

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4278378号  
(P4278378)

(45) 発行日 平成21年6月10日(2009.6.10)

(24) 登録日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(51) Int.Cl.

F 1

C21D 9/46 (2006.01)

C21D 9/46

P

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/00

302N

C22C 38/14 (2006.01)

C22C 38/14

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-543031 (P2002-543031)  
 (86) (22) 出願日 平成13年11月16日 (2001.11.16)  
 (65) 公表番号 特表2004-514056 (P2004-514056A)  
 (43) 公表日 平成16年5月13日 (2004.5.13)  
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2001/003595  
 (87) 國際公開番号 WO2002/040722  
 (87) 國際公開日 平成14年5月23日 (2002.5.23)  
 審査請求日 平成16年5月19日 (2004.5.19)  
 (31) 優先権主張番号 00/14807  
 (32) 優先日 平成12年11月17日 (2000.11.17)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 599122167  
 アンフィ・ユージーヌ・プレシジョン  
 フランス共和国 92800 ピュトー, ク  
 ル・ヴァルミ 11-13, ラ・テファ  
 ンス 7, インムーブル・ラ・パシフィク  
 (74) 代理人 100080447  
 弁理士 太田 恵一  
 (72) 発明者 クチュ, リュシアン  
 イギリス国, オリー ロンドン ダブリュ  
 ー14, ノース エンド ハウス, フラッ  
 ト 117

審査官 鈴木 毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】冷間圧延されたマルエージング鋼の帯鋼または帯状に切斷される鋼片を製造するための方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

冷間圧延された、そして、硬化の熱処理によって硬化した、マルエージング鋼の帯鋼または帯状に切斷される鋼片を製造するための方法において、硬化の熱処理を行う前に、帯鋼または鋼片を、30%を超える冷間加工率での冷間塑性変形に課すこと、および帯鋼または鋼片を、8を超えるASTM指標の細かい結晶粒を得るように、再結晶化焼純にかけること、再結晶化焼純の後、帯鋼または鋼片をさらに、1%から10%の間に含まれる減少率で冷間圧延にかけることを特徴とし、鋼鉄の化学組成が重量%で以下を含み：

12% Ni 24.5%  
 2.5% Mo 12%  
 4.17% Co 20%  
 Al 0.15%  
 Ti 0.1%  
 N 0.003%  
 Si 0.1%  
 Mn 0.1%  
 C 0.005%  
 S 0.001%  
 P 0.005%  
 H 0.003%

10

20

O 0 . 0 0 1 %

残りは鉄と精錬に由来する不純物であり、化学組成がさらに、

2 0 % N i + M o 2 7 %

5 0 C o × M o 2 0 0

T i × N 2 × 1 0 <sup>-4</sup>

の関係式を満たす方法。

**【請求項 2】**

マルエージング鋼が、 V A R 法によって真空下で鋳直される、または、一回目は V A R 法によって真空下で、あるいは E S R 法によって導電性スラグで鋳直され、そして二回目に V A R 法によって真空下で鋳直されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。 10

**【請求項 3】**

硬化熱処理が、 4 5 0 と 5 5 0 の間での 1 から 1 0 時間の間の保持から成ることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

硬化熱処理の間またはその後に、鋼片の表面を窒化処理によって硬化させることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

硬化熱処理が、 6 0 0 と 7 0 0 の間に含まれる温度で、 3 0 秒と 3 分の間に含まれる時間、通路炉で行われることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。 20

**【請求項 6】**

硬化熱処理の後、窒化処理によって鋼片の表面を硬化させることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【0 0 0 1】**

本発明は、疲労に対して非常に良好な抵抗力を要する鋼片の製造にとくに適したマルエージング鋼に関するものである。

**【0 0 0 2】**

多数の鋼片が、重量 % で、ニッケルを約 1 8 % 、コバルトを 9 % 、モリブデンを 5 % 、チタンを 0 . 5 % 、アルミニウムを 0 . 1 % 含み、 1 8 0 0 M P a を超える弾性限界を有するように処理された、マルエージング鋼の帯鋼から製造される。これらの帯鋼は、熱間圧延および冷間圧延によって得られる。帯鋼または帯状に切断される鋼片は、ついで、 5 0 0 程度で、硬化の熱処理によって硬化される。鋼片は、場合によっては、疲労における耐性を向上させるために、表面に窒化処理される。しかしながら、これらの鋼片の疲労における耐性は不十分である。 30

**【0 0 0 3】**

鋼片の疲労における耐性を向上させるために、化学組成および異なる力学特性のもので、例えば、ニッケルを 1 8 % 、コバルトを 1 2 % 、モリブデンを 4 % 、チタンを 1 . 6 % 、アルミニウムを 0 . 2 % 含むマルエージング鋼、またはニッケルを 1 8 % 、モリブデンを 3 % 、チタンを 1 . 4 % 、アルミニウムを 0 . 1 % 含むマルエージング鋼、さらには、クロムを 1 3 % 、ニッケルを 8 % 、モリブデンを 2 % 、アルミニウムを 1 % 含むマルエージング鋼などを使用することが考えられた。しかし、これらのいかなる鋼鉄も満足できる結果を与えたかった。疲労への耐性は、通常の鋼鉄で製造された鋼片のそれよりも常に劣っていた。 40

**【0 0 0 4】**

本発明の目的は、この不都合を解消すること、そして、改良された疲労に対する耐性を有するマルエージング鋼の帯鋼または鋼片を提供することである。

**【0 0 0 5】**

そのために、本発明は、冷間圧延されたマルエージング鋼の帯鋼または帯状に切断される鋼片を製造のための方法を対象とする。この方法によると、硬化の熱処理を行う前に、帯鋼または鋼片を 3 0 % を超える冷間加工率での冷間塑性変形に課し、および帯鋼または鋼 50

片を再結晶化焼鈍にかけて、8を超えるASTM指標の細かい結晶粒を得るようにする。  
鋼鉄の化学組成は、重量で以下を含み：

12% Ni	24.5%	
2.5% Mo	12%	
4.17% Co	20%	
Al 1%	0.15%	
Ti 0.1%		
No 0.003%		
Si 0.1%		
Mn 0.1%		10
C 0.005%		
S 0.001%		
P 0.005%		
H 0.0003%		
O 0.001%		

残りは、鉄と、精錬に由来する不純物であり、化学組成はさらに以下の関係式を満たす：

20% Ni + Mo = 27%

50 Co × Mo = 200

Ti × N =  $2 \times 10^{-4}$

【0006】

20

場合によっては、再結晶化焼鈍の後、帯鋼または鋼片を、1%から10%の間に含まれる減少率で、冷間圧延にかける。

【0007】

好ましくは、マルエージング鋼は、VAR法によって真空中で鋳直される、もしくは一回目はVAR法によって真空中で、あるいはESR法によって導電性スラグで鋳直されてから、二回目にVAR法によって真空中で鋳直される。

【0008】

本発明は、8を超えるASTM指標の細かい結晶粒および硬化後に1850MPaを超える弾性限界を有するマルエージング鋼の、1mm未満の厚さの帯鋼または鋼片にも関するものである。

30

【0009】

このようにして得られた帯鋼または鋼片は、ベルトなどの鋼片の製造に用いられることができる。これらの鋼片は、1から10時間の間、450と550の間の硬化熱処理によって硬化され、それに続いて表面に窒化処理も可能である。

【0010】

本発明は、以後より詳細に、しかし非限定的に説明される。

【0011】

本発明によるマルエージング鋼の冷間圧延された帯鋼を製造するために、0.005%未満の炭素を目指し、かつアルミニウムで脱酸して、鋼鉄を精錬する。

【0012】

40

このようにして精錬された鋼鉄は、再溶解の電極の形に鋳造される。これらの電極は、真空中（それ自体周知のVAR法、「真空中アーケ再溶解（Vacuum Arc Remelting）」）で再熔解されて、インゴットまたはスラブを形成するか、あるいは一回目に真空中で（VAR）または導電性スラグ（それ自体周知のESR法、「エレクトロスラグ再溶解（Electro Slag Remelting）」）で再熔解されて第二の電極を形成し、該電極自体が真空中で（VAR）で再溶解されてインゴットまたはスラブを形成する。このように、一回の再溶解VAR、あるいは、二回の再溶解VAR+VARまたはESR+VARを行う。これらの再溶解は、金属を浄化すること、および偏析を減少させることによって凝固の質を向上させることを可能にする。とりわけ、再溶解ESRは、硫黄の含有量を下げることを可能にし、そして再溶解VARは、窒素および水素の

50

含有量を下げることを可能にする。

【0013】

そこで、インゴットまたはスラブは、およそ1200、例えば1150と1250の間での再加熱の後、熱間圧延され、数ミリメートルの厚さの、例えば約4.5mmの厚さの熱間圧延された帯鋼が得られるようとする。

【0014】

熱間圧延された帯鋼は、汚れが落とされ、ついで一または複数回の再結晶化焼鈍とともに冷間圧延され、1mm未満の厚さの、例えば0.4mmまたは0.2mmの厚さの冷間圧延された帯鋼が得られるようとする。

【0015】

中間再結晶化焼鈍の最終処理は、冷間圧延された帯鋼が、30%を超える、より良くは40%を超える冷間加工率をもつような厚みで行われる。

10

【0016】

このように冷間加工された帯鋼は、例えば通路炉において焼鈍されて、ASTM指標で8(20ミクロン未満の結晶粒の平均直径に対応する)を超える、より良くは10(10ミクロン未満の結晶粒の平均直径に対応する)を超える細かい結晶粒が得られ；結晶粒のサイズは、ASTM E112規格によって規定されている。

【0017】

細かい結晶粒を得るための焼鈍処理は、温度と時間のパラメータを適切に調節して、保護環境下で実現される。これらのパラメータは、熱処理の実施の特定の条件に依存するものであり、当業者はそれぞれの個別のケースにおいてこれらのパラメータを決定することができる。通路炉において連続して行われる処理の場合、時間(つまり、炉中の帯鋼の任意の点の滞在時間)は10秒と1分の間に含まれ、炉の留め置き温度は、900と1100の間に含まれる；炉の環境は、好ましくは-50未満の露点温度でのアルゴンであることができる。

20

【0018】

帯鋼の平面性を向上させるため、そしてもし必要ならば、マルテンサイト変態を完成するためには、帯鋼はさらに、1%と10%の間に含まれる減少率での軽い冷間圧延にかけられることができ、それにより同じ値の冷間加工率へ導かれる。

【0019】

30

そこで、鋼片を帯状に切断し、例えば折り曲げ加工によって、この鋼片を成形し、ついで、それにおいて、450と550の間で1から10時間の間、それを保持することから成る硬化処理を行うことができる。処理温度が温度幅の上部(500から550)に位置するとき、延性が向上されること、および弾性限界がわずかに下がることに注意されたい。

【0020】

硬化処理は、また、600と700の間に含まれる温度で、30秒と3分の間に含まれる時間、通路炉で行われることもできる。

【0021】

このようにして、高い弾性限界および秀逸な疲労に対する耐性を有する金属から構成される鋼片を得るのである。

40

【0022】

硬化処理の間、またはその後、鋼片は、窒素の豊富な反応性の気体混合物における、500程度での数時間の保持によって実現される窒化処理によって、表面を硬化することができます。

【0023】

変型において、鋼片の粗仕上げ品が切断されることができるが、それは鋼片について望まれる最終的な厚みを超える厚さの冷間圧延された帯鋼においてである。これらの粗仕上げ品は成形され、場合によっては溶接され、ついで最終の厚みまで冷間圧延され、30%を超える、より良くは40%を超える冷間加工率をもつようとする。そこで鋼片は先に記載

50

されたのと同じ条件において焼鈍され、ASTM指標で8を超える、より良くは10を超える細かい結晶粒を得るようにし、ついで、上述のような硬化処理にかけられる。得られる弾性限界は高く、疲労に対する耐性は秀逸である。

【0024】

また、鋼片からの切断によって、例えば化学切断によって、硬化した帯鋼を製造することもできる。硬化の熱処理を含む方法の全体は、このとき帯鋼に行われたことになる。これらの鋼片は、例えば、集積回路の格子状の基板である。

【0025】

疲労における非常に良好な特性、および1850 MPaを超える弾性限界を得るために用いることが好ましいマルエージング鋼は、重量%で、主に以下を含み：

- ニッケルを12%から24.5%、
- モリブデンを2.5%から12%、
- コバルトを4.17%から20%、

残りは鉄および精錬に由来する少量の不純物または残留要素である。

【0026】

200付近のMs点（マルテンサイト変態の開始温度）を得るためにには、ニッケルおよびモリブデンの含有量は、20% Ni + Mo 27%、好ましくは22% Ni + Mo 25%となるようでなければならない。

【0027】

硬化熱処理の後、1850 MPaを超える弾性限界を得るためにには、コバルトおよびモリブデンの含有量は、Co x Mo 50、好ましくはCo x Mo 70となるようでなければならない。というのは、この積が高ければ高いほど、弾性限界が高いからである。しかし、十分な延性を得るためにには、コバルトおよびモリブデンの含有量は、Co x Mo 200、好ましくはCo x Mo 120となるようでなければならない。これらの値は、それぞれ、およそ3000 MPaと2500 MPa未満の弾性限界に対応する。

【0028】

モリブデンは、表面の窒化処理による硬化において良好な効果をもつ。良好な硬化を得るためにには、モリブデンの含有量は、好ましくは4%を超え、より良くは6%を超えないなければならない。しかし、それが8%未満であることが好ましいが、それは偏析の問題を制限するため、そして熱間での変形作業を容易にするため、ならびに最終製品の延性を向上させるためである。モリブデン含有量の二つの好適な範囲が規定できる：

- Moが4.17から6%で、熱間および冷間での変形への非常に良好な適性、並びに、高い弾性限界と良好な延性と韌性との間の非常に良好なかねあいを有する製品に対応する。  
- Moが6から8%で、コバルトの減少された含有量のために、非常に高い弾性限界の、またはより経済的な鋼鉄に対応する。

【0029】

これらの条件のすべてを組み合わせて、主な要素によって、以下の好適な組成の範囲を決定することができる：

1) 1850 MPaを超える弾性限界、および窒化処理による硬化に対する平均適性を得るためにには：

17% Ni 20%  
4.17% Mo 6%  
13% Co 17%  
20% Ni + Mo 27%  
Co x Mo 50

2) 1850 MPaを超える弾性限界、および窒化処理による硬化に対する高い適性を得るためにには：

15% Ni 17%  
6% Mo 8%

10

20

30

40

50

8.75% Co 13%  
20% Ni + Mo 27%  
Co x Mo 50

3) 2000 MPa を超える弾性限界、およびより良好なMs点を得るためにには：

15% Ni 21%  
4.17% Mo 8%  
8.75% Co 17.5%  
22% Ni + Mo 25%  
Co x Mo 70

4) 2000 MPa を超える弾性限界、およびより良好なMs点、および窒化処理による 10  
硬化に対する平均適性を得るためにには：

17% Ni 20%  
4% Mo 6%  
13% Co 17.5%  
22% Ni + Mo 25%  
Co x Mo 70

5) 2000 MPa を超える弾性限界、およびより良好なMs点、および窒化処理による  
硬化に対する高い適性を得るためにには：

15% Ni 17%  
6% Mo 8%  
8.75% Co 13%  
22% Ni + Mo 25%  
Co x Mo 70

【0030】  
組成の範囲が記載された主な要素のほかに、残留要素が厳密に制御されなければならず、  
それは延性および疲労に対する抵抗力の良好な特性を得るためにある。これらの制限は、  
とくに以下である：

Al 1% 0.15%  
Ti 0.1%  
N 0.003%  
Si 0.1%  
Mn 0.1%  
C 0.005%  
S 0.001%  
P 0.005%  
H 0.0003%  
O 0.001%

これら要素のそれぞれについて、最小含有量は0%または微量である。さらに、ベルトの  
改良された疲労への耐性を得るために、窒素およびチタンの含有量は： Ti x N 2 x 40  
 $10^{-4}$ 、さらに良くは  $1 \times 10^{-4}$  でなければならない。

【0031】

例および比較として、以下の組成のマルエージング鋼の帯鋼を実現した：

Ni = 18.1%、Co = 16.2%、Mo = 5.3%、Al = 0.020%、Ti = 0.013%、Si = 0.03%、Mn = 0.03%、C = 0.003%、Ca < 0.0005%、S = 0.0007%、P = 0.002%、N = 0.0023%、O < 0.001%、H < 0.0001%、残りは鉄および不純物である。これらの不純物はとりわけ、銅およびクロムであり、その含有量は：Cu = 0.07% そして Cr = 0.06% である。この鋳造物のマルテンサイト変態点Msは、+195に等しい。

【0032】

これらの帯鋼は、70%の最終冷間加工率において、0.4mmの厚さまで冷間圧延され 50

た。

【0033】

例として上げられる第一の帯鋼Aは、水素下で1020で1分間、通路炉で焼鈍して、ASTM指標11の細かい結晶粒を得て、ついで490での3時間の保持によって硬化された。

【0034】

比較として上げる第二の帯鋼Bは、1150で1分間、通路炉で焼鈍して、ASTM指標7の粗い結晶粒を得て、ついで490での3時間の保持によって硬化された。

【0035】

疲労における耐性の比較試験が、25ヘルツ、最大応力750MPaおよび最小応力75MPaにおいて、振動引っ張りによって帯鋼AとBについて実施された。 10

【0036】

本発明に合致する帯鋼Aについては、疲労限度は $8 \times 10^8$ サイクルを超えていたが、その一方で帯鋼Bについては、疲労限度は $5 \times 10^8$ サイクルに等しかった。これらの結果は、これらの帯鋼の疲労に対する耐性を向上させるための、細かい結晶粒の利点を示している。

【0037】

帯鋼AおよびBは、両方とも、1850MPaを超える弾性限界を有していた。

【0038】

本発明に合致するマルエージング鋼の好適な化学組成の特別な利点を明白にするために、ニッケルを18%、コバルトを9%、モリブデンを5%、チタンを0.5%そしてアルミニウムを0.1%含む、マルエージング鋼の帯鋼もまた製造した。この帯鋼は、本発明による方法によって製造され、結晶粒はASTM指標で10であり、弾性限界は1910MPaであった。先のケースと同じ試験条件において測定された疲労限度は、 $2 \times 10^8$ サイクルであった。 20

【0039】

これらの帯鋼は、有利には、ベルトまたはその他一切の製品、例えば集積回路の格子状の基板を製造するために用いられる。

【0040】

例として、本発明に合致する帯鋼で、トランスマッショベルトを製造したが、それは、本発明に合致する幅の狭い帯鋼から構成されるリングによる保持ステープルから成り、その先端が二つとも溶接されている、内燃機関用のものである。これらのベルトは、先行技術とおりのマルエージング鋼の帯鋼で製造された同じベルトの寿命よりも十倍以上長い寿命を有する。 30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平01-142021(JP, A)  
特開平01-142052(JP, A)  
特公平05-008255(JP, B2)  
特開2000-345302(JP, A)  
特開2001-240944(JP, A)  
特開2001-240943(JP, A)  
特開昭63-026345(JP, A)  
特開昭62-192528(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C21D 9/46 - 9/48  
C21D 8/00 - 8/04  
C22C 38/00 - 38/60