

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5366498号
(P5366498)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | | |
|--------------|-----------|--------------|---------|
| C 22 C 38/00 | (2006.01) | C 22 C 38/00 | 3 O 2 Z |
| C 22 C 38/38 | (2006.01) | C 22 C 38/38 | |
| C 22 C 38/58 | (2006.01) | C 22 C 38/58 | |
| C 22 C 9/00 | (2006.01) | C 22 C 9/00 | |

請求項の数 7 (全 13 頁)

| | |
|-----------|------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-268537 (P2008-268537) |
| (22) 出願日 | 平成20年10月17日 (2008.10.17) |
| (65) 公開番号 | 特開2010-95768 (P2010-95768A) |
| (43) 公開日 | 平成22年4月30日 (2010.4.30) |
| 審査請求日 | 平成23年10月14日 (2011.10.14) |

| | |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号 |
| (74) 代理人 | 100129470 弁理士 小松 高 |
| (74) 代理人 | 100076130 弁理士 和田 憲治 |
| (72) 発明者 | 富村 宏紀 山口県周南市野村南町4976番地 日新 製鋼株式会社内 |
| (72) 発明者 | 溝口 太一朗 山口県周南市野村南町4976番地 日新 製鋼株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Cuめっきフェライト系ステンレス鋼板および多重巻き鋼管

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、C:0.03%以下、Si:3%以下、Mn:2%以下、P:0.05%以下、S:0.03%以下、Cr:11~30%、Nb:0.15~0.8%、N:0.03%以下、残部がFeおよび不可避的不純物であり、下記(1)式により定まるA値が0.1以上となる化学組成のフェライト系ステンレス鋼板を基材とし、その少なくとも片面にCuめっき層を持ち、基材の鋼素地中には析出物が分布しており、断面SEM観察により求まる析出物の最大粒子径d_{max}が0.25μm以下、析出物の面積率fが0.05%以上であるCuめっき層融着接合用Cuめっきステンレス鋼板。

$$A = Nb - (C \times 92.9 / 12 + N \times 92.9 / 14) \dots (1)$$

10

ここで、前記(1)式中の元素記号の箇所には質量%で表される当該元素の含有量が代入される。

【請求項 2】

質量%で、C:0.03%以下、Si:3%以下、Mn:2%以下、P:0.05%以下、S:0.03%以下、Cr:11~30%、Nb:0.15~0.8%、N:0.03%以下であり、さらにTi、Alの1種以上を合計0.4%以下の範囲で含有し、残部がFeおよび不可避的不純物であり、Ti含有量(質量%) N含有量(質量%) (Tiを含有しない場合を含む)の関係が成立し、かつ下記(1)式により定まるA値が0.1以上となる化学組成のフェライト系ステンレス鋼板を基材とし、その少なくとも片面にCuめっき層を持ち、基材の鋼素地中には析出物が分布しており、断面SEM観察により求まる析

20

出物の最大粒子径 d_{max} が $0.25 \mu m$ 以下、析出物の面積率 f が 0.05% 以上である Cu めっき層融着接合用 Cu めっきステンレス鋼板。

$$A = N_{Nb} - (C \times 92.9 / 12 + N \times 92.9 / 14) \dots (1)$$

ここで、前記(1)式中の元素記号の箇所には質量%で表される当該元素の含有量が代入される。

【請求項3】

質量%で、 $C : 0.03\%$ 以下、 $Si : 3\%$ 以下、 $Mn : 2\%$ 以下、 $P : 0.05\%$ 以下、 $S : 0.03\%$ 以下、 $Cr : 11\sim30\%$ 、 $Nb : 0.15\sim0.8\%$ 、 $N : 0.03\%$ 以下であり、さらに Ti 、 Al の 1 種以上を合計 0.4% 以下の範囲で含有し、残部が Fe および不可避的不純物であり、 Ti 含有量(質量%) $> N$ 含有量(質量%) の関係が成立し、かつ下記(2)式により定まる A 値が 0.1 以上となる化学組成のフェライト系ステンレス鋼板を基材とし、その少なくとも片面に Cu めっき層を持ち、基材の鋼素地中には析出物が分布しており、断面 SEM 観察により求まる析出物の最大粒子径 d_{max} が $0.25 \mu m$ 以下、析出物の面積率 f が 0.05% 以上である Cu めっき層融着接合用 Cu めっきステンレス鋼板。

$$A = N_{Nb} - C \times (92.9 / 12) / 2 \dots (2)$$

ここで、前記(2)式中の元素記号の箇所には質量%で表される当該元素の含有量が代入される。

【請求項4】

基材が、さらに Mo 、 Cu 、 V 、 W の 1 種以上を合計 4% 以下の範囲で含有するものである請求項1~3のいずれかに記載の Cu めっきステンレス鋼板。

【請求項5】

基材が、さらに Ni 、 Co の 1 種以上を合計 5% 以下の範囲で含有するものである請求項1~4のいずれかに記載の Cu めっきステンレス鋼板。

【請求項6】

C と N の合計含有量が 0.01% 以上である請求項1~5のいずれかに記載の Cu めっきステンレス鋼板。

【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載の Cu めっきステンレス鋼板を多重巻きにして、基材どうしの間に介在する Cu めっき層を溶融および凝固させて Cu 融着層を形成することにより隣り合う基材どうしを接合してなる鋼管であって、管の外側の表面に Cu めっき層を有する多重巻きステンレス鋼管。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 Cu 融着層を形成して造管する多重巻き鋼管に好適な Cu めっきフェライト系ステンレス鋼板、およびそれを用いた多重巻きステンレス鋼管に関する。

【背景技術】

【0002】

熱交換器の冷媒配管や水配管などには、従来、加工性およびろう付け性が良好で、耐食性も比較的良好である銅または銅合金の管(以下これらを「 Cu 管」と呼ぶ)が多用されている。

【0003】

一方、加工性および耐食性に優れた金属管として、極軟質オーステナイト系ステンレス鋼を用いた多重巻きステンレス鋼管が知られている(特許文献1)。

【0004】

【特許文献1】特開平5-33103号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

20

30

40

50

最近ではヒートポンプを利用した給湯設備が普及しつつある。また、洗濯乾燥機など、エアコン以外にもヒートポンプを利用した家電製品が登場している。ヒートポンプは投入電力を超える熱量を大気中から得ることができ、今後ヒートポンプが更に普及することによりCO₂排出量削減への大きな効果が期待される。

【0006】

ヒートポンプの効率を向上させるためには冷媒圧力を高めることが有利となる。しかし、従来多用されているCu管は強度が低いために冷媒の圧力増大に対応し難いという問題がある。Cu管の強度を向上させようとすると厚肉化や高強度銅合金の採用を余儀なくされ、多大なコスト上昇を伴うこととなる。また、近年の銅価格高騰もCu管のコストを押し上げる要因となっている。そこで、銅系材料に代わる新たな配管材料の適用が望まれる。

10

【0007】

Cu管を上回る強度および耐食性を有する材料としてはステンレス鋼管が挙げられる。しかし、単なるステンレス鋼管の場合、ろう付けに用いるろう材として「銀ろう」を採用する必要がある。銀ろうは従来Cu管のろう付けに用いられている「りん銅ろう」に比べ数倍高価であることから、単なるステンレス鋼管への代替はコスト的に難しい。

【0008】

一方、りん銅ろうが適用可能なステンレス鋼管として、上述の多重巻きステンレス鋼管がある。多重巻きステンレス鋼管はCuめっきステンレス鋼板を素材としているため外表面にCuめっき層を有しており、銅系のろう材が適用できる。しかし、現在実用化されている多重巻きステンレス鋼管は、オーステナイト系ステンレス鋼を使用したものである。オーステナイト系ステンレス鋼は高価であることから、Cu管に対するコストメリットが小さい。高強度化およびコスト低減を両立させるためには安価なフェライト系ステンレス鋼を用いた多重巻き鋼管を使用することが望まれる。

20

【0009】

しかしながら、フェライト系ステンレス鋼を用いて強度特性に優れた多重巻き鋼管を製造することは技術的に難しく、現時点ではCu管の代替として冷媒圧力の向上に対応できるものは実用化されていない。その理由として、フェライト系ステンレス鋼は多重巻き鋼管を製造する際の「Cuめっき層融着処理」（すなわち、Cuめっき層をろう材として利用するろう付け処理）において、基材マトリクスのフェライト結晶粒が粗大化しやすいことが挙げられる。

30

【0010】

本発明は、このような問題を克服し、多重巻き鋼管に適したCuめっきフェライト系ステンレス鋼板、およびそれを用いた多重巻き鋼管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】

【0011】

発明者らは詳細な研究の結果、固溶Nbによるドラッグ効果、および析出物によるピン止め効果を利用することにより、Cuめっき層融着処理での結晶粒粗大化が抑止され、多重巻き鋼管に適した材料が実現できることを見出した。

【0012】

40

すなわち本発明では、質量%で、C:0.03%以下、Si:3%以下、Mn:2%以下、P:0.05%以下、S:0.03%以下、Cr:11~30%、Nb:0.15~0.8%、N:0.03%以下であり、必要に応じてTi、Alの1種以上を合計0.4%以下の範囲で含有し、あるいはさらにMo、Cu、V、Wの1種以上を合計4%以下の範囲で含有し、あるいはさらにNi、Coの1種以上を合計5%以下の範囲で含有し、残部がFeおよび不可避的不純物であり、好ましくはCとNの合計含有量が0.01%以上であり、Ti含有量(質量%) > N含有量(質量%)の関係が成立する場合(Tiを含有しない場合を含む)は下記(1)式、Ti含有量(質量%) > N含有量(質量%)の関係が成立する場合は下記(2)式によりそれぞれ定まるA値が0.1以上となる化学組成のフェライト系ステンレス鋼板を基材とし、その少なくとも片面にCuめっき層を持ち、基

50

材の鋼素地中には析出物が分布しており、断面SEM観察により求まる析出物の最大粒子径 d_{max} が $0.25 \mu m$ 以下、析出物の面積率 f が 0.05% 以上であるCuめっき層融着接合用Cuめっきステンレス鋼板が提供される。

$$A = Nb - (C \times 92.9 / 12 + N \times 92.9 / 14) \dots (1)$$

$$A = Nb - C \times (92.9 / 12) / 2 \dots (2)$$

【0013】

ここで、前記(1)式、(2)式の元素記号の箇所には質量%で表される当該元素の含有量が代入される。「Ti含有量(質量%) N含有量(質量%)の関係が成立する場合」とは質量%でTi含有量がN含有量を超えない場合を意味し、「Ti含有量(質量%) > N含有量(質量%)の関係が成立する場合」とは質量%でTi含有量がN含有量を超える場合を意味する。

10

【0014】

また、本発明では上記のCuめっきステンレス鋼板を多重巻きにして、基材どうしの間に介在するCuめっき層を溶融および凝固させてCu融着層を形成することにより隣り合う基材どうしを接合してなる鋼管であって、管の外側の表面にCuめっき層を有する多重巻きステンレス鋼管が提供される。

【発明の効果】

【0015】

本発明のCuめっきフェライト系ステンレス鋼板は、Cuめっき層融着処理に供しても結晶粒の粗大化が抑止される。この鋼板を用いるとフェライト系ステンレス鋼を基材とする強度特性に優れた多重巻き鋼管を得ることができる。この多重巻き鋼管は、りん銅ろう材によるワイヤーろう付けが可能で、従来のCu管の代替として使用できる。特に基材がステンレス鋼であることから耐食性に優れ、かつコスト増を伴うことなく強度向上が可能となる。したがって本発明は、ヒートポンプその他の配管部材において流体の圧力増大に対応でき、CO₂排出量削減および機器のコスト低減に寄与しうる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

図1に本発明で対象とする多重巻き鋼管の断面構造を模式的に例示する。多重巻き鋼管10は、ステンレス鋼基材2の表面にCuめっき層1を有するCuめっきステンレス鋼板を螺旋状に巻き回して管状とし、これをCuの融点以上の温度で熱処理することによりCuめっき層を溶融・凝固させてCu融着層3を形成し、隣り合うステンレス鋼基材2どうしを接合したものである。この図1のものは2重巻き鋼管の例である。本明細書では上記熱処理を「Cuめっき層融着処理」と呼び、Cuめっき層融着処理によって形成されるCu融着層3を介した基材2どうしの接合を「Cuめっき層融着接合」と呼ぶ。Cuめっき層融着接合は、Cuめっき層をろう材とするろう付け接合の一種である。ただし、本明細書で単に「ろう付け」という場合は、多重巻き鋼管10を他の部材と接合する際に適用されるろう付けを意味し、Cuめっき層融着処理による接合とは区別している。

30

【0017】

Cuめっき層融着処理においては、鋼材は通常1100以上の中温加熱を受ける。基材がフェライト系ステンレス鋼である場合、このような高温での保持によって結晶粒が粗大化しやすい。多重巻き鋼管において基材のフェライト結晶粒が粗大化していると、成形加工時に割れが生じやすくなり、また製品としての使用中には疲労特性の低下に起因して振動、外部からの衝撃、管内を流れる流体の脈動などにより損傷を受けやすくなる。種々検討の結果、このような問題を回避するためにはフェライト結晶粒の平均粒径が500μmを超えて粗大化していないことが重要である。本発明ではCuめっき層融着処理に供した際に結晶粒が粗大化しにくい性質をフェライトステンレス鋼に付与するために、ドラング効果およびピン止め効果を利用する。

40

【0018】

〔ドラング効果〕

結晶粒が成長するときには結晶粒界の移動を伴う。結晶粒界に集積しやすい固溶元素や

50

不純物元素がマトリクス中に含まれている場合、結晶粒界はそれらの元素を引き連れて移動することとなり、それら溶質原子の拡散を伴うことが粒界移動の障害となる（ドラッグ効果）。発明者らは詳細な検討の結果、フェライト系ステンレス鋼の高温での結晶粒成長抑制には固溶Nbが極めて有効であることを見出した。NbはC、Nと結合しやすい元素であることから、鋼中に添加されたNbのうち、炭化物・窒化物として消費された残りが固溶Nbであると捉えることができる。ただしTiが添加されている場合には、TiもC、Nと結合しやすいので、固溶Nb量はTi含有量の影響を受ける。

【0019】

Tiが添加されていない場合には、固溶Nb量（質量%）を表す指標として下記（1）式により定まるA値を採用することができる。

$$A = Nb - (C \times 92.9 / 12 + N \times 92.9 / 14) \dots (1)$$

【0020】

Tiが添加されている場合には、TiはNbよりも優先的にNと結合してTiNを形成しやすいことを考慮する必要がある。検討の結果、Ti含有量（質量%） N含有量（質量%）の関係が成立する場合には上記（1）式を適用して差し支えないことがわかった。厳密にはTiによってNの一部または全部が固定される分、（1）式によるA値は固溶Nb量を若干低く見積もることとなるが、ドラッグ効果に及ぼす影響という観点では（1）式を適用して構わない。一方、Ti含有量（質量%） > N含有量（質量%）の関係が成立する場合には下記（2）式によるA値を固溶Nb量の指標とする。

$$A = Nb - C \times (92.9 / 12) / 2 \dots (2)$$

この場合も厳密にはTiの含有量によって実際の固溶Nb量は（2）式によるA値から若干変動するが、後述のTi含有量の範囲内でドラッグ効果に及ぼす影響を表す指標としては（2）式を適用することができる。

【0021】

上記（1）式または（2）式で表される固溶Nb量を反映した指標A値が0.1以上であるとき、フェライト系ステンレス鋼の高温加熱による粒界移動を抑止するドラッグ効果が有効に働き、Cuめっき層融着処理における結晶粒粗大化を抑制する作用が得られる。A値は0.2以上であることがより効果的である。

【0022】

〔ピン止め効果〕

金属マトリクス中に析出物が微細分散しているとき、それらは転位の運動の障害となり、いわゆる析出強化現象を引き起こすが、このような析出物は高温加熱時の粒界移動の障害ともなりうる（ピン止め効果）。個々の析出物の粒子径が小さく、かつトータル体積率が大きいほどピン止め効果は大きくなる。発明者らは析出物のトータル体積率が0.02～0.20%であるフェライト系ステンレス鋼板において、析出物の粒子径を種々変えた場合の結晶粒粗大化への影響を詳細に調べた。その結果、析出物の最大粒子径d_{max}が0.25μm以下、かつ析出物の面積率fが0.05%以上である場合に、上述のドラッグ効果との相乗作用でCuめっき層融着処理後の平均結晶粒径を500μm以下に維持することが可能になることを見出した。

【0023】

ピン止め効果に有効な析出物は、主としてNb系析出物であり、例えばNb炭化物、Nb窒化物、Nb炭窒化物の他、Fe₂Nb（Laves相）、Fe₃NbCなどが挙げられる。Nb以外の合金元素の析出物も有効となる。析出物の最大粒子径d_{max}は、鋼材断面を研磨した試料において、断面に現れている個々の析出物の粒子径（長径）をSEM像などから測定し、その最大値を採用すればよい。ただし観察視野の面積は2×10⁻²mm²以上とすればよい。析出物の面積率fは、析出物のトータル体積率に相当するものであり、鋼材断面を研磨した試料において、断面に現れている析出物のトータル面積を測定し、これを観察視野の面積で除してパーセンテージに換算することにより求めることができる。この場合も観察視野の面積は上記と同様とすればよい。析出物のトータル面積は例えばEDXによりNb、Ti、Mo、Cu、V、Wを含む析出物を同定し、観察視野中の検出

10

20

30

40

50

強度を記録した画像を処理することにより求めることが可能である。

析出物の分布形態は、化学組成および製造条件によってコントロールすることができる。

【0024】

〔化学組成〕

以下において、鋼の成分元素の含有量における「%」は特に断らない限り「質量%」を意味する。

C、Nは、Nbと結合して鋼中に添加されたNbを消費し、固溶Nbの存在量を減少させる元素である。固溶Nb量が不足すると上述のドラッグ効果が十分に得られず、Cuめっき層融着処理時の結晶粒粗大化が抑制できなくなる。種々検討の結果、C含有量は0.03%以下とする必要があり、0.025%以下であることがより好ましい。Nb含有量も0.03%以下とする必要があり、0.025%以下であることがより好ましい。一方で、CあるいはNと結合したNbは、Nb炭化物、Nb窒化物、Nb炭窒化物（以下これらをまとめて「Nb炭・窒化物」という）を形成し、これらの析出物はピン止め効果によりCuめっき層融着処理時の結晶粒粗大化を抑制する作用を呈する。Nb炭・窒化物によるピン止め効果を十分に発揮させるためにはCとNの合計含有量を0.01%以上することがより効果的であり、C含有量を0.005%以上、N含有量を0.005%以上することが一層好ましい。

【0025】

Siは、フェライト系ステンレス鋼の耐食性向上に有効な元素である。その作用を十分に得るためにには0.2%以上のSi含有量を確保することがより効果的である。しかし多量のSi含有量はフェライト相を硬質化させ加工性劣化の要因となる。種々検討の結果、Si含有量は3%以下に制限され、2.5%以下することがより好ましい。

【0026】

Mnは、ステンレス鋼の脱酸剤として有効であるが、不動態皮膜中のCr濃度を低減させ耐食性を阻害する場合があるので、本発明ではMn含有量は2%以下に制限される。

【0027】

Pは、フェライト系ステンレス鋼の母材およびろう付け部の韌性を損なうので多量の含有は望ましくない。種々検討の結果、本発明では0.05%までのP含有量が許容される。

【0028】

Sは、孔食の起点となりやすいMnSを形成して耐食性を阻害する元素である。またS含有量が高い場合、ろう付け部で高温割れが生じやすくなる。S含有量は0.03%以下に制限される。

【0029】

Crは、ステンレス鋼としての耐食性を確保するうえで必須の元素である。熱交換器や冷媒配管を構成する配管部材への適用を考慮すると11%以上のCr含有量が必要である。一方、Cr含有量が多くなるとC、Nの低減が難しくなり、機械的性質や韌性を損ねる要因となる。検討の結果、Cr含有量は30%以下の範囲に制限される。

【0030】

Nbは、本発明において重要な元素である。すなわち前述のとおり、鋼中の固溶Nbはドラッグ効果に有効であり、Nb系析出物はピン止め効果に有効となる。これらの効果を利用してCuめっき層融着処理での結晶粒粗大化を顕著に抑制させるためには、C、N含有量を前記の範囲に制限したうえでNb含有量を0.15%以上することが重要である。0.3%以上のNb含有量を確保することがより好ましく、0.4%以上することが一層効果的である。0.5%以上にコントロールしても構わない。ただし、Nb含有量が多くなると熱間加工性や鋼材の表面品質特性に悪影響を及ぼすようになる。種々検討の結果Nb含有量は0.8%以下の範囲に制限される。

【0031】

Ti、Alのうち、TiはNbと同様にC、Nとの親和力が強く、微細なTi系炭・窒化物を形成してピン止め効果によりCuめっき層融着処理時の結晶粒粗大化を抑制する作

10

20

30

40

50

用を呈する。A1は脱酸剤として有効である。したがってこれらの1種または2種の元素を必要に応じて添加することができ、特にTiとA1の合計含有量を0.03%以上とすることがより効果的である。しかし、Ti、A1は易酸化性元素であり、それらの含有量が多いと、仕上焼鈍時に強固な酸化皮膜が形成されやすい。この酸化皮膜は酸洗で十分に除去できないことがあり、その場合Cuめっき層が均一に形成できない（不めっき部分が生じる）ことにより、りん銅ろうを用いたろう付けにおいて不めっき部分で接合強度が低下し、問題となり得ることが明らかになった。Ti、A1の1種以上を添加する場合は、上記のような酸化皮膜による問題を回避するために、TiとA1の合計含有量を0.4%以下に抑える必要があり、0.3%以下とすることがより好ましい。

【0032】

10

Mo、Cu、V、Wは、Cuめっき層融着処理時のフェライト結晶粒粗大化防止に有効な元素である。すなわちMo、V、Wは固溶によるドラッグ効果と析出物形成によるピン止め効果を発揮する。またCuは-Al-Cu相として析出することによりピン止め効果を発揮する。このため本発明では必要に応じてこれらの元素の1種以上を添加することができる。特にこれらの元素の合計含有量を0.05%以上とすることがより効果的である。しかし、これらの元素の含有量が多くなると熱間加工性に悪影響を及ぼすようになる。種々検討の結果、Mo、Cu、V、Wの1種以上を添加する場合は、これらの合計含有量が4%以下となる範囲で添加する必要がある。

【0033】

20

Ni、Coは、Cuめっき層融着処理などによりフェライト結晶粒が粗大化した際の韌性低下を抑制するうえで有効な元素である。この韌性低下を抑制する作用は平均結晶粒径が500μm以下である場合においても享受される。このため本発明ではNi、Coの1種以上を必要に応じて添加することができる。このような作用を十分発揮させるためにはNi、Coの合計含有量を0.5%以上とすることがより効果的である。しかしNi、Coの過剰添加は高温域でのオーステナイト相の生成を招くので好ましくない。Ni、Coの1種以上を添加する場合は、その合計含有量が5%以下となる範囲で行う必要がある。

【0034】

[Cuめっきステンレス鋼板の製造]

上記の化学組成を有する鋼を溶製した後、一般的なフェライト系ステンレス鋼板製造工程を利用して鋼板とし、その後、従来のCuめっきステンレス鋼板の製造方法と同様に電気Cuめっきを施すことによって本発明のCuめっきステンレス鋼板を得ることができる。ただし、Cuめっき層融着処理に供した際の結晶粒粗大化を防止するためには、ピン止め効果が十分に発揮されるように前述の析出物分布形態を得ておくことが重要である。

【0035】

そのような析出物の分布形態を得るために、熱間圧延 冷間圧延 仕上焼鈍を含む工程において、以下の[1]および[2]を満たす条件を採用することが極めて有効である。

[1] 热間圧延において、巻取温度を750 未満とする。

[2] 仕上焼鈍において、昇温過程で600 から最高到達温度T_Mまでの平均昇温速度を10 / sec以上とし、かつ冷却過程でT_Mから600 までの平均冷却速度を10 / sec以上とするようにヒートパターンをコントロールする。

30

前記の化学組成を満たす鋼に対して上記[1]および[2]を満たす処理を行うことによって、析出物の最大粒子径d_{max}が0.25μm以下、かつ析出物の面積率fが0.05%以上である析出形態を実現することができる。

【0036】

Cuめっき層の平均厚さは片面あたり1~10μmの範囲で調整することができるが、2~5μm程度とすることが実用的である。

【0037】

[多重巻き鋼管]

従来の多重巻きステンレス鋼管の製造と同様の手法により本発明の多重巻きステンレス

40

50

鋼管を得ることができる。Cuめっき層融着処理は、鋼板を多重巻きにしたパイプを例えば真空雰囲気中で、Cuの融点以上の温度に保持することにより行うことができる。具体的には保持温度1100～1175、保持時間10～60minとすればよい。得られた多重巻き鋼管は、基材マトリクスの平均結晶粒径が500μm以下に抑えられており、加工性および強度特性に優れる。また外表面にはCuめっき層を有しており、従来のCu管と同様にりん銅ろう材などの銅系ろう材を用いたろう付けに供することが可能である。

【実施例】

【0038】

表1に示す化学組成を有するステンレス鋼を溶製し、熱間圧延にて板厚3mmとし、酸洗し、冷間圧延にて板厚1mmとし、仕上焼鈍を最高到達温度 T_M : 1000～1070 10、保持時間1～60secの範囲で行った。熱間圧延および仕上焼鈍はNo.37、38を除きいずれも前記[1]および[2]を満たす条件とした。No.37はNo.10と同じ化学組成の鋼を用いて熱間圧延での巻取温度を880とした。No.38はNo.15と同じ化学組成の鋼を用いて仕上焼鈍の冷却過程で T_M から600までの平均冷却速度を1/secとした。

【0039】

No.21を除く各鋼板について、電気Cuめっきを施した。Cuめっき層の平均厚さは片面あたり2μmとし、両面に同様条件のめっき層を形成して供試鋼板を得た。No.34はNo.10のめっき原板(めっきを施す前のステンレス鋼板)に相当する供試鋼板である。No.36はオーステナイト系ステンレス鋼板にCuめっきを施した供試鋼板である。

各供試鋼板について以下の特性を調べた。

【0040】

〔析出物の分布形態〕

各供試鋼板の断面について電解研磨した表面をSEMにより観察し、観察視野の総面積 $2 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ 中に観測された最も大きい析出物の直径(長径)を析出物の最大粒子径 d_{\max} とした。また、上記視野についてEDXによる面分析を行い、Nb、Ti、Mo、Cu、V、Wの検出強度がマトリクスよりも高い部分を析出物とみなして、画像処理によりそれらの析出物のトータル面積を求め、その値を観察視野の面積で除してパーセンテージに換算することにより析出物の面積率 f を求めた。これらの結果を表1中に並記する。

【0041】

【表1】

| 区分 No. | 化学組成(質量%) | | | | | | | | | | | A値 (1)式 (2)式 | d _{max} (μm) | f (%) | |
|-----------|-----------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|--------------------|--------------------------|----------|-------|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Nb | Ti | Al | N | | | | |
| 1 | 0.012 | 0.31 | 0.28 | 0.028 | 0.003 | — | 18.31 | 0.45 | — | 0.010 | — | — | — | 0.15 | 0.16 |
| 2 | 0.009 | 0.25 | 0.36 | 0.030 | 0.002 | — | 18.21 | 0.43 | — | 0.012 | — | 0.47 | — | 0.021 | 0.28 |
| 3 | 0.007 | 0.23 | 0.45 | 0.033 | 0.002 | — | 11.78 | 0.42 | — | 0.008 | — | — | 0.23 | 0.015 | 0.31 |
| 4 | 0.010 | 0.29 | 0.33 | 0.029 | 0.002 | — | 18.15 | 0.42 | — | 0.011 | — | 0.25 | — | 0.021 | 0.27 |
| 5 | 0.012 | 0.48 | 0.29 | 0.027 | 0.011 | — | 29.22 | 0.36 | — | 0.011 | — | 0.56 | — | 0.023 | 0.19 |
| 6 | 0.015 | 0.52 | 0.31 | 0.027 | 0.007 | — | 18.22 | 0.41 | — | 0.009 | — | 0.45 | — | 1.45 | 0.024 |
| 7 | 0.009 | 0.33 | 1.03 | 0.028 | 0.002 | 0.20 | 18.19 | 0.62 | — | 0.008 | 2.01 | 0.22 | — | 0.017 | 0.50 |
| 8 | 0.004 | 0.42 | 0.21 | 0.032 | 0.003 | — | 22.08 | 0.42 | — | 0.03 | 0.012 | 0.68 | 0.18 | 0.016 | 0.31 |
| 9 | 0.009 | 0.22 | 0.25 | 0.030 | 0.020 | — | 18.22 | 0.28 | 0.18 | — | 0.011 | 0.95 | — | 0.020 | — |
| 10 | 0.006 | 0.08 | 1.24 | 0.034 | 0.023 | 1.45 | 19.34 | 0.18 | 0.34 | — | 0.011 | 0.89 | — | 0.017 | — |
| 11 | 0.006 | 0.20 | 0.18 | 0.033 | 0.002 | 0.16 | 22.12 | 0.20 | 0.17 | 0.07 | 0.014 | 1.04 | — | 0.020 | — |
| 12 | 0.008 | 2.32 | 0.34 | 0.031 | 0.004 | 0.32 | 23.22 | 0.43 | — | 0.012 | — | 1.22 | 2.11 | — | 0.020 |
| 13 | 0.011 | 1.23 | 0.23 | 0.029 | 0.002 | 0.21 | 19.45 | 0.56 | — | 0.11 | 0.015 | 2.43 | — | 0.12 | — |
| 14 | 0.004 | 0.29 | 0.29 | 0.043 | 0.001 | 2.43 | 23.23 | 0.32 | — | 0.013 | — | — | — | 0.017 | 0.20 |
| 15 | 0.006 | 0.28 | 0.19 | 0.030 | 0.001 | 0.51 | 23.91 | 0.20 | 0.28 | 0.09 | 0.016 | 0.49 | — | — | 0.022 |
| 16 | 0.009 | 0.62 | 0.23 | 0.029 | 0.010 | 0.23 | 22.45 | 0.34 | 0.24 | 0.11 | 0.016 | 1.01 | — | 0.34 | — |
| 17 | 0.005 | 0.34 | 0.43 | 0.032 | 0.007 | — | 20.45 | 0.45 | — | 0.010 | 0.91 | — | — | 0.015 | 0.34 |
| 31 | 0.004 | 0.14 | 0.28 | 0.022 | 0.004 | 0.32 | 9.23 | 0.43 | — | 0.007 | — | — | — | 0.011 | 0.35 |
| 32 | 0.038 | 0.21 | 0.32 | 0.034 | 0.003 | 0.43 | 19.34 | 0.13 | — | 0.013 | — | — | 0.32 | 0.051 | — |
| 33 | 0.011 | 3.45 | 0.31 | 0.062 | 0.011 | 0.21 | 21.30 | 0.07 | 0.52 | 0.14 | 0.041 | 3.56 | — | 0.052 | — |
| 34 | 0.006 | 0.08 | 1.24 | 0.034 | 0.023 | 1.45 | 19.34 | 0.18 | 0.34 | — | 0.011 | 0.89 | — | 0.017 | — |
| 35 | 0.010 | 0.13 | 0.23 | 0.035 | 0.040 | 0.32 | 21.23 | 0.34 | — | 0.43 | 0.008 | 0.92 | — | 0.43 | 0.018 |
| 36 | 0.015 | 0.53 | 1.74 | 0.027 | 0.004 | 12.01 | 17.33 | — | — | 0.03 | 0.008 | 2.17 | 0.34 | — | 0.023 |
| 37 | 0.006 | 0.08 | 1.24 | 0.034 | 0.023 | 1.45 | 19.34 | 0.18 | 0.34 | — | 0.011 | 0.89 | — | 0.017 | — |
| 38 | 0.006 | 0.28 | 0.19 | 0.030 | 0.001 | 0.51 | 23.91 | 0.20 | 0.28 | 0.09 | 0.016 | 0.49 | — | 0.022 | — |

下線: 本発明規定範囲外

【0042】

〔Cuめっき層融着処理相当の熱処理後の結晶粒径〕

各供試鋼板から 30 mm × 80 mm の試験片を採取し、多重巻きステンレス鋼管を製造する際の Cuめっき層融着処理に相当する熱処理として、1 × 10⁻³ torr (約 1.3 × 10⁻¹ Pa) の真空中、1150 × 30 min の熱処理を施した。熱処理後の鋼板の

断面を研磨し、フッ酸 + 硝酸の混酸でエッティングして、光学顕微鏡観察を行い、切片法にて平均結晶粒径を求めた。平均結晶粒径が 200 μm 以下のものを A (粗大化抑制効果；優秀)、200 μm 超え～500 μm 以下のものを B (粗大化抑制効果；良好)、500 μm を超えるものを C (粗大化抑制効果；不良) と評価し、B 評価が得られたものは多重巻き鋼管の多くの用途において実用上問題ない特性を示すと考えられるので、A 評価および B 評価を合格と判定した。

【0043】

〔りん銅ろう材によるワイヤーろう付け性〕

Cuめっき層融着処理に相当する上記条件の熱処理を経た 30 mm × 80 mm の同種の試験片を図 2 に示すように重ねしろ 4 mm で重ね合わせた状態とし、フラックスを用いてワイヤーろう付けを行い、2 枚の鋼板の重ねしろ部分における表面どうしのろう付け接合を試みた。フラックスは H_3BO_4 - $K_2B_4O_7$ - KF - KBF₄ 系のものを使用し、りん銅ろう材として BCuP - 3 (Cu - 6P - 5Ag 合金) のワイヤーを用いた。このろう付けにより 2 枚の鋼板はりん銅ろう材でのみ接合された状態 (Cuめっき層による融着はない) となる。ろう付け接合され一体化した試験片を引張試験機により長手方向に破断まで引っ張るせん断試験に供した。この板厚の試験片はろう付けが良好であれば理論的に母材部で破断することになる。したがって、母材部で破断したものを (ろう付け性；良好)、ろう材部で破断したものを × (ろう付け性；不良) と評価し、評価を合格と判定した。

【0044】

〔外面耐食性〕

多重巻き鋼管とした場合の鋼管外面の耐食性を評価するために、上記の Cuめっき層融着処理に相当する上記条件の熱処理を施した各鋼板、および Cu 板を用意し、「塩水噴霧；5% NaCl、35 × 15 min 乾燥；60、30% R.H. × 1 h 湿潤；50、95% R.H. × 3 h」を 1 サイクルとする塩乾湿試験を 10 サイクル施し、端面を除く表面に腐食が認められないものを (外面耐食性；優秀)、発錆面積率が Cu 板と同等以下のものを (外面耐食性；良好)、発錆面積率が Cu 板より大きいものを × (外面耐食性；不良) と評価し、評価以上を合格と判定した。

これらの結果を表 2 に示す。

【0045】

10

20

30

【表2】

表2

| 区分 | No. | Cuめっき層融着処理相当の熱処理後の結晶粒径 | りん銅ろう材によるワイヤーろう付け性 | 外面耐食性 |
|------|-----|------------------------|--------------------|-------|
| 本発明例 | 1 | B | ○ | ○ |
| | 2 | B | ○ | ○ |
| | 3 | A | ○ | △ |
| | 4 | A | ○ | ○ |
| | 5 | A | ○ | ○ |
| | 6 | B | ○ | ○ |
| | 7 | A | ○ | ○ |
| | 8 | A | ○ | ○ |
| | 9 | B | ○ | ○ |
| | 10 | A | ○ | ○ |
| | 11 | B | ○ | ○ |
| | 12 | A | ○ | ○ |
| | 13 | A | ○ | ○ |
| | 14 | B | ○ | ○ |
| | 15 | B | ○ | ○ |
| | 16 | A | ○ | ○ |
| | 17 | A | ○ | ○ |
| 比較例 | 31 | B | ○ | × |
| | 32 | C | ○ | × |
| | 33 | C | × | ○ |
| | 34 | A | × | ○ |
| | 35 | B | × | ○ |
| | 36 | A | ○ | ○ |
| | 37 | C | ○ | ○ |
| | 38 | C | ○ | ○ |

【0046】

本発明例のものは、Cuめっき層融着処理に供した場合でもフェライト結晶粒の粗大化が抑制され、かつ、りん銅ろう材を用いたろう付け性が良好で、外面耐食性も良好であることが確認された。

【0047】

これに対し比較例No.31は基材のCr含有量が少なく、Cu板よりも耐食性に劣った。No.32、33は基材のNb含有量が不足しており結晶粒の粗大化が抑制できなかった。No.32はC含有量が高いために銳敏化が生じ耐食性にも劣った。またNo.33、35はTi+Alの合計含有量が多いためCuめっきにむらが生じ、Cuめっきが付着していない箇所でりん銅ろう材によるろう付けが不十分となって接合強度に劣った。No.34はCuめっきを施していないためりん銅ろう材によるろう付け接合が不可能であった。No.37、38は析出物の分布形態が本発明の規定を満たしておらず、ピン止め効果が十分に発揮されなかったことから結晶粒の粗大化が生じた。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】多重巻き鋼管の断面構造を模式的に例示した図。

【図2】ワイヤーろう付け試験における試験片の配置を模式的に示した図。

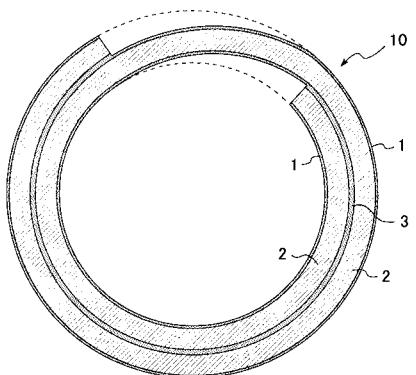
【符号の説明】

【0049】

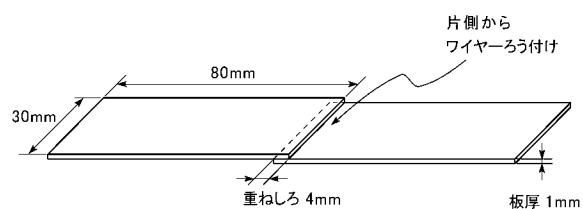
- 1 Cuめっき層
- 2 ステンレス鋼基材
- 3 Cu融着層
- 10 多重巻き鋼管

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 河野 明訓

山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特開2003-245713 (JP, A)

特開2005-240101 (JP, A)

特開2006-249476 (JP, A)

特開2004-360003 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 38/00 - 38/60