



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C22C 38/18, 38/54</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 93/22471</p> <p>(43) 国際公開日 1993年11月11日 (11.11.1993)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/J93/00580 (22) 国際出願日 1993年4月30日 (30. 04. 93)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平4/111014 1992年4月30日 (30. 04. 92) JP 特願平4/111430 1992年4月30日 (30. 04. 92) JP 特願平4/112522 1992年5月1日 (01. 05. 92) JP 特願平4/117358 1992年5月11日 (11. 05. 92) JP 特願平4/128751 1992年5月21日 (21. 05. 92) JP 特願平4/141653 1992年6月2日 (02. 06. 92) JP 特願平4/141655 1992年6月2日 (02. 06. 92) JP 特願平4/141656 1992年6月2日 (02. 06. 92) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 川崎製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) [JP/JP] 〒651 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号 Hyogo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 藤澤光幸 (FUJISAWA, Mitsuyuki) [JP/JP] 加藤 康 (KATO, Yasushi) [JP/JP] 矢沢好弘 (YAZAWA, Yoshihiro) [JP/JP] 大和田哲 (OHWADA, Satoshi) [JP/JP] 吉岡啓一 (YOSHIOKA, Keiichi) [JP/JP] 冨樫房夫 (TOGASHI, Fusao) [JP/JP]</p>	<p>佐藤 進 (SATO, Susumu) [JP/JP] 〒260 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社 技術研究本部内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 渡辺望稔, 外 (WATANABE, Mochitoshi et al.) 〒101 東京都千代田区岩本町3丁目2番2号 千代田岩本ビル4階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), KR, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

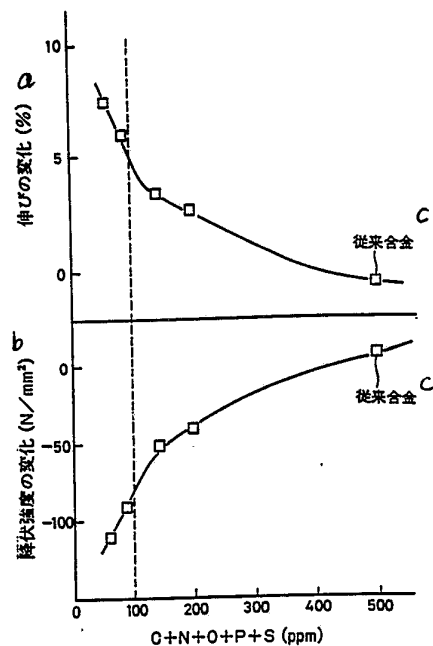
(54) Title : Fe-Cr ALLOY EXCELLENT IN WORKABILITY

(54) 発明の名称 加工性に優れたFe-Cr合金

- a ... Change in elongation (%)
- b ... Change in yield strength (N/mm²)
- c ... conventional alloy

(57) Abstract

An Fe-Cr alloy having an excellent workability over a wide range of the Cr content (e.g. 3-60 wt.%) by limiting the total content of C, N, O, P and S to 100 ppm or less. Fe-Cr alloys with various characteristics can be obtained by adding various combinations of the following element groups (1 to 4) to the Fe-Cr alloy of the basic composition: (1) a group consisting of Ni, Co and Cu with a total content of the elements in a specified range, contributing to an increase in acid resistance; (2) a group consisting of Al, Si and Mn and/or a group consisting of Ca, Mg and REM each with a total content of the elements in a specified range, contributing to an increase in oxidation resistance; (3) a group consisting of Ti, Nb, Zr, V, Ta, W and B with a total content of the elements in a specified range, contributing to an increase in high-temperature strength, and (4) a group consisting of Mo alone with a content thereof in a specified range, contributing to an increase in pitting resistance.



(57) 要約

Fe-Cr合金において、C, N, O, P, Sの合計含有量を100ppm以下とすると、広範囲のCr含有量（例えば3～60重量%）において優れた加工性が得られる。

この基本組成のFe-Cr合金に、下記①～④の元素群を種々組み合わせて添加することにより特性の異なったFe-Cr合金を得る。

- ① Ni, Co, Cuの群の合計含有量の特定範囲にて耐酸性を向上させることができる。
- ② Al, Si, Mnの群の合計含有量の特定範囲および/またはCa, Mg, REMの群の合計含有量の特定範囲にて耐酸化性を向上させることができる。
- ③ Ti, Nb, Zr, V, Ta, W, Bの群の合計含有量の特定範囲にて高温強度を向上させることができる。
- ④ Moを特定範囲含有量にて耐孔食性を向上させることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MW	マラウイ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NL	オランダ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BE	ベルギー	GN	ギニア	NZ	ニューージーランド
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BJ	ベナン	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	JP	日本	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CH	スイス	KZ	カザフスタン	SN	セネガル
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TD	チャード
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
CZ	チェッコ共和国	MC	モナコ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	US	米国
DK	デンマーク	ML	マリ	VN	ヴェトナム
FI	フィンランド	MN	モンゴル		
ES	スペイン	MR	モーリタニア		

明 細 書

発明の名称

加工性に優れたF e - C r 合金

技術分野

本発明は著しく加工性に優れたF e - C r 合金に関する。

本発明は、加工性に加え、耐酸性に優れたF e - C r 合金に関する。

本発明はまた加工性に加え、耐酸化性に優れたF e - C r 合金に関する。

本発明はさらに加工性に加え、耐酸性、耐酸化性に優れたF e - C r 合金に関する。

背景技術

一般にF e - C r 合金は耐食性に優れた材料として知られているが、耐食性および加工性の改善も含めてF e - C r 合金の物性の改良が以下の例示のごとくに各種提案されている。

特公昭63-58904号公報ではC r 含量11.0~16.0重量%のF e - C r 合金で、特にT i 含量を特定量とした張り出し性および二次加工性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提案している。

特公昭64-6264号公報ではC r 含量8.0~35.0重量%のF e - C r 合金で、特にS i, M n およびN b を各々特定量含有した耐錆性に優れたステンレス鋼光輝焼鈍材を提案している。

特公平2-1902号公報ではCr含量が20.0重量%を越え25重量%以下のFe-Cr合金で、特にMo, MnおよびNbを各々特定量含有せしめた溶接時の耐高温割れ性および溶接部靱性に優れた耐食性フェライトステンレス鋼を提案している。

特開昭61-186451号公報ではCr含量が25~50重量%のFe-Cr合金で、特にSi, MnおよびMoを特定量含有せしめた耐サワー性に優れた合金を提案している。

特開昭62-267450号公報でCr含量16~19重量%のFe-Cr系合金であって、特にMoを特定量含有せしめた耐粒界腐食性に優れた高純度フェライト系ステンレス鋼を提案している。

特開平1-287253号公報ではCr含量15~26重量%、Al含量4~6重量%のFe-Cr-Al合金であって、希土類元素を少量特定量含有せしめた耐酸化性および製造性に優れたAl含有フェライト系ステンレス鋼を提案している。

特開平2-232344号公報ではCr含量25.0~30.0重量%のFe-Cr系合金であって、特にMoを特定量含有せしめた耐生物付着性および耐海水性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提案している。

特開平3-2355号公報ではCr含量16.0~25.0重量%のFe-Cr合金であって、特にNbをCとNの合計量との比において特定量含有せしめた冷間加工性、靱性、耐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提案している。

発明の開示

〔A〕 Category Aの発明について

これらFe-Cr合金は、まずは耐食性を重要視するので、Crを比較的多量に使用する。その結果、延性が低下し加工性が必ずしも充分でなく自動車外装材、建築用外装材を始めとした成形加工性が必要な用途に適用しようとする場合、加工時に割れが生じたり、あるいは加工条件が厳しく非常に加工しにくいという問題が生じており、より一層の加工性の向上が望まれていた。

即ち、本発明の目的は加工性が改善されたFe-Cr合金を提供することにある。本発明は、加工性に加え、耐酸性、耐酸化性をさらに有するFe-Cr合金を提供することを目的とする。

本発明者は上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、意外にも従来のFe-Cr合金に存在していたC, N, O, P, Sなどの不純物量が極めて少いFe-Cr合金が著しく延性に於いて優れることを見出し本発明の完成に至った。

すなわち、本発明は、Cr含量3～60重量%、C, N, O, P及びSの合計量が100ppm以下であり、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性に優れた新規Fe-Cr合金を提供する。

本発明は、Cr含量が5～60重量%、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下であり、Ni, CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性および耐酸性に優れたFe-Cr合金を提供する。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (1)$$

また、本発明は、Cr含量が3～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下であり、Si、MnおよびAlから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量および/またはCa、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(3)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする加工性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金を提供する。

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{ Ca} + 4 \text{ Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots (3)$$

さらに、本発明は、Cr含量が5～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下であり、Ni、CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、かつSi、MnおよびAlから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量および/またはCa、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(3)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする加工性、耐酸性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金を提供する。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{ Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{ Ca} + 4 \text{ Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots (3)$$

〔B〕 Category Bの発明について

これらFe-Cr合金は、まずは耐食性を重要視するので、Crを比較的多量に使用する。その結果、延性が低下し加工性が必ずしも充分でなく用途に応じた所望の形状に仕上げるのが困難となり、結局使えない事例も少なくない。例え

ばパイプ成形し、曲げ加工を施して配管用途に使用する場合に、曲げ加工時に破断するなどのトラブルが生じ、より一層の加工性の向上が望まれていた。

更に、高温における強度も充分でなく、高温に晒される用途例えば自動車排ガス用エキゾーストパイプでは高温強度や高温疲労特性など一層の改善が望まれていた。また、耐酸性が要請される化学産業用プラント材料として用途にはさらに改善が望まれていた。

即ち、本発明の目的は加工性および高温における強度が改善されたFe-Cr合金を提供することである。

本発明の他の目的は、加工性および高温強度に加えて、耐酸性および/または耐酸化性に優れたFe-Cr合金を提供することにある。

本発明者は上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、意外にも従来のFe-Cr合金に存在していたC, N, O, P, Sなどの不純物性が極めて少いFe-Cr合金が著しく延性において優れることを見出し、更に不純物が極めて少いFe-Cr合金にTi, Nb, Zr, V, Ta, WおよびBから選択される1種以上を特定量添加した合金は高温での強度が改善されることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明によれば、Cr含量が3~60重量%、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下、かつTi, Nb, Zr, V, Ta, WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性および高温強度に優れたFe-Cr合金が提供される。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

また、本発明によれば、Cr含量が5～60重量%、C、N、O、P及びSの合計量が100ppm以下、Ti、Nb、Zr、V、Ta、W及びBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、さらにNi、CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、高温強度および耐酸性に優れたFe-Cr合金が提供される。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{ Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

また、本発明によれば、Cr含量が3～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下、Ti、Nb、Zr、V、Ta、WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、さらにAl、SiおよびMnから選択される1種以上を下記式(3)を満たす量および/またはCa、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(4)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、高温強度および耐酸化性に優れたFe-Cr合金が提供される。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots (3)$$

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{ Ca} + 4 \text{ Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots (4)$$

さらに、本発明によれば、Cr含量が5～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下、Ti、Nb、Zr、V、Ta、WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、さらにNi、CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有し、さらにAl、SiおよびMnから選択される1種以上を下記式(3)を満たす量および/またはCa、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(4)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、高温強度、耐酸性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金が提供される。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{ Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots (3)$$

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{ Ca} + 4 \text{ Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots (4)$$

〔C〕 Category Cの発明について

これらFe-Cr合金は、まずは耐食性を重要視するので、Crを比較的多量に使用する。その結果、延性が低下し加工性が必ずしも充分でなく自動車外装材、建築用外装材や構造物などの加工性が必要な用途に適用しようとする場合加工時に割れが生じたり、あるいは加工条件が厳しく非常に加工しにくいという問題が生じておりより一層の加工性の向上が望まれていた。

さらに、これらFe-Cr合金は耐食性に優れるが、なお不十分で、特に耐孔食性が要請される自動車外装材や建築用外装材の用途、更には耐酸性が要求され

る化学プラント用構造材には改善が要望されている。

さらに、これらFe-Cr合金は、高温での強度および耐酸化性も十分でなく高温に晒される自動車排ガス用パイプなどの用途に用いようとする場合は更なる改善が求められていた。

かくして、本発明の主目的は加工性が改善されかつ耐孔食性に優れたFe-Cr合金を提供することである。

本発明の他の目的は上記特性の改善に加えて、耐酸性に於いても改善されたFe-Cr合金を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、加工性に優れしかも耐酸性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金を提供することである。

本発明者は上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、意外にも従来のFe-Cr合金に存在していたC, N, O, P, Sなどの不純物量が極めて少ないFe-Cr合金が著しく延性に於いて優れることおよび耐食性に於いても優れることを見出した。

そして上記不純物量の低下したFe-Cr合金に特定量のMoを添加することにより著しく耐孔食性が向上すること、更にNi、Co、Cuの一種以上を特定量加えることにより耐酸性が著しく向上することを見出した。

そして、Al, SiおよびMnから選択される1種以上を特定量および/またはCa, MgおよびREMから選択される1種以上を特定量さらに添加すると耐酸化性が著しく向上することを知見し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、Cr含量が5~60重量%、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下、Mo含量が0.5~20重量%であり、残部

Feおよび不可避免的不純物からなるFe-Cr合金が提供される。

また、本発明によれば、Cr含量が5～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下、Mo含量が0.5～20重量%、さらにNi、Cu、Coから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性および耐食性に優れたFe-Cr合金が提供される。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots (1)$$

また、本発明によれば、Cr含量が5～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下、Mo含量が0.5～20重量%であり、かつAl、SiおよびMnから選択される一種以上を下記式(2)を満たす量および/またはCa、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される一種以上を下記式(3)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金が提供される。

$$0.1 \text{重量}\% \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{重量}\% \quad \dots (2)$$

$$0.001 \text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{重量}\% \quad \dots (3)$$

さらに、本発明によれば、Cr含量が5～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下、Mo含量が0.5～20重量%、さらにNi、Cu、Coから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、かつAl、SiおよびMnから選択される一種以上を下記式(2)を満たす量および/またはCa、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される一種以上を下記式(3)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴

とする加工性、耐孔食性、耐酸性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金が提供される。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots (3)$$

(D) Category Dの発明について

これらFe-Cr合金は、まずは耐食性を重要視するので、Crを比較的多量に使用する。その結果、延性が低下し加工性が必ずしも充分でなく、家庭用流し台のシンク、建築用外装材や自動車用外装材などに適用しようとする場合、加工時に割れが生じたり、加工に当たって厳しい条件が必要な場合には加工が困難になるという問題点があり、一層の加工性の向上が望まれていた。

さらに、これらFe-Cr合金は耐食性に優れるが、なお不十分で、特に耐孔食性、溶接部耐食性（耐粒界腐食性）が要請される温水器缶体や、自動車マフラー用材などの用途、更には耐酸性が要求される化学プラントなどの用途にはこれらの特性の改善が要望されている。

かくして、本発明の第1の目的は加工性が改善されかつ耐孔食性および溶接部耐食性に優れたFe-Cr合金を提供することである。

本発明の第2の目的は上記特性の改善に加えて、耐酸性および/または耐酸化性に於いても改善されたFe-Cr合金を提供することにある。

本発明者は上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、意外にも従来のFe-Cr合金に存在していたC, N, O, P, Sなどの不純物量が極めて少ないFe-Cr合金が著しく延性に於いて優れることおよび耐食性に於いても優れ

ることを見い出した。

そして上記不純物量の低下したFe-Cr合金に特定量のMoを添加することにより著しく耐孔食性が向上すること、更にTi, Nb, Zr, V, Ta, WおよびBの一種以上を特定量加えることにより溶接部耐食性（耐粒界腐食性）が著しく向上することを見い出した。

さらに、上記元素に加えて、Ni, Co, Cuの一種以上を特定量加えることにより耐酸性が著しく向上する一連の事実を見い出した。さらに、上記元素にかえて、Si, Mn, Alの一種以上および/またはCa, Mg, REMの一種以上を特定量加えることにより耐酸化性が著しく向上することを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、Cr含量が5～60重量%であり、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下、Mo含量が0.5～20重量%であり、かつTi, Nb, Zr, V, Ta, WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性および溶接部耐食性に優れるFe-Cr合金が提供される。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{B} \leq 1.0 \text{重量}\% \\ \dots\dots (1)$$

本発明によれば、Cr含量が5～60重量%、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下であり、Mo含量が0.5～20重量%であり、かつTi, Nb, Zr, V, Ta, WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たし、さらにNi, CuおよびCoから選択される1種以上を下記式

(2) を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性、溶接部耐食性および耐酸性に優れるFe-Cr合金が提供される。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50\text{B} \leq 1.0 \text{重量}\% \quad \dots\dots (1)$$

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

また、本発明によれば、Cr含量が5~60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下であり、Mo含量が0.5~20重量%であり、かつTi、Nb、Zr、V、Ta、WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、かつSi、MnおよびAlから選択される1種以上を下記式(3)を満たす量および/またはCa、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(4)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性、溶接部耐食性および耐酸化性に優れるFe-Cr合金が提供される。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50\text{B} \leq 1.0 \text{重量}\% \quad \dots\dots (1)$$

$$0.1 \text{重量}\% \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{重量}\% \quad \dots\dots (3)$$

$$0.001 \text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{重量}\% \quad \dots\dots (4)$$

さらに、本発明によれば、Cr含量が5~60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下であり、Mo含量が0.5~20重量%であり、かつTi、Nb、Zr、V、Ta、WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、さらにNi、CuおよびCoから選択される1種以上

を下記式(2)を満たす量含有し、かつSi, MnおよびAlから選択される1種以上を下記式(3)を満たす量および/またはCa, Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(4)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性、溶接部耐食性および耐酸化性に優れるFe-Cr合金が提供される。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50\text{B} \leq 1.0 \text{重量}\% \quad \dots\dots (1)$$

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

$$0.1 \text{重量}\% \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{重量}\% \quad \dots\dots (3)$$

$$0.001 \text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{重量}\% \quad \dots\dots (4)$$

図面の簡単な説明

図1は、C, N, P, O, Sの合計量と引張特性の関係を示すグラフである。

図2は、C, N, P, O, Sの合計量と腐食度の関係を示すグラフである。

図3は、Cr量と腐食度の関係を示すグラフである。

図4は、Ni+Co+2Cuと腐食度の関係を示すグラフである。

図5は、C, N, P, O, Sの合計量と異常酸化面積の関係を示すグラフである。

図6は、Cr含量と酸化増量の関係を示すグラフである。

図7は、3Al+2Si+Mnの値(重量%)と異常酸化面積の関係を示すグ

ラフである。

図8は、 $4Ca + 4Mg + REM$ の値（重量％）と酸化被膜剥離面積率との関係を示すグラフである。

図9は、Fe-18%Cr合金に関して、C, N, O, PおよびSの合計量と引張特性との関係を示すグラフである。

図10は、 $Ti + Nb + Zr + V + Ta + W + 50B$ と高温耐力の増加との関係を示すグラフである。

図11は、C, N, P, O, Sの合計量と腐食度の関係を示すグラフである。

図12は、Cr量と腐食度の関係を示すグラフである。

図13は、 $Ni + Co + 2Cu$ と腐食度の関係を示すグラフである。

図14は、 $Ti + Nb + Zn + Ta + V + W + 50B$ と腐食度の関係を示すグラフである。

図15は、Cr含量と耐酸化試験後の重量減との関係を示すグラフである。

図16は、 $(3Al + 2Si + Mn)$ と耐酸化性の関係を示すグラフである。

図17は、 $(4Ca + 4Mg + REM)$ と耐酸化性の関係を示すグラフである。

図18は、C, N, O, PおよびSの合計量と引張特性との関係を示すグラフである。

図19は、Moの含有量と孔食電位の関係を示すグラフである。

図20は、 $(Ni + Co + 2Cu)$ 重量％と耐酸性の関係を示すグラフで

ある。

図 2 1 は、 $(3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn})$ と耐酸化性の関係を示すグラフである。

図 2 2 は、 $(4 \text{ Ca} + 4 \text{ Mg} + \text{REM})$ と耐酸化性の関係を示すグラフである。

図 2 3 は、C, N, O, P および S の合計量と引張特性の関係を示すグラフである。

図 2 4 は、Mo の含有量と孔食電位の関係を示すグラフである。

図 2 5 は、 $(\text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \times \text{B})$ 重量% と耐粒界腐食性の関係を示すグラフである。

図 2 6 は、 $(\text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{ Cu})$ 重量% と耐酸性の関係を示すグラフである。

図 2 7 は、 $(3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn})$ と耐酸化性の関係を示すグラフである。

図 2 8 は、 $(4 \text{ Ca} + 4 \text{ Mg} + \text{REM})$ と耐酸化性の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明は4つのカテゴリーに大別される発明で構成される。各カテゴリーの発明は下記の通りであり、各カテゴリー毎に順次に説明する。また、「発明の開示」の項、「実施例」の項、「産業上の利用可能性」についても理解し易いように同様に各カテゴリー毎に説明をする。

〔Category Aの発明〕

この発明は、特願平4-111014号、特願平4-117358号および特願平4-128751号を優先権主張する発明であり、請求の範囲1~4、図1~図8に開示されるものである。

〔Category Bの発明〕

この発明は、特願平4-128751号、特願平4-141653号および特願平4-141655号を優先権主張する発明であり、請求の範囲5~8、図9~図17に開示されるものである。

〔Category Cの発明〕

この発明は、特願平4-111430号および特願平4-141656号を優先権主張する発明であり、請求の範囲9~12、図18~図22に開示されるものである。

〔Category Dの発明〕

この発明は、特願平4-112522号を優先権主張する発明であり、請求の範囲13~16、図23~図28に開示されるものである。

〔A〕 Category Aの発明について

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

(I) まず、加工性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

図1に、Fe-18%Cr合金の冷延焼鈍板に関して、引張試験(JIS Z-2241)により得られた伸びの変化および耐力(降伏強度)の変化に及ぼすC, N, O, P, Sの合計量の影響を示すが、C, N, O, PおよびSの総量が100ppm以下の場合延性に於いて著しく優れることが明らかである。

図1中、伸びの変化(%)、耐力(降伏強度)の変化(N/mm²)とは、各合金成分について、C+N+O+S+P=500ppmのものとの引張特性の差を示す。基本となる引張特性は、以下の通りである。

Fe-18Cr, C+N+O+S+P=500ppmで伸び30%、耐力330N/mm²

Fe-30Cr, C+N+O+S+P=500ppmで伸び25%、耐力450N/mm²

本発明のFe-Cr合金に於いては、C, N, O, PおよびSの合計量は100ppm以下である。前述したように、100ppm以下に於いて、延性すなわち加工性に著しく優れる。一方、100ppmを超えるにつれて延性が低下し、加工性が低下する。

更に本発明のFe-Cr合金に於いてはCr含量は3~60重量%、好ましくは5~30重量%である。3重量%未満では耐食性に劣り、60重量%超では、たとえC, N, O, P, Sを削減しても十分な加工性が得られないからである。

つまり、C, N, O, P, Sの総量が100ppm以下で、Cr含量が3~60重量%を満たすFe-Cr合金は著しく優れた加工性を有し、耐食性にも優れる。

また必要に応じて、Al, Mo, Nb, B, Si, Mn, Cu, Ni, Co,

Caなどのその他の元素を添加することもできる。

本発明の加工性に優れたFe-Cr合金を製造するには原料として、高純度電解鉄と電解Crを用いればよい。また必要に応じて添加される元素も、その原料として高純度の元素が用いられる。いずれの原料も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-7} torrよりも高い超高真空下で溶解、製造することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

また、本発明成分系は、熱延焼鈍板や冷延焼鈍板でも十分にその効果が得られ、さらに冷延焼鈍板の表面仕上げは、BA, 2B, 2D, HL, 研磨などでも十分にその特性が活かされるのは言うまでもない。

(II) 次に、加工性に加え、耐酸性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

図2はFe-36%Cr-3.2%Co合金に関して、C, N, P, O及びSの合計量と腐食度との関係を示すグラフであり、該合計量が100 ppm以内では腐食度が極めて低いことが明らかである。

図3は、Fe-Cr-1.6%Ni-1.4%Co合金に関し、Cr含有量と腐食度との関係をC, N, O, P及びSの合計量が100 ppm以下の場合と100 ppmを超える場合につきグラフに示したものである。図3からC+N+O+P+Sが100 ppm以下の合金は100 ppmを超える合金と比べて腐食度が著しく低くしかもCr量が5重量%以上であるとその傾向は顕著であることが明らかである。

図4は、Fe-38%Cr合金(但し、C+N+O+P+S=62 ppm)について、Ni+Co+2Cuと腐食度との関係を示す図であり、Ni+Co

+2Cuの値が0.01重量%以上となると腐食度が低下することが明らかにされている。

以下、本発明の合金組成の成分について説明する。

Cr : 5~60重量%、好ましくは10~40重量%である。Cr含量がこの範囲であることにより上記で説明した如く耐酸性に優れた合金が得られる。過剰のCrの含有は加工性の低下の原因となり好ましくない。また、耐酸性の改善に対する効果も飽和する。

C, N, O, P, S : これらの元素の合計量は100ppm以下、好ましくは85ppm以下である。前述したように、100ppm以下であることにより他の条件と結合して優れた耐酸性を示すと共に加工性に於いて優れる。

Cu, Ni, Co ; これらの元素はいずれも合金の耐酸性向上作用を有する重要かつ有用な元素である。本発明合金に於いては、これらの元素から選択される1種以上が含有されており、その量は下記の式を充足するような範囲である。

$$0.01\text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6\text{重量}\% \quad \dots (1)$$

$$\text{好ましくは、} 0.05\text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 5.0\text{重量}\% \dots (1a)$$

Ni, Co, Cuの配合量が上記範囲より少いと耐食性が劣り、多いと合金の製造性が劣る。

また、Ni, Co, Cuの各々の好ましい含量は以下の如くであり、その理由は上記と同様である。

$$\text{Ni ; } 0.05 \sim 5.0 \text{ 重量}\%$$

$$\text{Co ; } 0.05 \sim 5.0 \text{ 重量}\%$$

$$\text{Cu ; } 0.05 \sim 2.5 \text{ 重量}\%$$

以上の条件を満たす、Fe-Cr合金は、加工性に於いて優れると共に耐食性に於いて著しく優れた性質を示す。

本発明の加工性および耐酸性に優れたFe-Cr合金は、原料として、超高純度電解Fe、電解Cr、電解Ni、電解Cu、電解Co、ヨウ化物法Ti、電解還元Nb、融解塩電解Zr、還元V、電解Ta、電解還元W、高純度フェロボロンなどを用いることにより製造することができる。

いずれの含量も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-5} torr好ましくは 10^{-7} torrを超える超高真空下で溶解、鑄造することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

(III)さらに、加工性および耐酸化性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

図5はFe-24%Cr-0.1%REM (Y:0.05%, La:0.03%, Ce:0.02%)合金に関して、C, N, O, PおよびSの合計量と連続酸化試験後の異常酸化面積との関係を示すグラフであり、C, N, O, P, Sの合計量が100 ppm以下に於いて異常酸化面積が極めて小さいことが明らかである。

図6は、Fe-Cr-Al合金に関して、Cr含量と酸化試験後の酸化増量との関係を示すグラフであり、C, N, O, PおよびSの合計量が100 ppm以下であると、Cr含量が3.0重量%以上の場合に著しく酸化増量が少なくなることが明らかにされている。

図7は、C, N, P, OおよびSの合計量が51 ppmのFe-28%Cr合金に関して、 $(3Al + 2Si + Mn)$ の値が連続酸化試験後の異常酸化面積に

及ぼす影響を示すグラフであり、上記の値が0.1重量%以上であると異常酸化面積の値が低下することが明らかである。

図8はC, N, O, PおよびSの合計量が72ppmのFe-26%Cr合金に関して、 $(4Ca + 4Mg + REM)$ の値と繰り返し加熱試験後の酸化皮膜剝離面積率との関係を示したもので上記値が0.001%以上となると酸化皮膜剝離面積率が著しく低下することが明らかである。

以下、本発明の合金組成の成分および態様について説明する。本発明の加工性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金については下記の三態様があり、それぞれについて説明する。

(1) 本発明の第1の態様

Cr: 3~60重量%好ましくは10~40重量%含有する。Cr含量がこの範囲であることにより、他の条件と結合して耐酸化性に優れた合金となる。過剰のCrの含有は加工性の低下の原因となるとともに、耐酸化性の改善に対する効果も飽和するので好ましくない。

C, N, O, P, S: これらの元素の合計量は100ppm以下、好ましくは85ppm以下である。この条件を満たすことにより異常酸化が抑制される。そしてこの条件と他の条件とが結合して、優れた耐酸化性を示す合金となると同時に延性に於いて優れ、加工性の良好な合金となる。

Si, Mn, Al: 本態様の合金はこれらの元素の1種以上を含有し、含有量は下記式(2)、好ましくは(2a)を満たす。

$$0.1\text{重量}\% \leq 3Al + 2Si + Mn \leq 50\text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

好ましくは、

$$0.5 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 25 \text{ 重量} \% \quad \dots (2a)$$

この様な範囲であることにより、他の条件と結合して、耐酸化性に於いて著しく優れた合金となる。これらの元素を過剰に含有させて、 $3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn}$ の値が式(2)の範囲を越えると合金を製造するのが困難となるのでこれらの元素の過剰の含有は避けるべきである。

各個別の元素の好ましい含有量およびその理由を下記する。

Si : 0.1 ~ 10.0 重量%

0.1 重量%未満では効果があるが顕著でない。10.0 重量%を超えると製造性の低下が目立つようになる。

Mn : 0.1 ~ 5.0 重量%

0.1 重量%未満では効果があるが顕著でない。5 重量%を超えると製造性の低下が目立つようになる。

Al : 0.1 ~ 4.0 重量%

0.1 重量%未満では効果があるが顕著でない。4.0 重量%を超えると製造性の低下が目立つようになる。

以上の条件を満たす Fe-Cr 合金は耐酸化性および加工性に優れるので、自動車排ガス系部材、高温くり返し酸化環境で使用されるパイプ等に適切に用いることができる。

(2) 本発明の第2の態様

Cr 含量、C、N、O、P および S の含量、Fe の好ましい含量に関しては第1の態様で記載したことが本態様に於いても適用される。

第2の態様の合金に於いては、Ca、Mg および REM から選択される1種以

上を含有せしめる。そしてこれ等元素の含有量は下記式(3)、好ましくは(3a)を満たす。

$$0.001 \text{重量}\% \leq 4Ca + 4Mg + REM \leq 0.2 \text{重量}\% \quad \dots\dots (3)$$

好ましくは、

$$0.005 \text{重量}\% \leq 4Ca + 4Mg + REM \leq 0.15 \text{重量}\% \quad \dots\dots (3a)$$

この条件を満たすことにより、他の条件と結合して、優れた耐酸化性および良好な加工性を有するFe-Cr合金が得られる。

これ等の元素は本態様の合金の表面に形成される酸化被膜の保護性を著しく改善し、極薄材料に発生し易い異常酸化を抑制し、酸化被膜と母材との密着性を良好にするという機能を有する。

しかしながら、これ等の元素を過剰に含有せしめて(4Ca + 4Mg + REM)の値が0.2重量%を超えると合金の表面欠陥を生じやすくなるので好ましくない。

Ca, Mg, REMの各々のより好ましい含有量およびその理由は以下の如くである。

Ca : 0.002 ~ 0.01 重量%

0.002 重量%未満でも効果はあるが顕著ではない。0.01 重量%を超えると製造性の低下が目立つようになる。

Mg : 0.002 ~ 0.01 重量%

0.002 重量%未満でも効果はあるが顕著ではない。0.01 重量%を超えると製造性の低下が目立つようになる。

REM : 0.005 ~ 0.1 重量%

0.005重量%未満でも効果はあるが顕著ではない。0.1重量%を超えても効果は飽和するし、かつ、コストの上昇となる。

このような本発明の第2の態様の合金は、第1の態様の合金と同様な用途に用いることができる。

(3) 本発明の第3の態様

前記で詳述した本発明の第1の態様の合金の条件および第2の態様の合金の条件のいずれをも満たす合金、すなわち、Cr含量が3~60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下であり、かつ、Si、MnおよびAlから選択される1種以上を前記式(2)を満たす量含有し、しかも、Ca、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を前記式(3)を満たす量含有するFe-Cr合金も一層優れた耐酸化性および加工性を有する合金であり、前記の用途に好ましく用いられる。

これら3種の態様を包含する本発明のFe-Cr合金を製造するには原料として、超高純度電解鉄、電解クロム、ゾーンメルト法シリコン、融解塩電解マンガン、融解塩電解アルミニウム、融解塩電解カルシウム、電解還元マグネシウム、電解還元希土類金属を用いる。いずれの原料も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-5} torrよりも高いの超高真空下で溶解、铸造することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

(IV) 最後に、加工性に加え、耐酸性および耐酸化性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

本発明のこの合金は、(II)で述べた特に耐酸性に優れた合金組成に加え、(III)で述べた特に耐酸化性に優れた合金組成を加味したものである。した

がって、以下にはその態様のみを示し、詳細な説明は (III) および (III) において説明した通りであるので省略する。

この発明には (III) の発明と同様に三態様があり、 $C + N + O + S + P \leq 100 \text{ ppm}$ であり、 $Cr : 5 \sim 60$ 重量% であることに加えて、変化する部分のみを以下に各態様ごとに説明する。

(1) 本発明の第1の態様

Ni 、 Co および Cu から選択される1種以上を下記式 (1) を満たす量含有する。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq Ni + Co + 2Cu \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

好ましくは、

$$0.05 \text{ 重量} \% \leq Ni + Co + 2Cu \leq 5.0 \text{ 重量} \% \quad \dots (1a)$$

Si 、 Mn および Al から選択される1種以上で下記式 (2) を満たす量含有する。

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3Al + 2Si + Mn \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

好ましくは、

$$0.5 \text{ 重量} \% \leq 3Al + 2Si + Mn \leq 25 \text{ 重量} \% \quad \dots (2a)$$

(2) 本発明の第2の態様

Ni 、 Co および Cu から選択される1種以上を下記式 (1) を満たす量含有する。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq Ni + Co + 2Cu \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

好ましくは、

$$0.05 \text{ 重量} \% \leq Ni + Co + 2Cu \leq 5.0 \text{ 重量} \% \quad \dots (1a)$$

Ca, Mgおよび希工類元素 (REM) から選択される1種以上を下記式 (3) を満足する量含有する。

$$0.001 \text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{重量}\% \quad \dots (3)$$

好ましくは、

$$0.005 \text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.15 \text{重量}\% \dots (3a)$$

(3) 本発明の第3の態様

Ni, CoおよびCuから選択される1種以上を下記式 (1) を満たす量含有する。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots (1)$$

好ましくは、

$$0.05 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 5.0 \text{重量}\% \quad \dots (1a)$$

Si, MnおよびAlから選択される1種以上で下記式 (2) を満たす量含有する。

$$0.1 \text{重量}\% \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 5.0 \text{重量}\% \quad \dots (2)$$

好ましくは、

$$0.5 \text{重量}\% \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 2.5 \text{重量}\% \quad \dots (2a)$$

Ca, Mgおよび希工類元素 (REM) から選択される1種以上を下記式 (3) を満足する量含有する。

$$0.001 \text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{重量}\% \quad \dots (3)$$

好ましくは、

$$0.005 \text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.15 \text{重量}\% \dots (3a)$$

なお、この発明合金の製法等については上記と全く同様であるので、詳細な説

明は省略する。

・
後

・
後

〔B〕 Category B の発明について

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

(I) まず、加工性および高温強度に優れた本発明の Fe-Cr 合金について説明する。

図 9 は Fe-18%Cr 合金に関して C, N, O, P および S の合計量と室温での引張試験の結果を、上記合計量が 500 ppm 程度の従来合金を基準として、示したものである。従来合金と比較してその含有量が 100 ppm 以下になると、伸びの値が向上し、降伏強さの低下が著しくなり、如実に延性が改善されていることがわかる。図 9 中、伸びの変化(%)、耐力(降伏強度)の変化(N/mm^2)とは、各合金成分について $C+N+O+S+P=500$ ppm のものとの引張特性の差を示すものである。

基本となる引張特性は、以下の通りである。

Fe-18Cr, $C+N+O+S+P=500$ ppm で伸び 30%、

耐力 330 N/mm^2

Fe-30Cr, $C+N+O+S+P=500$ ppm で伸び 25%、

耐力 450 N/mm^2

図 10 は、 $(Ti+Nb+Zr+V+Ta+W+50B)$ の値と高温耐力 ($900^\circ C$) の増加との関係を示すグラフであり、上記の値が 0.01 重量%以上となると高温強度の増加分は 0.1 N/mm^2 以上となり、高温での強度が向上することが明らかである。

次に本発明合金の組成について説明する。

Cr : 3~60 重量%、好ましくは 5~45 重量%含有する。上記範囲であれ

ば本発明の他の条件と結合して、耐酸化性に優れた合金となるが、60重量%を越えての過剰の含有はコスト高となり好ましくない。

C, N, O, P, S ; これらの元素の合計量は100ppm以下、好ましくは85ppm以下である。この事により合金の延性、即ち加工性が改善されると同時に、前記で規定したCr含量の条件と結合して耐酸化性に優れる。この量が100ppmを越えるとこのような優れた効果を示さない。

Ti, Nb, Zr, V, Ta, WおよびB ; これらの元素の一種以上を含有しその含量は下記式(1)、好ましくは式(1a)を満たすよう添加される。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \times \text{B} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots (1)$$

$$0.1 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \times \text{B} \leq 4 \text{重量}\% \quad \dots (1a)$$

これらの元素を上記範囲量含有することにより、高温における強度が改善される。しかし、これらの元素を過剰に配合し、式(1)の範囲を逸脱すると、高温強度は維持されるが、材料の脆性が助長される不具合が生じる。

また、Ti, Nb, Zr, V, Ta, WまたはBの含有量は各々以下の範囲であることが好ましい。

$$\text{Ti} : \text{Ti} \leq 5 (\text{C}\% + \text{N}\%)$$

$$\text{Nb} : 0.01 \sim 1 \text{重量}\%$$

$$\text{Zr} : 0.01 \sim 1 \text{重量}\%$$

$$\text{V} : 0.02 \sim 1 \text{重量}\%$$

$$\text{Ta} : 0.01 \sim 1 \text{重量}\%$$

W : 0.03~1重量%

B : 0.0003~0.3重量%

以上の条件を充足する本発明の合金は加工性に優れ、しかも高温強度に優れるのでパイプ成形とその後の曲げ加工を伴うような自動車排ガス用パイプなどの用途に好適である。

本発明の(I)につき上述したFe-Cr合金を製造するには原料として、まず超高純度電解鉄と電解Crを用いる。

いずれの原料も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために例えば 10^{-5} torr以上の超高真空下で溶解、鑄造することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

(II) 次に、加工性、高温強度および耐酸性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

図9はFe-18%Cr合金に関してC, N, O, PおよびSの合計量と室温での引張試験の結果を、上記合計量が500ppm程度の従来合金を基準として、示したものである。従来合金と比較してその含有量が100ppm以下になると、伸びの値が向上し、降伏強さの低下が著しくなり、如実に延性が改善されていることがわかる。

図10は、 $(Ti+Nb+Zr+V+Ta+W+50B)$ の値と高温耐力(900°C)の増加との関係を示すグラフであり、上記の値が0.01重量%以上となると高温耐力の増加分は 0.1N/mm^2 以上となり、高温での強度が向上することが明らかである。

図11はFe-36%Cr-3.2%Co合金に関して、C, N, P, O及び

Sの合計量と腐食度との関係を示すグラフであり、該合計量が100ppm以内では腐食度が極めて低いことが明らかである。

図12は、Fe-Cr-1.6%Ni-1.4%Co合金に関し、Cr含有量と腐食度との関係をC、N、O、P及びSの合計量が100ppm以下の場合と100ppmを超える場合につきグラフに示したものである。図2からC+N+O+P+Sが100ppm以下の合金は100ppmを超える合金と比べて腐食度が著しく低くしかもCr量が5重量%以上であるとその傾向は顕著であることが明らかである。

図13は、Fe-38%Cr合金（但し、C+N+O+P+S=62ppm）について、Ni+Co+2Cuと腐食度との関係を示す図であり、Ni+Co+2Cuの値が0.01重量%以上となると腐食度が低下することが明らかにされている。

図14は、Fe-46%Cr-3.0%Co-1.2%Cu合金（但し、C+N+O+P+S=64ppm）につき、Ti+Nb+Zr+Ta+V+W+50Bの値（重量%）と腐食度との関係を示す図であり、上記の値が0.01重量%以上であると腐食度が低いことが明らかにされている。

次に、本発明合金の組成について説明する。

Cr：5～60重量%、好ましくは10～40重量%である。Cr含量がこの範囲であることにより前述した如く耐酸性に優れた合金が得られる。過剰のCrの含有は加工性の低下の原因となり好ましくない。また、耐酸性の改善に対する効果も飽和する。

C、N、O、P、S：これらの元素の合計量は100ppm以下、好ましくは

85 ppm以下である。前述したように、100 ppm以下であることにより他の条件と結合して優れた高温強度、耐酸性を示すと共に加工性において優れる。

Ti, Nb, Zr, V, Ta, WおよびB;これらの元素の一種以上を含有しその含量は下記式(1)、好ましくは式(1a)を満たすよう添加される。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{B} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots (1)$$

$$0.1 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{B} \leq 4 \text{重量}\% \quad \dots (1a)$$

上記範囲量含有することにより、高温に於ける強度が改善される。しかし、これらの元素を過剰に配合し、式(1)の範囲を逸脱すると、高温強度は維持されるが材料の脆性が助長される。

また、Ti, Nb, Zr, V, Ta, WまたはBの含有量は各々以下の範囲であることが好ましい。

$$\text{Ti} : \text{Ti} \leq 5 \text{ (C重量}\% + \text{N重量}\%)$$

$$\text{Nb} : 0.01 \sim 1 \text{重量}\%$$

$$\text{Zr} : 0.01 \sim 1 \text{重量}\%$$

$$\text{V} : 0.02 \sim 1 \text{重量}\%$$

$$\text{Ta} : 0.01 \sim 1 \text{重量}\%$$

$$\text{W} : 0.03 \sim 1 \text{重量}\%$$

$$\text{B} : 0.0003 \sim 0.3 \text{重量}\%$$

Cu, Ni, Co;これらの元素はいずれも合金の耐酸性向上作用を有する重

要かつ有用な元素である。本発明合金においては、これらの元素から選択される1種以上が含有されており、その量は下記の式を充足するような範囲である。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

好ましくは、 $0.05 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{Cu} \leq 5.0 \text{ 重量} \%$

$\dots (2a)$

Ni, Co, Cuの配合量が上記範囲より少いと耐食性が劣り、多いと合金の製造性が劣る。

また、Ni, Co, Cuの各々の好ましい含量は以下の如くであり、その理由は上記と同様である。

Ni ; 0.05 ~ 5.0 重量%

Co ; 0.05 ~ 5.0 重量%

Cu ; 0.05 ~ 2.5 重量%

以上の条件を満たす、Fe-Cr合金は、加工性、高温強度に於いて優れると共に耐酸性において著しく優れた性質を示す。

本発明の(II)で述べたFe-Cr合金は、原料として、超高純度電解Fe、電解Cr、電解Ni、電解Cu、電解Co、ヨウ化物法Ti、電解還元Nb、融解塩電解Zr、還元V、電解Ta、電解還元W、高純度フェロボロンなどを用いることにより製造することができる。

いずれの含量も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-5} torr好ましくは 10^{-7} torrを超える超高真空下で溶解、 casting することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

(III) 次に、加工性、高温強度および耐酸化性に優れた本発明のFe-Cr合金

につき説明する。

図9はFe-18%Cr合金に関してC, N, O, PおよびSの合計量と室温での引張試験の結果を、上記合計量が500ppm程度の従来合金を基準として、示したものである。従来合金と比較してその含有量が100ppm以下になると、伸びの値が向上し、降伏強さの低下が著しくなり、如実に延性が改善されていることがわかる。

図10は、 $(Ti + Nb + Zr + V + Ta + W + 50B)$ の値と高温耐力(900°C)の増加との関係を示すグラフであり、上記の値が0.01重量%以上となると高温耐力の増加分は0.1N/mm²以上となり、高温での強度が向上することが明らかである。

図15はC+N+O+P+Sの合計量が100ppm以上と100ppm以下のFe-Cr合金についての耐酸化性試験結果(大気中1350K、12hrスケール除去後の重量減)を示すグラフである。Cr含有量が12重量%以上である従来のステンレス鋼と同等以上の特性が、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下の場合、Cr含有が3重量%以上で得られ、高純度化により低Cr化が達成され省資源化されることが明らかである。

図16は、Fe-(15~30)%Cr合金に関し、耐酸化性試験(大気中1350K、12hrスケール除去後の重量減)の結果を示すグラフである。

$(3Al + 2Si + Mn)$ が0.1重量%以上で耐酸化性に優れていることが明白である。

図17は、Fe-(15~30)%Cr合金に関し、耐酸化性試験(大気中1350K、12hrスケール除去後の重量減)の結果を示すグラフである。

(4Ca + 4Mg + REM) が 0.001 重量%以上で耐酸化性に優れていることが明白である。

次に、本発明合金の組成および態様について説明する。本発明の加工性、高温強度および耐酸化性に優れた Fe - Cr 合金については下記の三態様があり、それぞれについて説明する。

(1) 本発明の第1の態様

Cr : 3 ~ 60 重量%、好ましくは 5 ~ 45 重量%含有する。上記範囲であれば本発明の他の条件と結合して、耐酸化性に優れた合金となるが、60 重量%を越えての過剰の含有はコスト高となり好ましくない。

C, N, O, P, S ; これらの元素の合計量は 100 ppm 以下、好ましくは 85 ppm 以下である。このようにこれらの元素の含量を低減することにより合金の延性、即ち加工性が改善されると同時に、前記で規定した Cr 含量の条件と結合して耐酸化性に優れた合金となる。この量が 100 ppm を越えるとこのような優れた効果を示さない。

Ti, Nb, Zr, V, Ta, W および B ; これらの元素の一種以上を含有しその含量は下記式 (1)、好ましくは式 (1a) を満たすよう添加される。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 4 \text{ 重量} \% \quad \dots (1a)$$

上記範囲量含有することにより、高温に於ける強度が改善される。しかし、これらの元素を過剰に配合し、式 (1) の範囲を逸脱すると、高温強度は維持され

るが材料の脆性が助長される。

また、Ti、Nb、Zr、V、Ta、WまたはBの含有量は各々以下の範囲であることが好ましい。

$$\text{Ti} : \text{Ti} \leq 5 \text{ (C重量\%+N重量\%)}$$

$$\text{Nb} : 0.01 \sim 1 \text{ 重量\%}$$

$$\text{Zr} : 0.01 \sim 1 \text{ 重量\%}$$

$$\text{V} : 0.02 \sim 1 \text{ 重量\%}$$

$$\text{Ta} : 0.01 \sim 1 \text{ 重量\%}$$

$$\text{W} : 0.03 \sim 1 \text{ 重量\%}$$

$$\text{B} : 0.0003 \sim 0.3 \text{ 重量\%}$$

Al、Si、Mn：これらの元素の一種以上を含有し、その含量は下記式

(3)、好ましくは(3a)を満たすよう添加される。

$$0.1 \text{ 重量\%} \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 5.0 \text{ 重量\%} \quad \dots (3)$$

$$0.3 \text{ 重量\%} \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 3.0 \text{ 重量\%} \quad \dots (3a)$$

これらの元素を上記範囲含有することにより耐酸化性が著しく向上する。しかしながら過剰に添加して $3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn}$ の値が5.0重量%を超えると加工性が劣化するため好ましくない。

また、Al、SiまたはMnの含有量は各々以下の範囲であることが好ましい。

$$\text{Al} : 0.1 \sim 4 \text{ 重量\%}$$

$$\text{Si} : 0.3 \sim 3 \text{ 重量\%}$$

$$\text{Mn} : 0.5 \sim 1.0 \text{ 重量\%}$$

(2) 本発明の第2の態様

Cr含量、C、N、O、PおよびSの含量、Ti等の好ましい含量に関しては第1の態様で記載したことが本態様においても適用される。

第2の態様の合金においては、Ca、MgおよびREMから選択される1種以上を下記のように含有せしめる。

Ca、Mg、REM：これらの元素は、本発明の合金に於いて、必須成分では無いが、下記式(4)を満たすよう含有せしめることにより一層耐酸化性が向上し、好ましい結果を得る。しかしながら、これらの元素を過剰に含有せしめて $(4Ca + 4Mg + REM)$ の値が0.2重量%をこえると合金の表面欠陥を生じやすくなるので好ましくない。

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4Ca + 4Mg + REM \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (4)$$

また、Ca、MgまたはREMの含有量は以下の範囲であることが好ましい。

$$Ca : 0.0002 \sim 0.03 \text{ 重量} \%$$

$$Mg : 0.0003 \sim 0.03 \text{ 重量} \%$$

$$REM : 0.0005 \sim 0.15 \text{ 重量} \%$$

以上の条件を充足する本発明の合金は加工性に優れ、しかも高温強度および耐酸化性に優れるので自動車排ガス用パイプなどの用途に好適である。

本発明のFe-Cr合金を製造するには原料として、まず超高純度電解鉄と電解Crを用いる。

いずれの原料も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-7} torrよりも高い超高真空下で溶解、鑄造することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

(3) 本発明の第3の態様

前記で詳述した本発明の第1の態様の合金の条件および第2の態様の合金の条件のいずれをも満たす合金、すなわち、Cr含量が3~60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下であり、さらに、Ti、Nb、Zr、V、Ta、WおよびBから選択される1種以上を前記式(1)を満たす量含有し、かつ、Si、MnおよびAlから選択される1種以上を前記式(3)を満たす量含有し、しかも、Ca、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を前記式(4)を満たす量含有するFe-Cr合金も一層優れた耐酸化性および加工性を有する合金であり、前記の用途に好ましく用いられる。

これら3種の態様を包含する本発明のFe-Cr合金を製造するには原料として、超高純度電解鉄、電解クロム、ゾーンメルト法シリコン、融解塩電解マンガ、融解塩電解アルミニウム、融解塩電解カルシウム、電解還元マグネシウム、電解還元希土類金属を用いる。いずれの原料も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-5} torrよりも高いの超高真空下で溶解、铸造することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

(IV) 最後に、加工性、高温強度に加え、耐酸性および耐酸化性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

本発明のこの合金は、(II)で述べた特に耐酸性に優れた合金組成に加え、(III)で述べた特に耐酸化性に優れた合金組成を加味したものである。したがって、以下にはその態様のみを示し、詳細な説明は(II)および(III)において説明した通りであるので省略する。

この発明には(III)の発明と同様に三態様があり、 $C+N+O+P \leq$

100ppmであり、Cr：5～60重量%であり、 $0.01\% \leq Ti + Nb + Zr + V + W + 50B \leq 6\%$ であることに加えて、変化する部分のみを以下に各態様ごとに説明する。

(1) 本発明の第1の態様

Ni, CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有する。

$$0.01\text{重量}\% \leq Ni + Co + 2Cu \leq 6\text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

Si, MnおよびAlから選択される1種以上を下記式(3)を満たす量含有する。

$$0.1\text{重量}\% \leq 3Al + 2Si + Mn \leq 50\text{重量}\% \quad \dots\dots (3)$$

(2) 本発明の第2の態様

Ni, CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有する。

$$0.01\text{重量}\% \leq Ni + Co + 2Cu \leq 6\text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

Ca, Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(4)を満足する量含有する。

$$0.001\text{重量}\% \leq 4Ca + 4Mg + REM \leq 0.2\text{重量}\% \quad \dots\dots (4)$$

(3) 本発明の第3の態様

Ni, CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有する。

$$0.01\text{重量}\% \leq Ni + Co + 2Cu \leq 6\text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

Si, MnおよびAlから選択される1種以上を下記式(3)を満たす量含有

する。

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 5.0 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (3)$$

Ca, Mg および希土類元素 (REM) から選択される 1 種以上を下記式 (4) を満足する量含有する。

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{ Ca} + 4 \text{ Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (4)$$

なお、この発明合金の製法等については上記と全く同様であるので、詳細な説明は省略する。

〔C〕 Category Cの発明について

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

(I) まず、加工性および耐孔食性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

図18に、Fe-18%Cr合金の冷延焼鈍板に関して、JIS Z-2241に規定された引張試験により得られた伸びの変化および降伏強度の変化に及ぼすC, N, O, P, Sの合計量の影響を示すが、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下の場合延性に於いて著しく優れ、なおかつ、YSも低く軟質化することが明らかである。

図18中、伸びの変化(%)、耐力(降伏強度)の変化(N/mm²)を、各合金成分についてC+N+O+S+P=500ppmのものとの引張特性の差を示すものである。

基本となる引張特性は、以下の通りである。

Fe-18Cr, C+N+O+S+P=500ppmで伸び30%、耐力330N/mm²

Fe-30Cr, C+N+O+S+P=500ppmで伸び25%、耐力450N/mm²

図19には、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下のFe-16%Cr合金の冷延焼鈍板に関してMoの含有量と孔食電位(JIS G 0577に準拠して測定)の関係を示したが、Mo含有量が0.5重量%以上となると孔食電位が著しく向上し、耐孔食性に優れることが明らかである。

次に、本発明合金の組成について説明する。

Cr: 5~60重量%好ましくは10~40重量%である。Cr含量がこの範囲であることにより耐食性に優れる。過剰のCrの含有は耐食性の改善効果

が飽和し、経済的合理性を欠くばかりか、たとえ $(S + P + O + N + C) \leq 100 \text{ ppm}$ としても加工性の低下がCr自身の固溶強化により生じ易くなるので好ましくない。

C, N, O, P, S: これらの元素の合計量は 100 ppm 以下である。上記で説明したように、 100 ppm 以下であることにより優れた延性を示し、加工性に於いて優れる。

Mo: $0.5 \sim 20$ 重量%、好ましくは $0.5 \sim 5$ 重量%である。 0.5 重量%以上であれば耐孔食性に優れるが、過剰の含有は不経済となり好ましくない。

以上の条件を充足するFe-Cr合金は加工性に優れ、しかも耐孔食性に優れる。

(II) 次に、加工性、耐孔食性および耐酸性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

図20には、C, N, O, PおよびSの合計量が 100 ppm 以下であって、Fe-16%Cr合金板の 0.3 重量% HCl 水溶液中での腐食速度と $(Ni + Co + 2Cu)$ 重量%との関係を示した。このグラフから $(Ni + Co + 2Cu)$ の値が 0.01 重量%以上となると腐食速度が低下し、耐酸性が向上することが明らかである。

Cr, C, N, O, P, S, Moの含有量に関しては(I)に記載したことがそのまま適用される。(II)の態様の合金は、さらにNi, Cu, Coの少なくとも一種を含有し、そしてその含有量が下記の(1)式を、好ましくは(1a)式を満たすことにより、耐酸性に於いても優れる合金である。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots\dots (1)$$

$$0.1 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 4 \text{重量}\% \quad \dots\dots (1a)$$

Ni, Co, Cuの(1)式を超えての過剰の配合は、これら元素はオーステナイト安定化元素であるため最終的にフェライト単相組織を得るのに不都合が生じるので好ましくない。

以上の条件を満たす(II)態様の合金は加工性に優れると共に、耐孔食性、耐酸性に於いて著しく優れる。

本発明の(I)および(II)に記載のFe-Cr合金を製造するには原料として、まず、高純度電解鉄、電解Cr、金属Mo、電解Ni、電解Cu、金属Coを用いる。いずれの原料も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-7} torrより高い超高真空下で溶解、鑄造することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

また、本発明合金は、熱延焼鈍板、冷延焼鈍板でのその効果が得られるのは言うまでもない。さらに最終的な表面仕上げは、BA、2B、2D、HL、研磨などいずれでも十分にその効果が生じる。

(III)さらに、加工性、耐孔食性および耐酸化性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

図21は、Fe-(15~30)%Cr合金に関し、耐酸化性試験(大気中1350K、12hrスケール除去後の重量減)の結果を示すグラフである。

(3Al+2Si+Mn)が0.1重量%以上で耐酸化性に優れていることが明白である。

図22は、Fe-(15~30)%Cr合金に関し、耐酸化性試験(大気

中1350K、12hrスケール除去後の重量減)の結果を示すグラフである。

(4Ca+4Mg+REM)が0.001重量%以上で耐酸化性に優れていることが明白である。

以下、本発明の合金組成および態様について説明する。本発明の加工性、耐孔食性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金については下記の三態様があり、それぞれについて説明する。

(1) 本発明の第1の態様

Cr: 5~60重量%、好ましくは5~45重量%含有する。上記範囲であれば本発明の他の条件と結合して、耐酸化性に優れた合金となるが、60重量%を越えての過剰の含有はコスト高となり好ましくない。

C, N, O, P, S; これらの元素の合計量は100ppm以下、好ましくは85ppm以下である。この条件により合金の延性、即ち加工性が改善されると同時に、前記で規定したCr含量の条件と結合して耐酸化性に優れる。合計量が100ppmを越えるとこのような優れた効果を示さない。

Mo: Mo含量は0.5~20重量%、好ましくは0.5~5重量%である。Moをこの範囲で合金中に含有させることにより耐孔食性が向上する。20重量%を越えての過剰の含有はコスト高となり好ましくない。

Al, Si, Mn: これらの元素の一種以上を含有するが、その含量は下記式(2)、好ましくは、(2a)を満たすよう添加される。

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{ Mn} \leq 5.0 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

$$0.3 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{ Mn} \leq 3.0 \text{ 重量} \% \quad \dots (2a)$$

これらの元素を上記範囲含有することにより耐酸化性が著しく向上する。しかし

ながら過剰に添加して $3Al + 2Si + Mn$ の値が 50 重量% を越えると加工性が劣化するため好ましくない。

なお、Al、Si または Mn の各々の好ましい含量は以下の如くである。

Al : 0.1 ~ 4 重量%

Si : 0.3 ~ 3 重量%

Mn : 0.5 ~ 10 重量%

(2) 本発明の第2の態様

Cr 含量、C、N、O、P および S の含量、Mo の含量に関しては第1の態様で記載したことが本態様においても適用される。

第2の態様の合金においては、Ca、Mg および REM から選択される1種以上を含有せしめる。

Ca、Mg、REM : これらの元素は、本発明の合金に於いて、下記式(3)を満たすよう含有せしめることにより一層耐酸化性が向上し、好ましい結果を得る。

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4Ca + 4Mg + REM \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (3)$$

なお、Ca、Mg または REM の各々の好ましい含量は以下の如くである。

Ca : 0.0002 ~ 0.03 重量%

Mg : 0.0003 ~ 0.03 重量%

REM : 0.0005 ~ 0.15 重量%

以上の条件を充足する (II) に記載の本発明の合金は加工性に優れ、しかも耐孔食性および耐酸化性に優れるので自動車排ガス用パイプなどの用途に好適である。

本発明のFe-Cr合金を製造するには原料として、まず超高純度電解鉄と電解Crを用いる。

いずれの原料も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-7} torrよりも高い超高真空下で溶解、鑄造することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

(3) 本発明の第3の態様

前述した本発明の第1の態様の合金の条件および第2の態様の合金の条件のいずれをも満たす合金、すなわち、Cr含量が5~60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が10.0ppm以下であり、Mo含量が0.5~20重量%であり、かつ、Si、MnおよびAlから選択される1種以上を前記式(2)を満たす量含有し、しかも、Ca、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を前記式(3)を満たす量含有するFe-Cr合金も一層優れた耐酸化性および加工性を有する合金であり、前記の用途に好ましく用いられる。

これら3種の態様を包含する本発明のFe-Cr合金を製造するには原料として、超高純度電解鉄、電解クロム、ゾーンメルト法シリコン、融解塩電解マンガ、融解塩電解アルミニウム、融解塩電解カルシウム、電解還元マグネシウム、電解還元希土類金属を用いる。いずれの原料も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-5} torrよりも高い超高真空下で溶解、鑄造することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

(IV) 最後に、加工性、耐孔食性に加え、耐酸性および耐酸化性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

本発明のこの合金は、(II)で述べた時に耐酸性に優れた合金組成に加

え、(III)で述べた時に耐酸化性に優れた合金組成を加味したものである。したがって、以下にはその態様のみを示し、詳細な説明は(II)および(III)において説明した通りであるので省略する。

この発明には(III)の発明と同様に三態様があり、 $C + N + O + P \leq 100 \text{ ppm}$ であり、 $Cr : 5 \sim 60 \text{ 重量\%}$ であり、 $Mo : 0.5 \sim 20 \text{ 重量\%}$ であり、 $0.01\% \leq Ni + Co + 2Cu \leq 6\%$ であることに加えて、変化する部分のみを以下に各態様ごとに説明する。

(1) 本発明の第1の態様

Ni 、 Co および Cu から選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有する。

$$0.01 \text{ 重量\%} \leq Ni + Co + 2Cu \leq 6 \text{ 重量\%} \quad \dots (1)$$

Si 、 Mn および Al から選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有する。

$$0.1 \text{ 重量\%} \leq 3Al + 2Si + Mn \leq 50 \text{ 重量\%} \quad \dots (2)$$

(2) 本発明の第2の態様

Ni 、 Co および Cu から選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有する。

$$0.01 \text{ 重量\%} \leq Ni + Co + 2Cu \leq 6 \text{ 重量\%} \quad \dots (1)$$

Ca 、 Mg および希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(3)を満足する量含有する。

$$0.001 \text{ 重量\%} \leq 4Ca + 4Mg + REM \leq 0.2 \text{ 重量\%} \quad \dots (3)$$

(3) 本発明の第3の態様

Ni, CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有する。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

Si, MnおよびAlから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有する。

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{Al} + 2 \text{Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

Ca, Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(3)を満足する量含有する。

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{Ca} + 4 \text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots (3)$$

なお、この発明合金の製法等については上記と全く同様であるので、詳細な説明は省略する。

〔D〕 Category Dの発明について

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

(I) まず、加工性、耐孔食性および溶接部腐食性に優れたFe-Cr合金について説明する。

図23に、Fe-18%Cr合金に関してC, N, O, PおよびSの合計量と室温での引張試験の結果を、上記合計量が500ppm程度の従来合金を基準として、示したものである。従来合金と比較してその含有量が100ppm以下になると、伸びの値が向上し、降伏強さの低下が著しくなり、如実に延性が改善されていることがわかる。

なお、試験片の調製法および測定法は以下の通りである。

試験片 ; 10kg真空炉で溶解、 castingし、熱間で4mm厚まで圧延後再結晶焼鈍し、脱スケール後、冷間で0.8mm厚まで圧延後再結晶焼鈍し供試材とした。

測定方法 ; JIS Z-2241に準拠した引張試験により評価した。試験片はL方向、X方向、C方向より採取し、 $(L+C+2 \times X) / 4$ で算出した。

図23中、伸びの変化(%)、耐力(降伏強度)の変化(N/mm²)とは、各合金成分について、 $C+N+O+S+P=500$ ppmのものとの引張特性の差を示す。

基本となる引張特性は、以下の通り。

Fe-18Cr, $C+N+O+S+P=500$ ppm で伸び30%、耐力330N/mm²

Fe-30Cr, $C+N+O+S+P=500$ ppm で伸び25%、耐力450N/mm²

図24には、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下のFe

- 16%Cr合金の冷延焼鈍板に関してMoの含有量と孔食電位の関係を示したが、Mo含有量が0.5重量%以上となると孔食電位が急激に向上し、耐孔食性に優れることが明らかである。

なお、試験片の調製法および測定方法は以下の通りである。

試験片 ; 10kg真空炉で溶解、鑄造し、熱間で4mm厚まで圧延後再結晶焼鈍し、脱スケール後、冷間で0.8mm厚まで圧延後再結晶焼鈍し、表面をエメリー#800研磨し試験片とした。

測定方法 ; 1000ppmCl⁻溶液中でJIS G0577に準拠しアノード分極曲線を求め、V_c 10μAを孔食発生電位とした。

図25には、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下のFe-20%Cr合金に関して、TIG溶接部の粒界腐食試験結果を、(Ti+Nb+Zr+V+Ta+W+50×B)の値(重量%)を変化させた場合につき示されている。これによれば上記の値が0.01%以上であれば著しく溶接部耐食性(耐粒界腐食性)が改善されることが明らかである。

なお、試験片の調製法および測定方法は以下の通りである。

試験片 ; 10kg真空炉で溶解、鑄造し、熱間で4mm厚まで圧延後再結晶焼鈍し、脱スケール後、冷間で0.8mm厚まで圧延後再結晶焼鈍し、表面をエメリー#500研磨した試料に、TIG溶接(ビードオン)を施し、供試材とした。

測定方法 ; JIS G-0572に準拠した硫酸-硫酸銅試験後の溶接部曲げ試験(r=2t、180°C曲げ)による割れの有無により評価した。

図26には、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下であって、

Fe - (25 ~ 45) % Cr 合金板の5重量% HCl 水溶液中での浸漬試験により求めた腐食速度と (Ni + Co + 2Cu) 重量%との関係を示した。このグラフから (Ni + Co + 2Cu) の値が0.01重量%以上となると腐食速度が急激に低下し、耐酸性が向上することが明らかである。

なお、試験片の調製法および測定方法は以下の通り。

試験片 ; 10kg 真空炉で溶解、鑄造し、熱間で4mm厚まで圧延後再結晶焼鈍し、脱スケール後、冷間で0.8mm厚まで圧延後再結晶焼鈍し、表面をエメリー#500研磨し試験片とした。

次に本発明合金の組成について説明する。

Cr : 5 ~ 60重量%、好ましくは10 ~ 35重量%含有する。Cr含量がこの範囲であることにより合金の耐食性が優れる。60重量%を越え過剰のCrの含有は耐食性改善の効果がほぼ飽和し経済的に不合理となるばかりか加工性も低下するので好ましくない。

C, N, O, P, S : これらの元素の合計量100ppm以下である。前述したように、100ppm以下であることにより優れた延性を示し、加工性に於いて優れる。

Mo : 0.5 ~ 20重量%、好ましくは1 ~ 10重量%含有する。0.5重量%以上であれば耐孔食性に優れるが、過剰の含有は不経済となり好ましくない。

Ti, Nb, Zr, V, Ta, W, B : 本発明の合金はこれらの元素を一種以上含有し、その含有量は下記式(1)を満たす。好ましくは式(1a)を満たすのがよい。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 1.0 \text{ 重量} \%$$

..... (1)

$$0.05 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 0.5 \text{ 重量} \%$$

..... (1a)

この式を満たすことにより、溶接部耐食性（耐粒界腐食性）に著しく優れた本発明の合金が得られる。しかしながら、これらの元素の過剰の含有は添加元素自身の固溶強化により加工性が低下するので好ましくない。

また、Ti, Nb, Zr, V, Ta, WまたはBの含有量は各々以下の範囲であることが好ましい。

$$\text{Ti} : \text{Ti} \leq 5 \text{ (C\%+N\%)}$$

$$\text{Nb} : 0.01 \sim 0.5 \text{ 重量} \%$$

$$\text{Zr} : 0.01 \sim 0.5 \text{ 重量} \%$$

$$\text{V} : 0.01 \sim 0.5 \text{ 重量} \%$$

$$\text{Ta} : 0.01 \sim 0.5 \text{ 重量} \%$$

$$\text{W} : 0.01 \sim 0.5 \text{ 重量} \%$$

$$\text{B} : 0.0003 \sim 0.01 \text{ 重量} \%$$

以上の条件を充足するFe-Cr合金は加工性に優れ、しかも耐孔食性および溶接部耐食性（耐粒界腐食性）に優れ、温水器缶体、自動車マフラー材などをはじめとした様々な用途に好ましく用いることができる。

(II) 次に、加工性、耐孔食性、溶接部腐食性および耐酸性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

上記の(I)の条件に加えて、さらにNi, Cu, Coの少なくとも一種を含

有し、そしてその含有量が下記の(2)式を満たすことにより、耐酸性に於いても優れる合金となる。好ましくは(2a)を満たすのがよい。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

$$0.05 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 5 \text{重量}\% \quad \dots\dots (2a)$$

Ni, Co, Cuの(2)式を超えての過剰の配合は、これら元素がオーストナイト安定化元素であり、本発明のように最終的にフェライト単相を得るには多量のCr, Moの添加が必要となり好ましくない。

また、Ni, Co, Cuの各々の好ましい含量は以下の如くであり、その理由は上記と同様である。

Ni : 0.05 ~ 5.0 重量%

Co : 0.05 ~ 5.0 重量%

Cu : 0.05 ~ 2.5 重量%

以上の(I)または(II)に記載した条件を満たす合金は加工性に優れると共に、耐孔食性、溶接部耐食性(耐粒界腐食性)、耐酸性に於いて著しく優れ、自動車マフラー材、温水器缶体や化学プラント用材をはじめとしたさまざまな用途に好適である。

本発明の(I)または(II)に記載したFe-Cr合金を製造するには原料として、まず、高純度電解鉄、電解Cr、金属Mo、金属Ti、金属Nb、金属Zr、金属V、金属Ta、金属W、高純度(Fe-B)、電解Ni、電解Cuと金属Coを用いる。いずれの原料も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-7} torr以上の超高真空下で溶解、 castingすることにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

(III) さらに、加工性、耐孔食性、溶接部腐食性および耐酸化性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

図27は、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下であるFe-(15~30)%Cr合金に関し、耐酸化性試験(大気中1350K、12hrスケール除去後の重量減)の結果を示すグラフである。(3Al+2Si+Mn)が0.1重量%以上で耐酸化性に優れていることが明白である。

図28は、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下であるFe-(15~30)%Cr合金に関し、耐酸化性試験(大気中1350K、12hrスケール除去後の重量減)の結果を示すグラフである。(4Ca+4Mg+REM)が0.001重量%以上で耐酸化性に優れていることが明白である。

以下、本発明の合金組成の成分および態様について説明する。本発明の加工性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金については下記の三態様があり、それぞれについて説明する。

(1) 本発明の第1の態様

Cr: 5~60重量%好ましくは10~40重量%含有する。Cr含量がこの範囲であることにより、他の条件と結合して耐酸化性に優れた合金となる。過剰のCrの含有は加工性の低下の原因となるとともに、耐酸化性の改善に対する効果も飽和するので好ましくない。

C, N, O, P, S: これらの元素の合計量は100ppm以下、好ましくは85ppm以下である。この条件を満たすことにより異常酸化が抑制される。そしてこの条件と他の条件とが結合して、優れた耐酸化性を示す合金となると同時に延性に於いて優れ、加工性の良好な合金となる。

Mo : 0.5 ~ 20 重量%、好ましくは1 ~ 10 重量%含有する。0.5 重量%以上であれば耐孔食性に優れるが、過剰の含有は不経済となり好ましくない。

Ti, Nb, Zr, V, Ta, W, B : 本発明の合金はこれらの元素を一種以上含有し、その含有量は下記式(1)を満たす。好ましくは(1a)を満たす。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 1.0 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (1)$$

$$0.05 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 0.5 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (1a)$$

この式を満たすことにより、溶接部耐食性(耐粒界腐食性)に著しく優れた本発明の合金が得られる。しかしながら、これらの元素の過剰の含有は添加元素自身の固溶強化により加工性が低下するので好ましくない。

以上の条件を充足するFe-Cr合金は加工性に優れ、しかも耐孔食性および溶接部耐食性(耐粒界腐食性)に優れ、温水器缶体、自動車マフラー材などをはじめとした様々な用途に好ましく用いることができる。

Si、Mn、Al : 本態様の合金はこれらの元素の1種以上を含有し、含有量は下記式(3)、好ましくは(3a)を満たす。

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (3)$$

$$0.5 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 25 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (3a)$$

この様な範囲であることにより、他の条件と結合して、耐酸化性に於いて著しく優れた合金となる。これらの元素を過剰に含有させて、 $3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn}$ の

値が式(3)の範囲を越えると合金を製造するのが困難となるのでこれらの元素の過剰の含有は避けるべきである。

各個別の元素の好ましい含有量およびその理由を下記する。

Si : 0.1 ~ 10.0 重量%

0.1 重量%未満では効果があるが顕著でない。10.0 重量%を超えると製造性の低下が目立つようになる。

Mn : 0.1 ~ 5.0 重量%

0.1 重量%未満では効果があるが顕著でない。5 重量%を超えると製造性の低下が目立つようになる。

Al : 0.1 ~ 4.0 重量%

0.1 重量%未満では効果があるが顕著でない。10.0 重量%を超えると製造性の低下が目立つようになる。

以上の条件を満たすFe-Cr合金は耐酸化性および加工性に優れるので、自動車排ガス系部材、高温くり返し酸化環境で使用されるパイプ等に適切に用いることができる。

(2) 本発明の第2の態様

Cr含量、C、N、O、PおよびSの含量、Feの好ましい含量に関しては第1の態様で記載したことが本態様に於いても適用される。

第2の態様の合金に於いては、Ca、MgおよびREMから選択される1種以上を含有せしめる。そしてこれ等元素の含有量は下記式(4)、好ましくは(4a)を満たす。

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4Ca + 4Mg + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots (4)$$

0.005重量% \leq 4Ca+4Mg+REM \leq 0.15重量%……(4a)

この条件を満たすことにより、他の条件と結合して、優れた耐酸化性および良好な加工性を有するFe-Cr合金が得られる。

これ等の元素は本態様の合金の表面に形成される酸化被膜の保護性を著しく改善し、極薄材料に発生し易い異常酸化を抑制し、酸化被膜と母材との密着性を良好にするという機能を有する。

しかしながら、これ等の元素を過剰に含有せしめて(4Ca+4Mg+REM)の値が0.2重量%を超えると合金の表面欠陥を生じやすくなるので好ましくない。

Ca、Mg、REMの各々のより好ましい含有量およびその理由は以下の如くである。

Ca : 0.002~0.01重量%

0.002重量%未満でも効果はあるが顕著ではない。0.01重量%を超えると製造性の低下が目立つようになる。

Mg : 0.002~0.01重量%

0.002重量%未満でも効果はあるが顕著ではない。0.01重量%を超えると製造性の低下が目立つようになる。

REM : 0.005~0.1重量%

0.005重量%未満でも効果はあるが顕著ではない。0.1重量%を超えても効果は飽和するし、かつ、コストの上昇となる。

このような本発明の第2の態様の合金は、第1の態様の合金と同様な用途に用いることができる。

(3) 本発明の第3の態様

前記で詳述した本発明の第1の態様の合金の条件および第2の態様の合金の条件のいずれをも満たす合金、すなわち、Cr含量が5~60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100ppm以下であり、Mo含量が0.5~20重量%であり、さらに、Ti、Nb、Zr、V、Ta、WおよびBが選択される1種以上を前記式(1)を満たす量含有し、かつ、Si、MnおよびAlから選択される1種以上を前記式(2)を満たす量含有し、しかも、Ca、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を前記式(3)を満たす量含有するFe-Cr合金も一層優れた耐酸化性および加工性を有する合金であり、前記の用途に好ましく用いられる。

これら3種の態様を包含する本発明のFe-Cr合金を製造するには原料として、超高純度電解鉄、電解クロム、ゾーンメルト法シリコン、融解塩電解マンガン、融解塩電解アルミニウム、融解塩電解カルシウム、電解還元マグネシウム、電解還元希土類金属を用いる。いずれの原料も主たる不純物は酸素であり、この酸素を除去するために 10^{-5} torrよりも高いの超高真空下で溶解、铸造することにより本発明のFe-Cr合金を製造することができる。

(IV) 最後に、加工性、耐孔食性、溶接部腐食性に加え、耐酸性および耐酸化性に優れた本発明のFe-Cr合金について説明する。

本発明のこの合金は、(II)で述べた特に耐酸性に優れた合金組成に加え、(III)で述べた特に耐酸化性に優れた合金組成を加味したものである。したがって、以下にはその態様のみを示し、詳細な説明は(II)および(III)において説明した通りであるので省略する。

この発明には(III)の発明と同様に三態様があり、 $C + N + O + P \leq 100 \text{ ppm}$ であり、 $Cr : 5 \sim 60 \text{ 重量\%}$ であり、 $Mo : 0.5 \sim 20 \text{ 重量\%}$ であり、 $0.01\% \leq Ti + Nb + Zr + V + W + 50B \leq 1\%$ であることに加えて、変化する部分のみを以下に各態様ごとに説明する。

(1) 本発明の第1の態様

Ni, CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有する。

$$0.01 \text{ 重量\%} \leq Ni + Co + 2Cu \leq 6 \text{ 重量\%} \quad \dots\dots (2)$$

Si, MnおよびAlから選択される1種以上を下記式(3)を満たす量含有する。

$$0.1 \text{ 重量\%} \leq 3Al + 2Si + Mn \leq 50 \text{ 重量\%} \quad \dots\dots (3)$$

好ましくは、

$$0.5 \text{ 重量\%} \leq 3Al + 2Si + Mn \leq 25 \text{ 重量\%} \quad \dots\dots (3a)$$

(2) 本発明の第2の態様

Ni, CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有する。

$$0.01 \text{ 重量\%} \leq Ni + Co + 2Cu \leq 6 \text{ 重量\%} \quad \dots\dots (2)$$

Ca, Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(4)を満足する量含有する。

$$0.001 \text{ 重量\%} \leq 4Ca + 4Mg + REM \leq 0.2 \text{ 重量\%} \quad \dots\dots (4)$$

好ましくは、

$$0.005 \text{ 重量\%} \leq 4Ca + 4Mg + REM \leq 0.15 \text{ 重量\%} \quad \dots\dots (4a)$$

(3) 本発明の第3の態様

Ni, CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有する。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

Si, MnおよびAlから選択される1種以上を下記式(3)を満たす量含有する。

$$0.1 \text{重量}\% \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{重量}\% \quad \dots\dots (3)$$

好ましくは、

$$0.5 \text{重量}\% \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 25 \text{重量}\% \quad \dots\dots (3a)$$

Ca, Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(4)を満足する量含有する。

$$0.001 \text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{重量}\% \quad \dots\dots (4)$$

好ましくは、

$$0.005 \text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.15 \text{重量}\% \quad \dots\dots (4a)$$

なお、この発明合金の製法等については上記と全く同様であるので、詳細な説明は省略する。

実施例

〔A〕 Category Aの発明について

以下、実施例を以って本発明をより具体的に説明する。

(実施例1) …発明合金1～13、比較合金1～12に対応…請求項1に対応

表1に示す化学組成を有する合金を10kg真空溶解炉で溶製鑄造し、熱間圧延により板厚4mmの熱延板とし、再結晶を目的とした熱延板焼鈍を施し、脱スケール後冷間圧延により板厚0.7mm冷延板とし、最終的に再結晶焼鈍し、冷延焼鈍板とした。

このようにして、得られた冷延焼鈍板を用いて、JIS Z-2241に準拠した引張試験により伸びの値と、50%冷間圧延後、C方向に180°密着曲げ試験を行った時の割れの状態を表2に示す。

なお伸びは、L方向、X方向、C方向の平均伸び $(E_{1L} + E_{1C} + 2 \times E_{1X}) / 4$ を表2に記載した。又、加工曲げ性は以下の如くに評価した。

○…………割れなし

△…………微小割れ

×…………割れ大

また、全ての実施例で得られた供試材につき、伸びの変化および耐力(降伏強度)の変化を調べた。

伸びの変化(%)、耐力(降伏強度)の変化(N/mm²)とは、各合金成分について、C+N+O+S+P=500ppmのものとの引張特性の差を示す。基本となる引張特性は、以下の通りである。

Fe-18Cr, C+N+O+S+P=500ppmで伸び30%、耐力330N/mm²

Fe-30Cr, C+N+O+S+P=500ppmで伸び25%、耐力450N/mm²

従来不純物として良く知られていたC, N, O, P, Sを合計で100ppm以下とすることにより、Cr量の大小によらず50%冷間圧延後のC方向密着曲げ試験でも割れが生じず、優れた加工性を有していることがわかる。一方、上記量が100ppmを超え200ppm以下の場合には、定Cr合金微小割れが生じ(比較合金1、2、3、4)さらに、200ppmを超える場合や、高Crで100ppmを超えると大きな割れが生じ(比較合金5、6、7、8、9)、加工性が低下することがわかる。

一方、同一Cr量で比較するとC, N, O, P及びSの合計量を100ppm以下とすることにより、伸びが著しく向上することがわかる。

表1の合金板と同様に作製したFe-11重量%Cr-0.003%Si-0.005%Mn-0.007%Alの組成でC, N, O, P, Sの合計量を種々に変化させた合金板にエメリー#600番研磨仕上を施し、50℃で5%NaClを用いた塩水噴霧試験(24hr)後の発錆の程度を表2に示す(評点 A:全く発錆なし、 B:若干発錆、 C:発錆小、 D:発錆大)。

C, N, O, P及びSの合計量を100ppm以下とすることにより著しく耐錆性が改善され、全く発錆が生じないことがわかる。

(実施例2) …発明合金14~20、比較合金13、14に対応…請求項2に対

応

表1に示す成分範囲の供試材を100kg高周波誘導加熱超高真空溶製炉にて

作製した。これらの供試材を鍛造、切削、熱間圧延を行った後、焼鈍、冷間圧延を行って1.0 mm厚の鋼板を製造した。

しかるのち、これらの材料から1 mm' × 50 mm × 50 mmの試験片を作製し、

① 5% HCl 中、40°C、24時間浸漬試験

② 40% H₂SO₄、50°C、24時間浸漬試験

を行い、腐食度 (g/m²・hr) を測定した。その結果を表2にまとめて示す。表2の結果から、本発明の成分範囲では比較例の成分範囲の材料に比べて酸浸漬試験での腐食が大巾に抑制されることが明らかである。また、C, N, O, PおよびSの合計が100 ppm以下の材料については、Co + Ni + 2Cuが0.01%以上でその効果が顕著である。

これらの結果から、Fe-Cr系 (5 ≤ Cr ≤ 60) 合金で、C, N, O, P, Sを含有量を合計で100 ppm以下とし、かつCa, Ni, Coの1種又は2種以上を0.01重量% ≤ Co + Ni + 2Cu ≤ 6重量%の範囲で含むことで耐酸性にすぐれる合金が得られることが明らかである。

(実施例3-1) …発明合金21~33、比較合金15~18に対応…請求項3
に対応

表1に示す成分の供試材を100 kg高周波誘導加熱超高真空溶製炉にて作製した。これらの供試材を鍛造、切削、熱間圧延を行った後、焼鈍冷間圧延をくり返して50 μm厚、幅200 mmの箔帯を製造した。

しかるのち、これらの材料から作製した箔帯試験片 (50 μm' × 50 mm × 50 mm) について下記する方法で連続酸化試験およびくり返し加熱試験を行っ

た。その結果を表2に示した。

(1) 連続酸化試験

大気中、1150℃に試験片を300時間晒した後、異常酸化面積を測定した。評価は以下の如く行った。

- ◎ 異常酸化面積 ゼロ
- 異常酸化面積 5%以内
- △ 異常酸化面積 5～20%
- × 異常酸化面積 20～40%
- ×× 異常酸化面積 40%以上

(2) くり返し加熱試験

大気中で、試験片につき1150℃×30分加熱→30分放冷をくり返し50回行った後、試験片の酸化皮膜の剥離面積を測定した。評価は以下の如く行った。

- ◎ 異常酸化面積 ゼロ
- 異常酸化面積 10%以内
- △ 異常酸化面積 10～30%
- × 異常酸化面積 30～50%
- ×× 異常酸化面積 50%以上

本発明の成分範囲では比較例の成分範囲とくらべて異常酸化の発生が抑えられ、健全で密着性のすぐれた酸化皮膜に覆われていた。これに対し、比較合金での酸化皮膜は密着性がわるく異常酸化の形態を示した。また、C, N, O, P およびSの合計が100ppm以下の材料については $3Al + 2Si + Mn$

が0.1%以上でその効果が顕著であった。これらの結果から、Fe-Cr系 ($3 \leq Cr \leq 60$) 合金で、S, P, O, N, Cを合計で100ppm以下とし、かつ、Si, Al, Mnの内の1種あるいは2種以上を0.1重量% $\leq 3Al + 2Si + Mn \leq 50$ 重量%の範囲で添加することにより耐酸化性にすぐれるFe-Cr合金が得られることが明らかである。

また、上記成分にさらにCa, Mg, REMを1種以上0.001重量% $\leq 4Ca + 4Mg + REM \leq 0.2$ 重量%なる範囲で添加することでさらに耐酸化性にすぐれるFe-Cr合金が得られることが明らかである。

(実施例3-2) …発明合金34~41、比較合金19、20に対応…請求項3
に対応

表1に示す成分範囲の供試材を100kg高周波誘導加熱超真空溶製炉を用いて作製し、これらの供試材を鍛造、切削、熱間圧延を行った後、焼鈍、冷間圧延をくり返して50 μ mの板厚、幅200 μ mの箔帯を製造した。

これらの材料から作製した箔帯試験片(50 μ m' \times 50mm \times 50mm)について温度を1100 $^{\circ}$ Cとする以外は実施例3-1と同様に連続酸化試験およびくり返し加熱試験を行った。その結果を表2にまとめて示す。

各試験の評価は下記の如くである。

(1) 連続酸化試験

- 異常酸化面積 5%以内
- △ 異常酸化面積 5~20%
- × 異常酸化面積 20%以上

(2) くり返し加熱試験

- 異常酸化面積 10%以内
- △ 異常酸化面積 10~30%
- × 異常酸化面積 30%以上

本発明合金の成分範囲では、比較合金の成分範囲の材料にくらべて、異常酸化が発生せず、健全で密着性の良い酸化皮膜に覆われていた。これに対し、比較合金の酸化皮膜は密着性がわるく、異常酸化の形態を示した。

これらの結果から、Fe-Cr系 ($3 \leq Cr \leq 60$) 合金で、S, P, O, N, Cを合計で100ppm以下とし、さらにCa、Mg、REMを1種あるいは複合で $0.001 \leq 4Ca + 4Mg + REM \leq 0.2$ とすることにより、耐酸化性に優れる合金が得られることが明らかである。

(実施例4) …発明合金42~44、比較合金21に対応…請求項4に対応

表1に示す成分の供試材を100kg高周波誘導加熱超真空溶製炉を用いて作製し、これらの供試材を鍛造、切削、熱間圧延を行った後、焼鈍、冷間圧延をくり返して50 μ mの板厚、幅200 μ mの箔帯を製造した。

得られた試材に対して、上記の実施例で行ったと同様の、①5%HC1, 40 $^{\circ}$ C腐食度、②40% H_2SO_4 , 50 $^{\circ}$ C腐食度、③連続酸化試験、④くり返し加熱試験を行い、同じように評価し、その結果を表2に示す。

本発明の範囲に入っているものは優れた特性を示すのが明白に示されている。

表 1 (その1)

	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn	その他	α^*	β	γ	δ
1	7	10	14	21	13	3.9		0.001	0.001	0.001		65	-	-	-
2	31	6	25	8	7	11.4		0.001	0.001	0.001		77	-	-	-
3	10	20	30	5	14	7.3		0.0004	0.008	0.024		79	-	-	-
4	16	9	10	24	8	15.7		0.011	0.020	0.001		67	-	-	-
5	8	8	10	6	6	20.8		0.001	0.006	0.017		38	-	-	-
6	4	4	8	4	6	16.2		0.0003	0.031	0.016		26	-	-	-
7	15	6	12	8	10	18.4		0.002	0.005	0.002		51	-	-	-
8	10	26	10	10	35	36.1		0.001	0.010	0.032		91	-	-	-
9	5	35	10	8	7	58.8		0.009	0.014	0.008		55	-	-	-
10	15	10	25	14	10	11.0		0.007	0.003	0.005		74	-	-	-
11	4	10	5	7	18	11.0		0.007	0.003	0.005		44	-	-	-
12	15	35	20	10	5	11.0		0.007	0.003	0.005		85	-	-	-
13	20	15	5	25	6	11.0		0.007	0.003	0.005		71	-	-	-
発 明 合 金															

単位: 重量%, *印 ppm
 $\alpha = C + N + O + S + P$, $\beta = Ni + Co + 2Cu$, $\gamma = 3Al + 2Si + Mn$, $\delta = 4Ca + 4Mg + REM$

表 1 (その2)

	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn	その他	α^*	β	γ	δ
14	21	22	20	14	10	19	0.06	0.002	0.01	0.01	Ni:0.60	87	0.60	-	-
15	18	17	30	16	9	52	0.07	0.002	0.02	0.01	Co:0.01	90	0.01	-	-
16	30	14	25	10	11	11	0.05	0.001	0.02	0.02	Cu:1.5	90	3.0	-	-
17	26	13	31	12	8	36	0.04	0.001	0.01	0.01	Ni:4, Co:2	90	6.0	-	-
18	16	20	27	17	14	6.5	0.03	0.002	0.03	0.01	Ni:0.5, Co:1.4, Cu:0.5	94	2.9	-	-
19	13	10	16	15	9	5.9	0.01	0.001	0.01	0.01	Ni:3.0	63	3.0	-	-
20	9	13	18	10	15	18	0.02	0.002	0.01	0.01	Ni:0.11	65	0.11	-	-
21	11	30	20	11	11	24	0.01	0.02	0.06	0.03		83	-	0.21	-
22	16	26	22	10	9	11.5	0.02	0.02	0.05	0.15		83	-	0.31	-
23	23	20	26	12	10	36	0.01	0.04	0.06	0.04		91	-	0.28	-
24	13	24	20	13	10	56	0.01	16.0	0.05	0.03		80	-	48.13	-
25	15	30	21	16	13	3.5	0.03	0.03	18	5		95	-	41.09	-
26	9	13	21	15	10	17.0	0.01	1.20	0.53	0.20		68	-	4.86	-
発 明 合 金															

単位：重量%、*印 ppm
 $\alpha = C+N+O+S+P$, $\beta = Ni+Co+2Cu$, $\gamma = 3Al+2Si+Mn$, $\delta = 4Ca+4Mg+REM$

表 1 (その3)

	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn	その他	α^*	β	γ	δ
27	15	21	16	10	9	15.9	0.02	2.61	0.23	1.11		71	-	9.40	-
28	21	24	24	10	12	13.0	0.02	0.001	0.02	0.02	Ca:0.001	91	-	0.063	0.004
29	16	32	22	11	14	26	0.02	16.0	0.40	2.0	Mg:0.0003	95	-	50.8	0.0012
30	18	20	24	13	17	31	0.01	5.0	0.07	0.1	REM:0.0015	92	-	15.24	0.0015
31	14	30	23	11	10	40	0.03	1.0	0.6	0.03	Ca:0.0005, Mg:0.0008	88	-	4.23	0.0052
32	15	21	33	14	11	18	0.02	0.1	0.5	0.5	Ca:0.001, Mg:0.001, REM:0.01	94	-	1.8	0.018
33	11	23	15	10	19	6.8	0.01	0.08	0.2	0.6	Ca:0.001	78	-	0.7	0.004
34	13	26	21	10	12	3.5	0.01	0.002	0.01	0.01	Ca:0.008	82	-	0.036	0.032
35	14	20	23	11	9	17	0.01	0.001	0.02	0.01	Mg:0.05	77	-	0.053	0.20
36	18	23	24	18	13	31	0.005	0.001	0.01	0.02	REM:0.001	96	-	0.043	0.001
37	12	24	20	13	8	26	0.01	0.002	0.01	0.01	Ca:0.0005, REM:0.002	77	-	0.036	0.004
38	15	20	26	15	16	57	0.01	0.003	0.01	0.01	Ca:0.0002, Mg:0.0002, REM:0.0005	92	-	0.039	0.0021
39	9	21	28	10	9	7.5	0.01	0.001	0.01	0.01	Mg:0.01	77	-	0.033	0.04

単位: 重量%, *印 ppm
 $\alpha = C + N + O + S + P$, $\beta = Ni + Co + 2Cu$, $\gamma = 3Al + 2Si + Mn$, $\delta = 4Ca + 4Mg + REM$

表 1 (その4)

	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn	その他	α^*	β	γ	δ
40	20	16	10	10	9	18	0.01	0.001	0.01	0.01	Ca:0.006	65	-	0.033	0.024
41	10	18	17	13	11	21	0.01	0.001	0.02	0.01	REM:0.001, Mg:0.003	69	-	0.053	0.013
42	13	14	31	10	9	7.0	0.01	1.0	0.5	0.03	Ni:0.6, Co:1.4, Cu:0.5, Ca:0.001, Mg:0.001, REM:0.001	77	3.0	4.03	0.009
43	9	18	22	10	10	13.0	0.01	0.002	0.001	0.003	Ni:0.5, Co:1.0, Cu:0.8, Ca:0.005, Mg:0.005, REM:0.002	69	3.1	0.05	0.006
44	7	21	26	10	10	15.9	0.01	0.5	1.2	0.90	Ni:0.3, Co:0.6, Cu:1.0, Ca:0.002	74	2.9	4.80	0.0008
発 明 合 金															

単位: 重量%、*印 ppm
 $\alpha = C+N+O+S+P$, $\beta = Ni+Co+2Cu$, $\gamma = 3Al+2Si+Mn$, $\delta = 4Ca+4Mg+REM$

表 1 (その5)

	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn	その他	α^*	β	γ	δ
1	81	8	10	21	12	0.85		0.001	0.001	0.001		132	-	-	-
2	8	20	15	9	52	11.3		0.001	0.001	0.001		104	-	-	-
3	21	15	8	75	8	7.3		0.001	0.001	0.001		127	-	-	-
4	12	12	88	20	11	11.3		0.001	0.001	0.001		143	-	-	-
5	32	72	40	80	30	11.5		0.001	0.001	0.001		254	-	-	-
6	35	20	38	105	10	16.3		0.0003	0.031	0.016		209	-	-	-
7	45	40	30	220	15	20.8		0.001	0.006	0.018		350	-	-	-
8	18	58	28	32	10	36.0		0.002	0.005	0.020		146	-	-	-
9	61	56	18	9	15	59.1		0.003	0.011	0.015		159	-	-	-
10	18	25	30	15	25	11.0		0.007	0.003	0.005		113	-	-	-
11	40	58	45	20	31	11.0		0.007	0.003	0.005		194	-	-	-
12	50	65	35	82	30	11.0		0.007	0.003	0.005		262	-	-	-

比較 合 金

単位：重量%、*印 ppm
 $\alpha = C + N + O + S + P$, $\beta = Ni + Co + 2Cu$, $\gamma = 3Al + 2Si + Mn$, $\delta = 4Ca + 4Mg + REM$

表 1 (その6)

	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn	その他	α^*	β	γ	δ
13	51	21	26	12	21	22	0.01	0.001	0.02	0.02	Ni 3.0	131	3.0	-	-
14	15	21	60	10	14	18	0.02	0.001	0.02	0.01	Co 0.005	120	0.005	-	-
15	50	22	24	17	15	16	0.01	1.0	0.05	0.8		123	-	3.9	-
16	44	36	30	16	20	2	0.01	0.1	0.1	0.2		146	-	0.7	-
17	61	28	33	12	13	20	0.01	0.01	0.01	0.03		147	-	0.08	-
18	51	24	28	16	17	18	0.02	0.1	0.05	0.1	Mg:0.01	136	-	0.5	0.04
19	51	30	33	12	18	16.0	0.01	0.002	0.02	0.02	Mg:0.01	144	-	0.06	0.04
20	61	66	42	10	12	2	0.01	0.002	0.01	0.01	Mg:0.0002	191	-	0.03	0.0008
21	28	31	36	20	19	14.0	0.01	1.0	0.5	0.11	Ni:0.3, Co:0.5, Cu:1.1, Ca:0.0005, Mg:0.0005, REM:0.002	134	3.0	4.11	0.006
比															
較															
合															
金															

単位: 重量%、*印 ppm

$\alpha = C+N+O+S+P$, $\beta = Ni+Co+2Cu$, $\gamma = 3Al+2Si+Mn$, $\delta = 4Ca+4Mg+REM$

表 2 (その1)

	伸びの変化 (%)	耐力の変化 (N/mm ²)	伸び (%)	加工曲げ性	塩水噴霧評点	5% HCl, 40°C 腐食度 (g/m ² · hr)	40% H ₂ SO ₄ , 50°C 腐食度 (g/m ² · hr)	逆酸化試験	くり返し加熱試験
1	+ 7.1	-106	46	○	-	—	—	—	—
2	+ 6.9	-103	41	○	-	—	—	—	—
3	+ 5.3	-103	43	○	-	—	—	—	—
4	+ 7.1	-109	39	○	-	—	—	—	—
5	+10.0	-125	35	○	-	—	—	—	—
6	+ 9.8	-131	37	○	-	—	—	—	—
7	+ 9.5	-118	38	○	-	—	—	—	—
8	+ 5.9	- 93	29	○	-	—	—	—	—
9	+ 8.2	-116	21	○	-	—	—	—	—
10	+ 6.8	-103	-	-	A	—	—	—	—
11	+10.1	-129	-	-	A	—	—	—	—
12	+ 5.6	- 98	-	-	A	—	—	—	—
13	+ 5.9	-103	-	-	A	—	—	—	—
14	+ 5.8	- 87	-	-	-	0.55	13.0	—	—
15	+ 6.1	- 95	-	-	-	0.40	7.6	—	—
発									
明									
合									
金									

表 2 (その2)

	伸びの変化 (%)	耐力の変化 (N/mm ²)	伸び (%)	加工曲げ性	塩水噴霧評点	5% HCl, 40°C 腐食度 (g/m ² · hr)	40% H ₂ SO ₄ , 50°C 腐食度 (g/m ² · hr)	連続酸化試験	くり返し加熱試験
16	+ 5. 5	- 86	-	-	-	1. 2	21. 8	-	-
17	+ 5. 6	- 90	-	-	-	0. 38	8. 8	-	-
18	+ 5. 3	- 85	-	-	-	2. 8	39. 2	-	-
19	+ 6. 5	-108	-	-	-	3. 1	56. 3	-	-
20	+ 7. 3	-111	-	-	-	1. 6	29. 6	-	-
21	+ 5. 4	- 89	-	-	-	—	—	○	○
22	+ 5. 6	- 89	-	-	-	—	—	○	○
23	+ 6. 3	- 88	-	-	-	—	—	○	○
24	+ 9. 2	-103	-	-	-	—	—	◎	◎
25	+ 5. 6	- 96	-	-	-	—	—	○	◎
26	+ 6. 3	- 95	-	-	-	—	—	○	○
27	+ 6. 3	- 90	-	-	-	—	—	◎	◎
28	+ 5. 5	- 83	-	-	-	—	—	○	◎
29	+ 6. 1	- 90	-	-	-	—	—	○	◎
30	+ 6. 1	- 89	-	-	-	—	—	◎	◎
発 明 合 金									

表 2 (その3)

	伸びの変化 (%)	耐力の変化 (N/mm ²)	伸び (%)	加工曲げ性	塩水噴霧評点	5% HCl, 40°C 腐食度 (g/m ² · hr)	40% H ₂ SO ₄ , 50°C 腐食度 (g/m ² · hr)	連続酸化試験	くり返し加熱試験
31	+ 6.1	- 93	-	-	-	—	—	◎	◎
32	+ 6.8	- 89	-	-	-	—	—	◎	◎
33	+ 7.0	- 95	-	-	-	—	—	○	○
34	+ 6.5	- 99	-	-	-	—	—	○	△
35	+ 7.1	- 98	-	-	-	—	—	○	○
36	+ 6.0	- 90	-	-	-	—	—	○	○
37	+ 7.5	-108	-	-	-	—	—	○	◎
38	+ 7.8	- 96	-	-	-	—	—	○	◎
39	+ 7.1	- 93	-	-	-	—	—	○	○
40	+ 7.3	-110	-	-	-	—	—	○	○
41	+ 7.5	-106	-	-	-	—	—	○	◎
42	+ 6.5	-105	-	-	-	3.0	42.6	○	○
43	+ 7.4	-107	-	-	-	1.1	20.9	○	◎
44	+ 7.3	-100	-	-	-	0.71	15.0	◎	◎
発 明 合 金									

表 2 (その4)

	伸びの変化 (%)	耐力の変化 (N/mm ²)	伸び (%)	加工曲げ性	塩水噴霧評点	5% HCl, 40°C 腐食度 (g/m ² · hr)	40% H ₂ SO ₄ , 50°C 腐食度 (g/m ² · hr)	連続酸化試験	くり返し加熱試験
1	+ 3.8	- 55	38	△	-	—	—	—	—
2	+ 4.8	- 75	36	△	-	—	—	—	—
3	+ 3.7	- 63	38	△	-	—	—	—	—
4	+ 3.3	- 60	33	△	-	—	—	—	—
5	+ 1.7	- 31	30	×	-	—	—	—	—
6	+ 2.0	- 40	30	×	-	—	—	—	—
7	+ 1.0	- 17	28	×	-	—	—	—	—
8	+ 3.2	- 56	23	×	-	—	—	—	—
9	+ 2.9	- 48	15	×	-	—	—	—	—
10	+ 4.7	- 78	-	-	B	—	—	—	—
11	+ 2.6	- 45	-	-	C	—	—	—	—
12	+ 1.6	- 28	-	-	D	—	—	—	—
13	+ 3.6	- 60	-	-	-	12.2	364	—	—
14	+ 4.1	- 63	-	-	-	13.5	408	—	—
15	+ 4.1	- 55	-	-	-	—	—	×	×
比 較 合 金									

表 2 (その5)

	伸びの変化 (%)	耐力の変化 (N/mm ²)	伸び (%)	加工曲げ性	塩水噴霧評点	5% HCl, 40°C 腐食度 (g/m ² · hr)	40% H ₂ SO ₄ , 50°C 腐食度 (g/m ² · hr)	連続酸化試験	くり返し加熱試験
16	+ 2. 8	- 5 5	-	-	-	—	—	××	××
17	+ 3. 5	- 5 5	-	-	-	—	—	×	×
18	+ 3. 3	- 5 8	-	-	-	—	—	△	×
19	+ 3. 5	- 5 6	-	-	-	—	—	△	△
20	+ 2. 0	- 3 5	-	-	-	—	—	△	×
21	+ 4. 0	- 7 0	-	-	-	0. 9	1 8. 3	○	×
比較合金									

産業上の利用可能性

基本的に加工性に優れたFe-Cr合金が提供され、これに耐酸性および/または耐酸化性に優れた合金が提供される。これにより、広い分野に亘りFe-Cr合金が利用される。

〔B〕 Category Bの発明について

以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

(実施例1) 発明合金1～6、比較合金1～6に対応……請求項1に対応

表1に示す組成の合金を超高純度電解鉄と電解法などによる高純度金属素材を用いて 10^{-5} Torr以上の超高真空溶解にて溶製した。

これを約 1200°C に加熱後熱間圧延にて約5mm厚に仕上げ、最終的に $1.0\sim 2.0^{\circ}\text{mm}$ に冷間圧延後、再結晶と結晶粒径の調整のための焼鈍を $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$ で施した。

これから、室温および高温での引張試験片を切り出し、JISに準拠してそれぞれの試験を行った(室温引張試験片はJIS5号とし、高温引張はJIS G0567に従った)。

また、酸化試験は、高純度金属を高真空下で溶製した表1のサンプルについて 1350K で 12hr 大気雰囲気電気炉で加熱し、その後室温まで空冷し、試験片表面のスケールを除去した際の重量減を測定し、耐酸化性の指標とした。結果を表2に示した。表2の結果から、本発明の成分範囲では比較例の成分範囲の材料に比べて、加工性、高温強度ともに著しく向上することが明らかである。

(実施例2) 発明合金7～12、比較合金7～9に対応……請求項2に対応

表1に示す成分範囲の供試材を 100kg 高周波誘導加熱超高真空溶製炉にて作製した。これらの供試材を鍛造、切削、熱間圧延を行った後、焼鈍、冷間圧延を行って 1.0mm 厚の鋼板を製造した。

しかるのち、これらの材料から $1\text{mm}^{\circ}\times 50\text{mm}\times 50\text{mm}$ の試験片を作製し、

①5%HC1中、40℃、24時間浸漬試験

②40%H₂SO₄、50℃、24時間浸漬試験

を行い、腐食度 (g/m²・hr) を測定した。その結果を表2にまとめて示す。表2の結果から、本発明の成分範囲では比較例の成分範囲の材料に比べて酸浸漬試験での腐食が大巾に抑制されることが明らかである。

これらの結果から、Fe-Cr系 ($5 \leq Cr \leq 60$) 合金で、C, N, O, P, Sを含有量を合計で100ppm以下とし、かつCa, Ni, Coの1種又は2種以上を $0.01 \text{重量}\% \leq Co + Ni + 2Cu \leq 6 \text{重量}\%$ の範囲で含むことで耐酸性にすぐれる合金が得られることが明らかである。

また、上記成分系に加えてTi, Nb, Zr, V, Ta, W, Bのうちの1種又は2種以上を $0.01 \text{重量}\% \leq Ti + Nb + Zr + V + Ta + W + 50B \leq 6.0 \text{重量}\%$ の範囲で含むことでさらに耐酸性に優れる合金の得られることが明らかである。

(実施例3) 発明合金13~26、比較合金10~12に対応……請求項3に対応

表1に示す組成の合金を超高純度電解鉄と電解Crおよび高純度金属素材を用いて 10^{-7} Torr 以上超高真空溶解にて溶製した。

これを約1200℃に加熱後熱間圧延にて約5mm厚に仕上げ、最終的に1.0~2.0mmに冷間圧延後、再結晶と結晶粒径の調整のための焼鈍を500~1100℃で施した。

これから、室温および高温での引張試験片を切り出し、JISに準拠してそれぞれの試験を行った(室温引張試験片はJIS 5号とし、高温引張はJIS

G 0 5 6 7 に従い、9 0 0 °C で行った)。

また、酸化試験は、1 3 5 0 k で 1 2 h r、大気雰囲気電気炉で加熱し、その後室温まで空冷し、試験片表面のスケールを除去した際の重量減を測定し、耐酸化性の指標とした。表 2 に試験結果を示す。表 2 より、本発明の成分範囲では比較例の成分範囲に比べて、大巾に耐酸化性が向上することが明らかである。

(実施例 4) 発明合金 2 7 ~ 2 9 ……請求項 4 に対応

表 1 に示す組成の合金を超高純度電解鉄と電解 C r および高純度金属素材を用いて 10^{-7} T o r r 以上超高真空溶解にて溶製した。

これを約 1 2 0 0 °C に加熱後熱間圧延にて約 5 m m 厚に仕上げ、最終的に 1 . 0 ~ 2 . 0 ' m m に冷間圧延後、再結晶と結晶粒径の調整のための焼鈍を 5 0 0 ~ 1 1 0 0 °C で施した。

得られた供試材に対して、上記の実施例と同様の① 5 % H C 1、4 0 °C 腐食度、② 4 0 % H₂ S O₄、5 0 °C 腐食度、③ 9 0 0 °C 高温引張試験を行ない、同じように評価し、その結果を表 2 に示す。本発明の範囲に入っているものは優れた特性を示すことが明白に示されている。

(伸びおよび耐力の変化)

上記全ての実施例で得られた供試材につき、伸びの変化および耐力(降伏強度)の変化を調べた。伸びの変化(%)、耐力(降伏強度)の変化(N/mm²)とは、各合金成分について、C+N+O+S+P=500ppmのものとの引張特性の差を示す。

基本となる引張特性は、以下の通りである。

Fe-18Cr, C+N+O+S+P=500ppmで伸び30%、

耐力330N/mm²

Fe-30Cr, C+N+O+S+P=500ppmで伸び25%、

耐力450N/mm²

表 1 (その1)

発明合金	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn
1	15	11	5	30	5	18.6	0.03	0.003	0.02	0.02
2	20	10	10	39	15	20.3	0.08	0.002	0.01	0.01
3	25	15	15	20	17	13.7	0.05	0.004	0.01	0.02
4	30	10	10	30	15	4.2	0.04	0.011	0.02	0.02
5	35	11	9	30	10	45.2	0.07	0.005	0.02	0.03
6	25	12	7	35	15	14.5	0.06	0.02	0.01	0.02
7	21	11	36	11	14	18	0.05	0.001	0.02	0.02
8	10	20	22	18	12	22	0.07	0.002	0.02	0.01
9	18	15	30	14	15	30	0.03	0.001	0.02	0.01
10	25	10	29	15	9	8.7	0.06	0.002	0.03	0.02
11	29	18	19	10	16	54	0.06	0.002	0.04	0.01
12	16	10	31	10	9	5.3	0.01	0.001	0.01	0.02
13	20	10	10	40	10	13.5	0.08	0.12	0.01	-
14	20	10	10	40	5	13.3	0.05	0.03	2.3	6.3
15	18	21	16	19	15	18.0	0.03	2.31	0.08	0.02

単位 重量% *印 ppm

表 1 (その2)

発明合金	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn
1 6	15	10	10	35	5	13.8	0.08	0.03	0.02	0.03
1 7	15	10	10	40	5	12.9	0.07	5.11	0.05	0.1
1 8	15	11	5	30	5	18.6	0.03	0.003	0.02	0.02
1 9	20	10	10	39	15	20.3	0.08	0.002	0.01	0.01
2 0	25	15	15	20	17	13.7	0.05	0.004	0.01	0.02
2 1	10	12	23	11	15	10.1	0.02	2.33	0.20	0.11
2 2	7	12	18	10	9	16.0	0.02	0.01	0.01	0.01
2 3	10	18	31	10	10	22.1	0.01	0.02	0.01	0.01
2 4	11	22	26	10	8	18.3	0.01	0.01	0.01	0.01
2 5	9	18	40	12	8	15.4	0.01	0.01	0.01	0.01
2 6	13	9	26	10	10	20.0	0.02	0.01	0.01	0.01
2 7	10	30	18	15	9	16.5	0.05	0.31	0.51	0.30
2 8	8	26	31	10	15	23.0	0.04	0.26	0.80	0.28
2 9	10	23	19	21	10	18.1	0.06	0.19	0.32	0.30

単位 重量%
*印 ppm

表 1 (その3)

比較合金	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn
1	41	31	22	41	22	18.3	0.04	0.02	0.01	0.02
2	62	52	21	42	31	16.5	0.05	0.03	0.02	0.02
3	4	11	52	101	55	19.4	0.04	0.04	0.02	0.03
4	50	100	65	120	52	10.6	0.04	0.03	0.03	0.02
5	60	120	40	110	53	6.1	0.05	0.02	0.05	0.02
6	20	150	44	140	55	2.2	0.03	0.05	0.06	0.03
7	33	31	20	27	13	48	0.02	0.001	0.01	0.01
8	51	22	20	20	18	30	0.01	0.002	0.01	0.01
9	16	26	21	18	11	18	0.01	0.001	0.01	0.01
10	35	100	65	12	52	10.6	0.04	0.03	0.03	0.02
11	36	120	40	11	53	6.1	0.05	0.02	0.05	0.02
12	32	150	44	14	55	2.2	0.03	0.05	0.06	0.03

単位 重量%
*印 ppm

表 1 (その4)

発明合金	Ti, Nb, Zr, V, Ta, W, B	その他	α^*	β	γ	δ	ε
1	Ti 0.03, Nb 0.03		66	0.06	-	-	-
2	Ta 0.01, W 0.5, Zr:0.01, B 0.0003		94	0.535	-	-	-
3	Ti 0.1, Zr 0.05, W 3.5, V 0.2, Ta 0.05, Nb 0.5		92	4.4	-	-	-
4	W 1, Zr 0.03, Ti 0.03		95	1.06	-	-	-
5	Ta 0.1, B 0.0005		95	0.125	-	-	-
6	Ta 0.01, Ti 0.01, B 0.0007		94	0.055	-	-	-
7	Ti 0.20	Ni 1.5	93	0.20	1.5	-	-
8	Nb 0.01	Co 3.0	82	0.01	3.0	-	-
9	Zr 0.30, V 0.05, B 0.005	Ni 2.2, Co 0.8	92	0.45	3.0	-	-
10	Ti 0.2, Ta 0.05, W 0.1	Ni 0.02, Cu 0.05	88	0.35	0.12	-	-

単位 重量%

*印 ppm

$\alpha = \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50\text{B}$,

$\gamma = \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu}$, $\delta = 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn}$

$\varepsilon = 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM}$

表 1 (その5)

発明合金	Ti, Nb, Zr, V, Ta, W, B	その他	α^*	β	γ	δ	ε
1 1	Nb 0.5, V 0.2, B 0.001	Ni 0.5, Cu 0.5, Co 2.0	92	0.72	3.5	—	—
1 2	Ti 0.11	Cu 0.4	76	0.11	0.8	—	—
1 3	Nb 0.5, B 0.0003, Zr 0.05, W 1.5		90	2.2	—	0.38	—
1 4	Nb 0.5, Zr 0.01, Ta 0.1, W 2.0		85	2.61	—	10.99	—
1 5	Ti 0.05, B 0.0005, W 2.0		89	2.075	—	7.11	—
1 6	W 3.5	REM 0.03, Ca 0.0010	75	3.5	—	0.16	0.034
1 7	V 0.2	Mg 0.0015, REM 0.01	80	0.2	—	15.33	0.016
1 8	Ti 0.07	REM 0.03	66	0.07	—	0.609	0.03
1 9	Ta 0.01, W 0.5, Zr 0.01, B 0.0003	Ca 0.0020	94	0.535	—	0.306	0.008
2 0	Ti 0.1, Zr 0.05, W 3.5, V 0.2, Ta 0.05, Nb 0.5	Ca 0.0010	92	4.4	—	0.412	0.004

単位 重量%

*印 ppm

$\alpha = \text{C} + \text{N} + \text{O} + \text{P} + \text{S}$, $\beta = \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 5 \text{B}$,

$\gamma = \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{Cu}$, $\delta = 3 \text{Al} + 2 \text{Si} + \text{Mn}$

$\varepsilon = 4 \text{Ca} + 4 \text{Mg} + \text{REM}$

表 1 (その6)

発明合金	Ti, Nb, Zr, V, Ta, W, B	その他	α^*	β	γ	δ	ε
2 1	Ti 0.5, W 2	Mg 0.0020, REM 0.0005	71	2.05	-	7.5	0.0025
2 2	Nb 0.31, Ti 0.14, W 0.1	Ca 0.005	56	0.55	-	0.06	0.02
2 3	Nb 0.26, Ti 0.22	Mg 0.002	79	0.48	-	0.09	0.008
2 4	Nb 0.51, Ti 0.33, Zr 0.05	REM 0.06	77	0.89	-	0.06	0.06
2 5	V 0.36, Ta 0.18	Ca 0.010, Mg 0.015, REM 0.04	87	0.54	-	0.06	0.14
2 6	W 0.5, B 0.0010	Ca 0.005, Mg 0.015	68	0.55	-	0.06	0.08
2 7	W 0.2, Nb 0.53	Ni 1.1, Co 0.6, Ca 0.006	82	0.73	1.7	2.25	0.024
2 8	Nb 0.36, Ti 0.18, Zr 0.38, V 0.16, B 0.0010	Ni 1.6, Co 0.8, Cu 0.03, Ca 0.006, Mg 0.001	90	1.13	2.46	2.66	0.028
2 9	Ti 0.16, V 0.32, Ta 0.19	Ni 1.5, Ca 0.003, Mg 0.005, REM 0.004	83	0.67	0.5	1.51	0.036

単位 重量%

*印 ppm

$\alpha = \text{C} + \text{N} + \text{O} + \text{P} + \text{S}$, $\beta = \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 5 \text{O B}$,

$\gamma = \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{Cu}$, $\delta = 3 \text{Al} + 2 \text{Si} + \text{Mn}$

$\varepsilon = 4 \text{Ca} + 4 \text{Mg} + \text{REM}$

表 1 (その7)

比較合金	Ti, Nb, Zr, V, Ta, W, B	その他	α^*	β	γ	δ	ε
1			157	-	-	-	-
2	Ti 0.006, Nb 0.004		208	0.01	-	-	-
3			223	-	-	-	-
4			387	-	-	-	-
5			383	-	-	-	-
6			409	-	-	-	-
7	Nb 0.4, Zr 0.4, B 0.0005	Cu 8.5	124	0.81	17.0	-	-
8	Zr 0.004, W 0.002	Ni 0.005, Co 0.002	131	0.006	0.007	-	-
9	Ti 0.008	Co 0.005	92	0.008	0.005	-	-
10			264	-	-	0.17	-
11			260	-	-	0.18	-
12			295	-	-	0.3	-

単位 重量%

*印 ppm

$\alpha = \text{C} + \text{N} + \text{O} + \text{P} + \text{S}$, $\beta = \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50\text{B}$,

$\gamma = \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu}$, $\delta = 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn}$

$\varepsilon = 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM}$

表 2 (その1)

	伸びの 変化 %	降伏強度 の変化 N/mm ²	伸び %	降伏強度 N/mm ²	高温耐力 N/mm ²	酸化試験 重量減 g/cm ² · 12hr	5%HCl, 40°C 腐食度 g/m ² · hr	40%H ₂ SO ₄ , 50°C腐食度 g/m ² · hr	
発 明 合 金	1	+8.1	-115	37.2	218	20.4	9.8×10^{-4}	-	
	2	+6.0	-93	35.7	235	22.7	7.6×10^{-4}	-	
	3	+5.8	-95	34.3	247	29.5	9.1×10^{-4}	-	
	4	+6.4	-94	42.7	182	24.8	7.8×10^{-3}	-	
	5	+6.9	-102	24.4	363	22.8	2.3×10^{-4}	-	
	6	+6.4	-96	36.1	224	20.3	1.3×10^{-3}	-	
	7	+6.1	-95	-	-	21.3	-	0.81	13.9
	8	+6.7	-100	-	-	18.1	-	0.70	9.2
	9	+5.8	-95	-	-	21.5	-	0.61	8.5
	10	+6.0	-103	-	-	22.3	-	2.6	44.4
	11	+6.6	-91	-	-	24.6	-	0.30	6.6
	12	+6.0	-98	-	-	20.4	-	2.0	20.3
	13	+6.1	-93	-	-	25.1	$< 5 \times 10^{-3}$	-	-
	14	+6.8	-100	-	-	26.3	$< 5 \times 10^{-3}$	-	-
	15	+7.1	-89	-	-	26.3	$< 5 \times 10^{-3}$	-	-

表 2 (その2)

	伸びの 変化 %	降伏強度 の変化 N/mm ²	伸び %	降伏強度 N/mm ²	高温耐力 N/mm ²	酸化試験 重量減 g/cm ² ・12hr	5%HCl, 40°C 腐食度 g/m ² ・hr	40%H ₂ SO ₄ , 50°C腐食度 g/m ² ・hr	
発 明 合 金	16	+7.3	-109	-	-	30.5	$<5 \times 10^{-3}$	-	-
	17	+6.6	-102	-	-	20.3	$<5 \times 10^{-3}$	-	-
	18	+8.1	-110	-	-	20.3	$<5 \times 10^{-3}$	-	-
	19	+5.9	-96	-	-	22.0	$<5 \times 10^{-3}$	-	-
	20	+6.0	-100	-	-	30.0	$<5 \times 10^{-3}$	-	-
	21	+7.3	-105	-	-	26.8	$<5 \times 10^{-3}$	-	-
	22	+9.6	-126	-	-	24.3	9.0×10^{-5}	-	-
	23	+6.3	-100	-	-	22.3	7.3×10^{-5}	-	-
	24	+6.9	-106	-	-	25.6	4.9×10^{-5}	-	-
	25	+6.0	-96	-	-	24.0	5.6×10^{-5}	-	-
	26	+7.5	-108	-	-	27.5	6.0×10^{-5}	-	-
	27	+6.3	-110	-	-	25.0	4.1×10^{-5}	0.80	14.1
28	+5.9	-87	-	-	25.7	4.0×10^{-5}	0.65	9.0	
29	+6.6	-96	-	-	22.3	4.2×10^{-5}	0.85	15.0	

表 2 (その3)

	伸びの 変化 %	降伏強度 の変化 N/mm ²	伸び %	降伏強度 N/mm ²	高温耐力 N/mm ²	酸化試験 重量減 g/cm ² ・12hr	5%HCl, 40°C 腐食度 g/m ² ・hr	40%H ₂ SO ₄ , 50°C腐食度 g/m ² ・hr	
比 較 合 金	1	+3.2	-55	31.3	280	17.5	1.2×10^{-3}	-	-
	2	+1.6	-28	33.4	269	17.6	1.4×10^{-3}	-	-
	3	+1.4	-27	30.2	288	17.1	6.8×10^{-4}	-	-
	4	+1.8	-33	34.5	241	16.9	9.8×10^{-3}	-	-
	5	+2.1	-35	36.1	224	17.3	1.9×10^{-2}	-	-
	6	+2.1	-39	37.9	207	17.5	2.8×10^{-2}	-	-
	7	熱 間 圧 延 不 可							
	8	+2.9	-56	-	-	17.6	-	5.2	102
	9	+7.3	-103	-	-	17.0	-	8.8	160
	10	+1.6	-28	-	-	16.8	9.8×10^{-3}	-	-
	11	+1.5	-25	-	-	17.0	2.5×10^{-2}	-	-
	12	+1.8	-24	-	-	17.3	8.7×10^{-2}	-	-

産業上の利用可能性

本発明の合金は、加工性、高温における強度、あるいはこれらに加えて耐酸性および／または耐酸化性に優れるので自動車排ガス用パイプなどの用途に好適に用いられる。

〔C〕 Category Cの発明について

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

(実施例1) 発明合金1～10、比較合金1～7に対応…請求項1、2に対応
表1に示す化学組成を有する合金を10kg真空溶解炉で溶製、鑄造し、熱間
圧延により板厚4mmの熱延板とし、再結晶を目的とした熱延板焼鈍を施し、脱
スケール後冷間圧延により板厚0.7mmの冷延板として、最終的に再結晶焼鈍
し、冷延焼鈍板とした。

このようにして得られた合金板について以下の試験を行った。

(加工性)

発明合金1、6と比較合金1、6を用いてJIS Z-2241に準拠した引
張試験による伸びの値の測定と、50%冷間圧延後、C方向に180°C密着曲げ
試験を行った時の割れの状態観察を行った。評価は以下の如く行った。

- 全く割れなし
- △ 微小割れあり
- × 割れ大

その結果を表2に示す。

C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下では、50%冷間圧延後
のC方向密着曲げにより全く割れが生じていないのに対し、100ppmを超え
ると割れが生じ、加工性が低下することがわかる。また、伸びも同一Cr、同一
Mo量で比較するとC, N, O, PおよびSの合計量が100ppmを超えると
7～8%程度低下することもわかる。

(耐孔食性および耐酸性)

比較合金 2、発明合金 1、7 の試験片表面をエメリー # 5 0 0 で研磨し、耐孔食性を、3 0 °C、(2 % F e C l₃ + 1 / 2 0 H C l) 水溶液中で 4 時間浸漬した後の腐食減量より算出した腐食速度で評価し、耐酸性を 0 . 1 重量 % H C l 水溶液中で 4 時間浸漬した後の腐食減量より算出した腐食速度で評価した。表 2 に結果を示す。

比較合金 5、発明合金 1 0、発明合金 6 につき上記と同様にサンプルを作製し、耐孔食性を 3 0 °C、(5 % F e C l₃ + 1 / 2 0 N H C l) 水溶液中で 4 時間浸漬した後の腐食減量により算出した腐食速度で評価し、耐酸性を 0 . 3 重量 % H C l 水溶液中で 4 時間浸漬した後の腐食減量より算出した腐食速度で評価した。表 2 に結果を示す。

比較合金 4、発明合金 4、発明合金 5 につき上記と同様にサンプルを作製し、耐孔食性を 3 0 °C、(5 % F e C l₃ + 1 / 2 0 N H C l) 水溶液中で 4 時間浸漬した後の腐食減量により算出した腐食速度で評価し、耐酸性を、0 . 3 重量 % H C l 水溶液中で 4 時間浸漬した後の腐食減量より算出した腐食速度で評価した。表 2 に結果を示す。

比較合金 3、発明合金 2、発明合金 8 につき上記と同様にサンプルを作製し、耐孔食性を 8 0 °C、(5 % F e C l₃ + 1 / 2 0 N H C l) 水溶液中で 4 時間浸漬した後の腐食減量により算出した腐食速度で評価し、耐酸性は、5 重量 % H C l 水溶液中で 4 時間浸漬した後の腐食減量より算出した腐食速度で評価した。表 2 に結果を示す。

比較合金 7、発明合金 3、発明合金 9 につき上記と同様にサンプルを作製し、耐孔食性を 8 0 °C、(1 0 % F e C l₃ + 1 / 2 0 N H C l) 水溶液中で

4時間浸漬した後の腐食減量により算出した腐食速度で評価し、耐酸性を5重量%HC1水溶液中で4時間浸漬した後の腐食減量より算出した腐食速度で評価した。表2に結果を示す。

Moを本発明の範囲で含有することにより耐孔食性は著しく改善され、さらにNi, Co, Cuを本発明の範囲で含有することによりさらに耐酸性が改善されることがわかる。

(実施例2) 発明合金11~25、比較合金8~11に対応…請求項3に対応

表1に示す組成の合金を超高純度電解鉄と電解Crおよび高純度金属素材を用いて 10^{-7} Torr以上の超高真空中にて溶製した。

これを約1200℃に加熱後、熱間圧延にて約5mm厚に仕上げ、最終的に1.0~2.0mmに冷間圧延後、再結晶と結晶粒径の調整のための焼鈍を500~1100℃で施した。

これから、室温および高温での引張試験片を切り出し、JISに準拠してそれぞれの試験を行った(室温引張試験片はJIS 5号として、高温引張はJIS G0567に従った)。

また、酸化試験は1350Kで12hr大気雰囲気電気炉で加熱し、その後室温まで空冷し、試片表面のスケールを除去した際の重量減を測定し、耐酸化性の指標とした。

Al, Si, MnまたはCa, Mg, REMあるいはその両者を本発明範囲で含有することにより耐酸化性が著しく向上することが分かる。

(実施例3) 発明合金26、27…請求項4に対応

表1に示す組成の合金を超高純度電解鉄と電解Crおよび高純度金属素材を用

いて 10^{-7} Torr以上の超高真空中にて溶製した。

これを約 1200°C に加熱後、熱間圧延にて約5mm厚に仕上げ、最終的に1.0~2.0mmに冷間圧延後、再結晶と結晶粒径の調整のための焼鈍を $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$ で施した。

上記実施例と同様に、耐酸性、耐酸化性と評価した。本発明合金はすぐれた特性を示すことが明白である。

試験結果を表2に示す。

(伸びおよび耐力の変化)

上記全ての実施例で得られた供試材につき、伸びの変化(%)、耐力(降伏強度)の変化(N/mm^2)を、各合金成分について $\text{C}+\text{N}+\text{O}+\text{S}+\text{P}=500\text{ppm}$ のものとの引張特性の差を示すものである。

基本となる引張特性は、以下の通りである。

$\text{Fe}-18\text{Cr}$, $\text{C}+\text{N}+\text{O}+\text{S}+\text{P}=500\text{ppm}$ で伸び30%、耐力 $330\text{N}/\text{mm}^2$

$\text{Fe}-30\text{Cr}$, $\text{C}+\text{N}+\text{O}+\text{S}+\text{P}=500\text{ppm}$ で伸び25%、耐力 $450\text{N}/\text{mm}^2$

表 1 (その1)

	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn	その他	α^*	β	γ	δ
1	12	8	25	10	20	5.1	2.8	0.005	0.010	0.008		75	-	-	-
2	31	15	25	10	10	29.4	3.0	0.003	0.013	0.021		91	-	-	-
3	5	5	15	25	10	52.3	1.4	0.004	0.006	0.003		60	-	-	-
4	9	13	20	6	10	17.9	0.7	0.001	0.002	0.001	Co:0.01	58	0.01	-	-
5	5	6	5	5	5	18.5	0.6	0.007	0.007	0.004	Ni:0.13	26	0.13	-	-
6	10	10	45	10	15	15.6	1.5	0.002	0.021	0.010	Cu:0.55	90	1.1	-	-
7	11	10	15	12	8	5.1	2.8	0.005	0.011	0.017	Ni:0.01, Cu:0.06, Co:0.03	56	0.16	-	-
8	10	40	10	15	5	29.4	3.0	0.006	0.005	0.008	Co:0.31	80	0.31	-	-
9	6	5	25	8	12	52.3	1.4	0.004	0.006	0.027	Ni:0.47, Cu:0.81	56	2.09	-	-
10	18	10	13	9	15	16.0	1.7	0.003	0.002	0.009		65	0.03	-	-
11	13	10	7	11	15	16.4	1.1	0.021	0.011	0.019		56	-	0.104	-
12	21	18	19	15	9	15.6	1.4	0.020	0.030	0.060		82	-	0.180	-
発 明 合 金															

単位: 重量%、*印 ppm

$\alpha = C + N + O + S + P$, $\beta = Ni + Co + 2Cu$, $\gamma = 3Al + 2Si + Mn$, $\delta = 4Ca + 4Mg + REM$

表 1 (その2)

	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn	その他	α^*	β	γ	δ
13	7	30	18	10	9	15.4	1.0	3.850	1.030	1.600		74	-	15.210	-
14	13	10	16	15	19	30.4	2.5	0.013	0.036	0.003		73	-	0.114	-
15	9	15	16	18	15	29.6	2.5	0.030	0.020	0.050		73	-	0.200	-
16	15	9	21	10	15	30.1	2.3	3.510	0.960	1.580		70	-	14.030	-
17	11	19	33	11	8	16.0	1.1	0.003	0.002	0.010	REM:0.0015	82	-	0.025	0.0015
18	7	30	10	10	13	15.5	1.3	0.010	0.008	0.007	Ca:0.0004, Mg:0.0004	70	-	0.053	0.0064
19	9	16	23	15	9	16.3	0.9	0.006	0.015	0.005	Ca:0.011, Mg:0.009, REM:0.026	72	-	0.053	0.1060
20	9	13	16	21	15	30.3	1.9	0.003	0.006	0.010	Ca:0.0005	74	-	0.031	0.0020
21	13	9	31	11	10	28.6	1.9	0.002	0.013	0.006	Ca:0.0011, Mg:0.0006	74	-	0.038	0.0068
22	8	15	18	18	13	31.0	2.0	0.012	0.012	0.005	Ca:0.009, Mg:0.006, REM:0.036	72	-	0.065	0.0960
23	10	29	15	10	25	16.0	0.8	0.080	0.120	0.030	Ca:0.0013, Mg:0.0009, REM:0.004	89	-	0.510	0.0128
24	11	31	16	10	9	15.8	1.1	0.100	0.060	0.090	Ca:0.0026, REM:0.0010	77	-	0.510	0.0144

単位:重量%、*印 ppm
 $\alpha = C + N + O + S + P$, $\beta = Ni + Co + 2Cu$, $\gamma = 3Al + 2Si + Mn$, $\delta = 4Ca + 4Mg + REM$

表 1 (その3)

	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn	その他	α^*	β	γ	δ
25	15	9	23	10	15	29.6	2.3	0.090	0.080	0.150	Ca:0.0014, Mg:0.0013	72	-	0.670	0.0108
26	10	26	31	10	11	15.3	1.3	0.090	0.060	0.070	Ca:0.0016, Mg:0.0010, REM:0.005, Ni:0.13, Co:0.12, Cu:0.04	88	0.33	0.460	0.0154
27	9	30	26	15	9	31.2	1.8	0.110	0.090	0.130	Mg:0.0020, REM:0.011, Co:0.12, Cu:0.12	89	0.36	0.640	0.0190

単位:重量%、*印 ppm

$\alpha = C + N + O + S + P$, $\beta = Ni + Co + 2Cu$, $\gamma = 3Al + 2Si + Mn$, $\delta = 4Ca + 4Mg + REM$

表 1 (その4)

	C*	N*	O*	P*	S*	Cr	Mo	Al	Si	Mn	その他	α^*	β	γ	δ
1	32	40	35	10	15	5.1	2.70	0.006	0.010	0.008		132	-	-	-
2	10	10	20	12	15	5.1	0.09	0.005	0.009	0.009		67	-	-	-
3	30	10	30	12	5	29.4	0.35	0.005	0.012	0.023		87	-	-	-
4	5	3	7	5	8	18.5	0.02	0.008	0.006	0.005	Ni:0.006	26	0.006	-	-
5	25	10	22	15	10	15.6	0.08	0.010	0.007	0.008		88	-	-	-
6	46	30	25	185	15	15.5	1.60	0.005	0.017	0.022	Cu:0.54	301	1.08	-	-
7	13	36	25	33	10	42.6	0.02	0.002	0.010	0.009		117	-	-	-
8	36	39	31	20	25	15.9	1.10	0.010	0.010	0.006		151	-	0.056	-
9	38	29	45	20	15	30.2	2.30	0.012	0.005	0.013		147	-	0.059	-
10	9	23	31	15	9	16.3	0.28	0.013	0.008	0.006		87	-	0.061	-
11	13	9	26	11	18	31.0	0.30	0.005	0.012	0.008		77	-	0.047	-

単位：重量%、*印 ppm

$\alpha = C + N + O + S + P$, $\beta = Ni + Co + 2Cu$, $\gamma = 3Al + 2Si + Mn$, $\delta = 4Ca + 4Mg + REM$

表 2 (その1)

	伸びの 変化 %	耐力の 変化 N/mm ²	伸び %	密着 曲げ	耐孔食性・重量減(g/m ² ・hr)				耐酸性・重量減(g/m ² ・hr)			酸化試験 重量減 g/cm ² ・12hr
					2%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 80°C	10% FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 80°C	0.1wt% HCl	0.3wt% HCl	5wt% HCl	
1	+ 5.8	- 95	41	○	59	-	-	-	660	-	-	-
2	+ 6.2	- 90	-	-	-	-	0.01以下	-	-	-	3.1	-
3	+ 8.5	-111	-	-	-	-	-	0.01以下	-	-	1.0	-
4	+ 8.9	-130	-	-	-	5.0	-	-	-	59	-	-
5	+10.9	-148	-	-	-	5.2	-	-	-	40	-	-
6	+ 5.8	- 89	37	○	-	4.9	-	-	-	47	-	-
7	+ 9.1	-121	-	-	56	-	-	-	290	-	-	-
8	+ 6.5	-105	-	-	-	-	0.01以下	-	-	-	1.2	-
9	+ 9.3	-124	-	-	-	-	-	0.01以下	-	-	0.06	-
10	+ 7.3	-111	-	-	-	4.9	-	-	-	60	-	-

発 明 合 金

9

9

表 2 (その2)

	伸びの変換 %	耐力の変換 N/mm ²	伸び	密着 曲げ	耐孔食性・重量減(g/m ² ・hr)				耐酸性・重量減(g/m ² ・hr)			酸化試験 重量減 g/cm ² ・12hr
					2%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 80°C	10% FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 80°C	0.1wt% HCl	0.3wt% HCl	5wt% HCl	
11	+ 8.1	-119	-	-	-	4.9	-	-	-	-	-	1.3 × 10 ⁻⁴
12	+ 6.0	- 88	-	-	-	4.8	-	-	-	-	-	1.1 × 10 ⁻⁴
13	+ 7.0	-100	-	-	-	3.8	-	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
14	+ 7.2	-100	-	-	-	-	≤ 0.01	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
15	+ 8.0	- 89	-	-	-	-	≤ 0.01	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
16	+ 7.8	-103	-	-	-	-	≤ 0.01	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
17	+ 6.5	- 90	-	-	-	4.8	-	-	-	-	-	1.8 × 10 ⁻⁴
18	+ 8.0	-100	-	-	-	4.9	-	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
19	+ 6.9	- 95	-	-	-	5.2	-	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
20	+ 8.0	-100	-	-	-	-	≤ 0.01	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
発 明 合 金												

表 2 (その3)

	伸びの 変化 %	耐力の 変化 N/mm ²	伸び %	密着 曲げ	耐孔食性・重量減(g/m ² ・hr)				耐酸性・重量減(g/m ² ・hr)			酸化試験 重量減 g/cm ² ・12hr
					2%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 80°C	10%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 80°C	0.1wt% HCl	0.3wt% HCl	5wt% HCl	
21	+ 7.6	- 87	-	-	-	≤ 0.01	-	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
22	+ 7.5	- 90	-	-	-	≤ 0.01	-	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
23	+ 6.8	- 89	-	-	4.6	-	-	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
24	+ 6.1	- 88	-	-	4.9	-	-	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
25	+ 8.0	- 99	-	-	-	≤ 0.01	-	-	-	-	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
26	+ 5.9	- 90	-	-	5.0	-	-	-	-	4.0	-	<1.0 × 10 ⁻⁴
27	+ 7.5	- 88	-	-	-	≤ 0.01	-	-	-	-	1.1	<1.0 × 10 ⁻⁴

発 明 合 金

表 2 (その4)

	伸びの 変化 %	耐力の 変化 N/mm ²	伸び %	密着 曲げ	耐孔食性・重量減(g/m ² ・hr)				耐酸性・重量減(g/m ² ・hr)			酸化試験 重量減 g/cm ² ・12hr
					2%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 80°C	10% FeCl ₃ + 1/20 N・HCl 80°C	0.1wt% HCl	0.3wt% HCl	5wt% HCl	
1	+ 2.3	- 46	34	△	-	-	-	-	-	-	-	-
2	+ 7.5	- 89	-	-	126	-	-	-	680	-	-	-
3	+ 5.9	- 90	-	-	-	-	0.9	-	-	-	3.5	-
4	+ 11.0	- 128	-	-	-	8.0	-	-	-	70	-	-
5	+ 5.6	- 95	-	-	-	10.7	-	-	-	86	-	-
6	+ 1.3	- 26	29	×	-	-	-	-	-	-	-	-
7	+ 3.0	- 36	-	-	-	-	-	1.8	-	-	4.9	-
8	+ 2.8	- 46	-	-	-	8.3	-	-	-	-	-	1.3 × 10 ⁻³
9	+ 2.9	- 39	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	8.9 × 10 ⁻⁴
10	+ 5.8	- 83	-	-	-	9.8	-	-	-	-	-	1.6 × 10 ⁻³
11	+ 7.0	- 90	-	-	-	-	1.2	-	-	-	-	7.5 × 10 ⁻⁴

比較合金

産業上の利用可能性

本発明の合金は、加工性、耐孔食性に優れ、さらにこれらに加えて耐酸性および/または耐酸化性に優れるので自動車排ガス用パイプなどの用途に好適に用いられる。

〔D〕 Category Dの発明について

以下、実施例を以って本発明をより具体的に説明する。

(実施例1)

表1に示す化学組成を有する合金を10kg真空溶解炉で溶製、鑄造し、熱間圧延により板厚4mmの熱延板とし、再結晶を目的とした熱延板焼鈍を施し、脱スケール後冷間圧延により板厚0.7mmの冷延板として、最終的に再結晶焼鈍し、冷延焼鈍板とした。

このようにして得られた合金板について以下の試験を行った。

(加工性)

発明合金1、2と比較合金1、2を用いてJIS Z-2241に準拠した引張試験による伸びの値の測定と、50%冷間圧延後、C方向に180°C密着曲げ試験を行った時の割れの状態観察を行った。評価は以下の如く行った。

- 全く割れなし
- △ 微小割れあり
- × 割れ大

その結果を表2に示す。

C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下では、50%冷間圧延後のC方向密着曲げにより全く割れが生じていないのに対し、100ppmを超えると割れが生じ、加工性が低下することがわかる。また、伸びも同一Cr、同一Mo量で比較するとC, N, O, PおよびSの合計量が100ppmを超えると5~6%程度低下することもわかる。

(耐孔食性および耐粒界腐食性)

試験片表面をエメリー#500研磨した試料を用い、耐孔食性は表2に示すFeCl₃+HCl水溶液中で4時間浸漬した後の腐食減量より算出した腐食速度で評価し、耐粒界腐食性は、上記試料にTIG溶接(ビードオン)を施し、JIS G-0572に準拠した硫酸-硫酸銅試験後の溶接部曲げ試験(r=2t、180°曲げ)による割れの有無により評価した。

- 割れ全くなし
- △ 微小割れあり
- × 大きな割れ

結果を表2に示す。

(耐粒界腐食性、耐酸性)

上記と同様にサンプルを作製し、耐粒界腐食性は、上述と同様な評価で行った。また、耐酸性は、表2に示すHCl水溶液中で24時間浸漬した後の腐食減量により算出した腐食速度で評価した。結果を表2に示す。

(酸化試験)

酸化試験は、大気中で1350kで12時間熱処理し、スケール除去後の重量減により評価した。

結果を表2に示す。

(伸びおよび耐力の変化)

得られた供試材につき、伸びの変化および耐力(降伏強度)の変化を調べた。伸びの変化(%)、耐力(降伏強度)の変化(N/mm²)とは、各合金成分について、C+N+O+S+P=500ppmのものとの引張特性の差を示す。

基本となる引張特性は、以下の通りである。

Fe-18Cr、C+N+O+S+P = 500 ppm で伸び30%、耐力330N/mm²

Fe-30Cr、C+N+O+S+P = 500 ppm で伸び25%、耐力450N/mm²

Moを本発明の範囲添加することにより耐孔食性が著しく改善され、Ti、Nb、V、Ta、W、Zr、Bを適量添加すると溶接部での耐粒界腐食性が改善されることがわかる。さらにNi、Co、Cuの適量添加により耐酸性も著しく改善されることは明らかである。さらに、Si、Mn、Alの一種以上および/またはCa、Mg、REMの一種以上を添加すると耐酸化性が向上することも明らかである。

表 1 (その1)

	*C	*N	*O	*P	*S	Cr	Mo	Al	Si	Mn	Ti, Nb, Zr, V, Ta, W, B
1	15	10	20	15	12	5.4	0.8	0.007	0.015	0.016	Ti 0.02, Nb 0.06 V 0.005
2	5	12	30	8	25	11.4	1.7	0.010	0.007	0.006	Ti 0.015, Ta 0.006 W 0.003
3	20	5	5	4	5	17.9	0.6	0.006	0.008	0.007	Zr 0.01, Nb 0.04
4	35	15	18	10	15	26.5	3.2	0.004	0.008	0.015	Nb 0.26, B 0.0005
5	8	7	15	15	25	26.5	3.2	0.012	0.004	0.003	B 0.0018, V 0.13
6	25	10	10	5	5	45.3	0.8	0.005	0.009	0.006	Nb 0.04, Zr 0.01
7	25	15	30	18	5	45.3	0.7	0.006	0.010	0.007	Ti 0.80
8	9	10	21	10	9	17.8	0.8	0.07	0.03	0.05	Nb 0.09
9	16	16	9	15	11	17.6	0.7	3.25	1.00	0.96	Ti 0.08, B 0.0008

発 明 合 金

単位 重量%, *印 P P m
 $\alpha = C + N + O + P + S$, $\beta = Ti + Nb + Zr + V + Ta + W + 50B$,
 $\gamma = Ni + Co + 2Cu$, $\delta = 3Al + 2Si + Mn$, $\epsilon = 4Ca + 4Mg + REM$

表 1 (その2)

	その他	α^*	β	γ	δ	ε
1	-	72	0.085	-	-	-
2	-	80	0.024	-	-	-
3	-	39	0.05	-	-	-
4	-	93	0.285	-	-	-
5	Ni 0.06, Co 0.10	70	0.38	0.16	-	-
6	Cu 0.005	55	0.05	0.01	-	-
7	Ni 0.21	93	0.80	0.21	-	-
8	-	59	0.09	-	0.32	-
9	-	67	0.12	-	12.71	-

単位 重量%, *印 P, P, m
 $\alpha = C + N + O + P + S$, $\beta = Ti + Nb + Zr + V + Ta + W + 50B$,
 $\gamma = Ni + Co + 2Cu$, $\delta = 3Al + 2Si + Mn$, $\varepsilon = 4Ca + 4Mg + REM$

表 1 (その3)

	*C	*N	*O	*P	*S	Cr	Mo	Al	Si	Mn	Ti, Nb, Zr, V, Ta, W, B
10	8	30	18	13	15	26.8	3.3	0.04	0.08	0.04	Nb 0.05, Ti 0.02 Zr 0.03
11	22	15	6	10	13	26.5	3.4	2.80	1.30	1.21	Ti 0.03, Nb 0.06
12	10	18	18	9	12	17.8	0.7	0.006	0.003	0.005	Zr 0.02, Ta 0.02 V 0.02
13	8	18	20	18	10	17.8	0.8	0.010	0.011	0.005	Nb 0.01, W 0.03
14	10	13	25	10	10	27.0	2.9	0.005	0.002	0.003	Ta 0.061
15	9	9	30	15	10	27.1	3.3	0.008	0.006	0.009	V 0.028
16	11	21	26	20	11	17.6	0.8	0.03	0.02	0.05	W 0.039
17	9	18	29	10	10	17.8	0.8	0.09	0.06	0.11	Ti 0.110
18	7	10	11	10	10	29.3	0.7	0.06	0.05	0.13	Nb 0.003, Ti 0.002 V 0.011, B 0.0008

発 明 合 金

単位 重量%, *印 ppm
 $\alpha = C+N+O+P+S$, $\beta = Ti+Nb+Zr+V+Ta+W+50B$,
 $\gamma = Ni+Co+2Cu$, $\delta = 3Al+2Si+Mn$, $\epsilon = 4Ca+4Mg+REM$

表 1 (その4)

	その他	α *	β	γ	δ	ϵ
10	-	84	0.10	-	0.32	-
11	-	66	0.09	-	12.21	-
12	REM 0.002	67	0.06	-	0.029	0.002
13	Ca 0.009 REM 0.011	74	0.04	-	0.057	0.047
14	Mg 0.0009	68	0.061	-	0.024	0.0036
15	Mg 0.010 REM 0.023	73	0.028	-	0.045	0.063
16	Ca 0.0011	89	0.039	-	0.20	0.0044
17	Mg 0.0010 Ni 0.10, Cu 0.03	76	0.110	0.16	0.50	0.0040
18	Ca 0.0008 Mg 0.0006 REM 0.002, Ni 0.05 Co 0.05, Cu 0.03	48	0.056	0.16	0.41	0.0076
発 明 合 金						

単位 重量%, *印 p p m
 $\alpha = C + N + O + P + S$, $\beta = Ti + Nb + Zr + V + Ta + W + 50B$,
 $\gamma = Ni + Co + 2Cu$, $\delta = 3Al + 2Si + Mn$, $\epsilon = 4Ca + 4Mg + REM$

表 1 (その5)

	* C	* N	* O	* P	* S	Cr	Mo	Al	Si	Mn	Ti, Nb, Zr, V, Ta, W, B
1	16	25	35	20	38	5.5	0.7	0.008	0.015	0.014	Ti 0.04, Nb 0.06 V 0.03
2	51	40	25	14	15	11.5	1.6	0.008	0.016	0.017	Ti 0.018, Ta 0.007 W 0.004
3	25	15	10	10	5	18.0	0.03	0.005	0.007	0.006	Zr 0.03, Nb 0.10
4	15	10	12	8	15	17.8	0.7	0.010	0.007	0.005	V 0.003, Ti 0.005
5	13	9	21	10	13	27.7	0.08	0.009	0.013	0.009	Nb 0.05
6	11	19	10	11	12	46.3	0.05	0.012	0.010	0.011	Nb 0.02, Zr 0.03
比較合金											

単位 重量%, *印 P P m
 $\alpha = C + N + O + P + S$, $\beta = Ti + Nb + Zr + V + Ta + W + 50B$,
 $\gamma = Ni + Co + 2Cu$, $\delta = 3Al + 2Si + Mn$, $\epsilon = 4Ca + 4Mg + REM$

表 1 (その6)

	その他	α *	β	γ	δ	ϵ
1	—	134	0.13	—	0.068	—
2	Ni 0.03, Co 0.05	271	0.029	0.08	0.073	—
3	—	65	0.13	—	0.035	—
4	—	60	0.008	—	0.049	—
5	—	66	0.05	—	0.062	—
6	—	63	0.05	—	0.067	—
比較						
合金						

単位 重量%, *印 ppm
 $\alpha = C+N+O+P+S$, $\beta = Ti+Nb+Zr+V+Ta+W+50B$,
 $\gamma = Ni+Co+2Cu$, $\delta = 3Al+2Si+Mn$, $\epsilon = 4Ca+4Mg+REM$

表 2 (その1)

	伸びの 変化 %	耐力の 変化 N/mm ²	伸び %	密着 曲げ	耐孔食性・重量減(g/m ² ・hr)			
					2%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 80°C	10%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 80°C
1	+ 8.0	- 103	41	○	60	-	-	-
2	+ 6.5	- 90	37	○	11	-	-	-
3	+10.0	- 121	-	-	-	4.0	-	-
4	+ 5.9	- 90	-	-	-	-	≤ 0.01	-
5	+ 7.0	- 100	-	-	-	-	≤ 0.01	-
6	+10.3	- 111	-	-	-	-	-	≤ 0.01
7	+ 6.5	- 90	-	-	-	-	-	≤ 0.01
8	+ 8.1	- 119	-	-	-	3.9	-	-
9	+ 7.0	- 108	-	-	-	3.7	-	-
発 明 合 金								

表 2 (その2)

	耐酸性・重量減 (g/m ² ・hr)			酸化試験 重量減 g/m ² ・12hr	硫酸-硫酸 銅試験後の 曲げテスト
	0.1wt% HCl	0.3wt% HCl	5wt% HCl		
1	-	-	-	-	○
2	-	-	-	-	○
3	-	-	-	8.0 × 10 ⁻⁴	○
4	-	-	3.1	2.6 × 10 ⁻⁴	○
5	-	-	1.0	-	○
6	-	-	1.2	-	○
7	-	-	<0.1	-	○
8	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○
9	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○

発 明 合 金

表 2 (その3)

	伸びの 変化 %	耐力の 変化 N/mm ²	伸び %	密着 曲げ	耐孔食性・重量減(g/m ² ・hr)			
					2%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 80°C	10%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 80°C
10	+ 6.3	- 100	-	-	-	-	≦ 0.01	-
11	+ 8.0	- 113	-	-	-	-	≦ 0.01	-
12	+ 7.9	- 108	-	-	4.0	-	-	-
13	+ 6.9	- 100	-	-	4.0	-	-	-
14	+ 8.9	- 110	-	-	-	-	≦ 0.01	-
15	+ 8.0	- 96	-	-	-	-	≦ 0.01	-
16	+ 6.0	- 91	-	-	4.0	-	-	-
17	+ 7.1	- 100	-	-	3.9	-	-	-
18	+10.5	- 123	-	-	-	-	≦ 0.01	-
発 明 合 金								

表 2 (その4)

	耐酸性・重量減 (g/m ² ・hr)			酸化試験 重量減 g/m ² ・12hr	硫酸-硫酸 銅試験後の 曲げテスト
	0.1wt% HCl	0.3wt% HCl	5wt% HCl		
10	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○
11	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○
12	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○
13	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○
14	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○
15	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○
16	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○
17	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○
18	-	-	-	≤1.0 × 10 ⁻⁴	○

発 明 合 金

表 2 (その5)

	伸びの 変化 %	耐力の 変化 N/mm ²	伸び %	密着 曲げ	耐孔食性・重 量減(g/m ² ・hr)				
					2%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 30°C	5%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 80°C	10%FeCl ₃ + 1/20N・HCl 80°C	
1	+ 3.0	- 49	36	△	101	-	-	-	
2	+ 1.6	- 28	31	×	63	-	-	-	
3	+ 7.1	- 96	-	-	-	10.2	-	-	
4	+ 8.3	- 110	-	-	-	4.3	-	-	
5	+ 7.9	- 105	-	-	-	-	0.8	-	
6	+ 9.3	- 110	-	-	-	-	-	1.3	
比較合金									

表 2 (その6)

	耐酸性・重量減 (g/m ² ・hr)			酸化試験 重量減 g/m ² ・12hr	硫酸一硫酸 銅試験後の 曲げテスト
	0.1wt% HCl	0.3wt% HCl	5wt% HCl		
1	-	-	-	-	○
2	-	-	-	-	×
3	-	-	-	-	○
4	-	-	-	-	△
5	-	-	-	-	○
6	-	-	-	-	○

比較合金

産業上の利用可能性

本発明のC, N, O, P, Sの合計量を100ppm以下としてMoおよびTi, Nb, Zr, V, Ta, W, Bの1種以上をを特定量含有するFe-Cr合金は加工性に於いて優れると共に、耐孔食性および溶接部耐食性（耐粒界腐食性）に於いて著しく優れる。

さらにNi, Cu, Coの一種以上を特定量含有するFe-Cr合金は耐酸性に於いても著しく優れる。

さらに、Si, Mn, Alの一種以上および/またはCa, Mg, REMの一種以上を添加することにより耐酸化性が一層向上する。これらの鋼板は様々な用途に有用である。

請求の範囲

1. Cr 含量 3～60 重量%、C、N、O、P および S の合計量が 100 ppm 以下であり、残部 Fe および不可避的不純物からなることを特徴とする加工性に優れた Fe-Cr 合金。

2. Cr 含量が 5～60 重量%、C、N、O、P および S の合計量が 100 ppm 以下であり、Ni、Co および Cu から選択される 1 種以上を下記式 (1) を満たす量含有し、残部 Fe および不可避的不純物からなることを特徴とする加工性および耐酸性に優れた Fe-Cr 合金。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

3. Cr 含量が 3～60 重量%、C、N、O、P および S の合計量が 100 ppm 以下であり、Si、Mn および Al から選択される 1 種以上を下記式 (2) を満たす量および/または Ca、Mg および希土類元素 (REM) から選択される 1 種以上を下記式 (3) を満たす量含有し、残部 Fe および不可避的不純物からなることを特徴とする加工性および耐酸化性に優れた Fe-Cr 合金。

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{Al} + 2 \text{Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{Ca} + 4 \text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots (3)$$

4. Cr 含量が 5～60 重量%、C、N、O、P および S の合計量が 100 ppm 以下であり、Ni、Co および Cu から選択される 1 種以上を下記式 (1) を満たす量含有し、かつ Si、Mn および Al から選択される 1 種以上を下記式 (2) を満たす量および/または Ca、Mg および希土類元素 (REM)

から選択される1種以上を下記式(3)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、耐酸性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots\dots (1)$$

$$0.1 \text{重量}\% \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

$$0.001 \text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{重量}\% \quad \dots\dots (3)$$

5. Cr含量が3~60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100 ppm以下、かつTi、Nb、Zr、V、Ta、WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性および高温強度に優れたFe-Cr合金。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50\text{B} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots\dots (1)$$

6. Cr含量が5~60重量%、C、N、O、P及びSの合計量が100 ppm以下、Ti、Nb、Zr、V、Ta、W及びBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、さらにNi、CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、高温強度および耐酸性に優れたFe-Cr合金。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50\text{B} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots\dots (1)$$

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

7. Cr含量が3~60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100 ppm以下、Ti、Nb、Zr、V、Ta、WおよびBから選択される1種以上

を下記式(1)を満たす量含有し、さらにAl, SiおよびMnから選択される1種以上を下記式(3)を満たす量および/またはCa, Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(4)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする加工性、高温強度および耐酸化性に優れたFe-Cr合金。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots (3)$$

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{ Ca} + 4 \text{ Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots (4)$$

8. Cr含量が5~60重量%、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下、Ti, Nb, Zr, V, Ta, WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、さらにNi, CoおよびCuから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有し、さらにAl, SiおよびMnから選択される1種以上を下記式(3)を満たす量および/またはCa, Mgおよび希土類元素(REM)から選択される1種以上を下記式(4)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする加工性、高温強度、耐酸性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (1)$$

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{ Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots (2)$$

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots (3)$$

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{ Ca} + 4 \text{ Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots (4)$$

9. Cr 含量が5～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100 ppm以下、Mo含量が0.5～20重量%であり、残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする加工性および耐孔食性に優れたFe-Cr合金。

10. Cr 含量が5～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100 ppm以下、Mo含量が0.5～20重量%、さらにNi、Cu、Coから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性および耐酸性に優れたFe-Cr合金。

$$0.01\text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} \leq 6\text{重量}\% \quad \dots\dots (1)$$

11. Cr 含量が5～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100 ppm以下、Mo含量が0.5～20重量%であり、かつAl、SiおよびMnから選択される一種以上を下記式(2)を満たす量および/またはCa、Mgおよび希土類元素(REM)から選択される一種以上を下記式(3)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金。

$$0.1\text{重量}\% \leq 3\text{Al} + 2\text{Si} + \text{Mn} \leq 50\text{重量}\% \quad \dots\dots (2)$$

$$0.001\text{重量}\% \leq 4\text{Ca} + 4\text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2\text{重量}\% \quad \dots\dots (3)$$

12. Cr 含量が5～60重量%、C、N、O、PおよびSの合計量が100 ppm以下、Mo含量が0.5～20重量%、さらにNi、Cu、Coから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、かつAl、SiおよびMnから選択される一種以上を下記式(2)を満たす量および/または

Ca, Mgおよび希土類元素 (REM) から選択される一種以上を下記式 (3) を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性、耐酸性および耐酸化性に優れたFe-Cr合金。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (1)$$

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{Al} + 2 \text{Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (2)$$

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{Ca} + 4 \text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (3)$$

13. Cr含量が5~60重量%、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下であり、Mo含量が0.5~20重量%であり、かつTi, Nb, Zr, V, Ta, WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性および溶接部耐食性に優れるFe-Cr合金。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{B} \leq 1.0 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (1)$$

14. Cr含量が5~60重量%、C, N, O, PおよびSの合計量が100ppm以下であり、Mo含量が0.5~20重量%であり、かつTi, Nb, Zr, V, Ta, WおよびBから選択される1種以上を下記式(1)を満たし、さらにNi, CuおよびCoから選択される1種以上を下記式(2)を満たす量含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性、溶接部耐食性および耐酸性に優れるFe-Cr合金。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{B} \leq 1.0 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (1)$$

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{Cu} \leq 6 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (2)$$

15. Cr 含量が 5 ~ 60 重量%、C, N, O, P および S の合計量が 100 ppm 以下であり、Mo 含量が 0.5 ~ 20 重量%であり、かつ Ti, Nb, Zr, V, Ta, W および B から選択される 1 種以上を下記式 (1) を満たす量含有し、かつ Si, Mn および Al から選択される 1 種以上を下記式 (3) を満たす量および/または Ca, Mg および希土類元素 (REM) から選択される 1 種以上を下記式 (4) を満たす量含有し、残部 Fe および不可避的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性、溶接部耐食性および耐酸化性に優れる Fe-Cr 合金。

$$0.01 \text{ 重量} \% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{ B} \leq 1.0 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (1)$$

$$0.1 \text{ 重量} \% \leq 3 \text{ Al} + 2 \text{ Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (3)$$

$$0.001 \text{ 重量} \% \leq 4 \text{ Ca} + 4 \text{ Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{ 重量} \% \quad \dots\dots (4)$$

16. Cr 含量が 5 ~ 60 重量%、C, N, O, P および S の合計量が 100 ppm 以下であり、Mo 含量が 0.5 ~ 20 重量%であり、かつ Ti, Nb, Zr, V, Ta, W および B から選択される 1 種以上を下記式 (1) を満たす量含有し、さらに Ni, Cu および Co から選択される 1 種以上を下記式 (2) を満たす量含有し、かつ Si, Mn および Al から選択される 1 種以上を下記式 (3) を満たす量および/または Ca, Mg および希土類元素 (REM) から選択される 1 種以上を下記式 (4) を満たす量含有し、残部 Fe および不可避的不純物からなることを特徴とする加工性、耐孔食性、溶接部耐食性、耐酸性および耐酸化性に優れる Fe-Cr 合金。

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{V} + \text{Ta} + \text{W} + 50 \text{B} \leq 1.0 \text{重量}\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$0.01 \text{重量}\% \leq \text{Ni} + \text{Co} + 2 \text{Cu} \leq 6 \text{重量}\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$0.1 \text{重量}\% \leq 3 \text{Al} + 2 \text{Si} + \text{Mn} \leq 50 \text{重量}\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$0.001 \text{重量}\% \leq 4 \text{Ca} + 4 \text{Mg} + \text{REM} \leq 0.2 \text{重量}\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

FIG. 1

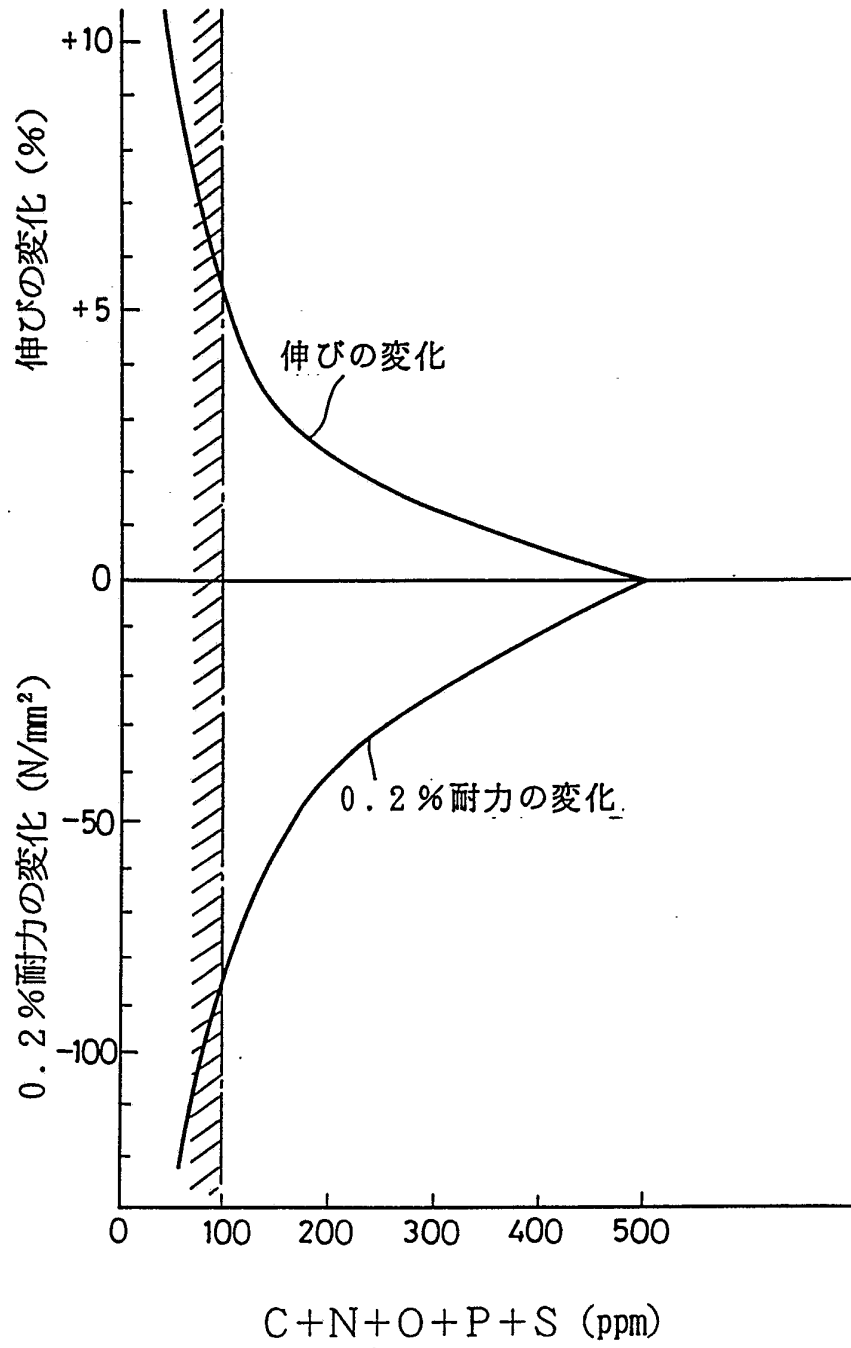


FIG. 2

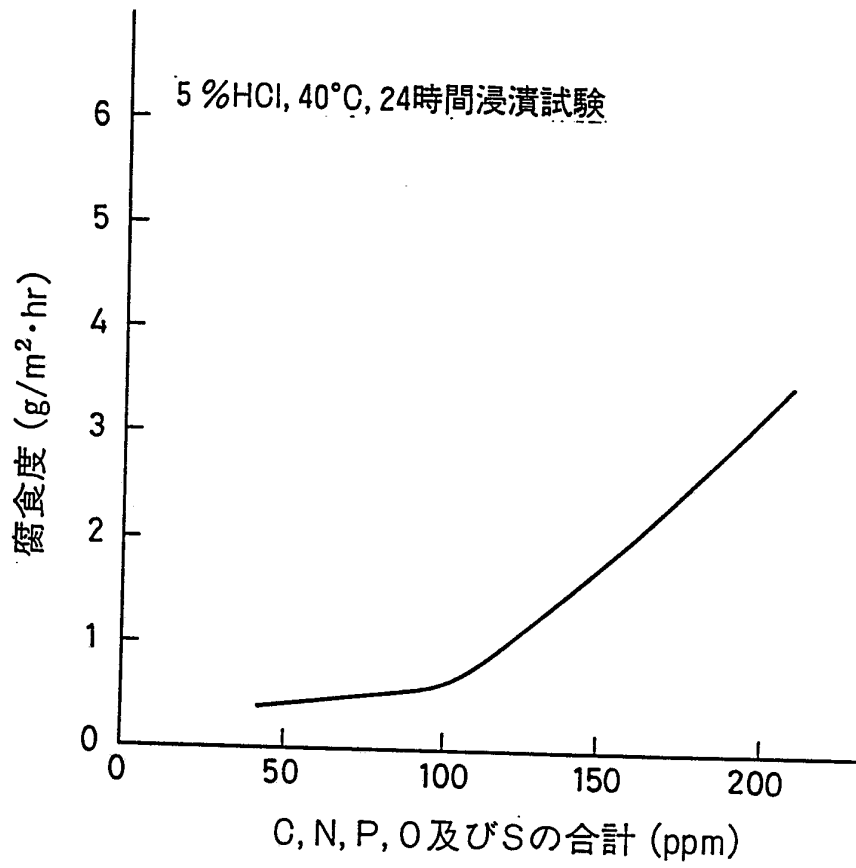


FIG. 3

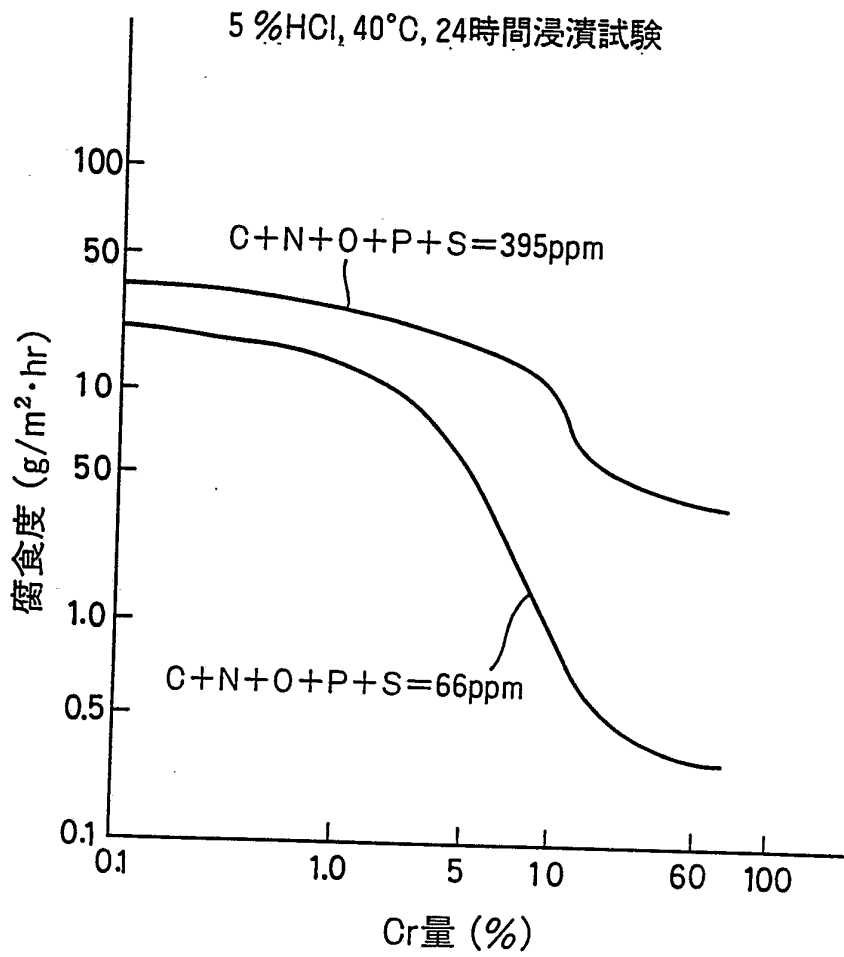


FIG. 4

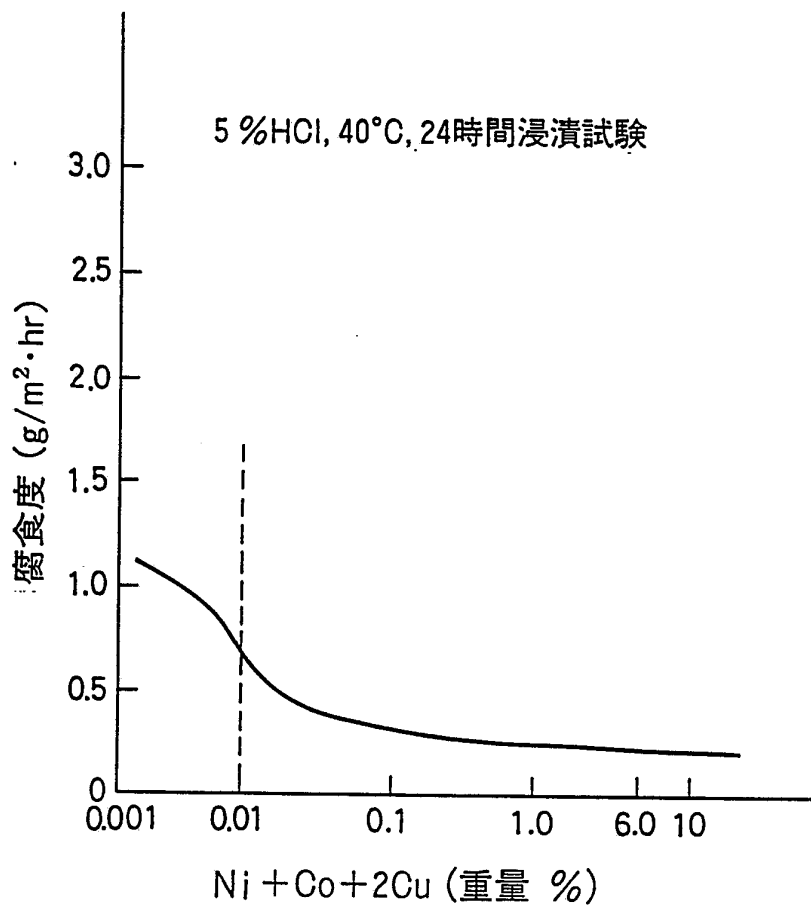


FIG. 5

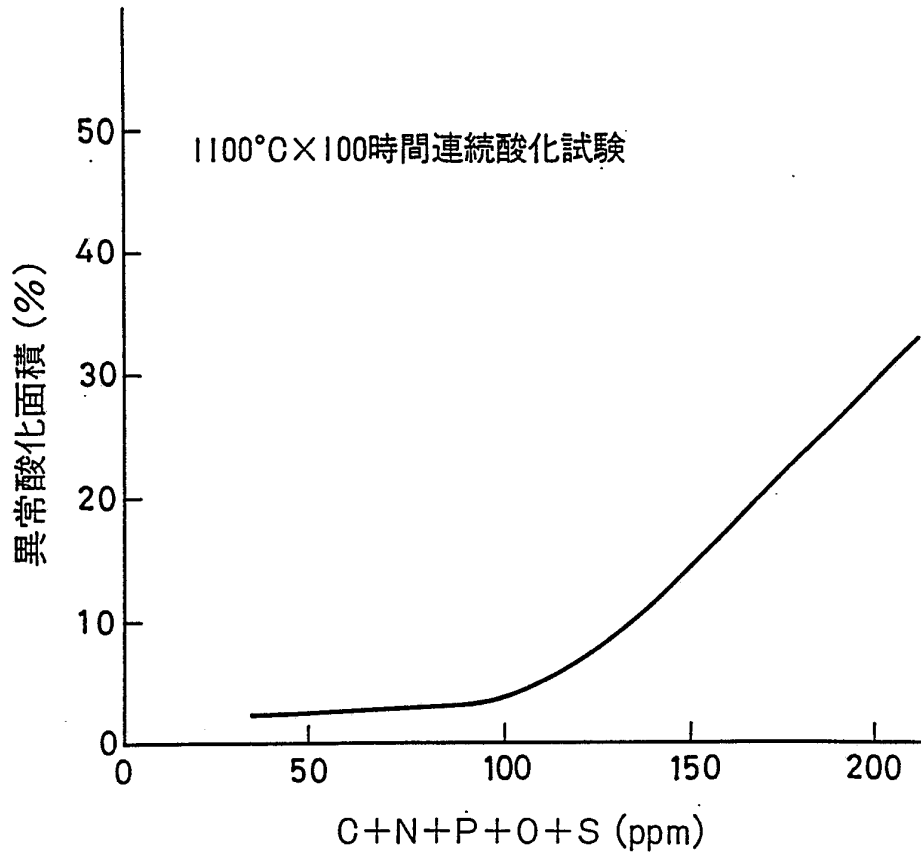


FIG. 6

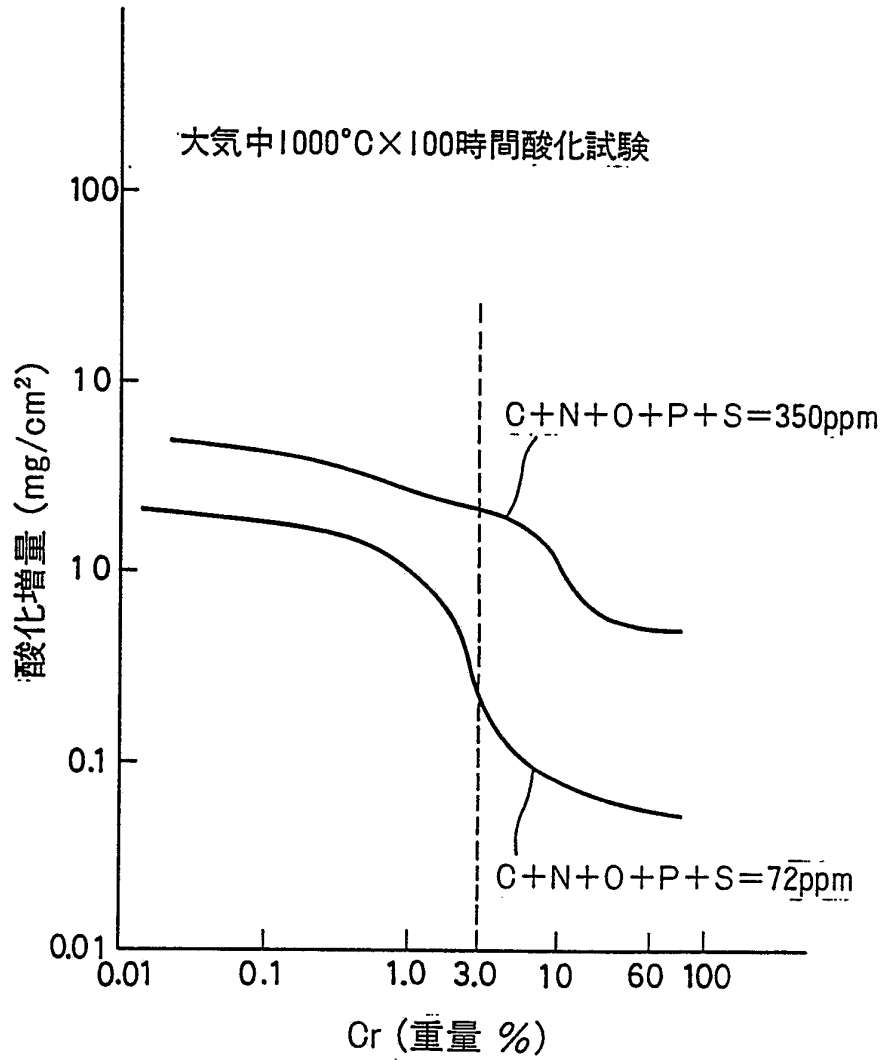


FIG. 7

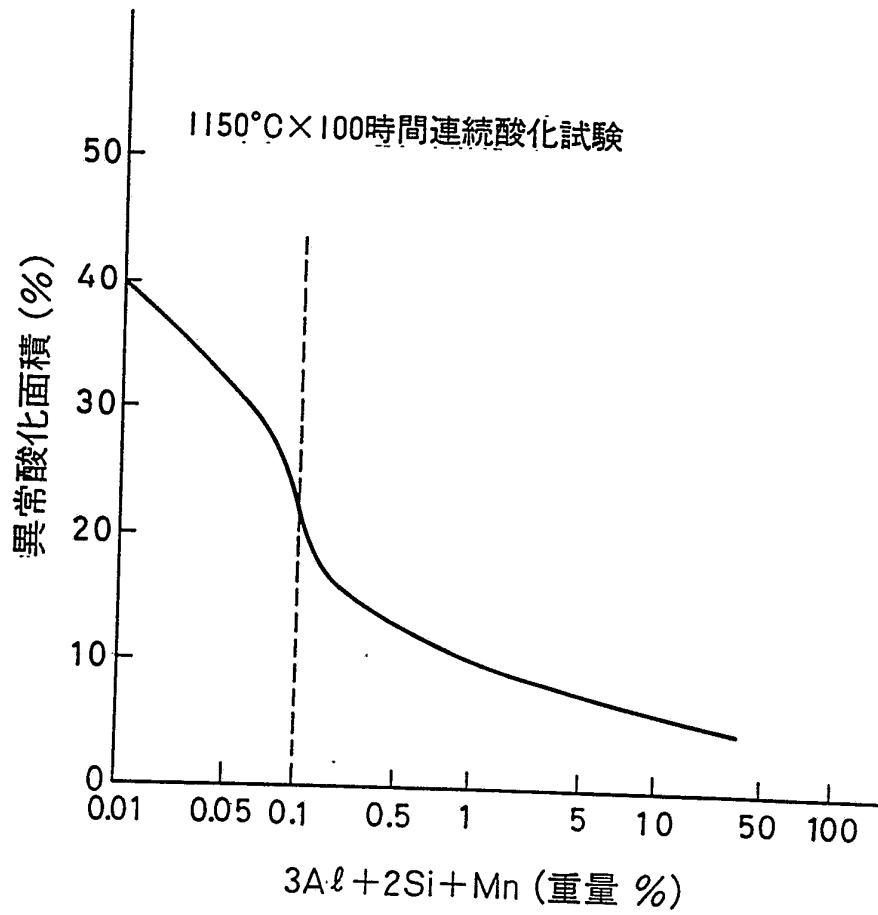


FIG. 8

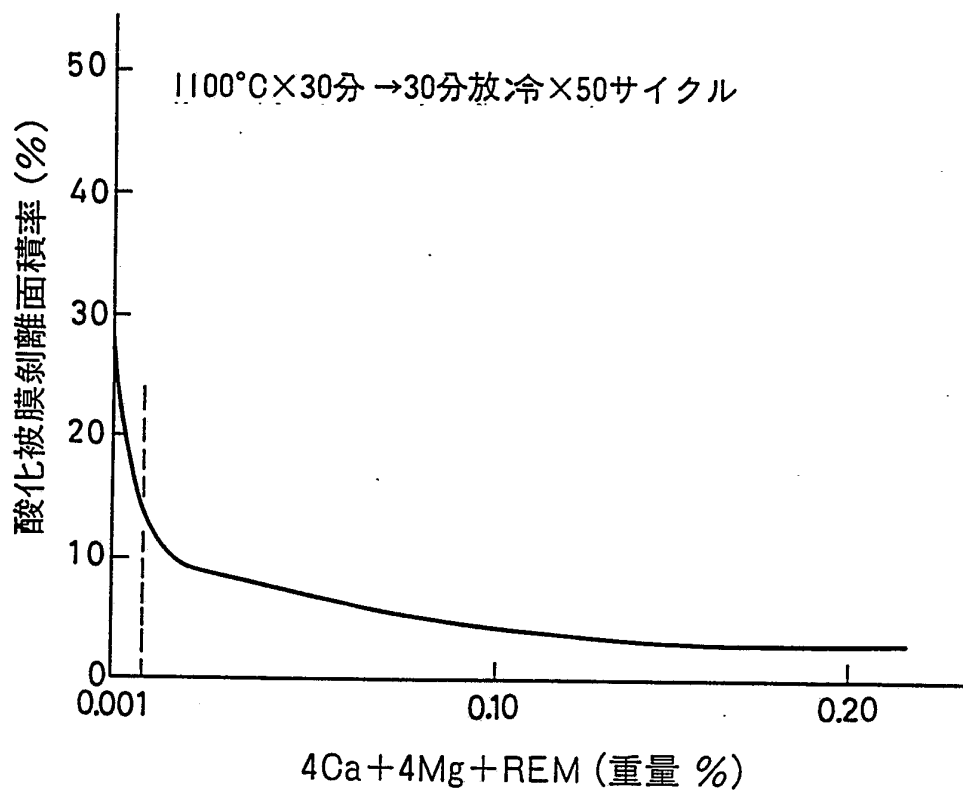


FIG. 9

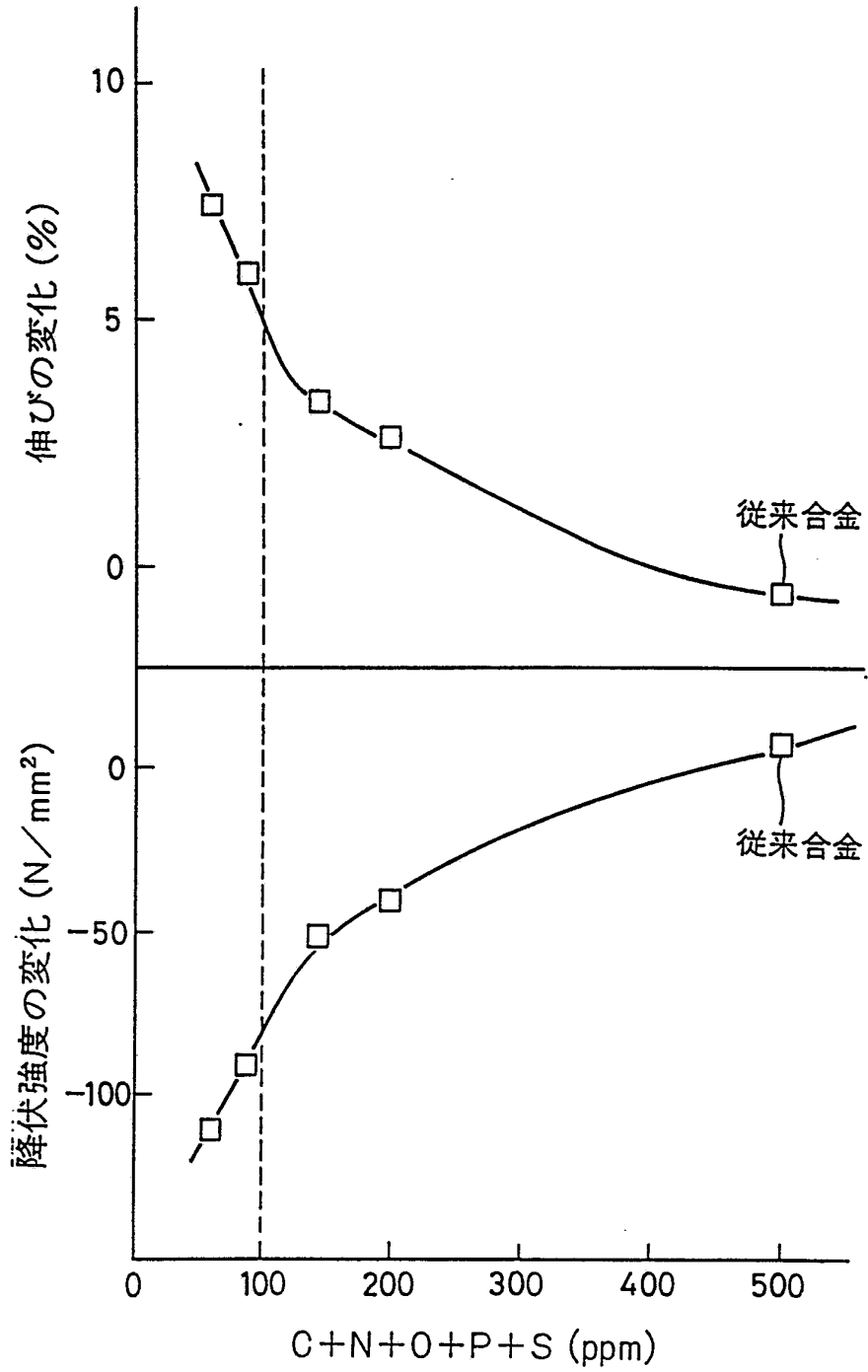


FIG. 10

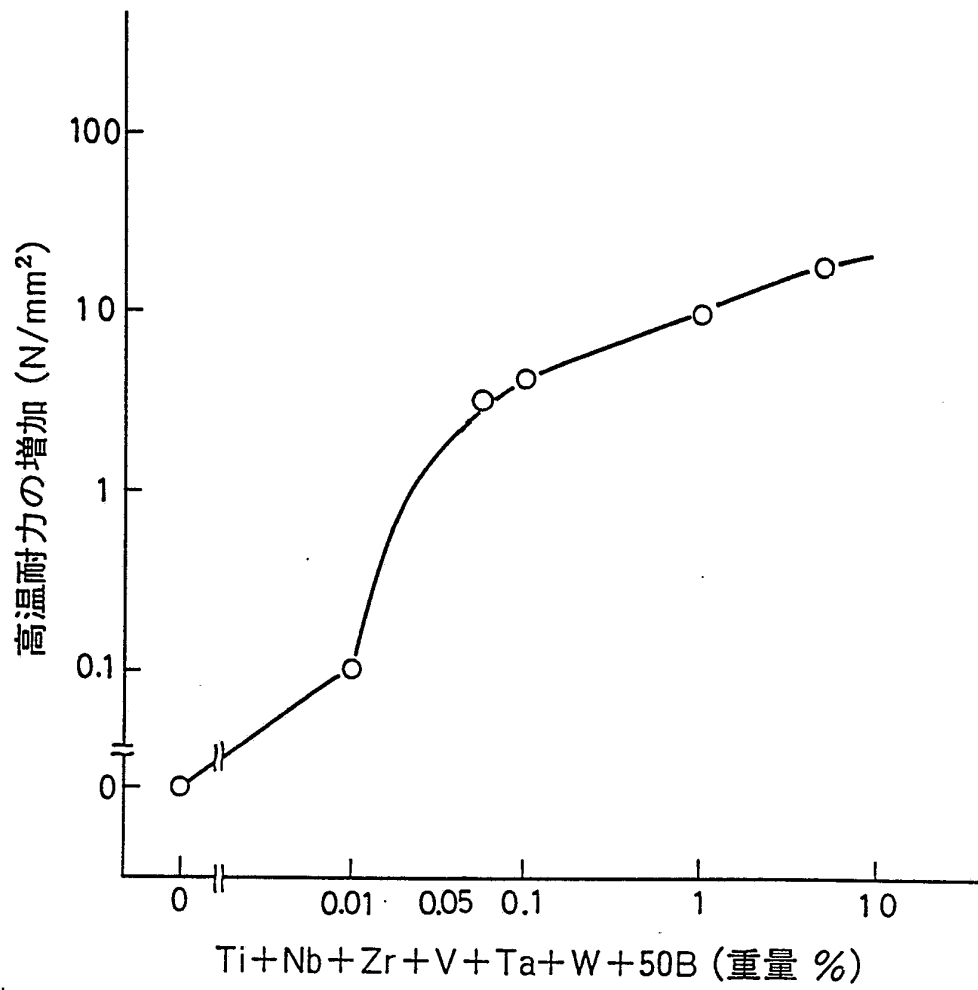


FIG. 11

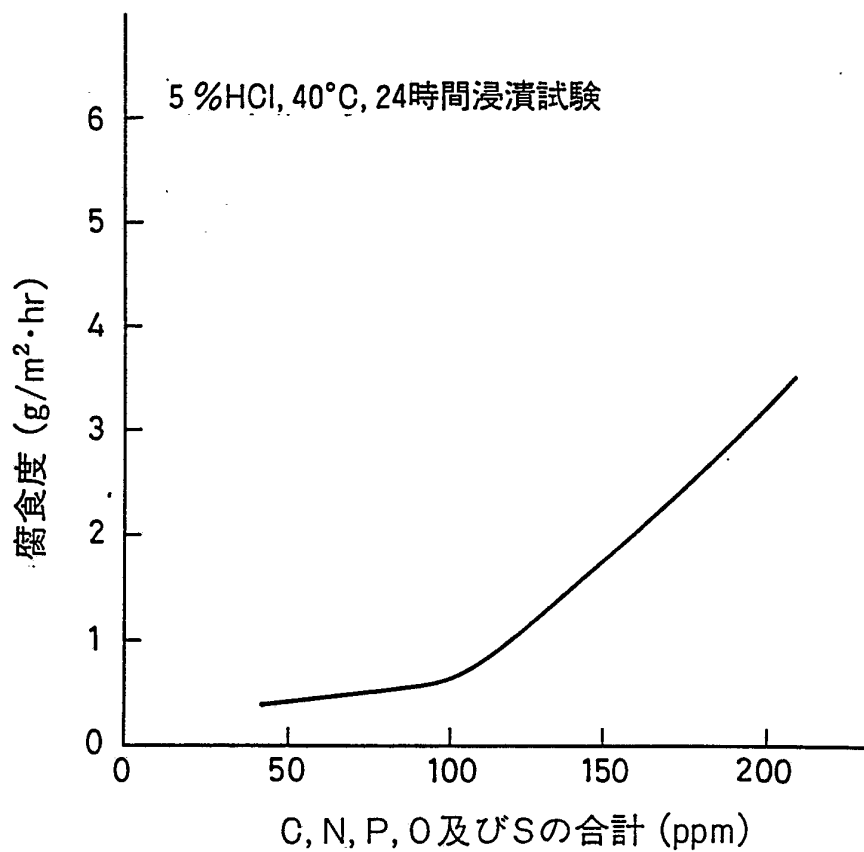


FIG. 12

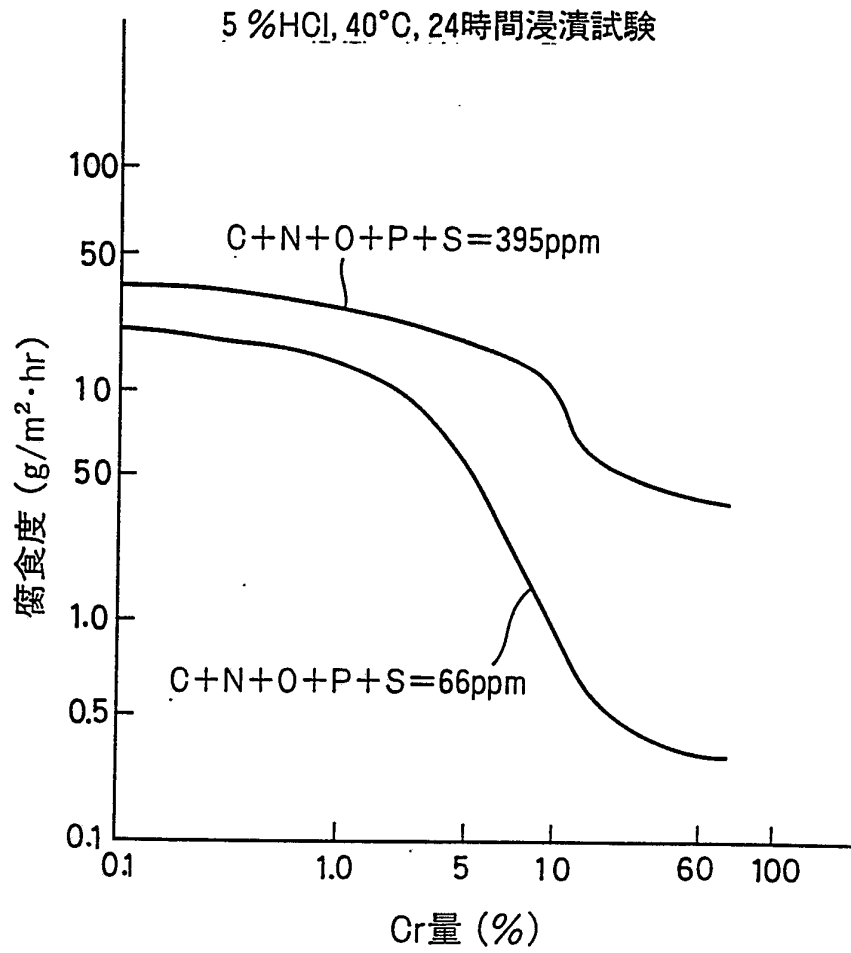


FIG. 13

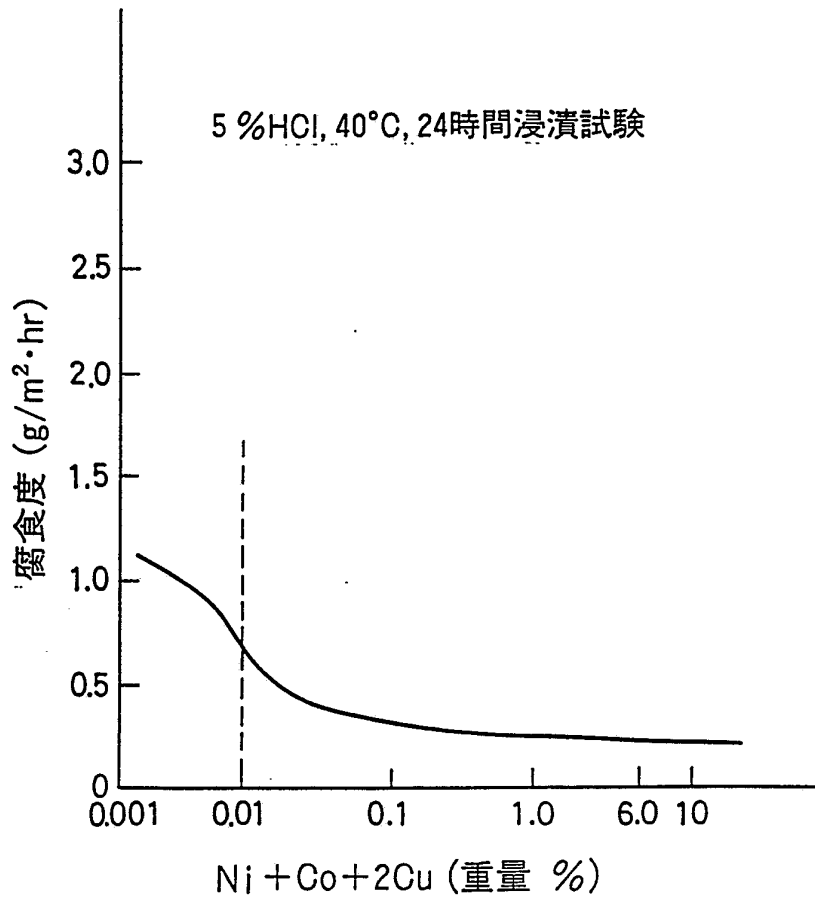


FIG. 14

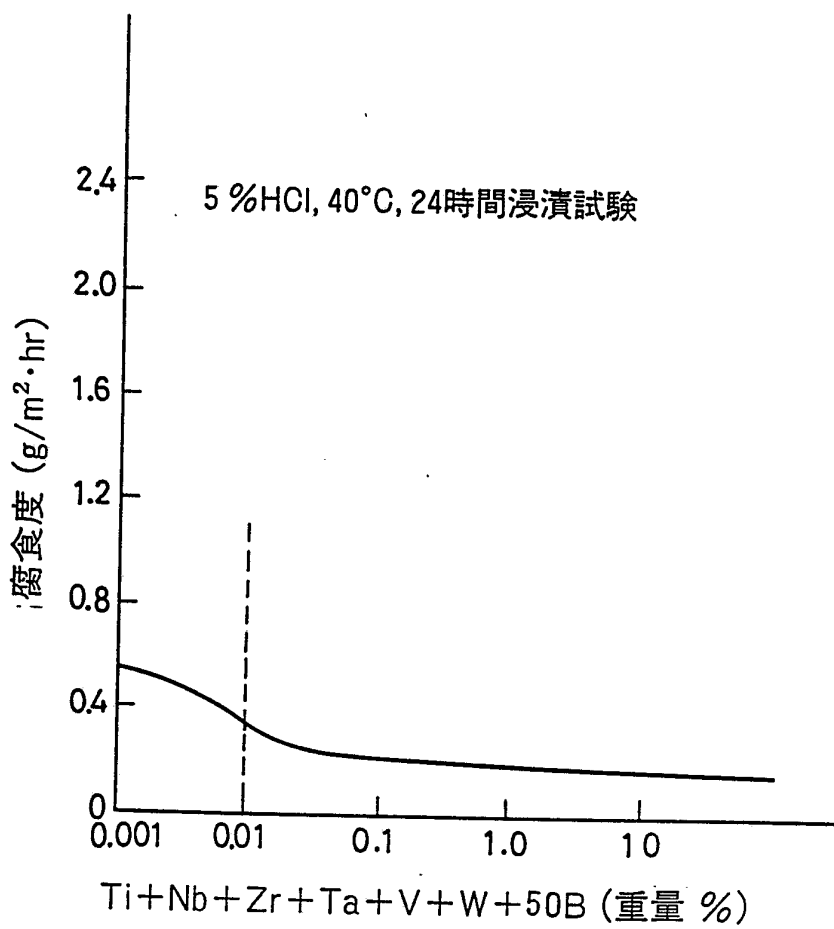


FIG. 15

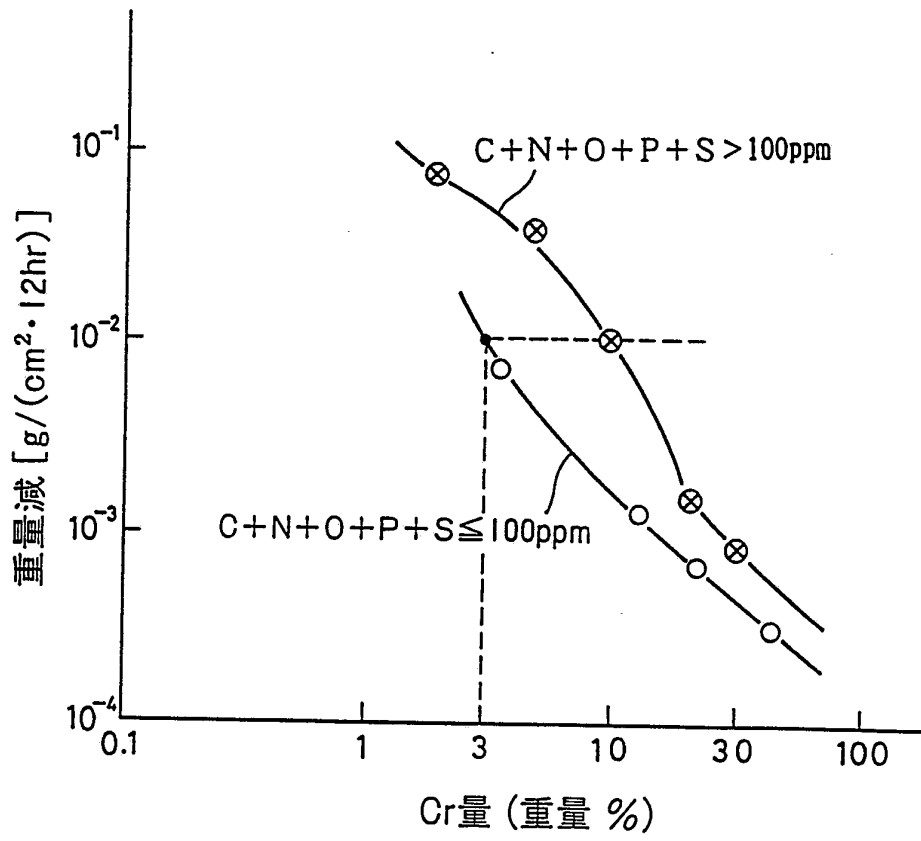


FIG. 16

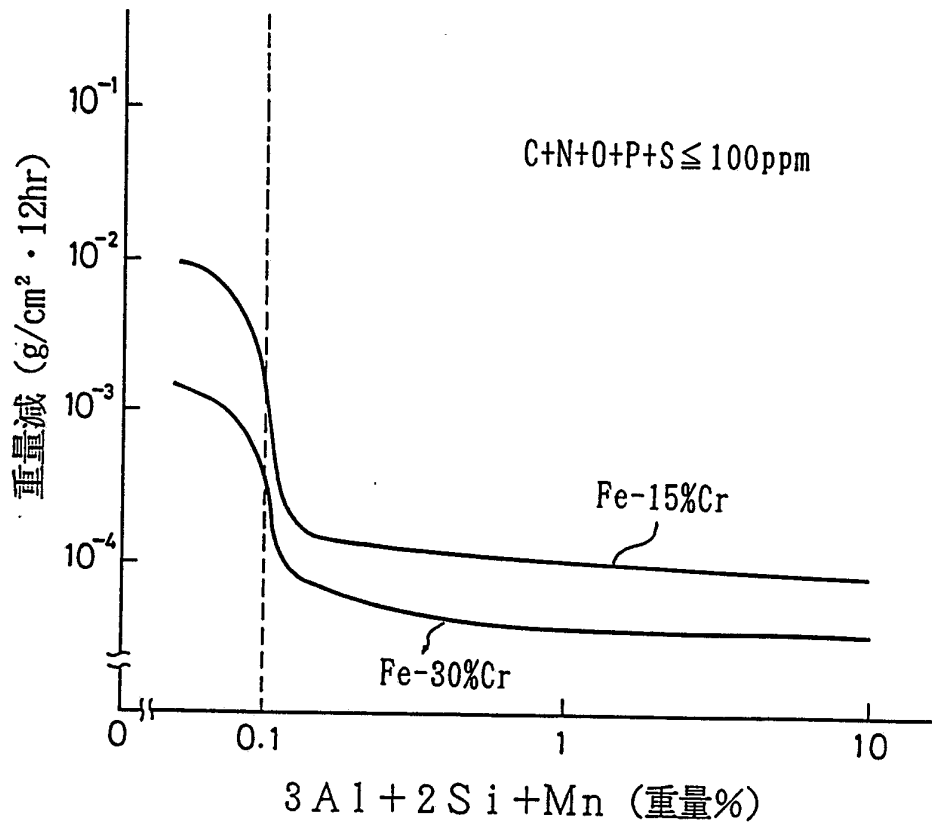


FIG. 17

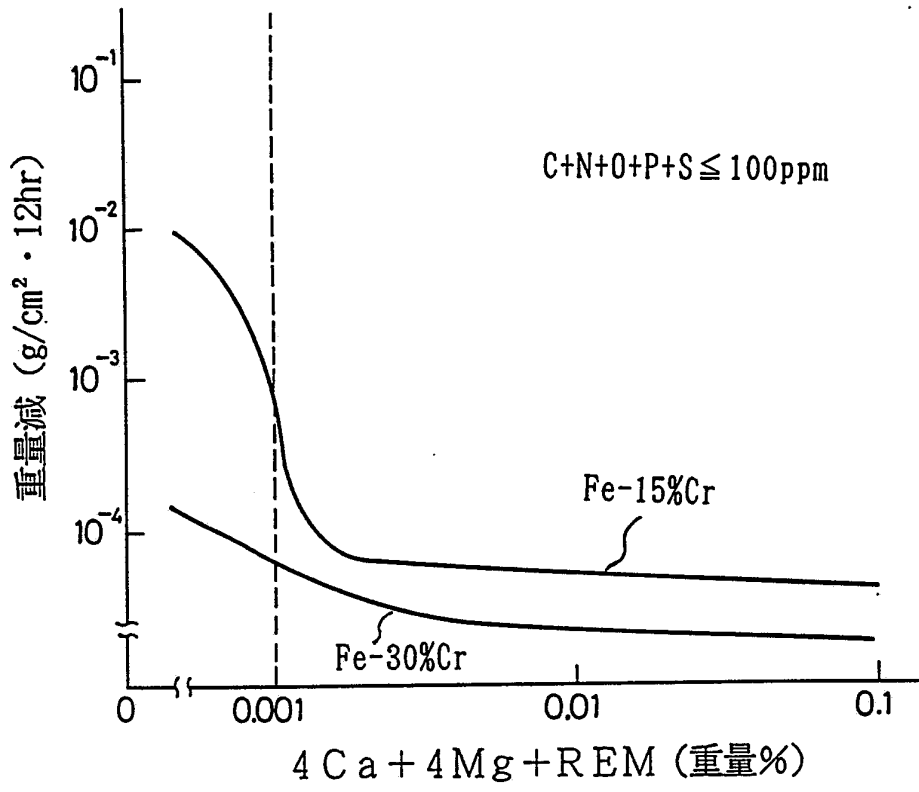


FIG. 18

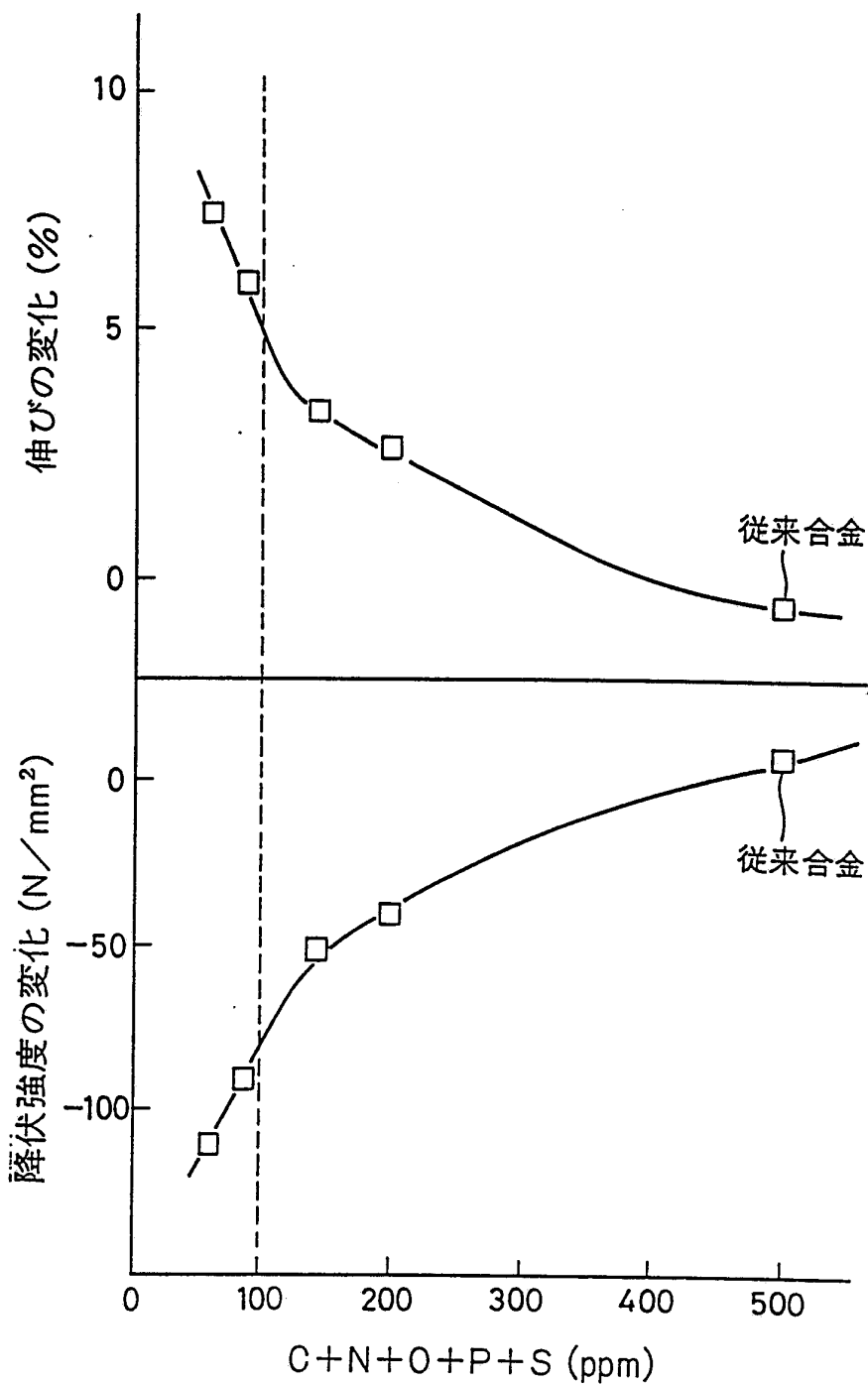


FIG. 19

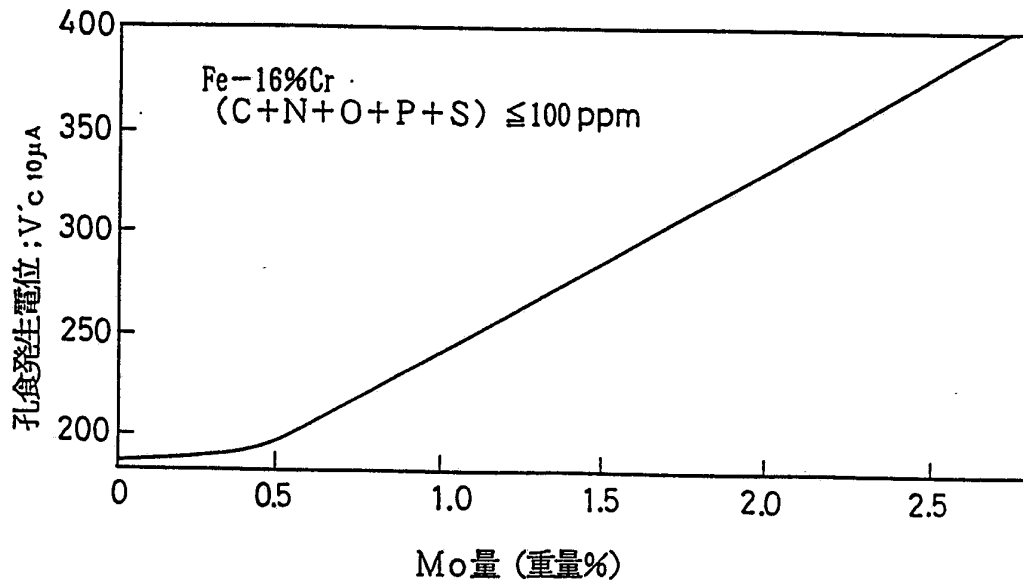


FIG. 20

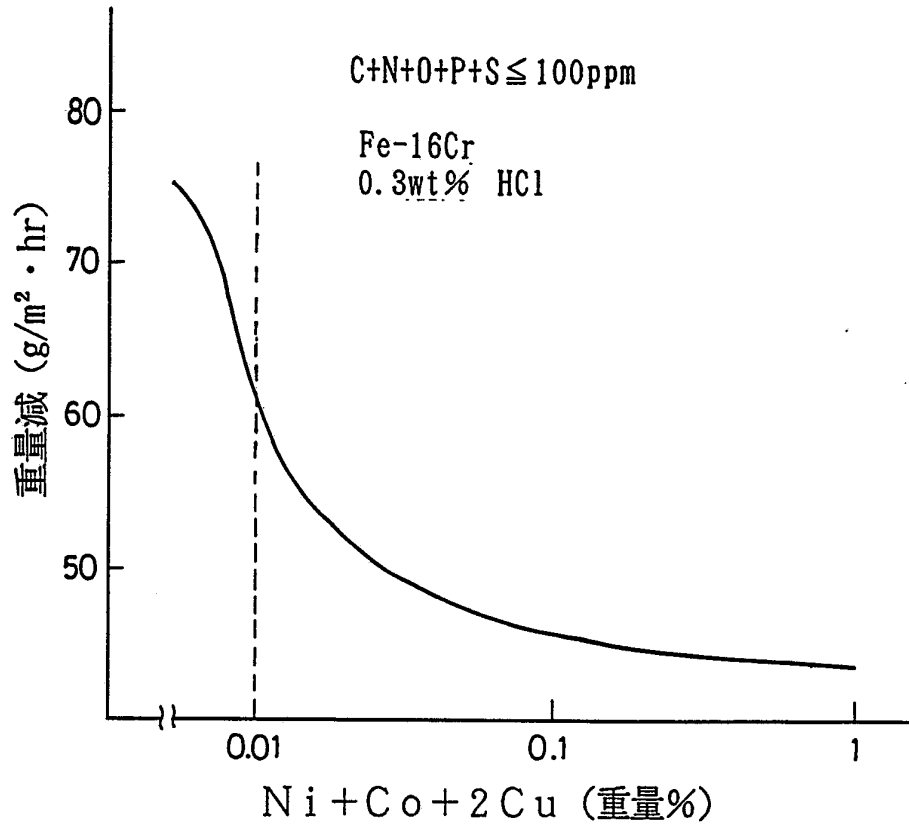


FIG. 21

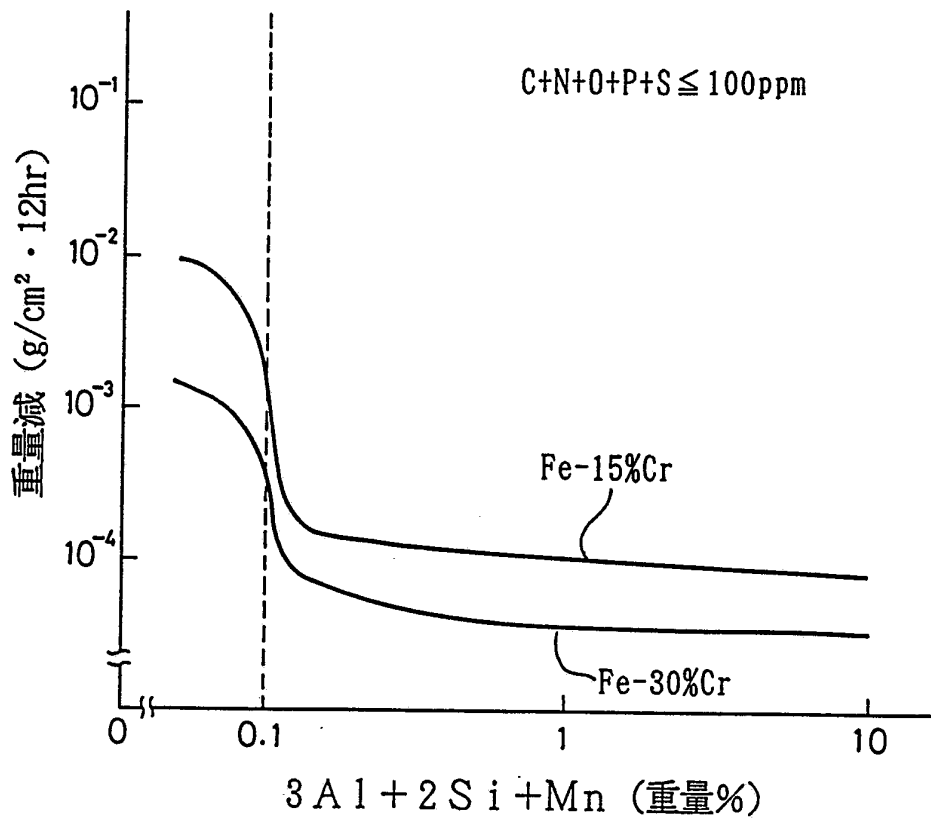


FIG. 22

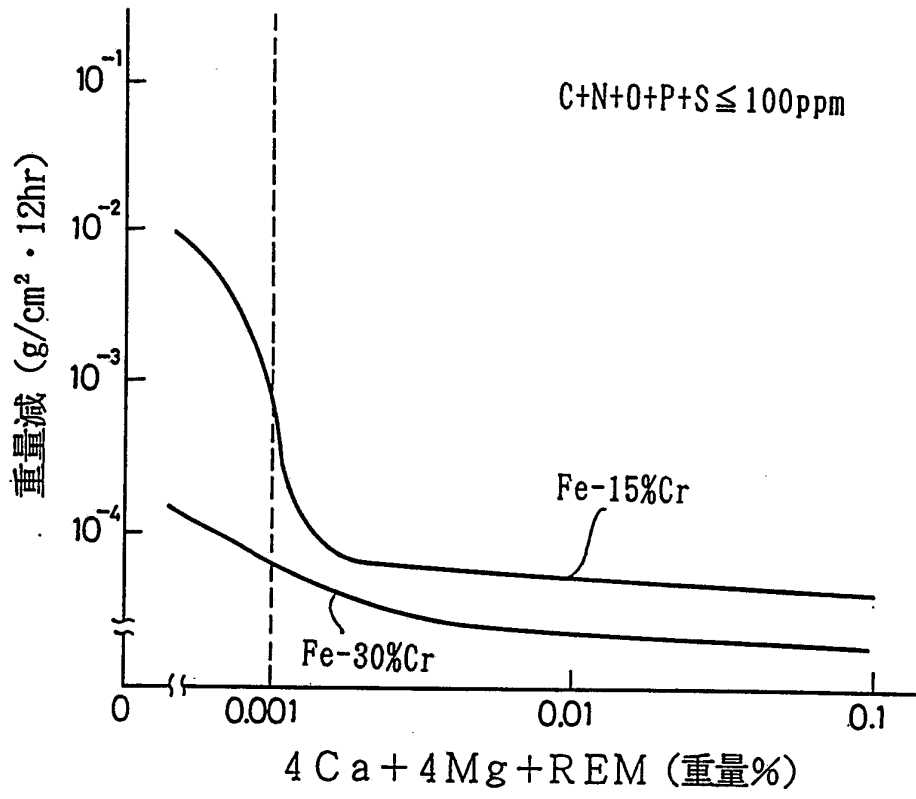


FIG. 23

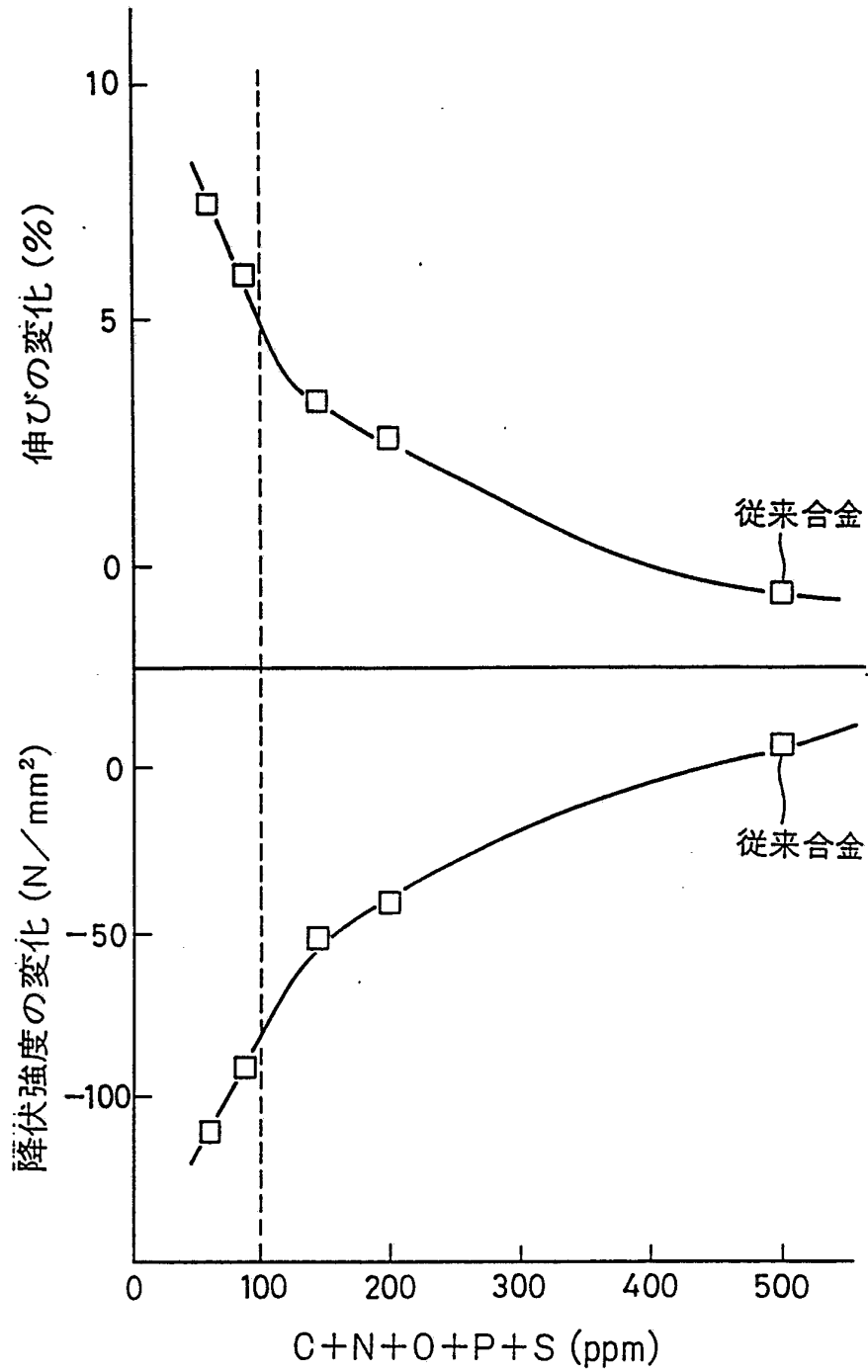


FIG. 24

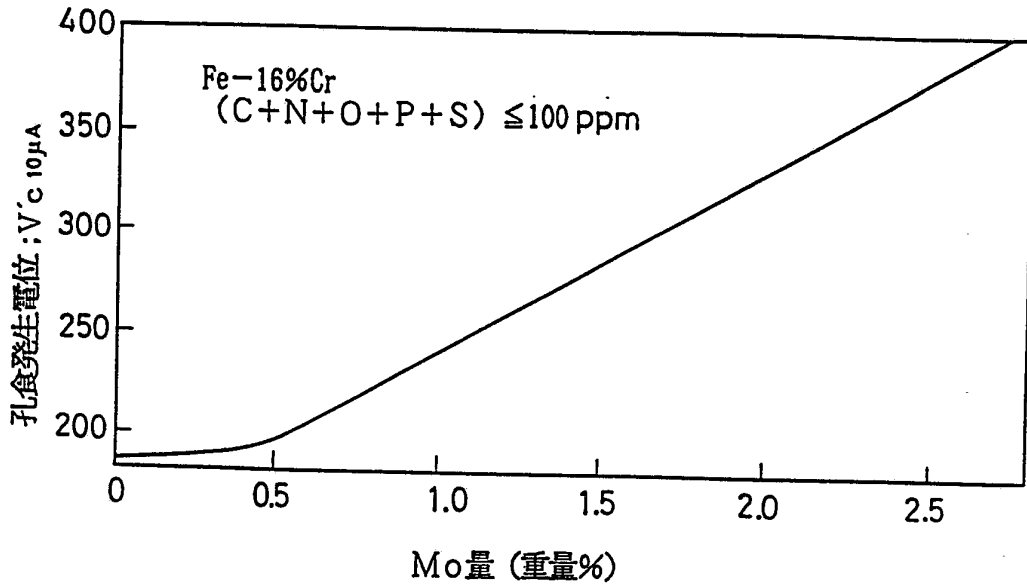


FIG. 25

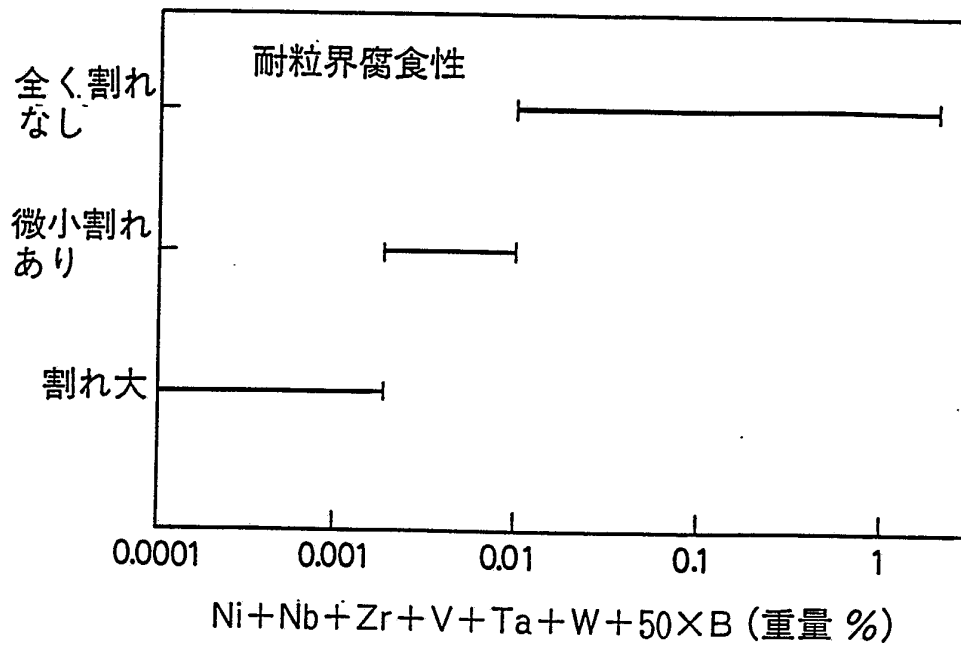


FIG. 26

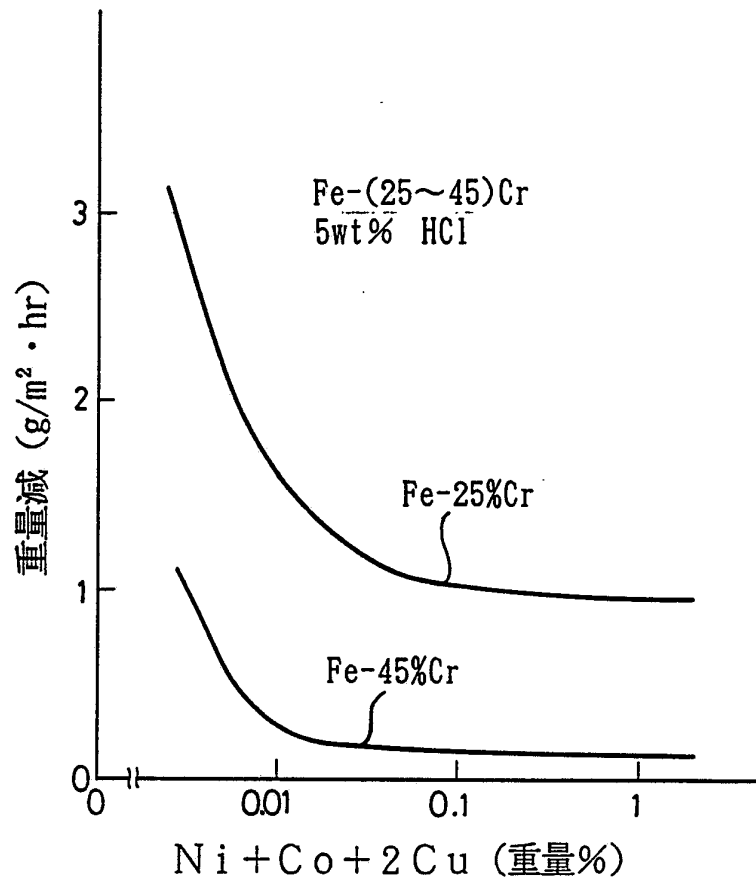


FIG. 27

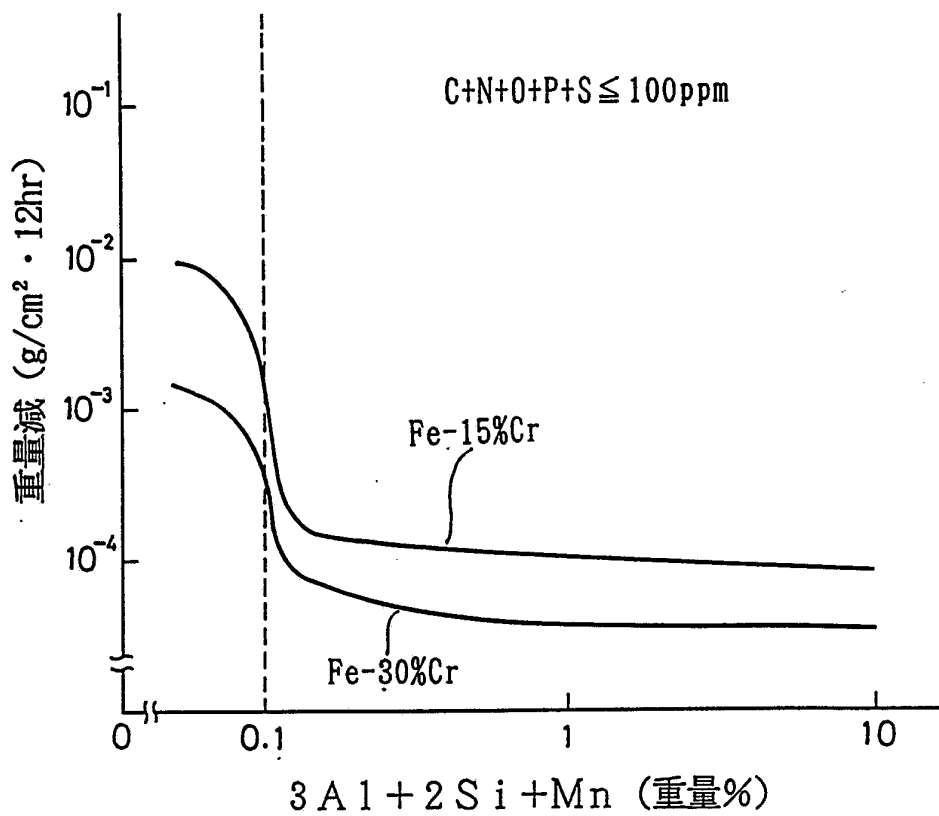
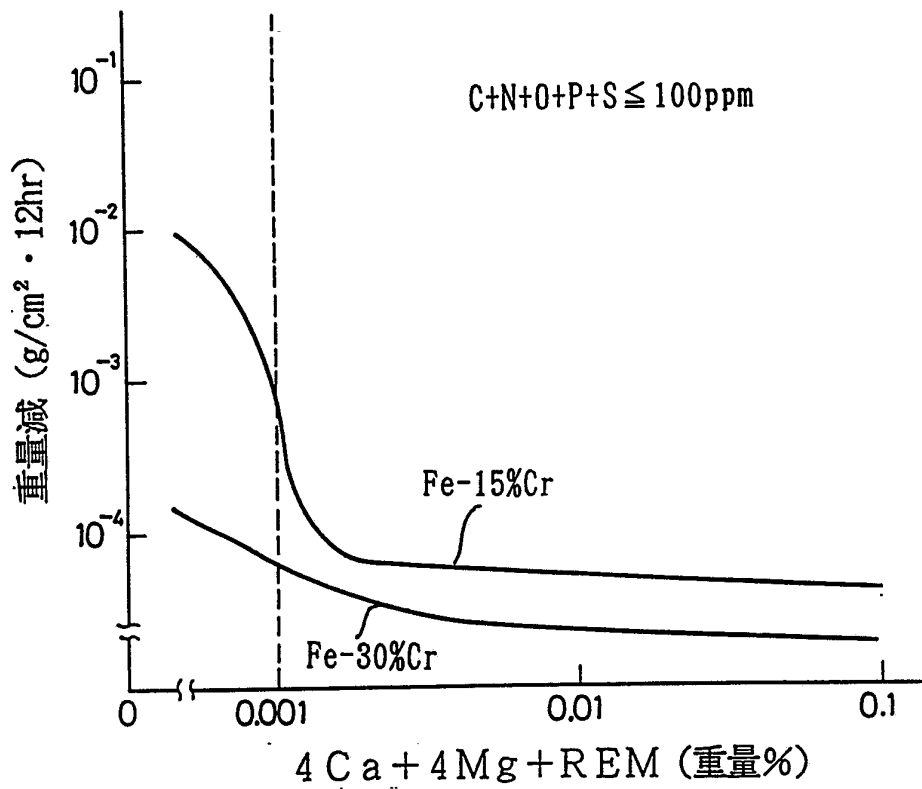


FIG. 28



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP93/00580

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl⁵ C22C38/18, 38/54</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl⁵ C22C38/00-38/54</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP, B2, 63-58904 (Nisshin Steel Co., Ltd.), November 17, 1988 (17. 11. 88), Page 1 (Family: none)</td> <td>7 1, 3, 5</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP, A, 1-287253 (Nisshin Steel Co., Ltd.), November 17, 1989 (17. 11. 89), Page 1 (Family: none)</td> <td>3, 7 1, 5</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP, B2, 59-38300 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), September 14, 1984 (14. 09. 84), Line 26, column 26 to line 13, column 2 & US, A, 4360381</td> <td>8, 15, 16 1-7, 9-14</td> </tr> <tr> <td></td> <td>JP, B2, 2-14419 (Nippon Steel Corp.),</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP, B2, 63-58904 (Nisshin Steel Co., Ltd.), November 17, 1988 (17. 11. 88), Page 1 (Family: none)	7 1, 3, 5	X Y	JP, A, 1-287253 (Nisshin Steel Co., Ltd.), November 17, 1989 (17. 11. 89), Page 1 (Family: none)	3, 7 1, 5	X Y	JP, B2, 59-38300 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), September 14, 1984 (14. 09. 84), Line 26, column 26 to line 13, column 2 & US, A, 4360381	8, 15, 16 1-7, 9-14		JP, B2, 2-14419 (Nippon Steel Corp.),	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X Y	JP, B2, 63-58904 (Nisshin Steel Co., Ltd.), November 17, 1988 (17. 11. 88), Page 1 (Family: none)	7 1, 3, 5															
X Y	JP, A, 1-287253 (Nisshin Steel Co., Ltd.), November 17, 1989 (17. 11. 89), Page 1 (Family: none)	3, 7 1, 5															
X Y	JP, B2, 59-38300 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), September 14, 1984 (14. 09. 84), Line 26, column 26 to line 13, column 2 & US, A, 4360381	8, 15, 16 1-7, 9-14															
	JP, B2, 2-14419 (Nippon Steel Corp.),																
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																	
<p>Date of the actual completion of the international search July 23, 1993 (23. 07. 93)</p>		<p>Date of mailing of the international search report August 10, 1993 (10. 08. 93)</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p> <p>Facsimile No.</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00580

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	April 9, 1990 (09. 04. 90), Line 28, columns 1 to 4 (Family: none)	4, 6-8, 11-16 1-3, 5, 9, 10
X Y	JP, B2, 61-23259 (Nippon Steel Corp.), June 5, 1986 (05. 06. 86), Page 1 (Family: none)	8, 12, 16 1-7, 9-11, 13-15
X Y	JP, A, 62-199721 (Nisshin Steel Co., Ltd.), September 3, 1987 (03. 09. 87), Line 8, upper right column, pages 1 to 2 (Family: none)	8, 12, 16 1-7, 9-11, 13-15
X Y	JP, A, 1-172524 (Nisshin Steel Co., Ltd.), July 7, 1989 (07. 07. 89), Line 8, lower left column, pages 1 to 2 (Family: none)	12, 16 1-11, 13-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C 2 2 C 3 8 / 1 8 , 3 8 / 5 4		
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. ⁸ C 2 2 C 3 8 / 0 0 - 3 8 / 5 4		
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		
国際調査で使用了電子データベース (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
X Y	JP, B 2, 63-58904 (日新製鋼株式会社) 17. 11月. 1988 (17. 11. 88) 第1頁 (ファミリーなし)	7 1, 3, 5
	JP, A, 1-287253 (日新製鋼株式会社) 17. 11月. 1989 (17. 11. 89) 第1頁 (ファミリーなし)	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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」 先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日	
23. 07. 93	0.08.93	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 影山 秀一 印	4 K 7 2 1 7
	電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 3 5

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 Y	JP, B2, 59-38300 (住友金属工業株式会社) 14. 9月. 1984 (14. 09. 84) 第1欄26行-第2欄13行& US, A, 4360381	3, 7 1, 5
X Y	JP, B2, 2-14419 (新日本製鉄株式会社) 9. 4月. 1990 (09. 04. 90) 第1欄-第4欄28行 (ファミリーなし)	8, 15, 16 1-7, 9-14
X Y	JP, B2, 61-23259 (新日本製鉄株式会社) 5. 6月. 1986 (05. 06. 86) 第1頁 (ファミリーなし)	4, 6-8, 11-16 1-3, 5, 9, 10
X Y	JP, A, 62-199721 (日新製鋼株式会社) 3. 9月. 1987 (03. 09. 87) 第1頁-第2頁右上欄8行 (ファミリーなし)	8, 12, 16 1-7, 9-11, 13-15
X Y	JP, A, 1-172524 (日新製鋼株式会社) 7. 7月. 1989 (07. 07. 89) 第1頁-第2頁左下欄8行 (ファミリーなし)	8, 12, 16 1-7, 9-11, 13-15
X Y		12, 16 1-11, 13-15