



(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 I789871 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：110129877

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl. : C22C38/54 (2006.01)

C22C38/58 (2006.01)

C21D8/02 (2006.01)

(30)優先權：2020/12/10 日本

2020-205135

(71)申請人：日商日立金屬股份有限公司 (日本) HITACHI METALS, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：桃野将伍 MOMONO, SHOGO (JP)；深田新一郎 FUKADA, SHINICHIRO (JP)；上原利弘 UEHARA, TOSHIHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

CN 102317489A

CN 108474072A

CN 109415786A

CN 109642291A

JP 2017-88945A

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：2 共 25 頁

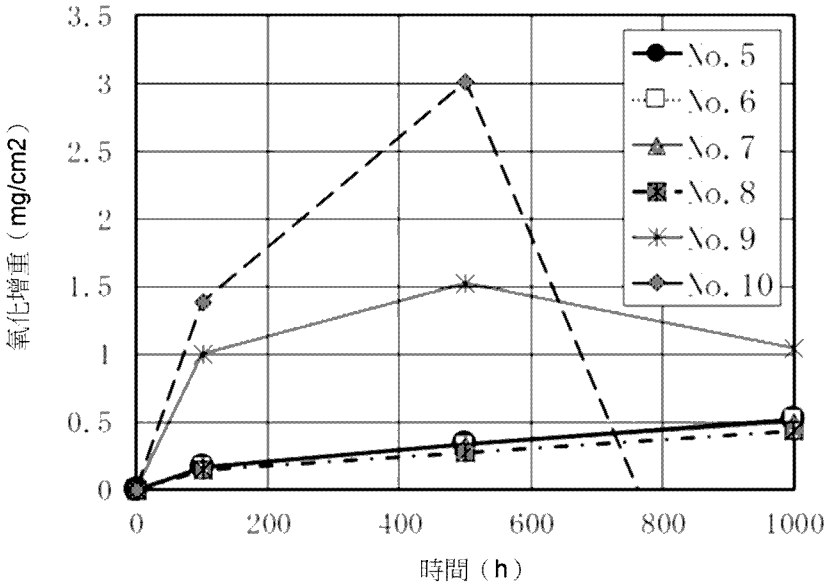
(54)名稱

沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種兼顧高潛變強度與良好的耐氧化性的沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法。一種沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法，包括：熱軋步驟，對熱軋用素材進行熱軋，所述熱軋用素材以質量%計具有如下的成分組成：Ni：超過 20.0%且 30.0%以下、Cr：超過 15.0%且 18.0%以下、Mo：1.0%～2.0%、Al：3.5%以上且小於 5.0%、Nb+Ta：超過 1.0%且 2.0%以下、Ti+V：0.3%以下、Si：1.0%以下、Mn：2.0%以下、Zr：0.01%～0.3%、C：0.005%～0.045%、B：0.001%～0.03%，且以 Y+La+Ce+Hf+Zr：0.01%～0.5%的範圍包含 Y、La、Ce、Hf 中的一種以上，剩餘部分為 Fe 及不可避免的雜質；冷軋步驟，對熱軋鋼帶進行冷軋；以及熔體化處理步驟，對冷軋鋼帶進行加熱保持後進行驟冷。

指定代表圖：



【圖1】



I789871

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】 沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法

【中文】

本發明提供一種兼顧高潛變強度與良好的耐氧化性的沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法。一種沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法，包括：熱軋步驟，對熱軋用素材進行熱軋，所述熱軋用素材以質量%計具有如下的成分組成：Ni：超過 20.0%且 30.0%以下、Cr：超過 15.0%且 18.0%以下、Mo：1.0%～2.0%、Al：3.5%以上且小於 5.0%、Nb+Ta：超過 1.0%且 2.0%以下、Ti+V：0.3%以下、Si：1.0%以下、Mn：2.0%以下、Zr：0.01%～0.3%、C：0.005%～0.045%、B：0.001%～0.03%，且以 Y+La+Ce+Hf+Zr：0.01%～0.5% 的範圍包含 Y、La、Ce、Hf 中的一種以上，剩餘部分為 Fe 及不可避免的雜質；冷軋步驟，對熱軋鋼帶進行冷軋；以及熔體化處理步驟，對冷軋鋼帶進行加熱保持後進行驟冷。

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法。

【先前技術】

【0002】 沃斯田鐵系不鏽鋼以 Fe、Cr、Ni 為主要成分，具有自低溫至高溫穩定的沃斯田鐵組織，因此被用於要求耐腐蝕性、高溫強度等的各種用途中。當於高溫下使用時，不僅要求高溫強度，亦要求氧化環境下的耐氧化性。一般的沃斯田鐵系不鏽鋼包含約 16% 以上的 Cr，從而於最高 700°C 左右的高溫下的氧化環境中在表面形成包含  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的保護性的 Cr 氧化膜，藉此發揮出耐氧化性。

【0003】 另一方面，由於在更高的溫度下，Al 氧化膜比 Cr 氧化膜更穩定，因此提出了一種例如藉由含有 2% 以上的 Al，於鋼材的表面形成包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的保護性的 Al 氧化膜，而發揮更良好的耐氧化性的沃斯田鐵系不鏽鋼。例如，於專利文獻 1 中揭示了一種 Nb、Ta、Al 的潛變强度高且耐氧化性良好的沃斯田鐵系不鏽鋼。另外，於專利文獻 2 中揭示了一種具有耐氧化性與高潛變強度的含 Al 的沃斯田鐵系不鏽鋼。另外，於專利文獻 3 中揭示了一種高 Mn 的含 Al 的沃斯田鐵系不鏽鋼。另外，關於製造方法，於非專利文獻 1 中揭示了：對氧化鋁形成沃斯田鐵系不鏽鋼的實驗熔化材料（500

g) 於 1200℃～1250℃ 下進行 0.5 小時～2 小時的加熱保持後，進行水冷，藉此將晶體粒徑控制為 40 μm～340 μm。另外，於非專利文獻 2 中揭示了：為了將於 1150℃ 下對實驗熔化材料（12.7 mm×12.7 mm×76.2 mm）進行熱軋或冷軋而成的氧化鋁形成沃斯田鐵系不鏽鋼的晶體粒徑控制為 20 μm～50 μm，將其加熱至 1200℃。此外，於非專利文獻 3 中揭示了：將 15 kg 的藉由真空熔化而製作的氧化鋁形成沃斯田鐵系不鏽鋼的實驗材料於 1093℃ 的天然氣體環境中加熱 4 小時後，進行熱鍛，進而於 1093℃ 的天然氣體環境中加熱 1.5 小時後，進行熱軋，進而於 1200℃ 下保持 0.25 小時～0.5 小時，然後進行水冷，獲得了公稱 50 μm 的晶體粒徑。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]美國專利第 7754144 號說明書

[專利文獻 2]美國專利第 7744813 號說明書

[專利文獻 3]美國專利第 7754305 號說明書

【0005】 [非專利文獻]

[非專利文獻 1]金屬氧化（Oxidation of Metals）（2009）72，  
p.311-333

[非專利文獻 2]冶金會刊（Metallurgical Transactions）A 38A  
（2007）p.2737-2746

[非專利文獻 3]材料科學與工程（Materials Science and Engineering）A 590（2014）p.101-115

**【發明內容】****【0006】 [發明所欲解決之課題]**

於所述非專利文獻 1～非專利文獻 3 中有製造方法及藉由該方法獲得的晶體粒徑的記載，但決定晶體粒徑的最終的熱處理溫度均為 1200℃ 或其以上。晶體粒徑是大幅影響潛變強度的組織因子，為了獲得高潛變強度，需要增大晶體粒徑，因此認為需要將非專利文獻 1～非專利文獻 3 所揭示的沃斯田鐵系不鏽鋼的最終的熱處理溫度設為 1200℃ 或其以上。但是，關於 1200℃ 或其以上的溫度下的最終熱處理，於鋼帶的量產設備中，有製造會受到制約或難以製造的情況。另外，於專利文獻 1～專利文獻 3 中，雖然有各種化學成分的高 Al 沃斯田鐵系不鏽鋼的化學成分及組織等的記載，但關於製造方法並無記載。雖然認為化學成分、組織、特性、製造方法有密切的因果關係，但關於各個化學成分的沃斯田鐵系不鏽鋼的最佳的製造方法並不明確，仍留有研究的餘地。

本發明的目的是提供一種沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法，其具有與現存的高 Al 沃斯田鐵系不鏽鋼的潛變強度、耐氧化性同等的特性，同時包括工業上可適用的低溫下的最終熱處理條件。

**【0007】 [解決課題之手段]**

本發明者等人對現存的高 Al 沃斯田鐵系不鏽鋼的化學成分與製造方法、尤其是最終熱處理溫度的低溫化進行了研究，結果發現，當於將有助於耐氧化性的 Cr 量、Al 量維持得高的狀態下將 C 調整得低時，可獲得大的晶體粒徑與高的潛變強度，且存在低

於 1200℃ 的最終熱處理溫度，從而達成了本發明。

【0008】 即，本發明是一種沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法，包括：熱軋步驟，對熱軋用素材進行熱軋，所述熱軋用素材以質量%計具有如下的成分組成：Ni：超過 20.0% 且 30.0% 以下、Cr：超過 15.0% 且 18.0% 以下、Mo：1.0%～2.0%、Al：3.5% 以上且小於 5.0%、Nb+Ta：超過 1.0% 且 2.0% 以下、Ti+V：0.3% 以下（包括 0%）、Si：1.0% 以下（包括 0%）、Mn：2.0% 以下（包括 0%）、Zr：0.01%～0.3%、C：0.005%～0.045%、B：0.001%～0.03%，且視需要以 Y+La+Ce+Hf+Zr：0.01%～0.5% 的範圍包含 Y、La、Ce、Hf 中的一種以上，剩餘部分為 Fe 及不可避免的雜質；冷軋步驟，對所述熱軋步驟後的熱軋鋼帶進行冷軋；以及熔體化處理步驟，對所述冷軋步驟後的冷軋鋼帶於實質上不含氮的非氧化性環境中、於 1000℃～1150℃ 下進行 0.1 分鐘～30 分鐘的加熱保持後，進行冷卻速度 5℃/s 以上的驟冷，所述沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法獲得板寬 120 mm 以上、板厚 3 mm 以下的沃斯田鐵系不鏽鋼帶。

較佳為沃斯田鐵系不鏽鋼帶的平均沃斯田鐵晶體粒徑為 30  $\mu\text{m}$ ～100  $\mu\text{m}$ 。

較佳為於熱軋步驟與冷軋步驟之間、或者於冷軋步驟中更具有研磨步驟，所述研磨步驟將軋製鋼帶表面的氧化層及氮化層去除。

#### 【0009】 [發明的效果]

根據本發明，可大幅提高兼顧高潛變強度與良好的耐氧化性

的沃斯田鐵系不鏽鋼的工業規模的製造性。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0010】

圖 1 是表示將本發明例及比較例的沃斯田鐵系不鏽鋼帶於 1000℃ 下加熱至 1000 小時時的氧化增重的圖表。

圖 2 的 (a) 是將本發明例的沃斯田鐵系不鏽鋼帶於 1000℃ 下加熱 1000 小時後的剖面的反射電子像。圖 2 的 (b) 是藉由電子束微分析儀而得的 Fe 的表面分析結果。圖 2 的 (c) 是藉由電子束微分析儀而得的 Al 的表面分析結果。圖 2 的 (d) 是藉由電子束微分析儀而得的 O 的表面分析結果。

### 【實施方式】

【0011】 對與本發明的沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法相關的實施方式進行說明。再者，本發明中的所謂鋼帶亦包括對該鋼帶進行切斷加工而製作的鋼板。首先，於本發明中，準備具有以下所示的成分組成的熱軋用素材。熱軋用素材只要應用工業上可適用的熔化法、例如於大氣中的電弧熔化、高頻感應熔化及之後的二次爐外熔煉、或者於真空中的感應熔化等即可。所獲得的鑄錠較佳為以 1150℃～1200℃ 進行 1 小時～100 小時的均質化熱處理以減少成分偏析，從而製成熱塑性加工用素材。進而藉由熱分塊鍛造或熱分塊軋製等進行熱塑性加工，從而製成熱軋用素材。



【0012】 接下來，闡述本發明中規定的熱軋用素材的成分限定理由。再者，各元素的含量為質量%。

<Ni：超過 20.0%且 30.0%以下>

Ni 是於沃斯田鐵系不鏽鋼中使作為基體組織的沃斯田鐵相穩定化的重要元素。另外，是藉由與 Al 一起使微細的介金屬化合物（NiAl）析出至基體的沃斯田鐵相中來提高高溫強度的重要元素。Ni 可考慮到與作為於沃斯田鐵系不鏽鋼中帶來良好的耐腐蝕性、耐氧化性的元素的 Cr 量的平衡來添加。於用於本發明鋼帶的情況下，當 Ni 為 20.0%以下時，沃斯田鐵相變得不穩定，有可能生成肥粒鐵相，另一方面，即便添加超過 30.0%，亦無法期待提高效果，且導致成本上升，因此 Ni 設為超過 20.0%且 30.0%以下。較佳的 Ni 的下限為 23.0%，較佳的 Ni 的上限為 27.0%。更佳的 Ni 的下限為 24.0%，Ni 的上限為 26.0%。

【0013】 <Cr：超過 15.0%且 18.0%以下>

Cr 是於沃斯田鐵系不鏽鋼中有助於耐腐蝕性、耐氧化性的重要元素。當 Cr 為 15.0%以下時，有可能無法獲得充分的耐氧化性，另一方面，若添加超過 18.0%，則有可能生成肥粒鐵相、 $\sigma$  相而使耐氧化性、機械特性降低，因此 Cr 設為超過 15.0%且 18.0%以下。較佳的 Cr 的上限為 17.0%，更佳的 Cr 的上限為 16.0%。

【0014】 <Mo：1.0%~2.0%>

Mo 是於沃斯田鐵系不鏽鋼中固溶於基體的沃斯田鐵相中而提高機械特性、耐腐蝕性的元素。Mo 若少於 1.0%，則機械特性、

耐腐蝕性的提高效果少，另一方面，若添加超過 2.0%，則容易生成肥粒鐵相、 $\sigma$  相，有可能使機械特性、耐腐蝕性、耐氧化性降低，因此 Mo 設為 1.0%~2.0%。較佳的 Mo 的上限為 1.5%。

**【0015】** <Al：3.5%以上且小於 5.0%>

Al 是為了於高溫的氧化環境中在鋼帶表面優先形成緻密的保護性的氧化膜（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）以獲得良好的耐氧化性所必需的元素。另外，是當於高溫下使用時作為介金屬化合物（ $\text{NiAl}$ ）而細微地析出至基體的沃斯田鐵相中來提高高溫強度的重要元素。Al 若少於 3.5%，則難以形成緻密的氧化膜，因此耐氧化性有可能變得不充分，另一方面，若添加 5.0%以上，則有容易生成肥粒鐵相、或者介金屬化合物過度析出而塑性加工性劣化的可能性，因此 Al 設為 3.5%以上且小於 5.0%。較佳的 Al 的下限為 4.0%。另外，較佳的 Al 的上限為 4.5%。

**【0016】** <Nb+Ta：超過 1.0%且 2.0%以下>

Nb 是提高高 Al 沃斯田鐵系不鏽鋼的耐氧化性及潛變強度的重要元素。Nb 藉由助力形成於鋼帶表面的緻密的 Al 氧化膜的形成功而提高耐氧化性，並且藉由析出  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ 、NbC 等而提高潛變強度。Nb 的一部分或全部亦可置換為 Ta。當 Nb+Ta 為 1.0%以下時，耐氧化性、潛變強度提高的效果少，另一方面，若添加超過 2.0%，則  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ 、NbC 等粗大的析出物大量析出，有可能損害熱加工性，因此 Nb+Ta 設為超過 1.0%且 2.0%以下。較佳的 Nb+Ta 的下限為 1.3%，較佳的 Nb+Ta 的上限為 1.9%。

【0017】 <Ti+V：0.3%以下（包括 0%）>

Ti 及/或 V 是與 Nb、Ta 同樣地藉由析出 MC 型碳化物來提高潛變強度的元素，可包含該些中的一種或兩種。於已添加必要量的 Nb 及/或 Ta 的情況下，未必需要 Ti 及 V，亦可不添加。另一方面，Ti+V 若超過 0.3%，則有可能損害耐氧化性、熱加工性，因此 Ti+V 設為 0.3%以下（包括 0%）。

【0018】 <Si：1.0%以下（包括 0%）、Mn：2.0%以下（包括 0%）>

Si、Mn 可作為脫氧元素而添加，但於應用真空中的感應熔化的情況下，未必需要添加，亦可不添加。即便添加超過 1.0%的 Si、超過 2.0%的 Mn，亦不具有進一步的效果，因此 Si 設為 1.0%以下（包括 0%），Mn 設為 2.0%以下（包括 0%）。

【0019】 <Zr：0.01%～0.3%>

Zr 是藉由提高形成於沃斯田鐵系不鏽鋼的鋼帶表面的 Al 氧化膜的密接性來提高耐氧化性的重要元素。Zr 若少於 0.01%，則無法獲得充分的效果，另一方面，即便添加超過 0.3%，亦無法獲得進一步的效果，不僅如此，亦有可能使包含 Zr 的 MC 型碳化物增加而使熱加工性降低，因此 Zr 設為 0.01%～0.3%。較佳的 Zr 的下限為 0.03%，較佳的 Zr 的上限為 0.2%。

【0020】 <C：0.005%～0.045%>

C 是不僅使作為基體組織的沃斯田鐵相穩定化、而且主要藉由與 Nb 一起形成 MC 型碳化物來提高潛變強度的元素。C 若少於

0.005%，則無法獲得充分的效果，另一方面，若添加超過 0.045%，則會使粗大的 MC 型碳化物大量析出而使熱加工性降低，不僅如此，亦使得用於使 MC 型碳化物固溶來增大晶體粒徑的最終的熔體化處理溫度升高，因此難以進行於通常的工業上可適用的低溫下的熔體化處理，導致晶體粒徑減小而使潛變強度降低，因此 C 設為 0.005%~0.045%。較佳的 C 的下限為 0.01%，較佳的 C 的上限為 0.04%。更佳的 C 的下限為 0.02%，進而較佳的 C 的上限為 0.035%。

**【0021】** < B : 0.001%~0.03% >

B 是於沃斯田鐵系不鏽鋼中藉由偏析於沃斯田鐵晶粒的晶界而提高晶界強度來提高潛變強度的元素。B 若少於 0.001%，則無法充分獲得效果，另一方面，若添加超過 0.03%，則會與合金元素反應而形成粗大的硼化物，不僅無法獲得晶界強化的效果，而且有可能使熱加工性降低，因此 B 設為 0.001%~0.03%。較佳的 B 的下限宜為 0.005%，較佳的 B 的上限宜為 0.02%。

**【0022】** < Y+La+Ce+Hf+Zr 為 0.01%~0.5%的 Y、La、Ce、Hf 中的一種以上 >

Y、La、Ce、Hf 是藉由提高形成於沃斯田鐵系不鏽鋼的鋼帶表面的 Al 氧化膜的密接性來提高耐氧化性的元素，且可與 Zr 一起視需要添加。由於與 Zr 一起添加，因此規定 Y+La+Ce+Hf+Zr 即可。Y+La+Ce+Hf+Zr 若少於 0.01%，則無法獲得相對於耐氧化性提高的充分的效果，另一方面，若添加超過 0.5%，則會大量形

成氧化物等夾雜物，熱加工性、冷加工性有可能降低，因此將 Y、La、Ce、Hf 中的一種以上以 Y+La+Ce+Hf+Zr 計設為 0.01%～0.5%。

【0023】 <剩餘部分：Fe 及不可避免的雜質>

剩餘部分設為作為沃斯田鐵系不鏽鋼的基本構成元素的 Fe，當然亦包含雜質。例如，W、Cu、N、P、S 等若為 W：1.0% 以下、Cu：0.5% 以下、N：0.03% 以下、P：0.040% 以下、S：0.01% 以下，則並無特別大的有害影響。

【0024】 接下來，對製造方法的限定理由進行闡述。

<熱軋步驟>

於本發明中，進行對具有上述成分的熱軋用素材進行熱軋而獲得熱軋鋼帶的步驟。熱軋藉由將熱軋用素材加熱至可確保熱加工性的溫度並使其通過熱軋機來進行。就盡可能地使包含 Nb、Al、Ni 等的碳化物、介金屬化合物固溶、軟化以確保良好的熱加工性的用意而言，較佳的熱軋起始溫度較佳為 1100℃ 以上。宜更佳為 1130℃ 以上。另外，較佳的熱軋起始溫度的上限小於會使晶界強度大幅降低而成為裂紋的原因的 1200℃。

【0025】 <冷軋步驟>

所述熱軋鋼帶為了施加用於進一步減少厚度、進行高精度的尺寸調整及藉由作為後續步驟的熔體化處理步驟進行再結晶、使晶粒生長所需的冷加工畸變，於冷軋機中通過來進行冷軋，獲得寬度 120 mm 以上、厚度 3 mm 以下的冷軋鋼帶。較佳的冷軋鋼帶的寬度為 150 mm 以上，更佳的寬度為 200 mm 以上。另外，較佳

的冷軋鋼帶的厚度為 2.8 mm 以下，更佳的厚度為 2.6 mm 以下。於進入冷軋步驟之前，為了大致去除熱軋過程中所形成的表面氧化層及氮化層，亦可進行酸洗。另外，於熱軋步驟之後及/或多次冷軋步驟的中途，為了獲得良好的冷軋性，亦可進行一次以上以軟化鋼帶為目的的退火。退火較佳為於實質上不含氮的非氧化性環境的氣體中進行，以免於軋製鋼帶表面形成 Al 氧化層及/或 Al 氮化層。

#### 【0026】 <熔體化處理步驟>

熔體化處理步驟是藉由將冷軋步驟後的冷軋鋼帶加熱至高溫並驟冷來促進合金元素的固溶，藉由再結晶及晶粒生長而獲得為了獲得高潛變強度所需的比較粗大的晶體粒徑，並且使鋼帶軟化以便可容易地進行零件成型加工及焊接的步驟，且作為本鋼帶的最終熱處理步驟而為必要且重要的步驟。關於熔體化處理的環境，為了抑制因氧化而於鋼帶表面形成氧化層及/或氮化層，設為於實質上不含氮的非氧化性環境中進行。環境氣體例如較佳為氫氣、氫氣等還原性氣體或惰性氣體。藉由使用本成分的鋼帶，可藉由低溫下的再結晶及晶粒生長來增粗、調整晶體粒徑，因此可於能夠在通常的製造設備中進行熱處理的範圍的低溫下進行熔體化處理。熔體化處理的加熱溫度若低於 1000℃，則合金元素的固溶變得不充分，碳化物、介金屬化合物殘存而硬度未充分下降，不僅如此，由於再結晶、晶粒生長變得不充分，故無法獲得所期望的粗大的晶體粒徑，另一方面，若超過 1150℃，則晶體粒徑過

於粗大化，拉伸延展性、衝擊韌性有可能降低，因此熔體化處理溫度設為  $1000^{\circ}\text{C} \sim 1150^{\circ}\text{C}$ 。較佳的熔體化處理的下限溫度為  $1050^{\circ}\text{C}$ 。另外，較佳的熔體化處理的上限溫度為  $1130^{\circ}\text{C}$ 。於冷軋鋼帶的熔體化處理時多使用連續爐，加熱保持時間為比較短的時間。加熱保持時間有於板厚薄的情況下變短、板厚的情況下變長的傾向，但以合金元素的固溶、硬度降低的程度、晶體粒徑的生長的程度等為指標來決定即可。加熱保持時間若短於 0.1 分鐘，則無法獲得充分的效果，另一方面，即便長於 30 分鐘亦難以獲得進一步的效果，因此加熱保持時間設為 0.1 分鐘  $\sim$  30 分鐘。較佳為加熱保持時間的上限宜為 10 分鐘。另外，於由於設備制約而無法藉由一次熔體化處理獲得所期望的組織的情況下，亦可反覆進行多次熔體化處理。就維持固溶狀態的必要性而言，於熔體化處理後的冷卻時進行驟冷。冷卻方法可使用水冷、油冷、空冷等，並無特別限定。冷卻速度若比  $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ （秒）慢，則已固溶的合金元素有可能於冷卻過程中再析出而使硬度上升，或者有可能使耐氧化性降低，因此設為  $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$  以上。較佳的冷卻速度宜為  $7.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$  以上。

【0027】 所述熔體化處理步驟後的沃斯田鐵系不鏽鋼帶的平均沃斯田鐵晶體粒徑會大幅影響潛變強度，為了獲得高潛變強度，需要調整得比較粗大。晶體粒徑主要可藉由最終的熔體化處理條件來控制，於本發明的沃斯田鐵系不鏽鋼帶的情況下，可藉由所述熔體化處理條件而控制成適當的範圍。平均沃斯田鐵晶體粒徑若小於  $30\ \mu\text{m}$ ，則無法獲得充分的潛變強度，另一方面，若大於 100

$\mu\text{m}$ ，則拉伸延展性、衝擊韌性有可能降低，因此設為  $30\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。較佳的平均沃斯田鐵晶體粒徑的下限宜為  $40\ \mu\text{m}$ 。另外，較佳的平均沃斯田鐵晶體粒徑的上限為  $80\ \mu\text{m}$ 。

#### 【0028】 < 研磨步驟 >

本發明的沃斯田鐵系不鏽鋼帶由於大量包含 Al，故容易藉由在大氣中等的熱處理、熱軋等而於鋼帶表面形成緻密的包含 Al 氧化物的氧化層及/或針狀的包含 Al 氮化物的氮化層。若於殘留了鋼帶表面的 Al 氧化層、Al 氮化層的狀態下藉由冷軋進行冷加工直至最終熔體化處理步驟而結束，則於最終製品的鋼帶表面會殘存不均勻的 Al 氧化層、Al 氮化層，因此有難以穩定地獲得良好的耐氧化性的傾向。因此，較佳為將軋製材料（鋼帶）表面的氧化層及氮化層去除。只要可將殘存於軋製材料表面的 Al 氧化層及 Al 氮化層完全去除，則並不對去除方法進行限定。由於 Al 氧化層及 Al 氮化層於化學上穩定，故難以藉由化學性去除方法、例如酸洗等完全去除，難以獲得均勻的金屬表面層，但並不妨礙於冷軋前的情況下應用酸洗步驟。另一方面，根據機械性去除方法、例如研磨等，能夠去除一定的厚度，且容易完全去除，因此，作為將軋製材料表面的氧化層及氮化層去除以獲得金屬光澤的方法，較佳為選擇研磨步驟。由於只要要在最終熔體化熱處理之前完全去除軋製材料表面的氧化層及氮化層即可，故研磨步驟可為熱軋步驟與冷軋步驟之間的、或者冷軋步驟中的任一步驟。

#### [實施例]



【0029】 使用藉由真空感應熔化進行熔化並鑄造而成的鑄錠，藉由均質化熱處理、熱鍛、熱軋而準備了厚度約 45 mm、寬度約 330 mm 的熱軋用素材。將熱軋用素材的化學成分示於表 1。此處，No.1 為本發明例的熱軋用素材，No.2 為比較例的熱軋用素材。將該些熱軋用素材加熱至 1150℃ 後進行熱軋，製造了厚度 3 mm 的熱軋鋼帶。此處，對 No.1、No.2 的熱軋用素材於熱鍛、熱軋步驟中的表面損傷產生程度進行了確認，結果與 No.2 相比，熱軋用素材 No.1 更能抑制表面損傷的產生，熱加工性良好。其後，於冷軋步驟的中途實施用於去除鋼帶表面的 Al 氧化層及 Al 氮化層的研磨步驟，於此基礎上反覆進行數次冷軋與退火，製造了 0.2 mm～1.5 mm 的各種厚度、寬度約 250 mm 的冷軋鋼帶。進而，對所獲得的冷軋鋼帶進行於 1100℃ 的氫環境的連續爐中加熱保持 1 分鐘～5 分鐘左右後進行冷卻速度 5℃/s 以上的驟冷的熔體化處理，獲得了自 No.1 的熱軋用素材製造的本發明例的沃斯田鐵系不鏽鋼帶 No.5、以及自 No.2 的熱軋用素材製造的比較例的沃斯田鐵系不鏽鋼帶 No.7。

【0030】 進而，作為一般的沃斯田鐵系不鏽鋼的現有例，藉由真空感應熔化進行熔化並進行鑄造，準備了厚度約 30 mm、寬度約 120 mm 的具有表 2 所示的成分的熱軋素材。此處，No.3、No.4 分別相當於日本工業標準 (Japanese industrial standards, JIS) G 4902 中記載的 NCF800 鋼、NCF625 鋼。對該些熱軋素材反覆進行 1100℃ 的加熱與其後的熱軋，製造了厚度約 3.5 mm 的熱軋鋼帶。其後，

反覆進行冷軋與退火，獲得了厚度 1.5 mm 的冷軋鋼帶，於此基礎上，進行於真空環境爐中於 1150℃ 下進行 30 分鐘的加熱保持後進行驟冷的熔體化處理，獲得了 No.9 與 No.10 的沃斯田鐵系不鏽鋼帶。

【0031】 [表 1]

| ( 質 量 % ) |      |      |      |       |       |      |      |       |      |      |      |       |      |      |
|-----------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| No.       | C    | Si   | Mn   | Ni    | Cr    | Mo   | Al   | Ti    | V    | Nb   | Zr   | B     | Fe   | 備註   |
| 1         | 0.03 | 0.15 | 1.01 | 25.61 | 15.47 | 1.25 | 4.08 | 0.003 | 0.01 | 1.66 | 0.07 | 0.013 | 剩餘部分 | 本發明例 |
| 2         | 0.10 | 0.24 | 1.03 | 25.16 | 15.51 | 1.99 | 4.36 | 0.002 | 0.02 | 1.74 | 0.12 | 0.011 | 剩餘部分 | 比較例  |

(註) 雜質元素 P：0.003%～0.005%、S：0.002%、W：<0.01%、Cu：<0.01%、N：0.004%～0.006%

【0032】 [表 2]

| (質量%) |      |      |      |       |       |      |      |       |      |      |     |
|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|-----|
| No.   | C    | Si   | Mn   | Ni    | Cr    | Mo   | Al   | Ti    | Nb   | Fe   | 備註  |
| 3     | 0.02 | 0.30 | 0.74 | 30.88 | 20.31 | -    | 0.23 | 0.310 | -    | 剩餘部分 | 現有例 |
| 4     | 0.07 | 0.30 | 0.26 | 剩餘部分  | 21.42 | 8.90 | 0.35 | 0.370 | 3.58 | 3.48 | 現有例 |

註：「-」為未添加（雜質水準）

【0033】 自 No.5 及 No.7 的厚度 1.5 mm 的沃斯田鐵系不鏽鋼帶切出試驗片（試樣），藉由縱剖面處的光顯微鏡組織觀察來實施平均

沃斯田鐵晶體粒徑的測定，且實施了室溫及 850℃ 下的軋製方向的拉伸試驗；800℃、850℃、900℃ 下的軋製方向的潛變斷裂試驗；1000℃ 下的耐氧化試驗。另外，對自厚度 1.5 mm 的冷軋鋼帶切出的試驗片，進行於 1150℃ 的氫環境中進行 5 分鐘的加熱保持後，藉由空冷進行冷卻速度 5℃/s 以上的驟冷的熔體化處理，獲得了自 No.1 的熱軋用素材製造的本發明例的試樣 No.6、以及自 No.2 的熱軋用素材製造的比較例的試樣 No.8。此處，亦與 No.5 及 No.7 同樣地，藉由縱剖面處的光顯微鏡組織觀察進行了平均沃斯田鐵晶體粒徑的測定，且進行了室溫及 850℃ 下的軋製方向的拉伸試驗；800℃、850℃、900℃ 下的軋製方向的潛變斷裂試驗；1000℃ 下的耐氧化試驗。對於 No.9 及 No.10 的厚度 1.5 mm 的沃斯田鐵系不鏽鋼帶，割出試驗片（試樣），僅進行了 1000℃ 下的耐氧化試驗。將平均沃斯田鐵晶體粒徑示於表 3，將拉伸試驗結果示於表 4，將潛變斷裂試驗結果示於表 5，將耐氧化試驗結果示於表 6。

【0034】 根據表 3，本發明例的試樣於熔體化處理溫度為 1100℃、1150℃ 的任一情況下，均形成了平均沃斯田鐵晶體粒徑為約 50 μm 而最佳的粗大粒子，與此相對，比較例的試樣於熔體化處理溫度為 1100℃、1150℃ 的任一情況下，均形成了平均沃斯田鐵晶體粒徑比 30 μm 細的粒子。如此，藉由本發明的製造方法，可獲得容易發揮高潛變強度的適當的平均沃斯田鐵晶體粒徑。另外，根據表 4，本發明例的試樣於熔體化處理溫度為 1100℃、1150℃ 的任一情況下，與比較例的試樣相比，室溫下的 0.2%耐力、拉伸強度

均低，但於作為高溫環境下的 850℃ 下的 0.2% 耐力、拉伸強度與比較例的試樣同等。另外，根據表 5 可知，本發明例的試樣於熔體化處理溫度為 1100℃、1150℃ 的任一情況下，與比較例的試樣相比，潛變斷裂時間均長，潛變強度均高。使用本發明的熱軋用素材且藉由本發明方法製造的鋼帶的潛變強度高是由於平均沃斯田鐵晶體粒徑被控制得粗大，即便於進行 1100℃、1150℃ 等比較低溫的熔體化處理的情況下，亦可提高潛變斷裂強度。

【0035】 [表 3]

| No. | 熔體化處理溫度<br>(℃) | 平均沃斯田鐵晶體粒徑<br>(μm) | 備註   |
|-----|----------------|--------------------|------|
| 5   | 1100           | 49.5               | 本發明例 |
| 6   | 1150           | 52.9               | 本發明例 |
| 7   | 1100           | 14.9               | 比較例  |
| 8   | 1150           | 25.4               | 比較例  |

【0036】 [表 4]

| No. | 熔體化<br>處理溫度<br>(℃) | 0.2%耐力<br>(室溫)<br>(MPa) | 拉伸強度<br>(室溫)<br>(MPa) | 伸長率<br>(室溫)<br>(%) | 0.2%耐力<br>(850℃)<br>(MPa) | 拉伸強度<br>(850℃)<br>(MPa) | 伸長率<br>(850℃)<br>(%) | 備註   |
|-----|--------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------|------|
| 5   | 1100               | 271                     | 644                   | 54.9               | 177                       | 180                     | 53.8                 | 本發明例 |
| 6   | 1150               | 228                     | 630                   | 57.2               | 189                       | 190                     | 83.2                 | 本發明例 |
| 7   | 1100               | 320                     | 734                   | 44.5               | 179                       | 180                     | 48.4                 | 比較例  |
| 8   | 1150               | 273                     | 698                   | 48.0               | 191                       | 193                     | 73.3                 | 比較例  |

【0037】 [表 5]

| No. | 熔體化<br>處理溫度<br>(℃) | 潛變斷裂時間<br>(800℃-70 MPa)<br>(h) | 潛變斷裂時間<br>(850℃-50 MPa)<br>(h) | 潛變斷裂時間<br>(900℃-30 MPa)<br>(h) | 備註   |
|-----|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| 5   | 1100               | 260.0                          | 199.2                          | 397.6                          | 本發明例 |
| 6   | 1150               | 168.7                          | 138.2                          | 304.4                          | 本發明例 |
| 7   | 1100               | 89.7                           | 69.5                           | 116.6                          | 比較例  |
| 8   | 1150               | 111.1                          | 124.1                          | 272.7                          | 比較例  |

【0038】 於耐氧化試驗中，對於尺寸為 15 mm (w) ×15 mm (l) ×1.5 mm (t) 的 No.5～No.10 的試驗片（試樣），使用砂紙將表面研磨至#1000。其後，於大氣中，對研磨後的試驗片於 1000℃ 下進行 100 小時～1000 小時的加熱處理，測定氧化前後的重量。將結果示於表 6。於作為會形成 Cr 氧化膜的一般沃斯田鐵系不鏽鋼的 No.9、No.10 的現有例的試樣中，至 500 小時為止，氧化增重多。另外，No.10 的試樣於 1000 小時的加熱中，因冷卻時的熱應力而發生氧化膜的剝離，氧化增重減少。為了促進金屬基體的氧化，必須避免此種氧化膜的剝離。另一方面，於作為高 Al 沃斯田鐵系不鏽鋼的本發明例及 No.7、No.8 的比較例的試樣中，至 1000 小時為止的氧化增重少，可確認具有良好的耐氧化性。另外，根據圖 1 亦可確認，No.5～No.8 的試驗片的氧化增重遵循了拋物線規律，氧化膜未剝離，氧化行為穩定。

【0039】 於進行了 1000 小時加熱後的試驗片 No.5 上施加鎳鍍層，將金屬基體與氧化膜作為對象，利用電子微分析儀進行了 Fe、

Al、O 的表面分析。將所獲得的照片示於圖 2 的（a）～（d）。圖 2 的（a）是表示試樣剖面中的反射電子像的照片，圖 2 的（b）～圖 2 的（d）分別是表示與圖 2 的（a）相同的觀察區域中的 Fe、Al、O 的表面分析結果的照片。對反射電子像與各元素的表面分析進行了比較，結果確認了於本發明例的試樣中形成了包含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的保護性的 Al 氧化膜。

根據以上所述，藉由本發明的製造方法獲得的沃斯田鐵系不鏽鋼帶兼顧了高潛變強度與良好的耐氧化性，因此可期待提高熱處理爐、熱交換器、固體氧化物型燃料電池等於高溫下使用的設備的零件的可靠性。

【0040】 [表 6]

| No. | 熔體化<br>處理溫度<br>(℃) | 100 小時加熱後<br>的氧化增重<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | 500 小時加熱後<br>的氧化增重<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | 1000 小時加熱後<br>的氧化增重<br>(mg/cm <sup>2</sup> ) | 備註   |
|-----|--------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|------|
| 5   | 1100               | 0.17                                        | 0.34                                        | 0.52                                         | 本發明例 |
| 6   | 1150               | 0.17                                        | 0.33                                        | 0.52                                         | 本發明例 |
| 7   | 1100               | 0.16                                        | 0.33                                        | 0.50                                         | 比較例  |
| 8   | 1150               | 0.14                                        | 0.27                                        | 0.43                                         | 比較例  |
| 9   | 1150               | 1.00                                        | 1.52                                        | 1.04                                         | 現有例  |
| 10  | 1150               | 1.38                                        | 3.01                                        | -2.74                                        | 現有例  |

【符號說明】

【0041】

1: Ni 鍍層

2:氧化膜

3:金屬基體

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法，其特徵在於，包括：熱軋步驟，對熱軋用素材進行熱軋，所述熱軋用素材以質量%計具有如下的成分組成：

Ni：超過 20.0% 且 30.0% 以下、

Cr：超過 15.0% 且 18.0% 以下、

Mo：1.0%～2.0%、

Al：3.5% 以上且小於 5.0%、

Nb+Ta：超過 1.0% 且 2.0% 以下、

Ti+V：0.3% 以下（包括 0%）、

Si：1.0% 以下（包括 0%）、

Mn：2.0% 以下（包括 0%）、

Zr：0.01%～0.3%、

C：0.005%～0.045%、

B：0.001%～0.03%、

且視需要以 Y+La+Ce+Hf+Zr：0.01%～0.5% 的範圍包含 Y、La、Ce、Hf 中的一種以上，

剩餘部分為 Fe 及不可避免的雜質；

冷軋步驟，對所述熱軋步驟後的熱軋鋼帶進行冷軋；以及

熔體化處理步驟，對所述冷軋步驟後的冷軋鋼帶於實質上不含氮的非氧化性環境中、於 1000℃～1150℃ 下進行 0.1 分鐘～30 分鐘的加熱保持後，進行冷卻速度 5℃/s 以上的驟冷，

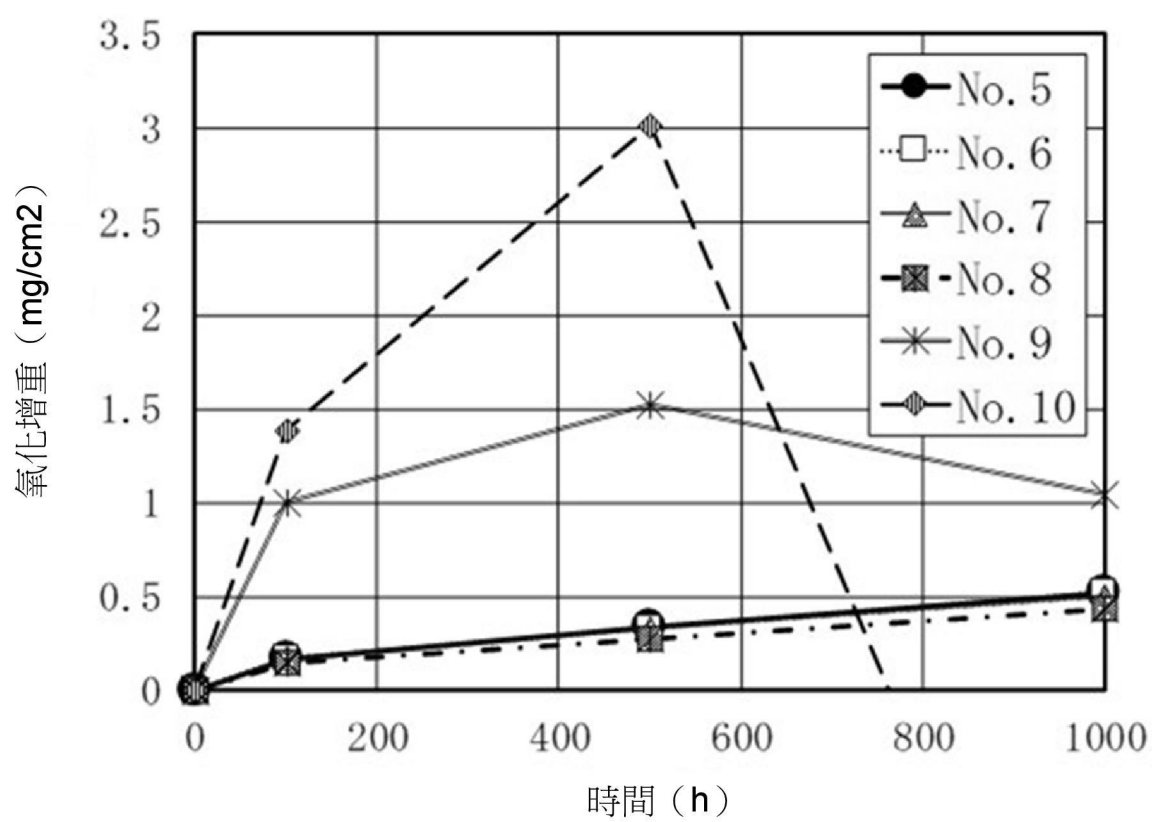


所述沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法獲得板寬 120 mm 以上、板厚 3 mm 以下的沃斯田鐵系不鏽鋼帶。

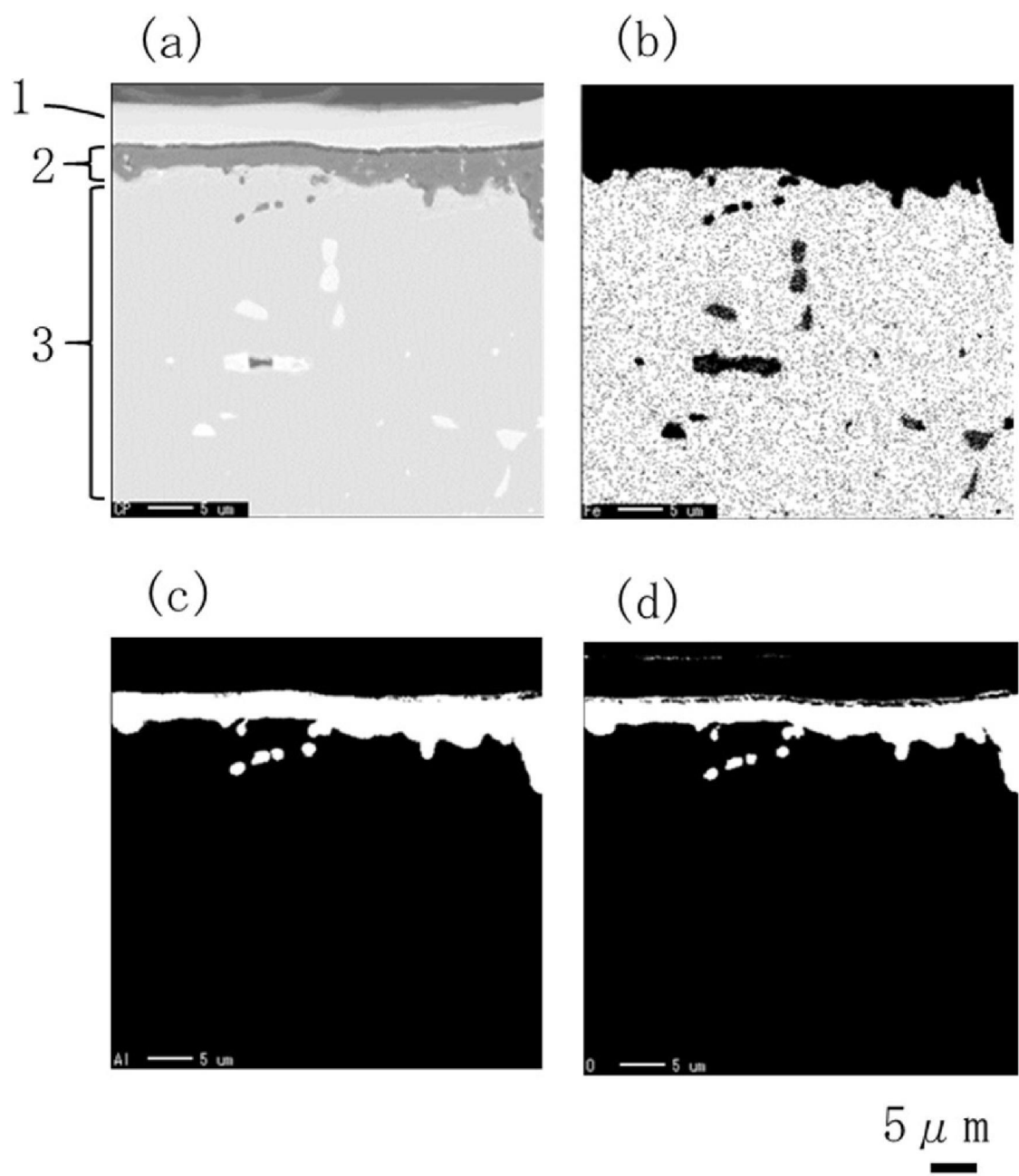
【請求項2】 如請求項 1 所述的沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法，其中，於所述熔體化處理步驟後獲得的沃斯田鐵系不鏽鋼帶的平均沃斯田鐵晶體粒徑為 30  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$ 。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的沃斯田鐵系不鏽鋼帶的製造方法，其中，於所述熱軋步驟與所述冷軋步驟之間、或者於冷軋步驟中更具有研磨步驟，所述研磨步驟將軋製鋼帶表面的氧化層及氮化層去除。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】