

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5846339号
(P5846339)

(45) 発行日 平成28年1月20日 (2016. 1. 20)

(24) 登録日 平成27年12月4日 (2015. 12. 4)

(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 38/28 (2006. 01)	C 2 2 C 38/28
C 2 2 C 38/54 (2006. 01)	C 2 2 C 38/54
C 2 1 D 9/46 (2006. 01)	C 2 1 D 9/46 R

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-528799 (P2015-528799)	(73) 特許権者	000001258
(86) (22) 出願日	平成27年2月25日 (2015. 2. 25)		J F E スチール株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/000954		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
審査請求日	平成27年6月9日 (2015. 6. 9)	(74) 代理人	100147485
(31) 優先権主張番号	特願2014-58880 (P2014-58880)		弁理士 杉村 憲司
(32) 優先日	平成26年3月20日 (2014. 3. 20)	(74) 代理人	100165696
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 川原 敬祐
早期審査対象出願		(72) 発明者	福田 國夫
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
			F E スチール株式会社内
		(72) 発明者	藤澤 光幸
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
			F E スチール株式会社内

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 質量%で、
- C : 0.003 ~ 0.020%、
- Si : 0.05 ~ 1.00%、
- Mn : 0.10 ~ 0.50%、
- P : 0.05% 以下、
- S : 0.01% 以下、
- Cr : 16.0 ~ 25.0%、
- Ti : 0.05 ~ 0.35%、
- Al : 0.005 ~ 0.035% および
- N : 0.005 ~ 0.025%

を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなり、表面より0.05 μmの深さまでの間の窒素濃度のピーク値が0.05 ~ 0.30質量%となる窒素濃化層をそなえる、Ni含有ろう材によるろう付け用フェライト系ステンレス鋼。

【請求項 2】

- 前記鋼が、さらに質量%で、
- Ni : 0.05 ~ 0.50%、
- Mo : 0.10 ~ 3.00%、
- Cu : 0.10 ~ 0.60%、

V : 0.01 ~ 0.50%、
Nb : 0.01 ~ 0.15%、
Ca : 0.0003 ~ 0.0040% および
B : 0.0003 ~ 0.0100%

のうちから選んだ1種または2種以上を含有する請求項1に記載のNi含有ろう材によるろう付け用フェライト系ステンレス鋼。

【請求項3】

請求項1または2に記載のNi含有ろう材によるろう付け用フェライト系ステンレス鋼を製造する方法であって、

請求項1または2に記載の成分組成からなるスラブを、熱間圧延し、ついで熱延板焼鈍を施したのち、冷間圧延と焼鈍との組み合わせによりNi含有ろう材によるろう付け用フェライト系ステンレス鋼を製造するに際し、

最終の焼鈍時に、露点：-20 以下、窒素濃度：5 vol%以上の雰囲気にて、800 以上の温度で窒素濃化層の生成処理を行う、Ni含有ろう材によるろう付け用フェライト系ステンレス鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Ni含有ろう材を用いた高温でのろう付けを行う場合に良好なろう付け性を示すとともに、耐食性にも優れるフェライト系ステンレス鋼およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境保護の立場から、自動車に対して燃費のさらなる向上や排気ガス浄化の強化が求められている。このため、排熱回収器やEGR (Exhaust Gas Recirculation) クーラーの自動車への適用が増大しつつある。

【0003】

ここで、排熱回収器とは、エンジン冷却水の熱を暖房に利用したり、排気ガスの熱でエンジンの冷却水を温めてエンジン始動時の暖機時間を短くしたりすることで、燃費を向上させる装置である。一般的に、排熱回収器は、触媒コンバーターとマフラーとの間に設置され、パイプ、プレート、フィン、サイドプレート等を組み合わせた熱交換器部分と、入側・出側パイプ部分で構成される。そして、排気ガスは、入側パイプより熱交換器部分に入り、そこで、その熱をフィンなどの伝熱面を介して冷却水へ伝え、出側パイプから排出される。また、かような排熱回収器の熱交換器部分を構成するプレートやフィンの接着、組み立てには、Ni含有ろう材によるろう付けが主に用いられる。

【0004】

また、EGRクーラーは、エキゾーストマニホールドなどから排気ガスを取り入れるパイプと、排気ガスをエンジンの吸気側に戻すパイプと、排気ガスを冷却する熱交換器とで構成される。具体的な構造としては、エキゾーストマニホールドから排ガスをエンジンの吸気側に還流させる経路上に、水流通路と排気ガス通路を併せ持つ、熱交換器を有する構造となっている。このような構造とすることにより、排気側における高温の排気ガスが、熱交換器によって冷却され、冷却された排気ガスが吸気側に還流してエンジンの燃焼温度を低下させ、高温下で生成しやすいNO_xを抑制するシステムが形成される。また、EGRクーラーの熱交換器部分は、軽量化、コンパクト化、コスト低減などの理由から、薄い板をフィン状に重ね合わせて構成されており、これらの接着、組み立てには、やはりNi含有ろう材によるろう付けが主に用いられる。

【0005】

このように、排熱回収器やEGRクーラーの熱交換器部分は、Ni含有ろう材を用いたろう付けにより接着、組み立てされていることから、これらの熱交換器部分に用いられる素材には、Ni含有ろう材に対する良好なろう付け性が求められる。また、これらの熱交換器部

10

20

30

40

50

分では、高温の排気ガスが通過するため、高温の排気ガスに対する耐酸化性も求められる。さらに、排気ガスには、窒素酸化物（NO_x）、硫化酸化物（SO_x）、炭化水素（HC）が若干含まれるので、これらが熱交換器で結露して、腐食性の強い酸性の凝縮水となる。このため、これらの熱交換器部分に用いられる素材には、常温での耐食性も求められる。特にろう付け熱処理時には高温になるので、粒界のCrが優先的にCやNと反応し、Cr欠乏層が出来る、いわゆる鋭敏化を防いで耐食性を確保することが必要である。

【0006】

以上のようなことから、排熱回収器やEGRクーラーの熱交換器部分には、通常、炭素含有量を低減した鋭敏化し難いSUS316L、SUS304Lなどのオーステナイト系ステンレス鋼が使用されてきた。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼は、Niを多量に含有するために高コストになることや、エキゾーストマニホールド周囲部品のように、高温で激しい振動で拘束力をうける使用環境での疲労特性、高温での熱疲労特性が低い点に問題があった。

10

【0007】

そこで、排熱回収器やEGRクーラーの熱交換器部分にオーステナイト系ステンレス鋼以外の鋼を用いることが検討されている。

例えば、特許文献1には、排熱回収器の熱交換器部材として、MoやTi、Nbを添加し、さらに、SiおよびAl含有量を低減させたフェライト系ステンレス鋼が開示されている。ここでは、TiやNbを添加することにより、鋼中のCおよびNをTiおよびNb炭窒化物として安定化させて鋭敏化を防止し、さらに、SiおよびAl含有量を低減することにより、ろう付け性を改善することが開示されている。

20

【0008】

また、特許文献2には、排熱回収器の熱交換器用部材として、Cr含有量によってMo含有量を規定するとともに、CおよびN含有量によってTiおよびNb含有量を規定した耐凝縮水腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼が開示されている。

さらに、特許文献3には、EGRクーラー用材料として、Cr、Cu、Al、Ti等の成分を一定の関係式において添加するフェライト系ステンレス鋼が開示されている。

【0009】

加えて、特許文献4および5には、EGRクーラーの部材およびEGRクーラーの熱交換器部分の材料として、Nbを0.3~0.8質量%または0.2~0.8質量%含有させたフェライト系ステンレス鋼が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平7-292446号公報

【特許文献2】特開2009-228036号公報

【特許文献3】特開2010-121208号公報

【特許文献4】特開2009-174040号公報

【特許文献5】特開2010-285683号公報

【特許文献6】特許第2842787号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかし、特許文献1に開示された鋼は、ろう付け処理温度が低い銅ろう材の使用を前提としており、ろう付け処理温度が高いNi含有ろう材（例えばJIS規格（JIS Z 3265）のBNi-2、BNi-5など）を使用する場合には、ろう付け不良が起こるといった問題があった。

【0012】

また、特許文献2に開示された鋼では、特にTiを含有する鋼では、Ni含有ろう材を用いたろう材の中でも高温でのろう付け処理をする場合に、ろうのぬれ広がり性を悪化させるTiの酸化皮膜が厚く生成して、ろう付け性を低下させるという問題があった。

さらに、特許文献3に開示された鋼では、Ni含有ろう材を用いた高温でのろう付け処理

50

の際に生成するTiやAlの酸化皮膜を抑制するために、成分組成の面で一定の考慮が払われているものの、その抑制効果は十分とは言えなかった。このため、例えば、鋼を重ね合わせてろう付けを行う場合には重ね合わせ部分のすき間部へのろう材の浸透が十分ではなく、また満足のいく接合強度が得られない等、必ずしも十分なるろう付け性は得られなかった。

【0013】

この点、特許文献4および5に開示された鋼では、多量のNbを含有させることにより、Ni含有ろう材を用いたろう付け処理時における結晶粒の粗大化を抑制して、靱性の低下を防止し、またTiやAlを含有しない場合には、ろう付け性についても一定の改善が図られている。

10

しかし、Nbを多量に含有することで再結晶温度が高くなり、これにより最終焼鈍時に生成するスケールと呼ばれる酸化皮膜が厚く成長する。このため、焼鈍後にスケールを除去する工程での脱スケール性が悪化するので、特許文献6に開示されるような通常の炭素鋼のラインを利用した効率的な製造プロセス（高速酸洗プロセス）を適用することが難しいという問題があった。また、Nb自体の価格も高価なため、製造コストの面でも問題があった。

【0014】

本発明は、上記の問題を解決するために開発されたものであって、Ni含有ろう材を用いた高温でのろう付けを行う場合に良好なるろう付け性を示すとともに、耐食性にも優れ、さらには高効率の製造プロセスによる製造が可能なフェライト系ステンレス鋼を、その製造方法とともに提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0015】

さて、発明者らは、上記の問題を解決するため、Nb添加の場合に比べて再結晶温度を上昇させることのないTiを、CおよびNの安定化元素として用いることとした。そして、発明者らは、成分組成および製造条件を種々に変化させてTi含有フェライト系ステンレス鋼を製造し、製造した鋼の各種特性、特にNi含有ろう材を用いた高温でのろう付けを行う場合のろう付け性について、鋭意検討した。

しかし、これらのTi含有フェライト系ステンレス鋼では、如何に成分組成を調整しても、Ni含有ろう材を用いた高温でのろう付け処理の際に、ろうのぬれ広がり性を悪化させるTiやAl等の酸化皮膜の生成を満足のいく程度にまでは抑制することができず、結果として、所望とするろう付け性、具体的には、鋼を重ね合わせてろう付けする場合における重ね合わせ部分のすき間部へのろう材の浸透性や、ろう付け部の接合強度が、十分には得られなかった。

30

【0016】

そこで、発明者らは、Ni含有ろう材を用いた高温でのろう付け処理の際におけるTiやAl等の酸化皮膜の生成をより効果的に抑制すべく、さらに検討を重ねた。

その結果、ろう付け処理に先立ち、雰囲気を制御した熱処理を行って鋼の表層部に所定の窒素濃化層を形成することで、ろう付け処理時におけるTiやAl等の酸化皮膜の生成を有効に防止することができ、これによりNi含有ろう材を用いた高温でのろう付けを行う場合であっても、十分に満足のいく良好なるろう付け性が得られるとの知見を得た。

40

また、上記した窒素濃化層を形成した鋼は、効率的な製造プロセスを適用でき、製造効率の面でも非常に有利であるとの知見を得た。

本発明は、上記の知見に基づき、さらに検討を加えた末に完成されたものである。

【0017】

すなわち、本発明の要旨構成は次のとおりである。

1. 質量%で、

C : 0.003 ~ 0.020%、

Si : 0.05 ~ 1.00%、

Mn : 0.10 ~ 0.50%、

50

P : 0.05% 以下、
 S : 0.01% 以下、
 Cr : 16.0 ~ 25.0%、
 Ti : 0.05 ~ 0.35%、
 Al : 0.005 ~ 0.035% および
 N : 0.005 ~ 0.025%

を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなり、表面より0.05 μmの深さまでの間の窒素濃度のピーク値が0.05 ~ 0.30質量%となる窒素濃化層をそなえる、Ni含有ろう材によるろう付け用フェライト系ステンレス鋼。

【0018】

2. 前記鋼が、さらに質量%で、

Ni : 0.05 ~ 0.50%、
 Mo : 0.10 ~ 3.00%、
 Cu : 0.10 ~ 0.60%、
 V : 0.01 ~ 0.50%、
 Nb : 0.01 ~ 0.15%、
 Ca : 0.0003 ~ 0.0040% および
 B : 0.0003 ~ 0.0100%

のうちから選んだ1種または2種以上を含有する前記1に記載のNi含有ろう材によるろう付け用フェライト系ステンレス鋼。

【0019】

3. 前記1または2に記載のNi含有ろう材によるろう付け用フェライト系ステンレス鋼を製造する方法であって、

前記1または2に記載の成分組成からなるスラブを、熱間圧延し、ついで熱延板焼鈍を施したのち、冷間圧延と焼鈍との組み合わせによりNi含有ろう材によるろう付け用フェライト系ステンレス鋼を製造するに際し、

最終の焼鈍時に、露点：-20 以下、窒素濃度：5 vol% 以上の雰囲気にて、800 以上の温度で窒素濃化層の生成処理を行う、Ni含有ろう材によるろう付け用フェライト系ステンレス鋼の製造方法。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、Ni含有ろう材を用いた高温でのろう付けを行う場合に良好なろう付け性を示すとともに、耐食性にも優れるフェライト系ステンレス鋼を得ることができる。

また、本発明のフェライト系ステンレス鋼は、高効率の製造プロセスによる製造が可能であるため、製造コストの面でも非常に有利となる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】ろう材のすき間部への浸透性評価に用いる試験材の模式図である。

【図2】ろう付け部の接合強度評価に用いる引張試験片の模式図であり、(a)はろう付け前の引張試験片の片側を、(b)はろう付け後の引張試験片の全体を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明を具体的に説明する。

まず、本発明において、鋼の成分組成を前記の範囲に限定した理由について説明する。なお、鋼の成分組成における元素の含有量の単位はいずれも「質量%」であるが、以下、特に断らない限り単に「%」で示す。

C : 0.003 ~ 0.020%

Cは、鋼に不可避免的に含まれる元素である。C量が多くなると強度が向上し、少なくなると加工性が向上する。ここで、Cは、十分な強度を得るために0.003%以上の含有が必

10

20

30

40

50

要である。しかし、C量が0.020%を超えると、加工性の低下が顕著となるうえ、粒界にCr炭化物が析出して鋭敏化を起こしやすくなる。そのため、C量は0.003~0.020%の範囲とする。また、Cは少ないほど耐食性には好ましいが、あまり低くすると精錬に時間がかかりコストアップとなる。そのため、C量は、好ましくは0.010~0.020%の範囲である。

【0023】

Si : 0.05 ~ 1.00%

Siは、脱酸剤として有用な元素である。その効果は0.05%以上の含有で得られる。しかし、Si量が1.00%を超えると、加工性の低下が顕著となって、成型加工が困難となる。また、特許文献6に示されるような通常の炭素鋼のラインを利用した効率的な高速酸洗プロセスの適用が難しくなる。そのため、Si量は0.05~1.00%の範囲とする。好ましくは0.10~0.50%の範囲である。また、Si量の上限について、より好ましくは0.40%、さらに好ましくは0.30%である。

10

【0024】

Mn : 0.10 ~ 0.50%

Mnは脱酸作用があり、その効果は0.10%以上の含有で得られる。しかし、Mnの過剰な添加は、固溶強化により加工性を損なう。また、腐食の起点となるMnSの析出を促進して、耐食性を低下させる。このため、Mnは0.50%以下の含有が適当である。従って、Mn量は0.10~0.50%の範囲とする。好ましくは0.15~0.50%の範囲である。また、Mn量の上限について、より好ましくは0.35%、さらに好ましくは0.25%である。

20

【0025】

P : 0.05%以下

Pは、鋼に不可避免的に含まれる元素であり、過剰な含有は溶接性を低下させ、粒界腐食を生じさせ易くする。その傾向は、Pの0.05%超の含有で顕著となる。そのため、P量は0.05%以下とする。好ましくは0.03%以下である。

ただし、過度の脱Pは精錬時間の増加やコストの上昇を招くため、P量は0.02%以上とすることが好ましい。

【0026】

S : 0.01%以下

Sは、鋼に不可避免的に含まれる元素であり、0.01%超の含有は、MnSの析出を促進し、耐食性を低下させる。よって、S量は0.01%以下とする。好ましくは0.007%以下である。

30

【0027】

Cr : 16.0 ~ 25.0%

Crは、ステンレス鋼の耐食性を確保するために重要な元素である。Cr量が16.0%未満では、ろう付け処理後に十分な耐食性が得られない。しかし、Crを過剰に添加すると、加工性が劣化する。そのため、Cr量は16.0~25.0%の範囲とする。好ましくは18.0~23.0%の範囲である。

【0028】

Ti : 0.05 ~ 0.35%

Tiは、CおよびNと優先的に結合することにより、Cr炭窒化物の析出による耐食性の低下(鋭敏化)を抑制する元素である。その効果はTiの0.05%以上の含有で得られる。しかし、ろう付け性の観点からは、あまり好ましい元素ではない。というのは、Tiは酸素に対して活性な元素であり、ろう付け処理時に緻密で連続的なTi酸化皮膜を鋼の表面に生成して、ろう付け性を低下させるからである。本発明では、鋼の表層に窒素濃化層を生成させてTi酸化皮膜の生成を防止しているが、Ti量が0.35%を超えると、Ti酸化皮膜の生成を十分に防止することができなくなる。そのため、Ti量は0.05~0.35%の範囲とする。好ましくは0.10~0.25%の範囲である。さらに好ましくは0.10~0.20%の範囲である。

40

【0029】

Al : 0.005 ~ 0.05%

Alも脱酸に有用な元素であり、その効果は0.005%以上の含有で得られる。しかし、ろ

50

う付け性の観点からは、AlもTiと同様に好ましい元素ではない。というのは、Alも、Tiと同様に、ろう付け処理時に緻密で連続的なAl酸化皮膜 (Al_2O_3 皮膜) を鋼の表面に生成して、このAl酸化皮膜がろう材のぬれ広がり性や密着性を阻害して、ろう付け性を低下させるからである。本発明では、鋼の表層に窒素濃化層を生成させてAl酸化皮膜の生成を防止しているが、Al含有量が0.05%を超えると、Al酸化皮膜の生成を十分に防止することができなくなる。そのため、Al量は0.005~0.05%の範囲とする。好ましくは、0.01~0.03%の範囲である。

【0030】

N : 0.005 ~ 0.025%

Nは、窒素濃化層を形成することにより、TiやAl酸化皮膜の生成を防止して、ろう付け性を向上させる重要な元素である。このような窒素濃化層を形成するには、N量を0.005%以上とする必要がある。しかし、N量が0.025%を超えると、鋭敏化が起こりやすくなるとともに加工性が低下する。このため、N量は0.005~0.025%の範囲とする。好ましくは0.007~0.020%の範囲である。

10

【0031】

以上、基本成分について説明したが、本発明では、必要に応じて、以下に述べる元素を適宜含有させることができる。

Ni : 0.05 ~ 0.50%

Niは、0.05%以上の含有で、靱性およびすき間部の耐食性の向上に有効に寄与する元素である。しかし、Ni量が0.50%を超えると、応力腐食割れ感受性が高くなる。さらには、Niは高価な元素であるので、コストの増大を招く。そのため、Niを含有する場合は、0.05~0.50%の範囲とする。好ましくは0.10~0.30%の範囲である。

20

【0032】

Mo : 0.10 ~ 3.00%

Moは、ステンレス鋼の不動態化皮膜を安定化させて耐食性を向上させる。排熱回収器やEGRクーラーでは、凝縮水による内面腐食や融雪剤などによる外面腐食を防止する効果がある。さらに、高温熱疲労特性の向上効果があり、エキゾーストマニホールド直下に取り付けられるEGRクーラーに使用する場合には、特に好適な元素である。これらの効果はMo量が0.10%以上で得られる。しかし、Moは高価な元素であるためコストの増大を招く。さらに、Mo量が3.00%を超えると、加工性が低下する。そのため、Moを含有する場合は、0.10~3.00%の範囲とする。好ましくは0.50~2.50%の範囲である。

30

【0033】

Cu : 0.10 ~ 0.60%

Cuは、耐食性を高める元素である。この効果は、Cu量が0.10%以上で得られる。しかし、Cu量が0.60%を超えると、熱間加工性が低下する。そのため、Cuを含有する場合は、0.10~0.60%の範囲とする。好ましくは0.20~0.50%の範囲である。

【0034】

V : 0.01 ~ 0.50%

Vは、Ti同様に、鋼中に含まれるCおよびNと結合し、鋭敏化を防止する。また、窒素と結合して窒素濃化層を生成させる効果がある。これらの効果は、V量が0.01%以上で得られる。一方、V量が0.50%を超えると、加工性が低下する。そのため、Vを含有する場合は、0.01~0.50%の範囲とする。好ましくは0.05~0.40%の範囲である。

40

【0035】

Nb : 0.01 ~ 0.15%

NbもTiと同様に、鋼中に含まれるCおよびNと結合し、鋭敏化を防止する。また、窒素と結合して窒素濃化層を生成させる効果がある。これらの効果は、Nb量が0.01%以上で得られる。一方、Nb量が0.15%を超えると、再結晶温度が上昇して、特許文献6に示すような効率的な高速酸洗プロセスが適用できなくなる。そのため、Nbを含有する場合は、0.01~0.15%の範囲とする。好ましくは0.01~0.10%の範囲である。

【0036】

50

Ca : 0.0003 ~ 0.0040%

Caは、溶接部の溶け込み性を改善して溶接性を向上させる。その効果は、Ca量が0.0003%以上で得られる。しかし、Ca量が0.0040%を超えると、Sと結合してCaSを生成し、耐食性を悪化させる。そのため、Caを含有する場合は、0.0003~0.0040%の範囲とする。好ましくは0.0005~0.0030%の範囲である。

【0037】

B : 0.0003 ~ 0.0100%

Bは、二次加工脆性を改善する元素である。その効果は、B量が0.0003%以上で発現する。しかし、B量が0.0100%を超えると、固溶強化により延性が低下する。そのため、Bを含有する場合は0.0003~0.0100%の範囲とする。好ましくは0.0005~0.0030%の範囲である。

10

【0038】

以上、本発明のフェライト系ステンレス鋼における成分組成について説明した。

なお、本発明における成分組成のうち、上記以外の成分はFeおよび不可避免的不純物である。

【0039】

また、本発明のフェライト系ステンレス鋼では、鋼の成分組成を上記した範囲に適切に制御するとともに、ろう付け前に雰囲気を制御した熱処理を行って、鋼の表層部に以下のような窒素濃化層を生成させることが極めて重要である。

表面より0.05 μmの深さまでの間における窒素濃度のピーク値 : 0.05 ~ 0.30質量%

20

本発明のフェライト系ステンレス鋼では、深さ方向に表面より0.05 μmの深さまでの間における窒素濃度のピーク値が0.05 ~ 0.30質量%となる窒素濃化層を生成させる。これにより、表面にTiやAl等の連続的で緻密な酸化皮膜が生成するのを防止することができ、結果的に、Ni含有ろう材を使用する場合のろう付け性が向上する。

【0040】

ここで、このような窒素濃化層では、Nが、鋼中のTi、Al、V、Nb、Cr等と結合するのであるが、この窒素濃化層によるTiやAlの酸化皮膜の生成抑制機構について、発明者らは次のように考えている。

すなわち、窒素濃化層の形成によって、鋼の表層部に存在するTiやAlがNと結合して、表面に拡散できなくなる。そして、この窒素濃化層が障壁となり、この窒素濃化層より内側に存在するTiやAlが表面に拡散できなくなる。このため、鋼中のTiやAlが表面に拡散せず、結果的に、TiやAlの酸化皮膜の生成が抑制されるのである。

30

【0041】

ここに、窒素濃度のピーク値が0.05質量%未満では、表面におけるTiやAlの酸化皮膜の生成を十分に防止することができなくなる。一方、窒素濃度のピーク値が0.30質量%を超えると、表層部が硬化し、エンジンなどの熱振動によりフィン板にクラックが入る等、欠陥が生じやすくなる。

従って、表面より0.05 μmの深さまでの間における窒素濃度のピーク値は、0.05 ~ 0.30質量%の範囲とする。好ましくは0.07% ~ 0.20質量%の範囲である。

【0042】

40

なお、ここでいう表面より0.05 μmの深さまでの間における窒素濃度のピーク値は、例えば、グロー放電発光分析により鋼の窒素濃度を深さ方向に測定し、鋼表面から0.05 μmの深さまでの窒素濃度の最大値を、深さ0.50 μmにおける窒素濃度の測定値で除し、その値に化学分析で求めた鋼の窒素濃度を乗じることで算出することができる。

また、ここでいう窒素濃化層は、鋼の表面から窒素を浸透させて窒素を濃化させた領域を意味し、鋼の表層部、具体的には、深さ方向に鋼の表面より深さ0.005 ~ 0.05 μm程度の領域に形成される。

【0043】

次に、本発明のフェライト系ステンレス鋼の好適な製造方法について説明する。

上記した成分組成の溶鋼を、転炉、電気炉、真空溶解炉等の公知の方法で溶製し、連続

50

鑄造法あるいは造塊 - 分塊法により鋼素材（スラブ）とする。

この鋼素材を、1100 ~ 1250 で 1 ~ 24時間の加熱をするか、あるいは加熱することなく直接、熱間圧延して熱延板とする。熱延板には、通常、800 ~ 1100 で 1 ~ 10分の熱延板焼鈍を施すが、用途によっては熱延板焼鈍を省略してもよい。

【0044】

ついで、冷間圧延と焼鈍を組み合わせて、製品とする。

なお、冷間圧延は形状矯正と伸び性、曲げ性、プレス成形性を向上させるために50%以上の圧下率で行うことが好ましい。また、冷間圧延 - 焼鈍プロセスは、2回以上繰り返しても良い。

【0045】

ここで、本発明のフェライト系ステンレス鋼を得るには、上記した窒素濃化層を生成させることが必要となるが、この窒素濃化層の生成処理は、冷間圧延後の最終の焼鈍（仕上焼鈍）時に行うことが好適である。

というのは、この窒素濃化層の生成処理は、鋼板から部材を切り出した後などに、焼鈍とは別工程で行うこともできるが、冷間圧延後の最終の焼鈍（仕上焼鈍）時に行うと工程を増やすことなく、窒素濃化層を生成させることができ、製造効率の面で有利となるからである。

以下、この窒素濃化層の生成処理条件について、説明する。

【0046】

露点：-20 以下

露点が-20 を超えると、鋼の表面に酸化皮膜が生成して、雰囲気中の窒素が鋼に浸透せず、窒素濃化層が生成されない。このため、露点は-20 以下とする。好ましくは-30 以下である。

【0047】

処理雰囲気中の窒素濃度：5 vol% 以上

処理雰囲気中の窒素濃度が5 vol% 未満では、十分な量の窒素が鋼に浸透せず窒素濃化層が生成しない。このため、処理雰囲気中の窒素濃度は5 vol% 以上とする。好ましくは、10vol% 以上である。なお、窒素以外の処理雰囲気残部としては、水素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、CO、CO₂のうちから選んだ1種以上とすることが好ましい。

【0048】

処理温度：800 以上

処理温度が800 未満では、処理雰囲気中の窒素が鋼に浸透せず窒素濃化層が生成しない。このため、処理温度は800 以上とする。好ましくは850 以上である。しかし、処理温度が1050 を超える（特に1100 以上になる）と、鋼が変形するので、処理温度は1050 以下とすることが好ましい。より好ましくは1000 以下である。さらに好ましくは950 以下である。

【0049】

また、処理時間は5 ~ 3600秒の範囲とすることが好ましい。というのは、処理時間が5秒未満になると、処理雰囲気における窒素が十分に鋼に浸透せず、一方、3600秒を超えるとその効果が飽和するためである。好ましくは30 ~ 300秒の範囲である。

【0050】

以上、窒素濃化層の生成処理条件について説明した。

また、最終の焼鈍（仕上焼鈍）後に、通常の酸洗や研磨により脱スケールを行ってもよいが、製造効率の点から、ブラシロール、研磨粉、ショットブラストなどの機械的な研削を行い、ついで硝酸溶液中で酸洗する特許文献6に記載の高速酸洗プロセスを適用して、脱スケールを行うことが好ましい。

なお、最終の焼鈍（仕上焼鈍）時に窒素濃化層の生成処理を行った場合には、生成させた窒素濃化層が除去されないように、酸洗量や研磨量を調整すべき点に注意が必要である。

【実施例】

【 0 0 5 1 】

表 1 に示す成分組成になる鋼を50kg小型真空溶解炉で溶製した。これらの鋼塊を、Arガスでパージした炉内で1150 に加熱後、熱間圧延を施して3.5mm厚の熱延板とした。ついで、これらの熱延板に対して950 × 1分間の熱延板焼鈍を施し、表面にガラスビーズのショットブラスト処理を行った後、温度80 の200g/l硫酸溶液中に120秒浸漬後、150g/l硝酸および30g/l弗酸よりなる温度55 の混合酸中に60秒浸漬することにより酸洗を行い、脱スケールを行った。

【 0 0 5 2 】

その後、板厚：0.8mmまで冷間圧延し、表 2 に示す条件で焼鈍を行い、冷延焼鈍板を得た。なお、外観が濃い黄色や青色になったものは厚い酸化皮膜が生成したと判断し、温度：55 の150g/l硝酸および5g/l塩酸よりなる混酸溶液中で、+20A/dm² - 20A/dm²の電解酸洗を、2回、電解時間を変えて行った。

【 0 0 5 3 】

かくして得られた冷延焼鈍板について、以下のようにして、(1)延性の評価および(2)窒素濃化層の窒素濃度の測定を行った。

また、これらの冷延焼鈍板に対してNi含有ろう材によるろう付けを行い、ろう付け処理後の冷延焼鈍板について、(3)耐食性の評価を行うとともに、(4)ろう付け性の評価を行った。この(4)ろう付け性の評価は、(a)ろう材のすき間部への浸透性と、(b)ろう付け部の接合強度により行うものとし、それぞれ以下のようにして行った。

【 0 0 5 4 】

(1) 延性の評価

上記の各冷延焼鈍板から、圧延方向と直角にJIS 13B号引張試験片を採取し、引張試験をJIS Z 2241に準拠して行い、以下の基準で延性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

(合格) : 破断伸びが20%以上

× (不合格) : 破断伸びが20%未満

【 0 0 5 5 】

(2) 窒素濃化層の窒素濃度の測定

各冷延焼鈍板の表面を、グロー放電発光分析(以下、GDSと記す。)により分析した。まず、表層からのスパッター時間を変えた試料を作り、その断面をSEMで観察して、スパッター時間と深さの関係の検量線を作成した。

また、窒素濃度を、鋼表面から0.50μmの深さまでスパッターしながら測定した。ここで、0.50μmの深さでは、CrやFeの測定値が一定になることから、この深さでの窒素濃度の測定値を、母材(地鉄)の窒素濃度とした。

そして、鋼表面から0.05μmまでの窒素濃度の測定値のうち、一番高いピーク値(最大値)を、深さ0.50μmにおける窒素濃度の測定値で除し、その値に化学分析で求めた鋼の窒素濃度を乗じ、これにより得られた値を表面より0.05μmの深さまでの間における窒素濃度のピーク値とした。これらの値を表 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

(3) 耐食性の評価

ろう付け処理後の各冷延焼鈍板を用いて、ろう材が付着していない部分から20mm角の試験片を採取し、この試験片を11mm角の測定面を残してシール材で被覆した。ついで、この試験片を30 の3.5%NaCl溶液中に浸漬させ、NaClの濃度以外はJIS G 0577に準拠して、耐食性試験を実施した。測定した孔食電位 $V_{c,100}$ を表 2 に示す。

なお、廃熱回収器やEGRクーラーの熱交換器部分の使用条件を考慮すると、孔食電位 $V_{c,100}$ が150 (mV vs SCE) 以上であれば耐食性に優れると判定できる。

【 0 0 5 7 】

(4) ろう付け性の評価

(a) ろう材のすき間部への浸透性

図 1 に示すように、各冷延焼鈍板について30mm角と25mm×30mmの板を切り出し、この2枚の板を重ねて、一定のトルク力(170kgf)で、クランプ治具ではさみ止めしたのち、片

10

20

30

40

50

側の端面にろう材を1.2g塗布し、ろう付け処理後に板間にろう材がどの程度浸透したかを、重ねた板の側面部にて目視により確認し、以下の基準で評価した。評価結果を表2に示す。なお、図中、符号1が冷延焼鈍板、2がろう材である。

(合格、特に優れる)：ろう材を塗布した反対側の端部までろう材が浸透

(合格)：ろう材の浸透が2枚の板の重なり長さの50%以上100%未満

(不合格)：ろう材の浸透が2枚の板の重なり長さの10%以上50%未満

×(不合格)：ろう材の浸透が2枚の板の重なり長さの10%未満

【0058】

(b) ろう付け部の接合強度

図2に示すように、中央で分割したJIS 13号B引張試験片同士を5mm重ね合わせ、クランプ治具ではさみ、片側の重ね部にろう材を0.1g塗布してろう付け処理を行った。ろう付け後、常温で引張試験を行い、ろう付け部の接合強度を以下の基準で評価した。評価結果を表2に示す。なお、図中、符号3が引張試験片である。

(合格、特に優れる)：母材の引張強度の95%以上でもろう付け部の破断なし(母材部分が破断)

(合格)：母材の引張強度の95%以上でろう付け部が破断

(不合格)：母材の引張強度の50%以上95%未満でろう付け部が破断

×(不合格)：母材の引張強度の50%未満でろう付け部が破断

【0059】

なお、上記したろう付け性の評価ではいずれも、代表的なNi含有ろう材であるJIS規格：BNi-5(Niマトリックスに19%Cr-10%Si)をろう材として用いた。また、ろう付けは、密封した炉内で行った。雰囲気としては、 10^{-2} Paの高真空雰囲気とした場合と、高真空とした後にArを封入し、圧力を100PaとしたArキャリアガス雰囲気とした場合のそれぞれで行った。さらに、熱処理温度パターンは、昇温温度10 /s、均熱時間1(全体の温度を均一にする工程)：1060 × 1800s、昇温温度10 /s、均熱時間2(実際にろう材の融点以上の温度でろう付けを行う工程)：1170 × 600sの処理を行った後、炉冷し、200 に温度が下がったときに外気(大気)でページするものとした。

【0060】

10

20

【表 1】

鋼 記号	成分組成(質量%)													備考			
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Al	N	Ni	Mo	Cu	V		Nb	Ca	B
A	0.012	0.12	0.22	0.03	0.0011	21.5	0.220	0.006	0.011	—	—	—	—	—	—	—	適合鋼
B	0.010	0.09	0.18	0.02	0.0010	22.4	0.082	0.021	0.013	—	1.05	—	—	0.125	—	—	適合鋼
C	0.011	0.13	0.21	0.03	0.0013	21.5	0.124	0.041	0.010	—	—	—	—	—	—	—	適合鋼
D	0.009	0.20	0.19	0.03	0.0010	21.6	0.050	0.015	0.007	—	—	—	—	—	—	—	適合鋼
E	0.015	0.20	0.21	0.04	0.0020	21.6	0.105	0.008	0.012	0.12	—	0.45	0.201	0.125	0.0023	—	適合鋼
F	0.008	0.22	0.22	0.03	0.0007	19.2	0.100	0.030	0.007	0.11	1.96	—	0.302	0.105	—	0.0004	適合鋼
G	0.006	0.11	0.23	0.02	0.0010	16.5	0.066	0.035	0.007	0.21	1.15	—	0.152	0.105	0.0020	—	適合鋼
H	0.015	0.20	0.19	0.02	0.0010	21.7	0.102	0.005	0.013	0.19	—	0.48	0.225	0.085	—	0.0005	適合鋼
I	0.007	0.10	0.22	0.03	0.0021	18.5	0.098	0.050	0.013	0.18	—	0.49	0.223	0.095	—	—	適合鋼
J	0.008	0.26	0.21	0.03	0.0018	17.2	0.105	0.006	0.009	—	—	—	0.220	—	0.0032	0.0007	適合鋼
K	0.007	0.23	0.22	0.02	0.0020	21.9	0.420	0.050	0.007	—	—	—	—	—	—	—	比較鋼
L	0.012	0.22	0.13	0.03	0.0011	19.3	0.382	0.030	0.016	0.09	1.86	0.42	—	0.192	—	0.0005	比較鋼
M	0.012	0.23	0.23	0.02	0.0010	21.5	0.041	0.015	0.014	0.21	—	0.44	0.162	0.008	—	—	比較鋼
N	0.011	0.21	0.19	0.03	0.0016	21.5	0.105	0.070	0.008	0.15	—	0.51	0.124	0.089	—	—	比較鋼
O	0.007	0.21	0.19	0.03	0.0021	14.5	0.090	0.020	0.008	0.15	—	—	0.094	0.068	—	—	比較鋼

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

【 表 2 】

表2

No.	編 記号	焼鈍条件 (窒素濃化層の生成処理条件)					焼鈍後の 酸洗	測定・評価結果						備考	
		雰囲気		処理 温度 (°C)	処理 時間 (s)	延性の 評価		窒素濃化層の 窒素濃度の ピーク値 (質量%)	孔食電位 $V_{0.100}$ (mV vs SCE)	ろう付け性の評価 (高真空中でろう付けを実施)		ろう付け性の評価 (Ar-雰囲気中でろう付けを実施)			
		H ₂ (vol%)	N ₂ (vol%)	露点 (°C)			ろう材の 浸透性		ろう付け部の 接合強度		ろう材の 浸透性		ろう付け部の 接合強度		
1	A	5	95	-30	890	60	実施	○	0.05	221	○	○	○	○	発明例
2	A	75	25	-55	950	30	実施せず	○	0.25	212	○	○	○	○	発明例
3	D	10	90	-45	890	90	実施	○	0.10	208	◎	◎	◎	◎	発明例
4	C	20	80	-25	860	60	実施	○	0.08	215	○	○	○	○	発明例
5	B	75	25	-50	900	60	実施せず	○	0.23	285	◎	◎	◎	◎	発明例
6	B	5	95	-35	890	30	実施	○	0.08	292	○	○	○	○	発明例
7	E	80	20	-50	890	60	実施せず	○	0.19	208	◎	◎	◎	◎	発明例
8	F	75	25	-55	860	30	実施せず	○	0.18	268	◎	◎	◎	◎	発明例
9	G	10	90	-35	880	60	実施	○	0.06	276	◎	◎	◎	◎	発明例
10	H	5	95	-30	880	30	実施	○	0.08	211	◎	◎	◎	◎	発明例
11	I	30	70	-40	860	60	実施	○	0.08	192	◎	◎	◎	◎	発明例
12	J	10	90	-55	880	30	実施	○	0.11	187	◎	◎	◎	◎	発明例
13	K	10	90	-45	950	30	実施	○	0.11	205	×	×	×	×	比較例
14	L	10	90	-30	890	30	実施	×	0.09	267	△	△	×	×	比較例
15	M	75	25	-55	950	60	実施せず	○	0.29	108	◎	◎	◎	◎	比較例
16	N	75	25	-55	890	60	実施	○	0.22	212	△	△	×	×	比較例
17	O	10	90	-40	890	30	実施	○	0.10	87	◎	◎	◎	◎	比較例
18	A	10	90	-10	890	60	実施	○	0.02	211	×	×	×	×	比較例
19	A	100	0	-35	890	30	実施	○	0.03	205	×	×	×	×	比較例
20	C	10	90	-45	750	60	実施	×	0.03	199	△	△	×	×	比較例

10

20

30

40

【 0 0 6 2 】

表 2 より、発明例No.1~12ではいずれも、ろう材のすき間部への浸透性が良好で、ろう付け部の接合強度も良好であった。このため、これらの発明例では、Ni含有ろう材を用いた場合であっても、良好なろう付け性を示すことがわかる。また、これらの発明例では、

50

耐食性や延性も良好であった。

これに対し、成分組成や窒素濃度のピーク値が適正範囲外となる比較例No.13~20では、良好なろう付け性および/または耐食性が得られなかった。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明によれば、ろう付けにより組み立てられる排熱回収器やEGRクーラーの熱交換器部材等に用いて好適なフェライト系ステンレス鋼が得られるので、産業上極めて有用である。

【符号の説明】

【0064】

- 1 冷延焼鈍板
- 2 ろう材
- 3 引張試験片

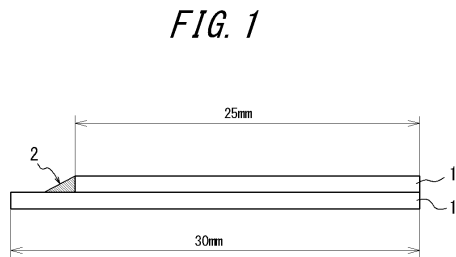
【要約】

質量%で、C：0.003~0.020%、Si：0.05~1.00%、Mn：0.10~0.50%、P：0.05%以下、S：0.01%以下、Cr：16.0~25.0%、Ti：0.05~0.35%、Al：0.005~0.05%およびN：0.005~0.025%を含有し、残部はFeおよび不可避免的不純物の組成にするとともに、表面より0.05μmの深さまでの間の窒素濃度のピーク値が0.05~0.30質量%となる窒素濃化層を生成させることにより、Ni含有ろう材を用いた高温でのろう付けを行う場合に良好なろう付け性を示すとともに、耐食性にも優れるフェライト系ステンレス鋼を提供する。

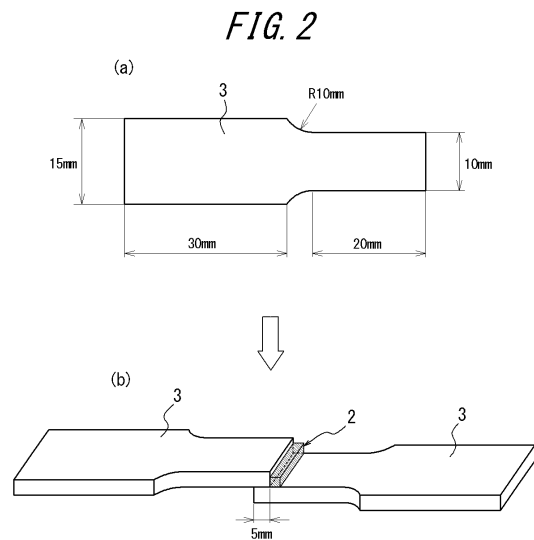
10

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 水谷 映斗
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
- (72)発明者 石井 知洋
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
- (72)発明者 上 力
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

審査官 静野 朋季

- (56)参考文献 特開平07-180001(JP,A)
特開平08-109443(JP,A)
特開2013-014796(JP,A)
特開2008-001945(JP,A)
特開2007-270350(JP,A)
特開平09-228002(JP,A)
特開2003-342797(JP,A)
特開2002-129292(JP,A)
特開2012-097352(JP,A)

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