

技術展望

表面高機能化への展望

State-of-the-art in Surface Technologies

香 月 太*
Futoshi KATSUKI土 井 教 史
Takashi DOI来 村 和 潔
Kazuyuki KITAMURA

抄 録

表面機能高度化の最近の進展についてまとめた。また、高度化を支えるナノレベル動的解析手法の重要性についても述べた。

Abstract

It is generally recognized that surface properties is one of the key factors which influence on the steel material performance, such as corrosion and tribology. In this article we present the recent development of the surface technology such as preventing corrosion in an extremely severe condition, improving wear and seizure resistance, as the progress with the development of surface analytical technique.

1. はじめに

表面技術は、材料表面を制御し、所定の機能を付与することで材料の価値を高める技術である。鉄鋼材料に限っても、鉄鋼製品の性能に直結する耐食性や耐摩耗性、光沢などの意匠性はもちろんのこととして、医用材料の生体適合性や抗菌作用など、幅広い分野で高機能化が期待されており、新日鐵住金(株)でも各種製品、プロセスにおいて高度化が図られてきた。

一方、固体表面には固体内部（バルク）には見られない表面特有の構造、性質、および機能が見出されている。表面の原子は配位不飽和であるため、非常に反応性が高く、容易に気体分子などと化学結合を作り、さらには結合の切断や組み換えなど化学反応がおこることも少なくない。このため、表面の反応過程を制御し、最適な表面機能を得ることは必ずしも容易ではなく、その困難さは端的に Pauli の一節にも表わされている¹⁾。したがって、表面の状態をいかに正確に把握できるかが、表面機能創製に対して決定的に重要であった。

このように、表面は外部環境の変化に対して敏感であり、効果的に表面機能を発揮させるためには、外界の変化に対してどのように表面が変化していくのか、変化の過程をその場で把握することが重要である。そして、その変化を制御するための材料因子を抽出し、より最適な鋼材設計（成

分や組織など）へと展開していくことが強く求められている。これに対して、最近のナノスケール解析技術の進展は、表面に存在する微小な欠陥、不純物、原子配列に至るまでの観察を可能にしつつある²⁾。本稿では、解析技術の進展とともに図られてきた表面機能の高度化に向けた取組みについて紹介し、今後の表面技術の展望について考えてみたい。

2. トライボロジー

摩擦、摩耗、潤滑に関する科学“トライボロジー”という用語が英国で誕生して半世紀が経過した。摩耗や焼付き対策は機械のいわば生命にかかわるキーテクノロジーであるため、これまでも窒化や浸炭といった主に表面硬化技術が適用されてきた。一方、これら表面プロセスを省略するため、種々のしゅう動が生じている機械部品へ未処理の鋼材を適用することが期待されている。

フェライト (α -Fe : α) とセメンタイト (Fe_3C : θ) が層状に重なり合ったラメラ構造を有するパーライトは、鋼材の基本組織としてさまざまな用途に用いられている。例えば、明石海峡大橋で実際に用いられている高強度スチールワイヤもパーライト組織を示し、製造過程でラメラ構造をより細かくすることにより、2000MPa クラスに高強度化されている³⁾。クランク軸や鉄道車輪のようなしゅう動部材に用いた場合も、研削など機械加工やしゅう動時の歪によ

* 日鉄住金テクノロジー(株) 参与 研究開発支援事業統括部 材料解析ソリューション企画部長 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒 293-0011

り表面近傍のラメラ構造は微細化し加工硬化する。

図1は摩耗試験に供試したパーライト鋼の断面組織の一例である。パーライトラメラがしゅう動方向に変形し、しゅう動面直下、およそ200nm深さの領域のラメラ間隔が微細化していることが分かる。図2は供試材の極表面の硬さ(H_n 硬さ)を直接評価できるナノインデンテーション法をしゅう動面に適用した例である。インデンテーションに用いたダイヤモンド探針の押し込み深さが小さくなるにつれ、言い換えると、しゅう動面に近づくにつれて表層は大きく加工硬化し、図1で示したしゅう動面直下のラメラの微細化によく対応していることが分かる。摩耗は硬質粒子や突起が表面を削り取ることに生じ、その支配因子はしゅう動面の硬さであることが多い。したがって、摩耗や焼付きといったトライボロジー特性の向上には、しゅう動にと

もう表層の組織変化の最適化が重要である。

しゅう動にともなうラメラ微細化に対する材料因子としては、炭素量により変化する初析フェライトの体積率や、バナジウム(V)やチタン(Ti)といった強化元素の添加等種々の因子が複雑に影響する。図3はV添加量を変化させたパーライト鋼(0.4%C鋼)の耐摩耗性を、実エンジンを模擬した回転荷重試験機で摩耗深さを評価した一例である。V添加量の増加にともないバルクの硬さ(H_v 硬さ)は増大するが、これはバナジウム炭化物による析出硬化を示している。ここで注目すべき点は、 H_v 硬さの増大は耐摩耗性の向上に寄与せず、しゅう動試験後の H_n 硬さに対して摩耗深さが減少していることである。このことは、V添加といった通常行われるパーライト鋼の強化法が、鋼材強度の向上には有効であっても、しゅう動面直下の微細ラメラ層の生成を妨げ、結果的に耐摩耗性の向上に対しては逆効果であることを示している⁴⁾。

前節ではパーライト鋼の変形能、言い換えると、ラメラの微細化に対する材料因子を紹介したが、しゅう動時の摩擦発熱もトライボロジー特性に大きく影響する。図4はマルテンサイト鋼(0.4%C鋼)に1.9wt%のMoを添加した場合のしゅう動部断面走査型電子顕微鏡(TEM)像である。図1に示したパーライト同様、しゅう動面直下のマルテンサイト組織の微細化とともに、微細化層の下層に針状のモリブデン炭化物(Mo_2C)が析出していることが明らかになった。このことは、しゅう動による摩擦発熱によって、供試材表面の温度が Mo_2C の析出温度(約550℃)にまで上昇し、鋼材中に固溶したMo原子が微細な炭化物として析出したことを示唆している。炭素量にもよるが、マルテンサイト鋼は400~500℃以上で焼き戻し軟化することが知られている。しゅう動時の摩擦発熱を考慮し、MoやCr、Vなど二

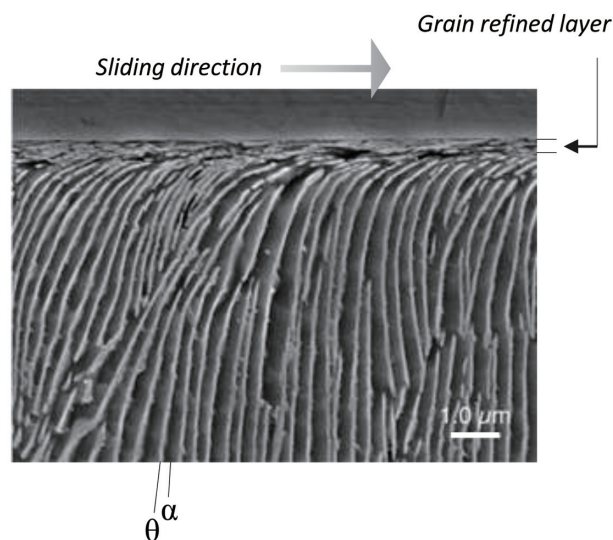


図1 しゅう動試験後のパーライト鋼(Fe-0.72C-0.19Mn wt% steel)表層の断面SEM像⁴⁾
SEM image of wear subsurface of the Fe-0.72C-0.19Mn wt% steel

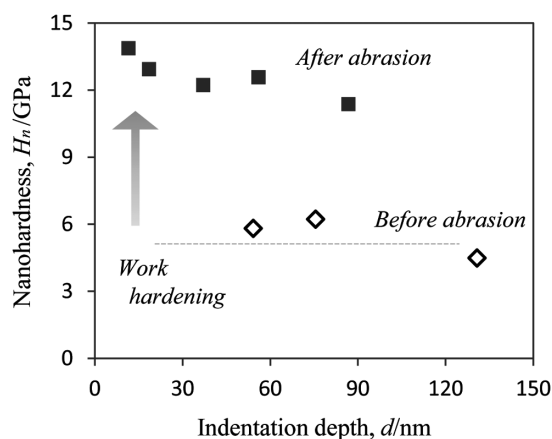


図2 しゅう動試験前後のパーライト鋼(Fe-0.72C-0.19Mn wt% steel)表層のナノ硬さ変化
Subsurface nanohardness (H_n) of the Fe-0.72C-0.19Mn wt% steel before and after abrasion test

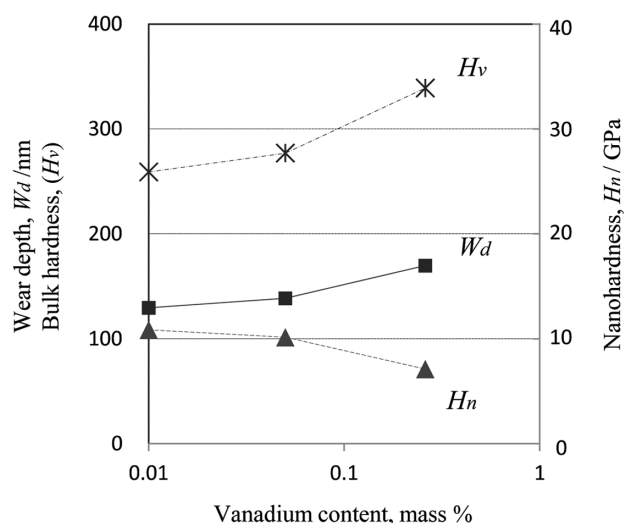


図3 バナジウム添加量に対する0.4%炭素鋼の回転荷重試験による摩耗深さとバルク硬さ、表面ナノ硬さの関係
Wear depth of steels for the crankshaft vs. bulk hardness and surface nanohardness

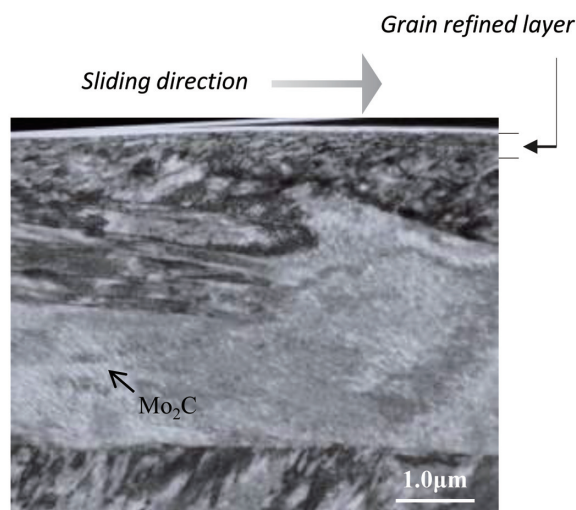


図4 しゅう動試験後のマルテンサイト鋼 (Fe-0.35C-1.9Mo wt% steel) 表層の断面 TEM 像
Transmission electron micrographs of the wear on the subsurface layer of molybdenum addition steel

次硬化を示す元素添加による材料設計が期待される⁵⁾。

より現実に近いしゅう動環境では、潤滑材（油）が用いられることが多く、この場合、しゅう動面に形成される鋼材と潤滑油の反応生成物（トライボフィルム）がトライボロジー特性を大きく左右する。トライボフィルムはしゅう動時の摩擦発熱や接触応力により絶えず変化するため、摩擦その場での解析が必須であるが、従来の評価手法はいずれもしゅう動試験後の分析に限定されることが多く、しゅう動時に生じた真のトライボフィルムの姿を捉えていたとは言い難かった。これに対して新日鐵住金では摩擦面を直接観察可能なしゅう動試験機を開発し、高真空を必要としないラマン散乱分光法と組み合わせることで摩擦界面に形成されたトライボフィルムのその場解析法を開発した。詳しくは本特集号でも取り上げられているので割愛するが、今後、鋼の成分元素と潤滑材成分との反応性や、反応生成物と摩擦や焼付きといったトライボロジー特性を関連付けて考察するための強力なツールとなることが期待される⁶⁾。

“摩擦は泥沼”とはよく言われる言葉である。これは摩擦や焼付きといったトライボロジー現象の理解には、外部環境はもちろんのこととして、試験条件なども含めた多因子が複雑に影響するにも関わらず、バルク硬さ以外の材料因子が考慮されることが少なかったためと考えられる。新たな解析手法を活用し、表層で生じる動的变化を的確にとらえることで、これまでとは異なった視点からのトライボロジー特性発現機構の理解と、鋼材成分や組織といった材料因子による性能改善の方策が示されるものと期待される。

3. 水溶液腐食（湿食）

水溶液腐食は、鋼材と水溶液の接する界面で進行する。鉄鋼製品や設備は、使用される水溶液環境中の化学成分と

反応し、反応部は金属イオンや酸化物となり水溶液中に溶解、散逸する。このように金属が環境成分と反応して失われていく水溶液腐食は、製品や設備の機能低下や破損の危険性を増大させることから、従来から耐食性の向上に関する研究が行われ、すでに多くの成果が得られている。しかしながら、近年の化学プラント向け構造材料等には、これまで以上の高温高压といった過酷な特殊環境の下で適用される材料が多く、通常とは異なる状態の腐食が進行することが懸念されている。

腐食現象を把握するため、腐食試験後に、環境から供試材を取り出し、大気中、あるいは、高真空中で評価分析することが多い。しかしながら、環境外へ取り出すことにより供試材表面が酸化等により変質するため、腐食現象の正確な理解を困難にしていた。これに対して、新日鐵住金では、従来のガラスセルを用いた環境（～90℃、大気圧）を上回る、過酷環境（室温～300度、常圧～350気圧）下で鋼材と水溶液界面を直接観察可能な電気化学セルを開発し、腐食その場の光学顕微鏡観察およびラマン散乱分光測定を可能としている⁷⁾。

本セルを用いることで、高温高压水腐食環境下での腐食その場分析が実現できるようになった。例えば、図5に示すように、炭酸ガス含有の100度～200度、30気圧の水溶液下で低合金鋼の腐食挙動観察が可能となり、実プラントを模擬した過酷な腐食環境における腐食生成物が明確化できる⁸⁾。鋼材の水溶液腐食は界面における電池の機構で進行することから、鋼材表面に形成される腐食生成物皮膜の性状は腐食挙動に大きく影響する。ここで示した、過酷環境下におけるその場観察技術の活用により、原理原則に基づいた、腐食抑制に有用な添加元素の最適化等、メタラジーに立脚した新たな耐食材料の創製が期待されている。

4. 高温酸化（乾食）

酸化性の高温ガス環境では、鉄鋼、金属材料表面は環境中の酸素により酸化スケールが形成される。酸化スケールは、素材成分や温度、雰囲気により、異なる構造のスケールが形成され、結果として異なる機能を示すことになる。したがって、製造プロセスの多くが熱間プロセスである鉄鋼製品の製造性や、高温環境下で使用される構造材料にとって、酸化スケール、および、酸化スケールと母材との界面の物理的、化学的特性を把握し、材料成分や組織を設計していく必要がある。また、このためには、高温酸化環境下での解析が必須であり、酸化スケールの剥離挙動に関するその場解析の詳細は本特集号でも取り上げられている⁹⁾。本節では非破壊でスケール／母材界面の構造を解析し、添加元素の作用機構を検討した例を示す。

天然ガスから液体燃料を製造するプラントで用いられる、合成ガス製造装置向け配管材料では、低酸素分圧および高炭素ポテンシャルの高温環境にさらされることで、メ

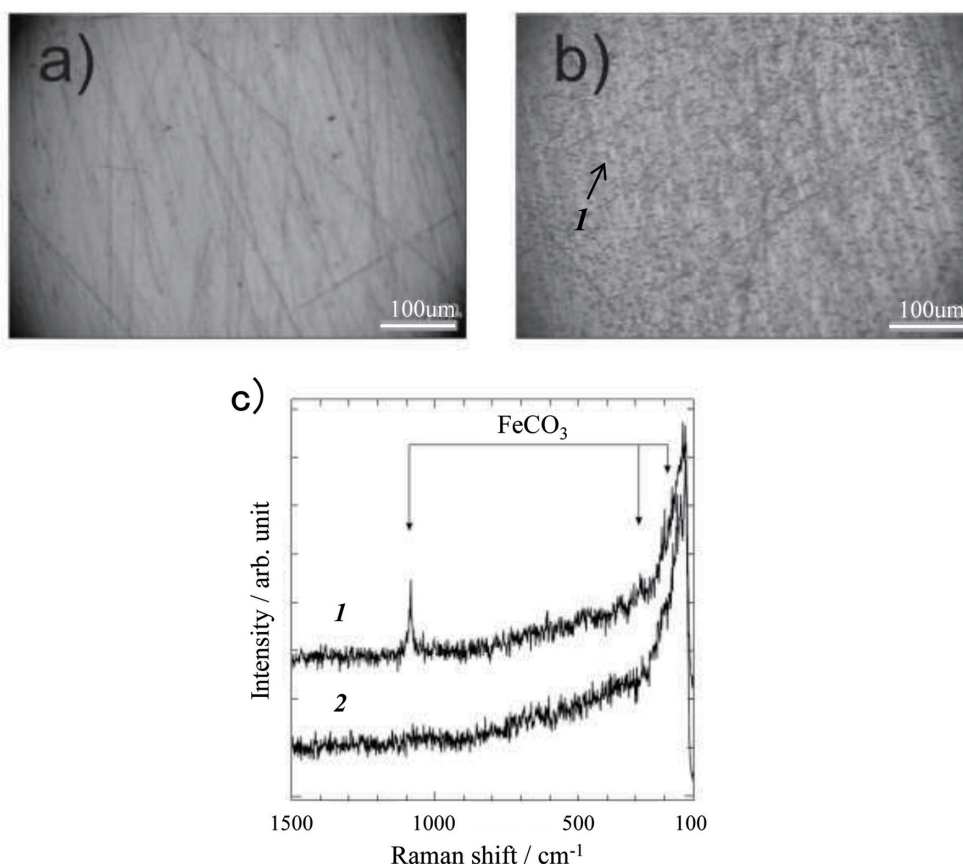


図5 炭酸ガス含有 5mass%NaCl 溶液中の腐食表面その場観察

(a) 室温, (b) 185 度での光学顕微鏡像, (c) (b) 中黒点 (矢印) 部のラマンスペクトル: 1, 黒点以外のスペクトル: 2
 Corrosion surface of a steel immersed in 5mass% NaCl solution containing CO₂ and in situ Raman spectra from corrosion products
 (a) At room temperature, (b) At around 185°C during heating to 200°C and (c) Raman spectra on the black spot (spectrum 1) and the region where the black spot were not formed (spectrum 2)

タルダスティング (Metal Dusting: MD)¹⁰⁾ と呼ばれる浸炭性の腐食が進行する。MD 腐食は減肉による材料寿命の低下とともに、操業効率にも影響するため、MD を抑制する材料が強く求められていた。

これに対して、MD 腐食抑制元素として Cu の有効性が見出されていたが、その作用機構は必ずしも明確ではなく、酸化スケールと鉄基材の界面構造を非破壊で解析する必要があった。通常の光電子分光法では、最表面から 2 ~ 3nm 深さの領域の解析が限界であったが、大型放射光施設である SPring-8 による硬 X 線を用いることで、最大で 60nm 深さに達する材料深部の化学結合状態や界面構造を非破壊で評価可能となった¹¹⁾。この結果、図6に示すように、最表面から 10 数 nm 深さのスケール/母材界面に生じた Cu 偏析を初めて確認し、保護性の Cr および Si を含有する酸化物スケール生成と、Cu 偏析による CO 分子解離吸着抑制が耐 MD 性向上に作用していることを実証した。本機構を活かして開発された Ni 合金 (NSSMCTM696) は、合成ガス製造装置等の MD 腐食環境で広く適用され始めている。

従来の X 線源の 10¹¹ 倍に相当する、強力な放射光 X 線

を利用することで、これまで不明確であった、高温環境下における酸化スケール/母材界面の変化をはっきりととらえることができるようになる。今後も、大型放射光施設に代表されるビッグサイエンスを積極活用し、実使用環境下での優れたパフォーマンスの発揮を目指した材料創り込みが期待される。

5. おわりに

新日鐵住金における表面高機能化の取組みの一部を概説した。特に、自動車やエネルギー分野では、これまで以上に表面機能の重要度が増しつつある。最新のナノレベル解析技術を積極活用し、実使用環境下での表面反応の本質を追究することにより、従来のミクロンオーダーの表面技術から、表面直下 100nm 深さの領域での鋼材成分や組織といった材料の創り込み、“表面メタラジー”への展開が期待される。さらに、本特集号でも取り扱われている、計算科学手法も表面高機能化に向けた重要な解析手法である。第一原理計算による反応素過程の解析と、最新の実験技術を組み合わせることで、表面技術のさらなる進展が期待される。今後とも、強度や伸びといった鋼材の基本性能に加

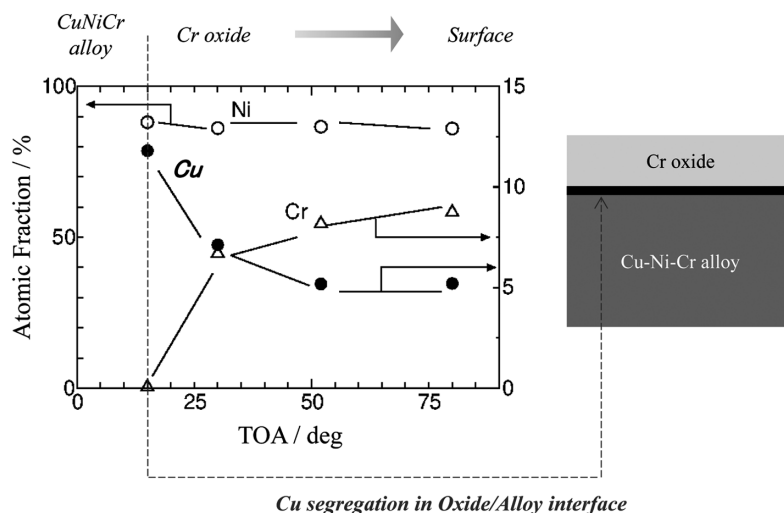


図6 光電子放出角度に依存したCr, Cu, Ni濃度比
 模式図に示すように放出角度は供試材最表面からの測定深さに対応している
 Atomic fraction of Cu, Ni and the Cr-metallic dependent on take-off angle (TOA)

えて、防食技術やトライボロジーなど表面機能のさらなる高度化を図り、顧客の幅広い、高度な要望に応えていきたい。

参考文献

- 1) Tabor, D.: New Directions in Lubrication, Materials, Wear and Surface Interactions: Tribology in the 80's. Park Ridge, NL, Noyes Publications, p. 1-17
- 2) 橋本操：新日鉄技報. (381), 2 (2004)
- 3) 丸山直紀, 植森龍治, 森川博文：新日鉄技報. (359), 6 (1996)
- 4) 香月太, 岡田康孝：鉄と鋼. 94, 629 (2008)
- 5) Katsuki, F.: Wear. 303, 92 (2013)
- 6) 宮島慎, 来村和潔, 松本圭司：トライボロジスト. 59, 724 (2014)
- 7) 土井教史, 来村和潔, 工藤赳夫, 藤本慎司：材料と環境. 60, 445 (2011)
- 8) 土井教史, 安達丈晴, 薄木智亮：材料と環境. 64, 348 (2015)
- 9) 西山佳孝, 来村和潔, 工藤赳夫, 大塚伸夫：日本金属学会誌. 71, 55 (2007)
- 10) 西山佳孝：材料と環境. 56, 84 (2007)
- 11) Doi, T., Kitamura, K., Nishiyama, Y., Otsuka, N., Kudo, T., Sato, M., Ikenaga, E., Ueda, S., Kobayashi, K.: Surf. Interface Anal. 40, 1374 (2008)



香月 太 Futoshi KATSUKI
 日鉄住金テクノロジー(株)
 参与 研究開発支援事業統括部
 材料解析ソリューション企画部長 博士(工学)
 千葉県富津市新富20-1 〒293-0011



土井教史 Takashi DOI
 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部
 主幹研究員 博士(工学)



来村和潔 Kazuyuki KITAMURA
 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部
 主幹研究員