

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4583754号

(P4583754)

(45) 発行日 平成22年11月17日(2010.11.17)

(24) 登録日 平成22年9月10日(2010.9.10)

(51) Int.Cl. F I
C 2 2 C 38/00 (2006.01) C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z
C 2 2 C 38/52 (2006.01) C 2 2 C 38/52
C 2 1 D 6/00 (2006.01) C 2 1 D 6/00 1 0 2 J

請求項の数 18 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2003-523700 (P2003-523700)	(73) 特許権者	503287823
(86) (22) 出願日	平成14年2月11日(2002.2.11)		ケステック イノベーションズ エルエル シー
(65) 公表番号	特表2004-522001 (P2004-522001A)		アメリカ合衆国 イリノイ州 6 0 2 0 1
(43) 公表日	平成16年7月22日(2004.7.22)		エヴァンストン リッジ アベニュー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/004111		1 8 2 0
(87) 国際公開番号	W02003/018856	(74) 代理人	100083806
(87) 国際公開日	平成15年3月6日(2003.3.6)		弁理士 三好 秀和
審査請求日	平成17年1月13日(2005.1.13)	(72) 発明者	クエーマン、 チャールズ ジェイ.
(31) 優先権主張番号	60/267, 627		アメリカ合衆国 イリノイ州 6 0 0 1 5
(32) 優先日	平成13年2月9日(2001.2.9)		ディアフィールド ウォーリントン 1
(33) 優先権主張国	米国 (US)		4 5 9
(31) 優先権主張番号	60/323, 996	(72) 発明者	オルソン、 グレゴリー ビー.
(32) 優先日	平成13年9月21日(2001.9.21)		アメリカ合衆国 イリノイ州 6 0 0 1 5
(33) 優先権主張国	米国 (US)		リバーウッズ ケニルウッド 1 3 6 3
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ炭化物析出強化された超高張力耐食性構造用鋼

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、

C : 0 . 1 ~ 0 . 3 %、C o : 8 ~ 1 7 %、N i : 2 . 5 ~ 5 %、C r : 6 ~ 1 1 %、
M o : 1 ~ 3 %、V : 0 . 8 %未満、W : 3 %未満、T i : 0 . 2 %未満、残部が F e お
よび不可避不純物から成る構造用ステンレス鋼合金であって、

ラスマルテンサイト微細構造は T C P 金属間化合物相を含まず、

前記 C はナノ寸法の M₂ C 炭化物粒子として分散し、

前記 M₂ C 炭化物粒子は 1 0 ナノメートル未満の平均直径を有し、ここで M は C r、M
o、W、及び V からなる群から選択される 2 以上の元素であり、

1 6 5 4 . 7 M P a より大きな引張強さを持つ構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 2】

M が C r および M o を含む、請求項 1 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 3】

M が C r、M o および V を含む、請求項 1 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 4】

M が M o と、W 及び V からなる群から選択される 1 以上の元素とを含む、請求項 1 記載
の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 5】

1 7 9 2 . 6 M P a より大きな引張強さを持つことを特徴とする、請求項 1 記載の構造

10

20

用ステンレス鋼合金。

【請求項 6】

降伏強さに対する破壊靱性の比 (K_{IC} / YS) が

$$0.033 \text{ m}^{1/2}$$

以上であって、 K_{IC} は平面歪み破壊靱性、 YS は降伏強さであり、それぞれ、 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 MPa で表わされる、請求項 1 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 7】

引張強さが 1792.6 MPa より大きく、かつ降伏強さに対する破壊靱性の比 (K_{IC} / YS) が

$$0.030 \text{ m}^{1/2}$$

以上であって、 K_{IC} は平面歪み破壊靱性、 YS は降伏強さであり、それぞれ、 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 MPa で表わされる、請求項 1 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 8】

セメンタイト (Fe_3C) が完全に固溶している、請求項 1 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 9】

質量%で、

C : $0.1 \sim 0.3\%$ 、 Co : $8 \sim 17\%$ 、 Ni : $2.5 \sim 5\%$ 、 Cr : $6 \sim 11\%$ 、 Mo : $1 \sim 3\%$ 、 W : 3% 未満、 Ti : 0.2% 未満、 V : 0.8% 未満、残部が Fe および不可避不純物から成る構造用ステンレス鋼合金であって、

耐食性を有する、TCP 金属間化合物相を含まないラスマルテンサイト微細構造と、 10 ナノメートル未満の平均直径を有する M_2C 炭化物粒子を含み、ここで M は Mo と、 Cr 、 W および V からなる群から選択された 1 以上の元素とであり、

セメンタイト (Fe_3C) が完全に固溶し、

1654.7 MPa より大きな引張強さを持つ構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 10】

1792.6 MPa より大きな引張強さを持つ、請求項 9 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 11】

降伏強さに対する破壊靱性の比 (K_{IC} / YS) が

$$0.033 \text{ m}^{1/2}$$

以上であって、 K_{IC} は平面歪み破壊靱性、 YS は降伏強さであり、それぞれ、 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 MPa で表わされる、請求項 9 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 12】

引張強さが 1792.6 MPa より大きく、かつ降伏強さに対する破壊靱性の比 (K_{IC} / YS) が

$$0.030 \text{ m}^{1/2}$$

以上であって、 K_{IC} は平面歪み破壊靱性、 YS は降伏強さであり、それぞれ、 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 MPa で表わされる、請求項 9 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 13】

M が Cr 、 Mo および V を含む、請求項 9 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 14】

質量%で、

C : $0.1 \sim 0.3\%$ 、 Co : $8 \sim 17\%$ 、 Ni : $2.5 \sim 5\%$ 、 Cr : $6 \sim 11\%$ 、 Mo : $1 \sim 3\%$ 、 V : 0.8% 未満、 Ti : 0.2% 未満、 W : 3% 未満、残部が Fe および不可避不純物から成る構造用ステンレス鋼合金であって、

TCP 金属間化合物相を含まないラスマルテンサイト微細構造から成り、

前記 C はナノ寸法の M_2C 炭化物粒子として分散し、

前記 M_2C 炭化物粒子は 10 ナノメートル未満の平均直径を有し、ここで M は Cr 、 Mo 、 W および V からなる群から選択される 2 以上の元素であり、

1 6 5 4 . 7 M P aより大きな引張強さを持つ構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 1 5】

MがCr、Mo、WおよびVを含む、請求項 1 4 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 1 6】

1 7 9 2 . 6 M P aより大きな引張強さを持つ、請求項 1 4 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【請求項 1 7】

降伏強さに対する破壊靱性の比 (K_{IC} / YS) が

$$0.033 \text{ m}^{1/2}$$

以上であって、 K_{IC} は平面歪み破壊靱性、YS は降伏強さであり、それぞれ、 $\text{M P a} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 M P a で表わされる、請求項 1 4 記載の構造用ステンレス鋼合金。

10

【請求項 1 8】

引張強さが 1 7 9 2 . 6 M P a より大きく、かつ降伏強さに対する破壊靱性の比 (K_{IC} / YS) が

$$0.030 \text{ m}^{1/2}$$

以上であって、 K_{IC} は平面歪み破壊靱性、YS は降伏強さであり、それぞれ、 $\text{M P a} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 M P a で表わされる、請求項 1 4 記載の構造用ステンレス鋼合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

(関連出願への相互参照)

この出願は、優先権が主張されている下記米国仮出願及び本出願に基づいている(特許文献 1, 2 及び 3)。

【特許文献 1】米国特許出願 No. 60 / 267, 627

【特許文献 2】米国特許出願 No. 60 / 323, 996

【特許文献 3】2002 年 2 月 8 日米国特許出願(番号なし)、発明の名称 "Nanocarbide Precipitation Strengthened Ultrahigh-Strength, Corrosion Resistant, Structural Steels"

【背景技術】

【0002】

30

本発明は、ナノ寸法の炭化物析出物、特に M_2C 析出物を特徴とする、超高張力で耐食性を有する、コバルト、ニッケル、クロム含有、ステンレスマルテンサイト鋼合金に関する。

【0003】

航空宇宙及びその他の高性能構造における主な構造部材は、ほぼ超高張力鋼のみからできているが、その理由は、他の材料を使用すると、重量、サイズ、及びいくつかの場合のコスト面での不利益がけた外れであるからである。しかしながら、1 6 5 4 . 7 M P a ~ 2 0 6 8 . 4 M P a の範囲にある引張強さを有する超高張力鋼は、一般的に耐食性が劣り、水素及び環境脆化を受けやすい。

【0004】

40

したがって、航空宇宙及びその他の構造用鋼部材に一般的な耐食性を与えるために、これらの部材にカドミウムメッキが一般的に用いられ、耐摩耗性が必要とされる場合、硬質クロムメッキが主に用いられる。これらのコーティングは、コスト、製造、環境、及び信頼性の観点から欠点を有する。したがって超高張力鋼合金の設計または発見における目標は、機械的欠陥も強度の減少も伴わずに、カドミウム及びクロムコーティングの必要性を排除することである。本発明の合金の 1 つの性能目標は、非ステンレス構造用鋼を、次のようなステンレスまたは耐食性鋼と代えることである。すなわち、約 1 6 5 4 . 7 M P a よりも大きい引張強さを有し、カドミウムコーティングを必要とせず、かつクロムメッキまたはその他の保護的耐摩耗性コーティングを伴わずに耐摩耗性を示すものである。

【0005】

50

航空宇宙構造用途への使用において最も広く用いられている超高張力鋼の1つは、300 Mである。この合金は本質的に、わずかに高い段階I焼きもどし温度を与え、これによって、加工処理の間に導入された脆化水素のバークアウトを可能にするよう改良処理された4340鋼である。本明細書で引用されている、航空宇宙材料規格AMS 6257A [ペンシルベニア州ウオレンデール、SAEインターナショナル (SAE International, Warrendale, PA)、2001] は、航空宇宙用途における300 Mの用途の大部分をカバーしている。この規格の中で、最小の引張特性は、 1930.5 MPa の引張強さ、 1585.8 MPa の降伏強さ、 8% の伸び、及び 30% の断面収縮率である。平均面ひずみモードI破壊靱性は、 $57.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ である [ティー・ブイ・フィリップ (Philip, T. V.) 及びティー・ジェイ・マッカフライ (T. J. McCaffrey)、「超高張力鋼、特性及び選定：鉄、鋼、及び高性能合金 (Ultrahigh-Strength Steels, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys)」、オハイオ州マテリアルズ・パーク、ASMインターナショナル (Materials Park, OH, AMS International)、1:430-448、1990]。これは本明細書で引用される。3.5質量%塩化ナトリウム水溶液中の耐応力腐食割れ性は、 $11.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ として報告されている。

10

【0006】

300 Mの高い引張強さによって、航空宇宙装置、例えば着陸装置における軽量構造部材の設計が可能になる。しかしながら一般的な耐食性の不足から、カドミウムコーティングが必要であり、低い耐応力腐食割れ性の結果として、環境脆化による有意な現場破壊を生じる。

20

【0007】

析出硬化ステンレス鋼、主として15-5 PH、[AMS 5659 K、ペンシルベニア州ウオレンデール、SAEインターナショナル、1998] (これは本明細書で引用される) も、構造用航空宇宙部材に用いることができるが、一般的には、その低い強度によって、重量による不利益が大きくない軽負荷用途にのみ用いられる。耐食性は、このような合金にとって十分なものであり、したがってカドミウムメッキを避けることができる。しかしながら、最大強度となるH900処理における15-5 PHの最小引張特性は、わずか 1310 MPa の引張強さ及び 1172.1 MPa の降伏強さにすぎない。このことは、用途を、強度制限されていない部材に限定する。

30

【0008】

もう1つの析出強化ステンレス鋼であるカーペンター・カスタム (Carpenter Custom) 465 (商標) [「アロイダイジェスト (Alloy Digest)」、SS-716、オハイオ州マテリアルズパーク、ASMインターナショナル、1998] (これは本明細書で引用される) は、金属間化合物の析出を利用し、わずかに 1861.5 MPa を下回る引張強さに達する。この強度レベルにおいて、カスタム465 (商標) は、約 0.69 kgm の低いシャルピーV 切欠き衝撃エネルギーを有する [ダブリュ・エム・キンメル (Kimmel, W. M.)、エヌ・エス・クーン (N. S. Kuhn) ら、「極低温モデル材料 (Cryogenic Model Materials)」、ネバダ州レノの2001年第39回AIAA航空宇宙科学学会及び展示会 (39th AIAA Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, Reno, NV, 2001)。これは本明細書で引用される。大部分の構造用途の場合、カスタム465 (商標) は、適切なシャルピーV 切欠き衝撃抵抗性を維持するために、その引張強さが、 1861.5 MPa をかなり下回っても良いような条件において用いられなければならない。

40

【0009】

1861.5 MPa の引張強さレベルに達するいくつかの2次硬化ステンレス鋼が開発されている。これらは、特許文献4-7に開示されている。これらのステンレス鋼ではより高いクロム含有レベルを用いて耐食性を維持しており、したがって強度については妥協している。これらの合金の主要な特徴は多量のオーステナイトであり、2次硬化の間に残留と形成が両方行なわれる。このオーステナイトは、これらの合金の流れ挙動を変え、これらは 1861.5 MPa もの高い引張強さを達成しうるが、これらの降伏強さは、 13

50

79 MPaにすぎない。降伏強さと引張強さとの間のこの大きいギャップは、これらの鋼の用途を限定する。したがって、少なくとも約1585.8 MPaの降伏強さと、少なくとも約1930.5 MPaの引張強さとを有する超高張力耐食性鋼合金へのニーズが依然として存在する。

【特許文献4】米国特許出願 No. Re. 26, 225

【特許文献5】米国特許出願 No. 3, 756, 808

【特許文献6】米国特許出願 No. 3, 873, 378

【特許文献7】米国特許出願 No. 5, 358, 577

【発明の開示】

【0010】

10

要約すれば、本発明は、およそ、0.1から0.3質量%炭素(C)、8から17質量%コバルト(Co)、5質量%未満のニッケル(Ni)、6質量%よりも多く11質量%よりも少ないクロム(Cr)、及び3質量%未満のモリブデン(Mo)を、少量のSi、Cu、Mn、Nb、V、Ta、W、Ti、Zr、希土類、及びBを含むその他の元素添加剤とともに含み、残りが鉄(Fe)及び不可避不純物であるステンレス鋼合金であって、成分の量、及び加工処理プロトコルの選択の結果として、主として、超高張力及び耐食性を有するマルテンサイト相になるように加工処理される合金を含む。

【0011】

本発明の合金は、約1585.8 MPaの降伏強さ(YS)とともに約2068.4 MPaの引張強さ(UTS)を達成することができ、同様に、約6質量%よりも多く約11質量%よりも少なく、好ましくは約10質量%未満のクロムを用いて、耐食性を与えることもできる。この発明の合金は、現在カドミウムコートされて、航空宇宙用途に用いられている構造用鋼の機械的性質と、ステンレス鋼の耐食性との組み合わせを、特別なコーティングまたはメッキを行うことなく与える。非常に効率的なナノ寸法炭化物(M_2C)強化は、より低い炭素及び合金含有量によって超高張力を与える一方、これらのナノ寸法炭化物が、不動態化酸化物被膜としてクロムを酸化し、供給することができることによって、耐食性を改良する。単一材料における超高張力と耐食性とのこの組み合わせは、現在の構造用鋼に関する重量の不利益を伴うことなく、カドミウムコーティングの必要性を排除する。さらには本発明の合金は、環境脆化による現場破壊を減少させるが、その理由は、これらがもはや、環境からの保護のために、不確実なコーティングに依存しないからである。

20

30

【0012】

したがって、新規種類の超高張力、耐食性構造用鋼合金を提供することが、本発明の1つの目的である。

【0013】

本発明のもう一つの目的は、腐食に抵抗するためのメッキもコーティングも必要としない超高張力、耐食性構造用鋼合金を提供することである。

【0014】

本発明のもう一つの目的は、合金が耐食性となる他の元素と共に、コバルト、ニッケル、及びクロムの合金元素を含む、超高張力、耐食性構造用鋼合金を提供することである。

40

【0015】

本発明のもう一つの目的は、約1654.7 MPaよりも大きく、好ましくは約1930.5 MPaよりも大きい引張強さ(UTS)と、約1379 MPaよりも大きく、好ましくは約1585.8 MPaよりも大きい降伏強さ(YS)とを有する超高張力、耐食性構造用鋼合金を提供することである。

【0016】

本発明のもう一つの目的は、ラスマルテンサイトミクロ構造、及び結晶粒内における M_2C ナノ寸法析出物を特徴とし、ほかの M_xC 析出物(ここで $x > 2$ である)が固溶している超高張力、耐食性構造用鋼合金を提供することである。

【0017】

50

本発明のさらにもう一つの目的は、超高張力性及び耐食性を維持しつつ、構成部品及び物品を形成するために容易に加工することができる、超高張力、耐食性構造用鋼合金を提供することである。

【 0 0 1 8 】

本発明のさらなる目的は、非常に望ましい強度と耐食性とを有する合金ミクロ組織の形成を可能にする、開示されたステンレス鋼合金組成物のための加工処理プロトコルを提供することである。

【 0 0 1 9 】

これらの目的及びその他の目的、利点、及び特徴は、下記の詳細な説明において示される。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 0 】

下記の詳細な説明において、図面が参照される。

【 0 0 2 1 】

本発明の鋼合金は、様々な物理的特徴及び加工処理能力を示す。これらの特徴及び能力は、一般的な基準として確立され、その後これらの基準に合致するようにこのような鋼合金を作るのに適した元素の組合わせ及び加工処理工程が確認された。図 1 は、本発明の合金についての加工処理 / 組織 / 特性 / 性能の関係を表わすシステムのフロー - ブロック図である。用途（例えば航空宇宙構造、着陸装置等）に望まれる性能は、必要とされる 1 組の合金特性を決定する。本発明の合金は、特性の所望の組合わせを達成し、かつ図 1 の左側に示されている連続加工処理工程を通して評価しうる組織的特徴を示す。下記の物は、これらの合金についての物理的性質及び加工処理能力または特徴の基準である。この後に、一般的に本発明の元素、物理的特徴、及び加工処理特徴の範囲及び限度を規定する合金の発見及び実施例に関する分析及び実験技術の説明が続く。

20

【 0 0 2 2 】

物理的特徴

本発明の最も好ましい実施形態の物理的特徴または特性は、一般的に次のとおりである

:

直線分極によって測定された、15 - 5 P H (H 9 0 0 処理) と同等の耐食性 ;

3 0 0 M 合金と同等であるかまたはこれよりも良好な強度、すなわち :

30

引張強さ (U T S) $\frac{1930.5 \text{ MPa}}{}$;

降伏強さ (Y S) $\frac{1585.8 \text{ MPa}}{}$;

伸び (E L) 8 % ;

断面収縮率 (R A) 3 0 % ;

耐応力腐食割れ性 (K _{I S C C}) $\frac{16.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}}{}$

K _{I C} / Y S $\frac{0.033 \cdot \text{m}^{1/2}}{}$

耐摩耗性及び耐疲労性のために 6 7 H R C に硬化可能な表面 ;

最大耐疲労性 / 耐腐食疲労性のために最適なミクロ組織的特徴。

【 0 0 2 3 】

加工処理性特徴

40

本発明の主要な目標は、上に挙げられた目的の物理的性質及びこれらの合金を有用かつ実用的にする加工処理性を有する合金を提供することである。本発明の合金は、所定の応用に対する製造の規模、及びその結果生じる清浄性と品質に関連した多くの可能な加工処理経路を有するために、広範囲の加工処理と適合性を有するという望ましい特徴を有し、したがってこれが本発明の特徴である。

【 0 0 2 4 】

この合金の主な目的及び特徴は、溶解法、例えば真空誘導溶解 (V I M)、真空アーク再溶解 (V A R)、及びエレクトロ・スラグ再溶解 (E S R)、及びその他の変形例、例えば真空エレクトロ・スラグ再溶解 (V S R) との適合性である。本発明の合金はまた、その他のプロセス、例えば大気溶解及び粉末冶金法によって生産することができる。上記

50

プロセスの凝固条件下、限定された凝固ミクロ偏析を示す合金の挙動は重要である。本発明の合金における適切な元素含有量の選定によって、加工工程における凝固の結果生じる、2次デンドライトを横切る組成の変動を最小限にすることができる。許容しうる変動の結果、商業的に実現可能な温度で、通常1100を超え、この合金の最初の溶融までの温度で、妥当な加工処理時間の間、一般的には72時間未満、好ましくは36時間未満の間、均質化することができる合金を生じる。

【0025】

本発明の合金はまた、適当な熱間延性も有し、したがって均質化後の熱間加工は、現在の工業的に典型的な温度及び加工度の制約内で実施することができる。本発明の合金に典型的な熱間加工は、3:1を超える、好ましくは5:1を超える断面減少率を可能にすべきである。さらにはインゴットの当初熱間加工は、1100以下で可能であるべきであり、所望の製品サイズへの最終熱間加工は、950以下の温度で可能である。

【0026】

溶体化熱処理に関する目的は、すべての1次合金炭化物(すなわち M_xC (ここで、 $x > 2$ である))を完全に固溶させる一方、結晶粒微細化のための微細分散物(すなわち MC)、及びASTM E112 [ASTM, ASTM E112-96、ペンシルベニア州ウエストコンショホッケン(West Conshohocken, PA)、1996] (これは本明細書で引用される)によるASTM結晶粒度No. 5に大体等しいかまたはこれ以下の小さい結晶粒を維持する目標を包含する。したがって本発明の合金を用いた場合、オーステナイト相領域への溶体化熱処理の間、先の加工処理の間に形成された粗大寸法の炭化物が固溶し、その結果生じた固溶炭素は、焼きもどしの間の析出強化に利用する。しかしながら同じプロセスの間、これらのオーステナイト粒は粗大化することがあり、これによって強度、靱性、及び延性を低下させることがある。本発明の合金を用いた場合、結晶粒界をピンニングする MC 析出物によって、このような結晶粒粗大化は遅延され、溶体化熱処理温度が増加するにつれて、結晶粒粗大化を防ぐかまたは減少させるのに必要とされるこの結晶粒微細化のための微粒子の量が増加する。本発明の合金は、すべての粗大寸法の炭化物、すなわち M_xC (ここで $x > 2$ である)を完全に固溶する一方、850から1100、好ましくは950から1050の範囲の適当な溶体化熱処理温度で効率的な結晶粒微細化のための微細粒子の分散を維持する。

【0027】

溶体化熱処理後、本発明の合金から製造された部材は、マルテンサイトが形成される温度以下に、一般的に急速に冷却または焼入れされる。このプロセスの好ましい結果は、残留オーステナイト、その他の変態生成物、例えばベイナイトまたはフェライト、またはこのプロセスの間に残留するかまたは形成されるその他の炭化物生成物をほとんど伴わない、全マルテンサイトから本質的に成るミクロ組織である。冷却される部材の厚さ、及び冷却媒質、例えば油、水、または空気が、この型のプロセスの冷却速度を決定する。冷却速度が増加するにつれて、他の非マルテンサイト生成物の形成のリスクが減少するが、この部材における歪みが潜在的に増加し、したがって加工処理されうる部分の断面厚さが減少する。76.2 mm未満の、好ましくは152.4 mm未満の断面寸法を、中程度の冷却速度で極低温まで、好ましくは室温まで冷却または焼入れした場合、本発明の合金は一般的にすべてマルテンサイトである。

【0028】

冷却または焼入れ後、本発明の合金を用いて製造された部材は、ある温度範囲である時間焼きもどしされ、そこで合金中の炭素は、整合性のナノ寸法の M_2C 炭化物を形成し、他の炭化物生成物の形成は阻止される。この時効(aging)または2次硬化プロセスの間、この部材は、炉の能力及び部材断面のサイズによって決定される速度でプロセス温度まで加熱され、適当な時間保持され、ついで室温まで冷却または焼入れされる。

【0029】

先の溶体化処理が残留オーステナイトを防止するのに効果的でなかったならば、焼きもどしプロセスは、多工程に分けられてもよい。この場合、各焼きもどし工程の後、室温ま

10

20

30

40

50

での冷却または焼入れ、好ましくは極低温への冷却を行ない、マルテンサイトが形成される。この焼きもどしプロセスの温度は一般的に、200 から600、好ましくは450 から540、時間は24時間未満、好ましくは2から10時間であろう。所望のプロセスの結果は、ナノ寸法の M_2C 炭化物の分散によって強化されるマルテンサイトマトリックス（一般にオーステナイトを含まない）である。これは、このプロセスの初期段階で形成される一時的なセメントイトを含まず、プロセス時間が長くなりすぎると析出することがある他の合金炭化物を含まない。

【0030】

本発明の合金の有意な特徴は、その2次硬化反応を達成するために用いられる高い焼きもどし温度に関連する。特定の目標は、耐食性のためのカドミウムメッキを避けることであるが、本発明のある合金から製造された多くの部材は、製造またはオーバーホールの間、例えばニッケルまたはクロムなどの電気メッキプロセスを必要とすることがある。電気メッキプロセスは、ミクロ組織中に水素を導入。これは、脆化を生じることがあり、この部分をメッキ後に高温に暴露することによって、水素はベークアウトされなければならない。本発明の合金は、合金の強度を低下させずに、そのもとの焼きもどし温度とほぼ同じ温度でベークアップすることができる。通常用いられている4340及び300M合金と比べて、本発明の合金の焼きもどし温度は非常に高いので、このベークアウトプロセスは、より迅速かつ確実に達成することができる。

【0031】

耐摩耗性、耐食性、及び装飾のためのあるいくつかの表面改良処理技術、例えば物理的蒸着（PVD）、または表面硬化技術、例えばガスまたはプラズマ窒化は最適には、500程度の温度で、数時間程度実施される。本発明の合金のもう1つの特徴は、熱処理プロセスが、これらの表面コーティングまたは硬化プロセスにおいて典型的な温度及びスケジュールと適合性がある。

【0032】

本発明の合金から製造される部材は一般的に、溶体化熱処理及び時効前に製造または機械加工される。これらの製造及び機械加工は、軟質であり、かつ材料が除去される時に好ましいチップ形成を示すような材料を必要とする。したがって本発明の合金は好ましくは、熱間加工後、これらが製造業者に供給される前に焼きなましされる。この焼きなましプロセスの目標は、過剰なオーステナイトを促進することなく、本発明の合金の硬さを減少させることである。一般的には焼きなましは、600 から850、好ましくは700 から750の範囲で、24時間未満、好ましくは2から8時間合金を加熱し、室温までゆっくりと冷却することによって達成される。多段焼きなまし工程が、さらに多くの最適な結果を生じうる。このようなプロセスにおいて、本発明の合金は、一連の温度で、様々な時間焼きなましされてもよい。これは、1つまたは複数の中間冷却工程によって分けられていてもいなくてもよい。

【0033】

機械加工、溶体化熱処理、及び時効後、本発明の合金でできている部材は、この部品の所望の最終寸法を維持するために、研磨工程を必要とすることがある。表面の研磨は、高速セラミックホイールに対する磨耗作用によってこの部品から材料を除去する。この部品の表面の過熱による部材への損傷、及び材料の付着による磨砕ホイールの損傷は、防ぐ必要がある。これらの複雑な状況は、主として合金中の残留オーステナイト含有量を低下させることによって防ぐことができる。この理由、及び上記の他の理由から、本発明の合金は、溶体化熱処理後に非常にわずかな残留オーステナイトしか示さない。

【0034】

本発明の合金から製造された多くの部材は、様々な溶接プロセス、例えばガスアーク溶接法、サブマージ・アーク溶接法、摩擦攪拌溶接法、電子ビーム溶接法、その他による接合を必要とすることがある。これらのプロセスは、溶接物の溶解ゾーンまたは溶接熱影響ゾーンにおいて凝固する材料が、処理後に延性を示すことを必要とする。溶接部及び溶接熱影響ゾーンにおける合金が受ける熱履歴を制御して溶接部の延性を促進するために、予

10

20

30

40

50

熱及び後加熱が用いられてもよい。延性溶接物の主要な要因は、材料中のより低い炭素含有量である。これもまた、強度を制限する。本発明の合金は、非常に効率的なナノ寸法の M_2C 炭化物を用いてその強度を達成し、例えば300Mなどの鋼よりも低い炭素含有量を用いて所定のレベルの強度を達成することができ、その結果として溶接性を促進する。

【0035】

ミクロ構造及び組成特徴

この合金設計では、最小のCr含有量を用いて、必要とされる耐食性が達成されるが、その理由は、高いCr含有量が、いくつかの方法でその他の所望の特性を制限するからである。例えばより高いCrの1つの結果は、マルテンサイトMs温度の低下であり、同様に、ほかの所望の合金元素、例えばNiの含有量を制限する。高いCrレベルはまた、過剰な凝固ミクロ偏析も促進し、これは、高温均質化処理で排除するのが難しい。高いCrはまた、炭化物析出強化に必要とされるCの高温固溶を制限し、グレインサイズの制御が難しくなる高い溶体化熱処理温度の使用を引起こす。したがって本発明の合金の特徴は、構造的強度とともに耐食性を達成するために、記載されているほかの元素と合わせて、約6質量%よりも多く約11質量%よりも少ない範囲（好ましくは約10質量%未満）のCrの利用である。

【0036】

この合金のもう一つの特徴は、最小の炭素含有量で、必要とされる炭化物強化を達成することである。Crのように、CはMs温度を強力に低下させ、固溶温度を上昇させる。高いC含有量はまた、溶接性も制限し、粒界においてCr炭化物析出に伴う腐食の問題を引起こすことがある。高いCはまた、機械加工性を高めるための焼きなましによって達成しうる軟化の程度を制限する。

【0037】

上で考察した主要な特徴のどちらも、Coの使用によって増強される。CoとCrとの熱力学的相互作用は、不動態化において形成される酸化物被膜へのCrの分離を増強し、したがって高Cr鋼と同等の腐食保護を与える。Coはまた、析出の熱力学的駆動力の増強、及び転位回復を遅らせて転位への炭化物の不均一核形成を促進することによって、焼きもどしの間の炭化物析出を触媒的に促進する。したがって上記のCr及びその他の少量成分元素とともに、約8質量%から17質量%の範囲のCoと組合わされた約0.1質量%から0.3質量%の範囲のCは、合金に耐食性と超高張力とを備えさせる。

【0038】

耐食性と超高張力との所望の組合わせも、分散強化炭化物のナノ構造レベルまで、すなわち直径約10ナノメートル未満、好ましくは約5ナノメートル未満までの微細化によって促進される。ほかの強化析出物、例えばマルエージング鋼に用いられている金属間化合物相と比べて、 M_2C 合金炭化物の比較的高い剪断係数は、わずか約3ナノメートルの直径まで、強化に最適な粒子サイズを減少させる。このレベルまでの炭化物析出物サイズの微細化は、非常に効率的な強化分散を生じる。これは、合金化を通して十分に高い熱力学的駆動力を得ることによって達成される。この微細化は、これらの炭化物を、不動態酸化物被膜の厚さと同程度のサイズにするという追加の利点を生じ、したがってこれらの炭化物中のCrは、被膜形成に関与することができる。したがって炭化物形成は、耐食性を有意に減少させない。ナノ寸法炭化物分散のもう1つの利点は、耐応力腐食割れ性を増強するための炭化物界面における効果的水素トラッピングである。効率的なナノ寸法炭化物強化も同様に、次のようにしてこの系を、表面硬化に非常に適したものにする。すなわち、耐蝕性の有意低下を伴わずに追加の効率的な強化のために、焼きもどしの間に窒化して同じサイズ規模の $M_2(C, N)$ 炭化窒化物を生成することによってである。このような窒化は、70HRCに対応する1100ヴィッカーズ硬度(VHN)と同程度に高い表面硬度を達成しうる。

【0039】

韌性はさらに、焼きならし及び溶体化処理の間に結晶粒ピンニングを維持し、かつ展延性破壊の間、ミクロボイドの核形成に抵抗する、結晶粒微細化MC炭化物分散の最適な分

10

20

30

40

50

散による微細化を通して増強される。溶解脱酸操作は、この目的のためにTiリッチなMC分散の形成を有利にするため、ならびに破壊の間に一次ボイドを形成する酸化物及び酸硫化物の介在粒子の数密度を最小限にするために制御される。最適条件下、有効なTi含有量から質量バランスによって決定されたMCの量は、合金C含有量の10%未満を占める。その他の必要条件の制約内でNi含有量を増加させると、脆性破壊への抵抗性を増強する。析出駆動力制御を通した M_2C 粒子サイズの微細化によって、 M_2C 析出の完了時に超高張力を維持させることができ、 M_2C に先立って析出し、かつマイクロボイドの核形成を通して破壊靱性を制限する Fe_3C セメンタイト炭化物を完全に固溶するようにする。このセメンタイトの固溶は、このセメンタイト溶解は、モンゴメリー (Montgomery) によって記載されている技術を用いて測定された M_2C 相率によって評価された時、 M_2C が合金のC含有量の85%を占める時に効果的に完了したと考えられる[ジェイ・エス・モンゴメリー (Montgomery, J. S.) 及びジー・ビー・オルソン (G. B. Olson)、「AF1410における M_2C 炭化物析出 (M_2C Carbide Precipitation in AF1410)」、ギルバート・アール・スパイク (Gilbert R. Speich) シンポジウム:「ベイナイト及びマルテンサイト鋼製品における時効及び焼きもどしの基礎 (Fundamentals of Aging and Tempering in Bainitic and Martensitic Steel Products)」、ISS-AIME、ペンシルベニア州ウオレンデール、177-214、1992]。この文献は本明細書で引用される。靱性を制限しうるほかの相、例えばほかの炭化物 (例えば $M_{23}C_6$ 、 M_6C 、及び M_7C_3) 及びTCP金属間化合物相 (例えば μ 相) の析出は、これらの形成のための熱力学的駆動力を抑制することによって避けられる。

10

20

【0040】

水素の拡散を遅延させるためのナノ寸法の M_2C 炭化物による効率的な水素トラッピングに加えて、水素応力腐食への抵抗性は、旧オーステナイト粒界への不純物及び合金元素の偏析を制御し、水素脆化による粒間破壊に抵抗することによってさらに増強される。これは、望ましくない不純物、例えばP及びSの含有量を低レベルに制御し、合金中のこれらの残留量を、安定な化合物、例えば La_2O_3 または Ce_2O_3 ヘゲッタリングすることによって促進される。粒界結合は、熱処理において、結合増強元素、例えばB、Mo、及びWを意図的に偏析させることによってさらに増強される。耐応力腐食割れ性を促進するこれらの要因はまた、耐疲労性も増強するであろう。

【0041】

これらの条件のすべては、過度に高くない溶体化熱処理温度を維持しつつ、発見された種類の合金によって達成される。焼入れ材のディラトメトリー法及び変態分率1%によって測定されたマルテンサイトMs温度はまた、ラスマルテンサイトマイクロ構造を確定するため、及びさもなければ降伏強さを制限することができる残留オーステナイトの含有量を最小限にするのに十分なほどの高さに維持される。

30

【0042】

好ましい加工処理技術

これらの合金は、様々なプロセス経路、例えば鑄造、粉末冶金法、またはインゴット冶金法によって生産することができる。合金成分は、通常の溶解プロセス、例えば大気溶解を用いて、より好ましくは真空誘導溶解 (VIM) によって溶解することができる。合金はその後、均質化され、熱間加工されうるが、2次溶解プロセス、例えばエレクトロ・スラグ再溶解 (ESR) または真空アーク再溶解 (VAR) が、改良された破壊靱性及び疲労特性を達成するために好ましい。さらに一層高い破壊靱性及び疲労特性を達成するために、均質化及び熱間加工に先立って、追加の再溶解操作を用いることができる。いずれにしてもこの合金は当初、溶解プロセスにおける成分の組み合わせによって形成される。

40

【0043】

ついで合金は熱間加工に先立って均質化されてもよく、あるいはこれは加熱され、直接熱間加工されてもよい。均質化が用いられるならば、これは、この合金を、約1100または1110 または1120 から1330 または1340 または1350 の範囲、あるいはおそらくは1400 もの高さの温度に、少なくとも4時間加熱して、固

50

溶性元素及び炭化物を溶解し、及びまたこの構造を均質化することによって実施されてもよい。この合金に対する設計基準の1つは、低いミクロ偏析であり、したがって合金の均質化に必要とされる時間は一般に、ほかのステンレス鋼合金よりも短い。適切な時間は、均質化温度範囲において6時間またはそれ以上である。通常、均質化温度における浸漬時間は、72時間より長くする必要がない。均質化温度範囲における12から18時間が、まったく適切であることが分かった。典型的な均質化温度は、約1240である。

【0044】

均質化後、合金は一般的に熱間加工される。合金は、熱間圧延、熱間鍛造、または熱間押出し、またはこれらのあらゆる組み合わせによって熱間加工することができるが、これらに限定されるわけではない。既に合金中にある熱を利用するために、均質化処理の直後に熱間加工を開始するのが普通である。最終熱間加工温度は、MC炭化物の析出を通して組織の結晶粒微細化を確実にこなうために、実質的に開始熱間加工温度以下であることが重要である。開始熱間加工工程後、合金は一般的に、最終所望サイズ及び形状まで連続熱間加工のために再加熱される。この再加熱温度範囲は、約950 または960 または970 から1230 または1240 または1250、あるいは1300 までであり、好ましくは、約1000 または1010 から1150 または1160 までの範囲である。再加熱温度は、MC炭化物についてのソルバス温度に近いまたはそれ以上であり、この目的は、 casting 時から残留するか、先行の熱間加工の間に析出したかもしれない固溶性成分を固溶または一部固溶させることである。この再加熱工程は、1次及び2次相粒子の生成を最小限にするか、または防ぎ、疲労クラック成長抵抗性及び破壊靱性を改良する。

【0045】

合金が連続的に熱間加工され、再加熱されるにつれて、断面サイズが減少し、その結果、金属はより速く冷める。場合によっては高い再加熱温度を用いることはもはや可能でなく、より低い再加熱温度が用いられなければならない。より小さい断面の場合、再加熱温度範囲は、約840 または850 または860 から1080 または1090 または1100、あるいは1200 までであり、好ましい範囲は、約950 または960 から1000 または1010 までである。より小さい断面積に対するより低い再加熱温度は、ほかの(非MC)炭化物についてのソルバス温度以下であり、この目的は、これらがその後の焼きならしまたは溶体化熱処理の間に迅速に固溶するように、再加熱の間これらの結晶粒粗大化を最小限にするか、または防ぐことである。

【0046】

最終ミル製品形態、例えば棒材及び鍛造素材は一般に、顧客への出荷に先立って焼きならし及び/または焼きなましされる。焼きならしの間、合金は、MC炭化物以外のすべての炭化物についてのソルバス温度以上の温度に加熱され、この目的は、先行の熱間加工の間に析出したかもしれない固溶性成分を固溶させ、グレインサイズを標準化することである。焼きならし温度範囲は、約880 または890 または900 から1080 または1090 または1100 までであり、好ましい範囲は、約1020 から1030 または1040 までである。適切な時間は1時間以上であり、一般的に焼きならし温度におけるソーキング時間は、3時間を越える必要がない。この合金はその後室温まで冷却される。

【0047】

焼きならし後、合金は一般的に、その後の顧客の加工処理、例えば機械加工のために、適切な硬さまたは強度レベルまで焼きなましされる。焼きなましの間、合金は、約600 または610 から840 または850、好ましくは700 から750 の温度範囲まで、少なくとも1時間加熱され、MC炭化物以外のすべての炭化物の結晶を粗大化させる。適切な時間は2時間以上であるが、一般的には焼きなまし温度におけるソーキング時間は、24時間を越える必要がない。

【0048】

標準的には、この合金は、顧客へ供給されて最終の形態及び形状またはその近くまで加

10

20

30

40

50

工された後、好ましくは、約 850 または 860 から 1090 または 1100 まで、より好ましくは約 950 から 1040 または 1050 までの温度範囲において、3 時間以下の間、溶体化熱処理に付される。溶体化熱処理に典型的な時間は 1 時間である。溶体化熱処理温度は、MC 炭化物以外のすべての炭化物についてのソルバス温度以上であり、この目的は、先行処理の間に析出したかもしれない固溶性成分を固溶させることである。これは、強度、破壊靱性、及び疲労抵抗を増強しつつ、粒成長を阻止する。

【0049】

溶体化熱処理後、ミクロ組織を、大部分ラスマルテンサイト構造に変態させ、1 次炭化物の粒界析出を防ぐか最小限にするために、ほぼ室温以下まで十分に迅速に合金を冷却することが重要である。適切な冷却速度は、断面厚さに応じて、水、油、または様々な焼入れガスを用いて達成することができる。

10

【0050】

室温までの焼入れ後、この合金は極低温処理に付されてもよく、あるいは、焼きもどし温度まで直接加熱してもよい。極低温処理は、ミクロ組織のラスマルテンサイト構造へのより完全な変態を促進する。極低温処理が用いられるならば、好ましくは約 -70 以下で実施される。より好ましい極低温処理は、約 -195 以下であろう。典型的な極低温処理は、約 -60 または -70 から -85 または -95 までの温度範囲内にある。もう 1 つの典型的な極低温処理は、約 -180 または -190 から -220 または -230 までの温度範囲にある。通常、極低温におけるソーキング時間は、10 時間を越える必要がない。極低温処理に典型的な時間は 1 時間である。

20

【0051】

極低温処理後、または極低温処理が省かれるならば、焼入れの直後に、合金は中間温度で焼きもどしされる。焼きもどし温度は好ましくは、約 200 または 210 または 220 から 580 または 590 または 600 まで、より好ましくは約 450 から 530 または 540 までの温度範囲内にある。通常、焼きもどし温度におけるソーキング時間は、24 時間を越える必要がない。焼きもどし温度範囲で 2 から 10 時間が、まったく適切であることが分かった。焼きもどし処理の間、ナノ寸法の M_2C 強化粒子の析出は、合金の熱安定性を増し、強度と破壊靱性との様々な組み合わせは、温度と時間との様々な組み合わせを用いることによって達成することができる。

30

【0052】

より低い M_s 温度を有する本発明の合金の場合、残留オーステナイトを最小限にすることによって、多段熱処理を通して強度及び破壊靱性をさらに増強することが可能である。多段熱処理は、極低温処理、ついで上記に概要が示されている熱処理の追加サイクルから成る。1 つの追加サイクルは、有益であるかもしれないが、複数サイクルが一般的により有益である。

【0053】

本発明の特定の合金における加工処理経路と相安定性との関係の一例が、図 2 A 及び図 2 B に示されている。

【0054】

図 2 A は、本発明の合金 2 C の平衡相図を示しており、この場合、炭素含有量は、表 1 に示されているように 0.23 質量%である。

40

【0055】

図 2 B は合金 2 C に対して用いられる加工処理順序を開示している。溶解処理工程を介して融解物を形成した後、合金は、約 1220 の単相 (fcc) 平衡温度を超える温度で均質化される。すべての炭化物は、この温度で固溶化される。所望のピレット、棒、またはほかの形状を画定するための鍛造の結果、様々な複合炭化物が形成されうる範囲への冷却が生じる。この鍛造工程は、少なくとも 980 から 1220 の温度範囲に加熱することによって反復されてもよい。この場合、MC 炭化物のみが平衡にある。

【0056】

その後の冷却 (空冷) の結果として一般に、主に MC 炭化物、ほかの 1 次合金炭化物、

50

例えば M_7C_3 及び $M_{23}C_6$ の保持、及び一般にマルテンサイトマトリックスの形成を生じるであろう。同じ温度範囲における焼きならしついで冷却によって、 M_7C_3 及び $M_{23}C_6$ 1 次炭化物を固溶させる一方、MC 炭化物を保持する。600 または 610 から 840 または 850 までの温度範囲内の焼きなまし及び冷却は、硬さレベルを、機械加工に対して妥当な値まで低下させる。焼きなましプロセスは、この合金を大巾に強化するには大きすぎるが、その後の溶体化処理の間に容易に固溶するには十分小さい、合金炭化物中に炭素を析出させることによって、マルテンサイトを軟化させる。このプロセスの後に、構成部品の最終製造及び適切な熱処理及び仕上げのために、顧客にこの合金製品を供給する。

【0057】

10

一般的に顧客は、この合金を所望の形状に成形する。この後、MC 炭化物温度範囲における溶体化熱処理、ついでその後の急速焼入れを行なって、所望のマルテンサイト組織を維持または形成する。ついで、所望の強度及び破壊靱性を得るために、既に記載されているような焼きもどし及び冷却が用いられてもよい。

【0058】

実験結果及び実施例

一連の試作品合金が調製された。精製のための溶解方法として、不純物ゲッタリング添加物の La 及び Ce を用いての二回真空溶解が選ばれた。置換型粒界結合増強元素、例えば W 及び Re は、第一試作品の製造においては考慮されず、第一試作品の製造においては考慮されず、20 ppm B の添加が、この目的のために包含された。脱酸プロセスのために、Ti が脱酸剤として添加され、TiC 粒子が粒界をピンニングするのを促進し、焼きもどしに先立つ溶体化処理の間の粒成長の減少を促進する。

20

【0059】

第一試作品における主要合金元素は、C、Mo、及び V (M_2C 炭化物形成元素)、Cr (M_2C 炭化物形成元素及び酸化物不動態被膜形成元素)、及び Co 及び Ni (様々な必要とされるマトリックス特性のため) である。正確な合金組成及び材料加工処理パラメータは、リンケージ及びほかのところに記載されている一式のコンピュータモデルを考慮して、全体的な設計合成によって決定された [ジー・ビー・オルソン (Olson, G. B.)、「階層構造を持つ材料のコンピューター設計」 ("Computational Design of Hierarchically Structured Materials")]、サイエンス (Science) 277、1237 - 1242、1997]。これは本明細書で引用される。下記は当初試作品手順の概要である。選択されたパラメータは、図 3 から 6 において星印 () によって示されている。

30

【0060】

Cr の量は、耐食性要件、及びキャンベル (Campbell) によって開発された不動態化熱力学モデルによって決定された [シー・キャンベル (Campbell, C.)、「高性能ステンレス鋼のシステムデザイン」 ("Systems Design of High Performance Stainless Steels")]、マテリアルズ・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Materials Science and Engineering)、イリノイ州エバンストン、ノースウェスタン (Evanston, IL, Northwestern) 243、1997]。これは本明細書で引用される。C の量は、強度要件、及び図 3 に示されている相関関係による M_2C 析出物 / 強化モデルによって決定された。53 HRC 硬さを達成するという目標に基づいて、0.14 質量 % の C 含有量が選ばれた。焼きもどし温度及び M_2C 炭化物形成元素 Mo 及び V の量は、適切な M_2C 析出動力学での強度要件に合致し、1000 溶体化熱処理温度を維持し、ミクロ偏析を避けるように決定された。図 4 及び 5 は、最終 V 及び Mo 含有量がどのようにして決定されたかを示している。1.5 質量 % Mo 及び 0.5 質量 % V の最終含有量が選ばれた。凝固ミクロ偏析のレベルは、凝固冷却速度に対する凝固シミュレーション、及び予想されるインゴット加工処理に関連するデンドライトアームスเปーシングによって評価される。Co 及び Ni の量は、(1) 焼入れ材のディラトメトリー法及び 1 % 変態分率によって測定された Ms 温度に較正されたモデルを用いて、少なくとも 200 のマルテンサイト開始温度を維持し、したがってラスマルテンサイトマトリックス構造が焼入れ後に達成され、(2) 効率的な

40

50

強化のための、高い M_2C 炭化物当初駆動力を維持し、(3) Ni 含有量を最大限にすることによって bcc へき開抵抗性を改良し、(4) M_2C 核形成を増強するのに十分な転位回復抵抗性を達成するために Co 含有量を8質量%以上に維持し、マトリックス Cr 活性を増加させることによって、 M_2C の核生成を促進し、酸化物被膜への Cr の分離を増すように、決定された。図6は、ほかの合金元素の量及び焼きもどし温度がその最終レベルに設定され、上記4つの要因の最適化の結果、それぞれ約13重量%及び4.8重量%の Co 及び Ni 量の選定を生じること示している。材料組成及び焼きもどし温度は、ほかの析出硬化 $Ni-Co$ 鋼の過去の研究を参照して、 M_2C 及びほかの炭化物と金属間化合物相との駆動力比を調べることによって微調整された。

【0061】

10

1として示されている第一設計試作品の組成は、その後の設計の反復とともに表1に示されている。当初の設計は、次の加工処理パラメーターを含んでいた：

不純物ゲッタリング及び Ti 脱酸を伴う二回真空溶解；

1005の最低溶体化熱処理温度、この場合、この温度は、熱力学平衡にしたがってバナジウム炭化物(VC)形成によって制限される；及び

最適な強度及び靱性を達成するための、概算焼きもどし時間での482で約3時間の焼きもどし。

【0062】

第一試作品(表1の1)の評価は、評価されたすべての特性について有望な結果を示した。最も有意な不足は、25から50だけ、望まれたものよりも低い Ms 温度及び目標の15%以下の強度レベルであった。ついで表1において2A、2B、及び2Cとして示された第二系列の設計が評価された。3つすべての第二系列試作品は、満足すべき変態温度を示し、最良の機械的性質は、合金2Cによって示された。後者のベース組成に基づいて、表1において3A、3B、及び3Cとして示された第三反復系列の合金は、 TiC 、(Ti 、 V) C 、及び NbC と比較して、結晶粒微細化のための MC 炭化物における小さい変動を調査された。主要なパラメーターは、 MC 相率及び固溶温度における結晶粒粗大化抵抗性であった。これは、均質化温度での MC の完全固溶度の制約を受けやすい。最適な結晶粒微細化方法として(Ti 、 V) C を選んで、表1において4Aから4Gとして示されている第四設計系列では、次のものを調べた。すなわち、(a)残留オーステナイト含有量を最小にするためのマルテンサイト変態動力学の改良、(b)破壊靱性を増強するために、 M_2C 析出強化の間、セメントタイトの完全な固溶を促進するための競合 M_2C 炭化物の増加した安定性、及び(c)セメントタイトの析出を完全に防ぎ、へき開抵抗性を増強するための、より低い温度の鉄(Fe)ベースの M_2C 析出物強化である。後者の2つの系列における炭化物熱力学及び動力学的の変更には、 W 及び Si の添加が含まれていた。下記のものは、記載されている実験及び合金の概要である。

20

30

【表 1】

表 1

すべての値は質量%である。

合金	C	Co	Ni	Cr	Mo	W	Si	V	Ti	Nb
1	0.15	13.0	4.8	9.0	1.5	—	—	0.50	0.02	—
2A	0.18	12.5	2.8	9.1	1.3	—	—	0.29	0.03	—
2B	0.11	16.7	3.7	9.2	2.0	—	—	0.50	0.03	—
2C	0.23	12.5	2.8	9.0	1.3	—	—	0.30	0.03	—
3A	0.24	12.4	2.8	9.0	1.3	—	—	0.29	0.02	—
3B	0.24	12.4	2.8	9.1	1.3	—	—	0.37	0.03	—
3C	0.24	12.4	2.8	9.0	1.3	—	—	0.34	—	0.03
4A	0.24	12.5	2.0	9.0	1.3	—	—	0.30	0.02	—
4B	0.25	12.5	2.8	8.0	1.3	—	—	0.30	0.02	—
4C	0.21	12.5	2.1	8.0	1.3	—	—	0.30	0.02	—
4D	0.20	14.5	2.8	7.0	2.5	1.3	—	0.30	0.02	—
4E	0.20	12.5	2.0	8.5	1.3	2.0	—	0.30	0.02	—
4F	0.21	14.5	2.6	8.0	1.3	—	0.6	0.30	0.02	—
4G	0.27	12.5	1.7	8.0	0.25	—	—	0.30	0.02	—

10

【実施例 1】

20

【0063】

表 1 中の合金 1 は、152 . 4 mm 直径の電極に真空誘導溶解 (VIM) され、その後、203 . 2 mm 直径のインゴットに真空アーク再溶解 (VAR) された。この材料は、72 時間 1200 で均質化され、鍛造され、図 2 A 及び 2 B に示された上記の好ましい加工処理技術にしたがって焼きなましされた。ディラトメーターのサンプルが機械加工され、Ms 温度は、焼入れ材のディラトメトリー法及び 1 % 変態率によって、175 と測定された。

【0064】

テストサンプルが機械加工され、1025 で 1 時間溶体化熱処理され、油焼入れされ、液体窒素中に 1 時間浸漬され、室温まで温められ、482 で 8 時間焼きもどしされた。測定された特性は、下記表 2 に示した。

30

【表 2】

表 2

合金 1 について測定されたさまざまな特性	
特性	値
降伏強さ	1413.4MPa
引張強さ	1689.2MPa
伸び	10%
断面収縮率	48%
硬さ	51HRC

40

【実施例 2】

【0065】

表 1 中の合金 2 A は、152 . 4 mm 直径の電極に真空誘導溶解 (VIM) され、これはその後、203 . 2 mm 直径のインゴットに真空アーク再溶解 (VAR) された。このインゴットは、12 時間 1190 で均質化され、1120 で開始して 38 . 1 mm 角材に鍛造、圧延され、図 2 A 及び 2 B に示された上記の好ましい加工処理技術にしたがって焼きなましされた。ディラトメーターサンプルが機械加工され、Ms 温度は、焼入れ材のディラトメトリー法及び 1 % 変態分率によって 265 と測定された。

50

【 0 0 6 6 】

テストサンプルがこの角材から機械加工され、1 0 5 0 で1時間溶体化熱処理され、油焼入れされ、液体窒素中に1時間浸漬され、室温まで温められ、5 0 0 で5時間焼きもどしされ、空冷され、液体窒素中に1時間浸漬され、室温まで温められ、5 0 0 で5時間半焼きもどしされた。測定された特性は、表3に示した。同一条件下でテストされたサンプルと、1 5 - 5 P H (H 9 0 0 処理) の腐食速度を比較した。このテストの場合、1 5 - 5 P H (H 9 0 0 処理) についての平均腐食速度は、1年あたり 0 . 0 0 6 6 mm / y であった。

【表3】

表 3

合金 2 A について測定されたさまざまな特性	
特性	値
降伏強さ	<u>1358.3MPa</u>
引張強さ	<u>1785.7MPa</u>
伸び	14%
断面収縮率	64%
硬さ	51.5HRC
K _{IC} 破壊靱性	<u>45.1MPa・m^{1/2}</u>
開路電位 (OCP)	-0.33V
平均腐食速度	<u>0.0132mm/y</u> (H900 処理 15-5PH の 200%)
K _{ISCC}	<u>27.5MPa・m^{1/2}</u>
窒化表面硬さ	1100HV (70HRC)

10

引張サンプルがこの角材から機械加工され、1 0 2 5 で75分溶体化熱処理され、油焼入れされ、液体窒素中に1時間浸漬され、室温まで温められ、4 9 6 で4時間または6時間、焼きもどし工程と焼きもどし工程との間に液体窒素 (L N₂) 処理を1時間行なって多段焼きもどしがなされた。測定された引張特性は、下記表4に挙げられている。

【表4】

表 4

合金 2 A について測定された引張特性				
焼きもどし処理	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	断面収縮率 (%)
12h	<u>1434.1</u>	<u>1820.2</u>	17	64
6h+LN ₂ +6h	<u>1489.3</u>	<u>1799.5</u>	17	65
4h+LN ₂ +4h+LN ₂ +4h	<u>1399.6</u>	<u>1806.4</u>	15	64

30

【実施例3】

【 0 0 6 7 】

表1中の合金2Bは、1 5 2 . 4 mm直径の電極に真空誘導溶解 (V I M) され、これはその後、2 0 3 . 2 mm直径のインゴットに真空アーク再溶解 (V A R) された。このインゴットは、12時間1 1 9 0 で均質化され、1 1 2 0 で開始して鍛造され、2 5 . 4 mm直径の丸棒に圧延され、図2A及び2Bに示された上記の好ましい加工処理技術にしたがって焼きなましされた。ディラトメーターのサンプルが機械加工され、M s 温度は、焼入れ材のディラトメトリー法及び1%変態率によって2 2 5 と測定された。

40

【 0 0 6 8 】

テストサンプルがこの丸棒から機械加工され、1 1 0 0 で70分間溶体化熱処理され、油焼入れされ、液体窒素中に1時間浸漬され、室温まで温められ、4 8 2 で24時間焼きもどしされた。測定された特性は、表5に示した。

【表 5】

表 5

合金 2 B について測定されたさまざまな特性	
特性	値
降伏強さ	1454.8MPa
引張強さ	1703.0MPa
伸び	17%
断面収縮率	62%
硬さ	51HRC

10

【実施例 4】

【0069】

表 1 中の合金 2 C は、152.4mm 直径の電極に真空誘導溶解 (VIM) され、その後、203.2mm 直径のインゴットに真空アーク再溶解 (VAR) された。このインゴットは、12 時間 1190 で均質化され、1120 で開始して 57.15mm の角材に鍛造され、図 2 A 及び 2 B に示された上記の好ましい加工処理技術にしたがって焼きなましされた。ディラトメーターのサンプルが機械加工され、Ms 温度は、焼入れ材のディラトメトリー法及び 1 % 変態率によって 253 と測定された。

【0070】

20

【表 6】

表 6

合金 2 C について測定されたさまざまな特性	
特性	値
降伏強さ	1523.7MPa
引張強さ	2047.7MPa
伸び	12.5%
断面収縮率	58%
硬さ	55HRC
K _{IC} 破壊靱性	46.2MPa·m ^{1/2}

30

テストサンプルがこの角材から機械加工され、1025 で 75 分間溶体化熱処理され、油焼入れされ、液体窒素中に 1 時間浸漬され、室温まで温められ、498 で 8 時間焼きもどしされた。測定された特性は、表 6 に示した。

テストサンプルがこの角材から機械加工され、1025 で 75 分間溶体化熱処理され、油焼入れされ、液体窒素中に 1 時間浸漬され、室温まで温められ、498 で 12 時間焼きもどしされた。測定された特性は、表 7 に示した。

【表 7】

表 7

合金 2 C について測定されたさまざまな特性	
特性	値
降伏強さ	1537.5MPa
引張強さ	1999.5MPa
伸び	13%
断面収縮率	62%
硬さ	54HRC
K _{IC} 破壊靱性	47.3MPa·m ^{1/2}

40

50

腐食テストサンプルがこの角材から機械加工され、1025 で75分間溶体化熱処理され、油焼入れされ、液体窒素中に1時間浸漬され、室温まで温められ、498 で8時間焼きもどしされ、空冷され、498 で4時間焼きもどしされた。測定された特性は、表8に示した。同一条件下にテストされたサンプルと、15-5PH (H900処理)の腐食速度を比較した。このテストの場合、15-5PH (H900処理)についての平均腐食速度は、1年あたり0.0066 mm/yであった。

【表8】

表8

合金2Cについて測定されたさまざまな特性	
特性	値
開路電位 (OCP)	-0.32V
平均腐食速度	0.0101mm/y (H900処理 15-5PH の150%)

10

引張サンプルがこの角材から機械加工され、1025 で75分間溶体化熱処理され、油焼入れされ、液体窒素中に1時間浸漬され、室温まで温められ、496 で4時間あるいは6時間、焼きもどし工程と焼きもどし工程との間に液体窒素 (LN₂) 処理を1時間行なって多段焼きもどしがなされた。測定された特性は、表9に示した。

【表9】

表9

合金2Cについて測定された引張特性					
焼きもどし処理	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	断面収縮率 (%)	硬さ (HRC)
12h	1468.6	2020.2	17	63	55.5
6h+LN ₂ +6h	1565.1	3034.0	15	51	56
4h+LN ₂ +4h+LN ₂ +4h	1537.5	2027.1	18	55.5	55.5

20

合金設計に必要なことは、耐食性を維持し、応力 - 腐食抵抗性に効果的な水素トラッピングを行いつつ、効率的に強化を達成することである。これらの属性のすべては、析出の完了時、約3ナノメートルの最適サイズへの強化M₂C炭化物粒子サイズの微細化によって促進される。図7は、3次元原子プローブマイクロアナリシスを用いて、最適熱処理された合金2Cにおける3ナノメートルM₂C炭化物の原子スケールの画像を示している [M. K. Miller, 「原子プローブトモグラフィ (Atom Probe Tomography)」, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, NY, 2000]。これは、本明細書で引用される。これは、この設計されたサイズ及び粒子組成が、実際に達成されたことを実証している。この画像は、この合金のスラブの原子の再構成であり、ここで各原子は、その元素に対応する色及びサイズで、この図面上のドットによって表わされている。図7に描かれた円は、この画像においてM₂Cナノ規模炭化物を画定する、合金炭化物形成元素と炭素との集合を表わしている。

30

【0071】

したがって発見された合金は、表10に示されている範囲の元素の組合わせを有する。

40

【表 10】

表 10

すべての値は質量%である。

C	Co	Ni	Cr	Si	Mn	Cu
0.1 to 0.3	8 to 17	0 to 5	6 to 11	<1	<0.5	<0.15

下記のものの1つ以上：

Mo	Nb	V	Ta	W
<3	<0.3	<0.8	<0.2	<3

及び下記のものの1つ以上を有し：

Ti	La または その他の 希土類	Zr	B
<0.2	<0.2	<0.15	<0.005

残量はFeである。

好ましくは不純物が防止される。しかしながらいくらかの不可避不純物元素は許容され、本発明の範囲内にある。したがって最も好ましくはSは0.02質量%未満であり、Pは0.012質量%未満であり、Oは0.015質量%未満であり、Nは0.015質量%未満である。ミクロ組織は、記載されているように加工処理された時、主としてマルテンサイトであり、望ましくは2.5体積%未満のラスマルテンサイト、及び、好ましくは1体積%未満の残留または析出オーステナイトとして維持される。ミクロ組織は主としてM₂Cナノ寸法炭化物を含んでいる。ここで、Mは、Mo、Nb、V、Ta、W、及びCrを含む群から選ばれる1つ以上の元素である。これらの炭化物の式、サイズ、及び存在は重要である。好ましくはこれらの炭化物は、M₂C、及びある程度まで、ほかの炭化物の存在を伴わないMC炭化物の形態でのみ存在し、サイズ（平均直径）は、約10ナノメートル未満であり、好ましくは約3ナノメートルから5ナノメートルの範囲内にある。ほかのより大きい寸法の非整合炭化物、例えばセメンタイト、M₂₃C₆、M₆C、及びM₇C₃が特に回避される。ほかの脆化相、例えばTCP金属間化合物相も回避される。

【0072】

強化ナノ炭化物が埋め込まれているマルテンサイトマトリックスは、最適なバランスのCoとNiとを含んでいて、十分に高いMs温度を維持しており、十分なCoによって不動態酸化物被膜へのCrの分離を増強し、M₂C駆動力を増強し、ナノ炭化物の転位への核形成を維持する。へき開抵抗性は、十分なNiを維持し、焼きならしまたは溶体化熱処理温度で結晶粒粗大化に抵抗する安定MC炭化物分散を通して結晶粒微細化を促進することによって増強される。合金組成及び熱加工工程は、靱性及び耐疲労性を制限する他のあらゆる分散粒子を最小限にするかまたは除去するために最適化される。水素応力腐食抵抗性は、結合増強元素、例えばB、Mo、及びWの粒界偏析、及びナノ寸法のM₂C炭化物の分散の水素トラッピング効果を通して増強される。合金組成は、生産規模インゴット凝固条件下においてミクロ偏析を制限することを余儀なくされる。

【0073】

表1の具体的な合金組成は、この種類の合金において現在知られている好ましくかつ最適な配合を表わす。上記の物理的性質、加工処理工程と一貫性があり、かつ開示された範囲内にある配合の変形例、ならびに同等のものは、本発明の範囲内にあると理解される。

【0074】

これらの好ましい実施形態は、表11に示されている合金組成の5つの下位分類として要約することができる。下位分類1は、組成において表1の合金2C、3A、及び3Bに類似しており、約1861.5MPaから2068.4MPaの範囲のUTSを生じるCr-MoベースM₂C炭化物を析出させるために、約400 から600 における2次硬化焼きもどしを行うのに最適である。下位分類2は、組成において表1の合金4D及び4Eに類似しており、W及び/またはSiを添加して、セメンタイトを不安定にし、約4

10

20

30

40

50

0 0 から 6 0 0 での 2 次硬化焼きもどしにより大きい熱安定性を与え、Cr - Mo - W ベース M_2C 炭化物を析出させる。より高い破壊靱性を必要とする用途の場合、下位分類 3 は、組成において表 1 の合金 1、2 A、及び 2 B に類似しており、約 1 6 5 4 . 7 M P a から 1 8 6 1 . 5 M P a の中間 U T S 範囲を生じる。下位分類 4 は、組成において表 1 の合金 4 F 及び 4 G に類似しており、セメントタイトの析出を伴わずに Fe ベース M_2C 炭化物を析出するために、約 2 0 0 から 3 0 0 での低温焼きもどしに最適である。合金下位分類 5 は、下位分類 1 の最も好ましい実施形態である。

【表 1 1】

表 1 1

すべての値は質量%である。

合金 下位分類	C	Co	Ni	Cr	Mo	W	Si	V	Ti
1	0.20 to 0.26	11 to 15	2.0 to 3.0	7.5 to 9.5	1.0 to 2.0	<0.1	<0.25	0.1 to 0.5	0.01 to 0.05
2	0.20 to 0.25	12 to 15	2.0 to 3.0	7.0 to 9.0	1.0 to 3.0	<2.5	<0.75	0.1 to 0.5	0.01 to 0.05
3	0.10 to 0.20	12 to 17	2.5 to 5.0	8.5 to 9.5	1.0 to 2.0	<0.1	<0.25	0.1 to 0.5	0.01 to 0.05
4	0.25 to 0.28	11 to 15	1.0 to 3.0	7.0 to 9.0	<1.0	<0.1	<1.0	0.1 to 0.5	0.01 to 0.05
5	0.22 to 0.25	12 to 13	2.5 to 3.0	8.5 to 9.5	1.0 to 1.5	<0.1	<0.25	0.1 to 0.5	0.01 to 0.05

したがって、超高強度、耐食性構造用鋼合金の種類及びこのような合金の製造方法及び使用方法を包含する本発明は、特許請求の範囲及びその同等のものによってのみ制限されるものである。

【図面の簡単な説明】

【0 0 7 5】

【図 1】図 1 は、本発明の合金の設計思想を特徴付けるフローブロック論理図である。

【図 2】図 2 A は、本発明の合金の一例における様々な温度での炭化物の相及び組成を示す平衡相図である。図 2 B は、存在する平衡相に関する、本発明の合金の典型的な加工処理経路図である。

【図 3】図 3 は、様々な炭素 (C) 含有量 (質量%) についての、ピーク硬さと M_2C 駆動力との相関関係のグラフである。

【図 4】図 4 は、様々なモリブデン (Mo) 及びバナジウム (V) 含有量についての M_2C 駆動力 (G)、及びスケール速度定数の曲線を示すグラフであり、この場合、温度は 4 8 2 に設定され、ほかの合金元素の量は、0 . 1 4 質量%炭素 (C)、9 質量%クロム (Cr)、1 3 質量%コバルト (Co)、及び 4 . 8 質量%ニッケル (Ni) に設定されている。

【図 5】図 5 は、0 . 1 4 質量%の炭素 (C) 含有量に対して最終バナジウム (V) 含有量を決定するために用いられる 1 0 0 0 における相図である。この場合、ほかの合金元素の量は、9 質量%クロム (Cr)、1 . 5 質量%モリブデン (Mo)、1 3 質量%コバルト (Co)、及び 4 . 8 質量%ニッケル (Ni) に設定されている。

【図 6】図 6 は、様々なコバルト (Co) 及びニッケル (Ni) 含有量についての Ms 温度及び M_2C 駆動力 (G) の曲線を示すグラフである。この場合、温度は 4 8 2 に設定され、ほかの合金元素の量は、本発明の実施形態における 0 . 1 4 質量%炭素 (C)、9 質量%クロム (Cr)、1 . 5 質量%モリブデン (Mo)、及び 0 . 5 質量%バナジウム (V) に設定されている。

【図 7】図 7 は、最適に熱処理された本発明の好ましい実施形態及び実施例における、 M_2C 炭化物の 3 次元原子プローブ画像である。

【 図 1 】

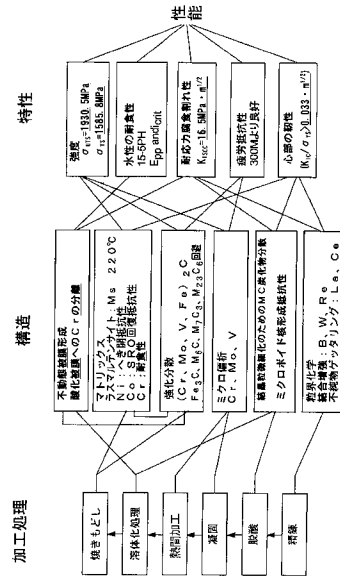


図1. 本発明の合金の設計概念を特徴付けるフロー・ブロック図

【 図 2 】

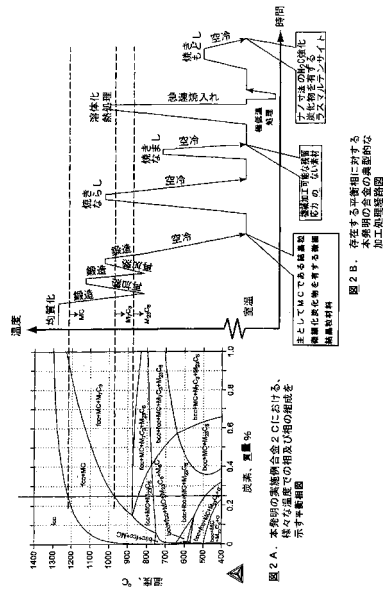


図2 A. 本発明の実施例合金2 Cにおける、様々な温度での相及び相の組成を

図 2 B. 存在する平衡相に対する本発明の合金の典型的な加工処理経路図

【 図 3 】

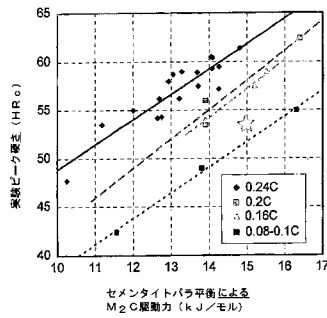


図3. 様々な炭素(C)含有量についてのピーク硬さと M_2C 駆動力との相関関係

【 図 4 】

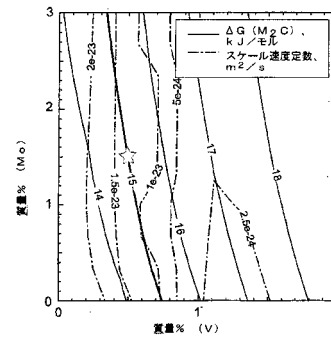


図4. 様々なモリブデン (Mo) 及びバナジウム (V) 含有量についての M_{22} 駆動力 (ΔG) とスケール速度定数の曲線。この場合、温度は $48 \pm 2^\circ\text{C}$ に設定されており、ほかの合金元素の量は、0.14 質量% Cr、0.9 質量% Cr、1.3 質量% Co、及び 4.8 質量% Ni に設定されている。

【図 5】

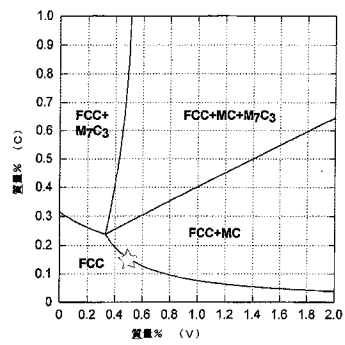


図 5. 0.14 質量%の炭素 (C) 含有量に対して最終バナジウム (V) 含有量を決定するために用いられる 1000℃での相図。
この場合、ほかの合金元素は、9 質量% Cr、1.5 質量% Mo、1.3 質量% Co、及び 4.8 質量% Ni に設定されている。

【図 6】

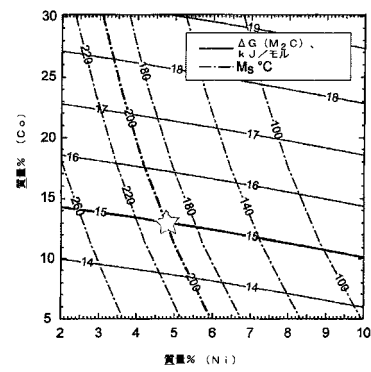


図 6. 様々なコバルト (Co) 及びニッケル (Ni) 含有量についての M_s 温度及び $M_{23}C_6$ 駆動力 (ΔG) の曲線。この場合、温度は 482℃に設定されており、ほかの合金元素の量は、0.14 質量% C、9 質量% Cr、1.5 質量% Mo、及び 0.5 質量% V に設定されている。

【図 7】

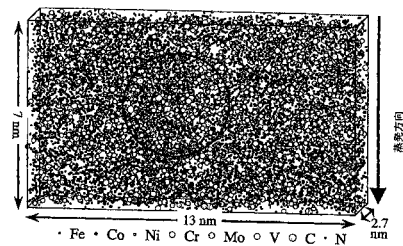


図 7. 熱処理された実験合金 2C において形成された 3 nm 直径の $M_{23}C_6$ 炭化物の 3 次元原子プロップ画像

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10/071,688

(32)優先日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ジョウ、 ハーング - ジェン

アメリカ合衆国 イリノイ州 60091 ウィルメッテ メイナー ドライブ 1210

審査官 佐藤 陽一

(56)参考文献 特開平06-065692(JP,A)

特公昭51-032572(JP,B1)

特開平10-265914(JP,A)

特公昭44-018065(JP,B1)

特表2005-519203(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 38/00-38/60

C21D 6/00- 6/04