

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月3日(03.08.2017)

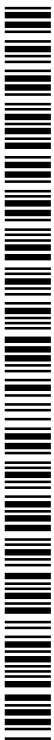


(10) 国際公開番号
WO 2017/131077 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/34 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002687
- (22) 国際出願日: 2017年1月26日(26.01.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-012427 2016年1月26日(26.01.2016) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 崇久(SUZUKI Takahisa); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 卓(YOSHIDA Suguru); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 根石 豊(NEISHI Yutaka); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2017/131077 A1

(54) Title: SPRING STEEL

(54) 発明の名称: ばね鋼

(57) Abstract: This spring steel includes a prescribed chemical component and satisfies the relationship $([Ti \text{ mass\%}] - 3.43 \times [N \text{ mass\%}])/[S \text{ mass\%}] > 4.0$ and the relationship $[Ni \text{ mass\%}] + [Cu \text{ mass\%}] < 0.75$, the frequency of appearance of MnS, among inclusions having an equivalent circular diameter of 1 μm or greater as observed at a position 1/4 of the diameter from the surface, being less than 20%.

(57) 要約: このばね鋼は、所定の化学成分を有し、 $([Ti \text{ 質量\%}] - 3.43 \times [N \text{ 質量\%}]) / [S \text{ 質量\%}] > 4.0$ 、及び $[Ni \text{ 質量\%}] + [Cu \text{ 質量\%}] < 0.75$ を満たし、表面から直径の 1/4 の位置で観察される円相当径 1 μm 以上の介在物のうち、MnS の出現頻度が 20% 未満である。

明 細 書

発明の名称：ばね鋼

技術分野

[0001] 本発明は、ばね鋼に関し、焼入れ焼戻し後に高強度、高韌性かつ高耐食性を有する、懸架ばねに好適なばね鋼に関する。

本願は、2016年01月26日に、日本に出願された特願2016-012427号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 自動車の高性能化や軽量化に伴い、自動車部品に用いられるばねも高強度化されつつある。ばねの高強度化のため、既に、熱処理後に引張強度1800MPaを越えるような高強度鋼が、ばねの製造に供されている。近年では引張強度2000MPaを超える鋼もばね材料として使用され始めている。

一方、自動車の懸架ばねには高強度だけでなく、路面の凹凸等に起因する衝撃荷重でも破損しないための高韌性が求められる。

また、高強度のばね鋼は、腐食により腐食ピットが生じたり、周囲環境から水素が侵入したりすると、ピット部への応力集中や水素脆化により疲労特性が著しく低下することが知られている。そのため、ばね鋼には雨水等にさらされる環境における耐食性、腐食疲労特性も要求される。

[0003] 近年、高強度とこれらの特性との両立を図る方法が提案されている。

例えば特許文献1では、その粒界が脆性破壊の起点となる旧オーステナイト粒の粒径を微細化することで、鋼の高強度と高韌性とを両立させている。旧オーステナイト粒径の制御は、Ti添加によって得られるTiの窒化物、炭化物、炭窒化物を用いて行われている。

また、特許文献2では、Ti析出物に水素をトラップさせることで、水素侵入による脆化および疲労特性の低下を抑制している。

また、特許文献3では、多量のNiを添加して鋼材の耐食性を向上させることで、水素の侵入に起因する脆化を抑制している。

[0004] しかしながら、特許文献1では、腐食の起点となるMnS介在物に対する対策は実施されていない。そのため、耐食性が十分とは言えなかった。また、特許文献2でも、腐食後に侵入する水素に対する対策は検討されているものの、腐食の起点となるMnS介在物に対する対策は実施されていない。また、Tiは鋼の脆化をもたらす元素であるので、特許文献2のようにTiの窒化物、炭化物、炭窒化物を形成させる場合でも、Ti添加量を抑制したり、一定量以上のTiを添加する場合には韌性向上のためにNiなどの高価な合金元素を多量に（例えばNi：0.5質量%以上）併せて添加したりする必要があった。特許文献3でも耐食性向上のために、多量のNiの添加を必要としているが、多量のNiを添加することは、鋼材の原料価格の増加や、鋼材製造時の熱間割れリスクの増大等による製造性の悪化につながる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許3577411号公報

特許文献2：日本国特開2001-49337号公報

特許文献3：日本国特許2839900号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、焼入れ焼戻し等の熱処理後に1800MPa以上の引張強度、高韌性及び高耐食性を有する、ばね鋼の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は次に示す鋼を要旨とする。

[0008] (1) 本発明の一態様に係るばね鋼は、化学成分が、質量%で、C：0.40～0.60%、Si：0.90～3.00%、Mn：0.10～0.60%、Cr：0.10～1.00%、Al：0.010～0.050%未満、Ti：0.040～0.100%、B：0.0010～0.0060%、N：0.0010～0.0070%、V：0～1.00%、Mo：0～1.0

0%、Ni : 0~0.45%未満、Cu : 0~0.50%、Nb : 0~0.10%、を含有し、P : 0.020%未満、S : 0.020%未満、に制限し、残部がFeおよび不純物からなり、下記式1及び式2を満たし、表面から直径の1/4の位置で観察される円相当径1μm以上の介在物のうち、MnSの出現頻度が20%未満である。

$$([\text{Ti質量}\%] - 3.43 \times [\text{N質量}\%]) / [\text{S質量}\%] > 4.0$$

式1

$$[\text{Ni質量}\%] + [\text{Cu質量}\%] < 0.75 \quad \text{式2}$$

ここで、前記式1、式2中の[Ni質量%]、[Cu質量%]、[Ti質量%]、[N質量%]及び[S質量%]は、それぞれ単位質量%でのNi含有量、Cu含有量、Ti含有量、N含有量およびS含有量を表す。

[0009] (2) 上記(1)に記載のばね鋼では、前記化学成分が、質量%で、V : 0.05~1.00%、Mo : 0.10~1.00%、Ni : 0.05~0.45%未満、Cu : 0.05~0.50%、Nb : 0.01~0.10%、の1種又は2種以上を含有してもよい。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、製造性を低下させることなく、焼入れ焼戻し等の熱処理後に1800MPa以上の引張強度を有して且つ高韌性と高耐食性とを有するばね鋼を提供できる。

本発明のばね鋼は、焼入れ焼戻し後に高強度、高韌性、かつ高耐食性を有するので、懸架ばね等に好適に用いられる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明者らは、焼入れ焼戻し後に高強度であっても十分な韌性及び耐食性を有するばね鋼を得るための方法について検討した。

その結果、本発明者らは焼入れ焼戻し後に十分な韌性を有するばね鋼を得るためには、Mn含有量を低下させることが有効であることを知見した。ただし、一般に、Mnは韌性等に悪影響を及ぼす鋼中のSをMnSとして固定して無害化するために含有される合金元素である。そのため、Mn含有量を

低下させるにはMnに代わってSを固定する元素が必要になる。

[0012] 本発明者らは、Mnに代わるS固定元素としてTiに注目し、Ti、N及びSの鋼中含有量を所定の関係を満足するように制御することで、Mn含有量を低下させてもSを無害に固定可能であることを知見した。また、一般に、Tiは鋼材を脆化させる元素であると考えられているが、本発明者らは、Tiと同時にNの含有量を制御して旧オーステナイト粒径を微細化すること、及び粒界を強化するBを同時に含有させることによって、この課題を克服できることを知見した。

[0013] また、耐食性について、鋼材中のMnSは水と接した際に溶解し、局部電池を形成して錆や腐食ピットの生成を促進することが知られている。これに対し、 $Ti_4C_2S_2$ などのTi系硫化物は水に対して安定なので、本発明の鋼材の耐食性を高めることができる。

そのため、上述のようにMn含有量を低下させ、かつTi含有量をN含有量及びS含有量との関係を満足するように制御すること、並びに所定量のBを含有させることで、強度、韌性に加えて、耐食性も向上させることができることが分かった。また、上述のように各元素の含有量を制御した場合、CuやNi等の含有量を抑制することができ、製造性やコストが悪化することなく特性を確保できることが分かった。

[0014] このように、本発明者らは、Mnを低下させることによる韌性向上と、Ti、N、S含有量の制御によるSの無害化及び耐食性向上と、Bによる粒界強化とを複合して活用することにより、焼入れ焼戻し後に高い引張強度を有したまま高韌性と高耐食性とを有するばね鋼が得られることを新たに知見した。また、微量なTiの含有で耐食性が向上するので、耐食性を高めるための高価なNiの含有量を抑制可能であることも知見した。

以下に、この知見に基づく本発明の一実施形態に係るばね鋼（本実施形態に係るばね鋼）について説明する。

[0015] 本実施形態に係るばね鋼の化学成分（化学組成）の限定理由について説明する。

[0016] [C : 0.40~0.60%]

Cは、鋼の強度に大きな影響を及ぼす元素である。焼入れ焼戻し後の鋼に十分な強度を付与するために、C含有量の下限を0.40%とする。C含有量の好ましい下限は0.42%、より好ましい下限は0.45%である。一方、C含有量が過剰であると、焼入れ後の鋼において未変態オーステナイト（残留オーステナイト）が増加して、Cの強度上昇効果が減少する。また、靱性が著しく低下する。従って、C含有量の上限を0.60%とする。C含有量の好ましい上限は0.58%である。

[0017] [Si : 0.90~3.00%]

Siは、ばね鋼から製造されるばねの強度を上昇させる元素である。さらに、Siは、ばねの使用中の形状変化であるへたりに対する耐性（耐へたり特性）を向上させる元素である。このような効果を得るために、本実施形態に係るばね鋼では、Si含有量の下限を0.90%とする。Si含有量の好ましい下限は1.20%、より好ましい下限は1.40%である。一方、Si含有量が過剰であると、鋼が顕著に脆化する。従って、Si含有量の上限を3.00%とする。Si含有量の好ましい上限は2.50%である。

[0018] [Mn : 0.10~0.60%]

Mnは、鋼の焼入れ性を向上させて鋼の焼入れ後の強度を向上させる元素である。このような効果を得るために、本実施形態に係るばね鋼では、Mn含有量の下限を0.10%とする。Mn含有量の好ましい下限は0.20%、より好ましい下限は0.25%である。一方、Mnは鋼中のSと反応してMnSを生成する元素であり、Mn含有量が過剰であると粗大なMnSが生成する。また、従来はSをMnSとして固定するためにMnを多く含有させていた。しかしながら、MnSは腐食の起点となり、発錆や発錆の結果として生成する腐食ピットの原因となる。この腐食ピットは疲労破壊の起点になるので、本実施形態に係るばね鋼では、MnSの生成を抑制するため、Mn含有量の上限を0.60%とする。Mn含有量の好ましい上限は0.50%である。

[0019] [Cr : 0.10~1.00%]

Crは、鋼の焼入れ性を向上させるとともに、炭化物の析出状態を制御し、焼入れ焼戻し後の鋼の強度を確保するために必要な元素である。このような効果を得るために、本実施形態に係るばね鋼では、Cr含有量の下限を0.10%とする。Cr含有量の好ましい下限は0.25%である。一方、Cr含有量が過剰であると、焼き入れ焼き戻し後に鋼が脆化する。従って、Cr含有量の上限を1.00%とする。Cr含有量の好ましい上限は0.90%である。

[0020] [Ti : 0.040~0.100%]

Tiは、鋼の強度を向上させるとともに、鋼中のSと反応してSをTi系硫化物(TiS及び/またはTi₄C₂S₂)として固定することによって、Sを無害化する働きを有する元素である。また、TiはNと結びつくことにより鋼中のNをTiNとして固定する効果がある。このNの固定効果は、後述する固溶Bの効果を得るために不可欠であるので、Nの固定のために十分な量のTiを含有させる必要がある。これらの効果を得るために、本実施形態に係るばね鋼では、Ti含有量の下限を0.040%とする。Ti含有量の好ましい下限は0.045%、より好ましい下限は0.050%である。一方、過剰なTiは、破壊の起点となりやすい粗大なTiNを生成するとともに、鋼自体も脆化させる。従って、Ti含有量の上限を0.100%とする。Ti含有量の好ましい上限は0.080%である。

[0021] [Al : 0.010~0.050%未満]

Alは脱酸元素として使用される元素であり、また、過剰なNをAlNとして固定する効果を有するので、鋼材のO含有量及びN含有量の制御に有用な元素である。AlはTiよりも脱酸力が強いので、上述のようにTiを窒化物及び/又は硫化物として活用するには、製鋼時、Ti添加前にAlを添加し、十分に脱酸する必要がある。

これらの効果を得るために、Al含有量の下限を0.010%とする。Al含有量が0.010%未満であると、十分なTi系硫化物が得られず、M

n Sが増加する。好ましいA I含有量の下限は0.015%、より好ましいA I含有量の下限は0.020%である。一方で、過剰なA Iは粗大介在物が発生する原因となり、破壊特性を劣化させる。従って、その悪影響が顕著とならないように、本実施形態に係るばね鋼ではA I含有量を0.050%未満とする。A I含有量の好ましい上限は0.040%である。

Siも脱酸元素であるが、Tiよりも脱酸力が低いので、Siでは上述の効果が得られない。したがって、A I含有量を上述の範囲に制御する必要がある。

[0022] [B : 0.0010~0.0060%]

Bは、鋼の焼入れ性を向上させる効果を有する元素である。さらにBは、破壊の起点となりやすい旧オーステナイト粒界に優先的に偏析することによって粒界へのP及びSなどの偏析を抑制し、結果として粒界強度の上昇および靱性の向上に寄与する元素である。上述したTiは、ばね鋼を脆化させるおそれがある元素であるが、同時にBを含有させることで、Bの靱性向上効果によりTiによる脆化を抑制することができる。ただし、これらの効果を得るためには、BNの生成を抑制し、固溶状態のBの量を増やす必要がある。焼入れ性の向上効果および粒界強度の向上効果を得るために、本実施形態に係るばね鋼では、B含有量の下限を0.0010%とする。B含有量の好ましい下限は0.0015%、より好ましい下限は0.0020%である。一方、過剰にBを含有させてもこれら効果は飽和するだけでなく、鋼の靱性が低下するおそれがある。従って、B含有量の上限を0.0060%とする。B含有量の好ましい上限は0.0050%、より好ましい上限は0.0040%である。

[0023] [N : 0.0010~0.0070%]

Nは、鋼中で各種窒化物を生成する元素である。高温でも安定な窒化物粒子は、オーステナイト粒成長のピン止め効果による旧オーステナイト粒の微細化効果を発揮する。本実施形態に係るばね鋼では、非常に安定なTiN粒子を焼入れ焼戻し前の鋼に析出させて焼入れ焼戻し後の鋼の旧オーステナイ

ト粒を微細化するために、N含有量の下限を0.0010%とする。N含有量の好ましい下限は0.0020%である。一方で、N含有量が過剰であると、TiN粒子が粗大化して破壊の起点となり、靱性および疲労特性が低下する。さらに、N含有量が過剰である場合、NがBと結びついてBNを生成し、固溶B量を減少させる。固溶B量が減少すると、上述のBによる焼入れ性の向上効果および粒界強度の向上効果が損なわれるおそれがある。従って、N含有量の上限を0.0070%とする。N含有量の好ましい上限は0.0060%である。

[0024] [P : 0.020%未満]

Pは、不純物元素として鋼中に存在し、鋼を脆化させる元素である。特に、旧オーステナイト粒界に偏析したPは、粒界強度を低下させて鋼材の脆化を引き起こす原因となる。そのため、P含有量は少ない方がよい。鋼の脆化を防ぐために、本実施形態に係るばね鋼ではP含有量を0.020%未満に制限する。P含有量の好ましい上限は0.015%である。

[0025] [S : 0.020%未満]

Sは、Pと同様に不純物元素として鋼中に存在し、鋼を脆化させる元素である。Sは、Mnを含有させることによりMnSとして固定することができるが、MnSは、粗大化すると破壊の起点として働き、鋼の破壊特性を劣化させる。これらの悪影響を抑制するために、S含有量は少ない方が好ましく、本実施形態に係るばね鋼ではS含有量を0.020%未満に制限する。S含有量の好ましい上限は0.015%、より好ましい上限は0.010%である。

[0026] 本実施形態に係るばね鋼は、上記元素を含み、残部がFe及び不純物からなることを基本とする。しかしながら、Feの一部に代えて、さらに、Ni、Mo、V、CuおよびNbのうち1種以上を後述する範囲で含有しても良い。ただし、Ni、Mo、V、CuおよびNbは任意元素であり、本実施形態に係る鋼の化学成分はこれらを含みなくてもよい。従って、Ni、Mo、V、CuおよびNbそれぞれの含有量の下限は0%である。

不純物とは、鋼材を工業的に製造する際に、鉱石若しくはスクラップ等のような原料から、又は製造工程の種々の環境から混入する成分であって、鋼に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

[0027] [Ni : 0~0.45%未満]

Niは、鋼の焼入れ性を向上させる元素である。また、Niは、鋼の耐食性を向上させる元素であり、腐食環境下での水素侵入を抑制して鋼の脆化抑制に寄与する元素である。これらの効果を得るために、本実施形態に係るばね鋼ではNi含有量を0.05%以上としてもよい。一方、Ni含有量が0.45%以上であると鋼の熱間延性が低下して製造性が著しく低下する。そのため、含有させる場合でも、Ni含有量を0.45%未満とする。Ni含有量の好ましい上限は0.40%である。

[0028] [Mo : 0~1.00%]

Moは、鋼の焼入れ性を向上させるとともに、焼戻し軟化を抑制することによって、焼入れ焼戻し後の鋼の強度を高める効果を有する元素である。このような効果を得るために、Mo含有量を0.10%以上としてもよい。一方、Mo含有量が1.00%を超える場合、その効果が飽和する。Moは高価な元素であり、必要以上に含有させることは好ましくないため、含有させる場合でも、Mo含有量の上限を1.00%とすることが好ましい。Mo含有量のより好ましい上限は0.60%である。

[0029] [V : 0~1.00%]

Vは、焼入れ性を向上させるとともに、焼戻し軟化を抑制することによって、焼入れ焼戻し後の鋼の強度を高める効果を有する元素である。このような効果を得るため、V含有量を0.05%以上としてもよい。一方、V含有量が1.00%を超える場合、粗大な未固溶析出物が生成して鋼が脆化する。従って、含有させる場合でも、V含有量の上限を1.00%とする。V含有量の好ましい上限は0.50%である。

[0030] [Cu : 0~0.50%]

Cuは、熱間圧延中の脱炭を抑制する効果があり、またNiと同様に耐食

性を向上させる効果もある。これらの効果を得るために、Cu含有量を0.05%以上としてもよい。一方で、Cuは、鋼の熱間延性を低下させ、熱間圧延時に割れが生じる原因となるおそれがある。そのため、含有させる場合でも、Cu含有量の上限を0.50%とする。Cu含有量の好ましい上限は0.30%である。

[0031] [Nb : 0~0.10%]

Nbは、窒化物及び炭化物粒子を析出させ、オーステナイト粒成長のピン止め効果によって、焼入れ焼戻し後の旧オーステナイト粒の微細化に寄与する元素である。このような効果を得るために、Nb含有量を0.01%以上としてもよい。一方、Nb含有量が0.10%を超える場合、粗大な未固溶析出物が生成して鋼が脆化する。従って、含有させる場合でも、Nb含有量の上限を0.10%とする。Nb含有量の好ましい上限は0.06%である。

[0032] 上述の通り、本実施形態に係るばね鋼は、上記必須元素を含み、残部がFe及び不純物からなる場合、または上記必須元素と任意元素の1種以上とを含み、残部がFe及び不純物からなる場合のいずれも許容される。

また、本実施形態に係るばね鋼は、各元素のそれぞれの含有量に加えて、Ti、N、S、Cu、Niが後述する関係を満足する必要がある。

[0033] $([Ti \text{ 質量}\%] - 3.43 \times [N \text{ 質量}\%]) / [S \text{ 質量}\%] > 4.0$

本実施形態に係るばね鋼では、上述のようにTiをSの固定に活用することで、Mn含有量を低下させることを特徴とする。このため、本実施形態に係るばね鋼は、Sを固定するのに必要十分なTi量を確保するために、化学成分が下記の式1を満たすことが必要である。

$$([Ti \text{ 質量}\%] - 3.43 \times [N \text{ 質量}\%]) / [S \text{ 質量}\%] > 4.0 \dots \dots (式1)$$

ここで、式1中の[Ti質量%]、[N質量%]及び[S質量%]は、それぞれ、鋼中のTi含有量、N含有量およびS含有量(質量%)である。

[0034] Tiとの結合力は、Nの方がSよりも強い。そのため、鋼中のTiはまず

Nと結合してTiNを形成し、残ったTiが硫化物となる。式1において、左辺の分子部の「3.43」との数値は、Tiの原子量をNの原子量で除することによって得られる値である。“3.43×[N質量%]”は、TiNの形成によって消費されうる最大のTi量である。よって式1の左辺は、「Nによって消費されずに残っているTi含有量」と「S含有量」の比である。Ti系硫化物としてTi₄C₂S₂を想定した場合、TiとSの重量比は、分子式とそれぞれの原子量から、Ti:S=3:1となるので、「Nによって消費されずに残ったTiが、Ti₄C₂S₂としてSを固定するのに十分である」ためには、式1の左辺は4.0以上である必要があり、4.5超であることが好ましい。式1の左辺が4.0未満では、TiがSを十分に固定できず、結果としてMnSが多く生成する。

本実施形態に係るばね鋼では、TiをSで固定するのでMnSの生成が抑制される。MnSは腐食の起点となるので、MnS生成を抑制することで、発錆や発錆によって生じる腐食ピットの発生を抑制することができる。

[0035] [Ni質量%] + [Cu質量%] < 0.75

従来、Cu、Niを含有させることによって耐食性の向上が図られてきた。しかしながら、Ni及びCuを多量に含有させると、製造時の熱間割れのリスクが高まり、製造性が低下するという問題があった。本実施形態に係るばね鋼では、上記のMnS生成抑制によって耐食性が向上するので、耐食性を向上させる元素であるNi及びCuの含有量を低減可能である。Ni及びCuの含有量の低減により熱間割れ対策が軽減可能となり、製造性の改善及び製造コストの抑制につながる。

本実施形態に係るばね鋼は、耐食性、製造性、製造コストのいずれをも十分に確保するために、以下の式を満たす。

[Ni質量%] + [Cu質量%] < 0.75 . . . (式2)

ここで、式2中の[Ni質量%]、[Cu質量%]は、それぞれ鋼中のNi含有量、Cu含有量(質量%)である。

好ましくは、[Ni質量%] + [Cu質量%] < 0.60である。

Ni及びCuは任意元素であるため、式2の左辺の下限は規定する必要がない。

[0036] 高強度ばね鋼の場合、焼入れ性の確保も重要な課題である。本実施形態に係るばね鋼では、腐食ピット生成抑制のため、焼入れ性を高める元素であるMnを0.60%以下に制限する。しかしながら、Cr及びB、さらには必要に応じてMo、V、Cu、Niなどを複合的に活用することで焼入れ性を確保できる。特にBは微量でも焼入れ性を高める効果が大きいため、本実施形態に係るばね鋼ではCu、Niの含有量を合計で0.75%以下としても高強度を達成できる。

[0037] 本実施形態に係るばね鋼では、TiでSを固定することにより、MnSの生成が抑制される。MnSは腐食の起点となるので、MnSの生成を抑制することで、錆や腐食ピットの発生を抑制することができる。十分な錆や腐食ピットの発生抑制効果を得るためには、鋼材の任意の切断面において観察される円相当径1 μ m以上の介在物のうち、MnSの出現頻度（円相当径1 μ m以上の介在物の個数に占めるMnSの個数の割合）が20%未満まで低減されていることが必要である。MnSの出現頻度が10%未満であることがより好ましい。観察対象を円相当径1 μ m以上の介在物としたのは、一般に硫化物系介在物の円相当径が1 μ m以上であるからである。1 μ m以上の介在物におけるMnSの出現頻度は、鋼材の切断面を鏡面研磨後に金相顕微鏡（光学顕微鏡）で20個以上の介在物を観察し、これらの介在物の個数に対するMnSの個数から算出する。この際、観察視野は表面から直径の1/4の位置（鋼材の表面から中心に向かって鋼材の直径の1/4に相当する距離離れた位置）とし、20個以上の介在物を観察するために、例えば圧延方向に移動しながら観察倍率1000倍で10視野以上を観察する。介在物がMnSであるかどうかの判定は金相顕微鏡観察時の色（MnSは灰色、Ti系は白～桃色～黄色）から推定可能であるが、EPMAやSEM-EDSにより検証することが望ましい。

[0038] 本実施形態に係るばね鋼は、Al脱酸した溶鋼から得られた上記化学成分

を有する鋳片を鋳造し、鋳片を熱間圧延することによって得られる。例えば、上述の成分を有する鋼塊を950℃以上1200℃以下の温度で、120minを超えない時間だけ加熱し、公知の方法で熱間圧延することによって得られる。

本実施形態に係るばね鋼は、更に焼入れ焼き戻しした後にばね加工を行う、もしくは、熱間でばね加工後に焼入れ焼き戻しすることによって、ばねとすることができる。

実施例

[0039] 次に、本発明の実施例について説明する。実施例での条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されるものではない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得る。

[0040] 実施例および比較例の各成分、及び $([Ti \text{ 質量\%}] - 3.43 \times [N \text{ 質量\%}]) / [S \text{ 質量\%}]$ (表中では $(Ti - 3.43 \times N) / S$)、 $[Cu \text{ 質量\%}] + [Ni \text{ 質量\%}]$ (表中では $Cu + Ni$) を表1および表2に示す。表1および表2において、記号「-」は、その記号にかかる元素を添加していないことを示す。また、表1、表2の残部はFe及び不純物である。

表1、表2に示す成分を有する鋼塊を950℃以上1200℃以下の温度で、120minを超えない時間だけ加熱し、熱間圧延することによって、 ϕ (直径) 12~18mmの鋼 (ばね鋼) とした。

[0041]

[表1]

	化学成分(質量%)																(Ti-3.43N)/S	Cu+Ni
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	N	B	Mo	V	Cu	Ni	Nb			
1	0.50	1.99	0.52	0.007	0.008	0.85	0.020	0.070	0.0032	0.0025	0.20	-	-	-	-	7.4	-	
2	0.56	1.50	0.31	0.005	0.009	0.30	0.025	0.095	0.0040	0.0030	-	-	0.20	0.25	-	9.0	-	
3	0.59	1.80	0.25	0.006	0.005	0.70	0.022	0.056	0.0030	0.0035	-	-	-	-	-	9.2	-	
4	0.43	2.19	0.50	0.006	0.008	0.69	0.023	0.059	0.0034	0.0027	-	0.19	0.10	0.15	-	9.3	0.25	
5	0.49	2.40	0.30	0.012	0.010	0.18	0.030	0.061	0.0040	0.0023	0.20	0.16	-	-	-	4.7	-	
6	0.55	1.05	0.48	0.011	0.011	0.75	0.031	0.068	0.0032	0.0025	-	-	-	-	-	5.2	-	
7	0.50	1.40	0.55	0.010	0.012	0.60	0.025	0.070	0.0035	0.0031	-	0.22	-	-	-	4.8	-	
8	0.50	2.00	0.19	0.011	0.010	0.75	0.021	0.070	0.0028	0.0030	0.20	0.15	-	-	-	6.0	-	
9	0.48	1.50	0.30	0.012	0.008	0.95	0.035	0.071	0.0027	0.0026	-	-	-	-	-	7.7	-	
10	0.50	2.00	0.50	0.009	0.010	0.15	0.025	0.069	0.0035	0.0025	0.20	0.31	-	-	-	5.7	-	
11	0.49	1.79	0.50	0.010	0.011	0.50	0.025	0.080	0.0042	0.0024	0.75	-	-	-	-	6.0	-	
12	0.52	1.80	0.49	0.008	0.010	0.50	0.025	0.080	0.0045	0.0030	-	0.78	-	-	-	6.5	-	
13	0.49	1.79	0.50	0.010	0.011	0.50	0.025	0.080	0.0063	0.0032	-	0.22	-	-	-	5.3	-	
14	0.49	1.79	0.50	0.010	0.011	0.40	0.025	0.080	0.0063	0.0051	-	-	-	-	-	5.3	-	
15	0.50	1.80	0.49	0.008	0.006	0.69	0.029	0.071	0.0034	0.0026	-	-	-	0.41	-	9.9	0.41	
16	0.51	1.79	0.49	0.008	0.005	0.71	0.022	0.049	0.0035	0.0024	-	-	0.40	0.19	-	7.4	0.59	
17	0.50	2.00	0.30	0.006	0.007	0.85	0.028	0.069	0.0041	0.0030	0.20	0.18	-	-	-	7.9	-	
18	0.51	2.21	0.34	0.009	0.008	0.75	0.023	0.055	0.0038	0.0027	-	-	-	-	-	5.3	-	

実施例

[0042]

[表2]

	化学成分(質量%)														(Ti-3.43N)/S	Cu+Ni	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	N	B	Mo	V	Cu	Ni			Nb
21	0.50	1.99	0.52	0.007	0.008	0.85	0.020	0.001	0.0032	0.0025	0.20	-	-	-	-	-1.2	-
22	0.52	1.50	0.31	0.005	0.009	0.30	0.025	0.020	0.0040	0.0030	-	0.15	-	-	-	0.7	-
23	0.51	1.90	0.32	0.012	0.012	0.71	0.018	0.042	0.0052	0.0025	-	0.15	0.25	0.50	-	2.0	0.75
24	0.62	1.49	0.48	0.015	0.010	0.95	0.020	0.070	0.0045	0.0022	-	-	-	-	-	5.5	-
25	0.38	2.48	0.40	0.008	0.007	0.57	0.025	0.055	0.0025	0.0018	0.25	-	-	-	-	6.6	-
26	0.50	3.15	0.31	0.005	0.012	0.70	0.024	0.070	0.0028	0.0023	-	-	-	-	-	5.0	-
27	0.55	0.50	0.52	0.008	0.015	0.70	0.001	0.021	0.0035	0.0024	-	-	-	-	-	0.6	-
28	0.52	1.60	0.85	0.012	0.009	0.75	0.001	0.065	0.0028	0.0025	-	-	-	-	-	6.2	-
29	0.52	1.50	0.51	0.025	0.015	0.50	0.021	0.070	0.0035	0.0024	-	0.12	-	-	-	3.9	-
30	0.51	1.50	0.50	0.012	0.030	0.52	0.020	0.070	0.0028	0.0025	-	0.15	-	-	-	2.0	-
31	0.54	1.80	0.30	0.009	0.010	1.21	0.020	0.062	0.0042	0.0019	-	0.10	-	-	-	4.8	-
32	0.54	1.75	0.41	0.008	0.010	0.81	0.035	0.062	0.0042	0.0029	1.21	-	-	-	-	4.8	-
33	0.50	1.51	0.30	0.005	0.005	0.50	0.025	0.042	0.0029	0.0020	-	1.50	-	-	-	6.4	-
34	0.50	1.78	0.29	0.007	0.012	0.32	0.085	0.072	0.0042	0.0030	-	-	-	-	-	4.8	-
35	0.51	1.80	0.49	0.009	0.007	0.50	0.025	0.151	0.0051	0.0025	0.15	0.20	-	-	-	19.1	-
36	0.49	2.15	0.51	0.006	0.008	0.29	0.023	0.042	0.0092	0.0033	-	-	-	-	-	1.3	-
37	0.50	2.13	0.49	0.005	0.005	0.33	0.022	0.063	0.0042	-	-	-	-	-	-	9.7	-
38	0.52	2.20	0.51	0.008	0.006	0.70	0.001	0.045	0.0052	0.0025	-	-	-	-	-	4.6	-
39	0.51	1.80	0.50	0.007	0.012	0.71	0.024	0.042	0.0068	0.0028	-	-	-	-	-	1.6	-

比較例

[0043] 得られたばね鋼に対し、焼入れ焼戻し後の特性を評価するため、900℃以上1050℃以下の温度に加熱して焼入れする工程と、引張強度が190

0～2000MPaになるように焼戻しする工程とを行った。焼戻し条件は、例えば予備試験として300℃、400℃、500℃で焼戻して強度を測定することで、所定の強度となる焼戻し温度を推定して決定した。

得られた焼入れ焼戻し後の鋼から試験片を採取し、引張試験、シャルピー衝撃試験、介在物の観察、及び恒温恒湿試験を行った。

[0044] <引張試験>

引張試験は、「JIS Z 2241」に準拠して、平行部径8mmの14号試験片を作製して実施した。引張強度が1800MPa以上であれば、十分な強度が得られていると判断した。

[0045] <シャルピー衝撃試験>

シャルピー衝撃試験は、「JIS Z 2242」に準拠して、Uノッチ試験片（ノッチ下高さ8mm、幅5mmサブサイズ）を作製して室温（23℃）で試験した。衝撃値（吸収エネルギー）が70.0J/cm²以上であれば、十分な靱性が得られていると判断した。

[0046] <介在物の観察>

円相当径1μm以上の介在物におけるMnSの出現頻度は、鋼材を圧延方向に平行に切断し、切断面を鏡面研磨後に金相顕微鏡で円相当径1μm以上の介在物を20個以上観察し、観察した介在物の個数に対するMnSの個数から算出した。この際、観察視野は直径の1/4位置とし、例えば圧延方向に移動しながら観察倍率1000倍で10視野以上を観察した。またMnSの判定は金相顕微鏡観察時の色（MnSは灰色、Ti系は白～桃色～黄色）から推定した上で、EPMAやSEM-EDSにより検証した。MnSの出現頻度が20%未満を合格とした。

[0047] <恒温恒湿試験>

試験片を1週間の恒温恒湿（温度35℃、湿度95%）に曝し、発錆の有無を目視で調べた。発錆がない場合に耐食性に優れると判断した。

[0048] 表3及び表4に、各実施例および比較例の機械的特性（引張強度、衝撃値）、介在物中のMnS出現頻度、1週間の恒温恒湿試験（温度35℃、湿度

95%) 後における発錆の有無を示す。

[0049] [表3]

	引張強度 MPa	衝撃値 J/cm ²	MnS 出現頻度	恒温恒湿 発錆有無
1	1933	81.1	5%	無
2	1928	70.3	5%	無
3	1942	82.5	5%	無
4	1935	79.3	5%	無
5	1946	82.5	10%	無
6	1937	82.4	5%	無
7	1927	70.3	10%	無
8	1940	87.5	0%	無
9	1942	92.1	5%	無
10	1972	77.7	5%	無
11	1964	82.7	5%	無
12	1902	72.3	5%	無
13	1915	70.3	10%	無
14	1931	87.5	5%	無
15	1920	81.4	5%	無
16	1932	83.2	10%	無
17	1965	75.9	5%	無
18	1948	72.4	15%	無
実施例				

[0050] [表4]

	引張強度 MPa	衝撃値 J/cm ²	MnS 出現頻度	恒温恒湿 発錆有無
21	1992	81.1	95%	有
22	1925	70.3	95%	有
23	1952	75.2	65%	有
24	1944	48.7	5%	無
25	1932	37.9	10%	無
26	1944	62.3	5%	無
27	1936	42.1	90%	有
28	1966	55.5	30%	無
29	1932	27.1	10%	無
30	1924	16.3	35%	有
31	1954	62.1	10%	無
32	1945	52.4	10%	無
33	1954	40.3	5%	無
34	1912	28.3	5%	無
35	1925	48.7	0%	無
36	1934	72.3	90%	有
37	1965	52.8	5%	無
38	1927	72.4	30%	有
39	1950	64.2	55%	有
比較例				

[0051] 実施例はいずれも、1900~2000MPaの引張強度と70.0J/cm²以上の衝撃値を有しており、高い水準で強度と靱性を両立することを示している。また、全ての実施例において、MnSの出現頻度は20%未満であり、恒温恒湿試験における発錆は認められなかった。

[0052] 一方、比較例24、25、26、27、28、29、30、31、32、

33、34、35、37、39はC含有量、Si含有量、Mn含有量、P含有量、S含有量、Cr含有量、Mo含有量、V含有量、Al含有量、Ti含有量、B含有量、 $([Ti質量\%] - 3.43 \times [N質量\%]) / [S質量\%]$ が過剰であるか、または不足しており、その結果、鋼が脆化もしくは組織が粗大化して、衝撃値が低下した。

[0053] さらに、比較例21、22、27はTi不足のため、23、39は $([Ti質量\%] - 3.43 \times [N質量\%]) / [S質量\%]$ の不足のため、30はS過剰のため、36はN過剰のため、38はAl不足のために、耐食性が低下して発錆が認められた。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明に係るばね鋼は、焼入れ焼戻し後に旧オーステナイト粒が微細化されるので、焼入れ焼戻し後に優れた機械特性を有する。従って、本発明によれば、1800MPa以上の高強度を有しながら衝撃値が確保され、更に耐食性も高いばね鋼を得ることができる。

請求の範囲

[請求項1]

化学成分が、質量%で、
 C : 0.40~0.60%、
 Si : 0.90~3.00%、
 Mn : 0.10~0.60%、
 Cr : 0.10~1.00%、
 Al : 0.010~0.050%未満、
 Ti : 0.040~0.100%、
 B : 0.0010~0.0060%、
 N : 0.0010~0.0070%、
 V : 0~1.00%、
 Mo : 0~1.00%、
 Ni : 0~0.45%未満、
 Cu : 0~0.50%、
 Nb : 0~0.10%、

を含有し、

P : 0.020%未満、
 S : 0.020%未満、

に制限し、残部がFeおよび不純物からなり、

下記式1及び式2を満たし、

表面から直径の1/4の位置で観察される円相当径1 μ m以上の介在物のうち、MnSの出現頻度が20%未満であることを特徴とするばね鋼。

$$([Ti \text{ 質量\%}] - 3.43 \times [N \text{ 質量\%}]) / [S \text{ 質量\%}] > 4.0$$

式1

$$[Ni \text{ 質量\%}] + [Cu \text{ 質量\%}] < 0.75 \quad \text{式2}$$

ここで、前記式1、式2中の[Ni質量%]、[Cu質量%]、[Ti質量%]、[N質量%]及び[S質量%]は、それぞれ単位質量%

でのNi含有量、Cu含有量、Ti含有量、N含有量およびS含有量を表す。

[請求項2]

前記化学成分が、質量%で、

V : 0.05 ~ 1.00%、

Mo : 0.10 ~ 1.00%、

Ni : 0.05 ~ 0.45%未満、

Cu : 0.05 ~ 0.50%、

Nb : 0.01 ~ 0.10%、

の1種又は2種以上を含有する

ことを特徴とする請求項1に記載のばね鋼。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/002687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C38/34(2006.01) i, C22C38/54(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C38/00-38/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-162949 A (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 08 September 2014 (08.09.2014), claims; tables 1-1 to 3-3 (Family: none)	1-2
A	WO 2008/053884 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 08 May 2008 (08.05.2008), claims; tables 1 to 3 & US 2010/0034691 A1 claims; tables 1 to 3 & EP 2096184 A1 & CN 101528965 A & JP 2008-133539 A	1-2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 April 2017 (18.04.17)	Date of mailing of the international search report 09 May 2017 (09.05.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002687

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/51834 A1 (Nippon Steel Corp.), 19 November 1998 (19.11.1998), claims; tables 1 to 4 & EP 943697 A1 claims; tables 1 to 4 & US 6406565 B1 & JP 11-29839 A	1-2
A	JP 2007-126700 A (Kobe Steel, Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), claims; tables 1 to 2 & US 2007/0095439 A1 claims; tables 1 to 2 & EP 1783239 A1 & CN 1958828 A	1-2
P,A	WO 2016/186033 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 24 November 2016 (24.11.2016), claims; tables 1 to 4 (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C22C38/34(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C22C38/00-38/60		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-162949 A（新日鐵住金株式会社）2014.09.08, 特許請求の範囲, 表 1-1-表 3-3 （ファミリーなし）	1-2
A	WO 2008/053884 A1（株式会社神戸製鋼所）2008.05.08, 請求の範囲, 表 1-表 3 & US 2010/0034691 A1, Claims, Table1-Table3 & EP 2096184 A1 & CN 101528965 A & JP 2008-133539 A	1-2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.04.2017	国際調査報告の発送日 09.05.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 鈴木 毅 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 9154

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 98/51834 A1 (新日本製鐵株式会社) 1998. 11. 19, 請求の範囲, 表 1 – 表 4 & EP 943697 A1, Claims, Table1-Table4 & US 6406565 B1 & JP 11-29839 A	1 – 2
A	JP 2007-126700 A (株式会社神戸製鋼所) 2007. 05. 24, 特許請求の範囲, 表 1 – 表 2 & US 2007/0095439 A1, Claims, Table1-Table2 & EP 1783239 A1 & CN 1958828 A	1 – 2
P, A	WO 2016/186033 A1 (新日鐵住金株式会社) 2016. 11. 24, 請求の範囲, 表 1 – 表 4 (ファミリーなし)	1 – 2