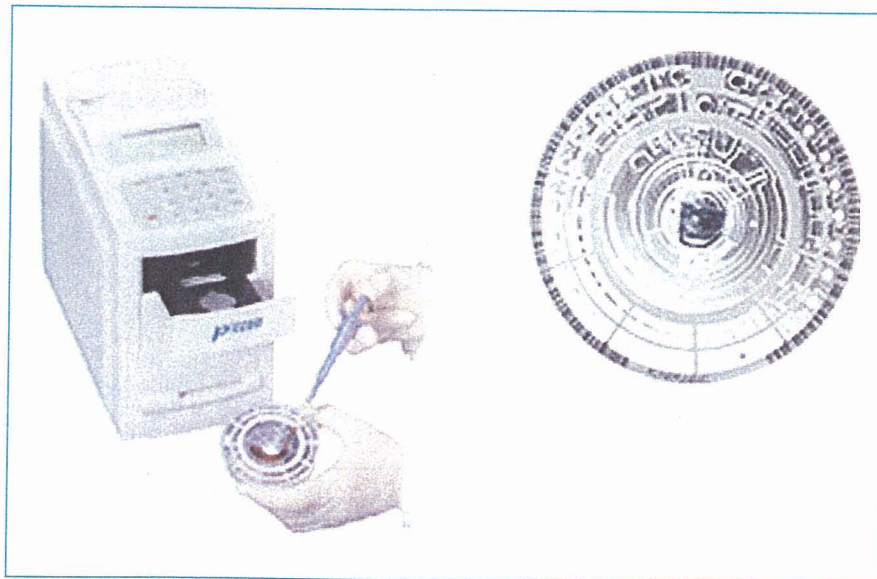


図4 米国 ABAXIS 社製血液分析装置

選択性電極法で、血液ガスを電極法で、グルコース、乳酸、尿素窒素やクレアチニンを酵素電極法で最大8項目が測定される。バイオセンサを集積化したカートリッジに全血を導入し、測定器に挿入するとカートリッジ内の較正液が圧力でキャピラリバルブを開き、センサを較正し、空気を介して全血がセンサに導かれ、値が表示される。日本では同種のものでテクノメディカ社から販売されている⁹⁾。同社からは、「ポケットリピッド」と称する電気化学式脂質検査も発売されている。これでは、10 μ l の全血からコレステロール、中性脂肪、HDL、LDL の4項目が測定できる⁹⁾。

上記の電気化学的検出法に対し、通常の自動血液検査装置に用いられている比色法を用いた小型装置も普及している。図3に示す富士写真フイルム社製ドライケミストリ法では、電解質、腎機能、脂質、肝機能、糖代謝、免疫など27項目が測定可能である¹⁰⁾。ドライケミストリ法は、図3右に示すような構造の試薬スライド透明支持体上に分析反応に必要な試薬を含有した試薬層がコーティングされている。この試薬層には反応に必要な試薬が調製済みにし、ゲル中に乾燥した状態で保持されている。さらにこの上に反射測光を可能にする反射層と検体を均一に展開させる展開層が積層された4層構造になっている。このフィルムの上面に10 μ l 前後の血漿や血清の検体が展開層に滴下されると、検体は展開層の毛細管現象によ

り横方向へ放射状に均一展開し、その後に反射層に浸透する。反射層およびゲルと混合された試薬層は血液成分を吸収し、単位面積当たり一定量の検体を吸収して保持される。試薬層に吸収された検体と含有された試薬が反応し、検体成分に対応した発色を呈する。この呈色強度を支持体側から、発色に対応した特定の入射光を照射し、反射光の強度を測定することで、検体中の成分濃度を算出している。同種のものでアークレイ¹¹⁾から販売されている。

一方、図4の米国 ABAXIS 社製は、比色法の試薬を凍結乾燥し、それを右図に示すようなロータに設けた流路中に内蔵させ、左図に示すように血液を導入すると、遠心力で分離された血漿が毛細管現象で試薬に導入され、反応して呈色する¹²⁾。すべての操作は遠心力で行われる。これで13項目溶液が測定できる。直接液体の試薬を用いた比色法では、最近、日立製作所パーソナル・ヘルスケアベンチャーカンパニーは図5に示すような装置を市場に出した¹³⁾。血球分離用の遠心器は別扱いである。右図の一検体測定用のカートリッジを導入して最大20項目が測定可能である。最近、比色法の試薬メーカーの和光純薬社も同種のもので市販している。

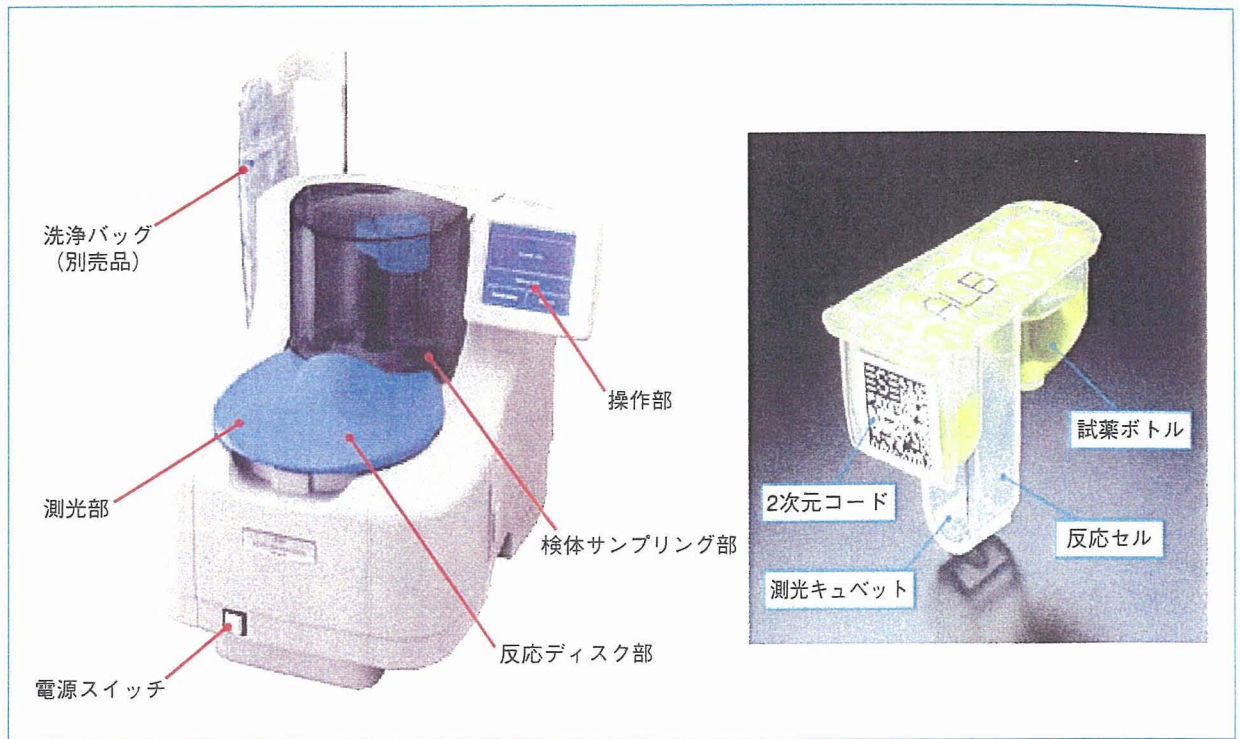


図5 日立製作所パーソナル・ヘルスケアベンチャーカンパニー製血液分析装置

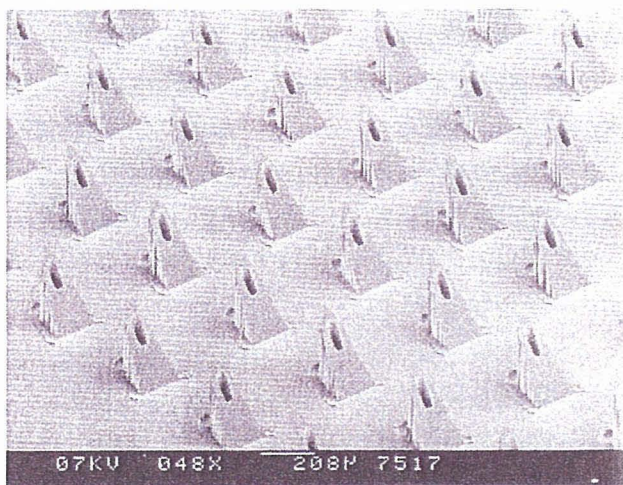


図6 MEMSで作製した中空微小針¹⁴⁾

採血器

上述したこれらの小型血液検査装置は、比較的
多量の全血を要し、特に P_{CO_2} と P_{O_2} の測定には
動脈から採血するので一般人は使用できず、医師
に頼らねばならない。そこで、個人が在宅で簡単
に微量の血液を採取して POCT 用に適用するた
めにはできるだけ低侵襲が不可欠である。この目
的のために、MEMS 技術を駆使して多種の針が
作られている¹⁴⁾。この中で、図6に示す中空微小

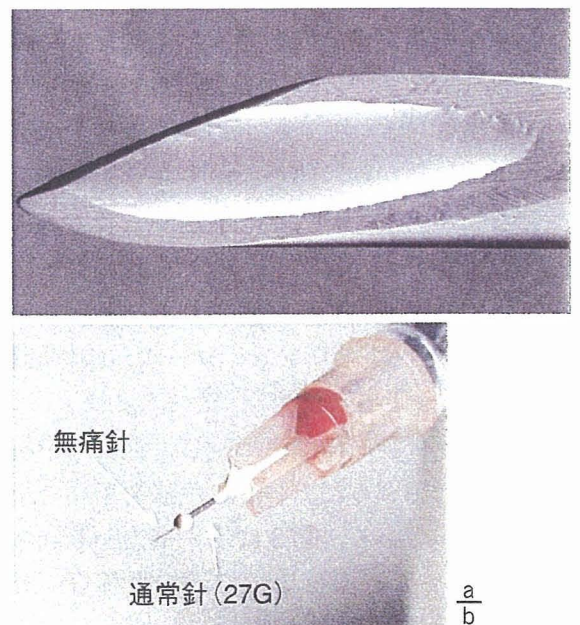


図7 150 μm 径の SUS 管製無痛針と通常の針との比較

針はすでに商品化されている。開発者から直に聞
いた話では、針のある表面を触ると「ざらざら」
な紙の感触がし、指先から毛細管現象によりポン
プなしで血液を無痛で取り出せるという。これは
採血用よりむしろこれを貼布パッチに付けて薬剤
を皮下に注入するために用いられている。このよ
うな構造は RIGA でも形成され、鋳型を形成後

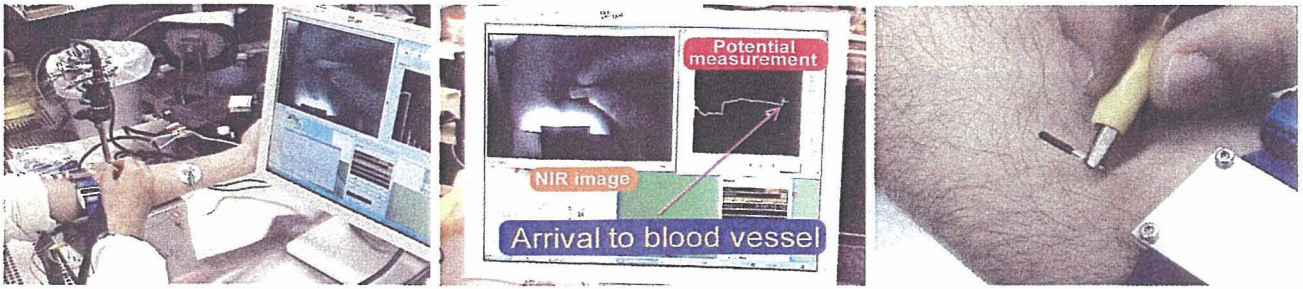


図8 電子採血補助装置による採血

a|b|c

高分子にモールドすることも研究されている。

しかし、上述の針はリンパ液などの体液も採取するため、正確な血液検査は難しく、やはり静脈などからの採血が望まれる。そこで、通常の皮膚への損傷と痛みを軽減するためには、まずは針径を小さくする必要がある。例えば、図7は、150 μm 径のSUS管を用い、先端を 10° に研磨し、端面を3面カットし、最後に電解研磨された針である。従来の針の外径の1/4程度なので、腕に刺しても痛みは感じない。さらに、粗い管の内壁を超平滑化した結果、針を皮膚に刺すと自分の血圧だけで採血できる。

しかし、静脈から採血する際、その所在が見えない場合が多い。そこで、近赤外光(near infrared; NIR, 850 nm)を照射して血管を可視化した。NIR光は水には透過し、皮下で拡散散乱して伝播するが、血液中のヘモグロビンには透過できず、血管の存在がわかる。さらに、皮膚表面から静脈の存在深さを知ることも重要である。その深さを知るため、針と皮膚表面との間に生じる電位を測定し、針が血管に到達したことを検出できるようにした¹⁵⁾。この血管の位置と深さを知ることができたので、採血者は自分の腕と針アセンブリを見ず、ディスプレイ上でNIRイメージと電位変化を見て採血が可能になった。図8は、採血中の画面を示し、左側の画面でNIR光照射により静脈位置がわかり、右側の画面では針が皮膚に穿刺すると電圧は少し上がり、筋肉内の移動中は一定に保ち、静脈に達すると電圧は再び上がり、その時採血が始まったことを示している。将来的には画像処理を駆使して自動採血を目指す。

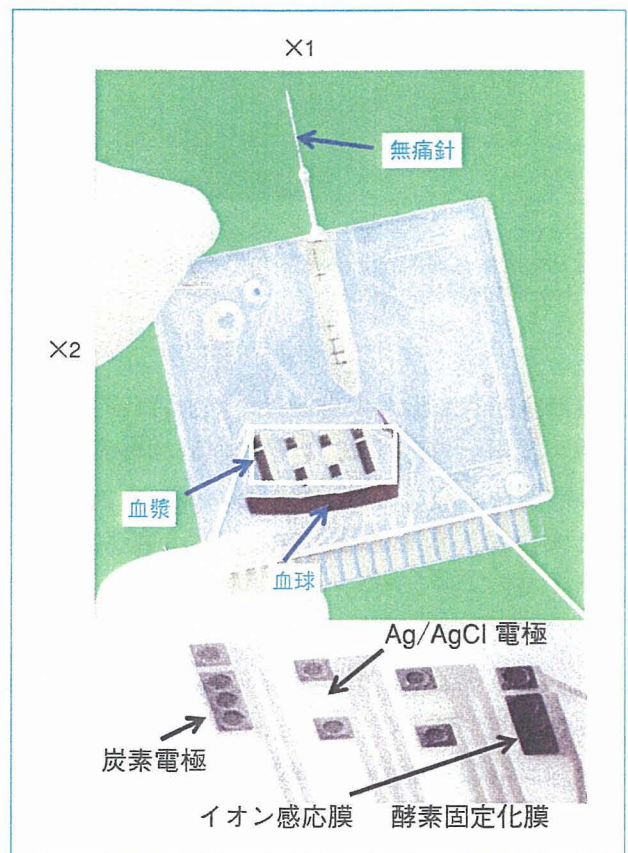


図9 電気化学測定用ヘルスケアチップと集積化バイオセンサ群の拡大写真

在宅で健康診断できるヘルスケアチップの開発

筆者らは、前述した無痛針により静脈より $6\mu\text{l}$ の微量血液を採取し、チップ上で遠心分離によって全血の血球成分と血漿成分の分離を行い、血漿成分を電気化学法、および比色法の2種類の方法により分析するヘルスケアチップを開発している。血球分離は、ガラスファイバーなどにより血球を捕獲する方法が使用されている場合もあるが、血漿の回収率が20%程度と低い。折角得た

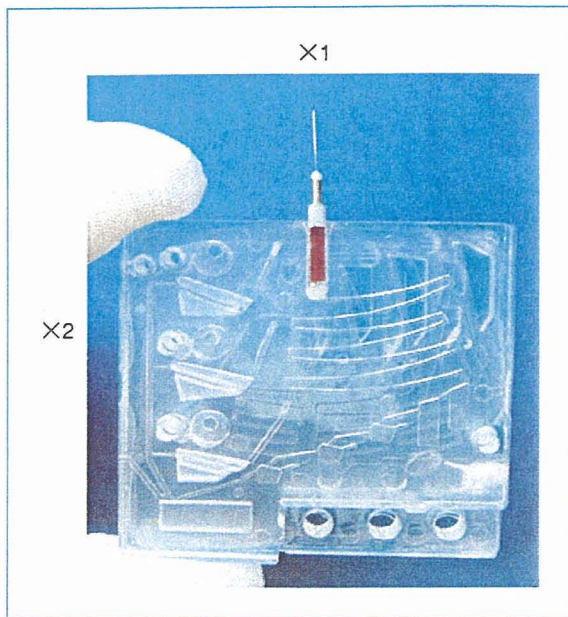


図10 6 μ l 採血から3項目を比色測定するヘルスケアチップ

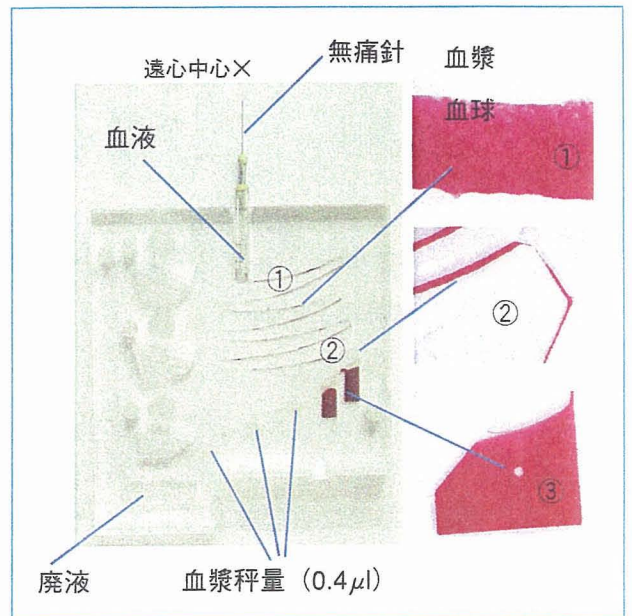


図11 ジグザグ流路による血球分離と血漿の同時秤量

血液から血漿を最大限得るためには古典的な遠心分離がよいと考え、また自己の血液は他人にとっては危険なものなので、いったん採血すれば手に触れずに操作させるため遠心搬送を採用している。

1. 電気化学法チップ

電気化学法では、pH、 Na^+ 、 K^+ などの電解質イオン、およびグルコース、尿素窒素、クレアチニンなど健康マーカーの検出を目的としている。図9は電気化学測定用チップの写真を示す。集積化バイオセンサ群は拡大して示した。射出成型で形成したポリカーボネート製の流路用基板にポリエステル基板にスクリーン印刷法で形成した電極用基板を張り合わせた。センサ電極としてカーボン、非液絡型参照電極として銀/塩化銀、配線やパッドとして銀ペーストを用いて種々の電極を形成し、各部はマイクロ流路で結合されている。なお、チップ内流路表面は血球などの付着を抑制し、生態適合化を図るために生体膜表面を覆っているリン脂質膜を人工的に合成したMPCポリマー¹⁶⁾を塗布してある。チップの動作は、図中の×1を中心に回転し、校正液をセンサ群への導入は、排出はチップを×2を中心に回転して行う。次に元の×1に図7の無痛針の採血後の血液溜めをチップに挿入し、元の×1を中心に回転するとチャンネルの下部に血球が、上部に血漿が分

離され、血漿中のマーカーをバイオセンサで計測する。

バイオセンサとして、pHセンサは電解重合によりカーボン電極上に絶縁性ポリピロールを形成したもの、 Na^+ 、 K^+ イオンセンサとしてBis(12-crown-4)、Bis(benzo-15-crown-5)などのイオン感応膜とアニオン排除剤と可塑剤をTHF(tetrahydrofuran)で溶解したPVC(polyvinyl chloride)で固定化している。またグルコースは、まずVFc-co-HEMA(vinyl ferrocene 2-hydroxyethyl methacrylate)重合メディエータがカーボン電極への固定化され、その上にGA(グルタルアルデヒド)によってGOD(グルコースオキシダーゼ)を固定化した。血液尿素窒素(blood urea nitrogen; BUN)は、TD 19 C 6イオノファ/PVC/可塑剤(BBPA)/アニオン排除剤の構造によるアンモニアセンサを基盤にウレアーゼを固定化した。これらは自動のディスペンサーにより電極上に塗布される。ここでイオンセンサおよびBUNセンサは電位検知のポテンシオメトリ法であり、グルコースセンサは電流検知のアンペロメトリ法で計測している¹⁷⁾。これらの混合割合や固定化などには多くのノウハウが要求される。

2. 比色法チップ

比色法チップでは、血清または血漿を基質緩衝液と混合し、例えば γ -GTPの場合は本来含有さ

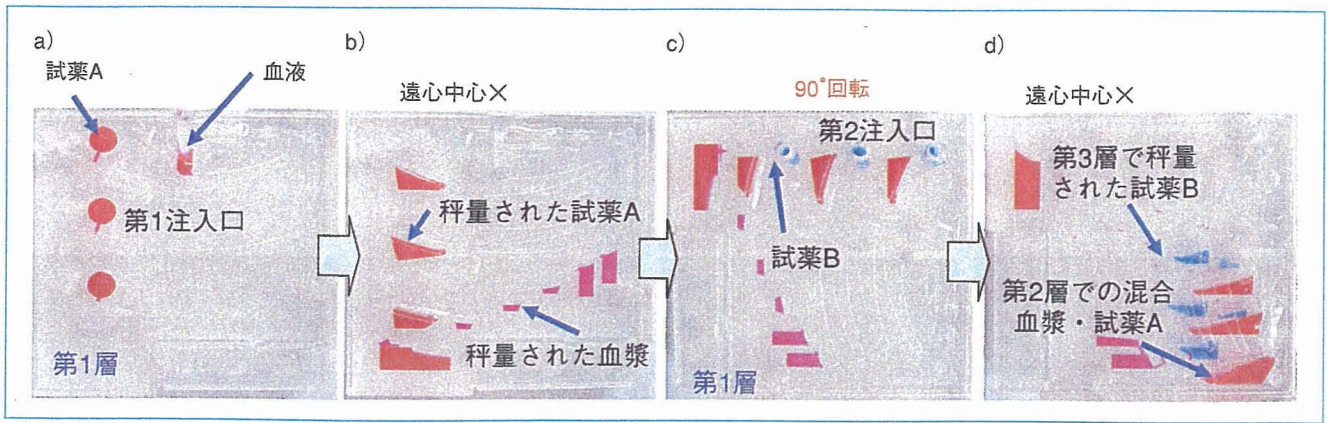


図 12 試薬 A と B の秤量と血漿とのミキシング過程

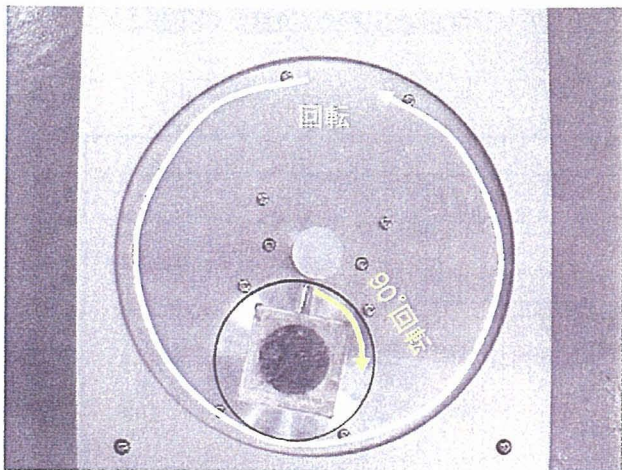


図 13 チップに遠心力を与える公転・自転回転体

れている色素の光吸収(405 nm)を、GOTとGPTの場合は基質緩衝液に含まれているNADH(ニコチンアミドジニクレオチド)の光吸収(340 nm)を各酵素活性値に対して測定する。そのため、血漿と基質緩衝液を正確に秤量し、血漿：試薬=1：50～100の高混合比を均一に混合することが必須である。しかし、一般にマイクロ流路内では、流体は層流となり混合は容易ではない。そこで、正確な秤量と均一混合を達成する比色法チップを開発した。本チップでは、電気化学法と同様、チップ動作は遠心力で行い、600 nmの波長のLED(light emitting diode)でコレステロール、中性脂肪、HDLの3項目を比色測定するため、6 μ lの全血から分離した血漿を0.4 μ l \times 3に同時秤量し、さらに1項目当たり2種類の試薬も秤量する。

図 10 は開発した比色法チップを示す。 $\times 1$ と $\times 2$ は遠心力印加用の回転中心を示す。3層からなっている。無痛針に採取された血液を $\times 1$ を中心

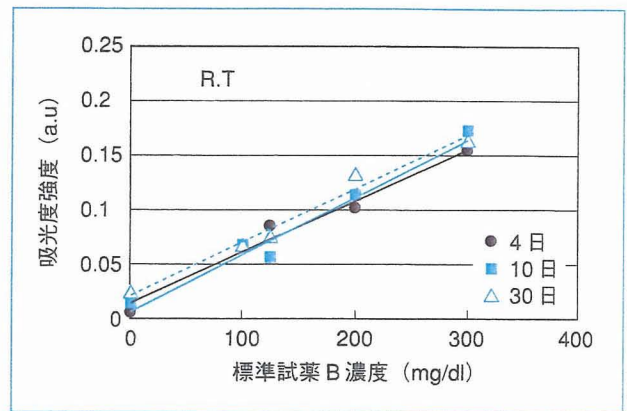


図 14 中性脂肪凍結乾燥試薬 B 濃度と吸光度の経時変化

に回転し、図 11 の 1 層目のジグザグ流路に導入し、血液を円弧から遠心力を受ける外側に配置されたジグザグの流路で、弱い急速な加速で生じる遠心力によって、血漿は流路の上方に、血球は下方に分離され、最終段で、血球のみが捕獲され、血漿は 0.4 μ l に秤量されて採取される。次に、図 12 は試薬 A と B の秤量と血漿とのミキシング過程を示す。血漿、および図 12 a の左側の大きい孔から試薬 A を導入後、 $\times 1$ を中心に回転させ、1 層目では血漿が、2 層目では試薬 A が秤量される。図 13 は、チップに遠心力を与える回転体を示す。公転しチップが遠心力を受けた後、回転体上で 90° 自転させ、貯溜層で試薬 A と血漿を混合する。このようにして図 12 b の状態から回転体上で 90° 自転させ、図 12 c で試薬 B は 1 層目の小さい円筒状入口より導入され、2 層目を通り、 $\times 2$ を中心に回転させ、図 12 d のように秤量される。試薬 A と B では、長期保存を目的に、2 糖類のトレハロースを含有させ、

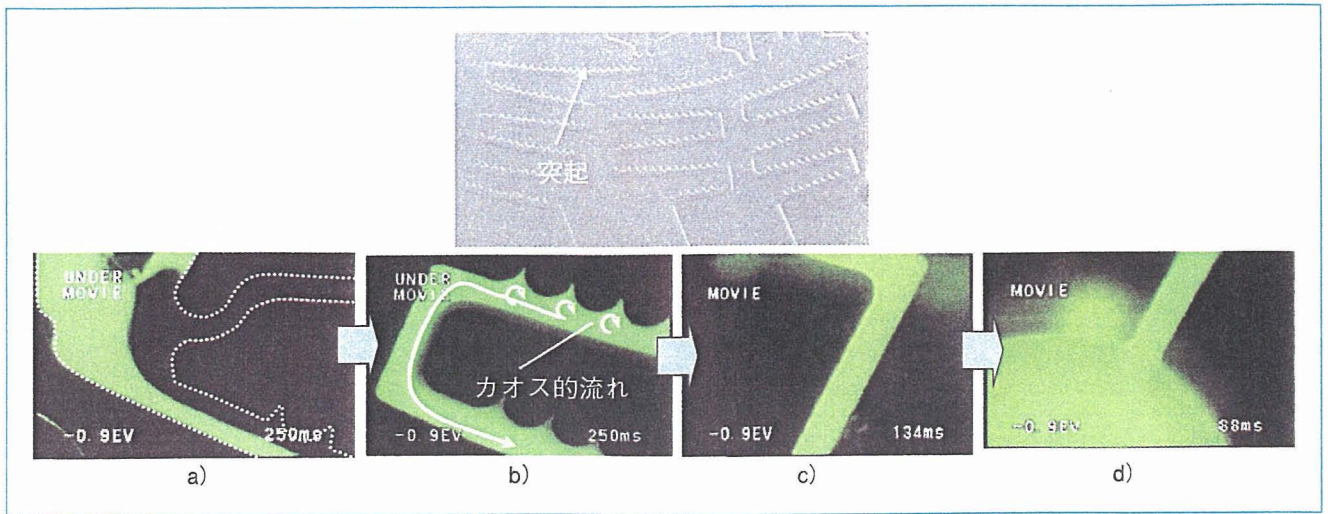


図 15 ジグザグ流路に試薬 A/血漿と試薬 B によるミキシング, (上図)3 チャンネルのジグザグ流路, (下図)ミキシング過程

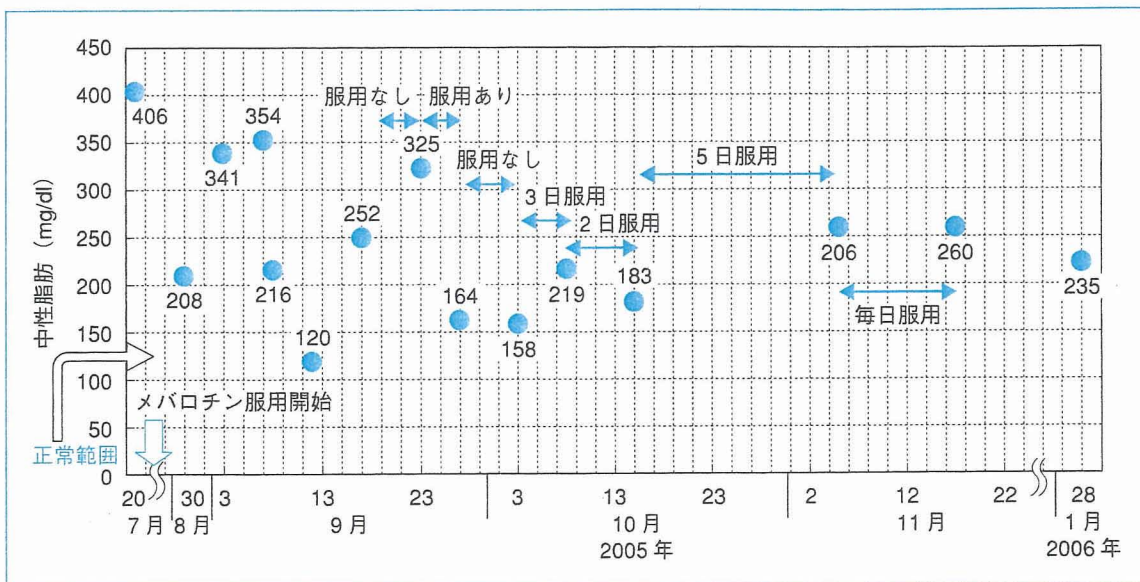


図 16 中性脂肪値のメバロチン服用効果

凍結乾燥したものを使用時に水で戻す試薬も開発した。図 14 は、中性脂肪測定用のトリグリセライド E-テストワコー(和光純薬)を本方法による試薬として用いたときの試薬量と吸光度の関係の経時変化を示す。1 か月を経ても劣化は見られない。

最終的には、図 15 a に示すように、試薬 A/血漿と試薬 B は 3 層目に設けられたジグザグ流路内に×1 を中心に回転させ、図 15 b に示すように流路の内壁の一方に設けられた突起により乱流を発生させ、図 15 a では層流によりミキシングされていない溶液は、図 15 b から図 15 c を経て、図 15 d に示すように計測セル内に均一にミ

キシングされ比色計測が行われる。このジグザグ流路の特徴は、流路の折返し部の前後で流路外側と内側の流れが入れ替わり、乱流を受けた液は、次段では乱流を受けず、逆に乱流を受けない液は次段では乱流を受け、次第にミキシングされていく。

上述した無痛針による電子的補助採血法、比色法診断チップ、今回開発したトレハロース包含試薬液を使用し、研究者の 1 人が異常に高い中性脂肪値を示し、その高脂血症治療薬であるメバロチンを内服しながら、今回開発したトレハロース包含基質緩衝液を用いて、4 か月に及ぶ服用効果をモニタリングした。図 16 にはこのように測定し

た中性脂肪値のメバロチン服用効果を示す。メバロチン服用前の中性脂肪値は406 mg/dlと高値であったが、メバロチン内服開始に伴い、中性脂肪値の漸減されていく様子が観察された。従来検査法による検証を行っていないため、診断チップによる測定値の精度・誤差に関して今後検討する必要があるものの、高脂血症治療薬による中性脂肪値の減少を捉えることに成功しており、本チップが簡易診断・モニタリング法として有用であることが示された。

今後の展望

診断チップを家庭に持ち込むためには、個人差にかかわらず無痛で確実に採血できるシステム、微量血液から正確に健康・疾病マーカーの測定、安価・小型・安全・簡単操作の測定器などが要求される。採血針では現在のSUS 304からSUS中のアレルギーを引き起こすNiを除いたSUS管の細管化も開発している。窒素アニールで剛性が向上し、より信頼性の高い無痛針が期待される。また、診断チップの検査項目は現状にさらに多項目を加え20項目程度には測定できるようにする。測定装置もCDプレーヤーのようなものにした。さらに、現在廃棄している血球成分から免疫検査、DNA解析などを行うため基礎研究もしている。種々のバイオチップによって診断機関と直結して在宅診断が実現すると、医療、さらには社会システムを大きく変革すると期待される。

文献

1) Oosterbroek RE, van den Berg A (Eds) : Lab-on-a-Chip Miniturized System for (Bio) Chemical Analysis and Synthesis, Elsevier B. V. Netherland, 2003

- 2) Oki A, Takai M, Horiike Y, et al : Healthcare Chip Checking Health Condition from Analysis of Trace Blood Collected by Painless Needle. Jpn Appl Phys 42 : 3722-3727, 2003
- 3) Oki A, Ogawa H, Horiike Y, et al : Biochip Which Examines Function by Employing Colorimetric Method. Jpn Appl Phys 42 : L 342-L 345, 2003
- 4) Horiike Y, Koda H, Chang S-H, et al : Colorimetric Measurement Clinical Chip for Home Medical Diagnosis, to be presented in μ TAS 2006, Japan, 2006
- 5) 堀池靖浩, 宮原裕二 : バイオチップとバイオセンサー, 共立出版, 2006
- 6) Biosite Inc : <http://www.biosite.com>
- 7) Micronics Inc : <http://www.micronics.com>
- 8) i-STAT Corporation, <http://www.abbottpointof-care.com/istat/>
- 9) テクノメディカ : <http://www.technomedica.co.jp/>
- 10) 富士写真フイルム : <http://fms.fujifilm.co.jp/fms/drichem/>
- 11) アークレイ : <http://www.arkray.co.jp/index.html>
- 12) ABAXIS : <http://www.abaxis.com/>
- 13) 日立製作所パーソナル・ヘルスケアベンチャーカンパニー : <http://www.hitachi.co.jp/products/personalhealthcare/index.html>
- 14) Gardeniers JGE, Berenshot JW, de Boer MJ, et al : Digest IEEE Int. Conference on MEMS, Las Vegas, 53 : 20-24, 2002
- 15) Ogawa H, Nagai M, Horiike Y, et al : Blood Painless Collection System Equipping Detection functions for Search of Vein, In Northrup MA, Jensen KF, Harrison DJ (Eds) : Proc μ TAS 2003, Transducers Research Foundation, Squaw Valley USA, pp 741-744, 2003
- 16) Ishihara K, Oshida H, Ueda T, et al : Preparation of phospholipid polymers and their properties as polymer hydrogel membranes. J Biomat Mat Res 26 : 1543, 1992
- 17) Oki H, Ogawa M, Horiike Y, et al : Development of healthcare chips checking life-style-related disease. Materials Science and Engineering C 24 : 837-843, 2004

Micro-Resistance Spot Welding of Nickel Free Austenitic Stainless Steel

Shinji Fukumoto^{1, a}, Taiju Matsuo², Daisuke Kuroda^{3, b}
and Harushige Tsubakino^{1, c}

¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2201, Japan

²Graduate Student of University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2201, Japan

³ Reconstitution Materials Group, Biomaterials Center, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

^asfukumot@eng.u-hyogo.ac.jp, ^b KURODA.Daisuke@nims.go.jp, ^ctubakino@eng.u-hyogo.ac.jp

Keywords: micro-resistance spot welding, nickel free stainless steel, delta-ferrite, weld lobe, joint strength, microstructure

Abstract

Micro-resistance spot weldability of nickel free stainless steel sheet was studied to fabricate medical implants. Weld lobe was established and the effect of welding parameters on joint strength was investigated. Weld nugget represented a rapidly quenched austenitic cellular structure whose cell size is several μm with a little ferrite. The amount of δ -ferrite in weld nugget is smaller than that predicted by some Schaeffler diagrams due to rapid solidification during micro-resistance spot welding.

Introduction

Austenitic stainless steels such as SUS304 and SUS316L have been used for medical implants due to their superior corrosion resistance and mechanical properties. However, in general, these stainless steels contain nickel which is well known as a highly toxic element for human body, which encourages many researchers to develop specialized new material for medical implants [1-4]. Nickel free stainless steel has been developed for this reason and is one of promising materials [5-7]. Generally, since medical implants such as cardiac pacemaker, catheter and stent are very small and have complicate structure, it is difficult to fabricate them from single piece. Therefore, small-scale welding, so called micro-welding, processes are necessary to assemble them.

Resistance spot welding is well known as one of conventional 'large-scale' welding processes and often used in automobile industry. Therefore, we already have a lot of knowledge about resistance spot welding of steels. For the stainless steel, there are many researches on weldability in 'large scale' such as laser welding [8], arc welding [9] and so on. However, lots of problems such as electrode sticking, metal expulsion, non-repeatable welding and cooling rate that cannot be solved by simply scaling down from large to small scale lie ahead. Uenishi *et al.* reported the laser weldability of SUS304 stainless steel [10] and Ely *et al.* reported micro-resistance spot welding of cold rolled steel [11]. However, few researches on not only micro but also large scale welding of nickel free stainless steel have been reported.

The objective of this study is the elemental investigation such as establishment of weld lobe, joint reliability and microstructural development in micro-resistance spot welding of nickel free stainless steel.

Experimental procedure

Nickel free stainless steel of 200 μm in thickness was used in this study. It is made by the nitrogen absorption method that Fe-24Cr-2Mo stainless steel sheet was annealed at 1473 K for 3.6 ks in

nitrogen atmosphere. The details of nitrogen absorption method is described in ref.[5]. The chemical compositions of the steel with and without nitrogen are shown in Table 1. Tensile strength is 1167 MPa. Lap-welded joints were made using the steel coupons approximately 25 mm long and 7 mm wide. The coupons were joined by resistance spot welding as shown in Fig.1. The welding system consisted of MIYACHI Technos MH-D20A weld head (servo activated), and MIYACHI Technos MDB-2000 transistor type d.c. power supply. Flat-ended, round class II (Cu-Cr) electrodes, 3 mm in diameter were used. The welding force was set to 58.8 N. Welding current and weld time were varied from 400 to 2700 A and from 2.0 to 9.0 ms, respectively, with no current ramp-up or ramp-down times. Prior to welding, the sample surfaces were cleaned with acetone followed by polishing with emery paper.

Joint quality was evaluated by tensile shear testing. Diameter of nugget was determined from the fractured faying surfaces by stereoscope. Cross sections of the welds were also examined using optical microscopy. Metallographic samples for optical microscopy were prepared by electrolytic etching (4 V, 20 s) with a solution of 10% oxalic acid.

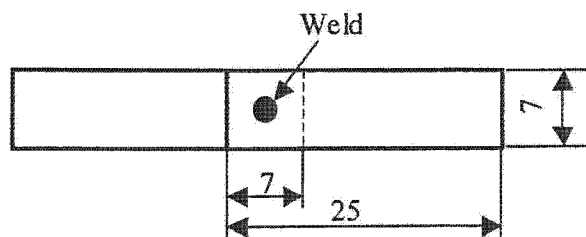


Fig.1 Schematic illustration of resistance spot welding set-up. (unit: mm)

Table 1 Chemical compositions of nickel free stainless steels with and without nitrogen absorption, Fe-24Cr-2Mo and Fe-24Cr-2Mo-1N in mass%, respectively.

	C	P	S	Cr	Mo	O	N	Fe
Fe-24Cr-2Mo	0.002	0.002	0.0002	25.80	2.04	0.016	0.001	Bal.
Fe-24Cr-2Mo-1N	0.002	0.002	0.0002	25.80	2.04	0.016	0.92	Bal.

Results

Weld lobe

Fig.2 shows the cross sections of weld nugget with different welding currents. Nugget size increased with increasing welding current. At 800 A, nugget shape was irregular and the size was insufficient. On the contrary, nugget size and shape were favorable at 1400 A although weld metal expulsion occurred. In the present study, weld metal expulsion occurred on most welds, but it did not result in a reduction in joint strength as long as weld metal loss was not so much. By varying weld current, the results are presented on a graph (Fig.3) that plots welding current and the weld time. The parameters toward the center of lobe represent satisfactory welds selected for production welding. The lower curve represents the condition at which a specific minimum nugget diameter form while upper curve represents the conditions at which surface flash and electrode/sheet sticking occurred. If the minimum nugget is required, the minimum current needed is approximately 500 A for 9.0 ms of weld time. Fig.4 shows the relation between nugget diameter and shear force of the joint. All joints were fractured through nugget. The open circle plots represent the good welds shown in Fig.3 while crossed-marks represent the weld with severe surface flash and electrode sticking. The group of open circle shows good linear relation between shear force and nugget diameter. The tensile shear stress of nugget was estimated to about 650 MPa by the gradient, which would almost correspond to the maximum shear stress that was estimated by the tensile strength of base metal. On the other hand, when big surface flash occurred, nugget strength decreased in comparison with good welds. Most big surface flash occurred with electrode sticking and sever weld expulsion, resulting in reducing joint quality because of the loss of metal volume [12, 13]. Fig.5 shows the plots of shear force versus

welding current or weld time. Shear force increased as nugget grew with increasing welding current. Electrode sticking and surface flash started at a welding current of 1200 A. Shear forces drastically changed around 2.0 ms of weld time and then saturated with the condition of over 7.0 ms of weld time. Because contact resistance at faying surface that is main factor for heat generation decreased drastically at initial stage of weld process [14].

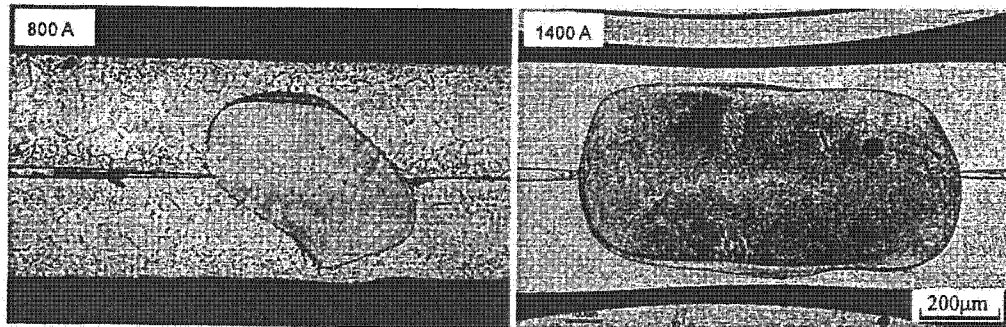


Fig.2 Nugget growth with increasing welding current for 9 ms of weld time.

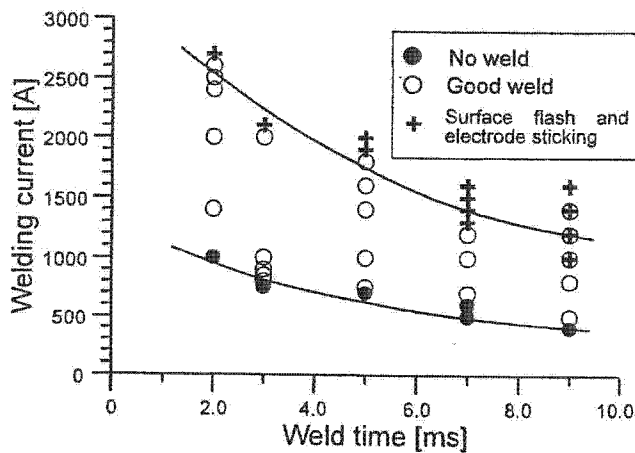


Fig.3 Weld lobe for micro-resistance spot welding of nickel free stainless steel sheet with 58.8 N of welding force.

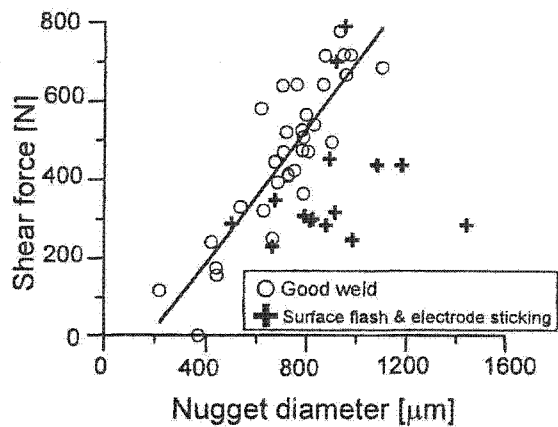


Fig.4 Shear force of joints versus nugget diameter.

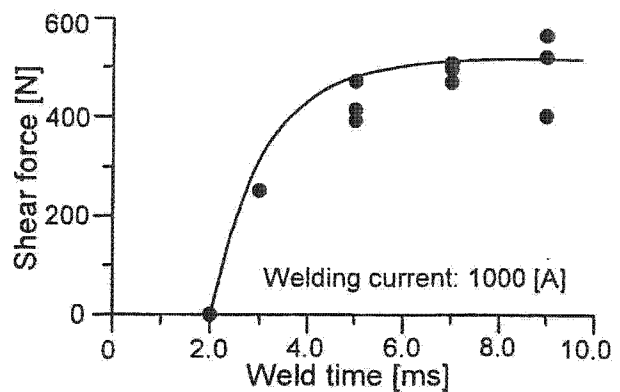
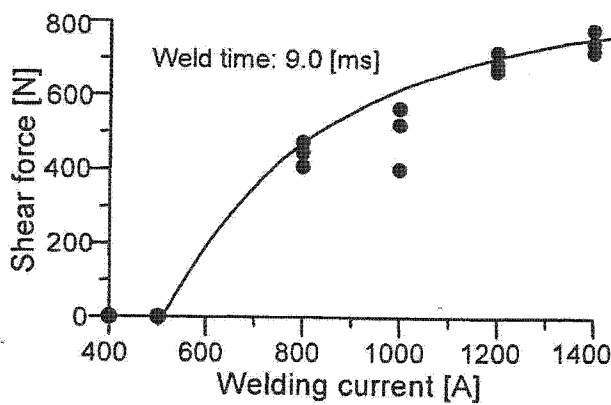


Fig.5 Effect of welding current and weld time on joint strength.

Microstructures

Fig.6 shows the microstructures of weld nugget and heat affected zone. The microstructure of weld nugget consisted of austenitic cellular dendrite or cellular structure that includes a little δ -ferrite. δ -ferrite, which is contrasted as dark, was slightly observed on the boundary of austenite cells (Fig.6d). The amount of δ -ferrite was approximately 5 to 7% on micrographs. The cell size changed by position, and it was approximately 1.0 to 2.6 μm which almost equal to that of laser welded stainless steel [10]. Any metallic carbides that often cause grain boundary corrosion were not observed in the heat affected zone by optical microscopy. As is well known the Schaeffler diagram is convenient for predicting microstructure of weld metal.

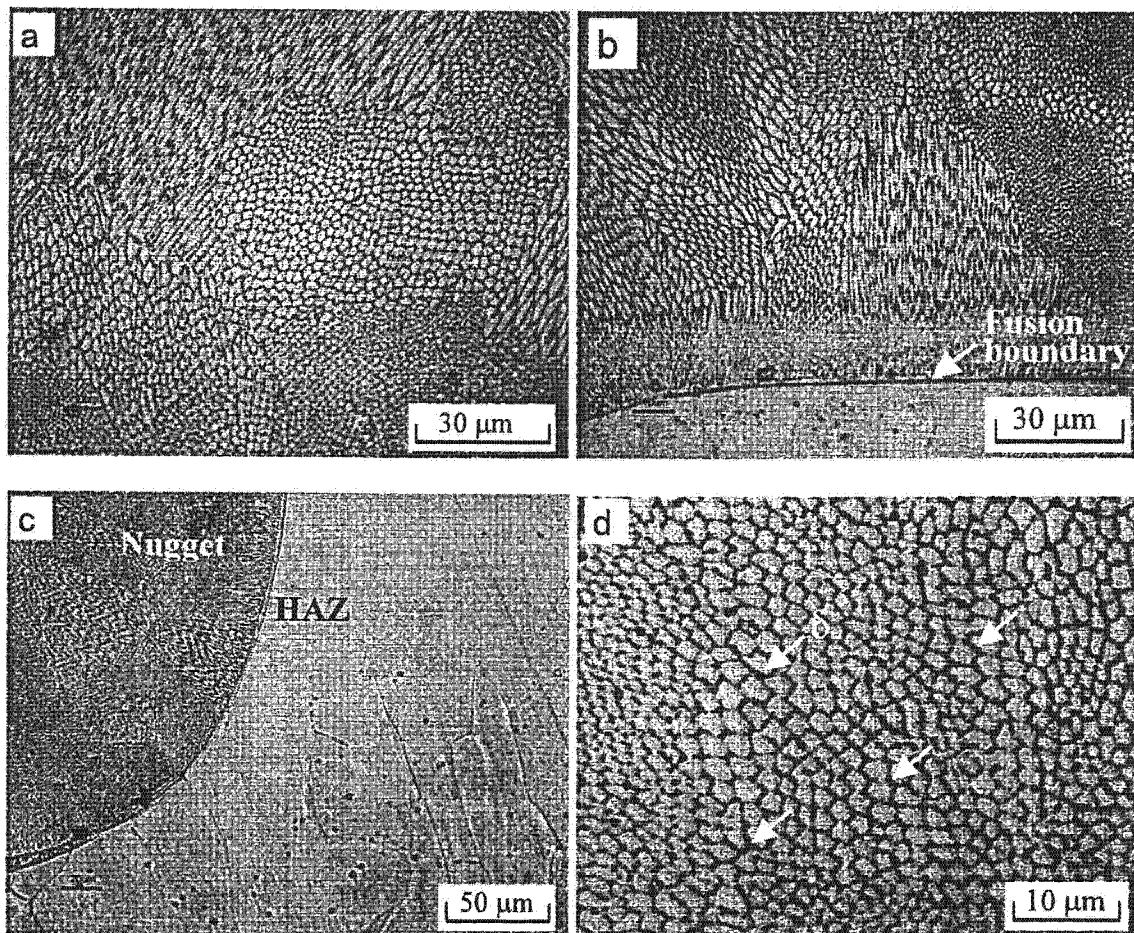


Fig.6 Microstructures of nugget and heat affected zone; (a) center of nugget, (b) near the fusion boundary, (c) heat affected zone and (d) higher magnification of cellular structure in weld nugget; δ -ferrite was observed on the boundary of austenite cell.

The composition of the nickel free stainless steel was plotted in Hull's and Hammar's diagrams whose nickel equivalent includes the effect of nitrogen (Fig.7) [15, 16]. Much more than 5% ferrite is predicted for the present material by either diagram, which is more than that was estimated on the optical micrographs. Although Hull's diagram looks more suitable to the present study than Hammar's, the experimental results did not correspond well to the predicted microstructures in either case. So a new modified diagram for the present nickel free stainless steel will be needed to predict weld nugget microstructures more accurately in the near future. Moreover, the cooling rate should be also considered to understand such less ferrite formation in the resistance spot welding. As shown in Fig.6,

the cooling rate in the resistance spot welding is very large, which is almost similar to laser welding. Increasing cooling rate would reduce δ -ferrite content [17, 18]. It should be noted that the formation of ferrite was suppressed due to large cooling rate on resistance spot welding. Austenitic stainless steels are better adapted to medical implants because it will hardly affect a magnetic resonance image scanning (MRI). Therefore, the resistance spot welding is suitable for welding of stainless steels that are developed for medical implants.

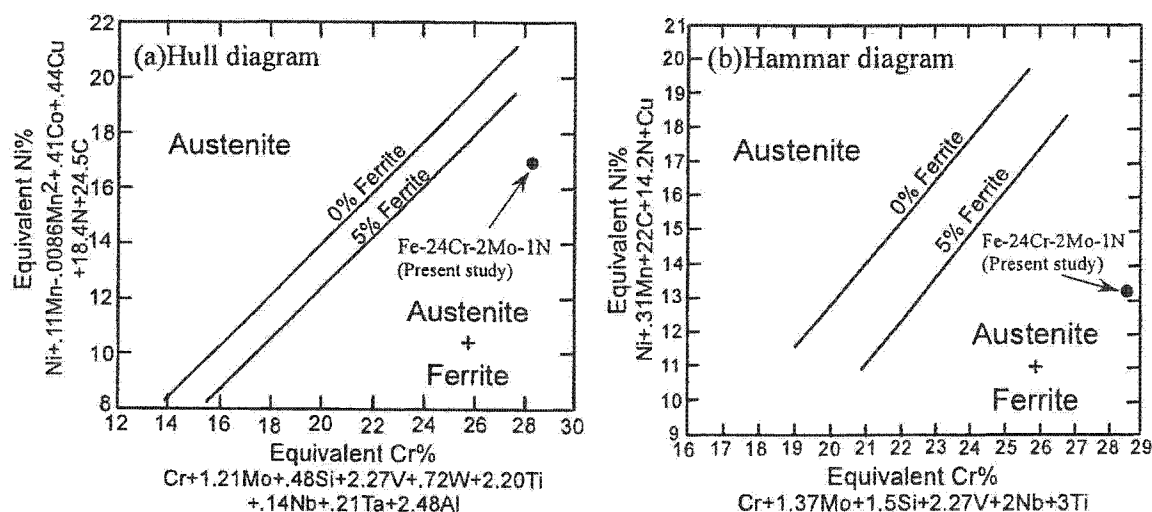


Fig.7 Plots of the nickel free stainless steel used in this study; (a) Hull's diagram and (b) Hammar's diagram [15, 16].

Summary

The resistance weldability of 200 μ m-thick sheet nickel free stainless steel in micro-resistance spot welding was studied. Major findings from this study can be summarized as follows:

1. Welding current and weld time affect joint strength and nugget diameter. Shear force corresponded to nugget size except for welds with surface flash and electrode sticking. A weld lobe was proposed.
2. The microstructure of nugget represented austenitic cellular dendrite or cellular structure with a little δ -ferrite. The δ -ferrite content is smaller than that predicted by some Schaeffler diagrams because of rapid solidification on resistance spot welding.

Acknowledgements

This research was partially supported by the Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Grant-in-Aid for Scientific Research (C).

References

- [1] Y. Okazaki, Y. Ito, K. Kyo and T. Tateishi: Mater. Sci. Eng. A, Vol.213 (1996), p.138.
- [2] Y. Okazaki, S. Rao, T. Tateishi and Y. Ito: Mater. Sci. Eng. A, Vol.A243 (1998), p.250.
- [3] M. Niinomi: Sci. Technol. Adv. Mater., Vol.4 (2003), p.445.

-
- [4] M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, T. Kasuga, A. Suzuki and H. Fukui: *Mater. Trans.*, Vol.43 (2002), p.2970.
- [5] D. Kuroda, T. Hanawa, T. Hibarū, S. Kuroda and M. Kobayashi: *Mater. Trans.*, Vol.45 (2004), p.112.
- [6] D. Kuroda, S. Takemoto, T. Hanawa and K. Asami: *Mater. Trans.*, Vol.44 (2003), p.2664.
- [7] D. Kuroda, S. Hiromoto, T. Hanawa and Y. Katada: *Mater. Trans.*, Vol.43 (2002), p.3100.
- [8] K. Nishimoto: *J. Jpn. Weld. Soc.*, Vol.66 (1997), p.24 (Japanese).
- [9] Y. Arata and F. Matsuda: *J. High Temper. Soc.* Vol.1 (1975), p.160 (Japanese).
- [10] K. Uenishi, M. Seki, M. Takatsugu, T. Kunimasa, K.F. Kobayashi, T Ikeda and A. Tsuboi: *Mater. Trans.* Vol.43 (2002), p.3083.
- [11] K. J. Ely and Y. Zhou: *Sci. Technol. Weld. Join.*, Vol6 (2001), p.63.
- [12] J.E. Gould, *Weld. J. Welding Research Supplement*, Vol.66 (1987), p.1s.
- [13] D. W. Dickinson, J.E. Franklin and A. Stanya: *Weld. J. Welding Research Supplement*, Vol.59 (1980), p.170s.
- [14] D. Browne, C. Newton, D. Boomer: *Advanced Technologies & Processes, IBEC'95*, (1995), p.100.
- [15] F.C. Hull: *Weld. J. Welding Research Supplement*, Vol.52 (1973), p.193s.
- [16] Ö. Hammar and U. Svensson: *Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society, London, (1979), pp.401.
- [17] S.A. David, J. M. Vitek and T.L. Hebble: *Weld. J. Welding Research Supplement*, Vol.66 (1987), p.289s.
- [18] K. Nishimoto, H. Mori and Y. Nakao: *ISIJ Int.*, Vol.35 (1995), p.1265.

Ni フリーステンレス鋼

(「金属」Vol.77 (2007), No.2 別刷)

鈴鹿工業高等専門学校

黒田 大介

Ni フリーステンレス鋼

黒田 大介

はじめに

ニッケル(Ni)フリーステンレス鋼とは高濃度窒素オーステナイト(γ)型ステンレス鋼の1つであり、ステンレス鋼の耐食性向上に必要なNiを排除し、かわりに窒素(N)で耐食性および力学的特性を改善した合金鋼である。種々の高濃度窒素ステンレス鋼はもともと低温、腐食などの過酷な環境下で使用される構造用材料として研究・開発されてきた鋼種であり、比較的高濃度のNiならびに少量のNを含んでいる。しかし、ある濃度以上のNを固溶させることによりNiを添加しなくても γ 相が安定化され、強度および耐食性が飛躍的に向上する。一般に、金属材料の強度を増加させると延性および靱性は低下するが、Nを添加したステンレス鋼では延性および靱性を損なうことなく強度を増加させることができる。すなわち、金属アレルギー性および発癌性^{1)~7)}が問題視されているNiのかわりに無害なNをステンレス鋼に固溶させることにより、優れた特性を有する新しい生体用金属材料として使用することができる。ちなみに、ステンレス鋼だけでなくNiを含まない生体用Co-Cr-Mo合金⁸⁾、生体用形状記憶合金^{9)~11)}も新しく開発されており、力学的信頼性だけでなく生物学的安全性、省資源化の観点からもNiフリー化に関する研究が精力的に進められている。

本稿では、ステンレス鋼へのNの添加方法、生体用として開発されたNiフリーステンレス鋼の特性

と問題点について、筆者の研究成果の一部も交えて紹介する。

ステンレス鋼へのNの添加方法

NはNi、炭素(C)、コバルト(Co)、銅(Cu)、マンガン(Mn)と同様に γ 形成元素である¹²⁾。ステンレス鋼に含まれるクロム(Cr)量に応じてNを適量固溶させることにより、高温相である γ 相を室温でも残留させることができる。また、Nは侵入型の固溶強化元素であり、 γ 型ステンレス鋼に対する実用的な固溶強化元素の中で最も大きな強化作用をもつ¹³⁾。これまでに、Nを固溶させたステンレス鋼の強度および耐食性が多くの研究者らによって報告されている^{14)~21)}。

ステンレス鋼にNを添加する方法として、加圧ESR(Electro Slag Remelting)溶解法²¹⁾、加圧誘導溶解法²²⁾、固相窒素吸収法²³⁾²⁴⁾、メカニカルアロイング法²⁵⁾などがある。これらの方法を用いることにより、通常の大気圧溶解法では得ることのできない高濃度のNを含むステンレス鋼を製造することができる。加圧ESR溶解法、加圧誘導溶解法およびメカニカルアロイング法では、あらかじめ窒化物(FeCrN, Cr₂N)の形で原料に高濃度の窒素源を含有させておき、それらを溶解あるいは固化成形して過飽和のNをステンレス鋼に添加する。N₂ガス圧下(~4MPa)での加圧溶解法により最大1.5mass%(以下、%)のNを含むNiフリーステンレス鋼²²⁾²⁶⁾が試作されている。加圧ESR溶解法

では、凝固時における窒素ブローの発生、鑄塊のSi, C, Mn量の増加に起因する靱性および耐食性の低下がしばしば問題となっている。これらの問題を解決するために開発されたのが加圧誘導溶解法である。また、メカニカルアロイング法では、1%のNを含むNiフリーステンレス鋼²⁵⁾²⁷⁾および5.8%ものNを含む高濃度窒素高硬度ステンレス鋼²⁸⁾が製造されている。

一方、固相窒素吸収法は、鋼が γ 相に変態する高温域で N_2 ガスと材料を接触させ、材料の表面からN原子を固相中に拡散固溶させる方法である。高濃度のCrを含むフェライト(α)型ステンレス鋼を窒素吸収素材(出発材)とすることで、溶製法のような特殊な設備を使用しなくても安定な γ 相を有するNiフリーステンレス鋼を製造することができる。固相窒素吸収処理装置の概略図を図1に示す。N吸収前の α 型ステンレス鋼の状態に製品形状に加工し、その後にNを製品全体に拡散固溶させることにより簡便かつ低コストでNiフリーステンレス鋼製品を製造することができる。ただし、処理温度を低くした場合にはNの固溶限が小さくなり、耐食性および力学的特性の低下要因となる窒化物が析出するため、固相窒素吸収処理は1423K以上の温度で行う必要がある。また、 N_2 ガス圧を高くすることで固溶限よりも高濃度のNを吸収させることもできるが、この場合にも窒化物が析出するため α 型ステンレス鋼の合金組成と処理圧力に注意が必要である。図2にFe-Cr-N系合金の1473Kにおける垂直断面状態図²⁹⁾を示す。また、図中の破線は0.1MPaでの固相窒素吸収法により材料中に吸収される平衡窒素濃度である²⁴⁾。平衡窒

素濃度はCr量の増加とともに増加するが、Cr量が20%以下の合金では冷却中にマルテンサイト(α')への相変態が生じ、目的とする γ 相を残留させることができない²⁴⁾。したがって、固相窒素吸収法により γ 単相組織のNiフリーステンレス鋼を製造するためには、Cr量が20%以上の α 型ステンレス鋼を出発材とし、さらに平衡窒素濃度が1%程度になるように処理条件を選定する必要がある。また、生成した γ 相を室温まで残留させるために、処理後は材料を速やかに水冷する必要がある。なお、固相窒素吸収法は材料中にNを拡散固溶させる方法であり、表面硬化を目的として相変態点以下の低温で材料表面に窒化物を析出させる窒化処理とは全く異なる技術である。

上記いずれの方法でもNiフリーステンレス鋼を製造することが可能である。しかし、後述するように、溶製法により製造した鑄塊からの小型製品の製造が困難であること、固相窒素吸収法で製品全体にNを拡散固溶させるためには長時間の処理が必要であることなど、Niフリーステンレス鋼製品の製造には種々の問題がある。したがって、目的とする製品の形状、サイズ、特性などに応じて適切な製造法を選択する必要がある。近年、カテーテルによる血管拡張、小型のクリップ術具を用いた動脈瘤の閉塞などに代表される低侵襲治療技術の発展にともない医療用デバイスの小型化が望まれており、固相窒素吸収法を利用したNiフリーステンレス鋼製の医療用デバイスの製造が注目されている。

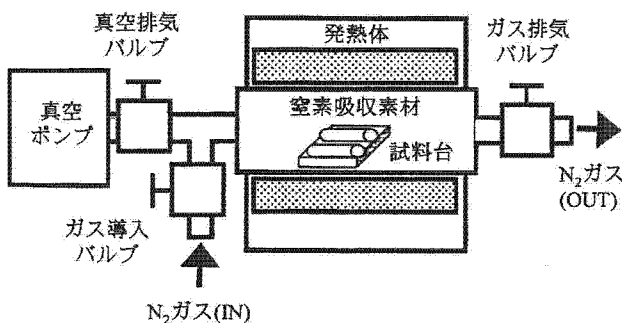


図1 固相窒素吸収処理装置の概略図

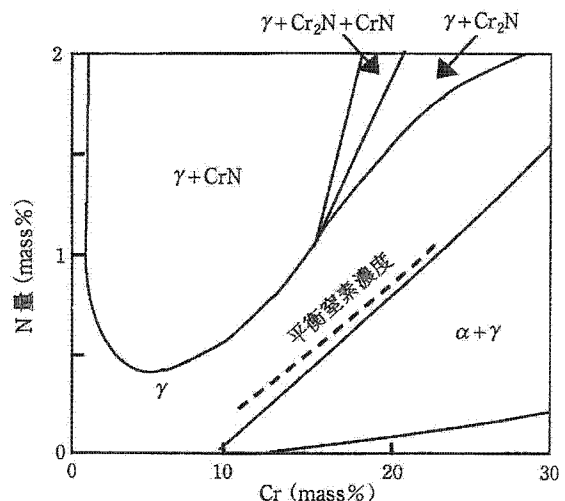


図2 Fe-Cr-N系合金の1473Kにおける垂直断面状態図

また、既存の金属系生体材料である316L鋼にNを固溶させ、さらなる特性改善を試みる研究も行われており、Niフリーステンレス鋼だけでなく既存のγ型ステンレス鋼の耐食性改善にも固相窒素吸収法が有効であることが明らかになっている^{30) 31)}。

生体用Niフリーステンレス鋼の特性と問題点

生体用として開発されたNiフリーステンレス鋼の合金組成とその特性を表1に示す。大きく分類してFe-Cr-N系合金、Fe-Cr-Mo-N系合金、Fe-Cr-Mn-Mo-N系合金がある。溶解法により製造されるNiフリーステンレス鋼については、Nの添加量が少なくてもγ相を安定化できるようにγ形成元素であるMnが多く添加されている。しかし、MnについてもNiと同様に金属アレルギー性が問題視されているため、Mnを排除した合金設計が望ましい。

溶解法で製造したNiフリーステンレス鋼

Fe-(19-23)Cr-(21-24)Mn-(0.5-1.5)Mo-(0.85-1.10)N³²⁾ およびFe-18Cr-18Mn-2Mo-0.9N³³⁾ は、それぞれアメリカのCarpenter社およびドイツのVSG Energie-und Schmiedetechnik社によって生体用として開発された合金であり、Fe-(19-23)Cr-(21-24)Mn-(0.5-1.5)Mo-(0.85-1.10)NについてはBioDure[®]108という商品名で既に販売されている。また、スイスおよび我が国において、Fe-(15-18)Cr-

(10-12)Mn-(3-6)Mo-0.9N³⁴⁾、Fe-23Cr-2Mo-1.4N³⁵⁾ およびFe-21Cr-8Mn-4Mo-1.2N²²⁾ が開発されている。いずれの合金においても、1000MPa程度の強度と40%以上の破断伸びが得られている。冷間加工した一部の合金については2000MPa以上の高い強度が得られているが、加工によりα'への応力誘起変態が生じるため、延性および耐食性は著しく低下し、さらに磁性を帯びるようになる。磁気共鳴画像(MRI)などの高度診断技術の普及にとともに、強磁場環境下においても磁化しない医療用デバイスが求められており、Niフリーステンレス鋼についてもα'への応力誘起変態を抑制する必要がある。近年開発されたFe-21Cr-8Mn-4Mo-1.2Nでは70%もの強加工を施しても安定なγ相が維持され、さらに2500MPa以上の強度が得られることが明らかになっている²²⁾。延性および靱性のバランスに注意すれば、高強度および高硬度を有する生体用Niフリーステンレス鋼としての展開が期待できる。Fe-18Cr-18Mn-2Mo-0.9Nについても非磁性であることが確認されており、これら合金では動脈瘤を閉塞するためのクリップ術具への適用が試みられている。また、Nはステンレス鋼の加工硬化能を向上させる効果があり、製品加工の際に材料の硬さを著しく増加させるため、成形加工の際には非常に多くの焼きなまし作業が必要になる。この問題が、Niフリーステンレス鋼製品の生産性を低下させる1つの要因である。

疑似生体環境中(0.9%NaCl, 310K)で分極試験

表1 種々の方法で製造した生体用Niフリーステンレス鋼の特性

	合金組成 (mass%)	引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	孔食発生*2	備考
ESR溶解法	Fe-(19-23)Cr-(21-24)Mn-(0.5-1.5)Mo-(0.85-1.10)N (BioDure [®] 108)	931~2206	49~3	無	冷間加工材 加工率~80%
加圧ESR溶解法	Fe-18Cr-18Mn-2Mo-0.9N	500~2100*1	—	無	冷間加工材 加工率~50%
	Fe-(15-18)Cr-(10-12)Mn-(3-6)Mo-0.9N	981~1110	53~70	無	
	Fe-23Cr-2Mo-1.4N	~1260	~55	無	
加圧誘導溶解法	Fe-21Cr-8Mn-4Mo-1.2N	~1145	~57	無	冷間加工率70%で 引張強さ2500MPa
窒素雰囲気焼結法	Fe-23Cr-1N (焼結体)	~774	~8	—	
固相窒素吸収法	Fe-24Cr-2Mo-1N (線材φ1mm)	~1167	~65	無	
	Fe-24Cr-1N (棒材φ9mm)	~1032	~46	無	

*1: Fe-18Cr-18Mn-2Mo-0.9Nの引張強さの値は、0.2%耐力値で表記。*2: 種々の濃度のNaCl溶液中での評価

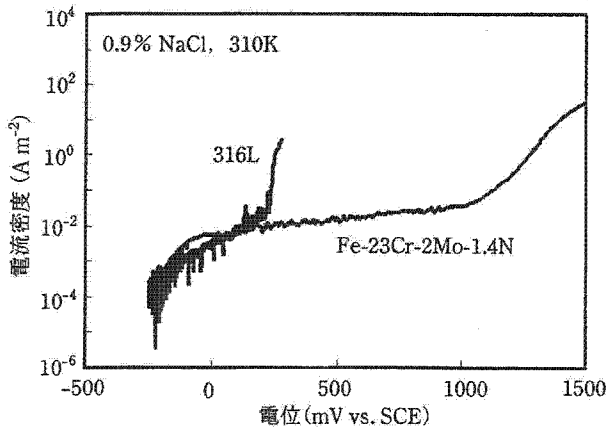


図3 疑似生体環境中で分極試験した316L鋼およびFe-23Cr-2Mo-1.4Nの分極曲線

したFe-23Cr-2Mo-1.4Nの分極曲線³⁶⁾を図3に示す. 比較材である316L鋼では, およそ250mV vs. SCEの電位付近で孔食発生による電流密度の急激な増加が認められたが, Fe-23Cr-2Mo-1.4Nでは1000mV vs. SCE以上の電位においても孔食の発生は認められなかった. 本合金においては, 細胞培養液などを用いた分極試験においても優れた耐孔食性が確認されている³⁶⁾. また, 303Kに調整した3.5%NaCl溶液中で分極試験したFe-21Cr-8Mn-4Mo-1.2Nにおいても, 900mV vs. SCE以下の電位では孔食は発生しないことが確認されている²²⁾. 他の合金についても, 優れた耐食性が確認されている. 高濃度窒素ステンレス鋼では, 表面酸化皮膜と下地金属(母材)との界面近傍にNが濃化することが明らかになっており¹⁹⁾³⁷⁾, 生成されたアンモニウムイオンによるpH低下の抑制¹⁹⁾, 硝酸イオンによる母材溶解の抑制³⁸⁾などが耐食性改善機構として報告されている.

一方, 固相窒素吸収法により製造されるNiフリーステンレス鋼では, Mnなどの他の γ 形成元素を含まないシンプルな合金組成となっている. これは, Nの固溶限の大きな γ 相に多くのNを直接吸収させることができるためである. ただし, γ 相の安定性を高くするために, いずれの合金においてもCr量は20%以上となっている. MoとNを複合添加することにより耐食性が改善されるため¹⁸⁾³⁹⁾, Moを添加したFe-Cr-Mo-N系合金も開発されている. 表1に示すように, 焼結体, 棒材および線材のいず

れにおいても1%程度のNが吸収されており, 金属系生体材料として必要な強度および延性が得られている. 窒素吸収焼結法により製造されたFe-23Cr-1Nの強度と延性のバランスは固相窒素吸収法により製造された他の合金よりもやや低くなっているが, 真空焼結後に固相窒素吸収したFe-24Cr-2Moの焼結体において1055MPaの引張強さと29%の破断伸びが得られている⁴⁰⁾. 延性は低くなるものの, 焼結体においても固相窒素吸収法は力学的特性改善に有効である.

固相窒素吸収法で製造したNiフリーステンレス鋼

前述したように, 固相窒素吸収法では材料表面から内部に向けてN原子が拡散固溶し, 材料表面から $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態が生じる. 0.1MPaのN₂ガス雰囲気中で1473Kの固相窒素吸収処理を施したFe-24Crのミクロ組織と処理時間の関係を図4に示す. Nを含まない状態のFe-24Crは α 型ステンレス鋼であるため処理前のミクロ組織は α 単相であるが, 処理時間の増加とともに γ 相の領域が材料内部に向けて拡大していることがわかる. また, 0.1MPaのN₂ガス雰囲気中で1473Kの固相窒素吸収処理を施したFe-24Cr-2Moの材料表面から内部に向けてのビッカース硬さ分布と処理時間の関係を図5に示す. 固相窒素吸収処理によりビッカース硬さの増加が認められ, 処理時間の増加とともに γ 相領域が材料内部に向けて拡大していることがわかる. しかし, 材料表面から内部に向けてビッカース硬さが減少していることから, 固溶N量についても材料表面から内部に向けて傾斜的に減少していると考えられる. これは, 固相窒素吸収処理が不十分な場合には, N濃度の低い中心部において安定な γ 相が得られないことを示唆しており, 医療用デバイスとして使用するためには長時間の処理により中心部まで完全にNを拡散固溶させなければならない. 筆者らの研究では, 1473K, 0.1MPaの条件でFe-24Cr-2Moの線材, 薄板材などを中心部まで完全に γ 単相組織にするためには, 直径(ϕ)1mmの線材では7.2ks, ϕ 4mmの棒材では129.6ks, 厚さ(t)0.25mmの薄板材では2.7ks, 外径

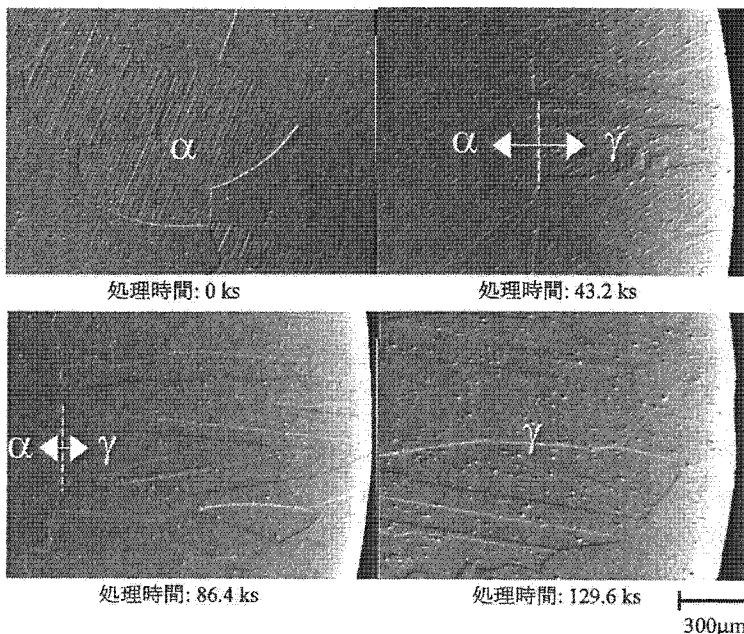


図4 0.1MPaのN₂ガス雰囲気中で1473Kの固相窒素吸収処理を施したFe-24Crのミクロ組織と処理時間の関係

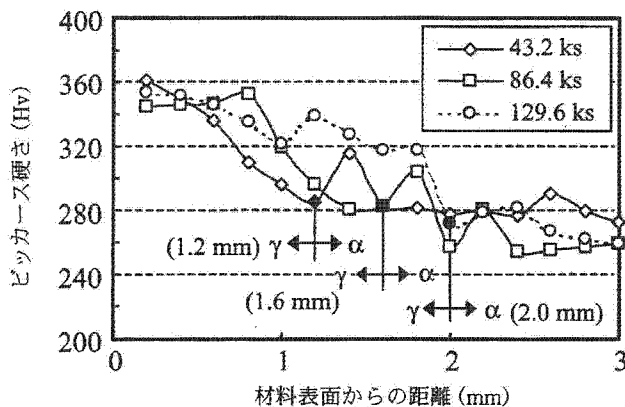


図5 0.1MPaのN₂ガス雰囲気中で1473Kの固相窒素吸収処理を施したFe-24Cr-2Moの材料表面から内部に向けてのピッカース硬さ分布と処理時間の関係

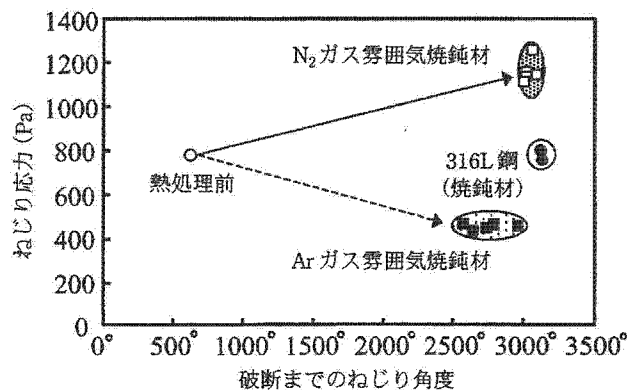


図6 0.1MPaのN₂ガス雰囲気中およびArガス雰囲気中で1473Kの熱処理を施したFe-24Cr-2Moの線材(φ1mm)および316L鋼焼鈍材(φ1mm)のねじり特性の比較

0.35mm, 内径0.27mmの細管(肉厚0.04mm)では1.8ksの処理時間が必要であることが明らかになっている。また、同じ条件で304鋼の線材、板材などを中心部まで完全にγ単相組織にするための処理時間が計算されており³⁰⁾、φ1mmの線材では7.2ks、t1mmの板材では14.4ksの処理が必要である。しかしながら、304鋼の計算結果からも明らかのように、材料寸法(直径、板厚など)と処理時間の間には必ずしも直線的な比例関係は成立しないため、種々の計算パラメータやそれらの時間依存性の解析が望まれている。

0.1MPaのN₂ガス雰囲気中およびArガス雰囲気中で1473Kの熱処理を施したFe-24Cr-2Moの線材

(φ1mm)および316L鋼焼鈍材(φ1mm)のねじり特性の比較を図6に示す。なお、比較材として使用した316L鋼は、医療用として販売されている胸骨針ワイヤーである。処理前の冷間加工ままのFe-24Cr-2Moのねじり応力は316L鋼とほぼ同等であるが、破断までのねじり角度は316L鋼の1/6程度である。この冷間加工まま材をN₂ガス雰囲気中で焼鈍(固相窒素吸収処理)することによりねじり特性が改善され、316L鋼と同等のねじり角と316L鋼の約1.5倍のねじり応力が得られた。一方、Arガス雰囲気中で焼鈍したFe-24Cr-2Moの線材では、ねじり角度は316L鋼と同じレベルまで増加するが、ねじり応力は316L鋼の約1/2の値である。Fe-