

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6295155号
(P6295155)

(45) 発行日 平成30年3月14日 (2018. 3. 14)

(24) 登録日 平成30年2月23日 (2018. 2. 23)

(51) Int. Cl.	F 1
C 2 2 C 38/00 (2006. 01)	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z
C 2 2 C 38/18 (2006. 01)	C 2 2 C 38/18
C 2 2 C 38/60 (2006. 01)	C 2 2 C 38/60
C 2 1 D 9/46 (2006. 01)	C 2 1 D 9/46 R

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2014-149100 (P2014-149100)	(73) 特許権者	503378420
(22) 出願日	平成26年7月22日 (2014. 7. 22)		新日鐵住金ステンレス株式会社
(65) 公開番号	特開2016-23341 (P2016-23341A)		東京都千代田区丸の内一丁目8番2号
(43) 公開日	平成28年2月8日 (2016. 2. 8)	(74) 代理人	110000637
審査請求日	平成29年3月24日 (2017. 3. 24)		特許業務法人樹之下知的財産事務所
		(74) 代理人	100107892
			弁理士 内藤 俊太
		(74) 代理人	100105441
			弁理士 田中 久喬
		(72) 発明者	松橋 透
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号 新
			日鐵住金ステンレス株式会社内
		(72) 発明者	田村 佑一
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号 新
			日鐵住金ステンレス株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェライト系ステンレス鋼およびその製造方法、並びにフェライト系ステンレス鋼を部材とする熱交換器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、

C : 0 . 0 3 0 % 以下 , N : 0 . 0 3 0 % 以下 , S i : 1 . 0 % 以下 , M n : 1 . 0 % 以下 , P : 0 . 0 5 % 以下 , S : 0 . 0 1 % 以下 , C r : 1 3 ~ 2 5 % , A l : 0 . 0 0 3 ~ 0 . 3 0 % , を含み , 残部は F e および不可避的不純物からなり , 且つ材料表面に A l の酸化物が存在し , その表面被覆率比が 5 ~ 7 0 % で , 赤色レーザーで測定される表面の粗度が R a で 0 . 0 1 0 ~ 0 . 1 5 μ m を示し , カチオン比率で示される元素プロファイルから A l の半価値で示される表面からの厚みが 5 ~ 3 0 0 n m を満たすことを特徴とする , フェライト系ステンレス鋼。

【請求項 2】

質量%で、

C : 0 . 0 3 0 % 以下 , N : 0 . 0 3 0 % 以下 , S i : 1 . 0 % 以下 , M n : 1 . 0 % 以下 , P : 0 . 0 5 % 以下 , S : 0 . 0 1 % 以下 , C r : 1 3 ~ 2 5 % , T i : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 3 0 % , A l : 0 . 0 0 3 ~ 0 . 3 0 % , を含み , 残部は F e および不可避的不純物からなり , 且つ材料表面に T i , A l の一方または両方の酸化物が存在し , その表面被覆率比が 5 ~ 7 0 % で , 赤色レーザーで測定される表面の粗度が R a で 0 . 0 1 0 ~ 0 . 1 5 μ m を示し , カチオン比率で示される元素プロファイルから T i , A l の半価値で示される表面からの厚みが T i または A l の大きい方で 5 ~ 3 0 0 n m を満たすことを特徴とする , フェライト系ステンレス鋼。

10

20

【請求項 3】

さらに質量％で、M o : 3 % 以下、N b : 0 . 0 5 ~ 1 . 0 % のどちらか一方、又は、両方を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のフェライト系ステンレス鋼。

【請求項 4】

さらに質量％で、N i : 2 . 0 % 以下、C u : 1 . 0 % 以下、S n , S b , Z r、C o , W : 0 . 5 % 以下のうち 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

【請求項 5】

さらに質量％で、V : 1 . 0 % 以下、B : 0 . 0 0 3 0 % 以下、M g : 0 . 0 0 5 0 % 以下、L a : 0 . 1 % 以下、Y : 0 . 1 % 以下、H f : 0 . 1 % 以下、R E M : 0 . 1 % 以下、のうち 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

10

【請求項 6】

さらに質量％で、G a を 0 . 0 5 % 以下含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

【請求項 7】

さらに質量％で、C a を 0 . 0 0 5 0 % 以下含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

【請求項 8】

前記酸化物を形成する手段として、昇温時 4 0 0 に至るまでに真空度を 1×10^{-2} P a 未満とし、均熱温度 9 0 0 ~ 1 2 0 0 で均熱時間 1 2 0 分以内で熱処理し、均熱温度に達してから真空度を $10^{-2} \sim 10^1$ P a に調整することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼の製造方法。

20

【請求項 9】

熱交換器用であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 の何れかに記載のフェライト系ステンレス鋼を部材として含む熱交換器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、熱交換特性と耐食性およびろう付け性に優れるフェライト系ステンレス鋼および当該フェライト系ステンレス鋼を部材として用いる熱交換器に関するものである。

【背景技術】

【0002】

熱交換器は、一般に様々な燃料の燃焼で生じた熱を、水を中心とした媒体に与える装置で、原子力発電装置から一般家庭では給湯器まで様々な分野の装置の部品として用いられている。特に近年の環境問題への意識向上から、各種燃焼時に生じた排出ガスからの熱を再利用する用途が増加してきており、そのため熱交換器の需要が増加している。このような機器に求められる材料特性としては、燃焼排ガスを利用する場合は約 2 0 0 以下の比較的低温の場合には凝縮水による水溶液腐食が、より高温の排出ガスの場合には水蒸気酸化や高温酸化が問題となる。これら熱交換器用材料には上記特性に優れるステンレス鋼が広く用いられている。排出ガスに含まれる水蒸気の潜熱を回収する熱交換器の場合、熱回収後の排ガス温度が 1 0 0 を下回るため、熱交換器内に前述の凝縮水が発生するが、この凝縮水は一般に燃焼時に生成する排出ガス中の N O x や S O x が溶け込むために p H が 3 以下となる場合が多い。この環境の p H では、銅 (p H 6 . 5 以下で腐食) や普通鋼 (p H 約 7 以下で腐食) , アルミ (p H 約 3 で腐食) は腐食する可能性があるため、この p H 領域で耐食的な材料としてチタンやステンレス鋼が選択される。

40

【0003】

熱交換器用ステンレス鋼としては上記の耐食性の観点から、S U S 3 1 6 L (1 8 C r

50

- 10Ni - 2Mo) が主に採用されてきている。これらは、熱交換器用材料に必要な耐食性を満たしているものの、その原料には、価格安定性が非常に不安定なNiを多量に含んでいる。特にNiはレアメタルのためその使用低減が望まれている元素であり、さらにその価格は投機的な乱高下を生じる場合があるため、価格安定性の面からもその低減が望まれている。今後環境意識の高まりと共に普及が期待される熱交換器の構造部材料としては、更なるコストダウンが強く要望され、当然より低コストの代替材料の提案が期待されている。また、耐食性の観点からも、Niを含むオーステナイト系ステンレス鋼は、海岸近くの飛来塩化物濃度が高い環境で使用される場合には、腐食に起因してオーステナイト系ステンレス鋼の弱点の一つである応力腐食割れが発生する可能性を内在する。更には塩化物濃度の高い凝縮水環境では、オーステナイト系ステンレス鋼は、同等のCr, Moを含むフェライト系ステンレス鋼に比較して耐食性が劣る場合がある点も指摘されている。このように凝縮水が生成する環境における熱交換器用材料としてフェライト系ステンレス鋼の適用が進められてきている。

10

【0004】

熱交換器の構造は、一般にパイプやプレート状の隔壁を介して二つの媒体が交わらずに流れるようになっており、一方に高温の媒体を、他方に低温の液体や気体を流して熱を移行させる。高温媒体として、排熱ガスからの熱を回収する場合には、前述のようにNOx, SOx等の様々な腐食性ガスが含まれる場合があり、またそこに含まれる水蒸気の潜熱を回収する場合には凝縮した液体には硝酸や硫酸等の腐食性成分が含有する。このため熱交換器材料に求められる特性は、上記媒体中における高い耐食性と、材料表面での高い熱交換特性が重要となる。この熱交換特性としては、材料表面で凝縮水の凝集が生じやすい表面が望ましく、例えば材料表面の親水性を向上させることや、効率を上げるために表面積を上げることと等が挙げられる。

20

【0005】

フェライト系ステンレス鋼は、その特性としてオーステナイト系ステンレス鋼に比較して、応力腐食割れを生じないほかに、熱伝達率が高い、熱膨張係数が小さい、等の特性がある。熱交換効率が低いことは、熱交換器として熱交換効率が高くなること、また熱膨張係数が小さいことは、熱変化による熱交換器全体の応力変動が小さくなり、設計精度が高くなる等、熱交換器材料としてオーステナイト系ステンレス鋼よりも数々の利点を有する。以上のような特性から、熱交換器用部材にフェライト系ステンレス鋼を適用しようとする試みが行われてきている。

30

【0006】

特許文献1は、潜熱回収用熱交換器にフェライト系ステンレス鋼であるSUS436J1L, SUS436L, SUS444を適用することで、熱伝導性、耐食性、ろう付け性に優れると共に比較的安価なパイプおよびフィンを有する潜熱回収用熱交換器を得られるとしている。

【0007】

また、特許文献2は熱交換器環境における高温の水蒸気環境での耐久性を発揮するフェライト系ステンレス鋼として、Cr, Mo, Si, Al含有量を、板厚と使用環境温度との関係で規定することを特徴としている。

40

【0008】

特許文献3には、表層にTiが25% (カチオン原子比) 以上の酸化物層を形成させたフェライトステンレス鋼を用いることで耐食性を向上させた潜熱回収型温水生成用機器が開示されている。

【0009】

一方ステンレス鋼の親水性を向上させる技術として、特許文献4にフェライト系ステンレス鋼材の表層部におけるSi + Mnの平均濃度を5.0質量%以上とすることが開示されている。

【0010】

更に特許文献5には、フェライト系ステンレス鋼の材料組成とろう付け時の雰囲気製

50

御することで表層のCr濃度がカチオン分率で80%以上のクロム酸化膜が形成されていることを特徴とした潜熱回収型温水生成用機器が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2002-106970号公報

【特許文献2】特開2003-328088号公報

【特許文献3】特開2012-117691号公報

【特許文献4】特開2001-279389号公報

【特許文献5】特開2013-152068号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

ただし、特許文献1で示される鋼種成分はJIS規格内の広い範囲で規定されているのみであり、凝縮水による潜熱回収効率を向上させるための手段は記載されていない。またその化学組成はJIS規格に記載されている元素のみで、TiやAlのような、本発明で後述するような特性に有効な元素については何ら記載が見られない。

【0013】

特許文献2は、材料自身の水蒸気酸化を抑制する特性が求められると明記されており、想定される使用環境の温度は、実施例では700～1150と非常に高温である。本特性を得るためには本特許文献2では、材料表面の外層側にCr系の保護酸化物とその内層に保護性の高いSi、Al系の保護酸化物を形成させる二層構造であることを特徴としている。一方、今回本発明で主に想定している熱交換器に必要な特性は、200以下の媒体における耐食性と熱交換特性であり、そのために必要な皮膜は二重の酸化物構造である必要はなく、Tiおよび/またはAl主体の酸化物であるため、上記特許文献2とは要求特性が異なる。

20

【0014】

特許文献3は、回収型温水生成用機器にもちいられるフェライト系ステンレス鋼表面にTi酸化物を濃化させることが耐食性に有効としているが、その他元素の酸化物皮膜の記載はない。またTiの表層濃度は25%以上（カチオン原子比）と高い。潜熱回収型熱交換器の製造には一般にろう付けが用いられているが、特許文献3のような表層の過剰なTiの濃化はろう付け性を低減させるため、耐食性に優れていても実製造でのろう付け処理において問題となる場合がある。

30

【0015】

特許文献4は、フェライト系ステンレス鋼の親水性を付与するためにSiとMnの酸化物皮膜が有用としており、Ti、Alの記述はない。また特許文献4は光輝焼鈍により上記Si、Mn皮膜を形成させることを特徴としている。この条件は、本発明で後述するようにろう付け熱処理よりも、低温短時間処理となるため、本質的に皮膜の組成や厚さが本発明と異なる。

【0016】

40

特許文献5は、フェライト系ステンレス鋼の表面Cr濃度を高める手段として、1000～1200の温度で120分を超えない範囲で加熱し、かつ加熱温度が900以上の際の雰囲気を $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Paの真空雰囲気、または露点が-80～-90の水素雰囲気とする条件が記されている。しかし前者の真空条件では、Crが酸化する条件のため、そのCr皮膜のために素地とろう材が反応できずに、ろう付けが出来ないという問題が生じる。後者の極めて低い露点条件では、ろう付けは出来るものの表面皮膜へCrが濃化することは、通常のろう付け雰囲気よりも露点をより低くする必要があり、製造コストが嵩む恐れがある。

【0017】

このように、これまでに熱交換器部材として好適なフェライト系ステンレス鋼が十分に

50

開示されているとは言えない状況であった。本発明は、このような事情に鑑み、一般のステンレス鋼のろう付け条件で製造可能であり、かつ安価で耐食性に優れた熱交換器用部材として好適に用いることができるフェライト系ステンレス鋼およびその熱交換器を提供することを目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは、上記課題を解決するため、熱交換機器に必要な特性、すなわち(1)熱交換特性、(2)耐食性、および(3)ろう付け性に優れるステンレス鋼について鋭意開発を行った。その結果、(1)熱交換特性は、表面に排ガス中からの水蒸気の凝縮を促進させることで、媒体の気体や液体との熱交換特性が向上すること、そのためには最表層に Al または Ti および Al の酸化皮膜が微細な粒形態で存在することが必要であること、(2)当該環境における耐食性は、Al または Ti および Al の酸化皮膜により向上すること、(3)ろう付け性確保には、前記 Al または Ti および Al の酸化物皮膜の生成を適正に制御する必要があること、を明らかにした。

【0019】

即ち本発明は、以下の特徴を有した熱交換特性、耐食性およびろう付け性に優れるフェライト系ステンレス鋼に関するものである。

(1) 質量%で、C: 0.030%以下、N: 0.030%以下、Si: 1.0%以下、Mn: 1.0%以下、P: 0.05%以下、S: 0.01%以下、Cr: 13~25%、Al: 0.003~0.30%、を含み、残部は Fe および不可避免的不純物からなり、且つ材料表面に Al の酸化物が存在し、その表面被覆率比が5~70%以下で、赤色レーザーで測定される表面の粗度が Ra で 0.010~0.15 μm を示し、カチオン比率で示される元素プロファイルから Al の半価値で示される表面からの厚みが5~300 nm を満たすことを特徴とする、フェライト系ステンレス鋼。

(2) 質量%で、C: 0.030%以下、N: 0.030%以下、Si: 1.0%以下、Mn: 1.0%以下、P: 0.05%以下、S: 0.01%以下、Cr: 13~25%、Ti: 0.001~0.30%、Al: 0.003~0.30%、を含み、残部は Fe および不可避免的不純物からなり、且つ材料表面に Ti、Al の一方または両方の酸化物が存在し、その表面被覆率比が5~70%以下で、赤色レーザーで測定される表面の粗度が Ra で 0.010~0.15 μm を示し、カチオン比率で示される元素プロファイルから Ti、Al の半価値で示される表面からの厚みが Ti または Al の大きい方で5~300 nm を満たすことを特徴とする、フェライト系ステンレス鋼。

(3) さらに質量%で、Mo: 3%以下、Nb: 0.05~1.0%のどちらか一方、又は、両方を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のフェライト系ステンレス鋼。

(4) さらに質量%で、Ni: 2.0%以下、Cu: 1.0%以下、Sn、Sb、Zr、Co、W: 0.5%以下のうち1種または2種以上を含有することを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

(5) さらに質量%で、V: 1.0%以下、B: 0.0030%以下、Mg: 0.0020%以下、La: 0.1%以下、Y: 0.1%以下、Hf: 0.1%以下、REM: 0.1%以下のうち1種または2種以上を含有することを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

(6) さらに質量%で、Ga: 0.05%以下含有することを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

(7) さらに質量%で、Ca: 0.0050%以下含有することを特徴とする前記(1)~(6)のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

(8) 前記酸化物を形成する手段として、昇温時400 に至るまでに真空度を 1×10^{-2} Pa 未満とし、均熱温度900~1200 で均熱時間120分以内で熱処理し、均熱温度に達してからの真空度を 10^{-2} ~ 10^1 Pa に調整することを特徴とする(1)~(7)のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼の製造方法。

(9) 熱交換器用であることを特徴とする上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼。

(1 0) 上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼を部材として含む熱交換器。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、高価な N i や M o を多量に添加したオーステナイトステンレス鋼に替わって、熱交換特性、耐食性およびろう付け性に優れる熱交換機器用フェライト系ステンレス鋼を提供することが可能である。とくにガス給湯器の二次熱交換器や自動車の排熱回収器のような凝縮水の潜熱を利用する熱交換機器材料およびその熱交換器として優れた特性を発揮することが可能となる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

本発明者らは、熱交換器材料として優れた特性を示すフェライト系ステンレス鋼を提供するため、鋭意開発を行った結果、以下を知見した。

(1) 熱交換特性は、特に凝縮水の潜熱を利用するタイプの熱交換器においては、最表層にごく微細な凹凸を付与することが有効である。その微細な凹凸は A l または T i および A l の酸化物を適正に析出させることで達成できる。

(2) 耐食性は、(1) で表層に析出させた A l または T i および A l の酸化物皮膜により向上する。

20

(3) 熱交換器構造体を製造する際に不可欠なろう付け性は、前記 A l または T i および A l の酸化物皮膜の過剰な形成により阻害されるため、酸化物の厚み・組成だけでなく、その生成時期を適正に制御する必要がある。

【 0 0 2 2 】

まず、(1) の熱交換特性について説明する。熱交換器機、特に凝縮水の潜熱を利用するタイプの熱交換器は、燃焼排ガスのような高温の気体の熱に加えて、気体に含まれる水蒸気が温度の低い熱交換器用材料の液化する際の潜熱を利用している。潜熱とは気体の水蒸気が材料表面で冷却され液体へと相変態するときの熱エネルギーであり、そのため熱交換器材料の表面で気体の水蒸気が分子レベルで凝集していく。潜熱の熱効率を向上させるには、熱交換器の表面積を上げることが直接的である。その方法として熱交換部を大型にすれば良いが、設置場所やコストから不可の場合が殆どである。このため熱交換器の表面積を増加させることが望ましい。その一つとして熱交換器表面に粗い研磨を付与することでも一つとしてあげられる。ただし研磨では表面が粗く研磨の谷部が深いため、その表面張力により生成した凝縮水が排出されにくくなる欠点がある。そこで、生成した凝縮水の液滴を熱交換器表面から素早く除去し、かつ表面積を稼ぐ方法として、ごく微細な A l または T i および A l の酸化物を表面に付与すれば、凝縮水の生成および排出ともに促進されることを見いだした。この機構は、これら酸化物のごく微細な凹凸が表面積を稼ぐと共に、分子レベルの凝縮水生成の起点となり、凝縮水が液滴レベルになると表面張力により表面からの排出を促進する特性を有するためと推定しているが、詳細は調査中である。具体的には赤色レーザーで測定される表面の粗度が R a で 0 . 0 1 0 ~ 0 . 1 5 μ m が望ましいことを知見した。

30

40

【 0 0 2 3 】

そこで本発明では、赤色レーザーで測定される表面の粗度が R a で 0 . 0 1 0 ~ 0 . 1 5 μ m を示すことを規定した。

【 0 0 2 4 】

なお、表面粗度が 0 . 1 5 μ m を超えても凝縮水の捕捉率は向上するが、これ以上の粗度となる場合には表面に生成する酸化物がろう付け性に悪影響を与えるために、この値を上限とした。

【 0 0 2 5 】

次に (2) の耐食性については、A l または T i および A l の酸化物は、高い耐食性を

50

有することは知られている。ただし熱交換器材料として用いるステンレス鋼においては、表面へのそれら酸化物の生成量が多いと、以下に記述するろう付け性を低下させる。そこでステンレス鋼表面に生成させるAlまたはTiおよびAlの酸化物について、耐食性向上に寄与可能な最小限の形態および厚さを鋭意調査した。その結果、当該機器に必要とされる耐食性向上には、AlまたはTiおよびAlの酸化物がステンレス鋼表面全面を覆い尽くす必要はないことを見いだした。具体的にはその酸化物による必要表面被覆率は、5～70%であり、その厚みはカチオン比率で示される元素プロファイルからAlまたはTiおよびAlの半価値で示される表面からの厚みがAl、またはTiおよびAlの大きい方で5～300nmを満たすことにより、達成できることを明らかにした。

【0026】

10

そこで本発明では、材料表面にAlまたはTiおよびAlの酸化物が存在し、その表面被覆率比が5～70%以下で、カチオン比率で示される元素プロファイルからAlまたはTi、Alの半価値で示される表面からの厚みが5～300nmを満たすことと規定した。

【0027】

(3)のろう付け性に関しては、ろう材の種類によっては材料の表面に生成するTiやAl等のCrよりも酸化しやすい酸化物の生成が悪影響を及ぼすことは既知である。そこでTiやAlがろう付け性に悪影響を及ぼす条件について鋭意検討した結果、ろう付けの際にろう材が溶融する温度よりも低い温度でTiやAlの酸化物が生成した場合に、ろう付け性を低下させることを見いだした。その上で、特に昇温時400℃に至るまでに真空度を 1×10^{-2} Pa未満に保持することがろう付け性改善に重要であることを明らかにした。更に、ろう材が溶融した後では材料表面にTiやAlの酸化物が生成してもろう付け性への影響は小さいことを明らかにし、その上でろうが融点以上に達する均熱温度域では、真空度を僅かに下げてTiやAlが酸化しやすい雰囲気とすることで、表層に微量のTiやAlの酸化物を生成させることを見いだした。

20

【0028】

これにより、Ti、Al量の適正化に加え、その厚みをろう付けの雰囲気を制御することで、(1)、(2)の特性を併せ持ちながら、ろう付けも可能であることを明らかにした。

【0029】

30

以上の結果に基づき、鋼中のAl、Ti含有量について以下のように規定した。以下、成分含有量に関し、%は質量%を意味する。

【0030】

Alは本発明の重要な元素であり、ろう付け熱処理時に微細な酸化物を形成し凝縮水の濡れ性を向上させる。また脱酸元素としても重要であり、非金属介在物の組成を制御し組織を微細化する効果もある。しかし過剰に添加するとろう付け性を低下させるだけでなく、素材としても非金属介在物の粗大化を招き、製品の疵発生の起点になる恐れもある。そのため、下限値を0.003%、上限値を0.30%とした。望ましくは0.005%～0.20%であり、より望ましくは0.008%～0.15%である。

【0031】

40

Tiを含有する場合、Tiは、一般にはフェライト系ステンレス鋼の溶接部においてNbとともにC、Nを固定することで、粒界腐食を抑制させ、加工性を向上させる非常に重要な元素である。更に本腐食環境においては、Alとともに熱交換特性を向上させるため凝縮水の濡れ性を向上させる重要な元素である。TiはCrとともにステンレス鋼の表面皮膜を形成し、孔食発生を抑制するのに非常に有効でもある。しかしながらろう付け性を低下させ過剰な添加は製造時の表面疵の原因となる。そのため、Tiを添加する場合は、その範囲を0.001～0.30%とする。望ましくは0.07～0.26%とし、より望ましくは0.08～0.22%とする。

【0032】

上記本発明の効果は、以下の実験により確認した。材料は、Cr量が18～19%でT

50

i, Al量を表1のNo1~11に示す濃度に変化させた11種類のフェライト系ステンレス鋼と、比較材としてNo12に示すSUS316Lオーステナイト系ステンレス鋼を真空溶製で製造した。なおフェライト系ステンレス鋼のその他の成分は後述の本発明範囲内でほぼ一定の値とした。

【0033】

上記材料より鍛造・熱間圧延で4mm厚に圧延し、980℃×1分の熱処理を行ってから、スケールを研削除去し、さらに冷間圧延により1.5mm厚の鋼板を製造した。これを、最終焼鈍として各々の再結晶挙動に基づき、No1~11までは950℃×1分とし、オーステナイト系ステンレス鋼であるNo12は1100℃×1分の条件で熱処理した。熱処理のスケールは酸洗除去後に#1000湿式研磨処理して供試材とした。

10

【0034】

これらをろう付け処理の模擬熱処理として、以下の同一条件の処理を実施した。すなわち、真空炉を用いて、400℃に達するまでに真空度を 2×10^{-3} Paとし、均熱温度は1100℃、その時間は10分とした。均熱温度に達したところで真空度を 1×10^0 Paに調整した。

【0035】

熱処理サンプルに生成した表面酸化物の被覆率は島津製作所製オージェ光電子分光測定機;AESを用い、被覆率は2000倍の視野で最表層のTi, Alの元素マッピングを行い、その画像を画像解析ソフトにより酸化物とその他に二値化し、酸化物の面積率で評価した。表面の最大AlまたはTi濃度は、同じくAESを用いて、元素の深さ方向プロファイルを測定し、AlまたはTiの最大値を測定した。酸化物深さは、AlまたはTi最大濃度の1/2値となる深さとした。

20

【0036】

表面粗さはキーエンス製赤色レーザー顕微鏡VK8550を用い、測定倍率2000倍で測定した。測定方向は、研磨目または圧延方向に平行な方向に長さ100μm超の二次元粗さを測定し、その平均粗さRa/μmを指標とした。測定方向を研磨目または圧延方向としたのは、研磨目や圧延ロール目の凹凸の影響を極力排除するためである。解析は付属のソフトVK8500を用い、サンプル形状の影響を補正するために、解析ソフト付属のスムージングと傾き補正を適宜実施した。

30

【0037】

凝縮水捕捉量の測定は、以下の方法を用いた。一般の潜熱回収機能を有しないガス給湯器を用い、給湯設定目盛りを一定にした状態で給湯した際の排気口前面に熱処理した材料を晒して、表面に付着した水滴量を前後の質量変化から測定し凝縮水捕捉量とした。具体的には、給湯温度は 50 ± 2 ℃（実測値：温度は目盛りを回して設定するタイプで、設定温度を入力するタイプではない）で、実験は外気温 10 ± 2 ℃、相対湿度60~70%の曇天時に実施した。サンプルは先の熱処理を実施した1.5t×20×120mmとした。給湯器排気口の前面に、先のサンプルを排気口に対して垂直に30mm離して置けるような固定ジグを設置した。ここに給湯器を燃焼させ、温度が一定になった状態でサンプルを置き、10秒後に取り出した。このとき外気による凝縮水の蒸発防止のために、予め秤量しておいたスナップの付いたビニール袋に試験後に直ちに投入し、試験前後の質量変化を測定した。試験前のサンプルはアセトン脱脂処理をし、その温度は外気温と同等となるようにした。時間は10秒以上経過すると、サンプル自身の温度が上昇し、結露水が蒸発し出すために、この時間とした。凝縮水捕捉量は比較材のSUS316Lを基準とし、それより10~50%未満向上した場合を○、50%以上向上した場合を△とし、10%未満の場合は×とした。

40

【0038】

熱処理材の耐食性は、模擬凝縮水を用いた乾湿繰り返し試験で評価した。試験材は全面を#1000湿式研磨処理した1.5×15×50のサンプルを、前述のろう付け材と同一の条件で熱処理したものをを用いた。試験溶液は硝酸イオン NO_3^- :100ppm、硫酸

50

イオン SO_4^{2-} : 10 ppm, 塩化物イオン Cl^- : 100 ppm, $\text{pH} = 2.5$ とした。
 Cl^- を 100 ppm としたのは, 鋼種間の腐食減量を比較するために, より厳しい腐食環境とするためである。50 ml 試験管に試験溶液を 10 ml 満たし, ここに熱処理した各種ステンレス鋼を半浸漬させた。この試験管を 80 の温浴に入れて 24 時間保持し, 取り出して完全に乾燥したサンプルをかるく蒸留水で洗浄後, 別の試験管に試験溶液を同様に満たしてサンプルを再び半浸漬し, 80 で 24 時間保持することを 1 サイクルとして, 14 サイクル行い, その腐食減量で評価し, $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下を $\circ$, $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下をとし, $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 超は $\times$ とした。

【0039】

ろう付け性は, すき間部への Ni ろう付けのろう流れで評価した。供試材は前記と同じ #1000 湿式研磨処理した $1.5 \text{ t} \times 30 \times 100 \text{ mm}$ と $1.5 \text{ t} \times 20 \times 80 \text{ mm}$ の二枚とした。二枚の中心を合わせて重ね合わせ, 仮止めのため二点のスポット溶接を行った。この 20×40 サンプルの短辺中央のすき間部に, ペースト状の Ni ろう材: JIS の B-Ni5 相当を, 0.2 g を塗布した。ろう付け熱処理条件は前述と同様とした。

【0040】

ろう付け性は, サンプル短辺方向の中央部から平行に断面を切り出し, 断面すき間部のろうの存在長さを 20 倍顕微鏡で観察し, すき間内全てにろう材が行き渡っている場合を, 95% 以上のすきま長さでろう材が流れている場合は $\circ$, 途中で明らかにろう材がとぎれている場合を $\times$ で評価した。なお, すきまの間隔は, ろう付け後のサンプル断面観察からいずれも 0.1 mm 以下であることを確認した。

【0041】

10

20

【表 1】

No	成分含有量(質量%)			製造方法			表面成分		表面酸化物		粗度Ra μm	品質評価		
	Cr	Al	Ti	真空度 (400°C) Pa	均熱温度 °C	均熱後の 真空度 /Pa	S _{Al} %	S _{Ti} %	被覆率 %	厚み nm		凝縮水捕捉量 g/m ²	腐食 試験	ろう付け 性
1	18.9	0.002	-	2×10^{-3}	1100	1×10^0	1	-	1	3	0.007	1.04	×	◎
2	18.6	0.012	-				6	-	6	60	0.012	1.32	○	◎
3	19.1	0.031	-				13	-	13	120	0.029	1.51	◎	◎
4	19.3	0.115	-				59	-	59	250	0.085	1.68	◎	○
5	19.0	0.320	-				75	-	75	460	0.189	1.30	○	×
6	18.8	0.020	0.08				6	5	11	110	0.015	1.42	○	◎
7	19.2	0.017	0.14				8	19	27	180	0.039	1.51	◎	◎
8	18.9	0.022	0.20				7	36	43	240	0.105	1.66	◎	○
9	18.7	0.019	0.33				8	66	74	330	0.175	1.32	○	×
10	18.4	0.051	0.11				22	20	42	190	0.110	1.61	◎	○
11	18.6	0.160	0.26				42	39	81	550	0.221	1.41	○	×
12	18.0(10Ni-2Mo)	-	-	↓			<1	<1	<1	<1	0.006	0.98	×	◎
13	18.4	0.051	0.11	1×10^{-1}			30	48	78	390	0.180	1.35	○	×
14	18.4	0.051	0.11	1×10^{-2}		↓	25	42	67	310	0.160	1.31	○	×
15	18.4	0.051	0.11	2×10^{-3}		5×10^{-3}	1	3	4	4	0.009	1.02	×	◎
16	18.4	0.051	0.11	↓	↓	5×10^{-1}	-(Fe主体酸化物)			800	0.255	1.36	○	×
17	18.4	0.051	0.11	熱処理無し(研磨#1000)			<1	<1	<1	-	0.008	0.97	×	-
18	18.4	0.051	0.11	熱処理無し(研磨#80)			<1	<1	<1	-	0.35	1.19	○	-
19	18.4	0.051	0.11	0.5×10^{-2}			17	27	44	220	0.120	1.40	○	◎

【 0 0 4 2 】

その関係を表 1 に示す。表 1 及び下記表 2 において、本発明範囲から外れる項目にアンダーラインを付している。まず、比較材の No 1 2 は、オーステナイト系ステンレス鋼で

10

20

30

40

50

Ti, Al量が極めて少ないため、熱処理後も表面にTi, Al酸化物皮膜は生成されなかった。本材料の凝縮水捕捉量は $0.98 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、腐食試験での腐食減量も $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 超と劣位であった。なおろう付け性はすきまを完全に満たしており良好であった。

【0043】

次に鋼中のAl濃度の影響についてNo1～5に示す。フェライト系ステンレス鋼でも、No1のように素材Al量が既定値以下の場合には、所定の熱処理を実施した後の表面のAl酸化物の被覆率、厚みともに低く、粗度Raも低い。また試験においても、凝縮水捕捉量はNo12と同程度で、腐食試験でも皮膜の生成がないため腐食量が多かった。一方Al量が本発明範囲のNo2～4では、同じ熱処理範囲内で表面のAl酸化物の被覆率および酸化物厚さが増大して本発明範囲内となっており、試験における凝縮水捕捉量もNo12より10%以上向上し、かつ腐食試験の腐食量も少なく良好であった。あわせてすき間部でのろう付け性も良好であった。なお、Al量が本発明範囲を超えるNo5では、Al酸化物の被覆率が70%を超え、かつ表面皮膜厚みも300nmを超えるため、耐食性は担保できるが、熱交換器用部材として重要なろう付け性が極めて低下する。

【0044】

次に、鋼中にAlとTiを添加した場合をNo6～11に示す。AlとTi量が適正範囲の場合には、本発明雰囲気条件では、AlおよびTi酸化物の表面被覆率および皮膜厚みも増大しており、凝縮水捕捉量、耐食性およびろう付け性共に優れる結果が得られた。一方、Tiが本発明範囲外のNo9および、AlとTi含有量がともに上限に近いために被覆率が発明範囲外となったNo11は耐食性は担保できるが、熱交換器用部材として重要なろう付け性が極めて低下する。

次に、熱処理雰囲気の影響を調査した。具体的には、試験材は表1のNo10を用いて、熱処理における昇温時400℃までの真空度を $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 、 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、 0.5×10^{-2} に下げた場合で実施した。その結果を表1のNo13～14、19に示す。昇温時の真空度が低いほど、ろう材が熔融する前に表面の酸化が開始されるために、過剰に表面のTi, Alが濃化し、ろう付け性が低下した。更に均熱温度域での雰囲気の影響を調査するために、試験材は表1のNo10を用いて、均熱温度での真空度のみを変更した。その結果、均熱温度での真空度を $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ と高真空のままとしたNo15では、Ti, Alの酸化物生成が抑制され、ろう付け性は良好であるものの、耐食性および凝縮水捕捉率は発明条件であるNo10と比較して向上しなかった。また均熱温度での真空度を $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ にまで下げた場合には、その表面は外観上も濃い褐色を呈しており、皮膜組成は表層にはTi, Alは検出されず大部分がFe主体の酸化物となっていた。このため耐食性は発明条件であるNo10に対して極めて低下した。

【0045】

最後に表面形状の効果を明らかにするため、研磨処理した材料と比較した。具体的にはNo10の試験材をもちいて、湿式エメリー紙番手を#1000および#80で変化させた。その粗さはRaで各々約0.008、0.35μmであった。この研磨材を熱処理せずに各種評価に供した。そのため本試験ではろう付け性は評価対象外である。その結果を表1のNo17, 18に示す。研磨のみの場合は、#1000研磨に比較し、粗めの#80研磨のほうが凝縮水捕捉率は高くはなったが、表面にTi, Al皮膜が出来ないため、適正な熱処理を実施したものよりも凝縮水捕捉率は低く、耐食性も低くなった。

【0046】

以上より、適切な熱処理を施すことで、熱交換器材料として優れた特性を示すフェライト系ステンレス鋼を提供可能であることを明らかにした。

【0047】

本ステンレス鋼のその他元素について以下に記載する。

【0048】

Crは、ステンレス鋼の耐食性を確保する上で最も重要な元素であり、フェライト組織を安定化するので本使用環境下では少なくとも13%は必要である。Crを増加させると

耐食性も向上するが、加工性、製造性を低下させるため、上限を25%とした。望ましくは14.0~24.0%であり、より望ましくは16.5~23.5%である。

【0049】

Siは、脱酸元素として添加することができ、一般的に耐食性、耐酸化性にも有効であるが、本環境においては腐食の進行を促進する作用があるだけでなく、また過度な添加は加工性、製造性を低下させる。本来Siは酸素活性な元素であるが、より活性の高いAl、Tiが存在する場合は、本発明熱処理条件ではその酸化程度は小さい。しかしAl、Tiの量が相対的に少ない場合はSiが表面で酸化するため、望ましくない。そのため含有量を1.0%以下とした。望ましくは0.50%以下であり、より望ましくは0.05~0.3%以下である。Siは含有しなくても良い。

10

【0050】

Cは、強度向上や安定化元素との組合せによる結晶粒粗大化抑制等の効果があるが、溶接部の耐粒界腐食性、加工性を低下させる。高純度系フェライト系ステンレス鋼ではその含有量を低減させる必要があるため、上限を0.030%とした。過度に低減させることは精錬コストを悪化させるため、より望ましくは、0.002~0.015%である。

【0051】

Nは、Cと同様に耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、その含有量を低減させる必要があることから、その上限を0.030%とした。ただし過度に低減させることは精錬コストを悪化させるため、より望ましくは、0.002~0.020%である。

【0052】

20

Mnは、脱酸元素として添加することができるが、過剰に添加すると腐食の起点となるMnSを生成しやすくなり、またフェライト組織を不安定化させるため、その含有量を1.0%以下とした。より望ましくは、0.05~0.3%以下である。Mnは含有しなくても良い。

【0053】

Pは、溶接性、加工性を低下させるだけでなく、粒界腐食を生じやすくもするため、低く抑える必要がある。そのため含有量を0.05%以下とした。より望ましくは0.001~0.04%である。

【0054】

Sは、先述のCaSやMnS等の腐食の起点となる水溶性介在物を生成させるため、低減させる必要がある。そのため含有率は0.01%以下とする。ただし過度の低減はコストの悪化を招くため、より望ましくは0.0001~0.006%である。

30

【0055】

さらに本発明で選択的に添加することのできる他の化学組成について以下に詳しく説明する。

【0056】

Nbは、Tiと同様にC、Nを固定し、溶接部の粒界腐食を抑制し加工性を向上させる効果がある元素であり、必要に応じて添加する。ただし過剰な添加は、加工性を低下させるため、その範囲を0.05~1.0%とした。より望ましくは0.1~0.5%である。

40

【0057】

Moは、不動態皮膜の補修に効果があり、耐食性を向上させるのに非常に有効な元素で特にCrとの組み合わせで耐孔食性を向上させる効果がある。そのためMoを添加する場合は0.3%以上含有させることが望ましい。Moを増加させると耐食性は向上するが、加工性を低下させ、またコストが高くなるため上限を3%とする。望ましくは、0.4~2.0%である。より望ましくは、0.80~1.6%である。

【0058】

Cuは、スクラップを原料として用いた場合に不可避不純物として0.01%以上含まれ得る。Cuは腐食が進行したさいの腐食速度を抑制する効果があり、添加する場合は0.10~1.0%が望ましい。ただし過剰な添加は加工性を低減させるので望ましくは、

50

0.20 ~ 0.50 %である。

【0059】

Niは、活性溶解速度を抑制させ、かつ不動態化に非常に効果があるため、必要に応じて0.1%以上添加する。ただし過剰な添加は、加工性を低下させ、フェライト組織を不安定にするだけでなくコストも悪化するため、上限を2.0%とした。望ましくは0.30 ~ 1.5%であり、より望ましくは0.32 ~ 1.20%である。

【0060】

Sn, Sb, Zr, Co, Wも、耐食性を向上させるために必要に応じて添加させることができる。これらは腐食速度を抑制するのに重要な元素であるが、過剰な添加は製造性及びコストを悪化させるため、その範囲をいずれも0.005 ~ 0.5%とした。より望ましくは0.05 ~ 0.4%である。

10

【0061】

Bは二次加工脆性改善に有効な粒界強化元素であるため、必要に応じて添加することができる。しかし、過度の添加はフェライトを固溶強化して延性低下の原因になる。このため下限を0.0001%, 上限を0.0030%とする。より望ましくは0.0002 ~ 0.0020%である。

【0062】

Vは耐錆性や耐すき間腐食性を改善し、Cr, Moの使用を抑えてVを添加すれば優れた加工性も担保することができるため、必要に応じて添加することができる。ただしVの過度の添加は加工性を低下させる上、耐食性向上効果も飽和するため、Vの下限を0.03%, 上限を1.0%とする。より望ましくは0.05 ~ 0.50%である。

20

【0063】

Mgは、溶鋼中でAlとともにMg酸化物を形成し脱酸剤として作用する他に、TiNの晶出核として作用する。TiNは凝固過程においてフェライト相の凝固核となり、TiNの晶出を促進させることで、凝固時にフェライト相を微細生成させることができる。凝固組織を微細化させることにより、製品のリジングやロッキングなどの粗大凝固組織に起因した表面欠陥を防止できる他、加工性の向上をもたすため、必要に応じて添加する。Mgを添加する場合は、これら効果を発現する0.0001%とする。但し、0.0050%を超えると製造性が劣化するため、上限を0.0050%とする。好ましくは、製造性を考慮して0.0003 ~ 0.0020%とする。

30

【0064】

La, Y, Hf, REMは、熱間加工性や鋼の清浄度を向上させ、本発明の耐食性向上に有効な元素であり、必要に応じて添加してもよい。添加する場合は、それぞれその効果が発現する0.001%以上とする。しかし、過度の添加は、合金コストの上昇と製造性の低下に繋がるため、上限をそれぞれ0.1%とする。好ましくは、効果と経済性および製造性を考慮して、1種または2種以上で0.001 ~ 0.05%とする。REMは、原子番号57 ~ 71に帰属する元素であり、例えば、La, Ce, Ndを例示できる。

【0065】

Gaは加工性向上に寄与する元素であり、0.001 ~ 0.05%以下の範囲で含有させることができる。

40

【0066】

またCaは微量では耐酸化性を改善する元素で有り、0.0001 ~ 0.0050%以下の範囲で含有させることができる。

【0067】

その他、上記で説明してきた以外の元素であっても、本発明の効果を損なわない範囲で含有させることができる。

【0068】

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。本発明に規定する鋼成分を含有する鋼板を用い、昇温時400 に至るまでに真空度を 1×10^{-2} Pa未満とし、均熱温度900 ~ 1200 で均熱時間120分以内で熱処理し、均熱温度に達して

50

からの真空度を $10^{-2} \sim 10^1$ Pa に調整することにより、材料表面に Al または Ti , Al の一方または両方の酸化物が存在し、その表面被覆率比が 5 ~ 70 % 以下で、赤色レーザーで測定される表面の粗度が Ra で $0.010 \sim 0.15 \mu\text{m}$ を示し、カチオン比率で示される元素プロファイルから Ti , Al の半値値で示される表面からの厚みが Al 、Ti または Al の大きい方で $5 \sim 300 \text{ nm}$ を満たすこととすることができる。均熱時間は 1 分以上とすることが望ましい。なお、鋼中に Ti と Al をともに含有し、Ti 、Al とともに本発明範囲の上限に近い含有量の場合、表面酸化物の被覆率が本発明の上限である 70 % を超えたり、厚みが本発明の上限である 300 nm を超えることがある。このような場合は、本発明範囲内において Ti 又は Al 含有量を低減することにより、表面酸化物の厚みを本発明範囲内とすることができる。

10

【0069】

上記本発明のフェライト系ステンレス鋼を、熱交換器用として用いることができる。また、上記本発明のフェライト系ステンレス鋼を部材として含む熱交換器とすることができる。上述のとおり、本発明のフェライト系ステンレス鋼は、熱交換特性、耐食性およびろう付け性に優れるからである。

【実施例】**【0070】**

【表 2】

No	成分含有量(質量%)(一部ppm)										表面成分		表面酸化物		粗度 Ra μm	品質評価				
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	N	Nb	Ti	その他	S _{Al} %	S _{Ti} %	被覆率 %		厚み nm	凝縮水 捕捉量 g/m ²	腐食 試験		ろう付 け性
20	0.015	0.30	0.21	0.020	0.002	18.1	0.046	0.011	-	-		19	-	19	50	0.025	1.39	○	◎	本発明
21	0.005	0.14	0.12	0.019	0.001	17.0	0.037	0.009	-	0.18		16	26	42	140	0.069	1.48	○	◎	本発明
22	0.007	0.20	0.15	0.019	0.001	22.2	0.018	0.010	-	0.27	Ni:0.5	9	40	49	190	0.084	1.55	◎	○	本発明
23	0.010	0.22	0.14	0.020	0.001	16.1	0.034	0.009	0.32	-		15	-	15	50	0.022	1.35	○	◎	本発明
24	0.007	0.12	0.20	0.020	0.001	23.4	0.020	0.011	0.35	-		12	-	12	40	0.013	1.31	○	◎	本発明
25	0.007	0.35	0.20	0.020	0.001	19.2	0.045	0.012	0.45	-		22	-	22	140	0.025	1.40	○	◎	本発明
26	0.004	0.15	0.12	0.021	0.001	18.6	0.045	0.011	0.25	-	Mo:0.6	21	-	21	80	0.022	1.31	○	◎	本発明
27	0.009	0.17	0.20	0.018	0.001	17.5	0.080	0.013	0.36	-	Ni:0.32	41	-	41	210	0.060	1.64	◎	○	本発明
28	0.007	0.25	0.15	0.017	0.001	18.6	0.033	0.012	0.40	-	Mo1.6, V:0.15	14	-	14	60	0.015	1.30	○	◎	本発明
29	0.004	0.12	0.15	0.017	0.001	19.9	0.016	0.010	0.20	0.12	Ni:0.27, Cu:0.41	10	25	35	170	0.057	1.45	○	◎	本発明
30	0.007	0.20	0.12	0.002	0.001	22.2	0.033	0.013	0.29	0.09		13	29	42	220	0.075	1.55	◎	○	本発明
31	0.003	0.26	0.15	0.020	0.001	18.7	0.052	0.010	0.17	0.15	Mo:0.9	25	27	52	240	0.090	1.61	◎	○	本発明
32	0.011	0.22	0.20	0.025	0.001	22.9	0.101	0.014	0.25	0.09	Mo:0.5, Ni:0.6	33	19	52	230	0.091	1.51	○	◎	本発明
33	0.007	0.20	0.15	0.021	0.001	14.1	0.020	0.009	0.10	0.20	Sn:0.05, Sb:0.05	13	30	43	200	0.084	1.50	○	○	本発明
34	0.004	0.20	0.12	0.020	0.001	16.5	0.031	0.008	0.22	0.09	Sn:0.1, REM:0.01	14	21	35	150	0.050	1.33	○	○	本発明
35	0.012	0.25	0.15	0.022	0.001	18.9	0.120	0.011	0.40	0.21	Mo:0.89,B:8ppm	35	32	67	270	0.130	1.64	◎	○	本発明
36	0.005	0.19	0.19	0.017	0.001	23.5	0.008	0.012	0.19	0.15	Mo:0.51,V:0.3,	8	25	33	120	0.054	1.30	○	◎	本発明
37	0.008	0.09	0.25	0.015	0.001	19.2	0.015	0.011	0.20	0.17	Co,W:0.1,REM:0.01	9	27	36	130	0.064	1.31	○	◎	本発明
38	0.004	0.10	0.19	0.016	0.001	23.4	0.042	0.013	0.45	0.08	La,Y,Hf:0.01	15	19	34	110	0.054	1.32	○	◎	本発明
39	0.006	0.12	0.11	0.020	0.001	19.0	0.060	0.014	0.30	0.11	Zr:0.2, V0.12,Mg:9ppm	33	22	55	190	0.099	1.54	◎	◎	本発明
40	0.012	0.19	0.15	0.022	0.002	21.1	0.055	0.015	0.45		Mo:0.8, Ca:1.6ppm	29		29	180	0.060	1.42	○	◎	本発明
41	0.005	0.20	0.25	0.020	0.001	18.9	0.029	0.010	0.29	0.10	Ni:0.4,Ga:0.01%,V:0.04%	14	21	35	210	0.071	1.50	○	◎	本発明
42	0.008	0.14	0.19	0.030	0.003	<u>12.4</u>	0.050	0.009	0.29	0.16		19	25	44	150	0.087	1.41	○	×	比較例
43	0.005	0.27	0.15	0.020	0.001	17.5	<u>0.002</u>	0.012	0.36	-		1	<1	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>0.008</u>	1.10	×	◎	比較例
44	0.007	0.21	0.14	0.030	0.001	18.7	<u>0.510</u>	0.009	0.15	0.19	Mo:0.49	55	32	87	<u>380</u>	<u>0.210</u>	1.28	○	×	比較例
45	0.011	0.18	<u>1.14</u>	0.020	0.003	18.0	<u>0.001</u>	0.012	0.01	0.03	Mo:2.0,Ni:10.1	<1	3	<u>3</u>	<u><1</u>	<u>0.006</u>	1.01	×	◎	比較例

【0071】

表 2 に示す化学組成を有する No 20 ~ 44 の鋼を通常の高純度フェライト系ステンレス鋼の製造方法で製造した。即ち、まず真空溶製後に 40 mm 厚のインゴットを製造し、

10

20

30

40

50

これを熱間圧延で4 mm厚に圧延した。その後、各々の再結晶挙動に基づき980 × 1分の熱処理を行ってから、スケールを研削除去し、さらに冷間圧延により1.5 mm厚の鋼板を製造した。これを、最終焼鈍として各々の再結晶挙動に基づき900 ~ 1000 × 1分の条件で熱処理して、以下の試験に供した。なお、No 45のSUS316L相当のオーステナイト系ステンレス鋼の場合は、熱処理温度を1100とした。なお、表中の「-」は、添加していないため、測定していないことを意味する。

【0072】

これらの熱処理スケールを酸洗除去後に#1000湿式研磨処理して供試材とした。ろう付け処理の模擬熱処理として、以下の処理を実施した。すなわち、真空炉を用いて400に達するまでに真空度を 2×10^{-3} Paとし、均熱温度は1100、その時間は10分とした。均熱温度に達したところで真空度を 1×10^0 Paに調整した。

【0073】

熱処理後の表面AlまたはTiおよびAl酸化物濃度および、酸化膜の被覆率、厚みや粗さ測定方法は、前述表1の試験と同様とした。また凝縮水捕捉量、乾湿繰り返しによる腐食試験およびすきまを形成させたりろう付け性等も前述表1と同様とした。

【0074】

この結果、表2に示すように、材料の組成が本発明範囲内で、AlまたはTiおよびAl被覆率や厚み、表面粗度が本発明範囲内となるNo 20 ~ 41では、凝縮水捕捉量、腐食試験およびろう付け性の何れも、熱交換器用材料として優れた特性を示している。

【0075】

一方、Crが本発明範囲外となるNo 42はAlの皮膜が規定内で生成していても素地の耐食性が劣るため、凝縮水試験での腐食減量が多くなった。Al量が本発明範囲未満のNo 43は、Alの皮膜が不十分のため凝縮水中における耐食性が不十分で、凝縮水捕捉率も劣位であった。Alが過剰に添加されたNo 44では、Al、Tiの皮膜が過剰に生成しすぎてろう付け性が低下し、凝縮水捕捉率も高くなかった。比較材No 45のSUS316Lは、ろう付け性に優れるが、Ti、Alが範囲外のため表面にTi、Al皮膜が生成されず、凝縮水捕捉率が低下した。また耐食性も本試験の厳しい環境では腐食量が本発明範囲内にあるフェライト系ステンレス鋼よりも低下した。

【0076】

以上の結果から、本発明は、熱処理特性と耐食性およびろう付け性に優れる熱交換器用フェライト系ステンレス鋼を提供することが可能であることが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明は、熱交換器用材料として好適であり、とくに燃焼排ガスの排熱を回収し、排ガス中から腐食性のある凝縮水が発生するような熱交換器として特に好適である。具体的にはガス給湯器の潜熱回収型給湯器の二次熱交換器用材料や自動車の排熱回収機やEGRとして好適である。またその適用場所としては、熱交換器本体のケースや仕切り板だけでなく熱交換器パイプ等何れの材料としても適用可能である。また炭化水素燃料の燃焼排ガスのみならず、広く硝酸イオンや硫酸イオン等を含む低pHの溶液に晒された乾湿繰り返しとなる環境では、同様に本材料は優れた特性を発揮する。具体的には各種熱交換器や、酸性雨環境に晒される屋外外装材、建材、屋根材、屋外機器類、貯水・貯湯タンク、その他各種洗浄剤に晒される可能性のある家電製品、浴槽、厨房機器、その他屋外・屋内の一般的な用途にも好適である。

フロントページの続き

審査官 瀧澤 佳世

- (56)参考文献 特開平07-292446(JP,A)
特開2010-121208(JP,A)
特開2010-285683(JP,A)
特開2013-010981(JP,A)
特開2009-174046(JP,A)
特開2011-157616(JP,A)
特開2012-214880(JP,A)
特開2006-175506(JP,A)
特開2008-238189(JP,A)
特開2012-214881(JP,A)
特開2013-204149(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22C 38/00
C21D 9/46
C22C 38/18
C22C 38/60