

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4334764号
(P4334764)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int.Cl.			F I		
C 2 2 B	9/18	(2006.01)	C 2 2 B	9/18	A
C 2 2 B	9/187	(2006.01)	B 2 1 C	1/00	L
B 2 1 C	1/00	(2006.01)	C 2 1 D	9/02	A
C 2 1 D	9/02	(2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 2 Z
C 2 2 C	38/00	(2006.01)	C 2 2 C	38/40	

請求項の数 8 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-539179 (P2000-539179)	(73) 特許権者	500263965
(86) (22) 出願日	平成10年12月8日 (1998.12.8)		ハルーデックス ガーフィッタン アクチ エボラグ
(65) 公表番号	特表2002-508443 (P2002-508443A)		スウェーデン国、ガーフィッタン、エス エー719 80
(43) 公表日	平成14年3月19日 (2002.3.19)	(74) 代理人	100091498
(86) 国際出願番号	PCT/SE1998/002238		弁理士 渡邊 勇
(87) 国際公開番号	W01999/031282	(74) 代理人	100092406
(87) 国際公開日	平成11年6月24日 (1999.6.24)		弁理士 堀田 信太郎
審査請求日	平成17年10月24日 (2005.10.24)	(72) 発明者	エンーストレムー、クラースーヘンリク スウェーデン国、エーレプルー、エス エー714 02、ストーレガータン 18 アー
(31) 優先権主張番号	9704753-4		
(32) 優先日	平成9年12月17日 (1997.12.17)		
(33) 優先権主張国	スウェーデン(SE)		
		審査官	河野 一夫
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷間引抜き線及びそのような線の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

析出硬化性ステンレス鋼の冷間引抜き線の製造方法であって、
鉄の他に、質量%で

C : 0 . 0 6 5 ~ 0 . 1 1 %、

S i : 1 . 2 % 以下、

M n : 0 . 2 ~ 1 . 3 %、

C r : 1 5 . 8 ~ 1 8 . 2 %、

N i : 6 . 0 ~ 7 . 9 %、

A l : 0 . 5 ~ 1 . 5 %、

P , S , M o , C o , C u , N , T i 及び不可避不純物 : 合計 2 . 0 % 以下、

を含有する適当容積の溶湯を準備する工程と、

準備した溶湯を鑄造してインゴット形状とするか、又は、ストランド形状にして切断し
切断ストランドとする工程と、前記インゴット又は切断ストランドを熱間加工して電極形状とする工程と、前記インゴット又は切断ストランドをエレクトロslag再溶融に附してエレクトロslag
再溶融インゴット又は切断ストランドを形成する工程と、前記エレクトロslag再溶融インゴット又は切断ストランドを熱間加工するが、その際
前記熱間加工を線圧延で仕上げ、その後酸洗いをして酸洗い圧延線を得るが、前記線を介
した縦中央断面における表面から1mmの深さまでの表層において、30µmを超えるス

ラグ介在物を含まない圧延線を得る工程と、

前記線を減面率少なくとも30%に冷間引抜きする工程と、
を含んでなる、方法。

【請求項2】

前記溶湯の溜にアルミニウムを供給してエレクトロスラグ再溶融操作中のアルミニウムの損失分を補充することにより、エレクトロスラグ再溶融後に得られるエレクトロスラグ再溶融インゴットがAl 0.5～1.5%を含有するようにすることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記析出硬化性ステンレス鋼が、鉄の他に、質量%で

C : 0.075～0.09

Si : 0.1～0.8、

Mn : 0.5～1.1、

P : 0.05以下、

S : 0.04以下、

Cr : 16.0～17.4、

Ni : 6.8～7.8、

Al : 0.75～1.0、

Mo : 0.5以下、

Co : 0.5以下、

Cu : 0.5以下、

N : 0.1以下、

Ti : 0.2以下、

を含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記析出硬化性ステンレス鋼が、鉄の他に、質量%で

C : 0.075～0.09

Si : 0.2～0.7、

Mn : 0.7～1.0、

P : 0.03以下、

S : 0.02以下、

Cr : 16.5～17.0、

Ni : 7.0～7.75、

Al : 0.75～1.0、

Mo : 0.5以下、

Co : 0.5以下、

Cu : 0.5以下、

N : 0.05以下、

Ti : 0.01以下、

を含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項5】

前記エレクトロスラグ再溶融に使用されるスラグが、CaF₂、CaO、Al₂O₃及びMgOのうちの2種以上を含むスラグの溶融混合物からなることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

析出硬化性ステンレス鋼の冷間引抜き線であって、

鉄の他に、質量%で

C : 0.065～0.11%、

Si : 1.2%以下、

Mn : 0.2～1.3%、

10

20

30

40

50

Cr : 15.8 ~ 18.2 %、

Ni : 6.0 ~ 7.9 %、

Al : 0.5 ~ 1.5 %、

P, S, Mo, Co, Cu, N, Ti 及び不可避不純物 : 合計 2.0 % 以下、

を含有する化学組成を有し、前記冷間引抜き線が、1 mm の深さの表層において、線形状に熱間圧延及び冷間圧延する前の前記鋼材のエレクトロスラグ再溶融により得られる、30 μ m を超える CaO 型、Al₂O₃ 型及び MgO 型スラグ介在物存在しない、冷間引抜き線。

【請求項 7】

前記表層において、小スラグ介在物の濃縮物が 100 μ m を超える帯域を形成していないことを特徴とする、請求項 6 に記載の冷間引抜き線。

10

【請求項 8】

請求項 6 及び 7 のいずれかに記載の冷間引抜き線を 450 ~ 500 °C の温度で 0.5 ~ 2 時間処理して析出硬化させることにより製造された、ばね。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、析出硬化性ステンレス鋼の冷間引抜き線の製造方法に関する。また、本発明は、冷間引抜き線、及びこの冷間引抜き線から製造した析出硬化ばねに関する。典型的には、ばねにおいてステンレス鋼は、いわゆる 17 - 7 PH 鋼からなる。

20

【0002】

技術背景

Cr 約 17 % と、Ni 約 7 % と、いずれかの析出硬化元素、通常は Al とを含有する析出ステンレス鋼は、1940 年代に開発された。これは、Iron Age、1950 年 3 月、第 79 ~ 83 頁に記載の論文に開示された。この論文において既に、この鋼が、ばね用材料として適当であることが示唆された。良好なばねの特徴と良好な耐食性とを併せ持つことから、上記鋼は、腐食環境におけるばね材料として広く使用されてきた。この種の環境には、ディーゼルエンジン用、より詳細にはターボディーゼルエンジン用インジェクションポンプがある。この目的に使用されるばねは、17 - 7 PH 鋼が有する良好な耐食性と、ばねの極めて高い耐疲労性とを併せ持たなければならない。しかしながら、後者の条件は、達成するのが困難である。長年、高度の耐疲労性は、ばね線の表面に依存することが知られている。ばねが高耐疲労性を有するためには、線は、疲労破壊を起こすことがある可視欠陥を有してはいけい。また、表層は、破壊を生じることのある、大きなスラグ介在物又はより小さなスラグ介在物の大きな蓄積物を含有する大きな帯域を含んでいてはならない。これらの条件は、スラグの顕微鏡観察からみる限り、満足するのが困難であり、規定の品質要件を満たさない線の不合格品が顕著に生じた。このため、綿密な品質管理で合格した線材がどうしても極めて高価となる。それであっても、この材料が、耐疲労性に関する限り、最も高い要求を満足するとは言えない。

30

【0003】

発明の開示

本発明の目的は、上記問題を解決することである。本発明は、鋼をエレクトロスラグ精錬、すなわち、略称 ESR (= Electro Slag Refining ; 「エレクトロスラグ再溶融」とも称する) で知られている処理に附することにより、圧延線の表層における上記した型の大きなスラグ介在物及び帯域が回避又は顕著に減少できるという考察に基づくものである。この ESR 処理では、公知の方法で使用されている通常のスラグ混合物を使用でき、ESR 再溶融プロセスで溶融体を形成し、再溶融される電極が滴状溶融して、形成された溶融滴がスラグ溶融体を介して、その下の溶湯溜に沈んで順次凝固して新たなインゴットを形成する。例えば、それ自体公知であり、CaF₂、CaO 及び Al₂O₃ を各々約 30 %、通常ライムフラクションにおいて一定量の MgO、及び SiO₂ 1 % 又は少量含有するスラグ混合物を使用できる。本発明によれば、溶融電極が種々の

40

50

サイズのスラグ介在物を含有する 17 - 7 P H ステンレス鋼からなる場合には、再溶融インゴットは、スラグの顕微鏡観察結果が、再溶融操作前とは異なるものとなる。E S R スラグが、再溶融操作前に鋼中に存在するより大きなスラグ粒子のスクリーンとして機能すると思われる。少なくともこれは、ばね用線の疲労強度に悪影響を及ぼすことが判明したスラグ、すなわち、C a O、A l₂ O₃ 及び M g O 型スラグについて言えると思われる。より小さなスラグ介在物はより均一に分布し、形成することのあるスラグ蓄積物の帯域がより小さくなり、したがって、有害性が低下するとともに、再溶融材におけるこの種のより小さなスラグ介在物の量の影響は、小さくなる。従来の材料及び本発明の材料について実施した疲労試験から、臨界スラグサイズが、20 ~ 30 μm であることが分かった。したがって、30 μm よりも大きなスラグ介在物は、回避されなければならない。好ましくは、線は、25 μm より大きなスラグ粒子を含有してはならない。

10

【0004】

本発明において使用される鋼は、当該技術分野において周知であり且つ実際に長年標準化されている化学組成を有することができる (S I S 2 3 8 8)。

【0005】

本発明によれば、析出硬化性ステンレス鋼の冷間引抜き線の製造方法であって、鉄の他に、質量%で

C : 0 . 0 6 5 ~ 0 . 1 1 %、

S i : 微量 ~ 1 . 2 % 以下、

M n : 0 . 2 ~ 1 . 3 %、

C r : 1 5 . 8 ~ 1 8 . 2 %、

N i : 6 . 0 ~ 7 . 9 %、

A l : 0 . 5 ~ 1 . 5 %、

20

他の存在する可能性がある合金元素：合計 2 . 0 % 以下、

を含有する溶融体を準備する工程と、

準備した溶融体を鑄造してインゴットを形成するか、又は、好ましくはストランドを形成してそれを切断して断片とする工程と、

前記インゴット又は切断ストランドを、好ましくは鍛造及び/又は圧延してエレクトロスラグ精錬に適当な電極形状とした後、エレクトロスラグ精錬して E S R インゴットを形成する工程と、

30

前記 E S R インゴットを熱間加工するが、その際前記熱間加工を線圧延で仕上げ、その後酸洗いをして酸洗い圧延線を形成するが、前記線を介した縦中央断面における表面から 1 mm の深さまでの表層において、30 μm を超えるスラグ介在物、好ましくは 25 μm を超えるスラグ介在物を含まない圧延線を形成する工程と、

前記線を減面率少なくとも 30 % に冷間引抜きする工程と、

を含んでなる、方法が提供される。

【0006】

転炉での脱炭に続いて好適には取瓶処理プロセスにおける通常の鋼製造法により溶湯がその意図する基本組成となったら、続いての操作で、A l を添加する。

【0007】

E S R 再溶融操作中、最初の溶湯の調製で添加された一定量のアルミニウムが失われることがある。したがって、E S R 再溶融操作では、より多くのアルミニウムを溶融溜に供給して損失分を補充して、E S R 再溶融操作後に得られる E S R インゴットが 0 . 5 ~ 1 . 5 A l を含有するようにしなければならない。

40

【0008】

より具体的には、本発明によれば、鋼が、鉄の他に、質量%で

C : 好ましくは 0 . 0 9 以下

S i : 0 . 1 ~ 0 . 8、好ましくは 0 . 2 ~ 0 . 7、

M n : 0 . 5 ~ 1 . 1、好ましくは 0 . 7 ~ 1 . 0、

P : 0 . 0 5 以下、好ましくは 0 . 0 3 以下、

50

S : 0 . 0 4 以下、好ましくは 0 . 0 2 以下、
 Cr : 1 6 . 0 ~ 1 7 . 4、好ましくは 1 6 . 5 ~ 1 7 . 0、
 Ni : 6 . 8 ~ 7 . 8、好ましくは 7 . 0 ~ 7 . 7 5、
 Al : 好ましくは 0 . 7 5 ~ 1 . 0、
 Mo : 0 . 5 以下、
 Co : 0 . 5 以下、
 Cu : 0 . 5 以下、
 N : 0 . 1 以下、好ましくは 0 . 0 5 以下、
 Ti : 0 . 2 以下、好ましくは 0 . 0 1 以下、

を含有する、上記析出硬化性ステンレス鋼の製造方法が提供される。

10

【 0 0 0 9 】

らせん状ばねは、本発明によれば通常の態様の冷間引抜き線でスピニングして形成される。ばねを、450 ~ 500 の温度で0.5 ~ 2時間、好適には約480 で1時間熱処理して析出硬化した後、空气中で冷却する。最終ばねにおける材料の構造は、マルテンサイトにおいてアルミニウムとニッケルからなる析出相（好ましくは $AlNi_3$ ）を含有する焼き戻しマルテンサイト50 ~ 70容積%と、残部がオーステナイト及び5%以下のフェライトから構成されている。

【 0 0 1 0 】

発明を実施するための最良の形態

原料を電気アーク炉で溶融させ、得られた溶融体を転炉で脱炭し、脱酸処理し、取瓶で合金組成を最終調整することを含んでなる通常の金属溶融法において、前記最終調整はアルミニウムとチタンを添加することを含み、質量%で以下の組成を有する一定容積の溶湯（熱番No. 370326）を得た。

20

【 0 0 1 1 】

【表1】

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	N	Al	Ti	残部
0.078	0.25	0.83	0.022	0.001	16.47	7.72	0.27	0.14	0.25	0.018	1.00	0.052	Fe

30

【 0 0 1 2 】

この溶融体を鑄造して、断面300 x 400 mmのストランド形状とした。このストランドを、切断してブルームとした。多数のこれらのブルームを、265 ~ 300 mmのサイズに圧延し、続いてのESR再溶融で電極として使用した。残りのブルームを、熱間圧延して断面150 mm角のロッドを形成した。ロッドを、表面研磨し、熱間圧延して5.5 mm の線の形状とし、酸洗いした。

【 0 0 1 3 】

ESR溶融を、 CaF_2 、 CaO 及び Al_2O_3 の各々約30%からなるスラグ溶融体中で通常の方法により実施した。また、ライムフラクションに一定量の MgO も存在した。さらに、このスラグは、少量の SiO_2 を含有するものであった。このスラグ中で電極を再溶融することにより、質量%で以下の組成を有するESRインゴット（ESR熱番14484）が得られた。

40

【 0 0 1 4 】

【表2】

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	N	Al	Ti	残部
0.080	0.27	0.81	0.025	0.0001	16.40	7.68	0.27	0.13	0.26	0.015	0.91	0.050	Fe

【 0 0 1 5 】

50

E S R再溶融中、鋼の組成がある程度影響を受けた。これは、特にアルミニウム含量について言え、顕著に減少した。これは、E S R再溶融でアルミニウムを添加して損失を補充しなければならないことを示している。この補充は、アルミニウム線により実施でき、これはスラグ層下の溶融溜に溶融する。

【 0 0 1 6 】

断面150mm角のロッドを、E S Rインゴットを熱間加工することにより製造した。これらのロッドを、研磨し、熱間圧延して5.5mmのサイズの線とした。圧延線を酸洗いし、試料を採取してスラグを検査した。

【 0 0 1 7 】

このスラグの検査では、E S R再溶融しない材料及びE S R再溶融した材料から製造した圧延線から、長さ500mmの切断材を採取した。これらの試料を切断してより小さい長さ20mm片とし、成型・硬化したプラスチックのボディ中に配置した。これらのボディ中で、試料片を、それらの厚さの半分まで研磨することにより、試料片の縦方向において、試料片の中央面と一致する切断面を得た。縦端帯域を、線の最初の表面から1mmの深さまで、光学顕微鏡により調査した。全ての試料片を、このようにして調査した。総長さが500mmである各試料長さについて調査した総表面は、1000mm²であった。光学顕微鏡では、酸化物スラグ介在物(粒子)が観察されただけでなく、スラグ介在物からなるより大きな蓄積物を含有するバンド又は帯域の存在が観察された。スラグ介在物を、3つのサイズグループA、B及びC、小サイズスラグ介在物(5~10µm)、中サイズスラグ介在物(>10~15µm)及び大サイズスラグ介在物(>15µm)に分類した。さらに、スラグ介在物からなる帯域の数、このような帯域の長さ、これらの帯域におけるスラグ介在物のサイズの型についても調査した。結果を、表1に示す。表1において、材料1a_w及び1b_wは、E S R再溶融なしの上記熱番No.370326を出発材料として通常の方法で製造した圧延線材料、及び本発明によりE S R再溶融した(熱番14484-E S R)圧延線材料である。材料1a_w及び1b_wのいずれも、表層には大きなスラグ介在物を含有していなかった。しかしながら、材料1a_wは、125~450µmの異なる長さを有するスラグ帯域を17も有していた。これらの帯域は、小サイズスラグ介在物と中サイズスラグ介在物を含有していた。本発明により製造した材料1b_wは、長さが63µmであって、小サイズのスラグ介在物しか含有しないスラグ帯域が一つしか観察されなかった。この材料は、スラグ介在物の観点から、許容できるものと考えられる。

【 0 0 1 8 】

次に、上記と同じ基本組成の材料をもっと多く製造した。製造及びスラグの検査は、上記と同様にしておこなった。これらの試験材料を用いた場合に得られた結果を、表1にあわせて示す。表1において、材料2a_w及び3a_wは、E S R再溶融をしなかった材料から製造した圧延線からなり、一方、材料2b_w及び3b_wは、本発明によるE S R再溶融に附したものである。これらの材料2a_w及び3a_wは、大きなスラグ粒子を含有するとともに、スラグ介在物の蓄積物を含有するかなりの長さのスラグバンド又は帯域も含有していた。材料3a_wは、小サイズスラグ介在物だけでなく中サイズスラグ介在物をも有するスラグ帯域を含んでいた。したがって、材料2a_w及び3a_wは、ディーゼルエンジン用インジェクションポンプ用ばねの材料としては不合格であった。これに対して、材料2b_w及び3b_wは、表層に大きなスラグ介在物を含有せず、且つ小スラグ介在物の小さな蓄積物を含有する小さな帯域が多少存在するか、あるいはそのような帯域が全く存在しなかった。

【 0 0 1 9 】

上記で検討した全てのスラグ介在物は、CaO、Al₂O₃及びMgOから構成されていた。また、Ti窒化物が観察されたが、スラグプロトコルには入れられなかった。これらのTi窒化物は、チタニウムを添加して大きな酸化物介在物の形成を防止する、鋼製造プロセス中のプラクチスから生じる。このプラクチスのために形成される小サイズのTi窒化物は、無害であるとみなされてきた。しかしながら、これらは、著しく角張った形状をしており、したがって、疲労破壊を生じさせる恐れがある。したがって、とりわけE S R

10

20

30

40

50

精錬により大きなスラグ介在物が効果的に除去されることが判明されたことから、チタンは、溶融体に添加する必要がある。したがって、好ましくは、不純物レベルを超える量でチタンを含有しない一定容積溶湯を調製しなければならない。

【 0 0 2 0 】

【表 3】

表1- 表層におけるスラグの顕微鏡観察結果

材料	スラグ粒子数/1,000mm ²			スラグ帯域/500mmワイヤ
	A 5~10μm	B >10~15μm	C >15μm	数/長さ(μm)/サイズの種類
熱延ワイヤ				
1a _w	50	1	0	17/25-450/A+B
1b _w	50	2	0	1/63/A
2a _w	35	4	1	2/165-330/A
2b _w	25	3	0	0
3a _w	33	4	1	2/330以下/A+B
3b _w	49	2	0	1/63/A

10

20

【 0 0 2 1 】

試料を作製し表層におけるスラグの顕微鏡観察をおこなったこれらの圧延線を、次にサイズ約3.3mmに冷間引抜きした。変形硬化により、実質的にオーステナイト構造である圧延線が、マルテンサイト50~70%と、主に多少のフェライト部分を有するオーステナイトからなる残部とから構成される混合構造体に変態した。通常のらせん形状のばねを、冷間引抜き材料からスピニングにより形成した。次に、ばねを、480で1時間処理後空气中で冷却することにより、析出硬化した。加熱操作中、アルミニウムとニッケルの金属間相、典型的にはAlNi₃が、17-7PH鋼について典型的であるようにしてマルテンサイトで析出して、引張強さが380~400MPaだけ増加した。

30

【 0 0 2 2 】

次に、硬化ばねを、疲労試験に附した。これは、ばねを、100MPaのアンダーテンションで張った後、それらを900MPaのテンションで圧縮することにより実施した。この圧縮と解放を、各ばねごとに、2000万回の高頻度で反復するか、破断が生じるまで反復した。各材料で作製したばね20個を、試験した。結果を、表2に示す。表2において、ばね1a_s、2a_s及び3a_sは、通常法で製造した線から作製したものであり、一方、ばね1b_s、2b_s及び3b_sは、本発明により製造した冷間引抜き線から作製したものである。表から、本発明のばねは、一つも疲労破壊しなかったのに対して、基準ばねのそれぞれ20%、90%及び75%が、2000万回の振動をおこなう前に疲労破壊したことが明らかである。

40

【 0 0 2 3 】

【表 4】

表2-疲労試験

材料：冷間引抜き析出硬化 線から作製したばね	ばね20個疲労試験：2000万回の圧縮／ 戻し運動前に破壊したばねの割合（％）
1a _s	20
1b _s	0
2a _s	90
2b _s	0
3a _s	75
3b _s	0

10

【0024】

産業上の利用の可能性

本発明は、請求の範囲内で変更できることが理解されなければならない。上記で示した実験は、円形断面を有する冷間引抜きばね線の製造に関する。しかしながら、本発明は、このような断面の線にのみ限定されず、他の形状の線、すなわち、らせん形にスピニングした完成品のばねにおいて張力がより好ましく分布できる楕円形の断面を有する線にも適用できる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C 2 2 C 38/40 (2006.01)

C 2 2 C 38/52 (2006.01)

F I

C 2 2 C 38/52

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C22B 1/00 - 61/00

B21C 1/00

C21D 9/02

C22C 1/00 - 49/14