

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14175

研究課題名(和文) 大過剰過飽和固溶体を用いた金属材料の新規高耐化原理の導出

研究課題名(英文) Improvement of Corrosion Resistance of Metallic Materials by the Formation of Supersaturated Solid Solution Phases

研究代表者

武藤 泉 (Muto, Izumi)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20400278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ステンレス鋼にプラズマ低温浸炭を適用し、炭素による過飽和固溶体を作製し、耐食性を高めるための鋼組成ならびにガス組成を解明した。炭素を固溶させることにより鋼の耐孔食性が飛躍的に向上する。プラズマ浸炭における最適なガス組成はArを含まないH<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の混合ガスであり、鋼組成はオーステナイト安定度の高い鋼種が好適である。浸炭層の外層部の10マイクロメートルほどは鋭敏化して耐食性は低い。その内部には10マイクロメートルほどの厚さではあるものの、常温の0.1 M NaCl水溶液中で孔食が発生しない高耐食化部分が存在し、その部分は炭素が過飽和に固溶した層であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Steels were subjected to low-temperature carburizing treatment to add excess interstitial carbon to its surface. Supersaturated solid solution phases of carbon-steel were successively formed on Type 304 stainless steels. No pitting was initiated on the carburized stainless steel in 0.1 M NaCl at 298 K. A mixed gas of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> was found to be suitable for improving the corrosion resistance in chloride solutions. The stability of austenitic phases of the steels was likely to be a key factor affecting the pitting corrosion resistance. The outer region of the carburizing layer was sensitized, but the inner region of the carburizing layer indicated superior corrosion resistance in 0.1 M NaCl.

研究分野：材料電子化学

キーワード：腐食防食 材料加工・処理 ステンレス鋼

1. 研究開始当初の背景

アモルファス合金は、高い耐食性を示すが、これは腐食環境において表面に緻密な酸化皮膜(不働態皮膜)が瞬時に形成されるためである。この現象はアモルファス合金が熱的・化学的に極めて不安定であるため、表層の溶解と酸化が瞬時に起こるためであると考えられている。そこで、鋼の結晶格子間に、侵入型元素である炭素(C)を、固溶限を越える濃度まで添加し、熱的・化学的不安定性を過度に高めることでも高い耐食性が得られるものと推察される。

鋼の高耐食化技術は、(1)高純度化、(2)高合金化、(3)アモルファス化に分類される。本研究も元素添加という点では、(2)に分類されるが、Crなどの希少元素を多量に添加する従来技術とは根本的に異なる新発想であり、高耐食性でありながら希少元素を使用しない次世代構造用鉄鋼材料の創製の基盤技術の構築につながるものと考えられる。

2. 研究の目的

SUS304 鋼などに低温プラズマを用い浸炭を行い大過剰の過飽和固溶体を作製し、試料作製条件と耐食性との関係を把握すると共に、高耐食化機構をナノ・ミクロの視点から固溶炭素を利用した高耐食鋼の創製方法について検討を加えること。

3. 研究の方法

(1)プラズマ低温浸炭処理

試験片には三種類の SUS304 ステンレス鋼を使用した。A 鋼と B 鋼は真空溶解材であり低 S 化してある。これに対し、C 鋼は市販材である。化学組成を表 1 に示す。試料はいずれも 1100 °C で 30 分間の溶体化熱処理を行った後、30 mm × 30 mm × 2 mm の大きさに切断し、表裏面を 1 μm のダイヤモンドペースト研磨により鏡面に仕上げた。

プラズマ低温浸炭のガス組成を表 2 に示す。浸炭はチャンバー内が  $5.0 \times 10^{-5}$  Pa 以下になるまで真空引きを行った後に、圧力が 650 Pa になるように浸炭ガスを導入した。直流電源を用いてプラズマを発生させた。処理温度は、470 °C、処理時間は 5 時間とした。

表 1 試験片の化学組成 (mass%)

|     | C     | Si   | Mn   | P     | S      |
|-----|-------|------|------|-------|--------|
| A 鋼 | 0.036 | 0.61 | 0.82 | 0.018 | 0.0002 |
| B 鋼 | 0.034 | 0.60 | 0.81 | 0.018 | 0.0003 |
| C 鋼 | 0.06  | 0.39 | 1.11 | 0.029 | 0.0026 |
|     | Cr    | Ni   | Mo   | Cu    | Fe     |
| A 鋼 | 18.0  | 7.9  | 0.01 | 0.01  | 残部     |
| B 鋼 | 18.0  | 9.7  | 0.02 | 0.01  | 残部     |
| C 鋼 | 18.0  | 8.0  | 0.13 | 0.22  | 残部     |

表 2 プラズマ低温浸炭のガス組成

|       | Ar (%) | H <sub>2</sub> (%) | CH <sub>4</sub> (%) |
|-------|--------|--------------------|---------------------|
| No. 1 | 50     | 45                 | 5                   |
| No. 2 | 90     | 0                  | 10                  |
| No. 3 | 0      | 98                 | 2                   |

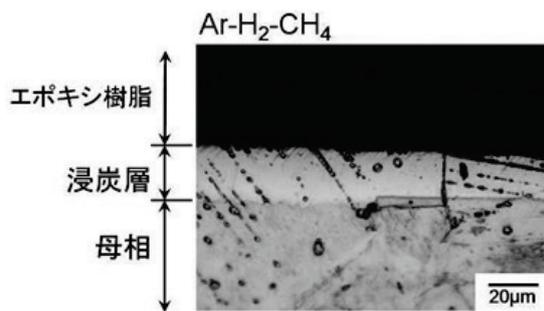


図 1 浸炭処理後の断面組織

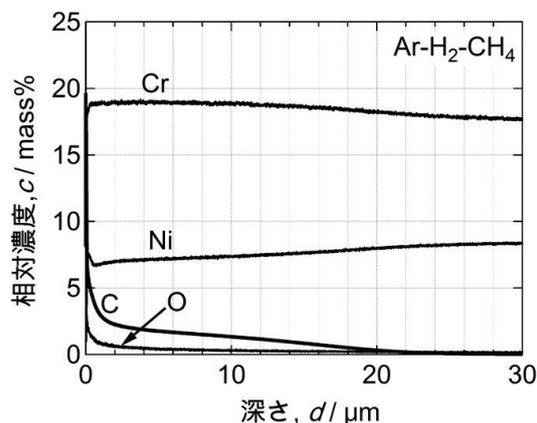


図 2 浸炭層の深さ方向の組成分析結果

(2)マクロスケール電気化学計測

試験片を幅 15 mm × 長さ 30 ~ 25 mm に切断し、電極面積が 1 cm<sup>2</sup> になるようにエポキシ樹脂とパラフィンで被覆した。電解液は、非脱気の 0.1 M NaCl とした (M = mol/L)。動電位法により孔食電位を計測した。電位の掃引速度は 23 mV/min とし、照合電極には Ag/AgCl (3.33 M KCl) 電極を使用した。本報告書の電位表記の基準は、Ag/AgCl (3.33 M KCl) 電極とする。実験は 25 °C で行った。

(3)マイクロスケール電気化学計測

親水性の樹脂を使用して約 100 μm × 約 100 μm の電極面を作製し、マクロスケール電気化学計測と同様の条件で孔食電位を計測した。照合電極には、小型の Ag/AgCl 電極を使用した。実験は 25 °C で行った。

4. 研究成果

(1)プラズマ浸炭による過飽和固溶体の作製

図 1 に Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ガス中で浸炭を行った試験片 (A 鋼) の断面をシュウ酸電解エッチングにより処理した組織写真を示す。表層に母相とは異なるエッチング挙動の層が存在していることが分かる。この部分の厚さは約 20 μm であり、これが浸炭層であると思われる。

図 2 に、図 1 に示した試験片を高周波グロー放電発光表面分析装置により深さ分析を行った結果を示す。表層 20 μm 程の範囲に C が濃化していることが分かる。

図 3 に、図 1 に示した試験片と同じ条件で浸炭処理を行った試験片の X 線回折パターンを示す。測定は Cu の K $\alpha$  線を用いて行った。

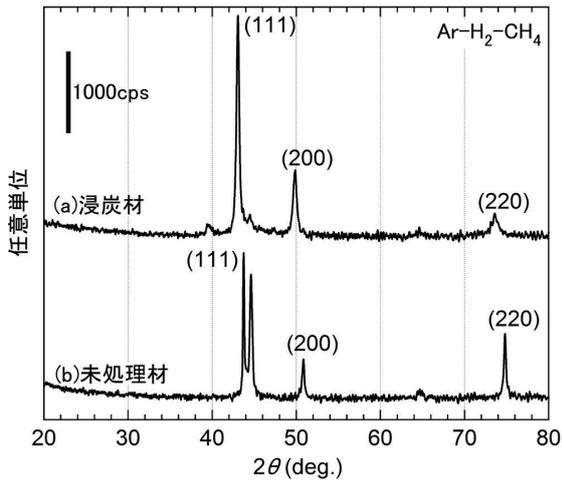


図3 浸炭層のX線回折パターン

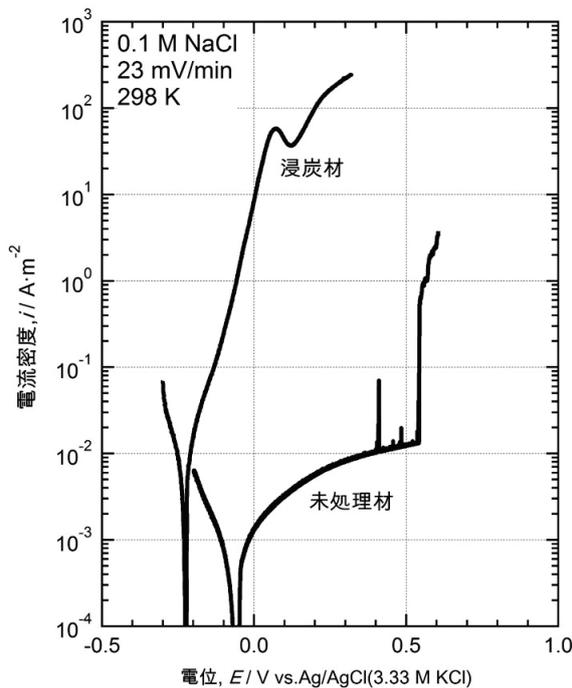


図4 浸炭層のアノード分極曲線(A鋼、ガス: Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>)

図から分かるように、オーステナイト相の回折ピークのみが観察されている。また、未処理材に比較して、浸炭材ではピークの位置が低角度側にシフトしており、浸炭により格子定数が大きくなっていることが分かる。以上の結果から、プラズマ低温浸炭によりステンレス鋼の表面に厚さ 20 $\mu$ m 程ではあるが、鋼の結晶格子間に、侵入型元素である炭素(C)を、固溶限を越える濃度まで添加した層を形成することに成功した。

### (2) 浸炭条件と耐食性との関係

浸炭層の耐孔食性を把握するため、0.1 M NaCl 水溶液中で、マクロスケールの電気化学計測を行った。未処理材では、アノード分極を開始すると不働態域が現れ、その後、急激な電流上昇が生じた。孔食電位は約 0.55V あると判断される。これに対して、浸炭材では

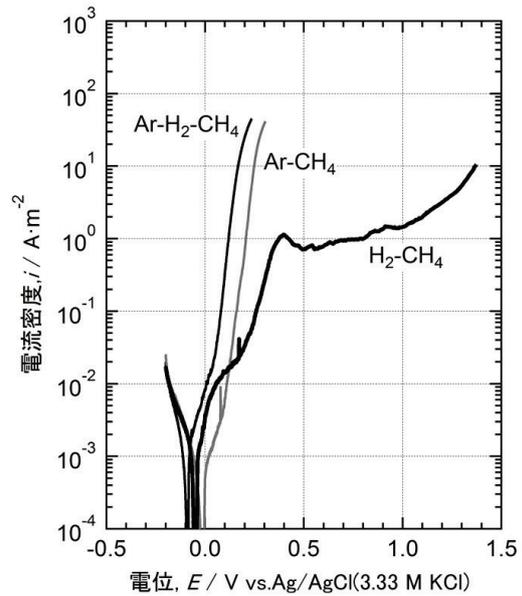


図5 浸炭層のアノード分極挙動に及ぼす浸炭ガス組成の影響(B鋼)

不働態域は現れず、-0.2V 付近から電流が増加した。

そこで、ステンレス鋼の組成、浸炭ガス組成を系統的に変化させて、実験を行った。使用した鋼とガス組成を表3に整理した。図5には、0.1 M NaCl 水溶液中でマクロスコピックな手法で測定したアノード分極曲線を示す。また、表3には、各試料の孔食電位も示した。孔食電位は、電流密度が 10<sup>-1</sup> A/m<sup>2</sup> を最初に超える電位とした。なお、この表には高周波グロー放電発光表面分析装置による深さ分析から算出した浸炭層内の平均C濃度も示した。この表より、鋼のNi量が多いほど、浸炭により耐食性が向上すること、さらに、H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ガスが好適であることが分かった。

表3 ステンレス鋼の組成および浸炭ガス組成と耐食性との関係

| 鋼 | ガス組成 (%) |                |                 | 孔食電位 (V) | 平均C濃度 (mass%) |
|---|----------|----------------|-----------------|----------|---------------|
|   | Ar       | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |          |               |
| A | 50       | 45             | 5               | 約-0.1    | 0.9           |
| B | 50       | 45             | 5               | 約0.1     | 0.8           |
| B | 90       | 0              | 10              | 約0.2     | 0.9           |
| B | 0        | 98             | 2               | 約0.3     | 0.8           |

### (3) 固溶炭素を利用した高耐食鋼の創製

ガス組成と耐食性との関係を考察するため、図5に示したアノード分極曲線を計測した後の試験片の腐食挙動を光学顕微鏡で観察した。結果を図6に示す。孔食電位が低かった Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> では顕著な粒界腐食が生じていた。これに対して、H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> では粒界腐食が軽微になることが分かった。粒界腐食の原因を解析するため走査型透過電子顕微鏡で浸炭層の粒界部分を解析した。図7に結果を示す。いずれの場合も粒界に、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が析出していることが分かった。図中のA-Bに沿ってCr濃度を分析した結果、粒界部のCr濃度が

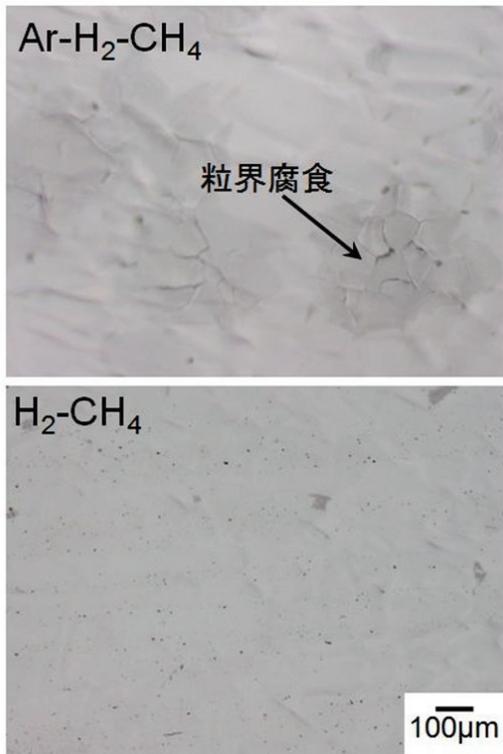


図 6 浸炭層のアノード分極挙動後の腐食状況に及ぼすガス組成の影響(B鋼、0.1 M NaCl)

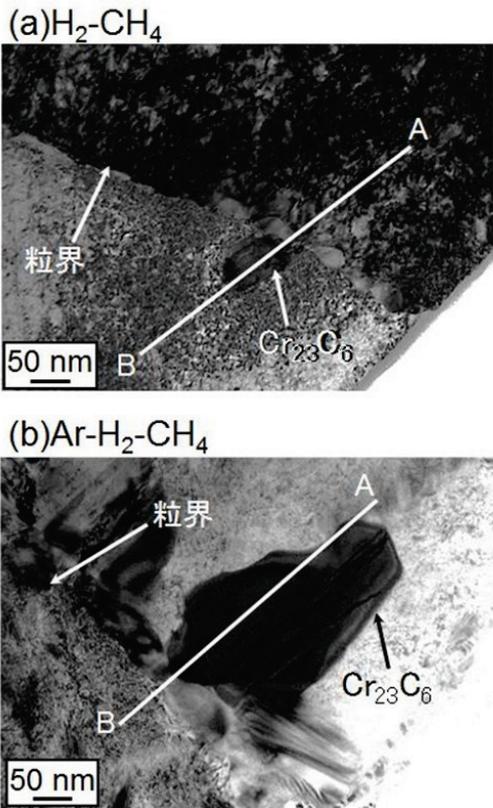


図 7 走査型透過電子顕微鏡による浸炭層の粒界部の観察結果(B鋼)

粒内と比較して低下していることが分かった。以上の結果を総合すると、炭素を過飽和に固溶させた浸炭層では鋭敏化が生じ、それ

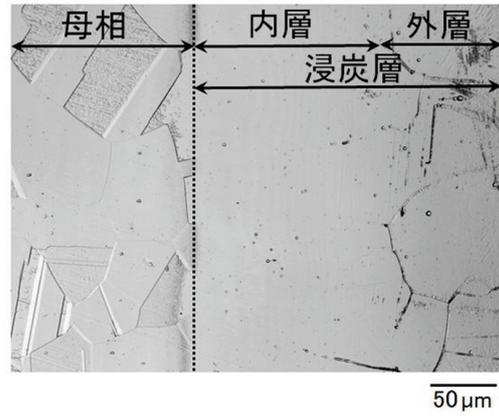


図 8 斜め研磨した浸炭材表面部の金属組織(C鋼、H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>ガス、研磨角度：約10°、シュウ酸電解エッチング)

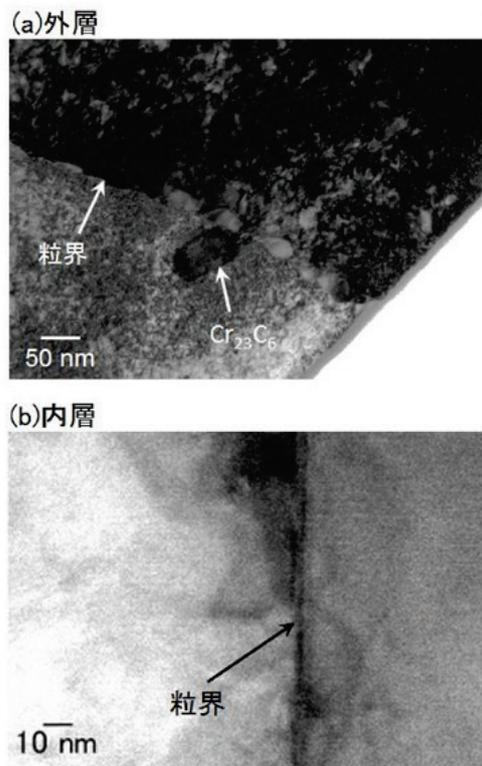


図 9 走査型透過電子顕微鏡による浸炭層の内層部と外層部の観察結果(B鋼、H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>ガス)

に伴い Cr 欠乏帯が生じることが分かった。鋭敏化は 650°C程度まで試験片の温度が上昇した場合に生じるため、プラズマにより試験片最表面の温度が、熱電対での計測値を超えて上昇している可能性があるものと思われる。ガス組成はプラズマの状態や温度に関連しており、鋭敏化の程度に影響を及ぼしているものと推定される。したがって、プラズマ浸炭により作製した固溶炭素濃化層を利用した高耐食鋼を創製するためには、(1)鋭敏化を防止する、もしくは、(2)鋭敏化層を除去することが必要であると推定される。

ところで、実用鋼の孔食の起点は MnS 系介在物あるとされている。そこで、A 鋼、B 鋼

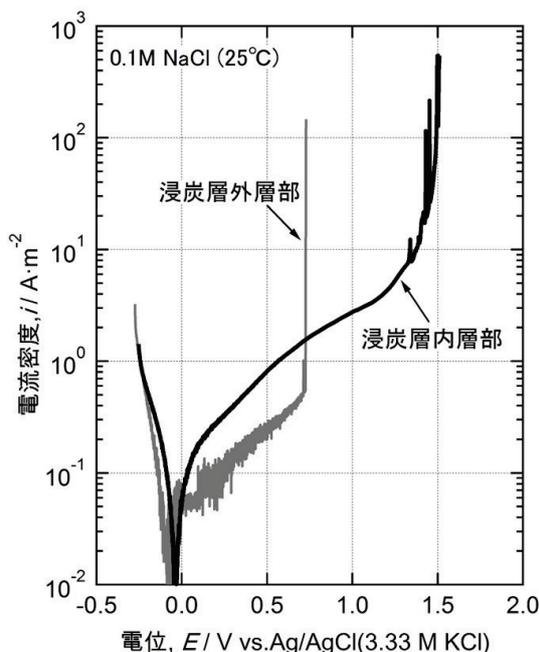


図 10 浸炭層の内層部と外層部の 0.1 M NaCl 中でのマイクロスケールのアノード分極曲線(C 鋼、ガス : H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>)

に比較して S を多く含む市販材である C 鋼を用いて、固溶炭素を利用した高耐食鋼の創製に取り組むことにした。

図 8 に、C 鋼を H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ガスを用いて浸炭した後、試験片を約 10° の角度を付けて斜め研磨をして、シュウ酸電解エッチングを行った結果を示す。浸炭層の内層部分にはエッチングされにくい耐食性の高い部分が存在していることが分かった。

図 9 に、C 鋼を H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ガスを用いて浸炭した後、浸炭層内層部と外層部を走査型透過電子顕微鏡で観察した結果を示す。内層部の粒界では Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の析出は観察されなかった。すなわち、内層部は固溶炭素により耐食性が向上していることが期待される。

そこで、マイクロスケールの電気化学計測を適用し、浸炭層内層と外層の耐孔食性を比較した。その結果を、図 10 に示す。期待された通り浸炭層の内層部は極めて高い耐食性を示すことが見出された。プラズマ浸炭後に適切な酸処理を施し、耐食性の低い外層部を除去することで、耐食性を飛躍的に高めたステンレス鋼を創製することが可能であると思われる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① Mariko Kadowaki, Izumi Muto, Yu Sugawara, Takashi Doi, Kaori Kawano, Nobuyoshi Hara, Real-Time Microelectrochemical Observations of Very Early Stage Pitting on Ferrite-Pearlite Steel in Chloride Solutions, Journal of The Electrochemical Society, 査読有、第 164 巻、2017 年、pp. C261-C268

DOI:10.1149/2.0801706jes

- ② Waka Inoue, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, Effect of Plasma Carburizing Treatment on Pitting Corrosion Resistance of Type 304 Stainless Steel, ECS Transactions, 査読有、第 75 巻 52 号、2017 年、pp. 1-9  
DOI:10.1149/07552.0001ecst

〔学会発表〕(計 4 件)

- ① 門脇万里子、武藤 泉、菅原 優、土井教史、河野佳織、原 信義、マイクロ電気化学システムを用いたフェライト-パーライト鋼の孔食発生初期段階のその場観察、材料と環境 2017(腐食防食学会春期講演大会)、2017 年 5 月 24 日~26 日、東京(日本科学未来館)
- ② Waka Inoue, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, Effect of Plasma Carburizing Treatment on Pitting Corrosion Resistance of Type 304 Stainless Steel, 230th Meeting of The Electrochemical Society, 2016 年 10 月 2 日~7 日、Honolulu, Hawaii, USA
- ③ 井上和香、武藤 泉、菅原 優、原 信義、プラズマ低温浸炭された SUS304 ステンレス鋼の耐食性に及ぼす浸炭ガスの影響、(公社)日本金属学会 2016 年秋期講演(第 159 回)大会、2016 年 9 月 21 日~23 日、大阪市(大阪大学豊中キャンパス)
- ④ 井上和香、武藤 泉、菅原 優、原 信義、プラズマ低温浸炭された SUS304 ステンレス鋼の耐食性に及ぼす浸炭ガスの影響、材料と環境 2016(腐食防食学会春期講演大会)、2016 年 5 月 25 日~27 日、つくば市(つくば国際会議場)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称：高精度局部電気化学計測用微小作用電極、高精度局部電気化学計測用微小作用電極の作製方法および高精度局部電気化学計測用微小作用電極の絶縁被覆層の剥離方法

発明者：門脇万里子、武藤 泉、井田憲幸、菅原 優、原 信義

権利者：国立大学法人東北大学

種類：特許

番号：特願 2017-028783 号

出願年月日：2017 年 02 月 20 日

国内外の別：国内

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

武藤 泉 (MUTO, IZUMI)

東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20400278

(2)研究分担者

菅原 優 (SUGAWARA, YU)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：40599057

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

井上 和香 (INOUE, WAKA)  
東北大学・大学院工学研究科・大学院生

門脇 万里子 (KADOWAKI, MARIKO)  
東北大学・大学院工学研究科・大学院生