

PCT

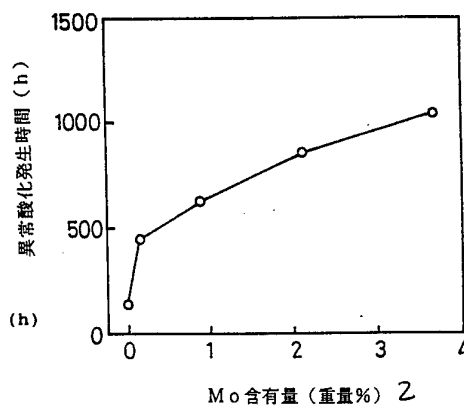
世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C22C 38/22, 38/28</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO95/18241 (43) 国際公開日 1995年7月6日(06.07.95)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/02245 (22) 国際出願日 1994年12月27日(27.12.94) (30) 優先権データ 特願平5/349031 1993年12月28日(28.12.93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日新製鋼株式会社 (NISSHIN STEEL CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目4番1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) 安藤敦司(ANDO, Atsushi)[JP/JP] 〒593 大阪府堺市家原寺町2-1-1-104 Osaka, (JP) 橋高敏晴(KITSUTAKA, Toshiharu)[JP/JP] 〒518 大阪府岸和田市松風町20-6 Osaka, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 和田憲治(WADA, Kenji) 〒162 東京都新宿区住吉町8-10 ライオンズマンション市ヶ谷601号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title : ALUMINUM-PLATED STAINLESS STEEL SHEET WITH EXCELLENT HIGH-TEMPERATURE OXIDATION RESISTANCE

(54) 発明の名称 耐高温酸化性に優れたAlめっきステンレス鋼板



1: Time of occurrence of abnormal oxidation (h)  
2: Mo content (wt.%)

(57) Abstract

An aluminum-plated stainless steel sheet with an excellent high-temperature oxidation resistance, produced by plating with aluminum or an aluminum-base alloy a ferritic stainless steel sheet comprising on the weight basis at most 0.05 % of carbon, at most 1.0 % of silicon, at most 1.0 % of manganese, 10-30 % of chromium, at most 0.05 % of nitrogen, 0.1-4.0 % of molybdenum, and 0.01-2.2 % in total of one or more elements selected from the group consisting of rare earth elements and yttrium, further containing, as the case may be, (% C + % N)X4-0.8 % in total of one or more elements selected from the group consisting of titanium, niobium, vanadium and zirconium, further containing, if necessary, at most 6.0 % of aluminum, and the balance consisting of iron and inevitable impurities.

(57) 要約

重量%で、C : 0.05%以下, Si : 1.0%以下, Mn : 1.0%以下, Cr : 10~30%, N : 0.05%以下, Mo : 0.1~4.0%, 希土類元素及びYからなる群より選ばれた1種または2種以上の元素の合計 : 0.01~0.2%を含有し, 場合によってはさらに, Ti, Nb, V およびZrからなる群より選ばれた1種または2種以上の元素の合計 :  $(\%C + \%N) \times 4 \sim 0.8\%$ を含有し, さらに必要に応じて, Al : 6.0%以下を含有し, 残部が鉄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板にアルミニウムまたはアルミニウム基合金をめっきしてなる耐高温酸化性に優れたAlめっきステンレス鋼板である。

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をパンフレット第一頁に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	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BFG	ブルギナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

耐高温酸化性に優れた A 1 めっきステンレス鋼板

## 技術分野

本発明は、耐高温酸化性が非常に優れた A 1 めっきステンレス鋼板に関する。

## 背景技術

ステンレス鋼にアルミニウムまたはアルミニウム合金のめっきを施した A 1 めっきステンレス鋼は耐熱性や耐食性に優れるので、耐熱用途または耐食用途に広汎に使用されてきた。そのうち耐熱用途として代表的なものには燃焼機器用、暖房機器用、自動車排ガスの管路を構成する管路部品や排ガス浄化装置（触媒担体）用等がある。

フェライト系ステンレス鋼を母材鋼板とした A 1 めっきステンレス鋼板において、6重量%までの A 1、1.0%までの希土類元素または Y さらには C + N を固定するに十分な量の Ti または Nb 等を適量添加したフェライト系ステンレス鋼を母材鋼板としたものは、耐高温酸化性に優れることが知られている。かような材料は特に自動車排ガスの浄化装置に使用される触媒担体用材料として公知である。

例えば、フェライト系ステンレス鋼箔に A 1 被覆層を設けた材料を加熱処理することによって触媒を担持するための酸化アルミニウム被膜を形成する自動車排ガス浄化装置の触媒担体用材料の分野において、特開昭 61-281861 号公報は母材鋼箔に A 1 を添加することを、特開昭 62-11547 号公報は母材鋼箔に A 1 と T i を添加することを、特開平 5-140766 号公報は母材鋼箔に希土類元素または Y を添加することを、特開平 1-159384 号公報には母材鋼箔に A 1 と希土類元素または Y を添加することを開示している。

また、同様の触媒担体用材料として本願の発明者らも、特開昭 64-15144 号公報や特開平 2-26643 号公報において、母材のフェライト系ステンレス鋼中に、A 1 を添加すること、T i, N b, V, Z r の少なくとも 1 種を添加すること、希土類元素を添加すること、により、その A 1 めっき品を酸化処理したさいに、安定した酸化アルミニウム被膜が形成できることを開示した。そして、母材鋼板中に M o を 2.0 % 以下添加することによって、該材料の高温強度を改善できることを教示した。

一方、特開平 5-112859 号公報には、自動車排気系のマフラー用材料としての A 1 めっきステンレス鋼の分野において、母材のフェライト系ステンレス鋼板中に適量の M o を添加することによって排ガス結露環境下

(凝縮液環境下)での耐食性が改善されることが示されている。

#### 発明の目的

前記公報に記載されたように耐熱用途向きに開発された従来のA1めっきステンレス鋼板はそれなりに耐熱性に優れるが、これら従来材では対応できないようなより厳しい高温環境下での用途での需要が高まってきた。例えば、1150℃更には1250℃といった高温での酸化雰囲気にも長時間置かれても異常酸化を起こさないといった特性が、例えばタービン周辺材料、ボイラー材料、高温エンジン用の排ガス浄化装置の触媒用メタル担体材料等の分野で要求されている。ここで、異常酸化とは、一般には、A1めっきステンレス鋼板の表面に形成されたA1やCr等の酸化物からなる耐熱性の保護皮膜が局部的に剝離したり割れを起こし、そこから急激に酸化が進行し、Fe系酸化物が異常成長して耐熱性を急激に損ねる現象を言う。

この場合、とくに厚みが100 $\mu$ m以下、例えば約50 $\mu$ mと薄いA1めっきステンレス鋼箔では、A1めっき層から母材鋼中にA1が拡散して鋼中のA1量が富化されたとしても、その絶対量には限界があるので短時間の加熱で鋼中のA1が枯渇し(A1酸化物となり)、前記のようなより高温用途では異常酸化を生

じてしまう。

このような背景から、本発明は従来の耐熱用 A 1 めっきステンレス鋼板では対応出来ないような一層厳しい高温酸化雰囲気下でも異常酸化を起こさない、より優れた耐高温酸化性質を具備する材料の開発を目的としたものである。

#### 発明の開示

本発明によれば、重量%で、

C : 0.05% 以下、

Si : 1.0% 以下、

Mn : 1.0% 以下、

Cr : 10 ~ 30%、

N : 0.05% 以下、

Mo : 0.1 ~ 4.0%、

希土類元素及び Y からなる群より選ばれた 1 種または 2 種以上の元素の合計 : 0.01 ~ 0.2%

を含有し、場合によってはさらに、

Ti, Nb, V および Zr からなる群より選ばれた 1 種または 2 種以上の元素の合計 :  $(\%C + \%N) \times 4 \sim 0.8\%$

を含有し、さらに必要に応じて、

Al : 6.0% 以下

を含有し、残部が鉄および不可避免的不純物からなるフ

エライト系ステンレス鋼板にアルミニウムまたはアルミニウム基合金をめっきしてなる耐高温酸化性に優れたA1めっきステンレス鋼板を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、後記の実施例1における、A1めっきステンレス鋼の異常酸化発生時間と鋼中のMoの含有量との関係を示すグラフ図である。

#### 発明の詳述

本発明に従うA1めっきステンレス鋼板は、従来の耐熱用A1めっきステンレス鋼板のものでは達成できなかったより高温での耐高温酸化性を具備する。しかも、後記実施例に示すように厚みが50 $\mu$ mと言った極薄のA1めっきステンレス鋼箔であっても1150～1250 $^{\circ}$ Cの温度の酸化雰囲気中に長時間置かれたさいにも異常酸化を発生しない。このような特性は従来のA1めっきステンレス鋼板では得られなかったものである。

かような非常に優れた耐高温酸化性を本発明のA1めっきステンレス鋼板が具備するのは、母材鋼板として前記の成分組成を有するフェライト系ステンレス鋼板を適用したことによる。とりわけ、適量の希土類元素またはYの含有と適量のMoの含有が耐高温酸化性

に有用な作用を果たしている。

従来より、Moはフェライト系ステンレス鋼の高温強度を向上させることが知られており、またフェライト系ステンレス鋼の耐食性向上に対しても有効に作用することが知られている。しかし、鋼中のMoは、鋼が高温酸化雰囲気下に置かれたときに、鋼表面に高温で安定な酸化物を形成しないので、耐高温酸化性の向上には寄与しない元素と考えられていたのみならず、一般のステンレス鋼においては耐高温酸化性を劣化させる元素であるとも考えられていた。

この常識に反し、本発明者らは、詳しくは後記の表1および図1に示すように、Alめっきステンレス鋼板の母材フェライト系ステンレス鋼が適量のMoを含有するとAlめっきステンレス鋼板の耐高温酸化性が著しく向上するとの知見を得た。その理由は現時点では必ずしも明らかではないが、Mo無添加のものに比べてMo添加のAlめっきステンレス鋼板はより緻密なAl酸化皮膜が生成し、その成長速度が非常に小さいという特質があり、このため鋼中に拡散したAlの減少が遅くなって長時間Alが枯渇しないという現象が起こり、更には、鋼中のAl量が少なくなるとAl酸化皮膜の下層にCr酸化皮膜が生成し始め、Al枯渇後もこのCr酸化皮膜により耐高温酸化性をある程度維持することから、鋼中に適量含有されたMoは、

非常に緻密で且つ鋼素地との密着性に優れた A 1 酸化皮膜の生成を促進する作用と、またこれによって鋼中の A 1 の減少を著しく抑制する作用と、そして鋼中の A 1 量が低下したときに C r 酸化皮膜の生成を促進する作用を果たし、これらが総合して当該 A 1 めっきステンレス鋼板の耐高温酸化性を著しく高めるのに寄与するのではないかと推測される。

なお、このような効果はめっき層がアルミニウムめっきであってもアルミニウム基合金めっきであっても、その寄与率には若干の差があるとしても、本質的に変わらない。本明細書においてアルミニウム基合金めっきとは、従来より普通にフェライト系ステンレス鋼に適用されているアルミニウム基合金めっきを指し、具体的には 1 1 重量%以下の S i をアルミニウム中に含有するものを意味する。場合によっては合金元素として M n, M g, C r 等をアルミニウム中に含有するものであってもよい。なお、本明細書で単に「A 1 めっき」と呼んでいるものはアルミニウムめっきとアルミニウム基合金めっきを総称する意味で使用している。

本発明の A 1 めっきステンレス鋼板の母材鋼板における各成分の作用と含有量規制理由を以下に個別に概説する。

C : A 1 めっきステンレス鋼板の耐高温酸化性を高めるには母材鋼板中の C 含有量は少ない方がよい。鋼

中のCは、Alめっきステンレス鋼板が加熱されたさいにAlめっき層から母材鋼中にAlが拡散するのを阻害する作用をもつ。そこで、母材鋼中のCの含有量は0.05重量%以下とし、好ましくは0.03重量%以下とする。但し、Ti、Nb、V、Zr等のように鋼中のCやNと化合物を形成する元素を添加する場合には、前記のような作用を有する固溶C量が低減するので、C含有量の上限は前記の範囲に特に限定されない。

Si：鋼中のSiは、鋼を硬質なものにして靱性を劣化させる作用があるので1.0重量%以下が好ましい。

Mn：鋼中のMnは、あまり多量に含有するとAlめっきステンレス鋼板の耐高温酸化性を低下させるので1.0重量%以下が好ましい。

Cr：鋼中のCrは、Alめっき鋼板の耐高温酸化性を得る上での基本成分であり、このためには少なくとも10%のCrを含有を必要とする。しかし30%を超えてCrを含有させても顕著な改善効果は認められなくなる。また、Crの含有量があまり多くなると製造性が低下する。このため、母材鋼中のCrの含有量は10～30重量%とする。

N：NはAlめっき層から母材鋼中に拡散してきたAlと結合してAlNを形成し、Alの自由な拡散を

阻害するので、Nの含有量は少ない方が望ましい。このため鋼中のNの含有量は0.05重量%以下とする。但し、Cと同様に、Ti等の元素を添加する場合には固溶Nが減少してAl拡散を阻害することがなくなるので、この場合にはNの含有量の上限は前記範囲に限定されない。

Mo：鋼中のMoは、Alめっきステンレス鋼板の耐高温酸化性を高めるうえで極めて重要な役割を果たす。この効果は後記の実施例に示すように0.1%以上のMoの含有によって発揮される。だが、Moを4%を越えて添加するとステンレス鋼の靱性が低下し製造が困難になる。そこで、母材ステンレス鋼中のMoの含有量は0.1%～4.0重量%、好ましくは0.5～4.0重量%とする。

鋼中の希土類元素及びYは、Alめっき鋼板の表面に生成したAl酸化皮膜の密着性を向上させる作用を有する。この作用は希土類元素およびYの1種以上を合計で0.01重量%以上添加したときに発揮される。しかしこれらの元素の添加量が合計で0.2%を超えると母材中に介在物として析出するようになり、耐高温酸化性が低下するようになる。そこで、母材ステンレス鋼中の希土類元素及びYからなる群より選ばれた1種または2種以上の元素の含有量を合計で0.01～0.2重量%とした。

鋼中のTi, Nb, VまたはZrは、何れも鋼中のC及びNと化合物を形成してそれらを固定する作用を有する。これにより、Alめっき層中のAlがステンレス鋼中に拡散しようとするさいに、鋼中のC, NがAlの拡散を阻害することを防止でき、また、ステンレス鋼の靱性を向上させることができる。従って、これらの元素は鋼中のC及びNと結合するのに十分な量、具体的には $(\%C + \%N) \times 4$ 以上の量を含むことが好ましい。しかし、余り多量に含有してもステンレス鋼の製造性を低下させるので、これらの元素を合計量の上限は0.8重量%とする。

本発明にあつては、Alめっき層のAlがAl酸化皮膜の主たる供給源となるので、母材ステンレス鋼中のAlの含有量は鋼製造時の脱酸剤として通常に添加される程度のものでもよい。しかし、母材ステンレス鋼中にAlを含有させることによって耐高温酸化性をより高めることが可能となる。但し、母材ステンレス鋼中のAlの含有量が6%を越えると鋼板製造時におけるスラブや熱延鋼帯の靱性が劣化し、製造が困難になる。そこで、必要に応じて母材ステンレス鋼中において、更にAlを6.0重量%以下含有させることができる。

本発明のAlめっきステンレス鋼板は、以上の成分および組成からなるフェライト系ステンレス鋼板に、

A 1あるいはA 1合金をめっきしたものであり、従来品に比べてより厳しい高温酸化雰囲気でも異常酸化を起こさないという特質を有する。A 1またはA 1基合金をめっきする方法については、母材ステンレス鋼との密着性が良好な方法であれば特に限定されない。例えば溶融めっき法、蒸着めっき法、電気めっき法等が好適に実施でき、場合によってクラッド法や溶射法などでもよい。

### 実施例

#### 実施例 1

表 1 に示す成分の板厚 50  $\mu\text{m}$  の各ステンレス鋼箔の両面に、片面当り 3  $\mu\text{m}$  の厚さの蒸着 A 1めっきを施した後、大気雰囲気下で 1150  $^{\circ}\text{C}$  に保持する酸化試験を行い、鋼中の Mo の含有量が異常酸化発生時間に及ぼす影響を調べた。その結果を表 1 に併せて示した。なお、異常酸化発生時間は大気雰囲気にした加熱炉から取り出した試験片の表面を目視観察し、通常の保護性のある薄くて均一な酸化皮膜のほかに黒色の隆起した酸化物が認められた時点までの通算加熱時間で表した。また、異常酸化発生時間と鋼中の Mo の含有量との関係を図 1 のグラフに示した。

表 1

適用	記号	めっき母材成分および含有量 (wt%)											異常酸化発生時間
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	REM			
比較例 本 発 明 例	No. 1	0.015	0.30	0.23	0.020	0.0021	20.0	0	0.013	0.09	140 h		
	No. 2	0.018	0.27	0.25	0.023	0.0023	20.1	0.15	0.012	0.09	450 h		
	No. 3	0.016	0.28	0.22	0.021	0.0022	20.1	0.87	0.011	0.10	620 h		
	No. 4	0.016	0.32	0.23	0.022	0.0025	20.2	2.11	0.012	0.09	850 h		
	No. 5	0.017	0.26	0.27	0.025	0.0020	20.0	3.67	0.014	0.10	1,040 h		

表 1 及び図 1 から明らかなように、Mo の含有量が増加するにつれて、異常酸化発生時間が長くなり、その効果は Mo 含有量が 0.1 % 程度から顕れることがわかる。これは、鋼中への Mo の添加によって Al 酸化皮膜の成長が抑制されたことに起因していると思量される。とくに母材ステンレス鋼板が 50  $\mu$ m といった薄い鋼箔であっても、このような高温での耐高温酸化性が著しく改善されたことは、鋼箔中に拡散した Al が長時間枯渇しないことを意味しており、換言すれば Mo の存在によって、Al 酸化皮膜の成長が効果的に抑制されたものであると考えてよい。いずれにしても、他の成分の含有量は同一レベルであっても、Mo を含有していない比較例 (No. 1) の鋼は異常酸化発生時間が 140 時間と比較的短いのに対し、0.1 ~ 4.0 重量% の Mo を含有した本発明例 (No. 2 ~ 5) の鋼は Mo 含有量の増加につれて異常酸化発生時間が非常に長くなり、耐高温酸化性が著しく改善されている。

#### 実施例 2

表 2 に示す成分の板厚 0.3 mm のステンレス鋼板に溶融 Al めっき法により Al - 9.5 % Si 合金を約 150 g / m<sup>2</sup> めっきした後、圧延して板厚 50  $\mu$ m の Al めっきステンレス鋼箔を作成し、実施例 1 と同様に大気雰囲気下で 1150 °C に保持する酸化試験に

供した。実験に供した各 A 1 めっきステンレス鋼箔の異常酸化発生時間を表 2 に併せて示した。

表 2

適用	記号	めっき母材成分および含有量 (wt %)														異常酸化 発生時間		
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	La	Ce	Y	Al	Ti	Nb		Zr	V
本発明例 比較例	No. 6	0.012	0.03	0.22	0.018	0.0019	11.2	2.11	0.010	0.05	0.04	-	-	-	-	-	-	5 1 0 h
	No. 7	0.037	0.42	0.38	0.032	0.0113	13.1	1.97	0.012	0.11	-	0.06	0.12	-	0.07	0.10	-	6 2 0 h
	No. 8	0.011	0.25	0.26	0.021	0.0042	17.2	2.04	0.009	-	-	0.12	-	-	-	-	-	9 4 0 h
	No. 9	0.010	0.07	0.09	0.024	0.0028	19.4	2.10	0.012	0.07	-	-	0.06	0.17	-	-	-	1, 0 7 0 h
	No. 10	0.027	0.32	0.24	0.026	0.0026	24.5	2.08	0.017	0.02	0.06	0.03	0.27	-	-	-	-	1, 1 6 0 h
	No. 11	0.014	0.11	0.23	0.025	0.0021	25.3	1.95	0.013	-	-	0.10	-	0.07	0.06	-	-	1, 2 0 0 h
	No. 12	0.009	0.44	0.48	0.040	0.0081	28.2	1.93	0.028	-	0.01	-	-	-	-	-	0.09	1, 2 4 0 h
	No. 13	0.011	0.28	0.29	0.026	0.0070	7.6	2.06	0.012	-	-	0.10	-	-	-	-	-	3 3 0 h
	No. 14	0.020	0.19	0.27	0.019	0.0023	19.7	2.10	0.017	-	-	-	0.08	0.12	-	-	-	1 4 0 h
	No. 15	0.157	0.33	0.20	0.032	0.0054	20.2	1.98	0.038	0.06	0.04	-	-	-	-	-	-	9 0 h

表 2 から明らかなように、母材鋼中の各成分の含有量が本発明の範囲にある本発明例（No. 6 ~ 12）のものは異常酸化発生時間が何れも 500 時間を超えるものとなり、耐高温酸化性が著しく改善されたことがわかる。一方、Cr の含有量が 10 重量% 未満である比較例 No. 13，希土類元素及び Y の含有量が合計で 0.01 重量% 未満である比較例 No. 14，C 及び N の含有量が何れも 0.05 重量% を超えている比較例 No. 15 のものは、何れも異常酸化発生時間が 400 時間以下と短い。

### 実施例 3

表 3 に示す成分の板厚 50  $\mu\text{m}$  のステンレス鋼箔に片面当り 2  $\mu\text{m}$  の厚さの蒸着 Al めっきを両面に施した後、実施例 1 と同様に 1150  $^{\circ}\text{C}$  で酸化試験を行い、Al めっきの有無が異常酸化発生時間に及ぼす影響を調べた。その結果を表 3 に併記した。

表 3

適 用	記号	めっき母材成分および含有量 (wt%)											AIめっき	異常酸化 発生時間
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N	REM	AI	Ti		
本発明例	No. 16	0.015	0.10	0.27	0.031	0.0010	19.6	2.16	0.013	0.09	3.2	0.14	有り	1,090h
比較例		0.013	0.09	0.22	0.026	0.0042	20.1	0.83	0.011	0.06	5.1	-	無し	350h
本発明例	No. 17	0.013	0.09	0.22	0.026	0.0042	20.1	0.83	0.011	0.06	5.1	-	有り	1,020h
比較例		0.013	0.09	0.22	0.026	0.0042	20.1	0.83	0.011	0.06	5.1	-	無し	380h

表 3 から明らかなように、A1めっきが施されている本発明例の鋼箔は異常酸化発生時間が何れも1000時間を超えるものとなり、耐高温酸化性が著しく改善されたことがわかる。一方、A1めっきが施されていない鋼箔は何れも異常酸化発生時間が400時間以下と比較的短い。

#### 実施例 4

前記表 1 の No. 5 と No. 1 のフェライト系ステンレス鋼板（いずれも板厚 0.25 mm）に、熔融 A1めっき法により、A1-9% Si合金を  $200 \text{ g/m}^2$ めっきしたあと、圧延して板厚  $50 \mu\text{m}$  の A1めっきステンレス鋼箔を作成し、加熱温度を  $1150 \sim 1250 \text{ }^\circ\text{C}$  として実施例 1 と同様の酸化試験に供し、異常酸化発生時間を調べた。その結果を表 4 に示した。

表 4

鋼 No.	各温度での異常酸化発生時間			摘 要
	1150 °C	1200 °C	1250 °C	
5	2360 hr	1070 hr	350 hr	本発明例
1	250 hr	80 hr	20 hr	比較例

表 4 の結果から、Mo 以外の各成分量は同一レベルにある No. 5 と No. 1 を母材鋼とした A1めっきステンレス鋼箔において、Mo を含有する No. 5 のものは、Mo を含有しない No. 1 のものに比べて各温度とも異常酸化

発生時間が格段に長くなっており、1250℃に加熱された場合でも350時間となっており、従来材のものでは達成できなかった耐高温酸化性を示すことがわかる。

したがって、本発明によれば、従来のA1めっきステンレス鋼板では対応できなかったようなより厳しい高温環境下でも十分に使用に耐えるA1めっきステンレス鋼板が提供でき、例えばタービン周辺材料、ボイラー材料、高温エンジン用の排ガス浄化装置における触媒用メタル担体材料等の分野での用途の拡大ができる。

## 請求の範囲

(1) 重量%で、

C : 0.05%以下、

Si : 1.0%以下、

Mn : 1.0%以下、

Cr : 10 ~ 30%、

N : 0.05%以下、

Mo : 0.1 ~ 4.0%、

希土類元素及びYからなる群より選ばれた1種または2種以上の元素の合計 : 0.01 ~ 0.2%、

残部が鉄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板にアルミニウムまたはアルミニウム基合金をめっきしてなる耐高温酸化性に優れたA1めっきステンレス鋼板。

(2) 重量%で、

C : 0.05%以下、

Si : 1.0%以下、

Mn : 1.0%以下、

Cr : 10 ~ 30%、

N : 0.05%以下、

Mo : 0.1 ~ 4.0%、

希土類元素及びYからなる群より選ばれた1種または2種以上の元素の合計 : 0.01 ~ 0.2%、

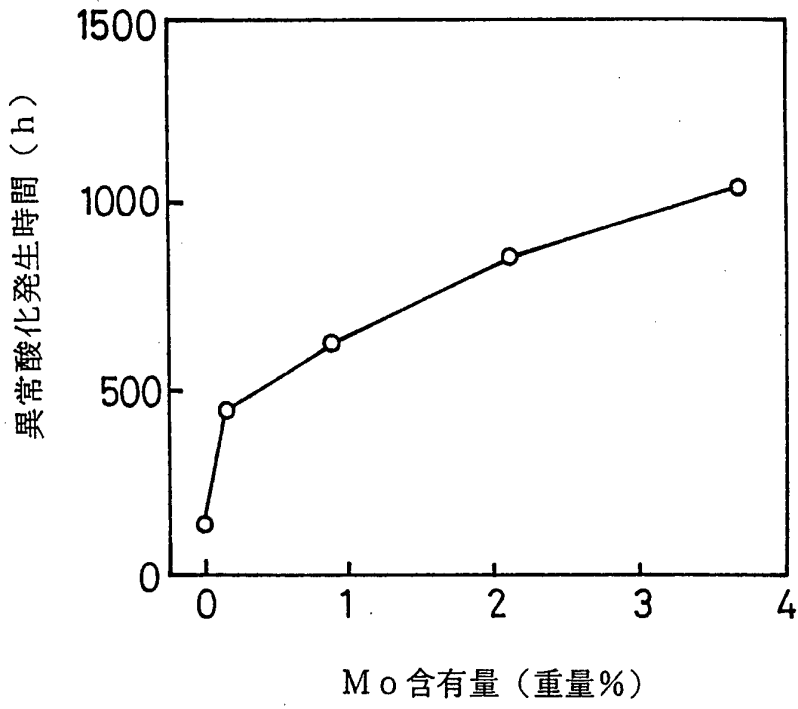
Ti, Nb, VおよびZrからなる群より選ばれた

1種または2種以上の元素の合計： $(\%C + \%N)$   
 $\times 4 \sim 0.8\%$ ,

残部が鉄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板にアルミニウムまたはアルミニウム基合金をめっきしてなる耐高温酸化性に優れたA1めっきステンレス鋼板。

(3) フェライト系ステンレス鋼板は6.0重量%以下のA1を含有する請求の範囲1または2に記載のA1めっきステンレス鋼板。

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/02245

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C22C38/22, 38/28

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<sup>6</sup> C22C38/00-38/28

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

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, 4-354850 (Nisshin Steel Co., Ltd.), December 9, 1992 (09. 12. 92), Lines 2 to 18, column 1 (Family: none)	1-3
A	JP, A, 2-232345 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), September 14, 1990 (14. 09. 90), Lines 14 to 27, column 1 & US, A, 5069870	1-3
A	JP, A, 4-362127 (Nisshin Steel Co., Ltd.), December 15, 1992 (15. 12. 92), Lines 2 to 40, column 1 (Family: none)	1-3
A	JP, A, 2-179853 (Kawasaki Steel Corp.), July 12, 1990 (12. 07. 90), Lines 14 to 28, column 1, lines 10 to 14, column 2 (Family: none)	1-3

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 27, 1995 (27. 03. 95)

Date of mailing of the international search report

April 4, 1995 (04. 04. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C 22 C 38 / 22 . 38 / 28		
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. C 22 C 38 / 00 - 38 / 28		
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 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994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 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 4-354850 (日新製鋼株式会社), 9. 12月. 1992 (09. 12. 92), 第1欄, 第2-18行 (ファミリーなし)	1-3
A	JP, A, 2-232345 (住友金属工業株式会社), 14. 9月. 1990 (14. 09. 90), 第1欄, 第14-27行 & US, A, 5069870	1-3
A	JP, A, 4-362127 (日新製鋼株式会社),	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	国際調査報告の発送日	
27. 03. 95	04. 04. 95	
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) 小柳 健悟	4 K 8 4 1 7
	電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 3 5

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
A	<p>15. 12月. 1992 (15. 12. 92), 第1欄, 第2-40行 (ファミリーなし)</p> <p>JP, A, 2-179853 (川崎製鉄株式会社), 12. 7月. 1990 (12. 07. 90), 第1欄, 第14-28行, 第2欄, 第10-14行 (ファミリーなし)</p>	1-3