

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年11月13日 (13.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/136354 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
B21B 3/02 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/057940
- (22) 国際出願日: 2008年4月24日 (24.04.2008)
- (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2007-117981 2007年4月27日 (27.04.2007) JP
特願2008-015094 2008年1月25日 (25.01.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人日本原子力研究開発機構 (JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3191184 茨城県那珂郡東海村村松4番地4-9 Ibaraki (JP). 株式会社コベルコ科研 (KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.) [JP/JP]; 〒6510073 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通1丁目5番1号 Hyogo (JP). 株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木内清 (KIUCHI, Kiyoshi). 井岡郁夫 (IOKA, Ikuo). 加藤千明 (KATO, Chiaki). 丸山信俊 (MARUYAMA, Nobutoshi). 塚谷一郎 (TSUKATANI, Ichiro). 田邊誠 (TANABE, Makoto). 中山準平 (NAKAYAMA, Jumpei).
- (74) 代理人: 小谷悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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,

[続葉有]

(54) Title: AUSTENITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN INTERGRANULAR CORROSION RESISTANCE AND STRESS CORROSION CRACKING RESISTANCE, AND METHOD FOR PRODUCING AUSTENITIC STAINLESS STEEL

(54) 発明の名称: 耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法

図 1A

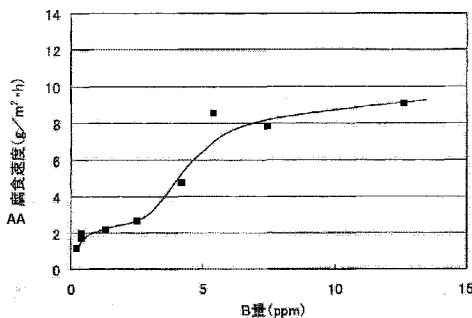
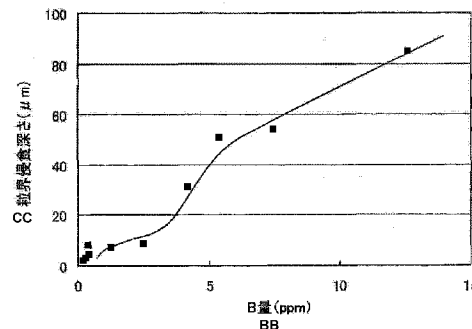


図 1B



AA CORROSION RATE (g/m²・h)
BB AMOUNT OF B (ppm)
CC INTERGRANULAR CORROSION DEPTH (μm)

(57) Abstract: Disclosed is an austenitic stainless steel which is excellent in intergranular corrosion resistance and stress corrosion cracking resistance. This austenitic stainless steel consists of not more than 0.005 wt% of C, not more than 0.5 wt% of Si, not more than 0.5 wt% of Mn, not more than 0.005 wt% of P, not more than 0.005 wt% of S, 15.0-40.0 wt% of Ni, 20.0-30.0 wt% of Cr, not more than 0.01 wt% of N, not more than 0.01 wt% of O and the balance of Fe and unavoidable impurities. The unavoidable impurities contains not more than 3 wt ppm of B.

(57) 要約: C: 0.005wt%以下、Si: 0.5wt%以下、Mn: 0.5wt%以下、P: 0.005wt%以下、S: 0.005wt%以下、Ni: 15.0~40.0wt%、Cr: 20.0~30.0wt%、N: 0.01wt%以下、O: 0.01wt%以下を含有し、残部はFeおよび不可避免的不純物からなるオーステナイト系ステンレス鋼であって、前記不可避免的不純物に含まれるBが3wtppm以下である耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。



WO 2008/136354 A1



ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高酸化性の金属イオンを含有する高濃度硝酸溶液の沸騰伝熱面腐食環境や中性子照射を受ける高温高压水中環境といった厳しい粒界腐食環境において、優れた耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性を呈するオーステナイト系ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、オーステナイト系ステンレス鋼は、一般に硝酸のような酸化性の強い酸を含む環境において表面に不動態皮膜を形成することで耐食性を発揮することが知られている。オーステナイト系ステンレス鋼は、例えば、硝酸製造プラントにおいては構造材料として、使用済核燃料の再処理プラントにおいては、使用済核燃料を高濃度の硝酸によって溶解するための溶解槽や前記溶解槽の溶解液を蒸発させて硝酸を回収するための酸回収蒸発缶などの材料として、使用されている。また、オーステナイト系ステンレス鋼は、中性子照射を受ける高温高压水中環境下の軽水炉炉心の材料としても使用されている。

[0003] オーステナイト系ステンレス鋼材が上記使用済核燃料の再処理プラントの溶解槽や酸回収蒸発缶に使用される場合、使用済核燃料からセリウムイオン(Ce^{4+})、ルテニウムイオン(Ru^{3+})、クロムイオン(Cr^{6+})などの金属イオンが硝酸中に混入しているので、硝酸製造プラントよりも酸化性がさらに強い。このため、オーステナイト系ステンレス鋼が粒界腐食を伴う腐食を受けやすい。

[0004] 高酸化性の金属イオンを含有する高温の硝酸環境下でオーステナイト系ステンレス鋼材を使用するため、以下のような対策が知られている。まず、粒界腐食の原因であるCr欠乏層の集成を抑制するため、オーステナイト系ステンレス鋼の炭素含有量が極力低くされる。また、必要に応じて、オーステナイト系ステンレス鋼に少量のNbが添加される。さらに、オーステナイト系ステンレス鋼材に溶体化処理が施される。

- [0005] また、オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を向上させる手法として、例えば、特許文献1～7に記載の技術がある。
- [0006] 特許文献1には、C:0.005wt%以下、Si:0.4wt%以下、Mn:0.1～12wt%、P:0.005wt%以下、Ni:7～28wt%、Cr:15～30wt%、N:0.06～0.30wt%を含有し、残部が実質的にFeからなるオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。このオーステナイト系ステンレス鋼は、含有するPの量を限定することで、Pの粒界偏析を抑え、オーステナイト系ステンレス鋼の耐粒界腐食性を改善している。
- [0007] 特許文献2には、C:0.015wt%以下、Si:0.5wt%以下、Mn:2wt%以下、P:0.015wt%以下、Ni:10～22wt%、Cr:15～30wt%、Al:0.01wt%以下、Ca:0.002～0.010wt%以下を含有し、残部が実質的にFeからなるオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。このオーステナイト系ステンレス鋼は、含有するSi、PおよびAlの量を限定すると共に、Caを適量添加することで、優れた耐加工フロー腐食性を呈している。また、このオーステナイト系ステンレス鋼は、優れた熱間加工性および高温硝酸中での優れた耐食性を呈している。
- [0008] 特許文献3には、C:0.02wt%以下、Si:0.5wt%以下、Mn:0.5wt%以下、P:0.03wt%以下、S:0.002wt%以下、Ni:10～16wt%、Cr:16～20wt%、Mo:2.0～3.0wt%、N:0.06～0.15wt%を含有し、残部が実質的にFeからなるオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。このオーステナイト系ステンレス鋼は、 $[Ni] + 60[N] - 4[Mo] \geq 7$ を満足し、さらにCaおよびCeのいずれか一方または両方を、単独または合計で $2 \times [S] \sim 0.03$ (wt%)含有することで、トンネル状腐食に対する優れた耐食性を呈している。尚、記号[X]は元素Xの鋼中含有率(wt%)を示す。
- [0009] 特許文献4には、酸化性の金属イオンを含有する耐高温硝酸腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法が開示されている。具体的には、650°Cから950°Cの範囲内の温度において1分以上加熱する熱処理を施す。次に、その熱処理の温度が650°Cから850°C未満の場合には、急冷または放冷することにより常温まで冷却する。一方、その熱処理の温度が850°Cから950°Cの場合には、急冷することにより常温まで冷却する。これにより、このオーステナイト系ステンレス鋼は、優れた耐

高温硝酸腐食性を呈している。

- [0010] また、特許文献5には、B含有量が30wtppm以下であり、オーステナイト粒径をdとするとき、 $B(\text{wtppm}) \times d(\mu\text{m}) \leq 700$ を満足するオーステナイト系ステンレス鋼およびその製造方法が開示されている。このオーステナイト系ステンレス鋼は、 $B(\text{wtppm}) \times d(\mu\text{m})$ を関数とする所定の温度以上に加熱し、溶体化処理を行うことにより、優れた耐粒界腐食性および耐粒界応力腐食割れ性を呈している。
- [0011] 特許文献6には、C:0.02wt%以下、Si:0.8wt%以下、Mn:2.0wt%以下、P:0.04wt%以下、S:0.03wt%以下、Ni:6~22wt%、Cr:13~27wt%、Al:0.1wt%以下、Cu:0.3wt%以下、N:0.1wt%以下を含有し、残部が実質的にFeからなるオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。このオーステナイト系ステンレス鋼は、 $1.5[\text{Ni}] + [\text{Mn}] + 65([\text{C}] + [\text{N}]) - 5[\text{Si}] - 2.5 \leq 52 - 2.3([\text{Ni}] + [\text{Mn}]) - 200([\text{C}] + [\text{N}])$ などを満足し、含有するBが5wtppm以下であり、さらにTi、Nb、V、HfおよびTaの中から選択される1種または2種以上の元素の合計が1.0wt%以下にすることで、冷間の加工若しくは変形後において、優れた耐硝酸腐食性を呈している。
- [0012] 特許文献7には、清浄な粒界を作り出すことからなるオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法が開示されている。具体的には、オーステナイト系ステンレス鋼に対し、加工度40%以上の冷間加工を施す。次に、得られた冷間加工材を再結晶温度未満の温度、かつ炭化物が析出する温度に保持し、Pなどの粒界偏析が生じない温度域で再結晶化させる。これにより、このオーステナイト系ステンレス鋼は、酸化剤が含まれる硝酸溶液の腐食環境下にあっても優れた耐食性を呈している。
- [0013] 一方、オーステナイト系ステンレス鋼材が中性子照射を受ける高温高圧水中環境下の軽水炉炉心に使用される場合、長期の放射線照射により粒界型応力腐食割れ(IGSCC)に対する感受性が增大する。例えば、溶体化処理した固溶状態のオーステナイト系ステンレス鋼は、中性子照射のない炉心外において耐粒界型応力腐食割れ性を有するが、炉心内において高レベルの照射、特に中性子照射量で $1.0 \times 10^{21} \text{n/cm}^2$ 程度以上の照射を受けた場合はそのような抵抗性は失われていく。このような割れは照射誘起応力腐食割れ(IASCC)と称して、近年古い軽水炉で問題にされつ

つある。

- [0014] この問題を解決する手法として、例えば、特許文献8および9には、オーステナイト系ステンレス鋼の構成元素の含有量を調整する方法が開示されている。また、特許文献10には、粒界型応力腐食割れの原因となる結晶粒界への炭化物の析出を抑制するため、化学組成として、Cを0.03wt%以下に制限し、固溶度の大きなNを0.15wt%以下含有したNi-Crオーステナイト系ステンレス鋼を1100～1300°Cの温度範囲で加熱することにより、単位粒界当たりの炭化物の析出量を低減して粒界近傍のCr欠乏量を低減し、かつCr欠乏領域を分散させた鋼およびその製造方法が開示されている。
- [0015] 特許文献11には、C:0.005～0.08wt%以下、Mn:0.3wt%以下、Si+P+S:0.2wt%以下、Ni:25～40wt%、Cr:25～40wt%、Mo+W:5.0wt%以下、Nb+Ta:0.3wt%以下、Ti:0.3wt%以下、B:0.001wt%以下などの化学組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼を、1000～1150°Cの温度範囲での溶体化処理、さらに30%までの冷間加工、その後600～750°Cの温度範囲で100時間まで加熱処理を施した耐中性子劣化に優れた高Niオーステナイト鋼が開示されている。この高Niオーステナイト鋼は少なくとも $1 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ までの中性子照射を受けた後においても270～350°Cで70～160気圧の高温高压水または高温高压酸素飽和水中で、優れた耐応力腐食割れ性を呈している。また、この高Niオーステナイト鋼の室温から400°Cまでの平均膨張係数は $15 \sim 19 \times 10^{-6} / \text{K}$ の範囲にある。
- [0016] 特許文献12には、C:0.05wt%以下、Si:1.0～4.0wt%、Mn:0.3wt%以下、Ni:6～22wt%、Cr:18～23wt%、Cu:1～3wt%、Mo:0.3～2.0wt%、N:0.05wt%以下含有し、S量を0.004wt%以下まで低減させ、0.0005～0.005wt%の微量Bを添加し、さらにCaとMgの1種または2種を $[S] \leq [Mg] + 1/2$ 、 $[Ca] \leq 0.007$ だけ添加し、残部が実質的にFeから成る高合金オーステナイト系ステンレス鋼を開示している。この鋼は優れた耐食性を損なうことなく熱間加工性を著しく改善していることが開示されている。
- [0017] 特許文献13には、一方向凝固法によりオーステナイト系ステンレス鋼のランダム結晶粒界を排除して単結晶とする方法が開示されている。

[0018] 特許文献14には、C:0.02wt%以下、N:0.6wt%以下、Si:1.0wt%以下、P:0.040wt%以下、S:0.030wt%以下、Mn:2.0wt%以下、Mo:3.0wt%以下、Ni:12~26wt%、Cr:16~26wt%を含有し、室温でオーステナイト相またはフェライト相がオーステナイト母相中に10体積%以下であり、該母相はサブ結晶粒を有し、さらに対応方位関係からのずれが小さく規則度が高い結晶粒界の単結晶からなるオーステナイト系ステンレス鋼を開示している。このオーステナイト系ステンレス鋼は耐食性、耐応力腐食割れ性および優れた機械的性質を呈している。

特許文献1:特開昭59-222563号公報

特許文献2:特開平06-306548号公報

特許文献3:特開平07-090497号公報

特許文献4:特開平07-238315号公報

特許文献5:特開平07-113146号公報

特許文献6:特開平08-013095号公報

特許文献7:特開昭60-100629号公報

特許文献8:特開昭63-303038号公報

特許文献9:特開平05-059494号公報

特許文献10:特開平8-269550号公報

特許文献11:特開平09-125205号公報

特許文献12:特開平05-179405号公報

特許文献13:特開平03-264651号公報

特許文献14:特開平11-80905号公報

発明の開示

[0019] オーステナイト系ステンレス鋼が、伝熱管中の硝酸溶液を伝熱管の外側からの加熱沸騰により溶解液中から硝酸を回収しようとするサーモサイフォン方式の酸回収蒸発缶で使用された場合、硝酸の蒸発および熱分解に伴う高酸化性イオン生成と還元反応による溶解とが同時に起こる。このため、オーステナイト系ステンレス鋼の腐食環境は沸騰伝熱面腐食となる。これにより、同一金属表面温度の浸漬腐食の場合よりも腐食速度が増大し、その腐食速度は時間漸増傾向を示すという厳しい環境である。こ

のため、特許文献1～7に記載のオーステナイト系ステンレス鋼材またはその製造方法を使用しても激しい粒界腐食が生ずる問題が依然として残っている。

[0020] 具体的には、特許文献1ではPの含有量を限定することで、特許文献2および3ではSとの結合力の強いCaやCeを添加することで、MnSの形成が抑制され、圧延方向に進展したMnSに起因するトンネル状腐食の発生を抑制することが出来ると開示している。しかしながら、Sの粒界への偏析が抑えられて、粒界腐食の抑制に対しても有効とある記載されているのみで、具体的な記述はない。また、特許文献4および5では、経済性のみが考慮されており、安定して良好な耐硝酸腐食性が得られるとは考えにくい。

[0021] 特許文献6には、B含有量が5wtppm以下、且つ、Ti、Nb、V、HfおよびTaの中から選択される1種または2種以上の元素の合計含有量が1.0wt%以下のオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。しかしながら、特許文献6の試験は、65%の沸騰硝酸のみの中に48時間ずつ浸漬というマイルドな腐食条件下で行っている。この試験は、使用済み核燃料の再処理プラントで使用される高酸化性の金属イオンを含有する腐食環境を模擬した評価試験であり、ステンレス鋼の耐食性の優劣選定には適さない。また、B量について、通常の不純物元素として低ければ良い程度の扱いであり、実施の形態における実施例と比較例とで、オーステナイト系ステンレス鋼に含有されるBは同レベルであるため、B含有量を制限する必要性に関する知見は見あたらない。

[0022] 特許文献7には、加工度40%以上で冷間加工した後、再結晶温度未満でかつ炭化物が析出する温度域に保持し、さらにPなどの粒界偏析が生じない温度域で再結晶化させる加工熱処理が開示されているが、鋼中のC量の規定が十分でない。このため、冷間加工後、一旦、粒界腐食の原因となるCr系炭化物を均一分散させているが、多量に析出するCr系炭化物まわりのCr欠乏層が腐食促進の原因となる。また、当該熱処理はP、S、N、Oなどの、粒界に偏析する不純物元素の無害化に対しては何ら効果がない。そして、特許文献7に記載された技術ではPなどの粒界に偏析する不純物元素の量の規定が十分でなく、かつ何ら対策が施されていない。そのため所望の耐食性が得られるとは考えられない。

- [0023] また、オーステナイト系ステンレス鋼材が中性子照射を受ける高温高压水中環境下の軽水炉炉心に使用される場合、特許文献8～13に記載のオーステナイト系ステンレス鋼材では、十分な耐食性を得ることができないという問題があった。
- [0024] 具体的には、特許文献8～10に記載された技術は、成分調整で粒界型応力腐食割れを防止を図るため、Cr欠乏層とともに粒界腐食の原因となる不純物を低減していない。そのため、照射環境下で発生する応力腐食割れを本質的に解決することができない。
- [0025] 特許文献11に記載された技術では、P、S、Si、Nb、Ta、TiおよびBについてはいずれも少ない方が好ましく、Nb、TaおよびTiは脱酸剤として用いた場合の不純物レベル以下としての規定であり、耐応力腐食割れ性改善のために積極的に調整したものではない。また、MnおよびBについては発明当時の製鋼技術で実用上可能な最低限の値として、B量を0.001wt%以下と規定しているが、実施例におけるB量の最低値は0.0003wt%に留まっている。B量が0.0003wt%未満の場合の耐応力腐食割れ性に対する効果は不明である。さらに、耐応力腐食割れ性を劣化させるもっとも重要な構成成分であるC量の低減が充分ではないため、必ずしも良好な耐応力腐食割れ性が得られない。
- [0026] 特許文献12では、B量の下限值は熱間加工性を改善する観点から0.0005wt%に限定され、上限値は粒界腐食性の劣化を招かない観点から0.005wt%に限定されていることから、耐食性を積極的に改善するものではないのは明らかである。
- [0027] 特許文献13の単結晶化の製法は、鑄造条件、特に引出速度に制限があり、工業的には困難であり、特に大型部材への適用が困難である。
- [0028] 特許文献14には、ステンレス鋼の製造方法として、歪み焼鈍法、タンマン法、ブリッジマン法、浮遊帯熔融法、一方向凝固法、連続鑄造法があり、比較的大きな該鋼を得るためには一方向凝固法または連続鑄造法が好ましいと開示されている。しかし、具体的製造条件が欠けており、サブ結晶粒を有する単結晶の金属組織を得るための実現性が疑わしい。また、鋼成分、特にNi含有量が中性子照射環境下でのスエリングを抑制するのに十分な量ではなく、所望の耐照射性が得られるとは考えられない。

- [0029] 本発明は、上記問題を鑑みてなされたものであり、その目的は、高酸性イオンを含む高濃度硝酸溶液の沸騰伝熱面腐食環境および中性子照射を受ける高温高压水中環境の両環境下において、優れた耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性を呈するオーステナイト系ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法を提供することである。
- [0030] 上記目的を達成する本発明の一局面に係る耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼は、C:0.005wt%以下、Si:0.5wt%以下、Mn:0.5wt%以下、P:0.005wt%以下、S:0.005wt%以下、Ni:15.0~40.0wt%、Cr:20.0~30.0wt%、N:0.01wt%以下、O:0.01wt%以下を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物からなるオーステナイト系ステンレス鋼であって、前記不可避的不純物に含まれるBが3wtppm以下であることを特徴とするものである。
- [0031] 上記目的を達成する本発明の他の局面に係る耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法は、上記化学組成を有するステンレス鋼の鋼塊を熱間加工するステップと、前記熱間加工によって得られたステンレス鋼材を溶体化処理するステップとを有し、前記溶体化処理ステップは、1000~1150℃とする第1の温度範囲内の熱処理温度で1分以上加熱するサブステップと、その後、前記第1の温度範囲内の熱処理温度からの急冷または放冷により常温まで冷却するサブステップとを有することを特徴とするものである。
- [0032] 上記目的を達成する本発明の他の局面に係る耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法は、上記化学組成を有するステンレス鋼の鋼塊を熱間加工するステップと、前記熱間加工によって得られたステンレス鋼材を溶体化処理するステップとを有し、前記溶体化処理ステップは、1000~1150℃とする第1の温度範囲内の熱処理温度で1分以上加熱するサブステップと、前記第1の温度範囲内の熱処理温度からの急冷または放冷による冷却するサブステップと、前記冷却または前記冷却後に、650℃以上とする第2の温度範囲内の熱処理温度で10分以上加熱するサブステップと、その後、当該第2の温度範囲内の熱処理温度からの急冷または放冷により常温まで冷却するサブステップとを有する

ことを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]図1Aは、Coriou腐食試験における腐食速度とB量の関係を示したグラフである。図1Bは、Coriou腐食試験における粒界侵食深さとB量の関係を示したグラフである。

[図2]図2は、CBB試験で使用する治具を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

[0034] 本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、腐食の起点となるオーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒界における不純物元素、特にBを極力低減すること、望ましくは完全に除去することが、高酸化性イオンを含む高濃度硝酸溶液の沸騰伝熱面腐食環境や軽水炉炉心のように中性子照射を受ける高温高压水中環境といった厳しい粒界腐食環境下において、粒界腐食および応力腐食割れに対する耐食性を高め得ることを知見し、本発明を完成した。

[0035] 本発明で特定した成分設計にいたった経緯を含めて、本実施の形態を図1A、図1Bおよび図2に基づいて以下に説明する。

[0036] 先ず、粒界腐食や応力腐食割れのもっとも大きな発生要因である粒界へのCr系炭化物の析出に伴うCr欠乏層の生成に対して、従来対策のひとつであるC量の低減のみでは、溶接などの加熱による鋭敏化や放射線環境下での照射誘起析出のような事態が避けられないことを知見した。

[0037] 具体的には、鋼中のCr含有量を20wt%以上にした場合、炭化物析出に伴う欠乏層生成後も、Cr含有量は不働態皮膜の生成に必要な12wt%程度を確保できる。しかしながら、高酸化性イオンを含む高濃度硝酸溶液の沸騰伝熱面腐食環境下での過不働態腐食や中性子照射を受ける高温高压水中環境下での粒界損傷を完全に避けることができなかった。

[0038] その原因のひとつは、不純物元素であるBが結晶粒界に偏析して粒界結合エネルギーを低下させるためと考えられる。そこで、図1Aおよび1Bに示すように、腐食速度および粒界侵食深さとB含有量との関係を調査し、Bの含有量を3wtppm以下とすることで粒界腐食や応力腐食割れを抑制できることを知見した。

- [0039] B添加によりオーステナイト系ステンレス鋼の高温延性が向上することが知られている。例えば、特開昭63-069947号公報では、6～25wtppmのBを添加することによってクリープ破断延性を改善する技術が提案されている。さらに、2wtppm以上のB添加によって熱間延性が改善されることが「IronAge」vol. 179(1957), p. 95に報告されている。このように、Bは高温延性や熱間加工性の向上に対して有効な元素と言われている。しかしながら一方で、B添加によりオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性が劣化することが報告されている。
- [0040] 「Stainless steel '87」, The Institute of Metals, London, (1987), p. 234にオーステナイト系ステンレス鋼の耐粒界腐食性を維持するためB量を低減させることが提案されており、Bを約25wtppm添加すると通常の溶体化処理においても粒界にCr硼化物が析出して耐粒界腐食性が劣化することが報告されている。さらに、「材料とプロセス」, 鉄と鋼, vol. 6(1993), p. 732では、高温高濃度硝酸中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の耐粒界腐食性を高水準に維持するためには、B含有量を9wtppm以下に低減する必要があることが報告されている。以上のように、Bは粒界に偏析するとともにCrに富む硼化物を形成して耐粒界腐食性を劣化させることが知られている。このように、特許文献7に開示された技術を含めて、従来の不純物レベルの鋼では、その悪影響はもっと少ない場合で、B含有量が5wtppmを超えると耐粒界腐食性の劣化が現れ始め、10wtppmを超えると特に顕著になるとされている。
- [0041] B添加による問題点は上述のとおりであるが、本発明者らは、B含有量そのものの更なる低減が重要であることを知見した。この理由は定かではないが、10wtppm程度と推定されるBの結晶粒界への固溶限以下の含有量で粒界損傷に顕著な改善がみられる。このことから、硼化物の形成よりも結晶粒界への固溶そのものが悪影響をもたらすと推定される。なお、本発明のように極めて微量のB量の効果が知見できたのは、分析装置・技術や製鋼技術の発展によるところが大きい。従来の化学分析では2wtppm程度が検出限界であったのに対し、GD-MS分析法によりwtppm以下のB含有量を正確に分析できるようになり、微量B量と粒界腐食や応力腐食割れの関係が明確になった。また、通常のオーステナイト系ステンレス鋼の溶製では合金鉄およ

びスクラップなどの原料から2～5wtppm程度混入することが避けられなかったが、分析技術の発展によりB含有量の少ない原料の選別が可能になり、さらに酸化精錬などの製鋼技術の発達によりB含有量の低いオーステナイト系ステンレス鋼の溶製が可能となっている。

[0042] また、上記沸騰伝熱面腐食環境下での過不働態腐食や上記高温高压水中環境下での粒界損傷の原因のひとつとして、結晶粒界に偏析するC、P、S、N、Oなどの不純物元素の影響が考えられる。そこで、Bの含有量を3wtppm以下にした場合に、C、P、S、N、Oなどの不純物元素の総量を0.02wt%以下とすることで粒界腐食や応力腐食割れを抑制できることを知見した。これら不純物元素の総量を0.02wt%以下にした場合に粒界損傷が著しく改善される理由は明らかではない。これらの元素の結晶粒界への作用や析出物を生成する場合の形態は異なるが、現在の分析・解析技術では、本発明のような微量の元素の存在状態を個々に区別することは不可能である。しかしながら、結晶粒界に偏析・固溶している不純物元素が悪影響をもたらすのは間違いないと推定される。

[0043] そして、必要に応じてC、P、S、N、Oなどの不純物元素の影響を完全に無害化するために、Ti含有量をC、P、S、NおよびOの総量に対して化学量論的等しい量以上に添加してTiC、TiN、FeTiP、TiS、TiO₂のようなTi系の炭化物や窒化物、その他化合物として析出させることが有効であることを知見した。これにより粒界腐食や応力腐食割れをさらに抑制できた。

[0044] 結晶粒界に偏析するC、P、S、N、Oなどの不純物元素は極力少ないほうが望ましいが、現在の精錬技術ではこれらを完全に除去することは困難であると共に、経済的ではない。上記のような不純物元素を極力減らすためには安定化元素(不純物元素を固定化する元素)を添加することが有効であるが、これらの不純物元素を無害化するためにはTiがもっとも望ましい。Tiを添加することにより後述の電子ビーム溶解法などでは除去しきれないC、P、S、N、OなどをTiC、FeTiP、TiS、TiN、TiO₂のようなTi系の化合物とすることにより、粒界に固溶元素として偏析することを抑制することができる。従来技術には、安定化元素としてNbなどが挙げられているが、Nbを添加しても当該発明のオーステナイト系ステンレス鋼の存在量の範囲内ではNbC以外の化

化合物を生成するのは困難であるため、効果が限定される。なお、Tiの添加量は、C、P、S、NおよびOの総量に対して化学量論的に等しい量以上である必要がある。

[0045] また、上記化学組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼材を、その製造工程での熱処理によりオーステナイト粒の均一化および炭化物などの均一分散させることで、粒界腐食および応力腐食割れを抑制できることを知見した。耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性改善効果をより発揮させるためには、その板材もしくは管材の製造工程(例えば、熱間加工工程)において、1000~1150°Cの温度範囲内で1分以上加熱し、さらに当該熱処理温度から急冷または放冷により常温まで冷却するか、冷却途中もしくは再加熱して650°C以上の温度範囲内で10分以上加熱・保持することが有効である。また、Ti添加効果をより確実なものとし、さらに生成したTi系の化合物の分布状態と結晶粒界の存在位置との関係を異なるものにするため、1000~1150°Cの温度範囲内で1分以上加熱し、さらに当該熱処理温度から急冷または放冷により常温まで冷却する。溶体化処理を施した後、40%以上75%未満の加工率にて冷間加工を施し、次いで750°C以上の温度範囲内において10分以上加熱・保持することにより再結晶化させることも有効である。なお、本発明のように反応に係わるC、P、S、N、Oなどの不純物元素が少ない化学組成では、反応速度的に析出反応が十分に進行しない可能性があるため、40%以上75%未満の加工率での冷間加工後、500~650°Cの温度範囲内において30分以上加熱・保持する歪時効析出処理を施した後、次いで750°C以上の温度範囲内において10分以上加熱・保持することも有効である。

[0046] (ステンレス鋼の化学組成)

C:0.005wt%以下

Cは、熱処理または溶接を施した際に、結晶粒界にCr系の炭化物を析出する。これにより、その結晶粒界の近傍にCrの欠乏した領域が生成される。この状態で腐食環境下に置かれると、その領域が選択的に腐食される粒界腐食が起きる。よって、オーステナイト系ステンレス鋼の耐硝酸腐食性および耐応力腐食割れ性を劣化させる原因となる。本実施の形態においては、Tiの添加および加工熱処理により無害化を図るが、オーステナイト系ステンレス鋼にCの含有量が多い場合には、ミクロ的にCr

系炭化物を析出する可能性があるため、Cは0.005wt%以下、より好ましくは0.003wt%以下とする。

[0047] Si:0.5wt%以下

Siは、脱酸剤として有効であるため、0.5wt%以下とする。しかし、粒界腐食の観点からはできるだけ低くすることが望ましく、より好ましくは0.3wt%以下である。

[0048] Mn:0.5wt%以下

Mnは、オーステナイト相安定度を高めて耐食性に有害な δ -フェライトの生成や加工誘起変態を防止する効果があるが、0.5wt%を超えても所望の効果が得られないばかりか、固溶状態のMnとして、かえって腐食を促進するので、0.5wt%以下とする。より好ましくは0.3wt%以下である。

[0049] P:0.005wt%以下

Pは粒界偏析することが知られており、Pの含有量を増加すると耐粒界腐食性や耐応力腐食割れ性が劣化する。このため、その含有量は低い方が望ましく、0.005wt%以下、より好ましくは0.003wt%以下とする。

[0050] S:0.005wt%以下

Sの増加は硫化物の生成を促進し、それらを基点とする選択的な腐食により、耐粒界腐食性や耐応力腐食割れ性、さらに耐孔食性を劣化させる。このため、その含有量は低い方が望ましく、0.005wt%以下、より好ましくは0.003wt%以下とする。

[0051] Ni:15.0~40.0wt%

Niは、オーステナイト組織を安定させ、また粒界腐食や応力腐食割れを抑制するために必要な元素である。しかし、含有量が15wt%未満では十分なオーステナイト組織を確保することができず、さらに中性子照射環境下での耐スウェリング性を得ることができない。一方、40wt%を越えると高価となるため、15.0~40.0wt%が望ましい。オーステナイト組織の安定性から、より好ましくは18.0wt%以上である。また、スウェリング抑制の観点から、より好ましくは38.0wt%以下である。

[0052] Cr:20.0~30.0wt%

Crは、不働態皮膜を形成してステンレス鋼の耐食性を確保するため必要な元素である。不働態皮膜形成の観点からは、JIS規格の代表的ステンレス鋼であるSUS304

やSUS316系ステンレス鋼のように16%程度含有すれば良い。しかし、再処理プラントのように高酸化性イオンを含む高濃度硝酸溶液の沸騰伝熱面腐食環境下での過不働態腐食環境下や軽水炉炉心のように中性子照射を受ける高温高压水中環境下で十分な耐食性を確保するには20wt%が必要である。一方、30wt%を越えると、Crリッチの脆化相が析出するため、それらを避けて完全オーステナイト組織にするためのNi含有量を増加しなくてはならなくなり、コストの上昇を招くので20.0~30.0wt%が望ましい。耐食性の観点から、より好ましくは22.0wt%以上である。また、より好ましくは28.0wt%以下である。

[0053] B:3wtppm以下

Bは、本発明を構成するもっとも重要な因子である。基本的には不純物元素であり、粒界に偏析して耐粒界腐食性や耐応力腐食割れ性を劣化させるため、出来るだけ少ないことが望ましい。従来の分析技術では0.0003wt%以下のB含有量については判別できなかった。しかし、最近の分析手法を駆使して、本発明者らはより微量のBと耐食性の関係を明確にし、その結果、0.0003wt%以下に低減することにより粒界腐食や応力腐食割れを完全に抑制できることを知見した。この観点からB量を3wtppm(0.0003wt%)以下とする。なお、より好ましくは1.5wtppm以下である。

[0054] N:0.01wt%以下

O:0.01wt%以下

NおよびOは、いずれも耐粒界腐食性や耐応力腐食割れ性を劣化させるため、その含有量はできるだけ低い方が望ましく、それぞれ0.01wt%を上限とする。Nについては、より好ましくは0.005wt%以下である。Oについては、より好ましくは0.005wt%以下である。

[0055] C+P+S+O+N:0.02wt%以下

不純物元素であるC、P、S、OおよびNそれぞれの含有量を上記制限条件のように個々に限定しても、これらの合計が0.02wt%を超えると良好な耐粒界腐食性や耐応力腐食割れ性が得られないため、上限値は0.02wt%とする。より好ましい上限値は0.015wt%である。

[0056] なお、不純物元素の総量が0.02wt%以下という高純度のオーステナイト系ステン

レス鋼塊を溶製する方法は特に限定しないが、溶製工程の組合せの中に電子ビーム溶解法を適用することが有効な手段のひとつである。オーステナイト系ステンレス鋼塊の製造過程において電子ビーム溶解法を適用することにより、オーステナイト結晶粒界に偏析するC、P、S、N、Oなどの不純物元素ばかりでなく、揮発性の高いアルカリ基金属含有量をも極力低減した超高清浄度を得ることができる。なお、電子ビーム溶解の原料電極となる事前の溶製方法についても特に限定せず、一次溶解原料の純度に合わせて最適な溶製方法を選定すれば良い。

- [0057] Ti:含有量が、C、P、S、NおよびOの合計に対し、化学量論的に等しい量以上 Tiは本発明を構成する重要な因子であり、粒界腐食の原因となるC、P、S、N、Oなどの不純物元素をTiC、TiN、FeTiP、TiS、TiO₂のようなTi系の炭化物や窒化物、その他化合物とすることにより完全に無害化するために添加する。電子ビーム溶解法などを採用することにより、鋼塊段階においてこれらの不純物元素の含有量は既に極めて低いレベルになっている。しかし、本発明者らの検討によると電子ビーム溶解で除去しきれない微量の不純物元素が粒界腐食に悪影響をおよぼすことを知見した。このため、これらを完全に無害化するためにTiを添加することがより効果的である。従って、Ti含有量としては、C、P、S、N、Oの全てがTiC、TiN、FeTiP、TiS、TiO₂のようなTi系の炭化物や窒化物、その他化合物となるための化学量論的に等しい量以上が好ましい。具体的には、

$$\text{Ti}(\text{wt}\%) \geq (48/12)\text{C}(\text{wt}\%) + (48/31)\text{P}(\text{wt}\%) + (48/32)\text{S}(\text{wt}\%) + (48/14)\text{N}(\text{wt}\%) + (48/16) \times (1/2)\text{O}(\text{wt}\%)$$

である。また、希薄元素の動的析出反応を考慮すると0.05wt%以上が好ましい。一方、多量に添加するとコストの上昇を招くので、0.3wt%以下が好ましい。

- [0058] (電子ビーム溶解法)

本実施の形態において、鋼塊の製造過程で電子ビーム溶解法を採用している。電子ビーム溶解は基本的にはドリップ溶解法とコールドハース溶解法に大別される。ドリップ溶解法は原料電極の先端に電子ビームを照射し、生成した液滴を直接水冷銅鑄型に落下させて積層凝固させる方法である。また、コールドハース溶解法は原料先端で生成した液滴を一旦コールドハースと呼ばれる水冷の浅い銅製容器に溜め、

ここからオーバーフローさせた溶湯を水冷銅鑄型に注いでスターティングブロックと称する土台の上に積層凝固させる方法である。本実施の形態においては、どちらの溶解法を用いてもよい。

[0059] 電子ビーム溶解法の規定条件について記述する。溶解中の蒸発による精製効果を達成するためにはチャンバー内の真空度を 1×10^{-2} Pa以上にする必要がある。しかし、真空度を高めすぎると本発明を構成する元素であるCrなどの揮発性の高い元素が蒸発して成分調整が困難になるばかりか、工業的な実現が困難になるため、 1×10^{-4} Pa以下が望ましい。なお、原料電極となる素材はステンレス鋼の溶製法として広く知られているAOD法(アルゴン酸素脱炭法)、VOD法(真空酸素脱炭法)を採用しても良く、特殊精錬としての真空誘導溶解(Vacuum Induction Melting)法、磁気浮揚誘導溶解(Cold Crucible Induction Melting)法などを採用しても良い。

[0060] (製造方法)

本実施の形態において、オーステナイト系ステンレス鋼の板材もしくは管材の製造工程(例えば、熱間加工工程)で、 $1000 \sim 1150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内の熱処理温度で1分以上加熱処理を行う。その後の溶体化処理として、 $1000 \sim 1150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内の熱処理温度からの急冷または放冷により常温まで冷却する。なお、溶体化処理として、冷却もしくは冷却後の再加熱によって 650°C 以上の温度範囲内の熱処理温度となった後、10分以上の間、加熱によって 650°C 以上の温度範囲内の熱処理温度となるように保持を行うものであってもよい。これにより、オーステナイト相の均一化をはかり、オーステナイト系ステンレス鋼における化学組成限定による耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性改善効果をより発揮させることができる。

[0061] また、溶体化処理の後、冷間加工(冷間圧延)および再結晶処理を行ってもよい。冷間加工を行うことで、炭化物析出のサイトとなる転位を多量に導入することができる。また、再結晶処理は、冷間加工後の熱処理によって、析出物を均一に分散析出させると共に再結晶化させる。

[0062] 具体的に、冷間加工について説明する。析出サイトとしての転位を十分に導入するための冷間加工における加工度(加工率)は40%以上である。また、加工度を必要

以上に高くしても導入される転位密度が飽和するばかりか、過度の加工によりオーステナイト相がマルテンサイト相に歪誘起変態する。このため、工業的な加工処理が困難になると共に、後の再結晶化処理において均一なオーステナイト組織が得られず、耐粒界腐食性や耐応力腐食割れ性が劣化する。よって、冷間加工における加工度は75%未満とする。

[0063] 次に、再結晶処理について説明する。加工組織を再結晶させるための温度は、鋼の加工度、すなわち導入された転位密度や回復・再結晶過程の転位の移動を妨げる炭化物分散状態に依存する。このため、本発明の鋼組成および組織状態では700℃以上で10分以上保持する必要がある。一方、温度が高すぎる場合、得られた再結晶オーステナイト粒の粗大化によって強度が低下する。さらに析出物が凝集・粗大化し、再結晶オーステナイト粒界に分布する。これらにより、耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性が劣化する。よって再結晶化温度は900℃以下が望ましい。

[0064] また、冷間加工後の再結晶化処理前に炭化物などを効率良く均一分散させるために析出処理を施してもよい。このとき、反応論的には500℃以上の温度域において30分以上加熱・保持することが望ましい。一方、温度が高いほど炭化物の析出は短時間に生じるが、高すぎると炭化物析出に先立って回復・再結晶が起こる。このため、折角導入した転位をサイトとする析出が不可能となり、炭化物などは結晶粒界に優先的に析出するため均一分散せず、さらに粗大化をもたらす。その結果、優れた耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性が得られなくなる。以上のような観点から、炭化物析出処理は500～650℃の温度範囲内の熱処理温度において30分以上加熱・保持することが望ましい。

[0065] 実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、実施例により、何ら限定されるものではない。

[0066] (実験1)

表1に示す化学組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼150kgを真空誘導溶解(VIM)し、真空中で金型に鋳込み、鋳塊を得た。表1に示す化学組成の各元素の単位は、Bの重量百万分率(wtppm)を除き、すべて重量百分率(wt%)である。

次に、真空溶解した鋳塊から電極を削りだし、電子ビーム再溶解(EB)を施して円柱鋳塊とした。さらに、鍛造および熱間圧延により厚さ6mmの板材に仕上げた後、1050°C×1/2時間(h)の条件にて溶体化処理を施した6mmの板材を得た。これらを供試材として、金属イオンを含有する高濃度沸騰硝酸溶液中での粒界腐食状況を模擬したCoriou腐食試験、また高温高压水中での応力腐食割れ状況を模擬した低歪速度引張試験(SSRT)およびCBB試験を行った。低歪速度引張試験およびCBB試験については、中性子照射誘起析出状況などを模擬するため、これらの試験の前に620°C×100時間の鋭敏化熱処理を施した。

[0067] [表1]

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	B(ppm)	N	O
A	0.001	0.02	0.05	0.002	0.001	20.4	24.2	0.20	0.2	0.0025	0.0022
B	0.001	0.05	0.08	0.001	0.001	19.7	24.8	0.18	0.4	0.0031	0.0035
C	0.002	0.04	0.04	0.001	0.001	20.8	23.9	0.19	1.3	0.0019	0.0032
D	0.001	0.06	0.06	0.002	0.002	21.4	24.5	0.22	2.5	0.0028	0.0030
E	0.001	0.02	0.05	0.001	0.001	19.2	24.7	0.20	4.2	0.0037	0.0024
F	0.002	0.02	0.08	0.002	0.001	20.1	25.3	0.21	7.4	0.0033	0.0038
G	0.002	0.01	0.09	0.003	0.002	21.6	24.7	0.21	12.6	0.0024	0.0024
H	0.001	0.05	0.08	0.003	0.001	10.2	18.5	0.19	0.7	0.0032	0.0031
I	0.002	0.01	0.07	0.002	0.002	14.6	18.2	0.19	0.5	0.0036	0.0040
J	0.001	0.06	0.06	0.004	0.001	21.6	32.1	0.22	0.6	0.0027	0.0037
K	0.002	0.07	0.07	0.001	0.001	35.3	25.2	0.18	1.6	0.0033	0.0025
L	0.002	0.04	0.08	0.002	0.002	20.9	24.4	0.02	0.4	0.0026	0.0043
M	0.003	0.05	0.10	0.002	0.001	19.5	25.6	0.01	5.4	0.0041	0.0030
N	0.004	0.22	0.26	0.008	0.004	12.5	22.2	0.03	1.3	0.0035	0.0049
O	0.016	0.03	0.12	0.003	0.003	21.1	24.8	0.21	0.8	0.0025	0.0023
P	0.002	0.01	0.05	0.016	0.017	20.7	24.5	0.01	1.0	0.0027	0.0039
Q	0.001	0.08	0.21	0.009	0.001	21.8	25.8	0.18	1.2	0.0191	0.0126
R	0.003	0.74	0.11	0.002	0.001	35.2	25.7	0.02	0.7	0.0039	0.0055
S	0.002	0.05	2.21	0.003	0.002	34.7	25.1	0.18	1.5	0.0088	0.0043

[0068] Coriou腐食試験はCr⁶⁺イオンを1.0g/L添加した500mlの8規定沸騰硝酸溶液を用い、液を更新しながら24時間を1バッチとする浸漬試験を4バッチ行い、腐食減量を測定して腐食速度などを評価した。低歪速度引張試験は平行部直径3mm、標点間距離20mmの試験片を用い、高温高压水中(飽和酸素濃度8wtppm、70kgf/cm²、290°C)、歪み速度:0.5μm/minの条件にて実施した。

[0069] CBB試験は厚さ2mm、幅10mm、長さ50mmの試験片を用い、オートクレーブ中で図2に示す治具にて、高温高压水中(飽和酸素濃度8wtppm、70kgf/cm²、290°C)に500時間浸漬して実施した。試験片1にすきまを付けるためのグラファイトファイバーウール2とともにホルダー3間に挟み付けボルト穴4を挿入し、ホルダー3間にアールを付けて締め付けた。尚、本実施の形態においては、ホルダーが、100Rに湾曲した箇所を有している。浸漬後、試験片を取出し、試験片の断面観察から割れ発生の有無を評価した。

[0070] 金属イオンを含有する高濃度沸騰硝酸溶液中での耐粒界腐食性については、Coriou腐食試験での次の基準で評価した。

優:腐食速度が3.00g/m²・h以下であって、粒界侵食深さが25μm以下。

良:腐食速度が3.00g/m²・h以下であって粒界侵食深さが25μmを超えて30μm以下。

劣:腐食速度が3.00g/m²・hを超えるか、粒界侵食深さが30μmを超える。

[0071] 高温高压水中での耐応力腐食割れ性については、SSRT腐食試験およびCBB試験での次の基準で評価した。

優:SSRT腐食試験にて破断時間が250時間以上かつ粒界破面率が20%以下であって、CBB試験にて粒界腐食が発生しない。

良:SSRT腐食試験にて破断時間が250時間以上かつ粒界破面率が20%を越えて25%以下であって、CBB試験にて粒界腐食が発生しない。

劣:SSRT腐食試験にて破断時間が250時間未満または粒界破面率が25%より大きいか、CBB試験にて粒界腐食が発生する。

[0072] 表2に評価後試験結果を示す。鋼番A~Dおよび鋼番K~Lは、C量が0.005wt%以下、Si量が0.5wt%以下、Mn量が0.5wt%以下、P量が0.005wt%以下、S量が0.005wt%以下、Ni量が15.0~40.0wt%、Cr量が20.0~30.0wt%、N量が0.01wt%以下、O量が0.01wt%以下、B量が3wtppm以下であり、本発明の実施例である。一方、鋼番E~G、Mは比較例であってB量が3wtppmを超えているものである。鋼番H、Iは比較例であってCr量が20.0wt%未満かつNi量が15.0wt%未満のものである。鋼番Jは比較例であってCr量が30.0wt%を超えるもので

ある。鋼番N～Qは比較例であって、C量が0.005wt%を超えているか、P量が0.005wt%を超えているか、S量が0.005wt%を超えているか、N量が0.01wt%を超えているか、O量が0.01wt%を超えているかのいずれかである。鋼番R、Sは比較例であってSi量が0.5wt%を超えているか、Mn量が0.5wt%を超えているかのいずれかである。表2から、鋼番A～Dおよび鋼番K～Lは、鋼番E～Jおよび鋼番M～Sと比べて、良好な耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性を有することが分かる。

[0073] 鋼番A～Sのうち、いわゆる25Cr-20Ni系(Cr含有量が約25wt%かつNi含有量が約20wt%であって、C量が0.005wt%以下、Si量が0.5wt%以下、Mn量が0.5wt%以下、P量が0.005wt%以下、S量が0.005wt%以下である鋼種)に該当する鋼番A～G、L及びMについて、Coriou腐食試験における腐食速度とB量の関係を図1Aに示す。また、この25Cr-20Ni系に該当する鋼番A～G、L及びMについて、Coriou腐食試験における粒界侵食深さとB量の関係を図1Bに示す。図1Aおよび1Bから、B量が3wtppmを超えると、腐食速度および粒界侵食深さが急激に増大することが分かる。また、B量が等しい場合には、Tiを添加することで、腐食速度および粒界侵食深さがさらに抑制されることが分かる。

[0074] [表2]

鋼番	Coriou試験		SSRT試験		CBB試験	備考
	腐食速度 (g/m ² ・h)	粒界浸食深さ (μm)	粒界破面率 (%)	破断時間 (h)	粒界腐食の有無	
A	1.15	2	0	385	無	本発明例
B	1.74	4	0	360	無	本発明例
C	2.16	7	2	315	無	本発明例
D	2.63	9	5	285	無	本発明例
E	4.79	31	30	225	有	比較例
F	7.83	54	55	190	有	比較例
G	9.05	85	85	135	有	比較例
H	3.63	31	40	185	有	比較例
I	4.29	48	50	150	有	比較例
J	3.22	34	0	325	有	比較例
K	2.68	11	0	350	無	本発明例
L	1.97	8	0	320	無	本発明例
M	8.54	51	40	210	有	比較例
N	4.06	44	35	175	有	比較例
O	5.21	49	55	180	有	比較例
P	4.56	42	50	160	有	比較例
Q	3.88	45	45	185	有	比較例
R	3.74	36	60	155	有	比較例
S	4.65	38	65	198	有	比較例

[0075] (実験2)

表1の鋼番B、KおよびLを用いて、表3に示すような種々の条件にて6mmの板材を製造した。製造略号1は真空誘導溶解(VIM)し、真空中で金型に鋳込み、鋳塊を得たものであり、他の製造略号(2~8)はさらに電子ビーム再溶解(EB)を施したものである。鍛造および熱間圧延により仕上げた板材を溶体化処理後、さらに加工熱処理(冷間加工-再結晶化処理、または冷間加工-炭化物析出処理-再結晶化処理)を施した(冷間加工率が異なるものは溶体化処理時の板厚を調整した)。これらを用いて、高酸化性の金属イオンを含有する高濃度沸騰硝酸溶液中での粒界腐食状況を模擬してCoriou腐食試験、また高温高压水中での応力腐食割れ状況を模擬して低歪速度引張試験(SSRT)およびCBB試験を行った。低歪速度引張試験およびCBB試験については、中性子照射誘起析出状況などを模擬するため、これらの試験の前に620°C×100時間の鋭敏化熱処理を施した。

[0076] [表3]

鋼番	製造略号	溶製法	溶体化処理		加工熱処理			備考
			条件 (×1/2h)	再加熱条件	冷延率	析出処理	再結晶条件	
B	1	VIM	1050℃	—	—	—	—	
B	2	VIM-EB	1050℃	—	—	—	—	
B	3	VIM-EB	1050℃	700℃×1h	—	—	—	
B	4	VIM-EB	1050℃	—	35%	—	800℃×1h	
B	5	VIM-EB	1050℃	—	60%	—	800℃×1h	
B	6	VIM-EB	1050℃	—	85%	—	800℃×1h	
B	7	VIM-EB	1050℃	—	60%	600℃×10h	850℃×10h	
B	8	VIM-EB	1050℃	—	60%	450℃×15h	850℃×10h	
K	1	VIM	1050℃	—	—	—	—	
K	2	VIM-EB	1050℃	—	—	—	—	
K	3	VIM-EB	1050℃	700℃×1h	—	—	—	
K	4	VIM-EB	1050℃	—	35%	—	750℃×1h	
K	5	VIM-EB	1050℃	—	60%	—	750℃×1h	
K	6	VIM-EB	1050℃	—	85%	—	750℃×1h	
K	7	VIM-EB	1050℃	—	60%	600℃×10h	800℃×1h	
K	8	VIM-EB	1050℃	—	60%	450℃×15h	800℃×1h	
L	1	VIM	1050℃	—	—	—	—	
L	2	VIM-EB	1050℃	—	—	—	—	
L	3	VIM-EB	1050℃	700℃×1h	—	—	—	
L	4	VIM-EB	1050℃	—	35%	—	800℃×1h	
L	5	VIM-EB	1050℃	—	60%	—	800℃×1h	
L	6	VIM-EB	1050℃	—	85%	—	800℃×1h	
L	7	VIM-EB	1050℃	—	60%	600℃×10h	850℃×1h	
L	8	VIM-EB	1050℃	—	60%	450℃×15h	850℃×1h	

[0077] 表4に評価試験結果を示す。表4から、鋼番B、KまたはLに対して製造略号3、5または7の処理を施した場合、すなわち、1050℃で30分間溶体化処理をした後に700℃で1時間再加熱した場合(製造略号3)、加工熱処理工程において冷延率60%で冷間加工した場合(製造略号5)及び加工熱処理工程において冷間加工後かつ再結晶処理前に600℃で10時間析出処理を施した場合(製造略号7)には、他の製造略号(1、2、4、6および8)の処理を施した場合と比べて、CBB試験においても粒界腐食は発生せず、良好な耐粒界腐食性が得られることが分かる。

[0078] [表4]

鋼番	製造略号	Coriou試験		SSRT試験		CBB試験	備考
		腐食速度 (g/m ² ・h)	粒界浸食深さ (μm)	破断時間 (h)	粒界破面率 (%)	粒界腐食の有無	
B	1	2.06	8	365	0	無	
B	2	1.74	4	360	0	無	
B	3	2.11	7	370	0	無	
B	4	3.12	25	245	30	有	
B	5	1.81	3	375	0	無	
B	6	2.88	34	265	35	有	
B	7	1.87	5	345	0	無	
B	8	3.66	41	210	45	有	
K	1	2.55	13	340	0	有	
K	2	2.68	11	350	0	無	
K	3	2.28	7	365	0	無	
K	4	4.15	34	250	25	有	
K	5	2.23	6	370	0	無	
K	6	3.56	40	260	30	有	
K	7	2.16	8	375	0	無	
K	8	4.44	42	245	50	有	
L	1	2.27	11	285	0	有	
L	2	1.97	8	320	0	無	
L	3	2.04	10	290	0	有	
L	4	3.48	40	245	35	有	
L	5	1.95	9	335	0	無	
L	6	3.38	47	235	40	有	
L	7	2.19	12	340	0	無	
L	8	3.86	39	260	45	有	

[0079] 以上詳述した本発明の一局面は、C:0.005wt%以下、Si:0.5wt%以下、Mn:0.5wt%以下、P:0.005wt%以下、S:0.005wt%以下、Ni:15.0~40.0wt、Cr:20.0~30.0wt%、N:0.01wt%以下、O:0.01wt%以下を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物からなるオーステナイト系ステンレス鋼であって、不可避的不純物に含まれるBが3wtppm以下であることを特徴とする耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼である。

[0080] 上記構成によると、Bの含有量を3wtppm以下とすることで、粒界腐食を低減し、応力腐食割れを十分に抑制することができる。

- [0081] また、Cの含有量を0.005wt%以下とすることで、Cr系炭化物の析出を抑えることができる。また、Siを0.5wt%以下含有させることで、脱酸作用をもたらすことができる。また、Mnを0.5wt%以下含有させることで、 δ -フェライトの生成や加工誘起変態を低減することができる。また、Pの含有量を0.005wt%以下とすることで、耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性の劣化を低減することができる。また、Sの含有量を0.005wt%以下とすることで、耐粒界腐食性、耐応力腐食割れ性および耐孔食性の劣化を低減することができる。
- [0082] また、Niの含有量を15.0wt%以上含有させることでオーステナイト組織を安定させ、また粒界腐食や応力腐食割れを抑制することができる。また、Niの含有量を40.0wt%以下とすることで、コストの低減を図ることができる。また、Crの含有量を20.0wt%以上とすることで、例えば、再処理プラントのように高酸化性イオンを含む高濃度硝酸溶液の沸騰伝熱面腐食環境下での過不働態腐食環境下や軽水炉炉心のように中性子照射を受ける高温高压水中環境下で十分な耐食性を確保することができる。また、Crの含有量を30.0wt%以下とすることで、Crリッチの脆化相の析出を抑えることができる。また、NおよびOの含有量をそれぞれ0.01wt%以下とすることで、耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性の劣化を低減することができる。
- [0083] また、前記オーステナイト系ステンレス鋼は、前記C、P、S、NおよびOの含有量の合計が0.02wt%以下であることが、良好な耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性を得ることができる点で好ましい。
- [0084] また、前記オーステナイト系ステンレス鋼は、さらにTiを含有し、当該Tiの含有量が、前記C、P、S、NおよびOの合計量の合計に対し、化学量論的に等しい量以上であることが、粒界腐食の原因となる不純物元素であるC、N、P、SおよびOをTiC、TiN、FeTiP、TiSおよびTiO₂のようなTi系の炭化物や窒化物、その他化合物とすることにより完全に無害化することができる点で好ましい。
- [0085] また、本発明の他の一局面は、耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法であって、上記化学組成を有するステンレス鋼の鋼塊を熱間加工するステップと、前記熱間加工によって得られたステンレス鋼材を溶体化処理するステップとを有し、前記溶体化処理ステップは、1000~115

0°Cとする第1の温度範囲内の熱処理温度で1分間以上加熱するサブステップと、その後、前記第1の温度範囲内の熱処理温度からの急冷または放冷により常温まで冷却するサブステップとを有することを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法である。

[0086] 上記構成によると、溶体化処理によりオーステナイト相の均一化をはかり、オーステナイト系ステンレス鋼における化学組成限定による耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性改善効果をより発揮させることができる。

[0087] また、本発明の他の一局面は、耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法であって、上記化学組成を有するステンレス鋼の鋼塊を熱間加工するステップと、前記熱間加工によって得られたステンレス鋼材を溶体化処理するステップとを有し、前記溶体化処理ステップは、1000～1150°Cとする第1の温度範囲内の熱処理温度で1分間以上加熱するサブステップと、前記第1の温度範囲内の熱処理温度からの急冷または放冷による冷却するサブステップと、前記冷却または前記冷却後に、650°C以上とする第2の温度範囲内の熱処理温度で10分間以上加熱するサブステップと、その後、当該第2の温度範囲内の熱処理温度からの急冷または放冷により常温まで冷却するサブステップとを有することを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法である。

[0088] 上記構成によると、第1の温度範囲内での溶体化処理によりオーステナイト相の均一化をはかり、溶体化処理後に第2の温度範囲内での熱処理によりTi系析出物の生成をはかり、オーステナイト系ステンレス鋼における化学組成限定による耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性改善効果をより発揮させることができる。

[0089] また、前記オーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法は、前記溶体化処理のステップの後に、前記ステンレス鋼材を40%以上75%未満の加工度にて冷間加工するステップと、その後、700°C以上の温度範囲内の熱処理温度で10分間以上加熱する再結晶化処理のステップとをさらに有することが好ましい。

[0090] 上記構成によると、冷間加工を施すことで、析出サイトとしての転位を十分に導入することができると共に、過度の加工によりオーステナイト相がマルテンサイト相に歪誘起変態することを防ぐことができる。これにより、工業的な加工処理が困難になるのを

抑制し、その後の再結晶化処理において均一なオーステナイト組織を得ることができる。また、再結晶化処理において、均一なオーステナイト組織を得た結果、優れた耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性を得ることができる。

[0091] また、前記オーステナイト系ステンレス鋼の製造方法は、前記冷間加工のステップと前記再結晶化処理ステップの間に、前記ステンレス鋼材を500～650℃の温度範囲内の熱処理温度で30分間以上加熱する析出物の歪み時効析出のステップをさらに有することが好ましい。

[0092] 上記構成によると、冷間加工を施した後であって再結晶化処理前に析出物の歪み時効析出を行うことで、炭化物などを効率良く均一分散させることができる。

[0093] 以上、本発明の実施例を説明したが、具体例を例示したに過ぎず、特に本発明を限定するものではなく、具体的構成などは、適宜設計変更可能である。また、発明の実施の形態に記載された、作用および効果は、本発明から生じる最も好適な作用および効果を列挙したに過ぎず、本発明による作用および効果は、本発明の実施の形態に記載されたものに限定されるものではない。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明のオーステナイト系ステンレス鋼を用いれば、高酸性イオンを含む高濃度硝酸溶液の沸騰伝熱面腐食環境および中性子照射を受ける高温高圧水中環境の両環境下において、耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性の両方を確実に向上することができる。

請求の範囲

- [1] C:0.005wt%以下、Si:0.5wt%以下、Mn:0.5wt%以下、P:0.005wt%以下、S:0.005wt%以下、Ni:15.0~40.0wt%、Cr:20.0~30.0wt%、N:0.01wt%以下、O:0.01wt%以下を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物からなるオーステナイト系ステンレス鋼であって、
前記不可避的不純物に含まれるBが3wtppm以下であることを特徴とする耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。
- [2] 前記C、P、S、NおよびOの含有量の合計が0.02wt%以下であることを特徴とする請求項1に記載の耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。
- [3] さらにTiを含有し、
当該Tiの含有量が、前記C、P、S、NおよびOの含有量の合計に対し、化学量論的に等しい量以上であることを特徴とする請求項2に記載の耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。
- [4] 耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法であって、
請求項1~3の何れかに記載の化学組成を有するステンレス鋼の鋼塊を熱間加工するステップと、
前記熱間加工によって得られたステンレス鋼材を溶体化処理するステップとを有し、
前記溶体化処理ステップは、
1000~1150℃とする第1の温度範囲内の熱処理温度で1分間以上加熱するサブステップと、
その後、前記第1の温度範囲内の熱処理温度からの急冷または放冷により常温まで冷却するサブステップとを有することを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。
- [5] 耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法であって、

請求項1～3の何れかに記載の化学組成を有するステンレス鋼の鋼塊を熱間加工するステップと、

前記熱間加工によって得られたステンレス鋼材を溶体化処理するステップとを有し、

前記溶体化処理ステップは、

1000～1150℃とする第1の温度範囲内の熱処理温度で1分間以上加熱するサブステップと、

前記第1の温度範囲内の熱処理温度からの急冷または放冷による冷却するサブステップと、

前記冷却または前記冷却後に、650℃以上とする第2の温度範囲内の熱処理温度で10分間以上加熱するサブステップと、

その後、当該第2の温度範囲内の熱処理温度からの急冷または放冷により常温まで冷却するサブステップと

を有することを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

[6] 前記溶体化処理のステップの後に、

前記ステンレス鋼材を40%以上75%未満の加工度にて冷間加工するステップと、

その後、700℃以上の温度範囲内の熱処理温度で10分間以上加熱する再結晶化処理のステップと

をさらに有することを特徴とする請求項4または5に記載の耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

[7] 前記冷間加工のステップと前記再結晶化処理ステップの間に、

前記ステンレス鋼材を500～650℃の温度範囲内の熱処理温度で30分間以上加熱する析出物の歪み時効析出のステップ

をさらに有することを特徴とする請求項6に記載の耐粒界腐食性および耐応力腐食割れ性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

[図1]

図 1A

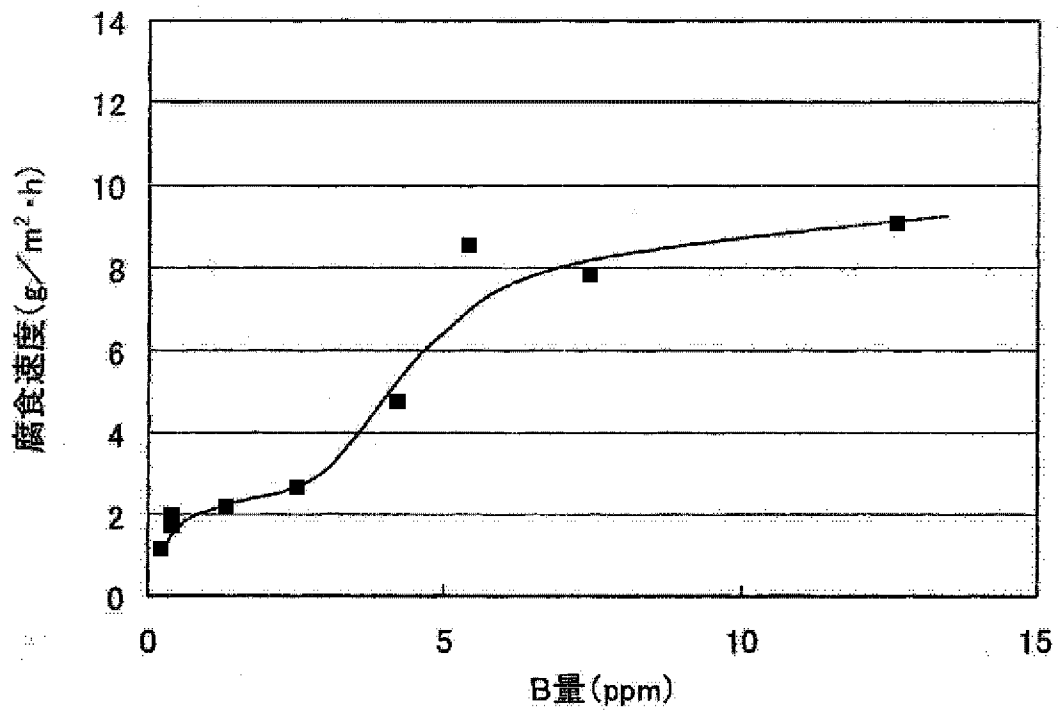
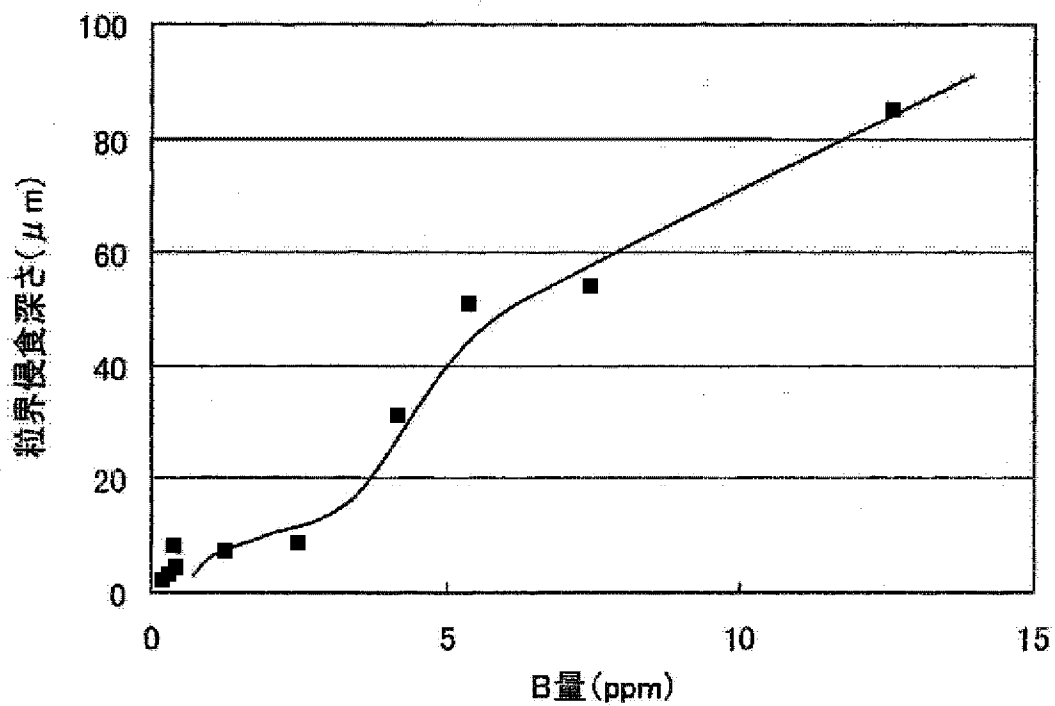
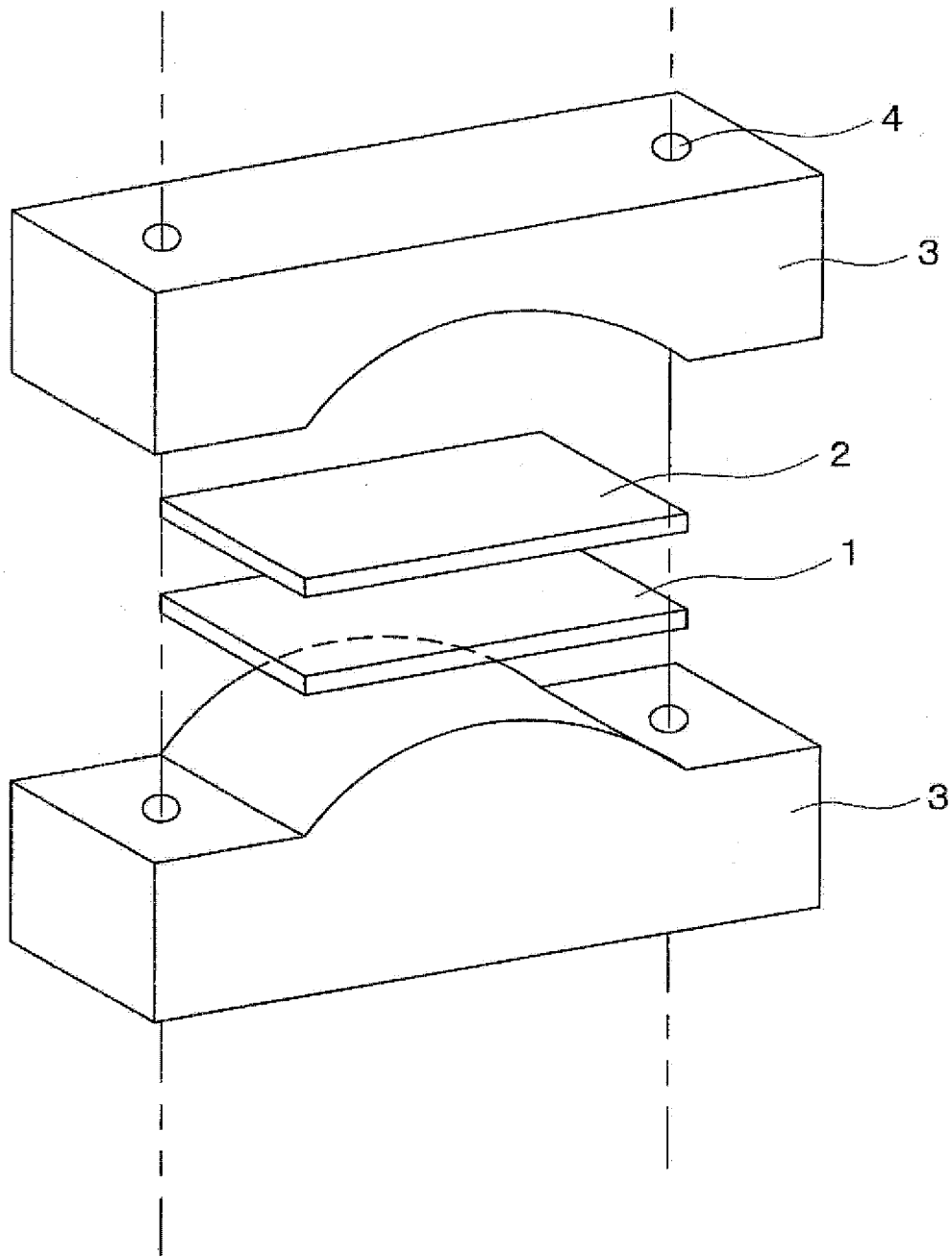


図 1B



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/057940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C38/00(2006.01)i, B21B3/02(2006.01)i, C21D8/02(2006.01)i, C22C38/54(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)
C22C38/00-38/60, B21B3/02, C21D8/02-8/04

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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 60-100629 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 04 June, 1985 (04.06.85), Claim 1; page 1, lower right column, lines 11 to 20; page 2, upper right column, lines 13 to 20; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 52-117224 A (Nippon Steel Corp.), 01 October, 1977 (01.10.77), Claim 1 & US 4162930 A	1-7
Y	JP 8-13095 A (NKK Corp.), 16 January, 1996 (16.01.96), Par. Nos. [0029] to [0031], [0036] (Family: none)	1-7

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 04 July, 2008 (04.07.08)	Date of mailing of the international search report 15 July, 2008 (15.07.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057940

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 59-222563 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 14 December, 1984 (14.12.84), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 59-222559 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 14 December, 1984 (14.12.84), Full text (Family: none)	1-7

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, B21B3/02(2006.01)i, C21D8/02(2006.01)i, C22C38/54(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. C22C38/00-38/60, B21B3/02, C21D8/02-8/04

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 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号
Y	JP 60-100629 A (住友金属工業株式会社) 1985.06.04, 請求項 1, 第 1 頁右下欄第 11 行-第 20 行, 第 2 頁右上欄第 13 行-第 20 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 52-117224 A (新日本製鐵株式会社) 1977.10.01, 請求項 1 & US 4162930 A	1-7
Y	JP 8-13095 A (日本鋼管株式会社) 1996.01.16, 【0029】 - 【0031】 欄, 【0036】 欄 (ファミリーなし)	1-7

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、一般的な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 04.07.2008	国際調査報告の発送日 15.07.2008
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) 本多 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 59-222563 A (住友金属工業株式会社) 1984. 12. 14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 59-222559 A (住友金属工業株式会社) 1984. 12. 14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7