

コバルトフリー耐摩耗ステンレス鋼の開発

齋藤 吉之*・佐分 茂*²

Development of a Cobalt Free Wear Resistant Stainless Steel

Yoshiyuki SAITO and Shigeru SABURI

Synopsis : Stellite type alloys have been utilized as weld hard overlaying alloys for valves used in high temperature and high pressure water. However, overlaying alloys free from cobalt contents have been ardently hoped for because cobalt is one of the main elements to increase radioactivity levels in radiation environment. The present investigation reports development of cobalt-free overlaying alloys based on the composition of high manganese steel with varying contents of nitrogen and molybdenum for these applications. Wear tests are conducted at 573K which will be the use temperature of the alloys, and the most resistant alloy is found to be resistant as high as 2.5 times to the stellite type alloys. Galling tests are also conducted at 573K with the most wear resistant alloy, and the alloy is found to be scuffing resistant as high as 7 times to the currently applied stellite type alloys. Thus, the developed alloy is found to be recommended as a cobalt-free overlaying alloy for valves of used in high temperature and high pressure water. The alloy is a χ -phase strengthened alloy, and utilizes a different strengthening mechanism from currently utilized mechanisms such as carbide strengthening and Laves phase strengthening mechanisms. Actual application procedures of the alloys are under investigation at present as the next step of the development.

Key words: sliding wear; galling; wear test; cobalt free alloy; hard facing.

1. 緒言

摩耗量は、摩耗時の条件、環境により大きく変化する。これは、硬さや弾性率のような機械的因子と、表面反応層の形成に関係する化学的因子の2つのどちらが強く影響するかが摩耗条件により変化するためである。

機械的因子が強く影響する例として、アプレシブ摩耗があげられる。アプレシブ摩耗においては硬さが相手材の1.3倍以上であれば摩耗量を低く押さえることができると言われている¹⁾。しかし、硬さの向上は凝着摩耗のようなアプレシブ摩耗以外の摩耗機構においては必ずしも有効でない。

凝着摩耗の場合には、硬さのような機械的因子よりも化学的因子や材料学的因子の影響が強く現れることがある。例えば、鉄合金の室温における耐摩耗特性は雰囲気湿度により大きく変化する²⁾。これは表面に形成される水酸化物が凝着を抑制するためである。ニッケル合金の耐摩耗特性も同様の理由により溶液中における摩耗時にpHの影響を受ける³⁾。また、高温においては酸化皮膜の形成により摩耗量が減少するという現象はしばしばみられる。さらに、ダイヤモンドバイトで低炭素鋼を削ると硬いバイトが摩耗しやすいことはよく知られている。これは、ダイヤモンド中の炭素が炭素鋼中に拡散してしまい、ダイヤモンド構造が取れなくなるためである⁴⁾。このように、凝着摩耗においては摩耗機構および摩耗量は環境、温度、材料学的

因子等様々な因子の影響を受けて変化する。さらに、一般的に凝着摩耗においては $5 \times 10^{-13} \text{ N/m}^2$ 以上の大きな摩耗量を示す。このため、潤滑ができないような使用条件下においてもなんらかの方法で凝着を防ぐことが重要である。

一方、高温高圧水中にて使用されるバルブでは、耐摩耗特性、耐かじり特性を向上させるため、コバルト基合金ステライトを肉盛して使用している。しかし、コバルトは放射化し点検作業員の被曝の要因となりメンテナンス期間短縮の妨げとなっている。このため、コバルトフリー耐摩耗材の開発が熱望されているがまだステライトに替わるような優れた材料は開発されていない。

本研究では、SUH35をベースに高温において生成する酸化物皮膜を支える母材の強化をねらって金属間化合物を生成する元素であるMoを大量に添加し、耐摩耗特性および耐かじり特性の向上を試みた。母材を強化することにより、酸化物皮膜が破れにくくなり、凝着を防ぐことができると考えた。

2. 供試材および実験方法

開発材は、高マンガン鋼SUH35にモリブデンを添加したものである。モリブデン量は約6~11.5 wt%の範囲で変化させた。溶解には真空高周波誘導炉を用い、 $\phi 40 \text{ mm}$ の丸棒に鑄込み、そこから試料を切り出した。溶解雰囲気は、材料中の窒素量を変化させるため、0.1 MPaのアルゴンも

平成13年2月19日受付 平成13年7月11日受理 (Received on Feb. 19, 2001; Accepted on July 11, 2001)

* (株)ディーゼルユナイテッド技術部 (Design & Engineering Department, Diesel United, Ltd., 5292 Aioi Aioi 678-0041)

*² 石川島播磨重工業 (株) 基盤技術研究所 (Research Laboratory, Ishikawajima-Harima Heavy Industries, Co., Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of test materials.

| | Cr | Ni | Mn | Mo | Si | W | C | N | Fe | Co |
|------------|------|-----|-----|------|----|---|------|------|------|------|
| 6MLN | 19.6 | 3.7 | 8.6 | 5.7 | - | - | 0.53 | 0.14 | Bal. | - |
| 8MLN | 19.1 | 3.5 | 8.3 | 8.2 | - | - | 0.51 | 0.13 | Bal. | - |
| 12MLN | 18.4 | 3.4 | 8.0 | 11.5 | - | - | 0.52 | 0.14 | Bal. | - |
| 6MHN | 19.6 | 3.7 | 8.6 | 5.7 | - | - | 0.53 | 0.41 | Bal. | - |
| 8MHN | 19.1 | 3.5 | 8.3 | 8.2 | - | - | 0.52 | 0.39 | Bal. | - |
| 12MHN | 18.4 | 3.4 | 8.0 | 11.5 | - | - | 0.51 | 0.42 | Bal. | - |
| Norem B1 | 25 | 4 | 8 | 2 | 3 | - | 1 | - | Bal. | - |
| Stellite 6 | 28 | - | - | - | - | 5 | 1.2 | - | - | Bal. |

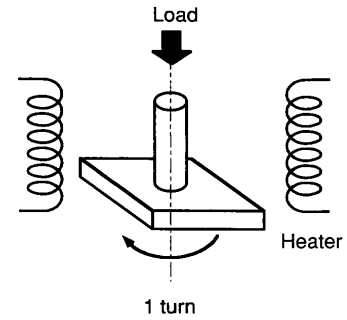


Fig. 1. Schematic of galling test.

しくは窒素とした。また比較材として Stellite 6, Norem B1 を用意した。Stellite 6 は従来より使用されているコバルト基の耐摩耗肉盛材, Norem B1 は米国 EPRI が開発した鉄基のコバルトフリー耐摩耗肉盛材である。以下, 供試材は特に断りのない限り鋳造材である。Table 1 に供試材の組成を示す。

摩耗試験には Pin on Disk 型の試験機を用い, 大気中, 無潤滑下, 共材同士にて行った。ピンは直径 4 mm で試験面は平面, ディスクは直径 35 mm とした。摺動半径は 12 mm である。試験片は 1500 メッシュの SiC 耐水研磨紙で最終研磨の後, 試験に用いた。また, 試験荷重は 105 N, すべり速度は 0.04 m/s とし, 摩擦距離はほぼ 3000 m に統一した。摩耗量は試験終了後に質量減少を精密天秤にて測定し, 以下の式にて比摩耗量を計算し, 評価を行った。

$$\text{比摩耗量} = \frac{\text{摩耗による体積減少 (ピンとディスクの合計)}}{\text{試験荷重} \times \text{摺動距離}}$$

かじり試験の概要を Fig. 1 に示す。Disk の上に Pin をのせ荷重し, Pin を中心に 1 回転させ, 試験前後の中心線平均粗さ (Ra) の差 ΔRa を測定することにより評価を行った。試験にあたっては, 1500 メッシュの SiC 耐水研磨紙で研磨を行い, 表面粗さをそろえた。なお, 試験は 300°C にて, すべて共材同士にて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 開発材の組織

開発材の光学顕微鏡組織を Fig. 2 に示す。これらについて組織同定を X 線回折で試みたところ, すべての合金において γ 相は同定されたが他のピークは γ 相と重なり, 同定が困難であった。そこで, 抽出残渣法により析出物を取り出し, その後 EDX, XRD により同定を試みた。抽出残渣の電解液には 10% AA 系 (10% 2,4 ペンタンジオン-1% 塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール) を用いた。

抽出後の残渣に対し EDX による定性分析を行った結果, Mo, Cr, Mn, Fe, Ni がすべての試料より検出された。Fig. 3, Table 2 に抽出された残渣の X 線回折スペクトルおよび同定結果を示す。12MLN 材においては χ 相 ($\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$) の

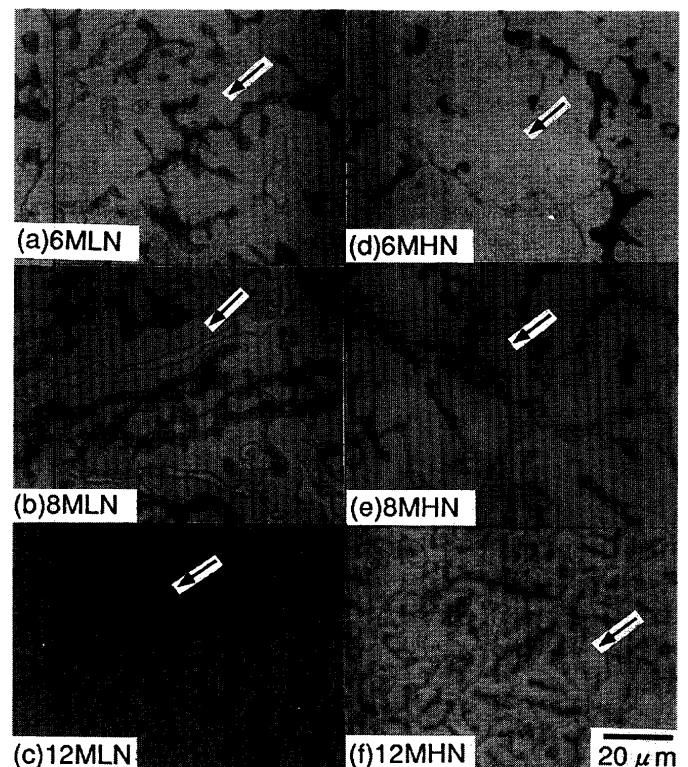


Fig. 2. Microstructure of experimental alloys.

みが同定されたのをはじめ, 調査したすべての合金において χ 相が同定された。低窒素合金 (12MLN, 6MLN) においてはモリブデンが減少すると χ 相が減少し, M_{23}C_6 型の炭化物が析出するという傾向がみられた。また, 高窒素合金 (12MHN, 6MHN) においては π 相 ($(\text{Cr}, \text{Mo})_{12}(\text{Fe}, \text{Ni})_8\text{N}_4$) が同定された。 π 相はモリブデンが減少すると増加するという傾向がみられた。

Fig. 2 の組織写真において, 12MLN 材については粒界に網目状に析出した相に囲まれた矢印にて示した部分に細かい組織が観察される。それに対してその他の合金については矢印にて示したマトリックス部分は単相であるように見える。Fig. 4 に反射電子像による 12MLN 材と 12MHN 材の組織の比較を示す。12MHN 材においては Fig. 2 において白く見えるマトリックス部 (矢印にて示した部分) に相当する部分に第 2 相は確認されなかった (Fig. 4 においても

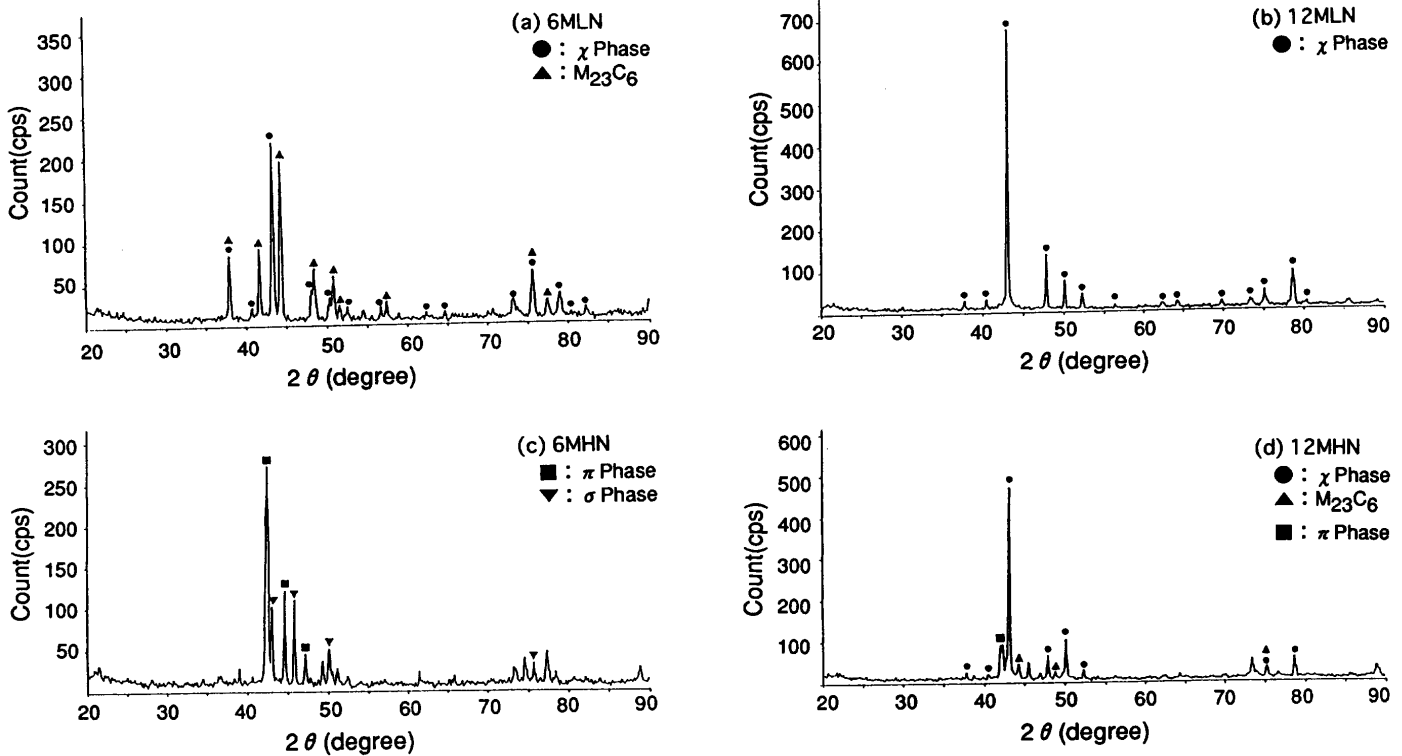


Fig. 3. X-ray diffraction spectra of extracted particles.

Table 2. Identification results of extracted particles.

| | |
|-------|---|
| 6MLN | χ ($\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$), M_{23}C_6 |
| 12MLN | χ ($\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$) |
| 6MHN | π ($(\text{Cr},\text{Mo})_{12}(\text{Fe},\text{Ni})_8\text{N}_4$), σ (FeCrMo) |
| 12MHN | χ ($\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$), π ($(\text{Cr},\text{Mo})_{12}(\text{Fe},\text{Ni})_8\text{N}_4$) (w), M_{23}C_6 (w) |

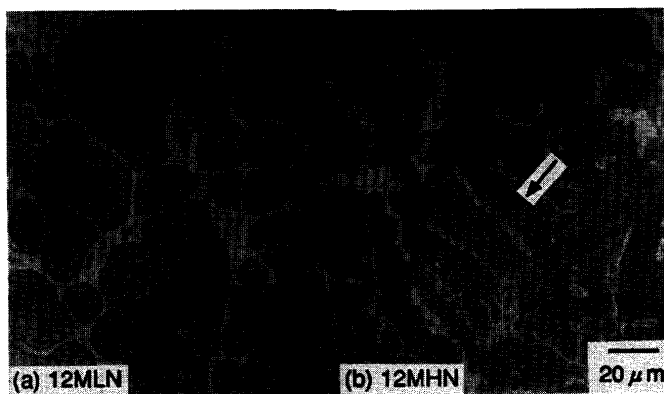


Fig. 4. Comparison of backscattering electron images of 12MLN and 12MHN. (Compositional image)

矢印にて示した)。Fig. 5に12MLN材の粒界および粒内における各相の分散の様子をTEM写真で示す。 χ 相、 γ 相が電子線回折で確認された。 χ 相は粒界に網目状に析出している他、網目状の析出物に囲まれた粒内においても γ 相と1 μm 以下の幅で細かく複雑に入り組んで分散している。 χ 相の硬さ測定を粒界に網目状に析出している部分について



Fig. 5. Phase identification result of 12MLN by TEM.

室温で行った結果、MHV700程度と非常に硬い相であることがわかった。試験荷重は0.49Nである。

開発材の室温におけるマクロ硬さをFig. 6に示す。試験荷重は49Nである。組織の似ている高窒素合金3種(6MHN, 8MHN, 12MHN)はモリブデン量と硬さの間に直線的な関係がみられたが、低窒素合金3種(6MLN, 8MLN, 12MLN)においては相関はあるものの12MLNが直線関係からやや外れ低下している。これは、12MLN材以外はオーステナイトのマトリックス中に析出物が分散している組織であるのに対し、12MLN材のみが特殊な組織を呈しているためと思われる。

3.2 開発材の耐すべり摩耗特性

開発材の300°Cにおけるすべり摩耗試験結果をFig. 7に

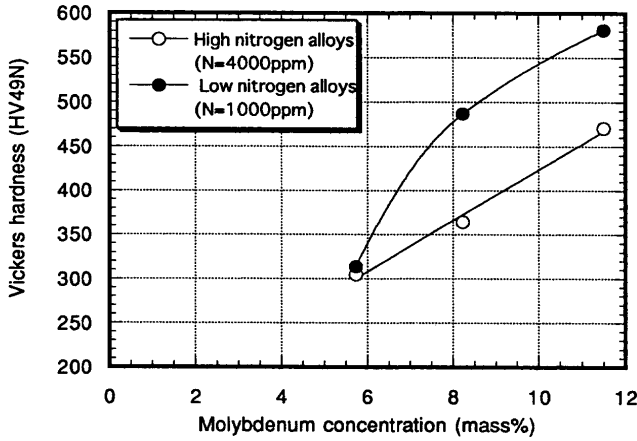


Fig. 6. Effect of nitrogen and molybdenum concentration on the hardness of experimental alloys.

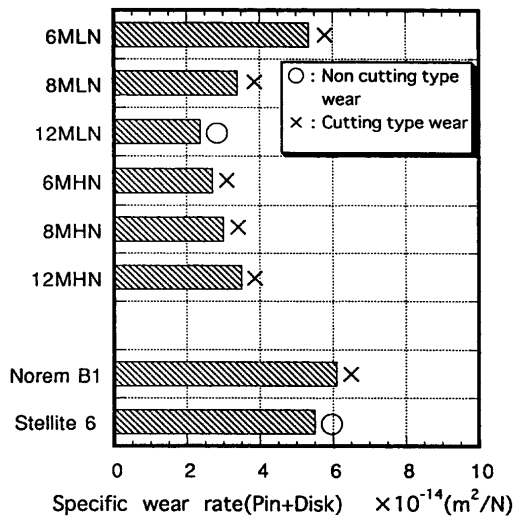


Fig. 7. Sliding wear test results.

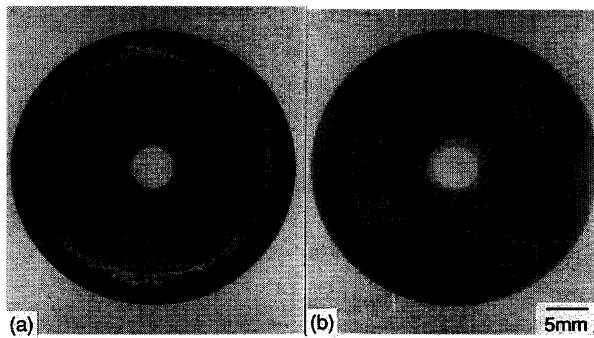


Fig. 8. Comparison of wear type of experimental alloys.
 (a) Cutting type wear (6MLN, 8MLN, 6MHN, 8MHN, 12MHN, Norem B1)
 (b) Non cutting type wear (12MLN, Stellite 6)

示す。12MLN材が摩耗量において最も少ないという結果が得られた。12MLN材の摩耗量は従来材であるステライトと比較して2.5倍優れた耐摩耗特性を示している。他の開発材についても比摩耗量は $2.70 \times 10^{-14} \sim 5.35 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$ と、Norem B1 (比摩耗量： $6.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$)、Stellite 6 (比摩耗量： $5.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{N}$)と比較して少なかった。しかし、

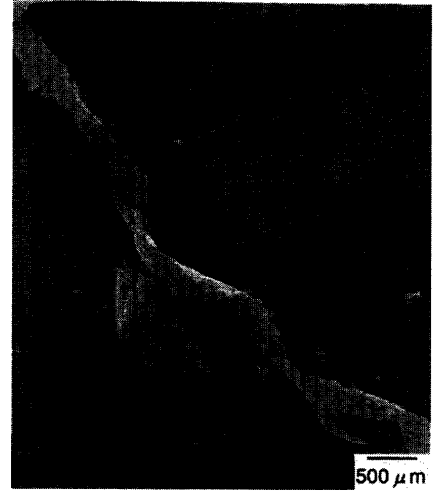


Fig. 9. Wear debris produced by cutting type wear.

Table 3. Hardness and wear type of test materials at 573K.

| | Soft phase hardness (MHV0.98N) | Hard phase hardness (MHV0.98N) | Hard phase hardness / Soft phase hardness | Cutting type wear |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|---|-------------------|
| 12MLN | 425 | 519 | 1.2 | No |
| 12MHN | 262 | 743 | 2.8 | Yes |
| Norem B1 | 164 | 503 | 3.8 | Yes |

12MLN材以外の5種の合金についてはFig. 8のような切削型の摩耗が生じたような跡が見られ、摩耗粉中にはFig. 9に示すような切粉状のものが見られた。このように12MLN材以外は本試験条件のような高荷重下においては切削型摩耗が生じるため耐摩耗材料としては適さないと考えられた。なお、切削痕が見られるものについては、試験初期に大きな摩擦係数の変化がありその後は安定するという傾向がみられた。これは、切削型の摩耗が試験初期に生じていることを示していると考えられる。Table 3に開発材2種類とNorem B1の300°Cにおける高温マイクロビッカース硬さ(荷重：0.98N)を示す。切削型の摩耗が生じなかった12MLN材においては粒界に析出した硬質相である網目状部分(χ 相)と粒内の軟質相(γ 相+ χ 相)の比が1.2と低くなっている。それに対し、切削型摩耗が生じた12MHN材、Norem B1においては硬質相である析出物と軟質相であるマトリックスの硬さの比がそれぞれ2.8, 3.1と高くなっている。このことおよび一般にアブレシブ摩耗は相手材と硬さが1.3倍以上異なると生じると言われていることより、試験初期における切削型摩耗はPinがDiskに片あたりし、母材が硬質相である析出物により切削されることにより生じたと考えられる。すなわち、12MLN材においては硬さが均一であることにより切削型摩耗が生じなかったと思われる。

3.3 開発材の耐かじり特性

すべり摩耗量が少ないことのほかに、バルブへの耐摩耗

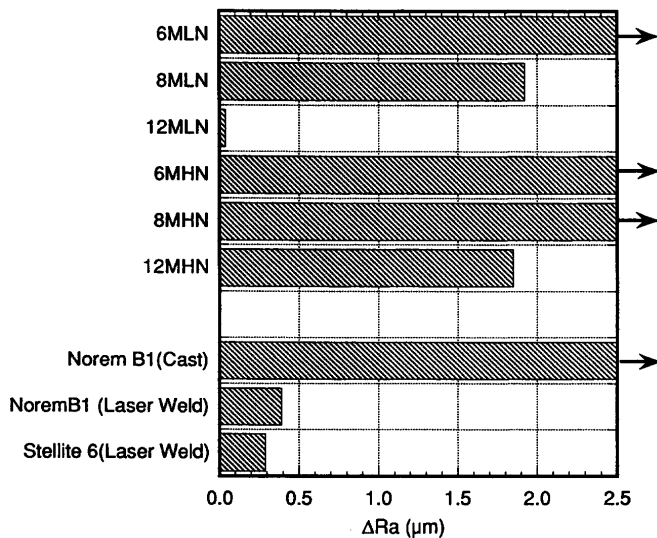


Fig. 10. Galling property of developed alloys.

肉盛材としての重要な特性の一つとして耐かじり特性がある。Fig.10に耐かじり試験結果を示す。12MLN材においては300 MPaの高面圧下における試験後においても中心線平均粗さ(Ra)の変化はみられず、レーザー肉盛したStellite 6, Norem B1を含む他のどの材料よりも優れた耐かじり特性を示した。開発合金の中では χ 相+ γ 相の組織を呈した12MLN材のみが従来材のStellite 6の7倍優れた耐かじり特性を示し、他の組織を呈した合金の耐かじり特性はStellite 6よりもかなり劣るといった結果が得られた。12MLN材においては3・2に述べたように、粒界にみられる網目状の粒界

析出物(χ 相)と粒内の相(γ + χ 相)に硬さの差があまりみられない。一般的に、かじり特性に及ぼす因子としては表面粗さ、潤滑、環境等があげられるが⁶⁾、このように均質な硬さを持つことも一つの因子であると考えられる。

4. 結言

高マンガン系ステンレス鋼にモリブデンを添加した新しいコバルトフリー耐摩耗鋼を開発した。本合金は、従来の炭化物強化型、ラーバス相強化型とは異なる新しい(χ 相強化型)のものであり、Stellite 6および米国において開発されたNorem B1と比較して300°Cにおいて2倍以上の優れた耐摩耗特性を示した。また、耐かじり特性もステライト、Norem B1を上回る。今後、肉盛特性などについて検討していく。

文 献

- 1) 野呂瀬進：摩耗機構の解析と対策，テクノシステム，東京，(1992)，42.
- 2) E.Tsuji and Y.Ando: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **42** (1976), 3311.
- 3) K.Miyoshi, D.H.Buckley, G.W.Rengstorff and H.Ishigaki: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **24** (1985), 425.
- 4) 関口 勇，野呂瀬進，似内昭夫：トライボマテリアル活用ノート，工業調査会，東京，(1994)，1.
- 5) ゲ・ヴェ・サムソノフ著，(有)日・ソ通信社翻訳部訳：酸化物便覧，日・ソ通信社，和歌山，(1969)，253
- 6) P.J.Blau: *ASM Handbook*, Vol. 18, ASM International, San Francisco, (1992), 715