(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
2007 年11 月15 日 (15.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/129703 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) *C22C 38/54* (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059501

(22) 国際出願日: 2007 年5 月8 日 (08.05.2007)

(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2006-130172	2006 年5 月9 日 (09.05.2006)	JP
特願2006-212115	2006 年8 月3 日 (03.08.2006)	JP
特願2006-215737	2006 年8 月8 日 (08.08.2006)	JP
特願2007-026328	2007 年2 月6 日 (06.02.2007)	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]; 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町三丁目２番２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): 平出 信彦 (HIRAIDE, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町三丁目２番２号 新日鐵住金ステンレス株式会社内 Tokyo (JP). 梶村 治彦 (KAJIMURA, Haruhiko) [JP/JP]; 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町三丁目２番２号 新日鐵住金ステンレス株式会社内 Tokyo (JP). 木村 謙 (KIMURA, Ken) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).

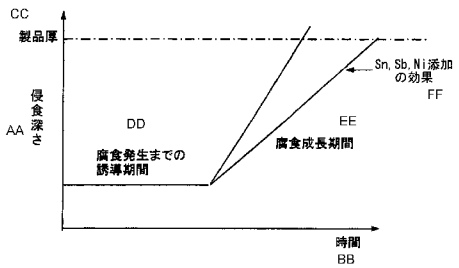
(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲２丁目３番１号 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,

[続葉有]

(54) **Title:** STAINLESS STEEL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE, FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN CREVICE CORROSION RESISTANCE AND FORMABILITY, AND FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN CREVICE CORROSION RESISTANCE

(54) 発明の名称: 耐食性に優れたステンレス鋼、耐すきま腐食性、成形性に優れたフェライト系ステンレス鋼、および耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼



AA CORROSION DEPTH
BB TIME
CC THICKNESS OF PRODUCT
DD INDUCTION PERIOD UNTIL CORROSION INITIATION
EE CORROSION GROWTH PERIOD
FF EFFECT DUE TO THE ADDITION OF Sn, Sb AND Ni

(57) **Abstract:** The first embodiment relates to a stainless steel which contains C: 0.001 to 0.02%, N: 0.001 to 0.02%, Si: 0.01 to 0.5%, Mn: 0.05 to 0.5%, P: 0.04% or below, S: 0.01% or below, Ni: more than 3% to 5%, Cr: 11 to 26%, and one or more of Ti: 0.01 to 0.5% and Nb: 0.02 to 0.6% with the balance consisting of Fe and unavoidable impurities. The second embodiment relates to a ferritic stainless steel which has an alloy composition different from those of the first and third embodiments and satisfies the relationship (A): Cr+3Mo+6Ni ≧ 23 and the relationship (B): Al/Nb ≧ 10 with the balance consisting of Fe and unavoidable impurities. The third embodiment relates to a ferritic stainless steel which has an alloy composition different from those of the first and second embodiments and contains one or more of Sn: 0.005 to 2% and Sb: 0.005 to 1% with the balance consisting of Fe and unavoidable impurities.

[続葉有]

WO 2007/129703 A1

SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

第１の態様のステンレス鋼は、C:0．001～0．02%、N:0．001～0．02%、Si:0．01～0．5%、Mn:0．05～0．5%、P:0．04%以下、S:0．01%以下、Ni:3%超え～5%、Cr:11～26%を含み、更にTi:0．01～0．5%及びNb:0．02～0．6%のうちの一種または二種を含み、残部Fe及び不可避不純物からなる。

第2の態様のフェライト系ステンレス鋼は、第１，3の態様とは別個の合金組成を満足し且つ(A)式の Cr＋3Mo＋6Ni≧23 および(B)式の Al／Nb≧10 を満たし、残部 Fe 及び不可避不純物からなる。

第3の態様のフェライト系ステンレス鋼は、第１，2の態様とは別個の合金組成を満足し且つSn、Sbの1種又は2種をSn:0.005～2%、Sb:0.005～1%の範囲で含み、残部 Fe 及び不可避不純物からなる。

明 細 書

耐食性に優れたステンレス鋼、耐すきま腐食性、成形性に優れたフェライト系ステンレス鋼、および耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼

技術分野

[0001] 本発明の第1の態様は、優れた耐食性が要求される塩害環境で使用されるステンレス鋼に関し、たとえば、飛来塩分の多い海浜環境における建材や屋外機器類、あるいは冬季に融雪塩を散布する寒冷地を走行する自動車や二輪車の燃料タンク、燃料パイプなどの部材に使用されるステンレス鋼に関する。

本発明の第2の態様は、自動車、二輪車の排気系、燃料系や、給湯設備等、構造上すきま部が存在する機器、配管等において、優れた耐すきま腐食性と成形性が必要とされる部材に使用されるフェライト系ステンレス鋼に関する。

本発明の第3の態様は、自動車部品、給水、給湯設備、建築設備等、構造上すきま部が存在し、塩化物環境で使用される機器、配管等において、優れた耐すきま腐食性が必要とされる部材に使用されるフェライト系ステンレス鋼に関する。

本願は、2006年5月9日に出願された日本国特許出願第2006－130172号、2006年8月3日に出願された日本国特許出願第2006－212115号、2006年8月8日に出願された日本国特許出願第2006－215737号、および2007年2月6日に出願された日本国特許出願第2007－26328号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、ステンレス鋼の優れた耐食性を利用して、さまざまな用途へ使用されるようになってきている。ステンレス鋼製の機器や配管等の部材の耐食性において、特に重要なのは、孔食、すきま腐食、応力腐食割れといった局部腐食であり、これらを起因とした孔あきによって、内部流体等が漏洩することが問題となる。

[0003] 海浜環境では海水成分を多く含む飛来塩分が、寒冷地では冬季に散布する融雪塩中の塩化物が腐食因子となる。海水中に含まれる塩化物としては、塩化ナトリウム、塩化マグネシウムがあり、飛来塩分として付着し湿潤状態になると濃厚塩化物溶液

を形成しやすい。一方、融雪塩は塩化カルシウム、塩化ナトリウムから構成されるが、通常固体の状態で散布されるため、やはり容易に濃厚塩化物溶液が形成される。塩化物の種類のなかでは、塩化ナトリウムは相対湿度75%以下で乾燥するが、塩化マグネシウム及び塩化カルシウムは相対湿度40%以下にならないと乾燥しないため、より広い湿度範囲で濃厚塩化物溶液を形成する。これは、潮解性の大小も示しており、塩化マグネシウム及び塩化カルシウムは、塩化ナトリムに比べ低い湿度で吸湿して濃厚塩化物溶液を形成することを示している。大気環境においては相対湿度40～75%の範囲は一般的に存在するため、濃厚塩化マグネシウムあるいは濃厚塩化カルシウム中で優れた耐食性を有することは重要である。

[0004] 特許文献1に耐隙間腐食性を改善したフェライト系ステンレス鋼が開示されている。16%以上のCrと1%程度のNiを複合添加させることで、多量のCr、Mo添加を必要とすることなく、優れた耐すきま腐食性が得られることを特徴としている。特許文献1では、塩化ナトリウム環境における乾湿繰り返し試験により評価されている。乾湿繰り返し試験を用いることで、濃厚塩ナトリウム物溶液での腐食特性を把握できるが、濃厚塩化マグネシウムあるいは濃厚塩化カルシウム溶液での腐食特性は考慮されていない。

[0005] 特許文献2には、Cr、Moを多く含みかつ適量のCoを添加することで海洋環境で使用可能なフェライト系ステンレス鋼が開示されている。Co、Moは高価であると共に、Cr、Mo、Coを多量に含むために製造性に劣る。また、特許文献3には、P添加により耐食性を改善することで多量のCr、Moを必須とせず、C、Mn、Mo、Ni、Ti、Nb、Cu、Nを適正化することで製造性を確保したフェライト系ステンレス鋼が開示されている。しかしながら、Pは溶接性を劣化させるため、溶接構造物を製造するときの阻害要因となる。また、特許文献3に記載された中で最も過酷な耐食性試験はCASS試験（食塩水噴霧）であり、濃厚塩化マグネシウムあるいは濃厚塩化カルシウム環境に関する考慮はなされていない。更にまた、特許文献4には、やはりP添加により耐食性を高め、CaおよびAlを適正量添加することにより清浄度向上及び介在物形態等の制御を狙ったフェライト系ステンレス鋼が開示されており、Mo、Cu、Ni、Coなどの選択添加が併せて記載されている。ここでの最も過酷な腐食試験は、10%塩化第二

鉄－3%食塩水中における隙間腐食発生試験であり、濃厚塩化マグネシウムあるいは濃厚塩化カルシウム環境に関する考慮はなされていない。

[0006] 一方、SUS304、SUS316Lに代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は、孔食やすきま腐食を起点とした耐孔あき性は良好であるが、耐応力腐食割れ性が懸念される。そこで、高Cr、高Ni、高Moを含有させて、応力腐食割れの起点となる孔食やすきま腐食の発生を抑える、いわゆるスーパーオーステナイトステンレス鋼を適用したり、Si、Cuを複合添加して応力腐食割れ性を向上させたSUS315J1、315J2系の鋼の適用が考えられるが、いずれも高価である。

[0007] また、近年、フェライト系ステンレス鋼のもつ耐食性、加工性、コストパフォーマンスを利用して、さまざまな用途へ使用されるようになってきている。ステンレス鋼製の機器や配管部材の耐久性において、特に重要なのは、孔食、すきま腐食、応力腐食割れといった局部腐食であり、フェライト系ステンレス鋼においては、孔食、すきま腐食が重要である。溶接部、フランジ取り合い部など構造上すきまが存在する部材においては、特にすきま腐食が重要であり、すきま腐食に起因する孔あきにより、内部流体が漏洩することが問題となる。たとえば自動車の場合、燃料タンク、燃料給油管などの重要な部品に関して10年から15年に保証期間を延長する動きにあり、長期間にわたって信頼性を担保する必要が生じている。

また塩化物環境で使用されるステンレス鋼製の機器や配管部材の耐久性においても前記局部腐食が重要である。

[0008] こうしたすきま腐食により孔あきや、すきま腐食を起点とした応力腐食割れによる損傷を防止するために、特許文献5および特許文献6には、塗装や犠牲防食による対策が提示されている。

[0009] 塗装の場合には、その前処理工程で溶剤等を使用するため環境対応への負荷が大きく、また、犠牲防食の場合にはメンテナンスコストがかかるという問題点があった。そのため、塗装や犠牲防食に頼らずに無垢の材料で耐すきま腐食を担保することが望ましい。その一つとして、Cr、Moを多量に添加することで耐食性を向上させたフェライト系ステンレス鋼の適用が考えられるが、高Cr、高Moを含有する鋼種は成形性に劣る問題があるとともに、高価である。そのため、Moのように高価な元素を多量に添

加することなく、耐食性と成形性が両立できるような材料が望まれていた。

[0010] 特許文献7には、P添加によって耐食性を高め、CaおよびAlを適正量添加することにより清浄度向上および介在物形態等の制御を狙ったフェライト系ステンレス鋼が開示されており、Mo、Cu、Ni、Coなどの選択添加が併せて記載されている。しかし、Pは溶接性を劣化させるため溶接構造物を製造するときの阻害要因になると共に、製造性を低下させるためコストが上昇する。また、Pによる加工性低下を補うために適量のCaおよびAlを添加しているが、適正範囲が狭く製鋼コストが増大するため、かえって高価な材料となりフェライト系ステンレス鋼を使用するメリットが薄れる。

[0011] また前述した特許文献1には、Ni添加によって耐すきま腐食性を向上させたフェライト系ステンレス鋼が開示されており、耐すきま腐食性をさらに向上させることを目的としたMo、Cuの選択添加が併せて記載されている。Niは成形性を低下させるため、自動車の排気系、燃料系部品など高度な成形性が要求される部材に対しては成形が困難となる問題があった。

[0012] Sn、Sbを含むフェライト系ステンレス鋼については、特許文献8に高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼板が開示され、特許文献9および特許文献10に表面特性及び耐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼及びその製造方法が開示されている。前者の特許文献8では、Snの効果として高温強度の改善、特に長時間時効後の高温強度低下防止を挙げており、SbもSnと同様に記載されている。本発明での効果は耐すきま腐食性に対する効果であり、特許文献8におけるSn、Sbの効果とは異なる。一方、後者の特許文献9及び特許文献10は、MgとCaを基本として、これにTi、C、N、P、S、Oを加えて、これら元素の含有量をコントロールしてリジング特性と耐食性を改善させたことを特徴としており、Snは選択添加元素として記載されている。Snの効果として耐食性改善を挙げており、実施例では孔食電位で耐食性を評価している。孔食電位は孔食の発生に対する抵抗性を電気化学的に評価するものであるが、それに対し本発明ではすきま腐食を対象としている。後述するが、本発明の一態様では、Snの効果をすきま腐食発生後の成長抑制効果として見出しており、特許文献9及び特許文献10に記載されている孔食発生に対する抵抗性向上効果とは異なる。

[0013] 特許文献1:特開2005－89828号公報

特許文献2:特開昭55－138058号公報

特許文献3:特開平6－172935号公報

特許文献4:特開平7－34205号公報

特許文献5:特開2003－277992号公報

特許文献6:特許3545759号公報

特許文献7:特許2880906号公報

特許文献8:特開2000－169943号公報

特許文献9:特開2001－288543号公報

特許文献10:特開2001－288544号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の第1の目的は、高価なNi、Moを多量に添加することなく、海浜環境や融雪塩を散布する寒冷地道路環境などの塩害環境、中でも、先行文献が技術課題とする塩化ナトリウムによる腐食環境より一層過酷な腐食環境である濃厚塩化マグネシウムあるいは濃厚塩化カルシウムに代表される塩害環境においても、すきま腐食や孔食による耐孔あき性に優れると共に、応力腐食割れ性(耐応力腐食割れ)にも優れたステンレス鋼を得ることである。

本発明の第2の目的は、すきま部の耐孔あき性(耐すきま腐食性)と成形性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供することである。

本発明の第3の目的は、耐すきま腐食性、とくにすきま部の耐孔あき性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の第1の態様の耐食性に優れたステンレス鋼は、質量%で、C:0.001～0.02%、N:0.001～0.02%、Si:0.01～0.5%、Mn:0.05～0.5%、P:0.04%以下、S:0.01%以下、Ni:3%超え～5%、Cr:11～26%を含み、更にTi:0.01～0.5%及びNb:0.02～0.6%のうちの一種又は二種を含み、残部がFe及び不可避不純物からなる。

[0016] Feの一部にかえて、Mo:3.0%以下、Cu:1.0%以下、V:3.0%以下、W:5.0

%以下、Zr:0．5%以下の範囲で、Mo、Cu、V、W、Zrのうち1種または2種以上を含んでもよい。

Al:1%以下、Ca:0．002%以下、Mg:0．002%以下、B:0．005%以下のいずれか1種または2種以上を含んでもよい。

また、上記を満足するステンレス鋼において、オーステナイト相とマルテンサイト相をあわせた比率が15%以下で、残部がフェライト相からなり、かつフェライト相の結晶粒度番号がNo．4以上であってもよい。

[0017] 本発明の第2の態様では、Niによって耐すきま腐食性を向上させつつ、Niによって低下する成形性を、Alの適正量添加とAl/Nb比を確保することによって優れたすきま部の耐孔あき性(耐すきま腐食性)と高度な成形性とを両立させたフェライト系ステンレス鋼を提供する。

本発明の第2の態様の耐すきま腐食性、成形性に優れたフェライト系ステンレス鋼は、質量%で、C:0.001～ 0.02%、N:0.001～0.02%、Si:0.01～1%、Mn:0.05～1%、P:0.04%以下、S:0.01%以下、Ni:0.15～3%、Cr:11～22%、Mo:0.5～3%、Ti:0.01～0.5%、Nb:0.08%未満、Al:0.1%を超え1%以下を含み、かつ、Cr、Ni、Mo、Alを下記(A)式および(B)式を満たす範囲で含み、残部がFeおよび不可避不純物からなる。

Cr＋3Mo＋6Ni≧23 ･･･(A)

Al／Nb≧10 ･･･(B)

[0018] Cu:0.1～1.5%、V:0.02～3.0%の1種または2種を下記(A')式を満たす範囲で含んでもよい。

Cr＋3Mo＋6(Ni＋Cu＋V)≧23 ･･･(A')

Ca:0.0002～0.002%、Mg:0.0002～0.002%、B:0.0002～0.005%のいずれかを1種または2種以上含んでもよい。

[0019] 本発明の第3の態様では、Sn、Sbを適正量添加することで、耐すきま腐食性が向上し、すきま腐食によって孔あきにいたるまでの寿命が向上することに基づき、Sn、Sbの耐すきま腐食性に対する効果、特にすきま部の耐孔あき性に対する効果を基に、耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供する。

本発明の第3の態様の耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼は、質量%で、C:0.001～ 0.02%、N:0.001～0.02%、Si:0.01～0.5%、Mn:0.05～1%、P:0.04%以下、S:0.01%以下、Cr:12～25%を含有し、Ti、Nbの1種または2種をTi:0.02～0.5%、Nb:0.02～1%の範囲で含み、かつ、Sn、Sbの1種または2種をSn:0.005～2%、Sb:0.005～1%の範囲で含み、残部がFeおよび不可避不純物からなる。

[0020] Ni:5%以下、Mo:3%以下の1種または2種を含んでもよい。

Cu:1.5%以下、V:3%以下、W:5%以下の1種または2種以上を含んでもよい。

Al:1%以下、Ca:0.002%以下、Mg:0.002%以下、B:0.005%以下の1種または2種以上を含んでもよい。

発明の効果

[0021] 本発明の第1の態様は、塩害環境において、すきま腐食や孔食による耐孔あき性に優れると共に、耐応力腐食割れ性にも優れるため、飛来塩分の多い海浜環境における建材、屋外機器類あるいは冬季に融雪塩を散布する寒冷地を走行する自動車や二輪車の燃料タンク、燃料パイプ等の部品の寿命延長に有効である。

[0022] 本発明の第2の態様によれば、優れたすきま部の耐孔あき性(耐すきま腐食性)と高度な成形性とを両立させたフェライト系ステンレス鋼を提供できる。このため、自動車、二輪車の排気系、燃料系や、給湯設備等、構造上すきま部が存在しすきま腐食が問題となる部材に対し、本発明の第2の態様の耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼を適用することで、耐孔あき性が向上するため部材の寿命延長に有効である。

特に、自動車の燃料タンク、燃料給油管などの長寿命を要求される重要部品の素材として適している。また、成形性も良好であるため、部材への加工が容易であると共に、製品が鋼管である場合の素材としても適している。

[0023] 本発明の第3の態様によれば、耐すきま腐食性、特にすきま部の耐孔あき性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供できる。このため、自動車部品、給水、給湯設備、建築設備に使用される部材のうち、構造上すきま部が存在し、塩化物環境で使用され、優れた耐すきま腐食性が必要とされる部材に対して、本発明の第3の態様の耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼を適用することで、すきま部の耐孔あ

き性が向上する。このため部材の寿命延長に有効である。ここで、自動車部品としては排気系部材、燃料系部材があり、排気管、サイレンサー、燃料タンク、タンク固定用バンド、給油管等がある。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、試験片形状を示した図である。

[図2]図2は、実施例1の乾湿繰り返し試験条件を示した図である。

[図3]図3は、実施例2の乾湿繰り返し試験条件を示した図である。

[図4]図4は、(A)式と最大侵食深さの関係を示した図である。

[図5]図5は、成形性と耐リジング性の評価結果を示した図である。

[図6]図6は、Sn、Sbの効果を示した模式図である。

[図7]図7は、実施例3の乾湿繰り返し試験条件を示した図である。

[図8]図8は、乾湿繰り返し試験結果を示した図である。

[図9]図9は、不動態化電流密度と乾湿繰り返し試験におけるすきま部の最大侵食深さとの関係を示す図である。

符号の説明

[0025] 1:スポット溶接部

発明を実施するための最良の形態

[0026] (第1の実施形態)

すきま腐食や孔食といった局部腐食を発生している部位では活性溶解により腐食が進行していくが、オーステナイト系ステンレス鋼はその溶解速度が小さいため腐食した部位の溶解によって孔あきに至るまでには多くの時間を必要とするが、溶解を停止させるような不動態化という意味ではフェライト系ステンレス鋼に劣るため、ゆっくりした速度で活性溶解が持続して、応力腐食割れ感受性が高くなる。一方フェライト系ステンレス鋼は、すきま腐食や孔食を発生した部位での活性溶解速度が大きいため、腐食した部位の溶解によって孔あきにいたるまでの時間が短い反面、応力腐食割れ感受性が低い。

[0027] 塩化マグネシウム、塩化カルシウムは、塩化ナトリウムに比べて、上記背景技術において述べたようにより低い相対湿度でも水溶液として存在することが可能であり、か

つ飽和濃度が高い。そのため、より広い湿度範囲でより高濃度の塩化物溶液として存在するので、塩化ナトリウムよりも腐食性が強くなるため、すきま腐食や孔食を発生した部位での活性溶解速度を高めるとともに、応力腐食割れも促進することとなる。

[0028] そこで、すきま腐食や孔食を発生した部位での活性溶解速度を低め、かつ応力腐食割れ感受性を改善するために不動態化を促進する有効な合金元素についてフェライトステンレス鋼をベースに鋭意研究を進めた。その結果、不動態化能を劣化させることなく、活性状態での溶解速度を低める最も効果的な元素がNiであり、かつ濃厚塩化マグネシウム或いは濃厚塩化カルシウムに代表される塩害環境においてオーステナイト系ステンレス鋼なみの溶解速度とするには3%を超えるNi量が必要であることが判明した。更に、Ni量増加とともに、第2相としてマルテンサイト相やオーステナイト相が生じて、不動態化能が劣化すること、また、第2相比率が多いと高強度、低延性となり加工性の劣化が顕著となるが、Ni含有量が5%までは活性溶解速度の減少を享受しつつ不動態化能の劣化および加工性の劣化を許容できることを見出して、本発明に至った。

[0029] 本発明の第1の実施形態は、このような知見に基づいてなされたものである。以下に本発明で規定される化学組成についてさらに詳しく説明する。

[0030] C:耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、その含有量を低く抑える必要がある。しかしながら、過度に低めることは精練コストを上昇させるため、0.001～0.02%とした。望ましくは0.002～0.015%、より望ましくは0.002～0.01%である。

[0031] N:耐孔食性、耐すきま腐食性に有用な元素であるが、耐粒界腐食性、加工性を低下させる。また、過度に低めることは精練コストを上昇させる。そのため、0.001～0.02%とした。望ましくは0.002～0.015%、より望ましくは0.002～0.01%である。

[0032] Si:脱酸元素として有用であると共に、耐食性に有効な元素であるが、加工性を低下させるため、その含有量を0.01～0.5%とした。望ましくは0.03～0.3%である。

[0033] Mn:脱酸元素として有用であるが、過剰に含有させるとMnSを形成して耐食性を劣化させるので、0.05～0.5%とした。

[0034] P:溶接性、加工性を低下させるので、その含有量を低く抑える必要がある。そのため、Pの含有量は0．04%以下とした。

[0035] S:Sが、CaS、MnSといった溶解しやすい硫化物として存在すると、孔食あるいはすきま腐食の起点となり耐孔食性、耐すきま腐食性を劣化させる。そのため、0．01%以下とした。望ましくは0．002%以下である。

[0036] Cr:ステンレス鋼において最も重要な耐食性を確保する上で、基本となる元素であると共に、フェライト組織を安定にするので、少なくとも11%以上必要である。増加させるほど耐食性は向上するが、加工性、製造性を低下させるため、上限を26%とした。望ましくは16～25%である。

[0037] Ni:塩化カルシウムや塩化マグネシウムといった塩化ナトリウムよりも厳しい腐食環境において、すきま腐食や孔食を発生した部位での活性溶解速度を抑制すると共に、不動態化に対して最も効果的な元素であり、本発明で最も重要な元素である。その効果を発現させるには少なくとも3%を超えるNi量が必要である。過剰に含有させると、加工性を低下させと共にコストアップ要因にもなるので上限を5%とした。望ましくは、3%を超え4%以下、より望ましくは3%を超え3．5%以下である。

[0038] TiとNbは、いずれもC、Nを固定し、加工性や溶接部の耐粒界腐食性を向上させる上で有用な元素であり、本発明ではTiとNbの一種または二種を含有する。

[0039] Ti:C、Nを固定し、加工性や溶接部の耐粒界腐食性を向上させる上で有用な元素であり、少なくとも0．01%以上必要である。ここで、Tiは(C＋N)の和の4倍以上含有させることが望ましい。しかしながら過剰の添加は、製造時の表面疵の原因となり、製造性を劣化させるため、上限を0．5%とした。望ましくは0．03～0．3%である。

[0040] Nb:C、Nを固定し、加工性や溶接部の耐粒界腐食性を向上させる上で有用な元素であり、少なくとも0．02%以上必要である。ここで、Nbは(C＋N)の和の8倍以上含有させることが望ましい。TiとNbの2種とも含有させる場合には、(Ti＋Nb)／(C＋N)を6倍以上とすることが望ましい。しかしながら、Nbの過剰添加は加工性を低下させるため、上限を0．6%とした。望ましくは0．05～0．5%である。

[0041] Mo:耐食性を確保する上で、必要に応じて含有させることができる。Moは、Niとの組み合わせにより、すきま腐食や孔食を発生した部位での活性溶解速度を抑制する

と共に、不動態化に対する効果を高めて、耐食性を向上させる。また、Crと同様、フェライト相の安定化に寄与する。そのため、含有させる場合には0．5%以上含有させることが望ましい。しかしながら、過剰の添加は、加工性を劣化させると共に、高価であるためコストアップにつながる。したがって、含有させる場合には0．5～3．0%とするのが望ましい。より望ましくは0．5～2．5%である。

[0042] V、W、Zr:耐食性を確保する上で、必要に応じて含有させることができる。いずれも、Niとの組み合わせにより、すきま腐食や孔食を発生した部位での活性溶解速度を抑制すると共に、不動態化に対する効果を高めて、耐食性を向上させる。また、フェライト相の安定化に寄与する。そのため、含有させる場合には、Vは0．02%以上、Wは0．5%以上、Zrは0．02%以上の添加が望ましいが、過剰の添加は加工性を低下させ、コストアップ要因となるので、上限をVは3．0%、Wは5．0%、Zrは0．5%とした。

[0043] Cu:耐食性を確保する上で、必要に応じて含有させることができる。Niとの組み合わせにより、すきま腐食や孔食を発生した部位での活性溶解速度を抑制すると共に、不動態化に対する効果を高めて、耐食性を向上させる。そのため、含有させる場合には0．1%以上含有させることが望ましい。しかしながら、過剰の添加は、加工性を劣化させる。また、オーステナイト形成元素であるため、フェライト組織を安定にするためにCrやMo含有量を増加させる必要があり、コストアップにつながる。したがって、含有させる場合には0．1～1．0%とするのが望ましい。より望ましくは0．2～0．6%である。

[0044] Al、Ca、Mg:Al、Ca、Mgは脱酸効果等を有し精練上有用な元素であり、必要に応じて含有させることができる。また、組織を微細化し、成形性、靭性の向上にも有用であることから、Al、Ca、Mgの1種もしくは2種以上をAl:1%以下、Ca:0．002%以下、Mg:0．002%以下の範囲で含有させることが望ましい。このうち、Alはフェライト生成元素であり、高温でのオーステナイト相の生成を抑制する効果を有する。その結果、成形性に有利なフェライト相の集合組織を形成することで成形性向上に寄与していると考えられる。なお、Alを含有させる場合には、0．002%以上0．5%以下とするのが望ましく、またCa、Mgを含有させる場合にはそれぞれ0．0002%以上とするの

が望ましい。

[0045] B:Bは2次加工性を向上させるのに有用な元素であり、必要に応じて0.0002%以上含有させることが望ましい。しかしながら過剰に含有させると、1次加工性を低下させるので、上限を0.005%とした。

[0046] オーステナイト相とマルテンサイト相をあわせた比率が15%以下で、残部がフェライト相からなり、かつフェライト相の結晶粒度番号がNo.4以上:Ni量増加とともに、フェライト相に加え、オーステナイト相やマルテンサイト相といった第2相が存在しやすくなる。本発明の場合には多量のCr、Ni、Moを添加していないのでどちらかというとマルテンサイト相を生成しやすい。こうした第2相が存在すると常温伸びが低下するため上限を15%とするのが望ましい。また、第2相の生成を抑えるために仕上焼鈍温度を高温化するとフェライト相が粗大化して結晶粒度番号がNo.4未満になると常温伸びの低下が顕著となるため、No.4以上とするのが望ましい。第2相の比率を15%以下かつフェライト相の結晶粒度番号をNo.4以上であることは、本願発明のNi含有量が3%超～5%の範囲において、Cr、Moなどのフェライト形成元素の添加量とのバランスをとると共に、最終焼鈍温度を設定することや、例えば実施例に示した方法により達成される。

[0047] (第2の実施形態)

自動車、二輪車の排気系、燃料系や、給湯設備等、構造上すきま部が存在する機器、配管においては、すきま腐食に起因する孔あきがその部材の寿命を決定する重要な因子となる。本発明者らは、すきま腐食により孔あきに至るまでの過程を、すきま腐食が発生するまでの誘導期間と、すきま腐食発生後の成長の期間の2つに分けて、鋭意研究を進めた。

[0048] その結果、フェライト系ステンレス鋼は、特に後者の腐食成長の期間が短いことが、孔あきまでの期間を短くする大きな要因であり、すきま腐食の成長速度を抑制することが耐孔あき寿命を向上させる重要な因子であることが判明した。

その中で、種々の合金元素の影響を評価したところ、Niがすきま腐食の成長速度抑制に最も有効であり、Cr+3Mo+6Niの値を23以上とすることで耐すきま腐食性が向上することを見出した。

[0049] 図1に示す大小二枚の試験片を重ねて二点(図1中で○で示す部位)でスポット溶接した試験片を用いて、図3に示す試験条件で試験を行い、すきま部の最大侵食深さを求めた。結果を図4に示すが、Cr+3Mo+6Niの値を23以上とすることで最大すきま腐食深さが明確に低下していることがわかる。

[0050] 一方、種々のフェライト系ステンレス鋼を溶製し、成形性に及ぼす成分の影響を検討した。その結果、Alを適量添加した場合に成形性が良好である場合があり、またAlとNbの比がある値を満足するときに成形性と耐リジング性の両方が優れた特性を示すことが判明した。

(16～19%)Cr－(0.8～2.8%)Ni－1.0%Mo－0.2%Ti鋼を基本成分としてAlおよびNb量を変化させた鋼種を熱延、焼鈍、冷延、焼鈍により0.8mm厚みの鋼板を作製し、成形性および耐リジング性を評価した結果を図5に示す。なお成形性は後述する円筒深絞り成形試験における成形可否で良不良を判断した。耐リジング性は円筒深絞り後の縦壁部に凹凸5μm以上の凹凸が存在するか否かで良不良を判断した。

[0051] 図より太い実線で囲んだ領域、すなわちAl量が0.1%～1.0%であり、かつAl/Nbの値が10以上である場合に良好な成形性ならびに耐リジング性が得られることがわかる。このように成形性および耐リジング性の点から、Al量は最適な範囲があり、多すぎても少なすぎても両特性のどちらかが不良となること、またこれまでに着目されたことが無かったNbとAlの比が重要な指標であることをはじめて明らかにした。

Al適量添加による成形性向上効果のメカニズムは明確ではないが、Alはフェライト生成元素であるため、高温でのオーステナイト相の生成を抑制し、その結果、成形性に有利なフェライト相の集合組織を形成するためと考えられる。また、Al/Nbを制御することで成形性ならびに耐リジング性が良好となる原因についても明確ではないが、NbとAlの固溶強化力、炭窒化物生成能、再結晶速度への影響などの差が関与していると考えられる。

[0052] 本発明の第2の実施形態は、このような知見に基づいてなされたものである。以下に本発明で規定される化学組成についてさらに詳しく説明する。

C:耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、その含有量を低く抑える必要がある。しかしながら、過度に低めることは精練コストを上昇させるため、0.001～0.02%とした

。

[0053] N:耐孔食性に有用な元素であるが、耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、その含有量を低く抑える必要がある。しかしながら、過度に低めることは精練コストを上昇させるため、0.001～0.02%とした。

[0054] Si:脱酸元素として有用であると共に、耐食性に有効な元素であるが、加工性を低下させるため、その含有量を0.01～1%とした。望ましくは0.03～0.3%である。

[0055] Mn:脱酸元素として有用であるが、過剰に含有させると耐食性を劣化させるので、0.05～1%とした。望ましくは0.05～0.5%である。

[0056] P:溶接性、加工性を低下させるので、その含有量を低く抑える必要がある。しかし、過度に低めることは、原料コスト、精練コストを高める。そのため、Pの含有量は0.001～0.04%が好ましい。

[0057] S:Sは、CaS、MnSといった溶解しやすい硫化物として存在すると、孔食あるいはすきま腐食の起点となりうる。そのため、0.01%以下とした。

[0058] Cr:耐すきま腐食性を確保する上で基本となる元素であり、少なくとも11%以上必要である。含有量を増加させるほど耐すきま腐食性は向上するが、本発明で特に必要としている耐孔あき性において、すきま腐食発生後の進展速度を低減させる効果が大きくない。また、加工性、製造性を低下させるため、上限を22%とした。望ましくは15～22%である。

[0059] Ni:すきま部の耐孔あき性(耐すきま腐食性)において、すきま腐食発生後の進展速度を低減させるうえで、最も効果的な元素である。その効果を発現させるには少なくとも0.15%必要である。特にMoと複合させるとさらにその効果が高まる。含有量を増加させるほどその効果は高まるが、過剰に含有させると、応力腐食割れの感受性が増加すると共に、成形性を低下させる。また、コストアップ要因にもなるので上限を3%とした。望ましくは0.4～3%である。

[0060] Mo:Moは特にすきま腐食の発生に対して効果的であること、Niとの組み合わせにより、すきま腐食発生後の進展速度抑制効果がより大きくなることで、すきま部の耐孔あき性(耐すきま腐食性)を向上させることができる。そのため、0.5%以上含有させることが必要となる。しかしながら、過剰の添加は、加工性を劣化させると共に、高価であ

るためコストアップにつながる。したがって、0.5～3%とした。望ましくは0.5～2.5%である。

[0061] Ti:C、Nを固定し、溶接部の耐粒界腐食性、加工性を向上させる上で有用な元素であり、少なくとも0.01%以上必要である。ここで、Tiは(C＋N)の和の4倍以上含有させることが望ましい。しかしながら過剰の添加は、製造時の表面疵の原因となり、製造性を劣化させるため、上限を0.5%とした。望ましくは0.03～0.3%である。

[0062] Nb:通常はC、Nを固定する元素としてTiと同様に扱われることが多い。本発明においては多量の添加は成形性並びに耐リジング性を劣化させる。また後述のごとくAl/Nbの比を規定することが極めて重要であり、多量のNbを添加することはAl添加量の増加を招くため、上限を0.08%とした。原料コストの大幅な増加をもたらさずに製造するためには0.01%以下とすることが望ましい。なお、通常の量産製造工程においては、不可避不純物として0.001～0.005%程度含まれることが多い。

[0063] Al:Alは脱酸効果等を有し精練上有用な元素であることは知られており、数十ppm程度含有させることがある。本発明においては、さらにAl添加量を増加させたときに冷延鋼板の成形性が顕著に向上し、0.1%を超えて含有させた場合にその効果が認められた。しかしながら過剰の添加は、逆に成形性を低下させるとともに、靭性を低下させるとので1%以下とした。望ましくは0.1%を超え0.5%以下である。Al添加による成形性向上効果のメカニズムは明確ではないが、Alはフェライト生成元素であるため、高温でのオーステナイト相の生成を抑制し、その結果、成形性に有利なフェライト相の集合組織を形成するためと考えられる。

[0064] Al/Nb:本発明者によってはじめて明らかになった指標であり、この値が10以上である場合に良好な成形性ならびに耐リジング性が得られる。この値はNb無添加の場合に極めて大きくなるので、上限は特に規定しない。Al/Nbを制御することで成形性ならびに耐リジング性が良好となる原因については明確ではないが、NbとAlの固溶強化力、炭窒化物生成能、再結晶速度への影響などの差が関与していると考えられる。

[0065] Cu:耐すきま腐食性を確保する上で、必要に応じて含有させることができる。Cuは、Niとの組み合わせにより、すきま腐食発生後の進展速度抑制効果がより大きくなるこ

とで、すきま部の耐孔あき性(耐すきま腐食性)を向上させることができる。そのため、含有させる場合には0.1%以上含有させることが望ましい。しかしながら、過剰の添加は、加工性を劣化させると共に、高価であるためコストアップにつながる。したがって、含有させる場合には0.1～1.5%とするのが望ましい。

[0066] V:耐すきま腐食性をさらに向上させる目的で、必要に応じて含有させることができる。Vは、Moと同様特にすきま腐食の発生に対して効果的であるが、過剰の添加はコストアップ要因となるので、0.02～3.0%とした。

[0067] また、耐すきま腐食性をさらに向上させるためには、Cu、Vの1種または2種を下記(A')式を満たす範囲で含むことが好ましい。

$Cr+3Mo+6(Ni+Cu+V) \geqq 23$ ・・・(A')

[0068] Ca:Caは、Alと同様、脱酸効果等を有し精練上有用な元素であり、必要に応じて0.0002～0.002%の範囲で含有させることが望ましい。

[0069] Mg:Al、Caと同様、脱酸効果等を有し精練上有用な元素であり、また、組織を微細化し、加工性、靭性の向上にも有用であることから、必要に応じてMg:0.0002～0.002%の範囲で含有させることが望ましい。

[0070] B:Bは2次加工性を向上させるのに有用な元素であり、必要に応じて含有させることができる。しかしながら過剰に含有させると、1次加工性を低下させるので、0.0002～0.005%とした。

[0071] (第3の実施形態)

自動車部品、給水、給湯設備、建築設備等、構造上すきま部が存在し、塩化物環境で使用される機器、配管等においては、すきま腐食に起因する孔あきがその部材の寿命を決定する重要な因子となる。本発明者らは、すきま腐食により孔あきに至るまでの過程を、すきま腐食が発生するまでの誘導期間と、すきま腐食発生後の成長の期間の2つに分けて、鋭意研究を進めた。

[0072] その結果、フェライト系ステンレス鋼は、特に後者の腐食成長の期間が短いことが、孔あきまでの期間を短くする大きな要因であり、すきま腐食の成長速度を抑制することが耐孔あき寿命を向上させる重要な因子であることが判明した。

その中で、種々の合金元素の影響を評価したところ、本発明者らが特開2006－2

57544号公報で示したNiと同様、Sn、Sbはすきま腐食の成長速度抑制に対し有効であり、NiやMoを複合した場合にさらに効果が高まり、すきま部の耐孔あき性が向上することを見出した。図6に模式図を示すように、腐食発生までの誘導期間を経過した後の腐食成長期間における侵食深さの成長速度は、Sn,Sb,Niを添加した場合に著しく低減する。

[0073] 0.005C－0.1Si－0.1Mn－0.025P－0.001S－18Cr－0.15Ti－0.01Nをベース成分として、Sn、Sb、Mo、Ni、Nb、Cuを単独または複合添加した冷延鋼板を作成した。なお、このうちMo以外の元素の添加量は、いずれも0.4%とした。これらを素材として、図1に示すスポット溶接試験片を用いて、図7に示す条件にて乾湿繰り返し試験を行い、スポット溶接すきまの最大侵食深さを実施例と同様の方法で評価した。結果を図8に示す。

最大侵食深さの低減に対して、Sn、Sb添加はNi添加と同様な効果があり、複合添加するとさらに効果が高まる。また、Moと複合添加した場合でも、Niと同様な効果があり、Sn、Sbはすきま部の耐孔あき性向上に有効であり、NiやMoを複合した場合にさらに効果が高まることがわかる。

[0074] 次に、乾湿繰り返し試験結果とすきま腐食成長挙動との関係を電気化学的に検討した。乾湿繰り返し試験に用いた材料のうち1Mo系の材料を用いて、pH1.5の20%NaCl溶液中でアノード分極曲線を測定した。この溶液は、すきま腐食発生後のすきま内模擬溶液と設定したものである。アノード分極曲線より求められる不動態化電流密度（活性態のピーク電流密度）と、乾湿繰り返し試験におけるすきま部の最大侵食深さとの関係を、図9に示す。

両者にはよい対応関係が認められ、このことより、Sn、Sb添加はNi添加と同様、すきま腐食の成長速度を抑制する上で効果があることを知見した。

[0075] 本発明の第3の実施形態は、このような知見に基づいてなされたものである。以下に本発明で規定される化学組成についてさらに詳しく説明する。

C：耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、その含有量を低く抑える必要がある。しかしながら、過度に低めることは精練コストを上昇させるため、0.001～0.02%とした。

[0076] N:耐孔食性に有用な元素であるが、耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、その含有量を低く抑える必要がある。しかしながら、過度に低めることは精練コストを上昇させるため、0.001～0.02%とした。

[0077] Si:脱酸元素として有用であると共に、耐食性に有効な元素であるが、加工性を低下させるため、その含有量を0.01～0.5%とした。望ましくは0.05～0.4%である。

[0078] Mn:脱酸元素として有用であるが、過剰に含有させると耐食性を劣化させるので、0.05～1%とした。望ましくは0.05～0.5%である。

[0079] P:溶接性、加工性を低下させるので、その含有量を低く抑える必要がある。しかし、過度に低めることは、原料コスト、精練コストを高める。そのため、Pの含有量は0.04%以下とした。

[0080] S:Sは、CaS、MnSといった溶解しやすい硫化物として存在すると、孔食あるいはすきま腐食の起点となりうる。そのため、0.01%以下とした。

[0081] Cr:耐すきま腐食性を確保する上で基本となる元素であり、少なくとも12%以上必要である。含有量を増加させるほど耐すきま腐食性は向上するが、本発明で特に必要としている耐孔あき性において、すきま腐食発生後の進展速度を低減させる効果が大きくない。また、加工性、製造性を低下させるため、上限を25%とした。望ましくは15～22%である。

[0082] Ti、Nb:C、Nを固定し、溶接部の耐粒界腐食性、加工性を向上させる上で有用な元素であり、Ti、Nbの1種または2種を、Ti、Nb共に少なくとも0.02%以上含有させる必要がある。ここで、TiとNbのうち1種のみ含有させる場合には、Tiは(C+N)の和の4倍以上、Nbは(C+N)の和の8倍以上含有させることが望ましい。TiとNbを複合して含有させる場合には(Ti+Nb)/(C+N)を6倍以上とすることが望ましい。しかしながら、Tiを過剰に添加すると、製造時の表面疵の原因となって製造性を劣化させる。一方、Nbを過剰に添加すると、成形性を劣化させる。そのため、Tiの上限を0.5%、Nbの上限を1%とした。望ましくは、Tiは0.03～0.3%、Nbは0.05～0.6%である。

[0083] Sn、Sb:耐すきま腐食性、特にすきま部の耐孔あき性において、すきま腐食発生後の進展速度を低減させるうえで、非常に有効な元素である。特に、Niとの複合、さらにはMoと複合させて含有させることで、その効果が高まる。その効果を発現させるには

少なくともおのおの0.005%必要である。含有量を増加させるほどその効果は高まるが、過剰に含有させると、成形性、熱間加工性を低下させる。したがって、Snは0.005～2%、Sbは0.005～1%とした。望ましくはSnが0.01～1%、Sbが0.005～0.5%である。

[0084] Ni:耐すきま腐食性を向上させる上で、必要に応じて含有させることができる。すきま部の耐孔あき性(耐すきま腐食性)において、すきま腐食発生後の進展速度を低減させるうえで、非常に有効な元素である。単独でもSn、Sbと同様な効果があり、Sn、Sbと複合添加すると、さらに効果が高まる。その効果は0.2%から安定し、含有量の増加に伴いその効果は高まるが、過剰に含有させると、応力腐食割れの感受性が増加すると共に、成形性を低下させる。また、コストアップ要因にもなる。したがって、0.2～5%の範囲で含有させるのが望ましい。

[0085] Mo:耐すきま腐食性を向上させる上で、必要に応じて含有させることができる。Moは特にすきま腐食の発生に対して効果的であることに加え、Sn、Sbとの複合、さらにはNiと複合させることで、すきま腐食発生後の進展速度抑制効果がより大きくなり、すきま部の耐孔あき性(耐すきま腐食性)を向上させることができる。その効果は0.3%から安定し、含有量の増加に伴いその効果は高まるが、過剰の添加は、加工性を劣化させると共に、高価であるためコストアップにつながる。したがって、0.3～3%の範囲で含有させるのが望ましい。

[0086] Cu:耐すきま腐食性を確保する上で、必要に応じて含有させることができる。すきま腐食発生後の進展速度を低減させるうえで有効であり、0.1%以上含有させることが望ましい。しかしながら、過剰の添加は、加工性を劣化させる。したがって、0.1～1.5%の範囲で含有させるのが望ましい。

[0087] V:耐すきま腐食性をさらに向上させる目的で、必要に応じて含有させることができる。Vは、Moと同様特にすきま腐食の発生ならびにすきま腐食発生後の進展速度を低減させるうえで有効である。その効果は0.02%から安定し、含有量の増加に伴いその効果は高まるが、過剰の添加はコストアップ要因となる。したがって、0.02～3.0%の範囲で含有させるのが望ましい。

[0088] W:耐すきま腐食性をさらに向上させる目的で、必要に応じて含有させることができ

る。Wは、Mo、Vと同様特にすきま腐食の発生ならびにすきま腐食発生後の進展速度を低減させるうえで有効である。その効果は0.3%から安定し、含有量の増加に伴いその効果は高まるが、過剰の添加はコストアップ要因となる。したがって、0.3～5%の範囲で含有させるのが望ましい。

[0089] Al:Alは脱酸効果等を有し精練上有用な元素であり、成形性を向上させる効果があり、0.003～1%の範囲で含有させることが望ましい。

[0090] Ca:Caは、Alと同様、脱酸効果等を有し精練上有用な元素であり、0.0002～0.002%の範囲で含有させることが望ましい。

[0091] Mg:Al、Caと同様、脱酸効果等を有し精練上有用な元素であり、また、組織を微細化し、加工性、靭性の向上にも有用であることから、Mg:0.0002～0.002%の範囲で含有させることが望ましい。

[0092] B:Bは2次加工性を向上させるのに有用な元素であり、0.0002～0.005%の範囲で含有させることが望ましい。

実施例

[0093] (実施例1)

表1，2に示す化学組成を有する鋼を溶製し、熱延、熱延板焼鈍、冷延、仕上焼鈍工程を経て、板厚1．0mmの鋼板を製造した。この冷延鋼板を用いて耐食性と常温延性を評価した。

[0094] [表1]

No.	供試鋼の化学組成(mass%)											仕上焼鈍(℃)
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	N	その他	
A1	0.005	0.24	0.12	0.025	0.001	20.12	3.04	0.19	0.011	0.006	—	1050
A2	0.006	0.22	0.20	0.028	0.001	20.34	3.02	0.004	0.25	0.007	—	1050
A3	0.007	0.14	0.15	0.026	0.002	19.66	3.11	0.17	0.008	0.009	1.23Mo, 0.023Al, .0005B	1025
A4	0.006	0.27	0.18	0.022	0.001	21.12	3.45	0.18	0.26	0.007	0.89Mo	1000
A5	0.005	0.14	0.17	0.021	0.001	19.84	3.22	0.20	0.29	0.006	1.12Mo, 0.29Nb, 0.41V, 0.0005Mg, 0.0004B	1050
A6	0.004	0.22	0.16	0.022	0.001	22.44	4.12	0.19	0.009	0.007	0.99Mo, 0.25Cu	1050
A7	0.004	0.13	0.12	0.023	0.001	18.22	3.32	0.16	0.012	0.007	1.00Mo, 0.88W, 0.32Zr	1050
A8	0.015	0.08	0.35	0.018	0.007	16.51	3.15	0.001	0.25	0.003	0.15V, 0.99Al, 0.0034B	1060
A9	0.003	0.42	0.06	0.038	0.006	24.01	4.87	0.41	0.001	0.018	2.1Mo, 0.34W, 0.0011Ca, 0.0018Mg	1010

[0095] [表2]

No.	供試鋼の化学組成(mass%)											仕上焼鈍(℃)
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	N	その他	
A10	0.017	0.12	0.13	0.018	0.003	19.00	3.93	0.13	0.21	0.006	0.51Cu, 2.21W 0.10Zr, 0.34Al, 0.0037B	1030
A11	0.011	0.23	0.07	0.031	0.005	12.30	3.05	0.35	0.22	0.014	0.51Mo, 1.98V, 0.79Al, 0.0018Ca, 0.0002Mg	1020
A12	0.004	0.11	0.13	0.024	0.001	18.31	3.01	0.19	0.001	0.006	1.09Mo, 0.46Al, 0.0004E	980
A13	0.011	0.35	0.47	0.002	0.008	23.15	4.44	0.002	0.45	0.013	0.20V, 0.25Al,	1020
A14	0.004	0.21	0.16	0.024	0.002	19.26	2.23	0.16	0.015	0.008	—	1000
A15	0.006	0.32	0.16	0.024	0.001	20.26	5.45	0.12	0.004	0.006	—	1000
A16	0.005	0.12	0.13	0.025	0.001	18.22	3.12	0.17	0.006	0.008	—	1150
A17	0.04	0.45	0.89	0.024	0.004	18.12	8.22	0.005	0.007	0.04	(SUS304)	1050
A18	0.016	1.92	0.61	0.019	0.001	18.14	10.15	0.008	0.008	0.05	(SUS315J1)	1050

（注）下線部は、本発明の範囲外であることを示す

[0096] （耐すきま腐食性）

冷延鋼板より、幅60mm、長さ130mmと幅30mm、長さ60mmの試験片を切り出した後、エメリー紙にて＃320まで湿式研磨を施した。その後、これらの大小二枚の試験片を重ねて図1に示すような二点（図1中で○で示す部位（スポット溶接部1））でスポット溶接を施し、幅60mm、長さ130mmの端面と裏面をシールテープにより被覆した。

[0097] この試験片を用いて、図2に示す条件にて乾湿繰り返し試験を行った。噴霧溶液は5%塩化カルシウム水溶液とした。試験サイクルのなかで、濃厚塩化カルシウム環境となるのは、噴霧から乾燥過程に切り替わったときにすきま内が完全に乾燥するまでの時間である。また、サイクルの進行に伴いすきま内に塩化物イオンが蓄積されることでも濃厚塩化カルシウム環境となりうる。300サイクル完了後、大小試験片を分離した。その後、腐食生成物を除去して、スポット溶接すきま部の侵食深さを焦点深度法により測定した。なお、ここに定めた条件以外については、自動車技術者協会規格の自動車用材料腐食試験法であるJASO M609－91に規定される条件に準じた。

10点以上測定した侵食深さの中から最大値を求め、その最大値が400μmを下回るものを良（Good）、400μmを超えるものを不良（bad）とした。本発明で対象としている塩害環境で使用されるステンレス鋼の板厚は0．8～2mmが主体であり、最も薄い板厚の半分として400μmを基準とした。

[0098] （耐応力腐食割れ性）

冷延鋼板より、幅15mm、長さ75mmの試験片を圧延方向と平行に切り出し、8Rで曲げて、平行に拘束してUベンド試験片を作製した。Uベンド試験片R部外表面に人工海水の液滴10μlを2ヶ所滴下した。試験片R部が上になるように恒温恒湿試験器にいれ、80℃、40%RHの条件下で、672h保持した。本条件下では、人工海水中に含まれる塩化ナトリウムは完全に乾燥しており、濃厚塩化マグネシウム環境となる。試験完了後、試験片R部外表面ならびに断面を観察して、応力腐食割れの有無を判定した。

[0099] （ミクロ組織、常温延性）

マルテンサイト相もしくはオーステナイト相からなる第二相比率は、500倍の断面ミ

クロ組織写真をもとに画像解析により求めた。また、フェライト相の結晶粒度は、JISG 0552に準拠して測定した。

常温延性は、上記の試験材から圧延方向と平行にJIS13B号引張試験片を採取して常温引張試験を行い、全伸びを測定した。建材、屋外機器類あるいは自動車や二輪車の燃料タンク、燃料パイプ等、本発明で対象としている部材成形に望ましい全伸びの値として20%を目安とした。

これらの試験結果を表3に示す。

[0100] [表3]

No.	耐すきま腐食性	耐応力腐食割れ性	第二相比率(%)	結晶粒度番号	常温伸び(%)
A1	良	良	0	7	27.8
A2	良	良	0	7	28.2
A3	良	良	0	7.5	25.6
A4	良	良	0	6	23.4
A5	良	良	0	7	24.6
A6	良	良	12	6.5	21.5
A7	良	良	0	7	24.2
A8	良	良	1	7.5	23.5
A9	良	良	0	8.5	24.3
A10	良	良	5	9	22.9
A11	良	良	0	8	26.3
A12	良	良	0	8	29.8
A13	良	良	0	7.5	25.3
A14	不良	良	0	7	28.9
A15	良	良	50	9	12.5
A16	良	良	0	3.5	18.5
A17	良	不良	100	8	58.2
A18	良	不良	100	7	54.2

(注)下線部は、第二相の比率が15%を超えるか又はフェライト相の結晶粒度番号がNo．4未満であることを示す。

[0101] 本発明範囲内にあるNo. A1～No. A13の鋼は、すきま部の最大侵食深さが400μm以下であり、応力腐食割れ試験でも割れ発生がなく良好な耐食性を示すと共に、常温伸びが20%以上あり加工性が良好である。

Ni範囲が本発明範囲から外れるNo. A14の鋼は、耐応力腐食割れ性、常温伸びは良好であるものの耐すきま腐食性に劣る。Ni範囲と第二相比率が本発明範囲から外れるNo. A15の鋼は耐すきま腐食性、耐応力腐食割れ性は良好であるものの、常温伸びが20%未満と加工性に劣る。結晶粒度番号がNo. 4未満のNo. A16の鋼は、常温伸びが20%未満と加工性に劣る。No. A17、No. A18はそれぞれSUS304、SUS315J1相当鋼であるが、耐すきま腐食性は良好であるものの、応力腐食割れ試験で割れ発生し耐応力腐食割れ性に劣る。

[0102] (実施例2)

表4に示す化学組成を有する鋼を溶製し、熱延、冷延、焼鈍工程を経て、板厚1.0mmの鋼板を製造した。この冷延鋼板を用いて耐すきま腐食性、成形性、耐リジング性を評価した。

[0103] [表4]

	No.	成分(mass%)												
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Al	N	その他
発明例	B1	0.001	0.12	0.09	0.028	0.0012	0.4	20.8	1.0	0.14	0.014	0.25	0.010	
	B2	0.004	0.35	0.21	0.024	0.0004	0.6	17.4	1.5	0.15	0.003	0.34	0.009	0.06V, 0.0003B
	B3	0.013	0.78	0.14	0.034	0.0021	1.0	19.2	1.2	0.35	0.002	0.68	0.010	0.0002Mg, 0.0006B
	B4	0.004	0.05	0.19	0.015	0.0055	2.0	17.9	0.6	0.19	0.002	0.89	0.010	0.0002Ca
	B5	0.002	0.12	0.35	0.015	0.0003	0.3	16.5	2.1	0.17	0.005	0.22	0.013	0.12V
	B6	0.004	0.10	0.11	0.028	0.0011	2.9	18.1	1.0	0.21	0.001	0.12	0.008	0.0005B
	B7	0.018	0.11	0.88	0.033	0.0079	0.4	18.0	1.0	0.42	0.003	0.16	0.011	0.15Cu, 0.0011Ca, 0.0011B
	B8	0.011	0.39	0.68	0.038	0.0014	2.0	19.9	0.5	0.21	0.033	0.42	0.009	0.23Cu, 2.10V
	B9	0.005	0.10	0.12	0.011	0.0025	3.0	18.1	0.7	0.25	0.045	0.68	0.016	0.0041Ca
	B10	0.003	0.23	0.15	0.026	0.0011	2.9	14.5	1.8	0.32	0.004	0.11	0.007	
	B11	0.009	0.11	0.77	0.038	0.0022	2.5	21.1	2.6	0.18	0.071	0.89	0.004	0.0039Mg, 0.0048B
	B12	0.001	0.05	0.06	0.019	0.0033	2.2	20.4	0.6	0.25	0.022	0.31	0.008	1.35Cu
	B13	0.002	0.39	0.24	0.025	0.0005	2.8	16.3	0.8	0.07	0.002	0.9	0.004	0.51V
比較例	B14	0.004	0.11	0.10	0.027	0.0007	0.03	17.9	1.0	0.13	0.014	0.21	0.011	0.0034Ca, 0.0028Mg
	B15	0.002	0.53	0.09	0.035	0.0009	0.2	17.5	0.3	0.35	0.002	0.15	0.016	0.32Cu, 0.0003Mg
	B16	0.001	0.25	0.65	0.021	0.0012	1.2	16.5	2.1	0.21	0.055	0.06	0.009	0.005B
	B17	0.009	0.05	0.25	0.019	0.0055	2.1	19.5	1.8	0.29	0.12	0.25	0.016	0.2V

(注)下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0104] （耐すきま腐食性）

冷延鋼板より、幅60mm、長さ130mmと幅30mm、長さ60mmの試験片を切り出した後、エメリー紙にて＃320まで湿式研磨を施した。その後、図1に示すような形状にスポット溶接を施し、幅60mm、長さ130mmの端面と裏面をシールテープにより被覆した。この試験片を用いて、図3に示す条件にて乾湿繰り返し試験を行った。180サイクル完了後、大小試験片を分離した。その後、腐食生成物を除去して、スポット溶接隙間部の侵食深さを光学顕微鏡焦点深度法により測定した。なお、ここに定めた試験条件以外については、自動車技術者協会規格の自動車用材料腐食試験方法であるJASO M609-91に規定される条件に準じた。

10点以上測定した侵食深さの中から最大値を求め、その最大値が800μmを下回るものを良（Good）、800μm以下を超えるものを不良（Bad）とした。本発明で対象としているステンレス鋼の板厚は0.8～2.0mmが主体であり、最も薄い板厚を基準とした。

[0105] （成形性）

成形性については円筒深絞り試験で評価した。成形条件は、ポンチ径：Φ50mm、ポンチ肩R：5mm、ダイス肩R：5mm、ブランク径：Φ100mm、しわ押さえ力：1トン、摩擦係数：0．11～0．13とした。なお、この摩擦係数は、40℃で動粘度1200mm^2/secの潤滑油を鋼板の表裏面に塗布することで得られるレベルである。上記条件で成形限界絞り比：2．20の深絞り成形ができるかどうかをもって成形性を評価した。すなわち成形できれば良（Good）、途中で成形割れが生じた場合は不良（Bad）とした。

[0106] （耐リジング性）

耐リジング性については、冷延鋼板より圧延方向と平行方向に引張試験片を採取し、15％引張後に圧延方向と垂直方向の表面凹凸(うねり)を2次元粗度計にて測定した。凹凸の最大高さを持ってリジング高さと定義した。リジング高さが15μm未満である場合には良（Good）とし、15μm以上である場合は不良（Bad）とした。

これらの試験結果を表5に示す。

[0107] [表5]

No.	(A)式の値	(B)式の値	耐すきま腐食性	成形性	耐リジング性	備考
B1	26.2	18	良	良	良	発明例
B2	25.9	113	良	良	良	発明例
B3	28.8	340	良	良	良	発明例
B4	31.7	445	良	良	良	発明例
B5	25.3	44	良	良	良	発明例
B6	38.5	120	良	良	良	発明例
B7	24.3	53	良	良	良	発明例
B8	47.4	13	良	良	良	発明例
B9	38.2	15	良	良	良	発明例
B10	37.3	28	良	良	良	発明例
B11	43.9	13	良	良	良	発明例
B12	43.5	14	良	良	良	発明例
B13	38.6	450	良	良	良	発明例
B14	21.1	15	不良	良	良	比較例
B15	21.5	75	不良	良	良	比較例
B16	30	1	良	不良	不良	比較例
B17	38.7	2	良	不良	不良	比較例

(注)下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0108] 本発明範囲内にあるNo.B1～No.B13の鋼は、耐すきま腐食性が良好であると共に、成形性、耐リジング性が良好である。

Ni範囲と(A)式の値が本発明範囲から外れるNo.B14、およびMo範囲と(A)式の範囲が本発明範囲から外れるNo.B15は耐すきま腐食性に劣る。また、Al範囲と(B)式の範囲が本発明から外れるNo.B16は、耐リジング性に劣る。Nb範囲と(B)式の範囲が本発明から外れるNo.B17は、成形性、耐リジング性共に劣る。

以上の実施例により、本発明の効果が確認された。

[0109] (実施例3)

表6に示す化学組成を有する鋼を溶製し、熱延、冷延、焼鈍工程を経て、板厚1.0mmの鋼板を製造した。この冷延鋼板を用いて耐すきま腐食性を評価した。

[0110] [表6]

	No.	成分(mass%)																						
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Nb	Sn	Sb	N	Mo	Cu	V	W	Al	Ca	Mg	B			
本発明例	C1	0.005	0.38	0.26	0.027	0.001		16.21	0.25		0.41		0.011											
	C2	0.008	0.36	0.25	0.025	0.001		15.99	0.23			0.22	0.009											
	C3	0.005	0.35	0.35	0.026	0.002	0.21	16.62	0.18		0.35		0.008											
	C4	0.012	0.12	0.25	0.020	0.001		17.28	0.25			0.28	0.015	1.15				0.03			0.0005			
	C5	0.003	0.49	0.65	0.016	0.005	0.36	18.25		0.20	0.49		0.004		0.44			0.01		0.0005				
	C6	0.008	0.25	0.12	0.032	0.002	0.68	13.56	0.18	0.25		0.03	0.011	0.78			2.50	0.15	0.0010					
	C7	0.005	0.18	0.16	0.025	0.001	1.00	18.20	0.19		0.22	0.13	0.008	0.99				0.06			0.0003			
	C8	0.007	0.26	0.36	0.029	0.001	1.26	19.46	0.20		0.007		0.009	1.05				0.01		0.0006	0.0004			
	C9	0.003	0.21	0.32	0.021	0.001	1.46	17.69	0.16	0.20		0.006	0.008	1.43	0.22					0.0005	0.0005			
	C10	0.006	0.16	0.22	0.024	0.001	1.76	19.68		0.36	0.01	0.006	0.012	0.82				0.04			0.0006			
	C11	0.004	0.13	0.22	0.023	0.008	2.03	20.25		0.32	0.04		0.006			0.46				0.0004				
	C12	0.006	0.08	0.10	0.022	0.001	4.60	24.56	0.22		0.01		0.005	2.66										
	C13	0.005	0.42	0.75	0.028	0.001	0.25	15.22	0.12	0.26	0.76		0.016	1.23	0.35						0.0004			
比較例	C14	0.004	0.42	0.22	0.025	0.004		14.86	0.26		0.003		0.008					0.05						
	C15	0.007	0.12	0.16	0.021	0.002		15.22		0.35		0.002	0.009											
	C16	0.006	0.42	0.36	0.028	0.003		10.95	0.20		0.33		0.008											

(注)下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0111] 冷延鋼板より、幅60mm、長さ130mmと幅30mm、長さ60mmの試験片を切り出した後、エメリー紙にて＃320まで湿式研磨を施した。その後、図1に示すような形状にスポッ

ト溶接を施し、幅60mm、長さ130mmの端面と裏面をシールテープにより被覆した。

[0112] この試験片を用いて、図7に示す条件にて乾湿繰り返し試験を行った。120サイクル完了後、大小試験片を分離した。その後、腐食生成物を除去して、スポット溶接隙間部の侵食深さを光学顕微鏡焦点深度法により測定した。深そうなところから10点以上測定した侵食深さの中から最大値を求めた。なお、ここに定めた試験条件以外については、自動車技術者協会規格の自動車用材料腐食試験方法であるJASO M609-91に規定される条件に準じた。

試験結果を表7に示す。

[0113] [表7]

	No.	最大侵食深さ(μm)
本発明例	C1	516
	C2	534
	C3	487
	C4	402
	C5	376
	C6	397
	C7	213
	C8	205
	C9	188
	C10	168
	C11	336
	C12	138
	C13	356
比較例	C14	846
	C15	875
	C16	925

[0114] 本発明範囲内にあるNo.C1～No.C13の鋼は、最大侵食深さが600μm以下と、耐すきま腐食性が良好である。Snの範囲が本発明から外れるNo.C14、Sbの範囲が本発明から外れるNo.C15、Crの範囲が本発明から外れるNo.C16は、最大侵食深さが800μm以上と耐すきま腐食性に劣る。以上の実施例により本発明の効果が確認された。

産業上の利用可能性

[0115] 本発明の第1の態様は、飛来塩分の多い海浜環境における建材、屋外機器類、あるいは冬季に融雪塩を散布する寒冷地において走行する自動車部品、二輪車部品等に適する。

本発明の第2の態様のすきま部の耐孔あき性(耐すきま腐食性)と成形性に優れたフェライト系ステンレス鋼は、自動車、二輪車の排気系、燃料系や、給湯設備等、構造上すきま部が存在し優れた耐すきま腐食性と成形性が要求される部材として有用である。特に、自動車用の燃料タンク、燃料給油管などの長寿命を要求される重要部品に適している。

本発明の第3の態様の耐すきま腐食性、特にすきま部の耐孔あき性に優れたフェライト系ステンレス鋼は、自動車部品、給水、給湯設備、建築設備等、構造上すきま部が存在し、塩化物環境で使用される機器、配管等において、優れた耐すきま腐食性が必要とされる部材に使用される部材として有用である。

請求の範囲

[1] 質量%で、C:0.001～0.02%、N:0.001～0.02%、Si:0.01～0.5%、Mn:0.05～0.5%、P:0.04%以下、S:0.01%以下、Ni:3%超え～5%、Cr:11～26%を含み、更にTi:0.01～0.5%及びNb:0.02～0.6%のうちの一種または二種を含み、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする耐食性に優れたステンレス鋼。

[2] Mo:3.0%以下、Cu:1.0%以下、V:3.0%以下、W:5.0%以下、Zr:0.5%以下の範囲で、Mo、Cu、V、W、Zrのうち1種または2種以上を含むことを特徴とする請求項1に記載の耐食性に優れたステンレス鋼。

[3] Al:1%以下、Ca:0.002%以下、Mg:0.002%以下、B:0.005%以下のいずれか1種または2種以上を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の耐食性に優れたステンレス鋼。

[4] オーステナイト相とマルテンサイト相をあわせた比率が15%以下で、残部がフェライト相からなり、かつフェライト相の結晶粒度番号がNo.4以上であることを特徴とする請求項3に記載の耐食性に優れたステンレス鋼。

[5] オーステナイト相とマルテンサイト相をあわせた比率が15%以下で、残部がフェライト相からなり、かつフェライト相の結晶粒度番号がNo.4以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の耐食性に優れたステンレス鋼。

[6] 質量%で、C:0.001～0.02%、N:0.001～0.02%、Si:0.01～1%、Mn:0.05～1%、P:0.04%以下、S:0.01%以下、Ni:0.15～3%、Cr:11～22%、Mo:0.5～3%、Ti:0.01～0.5%、Nb:0.08%未満、Al:0.1%を超え1%以下を含み、かつ、

Cr、Ni、Mo、Alを下記(A)式および(B)式を満たす範囲で含み、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする耐すきま腐食性、成形性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

$Cr+3Mo+6Ni \geqq 23$ ・・・(A)

$Al/Nb \geqq 10$ ・・・(B)

[7] Cu:0.1～1.5%、V:0.02～3.0%の1種または2種を下記(A')式を満たす範囲で含むことを特徴とする請求項6に記載の耐すきま腐食性、成形性に優れたフェライト系

ステンレス鋼。

Cr＋3Mo＋6(Ni＋Cu＋V)≧23 ・・・(A')

[8] Ca:0.0002～0.002%、Mg:0.0002～0.002%、B:0.0002～0.005%のいずれかを1種または2種以上含むことを特徴とする請求項6又は7に記載の耐すきま腐食性、成形性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

[9] 質量%で、C:0.001～0.02%、N:0.001～0.02%、Si:0.01～0.5%、Mn:0.05～1%、P:0.04%以下、S:0.01%以下、Cr:12～25%を含有し、

Ti、Nbの1種または2種をTi:0.02～0.5%、Nb:0.02～1%の範囲で含み、かつ、

Sn、Sbの1種または2種をSn:0.005～2%、Sb:0.005～1%の範囲で含み、残部がFeおよび不可避不純物からなることを特徴とする耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

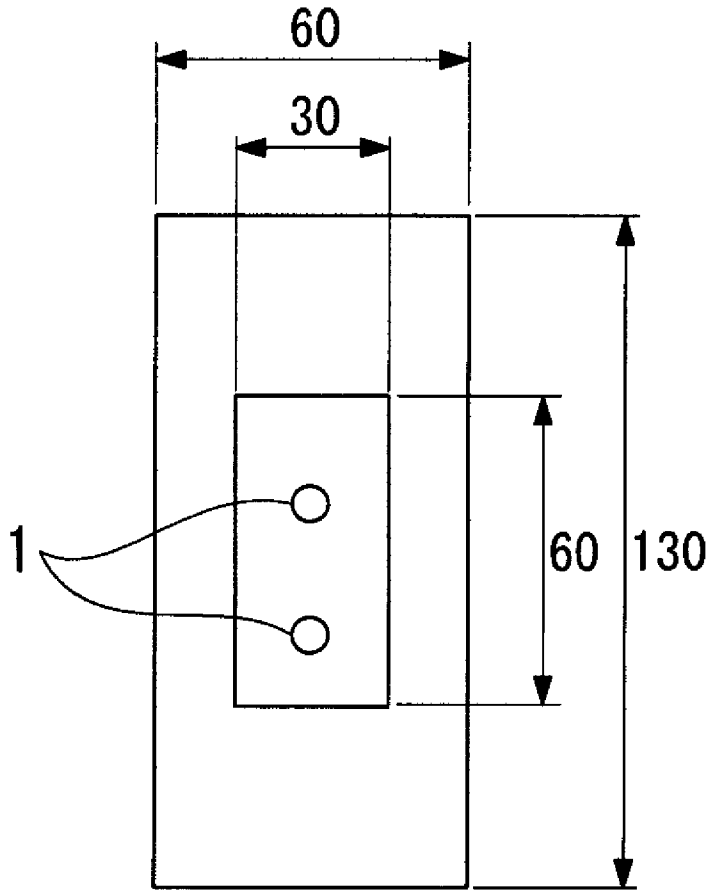
[10] Ni:5%以下、Mo:3%以下の1種または2種を含むことを特徴とする請求項9に記載の耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

[11] Cu:1.5%以下、V:3%以下、W:5%以下の1種または2種以上を含むことを特徴とする請求項9又は10に記載の耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

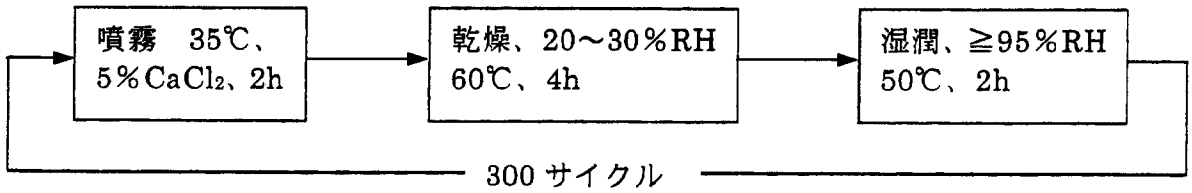
[12] Al:1%以下、Ca:0.002%以下、Mg:0.002%以下、B:0.005%以下の1種または2種以上を含むことを特徴とする請求項11に記載の耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

[13] Al:1%以下、Ca:0.002%以下、Mg:0.002%以下、B:0.005%以下の1種または2種以上を含むことを特徴とする請求項9又は10に記載の耐すきま腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼。

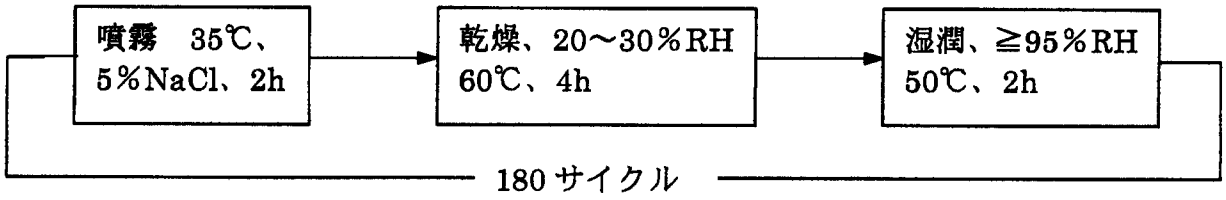
[図1]


60
30
1
60
130

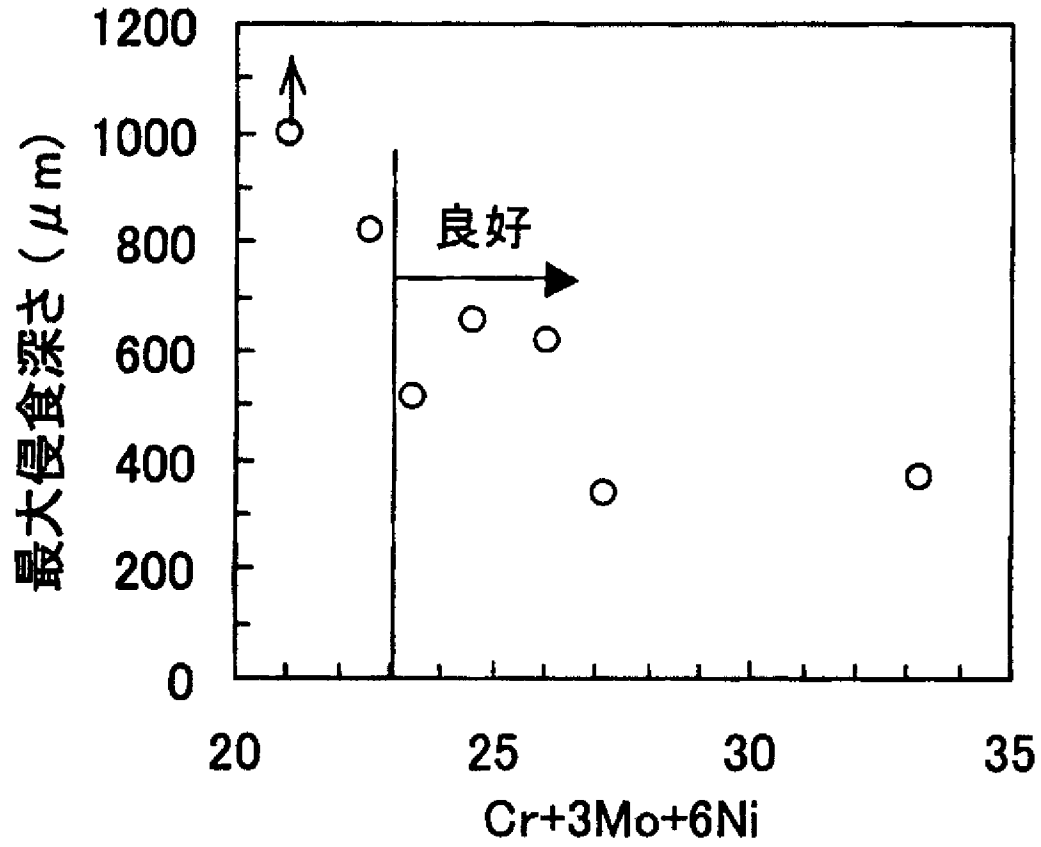
[図2]


噴霧 35℃、
5%CaCl2、2h
乾燥、20～30%RH
60℃、4h
湿潤、≧95%RH
50℃、2h
300 サイクル

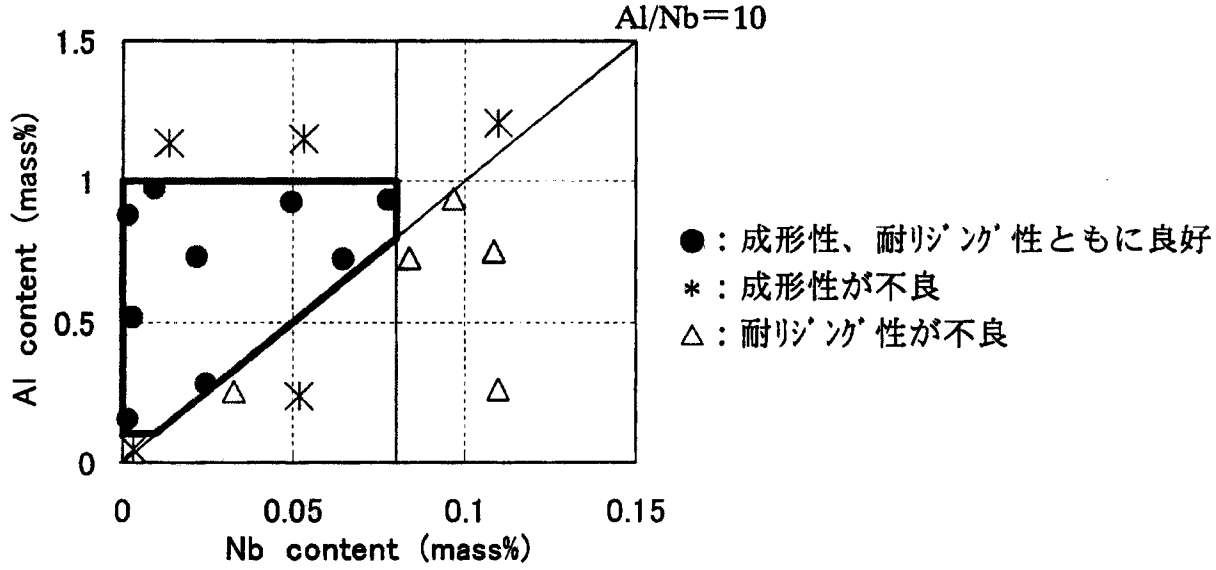
[図3]


噴霧 35℃、
5%NaCl、2h
乾燥、20～30%RH
60℃、4h
湿潤、≧95%RH
50℃、2h
180 サイクル

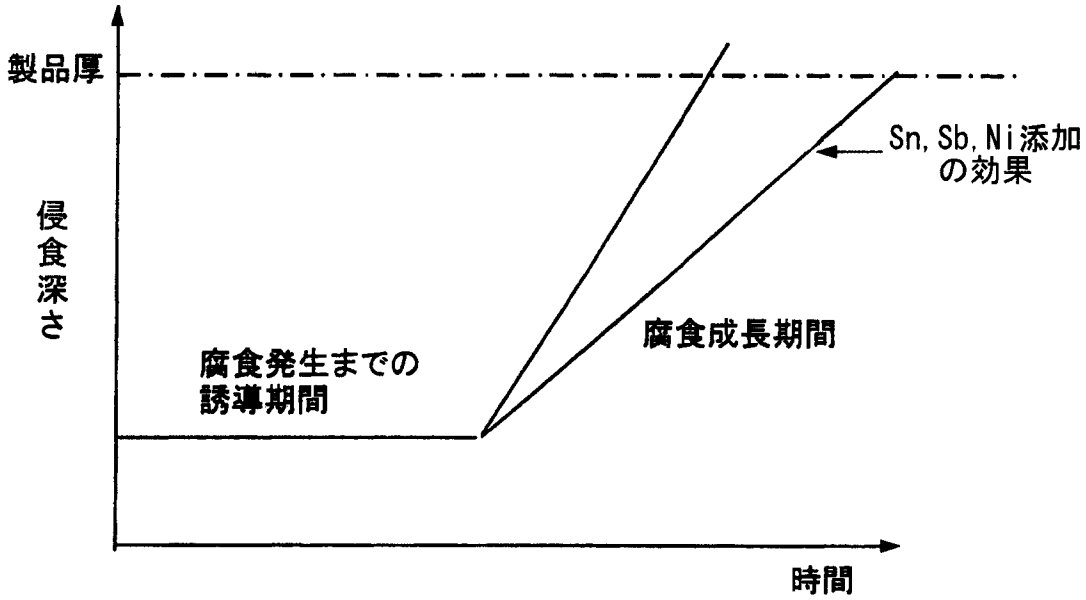
[図4]


1200
1000
800
600
400
200
0
最大侵食深さ（μm）
良好
20
25
30
35
Cr+3Mo+6Ni

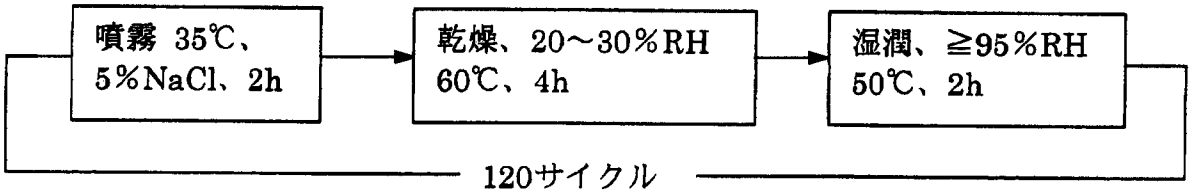
[図5]


Al/Nb＝10
1.5
1
0.5
0
Al content (mass%)
0
0.05
0.1
0.15
Nb content (mass%)
●：成形性、耐ﾘｼﾞﾝｸﾞ性ともに良好
＊：成形性が不良
△：耐ﾘｼﾞﾝｸﾞ性が不良

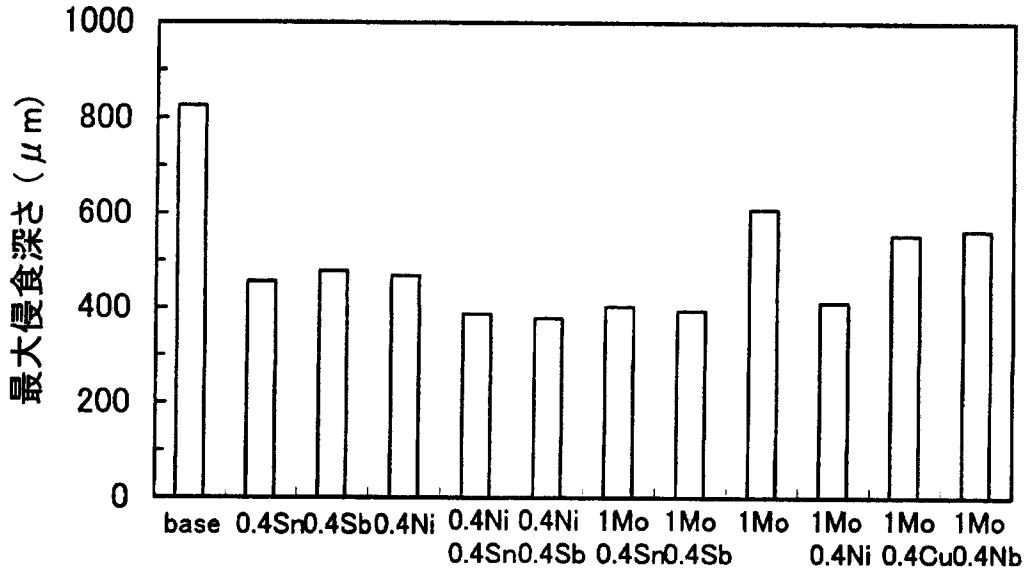
[図6]


製品厚
侵食深さ
Sn, Sb, Ni添加
の効果
腐食成長期間
腐食発生までの
誘導期間
時間

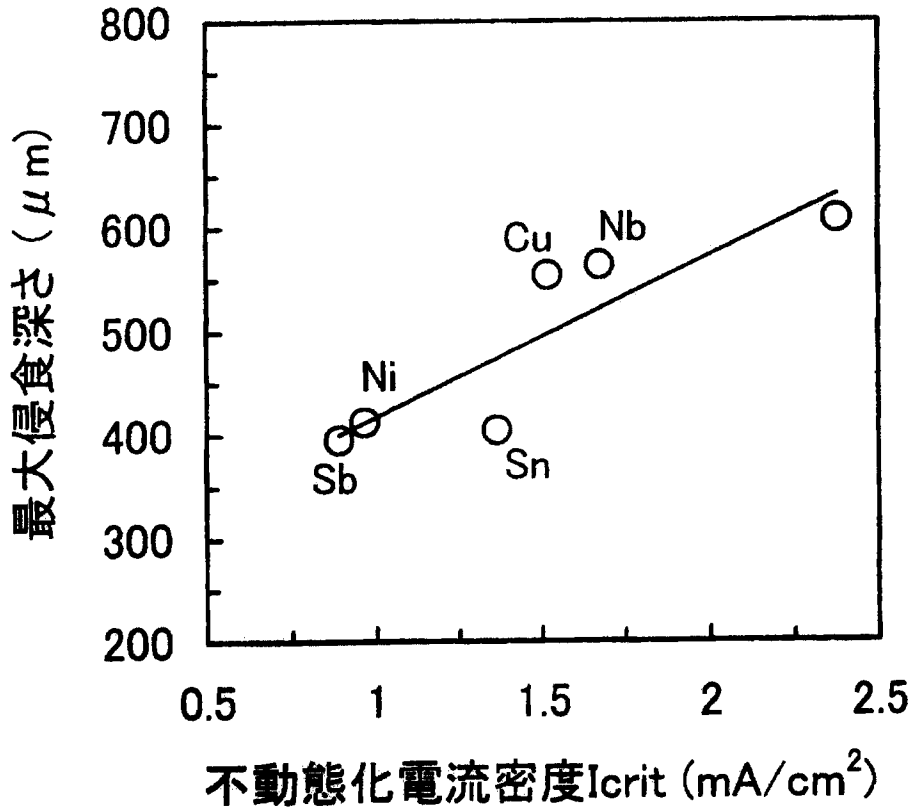
[図7]


噴霧 35℃、
5%NaCl、2h
乾燥、20～30%RH
60℃、4h
湿潤、≧95%RH
50℃、2h
120サイクル

[図8]


最大侵食深さ（μm）
1000
800
600
400
200
0
base
0.4Sn
0.4Sb
0.4Ni
0.4Ni 0.4Sn
0.4Ni 0.4Sb
1Mo 0.4Sn
1Mo 0.4Sb
1Mo
1Mo 0.4Ni
1Mo 0.4Cu
1Mo 0.4Nb

[図9]


800
700
600
500
400
300
200
最大侵食深さ（μm）
Cu
Nb
Ni
Sb
Sn
0.5
1
1.5
2
2.5
不動態化電流密度Icrit (mA/cm2)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/059501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C38/00(2006.01)i, *C22C38/50*(2006.01)i, *C22C38/54*(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)
C22C38/00-38/60

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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.
P,X	JP 2006-274391 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 12 October, 2006 (12.10.06), Claims; table 1; Par. No. [0030] (Family: none)	1-3
X	JP 2005-336599 A (JFE Steel Corp.), 08 December, 2005 (08.12.05), Claims; tables 1, 7; Par. Nos. [0022], [0023], [0026] & WO 2005/42793 A1 & EP 1683885 A1	1-3
X	JP 2005-146345 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 09 June, 2005 (09.06.05), Claims; table 1 (Family: none)	9-13

☒ 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	Date of mailing of the international search report
06 August, 2007 (06.08.07)	14 August, 2007 (14.08.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/059501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-220429 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 18 August, 2005 (18.08.05), Claims; table 1 (Family: none)	11-13
A	JP 2002-285300 A (Kawasaki Steel Corp.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text & EP 1225242 A2 & US 2002/136661 A1	4-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/059501

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-5 relate to a stainless steel which contains C: 0.001 to 0.02%, N: 0.001 to 0.02%, Si: 0.01 to 0.5%, Mn: 0.05 to 0.5%, P: 0.04% or below, S: 0.01% or below, Ni: more than 3% to 5%, Cr: 11 to 26%, and one or more of Ti: 0.01 to 0.5% and Nb: 0.02 to 0.6% with the balance consisting of Fe and unavoidable impurities.

Claims 6-8 relate to a ferritic stainless steel which contains C: 0.001 to 0.02%, N: 0.001 to 0.02%, Si: 0.01 to 1%, Mn: 0.05 to 1%, P: 0.04% or below, S: 0.01% or below, Ni: 0.15 to 3%, Cr: 11 to 22%, Mo: 0.5 to 3%, Ti: 0.01 to 0.5%, Nb: less than 0.08%, and Al: more than 0.1% to 1% and satisfies

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

the relationship (A): Cr+3Mo+6Ni ≥ 23 and the relationship (B): Al/Nb ≥ 10 with the balance consisting of Fe and unavoidable impurities.

Claims 9-13 relate to a ferritic stainless steel which contains C: 0.001 to 0.02%, N: 0.001 to 0.02%, Si: 0.01 to 0.5%, Mn: 0.05 to 1%, P: 0.04% or below, S: 0.01% or below, Cr: 12 to 25%, one or more of Ti: 0.02 to 0.5% and Nb: 0.02 to 1%, and one or more of Sn: 0.005 to 2% and Sb: 0.005 to 1% with the balance consisting of Fe and unavoidable impurities.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５９５０１

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, C22C38/50(2006.01)i, C22C38/54(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.　C22C38/00-38/60

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
P,X	JP 2006-274391 A（日新製鋼株式会社）2006.10.12, 特許請求の範囲、【表１】、【００３０】　（ファミリーなし）	1-3
X	JP 2005-336599 A（ＪＦＥスチール株式会社）2005.12.08, 特許請求の範囲、【表１】、【表７】、【００２２】、【００２３】、【００２６】 & WO 2005/42793 A1 & EP 1683885 A1	1-3
X	JP 2005-146345 A（新日鐵住金ステンレス株式会社）2005.06.09, 特許請求の範囲、【表１】　（ファミリーなし）	9-13

☑　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 ０６．０８．２００７	国際調査報告の発送日 １４．０８．２００７
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	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｋ　９８３３ 河野　一夫 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００５年４月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 2005-220429 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2005.08.18, 特許請求の範囲、【表１】　(ファミリーなし)	11-13
A	JP 2002-285300 A (川崎製鉄株式会社) 2002.10.03, 全文 & EP 1225242 A2 & US 2002/136661 A1	4-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５９５０１

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲１－５に係る発明は、Ｃ：０．００１～０．０２％、Ｎ：０．００１～０．０２％、Ｓｉ：０．０１～０．５％、Ｍｎ：０．０５～０．５％、Ｐ：０．０４％以下、Ｓ：０．０１％以下、Ｎｉ：３％超え～５％、Ｃｒ：１１～２６％を含み、更にＴｉ：０．０１～０．５％及びＮｂ：０．０２～０．６％のうちの一種または二種を含み、残部がＦｅ及び不可避不純物からなるステンレス鋼に係るものである。

請求の範囲６－８に係る発明は、C：0.001～0.02％、Ｎ：0.001～0.02％、Si：0.01～1％、Mn：0.05～1％、P：0.04％以下、S：0.01％以下、Ni：0.15～３％、Cr：11～22％、Mo：0.5～3％、Ti：0.01～0.5％、Nb：0.08％未満、Al：0.1％を超え1％以下を含み、かつ、(A)式のCr＋3Mo＋6Ni≧23および(B)式のAl／Nb≧10を満たし、残部がFeおよび不可避不純物からなるフェライト系ステンレス鋼に係るものである。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

第Ⅲ欄の続き

請求の範囲９－１３に係る発明は、C：0.001～0.02％、N：0.001～0.02％、Si：0.01～0.5％、Mn：0.05～1％、P：0.04％以下、S：0.01％以下、Cr：12～25％を含有し、Ti、Nbの１種または２種をTi：0.02～0.5％、Nb：0.02～1％の範囲で含み、かつ、Sn、Sbの１種または２種をSn：0.005～2％、Sb：0.005～1％の範囲で含み、残部がFeおよび不可避不純物からなるフェライト系ステンレス鋼に係るものである。