

(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
2011年9月15日(15.09.2011)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2011/111871 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) *C22C 38/32* (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/056480

(22) 国際出願日: 2011年3月11日(11.03.2011)

(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 2010-054796 2010年3月11日(11.03.2010) JP
特願 2010-265015 2010年11月29日(29.11.2010) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日鐵住金ステンレス株式会社(Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; よび

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 神野 憲博 (KANNO, Norihiro) [JP/JP]; 〒1000004 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 Tokyo (JP). 井上 宜治(INOUE, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒1000004 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 Tokyo (JP). 濱田 純一(HAMADA, Junichi) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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.

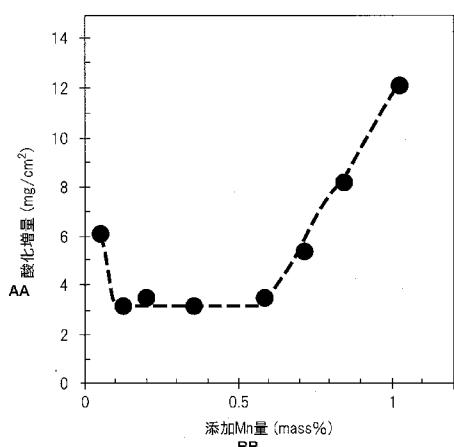
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: HIGHLY OXIDATION-RESISTANT FERRITE STAINLESS STEEL PLATE, HIGHLY HEAT-RESISTANT FERRITE STAINLESS STEEL PLATE, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板並びに耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板及びその製造方法

図1



AA - Oxidation mass increase
BB - Amount of manganese added

(57) Abstract: Even at high temperatures around 1000°C, the disclosed ferrite stainless steel plate exhibits high oxidation resistance and excellent resistance to scale peeling. Said ferrite stainless steel plate contains at most 0.020% carbon, at most 0.020% nitrogen, greater than 0.10% and up to 0.35% silicon, between 0.10% and 0.60% manganese, between 16.5% and 20.0% chromium, between 0.30% and 0.80% niobium, greater than 2.50% and up to 3.50% molybdenum, and between 1.00% and 2.50% copper. The disclosed ferrite stainless steel plate exhibits a scale peeling amount of no more than 1.0 mg/cm², and after 200 hours at 1000°C in an atmospheric continuous oxidation test, exhibits an oxidation mass increase of no more than 4.0 mg/cm².

(57) 要約: 1000°C付近の高温でも高い耐酸化性及び耐スケール剥離性を有するフェライト系ステンレス鋼板であって、C: 0.020%以下、N: 0.020%以下、Si: 0.10超~0.35%、Mn: 0.10~0.60%、Cr: 16.5~20.0%、Nb: 0.30~0.80%、Mo: 2.50超~3.50%、Cu: 1.00~2.50%を含有し、1000°Cで200時間の大気中連続酸化試験後の酸化増量が4.0 mg/cm²以下であり、スケール剥離量が1.0 mg/cm²以下であることを特徴とする。

WO 2011/111871 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, 添付公開書類:

NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明細書

発明の名称

耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板並びに耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板及びその製造方法

技術分野

本発明は、特に耐酸化性が必要な排気系部材などの使用に好適な、耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板、及び、特に熱疲労特性が必要な排気系部材などの使用に好適な、耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板に関する。

背景技術

自動車のエキゾーストマニホールドなどの排気系部材は、エンジンから排出される高温の排気ガスを通すので、排気系部材を構成する材料には、高温強度、耐酸化性、熱疲労特性など多様な特性が要求され、耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼が用いられる。

排ガス温度は、車種によって異なるが、800～900°C程度が多く、エンジンから排出される高温の排気ガスを通すエキゾーストマニホールドの温度は、750～850°Cになる。

近年の環境問題の高まりから、さらなる排ガス規制の強化、燃費向上が進められている。その結果、排ガス温度は、1000°C付近まで高温化すると考えられる。

近年使用されているフェライト系ステンレス鋼には、SUS429（Nb-Si添加鋼）、SUS444（Nb-Mo添加鋼）がある。これらは、Nb添加を基本とし、さらに、Si、Moの添加によって、高温強度、及び耐酸化性を向上させたものである。

ステンレス鋼の中でも、オーステナイト系ステンレス鋼は、耐熱性や加工性に優れる。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ので、排気マニホールドのように加熱・冷却を繰り返し受ける部材に適用した場合、熱疲労破壊が生じやすい。

一方、フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼に比べて熱膨張係数が小さいので、熱疲労特性や耐スケール剥離性に優れる。また、Niを含有しないので、オーステナイト系ステンレス鋼に比べて材料コストが安く、汎用的に使用される。

フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼に比べて、高温強度が低いので、高温強度を向上させる技術が開発されてきた。

高温強度を向上させたフェライト系ステンレス鋼には、例えば、SUS430J1(Nb添加鋼)がある。これは、Nb添加による固溶強化、又は析出強化によって高温強度を高くしたものである。

Nb添加鋼には、製品板の硬質化、伸びの低下、及び、深絞り性の指標となるr値が低いという問題がある。

製品板の硬質化は、固溶Nbや析出Nbの存在により、常温で硬質化が生じる現象である。

伸びが低下したり、r値が低くなったりすると、再結晶集合組織の発達が抑制されるので、排気部品を成形する際のプレス性、形状自由度が低くなる。

また、Nbは原料コストが高く、多量に添加すると、製造コストが上昇する。

また、SUS444に添加されるMoも合金コストが高く、部品コストが著しく上昇する。

NbやMo以外の添加元素によって優れた高温特性が得られれば、NbやMoの添加量を抑えることができ、低成本で加工性に優

れた耐熱フェライト系ステンレス鋼板を提供することが可能になる。そこで、NbやMoの添加量を抑えた耐熱フェライト系ステンレス鋼板の開発が要望されている。

排ガス温度の高温化に対応するために、様々な排気系部材の材料が開発されている。

特許文献1～4には、Cu-Mo-Nb-Mn-Si複合添加の技術が開示されている。

特許文献1には、ステンレス鋼の高温強度の向上、及び韌性の向上のためにCu及びMoを添加すること、及び、耐スケール剥離性の向上のためにMnを添加することが開示されている。特許文献1では、0.6%以上のMn添加でスケール剥離量が減少することが示されている。しかしながら、1000°C×100時間を超えた場合の耐スケール剥離性は検討されていない。

特許文献2には、Cu添加鋼の耐酸化性を向上するために、各添加元素を相互に調整して、鋼板表層のγ相の生成を抑制する技術が開示されており、950°Cまでの連続酸化試験結果が示されている。

特許文献3には、高Cr含有鋼のSi及びMnの含有量を最適化することによって、繰り返し酸化特性を飛躍的に向上させる方法が開示されている。しかしながら、長時間の耐酸化性の検討は行われていない。

特許文献4には、低Cr含有鋼のMo及びW量を調整することで高温強度及び耐酸化性を向上させる技術が開示されている。

本発明者らは、特許文献5で、Nb-Mo-Cu-Ti-Bの複合添加により、Laves相及びε-Cu相を微細分散させ、850°Cで優れた高温強度を得る技術を開示した。特許文献5には、0

・ 6 %超のMn添加が、スケール密着性の向上や異常酸化の抑制に寄与することも開示されている。特許文献5に記載の技術は、耐酸化性及び耐スケール剥離性をSUS444と同等とする技術であり、850°Cと950°Cの酸化試験結果が示されている。

また、SUS444は2%程度のMoを添加するので、高強度であるが、850°C超の高温化には対応できない。そこで、SUS444以上の耐熱性を有するフェライト系ステンレス鋼が要望されている。

このような要望に対しても、様々な排気系部材の材料が開発されている。

特許文献6には、熱疲労特性向上のために、長径0.5μm以上のCu相が10個／25μm²以下、かつ長径0.5μm以上のNb化合物相が10個／25μm²以下に制御する方法が検討されている。

特許文献7、8には、析出物量を規定することでNb、Moの固溶強化の他に、Cuの固溶強化、Cuの析出物(ε-Cu相)による析出強化により、SUS444以上の高温強度にする方法が開示されている。

特許文献9、10には、Nb、Mo、Cu添加以外に、Wを添加する技術が開示されている。

特許文献9では、析出物としてLaves相やε-Cu相と高温強度との関係が開示されている。

特許文献10では、さらに加工性の向上のために、Bが添加されている。

本発明者らは、特許文献11で、Nb-Mo-Cu-Ti-Bの複合添加により、Laves相及びε-Cu相を微細分散させ、8

50°Cで優れた高温強度を得る技術を開示した。

先行技術文献

特許文献

- 特許文献 1 特許第 2696584 号公報
特許文献 2 特開 2009-235555 号公報
特許文献 3 特開 2010-156039 号公報
特許文献 4 特開 2009-1834 号公報
特許文献 5 特開 2009-215648 号公報
特許文献 6 特開 2008-189974 号公報
特許文献 7 特開 2009-120893 号公報
特許文献 8 特開 2009-120894 号公報
特許文献 9 特開 2009-197307 号公報
特許文献 10 特開 2009-197306 号公報
特許文献 11 特開 2009-215648 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

排ガス温度が850°Cを超え、特に、最高温度が1000°C程度になる環境下では、既存鋼種の高耐熱鋼であるSUS444でも対応できない。そのため、SUS444以上の高温強度及び耐酸化性を有するフェライト系ステンレス鋼が要望されている。

耐酸化性は、大気中連続酸化試験の酸化增量及びスケール剥離量がともに少ない場合に、優れていると評価される。自動車排気系部材は、高温で長期間使用されるので、1000°Cで200時間保持した場合に優れた耐酸化性を示すことが必要となる。

本発明は、排気ガスの最高温度が1000°C程度になる環境下で

、従来よりも高い耐酸化性を有するフェライト系ステンレス鋼の提供を課題とする。

さらに、本発明者らは、Laves相の他にNb炭窒化物の析出物形態に着目して、銳意検討した。その結果、以下の新知見を得るに至った。

Laves相は、一般的にFe₂(Nb, Mo)として析出し、固溶Nb, Mo量の低減をもたらす。

本発明者らは、粗大なNb炭窒化物が存在する場合に、Nb炭窒化物を起点としてLaves相が多数析出することを知見した。粗大なNb炭窒化物がNb及びMoの固溶量を減少させるだけではなく、Nb炭窒化物を起点とした粗大なLaves相となり、析出強化にも寄与しないことが原因であることを突き止めるに至った。

本発明は、このような知見に鑑みてなされたものであって、Nb炭窒化物の析出物形態を制御することにより、850℃超の耐熱性を有する耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

前記の課題を解決するために、本発明者らは、銳意検討した。

その結果、Cu-Mo-Nb-Mn-Si添加鋼において、Cr量が16.5~20%の場合に、Mnの添加量を低く抑え、一定の成分範囲に制御すると、1000℃長時間使用時の酸化增量及びスケール剥離量が少なく、酸化膜の長期安定性に優れることを見出した。

図1及び図2に、16.6~17.0%Cr-0.006~0.009%C-0.15~0.25%Si-0.10~1.13%M

n - 2. 5 2 ~ 2. 6 0 % M o - 1. 3 5 ~ 1. 4 6 % C u - 0. 4 5 ~ 0. 4 8 % N b - 0. 0 1 0 ~ 0. 0 1 3 % N 鋼を用いて、1 0 0 0 °Cで2 0 0 時間の大気中連続酸化試験を行ったときの、酸化增量及びスケール剥離量を示す。

図1及び図2から、Mnの添加量が0.60%を超えると、酸化增量及びスケール剥離量が急激に増えることが分かる。

Mn及びSiの添加量を抑えた方が酸化膜の長期安定性に優れる理由は明確ではない。酸化膜として生成される $(Mn, Cr)_3O_4$ 及び SiO_2 が長時間高温にさらされることにより、酸化膜の厚みが厚くなり、冷却される際の酸化膜と母相の熱応力の差が、酸化膜の厚みが薄い場合よりも大きくなるので、スケールが剥離しやすくなると推察される。

本発明においては、さらに、以下に説明する手段により、耐熱性に優れたステンレス鋼板を得ることもできる。

エキゾーストマニホールドの使用温度域である750~950°Cの温度域では、析出物が多量に析出、成長する。本発明者らは、Nb、Mo系析出物であるLaves相及びNbを主相とした炭窒化物を、従来技術よりも精密に制御することにより、固溶及び析出強化の効果を最大限に活用することを狙いとして、鋭意検討した。

その結果、Nb-Mo-Cu-Ti-Bの複合添加鋼において、Nbを主相とした炭窒化物の微細析出が、Nb及びMoの固溶強化能の維持に有効であることを見出した。

ここで、Nbを主相とした炭窒化物とは、Nbを主相とした(Nb, X)(C, N)のことであり、以下「Nb炭窒化物」という。Xには他の金属元素(Tiなど)が入る。

Nbを主相としたとは、Nbの質量が、Nb及びXの質量の合計

に対して 50% 超であるという意味である。Nb が 50% 超であるか否かは、具体的には、TEM 付属の EDS 装置（エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置）で確認することができる。

また、本発明の成分組成では、Nb を主相とした炭窒化物の他に、Fe (Nb, Mo) の Laves 相が析出する。Laves 相には Fe 及び Mo が成分として含まれ、Nb を主相とした炭窒化物には Fe 及び Mo がほとんど含まれない。よって、EDS 装置で Fe 及び Mo を定量化し、それぞれが 5 質量 % 未満である場合は、Laves 相ではなく、Nb を主相とした炭化物であると判断できる。

図 3 は、16.7% Cr - 0.007% C - 0.38% Si - 0.70% Mn - 1.7% Mo - 1.3% Cu - 0.64% Nb - 0.15% Ti - 0.010% N - 0.0003% B 鋼を用いて、950°C で 5 分間時効熱処理した場合の、Nb 炭窒化物の粒子径と Nb 炭窒化物上に析出した Laves 相の割合を示す図である。

粒子径が大きくなると、Nb 炭窒化物上に析出する Laves 相の割合が大きくなり、粒子径が 0.2 μm を越えると急激に大きくなることが分かる。

図 4 は、19.2% Cr - 0.004% C - 0.15% Si - 0.33% Mn - 2.1% Mo - 1.2% Cu - 0.40% Nb - 0.11% Ti - 0.012% N - 0.0026% B 鋼の最終焼鈍温度である 1050°C から 750°C までの平均冷却速度と、Nb 炭窒化物のうち、粒子径が 0.2 μm 以下の Nb 炭窒化物の存在割合（個数比）との関係を示す図である。

冷却速度が 7 °C / sec 以上になると、粒子径が 0.2 μm 以下の Nb 炭窒化物が、個数比率で 95% 以上になることが分かる。

図 5 は、19.2% Cr - 0.004% C - 0.15% Si - 0.33% Mn - 2.1% Mo - 1.2% Cu - 0.40% Nb - 0

・ 11% Ti - 0.012% N - 0.0026% B 鋼の 0.2 μm 以下の Nb 炭窒化物の存在割合と、最高温度が 950°C の熱疲労寿命（拘束率 20%）との関係を示す図である。

粒子径が 0.2 μm 以下の Nb 炭窒化物が個数比率で 95% になると、熱疲労寿命が顕著に向上去ることが分かる。

ある大きさ以上の Nb 炭窒化物を起点として、Laves 相が多数析出する機構は、明確ではない。Nb 炭窒化物が粗大化すると、界面が非整合化し、界面エネルギーが増加することにより Laves 相の核生成サイトになりやすくなることが原因であると推察される。

また、Nb - Mo - Cu - Ti - B 複合添加鋼においては、ステンレス鋼の製造工程で、最終焼鈍温度を 1000 ~ 1200°C とし、最終焼鈍温度から 750°Cまでの冷却速度を 7°C / sec 以上に制御することにより、0.2 μm 超の Nb 炭窒化物の析出、及び Nb 炭化物の粗大化を抑制できることを見出した。

これらの結果から、最終焼鈍時の冷却速度を制御し、Nb 炭窒化物の粒子径が 0.2 μm 以下の組織とすることによって、Nb 及び Mo の固溶強化能を維持することができることが分かった。

さらに、Laves 相及び ε - Cu 相の析出に対しては、B による微細析出の効果が、850°C 超でも得られることを見出した。

以上のとおり、本発明の耐熱性に優れたステンレス鋼板は、Nb 炭窒化物を微細析出させる効果において、従来とは異なる作用効果を見出したことに基づきなされたものであって、熱疲労寿命を向上することを可能とするものである。

本発明は、上記の知見に基づきなされたものであって、その要旨は以下のとおりである。

ここで、下限の規定が無いものについては、不可避的不純物レベルまで含むことを示す。

(1) 質量%で、

C : 0.02%以下、

N : 0.02%以下、

Si : 0.10超～0.35%、

Mn : 0.10～0.60%、

Cr : 16.5～20.0%、

Nb : 0.30～0.80%、

Mo : 2.50超～3.50%、及び、

Cu : 1.00～2.50%

を含有し、残部がFe及び不可避的不純物からなり、

1000°Cで200時間の大気中連続酸化試験後の酸化增量が4.0mg/cm²以下であり、

スケール剥離量が1.0mg/cm²以下である

ことを特徴とする耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

(2) さらに、質量%で、W : 2.0%以下、及び、Ti : 0.20%以下の1種以上を含有することを特徴とする前記(1)の耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

(3) 質量%で、B : 0.0030%以下、及び、Mg : 0.0100%以下の1種以上を含有することを特徴とする前記(1)又は(2)の耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

(4) 質量%で、Al : 1.0%以下、Ni : 1.0%以下、Sn : 1.00%以下、及び、V : 0.50%以下の1種以上を含有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかの耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

(5) 質量%で、Zr : 1.0%以下、Hf : 1.0%以下、及

び、Ta：3.0%以下の1種以上を含有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかの耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

(6) 質量%で、

C：0.015%以下、

N：0.020%以下、

Si：0.10超～0.40%、

Mn：0.10～1.00%、

Cr：16.5～25.0%、

Nb：0.30～0.80%、

Mo：1.00～4.00%、

Ti：0.05～0.50%、

B：0.0003～0.0030%、及び、

Cu：1.0～2.5%

を含有し、残部がFe及び不可避的不純物からなり、

鋼中に存在するNbと他の金属元素を含む炭窒化物であって、Nbの質量が、Nbと該他の金属元素の質量の合計の50%を超える炭窒化物のうち、粒子径が0.2μm以下の炭窒化物が個数比率で95%以上である組織を有することを特徴とする耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

(7) さらに、質量%で、W：3.00%以下を含有することと特徴とする前記(6)の耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

(8) さらに、質量%で、

Al：3.00%以下、

Sn：1.00%以下、及び、

V：0.10～1.00%

の 1 種以上を含有することを特徴とする前記（6）又は（7）に記載の耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

（9）さらに、質量%で、

Zr : 1.00%以下、

Hf : 1.00%以下、

Ta : 3.00%以下、及び、

Mg : 0.0100%以下

の 1 種以上を含有することを特徴とする前記（6）～（8）のいずれかの耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

（10）前記（6）～（9）のいずれかの耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板の製造方法であって、

前記（6）～（9）のいずれかの成分組成を有するスラブに熱間圧延を施し、次いで、

冷間圧延を施し、その後、

1000～1200°Cで最終焼鈍を施し、続いて、

最終焼鈍の温度から750°Cまで、7°C/sec以上の冷却速度で冷却する

ことを特徴とする耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板の製造方法。

発明の効果

本発明によれば、SUS444以上の高温特性を有し、1000°Cにおける耐酸化性がSUS444と同等以上のフェライト系ステンレス鋼を提供できる。特に、自動車などの排気系部材に適用することにより、1000°C付近までの高温化に対応することが可能となる。

また、本発明によれば、SUS444以上の高温特性を有し、950°Cにおける熱疲労特性がSUS444と同等以上のフェライト系ステンレス鋼を提供でき、特に自動車などの排気系部材に適用することにより、排ガス温度が950°C程度の高温となっても、対応が可能となる。

図面の簡単な説明

図1は、16.6～17.0%Cr-0.006～0.009%C-0.15～0.25%Si-0.10～1.13%Mn-2.52～2.60%Mo-1.35～1.46%Cu-0.45～0.48%Nb-0.010～0.013%N鋼の、添加Mn量と酸化增量との関係を示すグラフである。

図2は、16.6～17.0%Cr-0.006～0.009%C-0.15～0.25%Si-0.10～1.13%Mn-2.52～2.60%Mo-1.35～1.46%Cu-0.45～0.48%Nb-0.010～0.013%N鋼の、添加Mn量とスケール剥離量との関係を示すグラフである。

図3は、16.7%Cr-0.007%C-0.38%Si-0.70%Mn-1.7%Mo-1.3%Cu-0.64%Nb-0.15%Ti-0.010%N-0.0003%B鋼の950°C×5min時効材のNb炭窒化物の粒子径と、Nb炭窒化物上に析出したLaves相の割合との関係を示す図である。

図4は、19.2%Cr-0.004%C-0.15%Si-0.33%Mn-2.1%Mo-1.2%Cu-0.40%Nb-0.11%Ti-0.012%N-0.0026%B鋼における1050～750°Cまでの平均冷却速度と、0.2μm以下のNb炭窒化物の存在割合との関係を示す図である。

図5は、19.2%Cr-0.004%C-0.15%Si-0.33%Mn-2.1%Mo-1.2%Cu-0.40%Nb-0.11%Ti-0.012%N-0.0026%B鋼の0.2μm以下のNb炭窒化物の存在割合と、最高温度が950℃の熱疲労寿命（拘束率20%）との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

以下、本発明について詳細に説明する。

まず、本発明の成分組成の限定理由について説明する。以下、「%」は、「質量%」を意味するものとする。

Cは、成形性と耐食性を劣化させ、Nb炭窒化物の析出を促進させて高温強度の低下させる。Cの含有量は少ないほど良いので、0.02%以下とする。過度の低減は精錬コストの増加に繋がるので、好ましいCの含有量は、0.003～0.015%である。

Nは、Cと同様、成形性と耐食性を劣化させ、Nb炭窒化物の析出を促進させて高温強度を低下させる。Nの含有量は少ないほど良いので、0.02%以下とする。過度の低減は精錬コストの増加に繋がるので、好ましいNの含有量は、0.005～0.02%である。

Siは、耐酸化性を改善するために、非常に重要な元素である。また、脱酸剤としても有用である。Siの含有量が0.10%以下になると、異常酸化が起こりやすくなる。Siの含有量が0.35%を超えると、スケール剥離が起こりやすくなる。よって、Siの含有量は、0.10超～0.35%とする。

Siは、高温で、Laves相と呼ばれるFeとNb、Moを主体とする金属間化合物の析出を促進させ、固溶Nb、Mo量を低下させ、高温強度を低下させるので、Siの含有量は少ない方がより

好みしい。好みしいS iの含有量は、0.10超～0.25%である。

Mnは、長時間使用中にステンレス母相の保護性がある(Mn, Cr)₃O₄を表層部に形成し、スケール密着性を向上させ、異常酸化を抑制する非常に重要な元素である。その効果は、Mnの含有量を0.10%以上とすると得られる。Mn含有量が0.10%未満の場合、長時間使用中にステンレス母相の保護性がないFe₃O₄が表層部に形成し、異常酸化が生じやすくなる。一方、Mn含有量が0.60%超では、(Mn, Cr)₃O₄の酸化膜層が厚くなり、スケール剥離が起きやすくなるので、上限を0.60%とした。

Mnは、MnSを形成して耐食性を低下させたり、常温の均一伸びを低下させたりすることを考慮すると、Mn含有量は、0.10～0.40%が好みしい。

Crは、耐酸化性を確保するために必須の元素である。Crの含有量が16.5%以上であれば、1000°Cで十分な耐酸化性を有する。Crの含有量が、20.0%を超えると加工性が低下したり、韌性が劣化したりする。よって、Cr含有量は、16.5～20.0%とする。高温延性、製造コストを考慮すると、16.8～19.0%が好みしい。

Nbは、固溶強化及びLaves相の微細析出による析出強化によって、高温強度を向上するために必要な元素である。また、CやNを炭窒化物として固定し、製品板の耐食性を向上させたり、r値に影響する再結晶集合組織を発達させたりする役割もある。

本発明のNb-Mo-Cu添加鋼では、Nbの含有量が0.30%以上であれば、固溶Nb増及び析出強化の効果が得られる。Nbの含有量が0.80%を超えると、Laves相の粗大化が促進し

て、高温強度が低下し、かつコスト増になる。よって、Nb含有量は、0.30～0.80%とする。製造性及びコストを考慮すると、0.40～0.70%が好ましい。

Moは、耐食性を向上させ、さらに、高温酸化を抑制、Laves相の微細析出による析出強化及び固溶強化によって、高温強度を向上させるのに有効である。Moの含有量が3.50%を超えると、Laves相の粗大析出が促進して、析出強化能が低下し、また、加工性が劣化する。

Nb-Mo-Cu添加鋼では、Moの含有量が2.50%を超えると、1000°Cの高温酸化の抑制、固溶Mo増及び析出強化が得られる。よって、Mo含有量は、2.50%超～3.50%とする。製造性及びコストを考慮すると、2.60～3.20%が好ましい。

Cuは、高温強度向上に有効な元素である。これは、 ε -Cuが析出することによる析出硬化作用であり、この効果を得るためにCuの含有量を1.00%以上とする必要がある。Cuの含有量が2.50%を超えると、均一伸びが低下したり、常温耐力が高くなりすぎることによりプレス成型性に支障が生じたりする。さらに、高温域でオーステナイト相が形成されて、表面に異常酸化が生じる。よって、Cu含有量は、1.00～2.50%とする。製造性やスケール密着性を考慮すると、1.20～1.80%が好ましい。

フェライト系ステンレス鋼板は、1000°C×200時間の大気中連續酸化試験における酸化增量が4.0mg/cm²を超えると、酸化膜が厚くなりすぎて、スケール剥離が促進する。スケール剥離量が1.0mg/cm²を超えると、自動車の排気系材料に用いると、肉厚減が顕著となる。したがって、1000°C×200時間

の大気中連続酸化試験の酸化增量及びスケール剥離量を、それぞれ、4.0 mg/cm²以下及び1.0 mg/cm²以下とする必要がある。

高温強度等の諸特性をさらに向上させるため、必要に応じて、以下の元素を添加することができる。

Wは、Moと同様な効果を有し、高温強度を向上させる元素である。Wの含有量が2.0%を越えると、Laves相中に固溶して、析出物を粗大化させ、さらに、製造性及び加工性が劣化する。よって、Wの含有量は、2.0%以下とする。コストや耐酸化性等を考慮すると、0.10~1.50%が好ましい。

Tiは、Nb-Mo鋼において、適量添加することによりNb、Moの冷延焼鈍板時の固溶量増加、高温強度の向上、及び高温延性的向上に寄与する。Tiの含有量が0.20%を超えると、固溶Ti量が増加して均一伸びが低下し、さらに、粗大なTi系析出物が形成し、加工時の割れの起点になり、加工性が劣化する。よって、Tiの含有量は0.20%以下とする。表面疵の発生や韌性を考慮すると、0.05~0.15%が好ましい。

Bは、製品のプレス加工時の2次加工性を向上させる元素である。Bの含有量が0.0030%を超えると、硬質化が生じたり、粒界腐食性が劣化したりする。よって、Bの含有量は0.0030%以下とする。成型性や製造コストを考慮すると、0.0003~0.0020%が好ましい。

Mgは、2次加工性を改善させる元素である。Mgの含有量が0.0100%を超えると加工性が著しく劣化する。よって、Mgの含有量は、0.0100%以下とする。コストや表面品位を考慮すると、0.0002~0.0010%が好ましい。

Alは、脱酸元素として添加され、さらに、耐酸化性を向上させ

る。また、固溶強化元素として、強度向上に有用である。その効果を安定して得るためにには、A1の含有量を0.10%とするのが好ましい。A1の含有量が1.0%を超えると、硬質化して均一伸びが著しく低下し、さらに、韌性が著しく低下する。よって、A1の含有量は、1.0%以下とする。表面疵の発生や溶接性、製造性を考慮すると、0.10～0.30%が好ましい。

脱酸の目的でA1を添加すると、鋼中に、0.10%未満のA1が、不可避的不純物として残存する。

Niは、耐食性を向上させる元素である。この効果を安定して得るためにには、Niの含有量を、0.1%以上とするのが好ましい。Niの含有量が1.0%を超えると、高温域でオーステナイト相が形成されて、表面に異常酸化及びスケール剥離が生じる。よって、Niの含有量は1.0%以下とする。製造コストを考慮すると、0.1～0.6%が好ましい。

Snは、原子半径が大きいので、固溶強化により高温強度を向上させる。また、添加しても常温の機械的特性を大きく劣化させない。Snの含有量が1.00%を超えると、製造性及び加工性が著しく劣化する。よって、Snの含有量は、1.00%以下とする。耐酸化性等を考慮すると、0.05～0.30%が好ましい。

Vは、Nbとともに微細な炭窒化物を形成し、析出強化により高温強度を向上させる。Vの含有量が0.50%を超えると、Nb及びV炭窒化物が粗大化して、高温強度が低下し、加工性が低下する。よって、Vの含有量は、0.50%以下とする。製造コストや製造性を考慮すると、0.05～0.20%が好ましい。

Zrは、耐酸化性を改善する元素である。Zrの含有量が1.0%を超えると、粗大なLaves相が析出し、製造性及び加工性が著しく劣化する。よって、Zrの含有量は、1.0%以下とする。

コストや表面品位を考慮すると、0.05～0.50%が好ましい。

Hfは、Zrと同様、耐酸化性を改善する元素である。Hfの含有量が1.0%を超えると、粗大なLaves相が析出し、製造性及び加工性が著しく劣化する。よって、Hfの含有量は1.0%以下とする。コストや表面品位を考慮すると、0.05～0.50%が好ましい。

Taは、Zr及びHfと同様、耐酸化性を改善する元素である。Taの含有量が3.0%を超えると、粗大なLaves相が析出し、製造性及び加工性が著しく劣化する。よって、Taの含有量は3.0%以下とする。コストや表面品位を考慮すると、0.05～1.00%が好ましい。

次に、本発明のフェライト系ステンレス鋼板の製造方法について説明する。

本発明のフェライト系ステンレス鋼板は、一般的なフェライト系ステンレス鋼の製造方法で製造することができる。

すなわち、本発明の成分組成を有するフェライト系ステンレス鋼を溶解してスラブを製造し、1000～1200℃に加熱後、1100～700℃の範囲で熱延し、4～6mmの熱延板を製造する。

その後、800～1100℃で焼鈍の後に酸洗を行い、その焼鈍酸洗板を冷延し、1.0～2.5mmの冷延板を作製した後に、900～1100℃で仕上焼鈍後、酸洗を行う。

この製造工程によって、本発明のフェライト系ステンレス鋼板を製造することが可能である。

ただし、仕上焼鈍後の冷却速度は、冷却速度が遅いと、Laves相などの析出物が多く析出するので、高温強度が低下し、常温延性等の加工性が劣化する可能性がある。そのため、最終焼鈍温度か

ら 600°Cまでの平均冷却速度が、5°C／sec以上に制御することが好ましい。

また、熱延板の熱延条件、熱延板厚、熱延板焼鈍の有無、冷延条件、熱延板、及び冷延板の焼鈍温度、雰囲気などは、適宜選択すればよい。また、冷延・焼鈍を複数回繰り返したり、冷延、焼鈍後に調質圧延を施したり、テンションレベラーにより鋼板の形状を矯正したりしても構わない。製品板厚も、要求される部材の厚みに応じて選択すればよい。

次に、本発明の耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板について説明する。

まず、成分組成について説明する。

Cは、成形性と耐食性を劣化させ、Nb炭窒化物の析出を促進させて高温強度の低下をもたらすので、その含有量は少ないほど良い。よって、Cの含有量は、0.015%以下とする。Cの含有量を過度に低減すると、精錬コストが増加するので、0.003～0.015%が好ましい。

Nは、Cと同様、成形性と耐食性を劣化させ、Nb炭窒化物の析出を促進させて高温強度の低下をもたらすので、その含有量は少ないほど良い。よって、Nの含有量は、0.020%以下とする。Nの含有量を過度に低減すると、精錬コストが増加するので、0.005～0.020%が好ましい。

Siは、脱酸剤としても有用な元素であり、さらに、耐酸化性を改善するために非常に重要な元素である。しかし、Siは、高温でLaves相と呼ばれるFeとNb, Moを主体とする金属間化合物の析出を促進するので、含有量が多くなると高温強度が低下する。また、Si添加量が0.10%以下の場合、異常酸化が起こりや

すい傾向となり、耐酸化性が低下する。さらに、Siの含有量が0.40%を超えると、スケール剥離が起こりやすくなる。

これらの観点から、Siの含有量は、0.10超～0.40%とする。ただし、表面疵の発生等耐酸化性を劣化させる要因を想定すると、耐酸化性に余裕があることが好ましく、0.10超～0.30%が好ましい。

Mnは、脱酸剤として添加される元素であり、さらに、長時間使用中にMn系酸化物を表層部に形成し、スケール密着性や異常酸化抑制に寄与する。この効果を得るためにMnの含有量は、0.10%以上とする必要がある。Mnの含有量が1.00%を超えると、常温の均一伸びを低下させ、さらに、MnSを形成して耐食性や耐酸化性を低下させる。

よって、Mnの含有量は、0.10～1.00%とする。高温延性やスケール密着性を考慮すると、0.10～0.70%が好ましい。

Crは、耐酸化性を確保するために必須の元素である。Crの含有量が16.5%未満では、その効果は得られず、25.0%を超えると加工性が低下したり、韌性が劣化する。よって、Cの含有量は、16.5～25.0%とする。高温延性、製造コストを考慮すると、17.0～19.0%が好ましい。

Nbは、固溶強化及びLaves相の微細析出による析出強化によって、高温強度を向上するために必要な元素である。この効果は、Nb炭窒化物が微細化することによって、顕著に得られる。また、CやNを炭窒化物として固定し、製品板の耐食性や、r値に影響する再結晶集合組織の発達に寄与する役割もある。

本発明のNb-Mo-Ti-B添加鋼においては、Nbの含有量を0.30%以上とすれば、B添加による固溶Nb増及び析出強化

の効果が得られる。Nbの含有量が0.80%を超えると、Laves相の粗大化を促進して、高温強度及び熱疲労寿命には寄与せず、かつコスト増になる。よって、Nbの含有量は0.30～0.80%とする。製造性及びコストを考慮すると、0.40～0.70%が好ましい。

Moは、耐食性を向上させ、また、高温酸化を抑制し、さらに、Laves相の微細析出による析出強化及び固溶強化によって高温強度を向上するのに有効である。この効果を得るためにMoの含有量は、1.00%以上とする必要がある。

Moの含有量が4.00%を超えると、Laves相が粗大化して析出強化能が低下し、また、加工性が劣化する。すなわち、高温強度及び熱疲労寿命には寄与せず、かつ、コスト増になる。よって、Moの含有量は、1.00～4.00%とする。製造性及びコストを考慮すると、1.50～3.00%が好ましい。

Tiは、Nb-Mo-Ti-B鋼において、適量添加することにより、Nb、Moの冷延焼鈍板時の固溶量増加、高温強度の向上、及び高温延性の向上をもたらし、さらに、熱疲労特性を向上させる重要な元素である。この効果を得るためにTiの含有量は、0.05%以上とする必要がある。Tiの含有量が0.50%を超えると、固溶Ti量が増加して均一伸びが低下し、また、粗大なTi系析出物を形成し、加工時及び熱疲労試験時の割れの起点になり、加工性及び熱疲労特性を劣化させる。よって、Tiの含有量は0.05～0.50%とする。表面疵の発生や韌性を考慮すると、0.08～0.15%が好ましい。

Bは、Nb-Mo-Ti-B添加で、Nb、Mo系析出物量の低減をもたらし、高温強度及び熱疲労寿命の安定性に寄与する重要な元素である。さらに、製品のプレス加工時の2次加工性を向上させ

る元素でもある。これらの効果を得るために、Bの含有量は、0.0003%以上とする必要がある。Bの含有量が0.0030%を超えると、硬質化、粒界腐食性の劣化、溶接割れを生じ、また、熱疲労特性が劣化する。よって、Bの含有量は、0.0003~0.0030%とする。成型性や製造コストを考慮すると、0.0003~0.0020%が好ましい。

Cuは、高温強度向上に有効な元素である。これは、 ϵ -Cuが析出することによる析出強化作用であり、Cuの含有量を1.0%以上とすると、この作用が著しく発揮する。Cuの含有量が多くなると、均一伸びの低下したり、常温耐力が高くなりすぎることによりプレス成型性が悪化する。また、Cuの含有量が2.5%を超えると、高温域でオーステナイト相が形成されて、表面に異常酸化が生じ、さらに、熱疲労特性が劣化する。よって、Cuの含有量は、1.0~2.5%とし、製造性やスケール密着性を考慮すると、1.2~2.0%が好ましい。

Nb炭窒化物は、粒子径が0.2μm超になると、Nb炭窒化物界面にLaves相が多数析出し、Nb及びMoの固溶強化量の低下、Laves相の析出強化量の低下の原因となる。よって、粒子径が0.2μm以下のNb炭窒化物が個数比率で95%以上ある必要がある。

粒子径が0.2μm以下のNb炭窒化物が個数比率で95%以上であれば、粒内のLaves相は、主にNb炭窒化物以外の場所から析出し、析出強化に寄与する。Nb炭窒化物の粒子径は、TEM付属のEDS装置（エネルギー分散型蛍光X線分析装置）でFe、Nb、Mo、Tiを定量化し、炭窒化物に含有するFe及びMoがそれぞれ5質量%未満である場合はNb炭窒化物であると判断し、画像解析により、300個のNb炭窒化物の面積を求め、求めた面

積から算出される円相当径とする。

高温強度等の諸特性をさらに向上させるために、必要に応じて、選択元素として、W、Al、Sn、V、Zr、Hf、Ta、及び、Mgの1種以上を添加してもよい。

Wは、Moと同様な効果を有し、高温強度を向上させる元素である。この効果を安定して得るためには、Wの含有量を0.10%以上とするのが好ましい。Wの含有量が3.00%を超えると、Laves相中に固溶し、析出物を粗大化させ、製造性及び加工性が劣化する。よって、Wの含有量は、3.00%以下とし、コストや耐酸化性等を考慮すると、1.00～1.80%が好ましい。

Alは、脱酸元素として添加され、また、耐酸化性を向上させる元素である。さらに、固溶強化元素としての強度向上に有用である。これらの効果を安定して得るためには、Alの含有量を0.10%以上とするのが好ましい。Alの含有量が3.00%を超えると、硬質化して均一伸びを著しく低下させ、さらに、韌性が著しく低下する。よって、Alの含有量は、3.00%以下とし、表面疵の発生や溶接性、製造性を考慮すると、0.10～2.00%が好ましい。

なお、脱酸の目的でAlを添加する場合、鋼中に0.10%未満のAlが、不可避的不純物として残存する。

Snは、原子半径が大きく、固溶強化に有効な元素であり、常温の機械的特性を大きく劣化させない。高温強度への寄与を得るためにには、Snの含有量は0.05%以上とするのが好ましい。Snの含有量が1.00%を超えると、製造性及び加工性が著しく劣化する。よって、Snの含有量は、1.00%以下とし、耐酸化性等を考慮すると、0.05～0.50%が好ましい。

Vは、Nbと複合して微細な炭窒化物を形成し、析出強化作用が

生じて高温強度向上に寄与する。この効果を得るためにには、Vの含有量は0.10%以上とする必要がある。Vの含有量が1.00%を超えると、Nb炭窒化物である(Nb, V)(C, N)が粗大化して高温強度が低下し、熱疲労寿命及び加工性が低下する。よって、Vの含有量は、0.10~1.00%とし、製造コストや製造性を考慮すると、0.10~0.50%が好ましい。

Zrは、耐酸化性を改善する元素である。この効果を得るためにには、Zrの含有量は0.05%以上するのが好ましい。Zrの含有量が1.00%を超えると、粗大なLaves相が析出し、製造性及び加工性が著しく劣化する。よって、Zrの含有量は、1.00%以下とし、コストや表面品位を考慮すると、0.05~0.50%が好ましい。

Hfは、Zrと同様、耐酸化性を改善する元素である。この効果を得るためにには、Hfの含有量は0.05%以上するのが好ましい。Hfの含有量が1.00%を超えると、粗大なLaves相が析出し、製造性及び加工性が著しく劣化する。よって、Zrの含有量は、1.00%以下とし、コストや表面品位を考慮すると、0.05~0.50%が好ましい。

Taは、Zr及びHfと同様、耐酸化性を改善する元素である。この効果を得るためにには、Taの含有量は0.05%以上するのが好ましい。Taの含有量が3.00%を超えると、粗大なLaves相が析出し、製造性及び加工性が著しく劣化する。よって、Taの含有量は、3.00%以下とし、コストや表面品位を考慮すると、0.05~1.00%が好ましい。

Mgは、2次加工性を改善させる元素である。この効果を得るためにには、Mgの含有量は0.0003%以上するのが好ましい。Mgの含有量が0.0100%を超えると、加工性が著しく劣化す

る。よって、Mgの含有量は、0.0100%以下とし、コストや表面品位を考慮すると、0.0003~0.0020%が好ましい。

次に、本発明の耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板の製造方法を説明する。

本発明の耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板は、溶解で所定の成分組成を有する鋼塊を作製し、次いで、熱間圧延で熱延板を作製し、その後、酸洗し、続いて、冷間圧延、焼鈍を施す通常の製造方法で製造することができる。

ここで、粒子径が0.2μm以下のNb炭窒化物が、全Nb炭窒化物に対する個数比率で95%以上である組織を得るために、最終焼鈍温度を1000~1200°Cとして、均熱で0~20分間加熱した後に、最終焼鈍温度から750°Cまでの平均冷却速度を、7°C/sec以上に制御する必要がある。

Nb炭窒化物の粒子径は、TEMによる観察写真から、300個の粒内炭窒化物の面積を、画像解析により求め、面積から算出した円相当径とする。

最終焼鈍温度から750°Cまでの平均冷却速度を7°C/sec以上に制御すれば、粒子径が0.2μm以下のNb炭窒化物が、全Nb炭窒化物に対する個数比率で95%以上となる。その結果、Nb及びMoの固溶強化能が維持され、また、Lavesが析出してもLavesの微細析出による析出強化が作用するので、熱疲労寿命が向上する。

冷却速度は大きいほどNb炭窒化物の粒子径は小さくなるが、表面品位、鋼板形状や、製造コストを考慮すると、冷却速度は7~25°C/secが好ましい。

また、最終焼鈍温度は、高いほどNb炭窒化物の固溶を促進する

ので、冷延焼鈍板におけるNb炭窒化物の析出量を低減し、粒子径を小さくすることができる。ただし、焼鈍温度が1200°Cを超えると、結晶粒が粗大化し、韌性が劣化する原因となるので、最終焼鈍温度の上限は、1200°Cとする。表面品位、鋼板形状や、製造コストを考慮すると、最終焼鈍温度は1000～1150°Cが好ましい。

鋼板の製造方法は、冷延板の最終焼鈍温度を1000～1200°Cとし、最終焼鈍温度から750°Cの冷却速度を7°C/sec以上にすること以外は特に規定しない。熱延条件、熱延板厚、熱延板焼鈍の有無、冷延条件、熱延板及び焼鈍温度、雰囲気などは、適宜選択すればよい。また、冷延、焼鈍を複数回繰り返したり、冷延、焼鈍後に調質圧延を施したり、テンションレベラーにより鋼板の形状を矯正しても構わない。製品板厚も、要求される部材の厚みに応じて選択すればよい。

実施例 1

<サンプル作成方法>

表1、表2に示す成分組成の鋼を溶製して、50kgのスラブに鋳造し、スラブを1100～700°Cで熱間圧延して、5mm厚の熱延板とした。その後、熱延板を900～1000°Cで焼鈍した後に酸洗を施し、2mm厚まで冷間圧延し、焼鈍、酸洗を施して製品板とした。表2中の下線は、本発明で規定する範囲外であることを示す。

表1

| No | 成分含有量(質量%) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|--------|--------|----|------|------|----|---|----|------|
| | C | N | Si | Mn | Cr | Nb | Mo | Cu | W | Ti | B | Mg | Al | Ni | Sn | V | Zr | Hf |
| 1 | 0.006 | 0.012 | 0.13 | 0.15 | 16.8 | 0.50 | 2.73 | 1.41 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | 0.005 | 0.010 | 0.11 | 0.22 | 17.7 | 0.45 | 3.01 | 1.52 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | 0.005 | 0.012 | 0.15 | 0.12 | 18.0 | 0.31 | 3.46 | 1.45 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4 | 0.007 | 0.009 | 0.33 | 0.60 | 17.1 | 0.55 | 2.80 | 1.60 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 5 | 0.006 | 0.010 | 0.24 | 0.39 | 20.0 | 0.48 | 2.82 | 1.38 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 6 | 0.005 | 0.010 | 0.16 | 0.10 | 18.6 | 0.78 | 2.54 | 1.49 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 7 | 0.005 | 0.013 | 0.11 | 0.13 | 17.3 | 0.71 | 2.73 | 1.23 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 8 | 0.003 | 0.019 | 0.12 | 0.18 | 17.5 | 0.48 | 3.18 | 1.50 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 9 | 0.010 | 0.011 | 0.11 | 0.46 | 16.9 | 0.41 | 2.62 | 1.75 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 10 | 0.005 | 0.011 | 0.15 | 0.23 | 18.0 | 0.45 | 2.74 | 2.47 | 0.50 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 11 | 0.005 | 0.011 | 0.14 | 0.25 | 18.8 | 0.44 | 2.97 | 1.52 | 0.81 | 0.16 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 12 | 0.005 | 0.012 | 0.13 | 0.12 | 16.5 | 0.52 | 2.90 | 1.52 | - | 0.10 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 13 | 0.008 | 0.009 | 0.24 | 0.41 | 17.0 | 0.56 | 2.52 | 1.43 | 0.94 | - | 0.0005 | - | - | - | - | - | - | - |
| 14 | 0.005 | 0.011 | 0.16 | 0.30 | 17.4 | 0.52 | 2.87 | 1.45 | - | 0.13 | 0.0008 | - | - | - | - | - | - | - |
| 15 | 0.006 | 0.010 | 0.13 | 0.15 | 17.9 | 0.44 | 2.53 | 1.51 | 1.43 | 0.15 | 0.0020 | - | - | - | - | - | - | - |
| 16 | 0.006 | 0.010 | 0.12 | 0.15 | 18.1 | 0.47 | 2.55 | 1.50 | - | - | 0.0006 | - | - | - | - | - | - | - |
| 17 | 0.006 | 0.011 | 0.16 | 0.12 | 17.5 | 0.56 | 2.74 | 1.54 | - | 0.07 | - | - | 0.25 | - | - | - | - | - |
| 18 | 0.009 | 0.008 | 0.28 | 0.21 | 18.3 | 0.47 | 2.99 | 1.47 | - | - | - | - | 0.54 | - | - | - | - | - |
| 19 | 0.008 | 0.013 | 0.27 | 0.13 | 17.5 | 0.50 | 2.77 | 1.60 | - | 0.0006 | - | - | 0.15 | - | - | - | - | - |
| 20 | 0.005 | 0.011 | 0.16 | 0.57 | 17.4 | 0.43 | 3.10 | 1.52 | - | - | - | - | 0.10 | - | - | - | - | - |
| 21 | 0.007 | 0.010 | 0.16 | 0.20 | 17.0 | 0.45 | 2.86 | 1.54 | - | - | - | - | 0.06 | 0.25 | - | - | - | - |
| 22 | 0.006 | 0.010 | 0.12 | 0.19 | 18.4 | 0.48 | 2.94 | 1.44 | - | - | - | - | - | 0.30 | - | - | - | - |
| 23 | 0.005 | 0.012 | 0.11 | 0.12 | 17.7 | 0.53 | 2.80 | 1.50 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.58 |

表2

| No | 成分含有量(質量%) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| | C | N | Si | Mn | Cr | Nb | Mo | Cu | W | Ti | B | Mg | Al | Ni | Sn | V | Zr | Hf | Ta |
| 24 | 0.026 | 0.013 | 0.15 | 0.21 | 16.8 | 0.45 | 2.94 | 1.41 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 25 | 0.006 | 0.030 | 0.14 | 0.22 | 17.5 | 0.50 | 2.71 | 1.35 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 26 | 0.005 | 0.011 | 0.05 | 0.10 | 17.1 | 0.48 | 2.80 | 1.44 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 27 | 0.005 | 0.010 | 0.40 | 0.58 | 18.0 | 0.51 | 2.76 | 1.42 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 28 | 0.005 | 0.010 | 0.22 | 0.03 | 17.4 | 0.45 | 3.12 | 1.60 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 29 | 0.007 | 0.011 | 0.34 | 0.68 | 17.8 | 0.60 | 2.94 | 1.65 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 30 | 0.006 | 0.009 | 0.14 | 0.23 | 14.2 | 0.57 | 2.81 | 1.53 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 31 | 0.006 | 0.012 | 0.12 | 0.15 | 23.4 | 0.44 | 2.87 | 1.55 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 32 | 0.005 | 0.010 | 0.27 | 0.30 | 17.4 | 0.15 | 3.10 | 1.48 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 33 | 0.005 | 0.010 | 0.18 | 0.27 | 17.7 | 0.90 | 2.55 | 1.30 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 34 | 0.007 | 0.010 | 0.15 | 0.15 | 17.3 | 0.55 | 1.85 | 1.42 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 35 | 0.008 | 0.009 | 0.20 | 0.42 | 17.5 | 0.48 | 4.06 | 1.26 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 36 | 0.005 | 0.011 | 0.13 | 0.24 | 18.6 | 0.53 | 2.86 | 0.61 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 37 | 0.005 | 0.010 | 0.27 | 0.32 | 17.1 | 0.57 | 2.54 | 3.07 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 38 | 0.005 | 0.010 | 0.18 | 0.20 | 18.5 | 0.45 | 2.60 | 1.48 | 2.59 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 39 | 0.006 | 0.010 | 0.15 | 0.45 | 18.8 | 0.59 | 3.23 | 1.37 | - | 0.43 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 40 | 0.007 | 0.015 | 0.28 | 0.15 | 18.6 | 0.53 | 2.74 | 1.71 | - | - | 0.0047 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 41 | 0.006 | 0.012 | 0.13 | 0.50 | 17.4 | 0.55 | 2.86 | 1.58 | - | - | 0.0120 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 42 | 0.006 | 0.012 | 0.20 | 0.18 | 17.2 | 0.55 | 2.85 | 1.50 | - | - | - | 2.17 | - | - | - | - | - | - | - |
| 43 | 0.007 | 0.011 | 0.16 | 0.25 | 17.7 | 0.51 | 2.95 | 1.80 | - | - | - | - | 1.87 | - | - | - | - | - | - |
| 44 | 0.006 | 0.012 | 0.30 | 0.32 | 17.5 | 0.55 | 2.92 | 1.48 | - | - | - | - | - | 1.15 | - | - | - | - | - |
| 45 | 0.007 | 0.011 | 0.13 | 0.24 | 16.5 | 0.45 | 2.70 | 1.33 | - | - | - | - | - | - | 0.82 | - | - | - | - |
| 46 | 0.005 | 0.012 | 0.25 | 0.40 | 17.8 | 0.50 | 2.88 | 1.45 | - | - | - | - | - | - | - | 1.38 | - | - | - |
| 47 | 0.006 | 0.010 | 0.12 | 0.20 | 18.0 | 0.54 | 3.20 | 1.56 | - | - | - | - | - | - | - | - | 1.41 | - | - |
| 48 | 0.005 | 0.011 | 0.15 | 0.25 | 18.1 | 0.59 | 3.01 | 1.61 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3.56 | - |

冷延板の焼鈍温度は、1000～1200°Cとした。表1のNo. 1～23は本発明例、表2のNo. 24～48は比較例である。

＜耐酸化性試験＞

得られたステンレス鋼板から、20mm×20mm×板厚ままのサイズの酸化試験片を作製し、大気中1000°Cで200時間の連続酸化試験を行い、異常酸化とスケール剥離の発生有無を評価した（JIS Z 2281に準拠）。

酸化增量及びスケール剥離量は、剥離した酸化皮膜も回収して評価した。

酸化增量が4.0mg/cm²以下であれば、異常酸化なしと評価してA、それ以外を異常酸化ありと評価してCと表3、4中に記した。また、スケール剥離量が1.0mg/cm²以下であれば、スケール剥離が少ないと評価してB、スケール剥離がなければA、それ以外をスケール剥離が多いと評価してCと表3、4中に記した。

＜高温引張試験＞

製品板から圧延方向を長手方向とする長さ100mmの高温引張試験片を作製し、1000°Cで引張試験を行い、0.2%耐力を測定した（JIS G 0567に準拠）。

1000°Cの0.2%耐力が15MPa以上の場合A、15MPa未満の場合はCと表3、4中に記した。

＜常温の加工性評価＞

JIS Z 2201に準拠して圧延方向と平行方向を長手方向とするJIS 13B号試験片を作製した。これらの試験片を用いて引張試験を行い、破断伸びを測定した（JIS Z 2241に準拠）。

常温での破断伸びは30%以上あれば、一般的な排気部品への加

工が可能なので、30%以上の破断伸びを有した場合はA、30%未満の場合はCと表3、4中に記した。

試験の結果を、表3、表4に示す。

表3

| | No | 1000°Cで200hr 連続酸化試験後の 異常酸化 | 1000°Cで200hr 連続酸化試験後の スケール剥離量 | 1000°Cの 0.2%耐力 | 常温での 破断伸び |
|------------------|----|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------|
| 本 発 明 例 | 1 | A | A | A | A |
| | 2 | A | A | A | A |
| | 3 | A | B | A | A |
| | 4 | A | B | A | A |
| | 5 | A | A | A | A |
| | 6 | A | B | A | A |
| | 7 | A | B | A | A |
| | 8 | A | A | A | A |
| | 9 | A | B | A | A |
| | 10 | A | A | A | A |
| | 11 | A | A | A | A |
| | 12 | A | B | A | A |
| | 13 | A | B | A | A |
| | 14 | A | A | A | A |
| | 15 | A | B | A | A |
| | 16 | A | B | A | A |
| | 17 | A | A | A | A |
| | 18 | A | B | A | A |
| | 19 | A | B | A | A |
| | 20 | A | B | A | A |
| | 21 | A | A | A | A |
| | 22 | A | A | A | A |
| | 23 | A | A | A | A |

表 4

| | No | 1000°Cで200hr 連続酸化試験後の 異常酸化 | 1000°Cで200hr 連続酸化試験後の スケール剥離量 | 1000°Cの 0.2%耐力 | 常温での 破断伸び |
|-------------|----|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------|
| 比 較 例 | 24 | A | A | C | C |
| | 25 | A | A | C | C |
| | 26 | C | B | A | A |
| | 27 | A | C | C | A |
| | 28 | C | C | A | A |
| | 29 | A | C | A | C |
| | 30 | C | C | A | A |
| | 31 | A | A | A | C |
| | 32 | A | B | C | A |
| | 33 | A | B | A | C |
| | 34 | A | B | C | A |
| | 35 | A | B | A | C |
| | 36 | A | B | C | A |
| | 37 | C | B | A | C |
| | 38 | A | B | A | C |
| | 39 | A | B | A | C |
| | 40 | A | B | A | C |
| | 41 | A | B | A | C |
| | 42 | A | A | A | C |
| | 43 | C | C | A | A |
| | 44 | A | B | A | C |
| | 45 | A | B | C | C |
| | 46 | A | A | A | C |
| | 47 | A | A | A | C |
| 48 | A | A | A | C | |

<評価結果>

表3、表4から明らかなように、本発明で規定する成分組成を有する鋼は、比較例の鋼と比べて、1000°Cにおける酸化增量やスケール剥離量が少なく、高温耐力も優れている。

また、常温での機械的性質において、破断延性が良好であり、比較例の鋼と同等以上の加工性を有する。

成分含有量が、本発明の範囲内である本発明例No. 1～23は、良好な特性が得られた。成分含有量が好ましい範囲であるNo.

1、2、8、10、11、14、17、21～23は、特性が特に良好であり、スケール剥離が観察されなかった。

No. 5は、Cr含有量が好ましい範囲よりは高いが、スケール剥離が観察されなかった。

No. 24及び25は、それぞれ、C及びNの含有量が、本発明で規定する上限を外れているので、1000℃の耐力及び常温延性が本発明例に比べて低い。

No. 26は、Si含有量が本発明で規定する下限を外れており、酸化增量が本発明例に比べて多い。

No. 27は、Si含有量が本発明で規定する上限を外れており、スケール剥離量が本発明例に比べて多く、高温耐力も劣っている。

No. 28及び30、それぞれ、Mn及びCrの含有量が本発明で規定する下限を外れており、酸化增量及びスケール剥離量が、本発明例に比べて多い。

No. 29は、Mnが過剰に添加されているので、スケール剥離性が劣り、常温における延性が低い。

No. 31は、Cr含有量が本発明で規定する上限を外れており、酸化增量及びスケール剥離量は少ないが、常温延性が低い。

No. 32、34及び36は、それぞれ、Nb、Mo及びCuの含有量が本発明で規定する下限を外れており、1000℃の耐力が低い。

No. 33及び35は、それぞれ、Nb及びMoの含有量が本発明で規定する上限を外れており、酸化增量及びスケール剥離量が少ないが、常温延性が低い。

No. 37は、Cu含有量が本発明で規定する上限を外れており、酸化增量が多く、常温延性も劣っている。

No. 38～42、44～48は、それぞれ、W、Ti、B、Mg、Al、Sn、V、Zr、Hf、Taの含有量が、本発明で規定する上限を外れており、酸化增量及びスケール剥離量は少ないが、常温延性が低い。

No. 43は、Niが本発明で規定する上限を外れており、耐酸化性が本発明例に比べて低い。

実施例 2

<サンプル作製>

表5、6に示す成分組成の鋼を溶製してスラブに鋳造し、スラブを熱間圧延して5mm厚の熱延コイルとした。その後、熱延コイルを1000～1200℃で焼鈍した後に酸洗を施し、2mm厚まで冷間圧延し、焼鈍、酸洗を施して製品板とした。

冷延板の焼鈍温度は、1000～1200℃とした。表5のNo. 101～121は本発明例、表6のNo. 122～150は比較例である。

表5

| No | C | N | Si | Mn | Cr | Nb | Mo | Cu | Ti | B | W | Al | Sn | V | Zr | Hf | Ta | Mg | 成分含有量(質量%) | |
|-----|-------|-------|------|------|------|------|------|-----|------|--------|------|------|------|------|------|------|--------|--------|------------|--|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 101 | 0.005 | 0.010 | 0.13 | 0.99 | 17.5 | 0.57 | 1.52 | 1.1 | 0.10 | 0.0015 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 102 | 0.007 | 0.010 | 0.38 | 0.70 | 17.0 | 0.64 | 1.70 | 1.3 | 0.15 | 0.0003 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 103 | 0.006 | 0.012 | 0.14 | 0.64 | 18.0 | 0.78 | 1.23 | 1.3 | 0.11 | 0.0005 | - | 0.20 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 104 | 0.006 | 0.012 | 0.22 | 0.71 | 19.1 | 0.57 | 1.58 | 2.5 | 0.09 | 0.0011 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 105 | 0.005 | 0.010 | 0.11 | 0.24 | 17.5 | 0.51 | 3.92 | 1.5 | 0.12 | 0.0008 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 106 | 0.003 | 0.009 | 0.15 | 0.42 | 18.3 | 0.60 | 1.85 | 1.5 | 0.20 | 0.0028 | - | 2.83 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 107 | 0.007 | 0.010 | 0.30 | 0.37 | 24.7 | 0.31 | 1.33 | 1.3 | 0.17 | 0.0014 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 108 | 0.005 | 0.011 | 0.15 | 0.13 | 17.4 | 0.50 | 3.01 | 1.5 | 0.06 | 0.0008 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 109 | 0.004 | 0.009 | 0.22 | 0.50 | 20.1 | 0.48 | 1.69 | 2.4 | 0.14 | 0.0005 | - | 0.15 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 110 | 0.004 | 0.009 | 0.15 | 0.88 | 19.5 | 0.35 | 1.20 | 2.0 | 0.48 | 0.0010 | - | 0.14 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 111 | 0.004 | 0.012 | 0.15 | 0.33 | 19.2 | 0.40 | 2.05 | 1.2 | 0.11 | 0.0026 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 112 | 0.005 | 0.012 | 0.12 | 0.15 | 17.3 | 0.55 | 1.83 | 1.5 | 0.20 | 0.0004 | 1.24 | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 113 | 0.006 | 0.010 | 0.20 | 0.25 | 17.0 | 0.53 | 1.99 | 1.5 | 0.11 | 0.0003 | 1.10 | 0.11 | - | - | - | - | - | - | - | |
| 114 | 0.004 | 0.010 | 0.30 | 0.65 | 16.5 | 0.43 | 2.04 | 1.4 | 0.20 | 0.0018 | 1.76 | - | 0.18 | - | - | - | - | - | - | |
| 115 | 0.008 | 0.015 | 0.31 | 0.73 | 17.3 | 0.65 | 1.51 | 1.8 | 0.11 | 0.0013 | - | - | 0.40 | - | - | - | - | - | - | |
| 116 | 0.009 | 0.013 | 0.25 | 0.22 | 18.8 | 0.66 | 2.75 | 2.1 | 0.20 | 0.0004 | - | 0.71 | - | 0.17 | - | - | - | - | - | |
| 117 | 0.005 | 0.016 | 0.14 | 0.30 | 17.9 | 0.64 | 1.44 | 1.7 | 0.14 | 0.0007 | - | 1.56 | - | - | 0.36 | - | - | - | - | |
| 118 | 0.004 | 0.011 | 0.13 | 0.15 | 16.5 | 0.72 | 2.38 | 1.5 | 0.10 | 0.0010 | - | - | - | - | 0.25 | - | - | - | - | |
| 119 | 0.005 | 0.009 | 0.17 | 0.65 | 18.2 | 0.53 | 1.31 | 1.6 | 0.13 | 0.0010 | - | - | - | - | - | 1.34 | - | - | - | |
| 120 | 0.005 | 0.011 | 0.15 | 0.50 | 17.5 | 0.53 | 2.76 | 1.5 | 0.10 | 0.0008 | - | - | - | - | - | - | 0.0008 | - | - | |
| 121 | 0.005 | 0.016 | 0.28 | 0.66 | 18.3 | 0.64 | 1.85 | 1.7 | 0.14 | 0.0011 | 1.05 | - | 0.25 | 0.20 | 0.09 | 0.12 | 0.60 | 0.0005 | - | |

表 6

| No | 成分含有量(質量%) | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|--------|------|------|------|---|------|----|--------|
| | C | N | Si | Mn | Cr | Nb | Mo | Cu | Ti | B | W | Al | Sn | V | Zr | Hf | Ta |
| 122 | 0.018 | 0.010 | 0.31 | 0.62 | 17.8 | 0.40 | 2.03 | 1.3 | 0.12 | 0.0009 | - | 0.11 | - | - | - | - | - |
| 123 | 0.005 | 0.025 | 0.20 | 0.58 | 20.0 | 0.44 | 1.74 | 1.1 | 0.15 | 0.0004 | - | - | - | - | - | - | - |
| 124 | 0.008 | 0.013 | 0.04 | 0.12 | 16.9 | 0.45 | 2.48 | 1.7 | 0.15 | 0.0022 | - | - | - | - | - | - | - |
| 125 | 0.007 | 0.010 | 0.67 | 0.30 | 16.5 | 0.54 | 1.53 | 1.5 | 0.20 | 0.0005 | - | - | - | - | - | - | - |
| 126 | 0.006 | 0.011 | 0.25 | 0.04 | 17.0 | 0.43 | 2.02 | 1.2 | 0.10 | 0.0005 | - | - | - | - | - | - | - |
| 127 | 0.008 | 0.010 | 0.17 | 1.75 | 19.1 | 0.47 | 2.10 | 1.7 | 0.11 | 0.0010 | - | - | - | - | - | - | - |
| 128 | 0.010 | 0.011 | 0.25 | 0.65 | 14.0 | 0.61 | 1.68 | 2.0 | 0.13 | 0.0012 | - | - | - | - | - | - | - |
| 129 | 0.005 | 0.013 | 0.28 | 0.70 | 26.2 | 0.55 | 1.80 | 1.7 | 0.12 | 0.0006 | - | - | - | - | - | - | - |
| 130 | 0.006 | 0.010 | 0.17 | 0.60 | 18.0 | 0.15 | 1.65 | 1.5 | 0.13 | 0.0008 | - | 0.11 | - | - | - | - | - |
| 131 | 0.006 | 0.010 | 0.12 | 0.71 | 18.5 | 1.10 | 1.79 | 2.4 | 0.20 | 0.0006 | - | - | - | - | - | - | - |
| 132 | 0.006 | 0.010 | 0.17 | 0.80 | 18.0 | 0.51 | 0.40 | 1.5 | 0.23 | 0.0010 | - | 0.12 | - | - | - | - | - |
| 133 | 0.004 | 0.010 | 0.30 | 0.65 | 17.8 | 0.59 | 4.11 | 1.8 | 0.11 | 0.0009 | - | - | - | - | - | - | - |
| 134 | 0.005 | 0.012 | 0.25 | 0.61 | 17.3 | 0.48 | 1.81 | 0.5 | 0.10 | 0.0010 | - | - | - | - | - | - | - |
| 135 | 0.005 | 0.010 | 0.28 | 0.64 | 17.5 | 0.50 | 2.03 | 3.2 | 0.22 | 0.0005 | - | 0.12 | - | - | - | - | - |
| 136 | 0.006 | 0.009 | 0.25 | 0.74 | 18.0 | 0.50 | 1.78 | 1.2 | 0.03 | 0.0010 | - | - | - | - | - | - | - |
| 137 | 0.008 | 0.009 | 0.29 | 0.65 | 17.6 | 0.47 | 1.82 | 1.4 | 0.60 | 0.0004 | - | - | - | - | - | - | - |
| 138 | 0.005 | 0.010 | 0.22 | 0.60 | 18.3 | 0.55 | 1.70 | 1.3 | 0.15 | 0.0001 | - | - | - | - | - | - | - |
| 139 | 0.005 | 0.010 | 0.24 | 0.91 | 18.0 | 0.58 | 1.80 | 1.4 | 0.36 | 0.0053 | - | - | - | - | - | - | - |
| 140 | 0.005 | 0.011 | 0.35 | 0.85 | 18.7 | 0.57 | 1.87 | 1.3 | 0.11 | 0.0010 | 3.46 | - | - | - | - | - | - |
| 141 | 0.011 | 0.009 | 0.12 | 0.88 | 17.4 | 0.53 | 1.91 | 1.5 | 0.13 | 0.0020 | - | 3.45 | - | - | - | - | - |
| 142 | 0.007 | 0.013 | 0.34 | 0.83 | 17.6 | 0.58 | 1.77 | 1.3 | 0.10 | 0.0008 | - | 1.15 | - | - | - | - | - |
| 143 | 0.007 | 0.010 | 0.15 | 0.74 | 20.2 | 0.62 | 1.65 | 1.2 | 0.16 | 0.0010 | - | - | 1.18 | - | - | - | - |
| 144 | 0.006 | 0.015 | 0.18 | 0.56 | 19.2 | 0.59 | 1.48 | 1.2 | 0.12 | 0.0005 | - | - | - | - | 1.30 | - | - |
| 145 | 0.005 | 0.009 | 0.25 | 0.55 | 18.5 | 0.68 | 1.47 | 1.6 | 0.10 | 0.0004 | - | - | - | - | 1.50 | - | 3.05 |
| 146 | 0.005 | 0.009 | 0.29 | 0.30 | 19.1 | 0.51 | 1.61 | 1.7 | 0.12 | 0.0003 | - | - | - | - | - | - | - |
| 147 | 0.005 | 0.012 | 0.30 | 0.99 | 18.0 | 0.40 | 1.80 | 1.3 | 0.12 | 0.0004 | - | - | - | - | - | - | 0.0113 |
| 148 | 0.005 | 0.010 | 0.30 | 0.51 | 18.1 | 0.51 | 2.35 | 1.4 | 0.11 | 0.0010 | - | - | - | - | - | - | - |
| 149 | 0.007 | 0.012 | 0.20 | 0.70 | 18.5 | 0.62 | 2.10 | 1.3 | 0.15 | 0.0008 | - | - | - | - | - | - | - |
| 150 | 0.005 | 0.012 | 0.30 | 0.99 | 18.0 | 0.40 | 1.78 | 0.02 | 0.12 | 0.0006 | - | - | - | - | - | - | - |

<熱疲労試験>

得られた製品板をパイプ状に巻き、板の端をTIG溶接で溶接して、 30 mm のパイプを作製した。さらに、このパイプを 300 mm の長さに切断し、評点間 20 mm の熱疲労試験片を作製した。

この試験片を、サーボパルサ型熱疲労試験装置（加熱方法は高周波誘導加熱装置）を用いて、大気中で拘束率20%の条件で、「 200°C から 950°C まで 150 sec で昇温→ 950°C で 120 sec 保持→ 950°C から 200°C まで 150 sec で降温」を1サイクルとするパターンを繰り返し、熱疲労寿命の評価を行った。

熱疲労寿命は、亀裂が板厚貫通したときの繰り返し数と定義した。貫通は目視で確認した。評価は、熱疲労寿命が 1500 サイクル以上を合格として「+」、 1500 サイクル未満を不合格として「-」とした。

<Nb炭窒化物の測定>

冷延焼鈍板のサンプルの、厚さ $1/2$ の部分を、抽出レプリカ法により、圧延面の法線方向が観察できるように析出物を採取し、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。 50000 倍で任意の箇所をTEM観察し、粒内析出したNb炭窒化物のうち 300 個の計測ができるように、観察面を数十枚撮影した。

撮影した写真をスキャナで取り込み、モノクロに画像処理をした後に、Scion Corporation製の画像解析ソフト「Scion Image」を用いて各粒子の面積を求め、面積から円相当径に換算して、Nb炭窒化物の粒子径とした。

析出物の種類は、TEM付属のEDS装置（エネルギー分散型蛍光X線分析装置）でFe、Nb、Mo、Tiを定量化することで分類した。Nb炭窒化物に、Fe及びMoはほとんど含有しないので、Fe及びMoがそれぞれ5質量%未満である場合をNb炭窒化物

とした。

Nb 炭窒化物の評価は、粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下の Nb 炭窒化物が個数比率で、全 Nb 炭窒化物の 95 % 以上を合格として「+」、95 % 未満を不合格として「-」とした。

<耐酸化性試験>

製品板から $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ の、板厚ままの酸化試験片を作製し、大気中で、 950°C で 200 時間の連続酸化試験を行い、異常酸化とスケール剥離の発生有無を評価した (JIS Z 2281 に準拠)。

評価は、酸化增量が 10mg/cm^2 未満、かつ、スケール剥離量が 5mg 未満であれば、異常酸化なしとして「+」、それ以外を異常酸化ありとして「-」とした。

<常温の加工性評価>

圧延方向と平行な方向を長手方向とする JIS 13B 号試験片を作製し、引張試験を行い、破断伸びを測定した。常温での破断伸びは 30 % 以上あれば、一般的な排気部品への加工が可能なので、30 % 以上の破断伸びを有した場合は「+」、30 % 未満の場合は「-」とした。

以上の試験の評価結果を、表 7、8 に示す。

表 7

| | No | 焼鈍温度から 750°Cまでの 冷却速度 (°C/sec) | 0.2 μm以上の Nb炭窒化物の 存在確率 | 950°Cの 熱疲労寿命 | 950°Cで200hr 連続酸化試験の 耐酸化性 | 常温での 破断伸び |
|------------------|-----|--|------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------|
| 本 発 明 例 | 101 | 10 | + | + | + | + |
| | 102 | 12 | + | + | + | + |
| | 103 | 15 | + | + | + | + |
| | 104 | 10 | + | + | + | + |
| | 105 | 8 | + | + | + | + |
| | 106 | 20 | + | + | + | + |
| | 107 | 28 | + | + | + | + |
| | 108 | 17 | + | + | + | + |
| | 109 | 15 | + | + | + | + |
| | 110 | 13 | + | + | + | + |
| | 111 | 9 | + | + | + | + |
| | 112 | 12 | + | + | + | + |
| | 113 | 7 | + | + | + | + |
| | 114 | 7 | + | + | + | + |
| | 115 | 11 | + | + | + | + |
| | 116 | 9 | + | + | + | + |
| | 117 | 10 | + | + | + | + |
| | 118 | 13 | + | + | + | + |
| | 119 | 12 | + | + | + | + |
| | 120 | 8 | + | + | + | + |
| | 121 | 7 | + | + | + | + |

表 8

| | No | 焼鈍温度から 750°Cまでの 冷却速度 (°C/sec) | 0.2 μm以上の Nb炭窒化物の 存在確率 | 950°Cの 熱疲労寿命 | 950°Cで200hr 連続酸化試験の 耐酸化性 | 常温での 破断伸び |
|-------------|-----|--|------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------|
| 比 較 例 | 122 | 10 | - | - | - | - |
| | 123 | 12 | - | - | - | - |
| | 124 | 7 | + | + | - | + |
| | 125 | 15 | + | - | - | + |
| | 126 | 10 | + | + | - | + |
| | 127 | 7 | + | + | - | - |
| | 128 | 8 | + | - | - | + |
| | 129 | 20 | + | + | + | - |
| | 130 | 7 | + | - | + | + |
| | 131 | 16 | + | + | + | - |
| | 132 | 10 | + | - | - | + |
| | 133 | 15 | + | + | + | - |
| | 134 | 13 | + | - | + | + |
| | 135 | 13 | + | - | - | - |
| | 136 | 9 | + | - | + | + |
| | 137 | 9 | + | - | + | - |
| | 138 | 7 | + | - | + | + |
| | 139 | 12 | + | - | + | + |
| | 140 | 7 | + | + | + | - |
| | 141 | 7 | + | + | + | - |
| | 142 | 11 | + | + | + | - |
| | 143 | 9 | - | - | + | - |
| | 144 | 10 | + | + | + | - |
| | 145 | 13 | + | + | + | - |
| | 146 | 12 | + | + | + | - |
| | 147 | 8 | + | + | + | - |
| | 148 | 3 | - | - | + | + |
| | 149 | 5 | - | - | + | + |
| | 150 | 7 | + | - | + | + |

表 7、8 から明らかなように、最終焼鈍温度から 750°Cまでの冷却速度を 7 °C / sec 以上として製造した、本発明で規定する成分組成を有する鋼で、粒子径が 0.2 μm 以下の Nb 炭窒化物を個数比率で 95 % 以上である本発明例は、比較例に比べて 950°C に

おける熱疲労寿命が高く、異常酸化やスケール剥離も無く、耐酸化性も優れることが確認できた。また、常温での機械的性質において、破断延性が良好であり、比較例と同等以上の加工性を有することが確認できた。

No. 122 及び 123 では、それぞれ、C、N の量が本発明で規定する上限を外れるので、Nb 炭窒化物のサイズが上限を外れ、950°C の熱疲労寿命及び耐酸化性が本発明例に比べて低い。

No. 124 及び 126 は、それぞれ、Si 及び Mn の量が本発明で規定する下限を外れており、耐酸化性が本発明例に比べて低い。

No. 125 は、Si の量が本発明で規定する上限を外れており、耐酸化性及び熱疲労寿命が本発明例に比べて低い。

No. 127 は、Mn の量が本発明で規定する上限を外れており、耐酸化性が劣り、常温における延性が低い。

No. 128 及び 132 は、それぞれ、Cr 及び Mo の量が本発明で規定する下限を外れており、熱疲労寿命及び耐酸化性が本発明例に比べて低い。

No. 129 は、Cr の量が本発明で規定する上限を外れており、熱疲労寿命及び耐酸化性は高いが、常温延性が低い。

No. 130 及び 134 は、それぞれ Nb 及び Cu の量が本発明で規定する下限を外れており、950°C の熱疲労寿命が低い。

No. 131 及び 133 は、それぞれ Nb 及び Mo の量が本発明で規定する上限を外れており、熱疲労寿命は高いが、常温延性が低い。

No. 135 は、Cu の量が本発明で規定する上限を外れており、熱疲労寿命及び常温延性が低く、耐酸化性も劣る。

No. 136 は、Ti の量が本発明で規定する下限を外れており

、常温延性は本発明例と同等であるが、950℃の熱疲労寿命が低い。

No. 137はTiの量が本発明で規定する上限を外れており、950℃の熱疲労寿命が低く、常温延性も本発明例に比べて低い。

No. 138及び139は、Bの量がそれぞれ本発明で規定する下限及び上限を外れており、熱疲労寿命が本発明例に比べて低い。

No. 140及び141は、それぞれW及びAlの量が本発明で規定する上限を外れており、熱疲労寿命は高いが、常温延性が低い。

No. 142、144～147は、それぞれ、Sn、Zr、Hf、Ta、Mgの量が本発明で規定する上限を外れており、熱疲労寿命は高いが、常温延性が低い。

No. 143はVの量が本発明で規定する上限を外れるので、Nb炭窒化物のサイズが本発明で規定する上限を外れ、950℃の熱疲労寿命及び常温延性が本発明例に比べて低い。

No. 148、149では、本発明で規定する成分組成を有する鋼であるが、粒子径が0.2μm以下のNb炭窒化物が個数比率で95%未満となり、本発明例と比較して熱疲労寿命及び破断伸びが低い。これは、最終焼鈍温度から750℃までの冷却速度を7℃/sec未満で製造したので、Nb炭窒化物の粗大化が起こったことが原因である。

No. 150は、SUS444であり、Cuの量が本発明で規定する下限を外れており熱疲労寿命が低い。

産業上の利用可能性

本発明のフェライト系ステンレス鋼は、耐熱性に優れるので、自動車排気系部材以外にも発電プラントの排気ガス経路部材としても

用いることができる。さらに、耐食性の向上に有効であるM○を添加しているので、耐食性が必要である用途にも用いることができる。

請求の範囲

請求項 1

質量%で、

C : 0.02%以下、

N : 0.02%以下、

Si : 0.10超～0.35%、

Mn : 0.10～0.60%、

Cr : 16.5～20.0%、

Nb : 0.30～0.80%、

Mo : 2.50超～3.50%、及び、

Cu : 1.00～2.50%

を含有し、残部がFe及び不可避的不純物からなり、

1000°Cで200時間の大気中連続酸化試験後の酸化增量が4

.0mg/cm²以下であり、

スケール剥離量が1.0mg/cm²以下である

ことを特徴とする耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

請求項 2

さらに、質量%で、W : 2.0%以下、及び、Ti : 0.20%以下の1種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載の耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

請求項 3

質量%で、B : 0.0030%以下、及び、Mg : 0.0100%以下の1種以上を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

請求項 4

質量%で、Al : 1.0%以下、Ni : 1.0%以下、Sn : 1

. 0 0 % 以下、及び、V : 0 . 5 0 % 以下の 1 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 1 項に記載の耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

請求項 5

質量 % で、Zr : 1 . 0 % 以下、Hf : 1 . 0 % 以下、及び、Ta : 3 . 0 % 以下の 1 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

請求項 6

質量 % で、

C : 0 . 0 1 5 % 以下、

N : 0 . 0 2 0 % 以下、

Si : 0 . 1 0 超 ~ 0 . 4 0 % 、

Mn : 0 . 1 0 ~ 1 . 0 0 % 、

Cr : 1 6 . 5 ~ 2 5 . 0 % 、

Nb : 0 . 3 0 ~ 0 . 8 0 % 、

Mo : 1 . 0 0 ~ 4 . 0 0 % 、

Ti : 0 . 0 5 ~ 0 . 5 0 % 、

B : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 3 0 % 、及び、

Cu : 1 . 0 ~ 2 . 5 %

を含有し、残部が Fe 及び不可避的不純物からなり、

鋼中に存在するNbと他の金属元素を含む炭窒化物であって、Nbの質量が、Nbと該他の金属元素の質量の合計の 5 0 % を超える炭窒化物のうち、粒子径が 0 . 2 μ m 以下の炭窒化物が個数比率で 9 5 % 以上である組織を有することを特徴とする耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

請求項 7

さらに、質量%で、W：3.00%以下を含有することと特徴とする請求項6に記載の耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

請求項8

さらに、質量%で、

A1：3.00%以下、

S_n：1.00%以下、及び、

V：0.10～1.00%

の1種以上を含有することを特徴とする請求項6又は7に記載の耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

請求項9

さらに、質量%で、

Zr：1.00%以下、

Hf：1.00%以下、

Ta：3.00%以下、及び、

Mg：0.0100%以下

の1種以上を含有することを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載の耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

請求項10

請求項6～9のいずれか1項に記載の耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板の製造方法であって、

請求項6～9のいずれか1項に記載の成分組成を有するスラブに熱間圧延を施し、次いで、

冷間圧延を施し、その後、

1000～1200℃で最終焼鈍を施し、続いて、

最終焼鈍の温度から750℃まで、7℃/sec以上の冷却速度で冷却する

ことを特徴とする耐熱性に優れたフェライト系ステンレス鋼板の製造方法。

図 1

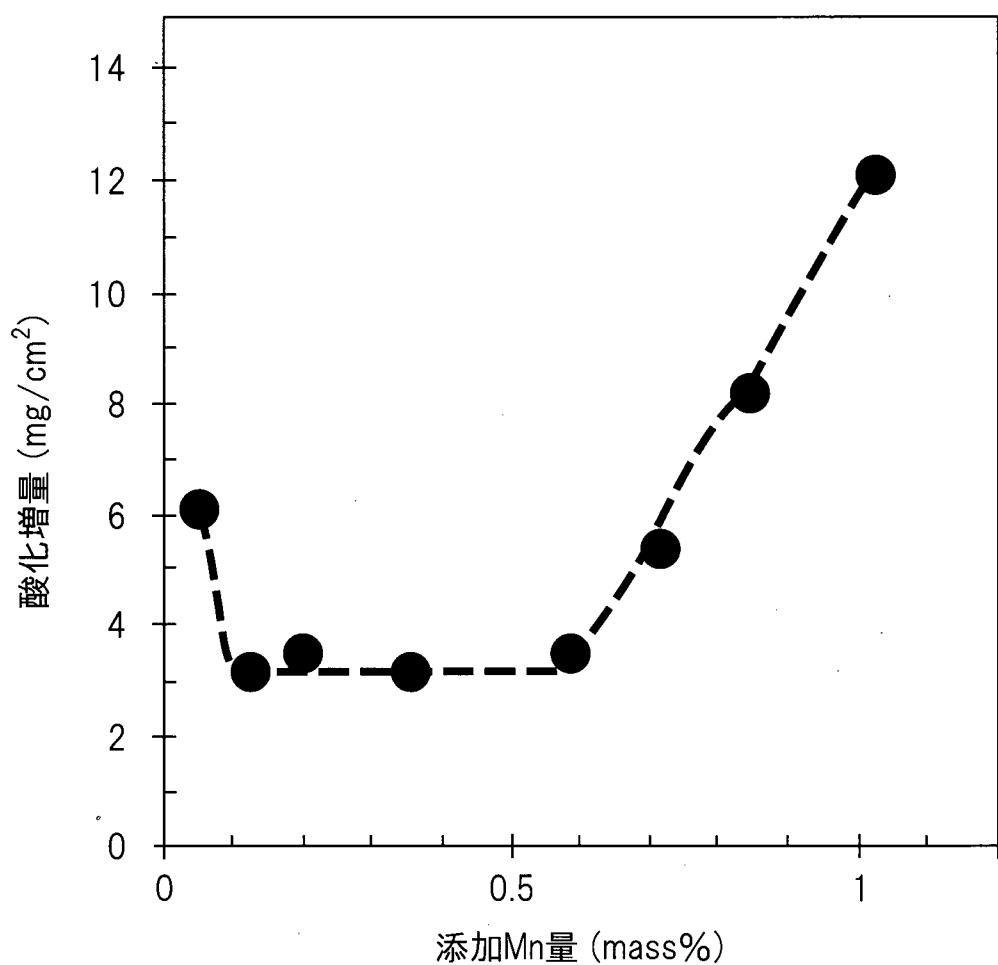


図2

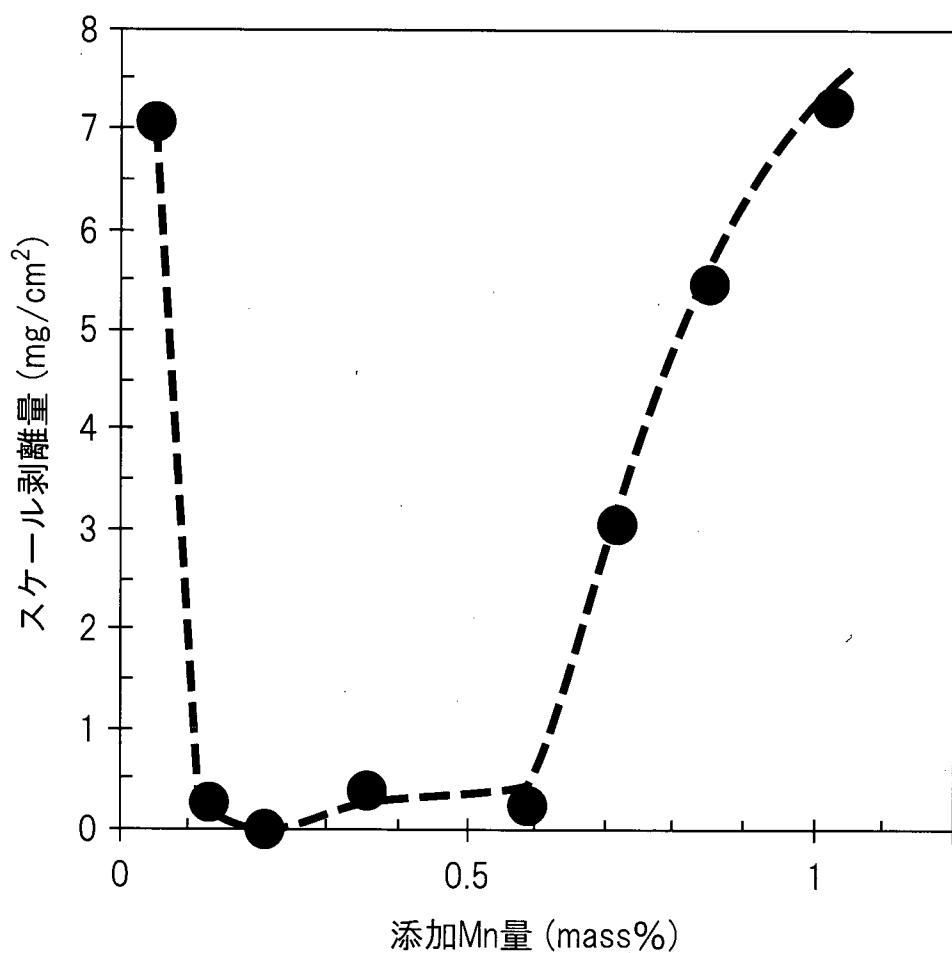


図3

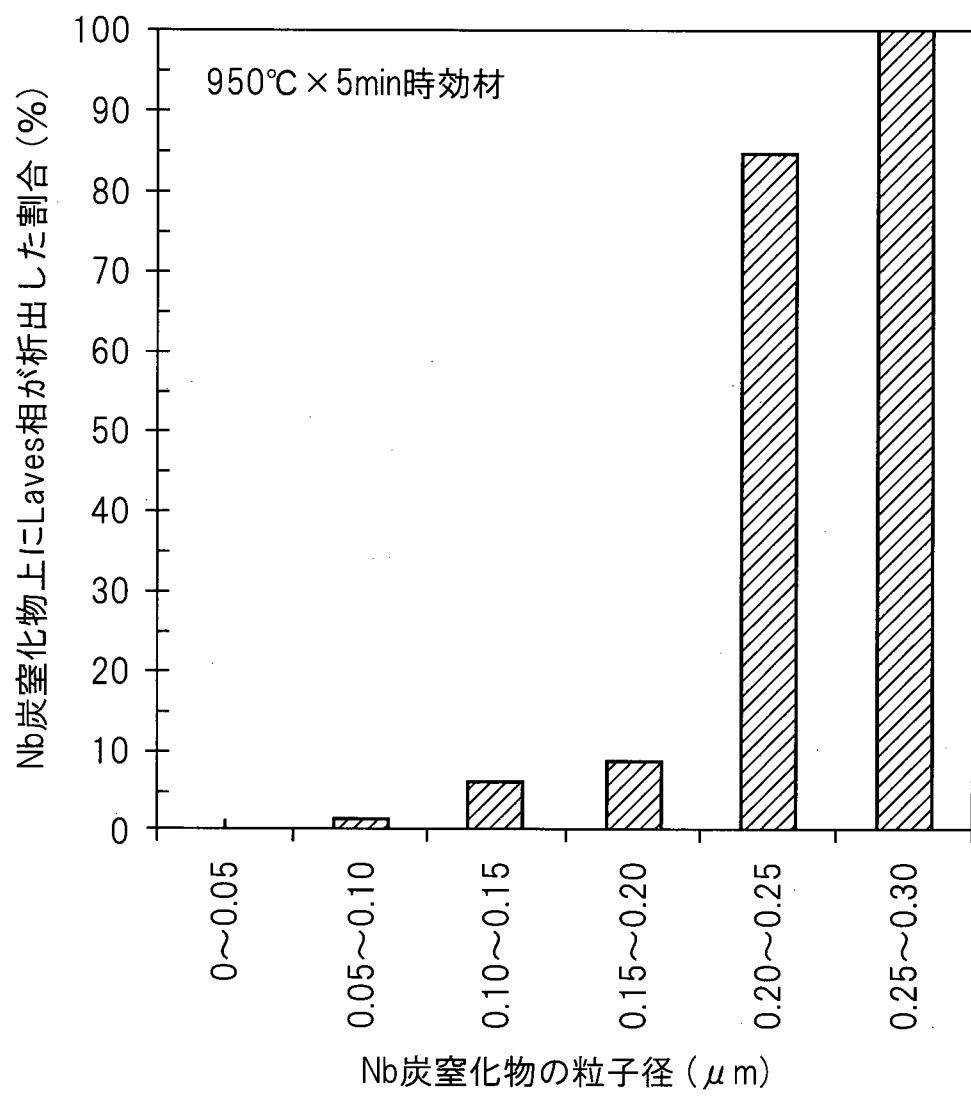


図 4

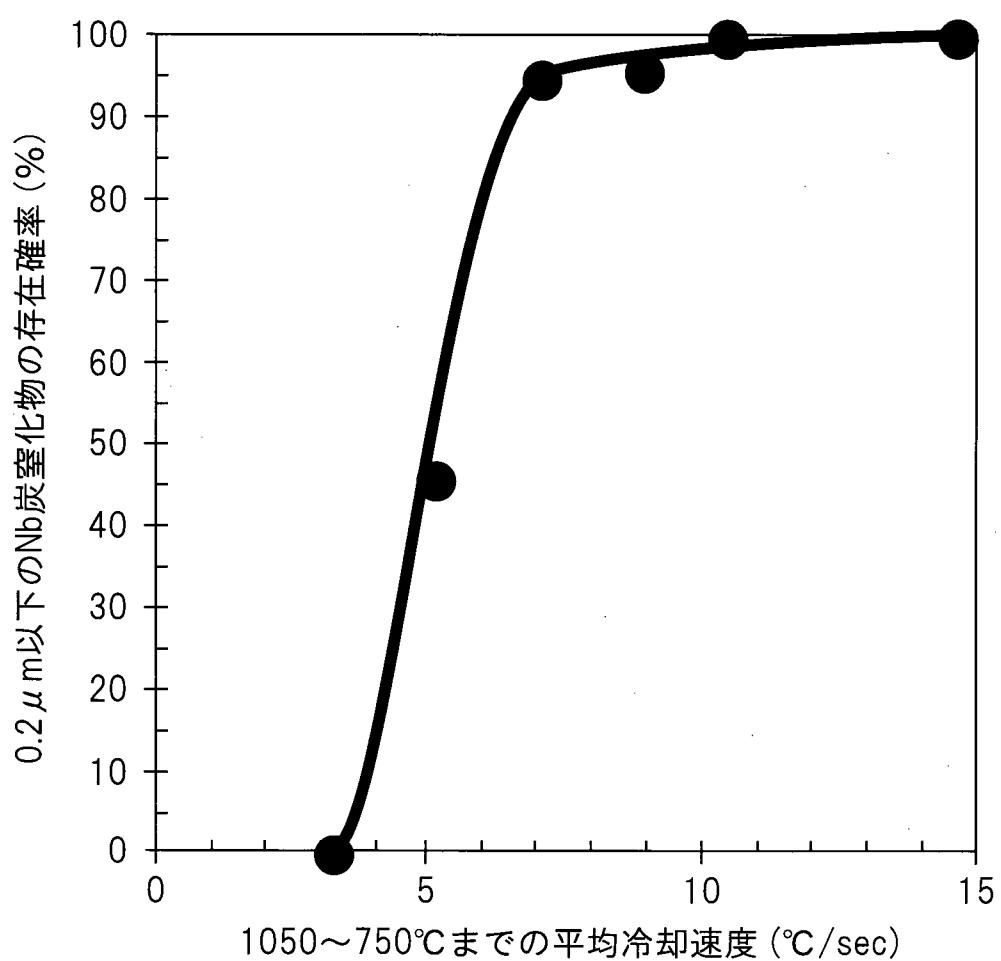
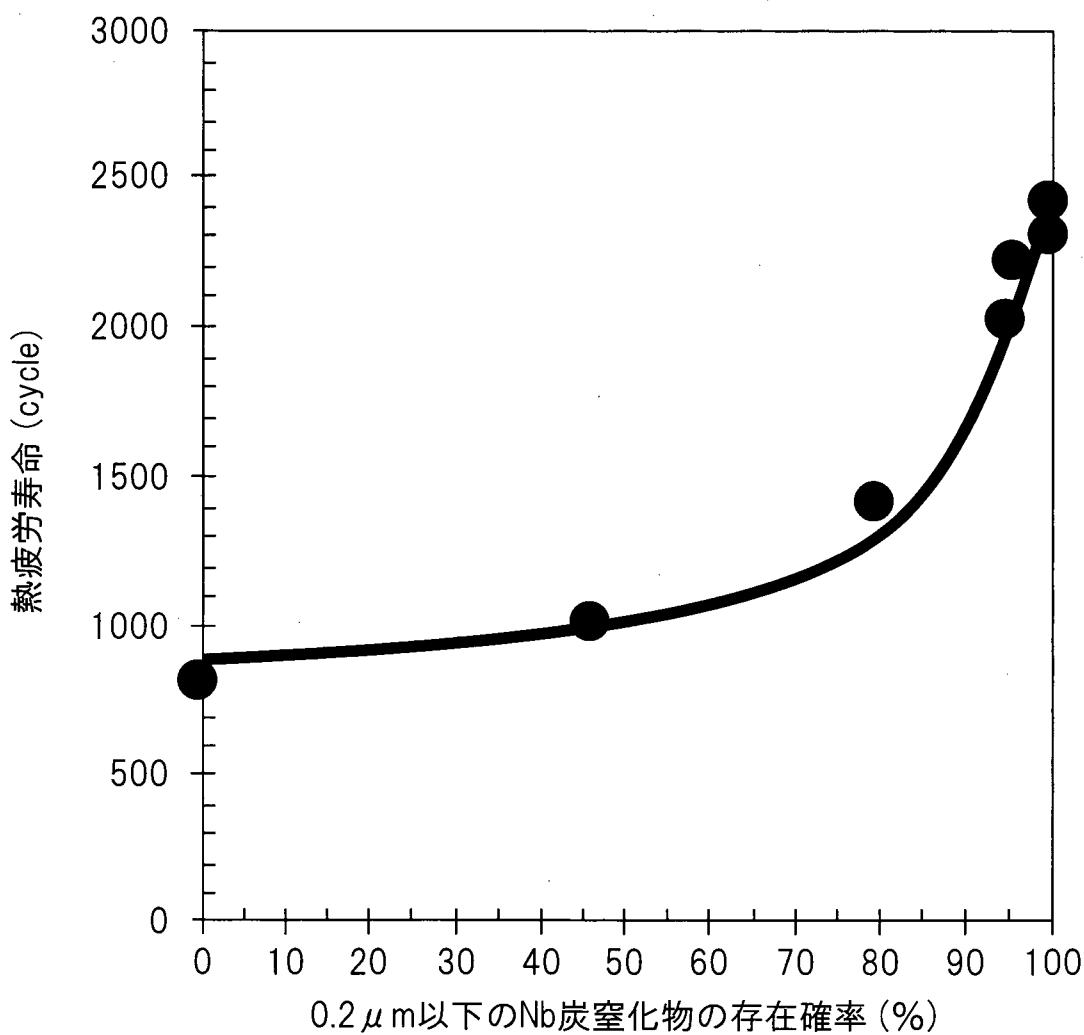


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00 (2006.01) i, C21D9/46 (2006.01) i, C22C38/32 (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, C21D9/46, C22C38/32

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 | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

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. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 2007-16311 A (JFE Steel Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), paragraphs [0019], [0036]; table 1 & US 2009/0068490 A1 & EP 1889936 A1 & WO 2006/132163 A1 | 1-2, 4 3-5 |
| Y | JP 2009-174036 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraphs [0043] to [0044] & EP 2246455 A1 & WO 2009/096244 A1 & KR 10-2010-0087225 A & CN 101903553 A | 3-5 |
| Y | JP 5-331551 A (Kawasaki Steel Corp.), 14 December 1993 (14.12.1993), paragraph [0021] (Family: none) | 3-5 |

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 June, 2011 (03.06.11)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2011 (14.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2009-215648 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), table 1 (Family: none) | 6-10 |
| Y | JP 8-49050 A (Nippon Steel Corp.), 20 February 1996 (20.02.1996), paragraph [0020] (Family: none) | 6-10 |
| Y | JP 6-2036 A (Nippon Steel Corp.), 11 January 1994 (11.01.1994), paragraph [0020] (Family: none) | 6-10 |

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, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/32(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, C21D9/46, C22C38/32

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 | 1971-2011年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2011年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2011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 |
|-----------------|--|----------------|
| X | JP 2007-16311 A (JFEスチール株式会社) 2007.01.25, 【0019】、【0036】、【表1】 | 1-2, 4 |
| Y | & US 2009/0068490 A1 & EP 1889936 A1 & WO 2006/132163 A1 | 3-5 |
| Y | JP 2009-174036 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2009.08.06, 【0043】-【0044】 & EP 2246455 A1 & WO 2009/096244 A1 & KR 10-2010-0087225 A & CN 101903553 A | 3-5 |

 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 03.06.2011 | 国際調査報告の発送日 14.06.2011 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許序審査官（権限のある職員） 小谷内 章 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 4K 3440 |

| 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 |
| Y | JP 5-331551 A (川崎製鉄株式会社) 1993.12.14, 【0021】 (ファミリーなし) | 3-5 |
| Y | JP 2009-215648 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2009.09.24, 【表1】 (ファミリーなし) | 6-10 |
| Y | JP 8-49050 A (新日本製鐵株式会社) 1996.02.20, 【0020】 (ファミリーなし) | 6-10 |
| Y | JP 6-2036 A (新日本製鐵株式会社) 1994.01.11, 【0020】 (ファミリーなし) | 6-10 |