

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6047164号  
(P6047164)

(45) 発行日 平成28年12月21日 (2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年11月25日 (2016.11.25)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 1 D 7/02 (2006.01)  
 C 2 2 C 38/00 (2006.01)  
 C 2 2 C 38/58 (2006.01)  
 B 2 1 B 3/02 (2006.01)

C 2 1 D 7/02 E  
 C 2 2 C 38/00 3 O 2 Z  
 C 2 2 C 38/58  
 B 2 1 B 3/02

請求項の数 13 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-532342 (P2014-532342)  
 (86) (22) 出願日 平成24年9月25日 (2012.9.25)  
 (65) 公表番号 特表2014-530298 (P2014-530298A)  
 (43) 公表日 平成26年11月17日 (2014.11.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/068815  
 (87) 国際公開番号 W02013/045414  
 (87) 国際公開日 平成25年4月4日 (2013.4.4)  
 審査請求日 平成27年7月31日 (2015.7.31)  
 (31) 優先権主張番号 11183207.7  
 (32) 優先日 平成23年9月29日 (2011.9.29)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 507226695  
 サンドビック インテレクチュアル プロ  
 パティアー アクティブボラード  
 スウェーデン国, エスイー-811 81  
 サンドビッケン  
 (74) 代理人 100109726  
 弁理士 園田 吉隆  
 (74) 代理人 100101199  
 弁理士 小林 義教  
 (72) 発明者 マグヌソン, ウルリカ  
 スウェーデン国 エスイー-81135  
 サンドビッケン, ソルダトヴェーゲン  
 53

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 TWIPおよびナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼ならびにその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

TWIPおよびナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼を製造する方法であって、  
 0.018wt%以下のC、0.25～0.75wt%のSi、1.5～2wt%のMn、17.80～19.60wt%のCr、24.00～25.25wt%のNi、3.75～4.85wt%のMo、1.26～2.78wt%のCu、0.04～0.15wt%のNを含有し、残部がFeおよび不可避不純物であるオーステナイト系ステンレス鋼を用意するステップと、

前記オーステナイト系ステンレス鋼を0 未満の温度にするステップと、

ナノ双晶が材料内に形成されるように、少なくとも30%の塑性変形までその温度で前記オーステナイト系ステンレス鋼に塑性変形を与えるステップと  
 を特徴とする、方法。

【請求項 2】

前記材料に前記塑性変形が与えられる前に、前記材料が-50 未満の温度にされる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記材料に前記塑性変形が与えられる前に、前記材料が-75 未満の温度にされる、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

引抜加工によって前記材料に前記塑性変形が与えられる、請求項1から3のいずれか一

10

20

項に記載の方法。

【請求項 5】

圧縮によって前記材料に前記塑性変形が与えられる、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記材料が少なくとも 40 % の塑性変形まで塑性変形される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記材料が少なくとも 50 % の塑性変形まで塑性変形される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

1 回の変形当たり 10 % 未満で間欠的に前記材料に前記塑性変形が与えられる、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

1 秒当たり 0.15 % を超える速度で前記材料に前記変形が与えられる、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

1 秒当たり 3.5 % 未満の速度で前記材料に前記変形が与えられる、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

0.018 wt % 以下の C、0.25 ~ 0.75 wt % の Si、1.5 ~ 2 wt % の Mn、17.80 ~ 19.60 wt % の Cr、24.00 ~ 25.25 wt % の Ni、3.75 ~ 4.85 wt % の Mo、1.26 ~ 2.78 wt % の Cu、0.04 ~ 0.15 wt % の N を含有し、残部が Fe および不可避不純物であるナノ双晶オーステナイト鋼であること、ならびに材料における平均ナノスケール間隔が 1000 nm 未満であること、およびナノ双晶密度が 35 % を超えていることを特徴とする、オーステナイト系ステンレス鋼材料。

【請求項 12】

前記材料における前記平均ナノスケール間隔が 500 nm 未満である、請求項 11 に記載のオーステナイト系ステンレス鋼材料。

【請求項 13】

前記材料における前記平均ナノスケール間隔が 300 nm 未満である、請求項 11 に記載のオーステナイト系ステンレス鋼材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、双晶誘起塑性 (TWIP) を有するオーステナイト系ステンレス鋼材料、およびナノ双晶を含有するオーステナイト系ステンレス鋼材料を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

オーステナイト系ステンレス鋼は、重要な合金群を形成している。オーステナイト系ステンレス鋼は、優れた耐食性、延性および良好な強度を有することから、種々多様な用途に広く使用されている。焼鈍されたオーステナイト系ステンレス鋼は、比較的軟質である。オーステナイト系ステンレス鋼の強度を高める様々な方法が存在するが、こうした強度を高める操作は、延性の好ましくない低下を引き起こすことが多い。

【0003】

最近、金属材料におけるナノ双晶の導入が、高強度および高延性を有する材料を得る効果的な方法であることが証明された。しかし、全ての材料がこうした加工ができるわけではない。更に、材料中にナノ双晶を誘起できる一般的な操作は存在しない。異なる方法が異なる材料におけるナノ双晶の誘起に効果があることが示されている。双晶とは、同じ結

10

20

30

40

50

晶格子の一部を共有する２種の別々の結晶であると定義することができる。ナノ双晶の場合、別々の結晶間の距離は、１０００nm未満である。

【０００４】

米国特許出願公開第２００６／００１４０３９号には、ステンレス鋼の金属箔にナノ双晶を誘起する方法が開示されている。ステンレス鋼は、基板にスパッタリング蒸着されている。ナノ双晶形成は、基板に負バイアスを印加することによって達成され、その結果、周囲の保護雰囲気からのアルゴンイオンの衝撃が引き起こされる。この衝撃が、双晶の制御層が形成されるように被膜固有の成長残留応力を変化させる。したがって、記載の方法は、被膜または箔の製造にのみ適用可能であって、金属の一体品には適用できない。

【０００５】

ＥＰ１５６７６９１は、電着法によって銅材料にナノ双晶を誘起する方法を開示している。しかし、この方法が機能するのは、銅材料に限られる。

【０００６】

ナノ双晶を金属材料に導入する別の考えられる方法は、材料を塑性変形させることである。一例が科学論文「*316 L austenite stainless steel strengthened by means of nano-scale twins*」(*Journal of Materials Science and Technology*, 26, 4, 289~292, by Liu, G. Z., Tao, N. R., & Lu, K)に記載されている。この論文には、高歪み速度での塑性変形によってナノスケールの双晶形成を誘起する方法が説明されている。したがって、材料の強度は増加する。他方、ナノ双晶化された材料の塑性（延性）は非常に乏しく、破断伸びは約６％である。塑性を向上させるには、塑性変形の後に変形構造を部分的に再結晶化させるための熱焼鈍が必要である。

【０００７】

オーステナイト系ステンレス鋼の強度を増加させることに成功した例もあるとはいえ、オーステナイト系ステンレス鋼の組成全体に対して機能するナノ双晶を誘起する一般的な方法は存在しない。更に、オーステナイト鋼における双晶誘起塑性（TWIP）については、報告されたことがない。TWIPとは、塑性変形中に双晶の形成が起こり、その結果として強度と延性または伸びの両方の増加が達成されたことを意味する。

【発明の概要】

【０００８】

本発明の目的は、強度を向上させたオーステナイト系ステンレス鋼材料、およびその製造方法を提供することである。更なる目的は、延性または伸びを向上させたオーステナイト系ステンレス鋼材料を提供することであり、更に別の目的は、強度を向上させるとともに、延性または伸びを向上させたオーステナイト系ステンレス鋼材料、例えば、双晶誘起塑性を有するオーステナイト系ステンレス鋼を提供することである。これらの目的は、独立請求項に記載の本発明によって達成される。

【０００９】

第１の態様によると、本発明は、ナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼を製造する方法であって、０．０１８wt％以下のＣ、０．２５～０．７５wt％のＳｉ、１．５～２wt％のＭｎ、１７．８０～１９．６０wt％のＣｒ、２４．００～２５．２５wt％のＮｉ、３．７５～４．８５wt％のＭｏ、１．２６～２．７８wt％のＣｕ、０．０４～０．１５wt％のＮを含有し、残部がＦｅおよび不可避不純物であるオーステナイト系ステンレス鋼を用意するステップと、オーステナイト系ステンレス鋼を０ 未満の温度にするステップと、ナノ双晶が材料内に形成されるように、少なくとも３０％の塑性変形に相当する程度までその温度でオーステナイト鋼に塑性変形を与えるステップとを特徴とする、方法に関する。

【００１０】

第２の態様によると、本発明は、０．０１８wt％以下のＣ、０．２５～０．７５wt％のＳｉ、１．５～２wt％のＭｎ、１７．８０～１９．６０wt％のＣｒ、２４．００

10

20

30

40

50

～25.25wt%のNi、3.75～4.85wt%のMo、1.26～2.78wt%のCu、0.04～0.15wt%のNを含有し、残部がFeおよび不可避不純物であるオーステナイト系ステンレス鋼材料であって、材料における平均ナノスケール間隔が1000nm未満であり、ナノ双晶密度が35%を超える、オーステナイト系ステンレス鋼材料に関する。

#### 【0011】

このようなオーステナイト系ステンレス鋼材料は、本発明の方法によって形成され、そうした鋼材料は引張特性および延性が非常に良好であり、誘起ナノ双晶を持たない同じ組成のオーステナイト系ステンレス鋼材料の場合よりも遙かに良好である。これは、焼鈍または冷間加工された同じ組成のオーステナイト系ステンレス鋼材料の場合も同様である。

10

#### 【0012】

以下、本発明を添付の図面を参照して詳細に説明する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】本発明による方法を示す論理流れ図である。

【図2a】本発明によるTWIPを有するオーステナイト系ステンレス鋼と従来のオーステナイト系ステンレス鋼の応力対歪み曲線の比較を示すグラフである。

【図2b】4つの異なる温度での応力対歪み曲線の比較を示すグラフである。

【図2c】4つの異なる温度での応力対歪み曲線の比較を示すグラフである。

【図2d】引抜加工を遂行した温度のナノ双晶形成が始まる歪み率に対する影響の内挿を示すグラフである。

20

【図3】市販の鋼の特性と比較した本発明の双晶誘起オーステナイト鋼の特性を示すグラフである。

【図4】本発明によるナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼の微細構造を低倍率で示す図である。

【図5】本発明によるナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼のTEM回折パターンを示す図である。

【図6a】本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼におけるTEM検査でのナノ双晶を示す図である。

【図6b】本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼におけるTEM検査でのナノ双晶を示す図である。

30

【図6c】本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼におけるTEM検査でのナノ双晶を示す図である。

【図7】本発明によるナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼のEBSDマッピングでの配向不整を示すグラフである。

【図8】本発明によるナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼と従来の冷間加工された高強度オーステナイト系ステンレス鋼の応力対歪み曲線の比較を示すグラフである。

【図9】本発明の一部のサンプルの収縮を降伏強度と相関させて示すグラフである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

40

オーステナイト系ステンレス鋼は、その優れた耐食性と比較的高い強度および延性とを併せ持つことから、様々な用途に広く使用されている。

#### 【0015】

本発明は、低温での塑性変形によるナノ双晶の誘起によって、オーステナイト系ステンレス鋼の強度および延性の両方を更に増大させることが可能であるという概念に基づいている。

#### 【0016】

オーステナイト系ステンレス鋼においては、材料のオーステナイト構造を維持するよう注意を払うことが必要である。構造は、鋼の組成と加工方法の両方に依存する。オーステナイト鋼は、鉄系金属である。以下、オーステナイト系ステンレス鋼の異なる成分の一般

50

的な依存性について述べる。更に、本発明によるオーステナイト鋼の範囲を定める組成の範囲を明記する。

【0017】

炭素はオーステナイト安定化元素であるが、ほとんどのオーステナイト系ステンレス鋼は炭素含有量が低く、最大で0.020~0.08%である。本発明による鋼は炭素含有レベルが更に低く、すなわち0.018wt%未満である。このように炭素含有量が低いと、そうでない場合粒間腐食攻撃のリスクを増加させることになる炭化クロムの形成が更に阻害される。炭素含有量が低いと、溶接性も向上し得る。

【0018】

ケイ素は、鋼を溶融させる際に脱酸元素として使用されるが、過剰なケイ素含有量は溶接性に悪影響を及ぼす。本発明による鋼は、Si含有量が0.25~0.75wt%である。

10

【0019】

マンガンは、Siと同様、脱酸元素である。更に、マンガンは熱間加工性を向上させる効果がある。Mnは、室温での合金の延性および靱性を制御するために制限される。本発明による鋼は、Mn含有量が1.5~2wt%である。

【0020】

クロムは、フェライト安定化元素である。また、Cr含有量を増加させると耐食性が増加する。しかし、Cr含有量が高いほどシグマ相などの金属間相形成のリスクが増加する可能性がある。本発明による鋼は、Cr含有量が17.80~19.60wt%である。

20

【0021】

ニッケルは、オーステナイト安定化元素である。ニッケル含有量が高いと安定したオーステナイト系微細構造が得られ、更に、不動Cr酸化物膜の形成を促進しシグマ相のような金属間相の形成を抑制することができる。本発明による鋼は、Ni含有量が24.00~25.25wt%である。

【0022】

モリブデンは、フェライト安定化元素である。Moを添加すると、ステンレス鋼の全般的な耐食性が大幅に向上する。しかし、多量のMoはシグマ相の形成を促進する。本発明による鋼は、Mo含有量が3.75~4.85wt%である。

【0023】

銅を添加すると、強度とある種の環境（例えば硫酸）における腐食に対する抵抗の両方を向上させ得る。多量のCuは、延性および靱性の低下をもたらす場合がある。本発明による鋼は、Cu含有量が1.26~2.78wt%である。

30

【0024】

窒素は、強力なオーステナイト安定化元素である。窒素を添加すると、オーステナイト鋼の強度および耐食性だけでなく溶接性も向上する。Nはシグマ相形成傾向を軽減する。本発明による鋼は、N含有量が0.04~0.15wt%である。

【0025】

オーステナイト系組成物の生成における困難は、一方では塑性変形中にマルテンサイトを形成せず、他方では積層欠陥を形成しにくい組成物を生成することである。例えば、ニッケル含有量を高くすればマルテンサイトの形成は抑制される。他方、ニッケル含有量が増加すると、塑性変形中の積層欠陥形成のリスクが高まることで、ナノ双晶の形成も抑制される。

40

【0026】

上記の数値の幅は、以下に記載する方法によってTWIPオーステナイト系ステンレス鋼が提供され得る良好な妥協範囲を表すものであることは、既に明らかになっている。

【0027】

実施例サンプル

以下、上に明記した範囲内の組成を有し、以下に記載する本発明の方法に従って処理された4つのサンプルの観察に基づいて本発明を説明する。

50

## 【 0 0 2 8 】

本発明の考え方は、オーステナイト鋼のサンプルを低温で塑性変形させることによってサンプル内にナノ双晶を誘起できるというものである。この結果、双晶誘起塑性、TWIPが生じる。

## 【 0 0 2 9 】

以下、本発明による材料の4つの具体的なサンプルの特徴を提示する。各サンプルの具体的な組成を以下の表1に提示する。

## 【 0 0 3 0 】

材料	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	N	B
サンプル1	0.012	0.49	1.81	0.005	0.012	19.09	24.25	4.18	<0.010	1.5	0.082	4ppm
サンプル2	0.011	0.51	1.85	0.005	0.013	19.17	24.34	4.18	<0.010	1.5	0.085	4ppm
サンプル3	0.010	0.50	1.84	0.005	0.013	18.12	24.30	4.17	<0.010	1.5	0.085	4ppm
サンプル4	0.009	0.52	1.84	0.004	0.014	19.25	24.37	4.19	<0.010	1.5	0.077	4ppm

表1. サンプルの具体的な組成

10

## 【 0 0 3 1 】

表1からわかるように、サンプルは全てリン(P)、硫黄(S)、コバルト(Co)、およびホウ素(B)を少量含む。しかし、これらの元素は不可避不純物の一部であり、できるだけ低く保持しなければならない。したがって、これらの元素は本発明の組成には明示的に含まれていない。

20

## 【 0 0 3 2 】

材料内にナノ双晶を誘起することによって強度を増加させるため、4つのサンプルを低温での引抜試験に付した。試験サンプルは全て、初期長さが50mmであった。

## 【 0 0 3 3 】

以下の実施例において、サンプル1～4に対し、段階的な引抜加工を実施した。段階的または間欠的引抜加工とは、応力を短時間、例えば、5から10秒間、一瞬、瞬間応力の90%未満、好ましくは80%または70%未満にまで低下させてから引抜加工を再開することを意味する。更に、引抜加工中の温度増加を回避するため、全引抜加工プロセスを通じて液体窒素で材料を冷却し続けた。

30

## 【 0 0 3 4 】

間欠的塑性変形が変形に対する総許容差を増加させる効果的な方法であり、連続変形の場合に比べて全体としてより高い総変形量が達成できることは既に明らかとなっている。

## 【 0 0 3 5 】

サンプル1

サンプル1に対して実施された引抜加工試験では、張力により1秒当たり1%に相当する30mm/分の速度でサンプルを塑性変形させた。サンプルは、1ステップ当たり3%程度まで、総変形が50%になるまで変形させた。引抜加工は-196℃で実施した。

40

## 【 0 0 3 6 】

サンプル2

サンプル2は、張力により1秒当たり0.67%に相当する20mm/分の速度で塑性変形させた。サンプルは、1ステップ当たり3%程度まで、総変形が50%になるまで変形させた。引抜加工は-196℃で実施した。

## 【 0 0 3 7 】

サンプル3

サンプル3は、張力により1秒当たり1%に相当する30mm/分の速度で塑性変形させた。サンプルは、1ステップ当たり3%程度まで、総変形が65%になるまで変形させた。引抜加工は-196℃で実施した。

50

## 【 0 0 3 8 】

## サンプル 4

サンプル 4 は、張力により 1 秒当たり 0 . 6 7 % に相当する 2 0 m m / 分の速度で塑性変形させた。サンプルは、1 ステップ当たり 3 % 程度まで、総変形が 6 5 % になるまで変形させた。引抜加工は - 1 9 6 で実施した。

## 【 0 0 3 9 】

## 本発明のオーステナイト鋼サンプルの機械的特性

表 2 は、2 つの参照用オーステナイト鋼の引張特性と比較した本発明によるナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼の 4 つの具体的なサンプルの典型的な引張特性の一部を示す。表中、R p 0 . 2 は 0 . 2 % 耐力または降伏強度に対応し、R m は引張強度に対応し、A は伸び（最大歪み）に対応し、Z は収縮に対応し、E はヤング率に対応する。第 1 の参照用鋼 S S 1 は、焼鈍されたオーステナイト系ステンレス鋼であり、第 2 の参照用鋼 S S 2 は、冷間加工されたオーステナイト系ステンレス鋼である。

## 【 0 0 4 0 】

	<b>Rp0.2</b> <b>(MPa)</b>	<b>Rm</b> <b>(MPa)</b>	<b>A</b> <b>(%)</b>	<b>Z</b> <b>(%)</b>	<b>E</b> <b>(GPa)</b>
サンプル1	930	1051	19.3	65	148
サンプル2	1086	1097	13.6	55	148
サンプル3	1091	1224	14.1	60	138
サンプル4	1111	1211	12.6	53	153
<b>SS 1</b>	267	595	55		195
<b>SS2</b>	1122	1351	4.9		151

表 2. 本発明の 4 つの鋼および 2 つの参照用オーステナイト系ステンレス鋼の機械的特性の比較

## 【 0 0 4 1 】

本発明によるナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼のサンプル 1 ~ 4 は、極めて高い強度、高い収縮およびかなり良好な延性を示す。得られた最高降伏強度は 1 1 1 1 M P a であり、これは焼鈍されたオーステナイト系ステンレス鋼の降伏強度よりも約 3 0 0 % 高い。ナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼の弾性係数 ( 1 3 8 ~ 1 5 3 G P a ) は焼鈍されたオーステナイト系ステンレス鋼の弾性係数 ( 1 9 5 G P a ) よりも遙かに低い。これは焼鈍された材料の値の約 7 5 % に過ぎない。これは、高すぎる弾性係数は望ましくないインプラントの分野や、歪み制御疲労が重要であるワイヤーラインなど、用途によっては利点である。

## 【 0 0 4 2 】

サンプル 1 ~ 4 は、概ね最適な条件下で処理されていた。換言すれば、試験サンプル 1 ~ 4 についての温度は 0 よりも十分に低い温度、すなわち - 1 9 6 であった。更に、サンプルには少なくとも 5 0 % の塑性変形が与えられた。

## 【 0 0 4 3 】

歪み速度	歪みステップ	全歪み	Rp0.2	Rm	A	E
mm/分	%	%	(MPa)	(MPa)	%	(MPa)
5	3	55	902	1095	14.6	167
5	3	55	914	1066	14.6	147
5	3	65	1057	1228	10.8	150
5	3	65	989	1237	9.94	165
10	3	33	804	916	24.9	148
10	3	30	863	985	21.1	157
20	3	17	771	876	27.2	145
20	3	50	921	1047	18.1	148
20	6	50	909	1036	14.2	148
20	3	65	1091	1224	14.1	138
20	3	65	1111	1211	12.6	153
30	3	50	930	1051	19.3	148
30	6	55	1086	1097	13.6	148
30	6	55	917	1089	18.2	161
40	3	55	919	1089	18.1	164
60	3	55	985	1081	16.3	149
60	3	55	928	1086	17.6	160

表3. -196℃での歪み速度、ステップ間隔および全歪みの引張特性に対する影響の比較

## 【 0 0 4 4 】

表 3 には、歪み速度、ステップ間隔および全歪みの引張特性に対する影響が示されている。表 3 に示す歪み試験は全て - 1 9 6 で実施した。

## 【 0 0 4 5 】

表 2 および 3 から明らかなように、全歪みは 0 . 2 % 耐力または降伏強度 ( R p 0 . 2 ) が高く、引張強度 ( R m ) が高いナノ双晶鋼を達成するための最も重要なパラメーターである。全歪みが少なくとも 5 0 % のサンプルは全て、 0 . 2 % の塑性変形での降伏強度が 9 0 0 M P a を超えており、引張強度が 1 0 0 0 M P a を超えている。更に、全歪みが 6 5 % の 4 つのサンプルでは、 0 . 2 % の塑性変形での降伏強度は 4 つのサンプルのうち 3 つが 1 0 0 0 M P a を超えており、引張強度は 4 つの試験サンプル全てが 1 2 0 0 M P a を超えている。

## 【 0 0 4 6 】

3 0 % の全歪みでは現れる効果がより低く、 1 7 % の全歪みでは現れる効果が更に低いことにも注目することができる。しかし、 3 0 % の全歪みで達成された効果は、これらの試験サンプルの両方とも 0 . 2 % の塑性変形での降伏強度が 8 0 0 M P a を超えており、

引張強度が900MPaを超えているという点では良好である。したがって、本発明の組成のオーステナイト系ステンレス鋼における引張特性に関連する改善を達成するには、30%の全歪みで十分であるように思われる。

【0047】

その他のパラメーター、例えば、歪み速度や歪みステップに関しては、顕著な差が見られない。

【0048】

図1に示すように、本発明の方法は、一組の決定パラメーター(decisive parameter)、例えば、温度およびその温度での変形度を伴うものである。まず、本発明の組成のオーステナイト系ステンレス鋼を低温、例えば、0未満とし、続いてその温度で鋼に塑性変形を与えなければならない。塑性変形は、材料内にナノ双晶が形成される程度まで与えられる。

10

【0049】

図2aには、本発明によって定義された組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼と従来のオーステナイト系ステンレス鋼との-196での応力対歪み曲線の比較が示されている。観察されるように、誘起されたナノ双晶は材料の変形挙動および特性を大きく変化させている。本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼は、ナノ双晶の連続形成に起因する、より高い強度とより高い延性の両方を示している。示した実施例の場合、延性または伸びは、従来のオーステナイト鋼が約40%なのに対し、約65%であった。これが双晶誘起塑性、TWIPと呼ばれるものである。

20

【0050】

建設資材の場合、最大引張強度と全伸びとの積が大きいことが望ましい。図2aから、本発明によるオーステナイト鋼は-196での最大引張強度が1065MPa、全伸びが約65%であることが明らかであり、その積は約69000になる。したがって、 $1065 \times 65 = 69225$ である。本発明の組成範囲内の他の試験サンプルでも、積は $1075 \times 75.5 = 81162$ と大きく、他の入手可能な鋼と比較しても大きい。

【0051】

図2bおよび2cには、4つのサンプルについて4つの異なる温度での応力対歪みが示されている(ただし、図2cは、図2bの歪みの低い範囲を拡大したものである)。これらの曲線から、4つの試験温度全てでナノ双晶が誘起されていることがまず明らかである。これは、曲線の分散によって示唆されている。ナノ双晶が材料内に形成されていることを分散が示唆している。したがって、図2bおよび2cから、特定の温度ではどのくらいの歪みでナノ双晶が最初に誘起されるかを判断することができる。

30

【0052】

図2bおよび2cの縦軸は、各々の温度曲線に関して最初にナノ双晶が現れる時点を示唆している。曲線の分散は、これらの曲線の再現時の正確性が低いために図2bおよび2cでははっきりとは判らない。しかし、図2bおよび2cは、非線形性を示唆するナノ双晶が明らかであることが導かれた結果に基づいている。

【0053】

ナノ双晶が最初に誘起される歪みの大きさと特定の温度との関係が図2dに示されている。したがって、ナノ双晶は室温(19)でも誘起され得るが、歪みを付加している際の温度が低いほどナノ双晶が最初に誘起される歪みが小さくなることが明らかである。

40

【0054】

本発明を考慮すると、材料中にナノ双晶を誘起することだけが重要なのではない。強度の増加および伸びの増加が達成される程度までナノ双晶を誘起することが望ましい。温度によっては、材料をどんな程度にまでも塑性変形させることができないことに留意されたい。-196では、本発明のステンレス鋼は全歪みが60%を超えるまで塑性変形させることが可能である。もっと低い温度では、本発明のステンレス鋼は19での約35%と-129での約45%の間の全歪みまでしか塑性変形させることができない。

【0055】

50

当然ながら、より低い温度で達成されたさほど著しくないナノ双晶形成によってどのような効果が得られるかは興味深いことである。以下の表 4 および 5 には、それぞれ - 1 9 6 および - 7 5 での予変形に基づく本発明の組成のいくつかの典型的なサンプルの引張特性が示されている。

【 0 0 5 6 】

表 4 および 5 から、0 . 2 % の塑性変形での降伏強度と引張強度の両方に比較的良好な効果が約 3 5 % の全歪みで達成されていることが具体的に見て取れる。

【 0 0 5 7 】

予変形	RP0.2	Rm	A
%	Mpa	Mpa	%
17	771	876	27.2
50	921	1047	18.1
65	1091	1224	14.1

表 4. - 196℃での予変形後に達成された引張特性

10

【 0 0 5 8 】

予変形	RP0.2	Rm	A
%	MPa	MPa	%
15	565	687	32.5
35	834	860	19.2

表 5. - 75℃での予変形後に達成された引張特性

20

【 0 0 5 9 】

予想されたように、材料に塑性変形を与える前に材料を低温にするとナノ双晶の形成の増加が観察された。この効果は、材料に塑性変形を与える前に温度を - 5 0 、 - 1 0 0 へ、また - 1 9 6 へと更に低下させるに従い増加した。

【 0 0 6 0 】

しかし、表 5 において、0 . 2 % の塑性変形での降伏強度 ( 8 3 4 M P a ) と引張強度 ( 8 6 0 M P a ) の両方の関連性のある増加が - 7 5 での 3 5 % の全歪み変形で達成されていることは、注目に値する。図 2 b および 2 c に示す図では、1 9 ぐらいの温度で本発明の組成によるオーステナイト鋼にナノ双晶が形成されることが示されていた。これは、鋼の機械的特性を増加させるナノ双晶をその温度で誘起することが可能であることを示唆するものである。

【 0 0 6 1 】

上に提示した結果から、- 7 5 以下の温度での少なくとも 3 5 % の全歪み変形により、0 . 2 % の塑性変形での降伏強度と引張強度の両方を増加させる程度にまで鋼中にナノ双晶を誘起できることが内挿により推定できる。更に、少なくとも 3 5 % の全歪み変形によって約 0 の温度で前記引張特性の適度な増加を達成し得ることが外挿により推定できる。

【 0 0 6 2 】

要約すると、重要な効果を得るには、少なくとも 3 0 % の塑性変形に相当する程度まで材料を塑性変形させることが必要であると結論付けられる。1 0 % でもはや効果は観察さ

30

40

50

れるが、塑性変形の程度が高いほど効果はより有意となり、材料全体により良好に分配される。更に、温度および塑性変形の程度は、より低い変形温度でもより低い変形レベルで、誘起されるナノ双晶のより大きい効果を提供するように協力する。したがって、必要とされる変形レベルは、変形を実施する温度に依存する。

【0063】

実施例では、様々なタイプの塑性変形、例えば、引張と圧縮の両方によってナノ双晶を誘起することが可能であることが証明された。好ましく、制御可能なタイプの歪み付加は、引抜加工である。材料を引抜加工によって加工する場合、塑性変形の規模を制御することは非常に容易である。

【0064】

しかし、圧縮、例えば、圧延により材料に与えられる塑性変形によってナノ双晶を製造することも可能である。

【0065】

他方、一般的には、塑性変形レベルが増加するほど、ナノ双晶形成の効果は増加する。

【0066】

ナノ双晶の形成は、変形が材料に与えられる速度にもわずかではあるが依存する。特に、材料の急速な温度増加を回避するために速度は高すぎてはならない。他方、速度が低すぎると、むしろプロセスが不必要に生産的でないことが問題となる。

【0067】

したがって、変形速度は、好ましくは1秒当たり0.15% (4.5 mm / 分) を超える、好ましくは1秒当たり0.35% (10.5 mm / 分) を超えるべきである。更に、変形は、1秒当たり3.5%未満、好ましくは1秒当たり1.5%未満の速度で材料に与えられるべきである。また、変形は、好ましくは1回の変形のみで材料に与えられるべきではない。そうではなく、塑性変形は、1回の変形当たり10%未満、好ましくは1回の変形当たり6%未満、より好ましくは1回の変形当たり4%未満で間欠的であれば、材料に有利に与えることができる。上記のように、間欠的変形とは、応力を短時間、例えば、数秒、例えば約80%に一瞬低下させてから次のステップの引抜加工を再開することを意味する

【0068】

したがって、上記の「実施例」において示唆したように、材料に低温で少なくとも40%、好ましくは少なくとも50%の塑性変形を与えることができる。一般に、塑性変形は、ナノ双晶の有意な形成を達成するためには、35%と65%の間に保持すべきである。35%未満であっても効果は明らかであるが、所望されるほど有意ではなくなることがある。75%を超えると材料は破断することがある。

【0069】

ナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼の降伏強度は1090 MPaであり、従来のオーステナイト系ステンレス鋼の降伏強度のほぼ4倍高い値である。実施例に示した本発明によるオーステナイト鋼の場合、最大引張強度は約1224 MPaであり、従来のオーステナイト鋼の最大引張強度の2倍よりも高い。

【0070】

この事実は、本発明の双晶を誘起させたオーステナイト系ステンレス鋼の特性を市販の鋼の特性と比較して示す図3から明らかである。この図から明らかなように、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼の特性は、他のいかなる入手可能な鋼よりも優れている。

【0071】

本発明のオーステナイト鋼の微細構造

図4に、本発明のナノ双晶オーステナイト系ステンレス鋼が低倍率で示されている。見てわかるように、微細構造は、針状結晶またはラス形状パターンで満たされている。この針状結晶またはラスは、一定の結晶配向を有しているが、各クラスターは異なる配向を有している。

【0072】

本発明のオーステナイト系ステンレス鋼におけるナノ双晶の存在は、例えば、図5に示すように、TEM検査によって確認されている。図5に示す回折パターンから、小さな補充点がオーステナイト系ステンレス鋼の特徴的なFCC構造を構成する点の大部分の近くに見えている。この補充点が双晶の存在を示唆している。

【0073】

図6a～6cは、TEM検査での本発明の材料を示しており、本発明の材料の双晶構造がより明確に見て取れる。双晶構造は、大部分で、1つの領域内で互いに平行であるように配向している。しかし、以下に説明するように、多重配向ナノ双晶も観察されている。多重配向双晶の生成は、非常に微細な粒状構造につながる可能性がある。

【0074】

3つのタイプの双晶が識別できる。第1のタイプは図6aに示されており、距離が不均等な長い平行な双晶を伴っている。第2のタイプは図6bに示されており、2つの双晶間の距離が短い小さく平行な双晶を伴っている。第3のタイプは図6cに示されており、多重配向双晶を伴っている。この第3のタイプの双晶形成では、双晶は平行な一方向に比較的長い。その他の方向および平行な双晶の間では、双晶の大きさは小さく、双晶間の距離が短い。ナノ双晶は全て最大で500nmのいわゆる「ナノスケール双晶間隔」を有しており、これにより双晶の平均厚さが500nm未満であることが示唆されている。

【0075】

材料における粒度の低下、または双晶数の増加および双晶空間の減少に伴い材料の引張特性が増加することは、事実である。したがって、本発明の材料は、材料におけるナノ双晶の存在を特徴とし得る。ナノ双晶を定量化する1つの方法が、電子後方散乱回折(EBSD)の配向不整マッピングによって提示される。

【0076】

図7は、本発明の材料のそのようなEBSD配向不整マッピングの結果を示している。マッピングでは、バーが2つ一組で提示される。各組の左側のバーが相関のある配向不整に対応し、各組の右側のバーが無相関の配向不整に対応する。曲線は、ランダム理論値を表す。したがって、対応する右側のバーよりも本質的に高い値に到達する左側のバーは、その特定の角度における双晶の存在を示唆している。この検査から、約9°における配向不整の周囲に非常に高いピークがあることが観察され得る。これは、オーステナイト鋼が、組織、すなわち、特定の向きに配向された粒子の一因となり得る大量の特別な低角度粒界を有している可能性があるということを示唆している。約60°のピークは、3双晶を示唆している。本発明の材料に対して実施したEBSD検査から、本発明の材料は、ナノ双晶の密度が37%を超える微細構造を有すると計算されている。

【0077】

図8では、本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼、すなわち、ナノ双晶を有するオーステナイト系ステンレス鋼とナノ双晶を持たない従来の冷間加工されたオーステナイト系ステンレス鋼との間の室温での応力対歪み曲線の比較が示されている。この比較から、本発明によるオーステナイト鋼の延性の増加がはっきりと判る。

【0078】

通常、金属材料の延性は、強度の増加とともに低下する。しかし、本発明によるナノ双晶材料の場合、収縮のみが、比較的重要な強度増加に比較的緩やかな低下をきたすことは明らかである。このことが収縮を本発明の一部のサンプルの収縮と相関させて示す図9に更に示されている。例えば、降伏強度が1100MPaを超える特定のサンプルでも、収縮は50%をずっと超えている。

【0079】

上記から結論付けられるように、本発明は、オーステナイト系ステンレス鋼の強度を増すナノ双晶を誘起するための比較的広い範囲の製造方法を提示している。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼の全体的な組成範囲と比較すると、機能的な組成は比較的制限されている。この明確に定義された本発明の機能的組成範囲においては、以下の請求項によって規定される本発明の方法によって有用なナノ双晶を比較的容易に誘起することができ

10

20

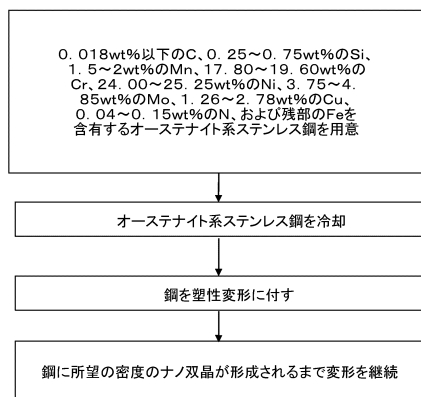
30

40

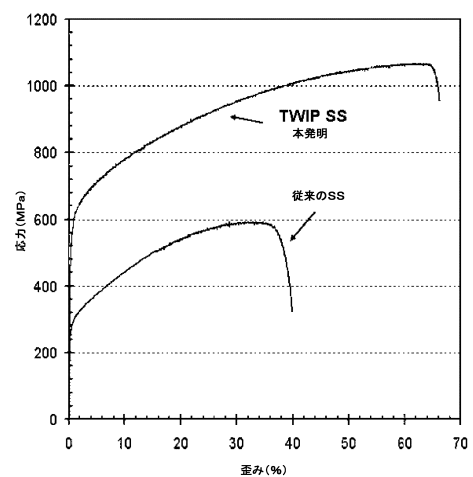
50

る。したがって、好ましい効果は発明の範囲全体を通じて観察され得る。ただし、例えば、従属請求項によって提示される、明確に定義された本発明の一部の領域では、その効果はより強いこともある。

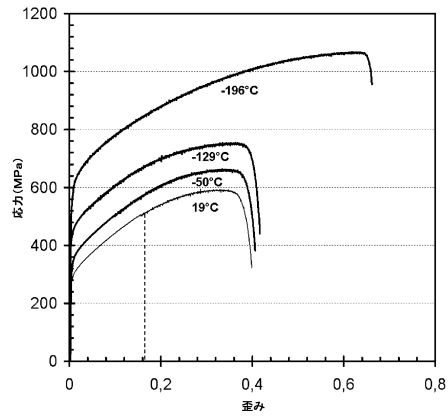
【図 1】



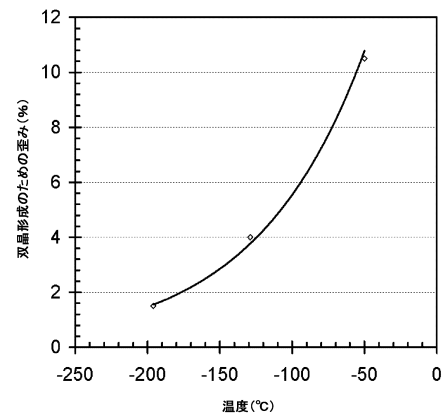
【図 2 a】



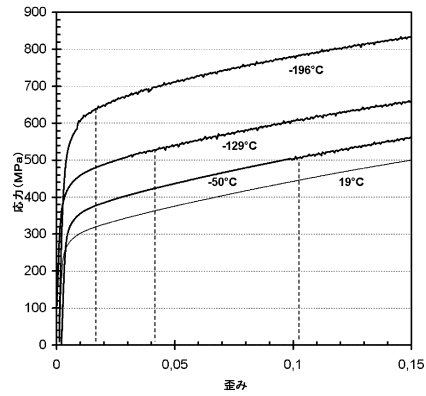
【図 2 b】



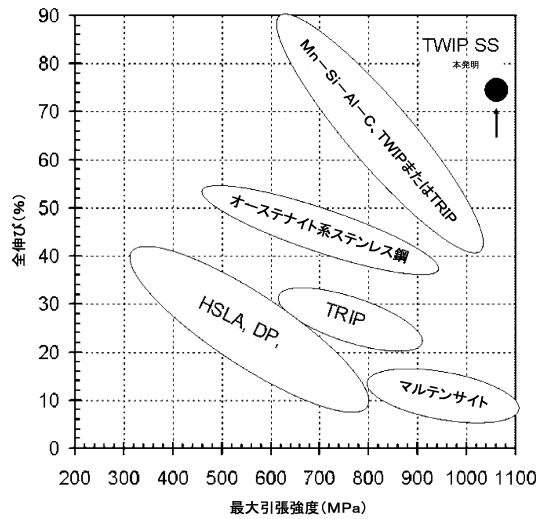
【図 2 d】



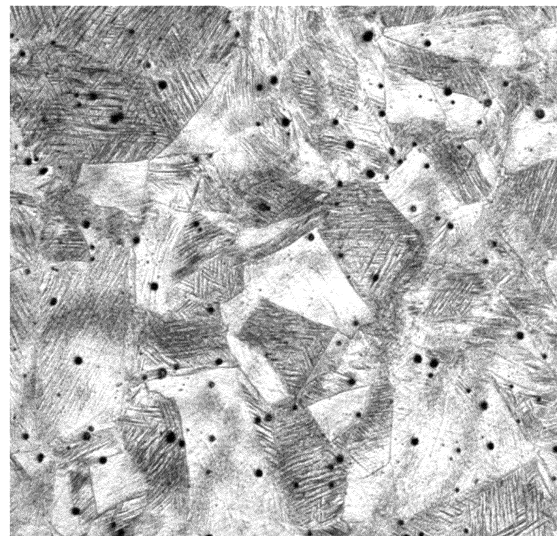
【図 2 c】



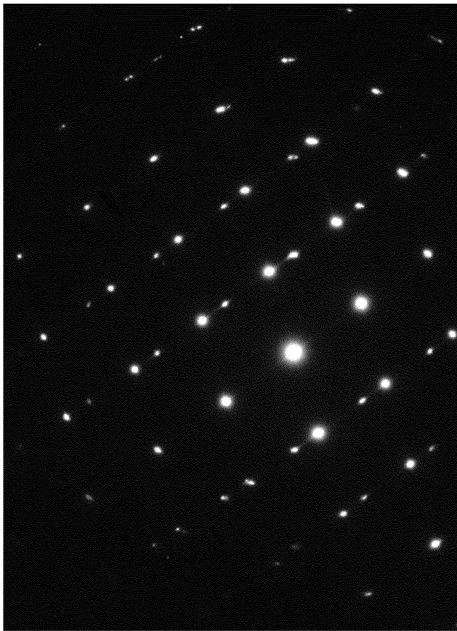
【図 3】



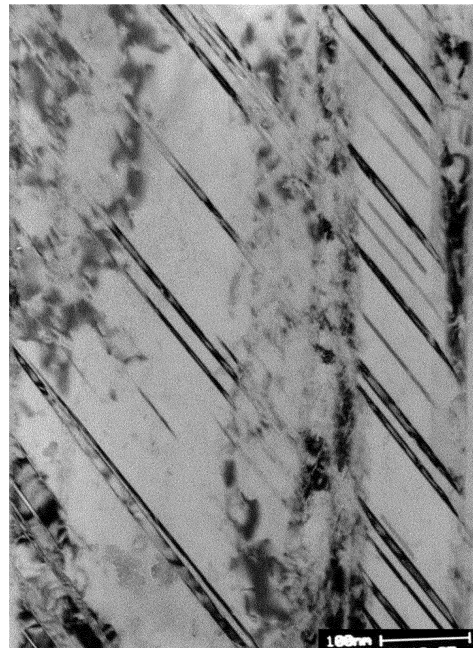
【図 4】



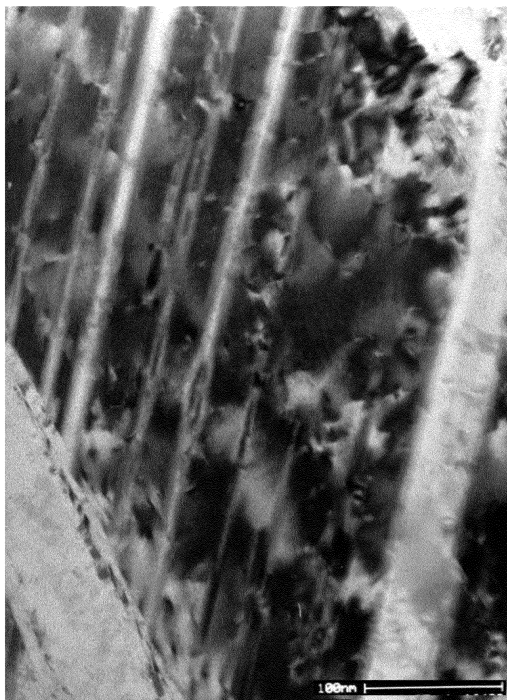
【図 5】



【図 6 a】



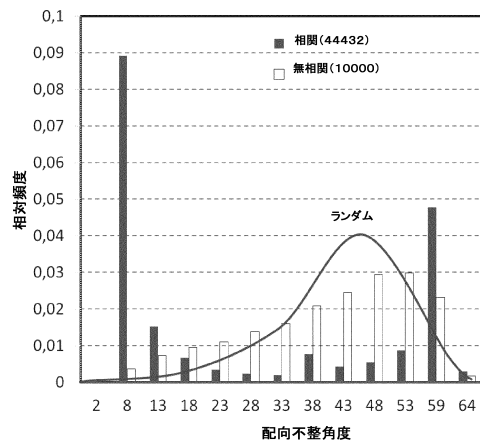
【図 6 b】



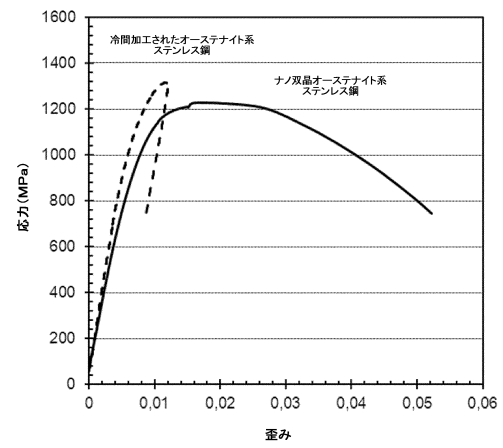
【図 6 c】



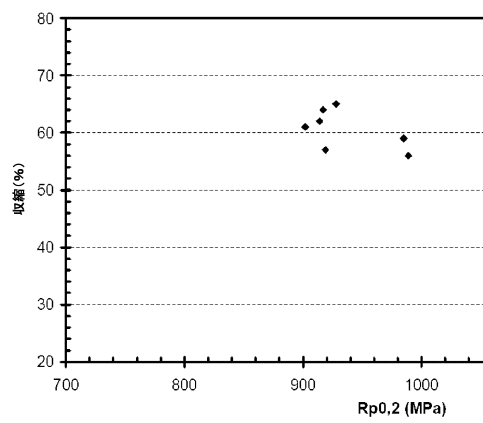
【図 7】



【図 8】



【図 9】



---

フロントページの続き

(72)発明者 チャイ, クオツアイ  
スウェーデン国 エスエー - 8 1 1 3 6 サンドピーケン, パークヴェーゲン 3 5

審査官 鈴木 葉子

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 3 3 9 5 6 9 ( J P , A )  
特開昭 5 5 - 1 3 1 1 2 7 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 5 1 1 4 6 ( U S , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)  
C 2 2 C 3 8 / 0 0 - 3 8 / 6 0  
C 2 1 D 1 / 0 2 - 1 / 8 4  
C 2 1 D 7 / 0 0 - 8 / 1 0  
B 2 1 B 1 / 0 0 - 1 1 / 0 0  
B 2 1 B 4 7 / 0 0 - 9 9 / 0 0