

技術資料



Technical Data

高硬度高耐食性高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼 DSR40N の開発

草深佑介*, 成田修二*, 高林宏之*

Development of High Nitrogen Martensitic Stainless Steel “DSR40N” with High Hardness and High Corrosion Resistance

Yusuke KUSAFUKA, Shuji NARITA and Hiroyuki TAKABAYASHI

Synopsis

Nitrogen is one of the elements effective in enhancing the strength, corrosion resistance, and austenite stability of stainless steel. Recently many studies have been conducted on high nitrogen stainless steels. In particular, high nitrogen stainless steels produced by pressurized melting processes such as pressurized electro-slag-remelting contain greater amounts of nitrogen without blowholes than processes under atmospheric pressure. However, the costs of pressurized melting processes tend to be higher than processes under atmospheric pressure.

We developed the high nitrogen martensitic stainless steel “DSR40N” (Fe-0.4C-15.5Cr-1.8Mo-0.17N mass%), which contains the maximum possible nitrogen concentration under atmospheric pressure process to enhance hardness and corrosion resistance. In this report, the hardening behavior, corrosion resistance, and mechanical properties of DSR40N were investigated. The representative properties of DSR40N are shown below.

- Hardness can reach 58 HRC.

- Corrosion resistance is superior to SUS440C

DSR40N is expected to be used for cutting tools, bearings, wear resistant components, and so on.

1. 緒 言

刃物や軸受といった耐摩耗性が必要な用途では、60 HRC 相当の高硬度が求められることが多く、SUS440C に代表される高炭素マルテンサイト系ステンレス鋼が使用される。しかし、マルテンサイト組織中に固溶して耐食性に寄与する Cr などの元素が、炭化物の析出により減少するため、湿潤環境や塩水環境で発錆する問題があった。一方、窒素は炭素同様に焼入れマルテンサイト

組織の強化に寄与するとともに、耐食性の向上にも有効な添加元素として知られている。窒素による耐食性向上メカニズムとしては諸説あるが、不動態被膜中への Cr 濃縮を促進する効果や、ピット内で NH_4^+ を生成し酸性化を阻止することが報告されている¹⁾。そこで本件では、マルテンサイト系ステンレス鋼において炭素を窒素で代替し、硬さを維持しつつ耐食性を高めることを考えた。

ただし、溶解時に窒素を過剰添加すると casting 時にブローホールを発生してしまうため、窒素添加にも限界が

2016年 10月 28日 受付

* 大同特殊鋼株式会社技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

ある。この解決手段として、以下2つの方法がある。

1つ目の方法は、溶解時の雰囲気窒素を窒素で加圧する方法であり、加圧誘導溶解法、加圧ESR (Electro Slag Remelting) 法が該当する。これらの方法ではガスやESRのスラグ中から大気圧溶解では添加できないレベルの窒素を添加することが可能であり、当社でも加圧誘導溶解法を用いた研究を行い高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼 DSR-PN (Fe-0.3C-16Cr-1Mo-0.4N mass%) を開発した^{2), 3)}。しかし、加圧誘導溶解法や加圧ESR法では高窒素添加により硬度および耐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼を製造できる一方、専用の設備が必要となるため初期投資、維持管理費の他、生産量に制約を受ける。

2つ目の方法は、合金元素を添加する方法であり、CrやMnの添加により窒素溶解度を高めることができる。ただし、マルテンサイト系ステンレス鋼においては残留オーステナイト量を抑える必要があるため、合金元素の添加量にも制限を受ける。

以上の技術課題を解決し、大気圧溶解で添加可能なレベルで窒素を添加し、硬度および耐食性を高めた高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼 DSR40N (Fe-0.4C-15.5Cr-1.8Mo-0.17N) を開発したので報告する。開発材の位置付けを Fig. 1 に示す。

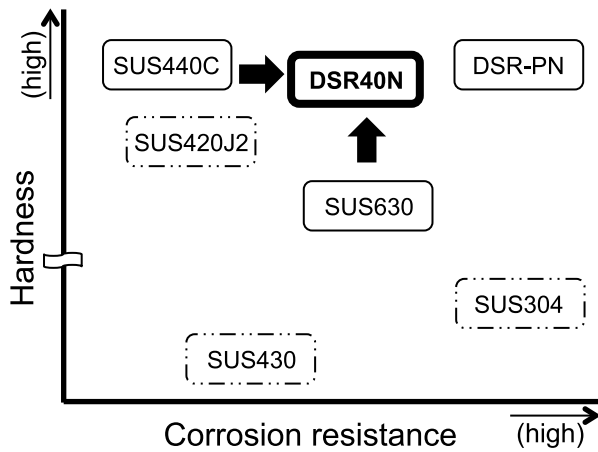


Fig. 1. Relationship between hardness and corrosion resistance.

2. 供試材

2. 1 合金設計

Table 1 に開発鋼と比較鋼の化学成分を示す。DSR40N は加圧誘導溶解法で製造する DSR-PN に比べ窒

素添加量に制限を受ける。そのため、耐食性を補填するために Mo を添加、硬度を補填するために C を添加している。また DSR40N の計算状態図を Fig. 2 に示すが、固相における窒素固溶度はフェライト相よりもオーステナイト相の方が大きいため、オーステナイト主体の凝固過程を経ることが窒素ブロー抑制に対し効果的であることが分かる。DSR40N は計算状態図上で 1700 ~ 1650 K の間で一度気相を形成するが、凝固前にオーステナイト相が形成されることで再度窒素を固溶し、窒素ブローを抑制する。

Table 1. Chemical composition of experimental steels (mass%).

| Steel | C | Mn | Ni | Cr | Mo | N | Add. |
|---------|------|-----|-----|------|-----|------|-------|
| DSR40N | 0.40 | 0.3 | 0.2 | 15.5 | 1.8 | 0.17 | 0.3V |
| DSR-PN | 0.30 | 0.2 | 0.2 | 15.9 | 1.0 | 0.39 | 0.2V |
| SUS440C | 1.01 | 0.2 | 0.3 | 16.1 | 0.4 | - | - |
| SUS630 | 0.04 | 0.9 | 4.3 | 15.7 | 0.2 | 0.03 | 3.3Cu |

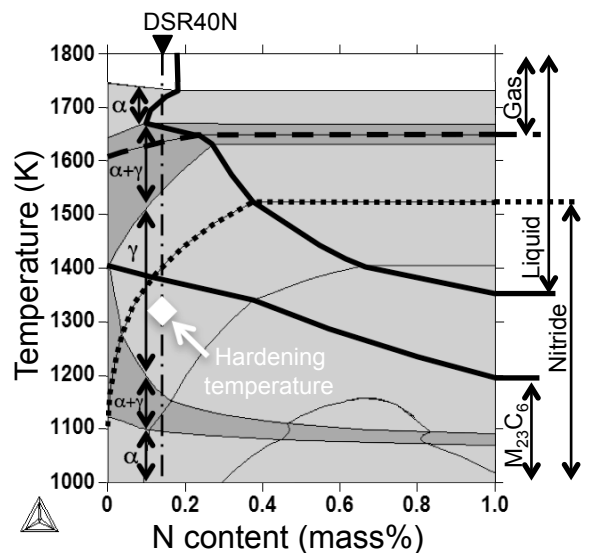


Fig. 2. Calculated phase diagram of developed steel with Thermo-Calc. (N content)

2. 2 試験方法

開発鋼 DSR40N は大気圧溶解炉を用いて 2.5 t 鋼塊に溶製し、熱間圧延および熱間鍛造にて直径 20 ~ 70 mm の棒鋼を製造した。DSR-PN は Fig. 3 に示す加圧誘導溶解炉を用いて溶製し、同様に棒鋼を製造した。SUS440C、SUS630 は市販材を用いた。

特性評価の際は、DSR40N は 1223 ~ 1423 K、DSR-PN は 1323 K で 1800 s 保持後油冷を行う焼入れ処理を実施し、193 K で 3600 s のサブゼロ処理を行い、

453 ~ 873 K で 3600 s の焼戻し処理を実施した。また SUS440C は 1323 K で 1800 s 保持後油冷を行う焼入れ処理を実施し、423 ~ 823 K で 3600 s の焼戻し処理を実施した。SUS630 は H900 処理、すなわち 1313 K で 1800 s 保持後、衝風冷却を行う固溶化熱処理を実施し、748 K で 14400 s の時効処理を実施した。

耐孔食性は JIS G 0577 に準拠した方法で、303 K、3.5 %NaCl 溶液中でアノード分極曲線を測定し、孔食成長に起因する電流密度が 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ になる電位を孔食電位 $V_{c'100}$ として求めた。

塩水環境における発錆度合いは JIS Z 2371 に準拠した塩水噴霧試験方法で、308 K にて 5 %NaCl 溶液を 96 h 噴霧したサンプルについて、サンプル上面の外観を比較した。

転動疲労試験 (Rolling Contact Fatigue, RCF) はスラスト型の試験機で VG68 潤滑油を用い、回転数 1800 rpm、接触応力 4.9 GPa、環境温度は室温 (RT) の条件にて実施した。

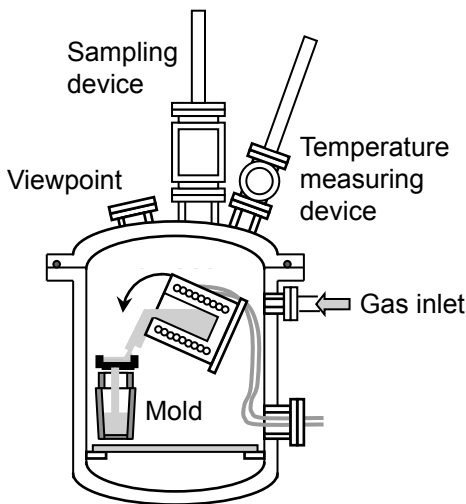


Fig. 3. Schematic diagram of pressurized induction furnace⁴⁾.

3. 開発鋼の諸特性

3. 1 焼入れ・焼戻し特性

Fig. 4 に DSR40N の硬さ、Fig. 5 に残留オーステナイト量の焼入れ温度依存性を示す。サブゼロ処理の有無により硬さの極大値を示す焼入れ温度は異なり、焼入れのみ実施した場合は 1323 K、焼入れにサブゼロ処理を追加した場合は 1348 K となった。また、残留オーステナイト量は焼入れ温度の上昇に伴い一様に増加した。焼入れ温度が上昇すると、Fig. 6 に示すように炭化物を構成

する C がマルテンサイト組織に固溶するため、マルテンサイト相の硬さが増加するが、Ms 点が低下するため焼入れ後の組織に残留オーステナイトが増加し、結果として硬さが低下したと考えられる。

Fig. 7 に、1323 K の焼入れ処理、193 K のサブゼロ処理を実施した開発鋼、比較鋼の硬さの焼戻し温度依存性を示す。ただし、SUS630 は H900 処理の硬さを示す。SUS440C は焼戻し温度の上昇に伴い一様に硬さが低下するが、DSR40N および DSR-PN は二次硬化を生じ、焼戻し温度が 453 K、773 K でピーク硬さを示した。低温焼戻しで高硬度を有するが、二次硬化により高温焼戻しでも同等以上の硬さが得られるのは高窒素鋼マルテンサイト系ステンレス鋼の特徴である⁴⁾。

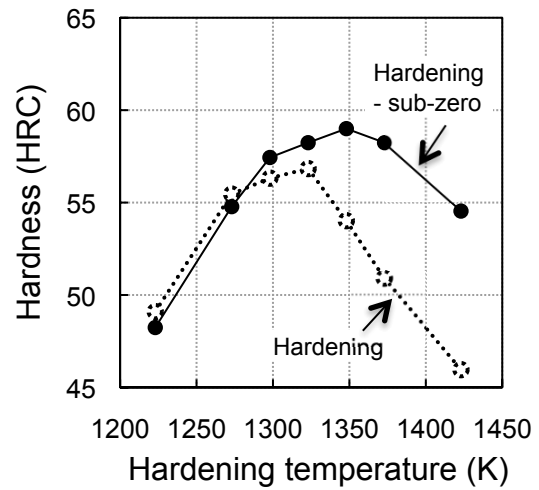


Fig. 4. Influence of hardening temperature on hardness without tempering.

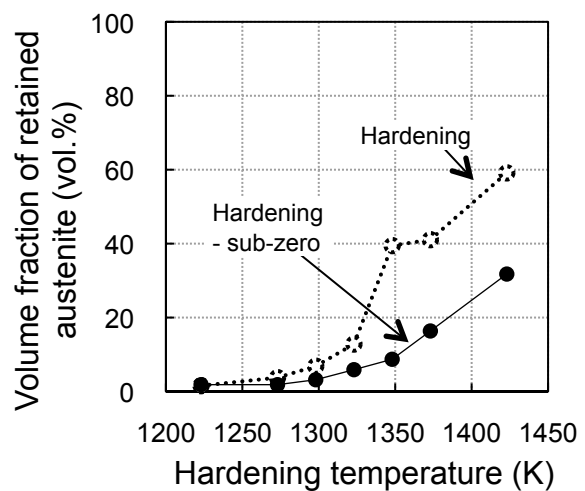


Fig. 5. Influence of hardening temperature on volume fraction of retained austenite without tempering.

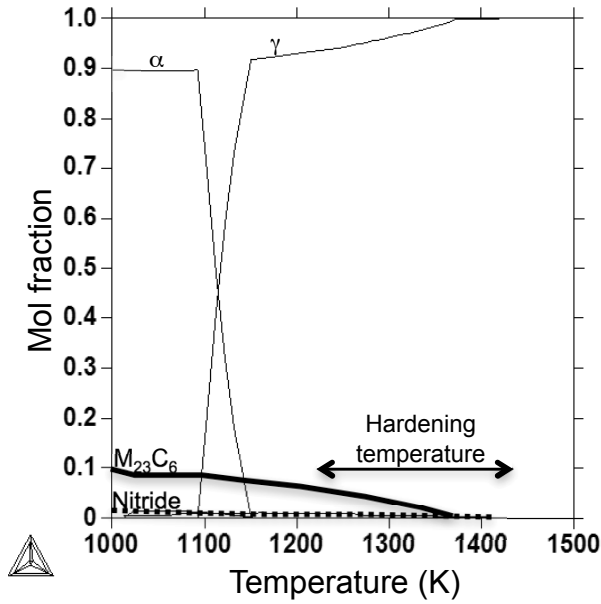


Fig. 6. Calculated mol fraction of carbide at each temperature with Thermo-Calc.

Fig. 8にDSR40Nにおける塩水噴霧試験の発錆に対する焼戻し温度の影響を示す。熱処理は1323Kの焼入れ処理後、193 Kのサブゼロ処理を行い、453~823 Kの焼戻し処理を実施した。焼戻し温度573 Kまでは明瞭な発錆が認められないが、773 K以上では焼戻し温度の上昇に伴い発錆面積は増加した。DSR-PNについてC+N一定でN量を0.2~0.6 mass%に変化させた材質において、いずれの材質も焼戻し温度の上昇に伴う耐食性の変化は723 Kを超えた温度域で急激に耐食性が劣化することを確認しており²⁾、本材質も同様の傾向と考えられる。

以上より、DSR40Nは1323Kの焼入れ処理後、193 Kのサブゼロ処理を行い、453 Kまたは773 Kの焼戻し処理を実施することで、約58 HRCの高硬度が得られることが分かった。また、453 Kの焼戻し条件の方が耐食性

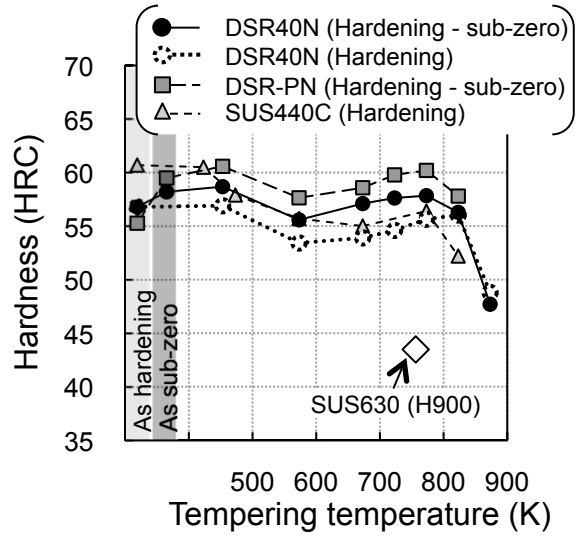


Fig. 7. Influence of tempering temperature on hardness.

が優位であることが分かった。以下、453 Kの焼戻しを実施したサンプルの特性について述べる。

3. 2 耐食性

Fig. 9に各材質の塩水噴霧試験後の外観を示す。なお、DSR-PNは1323 Kの焼入れ処理後、193 Kのサブゼロ処理を行い、453 Kの焼戻し処理を実施し、SUS440Cは1323 Kの焼入れ処理後、423 Kの焼戻し処理を実施した。SUS440C以外の3鋼種には発錆が認められず、耐食性は良好である。さらにこれら3鋼種の耐食性差異を明確にするため、孔食電位の測定を行い、この結果をFig. 10に示す。DSR40NはSUS630同程度の孔食電位を有する。なおDSR-PNはDSR40N対比で高い孔食電位を有するが、これはN固溶量が高いためと考えられる。

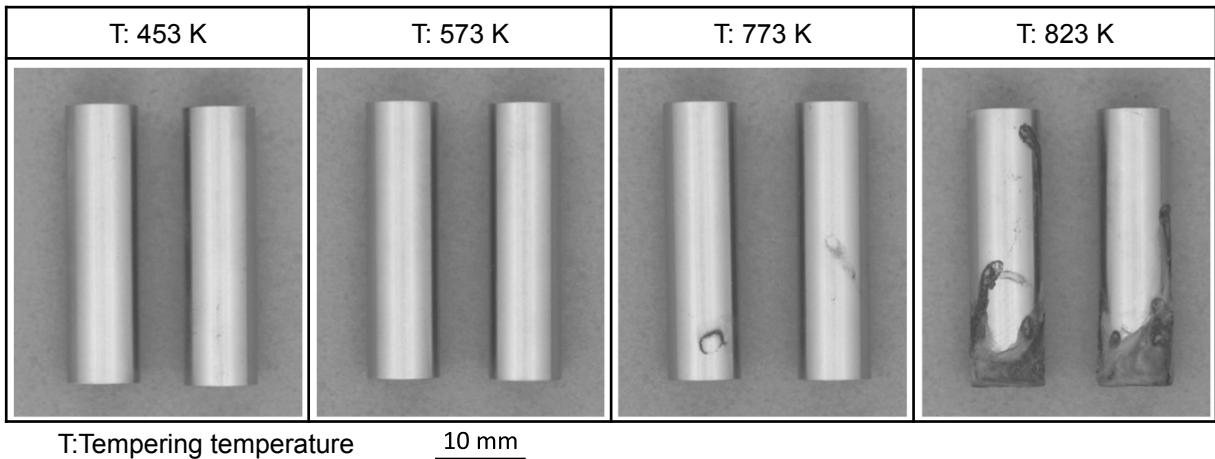


Fig. 8. Influence of tempering temperature on appearance of DSR40N after neutral salt spray testing for 96 h.

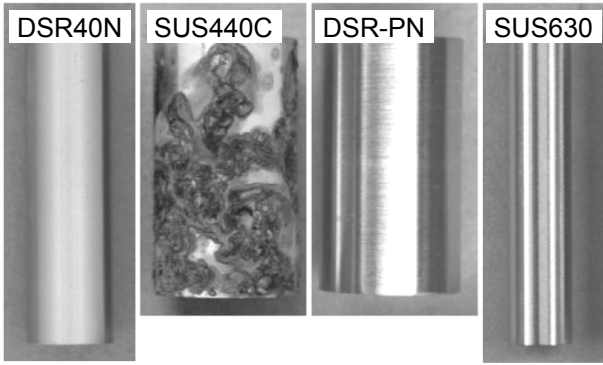


Fig. 9. Appearance after neutral salt spray testing for 96 h.

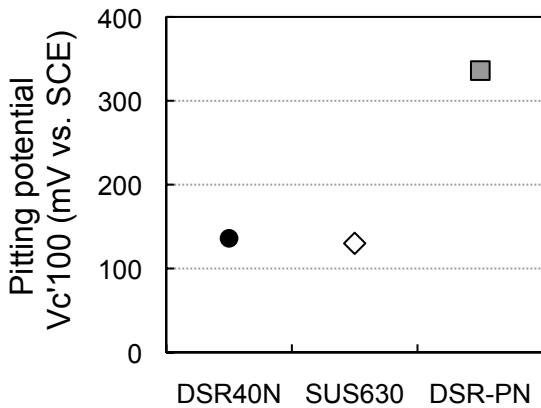


Fig. 10. Pitting potential of DSR40N, SUS630, and DSR-PN.

3. 3 機械的特性

開発鋼および比較鋼 DSR-PN の引張試験および 10R ノッチの試験片を用いたシャルピー衝撃試験の結果を Table 2 に示す。DSR40N は DSR-PN 対比で硬さが低く衝撃値が高い結果であり、硬さに依存した傾向が認められる。

代表的なマイクロ組織を Fig. 11 に、転動疲労試験の結果を Fig. 12 に示す。DSR40N は SUS440C 対比粗大な共晶炭化物が少なく、転動寿命もまた SUS440C 対比で良好な結果を示した。

Table 2. Mechanical properties.

| Steel | DSR40N | DSR-PN |
|--|--------|--------|
| Hardness (HRC) | 58 | 60 |
| 0.2% yield strength (MPa) | 1755 | 1914 |
| Ultimate tensile strength (MPa) | py2241 | 2353 |
| Elongation (%) | 6 | 4 |
| Charpy impact Value (J/cm ²) | 54 | 27 |

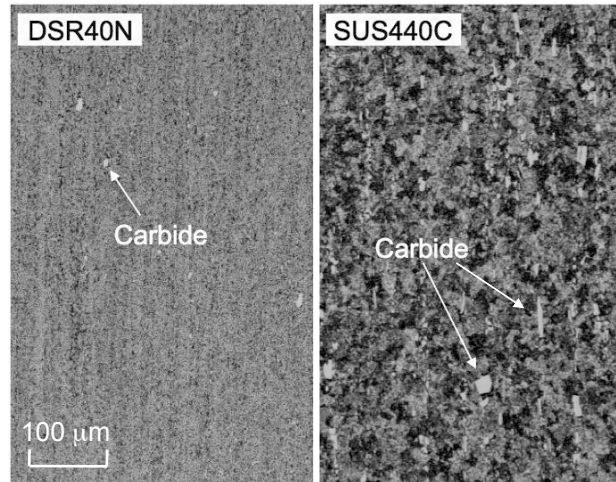


Fig. 11. Microstructure of DSR40N and SUS440C.

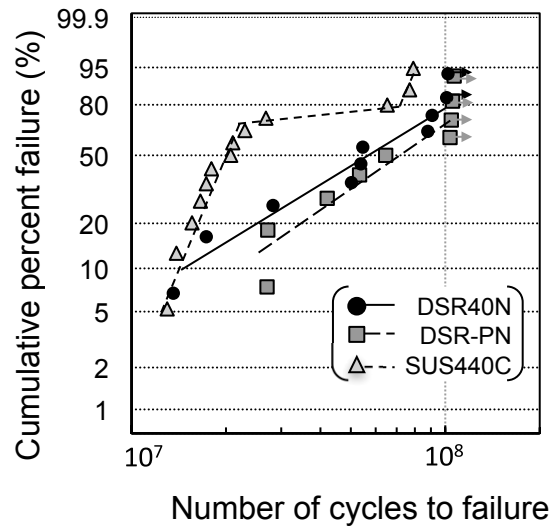


Fig. 12. Result of thrust-type RCF test.

4. 結 言

開発した高窒素マルテンサイト系ステンレス鋼 DSR40N は、大気圧溶解で製造可能なため加圧誘導溶解法に比べてコストを抑えることができ、Fig. 13 に示すように約 58 HRC の高硬度かつ、SUS440C 対比優れ SUS630 同程度の耐食性を有することを特徴とする。耐食性が SUS440C 対比で優れており、塩水環境でも発錆しにくいいため、SUS440C が使用されるような高硬度を必要とする分野、刃物および軸受、また耐摩耗性が必要な部材において耐食性の向上が必要となった際の有効な材質としての適用が期待される。

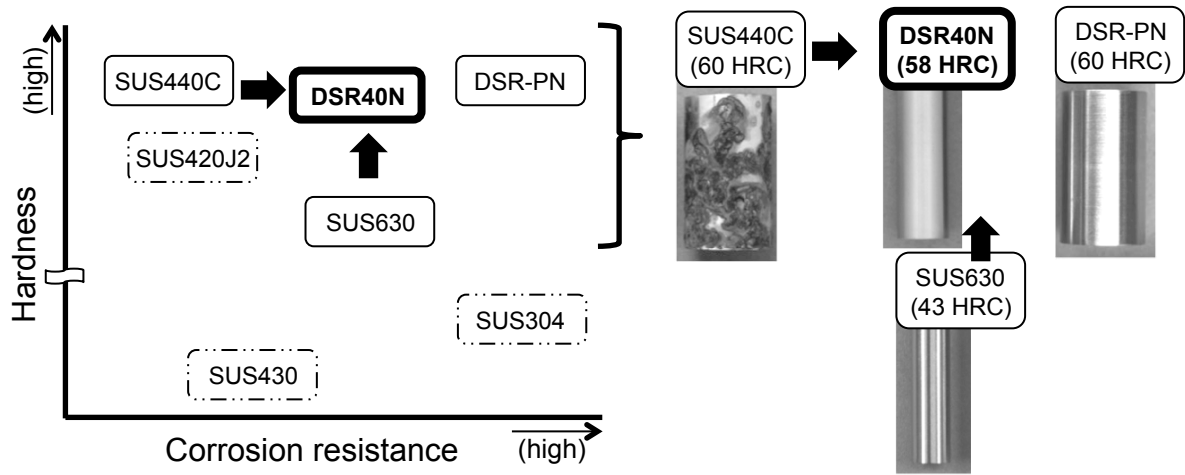
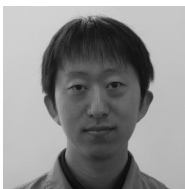


Fig. 13. Relationship between hardness and corrosion resistance (appearance after neutral salt spray testing for 96 h).

(文献)

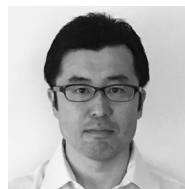
- 1) 細井祐三：ステンレス鋼の科学と最新技術，ステンレス協会，2011，116.
- 2) 成田修二，植田茂紀，清水哲也：電気製鋼，79 (2008)，187.
- 3) 成田修二，濱野修次，清水哲也：電気製鋼，77 (2004)，171.
- 4) V.G.Gavriljuk and H.Berns：High Nitrogen Steels，Springer，1999，120.



草深佑介



成田修二



高林宏之