

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630327

研究課題名(和文) フラーレンと鉄合金間の固体反応メカニズムの解明と低温固体浸炭原理の確立

研究課題名(英文) Elucidation of solid-reaction mechanism between fullerene and iron alloys and establishment of low-temperature carburization basis

研究代表者

吉見 享祐 (Yoshimi, Kyosuke)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80230803

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)：フルラーレンは500 前後の低い温度でオーステナイトステンレス鋼の表面と固体反応し、炭素原子に分解した後ステンレス鋼中に拡散し過飽和に固溶することによって、ステンレス鋼の表面硬さや耐食性を向上することが発見された。これをフルラーレンの低温固体浸炭という。本研究では、このフルラーレンのオーステナイトステンレス鋼に対する低温固体浸炭能について、C60を使って系統的に調査した。その結果、フルラーレンの浸炭能には、ステンレス鋼の鋼種や集合組織、浸炭反応場の雰囲気などが影響することが見出された。

研究成果の概要(英文)：It was discovered by the present researcher that fullerenes decompose into carbon atoms by the solid state reaction with the surface of austenitic stainless steels at the relatively low temperature around 500 °C and the carbon atoms which diffuse into the stainless steels and exist inside the parent lattice in supersaturation harden the stainless steel surfaces and improve its corrosion resistance. This phenomenon is called as Low-Temperature Solid Carburization (LTSC). In the present research, the LTSC ability of fullerenes was systematically investigated using C60, and it was found that the LTSC ability is influenced by the grade and texture of austenitic stainless steels and the atmosphere of carburizing-reaction field.

研究分野：金属物性

キーワード：フルラーレン 固体浸炭 ステンレス鋼 表面硬さ 耐食性 集合組織

1. 研究開始当初の背景

世界各国の元素戦略により、希少元素と言われるものの多くが入手困難となる状況が懸念されていた。希少元素類は現代の材料体系とそれに立脚した科学技術を維持し発展させるために必要不可欠であるため、科学技術立国日本にとってこの問題は死活問題であった。この問題を解決するために、資源確保のための政治的・経済的対応に加え、科学技術の側面から、希少元素の利用を制御しながら高機能化を追求するような開発戦略の見直しと変化が求められていた。

C₆₀ に代表されるフラーレンは、第三の炭素同素体として1986年に発見されて以来数多くの研究がなされ、その極めてユニークで興味深い物理的・化学的性質が次々と明らかになってきた。そこで、フラーレンそのものの性質もさることながら、今後フラーレンを新しい炭素源として材料開発に供することができれば、これまでグラファイトでは起こり得なかった材料中の炭素原子の状態が発現し、材料の新規機能を引き出すことができるはずである。ここでフラーレンを資源として考えた場合、最も重要な点は、2002年に世界で初めてのフラーレンの大量合成プラントが我が国で操業を開始したことである。これは現在でも世界唯一であると共に、プラントによるフラーレンの大量合成は我が国独自の技術であり、我々日本人にとって新たな炭素源として、フラーレンの可能性をさらに大きく広げるものである。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまでの研究で、500℃前後の比較的低い温度で C₆₀ が SUS316L オーステナイトステンレス鋼表面と固体反応により分解し、炭素原子となってステンレス鋼中に拡散し準安定な状態で過飽和に存在する現象、すなわち低温固体浸炭現象を見出した。この現象はグラファイトでは起こることはなく、また浸炭によってステンレス鋼表面の硬さや耐食性が飛躍的に向上することも確認した。

しかしながら、フラーレンと鉄合金の固体反応に関する詳細なメカニズムは全く不明である。以上のことから、本研究では、フラーレン類の種類や固体浸炭時の真空度、基材となるオーステナイトステンレス鋼の組成や表面状態、結晶粒径、集合組織の影響などを系統的に調査することによって、ステンレス鋼に対して低温固体浸炭を効率的かつ効果的に適用するための条件を模索し、同時にフラーレンと鉄合金間の固体反応メカニズムを明らかにすることで、フラーレンによる低温固体浸炭の原理を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

フラーレンを用いた固体浸炭では、被浸炭材料表面に生成した不動態酸化膜の還元による金属表面と直接固体反応によって炭素原子状に分解する確率が炭素ポテンシャルと関連付けられるはずである。また、炭素原子状に分解し固体中に拡散した後の拡散速度と過飽和固溶量

は、ステンレス鋼表面の硬さや耐食性を決定付ける因子となるはずである。

そこで本研究では、フラーレンの Cr₂O₃ 不動態皮膜に対する還元力と炭素原子状に分解する確率、さらに炭素原子の拡散速度や過飽和量を詳細に検討するため、異なる組成のステンレス鋼に対して、浸炭後の基材表面の格子定数や硬さの変化を、浸炭反応場の温度や真空度、基材の粒径、結晶方位分布(集合組織)等の依存性として観測することとする。

4. 研究成果

(1) 炭素源として、フロンティアカーボン(株)製のミックスフラーレン(nanom mix; C₆₀約60%, C₇₀約25%, その他の高次フラーレン約15%)を用いた。被浸炭材は、新日鐵住金ステンレス(株)製の SUS316L オーステナイトステンレス鋼板材を用いた。浸炭温度は500℃、真空度はおよそ 3.0×10^{-3} Pa であった。

図1にナノインデンテーション法で測定された浸炭処理後の基材表面の硬さ変化を示す。縦軸はナノインデンテーション硬さで、横軸は浸炭時間の平方根である。浸炭時間が100時間(横軸が $600 \text{ s}^{1/2}$)のとき、表面硬さは1000 Hvを超え最高硬さを示した。この値は、純 C₆₀ を使った先行研究で得られた最高値約900 Hvよりも10%も高い値となった。これは、ミックスフラーレンを使用したことによって炭素ポテンシャルが低減し、基材の最表面に出現する炭化物の生成が遅延したためであると考えられた。

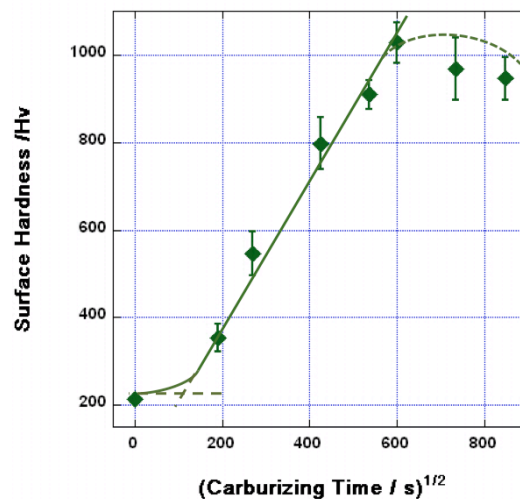


図1 ナノインデンテーション法によって測定された SUS316L 表面硬さの浸炭時間依存性。

そこで、本研究で浸炭時間80時間のときの断面硬さプロファイルと、予測される基材最表面の炭素濃度から、基材断面における炭素濃度プロファイルをシミュレートし、そこから Fick の第2法則に基づいて500℃におけるオーステナイトステンレス鋼中の炭素の拡散係数を求めた。その結果を図2に示す。図中の青色のプロットが実験結果であり、それに対してフィッティング曲線を与え、そこから炭素の拡散係数 $1.05 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ が得られた。この値は、Harrisらの先行研究で得

られた値 $9.53 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ よりも約一桁小さいものであり、オーステナイトステンレス鋼内の炭素原子の拡散速度は基材の組成に強く影響を受けていることを示唆している。

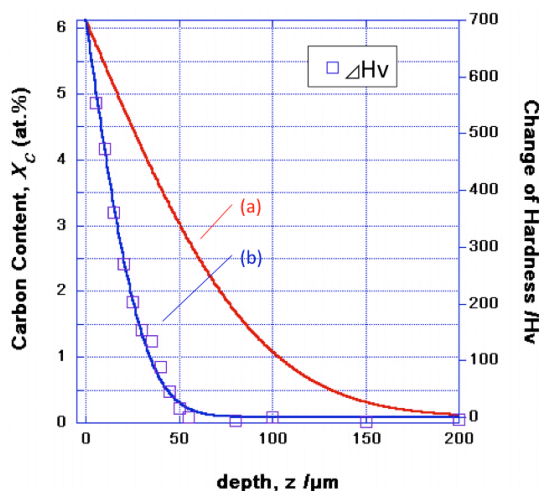


図2 80時間浸炭後の炭素濃度プロファイルと断面硬さの深さ変化.

(2) 次に、炭素源としてフロンティアカーボン(株)製の純 C_{60} (nanom purple N-60S; C_{60} 約 98%, C_{70} 約 1%) を用いた。被浸炭材は、上記と同じ新日鐵住金ステンレス(株)製の SUS316L オーステナイトステンレス鋼板材と、日本冶金工業(株)製の NAS316L オーステナイトステンレス鋼板材の2つを用いた。浸炭反応における真空度は、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下の超高真空であった。

図3に、2つのステンレス鋼を、 500°C 、50時間浸炭した場合の基材表面のビッカース硬さを示す。基材表面はいずれも板材表面と平行である。未浸炭材のビッカース硬さは、SUS316L が約 149 Hv、NAS316L は約 172 Hv であった。これに対して、 500°C 、50時間後の表面硬さは SUS316L が約 170 Hv、NAS316L は約 180 Hv であり、微増にとどまった。先行研究では、SUS316L で約 290 Hv まで上昇していたことから、先行研究と比較して明らかに浸炭速度が低下していた。本実験では先行研究ならびに(1)と比較して真空度が二桁以上異なる超高真空であったことが影響したものと考えられ、このことから、本低温

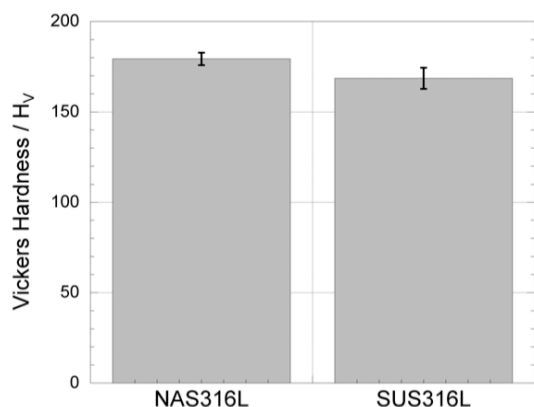


図3 NAS316L 鋼ならびに SUS316L 鋼を 500°C 、50時間、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下の超高真空で浸炭処理した後の基材表面のビッカース硬さ.

固体浸炭には微量の残存酸素が触媒的な役割を果たしている可能性が示唆された。

そこで、浸炭量を高めるために、浸炭時間を50時間に固定して、浸炭温度を 500°C から、 525°C 、 550°C に高めて浸炭実験を試みた。浸炭量は基材表面のビッカース硬さで評価した。その結果、図4に示すように、浸炭温度の上昇と共に硬さは徐々に増加し、浸炭量が増加したことが示された。

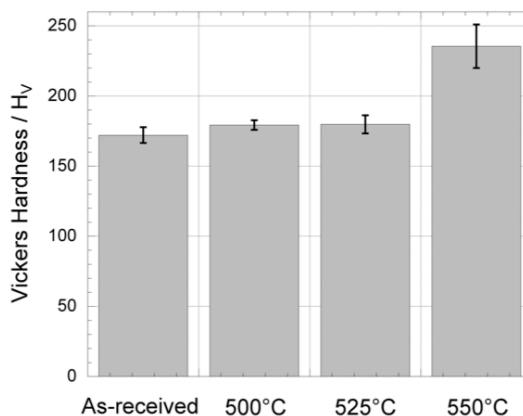


図4 浸炭時間 50 時間にて浸炭温度を変化させた場合の NAS316L 基材表面のビッカース硬さ.

図3で示したように、本実験で得られた結果は先行研究と比較して浸炭量が低く、その理由の一つとして浸炭反応場における超高真空雰囲気の影響が示唆された。基材表面近傍でフラーレンが炭素原子に分解する反応に対して、残存酸素が触媒的な役割を果たす場合、超高真空下では分解炭素原子量が少ないため、基材表面での炭素ポテンシャルは低くなる。NAS316L も SUS316L もほぼ同様な結果を示したことから、本実験の低い浸炭量は基材の違いによるものとは考えにくい。したがって浸炭温度の上昇による浸炭量の増加は、フラーレンから炭素原子への分解反応が温度の上昇によって促進され、その結果炭素ポテンシャルが上昇したためだと考えられた。

被浸炭材のオーステナイトステンレス鋼は、温間圧延によって板状に成形されたものであるため、結晶粒の方位が配向した集合組織を形成している(図5)。そこで、板材に対して板表面ならびに断面における浸炭量の違いを調査したところ、板材の試料方位に依存して浸炭量が増加することが見出された。これは、浸炭速度に対して結晶方位依存性が存在することを意味している。また、浸炭処理過程における基材の結晶粒径の影響を調査したが、本実験条件下では結晶粒径はわずかに増加するにとどまっていた。このことから、本実験条件下において、浸炭量に対する結晶粒径ならびにその変化の影響はほとんどないものと考えられた。

以上のことから、フラーレンを使った低温固体浸炭は、残存酸素の触媒作用から生じる基材表面近傍の炭素ポテンシャルと、基材の組成に依存した炭素の拡散速度に影響を受けた反応であると考えられた。

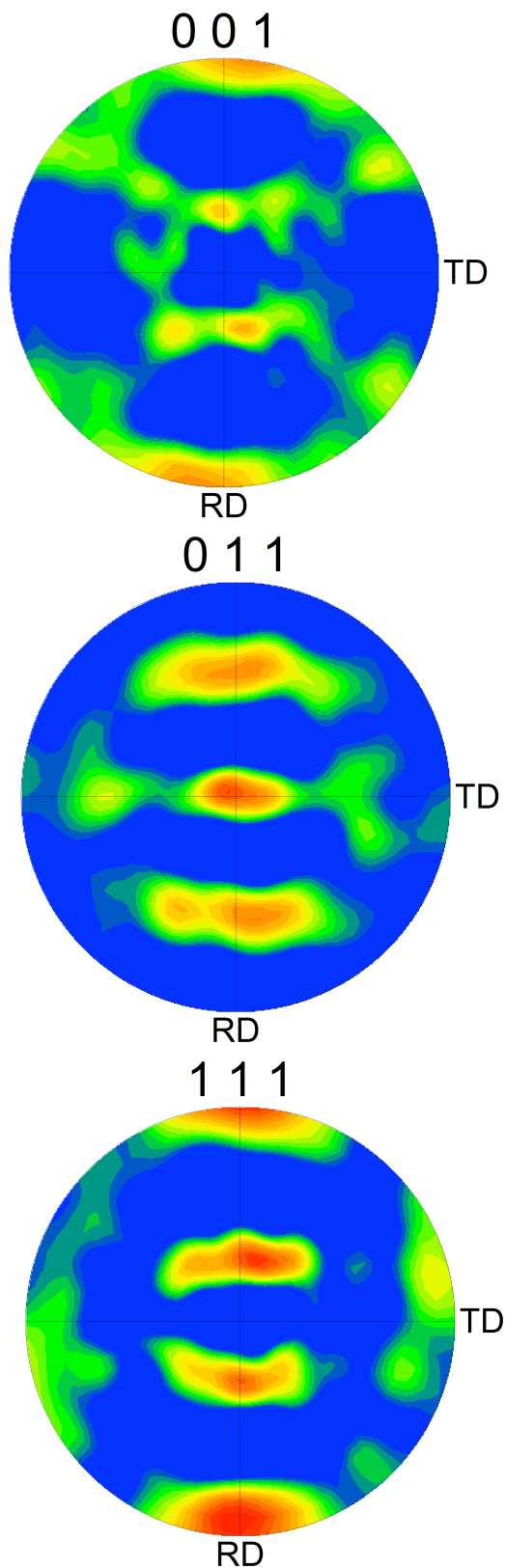


図5 NAS316L鋼の(001)面, (011)面, (111)面極点図.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0件)

[学会発表] (計 0件)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等：特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉見 享祐 (YOSHIMI, Kyosuke)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80230803

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

中村 純也 (NAKAMURA, Junya)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60613031

(4) 研究協力者

なし