



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I548760 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：104115380

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 14 日

(51) Int. Cl. : C22C38/48 (2006.01)

(30) 優先權：2014/05/14 日本 2014-100345

(71) 申請人：杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)
日本(72) 發明人：中村徹之 NAKAMURA, TETSUYUKI (JP)；太田裕樹 OTA, HIROKI (JP)；上力
KAMI, CHIKARA (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

(56) 參考文獻：

TW 201245467A1

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 29 頁

(54) 名稱

肥粒鐵系不銹鋼

(57) 摘要

本發明所提供的肥粒鐵系不銹鋼，係熱疲勞特性及耐氧化性均優異，且高溫疲勞特性極優異。

本發明的肥粒鐵系不銹鋼，係依質量%計，含有：C：0.020%以下、Si：3.0%以下、Mn：2.0%以下、P：0.040%以下、S：0.030%以下、Cr：10.0~20.0%、N：0.020%以下、Nb：0.005~0.15%、Al：0.20~3.0%、Ti：5×(C+N)~0.50%、Cu：0.55~1.60%、B：0.0002~0.0050%、Ni：0.05~1.0%及O：0.0030%以下，且滿足 Al/O ≥ 100，其餘由 Fe 及不可避免雜質構成。此處，5×(C+N) 中的 C、N、及 Al/O 中的 Al、O 係表示各元素的含有量(質量%)。

發明摘要

公告本

※ 申請案號：104115380

※ 申請日：104/05/14

※IPC 分類：C22C 38/48 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

肥粒鐵系不銹鋼

【中文】

本發明所提供的肥粒鐵系不銹鋼，係熱疲勞特性及耐氧化性均優異，且高溫疲勞特性極優異。

本發明的肥粒鐵系不銹鋼，係依質量%計，含有：C：0.020%以下、Si：3.0%以下、Mn：2.0%以下、P：0.040%以下、S：0.030%以下、Cr：10.0~20.0%、N：0.020%以下、Nb：0.005~0.15%、Al：0.20~3.0%、Ti：5×(C+N)~0.50%、Cu：0.55~1.60%、B：0.0002~0.0050%、Ni：0.05~1.0%及O：0.0030%以下，且滿足 $Al/O \geq 100$ ，其餘由Fe及不可避免雜質構成。此處，5×(C+N)中的C、N、及Al/O中的Al、O係表示各元素的含有量(質量%)。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

肥粒鐵系不銹鋼

【技術領域】

【0001】本發明係關於具有優異熱疲勞特性、高溫疲勞特性及耐氧化性的肥粒鐵系不銹鋼。本發明的肥粒鐵系不銹鋼特別較佳係適用於汽車、機車的排氣管、觸媒外筒材(亦稱「轉化器箱」、以及火力發電廠的排氣風管等，在高溫下使用的排氣系統構件。

【先前技術】

【0002】在汽車的排氣系統環境下所使用排氣歧管、排氣管、轉化器箱、消音器等排氣系統構件，要求熱疲勞特性、高溫疲勞特性及耐氧化性(以下有將該等統稱為「耐熱性」的情況)優異。在要求此種耐熱性的用途中，目前大多使用例如經添加 Nb 與 Si 之鋼(例如 JFE 429EX(15 質量%Cr-0.9 質量%Si-0.4 質量%Nb 系)(以下有稱「Nb-Si 複合添加鋼」的情況))之類的含 Cr 鋼。特別已知含有 Nb 的含 Cr 鋼係具有優異的耐熱性。但是，若添加 Nb，則 Nb 自身的原料成本提高，結果導致鋼的製造成本提高。所以，就從製造成本的觀點，必需開發出在將 Nb 的添加設為最小極限前提下，具有高耐熱性的鋼。

【0003】針對此項問題，專利文獻 1 有揭示：藉由複合添加 Ti、Cu 及 B，而提高耐熱性的不銹鋼板。

【0004】專利文獻 2 有揭示：藉由添加 Cu，而提高加工性的不銹鋼板。

【0005】專利文獻 3 有揭示：藉由添加 Ti，而提高耐熱性的耐熱肥粒鐵系不銹鋼板。

【0006】專利文獻 4 有揭示：藉由添加 Nb、Cu、Ti、Ni 及 Al，而提高耐熱性的耐熱肥粒鐵系不銹鋼板。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

專利文獻 1：日本專利特開 2010-248620 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2008-138270 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2009-68113 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2013-100595 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0008】然而，專利文獻 1 所記載的技術，因為有添加 Cu，因而耐連續氧化性差。又，專利文獻 1 所記載的技術，因為有添加 Ti，因而氧化銹皮的密接性降低。若耐連續氧化性不足，則高溫使用中會導致氧化銹皮增加，造成母材的壁厚減少，因而無法獲得優異的熱疲勞特性。又，若氧化銹皮的密接性偏低，則使用中會發生氧化銹皮剝離，導致有對其他構件造成影響的問題。

【0009】通常評價氧化銹皮增加量時，施行於高溫下經等溫保持後再測定氧化增量的連續氧化試驗，當評價氧化銹皮之密接性時，施行重複升溫與降溫，並重複調查有無氧化銹皮剝離的氧化試驗。此時，將前者稱為「耐連續氧化性」，並將後者稱為「耐重複氧化性」。以下，當稱「耐氧化性」的情況，係指「耐連續氧化性」

與「耐重複氧化性」兩者。

【0010】專利文獻 2 所記載的技術，因為無適量添加 Ti，因而鋼中的 C、N 會與 Cr 結合，而在晶界附近形成 Cr 缺乏層導致產生靈敏化。若發生靈敏化，則 Cr 缺乏層的耐氧化性會降低，因而會有無法獲得當作鋼用之優異耐氧化性的問題。

【0011】專利文獻 3 並未揭示複合添加 Cu、Ti、Ni 及 B 的例子。若未添加 B，則無法獲得 ϵ -Cu 析出時的微細化效果，會有無法優異熱疲勞特性的問題。

【0012】專利文獻 4 所記載的技術，藉由除添加 Nb、Cu、Ti 及 Ni 之外，尚添加 Al，而獲得優異的熱疲勞特性、耐氧化性、及高溫疲勞特性，但若可進一步改善高溫疲勞特性能則更佳。

【0013】本發明係為解決上述問題而完成的發明，目的在於提供：熱疲勞特性及耐氧化性均優異、且高溫疲勞特性極優異的肥粒鐵系不銹鋼。

(解決問題之技術手段)

【0014】發明者等針對含有 Cu、Ti、Ni 及 Al 的鋼之高溫疲勞特性進行深入鑽研，得知鋼中的 O(氧)含有量會對高溫疲勞特性造成影響。但是，專利文獻 4 並沒有相關鋼中 O 含有量的記載。本發明係提供經考慮鋼中 O 含有量的影響，藉由將 O 含有量限定於適當量，而具有優異的熱疲勞特性及耐氧化性，且具有極優異高溫疲勞特性的肥粒鐵系不銹鋼板。

【0015】此處，本發明所謂「優異熱疲勞特性」係指當在 800°C 與 100°C 間以拘束率 0.5 重複進行時的壽命達 910 循環以上。又，本發明所謂「優異耐氧化性」係指在大氣中依 1000°C 保持 300 小時

後的氧化增量未滿 $50\text{g}/\text{m}^2$ ，且在大氣中於 1000°C 與 100°C 間重複升溫與降溫計 400 循環後，不會發生氧化銹皮剝離。又，本發明所謂「極優異的高溫疲勞特性」係指 800°C 下，即便重複施加 70MPa 彎曲應力計 100×10^5 次仍不會發生斷裂。

【0016】本發明係針對上述發現進一步檢討而完成，主旨如下。

【0017】[1]一種肥粒鐵系不銹鋼，係依質量%計，含有：C：0.020%以下、Si：3.0%以下、Mn：2.0%以下、P：0.040%以下、S：0.030%以下、Cr：10.0~20.0%、N：0.020%以下、Nb：0.005~0.15%、Al：0.20~3.0%、Ti： $5 \times (\text{C} + \text{N}) \sim 0.50\%$ 、Cu：0.55~1.60%、B：0.0002~0.0050%、Ni：0.05~1.0%及 O：0.0030%以下，且滿足 $\text{Al}/\text{O} \geq 100$ ，其餘由 Fe 及不可避免雜質構成。此處， $5 \times (\text{C} + \text{N})$ 中的 C、N、及 Al/O 中的 Al、O 係表示各元素的含有量(質量%)。

【0018】[2]如[1]所記載的肥粒鐵系不銹鋼，其中，更進一步以質量%計含有從：REM：0.005~0.08%、Zr：0.01~0.50%、V：0.01~0.50%及 Co：0.01~0.50%之中選擇 1 種以上。

【0019】[3]如[1]或[2]所記載的肥粒鐵系不銹鋼，其中，更進一步以質量%計含有從：Ca：0.0005~0.0030%及 Mg：0.0010~0.0030%之中選擇 1 種以上。

【0020】[4]如[1]~[3]項任一項所記載的肥粒鐵系不銹鋼，其中，更進一步以質量%計含有 Mo：0.1~1.0%以下。

(對照先前技術之功效)

【0021】根據本發明，在將 Nb 含有量設為最小極限之前提下，獲得具有優異的熱疲勞特性及耐氧化性、並具有極優異高溫疲

勞特性的肥粒鐵系不銹鋼。

【0022】本發明的肥粒鐵系不銹鋼係具有優異的熱疲勞特性與耐氧化性，並具有極優異的高溫疲勞特性，因而特別適用為汽車用排氣系統構件。

【圖式簡單說明】

【0023】

圖 1 係提供進行高溫疲勞試驗的疲勞試驗片說明圖。

圖 2 係熱疲勞試驗片的說明圖。

圖 3 係熱疲勞試驗條件(溫度、拘束條件)圖。

圖 4 係 Al 含有量及 O 含有量對高溫疲勞試特性造成的影響說明圖。

【實施方式】

【0024】以下，針對本發明實施形態進行說明。另外，本發明並不僅侷限於以下實施形態。

【0025】針對本發明肥粒鐵系不銹鋼的成分組成進行說明。以下的說明中，表示成分含有量的「%」係指「質量%」。

【0026】

C：0.020%以下

C 係提高鋼強度的有效元素。但是，若 C 含有量超過 0.020%，則韌性及成形性降低趨於明顯。所以，本發明將 C 含有量設為 0.020%以下。另外，就從確保不銹鋼成形性的觀點，C 含有量越低越佳，而就從成形性的觀點，C 含有量較佳係 0.015%以下。更佳係 0.010%以下。另一方面，為了確保當作排氣系統構件之強度，C 含有量較佳係 0.001%以上。更佳係 0.003%以上。

【0027】

Si：3.0%以下

Si 係為提升耐氧化性的重要元素。此項效果係藉由將 Si 含有量設為 0.1%以上而可輕易獲得。當需要更優異耐氧化性的情況，最好將 Si 含有量設為 0.3%以上。但是，若 Si 含有量超過 3.0%，則不僅不銹鋼的加工性會降低，銹皮剝離性亦會降低。所以，Si 含有量設為 3.0%以下。更佳的 Si 含有量係 0.4~2.0%範圍、特佳係 0.5~1.0%範圍。

【0028】

Mn：2.0%以下

Mn 係屬於提高鋼強度的元素，且亦具有脫氧劑的作用。又，Mn 會抑制因含有 Si 而容易生成的氧化銹皮剝離。為能獲得該等效果，較佳係將 Mn 含有量設為 0.05%以上。但是，若 Mn 含有量超過 2.0%，則不僅氧化增量會明顯增加，且在高溫下容易生成 γ 相導致耐熱性降低。所以，Mn 含有量設定為 2.0%以下。較佳 Mn 含有量係 0.10~1.0%範圍。更佳係 0.15~0.50%範圍。

【0029】

P：0.040%以下

P 係會使韌性降低的有害元素，P 含有量最好儘可能降低。所以，本發明將 P 含有量設定在 0.040%以下。較佳係 0.030%以下。

【0030】

S：0.030%以下

S 係屬於會使拉伸與 r 值降低、對成形性造成不良影響，且使不銹鋼基本特性之耐蝕性降低的有害元素。所以，S 含有量最好儘

可能減少。故，本發明將 S 含有量設定在 0.030% 以下。較佳係 0.010% 以下。更佳係 0.005% 以下。

【0031】

Cr：10.0~20.0%

Cr 係屬於提升不銹鋼特徵之耐蝕性及耐氧化性的有效重要元素。若 Cr 含有量未滿 10.0%，無法獲得充分的耐氧化性。另一方面，Cr 係屬於在室溫中會固溶強化鋼，而硬質化、低延性化的元素。特別係若 Cr 含有量超過 20.0%，則該弊害趨於明顯。因而上限設為 20.0%。較佳 Cr 含有量係 12.0~18.0% 範圍。更佳係 14.0~16.0% 範圍。

【0032】

N：0.020% 以下

N 係會使鋼之韌性及成形性降低的元素。若 N 含有量超過 0.020%，則成形性降低會趨於明顯。所以，N 含有量設定在 0.020% 以下。又，就從確保不銹鋼之韌性及成形性的觀點，N 含有量最好儘可能減少，較佳設為 0.015% 以下。依此最好不積極添加 N，不積極添加 N 的不銹鋼(即，未含 N 的不銹鋼、及含有不可避免雜質係 N 的不銹鋼)係屬本發明的不銹鋼。但，為降低 N 含有量必須拉長精煉時間。所以，過度降低 N 含有量，會牽涉及製造成本增加。本發明經考慮韌性、成形性、與製造成本的均衡，N 含有量最好設為 0.005% 以上且 0.015% 以下。

【0033】

Nb：0.005~0.15%。

如本發明的含 Cu 鋼，具有更微細析出 ϵ -Cu，抑制 ϵ -Cu 粗大

化，使熱疲勞特性與高溫疲勞特性提升的效果。此項效果係藉由將 Nb 含有量設為 0.005%以上而可獲得。但是，若含有 Nb 超過 0.15%，則鋼的再結晶溫度會大幅提升，導致必需提升製造時的退火溫度，致使製造成本亦增加。所以，Nb 含有量係設定為 0.005~0.15%範圍。較佳係 0.02~0.12%範圍、更佳係 0.04~0.10%範圍。

【0034】

Al : 0.20~3.0%

已知 Al 係對含 Cu 鋼之耐氧化性及耐高溫鹽害腐蝕性提升具貢獻的元素。本發明中，Al 亦是利用固溶強化而增加鋼的高溫強度，俾提升高溫疲勞特性的重要元素。該等效果係藉由 Al 含有量設為 0.20%以上而可獲得。另一方面，若 Al 含有量超過 3.0%，則鋼的韌性會明顯降低，容易發生脆性破壞，致使無法獲得優異的高溫疲勞特性。所以，Al 含有量係設定為 0.20~3.0%範圍。較佳係 0.25~1.0%範圍。為能獲得高溫疲勞特性、耐氧化性及韌性的最佳均衡，係將 Al 含有量設為 0.30~0.50%範圍。

【0035】後有詳述，Al 係屬於容易與 O 結合形成氧化物的元素。若鋼中 O 含有量較多，則該多出部分的 Al 會形成氧化物。Al 氧化物的形成量越多，則鋼中的 Al 固容量越減少，導致固溶強化量降低。又，因為與鋼中 O 結合而形成的 Al 氧化物容易成為龜裂起點，因而會使高溫疲勞特性劣化。所以，本發明為能儘可能使 Al 固溶於鋼中，而如後述將鋼中 O 量抑制於最小極限。

【0036】

Ti : $5 \times (C+N) \sim 0.50\%$

Ti 係與 Nb 同樣地會固定 C、N，而具有提升不銹鋼之耐蝕性

與成形性、以及熔接部之晶界腐蝕性的作用。本發明因為利用 Ti 固定 C、N，因而可將 Nb 含有量抑制於最小極限。即，本發明中，Ti 成為固定 C、N 的重要元素。為能獲得此項效果，Ti 含有量必需含有達 $5 \times (C+N)\%$ 以上。此處， $5 \times (C+N)$ 中的 C、N 係表示各元素的含有量(質量%)。當 Ti 含有量較少於該比例值的情況，無法充分固定 C、N，導致 Cr 會在晶界形成氮碳化物。藉此，在晶界附近會發生因 Cr 量較少區域(Cr 缺乏層)所衍生的靈敏化現象，導致不銹鋼的耐氧化性降低。又，因為相對於 C、N 呈不足的 Ti 份量會導致 Al 與 N 發生結合，導致亦無法獲得本發明中屬重要之利用 Al 的固溶強化所造成的高溫疲勞特性提升效果。另一方面，若 Ti 含有量超過 0.50%，不僅鋼的韌性會降低，亦會導致氧化銹皮的密接性(=耐重複氧化性)降低。所以，Ti 含有量設定為 $5 \times (C+N) \sim 0.50\%$ 範圍。較佳係超過 0.15~0.40% 範圍。更佳係 0.20~0.30% 範圍。

【0037】

Cu：0.55~1.60%

Cu 係屬於提升熱疲勞特性的非常有效元素。此現象係因 ϵ -Cu 的析出強化造成，如本發明的含 Ti 鋼為能獲得此項效果，必需將 Cu 含有量設為 0.55% 以上。另一方面，Cu 除會導致耐氧化性與加工性降低，且若 Cu 含有量超過 1.60%，則會導致 ϵ -Cu 粗大化，反將造成熱疲勞特性降低。所以，Cu 含有量設定為 0.55~1.60% 範圍。較佳係 0.7~1.3% 範圍。但，僅含有 Cu 並無法獲得充分的熱疲勞特性提升效果。如前述，藉由微量添加 Nb 將 ϵ -Cu 微細化，不僅會抑制 ϵ -Cu 粗大化，尚必需如後述，藉由複合添加 B，同樣地將 ϵ -Cu 微細化，抑制 ϵ -Cu 粗大化，使長時間持續析出強化效果。藉

此可提升熱疲勞特性。

【0038】

B：0.0002~0.0050%

B 係提升加工性(特別係二次加工性)。又，B 針對如本發明的含 Cu 鋼而言，亦具有將 ϵ -Cu 微細化而使高溫強度上升，且抑制 ϵ -Cu 粗大化的效果，因而在熱疲勞特性提升時係屬本發明有效的重要元素。若未含有 B，則 ϵ -Cu 容易粗大化，無法充分獲得因含有 Cu 而造成的熱疲勞特性提升效果。又，本發明中，B 係屬於亦具有提升耐氧化性(特別係水蒸氣環境中的耐氧化性)效果的重要元素。該等效果係藉由 B 含有量設為 0.0002%以上而可獲得。另一方面，若 B 含有量超過 0.0050%，則鋼的加工性、韌性會降低。所以，B 含有量設定為 0.0002~0.0050%範圍。較佳係 0.0005~0.0030%範圍。

【0039】

Ni：0.05~1.0%

Ni 就本發明而言係屬重要的元素。Ni 係屬於不僅會提升鋼的韌性，亦會提升耐氧化性的元素。為能獲得此項效果，必需將 Ni 含有量設定達 0.05%以上。當未含有 Ni、或 Ni 含有量較少於該值得情況，無法彌補因 Cu 含有與 Ti 含有所造成的耐氧化性降低，導致無法獲得充分的耐氧化性。若耐氧化性不足，則會因氧化量增加而導致母材板厚減少，以及因氧化銹皮剝離而發生龜裂起點，造成無法獲得優異的熱疲勞特性。另一方面，Ni 係屬於高價位元素，且屬於強力的 γ 相形成元素。若 Ni 含有量超過 1.0%，在高溫中會生成 γ 相，反而會導致耐氧化性降低。所以，Ni 含有量設定為 0.05~1.0%範圍。較佳係 0.10~0.50%範圍、更佳係 0.15~0.30%範圍。

【0040】

O：0.0030%以下

O 在如本發明的含 Al 鋼中係屬於重要元素。存在於鋼中的 O 當暴露於高溫時，會優先與鋼中的 Al 結合。因該結合會使 Al 的固容量減少，不僅會造成高溫強度降低，且鋼中呈粗大析出的 Al 氧化物在高溫疲勞試驗時會成為龜裂發生的起點。結果導致無法獲得優異的高溫疲勞特性。若 O 在鋼中存在較多，不僅多出較多與 Al 結合而導致 Al 的固容量減少，亦容易使 O 從外部侵入，導致容易形成 Al 氧化物達鋼中 O 含有量以上。所以，最好鋼中所含的 O 含有量最好儘可能減少，限定在 0.0030%以下。較佳係 0.0020%以下。更佳係 0.0015%以下。

【0041】

$Al/O \geq 100$

依如上述，在如本發明的含 Al 鋼中，為能利用 Al 的固溶強化而提升高溫疲勞特性，降低 O 含有量係屬重要。又，發明者等亦針對會影響高溫疲勞特性的 Al 與 O 含有量比之影響進行深入調查，結果發現藉由滿足 Al：0.20~3.0%且 $O \leq 0.0030$ 質量%，並滿足 $Al/O \geq 100$ ，而可對鋼賦予極優異的高溫疲勞特性。理由係與鋼中所存在的 O 結合而生成的 Al 氧化物，因為相較於當暴露於高溫時與從外氣侵入的 O 結合而生成之 Al 氧化物，緻密性較差，所以對耐氧化性提升不易具貢獻度，而允許從外氣更進一步侵入 O，促進會成為龜裂起點的 Al 氧化物生成所致。另外，Al/O 中的 Al 及 O 係表示各元素的含有量。

【0042】

基礎試驗

以下，規定鋼成分組成的成分%全部均指質量%。

實驗室熔製分成組成係以 C：0.010%、Si：0.8%、Mn：0.3%、P：0.030%、S：0.002%、Cr：14%、N：0.010%、Nb：0.1%、Ti：0.25%、Cu：0.8%、B：0.0010%、Ni：0.20%為基礎，並使其中所含有 Al、O 分別在 0.2~2.0%、0.001~0.005%範圍內變化各種含有量的鋼，而獲得 30kg 鋼塊。將鋼塊加熱至 1170℃ 後，施行熱軋，獲得厚 35mm×寬 150mm 的片條。將該片條加熱至 1050℃ 後，施行熱軋而獲得板厚 5mm 的熱軋板。然後，依 900~1050℃ 施行熱軋板退火，並施行酸洗而獲得熱軋退火板，經冷軋成為板厚 2mm，再依 850~1050℃ 施行最終退火而獲得冷軋退火板。將其提供進行下述高溫疲勞試驗。

【0043】

高溫疲勞試驗

從依如上述獲得的冷軋退火板，製作如圖 1 所示形狀的高溫疲勞試驗片，提供進行下述高溫疲勞試驗。

【0044】利用 Schenck 式疲勞試驗機，依 800℃、1300rpm 的條件，對冷軋退火板表面施加 70MPa 的彎曲應力。將此時直到試驗片出現破損為止的循環次數(破損重複次數)設為「高溫疲勞壽命」，並依下述進行評價。

○(合格)：重複次數 100×10^5 次均無斷裂

△(不合格)：經重複次數 15×10^5 次以上且 100×10^5 次以下時發生斷裂

×(不合格)：重複次數未滿 15×10^5 次便發生斷裂

圖 4 所示係高溫疲勞試驗的結果。由圖 4 中得知藉由將 O 含有量設為 0.0030%以下、Al 含有量設為 0.20%以上，更設為 $Al/O \geq 100$ ，而可獲得極優異的高溫疲勞壽命。另外，橫軸的 O(%)係表示 O 含有量，縱軸的 Al(%)係表示 Al 含有量。

【0045】以上係屬於本發明肥粒鐵系不銹鋼的必要成分，但就從耐熱性提升的觀點，尚可更進一步依下述範圍含有從 REM、Zr、V 及 Co 之中選擇 1 種以上的元素(任意成分)。

【0046】

REM：0.005~0.08%、Zr：0.01~0.50%

REM(稀土族元素)及 Zr 均係屬於改善耐氧化性的元素。本發明的不銹鋼視需要含有該等元素。為能獲得此項效果，REM 含有量較佳係 0.005%以上、Zr 含有量較佳係 0.01%以上。但是，若 REM 含有量超過 0.08%，則鋼會脆化。又，若 Zr 含有量超過 0.50%，則會析出 Zr 介金屬化合物，導致鋼脆化。所以，當含有 REM 的情況，其含有量係設定在 0.0005~0.08%以下，當含有 Zr 的情況，其含有量係設定在 0.01~0.50%以下。

【0047】

V：0.01~0.50%

V 係具有不僅會提升高溫強度，且能提升耐氧化性的效果。又，亦可具有抑制若粗大化則成為龜裂起點等，而對高溫疲勞特性與韌性造成不良影響的 Ti 氮碳化物粗大化之效果。為能獲得該等效果，最好將 V 含有量設定達 0.01%以上。但是，若 V 含有量超過 0.50%，則會析出粗大的 V(C、N)，反而導致韌性降低。所以，當含有 V 的情況，V 含有量係設定在 0.01~0.50%範圍。較佳係

0.03~0.40%範圍。更佳係 0.05~0.25%範圍。

【0048】

Co : 0.01~0.50% .

Co 係屬於鋼韌性提升的有效元素，且屬於提升高溫強度的元素。為能獲得此項效果，Co 含有量較佳係設為 0.01%以上。但是，Co 係屬於高價位元素，又即便 Co 含有量超過 0.50%，上述效果已達飽和。所以，當含有 Co 的情況，含有量係設定為 0.01~0.50%範圍。較佳係 0.02~0.20%範圍。

【0049】 又，就從加工性與製造性提升的觀點，亦可依下述範圍更進一步含有從 Ca 及 Mg 之中選擇 1 種以上的選擇元素。

【0050】

Ca : 0.0005~0.0030%

Ca 係屬於防止因連續鑄造時較容易生成的 Ti 系夾雜物析出而導致噴嘴遭阻塞的有效成分。此項效果係藉由 Ca 含有量達 0.0005%以上才會顯現。但是，為能獲得沒有發生表面缺陷的良好表面性狀，必需將 Ca 含有量設為 0.0030%以下。所以，當含有 Ca 的情況，含有量係 0.0005~0.0030%範圍。較佳係 0.0005~0.0020%範圍。更佳係 0.0005~0.0015%範圍。

【0051】

Mg : 0.0010~0.0030%

Mg 係屬於提升鋼胚的等軸晶率，提升加工性與韌性的有效元素。如本發明的含 Ti 鋼中，Mg 亦具有抑制 Ti 之氮碳化物粗大化的效果。此項效果係藉由將 Mg 含有量設定為 0.0010%以上而可獲得。若 Ti 氮碳化物粗大化，則會成為脆性龜裂的起點，因而會導

致鋼的韌性大幅降低。另一方面，若 Mg 含有量超過 0.0030%，則會導致鋼的表面性狀惡化。所以，當含有 Mg 的情況，含有量係設為 0.0010~0.0030%範圍。較佳係 0.0010~0.0020%範圍。更佳係 0.0010~0.0015%範圍。

【0052】再者，就從耐熱性提升的觀點，亦可依下述範圍更進一步含有選擇元素的 Mo。

【0053】

Mo：0.05~1.0%以下

Mo 係屬於藉由利用固溶強化使鋼強度明顯增加，而提升耐熱性的元素。Mo 亦具有提升高溫下之耐鹽害腐蝕性的效果。此項效果係藉由 Mo 含有量達 0.05%以上而可獲得。但是，Mo 係屬於高價位元素，且在如本發明的含 Ti、Cu、Al 鋼中，會導致耐氧化性降低。所以，當含有 Mo 的情況，其含有量上限係設定為 1.0%。所以，當含有 Mo 的情況，其含有量係設定為 0.05~1.0%範圍。較佳係 0.10~0.50%以下。

【0054】除上述必要元素、選擇元素之外，其餘係 Fe 及不可避免的雜質。

【0055】其次，針對本發明肥粒鐵系不銹鋼的製造方法進行說明。

【0056】本發明不銹鋼的製造方法，基本上係只要肥粒鐵系不銹鋼的通常製造方法即可，並無特別限定。但，本發明重點在於降低鋼中 O 含有量，如後述在精煉步驟中控制製造條件。製造方法例係如下示。利用轉爐、電爐等公知熔爐熔製鋼，或者更進一步經由盛鋼桶精煉、真空精煉等二次精煉，成為具有上述本發明成分組成

的鋼。此時，本發明必需充分降低重要元素的 O 含有量。此時，亦會有僅添加 Al，並無法充分降低鋼中 O 含有量的情況。例如若所生成熔渣的鹼度($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)較小，則平衡氧濃度會變大，導致鋼中 O 含有量提高。又，若真空精煉後的大氣開放時間拉長，則來自大氣中的氧會有侵入鋼中的可能性。所以，在製造本發明所開發的鋼時，控制呈熔渣鹼度變大狀態，且盡量縮短經真空精煉後的熔鋼保持於大氣中的時間。接著，利用連續鑄造法或鑄錠-塊料軋延法，將上述鋼形成鋼片(鋼胚)。然後最好依序經由熱軋、熱軋板退火、酸洗、冷軋、最終退火、酸洗等步驟，而將鋼胚形成冷軋退火板。

【0057】此處，上述冷軋係可施行 1 次、或夾雜中間退火的冷軋 2 次以上。又，冷軋、最終退火、酸洗等各項步驟係可重複施行。

【0058】又，依情況亦可省略熱軋板退火。又，當要求鋼板表面光澤性的情況，亦可在冷軋後或最終退火後施行表皮軋軋。

【0059】更佳的製造方法係將上述熱軋條件及冷軋條件之至少其中一者設為特定條件的方法。以下，針對較佳製造條件進行說明。

【0060】製鋼時，利用轉爐或電爐等進行熔製含有必要成分及視需要所添加任意成分的熔鋼，再利用 VOD 法施行二次精煉。所熔製的熔鋼係依照公知製造方法而可成為鋼素材，就從生產性及品質的觀點，較佳係連續鑄造法。

【0061】經連續鑄造獲得的鋼素材經加熱至例如 1000~1250℃，再利用熱軋形成所需板厚的熱軋板。熱軋板的板厚並無特別的限定，較佳係設定為大約 4mm 以上且 6mm 以下。當然，亦可施行成為板材以外的加工。對該熱軋板視需要施行 850~1100℃ 的連續退

火後，經酸洗等施行脫銹皮。藉此可獲得熱軋製品。又，視需要亦可在酸洗前利用珠粒噴擊除去銹皮。

【0062】再者，為能獲得冷軋退火板，將依上述所獲得熱軋退火板施行冷軋而成為冷軋板。冷軋退火板的板厚並無特別的限定，較佳係設定為大約 1mm 以上且 3mm 以下。該冷軋時，依照生產上的情況，視需要亦可施行含有中間退火的冷軋 2 次以上。由 1 次或 2 次以上的冷軋構成之冷軋步驟總軋縮率較佳係 60%以上、更佳係 70%以上。

● 【0063】對冷軋板，依退火溫度 850~1150℃、更佳係 850~1050℃ 的條件施行連續退火(最終退火)，接著再施行酸洗。藉此可獲得冷軋退火板。又，依照用途，除在酸洗後施行輕度軋延(表皮軋軋等)外，尚亦可施行鋼板的形狀、品質調整。

● 【0064】使用依如上述製造獲得的熱軋板製品或冷軋退火板製品，施行配合各自用途的彎曲加工等，而成形為汽車與機車的排氣管、觸媒外筒材及火力發電廠的排氣風管、或者燃料電池關聯構件(例如：隔板、內部串聯器及改質器等)。

● 【0065】熔接該等構件的方法並無特別的限定，可例示如：MIG(Metal Inert Gas)、MAG(Metal Active Gas 金屬電極活性氣體)及 TIG(Tungsten Inert Gas，鎢電極惰性氣體)等通常的電弧焊接、點焊接、縫焊等電阻焊接、以及電縫焊接等高頻電阻焊接、高頻感應焊接等。

[實施例]

【0066】利用真空熔爐熔製具有表 1(表 1-1、表 1-2 及表 1-3 合併稱「表 1」)所示之成分組成的鋼，經鑄造形成 30kg 鋼塊。將

該鋼塊加熱至 1170°C 後，施行熱軋而成為厚 35mm×寬 150mm 的片條。將該片條予以二分割，使用其中一個加熱至 1050°C 後，施行熱軋而形成板厚 5mm 的熱軋板。然後，依 900~1050°C 施行熱軋板退火，再將經酸洗之熱軋退火板，利用冷軋而成為板厚 2mm，依 850~1050°C 施行最終退火，而獲得冷軋退火板。將其提供進行下述高溫疲勞試驗。

【0067】

高溫疲勞試驗

從依如上述獲得的冷軋退火板製作圖 1 所示形狀的疲勞試驗片，提供進行下述高溫疲勞試驗。

【0068】利用 Schenck 式疲勞試驗機，依 800°C、1300rpm 的條件，對冷軋退火板表面施加 70MPa 的彎曲應力。將此時直到試驗片破損為止的循環次數(破損重複次數)設為高溫疲勞壽命，並依如下述評價。

○(合格)：重複次數 100×10^5 次均無斷裂

△(不合格)：經重複次數 15×10^5 次以上且 100×10^5 次以下時發生斷裂

x(不合格)：重複次數未滿 15×10^5 次發生斷裂

【0069】

大氣中連續氧化試驗

從依如上述獲得的各種冷軋退火板切取 30mm×20mm 的樣品，在樣品上部鑿設 4mm ϕ 孔，利用 #320 砂紙研磨表面及端面，經脫脂後，將樣品懸吊於經加熱保持 1000°C 的大氣環境爐內，保持 300 小時。經試驗後，測定樣品的質量，求取與預先所測定試驗前質量

間之差，計算出氧化增量(g/m^2)。另外，試驗各實施 2 次，將 2 次均未滿 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的情況評為「○」(合格)，將只要有 1 次的氧化增量達 $50\text{g}/\text{m}^2$ 以上的情況評為「×」(不合格)，而評價耐氧化性。

【0070】

大氣中重複氧化試驗

使用與上述大氣中連續氧化試驗同樣的試驗片，在大氣中，重複施行加熱・冷卻至 $100^\circ\text{C} \times 1\text{min}$ 與 $1000^\circ\text{C} \times 20\text{min}$ 溫度的熱處理計 400 循環，測定試驗前後的試驗片質量差，計算出每單位面積的氧化增量(g/m^2)，且確認有無從試驗片表面剝離的銹皮。當有發現銹皮剝離的情況評為不合格(表 1 中的「×」)，當沒有發現銹皮剝離的情況評為合格(表 1 中的「○」)。另外，上述試驗的加熱速度及冷卻速度分別設為 $5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 、 $1.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 。

【0071】

熱疲勞試驗

將二分割的上述 50kg 鋼塊剩餘鋼塊，加熱至 1170°C 後，施行熱軋成為厚 30mm×寬 150mm 片條後，對該片條施行鍛造，形成 35mm 四方的角棒，依 1030°C 溫度施行退火後，施行機械加工，並加工為圖 2 所示形狀、尺寸的熱疲勞試驗片，提供進行下述熱疲勞試驗。

【0072】熱疲勞試驗係如圖 3 所示，將上述試驗片一邊依拘束率 0.5 拘束，一邊在 100°C 與 800°C 之間重複升溫・降溫的條件實施。此時在 100°C 及 800°C 中的保持時間係設為 2min。另外，熱疲勞壽命係將 100°C 下所檢測到的荷重除以試驗片均熱平行部(參照圖 2)截面積而計算出應力，並求取相對於試驗初期(第 5 次循環)的

應力之下，應力降低至 75%時的循環次數。熱疲勞特性係當達 910 循環以上的情況評為「○」(合格)，當未滿 910 循環的情況評為「×」(不合格)。

【0073】由以上所獲得結果，整理如表 1 所示。

【0074】 [表 1-1]

成分組成(質量%) *

No.	C	Si	Mn	Al	P	S	Cr	Ni	Cu	Ti	Nb	N	B	O	V	Zr	Co	REM	Mo	Ca	Mg
1	0.007	0.83	0.19	0.37	0.021	0.002	14.3	0.18	0.76	0.26	0.09	0.012	0.0010	0.0018							
2	0.006	0.52	0.32	0.38	0.031	0.001	10.4	0.08	0.74	0.20	0.10	0.006	0.0010	0.0016							
3	0.011	0.56	0.12	0.28	0.036	0.002	10.7	0.28	1.36	0.27	0.05	0.009	0.0005	0.0012							
4	0.007	0.78	0.38	0.33	0.036	0.002	14.7	0.24	1.00	0.18	0.10	0.009	0.0026	0.0011							
5	0.011	0.92	1.88	0.24	0.039	0.001	11.6	0.25	0.71	0.31	0.01	0.007	0.0012	0.0023							
6	0.010	0.90	0.09	0.23	0.038	0.002	10.4	0.66	0.76	0.21	0.15	0.007	0.0029	0.0013							
7	0.010	0.94	0.98	0.48	0.039	0.002	12.6	0.16	1.05	0.23	0.08	0.009	0.0021	0.0016							
8	0.011	0.56	0.45	2.04	0.024	0.002	13.1	0.91	0.96	0.25	0.05	0.009	0.0024	0.0018							
9	0.008	2.93	0.18	0.41	0.023	0.003	16.0	0.22	0.70	0.31	0.02	0.011	0.0020	0.0018							
10	0.006	0.88	0.24	0.34	0.020	0.001	13.7	0.13	1.56	0.26	0.06	0.012	0.0014	0.0025							
11	0.008	0.67	0.33	0.33	0.030	0.002	18.8	0.12	1.47	0.18	0.06	0.010	0.0006	0.0012	0.04						
12	0.011	0.48	0.47	0.22	0.023	0.002	10.4	0.13	1.42	0.30	0.14	0.009	0.0011	0.0015	0.27						
13	0.009	0.69	0.15	0.26	0.033	0.002	18.3	0.25	0.93	0.28	0.05	0.008	0.0023	0.0016		0.06					
14	0.011	0.55	0.33	0.37	0.028	0.003	13.5	0.06	1.18	0.28	0.10	0.009	0.0022	0.0012		0.03					
15	0.012	0.58	0.39	0.35	0.029	0.002	18.0	0.17	1.13	0.21	0.02	0.005	0.0026	0.0019		0.26					
16	0.011	0.53	0.36	0.39	0.023	0.002	18.2	0.11	1.02	0.30	0.14	0.006	0.0021	0.0019			0.04				
17	0.010	0.87	0.11	0.32	0.031	0.003	10.3	0.30	1.53	0.20	0.04	0.010	0.0009	0.0013				0.11			
18	0.007	0.40	0.32	0.28	0.031	0.002	10.8	0.14	1.33	0.22	0.04	0.008	0.0027	0.0015				0.78			
19	0.010	0.76	0.11	0.30	0.027	0.002	12.4	0.05	1.27	0.26	0.07	0.011	0.0012	0.0013					0.0012		
20	0.005	0.79	0.20	0.30	0.031	0.001	16.8	0.14	1.04	0.19	0.02	0.008	0.0021	0.0012							0.0017
21	0.006	0.85	0.40	0.43	0.036	0.003	13.3	0.13	0.82	0.18	0.04	0.010	0.0026	0.0014					0.0014	0.0016	
22	0.005	0.63	0.16	0.40	0.033	0.001	12.0	0.24	1.27	0.31	0.09	0.010	0.0005	0.0010	0.09	0.14			0.0013	0.0014	
23	0.005	0.60	0.26	0.34	0.039	0.002	14.1	0.12	1.43	0.25	0.02	0.009	0.0008	0.0019	0.33			0.28			
24	0.011	0.75	0.09	0.38	0.034	0.001	13.6	0.11	1.10	0.26	0.05	0.010	0.0017	0.0016					0.002	0.0017	
25	0.011	0.54	0.23	0.34	0.020	0.002	11.5	0.27	0.64	0.31	0.13	0.008	0.0015	0.0019		0.09			0.0018	0.0018	0.002

【0075】 [表 1-2]

No.	成分組成(質量%) *													
	C	Si	Mn	Al	P	S	Cr	Ni	Cu	Ti	Nb	N	B	O
26	0.012	0.71	0.15	0.21	0.023	0.001	12.9	0.12	0.43	0.31	0.02	0.009	0.0013	0.0011
27	0.009	0.40	0.21	0.43	0.029	0.002	11.3	0.27	0.64	0.09	0.06	0.011	0.0019	0.0012
28	0.010	0.56	0.43	0.24	0.029	0.001	11.0	0.03	1.07	0.19	0.13	0.009	0.0022	0.0029
29	0.006	0.94	0.48	0.13	0.039	0.002	19.2	0.21	0.79	0.25	0.07	0.010	0.0018	0.0011
30	0.006	0.81	0.45	0.51	0.037	0.002	18.4	0.07	1.06	0.26	0.14	0.007	0.0023	0.0043
31	0.011	0.61	0.37	0.22	0.022	0.002	17.8	0.27	0.56	0.27	0.03	0.012	0.0008	0.0028
32	0.005	0.75	0.25	0.26	0.038	0.002	12.8	0.05	0.64	0.21	-	0.006	0.0014	0.0012
33	0.009	0.57	0.40	0.63	0.026	0.002	15.1	0.27	1.24	0.26	0.04	0.010	0.0026	0.0038
34	0.007	0.85	0.39	0.71	0.033	0.003	19.7	0.23	1.46	0.31	0.12	0.007	0.0017	0.0049
35	0.011	0.59	0.11	0.23	0.033	0.002	15.3	0.27	1.39	0.20	0.08	0.009	0.0013	0.0024
36	0.008	3.06	0.25	0.48	0.030	0.002	14.6	0.19	1.31	0.25	0.04	0.010	0.0011	0.0010
37	0.011	0.77	2.11	0.42	0.029	0.002	17.7	0.09	0.80	0.24	0.05	0.008	0.0013	0.0012
38	0.009	0.48	0.33	3.18	0.028	0.002	12.5	0.30	1.02	0.30	0.09	0.012	0.0013	0.0009
39	0.010	0.91	0.18	1.48	0.028	0.001	8.9	0.27	0.93	0.19	0.03	0.009	0.0009	0.0018
40	0.011	1.06	0.50	0.53	0.030	0.002	16.0	1.05	1.55	0.22	0.06	0.010	0.0018	0.0020
41	0.008	0.85	0.22	0.31	0.031	0.003	15.4	0.35	1.77	0.28	0.10	0.011	0.0020	0.0017
42	0.010	0.88	0.41	0.39	0.029	0.002	14.3	0.26	1.33	0.24	0.11	0.012	-	0.0019
43	0.009	0.48	0.30	0.31	0.03	0.002	14.6	0.16	1.27	0.22	0.05	0.012	0.0018	0.0036

註:*劃底線係表示逾越本發明範圍外。

【0076】 [表 1-3]

No.	5*(C+N) (質量%)	Ti/(C+N)	Al/O	熱疲勞壽命	連續氧化	重複氧化	高溫疲勞試驗斷裂重複次數	備註
1	0.095	13.7	206	○	○	○	○	發明例
2	0.060	16.7	238	○	○	○	○	發明例
3	0.100	13.5	233	○	○	○	○	發明例
4	0.080	11.3	300	○	○	○	○	發明例
5	0.090	17.2	104	○	○	○	○	發明例
6	0.085	12.4	177	○	○	○	○	發明例
7	0.095	12.1	288	○	○	○	○	發明例
8	0.100	12.5	1133	○	○	○	○	發明例
9	0.095	16.3	228	○	○	○	○	發明例
10	0.090	14.4	136	○	○	○	○	發明例
11	0.090	10.0	275	○	○	○	○	發明例
12	0.100	15.0	147	○	○	○	○	發明例
13	0.085	16.5	163	○	○	○	○	發明例
14	0.100	14.0	308	○	○	○	○	發明例
15	0.085	12.4	184	○	○	○	○	發明例
16	0.085	17.6	205	○	○	○	○	發明例
17	0.100	10.0	246	○	○	○	○	發明例
18	0.075	14.7	187	○	○	○	○	發明例
19	0.105	12.4	231	○	○	○	○	發明例
20	0.065	14.6	250	○	○	○	○	發明例
21	0.080	11.3	307	○	○	○	○	發明例
22	0.075	20.7	400	○	○	○	○	發明例
23	0.070	17.9	179	○	○	○	○	發明例
24	0.105	12.4	238	○	○	○	○	發明例
25	0.095	16.3	179	○	○	○	○	發明例
26	0.105	14.8	191	x	○	○	x	比較例
27	0.100	4.5	358	○	x	x	x	比較例
28	0.095	10.0	83	○	○	○	△	比較例
29	0.080	15.6	118	○	x	x	x	比較例
30	0.065	20.0	119	○	○	○	△	比較例
31	0.115	11.7	79	○	○	○	△	比較例
32	0.055	19.1	217	x	○	○	x	比較例
33	0.095	13.7	166	○	○	○	△	比較例
34	0.070	22.1	145	○	○	○	△	比較例
35	0.100	10.0	96	○	○	○	△	比較例
36	0.090	13.9	480	○	○	x	○	比較例
37	0.095	12.6	350	x	x	x	x	比較例
38	0.105	14.3	3533	○	○	○	x	比較例
39	0.095	10.0	822	○	x	x	○	比較例
40	0.105	10.5	265	x	x	x	x	比較例
41	0.095	14.7	182	x	○	○	○	比較例
42	0.110	10.9	205	x	○	○	○	比較例
43	0.105	10.5	67	○	○	○	△	比較例

【0077】由表 1 中得知，本發明例係除優異的熱疲勞特性、耐氧化性之外，尚呈現極優異的高溫疲勞特性，確認有達成本發明目

標。

(產業上之可利用性)

【0078】本發明的鋼不僅適用為汽車等的排氣系統構件用，亦頗適用為要求同樣特性的火力發電系統之排氣系統構件、以及固態氧化物式燃料電池用構件。

【符號說明】

【0079】

無

申請專利範圍

1.一種肥粒鐵系不銹鋼，其特徵為，依質量%計，含有：C：0.020%以下、Si：3.0%以下、Mn：2.0%以下、P：0.040%以下、S：0.030%以下、Cr：10.0~20.0%、N：0.020%以下、Nb：0.005~0.15%、Al：0.20~3.0%、Ti： $5 \times (C+N) \sim 0.50\%$ 、Cu：0.55~1.60%、B：0.0002~0.0050%、Ni：0.05~1.0%及O：0.0030%以下，且滿足 $Al/O \geq 100$ ，其餘由Fe及不可避免雜質構成；

此處， $5 \times (C+N)$ 中的C、N及Al/O中的Al、O係表示各元素的含有量(質量%)。

2.如申請專利範圍第1項之肥粒鐵系不銹鋼，其中，更進一步依質量%計含有從：REM：0.005~0.08%、Zr：0.01~0.50%、V：0.01~0.50%及Co：0.01~0.50%之中選擇1種以上。

3.如申請專利範圍第1或2項之肥粒鐵系不銹鋼，其中，更進一步依質量%計含有從：Ca：0.0005~0.0030%及Mg：0.0010~0.0030%之中選擇1種以上。

4.如申請專利範圍第1或2項之肥粒鐵系不銹鋼，其中，更進一步依質量%計含有Mo：0.05~1.0%。

5.如申請專利範圍第3項之肥粒鐵系不銹鋼，其中，更進一步依質量%計含有Mo：0.05~1.0%。

圖 3

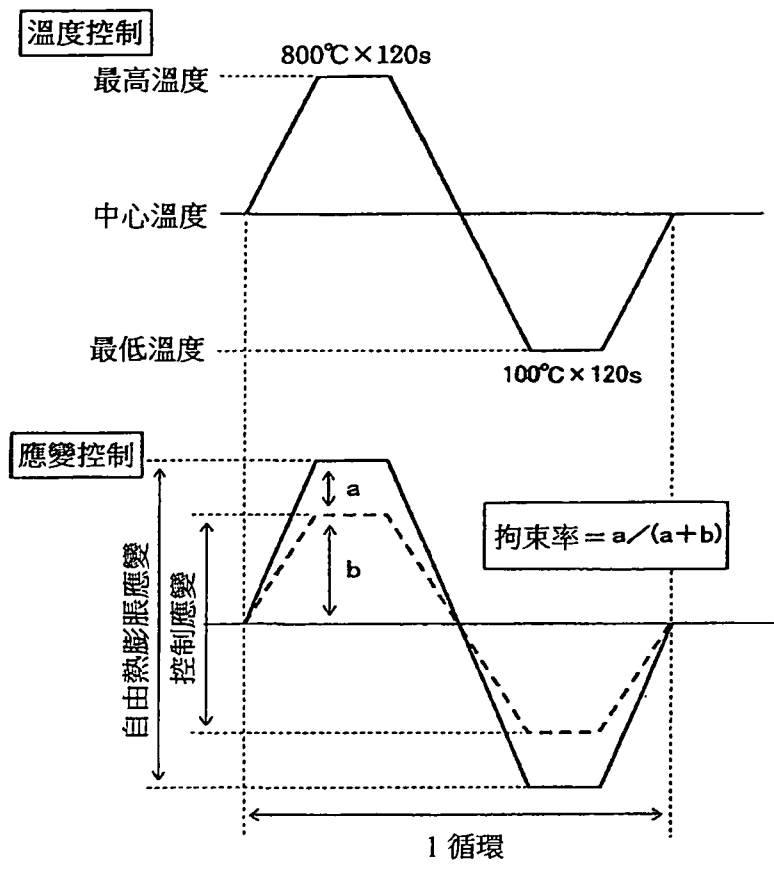


圖 4

