

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02472

研究課題名（和文）デアロイングによる炭化物強化マルテンサイト鋼への耐食・耐摩耗性の付与と制御

研究課題名（英文）Improving the corrosion resistance of carbide-reinforced martensitic steels via dealloying

研究代表者

山中 謙太（Yamanaka, Kenta）

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：30727061

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、研究代表者らが独自に開発したCu添加・炭化物強化マルテンサイト鋼を対象として、合金組成および加工熱処理による組織変化と腐食摩耗挙動への影響を明らかにすることを目的とした実験研究を行った。電子顕微鏡観察に加えて中性子回折を用いた組織解析を行うことで、定量的な組織情報を基に硬度、耐食性、腐食摩耗特性を同時に向上させるための組織制御指針を獲得し、製造条件を最適化することができた。また、プロセス-組織-特性の関係やその基盤となるメカニズムを見出し、学術的成果とともに開発鋼の実用化においても重要な成果を上げることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構造用金属材料におけるトレードオフの克服は基礎・応用の両面で極めて重要である。中でも、腐食摩耗は組織、表面、環境が同時に影響し、解析の困難さや機械と材料の学際的な側面から学術的理解、合金設計指針ともに不十分な状態にある。本研究では独自のコンセプトであるデアロイングによるCuの表面濃化を利用した腐食摩耗特性の改善に取り組んだ。中性子回折をはじめとした高度な実験手法を駆使して定量的な議論を進め、プロセス-組織-特性の関係を明らかにし、複雑な腐食摩耗挙動の理解と学理構築に有用な成果を得ることができた。これにより合金設計や製造条件の最適化が可能となり、実用化に向けて大きく進展することができた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to experimentally clarify the effects of alloying elements and thermomechanical processing on the microstructural evolution and tribocorrosion behavior of Cu-added/carbide-strengthened martensitic steels. In addition to electron microscopy techniques, microstructural analysis using neutron diffraction was performed, and with the aid of quantitative microstructural information, we obtained guidelines for improving the mechanical properties, corrosion resistance, and tribocorrosion characteristics simultaneously, and optimized the manufacturing process. Moreover, we discovered the process-microstructure-property relationship and its underlying mechanisms, which are important for fundamental studies as well as for their practical applications.

研究分野：金属材料学

キーワード：鉄鋼材料 マルテンサイト 炭化物 腐食摩耗 組織制御

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

鉄鋼材料は自動車や社会インフラを支える構造材料として幅広く用いられているが、金型や工具、製造装置部材などの高硬度や耐摩耗性が必要とされる用途には、高炭素組成で Cr や W、Mo、V 等の合金元素を添加した高速度工具鋼（ハイス鋼）が使用されている。これらの鋼材では硬質なマルテンサイト組織に炭化物を均質・微細に分散させることで高硬度を実現しているが、炭化物の形成は耐食性を著しく低下させる。したがって、トレードオフの関係にある「耐摩耗性」と「耐食性」を両立した新材料の創製とその材料設計の確立が強く求められている。

研究代表者らは先行研究[1]において Cu を微量に添加した Fe-16Cr-3W-1C (wt.%)系マルテンサイト鋼を開発し、高硬度 (>HV700) とともに硫酸水溶液に対する優れた耐食性を同時に得ることに成功した。また、これらの鋼材では炭化物とマルテンサイト組織の間に存在する電位差を駆動力とした激しいアノード溶解が進行するが、開発鋼では腐食初期において合金元素の選択的溶解（デアロイング）により表面に Cu 濃化層が形成することで炭化物との間の電位差が減少し、Cu 無添加の場合に比べて腐食速度が一桁以上低下することを明らかにした。

一方、開発鋼の使用が想定される腐食摩耗環境では、腐食および摩耗が単独で作用する場合と比較して材料の損耗量が大きくなることが知られている。これは、摺動により表面層の機械的除去が絶えず起こるためであり、腐食反応自体も浸漬試験のような静的環境とは異なると予想される。また、一般的な耐食鋼において形成する  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  からなる不動態皮膜と比較して開発鋼の表面に形成する Cu 濃化層は軟質かつ延性に優れるため、摩擦摩耗特性にも影響を与えられられる。すなわち、開発鋼では摩擦・摩耗による表面層の脱落だけでなく、表面層の変形による潤滑作用や巨大な塑性変形の導入によるナノ結晶化、格子欠陥による拡散の促進等が予想されるが、十分な知見が確立されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、合金組成および熱処理条件を系統的に変化させて作製した Cu 添加・炭化物強化マルテンサイト鋼 (Fe-Cr-W-Cu-C) の組織を定量的に評価し、腐食環境におけるデアロイングにより形成する表面 Cu 濃化層と腐食摩擦挙動の関係を明らかにすることを目的とする。また、以上を基に高耐食性・炭化物強化マルテンサイト鋼の材料設計指針の確立と組成・プロセスの最適化を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料作製

先行研究にて検討した Fe-16Cr-3W-2Cu-1C (wt.%) を基本組成とし、合金添加量を調整した試料を作製した。試料は高周波誘導溶解により鋳塊を溶製し、熱間鍛造・圧延後、種々の条件にて熱処理（焼入れ、焼戻し）を行った。

#### (2) 組織評価

J-PARC の iMATERIA (BL20) にて得られた試料の中性子回折測定を実施し、回折データに対して Rietveld Texture 解析による相分布および結晶方位分布（集合組織）の評価とラインプロファイル解析によるマルテンサイト相の転位密度解析を行った。また、電子顕微鏡を用いた組織観察を併せて行った。

#### (3) 特性評価

作製した試料の機械的特性は Vickers 硬度試験により評価した。耐食性は硫酸水溶液を用いた浸漬試験により調べた。腐食摩耗挙動の評価には本研究にて導入したボール・オン・ディスク型トライボメータを用い、水溶液中での摩擦係数の測定とともに試験片を作用極とした電気化学測定を行った。また、試験後の試験片表面の観察も行った。

以上により得られた定量的な組織情報とプロセス・特性の相関関係を明らかにし、モデル化・最適化した。

### 4. 研究成果

図 1 に、焼入れ後の Fe-16Cr-3W-2Cu-1C 合金から得られた中性子回折プロファイルの Rietveld Texture 解析により決定した相分率と焼入れ処理を行う際のオーステナイト化温度（800-1100 °C）の関係を示す。開発鋼において観察された炭化物は  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型炭化物のみであったが、その相分率はオーステナイト化温度が 800 °C の場合の約 20 vol.% からオーステナイト化温度の上昇に伴って 15 vol.% 程度まで減少し、熱力学計算とよく一致する結果が得られた。また、1100 °C から焼入れた試料では残留オーステナイトが検出され、その相分率は約 40 vol.% と見積もられた。一方、Convolutional Multiple Whole Profile (CMWP) 法によるラインプロファイル解析では、マルテンサイト相の転位密度はオーステナイト化温度の上昇とともに増加し、1000 °C 以上から焼入れた場合には概ね一定値となった。高炭素組成のマルテンサイトでは結晶構造の正方晶性が無視できなくなる場合があり、立方晶を仮定して解析を行う CMWP 法では転位密度を

実際よりも高く見積もってしまう懸念がある。しかしながら、本研究で作製した試料ではオーステナイト化温度が少なくとも 900 °C 以下ではほぼ立方晶であり、それ以上の温度でも  $c/a$  の顕著な増加は見られなかった。したがって、ラインプロファイル解析により妥当な値が得られたと考えられ、マルテンサイト相は  $10^{16} \text{ m}^{-2}$  オーダーの極めて高い転位密度を有することが明らかとなった。

図 2 に、焼入れ後の Fe-16Cr-3W-2Cu-1C 合金の Vickers 硬さとオーステナイト化温度の関係を示す。高温から焼入れるほど硬度は増加し、1100 °C でオーステナイト化処理を行った試料では HV650 程度の高い Vickers 硬度が得られた。前述のように 1100 °C から焼入れた試料はマルテンサイトより軟質な残留オーステナイトを多量に含んでおり、炭化物の相分率も高温ほど低下した。したがって、高転位密度を有するマルテンサイト相の形成が極めて高い Vickers 硬度の要因と考えられ、高硬度化指針を明らかにすることができた。

図 3 に、0.5 M 硫酸水溶液を用いた浸漬試験における Fe-16Cr-3W-2Cu-1C 合金の重量損失とオーステナイト化温度の影響を示す。比較のため先行研究[1]にて得られた同一組成および Cu 無添加材のアーケ溶解材における結果を併せて示した。本研究で作製した高周波誘導溶解材は Cu 無添加材よりも優れた耐食性を示したが、同一組成のアーケ溶解材と比較するとわずかに耐食性は低下しており、製造プロセスの影響が示唆された。腐食量はオーステナイト化温度が高いほど低下し、1100 °C から焼入れた試料では Cu 無添加材の結果よりも 2 桁近く低い腐食速度が得られた。腐食表面の XPS 分析ではいずれの条件においても表面近傍の Cr 濃度が低く、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜の形成による不動態化が観察されなかった。一方、いずれの条件においても試料表面には Cu 濃化層が形成していたが、1100 °C から焼入れた試料では 800 °C の場合と比較して表面に Cu がより多く分布しており、結果として耐食性が向上したと考えられる。

以上より、オーステナイト化温度が高いほど硬度と耐食性が共に向上することが明らかになった。

上記は焼入れ条件の影響に関する研究成果であるが、本研究では焼戻し温度 (400–600 °C) についても検討した。その結果、Vickers 硬度は焼戻し処理により低下したが、500 °C では二次硬化が観察され、焼入れ状態と同等の高硬度が得られることがわかった。この二次硬化は  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  型炭化物および Cu 粒子の析出に起因すると考えられる。550 °C 以上の焼戻しでは著しい軟化が観察されたことから、最適な焼戻し温度は 500 °C であると考えられる。なお、標準的な条件にて作製した SUS440C および SUS420J2 の 500 °C 焼戻し状態の Vickers 硬度はそれぞれ HV642 および HV528 であり、開発鋼において同等以上の硬度が得られることがわかった。また、合金組成の最適化により、焼戻し状態で HV700 程度の高硬度が得られる条件を特定した。

< 引用文献 >

[1] C. Zhang, K. Yamanaka, H. Bian, A. Chiba, *npj Mater. Degrad.*, 3, 20, 2019.

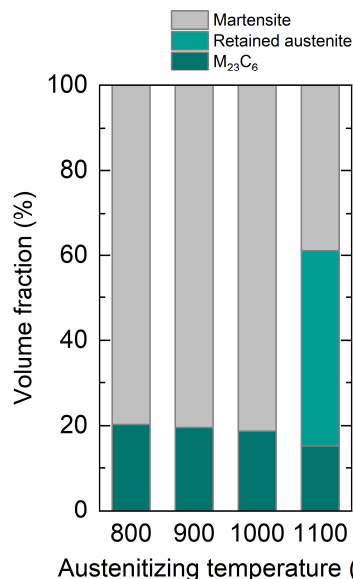


図 1 Rietveld Texture 解析により決定した焼入れ後の相分率とオーステナイト化温度の関係

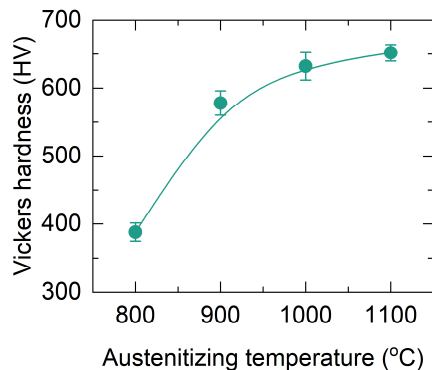


図 2 焼入れ後の Vickers 硬さとオーステナイト化温度の関係

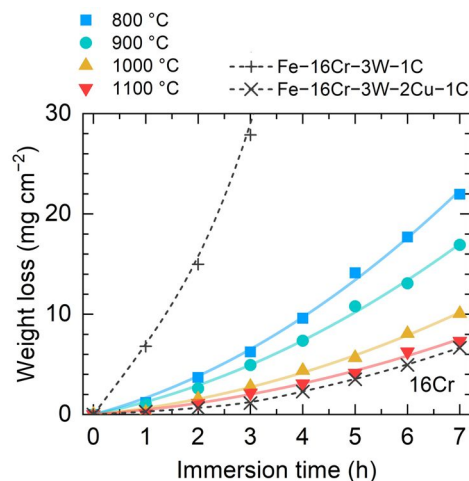


図 3 0.5 M 硫酸水溶液を用いた浸漬試験における重量損失とオーステナイト化温度の関係

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kenta Yamanaka, Manami Mori, Kazuo Yoshida, Yusuke Onuki, Shigeo Sato, Akihiko Chiba	4. 巻 5
2. 論文標題 Surface evolution and corrosion behaviour of Cu-doped carbide-reinforced martensitic steels in a sulfuric acid solution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 npj Materials Degradation	6. 最初と最後の頁 43
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41529-021-00187-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Haruka Shima, Manami Mori, Kenta Yamanaka, Kazuo Yoshida, Toshihiro Yamazaki, Akihiko Chiba	4. 巻 209
2. 論文標題 Superior hardness-corrosion-resistance combination in a Co-, Cu-modified Ni-Cr-Mo alloy via multiple nanoscale segregation mechanisms	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114389
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2021.114389	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Kenta Yamanaka, Manami Mori, Kazuo Yoshida, Kazuyo Omura, Yusuke Onuki, Shigeo Sato, Akihiko Chiba
2. 発表標題 Dealloying and passivation of Cu-doped carbide-reinforced martensitic steels in a sulfuric acid
3. 学会等名 TMS2021 Virtual（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山中 謙太, 森 真奈美, 大村 和世, 小貫 祐介, 佐藤 成男, 千葉 晶彦
2. 発表標題 Cu添加した炭化物強化マルテンサイト鋼における耐食性の元素溶出挙動
3. 学会等名 日本金属学会 2020年秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山中 謙太, 森 真奈美, 吉田 和男, 千葉 晶彦
2. 発表標題 Cu添加した炭化物強化マルテンサイト鋼の表面電位分布と耐食性に及ぼす焼入温度の影響
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenta Yamanaka, Manami Mori, Kazuo Yoshida, Akihiko Chiba
2. 発表標題 Surface Evolution and Corrosion Behavior of Cu-doped Carbide-reinforced Martensitic Steels in a Sulfuric Acid
3. 学会等名 MS&T21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kenta Yamanaka, Haruka Shima, Manami Mori, Kazuo Yoshida, Yusuke Onuki, Shigeo Sato, Akihiko Chiba
2. 発表標題 Simultaneous Enhancement of Hardness and Corrosion Resistance in Carbide-reinforced Martensitic Steels
3. 学会等名 TMS2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山中 謙太, 森 真奈, 吉田 和男, 小貫 祐介, 佐藤 成男, 千葉 晶彦
2. 発表標題 中性子回折を用いた炭化物強化マルテンサイト鋼の硬化メカニズムの解析
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山中 謙太
2. 発表標題 量子ビームを用いた組織・塑性変形解析と材料開発への応用
3. 学会等名 第4回量子ビーム材料解析セミナー 令和4年度第4回iMATERIA 研究会 「量子ビームメタラジを指向した測定と解析」(招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Researchmap <a href="https://researchmap.jp/7000010084">https://researchmap.jp/7000010084</a> 東北大学金属材料研究所加工プロセス工学研究部門ウェブページ <a href="http://www.chibalab.imr.tohoku.ac.jp">http://www.chibalab.imr.tohoku.ac.jp</a> 東北大学研究者紹介 <a href="https://www.r-info.tohoku.ac.jp/ja/62a5bdb0778dd2be2773dada50e693e0.html">https://www.r-info.tohoku.ac.jp/ja/62a5bdb0778dd2be2773dada50e693e0.html</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	森 真奈美  (Mori Manami)  (80731512)	仙台高等専門学校・総合工学科・准教授   (51303)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	佐藤 成男  (Sato Shigeo)	茨城大学・理工学研究科・教授   (12101)	
研究協力者	小貫 祐介  (Onuki Yusuke)	茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・助教   (12101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------