

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4578280号  
(P4578280)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int.Cl. F 1  
**C 2 2 C 38/00 (2006.01)** C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z  
**C 2 2 C 38/58 (2006.01)** C 2 2 C 38/58

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-64652 (P2005-64652)	(73) 特許権者	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22) 出願日	平成17年3月8日(2005.3.8)	(74) 代理人	100129470 弁理士 小松 高
(65) 公開番号	特開2006-249464 (P2006-249464A)	(74) 代理人	100076130 弁理士 和田 憲治
(43) 公開日	平成18年9月21日(2006.9.21)	(72) 発明者	原田 和加大 山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内
審査請求日	平成20年3月4日(2008.3.4)	(72) 発明者	富村 宏紀 山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車給油系部材用オーステナイト系ステンレス鋼

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、C：0.05%以下、Si：3.0%以下、Mn：1.8%以下、P：0.045以下、S：0.005%以下、Ni：6~20%、Cr：16~25%、Cu：0.5~1.5%未満、N：0.05%以下、Mo：0.3~2.5%、残部Feおよび不可避免的不純物であり、Si/Cu 0.8を満たす自動車給油系部材用オーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項2】

さらにAl：0.2%未満、Nb：0.2%以下、Ti：0.2%以下、B：0.005%以下の1種以上を含む請求項1に記載の自動車給油系部材用オーステナイト系ステンレス鋼。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車の燃料タンク、給油管などの自動車給油系部材に適するステンレス鋼であって、特に「塩乾湿繰り返し環境」に曝されたときに優れた耐応力腐食割れ性と耐隙間腐食性を呈するオーステナイト系ステンレス鋼に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車の燃料タンクや給油管に代表される自動車給油系部材には、ターンめっき

20

鋼板、アルミニウムめっき鋼板、Sn-Znめっき鋼板などが使用されてきた。しかし、海岸近くを走行する自動車では部材に海塩粒子が付着しやすく、また特に自動車の床下に設置されることの多い給油系部材では冬季に道路凍結防止剤などの塩化物が付着しやすい。これらの部材はエンジン排ガス部材からの熱や路面からの輻射熱により、50以上の高温環境になることもある。このような場合、塩化物が付着した状態での湿潤と乾燥を繰り返す環境（以下「塩乾湿繰り返し環境」という）に曝され、上記従来の材料では耐久性が十分とは言えない。

【0003】

そこで近年、このような自動車部材にはステンレス鋼の使用が検討されるようになってきた。燃料タンクなどは複雑形状にプレス成形されるため、加工性の面ではオーステナイト系ステンレス鋼が有利となる。しかし、応力腐食割れの問題があるため、自動車給油系部材にオーステナイト系ステンレス鋼を適用するには耐応力腐食割れ性を十分改善した鋼種を使用する必要がある。一方で、ステンレス鋼は塩化物イオンが存在する環境で隙間腐食を起こしやすいという本質的な欠点を有する。自動車給油系部材を車体に取り付けるためには、ボルトやワッシャ、あるいはゴム等の緩衝材などとの間に何らかの隙間構造ができることは避けがたい。したがって、自動車給油系部材に使用するステンレス鋼には耐応力腐食割れ性に加え、耐隙間腐食性をも改善した鋼種を適用しなければならない。

【0004】

特許文献1にはSiとCuを共に高めることにより耐応力腐食割れ性と耐隙間腐食性の両方を改善したオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。特許文献2にはやはりSiとCuを複合添加することにより耐応力腐食割れ性と耐孔食性を改善したオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。

【0005】

【特許文献1】特開昭64-62443号公報

【特許文献2】特開平2-190451号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1、あるいは特許文献2のオーステナイト系ステンレス鋼を用いると、自動車の床下で使用される部材（以下「自動車床下部材」という）においても良好な耐久性が確保できるものと期待された。ところが、発明者らの検討によれば、自動車床下部材に適用した場合には優れた耐久性が安定して得られないことがわかった。そこでさらに詳細に調査を進めたところ、特許文献1や特許文献2に開示のオーステナイト系ステンレス鋼は、温水用途においては優れた耐応力腐食性と耐局部腐食性を呈するものの、自動車床下部材では特に耐隙間腐食性が不十分となることがわかった。

【0007】

一方、最近では自動車部材の樹脂化が進んでいるが、給油系部材においてはガソリン透過の問題もあり、樹脂化は必ずしも容易ではない。

本発明はこれらの問題に鑑み、自動車部材、特に自動車給油系部材などの床下部材に適用した際に優れた耐応力腐食割れ性と耐隙間腐食性を呈するステンレス鋼を開発し提供しようというものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明では上記目的を達成するために、質量%で、C：0.05%以下、Si：3.0%以下、Mn：1.8%以下、P：0.045以下、S：0.005%以下、Ni：6~20%、Cr：16~25%、Cu：0.5~1.5%未満、N：0.05%以下、Mo：0.3~2.5%であり、必要に応じてさらにAl：0.2%未満、Nb：0.2%以下、Ti：0.2%以下、B：0.005%以下の1以上を満たし、残部Feおよび不可避免的不純物であり、Si/Cu 0.8を満たす化学組成の自動車給油系部材用オーステナイト系ステンレス鋼を提供する。

10

20

30

40

50

上記「 $Si/Cu < 0.8$ 」の関係式において、 $Si$ および $Cu$ の箇所にはそれぞれ質量%で表された $Si$ 含有量および $Cu$ 含有量が代入される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、自動車の床下で使用される部材において優れた耐久性を発揮するオーステナイト系ステンレス鋼が提供された。これはオーステナイト系であるため燃料タンクをはじめとする複雑形状の自動車部材への加工が容易である。また、従来の各種めっき鋼板に比べ基本的な耐食性レベルが高く、自動車部材の長期保証のニーズにも合致する。樹脂材料の欠点であるガソリン透過の問題もない。したがって本発明は、自動車床下部材の耐久性・信頼性の向上に寄与するものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

前述のように、従来、オーステナイト系ステンレス鋼においては $Cu$ と $Si$ の複合添加によって耐応力腐食割れ性を改善する手法が採られていた。またこの場合、温水環境をはじめとする多くの腐食環境で優れた耐局部腐食性（すなわち耐隙間腐食性や耐孔食性）が得られていた。しかしながら、発明者らの詳細な調査により、このような従来のオーステナイト系ステンレス鋼は「塩乾湿繰り返し環境」において十分な耐隙間腐食性を示さないことがわかってきた。自動車床下部材に使用するには塩乾湿繰り返し環境における耐応力腐食割れ性と耐隙間腐食性を同時に改善する必要がある。

【0011】

20

種々検討の結果、従来 $Si$ との複合添加により耐応力腐食割れ性改善効果を発揮するとされている $Cu$ は、塩乾湿繰り返し環境での耐隙間腐食性を劣化させることがわかった。そして、発明者らの詳細な研究により、 $Si$ 含有量を $Cu$ 含有量よりも高くし、かつ $Cu$ の上限を従来より厳しく規制した組成域において、上記目的に叶うオーステナイト系ステンレス鋼が実現できることが明らかになった。

以下、本発明を特定するための事項について説明する。

【0012】

$C$ は、オーステナイト安定度を高める元素であり、耐応力腐食割れ性や耐隙間腐食性にはあまり大きな影響は与えないと考えられる。しかし、溶接部等での粒界腐食感受性を高めるため、 $C$ 含有量は低い方が好ましく、本発明では $0.05$ 質量%以下に規制される。

30

【0013】

$Si$ は、本発明において重要な元素であり、 $Cu$ の存在のもとで耐応力腐食割れ性を高める作用を呈する。これにより、耐応力腐食割れ性にマイナス要因となる $Mo$ の許容添加量を上げることができ、 $Mo$ による耐隙間腐食性改善効果を支援することができる。また、本発明者らの検討によると、 $Si$ を $Cu$ 含有量の $1.0$ 倍以上の含有量となるように添加したとき、耐応力腐食割れ性を維持しながら耐隙間腐食性改善効果を高めることが可能になる。したがって、 $Si$ の下限は $Si/Cu < 0.8$ の限定式により制限される。 $Si/Cu < 1.5$ とすることが一層好ましい。一方、 $Si$ は強力なフェライト生成元素であるから、上限は $3.0$ 質量%とする。これを超えると $Ni$ の添加量を増量するなどの不経済な処置を講じる必要が生じる。またプレス成形性にも劣るようになる。好ましい $Si$ 含有量の範囲は、上記限定式を満たした上で $1.0 \sim 3.0$ 質量%を確保することである。

40

【0014】

$Mn$ は、腐食の起点となりやすい硫化物を形成し、耐局部腐食性を損ねるのでその含有量は少ないほどよい。種々検討の結果、本発明では他の成分元素の含有量を調整することにより耐隙間腐食性を確保しているため、 $Mn$ 含有量は $1.8$ 質量%程度まで許容できる。この $Mn$ 含有量範囲であれば原料を特段厳選する必要もなくコスト増を避けられる。ただし、特に優れた耐隙間腐食性を望む場合は $Mn$ 含有量を $0.5$ 質量%以下とすることが望ましい。

【0015】

$P$ は、耐応力腐食割れ性に有害であるため、 $0.045$ 質量%以下にすることが望まし

50

い。

【0016】

Sは、鋼中のMnと硫化物を形成し、耐局部腐食性に有害であるため、0.005質量%以下にすること望ましい

【0017】

Niは、オーステナイト相を保持するための主要な元素であり、そのためには6質量%以上のNi含有が必要である。ただし、過剰のNi添加はコストを増大させ不経済であるため、20質量%以下とすることが望ましい。この範囲でNiは耐応力腐食割れ性にあまり影響しないが、耐隙間腐食性を改善する効果があるので、特に優れた耐隙間腐食性を狙うには10質量%以上のNi含有が望まれる。より好ましいNi含有量範囲は10~18質量%であり、12~16質量%が一層好ましい。

10

【0018】

Crは、ステンレス鋼の耐食性を確保する上で必要不可欠な元素である。本発明で想定する塩化物環境下で十分な耐食性レベルを確保するには16質量%以上のCr含有が必要である。ただし、多量のCr含有はオーステナイト相を確保するために必要なNi量を増大させコスト増を招く。また、製造性や加工性を損ない好ましくない。このためCr含有量は25質量%以下に制限される。より好ましいCr含有量範囲は16~22質量%であり、17~20質量%が一層好ましい。

【0019】

Cuは、本発明において重要な元素である。すなわちCuは、Siとの複合添加によりNaClを含む水環境や塩乾湿繰り返し環境での耐応力腐食割れ性を顕著に改善する。その効果を十分に得るには0.5質量%以上のCu含有が望まれる。そして、Cu含有量の増加に伴い耐応力腐食割れ性は高まる傾向を示す。しかしながら、塩乾湿繰り返し環境においては、Cu含有量の増加は耐隙間腐食性の大幅な低下を招く場合があることがわかった。したがって、塩乾湿繰り返し環境に曝されるような自動車部材用途では、Cu含有量を厳しく管理しなければ安定して優れた耐久性を実現することができない。種々検討の結果、Cu含有量が1.5質量%以上になると耐隙間腐食性の急激な劣化が生じる場合があり、部材の信頼性が確保されないことが明らかになった。

20

【0020】

Cu含有量を従来の耐応力腐食割れオーステナイト系鋼で一般的な2質量%以上のレベルから、本発明で規定する0.5~1.5質量%のレベルに低減した場合でも、SiをCuより多量に含有させ、特に質量%において $Si/Cu < 0.8$ を満たすように成分調整したとき、耐応力腐食割れ性を確保することが可能になるのである $Si/Cu < 1.5$ とすることが一層好ましい。したがって本発明では $Si/Cu < 0.8$ 、好ましくは $Si/Cu < 1.5$ を満たすようにCuを0.5~1.5質量%未満の範囲で含有させる。

30

【0021】

Nは、耐隙間腐食性を高めるには有効であるが、耐応力腐食割れ性の改善にはマイナスに作用する。本発明では他の成分元素の厳密な調整によって耐隙間腐食性を確保しているので、Nによる耐応力腐食割れ性への悪影響を受けないよう、N含有量は0.05質量%以下に抑える。0.04質量%以下とすることがより好ましく、0.03質量%以下が一層好ましい。

40

【0022】

Moは、耐局部腐食性の改善に極めて有効な元素であるが、耐応力腐食割れ性の改善にはマイナスに作用する。本発明では「Si、Cu複合添加」において $Si/Cu < 0.8$ 、好ましくは $Si/Cu < 1.5$ を満たすように十分な量のSiを確保する手法を導入したことにより、耐応力腐食割れ性レベルを顕著に引き上げている。このため、Mo添加によるマイナス要因を差し引いても十分な耐応力腐食割れ性を享受することが可能である。具体的にはMo含有量は2.5質量%まで許容される。この範囲でMoを添加することにより、 $Si/Cu < 0.8$ 、好ましくは $Si/Cu < 1.5$ の規定と相俟って塩乾湿繰り返し環境での耐隙間腐食性の改善が達成されるのである。ただし、その効果を十分に得た

50

めには、0.3質量%以上のMo含有量を確保することが望まれる。

【0023】

Alは、Cu、Siとの共存のもとで、耐応力腐食割れ性を改善し、特に、応力腐食割れの限界温度を上昇させる作用を有する。また、隙間腐食における侵食深さを浅くする作用も有する。したがって本発明では必要に応じてAlを含有させることができる。しかし、Al含有量が増えると熱間加工性や張り出し性加工性が低下するので、Alを含有させる場合は0.2質量%未満の範囲で行う必要がある。その場合のより好ましいAl含有量の範囲は0.1~0.2質量%未満である。

【0024】

Nbは、鋼中のCを固定してCr炭化物の生成を抑制することと、粒界を強化することで、応力腐食割れ感受性を低減する作用を有する。しかし、過剰のNb添加は製造性を損なうので、Nbを添加する場合は0.2質量%以下の範囲で行う。

10

【0025】

Tiは、Nbと同様にCを固定してCr炭化物の生成を抑制することにより耐孔食性を向上させ、ひいては応力腐食割れ感受性を低減させる。しかし、過剰のTi添加は製造性を損なうので、Tiを添加する場合は0.2質量%以下の範囲で行う。

【0026】

Bは、製造上、熱間加工性を向上させるのに有効である。しかし、過剰のB添加は鋼中のCrと硼化物を形成することにより耐食性を低下させる可能性がある。このため、Bを添加する場合は0.005質量%以下の範囲で行う。

20

【0027】

このように成分調整されたオーステナイト系ステンレス鋼は、一般的なステンレス鋼の溶製方法にしたがって溶製することができる。得られた鑄片(例えば連鑄スラブ)は、例えば熱間圧延、焼鈍・酸洗、冷間圧延、焼鈍・酸洗の工程により冷延焼鈍鋼板とされ、燃料タンクをはじめとする種々の自動車給油系部材への成形加工に供される。

【実施例】

【0028】

表1に示す鋼を溶製し、熱間圧延にて板厚3.0mmとし、1150 x 30分の焼鈍、酸洗、冷間圧延、1000 x 均熱1分の焼鈍を経て板厚1.0mmの素材鋼板を得た。各素材鋼板から30mm x 30mmの大片と15mm x 15mmの小片を切り出し、それぞれ#600湿式研磨仕上としたのち、大片の表面中央に小片を載せてスポット溶接にて接合し、耐応力腐食割れ性および耐隙間腐食性を調べるための試験片を作製した。スポット溶接条件はR60電極を用い、加圧力3.5kN、電流6.0kAとした。この試験片にはスポット溶接ナゲット近傍に溶接残留応力が生じており、耐応力腐食割れ性の評価ができる。また、大片と小片の重なり部には隙間が形成されており、耐隙間腐食性が評価できる。

30

【0029】

各試験片をn=3で塩乾湿複合サイクル試験装置内に小片側が上面となるように水平に設置し、「塩水噴霧;5%NaCl、35 x 0.5h 湿潤;50、85%RH x 15h 強制乾燥;50、30%RH x 3h 自然乾燥;外気導入 x 6h」を1サイクルとする塩乾湿複合サイクル試験(加速試験)を120サイクル実施した。ただし、途中の30サイクル終了時点および50サイクル終了時点で試験片を点検し、板厚を貫通する応力腐食割れが生じているものはその段階で試験を中止することとした。

40

【0030】

塩乾湿複合サイクル試験を終了した試験片から大片と小片を機械的に分離し、大片および小片のナゲット部近傍の断面を光学顕微鏡で観察して応力腐食割れの表面からの深さを測定した。n=3全ての大片と小片における最も深い応力腐食割れ深さ(これを「最大応力腐食割れ深さ」という)をもってその鋼の耐応力腐食割れ性を評価した。120サイクル終了後の最大応力腐食割れ深さが100μm以下のものは初期段階の応力腐食割れが生じたものの、その進行がくい止められており、これ以上の進展は生じないと考えられるの

50

で合格（ 評価 ）とした。最大応力腐食割れ深さが  $100\ \mu\text{m}$  を超えるものは、応力腐食割れが進展する過程にあるものと考えられるので、板厚を貫通したものと同様、不合格（ × 評価 ）とした。

【 0 0 3 1 】

また、大片、小片とも、隙間部における浸食深さを光学顕微鏡による焦点深度法により測定し、 $n = 3$  の全ての大片と小片における最も深い浸食深さ（これを「最大浸食深さ」という）をもってその鋼の耐隙間腐食性を評価した。最大浸食深さが  $0.2\ \text{mm}$  以下のものは再不動態化により隙間腐食の進行がくい止められていると判断されるので合格（ 評価 ）とし、 $0.2\ \text{mm}$  を超えるものは不合格（ × 評価 ）とした。

これらの結果を表 1 中に示してある。

【 0 0 3 2 】

【 表 1 】

	No	化学組成 (質量%)											耐応力腐食割れ性	耐隙間腐食性	備考	
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	その他				Si/Cu
比較例	1	0.013	1.96	0.43	0.021	0.001	12.12	17.26	1.00	0.30	0.003		6.53	×	○	
本発明例	2	0.011	1.98	0.43	0.031	0.004	14.88	20.19	0.98	1.01	0.007		1.96	○	○	
比較例	3	0.015	2.03	0.43	0.009	0.002	12.25	17.36	0.99	2.02	0.003		1.00	○	×	
比較例	4	0.022	0.54	0.42	0.009	0.003	12.34	17.51	1.02	1.24	0.003		0.44	×	○	
本発明例	5	0.034	2.92	0.65	0.018	0.002	18.20	20.12	0.99	1.00	0.004		2.92	○	○	
比較例	6	0.015	3.96	0.58	0.022	0.002	21.53	24.00	1.00	0.99	0.006		4.00	○	○	*1
比較例	7	0.022	0.84	0.75	0.021	0.002	18.44	20.34	1.00	1.18	0.004		0.71	×	○	
本発明例	8	0.011	1.31	0.83	0.031	0.003	18.19	23.18	2.03	0.69	0.004		1.90	○	○	
比較例	9	0.012	1.07	0.87	0.028	0.003	18.32	22.07	0.38	1.48	0.004		0.72	×	×	
本発明例	10	0.033	2.50	0.54	0.018	0.003	10.00	18.52	1.01	1.39	0.004		1.80	○	○	
比較例	11	0.031	2.04	0.93	0.022	0.002	12.95	18.21	0.15	0.99	0.005		4.08	○	×	
本発明例	12	0.012	1.94	1.65	0.031	0.004	13.91	18.06	2.03	1.02	0.008		1.99	○	○	
比較例	13	0.014	1.95	1.71	0.028	0.003	15.21	19.71	3.00	0.98	0.006		1.90	×	○	
本発明例	14	0.018	1.98	0.42	0.033	0.004	14.75	20.21	0.98	0.96	0.007	Al:0.18	2.06	○	○	
本発明例	15	0.025	2.06	0.43	0.028	0.003	12.12	18.35	0.99	0.96	0.006	Nb:0.18, B:0.002	2.15	○	○	
本発明例	16	0.022	2.02	0.41	0.028	0.002	10.15	18.27	0.96	1.00	0.005	Nb:0.18, Ti:0.15	2.02	○	○	
本発明例	17	0.018	1.89	0.44	0.031	0.002	11.23	19.41	1.02	1.04	0.004	Ti:0.17	1.81	○	○	

\*1) Ni含有量：高、加工性：不良

【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

50

表1からわかるように、本発明例のものは塩乾湿繰り返し環境において優れた耐力腐食割れ性と耐隙間腐食性を安定して呈するものであり、給油系部材などの自動車床下部材用鋼として信頼性が高いことが確かめられた。

【0034】

これに対し、比較例No.1はCu含有量が低すぎたため耐力腐食割れ性に劣った。No.3はCu含有量が多すぎたため耐隙間腐食性に劣った。No.4、7および9はSi/Cu比が小さすぎたため耐隙間腐食性と耐隙間腐食性の両立ができなかった。特にNo.9では比較的Cu含有量が高いこともあり耐隙間腐食性についても十分改善できなかった。No.6はSi含有量が多すぎたためオーステナイトバランスを調整するために多量のNiを必要とし不経済であった。またプレスにおける張出し加工性にも劣る。No.11はMo含有量が低すぎたため耐隙間腐食性の改善が不十分であった。No.13はMo含有量が多すぎたため、一部の試料に深さ100μmを超える耐力腐食割れが見られた。なお、これらの比較例のうちNo.1、7、13は30サイクル終了時に板厚を貫通する耐力腐食割れが認められたので、これらは30サイクル終了時の試験片で耐隙間腐食性を評価したものである。



---

フロントページの続き

- (72)発明者 足立 俊郎  
山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内
- (72)発明者 松林 弘泰  
山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内
- (72)発明者 武本 敏彦  
山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社内

審査官 佐藤 陽一

(56)参考文献 国際公開第2004/019437(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C22C 38/00 - 38/60