

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6797181号
(P6797181)

(45) 発行日 令和2年12月9日 (2020. 12. 9)

(24) 登録日 令和2年11月19日 (2020. 11. 19)

(51) Int. Cl.	F 1
C 2 2 C 38/00 (2006. 01)	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z
C 2 2 C 38/60 (2006. 01)	C 2 2 C 38/60

請求項の数 10 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2018-501864 (P2018-501864)	(73) 特許権者	507226695
(86) (22) 出願日	平成28年7月14日 (2016. 7. 14)		サンドビック インテレクチュアル プロ
(65) 公表番号	特表2018-524473 (P2018-524473A)		パティアー アクティブボラード
(43) 公表日	平成30年8月30日 (2018. 8. 30)		スウェーデン国, エスイー-8 1 1 8 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/066808		サンドビッケン
(87) 国際公開番号	W02017/009435	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成29年1月19日 (2017. 1. 19)		園田・小林特許業務法人
審査請求日	令和1年5月14日 (2019. 5. 14)	(72) 発明者	ヴェンバリ, アンナ
(31) 優先権主張番号	15176999. 9		スウェーデン国 8 1 2 9 0 ストールヴ
(32) 優先日	平成27年7月16日 (2015. 7. 16)		ィーク, オッピトゥヴェーゲン 3 6
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	アントンソン, トマス
			スウェーデン国 エスエー-8 1 1 3 5
			サンビーケン, ヴィストフースヴェー
			ゲン 1 2
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規のマルテンサイト系ステンレス鋼

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重量% (w t %) で以下の組成からなるマルテンサイト系ステンレス鋼であって、

C 0. 2 1 ~ 0. 2 7 ;

S i 0. 7 以下 ;

M n 0. 2 ~ 2. 5 ;

P 0. 0 3 以下 ;

S 0. 0 5 以下 ;

C r 1 1. 9 ~ 1 4. 0 ;

N i 0. 5 超 ~ 3. 0 ;

M o 0. 4 ~ 1. 5 ;

N 0. 0 6 0 以下 ;

C u 1. 2 以下 ;

V 0. 0 6 以下 ;

N b 0. 0 3 以下 ;

A l 0. 0 5 0 以下 ;

T i 0. 0 5 以下 ;

及び、任意選択的に、C a、M g、B、P b 及び C e から選択される少なくとも 1 つの他の合金元素を、0. 0 5 以下 ;

残部の F e 及び不可避免的不純物

マルテンサイト系ステンレス鋼は80～95%のマルテンサイト相と5～20%の残留オーステナイト相とを有する硬化及び焼戻しマルテンサイト微細構造を含み、かつ、前記マルテンサイト系ステンレス鋼は14以下のPRE値を有し、前記マルテンサイト系ステンレス鋼の化学組成はシェフラー組織図で形成された領域内にあり、該組織図は以下の式：

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5 \times Si + 0.5 \times Nb \quad (x \text{ 軸})$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0.5 \times Mn + 30 \times N + 30 \times C \quad (y \text{ 軸})$$

に基づいており、上式中、Cr、Mo、Si、Nb、Ni、Mn、N、及びCの値は重量%であり、マルテンサイト系ステンレス鋼の領域は、以下の座標により定義される、マルテンサイト系ステンレス鋼。

10

	<u>Cr_{eq}</u>	<u>Ni_{eq}</u>
<u>A2</u>	<u>12.923</u>	<u>9.105</u>
<u>B2</u>	<u>12.923</u>	<u>11.479</u>
<u>B3</u>	<u>14.482</u>	<u>10.200</u>
<u>A3</u>	<u>14.482</u>	<u>7.864</u>

20

【請求項2】

Siの含有量が0.4wt%以下である、請求項1に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項3】

30

Nの含有量が0.035wt%以下である、請求項1または2に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項4】

Cuの含有量が0.8wt%以下である、請求項1から3のいずれか1項に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項5】

Cの含有量が0.21～0.26wt%である、請求項1から4のいずれか1項に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項6】

Crの含有量が12～13.8wt%である、請求項1から5のいずれか1項に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼。

40

【請求項7】

Mnの含有量が0.3～2.4wt%である、請求項1から6のいずれか1項に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項8】

Niの含有量が0.5超～2.4wt%である、請求項1から7のいずれか1項に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項9】

Moの含有量が0.5～1.4wt%である、請求項1から8のいずれか1項に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼。

50

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼の合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ドリルロッドに適したマルテンサイト系ステンレス鋼に関する。さらに本開示は、マルテンサイト系ステンレス鋼の使用と、それから製造された製品、特にドリルロッドにも関する。

【背景技術】

【0002】

10

削岩中、衝撃波及び回転は、1つ以上のロッド又は管を介して、掘削装置から超硬合金を有するドリルビットへ移動する。ドリルロッドは、重い機械的負荷及び腐食環境にさらされる。これは、特に水がフラッシング媒体として使用され、環境が一般に湿気の多い地下掘削に当てはまる。腐食は、最も圧力を受ける部分、スレッドボトム及びスレッドクリアランスにおいて特に深刻である。

【0003】

通常、低合金表面硬化鋼が掘削用途に使用される。このような鋼は、腐食疲労により寿命が比較的短く、動的荷重及びロッド材料の耐食性不足に起因するドリルロッドの破損が加速される。ドリルロッドに関連する別の問題としては、ドリルロッドが摩耗し、摩耗により、すなわちロッド材料の硬度が不十分であるためにドリルを取り替えなければならない割合であり、これは掘削作業の総コストに直接的な影響を及ぼす。ドリルロッドに関連するさらなる問題は、ロッド材料の強度及び靱性、特に衝撃靱性、すなわちドリルロッドが削岩によって引き起こされる静的及び動的荷重、並びに衝撃荷重に耐える能力である。仮にロッドが破損すると、ドリル穴からロッドを回収するのに相当な時間がかかる可能性がある。ロッドの破損は、最適発破のために計算されたドリルパターンを乱すこともある。ドリルロッド及びドリルビットの破損に関するさらなる問題は、採鉱及びトンネリング装置、例えば碎石機及びふるいへの損傷である。

20

【0004】

国際公開第 0161064 号及び国際公開第 2009008798 号の双方とも、削岩用のマルテンサイト鋼を開示している。これらの鋼は、腐食疲労に関する上記の問題を解決又は軽減するが、削岩中に十分に作動するほどに十分高い衝撃靱性を有しないであろう。これは、マルテンサイト鋼製のドリル構成要素が削岩中に衝撃荷重を受けた場合、容易に破損する明らかな危険性を有し、上述したのと同じ結果につながる可能性があることを意味する。

30

【0005】

CN 第 102586695 号及び米国特許第 5714114 号の双方は、マルテンサイト鋼に関する。しかし、そこに開示されているマルテンサイト系ステンレス鋼は、ドリルロッド以外の用途に使用される。ゆえに、そこに開示されているマルテンサイト系ステンレス鋼の要件及び重要な機械的特性は、ドリルロッド用に使用されるマルテンサイト系ステンレス鋼と比べて異なっている。

40

【0006】

したがって、本開示の目的は、上記の問題の少なくとも 1 つを解決及び／又は軽減することである。特に、良好な耐食性及びバランスが取れ最適化された機械的特性を有するドリルロッドの製造を可能にする微細構造を持つ、改善されたマルテンサイト鋼組成物を実現し、その結果耐用年数を増加させることが本開示の一態様である。本開示のさらなる態様は、長期間使用することができるコスト効率の高いドリル構成要素を実現することである。

【発明の概要】

【0007】

したがって、本開示は、重量% (wt%) で以下：

50

C 0.21～0.27；
 Si 0.7以下；
 Mn 0.2～2.5；
 P 0.03以下；
 S 0.05以下；
 Cr 11.9～14.0；
 Ni 0.5超～3.0；
 Mo 0.4～1.5；
 N 0.060以下；
 Cu 1.2以下；
 V 0.06以下；
 Nb 0.03以下；
 Al 0.050以下；
 Ti 0.05以下；

10

残部のFe及び不可避免的不純物

を含むマルテンサイト系ステンレス鋼に関し、ここでマルテンサイト系ステンレス鋼は75%以上のマルテンサイト相と25%以下の残留オーステナイト相とを含み、かつ、前記マルテンサイト系ステンレス鋼は、14以上のPRE値（孔食抵抗相当値）を有し、このPRE値は、次式： $PRE = Cr + 3.3 \times Mo$ （式中、Cr及びMoは元素の重量パーセント（wt%）での含有量に相当する）で算出され；

20

前記マルテンサイト系ステンレス鋼の化学組成は、シェフラー組織図中に形成される領域内にあり、該組織図は以下の式：

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5 \times Si + 0.5 \times Nb \quad (x \text{ 軸})$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0.5 \times Mn + 30 \times N + 30 \times C \quad (y \text{ 軸})$$

（上式中、Cr、Mo、Si、Nb、Ni、Mn、N、及びCの値は重量%である）に基づいており；マルテンサイト系ステンレス鋼のその領域は、以下の座標により定義される。

。

	Cr _{eq}	Ni _{eq}
A1	12.300	9.602
B1	12.300	11.990
B4	15.702	9.199
A3	14.482	7.864

30

40

【0008】

したがって、上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼は、マルテンサイト微細構造がマルテンサイト相と残留オーステナイト相の双方を含むことを意味する、残留オーステナイトを含有する硬化及び焼戻しマルテンサイト微細構造を有する。マルテンサイト相は、所望の硬度及び引張強さ、並びに所望の耐摩耗性を提供する。残留オーステナイト相は、マルテンサイト相と比較して、より軟質で延性であり、マルテンサイト微細構造の脆性を減少させ、それにより衝撃靱性など、鋼の機械的特性の必要な改善をもたらす。上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼は、その化学組成と微細構造の双方に起因して、硬度、衝撃靱性、強度、及び耐食性の独特の組み合わせを有する。さらに、本開示は、トップハンマードリルロッド及びウォーターフラッシュ（water flushed）トップハンマ

50

ードリルロッドなどのドリルロッドの製造のための上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼の使用及びその製造にも関する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】領域及び対応する座標が描かれたシェフラー組織図を示す。

【図2】図1と同じシェフラー組織図であるが、製造した実施例の合金が図に表示されている。

【図3】実施例のいくつかの合金の硬度及び衝撃靱性曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示は、重量% (wt%) で以下の組成：

C 0.21～0.27；

Si 0.7以下；

Mn 0.2～2.5；

P 0.03以下；

S 0.05以下；

C 11.9～14.0；

Ni 0.5超～3.0；

Mo 0.4～1.5；

N 0.060以下；

Cu 1.2以下；

V 0.06以下；

Nb 0.03以下；

Al 0.050以下；

Ti 0.05以下；

残部のFe及び不可避免的不純物

を有するマルテンサイト系ステンレス鋼に関し、ここでマルテンサイト系ステンレス鋼は、75%以上のマルテンサイト相と25%以下の残留オーステナイト相とを含み、かつ、前記マルテンサイト系ステンレス鋼は、14以上のPRE値を有し；

前記マルテンサイト系ステンレス鋼の化学組成は、シェフラー組織図中に形成される領域内にあり、該組織図は以下の式：

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5 \times Si + 0.5 \times Nb \quad (x \text{ 軸})$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0.5 \times Mn + 30 \times N + 30 \times C \quad (y \text{ 軸})$$

(上式中、Cr、Mo、Si、Nb、Ni、Mn、N、及びCの値は重量%である)に基づいており；マルテンサイト系ステンレス鋼の領域は、以下の座標により定義される。

	Cr _{eq}	Ni _{eq}
A1	12.300	9.602
B1	12.300	11.990
B4	15.702	9.199
A3	14.482	7.864

【0011】

本マルテンサイト系ステンレス鋼は、マルテンサイト相の硬度が高いため、高い引張強

さと高い耐摩耗性を有する。しかし、マルテンサイト相は脆い。本開示では、マルテンサイト相と一定量の残留オーステナイト相を（微細構造が75%以上のマルテンサイト相と25%以下の残留オーステナイト相とを含むように）組み合わせることにより、さらに、これを合金元素、特にNi、Mn及びMoのバランスの取れた添加と組み合わせることにより、マルテンサイト系ステンレス鋼の衝撃靱性が大幅に改善される。上述のように、マルテンサイト相は、所望の硬度及び引張強さ、並びに所望の耐摩耗性を提供する一方で、マルテンサイト相に比べて軟質でより延性の高い残留オーステナイト相がマルテンサイト微細構造の脆性を減少させ、それにより機械的特性の必要な改善がもたらされる。ただし、残留オーステナイト相はマルテンサイト微細構造の硬度を過度に低下させるので、残留オーステナイト相の量を多くしすぎないことが必要である。したがって、マルテンサイト相の量及び残留オーステナイト相の量は、上記又は下記の通りである。一実施態様によれば、上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼は、硬化後にフェライト相を全く含まず、それは本文脈では軟らかく脆い相と考えられる。

10

【0012】

本明細書における上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼は、14以上のPRE値を有する。14以上のPRE値を有することにより、所望の耐孔食性が得られる。

【0013】

さらに、上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼の化学組成は、すでに上述した通り、そのCr及びNi当量によるシェフラー組織図における特定の座標によって定義される領域で表わされる（図1参照）。このシェフラー組織図は、高温から急冷後の鋼の微細構造におけるオーステナイト（A）、フェライト（F）及びマルテンサイト（M）相の存在と量を予測するのに用いられ、鋼の化学組成に基づいている。シェフラー組織図における本開示の領域の特定の座標は、Cr及びNi当量（ Cr_{eq} 及び Ni_{eq} ）を以下の式）：

20

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5 \times Si + 0.5 \times Nb \quad (x \text{ 軸})$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0.5 \times Mn + 30 \times N + 30 \times C \quad (y \text{ 軸})$$

に従って算出することにより決定しており、上式中、Cr、Mo、Si、Nb、Ni、Mn、N、及びCの値は重量%であり、マルテンサイト系ステンレス鋼の領域は、図1及び図2で示した座標により定義される。したがって、本開示は、高硬度及び高衝撃靱性、並びに良好な耐食性の独特な組み合わせを有するマルテンサイト系ステンレス鋼を提供する。さらに本開示は、ある化学的組成と微細構造を有するマルテンサイト系ステンレス鋼を提供することにより、それらから作られる対象物全体にわたって耐食性及び硬度と衝撃靱性との最適な組み合わせを与え、それによってコスト効率及び使用中の稼働時間が大幅に向上する。

30

【0014】

本開示の別の実施態様によれば、上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼は、80～95%のマルテンサイト相と、5～20%の残留オーステナイト相とを含む。

【0015】

ここで、本開示によるマルテンサイト系ステンレス鋼の合金元素について説明する。用語「重量%」と「wt%」は、互換的に使用される：

40

【0016】

炭素（C）：0.21～0.27wt%

Cは、強力なオーステナイト相安定化合金元素である。マルテンサイト系ステンレス鋼が硬化し、強化される能力を有するように、Cは、マルテンサイト系ステンレス鋼に必要な。それゆえ、上記の効果を十分に発揮させるために、C含有量を少なくとも0.21wt%とする。しかし、Cが過剰であると、炭化クロムが生成する危険性が増し、これにより様々な機械的特性及び他の特性（例えば延性、衝撃靱性及び耐食性）が低下するであろう。機械的特性は、硬化後の残留オーステナイト相の量によっても影響され、この量はC含有量に依存する。よってC含有量は、最大で0.27重量%に設定され、それにより本マルテンサイト系ステンレス鋼の炭素含有量は、0.21～0.27wt%、例えば

50

0.21～0.26wt%である。

【0017】

ケイ素 (Si) : 最大0.7wt%

Siは、強力なフェライト相安定化合金元素であるため、その含有量もCr及びMoなどの他のフェライト生成元素の量に依存する。Siは、主に溶融精製の際の脱酸素剤として使用される。Si含有量が過剰であると、微細構造中にフェライト相及び金属間化合物析出物が生成し、これにより様々な機械的特性が低下する。よってSi含有量は、最大0.7wt%、例えば最大0.4wt%に設定される。

【0018】

マンガン (Mn) : 0.2～2.5wt%

Mnは、オーステナイト相安定化合金元素である。Mnは、オーステナイト相におけるC及びNの溶解を促進し、変形硬化を増加させる。さらに、Mnは、マルテンサイト系ステンレス鋼が熱処理される場合、焼入性も向上させる。Mnは、MnS析出物が生成することにより硫黄の悪影響をさらに減少させ、ひいては熱間延性及び衝撃靱性を高めるが、MnS析出物もやはり、耐孔食を幾分損なう可能性がある。ゆえに、最も低いMn含有量は、0.2wt%に設定される。しかし、Mn含有量が過剰であると、残留オーステナイト相の量が多くなりすぎて、様々な機械的特性、並びに硬度及び耐食性が低下する可能性がある。また、Mnの含有量が多すぎると熱間加工特性が低下し、表面品質も低下する。ゆえに、Mn含有量は、最大2.5wt%に設定される。したがって、Mnの含有量は、0.2～2.5wt%、例えば0.3～2.4wt%である。さらに、本開示において、マルテンサイト系ステンレス鋼に含まれるMn、Ni及びMoの含有量は、前記マルテンサイト系ステンレス鋼の所望の特性を得るために全体としてバランスされる。

【0019】

クロム (Cr) : 11.9～14.0wt%

Crは、ステンレス鋼の基本合金元素の一つであり、鋼に耐食性を付与する元素である。上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼は、空気又は水中における該鋼の表面のCr酸化物層及び／又は不動態化を得るために、少なくとも11.9wt%を含み、それにより基本耐食性を得る。Crは、フェライト相安定化合金元素でもある。しかし、Crが過剰な量で存在すると、衝撃靱性が低下するとともに、硬化時にフェライト相及びクロム炭化物が生成することもある。クロム炭化物の生成は、マルテンサイト系ステンレス鋼の機械的特質を低下させる。該鋼表面の不動態化のレベルを上回るCr含有量の増加は、マルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性に僅かな影響しか及ぼさない。ゆえに、Cr含有量は、最大14.0wt%に設定される。したがって、Crの含有量は、11.9～14.0wt%、例えば12.0～13.8wt%である。

【0020】

モリブデン (Mo) : 0.4～1.5wt%

Moは、強力なフェライト相安定化合金元素であり、ゆえにアニーリング又は熱間加工中のフェライト相の生成を促進する。Moの1つの大きな利点は、耐孔食性に強く寄与することである。Moはまた、マルテンサイト鋼の焼戻し脆化を減少させることが知られており、それによって機械的特性を改善する。しかし、Moは、高価な元素であり、耐食性への影響は、少量でも得られる。したがって、Moの最低含有量は、0.4wt%である。さらに、過剰量のMoは、硬化中のオーステナイトからマルテンサイトへの変態に、最終的には残留オーステナイト相含有量に影響を与える。したがって、Moの上限は、1.5wt%に設定される。したがって、Moの含有量は、0.4～1.5wt%、例えば0.5～1.4wt%である。

【0021】

ニッケル (Ni) : 0.5超～3.0wt%

Niは、オーステナイト相安定化合金元素であり、したがって硬化熱処理後に残留オーステナイト相を安定化させる。Niは、残留オーステナイト相によってもたらされる一般的な靱性の寄与に加えて、はるかに改良された衝撃靱性をもたらしことも発見されている

10

20

30

40

50

。本開示では、マルテンサイト系ステンレス鋼中のNi、Mn及びMoの量をバランスさせることによって、硬度、衝撃靱性及び耐食性の最良の組み合わせが提供されることが分かった。十分な効果を得るには、0.5wt%を超えるNiが必要である。しかし、Ni含有量が過剰であると、残留オーステナイト相の量が多すぎて硬度が不十分となる。ゆえに、Niの最代含有量は、3.0wt%である。したがって、Niの含有量は、0.5超～3.0wt%、例えば0.5超～2.4wt%である。

【0022】

タングステン(W)： 0.5wt%以下

Wは、フェライト相安定化合金元素であり、存在する場合は、化学的性質が類似していることから、合金元素のMoにある程度取って代わってもよい。Wは、孔食に対する耐性に正の効果を有するが、溶解したマトリックスの含有量を比較すると、Moの効果よりはるかに効果が弱く、これが、WがPRE式から除外される理由である。したがって、Moに取って代わるためには、はるかに多いW含有量が必要となる。Wは、炭化物生成元素でもあり、Wの含有量が高いと、耐摩耗性、並びに硬度及び強度が向上する。しかし、上記特性が改良されるW含有量では、W炭化物の量が該鋼の衝撃靱性を著しく低下させる。また、必要とされるW含有量は、炭化物の温度安定性の向上をもたらすが、マトリックス中の溶解したWの含有量を増加させるためには、はるかに高い硬化温度が必要とされる。したがって、Wの含有量は、0.5wt%以下、例えば0.05wt%以下に設定される。

【0023】

コバルト(Co)： 1.0wt%以下

コバルトは、強い固溶体効果を有し、強化効果を生じ、これは高温でも残る。したがって、Coは、高温強度、並びに高温でのアブレシブ摩耗に対する硬度及び耐性を改善するための合金元素としてしばしば使用される。しかし、これらの特性への効果が有意に改善されるCo含有量では、熱間加工特性に逆の影響を与えてしまい、より大きな変形力を引き起こす。Coは、オーステナイト相を不安定化させる唯一の合金元素であり、したがって冷却時にオーステナイト及び残留オーステナイトのマルテンサイト相又はフェライト含有相への変態を容易にする。Coの複雑な効果に起因するだけでなく、それが有毒であり、原子エネルギー用途向けのステンレス鋼の製造のために使用されるスクラップ材料中の不純物と見なされるため、存在する場合のCoの含有量は、1.0wt%以下、例えば0.10wt%以下に設定される。

【0024】

アルミニウム(Al) 0.050wt%以下

Alは、任意元素であり、鋼製造中の酸素含有量を減少させるのに有効であるため、脱酸素剤として一般に使用される。しかし、Alの含有量が多すぎると、機械的特性が低下することがある。ゆえに、Alの含有量は、0.050wt%以下である。

【0025】

窒素(N)： 0.060wt%以下

Nは、任意元素であり、かつ、オーステナイト相安定化合金元素であって、非常に強い侵入型固溶強化効果を有する。ただしNの含有量が多すぎると、本マルテンサイト系ステンレス鋼の場合、高い温度での熱間加工特性が低下することがあり、また、室温での衝撃靱性も低下しかねない。したがって、N含有量は、0.060wt%以下、例えば約0.035wt%以下に設定される。

【0026】

バナジウム(V)： 0.06wt%以下

Vは、任意元素であり、C及びNとの親和性が高いフェライト相安定化合金元素である。Vは、析出硬化元素であり、マルテンサイト系ステンレス鋼中のマイクロ合金元素とみなされ、結晶粒微細化に使用することができる。結晶粒微細化とは、結晶粒界の移動度を制限し、それにより熱間加工又は熱処理中のオーステナイト粒成長を減少させる、小さな析出物を微細構造中に導入することによって、高温で粒径を制御する方法を指す。小さな

10

20

30

40

50

オーステナイト結晶粒径は、硬化時に形成されるマルテンサイト微細構造の機械的特性を改善することが知られている。しかし、Vの量が過剰であると、微細構造中の析出物の割合が高くなりすぎて、特に旧オーステナイト粒界に粗いV析出物が形成される危険性が増し、それにより延性、特に衝撃靱性が低下する。したがって、Vの含有量は、0.06wt%以下である。

【0027】

ニオブ(Nb)：0.03wt%以下

Nbは、フェライト相安定化合金元素の任意元素であり、C及びNとの高い親和性を有する。したがって、Nbは、析出硬化元素であり、結晶粒微細化のために使用することができるが、Nbもまた粗い析出物を形成する。それゆえ、過剰量のNbは、マルテンサイト系ステンレス鋼の延性及び靱性を低下させる可能性があり、したがってNbの含有量は、0.03wt%以下である。

10

【0028】

ジルコニウム(Zr)：0.03wt%以下

Zrは、C及びNに対して非常に高い親和性を有する任意元素である。ジルコニウム窒化物及び炭化物は、高温で安定であり、結晶粒微細化のために使用することができるZr含有量が高すぎると、粗い析出物が形成され、衝撃靱性が低下する。したがって、Zrの含有量は、0.03wt%以下である。

【0029】

タンタル(Ta)：0.03wt%以下

Taは、C及びNに対して非常に高い親和性を有する任意元素である。タンタル窒化物及び炭化物は、高温で安定であり、結晶粒微細化のために使用することができるTa含有量が高すぎると、粗い析出物が形成され、衝撃靱性が低下する。したがって、Taの含有量は、0.03wt%以下である。

20

【0030】

ハフニウム(Hf)：0.03wt%以下

Hfは、C及びNに対して非常に高い親和性を有する任意元素である。ハフニウム窒化物及び炭化物は、高温で安定であり、結晶粒微細化のために使用することができるHf含有量が高すぎると、粗い析出物が形成され、衝撃靱性が低下する。したがって、Hfの含有量は、0.03wt%以下である。

30

【0031】

亜リン酸(P)：0.03wt%以下

Pは、任意元素であり、不純物として含まれていることがあり、有害元素とみなされる。したがって、0.03wt%未満のPを有することが望ましい。

【0032】

硫黄(S)：0.05wt%以下

Sは、任意元素であり、被削性を向上させるために含まれていてもよい。しかし、Sは、粒界偏析及び介在物を形成し、それゆえ熱間加工特性を制限し、機械的特性及び耐食性も低下させる。したがって、Sの含有量は、0.05wt%を超えてはならない。

【0033】

チタン(Ti)：0.05wt%以下

Tiは、フェライト相安定化合金元素であり、C及びNに対して非常に高い親和性を有する任意元素である。チタン窒化物及び炭化物は、高温で安定であり、結晶粒微細化のために使用することができるTi含有量が高すぎると、粗い析出物が形成され、衝撃靱性が低下する。したがって、Tiの含有量は、0.05wt%以下である。

40

【0034】

銅(Cu) 1.2wt%以下

Cuは、オーステナイト相安定化合金元素であり、マルテンサイト系ステンレス鋼に対しては、少量での効果はかなり限られる。Cuは、マルテンサイト系ステンレス鋼中のオーステナイト相安定剤として、Ni又はMnにある程度取って代わり得るが、すると延性

50

が、例えばN i の添加と比べて低下するであろう。C u は、該鋼の一般的な耐食性にはプラス効果を及ぼし得るが、多量のC u となると、熱間加工特性に悪影響を与えるであろう。したがって、C u の含有量は、1. 2 w t %以下、例えば0. 8 w t %以下に設定される。

【0035】

例えば被削性又は、熱間延性などの熱間加工性を向上させるために、任意選択的に、少量の他の合金元素を上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼に添加してもよい。そのような元素の例は、C a、M g、B、P b、及びC eであるが、これらに限定されない。これらの1種以上の元素の量は、最大0. 05 w t %である。

【0036】

用語「最大」又は「～以下」が使用される場合、当業者であれば、別の数字が特に示されない限り、範囲の下限が0 w t %であることを知っている。

【0037】

上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼の残りの元素は、鉄（F e）及び通常発生する不純物である。

【0038】

不純物の例は、故意に添加されたのではないが、例えば原料又はマルテンサイト系ステンレス鋼の製造のために用いられる追加の合金元素の中に不純物として通常存在するため、完全に避けることができない元素及び化合物である。

【0039】

本開示の一実施態様によれば、マルテンサイト系ステンレス鋼の化学組成は、上記又は下記の通り、以下の座標によって定義されるシェフラー組織図の領域で表すことができる（図1及び図2参照）。

	Cr _{eq}	Ni _{eq}
A2	12. 923	9. 105
B2	12. 923	11. 479
B4	15. 702	9. 199
A3	14. 482	7. 864

【0040】

本開示の一実施態様によれば、マルテンサイト系ステンレス鋼の化学組成は、上記又は下記の通り、以下の座標によって定義されるシェフラー組織図の領域で表すことができる（図1及び図2参照）。

	Cr _{eq}	Ni _{eq}
A1	12. 300	9. 602
B1	12. 300	11. 990
B3	14. 482	10. 200
A3	14. 482	7. 864

10

【0041】

本開示のさらなる実施態様によれば、マルテンサイト系ステンレス鋼の化学組成は、上記又は下記の通り、以下の座標によって定義されるシェフラー組織図の領域で表すことができる（図1及び図2参照）。

	Cr _{eq}	Ni _{eq}
A2	12. 923	9. 105
B2	12. 923	11. 479
B3	14. 482	10. 200
A3	14. 482	7. 864

20

【0042】

上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼及びそれから製造されるドリルロッドは、従来の鋼製造及び鋼機械加工プロセス、並びに従来のドリルロッド製造及びドリルロッド機械加工プロセスによって作られる。所望のマルテンサイト構造を得るためには、マルテンサイト系ステンレス鋼を硬化させ、焼戻ししなければならない。表面の誘導加熱によって、又はショットピーニングなど（これに限らない）の表面処理方法を適用することによって、表面の機械的特性をさらに改善することができる。得られるマルテンサイト鋼及び／又はそれから作られる対象物は、例えば高硬度、耐摩磨耗性、高い引張強さ、及び高い衝撃靱性などの、最適化されバランスの良い機械的特性と組み合わせられた良好な耐食性を有する。

40

【0043】

本開示によるマルテンサイト系ステンレス鋼は、本明細書で述べるように、トップハンマードリルロッドなどのドリルロッドの製造を目的としている。本開示によるマルテンサイト系ステンレス鋼は、高い硬度、耐摩磨耗性、高い引張強さ、高い衝撃靱性、及び良好な耐食性を有するドリルロッドを提供するが、今日市販されているステンレス鋼製のドリルロッドは存在しないことに留意すべきである。

【0044】

したがって本開示は、上記のすべての特性、すなわち良好な耐食性と最適化されバランスの良い機械的特性を備える、上記又は下記のマルテンサイト系ステンレス鋼を含むドリルロッドにも関する。

50

【0045】

以下の非限定的な実施例によって、本開示をさらに説明する。

実施例

実施例 1

実施例 1 の合金は、高周波炉で溶融し、その後 9 " の鋼鑄型を用いるインゴット鑄造によって製造されている。インゴットの重量は、約 270 kg であった。インゴットを 650 °C で 4 時間のソフトアニーリングにより熱処理した後、室温まで空気冷却し、その後インゴット表面を研削した。

【0046】

熱処理後、インゴットをハンマーで約 145 mm の円周寸法 (round dimension) を有する棒に鍛造した。その後、得られた丸棒を圧延機で 1200 °C で熱間圧延し、35 mm 寸法の六角状固体を得た。

10

【0047】

腐食及び機械的特性試験のために、これらの棒からの試料を用いた。

【0048】

種々の合金の化学組成及び対応する合金番号を表 1 に示す。本開示の範囲外の合金には、すべての表において「x」が付されている。

【0049】

実施例の全ての合金についての Cr 及び Ni 当量、すなわち Cr_{eq} 及び Ni_{eq} 値を表 2 及び図 2 に示す。本開示では、 Cr_{eq} 及び Ni_{eq} 値は、上で与えられた式に従って算出している。各合金の PRE 値は、以下の式に従って算出した。 $PRE = Cr (wt\%) + 3.3 \times Mo (wt\%)$

20

【0050】

腐食試験は、10 mV/分の電圧走査速度を用いて室温で NaCl 溶液 (600 mg/l) に試料を浸漬する (Corr 1) か、又は 75 mV/分の電圧走査速度を用いて室温で NaCl 溶液 (600 mg/l) に試料を浸漬する (Corr 2) かのいずれかによる、動的分極測定で実施した。その後、鋼表面上の不動態酸化皮膜の貫通電位 E_p (V) を測定した。この結果は、各合金の 2 つの試料の平均に基づいている。腐食試験の前に、全試料を 1030 ~ 1050 °C / 0.5 時間で硬化させ、油中で急冷し、200 ~ 225 °C / 1 時間で焼戻しした。腐食試験の結果を表 2 に示す。

30

【0051】

10 × 10 × 55 mm の寸法を有するシャルピー V ノッチ (notched Charpy-V) 試料での硬さ試験 (HRC) 及び衝撃靱性試験の形態の機械的特性試験を、全合金について室温で実施した。試料を 1030 °C / 0.5 時間¹⁾ 又は 1050 °C / 1 時間²⁾ で硬化させ、油中で急冷し、その後 175 ~ 275 °C の様々な温度で 1 時間焼き戻しした。硬化時条件 (as-hardened conditions) の結果は、2 つのシャルピー V 試料の平均に基づいており、焼き戻し条件の結果は、3 つのシャルピー V 試料の平均に基づいている。

【0052】

機械的特性試験の結果を表 3 A 及び 3 B に示す。

【0053】

表 4 は、実施例の合金の製造及び試験中の経験に基づく、熱間加工特性、機械的特性、及び耐食性の相対的ランキングをまとめたものである。

40

【0054】

表1 重量%(wt%)での化学組成

合金	11 ^x	12 ^x	13 ^x	14 ^x	15 ^x	26 ^x	27 ^x	28 ^x	29 ^x	210 ^x	HT91 ^x	31 ^x	32 ^x
C	0.19	0.18	0.17	0.17	0.16	0.20	0.20	0.15	0.17	0.16	0.20	0.25	0.23
Si	0.27	0.28	0.24	0.17	0.30	0.33	1.26	0.32	0.40	0.69	0.44	0.29	0.92
Mn	0.40	0.50	0.48	0.50	0.48	0.46	0.52	0.51	0.48	0.78	0.49	0.44	0.44
P	0.00												
	4	0.004	0.003	0.004	0.005	0.004	0.007	0.004	0.004	0.004	0.014	0.006	0.006
S	0.00												
	6	0.007	0.007	0.007	0.007	0.005	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.005	0.004
Cr	13.1												
	5	13.09	12.06	13.15	12.72	13.24	12.71	13.39	11.36	11.57	11.35	13.43	12.64
Ni	0.29	0.03	0.41	0.43	3.82	0.03	0.42	0.22	0.64	0.58	0.53	0.30	0.26
Co	—	<0.0	<0.0	<0.0	—	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	—	<0.0	<0.0
	1	1	1	1	—	1	1	1	1	1	—	1	1
Mo	<0.0	<0.0		<0.0		<0.0	<0.0	<0.0				<0.0	<0.0
	1	1	0.82	1	0.19	1	1	1	0.71	0.67	0.98	1	1
W	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0		<0.0	<0.0		<0.0	<0.0
	1	1	1	1	1	1	1	0.01	1	1	—	1	1
Nb	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0		<0.0	<0.0	<0.0	<0.0
	3	3	3	3	3	3	3	3	0.18	1	3	1	1
N	0.01												
	4	0.028	0.018	0.048	0.020	0.027	0.026	0.082	0.063	0.061	0.030	0.036	0.012
Ti	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0
	05	05	05	03	03	05	03	03	05	05	5	05	05
Cu	0.00			<0.0			<0.0	<0.0					
	5	0.006	0.006	10	0.096	1.81	10	10	0.009	0.30	0.05	0.006	0.007
Al	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0	<0.0			<0.0		<0.0
	03	03	03	03	03	03	03	03	0.004	0.005	5	0.026	0.03
V	0.00												
	8	0.005	0.005	0.34	0.015	0.005	0.18	0.010	0.31	0.14	0.27	0.014	0.015

表1 続き

合金	33 ^x	34 ^x	35 ^x	36 ^x	37	38 ^x	41 ^x	42	43	44	45
C	0.24	0.24	0.22	0.23	0.23	0.26	0.24	0.21	0.24	0.24	0.23
Si	0.33	0.32	0.19	0.26	0.21	0.50	0.03	0.02	0.02	0.04	0.04
Mn	3.56	0.48	0.40	0.43	0.44	0.63	2.08	0.54	1.20	2.31	0.56
P	0.007	0.006	0.007	0.006	0.006	0.007	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004
S	0.005	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005	0.007	0.006	0.007	0.006	0.007
Cr	13.43	13.25	11.86	11.91	12.58	12.97	13.22	13.04	12.62	12.39	12.49
Ni	0.04	4.11	1.90	0.05	1.11	0.50	0.50	2.11	1.34	0.52	2.13
Co	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	—	—	—	<0.0 1
Mo	<0.0 1	<0.0 1	1.20	1.21	0.91	0.90	0.50	0.50	0.99	1.18	1.24
W	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	0.01	—	—	—	<0.0 1
Nb	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1	<0.0 1
N	0.015	0.015	0.014	0.013	0.014	0.065	0.019	0.018	0.022	0.019	0.016
Ti	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03
Cu	<0.0 10	<0.0 10	<0.0 10	1.30	0.70	0.017	<0.0 10	<0.0 10	<0.0 10	<0.0 10	<0.0 10
Al	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	<0.0 03	0.003	0.010	0.014
V	0.015	0.013	0.013	0.015	0.014	0.016	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007

10

20

30

40

表2 Cr_{eq}、Ni_{eq}、PRE及び腐食結果、Ep(V)

合金	11 ^x	12 ^x	13 ^x	14 ^x	15 ^x	26 ^x	27 ^x	28 ^x	29 ^x	210 ^x	HT91 ^x	31 ^x	32 ^x
Cr _{eq}	13.5 6	13.5 1	13.2 4	13.4 1	13.3 6	13.7 4	14.6 0	13.8 7	12.7 6	13.2 8	12.9 9	13.8 7	14.0 2
Ni _{eq}	6.61	6.52	6.29	7.22	9.46	7.07	7.46	7.44	7.87	7.60	7.68	9.10	7.74
PRE	13.2	13.1	14.8	13.2	13.3	13.2	12.7	13.4	13.7	13.8	14.6	13.4	12.6
腐食1	—	—	0.44	—	—	0.44	0.43	0.46	—	—	0.42	—	—
腐食2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表2の続き

合金	33 ^x	34 ^x	35 ^x	36 ^x	37	38 ^x	42	41 ^x	43	44	45
Cr _{eq}	13.93	13.73	13.35	13.51	13.81	14.62	13.57	13.77	13.64	13.63	13.79
Ni _{eq}	9.47	12.00	9.12	7.56	8.65	10.57	9.22	9.31	9.80	9.45	9.79
PRE	13.4	13.3	15.8	15.9	15.6	15.9	14.7	14.9	15.9	16.3	16.6
腐食1	0.50	—	0.34	—	—	—	—	—	0.465	—	—
腐食2	—	—	—	—	—	—	0.418	0.373	0.490	0.494	0.616

表3A 硬化後の室温での硬さ試験(結果(HRC)及び様々な焼戻し温度での焼戻し

合金	11 ¹⁾ x	12 ¹⁾ x	13 ¹⁾ x	14 ¹⁾ x	15 ¹⁾ x	26 ¹⁾ x	27 ¹⁾ x	28 ¹⁾ x	29 ¹⁾ x	210 ¹⁾ x	HT91 ¹⁾ x	31 ²⁾ x	32 ²⁾ x
硬化時	51.0	51.6	49.1	51.8	49.0	53.6	51.6	51.7	53.3	52.3	—	57.3	55.7
175°C	48.6	49.9	48.2	50.0	46.3	50.3	50.0	50.0	51.1	50.2	48.5	54.3	53.0
225°C	45.0	46.5	45.9	46.9	42.4	46.2	48.1	46.8	48.4	48.1	47.5	50.3	49.8
250°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
275°C	40.7	43.6	43.3	44.2	40.9	43.3	46.1	44.7	47.0	46.1	45.1	47.1	48.7

表3A続き

合金	33 ^{2x)}	34 ²⁾ x	35 ²⁾ x	36 ²⁾ x	37 ²⁾	38 ^{2x)}	41 ²⁾ x	42 ²⁾	43 ²⁾	44 ²⁾	45 ²⁾
硬化時	54.6	49.5	55.1	54.9	54.8	56.0	54.8	53.2	54.2	54.0	53.8
175°C	52.5	47.6	52.0	52.1	52.0	55.2	51.8	51.0	51.5	51.3	51.0
225°C	49.0	45.3	48.5	48.0	48.4	52.9	47.8	47.0	47.3	47.5	47.2
250°C	—	—	—	—	—	—	45.4	45.0	45.5	46.0	45.5
275°C	46.1	43.0	45.8	45.9	45.6	50.9	45.2	45.0	44.8	45.5	45.0

表3B 硬化後の室温での衝撃靱性試験(結果(Charpy-V(J))及び様々な焼戻し温度での焼戻し

合金	11 ¹⁾ x	12 ¹⁾ x	13 ¹⁾ x	14 ¹⁾ x	15 ¹⁾ x	26 ¹⁾ x	27 ¹⁾ x	28 ¹⁾ x	29 ¹⁾ x	210 ¹⁾ x	HT91 ¹⁾ x	31 ²⁾ x	32 ²⁾ x
硬化時	3.4	3.9	6.0	6.4	15.8	7.0	9.0	8.0	6.0	6.0	—	3.7	3.9
175°C	27.0	27.1	32.4	11.4	47.2	17.7	15.7	14.0	23.0	14.7	21.0	7.9	19.5
225°C	40.2	33.4	47.2	25.2	56.0	42.7	26.7	30.7	37.7	19.3	34.5	27.1	36.6
250°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
275°C	36.3	33.8	42.7	25.7	58.7	43.0	28.3	35.0	30.0	16.0	38.8	35.1	38.1

表3B続き

合金	33 ²⁾ x	34 ²⁾ x	35 ²⁾ x	36 ²⁾ x	37 ²⁾	38 ²⁾ x	41 ²⁾ x	42 ²⁾	43 ²⁾	44 ²⁾	45 ²⁾
硬化時	5.5	16.2	5.4	4.5	4.2	3.7	5.2	5.2	4.6	3.5	4.1
175°C	25.5	35.7	33.8	17.8	24.0	6.5	12.5	34.0	27.9	27.2	33.1
225°C	43.3	42.1	47.5	36.0	43.8	25.4	47.7	54.2	51.0	61.2	56.8
250°C	—	—	—	—	—	—	49.2	56.3	56.0	60.4	65.5
275°C	50.8	50.0	49.2	42.2	46.3	25.7	48.4	56.4	55.1	63.4	64.9

10

20

30

40

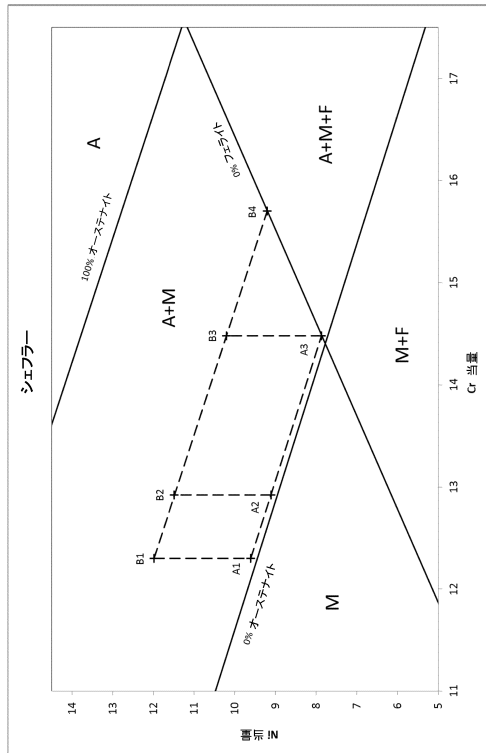
表4 実施例の合金の相対的ランキング

合金	11 [*]	12 [*]	13 [*]	14 [*]	15 [*]	26 [*]	27 [*]	28 [*]	29 [*]	210 [*]	HT91 [*]	31 [*]
熱間加工性	平均的	平均的	平均的	平均的	平均的	平均的	平均的	平均的	平均的	平均的	—	優れて いる
機械的特性	平均的	平均的	良好	劣る	良好	平均的	劣る	劣る	良好	最低	平均的	平均的
耐食性	—	—	良好	—	—	良好	良好	最高	—	—	良好	—

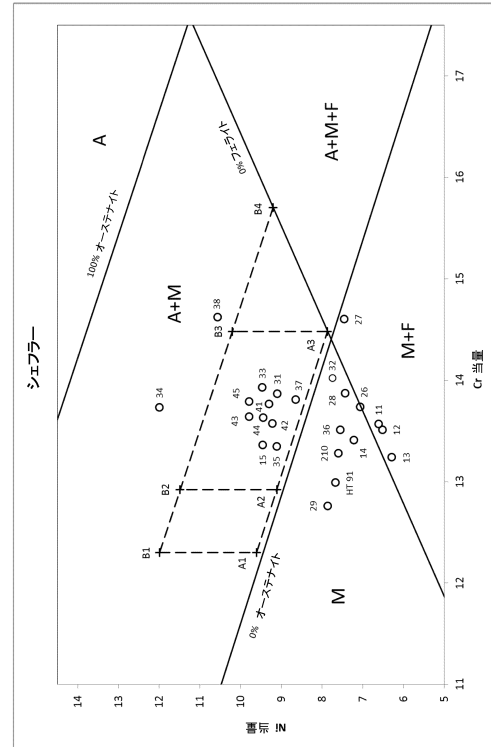
表4の続き

合金	32 [*]	33 [*]	34 [*]	35 [*]	36 [*]	37	38 [*]	41 [*]	42	43	44	45
熱間加工性	良好	劣る	優れて いる	最高	劣る	最高	良好	最高	最高	最高	最高	優れて いる
機械的特性	良好	最高	良好	最高	良好	最高	劣る	良好	最高	最高	優れて いる	優れて いる
耐食性	—	最高	—	平均的	—	—	—	平均的	良好	最高	最高	優れて いる

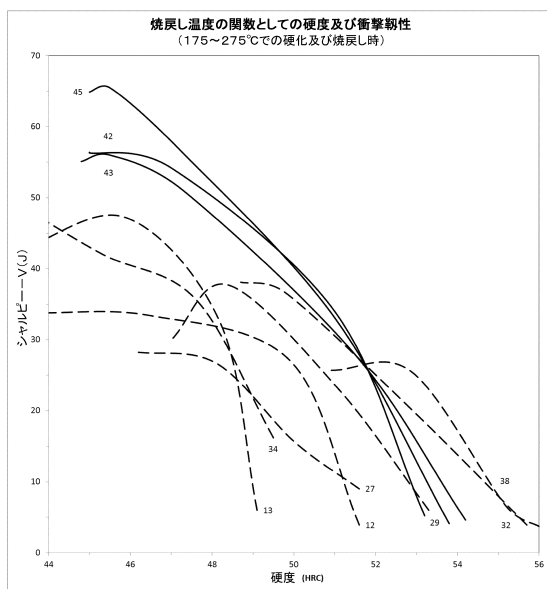
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 ニーレフ, ラーシュ
スウェーデン国 エスエー-806 28 イェブレ, ヴェッテロスヴェーゲン 17

審査官 相澤 啓祐

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0013831 (US, A1)
特開昭58-199850 (JP, A)
特開昭53-031516 (JP, A)
特表平10-504354 (JP, A)
特開昭61-207550 (JP, A)
中国特許出願公開第102586695 (CN, A)
中国特許出願公開第103614649 (CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22C 38/00-38/60
C21D 9/00-9/44
E21B 1/00-49/10