

(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
2012年10月4日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133506 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) C23C 8/10 (2006.01)
C22C 38/28 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058092
 - (22) 国際出願日: 2012年3月28日(28.03.2012)
 - (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 2011-071372 2011年3月29日(29.03.2011) JP
特願 2011-071812 2011年3月29日(29.03.2011) JP
特願 2012-057362 2012年3月14日(14.03.2012) JP
特願 2012-057363 2012年3月14日(14.03.2012) 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): 平出 信彦(HIRAIDE Nobuhiko) [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). 札軒 富美夫(FUDANOKI Fumio) [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). 坂本 俊治(SAKAMOTO Shunji) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

WO 2012/133506 A1

(54) Title: FERRITIC STAINLESS STEEL FOR BIOFUEL SUPPLY SYSTEM PART, BIOFUEL SUPPLY SYSTEM PART, FERRITIC STAINLESS STEEL FOR EXHAUST HEAT RECOVERY UNIT, AND EXHAUST HEAT RECOVERY UNIT

(54) 発明の名称: バイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼、バイオ燃料供給系部品、排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼、及び排熱回収器

(57) Abstract: According to one embodiment, ferritic stainless steel comprises, by mass%, 0.03% or less of C, 0.03% or less of N, more than 0.1% but 1% or less of Si, between 0.02% and 1.2% of Mn, between 15% and 23% of Cr, between 0.002% and 0.5% of Al, and one or both of Nb and Ti, with the balance being Fe and inevitable impurities; formulas (1) and (2) are satisfied; and an oxide film comprising 30% or more of Cr, Si, Nb, Ti, and Al in terms of the total cation percentage is formed on the surface. $8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (1)$ $Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C+N)\} \geq 15.5 \dots (2)$

(57) 要約: フェライト系ステンレス鋼の一態様は、質量%で、C: 0.03%以下、N: 0.03%以下、Si: 0.1%を超え、1%以下、Mn: 0.02%以上、1.2%以下、Cr: 15%以上、23%以下、Al: 0.002%以上、0.5%以下、及びNb及びTiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなり、以下に示す式(1)および式(2)を満たし、表面に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で30%以上含む酸化皮膜が形成されている。 $8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (1)$ $Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C+N)\} \geq 15.5 \dots (2)$

明 細 書

発明の名称：

バイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼、バイオ燃料供給系部品、排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼、及び排熱回収器

技術分野

[0001] 本発明は、バイオエタノールやバイオディーゼルなどのバイオ燃料を供給する自動車燃料供給系部品用に好適なフェライト系ステンレス鋼、バイオ燃料供給系部品に関する。特に、本発明は、燃料噴射系部品などのように、エンジンに近く高温になりやすいバイオ燃料供給系部品に好適なフェライト系ステンレス鋼に関する。

また、本発明は、自動車の排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼および排熱回収器に関する。特に、本発明は、熱交換部がろう付け接合にて組み立てられる排熱回収器に好適なフェライト系ステンレス鋼に関する。

本願は、2011年3月29日に日本に出願された特願2011-071372号、2011年3月29日に日本に出願された特願2011-071812号、2012年3月14日に日本に出願された特願2012-057362号、及び2012年3月14日に日本に出願された特願2012-057363号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、自動車分野においては、環境問題に対する意識の高まりから、排ガス規制がより強化されると共に、炭酸ガス排出抑制に向けた取り組みが進められている。

より一層の軽量化や、EGR (Exhaust Gas Recirculation)、DPF (Diesel Particulate Filter)、尿素SCR (Selective Catalytic Reduction) システムなどの排ガス処理装置を設置する取り組みに加え、バイオエタノールやバイオディーゼル燃料などの燃料を用いる取り組みも実施されている。

[0003] バイオエタノールは、バイオマスから生成されたエタノールであり、バイオエタノールは、ガソリンと混合して、ガソリンエンジン用の燃料として用いられる。バイオディーゼル燃料は、脂肪酸メチルエステルを軽油に混合させた燃料であり、ディーゼルエンジン用の燃料として用いられる。ここで、エタノールは、とうもろこしやさとうきびを原料として製造される。脂肪酸メチルエステルは、菜種油、大豆油、やし油などの植物油や廃油を原料としてエステル化して製造される。

[0004] バイオエタノールやバイオディーゼル燃料などのバイオ燃料は、金属材料に対して従来よりも腐食性が高いとされている。これらを利用するにあたって、事前に燃料系部品を構成する各種部材の使用性能に及ぼす影響が調べられてきた。超長期寿命を保証するメーカーからは、より信頼性の高い素材を求めるニーズが寄せられ、ステンレス鋼が1つの候補とされている。

[0005] 燃料系部品のうち、燃料タンクや給油管にステンレス鋼を適用する従来技術として、以下の技術が知られている。

特許文献1には、質量%で、 $C : \leq 0.015\%$ 、 $Si : \leq 0.5\%$ 、 $Cr : 11.0 \sim 25.0\%$ 、 $N : \leq 0.020\%$ 、 $Ti : 0.05 \sim 0.50\%$ 、 $Nb : 0.10 \sim 0.50\%$ 、及び $B : \leq 0.0100\%$ を含み、必要に応じてさらに $Mo : \leq 3.0\%$ 、 $Ni : \leq 2.0\%$ 、 $Cu : \leq 2.0\%$ 、及び $Al : \leq 4.0\%$ から選択される1種以上を含むフェライト系ステンレス鋼板が開示されている。前記鋼板の破断伸びは30%以上であり、ランクフォード値は1.3以上である。

[0006] 特許文献2には、質量%で、 $C : \leq 0.01\%$ 、 $Si : \leq 1.0\%$ 、 $Mn : \leq 1.5\%$ 、 $P : \leq 0.06\%$ 、 $S : \leq 0.03\%$ 、 $Cr : 11 \sim 23\%$ 、 $Ni : \leq 2.0\%$ 、 $Mo : 0.5 \sim 3.0\%$ 、 $Al : \leq 1.0\%$ 、及び $N : \leq 0.04\%$ を含み、 $Cr + 3.3Mo \geq 18$ の関係式を満足するフェライト系ステンレス鋼板が開示されている。前記鋼板は、更に $Nb : \leq 0.8\%$ 及び $Ti : \leq 1.0\%$ のうちいずれか一方又は両方を、 $18 \leq Nb / (C + N) + 2Ti / (C + N) \leq 60$ の関係式を満足して含有する。前記鋼板

のフェライト結晶粒の粒度番号は6.0以上であり、平均r値が2.0以上である。

[0007] 特許文献3には、質量%で、C： $\leq 0.01\%$ 、Si： $\leq 1.0\%$ 、Mn： $\leq 1.5\%$ 、P： $\leq 0.06\%$ 、S： $\leq 0.03\%$ 、Al： $\leq 1.0\%$ 、Cr： $11\sim 20\%$ 、Ni： $\leq 2.0\%$ 、Mo： $0.5\sim 3.0\%$ 、V： $0.02\sim 1.0\%$ 、及びN： $\leq 0.04\%$ を含み、かつNb： $0.01\sim 0.8\%$ 及びTi： $0.01\sim 1.0\%$ のうちいずれか一方又は両方を含有するフェライト系ステンレス鋼板が開示されている。前記鋼板では、一軸引張で25%変形させたときに発生する表面のうねり高さが50 μm 以下である。

[0008] しかしながら、前記特許文献1～3は、通常のカソリンに対する耐食性を扱った技術である。後述するように、バイオ燃料の腐食性はカソリンの場合とは大きく異なることから、これらの技術ではバイオ燃料に対する耐食性は不十分であった。

また、従来、バイオ燃料のステンレス鋼に対する腐食性の詳細は必ずしも明瞭にされているとは言えず、種々のステンレス鋼種のバイオ燃料に対する耐食性についても必ずしも明らかにされているとはいえない。

[0009] 自動車分野における環境問題に対する取り組みとして、前述した燃料面からの取り組みに加え、ハイブリッド車を主体に排気熱を熱回収する熱交換器、いわゆる排熱回収器を取り付けて燃費向上を図る取り組みもなされている。排熱回収器は、排ガスでエンジン冷却水を加熱してヒータやエンジンの暖機に活用するシステムであり、排気熱再循環システムとも呼ばれる。これにより、ハイブリッド車では、コールドスタートからエンジンストップまでの時間が短縮され、特に冬季において、燃費向上に寄与している。

[0010] 排熱回収器の熱交換部には、良好な熱効率を得るために、熱伝導性が良好であることが要求される。また熱交換部は、排ガスと接するため、排ガス凝縮水に対して優れた耐食性が要求される。一方、排熱回収器の外面についても、塩害に対する優れた耐食性が要求される。こうした耐食性は、マフラを

主体とした排気系下流部材にも必要である。しかし、排熱回収器が腐食すると、冷却水の漏れという重大な事故につながる恐れがあるため、排熱回収器には、より一層の安全性が求められ、より優れた耐食性が要求される。

[0011] 従来、マフラを主体とした排気系下流部材のなかで、特に耐食性が求められる部位には、SUS430LX、SUS436J1L、SUS436Lなどのように、17%以上のCrを含むフェライト系ステンレス鋼が用いられている。排熱回収器の材料には、これらと同等以上の耐食性が求められる。

[0012] また、熱交換部の構造は複雑なことから、溶接接合により組み立てられる場合もあるが、ろう付け接合により組み立てられる場合もある。ろう付け接合により組み立てられる熱交換部の材料には、良好なろう付け性が必要となる。さらに、排熱回収器は、床下の触媒コンバータ下流に設置されることが多いため、入側の排ガスは高温化する。また、熱交換により排ガスは強制冷却される。従って、排熱回収器には、良好な熱疲労特性も必要となる。

[0013] 特許文献4には、フェライト系ステンレス鋼からなる自動車排熱回収装置が開示されている。前記フェライト系ステンレス鋼は、C:0.020%以下、Si:0.05~0.70%、Mn:0.05~0.70%、P:0.045%以下、S:0.005%以下、Ni:0.70%以下、Cr:18.00~25.50%、Cu:0.70%以下、Mo:2/(Cr-17.00)~2.50%、及びN:0.020%以下を含有する。前記フェライト系ステンレス鋼は、更にTi:0.50%以下及びNb:0.50%以下のうちいずれか一方又は両方を含み、かつ $(Ti+Nb) \geq (7 \times (C+N) + 0.05)$ の関係式を満たし、残部がFe及び不可避免的不純物である。特許文献4に記載のフェライト系ステンレス鋼では、18%以上のCrにMoを添加することで、排ガス凝縮水に対する耐食性を確保している。

[0014] 特許文献5には、C:0.05%以下、Si:0.02~1.0%、Mn:0.5%以下、P:0.04%以下、S:0.02%以下、Al:0.1%以下、Cr:20~25%、Cu:0.3~1.0%、Ni:0.1~3.0%、Nb:0.2~0.6%、及びN:0.05%以下を含有し、耐隙

間腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼板が開示されている。前記鋼板には、 $5\ \mu\text{m}$ 以下のNb炭窒化物が存在し、かつ鋼板の表面粗度Raが $0.4\ \mu\text{m}$ 以下である。特許文献5に記載のフェライト系ステンレス鋼板では、20%以上のCrと共に、NiとCuを複合添加して耐隙間腐食性を確保している。

[0015] 特許文献6には、フェライト系ステンレス鋼からなる自動車排ガス流路部材が開示されている。前記フェライト系ステンレス鋼は、C:0.015%以下、Si:2.0%以下、Mn:1.0%以下、P:0.045%以下、S:0.010%以下、Cr:16~25%、Nb:0.05~0.2%、Ti:0.05~0.5%、N:0.025%以下、及びAl:0.02~1.0%を含有し、前記鋼は、さらにNi:0.1~2.0%及びCu:0.1~1.0%のうちいずれか一方又は両方を合計(Ni+Cu)で0.6%以上含む。特許文献6に記載のフェライト系ステンレス鋼では、Ni及びCuを合計で0.6%以上添加することで、高価なMoを使用することなく、安価でかつ良好な耐食性を実現している。

[0016] 特許文献7には、Cr:16~30%、Ni:7~20%、C:0.08%以下、N:0.15%以下、Mn:0.1~3%、S:0.008%以下、及びSi:0.1~5%を含み、 $Cr + 1.5Si \geq 21$ および $0.009Ni + 0.014Mo + 0.005Cu - (0.085Si + 0.008Cr + 0.003Mn) \leq -0.25$ を満足する高温排熱回収装置のヒートパイプ用ステンレス鋼が開示されている。特許文献7に記載の技術は、排熱と冷却水との間で熱交換する熱交換器ではなく、ヒートパイプという熱伝達手段を用いた排熱回収器に関する。特許文献7にはヒートパイプに好適なオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。

[0017] 排熱回収器には、17%以上のCrを含有するフェライト系ステンレス鋼と同等以上の耐食性が要求される。しかしながら、従来の17%以上のCrを含有するフェライト系ステンレス鋼では、ろう付け後の耐食性については考慮されていなかった。このため、既存のフェライト系ステンレス鋼を排熱

回収器に適用した場合には、ろう付け部の金属組織の変化や鋼表面の酸化の進行によって、ろう付け後の耐食性が十分確保できなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0018] 特許文献1：特開2003-277992号公報
特許文献2：特開2002-285300号公報
特許文献3：特開2002-363712号公報
特許文献4：特開2009-228036号公報
特許文献5：特開2009-7663号公報
特許文献6：特開2007-92163号公報
特許文献7：特開2010-24527号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0019] 本発明は、このような従来事情に鑑みて提案されたものであり、特にバイオ燃料に対する耐食性を備えたバイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

また、本発明は、特にろう付け接合により組み立てられる熱交換部に好適に用いることができ、排ガス凝縮水に対する優れた耐食性を備えた排熱回収器用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

- [0020] 上記課題を解決することを目的とした本発明の第1の態様の要旨は、以下のとおりである。

[1] 質量%で、C：0.03%以下、N：0.03%以下、Si：0.1%を超え、1%以下、Mn：0.02%以上、1.2%以下、Cr：15%以上、23%以下、Al：0.002%以上、0.5%以下、及びNb及びTiのいずれか一方又は両方を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなり、以下に示す式(1)および式(2)を満たし、表面に、Cr、Si、N

b、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で30%以上含む酸化皮膜が形成されていることを特徴とするバイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼。

$$8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (1)$$

$$Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C+N)\} \geq 15.5 \dots (2)$$

式(1)および式(2)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。

[0021] [2] 更に、質量%で、Ni:2%以下、Cu:1.5%以下、Mo:3%以下、及びSn:0.5%以下からなる群より選択される1種以上を含有することを特徴とする上記[1]記載のバイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼。

[3] 更に、質量%で、V:1%以下、W:1%以下、B:0.005%以下、Zr:0.5%以下、Co:0.2%以下、Mg:0.002%以下、Ca:0.002%以下、及びREM:0.01%以下からなる群より選択される1種以上を含有することを特徴とする上記[1]又は[2]記載のバイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼。

[0022] [4] 上記[1]～[3]のいずれかに記載のバイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼からなることを特徴とするバイオ燃料供給系部品。

[0023] 上記課題を解決することを目的とした本発明の第2の態様の要旨は、以下のとおりである。

[5] 質量%で、C:0.03%以下、N:0.05%以下、Si:0.1%を超え、1%以下、Mn:0.02%以上、1.2%以下、Cr:17%以上、23%以下、Al:0.002%以上、0.5%以下、及びNb及びTiのいずれか一方又は両方を含有し、更に、Ni:0.25%以上、1.5%以下、Cu:0.25%以上、1%以下、及びMo:0.5%以上、2%以下からなる群より選択される2種または3種を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなり、以下に示す式(3)および式(4)を満たし、表面

に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で40%以上含む酸化皮膜が形成されていることを特徴とする排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼。

$$8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (3)$$

$$Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C+N)\} \geq 17.5 \dots (4)$$

式(3)および式(4)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。また式(4)において、 $Nb + Ti - 8(C + N)$ の値は0以上である。

[0024] [6] 質量%で、C:0.03%以下、N:0.05%以下、Si:0.1%を超え、1%以下、Mn:0.02%以上、1.2%以下、Cr:17%以上、23%以下、Al:0.002%以上、0.5%以下、及びNb及びTiのいずれか一方又は両方を含有し、更に、Ni:0.25%以上、1.5%以下、Cu:0.25%以上、1%以下、及びMo:0.5%以上、2%以下からなる群より選択される2種または3種を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなり、以下に示す式(3)および式(4)を満たし、 N_2 を含む $10^{-2} \sim 1$ torrの真空雰囲気もしくは N_2 を含む H_2 雰囲気で熱処理することにより、表面に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で40%以上含む酸化皮膜が形成されていることを特徴とする排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼。

$$8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (3)$$

$$Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C+N)\} \geq 17.5 \dots (4)$$

式(3)および式(4)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。また式(4)において、 $Nb + Ti - 8(C + N)$ の値は0以上である。

[0025] [7] 更に、質量%で、V:0.5%以下、W:1%以下、B:0.005%以下、Zr:0.5%以下、Sn:0.5%以下、Co:0.2%以下、

Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、及びREM : 0.01%以下からなる群より選択される1種以上を含有することを特徴とする上記
[5]又は[6]記載の排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼。

[0026] [8] ろう付け接合により部材が組み立てられてなる熱交換部を備え、前記熱交換部が、フェライト系ステンレス鋼からなり、前記フェライト系ステンレス鋼は、質量%で、C : 0.03%以下、N : 0.05%以下、Si : 0.1%を超え、1%以下、Mn : 0.02%以上、1.2%以下、Cr : 17%以上、23%以下、Al : 0.002%以上、0.5%以下、及びNb及びTiのいずれか一方又は両方を含有し、更にNi : 0.25%以上、1.5%以下、Cu : 0.25%以上、1%以下、及びMo : 0.5%以上、2%以下からなる群より選択される2種または3種を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなり、以下に示す式(3)および式(4)を満たし、表面に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で40%以上含む酸化皮膜が形成されていることを特徴とする排熱回収器。

$$8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (3)$$

$$Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C+N)\} \geq 17.5 \dots (4)$$

式(3)および式(4)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。また式(4)において、 $Nb + Ti - 8(C + N)$ の値は0以上である。

[0027] [9]前記フェライト系ステンレス鋼が、更に、質量%で、V : 0.5%以下、W : 1%以下、B : 0.005%以下、Zr : 0.5%以下、Sn : 0.5%以下、Co : 0.2%以下、Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、及びREM : 0.01%以下からなる群より選択される1種以上を含有することを特徴とする上記[8]記載の排熱回収器。

発明の効果

[0028] 本発明の第1の態様によれば、バイオ燃料に対する優れた耐食性を備えたフェライト系ステンレス鋼を提供できる。このフェライト系ステンレス鋼は

、バイオ燃料供給系部品に好適に用いることが可能である。特に、このフェライト系ステンレス鋼は、噴射系部品などのように、エンジンに近く高温になりやすいバイオ燃料供給系部品に好適である。

[0029] 本発明の第2の態様によれば、ろう付け後の排ガス凝縮水に対する耐食性を備えた排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼を提供できる。このフェライト系ステンレス鋼は、排熱回収器用の部材として好適に用いることが可能である。特に、このフェライト系ステンレス鋼は、ろう付け接合により組み立てられる熱交換部に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

(第1の実施形態)

本発明者らは、北米で一般的に使用されているバイオエタノールを含む燃料のE10、E22、及びE100と、欧州で一般的に使用されているバイオディーゼル燃料のRME (Rapeseed Methyl ester) とを入手した。E10およびE22は、バイオエタノールがそれぞれ10%、22%の割合でガソリンに混合された燃料であり、E100は、バイオエタノール100%である。RMEは、菜種油をメチルエステル化して製造された燃料である。これらの酸化劣化挙動やステンレス鋼に対する腐食性などについて、通常のガソリンと比較しながら詳細な調査解析を行った。

[0031] まず、ガソリンの酸化安定度の評価方法で用いられているJIS K2287に準じてE10、E22、E100、及びRMEの酸化安定度を評価し、ガソリンの酸化安定度と比較した。オートクレーブ中にこれら燃料を封入し7気圧の酸素を導入し、次いで100℃に昇温して保持した。この状態で、圧力の変化を測定し、酸素が燃料の酸化に使用されて圧力が低下していく挙動を評価した。

その結果、以下の事項が明らかとなった。(1) E10、E100は、ガソリンよりも酸化劣化しにくい。(2) E22、RMEは、ガソリンよりも酸化劣化し易く、なかでもRMEの酸化劣化の程度が最も大きい。

[0032] 燃料が酸化すると、ギ酸、酢酸、プロピオン酸といった脂肪酸が生成する。脂肪酸の腐食性を知るために、まず酸化させたRMEとガソリンにステンレス冷延鋼板を浸漬して腐食の有無を調べた。その結果、いずれの場合にも腐食は認められなかった。

これは、酸化生成物である脂肪酸が、燃料媒体中では二量体として存在するためである。脂肪酸が腐食性を発現するためには、解離して水素イオンを放出する必要がある、そのためには水の存在が不可欠であると考えた。実際の環境において、水は空気中の水分が凝結して生成するので、水相の共存を考慮することは極めて重要である。

[0033] そこで、酸化処理したRMEとガソリンに、それぞれ10vol%の水を加えて、これらにステンレス冷延鋼板を浸漬した。その結果、RMEとガソリンのいずれの場合においても腐食が生じていた。

このことから、酸化劣化燃料が腐食性を発現するためには、水の共存が不可欠であり、燃料中の脂肪酸が水相に分配されて始めて腐食性が発現されることが確認された。水相中の腐食性物質は水素イオンであるため、その腐食性は、水素イオン濃度で表される。水中の水素イオン濃度は、主に、酸化燃料中の脂肪酸の種類、脂肪酸の濃度、及び燃料と水相との間の脂肪酸の分配挙動に依存する。このうち、脂肪酸の分配挙動は温度に影響され、温度が高いほど、脂肪酸は燃料中から水相に分配され易い。

[0034] また、RMEの場合、水相のpHは2.1であり、ガソリンの場合、水相のpHは3.0であり、両者のpHには0.9の違いがある。この差異を脂肪酸の濃度に換算すると、約100倍の違いに相当する。従来、酸化劣化ガソリンによる腐食試験は、水中のギ酸+酢酸の濃度を100~1000ppm程度として行っている。このため、RMEなどのバイオ燃料による腐食試験では、ギ酸+酢酸の濃度をガソリンの約100倍の濃度に相当する1%~10%まで高める必要があることがわかった。

[0035] また、エンジンに近い燃料噴射系部品などでは90~100℃程度まで温度が上昇し、温度上昇と共に脂肪酸が燃料中から水相に分配されやすくなっ

て腐食環境が苛酷になる。この腐食環境は、酸化劣化ガソリンによる腐食試験の温度40～50℃に比べて苛酷な条件である。

さらに、燃料中のバイオエタノールは水相に移動して、水相部分を拡大させるとともに、特にステンレス鋼において不働態（不動態）を維持するのを阻害する要因となる。

[0036] このように、通常のカソリンに比べ、バイオ燃料の腐食性は高いため、バイオ燃料供給系部品に使用される材料には、より優れた耐食性が要求される。

そこで、本発明者らは高温酸性脂肪酸環境中での耐食性について鋭意検討した。その結果、以下の事項を知見した。(1) ステンレス鋼の表面に安定な酸化皮膜を形成することによって、不働態を維持して腐食の発生を抑えることが最も重要である。(2) 表面に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計（ $\{ (Cr + Si + Nb + Ti + Al) / (全カチオンの含有量) \} \times 100$ ）で30%以上含む酸化皮膜を形成させた場合に、高温で酸性の脂肪酸環境において優れた耐食性を示す。

[0037] このような酸化皮膜を形成するには、まず、鋼材の化学組成は、以下に示す式(2)を満たす必要がある。

$$Si + Cr + Al + \{ Nb + Ti - 8(C + N) \} \geq 15.5 \dots (2)$$

式(2)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。

[0038] なお、ステンレス鋼に含まれるNbおよび/またはTiは、全量が固溶状態として存在するのではなく、一部がC、Nに固定された状態で存在する。そして、ステンレス鋼に含まれるNbおよび/またはTiのうち、C、Nに固定されない固溶状態のNbおよび/またはTiが、熱処理によって不働態皮膜(酸化皮膜)中に濃化する。そして、Nb、Tiは、熱処理によって形成される酸化皮膜における腐食防止作用に寄与する。ステンレス鋼に含まれるNbおよび/またはTiのうち、C、Nに固定されて固溶状態とならない

Nbおよび／またはTiの量は、Nbの原子量93と、Cの原子量12、Nの原子量14との比から、CとNの合計量(C+N)の概ね8倍と考えられる。したがって、腐食の発生を抑制する上記の酸化皮膜を形成するためには、ステンレス鋼に含まれるSiとCrとAlと $\{Nb+Ti-8(C+N)\}$ の合計の含有量を15.5%以上とする必要があり、17.5%以上とすることがより好ましい。

[0039] さらに、熱処理、酸洗などのプロセス条件を調整して上記組成の酸化皮膜を形成させる。

上記化学組成の鋼材の表面に、上記のカチオン分率の酸化皮膜を形成する熱処理としては、部品となる部材をろう付け接合する時の熱処理が挙げられる。例えば、デリバリーチューブやコモンレールのように燃料噴射系部品には、部材がろう付け接合されて製造される部品がある。このような部品を製造するためのろう付け接合時の熱処理条件として、 N_2 を含む $10^{-2} \sim 1$ torrの真空雰囲気（減圧雰囲気）もしくは N_2 を含む H_2 雰囲気において、 $800 \sim 1200^\circ C$ の温度にて0.5～30分間保持する条件が挙げられる。この条件によって、好適に所望の組成の酸化皮膜が形成できる。ここで、単に 10^{-2} torr以下の真空中で熱処理するだけでは、形成された酸化皮膜のCr、Si、Nb、Ti、及びAlのカチオン分率の合計が、上記所望のカチオン分率には到達しない。例えば、 10^{-2} torr以下の真空中に引き、次いで、 N_2 を導入して圧力を $10^{-2} \sim 1$ torrとする。この雰囲気下で熱処理することによって、所望の組成の酸化皮膜を得ることができる。一方、 H_2 雰囲気においては、 N_2 を導入してもよいが、特に N_2 を導入する必要はなく、雰囲気内に残存している N_2 でも所望の組成の酸化皮膜を得ることができる。

[0040] この理由については、定かではないが、 N_2 を含む環境で熱処理することによって、鋼材の表面には(Nb, Ti)の炭窒化物が生成しており、これによりFe酸化物の還元が促進された可能性がある。

熱処理の雰囲気中における N_2 の含有量は、0.001～0.2%が好まし

く、0.005～0.1%がより好ましい。

熱処理条件としては、カチオン分率の合計で30%以上のCr、Si、Nb、Ti、及びAlが濃化した酸化皮膜を形成するために、1000～1200℃にて5～30分間保持することが好ましい。保持温度は1050～1150℃がより好ましく、保持時間は10～20分間がより好ましい。

[0041] このように、上記化学組成の鋼材からなる部材をろう付け接合する際の熱処理により、上記カチオン分率を有する酸化皮膜を形成できる。したがって、上記カチオン分率の酸化皮膜を形成するための熱処理工程は、上記化学組成の鋼材からなる部材をろう付け接合する工程を兼ねることができる。

なお、ろう付け接合されていない部品を製造する場合には、上記カチオン分率を有する酸化皮膜を形成するために、 N_2 を含み 10^{-2} ～1 torrの圧力の環境で、800～1200℃の温度にて0.5～30分間保持する熱処理工程を行ってもよい。また製造工程を簡略化して生産性を向上させるために、上記の熱処理工程を追加せず、鋼材や部品の製造工程において、酸化皮膜が形成される熱処理の条件と酸化皮膜が除去される酸洗の条件とを適切に調整し、これにより所望のカチオン分率を有する酸化皮膜を形成してもよい。

[0042] 鋼材や部品の製造工程において、上記カチオン分率を有する酸化皮膜を形成する場合、具体的には、例えば、鋼材の製造工程のうち、最終仕上げ焼鈍において、露点 -45 ～ -75 ℃の N_2 と H_2 の混合ガス雰囲気中、800～1100℃にて0.5～5分保持する方法が挙げられる。この場合、後工程の酸洗は省略される。

[0043] なお、ここで、より一層優れた耐食性を得るためには、酸化皮膜は、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で40%以上含むことが好ましい。また、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlのなかで最も重要なCrを、カチオン分率（酸化皮膜中の全カチオンの含有量に対するCr含有量の割合）で20%以上含有することが好ましい。Cr、Si、Nb、Ti、及びAlのカチオン分率の合計は、さらに好ましくは50%以上である。

また、酸化皮膜の膜厚は、好ましくは15 nm以下であり、より好ましくは10 nm以下である。膜厚の増加は、単位体積あたりのCr、Si、Nb、Ti、及びAlのカチオン分率の低下につながり、耐食性の低下を招く。N₂を含む環境で熱処理することによって生成した(Nb, Ti)の炭窒化物が、膜厚の増加を抑制している可能性がある。

[0044] 本実施形態は、上記知見に加え、バイオ燃料供給系部品の材料として必要な加工性を考慮してなされ、バイオ燃料に対して優れた耐食性を備えた燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼を提供する。その要旨を以下に示す。

[0045] 以下、バイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼の各組成成分を限定した理由について説明する。なお、本実施形態のフェライト系ステンレス鋼は、鋼本体と、鋼本体の表面に設けられた酸化皮膜とを具備する。鋼本体の厚さに比べて、酸化皮膜の厚さは非常に薄いため、酸化皮膜が形成される前の鋼材の組成は、酸化皮膜が形成された後の鋼本体（鋼材）の組成と実質的に同一である。以下に鋼本体（鋼材）の組成について説明する。本明細書において、特に断らない限り、成分の含有量を示す単位“%”は、質量%を表す。

[0046] (C : 0.03%以下)

Cは、耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、その含有量を低く抑える必要がある。このため、Cの含有量を0.03%以下とする。しかしながら、C含有量を過度に低めることは精練コストを上昇させるため、Cの含有量を0.002%以上とすることが好ましい。C含有量は、より好ましくは0.002~0.02%である。

[0047] (N : 0.03%以下)

Nは、耐孔食性に有用な元素であるが、耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、N含有量を低く抑える必要がある。このため、Nの含有量を0.03%以下とする。しかしながら、N含有量を過度に低めることは精練コストを上昇させるため、Nの含有量を0.002%以上とすることが好ましい。

N含有量は、より好ましくは0.002~0.02%である。

また、炭窒化物により熱処理時の結晶粒粗大化を抑制して、強度低下を抑制するという観点から、CとNの含有量の合計を0.015%以上とすることが好ましい。

[0048] (Si : 0.1%超、1%以下)

Siは、熱処理後に表面皮膜に濃化してステンレス鋼の耐食性向上に寄与する。この効果を得るためには、少なくとも0.1%超のSiが必要である。また、Siは、脱酸元素として有用である。しかしながら、過剰なSiの添加は、加工性を低下させるため、Siの含有量を1%以下とする。Si含有量は、好ましくは0.1%超~0.5%である。

[0049] (Mn : 0.02%以上、1.2%以下)

Mnは、脱酸元素として有用な元素であり、少なくとも0.02%以上のMnを含有する必要がある。しかしながら、過剰量のMnを含有すると、耐食性が劣化するので、Mnの含有量を1.2%以下とする。Mn含有量は、好ましくは0.05~1%である。

[0050] (Cr : 15%以上、23%以下)

Crは、バイオ燃料中での耐食性を確保するための基本となる元素であり、少なくとも15%以上のCrを含有する必要がある。Crの含有量を増加させるほど、耐食性を向上させることができる。しかし、過剰量のCrの添加は、加工性、製造性を低下させるため、Crの含有量を23%以下とする。Cr含有量は、好ましくは17~20.5%である。

[0051] $8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (1)$

なお、式(1)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。

Nb、Tiは、C、Nを固定し、溶接部の耐粒界腐食性を向上させるために有用な元素である。この効果を得るためには、NbとTiとの合計量(Nb+Ti)が、CとNの合計量(C+N)の8倍以上となるようにNb、Tiを含有させる必要がある。また、Nb、Tiは、熱処理後にステンレス鋼の

表面皮膜に濃化して耐食性向上に寄与する。この効果を得るためには、C、Nに固定されない固溶状態のNbおよび／またはTiが、少なくとも0.03%以上含有される必要がある。したがって、Nb+Tiの下限を $8(C+N)+0.03\%$ とする。しかしながら、Nbおよび／またはTiの過剰量の添加は、加工性、製造性を低下させるため、Nb+Tiの上限を0.6%とする。Nb+Tiは、好ましくは $\{10(C+N)+0.03\}$ 以上、0.6%以下である。

[0052] ここで、Nb、Tiのうち、Tiは、ステンレス鋼の表面皮膜に濃化して耐食性向上に寄与する。しかし、Tiは、ろう付け性を阻害する作用を有する。ろう付けによりバイオ燃料供給系部品を製造する場合に良好なろう付け性を得るためには、 $Ti-3N$ の値が0.03%以下になるようにTi量を制限することが好ましい。

[0053] (Al : 0.002%以上、0.5%以下)

Alは、熱処理後にステンレス鋼の表面皮膜に濃化して耐食性向上に寄与する。この効果を得るためには、0.002%以上のAlを含有する必要がある。また、Alは、脱酸効果などの効果を有するため、精練において有用な元素であり、成形性を向上させる効果も有する。しかしながら、過剰量のAlの添加は靱性を劣化させるため、Alの含有量を0.002~0.5%とする。Al含有量は、好ましくは0.005~0.1%である。

[0054] (Ni : 2%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて2%以下のNiを含有させてもよい。安定した効果が得られるNiの含有量は0.2%以上である。Niの含有量を増加させるほど、耐食性を向上させることができる。しかし、多量のNiの添加は、鋼を硬質化させ加工性を低下させる。またNiは高価であるためコストアップにつながる。したがって、Ni含有量は、好ましくは0.2~2%であり、より好ましくは0.2~1.2%である。

[0055] (Cu : 1.5%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて1.5%以下のCuを含有させ

てもよい。安定した効果が得られるCuの含有量は0.2%以上である。Cuの含有量を増加させるほど、耐食性を向上させることができる。しかし多量のCuの添加は、鋼を硬質化させ加工性を低下させる。したがって、Cu含有量は、好ましくは0.2~1.5%であり、より好ましくは0.2~0.8%である。

[0056] (Mo : 3%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて3%以下のMoを含有させてもよい。安定した効果が得られるMoの含有量は0.3%以上である。Moの含有量を増加させるほど、耐食性を向上させることができる。しかし多量のMoの添加は、鋼を硬質化させ加工性を低下させる。またMoは高価であるためコストアップにつながる。したがって、Mo含有量は、好ましくは0.3~3%であり、より好ましくは0.5~2.0%である。

[0057] (Sn : 0.5%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下のSnを含有させてもよい。安定した効果が得られるSnの含有量は0.01%以上である。Snの含有量を増加させるほど、耐食性を向上させることができる。しかし、多量のSnの添加は、鋼を硬質化させ加工性を低下させる。したがって、Sn含有量は、好ましくは0.01~0.5%であり、より好ましくは0.05~0.4%である。

[0058] (V : 1%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて1%以下のVを含有させてもよい。安定した効果が得られるVの含有量は0.05%以上である。しかしながら、過剰量のVの添加は、加工性を劣化させる。またVは高価であるためコストアップにつながる。したがって、V含有量は、好ましくは0.05~1%である。

[0059] (W : 1%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて1%以下のWを含有させてもよい。安定した効果が得られるWの含有量は0.3%以上である。しかしなが

ら、過剰量のWの添加は、加工性を劣化させる。またWは高価であるためコストアップにつながる。したがって、W含有量は、好ましくは0.3~1%である。

[0060] (B : 0.005%以下)

加工性、特に二次加工性を向上させるために、必要に応じて0.005%以下のBを含有させてもよい。安定した効果を得るには、Bを0.0001%以上含有させることが望ましい。B含有量は、より好ましくは0.0002~0.001%である。

[0061] (Zr : 0.5%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下のZrを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、Zrを0.05%以上含有させることが好ましい。

[0062] (Co : 0.2%以下)

二次加工性と靱性を向上させるために、必要に応じて0.2%以下のCoを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、Coを0.02%以上含有させることが好ましい。

[0063] (Mg : 0.002%以下)

Mgは、脱酸効果などの効果を有するので、精練に有用な元素である。また、Mgは、組織を微細化し加工性や靱性の向上にも効果を有する。このため、必要に応じて0.002%以下のMgを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、Mgを0.0002%以上含有させることが好ましい。

[0064] (Ca : 0.002%以下)

Caは、脱酸効果などの効果を有するので、精練に有用な元素である。このため必要に応じて0.002%以下のCaを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、Caを0.0002%以上含有させることが好ましい。

[0065] (REM : 0.01%以下)

REMは、脱酸効果などの効果を有するので、精練に有用な元素である。

このため必要に応じて0.01%以下のREMを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、REMを0.001%以上含有させることが好ましい。

[0066] なお、不可避不純物のうち、Pについては、溶接性の観点からP含有量を0.04%以下とすることが好ましく、P含有量は、より好ましくは0.035%以下である。また、Sについては、耐食性の観点からS含有量を0.02%以下とすることが好ましく、S含有量は、より好ましくは0.01%以下である。

[0067] 本実施形態のステンレス鋼は、例えば、以下の方法により製造される。

転炉又は電気炉で上記の化学組成を有する溶鋼とし、AOD炉やVOD炉などで溶鋼を精練し、次いで連続鑄造法又は造塊法で鋼片とする。鋼片に対して、熱間圧延－焼鈍－酸洗－冷間圧延－仕上げ焼鈍－酸洗の工程を施す。その後に、 N_2 を含む $10^{-2} \sim 1$ torrの真空雰囲気もしくは N_2 を含む H_2 雰囲気中、 $800^\circ C \sim 1200^\circ C$ の温度で0.5～30分保持する熱処理工程を行う。これにより上記カチオン分率を有する酸化皮膜が形成される。必要に応じて、熱延板の焼鈍を省略してもよいし、冷間圧延－仕上げ焼鈍－酸洗を繰り返し行ってもよい。製品の形態としては、板、管、棒、線が挙げられる。

なお、本実施形態のステンレス鋼は、上述したように、冷間圧延－仕上げ焼鈍－酸洗の工程を経た後に上記の熱処理工程を行う方法によって製造してもよい。しかし、本実施形態のステンレス鋼は、熱処理工程を製造工程の他の段階で行う方法によって製造してもよい。

[0068] 次に、本実施形態のバイオ燃料供給系部品について説明する。

本実施形態のバイオ燃料供給系部品は、本実施形態のステンレス鋼からなる。

本実施形態のバイオ燃料供給系部品は、上記の化学組成を有する部材を形成する工程と、上記の熱処理工程とを行う方法によって製造することが好ましい。本実施形態のバイオ燃料供給系部品の製造方法における熱処理工程は

、部品としての形状に加工する前に行っても良いし、部品としての形状に加工した後に行っても良い。部品としての形状に加工した後に熱処理工程を行う場合、形状を加工することによって、表面の酸化皮膜が除去されて耐食性が低下する恐れがなく、好ましい。

また、熱処理工程は、部材をろう付け接合する工程を兼ねることが好ましい。この場合、熱処理工程とろう付け接合する工程とを別々に行う場合と比較して、効率よくバイオ燃料供給系部品を製造できる。

なお、本実施形態のバイオ燃料供給系部品は、本実施形態のステンレス鋼からなるものであればよく、ろう付け接合されたものに限定されない。

[0069] (第2の実施形態)

フェライト系ステンレス鋼を排熱回収器に適用する際、マフラを主体とした排気系下流部材に適用する場合と同様に、腐食損傷を考慮する必要がある。この重要な腐食損傷は、孔食、すきま腐食に起因する孔あきである。マフラを主体とした排気系下流部材と同様、排熱回収器においても孔あきによる内部流体の漏れを防止する必要がある。さらに、排熱回収器では、排ガス以外に冷却水の漏れを防止しなければならないため、マフラなどに比べて、排熱回収器には、より優れた耐孔あき性が必要とされる。また、熱効率向上を目的として熱交換部分を薄肉化するニーズがあり、この点からも優れた耐孔あき性が求められる。

[0070] 排熱回収器の熱交換部分のうち排ガス側には、排ガス凝縮水に対する耐食性が要求される。燃料の多様化に伴い排ガス凝縮水も多様化しており、耐食性に大きな影響を及ぼす塩化物イオン、硫酸系イオン (SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) が増加したり、pHが中性から弱酸性に変化したりして腐食環境が苛酷になる場合がある。

こうした背景を鑑み、本発明者らは、排ガス凝縮水環境におけるステンレス鋼の耐孔あき性の向上について、鋭意検討した。

[0071] その結果、孔食、すきま腐食に対する耐孔あき性を向上させ、優れた耐食性を有するステンレス鋼を得るには、以下の(1)、(2)を組み合わせる

ことが必要であることを知見した。

(1) Ni、Cu、Moを含有することが有効であり、これらを2種以上複合して含有させること。

(2) ろう付け時に、表面に形成される皮膜が、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計（{(酸化皮膜に含まれるCrとSiとNbとTiとAlの含有量の合計) / (酸化皮膜に含まれるカチオン元素全ての含有量)} × 100 (%)）で40%以上含む酸化皮膜であること。

[0072] ステンレス鋼の孔食、すきま腐食に対する耐孔あき性を向上させるためには、腐食の発生と成長という両方の側面から改善を図ることが効果的である。

まず、腐食の発生抑制に対しては、Crを含有することが有効である。ステンレス鋼にCrを適量含有させることによって、表面にCrに富む不働態皮膜（酸化皮膜）が形成される。

[0073] さらに、真空中あるいは水素雰囲気などの酸素分圧の低い環境で行われるろう付け時には、鋼材中に含まれるNb、Si、Alなどの元素が不働態皮膜中に濃化し、表面にCr、Si、Nb、Ti、及びAlに富む酸化皮膜が形成される。本発明者は、ステンレス鋼の表面に形成された酸化皮膜が、これらの元素をカチオン分率の合計で40%以上含有することで、排ガス凝縮水環境での耐孔あき性のうち、特に腐食の発生抑制に有効に作用することを知見した。

[0074] こうした酸化皮膜を形成するためには、鋼材の化学組成は、以下に示す式(4)を満たす必要がある。

$$Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C + N)\} \geq 17.5 \dots (4)$$

式(4)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。また、 $Nb + Ti - 8(C + N)$ の値は0以上である。

[0075] なお、ステンレス鋼に含まれるNbおよび/またはTiは、全量が固溶状態として存在するのではなく、一部がC、Nに固定された状態で存在する。

そして、ステンレス鋼に含まれるNbおよび／またはTiのうち、C、Nに固定されない固溶状態のNbが、ろう付け時に不働態皮膜（酸化皮膜）中に濃化する。そして、Nbは、ろう付けによって形成される酸化皮膜における腐食防止作用に寄与する。ステンレス鋼に含まれるNbおよび／またはTiのうち、C、Nに固定されて固溶状態とならないNbおよび／またはTiの量は、Nbの原子量93と、Cの原子量12、Nの原子量14との比から、CとNの合計量(C+N)の概ね8倍と考えられる。したがって、腐食の発生を抑制する上記の酸化皮膜を形成するためには、ステンレス鋼に含まれるSiとCrとAlと{Nb+Ti-8(C+N)}の合計の含有量を17.5%以上とする必要がある。

[0076] 一方、ろう付け時に上記の酸化皮膜が形成される熱処理条件としては、N₂を含む10⁻²~1 torrの真空雰囲気（減圧雰囲気）もしくはN₂を含むH₂雰囲気において、1000~1200℃の温度にて5~30分間保持する条件が好適である。単に10⁻² torr以下の真空中で熱処理するだけでは、形成された酸化皮膜のCr、Si、Nb、Ti、及びAlのカチオン分率の合計が、上記所望のカチオン分率には到達しない。例えば10⁻² torr以下の真空に引き、次いで、N₂を導入して圧力を10⁻²~1 torrとする。この雰囲気下で熱処理することによって、上記のカチオン分率の合計が40%以上となるようにCr、Si、Nb、Ti、及びAlが濃化した酸化皮膜を形成することが可能となる。一方、H₂雰囲気においては、特にN₂を導入する必要はなく、雰囲気内に残存しているN₂で所望の組成の酸化皮膜を得ることができる。

[0077] この理由については、定かではないが、N₂を含む環境で熱処理することにより、ステンレス鋼の表面には(Nb、Ti)の炭窒化物が生成しており、これによりFe酸化物の還元が促進された可能性がある。

熱処理の雰囲気中におけるN₂の含有量は、0.001~0.2%が好ましく、0.005~0.1%がより好ましい。

熱処理条件としては、カチオン分率の合計で40%以上のCr、Si、N

b、Ti、及びAlが濃化した酸化皮膜を形成するために、1050～1150℃にて5～30分間保持することがより好ましい。保持時間は、10～20分間がより好ましい。

[0078] このように、上記化学組成の鋼材からなる部材をろう付け接合する際の熱処理により、上記カチオン分率を有する酸化皮膜を形成できる。したがって、上記カチオン分率の酸化皮膜を形成するための熱処理工程は、上記化学組成の鋼材からなる部材をろう付け接合する工程を兼ねることができる。

なお、ろう付け接合しない場合には、上記カチオン分率を有する酸化皮膜を形成するために、N₂を含み10⁻²～1 torrの圧力の環境で、800～1200℃の温度にて0.5～30分間保持する熱処理工程を行ってもよい。また製造工程を簡略化して生産性を向上させるために、上記の熱処理工程を追加せず、鋼材や部品の製造工程において、酸化皮膜が形成される熱処理の条件と酸化皮膜が除去される酸洗の条件とを適切に調整し、これにより所望のカチオン分率を有する酸化皮膜を形成してもよい。

[0079] 鋼材や部品の製造工程において、上記カチオン分率を有する酸化皮膜を形成する場合、具体的には、例えば、鋼材の製造工程のうち、最終仕上げ焼鈍において、露点-45～-75℃のN₂とH₂の混合ガス雰囲気中、800～1100℃にて0.5～5分保持する方法が挙げられる。この場合、後工程の酸洗は省略される。

[0080] なお、酸化皮膜に含まれるCr、Si、Nb、Ti、及びAlのうち、Crが最も重要であり、カチオン分率（酸化皮膜中の全カチオンの含有量に対するCr含有量の割合）で20%以上のCrを含有することが好ましい。さらに好ましくはCr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で50%以上である。

また、酸化皮膜の膜厚は、好ましくは15nm以下であり、より好ましくは10nm以下である。膜厚の増加は、単位体積あたりに占めるCr、Si、Nb、Ti、及びAlのカチオンの低下につながり、耐食性の低下を招く。N₂を含む環境で熱処理することによって生成した(Nb、Ti)の炭窒化

物が、膜厚の増加を抑制している可能性がある。

[0081] 一方、腐食の成長抑制の効果の観点から、本発明者は、Ni、Cu、及びMoに着目した。ステンレス鋼に、Ni、Cu、及びMoから選択される2種以上を複合して含有させることで、耐孔あき性が向上される理由については、次のように推定している。

腐食の発生に伴い、食孔内もしくは隙間内に塩化物が濃化し、pHが低下する。こうした環境中で多くの場合、材料は活性溶解するが、Ni、Cu、及びMoはいずれも活性溶解速度の低減に有効である。また、排熱回収器は湿潤と乾燥とが繰り返される環境で使用されるため、腐食の進行と停止が繰り返される。この場合には、腐食が停止しやすく（再不働態化しやすく）、腐食が再発生しにくい方が耐孔あき性に有効である。腐食の停止のしやすさ（再不働態化）には、溶解反応（アノード反応）と共にカソード反応が影響すると考えられる。カソード反応を促進する効果のあるNi、Cuは、再不働態化の促進に寄与すると考えられる。ここで、主としてNiはカソード電流を増加させることで、再不働態化促進に寄与していると考えられる。またCuは電位を貴にする働きにより、再不働態化促進に寄与していると考えられる。一方、Moは、不働態を強化して、腐食の再発生を抑える効果を有する。こうしたNi、Cu、Moの異なる効果の複合化によって、ステンレス鋼の耐孔あき性が向上すると推定される。

[0082] 本実施形態は、耐孔あき性に関する上記知見に加え、排熱回収器の部材として必要な熱疲労特性、加工性を考慮してなされ、排ガス凝縮水に対して優れた耐食性を備えた排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼を提供する。その要旨を以下に示す。

[0083] 以下、排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼の各組成成分を限定した理由について説明する。なお、本実施形態のフェライト系ステンレス鋼は、鋼本体と、鋼本体の表面に設けられた酸化皮膜とを具備する。鋼本体の厚さに比べて、酸化皮膜の厚さは非常に薄いため、酸化皮膜が形成される前の鋼材の組成は、酸化皮膜が形成された後の鋼本体（鋼材）の組成と実質的に同一

である。以下に鋼本体（鋼材）の組成について説明する。本明細書において、特に断らない限り、成分の含有量を示す単位“％”は、質量％を表す。

[0084] (C : 0.03%以下)

Cは、耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、その含有量を低く抑える必要がある。このため、Cの含有量を0.03%以下とする。しかしながら、C含有量を過度に低めることは精練コストを上昇させるため、Cの含有量を0.002%以上とすることが好ましい。C含有量は、より好ましくは0.002~0.02%である。

[0085] (N : 0.05%以下)

Nは、耐孔食性に有用な元素であるが、耐粒界腐食性、加工性を低下させるため、その含有量を低く抑える必要がある。このため、Nの含有量を0.05%以下とする。しかしながら、N含有量を過度に低めることは精練コストを上昇させるため、Nの含有量を0.002%以上とすることが好ましい。N含有量は、より好ましくは0.002~0.02%である。

さらに、ろう付け時の結晶粒粗大化抑制の観点から、CとNの含有量の合計を0.015%以上 ($(C+N) \geq 0.015\%$) とすることが好ましい。

[0086] (Si : 0.1%超、1%以下)

Siは、ろう付け後にステンレス鋼の表面皮膜に濃化して耐食性向上に寄与する。この効果を得るためには、0.1%以上のSiが必要である。また、Siは、脱酸元素として有用である。しかしながら、過剰なSiの添加は、加工性を低下させるため、Siの含有量を1%以下とする。Si含有量は、より好ましくは0.1%超~0.5%である。

[0087] (Mn : 0.02%以上、1.2%以下)

Mnは、脱酸元素として有用な元素であり、少なくとも0.02%以上のMnを含有する必要がある。しかしながら、過剰量のMn含有すると、耐食性が劣化するので、Mnの含有量を1.2%以下とする。Mn含有量は、より好ましくは、0.05~1%である。

[0088] (Cr : 17%以上、23%以下)

Crは、ステンレス鋼の排ガス凝縮水に対する耐食性及び塩害耐食性を確保するための基本となる元素であり、少なくとも17%以上のCrを含有する必要がある。Crの含有量を増加させるほど、耐食性を向上させることができる。しかし、隙間部の耐孔あき性についてNi、Cu、Moと同等の効果を得ようとする多量のCrを添加する必要がある。また、過剰量のCrの添加は、加工性、製造性を低下させるため、Crの含有量を23%以下とする。Cr含有量は、好ましくは17%以上、20.5%以下である。

[0089] (Al : 0.002%以上、0.5%以下)

Alは、ろう付け後のステンレス鋼の表面皮膜に濃化して耐食性向上に寄与する。この効果を得るためには、0.002%以上のAlを含有する必要がある。また、Alは、脱酸効果などの効果を有するため、精練において有用な元素であり、成形性を向上させる効果も有する。しかしながら、過剰量のAlの添加は靱性を劣化させるため、Alの含有量を0.002~0.5%とする。Al含有量は、好ましくは0.003~0.1%である。

[0090] 本実施形態においては、ステンレス鋼が、Ni、Cu、及びMoからなる群より選択される2種もしくは3種を含有する必要がある。

(Ni : 0.25%以上、1.5%以下)

Niは、Cu、Moと共に耐食性、特に耐孔あき性を向上させるために重要な元素である。Cu、Moのいずれかを含有した状態で安定した効果が得られるNiの含有量は0.25%以上である。Niの含有量を増加させるほど、耐食性を向上させることができる。しかし、多量のNiの添加は、鋼を硬質化させ加工性を低下させる。またNiは高価であるためコストアップにつながる。したがって、Niの含有量を1.5%以下とする。Ni含有量は、好ましくは0.25~1.2%であり、より好ましくは0.25~0.6%である。

[0091] (Cu : 0.25%以上、1%以下)

Cuは、Ni、Moと共に耐食性、特に耐孔あき性を向上させるために重

要な元素である。Ni、Moのいずれかを含有した状態で安定した効果が得られるCuの含有量は0.25%以上である。Cuの含有量を増加させるほど、耐食性を向上させることができる。しかし、多量のCuの添加は、鋼を硬質化させ加工性を低下させる。したがって、Cuの含有量を1%以下とする。Cu含有量は、好ましくは0.25~0.8%であり、より好ましくは0.25~0.6%である。

[0092] (Mo : 0.5%以上、2%以下)

Moは、Ni、Cuと共に耐食性、特に耐孔あき性を向上させるために重要な元素である。Ni、Cuのいずれかを含有した状態で安定した効果が得られるMoの含有量は0.5%以上である。Moの含有量を増加させるほど、耐食性を向上させることができる。しかし、多量のMoの添加は、鋼を硬質化させ加工性を低下させる。またMoは高価であるためコストアップにつながる。したがって、Moの含有量を2%以下とする。上述したようにMoは、Ni、Cuと異なる作用で耐孔あき性を向上させるため、Moは、より重要な元素である。そのため、Moを0.7%以上、2%以下含有させることが好ましい。Mo含有量は、より好ましくは0.9%以上、2%以下である。

[0093] $8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (3)$

なお、式(3)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。

Nb、Tiは、C、Nを固定し、溶接部の耐粒界腐食性を向上させるために有用な元素である。この効果を得るためには、NbとTiとの合計量(Nb+Ti)が、CとNの合計量(C+N)量の8倍以上となるようにNb、Tiを含有させる必要がある。また、Nb、Tiは、ろう付け後にステンレス鋼の表面皮膜に濃化して耐食性向上に寄与する。この効果を得るためには、C、Nに固定されない固溶状態のNbおよび/またはTiが、少なくとも0.03%以上含有される必要がある。したがって、Nb+Tiの下限を $8(C+N) + 0.03\%$ とする。しかしながら、Nbおよび/またはTiの過剰量

の添加は、加工性、製造性を低下させるため、Nb + Tiの含有量の上限を0.6%とする。Nb + Tiは、好ましくは $\{10(C+N)+0.03\}$ 以上、0.6%以下である。

[0094] ここで、Nb、Tiのうち、Tiは、ステンレス鋼の表面皮膜に濃化して耐食性向上に寄与する。しかし、Tiは、ろう付け性を阻害する作用を有する。良好なろう付け性を得るためには、Ti-3Nの値が0.03%以下になるようにTi量を制限することが好ましい。一方、Nbは、高温強度を向上させる作用を有する。排熱回収器は、高温の排ガスを冷却するため、熱疲労特性が要求される。このように熱疲労特性が要求される部材にステンレス鋼を適用する場合、ステンレス鋼はNbを含有することが好ましい。

[0095] (V : 0.5%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下のVを含有させてもよい。安定した効果が得られるVの含有量は0.05%以上である。しかしながら、過剰量のVの添加は、加工性を劣化させる。またVは高価であるためコストアップにつながる。したがって、V含有量は、好ましくは0.05~0.5%である。

[0096] (W : 1%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて1%以下のWを含有させてもよい。安定した効果が得られるWの含有量は0.3%以上である。しかしながら、過剰量のWの添加は、加工性を劣化させる。またWは高価であるためコストアップにつながる。したがって、W含有量は、好ましくは0.3~1%である。

[0097] (B : 0.005%以下)

加工性、特に二次加工性を向上させるために、必要に応じて0.005%以下のBを含有させてもよい。安定した効果を得るには、Bを0.0001%以上含有させることが望ましい。B含有量は、より好ましくは0.0002~0.0015%である。

[0098] (Zr : 0.5%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下のZrを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、Zrを0.05%以上含有させることが好ましい。

[0099] (Sn : 0.5%以下)

耐食性を向上させるために、必要に応じて0.5%以下のSnを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、Snを0.01%以上含有させることが好ましい。

[0100] (Co : 0.2%以下)

二次加工性と靱性を向上させるために、必要に応じて0.2%以下のCoを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、Coを0.02%以上含有させることが好ましい。

[0101] (Mg : 0.002%以下)

Mgは、脱酸効果などの効果を有するので、精練に有用な元素である。また、Mgは、組織を微細化し加工性や靱性の向上にも効果を有する。このため、必要に応じて0.002%以下のMgを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、Mgを0.0002%以上含有させることが好ましい。

[0102] (Ca : 0.002%以下)

Caは、脱酸効果などの効果を有するので、精練に有用な元素である。このため必要に応じて0.002%以下のCaを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、Caを0.0002%以上含有させることが好ましい。

[0103] (REM : 0.01%以下)

REMは、脱酸効果などの効果を有するので、精練に有用な元素である。このため必要に応じて0.01%以下のREMを含有させてもよい。安定した効果が得られるには、REMを0.001%以上含有させることが好ましい。

[0104] なお、不可避不純物のうち、Pについては、溶接性の観点からP含有量を0.04%以下とすることが好ましく、P含有量は、より好ましくは0.0

35%以下である。また、Sについては、耐食性の観点からS含有量を0.02%以下とすることが好ましく、S含有量は、より好ましくは0.01%以下である。

[0105] 本実施形態のステンレス鋼は、例えば、以下の方法により製造される。

転炉又は電気炉で上記の化学組成を有する溶鋼とし、AOD炉やVOD炉などで溶鋼を精練し、次いで連続鑄造法又は造塊法で鋼片とする。鋼片に対して、熱間圧延－熱延板の焼鈍－酸洗－冷間圧延－仕上げ焼鈍－酸洗の工程を施す。その後に、 N_2 を含む $10^{-2} \sim 1$ torrの真空雰囲気もしくは N_2 を含む H_2 雰囲気中、 $800^\circ C \sim 1200^\circ C$ の温度で0.5～30分保持する熱処理工程を行う。これにより上記カチオン分率を有する酸化皮膜が形成される。なお、上記熱処理工程は、上記化学組成の鋼材からなる部材をろう付け接合する工程を兼ねることができる。必要に応じて、熱延板の焼鈍を省略してもよいし、冷間圧延－仕上げ焼鈍－酸洗を繰り返し行ってもよい。製品の形態としては、板、管、棒、線が挙げられる。

[0106] 次に、本実施形態の排熱回収器について説明する。

本実施形態の排熱回収器は、熱交換部を備え、この熱交換部は、ろう付け接合により部材を組み立てることによって形成されている。熱交換部は、本実施形態のフェライト系ステンレス鋼からなり、このフェライト系ステンレス鋼は、前述した化学組成を有し、かつ表面に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で40%以上含む酸化皮膜が形成されている。

[0107] 本実施形態の排熱回収器の製造方法は、例えば一般的な加工工程により、本実施形態の化学組成を有する部材を形成する工程と、部材を組み立てる工程とを含む。部材の組み立て工程では、 N_2 を含む $10^{-2} \sim 1$ torrの真空雰囲気もしくは N_2 を含む H_2 雰囲気中で部材を熱処理してろう付け接合することが好ましい。このような組み立て工程を行うことにより、フェライト系ステンレス鋼からなる部材の表面に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で40%以上含む酸化皮膜が形成される。以上により、

本実施形態の熱交換部が得られる。

なお、部材の組み立て工程では、ろう付け接合しなくとも良い。この場合、表面に酸化皮膜を具備する本実施形態のフェライト系ステンレス鋼を、部品としての形状に加工する。これにより、部材を形成する。次いで部材を組み立てることによって、熱交換部が得られる。

実施例

[0108] 以下、実施例により本実施形態の効果をより明らかなものとする。なお、本実施形態は、以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することができる。

[0109] [実施例 1]

表 1 および表 2 に示す組成の溶鋼 150 kg を真空溶解炉で溶製し、50 kg 鋼塊に鑄造し、鋼片とした。次いで、鋼片を加熱温度 1200℃にて板厚 4 mm まで熱延して熱延板を得た。その後、熱延板に対して 850～950℃の焼鈍を施した。次いで、ショットブラストと、硝フッ酸溶液（硝酸とフッ酸の混合溶液）中での酸洗により、スケールを除去した。その後、鋼板を板厚 2 mm まで冷延した。再度、熱延板の焼鈍と同一の温度範囲で中間焼鈍を行った。その後、同一の条件で酸洗してスケールを除去した。次いで、鋼板を板厚 0.8 mm まで冷延した。その後、鋼板に対して 880～1000℃の仕上げ焼鈍を施し、素材 No. 1-A～1-N の冷延鋼板を得た。

なお、表 1, 2 において、下線が付された数値は、本実施形態の範囲外である。

[0110]

[表1]

区分	素材 No.	化学組成 (mass%)											Cr+Si+Al+ (Nb+Ti-8(C+N))	
		C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Ti	Al	Ni		Cu
比較例	1-A	0.0025	0.0076	0.45	0.31	0.02	0.007	11.06	0	0.25	0.07	—	—	11.7
	1-B	0.0029	0.0081	0.22	0.22	0.02	0.001	13.01	0.45	0	0.06	—	—	13.7
	1-C	0.0031	0.0082	0.21	0.22	0.02	0.002	14.59	0	0.22	0.06	—	—	15.0
	1-N	0.0034	0.0080	0.12	0.25	0.03	0.005	15.05	0	0.11	0.04	—	—	15.2
発明例	1-D	0.0032	0.0078	0.42	0.26	0.02	0.002	15.11	0.41	0	0.06	—	—	15.9
	1-E	0.0021	0.0106	0.23	0.24	0.02	0.001	16.11	0.22	0.18	0.06	—	—	16.7
	1-F	0.0024	0.0079	0.16	0.21	0.02	0.001	17.02	0.42	0	0.06	—	—	17.6
	1-G	0.0035	0.0081	0.19	0.23	0.02	0.002	19.07	0	0.23	0.05	—	—	19.5
	1-H	0.0024	0.0071	0.21	0.23	0.02	0.002	20.34	0.25	0	0.02	—	—	20.7
	1-I	0.0029	0.0081	0.21	0.21	0.02	0.002	22.45	0.35	0.23	0.07	—	—	23.2
	1-J	0.0024	0.0079	0.16	0.21	0.02	0.001	17.02	0.37	0	0.06	—	—	17.5
1-K	0.0025	0.0078	0.16	0.21	0.02	0.001	17.11	0.37	0	0.04	0.31	—	17.6	
1-L	0.0024	0.0079	0.16	0.21	0.02	0.001	17.01	0.36	0	0.05	0.31	0.29	17.5	
1-M	0.0025	0.0080	0.14	0.20	0.02	0.001	17.08	0.38	0	0.05	—	—	17.6	

[0112] (腐食試験1)

素材No. 1-A~1-Nの冷延鋼板より、それぞれ幅(W) 25mm×長さ(L) 100mmの試験片を切り出し、#320までのエメリー紙を用いて試験片の全面を湿式研磨した。

続いて、素材No. 1-A~1-Nの試験片に対して、次に示す条件1-1にて熱処理を行ない、表3のNo. 1-1~1-10、1-101~1-103、1-106、1-201~1-203の試験片を得た。

(条件1-1)

加熱炉内に試験片を配置した。そして炉内を 10^{-3} torrで真空引きし、次いで N_2 を導入して圧力を 10^{-1} ~ 10^{-2} torrに調整した。この雰囲気中で試験片を加熱し、 1100°C にて10分保持した。次いで炉内で常温まで冷却した。なお、昇温中ならびに 1100°C 保持中も炉内圧力を 10^{-1} ~ 10^{-2} torrに保持した。

また、素材No. 1-D、1-F、及び1-Jの試験片に対して、次に示す条件1-2にて熱処理を行ない、表3のNo. 1-11~1-13の試験片を得た。

(条件1-2)

露点 -65°C の100% H_2 中、試験片を加熱し、 1100°C にて10分保持した。

[0113] さらに、比較のため、素材No. 1-Dと1-Fの試験片については、別の条件での熱処理も行った。素材No. 1-Dの試験片については、次に示す条件1-3にて熱処理を行ない、表3のNo. 1-104の試験片を得た。

(条件1-3)

炉内に試験片を配置した。そして炉内を 10^{-3} torrまで真空引きした。この雰囲気中で試験片を加熱し、 1100°C にて10分保持した。次いで、炉内で常温まで冷却した。

素材No. 1-Fの試験片については、次に示す条件1-4にて熱処理を

行ない、表3のNo. 1-105の試験片を得た。

(条件1-4)

大気中で試験片を加熱し、700℃にて30分保持した。次いで、常温まで空冷した。

なお、表3において、下線が付された数値は、本実施形態の範囲外である

。

[0114]

[表3]

区分	No.	素材 No.	A 値	ギ酸 (%)	酢酸 (%)	ギ酸 + 酢酸 (%)	塩化物イオン (ppm)	温度 (°C)	腐食試験 1 の結果	腐食試験 2 の結果	
										RME	E22
発明例	1-1	1-D	0.32	0.1	1	1.1	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-2	1-E	0.34	0.1	1	1.1	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-3	1-F	0.45	0.1	1	1.1	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-4	1-G	0.52	1	5	6	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-5	1-H	0.61	5	5	10	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-6	1-I	0.65	5	5	10	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-7	1-J	0.42	0.1	1	1.1	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-8	1-K	0.44	5	5	10	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-9	1-L	0.40	1	1	2	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-10	1-M	0.41	1	5	6	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-11	1-D	0.35	0.1	1	1.1	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-12	1-F	0.49	0.1	1	1.1	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-13	1-J	0.46	0.1	1	1.1	100	95	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
比較例	1-101	1-A	0.19	0.1	1	1.1	100	95	Bad	腐食痕有り	腐食痕有り
	1-102	1-B	0.24	0.1	1	1.1	100	95	Bad	腐食痕有り	腐食痕有り
	1-103	1-C	0.27	0.1	1	1.1	100	95	Bad	腐食痕有り	腐食痕有り
	1-104	1-D	0.22	0.1	1	1.1	100	95	Bad	腐食痕有り	腐食痕有り
	1-105	1-F	0.17	0.1	1	1.1	100	95	Bad	腐食痕有り	腐食痕有り
	1-106	1-N	0.27	0.1	1	1.1	100	95	Bad	腐食痕有り	腐食痕有り
参考例	1-201	1-A	0.19	0.01	0.01	0.02	100	45	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-202	1-B	0.24	0.1	0.1	0.2	100	45	Good	腐食痕なし	腐食痕なし
	1-203	1-C	0.27	0.1	0.5	0.6	100	45	Good	腐食痕なし	腐食痕なし

[0115] 表3のNo. 1-1~1-13、1-101~1-106、1-201~1-203の試験片に対して、表3に示す水溶液を用いて腐食試験を行った。

No. 1-1~1-13、1-101~1-106では、試験液として、ギ酸と酢酸の合計濃度が1%~10%であり、かつClイオン（塩化物イオン）濃度が100ppmになるようにNaClが溶解された水溶液を用いた。試験温度は95℃とし、試験時間は168hrとした。なお、No. 1-201~1-203では、参考のため、従来の劣化ガソリンによる腐食性を評価するための条件での試験を行った。具体的には、ギ酸+酢酸の合計濃度を1%未満とし、温度を45℃とした。腐食試験1において、これら以外の試験条件については、JASO-M611-92-Aに準じた。

[0116] 腐食試験後の試験片に対して、硝酸を用いた脱錆処理を施し、次いで腐食減量の測定、局部腐食の有無の観察を行った。

腐食減量は、以下のように算出した。まず試験前後の試験片の質量を0.0001gまで測定可能な直示天秤を用いて測定した。その変化量から算出される質量の減少量を、試験前の試験片の表面積で除して腐食減量を算出した。局部腐食の観察は、以下のように行った。気相と接していた部位（水溶液と接していなかった部位）、液相と接していた部位（水溶液と接していた部位）、及び気相/液相境界を問わず試験片の全面を倍率200倍の光学顕微鏡を用いて観察して行った。また、局部腐食が観察された箇所において、焦点深度法によって腐食深さを測定した。

[0117] 腐食減量が $0.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 未満であり、かつ局部腐食が認められなかった場合を合格（Good）とした。腐食減量が検出限界相当の $0.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上であった場合、もしくは焦点深度法による腐食深さの測定値が検出限界の $10 \mu\text{m}$ を超える腐食痕が検出された場合を「局部腐食あり」と定義して不合格（Bad）とした。その結果を表3に示す。

[0118] （腐食試験2）

表1および表2の素材No. 1-A~1-Nの冷延鋼板より、それぞれ2

枚の試験片を切り出し、#320までのエメリー紙を用いて試験片の全面を湿式研磨した。その後、それぞれの試験片を内径50mm、深さ35mmのカップに成形した。次に、上述した腐食試験1の条件1-1~条件1-4と同様にして熱処理を行った。熱処理後のカップの一つにRMEを45mL入れ、もう一つのカップにE22を45mL入れた。予め表3の濃度でギ酸、酢酸、及び塩化物イオンを含有する水溶液を作製し、この水溶液5mLを2つのカップに加えて封入した。次いで2つのカップを95℃の恒温槽内に168時間放置した(表3のNo. 1-1~1-13、1-101~1-106)。なお、一部の試験は、従来の劣化ガソリンによる腐食性を評価するための条件に相当する45℃の恒温槽内にて実施した(表3のNo. 1-201~1-203)。試験終了後、腐食液を排出し、カップ内部をアセトンで洗浄した。その後、腐食痕の有無を目視により観察した。その結果を表3に示す。

[0119] (表面分析)

素材No. 1-A~1-Nの冷延鋼板より、表面分析用の試料を切り出した。表3のNo. 1-1~1-13、1-101~1-106、1-201~1-203の腐食試験片の熱処理と同様の条件で、表面分析用の試料も熱処理を行った。次いで、X線光電子分光法(XPS)により、表面の酸化皮膜を分析し、酸化皮膜中のカチオン分率(A値)を算出した。XPSは、アルバック・ファイ社製X線光電子分光装置で、X線源にmono-AlK α 線を用い、X線ビーム径が約100 μ mであり、取り出し角が45度である条件で実施した。その結果を表3に示す。

なお、表3において、“A値”は、下式で表される酸化皮膜中のCr、Si、Nb、Ti、及びAlのカチオン分率の合計を示す。

$$A \text{ 値} = (Cr + Si + Nb + Ti + Al) / (\text{全カチオンの含有量})$$

[0120] 表3に示す試験結果から、発明例No. 1-1~1-13は、本実施形態の範囲内の組成を有するため、優れた耐食性を示した。

一方、比較例No. 1-101~1-103は、Cr含有量ならびにSi

+Cr+Al+{Nb+Ti-8(C+N)}の値が本実施形態の範囲外にあるため、満足すべき耐食性が得られなかった。また、比較例No. 1-106は、Si+Cr+Al+{Nb+Ti-8(C+N)}の値が本実施形態の範囲外にあるため、満足すべき耐食性が得られなかった。

[0121] また、参考例No. 1-201~1-203は、Cr含有量が本実施形態の条件を満たしていないにもかかわらず、良好な耐食性を示した。これは、ギ酸+酢酸の合計濃度が1%未満で、温度が45℃とマイルドな条件であったためである。

[0122] また、N₂を導入せずに真空中でのみ熱処理された比較例No. 1-104のA値は0.22であった。また、大気中で熱処理された比較例No. 1-105のA値は0.17であった。いずれも、組成が本実施形態の範囲内であったが、A値が本実施形態の範囲を満足せず耐食性に劣る。

[0123] [実施例2]

下記表4および表5に示す化学組成を有する溶鋼30kgを真空溶解炉にて溶製し、17kgの扁平鋼塊を作製した。次いで鋼塊を加熱温度1200℃にて厚さ4.5mmまで熱延して熱延板を得た。その後、熱延板に対して900~1030℃の焼鈍を施した。次いでアルミナショットブラストによりスケールを除去した。その後、鋼板を板厚1mmまで冷延し、次いで950~1050℃にて仕上げ焼鈍を行い、素材例2-1~2-17の冷延鋼板を得た。この冷延鋼板を用いて、耐食性を評価すると共に表面皮膜を分析した。

なお、表4, 5において、下線が付された数値は、本実施形態の範囲外である。

[0124]

[表4]

	素材例	化学組成 (mass%)													Si+Cr+Al+ Nb+Ti-8 (C+N)
		C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ni	Cu	Mo	Nb	Ti	
発明例	2-1	0.014	0.021	0.84	0.86	0.024	0.0006	17.18	0.003	0.42	0.26	—	0.39	—	18.13
発明例	2-2	0.012	0.018	0.42	0.15	0.028	0.0021	19.42	0.025	0.32	0.42	—	0.38	—	20.01
発明例	2-3	0.006	0.013	0.16	0.19	0.022	0.0010	19.24	0.005	—	0.51	1.86	0.49	—	19.74
発明例	2-4	0.004	0.016	0.14	0.11	0.029	0.0011	19.05	0.013	1.12	—	1.05	0.34	—	19.38
発明例	2-5	0.005	0.014	0.48	0.14	0.024	0.0053	21.88	0.031	—	0.42	0.78	0.33	—	22.57
発明例	2-6	0.007	0.018	0.25	0.32	0.025	0.0012	18.54	0.056	0.28	0.84	—	0.56	—	19.21
発明例	2-7	0.008	0.012	0.47	0.19	0.024	0.0011	17.32	0.043	0.33	0.42	0.53	0.38	—	18.05
発明例	2-8	0.005	0.012	0.19	0.12	0.031	0.0018	22.67	0.078	0.32	—	0.61	0.26	—	23.06
発明例	2-9	0.009	0.016	0.23	0.42	0.021	0.0005	18.12	0.021	0.34	—	0.98	0.41	—	18.58
発明例	2-10	0.008	0.015	0.25	0.36	0.025	0.0009	18.26	0.13	—	0.45	0.68	0.29	—	18.75
発明例	2-11	0.012	0.007	0.13	0.25	0.034	0.0026	22.81	0.008	—	0.39	0.51	—	0.25	23.05
発明例	2-12	0.008	0.011	0.36	0.34	0.028	0.0011	21.67	0.016	0.33	—	0.52	0.24	0.05	22.18
比較例	2-13	0.012	0.014	0.66	0.35	0.028	0.0011	17.16	0.023	—	—	0.54	0.38	—	18.02
比較例	2-14	0.013	0.015	0.64	0.36	0.027	0.0009	17.09	0.031	0.32	—	—	0.39	—	17.93
比較例	2-15	0.011	0.018	0.65	0.35	0.030	0.0012	17.12	0.041	—	0.35	—	0.41	—	17.99
比較例	2-16	0.012	0.017	0.11	0.79	0.026	0.0011	17.04	0.003	0.26	0.29	—	0.27	—	17.19
比較例	2-17	0.007	0.016	0.39	0.31	0.025	0.0049	15.08	0.006	0.26	0.26	—	—	0.19	15.48

[0125] [表5]

	素材例	化学組成 (mass%)										Si+Cr+Al+ Nb+Ti-8 (C+N)	
		V	W	B	Zr	Sn	Co	Mg	Ca	REM			
発明例	2-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.13
発明例	2-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.01
発明例	2-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19.74
発明例	2-4	-	-	-	-	0.12	-	-	-	-	-	-	19.38
発明例	2-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22.57
発明例	2-6	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.002	19.21
発明例	2-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.05
発明例	2-8	0.12	-	0.0008	-	-	-	-	-	-	-	-	23.06
発明例	2-9	-	-	0.0005	-	-	-	-	-	-	-	-	18.58
発明例	2-10	-	0.95	-	-	-	-	0.0005	-	0.0012	-	-	18.75
発明例	2-11	-	-	-	0.21	-	-	-	0.08	-	-	-	23.05
発明例	2-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22.18
比較例	2-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.02
比較例	2-14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17.93
比較例	2-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17.99
比較例	2-16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17.19
比較例	2-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.48

[0126] 素材例 2-1 ~ 2-17 の冷延鋼板より、それぞれ幅 25 mm、長さ 100 mm の試験片を切り出し、# 320 までのエメリー紙にて試験片の全面を湿式研磨した。次に、ろう付け時の雰囲気模擬して以下に示す条件 2-1 にて熱処理を行い、表 6 に示された実験例 2-1 ~ 2-17 の試験片を得た。

(条件2-1)

加熱炉内に試験片を配置した。そして炉内を 10^{-3} torrで真空引きし、次いで N_2 を導入して圧力を 10^{-1} ~ 10^{-2} torrに調製した。この雰囲気中で試験片を加熱し、 1100°C にて10分保持した。次いで、炉内で常温まで冷却した。なお、昇温中ならびに 1100°C 保持中も炉内圧力を 10^{-1} ~ 10^{-2} torrに保持した。

また、素材例2-1の試験片に対して、次に示す条件2-2にて熱処理を行ない、表6の実験例2-18の試験片を得た。

(条件2-2)

加熱炉内に試験片を配置した。そして炉内を 10^{-3} torrで真空引きした。この雰囲気中で試験片を加熱し、 1100°C にて10分保持した。次いで、炉内で常温まで冷却した。

さらに、素材例2-1~2-3の試験片に対して、次に示す条件2-3にて熱処理を行ない、表6の実験例2-19~2-21を得た。

(条件2-3)

露点 -65°C の $100\%H_2$ 中において、試験片を加熱し、 1100°C にて10分保持した。

[0127]

[表6]

鋼板	実験例	素材例	A' 値	最大腐食深さ (μm)
発明例	2-1	2-1	0.43	298
発明例	2-2	2-2	0.65	290
発明例	2-3	2-3	0.54	168
発明例	2-4	2-4	0.49	212
発明例	2-5	2-5	0.73	276
発明例	2-6	2-6	0.63	292
発明例	2-7	2-7	0.47	253
発明例	2-8	2-8	0.78	198
発明例	2-9	2-9	0.45	245
発明例	2-10	2-10	0.64	284
発明例	2-11	2-11	0.57	275
発明例	2-12	2-12	0.51	225
比較例	2-13	2-13	0.44	478
比較例	2-14	2-14	0.45	445
比較例	2-15	2-15	0.44	532
比較例	2-16	2-16	<u>0.34</u>	422
比較例	2-17	2-17	<u>0.30</u>	640
比較例	2-18	2-1	<u>0.25</u>	430
発明例	2-19	2-1	0.49	269
発明例	2-20	2-2	0.73	242
発明例	2-21	2-3	0.64	136

[0128] 表6の実験例2-1～2-21の試験片に対して、以下の条件で腐食試験を行った。試薬に塩酸、硫酸、亜硫酸アンモニウムを用いて、100ppmの Cl^- 、1000ppmの SO_4^{2-} 、及び1000ppm SO_3^{2-} を含有する水溶液を調製し、次いでアンモニア水を用いて水溶液のpHを3.5に調整した。水溶液の蒸発、濃縮を防止できる密閉ガラス容器に水溶液を入れ、この水溶液に試験片の半分を浸漬した。この状態を80℃で500時間保持し

て、腐食試験を行った。試験終了後、腐食生成物を除去して、光学顕微鏡の焦点深度法により腐食深さを測定した。最大腐食深さが400 μ m以下の場合を、耐食性が良好であると評価した。その結果を表6に示す。

[0129] 素材例2-1~2-17の冷延鋼板より、表面分析用の試料を切り出した。表6の実験例2-1~2-21の腐食試験片の熱処理と同様の条件で、表面分析用の試料も熱処理を行い、実験例2-1~2-21の表面分析試験片を作製した。次いで、X線光電子分光法(XPS)により、表面の酸化皮膜を分析し、酸化皮膜中のCr、Si、Nb、Ti、及びAlのカチオン分率(A'値)を算出した。XPSは、アルバック・ファイ社製X線光電子分光装置で、使用X線源にmono-AlK α 線を用い、X線ビーム径約100 μ m、取り出し角45度の条件で実施した。その結果を表6に示す。

なお、表6において、“A'値”は、下式で表される酸化皮膜中のカチオン分率を示す。また、下線が付された数値は、本実施形態の範囲外である。

(A'値) = (Cr + Si + Ti + Nb + Al) / (全カチオンの含有量)

[0130] 表6に示す試験結果から、本実施形態の範囲内にある実験例2-1~2-12および2-19~2-21の鋼は、A'値が0.4以上(40%以上)であり、排ガス模擬凝縮水中での耐食性が良好である。

一方、実験例2-13~2-15は、Ni、Cu、及びMoのうち1種しか含有されていない比較例である。実験例2-17は、Cr含有量とA'値が本実施形態の範囲から外れる比較例である。この実験例2-13~2-15、2-17は、排ガス模擬凝縮水中での耐食性に劣る。

実験例2-16は、ろう付け模擬熱処理で形成される酸化皮膜中のカチオン分率(A'値)が本実施形態の範囲を満足しない比較例である。この実験例2-16は、A'値が0.4未満(40%未満)であり、耐食性に劣る。

また、実験例2-18は、N₂を導入せずに真空中でのみ熱処理された。この実験例18は、A'値が0.4未満(40%未満)であり、排ガス模擬凝縮水中での耐食性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0131] 第1の実施形態のバイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼は、バイオ燃料に対して優れた耐食性を備えるため、燃料供給系部品に好適に適用される。特に、燃料供給系部品のうち、燃料噴射系部品のようエンジンに近く高温になりやすい部位の部品に好適に適用される。

第2の実施形態の排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼は、排ガス凝縮水に対して優れた耐食性を備えるため、排熱回収器（排気熱再循環システム）用の部材として好適に用いられる。特に、排熱回収器の熱交換部の部材として好適に用いられる。その他、EGR、マフラなどの排ガス凝縮水に曝される排ガス経路部の部材としても好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.03%以下、

N : 0.03%以下、

Si : 0.1%を超え、1%以下、

Mn : 0.02%以上、1.2%以下、

Cr : 15%以上、23%以下、

Al : 0.002%以上、0.5%以下、及び

Nb及びTiのいずれか一方又は両方を含有し、

残部がFe及び不可避不純物からなり、

以下に示す式(1)および式(2)を満たし、

表面に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で30%以上含む酸化皮膜が形成されていることを特徴とするバイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼。

$$8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (1)$$

$$Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C+N)\} \geq 15.5 \dots (2)$$

式(1)および式(2)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。

[請求項2]

更に、質量%で、Ni : 2%以下、Cu : 1.5%以下、Mo : 3%以下、及びSn : 0.5%以下からなる群より選択される1種以上を含有することを特徴とする請求項1記載のバイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼。

[請求項3]

更に、質量%で、V : 1%以下、W : 1%以下、B : 0.005%以下、Zr : 0.5%以下、Co : 0.2%以下、Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、及びREM : 0.01%以下からなる群より選択される1種以上を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のバイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼。

[請求項4] 請求項1～請求項3のいずれか一項に記載のバイオ燃料供給系部品用フェライト系ステンレス鋼からなることを特徴とするバイオ燃料供給系部品。

[請求項5] 質量%で、
 C : 0.03%以下、
 N : 0.05%以下、
 Si : 0.1%を超え、1%以下、
 Mn : 0.02%以上、1.2%以下、
 Cr : 17%以上、23%以下、
 Al : 0.002%以上、0.5%以下、及び
 Nb及びTiのいずれか一方又は両方を含有し、
 更に、Ni : 0.25%以上、1.5%以下、
 Cu : 0.25%以上、1%以下、及び
 Mo : 0.5%以上、2%以下からなる群より選択される2種または3種を含有し、
 残部がFe及び不可避不純物からなり、
 以下に示す式(3)および式(4)を満たし、
 表面に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で40%以上含む酸化皮膜が形成されていることを特徴とする排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼。

$$8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (3)$$

$$Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C+N)\} \geq 17.5 \dots (4)$$

式(3)および式(4)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。また式(4)において、 $Nb + Ti - 8(C + N)$ の値は0以上である。

[請求項6] 質量%で、
 C : 0.03%以下、

N : 0.05%以下、
 Si : 0.1%を超え、1%以下、
 Mn : 0.02%以上、1.2%以下、
 Cr : 17%以上、23%以下、
 Al : 0.002%以上、0.5%以下、及び
 Nb及びTiのいずれか一方又は両方を含有し、
 更に、Ni : 0.25%以上、1.5%以下、
 Cu : 0.25%以上、1%以下、及び
 Mo : 0.5%以上、2%以下からなる群より選択される2種または3種を含有し、

残部がFe及び不可避不純物からなり、

以下に示す式(3)および式(4)を満たし、

N_2 を含む $10^{-2} \sim 1$ torrの真空雰囲気もしくは N_2 を含む H_2 雰囲気で熱処理することにより、表面に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で40%以上含む酸化皮膜が形成されていることを特徴とする排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼。

$$8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (3)$$

$$Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C+N)\} \geq 17.5 \dots (4)$$

式(3)および式(4)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。また式(4)において、 $Nb + Ti - 8(C + N)$ の値は0以上である。

[請求項7]

更に、質量%で、V : 0.5%以下、W : 1%以下、B : 0.005%以下、Zr : 0.5%以下、Sn : 0.5%以下、Co : 0.2%以下、Mg : 0.002%以下、Ca : 0.002%以下、及びREM : 0.01%以下からなる群より選択される1種以上を含有することを特徴とする請求項5又は6記載の排熱回収器用フェライト系ステンレス鋼。

[請求項8] ろう付け接合により部材が組み立てられてなる熱交換部を備え、前記熱交換部が、フェライト系ステンレス鋼からなり、前記フェライト系ステンレス鋼は、質量%で、C：0.03%以下、N：0.05%以下、Si：0.1%を超え、1%以下、Mn：0.02%以上、1.2%以下、Cr：17%以上、23%以下、Al：0.002%以上、0.5%以下、及びNb及びTiのいずれか一方又は両方を含有し、更にNi：0.25%以上、1.5%以下、Cu：0.25%以上、1%以下、及びMo：0.5%以上、2%以下からなる群より選択される2種または3種を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなり、以下に示す式(3)および式(4)を満たし、表面に、Cr、Si、Nb、Ti、及びAlをカチオン分率の合計で40%以上含む酸化皮膜が形成されていることを特徴とする排熱回収器。

$$8(C+N) + 0.03 \leq Nb + Ti \leq 0.6 \dots (3)$$

$$Si + Cr + Al + \{Nb + Ti - 8(C+N)\} \geq 17.5 \dots (4)$$

式(3)および式(4)において、元素記号は、それぞれの元素の含有量(質量%)を表す。また式(4)において、 $Nb + Ti - 8(C + N)$ の値は0以上である。

[請求項9] 前記フェライト系ステンレス鋼が、更に、質量%で、V：0.5%以下、W：1%以下、B：0.005%以下、Zr：0.5%以下、Sn：0.5%以下、Co：0.2%以下、Mg：0.002%以下、Ca：0.002%以下、及びREM：0.01%以下からなる群より選択される1種以上を含有することを特徴とする請求項8記載の排熱回収器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/28(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i, C23C8/10(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, C21D9/46, C22C38/28, C22C38/54, C23C8/10

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-109443 A (Nippon Steel Corp.), 30 April 1996 (30.04.1996), claims 1 to 4; paragraphs [0028] to [0044] (Family: none)	1-2, 4-6, 8
Y	JP 7-180001 A (Nippon Steel Corp.), 18 July 1995 (18.07.1995), claims 1 to 4; paragraphs [0024] to [0031] (Family: none)	1-2, 4-6, 8
Y	JP 2008-1945 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims 1 to 5; paragraphs [0055] to [0067] (Family: none)	1-9

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
26 June, 2012 (26.06.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058092

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-215633 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims 1 to 3; paragraph [0001] (Family: none)	1-4
Y	JP 2006-134662 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), claims 1 to 4 (Family: none)	5-9
A	JP 60-230962 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 16 November 1985 (16.11.1985), claims; page 1, lower right column, line 12 to page 2, upper left column, line 3 (Family: none)	1-9
A	JP 2008-285731 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims 1 to 5; paragraphs [0038] to [0046] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/28(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i, C23C8/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C38/00, C21D9/46, C22C38/28, C22C38/54, C23C8/10

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 8-109443 A (新日本製鐵株式会社) 1996.04.30, 【請求項1】 - 【請求項4】, 【0028】 - 【0044】 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 8
Y	JP 7-180001 A (新日本製鐵株式会社) 1995.07.18, 【請求項1】 - 【請求項4】, 【0024】 - 【0031】 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 8
Y	JP 2008-1945 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2008.01.10, 【請求項1】 - 【請求項5】, 【0055】 - 【0067】 (ファミリーなし)	1-9

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

26.06.2012

国際調査報告の発送日

10.07.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 真明

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K

3640

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-215633 A (日新製鋼株式会社) 2009.09.24, 【請求項1】 - 【請求項3】, 【0001】 (ファミリーなし)	1 - 4
Y	JP 2006-134662 A (日新製鋼株式会社) 2006.05.25, 【請求項1】 - 【請求項4】 (ファミリーなし)	5 - 9
A	JP 60-230962 A (住友金属工業株式会社) 1985.11.16, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第12行 - 第2頁左上欄第3行 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2008-285731 A (日新製鋼株式会社) 2008.11.27, 【請求項1】 - 【請求項5】, 【0038】 - 【0046】 (ファミリーなし)	1 - 9