

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4986975号
(P4986975)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(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 38/38 (2006.01)	C 2 2 C 38/38		
C 2 2 C 38/58 (2006.01)	C 2 2 C 38/58		
C 2 1 D 9/46 (2006.01)	C 2 1 D 9/46		R
C 2 1 D 1/74 (2006.01)	C 2 1 D 1/74		H

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-274685 (P2008-274685)	(73) 特許権者	503378420
(22) 出願日	平成20年10月24日(2008.10.24)		新日鐵住金ステンレス株式会社
(62) 分割の表示	特願2003-101961 (P2003-101961) の分割		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
原出願日	平成15年4月4日(2003.4.4)	(74) 代理人	100099759
(65) 公開番号	特開2009-68113 (P2009-68113A)		弁理士 青木 篤
(43) 公開日	平成21年4月2日(2009.4.2)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成20年10月24日(2008.10.24)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100113918
			弁理士 亀松 宏
		(74) 代理人	100140121
			弁理士 中村 朝幸
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工性、耐酸化性に優れたAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、

C : 0.002 ~ 0.02 %、

N : 0.02 % 以下、

Si : 0.05 ~ 1.0 %、

Mn : 3.0 % 以下、

P : 0.04 % 以下、

S : 0.02 % 以下、

Cr : 10 ~ 25 %、

Al : 1.0 ~ 3.0 % 未満、

Ti : $3 \times (C + N) \sim 20 \times (C + N) \%$

を含有し、残部Fe及び不可避免的不純物からなり、表面にAl量が15%以上であり、厚さが0.03 ~ 0.5 μmの酸化皮膜を有することを特徴とする、加工性、耐酸化性に優れたAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板。

【請求項2】

質量%で、

Cu : 0.1 ~ 2.5 %、

Mo : 0.1 ~ 2.5 %、

Ni : 0.1 ~ 2.5 %、

Nb : 0.01 ~ 0.5 %、
 V : 0.05 ~ 0.5 %、
 B : 0.0005 ~ 0.005 %

の1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項1記載の加工性、耐酸化性に優れたAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板。

【請求項3】

質量%で、

Mg : 0.0005 ~ 0.005 %、
 Ca : 0.0005 ~ 0.005 %、
 REM : 0.001 ~ 0.01 %

の1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の加工性、耐酸化性に優れたAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板。

【請求項4】

請求項1～3の何れか1項に記載の成分からなるスラブ又はインゴットを熱間圧延、熱延板焼鈍、冷間圧延、最終焼鈍、酸洗し、アルゴン及び/又は窒素からなる0.0001～0.1容量%の酸素を含む雰囲気中、600～900℃で、1～60分加熱することを特徴とする、請求項1～3の何れか1項に記載の加工性、耐酸化性に優れたAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板の製造方法。

【請求項5】

請求項1～3の何れか1項に記載の成分からなるスラブ又はインゴットを熱間圧延、熱延板焼鈍、冷間圧延し、最終焼鈍として、アルゴン及び/又は窒素からなる0.0001～0.1容量%の酸素を含む雰囲気中、800～1000℃で、1～60分加熱することを特徴とする、請求項1～3の何れか1項に記載の加工性、耐酸化性に優れたAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、暖房機器、厨房機器等の燃焼機器部材及び二輪車等の排気系部材で触媒を担持されて使用される担体、ヒートチューブ等の部品に好適な、加工性、耐酸化性に優れた耐熱フェライト系ステンレス鋼板に関する。

【背景技術】

【0002】

ストーブのチムニー材などの暖房器具、電熱用材料又は厨房機器の燃焼機器部材として、SUH21(18Cr-3Al)等のAl含有フェライト系ステンレス鋼が使用されている。Al含有フェライト系ステンレス鋼の耐酸化性は、Al₂O₃を主体とする酸化皮膜の緻密さによって決まるため、Al含有量が高いほど優れた耐高温酸化性を示す。一方、Al含有量が高くなると加工性が劣化するため、加工性と耐酸化性を両立し得るAl含有フェライト系ステンレス鋼の開発が要求されている。

【0003】

また、Al含有フェライト系ステンレス鋼は、自動車排気ガス浄化装置にも用いられており、排気ガス中の過酷な高温酸化環境において優れた耐酸化性を有する材料の開発が進められてきた。例えば、特許文献1には、希土類元素及びYを添加して耐酸化性を向上させた20Cr-5Al鋼が開示されている。

【0004】

特に最近、環境問題の高まりから四輪車だけでなく、二輪車にも触媒方式による排気ガス浄化装置の装着が進められている。二輪車においても、20Cr-5Al鋼の箔を使用した金属担体を使用されているが、金属担体以外に、ヒートチューブ、排気管等の部品の内面に触媒を担持する方式も採用されている。

【0005】

それらの部材には、板厚が0.6～1.5mm程度の鋼板が使用されるが、金属担体と

10

20

30

40

50

同じように20Cr-5Al鋼、SUH21鋼等のAl含有フェライト系ステンレス鋼を適用した場合、耐酸化性は優れるものの加工性、溶接性が悪いためマフラー成形時の製造コストが高くなるばかりでなく、複雑形状の部材には適用できないという問題がある。

【0006】

このような問題に対して、特許文献2には、Tiを $Ti / (C + N)$ が6以下になるように添加し、深絞り加工後の靱性を向上させたAl含有フェライト系ステンレス鋼が開示されている。また、特許文献3には、低Al化及びSi添加により、排気ガス中での耐酸化性、溶接性及び加工性に優れた触媒担持用耐熱フェライト系ステンレス鋼が開示されている。

【0007】

しかし、これらの方法では、加工性の指標として考慮されているのは圧延方向の伸びだけであり、燃焼機器の複雑な形状の部品を成形するには、加工性が不十分である。また、触媒担持用耐熱フェライト系ステンレス鋼としては、更なる耐酸化性の向上が要求されている。

【0008】

【特許文献1】特開平4-12833号公報

【特許文献2】特開平4-354857号公報

【特許文献3】特開2000-316773号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、燃焼機器部材又は触媒担持用部品として最適な、加工性及び耐酸化性に優れたAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼冷延鋼板を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、以上の課題に鑑み、Al含有フェライト系ステンレス鋼の加工性と耐酸化性について詳細な検討を行い、成分及び製造プロセスを最適化した。本発明の要旨は、以下のとおりである。

【0011】

(1) 質量%で、

C : 0.002 ~ 0.02%、 N : 0.02%以下、
 Si : 0.05 ~ 1.0%、 Mn : 3.0%以下、
 P : 0.04%以下、 S : 0.02%以下、
 Cr : 10 ~ 25%、 Al : 1.0 ~ 3.0%未満
 Ti : $3 \times (C + N) \sim 20 \times (C + N)$ %

を含有し、残部Fe及び不可避的不純物からなり、表面にAl量が15%以上であり、厚さが0.03 ~ 0.5 μmの酸化皮膜を有することを特徴とする、加工性、耐酸化性に優れたAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板。

【0012】

(2) 質量%で、

Cu : 0.1 ~ 2.5%、 Mo : 0.1 ~ 2.5%、
 Ni : 0.1 ~ 2.5%、 Nb : 0.01 ~ 0.5%、
 V : 0.05 ~ 0.5%、 B : 0.0005 ~ 0.005%

の1種又は2種以上を含有することを特徴とする前記(1)記載の加工性、耐酸化性に優れたAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板。

【0013】

(3) 質量%で、

Mg : 0.0005 ~ 0.005%、 Ca : 0.0005 ~ 0.005%、
 REM : 0.001 ~ 0.01%

の1種又は2種以上を含有することを特徴とする前記(1)又は(2)記載の加工性、耐

10

20

30

40

50

酸化性に優れた Al 含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板。

【0014】

(4) 前記(1)～(3)の何れかに記載の成分からなるスラブ又はインゴットを熱間圧延、熱延板焼鈍、冷間圧延、最終焼鈍、酸洗し、アルゴン及び/又は窒素からなる 0.0001～0.1容量%の酸素を含む雰囲気中、600～900℃で、1～60分加熱することを特徴とする、前記(1)～(3)の何れかに記載の加工性、耐酸化性に優れた Al 含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板の製造方法。

【0015】

(5) 前記(1)～(3)の何れかに記載の成分からなるスラブ又はインゴットを熱間圧延、熱延板焼鈍、冷間圧延し、最終焼鈍として、アルゴン及び/又は窒素からなる 0.0001～0.1容量%の酸素を含む雰囲気中、800～1000℃で、1～60分加熱することを特徴とする、前記(1)～(3)の何れかに記載の加工性、耐酸化性に優れた Al 含有耐熱フェライト系ステンレス鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、加工性と耐酸化性に優れ、暖房機器、厨房機器等の燃焼機器部材又は二輪車等のマフラー等の触媒担持部材に好適な、Al 含有耐熱フェライト系ステンレス鋼を提供することができ、産業上の貢献が極めて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明者は、耐酸化性が良好な Al 含有フェライト系ステンレス鋼である 18Cr-3Al-0.25Si 鋼 (SUH21 鋼相当) の加工性について検討した。その結果、最終焼鈍で十分に粒成長していないことが加工性が低下した原因であることが判明した。したがって、最終焼鈍温度を高温で行うことにより加工性が向上すると考えられる。

【0018】

しかし、Al 含有フェライト系ステンレス鋼の最終焼鈍を高温で行うと、 Al_2O_3 を含有する酸化皮膜が生成し、酸洗工程でのスケール除去が困難になるという問題を生じる。

【0019】

このような問題を解決するために、C、N を低減し、Ti を添加して高純化し、Al 量の低減と Si 添加量の最適化を組み合わせることにより、耐酸化性を損なうことなく、再結晶温度を低下させて加工性を向上させた Al 含有耐熱フェライト系ステンレス鋼の開発を指向した。

【0020】

本発明者は、高純化した Al 含有フェライト系ステンレス鋼の加工性に及ぼす Si の影響について検討を行った。

【0021】

C、N を低減し、Ti を添加した 18Cr-2Al 系のフェライト系ステンレス鋼に、0.1～1.5% の Si を添加し、圧延方向に対して、0° の方向 (L 方向という)、45° の方向 (D 方向という)、90° の方向 (C 方向という) を長手とする引張試験片を JIS Z 2201 に準拠して採取し、引張試験を JIS Z 2241 に準拠して行い、またランクフォード値 (r 値という) を JIS Z 2254 に準拠して測定した。

【0022】

Si 量に対して、L 方向、D 方向、C 方向の破断伸びの最小値を $E_{l_{min}}$ を図 1 に、r 値の最小値を r_{min} を図 2 に示す。図 1 及び図 2 に示したように、Si 量が 0.3～0.8% の範囲において、 $E_{l_{min}}$ が 25% 以上、 r_{min} が 1.0 以上になり、特に、 r_{min} が Si の添加により向上し、0.5% 超を添加すると緩やかに減少する傾向があることを見出した。

【0023】

また、Si 量の最適化により再結晶温度も低下し、焼鈍温度を低くすることができた。これにより酸洗性も大きく改善され、酸化スケールが問題なく除去できるようになった。

これらの成分及び製造方法の組み合わせにより、優れた加工性と耐酸化性を両立できる Al 含有耐熱フェライト系ステンレス鋼の開発に成功した。

【0024】

更に、本発明者は耐酸化性を発現する表面皮膜に着目し、合金成分中の Al 量を増加させずに表面皮膜を改質し、耐酸化性を向上させる方法について検討を行った。Al 含有量が 3% 未満のフェライト系ステンレス鋼板では、排ガス中のような厳しい酸化雰囲気中で熱処理を行うと、Al だけでなく Fe、Cr 等が酸化されて、皮膜中の Al 量が低くなり、耐酸化性が低下する。

【0025】

本発明者は、Fe、Cr の酸化を抑制するため、熱処理雰囲気中の酸素含有量に着目し、詳細な検討を行った。その結果、Al 含有フェライト系ステンレス鋼を微量の酸素を含む雰囲気中で熱処理すると、耐酸化性が改善されることがわかった。

10

【0026】

この耐酸化性に優れた鋼の表面に生成した酸化皮膜をグロー発光分光法 (GDS) で解析した。その結果、皮膜中の Al 量が、 Al_2O_3 の化学量論的組成よりも低くても、耐酸化性向上に有効であることを見出した。

【0027】

この知見を基に、耐酸化性と加工性を両立する合金成分及び酸化皮膜を形成する熱処理条件を検討し、本発明を完成させるに至った。

【0028】

以下、本発明について詳細に説明する。

20

【0029】

C は、鋼中に含まれる不可避的不純物であり、過剰に含有すると加工性、溶接性が低下し、高温加熱時の Al_2O_3 皮膜の形成が不安定になる。そのため C 量は低いほど好ましいが、C 量を過度に低減するには精錬のコストが増大する。

【0030】

本発明の Al 含有耐熱フェライト系ステンレス鋼の C 量を 0.002 ~ 0.02% の範囲とした。

【0031】

N は、C と同様、鋼中に含まれる不可避的不純物であり、含有量が低いほど好ましいが、過度に低減するには精錬のコストが増大する。

30

【0032】

N は、含有量が 0.02% を超えると加工性、溶接性が低下し、高温加熱時の Al_2O_3 皮膜の形成が不安定になる。そのため、N 量の上限を 0.02% とした。

【0033】

本発明の Al 含有耐熱フェライト系ステンレス鋼を触媒担持部材に用いる場合、N 量の下限を 0.002% とすることが好ましい。

【0034】

Si は、本発明の Al 含有耐熱フェライト系ステンレス鋼において極めて重要な元素である。Si は、高温酸化雰囲気において、保護性の高い Al_2O_3 皮膜の形成を促進し、耐酸化性の向上に寄与する。一方、過剰に含有すると、加工性及び溶接性が著しく低下する。

40

【0035】

耐酸化性を向上させ、かつ良好な加工性を得るには、0.3 ~ 0.8% の添加が好ましく、0.4 ~ 0.6% の添加が最適である。

【0036】

触媒担持部材に用いる際にも Si は有用な元素であり、Al の代替として添加することができる。Si の添加により、エンジン排気ガス環境下において、触媒機能の維持に必要な Al 含有量を低減することが可能になる。

【0037】

50

このような効果を発現するには、S iを0.05%以上添加することが必要である。一方、1.0%超のS iの添加により伸びが低下する。従って、触媒担持部材に用いる際には、S iの添加量を0.05~1.0%の範囲とした。

【0038】

M nは、加工性を劣化させる元素であり、また過剰な添加により良好な耐酸化性を有する酸化皮膜の形成を阻害する。

【0039】

本発明のA l含有耐熱フェライト系ステンレス鋼を触媒担持用材に用いる場合に、耐酸化性の劣化を防止するために、3.0%を上限とした。一方、M n含有量の下限は低いほど好ましいが、精錬上のコストを考慮すると好ましい下限は0.01%であり、更に好ましい下限は0.1%である。

10

【0040】

Pは、鋼中に不可避免的に含まれる不純物であり、0.04%を超えて含有すると加工性が低下するために0.04%を上限とした。P量を0.01%未満にするには精錬のコストが増大するため、0.01%を下限とすることが好ましい。

【0041】

Sは、鋼中に不可避免的に含まれる不純物であり、0.02%を超えて含有すると耐酸化性が良好な表面の酸化皮膜の形成を著しく阻害するため、0.02%を上限とした。S量の下限は低いほど好ましいが、0.0001%未満にするには精錬上のコストが増大する。精錬コストを考慮すると、更に好ましいS量の下限は、0.005%である。

20

【0042】

C rは、耐食性を向上させ、耐酸化性の良好な表面の酸化皮膜の密着性を向上させるために重要な元素であるが、過剰な添加により溶接性、加工性が著しく低下する。本発明のA l含有耐熱フェライト系ステンレス鋼を触媒担持部材に用いる場合に、C r量を10~25%の範囲とした。

【0043】

A lは、耐酸化性に優れた、 $A l_2O_3$ を含む酸化皮膜を形成させる本発明の必須元素である。しかし、過剰の添加により、加工性、溶接性、酸洗性を損なう。本発明のA l含有耐熱フェライト系ステンレス鋼を触媒担持部材に用いる場合は、A l量が1.0%未満ではS iを添加しても酸化皮膜の生成が不十分であるため、下限を1.0%とした。また、A l量の上限は3.0%未満とした。

30

【0044】

T iは、加工性及び耐酸化性に有害なC、Nを炭窒化物として固定し、酸化皮膜の密着性も改善し、更に溶接部の加工性、耐食性を確保するためにも重要な元素である。この効果は、T i添加量が(C+N)の含有量の3倍未満では不十分である。一方、(C+N)の含有量の20倍超のT iを添加すると、固溶T iが増加して加工性を劣化させる。

【0045】

したがって、T i添加量は、(C+N)の含有量の3~20倍とすることが必要である。また、好ましいT i添加量の範囲は、(C+N)の8~15倍である。

【0046】

更に、必要に応じて、C u、M o、N i、N b、V、B、M g、C a、R E Mの1種又は2種以上を添加してもよい。

40

【0047】

C uは耐食性を向上させる元素であるが、加工性を低下させる作用が著しい。本発明のA l含有耐熱フェライト系ステンレス鋼を触媒担持部材に適用する際には、耐食性を向上させるため0.1%以上のC uを添加してもよい。一方、C uを、2.5%を超えて添加すると溶接性、加工性が低下するため、上限を2.5%とすることが好ましい。

【0048】

M oは、0.1%以上の添加により、高温強度が向上するが、2.5%を超えて添加すると加工性、溶接性が低下する。そのため、M oの添加量は、0.1~2.5%の範囲と

50

することが好ましい。

【0049】

Niは、0.1%以上の添加により加工性を改善するが、2.5%を超えて添加すると溶接部にマルテンサイト相が生成し、溶接部加工性が低下する。そのため、Niの添加量は、0.1~2.5%の範囲とすることが好ましい。

【0050】

Nb、Vは、Tiと同様にC、Nを固定する効果を有し、Nbは0.01%以上、Vは0.05%以上の添加により、加工性、溶接部特性を改善するが、Nb、Vを0.5%超添加すると加工性、溶接性を劣化させる。そのため、Nbの添加量を0.01~0.5%、Vの添加量を0.05~0.5%の範囲とすることが好ましい。

10

【0051】

Bは、0.0005%以上の添加により、成形時の二次加工割れを防止する効果があるが、0.005%超を添加すると溶接性が低下する。そのため、Bの添加量は、0.0005~0.005%の範囲とすることが好ましい。

【0052】

Mg、Ca、REMは、表面の酸化皮膜の密着性を改善し、溶接部の組織を微細化して溶接部の加工性を向上する元素であるが、過剰に添加すると鋼板製造時に疵を生じ易くなり、また、溶接性を損なう。

【0053】

そのため、Mg量を0.0005~0.005%、Ca量を0.0005~0.005%、REM量を0.001~0.01%の範囲とすることが好ましい。

20

【0054】

本発明のAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼を触媒担持部材として用いるには、耐酸化性に優れた表面皮膜を有することが必要である。

【0055】

酸化皮膜中のAl量が15%未満であると、排ガス中等の酸化雰囲気中でFe、Crの拡散を阻止できず、十分な耐酸化性を有する酸化皮膜を維持することが難しくなり、耐酸化性がやや劣化する。そのため、酸化皮膜中のAl量が15%以上であることが好ましい。

【0056】

また、酸化皮膜中のAl量が50%超になると皮膜が剥離し易くなるため、上限を50%とすることが好ましい。

30

【0057】

酸化皮膜の厚みは、0.03 μ m未満では耐酸化性が不十分である。一方、酸化皮膜の厚みが0.5 μ mを超えると効果が飽和するだけでなく、酸化皮膜の剥離等が生じ易くなる。そのため、酸化皮膜の厚みを0.03~0.5 μ mの範囲とすることが必要である。

【0058】

このような表面皮膜が形成された場合、Al量が1%程度であっても、耐酸化性は著しく向上する。そのため、Al量を1.5~2.5%未満含有する燃焼機器部材として用いる場合にも、Al量が15%以上である酸化皮膜を表面に形成させることが好ましい。

【0059】

表面皮膜のAl量、厚みはグロー発光分光法(GDSという)によって測定することができる。これは、GDSによって得られた時間とFe、Al、酸素等の発光強度を示すプロファイル(GDSプロファイルという)から、Al量と表面皮膜厚さを算出する方法である。

40

【0060】

本発明のAl含有ステンレス鋼の製造方法は、溶解、鋳造、熱間圧延するものであり、その後は、熱延板焼鈍、酸洗、冷間圧延、最終焼鈍又は冷間圧延、中間焼鈍、酸洗、最終冷間圧延、最終焼鈍を行い、酸洗するものである。

【0061】

更に、微量の酸素を含むアルゴン雰囲気、窒素雰囲気又はアルゴンと窒素の混合雰囲気

50

で熱処理を行ってもよい。

【0062】

A1含有ステンレス鋼の製造方法において、加工性を向上させ、酸洗性を確保するために、最終焼鈍は極めて重要である。最終焼鈍の温度が、900未満では、十分な再結晶が行われず、必要な加工性が発現しない。

【0063】

また、1000を超えると、酸化スケールが強固になるため、酸洗工程でのスケールの除去が困難となり好ましくない。従って、最終焼鈍温度は、900～1000の範囲とすることが必要である。

【0064】

加工性を更に向上させるには、熱間圧延後の製造工程において、熱延板焼鈍、酸洗、冷間圧延、最終焼鈍又は冷間圧延、中間焼鈍、最終冷間圧延、最終焼鈍のように、冷間圧延の前後に焼鈍を行うことが好ましい。熱延板焼鈍と中間焼鈍の両方を行ってもよい。

【0065】

熱延板焼鈍及び中間焼鈍の焼鈍温度は、800～1000の範囲とすることが好ましい。これは、焼鈍温度が800未満では、必要な加工性が得られ難く、1000を超えると、結晶粒が大きくなりすぎ、加工時に肌荒れを生じ易くなるためである。

【0066】

冷間圧延は、中間焼鈍を行わない場合は総冷延圧下率を、中間焼鈍を行う場合は最終冷間圧延の冷延圧下率（最終冷延圧下率という）を40%以上とすることが好ましい。

【0067】

これは、総冷延圧下率又は最終冷延圧下率が40%未満では、歪の導入が不十分で、不均一であり、最終焼鈍による再結晶が遅れて加工性が低下する可能性があるためである。特に好ましい条件は、総冷延圧下率が60%以上、最終冷延圧下率が50%以上である。

【0068】

総冷延圧下率又は最終冷延圧下率が95%を超えると、その効果が飽和するだけでなく、圧延ロールへの負荷が著しく大きくなる。従って、総冷延圧下率又は最終冷延圧下率の上限を95%とすることが好ましい。

【0069】

なお、総冷延圧下率は、熱延板の板厚と最終冷間圧延後の冷延板（最終冷延板という）の板厚の差を熱延板の板厚で除した値を百分率で表したものである。熱延板の板厚は、熱延板焼鈍後に測定しても良く、最終冷延板の板厚は最終焼鈍後又は酸洗後に測定してもよい。

【0070】

また、最終冷延圧下率は、中間焼鈍前又は中間焼鈍後の冷延板（中間冷延板）の板厚と最終冷延板の板厚の差を中間冷延板の板厚で除した値を百分率で表したものである。

【0071】

最終焼鈍後の酸洗は、ソルト、硝酸電解槽、硝酸槽から構成されるが、硝酸槽において、ふっ酸濃度が20～100g/l、硝酸濃度が40～150g/l、液温が20～60であることが好ましい。

【0072】

これは、ふっ酸濃度が20g/l未満、硝酸濃度が40g/l未満では、酸化スケール除去が不十分あるため、スケール残りによる発色等が起こり、ふっ酸濃度が100g/l超、硝酸濃度が150g/l超では、酸洗過多で母材の肌荒れが目立ち、酸洗液の液温が20未満であると、酸洗が不十分となりスケール残りが発生し易く、60を超えると、酸洗過多で肌荒れが目立つためである。

【0073】

本発明のA1含有耐熱フェライト系ステンレス鋼の製造において、最終焼鈍、酸洗後、耐酸化性に優れた表面皮膜を形成するために、微量の酸素を含むアルゴンガス、窒素ガス、アルゴンと窒素の混合ガスの何れかの雰囲気で行うことが必要である。

10

20

30

40

50

【0074】

この雰囲気中の酸素含有量は、0.0001～0.1容量%であることが好ましい。これは、酸素含有量が、0.0001容量%以下では、十分に酸化皮膜が成長できず、0.1容量%を超えると酸化皮膜中のAl量が減少し、耐酸化性が低下するためである。

【0075】

また、H₂ガスを含むような還元性雰囲気では熱処理中に酸化皮膜が形成されないため好ましくない。真空中に微量の酸素を導入した雰囲気でもよいが、真空チャンバー等の設備が必要である。

【0076】

微量の酸素を含むアルゴン及び/又は窒素からなる雰囲気は、あらかじめ酸素含有量を調節したアルゴンガスボンベ、窒素ガスボンベ、アルゴンと窒素の混合ガスボンベのガスを使用しても良く、酸素ガスとアルゴンガス及び/又は窒素ガスをガス混合機等を用いて、酸素濃度を酸素濃度計によって測定しながら、それぞれのガスの流量を調整し、混合してもよい。

10

【0077】

この微量の酸素を含有するアルゴン及び/又は窒素からなる雰囲気での熱処理は、600～900で行うことが必要である。これは、熱処理温度が600未満であると良好な酸化皮膜が形成されず、900を超えると、鋼板の結晶粒径が粗大になり、加工性等の性質がやや劣化するためである。

【0078】

また、熱処理時間は1分未満では熱処理の効果にばらつきが生じ、60分超では、鋼板の結晶粒径が粗大化し、加工性等の性質がやや劣化するため、1～60分とすることが好ましい。なお、加工性の観点から好ましい熱処理時間の上限は、30分以下である。

20

【0079】

また、研磨仕上げの後に熱処理を行った場合、より皮膜中のAl量が高い表面皮膜が形成されるため好ましい。更に、このAl含有鋼板をマフラー等の部品に組み立ててから本願発明の熱処理を行ってもよい。

【0080】

この表面の酸化皮膜を形成させる熱処理工程の代わりに、最終焼鈍を0.0001～0.1容量%の酸素を含むアルゴン雰囲気、窒素雰囲気又はアルゴンと窒素の混合雰囲気で行い、その後の酸洗を省略してもよい。この際には、温度範囲は800～1000とすることが必要である。より好ましくは、900～1000である。

30

【0081】

なお、本発明のAl含有耐熱フェライト系ステンレス鋼を燃焼機器部材として用いる場合にも、微量の酸素を含むアルゴン雰囲気、窒素雰囲気又はアルゴンと窒素の混合雰囲気での熱処理を行うことが好ましい。熱処理の条件は、触媒担持部材に適用する際の条件と同様でよい。

【実施例】

【0082】

更に、実施例により本発明を詳細に説明する。

40

【0083】

(実施例1)

表1に示す化学成分を有する鋼塊を溶製し、熱延、冷延、焼鈍、酸洗し、厚さ1mmの鋼板を製造した。

【0084】

【表 1】

表 1

鋼No.	成分 (質量%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	Ni
AA	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	2.5	0.15	
AB	0.006	0.2	0.5	0.02	0.001	18	1.0	0.15	0.1
AC	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.5	0.15	0.1
AD	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	2.0	0.15	0.1
AE	0.010	0.1	0.3	0.02	0.001	18	2.8	0.15	0.1
AF	0.004	0.7	0.3	0.02	0.001	14	2.5	0.15	0.1
AG	0.006	0.3	0.3	0.02	0.001	14	2.8	0.15	0.1
AH	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.2	0.15	0.1
AI	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.2	0.15	0.1
AJ	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.2	0.15	0.1
AK	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.2	0.15	—
AL	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.2	0.15	—
AM	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.2	0.15	0.1
AN	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.2	0.15	—
AO	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.2	0.15	—
AP	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.2	0.15	0.1
AQ	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	1.2	0.15	0.1
AR	0.004	0.1	0.3	0.02	0.001	18	0.5	0.15	0.1
AS	0.005	0.1	0.3	0.02	0.001	18	3.4	0.15	0.2
AT	0.010	0.1	0.3	0.02	0.001	14	3.4	0.15	0.1

10

20

鋼No.	成分 (質量%)								備考
	Cu	Mo	Nb	V	B	その他	N	Ti/C+N	
AA	—	—	—	—	—	—	0.007	13.6	(1) 発明
AB	—	—	—	—	—	—	0.009	10.0	(2) 発明
AC	—	—	—	—	—	—	0.010	10.7	
AD	—	—	—	—	—	—	0.009	11.5	
AE	—	—	—	—	—	—	0.015	6.0	
AF	—	—	—	—	—	—	0.015	7.9	
AG	—	—	—	—	—	—	0.009	10.0	
AH	1	—	—	—	—	—	0.009	11.5	
AI	—	1.2	—	—	—	—	0.009	11.5	
AJ	0.1	—	0.4	—	—	—	0.009	11.5	
AK	—	—	—	0.1	—	—	0.009	11.5	
AL	—	—	—	—	0.0007	—	0.009	11.5	
AM	—	—	—	0.8	—	—	0.009	11.5	
AN	—	0.5	—	—	—	Mg:0.0009	0.009	11.5	
AO	—	—	—	—	—	Ca:0.0015	0.009	11.5	
AP	—	1.2	—	—	—	REM:0.005	0.009	11.5	
AQ	—	1.2	—	—	—	REM:0.011	0.009	11.5	
AR	—	—	—	—	—	—	0.009	11.5	
AS	—	—	—	—	—	—	0.009	10.7	
AT	—	—	—	—	—	—	0.015	6.0	

30

表中—は検出限界以下。表中下線は本発明の範囲外。

【 0 0 8 5 】

【表 2】

表 2

製造No.	鋼No.	熱処理条件				備考	
		雰囲気		温度 ℃	時間 min		
		ガス	酸素含有量 (%)				
56	AA	窒素	0.01	800	10	(4) 発明	
57	AB	アルゴン	0.02	800	10		
58	AC	窒素	0.01	800	10		
59	AD	アルゴン	0.01	800	10		
60	AE	アルゴン	0.01	800	10		
61	AF	窒素	0.05	700	10		
62	AG	窒素	0.01	800	10		
63	AH	窒素	0.05	700	20		
64	AI	アルゴン	0.005	900	3		
65	AJ	窒素	0.01	800	40		
66	AK	窒素	0.005	700	20		
67	AL	窒素	0.01	800	20		
68	AM	窒素	0.03	800	20		
69	AN	アルゴン	0.03	800	20		
70	AO	アルゴン	0.01	800	20		
71	AP	窒素	0.02	800	20		
72	AQ	窒素	0.01	800	2		
73	AR	窒素	0.02	800	10		
74	AS	窒素	0.01	800	10		比較例
75	AT	窒素	0.005	900	5		

表中下線は本発明の範囲外。

【0086】

これらの鋼板から小片を採取し、表 2 に示す雰囲気及び加熱条件で熱処理を行った。熱処理の雰囲気は、予め濃度調節した酸素 アルゴン混合ガス又は酸素 - 窒素混合ガスをボンベから供給することによって制御した。

【0087】

熱処理後の鋼板から試験片を採取し、表面の酸化皮膜を GDS により、Fe、Cr、Al、Si、Mn、C、N、Ti、O 及び添加した選択元素の深さ方向分析を行った。

【0088】

GDS によって得られた時間と各元素の発光強度を示す GDS プロファイルから、Al 量と表面皮膜厚さを測定した。結果の一例として、Al、O、Fe、Cr の GDS プロファイルを図 3 に示す。

【0089】

母材に含まれる各元素の濃度の分析値を発光強度で除して、各元素の感度係数を求めた。感度係数の算出には、例えば、図 3 において、240s における発光強度を用いる。

【0090】

これは、240s の GDS 分析を行うと、Al、O、Fe、Cr の発光強度が一定になることから、母材に含まれる各元素の発光強度を測定していると考えられるためである。

【0091】

また、240s の GDS 分析を行った後の試料の表面の測定部分に対応する位置の凹部の深さ（放電痕深さという）を、触針式の粗度計を用いて測定した。この放電痕深さを測定時間、即ち 240s で除したものを、スパッタ速度とした。このスパッタ速度と図 3 に

10

20

30

40

50

例示したGDSプロファイルにより皮膜厚さを求めた。

【0092】

皮膜厚さの算出には、OのGDSプロファイル(Oプロファイルという)を用いた。Oプロファイルにおいて、スパッタ開始直後の初期放電によるピークを無視して、その後のプラトー部分を酸素のピーク値とし、スパッタ開始から酸素のピーク半値までのスパッタ時間を求めた。

【0093】

このスパッタ時間にスパッタ速度を乗じて、皮膜厚さを決定した。なお、熱処理を行っていない試料の表面の酸化皮膜は数nm以下であり、GDSでは測定不可能であった。

【0094】

酸洗後の鋼板及び表2に示した熱処理後の鋼板からJIS Z 2201に準拠して13B号試験片を採取し、引張試験をJIS Z 2241に準拠して行った。さらに、90mm幅の試験片中央部に、溶接電流200A、溶接速度2m/minで、フィラーワイヤを用いずにTIG溶接を行った。

【0095】

この溶接線上を試験片の中央とし、JIS Z 2247に準拠して、エリクセン試験機で張出加工を行った。張出加工は10回繰り返し、平均エリクセン値と5mm以下での割れが発生した回数で溶接部加工性を評価した。

【0096】

また、20mm角の酸化試験片を採取し、表面に活性アルミナを主体とする触媒層を担持し、エンジン排気ガス雰囲気加熱試験を実施した。

【0097】

加熱試験は、700の電気炉中に残存酸素量(約1%)、露点(約40)を調節したエンジン排気ガスを導入し、その中で5h保持した後、炉から取り出し、外観上の変色及び触媒層中へのFe、Cr元素の拡散有無を調査し、外観上の変色が認められるまで繰り返した。

【0098】

この加熱試験において、外観上の変色が認められるまでの繰り返し数に5hを乗じたものを排ガス700寿命とし、50時間以上を、45時間以下をxとして、合否を判定した。

【0099】

熱処理後の鋼の表面の酸化皮膜厚さ、Al量、引張試験結果、成形性試験結果、加熱試験結果を表3に、熱処理前の鋼の引張試験結果、成形性試験結果、加熱試験結果を表4に示す。

【0100】

10

20

30

【表 3】

表 3

製造No.	鋼No.	酸化皮膜の特性		熱処理有							備考
		厚さ μm	Al量 %	0.2%PS MPa	TS MPa	EI %	平均I ₁ の値 mm	5mm以下割れ 回数	排ガ ₁ 700°C寿命 h	合否	
76	AA	0.1	25	340	470	29	7	0	80	○	(1) 発明
77	AB	0.2	16	265	400	34	10	0	55	○	
78	AC	0.18	18	280	420	33	9	0	70	○	
79	AD	0.14	22	280	450	31	7	0	75	○	
80	AE	0.07	30	390	490	26	6	1	85	○	
81	AF	0.2	23	295	440	31	7	0	70	○	
82	AG	0.1	27	330	460	28	6	2	70	○	
83	AH	0.2	20	280	430	32	9	0	55	○	(2) 発明
84	AI	0.2	21	285	430	32	9	0	55	○	
85	AJ	0.3	22	270	420	33	9	0	55	○	
86	AK	0.2	20	270	400	34	9	0	55	○	
87	AL	0.3	20	270	400	34	10	0	55	○	
88	AM	0.3	19	270	400	34	10	0	55	○	
89	AN	0.3	21	265	415	33	10	0	55	○	
90	AO	0.3	20	265	400	34	10	0	55	○	(3) 発明
91	AP	0.2	26	290	440	31	9	0	60	○	
92	AQ	0.2	24	290	440	31	9	0	60	○	
93	AR	0.3	10	260	390	36	10	0	40	×	
94	AS	0.03	40	410	540	21	3	10	85	○	比較例
95	AT	0.03	36	350	490	24	4	8	75	○	

表中下線は本発明の範囲外。

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

【表 4】

製造No.	鋼No.	熱処理なし						備考	
		0.2%PS MPa	TS MPa	EI %	平均エリクシ mm	5mm以下割れ回数	排ガス700℃寿命 h	寿命 可否	
96	AA	350	480	28	7	0	75	○	
97	AB	270	415	33	10	0	30	×	
98	AC	290	430	32	9	0	50	○	
99	AD	300	450	30	7	0	60	○	
100	AE	400	500	25	5	4	80	○	
101	AF	305	450	30	6	0	55	○	
102	AG	340	470	27	5	3	65	○	
103	AH	300	440	31	8	0	30	×	
104	AI	300	440	31	8	0	30	×	
105	AJ	290	430	32	8	0	30	×	
106	AK	275	410	33	8	0	30	×	
107	AL	275	410	33	10	0	30	×	
108	AM	275	410	33	10	0	30	×	
109	AN	290	430	32	9	0	30	×	
110	AO	275	410	33	10	0	3	×	
111	AP	300	450	30	8	0	40	×	
112	AQ	300	450	30	8	0	40	×	
113	AR	265	400	35	10	0	10	×	
114	AS	420	550	20	3	10	85	○	
115	AT	360	500	23	4	9	75	○	

表中下線は本発明の範囲外。

表 4

【0102】

表3に示したように、微量の酸素を含む雰囲気中で熱処理され、耐酸化性の高い表面皮膜を持つ請求項1～3に係る発明鋼は、表4に示した比較例に比べて、排ガス700 寿命が長い。

【0103】

一方、AR鋼のようにAlが1%しか含有されていない鋼は、酸素量を本発明の範囲とした雰囲気での熱処理によっても、耐酸化性は合格レベルに達しない。また、AS、AT鋼のように、Al量が3%以上含まれていて耐酸化性が充分である鋼では、酸素量を本発明の範囲とした雰囲気での熱処理による効果は小さく、耐酸化性はほとんど向上しない。

【0104】

加工性、溶接性に関しては、酸素量を本発明の範囲とした雰囲気での熱処理による劣化

10

20

30

40

50

は見られず、引張試験時の伸び、溶接部の加工性は、若干向上している。

【0105】

表3に示した請求項1～3に係る本発明の鋼と、同等の耐酸化性を有する表4に示した比較例、例えば、No.80とNo.100を比較すると、No.80の加工性、溶接性は、No.100よりも優れている。

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図1】 $E l_{min}$ に及ぼす Si 量の影響を示した図である。

【図2】 r_{min} に及ぼす Si 量の影響を示した図である。

【図3】 グロー発光分光法による皮膜分析結果の一例を示した図である。

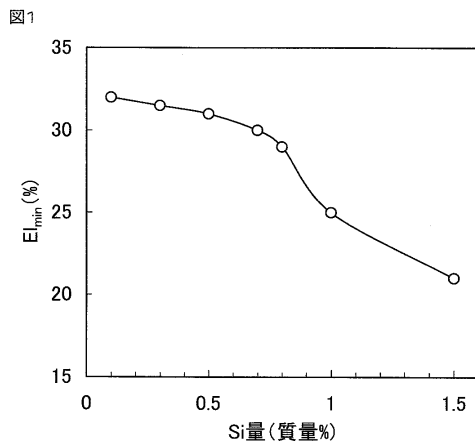
【符号の説明】

【0107】

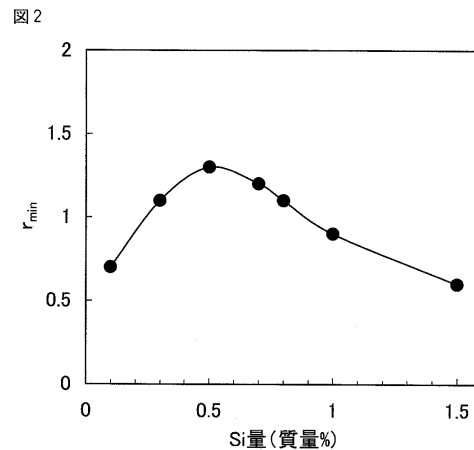
- a Al プロファイル
- b Al 量
- c O プロファイル
- d 皮膜厚さ
- e Cr プロファイル
- f Fe プロファイル

10

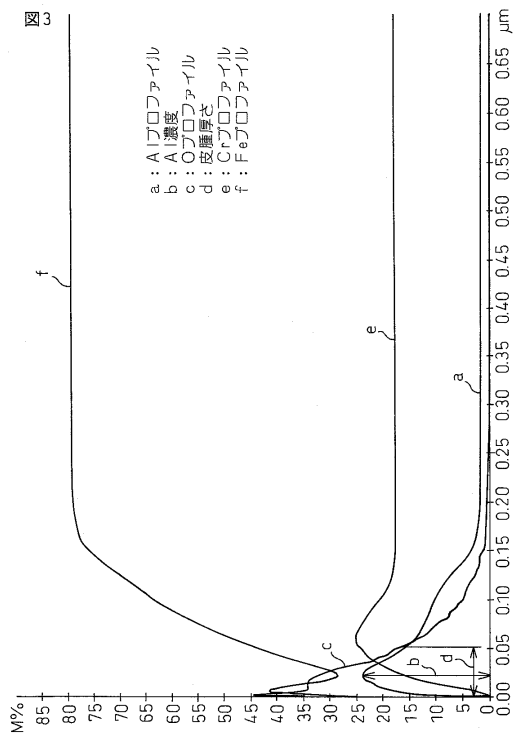
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 井上 宜治
千葉県富津市新富 20 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内
- (72)発明者 菊池 正夫
東京都千代田区大手町 2 - 6 - 3 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 天藤 雅之
東京都千代田区大手町 2 - 6 - 3 新日本製鐵株式会社内

審査官 鈴木 毅

- (56)参考文献 特開平 2 - 185962 (JP, A)
特開平 7 - 113118 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|--------|---------|---|---------|
| C 22 C | 38 / 00 | - | 38 / 60 |
| C 21 D | 1 / 74 | | |
| C 21 D | 9 / 46 | | |