

(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



(10) 国際公開番号

WO 2011/111646 A1

PCT

(43) 国際公開日

2011 年 9 月 15 日(15.09.2011)

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C22C 38/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055181
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 1 日(01.03.2011)
- (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 2010-050895 2010 年 3 月 8 日(08.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵住金ステンレス株式会社 (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corporation) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松橋 透 (MATSUHASHI, Tooru) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号新日鐵住金ステンレス株式会社内 Tokyo (JP). 徳永 純 (TOKUNAGA, Jun) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号新日鐵住金ステン

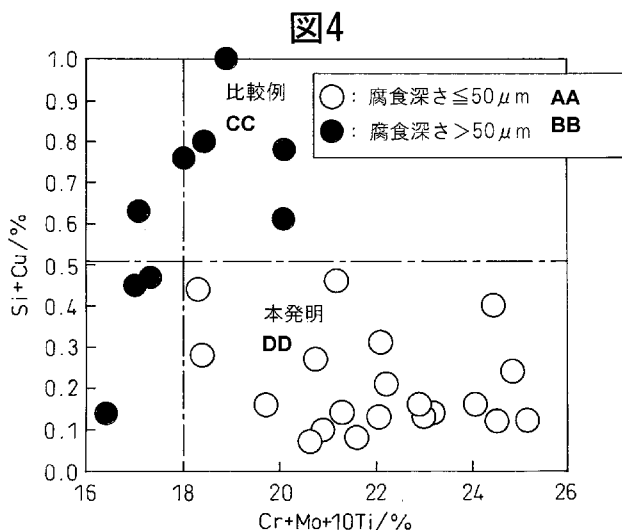
レス株式会社内 Tokyo (JP). 田村 佑一 (TAMURA, Yuuichi) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号新日鐵住金ステンレス株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: FERRITIC STAINLESS STEEL HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE IN CONDENSED WATER ENVIRONMENT PRODUCED BY EXHAUST GAS FROM HYDROCARBON COMBUSTION

(54) 発明の名称: 炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境における耐食性に優れるフェライト系ステンレス鋼



AA CORROSION DEPTH ≤ 50 μm
BB CORROSION DEPTH > 50 μm
CC COMPARATIVE EXAMPLE
DD PRESENT INVENTION

(57) Abstract: Disclosed is ferritic stainless steel which has excellent corrosion resistance in a condensed water environment produced by an exhaust gas from hydrocarbon combustion, said condensed water environment being typified by the use environment of a member for a secondary heat exchanger. Specifically disclosed is ferritic stainless steel which contains, in mass%, 0.030% or less of C, 0.030% or less of N, 0.4% or less of Si, 0.01-0.5% of Mn, 0.05% or less of P, 0.01% or less of S, 16-24% of Cr, 0.3-3% of Mo, 0.05-0.25% of Ti, 0.05-0.50% of Nb, 0.01-0.2% of Al and 0.4% or less of Cu, with the balance made up of Fe and unavoidable impurities. The ferritic stainless steel satisfies formula (A): $Cr + Mo + 10Ti \geq 18$ and formula (B): $Si + Cu \leq 0.5$.

(57) 要約: 要約書 本発明は、二次熱交換器用部材の使用環境に代表される炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境において、優れた耐食性を示すフェライト系ステンレス鋼を提供するものであり、このステンレス鋼は、質量%で、C: 0.030%以下、N: 0.030%以下、Si: 0.4%以下、Mn: 0.01~0.5%, P: 0.05%以下、S: 0.01%以下、Cr: 16~24%, Mo: 0.3~3%, Ti: 0.05~0.25%, Nb: 0.05~0.50%, Al: 0.01~0.2%、Cu: 0.4%以下を含み、残部はFeおよび不可避免的な不純物からなり、かつ、(A)式: $Cr + Mo + 10Ti$

≥ 18、および (B) 式: $Si + Cu \leq 0.5$ を満たすフェライト系ステンレス鋼である。

WO 2011/111646 A1



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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境における耐食性に優れるフェライト系ステンレス鋼

技術分野

本発明は、熱交換器、このうちLPGや石油を燃料とした給湯器で、低pHの凝縮水が発生するとされる二次熱交換器において、その部材に用いられる耐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼に関するものである。

背景技術

熱交換器は、様々な燃料を燃焼させた熱を、水を中心とした媒体に与える装置で、原子力発電の蒸気発生器から一般家庭では給湯器まで様々な分野で用いられている。このうち、一般家庭のガスまたは石油給湯器にも、その燃焼熱をお湯にするために熱交換器が内蔵されている。この熱交換器は従来、熱効率を上げるためフィン構造などへの加工が容易でかつ熱伝導性に優れる銅が用いられてきている。しかしながら近年の環境問題によりCO₂削減が給湯器にも求められており、更なる熱効率向上を目的に、従来の排出ガスの熱をさらに利用する潜熱回収型給湯器が開発された。この給湯器は従来の熱交換器（一次熱交換器）を通過した後のガスや石油を燃焼させた排気ガスの熱をさらに利用するため、もうひとつ熱交換器（二次熱交換器）を有している。一次熱交換器通過後の排気ガスは、約150～200℃であり、多量の水蒸気を含んでいるため、二次熱交換器では、直接的な熱だけでなく、水蒸気水滴となる凝縮熱、つまり潜熱を回収することでトータルの熱効率を95%以上まで向上さ

せている。この潜熱回収型給湯器の構造について、その一例が例えば特許文献 1 に開示されている。

ここで、二次熱交換器で発生する凝縮水は、都市ガスや L P G、石油などの炭化水素系の原料を燃焼させた排気ガス中から生成するため、そのガス成分の影響を受け、硝酸イオンや硫酸イオンを含み、p H が約 3 以下の弱酸性水溶液となることが知られている。この p H が低い溶液では、従来用いられていた銅（p H 6.5 以下で腐食）は用いることができない。その他普通鋼（p H 約 7 以下で腐食）やアルミニウム（p H 約 3 で腐食）でも本環境では腐食する可能性がある。そのため、二次熱交換器用材料としては弱酸性域での耐食性に優れる材料であるステンレス鋼が現在選定されており、汎用ステンレス鋼の中でも耐食性を重視するために、より耐食性に優れるオーステナイト系ステンレス鋼の S U S 3 1 6 L（18 C r - 1 0 N i - 2 M o）が主に採用されている。しかし、S U S 3 1 6 L は、潜熱回収型給湯器へ適用される二次熱交換器部材に必要な耐食性を満たしているものの、その原料には、価格安定性が非常に不安定な N i、M o を多量に含んでいる。潜熱回収型給湯器は、C O₂ 削減の切り札として広く一般への普及が期待されており、これを実現させるには、更なるコストダウンが強く要望されている。二次熱交換器材料である S U S 3 1 6 L においても当然、より低コストの代替材料の提案が期待されている。また、一般的な使用環境では耐食性の問題はないとされるが、ステンレス鋼の耐食性を阻害する要因のひとつである海塩粒子が飛来しやすい海岸近辺等の地域では、S U S 3 1 6 L でも腐食を生じる可能性は否めない。この場合、S U S 3 1 6 L ではオーステナイト系ステンレス鋼の弱点の一つである応力腐食割れが発生する可能性がある。

オーステナイト系ステンレス鋼を適用する際に発生するこのよう

な問題を解決するため、近年、二次熱交換器部材にフェライト系ステンレス鋼を適用する試みが行われてきている（特許文献１～３）。

先行技術文献

特許文献

特許文献１：特開２００２－１０６９７０号公報

特許文献２：特開２００３－３２８０８８号公報

特許文献３：特開２００９－２９９１８２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

特許文献１は、フェライト系ステンレス鋼であるＳＵＳ４３６Ｊ１Ｌ、ＳＵＳ４３６Ｌ、ＳＵＳ４４４を潜熱回収用熱交換器に適用することで、熱伝導性、耐食性、ろう付け性に優れると共に比較的安価なパイプおよびフィンを有する潜熱回収用熱交換器を得られるとしている。

また、特許文献２は、熱交換器環境における高温の水蒸気環境での耐久性を発揮するフェライト系ステンレス鋼として、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｓｉ、Ａｌ含有量を使用予定温度との関係で添加することを提案としている。また、特許文献３は、ろう付けに供される熱交換器部材として好適なフェライト系ステンレス鋼としてＮｂ、Ｃ、Ｎを規定している。

ただし、特許文献１では平均腐食深さを耐食性の指標として用いていたが、元来耐食性に優れるステンレス鋼においては局所的に孔食が発生するのが主であり、一部でもその孔食が貫通してしまうと材料として用いることができなくなってしまう。この点で、特許文

献 1 に開示されている条件は、なお改善が求められるものであり、本発明者らの検討によれば、特許文献 1 に記載されているフェライト系ステンレス鋼の中でも、特に潜熱回収用熱交換器に用いた場合に耐食性の点で劣るものがあった。特許文献 2 は、A 1 添加量が多いため、材料が非常に硬く脆くなる問題があり、また特許文献 2 で想定される温度は 300～1000℃であり、今回の潜熱回収型給湯器よりも非常に高温の環境で使用される材料を規定したものである。また特許文献 3 は、ろう付け時熱処理時の結晶粒粗大化防止を目的として Nb を必須元素としているが、耐食性向上への指摘はない。

このように、従来、二次熱交換器部材として好適なフェライト系ステンレス鋼が十分に開示されているとは言えない状況であった。本発明は、このような事情に鑑み、安価で耐食性に優れており、二次熱交換器用部材として好適に用いることができるフェライト系ステンレス鋼を提供することを目的とした。

課題を解決するための手段

本発明者らは、上記課題を解決するため、このような環境での各種ステンレス鋼の耐食性を評価した結果、Cr および Ti 含有量が多く、特にそれが不働態皮膜表面に濃縮している場合に特に耐食性に優れることを明らかにした。また発生した腐食起点の評価から、Cu、Si を低減することで本環境における耐食性を向上せしめることを知見した。本発明は、このような二次熱交換器内の腐食環境の検討を鋭意行ってきた結果、二次熱交換器環境における耐食性に優れるフェライト系ステンレス鋼を開発したものである。

即ち本発明は、以下の特徴を有した炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境における耐食性に優れるフェライト系ステンレス鋼

である。

(1) 質量%で、C : 0.030%以下、N : 0.030%以下、Si : 0.4%以下、Mn : 0.01~0.5%、P : 0.05%以下、S : 0.01%以下、Cr : 16~24%、Mo : 0.30~3%、Ti : 0.05~0.25%、Nb : 0.05~0.50%、Al : 0.01~0.20%、Cu : 0.4%以下を含有し、残部はFeおよび不可避免的不純物からなり、且つ(A)式： $Cr + Mo + 10Ti \geq 18$ 、および(B)式： $Si + Cu \leq 0.5$ を満たすことを特徴とする、炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境における耐食性に優れる高耐食性フェライト系ステンレス鋼。

ただし、式中のCr、Mo、Ti、Si、Cuは、それぞれの元素の含有量(質量%)を意味する。

(2) さらに、質量%で、Ni : 0.3~3%、B : 0.0001~0.003%、V : 0.03~1.0%、Sn : 0.005~1.0%、Sb : 0.005~1.0%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする(1)に記載の炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境における耐食性に優れる高耐食性フェライト系ステンレス鋼。

(3) (1) または(2)に記載の鋼を、pHが2.5でかつ硝酸イオン100ppm、硫酸イオン10ppm、塩化物イオン10ppmを含有する水溶液中に試験片を半浸漬させ、80℃に24時間保持する乾湿繰り返し試験を14サイクル実施したあとの最大腐食深さが50μm以下となることを特徴とする、(1) または(2)に記載の炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境における耐食性に優れる高耐食性フェライト系ステンレス鋼。

発明の効果

本発明によれば、高価なNiやMoを多量に添加したオーステナイトステンレス鋼ではなく、二次熱交換器環境において耐食性に優れるフェライト系ステンレス鋼を提供することが可能である。また、給湯器のみならず、LNGや石油等の炭化水素を燃料とした燃焼ガスの凝縮水環境に用いられる機器材料としても優れた耐食性を発揮することが可能となる。

図面の簡単な説明

図1 (a) は、試験に供したサンプルの形状を示した図である。

図1 (b) は、試験に供したサンプルの形状を示した図である。

図2 は、試験後の最大腐食深さと成分元素との関係を示した図である。

図3 は、試験後の最大腐食深さと成分元素との関係を示した図である。

図4 は、実施例及び比較例の結果を、試験後の最大腐食深さと成分元素との関係で示した図である。

発明を実施するための形態

発明者らは、LNGや石油等の炭化水素燃料を使用した潜熱回収型給湯器の二次熱交換器材料として優れた耐食性を示すフェライト系ステンレス鋼を提供するため、鋭意開発を行った結果、以下を見つけた。

(i) 燃焼排ガスより発生する凝縮水における乾湿繰り返し試験での腐食深さは、フェライト系ステンレス鋼の中でも(A)式： $Cr + Mo + 10Ti \geq 18$ 、および(B)式： $Si + Cu \leq 0.5$ を満たすステンレス鋼で $50\mu m$ 以下を示した。

(ii) 上記当該環境では、フェライト系ステンレス鋼の方が、(A

）式で同等の値を示すオーステナイト系ステンレス鋼よりも最大腐食深さが小さくなった。

まず、当該環境を模擬した試験方法について説明する。

先に説明したとおり、一般的なLNGや石油の燃焼排ガスから生じる凝縮水は、硝酸イオン、硫酸イオンを含有した $\text{pH} = 3$ 以下の酸性を示す。また、二次熱交換器はその使用時に一次熱交換器から $150 \sim 200^\circ\text{C}$ の排ガスが送り込まれ、停止時には室温に戻る繰り返し環境となる。このため模擬試験として、 $\text{pH} = 2.5$ 、硝酸イオン 100 ppm 、硫酸イオン 20 ppm 、 Cl^- イオン $= 10 \text{ ppm}$ として試験用溶液を試薬から調整した。これら組成は、LNGの燃焼排ガスより発生する凝縮水を模擬したものであるが、 Cl^- イオンについては、実際には数 ppm とされているところを、海浜環境等腐食性の高い環境での運転状況を想定して、加速的に濃度を高く設定した。この試験用溶液3を図1（a）に示すような試験管1に 10 ml 満たし、ここに $1 \text{ t} \times 15 \times 100 \text{ mm}$ に切断し、全面を#600エメリー紙にて湿式研磨処理した各種ステンレス鋼サンプル2をその長手方向のほぼ $1/2$ が溶液中に浸漬するように半浸漬させた（図1（b）参照）。このサンプルを入れた試験管を 80°C の温浴に入れ24時間保持した後に完全乾燥したステンレス鋼サンプルを取りだし、軽く蒸留水で洗浄後、新たに洗浄した試験管に試験用溶液を再度上記と同様に満たしてサンプルを再び半浸漬させ、 80°C で24時間保持するという操作を14回繰り返した（14サイクル）。保持する温度を 80°C に設定した理由は、排ガスの温度は $150 \sim 200^\circ\text{C}$ であるが、凝縮水が発生することで温度は低下し、また、発生した凝縮水が接することで実際の部材温度は更に低温になると考えられることから、 100°C より低くかつ腐食を加速させるため比較的高温を狙ったためである。

14 サイクル後の試験片は、さび落としをした後にその腐食深さを200倍の顕微鏡を用いた焦点法で測定した。ここで生じた孔食状の腐食孔について、孔径の大きいものから5点の深さを測定し、その最大値を最大腐食深さとした。これは最大孔食深さと同じ意味である。なお供試材は、表1に示した12鋼種を用いた。この試験の結果で、最大腐食深さが50 μm を超える場合には長期的には穴あきまで達するものと判断し、この場合を耐食性無し、50 μm 以下の場合を耐食性あり、と判定した。

Crを含有するフェライト系ステンレス鋼をベースとし、Crを増量し、あるいはMo、Tiを添加したところ、いずれの場合も腐食深さが改善されることを見出した。そして、Cr単位含有量増量による効果を1としたとき、Mo単位含有量増量による効果はCrの場合と同様であり、Ti単位含有量増量による効果はCrの場合の10倍程度の効果が発揮されることがわかった。また、SiとCuがともにフェライト系ステンレス鋼において腐食深さを悪化させることを見出し、SiとCuの寄与率がほぼ等しいことも判明した。

表 1

No	成分含有量 (質量%)														最大腐食 深さ / μm	
	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	Nb	Mo	Cu	B	(A) Cr+Mo+10Ti		(B) Si+Cu
1	0.013	0.011	0.25	0.36	0.02	0.002	16.5	0.07	0.15	0.19	0.31	0.19		18.31	0.44	49
2	0.010	0.013	0.16	0.16	0.02	0.002	18.6	0.07	0.19	0.50	0.69	0.30		21.19	0.46	40
3	0.006	0.010	0.18	0.14	0.02	0.001	17.2	0.06	0.09	0.28	0.30	0.10		18.40	0.28	42
4	0.007	0.010	0.10	0.11	0.03	0.006	17.9	0.05	0.20	0.05	1.02	0.00		20.92	0.10	25
5	0.011	0.012	0.12	0.12	0.02	0.004	19.6	0.07	0.17	0.19	1.89	0.02		23.19	0.14	18
6	0.010	0.013	0.08	0.15	0.02	0.003	22.1	0.05	0.13	0.38	1.11	0.04		24.51	0.12	20
21	0.009	0.009	0.18	0.30	0.02	0.001	15.5	0.07	0.13	0.03	0.30	0.45		17.10	0.63	88
22	0.013	0.012	0.14	0.39	0.02	0.004	19.1	0.06	0.10	0.21	0.00	0.47		20.10	0.61	65
23	0.008	0.011	0.15	0.25	0.02	0.005	18.1	0.10	0.05	0.31	0.30	0.85		18.90	1.00	80
24	0.015	0.009	0.42	0.45	0.02	0.002	16.8	0.07	0.01	0.28	0.43	0.05	0.0006	17.33	0.47	63
25	0.010	0.011	0.38	0.25	0.02	0.002	17.1	0.06	0.06	0.20	0.33	0.38		18.03	0.76	65
26	0.011	0.012	0.24	0.19	0.02	0.002	16.1	0.05	0.06	0.21	0.31	0.21		17.01	0.45	74

そこで、 $Cr + Mo + 10Ti$ 及び $Si + Cu$ という 2 つのパラメータによって、腐食深さがどのような影響を受けるのかについて評価を行った。その結果を表 1、図 2、図 3 に示す。表 1、図 2 および図 3 に示すように、 $Cr + Mo + 10Ti$ が 18 以上でかつ $Si + Cu \leq 0.5$ を満たすフェライト系ステンレス鋼では最大腐食深さは $50 \mu m$ 以下を示した。なお、 $Cr + Mo + 10Ti$ が 18 以上の値を示しても、 $Si + Cu \leq 0.5$ を満たさない場合には、最大腐食深さは $50 \mu m$ を超える結果となった。一方、オーステナイト系ステンレス鋼では $Cr + Mo + 10Ti$ が 18 以上の値を示しても、汎用鋼では $Si + Cu \leq 0.5$ を満たさないため最大腐食深さが $50 \mu m$ を超える結果となった。このように、低 pH で硝酸イオンと硫酸イオンが所定の比率以上で存在する溶液中で乾湿繰り返し環境となる場合には、 $Cr + Mo + 10Ti \geq 18$ で、かつ $Si + Cu \leq 0.5$ を満たすフェライト系ステンレス鋼が優れた耐食性を有することを明らかとなった。ここで、式中の Cr 、 Mo 、 Ti 、 Si 、 Cu は、それぞれの元素の含有量（質量％）を意味する。

この $Cr + Mo + 10Ti$ が 18 以上で本試験条件における最大腐食深さが小さくなる理由は以下のように考えている。

本試験で腐食深さが $50 \mu m$ 以下のサンプルの試験後の不働態皮膜を AES で分析すると表面皮膜には Cr の他に Ti が濃縮していることが確認された。また本乾湿繰り返し試験は、硝酸イオンと硫酸イオンを含む低 pH 試験用溶液の濃縮・乾燥過程による孔食発生・再不働態化の繰り返しの腐食環境であることから、本試験での腐食機構は孔食発生が支配的な腐食機構であり、 Cr と Ti の不働態皮膜への濃縮が有効であったと考えられる。

Mo も一般的な耐孔食性指標として知られる耐孔食指数 PI 値＝

$\text{Cr} + 3 \cdot 3 \text{Mo} + 16 \text{N}$ でも示されるように、孔食が発生する初期段階で再不働態化に寄与することが知られ、本試験環境においてもその効果が示されたが、その寄与率はP I 値のそれよりも小さいことが明らかとなった。この二つの機構により、本試験環境における最大腐食深さが結果的に $\text{Cr} + \text{Mo} + 10 \text{Ti}$ で示される指標で表されたと考えられる。

一方、 $\text{Si} + \text{Cu}$ が0.5以下で最大腐食深さが小さくなる理由は、以下のように考えている。Cuは、通常、活性溶解速度を低下させて耐食性を高める元素であるが、いったん腐食が生じた場合には鋼中のCuが溶出し、特に本試験環境のような酸化剤となる硝酸イオンが多い環境においては、溶出したCuイオンが Cu^{2+} の酸化剤となってカソード反応を促進することで腐食速度を増大せしめ、腐食深さが大きくなる等が原因と推定される。

Siの効果は、上記の試験液中において乾湿繰り返し試験を実施した場合、Siを含有した供試材は、気液界面を中心にSi酸化物の析出が確認され、その近傍で腐食が生じていることが確認された。これは、析出物と供試材間で生じたすき間ですき間腐食が生じ、腐食を促進させたと考えられ、さらにこのとき環境に Cu^{2+} が存在したために、より腐食が加速されると推定している。なお、オーステナイト系ステンレス鋼でも、 $\text{Cr} + \text{Mo} + 10 \text{Ti}$ が18以上でも腐食深さは $50 \mu\text{m}$ を超える結果となったが、これは汎用オーステナイト系ステンレス鋼では、その製鋼条件のため、SiやCuが必然的に高くなっており、 $\text{Si} + \text{Cu}$ が0.5以下とならないものが殆どであるためと考えられる。

さらにオーステナイト系ステンレス鋼はMnS等の水溶性介在物がフェライト系ステンレス鋼よりも多く、これが本試験用溶液中での溶解速度が大きいことも一因と推定される。

なお、 $Cr + Mo + 10Ti$ は、より望ましくは20以上であり、更に望ましくは22以上である。また $Si + Cu$ は、より望ましくは0.3未満であり、更に望ましくは0.2未満である。

本発明のステンレス鋼の組成成分の詳細な規定について、以下に説明する。

Cr は、ステンレス鋼の耐食性を確保する上で最も重要な元素であり、フェライト組織を安定化させるために少なくとも16%は必要である。 Cr を増加させると耐食性も向上するが、加工性、製造性を低下させるため、上限を24%とする。望ましくは18.5～23%であり、より望ましくは19.0～22.0%である。

Ti は、一般にはフェライト系ステンレス鋼の溶接部において C 、 N を固定することで粒界腐食を抑制し、加工性を向上させる非常に重要な元素である。更に本腐食環境においては、耐食性上、重要な元素である。 Ti は酸素との親和力が非常に強いが、これが硝酸イオンを含む本腐食環境で Cr とともにステンレス鋼の表面被膜を形成し、孔食発生を抑制するのに非常に有効であることを知見したものである。皮膜形成や、安定化元素としての C 、 N の固定には($C + N$)の4倍以上が必要である。しかしながら過剰な添加は製造時の表面疵の原因となるため、その範囲を0.05～0.25%とする。より望ましくは、0.08～0.2%とする。

Mo は、不働態皮膜の補修に効果があり、耐食性を向上させるのに非常に有効な元素で、特に Cr との組み合わせで耐孔食性を向上させる効果がある。そのため Mo は少なくとも0.30%含有させることが必要である。 Mo を増加させると耐食性は向上するが、加工性を低下させ、またコストが高くなるため上限を3%とする。より望ましくは、0.50～2.00%である。

Cu は、スクラップを原料として用いた場合に不可避不純物とし

て0.01%以上含まれ得る。ただし、本環境においては、Cuは腐食を促進させるため望ましくない。その理由は前述のように、一度腐食が開始した場合、溶出したCuイオンがカソード反応を促進させると推定されるためである。そのためCuは少ないほど望ましく、その範囲を0.4%以下とする。より望ましくは、0.10%以下である。

Siは、原料から不可避免的に混入する元素であり、一般的に耐食性、耐酸化性にも有効であるが、本環境においては腐食の進行を促進する作用があるだけでなく、また、過度な添加は加工性、製造性を低下させる。そのため上限を0.4%とする。より望ましくは0.2%未満である。また、極度に低減させることはコストの増加を招くため、通常は不可避免的に0.05%程度以上含有している。

さらに本発明のステンレス鋼で規定される他の化学組成成分について、以下に詳しく説明する。

Cは、強度向上や安定化元素との組合せによる結晶粒粗大化抑制等の効果があるが、溶接部の耐粒界腐食性、加工性を低下させる。高純度系フェライト系ステンレス鋼ではその含有量を低減させる必要があるため、上限を0.030%とした。過度に低減させることは精錬コストを悪化させるため、より望ましくは、0.002~0.020%である。

Nは、Cと同様に耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、その含有量を低減させる必要があることから、その上限を0.030%とする。ただし過度に低減させることは精錬コストを悪化させるため、より望ましくは、0.002~0.020%である。

Mnは、脱酸元素として重要な元素であるが、過剰に添加すると腐食の起点となるMnSを生成しやすくなり、またフェライト組織を不安定化させるため、その含有量を0.01~0.5%とする。

より望ましくは、0.05～0.3%である。

Pは、溶接性、加工性を低下させるだけでなく、粒界腐食を生じやすくもするため、低く抑える必要がある。そのため含有量を0.05%以下とする。より望ましくは0.001～0.04%である。

Sは、先述のCaSやMnS等の腐食の起点となる水溶性介在物を生成させるため、低減させる必要がある。そのため含有率は0.01%以下とする。ただし過度の低減はコストの悪化を招くため、より望ましくは0.0001～0.006%である。

Alは、脱酸元素として重要であり、また、非金属介在物の組成を制御し組織を微細化する効果もある。しかし過剰に添加すると非金属介在物の粗大化を招き、製品の疵発生の起点になる恐れもある。そのため、下限値を0.01%、上限値を0.20%とする。より望ましくは0.03%～0.10%である。

Nbは、Tiと同様にC、Nを固定し、溶接部の粒界腐食を抑制し加工性を向上させる上で非常に重要な元素である。そのためにはNbをCとNの和(C+N)の8倍以上添加することが必要である。ただし、過剰な添加は、加工性を低下させるため、その範囲を0.05～0.50%とする。より望ましくは0.1～0.3%である。

本発明のステンレス鋼は、上記の組成成分のほかにNi、B、V、SnおよびSbの1種または2種以上を必要に応じて添加することができる。

Niは、活性溶解速度を抑制し、かつ不働態化に非常に効果があるため、必要に応じて0.3%以上添加する。ただし、過剰な添加は、加工性を低下させ、フェライト組織を不安定にするだけでなくコストも悪化するため、上限を3%とする。望ましくは0.8～1

． 5 0 % である。

B は、二次加工脆性改善に有効な粒界強化元素であるため、必要に応じて添加することができる。しかし、過度の添加はフェライトを固溶強化して延性低下の原因になる。このため下限を 0 . 0 0 0 1 %、上限を 0 . 0 0 3 % とする。より望ましくは 0 . 0 0 0 2 ~ 0 . 0 0 2 0 % である。

V は、耐錆性や耐すき間腐食性を改善し、C r、M o の使用を抑えて V を添加すれば優れた加工性も担保することができるため、必要に応じて添加することができる。ただし V の過度の添加は加工性を低下させる上、耐食性向上効果も飽和するため、V の下限を 0 . 0 3 %、上限を 1 . 0 % とする。より望ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 0 % である。

S n、S b も、耐流れさび性を確保するために必要に応じて添加することができる。これらは腐食速度を抑制するのに重要な元素であるが、過剰な添加は製造性及びコストを悪化させるため、その範囲をいずれも 0 . 0 0 5 ~ 1 . 0 % とする。より望ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 % である。

なお、本発明の鋼材は、熱交換器として使用しうる鋼であり、鋼板、型钢、棒、線材、管などの形態とすることができるが、主として鋼板として製造される。上記（１）または（２）に記載の組成を有する鋼を、通常の溶製方法、例えば転炉、電気炉などを用い、必要に応じて真空精錬などの二次精錬を行って、溶製し、連続 casting により鋼片とするか又はインゴットに casting した後、圧延して鋼片とする。溶製、casting については、通常のフェライト系ステンレス鋼の溶製、casting に準じて行うことができる。この鋼片を加熱後、熱間圧延して所要の形状の鋼材とする。熱間圧延に関する条件も特に限定されるものではなく、通常のフェライト系ステンレス鋼の熱間圧延の

加熱、圧延条件に準じて行えばよい。なお、鋼板の場合、熱間圧延した鋼板を、さらに必要に応じて、酸洗、焼鈍を施した後、冷間圧延して冷間圧延鋼板とし、さらに焼鈍、酸洗等を施して所要の冷間圧延鋼板とすることができる。

実施例

表 2 に示す化学組成を有する鋼を通常の高純度フェライト系ステンレス鋼の製造方法で製造した。即ち、まず真空溶製後に 40 mm 厚のインゴットを製造し、これを熱間圧延で 4 mm 厚に圧延した。その後、各々の再結晶挙動に基づき 900 ~ 1000 °C × 1 分の熱処理を行ってから、スケールを研削除去し、さらに冷間圧延により 1.0 mm 厚の鋼板を製造した。これを、最終焼鈍として各々の再結晶挙動に基づき 900 ~ 1000 °C × 1 分の条件で熱処理して、以下の試験に供した。なお、オーステナイト系ステンレス鋼の場合は、熱処理温度を 1100 °C とした。

乾湿繰り返し試験は、前述と同様の試験とした。試験溶液は硝酸イオン NO_3^- : 100 ppm、硫酸イオン SO_4^{2-} : 10 ppm、塩化物イオン Cl^- : 10 ppm、 $\text{pH} = 2.5$ とした。図 1 に示すような試験管に試験用溶液を 10 ml 満たし、ここに $1\text{ t} \times 15 \times 100\text{ mm}$ に切断し、全面を #600 エメリー紙にて湿式研磨処理した各種ステンレス鋼サンプルをその長手方向のほぼ $1/2$ が溶液中に浸漬するように半浸漬させた。このサンプルを入れた試験管を 80 °C の温浴に入れ、24 時間経過後に完全に乾燥したサンプルをかるく蒸留水で洗浄後、新たに洗浄した試験管に試験用溶液を再度満たしてサンプルを再び上記と同様に半浸漬し、80 °C で 24 時間保持する操作を 14 サイクル行った。

表 2

No	成分含有量 (質量%)																		最大腐食 深さ/μm	
	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ti	Nb	Mo	Cu	Ni	B	V	Sn	Sb	(A) Cr+Mo+10Ti		(B) Si+Cu
1	0.013	0.011	0.25	0.36	0.02	0.0022	16.5	0.07	0.15	0.19	0.31	0.19						18.31	0.44	49
2	0.010	0.013	0.16	0.16	0.02	0.0015	18.6	0.07	0.19	0.50	0.69	0.30						21.19	0.46	40
3	0.006	0.010	0.18	0.14	0.02	0.0010	17.2	0.06	0.09	0.28	0.30	0.10						18.40	0.28	42
4	0.007	0.010	0.10	0.11	0.03	0.0061	17.9	0.05	0.20	0.05	1.02	0.00						20.92	0.10	25
5	0.011	0.012	0.12	0.12	0.02	0.0035	19.6	0.07	0.17	0.19	1.89	0.02						23.19	0.14	18
6	0.010	0.013	0.08	0.15	0.02	0.0032	22.1	0.05	0.13	0.38	1.11	0.04						24.51	0.12	20
7	0.009	0.009	0.19	0.16	0.02	0.0039	22.6	0.07	0.11	0.31	1.15	0.05						24.85	0.24	36
8	0.006	0.010	0.11	0.12	0.03	0.0015	19.3	0.02	0.18	0.19	1.89	0.02						22.99	0.13	19
9	0.008	0.011	0.15	0.20	0.02	0.0010	18.5	0.08	0.09	0.25	0.32	0.01	0.5					19.72	0.16	39
10	0.006	0.009	0.11	0.22	0.02	0.0025	19.3	0.09	0.17	0.12	1.05	0.02	1.1					22.05	0.13	16
11	0.009	0.013	0.06	0.16	0.02	0.0033	18.5	0.02	0.12	0.18	0.95	0.01	2.5					20.65	0.07	33
12	0.010	0.008	0.12	0.15	0.02	0.0015	19.2	0.10	0.11	0.32	0.45	0.15		0.0005				20.75	0.27	40
13	0.008	0.010	0.11	0.14	0.02	0.0038	23.3	0.07	0.15	0.29	0.35	0.01	0.9	0.0009				25.15	0.12	19
14	0.009	0.009	0.16	0.23	0.02	0.0009	18.6	0.09	0.20	0.42	1.50	0.15			0.04			22.10	0.31	24
15	0.005	0.008	0.06	0.10	0.02	0.0015	19.0	0.04	0.15	0.25	1.10	0.02			0.2			21.60	0.08	35
16	0.005	0.008	0.15	0.15	0.02	0.0028	22.2	0.08	0.13	0.22	0.56	0.01	1.2		0.07			24.06	0.16	15
17	0.011	0.014	0.13	0.38	0.02	0.0011	19.1	0.04	0.11	0.19	1.10	0.01				0.51		21.30	0.14	31
18	0.009	0.012	0.22	0.22	0.02	0.0065	22.0	0.05	0.15	0.33	0.95	0.18					0.35	24.45	0.40	39
19	0.010	0.010	0.11	0.12	0.02	0.0009	18.5	0.09	0.17	0.24	2.01	0.10	0.9			0.33		22.21	0.21	30
20	0.006	0.006	0.14	0.23	0.02	0.0018	19.3	0.06	0.20	0.38	1.59	0.02	0.6			0.25	0.31	22.89	0.16	19
21	0.009	0.009	0.18	0.30	0.02	0.0010	15.5	0.07	0.13	0.03	0.30	0.45						17.10	0.63	88
22	0.013	0.012	0.14	0.39	0.02	0.0036	19.1	0.06	0.10	0.21	0.00	0.47						20.10	0.61	65
23	0.008	0.011	0.15	0.25	0.02	0.0045	18.1	0.10	0.05	0.31	0.30	0.85						18.90	1.00	80
24	0.015	0.009	0.42	0.45	0.02	0.0022	16.8	0.07	0.01	0.28	0.43	0.05		0.0006				17.33	0.47	63
25	0.010	0.011	0.38	0.25	0.02	0.002	17.1	0.06	0.06	0.20	0.33	0.38						18.03	0.76	65
26	0.011	0.012	0.24	0.19	0.02	0.002	16.1	0.05	0.06	0.21	0.31	0.21	0.4					17.01	0.45	74
27	0.007	0.011	0.13	0.21	0.02	0.0019	16.2	0.05	0.02	0.22	0.01	0.01						16.41	0.14	92
28	0.014	0.022	0.53	0.81	0.03	0.0034	18.1	0.01	0.00	0.01	2.01	0.25	12.2					20.11	0.78	85
29	0.059	0.033	0.51	1.00	0.03	0.0064	18.2	0.03	0.01	0.00	0.15	0.29	8.0					18.45	0.80	104

*下線は本発明の範囲を満さないことを示す。

表 2 の N o . 1 ~ 2 0 が本発明例、N o . 2 1 ~ 2 9 が比較例である。本発明範囲から外れる数値にアンダーラインを付している。また、表 2 の結果を図 4 に示す。

この結果、表 2、図 4 に示すように、本発明範囲の成分を含有するとともに、A) 式： $C r + M o + 1 0 T i \geq 1 8$ を満たし、かつ B) 式： $S i + C u \leq 0 . 5$ の本発明範囲を満たす N o 1 ~ 2 0 については、いずれも最大腐食深さは $5 0 \mu m$ 以下となった。なお、A) 式で 2 0 以上を満たし、かつ B) 式で 0 . 3 未満を満たした本発明例は、より最大腐食深さが小さくなり、さらに A) 式で 2 2 以上を満たし、かつ B) 式で 0 . 2 未満を満たした本発明例は、最大腐食深さが $2 0 \mu m$ 以下と、耐食性にきわめて優れる結果を示した。

一方、(A) と (B) 式の一方または両方を満たさない条件では、何れも最大腐食深さは $5 0 \mu m$ を超える結果となった。以上の結果から、本発明により、二次熱交換器相当の炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境における耐食性に優れるフェライト系ステンレス鋼を提供することが可能であることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

本発明は、熱交換器用材料、とくに潜熱回収型給湯器の二次熱交換器用材料として適用できる。具体的には、ケースや仕切り板だけでなく熱交換器パイプ等何れの材料としても適用可能である。さらに、炭化水素燃料の燃焼排ガスのみならず、広く硝酸イオンと硫酸イオンを含む低 pH の溶液に晒された乾湿繰り返しとなる環境では、同様に本材料を提供することが可能である。具体的には各種熱交換器、酸性雨環境の屋外外装材、建材、屋根材、屋外機器類、貯水・貯湯タンク、家電製品、浴槽、厨房機器、その他屋外・屋内の一

一般的な用途である。

符号の説明

- 1 試験管
- 2 サンプル
- 3 試験溶液

請 求 の 範 囲

請求項 1

質量%で、C : 0.030%以下、N : 0.030%以下、Si : 0.4%以下、Mn : 0.01~0.5%、P : 0.05%以下、S : 0.01%以下、Cr : 16~24%、Mo : 0.30~3%、Ti : 0.05~0.25%、Nb : 0.05~0.50%、Al : 0.01~0.20%、Cu : 0.4%以下を含有し、残部はFeおよび不可避免の不純物からなり、且つ(A)式： $Cr + Mo + 10Ti \geq 18$ 、および(B)式： $Si + Cu \leq 0.5$ を満たすことを特徴とする、炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境における耐食性に優れる高耐食性フェライト系ステンレス鋼。

ただし、式中のCr、Mo、Ti、Si、Cuは、それぞれの元素の含有量(質量%)を意味する。

請求項 2

さらに、質量%で、Ni : 0.3~3%、B : 0.0001~0.003%、V : 0.03~1.0%、Sn : 0.005~1.0%、Sb : 0.005~1.0%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載の炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境における耐食性に優れる高耐食性フェライト系ステンレス鋼。

請求項 3

請求項1または2に記載の鋼を、pHが2.5でかつ硝酸イオン100ppm、硫酸イオン10ppm、塩化物イオン10ppmを含有する水溶液中に試験片を半浸漬させ、80℃に24時間保持する乾湿繰り返し試験を14サイクル実施したあとの最大腐食深さが50μm以下となることを特徴とする、請求項1または2に記載の

、炭化水素燃焼排ガスから発生する凝縮水環境における耐食性に優れる高耐食性フェライト系ステンレス鋼。

図1 (a)

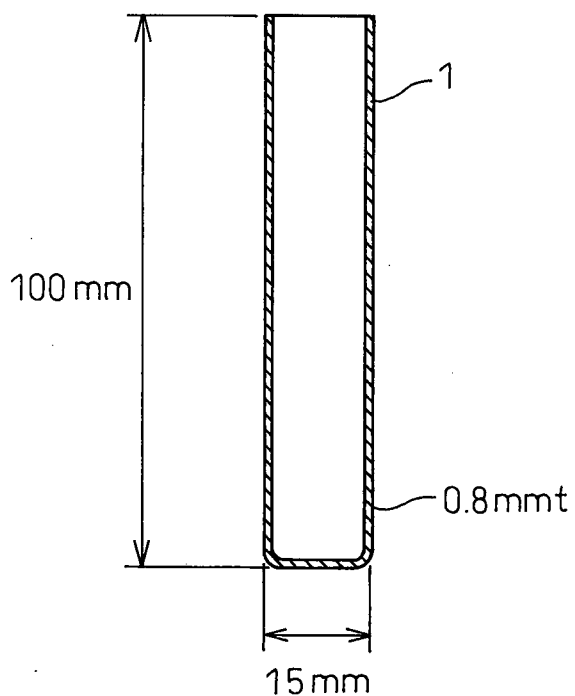


図1 (b)

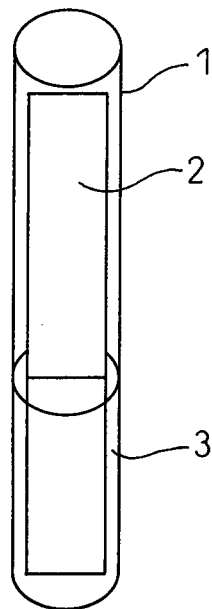


図2

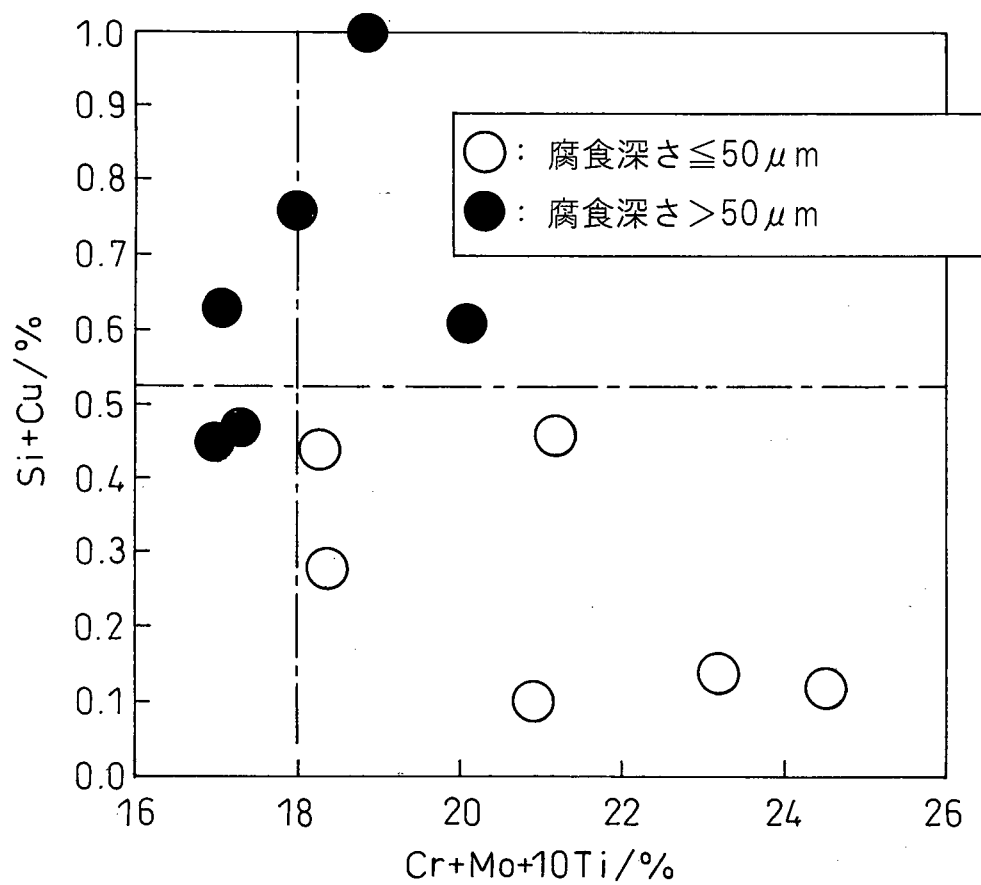


図3

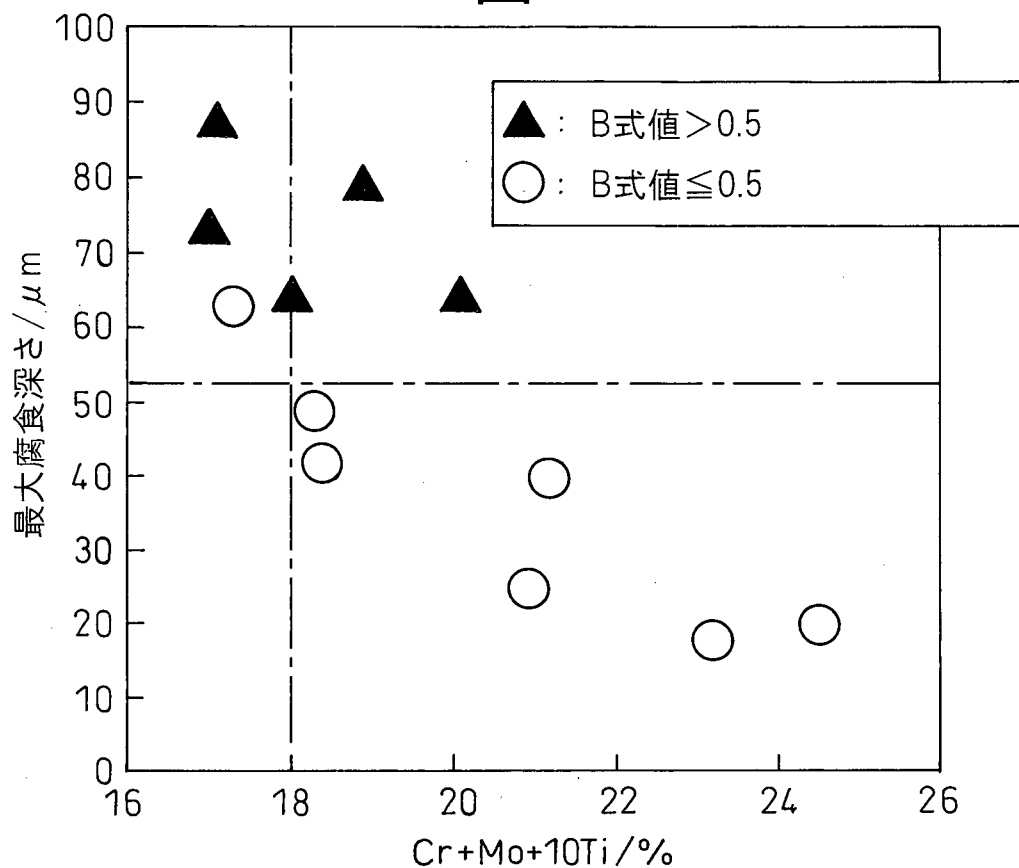
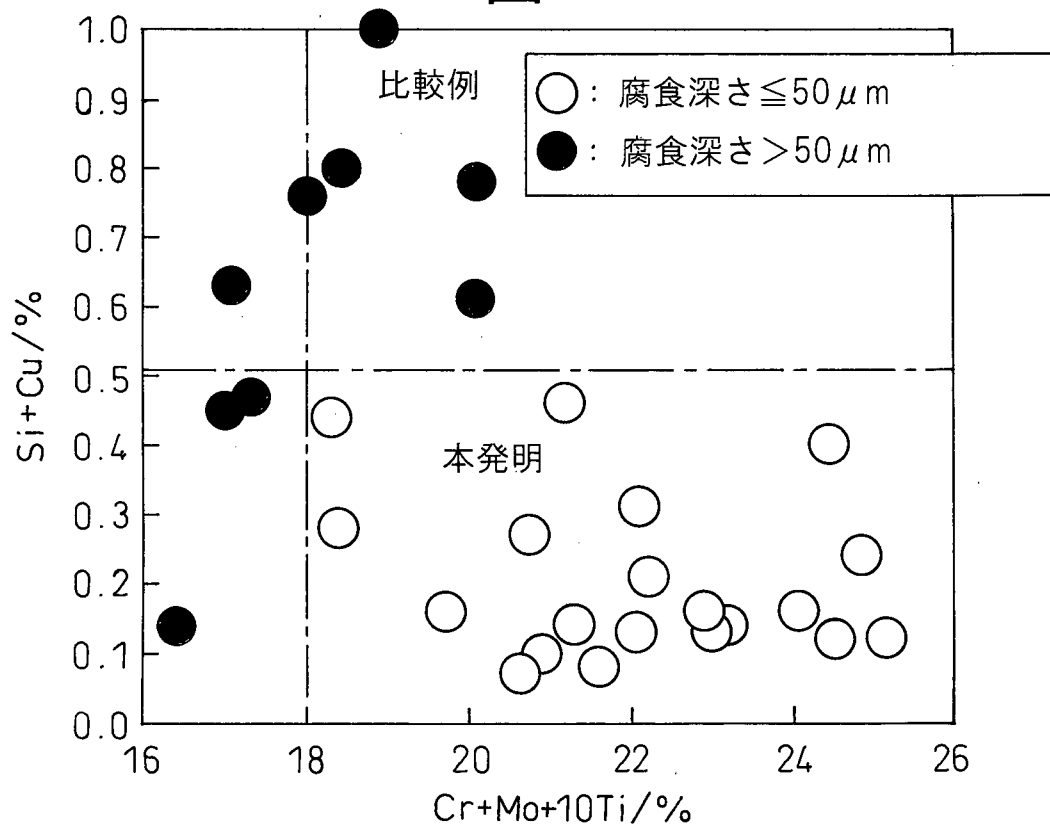


図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C22C38/28(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C38/00, C22C38/28, C22C38/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
X	JP 9-279312 A (Nippon Steel Corp.), 28 October 1997 (28.10.1997), table 1 (Family: none)	1-3
X	JP 2006-257544 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 28 September 2006 (28.09.2006), table 1 (Family: none)	1-3
X Y	JP 6-145938 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 27 May 1994 (27.05.1994), paragraph [0012]; table 2 (Family: none)	1, 3 2-3

☒ 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
23 May, 2011 (23.05.11)Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055181

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	JP 2009-228036 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), paragraph [0001]; table 1 (Family: none)	1, 3 2-3
Y	JP 2010-031315 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 12 February 2010 (12.02.2010), paragraphs [0036], [0039] (Family: none)	2-3
Y	JP 2001-288543 A (Nippon Steel Corp.), 19 October 2001 (19.10.2001), paragraphs [0024], [0031] (Family: none)	2-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C38/28(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C38/00, C22C38/28, C22C38/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X	JP 9-279312 A（新日本製鐵株式会社）1997. 10. 28, 【表 1】（ファミリーなし）	1-3
X	JP 2006-257544 A（新日鐵住金ステンレス株式会社）2006. 09. 28, 【表 1】（ファミリーなし）	1-3
X Y	JP 6-145938 A（日新製鋼株式会社）1994. 05. 27, 【0 0 1 2】、【表 2】（ファミリーなし）	1, 3 2-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

小谷内 章

4 K

3 4 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 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 請求項の番号
X Y	JP 2009-228036 A (日新製鋼株式会社) 2009. 10. 08, 【0001】、【表1】 (ファミリーなし)	1, 3 2-3
Y	JP 2010-031315 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2010. 02. 12, 【0036】、【0039】 (ファミリーなし)	2-3
Y	JP 2001-288543 A (新日本製鐵株式会社) 2001. 10. 19, 【0024】、【0031】 (ファミリーなし)	2-3