



(21)申請案號：101132500

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 06 日

(51)Int. Cl. : C22C38/18 (2006.01)  
C22C38/50 (2006.01)

C22C38/40 (2006.01)  
G01N17/00 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/06 日本

2011-193915

(71)申請人：新日鐵住金不銹鋼股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：田村佑一 TAMURA, YUUICHI (JP)；松橋透 MATSUHASHI, TOORU (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：5 共 47 頁

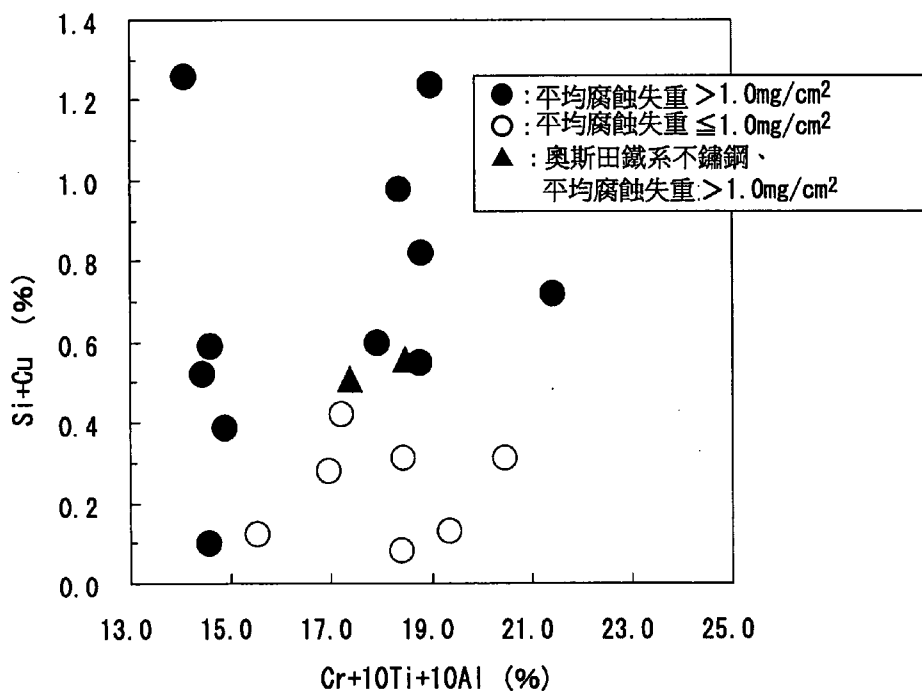
(54)名稱

具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼

FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND WORKABILITY

(57)摘要

此肥粒鐵系不鏽鋼，以質量%計含有 C：0.030%以下、N：0.030%以下、Si：0.60%以下、Mn：0.01~0.5%、P：0.05%以下、S：0.01%以下、Cr：13~22.5%、Ni：低於 0.35%、Ti：0.05~0.30%、Al：0.01~0.2%、Cu：0.5%以下，以及 Mo：低於 0.30%，而剩餘部份係 Fe 及不可避免的不純物，並且滿足下述(A)式及(B)式：(A)式： $Cr+10Ti+10Al \geq 15$ ；(B)式： $Si+Cu \leq 1.1$ ；(但是，式中之 Cr、Ti、Al、Si、Cu 係意指各個元素的含量(質量%)。)





(21)申請案號：101132500 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 06 日  
(51)Int. Cl. : C22C38/18 (2006.01) C22C38/40 (2006.01)  
C22C38/50 (2006.01) G01N17/00 (2006.01)  
(30)優先權：2011/09/06 日本 2011-193915  
(71)申請人：新日鐵住金不銹鋼股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS  
STEEL CORPORATION (JP)  
日本  
(72)發明人：田村佑一 TAMURA, YUUICHI (JP)；松橋透 MATSUHASHI, TOORU (JP)  
(74)代理人：惲軼群；陳文郎  
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：5 共 47 頁

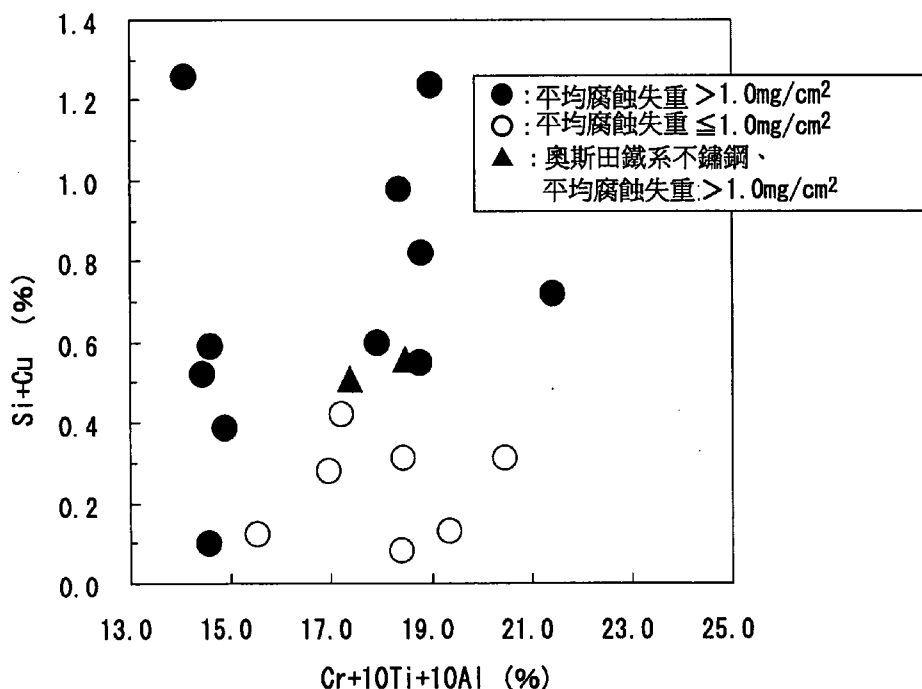
(54)名稱

具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼

FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND WORKABILITY

(57)摘要

此肥粒鐵系不鏽鋼，以質量%計含有 C：0.030%以下、N：0.030%以下、Si：0.60%以下、Mn：0.01~0.5%、P：0.05%以下、S：0.01%以下、Cr：13~22.5%、Ni：低於 0.35%、Ti：0.05~0.30%、Al：0.01~0.2%、Cu：0.5%以下，以及 Mo：低於 0.30%，而剩餘部份係 Fe 及不可避免的不純物，並且滿足下述(A)式及(B)式：(A)式： $Cr+10Ti+10Al \geq 15$ ；(B)式： $Si+Cu \leq 1.1$ ；(但是，式中之 Cr、Ti、Al、Si、Cu 係意指各個元素的含量(質量%)。)



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101132500

C22C 38/18 (2006.01)

※申請日：101.9.6

※IPC 分類：

38/40 (2006.01)

38/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G01N 17/00 (2006.01)

具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼

FERRITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN CORROSION  
RESISTANCE AND WORKABILITY

## 二、中文發明摘要：

此肥粒鐵系不鏽鋼，以質量%計含有C：0.030%以下、N：0.030%以下、Si：0.60%以下、Mn：0.01~0.5%、P：0.05%以下、S：0.01%以下、Cr：13~22.5%、Ni：低於0.35%、Ti：0.05~0.30%、Al：0.01~0.2%、Cu：0.5%以下，以及Mo：低於0.30%，而剩餘部份係Fe及不可避免的不純物，並且滿足下述(A)式及(B)式：

(A)式： $Cr+10Ti+10Al \geq 15$ ；

(B)式： $Si+Cu \leq 1.1$ ；

(但是，式中之Cr、Ti、Al、Si、Cu係意指各個元素的含量(質量%)。)

## 三、英文發明摘要：

This ferritic stainless steel includes, in terms of percent by mass: C: 0.030% or less; N: 0.030% or less; Si: 0.60% or less; Mn: 0.01 to 0.5%; P: 0.05% or less; S: 0.01% or less; Cr: 13 to 22.5%; Ni: less than 0.35%; Ti: 0.05 to 0.30%; Al: 0.01 to 0.2%; Cu: 0.5% or less, and Mo: less than 0.30%, with the remainder being Fe and unavoidable impurities, wherein the following equations (A) and (B) are fulfilled.

Equation (A):  $Cr + 10Ti + 10Al \geq 15$

Equation (B):  $Si + Cu \leq 1.1$

(Here, in the equations, each of Cr, Ti, Al, Si, and Cu represents the content (mass%) of the respective element.)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 3 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 發明領域

[0001]本發明係關於具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其係可適宜地使用於如二次熱交換器般曝露於低pH值且存在有氯化物的環境中的部件。

本申請案係主張基於在2011年9月6日於日本提申之日本特願2011-193915號案的優先權，並將其之內容引用於此。

### 【先前技術】

#### 發明背景

[0002]在燃燒各種各樣的化石燃料所產生的廢氣中，含有來自燃料/大氣的SO<sub>x</sub>及NO<sub>x</sub>。此等成分與大氣中的氧或水蒸氣反應而產生H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及HNO<sub>3</sub>等，或在雲水中濕沉降，又或者是在大氣中作為氣溶膠而乾沉降。這被視為是產生酸雨的機制。酸雨係pH值為5.6以下左右的雨，分別包含各約10ppm的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>離子及NO<sub>3</sub><sup>-</sup>離子。特別係在工業區及產生火山氣體的地區來說，酸雨的pH值更低且包含許多SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>離子及NO<sub>3</sub><sup>-</sup>離子。進一步，有以數ppm~100ppm的量來包含來自海鹽等的氯化物的可能性。要是附著了這樣成分的水，因乾燥而使得低pH化與濃縮進展，而成為嚴苛的腐蝕環境。惟，與熱交換器所暴露之廢氣會直接凝結般的環境相較，則這樣的酸雨環境係輕度的腐蝕環境。

[0003]熱交換器係使各種各樣的燃料燃燒將產生的

熱，供給至以水為主的介質的裝置，其被使用於各種各樣的領域，從核能發電的蒸氣產生器至一般家庭的熱水器。其中，在一般家庭的瓦斯熱水器或是石油熱水器中亦為了利用其之燃燒熱來將水做成熱水而在內置在熱交換器內。習知此熱交換器為了提高熱效率，使用易加工成鰭狀結構等且傳熱性優異的銅至今。然而因為近年的環境問題，在熱水器亦要求CO<sub>2</sub>的減量。因為這個原因，以進一步提高熱效率為目的，開發了進一步利用習知廢氣之熱的潛熱回收型熱水器。此熱水器係進一步利用使通過習知之熱交換器(一次熱交換器)後之氣體及石油燃燒所生之廢氣的熱。因為這個原因，而還具有另一個熱交換器(二次熱交換器)。通過一次熱交換器之後的廢氣約係150~200°C，且包含大量的水蒸氣。因為這個原因，就二次熱交換器來說，不單只是直接的熱，還藉由回收水蒸氣成為水滴的凝結熱也就是潛熱，來使總熱效率提升到95%以上。此潛熱回收型熱水器結構的一例，例如係揭示於專利文獻1。

[0004]於此處，在二次熱交換器產生的凝結水係生成自廢氣，該廢氣係使城鎮氣體燃料或LPG、石油等碳氫化合物系原料燃燒所生者。因為這個原因，凝結水包含來自該廢氣成分等的硝酸根離子及硫酸根離子，而成為pH值為約3以下的弱酸性水溶液。就此低pH值的溶液來說，習知所使用的銅(在pH值為6.5以下會腐蝕)係不能使用。即便係其它的普通鋼(在pH值為約7以下會腐蝕)及鋁(在pH值為約3以下會腐蝕)，在暴露於上述凝結水的環境中亦會腐蝕。因

此，現在選定在弱酸性範圍中耐蝕性優異的不鏽鋼作為二次熱交換器用之材料，在通用不鏽鋼之中主要亦係採用耐蝕性更優異的奧斯田鐵系不鏽鋼的SUS316L(18Cr-10Ni-2Mo)。SUS316L滿足應用於潛熱回收型熱水器之二次熱交換器部件所必須的耐蝕性。惟，該原料來說，大量包含價格昂貴且價格安定性係非常不安定的Ni及Mo。潛熱回收型熱水器被期待廣泛普遍的普及化，作為CO<sub>2</sub>減量的妙策，為使此實現，迫切期望材料進一步的成本降低與良好的加工性。就二次熱交換器材料之SUS316L來說，當然期待著更低成本之替代材料的提案。又，在一般的使用環境來說雖被視作沒有耐蝕性的問題，但在妨礙不鏽鋼耐蝕性主要原因之一的海鹽粒子容易飛來的海岸附近等地區來說，即便係SUS316L亦不能否認發生腐蝕的可能性。此狀況時，就SUS316L來說，有發生應力腐蝕裂痕的可能性，該應力腐蝕裂痕係奧斯田鐵系不鏽鋼的弱點之一。

[0005]為了解決應用奧斯田鐵系不鏽鋼之際發生的這樣的問題，近年，嘗試進行將肥粒鐵系不鏽鋼應用於二次熱交換器部件(專利文獻2~6)。

專利文獻2提案將肥粒鐵系不鏽鋼作為對含硫氣體具有耐蝕性的熱交換器材料。就此肥粒鐵系不鏽鋼來說，與Nb或Ti一起添加有Mo，藉此，抑制耐蝕性的降低且可謀求高溫強度的提升。又，藉由降低Si及Al的含量，來謀求焊接性及成形性的提升。

[0006]專利文獻3揭示在高溫的水蒸氣環境下發揮耐久性的肥粒鐵系不鏽鋼，高溫的水蒸氣環境係熱交換器所暴露的環境。就此肥粒鐵系不鏽鋼來說，調整成分來滿足由Cr、Mo、Si及Al的含量與使用預定溫度所導出的特定關係式。惟，由於Al添加量多，有材料變得非常硬且脆的問題。還有，設想的溫度係300~1000℃，係定為在較作為本發明之對象的潛熱回收型熱水器還要高溫之非常高溫的環境下所使用的材料。

[0007]專利文獻4揭示具有優異焊接性的肥粒鐵系不鏽鋼，其特徵在於降低了Ti及Al的含量。

專利文獻5揭示肥粒鐵系不鏽鋼，其係適宜作為在供至焊接的熱交換器部件。就此肥粒鐵系不鏽鋼來說，調整成分使得由Nb、C及N的含量所算出的A值成為0.1以上。但是，在焊接中之熱處理時為防止結晶粒粗化一事，將Nb當作必要元素，卻沒有指出如何提升耐蝕性。

[0008]專利文獻6揭示焊接用的肥粒鐵系不鏽鋼材及熱交換器部件。為了防止高溫焊接時的粗粒化，規定了再結晶粒所占的面積比，卻沒有指出如何提升耐蝕性。

又，二次熱交換器的熱交換管有必要進行彎曲加工，一部分製品來說亦利用有可撓性管。因為這個原因，對熱交換器部件要求良好的加工性。習知所使用至今的奧斯田鐵系不鏽鋼雖具有充分的加工性，但在加工性上肥粒鐵系不鏽鋼係劣於奧斯田鐵系不鏽鋼。因為這個原因，特別需求具優異加工性的材料。

[0009]就習知知識來說，沒有提及在低pH值且存在有氯化物的環境中耐蝕性與加工性任一者的先行技術，不能說係充分揭露在這般的環境下可適宜地使用的肥粒鐵系不鏽鋼的狀況。

先行技術文獻

專利文獻

[0010]專利文獻1：日本特開2002-106970號公報

專利文獻2：日本特開平7-292446號公報

專利文獻3：日本特開2003-328088號公報

專利文獻4：日本特開2009-174046號公報

專利文獻5：日本特開2009-299182號公報

專利文獻6：日本特開2010-285683號公報。

## 【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0011]有鑑於這樣的事情，本發明係以提供廉價且具優異耐蝕性，並且具有良好加工性，可在上述環境中適宜地使用的肥粒鐵系不鏽鋼為目的。

用以解決課題之手段

[0012]本發明人等為解決上述課題，評價在這樣的環境下之各種不鏽鋼的耐蝕性。其結果揭明了Cr、Al及Ti之含量多且特別係當該等係濃縮在鈍化膜表面的狀況時，耐蝕性特別優異。

還有，從產生之腐蝕起始點的評價，認知到以下事項。

(a)藉由降低Cu及Si的含量，在作為對象的環境中的耐蝕性提升。

(b)進一步，藉由降低Mo及Ni的含量，加工性提升。

本發明係以這樣的二次熱交換器內部為對象，專精進行在低pH值且存在氯化物的腐蝕環境中耐蝕性優異材料的檢討。其結果，開發了在為對象之環境中具優異耐蝕性及加工性的肥粒鐵系不鏽鋼。

即，本發明具有以下特徵，且係在低pH值且存在氯化物之環境中亦具有優異耐蝕性與良好加工性之肥粒鐵系不鏽鋼。

[0013](1)一種具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其特徵在於：

以質量%計，含有C：0.030%以下、N：0.030%以下、Si：0.60%以下、Mn：0.01~0.5%、P：0.05%以下、S：0.01%以下、Cr：13~22.5%、Ni：低於0.35%、Ti：0.05~0.30%、Al：0.01~0.2%、Cu：0.5%以下，以及Mo：低於0.30%，而剩餘部份係Fe及不可避免的不純物，並且滿足下述(A)式及(B)式：

(A)式： $Cr+10Ti+10Al \geq 15$ ；

(B)式： $Si+Cu \leq 1.1$ ；

(但是，式中之Cr、Ti、Al、Si及Cu係意指各別元素的含量(質量%))。

(2)如前述第(1)項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其進一步含有Nb：0.05~0.50%。

(3)如前述第(1)或(2)項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其進一步含有Sn：0.005~1.0%。

(4)如前述第(1)~(3)項中任一項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其進一步含有B：0.0001~0.003%及V：0.03~1.0%中任一者或兩者元素。

(5)如前述第(1)~(4)項中任一項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其滿足下述(B')式以取代前述(B)式：

$$(B')\text{式}：\text{Si}+\text{Cu}\leq 0.5；$$

(但是，式中之Si及Cu係意指各個元素的含量(質量%))。

(6)如前述第(1)~(5)項中任一項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其透過經使用酸雨的模擬液進行的腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重為 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下；

前述腐蝕試驗中，係使用pH值為4.5且含有10ppm之硝酸根離子、10ppm之硫酸根離子，及5ppm之氯離子的水溶液作為前述模擬液，實施乾濕反覆試驗10次循環，並測定前述乾濕反覆試驗後之質量的減少量，而獲得前述平均腐蝕失重；該前述乾濕反覆試驗係使賦有間隙的試驗片半浸漬於前述水溶液中，並在 $50^{\circ}\text{C}$ 下保持24小時者。

(7)如前述第(6)項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其透過經使用燃燒廢氣之凝結水的模擬液進行的腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重為 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下；

前述腐蝕試驗中，係使用pH值為2.5且含有100ppm之硝酸根離子、10ppm之硫酸根離子及100ppm之氯離子的水溶液作為前述模擬液，實施乾濕反覆試驗10次循環，並測定

前述乾濕反覆試驗後之質量的減少量，而獲得前述平均腐蝕失重；該前述乾濕反覆試驗係使賦有間隙的試驗片半浸漬於前述水溶液中，並在80°C下保持24小時者。

#### 發明效果

[0014]依據本發明之態樣，可提供在例如酸雨般低pH值且存在有氯化物之環境中具有優異耐蝕性與良好加工性的肥粒鐵系不鏽鋼。又，與奧斯田鐵系不鏽鋼不同，此肥粒鐵系不鏽鋼未大量含有昂貴的Ni及Mo。特別地依據本發明適宜的態樣，作為如熱水器等等般暴露於將LNG或石油等碳氫化合物作為燃料的燃燒氣體之凝結水的環境中之機械材料亦可發揮優異的耐蝕性。

#### 圖式簡單說明

[0015]圖1係針對耐蝕性之評價方法進行說明的圖，(a)係顯示試樣的設置狀況，(b)係顯示供於試驗之樣本的形狀，(c)係顯示C-C箭號方向的截面圖。

圖2係顯示在利用由酸雨之模擬液進行的腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重，與構成元素之關係的圖。

圖3係顯示在利用由燃燒廢氣之凝結水的模擬液進行之腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重，與構成元素之關係的圖。

圖4係顯示在實施例及比較例之結果中，在利用酸雨之模擬液進行之腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重，與構成元素之關係的圖。

圖5係顯示在實施例及比較例之結果中，在利用燃燒廢

氣之凝結水的模擬液進行之腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重，與構成元素之關係的圖。

### 【實施方式】

用以實施發明之形態

[0016]以下，只要沒有特別事先說明，「%」係意指「質量%」。

發明人等為了提供在低pH值且存在有氯化物之環境中顯示優異耐蝕性並且具有良好加工性的肥粒鐵系不鏽鋼，進行專精研發。其結果，認知到以下的事項。

[0017](1)進行模擬下酸雨之環境的乾濕反覆試驗，測定賦有間隙的試驗片的平均腐蝕失重。就滿足以下(A)式及(B)式的肥粒鐵系不鏽鋼來說，其結果係平均腐蝕失重為 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。

$$(A)\text{式} : \text{Cr} + 10\text{Ti} + 10\text{Al} \geq 15$$

$$(B)\text{式} : \text{Si} + \text{Cu} \leq 1.1$$

(2)比較(A)式左邊之值相同的肥粒鐵系不鏽鋼與奧斯田鐵系不鏽鋼之結果，在酸雨環境下，肥粒鐵系不鏽鋼的平均腐蝕失重變得小於奧斯田鐵系不鏽鋼的平均腐蝕失重。

(3)進行模擬因燃燒廢氣產生凝結水之環境的乾濕反覆試驗，測定賦有間隙的試驗片的平均腐蝕失重。就滿足以下(A)式及(B')式的肥粒鐵系不鏽鋼來說，其結果係平均腐蝕失重為 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。

$$(A)\text{式} : \text{Cr} + 10\text{Ti} + 10\text{Al} \geq 15$$

(B')式： $Si+Cu \leq 0.5$

(4)和上述(2)相同地，比較(A)式左邊之值相同的肥粒鐵系不鏽鋼與奧斯田鐵系不鏽鋼的結果，即便係在燃燒廢氣之凝結水的環境來說，亦是肥粒鐵系不鏽鋼的平均腐蝕失重變得小於奧斯田鐵系不鏽鋼的平均腐蝕失重。

(5)為評價加工性，透過拉伸試驗來測定伸長值。發現若含有Cr、Si、Cu、Mo及Ni的話，則結果係伸長值減少且加工性降低。

[0018]首先，針對模擬酸雨環境的腐蝕試驗(耐蝕性的評價方法)進行說明。

使用試劑來調製pH=4.5且含有硝酸根離子10ppm、硫酸根離子10ppm及氯離子5ppm的試驗溶液來作為酸雨的模擬液。

對各種不鏽鋼(試樣材料)的每一種，準備3片具有如圖1(b)所示25×50mm尺寸的試驗片1。在本試驗來說，為評價間隙腐蝕，如以下般將玻璃/金屬的間隙賦予至試驗片1。在試驗片1大致中央部挖 $\phi$ 6mm的孔9。於試驗開始前將試驗片1整面以#400砂紙進行濕式研磨處理，迅速地使用特夫綸(註冊商標)製螺栓2、特夫綸(註冊商標)製螺帽3及鈦製墊圈5，將試驗片1夾入2片玻璃板4之間。透過上述來將玻璃/金屬的間隙賦予至試驗片1。

[0019]將此試驗片1設置於如圖1(a)所示般的燒杯7，填充50ml酸雨的模擬液8，使試驗片1半浸漬。將此燒杯7置入50°C的溫浴保持24小時。於此期間，模擬液8進行乾燥濃

縮。接著，從經乾燥濃縮的模擬液8中取出不鏽鋼樣本(試驗片1)，輕輕地以蒸餾水洗淨。接著，再度將試驗溶液(酸雨的模擬液8)填充至新洗淨好的燒杯7中。接著，再使不鏽鋼樣本(試驗片1)半浸漬並在50°C下保持24小時。使試驗片1半浸漬在模擬液8中，接著在50°C下保持24小時，將此反覆10次(乾濕反覆試驗)。

還有，50°C的設定溫度係模擬在腐蝕對象物中可以推測到較高的溫度者，該腐蝕對象物係設置在下酸雨的屋外。

[0020]在經過10次循環後，弄下試驗片1的鏽，利用電子天秤來測定質量。從預先測定好的試驗前之試驗片1的質量減去試驗後之試驗片1的質量來求得腐蝕失重。

對3片試驗片1的每一片進行相同的乾濕反覆試驗來求得腐蝕失重。然後，求得腐蝕失重的平均值(平均腐蝕失重)。

[0021]使用具有表1所示組成的20種鋼作為試樣材料。還有，在表1記載的組成中，剩餘部份係鐵及不可避免的不純物。還有，於表1記載的符號\*係指示為奧斯田鐵系不鏽鋼(鋼No.B9及B10)。

將此試驗的結果顯示於表2及圖2。就平均腐蝕失重超過0.4mg/cm<sup>2</sup>的不鏽鋼來說，判斷為往間隙外發生銹紋而外觀受損。此不鏽鋼則判定為耐蝕性差，於圖2以實心圓(●)來繪圖。又，平均腐蝕失重為0.4mg/cm<sup>2</sup>以下之不鏽鋼則判定為耐蝕性優異，於圖2以空心圓(○)來繪圖。

[0022][表 1]

No.	成分含量(質量%)													其它
	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Al	Cu	Mo		
A1	0.003	0.0096	0.07	0.04	0.011	0.0024	16.54	0.08	0.165	0.024	0.01	0.04	B : 0.0011, V : 0.092	
A2	0.006	0.0120	0.21	0.09	0.025	0.0008	15.96	0.09	0.095	0.030	0.21	0.02	Nb : 0.098, V : 0.057	
A3	0.006	0.0120	0.18	0.11	0.026	0.0010	13.41	0.39	0.179	0.175	0.10	0.02		
A4	0.004	0.0107	0.11	0.10	0.030	0.0016	14.37	0.08	0.081	0.034	0.01	0.27	Nb : 0.123, Sn : 0.12	
A5	0.004	0.0109	0.11	0.09	0.026	0.0008	17.14	0.31	0.090	0.040	0.20	0.04	Nb : 0.177, Sn : 0.20	
A6	0.005	0.0087	0.12	0.10	0.026	0.0004	16.12	0.07	0.272	0.053	0.01	0.12		
A21	0.005	0.0110	0.41	0.12	0.029	0.0008	16.23	0.09	0.099	0.069	0.19	0.03		
A22	0.004	0.0150	0.13	0.10	0.025	0.0011	16.54	0.09	0.175	0.048	0.42	0.06	Sn : 0.03	
A23	0.006	0.0128	0.56	0.03	0.030	0.0007	16.10	0.05	0.189	0.081	0.26	0.02	Sn : 0.01	
A24	0.004	0.0115	0.54	0.02	0.022	0.0016	16.22	0.02	0.145	0.067	0.44	0.05	Sn : 0.01	
A25	0.005	0.0167	0.53	0.03	0.031	0.0009	19.12	0.06	0.130	0.101	0.19	0.04	Sn : 0.05	
B1	0.005	0.0142	0.65	0.04	0.034	0.0008	16.25	0.04	0.190	0.082	0.59	0.05		
B2	0.003	0.0136	0.66	0.03	0.022	0.0019	13.47	0.08	0.010	0.051	0.60	0.04		
B4	0.005	0.0100	0.28	0.10	0.029	0.0010	13.31	0.09	0.061	0.067	0.31	0.04	B : 0.0005	
B5	0.003	0.0130	0.23	0.08	0.027	0.0008	13.42	0.08	0.043	0.059	0.29	0.04	Nb : 0.216	
B6	0.006	0.0090	0.13	0.27	0.027	0.0011	13.12	0.28	0.096	0.080	0.26	0.03	B : 0.0005	
B7	0.003	0.0100	0.09	0.09	0.025	0.0009	13.29	0.09	0.074	0.052	0.01	0.09	Nb : 0.121	

本發明鋼

比較鋼

	B8	0.006	0.0117	0.11	0.13	0.026	0.0010	18.69	0.18	0.147	0.031	0.20	1.09	
	B9*	0.059	0.0322	0.25	1.03	0.029	0.0068	18.43	8.17	0.003	0.002	0.31	0.14	V : 0.146
	B10*	0.008	0.0126	0.23	0.84	0.025	0.0008	17.32	12.01	0.002	0.002	0.28	2.05	V : 0.08

[0023] [表 2]

No.	(A)式左邊之值(Cr+10Ti+10Al)	(B)式左邊之值(Si+Cu)	腐蝕失重 1 (mg/cm <sup>2</sup> )	腐蝕失重 2 (mg/cm <sup>2</sup> )	伸長 (%)
A1	18.4	0.08	0.08	0.42	36.8
A2	17.2	0.42	0.29	0.91	33.5
A3	17.0	0.28	0.26	0.65	33.8
A4	15.5	0.12	0.36	0.82	36.3
A5	18.4	0.31	0.12	0.68	33.5
A6	19.4	0.13	0.20	0.43	36.2
A21	17.9	0.60	0.29	1.33	33.7
A22	18.8	0.55	0.17	1.25	33.5
A23	18.8	0.82	0.31	1.29	33.1
A24	18.3	0.98	0.39	1.42	32.2
A25	21.4	0.72	0.38	1.20	32.7
B1	19.0	<u>1.24</u>	0.98	1.42	30.5
B2	<u>14.1</u>	<u>1.26</u>	1.25	1.77	31.0
B4	<u>14.6</u>	0.59	0.71	1.47	32.9
B5	<u>14.4</u>	0.52	0.61	1.28	33.1
B6	<u>14.9</u>	0.39	0.52	1.31	33.7
B7	<u>14.6</u>	0.10	0.41	1.01	37.1
B8	20.5	0.31	0.12	0.54	31.1

本發明鋼

比較鋼

	B9*	18.5	0.56	0.89	1.39	59.0
	B10*	17.4	0.51	0.71	1.07	58.1

[0024]發現到當以含有Cr之肥粒鐵系不鏽鋼為基材並提高Cr、Al或Ti之含量的狀況時，任一狀況下平均腐蝕失重都會改善。而且，了解到當令增加Cr含量造成的效果令為1時，則增加Al與Ti的含量造成的效果分別是10左右(Cr造成之效果為10倍左右)。

又，發現到Si與Cu兩者會使肥粒鐵系不鏽鋼的平均腐蝕失重增加。亦弄清楚此Si與Cu的貢獻率幾乎係相等的。

[0025]因此，透過 $Cr+10Ti+10Al$ 及 $Si+Cu$ 這2個參數來對賦有間隙的試驗片的平均腐蝕失重係受到什麼樣的影響來進行評價。

如表2及圖2所示般，就滿足以下(A)式及(B)式的肥粒鐵系不鏽鋼來說，其之結果顯示平均腐蝕失重係 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。

$$(A)\text{式} : Cr+10Ti+10Al \geq 15$$

$$(B)\text{式} : Si+Cu \leq 1.1$$

還有，在滿足(A)式但未滿足(B)式的狀況時，結果變成平均腐蝕失重超過 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

另一方面，在如鋼No.B9及B10的奧斯田鐵系不鏽鋼來說，即便滿足(A)式及(B)式，結果變成平均腐蝕失重超過 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。這被認為是因為奧斯田鐵系不鏽鋼的鈍化膜比肥粒鐵系不鏽鋼的鈍化膜還要不安定的緣故。

[0026]如此這般，揭明了在低pH值且存在指定比率以上之氯離子的溶液中，就乾濕反覆的環境來說，滿足以下(A)式及(B)式的肥粒鐵系不鏽鋼具有優異的耐蝕性。

$$(A)\text{式} : Cr+10Ti+10Al \geq 15$$

(B)式： $\text{Si}+\text{Cu}\leq 1.1$

於此處，式中的Cr、Ti、Al、Si及Cu係意指各別元素的含量(質量%)。

[0027]滿足 $\text{Cr}+10\text{Ti}+10\text{Al}\geq 15$ ((A)式)時，本試驗條件下之賦有間隙的試驗片平均腐蝕失重變少的理由，被認為係如以下。

在本試驗中針對平均腐蝕失重係 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下的樣本，以AES來分析試驗後的鈍化膜。其之結果，在表面皮膜確認到Al及Ti與Cr一起濃縮。推定在乾濕反覆試驗中，透過硝酸根離子的還原反應，Al與Ti在表面皮膜中被濃縮/氧化，而耐蝕性提高。由此看來，從結果上來看，可認為在本試驗環境中之平均腐蝕失重係以 $\text{Cr}+10\text{Ti}+10\text{Al}$ 所示的指標來表示。

[0028]滿足 $\text{Si}+\text{Cu}\leq 1.1$ ((B)式)時，平均腐蝕失重變少的理由被認為係如以下。

Cu通常係使活性溶解速度降低並提高耐蝕性的元素，但一旦產生腐蝕的狀況時，鋼中的Cu會溶出。特別係在本試驗環境般成為氧化劑之硝酸根離子多的環境中，溶出的Cu離子則成為 $\text{Cu}^{2+}$ 。推定此 $\text{Cu}^{2+}$ 成為氧化劑而促進陰極反應，因此腐蝕速度增大，而腐蝕深度變深。

在上述試驗液(模擬液)中以賦有間隙的試驗片來實施乾濕反覆試驗的狀況時，在含有Si的試樣材料來說，確認到在以氣液界面為中心有Si氧化物的析出。又，確認到在此Si氧化物之析出物的附近發生腐蝕。發生腐蝕的理由被認為係，在

析出物與試樣材料之間產生的間隙成為腐蝕的起始點，而促進間隙腐蝕的緣故。進一步推定因為此時在環境中存在有 $\text{Cu}^{2+}$ ，而會更加速腐蝕。

[0029]還有，如前述般，就奧斯田鐵系不鏽鋼來說，即便滿足(A)式及(B)式，結果平均腐蝕失重還是超過 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。這被認為是因為與肥粒鐵系不鏽鋼相比，通用奧斯田鐵系不鏽鋼鈍化膜不安定的緣故。

此外，奧斯田鐵系不鏽鋼， $\text{MnS}$ 等水溶性介在物的量多於肥粒鐵系不鏽鋼。因為這個原因，在酸雨之模擬液中的溶解速度大，而此事亦被推定為腐蝕失重大的原因的1個。

[0030](A)式左邊之 $\text{Cr}+10\text{Ti}+10\text{Al}$ 的值，較理想的係17以上，更理想的係18以上。又，(B)式左邊之 $\text{Si}+\text{Cu}$ 的值，較理想的係0.90以下，更理想的係0.70以下。

[0031]其次，評價在更嚴苛的腐蝕環境，即，在由燃燒廢氣產生之凝結水中的耐蝕性。

如同先前說明的，從一般的LNG或石油的燃燒廢氣產生的凝結水係含有硝酸根離子及硫酸根離子且顯示 $\text{pH}=3$ 以下的酸性。又，就二次熱交換器來說，在其使用時，從一次熱交換器送入 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 的廢氣，而在停止時返回到室溫。如此這般在 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 的環境與室溫的環境下反覆。

又，與酸雨環境相比較，因為暴露在廢氣直接凝結而產生之凝結水中，硝酸根離子 $\text{NO}_3^-$ 及硫酸根離子 $\text{SO}_4^{2-}$ 的濃度高。因為這個原因，使用試劑來調整 $\text{pH}=2.5$ 且含有硝酸根離子 $100\text{ppm}$ 、硫酸根離子 $10\text{ppm}$ 及氯離子( $\text{Cl}^-$ ) $100\text{ppm}$ 之試驗溶

液來作為凝結水的模擬液。

凝結水之模擬液的組成係模擬由LNG的燃燒廢氣而產生的凝結水者。就Cl<sup>-</sup>離子來說，實際凝結水中之氯離子濃度為數ppm。惟，設想在海濱環境等腐蝕性高的環境中的運轉狀況而將氯離子濃度設定為偏高。

[0032]對各種不鏽鋼(試樣材料)的每一種，準備3片具有如圖1(b)所示25×50mm尺寸的試驗片1。因為二次熱交換器結構複雜，而特別擔心間隙腐蝕。因此，在本試驗來說，為了有目的地引起間隙腐蝕，如以下般將玻璃/金屬間隙賦予至試驗片1。在試驗片1大致中央部挖φ6mm的孔9。於試驗開始前將試驗片1整面以#400砂紙進行濕式研磨處理，迅速地使用特夫綸(註冊商標)製螺栓2、特夫綸(註冊商標)製螺帽3及鈦製墊圈5，將試驗片1夾入2片玻璃板4之間。透過上述來將玻璃/金屬的間隙賦予至試驗片1。

[0033]將此試驗片1設置於如圖1(a)所示般的燒杯7，填充50ml燃燒廢氣之凝結水的模擬液8，使試驗片1半浸漬。將此燒杯7置入80°C的溫浴保持24小時。於此期間，模擬液8進行乾燥濃縮，而完全地乾燥。接著，取出經完全乾燥之不鏽鋼樣本(試驗片1)，輕輕地以蒸餾水洗淨。接著，再度將試驗溶液(燃燒廢氣的凝結水模擬液8)填充至新洗淨好的燒杯7中。接著，再使不鏽鋼樣本(試驗片1)半浸漬並在80°C下保持24小時。使試驗片1半浸漬在模擬液8中，接著在80°C下保持24小時，將此反覆10次循環(乾濕反覆試驗)。

還有，將溫度設定於80°C的理由係顯示於以下。廢氣的

溫度係150~200°C。惟，因產生凝縮水而溫度降低。又，因與產生的凝縮水接觸而可以想見實際的部件溫度變得更為低溫。因為這個原因，為了較100°C低且使腐蝕加速而瞄準相對較高的溫度而設定在80°C。

[0034]在經過10次循環後，弄下試驗片1的鏽，利用電子天秤來測定質量。從預先測定好的試驗前之試驗片1的質量減去試驗後之試驗片1的質量來求得腐蝕失重。

對3片試驗片1的每一片進行相同的乾濕反覆試驗來求得腐蝕失重。然後，求得腐蝕失重的平均值(平均腐蝕失重)。

[0035]作為試樣材料，使用具有於表1所示之組成的20種鋼。

將此試驗的結果顯示於表2及圖3。就平均腐蝕失重超過1.0mg/cm<sup>2</sup>的不鏽鋼來說，判斷為在長期來說在間隙部會達到穿孔。此不鏽鋼則判定為耐蝕性差，於圖3以實心圓(●)來繪圖。又，平均腐蝕失重為1.0mg/cm<sup>2</sup>以下之不鏽鋼則判定為耐蝕性優異，於圖3以空心圓(○)來繪圖。[0036]發現到當以含有Cr之肥粒鐵系不鏽鋼為基材並提高Cr、Al或Ti含量之狀況時，任一狀況下平均腐蝕失重都會改善。而且，了解到令增加Cr含量造成的效果為1時，則增加Al與Ti的含量造成的效果分別是10左右(Cr造成之效果的10倍左右)。

又，發現到Si與Cu兩者會使肥粒鐵系不鏽鋼的平均腐蝕失重增加。亦弄清楚此Si與Cu的貢獻率幾乎係相等的。

[0037]因此，透過Cr+10Ti+10Al及Si+Cu這2個參數，針對賦有間隙的試驗片的平均腐蝕失重係受到什麼樣的影響來進

行評價。

如表2及圖3所示般，就滿足(A)式及(B')式的肥粒鐵系不鏽鋼來說，其之結果顯示平均腐蝕失重係 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。

$$(A)\text{式} : \text{Cr} + 10\text{Ti} + 10\text{Al} \geq 15$$

$$(B')\text{式} : \text{Si} + \text{Cu} \leq 0.5$$

還有，在滿足(A)式但未滿足(B')式的狀況時，結果變成平均腐蝕失重超過 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

另一方面，通用的奧斯田鐵系不鏽鋼，雖滿足(A)式但未滿足(B')式。因為這個原因，結果變成平均腐蝕失重超過 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0038]如此這般，揭明了在低pH值且存在指定比率以上之硝酸根離子與硫酸根離子的溶液中，就乾濕反覆的環境來說，滿足以下(A)式及(B')式的肥粒鐵系不鏽鋼具有優異的耐蝕性。

$$(A)\text{式} : \text{Cr} + 10\text{Ti} + 10\text{Al} \geq 15$$

$$(B')\text{式} : \text{Si} + \text{Cu} \leq 0.5$$

於此處，式中的Cr、Ti、Al、Si及Cu係意指各別元素的含量(質量%)。

[0039]當滿足 $\text{Cr} + 10\text{Ti} + 10\text{Al} \geq 15$ ((A)式)時，本試驗條件下之賦有間隙的試驗片的平均腐蝕失重變少的理由，被認為係如以下。

在本試驗中針對平均腐蝕失重係 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下的樣本，以AES來分析試驗後的鈍化膜。其之結果在表面皮膜確認到Al及Ti與Cr一起濃縮。推定在乾濕反覆試驗中，透過硝

酸根離子的還原反應，在表面皮膜中Al與Ti被濃縮/氧化，而耐蝕性提高。由此看來，從結果上來看，可認為在本試驗環境中之平均腐蝕失重係以Cr+10Ti+10Al所示的指標來表示。

[0040]滿足 $Si+Cu \leq 0.5((B')$ 式)時，平均腐蝕失重變少的理由被認為係如以下。

Cu通常係使活性溶解速度降低並提高耐蝕性的元素，但在一旦產生腐蝕的狀況時，鋼中的Cu會溶出。特別係在本試驗環境般成為氧化劑之硝酸根離子多的環境中，溶出的Cu離子則成為 $Cu^{2+}$ 。推定此 $Cu^{2+}$ 成為氧化劑而促進陰極反應，因此腐蝕速度增大，而腐蝕深度變深。

在上述試驗液(模擬液)中以賦有間隙的試驗片來實施乾濕反覆試驗的狀況時，在含有Si的試樣材料來說，確認到在以氣液界面為中心有Si氧化物的析出。又，確認到在此Si氧化物之析出物的附近發生腐蝕。發生腐蝕的理由被認為係，在析出物與試樣材料之間產生的間隙係成為腐蝕的起始點，而促進間隙腐蝕的緣故。進一步，推定此時因為在環境中存在 $Cu^{2+}$ ，腐蝕被更加速。

[0041]還有，如前述般，就奧斯田鐵系不鏽鋼來說，即便滿足 $Cr+10Ti+10Al((A)$ 式)，結果平均腐蝕失重還是超過 $1.0mg/cm^2$ 。在通用奧斯田鐵系不鏽鋼來說，因其之煉鋼條件，Si及Cu之含量必然地變高，大體來說 $Si+Cu$ 之值都不會為0.5以下者。因為這個原因，而可想見平均腐蝕失重會變大。

進一步，奧斯田鐵系不鏽鋼MnS等水溶性介在物的量係多於肥粒鐵系不鏽鋼。因為這個原因，在凝結液之模擬液中

的溶解速度大，而此事亦被推定為腐蝕失重大的原因的1個。

[0042](A)式左邊之 $Cr+10Ti+10Al$ 的值，較理想的係17以上，更理想的係18以上。又，(B')式左邊之 $Si+Cu$ 的值，較理想的係低於0.35，更理想的係低於0.20。

[0043]又，為了亦可對應於熱交換器之管等複雜形狀的用途，以伸長值高者為理想的。因此，在冷延、退火及酸洗後將表面經研磨後的材料加工成於JIS13號B規定的形狀，來製作試驗片。使用此試驗片來實施拉伸試驗。

於此試驗之結果中，伸長值為32%以上之不鏽鋼係判定為加工性良好。將所獲得之結果顯示於表2。 $Cu$ 及 $Si$ 兩者，為提升不鏽鋼的拉伸強度， $Si+Cu$ 之值必須為1.1以下。進一步， $Ni$ 及 $Mo$ 兩者，為提升拉伸強度， $Mo$ 及 $Ni$ 的含量皆以低者為理想的。還有，伸長值較理想係為34%以上。

[0044]針對上述組成之詳細規定，於以下進行說明。

$Cr$ 係在確保不鏽鋼之耐蝕性上最為重要的元素。為了維持鈍態，至少需要13%的 $Cr$ 。要是使 $Cr$ 量增加，耐蝕性雖提升，但加工性及製造性卻降低。因為這個原因，令 $Cr$ 量之上限為22.5%。 $Cr$ 量理想的係14.5~22.0%，較理想的係16.0~20.0%。

[0045]一般來說 $Ti$ 係在肥粒鐵系不鏽鋼的熔接部中，透過固定 $C$ 及 $N$ 來抑制晶界腐蝕並使加工性提升。因為這個原因， $Ti$ 係非常重要的元素。進一步，在作為本實施形態之對象的腐蝕環境中， $Ti$ 在耐蝕性上係重要的元素。 $Ti$ 與氧的親和力非常強。於是，本發明者認知到以下事項。

在作為包含硝酸根離子之本實施形態之對象的腐蝕環境來說，Ti會與Cr一起形成不鏽鋼的表面被覆。因這個原因，Ti對於抑制孔蝕發生係非常有效。

為使皮膜形成，及使用Ti作為安定化元素來使C及N固定，需要Ti量係C與N的合計量(C+N)的4倍以上。然而，由於過量的添加會成為製造時表面瑕疵的原因，令Ti量的範圍為0.05~0.3%，較理想係令為0.08~0.2%。

[0046]Al作為脫氧元素係重要的，又，亦有控制非金屬介在物之組成並使組織微細化的效果。進一步，在作為本實施形態之對象的腐蝕環境中，在耐蝕性來說，Al係重要的元素。與Ti相同地，Al與氧的親和力非常強。不過，本發明人認知到以下事項。

在作為包含硝酸根離子之本實施形態之對象的腐蝕環境來說，Al係與Cr一起形成不鏽鋼的表面被覆。因為這個原因，Al對抑制孔蝕發生係非常有效。

惟，要是過量添加的話，則會招致非金屬介在物的粗化，亦有成為製品瑕疵產生的起始點之虞。因此，令Al量的下限值為0.01%且Al量之上限值為0.20%。Al量較理想係0.03%~0.10%。

[0047]Cu係作為來自原料之不可避免的不純物，以0.01%以上的量來包含。但是，在作為本實施形態之對象的環境中，由於Cu會促進腐蝕而係不理想的。其理由係推定為，如前所述在一旦腐蝕開始的狀況時，溶出的Cu離子會促進陰極反應的緣故。因此，Cu量越少越理想，故令Cu量之範圍為0.5%以

下。Cu量較理想係0.25%以下。

[0048]Si係作為脫氧劑不可避地混入的元素。一般來說，Si對耐蝕性及耐氧化性亦係有效的。惟，在作為本實施形態之對象的環境中，Si係有促進腐蝕進行的作用。進一步，過度添加會使加工性及製造性降低。因此，令Si量的上限為0.60%。Si量較理想係低於0.2%。又，極度地降低會招致成本的增加，因此Si量以0.05%以上為理想的。

[0049]Ni雖非係必須的，但可抑制活性溶解速度。惟，過量的添加會使加工性降低，且不單係使肥粒鐵組織不安定亦使成本惡化。因為這個原因，令Ni量低於0.35%。Ni量，理想的係0.05%以上且低於0.25%。

[0050]Mo雖非必須的，作為來自原料之不可避免的不純物以0.01%以上的量被包含。一般來說，據稱Mo係提高鈍化膜的回復效果。惟，在作為本實施形態之對象的環境中來說，對耐蝕性提升的貢獻小。另一方面，Mo係使加工性降低且成本亦惡化。因此，Mo量以少者為理想的，故令Mo量之範圍為低於0.30%。Mo量理想的係0.20%以下，進一步，較理想的係0.10%以下。

[0051]進一步，針對在本實施形態中所規定之其他化學成分，於以下進行詳細說明。

C係有強度提升以及，透過與安定化元素的組合而抑制結晶粒粗化的效果。惟，C會使熔接部的耐晶界腐蝕性及加工性降低。就高純度的肥粒鐵系不鏽鋼來說，因為有必要使C的含量降低，令C量的上限為0.030%。由於過度地降低會使精煉成

本惡化，C量較理想的係0.002~0.020%。

[0052]因為N與C同樣地使耐晶界腐蝕性及加工性降低，有必要使N的含量降低。因為這個原因，令N量的上限為0.030%。但是過度地使降低會使精煉成本惡化，故N量較理想的係0.002~0.020%。

[0053]Mn作為脫氧元素係重要的元素。惟，要是過量地添加Mn，則變得易於生成會成為腐蝕起始點的MnS，又，會使肥粒鐵組織不安定化。因為這個原因，令Mn的含量為0.01~0.5%。Mn量較理想的係0.05~0.3%。

[0054]P不僅係使熔接性及加工性降低，且使晶界腐蝕容易產生。因為這個原因，而有必要將P量抑制為低的。因此，令P含量為0.05%以下。P量較理想的係0.001~0.04%。

[0055]因為S係使前述的CaS及MnS等會成為腐蝕起始點的水溶性介在物生成，而有必要使S量降低。因此令S量為0.01%以下。但是過度的降低會招致成本的惡化，故S量較理想係0.0001~0.006%。

[0056]Nb係與Ti相同地，固定C及N並抑制熔接部的晶界腐蝕而使加工性提升。因為這個原因，Nb係非常重要的元素。為此，以令Nb量為C與N之合計量(C+N)的8倍以上為理想的。但是過量的添加係會使加工性降低，故當添加的狀況時，以令Nb量為0.05~0.5%為宜。Nb量較理想的係0.1~0.3%。

[0057]為確保耐銹紋性而可因應需要來添加Sn。為了抑制腐蝕速度Sn係重要的元素。惟，過量的添加係會使製造性及成本惡化，故令Sn量的範圍為0.005~1.0%。Sn量較理想的係

0.05~0.5%。

[0058]B因為係對改善二次加工脆性有效的晶界強化元素，可因應需要添加。惟，過度的添加會固溶強化肥粒鐵而成為延展性降低的原因。因此令B量的下限為0.0001%且令B量的上限為0.003%。B量較想的係0.0002~0.0020%。

[0059]V會改善耐銹性及耐間隙腐蝕性。由於添加V來代替Cr及Mo的話亦可獲得優異的加工性，亦可因應需要來添加V。但是，V的過度添加會使加工性降低並且使耐蝕性提升的效果亦會飽和。因為這個原因，令V量的下限為0.03%且令V量的上限為1.0%。V量較理想的係0.05~0.50%。

#### [實施例]

[0060]以通常製造高純度肥粒鐵系不鏽鋼的方法來製造具有表3及4所示之化學組成的鋼。還有，表3及4之化學組成的剩餘部份係鐵及不可避免的不純物。又，於表4記載的符號\*係指示為奧斯田鐵系不鏽鋼(鋼No.B9及B10)。

詳細地說，首先進行真空熔製，接著製造厚40mm的鑄塊。將此鑄塊以熱軋延來軋成4mm厚。其後，基於各個再結晶行為，在900~1000°C的溫度下進行1分鐘的熱處理。接著，磨削除去銹皮。進一步透過冷軋延來製造厚1.0mm的鋼板。對於此鋼板，基於各個再結晶行為在900~1000°C的溫度下施行1分鐘的熱處理(最終退火)。

還有，當製造奧斯田鐵系不鏽鋼的狀況時，令熱處理溫度為1100°C。

[0061][表3]

No.	成分含量(質量%)													其它
	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Al	Cu	Mo		
A1	0.003	0.0096	0.07	0.04	0.011	0.0024	16.54	0.08	0.165	0.024	0.01	0.04	B : 0.0011 , V : 0.092	
A2	0.006	0.0120	0.21	0.09	0.025	0.0008	15.96	0.09	0.095	0.030	0.21	0.02	Nb : 0.098 , V : 0.057	
A3	0.006	0.0120	0.18	0.11	0.026	0.0010	13.41	0.39	0.179	0.175	0.10	0.02		
A4	0.004	0.0107	0.11	0.10	0.030	0.0016	14.37	0.08	0.081	0.034	0.01	0.27	Nb : 0.123 , Sn : 0.12	
A5	0.004	0.0109	0.11	0.09	0.026	0.0008	17.14	0.31	0.090	0.040	0.20	0.04	Nb : 0.177 , Sn : 0.20	
A6	0.005	0.0087	0.12	0.10	0.026	0.0004	16.12	0.07	0.272	0.053	0.01	0.12		
A7	0.005	0.0131	0.10	0.13	0.027	0.0005	17.69	0.10	0.192	0.068	0.01	0.08	Sn : 0.21 , V : 0.064	
A8	0.005	0.0121	0.20	0.10	0.025	0.0009	17.45	0.09	0.201	0.079	0.02	0.04	Nb : 0.108	
A9	0.004	0.0113	0.10	0.11	0.026	0.0009	18.13	0.10	0.202	0.076	0.01	0.04		
A10	0.004	0.0104	0.06	0.09	0.025	0.0008	16.89	0.19	0.069	0.198	0.25	0.06		
A11	0.005	0.0152	0.24	0.08	0.029	0.0010	19.21	0.12	0.092	0.051	0.14	0.03	Nb : 0.378	
A12	0.004	0.0101	0.23	0.08	0.031	0.0008	18.10	0.10	0.098	0.082	0.16	0.05		
A13	0.004	0.0091	0.11	0.08	0.021	0.0006	22.15	0.07	0.089	0.082	0.02	0.04		

本發明鋼

A14	0.006	0.0014	0.07	0.07	0.019	0.0005	19.30	0.12	0.073	0.089	0.01	0.04	
A15	0.004	0.0112	0.08	0.09	0.028	0.0009	17.28	0.11	0.196	0.077	0.01	0.23	Sn : 0.18
A16	0.005	0.0110	0.08	0.08	0.026	0.0009	14.20	0.29	0.092	0.039	0.02	0.03	Nb : 0.118 , B : 0.0005
A17	0.004	0.0122	0.17	0.14	0.025	0.0005	19.09	0.10	0.154	0.071	0.02	0.03	Nb : 0.170
A18	0.004	0.0116	0.07	0.10	0.027	0.0009	17.37	0.10	0.190	0.077	0.03	0.02	Nb : 0.116 , B : 0.0006
A19	0.006	0.0188	0.12	0.08	0.024	0.0049	14.11	0.21	0.129	0.168	0.31	0.06	Sn : 0.13 , B : 0.0007

[0062][表4]

	No.	成分含量(質量%)													其它
		C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Al	Cu	Mo		
本發明 鋼	A20	0.007	0.0190	0.19	0.12	0.021	0.0032	14.35	0.26	0.220	0.065	0.01	0.04	Nb : 0.162 , Sn : 0.17 , V : 0.071	
	A21	0.005	0.0110	0.41	0.12	0.029	0.0008	16.23	0.09	0.099	0.069	0.19	0.03		
	A22	0.004	0.0150	0.13	0.10	0.025	0.0011	16.54	0.09	0.175	0.048	0.42	0.06	Sn : 0.03	
	A23	0.006	0.0128	0.56	0.03	0.030	0.0007	16.10	0.05	0.189	0.081	0.26	0.02	Sn : 0.01	
	A24	0.004	0.0115	0.54	0.02	0.022	0.0016	16.22	0.02	0.145	0.067	0.44	0.05	Sn : 0.01	
	A25	0.005	0.0167	0.53	0.03	0.031	0.0009	19.12	0.06	0.130	0.101	0.19	0.04	Sn : 0.05	
	B1	0.005	0.0142	0.65	0.04	0.034	0.0008	16.25	0.04	0.190	0.082	0.59	0.05		
比較鋼	B2	0.003	0.0136	0.66	0.03	0.022	0.0019	13.47	0.08	0.010	0.051	0.60	0.04		
	B3	0.004	0.0162	0.35	0.07	0.029	0.0010	13.50	0.04	0.060	0.049	0.49	0.03		
	B4	0.005	0.0100	0.28	0.10	0.029	0.0010	13.31	0.09	0.061	0.067	0.31	0.04	B : 0.0005	
	B5	0.003	0.0130	0.23	0.08	0.027	0.0008	13.42	0.08	0.043	0.059	0.29	0.04	Nb : 0.216	
	B6	0.006	0.0090	0.13	0.27	0.027	0.0011	13.12	0.28	0.096	0.080	0.26	0.03	B : 0.0005	
	B7	0.003	0.0100	0.09	0.09	0.025	0.0009	13.29	0.09	0.074	0.052	0.01	0.09	Nb : 0.121	
	B8	0.006	0.0117	0.11	0.13	0.026	0.0010	18.69	0.18	0.147	0.031	0.20	1.09		
	B9*	0.059	0.0322	0.25	1.03	0.029	0.0068	18.43	8.17	0.003	0.002	0.31	0.14	V : 0.146	

	B10*	0.008	0.0126	0.23	0.84	0.025	0.0008	17.32	12.01	0.002	0.002	0.002	0.28	2.05	V : 0.08
	B11	0.005	0.0129	0.15	0.11	0.031	0.0010	13.24	0.09	0.010	0.074	0.074	0.02	0.05	B : 0.0005
	B12	0.005	0.0120	0.25	0.18	0.026	0.0008	17.81	0.26	0.218	0.044	0.044	0.24	0.33	Nb : 0.115 , B : 0.0005
	B13	0.006	0.0201	0.15	0.13	0.024	0.0013	17.38	0.82	0.201	0.035	0.035	0.15	0.05	

[0063]以與前述相同的條件來進行乾濕反覆試驗。

模擬相對較緩和的腐蝕環境的試驗溶液(酸雨的模擬液)8係含有硝酸根離子10ppm、硫酸根離子10ppm及氯離子5ppm且令pH值為4.5。

針對各種不鏽鋼(試樣材料)的每一種，準備3片具有於圖1(b)所示25×50mm之尺寸的試驗片1。就本試驗來說，為了評價間隙腐蝕，如以下進行，將玻璃/金屬的間隙賦予至試驗片1。於試驗片1的大致中央部挖 $\phi$  6mm的孔9。於試驗開始前將試驗片1的整面以#400砂紙來進行濕式研磨處理，迅速使用地特夫綸(註冊商標)製螺栓2、特夫綸(註冊商標)製螺帽3及鈦製墊圈5來將試驗片1夾入2片玻璃板4之間。透過上述來將玻璃/金屬的間隙賦予至試驗片1。

[0064]將此試驗片1設置於圖1(a)所示的燒杯7中，填充50ml酸雨的模擬液8使半浸漬。將此燒杯7置入50°C的溫浴中保持24小時。接著，自經乾燥濃縮的模擬液中取出不鏽鋼樣本(試驗片1)，輕輕地以蒸餾水洗淨。接著，再度將試驗溶液(酸雨的模擬液8)填充至新洗淨好的燒杯7中。接著，再使不鏽鋼樣本(試驗片1)半浸漬並於50°C下保持24小時。使試驗片1半浸漬在模擬液中，接著在50°C下保持24小時，將此反覆10次循環(乾濕反覆試驗)。

[0065]在經過10次循環後，弄下試驗片1的鏽，以電子天秤來測定質量。自預先測定好之試驗前之試驗片1的質量減去試驗後之試驗片1的質量來求得腐蝕失重。

對3片試驗片1的每一片，進行相同的乾濕反覆試驗，來

求得腐蝕失重。然後，求得腐蝕失重的平均值(平均腐蝕失重)。將所獲得之平均腐蝕失重記載於表5及6的「腐蝕失重1」欄。

[0066]模擬嚴苛腐蝕環境之試驗溶液(燃燒廢氣之凝結水的模擬液)係含有硝酸根離子( $\text{NO}_3^-$ )100ppm、硫酸根離子( $\text{SO}_4^{2-}$ )10ppm及氯離子( $\text{Cl}^-$ )100ppm，並令pH值為2.5。

針對各種不鏽鋼(試樣材料)的每一種，準備3片如圖1(b)所示之具有25x50mm尺寸的試驗片1。

除使用凝結水的模擬液，及令保持溫度為80°C以外，與經使用酸雨之模擬液的試驗相同地進行腐蝕試驗來求得平均腐蝕失重。將所獲得之平均腐蝕失重記載在表5及6的「腐蝕失重2」欄。

[0067]在與前述相同的條件下來進行拉伸試驗。在冷軋延、退火及酸洗之後將表面經研磨後的材料加工成IS13B中所規定的形狀來製作試驗片。使用此試驗片來實施拉伸試驗。

將所獲得的試驗結果顯示於表5及6。

[0068][表5]

No.	(A)式左邊之值(Cr+10Ti+10Al)	(B)式左邊之值(Si+Cu)	腐蝕失重1 (mg/cm <sup>2</sup> )	腐蝕失重2 (mg/cm <sup>2</sup> )	伸長 (%)
A1	18.4	0.08	0.08	0.42	36.8
A2	17.2	0.42	0.29	0.91	33.5
A3	17.0	0.28	0.26	0.65	33.8
A4	15.5	0.12	0.36	0.82	36.3
A5	18.4	0.31	0.12	0.68	33.5
A6	19.4	0.13	0.20	0.43	36.2
A7	20.3	0.11	0.11	0.39	35.8
A8	20.2	0.22	0.15	0.51	35.4
A9	20.9	0.11	0.06	0.31	35.7
A10	19.6	0.31	0.13	0.66	33.7
A11	20.6	0.38	0.11	0.81	33.4
A12	19.9	0.39	0.16	0.80	33.8
A13	23.9	0.13	0.00	0.17	34.9
A14	20.9	0.08	0.04	0.11	35.5
A15	20.0	0.09	0.11	0.38	35.5
A16	15.5	0.10	0.36	0.79	35.7
A17	21.3	0.19	0.08	0.29	35.1
A18	20.0	0.10	0.09	0.39	36.0
A19	17.1	0.43	0.25	0.98	33.7

本發明鋼

[0069] [表6]

	No.	(A)式左邊之值(Cr+10Ti+10Al)	(B)式左邊之值(Si+Cu)	腐蝕失重1 (mg/cm <sup>2</sup> )	腐蝕失重2 (mg/cm <sup>2</sup> )	伸長 (%)
本發明鋼	A20	17.2	0.20	0.28	0.65	35.2
	A21	17.9	0.60	0.29	1.33	33.7
	A22	18.8	0.55	0.17	1.25	33.5
	A23	18.8	0.82	0.31	1.29	33.1
	A24	18.3	0.98	0.39	1.42	32.2
A25	21.4	0.72	0.38	1.20	32.7	
比較鋼	B1	19.0	1.24	0.98	1.42	30.5
	B2	14.1	1.26	1.25	1.77	31.0
	B3	14.6	0.84	0.85	1.58	33.3
	B4	14.6	0.59	0.71	1.47	32.9
	B5	14.4	0.52	0.61	1.28	33.1
	B6	14.9	0.39	0.52	1.31	33.7
	B7	14.6	0.10	0.41	1.01	37.1
	B8	20.5	0.31	0.12	0.54	31.1
	B9*	18.5	0.56	0.89	1.39	59.0
	B10*	17.4	0.51	0.71	1.07	58.1
	B11	14.1	0.17	0.43	1.12	36.7
	B12	20.4	0.49	0.22	0.97	31.7
	B13	19.7	0.30	0.20	0.54	30.1

[0070]表3~5的No.A1~A25係本發明例，而No.B1~B13則為比較例。不合在本實施形態所規定之範圍的數值以底線來強調。

將對經賦予間隙後的試驗片1，經使用酸雨的模擬液進行乾濕反覆試驗的結果顯示於表5、6及圖4。

No.A1~A25係含有在本實施形態中所規定之範圍量的成分並且滿足以下(A)式及(B)式。任一者的平均腐蝕失重都成為 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。

$$(A)\text{式} : \text{Cr} + 10\text{Ti} + 10\text{Al} \geq 15$$

$$(B)\text{式} : \text{Si} + \text{Cu} \leq 1.1$$

就(A)式左邊之值為17以上且(B)式左邊之值為0.70以下之例來說，結果係平均腐蝕失重變小為 $0.30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

另一方面，就未滿足(A)式或(B)式之例，以及元素含量不合在本實施形態中所規定之範圍的例來說，結果係平均腐蝕失重超過 $0.40\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0071]對經賦予間隙後的試驗片1經使用自燃燒廢氣產生之凝結水的模擬液進行乾濕反覆試驗，將結果顯示於表5、6及圖5。

No.A1~A20係含有本實施形態中所規定之範圍量的成分並且滿足以下(A)式及(B')式。任一者平均腐蝕失重皆成為 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下。

$$(A)\text{式} : \text{Cr} + 10\text{Ti} + 10\text{Al} \geq 15$$

$$(B')\text{式} : \text{Si} + \text{Cu} \leq 0.5$$

就(A)式左邊之值為17以上且(B')式左邊之值低於0.35的

例來說，平均腐蝕失重為小的 $0.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

進一步，就(A)式左邊之值為18以上且(B')式左邊之值低於0.20之例來說，顯示平均腐蝕失重係 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下且耐蝕性極為優異的結果。

另一方面，就未滿足(A)式與(B')式之一者或兩者的例來說，結果任一者平均腐蝕失重皆超過 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0072]又，拉伸試驗的結果，滿足在本實施形態中所規定之必要條件之例，任一者皆達成32%以上的伸長。進一步，就(B)式左邊之值(Si+Cu)為0.25以下，此外，不含有Mo且Ni量低於0.35%的例來說，伸長值成為34%以上，結果變成加工性非常優異。

[0073]從以上的結果，揭明了透過本實施形態可提供具有優異耐蝕性及良好加工性的肥粒鐵系不鏽鋼。還有，所謂耐蝕性意指的係因酸雨造成的腐蝕環境或是由在二次熱交換器中之自燃燒廢氣產生的凝結水造成的腐蝕環境中的耐蝕性。  
產業上之可利用性

[0074]本實施形態，可應用於在因酸雨造成之損害多的地區中在屋外所使用的材料。具體來說，可應用於在各種熱交換器、酸雨環境中之屋外外部裝飾材料、建材、屋頂材料、屋外設備類、貯水/貯熱水槽、家電製品、浴缸、廚房用具以及其它屋外/屋內之一般用途。又，熱交換器用材料，特別係可應用於潛熱回收型熱水器之二次熱交換器用材料。具體來說，不僅係外殼及隔板，亦可應用於如熱交換管般需要加工性的材料。進一步，二次熱交換器用材料不僅係暴露在碳氫

化合物燃料的燃燒廢氣中，亦暴露在包含大量硝酸根離子與硫酸根離子的低pH值溶液中。就此狀態來說，乾濕會反覆進行。本實施形態亦可應用於暴露於這樣的環境中的材料。

### 【圖式簡單說明】

圖1係針對耐蝕性之評價方法進行說明的圖，(a)係顯示試樣的設置狀況，(b)係顯示供於試驗之樣本的形狀，(c)係顯示C-C箭號方向的截面圖。

圖2係顯示在利用由酸雨之模擬液進行的腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重，與構成元素之關係的圖。

圖3係顯示在利用由燃燒廢氣之凝結水的模擬液進行之腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重，與構成元素之關係的圖。

圖4係顯示在實施例及比較例之結果中，在利用酸雨之模擬液進行之腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重，與構成元素之關係的圖。

圖5係顯示在實施例及比較例之結果中，在利用燃燒廢氣之凝結水的模擬液進行之腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重，與構成元素之關係的圖。

### 【主要元件符號說明】

[0075]1...試驗片	7...燒杯
2...特夫綸(註冊商標)製螺栓	8...模擬液(酸雨的模擬液或燃燒廢氣之凝結水的模擬液)
3...特夫綸(註冊商標)製螺帽	9...孔
4...玻璃板	
5...鈦製墊圈	

## 七、申請專利範圍：

1. 一種具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其特徵在於：

以質量%計，含有C：0.030%以下、N：0.030%以下、Si：0.60%以下、Mn：0.01~0.5%、P：0.05%以下、S：0.01%以下、Cr：13~22.5%、Ni：低於0.35%、Ti：0.05~0.30%、Al：0.01~0.2%、Cu：0.5%以下，以及Mo：低於0.30%，剩餘部份係Fe及不可避免的不純物，並且滿足下述(A)式及(B)式：

$$(A)式：Cr+10Ti+10Al \geq 15；$$

$$(B)式：Si+Cu \leq 1.1；$$

(但是，式中之Cr、Ti、Al、Si及Cu係意指各別元素的含量(質量%))。

2. 如申請專利範圍第1項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其進一步含有Nb：0.05~0.50%。
3. 如申請專利範圍第1或2項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其進一步含有Sn：0.005~1.0%。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其進一步含有B：0.0001~0.003%及V：0.03~1.0%中任一者或兩者元素。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其滿足下述(B')式以取代前述(B)式：

$$(B')式：Si+Cu \leq 0.5；$$

(但是，式中之Si及Cu係意指各個元素的含量(質量

%) )。

6. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其透過經使用酸雨的模擬液進行的腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重為 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下；

前述腐蝕試驗中，係使用pH值為4.5且含有10ppm之硝酸根離子、10ppm之硫酸根離子及5ppm之氯離子的水溶液作為前述模擬液，實施乾濕反覆試驗10次循環，並測定前述乾濕反覆試驗後之質量的減少量，而獲得前述平均腐蝕失重；該前述乾濕反覆試驗係使賦有間隙的試驗片半浸漬於前述水溶液中，並在 $50^\circ\text{C}$ 下保持24小時者。

7. 如申請專利範圍第5項之具優異耐蝕性及加工性之肥粒鐵系不鏽鋼，其透過經使用燃燒廢氣之凝結水的模擬液進行的腐蝕試驗所測定的平均腐蝕失重為 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下；

前述腐蝕試驗中，係使用pH值為2.5且含有100ppm之硝酸根離子、10ppm之硫酸根離子及100ppm之氯離子的水溶液作為前述模擬液，實施乾濕反覆試驗10次循環，並測定前述乾濕反覆試驗後之質量的減少量，而獲得前述平均腐蝕失重；該前述乾濕反覆試驗係使賦有間隙的試驗片半浸漬於前述水溶液中，並在 $80^\circ\text{C}$ 下保持24小時者。

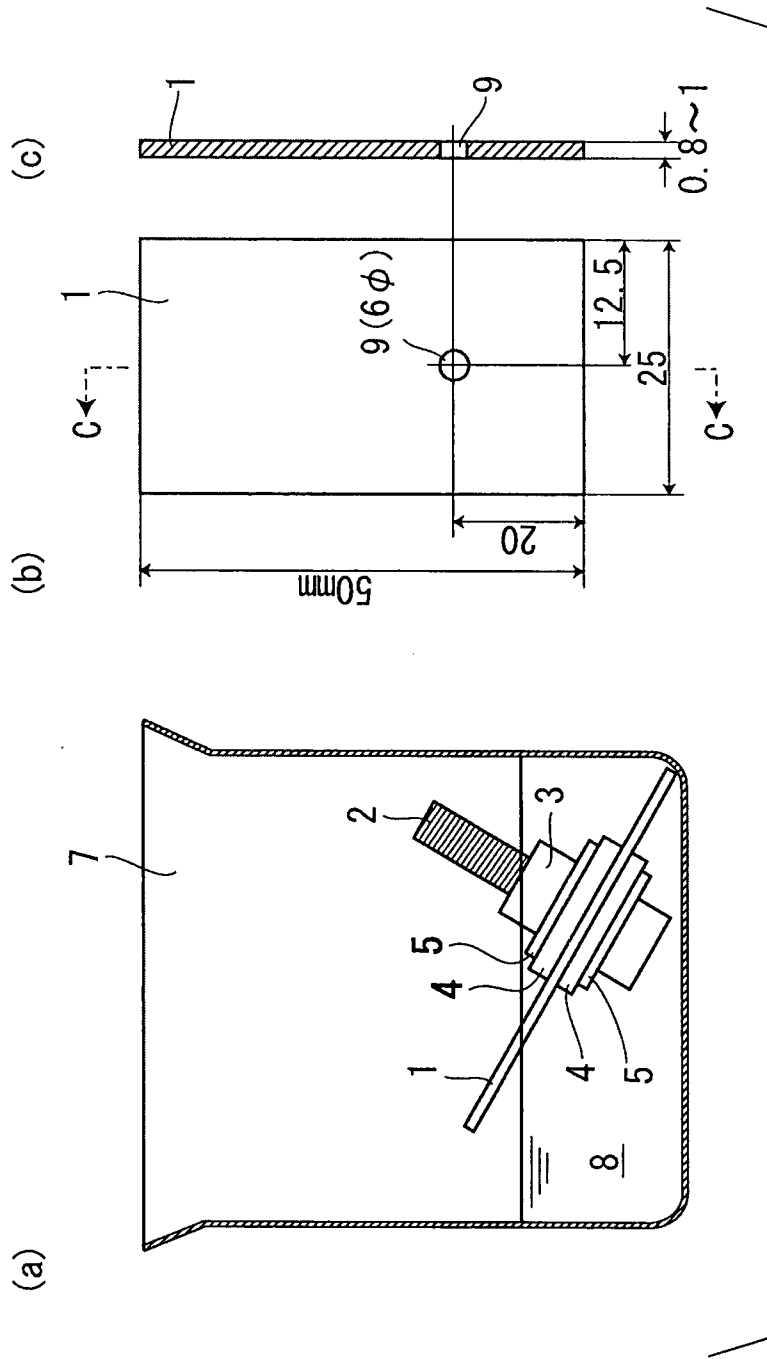


圖1

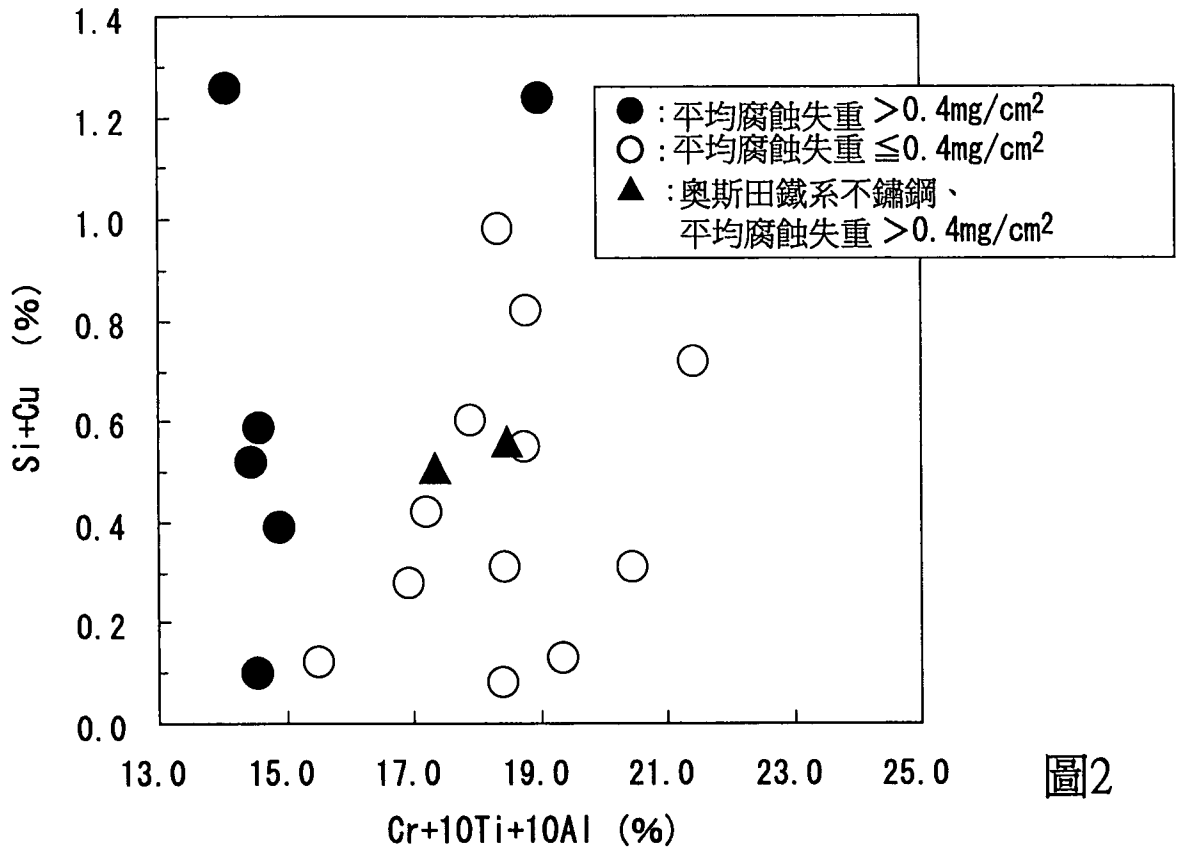


圖2

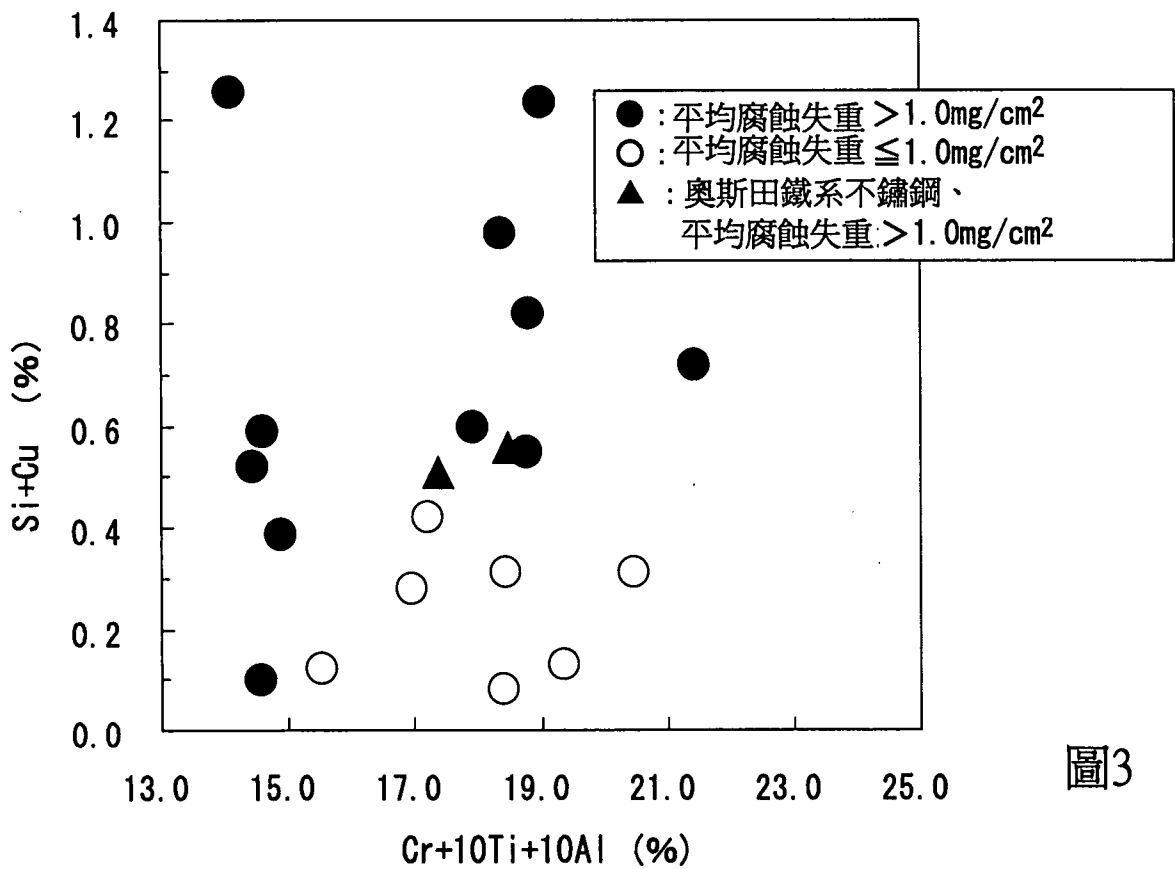


圖3

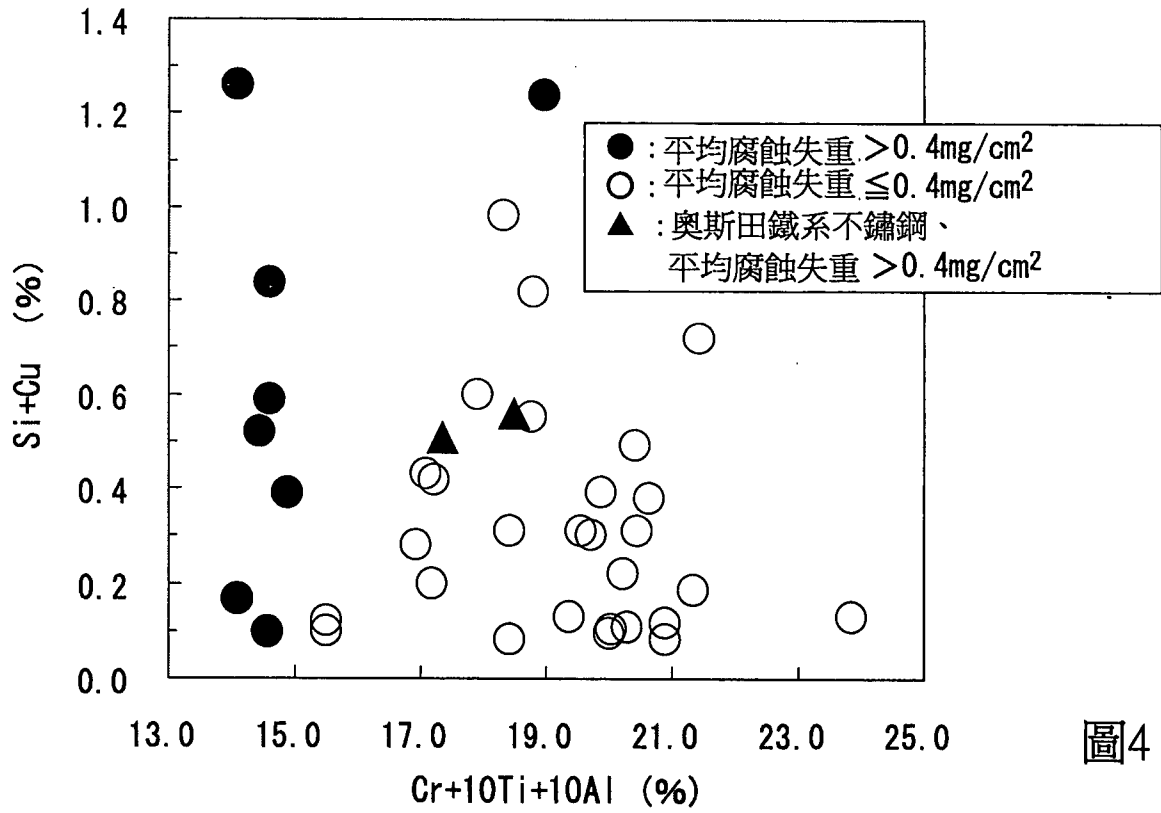


圖4

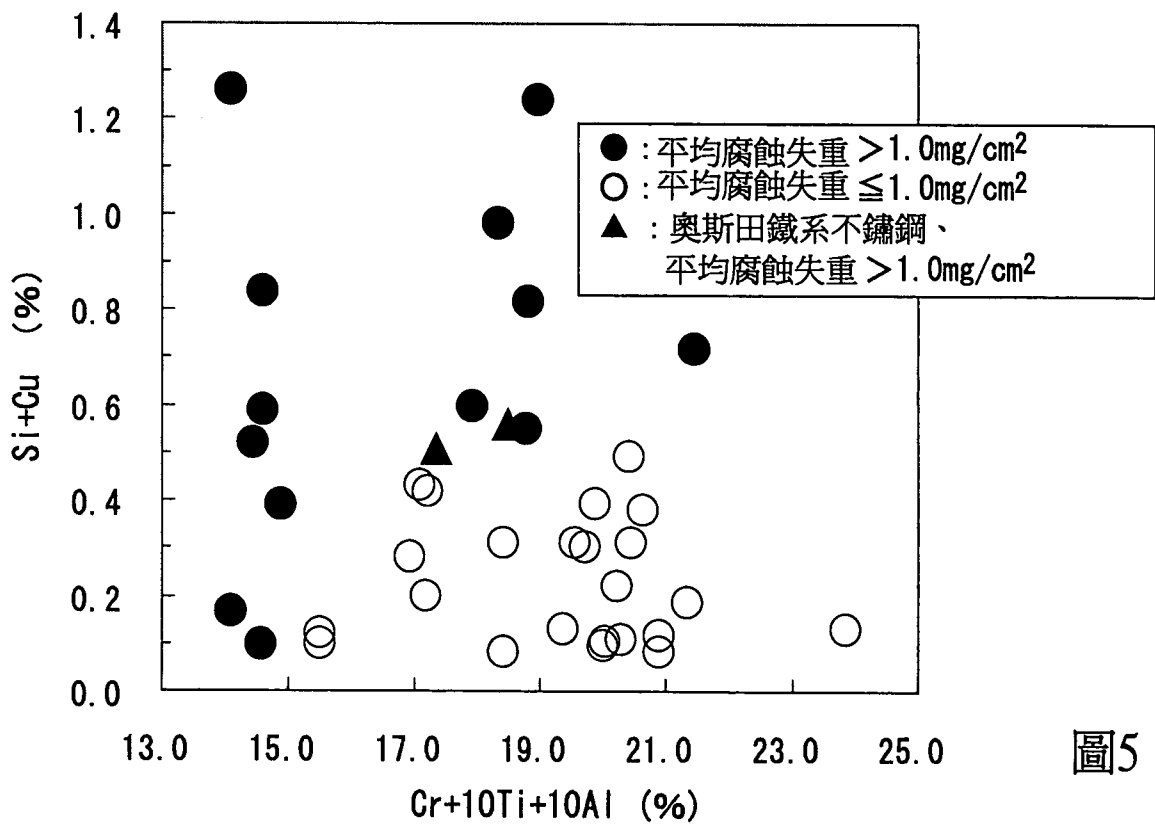


圖5