(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年5月27日(27.05.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/100687 A1

(51) 国際特許分類:
C21D 9/46 (2006.01) *C22C 38/60* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *C23C 8/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/042749

(22) 国際出願日： 2020年11月17日(17.11.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-208646 2019年11月19日(19.11.2019) JP

(71) 出願人: 日鉄ステンレス株式会社 (**NIPPON STEEL STAINLESS STEEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目８番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西村 航(**NISHIMURA, Kou**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目８番２号 日鉄ステンレス株式会社内 Tokyo (JP). 井上 宜治(**INOUE, Yoshiharu**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目８番２号 日鉄ステンレス株式会社内 Tokyo (JP).

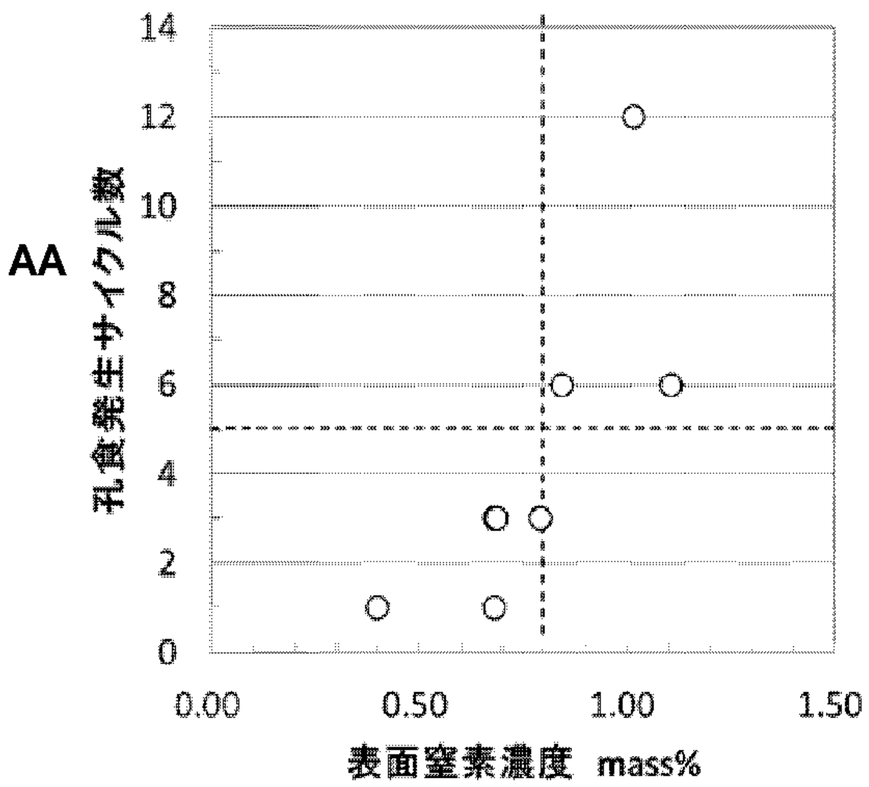
(74) 代理人: 特許業務法人ブライタス(**BRIGHTAS IP ATTORNEYS**); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜３丁目５番２２号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** FERRITIC STAINLESS STEEL SHEET

(54) 発明の名称： フェライト系ステンレス鋼板

[図2]



AA Number of cycles wherein pitting occurred
BB Surface nitrogen concentration (mass%)

(57) **Abstract:** A ferritic stainless steel sheet which comprises a base material and a nitrided layer that is formed in the surface of the base material, wherein: the chemical composition of the base material contains, in mass%, from 0.001% to 0.020% of C, from 0.01% to 1.50% of Si, from 0.01% to 1.50% of Mn, from 0.010% to 0.050% of P, from 0.0001% to 0.010% of S, from 16.0% to 25.0% of Cr, from 0.001% to 0.030% of N, from 0.01% to 0.30% of Ti and optional elements, with the balance being made up of Fe and unavoidable impurities; the metal structure of the base material contains 95% by volume or more of a ferrite phase; the nitrided layer ranges from the surface to a depth of 0.05 μm of the rolled surface in the sheet thickness direction; and the average nitrogen concentration in the nitrided layer is 0.80% by mass or more.

［続葉有］

WO 2021/100687 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：母材と、母材の表面に形成された窒化層とを有し、母材の化学組成は、質量％で、Ｃ：０．００１～０．０２０％、Ｓｉ：０．０１～１．５０％、Ｍｎ：０．０１～１．５０％、Ｐ：０．０１０～０．０５０％、Ｓ：０．０００１～０．０１０％、Ｃｒ：１６．０～２５．０％、Ｎ：０．００１～０．０３０％、Ｔｉ：０．０１～０．３０％、任意元素、残部：Ｆｅおよび不可避的不純物であり、母材の金属組織は、体積率で、９５％以上のフェライト相を含み、窒化層は、圧延面の表面から板厚方向に０．０５μｍ深さ位置までの領域の層であり、窒化層における平均窒素濃度が、質量％で、０．８０％以上である、フェライト系ステンレス鋼板。

明　細　書

発明の名称 ： フェライト系ステンレス鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、フェライト系ステンレス鋼板に関する。

背景技術

[0002] 自動車部品には、エキゾーストマニホールド、マフラー、触媒、フレキシブルチューブ、センターパイプ等の様々な部品および部材がある。これらの部品は、加熱と冷却とが繰り返されることから、熱膨張しにくく、耐熱用途に適しているフェライト系ステンレス鋼板が使用される。

[0003] 上述した部品に用いられるフェライト系ステンレス鋼板には、耐熱特性が要求されるが、近年では、この耐熱特性に加え、部材外面の耐初期錆び性が要求されるようになってきている。ここで、初期錆びとは、エキゾーストマニホールド、マフラー等の、比較的容易に視認できる部品および部材において、自動車の出荷から、使用前または使用直後までのごく短い期間に発生する赤錆びのことである。初期錆びは、部材の寿命に影響を与えるものではないが、外観上望ましくない。このため、初期錆びの発生を抑制することが求められている。

[0004] 例えば、特許文献１には、ＳＵＳ　４０９Ｌと同様の化学組成を有する鋼を素材とした自動車排気系部品が開示されている。上記自動車排気系部品では、初期錆びに対する抵抗性を向上させている。

[0005] また、上記自動車排気系部品では、耐食性、つまり耐初期錆び性に有効なＣｒ含有量を１０．０～１３．５％含有させている。加えて、外部環境に曝される当該部品の表面に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のケイ酸塩からなる皮膜を形成させることで、耐初期錆び性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００５－３２０５５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１に開示されたフェライト系ステンレス鋼板は、初期錆びの発生を抑制するために、さらに、表面に塗装処理を行う必要がある。このため、工程数が増加し、製造コストが増加するという問題がある。

[0008] 本発明は、上記問題を解決し、工程数を低減し、初期錆びを抑制しうるフェライト系ステンレス鋼板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、下記のフェライト系ステンレス鋼板を要旨とする。

[0010] （１）母材と、前記母材の表面に形成された窒化層とを有し、

前記母材の化学組成は、質量％で、

Ｃ：０．００１～０．０２０％、

Ｓｉ：０．０１～１．５０％、

Ｍｎ：０．０１～１．５０％、

Ｐ：０．０１０～０．０５０％、

Ｓ：０．０００１～０．０１０％、

Ｃｒ：１６．０～２５．０％、

Ｎ：０．００１～０．０３０％、

Ｔｉ：０．０１～０．３０％、

Ｎｂ：０～０．８０％、

Ｓｎ：０～０．５０％、

Ａｌ：０～３．０％、

Ｎｉ：０～２．０％、

Ｖ：０～１．０％、

Ｃｕ：０～２．０％、

Ｍｏ：０～３．０％、

Ｃａ：０～０．００３０％、

Ｇａ：０～０．１％、

Ｂ：０～０．００５０％、

Ｗ：０～３．０％、

Ｃｏ：０～０．５０％、

Ｓｂ：０～０．５０％、

Ｍｇ：０～０．０１００％、

Ｚｒ：０～０．３０％、

Ｔａ：０～０．１０％、

ＲＥＭ：０～０．０５％、

残部：Ｆｅおよび不可避的不純物であり、

前記母材の金属組織は、体積率で、９５％以上のフェライト相を含み、

前記窒化層は、圧延面の表面から板厚方向に０．０５μｍ深さ位置までの領域の層であり、

前記窒化層における平均窒素濃度が、質量％で、０．８０％以上である、

フェライト系ステンレス鋼板。

[0011] （２）前記母材の化学組成は、質量％で、

Ｎｂ：０．１０～０．８０％、

Ｓｎ：０．０１～０．５０％、

Ａｌ：０．００３～３．０％、

Ｎｉ：０．１～２．０％、

Ｖ：０．０５～１．０％、

Ｃｕ：０．１～２．０％、

Ｍｏ：０．１０～３．０％、

Ｃａ：０．０００１～０．００３０％、および

Ｇａ：０．０００２～０．１％、

から選択される一種以上を含有する、上記（１）に記載のフェライト系ステンレス鋼板。

[0012] （３）前記母材の化学組成が、質量％で、

Ｂ：０．０００２～０．００５０％、

Ｗ：０．１～３．０％、

Ｃｏ：０．０２～０．５０％、および

Ｓｂ：０．０１～０．５０％、

から選択される一種以上を含有する、上記（１）または（２）に記載のフェライト系ステンレス鋼板。

[0013] （４）前記母材の化学組成が、質量％で、

Ｍｇ：０．０００２～０．０１００％、

Ｚｒ：０．０５～０．３０％、

Ｔａ：０．０１～０．１０％、および

ＲＥＭ：０．００１～０．０５％、

から選択される一種以上を含有する、上記（１）～（３）のいずれか１項に記載のフェライト系ステンレス鋼板。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、工程数を低減し、初期錆びを抑制しうるフェライト系ステンレス鋼板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、鋼板の表面から板厚深さ方向における窒素の濃度分布の一例を示す図である。

[図2]図２は、鋼板の窒化層の平均窒素濃度と孔食発生サイクルとの関係を表した図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明者らは、初期錆びを抑制しうるフェライト系ステンレス鋼板について、詳細な検討を行い、以下の（ａ）～（ｄ）の知見を得た。

[0017] （ａ）初期錆びは、表面に形成する錆びであるため、塗装処理等の表面処理が有効である。そこで、本発明者らは、表面処理の中でも、工程数を低減する、製造コストを低減するといった観点から、窒素ガス等を含む無酸化雰囲気で焼鈍を行う焼鈍窒化処理に着目した。

[0018] （ｂ）このような焼鈍窒化処理を行うことで、鋼板表面に窒素が濃化した窒化層が形成し、耐初期錆び性を向上させることができると考えられる。しかしながら、焼鈍窒化処理の条件および鋼の化学組成によっては、窒化処理を行うことで、却って耐初期錆び性を低下させ、さらには、材質不良となる場合がある。これは、鋭敏化の発生、またはマルテンサイト相が形成することに起因する。

[0019] （ｃ）そこで、本発明者らは、耐初期錆び性を向上させるために、化学組成を調整し、窒化処理条件を、適切に制御することが有効であることに着目した。窒化処理条件は、８０～９９％の窒素ガスと残部が水素ガスとからなる無酸化雰囲気とし、８５０～１０００℃の温度範囲で焼鈍するのが好ましい。

[0020] （ｄ）上記の条件で、鋼板表面から板厚方向に０．０５μｍ位置まで、すなわち鋼板表面付近の平均窒素濃度を０．８０％以上とすることで、良好な耐初期錆び性を有するフェライト系ステンレス鋼板が得られる。そして、上記平均窒素濃度が１．０％以上である場合は、より良好な耐初期錆び性を有するフェライト系ステンレス鋼板が得ることができる。

[0021] 本発明は、上記知見に基づいてなされたものである。以下、本発明の各要件について詳しく説明する。

[0022] １．本発明に係るフェライト系ステンレス鋼板の構成

本発明に係るフェライト系ステンレス鋼板は、母材と母材の表面に形成された窒化層とを有する。

[0023] ２．母材の化学組成

母材の化学組成における各元素の限定理由は下記のとおりである。なお、以下の説明において含有量についての「％」は、「質量％」を意味する。

[0024] Ｃ：０．００１～０．０２０％

Ｃは、靭性、耐食性（耐初期錆び性）、および耐酸化性を劣化させるため、その含有量は極力低減するのが好ましい。このため、Ｃ含有量は、０．０２０％以下とし、０．０１０％以下とするのが好ましい。しかしながら、Ｃ

の過度の低減は、精錬コストの増加に繋がる。このため、Ｃ含有量は、０．００１％以上とする。製造コストと耐食性とを考慮すると、Ｃ含有量は、０．００２％以上とするのが好ましく、０．００５％以上とするのがより好ましい。

[0025] Ｓｉ：０．０１～１．５０％

Ｓｉは、脱酸元素である他、耐食性（耐初期錆び性）、耐酸化性、および高温強度を向上させる元素である。このため、Ｓｉ含有量は、０．０１％以上とする。なお、上述した耐食性の向上効果を顕著に得るためには、Ｓｉ含有量は、０．１５％以上とするのが好ましく、０．３０％超とするのがより好ましく、０．８０％以上とするのがさらに好ましい。

[0026] 一方、Ｓｉの１．５０％超の含有により、鋼板が著しく硬質化し、鋼管加工時に、曲げ性が低下する。このため、Ｓｉ含有量は、１．５０％以下とする。鋼板製造時の靭性、および酸洗性を考慮すると、Ｓｉ含有量は、１．２０％以下とするのが好ましい。Ｓｉ含有量は、１．００％以下とするのがより好ましい。

[0027] Ｍｎ：０．０１～１．５０％

Ｍｎは、高温において、$MnCr_2O_4$またはMnOを形成し、スケール密着性を向上させる。このため、Ｍｎ含有量は、０．０１％以上とする。Ｍｎ含有量は、０．１５％以上とするのが好ましく、０．２０％以上とするのがより好ましい。しかしながら、Ｍｎを１．５０％超含有させると、耐食性、特に耐初期錆び性が低下する他、酸化物量が増加し、異常酸化が生じ易くなる。このため、Ｍｎ含有量は、１．５０％以下とする。また、鋼板製造時の靭性、および酸洗性を考慮すると、Ｍｎ含有量は、１．００％以下とするのが好ましく、０．７０％以下とするのがより好ましい。さらに、溶接部の酸化物に起因する偏平割れを考慮する場合は、Ｍｎ含有量は、０．３０％以下とするのがより好ましい。

[0028] Ｐ：０．０１０～０．０５０％

Ｐは、Ｓｉ同様、固溶強化元素であるため、材質および靭性の観点から、

その含有量を低減するのが好ましい。このため、Ｐ含有量は、０．０５０％以下とする。しかしながら、Ｐの過度の低減は、精錬コストの増加に繋がる。このため、Ｐ含有量は、０．０１０％以上とする。製造コストおよび耐酸化性を考慮すると、Ｐ含有量は、０．０１５％以上とするのが好ましく、０．０３０％以下とするのがより好ましい。

[0029] Ｓ：０．０００１～０．０１０％

Ｓは、材質、耐食性（耐初期錆び性）、および耐酸化性の観点から、極力低減するのが好ましい。特に、Ｓを過度な含有させると、ＴｉまたはＭｎと化合物を生成させ、鋼管曲げの際に、介在物を起点にし、割れを生じさせる。このため、Ｓ含有量は、０．０１０％以下とする。しかしながら、Ｓの過度の低減は、精錬コストの増加に繋がる。このため、Ｓ含有量は、０．０００１％以上とする。さらに、製造コスト、および耐食性を考慮すると、Ｓ含有量は、０．０００５％以上とするのが好ましく、０．００５０％以下とするのがより好ましい。

[0030] Ｃｒ：１６．０～２５．０％

Ｃｒは、耐食性（耐初期錆び性）、および耐酸化性を向上させる元素である。初期錆びが発生しないための十分な耐食性を得るために、Ｃｒ含有量は、１６．０％以上とする。Ｃｒ含有量は、１６．５％以上とするのが好ましく、１７．０％以上とするのがより好ましい。しかしながら、Ｃｒ含有量が、２５．０％超であると、靭性が低下し、製造性も低下する。このため、Ｃｒ含有量は、２５．０％以下とする。Ｃｒ含有量は、２３．０％以下とするのが好ましい。製造コストの観点から、Ｃｒ含有量は、２２．０％未満であるのがより好ましい。また、鋼板製造時の熱延板の靭性の観点から、Ｃｒ含有量は、１８．０％以下であるのが好ましい。

[0031] Ｎ：０．００１～０．０３０％

Ｎは、Ｃと同様に、低温靭性と加工性とを低下させることに加え、Ｃｒと結合して窒化物を形成した場合、耐食性（耐初期錆び性）を低下させる。このため、鋼板母相中のＮ含有量は、極力低減するのが好ましい。このため、

Ｎ含有量は、０．０３０％以下とする。Ｎ含有量は、０．０２０％以下とするのが好ましい。一方、Ｎの過度の低減は、精錬コストの増加に繋がる。このため、Ｎ含有量は、０．００１％以上とする。製造コスト、および靭性を考慮すると、Ｎ含有量は、０．００５％以上とするのが好ましく、０．００８％以上とするのがより好ましい。

[0032] Ｔｉ：０．０１～０．３０％

Ｔｉは、Ｃ、Ｎ、およびＳと結合して、耐食性（耐初期錆び性）、耐粒界腐食性、および深絞り性を向上させる効果を有する。また、Ｔｉ窒化物は、スラブ鋳造時において、結晶粒の核となることで、等軸晶率を増大させる。この結果、表面凹凸の原因となる柱状晶由来の粗大組織が解消され表面性状が改善される。

[0033] このようなＣ、ＮおよびＳと結合し、これら元素を固定化する効果は、０．０１％以上で発現する。このため、Ｔｉ含有量は、０．０１％以上とし、０．１１％以上とするのが好ましい。しかしながら、Ｔｉを０．３０％超含有させると、固溶Ｔｉにより鋼板が硬質化してしまう他、靭性が低下する。このため、Ｔｉ含有量は、０．３０％以下とする。製造コストなどを考慮すると、Ｔｉ含有量は、０．０５％以上とするのが好ましく、０．２５％以下とするのが好ましい。

[0034] 本発明は、上記化学組成の他、必要に応じて以下のＡ群、Ｂ群、Ｃ群の成分から選択される１群以上を含有することが好ましい。なお、Ａ群に分類される元素は、耐食性を向上させる元素、Ｂ群に分類される元素は、高温強度等の高温特性を向上させる元素、Ｃ群に分類される元素は、靭性または、表面性状に影響を与える元素である。

[0035] ＜Ａ群元素＞

Ｎｂ：０～０．８０％

Ｎｂは、Ｔｉと同様に、Ｃ、Ｎ、およびＳと結合して、耐食性（耐初期錆び性）、耐粒界腐食性、および深絞り性を向上させる効果を有する。また、Ｎｂは、高温域における固溶強化能、および析出強化能が高く、高温強度お

よび熱疲労特性を向上させる効果も有する。このため、必要に応じて含有させてもよい。

[0036] しかしながら、過度なＮｂの含有は、鋼板製造段階における靭性を著しく低下させる。加えて、焼鈍中に粗大な、炭窒化物またはＬａｖｅｓ相と呼ばれる金属間化合物を析出させる。このような析出物は、粒界をピン止めすることにより、再結晶を遅延させる。この結果、鋼中に未再結晶組織が残存し、表面性状が劣化する恐れがある。このため、Ｎｂ含有量は、０．８０％以下とする。Ｎｂ含有量は、０．５５％以下とするのが好ましい。一方、上記効果を得るためには、Ｎｂ含有量は、０．１０％以上とするのが好ましい。溶接部の粒界腐食性、製造コストおよび製造性を考慮すると、Ｎｂ含有量は、０．１５％以上とするのが好ましく、０．３０％以下とするのがより好ましい。

[0037] ここで、ＴｉとＮｂの合計含有量は、下記式（ｉ）式を満たすことが好ましい。ＴｉとＮｂとの合計含有量が、３（Ｃ＋Ｎ）未満であると、十分にＣとＮを固着できず過剰なＣ、およびＮが鋼中に固溶して硬化させ、加工性を低下させる場合があるからである。

Ｎｂ＋Ｔｉ≧３（Ｃ＋Ｎ） ・・・（ｉ）

但し、上記（ｉ）式中の各元素記号は、鋼中に含まれる各元素の含有量（質量％）を表し、含有されない場合はゼロとする。

[0038] なお、鋳造組織において等軸晶率を増大させ、柱状晶由来の粗大組織が解消するという効果を得るためには、上記式（ｉ）式中の左辺値は、０．１０以上とするのが好ましく、０．１５以上とするのがより好ましい。また、材料の硬質化および製造コストの観点から、上記式（ｉ）式中の左辺値は１．０以下とするのが好ましい。

[0039] Ｓｎ：０～０．５０％

Ｓｎは、耐食性（耐初期錆び性）、および高温強度を向上させる効果を有する。このため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｓｎ含有量が、０．５０％を超えると、鋼板製造時のスラブ割れ、およびマフラーハ

ンガーの低靭化が生じる。このため、Ｓｎ含有量は、０．５０％以下とする。一方、上記効果を得るためには、Ｓｎ含有量は、０．０１％以上とするのが好ましい。なお、精錬コストおよび製造性を考慮すると、Ｓｎ含有量は、０．０５％以上とするのが好ましく、０．１５％以下とするのが好ましい。

[0040] Ａｌ：０～３．０％

Ａｌは、脱酸効果を有する元素である。また、Ａｌは、耐食性に加え、高温強度および耐酸化性を向上させる効果を有する。加えて、Ａｌは、ＴｉＮおよびＬａｖｅｓ相の析出サイトとなり、析出物の微細析出に寄与し、低温靭性を向上させる効果も有する。このため、必要に応じて含有させてもよい。

[0041] しかしながら、Ａｌを３．０％超含有させると、伸びが低下し、溶接性および表面品質の低下を招く。また、粗大なＡｌ酸化物の形成により、低温靭性を低下させる。このため、Ａｌ含有量は、３．０％以下とする。一方、上記効果を得るためには、Ａｌ含有量は、０．００３％以上とするのが好ましい。精錬コストを考慮すると、Ａｌ含有量は、０．０１％以上とするのが好ましく、１．０％以下であるのが好ましい。

[0042] Ｎｉ：０～２．０％

Ｎｉは、靭性および耐食性（耐初期錆び性）を向上させる元素であるため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｎｉを、２．０％超含有させると、オーステナイト相が生成し、成形性が低下する他、鋼管曲げ性が著しく低下する。このため、Ｎｉ含有量は、２．０％以下とする。製造コストを考慮すると、Ｎｉ含有量は、０．５％以下とするのが好ましい。一方、Ｎｉの靭性向上効果は、その含有量が０．１％以上で発現するため、Ｎｉ含有量は、０．１％以上とするのが好ましい。

[0043] Ｖ：０～１．０％

Ｖは、ＣまたはＮと結合して、耐食性（耐初期錆び性）、および耐熱性を向上させる効果を有する。このため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｖを１．０％超含有させると、粗大な炭窒化物が形成して靭性が

低下する。このため、Ｖ含有量は、１．０％以下とする。さらに、製造コストおよび製造性を考慮すると、Ｖ含有量は、０．２％以下とするのが好ましい。一方、上記効果を得るためには、Ｖ含有量は、０．０５％以上とするのが好ましい。

[0044] Ｃｕ：０～２．０％

Ｃｕは、耐食性（耐初期錆び性）を向上させるとともに、母相に固溶しているＣｕの析出、いわゆる、ε－Ｃｕの析出によって、中温域での高温強度を向上させる効果を有する。このため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｃｕを過剰に含有させると、鋼板の硬質化による靭性低下と、延性低下とをもたらす。このため、Ｃｕ含有量は、２．０％以下とする。一方、上記効果を得るためには、Ｃｕ含有量は、０．１％以上とするのが好ましく、１．０％以上とするのがより好ましい。耐酸化性、および製造性を考慮すると、Ｃｕ含有量は、１．５％未満とするのが好ましく、１．４％以下とするのがより好ましい。

[0045] Ｍｏ：０～３．０％

Ｍｏは、耐食性（耐初期錆び性）を向上させる元素であり、特に、隙間構造を有する管材等では、隙間腐食を抑制する元素である。このため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｍｏ含有量が、３．０％を超えると、著しく成形性が劣化し、製造性が低下する。このため、Ｍｏ含有量は、３．０％以下とする。一方、上記効果を得るためには、Ｍｏ含有量は、０．１０％以上とするのが好ましい。合金コストおよび生産性を考慮すると、Ｍｏ含有量は、０．１５％以上とするのが好ましく、２．０％以下とするのが好ましい。Ｍｏ含有量は、０．１５％以上とするのが好ましく、０．８０％以下とするのがより好ましい。

[0046] Ｃａ：０～０．００３０％

Ｃａは、脱硫元素として有効な元素であるため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｃａ含有量が、０．００３０％を超えると、粗大なＣａＳが生成し、靭性および耐食性（耐初期錆び性）を低下させる。このた

め、Ｃａ含有量は、０．００３０％以下とする。一方で、上記脱硫効果を得るためには、Ｃａ含有量は、０．０００１％以上とするのが好ましい。なお、精錬コストおよび製造性を考慮すると、Ｃａ含有量は、０．０００３％以上とするのがより好ましく、０．００２０％以下とするのが好ましい。

[0047] Ｇａ：０～０．１％

Ｇａは、耐食性（耐初期錆び性）の向上および水素脆化抑制のため、必要に応じて含有させてもよい。Ｇａ含有量は、０．１％以下とする。一方、上記効果を得るためには、硫化物および水素化物の生成を鑑み、Ｇａ含有量は、０．０００２％以上とするのが好ましい。なお、製造コストおよび製造性、ならびに、延性および靭性の観点から、Ｇａ含有量は、０．０００５％以上とするのがより好ましく、０．０２０％以下とするのが好ましい。

[0048] ＜Ｂ群元素＞

Ｂ：０～０．００５０％

Ｂは、粒界に偏析することで、粒界強度を向上させ、二次加工性、および低温靭性を向上させる効果を有する。加えて、Ｂは、中温域の高温強度を向上させる効果を有する。このため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｂの０．００５０％超の含有により、Cr_2B等のＢ化合物が生成し、粒界腐食性、および疲労特性を劣化させる。このため、Ｂ含有量は、０．００５０％以下とする。

[0049] 一方、上記効果を得るためには、Ｂ含有量は、０．０００２％以上とするのが好ましい。溶接性、および製造性を考慮すると、Ｂ含有量は、０．０００３％以上とするのがより好ましく、０．００１０％以下とするのが好ましい。

[0050] Ｗ：０～３．０％

Ｗは、高温強度を向上させる効果を有するため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｗの過度の含有は、靭性劣化および伸びの低下をもたらす。また、金属間化合物相であるＬａｖｅｓ相の生成が増大し、｛１１１｝＜１１２＞方位の集合組織の発達を阻害し、ｒ値を低下させる。このた

め、Ｗ含有量は、３．０％以下とする。製造コスト、および製造性を考慮すると、Ｗ含有量は、２．０％以下とするのが好ましい。一方、上記高温強度の向上効果を得るためには、Ｗ含有量は、０．１％以上とするのが好ましい。

[0051] Ｃｏ：０～０．５０％

Ｃｏは、高温強度を向上させる効果を有するため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、過度な含有は、靭性および加工性を低下させる。このため、Ｃｏ含有量は、０．５０％以下とする。さらに、製造コストを考慮すると、Ｃｏ含有量は、０．３０％以下とするのが好ましい。一方で、上記効果を得るためには、Ｃｏ含有量は、０．０２％以上とするのが好ましく、０．０５％以上とするのがより好ましい。

[0052] Ｓｂ：０～０．５０％

Ｓｂは、粒界に偏析して高温強度を上げるため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｓｂは、０．５０％超の含有により、過度の偏析が生じて、鋼管溶接部の低温靭性を低下させる。このため、Ｓｂ含有量は、０．５０％以下とする。高温特性、製造コスト、および靭性を考慮すると、Ｓｂ含有量は、０．３０％以下とするのが好ましい。一方、上記効果を得るためには、Ｓｂ含有量は、０．０１％以上とするのが好ましい。

[0053] ＜Ｃ群元素＞

Ｍｇ：０～０．０１００％

Ｍｇは、溶鋼中でＡｌと同様、Ｍｇ酸化物を形成し、脱酸剤として作用する。また、Ｍｇは、微細に晶出したＭｇ酸化物が核となり、スラブの等軸晶率を増大させる。この結果、表面凹凸の原因となる柱状晶由来の粗大組織が解消され、表面性状が改善される。そして、その後の工程において、ＮｂおよびＴｉ系微細析出物の析出を促す。具体的には、熱延工程において、前述の析出物が、微細析出すると、熱延工程および、続く熱延板の焼鈍工程において、再結晶核となる。その結果、非常に微細な再結晶組織が得られる。この再結晶組織は、靭性向上に寄与する。このため、必要に応じて含有させて

もよい。

[0054] しかしながら、Ｍｇの過度な含有は、耐酸化性の劣化、および溶接性の低下などをもたらす。このため、Ｍｇ含有量は、０．００１００％以下とする。一方、上記効果を得るためには、Ｍｇ含有量は、０．０００２％以上とするのが好ましい。精錬コストを考慮すると、Ｍｇ含有量は、０．０００３％以上とするのがより好ましく、０．００２０％以下でとするのが好ましい。

[0055] Ｚｒ：０～０．３０％

Ｚｒは、耐酸化性を向上させる元素であり、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｚｒの０．３０％超の含有は、靭性および酸洗性などの製造性を著しく低下させる。また、Ｚｒと、炭素および窒素との化合物を粗大化させる。その結果、熱延焼鈍時の鋼板組織を粗粒化させ、ｒ値を低下させる。このため、Ｚｒ含有量は、０．３０％以下とする。製造コストを考慮すると、Ｚｒ含有量は、０．２０％以下とするのが好ましい。一方、上記効果を得るためには、Ｚｒ含有量は、０．０５％以上とするのが好ましい。

[0056] Ｔａ：０～０．１０％

Ｔａは、ＣおよびＮと結合して靭性の向上に寄与するため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、Ｔａ含有量が、０．１０％を超えると、製造コストが増加する他、製造性を著しく低下させる。このため、Ｔａ含有量は、０．１０％以下とする。一方、上記効果を得るためには、Ｔａ含有量は、０．０１％以上とするのが好ましい。なお、精錬コストおよび製造性を考慮すると、Ｔａ含有量は、０．０２％以上とすることがより好ましく、０．０８％以下とするのが好ましい。

[0057] ＲＥＭ：０～０．０５％

ＲＥＭ（希土類元素）は、種々の析出物を微細化し、靭性および耐酸化性を向上させる。このため、必要に応じて含有させてもよい。しかしながら、ＲＥＭ含有量が、０．０５％を超えると、鋳造性が著しく低下する。このため、ＲＥＭ含有量は、０．０５％以下とする。一方、上記効果を得るためには、ＲＥＭ含有量は、０．０００１％以上とするのが好ましい。なお、精錬コ

ストおよび製造性を考慮すると、ＲＥＭ含有量は、０．００３％以上とするのがより好ましく、０．０１％以下とするのが好ましい。

[0058] ＲＥＭ（希土類元素）は、スカンジウム（Ｓｃ）、イットリウム（Ｙ）の２元素と、ランタン（Ｌａ）からルテチウム（Ｌｕ）までの１５元素（ランタノイド）の合計１７元素をさす。上記のＲＥＭの含有量はこれらの元素の合計含有量を意味し、単独で添加してもよいし、混合物で添加してもよい。

[0059] 本発明の化学組成において、残部はＦｅおよび不可避的不純物である。ここで、「不可避的不純物」とは、鋼を工業的に製造する際に、鉱石、スクラップ等の原料、製造工程の種々の要因によって混入する成分であって、本発明に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

[0060] ３．金属組織

フェライト系ステンレス鋼板母材の金属組織は、実質的にフェライト相単相であるのが望ましい。具体的には、母材の金属組織は、体積率で、９５％以上のフェライト相を含むことが好ましい。ただし、例えば、不可避的に生成するマルテンサイト相等の硬質相を５％以下含むことができる。なお、フェライト相、および硬質相の体積率は、フェライトメーター、組織観察等で測定すればよい。

[0061] ４．窒化層

窒化層は、焼鈍窒化処理により形成される、窒素が濃化した層である。本発明に係るフェライト系ステンレス鋼板では、窒化層は、窒素の濃化が顕著に生じる圧延面の表面から板厚方向に０．０５μｍ深さ位置までの領域の層をいう。そして、本発明に係るフェライト系ステンレス鋼板は、窒化層における平均窒素濃度が、質量％で、０．８０％以上とする。窒化層における平均窒素濃度は１．０％以上とするのが好ましい。

[0062] なお、上記平均窒素濃度とは、グロー放電発光分析（ＧＤＳ）により、表面から１μｍまでのスパッタリングにより板厚方向での窒素分布を測定し、鋼板表面から０．０５μｍ位置までの平均濃度を算出することで得られる。

[0063] ここで、窒化層における平均窒素濃度と、耐初期錆び性について説明する

。屋外での大気腐食環境を模擬したＪＡＳＯモードの複合サイクル腐食試験（ＪＡＳＯ－Ｍ６０９－９２規定のサイクル腐食試験）を実施し、窒化層の窒素濃度と耐初期錆び性とを評価した。

[0064] 具体的には、窒化処理を行い、窒化層の平均窒素濃度が異なる供試材を用意した。平均窒素濃度は、上述した方法により測定した。鋼板表面から板厚方向への窒素濃度の分布は、例えば、図１に示されるとおりである。図１から分かるように、窒素濃度は、表面が最も高く、板厚方向への深さが深くなるにつれ、窒素濃度が徐々に減少する傾向となる。

[0065] 初期錆びの評価方法は、サイクル腐食試験後の試料表面に発生した孔食を評価部分とした。具体的には、試験材を７０ｍｍ×４０ｍｍに切断し、端部を５ｍｍシールして試料とした。サイクル腐食試験の試験条件は、３５℃で２時間の塩水（５％ＮａＣｌ）噴霧後、６０℃で４時間乾燥した後、湿潤５０℃、相対湿度９０％以上で２時間保持する合計８時間の処理を１サイクルとして、孔食が発生するまで実施した。試料は、装置内に垂直より３０度傾けて設置した。

[0066] 続いて、各サイクル後に試料を取り出し、表面を洗浄し、５サイクル以上孔食が発生しなければ、自動車の出荷から使用前または使用直後までの初期錆びが生じない十分な耐食性、すなわち耐初期錆び性を有するとみなし、合格とした。

[0067] 図２は窒化層の平均窒素濃度と孔食発生サイクル数との関係を示す図である。図２より、窒化層の平均窒素濃度が０．８０％以上である場合において、５サイクル以上孔食が生じない、耐初期錆び性に優れた鋼板が得られている。

[0068] このように、焼鈍窒化処理は耐初期錆び性の向上に有効である。ここで、Ｎは、孔食発生の初期にステンレス鋼のピット内部で活性態溶解する。その溶解生成物であるNH_4^+がピット内部の酸性化を阻止して、不働態皮膜の再生を促進し、孔食の発生から成長までを抑制することで耐食性を向上させている。しかしながら、窒素がＣｒと結合することで、粒界上でＣｒ窒化物を

形成した場合、Ｃｒの欠乏により鋭敏化が生じ、耐食性は低下する。そこで、焼鈍窒化処理により鋼板表面付近にのみ、一定量の窒素を侵入させることで、窒化物の形成を抑制しつつ、Ｎを表面に多量に含有させ、耐食性を向上させている。

[0069] ５．製造方法

本発明に係るフェライト系ステンレス鋼板の製造方法について説明する。本発明に係るフェライト系ステンレス鋼板は、製造方法によらず、上述の構成を有していれば、その効果を得られるが、例えば、以下のような製造方法により、安定して製造することができる。

[0070] ５－１．スラブ鋳造工程

上述の化学組成を有する鋼を、転炉溶製し、続いて２次精錬を行う方法が好ましい。続いて、溶製した溶鋼は、公知の鋳造方法（連続鋳造）に従ってスラブとするのが好ましい。なお、鋳造条件は、例えば、常法の連続鋳造条件に従えばよい。

[0071] ５－２．熱間圧延工程

続いて、製造されたスラブを、所定の板厚に連続圧延で熱間圧延するのが好ましい。ここで、熱間圧延時のスラブの加熱温度が、１１００℃未満であると、合金元素が完全に固溶せず、析出物が生成し、後の工程に悪影響を及ぼすことがある。一方、スラブの加熱温度が１２５０℃超であると、スラブが、自重で高温変形するスラブ垂れが生じることがある。このため、熱間圧延時のスラブの加熱温度は、１１００～１２５０℃とするのが好ましい。さらに、生産性および表面疵の発生を考慮すると、スラブの加熱温度は、１１５０～１２００℃とするのがより好ましい。なお、本発明においては、スラブの加熱温度と熱間圧延開始温度とは同義である。

[0072] 熱間圧延工程では、上記加熱したスラブに複数パスの粗圧延を施し、続いて複数スタンドからなる仕上圧延を一方向に施すのが好ましい。これにより、上記スラブは熱間圧延板となり、コイル状に巻き取られる。なお、仕上げ圧延の終了温度は、９５０～１１５０℃であるのが好ましく、巻取り温度は

、巻取中の析出物生成による靭性低下を避ける関係上、６００℃以下の範囲であるのが好ましい。

[0073] ５－３．熱延板酸洗工程

本発明に係るフェライト系ステンレス鋼板では、熱延鋼板に熱延板焼鈍を施さずに酸洗処理し、冷間圧延工程における冷間圧延素材とするのが好ましい。これは、通常、熱延鋼板に熱延板焼鈍を施して、整粒再結晶組織を得る一般的な製造方法とは異なっている。なお、熱延鋼板が硬質であり軟質化が必要となった場合等には、熱延板焼鈍を実施してもよい。

[0074] ５－４．冷間圧延工程

冷間圧延工程においては、圧下率を５０％以上とするのが好ましく、６０％以上とするのがより好ましい。上記範囲の圧下率とするのは、圧下率を高めることで、再結晶の駆動力となる蓄積エネルギーが増大し、後述する焼鈍窒化処理の温度域で再結晶を完了させることができるからである。

[0075] ５－５．冷間圧延後の焼鈍および窒化処理工程

冷間圧延後の焼鈍については、窒素ガスおよび残部が水素ガスからなる無酸化雰囲気で、焼鈍（以下、単に「焼鈍窒化処理」と記載する。）をすることで、表面に窒素が濃化した鋼板を得ることができる。一般に、窒化処理は鋼板の焼鈍後に別工程として行うが、冷延鋼板の焼鈍と同時に行うことで、工程の省略による省コスト化と耐食性の向上とを両立することが可能となる。このため、焼鈍と窒化処理とを同じ工程で行うことが望ましい。

[0076] ここで、鋼板表面に形成された窒化層は、主に、Ｃｒ酸化物からなる緻密な不働態皮膜が、雰囲気中の水素により還元されることで消失し、さらに、そこから高温雰囲気下で窒素が侵入することにより形成される。

[0077] この際、窒素が不足すると十分な窒化が生じず、多すぎると水素による還元が生じない。このため、窒化ガスの濃度は８０～９９％の範囲であるのが好ましい。より好ましくは、９０～９８％の範囲である。

[0078] 焼鈍窒化処理温度が過剰に低いと、窒素の侵入が生じず十分な窒素量が確保できない他、未再結晶組織が残存する問題が生じる。このため、処理温度

は８５０℃以上とするのが好ましい。その一方、処理温度が高すぎると、過剰に窒素が侵入する場合がある。また、後の工程において、マルテンサイトが生成する場合がある。このため、処理温度は１０００℃以下とするのが好ましい。処理温度は８８０～９８０℃の範囲とするのがより好ましい。

[0079] 同様に、処理時間が短いと、窒素の侵入が生じず十分な窒素量が確保できない他、未再結晶組織が残存する問題が生じる。このため、処理時間は３０秒以上とするのが好ましい。一方、処理時間が長いほど鋼板表面への窒素侵入量は増大するが、処理時間が過剰に長い場合には、窒素の侵入も過剰に生じる。この結果、粒界上で窒化物を形成することによる鋭敏化、および相変態によりマルテンサイト相が形成し、耐食性および材質の劣化が生じる。このため、処理時間は３００秒以下とするのが好ましい。処理時間は、５０～２００秒の範囲とするのがより好ましい。

[0080] さらに、延性を向上させたい場合には、処理温度で保持後、冷却速度を制御するのが好ましい。上記冷却速度が、５℃／秒未満であると、冷却中に窒化物が生成し鋭敏化が生じ、耐食性が低下する。さらに、過剰に窒素が侵入しマルテンサイトが生成する場合がある。また、析出物が過剰に形成し、析出強化が生じた場合、延性が低下する。このため、冷却速度は、５℃／秒以上とするのが好ましい。その一方、冷却速度が１００℃／秒を超えると、マルテンサイトが生じて、硬質化し、延性が低下する場合がある。このため、冷却速度は、１００℃／秒以下とするのが好ましい。冷却速度は、１０～８０℃／秒の範囲とするのがより好ましく、１５～５０℃／秒の範囲とするのが好ましい。なお、冷却停止温度は、３００～５００℃の範囲とするのが好ましい。

[0081] ５－６．焼鈍窒化処理後の酸洗工程

焼鈍窒化処理後の鋼板にスケールが生じている場合には、必要に応じて酸洗すればよい。ただし、過度な酸洗は、上記工程で形成させた窒化層が溶解してしまうため、望ましくない。このため、本発明に係るフェライト系ステンレス鋼板においては、上記の無酸化雰囲気での焼鈍窒化処理を実施し、ス

ケールが生じ、酸洗を行う場合には、窒化層が溶解しない酸洗条件を選択することが必要である。なお、酸洗時の溶解液および方法は、特に限定しないが、例えば、電解酸洗を行うのが好ましい。

[0082] ５－７．その他製造条件

その他、製造条件については、適宜選択すればよい。例えば、スラブ厚さ、熱延板厚などは適宜、調整を行えばよい。また、冷間圧延においては、ロール粗度、圧延油、圧延パス回数、圧延速度、圧延温度などについても適宜選択すればよい。さらに、焼鈍後に、形状矯正のためのテンションレベラー工程を実施してもよく、また通板しても構わない。

[0083] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0084] 表１に示す化学組成を有する鋼を溶製後、スラブに鋳造し、スラブを１１５０℃に加熱後５ｍｍ厚さまで熱間圧延して、５００℃で巻取り、熱延鋼板とした。なお、この際の化学組成は、母材の化学組成となる。

[0085]

[表1]

表1

母材の化学組成（質量%, 残部:Feおよび不可避的不純物）

鋼種 No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Ti	A群元素										B群元素								C群元素				
									Nb	Sn	Al	Ni	V	Cu	Mo	Ca	Ga	B	W	Co	Sb	Mg	Zr	Ta	REM	3×(C+N)	Nb+Ti
A1	0.018	0.94	0.42	0.012	0.0023	19.2	0.011	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	0.18
A2	0.002	0.61	0.66	0.048	0.0048	20.8	0.013	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.46	-	-	-	-	0.05	0.14
A3	0.008	1.45	0.33	0.027	0.0016	19.4	0.017	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	0.14
A4	0.010	0.05	0.54	0.029	0.0018	19.2	0.009	0.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.009	-	-	-	0.06	0.17
A5	0.009	0.96	1.43	0.046	0.0049	20.1	0.015	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	0.14
A6	0.007	0.92	0.02	0.029	0.0016	18.0	0.012	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.14
A7	0.006	0.58	0.22	0.042	0.0012	21.3	0.012	0.20	0.10	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.30
A8	0.007	0.65	0.76	0.010	0.0013	18.0	0.013	0.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.17
A9	0.006	0.75	0.99	0.021	0.0081	18.1	0.015	0.10	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.50
A10	0.010	0.44	0.54	0.021	0.0004	18.8	0.013	0.23	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	0.23
A11	0.005	0.42	0.43	0.041	0.0049	24.7	0.006	0.12	0.45	-	-	-	0.3	-	2.70	-	-	0.0031	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.57
A12	0.010	0.73	0.58	0.049	0.0025	16.1	0.009	0.14	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.14
A13	0.008	0.66	0.82	0.049	0.0035	16.8	0.026	0.18	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	0.39
A14	0.006	0.79	0.60	0.047	0.0028	19.2	0.002	0.11	-	-	2.6	-	-	-	-	-	-	-	-	0.44	-	-	0.25	-	-	0.02	0.11
A15	0.009	0.28	0.38	0.031	0.0016	19.1	0.013	0.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	0.27
A16	0.009	0.82	0.89	0.044	0.0019	19.7	0.009	0.02	0.40	-	-	1.8	-	-	-	-	-	-	2.7	-	-	-	-	-	0.04	0.05	0.42
A17	0.006	0.71	0.42	0.034	0.0023	18.8	0.021	0.17	0.77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	0.94
A18	0.008	0.72	0.23	0.050	0.0042	19.7	0.012	0.14	-	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	-	0.06	0.14
A19	0.005	0.12	0.13	0.033	0.0047	19.1	0.011	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.12
a1	0.025 *	0.92	0.54	0.027	0.0017	16.3	0.007	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	0.14
a2	0.009	0.004 *	0.34	0.015	0.0014	22.0	0.013	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	0.15
a3	0.005	0.70	1.62 *	0.013	0.0010	17.0	0.005	0.17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.17
a4	0.006	0.72	0.90	0.014	0.0132 *	18.1	0.017	0.11	0.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	0.40
a5	0.010	0.53	0.88	0.011	0.0019	15.1 *	0.011	0.19	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.19
a6	0.007	0.33	0.72	0.040	0.0023	18.7	0.032 *	0.13	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12	0.24
a7	0.009	0.61	0.78	0.031	0.0015	17.9	0.012	- *	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-

* 本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

[0086] その後、酸洗した熱延鋼板を、直径５００ｍｍのロールを用いて６０％の圧下率で冷間圧延し、表２の温度、雰囲気および時間で、連続焼鈍し、焼鈍窒化処理を行った。なお、焼鈍窒化処理における冷却速度は、２０℃／秒であり、３５０℃まで冷却を行った。また、このようにして得られた焼鈍板に対して、６０℃の１０％硫酸水溶液を用いて６０Ａ／Ｄｍ^{2}の電流密度で１０秒間電解酸洗を施し、試験材とした。

[0087] その後、得られた試験材について、フェライト相の体積率および窒化層の平均窒素濃度について測定した後、耐食性、特に、耐初期錆び性について評価した。加えて、試験材よりＪＩＳ１３号Ｂ試験片を切り出し、引張試験を行った。ここで、表２の実施例についてはいずれも、破断伸びが２０％以上であり、材質上は問題無いとみなした。

[0088] ＜フェライト相の測定＞

フェライト相の体積率については、フェライトメーターを用い測定した。この際、本発明のフェライト相の体積率の規定の範囲を満足せず、フェライト以外の相であるマルテンサイト相が５％以上発生した場合には、表２のマルテンサイト相の発生の項目に発生と記載した。

[0089] ＜窒化層の平均窒素濃度の測定＞

窒化層の平均窒素濃度について、鋼板表面部の平均窒素濃度は、グロー放電発光分析（ＧＤＳ）により、圧延面の表面から１μｍまでのスパッタリングにより板厚方向での窒素分布を測定し、鋼板表面から０．０５μｍ位置までの平均濃度を算出し、窒化層の平均窒素濃度とした。なお、ＧＤＳの測定条件は、以下のとおりとした。陽極内径：１３ｍｍΦ、分析モード：高周波モード、放電電力：３０Ｗ、制御圧力：３．５ｈＰａ、検出波長：１１０～８００ｎｍとした。

[0090] ＜耐初期錆び性の評価＞

耐食性を評価することを目的として、屋外での大気腐食環境を模擬したＪＡＳＯモードの複合サイクル腐食試験（ＪＡＳＯ－Ｍ６０９－９２規定のサイクル腐食試験）を実施し、耐初期錆び性を評価した。

[0091] 以下に耐食性の具体的な算出方法について述べる。得られた試験材を７０ｍｍ×４０ｍｍに切断し、端部を５ｍｍシールし、試料とした。サイクル腐食試験の試験条件は、３５℃で２時間の塩水（５％ＮａＣｌ）を噴霧後、６０℃で４時間乾燥した後、湿潤５０℃、相対湿度９０％以上で２時間保持する合計８時間の処理を１サイクルとして、孔食が発生するまで実施した。試料は装置内に垂直より３０度傾けて設置した。

[0092] サイクル腐食試験後の試料表面に発生した孔食を、初期錆びの評価部分とした。具体的には各サイクル後に試料を取り出し、表面を洗浄し、５サイクル以上孔食が発生しなければ、自動車の出荷から使用前または使用直後までの初期錆びが生じない十分な耐食性（耐初期錆び性）を有するとみなし、（〇）と記載した。また、５サイクル以内に孔食が発生した場合には、表２に孔食が発生したサイクル数を記載した。試験は７サイクルまで実施し、７サイクル目でも孔食が確認されない場合には、特に優れている（◎）と見なした。

[0093]

[表2]

表2

	符号	鋼種No.	冷延板 焼鈍窒化処理条件			金属組織	窒化層の平均窒素濃度(%)	特性
			窒素ガス濃度(%)	処理温度(°C)	処理時間(秒)	マルテンサイト相の有無		耐初期錆び性
発明例	B1	A1	98	950	100	-	0.95	○
	B2	A2	95	900	100	-	0.83	○
	B3	A3	98	900	100	-	0.86	○
	B4	A4	98	900	100	-	0.92	○
	B5	A5	98	850	100	-	0.81	○
	B6	A6	98	950	100	-	0.93	○
	B7	A7	95	850	100	-	0.84	○
	B8	A8	98	950	100	-	0.95	○
	B9	A9	90	980	300	-	1.22	◎
	B10	A10	98	950	100	-	0.92	○
	B11	A11	90	950	300	-	1.31	◎
	B12	A12	95	950	100	-	0.97	○
	B13	A13	95	970	100	-	1.20	◎
	B14	A14	98	950	100	-	0.96	○
	B15	A15	99	950	100	-	0.93	○
	B16	A16	85	970	100	-	1.28	◎
	B17	A17	90	1000	200	-	1.51	◎
	B18	A18	95	950	100	-	0.98	○
	B19	A19	95	950	100	-	0.94	○
比較例	b1	a1 *	90	950	100	-	0.95	1
	b2	a2 *	95	900	100	-	0.87	3
	b3	a3 *	95	900	100	-	0.85	3
	b4	a4 *	97	900	100	-	0.81	1
	b5	a5 *	95	900	100	-	0.84	1
	b6	a6 *	98	900	100	-	0.80	2
	b7	a7 *	95	900	100	-	0.82	1
	b8	A19	100	950	100	-	0.15 *	1
	b9	A19	70	950	100	-	0.13 *	1
	b10	A19	95	1050	100	発生 *	3.11	4
	b11	A19	95	800	100	-	0.45 *	2
	b12	A19	95	950	500	発生 *	2.36	2
	b13	A19	95	950	10	-	0.21 *	3

* 本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

下線は本発明の好ましい製造条件を外れる、または目標とする特性から外れることを意味する。

[0094] 表２に示す符号Ｂ１～Ｂ１９は、化学組成が本発明で規定する範囲を満足し、加えて、製造条件が本発明における好ましい製造条件であった。このため、窒化層の平均窒素濃度および耐食性、すなわち耐初期錆び性も良好であ

った。一方、本発明で規定する組成から外れる符号ｂ１～ｂ７の場合、孔食発生サイクル数が不足となり、耐食性、すなわち耐初期錆び性が不良であった。さらに、製造方法が、本発明の好適な範囲外である符号ｂ８～ｂ１３の場合、窒化層の平均窒素濃度が不足する、またはマルテンサイト相が生成するなど、本発明の規定を満足せず、耐初期錆び性に劣る結果となった。

[0095] また、表１に記載した鋼種Ａ１９について、溶製後、スラブに鋳造し、スラブを１１５０℃に加熱後５ｍｍ厚さまで熱間圧延して、５００℃で巻取り、熱延鋼板とした。

その後、酸洗した熱延鋼板を、直径５００ｍｍのロールを用いて６０％の圧下率で冷間圧延し、表３の温度、雰囲気、時間、および冷却速度で連続焼鈍し、焼鈍窒化処理をした。このようにして得られた焼鈍板に対して、６０℃の１０％硫酸水溶液を用いて６０Ａ／Ｄｍ^{2}の電流密度で１０秒間電解酸洗を施し、試験材とした。

[0096] 得られた試験材において、表２と同様の手順で、窒化層の平均窒素濃度、およびフェライト相の測定を行った。また、特性については、表２と同様の手順で、耐初期錆性の評価を行った。加えて、試験材よりＪＩＳ１３号Ｂ試験片を切り出し、引張試験を行った。引張試験については、破断伸びが２０％以上であれば十分な伸びを有するとみなし、合格（○）、２０％未満であれば不合格（×）とした。以下、結果を表３に示す。

[0097] [表3]

表3

	符号	鋼種 No.	冷延板 焼鈍窒化処理条件				金属組織	窒化層の 平均窒素濃度 (%)	特性	
			窒素ガス 濃度 (%)	処理温度 (°C)	処理時間 (秒)	冷却速度 (°C/秒)	マルテンサイト相の 有無		耐初期錆び性	伸び
発明例	C1	A19	98	950	100	10	-	0.96	○	○
	C2	A19	95	950	100	45	-	0.94	○	○
比較例	c1	A19	90	950	100	200	発生 *	0.92	4	×
	c2	A19	95	950	100	2	発生 *	2.02	2	×

* 本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

下線は本発明の好ましい製造条件を外れる、または目標とする特性から外れることを意味する。

[0098] 符号Ｃ１およびＣ２は、化学組成が本発明で規定する範囲を満足し、かつ、焼鈍窒化処理における窒素ガス濃度、処理温度、処理時間に加え、さらに、冷却速度も好ましい範囲を満足したため、耐初期錆性だけでなく、伸びも

良好であった。一方、符号ｃ１およびｃ２は、冷却速度が好ましい範囲を満足しなかったため、耐初期錆性および伸びが不良であった。

請求の範囲

[請求項1] 母材と、前記母材の表面に形成された窒化層とを有し、

前記母材の化学組成は、質量％で、

Ｃ：０．００１～０．０２０％、

Ｓｉ：０．０１～１．５０％、

Ｍｎ：０．０１～１．５０％、

Ｐ：０．０１０～０．０５０％、

Ｓ：０．０００１～０．０１０％、

Ｃｒ：１６．０～２５．０％、

Ｎ：０．００１～０．０３０％、

Ｔｉ：０．０１～０．３０％、

Ｎｂ：０～０．８０％、

Ｓｎ：０～０．５０％、

Ａｌ：０～３．０％、

Ｎｉ：０～２．０％、

Ｖ：０～１．０％、

Ｃｕ：０～２．０％、

Ｍｏ：０～３．０％、

Ｃａ：０～０．００３０％、

Ｇａ：０～０．１％、

Ｂ：０～０．００５０％、

Ｗ：０～３．０％、

Ｃｏ：０～０．５０％、

Ｓｂ：０～０．５０％、

Ｍｇ：０～０．０１００％、

Ｚｒ：０～０．３０％、

Ｔａ：０～０．１０％、

ＲＥＭ：０～０．０５％、

残部：Ｆｅおよび不可避的不純物であり、

前記母材の金属組織は、体積率で、９５％以上のフェライト相を含み、

前記窒化層は、圧延面の表面から板厚方向に０．０５μｍ深さ位置までの領域の層であり、

前記窒化層における平均窒素濃度が、質量％で、０．８０％以上である、フェライト系ステンレス鋼板。

[請求項2] 前記母材の化学組成は、質量％で、

Ｎｂ：０．１０～０．８０％、

Ｓｎ：０．０１～０．５０％、

Ａｌ：０．００３～３．０％、

Ｎｉ：０．１～２．０％、

Ｖ：０．０５～１．０％、

Ｃｕ：０．１～２．０％、

Ｍｏ：０．１０～３．０％、

Ｃａ：０．０００１～０．００３０％、および

Ｇａ：０．０００２～０．１％、

から選択される一種以上を含有する、請求項１に記載のフェライト系ステンレス鋼板。

[請求項3] 前記母材の化学組成が、質量％で、

Ｂ：０．０００２～０．００５０％、

Ｗ：０．１～３．０％、

Ｃｏ：０．０２～０．５０％、および

Ｓｂ：０．０１～０．５０％、

から選択される一種以上を含有する、請求項１または２に記載のフェライト系ステンレス鋼板。

[請求項4] 前記母材の化学組成が、質量％で、

Ｍｇ：０．０００２～０．０１００％、

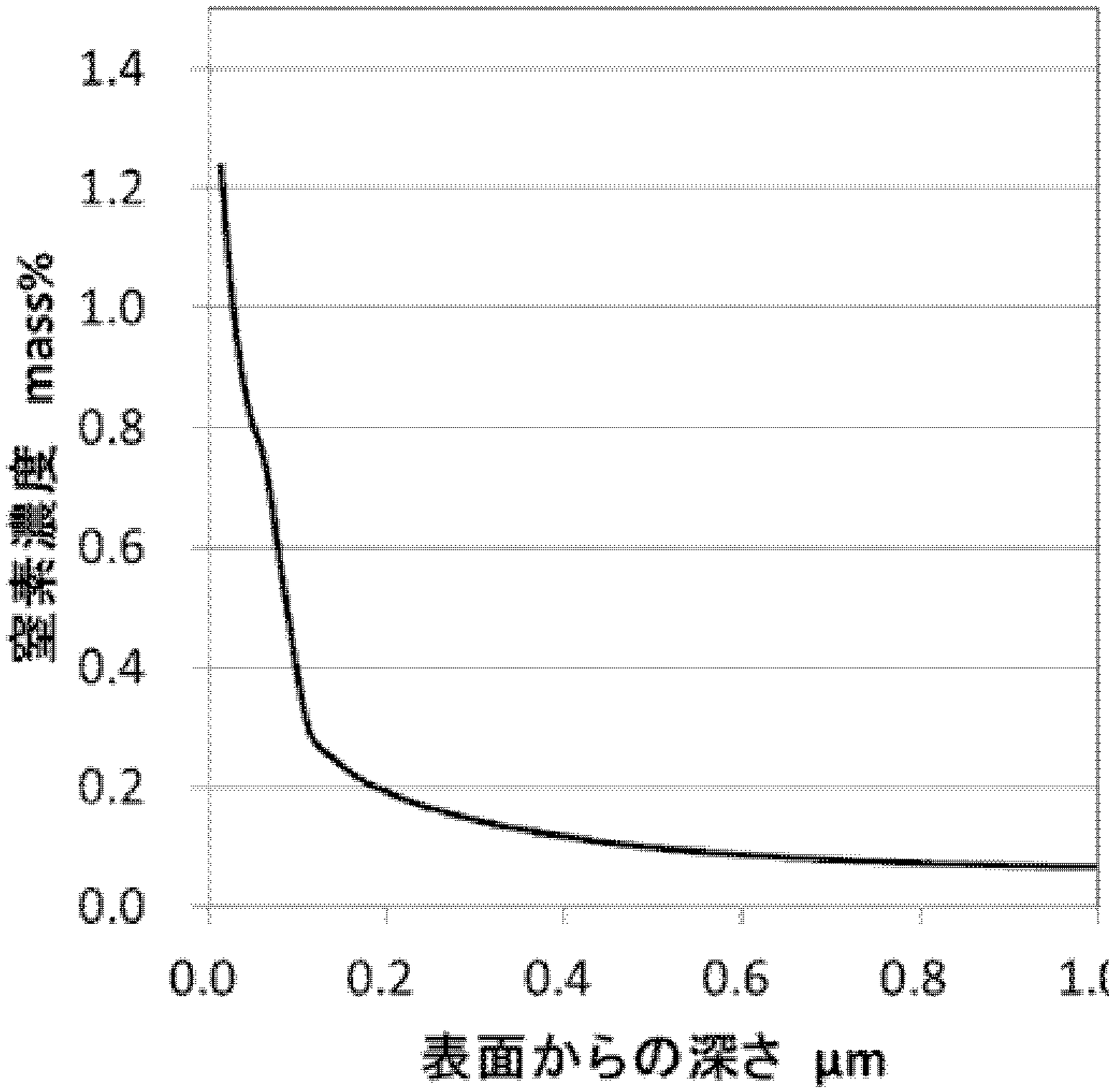
Ｚｒ：０．０５～０．３０％、

Ｔａ：０．０１～０．１０％、および

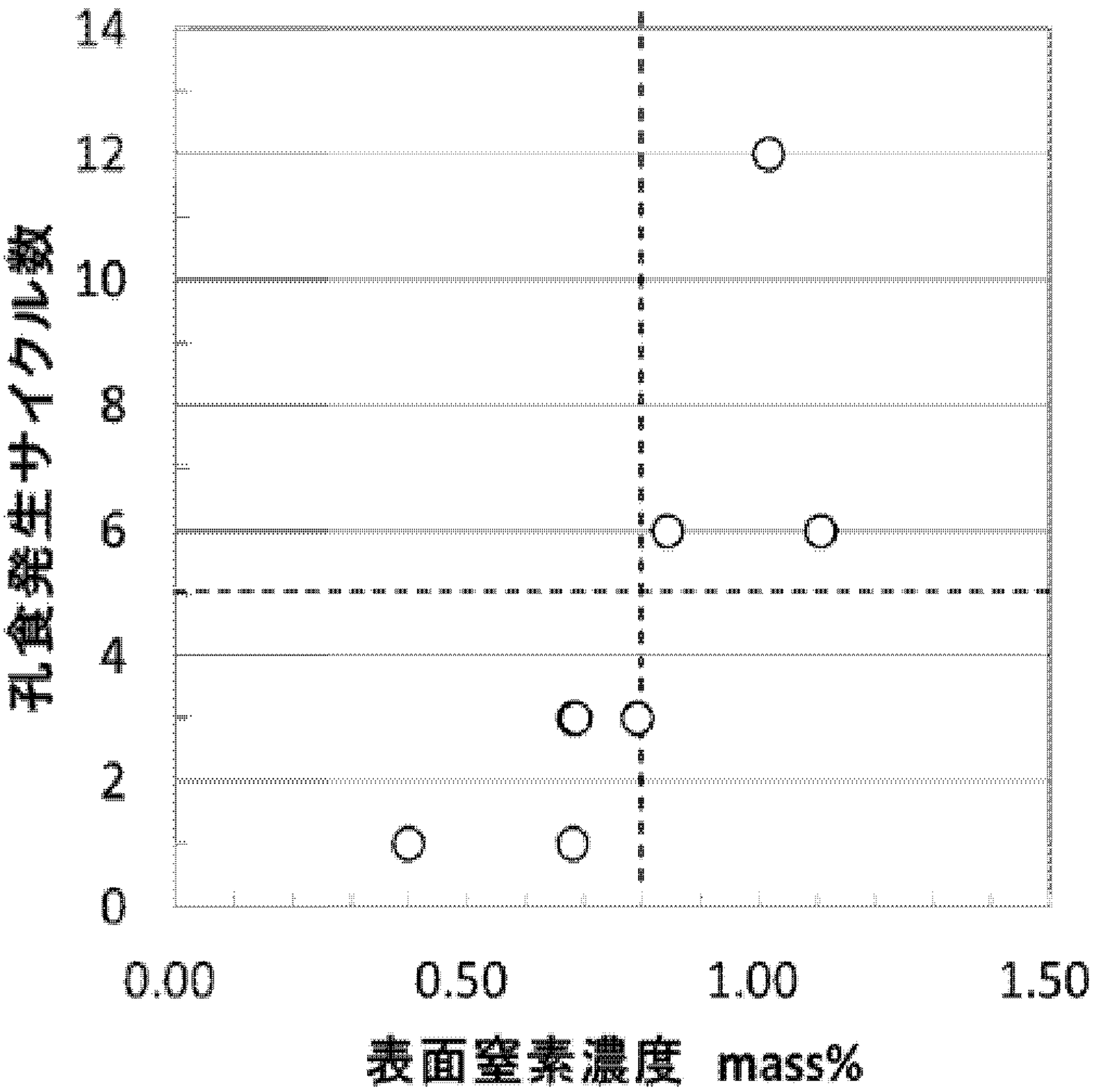
ＲＥＭ：０．００１～０．０５％、

から選択される一種以上を含有する、請求項１～３のいずれか１項に記載のフェライト系ステンレス鋼板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/042749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C21D9/46(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)i, C23C8/26(2006.01)i
FI: C22C38/00302Z, C22C38/60, C23C8/26, C21D9/46R
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C21D9/46, C22C38/00, C22C38/60, C23C8/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/180643 A1 (NIPPON STEEL STAINLESS STEEL CORP.) 04 October 2018 (2018-10-04), paragraphs [0001], [0026], [0029], [0033], [0035], [0043], table 2	1-4
A	JP 10-142154 A (NSK LTD.) 29 May 1998 (1998-05-29), paragraphs [0002], [0009], [0010], [0011], fig. 1	1-4
A	JP 2017-137547 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 10 August 2017 (2017-08-10), fig. 6	1-4
A	JP 2014-181397 A (DENSO CORPORATION) 29 September 2014 (2014-09-29), paragraphs [0001]-[0003]	1-4
A	JP 2006-316338 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 24 November 2006 (2006-11-24), entire text	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 December 2020	28 December 2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/042749

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-172157 A (NIPPON YAKIN KOGYO CO., LTD.) 10 September 2012 (2012-09-10), entire text	1-4
A	JP 2013-87351 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 13 May 2013 (2013-05-13), fig. 4	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/042749

WO 2018/180643 A1	04 October 2018	CN 110462081 A paragraphs [0001], [0059], [0060], [0063], [0067], [0069], table 2
JP 10-142154 A	29 May 1998	(Family: none)
JP 2017-137547 A	10 August 2017	(Family: none)
JP 2014-181397 A	29 September 2014	US 2014/0283955 A1 paragraphs [0002], [0003] DE 102014103742 A CN 104060214 A
JP 2006-316338 A	24 November 2006	US 2007/0186999 A1
JP 2012-172157 A	10 September 2012	(Family: none)
JP 2013-87351 A	13 May 2013	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/042749

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i; C23C 8/26(2006.01)i
FI: C22C38/00 302Z; C22C38/60; C23C8/26; C21D9/46 R

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））

C21D9/46; C22C38/00; C22C38/60; C23C8/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２０年

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

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2018/180643 A1（日鉄ステンレス株式会社）04.10.2018（2018-10-04） [0001]、[0026]、[0029]、[0033]、[0035]、[0043]、[表2]	1-4
A	JP 10-142154 A（日本精工株式会社）29.05.1998（1998-05-29） [0002]、[0009]、[0010]、[0011]、[図1]	1-4
A	JP 2017-137547 A（トヨタ自動車株式会社）10.08.2017（2017-08-10） [図6]	1-4
A	JP 2014-181397 A（株式会社デンソー）29.09.2014（2014-09-29） [0001]-[0003]	1-4
A	JP 2006-316338 A（独立行政法人物質・材料研究機構）24.11.2006（2006-11-24） 全文	1-4
A	JP 2012-172157 A（日本冶金工業株式会社）10.09.2012（2012-09-10） 全文	1-4
A	JP 2013-87351 A（株式会社豊田中央研究所）13.05.2013（2013-05-13） [図4]	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A”　特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E”　国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L”　優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O”　口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P”　国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T”　国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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
11.12.2020	28.12.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
馳平　憲一　4K 3232
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/042749

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/180643 A1	04.10.2018	CN 110462081 A [0001]、[0059]、[0060]、[0063]、[0067]、[0069]、[表2]	
JP 10-142154 A	29.05.1998	（ファミリーなし）	
JP 2017-137547 A	10.08.2017	（ファミリーなし）	
JP 2014-181397 A	29.09.2014	US 2014/0283955 A1 [0002]、[0003] DE 102014103742 A CN 104060214 A	
JP 2006-316338 A	24.11.2006	US 2007/0186999 A1 全文	
JP 2012-172157 A	10.09.2012	（ファミリーなし）	
JP 2013-87351 A	13.05.2013	（ファミリーなし）	