

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月11日(11.01.2018)



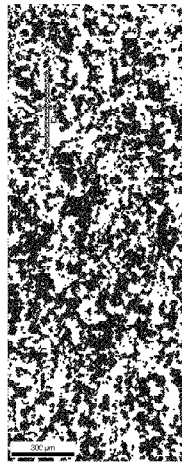
(10) 国際公開番号
WO 2018/008658 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) *C22C 38/60* (2006.01)
C21D 1/76 (2006.01) *H01M 8/12* (2016.01)
C21D 9/46 (2006.01) *H01M 8/0202* (2016.01)
C22C 38/28 (2006.01)
- (71) 出願人: 新日鐵住金ステンレス株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/024557
- (72) 発明者: 秦野 正治 (HATANO, Masaharu); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 新日鐵住金ステンレス株式会社内 Tokyo (JP). 池上 修 (IKEGAMI, Osamu); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 新日鐵住金ステンレス株式会社内 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2017年7月4日(04.07.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2016-132585 2016年7月4日(04.07.2016) JP
 特願 2016-220579 2016年11月11日(11.11.2016) JP
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5

(54) Title: FERRITIC STAINLESS STEEL, STEEL SHEET THEREOF, AND METHODS FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: フェライト系ステンレス鋼と、その鋼板及びそれらの製造方法

図1



AA [111]±15°方位粒の結晶方位マップ
 BB 板厚中心部における板面に平行な面 DD
 CC 黒い領域: [111]±15°方位粒 面積率: 49.3%
 EE 白抜き領域: [111]±15°を除く方位粒 L/d: 3.3

AA Crystal orientation map of grains in {111}±15° orientation
 BB Plane parallel to sheet plane at central portion of sheet thickness
 CC Black regions: Grains in {111}±15° orientation
 DD Percentage of area occupied: 49.3%
 EE Open regions: Grains in orientations except for {111}±15° orientation

(57) Abstract: Provided are: a ferritic stainless steel which has both creep resistance and electrical conductivity in an oxide coating film in a high-temperature and oxidizing environment for a long period of time without the need to add a rare-earth element or an alloy element; and a ferritic stainless steel sheet which has both creep resistance and workability. The ferritic stainless steel is characterized by containing, in mass%, 0.03% or less of C, 1% or less of Si, 1% or less of Mn, 0.045% or less of P, 0.003% or less of S, 20-25% of Cr, 0.3-2% of Mo, 0.04% or less of N, 0.5% or less of Al, 0.2%



WO 2018/008658 A1

番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許
法律事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

or less of V, and 0.001-0.5% of Nb and/or 0.001-0.5% of Ti, the balance being Fe and incidental impurities.

(57) 要約: 希土類元素や合金元素の添加に依存することなく、長期の高温酸化環境下において、酸化皮膜の電気導電性と耐クリープ強さを兼備したフェライト系ステンレス鋼と、耐クリープ強さと加工性を兼備したフェライト系ステンレス鋼板を提供する。質量%にて、C: 0.03%以下、Si: 1%以下、Mn: 1%以下、P: 0.045%以下、S: 0.003%以下、Cr: 20~25%、Mo: 0.3~2%、N: 0.04%以下、Al: 0.5%以下、V: 0.2%以下を有し、Nb: 0.001~0.5%及び/又はTi: 0.001~0.5%を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とするフェライト系ステンレス鋼。

明 細 書

発明の名称：

フェライト系ステンレス鋼と、その鋼板及びそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、長期の高温酸化環境において電気伝導性に優れた酸化皮膜を持続するとともに、材料損傷を抑止した耐クリープ強さを兼備したフェライト系ステンレス鋼およびその製造方法に関する。また、本発明は、高温環境の材料損傷を抑止した耐クリープ強さと加工性を兼備したフェライト系ステンレス鋼板およびその製造方法に関する。本発明は、特に、固体酸化物型燃料電池のセパレーターおよびその周辺の高温部材に好適である。

背景技術

[0002] 近年、石油を代表とする化石燃料の枯渇化、CO₂排出による地球温暖化現象等の問題から、従来の発電システムに替わる新しいシステムの普及が加速している。その1つとして、分散電源、自動車の動力源としても実用的価値が高い「燃料電池」が注目されている。燃料電池にはいくつかの種類があるが、その中でも固体酸化物型燃料電池（以下、SOFC）はエネルギー効率がが高く、将来の普及拡大が有望視されている。

[0003] SOFCの作動温度は、近年、固体電解質膜の改良により600～900℃で作動するSOFCシステムが主流となっている。この温度域になると、高価で加工性の悪いセラミックスから安価で加工性の良好な金属材料の適用が検討されている。

[0004] 金属材料に求められる特性は、先ず、600～900℃の温度域で優れた「耐酸化性」を有していること、次に、セラミックス系の固体酸化物と同等の「熱膨張係数」を有することが求められる。また、これらの基本的特性に加えて、前記金属材料は、高温での発電効率にセラミックス系固体酸化物と密着した状態において良好な「電気伝導性」を呈することが要求されている。ただし、普及拡大の視点からは、酸化環境の長期使用においてCr系酸化

皮膜の電気伝導性を損なわない汎用性の高い金属材料の適用が課題となっている。

[0005] 特許文献1～5において、上述した耐酸化性と熱膨張係数を兼備したフェライト系ステンレス鋼が開示されている。特許文献1～3には、Y, REM (希土類元素), Zrのグループから選ばれる1種または2種以上を含むことを特徴とする高Crタイプのフェライト系ステンレス鋼が開示されている。これら文献記載の発明は、鋼表面にCr系酸化皮膜を形成させ、(Y, REM, Zr)の添加によりCr系酸化皮膜の耐酸化性と電気伝導性を改善している。

[0006] 他方、特許文献4、5、7では、高価な希土類元素の添加に頼らず、耐酸化性を損なわず電気伝導性を付与した高Crタイプのフェライト系ステンレス鋼も開示されている。特許文献4、7には、いずれも(Y, REM, Zr)等の希土類元素を必須とせず、導電性の高いCuの添加を特徴としている。更に、特許文献7は、導電性の視点から、Al: 0.03～5%、Ti+Nb: 0.1～3%として、Alが濃化した酸化皮膜を形成させる予備酸化を施している。また、特許文献5は、Mo: 0.5～2%を必須添加とし、Si: 0.15%以下、Mn: 0.3～1%、Al: 1%以下で $2.5 < Mn / (Si + Al) < 8.0$ となるように成分調整することを特徴としている。

[0007] 前記した通り、従来、SOFC用金属材料としては、高Crタイプのフェライト系ステンレス鋼において、(1)高価な希土類元素(Y, REM, Zr等)の添加、(2)Cu及び/又はWの添加、或いはNb、Ti、Mn、Si、Al等の成分調整により耐酸化性と電気伝導性の改善を図っている。前者のステンレス鋼は、SOFC普及拡大の視点から汎用性とコスト低減に大きな課題がある。後者のステンレス鋼は、長期の高温酸化環境において、電気伝導性の耐久性について不明である。

[0008] また、近年、エネルギー効率の高いSOFCシステムは、家庭用(0.75kw)から業務用(3～5kw)への展開・普及が期待されている。SO

F Cのセパレーターおよびその周辺部材はホットモジュールと呼ばれる一体化された構造体を有し、500～800℃の温度域で連続運転される。

[0009] これらSOFCシステムの耐久・実証試験において、これら部位に希土類元素を添加しない高Crタイプのフェライト系ステンレス鋼を使用した場合、前記した電気伝導性の耐久性が問題となる場合もある。特許文献4、5、7に開示された高Crタイプのフェライト系ステンレス鋼は、長期の高温酸化環境において酸化皮膜の電気伝導性に加えて、耐クリープ強さを兼備することが求められる。

[0010] また、家庭用から業務用として発電システムを大型化したSOFCシステムの耐久・実証試験において、前記した高Crフェライト系ステンレス鋼を使用した場合、高温運転中のクリープ変形、特に構造体としての耐久性向上の視点から700℃～750℃付近の1%程度の僅かな変形を抑止することが新たな課題として浮上した。

[0011] 更に、システムの軽量化を指向していくには、複数のセルが積み重なってセルスタックを構成する発電部の軽量化が課題となる。その場合、セパレーター材として使用されるフェライト系ステンレス鋼板の薄肉化が求められる。そのような観点から、フェライト系ステンレス鋼の素材としては、クリープ強さの向上に加えて加工性を確保することも重要になる。ここで、セパレーターには、曲げや絞り及び張り出し加工を伴ってガス流路を成形する加工性が求められる。

[0012] 特許文献6には、C：0.02%以下、Si：2%以下、Mn：1.5%以下、N：0.03%以下、Cr：10～30%、TiおよびNbの1種以上：合計で(C+N)～0.8%、Al：0.1%以下を含むフェライト系ステンレス鋼板において集合組織を制御して面内異方性やリジングの低減による加工性の改善が開示されている。これら実施例は20%未満のCr量に限定されていることに加えて、前記したような高温でのクリープ強さについては全く不明である。

[0013] 特許文献8には、不動態被膜が大気によって容易に生成される脂質を有す

る金属材料の表面の粗さ曲線の局部山頂の平均間隔が $0.3\mu\text{m}$ 以下である通電部材用金属材料が開示されている。前記金属材料は、耐食性が良好であると同時に、電気伝導性に優れることを特徴としている。

[0014] また、特許文献9には、板厚中心における板面法線に垂直な面において、 $\{111\}$ 方位コロニーの板幅方向の大きさが $100\sim 1000\mu\text{m}$ で、かつ該コロニーの板幅全体に占める割合が $30\sim 95\%$ であるフェライト系ステンレス鋼板が開示されている。前記ステンレス鋼板は、耐リジグ性（すなわち、冷間圧延後の表面品質）及びプレス加工性に優れることを特徴としている。

[0015] また、特許文献10には、Mn量と(Si+Al)量の関係を規定することによって、目標とする酸化皮膜の電気伝導性と密着性が向上したフェライト系ステンレス鋼が開示されている。

[0016] また、特許文献11には、B、Mg、Caの微量添加ならびにSnとの複合添加により、耐クリープ強さと改質ガスの耐酸化性を兼備できるフェライト系ステンレス鋼が開示されている。特許文献11に開示されたフェライト系ステンレス鋼は、 750°C 、初期応力 15MPa において、 1% のクリープ歪に到達する時間が 50h 以上であることを特徴とする。

[0017] 特許文献12には、Cr酸化物層と母材との間に、Nb酸化物、Ti酸化物及びAl酸化物が混在する厚さ $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の酸化物層が存在しているフェライト系ステンレス鋼が開示されている。特許文献12に開示されたフェライト系ステンレス鋼は、高温の電気伝導性と耐酸化性に優れることを特徴としている。

[0018] 特許文献13には、優れた耐酸化性と経済性を兼備した燃料改質器用フェライト系ステンレス鋼が開示されている。特許文献13に開示された前記フェライト系ステンレス鋼は、改質ガス環境下において、Si、Mn、Nb量を最適化し、V、B、Mgの微量を添加し、Al、Tiの添加量を調整することにより、希土類元素や多量のNi添加に頼ることなく、Cr系酸化皮膜の耐久性が向上されていることを特徴としている。

[0019] しかしながら、特許文献8～10、12及び13に開示されたフェライト

系ステンレス鋼は、クリープ強さと加工性の向上を目的とするものではない。尚、特許文献11に開示されたフェライト系ステンレス鋼は耐クリープ強さと改質ガスの耐酸化性が向上されているが、電気伝導性の向上を目的とするものではない。

先行技術文献

特許文献

- [0020] 特許文献1：特許第4310723号公報
特許文献2：特許第4737600号公報
特許文献3：特許第4385328号公報
特許文献4：特許第4675066号公報
特許文献5：特許第5716054号公報
特許文献6：特許第4166657号公報
特許文献7：特許第5377613号公報
特許文献8：特開2010-280989号公報
特許文献9：特開平9-263900号公報
特許文献10：WO2015/108072号公報
特許文献11：特許第6053994号公報
特許文献12：特開2011-179063号公報
特許文献13：WO2015/064739号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0021] 前述したように、SOFC用金属材料としては、高Crタイプのフェライト系ステンレス鋼において、(1)高価な希土類元素(Y, REM, Zr等)の添加、(2)Cu及び/又はWの添加、あるいはNb、Ti、Mn、Si、Al等の成分調整により耐酸化性と電気伝導性の向上を図っている。また、SOFCシステムの普及には、素材となるフェライト系ステンレス鋼の耐クリープ強さと加工性が重要な課題である。

[0022] しかし、従来技術では、20%以上のCr量を含む高Crフェライト系ステンレス鋼において、加工性に加えてクリープ強さを考慮した集合組織の制御については明らかにされていない。

[0023] 以上に述べた通り、SOFC発電システムの大型化に配慮した耐久性と軽量化の対策として、新たな課題として浮上したクリープ強さと加工性を実現した高Crタイプのフェライト系ステンレス鋼板については未だ出現していないのが現状である。

[0024] 本発明は、上述した課題を解消すべく案出されたものであり、希土類元素や合金元素の添加に依存することなく、長期の高温酸化環境下において、酸化皮膜の電気導電性と耐クリープ強さを兼備したフェライト系ステンレス鋼と、耐クリープ強さと加工性を兼備したフェライト系ステンレス鋼板を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0025] (1) 質量%にて、C：0.03%以下、Si：1%以下、Mn：1%以下、P：0.045%以下、S：0.003%以下、Cr：20~25%、Mo：0.3~2%、N：0.04%以下、Al：0.5%以下、V：0.2%以下を有し、Nb：0.001~0.5%及び/又はTi：0.001~0.5%を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とするフェライト系ステンレス鋼。

(2) 前記鋼が、さらに質量%にて、Sn：0.3%以下、Sb：0.3%以下、Ni：1%以下、Cu：1%以下、W：1%以下、Co：1%以下、B：0.010%以下、Ga：0.010%以下、Mg：0.010%以下、Ca：0.010%以下、Zr：0.1%以下、Y：0.1%以下、REM：0.1%以下、Ta：0.1%以下の1種または2種以上含有していることを特徴とする(1)に記載のフェライト系ステンレス鋼。

(3) 更に下記(a)及び(b)の両方の条件を満たすか、又は(b)の条件を満たすことを特徴とする(1)または(2)に記載のフェライト系ステンレス鋼。

(a) B : 0.0050%以下、Ga : 0.010%以下、Mg : 0.010%以下、Ca : 0.010%以下の1種または2種以上を満たす範囲で含有し、且つ式(1)を満足すること。

$$10(B + Ga) + Mg + Ca > 0.010 \dots \text{式(1)}$$

(b) 下記式(2)および(3)を満足すること。

$$Si / (Mn + Al + V) < 0.35 \dots \text{式(2)}$$

$$0.40 < Al / (Si + Mn + V) < 3.00 \dots \text{式(3)}$$

但し、式(1)～(3)中、B、Ga、Mg、Ca、Si、Mn、Al、Vはそれぞれの元素の含有量(質量%)を意味し、対応する元素が含まれていない場合には、0を代入する。

(4) 20℃における重量絶対湿度が約2.3%になるように加湿された空气中、850℃にて100時間保持した後で室温へ冷却したとき、その表面に原子%比率でCr \geq 50%の厚さが2.0 μ m未満である酸化皮膜が形成され、かつ酸化皮膜中の最大Si濃度が原子%比率で2%未満になることを特徴とする(1)～(3)に記載のフェライト系ステンレス鋼。

(5) 原子%比率でCr \geq 50%の厚さが2.0 μ m未満である酸化皮膜が形成されており、かつ酸化皮膜中の最大Si濃度が原子%比率で2%未満であることを特徴とする(1)～(3)に記載のフェライト系ステンレス鋼。

(6) 700℃、初期応力20MPaにおいて、1%のクリープ歪に到達する時間が2500時間以上であることを特徴とする(1)～(3)に記載のフェライト系ステンレス鋼。

(7) 固体酸化物型燃料電池に用いられることを特徴とする(1)～(6)のうちいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

(8) 板厚中心部の集合組織が下記の(a)および(b)を満たすことを特徴とする(1)～(3)のうちいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼板。

(a) 板厚中心部における鋼板表面に平行な面の法線方向と{111}面方位との角度差が15°以内である{111} \pm 15°方位粒の面積率が30%

超60%未満

(b) (a) で定義した $\{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒を除く方位粒の形状が下記式を満足する。

1. $5 < L/d < 8$; 但し、Lは $\{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒の圧延方向の平均長さ (μm)、dは $\{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒の圧延垂直方向の平均長さ (μm) とする。

(9) 前記鋼の集合組織が、さらに下記の (c) を満たすことを特徴とする (8) に記載のフェライト系ステンレス鋼板。

(c) 前記板厚中心部における鋼板表面に平行な面の法線方向と $\{001\}$ 面方位との角度差が 10° 以内である $\{001\} \pm 10^\circ$ 方位粒の面積率が10%未満である。

(10) 750°C 、初期応力15MPaにおいて、1%のクリープ歪に到達する時間が1000時間以上であることを特徴とする (8) 又は (9) に記載の耐熱性と加工性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

(11) 固体酸化物型燃料電池に用いられることを特徴とする (8) ~ (10) のうちいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼板。

(12) (1) ~ (3) のうちいずれかに記載の組成を有するステンレス鋼を、冷間圧延前において $T_r - 100 < T < T_r$ の範囲で熱処理を行い、その後冷間圧延と 1100°C 以下の熱処理を繰り返し、仕上げの熱処理は 1000°C 以上とすることを特徴とする耐熱性と加工性に優れたフェライト系ステンレス鋼材の製造方法。

T_r ($^\circ\text{C}$) : 鋼の再結晶温度、T : 冷間圧延前の熱処理温度

発明の効果

[0026] 本発明によれば、希土類元素の添加に頼ることなく、長期の高温酸化環境下において、酸化皮膜の電気導電性と耐クリープ強さを兼備したフェライト系ステンレス鋼と、耐クリープ強さと加工性を兼備したフェライト系ステンレス鋼板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]板厚中心部における鋼板表面に平行な面の法線方向と $\{111\}$ 面方位との角度差が 15° 以内である $\{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒及び前記 $\{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒を除く方位粒の結晶方位マップであって、EBSD方位解析システムを用いて作成されたものである。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明者らは、前記した課題を解決するために、長期の高温酸化環境下において求められる電気導電性ならびに $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 付近で生じる 1% 程度の僅かな変形を抑止する耐クリープ強さと加工性を兼備するフェライト系ステンレス鋼について鋭意実験と検討を重ね、本発明を完成させた。以下に本発明で得られた知見について説明する。

[0029] [板厚中央部における板面に平行な集合組織の作用効果に関する知見]

(a) 通常、SOFCシステムは、発電部の高温域において $700 \sim 750^\circ\text{C}$ で連続運転される場合が多い。セルスタックの大型化とセパレーターの薄肉化に伴って、高温運転中で課題となる僅かな変形を抑止するには、材料の高温強度やクリープ破断寿命そのものを上昇させるよりも、 750°C 付近の定荷重下で生じる 1% までのクリープ歪に到達する時間を遅延させることが極めて効果的である。

[0030] (b) 前記したクリープ強さは、固溶・析出強化に寄与する Nb、Cu 等の合金添加に頼ることなく、板厚中心部における鋼板表面に平行な面の集合組織で存在する $\{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒の面積率とそれを除く方位粒の形状比を制御することにより著しく向上するという新規な知見を見出した。尚、本発明において、「板厚中心部」とは、鋼板の板厚 t の中心、すなわち、 $(1/2)t$ の位置を含む領域であり、好ましくは鋼板の板厚 t の中心から当該鋼板の両側の面方向に $1/8t$ の厚さの領域をいう。また、「 $\{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒」とは、板厚中心部における鋼板表面に平行な面の法線方向と $\{111\}$ 面方位との角度差が 15° 以内である結晶方位を持つ結晶粒をいう。このような耐クリープ強さに及ぼす集合組織の影響については未だ不明な点はあるものの、電子線後方散乱回折法（以下、EBSD）の解析結果に基づい

て耐クリープ強さの向上機構については次のように推察している。

[0031] (c) $\{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒とそれ以外の結晶方位を有する結晶粒（以下、特定の結晶方位を有する結晶粒を単に「方位粒」という。）の2者に識別した場合、前者は加工性の向上に効果的な方位粒であるものの、耐クリープ強さを高めるには後者の方位粒が有効に作用する。前者の方位粒と後者の方位粒とをクリープ温度域におけるEBSDによる結晶方位マップで比較した結果、後者の方位粒は、前者の方位粒と比較して、結晶粒内の方位差が結晶粒界（小角粒界）として認識されない範囲内（すなわち、 1° 以上 5° 未満の範囲）で大きくなることを見出した。そのため、クリープ温度域において、後者の方位粒は、前者の方位粒よりも転位密度の上昇に伴う内部応力の増加に寄与する。

[0032] 更に、後者の方位粒を圧延方向に伸びた形状比とすることで、前記した作用が顕在化するとともに結晶粒界のすべりを遅延させる。つまり、1%までのクリープ歪に至る時間を遅延するには、結晶粒内の転位密度の上昇により内部応力を高めるとともに結晶粒界のすべりを遅延させることが有効に作用する。

[0033] そのような視点において、前者の方位粒の面積率は加工性と耐クリープ強さを両立する範囲とし、後者の方位粒において圧延垂直方向に対する圧延方向の形状比を上昇させることが極めて有効である。ここで、後者の方位粒は、鋼の再結晶が遅延する板厚中心部でその生成量が最も多く、上述の形状比とあわせて板厚中心部の集合組織を制御することが耐クリープ強さの向上と加工性の両立に寄与する。

[0034] (d) また、加工性は、素材の薄肉化により圧延方向から 45° 及び 90° 方向の伸びが低下し易くなる。このような延性低下を抑制することは、前記したセパレーター形状への加工性を担保する。素材の延性低下は、(c) で述べた後者の方位粒のうち、 $\{001\} \pm 10^\circ$ 方位粒の面積率を低減することで抑制することができる。ここで、「 $\{001\}$ 方位粒」とは、前記板厚中心部における板面に平行な面の法線方向と $\{001\}$ 面方位との角度差が

10°以内である結晶方位を持つ結晶粒をいう。

[0035] (f) 前記した集合組織の制御は、鋼の再結晶温度よりも低い温度で熱処理を行い、その後冷間圧延と1100°C以下の熱処理を繰り返して、仕上げ熱処理は1000°C以上として再結晶組織を得ることが好ましい。

[0036] (g) 更に、前記した集合組織の制御はNbやTiの添加量を調整して、微量元素であるB、Ga、Mg、Caが(c)で述べた後者の方位粒の残留と形状比に対して有効に作用することも分かった。

[0037] 上述したように、高Crタイプのフェライト系ステンレス鋼において、SOFセパレーターに好適な耐クリープ強さと加工性の両立は、合金元素の添加に依ることなく、板厚中心部における鋼板表面に平行な面の集合組織の結晶方位を制御することにより達成できるという全く新規な知見を獲得した。本発明は、上述した検討結果に基づいて完成されたものである。

[0038] [Al添加、微量元素B、Ga、Mg、Caの添加ならびにMn、V、Al、Siの成分調整の作用効果に関する知見]

更に、本発明者らは、前記した課題を解決するために、長期の高温酸化環境下において求められる電気導電性ならびに700°C付近で生じる1%程度の僅かな変形を抑止する耐クリープ強さを兼備するフェライト系ステンレス鋼について鋭意実験と検討を重ね、以下の知見を得た。

[0039] (a) 通常、金属セパレーターの電気伝導性は、750°C付近のSOF作動温度で10万時間に及ぶ電気伝導性を加速条件で間接的に評価されることが多い。このような長期運転中の金属セパレーターで課題となる電気導電性の低下を抑制するには、加速条件として加湿された空気(20°Cにおける重量絶対湿度が約2.3%)中の850°Cで形成するCr系酸化皮膜においてOを含む原子%比率でCr \geq 50%の厚さならびに酸化皮膜中へのSiの混入を低減することが極めて有効である。

[0040] (b) 上述したCr系酸化皮膜の改質は、必ずしも希土類元素の添加によらず、Al、B、Ga、Mg、Caの微量添加により著しく向上することを見出した。更に、脱酸剤およびクロム原料から混入するMn、Vを低下し、A

I と S i の添加量を調整することが効果的である全く新規な知見が得られた。このような酸化皮膜の改質作用については未だ不明な点も多いが、実験事実に基づいて以下に述べるような作用機構を推察している。

[0041] (c) 微量の A l 添加は、C r 系酸化皮膜と地鉄界面の酸素ポテンシャルを低下させて S i の酸化皮膜中への混入を低減する。更に、B、G a、M g、C a は、C、N、S、O と結合して化合物を形成して鋼の清浄度を向上させて C r 系酸化皮膜の保護性を高める。ここで、B は粒界偏析して過度な C r の粒界拡散を抑制して C r 系酸化皮膜の成長を遅延させる作用もある。加えて、M n、V を低下して適量の A l を添加することは、C r 系酸化皮膜の蒸気圧（揮発性）を低減させて C r 系酸化皮膜の欠陥生成や成長を抑制させる効果大きい。

[0042] (d) また、高温運転中の構造体で課題となる僅かな変形を抑止するには、材料の高温強度やクリープ破断寿命そのものを上昇させるよりも、700℃付近の定荷重下で生じる1%までのクリープ歪に到達する時間を遅延させることが極めて効果的である。

[0043] (e) 前記したクリープ強さは、固溶・析出強化に寄与する N b、C u 等の添加によらず、上述した微量元素の添加により著しく向上することを見出した。特に、B や G a は、1%までの初期のクリープ歪に至る時間を大幅に遅延させる作用を持つ。これら微量元素は、偏析により結晶粒界のすべりを遅延させるとともに、結晶粒内において転位密度の上昇に伴う内部応力を高める作用がある。

[0044] (f) 前記した B、G a の作用効果は、M g と C a の複合添加ならびに S n や S b の微量添加により重畳する。

[0045] (g) 前記した電気伝導性や耐クリープ強さを高める作用効果は、鋼の再結晶温度よりも低い温度で、冷間圧延前に熱延鋼板に対して熱処理を行い、その後冷間圧延と1050℃以下の熱処理を繰り返して再結晶組織を得ることが有効であることも分かった。

[0046] 上述したように、高C rタイプのフェライト系ステンレス鋼において、長

期の高温酸化環境下での電気伝導性と1%までの耐クリープ強さを向上させるといふ新たな特性は、微量のAl添加、微量元素B、Ga、Mg、Caの添加ならびにMn、V、Al、Siの成分調整により達成できるという全く新規な知見を獲得した。前記(1)～(5)の本発明は、上述した検討結果に基づいて完成されたものである。

[0047] 以下、本発明の各要件について詳しく説明する。なお、各元素の含有量の「%」表示は「質量%」を意味する。

[0048] (1) 本発明のフェライト系ステンレス鋼の成分の限定理由を以下に説明する。

[0049] Cは、鋼中に含まれる不可避的不純物元素であり、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の保護性を阻害し、加工性や耐酸化性を阻害する一方で、本発明の目標とする集合組織の形成に有効に作用する。そのため、C量は適度に含まれることが好ましい。また、過度な低減は本発明の耐クリープ強さの低下や精錬コストの大幅な上昇を招く。従って、上限は0.030%とする。集合組織の形成と製造性の点から、好ましい範囲は0.002%以上、0.020%以下である。Cr系酸化皮膜の電気伝導性と製造性の点から、好ましい範囲は0.001%以上、0.015%以下である。

[0050] Siは、本発明の目標とする加工性及びCr系酸化皮膜の電気伝導性を確保するために低いほど好ましい。一方で、耐酸化性や高温強度を高める作用も持つ。しかし、過度な添加は本発明の目標とする耐クリープ強さの低下を招く。これら基本特性の視点から、上限は1.00%とする。下限は、脱酸剤やクロム原料からの不可避的不純物を考慮した製造コストの上昇から、0.01%とすることが好ましい。本発明の目標とする基本特性と製造コストを両立する点から、好ましい範囲は0.05%以上、0.50%以下、より好ましい範囲は0.10%以上、0.30%以下である。

[0051] また、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の電気伝導性と製造コストを両立する点から、上限は0.30%とすることが好ましく、Si含有量の好ましい範囲は0.05%以上、0.25%以下、より好ましい範囲は0.10

%以上、0.20%以下である。

[0052] Mnは、脱酸元素として有効に作用することに加えて、耐酸化性を向上させる作用を持つとともに、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の電気伝導性を向上させる作用を持つ。これら効果を得るために下限は、0.05%とすることが好ましい。一方、過度な添加は、Cr系酸化皮膜の長期に渡る耐酸化性を阻害し、加工性や耐酸化性を阻害する場合もあるため、上限は1.00%とする。本発明の目標とする加工性と基本特性の点から、Mn含有量の好ましい範囲は0.05%以上、0.50%以下、より好ましい範囲は0.10%以上、0.30%以下である。

[0053] また、Cr系酸化皮膜の長期に渡る耐酸化性の阻害を防止する観点において、Mn含有量の上限を0.3%とすることが好ましい。本発明の目標とするCr系酸化皮膜の電気伝導性と基本特性の点から、Mn含有量の好ましい範囲は0.05%以上、0.25%以下である。さらに好ましい範囲は0.10%以上、0.20%以下である。

[0054] Pは、製造性や溶接性を阻害する元素であり、その含有量は少ないほど良いため、上限は0.045%とする。但し、過度な低減は精錬コストの上昇に繋がるため、下限は0.003%とすることが好ましい。製造性と溶接性の点から、好ましい範囲は0.005~0.035%、より好ましくは0.010~0.030%である。

[0055] Sは、鋼中に含まれる不可避的不純物元素であり、加工性の低下に加えて、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の電気伝導性を低下させる。特に、Mn系介在物や固溶Sの存在は、長期の高温酸化環境におけるCr系酸化皮膜の保護性を低下させる起点として作用するだけで無く、高温酸化環境における耐酸化性を低下させる起点としても作用する。そのため、S量は低いほど良いため、上限は0.0030%とする。但し、過度な低減は原料や精錬コストの上昇に繋がるため、下限は0.0001%とする。基本特性と製造性の点から、好ましい範囲は0.0001~0.0020%、より好ましくは0.0002~0.0010%である。

- [0056] Crは、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の電気伝導性、耐クリープ強さならびに耐酸化性や熱膨張係数等の高温特性を確保する上で基本となる構成元素である。本発明においては、20.0%以下では目標とする高温特性が十分に確保されない。従って、下限は20.0%とする。しかし、過度なCrの添加は、高温環境に曝された際、脆化相である σ 相の生成を助長することに加え、Cr蒸発を助長して本発明の目標とするCr系酸化皮膜の電気伝導性を損なう場合があり、また、製造性の低下と本発明の目標とする加工性を損なう場合がある。上限は、本発明の目標とする基本特性と製造性や加工性の点から25.0%とする。コスト対効果の視点から、好ましい範囲は20.0%以上、23.0%以下である。
- [0057] Moは、Crとともに本発明の目標とする耐クリープ強さならびに熱膨張係数を確保する上で有効な構成元素である。また、Moは、本発明の金属セパレーターとしての要件である熱膨張係数を確保する上で有効な構成元素でもある。特に、固溶強化元素として作用し、本発明の目標とする耐クリープ強さの向上に対して有効に作用する。これら効果を得るために、下限を0.3%とする。過度な添加は、脆化相である σ 相の生成を助長することに加え、製造性の低下と原料コストの上昇を招く。上限は、本発明の目標とする高温特性と製造性の点から2.0%である。コスト対効果の視点から、好ましい範囲は0.7%以上、1.4%以下である。
- [0058] Nは、鋼中に含まれる不可避的不純物元素であり、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の保護性を阻害し、加工性や耐酸化性を阻害する一方で、本発明の目標とする集合組織の形成に有効に作用する。また、過度な低減は本発明の耐クリープ強さの低下や精錬コストの大幅な上昇を招く。そのため、N量は適度に含まれることが好ましい。従って、上限は0.040%とする。集合組織の形成と製造性の点から、好ましい範囲は0.002%以上、0.030%以下である。
- [0059] 更に、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の保護性の観点から、N含有量の上限は0.020%とすることが好ましく、より好ましい範囲は、0.0

0.3%以上、0.015%以下である。

[0060] Alは、強力な脱酸元素として有効であることに加えて、本発明の目標とする耐クリープ強さならびに耐酸化性を高める作用がある。これら作用効果を得るために、下限は0.01%とすることが好ましい。また、本発明の目標とする長期にわたるCr系酸化皮膜の耐酸化性を高めて電気伝導性を確保する観点では、下限は0.05%とすることが好ましい。

[0061] 一方、Alの過度な添加は、Cr系酸化皮膜の電気伝導性を低下させ、熱膨張係数の上昇や加工性を低下させる場合がある。これら基本特性の視点から、上限は0.50%とする。本発明の目標とする耐クリープ強さと基本特性を両立する視点から、好ましい範囲は0.03%以上、0.30%以下、より好ましくは0.05%以上、0.25%以下である。また、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の耐酸化性と電気伝導性を両立する視点から、好ましい範囲は0.10%以上、0.35%以下、より好ましくは0.15%以上、0.25%以下である。

[0062] Vは、前記した通り、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の電気伝導性を向上させるために低いほど好ましい。一方で、CやNを炭窒化物として固定し耐酸化性や高温強度を高める作用も持つ。これら基本特性の視点から、上限は0.20%とする。下限は、クロム原料からの不可避的不純物を考慮した原料コストの上昇から、0.005%とすることが好ましい。本発明の目標とする特性と原料コストを両立する点から、好ましい範囲は0.01%以上、0.10%以下、より好ましい範囲は0.01%以上、0.05%以下である。

[0063] Nb、Tiは、CやNを炭窒化物として固定し、本発明の目標とする集合組織の制御と耐クリープ強さを高める作用を持つ。また、Nb、Tiは、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の保護性を高めるとともに、高温部材として必要な強度を高める作用をも有する。これら効果を得るために、下限を0.001%とする。過度な添加は、原料コストの上昇や加工性を阻害するため上限は0.500%とする。コスト対効果の点から、好ましい範囲は0.

0.50%以上、0.400%以下、より好ましい範囲は0.150%以上、0.350%以下である。NbとTiは単独もしくは複合して添加しても良い。

[0064] また、本発明のステンレス鋼は、更に必要に応じて、Sn：0.30%以下、Sb：0.30%以下、Ni：1.00%以下、Cu：1.00%以下、W：1.0%以下、Co：1.00%以下、B：0.0100%以下、Ga：0.0100%以下、Mg：0.0100%以下、Ca：0.0100%以下、Zr：0.10%以下、La：0.10%以下、Y：0.10%以下、REM：0.10%以下、Ta：0.10%以下の1種または2種以上含有しているものであっても良い。

[0065] B、Ga、Mg、Caは、前記した通り、本発明の目標とする集合組織の制御に効果的な添加元素であり、必要に応じて添加する。一方、過度な添加は、製造性と鋼の耐食性の低下を招く。このため、それぞれの上限は、B：0.0100%、Ga：0.0100%、Mg：0.0100%、Ca：0.0100%とする。また、BおよびGaは耐クリープ強さの向上に寄与する元素として、B：0.0003%以上、Ga：0.0005%以上を添加することが好ましい。より好ましい添加範囲は、B：0.0005%以上、0.0030%以下、Ga：0.001%以上、0.0050%以下である。Mg、Caの下限は、それぞれ0.0002%とすることが好ましい。本発明のCr系酸化皮膜の保護性と耐クリープ強さを向上させる視点から、好ましい範囲は、0.0005%以上、0.0050%以下であり、MgとCaの含有量は精錬条件により制御することもできる。

[0066] (B、Ga、Mg、Caの添加条件(a))

B、Ga、Mg、Caは、前記した通り、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の保護性を高めて耐クリープ強さを発現するために有用な添加元素である。一方、過度な添加は、製造性と鋼の耐食性の低下を招く。このため、B、Ga、Mg、Caを添加する場合、それぞれの上限は、B：0.0050%、Ga：0.0100%、Mg：0.0100%、Ca：0.0100%

とし、1種または2種以上を含み、以下の式(1)を満たすように、本発明の固体酸化物型燃料電池用フェライト系ステンレス鋼に含有させることが好ましい。但し、該当する元素が含まれていない場合、0を代入する。

$$10(B+Ga) + Mg + Ca > 0.010 \dots \text{式(1)}$$

[0067] 特に、耐クリープ強さを向上させる点から、式(1)は、0.030以上が好ましく、より好ましくは0.050~0.080の範囲とする。なお、式(1)の上限は、添加元素の上限値で特に規定するものでないが、耐クリープ強さと製造性の視点から0.1%とすることが好ましい。

[0068] (Si、Mn、Al、Vの添加条件(b))

前述した通り、脱酸剤およびクロム原料から混入するMn、Vを低下し、AlとSiの添加量を調整することは、Cr系酸化皮膜の保護性の向上に効果的である。また、Mn、Vを低下して適量のAlを添加することは、Cr系酸化皮膜の揮発性を低減させてCr系酸化皮膜の欠陥生成や成長を抑制させる効果大きい。そこで、本発明の目標とする基本特性を得るために、Al、Si、Mn、Vの含有量は、前記した含有量の範囲とし、更に、以下の式(2)及び(3)を満たすことが好ましい。

$Si / (Mn + Al + V) < 0.35 \dots \text{式(2)}$ 但し、該当する元素が含まれていない場合、0を代入する。

$$0.40 < Al / (Si + Mn + V) < 3.00 \dots \text{式(3)}$$

Cr系酸化皮膜の電気伝導性を向上させる視点から、式(2)は、0.30未満が好ましく、より好ましい範囲は0.05~0.25である。式(3)は、0.45以上が好ましく、より好ましい範囲は0.50~2.50である。

[0069] Sn、Sb、Ni、Cu、W、Coは、当該鋼の耐クリープ強さならびに耐食性を高めるのに有効な元素であり、必要に応じて添加する。但し、過度な添加は合金コストの上昇や製造性を阻害することに繋がるため、Sn、Sbの上限は0.30%、Ni、Cu、W、Coの上限は1.00%とする。いずれの元素もより好ましい含有量の下限は、0.10%とする。

[0070] Zr、REM、Taは、従来から耐酸化性や熱間加工性を高め、Cr系酸化皮膜の保護性と電気伝導性を高める上で有効な元素であり、必要に応じて添加しても良い。但し、本発明の技術思想ならびに着想と合金コストの低減から、これら元素の添加効果に頼るものではない。添加する場合、上限はそれぞれ0.10%とし、下限は0.001%とすることが好ましい。ここで、REMは、ScとYの2元素と原子番号57~71に帰属する元素であり、例えば、Y、La、Ce、Pr、Nd等である。本発明のフェライト系ステンレス鋼板は、REMに属する元素の含有量の合計が0.10%以下であれば、2種類以上のREMを含有しても良い。

[0071] 以上説明した各元素の他にも、本発明の効果を損なわない範囲で含有させることができる。一般的な不純物元素である前述のP、Sを始め、Zn、Bi、Pb、Se、H、Ti等は可能な限り低減することが好ましい。一方、これらの元素は、本発明の課題を解決する限度において、その含有割合が制御され、必要に応じて、 $Zn \leq 100 \text{ ppm}$ 、 $Bi \leq 100 \text{ ppm}$ 、 $Pb \leq 100 \text{ ppm}$ 、 $Se \leq 100 \text{ ppm}$ 、 $H \leq 100 \text{ ppm}$ 、 $Ti \leq 500 \text{ ppm}$ の1種以上を含有してもよい。

[0072] (II) 本発明のフェライト系ステンレス鋼板の集合組織の限定理由を以下に説明する。

本発明のフェライト系ステンレス鋼板は、上述した鋼成分を有する本発明のフェライト系ステンレス鋼から製造される。上述した鋼成分の限定条件に加えて、本発明のフェライト系ステンレス鋼板は、本発明の目標とする耐クリープ強さと加工性を両立に寄与するという観点から、板厚中心部の集合組織が規定される。

[0073] 集合組織は、前記したようにEBSDを用いて解析することができる。EBSDは、試料表面のミクロ領域における結晶粒毎の結晶方位を高速に測定・解析するものである。耐クリープ強さと加工性に寄与する結晶方位集団は、板厚中心部における $\{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒とそれを除く方位粒の2つの領域に分割した結晶方位マップを表示させて数値化することができる。例え

ば、板厚中心部における鋼板表面に平行な面において、板幅方向 $850\mu\text{m}$ 、圧延方向 $2250\mu\text{m}$ の測定領域で倍率 100 としてEBSDの測定を行い、図1のように、鋼板表面に平行な面の法線方向と $\{111\}$ 面方位との角度差が 15° 以内である結晶粒（すなわち、 $\{111\}\pm 15^\circ$ 方位粒）の結晶方位マップを表示させてその面積率を表示する。また、 $\{111\}\pm 15^\circ$ 方位粒を除く方位粒は、図1の白抜きの領域に相当し、その形状はEBSD方位解析システムから圧延方向の長さ（L）と圧延垂直方向の長さ（d）をヒストグラム形式で表示させて、その最大値を採用する。

[0074] $\{111\}$ 方位粒はフェライト系ステンレス鋼の代表的な再結晶集合組織であり、加工性を高める作用を持つ。 $\{111\}$ 方位粒とは、鋼板表面に平行な面の法線方向と $\{111\}$ 面方位の垂直方向との角度差が 0° である結晶方位を有する結晶粒、すなわち、 $\{111\}$ 面が鋼板表面に平行になっている結晶粒をいう。

[0075] ここで、 $\{111\}$ 方位粒の $\{111\}$ 面方位からの方位差が 15° 以内という条件は、それを超えると加工性の低下に繋がる $\{001\}$ 面方位及び $\{101\}$ 面方位の方位粒を取り込むため、 $\{111\}$ 方位粒の $\{111\}$ 面方位から $\pm 15^\circ$ までの傾きに入る方位粒を対象とする。一方、 $\{111\}\pm 15^\circ$ 方位粒以外の方位粒は、耐クリープ強さの向上に作用する。本発明の目標とする耐クリープ強さを得るには、 $\{111\}\pm 15^\circ$ 方位粒の面積率を低下させて 60% 未満とする。一方、過度な低減は、素材の加工性を損なうため、下限は 30% とする。

[0076] $\{111\}\pm 15^\circ$ 方位粒以外の方位粒は、耐クリープ強さの発現に有効な圧延方向に伸びた形状： $1.5 < L/d$ とする。過度な伸長組織の場合、加工性を阻害するため $L/d < 8$ とする。ここで、加工性の低下を極力小さくして耐クリープ強さを向上させるために、好ましくは $\{111\}\pm 15^\circ$ 方位粒の面積率 $> 40\%$ かつ $L/d > 3$ 、より好ましくは $\{111\}\pm 15^\circ$ 方位粒の面積率 $> 50\%$ かつ $L/d > 5$ とする。但し、Lは $\{111\}\pm 15^\circ$ 方位粒の圧延方向の平均長さ（ μm ）、dは $\{111\}\pm 15^\circ$ 方位粒の圧延

垂直方向の平均長さ (μm) とする。

[0077] 本発明の目標とする加工性は、前記した通り、圧延方向から 45° 及び 90° 方向の伸びの低下を抑制するものである。具体的には、 0.5mm 以下の板厚において、圧延方向と比較した 45° 及び 90° 方向の伸びの低下は 4% 未満、好ましくは 3% 未満、より好ましくは 2% 未満とする。そのためには、 $\{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒を除く方位粒の中で、加工性の低下に作用する $\{001\} \pm 10^\circ$ 方位粒を 10% 未満とすることが好ましく、より好ましくは 5% 未満である。

[0078] (III) 本発明のフェライト系ステンレス鋼及びフェライト系ステンレス鋼板の好ましい製造方法を以下に説明する。

[0079] 本発明のフェライト系ステンレス鋼は、主として、熱間圧延鋼帯を焼鈍あるいは焼鈍を省略してデスクーリングの後冷間圧延し、続いて仕上げ焼鈍とデスクーリングした冷延焼鈍板を対象としている。場合によっては、冷間圧延を施さない熱延焼鈍板でも構わない。さらに、ガス配管用としては、鋼板から製造した溶接管も含まれる。配管は、溶接管に限定するものでなく、熱間加工により製造した継ぎ目無し管でもよい。上述した鋼の仕上げ焼鈍は、 $800\sim 1050^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。 800°C 未満では鋼の軟質化と再結晶が不十分となり、所定の材料特性が得られないこともある。他方、 1050°C 超では粗大粒となり、鋼の靱性・延性を阻害することもある。

[0080] 本発明ではまた、耐クリープ強さを高めるために、冷間圧延前の熱間圧延鋼板において、鋼の再結晶温度を T_r とした場合、 $T_r - 100 < T < T_r$ [$^\circ\text{C}$] の範囲で焼鈍を行い、その後冷間圧延と 1050°C 以下の熱処理を繰り返して仕上げることが好ましい。尚、前記再結晶温度とは、加工組織から新しい結晶粒が生成して、再結晶率が 90% 以上になる温度とする。

[0081] $T_r - 100^\circ\text{C}$ 以下の場合、鋼の再結晶不足が仕上げ熱処理後も残存して加工性が阻害される。 $T_r^\circ\text{C}$ 超の場合、熱間圧延鋼板の再結晶には効果的であるものの、金属組織による耐クリープ強さの向上を得るためには、 $T < T_r$ [$^\circ\text{C}$] とすることがより好ましい。再結晶温度の近傍ないしそれ以下で熱

延板焼鈍を行うことにより、冷間圧延後、 1100°C 以下の熱処理においても炭硫化物などの微細析出物が残存する。前記残存した微細析出物は、本発明の目標とするCr系酸化皮膜の保護性ならびに耐クリープ強さを高めることに有効に作用するとともに、 $(111) \pm 15^{\circ}$ 方位粒の成長を遅延させて、本発明の目標とする集合組織の形成に有効に作用する。

[0082] これらの効果を得る好適な熱延板焼鈍温度の範囲は、 $T_r - 70 < T < T_r - 30$ [$^{\circ}\text{C}$]である。前記熱延板焼鈍を経た冷間圧延後の仕上げの熱処理は 1000°C 以上とし、結晶粒径を $GSNo. 8$ 以上へ成長させることがクリープ特性の向上に好ましい。なお、鋼の再結晶温度は、板厚 $1/4\text{mm}$ 付近においてJIS G 0551に準拠する結晶粒度の顕微鏡試験方法において、粒度番号が付与できる下限の温度と定義する。

[0083] 尚、 $T_r - 100 < T < T_r$ [$^{\circ}\text{C}$]の範囲での焼鈍後の冷却条件、及び前記 1050°C 以下の熱処理後の冷却条件は、特に限定されない。但し、ガス冷却等の工業的な連続焼鈍炉で生産することを考慮して、空冷以上の冷却速度とすることが好ましい。

実施例

[0084] 以下に、本発明の実施例について述べる。

[0085] [フェライト系ステンレス鋼の実施例1]

表1に成分を示すフェライト系ステンレス鋼を溶製し、熱間圧延、焼鈍酸洗、冷間圧延を行い、表2に示す条件で板厚 $0.3 \sim 2.0\text{mm}$ の冷延鋼板(No. 1~19)を製造した。なお、冷間圧延後の仕上げ焼鈍は、いずれも 1050°C 以下で実施した。ここで、鋼I~Rは、本発明の規定する成分範囲から外れるものである。これら冷延鋼板から試験片を切り出し、酸化試験によるCr系酸化皮膜の電気伝導性と板状のクリープ試験による耐クリープ強さの評価に供した。

[0086]

[表1]

成分 (mass%)																				
鋼	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	Al	V	Nb	Ti	B	Ga	Mg	Ca	式 (1)	式 (2)	式 (3)	その他
A1	0.028	0.13	0.15	0.028	0.0090	24.8	1.1	0.018	0.19	0.11	0.485	-	0.0004	0.0008	0.0001	0.0006	0.013	0.29	0.49	
B1	0.008	0.28	0.16	0.019	0.0003	20.8	0.4	0.012	0.47	0.19	0.210	0.150	0.0011	0.0025	0.0003	0.0001	0.036	0.34	0.75	
C1	0.011	0.06	0.10	0.025	0.0008	20.2	1.9	0.011	0.13	0.05	0.010	0.250	0.0002	0.0005	0.0008	0.0007	0.009	0.21	0.62	Sn: 0.02
D1	0.006	0.04	0.02	0.019	0.0006	22.9	1.2	0.016	0.28	0.04	0.280	0.155	0.0002	0.0021	0.0027	0.0025	0.028	0.12	2.80	
E1	0.003	0.09	0.28	0.035	0.0003	20.5	0.8	0.008	0.16	0.01	-	0.455	0.0021	0.0035	0.0003	0.0002	0.057	0.20	0.42	Ta: 0.03
F1	0.005	0.01	0.03	0.027	0.0019	22.2	1.3	0.011	0.05	0.04	0.330	0.005	0.0005	0.0019	0.0011	0.0013	0.026	0.08	0.63	Sb: 0.05, Ni: 0.25
G1	0.015	0.08	0.07	0.025	0.0002	23.2	1.6	0.012	0.21	0.03	0.005	0.280	0.0023	0.0045	0.0002	0.0003	0.069	0.26	1.17	Cu: 0.45, W: 0.2, Co: 0.15, Ge+Nd: 0.15
H1	0.013	0.11	0.09	0.012	0.0005	22.1	1.1	0.004	0.23	0.07	0.110	0.090	0.0009	0.0023	0.0015	0.0007	0.034	0.28	0.85	Zr: 0.02, La: 0.01, Y: 0.01
I1	0.012	0.12	0.19	0.015	0.0004	21.3	1.1	0.012	0.15	0.09	0.280	0.150	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005	0.009	0.28	0.38	
J1	0.012	0.10	0.09	0.021	0.0003	21.3	1.0	0.011	0.15	0.03	0.280	0.150	0.0007	0.0004	0.0005	0.0005	0.012	0.37	0.68	
K1	0.008	0.32	0.28	0.018	0.0003	20.3	0.8	0.009	0.48	0.19	0.250	0.120	0.0002	0.0020	0.0023	0.0003	0.025	0.34	0.61	
L1	0.014	0.08	0.14	0.022	0.0007	19.7	0.9	0.007	0.13	0.08	0.310	0.170	0.0005	0.0020	0.0002	0.0003	0.026	0.23	0.43	Sn: 0.02
M1	0.015	0.09	0.32	0.020	0.0007	20.3	1.1	0.015	0.19	0.05	0.150	0.180	0.0005	0.0020	0.0011	0.0007	0.027	0.16	0.41	Cu: 0.45, W: 0.2, Co: 0.15
N1	0.011	0.11	0.20	0.020	0.0105	20.4	1.3	0.011	0.21	0.09	0.160	0.230	0.0004	0.0020	0.0015	0.0007	0.026	0.22	0.53	
O1	0.033	0.13	0.12	0.030	0.0007	21.2	1.1	0.009	0.18	0.10	0.280	-	0.0005	0.0020	0.0013	0.0007	0.027	0.33	0.51	Sb: 0.01
P1	0.025	0.09	0.11	0.030	0.0007	20.8	0.2	0.011	0.17	0.13	0.310	0.250	0.0002	0.0015	0.0005	0.0005	0.018	0.22	0.52	
Q1	0.012	0.21	0.12	0.021	0.0005	20.5	1.1	0.015	0.52	0.09	0.290	-	0.0002	0.0020	0.0011	0.0007	0.024	0.29	1.24	
R1	0.009	0.12	0.13	0.019	0.0003	20.2	1.1	0.022	0.16	0.14	0.270	-	0.0005	0.0035	0.0022	0.0011	0.043	0.28	0.41	
S1	0.008	1.02	0.30	0.020	0.0005	20.5	0.9	0.011	0.45	0.18	0.24	0.110	0.0003	0.0030	0.0018	0.0004	0.035	1.10	0.30	
T1	0.001	0.45	1.03	0.021	0.0004	20.3	0.9	0.010	0.46	0.17	0.25	0.100	0.0003	0.0025	0.0020	0.0005	0.031	0.27	0.28	

(注)1 式 (1) : 10 (B+Ga) +Mg+Ca (注)2 式 (2) : Si/ (Mn+Al+V) (注)3 式 (3) : Al/ (Si+Mn+V)

[0087] 酸化試験は、20℃における重量絶対湿度が約2.3%になるように加湿され、且つ850℃で加熱された空気中に、前記冷延鋼板 (No. 1~19) のそれぞれを100h保持し、その後室温まで冷却することにより行った

。Cr系酸化皮膜の電気伝導性は、Ptメッシュを酸化試験片の表面へ焼き付け、4端子法により測定した。具体的には、マッフル炉へ酸化試験片を挿入し、750℃に昇温した後、通電(I)時の電圧降下値(ΔV)を測定し、接触抵抗($R = \Delta V / I$)を求め、接触抵抗率($\rho = R \times S$ 、S:通電面積)を算出して電気伝導性の評価指標とした。接触抵抗率($\Omega \cdot m^2$)の判定は、市販されているSOFCインターコネクタ用フェライト系合金Crofer22APU(希土類元素添加22%Cr鋼)の同条件で測定した $0.5 \sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot m^2$ と同等の範囲にある場合を「○」、さらに低い場合を「◎」、高い場合を「×」とした。なお、本発明の目標とする電気伝導性は「○」ならびに「◎」とする。

[0088] 酸化試験で生成した表面の酸化皮膜は、グロー放電質量分析法(GDS分析法)により、原子%比率で $Cr \geq 50\%$ の厚さと酸化皮膜中の最大Si濃度を求めることができる。表面から深さ方向における各元素のプロファイルは、鋼の構成元素であるFe、Cr、Si、Mn、Al、Nb、Ti、Mo、VをO、Cなどの軽元素とともに測定する。そこでCを除去し、Oを含めて検出元素のプロファイルを作成することにより、原子%比率で $Cr \geq 50\%$ の厚さと酸化皮膜中の最大Si濃度を求めた。

[0089] クリープ試験は、JIS Z 2271準拠する定荷重試験とし、平行部10mm幅で35mm長さの板状試験片を用いた。試験条件は、700℃、初期応力20MPaとし、本発明の課題である僅かな高温変形に関わる耐クリープ強さを評価するために、1%までのクリープ歪に到達に至る時間を測定した。ここで、1%のクリープ歪に到達する時間は、2500h未満のものを「×」、2500h以上のものを「○」、3000hを超えるものを「◎」として耐クリープ強さを評価した。なお、本発明の目標とする耐クリープ強さは「○」ならびに「◎」とする。

[0090]

[表2]

No	銅	熱延板焼鈍/°C		Gr系酸化皮膜			耐クリープ強さ	備考
		Tr	式(4)	温度	電気伝導性	Gr \geq 50%の厚さ		
1	A1	1030	930~1030	980	○	1.8	○	本発明例
2	B1	980	880~980	990	○	1.5	○	本発明例
3	B1	980	880~980	890	○	1.5	◎	本発明例
4	C1	940	840~940	920	◎	0.8	◎	本発明例
5	D1	1000	900~1000	950	○	1.3	○	本発明例
6	E1	980	880~980	990	○	1.2	◎	本発明例
7	F1	1000	900~1000	970	◎	0.9	○	本発明例
8	G1	1010	910~1010	1020	○	1.3	◎	本発明例
9	H1	1000	900~1000	1050	○	0.8	○	本発明例
10	I1	990	890~990	950	x	2.1	x	比較例
11	J1	990	890~990	950	x	2.2	○	比較例
12	K1	980	880~980	930	○	1.9	○	本発明例
13	L1	960	860~960	910	x	2.4	○	比較例
14	M1	980	880~980	930	○	1.8	○	本発明例
15	N1	980	880~980	920	x	2.4	○	比較例
16	O1	990	890~990	890	x	2.5	○	比較例
17	P1	980	880~980	930	x	2.3	x	比較例
18	Q1	980	880~980	930	x	1.6	○	比較例
19	R1	980	880~980	990	○	1.8	○	本発明例
20	S1	980	880~980	960	x	2.2	○	比較例
21	T1	980	880~980	960	x	2.3	○	比較例

(注釈4) Tr:再結晶温度 [°C]

(注釈5) 式(4): Tr-100~Tr [°C]

(注釈6) Gr系酸化皮膜の電気伝導性: 750°Cの接触抵抗率がCrofer 22APUと比較して

低い: 「◎」、同等: 「○」、高い: 「x」

(注釈7) 700°C, 20MPaでクリープ歪1%に到達する時間 「◎」: 3000h超、「○」: 2500h以上、「x」: 2500h未満

[0091] 得られた結果を表2に併記した。No. 1~9は、本発明で規定する成分を満たし、本発明の目標とする電気伝導性と耐クリープ強さの評価は「○」あるいは「◎」となったものである。中でも、No. 4、7は、本発明のより好ましい範囲で式(2)及び式(3)の両者を満たした場合であり、顕著

な電気伝導性の向上効果を発現して「◎」となった。更に、No. 6、8は、本発明のより好ましい範囲で式(1)を満たした場合であり、耐クリープ強さの評価は「◎」となった。また、No. 3、4は、本発明の好ましい製造方法を実施することにより、より好ましい範囲で式(1)を満たさなくとも、耐クリープ強さの評価が「○」から「◎」まで向上した。

[0092] 鋼No. 10、11、13、15~18、20、21は、本発明で規定する鋼成分ならびに式(1)から(3)のいずれかが外れるものであり、本発明で規定する好ましい製造方法の実施によらず本発明の目標とする電気伝導性と耐クリープ強さを両立することができず、いずれかの評価が「×」となった。

[0093] 以上の結果から、電気伝導性は、微量元素の添加ならびに成分調整により、表面に原子%比率でCr \geq 50%の深さを2 μ m未満かつ最大Si濃度2%未満とすれば著しく向上することが分かる。耐クリープ強さについては、式(1)の値を0.050以上とし、更に0.030以上とすることによって好ましい製造方法を実施することが極めて有効である。

[0094] [フェライト系ステンレス鋼板の実施例2]

表3に成分を示すフェライト系ステンレス鋼を溶製し、熱間圧延、焼鈍酸洗、冷間圧延を行い、表4に示す条件で板厚0.2~0.6mmの冷延鋼板を製造した。なお、冷間圧延後の仕上げ焼鈍は、1000~1050℃の範囲で実施した。ここで、鋼K~Rは、本発明の規定する成分範囲から外れるものである。以上の冷延鋼板から試験片を切り出し、集合組織のEBSDによる解析、板状のクリープ試験による耐クリープ強さの評価、JIS13号引張試験による機械的性質の評価に供した。

[0095]

[表3]

鋼No.	成分 (mass%)														式(1)	式(2)	式(3)
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	Al	Nb	Ti	V	その他				
A2	0.028	0.13	0.15	0.028	0.0009	24.8	1.1	0.018	0.19	0.485	0.20	0.11	B:0.004, Ga:0.0008, Mg:0.001, Ca:0.006		0.049	0.29	0.49
B2	0.008	0.28	0.46	0.019	0.0003	20.8	0.4	0.022	0.47	0.21	0.15	0.19	B:0.0021, Ga:0.0025, Mg:0.003, Ca:0.001		0.051	0.25	0.51
C2	0.011	0.46	0.15	0.025	0.0008	20.2	1.8	0.021	0.13	0.01	0.35	0.05	Sn:0.02		0.000	1.39	0.20
D2	0.006	0.14	0.95	0.022	0.0005	22.4	1.2	0.012	0.06	0.31	0.115	0.04			0.000	0.13	0.05
E2	0.003	0.29	0.28	0.035	0.0003	20.5	0.8	0.038	0.16	-	0.465	0.01	Ta:0.03		0.000	0.64	0.28
F2	0.005	0.01	0.03	0.027	0.0019	22.2	1.3	0.021	0.05	0.33	0.005	0.04	B:0.0005, Ga:0.0019, Mg:0.0011, Ca:0.0013, Sb:0.05, Ni:0.25		0.026	0.08	0.63
G2	0.015	0.08	0.03	0.025	0.0002	23.2	1.6	0.022	0.21	0.005	0.28	0.03	B:0.0023, Ga:0.0045, Mg:0.0002, Ca:0.0003, Cu:0.45, W:0.2, Co:0.15		0.069	0.30	1.50
H2	0.013	0.96	0.09	0.012	0.0005	22.1	1.1	0.003	0.23	0.11	0.09	0.07	Zr:0.02, La:0.01, Y:0.01		0.000	2.46	0.21
I2	0.012	0.21	0.19	0.015	0.0004	21.8	1.1	0.013	0.07	0.28	0.125	0.09	B:0.0015, Ga:0.0030		0.045	0.60	0.14
J2	0.008	0.18	0.24	0.021	0.0003	22.3	1.0	0.014	0.05	0.305	0.115	0.03	B:0.0008, Ga:0.0025, Mg:0.0025, Ca:0.0025, Ga:0.0035		0.039	0.56	0.11
K2	0.008	1.02	0.28	0.018	0.0003	20.3	0.8	0.019	0.48	0.25	0.12	0.19			0.000	1.07	0.32
L2	0.014	0.08	0.14	0.022	0.0007	19.7	0.9	0.027	0.13	0.31	0.17	0.08	Sn:0.02		0.000	0.23	0.43
M2	0.015	0.09	1.03	0.02	0.0007	20.3	1.1	0.015	0.19	0.15	0.18	0.05	Cu:0.45, W:0.2, Co:0.15		0.000	0.07	0.16
N2	0.011	0.11	0.2	0.02	0.0105	20.4	1.3	0.031	0.21	0.16	0.23	0.09			0.000	0.22	0.53
O2	0.033	0.13	0.12	0.03	0.0007	21.2	1.1	0.019	0.18	0.28	-	0.10	Sb:0.01		0.000	0.33	0.51
P2	0.025	0.09	0.11	0.03	0.0007	20.8	0.2	0.021	0.17	0.31	0.25	0.13			0.000	0.22	0.52
Q2	0.012	0.21	0.12	0.021	0.0005	20.5	1.1	0.025	0.52	0.29	-	0.09			0.000	0.29	1.24
R2	0.009	0.12	0.13	0.019	0.0003	20.2	1.1	0.042	0.16	0.27	-	0.14			0.000	0.28	0.41
S2	0.027	0.07	0.15	0.028	0.002	24.6	1.1	0.018	0.15	0.49	0.15	0.05	B:0.0015, Ca:0.0035		0.019	0.20	0.56
T2	0.009	0.41	0.65	0.025	0.0008	20.2	1.8	0.021	0.48	0.01	0.35	0.06	Ga:0.008, Mg:0.003, La:0.02, REM:0.05		0.083	0.34	0.43
U2	0.008	0.22	0.35	0.019	0.0003	20.8	0.4	0.022	0.28	0.21	0.15	0.04	Mg:0.005, Ca:0.006, Cu:0.25, Co:0.25		0.011	0.33	0.46
V2	0.005	0.02	0.05	0.027	0.0019	22.2	0.7	0.021	0.04	0.33	0.005	0.02	B:0.0025, Ga:0.0015, Sn:0.03, Ni:0.35		0.040	0.18	0.44

(注釈1) 式(1) : 10 (B+Ga) +Mg+Ca (注釈2) 式(2) : Si/ (Mn+Al+V) (注釈3) 式(3) : Al/ (Si+Mn+V)

[表4]

No	鋼	再結晶温度 Tr/°C	式 (a) /°C	熱延板焼鈍 /°C	仕上げ焼鈍 /°C	集合組織		耐クリープ 強さ	加工性	備考
						[111]±15° /%	L/d [001]±10° /%			
1	A2	1040	940~1040	1030	1020	35	2.5	11	○	本発明例
2	B2	980	880~980	970	1000	38	2.8	10	○	本発明例
3				1040	1020	65	1.0	1.1	×	比較例
4	C2	960	860~960	950	1000	45	3.5	7	○	本発明例
5	D2	990	890~990	940	1000	48	3.2	3	◎	本発明例
6	E2	980	880~980	960	1000	49	3.5	5	○	本発明例
7	F2	980	880~980	960	1000	46	3.6	7	○	本発明例
8	G2	970	870~970	950	1020	49	3.7	9	○	本発明例
9				940	1050	42	3.5	11	○	本発明例
10	H2	950	850~950	830	980	28	7.5	15	×	比較例
11	I2	990	890~990	930	1030	55	5.1	3	◎	本発明例
12	J2	1000	900~1000	950	1040	58	5.5	2	◎	本発明例
13	K2	970	870~970	960	1000	35	2.5	11	×	比較例
14	L2	980	880~980	970	1000	38	2.2	9	×	比較例
15	M2	960	860~960	950	1000	33	2.3	10	○	比較例
16	N2	960	860~960	940	1000	32	2.4	11	○	比較例
17	O2	990	890~990	980	1000	33	2.5	11	○	比較例
18	P2	1000	900~1000	980	1000	39	2.3	3	×	比較例
19	Q2	980	880~980	970	1000	34	2.4	9	×	比較例
20	R2	980	880~980	970	1000	32	2.6	9	○	比較例
21	S2	1020	920~1020	980	1020	32	2.4	12	○	本発明例
22	T2	950	850~950	860	1030	40	3.3	3	◎	本発明例
23	U2	980	880~980	900	1010	39	2.7	10	○	本発明例
24	V2	990	890~990	900	1030	40	3.2	3	◎	本発明例

(注釈1) Tr : 再結晶温度 [°C]

(注釈2) 式 (a) : Tr-100~Tr [°C]

(注釈3) [111]±15° /% : [111]±15° 方位粒の面積率

(注釈4) L/d : [111]±15° 方位粒以外の方位粒の形状

(注釈5) [001]±10° /% : [001]±10° 方位粒の面積率

(注釈6) 加工性 : 圧延方向から45° 方向の伸び及び90° 方向の伸びの最小値との差が4%以上「x」、4%未満「○」、2%未満「◎」

(注釈7) 700°C, 15MPaでクリープ1%に到達する時間 「◎」 : 1500h超、「○」 : 1000h以上、「x」 : 1000h未満

L : 方位粒の圧延方向の平均長さ、d : 方位粒の圧延垂直方向の平均長さ

方向の伸びの最小値との差が4%以上「x」、4%未満「○」、2%未満「◎」

[0097] 集合組織の解析は、前述の通り、EBSDを用いて板厚中心部における鋼表面に平行な面において、{111}±15°方位粒の結晶方位マップを表示

させて、当該方位粒の面積率とそれを除く方位粒の形状 (L/d) を求めた。さらに、 $\{001\} \pm 10^\circ$ 方位粒の結晶方位マップを表示させて、当該方位粒の面積率を求めた。

[0098] クリープ試験は、JIS Z 2271 準拠する定荷重試験とし、平行部 10 mm 幅で 35 mm 長さの板状試験片を用いた。試験条件は、750°C、初期応力 15 MPa とし、本発明の課題である僅かな高温変形に関わる耐クリープ強さを評価するために、1%までのクリープ歪に到達に至る時間を測定した。ここで、1%のクリープ歪に到達する時間は、1000 h 未満のものを「×」、1000 h 以上のものを「○」、1500 h を超えるものを「◎」として耐クリープ強さを評価した。なお、本発明の目標とする耐クリープ強さは「○」ならびに「◎」とする。

[0099] 引張試験は、圧延方向から 45° 方向及び 90° 方向から平行部 12.5 mm 幅で 50 mm 長さの JIS 13 号 B 試験片を用いた。試験条件は、JIS Z 2241 準拠して引張強さと伸びを測定した。ここで、伸びは、圧延方向から 45° 方向の伸びと 90° 方向の伸びとの最小値との差が 4% 以上のものを「×」、4% 未満のものを「○」、2% 未満ものを「◎」として評価した。なお、本発明の目標とする加工性は「○」ならびに「◎」とする。

[0100] 得られた結果を表 4 に併記した。No. 1、2、4~9、11、12、21~24 は、本発明で規定する成分と集合組織の両者を満たし、本発明の目標とする耐クリープ強さと加工性の評価は「○」あるいは「◎」となったものである。中でも、No. 11、12 は、好ましい微量元素の添加とより好適な製法の両者を実施することにより、本発明の目標とするより好ましい集合組織制御を満たした場合であり、顕著な耐クリープ強さと加工性の向上効果を発現して「◎」となった。更に、No. 5 は、C 及び N 量の低下により加工性が「◎」へ向上したものである。

[0101] No. 3、10 は、本発明で規定する鋼成分を満たすものの、本発明の目標とする集合組織が得られなかったものであり、耐クリープ強さと加工性のいずれかの評価が「×」となった。No. 3 は、熱延板焼鈍温度が過度に高

く ($T_r > 50$ [°C])、本発明の目標とする集合組織を満たさず耐クリープ強さが得られなかった。他方、No. 10は、熱延板焼鈍温度が過度に低く ($T_r < 100$ [°C])、本発明の目標とする集合組織を満たさず加工性が得られなかった。

[0102] 以上の結果から、本発明の目標とする耐クリープ強さと加工性は、本発明の成分と集合組織を満たすことにより両立できることが分かる。耐クリープ強さの向上に有効な集合組織として $50\% < \{111\} \pm 15^\circ$ 方位粒の面積率 $< 60\%$ 、 $5 < L/d < 6$ と、加工性に有効な $\{001\} \pm 10^\circ$ 方位粒の面積率 < 5 の両者を満たすことが極めて有効であり、B、Ga、Mg、Caの微量元素の添加と熱延板焼鈍温度の範囲を $T_r - 70 < T < T_r - 30$ [°C] で実施することが効果的である。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明によれば、希土類元素の添加に頼ることなく、長期の高温酸化環境下において、Cr系酸化皮膜の電気伝導性と耐クリープ強さを兼備した固体酸化物型燃料電池用フェライト系ステンレス鋼を得ることができる。また、本発明によれば、板厚中心部における板面に平行な集合組織を制御することによって耐クリープ強さと加工性を兼備した高Crタイプのフェライト系ステンレス鋼板を得ることができる。したがって、燃料電池、ガスタービン、発電システムなどに用いられる高温部材、エキゾーストマニホールド、コンバータ、マフラー、ターボチャージャー、EGRクーラー、フロントパイプ、センターパイプ等の自動車部材、ストーブ・ファンヒータ等の燃焼機器、圧力鍋等の圧力容器など、高温環境下で使用される部材全般に好適な材料を提供することが出来る。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%にて、C：0.030%以下、Si：1.00%以下、Mn：1.00%以下、P：0.045%以下、S：0.0030%以下、Cr：20.0～25.0%、Mo：0.3～2.0%、N：0.040%以下、Al：0.50%以下、V：0.20%以下を有し、Nb：0.001～0.500%及び／又はTi：0.001～0.50%を含み、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とするフェライト系ステンレス鋼。
- [請求項2] 前記鋼が、さらに質量%にて、Sn：0.30%以下、Sb：0.30%以下、Ni：1.00%以下、Cu：1.00%以下、W：1.0%以下、Co：1.00%以下、B：0.0100%以下、Ga：0.0100%以下、Mg：0.0100%以下、Ca：0.0100%以下、Zr：0.10%以下、Y：0.10%以下、REM：0.10%以下、Ta：0.10%以下の1種または2種以上含有していることを特徴とする請求項1に記載のフェライト系ステンレス鋼。
- [請求項3] 更に下記（a）及び（b）の両方の条件を満たすか、又は（b）の条件を満たすことを特徴とする請求項1又は2に記載のフェライト系ステンレス鋼。
- （a）B：0.0050%以下、Ga：0.0100%以下、Mg：0.0100%以下、Ca：0.0100%以下の1種または2種以上を満たす範囲で含有し、且つ式（1）を満足すること。
- $$10(B+Ga)+Mg+Ca>0.010 \cdots \text{式(1)}$$
- （b）下記式（2）および（3）を満足すること。
- $$Si/(Mn+Al+V)<0.35 \cdots \text{式(2)}$$
- $$0.40<Al/(Si+Mn+V)<3.00 \cdots \text{式(3)}$$
- 但し、式（1）～（3）中、B、Ga、Mg、Ca、Si、Mn、Al、Vはそれぞれの元素の含有量（質量%）を意味し、対応する元素

が含まれていない場合、0を代入する。

[請求項4] 20℃における重量絶対湿度が約2.3%になるように加湿された空气中、850℃にて100時間保持した後で室温へ冷却したとき、その表面に原子%比率でCr \geq 50%の厚さが2.0 μ m未満である酸化皮膜が形成され、かつ酸化皮膜中の最大Si濃度が原子%比率で2%未満になることを特徴とする請求項1～3に記載のフェライト系ステンレス鋼。

[請求項5] 原子%比率でCr \geq 50%の厚さが2.0 μ m未満である酸化皮膜が形成されており、かつ酸化皮膜中の最大Si濃度が原子%比率で2%未満であることを特徴とする請求項1～3に記載のフェライト系ステンレス鋼。

[請求項6] 700℃、初期応力20MPaにおいて、1%のクリープ歪に到達する時間が2500時間以上であることを特徴とする請求項1～3に記載のフェライト系ステンレス鋼。

[請求項7] 固体酸化物型燃料電池に用いられることを特徴とする請求項1～6のうちいずれか1項に記載のフェライト系ステンレス鋼。

[請求項8] 板厚中心部の集合組織が下記の(a)および(b)を満たすことを特徴とする請求項1～3のうちいずれか1項に記載のフェライト系ステンレス鋼板。

(a) 板厚中心部における鋼板表面に平行な面の法線方向と{111}面方位との角度差が15°以内である{111} \pm 15°方位粒の面積率が30%超60%未満

(b) (a)で定義した{111} \pm 15°方位粒を除く方位粒の形状が下記式を満足する。

1. $5 < L / d < 8$; 但し、Lは{111} \pm 15°方位粒の圧延方向の平均長さ(μ m)、dは{111} \pm 15°方位粒の圧延垂直方向の平均長さ(μ m)とする。

[請求項9] 前記鋼の集合組織が、さらに下記の(c)を満たすことを特徴とす

る請求項8に記載のフェライト系ステンレス鋼板。

(c) 前記板厚中心部における鋼板表面に平行な面の法線方向と $\{001\}$ 面方位との角度差が 10° 以内である $\{001\} \pm 10^\circ$ 方位粒の面積率が 10% 未満である。

[請求項10] 750°C、初期応力15MPaにおいて、1%のクリープ歪に到達する時間が1000時間以上であることを特徴とする請求項8又は9に記載の耐熱性と加工性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

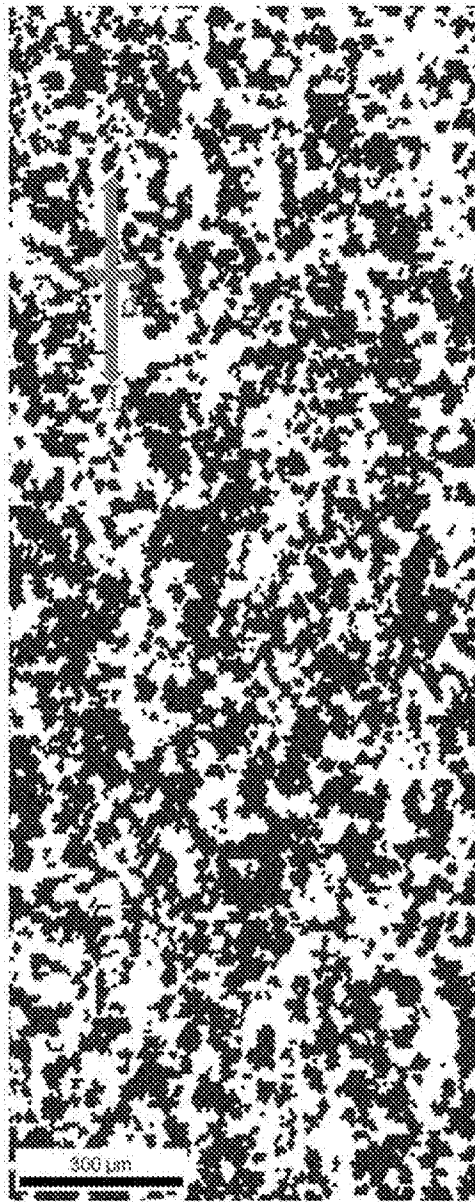
[請求項11] 固体酸化物型燃料電池に用いられることを特徴とする請求項8～10のうちいずれか1項に記載のフェライト系ステンレス鋼板。

[請求項12] 請求項1～3のうちいずれか1項に記載の組成を有するステンレス鋼を、冷間圧延前において $T_r - 100 < T < T_r$ の範囲で熱処理を行い、その後冷間圧延と1100°C以下の熱処理を繰り返し、仕上げの熱処理は1000°C以上とすることを特徴とする耐熱性と加工性に優れたフェライト系ステンレス鋼材の製造方法。

T_r (°C) : 鋼の再結晶温度、 T : 冷間圧延前の熱処理温度

[図1]

図1



[111] ±15°方位粒の結晶方位マップ
板厚中心部における板面に平行な面
黒い領域：{111} ±15°方位粒 面積率：49.3%
白抜きの領域：{111} ±15°を除く方位粒 L/d：3.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/024557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C38/00(2006.01)i, C21D1/76(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/28(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)i, H01M8/12(2016.01)i, H01M8/0202(2016.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C38/00-38/60, C21D1/76, C21D9/46, H01M8/12, H01M8/0202

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> <u>A</u>	WO 2015/108072 A1 (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 23 July 2015 (23.07.2015), paragraphs [0011] to [0053] & EP 3095888 A1 paragraphs [0010] to [0052]	<u>1-7</u> <u>8-12</u>
<u>X</u> <u>A</u>	JP 2011-174152 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 08 September 2011 (08.09.2011), paragraphs [0008] to [0039] (Family: none)	<u>2-7</u> <u>1,8-12</u>
<u>X</u> <u>A</u>	JP 2014-177659 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 25 September 2014 (25.09.2014), paragraphs [0007] to [0050] (Family: none)	<u>2,4-6</u> <u>1,3,7-12</u>

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15 August 2017 (15.08.17)	Date of mailing of the international search report 29 August 2017 (29.08.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024557

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-316775 A (Kawasaki Steel Corp.), 16 November 2001 (16.11.2001), & US 2001/0003293 A1 & EP 1113084 A1	1-12
A	JP 2004-083972 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D1/76(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/28(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)i, H01M8/12(2016.01)i, H01M8/0202(2016.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C38/00-38/60, C21D1/76, C21D9/46, H01M8/12, H01M8/0202

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2015/108072 A1 (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2015.07.23, 段落[0011]-[0053] & EP 3095888 A1, 段落[0010]-[0052]	1-7 8-12
X A	JP 2011-174152 A (日新製鋼株式会社) 2011.09.08, 段落 [0008]-[0039] (ファミリーなし)	2-7 1,8-12
X A	JP 2014-177659 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2014.09.25, 段落[0007]-[0050] (ファミリーなし)	2,4-6 1,3,7-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 15.08.2017	国際調査報告の発送日 29.08.2017
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 太田 一平 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K	3841
---	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-316775 A (川崎製鉄株式会社) 2001. 11. 16 & US 2001/0003293 A1 & EP 1113084 A1	1-12
A	JP 2004-083972 A (日新製鋼株式会社) 2004. 03. 18 (ファミリーなし)	1-12