

(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
2010年12月23日(23.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/147092 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) F28F 9/18 (2006.01)
B23K 35/30 (2006.01) F28F 21/08 (2006.01)
C22C 38/38 (2006.01) C22C 19/03 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060060
- (22) 国際出願日: 2010年6月14日(14.06.2010)
- (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 2009-142666 2009年6月15日(15.06.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目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): 奥学(OKU Manabu) [JP/JP]; 〒7468666 山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内 Yamaguchi (JP). 中村 定幸(NAKAMURA Sadayuki) [JP/JP]; 〒7468666 山口県周南市野村南町497

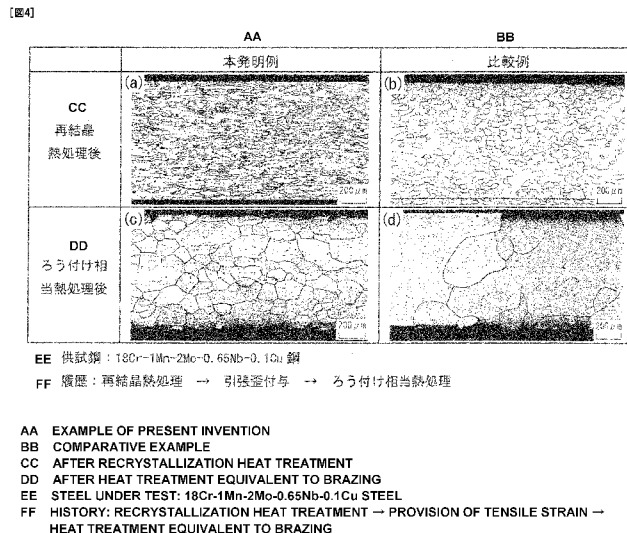
6番地 日新製鋼株式会社内 Yamaguchi (JP). 堀芳明(HORI Yoshiaki) [JP/JP]; 〒7468666 山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内 Yamaguchi (JP).

- (74) 代理人: 小松 高(KOMATSU Takashi); 〒1620065 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(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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: FERRITIC STAINLESS STEEL MATERIAL FOR BRAZING, AND HEAT EXCHANGER MEMBER

(54) 発明の名称: ろう付け用フェライト系ステンレス鋼材および熱交換器部材



(57) Abstract: Disclosed is a ferritic stainless steel material which is prevented from grain coarsening when exposed to high-temperature brazing as a heat exchanger member. Specifically disclosed is a ferritic stainless steel material for brazing, which contains, in mass%, 0.03% or less of C, more than 0.1% but 3% or less of Si, 0.1-2% of Mn, 10-35% of Cr, 0.2-0.8% of Nb, and 0.03% or less of N, with the balance made up of Fe and unavoidable impurities, said ferritic stainless steel material for brazing having a partially recrystallized structure wherein the area ratio of recrystallized grains that are formed by heating after cold working is 10-80%. The ferritic stainless steel material for brazing may also contain, if necessary, 4% or less in total of one or more elements selected from among Mo, Cu, V and W. The ferritic stainless steel material for brazing may also contain 0.5% or less in total of either Ti and/or Zr, 5% or less in total of either Ni and/or Co, or one or more components selected from among 6% or less of Al, 0.2% or less of REM (a rare earth element) and 0.1% or less of Ca.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/147092 A1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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))

熱交換器部材として高温ろう付けに曝された場合に粗粒化が防止されるフェライト系ステンレス鋼材を提供する。質量%で、C : 0.03%以下、Si : 0.1超え~3%、Mn : 0.1~2%、Cr : 10~35%、Nb : 0.2~0.8%、N : 0.03%以下であり、必要に応じて、Mo、Cu、VおよびWの1種以上を合計4%以下、あるいはさらにTiおよびZrの1種以上を合計0.5%以下、あるいはさらにNiおよびCoの1種以上を合計5%以下、あるいはさらにAl : 6%以下、REM (希土類元素) : 0.2%以下、Ca : 0.1%以下の1種以上を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物であり、冷間加工後の加熱によって生成した再結晶粒の面積率が10~80%である部分再結晶組織を有するろう付け用フェライト系ステンレス鋼材。

明 細 書

発明の名称：

ろう付け用フェライト系ステンレス鋼材および熱交換器部材

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケルろう付けなどの高温のろう付けが適用される熱交換器部材に適したフェライト系ステンレス鋼材、およびそれを用いてろう付け施工した熱交換器部材に関する。

背景技術

[0002] 自動車をはじめとする内燃機関搭載車両では、排ガス中の NO_x 低減や燃費向上を目的として、EGR (Exhaust Gas Recirculation; 排気ガス再循環) の手法が採用されることがある。これは、内燃機関から排出された排ガスの一部を取り出し、内燃機関の吸気側から再度吸気させる技術であり、主としてディーゼル機関で普及してきたが、近年ではガソリン機関にも適用されるようになってきた。

[0003] EGRシステムにおいては、排ガスを循環可能な温度まで冷却する装置が必要となる。これがEGRクーラーである。

[0004] また、給湯器の潜熱回収器などにおいても燃焼排ガス中の CO_2 低減と熱の再利用を目的とした熱交換器が使用されており、現行 200°C 程度で排出している燃焼ガスの温度を $50\sim 80^\circ\text{C}$ まで低減させることができる二次熱交換器なども開発されている。

[0005] 図1、図2に、排ガスの熱を回収する熱交換器の一般的な構造を模式的に例示する。外筒で構成される排ガス流路の一部に2枚の仕切り板で仕切られた熱交換セクションが設けられ、そのセクションでは冷却水に熱を逃がす熱交換器が構成されている。仕切り板には穴を設けた箇所に通気管が接合されており、熱交換セクションでは通気管の中を排ガスが流れる。通気管の周囲には冷却水が流れるようになっている。通気管は金属製の単なるパイプで構成されるタイプ(図1)や、管の内部にフィンを設けたタイプ(図2)など

がある。

[0006] このような熱交換器は、外筒、仕切り板、通気管、あるいはさらに通気管内のフィンといった金属部材で構成され、それらの部材はろう付けによって接合される。ろう材としては銅ろう、銅合金ろう、ニッケルろう、鉄ろうなどが使用される。ただし、EGRクーラーなどでは熱交換セクション入り側の排ガス温度は最高800℃程度、出側の温度は最高200℃程度に達することがあるので、耐高温酸化性および高温強度に優れるニッケルろう（JIS Z 3265のBNi-5、BNi-6など）が適用されることが多い。

[0007] 熱交換器を構成する金属部材には、以下のような特性が要求される。

（1）ろう付け性が良好であること。

（2）使用環境での耐食性が良好であること。例えば自動車用途では融雪塩に対する耐食性が良好でありること。特にEGR用途ではさらにLLC（ロングライフクーラント；例えばエチレングリコール）に対する耐食性が良好であること。給湯器用途では屋外環境に曝された場合の耐食性が良好であること。

（3）冷却水（熱媒体）に対する耐食性が良好であること。例えばEGR用途ではLLC（ロングライフクーラント；例えばエチレングリコール）に対する耐食性が良好であること。

（4）凝結水の結露に対する耐食性が良好であること。エンジン排ガスや燃焼排ガスに曝される部材では、運転中は排ガス出側付近に結露が生じやすく、運転後は排ガス接触箇所に結露が生じやすいからである。

（5）高温強度と耐高温酸化性が良好であること。排ガスの熱を回収する熱交換器は高温のガスに曝されるからである。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2003-193205号公報

特許文献2：特開平7-292446号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 上記の要求特性から、現在、排ガスの熱を回収する熱交換器の金属部材にはSUS304、SUS316に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼が主として使用されている。例えば特許文献1には、オーステナイト系ステンレス鋳鋼を用いた排気ガス再循環系部品が記載されている。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼は熱膨張係数が大きいいため、高温で生成した部材表面の酸化スケールが冷却時に剥離して管路内に流入したり、加熱・冷却の繰り返しによる熱疲労破壊が生じたりしやすい。高温強度についても更なる改善が望まれる。また、高価なNiを多量に含有するため材料コストも高い。
- [0010] 一方、フェライト系ステンレス鋼は熱膨張係数がオーステナイト系鋼種よりも小さく、また、材料コストも一般にオーステナイト系鋼種より安価である。排ガス経路を構成するエキゾーストマニホールドやマフラーなどにはフェライト系ステンレス鋼が多用されている。しかし、高温に曝されると結晶粒が粗大化しやすいという問題がある。例えば1100℃以上といった高温ろう付けに供されると、通常、フェライト系ステンレス鋼は結晶粒が異常に粗大化してしまう。この粗大化は、再結晶の進行過程で成長の速い再結晶粒が他の再結晶粒との食い合いによって成長するいわゆる二次再結晶が、高温加熱によって急激に進行する異常粒成長の現象であり、ここではこの異常粒成長を「粗粒化」と呼ぶ。粗粒化が起こったフェライト系ステンレス鋼材では、靱性が低下する。また肉厚を貫通するような粗大結晶粒が存在する部分では粒界腐食を基点として結晶粒が脱落することがあり、その場合には部材に貫通孔が開いてしまう。
- [0011] 特許文献2には、ろう付け性の良い熱交換器用フェライト系ステンレス鋼が開示されている。しかし、このフェライト系ステンレス鋼は1100℃以上に曝されるような高温ろう付けを想定したものではなく、例えばニッケルろう付け性の改善や、その際の粗粒化防止に関しては未解決のままである。
- [0012] 本発明は、熱交換器部材として上記のような高温に曝された場合に粗粒化

が防止されるフェライト系ステンレス鋼材を提供すること、および、ろう付け後に粗粒化していないフェライト系ステンレス鋼材からなる熱交換器部材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

- [0013] 上記目的は、質量%で、C : 0.03%以下、Si : 0.1超え~3%、Mn : 0.1~2%、Cr : 10~35%、Nb : 0.2~0.8%、N : 0.03%以下であり、必要に応じて、Mo、Cu、VおよびWの1種以上を合計4%以下、あるいはさらにTiおよびZrの1種以上を合計0.5%以下、あるいはさらにNiおよびCoの1種以上を合計5%以下、あるいはさらにAl : 6%以下、REM（希土類元素） : 0.2%以下、Ca : 0.1%以下の1種以上を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物であり、好ましくはCおよびNの合計含有量が0.01%以上である化学組成を有し、冷間加工後の加熱によって生成した再結晶粒の面積率が10~80%である部分再結晶組織を有するろう付け用フェライト系ステンレス鋼材によって達成される。
- [0014] また、本発明では上記の鋼材をJIS Z 3265に規定されるニッケルろう、Niを35質量%以上含有するニッケルろう、JIS Z 3262に規定される銅ろうまたは銅合金ろう、および鉄ろう（鉄を35質量%以上含有するろう材）のいずれかを用いてろう付けしてなる部材であって、当該鋼材のフェライト結晶粒が、肉厚を貫通せず、かつ平均結晶粒径500 μ m以下である熱交換器部材が提供される。具体的には排ガスの熱を回収する熱交換器を構成する外筒、仕切り板、通気管などが例示できる。また、特にJIS Z 3265に規定されるニッケルろう、またはNiを35質量%以上含有するニッケルろうを用いてろう付けしてなる自動車のEGRクーラー部材が好適な対象となる。
- [0015] 平均結晶粒径は、鋼材の肉厚方向および前記冷間加工の方向に垂直な断面（L断面）の金属組織において、個々のフェライト結晶粒の面積を測定して円相当径を算出し、それらの円相当径の平均値を用いる。観察領域は連続した1mm²以上の領域とする。画像処理装置を用いて測定することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、ニッケルろう付けのような高温ろう付けに供した場合に粗粒化が防止できるフェライト系ステンレス鋼材が提供された。この鋼材を用いることにより、オーステナイト系ステンレス鋼を部材に用いた従来の熱交換器に比べ、より熱疲労特性に優れ、酸化スケールの剥離が少なく、かつ材料コストの低い熱交換器が実現される。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1] 排ガスの熱を回収する熱交換器の構造を模式的に例示した図。
[図2] 通気管内にフィンを有するタイプの排ガスの熱を回収する熱交換器の構造を模式的に例示した図。
[図3] 0～20%の範囲で引張歪を付与したフェライト系ステンレス鋼材を1175℃で30分間加熱した後の結晶粒度Gをプロットしたグラフ。
[図4] フェライト系ステンレス鋼材について、再結晶熱処理後の断面組織およびそれらの材料にろう付け相当熱処理を施した場合の断面組織を例示した光学顕微鏡写真。
[図5] フェライト系ステンレス鋼材について、再結晶熱処理温度と、伸び率およびろう付け相当熱処理を施した後の結晶粒度Gの関係を例示したグラフ。

発明を実施するための形態

[0018] 発明者らの調査によれば、例えば鋼板試料を単純に1100℃以上の高温（例えばニッケルろう付け温度域の1175℃）に加熱したときに粗粒化が生じない材料であっても、熱交換器部材に成形したのちにニッケルろう付けに供した際には粗粒化を生じて問題となることがあることがわかった。その原因として、高Crフェライト系鋼は、焼鈍後に0.5～10%程度の比較的軽微な加工を施した場合に、高温加熱時の粗粒化を起こしやすいという性質を有していることが考えられる。図3に発明者らが行った実験結果の一例を示す。これは、0～20%の範囲で引張歪を付与した18Cr-1Mn-2Mo-0.65Nb-0.1Cu鋼を1175℃で30分間加熱した後の結晶粒度G（JIS G0552：2005）をプロットしたものである。0.5

～5%程度の軽度な加工を施した場合に最も粗粒化が生じやすいことがわかる。熱交換器のろう付けに供する部材（外筒、仕切り板、通気管など）は成形加工後に、このような軽度な加工を受けた部分を含んでいることが多く、これが粗粒化を助長する要因となっているものと考えられる。

[0019] 発明者らは、このような軽度な加工を受けたフェライト系ステンレス鋼材の高温加熱時の粗粒化を防止する手法について種々研究を行ってきた。その結果、素材を製造する段階の仕上焼鈍において、断面組織のうち再結晶粒の占める面積率（再結晶粒の面積率）が10～80%であるような部分再結晶組織としたとき、その後、軽度な成形加工を受けた後の高温加熱時に、粗粒化が顕著に防止できることを見出した。加工性を確保する観点から、再結晶粒の面積率は30～70%であることがより好ましい。「再結晶粒」は冷間加工後に行われる加熱によって新たに生じるフェライト結晶粒である。ここでは、この加熱処理を「再結晶熱処理」と呼ぶ。また上記の再結晶粒の面積率を「再結晶率」と呼ぶ。

[0020] 図4に、 $18\text{Cr}-1\text{Mn}-2\text{Mo}-0.65\text{Nb}-0.1\text{Cu}$ 鋼の鋼板について、再結晶熱処理後の断面組織（a）（b）、および、それらの材料に約2%の加工歪を付与したのち $1175^{\circ}\text{C}\times 30$ 分の加熱に供するという、ろう付け相当熱処理を施した場合の断面組織（c）（d）を例示する。図4（a）は、冷間加工後の加熱によって生成した再結晶粒の面積率（再結晶率）が約50%の本発明に相当する鋼材である。再結晶率はこのような光学顕微鏡組織観察によって測定することができる。この観察面は圧延方向に平行な断面（L断面）であり、冷間加工によって圧延方向に伸びた結晶粒の中に、再結晶熱処理によって生成した新しい結晶粒（再結晶粒）が見られ、部分再結晶組織を呈している。図4（c）に見られるように、ろう付けに相当する熱処理後において粗粒化は生じていない。一方、図4（b）は、再結晶率が95%以上の一般的な焼鈍材である。このような組織状態の鋼材の場合、図4（d）に見られるように、ろう付けに相当する熱処理後において粗粒化が生じる。肉厚を貫通しているフェライト結晶粒も存在する。

- [0021] 具体的には、再結晶率は以下のようにして測定することができる。L断面において、フッ酸と硝酸の混合液により金属組織を現出させ、そのL断面に 0.5 mm^2 以上の測定領域を設け、測定領域に存在する結晶粒（測定領域の境界線により分断されている結晶粒を含む）を、変形組織（すべり帯）が観測される結晶粒と観測されない結晶粒に分類し、測定領域に占める「変形組織が観測されない結晶粒」の合計面積の割合（%）を求め、この値を再結晶率とする。
- [0022] 再結晶率は、再結晶熱処理前の冷間加工率、再結晶熱処理の温度および時間によって制御することができる。再結晶熱処理前の冷間加工率は25～90%の範囲とすることが望ましい。この範囲の加工率を有する冷間加工材を用いることによって、再結晶熱処理で所定の再結晶率を精度良く実現するための制御が行い易くなる。鋼の成分組成によって多少変動するが、例えばNb含有フェライト系ステンレス鋼の場合、約75%の冷間圧延材の場合、再結晶率10～80%の部分再結晶組織を得るための再結晶熱処理の適正条件は、再結晶熱処理温度（材料温度）：900～1000℃、熱処理時間（材料の中心部が所定の熱処理時間に維持される「均熱時間」）：0～3分の範囲に見出すことができる。
- [0023] 図5に、18Cr-1Mn-2Mo-0.65Nb-0.1Cu鋼の加工率75%の冷間圧延材を用いて種々の温度で均熱1分の再結晶熱処理を施した材料について、引張試験を行って伸び率を調べたデータ（実線）、および、再結晶熱処理後の材料について、約2%の加工歪を付与したのち1175℃×30分の加熱に供するという、ろう付け相当熱処理を施した後の結晶粒度G（JIS G0552：2005）のデータ（破線）を例示する。白抜きプロットが再結晶率10～80%に相当する本発明の材料、黒塗りプロットが再結晶率が80%を超える材料である。再結晶熱処理の温度が低くなるほど再結晶率が小さくなり、それに伴って当該材料の伸び率は低下する。熱交換器部材への加工を行うためには少なくとも10%程度の伸び率を有する材料を選択することが望ましいが、再結晶率80%以下の範囲において伸び率1

0%は十分に確保できる。また、再結晶率10~80%の材料を用いた場合、高温ろう付け後の粗粒化が防止できる。これに対し、再結晶熱処理の温度が高くなると再結晶率が80%を超え、一般的なフェライト系ステンレス鋼の焼鈍材と同様、伸び率（加工性）は良好である反面、高温ろう付け後の結晶粒度Gは-3となり、顕著な粗粒化が起こってしまう。本発明で規定する組成範囲の鋼では、いずれも同様の傾向が認められる。

[0024] 次に成分元素について説明する。成分組成における「%」は特に断らない限り「質量%」を意味する。

C、Nは、Nbとの複合添加において、Nb炭化物・窒化物を形成する元素である。これらの析出物によってNbが消費され固溶Nbが減少すると、固溶Nbによる高温強度の向上効果および結晶粒粗大化の抑制効果が阻害される。したがって、本発明ではC含有量は0.03%以下に制限する必要がある、0.025%以下であることが好ましい。また、N含有量も0.03%以下に制限する必要がある、0.025%以下であることが好ましい。

[0025] ただし、高温ろう付け時の結晶粒粗大化の抑制については、Nb炭化物・窒化物によるピン止め効果も寄与しうる。したがって、ある程度のC、N含有量を確保することが有利である。種々検討の結果、CとNの合計含有量を0.01質量%以上とすることが望ましい。個々の元素については、C：0.005質量%以上、N：0.005質量%以上を確保することがより好ましい。

[0026] Siは、高温酸化特性を改善させる元素である。しかし、過剰のSi含有はフェライト相を硬質化させ、加工性劣化の要因となる。また、ニッケルろう付け性（ニッケルろう材との濡れ性）を劣化させる。種々検討の結果、Si含有量は0.1超え~3%の範囲に制限され、0.3~2.5%の範囲とすることがより好ましい。上限は1.5%に規制することもできる。

[0027] Mnは、高温酸化特性、特に耐スケール剥離性を改善させる元素である。しかし、過剰に添加すると高温でのオーステナイト相の生成を助長させる。本発明では1100℃以上でのろう付け温度でオーステナイト相が生成しな

いフェライト単相系の成分組成とすることが望ましい。種々検討の結果、Mn含有量は0.1～2%の範囲に規定する。

[0028] Crは、高温における耐酸化特性を安定させる作用を有する。そのためには10%以上のCr含有量を確保する必要がある。しかし、過剰のCr含有は製造性および鋼材の加工性を阻害する。したがって、Cr含有量は35%以下の範囲に制限され、25%以下とすることがより好ましい。

[0029] Nbは、本発明において重要な元素であり、高温強度の上昇と高温ろう付け時の結晶粒粗大化の抑制に有効に作用する。高温強度の向上に関しては、主としてNbの固溶強化が大きく寄与するが、フェライトマトリクス中に微細に分散したFe₂Nb (Laves) や、Fe₃NbC (M6X) などの析出物によるピン止め効果も結晶粒粗大化の抑制に有効に作用すると考えられる。これらの作用を十分に発揮させるためには、C、N含有量を前記の範囲に規制した上で、Nb含有量を0.2%以上確保することが重要である。特に高温ろう付け時の結晶粒粗大化を抑制するためにはNb含有量を高めることが効果的であり、0.3%以上あるいはさらに0.4%以上のNb含有量とすることが好ましい。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。したがって、Nb含有量は0.8%以下の範囲に制限される。

[0030] Mo、Cu、V、Wも、主として固溶強化により高温強度の向上に寄与する。したがって、必要に応じてこれらの元素の1種以上を含有させることができる。特に、これらの元素の合計含有量を0.05%以上確保することがより効果的である。しかし、これらの元素を過剰に添加すると熱間加工性に悪影響を及ぼすようになる。また、低温靱性を阻害する要因にもなる。種々検討の結果、Mo、Cu、V、Wの1種以上を添加する場合は、その合計含有量を4%以下に抑える必要がある。

[0031] Ti、ZrはCやNと結合して微細析出物を形成し、これが鋼中に分散することにより高温強度を向上させる作用を呈する。したがって、必要に応じてこれらの元素の1種以上を含有させることができる。しかし、これらの元

素はいずれも、多量に含有させると熱間加工性や表面品質特性の低下を招く要因となる。また、鋼材表面に強固な酸化皮膜を形成する元素であるから、その酸化皮膜によりろう材の流れが悪くなることがある。検討の結果、Ti、Zrの1種以上を添加する場合は、その合計含有量を0.5%以下に抑える必要がある。特に、その合計含有量を0.03~0.3%の範囲とすることが効果的であり、0.03~0.25%とすることがより好ましい。

[0032] Ni、Coは、高温ろう付けによって結晶粒が若干粗大化した場合において、韌性低下の抑制に著しく効果がある。また、これらの元素は高温強度の向上にも有利である。したがって、必要に応じてこれらの元素の1種以上を含有させることができ、特にNi、Coの合計含有量を0.5%以上確保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、NiとCoの合計含有量を5%以下の範囲に抑える必要がある。

[0033] Al、REM（希土類元素）、Caは、高温酸化特性を向上させる元素であり、本発明では必要に応じてこれらの1種以上を添加することができる。特にAl、REM、Caの合計含有量を0.01%以上確保することがより効果的である。しかし、多量に添加すると韌性低下等により製造性が低下する。種々検討の結果、Alは6%以下、REMは0.2%以下、Caは0.1%以下の範囲に抑える必要がある。

[0034] 以上の組成を有するフェライト系ステンレス鋼は、融雪塩に対する耐食性、LLCに対する耐食性、および凝結水に対する耐食性については、従来の熱交換器に使用されているオーステナイト系鋼種と比べ、問題のないレベルであることが確認された。排ガス環境における高温強度（0.2%耐力）および耐スケール剥離性については、オーステナイト系鋼種よりも改善されている。

[0035] 上記組成のフェライト系ステンレス鋼を前述の再結晶熱処理に供し、再結晶率10~80%の部分再結晶組織とすることによって、本発明の鋼材が得

られる。この鋼材は、排ガスの熱を回収する熱交換器を構成する外筒、仕切り板、通気管、通気管の中に取り付けられるフィンなどの部材に加工される。これら部材は、ニッケルろう付けなどにより接合され、熱交換器が構築される。

実施例

[0036] 表 1 に示す化学組成の鋼を溶製し、得られた鋼塊を丸棒および板に熱間鍛造することにより、直径 15 mm の丸棒と、板厚 30 mm の板に加工した。丸棒には保持温度を 1000 ~ 1100 °C の範囲内に設定して溶体化処理を施した。板は熱間圧延にて板厚 4 mm の熱延板とし、これに焼鈍を施したのち、冷間圧延にて板厚 1 mm とし、次いで保持温度を 850 ~ 1100 °C の範囲内に設定して最終焼鈍として再結晶熱処理を施し、種々の再結晶率を有する材料を得た。その後、一部の材料を除き、高温ろう付け時に結晶粒粗大化が生じやすいとされる軽度の加工率（表 2 中に記載）にて冷間圧延を施し、供試鋼板とした。なお、鋼 No. N はオーステナイト系ステンレス鋼である。

[0037]

[表1]

表1

| 区分 | 鋼 No. | 化学組成 (質量%) | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|--------------|------|-------------|------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|------|------|-------------|------|------|------|
| | | C | Si | Mn | Ni | Cr | Nb | Ti | Al | N | Mo | Cu | W | V | Co | Zr | REM | Ca |
| 発明 対象鋼 | A | 0.009 | 0.92 | 1.09 | - | 13.93 | 0.39 | - | - | 0.008 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | B | 0.012 | 0.54 | 0.24 | - | 18.53 | 0.43 | - | - | 0.012 | - | 0.46 | - | - | - | - | - | - |
| | C | 0.008 | 0.28 | 1.02 | - | 18.37 | 0.42 | - | - | 0.013 | 1.93 | - | - | - | - | - | - | - |
| | D | 0.008 | 0.33 | 1.01 | - | 18.33 | 0.63 | - | - | 0.011 | 2.01 | - | - | - | - | - | - | - |
| | E | 0.009 | 0.69 | 1.33 | 0.72 | 19.01 | 0.31 | 0.06 | 0.07 | 0.009 | - | 0.45 | 0.09 | 0.04 | - | - | - | - |
| | F | 0.007 | 2.30 | 0.24 | 0.26 | 16.49 | 0.55 | 0.13 | - | 0.008 | 0.34 | 1.30 | 0.10 | - | 0.03 | - | - | - |
| | G | 0.013 | 0.58 | 0.64 | 0.37 | 17.34 | 0.75 | - | 0.25 | 0.009 | - | - | 0.18 | 0.06 | - | - | 0.05 | 0.03 |
| | H | 0.025 | 0.50 | 0.87 | 0.93 | 16.44 | 0.60 | 0.07 | 0.06 | 0.014 | - | 0.22 | - | 0.05 | 3.21 | - | - | - |
| | I | 0.006 | 0.95 | 0.88 | - | 10.50 | 0.51 | - | 0.08 | 0.009 | 0.10 | 0.30 | - | 0.09 | - | - | - | - |
| | J | 0.009 | 0.26 | 0.47 | 0.25 | 17.28 | 0.49 | - | 0.09 | 0.012 | 0.16 | 0.43 | - | - | - | 0.15 | - | - |
| | K | 0.008 | 0.30 | 0.28 | - | 18.38 | 0.39 | - | 0.09 | 0.016 | - | 0.57 | 3.15 | 0.04 | - | - | - | - |
| 比較鋼 | L | <u>0.035</u> | 0.30 | <u>2.80</u> | - | <u>22.30</u> | <u>0.10</u> | 0.07 | 0.07 | 0.022 | 0.11 | 0.50 | 0.08 | - | - | - | - | - |
| | M | 0.016 | 0.50 | 0.44 | 0.26 | 18.46 | 0.22 | <u>0.35</u> | - | 0.009 | <u>3.41</u> | <u>1.60</u> | - | 0.04 | 0.03 | - | - | - |
| | N | 0.013 | 0.46 | 0.34 | 8.50 | 15.97 | 0.29 | <u>0.23</u> | <u>0.25</u> | 0.009 | 0.12 | 0.55 | - | 0.04 | <u>0.53</u> | - | - | - |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

下線: 本発明規定範囲外

[0038] 得られた供試材を用いて以下の特性を調べた。

[700°Cにおける0.2%耐力]

溶体化処理後の丸棒から平行部の直径が10mmの高温引張試験片を作製し、常温で約2%の引張歪を付与した後、JIS G0567に準拠して700°Cの高温引張試験を実施し、0.2%耐力を測定した。700°Cにおける0.2%耐力が100N/mm²以上であるものは熱交換器として従来のオーステナイト系鋼種を上回る特性を呈することから、ここではそのような特性を具備するものを合格と判定した。

[0039] [繰り返しサイクルでの高温酸化特性]

板厚1mmの供試鋼板から25mm×35mmの試料を切り出し、1175°C×30分のろう付け相当熱処理を施した後、全面を#400湿式研磨仕上げとした高温酸化試験片を作製した。この試験片について、熱交換器部材としての繰り返し使用を模擬して、大気+60°C飽和水蒸気の雰囲気において「900°C×25分加熱→常温で10分間放冷」のサイクルを1000サイクル実施し、試験片の試験前と試験後の質量変化（プラスは増加、マイナスは減少）を試験前の試験片の表面積で除することにより、単位面積あたりの質量変化を求めた。この質量変化の絶対値が10mg/cm²以下であれば、熱交換器部材として優れた高温酸化特性を有していると評価され、5mg/cm²以下であるものは特に優れている。

[0040] [ろう付け性（濡れ性）]

板厚1mmの供試鋼板から10mm×20mmのろう付け試験片を各鋼種2枚ずつ切り出した。うち1枚の試験片を水平に置いた状態で、その表面の全面にペースト状のろう材を0.5mm厚で塗布した。その上にもう1枚の試験片を重ね、試験片/ろう材/試験片の3層からなる積層体を構成し、これを水平に保ったまま真空炉に入れ、真空引き後に1175°Cで30分加熱した。冷却後に積層体を取り出し、上面に重ねた方（Niろうを塗布しなかった方）の試験片表面を観察し、表面のうちろう材で濡れた面積を試験片表面の全面積で除することによりろう材被覆率を求めた。ろう材被覆率が50%

以上のものをA、20%以上50%未満のものをB、20%未満のものをCと評価し、B評価以上を合格とした。なお、ろう材は19質量%Cr-10質量%Si-71質量%Ni組成のもの（JIS Z3265のBNi-5相当品）を使用した。

[0041] 〔粗粒化に対する抵抗〕

上記のNiろう付け性を評価した試験片について、その断面（圧延方向および板厚方向に平行な断面；L断面）の金属組織を光学顕微鏡で観察した。エッチングは弗酸+硝酸の混酸で行った。平均結晶粒径が200 μ m以下のものをA、200 μ mを超え500 μ m以下のものをB、500 μ mを超えのものをCと評価し、B評価以上を合格と判定した。なお、平均結晶粒径は前述の円相当径による平均値を用いた。

これらの結果を表2に示す。

[0042]

[表2]

表2

| 区分 | No. | 鋼 No. | 再結晶 熱処理 温度 (°C) | 再結晶 率 (%) | ろう付け 相当 熱処理前 の加工率 (%) | 700°C 0.2%耐力 (N/mm ²) | 900°C 繰り返し 酸化試験 質量変化 (mg/cm ²) | ろう付け 性 (濡れ性) | 粗粒化 に対する 抵抗 |
|------------------|-----|----------|--------------------------|-----------------|-----------------------------------|---|--|--------------------|-------------------|
| 本 発 明 例 | 1 | A | 850 | 23 | 2.03 | 148 | 2.1 | A | A |
| | 2 | B | 850 | 35 | 5.04 | 148 | 2.6 | A | A |
| | 3 | C | 950 | 55 | 2.02 | 170 | 1.6 | A | A |
| | 4 | D | 950 | 57 | 2.07 | 173 | 1.2 | A | A |
| | 5 | E | 950 | 45 | 4.99 | 121 | 2.2 | A | A |
| | 6 | F | 950 | 68 | 5.06 | 151 | 1.1 | B | A |
| | 7 | G | 950 | 45 | 5.02 | 138 | 2.4 | B | A |
| | 8 | H | 950 | 48 | 4.98 | 159 | 3.1 | A | A |
| | 9 | I | 950 | 51 | 2.04 | 148 | 4.1 | A | A |
| | 10 | J | 950 | 49 | 1.97 | 138 | 3.6 | A | A |
| | 11 | K | 950 | 55 | 2.00 | 145 | 2.9 | A | A |
| 比 較 例 | 21 | A | 1000 | 85 | 1.98 | 145 | 2.2 | A | C |
| | 22 | A | 1050 | 92 | 2.03 | 145 | 2.2 | A | C |
| | 23 | B | 1050 | 87 | 5.01 | 142 | 2.7 | A | C |
| | 24 | C | 1100 | 97 | 5.00 | 161 | 1.8 | A | C |
| | 25 | E | 1100 | 91 | 2.01 | 105 | 2.5 | A | C |
| | 26 | L | 1050 | 93 | 0 | 95 | 5.3 | A | C |
| | 27 | M | 1050 | 93 | 0 | 178 | 1.9 | C | B |
| | 28 | N | 1075 | 95 | 0 | 90 | -50.5 | C | A |

[0043] 表2からわかるように、本発明例のフェライト系ステンレス鋼材は、比較例No. 28のオーステナイト系ステンレス鋼材に比べ、700°Cでの0.2%耐力および繰り返しサイクルでの高温酸化特性に優れていた。ろう付け性（濡れ性）、粗粒化に対する抵抗も良好であり、熱交換器部材として十分満足できる特性を具備していることが確認された。

[0044] これに対し比較例No. 21～25は本発明で規定する化学組成を満たしているものの、再結晶熱処理温度が不適切であったことにより再結晶率が80%を超えており、粗粒化を防止することができなかった。No. 26はC含有

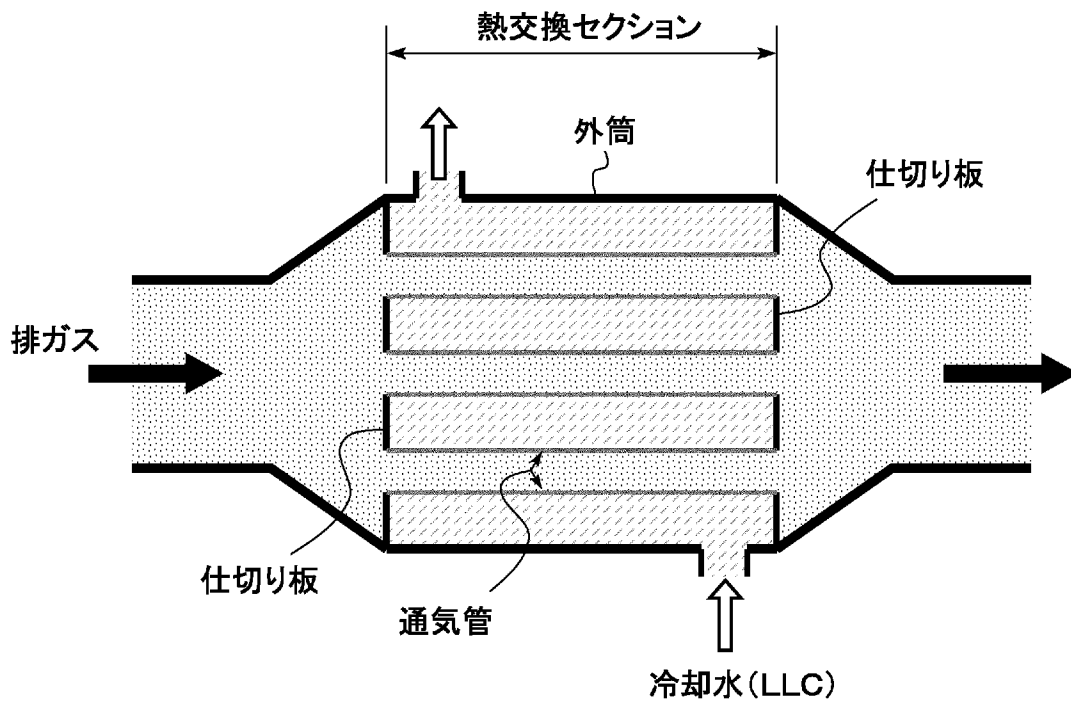
量が高く、かつNb含有量が低いために固溶Nb量が不足し、高温強度（700℃の0.2%耐力）および粗粒化に対する抵抗性能に劣った。No. 27はTi含有量が過剰であったためろう付け時に表面に酸化膜が生じやすくなり、ろう付け性に劣った。No. 14はオーステナイト系ステンレス鋼材であり、高温強度（700℃の0.2%耐力）が他のフェライト系鋼種より低レベルであった。また熱膨張係数が大きいことも影響して繰返しサイクルではスケールが剥離しやすく、質量変化がマイナスの大きな値となった。

請求の範囲

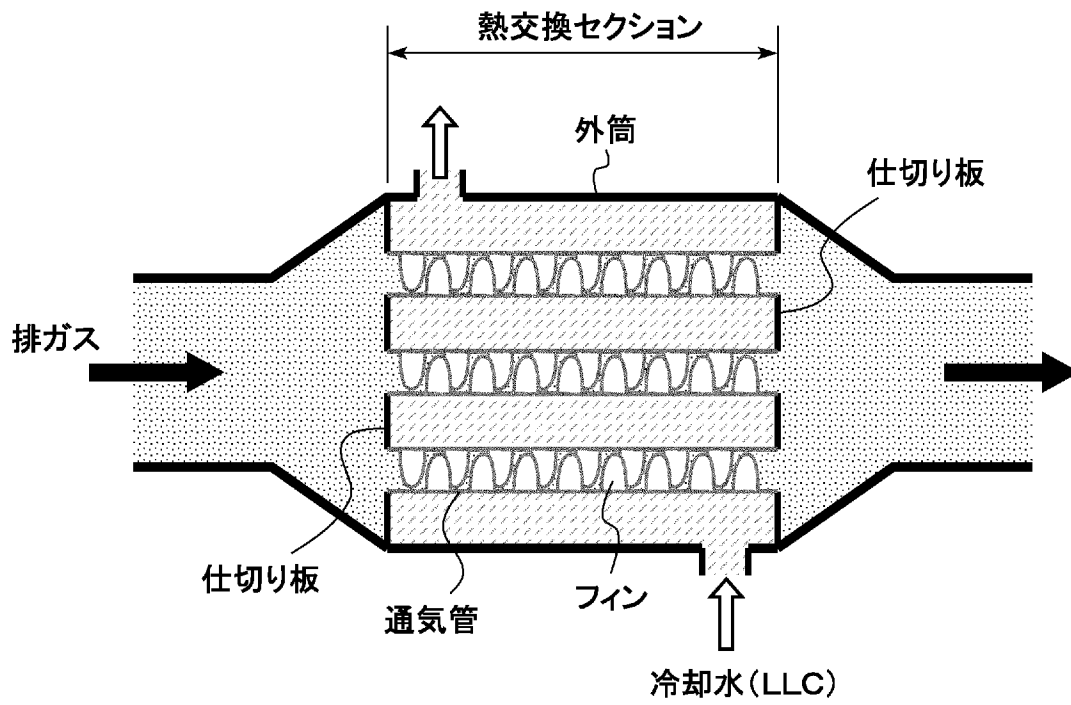
- [請求項1] 質量%で、C：0.03%以下、Si：0.1超え～3%、Mn：0.1～2%、Cr：10～35%、Nb：0.2～0.8%、N：0.03%以下、残部がFeおよび不可避免的不純物である化学組成を有し、冷間加工後の加熱によって生成した再結晶粒の面積率が10～80%である部分再結晶組織を有するろう付け用フェライト系ステンレス鋼材。
- [請求項2] さらに、Mo、Cu、VおよびWの1種以上を合計4%以下の範囲で含有する化学組成を有する請求項1に記載のフェライト系ステンレス鋼材。
- [請求項3] さらに、TiおよびZrの1種以上を合計0.5%以下の範囲で含有する化学組成を有する請求項1または2に記載のフェライト系ステンレス鋼材。
- [請求項4] さらに、NiおよびCoの1種以上を合計5%以下の範囲で含有する化学組成を有する請求項1～3のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼材。
- [請求項5] さらに、Al：6%以下、REM（希土類元素）：0.2%以下、Ca：0.1%以下の1種以上を含有する化学組成を有する請求項1～4のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼材。
- [請求項6] Cおよび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フェライト系ステンレス鋼材。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の鋼材をJIS Z 3265に規定されるニッケルろう、Niを35質量%以上含有するニッケルろう、JIS Z 3262に規定される銅ろうまたは銅合金ろう、および鉄ろうのいずれかを用いてろう付けしてなる部材であって、当該鋼材のフェライト結晶粒が、肉厚を貫通せず、かつ平均結晶粒径500 μ m以下である熱交換器部材。
- [請求項8] 前記熱交換器部材は、JIS Z 3265に規定されるニッケルろ

う、またはNiを35質量%以上含有するニッケルろうを用いてろう付けしてなる自動車のEGRクーラーである請求項7に記載の熱交換器部材。

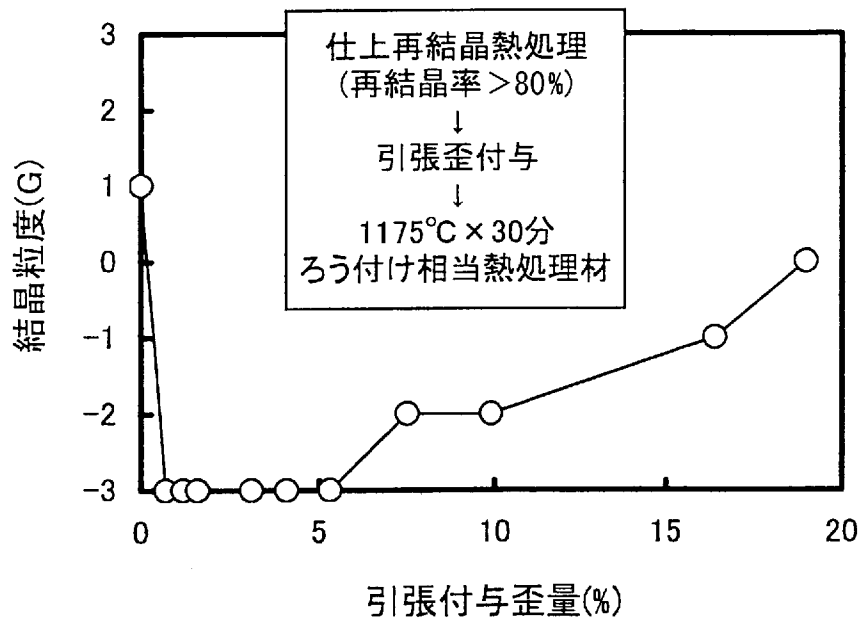
[図1]



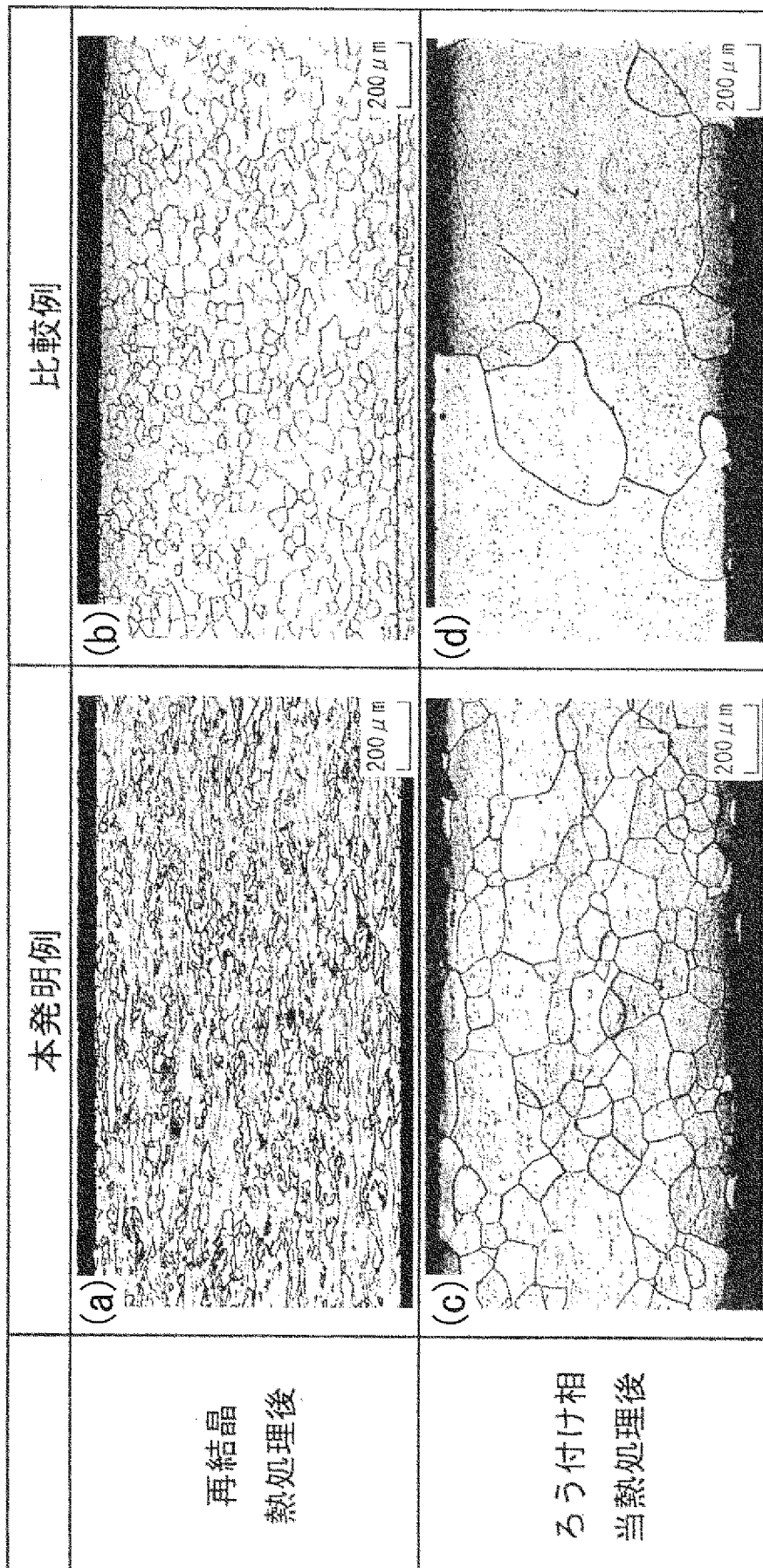
[図2]



[図3]



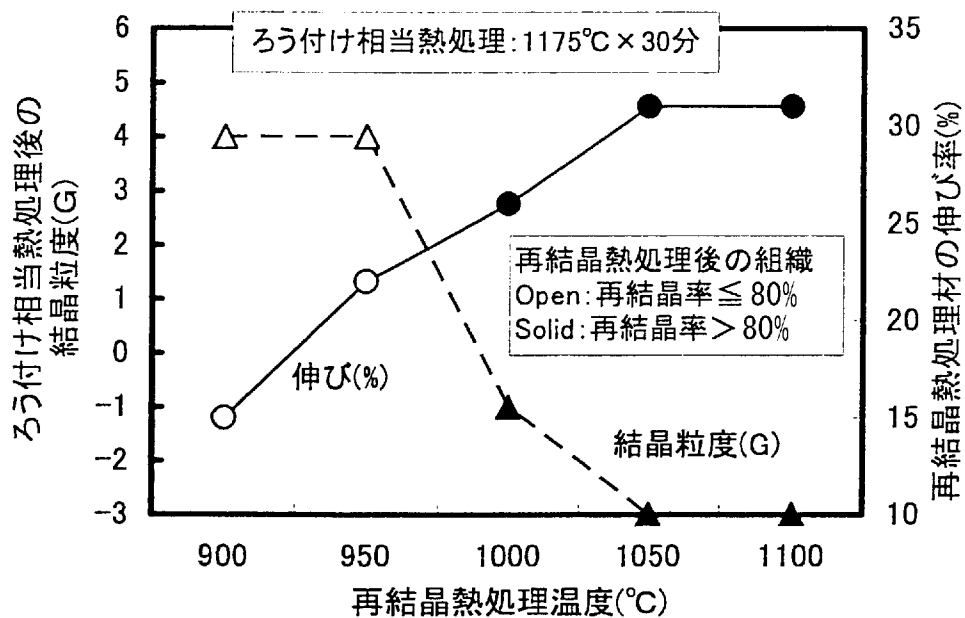
[図4]



供試鋼：18Cr-1Mn-2Mo-0.65Nb-0.1Cu 鋼

履歴：再結晶熱処理 → 引張歪付与 → ろう付け相当熱処理

[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, B23K35/30(2006.01)i, C22C38/38(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, F28F9/18(2006.01)i, F28F21/08(2006.01)i, C22C19/03(2006.01)n

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)

C22C38/00-38/60, B23K35/30, F28F9/18, F28F21/08, C22C19/03

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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2007-191739 A (JFE Steel Corp.), 02 August 2007 (02.08.2007), (Family: none) | 1-8 |
| A | JP 2009-7601 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), (Family: none) | 1-8 |
| A | JP 2009-68102 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), & CN 101395293 A & KR 10-2008-0102380 A & US 2009/0053551 A1 & WO 2008/062650 A1 | 1-8 |
| P, A | JP 2009-174040 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), (Family: none) | 1-8 |

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 application or patent 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
03 September, 2010 (03.09.10)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2010 (14.09.10)

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. C22C38/00(2006.01)i, B23K35/30(2006.01)i, C22C38/38(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, F28F9/18(2006.01)i, F28F21/08(2006.01)i, C22C19/03(2006.01)n

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. C22C38/00-38/60, B23K35/30, F28F9/18, F28F21/08, C22C19/03

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 | 1971-2010年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2010年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2010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 |
|-----------------|---|----------------|
| A | J P 2 0 0 7 - 1 9 1 7 3 9 A (J F E スチール株式会社) 2 0 0 7 . 0 8 . 0 2 (ファミリーなし) | 1 - 8 |
| A | J P 2 0 0 9 - 7 6 0 1 A (日新製鋼株式会社) 2 0 0 9 . 0 1 . 1 5 (ファミリーなし) | 1 - 8 |

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」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
 「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

03.09.2010

国際調査報告の発送日

14.09.2010

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)

佐藤 陽一

4K

9731

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 2009-68102 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2009. 04. 02 &CN 101395293 A &KR 10-2008-0102380 A &US 2009/0053551 A1 &WO 2008/062650 A1 | 1-8 |
| P, A | JP 2009-174040 A (日新製鋼株式会社) 2009. 08. 06 (ファミリーなし) | 1-8 |