

(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  
2009年9月11日(11.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/110641 A1

- (51) 国際特許分類:  
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)  
C22C 38/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/054707
- (22) 国際出願日: 2009年3月5日(05.03.2009)
- (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 2008-057613 2008年3月7日(07.03.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): JFE  
スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目  
2番3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): 加藤康  
(KATO, Yasushi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田  
区内幸町二丁目2番3号 JFE スチール株式会社  
知的財産部内 Tokyo (JP). 平田知正(HIRATA,  
Norimasa) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸  
町二丁目2番3号 JFE スチール株式会社 知的  
財産部内 Tokyo (JP). 中村徹之(NAKAMURA, Tet-  
suyuki) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町

二丁目2番3号 JFE スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 宇城工(UJIRO, Takumi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFE スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

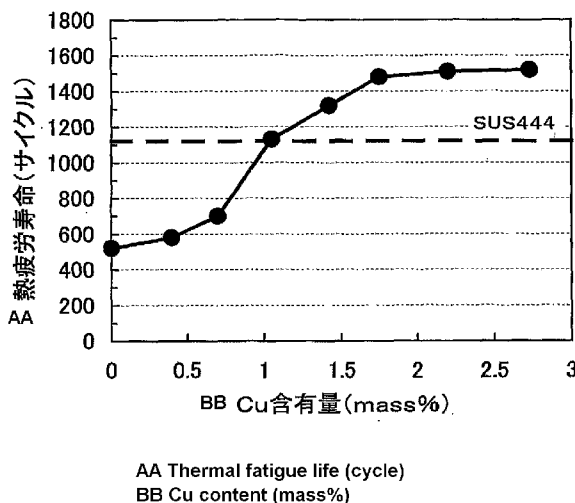
- (74) 代理人: 落合憲一郎(OCHIAI, Kenichiro); 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目1番10号 柳屋ビル7階 JFE テクノリサーチ株式会社 特許出願部内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: FERRITIC STAINLESS STEEL WITH EXCELLENT HEAT RESISTANCE AND TOUGHNESS

(54) 発明の名称: 耐熱性と韌性に優れたフェライト系ステンレス鋼

図 3



(57) Abstract: Provided is a ferritic stainless steel having excellent thermal fatigue characteristics and oxidation resistance, without the addition of expensive elements such as molybdenum and tungsten, and having toughness equivalent to or greater than that of Type 429. Specifically, the ferritic stainless steel has, by mass: no more than 0.015% carbon, no more than 0.5% silicon, no more than 0.5% manganese, no more than 0.04% phosphorus, no more than 0.006% sulfur, no more than 16% to 20% chromium, no more than 0.015% nitrogen, between 0.3% and 0.55% niobium, no more than 0.1% titanium, no more than 0.1% molybdenum, no more than 0.1% tungsten, between 1.0% and 2.5% copper, and between 0.2% to 1.2% aluminum, with the remainder comprising iron and unavoidable impurities.

(57) 要約: Mo や W 等の高価な元素を追加することなく、熱疲労特性と耐酸化性に優れると共に、Type 429 と同等以上の韌性を有するフェライト系ステンレス鋼を提供する。具体的には、C : 0.015 mass % 以下、S : 0.006 mass % 以下、Mn : 0.04 mass % 以下、P : 0.006 mass % 以下、Cr : 16 ~ 20 mass % 以下、N : 0.015 mass % 以下、Nb : 0.3 ~ 0.55 mass %、Ti : 0.1 mass % 以下、Mo : 0.1 mass % 以下、W : 0.1 mass % 以下、Cu : 1.0 ~ 2.5 mass %、Al : 0.2 ~ 1.2 mass % を含有し、残部が Fe および不可避免的不純物からなるフェライト系ステンレス鋼。

WO 2009/110641 A1

(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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明細書

## 耐熱性と靱性に優れるフェライト系ステンレス鋼

## 技術分野

本発明は、Cr含有鋼に係り、とくに自動車(automobile)やオートバイ(motorcycle)の排気管(exhaust pipe)、コンバーターケース(converter case)や火力発電プラント(thermal electric power plant)の排気ダクト(exhaust air duct)等の高温環境下で使用される排気系部材に用いて好適な、高い耐熱性(耐熱疲労特性(thermal fatigue resistance)、耐酸化性(oxidation resistance))と母材の靱性(toughness)に優れるフェライト系ステンレス鋼(ferritic stainless steel)に関するものである。

## 背景技術

自動車の排気系環境下で使用されるエキゾーストマニホールド(exhaust manifold)、排気パイプ、コンバーターケース、マフラー(muffler)等の排気系部材には、熱疲労特性や耐酸化性(以下、両特性をまとめて「耐熱性」と呼ぶ。)に優れることが要求されている。このような耐熱性が求められる用途には、現在、NbとSiを添加した、例えば、Type 429(14Cr-0.9Si-0.4Nb系)のようなCr含有鋼が多く使用されている。しかし、エンジン性能の向上に伴って、排ガス温度(exhaust gas temperature)が900℃を超えるような温度まで上昇してくると、Type 429では、熱疲労特性が不十分となってきた。

この問題に対しては、NbとMoを添加して高温耐力(high temperature proof stress)を向上させたCr含有鋼や、JIS G4305に規定されるSUS444(19Cr-0.2Nb-1.8Mo)、Nb, Mo, Wを添加したフェライト系ステンレス鋼等が開発されている(例えば、特開2004-018921号公報参照)。しかしながら、昨今におけるMoやW等の希少金属原料の異常な高騰から、安価な原料を用いて同等の耐熱性を有する材料の開発が要求されるようになってきた。

高価な元素であるMoやWを用いない耐熱性(heat resistance)に優れた材料として

は、例えば、WO2003/004714号パンフレットには、10～20mass%Cr鋼に、Nb：0.50mass%以下、Cu：0.8～2.0mass%、V：0.03～0.20mass%を添加した自動車排ガス流路部材用フェライト系ステンレス鋼が、また特開2006-117985号公報には、10～20mass%Cr鋼に、Ti：0.05～0.30mass%、Nb：0.10～0.60mass%、Cu：0.8～2.0mass%、B：0.0005～0.02mass%を添加した熱疲労特性に優れたフェライト系ステンレス鋼が、また特開2000-297355号公報には、15～25mass%Cr鋼に、Cu：1～3mass%を添加した自動車排気系部品用フェライト系ステンレス鋼が開示されている。これらの鋼はいずれも、Cuを添加することによって、熱疲労特性を向上させているのが特徴である。

しかしながら、発明者らの研究によれば、上記特許文献2～4の技術のようにCuを添加した場合には、耐熱疲労特性は向上するものの、鋼自身の耐酸化性が却って低下し、総体的に見ると、耐熱性が劣化することが明らかとなってきた。また、SUS444は、Type429に比べてCrの含有量が高く、かつ多量のMoが添加されているため、母材の靱性に劣るといった問題点も残存していた。

そこで、本発明の目的は、Cu添加による耐酸化性の低下を防止する技術を開発することによって、MoやW等の高価な元素を添加することなく、熱疲労特性と耐酸化性に優れると共に、Type429と同等以上の靱性を有するフェライト系ステンレス鋼を提供することにある。ここで、本発明でいう「優れた耐酸化性と耐熱疲労特性」とは、SUS444と同等以上の特性を有すること、具体的には、耐酸化性は、950℃における耐酸化性が、また、熱疲労特性は、100℃～850℃間での繰り返しの熱疲労特性が、SUS444と同等以上であることをいう。また、Type429と同等の靱性とは、板厚2mmの冷延板を-40℃でシャルピー衝撃試験したときの脆性破面率がType429と同等であることをいう。

発明の開示

本発明は、C：0.015mass%以下、Si：0.5mass%以下、Mn：0.5mass%以下、P：0.04mass%以下、S：0.006mass%以下、Cr：16～20mass%以下、N：0.015mass%以下、Nb：0.3～0.55mass%、Ti：0.01mass%以下、Mo：0.1mass%以下、W：0.1mass%以下、Cu：1.0～2.5mass%、Al：0.2～1.2mass%を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなるフェライト系ステンレス鋼である。

また、本発明のフェライト系ステンレス鋼は、上記の成分組成に加えてさらに、B：0.003mass%以下、REM：0.08mass%以下、Zr：0.5mass%以下、V：0.5mass%以下、Co：0.5mass%以下およびNi：0.5mass%以下のうちから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする。

本発明によれば、高価なMoやWを添加することなく、SUS444と同等以上の耐熱性（熱疲労特性、耐酸化性）を有すると共に、Type 429（代表成分は、表1の鋼No. 24参照）と同等以上の靱性を有するフェライト系ステンレス鋼を安価に得ることができる。したがって、本発明の鋼は、自動車排気系部材に用いて好適である。

#### 図面の簡単な説明

図1：熱疲労試験片を説明する図である。

図2：熱疲労試験における温度、拘束条件（restraining conditions）を説明する図である。

図3：熱疲労特性に及ぼすCu含有量の影響を示すグラフである。

図4：耐酸化性（酸化増量（weight gain by oxidation））に及ぼすAl含有量の影響を示すグラフである。

図5：耐酸化性（スケール剥離量（spalling amounts of scale））に及ぼすAl含有量の影響を示すグラフである。

図6：耐酸化性（スケール剥離量）に及ぼすSi含有量の影響を示すグラフである。

図7：韌性（脆性破面率（brittle fracture surface ratio））に及ぼすMn含有量の影響を示すグラフである。

図8：韌性（脆性破面率）に及ぼすAl含有量の影響を示すグラフである。

図9：韌性（脆性破面率）に及ぼすTi含有量の影響を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

発明者らは、従来技術が抱えるCu添加による耐酸化性の低下を防止すると共に、MoやW等の高価な元素を添加することなく、熱疲労特性と耐酸化性が優れると共に、韌性にも優れるフェライト系ステンレス鋼を開発すべく鋭意検討を重ねた。その結果、Nbを0.3～0.55mass%、Cuを1.0～2.5mass%の範囲で複合添加することによって幅広い温度域で高い高温強度が得られ、熱疲労特性が改善されること、また、Cu添加による耐酸化性の低下は、Alを0.2mass%以上添加することにより防止し得ること、したがって、Nb、CuおよびAlを上記適正範囲に制御することによって、MoやWを添加しなくても、SUS444と同等以上の耐熱性（熱疲労特性、耐酸化性）が得られることを見出した。さらに、Cu、Al添加鋼の繰返し酸化試験による耐スケール剥離性は、Siの添加量を最適化（0.5mass%以下）することにより向上すること、および、韌性は、Mn、AlおよびTiの添加量を最適化（Mn：0.5mass%以下、Al：1.2mass%以下、Ti：0.01mass%以下）することにより、Type429と同等以上とすることができることを見出し、本発明を完成させた。

まず、本発明を開発するに至った基礎実験について、説明する。

C：0.005～0.007mass%、N：0.004～0.006mass%、Si：0.3mass%、Mn：0.2mass%、Cr：17mass%、Nb：0.45mass%およびAl：0.35mass%からなる成分組成をベースとし、これにCuの添加量を種々に変化させた鋼を実験室的に溶製し、50kg鋼塊と

し、1170℃に加熱後、熱間圧延して厚さ：30mm×幅：150mmのシートバーとした。その後、このシートバーを鍛造し、断面が35mm×35mmのバーとし、1030℃の温度で焼鈍後、機械加工し、図1に示したような寸法の熱疲労試験片(thermal fatigue test specimen)を作製した。そして、図2に示したような、拘束率(restraint ratio)：0.35で100℃-850℃間を加熱・冷却する熱処理を繰り返し付与し、熱疲労寿命(thermal fatigue life)を測定した。なお、上記熱疲労寿命は、100℃において検出された荷重(load)を、図1に示した試験片均熱平行部の断面積(cross section)で割って応力(stress)を算出し、前のサイクル(cycle)の応力に対して連続的に応力が低下し始めたときの最小のサイクル数とした。これは、試験片に亀裂(crack)が発生したサイクル数に相当する。なお、比較として、SUS444 (Cr：18mass%-Mo：2mass%-Nb：0.5mass%鋼)についても、同様の試験を行った。

図3は、上記熱疲労試験の結果を示したものである。この図から、Cuを1.0mass%以上添加することにより、SUS444の熱疲労寿命(約1100サイクル)と同等以上の熱疲労寿命が得られること、したがって、熱疲労特性を改善するには、Cuを1mass%以上添加することが有効であることがわかる。

次に、C：0.006mass%、N：0.007mass%、Mn：0.2mass%、Si：0.3mass%、Cr：17mass%、Nb：0.49mass%およびCu：1.5mass%からなる成分組成をベースとし、これにAlの添加量を種々に変化させた鋼を実験室的に溶製し、50kg鋼塊とし、この鋼塊を、熱間圧延(hot rolling)し、熱延板焼鈍し、冷間圧延(cold rolling)し、仕上焼鈍(finishing annealing)して、板厚2mmの冷延焼鈍板とした。上記のようにして得た冷延鋼板から30mm×20mmの試験片を切り出し、この試験片上部に4mmφの穴をあけ、表面および端面を#320のエメリー紙(emery paper)で研磨し、脱脂後、下記の試験に供した。

<連続酸化試験(continuous oxidation test in air)>

上記試験片を、950℃に加熱された大気雰囲気の中炉中に300時間保持し、加熱

試験前後における試験片の質量の差を測定し、単位面積当たりの酸化増量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) を求めた。

<繰り返し酸化試験 (cyclic oxidation test in air) >

上記試験片を用いて、大気中において、 $100^\circ\text{C}\times 1\text{min}$ と $950^\circ\text{C}\times 25\text{min}$ の温度に加熱・冷却を繰り返す熱処理を600サイクル行い、試験前後における質量差から、試験片表面から剥離したスケール量(scale amount) ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) を測定した。なお、上記試験における加熱速度および、冷却速度は、それぞれ $5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 、 $1.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ で行った。

図4は、酸化増量の測定結果を示したものである。また、図5は、スケール剥離量の測定結果を示したものである。これらの図から、Alを0.2mass%以上添加することで、SUS444と同等以上の耐酸化性(酸化増量： $27\text{g}/\text{m}^2$ 以下、スケール剥離量： $4\text{g}/\text{m}^2$ 未満)が得られることがわかる。

次に、C：0.006mass%、N：0.007mass%、Mn：0.2mass%、Al：0.45mass%、Cr：17mass%、Nb：0.49mass%、Cu：1.5mass%からなる成分組成をベースとし、これにSiの添加量を種々に変化させた鋼を実験室的に溶製し、50kg鋼塊とし、上記と同様にして板厚2mmの冷延焼鈍板とし、上記と同様にして、繰り返し酸化試験を行い、スケール剥離量を測定し、その結果を、図6に示した。これから、Alを適正量添加しても、Siが0.5%を超えるとスケール密着性が低下して剥離量が増え、SUS444と同等の耐熱性が得られなくなることがわかった。

最後に、C：0.006~0.007mass%、N：0.006~0.007mass%、Si：0.3mass%、Cr：17mass%、Nb：0.45mass%およびCu：1.5mass%からなる成分組成をベースとし、これにMn、AlおよびTiの含有量を種々変化させた鋼を実験室的に溶製し、50kg鋼塊とし、この鋼塊を、熱間圧延し、熱延板焼鈍し、冷間圧延し、仕上焼鈍して、板厚2mmの冷延焼鈍板とした。この冷延焼鈍板から、サブサイズのシャルピー衝撃試験片(Charpy impact test specimen)を採取し、 $-40^\circ\text{C}$ の温度においてシャルピー衝撃試験を行



い、脆性破面率を測定し、靱性を評価した。

図7は、Al : 0.25 mass %、Ti : 0.006 mass %のときにおけるMn含有量が靱性に及ぼす影響を、図8は、Mn : 0.1 mass %、Ti : 0.005 mass %のときにおけるAl含有量が靱性に及ぼす影響を、また、図9は、Al : 0.25 mass %、Mn : 0.1 mass %のときにおけるTi含有量が靱性に及ぼす影響を示したものである。これらの図から、Type 429と同等以上の靱性を得るには、Mn : 0.3 mass %以下、Al : 1.2 mass %以下、Ti : 0.01 mass %以下でなければならないことがわかった。

本発明は、上記知見に、さらに検討を加えて完成したものである。

次に、本発明のフェライト系ステンレス鋼の成分組成について説明する。

C : 0.015 mass %以下

Cは、鋼の強度を高めるのに有効な元素であるが、0.015 mass %を超えて含有すると、靱性および成形性の低下が顕著となる。よって、本発明では、Cは0.015 mass %以下とする。なお、成形性を確保する観点からは、Cは低いほど好ましく、0.008 mass %以下とするのが望ましい。一方、排気系部材としての強度を確保するには、Cは0.001 mass %以上であることが好ましい。より好ましくは0.002~0.008 mass %の範囲である。

Si : 0.5 mass %以下

Siは、脱酸材として添加される。0.05 mass %以上添加するのが好ましい。また、Siは、本発明が主眼とする耐酸化性を向上する効果を有するが、Alほどの効果は得られない。一方、図6からわかるように、0.5 mass %を超えるSiの過剰な添加は、耐スケール剥離性が低下し、SUS 444と同等以上の耐酸化性が得られない。よって、Siの上限は0.5 mass %とする。

Mn : 0.5 mass %以下

Mnは、鋼の強度を高める元素であり、また、脱酸剤としての作用も有する。0.05 mass %以上添加するのが好ましい。しかし、過剰な添加は、高温で $\gamma$ 相が生成しやすくなり、耐熱性を低下させる。また、図7からわかるように、0.5 mass

s %を超えて添加するとType 429と同等以上の靱性が得られず、本発明の目的を達成できない。よって、本発明ではMnを0.5 mass %以下とする。

P : 0.04 mass %以下

Pは、靱性を低下させる有害元素であり、可能な限り低減するのが望ましい。そこで、本発明では、Pは0.04 mass %以下とする。好ましくは、0.03 mass %以下である。

S : 0.006 mass %以下

Sは、伸びやr値を低下し、成形性に悪影響を及ぼすとともに、ステンレス鋼の基本特性である耐食性を低下させる有害元素でもあるため、できるだけ低減するのが望ましい。よって、本発明では、Sは0.006 mass %以下とする。好ましくは、0.003 mass %以下である。

Cr : 16 ~ 20 mass %

Crは、ステンレス鋼の特徴である耐食性、耐酸化性を向上させるのに有効な重要元素であるが、16 mass %未満では、十分な耐酸化性が得られない。一方、Crは、室温において鋼を固溶強化し、硬質化・低延性化する元素であり、特に20 mass %を超えて含有すると、上記弊害が顕著となり、Type 429と同等以上の加工性や靱性が得られなくなる。よって、本発明では、Crは16 ~ 20 mass %の範囲とする。好ましくは、16 ~ 19 mass %の範囲である。

N : 0.015 mass %以下

Nは、鋼の靱性および成形性を低下させる元素であり、0.015 mass %を超えて含有すると、上記低下が顕著となる。よって、Nは0.015 mass %以下とする。なお、Nは、より高い靱性が求められる場合は、さらに低減し、0.010 mass %未満とするのが好ましい。

Nb : 0.3 ~ 0.55 mass %

Nbは、C、Nと炭窒化物を形成して固定し、耐食性や成形性、溶接部の耐粒界腐食性を高める作用を有するとともに、高温強度を上昇させて熱疲労特性を向上する効果を有する元素である。このような効果は、0.3 mass %以上の添加で認められ

る。一方、0.55 mass%を超える添加は、Laves相が析出しやすくなり、脆性が低下する。よって、Nbは0.3~0.55 mass%の範囲とする。好ましくは、0.4~0.5 mass%の範囲である。

Ti: 0.01 mass%以下

Tiは、Nbに比べてNと結合しやすく粗大なTiNを形成しやすい元素であり、この粗大なTiNは、切り欠けとして作用し、靱性を著しく低下させる。特に、図9示したように、Tiの含有量が0.01 mass%を超えると、この悪影響が顕著となる。よって、本発明では、Tiは0.01%以下に制限する。

Mo: 0.1 mass%以下

Moは、高価な元素であり、本発明の趣旨からも積極的な添加は行わない。しかし、原料であるスクラップ等から0.1 mass%以下混入することがある。よって、Moは0.1 mass%以下とする。

W: 0.1 mass%以下

Wは、Moと同様に高価な元素であり、本発明の趣旨からも積極的な添加は行わない。しかし、原料であるスクラップ等から0.1 mass%以下混入することがある。よって、Wは0.1 mass%以下とする。

Cu: 1.0~2.5 mass%

Cuは、熱疲労特性の向上には非常に有効な元素である。図3に示したように、SUS444と同等以上の耐熱疲労特性を得るには、Cuを1.0 mass%以上添加することが必要である。しかし、2.5 mass%を超える添加は、熱処理後の冷却時に $\epsilon$ -Cuが析出し、鋼を硬質化するとともに、熱間加工時に脆化を起こしやすくなる。さらに重要なことは、Cuの添加は、耐熱疲労特性は向上するものの、鋼自身の耐酸化性が却って低下し、総合的に見ると、耐熱性が低下してしまうことである。この原因は、十分に明らかとはなっていないが、生成したスケール直下の脱Cr層にCuが濃化し、ステンレス鋼本来の耐酸化性を向上する元素であるCrの再拡散を抑制するためと考えられる。よって、Cuは、1.0~2.5 mass%の範囲とする。より好ましくは、1.1~1.8 mass%の範囲である。

A1 : 0.2 ~ 1.2 mass %

A1は、図4および図5に示したように、Cu添加鋼の耐酸化性を向上するために必要不可欠な元素である。特に、本発明の目的であるSUS444と同等以上の耐酸化性を得るには0.2 mass %以上の添加が必要である。一方、図8に示したように、1.2 mass %を超えて添加すると、鋼が硬質化してType 429と同等以上の靱性が得られなくなるので、上限は1.2 mass %とする。好ましくは、0.3 ~ 1.0 mass %の範囲である。

本発明のフェライト系ステンレス鋼は、上記必須とする成分に加えてさらに、B、REM、Zr、V、CoおよびNiのうちから選ばれる1種または2種以上を、下記の範囲で添加することができる。

B : 0.003 mass %以下

Bは、加工性、とくに2次加工性を向上させるのに有効な元素である。この顕著な効果は、0.0005 mass %以上の添加で得ることができるが、0.003 mass %を超える多量の添加は、BNを生成して加工性を低下させる。よって、Bを添加する場合は、0.003 mass %以下とする。より好ましくは、0.0005 ~ 0.002 mass %の範囲である。

REM : 0.08 mass %以下、Zr : 0.5 mass %以下

REM（希土類元素）およびZrはいずれも、耐酸化性を改善する元素であり、本発明では、必要に応じて添加することができる。その効果を得るためには、それぞれ、0.01 mass %以上、0.05 mass %以上添加するのが好ましい。しかし、REMの0.08 mass %を超える添加は、鋼を脆化させ、また、Zrの0.5 mass %を超える添加は、Zr金属間化合物が析出して、鋼を脆化させる。よって、REMを添加する場合は0.08 mass %以下、Zrを添加する場合は0.5 mass %以下とする。

V : 0.5 mass %以下

Vは、加工性および耐酸化性の向上に有効な元素であり、特に耐酸化性向上の効果を得るためには、0.15 mass %以上の添加が好ましい。しかし、0.5 mass

s %を超える過剰な添加は、粗大なV (C, N) を析出し、表面性状を劣化させる。よって、Vを添加する場合は、0.5 mass %以下添加するのが好ましく、0.15~0.4 mass %の範囲で添加するのが好ましい。

Co : 0.5 mass %以下

Coは、韌性の向上に有効な元素であり、0.02 mass %以上添加するのが好ましい。しかし、Coは、高価な元素であり、また、0.5 mass %を超えて添加しても、上記効果は飽和する。よって、Coを添加する場合は0.5 mass %以下とするのが好ましい。より好ましくは、0.02~0.2 mass %の範囲である。

Ni : 0.5 mass %以下

Niは、韌性を向上させる元素である。その効果を得るためには、0.05 mass %以上が好ましい。しかし、Niは、高価であり、また、強力な $\gamma$ 相形成元素であるため、高温で $\gamma$ 相を生成し、耐酸化性を低下させる。よって、Niを添加する場合は、0.5 mass %以下とするのが好ましい。より好ましくは、0.05~0.4 mass %の範囲である。

次に、本発明のフェライト系ステンレス鋼の製造方法について説明する。

本発明のステンレス鋼の製造方法は、フェライト系ステンレス鋼の通常の製造方法であれば好適に用いることができ、特に限定されるものではない。例えば、転炉、電気炉等の公知の溶解炉で鋼を溶製し、あるいはさらに取鍋精錬、真空精錬等の2次精錬を経て上述した本発明の成分組成を有する鋼とし、次いで、その溶鋼を連続鋳造法あるいは造塊一分塊圧延法で鋼片（スラブ）とし、熱間圧延して熱延板とし、必要に応じて熱延板焼鈍を施し、さらにその熱延板を酸洗し、冷間圧延し、仕上焼鈍し、酸洗する等の工程を経て冷延焼鈍板とするのが好ましい。上記冷間圧延は、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を行ってもよく、また、冷間圧延、仕上焼鈍、酸洗の各工程は、繰り返して行ってもよい。さらに、場合によっては、熱延板焼鈍は省略してもよく、鋼板表面の光沢性が要求される場合には、冷延後あるいは仕上焼鈍後、スキンプスを施してもよい。なお、上記熱間圧延前のスラブ加熱温度は1000~1250℃、熱延板焼鈍温度は900~1100℃、仕上焼鈍温度は900~112

0℃の範囲であるのが好ましい。

上記のようにして得た本発明のフェライト系ステンレス鋼は、その後、それぞれの用途の応じて切断加工、曲げ加工、プレス加工等の加工を施されて、自動車やオートバイの排気管、コンバーターケースや火力発電プラントの排気ダクト等の高温環境下で使用される各種排気系部材とされる。なお、上記部材に用いる本発明のステンレス鋼は、冷延焼鈍板に限定されるものではなく、熱延板あるいは熱延板焼鈍として用いてもよく、さらに必要に応じて脱スケール処理して用いてもよい。また、上記部材に組み立てる際の溶接方法は、特に限定されるものではなくMIG(Metal Inert Gas)、MAG(Metal Active Gas)、TIG(Tungsten Inert Gas)等の通常のアーク溶接や、スポット溶接、シーム溶接等の電気抵抗溶接、および電縫溶接に用いられる高周波抵抗溶接、高周波誘導溶接、レーザー溶接などの方法を用いることができる。

#### 実施例 1

表 1 に示す成分組成を有する No. 1 ~ 27 の鋼を真空溶解炉で溶製し、鑄造して 50 kg 鋼塊とし、鍛造して 2 分割した。その後、2 分割した片方の鋼塊を、1170℃に加熱後、熱間圧延して板厚 5 mm の熱延板とし、1020℃の温度で熱延板焼鈍し、酸洗し、圧下率 60% の冷間圧延し、1030℃の温度で仕上焼鈍し、平均冷却速度 20℃/s で冷却し、酸洗して板厚が 2 mm の冷延焼鈍板とし、以下の耐酸化性試験および衝撃試験に供した。なお、参考として、表 1 の No. 28 ~ 32 に示した SUS 444、Type 429 および WO 2003/004714 号パンフレット、特開 2006-117985 号公報、特開 2000-297355 号公報の発明鋼についても、上記と同様にして冷延焼鈍板を作製し、同様の評価試験に供した。

#### < 大気中連続酸化試験 (continuance oxidation test in air) >

上記のようにして得た各種冷延焼鈍板から 30 mm × 20 mm のサンプルを切り出し、サンプル上部に 4 mm φ の穴をあけ、表面および端面を # 320 のエメリー紙で研磨し、脱脂後、950℃に加熱保持された大気雰囲気内の炉内に吊り下げて、300 時間保持した。試験後、サンプルの質量を測定し、予め測定しておいた試験前の質量

との差を求め、酸化増量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) を算出した。なお、試験は各2回実施し、その平均値で耐連続酸化性を評価した。

<大気中繰り返し酸化試験 (cyclic oxidation test in air) >

上記各種の冷延焼鈍板から30mm×20mmのサンプルを切り出し、サンプル上部に4mmφの穴をあけ、表面および端面を#320のエメリー紙で研磨し、脱脂後、大気雰囲気中で、100℃と950℃との間を昇温・降温を繰り返す酸化試験を行った。なお、昇温、降温速度はそれぞれ5℃/sec、1.5℃/secとし、保持時間は100℃が1min、950℃が25minとし、これを600サイクル行った。耐繰り返し酸化性の評価は、試験後のサンプルの質量を測定し、予め測定しておいた試験前の質量との差を求め、スケール剥離量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) を求めた。なお、試験は各2回実施し、その平均値で耐繰り返し酸化性を評価した。

<シャルピー衝撃試験>

上記各種の冷延焼鈍板から、Vノッチを圧延方向に直角に入れたシャルピー衝撃試験片を各3本ずつ採取し、-40℃の温度でのシャルピー衝撃試験を行い、脆性破面率を測定し、3本の平均値を求めて、靱性を評価した。

実施例2

実施例1において2分割した50kg鋼塊の残りの鋼塊を、1170℃に加熱後、熱間圧延して厚さ：30mm×幅：150mmのシートバーとした。その後、このシートバーを鍛造し、35mm□のバーとし、1030℃の温度で焼鈍後、機械加工し、図1に示した寸法の熱疲労試験片に加工し、下記の熱疲労試験に供した。なお、参考例として、実施例1と同様、SUS444、Type 429およびWO2003/004714号パンフレット、特開2006-117985号公報、特開2000-297355号公報の発明鋼についても同様に試料を作製し、熱疲労試験に供した。

<熱疲労試験(thermal fatigue test)>

熱疲労試験は、拘束率0.35で、100℃と850℃の温度間を繰り返して昇温・降温し、熱疲労寿命を測定した。この際、昇温速度(heating rate)および、降温速度(cooling rate)は、それぞれ10℃/secとし、100℃での保持時間は2mi

n、850℃での保持時間(holding time)は5minとした。また、熱疲労寿命(thermal fatigue life)は、100℃において検出された荷重を試験片均熱平行部の断面積で割って応力を算出し、前のサイクルの応力に対して連続的に応力が低下し始めたときの最小のサイクル数とした。

上記実施例1の大気中連続酸化試験、大気中繰返し酸化試験、シャルピー衝撃試験の結果および実施例2の耐熱疲労性試験の結果を表2にまとめて示した。表2から明らかなように、本発明に適合している発明例の鋼は、いずれもSUS444と同等以上の耐酸化特性と耐熱疲労特性を有していると共に、Type429と同等以上の靱性を有しており、本発明の目標を満たしている。これに対して、本発明の範囲を外れる比較例の鋼あるいは先行技術の参考例の鋼は、耐酸化特性、耐熱疲労特性および母材の靱性のすべてが同時に優れるものではなく、本発明の目標とする特性が得られていない。

#### 産業上の利用可能性

本発明の鋼は、自動車等の排気系部材用として好適であるだけでなく、同様の特性が要求される火力発電システムの排気系部材や固体酸化物タイプの燃料電池用部材としても好適に用いることができる。



表 1 - 1

鋼 No	化学成分 (mass%)															備考
	C	Si	Mn	Al	P	S	Cr	Cu	Nb	Ti	Mo	W	N	その他		
1	0.006	0.19	0.13	0.37	0.032	0.004	17.5	1.35	0.43	0.006	0.02	0.04	0.008	-	発明例	
2	0.005	0.35	0.28	0.51	0.026	0.002	17.3	1.56	0.41	0.002	0.03	0.01	0.007	-	発明例	
3	0.005	0.27	0.33	0.48	0.022	0.001	17.7	1.46	0.48	0.006	0.02	0.01	0.011	-	発明例	
4	0.008	0.28	0.11	0.44	0.032	0.001	17.4	1.92	0.49	0.001	0.03	0.02	0.005	-	発明例	
5	0.005	0.07	0.42	0.84	0.022	0.002	16.3	1.32	0.41	0.003	0.01	0.04	0.006	-	発明例	
6	0.003	0.38	0.28	0.61	0.029	0.004	17.8	1.55	0.37	0.004	0.02	0.03	0.007	-	発明例	
7	0.006	0.22	0.44	0.47	0.022	0.002	18.2	1.91	0.46	0.007	0.02	0.02	0.007	-	発明例	
8	0.007	0.17	0.23	0.47	0.029	0.003	17.2	1.39	0.45	0.004	0.01	0.01	0.008	B/0.0009 V/0.051	発明例	
9	0.008	0.39	0.18	0.35	0.026	0.002	17.9	1.42	0.44	0.001	0.03	0.01	0.004	Co/0.13 B/0.0011	発明例	
10	0.004	0.27	0.26	0.55	0.031	0.002	17.7	1.39	0.43	0.003	0.02	0.03	0.006	Zr/0.08	発明例	
11	0.006	0.29	0.39	0.31	0.027	0.005	18.9	1.46	0.46	0.002	0.04	0.02	0.003	Ni/0.21 Zr/0.10	発明例	
12	0.008	0.17	0.08	0.41	0.021	0.002	17.4	1.38	0.41	0.003	0.02	0.03	0.004	Co/0.09 REM/0.031	発明例	
13	0.006	0.31	0.35	0.14	0.030	0.002	17.1	1.46	0.44	0.006	0.01	0.02	0.009	-	比較例	
14	0.008	0.23	0.66	1.62	0.028	0.004	17.7	1.61	0.49	0.004	0.05	0.01	0.008	-	比較例	
15	0.006	0.32	0.55	0.69	0.028	0.003	17.4	0.87	0.51	0.004	0.02	0.01	0.009	-	比較例	
16	0.011	0.82	0.41	0.72	0.020	0.002	17.1	1.21	0.44	0.009	0.04	0.02	0.004	-	比較例	
17	0.007	0.34	0.15	1.19	0.029	0.003	17.4	1.58	0.42	0.095	0.03	0.02	0.005	-	比較例	
18	0.005	0.21	0.37	1.24	0.031	0.002	17.3	1.45	0.44	0.002	0.02	0.04	0.007	-	比較例	

表 1 - 2

鋼 No	化学成分 (mass%)														備考	
	C	Si	Mn	Al	P	S	Cr	Cu	Nb	Ti	Mo	W	N	その他	備考	
19	0.007	0.71	0.11	0.38	0.027	0.001	17.5	1.28	0.48	0.007	0.04	0.02	0.006	-		比較例
20	0.008	0.14	0.71	0.47	0.031	0.003	17.1	1.66	0.39	0.003	0.01	0.02	0.007	-	比較例	
21	0.006	0.33	0.22	0.57	0.025	0.001	18.1	0.72	0.41	0.002	0.05	0.02	0.005	-	比較例	
22	0.005	0.29	0.28	0.44	0.030	0.002	17.9	1.54	0.44	0.11	0.03	0.03	0.008	-	比較例	
23	0.007	0.23	0.25	0.47	0.027	0.002	17.6	1.18	0.44	0.003	0.06	0.02	0.008	V:0.18	発明例	
24	0.003	0.09	0.12	0.46	0.025	0.003	17.5	1.26	0.42	0.008	0.05	0.03	0.007	V:0.22	発明例	
25	0.006	0.32	0.34	0.46	0.024	0.002	17.7	1.22	0.46	0.005	0.06	0.02	0.005	V:0.38	発明例	
26	0.007	0.27	0.15	0.53	0.027	0.003	19.1	1.28	0.45	0.004	0.05	0.02	0.007	V:0.20	発明例	
27	0.005	0.03	0.11	0.51	0.024	0.002	18.2	1.19	0.45	0.006	0.05	0.03	0.006	V:0.23	発明例	
28	0.008	0.31	0.42	0.019	0.031	0.003	18.7	0.02	0.52	0.003	1.87	0.02	0.008	-	SUS444	
29	0.007	0.87	0.33	0.028	0.029	0.004	14.5	0.03	0.45	0.007	0.03	0.02	0.008	-	Type429	
30	0.008	0.32	0.05	0.01	0.028	0.002	17.02	1.93	0.33	0.002	0.01	0.02	0.010	Ni/0.10 V/0.10	参考例 1	
31	0.009	0.46	0.54	0.002	0.029	0.003	18.90	1.36	0.35	0.08	0.01	0.02	0.007	Ni/0.10 V/0.03 B/0.0030	参考例 2	
32	0.006	0.22	0.05	0.052	0.005	0.0052	18.8	1.65	0.42	0.09	0.02	0.02	0.006	Ni/0.15	参考例 3	

(注) 参考例 1: WO2003/004714 の発明鋼 No.3、  
 参考例 2: 開 2006-117985 の発明鋼 No.7、  
 参考例 3: 開 2000-297355 の発明鋼 No.5

表 2

鋼 No	耐熱性		熱疲労 寿命 (サイクル数)	脆性破面率 at -40°C (%)	備考
	酸化 増量 (g/m <sup>2</sup> )	スケール 剥離量 (g/m <sup>3</sup> )			
1	21	3	1230	<5	発明例
2	20	2	1330	<5	発明例
3	21	2	1300	<5	発明例
4	21	2	1500	<5	発明例
5	17	<0.1	1230	<5	発明例
6	20	1	1320	<5	発明例
7	21	2	1510	<5	発明例
8	21	2	1260	<5	発明例
9	22	3	1280	<5	発明例
10	20	1	1250	<5	発明例
11	22	3	1290	<5	発明例
12	21	2	1250	<5	発明例
13	<u>80</u>	<u>10</u>	1290	<5	比較例
14	11	<0.1	1400	<u>50</u>	比較例
15	14	1	<u>820</u>	<5	比較例
16	18	<u>5</u>	1210	<5	比較例
17	15	<0.1	1350	<u>15</u>	比較例
18	15	<0.1	1300	<u>15</u>	比較例
19	21	<u>10</u>	1210	<5	比較例
20	21	2	1380	<u>15</u>	比較例
21	20	1	700	<5	比較例
22	21	2	1320	<u>20</u>	比較例
23	15	1	1200	<5	発明例
24	15	1	1230	<5	発明例
25	14	0.9	1210	<5	発明例
26	15	1	1240	<5	発明例
27	15	1	1210	<5	発明例
28	27	4	1120	<u>10</u>	SUS444
29	<u>51</u>	25	<u>500</u>	<5	Type429
30	>100	>100	1480	<5	参考例1
31	>100	>100	1240	<10	参考例2
32	>100	>100	1400	<10	参考例3

(注) 参考例1: WO2003/004714 の発明鋼 No.3、  
 参考例2: 開 2006-117985 の発明鋼 No.7、  
 参考例3: 開 2000-297355 の発明鋼 No.5

## 請求の範囲

1. C : 0.015mass%以下、Si : 0.5mass%以下、Mn : 0.5mass%以下、P : 0.04mass%以下、S : 0.006mass%以下、Cr : 16~20mass%以下、N : 0.015mass%以下、Nb : 0.3~0.55mass%、Ti : 0.01mass%以下、Mo : 0.1mass%以下、W : 0.1mass%以下、Cu : 1.0~2.5mass%、Al : 0.2~1.2mass%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなるフェライト系ステンレス鋼。

2. 上記の成分組成に加えてさらに、B : 0.003mass%以下、REM : 0.08mass%以下、Zr : 0.5mass%以下、V : 0.5mass%以下、Co : 0.5mass%以下およびNi : 0.5mass%以下のうちから選ばれる1種または2種以上を含有する請求項1に記載のフェライト系ステンレス鋼。

図 1

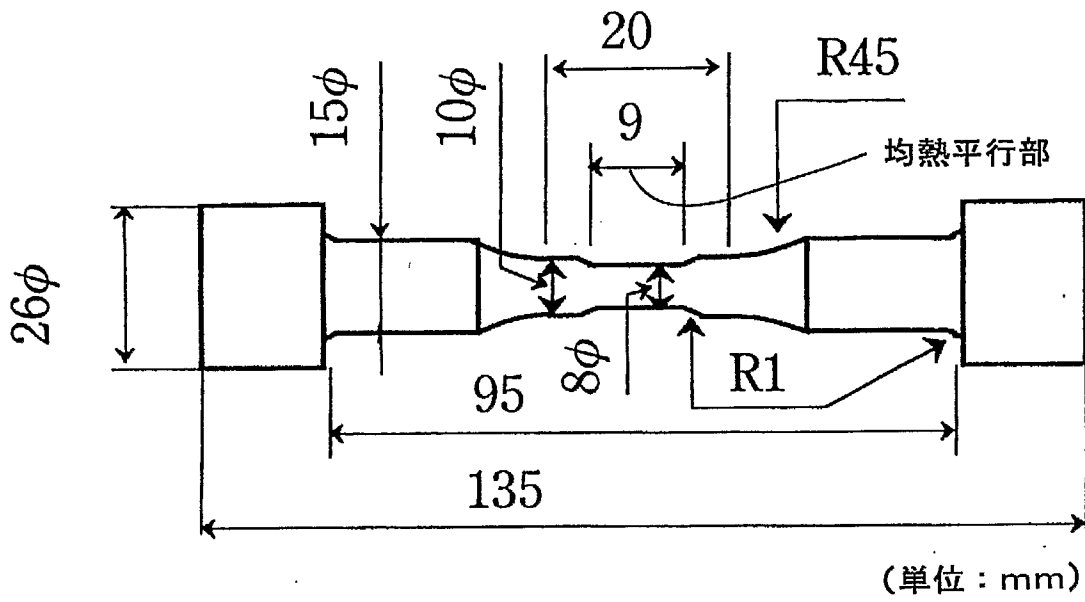


図 2

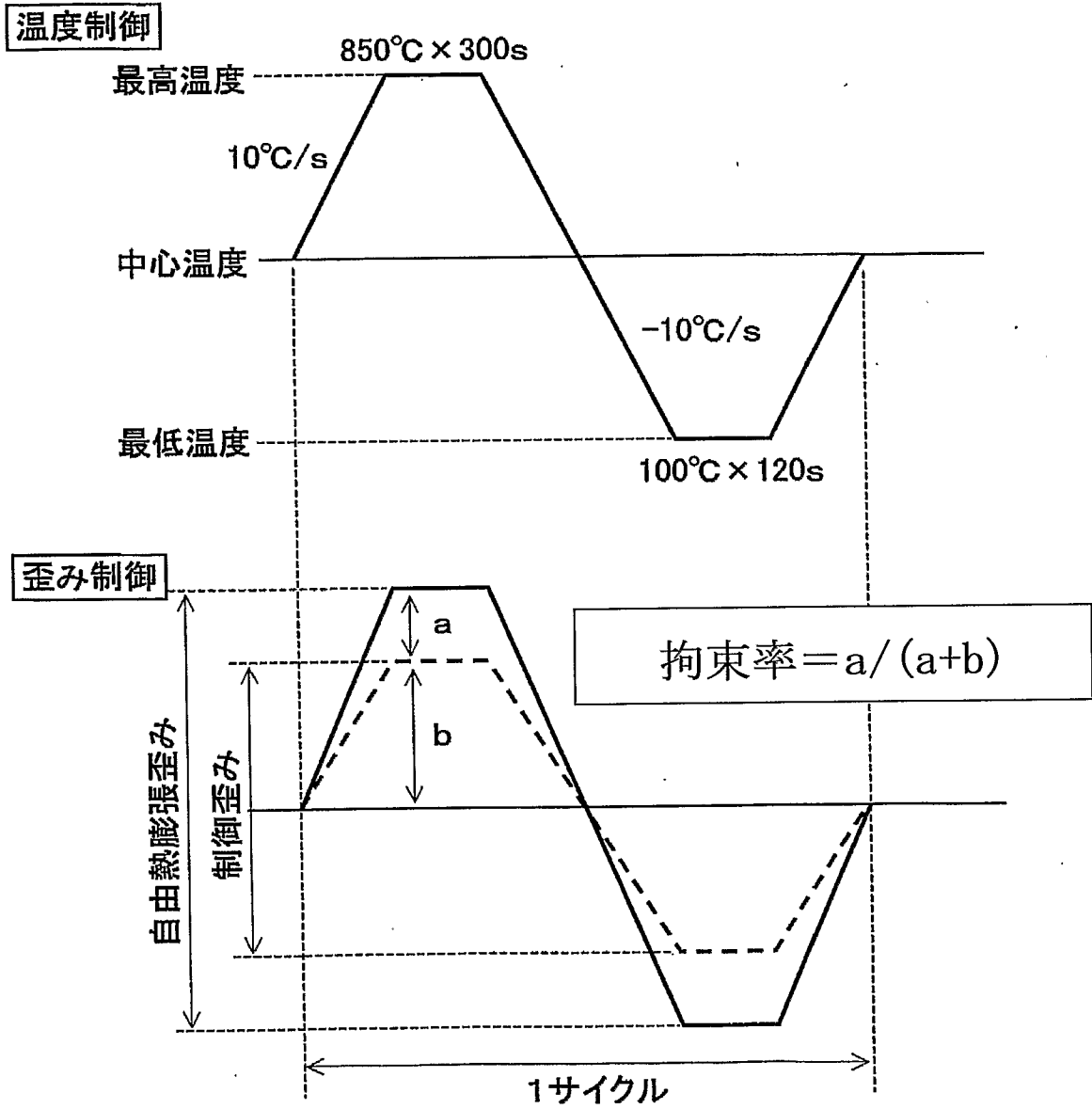


図 3

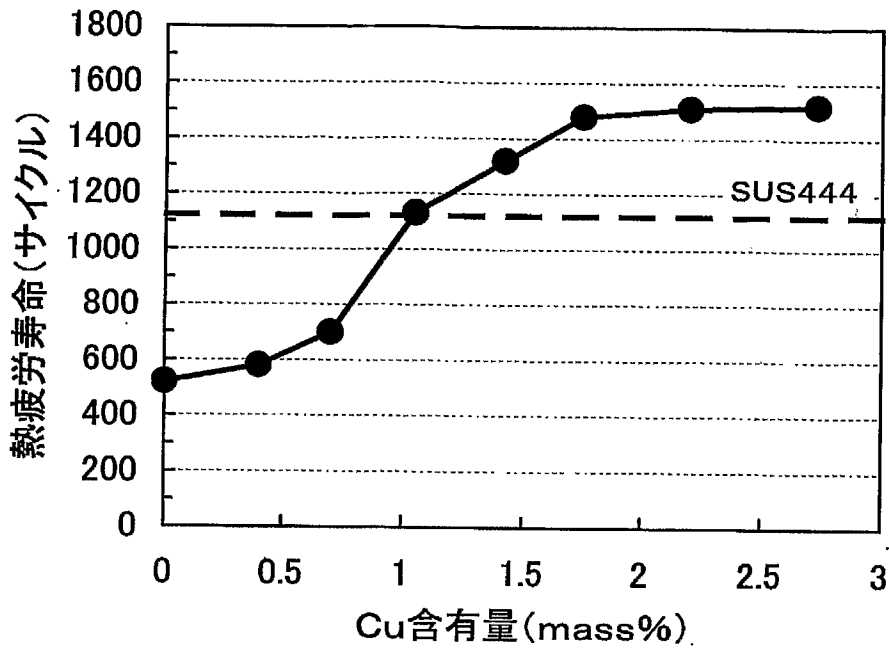


図 4

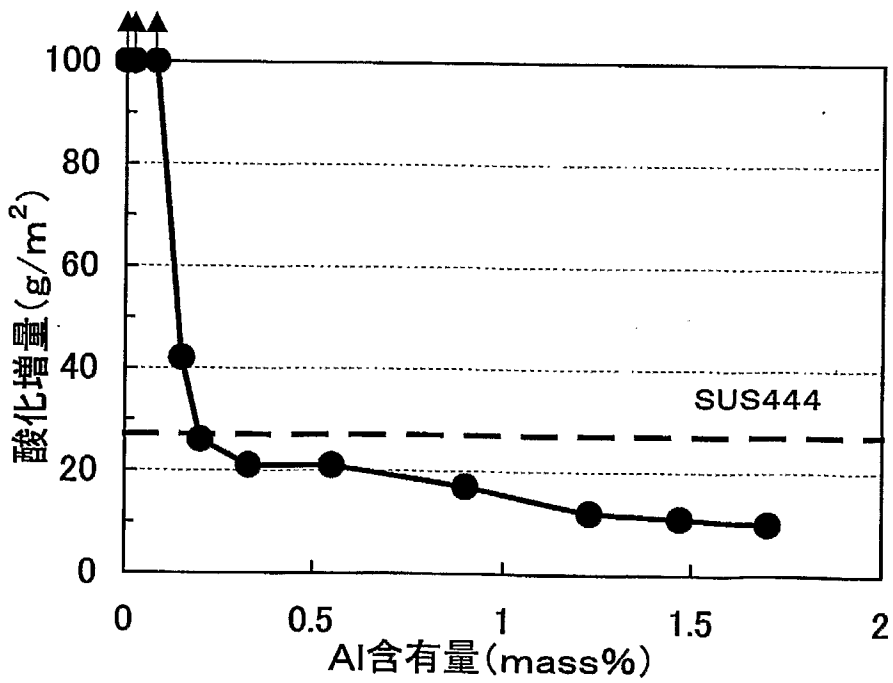


図 5

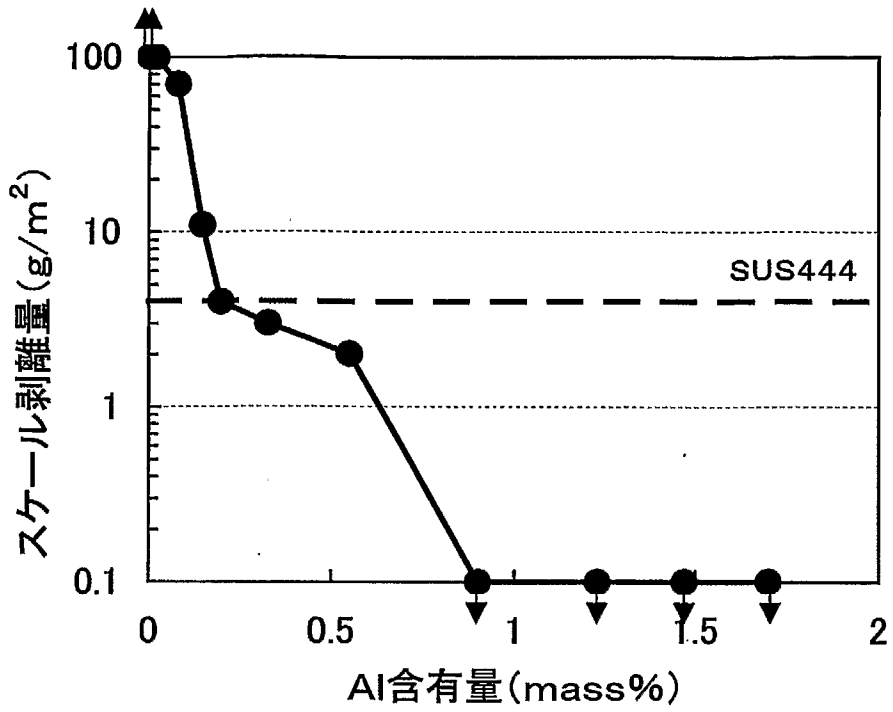


図 6

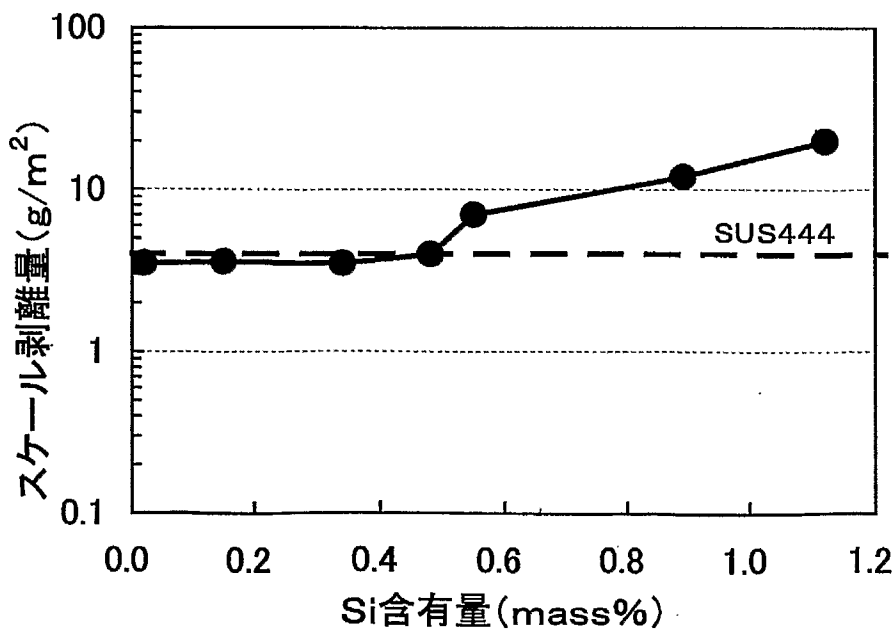




図 7

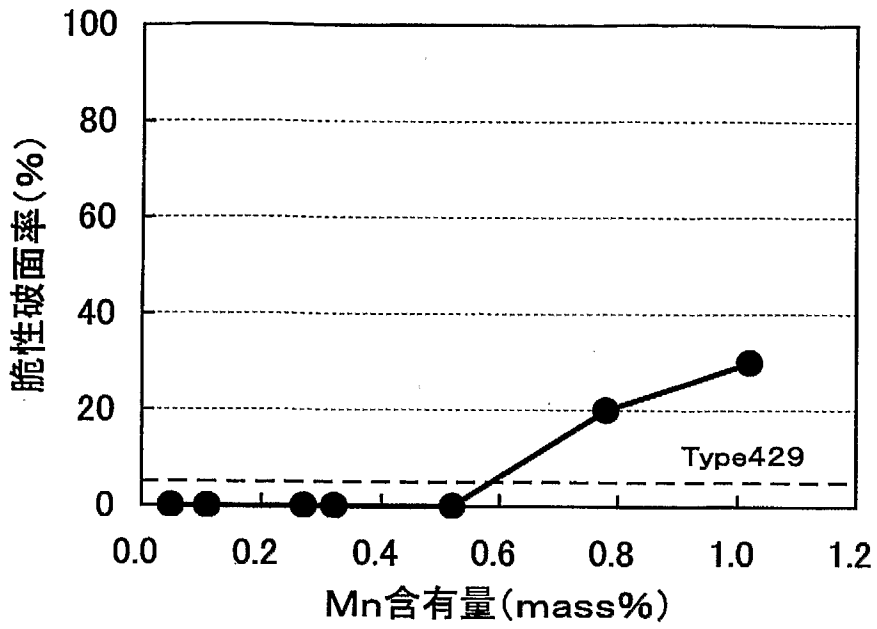


図 8

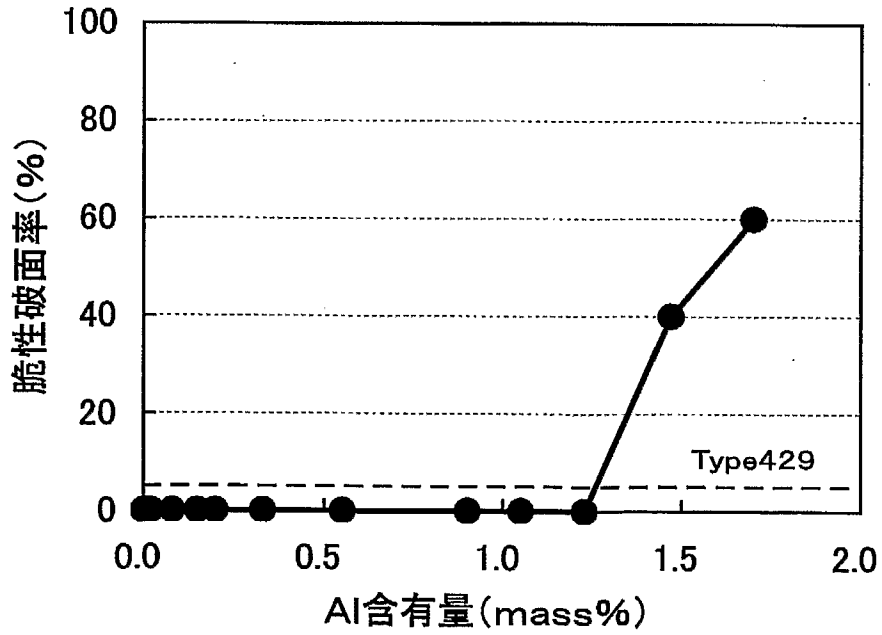
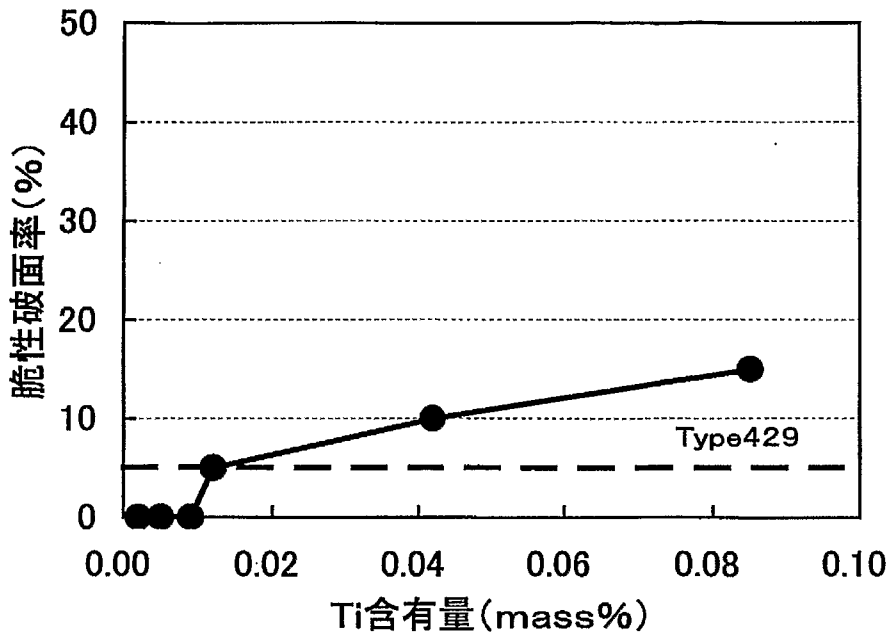


図 9



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/054707

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C22C38/00(2006.01) i, C22C38/28(2006.01) i, C22C38/54(2006.01) i

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, C22C38/28, C22C38/54

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
P, X	JP 2008-285693 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 27 November, 2008 (27.11.08), Claims; examples; table 1 (Family: none)	2
X	JP 2001-316773 A (Nippon Steel Corp.), 16 November, 2001 (16.11.01), Claims; examples (Family: none)	1, 2
X	JP 2005-187857 A (JFE Steel Corp.), 14 July, 2005 (14.07.05), Claims; examples (Family: none)	1, 2

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 08 June, 2009 (08.06.09)	Date of mailing of the international search report 16 June, 2009 (16.06.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/054707

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 2004-307918 A (Nippon Steel Corp.), 04 November, 2004 (04.11.04), (Family: none)	1,2
A	JP 2005-314740 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 10 November, 2005 (10.11.05), (Family: none)	1,2

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, C22C38/28(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i

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, C22C38/28, C22C38/54

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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
P, X	JP 2008-285693 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2008. 11. 27, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	2
X	JP 2001-316773 A (新日本製鐵株式会社) 2001. 11. 16, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 2005-187857 A (J F E スチール株式会社) 2005. 07. 14, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2

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、一般的な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 08.06.2009	国際調査報告の発送日 16.06.2009
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) 井上 猛 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 2004-307918 A (新日本製鐵株式会社) 2004. 11. 04 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2005-314740 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2005. 11. 10 (ファミリーなし)	1, 2