

(19)日本国特許庁(JP)

**(12)特許公報(B2)**

(11)特許番号  
**特許第7584533号**  
**(P7584533)**

(45)発行日 令和6年11月15日(2024.11.15)

(24)登録日 令和6年11月7日(2024.11.7)

(51)国際特許分類

C 2 5 F	1/06 (2006.01)	F I	C 2 5 F	1/06	B
C 2 2 C	38/00 (2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 2 Z	
C 2 2 C	38/60 (2006.01)	C 2 2 C	38/60		
C 2 3 G	1/08 (2006.01)	C 2 3 G	1/08		
C 2 1 D	9/46 (2006.01)	C 2 1 D	9/46	R	

請求項の数 6 (全24頁)

(21)出願番号 特願2022-557621(P2022-557621)  
 (86)(22)出願日 令和3年10月22日(2021.10.22)  
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/039115  
 (87)国際公開番号 WO2022/085788  
 (87)国際公開日 令和4年4月28日(2022.4.28)  
 審査請求日 令和5年4月3日(2023.4.3)  
 (31)優先権主張番号 特願2020-178302(P2020-178302)  
 (32)優先日 令和2年10月23日(2020.10.23)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(73)特許権者 503378420  
 日鉄ステンレス株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号  
 (74)代理人 100149548  
 弁理士 松沼 泰史  
 (74)代理人 100140774  
 弁理士 大浪 一徳  
 (74)代理人 100134359  
 弁理士 勝俣 智夫  
 (74)代理人 100188592  
 弁理士 山口 洋  
 (74)代理人 100217249  
 弁理士 堀田 耕一郎  
 (74)代理人 100221279  
 弁理士 山口 健吾

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フェライト系ステンレス鋼及び排ガス用部品

**(57)【特許請求の範囲】****【請求項1】**

化学組成として、

0.05質量%以上2.50質量%以下のSi、  
 0.05質量%以上1.50質量%以下のMn、  
 0.025質量%以下のC、  
 0.040質量%以下のP、  
 0.003質量%以下のS、  
 0.025質量%以下のN、  
 0.01質量%以上0.50質量%以下のNi、  
 10.50質量%以上25.00質量%以下のCr、  
 0.01質量%以上1.80質量%以下のCu、  
 0.002質量%以上0.200質量%以下のAl、  
 0.001質量%以上1.00質量%以下のNb、  
 0質量%以上2.5質量%以下のW、  
 0質量%以上3.00質量%以下のMo、  
 0質量%以上0.500質量%以下のTi、  
 0質量%以上0.0100質量%以下のB、  
 0質量%以上0.0030質量%以下のCa、  
 0質量%以上0.50質量%以下のHf、

10

20

0質量%以上0.40質量%以下のZr、  
 0質量%以上0.50質量%以下のSb、  
 0質量%以上0.30質量%以下のCo、  
 0質量%以上1.0質量%以下のTa、  
 0質量%以上1.00質量%以下のSn、  
 0質量%以上0.30質量%以下のGa、  
 0質量%以上0.50質量%以下のV、  
 0質量%以上0.003質量%以下のMg、および  
 0質量%以上0.20質量%以下のREM  
 を含有し、残部にFeおよび不純物を含み、

表面において、Alを5質量%以上含有した酸化物、およびSiを5質量%以上含有した酸化物のうち少なくとも一方の酸化物が存在し、かつ、観察視野において前記表面に存在する前記酸化物のうち下記式(1)で表される径Dが0.1μm以上2.0μm以下である酸化物の個数が、93μm<sup>2</sup>当たり10個以上である、  
 フェライト系ステンレス鋼。

$$D = (D_{\max} + D_{\min}) / 2 \quad \dots \quad (1)$$

ここで、前記式(1)中、D<sub>max</sub>は前記表面における前記酸化物の最大径であり、D<sub>min</sub>は前記表面における前記酸化物の最小径である。

#### 【請求項2】

前記表面について、D65光源を拡散照明方式で使用し、前記表面の法線に対して8°の方向で受光することにより、視野角：10°、視野、測定時間：1秒で測定されるCIE1976明度L\*が60以上である、

請求項1に記載のフェライト系ステンレス鋼。

#### 【請求項3】

前記化学組成が、  
 0.01質量%以上2.5質量%以下のW、  
 0.01質量%以上3.00質量%以下のMo、  
 0.001質量%以上0.500質量%以下のTi、  
 0.0002質量%以上0.0100質量%以下のB、  
 0.0002質量%以上0.0030質量%以下のCa、  
 0.001質量%以上0.50質量%以下のHf、  
 0.01質量%以上0.40質量%以下のZr、  
 0.005質量%以上0.50質量%以下のSb、  
 0.01質量%以上0.30質量%以下のCo、  
 0.001質量%以上1.0質量%以下のTa、  
 0.002質量%以上1.00質量%以下のSn、  
 0.0002質量%以上0.30質量%以下のGa、  
 0.01質量%以上0.50質量%以下のV、  
 0.0003質量%以上0.003質量%以下のMg、および  
 0.001質量%以上0.20質量%以下のREM

のうちの1種または2種以上を含有する、

請求項1または2に記載のフェライト系ステンレス鋼。

#### 【請求項4】

300～900の雰囲気で100時間以上保持された後の、表面から1.0μmまでの範囲において、単位質量%で、Cr含有量を[Cr]、Si含有量を[Si]、Al含有量を[Al]としたとき、以下の式(2)を満たす、

請求項1～3のいずれか一項に記載のフェライト系ステンレス鋼。

$$[Cr] + [Si] + [Al] = 18.0 \dots (2)$$

#### 【請求項5】

表面から1.0μmまでの範囲において、単位質量%で、Cr含有量を[Cr]、Si

10

20

30

40

50

含有量を [ S i ]、A 1 含有量を [ A 1 ]としたとき、以下の式（2）を満たす、フェライト系ステンレス鋼。

$$3.6.7 \quad [ C r ] + [ S i ] + [ A 1 ] = 18.0 \dots (2)$$

#### 【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載のフェライト系ステンレス鋼を含む、排ガス用部品。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明はフェライト系ステンレス鋼及び排ガス用部品に関する。より具体的には、高温水蒸気雰囲気下において、耐赤スケール性に優れるフェライト系ステンレス鋼、及びそのフェライト系ステンレス鋼を素材として得られた排ガス用部品に関する。

本願は、2020年10月23日に、日本に出願された特願2020-178302号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

ステンレス鋼は、排ガス経路部材、ストーブ燃焼機材、燃料電池用部材、またはプラント関連材などの用途に用いられる場合、通常300～900の高温まで加熱される。また上記の用途では、水蒸気が含まれる環境下で当該ステンレス鋼が用いられるため、赤スケール（Fe系酸化物）が生成することがある。この生成した赤スケールは、場合によつては飛散することで他部品へ付着し悪影響を及ぼす可能性があることに加え、酸化による減肉で高温強度を低下させる虞がある。

##### 【0003】

そのため、高温水蒸気雰囲気下において、耐赤スケール性を有するフェライト系ステンレス鋼が所望される。従来、耐赤スケール性を向上させるために様々な方法が知られている。

##### 【0004】

特許文献1および特許文献2には、S iを添加することにより、C rの拡散を促進させてC r系酸化物の生成量を向上させ、酸化被膜を強化することが記載されている。これにより、特許文献1および特許文献2に記載の発明は耐水蒸気酸化性および耐赤スケール性を向上させている。

##### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

##### 【0005】

【文献】日本国特開2003-160844号公報

【文献】日本国特開2003-160842号公報

##### 【発明の概要】

##### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0006】

上述のような従来技術は、鋼中のC rおよびS iに着目し、鋼中のC rおよびS iの含有量を適正化するものである。しかしながら、このような合金元素の添加での制御は、製造性の悪化、コストの上昇を招く。そこで、本発明者らは、合金元素の添加以外の方法での耐赤スケール性向上について検討した。具体的には、本発明者らは、耐赤スケール性の向上のため、ステンレス鋼の表面における特定組成の酸化物に着目した。

##### 【0007】

本発明は、優れた耐赤スケール性を有するフェライト系ステンレス鋼及びそのフェライト系ステンレス鋼を素材とした、優れた耐赤スケール性を有する排ガス用部品を提供することを目的とする。

##### 【課題を解決するための手段】

##### 【0008】

上記の課題を解決するための、本発明の要旨は以下の通りである。

10

20

30

40

50

[1] 本発明の一態様に係るフェライト系ステンレス鋼は、化学組成として、0.05質量%以上2.50質量%以下のSi、0.05質量%以上1.50質量%以下のMn、0.025質量%以下のC、0.040質量%以下のP、0.003質量%以下のS、0.025質量%以下のN、0.01質量%以上0.50質量%以下のNi、10.50質量%以上25.00質量%以下のCr、0.01質量%以上1.80質量%以下のCu、0.002質量%以上0.200質量%以下のAl、0.001質量%以上1.00質量%以下のNb、0質量%以上2.5質量%以下のW、0質量%以上3.00質量%以下のMo、0質量%以上0.500質量%以下のTi、0質量%以上0.0100質量%以下のB、0質量%以上0.0030質量%以下のCa、0質量%以上0.50質量%以下のHf、0質量%以上0.40質量%以下のZr、0質量%以上0.50質量%以下のNb、0質量%以上0.30質量%以下のCo、0質量%以上1.0質量%以下のTa、0質量%以上1.00質量%以下のSn、0質量%以上0.30質量%以下のGa、0質量%以上0.50質量%以下のV、0質量%以上0.003質量%以下のMg、および0質量%以上0.20質量%以下のREMを含有し、残部にFeおよび不純物を含み、表面において、Alを5質量%以上含有した酸化物、およびSiを5質量%以上含有した酸化物のうち少なくとも一方の酸化物が存在し、かつ、観察視野において前記表面に存在する前記酸化物のうち下記式(1)で表される径Dが0.1μm以上2.0μm以下である酸化物の個数が、93μm<sup>2</sup>当たり10個以上である。

$$D = (D_{\max} + D_{\min}) / 2 \quad \dots \quad (1)$$

(前記式(1)中、 $D_{\max}$ は前記表面における前記酸化物の最大径であり、 $D_{\min}$ は前記表面における前記酸化物の最小径である。)

#### 【0009】

上記構成によれば、優れた耐赤スケール性を有するフェライト系ステンレス鋼を実現することができる。

#### 【0010】

[2][1]に記載のフェライト系ステンレス鋼は、前記表面について、D65光源を拡散照明方式で使用し、前記表面の法線に対して8°の方向で受光することにより、視野角：10°、視野、測定時間：1秒で測定されるCIE 1976 明度L\*が60以上であってもよい。

#### 【0011】

上記構成によれば、優れた意匠性を有するフェライト系ステンレス鋼を実現することができる。

#### 【0012】

[3][1]または[2]に記載のフェライト系ステンレス鋼は、前記化学組成が、0.01質量%以上2.5質量%以下のW、0.01質量%以上3.00質量%以下のMo、0.001質量%以上0.500質量%以下のTi、0.0002質量%以上0.0100質量%以下のB、0.0002質量%以上0.0030質量%以下のCa、0.001質量%以上0.50質量%以下のHf、0.01質量%以上0.40質量%以下のZr、0.005質量%以上0.50質量%以下のNb、0.001質量%以上0.30質量%以下のCo、0.001質量%以上1.0質量%以下のTa、0.002質量%以上1.00質量%以下のSn、0.0002質量%以上0.30質量%以下のGa、0.001質量%以上0.50質量%以下のV、0.0003質量%以上0.003質量%以下のMg、および0.001質量%以上0.20質量%以下のREMのうちの1種または2種以上を含有してもよい。

#### 【0013】

上記構成によれば、鋼板の加工性、高温強度、耐食性、耐酸化性、フェライト系ステンレス鋼を使用して製造される成形品の二次加工性等を向上させることができる。

#### 【0014】

[4][1]～[3]のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼は、300～900の雰囲気で100時間以上保持された後の、表面から1.0μmまでの範囲において、単位質

10

20

30

40

50

量 % で、 C r 含有量を [ C r ] 、 S i 含有量を [ S i ] 、 A l 含有量を [ A l ] としたとき、以下の式(2)を満たしてもよい。

$$[ C r ] + [ S i ] + [ A l ] = 18.0 \dots (2)$$

#### 【 0 0 1 5 】

[5] 本発明の別の態様に係るフェライト系ステンレス鋼では、表面から  $1.0 \mu m$ までの範囲において、単位質量 % で、 C r 含有量を [ C r ] 、 S i 含有量を [ S i ] 、 A l 含有量を [ A l ] としたとき、以下の式(2)を満たす。

$$36.7 - [ C r ] + [ S i ] + [ A l ] = 18.0 \dots (2)$$

#### 【 0 0 1 6 】

[6] 本発明の一態様に係る排ガス用部品は、[1]～[5]のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼を含む。 10

#### 【 発明の効果 】

#### 【 0 0 1 7 】

本発明の上記態様によれば、優れた耐赤スケール性を有するフェライト系ステンレス鋼及び優れた耐赤スケール性を有する排ガス用部品を提供することができる。

#### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0 0 1 8 】

【図1】本発明の一実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図2A】実施例の鋼材No.6のフェライト系ステンレス鋼の表面のSEM写真の例を示す図である。 20

【図2B】実施例の鋼材No.8のフェライト系ステンレス鋼の表面のSEM写真の例を示す図である。

#### 【 発明を実施するための形態 】

#### 【 0 0 1 9 】

以下、本発明の一実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼（本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼）、本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼の製造方法、本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼を素材として得られる排ガス用部品（本実施形態に係る排ガス用部品）について説明する。以下の記載は、発明の趣旨をより良く理解させるためのものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。また、本明細書において、「A～B」は、A以上B以下であることを示している。 30

#### 【 0 0 2 0 】

また、本明細書において、「ステンレス鋼」との用語は、具体的な形状が限定されないステンレス鋼材を意味する。このステンレス鋼材としては、例えば、鋼板、鋼管、条鋼、などが挙げられる。

#### 【 0 0 2 1 】

<< フェライト系ステンレス鋼 >>

< 化学組成 >

本発明の一実施形態におけるフェライト系ステンレス鋼が含有する成分の組成（化学組成）は、以下のとおりである。当該フェライト系ステンレス鋼は、以下に示す各成分以外は、鉄（Fe）、および／または、原料から、あるいは製造工程において混入し得る少量の不純物（不純物）からなる。 40

#### 【 0 0 2 2 】

（クロム：C r ）

C r は、不動態被膜を形成し、耐食性を確保するために必須の元素である。また、耐赤スケール性を確保するためにも有効である。この効果を得るために、C r 含有量は  $10.5\text{ 質量 \%}$  以上である。C r 含有量は、好ましくは  $12.50\text{ 質量 \%}$  以上である。

一方、C r を過度に含有すると、材料コストが上昇するとともに、韌性低下の要因となる。そのため、C r 含有量は、 $25.00\text{ 質量 \%}$  以下である。C r 含有量は、好ましくは  $23.00\text{ 質量 \%}$  以下である。 50

**【 0 0 2 3 】**

(ケイ素：Si)

Siは、耐赤スケール性の改善に有効な元素である。この効果を得るため、Si含有量は0.05質量%以上である。Si含有量は、好ましくは0.10質量%以上である。

一方、Siを過度に含有すると、韌性や加工性が低下する要因となる。そのため、Si含有量は2.50質量%以下である。Si含有量は、好ましくは、2.00質量%以下である。

**【 0 0 2 4 】**

(銅：Cu)

Cuは、高温強度確保のために含有させる元素である。この効果を得るため、Cu含有量は0.01質量%以上である。Cu含有量は好ましくは0.02質量%以上である。10

一方、Cuを過度に含有すると、フェライト相が不安定化するとともに、材料コストが上昇する。そのため、Cu含有量は1.80質量%以下である。Cu含有量は、好ましくは、1.60質量%以下である。

**【 0 0 2 5 】**

(ニオブ：Nb)

Nbは、高温強度確保のために含有させる元素である。この効果を得るため、Nb含有量は0.001%以上である。Nb含有量は、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.10質量%以上である。

一方、Nbを過度に含有すると、加工性および韌性が劣化する可能性がある。そのため、Nb含有量は、1.00質量%以下である。Nb含有量は、好ましくは、0.70質量%以下であり、より好ましくは、0.45質量%以下である。20

**【 0 0 2 6 】**

(マンガン：Mn)

Mnは、フェライト系ステンレス鋼において、スケールの密着性を向上させる元素である。この効果を得るため、Mn含有量は、0.05質量%以上である。Mn含有量は、好ましくは0.10質量%以上である。

一方、Mnを過度に含有すると、フェライト相が不安定化するとともに腐食起点となるMnSの発生が促進される。そのため、Mn含有量は、1.50質量%以下とする。Mn含有量は、好ましくは、1.20質量%以下である。30

**【 0 0 2 7 】**

(ニッケル：Ni)

Niは、フェライト系ステンレス鋼の耐食性を向上させる元素である。この効果を得るため、Ni含有量は0.01質量%以上である。Ni含有量は、好ましくは0.05質量%以上である。

一方、Niを過度に含有すると、フェライト相が不安定化するとともに、材料コストが上昇する。そのため、Ni含有量は0.50質量%以下である。Ni含有量は、好ましくは、0.30質量%以下である。

**【 0 0 2 8 】**

(炭素：C)

Cが過度に含有されると、フェライト系ステンレス鋼中の炭化物量が増加し、鋼の耐食性が低下する。そのため、C含有量は0.025質量%以下である。C含有量は好ましくは0.020質量%以下である。40

C含有量は少ないほど好ましく、0%でもよいが、C含有量を必要以上に低下させると、コストが上昇するので、C含有量を0.002質量%以上としてもよい。

**【 0 0 2 9 】**

(リン：P)

Pが過度に含有されると、フェライト系ステンレス鋼の加工性が低下する。そのため、P含有量は0.040質量%以下である。P含有量は、好ましくは、0.030質量%以下である。P含有量は少ないほど好ましく、0%でもよいが、P含有量を必要以上に低下

10

20

30

40

50

させると、コストが上昇するので、P含有量を0.001質量%以上としてもよい。

#### 【0030】

##### (硫黄: S)

Sが過度に含有されると、フェライト系ステンレス鋼において腐食起点の発生が促進される。そのため、S含有量は0.003質量%以下である。S含有量は、好ましくは、0.002質量%以下である。S含有量は少ないほど好ましく、0%でもよいが、S含有量を必要以上に低下させると、コストが上昇するので、S含有量を0.0001質量%以上としてもよい。

#### 【0031】

##### (窒素: N)

Nが過度に含有されると、Nが他の元素と窒化物を形成して、フェライト系ステンレス鋼の硬質化を招く。そのため、N含有量は0.025質量%以下である。N含有量は、好ましくは0.020質量%以下である。N含有量は少ないほど好ましく、0%でもよいが、N含有量を必要以上に低下させると、コストが上昇するので、N含有量を0.003質量%以上としてもよい。

#### 【0032】

##### (アルミニウム: A1)

A1は、フェライト系ステンレス鋼の耐食性を向上させるとともに、耐赤スケール性を改善するために有効な元素である。また、A1は製鋼時の脱酸剤として有効な元素である。これらの効果を得るため、A1含有量は0.002質量%以上である。A1含有量は、好ましくは0.008質量%以上である。

一方、A1を過度に含有すると、表面品質が劣化する可能性がある。そのため、A1含有量は0.200質量%以下である。

#### 【0033】

##### (その他の成分)

本発明の一実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼は、0.01質量%以上2.5質量%以下のW、0.01質量%以上3.00質量%以下のMo、0.001質量%以上0.500質量%以下のTi、0.0002質量%以上0.0100質量%以下のB、0.0002質量%以上0.0030質量%以下のCa、0.001質量%以上0.50質量%以下のHf、0.01質量%以上0.40質量%以下のZr、0.005質量%以上0.50質量%以下のNb、0.01質量%以上0.30質量%以下のCo、0.001質量%以上1.0質量%以下のTa、0.002質量%以上1.00質量%以下のSn、0.0002質量%以上0.30質量%以下のGa、0.01質量%以上0.50質量%以下のV、0.001質量%以上0.20質量%以下のREMおよび0.0003質量%以上0.003質量%以下のMgのうちの1種または2種以上を更に含有していてもよい。また、本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼は、REMとして、0.20質量%以下、好ましくは0.10質量%以下のLa、または、0.20質量%以下、好ましくは0.05質量%以下のCeを含有していてもよい。

ただし、これらの元素の含有は必須ではないので、その含有量は0%でもよく、後述する範囲未満の含有量であってもよい。

#### 【0034】

##### (タンゲステン: W)

Wは、高温強度確保のために含有させてよい元素である。この効果を得る場合、W含有量は0.01質量%以上であることが好ましい。より好ましくは0.1質量%以上である。

一方、Wを過度に含有すると、材料コストが上昇する。そのため、本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼では、W含有量は2.5質量%以下である。W含有量は、好ましくは1.5質量%以下であり、より好ましくは1.3質量%以下である。

#### 【0035】

##### (モリブデン: Mo)

10

20

30

40

50

Moは、高温強度および耐赤スケール性確保のために含有させてもよい元素である。この効果を得る場合、Mo含有量は0.01質量%以上であることが好ましい。

一方、Moを過度に含有すると硬質化し、加工性が低下するとともに材料コストが上昇する。そのため、Mo含有量は、3.00質量%以下である。Mo含有量は、好ましくは、2.50質量%以下である。

#### 【0036】

(チタン：Ti)

Tiは、CおよびNまたはNと反応することにより、フェライト系ステンレス鋼を900~1000においてフェライト系単相にすることができる、耐赤スケール性および加工性を向上させる元素である。そのため、含有させてもよい。この効果を得る場合、Ti含有量は0.001質量%以上であることが好ましい。Ti含有量は、好ましくは0.010質量%以上、より好ましくは0.050質量%以上である。

一方、Tiを過度に含有すると、加工性および表面品質が劣化する可能性がある。そのため、Ti含有量は、0.500質量%以下である。Ti含有量は、好ましくは、0.300質量%以下であり、より好ましくは、0.250質量%以下である。

#### 【0037】

(ホウ素：B)

Bは、フェライト系ステンレス鋼を使用して製造された成形品の二次加工性を向上させる元素である。この効果を得る場合、B含有量は0.0002質量%以上であることが好ましい。

一方、Bを過剰に含有させると、Cr<sub>2</sub>B等の化合物が形成されやすくなり、耐赤スケール性が劣化する可能性がある。そのため、B含有量は、0.0100質量%以下である。B含有量は、好ましくは0.0080質量%以下、0.0030質量%以下である。

#### 【0038】

(カルシウム：Ca)

Caは、耐高温酸化性を促進する元素である。そのため、必要に応じてCaを含有させてもよい。この効果を得る場合、Ca含有量は0.0002質量%以上であることが好ましい。

一方、Caの過度な含有は耐食性の低下を招く。そのため、Ca含有量は0.0030質量%以下である。

#### 【0039】

(ハフニウム：Hf)

Hfは耐食性、高温強度および耐酸化性を向上させる元素である。必要に応じてHfを含有させてもよい。この効果を得る場合、Hf含有量は0.001質量%以上であることが好ましい。Hf含有量はより好ましくは0.01質量%以上である。

一方、Hfの過度な含有は加工性および製造性の低下を招く虞がある。そのため、Hf含有量は0.50質量%以下である。

#### 【0040】

(ジルコニウム：Zr)

Zrは、高温強度、耐食性および耐高温酸化性を向上させる元素である。そのため、必要に応じてZrを含有させてもよい。この効果を得る場合、Zr含有量は0.01質量%以上であることが好ましい。

一方、Zrの過度な含有は加工性、製造性の低下を招く。そのため、Zr含有量は0.40質量%以下である。

#### 【0041】

(アンチモン：Sb)

Sbは、高温強度を向上させる元素である。そのため、必要に応じてSbを含有させてもよい。この効果を得る場合、Sb含有量は0.005質量%以上であることが好ましい。Sb含有量は、より好ましくは0.01質量%以上である。

一方、Sbの過度な含有により溶接性、韌性が低下する。そのためSb含有量は0.5

10

20

30

40

50

0質量%以下である。

#### 【0042】

(コバルト: Co)

Coは、高温強度を向上させる元素である。そのため、必要に応じてCoを含有させてもよい。この効果を得る場合、Co含有量は0.01質量%以上であることが好ましい。

一方、Coの過度な含有により韌性が低下することで製造性が低下する。そのため、Co含有量は0.30質量%以下である。

#### 【0043】

(タンタル: Ta)

Taは、高温強度を向上させる元素である。そのため、必要に応じてTaを含有させてもよい。この効果を得る場合、Ta含有量は0.001質量%以上であることが好ましい。Ta含有量は、より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上である。

一方、Taの過度な含有により溶接性、韌性が低下する。そのため、Ta含有量は1.0質量%以下である。

#### 【0044】

(スズ: Sn)

Snは、耐食性および高温強度を向上させる元素である。そのため、必要に応じてSnを含有させてもよい。この効果を得る場合、Sn含有量は0.002質量%以上であることが好ましい。Sn含有量は、より好ましくは0.01質量%以上である。

一方、Snの過度の含有は、韌性および製造性の低下を招く虞がある。そのため、Sn含有量は1.00質量%以下である。

#### 【0045】

(ガリウム: Ga)

Gaは、耐食性および耐水素脆化特性を向上させる元素である。そのため、必要に応じてGaを含有させてもよい。この効果を得る場合、Ga含有量は0.0002質量%以上であることが好ましい。Ga含有量は、より好ましくは0.01質量%以上である。

一方、Gaの過度な含有により、溶接性、韌性が低下する。そのため、Ga含有量は0.30質量%以下である。

#### 【0046】

(バナジウム: V)

Vは鋼中の固溶C、Nを化合物として固定し、鋼の延性や加工性を向上させる元素である。そのため、必要に応じてVを含有させてもよい。この効果を得る場合、V含有量は0.01質量%以上であることが好ましい。

一方、Vの過度な含有により、鋼の加工性が低下する。そのため、V含有量は0.50質量%以下である。

#### 【0047】

(マグネシウム: Mg)

Mgは、脱酸元素であることに加え、スラブの組織を微細化させ、成型性を向上させる元素である。そのため、必要に応じてMgを含有させてもよい。この効果を得る場合、Mg含有量は0.0003質量%以上であることが好ましい。

一方、Mgの過度な含有は耐食性、溶接性、表面品質の低下を招くため、Ca含有量は0.003質量%以下である。

#### 【0048】

(希土類元素: REM)

REMは、スカンジウム(Sc)とランタン(La)からルテチウム(Lu)までの15元素(ランタノイド元素)の総称を指す。REMは、ランタノイド元素のいずれか1種が単独で含有されてもよく、ランタノイド元素の2種以上が含有されてもよい。REMとしてランタノイド元素のいずれか1種を含有する場合は、例えば後述するように、La及びCeのいずれか一方を含有してもよく、La、Ce以外のランタノイド元素を単独で含

10

20

30

40

50

有してもよい。また、REMとしてランタノイド元素の2種以上を含有する場合は、元素の組み合わせに特に制限はないが、一例として、La及びCeを含有させてもよく、ミックシュメタルの添加によってミックシュメタルに含まれる複数のランタノイド元素をREMとして含有させてもよい。

REMは、ステンレス鋼の清浄度を向上させるとともに、耐高温酸化性も改善する元素である。そのため、必要に応じてREMを含有させてもよい。これらの効果を得る場合、REM含有量は0.001質量%以上であることが好ましい。REM含有量はより好ましくは、0.01質量%以上である。

一方、REMの過度な含有により、合金コストは上昇し、製造性は低下する。そのため、REM含有量は0.20質量%以下である。

#### 【0049】

(ランタン：La)

REMとして、Laを含有させてもよい。Laは、ステンレス鋼の清浄度を向上させるとともに、耐高温酸化性も改善する元素であり、更には、耐赤スケール性および耐スケール剥離性を向上させる元素である。この効果を得るためにLaを(金属La等を用いて)含有させる場合、La含有量は、0.001質量%以上とすることが好ましい。La含有量は、より好ましくは0.01質量%以上である。

一方、Laを過度に含有すると、材料コストが上昇する。そのため、La含有量は0.20質量%以下である。La含有量は、好ましくは0.10質量%以下であり、コストを考慮すると、La含有量は、0.05質量%以下であることがより好ましく、0.03質量%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0050】

(セリウム：Ce)

REMとして、Ceを含有させてもよい。Ceは、ステンレス鋼の清浄度を向上させるとともに、耐高温酸化性も改善する元素であり、更には、耐赤スケール性および耐スケール剥離性を向上させる元素である。この効果を得るためにCeを(金属Ce等を用いて)含有させる場合、Ce含有量は、0.001質量%以上であることが好ましい。Ce含有量はより好ましくは0.01質量%以上である。

一方、Ceを過度に含有すると、材料コストが上昇する。そのため、Ce含有量は0.20質量%以下である。Ce含有量は、好ましくは0.05質量%以下である。

#### 【0051】

本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼の化学組成は、表面から板厚の1/4深さ位置(厚さ方向に表面から厚さの1/8~3/8の範囲であれば許容される)から、ICP-AESなどの、一般的な方法で元素分析を行うことによって得られる。また、CおよびSは燃焼・赤外線吸収法を行い、Nは不活性ガス融解・熱伝導度法を行い、Oは不活性ガス融解・赤外線吸収法を用いて測定すればよい。

#### 【0052】

<AlまたはSiを含有する酸化物>

本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼は、表面において、Alを5質量%以上含有した酸化物、およびSiを5質量%以上含有した酸化物のうち少なくとも一方の酸化物が存在し、かつ、表面に存在する当該酸化物のうち下記式(1)で表される径Dが0.1μm以上2.0μm以下である酸化物(以下、「Al/Si系酸化物」と称する)の個数が、93μm<sup>2</sup>当たり10個以上である。

この酸化物により、耐赤スケール性が向上する。

$$D = (D_{\max} + D_{\min}) / 2 \quad \dots (1)$$

(前記式(1)中、D<sub>max</sub>は表面における各酸化物の最大径であり、D<sub>min</sub>は表面における各酸化物の最小径である。)

#### 【0053】

フェライト系ステンレス鋼の表面における酸化物の寸法は、例えば走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)により測定すること

10

20

30

40

50

ができる。

具体的には、走査電子顕微鏡（S E M）を用い、鋼材の表面のS E M写真を撮影する。1視野の面積は、 $93 \mu\text{m}^2$ とする。このS E M写真から、酸化物の最大径および最小径を、画像解析ソフト、例えば「Photoshop（登録商標）」（アドビ株式会社製）により算出する。

ここで、フェライト系ステンレス鋼の表面の酸化物におけるA lおよびS iの含有量は、例えばエネルギー分散型元素分析装置（Energy dispersive X-ray spectroscopy：E D S）により測定することができる。すなわち、E D Sにより、酸化物が、個数をカウントする酸化物（A lを5質量%以上含有した酸化物またはS iを5質量%以上含有した酸化物）であるかを判断することができる。10

本実施形態において、酸化物の「最大径」とは、当該酸化物を平面視したときに、2本の平行線で酸化物を挟んだときの2本の平行線間の最大幅を意味する。また、本明細書において、酸化物の「最小径」とは、当該酸化物を平面視したときに、2本の平行線で酸化物を挟んだときの2本の平行線間の最小幅を意味する。

#### 【0054】

A lを5質量%以上含有した酸化物、またはS iを5質量%以上含有した酸化物（A l/S i系酸化物という場合がある）が耐赤スケール性を改善する理由は、下記の通りと考えられる。第1に、A l/S i系酸化物が保護被膜として作用することが挙げられる。第2に、加熱によってA l/S i系酸化物が成長し、A l/S i系酸化物周辺の酸素分圧を低下させることが挙げられる。A l、S i、C r、F eは、この順に、酸化されやすいため、F eよりもA l、S iおよびC rの方が優先的に酸化される。したがって、A l/S i系酸化物の成長により、F e系酸化物である赤スケールの生成を低減することができる。20

#### 【0055】

ただし、フェライト系ステンレス鋼の表面にA l/S i系酸化物が過剰に存在する場合、A l/S i系酸化物によりフェライト系ステンレス鋼の表面の明度が低下し、フェライト系ステンレス鋼の意匠性が悪化する虞がある。そのため、フェライト系ステンレス鋼の表面におけるA l/S i系酸化物の個数は、 $93 \mu\text{m}^2$ 当たり25個以下であることが好ましく、22個以下であることがより好ましい。この場合、フェライト系ステンレス鋼の表面における明度を向上し、意匠性を良好に保つことができる。本実施形態において、「明度」とは、D 65光源を拡散照明方式で使用し、フェライト系ステンレス鋼の表面の法線に対して $8^\circ$ の方向で受光することにより、視野角： $10^\circ$ 視野、測定時間：1秒で測定されるC I E 1976 明度L\*を意味する。30

#### 【0056】

フェライト系ステンレス鋼の表面において、A lまたはS iを5質量%以上含有する酸化物の径Dが $0.1 \mu\text{m}$ 未満である場合、酸化物による耐赤スケール性の改善効果が低い。そのため、本実施形態では、径Dが $0.1 \mu\text{m}$ 以上である酸化物を対象とする。

一方、A lまたはS iを5質量%以上含有する酸化物のうち、径Dが $2.0 \mu\text{m}$ を超える酸化物が存在すると、フェライト系ステンレス鋼の表面の明度が低下し、フェライト系ステンレス鋼の意匠性が悪化する虞がある。したがって、フェライト系ステンレス鋼の表面において、A lまたはS iを5質量%以上含有し、かつ径Dが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下である酸化物の個数を所定の範囲に制御することが好ましい。40

#### 【0057】

また、フェライト系ステンレス鋼の表面において、A lまたはS iを5質量%以上含有し、かつ径Dが $2.0 \mu\text{m}$ を超える酸化物は少ない（例えば $93 \mu\text{m}^2$ 当たり5個以下）ことが好ましく、存在しないことが最も好ましい。この場合、フェライト系ステンレス鋼の表面の明度を向上させ、フェライト系ステンレス鋼の意匠性を向上させることができる。

#### 【0058】

本発明者らは、フェライト系ステンレス鋼の表面におけるA l/S i系酸化物に着目し、A l/S i系酸化物の個数を所定の範囲に制御することにより、優れた耐赤スケール性を有するフェライト系ステンレス鋼を実現することができるという知見を得るに至った。50

**【 0 0 5 9 】**

本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼の表面にはA l / S i系酸化物の他に、不動態被膜が2.0~8.0 nmの厚みで存在する。不動態被膜とは、C rを主とする水和オキシ水酸化クロムと酸化クロムからなる非常に緻密で密着性の高い被膜である。

**【 0 0 6 0 】**

不動態被膜の厚みは、高周波グロー放電発光分析装置(G D S)を用いて求めることができる。具体的には、G D S分析装置(例えばH O R I B A製G D - P r o f i l e r 2または同等の装置)を用い、表面から厚み方向に2.5 nmピッチ酸素濃度を分析し、表面から、酸素濃度がピークの値の半分の値を示す位置までを不動態被膜とし、その厚みを測定して求める。

例えば、その他G D S測定条件は、以下の通りである。

ガス置換時間：200秒、  
予備スパッタ時間：30秒、  
バックグラウンド：5秒、  
深さ：1.01 μm、  
圧力：600 Pa、  
出力：35 W、  
実効値：8.75 W、  
モジュール：8 V、  
フェーズ：4 V、  
周波数：100 Hz デューティサイクル：0.25。

**【 0 0 6 1 】**

本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼では、水蒸気が含まれる高温で使用される場合、A l / S i系酸化物が、成長し、A l / S i系酸化物周辺の酸素分圧を低下させる。その結果、通常のフェライト系ステンレス鋼とは異なり、赤スケールの主となるF e系酸化物の生成は低減し、C r、A l、S i系酸化物の生成が増加した表面形態となることで耐赤スケール性に優れる。

例えば、300~900の雰囲気で100時間以上保持された後の、表面から1.0 μmまでの範囲(表層部)において、単位質量%で、C r含有量を[C r]、S i含有量を[S i]、A l含有量を[A l]としたとき、以下の式(2)を満たす。

$$[C r] + [S i] + [A l] = 18.0 \dots (2)$$

式(2)を満足しない場合は、表面にはF e系酸化物が主体、すなわち赤スケールが過剰に生成していると考えられる。

[C r] + [S i] + [A l]は、好ましくは20.0(質量%)以上である。

**【 0 0 6 2 】**

表面から1.0 μmまでの範囲の、C r含有量[C r]、S i含有量[S i]、A l含有量[A l]のそれぞれを限定する必要はないが、赤スケールの抑制効果の点で、S i含有量及び/またはA l含有量が、それぞれ3.0質量%以上であることが好ましい。

**【 0 0 6 3 】**

高温雰囲気下において、一定時間までは徐々にA l / S i系酸化物が成長するが、100時間以上になると、大きく変化しないので、C r、S i、A lの存在状態も大きく変化しなくなると考えられる。

すなわち、排ガス経路部材、ストーブ燃焼機材、燃料電池用部材、またはプラント関連材などの部品として、本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼が用いられた場合、表層部のC r、A l、S iの含有量が、式(2)を満たすと考えられる。

一方、上記保持を行った場合でも、1/4深さ位置の化学組成は、変化しない。

**【 0 0 6 4 】**

<< 排ガス用部品 >>

本実施形態に係る排ガス用部品は、本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼を素材として、これを加工することによって得られる。そのため、本実施形態に係る排ガス用部

10

20

30

40

50

品は、加工等によって得られた段階（部品としての使用前）では、化学組成として、0.05質量%以上2.50質量%以下のSi、0.05質量%以上1.50質量%以下のMn、0.025質量%以下のC、0.040質量%以下のP、0.003質量%以下のS、0.025質量%以下のN、0.01質量%以上0.50質量%以下のNi、10.50質量%以上25.00質量%以下のCr、0.01質量%以上1.80質量%以下のCu、0.002質量%以上0.200質量%以下のAl、0.001質量%以上1.00質量%以下のNb、0質量%以上2.5質量%以下のW、0質量%以上3.00質量%以下のMo、0質量%以上0.500質量%以下のTi、0質量%以上0.0100質量%以下のB、0質量%以上0.0030質量%以下のCa、0質量%以上0.50質量%以下のHf、0質量%以上0.40質量%以下のZr、0質量%以上0.50質量%以下のNb、0質量%以上0.30質量%以下のCo、0質量%以上1.0質量%以下のTa、0質量%以上1.00質量%以下のSn、0質量%以上0.30質量%以下のGa、0質量%以上0.50質量%以下のV、0質量%以上0.003質量%以下のMg、および0質量%以上0.20質量%以下のREMを含有し、残部にFeおよび不純物を含み、表面において、Alを5質量%以上含有した酸化物、およびSiを5質量%以上含有した酸化物のうち少なくとも一方の酸化物が存在し、かつ、前記表面に存在する前記酸化物のうち下記式(1)で表される径Dが0.1μm以上2.0μm以下である酸化物の個数が、93μm<sup>2</sup>当たり10個以上である。

$$D = (D_{\max} + D_{\min}) / 2 \quad \dots \quad (1)$$

前記式(1)中、D<sub>max</sub>は前記表面における前記酸化物の最大径であり、D<sub>min</sub>は前記表面における前記酸化物の最小径である。

また、さらに、前記表面について、D65光源を拡散照明方式で使用し、前記表面の法線に対して8°の方向で受光することにより、視野角：10°。視野、測定時間：1秒で測定されるCIE1976明度L\*が60以上である、場合もある。

また、この本実施形態に係る排ガス用部品は、300~900の霧囲気で100時間以上保持された後の、表面から1.0μmまでの範囲において、単位質量%で、Cr含有量を[Cr]、Si含有量を[Si]、Al含有量を[Al]としたとき、以下の式(2)を満たす。

$$[Cr] + [Si] + [Al] = 18.0 \dots (2)$$

すなわち、本実施形態に係る排ガス用部品は、例えば排ガス経路部材、ストーブ燃焼機材、燃料電池用部材、またはプラント関連材などの部品であり、このような用途で通常の条件で一定期間使用された場合（使用後）には、表面から1.0μmまでの範囲において、単位質量%で、Cr含有量を[Cr]、Si含有量を[Si]、Al含有量を[Al]としたとき、以下の式(2)を満たす。

$$[Cr] + [Si] + [Al] = 18.0 \dots (2)$$

#### 【0065】

本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼、本実施形態に係る排ガス用部品のいずれにおいても、表面から1.0μmまでの範囲における、Cr含有量[Cr]、Si含有量[Si]、Al含有量[Al]は、GDSを用いて測定することができる。

具体的には、分析領域は4mmとし、深さ1.0μmまでを2.5nmピッチで、各鋼に含有するCおよびN以外のすべての元素を選択して測定する。測定結果から、深さ1.0μmまでの範囲において、Cr、AlおよびSiがそれぞれピークを示した位置での、Cr、Al、Siのそれぞれの含有量を算出する。

#### 【0066】

<<フェライト系ステンレス鋼の製造方法>>

従来、耐赤スケール性を向上させるための手法として、仕上げ加工として表面研磨することで鋼中のCr拡散を促進し、Crの酸化物の生成を促す手法、または溶融めっき層を表層に形成する手法などが用いられている。

#### 【0067】

本発明者らは、例えば、以下の製造方法により、表面において、Al/Si系酸化物の

10

20

30

40

50

個数が、 $93 \mu\text{m}^2$ 当たり10個以上であり、優れた耐赤スケール性を有するフェライト系ステンレス鋼を得ることができることを見出した。

#### 【0068】

本発明の一実施形態におけるフェライト系ステンレス鋼は、例えば、フェライト系ステンレス鋼帯として得られる。図1は、本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼の製造方法の一例を示すフロー・チャートである。図1に示すように、本実施形態におけるフェライト系ステンレス鋼帯の製造方法は、前処理工程S1、熱間圧延工程S2、焼鈍工程S3、第1酸洗工程S4、冷間圧延工程S5、最終焼鈍工程S6、硝酸電解工程S7、および最終酸洗工程S8を含む。

各工程の好ましい条件を説明する。以下、説明しない条件については公知の条件を採用することができる。

10

#### 【0069】

##### <前処理工程>

前処理工程S1では、まず、真空またはアルゴン雰囲気の溶解炉を用いて、上述した本発明の範囲内となるように化学組成を調整した鋼を溶製し、この鋼を鋳造して、スラブを製造する。その後、該スラブから熱間圧延用のスラブ片を切り出す。そして、当該スラブ片を大気雰囲気中で1100～1300の温度域に加熱する。該スラブ片を加熱して保持する時間は、限定されない。工業的に前処理工程を行う場合、前記鋳造は連続鋳造であってよい。

#### 【0070】

20

##### <熱間圧延工程>

熱間圧延工程S2は、前処理工程S1において得られるスラブ（鋼塊）を熱間圧延することにより、所定の厚みの熱延鋼帯を製造する工程である。熱間圧延の条件については限定されず、要求される機械的特性等に応じて調整すればよい。

#### 【0071】

##### <焼鈍工程>

焼鈍工程S3は、熱間圧延工程S2で得られた熱延鋼帯を加熱することによって、鋼帯の軟質化を図る工程である。この焼鈍工程S3は、必要に応じて実施される工程であり、実施されなくてもよい。

#### 【0072】

30

##### <第1酸洗工程>

第1酸洗工程S4は、鋼帯表面に付着したスケールを、塩酸または硝酸とフロ酸との混合液などの酸洗液を用いて洗い落とす工程である。

#### 【0073】

##### <冷間圧延工程>

冷間圧延工程S5は、第1酸洗工程S4においてスケール除去された鋼帯を、さらに薄く圧延する工程である。

#### 【0074】

##### <最終焼鈍工程>

最終焼鈍工程S6は、冷間圧延工程S5において薄く圧延された鋼帯を加熱することによってひずみを除去し、鋼帯の軟質化を図る工程である。また、(Fe, Cr)3O4またはCr2O3などの外層酸化物とともに、AlまたはSi等の酸化物である内部酸化物を形成する工程である。

40

最終焼鈍工程S6における焼鈍は、上記の目的のため、合金成分に応じて900～1100程度の温度で30～90秒の時間の範囲、雰囲気としては大気、液化燃焼ガス(LNG)などの燃焼ガス雰囲気で行う。

#### 【0075】

##### <硝酸電解工程>

硝酸電解工程S7は、最終焼鈍工程S6で得られた鋼帯を、硝酸水溶液中で電解処理する工程である。硝酸電解工程S7において、鋼帯の表面に付着した酸化物が部分的に除去

50

される。

具体的には、最終焼純工程 S 6 で得られる鋼帯の表面には、例えば (Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> または Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの外層酸化物が形成されている。また、この外層酸化物と母材との間には、主に Al または Si 等の酸化物である内部酸化物が形成されている。硝酸電解工程 S 7 では、外層酸化物の大部分を除去しつつ、内部酸化物の大部分が残存するような条件で硝酸電解を行う。内部酸化物の大部分は残存するものの、内部酸化物の一部はやや剥離し、最終酸洗工程 S 8 により除去されやすい状態とすることが好ましい。

#### 【 0 0 7 6 】

硝酸電解工程 S 7 における硝酸濃度は、150 g / L 以下であることが好ましい。この場合、最終酸洗工程 S 8 後に、鋼帯の表面に 93 μm<sup>2</sup> 当たり 10 個以上の Al / Si 系酸化物を残存させることが容易である。10

一方、必要以上の Al / Si 系酸化物が残存すると、表面の明度が低下する。そのため、最終酸洗工程を経た後の表面の Al / Si 系酸化物の量を好ましい範囲とするためには、硝酸電解工程 S 7 における硝酸濃度は、100 g / L 以上であることが好ましい。また、短時間で効率的に外層酸化物を除去するためには、硝酸電解工程 S 7 における硝酸濃度は、130 g / L 以上であることが好ましい。

#### 【 0 0 7 7 】

硝酸電解工程 S 7 における液温は、70 以下であることが好ましく、60 以下であることがより好ましい。この場合、最終酸洗工程 S 8 後に、鋼帯の表面に 93 μm<sup>2</sup> 当たり 10 個以上の Al / Si 系酸化物を残存させることが容易である。20

一方、硝酸電解工程 S 7 における液温は、50 以上であることが好ましく、60 以上であることがより好ましい。この場合、短時間で効率的に外層酸化物を除去することができる。

#### 【 0 0 7 8 】

硝酸電解工程 S 7 における電流密度は、150 mA / cm<sup>2</sup> 以下であることが好ましい。この場合、最終酸洗工程 S 8 後に、鋼帯の表面に 93 μm<sup>2</sup> 当たり 10 個以上の Al / Si 系酸化物を残存させることができる。

一方、硝酸電解工程 S 7 における電流密度は、100 mA / cm<sup>2</sup> 以上であることが好ましく、120 mA / cm<sup>2</sup> 以上であることがより好ましく、130 mA / cm<sup>2</sup> 以上であることがさらに好ましい。この場合、短時間で効率的に外層酸化物を除去することができる。30

#### 【 0 0 7 9 】

硝酸電解工程 S 7 における電解時間は、120 秒以下であることがより好ましい。この場合、最終酸洗工程 S 8 後に、鋼帯の表面に 93 μm<sup>2</sup> 当たり 10 個以上の Al / Si 系酸化物を残存させることができる。

一方、硝酸電解工程 S 7 における電解時間は、60 秒以上であることが好ましい。この場合、外層酸化物の大部分を確実に除去するとともに、内部酸化物の一部を剥離しやすい状態とし、最終酸洗工程後の Al / Si 系酸化物の残存量を好ましい範囲とすることができます。

#### 【 0 0 8 0 】

##### < 最終酸洗工程 >

最終酸洗工程 S 8 は、硝酸電解工程 S 7 後の鋼帯を硝酸とフロント酸との混合液などの酸洗液に浸漬する工程である。最終酸洗工程 S 8 では、硝酸電解工程 S 7 においてやや剥離した内部酸化物が除去される。これにより、鋼帯の表面に 93 μm<sup>2</sup> 当たり 10 個以上の Al / Si 系酸化物を確保しつつ、必要以上の Al / Si 系酸化物を除去し、明度を向上させることができる。

#### 【 0 0 8 1 】

上述したように、従来技術では、耐赤スケール性を向上させるための仕上げ工程として、研磨仕上げまたはめっき層の形成などの工程がさらに行われる。しかしながら、このような仕上げ工程は、当該仕上げ工程のために新たな装置を導入する必要があり、製造コスト

10

20

30

40

50

トが高くなるという問題がある。このような観点から、製造コストを上げずに、耐赤スケール性に優れたフェライト系ステンレス鋼を製造する製造方法が求められている。

【0082】

本実施形態に係る上記製造方法では、硝酸電解工程S7および最終酸洗工程S8において、酸洗工程で一般的に使用される装置を使用できるので、製造コストを上げずに、優れた耐赤スケール性を有するフェライト系ステンレス鋼を実現することができる。

【0083】

<排ガス用部品の製造方法>

本実施形態に係る排ガス用部品は、上述した本実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼を、公知の加工方法で所定の部品形状に加工することによって得られる。

10

【0084】

<実施例>

本発明の実施例について、以下に説明する。まず、下記の表1に示す成分を原料とし、上記製造方法の最終焼鈍工程S6までを全て同じ条件で行った後、表2に示す電解時間で硝酸電解工程S7を行い、その後、最終酸洗工程S8を行うことにより、フェライト系ステンレス鋼を製造した。

【0085】

本実施例では、表1に示される各ステンレス鋼の組成は、質量%で示されている。また、表1に示す各成分以外の残部は、Fe及び不純物である。また、表1中の下線は、本発明の比較例に係る各ステンレス鋼に含まれる各成分の範囲が、本発明の範囲外であることを示している。

20

【0086】

30

40

50

【表 1】

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Nb	Mo	Cu	Al	Ti	その他
A1	0.004	0.14	0.09	0.027	0.001	0.11	17.45	0.009	0.004	1.01	0.03	0.120	0.191	Ca:0.0004, Ga:0.09
A2	0.008	1.12	1.06	0.027	0.001	0.12	13.88	0.010	0.39	-	0.13	0.033	0.002	Hf:0.15
A3	0.009	0.23	0.98	0.027	0.002	0.15	18.34	0.008	0.65	2.05	0.19	0.019	0.010	Zr:0.02, Sb:0.03
A4	0.005	0.25	0.25	0.029	0.001	0.35	17.12	0.008	0.53	0.06	1.43	0.094	0.150	B:0.0008
A5	0.007	0.56	0.20	0.028	0.001	0.12	18.54	0.018	0.44	0.05	0.45	0.023	0.057	Co:0.01, Ta:0.1
A6	0.012	0.43	0.33	0.031	0.001	0.17	22.09	0.011	0.20	1.04	0.23	0.069	0.200	Sn:0.05, La:0.03, Ce:0.01
A7	0.008	0.38	0.88	0.025	0.001	0.08	17.12	0.009	0.47	1.99	1.52	0.021	-	W:1.3
A8	0.008	0.21	0.08	0.021	0.001	0.23	17.33	0.008	0.002	0.98	0.02	0.190	0.210	REM:0.06, Mg:0.003
A9	0.007	0.19	0.10	0.021	0.001	0.18	17.53	0.008	0.001	0.92	0.02	0.090	0.190	-
A10	0.006	0.35	0.34	0.026	0.001	0.19	17.22	0.009	0.410	0.01	0.05	0.150	0.003	V:0.35
B1	0.009	<u>0.04</u>	0.88	0.031	0.001	0.11	14.02	0.008	0.41	-	0.13	0.023	-	-
B2	0.007	0.42	0.33	0.028	0.002	0.23	<u>9.81</u>	0.009	0.43	-	0.11	0.021	0.150	-
B3	0.007	0.69	0.29	0.028	0.001	0.11	11.99	0.010	0.01	-	0.01	<u>0.001</u>	0.240	-

## 【0087】

表1に示すように、化学組成が本発明の範囲となるように作製したフェライト系ステンレス鋼を、鋼種A1～A10とした。また、化学組成が本発明の範囲外となるように作製したフェライト系ステンレス鋼を、鋼種B1～B3とした。

## 【0088】

表2は、鋼種A1～A10および鋼種B1～B3を用いて、鋼材No.1～46の鋼材を製造するために用いた条件および各鋼材の評価結果を示す表である。表2に示す各鋼材を製造するにあたり、用いた条件は以下のとおりである。

## 【0089】

- ・前処理工程 S 1 における溶解炉の雰囲気 真空
  - ・前処理工程 S 1 において製造されるスラブ片の質量 30 kg
  - ・前処理工程 S 1 におけるスラブ片の加熱温度 1230
  - ・前処理工程 S 1 におけるスラブ片の加熱時間 2 時間
  - ・熱間圧延工程 S 2 後の板厚 4 mm
  - ・焼鈍工程 S 3 実施せず
  - ・第 1 酸洗工程 S 4 で用いた酸洗液 硝弗酸液 ( 弗酸濃度 : 30 g / L および硝酸濃度 : 100 g / L の水溶液 )
  - ・第 1 酸洗工程 S 4 における液温 40 ~ 50
  - ・冷間圧延工程 S 5 後の板厚 1.5 mm
  - ・最終焼鈍工程 S 6 における焼鈍温度 900 ~ 1100 ( 合金組成に応じて変更 )
  - ・最終焼鈍工程 S 6 における焼鈍時間 60 秒
  - ・最終焼鈍工程 S 6 における焼鈍雰囲気 大気
  - ・硝酸電解工程 S 7 における硝酸濃度 150 g / L
  - ・硝酸電解工程 S 7 における液温 50 ~ 70
  - ・硝酸電解工程 S 7 における電流密度 150 mA / cm<sup>2</sup>
  - ・硝酸電解工程 S 7 における電解時間 30 ~ 180 秒 ( 表 2 に示す )
  - ・最終酸洗工程 S 8 で用いた酸洗液 硝弗酸液 ( 弗酸濃度 : 20 g / L および硝酸濃度 : 70 ~ 80 g / L の水溶液 )
  - ・最終酸洗工程 S 8 における液温 40 ~ 50
- 10
- 20
- 【 0090 】

【表 2】

鋼材 No	鋼種	電解時間 (秒)	Al/Si系酸化物の個数 (個/ $93\mu\text{m}^2$ )	酸化增量 (mg/cm <sup>2</sup> )	明度	式(2)
1	A1	30	48	0.01	39	35.2
2		60	21	0.01	70	28.9
3		120	19	0.01	77	27.5
4		180	1	4.23	86	8.7
5	A2	40	36	0.01	58	-
6		60	19	0.01	75	-
7		120	15	0.01	83	-
8		180	2	4.67	91	-
9	A3	40	28	0.01	46	-
10		60	16	0.01	69	-
11		120	12	0.01	72	-
12		180	1	3.77	81	-
13	A4	40	41	0.01	52	36.7
14		60	25	0.01	71	33.4
15		120	16	0.01	79	26.7
16		180	2	4.86	83	7.1
17	A5	40	29	0.01	55	-
18		60	19	0.01	68	-
19		120	14	0.01	73	-
20		180	3	4.23	85	-
21	A6	40	32	0.01	35	-
22		60	21	0.01	61	-
23		120	16	0.01	73	-
24		180	4	0.01	79	-
25	A7	40	29	0.01	43	-
26		60	18	0.01	64	-
27		120	13	0.01	73	-
28		180	2	4.43	80	-
29	A8	60	22	0.01	61	-
30		120	18	0.01	67	-
31		180	5	0.96	73	-
32	A9	40	27	0.01	41	29.2
33		60	20	0.01	68	27.8
34		180	2	3.55	80	8.8
35	A10	60	25	0.01	68	-
36		120	19	0.01	70	-
37	B1	60	9	4.09	78	11.8
38		120	6	4.67	83	8.1
39		180	0	4.12	90	9.5
40	B2	60	8	5.23	80	-
41		120	2	5.32	89	-
42		180	0	5.08	91	-
43	B3	40	24	4.98	50	-
44		60	20	4.88	55	-
45		120	5	4.77	73	-
46		180	1	4.67	86	-

## 【0091】

鋼材 No. 1 ~ 46 について、以下に詳述する方法により、Al / Si 系酸化物の個数を測定した。測定結果を表 2 に示す。

## 【0092】

< Al / Si 系酸化物の個数 >

下記の通り、鋼材の表面における Al / Si 系酸化物の個数を測定した。まず、走査電子顕微鏡 (SEM) SU5000 ((株)日立ハイテクノロジーズ製) を用い、倍率 1 万倍にて鋼材の表面の SEM 写真を撮影した。1 視野の寸法は、縦 8.34  $\mu\text{m}$  × 横 11.2  $\mu\text{m}$  であり、1 視野の面積は、93  $\mu\text{m}^2$  であった。また、酸化物の組成について、電

10

20

30

40

50

子顕微鏡用エネルギー分散型元素分析装置（Energy dispersive X-ray spectroscopy：EDS）（株式会社堀場製作所製）を用い、加速電圧15kV、分析時間60秒で元素分析を行った。

#### 【0093】

撮影したSEM写真を画像解析ソフト「Photoshop（登録商標）」（アドビ株式会社製）により画像解析することにより、AlまたはSiを5質量%以上含有し、かつ径Dが0.1μm以上2.0μm以下である酸化物の個数、すなわちAl/Si系酸化物の個数を算出した。

#### 【0094】

また、上述した方法で不動態被膜の厚みを測定した。表には示さないが、不動態被膜の厚みは、2.0～8.0nmであった。

10

#### 【0095】

図2A、図2Bは、上記の方法で撮影したSEM写真の例を示す。図2Aに示すように、発明例である鋼材No.6の表面に存在するAl/Si系酸化物の個数は、1視野に10個以上であった。これに対し、図2Bに示すように、比較例である鋼材No.8の表面に存在するAl/Si系酸化物の個数は、1視野に10個未満であった。鋼材No.6のSEM写真では、1視野に酸化物が30個以上存在するように見える。しかしながら、AlまたはSiを5質量%以上含有し、かつ径Dが0.1μm以上2.0μm以下である酸化物、すなわちAl/Si系酸化物の個数は、1視野に19個であった。

#### 【0096】

表2に示すように、鋼種A1～A10であり、電解時間が30秒～120秒であった鋼材No.1～3、5～7、9～11、13～15、17～19、21～23、25～27、29～30、32～33、35、36は、径Dが0.1μm以上2.0μm以下であるAl/Si系酸化物の個数が93μm<sup>2</sup>当たり10個以上であった。

20

一方、鋼種A1～A9であっても、電解時間が180秒であった鋼材No.4、8、12、16、20、24、28、31および34は、Al/Si系酸化物の個数が93μm<sup>2</sup>当たり10個未満であった。

#### 【0097】

一方、鋼種B1またはB2では、鋼材No.37～42のいずれにおいても、Al/Si系酸化物の個数が93μm<sup>2</sup>当たり10個未満であった。

30

#### 【0098】

鋼種B3では、電解時間が40～60秒であった鋼材No.43および44は、Al/Si系酸化物の個数が93μm<sup>2</sup>当たり10個以上であったが、鋼種B3であり、電解時間が120～180秒であった鋼材No.45および46は、Al/Si系酸化物の個数が93μm<sup>2</sup>当たり10個未満であった。

#### 【0099】

<酸化增量（耐赤スケール性評価）>

また、鋼材No.1～46について、耐赤スケール性を評価するため、JIS Z 2281：1993（金属材料の高温連続酸化試験方法）に準拠し、下記の通り、鋼材の酸化增量を測定した。

40

まず、各鋼材から、20mm×25mmの試験片を切り出した。この試験片を、石油系燃料を燃焼させた状況を想定し、水蒸気濃度10vol%の大気環境中で、当該試験片を600℃で100時間連続加熱した。酸化增量は、試験前後の質量変化より算出した。

耐赤スケール性評価の判断基準として、酸化增量が0.20mg/cm<sup>2</sup>以下であれば、耐赤スケール性に優れると判断した。

#### 【0100】

表2に示すように、鋼種A1～A10で、Al/Si系酸化物の個数が93μm<sup>2</sup>当たり10個以上であった鋼材No.1～3、5～7、9～11、13～15、17～19、21～23、25～27、29～30、32～33、35、36は、酸化增量が0.20mg/cm<sup>2</sup>以下であった。したがって、これらの鋼材では、耐赤スケール性が良好であ

50

ることが示された。

#### 【0101】

一方、鋼種 A 1 ~ A 9 であっても、A 1 / Si 系酸化物の個数が  $93 \mu\text{m}^2$  当たり 10 個未満であった鋼材 No. 4、8、12、16、20、24、28、31 および 34 は、酸化增量が  $0.20 \text{mg/cm}^2$  を超えた。したがって、これらの鋼材では、耐赤スケール性が低いことが示された。

#### 【0102】

また、鋼種 B 1 または B 2 であり、A 1 / Si 系酸化物の個数が  $93 \mu\text{m}^2$  当たり 10 個未満であった鋼材 No. 37 ~ 42 は、酸化增量が  $0.20 \text{mg/cm}^2$  を超えた。したがって、これらの鋼材では、耐赤スケール性が低いことが示された。 10

#### 【0103】

鋼種 B 3 では、A 1 / Si 系酸化物の個数によらず、全ての鋼材 No. 43 ~ 46 で酸化增量が  $0.20 \text{mg/cm}^2$  を超えた。したがって、これらの鋼材では、耐赤スケール性が低いことが示された。鋼種 B 3 では、A 1 含有量が 0.001 質量% と低いため、A 1 / Si 系酸化物の個数が 10 個以上であっても、耐赤スケール性が低かったと推測される。

#### 【0104】

##### <長時間試験後の表面形態>

長時間試験後の表面の酸化物形態を評価するため、前述の酸化增量（耐赤スケール性評価）を評価した試験片の内、鋼材 No. 1 ~ 4、13 ~ 16、32 ~ 34 および 37 ~ 39 について、グロー放電発行分光分析装置（Glow Discharge Spectroscopy : GDS）（HORIBA 製 GD-Profiler 2）を用い、試験片の任意の箇所の Cr、Si、Al 含有量を測定した。分析領域は 4 mm とし、表面から深さ  $1.0 \mu\text{m}$  までを  $2.5 \text{nm}$  ピッチで測定した。 20

分析元素は、任意の箇所を各鋼に含有する C および N 以外のすべての元素を選択し測定した。

その他 GDS 測定条件は、以下の通りとした。

ガス置換時間： 200 秒、

予備スパッタ時間： 30 秒、

バックグラウンド： 5 秒、

深さ：  $1.01 \mu\text{m}$ 、

圧力： 600 Pa、

出力： 35 W、

実効値： 8.75 W、

モジュール： 8 V、

フェーズ： 4 V、

周波数： 100 Hz デューティサイクル： 0.25。

測定後は、深さ  $1.0 \mu\text{m}$  までの Cr、Al および Si がそれぞれピークを示した位置でのそれぞれの含有量を式(2)に代入して計算し、満足するか確認した。表中には、式(2)の左辺 ( $[Cr] + [Si] + [Al]$ ) の値を示す。 30

#### 【0105】

表 2 に示すように、酸化增量が  $0.20 \text{mg/cm}^2$  以下であり、耐赤スケール性が高かった No. 1 ~ 3、13 ~ 15 および 32 ~ 33 は、式(2)を満足していた。

一方、酸化增量は酸化增量が  $0.20 \text{mg/cm}^2$  超となり、耐赤スケール性が低かった No. 4、16、34 および 37 ~ 39 は、式(2)を満足してしなかった。 40

#### 【0106】

##### <明度>

鋼材の意匠性を評価するため、下記の要領で、鋼材 No. 1 ~ 46 の表面における明度を測定した。

分光測色計（型号：CM-700d、コニカミノルタ製）を用い、室温 23 にて白色

校正を行った後、同温度で鋼材の表面における明度  $L^*$  を測定した。評価の判断基準として、明度  $L^*$  が 60 以上を意匠性に優れると判断した。

【0107】

表2に示すように、鋼種 A1 ~ A10 で、電解時間が 60 秒 ~ 180 秒であった鋼材 N<sub>0.2~4</sub>、N<sub>6~8</sub>、N<sub>10~12</sub>、N<sub>14~16</sub>、N<sub>18~20</sub>、N<sub>22~24</sub>、N<sub>26~28</sub>、N<sub>29~31</sub> および N<sub>33~34</sub> は、明度  $L^*$  が 60 以上であった。したがって、これらの鋼材では、意匠性が良好であることが示された。

【0108】

一方、鋼種 A1 ~ A9 で、電解時間が 30 ~ 40 秒であった鋼材 N<sub>0.1</sub>、N<sub>5</sub>、N<sub>9</sub>、N<sub>13</sub>、N<sub>17</sub>、N<sub>21</sub>、N<sub>25</sub>、および N<sub>32</sub> は、明度  $L^*$  が 60 未満であった。

10

【0109】

(付記事項)

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

20

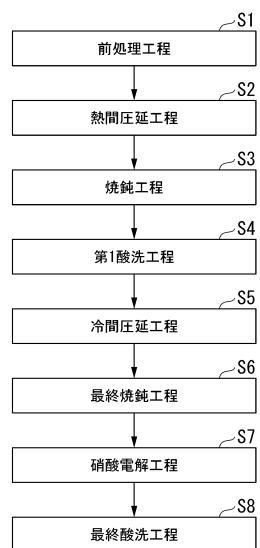
30

40

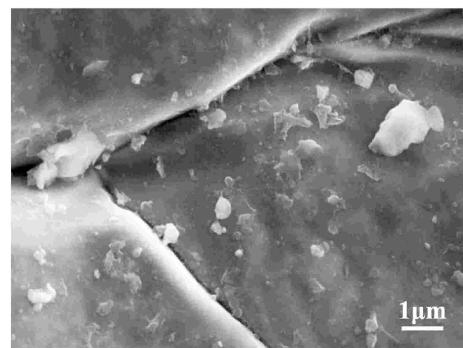
50

【図面】

【図 1】

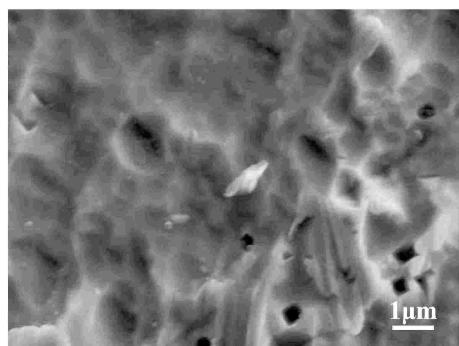


【図 2 A】



10

【図 2 B】



20

30

40

50

---

フロントページの続き

(74)代理人 100207686  
弁理士 飯田 恒宏

(74)代理人 100224812  
弁理士 井口 翔太

(72)発明者 藤村 佳幸  
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 日鉄ステンレス株式会社内

(72)発明者 濱田 尊仁  
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 日鉄ステンレス株式会社内

審査官 隅川 佳星

(56)参考文献 特開平11-050202 (JP, A)  
特開2009-035755 (JP, A)  
特開2012-112025 (JP, A)  
特開2016-030854 (JP, A)  
特開2017-088977 (JP, A)  
特開2019-173075 (JP, A)  
国際公開第2014/157341 (WO, A1)  
韓国公開特許第10-2019-0077667 (KR, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C21D 9/46  
C22C 38/00 - 38/60  
C23G 1/00 - 5/06  
C25F 1/06