

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/157104 A1

- (51) 国際特許分類:
C23G 1/32 (2006.01) C22C 38/26 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C23G 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058112
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 24 日(24.03.2014)
- (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 2013-071740 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
特願 2013-148951 2013 年 7 月 17 日(17.07.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 平出 信彦(HIRAIDE Nobuhiko); 〒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). 松橋 透(MATSUHASHI Tooru); 〒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). 森弘 紀世(MORIHIRO Noriyo); 〒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). 小野 直人(ONO Naoto); 〒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).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FERRITIC STAINLESS STEEL SHEET HAVING EXCELLENT BRAZABILITY, HEAT EXCHANGER, FERRITIC STAINLESS STEEL SHEET FOR HEAT EXCHANGERS, FERRITIC STAINLESS STEEL, FERRITIC STAINLESS STEEL FOR MEMBERS OF FUEL SUPPLY SYSTEMS, AND MEMBER OF FUEL SUPPLY SYSTEM

(54) 発明の名称: ろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板、熱交換器、熱交換器用フェライト系ステンレス鋼板、フェライト系ステンレス鋼、燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼、及び燃料供給系部品

(57) Abstract: One embodiment of a ferritic stainless steel sheet contains, in mass%, 0.03% or less of C, 0.05% or less of N, 1% or less of Si, 1.2% or less of Mn, 14 to 28% inclusive of Cr, 8(C+N) to 0.8% inclusive of Nb, 0.1% or less of Al and a remainder made up by Fe and unavoidable impurities, and has, formed on the surface thereof, a coating film that satisfies formula (1). $d_f \times Cr_f + 5(Si_f + 3Al_f) \leq 2.0$ (formula (1)) In the formula, d_f represents the thickness (nm) of the coating film; Cr_f represents the Cr cation fraction in the coating film; Si_f represents the Si cation fraction in the coating film; and Al_f represents an Al cation fraction in the coating film.

(57) 要約: このフェライト系ステンレス鋼板の一態様は、質量%で、C: 0.03%以下、N: 0.05%以下、Si: 1%以下、Mn: 1.2%以下、Cr: 14%以上28%以下、Nb: 8(C+N)以上0.8%以下、及びAl: 0.1%以下を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなり、表面に式1を満足する皮膜が形成されている。 $d_f \times Cr_f + 5(Si_f + 3Al_f) \leq 2.0$ (式1) d_f は皮膜の厚さ(nm)を示し、 Cr_f は皮膜中のCrカチオン分率を示し、 Si_f は皮膜中のSiカチオン分率を示し、 Al_f は皮膜中のAlカチオン分率を示す。

WO 2014/157104 A1

明 細 書

発明の名称：

ろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板、熱交換器、熱交換器用フェライト系ステンレス鋼板、フェライト系ステンレス鋼、燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼、及び燃料供給系部品

技術分野

[0001] 本発明は、ろう付け接合により組み立てられる部材の素材として使用されるフェライト系ステンレス鋼板、並びにこれを用いた熱交換器及び燃料供給系部品に関する。

本願は、2013年3月29日に日本に出願された特願2013-071740号及び2013年7月17日に日本に出願された特願2013-148951号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、自動車分野においては、環境問題に対する意識の高まりから、排ガス規制がより強化されると共に、炭酸ガス排出抑制に向けた取り組みが進められている。また、バイオエタノールやバイオディーゼル燃料といった燃料面からの取り組みに加え、より一層の軽量化や、排出ガス再循環装置（EGR（Exhaust Gas Recirculation））、DPF（Diesel Particulate Filter）、尿素SCR（Selective Catalytic Reduction）システムといった排ガス処理装置を設置する取り組みが実施されている。さらに、燃費向上を目的として、排気熱を熱回収する排熱回収器も搭載されはじめている。

[0003] このなかで、EGRクーラでは、エンジン冷却水を用いてエンジンの排ガスを冷却し、次いで排ガスを吸気側に戻して再燃焼させる。これにより燃焼温度を下げ、有毒ガスである NO_x を低減させる。また、排熱回収器は、排ガスでエンジン冷却水を加熱してヒータやエンジンの暖機に活用するシステムであり、排気熱再循環システムとも呼ばれる。これにより、ハイブリッド車

では、コールドスタートからエンジンストップまでの時間が短縮され、特に冬季において、燃費向上に寄与している。

[0004] 更に給湯機器分野においても、環境対応型の機器の普及に応じて、熱交換器の適用が広がっている。ガス給湯器では、従来そのまま排気していた150～200℃程度の高温排ガスからの潜熱を回収するために、ステンレス鋼製の二次熱交換器を追加した潜熱回収型ガス給湯器の普及が進んでいる。また電気温水器も従来はヒータを内蔵するタイプであったが、電気エネルギーを1/3以下に低減可能なCO₂冷媒ヒートポンプ式給湯器；通称エコキュート（登録商標）への切替が進んでおり、ここにも熱交換器が使用されている。

[0005] このような熱交換器には、良好な熱効率が要求され熱伝導性が良好であるとともに、排ガスと接するため排ガス凝縮水に対して優れた耐食性が要求される。自動車部品の場合、冷却水の漏れという重大な事故につながる可能性のあるEGRクーラや排熱回収器には、より一層の安全性が求められ、より優れた耐食性が要求される。また、熱交換部の構造は複雑なことから、溶接接合により組み立てられる場合もあるが、ろう付け接合により組み立てられる場合もある。ろう付け接合により組み立てられる熱交換部の材料には、良好なろう付け性が必要となる。

[0006] 熱交換器に用いられる材料は、一般にSUS304やSUS316Lといったオーステナイト系ステンレス鋼が用いられるが、熱伝導率に加え、耐粒界腐食性や耐応力腐食割れ性の観点からフェライト系ステンレス鋼が注目されている。

[0007] 特許文献1には、C：0.01%以下、Cr：10.5～13.5%、N：0.05%以下、及びTi、NbおよびTaの少なくとも1種を含み、ろう付け充填材料によって湿潤されることを特徴とするフェライトステンレス鋼が開示されている。ここで、Ti量は湿潤性に影響することから0.12%以下に規定しており、ろう付けの見地からは無添加が望ましいとしている。

- [0008] 特許文献2には、C：0.03%以下、Si：0.02～1.5%、Mn：0.02～2%、Cr：10～22%、Nb：0.03～1%、Al：0.5%以下、N：0.05%以下を含有するろう付け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。特許文献2では、Ti、N、Alの関係式からTiおよびAlの量を制限することにより、ろう付け性を確保している。
- [0009] 特許文献3には、C：0.03%以下、Si：0.1%を超え1%以下、Mn：2%以下、P：0.05%以下、S：0.03%以下、Cr：16～25%、Nb：0.15～0.8%、Ti：0.03%以下、Al：0.03%以下、N：0.03%以下を含有するろう付け用フェライト系ステンレス鋼が開示されている。特許文献3では、Tiに加えAl添加量をさらに厳しく制限することにより、特に水素雰囲気におけるろう付け性を確保している。
- [0010] EGRクーラや排熱回収器等に備えられる熱交換器には、優れた耐食性が要求されるため、一般にCr量の多いフェライト系ステンレス鋼が適用される。ステンレス鋼は、表面にCrに富む不働態皮膜を形成して耐食性を発現しているが、Cr量の多い材料ほど保護性の高い皮膜が形成される。一方、ろう付け時にはこの不働態皮膜をいったん還元除去する必要がある。しかし、従来、ステンレス鋼、特に高Crのステンレス鋼に形成される不働態皮膜の還元特性は考慮されていなかった。
- [0011] また、年々厳しさを増す排ガス規制や燃費規制に対応すべく、自動車分野においても対応が進められている。その一つとしてエンジンの直噴化がある。エンジンを直噴化することにより、低燃費化と出力向上が同時に実現可能であるとともに、排ガスを低減できる。また、直噴エンジンは過給機との相性がよいので、ダウンサイジングしたエンジンと組み合わせても動力性能の維持が可能である。
- [0012] 直噴エンジンにおいては、燃料タンクより排出された燃料は、ポンプにより加圧され、デリバリパイプ等を通してエンジンに供給される。加圧された

燃料は、断続的にエンジン内に噴射されるため、燃料の圧力変動が生じやすい。このため、圧力調整用の部品が必要となる場合がある。圧力調整用の部品などの燃料供給系部品は、エンジンに近い位置に配置されるため、温度が上がりやすい。そのため、燃料供給系部品に用いられる材料素材には、強度が求められる。強度を確保するためには、材料の肉厚を増すことが考えられる。しかし、材料の肉厚を増すと重量が増加するため、燃費上昇の要因になる。

[0013] 一方、炭酸ガス排出抑制の観点から、バイオエタノールやバイオディーゼルといったバイオ燃料の使用が広がっている。たとえば、バイオ燃料に含まれるバイオエタノールは、アルミニウムを腐食させる要因となる。したがって、燃料供給系部品に用いられる材料は、バイオ燃料に対しても良好な耐食性を有する必要がある。以上の強度および耐食性の観点から、燃料供給系部品の材料としてステンレス鋼が注目されている。

[0014] また、デリバリパイプなど燃料供給系部品の多くは、構造が複雑である。このため、ろう付け接合により組み立てられる場合が多い。したがって、燃料供給系部品に用いられる材料は、良好な強度および耐食性だけでなく、良好なろう付け性を有する必要がある。

[0015] 特許文献4には、低燃圧時～高燃圧時にわたって、デリバリパイプの燃圧脈動を減衰可能な燃料供給装置が開示されている。特許文献4には、脈動減衰用パイプにステンレスが使用できることが開示されている。しかし、使用されたステンレス材料の詳細については記載されていない。

[0016] 特許文献5には、取付用ステイと本体パイプの接合面からの高圧燃料の漏れをなくし、また取付用ステイの結合強度を高めた直噴エンジン用高圧燃料デリバリパイプが開示されている。このデリバリパイプは、ステンレス鋼をろう付け接合して製作されることが記載されている。しかし、特許文献5には、使用されたステンレス鋼の詳細については記載されていない。

[0017] 特許文献6には、質量%で、C : $\leq 0.01\%$ 、Si : $\leq 1.0\%$ 、Mn : $\leq 1.5\%$ 、P : $\leq 0.06\%$ 、S : $\leq 0.03\%$ 、Cr : $11 \sim 23\%$

、 $Ni : \leq 2.0\%$ 、 $Mo : 0.5 \sim 3.0\%$ 、 $Al : \leq 1.0\%$ 、 $N : \leq 0.04\%$ を含み、 $Cr + 3.3Mo \geq 18$ の関係式を満足し、 $Nb : \leq 0.8\%$ 、 $Ti : \leq 1.0\%$ の1種または2種を、 $18 \leq Nb / (C + N) + 2Ti / (C + N) \leq 60$ の関係式を満足して含有し、フェライト結晶粒の粒度番号が6.0以上であり、平均 r 値が2.0以上であるフェライト系ステンレス鋼板が開示されている。

[0018] 特許文献7には、質量%で、 $C : \leq 0.01\%$ 、 $Si : \leq 1.0\%$ 、 $Mn : \leq 1.5\%$ 、 $P : \leq 0.06\%$ 、 $S : \leq 0.03\%$ 、 $Al : \leq 1.0\%$ 、 $Cr : 11 \sim 20\%$ 、 $Ni : \leq 2.0\%$ 、 $Mo : 0.5 \sim 3.0\%$ 、 $V : 0.02 \sim 1.0\%$ 、 $N : \leq 0.04\%$ を含み、かつ $Nb : 0.01 \sim 0.8\%$ 、 $Ti : 0.01 \sim 1.0\%$ の1種または2種を含有し、一軸引張で25%変形させたときに発生する鋼板表面のうねり高さが $50 \mu m$ 以下であるフェライト系ステンレス鋼板が開示されている。特許文献6、特許文献7の両者では、通常のガソリンに対する耐食性を扱っており、バイオ燃料について記載されていない。

[0019] 自動車燃料供給系部品、特に直噴エンジンの燃料供給系部品に使用される材料には、主として強度、耐食性およびろう付け性が要求される。ステンレス鋼は、表面に Cr に富む不働態皮膜を形成して耐食性を発現しており、 Cr 含有量の多い材料ほど保護性の高い皮膜が形成されて、優れた耐食性を示す。一方、ステンレス鋼のろう付け時には、この不働態皮膜をいったん還元除去する必要がある。しかし、従来、ステンレス鋼、特に高 Cr のステンレス鋼に形成される不働態皮膜の還元特性は考慮されていなかった。 Cr 含有量の多いステンレス鋼は、不働態皮膜の還元抵抗が高い。従来、耐食性とろう付け性を両立するステンレス鋼は提案されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0020] 特許文献1：特開昭57-60056号公報

特許文献2：特開2009-174046号公報

特許文献3：特開2011-157616号公報

特許文献4：特開2008-95575号公報

特許文献5：特開2011-144768号公報

特許文献6：特開2002-285300号公報

特許文献7：特開2002-363712号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0021] 本発明は、このような従来の事情に鑑みて提案されたものである。

本発明の第1の目的は、熱交換器等ろう付け接合により組み立てられる部材の素材として好適に用いることができる、ろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板を提供することである。

本発明の第2の目的は、燃料供給系部材等のろう付け接合により組み立てられる部材の素材として好適に用いることができ、ろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板を提供することである。併せて、本発明の第2の目的は、耐食性とろう付け性を両立させ、かつ強度にも優れた燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼および燃料供給系部品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0022] 上記第1の課題を解決することを目的とした本発明の第1の態様の要旨は、以下のとおりである。

〔1〕質量%で、C：0.03%以下、N：0.05%以下、Si：1%以下、Mn：1.2%以下、Cr：14%以上28%以下、Nb：8(C+N)以上0.8%以下、及びAl：0.1%以下を含有し、残部がFe及び不純物からなり、表面に式1を満足する皮膜が形成されていることを特徴とするろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

$$d_f \times Cr_f + 5(Si_f + 3Al_f) \leq 2.0 \quad \cdots \text{(式1)}$$

式1において、 d_f は単位がnmの皮膜の厚さを示し、 Cr_f は皮膜中のCrカチオン分率を示し、 Si_f は皮膜中のSiカチオン分率を示し、 Al_f は皮膜中のAlカチオン分率を示す。

[0023]〔2〕更に、質量％で、Ni：5％以下、Cu：1.5％以下、Mo：3％以下のうち何れか1種又は2種以上を含有することを特徴とする〔1〕記載のろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

〔3〕更に、質量％で、V：0.5％以下、W：1％以下、B：0.005％以下、Zr：0.5％以下、Sn：0.5％以下、Co：0.2％以下、Mg：0.002％以下、Ca：0.002％以下、REM：0.01％以下、Sb：0.5％以下、Ta：0.5％以下、及びGa：0.01％以下のうち何れか1種又は2種以上を含有することを特徴とする〔1〕または〔2〕記載のろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

[0024]〔4〕ろう付け接合された部材からなる熱交換部を備え、前記部材は、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のフェライト系ステンレス鋼板からなることを特徴とする熱交換器。

[0025]〔5〕質量％で、C：0.03％以下、N：0.05％以下、Si：1％以下、Mn：1.2％以下、Cr：14％以上28％以下、Nb：8（C+N）以上0.8％以下、及びAl：0.1％以下を含有し、残部がFe及び不純物からなり、表面に式1を満足する皮膜が形成されていることを特徴とする熱交換器用フェライト系ステンレス鋼板。

$$d_f \times Cr_f + 5(Si_f + 3Al_f) \leq 2.0 \quad \cdots \text{(式1)}$$

式1において、 d_f は単位がnmの皮膜の厚さを示し、 Cr_f は皮膜中のCrカチオン分率を示し、 Si_f は皮膜中のSiカチオン分率を示し、 Al_f は皮膜中のAlカチオン分率を示す。

[0026]〔6〕更に、質量％で、Ni：5％以下、Cu：1.5％以下、Mo：3％以下のうち何れか1種又は2種以上を含有することを特徴とする〔5〕記載の熱交換器用フェライト系ステンレス鋼板。

〔7〕更に、質量％で、V：0.5％以下、W：1％以下、B：0.005％以下、Zr：0.5％以下、Sn：0.5％以下、Co：0.2％以下、Mg：0.002％以下、Ca：0.002％以下、REM：0.01％以下、Sb：0.5％以下、Ta：0.5％以下、及びGa：0.01％以下

のうち何れか１種又は２種以上を含有することを特徴とする〔５〕または〔６〕記載の熱交換器用フェライト系ステンレス鋼板。

[0027] 上記第２の課題を解決することを目的とした本発明の第２の態様の要旨は、以下のとおりである。

〔８〕質量％で、 $C : 0.03\%$ 以下、 $N : 0.05\%$ 以下、 $Si : 1\%$ 以下、 $Mn : 1.2\%$ 以下、 $Cr : 15\%$ 以上 23% 以下、 $Nb : 8(C+N) + 0.1\%$ 以上 0.8% 以下、及び $Al : 0.1\%$ 以下を含有し、残部が Fe 及び不可避不純物からなり、表面に式２および式３を満足する皮膜が形成されていることを特徴とするフェライト系ステンレス鋼。

$$d_f \times Cr_f + 5(Si_f + 3Al_f) \leq 2.0 \quad \dots (式2)$$

$$0.18 \leq Cr_f \leq 0.5 \quad \dots (式3)$$

式２において、 d_f は単位が nm の皮膜の厚さを示し、 Si_f は皮膜中の Si カチオン分率を示し、 Al_f は皮膜中の Al カチオン分率を示す。式２、式３において、 Cr_f は皮膜中の Cr カチオン分率を示す。

[0028] 〔９〕更に、質量％で、 $Ni : 2\%$ 以下、 $Cu : 1.5\%$ 以下、 $Mo : 3\%$ 以下のうち何れか１種以上を含有することを特徴とする〔８〕記載のフェライト系ステンレス鋼。

〔１０〕更に、質量％で、 $V : 0.5\%$ 以下、 $W : 1\%$ 以下、 $B : 0.005\%$ 以下、 $Zr : 0.5\%$ 以下、 $Sn : 0.5\%$ 以下、 $Co : 0.2\%$ 以下、 $Mg : 0.002\%$ 以下、 $Ca : 0.002\%$ 以下、 $REM : 0.01\%$ 以下、 $Sb : 0.5\%$ 以下、 $Ta : 0.5\%$ 以下、及び $Ga : 0.01\%$ 以下のうち何れか１種以上を含有することを特徴とする〔８〕または〔９〕記載のフェライト系ステンレス鋼。

[0029] 〔１１〕ろう付け接合された部材を備え、前記部材は、〔８〕～〔１０〕のいずれか一項に記載のフェライト系ステンレス鋼からなることを特徴とする燃料供給系部品。

[0030] 〔１２〕質量％で、 $C : 0.03\%$ 以下、 $N : 0.05\%$ 以下、 $Si : 1\%$ 以下、 $Mn : 1.2\%$ 以下、 $Cr : 15\%$ 以上 23% 以下、 $Nb : 8(C +$

N) + 0.1%以上0.8%以下、及びAl : 0.1%以下を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなり、表面に式2および式3を満足する皮膜が形成されていることを特徴とする燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼。

$$d_f \times Cr_f + 5(Si_f + 3Al_f) \leq 2.0 \quad \dots (式2)$$

$$0.18 \leq Cr_f \leq 0.5 \quad \dots (式3)$$

式2において、 d_f は単位がnmの皮膜の厚さを示し、 Si_f は皮膜中のSiカチオン分率を示し、 Al_f は皮膜中のAlカチオン分率を示す。式2、式3において、 Cr_f は皮膜中のCrカチオン分率を示す。

[0031] [13] 更に、質量%で、Ni : 2%以下、Cu : 1.5%以下、Mo : 3%以下のうち何れか1種又は2種以上を含有することを特徴とする[12]記載の燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼。

[14] 更に、質量%で、V : 0.5%以下、W : 1%以下、B : 0.005%以下、Zr : 0.5%以下、Sn : 0.5%以下、Co : 0.2%以下、Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、REM : 0.01%以下、Sb : 0.5%以下、Ta : 0.5%以下、及びGa : 0.01%以下のうち何れか1種又は2種以上を含有することを特徴とする[12]または[13]記載の燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼。

発明の効果

[0032] 以上のように、本発明の第1の態様によれば、ろう付け接合により組み立てられる部材の素材として好適なろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板を提供することができる。第1の態様に係るフェライト系ステンレス鋼板は、EGRクーラ、オイルクーラ、排熱回収器およびフューエルデリバリ系の部品などの自動車部品に好適に用いることができる。また、第1の態様に係るフェライト系ステンレス鋼板は、給湯関係の熱交換器としては、ガスでは潜熱回収型給湯器の二次熱交換器に、電気ではエコキュート（登録商標）のプレート型熱交換器に好適に用いることができる。また、第1の態様に係るフェライト系ステンレス鋼板は、その他のろう付け接合により組み立

てられる各種プラントの熱交換器の部材などにも好適に用いることができる。

- [0033] 本発明の第2の態様に係るフェライト系ステンレス鋼、燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼および燃料供給系部品は、ろう付け性に優れ、またバイオ燃料中における耐食性にも優れ、さらには優れた強度を有する。

発明を実施するための形態

- [0034] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

(第1の実施形態)

本実施形態は、NiろうやCuろうを用いてろう付け接合される部材の素材として用いられるフェライト系ステンレス鋼板を対象としている。ろう付けは、950～1200℃において真空中もしくは水素雰囲気中で行われる。このとき、雰囲気制御や置換用としてアルゴンガスや窒素ガス等が併用される場合がある。ろう付けでは、ろうが母材（素材）にぬれてすきまを充填し、これにより母材が接合される。素材の表面に酸化皮膜が存在すると、ぬれにくくなりろう付け性が阻害される。

- [0035] ステンレス鋼板の表面には、Crに富む(Fe、Cr)酸化物皮膜が形成されており、これにより優れた耐食性を発現している。ぬれ性を確保するにはこの皮膜を除去する必要がある、皮膜を還元するために真空度もしくは露点の低い条件でろう付けされる。具体的には、ステンレス鋼板のろう付けは、ろう付け温度において、CrとCr₂O₃とが平衡する真空度もしくは露点よりも低い条件にて実施される。ステンレス鋼板をろう付けする際には、通常、ろう付け温度にステンレス鋼を10～30分程度保っているが、この有限の時間のなかでステンレス鋼板の表面に形成されている皮膜をいかに還元するかが、ろう付け性に対して大きな影響を与えることになる。

- [0036] こうした背景を鑑み、本発明者らは、フェライト系ステンレス鋼板のろう付け性について、表面皮膜の組成と厚さに着目して鋭意検討した。

その結果、ろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板を得るには、表面に形成される皮膜が、以下に示す(式1)を満足する必要があることを

知見した。

$$d_f \times C_{r_f} + 5 (S_{i_f} + 3 A_{l_f}) \leq 2.0 \quad \cdots \text{(式1)}$$

(式1)において、 d_f は皮膜の厚さ(nm)を示し、 C_{r_f} は皮膜中のCrカチオン分率を示し、 S_{i_f} は皮膜中のSiカチオン分率を示し、 A_{l_f} は皮膜中のAlカチオン分率を示す。

[0037] (式1)は、以下の事項に基づく。

(a) ステンレス鋼板の表面に形成されている(Fe、Cr)酸化物皮膜は、膜厚が厚くCrに富むほど、還元されにくい。

(b) 通常、Si酸化物やAl酸化物はろう付け条件にて還元されないで、皮膜中に含まれると、皮膜の還元性を低下させ、ろう付け性を劣化させる。

[0038] 表面に形成されている(Fe、Cr)酸化物皮膜中のCrカチオン分率は、Cr含有量の多いステンレス鋼板ほど高く、焼鈍や酸洗など、ろう付けされる前の素材の製造条件の影響も受ける。一方、酸化皮膜の厚さは、Cr含有量の多いステンレス鋼板ほど薄くなり、素材製造条件の影響も受ける。したがって、Cr含有量の高いステンレス鋼板ほど、皮膜の成長を抑えて膜厚を薄くしてろう付け性を確保する必要がある。

[0039] 一般にSiはステンレス鋼板中に1%以下の量で含まれるが、仕上焼鈍および酸洗工程でSiは皮膜中に濃化し、Si酸化物として皮膜中に残存してろう付け性を劣化させる可能性がある。Si酸化物が仕上焼鈍および酸洗工程で皮膜中に濃化する理由は明確ではないが、現時点では次のように考えている。

[0040] ステンレス鋼板を大気中で焼鈍すると、外層にFeリッチな(Fe、Cr)酸化物が生成し、内層にCrリッチな(Fe、Cr)酸化物が生成する。そして、Crリッチな(Fe、Cr)酸化物の内側にSiが酸化物として存在しうる。Si酸化物は、Crリッチな(Fe、Cr)酸化物が安定なほど生成しやすい。このため、母材要因としては、Cr含有量の多いステンレス鋼板ほど、Si酸化物が生成しやすいと推察される。製造プロセス要因とし

ては、焼鈍温度が高いほど、また焼鈍時間が長いほど、S i 酸化物が生成しやすいと推察される。

[0041] 仕上焼鈍に続く酸洗工程は、焼鈍で生成した (F e、C r) 酸化物を溶解除去することが主たる目的であるが、同時に下地の母材も一部溶解する。S i 酸化物は中性～酸性域では安定なため、母材の溶解と共に S i 酸化物を除去するか、S i 酸化物を溶解可能なアルカリ中で鋼を処理するのが有効である。母材と共に S i 酸化物を酸洗により溶解除去するには、酸洗液の高温化、高濃度化や酸洗時間の長時間化が考えられる。またアルカリ中で S i 酸化物を溶解するには、例えば、ソルト法 (N a O H を主成分とする市販のデスケール用アルカリソルトを加熱して鋼をアルカリソルトに浸漬する方法) の高温化および長時間化が考えられる。

[0042] 以上述べたように、S i 酸化物の生成およびその除去は、焼鈍、酸洗といった製造条件と共に鋼板の化学組成にも影響される。このため、ろう付け性を確保するには、両者を適切に組み合わせて、皮膜中への S i 酸化物の濃化を防止する必要がある。

[0043] A l は脱酸等の目的で必要に応じて添加されるが、S i と同様に仕上焼鈍および酸洗工程で A l は皮膜中に濃化し、A l 酸化物として皮膜中に残存してろう付け性を劣化させる可能性がある。S i 酸化物のさらに内側、すなわち C r リッチな (F e、C r) 酸化物がさらに安定に生成したときに A l 酸化物は生成される。A l 酸化物の除去は、基本的には前記 S i 酸化物と同様であるが、S i 酸化物よりも内側に A l 酸化物は生成するために除去が難しい。そのため、生成を抑制するのが重要となり、焼鈍温度の低温化、焼鈍時間の短時間化が有用と推察される。

[0044] このように皮膜中の S i 酸化物および A l 酸化物はろう付け性に悪影響を及ぼすので、皮膜中の S i カチオン分率 $S i_f$ および A l カチオン分率 $A l_f$ を低く抑える必要がある。

S i カチオン分率 $S i_f$ および A l カチオン分率 $A l_f$ の両者は、X線光電子分光法 (X P S) における最表面の定量分析結果から求められる。なお、

カチオンは金属元素のみを対象とする。皮膜中のSiカチオン分率 $S i_f$ は0.1以下が望ましく、より望ましくは0.05以下である。皮膜中のAlカチオン分率 $A l_f$ は0.05以下が望ましく、より望ましくは0.02以下である。両者とも最も望ましくは0（検出限界以下）である。

[0045] また、ろう付け性に悪影響を及ぼす皮膜の厚さ d_f は、10nm以下が望ましく、より望ましくは7nm以下である。ここで、 d_f は、角度分解法により求められる。具体的には、X線光電子分光法（XPS）により、取り出し角45度と90度で測定を行い、Crのピーク形状変化からCr-Oの膜厚を求める。これは、酸化皮膜がFe、Crの混合酸化物であり、皮膜の内層側にCrが濃化していることによる。

[0046] 通常、ステンレス鋼板の表面皮膜の厚さを定義する際には、深さ方向分析のOピーク強度が最大強度の1/2となるまでの厚さで定義されることが多い。しかし、皮膜中にSi酸化物およびAl酸化物が含まれる場合、これらが皮膜のCrリッチな内層の内側に存在する。このため、Crのピーク形状変化から求めたCr-Oの膜厚の場合に比べて、皮膜の厚さを、深さ方向分析のOピーク強度が最大強度の1/2となるまでの厚さとする、皮膜の厚さが厚めに評価される。本実施形態では、ろう付け性とCr酸化物皮膜の還元特性との関連性に着目しているため、ステンレス鋼板の表面皮膜の厚さをCr-Oの膜厚とする。

[0047] 皮膜中のCrカチオン分率 $C r_f$ は、Siカチオン分率 $S i_f$ 及びAlカチオン分率 $A l_f$ と同様に求められる。ろう付け性の観点から $C r_f$ は0.6以下とすることが望ましい。より望ましくは0.5以下である。

[0048] 以上、ろう付け性の観点から、皮膜の厚さ d_f 、皮膜中のCrカチオン分率 $C r_f$ 、Siカチオン分率 $S i_f$ およびAlカチオン分率 $A l_f$ について好適な範囲を示した。これらを用いて算出される $d_f \times C r_f + 5 (S i_f + 3 A l_f)$ の値は、2.0以下であり、1.8以下とするのが好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.3以下にするとより好ましい。一方、ろう付け性以外に耐食性も本実施形態において重要であり、表面に形成される皮膜組成の

影響を受ける。その観点から、 $d_f \times C_{r_f} + 5 (S_{i_f} + 3 A_{l_f})$ の値を 0.6 以上とするのが好ましく、より好ましくは 0.7 以上である。ここで、耐食性の観点からは皮膜中の Cr カチオン分率 C_{r_f} が最も重要であり、0.14 以上とすることが好ましい。

[0049] 本実施形態は、以上の検討を考慮してなされ、ろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板を提供するものであり、その要旨とするところは、特許請求の範囲に記載した通りの内容である。

[0050] 以下、ろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板の各組成を限定した理由について説明する。なお、以下の説明では、特に断らない限り、各成分の％は、質量％を表すものとする。

[0051] (C : 0.03％以下)

C は、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。このため、C の含有量の上限を 0.03％以下とする。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、C の含有量の下限を 0.002％以上とすることが好ましい。C の含有量の上限は好ましくは 0.02％である。

[0052] (N : 0.05％以下)

N は、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。このため、N の含有量の上限を 0.05％以下とする。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、N の含有量の下限を 0.002％以上とすることが好ましい。N の含有量の上限は好ましくは 0.02％である。さらに、ろう付け時の結晶粒の粗大化を抑制する観点から、C と N の合計含有量を 0.015％以上 ($(C + N) \geq 0.015\%$) とするのが好ましい。また、耐粒界腐食性および加工性の観点から、C と N の合計含有量を 0.05％以下 ($(C + N) \leq 0.05\%$) とするのが好ましい。

[0053] (Si : 1％以下)

Si は、ろう付け後にステンレス鋼板の表面皮膜に濃化して耐食性の向上

に寄与するために、0.1%超のSiを含有させることが好ましい。また、Siは、脱酸元素として有用である。しかしながら、過剰な量の添加は、ろう付け前の素材の表面にSi酸化物を含有する皮膜を形成させやすくすると共に加工性を低下させる。このため、Siの含有量を1%以下とし、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.4%以下とする。

[0054] (Mn : 1.2%以下)

Mnは、脱酸元素として有用な元素であり、0.02%以上含有させることが好ましい。しかしながら、過剰の量を含有させると耐食性を劣化させるので、Mnの含有量を1.2%以下とし、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下とする。Mnの含有量は、0.05%以上であることが好ましく、0.1%以上であることがより好ましい。

[0055] (Cr : 14%以上、28%以下)

Crは、耐食性を確保する上で基本となる元素である。本実施形態で対象としている熱交換器類では、多くの場合、燃焼排ガスが経路内を流れ、冷却水等により冷却されて結露し、腐食性の凝縮水が生成する。そのため熱交換器に用いる鋼板には排ガス凝縮水に対する耐食性が求められる。また、屋外で使用される熱交換器の場合には、外面からの塩害に対する耐食性も必要である。このような観点から、Crの含有量は少なくとも14%以上必要である。Crの含有量を増加させるほど耐食性を向上させることができるが、加工性、製造性を低下させるためCr量を28%以下とする。Crの含有量は、好ましくは16%以上、より好ましくは17%以上である。また、Crの含有量は、23%以下であることが好ましく、より好ましくは20.5%以下である。

[0056] (Nb : 8 (C + N) 以上、0.8%以下)

Nbは、CおよびNを固定し、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るため、(C + N)量の8倍以上含有させる必要がある。また、Nbは高温強度を向上させる。本実施形態で対象とする熱交換器のなかには高温のガスが流れる部材があるが、強度ならびに熱疲労特性の観点からNb

は有効である。この点から固溶状態のNbを確保するのは有効であり、 $8(C + N) + O$ 、0.3%以上のNbを含有させるのが好ましい。しかしながら、過剰量の添加は、加工性、製造性を低下させるため、Nbの含有量の上限は0.8%であり、好ましくは0.6%である。

[0057] (Al : 0.1%以下)

Alは、脱酸効果等を有するので精練上有用な元素であり、成形性を向上させる効果もある。そのため、Alは0.002%以上含有させることが好ましい。しかしながら、過剰量の添加は、ろう付け前の素材の表面にAl酸化物を含有する皮膜を形成させやすくすると共に靱性を劣化させる。このため、Alの含有量を0.1%以下、好ましくは0.08%以下、より好ましくは0.05%以下、さらに好ましくは0.03%以下とする。

[0058] 本実施形態のフェライト系ステンレス鋼板においては、更に質量%で、Ni : 5%以下、Cu : 1.5%以下、Mo : 3%以下のうち何れか1種以上を含有してもよい。

(Ni : 5%以下)

Niは、耐食性を向上させるために、必要に応じて5%以下含有させることができる。特に、本実施形態で対象としている熱交換器類に要求される排ガス凝縮水に対する耐食性や外面からの塩害に対する耐食性において、Niは耐孔あき性を向上させる効果を有する。また、Niは靱性を向上させる効果も有する。しかし、過剰量の添加は、加工性を低下させるとともに高価なためコストアップにもつながる。Ni含有量は、上記効果を得るために0.1%以上であることが好ましく、より好ましくは0.2%以上であり、さらに好ましくは0.3%以上である。また、Ni含有量の上限は、5%であり、好ましくは3%であり、より好ましくは1.2%である。

[0059] (Cu : 1.5%以下)

Cuは、耐食性を向上させるために、必要に応じて1.5%以下含有させることができる。特に、本実施形態で対象としている熱交換器類に要求される排ガス凝縮水に対する耐食性や外面からの塩害に対する耐食性において、

Cuは、Niと同様に、耐孔あき性を向上させる効果を有する。しかし、過剰量の添加は加工性を低下させる。Cu含有量は、上記効果を得るために0.1%以上であることが好ましく、より好ましくは0.2%以上である。また、Cu含有量の上限は、1.5%であり、好ましくは1%である。

[0060] (Mo : 3%以下)

Moは、耐食性を向上させるために、必要に応じて3%以下含有させることができる。特に、Moは、本実施形態で対象としている熱交換器類に要求される排ガス凝縮水に対する耐食性や外面からの塩害に対する耐食性において、Moは、耐錆性ならびに耐孔あき性を向上させる効果を有する。しかし、過剰量の添加は、加工性を低下させるとともに高価なためコストアップにもつながる。Mo含有量は、上記効果を得るために0.1%以上であることが好ましく、より好ましくは0.3%以上である。また、Mo含有量の上限は、3%であり、好ましくは2%である。

[0061] 本実施形態のフェライト系ステンレス鋼板は、更に、質量%で、V : 0.5%以下、W : 1%以下、B : 0.005%以下、Zr : 0.5%以下、Sn : 0.5%以下、Co : 0.2%以下、Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、REM : 0.01%以下、Sb : 0.5%以下、Ta : 0.5%以下、及びGa : 0.01%以下のうち何れか1種以上を含有してもよい。

(V : 0.5%以下)

Vは、耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下含有させることができる。過剰量の添加は、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。Vは、0.5%以下含有させることが好ましく、0.3%以下含有させることがより好ましい。また、上記効果を得るために、V含有量は、0.05%以上であることが好ましく、0.1%以上であることがより好ましい。

[0062] (W : 1%以下)

Wは、耐食性を向上させるために、必要に応じて1%以下含有させること

ができる。特に、本実施形態で対象としている熱交換器類に要求される排ガス凝縮水に対する耐食性や外面からの塩害に対する耐食性において、Wは耐錆性ならびに耐孔あき性を向上させる効果を有する。しかし、過剰量の添加は、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。W含有量は、上記効果を得るために、0.2%以上であることが好ましく、より好ましくは0.4%以上である。また、W含有量の上限は、1%であり、好ましくは0.8%である。

[0063] (B : 0.005%以下)

Bは、加工性、特に二次加工性を向上させるために、必要に応じて含有させることができる。過剰量の添加は耐粒界腐食性を低下させるので0.005%以下含有させるのが好ましい。B含有量は、上記効果を得るために、0.0002%以上であることが好ましく、より好ましくは0.0004%以上である。また、B含有量の上限は、0.005%であり、好ましくは0.002%である。

[0064] (Zr : 0.5%以下)

Zrは、耐食性、特に耐粒界腐食性を向上させるために、必要に応じて含有させることができる。過剰量の添加は、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。このため、0.5%以下含有させることが好ましく、0.3%以下含有させることがより好ましい。また、Zr含有量は、上記効果を得るために、0.05%以上であることが好ましく、より好ましくは0.1%以上である。

[0065] (Sn : 0.5%以下)

Snは、耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下含有させることができる。特に、本実施形態で対象としている熱交換器類に要求される排ガス凝縮水に対する耐食性や外面からの塩害に対する耐食性において、Snは耐孔あき性を向上させる効果を有する。しかし、過剰量の添加は靱性を低下させる。Sn含有量は、上記効果を得るために、0.02%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05%以上である。また、Sn含有

量の上限は、0.5%であり、好ましくは0.3%である。

[0066] (C o : 0.2%以下)

C o は、二次加工性と靱性を向上させるために、必要に応じて含有させることができる。過剰量の添加はコストアップにつながる。このためC o は0.2%以下含有させるのが好ましく、0.15%以下含有させることがより好ましい。C o 含有量は、上記効果を得るために、0.02%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05%以上である。

[0067] (M g : 0.002%以下)

M g は、脱酸効果等を有するので精練に有用な元素である。またM g は組織を微細化し加工性や靱性の向上にも効果がある。このため、必要に応じて0.002%以下のM g を含有させることができる。M g 含有量は、上記効果を得るために、0.0002%以上であることが好ましく、より好ましくは0.0005%以上である。また、M g 含有量の上限は、0.002%であり、好ましくは0.0015%である。

[0068] (C a : 0.002%以下)

C a は、脱酸効果等を有するので精練に有用な元素であり、必要に応じて0.002%以下のC a を含有させることができる。C a 含有量は、上記効果を得るために、0.0002%以上であることが好ましく、より好ましくは0.0005%以上である。また、C a 含有量の上限は、0.002%であり、好ましくは0.0015%である。

[0069] (R E M : 0.01%以下)

R E M (希土類金属元素)は、一般的な定義に従い、スカンジウム(S c)、イットリウム(Y)の2元素と、ランタン(L a)からルテチウム(L u)までの15元素(ランタノイド)の総称を指す。単独で添加してもよいし、混合物であってもよい。R E Mは、脱酸効果等を有するので精練に有用な元素である。必要に応じて合計で0.01%以下のR E Mを含有させることができる。R E M含有量は、上記効果を得るために、0.0005%以上であることが好ましく、より好ましくは0.001%以上である。また、R

EM含有量の上限は、0.01%であり、好ましくは0.008%である。

[0070] (S b : 0.5%以下)

S bは、耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下の量で含有させることができる。特に、本実施形態で対象としている熱交換器類に要求される排ガス凝縮水に対する耐食性や外面からの塩害に対する耐食性において、S bは耐孔あき性を向上させる効果を有する。しかし、過剰量のS bの添加は靱性を低下させる。S b含有量は、上記効果を得るために、0.001%以上であることが好ましく、より好ましくは0.01%以上、さらに0.05%以上である。また、S b含有量の上限は、0.5%であり、好ましくは0.3%である。

[0071] (T a : 0.5%以下)

T aは、耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下の量で含有させることができる。特に、本実施形態で対象としている熱交換器類に要求される排ガス凝縮水に対する耐食性や外面からの塩害に対する耐食性において、T aは耐孔あき性を向上させる効果を有する。しかし、過剰量のT aの添加は靱性を低下させる。T a含有量は、上記効果を得るために、0.01%以上が好ましく、さらに0.05%以上であることが好ましく、より好ましくは0.1%以上である。また、T a含有量の上限は、0.5%であり、好ましくは0.4%である。

[0072] (G a : 0.01%以下)

G aは、安定な硫化物を形成して耐食性を向上させるとともに耐水素脆化性も向上させることから、必要に応じて0.01%以下の量で含有させることができる。G a含有量は、上記効果を得るために、0.0002%以上であることが好ましく、より好ましくは0.0005%以上である。また、G a含有量の上限は、0.01%であり、好ましくは0.005%である。

[0073] なお、不可避不純物のうち、P量については、溶接性の観点から0.04%以下とすることが好ましく、より好ましくは0.035%以下である。また、S量については、耐食性の観点から0.02%以下とすることが好まし

く、より好ましくは0.01%以下である。

[0074] 本実施形態のステンレス鋼板は、基本的にはフェライト系ステンレス鋼板を製造する一般的な方法により製造できる。例えば、転炉又は電気炉で上記の化学組成を有する溶鋼とし、AOD炉やVOD炉などで精練して、連続鋳造法又は造塊法で鋼片とする。次いで、鋼片に対して、熱間圧延－熱延板の焼鈍－酸洗－冷間圧延－仕上げ焼鈍－酸洗の工程を施して鋼板が製造される。必要に応じて、熱延板の焼鈍を省略してもよいし、冷間圧延－仕上げ焼鈍－酸洗の工程を繰り返し行ってもよい。

[0075] ここで述べた工程のうち、本実施形態で規定する表面皮膜組成を得るためには、仕上焼鈍及び酸洗の条件に留意することが好ましい。特に、仕上焼鈍工程及び酸洗工程において、ろう付け性を劣化させるSi酸化物およびAl酸化物の生成を抑制することが好ましい。

本実施形態において、酸洗工程は複数の工程を組み合わせてもよい。具体的には、第一の工程としてソルト法もしくは中性塩電解法を行い、第二の工程として硝酸電解を行う。第三工程として、硝ふっ酸への浸漬が追加される場合がある。また、第二工程として、硝ふっ酸への浸漬を行ってもよい。

[0076] 前記したように、酸洗工程において、特にSi酸化物の除去に有用なのがソルト法であり、高温化と長時間化がより有効である。このうち長時間化は、設備が同一の場合、ライン速度を低下させることになる。これは、ソルト槽前における材料の温度低下につながると共に、生産性を低下させる。

ソルト法の温度に関しては、ソルトの劣化が530℃以上で起こることが知られているため、通常450～480℃程度の温度のソルトに鋼板は浸漬される。しかし、本実施形態の場合、通常よりもソルト法での温度を高く設定する。具体的には、ソルトの温度を490℃以上とすることが好ましく、500℃以上とするとより効果的であり、500℃以上530℃以下の温度範囲で鋼板を浸漬することが望ましい。

浸漬時間は2秒以上10秒以下とすることが望ましい。ただし、ソルトの

高温化は、表面性状の劣化につながりやすく、かつCr含有量の多いステンレス鋼板ほど劣化しやすい。このため、 $T \times (10t + 2[Cr]) / 100 \leq 600$ （ここで、T：温度（℃）、t：時間（sec）、[Cr]：Cr含有量（質量%））を満足することが望ましい。

[0077] このようにソルト法がSi酸化物の濃化を抑制するために最も有用であるが、Si酸化物を含めスケールの生成量そのものを抑制するためには、仕上焼鈍温度を低下することが望ましい。一般に仕上焼鈍温度は材料の化学組成や要求される機械的性質等に応じて選定される。本実施形態の場合には、所望の機械的性質を得るために、通常の仕上焼鈍温度から5～20℃低めとするのが効果的であり望ましい。具体的には、仕上焼鈍温度は、1000℃以下が望ましく、970～990℃とするとさらに望ましい。仕上焼鈍温度の下限温度に関しては、冷延板を仕上焼鈍して再結晶組織を有する金属組織とし、所望の機械的性質を具備することができればよい。

[0078] 次に、本実施形態の熱交換器について説明する。

本実施形態の熱交換器は、熱交換部と、その外側を覆うケースを備える。熱交換部は、部材を組み合わせて作製される。部材は、本実施形態のフェライト系ステンレス鋼板を、矩形、管状、波形などの各種形状に成形して作製されたものである。熱交換部では、排ガスの経路と冷却水の経路が分かれて配置される。熱交換器の外側には、排ガスが通る管と冷却水が通る管のそれぞれの入口と出口が配置される。本実施形態の熱交換器では、熱交換部を構成する部材の数が多数であり、かつ部材は複雑な形状を有する。この部材の多くは、ろう付けによって接合されている。ろう付けに用いられるろう材としては、Cuろうおよび／またはNiろうが用いられることが好ましい。Niろうについては、CrやSiを含有したNi合金ろうが用いられることが好ましい。

[0079] （第2の実施形態）

まず、ろう付け性について説明する。本実施形態は、NiろうもしくはCuろうを用いたステンレス鋼からなる部材のろう付けを対象としている。ろ

うが部材をぬらして部材間のすきまを充填することにより接合されるのがろう付けである。ろう付けされる部材を構成するステンレス鋼の表面に酸化皮膜が存在すると、部材がぬれにくくなり、ろう付け性を阻害する。

[0080] ステンレス鋼の表面には、C rに富む（F e、C r）酸化物皮膜（不働態皮膜）が形成されており、これにより優れた耐食性を発現している。ステンレス鋼のぬれ性を確保するには、ろう付け時に、この酸化物皮膜を還元除去する必要がある。ステンレス鋼板をろう付けする際には、通常、ろう付け温度に10～30分程度保っている。この有限の時間のなかで、ステンレス鋼の表面に形成されている皮膜をいかに還元するかが、ろう付け性に対して大きな影響を与えることになる。

[0081] こうした背景を鑑み、本発明者らは、フェライト系ステンレス鋼のろう付け性について、表面の皮膜の組成と厚さに着目して鋭意検討した。

その結果、ろう付け性を得るには、表面に形成される皮膜が、以下に示す（式2）を満足するとともに、皮膜中のC rカチオン分率を0.5以下にする必要があることを知見した。

$$d_f \times C r_f + 5 (S i_f + 3 A l_f) \leq 2.0 \quad \cdots \text{(式2)}$$

（式2）において、 d_f は皮膜の厚さ（nm）を示し、 $C r_f$ は皮膜中のC rカチオン分率を示し、 $S i_f$ は皮膜中のS iカチオン分率を示し、 $A l_f$ は皮膜中のA lカチオン分率を示す。

[0082] （式2）は、以下の事項に基づく。

（c）ステンレス鋼の表面に形成されている（F e、C r）酸化物皮膜が、膜厚 d_f が厚くC rに富むほど、還元されにくい。

（d）通常のろう付け条件では還元されないS i酸化物やA l酸化物が酸化物皮膜に含まれると、皮膜の還元性を低下させ、ろう付け性を劣化させる。

[0083] 表面に形成されている（F e、C r）酸化物皮膜中のC rカチオン分率 $C r_f$ は、C r含有量の多いステンレス鋼ほど高く、焼鈍や酸洗など、ろう付けされる前の素材の製造条件の影響も受ける。一方、酸化物皮膜の厚さは、C

r含有量の多いステンレス鋼ほど薄くなり、素材製造条件の影響も受ける。したがって、Cr含有量の高いステンレス鋼ほど、酸化物皮膜の成長を抑えて膜厚を薄くして、上記（式2）を満たすようにし、ろう付け性を確保する必要がある。

[0084] Siはステンレス鋼中に1%以下の量で含まれる。Siは、仕上焼鈍および酸洗工程で皮膜中に濃化し、Si酸化物として皮膜中に残存して、ろう付け性を劣化させる可能性がある。Si酸化物が仕上焼鈍および酸洗工程で皮膜中に濃化する理由は明確ではないが、現時点では次のように考えている。

ステンレス鋼を大気中で焼鈍すると、外層にFeリッチな（Fe、Cr）酸化物が生成し、内層にCrリッチな（Fe、Cr）酸化物が生成する。そして、内層のCrリッチな（Fe、Cr）酸化物の内側に、Siが酸化物として存在しうる。Si酸化物は、Crリッチな（Fe、Cr）酸化物が安定なほど生成しやすい。このため、母材要因としては、Cr含有量の多いステンレス鋼ほど、Si酸化物が生成しやすいと推察される。また、製造プロセス要因としては、焼鈍温度が高いほど、焼鈍時間が長いほど、Si酸化物が生成しやすいと推察される。

[0085] 仕上焼鈍に続く酸洗工程は、焼鈍で生成した（Fe、Cr）酸化物を溶解除去することが主たる目的であり、同時に下地の母材も一部溶解する。Si酸化物は、中性～酸性域では安定である。このため、母材の溶解と共にSi酸化物を除去するか、Si酸化物を溶解可能なアルカリ中で処理するのが有効である。酸洗により母材と共にSi酸化物を溶解除去するには、酸洗液の高温化、高濃度化や酸洗時間の長時間化が考えられる。また、アルカリ中でSi酸化物を溶解するには、例えば、ソルト法（NaOHを主成分とする市販のデスケール用アルカリソルトを加熱して鋼をアルカリソルトに浸漬する方法）の高温化および長時間化が考えられる。

[0086] 以上、述べたように、Si酸化物の生成およびその除去は、焼鈍、酸洗といった製造条件と共に、鋼の化学組成にも影響される。したがって、ろう付け性を確保するには、両者を適切に組み合わせて、皮膜中へのSi酸化物の

濃化を防止することが好ましい。

[0087] A l は、脱酸等の目的で添加される。S i と同様、仕上焼鈍および酸洗工程でA l は皮膜中に濃化し、A l 酸化物として皮膜中に残存して、ろう付け性を劣化させる可能性がある。S i 酸化物のさらに内側、すなわちC r リッチな(F e、C r) 酸化物がさらに安定に生成したときにA l 酸化物は生成される。A l 酸化物の除去方法は、基本的には前記S i 酸化物の除去方法と同様である。しかし、S i 酸化物よりも内側にA l 酸化物は生成するため、除去が難しい。そのため、A l 酸化物の生成を抑制することが重要であり、焼鈍温度の低温化、焼鈍時間の短時間化が有用と推察される。

[0088] 上述したようにステンレス鋼の表面に形成された皮膜中のS i 酸化物およびA l 酸化物は、ろう付け性に悪影響を及ぼす。したがって、皮膜中のS i カチオン分率S i_fおよびA l カチオン分率A l_fを低く抑える必要がある。

S i カチオン分率S i_fおよびA l カチオン分率A l_fの両者は、X線光電子分光法(X P S)における最表面の定量分析結果から求められる。なお、カチオンは金属元素のみを対象とした。皮膜中のS i カチオン分率S i_fは、0.1以下が望ましく、より望ましくは0.05以下である。皮膜中のA l カチオン分率A l_fは、0.05以下が望ましく、より望ましくは0.02以下である。両者とも最も望ましくは0(検出限界以下)である。

[0089] また、ろう付け性に悪影響を及ぼす皮膜の厚さd_fは、10nm以下が望ましく、より望ましくは7nm以下である。ここで、d_fは、角度分解法により求められる。具体的には、X線光電子分光法(X P S)により、取り出し角45度と90度で測定を行い、C rのピーク形状変化からC r-Oの膜厚を求める。これは、酸化皮膜がF e、C rの混合酸化物であり、皮膜の内層側にC rが濃化していることによる。

[0090] 通常、ステンレス鋼の表面に形成された皮膜の厚さを定義する際には、深さ方向分析のOピーク強度が最大強度の1/2となるまでの厚さで定義される。しかし、皮膜中にS i 酸化物およびA l 酸化物が含まれる場合、これらがC r リッチな(F e、C r) 酸化物からなる内層の内側に形成されている

。このため、 C_r のピーク形状変化から求めた C_r-O の膜厚の場合に比べて、皮膜の厚さを、深さ方向分析の O ピーク強度が最大強度の $1/2$ となるまでの厚さとする、厚めに評価される。本実施形態では、ステンレス鋼のろう付け性と C_r 酸化物皮膜の還元特性との関連性に着目しているため、表面に形成された皮膜の厚さを C_r-O の膜厚とする。

[0091] 皮膜中の C_r カチオン分率 C_{rf} は、 Si カチオン分率 Si_f 及び Al カチオン分率 Al_f と同様に求められる。 C_{rf} は、ろう付け性の観点から 0.5 以下とされている。 C_{rf} は、 0.45 以下とすることが望ましく、より望ましくは 0.4 以下である。

[0092] 以上、ろう付け性の観点から、皮膜中の C_r カチオン分率 C_{rf} の上限値、皮膜の厚さ d_f 、 Si カチオン分率 Si_f 、及び Al カチオン分率 Al_f についての好適な範囲を示した。

$d_f \times C_{rf} + 5(Si_f + 3Al_f)$ の値は、(式2)に示すように 2.0 以下とされ、 1.8 以下とするのが好ましく、 1.5 以下がさらに好ましく、 1.3 以下にするとより好ましい。

[0093] 次に、耐食性について説明する。本発明者らは、バイオエタノール、バイオディーゼルなどのバイオ燃料を入手し、酸化劣化挙動やステンレス鋼に対する腐食性などについて、通常のカソリンと比較しながら詳細に調査解析を行った。その結果、酸化劣化したバイオ燃料中の脂肪酸は、水相に分配されて腐食性が発現し、有機酸濃度でその腐食性を表すとカソリンの約 100 倍に相当することがわかった。

[0094] また、エンジンに近い燃料供給系部品は、 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度まで温度が上昇し、温度そのものと共にバイオ燃料中から水相に脂肪酸が分配されやすくなって、腐食環境が苛酷になる。この腐食環境は、酸化劣化カソリンに対する腐食試験(温度 $40 \sim 50^\circ\text{C}$)に比べて苛酷な条件である。さらに、バイオ燃料中のバイオエタノールは水相に移動して、水相部分を拡大させるとともに、特にステンレス鋼において不働態を維持するのを阻害する要因となる。

[0095] したがって、同じ燃料系部品であっても、通常のガソリンを使用した給油管や燃料タンクに比べ、バイオ燃料の使用まで考慮しかつエンジンに近い位置に配置される燃料供給系部品は、さらに優れた耐食性が必要となる。

そこで、高温で酸性脂肪酸の環境中でのステンレス鋼の耐食性について鋭意検討した。その結果、母材のC r量を15%以上とし、かつ皮膜中のC rカチオン分率C r_fを0.18以上とする必要があることがわかった。より安定した耐食性を得るには、母材のC r量を17%以上とし、かつ皮膜中のC rカチオン分率C r_fを0.20以上含有することが望ましい。

[0096] 本実施形態は、上記知見と共に強度が考慮された燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼を提供するものであり、その要旨とするところは、特許請求の範囲に記載した通りの内容である。

以下、燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼の各組成を限定した理由について説明する。なお、以下の説明では、特に断らない限り、各成分の%は、質量%を表すものとする。

[0097] (C : 0.03%以下)

Cは、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。このため、Cの含有量の上限を0.03%以下とし、好ましくは0.02%以下とする。しかしながら、Cの含有量を過度に低めると、必要な強度が得られなくなるとともに精練コストを上昇させる。このため、Cの含有量の下限を0.002%以上とすることが好ましく、より好ましくは0.003%以上とする。

[0098] (N : 0.05%以下)

Nは、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。このため、Nの含有量の上限を0.05%以下とし、好ましくは0.02%以下とする。しかしながら、Nの含有量を過度に低めることは、必要な強度が得られなくなるとともに精練コストを上昇させる。このため、Nの含有量の下限を0.002%以上とすることが好ましく、より好ましくは0.003%以上である。

さらに、ろう付け時の結晶粒粗大化抑制の観点から、CとNの合計含有量を0.015%以上 ($(C+N) \geq 0.015\%$) とするのが好ましい。また、耐粒界腐食性および加工性の観点から、CとNの合計含有量を0.05%以下 ($(C+N) \leq 0.05\%$) とするのが好ましい。

[0099] (Si : 1%以下)

Siは、ろう付け前の素材の表面にSi酸化物を含有する皮膜を形成させやすくすると共に加工性を低下させる。このため、Siの含有量を1%以下とし、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.4%以下とする。Siは、ろう付け後にステンレス鋼の表面皮膜に濃化して耐食性の向上に寄与すると共に脱酸元素として有用なため、Si量は0.1%以上が好ましく、より好ましくは0.1%超である。

[0100] (Mn : 1.2%以下)

Mnは、耐食性を劣化させる。このため、Mnの含有量を1.2%以下とし、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下とする。Mnは、脱酸元素として有用な元素であり、少なくとも0.02%以上のMnを含有させることが好ましく、Mn量は、より好ましくは、0.05%以上であり、さらに好ましくは0.1%以上である。

[0101] (Cr : 15%以上、23%以下)

Crは、バイオ燃料中での耐食性を確保するために基本となる元素である。Crは、少なくとも15%以上含有させることが必要であり、Cr量は好ましくは17%以上である。Crの含有量を増加させるほど耐食性を向上させることができる。しかし、過剰な量のCrの添加は加工性、製造性を低下させる。このため、Crの含有量を23%以下とし、好ましくは20.5%以下とする。

[0102] (Nb : $8(C+N) + 0.1\%$ 以上、0.8%以下)

Nbは、CおよびNを固定し、溶接部の耐粒界腐食性を向上させるために有用な元素である。このため、Nbを(C+N)量の8倍以上含有させる必要がある。また、Nbは固溶状態で強度を向上させる効果が大きいため、強度

ならびに疲労特性を向上させる。この点から固溶状態のNbを確保するのは有効である。したがって、Nbは、 $8(C+N)+0.1\%$ 以上の量で含有させる必要があり、Nb量は好ましくは $8(C+N)+0.2\%$ 以上である。しかしながら、過剰量のNbの添加は、加工性、製造性を低下させる。このため、Nbの含有量の上限を 0.8% とし、好ましくは 0.6% 以下である。

[0103] (Al : 0.1% 以下)

Alは、ろう付け前の素材の表面にAl酸化物を含有する皮膜を形成させやすくすると共に靱性を劣化させる。このため、Alの含有量を 0.1% 以下とし、好ましくは 0.08% 以下、より好ましくは 0.05% 以下、さらに好ましくは 0.03% 以下とする。Alは、脱酸効果等を有するので精練のために有用な元素であり、成形性を向上させる効果もある。そのため、Al量は 0.002% 以上が好ましく、より好ましくは 0.003% 以上である。

[0104] 本実施形態のステンレス鋼においては、更に、質量%で、Ni : 2% 以下、Cu : 1.5% 以下、Mo : 3% 以下のうち何れか1種以上を含有してもよい。

(Ni : 2% 以下)

Niは、耐食性を向上させるために、必要に応じて 2% 以下含有させることができる。特に、Niは、本実施形態で対象としている燃料供給系部品において要求される外面からの塩害に対する耐食性を向上させる効果を有する。また、Niは、強度を向上させる効果も有する。このため、Niを含有させる場合、Ni量は、 0.1% 以上が好ましく、より好ましくは 0.2% 以上であり、さらに好ましくは 0.3% 以上である。しかし、過剰量のNiの添加は、加工性を低下させるとともに高価なためコストアップにもつながる。したがって、Ni含有量は、 1.5% 以下であることが好ましく、 1.2% 以下であることがより好ましい。

[0105] (Cu : 1.5% 以下)

Cuは、耐食性を向上させるために、必要に応じて 1.5% 以下の量で含

有させることができる。Cuは、Niと同様、特に、本実施形態で対象としている燃料供給系部品において要求される外面からの塩害に対する耐食性を向上させる効果を有する。また、Cuは、強度を向上させる効果も有する。このため、Cuを含有させる場合、Cu量は0.1%以上が好ましく、より好ましくは0.2%以上であり、さらに好ましくは0.3%以上である。しかし、過剰量の添加は加工性を低下させる。したがって、Cu含有量は、1%以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.8%以下である。

[0106] (Mo : 3%以下)

Moは、耐食性を向上させるために、必要に応じて3%以下含有させることができる。Moは、特に、本実施形態で対象としている燃料供給系部品において要求されるバイオ燃料中での耐食性と共に、外面からの塩害に対する耐食性を向上させる効果を有する。また、Moは、強度を向上させる効果も有する。このため、Moを含有させる場合、Mo量は0.1%以上が好ましく、より好ましくは0.3%以上であり、さらに好ましくは0.7%以上である。しかし、過剰量のMoの添加は、加工性を低下させるとともに高価なためコストアップにもつながる。したがって、Mo含有量は、2.2%以下であることが好ましく、さらに好ましくは2%以下である。

[0107] 本実施形態のステンレス鋼においては、更に、質量%で、V : 0.5%以下、W : 1%以下、B : 0.005%以下、Zr : 0.5%以下、Sn : 0.5%以下、Co : 0.2%以下、Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、REM : 0.01%以下、Sb : 0.5%以下、Ta : 0.5%以下、及びGa : 0.01%以下のうち何れか1種以上を含有してもよい。

(V : 0.5%以下)

Vは、耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下含有させることができる。Vを含有することによる安定した効果を得るには、V量は0.05%以上が好ましく、0.1%以上がより好ましい。しかし、過剰量のV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。このため、Vの含有量は、0.3%以下であることが好ましい。

[0108] (W : 1%以下)

Wは、耐食性を向上させるために、必要に応じて1%以下の量で含有させることができる。Wは、特に、本実施形態で対象としている燃料供給系部品において要求される外面からの塩害に対する耐食性を向上させる効果を有する。Wを含有することによる安定した効果を得るには、W量は、0.2%以上が好ましく、0.5%以上がより好ましい。過剰量のW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。このため、Wの含有量は、0.8%以下であることが好ましい。

[0109] (B : 0.005%以下)

Bは、加工性、特に二次加工性を向上させるために、必要に応じて0.005%以下の量で含有させることができる。Bを含有することによる安定した効果を得るには、B量は、0.0002%以上が好ましく、0.0003%以上がより好ましい。過剰量のBの添加は耐粒界腐食性を低下させる。このため、Bの含有量は、0.0015%以下であることが好ましい。

[0110] (Z_r : 0.5%以下)

Z_rは、耐食性、特に耐粒界腐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下の量で含有させることができる。Z_rを含有することによる安定した効果を得るには、Z_r量は、0.05%以上が好ましく、0.1%以上がより好ましい。過剰量のZ_r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。このため、Z_rの含有量は、0.3%以下であることが好ましい。

[0111] (S_n : 0.5%以下)

S_nは、耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下の量で含有させることができる。特に、本実施形態で対象としている熱交換器類に要求される排ガス凝縮水に対する耐食性や外面からの塩害に対する耐食性において、S_nは耐孔あき性を向上させる効果を有する。S_nを含有することによる安定した効果を得るには、S_n量は、0.02%以上が好ましく、0.

0.5%以上がより好ましい。しかし、過剰量のSnの添加は靱性を低下させる。このため、Snの含有量は、0.3%以下であることが好ましい。

[0112] (Co: 0.2%以下)

Coは、二次加工性と靱性を向上させるために、必要に応じて0.2%以下の量で含有させることができる。Coを含有することによる安定した効果を得るには、Co量は、0.02%以上が好ましく、0.05%以上がより好ましい。しかし、過剰量のCoの添加はコストアップにつながる。このため、Coの含有量は、0.15%以下であることが好ましい。

[0113] (Mg: 0.002%以下)

Mgは、脱酸効果等を有するので精練に有用な元素であり、組織を微細化し加工性や靱性の向上にも効果がある。このことから、Mgは、必要に応じて0.002%以下の量で含有させることができる。Mgを含有することによる安定した効果を得るには、Mg量は、0.0002%以上が好ましく、0.0005%以上がより好ましい。Mg含有量は、硫化物を形成して耐食性を劣化させるため、0.0015%以下とすることが好ましい。

[0114] (Ca: 0.002%以下)

Caは、脱酸効果等を有するので精練に有用な元素であり、必要に応じて0.002%以下の量で含有させることができる。Caを含有することによる安定した効果を得るには、Ca量は、0.0002%以上が好ましく、0.0004%以上がより好ましい。Ca含有量は、硫化物を形成して耐食性を劣化させるため、0.0015%以下とすることが好ましい。

[0115] (REM: 0.01%以下)

REM（希土類金属元素）は、一般的な定義に従い、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）の2元素と、ランタン（La）からルテチウム（Lu）までの15元素（ランタノイド）の総称を指す。単独で添加してもよいし、混合物であってもよい。REMは、脱酸効果等を有するので精練に有用な元素であり、必要に応じて0.01%以下の量で含有させることができる。REMを含有することによる安定した効果を得るには、REM量は、0.

0.005%以上が好ましく、0.001%以上がより好ましい。REM含有量は、コストアップにつながるため、0.008%以下とすることが好ましい。

[0116] (S b : 0.5%以下)

S b は、耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下の量で含有させることができる。特に、本実施形態で対象としている熱交換器類に要求される排ガス凝縮水に対する耐食性や外面からの塩害に対する耐食性において、S b は耐孔あき性を向上させる効果を有する。しかし、過剰量のS b の添加は靱性を低下させる。S b 含有量は、上記効果を得るために、0.001%以上であることが好ましく、より好ましくは0.01%以上、さらに0.05%以上である。また、S b 含有量の上限は、0.5%であり、好ましくは0.3%である。

[0117] (T a : 0.5%以下)

T a は、耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下の量で含有させることができる。特に、本実施形態で対象としている熱交換器類に要求される排ガス凝縮水に対する耐食性や外面からの塩害に対する耐食性において、T a は耐孔あき性を向上させる効果を有する。しかし、過剰量のT a の添加は靱性を低下させる。T a 含有量は、上記効果を得るために、0.001%以上が好ましく、さらに0.05%以上であることが好ましく、より好ましくは0.1%以上である。また、T a 含有量の上限は、0.5%であり、好ましくは0.4%である。

[0118] (G a : 0.01%以下)

G a は、安定な硫化物を形成して耐食性を向上させるとともに耐水素脆化性も向上させることから、必要に応じて0.01%以下の量で含有させることができる。G a 含有量は、上記効果を得るために、0.0002%以上であることが好ましく、より好ましくは0.0005%以上である。また、G a 含有量の上限は、0.01%であり、好ましくは0.005%である。

[0119] なお、不可避不純物のうち、P量については、溶接性の観点から0.04

%以下とすることが好ましく、より好ましくは0.035%以下である。

また、S量については、耐食性の観点から0.02%以下とすることが好ましく、より好ましくは0.01%以下である。

[0120] 本実施形態のステンレス鋼は、基本的にはフェライト系ステンレス鋼を製造する一般的な方法により製造される。例えば、転炉又は電気炉で上記の化学組成を有する溶鋼とし、AOD炉やVOD炉などで精練して、連続鋳造法又は造塊法で鋼片とする。次いで、鋼片に対して、熱間圧延－熱延板の焼鈍－酸洗－冷間圧延－仕上げ焼鈍－酸洗の工程を施して鋼板が製造される。必要に応じて、熱延板の焼鈍を省略してもよいし、冷間圧延－仕上げ焼鈍－酸洗の工程を繰り返し行ってもよい。

[0121] ここで述べた工程のうち、本実施形態で規定する組成の皮膜を表面に形成するには、仕上焼鈍及び酸洗の条件に留意することが好ましい。特に、仕上げ焼鈍工程および酸洗工程において、ろう付け性を劣化させるSi酸化物およびAl酸化物の生成を抑制することが好ましい。

本実施形態において、酸洗工程は複数の工程を組み合わせてもよい。具体的には、第一の工程としてソルト法もしくは中性塩電解法を行い、第二の工程として硝酸電解を行う。第三工程として、硝ふっ酸への浸漬が追加される場合がある。また、第二工程として、硝ふっ酸への浸漬を行ってもよい。

[0122] 前記したように、酸洗工程において、特にSi酸化物の除去に有用なのがソルト法であり、高温化と長時間化が有効である。このうち長時間化は、設備が同一の場合、ライン速度を低下させることになる。これは、ソルト槽前における材料の温度低下につながると共に、生産性を低下させる。

ソルト法の温度に関しては、ソルトの劣化が530℃以上で起こることが知られているため、通常450～480℃程度の温度のソルトに鋼板は浸漬される。しかし、本実施形態の場合、Si酸化物を効率よく除去するために、ソルトの温度を通常より高く設定する。具体的には、ソルトの温度を490℃以上とすることが好ましく、500℃以上とするとより効果的であり、

500℃以上530℃以下の温度範囲で鋼板を浸漬することが望ましい。

[0123] ソルトの浸漬時間は、2秒以上10秒以下とすることが望ましい。ただし、ソルトの高温化は、表面性状の劣化につながりやすく、かつCr含有量の多いステンレス鋼ほど劣化しやすい。このため、ソルトの温度および浸漬時間は、 $T \times (10t + 2[Cr]) / 100 \leq 600$ （ここで、T：温度（℃）、t：浸漬時間（sec）、[Cr]：Cr含有量（質量%））を満足することが望ましい。

[0124] このように酸洗工程におけるソルト法がSi酸化物の濃化を抑制するために最も有用である。本実施形態においては、Si酸化物を含めたスケールの生成量そのものを抑制するために、仕上焼鈍温度を低下することが望ましい。一般に、仕上焼鈍温度は、材料の化学組成や要求される機械的性質等に応じて選定される。本実施形態の場合には、所望の機械的性質を得るために選定される通常の焼鈍温度から5～20℃低めとするのが効果的であり望ましい。具体的には、仕上焼鈍温度は、1000℃以下が望ましく、970～990℃とするとさらに望ましい。仕上焼鈍温度の下限温度は、冷延板を仕上焼鈍して再結晶組織を有する金属組織とし、所望の機械的性質を具備することができればよい。

[0125] 最後に、本実施形態の燃料供給系部品について説明する。本実施形態の部品は、ろう付け接合された部材を備える。部材は、板、管、棒などの形状をした本実施形態のフェライト系ステンレス鋼そのもの、もしくはその加工品からなる。本実施形態の部品は、部材がろう付け接合されてなるため、多数の部材からなる複雑な形状を有する部品に対応できる。

ろう付け接合には、ろう材としてCuろうおよび／またはNiろうが用いられることが好ましい。このうちNiろうについては、CrやSiを含有したNi合金ろうが用いられることが好ましい。

[0126] 本実施形態のステンレス鋼からなる部材の製造工程では、ろう付け時にステンレス鋼の表面に存在する酸化物皮膜を還元するため、真空度もしくは露点の低い条件でろう付けされる。具体的には、ろう付け温度において、Cr

と Cr_2O_3 とが平衡する真空度もしくは露点よりも低い条件にて実施される。ろう付け接合は、例えば、真空中もしくは水素雰囲気中で $950\sim1200^\circ\text{C}$ の温度に $10\sim30$ 分程度保つ条件で行うことができる。ろう付け接合時には、雰囲気制御や雰囲気置換用のガスとして、アルゴンガスや窒素ガス等を用いてもよい。

実施例

[0127] 以下、実施例により本発明の効果をより明らかなものとする。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではなく、その要件を変更しない範囲で適宜変更して実施することができる。

[0128] (実施例1)

表1に示す化学組成を有する溶鋼 30 kg を真空溶解炉にて溶製して 17 kg の扁平鋼塊を作製した。次いで、加熱温度 1200°C にて厚さ 4.5 mm まで鋼塊を熱延した。 950°C にて熱延板の焼鈍を行い、次いで、アルミナショットによりスケールを除去して板厚 1 mm まで熱延板を冷延した。その後、仕上焼鈍を行い、ソルト法および硝ふっ酸への浸漬によりスケールを除去した。

[0129] 仕上焼鈍温度は表1に示す温度とし、保定時間は1分とした。

ソルト法としては、 NaOH を主成分とする市販のデスケール用アルカリソルトを加熱して鋼板をアルカリソルトに浸漬する方法を用い、加熱温度を表1に示す温度とし、浸漬時間を5秒とした。

硝ふっ酸への浸漬においては、 55°C に加熱した $3\%\text{HF}-10\%\text{HNO}_3$ 溶液を用い、鋼板をこの溶液に10秒間浸漬した。こうして得られた冷延鋼板（発明鋼1-1～1-12、比較鋼1-1～1-5）を用いて、ろう拡がり性を評価すると共に素材の表面皮膜を分析した。

[0130] [ろう拡がり性]

冷延鋼板より幅 40 mm 、長さ 40 mm の板を3枚ずつ切り出し、有機溶剤を用いて脱脂した。次いで、板の中央に 0.5 g の純 Cu ろう（ $\text{BCu}-1$ ）を載せ、真空炉に入れ、 1130°C にて10分加熱した。真空度は約 5

0 Paであった。加熱後に冷却し、ろうの寸法を測定した。寸法を測定した結果より、ろう面積を求め、次の式より、ろう拡がり係数を算出した。

ろう拡がり係数＝熱処理後のろう面積／初期ろう面積

[0131] 表2に、ろう拡がり係数を示す。なお、ろう拡がり係数は、3枚の板における平均値である。本実施形態においては、ろう拡がり係数は2以上が良好であり、4以上はさらに優れている。

[0132] [素材の表面皮膜分析]

X線光電子分光法（XPS）により、素材の表面皮膜を分析した。XPSはアルバック・ファイ社製である。使用X線源にmono-Al K α 線を用い、X線ビーム径が約100 μ mであり、取り出し角が45度と90度である条件で実施した。XPSにおける最表面の定量分析結果から、Crカチオン分率C_{r_f}、Siカチオン分率S_{i_f}およびAlカチオン分率A_{l_f}を求めた。ここでカチオンは金属元素のみを対象とした。また、酸化皮膜の厚さd_fは、角度分解法により求めた。

[0133] 表2に、酸化皮膜の厚さd_f、Crカチオン分率C_{r_f}、Siカチオン分率S_{i_f}、Alカチオン分率A_{l_f}およびd_f×C_{r_f}+5（S_{i_f}+3A_{l_f}）の値（A値）を示す。

[0134] 表2に示すように、d_f×C_{r_f}+5（S_{i_f}+3A_{l_f}）の値が2.0以下の本発明例は、ろう拡がり係数が2以上であり、ろう付け性に優れる。

比較例に示すようにd_f×C_{r_f}+5（S_{i_f}+3A_{l_f}）の値が2.0を超えると、ろう拡がり係数が2未満となり、ろう付け性に劣る。

[0135] 発明鋼1-3と比較鋼1-1は、類似の化学組成を有するが、ろう拡がり係数に明瞭な違いが認められている。これは、発明鋼1-3に比べて、比較鋼1-1は、皮膜中のSiカチオン分率S_{i_f}が高く、d_f×C_{r_f}+5（S_{i_f}+3A_{l_f}）の値が2.0を超えたためである。発明鋼1-3に比べて、比較鋼1-1は、ソルトの温度が低いため、焼鈍工程で形成されたSi酸化物が除去できずに濃化したと考えられる。

[0136] 比較鋼1-5と発明鋼1-1とは、同じ化学組成を有しているが、比較鋼

1-5では焼鈍温度を高温化しソルトの温度を低下させたため、 $d_f \times C_{r_f} + 5 (S i_f + 3 A l_f)$ の値が2.0を超えている。このため、発明鋼1-1に比べて、比較鋼1-5は、ろう拡がり係数が大きく低下している。これは、主として、比較鋼1-5では、焼鈍工程で形成されたSi酸化物が除去できずに濃化したためと考えられる。

[0137]

[表1]

	化学組成 (mass%)													仕上 焼鈍 温度 (°C)	ソルト法 温度 (°C)
	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Al	Ni	Cu	Mo	その他		
発明例 1-1 発明鋼 1-1	0.010	0.015	0.50	0.09	0.026	0.0008	19.37	0.38	0.022	0.29	0.44	—	—	980	510
発明例 1-2 発明鋼 1-2	0.008	0.011	0.43	0.13	0.029	0.0033	21.58	0.36	0.024	—	0.42	0.79	—	980	510
発明例 1-3 発明鋼 1-3	0.007	0.009	0.17	0.18	0.022	0.0018	19.41	0.48	0.021	0.19	0.46	1.96	—	990	510
発明例 1-4 発明鋼 1-4	0.006	0.009	0.93	0.26	0.021	0.0010	14.08	0.43	0.075	—	—	—	—	1010	520
発明例 1-5 発明鋼 1-5	0.007	0.011	0.22	1.18	0.035	0.0018	17.84	0.44	0.003	—	—	2.05	—	970	510
発明例 1-6 発明鋼 1-6	0.006	0.012	0.32	0.34	0.025	0.0003	27.84	0.21	0.002	—	—	—	—	970	500
発明例 1-7 発明鋼 1-7	0.018	0.017	0.39	0.48	0.026	0.0015	16.47	0.56	0.010	0.32	0.25	—	0.18Sn	1030	500
発明例 1-8 発明鋼 1-8	0.006	0.009	0.19	0.19	0.020	0.0010	17.25	0.46	0.029	—	—	—	0.92W,0.002REM	990	510
発明例 1-9 発明鋼 1-9	0.008	0.012	0.21	0.20	0.020	0.0008	15.22	0.42	0.048	—	—	—	0.12V,0.0002Mg	980	500
発明例 1-10 発明鋼 1-10	0.007	0.015	0.12	0.08	0.026	0.0007	17.45	0.35	0.018	—	—	1.05	0.1Sn,0.0005Ca,0.0004B	980	510
発明例 1-11 発明鋼 1-11	0.012	0.016	0.22	0.22	0.020	0.0010	14.19	0.41	0.089	—	—	—	0.07Zr,0.05Co	980	500
発明例 1-12 発明鋼 1-12	0.008	0.010	0.21	0.23	0.022	0.0009	17.18	0.43	0.024	—	—	—	0.11Sb,0.21Ta,0.003Ga	990	510
比較例 1-12 比較鋼 1-1	0.005	0.009	0.16	0.19	0.029	0.0007	19.41	0.48	0.034	0.17	0.47	1.90	—	990	470
比較例 1-13 比較鋼 1-2	0.007	0.013	0.35	0.35	0.024	0.0005	29.12	0.25	0.009	—	—	—	—	980	500
比較例 1-14 比較鋼 1-3	0.007	0.011	1.37	0.27	0.022	0.0011	14.16	0.45	0.064	—	—	—	—	1030	490
比較例 1-15 比較鋼 1-4	0.006	0.014	0.34	0.32	0.031	0.0008	20.05	0.29	0.12	—	—	—	—	970	500
比較例 1-16 比較鋼 1-5	0.010	0.015	0.50	0.09	0.026	0.0008	19.37	0.38	0.022	0.29	0.44	—	—	1010	470

(注)下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0138] [表2]

		ろう付け性	表面皮膜				
		ろう拡がり係数	d_f /nm	Cr_f	Si_f	Al_f	A
発明鋼1-1	1-1	3.9	4.1	0.37	—	—	1.5
発明鋼1-2	1-2	2.2	4.8	0.39	—	—	1.9
発明鋼1-3	1-3	2.3	5.4	0.33	—	—	1.8
発明鋼1-4	1-4	7.2	4.9	0.20	0.04	0.01	1.3
発明鋼1-5	1-5	3.0	4.1	0.39	—	—	1.6
発明鋼1-6	1-6	2.1	3.7	0.49	—	—	1.8
発明鋼1-7	1-7	4.2	4.5	0.33	—	—	1.5
発明鋼1-8	1-8	5.1	6.6	0.20	—	—	1.3
発明鋼1-9	1-9	6.4	5.1	0.25	—	—	1.3
発明鋼1-10	1-10	2.9	4.5	0.35	—	—	1.6
発明鋼1-11	1-11	5.4	4.7	0.22	—	0.02	1.3
発明鋼1-12	1-12	4.8	6.2	0.22	—	—	1.4
比較鋼1-1	1-12	1.1	5.0	0.26	0.21	—	<u>2.4</u>
比較鋼1-2	1-13	1.4	4.0	0.58	—	—	<u>2.3</u>
比較鋼1-3	1-14	1.6	5.5	0.19	0.22	0.07	<u>3.2</u>
比較鋼1-4	1-15	1.0	4.7	0.38	—	0.14	<u>3.9</u>
比較鋼1-5	1-16	1.4	4.6	0.30	0.17	—	<u>2.2</u>

$$A = d_f \times Cr_f + 5(Si_f + 3Al_f)$$

表面皮膜分析結果における「—」は検出限界以下を示す。

[0139] (実施例2)

表3に示す化学組成を有する溶鋼30kgを真空溶解炉にて溶製して17kgの扁平鋼塊を作製した。次いで、加熱温度1200℃にて厚さ4.5mmまで鋼塊を熱延した。得られた熱延板に対して950℃にて熱延板の焼鈍を行い、次いで、アルミナショットによりスケールを除去し、板厚1mmまで熱延板を冷延した。その後、得られた冷延板に対して仕上げ焼鈍を行い、ソルト法および硝ふっ酸への浸漬によりスケールを除去（酸洗）した。

[0140] 仕上焼鈍温度は表4に示す温度とし、保定時間は1分とした。

ソルト法としては、NaOHを主成分とする市販のデスケール用アルカリソルトを加熱して鋼板をアルカリソルトに浸漬する方法を用いた。ソルト法では、ソルトの加熱温度を表4に示す温度とし、浸漬時間を5秒とした。

硝ふっ酸浸漬においては、 55°C に加熱した $3\% \text{HF} - 10\% \text{HNO}_3$ 溶液を用い、鋼板をこの溶液に10秒間浸漬した。

こうして得られた冷延鋼板（発明鋼2-1～2-12、比較鋼2-1～2-7）を用いて、強度、耐食性、ろう拡がり性を評価すると共に、素材の表面皮膜を分析した。なお、発明鋼2-4は、比較鋼2-6と同じ組成である。

[0141] [常温引張試験（強度）]

冷延鋼板よりJIS13B号試験片をL方向に採取し、常温で引張試験を行った。得られた0.2%耐力を、表4に示す。

[0142] [腐食試験]

酸化劣化したバイオ燃料を模擬した条件にて腐食試験を行った。冷延鋼板より、それぞれ幅25mm、長さ100mmの試験片を2枚ずつ切り出し、有機溶剤を用いて脱脂した。試験溶液には、ギ酸の量が0.1%、酢酸の量が1%であり、Clイオン濃度が100ppmになるようにNaClを溶解させた水溶液を用いた。試験温度は 95°C とし、試験時間は168hとした。これら以外の試験条件については、JASO-M611-92-Aに準じた。

[0143] 腐食試験後に腐食生成物を除去し、次いで腐食減量の測定と局部腐食の有無を観察した。腐食減量は、試験前後の試験片の質量変化から求めた。局部腐食の有無は、試験片全面を対象にし、光学顕微鏡を用いて、以下に示すように判定した。すなわち、焦点深度法による腐食深さ測定値の検出限界である $10\mu\text{m}$ を超える腐食痕が検出された場合を「局部腐食あり」と定義し、 $10\mu\text{m}$ を超える腐食痕が検出されなかった場合を「局部腐食なし」と定義した。

[0144] そして、2つの試験片のうち1つでも、腐食減量が検出限界相当の $0.5\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上および／または局部腐食があった場合を不合格（×）とした。また、2つの試験片のうち2つとも、腐食減量が $0.5\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 未満で局部腐食が認められなかった場合を合格（○）とした。結果を表4に示す。

[0145] [ろう拡がり性]

冷延鋼板より幅40mm、長さ40mmの板を3枚ずつ切り出し、有機溶剤を用いて脱脂した。次いで、板の中央に0.5gの純Cuろう（BCu-1）を載せ、真空炉に入れ、1130℃にて10分間加熱した。真空度は約50Paであった。加熱後に冷却し、ろうの寸法を測定した。寸法測定結果より、ろう面積を求め、次の式より、ろう拡がり係数を算出した。

ろう拡がり係数＝熱処理後ろう面積／初期ろう面積

[0146] 表4に、ろう拡がり係数を示す。なお、ろう拡がり係数は、3枚の板における平均値である。本実施形態においては、ろう拡がり係数は2以上が良好であり、4以上はさらに優れている。

[0147] [素材の表面皮膜分析]

X線光電子分光法（XPS）により、素材の表面皮膜を分析した。XPSはアルバック・ファイ社製である。使用X線源にmono-AlK α 線を用い、X線ビーム径が約100 μ mであり、取り出し角が45度と90度である条件で実施した。XPSにおける最表面の定量分析結果から、Crカチオン分率C_{r_f}、Siカチオン分率S_{i_f}およびAlカチオン分率A_{l_f}を求めた。ここでカチオンは金属元素のみを対象とした。また、酸化皮膜の厚さd_fは、角度分解法により求めた。

[0148] 表4に、酸化皮膜の厚さd_f、Crカチオン分率C_{r_f}、Siカチオン分率S_{i_f}、Alカチオン分率A_{l_f}およびd_f×C_{r_f}+5（S_{i_f}+3A_{l_f}）の値（A値）を示す。

[0149] 表4に示すように、発明例2-1～2-12は、0.2%耐力が250MPa以上であり、酸化劣化したバイオ燃料を模擬した条件における腐食試験で腐食なしであると共に、ろう拡がり係数が2以上であり、ろう付け性に優れる。

Cr含有量が15%未満の比較例2-1は、d_f×C_{r_f}+5（S_{i_f}+3A_{l_f}）の値が2.0以下であるが、Crカチオン分率C_{r_f}が0.18未満であった。ろう拡がり係数は2以上あるものの、酸化劣化したバイオ燃料を模

擬した環境での耐食性に劣る。

$d_f \times C r_f + 5 (S i_f + 3 A l_f)$ の値が 2.0 を超えている比較例 2-2, 2-4 および 2-6 は、ろう拡がり係数が 2 未満となり、ろう付け性に劣る。

比較例 2-3 は、Cr 含有量が多いため、 $d_f \times C r_f + 5 (S i_f + 3 A l_f)$ の値が 2.0 を超えるとともに、Cr カチオン分率 $C r_f$ が大きくなり、ろう拡がり係数が 2 未満となった。

比較例 2-5 は、鋼板中の Nb 含有量が少ないため、0.2% 耐力が 250 MPa 未満と強度に劣る。

比較例 2-7 は、Cr 含有量が多いため、 $d_f \times C r_f + 5 (S i_f + 3 A l_f)$ の値が 2.0 を超え、ろう拡がり係数が 2 未満となった。

[0150]

[表3]

		化学組成 (mass%)												その他	8(G+N) +0.1
		C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Al	Ni	Cu	Mo		
発明例2-1	発明鋼2-1	0.009	0.015	0.48	0.48	0.032	0.0004	15.05	0.34	0.004	-	-	-	-	0.29
発明例2-2	発明鋼2-2	0.011	0.018	0.38	0.29	0.024	0.0012	17.07	0.39	0.014	-	-	-	-	0.33
発明例2-3	発明鋼2-3	0.013	0.011	0.11	0.12	0.019	0.0006	22.87	0.41	0.029	-	-	-	-	0.29
発明例2-4	発明鋼2-4	0.010	0.015	0.50	0.09	0.026	0.0008	19.37	0.38	0.022	0.29	0.44	-	-	0.30
発明例2-5	発明鋼2-5	0.008	0.011	0.43	0.13	0.029	0.0033	21.58	0.36	0.024	-	0.42	0.79	-	0.25
発明例2-6	発明鋼2-6	0.007	0.009	0.17	0.18	0.022	0.0018	19.41	0.48	0.021	0.19	0.46	1.96	-	0.23
発明例2-7	発明鋼2-7	0.007	0.011	0.22	1.18	0.035	0.0018	17.84	0.44	0.003	-	-	2.05	-	0.24
発明例2-8	発明鋼2-8	0.006	0.009	0.19	0.19	0.020	0.0010	17.25	0.46	0.029	-	-	-	0.92W, 0.002REM	0.22
発明例2-9	発明鋼2-9	0.008	0.012	0.21	0.20	0.020	0.0008	15.22	0.42	0.048	-	-	-	0.12V, 0.0002Mg	0.26
発明例2-10	発明鋼2-10	0.007	0.015	0.12	0.08	0.026	0.0007	17.45	0.35	0.018	-	-	1.05	0.1Sn, 0.0005Ca, 0.0004B	0.28
発明例2-11	発明鋼2-11	0.008	0.008	0.15	0.15	0.025	0.0044	15.14	0.25	0.002	-	-	-	0.11Zr, 0.06Co	0.23
発明例2-12	発明鋼2-12	0.008	0.010	0.21	0.23	0.022	0.0009	17.18	0.43	0.024	-	-	-	0.11Sb, 0.21Ta, 0.003Ga	0.24
比較例2-1	比較鋼2-1	0.006	0.009	0.93	0.26	0.021	0.0010	14.88	0.43	0.075	-	-	-	-	0.22
比較例2-2	比較鋼2-2	0.005	0.009	0.16	0.19	0.029	0.0007	19.41	0.48	0.034	0.17	0.47	1.90	-	0.21
比較例2-3	比較鋼2-3	0.007	0.013	0.35	0.35	0.024	0.0005	29.12	0.26	0.009	-	-	-	-	0.26
比較例2-4	比較鋼2-4	0.006	0.014	0.34	0.32	0.031	0.0008	20.05	0.29	0.12	-	-	-	-	0.26
比較例2-5	比較鋼2-5	0.004	0.006	0.11	0.07	0.016	0.0011	15.14	0.15	0.036	-	-	-	-	0.18
比較例2-6	比較鋼2-6	0.010	0.015	0.50	0.09	0.026	0.0008	19.37	0.38	0.022	0.29	0.44	-	-	0.30
比較例2-7	比較鋼2-7	0.011	0.013	0.12	0.14	0.023	0.0005	23.14	0.40	0.032	-	-	-	-	0.29

(注) 下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0151] [表4]

	表面皮膜					常温引張 0.2%耐力 (MPa)	腐食試験	ろう付け性		仕上焼鈍 温度 (°C)	ソルト法 温度 (°C)
	d_f /nm	Cr_f	Si_f	Al_f	A			ろうががり係数	ろう付け性		
発明例2-1	6.7	0.20	-	-	1.3	270	○	7.1		970	500
発明例2-2	5.3	0.22	-	-	1.2	312	○	6.9		970	500
発明例2-3	4.1	0.46	-	-	1.9	325	○	2.1		990	510
発明例2-4	4.1	0.37	-	-	1.5	315	○	3.9		980	510
発明例2-5	4.8	0.39	-	-	1.9	326	○	2.2		980	510
発明例2-6	5.4	0.33	-	-	1.8	364	○	2.3		990	510
発明例2-7	4.1	0.39	-	-	1.6	352	○	3.0		970	510
発明例2-8	6.6	0.20	-	-	1.3	343	○	5.1		990	510
発明例2-9	5.1	0.25	-	-	1.3	289	○	6.4		980	500
発明例2-10	4.5	0.35	-	-	1.6	278	○	2.9		980	510
発明例2-11	5.9	0.21	-	-	1.2	258	○	6.8		990	500
発明例2-12	6.2	0.22	-	-	1.4	339	○	4.8		990	510
比較例2-1	4.9	0.17	0.04	0.01	1.2	295	×	7.2		1010	520
比較例2-2	5.0	0.26	0.21	-	2.4	359	○	1.1		990	470
比較例2-3	4.0	0.58	-	-	2.3	333	○	1.4		980	500
比較例2-4	4.7	0.38	-	0.14	3.9	325	○	1.0		970	500
比較例2-5	5.4	0.20	-	-	1.1	234	○	7.5		930	500
比較例2-6	4.6	0.30	0.17	-	2.2	305	○	1.4		1010	470
比較例2-7	4.4	0.50	-	-	2.2	321	○	1.4		1010	490

[腐食試験] ○:合格、×:不合格

[表面皮膜] $A = d_f \times Cr_f + 5(Si_f + 3Al_f)$ 「-」は検出限界以下を示す。

産業上の利用可能性

- [0152] 第1の実施形態に係るろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板は、EGRクーラ、オイルクーラ、排熱回収器、フューエルデリバリ系の部品などの自動車部品や、潜熱回収型ガス給湯器の二次熱交換器、CO₂冷媒ヒートポンプ式給湯器（通称:エコキュート（登録商標））のプレート型熱交換器、その他各種プラントの熱交換器などの熱交換器類など、ろう付け接合で組み立てられる部材の素材として好適である。
- [0153] 第2の実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼は、自動車燃料供給系部品、特に燃料圧力の変動に伴う脈動を生じやすい直噴エンジンの燃料供給系部品に好適であり、地域を問わず適用可能である。第2の実施形態に係るフェライト系ステンレス鋼は、燃料供給系部品のなかでも、特にデリバリパイプ、燃料ポンプ部品、燃料圧力調整用部品等エンジンに近い部品で、高温になりやすく、圧力も高い環境下で使用される部品に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、
 C : 0.03%以下、
 N : 0.05%以下、
 Si : 1%以下、
 Mn : 1.2%以下、
 Cr : 14%以上28%以下、
 Nb : 8(C+N)以上0.8%以下、及び
 Al : 0.1%以下を含有し、
 残部がFe及び不可避不純物からなり、
 表面に式1を満足する皮膜が形成されていることを特徴とするろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。

$$d_f \times Cr_f + 5(Si_f + 3Al_f) \leq 2.0 \quad \dots (式1)$$
 式1において、 d_f は単位がnmの皮膜の厚さを示し、 Cr_f は皮膜中のCrカチオン分率を示し、 Si_f は皮膜中のSiカチオン分率を示し、 Al_f は皮膜中のAlカチオン分率を示す。
- [請求項2] 更に、質量%で、Ni : 5%以下、Cu : 1.5%以下、Mo : 3%以下のうち何れか1種以上を含有することを特徴とする請求項1記載のろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。
- [請求項3] 更に、質量%で、V : 0.5%以下、W : 1%以下、B : 0.005%以下、Zr : 0.5%以下、Sn : 0.5%以下、Co : 0.2%以下、Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、REM : 0.01%以下、Sb : 0.5%以下、Ta : 0.5%以下、及びGa : 0.01%以下のうち何れか1種以上を含有することを特徴とする請求項1または2記載のろう付け性に優れたフェライト系ステンレス鋼板。
- [請求項4] ろう付け接合された部材からなる熱交換部を備え、
 前記部材は、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載のフェライ

ト系ステンレス鋼板からなることを特徴とする熱交換器。

[請求項5]

質量%で、

C : 0.03%以下、

N : 0.05%以下、

Si : 1%以下、

Mn : 1.2%以下、

Cr : 14%以上28%以下、

Nb : $8(C+N)$ 以上0.8%以下、及び

Al : 0.1%以下を含有し、

残部がFe及び不可避不純物からなり、

表面に式1を満足する皮膜が形成されていることを特徴とする熱交換器用フェライト系ステンレス鋼板。

$$d_f \times Cr_f + 5(Si_f + 3Al_f) \leq 2.0 \quad \dots (式1)$$

式1において、 d_f は単位がnmの皮膜の厚さを示し、 Cr_f は皮膜中のCrカチオン分率を示し、 Si_f は皮膜中のSiカチオン分率を示し、 Al_f は皮膜中のAlカチオン分率を示す。

[請求項6]

更に、質量%で、Ni : 5%以下、Cu : 1.5%以下、Mo : 3%以下のうち何れか1種以上を含有することを特徴とする請求項5記載の熱交換器用フェライト系ステンレス鋼板。

[請求項7]

更に、質量%で、V : 0.5%以下、W : 1%以下、B : 0.005%以下、Zr : 0.5%以下、Sn : 0.5%以下、Co : 0.2%以下、Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、REM : 0.01%以下、Sb : 0.5%以下、Ta : 0.5%以下、及びGa : 0.01%以下のうち何れか1種以上を含有することを特徴とする請求項5または6記載の熱交換器用フェライト系ステンレス鋼板。

[請求項8]

質量%で、

C : 0.03%以下、

N : 0.05%以下、

Si : 1%以下、

Mn : 1.2%以下、

Cr : 15%以上23%以下、

Nb : $8(C+N) + 0.1\%$ 以上0.8%以下、及び

Al : 0.1%以下を含有し、

残部がFe及び不可避不純物からなり、

表面に式2および式3を満足する皮膜が形成されていることを特徴とするフェライト系ステンレス鋼。

$$d_f \times C_{r_f} + 5(Si_f + 3Al_f) \leq 2.0 \quad \dots (式2)$$

$$0.18 \leq C_{r_f} \leq 0.5 \quad \dots (式3)$$

式2において、 d_f は単位がnmの皮膜の厚さを示し、 Si_f は皮膜中のSiカチオン分率を示し、 Al_f は皮膜中のAlカチオン分率を示す。式2、式3において、 C_{r_f} は皮膜中のCrカチオン分率を示す。

[請求項9] 更に、質量%で、Ni : 2%以下、Cu : 1.5%以下、Mo : 3%以下のうち何れか1種以上を含有することを特徴とする請求項8記載のフェライト系ステンレス鋼。

[請求項10] 更に、質量%で、V : 0.5%以下、W : 1%以下、B : 0.005%以下、Zr : 0.5%以下、Sn : 0.5%以下、Co : 0.2%以下、Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、REM : 0.01%以下、Sb : 0.5%以下、Ta : 0.5%以下、及びGa : 0.01%以下のうち何れか1種以上を含有することを特徴とする請求項8または9記載のフェライト系ステンレス鋼。

[請求項11] ろう付け接合された部材を備え、
前記部材は、請求項8～10のいずれか一項に記載のフェライト系ステンレス鋼からなることを特徴とする燃料供給系部品。

[請求項12] 質量%で、

C : 0.03%以下、

N : 0.05%以下、

Si : 1%以下、

Mn : 1.2%以下、

Cr : 15%以上23%以下、

Nb : $8(C + N) + 0.1\%$ 以上0.8%以下、及び

Al : 0.1%以下を含有し、

残部がFe及び不可避不純物からなり、

表面に式2および式3を満足する皮膜が形成されていることを特徴とする燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼。

$$d_f \times C_{r_f} + 5(Si_f + 3Al_f) \leq 2.0 \quad \dots (式2)$$

$$0.18 \leq C_{r_f} \leq 0.5 \quad \dots (式3)$$

式2において、 d_f は単位がnmの皮膜の厚さを示し、 Si_f は皮膜中のSiカチオン分率を示し、 Al_f は皮膜中のAlカチオン分率を示す。式2、式3において、 C_{r_f} は皮膜中のCrカチオン分率を示す。

[請求項13] 更に、質量%で、Ni : 2%以下、Cu : 1.5%以下、Mo : 3%以下のうち何れか1種以上を含有することを特徴とする請求項12記載の燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼。

[請求項14] 更に、質量%で、V : 0.5%以下、W : 1%以下、B : 0.005%以下、Zr : 0.5%以下、Sn : 0.5%以下、Co : 0.2%以下、Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、REM : 0.01%以下、Sb : 0.5%以下、Ta : 0.5%以下、及びGa : 0.01%以下のうち何れか1種以上を含有することを特徴とする請求項12または13記載の燃料供給系部材用フェライト系ステンレス鋼。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23G1/32(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/26(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i, C23G1/08(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)

C23G1/32, C21D9/46, C22C38/00, C22C38/26, C22C38/54, C23G1/08

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 7-292446 A (Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.), 07 November 1995 (07.11.1995), claim 1; paragraphs [0001], [0006] to [0024] & US 5512239 A	1-14
Y	Taichiro MIZOGUCHI, Yoshiaki HORI, Wakahiro HARADA, "Ferrite-kei Stainless Ko no Ni Rozuke- sei ni Oyobosu Hagane Seibun no Eikyo", Report of the ISIJ Meeting 'Current Advances in Materials and Processes' Dai 162 Kai Shuki Koen Taikai, vol.24, The Iron and Steel Institute of Japan, 2011, page 977	1-14



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
20 May, 2014 (20.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058112

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 2012-214881 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims; paragraphs [0001], [0026] & WO 2012/133506 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23G1/32(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/26(2006.01)i,
C22C38/54(2006.01)i, C23G1/08(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（I P C））

Int.Cl. C23G1/32, C21D9/46, C22C38/00, C22C38/26, C22C38/54, C23G1/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 7-292446 A（日本冶金工業株式会社）1995. 11. 07, 請求項 1, 【0 0 0 1】, 【0 0 0 6】 - 【0 0 2 4】 & US 5512239 A	1-14
Y	溝口太一郎、堀芳明、原田和加大, フェライト系ステンレス鋼のN i ろう付け性に及ぼす鋼成分の影響, 日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」第 162 回秋季講演大会, Vol. 24, 社団法人日本鉄鋼協会, 2011, p. 977	1-14

☒ 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

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

伊藤 寿美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

4 1 4 3

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 2012-214881 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2012. 11. 08, 特 許請求の範囲, 【0 0 0 1】, 【0 0 2 6】 & W0 2012/133506 A1	1-14