

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-504211

(P2019-504211A)

(43) 公表日 平成31年2月14日(2019.2.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 1 D 9/46 (2006.01)</b>	C 2 1 D 9/46 P	4 K 0 3 7
<b>C 2 2 C 38/00 (2006.01)</b>	C 2 1 D 9/46 F	
<b>C 2 2 C 38/58 (2006.01)</b>	C 2 2 C 38/00 3 0 2 A	
	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z	
	C 2 2 C 38/00 3 0 1 U	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 71 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-534149 (P2018-534149)  
 (86) (22) 出願日 平成28年12月27日 (2016.12.27)  
 (85) 翻訳文提出日 平成30年8月27日 (2018.8.27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/068711  
 (87) 国際公開番号 W02017/117128  
 (87) 国際公開日 平成29年7月6日 (2017.7.6)  
 (31) 優先権主張番号 62/271,512  
 (32) 優先日 平成27年12月28日 (2015.12.28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

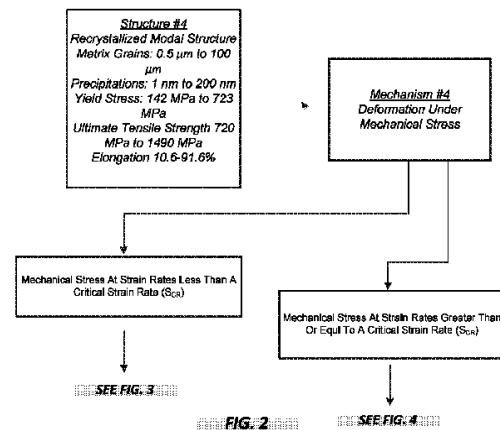
(71) 出願人 505307611  
 ザ・ナノスティール・カンパニー・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国・ロードアイランド・02903・プロヴィデンス・ウエスト・エクスチェンジ・ストリート・272・スイート・300  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74) 代理人 100133400  
 弁理士 阿部 達彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度鋼の延伸の間の遅れクラッキング防止

(57) 【要約】

この発明は、水素アタックから生じ得る延伸の間の金属合金の遅れクラッキングの防止に関する。合金は、白いボディ、車両フレーム、シャーシ又はパネル等の車両において用いられる一部又は部品に用途を見出す。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属合金における遅れクラッキングに関する抵抗を改善するための方法であって、

(a) 少なくとも 50 原子%の鉄と、Si, Mn, B, Cr, Ni, Cu, Al 又は C から選択される少なくとも 4 以上の元素とを含む金属合金を供給するステップと、前記合金を融解させるステップと、250 K / 秒の速度で冷却するステップ又は 2.0 mm の厚さへ固化するステップと、 $T_m$  及び 2 から 10,000  $\mu\text{m}$  のマトリクス粒を有する合金を形成するステップと；

(b) 650 且つ前記合金の  $T_m$  未満の温度へ前記合金を加熱し、 $10^{-6}$  から  $10^4$  のひずみ速度で前記合金に応力をかけ、周囲温度へ前記合金を冷却することによって、厚さ 10 mm を有するシートに前記合金を加工するステップと；

(c)  $10^{-6}$  から  $10^4$  のひずみ速度で前記合金に応力をかけるステップと、少なくとも 600 且つ  $T_m$  未満の温度へ前記合金を加熱するステップと、720 から 1490 MPa の抗張力及び 10.6 から 91.6 % の伸びを有し 0 から 10 % の磁気相体積% (Fe %) を備える厚さ 3 mm を有するシート形において前記合金を形成するステップと；を含み、

ステップ (c) において形成された前記合金が、臨界延伸速度 ( $S_{CR}$ ) 又は臨界延伸比 ( $D_{CR}$ ) を示し、 $S_{CR}$  未満の速度で又は  $D_{CR}$  超の延伸比で前記合金を延伸することが第 1 の磁気相体積  $V_1$  をもたらし、 $S_{CR}$  以上の速度で又は  $D_{CR}$  以下の延伸比で前記合金を延伸することが磁気相体積  $V_2$  をもたらし、 $V_2 < V_1$  である、方法。

## 【請求項 2】

$V_1$  が、10 % 超から 60 % である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

$V_2$  が、1 % から 40 % である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

ステップ (a) において、厚さが、2.0 mm から 500 mm までの範囲である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

ステップ (b) において形成される合金が、1.0 mm から 10 mm の厚さを有する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

ステップ (c) において形成される合金が、0.4 mm から 3 mm の厚さを有する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記合金が、Fe と、Si, Mn, B, Cr, Ni, Cu, Al 又は C から選択される少なくとも 5 以上の元素とを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記合金が、Fe と、Si, Mn, B, Cr, Ni, Cu, Al 又は C から選択される少なくとも 6 以上の元素とを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記合金が、Fe と、Si, Mn, B, Cr, Ni, Cu, Al 又は C から選択される少なくとも 7 以上の元素とを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記合金が、原子パーセントにおいて、Fe (61.30 から 80.19)、Si (0.20 から 7.02)、Mn (0 から 15.86)、B (0 から 6.09)、Cr (0 から 18.90)、Ni (0 から 6.80)、Cu (0 から 3.66)、C (0 から 3.72)、Al (0 から 5.12) を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

$S_{CR}$  以上の速度での又は  $D_{CR}$  以下の延伸比での延伸が、24 時間の空気への暴露後に及び / 又は 45 分間の 100 % 水素への暴露後にクラックを含まない延伸領域を示す合

10

20

30

40

50

金を提供する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

$S_{CR}$  以上の速度での又は  $D_{CR}$  以下の延伸比での延伸が、24 時間の空気への暴露後に及び / 又は 45 分間の 100% 水素への暴露後にクラックを含まない延伸領域をもたらす、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記合金が、車両に配される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記合金は、車両フレーム、車両シャーシ又は車両パネルの一部である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 5】

金属合金における遅れクラッキングに関する抵抗を改善するための方法であって、

a. 少なくとも 50 原子%の鉄と、Si, Mn, B, Cr, Ni, Cu, Al 又は C から選択される少なくとも 4 以上の元素とを含む金属合金を供給するステップと、前記合金を融解させるステップと、250 K / 秒の速度で冷却するステップ又は 2.0 mm の厚さへ固化するステップと、 $T_m$  及び 2 から 10,000  $\mu\text{m}$  のマトリクス粒を有する合金を形成するステップと；

b. 650 且つ前記合金の  $T_m$  未満の温度へ前記合金を加熱し、 $10^{-6}$  から  $10^4$  のひずみ速度で前記合金に応力をかけ、周囲温度へ前記合金を冷却することによって、厚さ 10 mm を有するシートに前記合金を加工するステップと；

20

c.  $10^{-6}$  から  $10^4$  のひずみ速度で前記合金に応力をかけるステップと、少なくとも 600 且つ  $T_m$  未満の温度へ前記合金を加熱するステップと、720 から 1490 MPa の抗張力及び 10.6 から 91.6% の伸びを有し 0 から 10% の磁気相体積%を備える厚さ 3 mm を有するシート形において前記合金を形成するステップと；を含み、ステップ (c) において形成された前記合金が延伸を受け、延伸後の合金が、1% から 40% の磁気相体積を示す、方法。

【請求項 1 6】

前記合金における延伸が、進行性ダイスタンピング操作において提供される、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記合金が、車両に配される、請求項 1 5 に記載の方法。

30

【請求項 1 8】

前記合金が、車両フレーム、車両シャーシ又は車両パネルの一部である、請求項 1 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

この出願は、2015年12月28日に出願された米国仮出願 62 / 271, 512 の利益を請求する。

40

【0002】

発明の分野

この発明は、水素アタックから生じ得る延伸の間の金属合金の遅れクラッキングの防止に関する。合金は、白いボディ、車両フレーム、シャーシ又はパネル等の車両において用いられる一部又は部品に用途を見出す。

【背景技術】

【0003】

鋼を含む鉄合金は、世界中の金属生産の大部分を占める。鉄及び鋼開発は、産業革命の前から人間の技術的開発のバックボーンを形成して以来、人間の進歩を促してきた。特に、鋼は、建物がより高く到達し、橋がより大きな距離をまたがり、且つ人間がより遠くに

50

移動することを可能にすることによって、人間の日常生活を改善してきた。従って、鋼の生産は、750億ドルの推定値を有する、年あたり1億トンの現在の米国生産で、時間の経過と共に増加し続ける。これらの鋼合金は、測定された特性、特に破壊前の最大引張ひずみ及び引張応力、に基づいて3つのクラスに分けられ得る。これらの3つのクラスは：低強度鋼(LSS)、高強度鋼(HSS)及び高性能高強度鋼(AHSS)である。低強度鋼(LSS)は一般的に、270MPaより小さい抗張力を示すとして分類され、且つ超低炭素(interstitial free)及び軟鋼等のタイプを含む。高強度鋼(HSS)は、270から700MPaの抗張力を示すとして分類され、且つ高強度低合金、高強度超低炭素及び焼付硬化性鋼等のタイプを含む。高性能高強度鋼(AHSS)鋼は、700MPaより大きい抗張力によって分類され、マルテンサイト鋼(MS)、二相(DP)鋼、変態誘起塑性(TRIP)鋼、及び複合相(CP)鋼等のタイプを含む。強度レベルが増加するにつれて、鋼の最大引張伸び(延性)における傾向は負になり、高い抗張力での伸びが低下する。例えば、LSS、HSS及びAHSSの引張伸びは、それぞれ、25%から55%、10%から45%、及び4%から30%までの範囲である。

10

20

30

40

50

#### 【0004】

車両における鋼利用もまた高く、高性能高強度鋼(AHSS)が現在17%であり、且つ、今後数年間で300%の成長が予想される[American Iron and Steel Institute, (2013), Profile 2013, Washington, D.C.]。現在の市場傾向及び車両における、より高い効率を推進する政府の規制によって、AHSSは、質量に対する高い強度比率を提供するためのそれらの能力に関してますます追及されている。鋼の成形性は、自動車用途に関して独特に重要である。次世代車両に関する予測される部品は、複雑な形状が得られることになるように、材料が、ときには激しく、塑性的に変形することが可能であることを要求する。高い成形性の鋼は、所望の重量減少を促進する、より複雑な部品形状の設計を可能にすることによって、部品設計者に利益を提供する。

#### 【0005】

成形性は、2つの異なる形：エッジ成形性及びバルク成形性、にさらに分けられ得る。エッジ成形性は、特定の形状に形成されることになるエッジに関する能力である。自由表面であるエッジは、シートエッジの生成に起因するシートにおけるクラック又は構造的変化等の欠陥によって支配される。これらの欠陥は、成形操作の間のエッジ成形性に悪影響を与え、エッジでの有効延性における低下につながる。他方、バルク成形性は、成形操作の間に金属の本質的な延性、構造、及び関連した応力状態によって支配される。バルク成形性は、転位、双晶及び相変態等の利用可能な変形メカニズムによって主に影響される。バルク成形性は、これらの利用可能な変形メカニズムが材料内で飽和するときには最大化されて、改善されたバルク成形性は、これらのメカニズムの増加数及び利用可能性に由来する。

#### 【0006】

バルク成形性は、引張試験、バルジ試験、曲げ試験及び延伸試験を含む様々な方法によって測定され得るが、それらに限定されない。AHSS材料における高強度はしばしば、制限されたバルク成形性につながる。特に、カップ延伸による限界延伸比は、無数の鋼材料に関して欠けており、DP980材料は一般的に2未満の延伸比を達成し、それによって、車両用途におけるそれらの潜在的な使用を制限する。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

水素助長遅れクラッキングはまた、多くのAHSS材料に関する制限因子である。多くの理論が水素助長遅れクラッキングの仕様に存在するが、鋼においてそれが起こることに関して3つのピースが存在しなくてはならないことが確認されている；800MPaより大きい抗張力を備える材料、高い連続的応力/負荷、及び水素イオンの濃度。3つすべての部品が存在するときのみ、水素助長遅れクラッキングが生じるであろう。800MPaより大きい抗張力がAHSS材料において望まれるとき、水素助長遅れクラッキングは、

近い将来に関して A H S S 材料にとって問題のままであろう。例えば、白いボディ、車両フレーム、シャーシ又はパネル等の車両において用いられる構造的若しくは非構造的部分若しくは部品は、スタンプされ得る、及び、スタンピングにおいて、特定の目標とされた形状を達成するための延伸操作が存在し得る。延伸が行われた、スタンプされた部分又は部品のこれらの領域において、その後、遅れクラッキングが生じて、結果として得られる部分又は部品の廃棄をもたらし得る。

【課題を解決するための手段】

【0008】

金属合金における遅れクラッキングに関する抵抗を改善するための方法であって、

a. 少なくとも50原子%の鉄と、Si, Mn, B, Cr, Ni, Cu, Al又はCから選択される少なくとも4以上の元素とを含む金属合金を供給するステップと、前記合金を融解させるステップと、250K/秒の速度で冷却するステップ又は2.0mmの厚さへ固化するステップと、 $T_m$ 及び2から10,000 $\mu\text{m}$ のマトリクス粒を有する合金を形成するステップと；

b. 650の且つ前記合金の $T_m$ 未満の温度へ前記合金を加熱し、 $10^{-6}$ から $10^4$ のひずみ速度で前記合金に応力をかけ、周囲温度へ前記合金を冷却することによって、厚さ10mmを有するシートに前記合金を加工するステップと；

c.  $10^{-6}$ から $10^4$ のひずみ速度で前記合金に応力をかけるステップと、少なくとも600の且つ $T_m$ 未満の温度へ前記合金を加熱するステップと、720から1490MPaの抗張力及び10.6から91.6%の伸びを有し0から10%の磁気相体積%を備える厚さ3mmを有するシート形において前記合金を形成するステップと；

を含み、ステップ(c)において形成された前記合金が、臨界延伸速度( $S_{CR}$ )又は臨界延伸比( $D_{CR}$ )を示し、 $S_{CR}$ 未満の速度で又は $D_{CR}$ 超の延伸比で前記合金を延伸することが第1の磁気相体積 $V_1$ をもたらし、 $S_{CR}$ 以上の速度で又は $D_{CR}$ 以下の延伸比で前記合金を延伸することが磁気相体積 $V_2$ をもたらし、 $V_2 < V_1$ である、方法。

【0009】

加えて、本開示はまた、金属合金における遅れクラッキングに関する抵抗を改善するための方法であって、

a. 少なくとも50原子%の鉄と、Si, Mn, B, Cr, Ni, Cu, Al又はCから選択される少なくとも4以上の元素とを含む金属合金を供給するステップと、前記合金を融解させるステップと、250K/秒の速度で冷却するステップ又は2.0mmの厚さへ固化するステップと、 $T_m$ 及び2から10,000 $\mu\text{m}$ のマトリクス粒を有する合金を形成するステップと；

b. 650の且つ前記合金の $T_m$ 未満の温度へ前記合金を加熱し、 $10^{-6}$ から $10^4$ のひずみ速度で前記合金に応力をかけ、周囲温度へ前記合金を冷却することによって、厚さ10mmを有するシートに前記合金を加工するステップと；

c.  $10^{-6}$ から $10^4$ のひずみ速度で前記合金に応力をかけるステップと、少なくとも600の且つ $T_m$ 未満の温度へ前記合金を加熱するステップと、720から1490MPaの抗張力及び10.6から91.6%の伸びを有し0から10%の磁気相体積%(Fe%)を備える厚さ3mmを有するシート形において前記合金を形成するステップと；

を含み、ステップ(c)における前記合金が延伸を受けるとき、前記合金が、1%から40%の磁気相体積を示す、方法、に関連する。

【0010】

以下の詳細な説明は、例示的目的のために提供される添付の図面を参照してより良く理解され得るが、この発明の任意の態様を限定するものとして考えられるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1A】スラブ鑄造によるシート生産に関する加工ルート。

【図1B】スラブ鑄造によるシート生産に関する加工ルート。

10

20

30

40

50

【図1C】スラブ鑄造によるシート生産に関する加工ルート。

【図2】 $S_{CR}$ 未満の及び $S_{CR}$ 以上の速度での本明細書の合金における応力下での構造的発達の2つの経路。

【図3】本明細書の合金における応力下での構造的発達の既知の経路。

【図4】高速変形での構造的発達の新しい経路。[図4A] (a) 延伸されたカップにおいて、及び、(b) 延伸に起因したカップにおける代表的な応力において示す。

【図5】a) 合金6及びb) 合金9からの実験用鑄造された50mmスラブの画像。

【図6】a) 合金6及びb) 合金9からの実験用鑄造後の熱間圧延シートの画像。

【図7】a) 合金6及びb) 合金9からの、実験用鑄造及び熱間圧延後の冷間圧延シートの画像。

【図8】合金1からの完全に加工され且つアニールされた1.2mm厚さシートにおける微細構造の明視野TEM顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図9】合金1からの完全に加工され且つアニールされた1.2mm厚さシートにおける微細構造の後方散乱SEM顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図10】合金6からの完全に加工され且つアニールされた1.2mm厚さシートにおける微細構造の明視野TEM顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図11】合金6からの完全に加工され且つアニールされた1.2mm厚さシートにおける微細構造の後方散乱SEM顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図12】変形後の合金1シートにおける微細構造の明視野TEM顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図13】変形後の合金6シートにおける微細構造の明視野TEM顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図14】変形前のシートにおける再結晶モダル構造が主にオーステナイトであり非磁性であるが、材料は磁気相の高い体積分率につながる変形間の実質的な変態を経験することを示す合金1及び合金6における引張変形前及び後の磁気相の体積比較。

【図15】1.78の延伸比による0.8mm/sでの延伸及び45分間の水素への暴露後の合金1からのカップの写真。

【図16】45分間の100%水素への暴露後の遅れクラッキングによる合金1の破断面。目に見える粒界が無い、脆い(カットされた(faceted))破断面に留意されたい。

【図17】45分間の100%水素への暴露後の遅れクラッキングによる合金6の破断面。目に見える粒界が無い、脆い(カットされた(faceted))破断面に留意されたい。

【図18】45分間の100%水素への暴露後の遅れクラッキングによる合金9の破断面。目に見える粒界が無い、脆い(カットされた(faceted))破断面に留意されたい。

【図19】構造的解析に関するサンプルの場所；場所1 カップの底、場所2 カップ側壁の中央。

【図20】合金1からの0.8mm/sで延伸されたカップの底における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図21】合金1からの0.8mm/sで延伸されたカップの壁における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図22】合金6からの0.8mm/sで延伸されたカップの底における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図23】合金6からの0.8mm/sで延伸されたカップの壁における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図24】0.8mm/sでのカップ延伸後の合金1及び合金6からのカップ壁及び底における磁気相の体積比較。

【図25】水素における合金1からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸比依存性。1.4の延伸比では遅れクラッキングが生じず、1.6の延伸比では、非常に

10

20

30

40

50

最小限のみの遅れクラッキングが生じることに留意されたい。

【図 2 6】水素における合金 6 からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸比依存性。1.6 の延伸比では遅れクラッキングが生じないことに留意されたい。

【図 2 7】水素における合金 9 からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸比依存性。1.6 の延伸比では遅れクラッキングが生じないことに留意されたい。

【図 2 8】水素における合金 4 2 からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸比依存性。1.6 の延伸比では遅れクラッキングが生じないことに留意されたい。

【図 2 9】水素における合金 1 4 からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸比依存性。45 分間の空気又は 100% 水素においてのいずれかで試験された任意の延伸比で遅れクラッキングが生じないことに留意されたい。

【図 3 0】異なる延伸速度での 1.78 の延伸比による延伸及び 45 分間の水素への暴露後の合金 1 からのカップの写真。

【図 3 1】水素における合金 1 からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸速度依存性。100% 水素雰囲気における 45 分後の 19 mm/s の延伸速度でクラックがゼロへ減少することに留意されたい。

【図 3 2】水素における合金 6 からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸速度依存性。100% 水素雰囲気における 45 分後の 9.5 mm/s の延伸速度でクラックがゼロへ減少することに留意されたい。

【図 3 3】合金 1 からの 203 mm/s で延伸されたカップの底における微細構造の明視野 TEM 顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図 3 4】合金 1 からの 203 mm/s で延伸されたカップの壁における微細構造の明視野 TEM 顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図 3 5】合金 6 からの 203 mm/s で延伸されたカップの底における微細構造の明視野 TEM 顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図 3 6】203 mm/s で延伸された合金 6 からのカップの壁における微細構造の明視野 TEM 顕微鏡写真：a) 低倍率画像；b) 高倍率画像。

【図 3 7】異なる速度で延伸された合金 1 及び合金 6 からの延伸カップの壁及び底の上のフェライトスコープ磁気測定。

【図 3 8】異なる速度で延伸された商用の DP 980 鋼からの延伸カップの壁及び底の上のフェライトスコープ磁気測定。

【図 3 9】a) 0.85 mm/s；b) 2.5 mm/s で異なる延伸比による延伸後の合金 6 からのカップの写真。

【図 4 0】a) 0.85 mm/s；b) 2.5 mm/s で異なる延伸比による延伸後の合金 1 4 からのカップの写真。

【図 4 1】延伸速度が 0.85 mm/s から 2.5 mm/s へ増加したときに、合金 6 カップにおける遅れクラッキングの抑制及び合金 1 4 における延伸限界比率の増加を示すフェライトスコープ測定による延伸試験結果。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書で鋼合金は好ましくは、図 1 A 及び 1 B に示されるようなメカニズムを通して構造的形成の特有の経路を受ける。初期構造形成は、合金を融解させ、冷却し固化して、モーダル構造（構造 # 1、図 1 A）を有する合金を形成することによって開始する。より厚い鑄放し構造（例えば、2.0 mm 以上の厚さ）は、比較的遅い冷却速度（例えば、250 K/s 以下の冷却速度）及び比較的大きいマトリクス粒径をもたらす。従って、厚さは好ましくは、2.0 mm から 500 mm の範囲であり得る。

【0013】

モーダル構造は好ましくは、2 μm から 10,000 μm の粒径及び / 又はデンドライト長を有するオーステナイトマトリクス（ガンマ - Fe）を示し、且つ、実験用鑄造において 0.01 から 5.0 μm のサイズで析出する。モーダル構造を有する本明細書の鋼合金は、開始厚さサイズ及び特定の合金の化学的性質に応じて、典型的には以下の引張特性

10

20

30

40

50

を示す。144から514 MPaの降伏応力、384から1194 MPaの範囲における最大抗張力、及び0.5から41.8の総延性。

【0014】

モーダル構造を有する本明細書の鋼合金（構造#1、図1A）は、鋼合金を一以上の熱及び応力のサイクル（例えば、熱間圧延）にさらすことによってナノ相微細化（メカニズム#1、図1A）を通して均質化され且つ微細化され得て、最終的にナノモーダル構造（構造#2、図1A）の形成につながる。より具体的には、モーダル構造は、2.0 mm以上の厚さで形成される及び/又は250 K/s以下の冷却速度で形成されるときに、好ましくは、650の温度へ固相線温度未満の温度へ、より好ましくは固相線温度（ $T_m$ ）より50下、且つ好ましくは厚さ減少によって $10^{-6}$ から $10^4$ のひずみ速度で、加熱される。構造#2への変態は好ましくは、鋼合金が、温度及び応力の連続的適用の間の機械的変形、並びに、熱間圧延間に生じるように構成され得るもの等の厚さ減少を経験するときに、中間の均質化モーダル構造（構造#1a、図1A）を通して連続的に生じる。

10

【0015】

ナノモーダル構造（構造#2、図1A）は好ましくは、初期オーステナイトマトリクス（ガンマ-Fe）を有し、且つ、化学的性質に応じて、フェライト粒（アルファ-Fe）、及び/又は、ホウ化物（ホウ素が存在する場合）及び/又は炭化物（炭素が存在する場合）等の析出物を追加的に含み得る。開始粒径に応じて、ナノモーダル構造は典型的には、1.0から100  $\mu\text{m}$ の粒径を有する初期オーステナイトマトリクス（ガンマ-Fe）を示し、及び/又は実験用鑄造においてサイズ1.0から200 nmで析出する。マトリクス粒径及び析出サイズは、合金の化学的性質、開始鑄造厚さ及び特定の処理パラメータに応じて、商業生産で5倍まで大きくなり得る。ナノモーダル構造を有する本明細書の鋼合金は、典型的には以下の引張特性を示す。264から1174 MPaの降伏応力、827から1721 MPaの範囲における最大抗張力、及び5.6から77.7%の総延性。

20

【0016】

従って、構造#2は好ましくは熱間圧延によって形成され、厚さの減少は好ましくは、1.0 mmから10.0 mmの厚さを提供する。加えて、（元々は2.0 mmから500 mmの範囲である）モーダル構造へ適用される厚さの減少は、厚さの減少が、1.0 mmから10.0 mmの範囲における減少した厚さへつながるようになることが理解され得る。

30

【0017】

ナノモーダル構造を有する本明細書の鋼合金（構造#2、図1A）が好ましくは冷間圧延を介して及び好ましくは $10^{-6}$ から $10^4$ のひずみ速度で、周囲/近周囲温度（例えば、 $\pm 5$ で25）で応力を受けるとき、動的ナノ相強化メカニズム（メカニズム#2、図1A）は、活性化されて、高強度ナノモーダル構造（構造#3、図1A）の形成につながる。厚さはここで、好ましくは、0.4 mmから3.0 mmへ減少される。

【0018】

高強度ナノモーダル構造は典型的には、合金の化学的性質に応じて、オーステナイト粒（ガンマ-Fe）を追加的に含み得るフェライトマトリクス（アルファ-Fe）、並びに、ホウ化物（ホウ素が存在する場合）及び/又は炭化物（炭素が存在する場合）を含み得る析出粒を示す。高強度ナノモーダル構造は典型的には、25 nmから50  $\mu\text{m}$ のマトリクス粒径、及び、実験用鑄造において1.0から200 nmのサイズでの析出粒を示す。

40

【0019】

高強度ナノモーダル構造を有する本明細書の鋼合金は、典型的には以下の引張特性を示す。720から1683 MPaの降伏応力、720から1973 MPaの範囲における最大抗張力、及び1.6から32.8%の総延性。

【0020】

高強度ナノモーダル構造（構造#3、図1A及び図1B）は、合金の融点未満の加熱等のアニーリングを受けるとき、再結晶（メカニズム#3、図1B）を経験するための能力を有し、オーステナイトへ戻るフェライト粒の変態が、再結晶モーダル構造（構造#4、

50



図1B)の形成につながる。ナノスケール析出物の部分的な溶解もまた起こる。ホウ化物及び/又は炭化物の存在は、合金の化学的性質に応じて材料において可能である。完全な変態に関する好ましい温度範囲は、650 から特定の合金の $T_m$ 未満で生じる。再結晶化されるとき、構造#4は、(再結晶化前に見出されるものと比較して)転位又は双晶をほとんど含まず、積層欠陥は、いくつかの再結晶粒において見出され得る。400から650のより低い温度で、回復メカニズムが生じ得ることに留意されたい。再結晶モデル構造(構造#4、図1B)は典型的には、0.5から50 $\mu\text{m}$ の粒径を有する初期オーステナイトマトリクス(ガンマ-Fe)、及び実験用鑄造において1.0から200nmのサイズでの析出粒を示す。マトリクス粒径及び析出サイズは、合金の化学的性質、開始鑄造厚さ及び特定の処理パラメータに応じて、商業生産で2倍まで大きくなり得る。従って、粒径は、0.5 $\mu\text{m}$ から100 $\mu\text{m}$ の範囲であり得る。再結晶モデル構造を有する本明細書の鋼合金は、典型的には以下の引張特性を示す。142MPaから723MPaの降伏応力、720から1490MPaの範囲における最大抗張力、及び10.6から91.6%の総延性。

10

20

30

40

50

#### 【0021】

##### スラブ鑄造によるシート生産

図1Cはここで、どのようにスラブ鑄造において図1A及び1Bにおけるメカニズム及び構造が好ましくは達成されるかを示す。それは、それらの融点より上の範囲における温度で本明細書の合金を加熱することによって合金を融解させ、且つ、好ましくは構造1、モデル構造を形成するための $1 \times 10^3$ から $1 \times 10^{-3}$  K/sの範囲における冷却に相当する合金の融解温度未満で冷却することによる鑄造手順によって始まる。鑄放し厚さは、典型的には2から40mmの厚さの範囲におけるシングル又はデュアルベルト鑄造による製造方法に依存するであろう。薄スラブ鑄造は典型的には20から150mmの厚さの範囲であり、厚スラブ鑄造は典型的には150から500mmの厚さより大きい範囲である。従って、前述のような全体的な鑄放し厚さは、2から500mmの範囲に、その中のすべての値で、1mmの増分において、入り得る。従って、鑄放し厚さは、500mmまで、2mm、3mm、4mm等であり得る。

#### 【0022】

それによって動的ナノ相微細化を提供する厚スラブプロセスからの凝固スラブの熱間圧延は、好ましくは、鑄造スラブが、ときどき移動バーと呼ばれる中間厚さスラブへ下げられるように行われる。移動バーは好ましくは、50mmから300mmの範囲における厚さを有するであろう。移動バーはその後、好ましくは、可変個の熱間圧延ストランド、典型的には鑄造マシン当たり1又は2個、によって熱間圧延されて、典型的には1から10mmの厚さの範囲における、鋼のコイルである、ナノモデル構造を有する、ホットバンドコイルを製造する。このような熱間圧延は好ましくは、固相線温度(つまり、融点)より50 下の650 までの温度範囲で適用される。

#### 【0023】

薄スラブ鑄造の場合では、鑄放しスラブは好ましくは、鑄造後に直接熱間圧延されて、典型的には1から10mmの厚さの範囲におけるホットバンドコイルを製造する。この状況における熱間圧延は再び好ましくは、固相線温度(つまり、融点)より50 下から650 までの温度範囲で適用される。動的ナノ相強化に対応する冷間圧延はその後、特定の用途に関する目標厚さを達成するために利用される、より薄いゲージシート生産に関して用いられ得る。AHSSに関して、より薄いゲージは通常、0.4mmから3.0mmまでの範囲において目標とされる。このゲージ厚さを達成するために、冷間圧延は、中間アニーリング前に好ましくは1から50%の総減少によって単一又は複数のパスを通して適用され得る。冷間圧延は、Z-ミル、Z-ハイミル、タンデムミル、リバーシングミル等を含む様々なミルにおいて且つ1から15までの様々な数の圧延スタンドによって、行われ得る。したがって、熱間圧延コイルにおいて達成された1から10mmの範囲におけるゲージ厚さはその後、冷間圧延において0.4mmから3.0mmの厚さへ減少され得る。パス当たりの典型的な減少は、材料特性及び設備能力に応じて5から70%である。

好ましくは、パスの数は、10から50%の総減少によって1から8の範囲であろう。冷間圧延後、(図1Bにおいて再結晶としてメカニズム3として識別される)中間アニーリングが行われ、プロセスは最終的なゲージ目標が達成されるまで1から9サイクル繰り返される。特定のプロセスフロー、特に開始厚さ及び熱間圧延ゲージ減少の量に応じて、アニーリングは好ましくは、追加の冷間圧延ゲージ減少を可能にするための材料の延性を回復するために適用される。これは、例えば、冷間圧延高強度ナノモダ構造(構造#3)が $T_m$ 未満でアニールされて再結晶モダ構造(構造#4)を製造する図1bにおいて示される。中間コイルは、バッチアニーリング又は連続アニーリングライン等の従来法を利用することによって、且つ好ましくは600 から  $T_m$  までの範囲における温度でアニールされ得る。

10

#### 【0024】

本明細書の合金からの最終的な目標ゲージによって0.4mmから3.0mmの本明細書の厚さでの冷間圧延シートの最終的なコイルはその後、バッチアニーリング又は連続アニーリング等の従来法を利用することによって、同様にアニールされ得て、再結晶モダ構造を提供する。従来のバッチアニーリング炉は、加熱、目標温度への時間、及び0.5から7日の総時間による冷却速度を含む長い総アニーリング時間によって400から900の好ましい目標範囲において動作する。連続アニーリングは好ましくは、アニール及び酸洗両方のライン又は連続アニーリングラインを含み、20から500秒の暴露時間を備える600から1250の好ましい温度を含む。従って、アニーリング温度は、600 から  $T_m$  までの範囲に入り得、20秒から数日の期間の間であり得る。アニーリングの結果は、上記のように、再結晶モダ構造として本明細書に記載されるもの、又は図1Bにおいて示されるような構造#4を製造する。

20

#### 【0025】

加工の各ステップでのスラブからの上記シート生産の実験室シミュレーションが本明細書に記載される。加工による合金特性の進化は、事例#1において実証される。

#### 【0026】

最終シート製品(アニールコイル)における微細構造

0.4mmから3.0mm、好ましくは2mm以下の厚さを有するアニールシートへの加工後の本明細書の合金は、0.5から100 $\mu$ mの粒径を有する初期オーステナイトマトリクス(ガンマ-Fe)及び実験用鑄造において1.0nmから200nmのサイズでの析出粒を典型的には示す再結晶モダ構造として本明細書で識別されるものを形成する。いくつかのフェライト(アルファ-Fe)は、合金の化学的性質に応じて存在し得、且つ一般的に0から50%の範囲であり得る。マトリクス粒径及び析出サイズは、合金の化学的性質、開始鑄造厚さ及び特定の処理パラメータに応じて、商業生産で2倍まで大きくなり得る。マトリクス粒は、0.5から100 $\mu$ mのサイズの範囲に入るところでは考えられる。再結晶モダ構造を有する本明細書の鋼合金は、典型的には以下の引張特性を示す。142から723MPaの降伏応力、720から1490MPaの範囲における最大抗張力、及び10.6から91.6%の総延性。

30

#### 【0027】

0から10%の磁気相体積を有する、再結晶モダ構造(構造#4、図2)を有する本明細書の鋼合金が延伸に起因した変形を経験するとき、延伸は、適用された応力によって合金の伸びへの参照であり、これは2つの条件のいずれかの下で生じ得ることが本明細書では認識されてきた。具体的には、延伸は、臨界速度未満の速度( $< S_{CR}$ )で、又は、このような臨界速度以上の速度( $S_{CR}$ )で適用され得る。又は、再結晶モダ構造は、臨界延伸比( $D_{CR}$ )より大きい延伸比の下で、又は、臨界延伸比( $D_{CR}$ )以下である延伸比で、延伸され得る。再び図2を参照する。延伸比は、完全なカップが形成されるときに(つまり、フランジなし)、パンチの直径によって割られたブランクの直径として本明細書では定義される。

40

#### 【0028】

加えて、臨界速度未満の速度( $< S_{CR}$ )で、又は、臨界延伸比より大きい延伸比で(

50

>  $D_{CR}$ )、延伸するときに、もともと存在する磁気相体積のレベル(0から10%)が、量「V1」へ増加することになることが見出されてきた。ここで、「V1」は、10%より大きく60%までの範囲である。代わりに、臨界速度以上の速度( $S_{CR}$ )で、又は、臨界延伸比以下の延伸比( $D_{CR}$ )で、延伸する場合、磁気相体積は、量「V2」を提供するであろう。ここで、V2は、1%から40%の範囲である。

#### 【0029】

図3は、再結晶モーダル構造を有する本明細書の合金が $S_{CR}$ 未満の、又は、臨界延伸比 $D_{CR}$ より大きい延伸比で、延伸を経験するときに生じるものを示し、2つの微視的成分が形成され、微視的成分1及び微視的成分2として識別される。これらの2つの微視的成分の形成は、オーステナイトの安定性並びに2つのタイプのメカニズム：ナノ相微細化 & 強化メカニズム及び転位に基づいたメカニズムに依存する。

10

#### 【0030】

再結晶モーダル構造を有する本明細書の合金は、変形の間フェライト相への変態を利用できないことを意味する比較的安定なオーステナイトを有する領域と、塑性変形時にフェライトへの変態を利用できないことを意味する比較的不安定なオーステナイトを有する領域と、を含むようである。 $S_{CR}$ 未満の延伸速度で又は臨界延伸比( $D_{CR}$ )より大きい延伸比での変形時に、比較的安定なオーステナイトを有する領域は、オーステナイトの性質を保持し、且つ、最終的な混合微視的成分構造(構造#5、図3)における微視的成分1を表す構造#5a(図3)として記載される。微細構造の未変態部分(図3、構造#5a)は、微細化されず典型的には0.5から100 $\mu\text{m}$ のサイズを有するオーステナイト粒(ガンマ-Fe)によって表される。構造#5aにおける未変態のオーステナイトは、転位の3次元配列の形成による塑性変形によって変形することが考えられることに留意すべきである。転位は、材料が結晶における全体の結合ではなく少量の冶金学的結合を破壊することを可能にしつつ変形プロセスを補助する結晶構造内の結晶学的欠陥又は不規則性である冶金学用語として理解される。これらの高度に変形したオーステナイト粒は、高い割合の転位をもたらす変形の間生じる既存の既知の転位プロセスに起因して、セルにおいて配される転位の密な絡み合いを形成し得る比較的大きな密度の転位を含む。

20

#### 【0031】

比較的不安定なオーステナイトを有する領域は、 $S_{CR}$ 未満の速度で又は $D_{CR}$ より大きい延伸比での変形時にフェライトへの変態を経験して、最終的な混合微視的成分構造(構造#5、図3)において微視的成分2を表す構造#5b(図3)を形成する。ナノ相微細化は、これらの領域で起きて、微細化高強度ナノモーダル構造(構造#5b、図3)の形成につながる。そのため、微細構造(図3、構造#5b)の変態部分は、ナノ相微細化 & 強化(メカニズム#1、図2)を通して形成された追加の析出物を有する微細化されたフェライト粒(アルファ-Fe)によって表される。フェライト(アルファ-Fe)の微細化された粒のサイズは、100から2000nmまで変動し、析出物のサイズは、実験用鑄造において1.0から200nmまでの範囲である。したがって、構造5a及び構造5bにおけるマトリクス粒の全体サイズは典型的には、0.1 $\mu\text{m}$ から100 $\mu\text{m}$ まで変動する。好ましくは、この変態を開始するための応力は、>142MPaから723MPaの範囲である。したがって、構造#5b形成につながるナノ相微細化 & 強化メカニズム(図3)は、その間に準安定なオーステナイト相が、析出によってフェライトに変態する動的プロセスであり、一般的にマトリクス相の粒微細化(つまり、粒径の減少)をもたらす。それは、前述したようなオーステナイトが比較的不安定である、ランダムに分布した構造領域において生じる。相変態後に、新たに形成されたフェライト粒は、同様に転位メカニズムを通して変形し、且つ、測定される総延性に寄与することに留意されたい。

30

40

#### 【0032】

混合微視的成分構造(構造#5、図3)における各微視的成分(構造#5a対構造#5b)の、結果として得られる体積分率は、合金の化学的性質、及び初期再結晶モーダル構造形成に向かう処理パラメータに依存する。典型的には、5体積パーセントから75体積パーセントの合金構造が、分布した構造領域において変態することになり、微視的成分2

50

を形成し、残部は未変態のままであり微視的成分1を表す。そのため、微視的成分2は、0.1%の増分において5から75までのすべての個別の体積パーセント値であり得つつ（つまり、5.0%、5.1%、5.2%、...75.0%まで）、微視的成分1は、0.1%の増分において75から5までの体積パーセント値であり得る。（ホウ素が存在する場合）ホウ化物及び/又は（炭素が存在する場合）炭化物の存在は、合金の化学的性質に応じて材料において可能である。図2の構造#4において示される析出物の体積パーセントは、0.1から15%であると予想される。これらの析出物の磁気特性は個別に測定することは困難である一方で、それらは非磁性であるので測定された磁気相体積%（Fe%）に寄与しないと考えられる。

#### 【0033】

上記で触れたように、所与の合金に関して、異なるレベルのオーステナイト安定度に向かって合金の化学的性質を選択し調整することによって変態領域（構造#5b）対未変態領域（構造#5a）の体積分率を制御し得る。一般的な傾向は、より多くのオーステナイト安定化元素の追加によって、結果として得られる微視的成分1の体積分率は増加するであろうということである。オーステナイト安定化元素の例は、ニッケル、マンガン、銅、アルミニウム及び/又は窒素を含むであろう。窒素は、加工の間の雰囲気からの不純物元素として見出され得ることに留意されたい。

#### 【0034】

加えて、フェライトが磁性でありオーステナイトが非磁性であるときに、存在する磁気相の体積分率は、構造#5a又は構造#5bの相対的な存在を評価するための便利な方法を提供することに留意されたい。従って、図3において示されるように、構造#5は、微視的成分2の含有量に対応する磁気相体積 $V_1$ を有するように示され、>10から60%までの範囲に入る。磁気相体積は、Fe%として本明細書でときどき省略され、磁気応答を識別する合金におけるフェライト及び任意の他の成分の存在への参照として理解されるべきである。本明細書で磁気相体積は、フェライトスコープによって都合よく測定される。フェライトスコープは、シートサンプル上に直接配されたプローブによる磁気誘導法を用い、総磁気相体積%（Fe%）の直接読み取りを提供する。

#### 【0035】

商業生産でのアニールコイルにおけるシートの状態に対応する完全に加工されたアニールされたシートにおける微細構造並びに変形による微細構造の発達は、本明細書の選択された合金に関して事例#2&#3において実証される。

#### 【0036】

##### 遅れ破壊

本明細書の鋼合金は、それによって鋼ブランクがパンチの動作によって成形ダイに延伸される延伸の後に水素助長遅れ破壊を経験するように示される。本明細書に含まれる鋼合金における変形の間の特有の構造的形成経路は、図3において提供される構造的形成によって混合微視的成分構造の形成を含む経路を経験する。見出されたものは、微視的成分2の体積分率が特定の値に達するときに、磁気相体積によって測定され、遅れクラッキングが生じることである。遅れクラッキングに関する磁気相体積パーセントの量は、>10体積%以上、又は典型的には10%超から60%の磁気相の体積分率を含む。臨界速度（ $S_{CR}$ ）での又はそれより大きい速度へ増加することによって、磁気相体積パーセントの量は、1%から40%へ減少し、遅れクラッキングは減少する又は回避される。本明細書で遅れクラッキングへの参照は、合金が、それらが45分間の100%水素への暴露で及び/又はその後で、24時間の間の空気への周囲温度での暴露後に割れないであろうという特徴への参照である。

#### 【0037】

遅れクラッキングは、それによって変態フェライト粒において特定の冶金学的平面が、それらが分かれる点へ弱められて、クラック開始及びその後、粒を通る伝搬を引き起こす粒内へき開として知られる独特のメカニズムを通して起こることが考えられる。粒内の特定の平面のこの弱体化は、これらの平面内への水素拡散によって助けられることが考えら

10

20

30

40

50

れる。遅れクラッキングをもたらす微視的成分2の体積分率は、本明細書で開示されるように、合金の化学的性質、延伸条件、及び、通常空気若しくは純粋な水素環境等の周囲環境に依存する。微視的成分2の体積分率は、磁気相体積によって決定され得る。なぜなら、開始粒がオーステナイトであるので非磁性であり、変態粒が大部分はフェライト系（磁性）であるからである（いくらかのアルファ - マルテンサイト又はイプシロンマルテンサイトが存在し得ると考えられるが）。アルファ - 鉄及び任意のマルテンサイトを含む変態マトリクス相はすべて磁性であるので、この体積分率は、結果として得られる磁気相体積（ $V_1$ ）を通してモニタリングされ得る。

#### 【0038】

鉄鋼業によって現在利用される条件でのカップ延伸の場合に本明細書での鋼合金における遅れ破壊は、事例#5において記載されるような延伸されたカップにおける水素含有量分析及び事例#6において示される破壊分析と共に事例#4における選択された合金に関して示される。延伸されたカップにおける構造的変態は、SEM及びTEMによって分析され、事例#7において説明された。

10

#### 【0039】

特有の応力状態が変形の間形成されるので、延伸は、特有のタイプの変形プロセスである。延伸操作の間、シート金属のブランクは、エッジで拘束され、内部セクションは、パンチによってダイに押し進められて、円形、正方形の矩形、又はダイ設計に依存するちょうど任意の断面を含む様々な形状であり得る延伸された部分へと金属を伸ばす。延伸プロセスは、適用される変形の量及び複雑なスタンプされた部分に望まれるものに応じて、浅い又は深いかのいずれかであり得る。浅い延伸は、延伸の深さが延伸の内部直径未満であるプロセスを説明するために用いられる。内部直径より大きい深さへの延伸は、深い延伸と呼ばれる。

20

#### 【0040】

識別された合金の本明細書での延伸は、好ましくは、進行性ダイスタンピング操作の一部として達成され得る。進行性ダイスタンピングは、スタンピングダイの一以上のステーションを通して金属のストリップを押し込んだ金属加工法への参照である。各ステーションは、完成部品が製造されるまで一以上の操作を実行し得る。従って、進行性ダイスタンピング操作は、単一ステップ操作を含み得る、又は複数のステップを含み得る。

30

#### 【0041】

延伸の間の延伸比は、完全なカップが形成される時に（つまり、フランジなし）、パンチの直径によって割られたブランクの直径として定義され得る。延伸プロセスの間に、ブランクの金属は、インピンギング（impinging）ダイによって曲げて、その後ダイ壁を流れ落ちる必要がある。これは、縦方向引張応力、輪状引張応力及び横方向圧縮応力を含む3軸応力状態をもたらす延伸された部品の側壁領域において特に、特有の応力状態を生成する。（a）において側壁に存在する材料のブロック（小さい立方体）の例による延伸されたカップの像を提供し、（b）において縦方向引張応力（A）、横方向圧縮応力（B）及び輪状引張応力（C）を含む延伸された材料（引き伸ばされた立方体）の側壁において見出される応力を示す図4Aを参照する。

40

#### 【0042】

これらの応力条件はその後、水素拡散及び蓄積に関する好ましいサイトにつながり得て、周囲温度での水素拡散に起因して形成の間又は後ですぐに生じ得るクラッキング（つまり、遅れクラッキング）へ潜在的につながる。そのため、延伸プロセスは、本明細書の鋼合金における、例えば事例#8及び#9における遅れ破壊に実質的な効果を有し得る。

#### 【0043】

本明細書で合金における遅れクラッキングへの感受性（つまり、クラッキングを示す可能性）は、図4に記載されるような変形経路のシフトに起因して、延伸速度を増加すること、又は、延伸比の減少によって減少する。 $S_{CR}$ への又はそれより上の速度へ増加することによる総磁気相体積（つまり、フェライト、イプシロンマルテンサイト、アルファマルテンサイト又はこれらの相の任意の組み合わせを含み得る磁気相の総体積分率）の減少

50

は、事例# 10において示される。DP980等の従来の鋼種は、事例# 11に示されるような構造又は性能への延伸速度依存性を示さない。

【0044】

遅れクラッキングを防止するための構造的発達の新しい経路

現在の開示の主題である新しい現象は、存在する微視的成分1及び2の量における変化、及び、図3及び図4において記載されるような結果として得られる磁気相体積パーセント(F e %)である。速度及び延伸比の両方に依存する延伸の特定の条件下では、構造# 4(再結晶モダル構造)から構造# 5(混合微視的成分構造)への変態は、図2の概観において提供されるような2つの道の内の1つにおいて起こり得る。この特徴は、識別された延伸条件が、図3の構造# 5における磁気相体積%(F e %)未満である図4の構造# 5において提供される総磁気相体積%(F e %)をもたらすことである。

10

【0045】

図4で提供されるように、本明細書の合金に関して図4において提供される延伸条件下で双晶がオーステナイトマトリクス粒において生じることが考えられる。双晶は、それによって異なる配向を有する新しい結晶が、双晶境界と呼ばれる鏡面によって分離される母相から生成される、変形の冶金学的モードであることに留意されたい。その後、微視的成分1におけるこれらの双晶の領域は、微視的成分1の体積分率が増加し、微視的成分2の体積分率が対応して減少することを意味する変態を経験しない。図4に提供されるような延伸の好ましい方法に関して結果として得られる総磁気相体積パーセント(F e %)は、1から40F e %である。そのため、延伸速度を増加することによって、本明細書の合金における遅れクラッキングは、減少し得る又は回避され得るが、それでもなお、それらは、変形され得、且つ、改善された冷間成形性を示し得る(事例# 9)。

20

【0046】

DP980等の商用の鋼種は、事例# 11に示されるような構造又は性能いずれの延伸速度依存性も示さない。

【0047】

加えて、本発明の広い文脈では、1%から40%である最終的な磁気相体積を好ましくは達成すべきことも観察されている。従って、臨界延伸速度、 $S_{CR}$ 未満である速度で、又は、臨界延伸比、 $D_{CR}$ より大きい延伸比で、又は、 $S_{CR}$ 以上で、又は、 $D_{CR}$ 以下で延伸するかどうかにかかわらず、合金は、1%から40%へ最終的な磁気相体積を制限するものであるべきである。この状況において、再び、本明細書の遅れクラッキングは、減少する及び/又は排除される。これは、例えば、合金14による事例# 8において提供され図29において示され、遅れクラッキングは、低い延伸速度(0.8mm/s)でさえ観測されなかった。追加の例は、図28における合金42、及び1.4以下での延伸比で図27における合金9、及び、延伸比1.2以下での図25における合金1に関する。

30

【0048】

シート合金：化学的性質&特性

本明細書の合金の化学組成が表1に示され、利用される好ましい原子比率を提供する。

【0049】

【表 1 - 1】

表 1 合金化学組成

合金	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	B	Si	C	Al
合金 1	75.75	2.63	1.19	13.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 2	73.99	2.63	1.19	13.18	1.55	1.54	5.13	0.79	0.00
合金 3	77.03	2.63	3.79	9.98	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 4	78.03	2.63	5.79	6.98	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 5	78.53	2.63	3.79	8.48	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 6	74.75	2.63	1.19	14.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 7	75.25	2.63	1.69	13.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 8	74.25	2.63	1.69	14.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 9	73.75	2.63	1.19	15.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 10	77.75	2.63	1.19	11.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 11	74.75	2.63	2.19	13.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 12	73.75	2.63	3.19	13.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 13	74.11	2.63	2.19	13.86	1.29	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 14	72.11	2.63	2.19	15.86	1.29	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 15	78.25	2.63	0.69	11.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 16	74.25	2.63	1.19	14.86	1.15	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 17	74.82	2.63	1.50	14.17	0.96	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 18	75.75	1.63	1.19	14.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 19	77.75	2.63	1.19	13.86	0.65	0.00	3.13	0.79	0.00
合金 20	76.54	2.63	1.19	13.86	0.65	0.00	5.13	0.00	0.00
合金 21	67.36	10.70	1.25	10.56	1.00	5.00	4.13	0.00	0.00
合金 22	71.92	5.45	2.10	8.92	1.50	6.09	4.02	0.00	0.00
合金 23	61.30	18.90	6.80	0.90	0.00	5.50	6.60	0.00	0.00
合金 24	71.62	4.95	4.10	6.55	2.00	3.76	7.02	0.00	0.00
合金 25	62.88	16.00	3.19	11.36	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00

10

20

30

【 0 0 5 0 】

40

【表 1 - 2】

合金 26	72.50	2.63	0.00	15.86	1.55	1.54	5.13	0.79	0.00
合金 27	80.19	0.00	0.95	13.28	1.66	2.25	0.88	0.79	0.00
合金 28	77.65	0.67	0.08	13.09	1.09	0.97	2.73	3.72	0.00
合金 29	78.54	2.63	1.19	13.86	0.65	0.00	3.13	0.00	0.00
合金 30	75.30	2.63	1.34	14.01	0.80	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 31	74.85	2.63	1.49	14.16	0.95	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 32	78.38	0.00	1.19	13.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 33	75.73	2.63	1.19	13.86	0.65	0.02	5.13	0.79	0.00
合金 34	76.41	1.97	1.19	13.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 35	77.06	1.32	1.19	13.86	0.65	0.00	5.13	0.79	0.00
合金 36	77.06	2.63	1.19	13.86	0.65	0.00	3.82	0.79	0.00
合金 37	77.46	2.63	1.19	13.86	0.65	0.00	3.42	0.79	0.00
合金 38	77.39	2.30	1.19	13.86	0.65	0.00	3.82	0.79	0.00
合金 39	77.79	2.30	1.19	13.86	0.65	0.00	3.42	0.79	0.00
合金 40	77.72	1.97	1.19	13.86	0.65	0.00	3.82	0.79	0.00
合金 41	78.12	1.97	1.19	13.86	0.65	0.00	3.42	0.79	0.00
合金 42	74.73	2.63	1.19	14.86	0.65	0.02	5.13	0.79	0.00
合金 43	73.05	0.58	1.19	13.86	0.00	4.66	0.65	0.89	5.12
合金 44	75.48	1.55	2.69	12.35	0.00	3.46	0.88	0.38	3.21
合金 45	72.05	2.98	1.19	13.86	3.66	4.23	0.20	0.00	1.83

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 1】

表 1 からわかり得るように、本明細書の合金は、鉄系金属合金であり、50 原子% Fe 超、より好ましくは 60 原子% Fe 超を有する。最も好ましくは、本明細書の合金は、示された原子パーセントで以下の元素：Fe (61.30 から 80.19 原子%)；Si (0.2 から 7.02 原子%)；Mn (0 から 15.86 原子%)；B (0 から 6.09 原子%)；Cr (0 から 18.90 原子%)；Ni (0 から 6.80 原子%)；Cu (0 から 3.66 原子%)；C (0 から 3.72 原子%)；Al (0 から 5.12 原子%)、を含む、それら本質的に成る、又は、それらから成るものとして記載され得る。加えて、本明細書の合金は、それらが、Fe と、Si, Mn, B, Cr, Ni, Cu, Al 又は C から選択される少なくとも 4 以上の、又は 5 以上の、又は 6 以上の元素とを含むようなものであることが理解され得る。最も好ましくは、本明細書の合金は、それらが Si, Mn, B, Cr, Ni, Cu, Al 及び C と一緒に、60 原子% 以上のレベルで Fe を含む、それらから本質的に成る、又はそれらから成るようなものである。

## 【 0 0 5 2】

本明細書の合金の実験室の加工は、工業生産の、しかしはるかに小さいスケールで、各ステップをモデリングするために行われた。このプロセスにおける重要なステップは、以下を含む：鑄造、トンネル炉加熱、熱間圧延、冷間圧延及びアニーリング。

## 【 0 0 5 3】

## 鑄造

合金は、表 1 における対応する原子比率に従う既知の化学的性質及び不純物含有量を有



する商用的に利用可能な鉄添加物 (ferroaditive) 粉末を用いて 3,000 から 3,400 グラムの範囲の充填に検量された。充填物は、Indu therm VTC 800 V 真空チルト鑄造機内に配されたジルコニア被覆シリカるつぼ内に充填された。機械はその後、鑄造チャンバ及び融解チャンバを空にし、その後、融液の酸化を防止するために鑄造の前に数回大気圧へとアルゴンによって埋め戻した。融液は、完全に融解されるまで、合金組成及び充填質量に応じておよそ 5.25 から 6.5 分、14 KHz RF 誘導コイルによって加熱された。最後の固形物が融解するのが観測された後で、それは、追加の 30 から 45 秒間その温度で保持されて、過熱状態を提供し、融液の均質性を確保した。その後、鑄造機は、融解チャンバ及び鑄造チャンバを空にし、るつぼを傾けて、水冷銅ダイにおける 50 mm 厚さ、75 から 80 mm 幅及び 125 mm カップチャネルに融液を注いだ。融液は、チャンバがアルゴンによって大気圧へ満たされる前に、200 秒間真空下で冷却することが許容された。2つの異なる合金からの実験用鑄造スラブの例の絵は図 5 に示される。

10

#### 【0054】

##### 熱的特性

本明細書の合金の熱的分析は、Netzsch Pegasus 404 示差走査熱量計 (DSC) を用いて凝固したままの鑄造スラブ上で実行された。合金のサンプルは、その後 DSC 内に充填されたアルミなるつぼ内に充填された。その後 DSC は、チャンバを空にし、アルゴンによって大気圧へ埋め戻した。アルゴンの一定バージがその後開始され、ジルコニウムゲッターがガス流路において設置されて、システムにおける酸素の量をさらに減少させた。サンプルは、完全に融解されるまで加熱されて、完全に凝固されるまで冷却され、その後、融解させることによって 10 / 分で再加熱された。固相線温度、液相線温度及びピーク温度の測定は、平衡状態における材料の代表的な測定を確実にするために第 2 の融解から取られた。表 1 に挙げられた合金において、融解は、合金の化学的性質及び 1440 までの最終的な融解温度に応じて ~ 1111 からの初期融解によって 1 つ又は複数の段階において起こる (表 2)。融解挙動における変化は、それらの化学的性質に応じて合金の凝固での相形成を反映する。

20

#### 【0055】

【表 2 - 1】

表 2 融解挙動に関する示差熱分析

合金	固相線温度 (°C)	液相線温度 (°C)	融解			ギャップ (°C)
			ピーク # 1 (°C)	ピーク # 2 (°C)	ピーク # 3 (°C)	
合金 1	1390	1448	1439	—	—	58
合金 2	1157	1410	1177	1401	—	253
合金 3	1411	1454	1451	—	—	43
合金 4	1400	1460	1455	—	—	59
合金 5	1416	1462	1458	—	—	46
合金 6	1385	1446	1441	—	—	61
合金 7	1383	1442	1437	—	—	60
合金 8	1384	1445	1442	—	—	62
合金 9	1385	1443	1435	—	—	58
合金 10	1401	1459	1451	—	—	58
合金 11	1385	1445	1442	—	—	61
合金 12	1386	1448	1441	—	—	62
合金 13	1384	1439	1435	—	—	55
合金 14	1376	1442	1435	—	—	66
合金 15	1395	1456	1431	1449	1453	61
合金 16	1385	1437	1432	—	—	52
合金 17	1374	1439	1436	—	—	65
合金 18	1391	1442	1438	—	—	51
合金 19	1408	1461	1458	—	—	54
合金 20	1403	1452	1434	1448	—	49
合金 21	1219	1349	1246	1314	1336	131
合金 22	1186	1335	1212	1319	—	149
合金 23	1246	1327	1268	1317	—	81

10

20

30

40

【 0 0 5 6 】

【表 2 - 2】

合金 24	1179	1355	1202	1344	—	176
合金 25	1336	1434	1353	1431	—	98
合金 26	1158	1402	1176	1396	—	244
合金 27	1159	1448	1168	1439	—	289
合金 28	1111	1403	1120	1397	—	293
合金 29	1436	1476	1464	—	—	40
合金 30	1397	1448	1445	—	—	51
合金 31	1394	1444	1441	—	—	51
合金 32	1392	1448	1443	—	—	56
合金 33	1395	1441	1438	—	—	46
合金 34	1393	1446	1440	—	—	52
合金 35	1391	1445	1441	—	—	54
合金 36	1440	1453	1449	—	—	13
合金 37	1403	1459	1455	—	—	56
合金 38	1398	1455	1450	—	—	57
合金 39	1402	1459	1454	—	—	56
合金 40	1398	1455	1452	—	—	57
合金 41	1400	1458	1455	—	—	58
合金 42	1398	1439	1435	—	—	41
合金 43	1355	1436	1373	1429	—	81
合金 44	1398	> 1450	1414	—	—	N/A
合金 45	1163	1372	1191	1359	—	209

10

20

30

## 【 0 0 5 7 】

## 熱間圧延

熱間圧延の前に、実験用スラブは、加熱するために Lucifer EHS3GT-B 18 炉内に充填された。炉の設定点は、合金融点  $T_m$  に応じて 1100 から 1250 の間で変動し、炉温度は  $T_m$  より  $\sim 50$  下で設定される。スラブは、それらが目標温度に達することを確実にするために熱間圧延の前に 40 分間浸ることが許可された。熱間圧延パスの間、スラブは、4 分間炉に戻されて、スラブが再加熱することを可能にする。

40

## 【 0 0 5 8 】

予熱されたスラブは、Fenn Model 061 2 高圧延機内にトンネル炉から押し出された。50 mm 厚さスラブは、空気冷却が許容される前にミルを通して 5 から 8 回のパスの間熱間圧延された。初期パスの後で、各スラブは、7.5 と 10 mm との間の最終厚さへ 80 と 85 % との間で減少した。冷却後、各結果として得られるシートは分割され、底の 190 mm は、ミルを通して追加の 3 から 4 回のパスの間熱間圧延されて、1

50

．6と2．1mmとの間の最終的な厚さへ72と84%との間でプレートをさらに減少した。熱間圧延後の2つの異なる合金からの実験用鑄造スラブの例の絵は図6に示される。

【0059】

密度

合金の密度は、空気及び蒸留水の両方において計量することが可能な特別に構築されたはかり（balance）においてアルキメデス法を用いて熱間圧延された材料からサンプル上で測定された。各合金の密度は、表3で集計され、7.51から7.89 g/cm<sup>3</sup>までの範囲であることが見出された。この技術の精度は0.01 g/cm<sup>3</sup>である。

【0060】

【表3】

10

表3 合金の密度

合金	密度[g/cm <sup>3</sup> ]		合金	密度[g/cm <sup>3</sup> ]
合金1	7.78		合金24	7.67
合金2	7.74		合金25	7.67
合金3	7.82		合金26	7.74
合金4	7.84		合金27	7.89
合金5	7.83		合金28	7.78
合金6	7.77		合金29	7.89
合金7	7.78		合金30	7.77
合金8	7.77		合金31	7.78
合金9	7.77		合金32	7.82
合金10	7.80		合金33	7.77
合金11	7.78		合金34	7.78
合金12	7.79		合金35	7.79
合金13	7.79		合金36	7.83
合金14	7.77		合金37	7.85
合金15	7.79		合金38	7.83
合金16	7.77		合金39	7.84
合金17	7.78		合金40	7.83
合金18	7.78		合金41	7.85
合金19	7.87		合金42	7.77
合金20	7.81		合金43	7.51
合金21	7.67		合金44	7.70
合金22	7.71		合金45	7.65
合金23	7.57			

20

30

40

【0061】

50

## 冷間圧延

熱間圧延後、結果として得られるシートは、ミルスケールを除去するために酸化アルミニウムによってメディアブラストされ、その後、Fenn Model 061 2 高圧延機上で冷間圧延された。冷間圧延は、典型的には1.2 mmの目標厚さへシートの厚さを減少するために複数のパスをとる。熱間圧延シートは、最小ギャップが達成されるまで、着実に減少するロールギャップでミル内に供給された。材料がゲージ目標にいまだに当たらなかった場合は、最小ギャップで追加のパスが、1.2 mm厚さが達成されるまで、用いられた。多数のパスが、実験用ミルの能力の限界に起因して適用された。2つの異なる合金からの冷間圧延シートの例の絵は図7に示される。

## 【0062】

## アニーリング

冷間圧延後、引張試料は、ワイヤEDMを介して冷間圧延シートから切られた。これらの試料はその後、表4にリスト化された異なるパラメータによってアニーリングされた。アニーリング1a及び1bは、Lucifer 7HT-K12箱形炉において行われた。アニーリング2及び3は、Camco Model G-ATM-12FL炉において行われた。空気標準化された試料は、サイクルの終わりで炉から取り除かれ、空気中で室温へ冷却が許可された。炉冷却された試料に関して、アニーリングの終わりで炉は止められ、サンプルが炉と共に冷却することを可能にする。熱処理は、実証に関して選択されるが、範疇を限定する意図がなかったことに留意されたい。各合金に関して融点のすぐ下までの高温処理が、予想され得る。

## 【0063】

## 【表4】

表4 アニーリングパラメータ

アニーリング	加熱	温度(°C)	滞留	冷却	雰囲気
1a	予熱された炉	850 °C	5 分	標準化された空気	空気+アルゴン
1b	予熱された炉	850 °C	10 分	標準化された空気	空気+アルゴン
2	20 °C/分	850 °C	360 分	500 °C ~ 45 °C/時間 その後炉の冷却	水素+アルゴン
3	20 °C/分	1200 °C	120 分	炉の冷却	水素+アルゴン

## 【0064】

## 引張特性

引張特性は、表4にリスト化されたパラメータによる冷間圧延及びアニーリング後で、本明細書のシート合金上で測定された。シート厚さは1.2 mmであった。引張試験は、Instron's Bluehill制御ソフトウェアを用いてInstron 3369 機械的試験フレーム上で行われた。すべての試験は室温で行われ、底グリップは固定され且つ上部グリップは0.012 mm/sの速度で上に進むように設定された。ひずみデータは、Instron's Advanced Video Extensometerを用いて集められた。冷間圧延され且つアニーリングされた状態における表1においてリスト化された合金の引張特性は、表5から表8において以下に示される。最大抗張力値は、10.6から91.6%までの引張伸びと共に720から1490 MPaまで変わり得る。降伏応力は、142から723 MPaまでの範囲である。本明細書の鋼合金における機械的特性値は、合金の化学的性質及び加工条件に依存するであろう。フェライトスコ

10

20

30

40

50

ブ測定は、合金の化学的性質に応じて 0.3 から 3.4 Fe % まで変わる熱処理 1 b の後で本明細書の合金からのシート上で行われた (表 6 A)。

【 0 0 6 5 】

【 表 5 - 1 】

表 5 熱処理 1a 後の選択された合金に関する引張データ

合金	降伏応力 (MP a)	最大抗張力 (MP a)	引張伸び (%)
合金 1	443	1212	51.1
	458	1231	57.9
	422	1200	51.9
合金 2	484	1278	48.3
	485	1264	45.5
	479	1261	48.7
合金 3	458	1359	43.9
	428	1358	43.7
	462	1373	44.0
合金 4	367	1389	36.4
	374	1403	39.1
	364	1396	32.1
合金 5	418	1486	34.3
	419	1475	35.2
	430	1490	37.3
合金 6	490	1184	58.0
	496	1166	59.1
	493	1144	56.6

10

20

30

【 0 0 6 6 】

【表 5 - 2】

合金 7	472	1216	60.5
	481	1242	58.7
	470	1203	55.9
合金 8	496	1158	65.7
	498	1155	58.2
	509	1154	68.3
合金 9	504	1084	48.3
	515	1105	70.8
	518	1106	66.9
合金 10	478	1440	41.4
	486	1441	40.7
	455	1424	42.0
合金 19	455	1239	48.1
	466	1227	55.4
	460	1237	57.9
合金 20	419	1019	48.4
	434	1071	48.7
	439	1084	47.5
合金 25	583	932	61.5
	594	937	60.8
	577	930	61.0

10

20

30

【 0 0 6 7 】

【表 5 - 3】

合金 26	481	1116	60.0
	481	1132	55.4
	486	1122	56.8
合金 27	349	1271	42.7
	346	1240	36.2
	340	1246	42.6
合金 28	467	1003	36.0
	473	996	29.9
	459	988	29.5
合金 29	402	1087	44.2
	409	1061	46.1
	420	1101	44.1

10

20

【 0 0 6 8 】



【表 6 - 1】

表 6 熱処理 1b 後の選択された合金に関する引張データ

合金	降伏応力 (MP a)	最大抗張力 (MP a)	引張伸び (%)
合金 1	487	1239	57.5
	466	1269	52.5
	488	1260	55.8
合金 2	438	1232	49.7
	431	1228	49.8
	431	1231	49.4
合金 6	522	1172	62.6
	466	1170	61.9
	462	1168	61.3
合金 9	471	1115	63.3
	458	1102	69.3
	454	1118	69.1
合金 10	452	1408	40.5
	435	1416	42.5
	432	1396	46.0
合金 11	448	1132	64.4
	443	1151	60.7
	436	1180	54.3

10

20

30

【 0 0 6 9 】

【表 6 - 2】

合金 12	444	1077	66.9
	438	1072	65.3
	423	1075	70.5
合金 13	433	1084	67.5
	432	1072	66.8
	423	1071	67.8
合金 14	420	946	74.6
	421	939	77.0
	425	961	74.9
合金 15	413	1476	39.6
	388	1457	40.0
	406	1469	37.6
合金 16	496	1124	67.4
	434	1118	64.8
	435	1117	67.4
合金 17	434	1154	58.3
	457	1188	54.9
	448	1187	60.5
合金 18	421	1201	54.3
	427	1185	59.9
	431	1191	47.8

10

20

30

【 0 0 7 0 】

【表 6 - 3】

合金 21	554	1151	23.5
	538	1142	24.3
	562	1151	24.3
合金 22	500	1274	16.0
	502	1271	15.8
	483	1280	16.3
合金 23	697	1215	20.6
	723	1187	21.3
	719	1197	21.5
合金 24	538	1385	20.6
	574	1397	20.9
	544	1388	21.8
合金 30	467	1227	56.7
	476	1232	52.7
	462	1217	51.6
合金 31	439	1166	56.3
	438	1166	59.0
	440	1177	58.3
合金 32	416	902	17.2
	435	900	17.6
	390	919	21.1

10

20

30

【 0 0 7 1 】

【表 6 - 4】

合金 33	477	1254	45.0
	462	1287	48.1
	470	1267	48.8
合金 34	446	1262	48.8
	450	1253	42.1
	474	1263	46.4
合金 35	482	1236	39.2
	486	1209	33.7
	500	1144	30.7
合金 36	474	1225	44.7
	491	1279	51.4
	440	1223	45.4
合金 37	425	1190	42.4
	437	1211	40.3
	430	1220	48.3
合金 38	424	1113	31.0
	410	1233	41.1
	420	1163	34.7
合金 39	431	1168	37.7
	447	1157	36.7
	465	1157	34.4

10

20

30

【 0 0 7 2 】

【表 6 - 5】

合金 40	413	1101	31.1
	413	1121	32.1
	411	1077	29.1
合金 41	410	1063	28.8
	399	1104	30.6
	381	1031	25.9
合金 42	444	1195	59.55
	438	1152	64.33
	466	1165	64.28
合金 43	387	828	66.25
	403	855	83.61
	382	834	78.67
合金 44	353	947	53.7
	352	946	55.0
	334	937	53.7
合金 45	518	1157	31.5
	512	1145	32.8

10

20

【 0 0 7 3 】

30

## 【表 6 A - 1】

表 6A 熱処理 1b 後の合金における F e %

合金	F e % (平均)
合金 1	1.1
合金 2	1.1
合金 3	0.6
合金 4	2.5
合金 5	1.1
合金 6	1.0
合金 7	0.6
合金 8	0.5
合金 9	1.0
合金 10	1.0
合金 11	0.6
合金 12	0.6
合金 13	0.4
合金 14	0.7
合金 15	1.4
合金 16	0.4
合金 17	0.4
合金 18	0.6
合金 19	0.7
合金 20	0.8
合金 21	0.4
合金 22	1.7
合金 23	1.4
合金 24	3.4
合金 25	0.3

10

20

30

40

【表 6 A - 2】

合金 26	1.7
合金 27	2.3
合金 28	2.3
合金 29	1.4
合金 30	0.4
合金 31	0.5
合金 32	1.5
合金 33	1.0
合金 34	1.4
合金 35	1.6
合金 36	1.2
合金 37	1.0
合金 38	1.2
合金 39	1.2
合金 40	1.4
合金 41	1.0
合金 42	1.0
合金 43	0.4
合金 44	1.3
合金 45	1.6

10

20

30

【 0 0 7 5 】

【表 7 - 1】

表 7 熱処理 2 後の選択された合金に関する引張データ

合金	降伏応力 (MP a)	最大抗張力 (MP a)	引張伸び (%)
合金 1	396	1093	31.2
	383	1070	30.4
	393	1145	34.7
合金 2	378	1233	49.4
	381	1227	48.3
	366	1242	47.7
合金 3	388	1371	41.3
	389	1388	42.6
合金 4	335	1338	21.7
	342	1432	30.1
	342	1150	17.3
合金 5	399	1283	17.5
	355	1483	24.8
	386	1471	23.8
合金 6	381	1125	53.3
	430	1111	44.8
	369	1144	51.1
合金 7	362	1104	37.8
	369	1156	43.5

10

20

30

【 0 0 7 6 】



【表 7 - 2】

合金 8	397	1103	52.4
	390	1086	50.9
	402	1115	50.4
合金 9	358	1055	64.7
	360	1067	64.4
	354	1060	62.9
合金 10	362	982	17.3
	368	961	16.3
	370	989	17.0
合金 11	385	1165	59.0
	396	1156	55.5
	437	1155	57.9
合金 12	357	1056	70.3
	354	1046	68.2
	358	1060	70.7
合金 13	375	1094	67.6
	384	1080	63.4
	326	1054	65.2
合金 14	368	960	77.2
	370	955	77.9
	358	951	75.9
合金 15	326	1136	17.3
	338	1192	19.1
	327	1202	18.5

10

20

30

【 0 0 7 7 】

【表 7 - 3】

合金 16	386	1134	64.5
	378	1100	60.5
	438	1093	52.5
合金 17	386	1172	56.2
	392	1129	42.0
	397	1186	57.8
合金 18	363	1141	49.0
合金 19	335	1191	45.7
	322	1189	41.5
	348	1168	34.5
合金 20	398	1077	44.3
	367	1068	44.8
合金 21	476	1149	28.0
	482	1154	25.9
	495	1145	26.2
合金 22	452	1299	16.0
	454	1287	15.8
	441	1278	15.1
合金 23	619	1196	26.6
	615	1189	26.2
	647	1193	26.1
合金 24	459	1417	17.3
	461	1410	16.8
	457	1410	17.1

10

20

30

【 0 0 7 8 】

【表 7 - 4】

合金 25	507	879	52.3
	498	874	42.5
	493	880	44.7
合金 29	256	1035	42.3
	257	1004	42.1
	257	1049	34.8
合金 30	388	1178	59.8
	384	1197	57.7
	370	1177	59.1
合金 31	367	1167	58.5
	369	1167	58.4
	375	1161	59.7
合金 32	309	735	11.9
	310	749	12.9
	309	720	12.3
合金 33	400	1212	40.5
	403	1039	26.4
	393	1183	36.5
合金 34	381	1092	29.4
	385	962	22.9
	408	1085	23.5
合金 35	386	1052	26.8
	388	1177	32.4
	398	1106	29.2

10

20

30

【 0 0 7 9 】

【表 7 - 5】

合金 36	358	1197	39.5
	361	1250	46.2
	358	1189	37.1
合金 37	340	1164	38.9
	337	1124	34.0
	324	1175	39.0
合金 38	373	1176	36.7
	361	1097	30.0
	360	1139	34.5
合金 39	326	967	25.1
	323	1120	34.2
	357	1024	25.7
合金 40	357	1139	31.9
	363	1102	30.3
	365	1086	29.3
合金 41	333	1113	30.6
	349	1076	27.7
	341	1107	29.7
合金 42	354	1143	64.8
	367	1136	48.0
	370	1151	52.3
合金 43	353	872	91.6
	352	853	88.8
	350	850	82.2

10

20

30

【 0 0 8 0 】

【表 7 - 6】

合金 44	271	950	52.1
	273	952	52.5
	274	949	51.0
合金 45	483	1151	29.0
	456	1156	32.0

40

【 0 0 8 1 】

50

【表 8 - 1】

表 8 熱処理 3 後の選択された合金に関する引張データ

合金	降伏応力 (MP a)	最大抗張力 (MP a)	引張伸び (%)
合金 1	238	1142	47.6
	233	1117	46.3
	239	1145	53.0
合金 4	142	1353	27.7
	163	1337	26.1
	197	1369	29.0
合金 5	311	1465	24.6
	308	1467	21.8
	308	1460	25.0
合金 6	234	1087	55.0
	240	1070	56.4
	242	1049	58.3
合金 7	229	1073	50.6
	228	1082	56.5
	229	1077	54.2
合金 8	232	1038	63.8
	232	1009	62.4
	228	999	66.1

10

20

30

【 0 0 8 2 】

【表 8 - 2】

合金 9	229	979	65.6
	228	992	57.5
	222	963	66.2
合金 10	277	1338	37.3
	261	1352	35.9
	272	1353	34.9
合金 11	228	1074	58.5
	239	1077	54.1
	230	1068	49.1
合金 12	206	991	60.9
	208	1024	58.9
合金 13	242	987	53.4
	208	995	57.0
合金 14	222	844	72.6
	213	869	66.5
合金 15	288	1415	32.6
	300	1415	32.1
	297	1421	29.6
合金 16	225	1032	58.5
	213	1019	61.1
	214	1017	58.4
合金 17	233	1111	57.3
	227	1071	53.0
	230	1091	49.4

10

20

30

【 0 0 8 3 】

【表 8 - 3】

合金 18	238	1073	50.6
	228	1069	56.5
	246	1110	52.0
合金 19	217	1157	47.0
	236	1154	46.8
	218	1154	47.7
合金 20	208	979	45.4
	204	984	43.4
	204	972	38.9
合金 25	277	811	86.7
	279	802	86.0
	277	799	82.0
合金 29	203	958	33.3
	206	966	39.5
	210	979	36.3
合金 30	216	1109	52.8
	230	1144	55.9
	231	1123	52.3
合金 31	230	1104	51.7
	231	1087	59.0
	220	1084	54.4
合金 32	250	1206	46.2
	247	1174	40.9
	247	1208	46.0

10

20

30

【 0 0 8 4 】

【表 8 - 4】

合金 33	220	1021	29.9
	238	1143	44.8
合金 24	248	1180	47.2
	255	1179	45.1
	245	1171	47.5
合金 35	254	1219	45.1
	247	1189	39.5
	242	1189	42.1
合金 36	225	1173	49.8
	222	1155	46.6
合金 37	219	1134	39.8
	219	1133	39.4
	218	1166	44.8
合金 38	243	1164	46.1
	221	1133	47.3
合金 39	219	1132	38.1
	238	1164	39.8
	234	1176	49.8
合金 40	239	1171	46.3
	242	1195	49.0
	241	1185	45.4
合金 41	241	1189	47.5
	210	1070	33.6
	237	1160	47.7

10

20

30

【 0 0 8 5 】



【表 8 - 5】

合金 42	216	1009	56.02
	219	984	53.36
	221	998	53.26
合金 43	286	666	50.29
	270	680	64.74
	273	692	57.84
合金 44	207	917	48.82
	206	907	51.63
	198	889	50.75

10

## 【 0 0 8 6 】

## 事例

事例 # 1: 異なる加工のステップでの合金 1 及び合金 6 の特性範囲

20

50 mm の厚さを有する実験用スラブは、合金 1 及び合金 6 から鑄造された。合金は、表 1 における原子比率に従う既知の化学的性質及び不純物含有量を有する商用的に利用可能な鉄添加物 (ferro additive) 粉末を用いて 3,000 から 3,400 グラムの範囲の充填に検量された。充填物は、InduTherm VTC 800 V 真空チルト鑄造機内に配されたジルコニア被覆シリカるつぼ内に充填された。機械はその後、鑄造チャンバ及び融解チャンバを空にし、融液の酸化を防止するために鑄造の前に数回大気圧へとアルゴンによって埋め戻した。融液は、完全に融解されるまで、合金組成及び充填質量に応じておよそ 5.25 から 6.5 分、14 KHz RF 誘導コイルによって加熱された。最後の固形物が融解するのが観測された後で、それは、追加の 30 から 45 秒間過熱することが許されて、過熱状態を提供し、融液の均質性を確保した。その後、鑄造機は、融解チャンバ及び鑄造チャンバを空にし、るつぼを傾けて、水冷銅ダイにおける 50 mm 厚さ、75 から 80 mm 幅及び 125 mm 深さのチャンネルに融液を注いだ。融液は、チャンバがアルゴンによって大気圧へ満たされる前に、200 秒間真空下で冷却することが許容された。引張試験は、ワイヤ EDM によって鑄放しスラブから切られ、引張の試験がされた。引張特性は、Instron's Bluehill 制御ソフトウェアを用いて Instron 3369 機械的試験フレーム上で測定された。すべての試験は室温で行われ、底グリップは固定され且つ上部グリップは 0.012 mm/s の速度で上に進むように設定された。ひずみデータは、Instron's Advanced Video Extensometer を用いて集められた。引張試験の結果は、表 9 に示される。分かるように、鑄放し条件における本明細書の合金は、168 から 181 MPa の降伏応力、494 から 554 MPa の極限強度、及び 8.4 から 18.9 % の延性を示す。

30

40

## 【 0 0 8 7 】

## 【表 9】

表 9 鋳放し状態における選択された合金の引張特性

合金	降伏応力 (MP a)	最大抗張力 (MP a) (MP a)	引張伸び (%)
合金 1	168	527	10.4
	176	548	9.3
	169	494	8.4
合金 6	180	552	17.6
	171	554	18.9
	181	506	15.9

10

## 【 0 0 8 8 】

実験用鋳造スラブは、異なる圧下で熱間圧延された。熱間圧延の前に、実験用鋳造スラブは、加熱するために Lucifer EHS 3 GT - B18 炉内に充填された。炉の設定点は、合金融点に応じて 1000 から 1250 の間で変動する。スラブは、それらが目標温度に達することを確実にするために熱間圧延の前に 40 分間浸ることが許可された。熱間圧延パスの間、スラブは、4 分間炉に戻されて、スラブが再加熱することを可能にする。予熱されたスラブは、Fenn Model 061 2 高圧延機内にトンネル炉から押し出された。パスの数は、目標とされる圧延圧下に依存する。熱間圧延後、結果として得られるシートは、それがいまだに熱いうちに、熱間圧延ミルから、550 へ予熱された炉内へ直接充填されて、商業生産でのコイリング条件をシミュレートする。炉内に充填されるとすぐに、炉は、20 / 時間の制御された速度で冷却するように設定された。サンプルは、温度が 150 未満であるときに取り除かれた。熱間圧延シートは、熱間圧延圧下設定に応じて 6 mm から 1.5 mm の範囲の最終的な厚さを有した。2 mm 未満の厚さを有するサンプルは、均一性を確保するために表面研削され、引張サンプルはワイヤ - EDM を用いて切られた。2 mm から 6 mm 厚さの材料に関して、引張サンプルは、まずカットされ、その後、ミルスケールを除去するためにメディアブラストされた。引張試験の結果は、表 10 に示される。分かるように、両方の合金は、熱間圧延圧下上の特性の依存性を示さず、41.3 から 68.4 % の範囲の延性、1126 から 1247 MP a の極限強度、及び 272 から 350 MP a の降伏応力である。

20

30

## 【 0 0 8 9 】

## 【表 10】

表 10 熱間圧延後の選択された合金の引張特性

合金	熱間圧延圧下 (%)	板厚さ (mm)	引張特性		
			降伏応力 (MPa)	極限強度 (MPa)	引張伸び (%)
合金 1	96%	1.8	299	1213	52.4
	97%	1.7	306	1247	47.8
	97%	1.7	302	1210	53.3
	93%	3.6	312	1144	41.3
	93%	3.6	312	1204	49.7
	91%	4.3	309	1202	59.0
	91%	4.4	347	1206	60.0
	91%	4.4	322	1226	57.9
合金 6	96%	1.8	350	1152	65.5
	97%	1.6	288	1202	53.2
	97%	1.6	324	1162	59.8
	93%	3.6	273	1126	52.6
	93%	3.6	272	1130	62.0
	93%	3.7	284	1133	53.1
	91%	4.4	314	1131	60.2
	91%	4.4	311	1132	68.1
	88%	5.9	302	1147	65.1
	88%	5.9	299	1146	68.4

10

20

30

40

## 【0090】

1.6 から 1.8 mm の最終的な厚さを有する熱間圧延シートは、ミルスケールを除去するために酸化アルミニウムによってメディアブラストされ、その後、Fenn Model 061 2 高圧延機上で冷間圧延された。冷間圧延は、1 mm に下がるまで、目標厚さへシートの厚さを減少するために複数のパスをとる。熱間圧延シートは、最小ギャップが達成されるまで、着実に減少するロールギャップでミル内に供給された。材料がゲージ目標にいまだに当たらない場合は、最小ギャップで追加のパスが、目標厚さに達するまで、用いられた。本明細書の各合金に関するパスの数による冷間圧延条件は、表 11 にリスト化される。引張試験は、ワイヤ EDM によって冷間圧延シートから切られ、引張の試験がされた。引張試験の結果は表 11 に示される。冷間圧延は、1404 から 1712 M

50

P aまでの範囲における最大抗張力を有する大幅な強化につながる。冷間圧延状態において本明細書における合金の引張伸びは、20.4から35.4%まで変わる。降伏応力は、793から1135MP aまでの範囲において測定される。より高い最大抗張力及び降伏応力は、我々の場合では実験用ミル能力によって制限される、より大きい冷間圧延圧下(>40%)によって本明細書の合金において達成され得ることが予想される。

【0091】

【表11】

表 11 冷間圧延後の選択された合金の引張特性

合金	条件	降伏応力 (MP a)	最大抗張力 (MP a)	引張伸び (%)
合金 1	冷間圧延された 20.3% 4 パス	798	1492	28.5
		793	1482	32.1
	冷間圧延された 37.1% 14 パス	1114	1712	20.5
		1131	1712	20.4
合金 6	冷間圧延された 23.2% 5 パス	811	1404	33.5
		818	1448	28.6
		869	1415	35.4
	冷間圧延された 37.9% 9 パス	1135	1603	21.8
		1111	1612	23.2
		1120	1589	25.7

10

20

【0092】

引張試料は、ワイヤEDMによって冷間圧延シートサンプルから切られ、Lucifer 7HT-K12箱形炉において10分間850でアニールされた。サンプルは、サイクルの終わりで炉から取り除かれ、空气中で室温へ冷却が許可された。引張試験の結果は、表12に示される。分かるように、冷間圧延後の本明細書の合金のアニーリングの間の再結晶は、1168から1269MP aの範囲における最大抗張力及び52.5から62.6%の引張伸びによる特性の組み合わせをもたらす。降伏応力は、462から522MP aまでの範囲において測定される。再結晶モダル構造(構造#4、図2)を有するこのシート状態は、本明細書で絞り試験に関して利用される最終的なシート条件に対応する。

30

【0093】

40

## 【表 1 2】

表 12. 熱処理後の選択された合金に関する引張データ

合金	降伏応力 (MP a)	最大抗張力 (MP a)	引張伸び (%)
合金 1	487	1239	57.5
	466	1269	52.5
	488	1260	55.8
合金 6	522	1172	62.6
	466	1170	61.9
	462	1168	61.3

10

## 【 0 0 9 4】

この事例は、商用のスケールでシート生産をシミュレートする加工ステップ、及び、本明細書で絞り試験に関して利用される再結晶モーダル構造（構造 # 4、図 1 B）を有する冷間圧延されアニールされたシートの最終的な条件に向かう加工の各ステップでの対応する合金特性範囲を実証する。

20

## 【 0 0 9 5】

## 事例 # 2 : アニールシートにおける再結晶モーダル構造

50 mmの厚さを有する実験用スラブは、表 1 における原子比率に従って合金 1 及び合金 6 から鑄造され、その後、本出願の本文に記載されるように熱間圧延し、冷間圧延し、且つ 10 分間 850 でアニリングすることによって実験用に加工された。商業生産でのアニールコイルにおけるシートの条件に相当するアニリング後の 1.2 mm厚さを有する加工されたシートの形における合金の微細構造は、SEM及びTEMによって調べられた。

30

## 【 0 0 9 6】

TEM試料を用意するために、サンプルは、EDMによって最初に切られ、その後、毎回減少したグリットサイズのパッドによって研削することによって薄くされた。60 から 70  $\mu\text{m}$ 厚さの箔を作製するためにさらに薄くすることは、それぞれ 9  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$ 及び 1  $\mu\text{m}$ のダイヤモンド懸濁溶液によって研磨することによって行われた。直径 3 mmのディスクは、箔からパンチされ、最終的な研磨は、ツインジェット研磨装置を用いた電解研磨によって実行された。用いられる化学溶液は、メタノール塩基において混合された 30 %硝酸であった。TEM観察に関する不十分に薄い領域の場合、TEM試料は、Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS) を用いてイオンミリングされ得る。イオンミリングは通常、4.5 keVで行われ、傾斜角度は、4°から 2°へ減少されて、薄い領域を広くする。TEM調査は、200 kVで動作する JEOL 2100 高解像度顕微鏡を用いて行われた。TEM試料は、SEMによって調査された。微細構造は、Carl Zeiss SMT Inc. によって製造される EVO-MA10 走査型電子顕微鏡を用いて SEMによって調べられた。

40

## 【 0 0 9 7】

合金 1 からのアニールシートにおける再結晶モーダル構造は、図 8 に示される。分かるように、鋭くてまっすぐな境界を有する等軸粒が構造において存在し、粒は、再結晶モーダル構造に関して典型的である転位を含まない。双晶をアニリングすることは、粒においてときどき見出されるが、積層欠陥が一般的に見られる。TEM像に示される積層欠陥の形成は、オーステナイト相の面心立方結晶構造に関して典型的である。図 9 は、TEM試料から取られた合金 1 における再結晶モーダル構造の後方散乱 SEM像を示す。合金 1

50

の場合では、再結晶粒のサイズは、 $2\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ の範囲である。SEM像上でみられる粒の異なるコントラスト（暗い又は明るい）は、この場合におけるコントラストが主に粒配向に由来しているため、粒の結晶配向がランダムであることを示唆する。

#### 【0098】

合金1と同様に、再結晶モーダル構造は、アニーリング後に合金6シートにおいて形成された。図10は、冷間圧延及び10分間850℃でのアニーリング後の合金6における微細構造の明視野TEM像を示す。合金1の場合では、等軸粒は、鋭くてまっすぐな境界を有し、積層欠陥は粒において存在する。それは、構造が良く再結晶化されたことを示唆する。TEM試料からのSEM像は、再結晶モーダル構造を同様に示す。図11に示されるように、再結晶粒は、等軸であり、ランダム配向を示す。粒径は、合金1におけるものと同様に、2から $20\ \mu\text{m}$ までの範囲である。

10

#### 【0099】

この事例は、本明細書の鋼合金が、例えば商業生産でのアニールコイルにおけるシートの条件に追加的に対応するアニーリング後の1.2mm厚さを有する加工されたシートにおいて再結晶モーダル構造を形成することを実証する。

#### 【0100】

##### 事例#3：微細化高強度ナノモーダル構造への変態

再結晶モーダル構造は、準静的変形、この場合では引張変形下で混合微視的成分構造に変態する。TEM分析が行われ、合金1及び合金6シートサンプルにおける引張変形後の混合微視的成分構造の形成を示した。

20

#### 【0101】

TEM試料を用意するために、サンプルは、EDMによって引張ゲージから最初に切られ、その後、毎回減少したグリットサイズのパッドによって研削することによって薄くされた。 $60$ から $70\ \mu\text{m}$ 厚さの箔を作製するためにさらに薄くすることは、 $9\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 及び $1\ \mu\text{m}$ までのダイヤモンド懸濁溶液によって研磨することによって行われた。直径 $3\ \text{mm}$ のディスクは、箔からパンチされ、最終的な研磨は、ツイングジェット研磨装置を用いた電解研磨によって実行された。用いられる化学溶液は、メタノール塩基において混合された30%硝酸であった。TEM観察に関する不十分な薄い領域の場合、TEM試料は、Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS)を用いてイオンミリングされ得る。イオンミリングは通常、 $4.5\ \text{keV}$ で行われ、傾斜角度は、 $4^\circ$ から $2^\circ$ へ減少されて、薄い領域を広くする。TEM調査は、 $200\ \text{kV}$ で動作するJEOL2100高解像度顕微鏡を用いて行われた。

30

#### 【0102】

事例#2において記載されるように、本明細書の合金からの加工されたシートにおいて形成される再結晶モーダル構造は、ランダム配向及び鋭い境界の等軸粒を有するオーステナイト相から主に成る。引張変形時に、微細構造は、オーステナイトからナノ析出物を有するフェライトへ微細構造のランダムに分布した領域における相変態によって劇的に変化している。図12は、引張変形後の合金1サンプルゲージにおける微細構造の明視野TEM像を示す。アニーリング後で再結晶モーダル構造において最初はほとんど転位を含まなかったマトリクス粒と比較して、引張応力の適用は、マトリクスオーステナイト粒内で高密度の転位を生成する（例えば図12aの下部での領域）。図12a及び図12bにおける上部は、ナノ相微細化&強化メカニズムによる微細化高強度ナノモーダル構造への構造的変態に起因した顕著に微細化された微細構造の構造領域を示す。図12bにおける、より高倍率のTEM像は、いくつかの粒において微細析出物を有する $100$ から $300\ \text{nm}$ の微細化された粒を示す。同様に、微細化高強度ナノモーダル構造はまた、引張変形後で合金6シートにおいて形成される。図13は、試験後の引張ゲージにおける合金6シート微細構造の明視野TEM像を示す。合金1におけるように、高密度の転位は、未変態のマトリクス粒において生成され、ランダムに分布した構造領域における実質的な微細化は、変形中の相変態の結果として達成される。相変態は、変形前後でシートサンプルからのFischer Feritscope (Model FMP30)測定を用いて検証さ

40

50

れる。フェライトスコープは、試験されたサンプルにおけるすべての磁気相の誘導を測定するので、測定は一以上の磁気相を含み得ることに留意されたい。図 1 4 に示されるように、合金 1 及び合金 6 の両方からの再結晶モーダル構造を有するアニールされた状態におけるシートサンプルは、1 から 2 % のみの磁気相を含み、微細構造が主にオーステナイトであり非磁性であることを示唆している。変形後に、試験されたサンプルの引張ゲージにおいて、磁気相の量は、両方の合金において 5 0 % 超へ増加する。引張サンプルゲージにおける磁気相体積の増加は、TEM によって示される構造領域におけるフェライトへのオーステナイト変態に大部分は対応しており、混合微視的成分構造の形成につながる。

【 0 1 0 3 】

この事例は、本明細書の合金からの加工されたシートにおける再結晶モーダル構造が、1 つの微視的成分を表す未変態のオーステナイト粒における高い転位密度、及び、他の 1 つの微視的成分を表す変態した微細化高強度ナノモーダル構造のランダムに分布した領域によって、冷間変形の間混合微視的成分構造へ変態することを実証する。変態した領域のサイズ及び体積分率は、合金の化学的性質及び変形条件に依存する。

【 0 1 0 4 】

事例 # 4 カップ延伸後の遅れ破壊

5 0 mm の厚さを有する実験用スラブは、表 1 において提供される原子比率に従って合金 1、合金 6 及び合金 9 から鑄造され、本出願の本文に記載されるように熱間圧延及び冷間圧延によって実験用に加工された。表 1 3 においてリスト化される直径のブランクは、ワイヤ EDM によって冷間圧延シートから切られた。切られた後で、ブランクのエッジは、任意の大きな凹凸を除去するために 2 4 0 グリットの炭化ケイ素研磨紙を用いて軽く研削され、その後、ナイロンベルトを用いて研磨された。ブランクはその後、本明細書に記載されるように 8 5 0 で 1 0 分間アニールされた。1 . 0 mm の最終的な厚さ及び再結晶モーダル構造を有する各合金からの、結果として得られるブランクは、絞り試験のために用いられた。ブランクをダイ及びラムに押し込むことによって生じた延伸は、完全なカップが延伸されるまで（つまり、フランジ材料なし）、ダイ内へ連続的に上向きに移動された。カップは、準静的速度（つまり、非常に遅い / ほぼ静的な）を表す 0 . 8 mm / s のラム速度で延伸された。

【 0 1 0 5 】

【表 1 3】

表 13 開始ブランクサイズ及び結果として得られる完全なカップ延伸比

ブランクサイズ (mm)	延伸比
85.85	1.78

【 0 1 0 6 】

延伸後、カップは、調査され、4 5 分間室内空気において置くことが許容された。カップは、空気暴露の後に調査され、遅れクラックの数が、もしあれば、記録された。延伸されたカップは、4 5 分間の 1 0 0 % 水素へ追加的にさらされた。4 5 分間の 1 0 0 % 水素への暴露は、延伸されたピースの寿命に関する最大水素暴露をシミュレートするために選択された。延伸されたカップは、雰囲気制御された筐体において配され、1 0 0 % 水素ガスへ切り替えられる前に窒素が勢いよく流された。水素における 4 5 分の後で、チャンバは、窒素において 1 0 分間パージされた。延伸されたカップは、筐体から取り除かれ、生じた遅れクラックの数が記録された。1 . 7 8 の延伸比による 0 . 8 mm / s での延伸及び 4 5 分間の水素への暴露後の合金 1 からのカップの例の写真は、図 1 5 に示される。

【 0 1 0 7 】

空気及び水素暴露後のクラックの数は、表 14 に示される。合金 1 及び合金 6 は、空気及び水素暴露の後で水素助長遅れクラッキングを有した一方で、合金 9 からのカップは、空気暴露後にクラックしなかったことに留意されたい。

【 0 1 0 8 】

【表 1 4】

表 14 空気及び水素暴露後のカップにおけるクラックの数

合金	45 分後のクラックの数	
	空気暴露	水素暴露
合金 1	19	25
合金 6	1	13
合金 9	0	2

10

【 0 1 0 9 】

この事例は、水素助長遅れクラッキングが、用いられる延伸比での  $0.8 \text{ mm/s}$  の遅い速度でのカップ延伸後で本明細書の合金において生じることを実証する。クラックの数は、合金の化学的性質に依存する。

20

【 0 1 1 0 】

事例 5 : 延伸後のさらされたカップにおける水素の分析

50 mm の厚さを有するスラブは、表 1 において提供される原子比率に従って合金 1、合金 6 及び合金 14 から実験用鑄造され、本明細書に記載されるように熱間圧延及び冷間圧延によって実験用に加工された。直径 85.85 mm のブランクは、ワイヤ EDM によって冷間圧延シートから切られた。切られた後で、ブランクのエッジは、任意の大きな凹凸を除去するために 240 グリットの炭化ケイ素研磨紙を用いて軽く研削され、その後、ナイロンベルトを用いて研磨された。ブランクはその後、本出願の本文部分において記載されるように 850 で 10 分間アニールされた。1.0 mm の最終的な厚さ及び再結晶モダル構造（構造 # 4、図 2）を有する各合金からの、結果として得られるシートは、カップ延伸のために用いられた。

30

【 0 1 1 1 】

ブランクをダイ及びラムに押し込むことによって生じた延伸は、完全なカップが延伸されるまで（つまり、フランジ材料なし）、ダイ内へ連続的に上向きに移動された。カップは、このタイプの試験に関して典型的に用いられる  $0.8 \text{ mm/s}$  のラム速度で延伸された。結果として得られる試験されたブランクに関する延伸比は、1.78 であった。

【 0 1 1 2 】

延伸されたカップは、45 分間 100% 水素へさらされた。45 分間の 100% 水素への暴露は、延伸されたピースの寿命に関する最大水素暴露をシミュレートするために選択された。延伸されたカップは、雰囲気制御された筐体において配され、100% 水素ガスへ切り替えられる前に窒素が勢いよく流された。水素における 45 分の後で、チャンバは、窒素によって 10 分間パージされた。

40

【 0 1 1 3 】

延伸されたカップは、筐体から取り除かれ、プラスチックバッグにおいて迅速に密封された。各々がここでは延伸されたカップを含むプラスチックバッグは、ドライアイスと共に梱包された断熱箱内部に素早く配された。延伸されたカップは、カップ底及びカップ壁の両方から水素分析のためにとられることになるサンプルのために簡潔にドライアイスにおける密封されたプラスチックバッグから取り除かれた。カップ及び分析サンプルの両方は、再びプラスチックバッグにおいて密封され、ドライアイス温度で保持された。水素分

50



析サンプルは、試験直前までドライアイス温度で保持され、その時間で各サンプルは、ドライアイス及びプラスチックバッグから取り除かれ、不活性ガス溶融（IGF）によって水素含有量に関して分析された。各合金に関してカップ底及び壁における水素含有量は、表15において提供される。このIGF分析に関する水素に関する検出限界は、0.0003重量%水素である。

【0114】

【表15】

表15 水素暴露後のカップ底及び壁における水素含有量

合金	水素含有量 (重量%)	
	カップ底	カップ壁
合金1	<0.0003	0.0027
合金6	0.0003	0.0029
合金14	<0.0003	0.0017

10

20

【0115】

カップ延伸プロセスの間に最小の変形を経験したカップ底が、100%水素への45分暴露の後で最小の水素含有量を有したことに留意されたい。しかしながら、カップ延伸プロセスの間に大規模な変形を有したカップ壁は、100%水素への45分暴露の後でかなり高い水素含有量を有した。

【0116】

この事例は、特定の応力状態が達成されるときのみ水素が材料に入っていることを実証する。加えて、これの重要な要素は、水素吸収が、延伸されたカップの大規模に変形した領域において起こるのみであることである。

【0117】

事例#6：水素がさらされたカップの破面解析

本明細書のナノスチール（NanoSteel）合金は、事例#4において実証されたように0.8mm/sの延伸速度でのカップ延伸後に遅れクラッキングを経験する。合金1、合金6及び合金9からのカップにおけるクラックの破断面は、二次電子検出モードにおいて走査型電子顕微鏡（SEM）によって分析された。

【0118】

図16から図18は、それぞれ、合金1、合金6及び合金9の破断面を示す。すべての像において、破断面上の明確な粒子境界の欠如が観測されるが、大きい平坦な粒内ファセットが見出され、破壊が水素助長遅れクラッキングの間に合金における粒内へき開を介して起こることを示す。

40

【0119】

この事例は、水素が、複雑な3軸応力状態においてカップの変態した領域を攻撃していることを実証する。変態した領域（つまり、フェライト）の特定の平面は、水素によって攻撃されており、粒内へき開破壊につながる。

【0120】

事例#7：低速でのカップ延伸の間の構造的変態

冷間塑性変形の形として、カップ延伸は、本明細書の鋼合金における微細構造の変化を引き起こす。この事例において、合金1及び合金6における構造変態は、それらがカップ絞り試験に関して工業において一般的に用いられる0.8mm/sの比較的遅い延伸速度で延伸されるときに、実証される。再結晶モーダル構造及び1mmの厚さを有するアニー

50

ル状態における合金 1 及び合金 6 からの鋼シートは、1.78 の延伸比でのカップ延伸のために用いられた。SEM 及び TEM 分析は、合金 1 及び合金 6 からの延伸されたカップにおける構造変態を調べるために用いられた。比較の目的のために、カップの壁及びカップの底は、図 19 に示されるように調査された。

#### 【0121】

TEM 試料を用意するために、カップの壁及び底は、EDM によって切られ、その後、毎回減少したグリットサイズのパッドによって研削することによって薄くされた。60 から 70  $\mu\text{m}$  厚さの箔を作製するためにさらに薄くすることは、9  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$  及び 1  $\mu\text{m}$  までのダイヤモンド懸濁溶液によって研磨することによって行われた。直径 3 mm のディスクは、箔からパンチされ、最終的な研磨は、ツイングジェット研磨装置を用いた電解研磨によって実行された。用いられる化学溶液は、メタノール塩基において混合された 30% 硝酸であった。TEM 観察に関する不十分な薄い領域の場合、TEM 試料は、Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS) を用いてイオンミリングされ得る。イオンミリングは通常、4.5 keV で行われ、傾斜角度は、4° から 2° へ減少されて、薄い領域を広くする。TEM 調査は、200 kV で動作する JEOL 2100 高解像度顕微鏡を用いて行われた。

10

#### 【0122】

合金 1 では、カップの底は、アニールシートにおける初期再結晶モーダル構造と比較して、劇的な構造的変化を示さない。図 20 に示されるように、まっすぐな境界を有する粒は、TEM によって明らかにされ、積層欠陥は目に見える、オーステナイト相の典型的な特性である。つまり、カップの底は、再結晶モーダル構造を維持する。しかしながら、カップ壁における微細構造は、延伸プロセスの間にかんりの変態を示す。図 21 に示されるように、サンプルは、高密度の転位を含み、まっすぐな粒子境界は、再結晶構造におけるようにもはや目に見えない。変形の間劇的な微細構造変化は、準静的引張試験後の混合微視的成分構造に非常に似ているが顕著により高い体積分率の変態した微細化高強度ナノモーダル構造を備える微細構造を達成するナノ析出物を備えるフェライト (アルファ - Fe) へのオーステナイト相 (ガンマ - Fe) の変態と大きく関連する。

20

#### 【0123】

合金 6 において同様に、塑性変形及び再結晶モーダル構造をほとんど経験していないカップの底は、図 22 に示されるように、存在する。合金 6 からのカップの壁は、激しく変形されて、図 23 に示されるように、粒における高密度の転位を示す。一般的に、変形した構造は、混合微視的成分構造として分類され得る。しかし、合金 1 と比較すると、オーステナイトは、合金 6 において、より安定しているように見え、延伸後に少量の微細化高強度ナノモーダル構造をもたらす。転位は両方の合金において豊富であるが、合金 6 における相変態によって引き起こされる微細化は、合金 1 と比較して顕著でなく見える。

30

#### 【0124】

微細構造変化は、カップの壁及び底からのフェライトスコープ測定と一致する。図 24 に示されるように、カップの底は、少量の磁気相 (1 から 2%) を含み、オーステナイトマトリクスを備える再結晶モーダル構造が支配的であることを示唆する。カップの壁において、磁気相 (ほとんどフェライト) は、それぞれ合金 1 及び合金 6 カップにおいて 50% 及び 38% まで上昇する。磁気相における増加は、相変態及び微細化高強度ナノモーダル構造の形成に対応する。合金 6 における、より小さい変態は、TEM 観察と一致して、より安定なオーステナイトを示唆する。

40

#### 【0125】

この事例は、微細化高強度ナノモーダル構造への顕著な相変態が、0.8 mm/s の低速でのカップ延伸の間にカップ壁において起こることを実証する。変態した相の体積分率は、合金の化学的性質に依存する。

#### 【0126】

事例 # 8 カップ延伸後の遅れ破壊への延伸比効果

50 mm の厚さを有する実験用スラブは、表 1 において提供される原子比率に従って合

50

金 1、合金 6、合金 9、合金 14 及び合金 42 から鑄造された。鑄造スラブは、本出願の本文に記載されるように熱間圧延及び冷間圧延によって実験用に加工された。表 12 おいてリスト化される直径を備えるブランクは、ワイヤ EDM によって冷間圧延シートから切られた。切られた後で、ブランクのエッジは、任意の大きな凹凸を除去するために 240 グリットの炭化ケイ素研磨紙を用いて軽く研削され、その後、ナイロンベルトを用いて研磨された。ブランクはその後、本明細書に記載されるように 850 で 10 分間アニールされた。1.0 mm の最終的な厚さ及び再結晶モールド構造を有する各合金からの、結果として得られるシートブランクは、表 16 に特定される比率でのカップ延伸のために用いられた。

【0127】

【表 16】

10

表 16 開始ブランクサイズ及び結果として得られる完全なカップ延伸比

ブランク直径 (mm)	延伸比
60.45	1.25
67.56	1.40
77.22	1.60
85.85	1.78

20

【0128】

1.0 mm の最終的な厚さ及び再結晶モールド構造を有する各合金からの、結果として得られるブランクは、絞り試験のために用いられた。ブランクをダイ及びラムに押し込むことによって生じた延伸は、完全なカップが延伸されるまで（つまり、フランジ材料なし）、ダイ内へ連続的に上向きに移動された。カップは、このタイプの試験に関して典型的に用いられる 0.8 mm/s のラム速度で延伸された。異なるサイズのブランクは、同一の延伸パラメータによって延伸された。

30

【0129】

延伸後、カップは、調査され、45 分間室内空気において置くことが許容された。カップは、空気暴露の後に調査され、遅れクラックの数が、もしあれば、記録された。延伸されたカップは、45 分間の 100% 水素へ追加的にさらされた。45 分間の 100% 水素への暴露は、延伸されたピースの寿命に関する最大水素暴露をシミュレートするために選択された。延伸されたカップは、雰囲気制御された筐体において配され、100% 水素ガスへ切り替えられる前に窒素が勢いよく流された。水素における 45 分の後で、チャンバは、窒素において 10 分間パージされた。延伸されたカップは、筐体から取り除かれ、生じた遅れクラックの数が記録された。延伸されたカップの空気及び水素暴露の間に生じたクラックの数は、それぞれ表 17 及び表 18 において示される。

40

【0130】

## 【表 17】

表 17 空気暴露後の延伸されたカップにおけるクラックの数

合金	延伸比			
	1.78	1.60	1.40	1.25
合金 1	19	0	0	0
合金 6	1	0	0	0
合金 9	0	0	0	0
合金 14	0	0	0	0
合金 42	0	0	0	0

10

## 【0131】

## 【表 18】

表 18 水素暴露後の延伸されたカップにおけるクラックの数

合金	延伸比			
	1.78	1.60	1.40	1.25
合金 1	25	1	0	0
合金 6	13	0	0	0
合金 9	2	0	0	0
合金 14	0	0	0	0
合金 42	15	0	0	0

20

30

## 【0132】

分かるように、合金 1 に関して、かなりのクラッキングが、空気及び水素両方への暴露後にカップにおいて 1.78 の延伸比で観測されるのに対して、その数は、1.4 以下の延伸比でゼロへ迅速に減少する。フェライトスコープ測定は、合金の微細構造が、より高い延伸比と共に増加するカップ壁における顕著な変態を経験することを示す。合金 1 に関する結果は、図 25 に示される。合金 6、合金 9 及び合金 42 は同様の挙動を示し、合金の化学的性質の変化に起因した遅れクラッキングへのより高い抵抗を実証する 1.6 以下の延伸比で測定される遅れクラッキングがない。フェライトスコープ測定はまた、合金の微細構造が、より高い延伸比と共に増加するが、合金 1 と比較してより小さい程度で、カップ壁における変態を経験することを示す。合金 6、合金 9 及び合金 42 に関する結果はまた、図 26、図 27 及び図 28 にそれぞれ示される。合金 14 は、本明細書のすべての試験条件で遅れクラッキングがないことを実証する。フェライトスコープ測定による合金 14 に関する結果はまた、図 29 に与えられる。分かるように、変態相の量が合金の化学的性質に依存する臨界値未満であるときにカップにおいて遅れクラッキングが起こらない。例えば、合金 6 に関して、臨界値は、約 30 Fe % であり（図 25）、一方で、合金 9

40

50

に関して、それは約 23 Fe % である (図 27)。変態の総量はまた、合金の化学的性質に依存する。1.78 の同じ延伸比で、変態磁気相の体積分率は、合金 1 に関してほぼ 50 Fe % で測定され (図 25)、一方で、合金 14 においてそれは約 10 Fe % のみである (図 29)。明らかに、変態の臨界値は、合金 14 からのカップ壁において達せられず、水素暴露後に遅れクラッキングは観察されなかった。

【0133】

この事例は、本明細書の合金に関して、延伸比への遅れクラッキングの明確な依存性が存在することを実証する。遅れクラッキングに関するしきい値に対応する、それより上でクラッキングが起こる延伸比の値は、合金の化学的性質に依存する。

【0134】

事例 # 9 カップ延伸後の遅れ破壊への延伸速度効果

50 mm の厚さを有する実験用スラブは、表 1 において提供される原子比率に従って合金 1 及び合金 6 から鑄造され、本出願の本文に記載されるように熱間圧延及び冷間圧延によって実験用に加工された。直径 85.85 mm のブランクは、ワイヤ EDM によって冷間圧延シートから切られた。切られた後で、ブランクのエッジは、任意の大きな凹凸を除去するために 240 グリットの炭化ケイ素研磨紙を用いて軽く研削され、その後、ナイロンベルトを用いて研磨された。ブランクはその後、本明細書に記載されるように 850 で 10 分間アニールされた。1.0 mm の最終的な厚さ及び再結晶モダル構造を有する各合金からの、結果として得られるシートブランクは、表 19 に特定される 8 つの異なる速度でのカップ延伸のために用いられた。ブランクをダイ及びラムに押し込むことによって生じた延伸は、完全なカップが延伸されるまで (つまり、フランジ材料なし)、ダイ内へ連続的に上向きに移動された。カップは、表 19 に示されるように、様々な延伸速度で延伸された。結果として得られる試験されたブランクに関する延伸比は、1.78 であった。

【0135】

【表 19】

表 19 利用される延伸速度

#	延伸速度 (mm/s)
1	0.8
2	2.5
3	5
4	9
5	19.5
6	38
7	76
8	203

【0136】

延伸後、カップは、調査され、45 分間室内空気において置くことが許容された。カップは、空気暴露の後に調査され、遅れクラックの数が、もしあれば、記録された。延伸されたカップは、45 分間の 100 % 水素へ追加的にさらされた。45 分間の 100 % 水素への暴露は、延伸されたピースの寿命に関する最大水素暴露をシミュレートするために選択された。延伸されたカップは、雰囲気制御された筐体において配され、100 % 水素ガスへ切り替えられる前に窒素が勢いよく流された。水素における 45 分の後で、チャンバは、窒素において 10 分間パージされた。延伸されたカップは、筐体から取り除かれ、生

じた遅れクラックの数が記録された。合金 1 及び合金 6 からの延伸されたカップの空気及び水素暴露の間に生じたクラックの数は、それぞれ表 20 及び表 21 において示される。45 分間の水素への暴露及び異なる延伸速度での 1.78 の延伸比によって延伸された合金 1 からのカップの例は、図 30 において示される。

【0137】

【表 20】

表 20 45 分の暴露後に合金 1 の遅れクラッキング応答

延伸速度	45 分後のクラックの数	
	空気暴露	水素暴露
0.8	19	25
2.5	0	26
5	0	15
9.5	0	7
19	0	0
38	0	0
76	0	0
203	0	0

10

20

【0138】

【表 21】

表 21 45 分の暴露後に合金 6 の遅れクラッキング応答

延伸速度	45 分後のクラックの数	
	空気暴露	水素暴露
0.8	1	13
2.5	0	6
5	0	7
9.5	0	0
19	0	0
38	0	0
76	0	0
203	0	0

30

40

【0139】

分かるように、延伸速度の増加と共に、合金 1 及び合金 6 の両方からの延伸されたカップにおけるクラックの数は、減少し、水素及び空気暴露の両方の後にゼロへと行く。合金 1 及び合金 6 に関する結果はまた、図 31 及び図 32 にそれぞれ示される。試験されたすべての合金に関して、100%水素雰囲気への 45 分の暴露後に、19 mm/s 以上の延伸速度で、遅れクラッキングは観測されなかった。

50

## 【0140】

この事例は、本明細書の合金に関して、延伸速度への遅れクラッキングの明確な依存性が存在し、合金の化学的性質に依存する臨界しきい値 ( $S_{CR}$ ) のそれよりも高い延伸速度でクラッキングが観測されないことを実証する。

## 【0141】

事例#10 高速でのカップ延伸の間の構造的変態

延伸速度は、水素助長遅れクラッキングの観点から、延伸されたカップの構造的変態及び性能に影響を与えるように示される。この事例において、構造的解析は、高速での合金1及び合金6シートから延伸されたカップに関して実行された。両方の合金からのスラブは、本出願の本文に記載されるように熱間圧延、冷間圧延及び10分間の850でのアニーリングによって加工された。1.0mmの最終的な厚さ及び再結晶モーダル構造を有する、結果として得られるシートは、事例#8に記載されるように異なる速度でのカップ延伸のために用いられた。203mm/sで延伸されるカップの壁及び底における微細構造は、TEMによって分析された。比較の目的のために、カップの壁及びカップの底は、図19に示されるように調査された。

10

## 【0142】

TEM試料を用意するために、サンプルは、EDMによって最初に切られ、その後、毎回減少したグリットサイズのパッドによって研削することによって薄くされた。60から70 $\mu$ m厚さの箔を作製するためにさらに薄くすることは、9 $\mu$ m、3 $\mu$ m及び1 $\mu$ mまでのダイヤモンド懸濁溶液によって研磨することによって行われた。直径3mmのディスクは、箔からパンチされ、最終的な研磨は、ツインジェット研磨装置を用いた電解研磨によって実行された。用いられる化学溶液は、メタノール塩基において混合された30%硝酸であった。TEM観察に関する不十分な薄い領域の場合、TEM試料は、Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS)を用いてイオンミリングされ得る。イオンミリングは通常、4.5keVで行われ、傾斜角度は、4°から2°へ減少されて、薄い領域を広くする。TEM調査は、200kVで動作するJEOL2100高解像度顕微鏡を用いて行われた。

20

## 【0143】

203mm/sの速い延伸速度では、カップの底は、再結晶モーダル構造と類似の微細構造を示す。図33に示されるように、粒は、わずかに数個の転位を有してきれいであり、粒子境界は、まっすぐであり鋭く、再結晶構造に関して典型的である。積層欠陥は、同様に粒において見られ、オーステナイト相(ガンマ-Fe)を示す。カップ延伸前のシートは、10分間850でのアニーリングによって再結晶化されたので、図33に示される微細構造は、カップの底がカップ延伸の間に非常に制限された塑性変形を経験したことを示唆する。低速(0.8mm/s)で、合金1からのカップの底の微細構造(図20)は、一般的に、高速でのものと同様の構造、つまり、最小限の変形がカップ底上で起きたので予想されないことではない、まっすぐな粒子境界及び積層欠陥の存在を示す。

30

## 【0144】

対称的に、高速で延伸されたカップの壁は、低速で延伸されたカップにおいて見られたような底と比較して、非常に変形される。しかしながら、異なる変形経路が、異なる速度で延伸されるカップにおいて明らかにされる。図34に示されるように、速く延伸されたカップの壁は、オーステナイトマトリクス粒内の転位に加えて、高い割合の変形双晶を示す。0.8mm/sの低速での延伸の場合では(図21)、カップ壁における微細構造は、変形双晶の証拠を示さない。構造的な外観は、混合微視的成分構造(構造#2、図2及び図3)のものに関して典型的である。相変態は、両方の場合において高密度の転位の蓄積から生じるが、微細化された構造は、ランダムに分布した構造領域において生成され、転位の活動は、低い程度の相変態につながる双晶による活性な変形に起因してこの速い延伸の場合においてあまり顕著ではない。

40

## 【0145】

図35及び図36は、合金6から203mm/sの高速で延伸されたカップの底におけ

50

る及び壁における微細構造を示す。合金1と同様に、カップ底における再結晶モーダル構造が存在し、双晶は、カップ壁の変形を支配している。0.8 mm/sの速度での、遅い延伸の後のカップでは、双晶はなくむしろ転位が、合金6からのカップの壁において見出される(図23)。

#### 【0146】

図37は、合金1及び合金6からのカップ上のフェライトスコープ測定を示す。遅く延伸されたカップ及び速く延伸されたカップの両方の底における微細構造が支配的にはオーステナイトであることが分かり得る。カップ延伸の間にカップの底で応力が非常に少ない又は全くないので、構造的変化は最小限であり、これはその後、開始再結晶モーダル構造(つまり、図2における構造#4)のベースライン測定(Fe%)によって表される。カップ底でのフェライトスコープ測定は、本明細書の合金両方における任意の延伸速度での磁気相体積分率における変化がないことを示す図37におけるオープンシンボルによって表される。しかしながら、対照的に、両方の合金に関するカップの壁は、変形での相変態に関連した磁気相の量が、延伸速度を増加することによって減少していること(図37におけるソリッドシンボル)を示し、TEM調査と一致している。カップ壁は、混合微視的成分構造形成に向かう構造的変化につながる延伸での大規模な変形を経験する。分かるように、微視的成分2を表す磁気相の体積分率は、延伸速度を増加することによって減少する(図37)。臨界速度( $S_{CR}$ )は、クラッキングが直接観察される場所に基づいて各合金に関して提供されることに留意されたい。合金1に関して、それぞれ図31及び図32に存在するクラックの数によって示されるように、 $S_{CR}$ は、19 mm/sであるように決定され、合金6に関して、 $S_{CR}$ は、9.5 mm/sであるように決定された。

10

20

#### 【0147】

この事例は、本明細書の合金のカップ延伸の間に延伸速度を増加することは、磁気相体積分率の低下及び微細化高強度ナノモーダル構造へのオーステナイト変態の抑制につながる変形双晶による支配による変形経路の変化をもたらすことを実証する。

#### 【0148】

##### 事例#11 異なる速度での従来のAHS Sカップ延伸

1 mmの厚さを有する商業的に製造され加工されるDual Phase 980 (DP980)鋼シートが購入され、受け取った状況としてカップ絞り試験のために用いられた。直径85.85 mmのブランクは、ワイヤEDMによって冷間圧延シートから切られた。切られた後で、ブランクのエッジは、任意の大きな凹凸を除去するために240グリットの炭化ケイ素研磨紙を用いて軽く研削され、その後、ナイロンベルトを用いて研磨された。結果として得られるシートブランクは、表17において特定される3つの異なる速度でカップ延伸のために用いられた。

30

#### 【0149】

1.0 mmの最終的な厚さ及び再結晶モーダル構造を有する各合金からの、結果として得られるブランクは、絞り試験のために用いられた。ブランクをダイ及びラムに押し込むことによって生じた延伸は、完全なカップが延伸されるまで(つまり、フランジ材料なし)、ダイ内へ連続的に上向きに移動された。カップは、表22に示されるように、様々な延伸速度で延伸された。結果として得られる試験されたブランクに関する延伸比は、1.78であった。

40

#### 【0150】



## 【表 2 2】

表 22 利用される延伸速度

#	延伸速度 (mm/s)
1	0.8
2	76
3	203

10

## 【0151】

延伸後、フェライトスコープ測定が、カップ壁及び底上で行われた。測定の結果は図 3 8 に示される。分かるように、磁気相の体積分率は、延伸速度の増加と共に変化せず、適用される全速度範囲にわたって一定のままである。

## 【0152】

この事例は、従来の A H S S のカップ延伸での延伸速度を増加することは、構造的な相組成に影響を与えない、又は変形経路を変化させないことを実証する。

## 【0153】

## 事例 # 12 延伸限界比率

表 1 において提供される原子比率に従う合金 6 及び合金 1 4 からのブランクは、ワイヤ EDM によって両方の合金からの 1.0 mm 厚さの冷間圧延シートから表 2 3 にリスト化された直径で切られた。切られた後で、ブランクのエッジは、任意の大きな凹凸を除去するために 240 グリットの炭化ケイ素研磨紙を用いて軽く研削され、その後、ナイロンベルトを用いて研磨された。ブランクはその後、本明細書に記載されるように 850 で 10 分間アニールされた。1.0 mm の最終的な厚さ及び再結晶モールド構造を有する各合金からの、結果として得られるシートブランクは、表 2 3 に特定される比率でのカップ延伸のために用いられた。初期状態では、フェライトスコープ測定は、合金 6 に関して 0.94 及び合金 1 4 に関して 0.67 の Fe % を示す。

20

## 【0154】

30

## 【表 2 3】

表 23 開始ブランクサイズ及び結果として得られる完全なカップ延伸比

ブランク直径 (mm)	延伸比
60.781	1.9
63.980	2.0
67.179	2.1
70.378	2.2
73.577	2.3
76.776	2.4
79.975	2.5

40

## 【0155】

試験は、36.31 mm のダイ直径を備え、小さい直径パンチ (31.99 mm) を用いる Interlaken SP 225 マシン上で完了された。ブランクをダイ及び

50

ラムに押し込むことによって生じた延伸は、完全なカップが延伸されるまで（つまり、フランジ材料なし）、ダイ内へ連続的に上向きに移動された。カップは、このタイプの試験に関して典型的に用いられる  $0.85 \text{ mm/s}$  のラム速度で及び  $2.5 \text{ mm/s}$  で延伸された。異なるサイズのブランクは、同一の延伸パラメータによって延伸された。

【0156】

異なる延伸比によって延伸された合金6及び合金14からのカップの例は、それぞれ図39及び図40に示される。延伸パラメータは、最適化されなかったもので、上部でのいくつかの耳発生及び側壁上のくぼみが、カップサンプルにおいて観察されたことに留意されたい。これは、例えば、クランプ力又は潤滑剤が最適化されずいくつかの延伸欠陥が存在するようなときに起こる。延伸後、カップは、遅れクラッキング及び/又は破断に関して調査された。延伸後のカップ壁上のフェライトスコープ測定を含む試験の結果が、図41に示される。分かるように、 $0.85 \text{ mm/s}$  の遅い延伸速度では、磁気相の量は1.9の延伸比での34 Fe%から2.4の延伸比での46%へ合金6からのカップの壁において連続的に増加する。遅れ破壊は、2.4の延伸比でのカップの破断によってすべての延伸比で起こった。2.5 mm/sへの延伸速度における増加は、2.4の延伸比での最大の21.5 Fe%によってすべての延伸比でより低いFe%をもたらす。カップ破断は、同じ2.4の延伸比で起こった。合金14からのカップの壁では、磁気相の量は、ここでのすべての試験条件で比較的、より低い。遅れクラッキングは、この合金からの任意のカップにおいて観察されず、より高速の試験（ $2.5 \text{ mm/s}$ ）の場合では、破断が、より高い2.5の延伸比で起こった。合金6に関する限界延伸比（LDR）は、2.3であるように決定され、合金14に関して2.4であるように決定された。LDRは、所与のパンチ直径下でうまく延伸され得るブランクの最大直径の比率として定義される。

10

20

【0157】

この事例は、本明細書の合金のカップ延伸の間に延伸速度を増加することが、合金6例上で示されるような遅れ破壊の抑制、及び、合金14例上で示されるような延伸限界比率（DLR）を定義した破断前の延伸比の増加をもたらすことを実証する。延伸速度における増加は、水素脆化の影響を受けやすい変形後の磁気相の量を顕著に低下する微細化高強度ナノモダル構造への相変態を減少させることをもたらす。

【 図 1 A 】

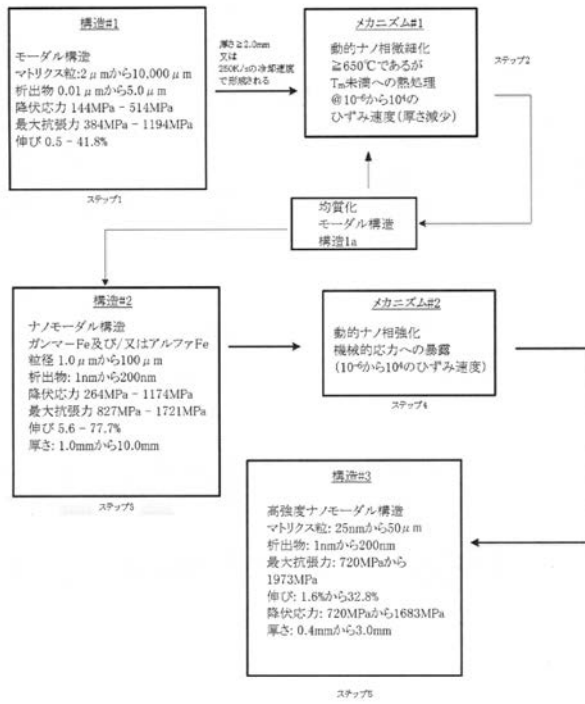


FIG. 1A

【 図 1 B 】



FIG. 1B

【 図 1 C 】

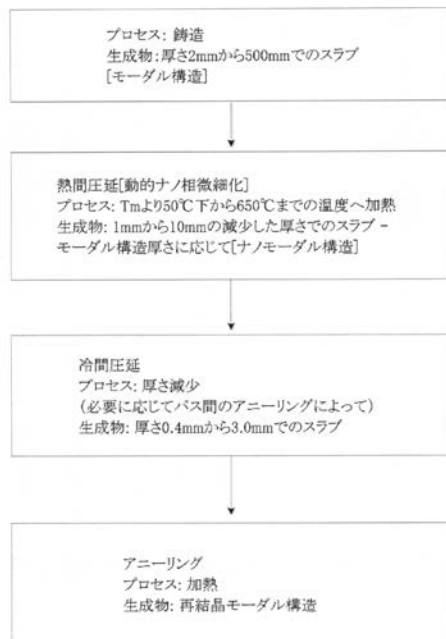


FIG. 1C

【 図 2 】

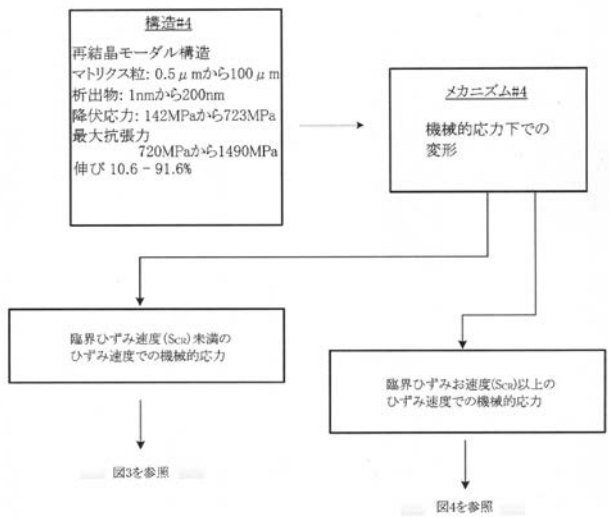


FIG. 2

【 図 3 】

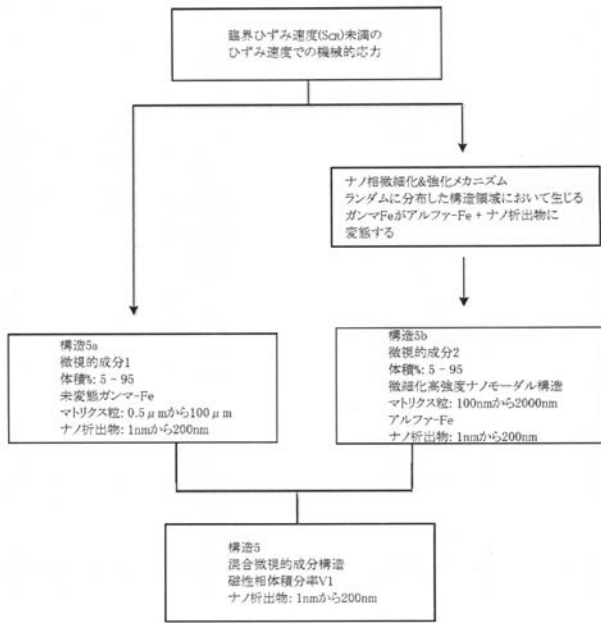


FIG. 3

【 図 4 】

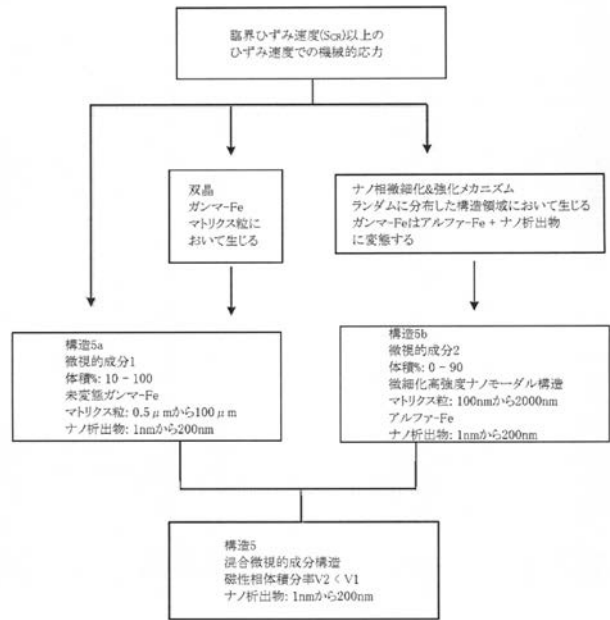


FIG. 4

【 図 5 】

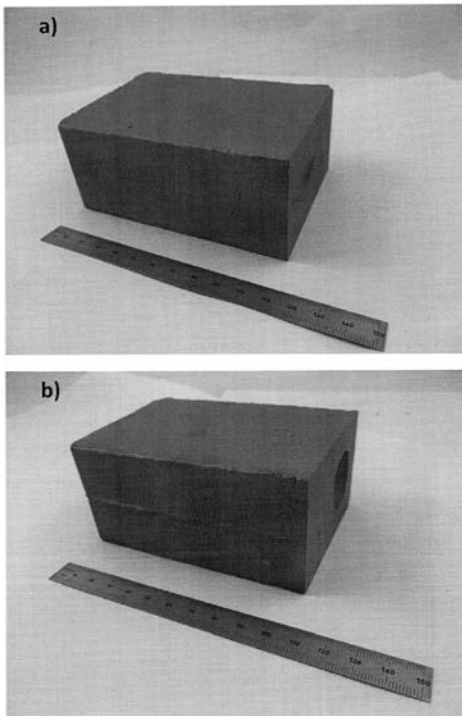


FIG. 5 a) 合金6及びb) 合金9からの実験用精造された50mmスラブの画像。

【 図 6 】

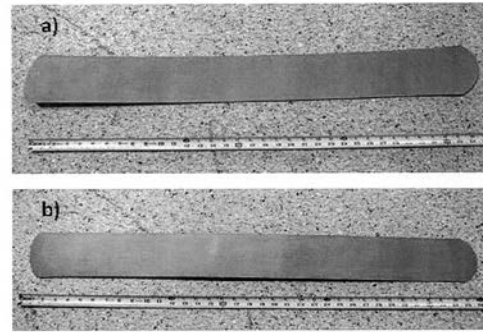


FIG. 6 a) 合金6及びb) 合金9からの実験用精造後の熱間圧延シートの画像。

【 図 7 】

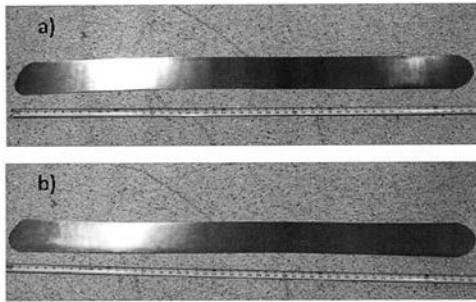


FIG. 7 a) 合金6及びb)合金9からの、実験用構造及び熱間圧延後の冷間圧延シートの画像。

【 図 8 】

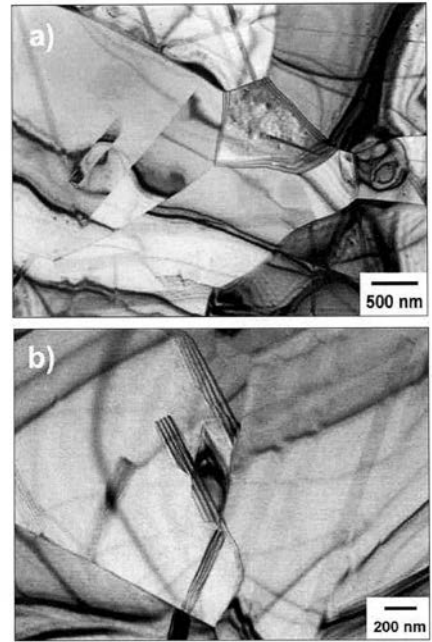


FIG. 8 合金1からの完全に加工され且つアニールされた1.2mm厚さシートにおける微細構造の明視野TEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 9 】

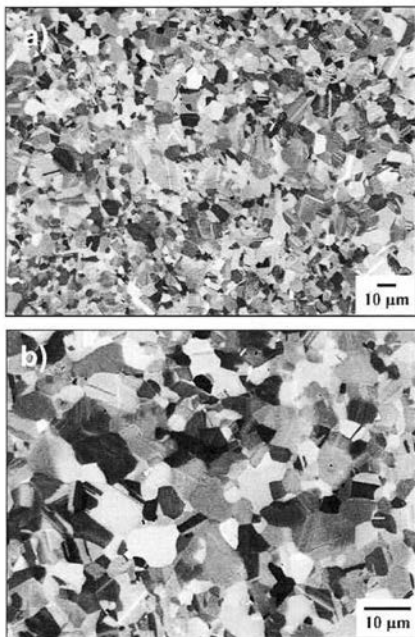


FIG. 9 合金1からの完全に加工され且つアニールされた1.2mm厚さシートにおける微細構造の後方散乱SEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 10 】

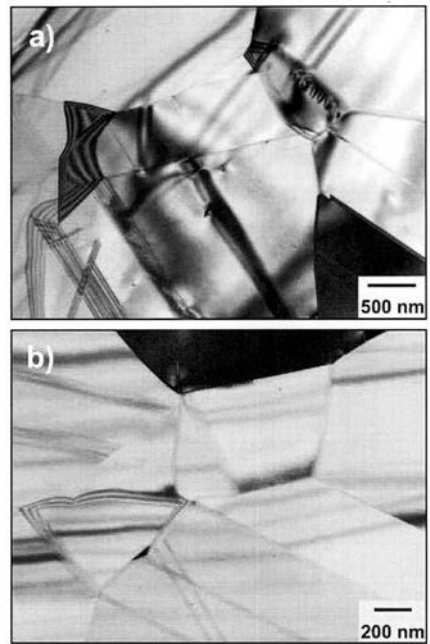


FIG. 10 合金6からの完全に加工され且つアニールされた1.2mm厚さシートにおける微細構造の明視野TEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 1 1 】

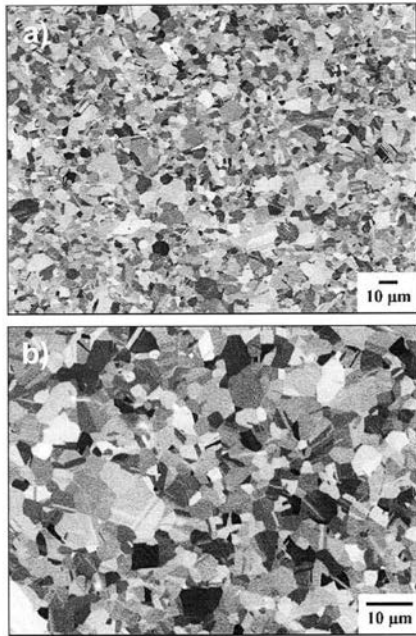


FIG. 11

合金 6 からの完全に加工され且つアニールされた 1.2 mm 厚さシートにおける微細構造の後方散乱 SEM 顕微鏡写真：  
a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 1 2 】

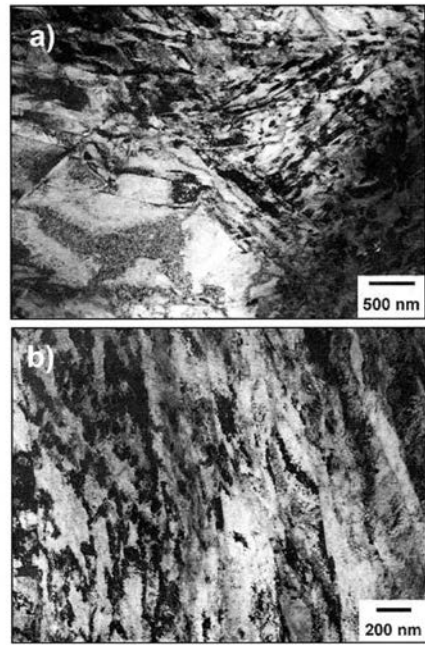


FIG. 12

変形後の合金 1 シートにおける微細構造の明視野 TEM 顕微鏡写真：  
a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 1 3 】

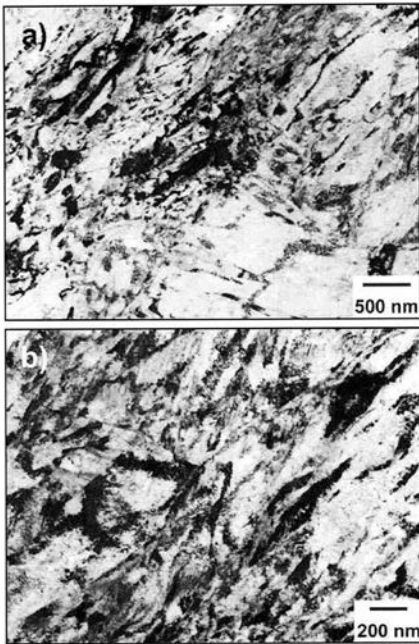


FIG. 13

変形後の合金 6 シートにおける微細構造の明視野 TEM 顕微鏡写真：  
a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 1 4 】

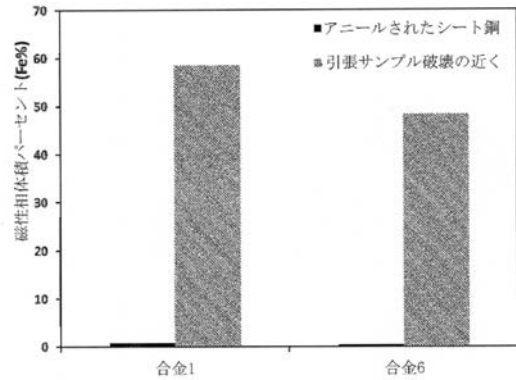


FIG. 14

変形前のシートにおける再結晶モダル構造が主にオーステナイトであり非磁性であるが、材料は磁気相の高い体積分率につながる変形間の実質的な変態を経験することを示す合金 1 及び合金 6 における引張変形前及び後の磁気相の体積比較。

【 図 1 5 】



FIG. 15

異なる延伸比による 0.8 mm/s での延伸及び 4.5 分間の水素への暴露後の合金 1 からのカップの写真。

【 図 1 6 】

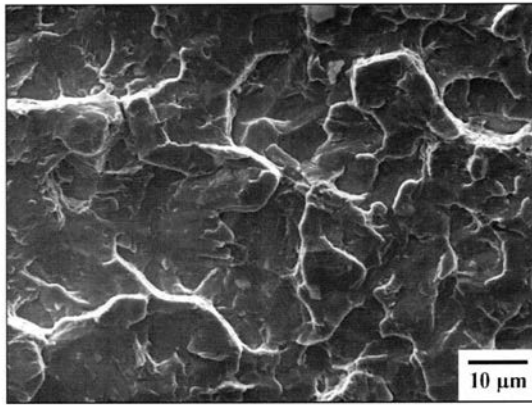


FIG. 16 45分間の100%水素への暴露後の遅れクラッキングによる合金1の破断面。目に見える粒界が無い、脆い（カットされた（faceted））破断面に留意されたい。

【 図 1 7 】

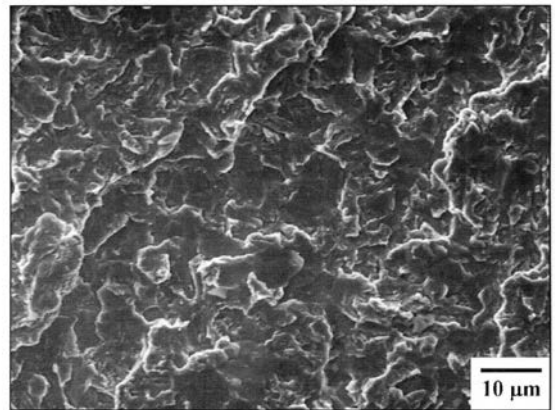


FIG. 17 45分間の100%水素への暴露後の遅れクラッキングによる合金6の破断面。目に見える粒界が無い、脆い（カットされた（faceted））破断面に留意されたい。

【 図 1 8 】

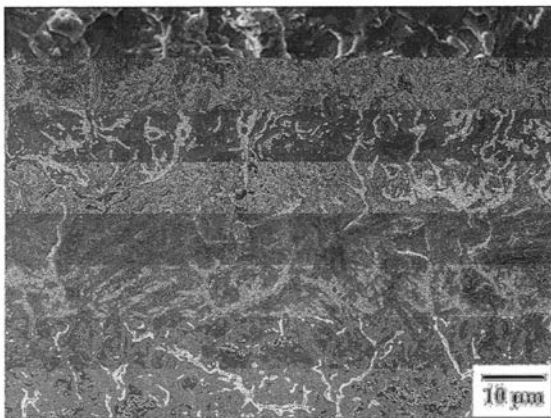


FIG. 18 45分間の100%水素への暴露後の遅れクラッキングによる合金9の破断面。目に見える粒界が無い、脆い（カットされた（faceted））破断面に留意されたい。

【 図 1 9 】

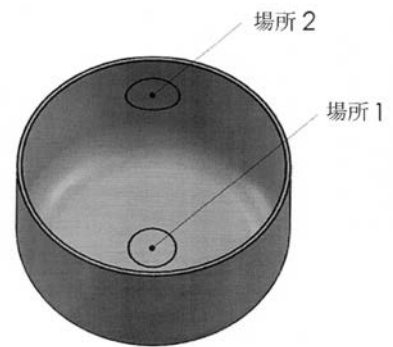


FIG. 19 構造的解析に関するサンプルの場所；  
場所1 カップの底、場所2 カップ側壁の中央。

【 図 2 0 】

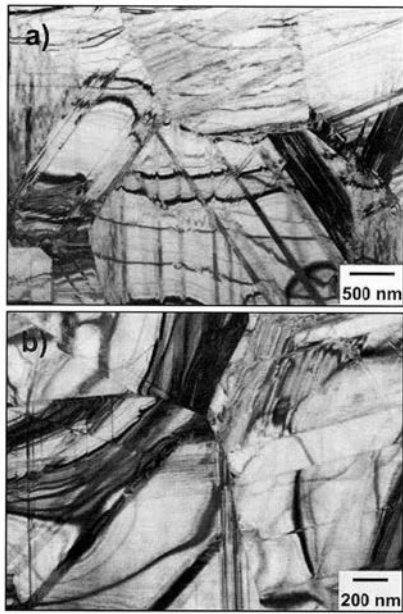


FIG. 20 合金1からの0.8mm/sで延伸されたカップの底における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 2 1 】

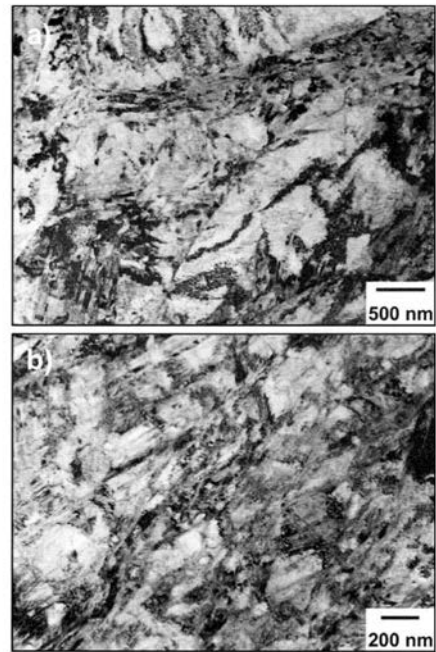


FIG. 21 合金1からの0.8mm/sで延伸されたカップの壁における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 2 2 】

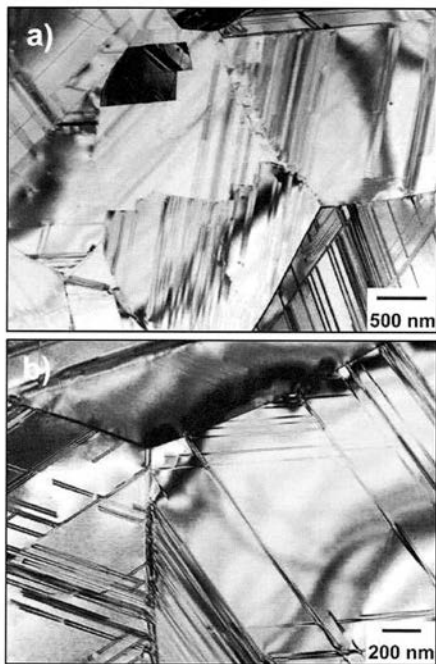


FIG. 22 合金6からの0.8mm/sで延伸されたカップの底における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 2 3 】

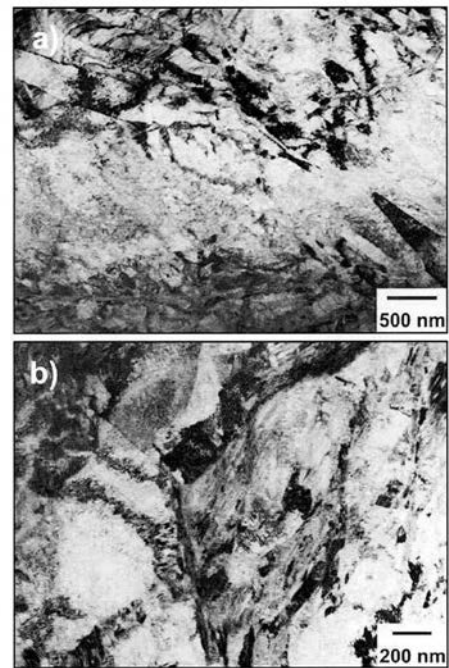


FIG. 23 合金6からの0.8mm/sで延伸されたカップの壁における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。



【 図 2 4 】

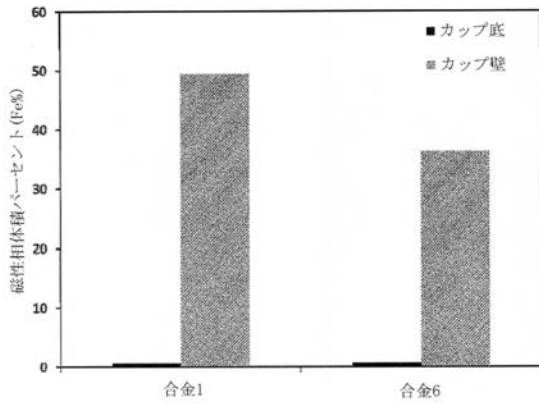


FIG. 24 0.8 mm/sでのカップ延伸後の合金1及び合金6からのカップ壁及び底における磁気相の体積比較。

【 図 2 5 】

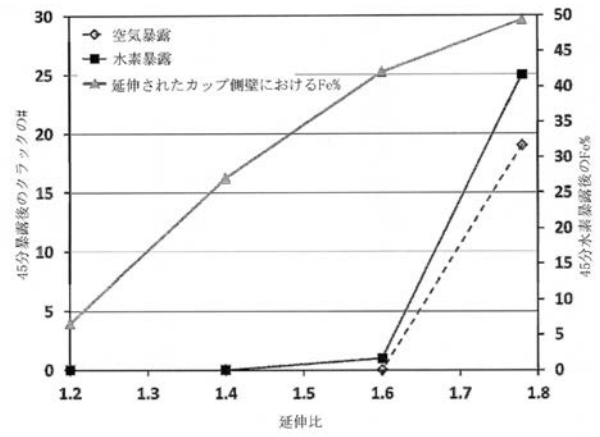


FIG. 25 水素における合金1からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸比依存性。1.4の延伸比では遅れクラッキングが生じず、1.6の延伸比では、非常に最小限のみの遅れクラッキングが生じることに留意されたい。

【 図 2 6 】

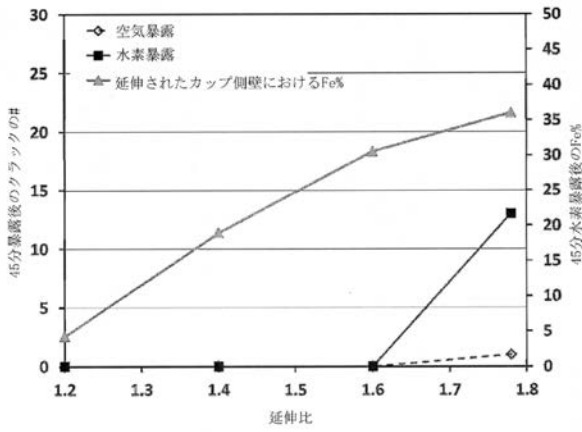


FIG. 26 水素における合金6からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸比依存性。1.6の延伸比では遅れクラッキングが生じないことに留意されたい。

【 図 2 7 】

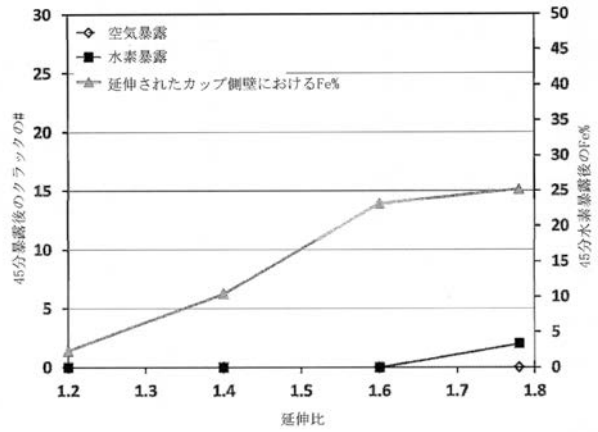
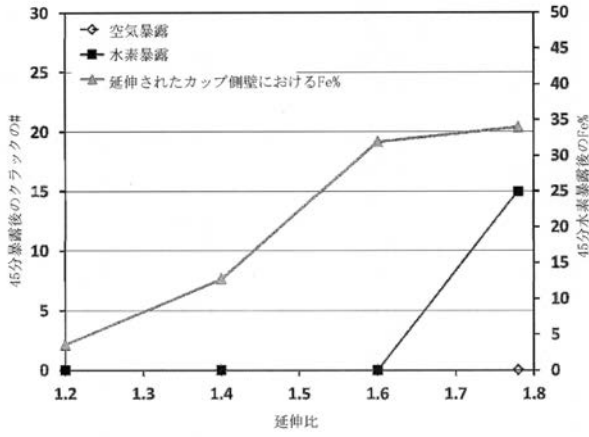


FIG. 27 水素における合金9からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸比依存性。1.6の延伸比では遅れクラッキングが生じないことに留意されたい。

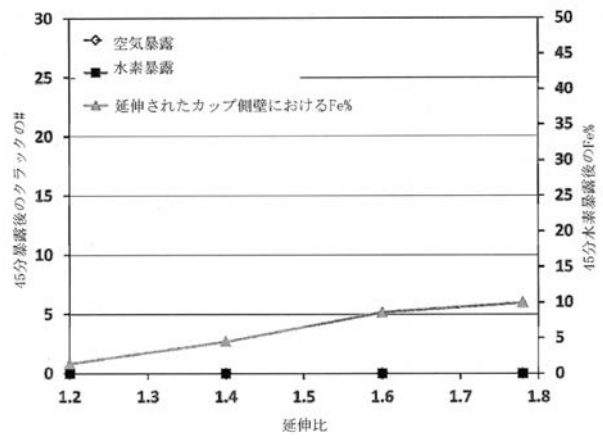
【 図 2 8 】



水素における合金42からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸比依存性。1.6の延伸比では遅れクラッキングが生じないことに留意されたい。

FIG. 28

【 図 2 9 】



水素における合金14からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸比依存性。45分間の空気又は100%水素においてのいずれかで試験された任意の延伸比で遅れクラッキングが生じないことに留意されたい。

FIG. 29

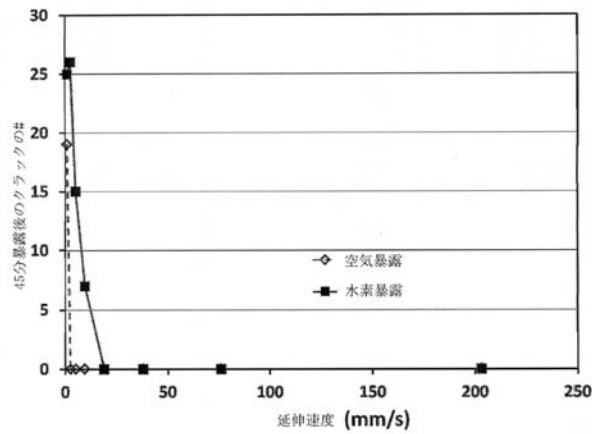
【 図 3 0 】



異なる延伸速度での1.78の延伸比による延伸及び45分間の水素への暴露後の合金1からのカップの写真。

FIG. 30

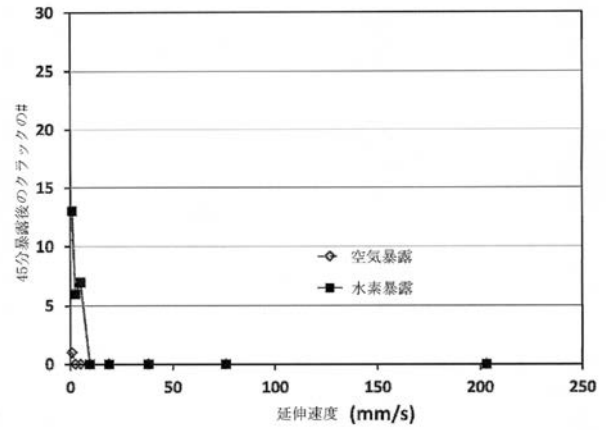
【 図 3 1 】



水素における合金1からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸速度依存性。100%水素雰囲気における45分後の19mm/sの延伸速度でクラックがゼロへ減少することに留意されたい。

FIG. 31

【 図 3 2 】



水素における合金6からの延伸されたカップにおける遅れクラッキングの延伸速度依存性。100%水素雰囲気における45分後の9.5mm/sの延伸速度でクラックがゼロへ減少することに留意されたい。

FIG. 32

【 図 3 3 】

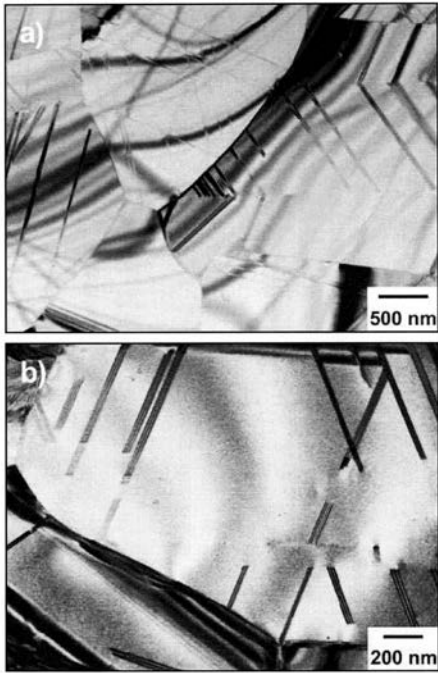


FIG. 33 合金1からの203mm/sで延伸されたカップの底における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 3 4 】

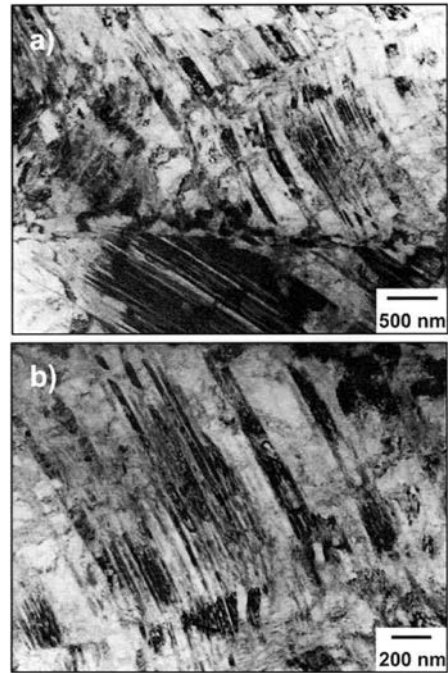


FIG. 34 合金1からの203mm/sで延伸されたカップの壁における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 3 5 】

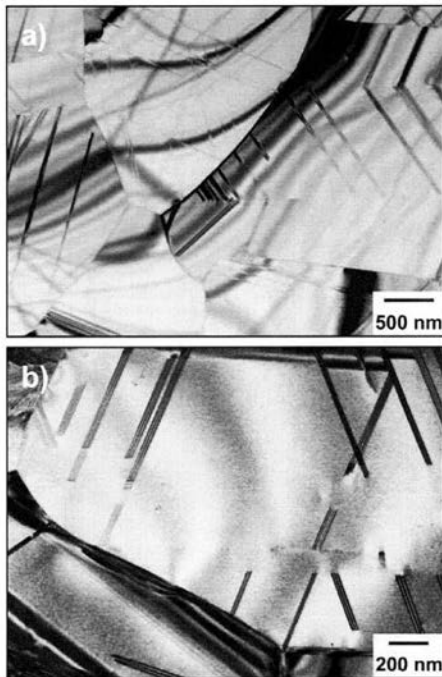


FIG. 35 合金6からの203mm/sで延伸されたカップの底における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 3 6 】

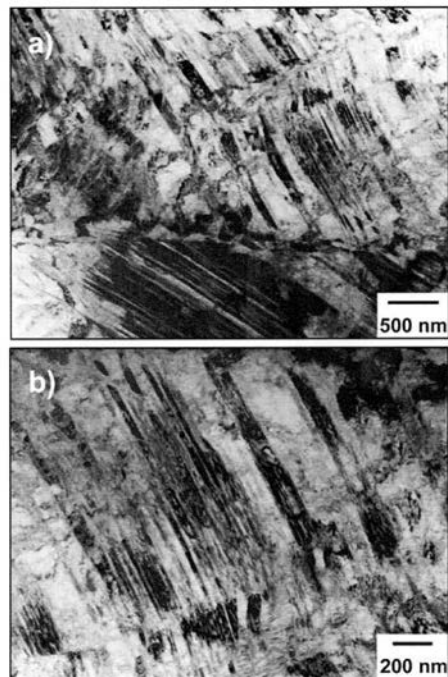


FIG. 36 203mm/sで延伸された合金6からのカップの壁における微細構造の明視野TEM顕微鏡写真： a) 低倍率画像； b) 高倍率画像。

【 図 3 7 】

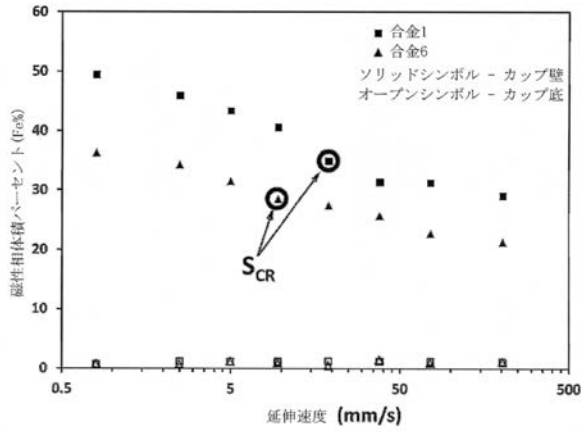


FIG. 37 異なる速度で延伸された合金1及び合金6からの延伸カップの壁及び底上のフェライトスコープ磁気測定。臨界速度( $S_{CR}$ )はクラッキングが直接観察される場所に基づいて各合金に関して提供されることに留意されたい。

【 図 3 8 】

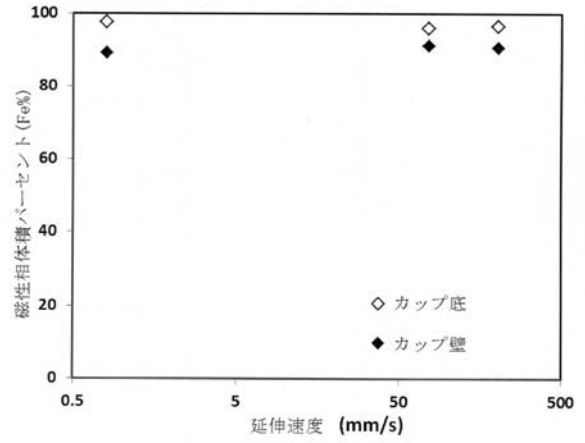


FIG. 38 異なる速度で延伸された商用のDP980鋼からの延伸カップの壁及び底上のフェライトスコープ磁気測定。

【 図 3 9 】



FIG. 39 a) 0.85 mm/s ; b) 2.5 mm/s で異なる延伸比による延伸後の合金6からのカップの写真。

【 図 4 1 】

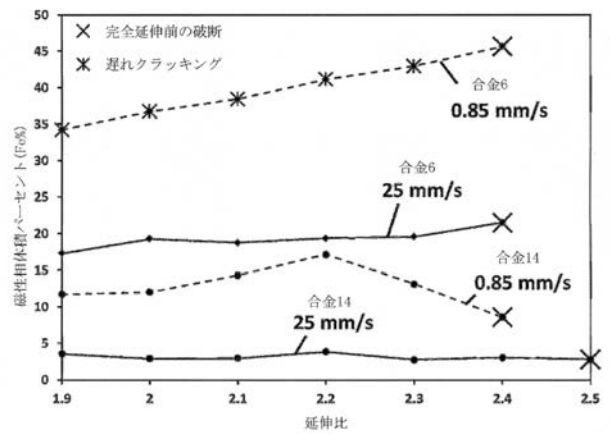


FIG. 41 延伸速度が0.85 mm/sから2.5 mm/sへ増加したときに、合金6カップにおける遅れクラッキングの抑制及び合金14における延伸限界比率の増加を示すフェライトスコープ測定による延伸試験結果。

【 図 4 0 】



FIG. 40 a) 0.85 mm/s ; b) 2.5 mm/s で異なる延伸比による延伸後の合金14からのカップの写真。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US16/68711
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC - C21D 7/02, 7/13, 8/02; C22C 38/02, 38/04, 38/06, 38/08, 38/16, 38/18 (2017.01) CPC - C21D 7/02, 7/13, 8/0205, 8/0221, 8/0247, 8/0405; C22C 38/02, 38/04, 38/06, 38/08, 38/16, 38/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) See Search History document		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015/0152534 A1 (THE NANOSTEEL COMPANY, INC) 04 June 2015; abstract; paragraphs [0014], [0076]-[0077], [0081], [0084]-[0085], [0086], [0105]; table 7; claims 21, 26, 28	1-18
Y	US 2015/0090372 A1 (THE NANOSTEEL COMPANY, INC) 02 April 2015; abstract; figure 3B; paragraph [0072]	1-18
Y	US 2013/0039802 A1 (TALONEN, J et al.) 14 February 2013; abstract; paragraphs [0018], [0036]-[0037], [0039]	11-12
Y	US 2005/0146162 A1 (GERICK, A et al.) 07 July 2005; abstract; paragraph [0049]; claims 6-7	14, 18
Y	US 2010/0132854 A1 (COLA, Jr., GM) 03 June 2010; abstract; paragraph [0041]; claim 22	15-18
A	US 5,571,343 A (RYOO, DY et al.) 05 November 1996; entire document	1-18
A	US 2007/0163679 A1 (FUJISAWA, M et al.) 19 July 2007; entire document	1-18
A	(PAPULA, S et al.) "Effect of residual stress and strain-induced $\alpha$ -martensite on delayed cracking of metastable austenitic stainless steels." Metallurgical and Materials Transactions A. 2014, Vol. 45, No. 3, pages 1238-1246.	1-18
A	(BERRAHMOUNE, MR et al.) "Delayed cracking in 301LN austenitic steel after deep drawing: Martensitic transformation and residual stress analysis." Materials Science and Engineering: A. 2006, Vol. 438, pages 262-266.	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 February 2017 (06.02.2017)		Date of mailing of the international search report <b>09 MAR 2017</b>
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer <b>Shane Thomas</b> PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード ( 参考 )  
C 2 2 C 38/58

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, T J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, G T, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72) 発明者 ダニエル・ジェームズ・プラナガン  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 6 ・アイダホ・フォールズ・イースト・サニーサイド・ 6 8  
4 5

(72) 発明者 アンドリュー・イー・フレリックス  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 1 ・アイダホ・フォールズ・タピティオ・ドライブ・ 4 1 9

(72) 発明者 ブライアン・イー・ミーチャム  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 2 ・アイダホ・フォールズ・ウェスト・アンダーソン・スト  
リート・ 6 6 5

(72) 発明者 グラント・ジー・ジャスティス  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 1 ・アイダホ・フォールズ・パークウッド・ストリート・ 1  
9 0 0

(72) 発明者 アンドリュー・ティー・ボール  
アメリカ合衆国・ネバタ・ 8 9 5 0 9 ・リノ・ワーレン・ウェイ・ 4 3 4 0

(72) 発明者 ジェyson・ケー・ワレーザー  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 4 ・アイダホ・フォールズ・イースト・トゥエンティーフ  
フス・ストリート・ 9 5 6

(72) 発明者 カーティス・クラーク  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 4 ・アイダホ・フォールズ・ブルックビュー・ドライブ・ 1  
8 4 8

(72) 発明者 ローガン・ジェイ・テュー  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 2 ・アイダホ・フォールズ・ドロシー・ストリート・ 2 8 8  
5

(72) 発明者 スコット・ティー・アンダーソン  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 4 ・アイダホ・フォールズ・ラグーナ・ドライブ・ 2 9 0 7

(72) 発明者 スコット・ラリッシュ  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 6 ・アイダホ・フォールズ・サウス・ボウマン・レーン・ 7  
1 7 5

(72) 発明者 シェン・チェン  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 1 ・アイダホ・フォールズ・ホープス・アヴェニュー・ 7 7  
7 ・アパートメント・ケー 1 0 3

(72) 発明者 テイラー・エル・ギデンズ  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 1 ・アイダホ・フォールズ・フォース・ストリート・ 1 6 9

(72) 発明者 アラ・ヴィ・セルグエヴァ  
アメリカ合衆国・アイダホ・ 8 3 4 0 4 ・アイダホ・フォールズ・ネイサン・ドライブ・ 3 8 1 0

F ターム ( 参考 ) 4K037 EA01 EA02 EA04 EA05 EA06 EA07 EA08 EA11 EA12 EA13  
EA15 EA16 EA20 EA21 EA27 EA28 EB02 EB06 EB07 EB09  
FA02 FA03 FB00 FB05 FB10 FG00 FG01 FG10 FH01 FJ01

FJ02 FJ04 FJ05 FJ06 FJ07 FK01 FK05 JA07