世界知的所有権機関
国際事務局

**PCT**

# 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| (51) 国際特許分類 5 | | (11) 国際公開番号 | WO 94/21836 |
|---|---|---|---|
| C22C 38/28, 38/50 | A1 | | |
| | | (43) 国際公開日 | 1994年9月29日(29.09.94) |

(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00326
(22) 国際出願日 1993年3月19日(19. 03. 93)

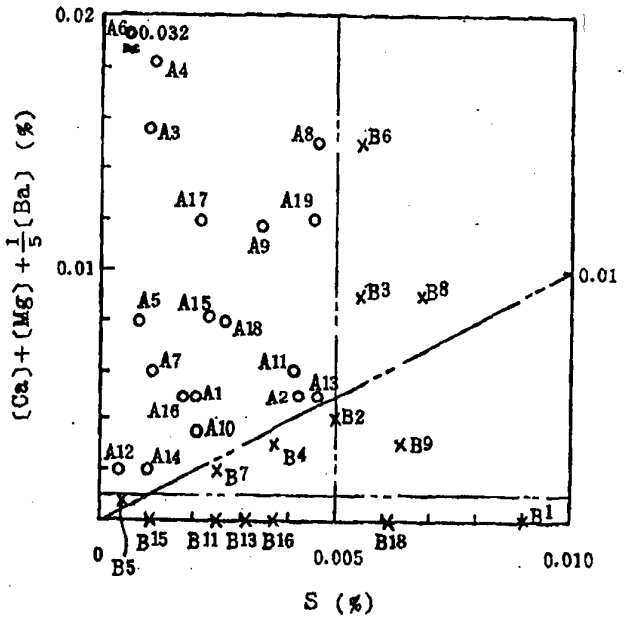
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
日本冶金工業株式会社
(NIPPON YAKIN KOGYO CO., LTD.)〔JP/JP〕
〒104 東京都中央区京橋1丁目5番8号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
津田正臣(TSUDA, Masaomi)〔JP/JP〕
佐藤昌男(SATO, Masao)〔JP/JP〕
〒104 東京都中央区京橋1丁目5番8号
日本冶金工業株式会社内 Tokyo, (JP)
藤原最仁(FUJIWARA, Yoshito)〔JP/JP〕
池上雄二(IKEGAMI, Yuji)〔JP/JP〕
藤井宏之(FUJII, Hiroyuki)〔JP/JP〕
〒260 神奈川県川崎市川崎区小島町4番2号
日本冶金工業株式会社 研究開発本部技術研究所内 Kanagawa, (JP)
(74) 代理人
弁理士 小川順三(OGAWA, Junzo)
〒104 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo, (JP)

(81) 指定国
AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), JP, KR, LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), PT(欧州特許), SE(欧州特許), US.

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN OXIDATION RESISTANCE

(54) 発明の名称 耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼




(57) Abstract

A ferritic stainless steel which is excellent in oxidation resistance, toughness and hot workability, contains C, Si, Mm, Ni, Cr, Al, Ti and N as principal components and further at least one component selected from among Ca, Mg and Ba in an anmount in terms of [Ca] + [Mg] + 1/5 [Ba] of 0.001-0.20 %, La in an amount of 0.06-0.5 % and Ce in an amount of 0.002-0.050 %, and satisfies the relations represented by the following formulae: (1) [S] ≤ [Ca] + [Mg] + 1/5 [Ba]; (2) [La] / [Ce] ≥ 10; (3) Ti ≥ 48/12 [C] + 48/14 [N].

(57) 要約

C，Si，Mn，Ni，Cr，Al，Ti，Nの主要成分の他に、Ca，Mg，Baのうちから選ばれるいずれか少なくとも1種または2種以上を、〔Ca〕＋〔Mg〕＋1/5〔Ba〕量として 0.001～0.20%、La：0.06～0.5 %、Ce：0.002 ～0.050 %を含み、さらに上記各成分が下記(1) ～(3) 式の関係を満たしている耐酸化性とともに靱性および熱間加工性にも優れたフェライト系ステンレス鋼。

〔S〕≦〔Ca〕＋〔Mg〕＋1/5〔Ba〕 …(1)

〔La〕／〔Ce〕≧10 …(2)

Ti ≧ 48/12〔C〕＋48/14〔N〕 …(3)

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GE グルジア
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドバ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TT トリニダード トバゴ
UA ウクライナ
US 米国
UZ ウズベキスタン共和国
VN ヴィエトナム

# 明　細　書

## 耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼

### 技術分野

本発明は、耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼に関し、とくにストーブの燃焼筒や自動車排ガス浄化装置、電気発熱体などの材料として用いられる、いわゆる耐酸化性，靱性および熱間加工性に優れたFe－Cr－Al系フェライトステンレス鋼に関するものである。

### 背景技術

一般に、フェライト系ステンレス鋼は、自動車排ガス浄化装置やストーブの燃焼筒などのように耐酸化性が必要とされる用途に適した材料であることが知られている。しかしながら、例えば、最近の自動車排ガス浄化装置は、使用板材の厚みを薄くすることによって、排気抵抗を減少させて、エンジンへの負担の軽減を図る対策がとられている。また、ストーブの燃焼筒については、燃焼効率を上げるために、使用温度を高くすると同時にコスト低減のために板厚を薄肉化する対策がとられている。ところが、これらの対策は、いずれも薄肉化を図ることであったから、該ステンレス鋼の寿命を著しく低下させることとなった。

これに対して、従来、主としてAl含有量の多いフェライト系ステンレス鋼とすることによって対処していたが、ステンレス鋼中のAl含有量を多くすると、熱延鋼帯の脆化を促進し、製造時に通板割れや破断の頻度を高くし、さらには通常の製造設備では製造が不可能となるという問題があった。

そこで、この高Al含有フェライトステンレス鋼の上記問題点を克服するための技術として、特公平２－58340 号公報に開示されているような方法が提案さ

れた。この従来技術は、Ce，La，Pr，Ndなどの希土類元素を合計で 0.060wt%まで添加する技術であるが、とくに板厚の薄い製品を製造しようとする場合に、通常の熱間加工温度では加工することができないという、さらに別の問題が生じた。

また、特公平４－8502号公報（特開昭63－45351 号公報）に記載されているような方法も提案された。この従来技術は、上記の特公平２－58340 号公報に記載の方法が抱えている問題を克服するべく開発された技術である。この技術の特徴は、弊害の主要因であるCeを除いたランタノイドを添加することにより、割れのない圧延加工を可能にするとともに、より一層の耐酸化性の向上を図ることにある。しかしながら、この従来技術は、希土類元素（以下、「ＲＥＭ」と略記する）からCeのみを分離除去することが必要であることから、価格の上昇を招く他、後述するように、ハニカム構造体としたときの接合部の耐酸化性が不十分なものしか得られないという問題を抱えていた。

また、上記各従来技術（特公平２－58340 号公報および上記特公平４－8502号公報）が抱えている問題点を克服するものとして、さらに特開平３－170642号公報に記載の方法が提案された。この技術は、ガス組成変動を伴う高温の燃焼排ガスの高速気流中にあっても、箔形状での耐酸化性に優れるのみならず、触媒の担持体として触媒活性の耐久性維持に効果があり、かつ安価に供給可能な製造性の優れたフェライト系ステンレス鋼の箔に関するものである。この技術は、ＲＥＭ量に応じてＰの量を調整して添加することにより、とくにＰとCeとの結びつきを強めて熱間加工性を改良したものである。しかしながら、実際には、このＰ化合物が耐酸化性に対して有効に作用しないことが多く、特に、ろう付，溶接といった接合部においては、その部分の耐酸化性を著しく劣化させるという問題を残していた。

上記各従来技術について、解決を必要とする残る課題は、より一層の耐酸化性の向上とともに靱性および熱間加工性にも優れたフェライト系ステンレス鋼

が得られないということである。

そこで、本発明は、正にこのような課題を克服することができるフェライト系ステンレス鋼を提供することを目的とするものである。

発明の開示

上記目的を実現する鋼として、本発明は、

C：0.030 wt%以下、Si：1.0 wt%、Mn：1.0 wt%以下、Ni：0.5 wt%以下、Cr：15～25wt%、Al：3.5 ～15.0%wt%、Ti：0.010 ～0.30wt%、N：0.030 wt%以下、P：0.020 wt%以下、S：0.0050wt%以下およびO：10ppm 以下を含み、そして、Ca，Mg，Baのうちから選ばれるいずれか1種または2種以上を、〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕として0.001 ～0.20wt%含み、La：0.06～0.5 wt%およびCe：0.002 ～0.050 wt%を含み、さらに上記各成分が下記(1) ～(3) 式の関係を満たしており、

〔S〕≦〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕 --- (1)

〔La〕／〔Ce〕≧5 --- (2)

Ti ≧ 48/12〔C〕＋ 48/14〔N〕 --- (3)

残部が不可避的不純物とFeよりなることを特徴とする耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼、を提案する（第1発明）。

また、本発明は、C：0.030 wt%以下、Si：1.0 wt%以下、Mn：1.0 wt%以下、Ni：0.5 wt%以下、Cr：15～25wt%、Al：3.5 ～15.0wt%、Ti：0.010 ～0.30wt%、N：0.030 wt%以下、P：0.020 wt%以下、S：0.0050wt%以下およびO：10ppm 以下を含み、Ca，Mg，Baのうちから選ばれるいずれか1種または2種以上を、〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕として0.001 ～0.20wt%含み、La：0.06～0.5 wt%および Ce ：0.002 ～0.050 wt%を含み、さらに上記各成分が下記(1) ～(3) 式の関係を満たしており、

〔S〕≦〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕 --- (1)

〔La〕／〔Ce〕≧5 --- (2)

Ti ≧ 48/12〔C〕+ 48/14〔N〕 --- (3)

さらに、V：0.05～2.0 wt%およびW：0.05～2.0 wt%のいずれか1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeよりなることを特徴とする耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼、を提案する（第2発明）。

また、本発明は、

C：0.030 %wt%以下、Si：1.0 wt%以下、Mn：1.0 wt%以下、Ni：0.5 wt%以下、Cr：15～25wt%、Al：3.5 ～15.0wt%、Ti：0.010 ～0.30wt%、N：0.030 wt%以下、P：0.020 wt%以下、S：0.0050wt%以下およびO：10ppm以下を含み、Ca，Mg，Baのうちから選ばれるいずれか1種または2種以上を〔Ca〕+〔Mg〕+ 1/5〔Ba〕として 0.001～0.20wt%含み、La：0.06～0.5 wt%およびCe ：0.002 ～0.050 wt%を含み、さらに上記各成分が下記(1)～(3)式の関係を満たしており、

〔S〕≦〔Ca〕+〔Mg〕+ 1/5〔Ba〕 --- (1)

〔La〕／〔Ce〕≧5 --- (2)

Ti ≧ 48/12〔C〕+ 48/14〔N〕 --- (3)

さらに、Moを0.01～1.0 wt%含有し、残部が不可避的不純物とFeよりなることを特徴とする耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼、を提案する（第3発明）。

さらに本発明は、

C：0.030 wt%以下、Si：1.0 wt%以下、Mn：1.0 wt%以下、Ni：0.5 wt%以下、Cr：15～25wt%、Al：3.5 ～15.0wt%、Ti：0.010～0.30wt%、N：0.030 wt%以下、P：0.020 wt%以下、S：0.0050wt%以下およびO：10ppm 以下を含み、Ca，Mg，Baのうちから選ばれるいずれか1種または2種以上を、〔Ca〕+〔Mg〕+ 1/5〔Ba〕として 0.001～0.20wt%含み、La：0.06～0.5 wt%およびCe ：0.002 ～0.020 wt%を含み、さらに上記各成分が下記(1) ～(3) 式の

関係を満たしており、

〔S〕≦〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕 --- (1)

〔La〕／〔Ce〕≧5 --- (2)

Ti ≧ 48/12〔C〕＋ 48/14〔N〕 --- (3)

さらに、V：0.05～2.0 wt%およびW：0.05～2.0 wt%のいずれか1種または2種と、Mo：0.01～1.0 wt%とを含有し、残部が不可避的不純物とFeよりなることを特徴とする耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼、を提案する（第4発明）。

図面の簡単な説明

図1は、Sと〔Ca，Mg，Ba〕との関係が、耐酸化性に与える影響を示す図である。

図2は、酸化増量に及ぼすLa／Ce比の影響を示す図である。

図3は、CeとLaとの関係が耐酸化性（1100℃×24Hr）に与える影響を示す図である。

図4は、CeとLaとの関係が耐酸化性（1150℃×7Hr）に与える影響を示す図である。

発明の実施形態

本発明の特徴は、耐酸化性に加えてさらに靱性および熱間加工性も改善されたフェライト系ステンレス鋼を開発した点にある。

このように耐酸化性の他に靱性と熱間加工性をも改善するためには、次のような合金設計が有効である。すなわち、

(1) 接合部などの耐酸化性を向上させるためには、La,Ce を、従来考えられていた量よりも多くし、しかも、La／Ce比を好適な値とすることが必要である。

(2) 耐酸化性への影響が大きいとされるSの作用を抑制するCa，Mg，Baは好

適な量とすることが必要である。

(3) 耐酸性を低下させることなく靱性を改善するためには、TiとC，N各含有量は好適な量とすることが必要である。

(4) 熱間加工性を改善するためには、S，P，Oを低減し、特にOについては、従来より一層厳しくして10ppm を上限とすることが必要である。

そして、本発明は、これらの着想に基づく鋼成分組成のコントロールによって、所望の特性を有するフェライト系ステンレス鋼を開発したのである。

以下に、本発明鋼の成分組成を上記のように限定した理由につき、始めに主要成分の関係について説明する。

(1) La：0.06～0.5 wt%，Ce：0.002 ～0.05wt%，〔La〕／〔Ce〕≧5；

La，Ceは、いずれも耐酸化性の向上に有効で、とくにLaの場合、0.06wt%未満の含有量ではその効果が不十分となり、一方、0.50wt%を超えると清浄度が悪くなり、加工性が劣化する。

また、Ceは、スケールの剥離を抑制するという面で耐酸化性に効果があり、この効果を得るためには、少なくとも 0.002wt%の添加が必要である。しかし、このCeをあまり多く添加すると、La添加の効果を却って低下させるので、0.050 wt%を上限とする。

このLaとCeは、ろう付時のように1200℃以上に加熱された場合、ろう付部に拡散し、有効量が減少するため、多量に添加する必要がある。また、接合部のように拘束されている部分は、加熱，冷却のサイクルにおいて応力集中が生じ、酸化皮膜に亀裂が入り、耐酸化性が劣化しやすい傾向にある。このとき、La／Ce≧5とすると、皮膜の修復機能が向上し、耐酸化性が改善される。

さらに、図2に示す酸化増量の2つの曲線が示すように、La／Ce≧5のとき、$Al_2O_3$ 中の酸素の拡散が抑制される結果、酸化増量曲線は低い方にシフトすることが判かる。このような作用により、1100℃繰り返し酸化試験の場合、図3に示すように、耐酸化性が向上するのである。

一方、La／Ce≧10を満足するようにすると、さらに高温での耐酸化性が向上するようになる。1150℃繰り返し酸化試験の結果を図４に示すが、La／Ce≧10のとき、異常酸化までの通算酸化時間が 150時間以上となり、さらに良好な耐酸化性が得られることが判る。

(2)　P≦0.020 wt%，S≦0.0050wt%，O≦10ppm

(1)で述べたように本発明は、La，Ce量を従来よりも多めに添加することを特徴とするものであるが、このとき熱間加工性の劣化が懸念される。このため本発明では、有害元素であるP，S，Oをできるだけ低減して、熱間加工性の劣化が最小限となるように工夫した。とくに、Oについては、５ppm 以下と著しく低いレベルに保つことが必要である。

また、これらの成分は、熱間加工性を劣化させる他、ろう付，溶接などにおける接合欠陥を生じやすいので、極力低くすることが必要である。

(3)　S：0.0050wt%以下〔S〕≦〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕；

Sは、耐酸化性および熱間加工性を低下させるので、基本的には0.0050wt%以下に制限する。しかも、Ca，Mg，Baとの関係が図１に示すところから明らかなように、Ca，Mg，Baのいずれか１種以上を含有させると、これらの元素がSを固定し、かつ耐酸化性に対するTiの悪影響（Tiの炭・窒化物は1000℃以上で分解し再固溶するが、表面皮膜／素地界面にTiS を生成し、異常酸化の原因となる）を抑えて、Laの耐酸化性向上効果を助長する作用がある。従って、Ca，Mg，BaはSとの関係において、次式：

〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕≧〔S〕

を満足するように添加することが必要である。

しかし、これらの元素があまり多過ぎると清浄度が悪くなり、却って靱性が劣化するので、〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕量が 0.001～0.20wt%の範囲内になるようにすることが必要である。

なお、図１に示す酸化試験は、1100℃×24Hr大気中加熱後室温まで冷却する

サイクルの繰返し試験である。評価は、異常酸化までの通算酸化時間が 450時間か否かで判断した。

○：異常酸化までの通算酸化時間が 450時間以上

△：　〃　450時間未満かつスケール剥離

×：　〃　450時間未満

(4)　Ti：0.010～0.30wt%、Ti≧48/12〔C〕＋48/14〔N〕；

Tiは、本発明鋼においては、靱性向上の観点からとくに重要な元素である。すなわち、このTiが、C，Nを固定することによって靱性を向上させるのである。こうした効果を得るためには少なくとも0.010 wt%の添加が必要であるが、あまりに多いと却って靱性の劣化を招くだけでなく、耐酸化性をも低下させる。このためTiの上限は、0.30wt%に制限する。

なお、このTiは、C，Nと結合してTiC，TiNとなるものであり、鋼中のC，Nを完全に固定するためのTiの最小必要添加量は、次式；

Ti≧48/12〔C〕＋48/14〔N〕；

を満足するように含有させることが必要である。

さらに、このTiは、熱間加工性を向上させる作用がある。C，Nの固定作用としては、Nb，Zrも知られているが、このTiの場合はさらに集合組織の改善にも有効に働く。この点、Nb，Zrでは集合組織改善の効果が不十分である。

次に、従来の合金に比べて良好な耐酸化性を示す本発明鋼とするための，その他の成分についての組成限定の理由を述べる。

C：0.030 wt%以下、N：0.030 wt%以下，；

C，Nは、それぞれが0.030 wt%を越えて存在する場合、熱延鋼帯の靱性を著しく低下させる。従ってC，Nの含有量はともに 0.030wt%以下とした。

Si：1.0 wt%以下；

Siは、耐酸化性を向上させる元素であるが、その効果はAlほどではない。むしろ、靱性を劣化させる欠点がある。従って、Siの含有量は 1.0wt%以下とし

た。

Mn：1.0 wt%以下；

Mnは、耐酸化性を低下させるので 1.0wt%以下とした。

P：0.020 wt%以下；

Pは、耐酸化性および熱延鋼帯の靱性に悪影響を及ぼすため、その量を 0.020wt%以下に抑える。

S：0.0050wt%以下；

Sは、熱間加工性，耐酸化性を低下させるので、0.0050wt%以下に抑える。

Ni：0.5 wt%以下；

Niは、靱性を劣化させるので0.5 wt%以下とした。

Cr：15～25wt%；

Crは、ステンレス鋼の耐酸化性および耐食性を確保する際に極めて重要な元素である。このCrの含有量が15wt%未満の場合、これら特性が充分でなく、一方、25wt%を超える場合には熱延鋼帯の靱性が著しく低下する。従って、Crの含有量は15～25wt%とした。

Al：3.5 ～15.0wt%；

Alは、耐酸化性を向上させる元素である。耐酸化性確保のためには 3.5wt%未満の含有量では不充分であり、一方、15.0wt%を超えると靱性が悪くなる。従って、Alの含有量は 3.5～15.0wt%とした。

O：10ppm 以下；

Oは、それが10ppm を超えて存在する場合、La，Ceと結合し、La，Ceの耐酸化性向上効果を阻害する。しかも、La，Ceの多量添加による熱間加工性の劣化を防止するためにも、できるだけ低く抑えることが必要であり、好ましくは5 ppm 以下にするのが良い。

次に、本発明鋼においては、上記各成分に加えて、必要に応じ、さらにV，Wのうちのいずれか1種かまたは2種と、Moを添加する。以下これらの成分添

加理由とそれらの添加量を限定する理由につき述べる。

V：0.05～2.0 wt%，W：0.05～2.0 wt%；

V，Wは、鋼中のCを固定し、熱延鋼帯の靭性を向上させる作用がある。これらの作用を得るためのV，Wの含有量は0.05wt%未満では不充分である。しかし、その量が2.0 wt%を超えると介在物の粗大化により熱延鋼帯の靭性が劣化する。

Mo：0.01～1.0 wt%；

Moは、表面皮膜の密着性を改善し、表面皮膜の剥離を抑制する作用がある。この作用を得るためには、0.01wt%未満では不充分である。しかし、その量が1.0 wt%を超えると逆に表面皮膜の密着性を劣化させる。

本発明ステンレス鋼板を製造する方法としては、通常の溶製法の他、Al添加による脆化防止のため、例えば、Alをクラッド圧延し、その後拡散熱処理することによって製造することもできる。

実施例1

高周波誘導炉にて、表1（本発明合金例：A1～A22）および表2（比較例：B1～B23、ただし、従来例1：B10，B12，従来例2：B11，B13，従来例3：B15，B16，B18）に示す成分組成の10kgの鋼塊を得た。この鋼塊を鍛造して厚さ40mm、幅50mmの板とし、さらに熱間圧延を施して2.5mm 厚の熱延板とした。製造した各熱延板について耐酸化性試験と靭性の試験を行った。その結果を表3，表4に示す。

① 耐酸化性の試験については、前記熱延板から、冷間圧延および焼鈍（900℃×2分）を繰り返すことにより、板厚50μm の箔を製造し、25mm×50mmの2枚の箔を、1枚は平板，もう1枚をコルゲート加工し、Ni基ろう材を用いて1200℃×20分の真空熱処理によって接合した。この箔を1100℃，大気中で24時間加熱し、室温まで冷却し、重量変化を測定することを1サイクルとして繰り返し酸化試験して、異常酸化およびスケール剥離が生ずるまでの通算

酸化時間により評価した。なお、異常酸化とは、酸化曲線が放物線則あるいは直線則から大きく外れて酸化増量が増大することをいい、スケール剥離とは、酸化皮膜がはがれ落ちることにより、試験片重量が急激に減少することをいう。

② 靱性については、熱延板を 950℃－10分で固溶化熱処理し、その後水冷した材料をシャルピー衝撃試験を行い、延性－脆性遷移温度で評価した。

③ 熱間加工性については、10kg鋼塊から柱状晶と直角に試験片を採取し、1200℃×90秒に保持した後 900℃に降温し、引張り試験による絞り値で判断した。なお、 900℃での絞り値が85％以上あれば熱間圧延で割れを生ずることなく圧延が可能である。

表３，表４に示す結果から明らかなように、本発明適合例では異常酸化までの時間が 450時間以上、延性－脆性遷移温度が80℃以下、 900℃における絞り値が85％以上と良好な特性を示した。これに対し、従来合金１（特公平２－58340 号）に対応するＢ10，Ｂ12では、La，Ce量が少ないため、異常酸化までの時間が極めて短い。また、従来合金２（特公平４－8502号）に対応するＢ11，Ｂ13は、Ceを含有していないため、スケール剥離が発生し、また、ろう付部分の酸化が著しいという結果を示した。さらに、従来合金３（特開平３－170642号）に対応するＢ15，Ｂ16，Ｂ18は、CeがＰと結合し、耐酸化性改善元素としての作用を失い、異常酸化までの時間が短いという結果を示した。

図２は、本発明合金Ａ３と比較合金Ｃ22についての時間と酸化増量の関係を示す。この図に明らかなように、本発明合金Ａ３は、異常酸化までの時間が長いだけでなく、曲線が低い方にシフトしていることが判る。

図３は、本発明合金（Ａ１～Ａ22）と比較合金（Ｂ１～Ｂ23）のうちの代表成分例について、La，Ceの関係が異常酸化までの通算酸化時間に及ぼす影響を示す図である。なお、○△×の評価は、下記のように、1100℃×24Hr大気中加熱後室温まで冷却するサイクルの繰返し試験時の異常酸化までの通算酸化時間

が 450時間以上かどうかを規準としたものである。

○：異常酸化までの通算酸化時間が 450時間以上

△：　〃　450時間未満かつスケール剥離

×：　〃　450時間未満

実施例２

La／Ceの関係について、さらに詳細に検討するため、実施例１に示す繰り返し酸化試験において、試験条件をより厳しい（1150℃，７時間大気中で加熱し室温まで冷却することを１サイクルとする）試験を行った。その他の試験条件は実施例１と同一である。

表３，表４に示す結果から明らかなように、本発明合金のうち、La／Ce≧10のもの（Ａ１～Ａ12）は、異常酸化までの時間がいずれも 150時間以上と良好な特性を示した。（ 図４参照）

しかしながら、本発明合金であっても、La／Ce＝５～10のもの（Ａ13～Ａ22）は、La／Ce≧10のものに比較して異常酸化までの時間が 150時間未満と短くなり、厳しい条件での使用には問題があることが判った。

一方、　従来合金１に対応するＢ10，Ｂ12では、La，Ce量が少ないため、異常酸化までの時間が極めて短く、また、従来合金２に対応するＢ11，Ｂ13では、Ceを含有していないため、スケール剥離が発生し、また、ろう付部分の酸化が著しいという結果を示した。そして、従来合金３に対応するＢ15，Ｂ16，Ｂ18では、CeがＰと結合し、耐酸化性改善元素としての作用を失なう結果、異常酸化までの時間が短い。

故に、La／Ceのより好ましい範囲としてはLa／Ce≧10とすることで、より優れた耐酸化性を得ることができることが確かめられた。

なお、図４は、1150℃×７Hrの大気中加熱後室温まで冷却するサイクルの繰返し試験の結果を示すものである。

○：異常酸化までの通算酸化時間が 150時間以上

△： 〃 150時間未満かつスケール剥離

×： 〃 150時間未満

以上説明したように本発明は、La/Ce 比、〔Ｓ〕と〔Ca，Mg，Ba〕との関係、Tiと〔Ｃ，Ｎ〕との関係を精密に制御することにより、一段と優れた耐酸化性と優れた靭性および熱間加工性とを同時に実現したフェライトステンレス鋼である。

表1

(wt%)

| | | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Al | Ti | N | Ca | Mg | Ba | La | Ce | O (ppm | その他 | Ca+Mg+1/5Ba | La／Ce | La+Ce |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 本発明合金 | A 1 | 0.002 | 0.41 | 0.30 | 0.014 | 0.0020 | 0.21 | 20.21 | 5.05 | 0.030 | 0.004 | 0.005 | — | — | 0.082 | 0.006 | 4 | — | 0.005 | 13.7 | 0.088 |
| | A 2 | 0.003 | 0.35 | 0.22 | 0.019 | 0.0042 | 0.15 | 20.11 | 4.85 | 0.080 | 0.005 | — | 0.005 | — | 0.122 | 0.008 | 8 | — | 0.005 | 15.3 | 0.130 |
| | A 3 | 0.005 | 0.22 | 0.25 | 0.018 | 0.0010 | 0.20 | 19.87 | 5.11 | 0.110 | 0.008 | 0.002 | 0.006 | 0.038 | 0.151 | 0.014 | 3 | — | 0.0156 | 10.8 | 0.165 |
| | A 4 | 0.011 | 0.30 | 0.28 | 0.020 | 0.0011 | 0.16 | 17.54 | 6.05 | 0.050 | 0.005 | 0.011 | — | 0.041 | 0.161 | 0.010 | 3 | V : 0.15 | 0.0192 | 16.1 | 0.171 |
| | A 5 | 0.010 | 0.23 | 0.20 | 0.016 | 0.0008 | 0.25 | 19.52 | 5.44 | 0.066 | 0.004 | — | 0.008 | — | 0.109 | 0.003 | 4 | — | 0.008 | 36.3 | 0.112 |
| | A 6 | 0.004 | 0.31 | 0.22 | 0.017 | 0.0006 | 0.32 | 16.05 | 6.52 | 0.041 | 0.002 | — | — | 0.162 | 0.115 | 0.006 | 2 | W : 0.51 | 0.0324 | 19.2 | 0.121 |
| | A 7 | 0.003 | 0.54 | 0.21 | 0.019 | 0.0011 | 0.21 | 19.93 | 5.42 | 0.031 | 0.003 | — | 0.006 | — | 0.162 | 0.003 | 4 | V : 0.10<br>Mo : 0.51<br>W : 0.22 | 0.006 | 54.0 | 0.165 |
| | A 8 | 0.004 | 0.37 | 0.26 | 0.020 | 0.0046 | 0.19 | 20.43 | 5.18 | 0.055 | 0.005 | 0.009 | 0.006 | — | 0.162 | 0.003 | 6 | Mo : 0.51 | 0.015 | 54.0 | 0.165 |
| | A 9 | 0.005 | 0.24 | 0.22 | 0.019 | 0.0034 | 0.17 | 20.06 | 4.97 | 0.063 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.014 | 0.188 | 0.011 | 5 | — | 0.0118 | 17.1 | 0.199 |
| | A10 | 0.004 | 0.37 | 0.26 | 0.019 | 0.0046 | 0.19 | 20.43 | 5.18 | 0.055 | 0.005 | 0.009 | 0.006 | — | 0.351 | 0.029 | 4 | — | 0.035 | 12.1 | 0.380 |
| | A11 | 0.005 | 0.24 | 0.22 | 0.020 | 0.0034 | 0.17 | 20.06 | 4.97 | 0.063 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.014 | 0.428 | 0.036 | 5 | Mo : 0.25 | 0.006 | 11.9 | 0.464 |
| | A12 | 0.005 | 0.24 | 0.22 | 0.016 | 0.0034 | 0.17 | 20.06 | 4.97 | 0.063 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.014 | 0.335 | 0.010 | 3 | W : 1.40 | 0.002 | 33.5 | 0.345 |
| | A13 | 0.004 | 0.37 | 0.26 | 0.020 | 0.0046 | 0.19 | 20.43 | 5.18 | 0.055 | 0.005 | 0.009 | 0.006 | — | 0.162 | 0.018 | 6 | — | 0.005 | 8.4 | 0.170 |
| | A14 | 0.005 | 0.24 | 0.22 | 0.020 | 0.0034 | 0.17 | 20.06 | 4.97 | 0.063 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.014 | 0.188 | 0.024 | 3 | — | 0.002 | 6.4 | 0.180 |
| | A15 | 0.004 | 0.37 | 0.26 | 0.019 | 0.0046 | 0.19 | 20.43 | 5.18 | 0.055 | 0.005 | 0.009 | 0.006 | — | 0.162 | 0.019 | 5 | — | 0.0082 | 5.9 | 0.131 |
| | A16 | 0.005 | 0.24 | 0.22 | 0.018 | 0.0034 | 0.17 | 20.06 | 4.97 | 0.063 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.014 | 0.188 | 0.040 | 4 | Mo : 0.72 | 0.005 | 5.4 | 0.255 |
| | A17 | 0.004 | 0.37 | 0.26 | 0.019 | 0.0046 | 0.19 | 20.43 | 5.18 | 0.055 | 0.005 | 0.009 | 0.006 | — | 0.162 | 0.040 | 3 | V : 0.15 | 0.012 | 9.0 | 0.400 |
| | A18 | 0.005 | 0.24 | 0.22 | 0.017 | 0.0034 | 0.17 | 20.06 | 4.97 | 0.063 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.014 | 0.188 | 0.029 | 3 | V : 1.25<br>Mo : 0.30 | 0.008 | 6.7 | 0.224 |
| | A19 | 0.005 | 0.24 | 0.22 | 0.016 | 0.0034 | 0.17 | 20.06 | 4.97 | 0.063 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.014 | 0.188 | 0.020 | 2 | — | 0.011 | 8.5 | 0.190 |
| | A20 | 0.003 | 0.39 | 0.30 | 0.018 | 0.0028 | 0.20 | 18.80 | 7.20 | 0.051 | 0.003 | — | 0.010 | — | 0.162 | 0.030 | 4 | — | 0.010 | 5.4 | 0.192 |
| | A21 | 0.003 | 0.38 | 0.30 | 0.018 | 0.0028 | 0.20 | 18.71 | 8.50 | 0.050 | 0.003 | — | 0.010 | — | 0.162 | 0.030 | 4 | — | 0.010 | 5.4 | 0.192 |
| | A22 | 0.003 | 0.38 | 0.30 | 0.018 | 0.0028 | 0.20 | 18.59 | 13.20 | 0.050 | 0.003 | — | 0.010 | — | 0.162 | 0.030 | 4 | — | 0.010 | 5.4 | 0.192 |

表2

(wt%)

| | No. | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Al | Ti | N | Ca | Mg | Ba | La | Ce | O (ppm | その他 | Ca+Mg+1/5Ba | La／Ce | La+Ce |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 従来例 | B 1 | 0.003 | 0.33 | 0.22 | 0.020 | 0.0090 | 0.30 | 20.02 | 4.99 | 0.122 | 0.006 | — | — | — | 0.142 | 0.010 | 4 | — | — | 14.2 | 0.152 |
| | B 2 | 0.005 | 0.42 | 0.33 | 0.018 | 0.0050 | 0.33 | 19.32 | 5.05 | 0.052 | 0.008 | 0.004 | — | — | 0.088 | 0.004 | 6 | — | 0.004 | 22.0 | 0.092 |
| | B 3 | 0.006 | 0.41 | 0.31 | 0.020 | 0.0055 | 0.22 | 18.51 | 4.82 | 0.133 | 0.009 | 0.004 | 0.005 | — | 0.150 | 0.006 | 8 | — | 0.009 | 25.0 | 0.156 |
| | B 4 | 0.018 | 0.32 | 0.30 | 0.020 | 0.0037 | 0.33 | 19.22 | 5.05 | — | 0.012 | — | 0.003 | — | 0.121 | 0.005 | 3 | — | 0.003 | 24.2 | 0.126 |
| | B 5 | 0.004 | 0.28 | 0.28 | 0.019 | 0.0005 | 0.28 | 19.89 | 5.25 | 0.059 | 0.005 | — | — | 0.004 | 0.092 | 0.002 | 5 | — | 0.0008 | 46.0 | 0.094 |
| | B 6 | 0.006 | 0.24 | 0.24 | 0.020 | 0.0055 | 0.25 | 20.03 | 4.98 | 0.041 | 0.003 | 0.008 | 0.006 | 0.005 | 0.153 | 0.007 | 6 | — | 0.015 | 21.9 | 0.160 |
| | B 7 | 0.002 | 0.27 | 0.26 | 0.020 | 0.0025 | 0.27 | 19.98 | 5.01 | 0.087 | 0.004 | — | 0.002 | — | 0.175 | 0.004 | 7 | — | 0.002 | 43.8 | 0.179 |
| | B 8 | 0.005 | 0.31 | 0.27 | 0.019 | 0.0068 | 0.31 | 19.86 | 5.15 | 0.073 | 0.003 | 0.006 | 0.003 | — | 0.077 | 0.003 | 9 | — | 0.009 | 25.7 | 0.080 |
| | B 9 | 0.003 | 0.29 | 0.25 | 0.018 | 0.0064 | 0.29 | 22.15 | 4.99 | 0.065 | 0.007 | 0.002 | — | 0.005 | 0.121 | 0.005 | 10 | — | 0.003 | 8.3 | 0.126 |
| | B10 | 0.004 | 0.32 | 0.29 | 0.020 | 0.0031 | 0.31 | 19.85 | 4.92 | — | 0.006 | — | 0.003 | — | 0.050 | 0.006 | 7 | — | 0.003 | 12.1 | 0.056 |
| | B11 | 0.008 | 0.27 | 0.27 | 0.020 | 0.0025 | 0.28 | 20.08 | 5.16 | 0.044 | 0.005 | — | — | — | 0.110 | — | 4 | — | — | — | 0.114 |
| | B12 | 0.005 | 0.31 | 0.23 | 0.019 | 0.0015 | 0.22 | 20.00 | 5.02 | — | 0.005 | 0.002 | 0.002 | — | 0.050 | 0.004 | 3 | — | 0.004 | 12.5 | 0.054 |
| | B13 | 0.002 | 0.43 | 0.31 | 0.018 | 0.0031 | 0.23 | 09.92 | 5.08 | 0.063 | 0.006 | — | — | — | 0.063 | — | 5 | — | — | — | 0.063 |
| | B14 | 0.005 | 0.22 | 0.24 | 0.020 | 0.0020 | 0.13 | 20.03 | 5.00 | 0.142 | 0.007 | — | 0.010 | 0.007 | 0.041 | 0.021 | 6 | — | 0.0114 | 2.0 | 0.062 |
| | B15 | 0.004 | 0.37 | 0.21 | 0.028 | 0.0011 | 0.22 | 19.86 | 4.88 | 0.054 | 0.006 | — | — | — | 0.067 | 0.009 | 5 | — | — | 7.4 | 0.076 |
| | B16 | 0.003 | 0.29 | 0.20 | 0.026 | 0.0037 | 0.14 | 19.97 | 5.02 | 0.031 | 0.003 | — | — | — | 0.115 | 0.013 | 4 | — | — | 8.8 | 0.128 |
| | B17 | 0.002 | 0.41 | 0.30 | 0.018 | 0.0020 | 0.21 | 20.16 | 5.18 | 0.040 | 0.004 | 0.006 | — | — | 0.121 | 0.007 | 18 | — | 0.006 | 17.3 | 0.128 |
| | B18 | 0.004 | 0.39 | 0.26 | 0.024 | 0.0061 | 0.25 | 20.11 | 4.90 | 0.025 | 0.005 | — | — | — | 0.115 | 0.010 | 21 | — | — | 11.5 | 0.125 |
| | B19 | 0.002 | 0.29 | 0.25 | 0.020 | 0.0040 | 0.29 | 20.51 | 4.79 | 0.071 | 0.004 | 0.005 | — | — | 0.102 | 0.025 | 4 | — | 0.005 | 4.1 | 0.127 |
| | B20 | 0.003 | 0.31 | 0.28 | 0.019 | 0.0050 | 0.21 | 20.62 | 5.01 | 0.059 | 0.007 | — | 0.007 | — | 0.495 | 0.038 | 7 | — | 0.007 | 3.9 | 0.187 |
| | B21 | 0.005 | 0.32 | 0.31 | 0.018 | 0.0047 | 0.30 | 20.11 | 5.21 | 0.079 | 0.005 | — | 0.008 | — | 0.182 | 0.045 | 3 | — | 0.008 | 4.0 | 0.227 |
| | B22 | 0.004 | 0.30 | 0.29 | 0.019 | 0.0031 | 0.33 | 20.35 | 5.15 | 0.101 | 0.006 | 0.004 | — | 0.002 | 0.101 | 0.033 | 6 | — | 0.0044 | 3.1 | 0.134 |
| | B23 | 0.003 | 0.29 | 0.30 | 0.020 | 0.0029 | 0.35 | 19.78 | 5.08 | 0.121 | 0.007 | 0.005 | — | — | 0.135 | 0.030 | 3 | — | 0.005 | 4.5 | 0.165 |

| | 試験結果 | | | | 評価 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1100℃異常酸化までの通算酸化時間 (Hr) | 1150℃異常酸化までの通算酸化時間 (Hr) | 延性－脆性遷移温度 (℃) | 900 ℃における絞り値 (%) | 1100℃での耐酸化性 | 1150℃での耐酸化性 | 靭性 | 熱間加工性 |
| A 1 | 528 | 161 | 40 | 85 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A 2 | 552 | 154 | 40 | 90 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A 3 | 552 | 167 | 60 | 88 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A 4 | 576 | 181 | 80 | 91 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A 5 | 552 | 167 | 60 | 89 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A 6 | 576 | 174 | 80 | 90 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A 7 | 600 | 174 | 50 | 87 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A 8 | 600 | 189 | 40 | 86 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A 9 | 624 | 198 | 50 | 93 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A10 | 600 | 167 | 40 | 92 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A11 | 600 | 167 | 60 | 90 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A12 | 576 | 189 | 60 | 90 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A13 | 470 | 112 | 40 | 90 | ○ | × | ○ | ○ |
| A14 | 470 | 119 | 60 | 88 | ○ | × | ○ | ○ |
| A15 | 446 | 119 | 40 | 86 | ○ | × | ○ | ○ |
| A16 | 494 | 126 | 60 | 90 | ○ | × | ○ | ○ |
| A17 | 494 | 126 | 60 | 91 | ○ | × | ○ | ○ |
| A18 | 494 | 112 | 50 | 90 | ○ | × | ○ | ○ |
| A19 | 470 | 119 | 40 | 89 | ○ | × | ○ | ○ |
| A20 | ≧1000 | 630 | 60 | 92 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A21 | ≧1000 | ≧1000 | 80 | 90 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| A22 | ≧1000 | ≧1000 | 80 | 90 | ○ | ○ | ○ | ○ |

① 酸化試験条件：1100℃×24Hr大気中加熱後室温まで冷却を1サイクルとする繰り返し酸化試験

○：異常酸化までの通算酸化時間が 450時間以上

△： 〃 450時間未満かつスケール剥離

×： 〃 450時間未満

② 酸化試験条件：1150℃×7Hr 大気中加熱後室温まで冷却を1サイクルとする繰り返し酸化試験

○：異常酸化までの通算酸化時間が 150時間以上

△： 〃 150時間未満かつスケール剥離

×： 〃 150時間未満

靭性 2.5mmt板 Vノッチシャルピー

延性－脆性温度 ○：DBTT≦80℃ ×：DBTT＞80℃

900 ℃における絞り値 ○：85%以上 ×：85%未満

| | 試験結果 | | | | 評価 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1100℃異常酸化までの通算酸化時間(Hr) | 1150℃異常酸化までの通算酸化時間(Hr) | 延性－脆性遷移温度(℃) | 900 ℃における絞り値(%) | 1100℃での耐酸化性 | 1150℃での耐酸化性 | 靭性 | 熱間加工性 | 備考 |
| B 1 | 360 | 105 | 50 | 58 | × | × | ○ | × | |
| B 2 | 432 | 98 | 50 | 69 | × | × | ○ | × | |
| B 3 | 408 | 112 | 60 | 62 | × | × | ○ | × | |
| B 4 | 408 | 131 | 130 | 70 | × | × | × | × | |
| B 5 | 408 | 91 | 50 | 69 | × | × | ○ | × | |
| B 6 | 384 | 112 | 40 | 64 | × | × | ○ | × | |
| B 7 | 408 | 112 | 40 | 62 | × | × | ○ | × | |
| B 8 | 360 | 84 | 40 | 58 | × | × | ○ | × | |
| B 9 | 360 | 105 | 40 | 60 | × | × | ○ | × | |
| B10 | 288 | 63 | 110 | 87 | × | × | × | ○ | * |
| B11 | 336 | 105 | 50 | 85 | △ | △ | ○ | ○ | ** |
| B12 | 264 | 84 | 110 | 91 | × | × | × | ○ | * |
| B13 | 360 | 77 | 40 | 88 | △ | △ | ○ | ○ | ** |
| B14 | 312 | 70 | 70 | 89 | × | × | ○ | ○ | |
| B15 | 384 | 63 | 50 | 75 | × | × | ○ | × | *** |
| B16 | 360 | 105 | 40 | 83 | × | × | ○ | ○ | *** |
| B17 | 336 | 112 | 40 | 69 | × | × | ○ | × | |
| B18 | 384 | 105 | 100 | 60 | × | × | × | × | *** |
| B19 | 360 | 84 | 40 | 92 | × | × | ○ | ○ | |
| B20 | 360 | 91 | 60 | 87 | × | × | ○ | ○ | |
| B21 | 384 | 77 | 40 | 88 | × | × | ○ | ○ | |
| B22 | 360 | 84 | 40 | 93 | × | × | ○ | ○ | |
| B23 | 360 | 91 | 50 | 89 | × | × | ○ | ○ | |

① 酸化試験条件：1100℃×24Hr大気中加熱後室温まで冷却を1サイクルとする繰り返し酸化試験

○：異常酸化までの通算酸化時間が 450時間以上

△： 〃 450時間未満かつスケール剥離

×： 〃 450時間未満

② 酸化試験条件：1150℃×7Hr 大気中加熱後室温まで冷却を1サイクルとする繰り返し酸化試験

○：異常酸化までの通算酸化時間が 150時間以上

△： 〃 150時間未満かつスケール剥離

×： 〃 150時間未満

* …特公平2－58340 号公報 **…特公平4－8502号公報 ***…特開平3－170642号公報

産業上の利用可能性

本発明にかかるフェライト系ステンレス鋼は、ストーブの燃焼管用材料、自動車排ガス浄化装置用材料、電気発熱体用材料としての用途がある。

# 請求の範囲

1．C：0.030 wt%以下、 Si：1.0 wt%以下、
Mn：1.0 wt%以下、 Ni：0.5 wt%以下、
Cr：15～25wt%、 Al：3.5 ～15.0wt%、
Ti：0.010 ～0.30wt%、N：0.030 wt%以下、
P：0.020 wt%以下、 S：0.0050wt%以下および、
O：10ppm 以下含み、そして、
Ca，Mg，Baのうちから選ばれるいずれか1種または2種以上を、
〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕として0.001 ～0.20wt%含み、
La：0.06～0.5 wt%および Ce ：0.002 ～0.050 wt%を含み、
そして、上記各成分が下記(1) ～(3) 式の関係を満たしており、
〔S〕≦〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕 --- (1)
〔La〕／〔Ce〕≧5 --- (2)
Ti ≧ 48/12〔C〕＋ 48/14〔N〕 --- (3)
残部が不可避的不純物とFeよりなることを特徴とする耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

2． C：0.030 wt%以下、 Si：1.0 wt%以下、
Mn：1.0 wt%以下、 Ni：0.5 wt%以下、
Cr：15～25wt%、 Al：3.5 ～15.0wt%、
Ti：0.010 ～0.30wt%、N：0.030 wt%以下、
P：0.020 wt%以下、 S：0.0050wt%以下および、
O：10ppm 以下含み、そして、
Ca，Mg，Baのうちから選ばれるいずれか1種または2種以上を、
〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕として0.001 ～0.20wt%含み、
La：0.06～0.5 wt%および Ce ：0.002 ～0.050 wt%を含み、
さらに、上記各成分が、下記(1) ～(3) 式の関係を満たしており、

〔S〕≦〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕 --- (1)

〔La〕／〔Ce〕≧5 --- (2)

Ti ≧ 48/12〔C〕＋ 48/14〔N〕 --- (3)

さらに、V：0.05～2.0 wt%およびW：0.05～2.0 wt%のいずれか1種または2種を含有し、

残部が不可避的不純物とFeよりなることを特徴とする耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

3．C：0.030 wt%以下、 Si：1.0 wt%以下、

Mn：1.0 wt%以下、 Ni：0.5 wt%以下、

Cr：15～25wt%、 Al：3.5 ～15.0wt%、

Ti：0.010 ～0.30wt%、N：0.030 wt%以下、

P：0.020 wt%以下、 S：0.0050wt%以下および、

O：10ppm 以下含み、そして、

Ca，Mg，Baのうちから選ばれるいずれか1種または2種以上を、

〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕として 0.001～0.20wt%含み、

La：0.06～0.5 wt%および Ce ：0.002 ～0.050 wt%を含み、

さらに、上記各成分が、下記(1) ～(3) 式の関係を満たしており、

〔S〕≦〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕 --- (1)

〔La〕／〔Ce〕≧5 --- (2)

Ti ≧ 48/12〔C〕＋ 48/14〔N〕 --- (3)

さらに、Moを0.01～1.0 wt%含有し、

残部が不可避的不純物とFeよりなることを特徴とする耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

4．C：0.030 wt%以下、 Si：1.0 wt%以下、

Mn：1.0 wt%以下、 Ni：0.5 wt%以下、

Cr：15～25wt%、 Al：3.5 ～15.0wt%、

Ti：0.010 ～0.30wt%、N：0.030 wt%以下、

P：0.020 wt%以下、 S：0.0050wt%以下および、

O：10ppm 以下含み、そして、

Ca，Mg，Baのうちから選ばれるいずれか１種または２種以上を、

〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕として 0.001～0.20wt%含み、

La：0.06～0.5 wt%および Ce ：0.002 ～0.050 wt%を含み、

さらに、上記各成分が下記(1) ～(3) 式の関係を満たしており、

〔S〕≦〔Ca〕＋〔Mg〕＋ 1/5〔Ba〕 --- (1)

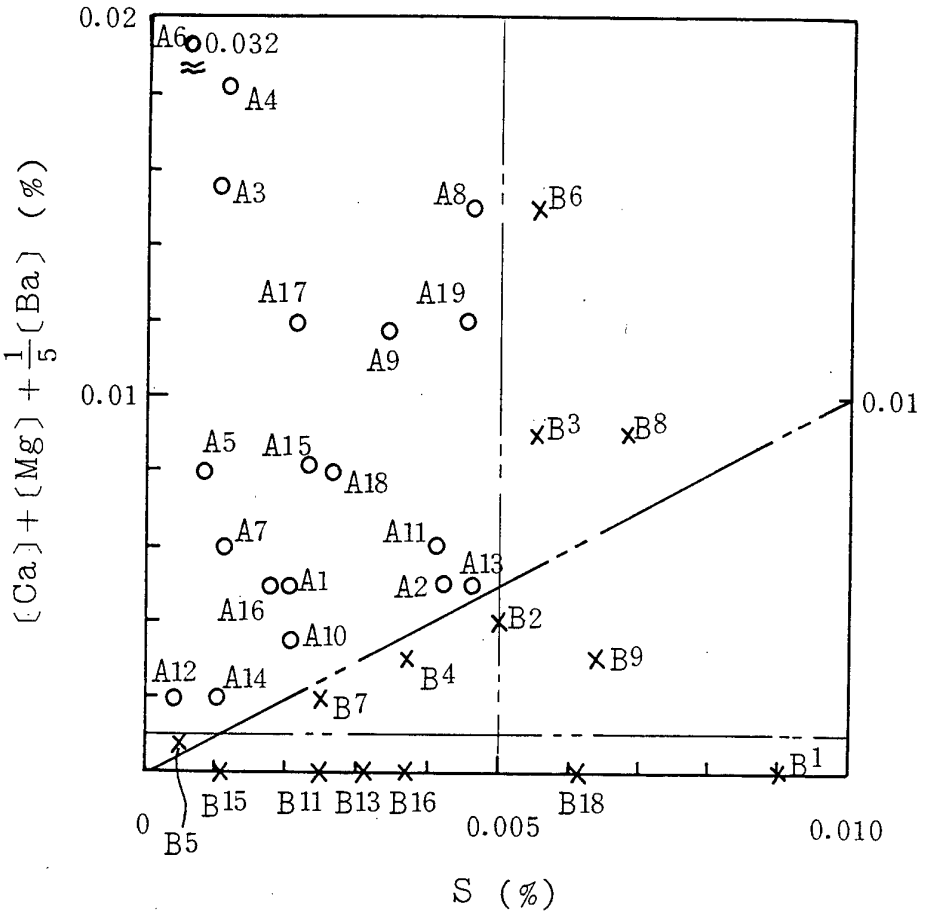
〔La〕／〔Ce〕≧5 --- (2)

Ti ≧ 48/12〔C〕＋ 48/14〔N〕 --- (3)

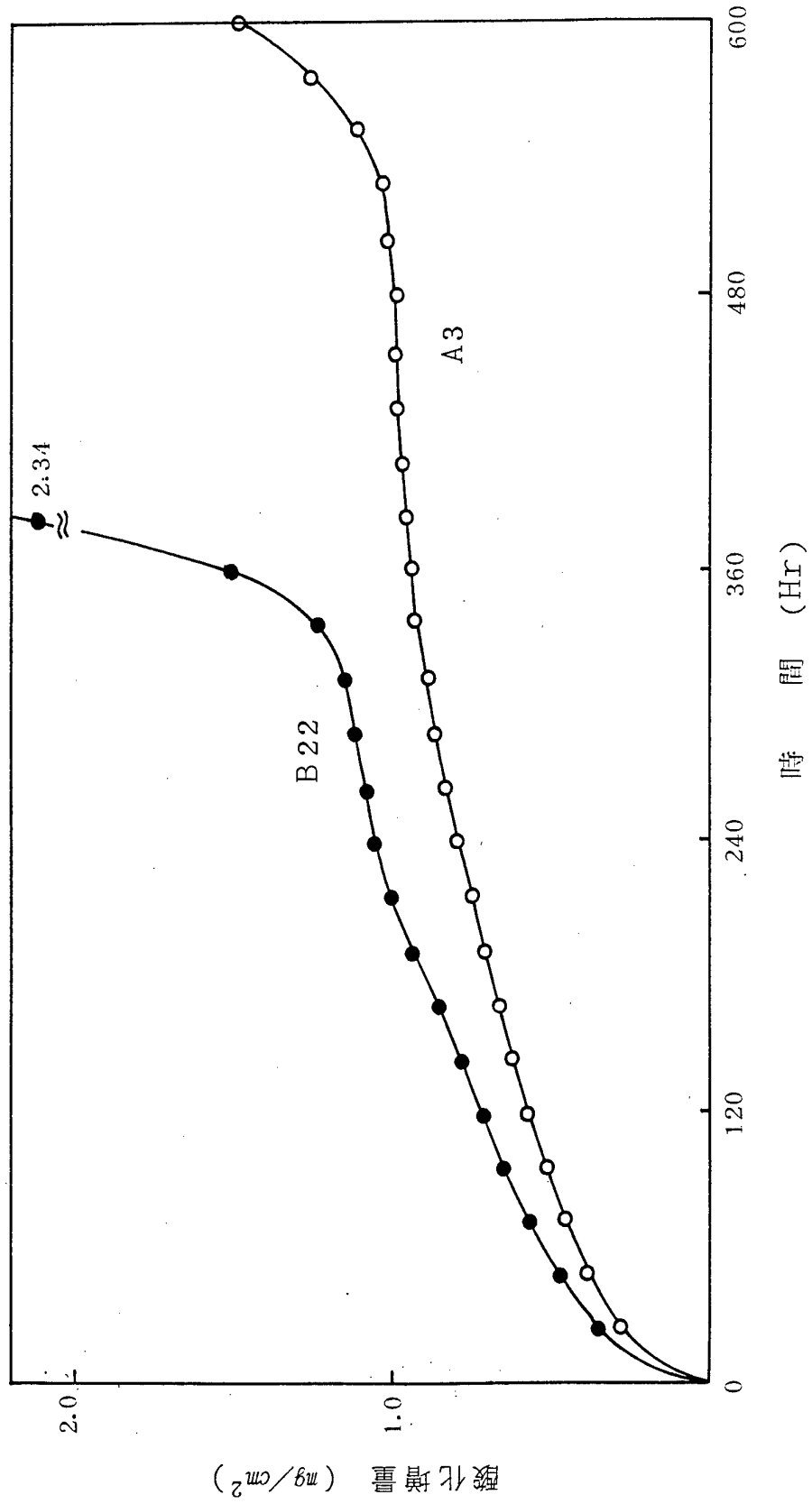
さらに、V：0.05～2.0 wt%およびW：0.05～2.0 wt%のいずれか１種または２種と、Mo：0.01～1.0 wt%を含有し、

残部が不可避的不純物とFeよりなることを特徴とする耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

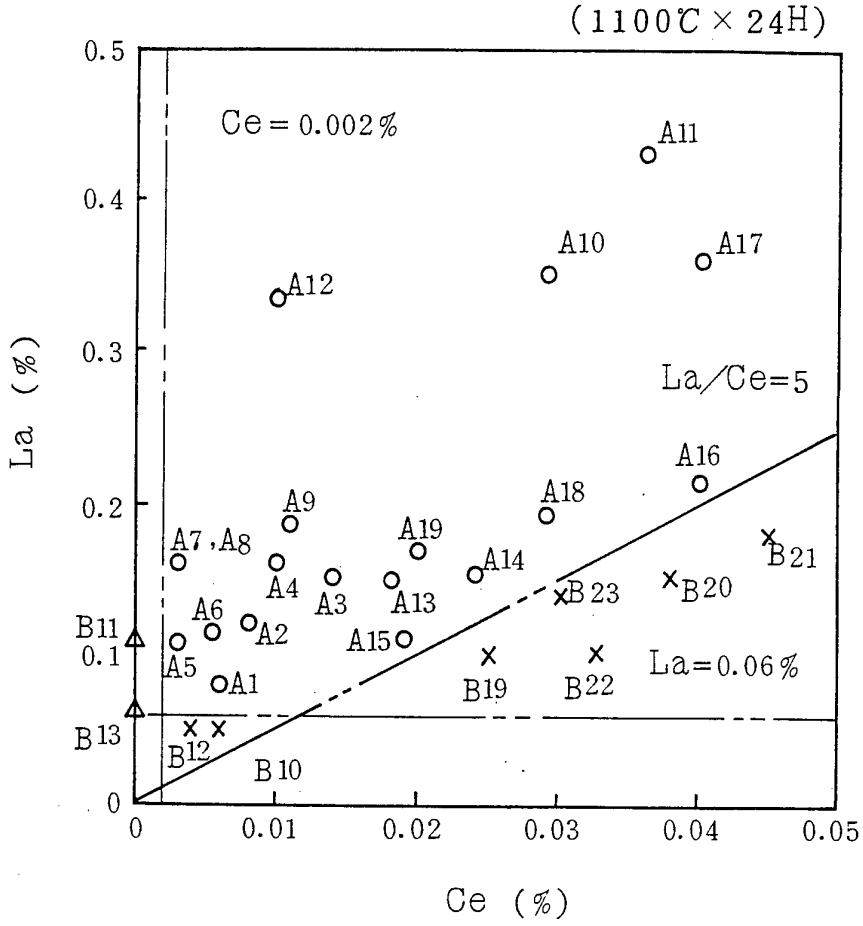
# 第 1 図


0.02
0.01
0
0.005
0.010
0.01
S (%)
〔Ca〕+〔Mg〕+1/5〔Ba〕 (%)
A6
0.032
A4
A3
A8
B6
A17
A19
A9
B3
B8
A5
A15
A18
A7
A11
A13
A2
A1
A16
A10
B2
B9
B4
A12
A14
B7
B1
B15
B11
B13
B16
B18
B5

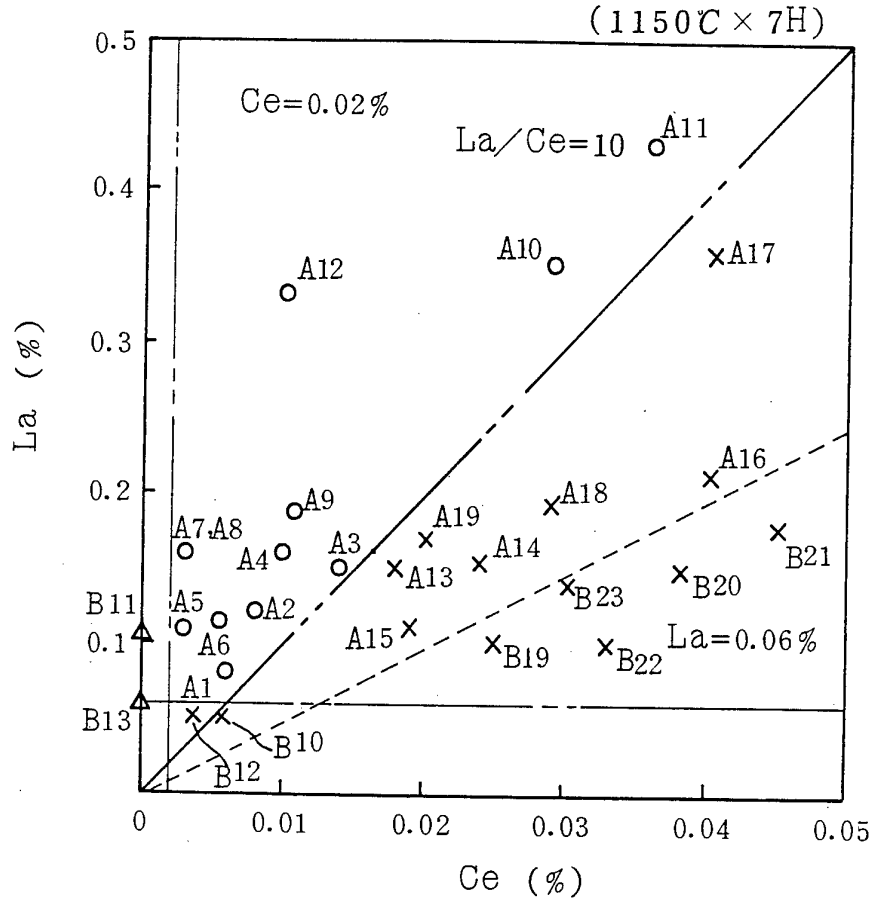
第 2 図



# 第 3 図


(1100℃×24H)
Ce=0.002%
La/Ce=5
La=0.06%
A11
A10
A17
A12
A16
A18
A9
A19
A7,A8
A14
A4
A3
A13
B23
B20
B21
A6
A2
A15
B11
A5
A1
B19
B22
B13
B12
B10
La (%)
Ce (%)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05

# 第 4 図


(1150℃×7H)
Ce=0.02%
La/Ce=10
La=0.06%
A1
A2
A3
A4
A5
A6
A7
A8
A9
A10
A11
A12
A13
A14
A15
A16
A17
A18
A19
B10
B11
B12
B13
B19
B20
B21
B22
B23
La (%)
Ce (%)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP93/00326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl$^5$ C22C38/28, 38/50

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)

Int. Cl$^5$ C22C38/18-38/58

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

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. |
|---|---|---|
| Y | JP, A, 63-317651 (Thyssen Edelstahlwerke AG.), December 26, 1988 (26. 12. 88), Pages 1 to 2, table 1 & US, A, 4859649 & EP, A1, 290719 | 1, 3 |
| Y | JP, A, 1-99647 (Nippon Steel Corp.), April 18, 1989 (18. 04. 89), Pages 3 to 4, table 1 (Family: none) | 1-4 |
| A | JP, A, 63-266044 (Nippon Steel Corp.), November 2, 1988 (02. 11. 88), Page 1 & US, A, 4870046 | 1-4 |

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| May 18, 1993 (18. 05. 93) | June 8, 1993 (08. 06. 93) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 93/00326

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] C22C38/28, 38/50

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[5] C22C38/18-38/58

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

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP, A, 63-317651（ティッセン・エーデルシュタールヴェルケ・アクチエンゲゼルシャフト）<br>26. 12月. 1988（26. 12. 88）<br>第1-2頁, 第1表&US, A, 4859649<br>&EP, A1, 290719 | 1, 3 |
| Y | JP, A, 1-99647（新日本製鉄株式会社）<br>18. 4月. 1989（18. 04. 89） | 1-4 |

☑ 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
「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
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
18. 05. 93

国際調査報告の発送日
08.06.93

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
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）
影山秀一 印
4K 7217

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| | 第3－4頁，第1表（ファミリーなし） | |
| A | JP，A，63－266044（新日本製鉄株式会社）<br>2．11月．1988（02．11．88）<br>第1頁＆US，A，4870046 | 1－4 |