

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4455579号

(P4455579)

(45) 発行日 平成22年4月21日(2010.4.21)

(24) 登録日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 1 D 8/00 (2006.01)	C 2 1 D 8/00 E
C 2 1 D 6/00 (2006.01)	C 2 1 D 6/00 1 O 2 J
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 O 2 Z
C 2 2 C 38/60 (2006.01)	C 2 2 C 38/60

請求項の数 39 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-501146 (P2006-501146)	(73) 特許権者	505296544
(86) (22) 出願日	平成16年2月6日(2004.2.6)		アドバンスト・スチール・テクノロジー・
(65) 公表番号	特表2006-517259 (P2006-517259A)		エルエルシー
(43) 公表日	平成18年7月20日(2006.7.20)		ADVANCED STEEL TECH
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/003876		NOLOGY LLC
(87) 国際公開番号	W02004/072308		アメリカ合衆国, ペンシルバニア州 1
(87) 国際公開日	平成16年8月26日(2004.8.26)		5085, トラフォード, テン ポイン
審査請求日	平成17年10月6日(2005.10.6)		ト サークル 6402
(31) 優先権主張番号	60/445,740	(74) 代理人	100087941
(32) 優先日	平成15年2月7日(2003.2.7)		弁理士 杉本 修司
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100086793
(31) 優先権主張番号	10/431,680		弁理士 野田 雅士
(32) 優先日	平成15年5月8日(2003.5.8)	(74) 代理人	100112829
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 堤 健郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 細粒マルテンサイト系ステンレス鋼およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

細粒鉄基合金を製造する方法であって、
重量%での組成が、

$$0.05 < C < 0.15、$$

$$7.5 < Cr < 15、$$

$$1 < Ni < 7、$$

$$0 < Co < 10、$$

$$0 < Cu < 5、$$

$$Mn < 5、$$

$$Si < 1.5、$$

$$(Mo + W) < 4、$$

$$0.01 < Ti < 0.75、$$

$$0.135 < (1.17Ti + 0.6Nb + 0.6Zr + 0.31Ta + 0.31Hf)$$

$$< 1、$$

$$0 < V < 2、$$

$$0 < N < 0.1、$$

$$Al < 0.2、$$

$$(Al + Si + Ti) > 0.01、$$

各0以上0.1未満のB、Ce、Ca、Mg、Sc、Y、LaおよびBe、

10

20

0 $P < 0.1$ 、

0 $S < 0.05$ 、

各 0 以上 0.1 未満の S_n 、 S_b 、 O 、 P_b および他の不純物、ならびに

鉄の残部である鉄基合金を用意する工程、

その合金を 1000 よりも高い温度でオーステナイト化する工程、

前記合金を 1000 よりも高い温度で熱間加工して 0.15 (15%) よりも大きい真歪を付与する工程、ならびに

前記合金を室温に冷却して A S T M 結晶粒度が 5 以上である細粒のマルテンサイト微細組織を得る工程を含み、

前記合金が、 Ti 、 Nb 、 V 、 Ta 、 Hf 、および / または Zr の炭化物、窒化物または炭窒化物微細粒子である二次 MX 粒子を含む方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 において、前記合金を熱間加工する工程が、前記合金を 1000 よりも高い温度で熱間圧延して 0.15 (15%) よりも大きい真歪を付与する工程を含む方法。

【請求項 3】

請求項 1 において、前記合金を熱間圧延する工程が、さらに前記合金を管状製品に形成する工程を含む方法。

【請求項 4】

請求項 1 において、さらに、前記合金を室温に冷却した後に熱処理して A S T M 結晶粒度が 5 以上であるような微細な粒径を保持する工程を含む方法。

20

【請求項 5】

請求項 4 において、前記合金を室温に冷却した後に熱処理する工程が、さらに焼きもどしを含む方法。

【請求項 6】

請求項 4 において、前記合金を室温に冷却した後に熱処理する工程が、さらにオーステナイト化、焼入れおよび焼きもどしを含む方法。

【請求項 7】

請求項 4 において、前記合金を室温に冷却した後に熱処理する工程が、さらに焼きならしおよび焼きもどしを含む方法。

【請求項 8】

請求項 4 において、前記合金を室温に冷却した後に熱処理する工程が、さらに焼きならしを含む方法。

30

【請求項 9】

請求項 4 において、前記合金を室温に冷却した後に熱処理する工程が、さらにオーステナイト化および焼入れを含む方法。

【請求項 10】

請求項 1 において、前記熱間加工温度が少なくとも 1200 である方法。

【請求項 11】

請求項 1 において、前記真歪が 0.20 (20%) よりも大きい方法。

【請求項 12】

請求項 1 において、前記合金が少なくとも 2 重量%の Ni を含む方法。

40

【請求項 13】

請求項 1 において、前記合金が 1.5 ~ 5 重量%の Ni を含む方法。

【請求項 14】

請求項 1 において、前記合金が 7.5 重量%以下の Co を含む方法。

【請求項 15】

請求項 1 において、前記合金が 5 重量%以下の Co を含む方法。

【請求項 16】

請求項 1 において、前記合金が 3 重量%以下の Cu を含む方法。

【請求項 17】

50

- 請求項 1 において、前記合金が 1 . 2 重量 % 未満 の C u を含む方法。
- 【請求項 1 8】
- 請求項 1 において、前記合金が 3 重量 % 以下の M n を含む方法。
- 【請求項 1 9】
- 請求項 1 において、前記合金が 1 重量 % 以下の M n を含む方法。
- 【請求項 2 0】
- 請求項 1 において、前記合金が 1 重量 % 以下の S i を含む方法。
- 【請求項 2 1】
- 請求項 1 において、前記合金が 3 重量 % 以下の (M o + W) を含む方法。
- 【請求項 2 2】 10
- 請求項 1 において、前記合金が 2 重量 % 以下の (M o + W) を含む方法。
- 【請求項 2 3】
- 請求項 1 において、前記合金が 0 . 5 重量 % 以下の T i を含む方法。
- 【請求項 2 4】
- 請求項 1 において、前記合金が 1 重量 % 以下の V を含む方法。
- 【請求項 2 5】
- 請求項 1 において、前記合金が 0 . 5 重量 % 以下の V を含む方法。
- 【請求項 2 6】
- 請求項 1 において、前記合金が 0 . 1 重量 % 以下の A l を含む方法。
- 【請求項 2 7】 20
- 請求項 1 において、前記合金が 0 . 0 5 重量 % 以下の A l を含む方法。
- 【請求項 2 8】
- 請求項 1 において、前記合金が少なくとも 5 0 重量 % の F e を含む方法。
- 【請求項 2 9】
- 請求項 1 において、前記合金が少なくとも 6 0 重量 % の F e を含む方法。
- 【請求項 3 0】
- 請求項 1 において、前記合金が少なくとも 8 0 重量 % の F e を含む方法。
- 【請求項 3 1】
- 請求項 1 において、前記合金が少なくとも 0 . 0 2 重量 % の (A l + S i + T i) を含む方法。 30
- 【請求項 3 2】
- 請求項 1 において、前記合金が少なくとも 0 . 0 4 重量 % の (A l + S i + T i) を含む方法。
- 【請求項 3 3】
- 請求項 1 において、前記合金が少なくとも 7 の A S T M 結晶粒度を有する方法。
- 【請求項 3 4】
- 請求項 1 において、前記合金が少なくとも 1 0 の A S T M 結晶粒度を有する方法。
- 【請求項 3 5】
- 請求項 1 において、前記合金が少なくとも 1 2 の A S T M 結晶粒度を有する方法。
- 【請求項 3 6】 40
- 請求項 1 において、前記合金が平均サイズで 4 0 0 n m 未満の二次 M X 粒子を有する方法。
- 【請求項 3 7】
- 請求項 1 において、前記合金が平均サイズで 2 0 0 n m 未満の二次 M X 粒子を有する方法。
- 【請求項 3 8】
- 請求項 1 において、前記合金が平均サイズで 1 0 0 n m 未満の二次 M X 粒子を有する方法。
- 【請求項 3 9】
- 請求項 1 において、前記合金が平均サイズで 5 0 n m 未満の二次 M X 粒子を有する方法 50

。

【発明の詳細な説明】

【関連出願】

【0001】

これは次のものへの優先権を主張する一部継続出願である。2003年2月7日出願され、整理番号33045.6の米国仮出願第60/445,740号。2003年5月8日出願され、整理番号33045.10の米国出願第10/431,680号。2003年11月12日出願され、整理番号33045.12の米国出願第10/706,154号。すべての開示は引用することによってその開示内容全体を本明細書に含めることとする。

10

【技術分野】

【0002】

この発明は、鉄基で細粒のマルテンサイト系ステンレス鋼に関する。

【背景技術】

【0003】

従来のマルテンサイト系ステンレス鋼は、通常、10.5～13%のクロムおよび0.25%以下の炭素を含む。析出硬化形マルテンサイト系ステンレスの品種は、17%以下のクロムを含む。クロムは、固溶体に溶解された時、ステンレス鋼の耐食性を提供する。また、多くのマルテンサイト系ステンレス鋼は、(i)強度を向上させるモリブデン、タングステン、バナジウムおよび/またはニオブのようなフェライト安定化成分、(ii)フェライトの形成を最小限にし、硫黄を除去するニッケルおよびマンガンのようなオーステナイト安定化成分、ならびに(iii)アルミニウムおよびシリコンのような脱酸成分を含む。鋼は、析出硬化形マルテンサイト系ステンレス品種に時々存在する。

20

【0004】

従来のマルテンサイト系ステンレス鋼は、通常、それらの最終形状に熱間加工され、次いで、一定の達成可能な範囲内で、機械的特性、例えば、高強度および良好な靱性のような所望の組み合わせを付与するように熱処理される。従来のマルテンサイト系ステンレス鋼の一般的な熱処理は、約950～1100で鋼を浸漬すること、空冷(「焼きならし」)すること、室温まで油焼入れまたは水焼入れすること、さらに引き続き通常550～750で鋼を焼もどしすることを含む。従来のマルテンサイト系ステンレス鋼の焼もどしは、クロムリッチな炭化物(すなわち、 $M_{23}C_6$)および他の合金炭化物(例えば、 M_6C)としてほぼすべての炭素の析出をもたらす、それらは、体心立方または体心正方のフェライトマトリックス(基地)中のマルテンサイトラス粒界およびそれ以前のオーステナイト粒界で一般に析出する(「M」は、クロム、モリブデンおよび鉄のような様々な金属原子の組み合わせを表わす。)。

30

【0005】

12～13%のCr鋼では、 $M_{23}C_6$ 粒子中の23の金属原子のおよそ18はクロム原子である。したがって、 $M_{23}C_6$ 粒子において析出する6つの炭素原子ごとに、およそ18のクロム原子も析出する(炭素とクロムの原子比率は1:3)。 $M_{23}C_6$ 析出物の体積含有率は、通常、炭素含有率に比例する。したがって、0.21重量%の炭素(約1原子%の炭素に相当)を有する12%のCr鋼では、約3重量%のクロム(～3原子%のクロム)が、 $M_{23}C_6$ 粒子として析出し、マトリックス中の固溶体に溶解した平均約9重量%のクロムを残す。もしこの材料が比較的高温で焼もどしされれば、固溶体(～9%)中に残るクロムは、熱原子拡散により、マトリックス中で均一に分散される。しかし、焼もどし温度が比較的低く、拡散が不活発な場合、 $M_{23}C_6$ 析出物の周りの領域は、粒子からさらに離れている領域よりもクロムの含有率が少ない。固溶体中のクロムのこの不均一な分散は、センシタイゼーション(sensitization, 鋭敏化熱処理)として知られており、ただちに $M_{23}C_6$ 粒子のまわりのクロムの少ない領域で、加速された局所的な腐食を引き起こす場合がある。比較的高い炭素含有率を有する従来の12%のCr鋼のセンシタイゼーションを排除するために、高い焼もどし温度が設定される。しかし、従来の

40

50

マルテンサイト系ステンレス鋼の降伏強度（ 0.2% オフセット）は、高温で焼もどした後に、通常 760 MPa 未満まで下がる。

【0006】

少量の炭素（ < 0.02 重量％）、ならびに比較的多量のニッケルおよびモリブデンのような他の固溶体強化成分を含むいくつかのマルテンサイト系ステンレス鋼が開発されている。これらの低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼は、通常センシタイゼーションの影響を受けにくい、それらは、約 900 MPa までの降伏強度にしか熱処理できない。さらに、これらの鋼は、主に高価なニッケルおよびモリブデンを大量に含有することにより、コストが比較的高い。

【0007】

本発明者に与えられた米国特許第 $5,310,431$ 号（特許文献 1）は、高温での使用のために、鉄基耐腐食性で析出強化され、フェライトが実質的にないマルテンサイト鋼が、 $0.05 \sim 0.1$ の C 、 $8 \sim 12$ の Cr 、 $1 \sim 5$ の Co 、 $0.5 \sim 2.0$ の Ni 、 $0.41 \sim 1.0$ の Mo 、 $0.1 \sim 0.5$ の Ti 、および残部が鉄の組成を有することを開示する。この鋼は、鋼の微細組織が細粒の均一な分散からなり、細粒が非常に密接して置かれ、高温で結晶粒が粗大化しないので、他の耐腐食性のマルテンサイト鋼とは異なる。したがって、この鋼は高温で、分散強化された鋼の優れたクリープ強度と、析出硬化可能な鋼によって付与された成形性の容易さとを兼ね備える。特許文献 1 は、参照してその全体を本明細書に組み入れたものとする。

【特許文献 1】米国特許第 $5,310,431$ 号明細書

【発明の開示】

【0008】

この発明は、熱機械的処理を使用して製造され、結晶粒の粗大化を防止する MX 型析出物の比較的均一な分散により強化された、鉄基細粒マルテンサイト系ステンレス鋼に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

1つの実施形態では、組成（重量％）は、次のとおりである。 $0.05 < C < 0.15$ 、 $7.5 < Cr < 15$ 、 $1 < Ni < 7$ 、 $Co < 10$ 、 $Cu < 5$ 、 $Mn < 5$ 、 $Si < 1.5$ 、 $(Mo + W) < 4$ 、 $0.01 < Ti < 0.75$ 、 $0.135 < (1.17Ti + 0.6Nb + 0.6Zr + 0.31Ta + 0.31Hf) < 1$ 、 $V < 2$ 、 $N < 0.1$ 、 $Al < 0.2$ 、 $(Al + Si + Ti) > 0.01$ 。ここで、残部は鉄と不純物からなるものとする。

【0010】

1つの実施形態では、 7.5% を超え 15% 未満の Cr を有する鉄基合金が提供される。別の実施形態では、 $10.5 \sim 13\%$ の Cr を有する鉄基合金が提供され、本発明による熱機械的処理で反応が引き起こされた時、細粒と引張り特性および衝撃耐久性の優れた組み合わせとを有する。本発明の鋼の機械的特性は、大部分において、細粒の粒度および小さい二次 MX 粒子の粗大化抵抗に起因すると考えられる。これらの微細組織の特徴は、合金の化学組成および熱機械的処理の組み合わせの結果である。適切な合金組成および熱機械的処理は、隙間の溶質の大部分（主に炭素）が、二次 MX 粒子の形態であるように選択される。

【0011】

用語「 MX 粒子」については、 M は金属原子を表わし、 X は格子間原子、すなわち炭素および/または窒素を表し、前記 MX 粒子は炭化物、窒化物または炭窒化物粒子であり得ることが冶金用語として理解される。一般に、2つのタイプの MX 粒子があり、一次（大きいまたは粗い） MX 粒子、および二次（小さいまたは微細な） MX 粒子である。鋼中の一次 MX 粒子は、通常、大きさが約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ （ 500 nm ）よりも大きく、二次（小さいまたは微細な） MX 粒子は、通常、大きさが約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ （ 200 nm ）未満である。異なる金属原子が MX 粒子を形成する条件は、鋼合金の組成に応じて変化する。

10

20

30

40

50

【0012】

本発明では、小さな二次MX粒子は形成されてもよく、ここで、MはTi、Nb、V、Ta、Hf、および/またはZr、XはCおよび/またはNである。1つの実施形態では、MX粒子はTiを使用して形成される。鋼に比較的大量のチタン（他の強度の炭化物形成成分に対して）を加える1つの利点は、硫化マンガン（MnS）または他のタイプの硫化物粒子ではなく、チタン炭化硫化物（ $Ti_4C_2S_2$ ）粒子の形態で、硫黄を取り除くことができるということである。チタン炭化硫化物は、他の硫化物よりも、ある水性の環境中での溶解に対しより強いということが知られており、表面に位置するいくつかの硫化物粒子の溶解は孔食を生じさせるため、チタン炭化硫化物として硫黄含有物が存在する場合、この実施形態の耐孔食性は向上するかもしれない。

10

【0013】

1つの実施形態では、チタンは、ニオブ、バナジウム、タンタル、ジルコニウムおよびハフニウムのような他の合金元素と比較して低価格のため、合金元素として使用される。

【0014】

1つの実施形態では、炭化チタン粒子は他のいくつかのタイプの炭化物粒子よりも大きな熱力学的安定性を有しており、したがって、最終的により良好な機械的特性をもたらすような高い熱間加工温度で粒を固定する（pinning）上でさらに有効となりうることから、チタンが合金元素として使用される。

【0015】

別の実施形態では、微細MX粒子の再結晶および析出は、熱機械的処理のプロセスの間に、実質的に同時に、すなわちほとんど同時に引き起こされる。この実施形態では、熱機械的処理は、適切なオーステナイト化温度で鋼を浸漬してほとんどのMX粒子を溶解すること、ならびに、付与される歪、熱間加工温度および残部の化学的性質により二次MX析出と再結晶の両方が生じる温度で、鋼を熱間加工することを含む。この実施形態では、少なくとも約0.15（15%）の真歪が機械的に適用されれば、熱機械的処理は約1000を超える温度で行われる。

20

【0016】

ある温度で、歪が増加するとともに再結晶反応速度も増加する（平べったくなること（pancaking）を防ぐのに十分な高い温度で歪が適用されると仮定して）ことが観察された。不十分な歪が付与される、および/または熱変形が十分に高い温度で適用されない場合でも、MX析出物が発生することもあるが、十分な再結晶はしないであろう。十分に大きな体積含有率かつ数密度の微細MX析出物を同時に、またはほぼ同時に形成することによって再結晶が始まり、次の熱間加工中、およびその熱間加工の後の粒成長も限定される可能性があることがわかっている。それらの結晶粒は、小さい等軸結晶粒として再結晶し、微細二次MX析出物は、後の粒成長を抑制し、その結果、最終生成物の広範囲に小さい等軸結晶粒が存在しうる。1つの実施形態では、ASTM結晶粒度が5以上という細かい粒度は、結果物である鋼に良好な機械的特性を与えるが、その粒度は本発明によって得ることができる。

30

【0017】

合金の化学組成は、熱機械的処理の際、合金中の析出物としての微細MX粒子の大きな体積含有率および大きな数密度を生成するように設計することができる。熱間加工中およびその後形成される析出物は、オーステナイト化の間に存在してもよい大きな溶解しない一次粒子ではなく、二次析出物である。小さな二次析出物は、結晶粒を固定し（pinning）、粒成長を妨げるという点で、大きな一次粒子よりも有効でありうる。

40

【0018】

1つの実施形態では、第二相粒子が、鋼を強化するために使用でき、ここで、前記粒子は、 $M_{2/3}C_6$ および M_6C のようなクロムリッチな炭化物の代わりに、MXタイプ（NaCl結晶構造）である。

【0019】

別の実施形態では、前記二次MX粒子は、一般に転位上に析出し、比較的均一な析出分

50

散をもたらす。この実施形態では、析出分散は比較的均一である。

【0020】

別の実施形態では、小さなM X粒子は、熱機械的処理中に新しく形成された（再結晶した）結晶粒の成長を制限する。本発明の鋼では、微細組織（熱間加工による）中の、体積含有率および数密度が比較的大きい微細M X粒子の存在が、高い熱間加工温度のもとでさえ再結晶した結晶粒の成長を妨げ、その結果、細粒組織を室温まで保持することに寄与する。この実施形態は、特別に設計されたマルテンサイト系ステンレス鋼の組成に併せて制御された熱機械的処理を利用して、粒成長を制限し、かつ靱性を向上する。

【0021】

別の実施形態では、本発明の鋼（適切な熱機械的処理後）は、過度の粒成長をもたらさずに、比較的高い浸漬温度で続いてオーステナイト化することができる。この実施形態では、M X粒子は、中間温度（約1150以下）で、粗大化せずあまり溶解しない。

【0022】

鋼のクリープ強度は、一般に粒度が減少するとともに減少する。したがって、1つの実施形態では、本発明の鋼のクリープ強度は、その細かい粒度により、粒度が大きい場合と同じくらい高いとは期待できない。この実施形態では、本発明の鋼は、一般にクリープが問題となると認められる温度、すなわち、鋼の絶対融解温度の2分の1を超える温度（ $T/T_m > 0.5$ ）で、特に耐クリープ性であるとは期待できない。

【0023】

別の実施形態では、本発明の鋼は、管材料、棒、プレート、ワイヤー、油およびガス産業用の他の製品、優れた機械的特性と良好な耐食性との組み合わせを要求する他の製品に使用することができる。

【0024】

驚くべきことに、綿密にバランスのとられた組成を有するマルテンサイト系ステンレス鋼に、適切に熱機械的処理（TMT）を適用することによって、室温で良好な引張り特性を示し、低温での高い衝撃耐久性および高温での良好な耐食性を示す細粒微細組織が形成されることが分かっている。

【0025】

1つの実施形態では、マルテンサイト系ステンレス鋼の化学成分は、下記の1つ以上を実現するように調整することができる。（i）適切な耐食性を提供すること、（ii）高いオーステナイト化温度でフェライトの形成を防ぐまたは最小限にすること、（iii）室温下での残留オーステナイトの存在を妨げるまたは最小限にすること、（iv）M Xタイプの粒子として析出する十分な量の炭素および強度の炭化物形成成分を含むこと、（v）十分に脱酸すること、および/または（vi）比較的清浄にすること（不純物を最小限にする）。本発明による熱機械的処理は、下記の1つ以上の状態が生じるように、十分に高い温度および十分に高い真歪で、加工中の製品の全体にわたって比較的均一に適用することができる。（i）ほとんどの微細組織が、再結晶し、小さな等軸結晶粒をもたらす、および/または（ii）転位密度が増加し、それによって、M X粒子核形成部位を提供する。

【0026】

1つの実施形態における、鋼の化学成分および熱機械的処理の適切な設計を、より詳細に以下に説明する。

【0027】

次の6つの群から成分を選択すると、所望の結果が得るのが容易になる。

【0028】

1．強度の炭化物/窒化物形成成分（Ti、Nb、V、Hf、ZrおよびTa）

【0029】

この実施形態では、熱力学的に安定した粒子として格子間の溶質（炭素および窒素）を析出し、それらの体積含有率を最大限にすることが望ましい。すべての強度の炭化物/窒化物形成成分が、それらのコスト、有効性、非金属の介在物形成に対する影響、またはそ

10

20

30

40

50

れぞれの炭化物、窒化物および／または炭窒化物の熱力学的安定性の点において、同等であるとは限らない。これらの検討を前提として、炭化チタンは、この実施形態の鋼で使用するのに好ましい粒子であることがわかっている。しかし、チタンは、望ましくない一次窒化チタン粒子も形成するので、窒化物形成を制限するための合金の化学組成を提供する試みがなされる。

【0030】

チタンのように、Nb、Ta、ZrおよびHfも、高い熱力学的安定性を備えた炭化物および窒化物を形成し、したがって、適正量で使用される場合、単独またはTiとの組み合わせで、この実施形態の一定の態様から外れずに使用することができる。バナジウム窒化物も、比較的高い熱力学的安定性を有するが、バナジウム炭化物は有さない。バナジウム窒化物粒子も、この実施形態の一定の態様から外れずに使用することが可能である。しかし、V、Ta、Zr、HfおよびNbは、Tiよりも高価であるため、一般にはTiほど望ましくない。さらに、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、バナジウムおよびハフニウムは、チタンが $Ti_4C_2S_2$ の形態で行うように、望ましい含有物として硫黄を除去しなくてもよい。別の実施形態では、上述のさまざまな強度の炭化物形成成分の1つ以上の組み合わせは、二次MX粒子を形成するために使用できる。

【0031】

熱機械的処理の一部は、熱間加工によって機械的に合金を歪ませる前に、高い温度で合金を浸漬することを含む。そのような熱間加工に先立って浸漬する間の目的が2つある。
(i) ほとんどの強度の炭化物／窒化物形成成分は、固溶体に溶解されるべきであり、
(ii) 温度は、熱間加工中に微細組織の再結晶を促進するように材料全体にわたって十分に高くするべきである。1つの実施形態では、前記浸漬温度は、ほぼMX分解温度であるべきであり、バルク合金中のM（強度の炭化物形成金属原子）およびX（Cおよび／またはN原子）の量に依存しており、すなわち例えばMX分解温度の約20以下である。溶解しない一次MX粒子の量は、最良の機械的特性を達成するために最小限にされるべきである。そのような最小化は、合金の化学組成の設計に関して考慮されている。鋼は、強度の炭化物形成成分の均質な分散をもたらすのに十分な期間、例えば、約1時間、浸漬温度で維持されるべきである。強度の炭化物形成成分と格子間の溶質成分（炭素および窒素）との間の所望の原子の化学量論組成は、MX析出物の形成を促進するために、およそ1:1であるべきである。この実施形態では、化学組成は、過度のコストなしで窒化物形成を最小限にする（窒素を制限することによって）ように、例えば、溶液中で約0.1重量%未満にするように、設計される。

【0032】

1つの実施形態では、二次MX粒子の所望の強度レベルおよび体積含有率を達成するために、Tiおよび他の強度の炭化物形成成分（ジルコニウム、ニオブ、タンタルおよびハフニウム）の合計量は、約0.135原子%以上約1.0原子%未満の範囲にしなければならない。強度の炭化物形成成分Ti、Nb、Zr、TaおよびHfの量がこの範囲であれば、再結晶の後に新しく形成された結晶粒を有効に固定するのに十分である。冶金用語「pin（固定する）」は、結晶粒界にある粒子が、結晶粒界の移行に抵抗するために粒子／基底／粒界系のエネルギーを十分に低減し、それにより粒成長を妨げる現象について説明するために使用される。十分に高いMX体積含有率は、再結晶中およびその後、粒成長反応速度を低減する。強度の炭化物形成成分Ti、Nb、Zr、TaおよびHfの量は、最適化された機械的特性をもたらす。別の実施形態では、約0.01重量%以上約0.75重量%未満のチタンは、例えば、 $Ti_4C_2S_2$ として硫黄の除去を促進するために存在するが、一次MX粒子の形成を最小限にする。

【0033】

別の実施形態では、チタン、ニオブ、ジルコニウム、タンタルおよびハフニウムの原子割合は、各元素の重量割合に次の倍数を掛けることにより規定してもよい。それぞれ、約1.17（Ti）、約0.6（Nb）、約0.6（Zr）、約0.31（Ta）および0.31（Hf）。

10

20

30

40

50

【0034】

別の実施形態で、バナジウムおよびニオブ（コロンビウムとしても知られている）が存在する場合、フェライト形成を防ぐために、Vは、約2重量%未満、例えば、約0.9重量%未満に限定されるべきであり、Nbは約1.7%未満に、例えば1重量%未満に限定されるべきである。

【0035】

2. 格子間の溶質成分（CとN）

【0036】

別の実施形態では、炭素および窒素の量は、強度の炭化物（および窒化物）形成成分の量に依存し、M：Xは、1：1の原子の化学量論組成に近似するべきである。チタン、ジルコニウム、ニオブ、ハフニウムおよび/またはタンタルの存在に対し、窒素含有率は、一次窒化物粒子（含有物）の形成を最小限にするために、比較的低くしておくべきであり、そうすると非常に高い浸漬温度でさえあまり溶解しない。窒素含有率を制限する適切な1つの方法は、真空誘導を利用して、鋼を溶かすことである。真空誘導溶解を利用すると、窒素含有率は、約0.02重量%未満に限定することができる。別の実施形態では、鋼は、アーク炉を利用して空気中で溶解してもよい。クロム含有率が増加するに伴って、溶鋼中の窒素可溶性は増加するので、空気溶解は、約0.05重量%またはそれ以上の窒素含有率をもたらす。別の実施形態では、窒素レベルは、約0.1重量%未満、例えば、約0.065重量%未満である。別の実施形態では、少なくとも約0.05重量%で、かつ約0.15重量%未満の炭素が、例えば、二次MX粒子（主にMC粒子）の所望の体積含有率を達成するために存在するべきである。任意に、この実施形態では、窒素含有率を約0.1重量%未満に限定してもよい。

【0037】

3. 炭化物非形成オーステナイト安定化成分（Ni、Mn、CoおよびCu）ならびにフェライト安定化成分（Si、MoおよびW）

【0038】

1つの実施形態では、十分な量のオーステナイト安定化成分が、浸漬（オーステナイト化）の間に十分にオーステナイトの組織を維持するために存在し、それによって、フェライトが同時に存在することを最小限にするかまたは妨げる。

【0039】

1つの実施形態では、ニッケルは、フェライトの形成を最小限にするために加えられた一次の析出ししないオーステナイト安定化成分であり、任意に、マンガンが、二次の析出ししないオーステナイト安定化成分として存在してもよい（従来の鋼では、Mnも硫黄を取り除く）。ニッケルとマンガンの両方が、Ac1温度を低減する役目をしてよい。任意に、モリブデン、タングステンおよびシリコンのようなフェライト安定化成分も、鋼中に存在してもよく、Ac1温度を上げ、および/または固溶体強化により強度を向上させる役目をする。1つの実施形態において、モリブデンは、一定の環境での鋼の耐孔食性を増強し、一方、別の実施形態では、シリコンは、耐食性を向上させ、強力な脱酸素剤となる。

【0040】

Ac1温度（より低い臨界温度としても知られている）は、マルテンサイト、ベイナイト、またはフェライト組織（体心立方または体心正方）を有する鋼が、室温から加熱することでオーステナイト（面心立方）に変態し始める温度である。一般に、Ac1温度は、マルテンサイトの鋼を有効に焼もどしする（オーステナイトを再形成させることなく、その後、室温に冷却して、マルテンサイトに変態させることができる）最高温度を定義する。オーステナイト安定化成分は、通常、Ac1温度を下げ、一方、フェライト安定化成分は、一般にそれを上げる。比較的高温で鋼を焼もどしすることが望まれる状況（例えば、溶接後熱処理中は、溶接物の硬度を制限しなければならない）が存在するので、1つの実施形態では、Ac1温度は比較的高く維持される。

【0041】

別の実施形態では、最小量の フェライトを有する、または フェライトがない微細組織が形成される。 フェライトの存在を最小限にするために、次の関係を満足するべきである。

$$NI > CR - 7$$

ここで、 NI = ニッケル当量 = $Ni + 0.11Mn - 0.0086Mn^2 + 0.41Co + 0.44Cu + 18.4N + 24.5C$ (N と C は、オーステナイト化温度での溶体中の量である)、 CR = クロム当量 = $Cr + 1.21Mo + 2.27V + 0.72W + 2.2Ti + 0.14Nb + 0.21Ta + 2.48Al$ 、すべての成分の量が、重量パーセントで表される。

【0042】

A_{c1} 温度および フェライトの存在は、主に鋼中のフェライト安定化成分およびオーステナイト安定化成分のバランスによって決定され、以下のように予測できる。

$$A_{c1} () = 760 - 5Co - 30N - 25Mn + 10W + 25Si + 25Mo + 50V$$

ここで、すべての成分の量が、重量パーセントで表される。

【0043】

別の実施形態では、オーステナイト安定化成分とフェライト安定化成分との間の適切な全体バランスが満足され、 フェライトの形成を最小限にするか、回避する一方で、 A_{c1} 温度を比較的高くしておくために、以下のように個々の成分に対する限定も確立される。

【0044】

1つの実施形態では、少なくとも、約1～7重量%のニッケル、例えば、約1.5～5重量%のニッケルが、 フェライトの形成を防ぎ、かつ A_{c1} 温度が過度に低下するのを制限するために存在する。別の実施形態では、少なくとも約1～5重量%のマンガンが、 A_{c1} 温度の過度の低下を制限するために存在する。より低いニッケルレベルでは、高いオーステナイト化温度でオーステナイト組織を十分に維持するために、大量のマンガンまたは他のオーステナイト安定化成分が必要であることが理解されるであろう。さらに、比較的多量のフェライト安定化成分（例えば、モリブデン）が存在するなら、指定された（例えば5～7%）上限値の範囲中のニッケルは、高い浸漬温度で、十分にオーステナイト組織を維持するために（および フェライト形成を最小限にするために）必要である。

【0045】

1つの実施形態では、成分コバルトが、コストを最小限にし、かつできるだけ高い A_{c1} 温度を維持するために、約10重量%未満、例えば、約4重量%未満である。別の実施形態では、コストを最小限にし、かつできるだけ高い A_{c1} 温度を維持するために、銅が、約5重量%未満、例えば、約1.2重量%未満に限定される。

【0046】

別の実施形態では、フェライト安定化成分をあまりにも多く添加すると フェライト形成を促進して機械的特性が低下することから、モリブデンとタングステンとの合計は、約4重量%未満に限定され、一方、シリコンは、約1.5重量%未満、例えば、約1重量%未満に限定される。

【0047】

4. 耐食性 (Cr)

【0048】

大気腐食および水溶液（炭酸）に溶解された二酸化炭素 (CO_2) からの腐食に対する良好な耐性のため、鋼は、適正量のクロムを含むべきである。一般的な耐食性は、典型的には鋼中のクロムレベルに比例する。適切な耐食性のためには、最小でもクロム含有率が約7.5重量%より大きくなることが望ましい。しかし、浸漬温度で フェライトのない組織を維持するために、クロムは15重量%までに限定されるべきである。

【0049】

5. 不純物除去 (Al 、 Si 、 Ce 、 Ca 、 Y 、 Mg 、 La 、 Be 、 B 、 Sc)

【0050】

酸素を取り除くための成分の適正量には、アルミニウムおよびシリコンの量も含めるべきである。チタンは、酸素を取り除くためにも使用できるが、アルミニウムおよび/またはシリコンの代わりに使用されるのであれば、チタンの使用は比較的高くつく。とはいえ、本発明の合金中の合金元素としてのチタンの使用は、Alを望ましい酸素ゲッターとする。希土類元素セリウムおよびランタンも加えてよいが、必要ではない。したがって、アルミニウム、シリコンおよびチタンの合計は、少なくとも0.01重量%であるべきである。Alの合計量は、0.2重量%未満に限定されるべきであり、一方、セリウム、カルシウム、イットリウム、マグネシウム、ランタン、ホウ素、スカンジウムおよびベリリウムが、それぞれ0.1重量%未満に限定されるべきであり、さもなければ、機械的特性が低下する。

10

【0051】

6. 不純物 (S、P、Sn、Sb、Pb、O)

【0052】

1つの実施形態では、適切な靱性と機械的特性の良好な組み合わせとを維持するために、硫黄が、約0.05重量%未満、例えば、約0.03重量%未満に限定される。別の実施形態では、燐が約0.1重量%未満に限定される。別の実施形態では、錫、アンチモン、鉛および酸素を含む他のすべての不純物が、それぞれ、約0.1重量%未満、例えば、約0.05重量%未満に限定されるべきである。

【0053】

熱機械的処理

20

【0054】

熱機械的処理の目的は、熱間加工中に微細組織を再結晶させ、室温に冷却された後、微細な等軸微細組織が得られるよう、新しく再結晶した結晶粒の粒界を固定するために、微細なMX粒子を均一に分散させて析出させることである。1つの実施形態では、効率よく熱機械的処理を実行するために、完全または完全に近い再結晶が、熱間加工プロセスの間に生じるように、再結晶反応速度は、十分に迅速であるべきである。一般に、再結晶反応速度は、低温よりも高温においてより迅速である。再結晶が、鋼に付与された熱間加工の所定量に対して緩慢なら、後の結晶粒形態は「平べったい (pancaked) もの」(大きな結晶粒アスペクト比)であってもよく、機械的特性が低下してもよい。1つの実施形態では、熱機械的処理の目的は、クリープ強度を高めるためではない。再結晶後に等軸細粒を得る際、室温に冷却することで小さな結晶粒が著しく成長することは、防がれる、または妨げられるべきである。

30

【0055】

1つの実施形態では、鋼は熱間加工中に、微細なMX粒子の析出を通じて小さな結晶粒を達成する。そうすることによって、熱間加工中に形成された小さな等軸の結晶粒組織は、一般に低温まで保持される。このように、この実施形態では、微細なMX粒子の析出を提供する化学成分および熱機械的処理の組み合わせは、細粒マルテンサイト系ステンレス鋼を製造するために一義的に組み合わせられる。MX粒子は結晶粒粗大化を防止するので、鋼が室温に冷却された後、あまり粒成長なく約1150℃までの温度に再加熱することができる(オーステナイト化)。細粒の微細組織が熱機械的処理により形成された後、比較的高温で再オーステナイト化され、さらに焼もどしされた後でさえ、この実施形態の鋼は、引張り特性と靱性の組み合わせを保持する。

40

【0056】

本発明の1つの態様による熱機械的処理の別の実施形態の追加の詳細を、以下に記載する。

【0057】

本合金の再結晶反応速度は、主として3つの熱間加工パラメーター、すなわち、変形温度、開始時のオーステナイトの粒度および真歪によって決定される。他の要因、例えば、歪速度は、影響がより少ないと分かった。この実施形態の鋼では、開始時のオーステナイ

50

ト結晶粒度は、主に浸漬温度と、浸漬時間と、強度の炭化物および窒化物形成成分の存在量によって決定される。

【 0 0 5 8 】

従来のマルテンサイト系ステンレス鋼が十分に高い温度および十分に大きな真歪で熱間加工されると、再結晶が生じる。（温度が十分に高くないか、歪があまり大きくないか、または、開始時の粒度があまりに大きいと、平べったくなる）。次いで、新しく形成された再結晶粒が成長し、熱間加工温度が高いほど、粒成長は速い。従来のマルテンサイト系ステンレス鋼では、微細な第二相粒子の体積含有率および数密度があまりに小さく、成長結晶粒を有効に固定することができないとき、粒成長が生じることは知られていた。

【 0 0 5 9 】

この実施形態では、再結晶の後の粒成長は、熱間加工中に析出する小さい二次 M X 粒子の存在が誘発されることにより制限される。1つの実施形態では、熱間加工温度は、約 1 0 0 0 よりも大きい。別の実施形態では、真歪は、再結晶が合理的な時間（典型的な開始時のオーステナイト結晶粒度に対し）内に発生するように、および転移密度が二次 M X 粒子の析出物を促進するのに十分な大きさであるように、約 1 5 % (0 . 1 5) よりも大きい。

【 0 0 6 0 】

1つの実施形態では、良好な機械的特性を有する細粒マルテンサイト系ステンレス鋼を製造する方法を開示し、それは次のものを含む。

(i) 適正量の炭素および強度の炭化物形成成分を選択して、再結晶中および再結晶後に、新しく形成された結晶粒の成長反応速度を有効に低減するために、二次 M X 析出物の十分な体積含有率および数密度を提供する。(i i) 析出しないオーステナイトおよびフェライト安定化成分の量の平衡を保ち、室温でマルテンサイトに変態するオーステナイト組織を、高温で維持する（残留オーステナイトまたはフェライトが大量に存在しない）。(i i i) 耐食性のために適切なクロムを適正量加える。(i v) 十分な量の脱酸成分および不純物除去成分を加える。(v) 微細組織を再結晶させて細かい粒度の結晶を形成する。(v i) 熱機械的処理によって微細な M X 粒子を析出する。(v i i) ステンレス鋼を室温に冷却する。

【 0 0 6 1 】

1つの実施形態では、A S T M結晶粒度が少なくとも5であり、約 0 . 5 % (重量 %) 以下の C、少なくとも約 5 % の C r、少なくとも約 0 . 5 % の N i、約 1 5 % 以下の C o、約 8 % 以下の C u、約 8 % 以下の M n、約 4 % 以下の S i、約 6 % 以下の (M o + W)、約 1 . 5 % 以下の T i、約 3 % 以下の V、約 0 . 5 % 以下の A l および少なくとも約 4 0 % の F e を含むマルテンサイト系合金を開示する。別の実施形態では、合金は少なくとも約 0 . 0 0 5 % (A l + S i + T i) を含む。別の実施形態では、合金は約 0 . 3 % 以下の C を含む。別の実施形態では、合金は約 0 . 1 5 % 以下の C を含む。別の実施形態では、合金は約 0 . 0 5 ~ 0 . 1 5 の C を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 7 . 5 % の C r を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 1 0 % の C r を含む。別の実施形態では、合金は約 7 . 5 ~ 1 5 % の C r を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 1 % の N i を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 2 % の N i を含む。別の実施形態では、合金は約 1 ~ 7 % の N i を含む。別の実施形態では、合金は約 1 0 % 以下の C o を含む。別の実施形態では、合金は約 7 . 5 % 以下の C o を含む。別の実施形態では、合金は約 5 % 以下の C o を含む。別の実施形態では、合金は約 5 % 以下の C u を含む。別の実施形態では、合金は約 3 % 以下の C u を含む。別の実施形態では、合金は約 1 % 以下の C u を含む。別の実施形態では、合金は約 5 % 以下の M n を含む。別の実施形態では、合金は約 3 % 以下の M n を含む。別の実施形態では、合金は約 1 % 以下の M n を含む。別の実施形態では、合金は約 2 % 以下の S i を含む。別の実施形態では、合金は約 1 . 5 % 以下の S i を含む。別の実施形態では、合金は約 1 % 以下の S i を含む。別の実施形態では、合金は約 4 % 以下の (M o + W) を含む。別の実施形態では、合金は約 3 % 以下の (M o + W) を含む。別の実施形態では、合金は約 2 % 以下の (M o + W) を含む。

10

20

30

40

50

別の実施形態では、合金は約 0.75% 以下の Ti を含む。別の実施形態では、合金は約 0.5% 以下の Ti を含む。別の実施形態では、合金は約 0.01 ~ 0.75% の Ti を含む。別の実施形態では、合金は約 2% 以下の V を含む。別の実施形態では、合金は約 1% 以下の V を含む。別の実施形態では、合金は約 0.5% 以下の V を含む。別の実施形態では、合金は約 0.2% 以下の Al を含む。別の実施形態では、合金は約 0.1% 以下の Al を含む。別の実施形態では、合金は約 0.05% 以下の Al を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 50% の Fe を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 60% の Fe を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 80% の Fe を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 0.01% の (Al + Si + Ti) を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 0.02% の (Al + Si + Ti) を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 0.04% の (Al + Si + Ti) を含む。別の実施形態では、合金は ASTM 結晶粒度が少なくとも 7 である。別の実施形態では、合金は ASTM 結晶粒度が少なくとも 10 である。別の実施形態では、合金は、ASTM 結晶粒度が少なくとも 12 である。別の実施形態では、合金は、平均サイズが約 400 nm 未満の二次 MX 粒子を含む。別の実施形態では、合金は、平均サイズが約 200 nm 未満の二次 MX 粒子を含む。別の実施形態では、合金は、平均サイズが約 100 nm 未満の二次 MX 粒子を含む。別の実施形態では、合金は、平均サイズが約 50 nm 未満の二次 MX 粒子を含む。別の実施形態では、合金は 500 ~ 820 の Ac1 温度を含む。別の実施形態では、合金は熱間加工されている。別の実施形態では、合金は圧延されている。別の実施形態では、合金は鍛造されている。別の実施形態では、合金は 5% 未満の銅、5% 未満のマンガン、1.5% 未満のシリコン、2% 未満のジルコニウム、4% 未満のタンタル、4% 未満のハフニウム、1% 未満のニオブ、2% 未満のバナジウム、各 0.1% 未満の、アルミニウム、セリウム、マグネシウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ベリリウムおよびホウ素、各 0.02% 未満、総重量で 0.1 パーセント未満の硫黄、燐、錫、アンチモンおよび酸素を含む。別の実施形態では、合金は、5.0% から 14.5% の Cr + Ni を含む。別の実施形態では、合金は、4% 未満の W + Si + Mo を含む。別の実施形態では、合金は式 $0.135 < 1.17Ti + 0.6Nb + 0.6Zr + 0.31Ta + 0.31Hf < 1.0$ を満たす。別の実施形態では、合金は 40 体積% 未満の フェライトを含む。

【0062】

1 つの実施形態では、約 0.5% (重量%) 以下の C、少なくとも約 5% の Cr、少なくとも約 0.5% の Ni、約 15% 以下の Co、約 8% 以下の Cu、約 8% 以下の Mn、約 4% 以下の Si、約 6% 以下の (Mo + W)、約 1.5% 以下の Ti、約 3% 以下の V、約 0.5% 以下の Al、少なくとも約 40% の Fe を含む合金を用意すること、約 800 よりも高い温度で前記合金を熱間加工して、約 0.075 (7.5%) よりも大きい真歪を付与すること、および前記合金を室温に冷却して、細粒マルテンサイトの微細組織を得ることを含む、合金を製造する方法が開示される。別の実施形態では、前記方法は、また熱機械的に、少なくとも約 800 の温度でオーステナイト化することにより、合金を処理することを含む。別の実施形態では、熱間加工温度は少なくとも約 900 である。別の実施形態では、熱間加工温度は少なくとも約 1000 である。別の実施形態では、熱間加工温度は少なくとも約 1200 である。別の実施形態では、真歪は約 0.10 (10%) よりも大きい。別の実施形態では、真歪は約 0.15 (15%) よりも大きい。別の実施形態では、真歪は約 0.20 (20%) よりも大きい。別の実施形態では、合金は少なくとも約 0.005% (Al + Si + Ti) を含む。別の実施形態では、合金は約 0.3% 以下の C を含む。別の実施形態では、合金は約 0.15% 以下の C を含む。別の実施形態では、合金は約 0.05 ~ 0.15% の C を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 7.5% の Cr を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 10% の Cr を含む。別の実施形態では、合金は約 7.5 ~ 15% の Cr を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 1% の Ni を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 2% の Ni を含む。別の実施形態では、合金は約 1 ~ 7% の Ni を含む。別の実施形態では、合

金は約 10 % 以下の Co を含む。別の実施形態では、合金は約 7.5 % 以下の Co を含む。別の実施形態では、合金は約 5 % 以下の Co を含む。別の実施形態では、合金は約 5 % 以下の Cu を含む。別の実施形態では、合金は約 3 % 以下の Cu を含む。別の実施形態では、合金は約 1 % 以下の Cu を含む。別の実施形態では、合金は約 5 % 以下の Mn を含む。別の実施形態では、合金は約 3 % 以下の Mn を含む。別の実施形態では、合金は約 1 % 以下の Mn を含む。別の実施形態では、合金は約 2 % 以下の Si を含む。別の実施形態では、合金は約 1.5 % 以下の Si を含む。別の実施形態では、合金は、約 1 % 以下の Si を含む。別の実施形態では、合金は約 4 % 以下の (Mo + W) を含む。別の実施形態では、合金は約 3 % 以下の (Mo + W) を含む。別の実施形態では、合金は約 2 % 以下の (Mo + W) を含む。別の実施形態では、合金は、約 0.75 % 以下の Ti を含む。別の実施形態では、合金は約 0.5 % 以下の Ti を含む。別の実施形態では、約 0.01 ~ 0.75 % の Ti を含む。別の実施形態では、合金は約 2 % 以下の V を含む。別の実施形態では、合金は約 1 % 以下の V を含む。別の実施形態では、合金は約 0.5 % 以下の V を含む。別の実施形態では、合金は約 0.2 % 以下の Al を含む。別の実施形態では、合金は約 0.1 % 以下の Al を含む。別の実施形態では、合金は約 0.05 % 以下の Al を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 50 % の Fe を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 60 % の Fe を含む。別の実施形態では、少なくとも約 80 % の Fe を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 0.01 % の (Al + Si + Ti) を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 0.02 % の (Al + Si + Ti) を含む。別の実施形態では、合金は少なくとも約 0.04 % の (Al + Si + Ti) を含む。別の実施形態では、合金は ASTM 結晶粒度が少なくとも 5 である。別の実施形態では、合金は ASTM 結晶粒度が少なくとも 7 である。別の実施形態では、合金は ASTM 結晶粒度が少なくとも 10 である。別の実施形態では、合金は ASTM 結晶粒度が少なくとも 12 である。別の実施形態では、合金は、平均サイズが約 400 nm 未満の二次 MX 粒子を含む。別の実施形態では、合金は、平均サイズが約 200 nm 未満の二次 MX 粒子を含む。別の実施形態では、合金は、平均サイズが約 100 nm 未満の二次 MX 粒子を含む。別の実施形態では、合金は、平均サイズが約 50 nm 未満の二次 MX 粒子を含む。

【0063】

1 つの実施形態では、ASTM 結晶粒度が 5 以上である細粒鉄基合金であって、約 0.09 (重量) % の C、約 10.7 % の Cr、約 2.9 % の Ni、約 0.4 % の Mn、約 0.5 % の Mo、約 0.15 % の Si、約 0.04 % の Al、約 0.25 % の Ti、約 0.12 % の V、約 0.06 % の Nb、約 0.002 % の B、および実質的に鉄と不純物である残部を含む細粒鉄基合金を開示する。別の実施形態では、細粒鉄基合金を製造する方法であって、前記鉄基合金を用意すること、1000 を超える温度で前記鉄基合金をオーステナイト化することにより、熱機械的に処理すること、1000 を超える温度で前記合金を熱間加工して、約 0.15 (15 %) よりも大きい真歪を付与すること、前記合金を室温に冷却して ASTM 結晶粒度が 5 以上である細粒マルテンサイト微細組織を得ることを含む方法を開示する。

【0064】

1 つの実施形態では、鉄基合金を含む製造物であって、前記合金が少なくとも約 5 の ASTM 粒度を有し、前記合金が、約 0.5 (重量) % 未満の C、少なくとも約 5 % の Cr、少なくとも約 0.5 % の Ni、約 15 % 以下の Co、約 8 % 以下の Cu、約 8 % 以下の Mn、約 4 % 以下の Si、約 6 % 以下の (Mo + W)、約 1.5 % 以下の Ti、約 3 % 以下の V、約 0.5 % 以下の Al、および少なくとも約 40 % の Fe を含む製造物を開示する。別の実施形態では、前記合金は鑄造されている。別の実施形態では、前記合金は鍛造されている。別の実施形態では、前記合金は熱間加工されている。別の実施形態では、前記合金は圧延されている。別の実施形態では、前記製造物は化学工業または石油化学工業で使用する。別の実施形態では、前記製造物は、ボイラー管、蒸気ヘッダー、タービンローター、タービンブレード、クラッド材、ガスタービンディスクおよびガスタービン構成要素の一群から選ばれた一つである。別の実施形態では、前記製造物は管状部材を含む

。別の実施形態では、前記製造物はボーリング孔に取り付けられる管状部材を含む。

【実施例 1】

【0065】

以下の組成（重量％）を有し、高強度および高靱性と良好な耐食性とを有する細かい粒度の鉄基合金。

C については $0.05 < C < 0.15$ 、Cr については $7.5 < Cr < 15$ 、Ni については $1 < Ni < 7$ 、Co については $Co < 10$ 、Cu については $Cu < 5$ 、Mn については $Mn < 5$ 、Si については $Si < 1.5$ 、W、Mo については $(W + Mo) < 4$ 、Ti については $0 < Ti < 0.75$ 、Ti、Nb、Zr、Ta、Hf については $0.135 < (1.17Ti + 0.6Nb + 0.6Zr + 0.31Ta + 0.31Hf) < 1$ 、V については $V < 2$ 、N については $N < 0.1$ 、Al については $Al < 0.2$ 、Al、Si、Ti については $(Al + Si + Ti) > 0.01$ 、B、Ce、Mg、Sc、Y、La、Be、Ca についてはそれぞれ 0.1 未満、P については $P < 0.1$ 、S については $S < 0.05$ 、Sb、Sn、O、Pb についてはそれぞれ 0.1 未満、および他の不純物と実質的に鉄である残部。

【0066】

1つの実施形態によって、細粒微細組織を形成するために、合金は熱機械的に処理される。熱機械的処理の1つの実施形態は、組織が、合金全体にわたってほとんど面心立方（オーステナイト）であるように、合金を15cmの厚いスラブの形で、1230 で2時間浸漬することを含む。スラブは、可逆圧延機上で1230 ~ 1150 の温度により熱間加工され、その間1回の通過当たり0.22 ~ 0.24の真歪を付与されて微細組織を再結晶させる。生じたプレートは、次いで、マルテンサイトに変態するように、室温に空冷される。指定の合金に適用された前記熱機械的処理は、ASTM結晶粒度が5以上となる微細な結晶粒で、全体にマルテンサイトである微細組織をもたらす。参考のために、ASTM粒度No. 5のサンプルを、図1に示す。

【0067】

図1は、ASTM粒度No. 5の参照例を示す。示された例（ナイトルエッチング；画像倍率：100倍）の粒度No. を計算すると4.98である。

【0068】

ASTM結晶粒度は、以下のように計算することができる。

$$N(0.01 \text{ インチ})^2 = N(0.0645 \text{ mm}^2) = 2^{n-1}$$

ここで、「N」は、0.0645の mm^2 （100倍での1 インチ^2 ）の実際の領域で観察される結晶粒の数、「n」は、結晶粒度である。（注：= 100倍での1 $\text{インチ} \times 1 \text{インチ}$ の領域 = 0.0001 インチ^2 = 0.0654 mm^2 ）

【0069】

熱機械的処理の熱間加工態様は、棒、ロッド、シートおよびプレート、開放ダイス、密閉型ダイスを製造する従来の圧延機、または鍛造された部品を製造するための回転式鍛造プレスおよびハンマーの使用、ならびにマンネスマン穿孔、マルチパス、心棒および/もしくは延伸収縮圧延機またはシームレスチューブおよびパイプを製造するために使用される同等の装置の使用など、種々の方法を通じて、記載のように利用することができる。

【0070】

1つの実施形態では、高温の間、加工中の工作物に、比較的大量で均一の真歪を付与するために、1つ以上のタイプの熱間加工が使用される。工作物は、それが冷えるたびに繰り返し熱間加工してもよいが、温度が約1000 未満に低減する場合、熱間加工を止めるべきであり、そうでなければ、平べったくなり、機械的特性が低下するおそれがある。

【0071】

別の実施形態では、熱機械的処理の後、合金は、続いて熱処理してもよい。この特許出願の目的のために、ここで使用されるように用語「熱処理」は、上述された熱機械的処理と同じではない。より正確に言えば、「熱処理」は、部品が形成された後、すなわち、熱機械的に処理され、マルテンサイト終了温度以下の温度に冷却されて、細粒マルテンサイ

10

20

30

40

50

ト系ステンレス鋼製品を形成した後、適用されるプロセスを指す。特に、鋼の熱処理は、焼もどし、オーステナイト化、焼入れおよび焼もどし、焼きならしおよび焼もどし、焼きならし、ならびにオーステナイト化および焼入れを含む。ここに開示された技術を利用する商用製品を製造するために、表面の質および寸法公差のような製品の品質問題についても適切に対処されるべきことは言うまでもない。

【実施例 2】

【0072】

第2の実施例は、以下のように、同様の組成を有する2つのheatに対し、異なる熱機械的処理が施されたものである。各heatの組成は、表1に示される。heat（鋼のサンプル）1703は、丸棒に伸ばされ、一方、heat 4553は、丸棒に鍛造された。それぞれのプロセスで異なる熱機械的処理を使用した。熱間加工中に約15%未満の真歪を適用することによりheat 4553から棒が製造され、約15%よりも大きな真歪を適用して圧延することにより、heat 1703から棒が製造された。真歪 s は $\ln(L/L_0)$ として定義され、ここで、「 L 」は熱間加工後の長さ、「 L_0 」は熱間加工前の長さ（元の長さ）である。同様に、真歪を計算するために、断面積を使用することができる。この場合、 $s = \ln(A_0/A)$ となり、ここで、「 A 」は熱間加工後の断面積、「 A_0 」は熱間加工の前の断面積である。そして、変形が均一で、仮定する塑性変形が体積を一定に保ったまま生じるなら、 $A = (A_0 L_0)/L$ となる。例えば、工作物の断面積が、圧延前 10 cm^2 、圧延通過後に 8 cm^2 であるなら、 $\ln(10/8) = 0.223(22.3\%)$ の真歪が付与されたことになる。両方の鋼のサンプルの機械的特性が決定され、表2に示される。両サンプルは、ほぼ同じ降伏強度、最大抗張力および伸長を有するが、heat 1703は、heat 1703上で行なわれた衝撃耐久性テストがheat 4554と比較して低温で行われたという事実にもかかわらず、heat 4553よりもはるかに大きなシャルピーV字型ノッチ衝撃エネルギーを示す（-29 対 +24）。これらのデータは、本実施例の鋼において、細粒微細組織を形成するために適切な熱機械的処理が使用される場合、高強度および高靱性を達成することができることを示す。反対に、不適当な熱処理が適用されれば、生じる粒度は比較的大きく、劣った機械的特性が生じるかもしれない。

【0073】

【表 1】

サンプル#	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	V	Nb	Al	Ti
1703	0.089	10.66	2.38	0.5	0.47	0.15	—	—	0.024	0.37
4553	0.083	10.83	2.42	0.28	0.49	0.20	0.030	0.015	0.0384	0.38

【0074】

【表 2】

サンプル #	降伏強度	最大抗張力	伸長	シャルピーV字型ノッチ特性	
				エネルギー	試験温度
1703	821 MPa	931 MPa	18%	163 J	-29℃
4553	807 MPa	917 MPa	14%	8 J	24℃

【0075】

図2は、15%未満（0.15）の真歪が熱間加工中に適用された鋼の微細組織を示す。顕微鏡写真（Vilellaのエッチング）は、100倍で拡大したものである。近似粒度は、ASTM No. 3（粗粒）である。

【0076】

図3は、15%以上の真歪が熱間加工中に適用された鋼の微細組織を示す。顕微鏡写真

(Vilellaのエッチング)は、100倍で拡大したものである。近似粒度は、ASTM No. 10(細粒)である。

【0077】

合金および製造方法のいくつかの実施形態を記載したが、合金および方法は、記載された実施形態だけに限定されない。それらの実施形態は、単に実例であり、特許請求の範囲を判断するために用いられるべきではない。前述の本発明において、広範囲での修正、変形および置換が検討されうる。いくつかの実例では、本発明のいくつかの特徴は、他の特徴と無関係に採用してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0078】

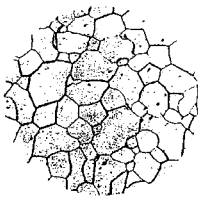
【図1】100倍に拡大された参照微細組織である。

【図2】100倍に拡大された第2実施例の微細組織を示す。

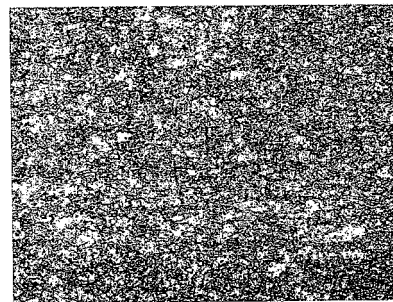
【図3】100倍に拡大された第2実施例の別の微細組織を示す。

10

【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10/706,154

(32)優先日 平成15年11月12日(2003.11.12)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 バック・ロバート・エフ

アメリカ合衆国, ペンシルバニア州 15085, トラフォード, テン ポイント サークル
6402

審査官 井上 猛

(56)参考文献 特開2002-363708(JP, A)

特開平04-120249(JP, A)

特開2002-256397(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 38/00-38/60

C21D 6/00

C21D 8/00-8/10

C21D 9/46