

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/58 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680020362.0

[45] 授权公告日 2010 年 3 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100593579C

[22] 申请日 2006.4.7

[21] 申请号 200680020362.0

[30] 优先权

[32] 2005.4.11 [33] JP [31] 113402/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/307457 2006.4.7

[87] 国际公布 WO2006/109727 日 2006.10.19

[85] 进入国家阶段日期 2007.12.7

[73] 专利权人 住友金属工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 西山佳孝 大塚伸夫

[56] 参考文献

JP 06-271988 A 1994.9.27

JP 10-265910 A 1998.10.6

JP 2003-171745 A 2003.6.20

CN 1148635 A 1997.4.30

JP 11-189848 A 1999.7.13

审查员 吕 哲

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱 丹

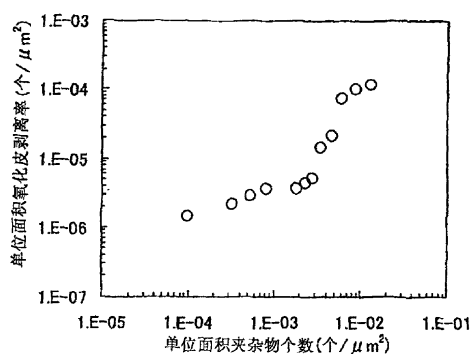
权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称

奥氏体系不锈钢

[57] 摘要

即使反复经受高温加热—冷却循环，仍具有能够抑制钢表面形成的保护性氧化皮的剥离的优异的耐氧化皮剥离性，能够适用在高温、特别是 1023K 以上的高温加湿气体环境下的奥氏体系不锈钢，具有如下钢组成：C：0.01 ~ 0.15%、Si：0.01 ~ 3%、Mn：0.01 ~ 2%、Cu：0.1 ~ 2.5%、Cr：23 ~ 30%、Ni：16 ~ 25%、Al：0.005 ~ 0.20%、N：0.001 ~ 0.40%、P：0.04% 以下、S：0.01% 以下，还有从 Y 及 Ln 族选择的 1 种或 2 种以上的稀土类元素：合计 0.005 ~ 0.1%，余量实质由 Fe 及不可避免的杂质构成，并且，钢表面的含有 Y 及 Ln 族元素的夹杂物为 5×10^{-3} 个/ μm^2 以下。



1. 一种奥氏体系不锈钢, 其中, 钢组成以质量%计由下述元素构成: C: 0.01~0.15%; Si: 0.01~3%; Mn: 0.01~2%; Cu: 0.1~2.5%; Cr: 23~30%; Ni: 16~25%; Al: 0.005~0.20%; N: 0.001~0.40%; P: 0.04%以下; S: 0.01%以下; 从 Y 及 Ln 族中选择的 1 种或 2 种以上的稀土类元素: 合计 0.005~0.1%; Nb、Ti 及 V 分别为 0~1.0%; Ca 及 Mg 分别为 0~0.010%; Mo、W、Ta、Re 及 Ir 分别为 0~6%; B、Zr 及 Hf 分别为 0~0.10%; Co: 0~3%; Pd、Ag、Pt 及 Au 分别为 0~1%; 余量: 由 Fe 及不可避免的杂质构成, 并且, 钢表面上的含有所述稀土类元素的短径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的夹杂物的个数为 5×10^{-3} 个/ μm^2 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的奥氏体系不锈钢, 其中, 钢组成分别含有 0.01~1.0% 的从 Nb、Ti 及 V 中选择的 1 种或 2 种以上。

3. 根据权利要求 1 所述的奥氏体系不锈钢, 其中, 钢组成分别含有 0.0001~0.010% 的从 Ca 及 Mg 中选择的 1 种或 2 种。

4. 根据权利要求 1 所述的奥氏体系不锈钢, 其中, 钢组成分别含有 0.01~6 质量% 的从 Mo、W、Ta、Re 及 Ir 中选择的 1 种或 2 种以上。

5. 根据权利要求 1 所述的奥氏体系不锈钢, 其中, 钢组成分别含有 0.001~0.10% 的从 B、Zr 及 Hf 中选择的 1 种或 2 种以上。

6. 根据权利要求 1 所述的奥氏体系不锈钢, 其中, 钢组成含有 0.01~3% 的 Co。

7. 根据权利要求 1 所述的奥氏体系不锈钢, 其中, 钢组成分别含有 0.005~1% 的从 Pd、Ag、Pt 及 Au 中选择的 1 种或 2 种以上。

奥氏体系不锈钢

技术领域

本发明涉及奥氏体系不锈钢，更详细地说是涉及在高温加湿气体环境下的耐氧化皮剥离性优异的奥氏体系不锈钢。本发明的奥氏体系不锈钢，特别适于在高温加湿气体环境下被频繁重复加热—冷却循环的用途，例如分散型电源的热交换器和改质器。

背景技术

作为分散型电源（distributed generation）使用的微型燃气涡轮（micro gas turbine）和各种燃料电池，从提高热效率的点出发，通常为具有利用燃烧废气的热来加热燃料用空气的热交换器（再生器）的热电联供系统（cogeneration system）。该热交换器由不锈钢制的波状散热片（corrugated fin）、金属板（plate）等构成。在所使用的不锈钢中，期望具有高耐热性和良好的焊接性与加工性。

在燃料电池中，作为用于供给氢的燃料，天然气、DME（二甲醚 dimethyl ether）、灯油、合成碳氢系燃料以及所谓醇系燃料等各种各样的燃料受到研究。该燃料通过水蒸气改质等方式被改质，使氢发生。对用于种改质器的制作的不锈钢来说，由于运转温度高，因此也期望具有高耐热性和良好的焊接性及加工性。

上述的热交换器和改质器所通过的气体，含有数%至数十%的水蒸气，且为高温。这样的高温加湿气体，若与大气和汽车排气系统的燃烧废气相比较，则带来更为严酷的腐蚀环境。

另外，在分散型电源中，与现有的火力发电厂不同，因为装置的运转和停止频繁发生，所以要经受加热—冷却的循环条件。因此，在运转加热中，在不锈钢的表面所形成的以 Cr 为主体的保护性的氧化皮会在冷却途中发生热应力而产生裂纹，直到最终地剥离。在氧化皮剥离了的部位，保

护性氧化皮的再生困难，多是生成以 Fe 为主体的非保护性的氧化皮。其结果是，不锈钢的损耗加快，机器的耐用年限变短。此外，剥离的氧化皮使机器内的气体流路或连结在机器的输出侧的气体流路堵塞，再有就是引起因腐蚀导致的机器损伤的危险性非常高。

因此，对于被使用于分散型电源的热交换器和改质器这种用途的不锈钢来说，除了耐热性、加工性、焊接性以外，还要求在腐蚀性强的高温加湿环境下，即使反复加热—冷却循环也不会发生氧化皮剥离的所谓优异的耐氧化皮剥离性。

关于汽车尾气净化装置的催化剂载体的用途，至今为止提出有多种的耐热性 Fe—Cr—Al 铁素体系不锈钢。但是，铁素体系不锈钢一般加工性差，而且焊接困难，难以适用于上述用途。

一直以来，在一般性的高温用途中，多使用以 SUS304、SUS316L 及 SUS310 为代表的奥氏体系不锈钢。

在特开平 7—188869 号公报中，公开有一种高温的耐氧化性、耐磨耗及蠕变特性优异，且焊接性优异的廉价的奥氏体系不锈钢。该不锈钢具有如下钢组成：C：0.05~0.15%（在本说明书中，除非特指，“%”均为“质量%”的意思）、Si：低于 1.0%、Mn：2.0%以下、P：0.04%以下、S：0.01%以下、Cr：20~30%、Ni：10~15%、N：0.10~0.30%、B：0.0010~0.01%、La+Ce：0.01~0.10%、Al：0.01~0.20%，余量实质上由 Fe 和不可避免的杂质构成，被作为 $\{Ni + 0.5Mn + 30(C + N) - 1.1(Cr + 1.5Si) + 8.2\}$ 规定的 Ni 平衡值处于-1.0%~+3%的范围。

特开 2000—303150 号公报中记载有一种直接扩散接合用不锈钢。其是由 C：0.08%以下、Si：0.01~2%、Mn：0.05~1.5%、P：0.05%以下、S：0.01%以下、Al：0.005~0.1%、Cr：13~32%、Ni：0.01~4%、Mo：0.1~6%、Ti：0.05%以下、余量 Fe 及不可避免的杂质构成的铁素体系不锈钢，或由 C：0.08%以下、Si：0.01~2%、Mn：0.05~1.5%、P：0.05%以下、S：0.01%以下、Al：0.005~0.1%、Cr：13~25%、Ni：7~15%、Si+Mo：1.5%以上、Mo：6%以下、Ti：0.05%以下、余量 Fe 及不可避免的杂质构成的奥氏体系不锈钢。该奥氏体系不锈钢被说明为轧制容易、加工性也优异。

但是,上述公报中所述的奥氏体系不锈钢没有考虑到有关上述耐氧化皮剥离性。

在特开平 11-279714 号公报中,公开有一种在加热-冷却循环下,在材料有温度梯度存在的条件下的耐氧化皮剥离性得到改善的奥氏体系不锈钢。该不锈钢含有 C: 0.01~0.15%、Si: 0.5~5%、Mn: 0.2~2%、P: 0.04%以下、S: 0.02%以下、Ni: 12~22%、Cr: 17~26%、Al: 0.01~5%、N: 0.02~0.4%,余量由 Fe 及不可避免的杂质构成,元素含量与使用的最高加热温度 TK、温度梯度 α (°C/mm) 之间满足特性的关系。

该奥氏体系不锈钢利用的现象是,在氧化皮的界面稠化了的 Si 和 Al 的氧化物或金属状 Ni,在材料存在温度梯度的条件下,以缓和施加于氧化皮的膨胀或压缩应力的方式而发挥作用,从而改善耐氧化皮剥离性。因此, Ni、Si 及 Al 量很重要,规定钢中 Cr、Ni、Si 及 Al 量采用材料的最高温度 T 和温度梯度 α 。但是,该不锈钢的耐氧化皮剥离性,涉及到含有数%至数十%的水蒸气的严酷的加湿气体腐蚀环境下的耐氧化皮剥离性仍处于不能满足的水平。另外,也没有考虑到氧化皮剥离后的再生,需要长期的性能稳定性的改善。

本发明者们,率先在特开 2003-171745 号公报中,提出有一种奥氏体系不锈钢钢板,其含有 C: 0.01~0.10%、Si: 0.01~1.0%、Cr: 19~26%、Ni: 10~35%及 REM (稀土类元素) 的一种以上合计为 0.005~0.10%,此外还含有 Mn 为 0.01%以上,且满足 $\{Mn \leq 2.8 \times REM - 0.025 \times Ni + 0.95\}$,余量由 Fe 和不可避免的杂质构成,厚度为 1.0mm 以下。这是为了解决因分散型电源的波状散热片等这种板厚薄的钢板的异常氧化引起的所谓“烧损”现象,通过根据 Ni 含量及 REM 含量控制 Mn 含量,以抑制 Cr_2O_3 的成长速度。

本发明者们还在特开 2004-83976 号公报中提出有一种耐高温氧化性奥氏体系不锈钢钢板,其含有 C: 0.01~0.10%、Si: 1.0%以下、Cr: 23.0~27.0%、Ni: 17.0~23.0%、稀土类元素的一种以上合计为 0.005~0.10%,Mn 含量为 2.0%以下且满足 $\{Mn \geq 0.05 \times Cr - 0.20 \times \text{板厚} - 0.55\}$ 的关系,余量是 Fe 及不可避免的杂质,厚度为 0.5mm 以下。其所立足的结论是,发生在板厚为 0.5mm 以下的钢板上的“加速氧化”,致使强度逊色于在钢

表面生成的氧化皮上所发生的应力，从而成为发生变形的原因，而通过用 Mn 含量控制 Cr 含量和板厚的关系，可缓和 Cr_2O_3 氧化皮的高温强度。

上述特开 2003—171745 号及 2004—83976 号公报所提出的奥氏体系不锈钢钢板，能够解决在板厚薄的钢板中分别发生的烧损及加速氧化。但是，在这些公报中，还没有在上述加热—冷却循环下成为问题的关于氧化皮剥离的认识，其对策尚未展示。

发明内容

本发明是一种奥氏体系不锈钢，其具有如下钢组成：以质量%计含有 C：0.01~0.15%、Si：0.01~3%、Mn：0.01~2%、Cu：0.1~2.5%、Cr：23~30%、Ni：16~25%、Al：0.005~0.20%、N：0.001~0.40%、P：0.04%以下、S：0.01%以下、从 Y 及 Ln 族选择的 1 种或 2 种以上的稀土类元素：合计 0.005~0.1%，此外根据情况，还含有从 Nb、Ti 及 V 选择的 1 种或 2 种以上：分别为 0.01~1.0%；从 Ca 及 Mg 选择的 1 种或 2 种：分别为 0.0001~0.010%；从 Mo、W、Ta、Re 及 Ir 选择的 1 种或 2 种以上：分别为 0.01~6%；从 B、Zr 及 Hf 选择的 1 种或 2 种以上：分别为 0.001~0.10%；Co：0.01~3%；从 Pd、Ag、Pt 及 Au 中选择的 1 种或 2 种以上：分别为 0.005~1%；余量：实质由 Fe 及不可避免的杂质构成，并且，钢表面上的含有所述稀土类元素的夹杂物（以下称为稀土类元素系夹杂物）的个数为 5×10^{-3} 个/ μm^2 以下。

在本发明中，所谓夹杂物意思是短径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的夹杂物。这是因为短径比 $0.5\mu\text{m}$ 小的夹杂物即使存在于钢表面，也不会对耐氧化皮剥离性造成显著的不良影响。稀土类元素系夹杂物的个数能够根据后述方法测定。

本发明的奥氏体系不锈钢，除了显示出良好的加工性和焊接性以外，还特别显示出即使在高温加湿环境中加热—冷却循环下，仍能够防止氧化皮剥离这样的优异的耐氧化皮剥离性。对该氧化皮剥离性的改善有显著贡献的，是 Cu 含量，以及从 Y 及 Ln 族中选择的 1 种或 2 种以上的稀土类元素的含量，和钢表面上稀土类元素系夹杂物的量。

一般来说，所谓氧化皮剥离，其发生是由在氧化皮中发生的应力高于

氧化皮/母材间的密着力。因此，为了提高耐氧化皮剥离性，有效的是降低氧化皮中发生的应力，以及提高氧化皮/母材间的密着力。在此，在氧化皮中发生的应力中，包含随着氧化皮的成长而来的成长应力，和在冷却时发生的热应力。于是，若大体区分具体的对策则为以下等。

(1) 通过降低氧化皮的成长速度，以抑制随着氧化皮的成长而来的长成应力。

(2) 通过减小冷却时的温度差 ΔT ，并减小板厚而利用母材的变形，从而抑制生成在冷却时的氧化皮上的热应力。

(3) 通过提高氧化皮/母材的界面的结合力本身，另外抑制界面存在的夹杂物等的不同，从而提高氧化皮/母材的密着力。

上述对策之中，(2) 中的减小冷却时的温度差 ΔT ，因为涉及到限制本发明作为对象的装置（例如微型涡轮、燃料电池）的运转条件，所以实际进行起来很困难。另外，若减小板厚，则如上述，不仅会产生加速氧化和烧损这样的问题，而且还有可能降低高温强度。

因此，本发明者们着眼于上述(1)及(3)的对策，进一步反复研究。如本发明者们在特开 2003-171745 号公报中提出的，着眼于氧化皮的成长速度，虽然同样的研究已经进行，但是根据以下罗列的理由(a)及(b)，加热-冷却的循环下的氧化皮的成长速度需要从至今为止都没有涉及的全新的视点来进行研究。

(a) 氧化皮生长速度由生成的氧化皮中的元素的构成决定。

(b) 生成的氧化皮中的元素的构成，大多依存于氧化皮的初期生成。氧化皮的初期生成，在达到该制品（例如热交换器）的使用温度之前，即在升温过程中发生。

即，为了降低氧化皮的成长速度，奥氏体系不锈钢的情况下，重要的是均一地使以 Cr_2O_3 为主体的保护性氧化物（保护性氧化皮）形成，需要在升温过程中确实地使这样的氧化皮生成。 Cr_2O_3 的钢板的表面的生成，从升温过程的大概 773K 以上已经开始。但是，在这种比较低的温度下，因为 Cr 在钢中扩散得慢，所以通常难以形成均一的 Cr_2O_3 。另外，在 Cr_2O_3 中 Fe 和 Mn 这样的元素固溶，不能抑制使用温度下的氧化皮的成长速度。为了使均一且高纯度的 Cr_2O_3 生成，有效的是提高钢中的 Cr 含量，但是如

后述，若还考虑钢的机械的特性和制造性，则 Cr 含量的增大存在界限。

因此，为了探求新的方法详查了升温过程中的初期氧化的举动，d 其结果可知，下述 (c) ~ (f) 在本质上很重要。

(c) 在钢表面，氧化开始时，如果 Cr 只和气体中的 O_2 反应，则能够开始均一的 Cr_2O_3 。但是，在实际的气体气氛中，除 O_2 以外还存在多种气体分子，因此这些多种的气体分子会吸附于钢表面而离解。

(d) 在气体气氛中若有例如 CO 等存在，则在钢表面离解为 C 和 O，C 侵入钢中而发生渗碳。 SO_2 和 H_2S 存在时，也会因同样的理由而发生硫化。即，不仅有氧化，而且由这些气体导致的渗碳、硫化和氮化以及氢侵入等的腐蚀也在进行，因此，不能只进行氧化反应。由于这种钢表面的各种反应的重叠，至今为止在 Cr_2O_3 的初期生成过程中，仍不能均一地形成 Cr_2O_3 。

基于所表明的本质性的机理，为了研究其解决方法，为了根据钢中的元素的效果而进行调查而制作各种成分变化材，精心分析表面反应。其结果可知，Cu 和 Y 及 Ln 族元素（稀土类元素）显示出以下说是有的非常有趣的举动。

(e) Cu 对于在钢表面吸附及离解的气体具有抑制其离解的效果，因此能够抑制氧化以外的腐蚀的进行，由此 Cr_2O_3 在钢表面被均一地形成。

(f) 若钢含有从 Y 及 Ln 族选择的 1 种或 2 种以上的稀土类元素，则在 Cr_2O_3 中 Fe 和 Mn 这样的元素固溶得到抑制，高 Cr 纯度的 Cr_2O_3 在钢表面被均一地形成。

基于上述 (e) 及 (f) 的发现，通过一起添加 Cu 和 1 种或 2 种以上的上述稀土类元素，能够在升温过程中在钢表面均一地形成高 Cr 纯度的 Cr_2O_3 的氧化皮，由此，可以进一步提高耐氧化皮剥离性。这是由于，除了前述 (1) 氧化皮的成长速度的降低以外，还提高了 (3) 氧化皮/母材的界面的结合力本身。

但是仅是如此，本发明作为目的的耐氧化皮剥离性的改善仍不充分。此外，通过使钢表面的稀土类元素系夹杂物的存在量降低到一定程度以下，能够防止以这些夹杂物为起点的氧化皮的剥离，耐氧化皮剥离性得到

显著改善。

本发明的奥氏体系不锈钢，在高温加湿气氛中即使反复经受高温下的加热和冷却到室温这样的加热—冷却循环，仍具有能够抑制钢表面所形成的保护性氧化皮的剥离的优异的耐氧化皮剥离性，能够适用在高温、特别是 1023K 以上的高温加湿气体环境下。另外，加工性、焊接性、耐热性也充分高。因此，作为分散型电源使用于预见今后将普及的微型气体涡轮和各种燃料电池的热交换器以及燃料电池的改质器时，能够防止因氧化皮剥离造成的损耗，机器的耐用年限得到延长。

附图说明

图 1 是表示生成氧化皮中的 Cr 浓度和钢中 Cu 含量的关系的曲线图。

图 2 是表示钢中 Cu、Y 及 Ln 族的含量带给生成氧化皮中的 Cr 浓度的影响的曲线图。

图 3 是表示钢中 Y 及 Ln 族对生成氧化皮的剥离数的效果，及含有钢表面的 Y 及 Ln 族元素的夹杂物数量对生成氧化皮的剥离数的影响的曲线图。

图 4 是表示生成氧化皮的剥离（每单位面积剥离数量）和含有钢表面的 Y 及 Ln 族元素的夹杂物（每单位面积的个数）的关系的曲线图。

具体实施方式

以下，边参照附图边详细地说是本发明。在本说明书中涉及到钢组成的%全部是质量%。

本发明的奥氏体系不锈钢具有如下特征：具有的钢组成为，以质量%计含有 C：0.01~0.15%、Si：0.01~3%、Mn：0.01~2%、Cu：0.1~2.5%、Cr：23~30%、Ni：16~25%、Al：0.005~0.20%、N：0.001~0.40%、P：0.04%以下、S：0.01%以下、从 Y 及 Ln 族选择的 1 种或 2 种以上的稀土类元素：合计 0.005~0.1%，余量：本质上由 Fe 及不可避免的杂质构成，并且，钢表面上的含有所述稀土类元素的夹杂物（以下称为稀土类元素系夹杂物）的个数为 5×10^{-3} 个/ μm^2 以下。

该奥氏体系不锈钢，作为任意成分也可以还含有从 Nb、Ti 及 V 选择

的 1 种或 2 种以上：分别为 0.01~1.0%；从 Ca 及 Mg 选择的 1 种或 2 种：分别为 0.0001~0.010%；从 Mo、W、Ta、Re 及 Ir 选择的 1 种或 2 种以上：分别为 0.01~6%；从 B、Zr 及 Hf 选择的 1 种或 2 种以上：分别为 0.001~0.10%；Co：0.01~3%；从 Pd、Ag、Pt 及 Au 选择的 1 种或 2 种以上：分别为 0.005~1%。

上述钢组成根据如下理由决定。

C：0.01~0.15%

C 具有的效果是，抑制 δ 铁素体生成，使奥氏体组织稳定，并且确保高温强度。为了发挥该效果而含有 0.01% 以上 C。若 C 含量超过 0.15%，则钢的结晶晶界析出大量的块状 Cr_{23}C_6 ，钢的延展性降低，随之而来的是对于加热及冷却循环时的热疲劳的阻抗性劣化。C 含量优选为 0.02% 以上、0.12% 以下。

Si：0.01~3%

Si 在熔解时被作为脱氧剂添加，但是在高温加湿环境中在 Cr_2O_3 氧化皮的内层形成氧化物，具有使耐氧化性提高的效果。为了发挥该效果而含有 0.01% 以上的 Si。另一方面，若 Si 含量超过 3%，则加热—冷却循环时的氧化皮剥离促进。优选 Si 含量的范围是 0.05% 以上、2% 以下，更优选的范围是 0.1% 以上、低于 1%。

Mn：0.01~2%

Mn 具有形成奥氏体组织的效果，在熔解时也作为脱氧剂发挥作用。为了得到该效果而含有 Mn 为 0.01% 以上。若 Mn 含量超过 2%，则在钢的高温氧化时 MnO 有一部分固溶在 Cr_2O_3 氧化皮中，由此使 Y 及 Ln 族带来的氧化速度的抑制受到阻碍。Mn 含量的优选范围是 0.1% 以上、1.2% 以下，更优选的范围是 0.6% 以上、1% 以下。

Cu：0.1~2.5%

Cu 对于本发明的奥氏体系不锈钢来说是重要的元素之一。Cu 具有抑制钢表面的气体的吸附离解性的作用，在达到使用温度的升温过程中，通过抑制能够与氧化同时发生的渗碳、碳化、氮化和氢侵入等的腐蚀，能够优先地只促进氧化。其结果是，如之后基于实验结果所说明的，在升温过程中，能够均一地在钢表面形成保护性优异的 Cr_2O_3 的氧化皮，能够在其

后的高温保持中维持优异的耐氧化性，同时能够大幅减轻氧化皮剥离。此外，在冷却中氧化皮剥离的情况下，在其后的升温过程中，能够再生保护性的 Cr_2O_3 的氧化皮。

这样的 Cu 的效果，在 Cu 含量为 0.1% 以上时显著。但是，若 Cu 含量超过 2.5%，则韧性和加工性这样的性能劣化。Cu 含量的优选范围是 0.2% 以上、2.5% 以下，更优选的范围是 0.3% 以上、2.2% 以下。

Cr: 23~30%

Cr 对于本发明的奥氏体系不锈钢来说是重要的元素之一。Cr 在升温过程中在钢表面使保护性的 Cr_2O_3 的氧化皮均一地生成，通过抑制高温保持中的氧化速度而发挥耐氧化性，同时使耐氧化皮剥离性提高。此外 Cr 还具有一个作用，即在冷却中氧化皮剥离时，在其后的升温过程中均一地再生新的保护性的 Cr_2O_3 的氧化皮，从而防止耐氧化性的劣化。

若 Cr 含量比 23% 少，则在钢表面无法均一地生成 Cr_2O_3 氧化皮，耐氧化性劣化，同时氧化皮剥离后的再生机能也劣化。另一方面，若 Cr 含量超过 30%，则钢的结晶晶界析出大量的块状的 Cr_{23}C_6 ，钢的延展性降低，除此以外制造性也劣化。Cr 含量的优选范围是 23% 以上、28% 以下，更优选的范围是 24% 以上、28% 以下。

Ni: 16~25%

Ni 形成奥氏体组织，并且具有提高钢板的耐热性的作用。为了得到奥氏体组织而使 Ni 含有 16% 以上。另一方面，若 Ni 含量超过 25%，则招致焊接性及热加工性的降低。Ni 含量的优选范围是 25% 以上、23% 以下，更优选的范围是 16% 以上、21.5% 以下。

Al: 0.005~0.20%

Al 是能够在熔炼时用于脱氧而添加的元素。该效果通过含有 0.005% 以上奏效。另一方面，若 Al 含量超过 0.20%，则 AlN 和 Ni_3Al 析出，钢的热加工性显著劣化，另外蠕变断裂延展性降低。此外，由于这些析出物存在，会阻碍本发明最重要的、在升温过程中使钢表面均一地形成保护性的 Cr_2O_3 的氧化皮。因此，Al 含量为 0.20%。特别是为了抑制稀土类元素夹杂物的生成，优选 Al 含量为 0.02% 以上、0.15% 以下，更优选的范围是 0.04% 以上、低于 0.15%。

N: 0.001~0.40%

N 不仅有助于奥氏体组织的稳定化, 而且具有提高高温强度的效果。此外, 在高温下抑制吸附于钢表面的气体的离解, 从而促进 Cr_2O_3 的氧化皮的均一形成。该效果通过含有 0.001% 以上的 N 而达成。另一方面, 在通常的熔炼技术中, 因为含有 N 超过 0.40% 很困难, 所以其上限为 0.40%。特别是在重视高温强度时, 优选 N 含量为 0.10% 以上、0.30% 以下, 更优选 0.15% 以上、0.25% 以下。

P: 0.04% 以下, S: 0.01% 以下

P 及 S 均是杂质, 但是会在结晶晶界偏析, 使热加工性劣化。特别是在本发明的范围内含有 Cr、Ni 及 N 的钢中, 该不良影响巨大。另外, 还有且长在高温气体环境中生成的 Cr_2O_3 的氧化皮的剥离这样的不良影响。因此, 优选极力降低 P 及 S, 但是, 因为过剩的降低会伴随着相应的成本上升, 所以 P 为 0.04% 以下, S 为 0.01% 以下。优选 P: 0.035% 以下, S: 0.005% 以下, 更优选 P: 0.03% 以下, S: 0.002% 以下。

Y 及 Ln 族元素: 合计 0.005~0.1%

从 Y 及 Ln 族元素选择的稀土类元素与 Cu 在本发明的奥氏体系不锈钢中均是重要的元素的 1 种。含有从 Y 及 Ln 族元素选择的 1 种或 2 种以上的稀土类元素 0.005% 以上、0.1% 以下的量, 同时将钢表面的含有 Y 及 Ln 族元素的夹杂 (即, 稀土类元素系夹杂物) 限制在 5×10^{-3} 个/ μm^2 以下, 由此能够飞跃性地提高耐氧化皮剥离性。关于这点, 后面与实验数据一起详细说明。

为了得到该效果, 含有稀土类元素 (Y 及 Ln 族) 使之合计含量为 0.005% 以上。另一方面, 若稀土类元素的含量变得过剩, 则夹杂物的生成量增大, 使表面的生成氧化皮的耐氧化皮剥离性降低, 除此以外钢的加工性及韧性也降低, 因此稀土类元素的含量合计为 0.1% 以下。

在 Ln 族之中, 特别优选采用 La、Ce、Nd。所谓 Ln 族是指从元素编号 57 的 La 至同 71 的 Lu。从耐氧化皮剥离性的观点出发, 优选稀土类元素的合计含量为 0.005% 以上、0.08% 以下, 更优选含量为 0.02% 以上、0.06% 以下。

除以上的元素之外, 本发明的奥氏体系不锈钢作为任意元素也可以含

有下述的1种或2种以上的元素。

Nb、Ti及V：分别为0.01~1.0%

Nb、Ti及V即使极微量的添加也能够改善高温强度、延展性及韧性。任意一种元素其含量低于0.01%均不能发挥这样的效果，另一方面，若分别超过1.0%，则加工性和焊接性降低。因此，从Nb、Ti及V选择1种或2种以上的元素使之含有时，各自的含量为0.01%以上、1.0%以下。这些元素的优选含量为0.01%以上、0.7%以下。

Ca及Mg：分别为0.0001~0.010%

Ca及Mg使热加工性提高。该效果通过分另含有0.0001%以上而能够取得。特别是在本发明规定的范围内含有Cr、Ni及N的钢中，相对于晶内晶界的强度处于相对弱化的倾向，因此通过添加Ca及/或Mg，不仅对于热加工性，而且对于焊接时的HAZ裂纹感应性也能够实现大幅度的改善。另一方面，若Ca及/或Mg的含量分别超过0.010%，则作为低熔点化合物的Ni-Ca、Ni-Mg化合物被形成，热加工性反而劣化。因此，从Ca及Mg选择1种或2种含有时，各自的含量为0.0001%以上、0.010%以下，优选的含量Ca、Mg均分别为0.0003%以上、0.007%以下。

Mo、W、Ta、Re及Ir：分别为0.01~6%

Mo、W、Ta、Re及Ir作为固溶强化元素均在高温强度的提高上有效。为了实现高温强度的进一步提高，根据需要添加其1种或2种以上。为了发挥效果，任何一种元素均需要分别为0.01%以上的量。但是，若过剩地添加，则加工性的劣化和组织稳定性均受到阻碍，因此任何一种元素其上限均为6%。添加Mo、W、Ta、Re及Ir的1种或2种以上时，其含量分别为0.01%以上、6%以下，优选分别为0.05%以上、3%以下，进一步优选分别为0.1%以上、1.4%以下。

B、Zr及Hf：分别为0.001~0.10%

B、Zr及Hf均对于强化晶界，改善热加工性及高温强度特性有效。这样的效果在分别添加0.001%以上时能够获得。但是，若各自的含量超过0.10%，则对于焊接时的高温裂纹的感受性显著提高。因此，添加此1种或2种以上的元素时，含量分别为0.001%以上、0.10%以下，优选含量分别为0.001%以上、0.05%以下。

Co: 0.01~3%

Co 置换 Ni 的一部分, 能够使奥氏体相稳定化。要得到该效果时能够添加 0.01% 以上的 Co。另一方面, 若添加 Co 超过 3%, 则显著地使热加工性降低。因此, 添加 Co 时的含量为 0.01% 以上、3% 以下, 优选的含量为 0.1% 以上、1% 以下。

Pd、Ag、Pt 及 Au: 分别为 0.005~1%

Pd、Ag、Pt 及 Au 均能够使耐腐蚀性提高。若任何一种元素含有低于 0.005% 时, 都得不到耐腐蚀性的提高效果。另一方面, 若这些元素的含量超过 1%, 则除了加工性降低以外, 还招致高成本。从 Pd、Ag、Pt 及 Au 选择 1 种或 2 种以上使之含有时, 其含量分别为 0.005% 以上、1% 以下, 优选含量分别为 0.0050% 以上、0.5% 以下。

本发明的奥氏体系不锈钢的上述以外的组成, 是 Fe 及不可避免的杂质。

关于本发明的奥氏体系不锈钢中的 Cu 及稀土类元素 (Y 及 Ln 族) 给保护性的 Cr_2O_3 氧化皮的均一生成和由此而来的耐氧化皮剥离性的改善带来的影响, 以下基于实验数据更为详细地说明。

从各种组成的奥氏体系不锈钢上切下厚 1.2mm、宽 1.5mm 及长 35mm 的素材, 制作表面进行了镜面加工的试验片。将制作的各试验片装入加热炉, 以 0.5K/sec 的升温速度从室温升温至 1123K, 在到达 1123K 的同时冷却至接近室温并取出。然后, 使用 SIMS 测定在试验片的表面生成的氧化皮中的 Cr 量。

图 1 是表示使用 SIMS (2 次离子质量分析装置) 测定奥氏体系不锈钢的表面所形成的氧化皮中的 Cr 量的结果, 和钢中的 Cu 含量的关系的曲线图。

如图 1 的曲线所示, 在不含 Cu 的钢中, 氧化皮中的 Cr 浓度 (由 SIMS 分析得到的氧化皮中的最高 Cr 浓度) 为 50~70%, 相对于此, 通过含有 Cu 为 0.1% 以上, 氧化皮中的 Cr 浓度增大至 80% 以上。即, 可知奥氏体系不锈钢通过含有 0.1% 以上的 Cu, 在其升温过程中纯度高的 Cr_2O_3 均一地生成。

图 2 是表示, 对于均不含 Cu 和稀土类元素的奥氏体系不锈钢和只含

有 Cu 的奥氏体系不锈钢,以及复合含有 Cu 和稀土类元素的奥氏体系不锈钢进行同样的试验,并测定氧化皮中的 Cr 浓度的结果的曲线图。

如图 2 所示可知,若复合含有 Cu 和稀土类元素,则氧化皮中的 Cr 浓度最高,对 Cr_2O_3 的均一的形成来说,含有 Cu 和稀土类元素的双方有效。

稀土类元素若通过在大气中的加热被氧化,则作为离子在 Cr_2O_3 氧化物的结晶晶界偏析,抑制伴随 Cr_2O_3 氧化物的成长的通过 Cr_2O_3 结晶晶界的 Cr^{3+} 、 O_2^- 离子的晶界扩散,抑制 Fe 和 Mn 在氧化物中固溶。该效果特别在升温过程中在与 Cu 复合添加的钢中显著,作为结果是形成 Cr 浓度高的高纯度的 Cr_2O_3 ,具有减缓氧化皮的生长速度的作用。此外,即使在冷却中氧化皮剥离后的升温过程中,可以再生出作为保护性氧化皮的纯度高的 Cr_2O_3 。该效果能够通过从 Y 及 Ln 族选择的 1 种或 2 种以上的稀土类元素并使之含有合计 0.005%以上而获得。

钢表面的稀土类元素系夹杂物: 5×10^{-3} 个/ μm^2 以下

如上述,在本发明中,在初期的升温过程中均一地形成保护性的 Cr 含有度高的 Cr_2O_3 的氧化皮,这是为了降低其后的高温保持中的氧化速度,能够维持良好的耐氧化性,同时成为难以剥离的氧化皮,因此很重要。此外,通过提高氧化皮/母材的界面的结合力本身,在界面抑制夹杂物等的异质,能够显著改善氧化皮的耐剥离性。

氧化皮/母材的界面的结合力的提高能够大大抑制氧化皮剥离。以此为目的至今已知是添加稀土类元素,但是仅仅如此并不能实现充分的改善。这是由于在氧化皮/母材的界面存在的夹杂物会成为起点,致使氧化皮剥离的发生。

一般性的夹杂物在熔炼时生成,有残存在钢中的氧化物、硫化物或氧硫化物等的化合物,已知有 Al、Si、Mn 的各氧化物和 Mn、Ca 的硫化物等。如果夹杂物有由这些化合物单独形成的情况,则也有 2 种以上复合化形成情况。

另一方面,在含有 Y 和 Ln 这样的稀土类元素的钢中,这些元素与氧和硫的亲合力高,因此显示出极强力的脱氧效果及脱硫效果。其结果是,将固溶氧和固溶硫除去,使热加工性和焊接性,还有高温气氛下生成于钢

表面的氧化皮的耐剥离性提高。

但是，添加了稀土类元素的钢，在钢中大量存在由上述脱氧及脱硫作用下生成的稀土类元素的氧化物和/或硫化物构成的、含有稀土元素的夹杂物（稀土类元素系夹杂物），纯净度降低。这是由于稀土类元素的氧化物和硫化物其平均原子量比钢大，在精炼时的钢水中难以浮起，因此难以作为炉渣去除，从而使纯净度恶化。该稀土类元素系夹杂物的生成，在使钢中含有稀土类元素的钢中特别显著，除非进行合金元素的最佳化和精炼时的夹杂物的控制，否则难以抑制。若这样的稀土类元素系夹杂物存在于钢表面，则在使用环境中，其存在于表面形成氧化皮之后的氧化皮/母材的界面上，从而助长氧化皮剥离。

至今也已知，若钢含有稀土类元素则耐氧化皮剥离性提高。在本发明中，通过将含有稀土类元素而生成的稀土类元素夹杂物（如前述，其主要是稀土类元素的氧化物、硫化物或氧硫化物等）的量加以规定，耐氧化皮剥离性得到飞跃性的且本质性的改善。这一点基于实验结果进一步详述。

图3是表示，采用25%Cr—20%Ni奥氏体系不锈钢，和同成分下又添加了0.04%的La或0.042%的La的奥氏体系不锈钢，调查稀土元素系夹杂物的个数，和在1173K下在100h大气中进行氧化试验时的表面生成氧化皮的剥离数量的结果的曲线图。

氧化皮的剥离数，是用光学显微镜以100倍观察氧化皮表面5处视野，统计具有短径 $5\mu\text{m}$ 以上的长度的剥离，并换算成每单位面积的个数（个/ μm^2 ）的值。

稀土类元素系夹杂物，是用硝酸/盐酸/甘油（glycerin）混合液（浓硝酸:浓盐酸:甘油体积比=1:4:1）对氧化试验前的不锈钢表面进行刻蚀之后，用光学显微镜观察，以500倍在5处视野中统计具有短径 $0.5\mu\text{m}$ 以上的长度的稀土类元素系夹杂物，并换算成每单位面积的个数（个/ μm^2 ）的值。夹杂物是否是稀土类元素系夹杂物的认定，通过SEM—EDX（能量色散型荧光X射线）分析进行。

如图3的曲线图所示，在不锈钢表面观测到的稀土类元素系夹杂物的数量，在添加0.04%La的奥氏体系不锈钢中有 1.3×10^{-2} 个/ μm^2 ，在添加

0.042%La 的奥氏体系不锈钢中有 8.2×10^{-4} 个/ μm^2 。该夹杂物量的不同是由于精炼法不同。即，即使是大体相同的 La 添加量，稀土类元素夹杂物的数量也会根据精炼法而变动。

氧化皮剥离数，在 0.04%La 的钢中，比没有添加 La 的钢少大约 1 成，在稀土类元素夹杂物数量少的 0.042%La 的钢中，又少 1 成。即，可知只添加 La 耐氧化皮剥离性也有所提高，但若使稀土类元素系夹杂物数量降低，则耐氧化皮剥离性进一步得到显著改善。

为了明确稀土类元素系夹杂物的个数与氧化皮剥离性的关系，制作具有各种夹杂物数量的试验素材，进行与关于图 3 说明的相同的氧化试验。图 4 是表示该氧化试验中钢表面每单位面积的稀土类元素系夹杂物数量与每单位面积的氧化皮剥离数的有关系的曲线图。由图 4 所示的曲线图可知，如果钢表面的稀土类元素系夹杂物为 5×10^{-3} 个/ μm^2 以下，则能够有效地抑制氧化皮剥离。

稀土类元素系夹杂物越少越为优选，但是因为关系到精炼上的技术的难度和本发上升，所以在可能的范围降低很重要。从耐氧化皮剥离性的观点出发，优选将钢表面的稀土类元素系夹杂物抑制在 3×10^{-3} 个/ μm^2 以下。

稀土类元素的添加，在熔炼阶段的处理没有适当进行时，会诱发夹杂物的卷入，从而不能将钢表面的稀土类元素系夹杂物抑制在 5×10^{-3} 个/ μm^2 以下。因此，在钢水阶段，在使容易吸收夹杂物的组成的熔融氧化物熔渣共存的状态下进行适当的钢水搅拌，具体来说，就是在铸桶精炼阶段通过添加生石灰等副原料，从而将铸桶熔渣的组成控制为容易吸收夹杂物的组成，同时在铸桶精炼中利用一般所使用的惰性气体通过搅拌等搅拌钢水，由此可以将钢表面的稀土类元素系夹杂物抑制在 5×10^{-3} 个/ μm^2 以下。

稀土类元素系夹杂物，如上述，是 Y 及 Ln 族元素的氧化物、硫化物及/或氧硫化物，但是也有含有 Al、Si、Mn、Ca、Mg 等的脱氧元素和脱硫元素的情况。为了降低稀土类元素系夹杂物，通过适当量含有这些脱氧元素和脱硫元素，以及力求精炼时的预备脱氧、复合脱氧及脱氧条件等的最佳化而能够实现。

本发明的奥氏体系不锈钢，通过从熔解、铸造、锻造、热加工、冷加工、焊接等选择工序并将其进行适当的组合，能够成形为钢板、无缝管、

焊接管、棒钢还有锻钢等需要的形状。或者，通过粉末冶金和离心铸造等的方法，也可以成形为需要的形状。最终制品可以是之前的加工处理的状态，或者也可以实施以除去应变、结晶粒度调整、析出物的固溶化等为目的的热处理。此外对于实施了热处理后的钢表面，可以实施酸洗、喷丸清理、机械切削、磨床（grinder）研磨及电解研磨等的表面加工处理。

本发明的奥氏体系不锈钢，

即使反复经受在高温下的加热和冷却到室温这样的加热—冷却循环，仍具有能够抑制钢表面形成的保护性氧化皮的剥离的优异的耐氧化皮剥离性，能够适合应用在高温、特别是 1023K 以上的高温加湿气体环境下。

该奥氏体系不锈钢具有耐热性、焊接性及加工性，能够适用为微型气体涡轮和各种燃料电池的热交换器（再生器），和燃料电池的改质器的构成材料。

实施例

边参照实施例边更为详细地说明本发明。但是，以下实施例是以例示为目的，并不限制本发明。

将具有表 1 所示的钢组成的试验编号 1~36（试验编号 1~32 在本发明的范围内，33~36 在本发明的范围外）的钢，分别用 10kg 的真空感应加热炉熔炼。试验编号 17 的钢因为改变夹杂物数量，所以在不同的 2 个条件下实施精炼时的脱氧（17a、17b）

[表 1]

试验 编号	钢的化学组成（质量%）（余量是 Fe 和杂质）											
	C	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	Al	N	P	S	Y 和 Ln 族（稀土类元素）	其他
1	0.04	0.44	0.45	0.4	25.8	17.2	0.07	0.18	0.021	0.002	La: 0.02, Nd: 0.01	-
2	0.06	0.68	0.05	0.1	25.5	18.5	0.05	0.18	0.022	0.001	Ce: 0.04	-
3	0.07	1.56	0.87	0.5	26.1	19.1	0.05	0.16	0.018	0.001	Y: 0.02	-
4	0.03	0.87	0.64	0.6	26.2	19.4	0.08	0.02	0.019	0.001	Y: 0.01, Pr: 0.01	Nb: 0.2
5	0.03	0.13	0.87	0.6	25.7	17.6	0.07	0.16	0.024	0.001	Sm: 0.01, La: 0.03	Ti: 0.3
6	0.04	0.42	1.15	0.4	25.8	16.2	0.08	0.18	0.021	0.001	La: 0.01, Ce: 0.02, Nd: 0.01	Ca: 0.002
7	0.05	0.22	0.48	0.8	24.6	17.1	0.07	0.19	0.035	0.004	La: 0.015	Mg: 0.003
8	0.05	0.15	0.78	0.7	24.7	16.8	0.06	0.18	0.02	<0.001	Ce: 0.025	Mo: 1.2
9	0.04	0.56	0.79	1.3	25.3	17.5	0.04	0.2	0.015	0.001	La: 0.01, Ce: 0.02	Re: 0.4
10	0.06	0.78	0.84	0.6	25.8	17.9	0.05	0.18	0.016	0.002	Y: 0.01, Ce: 0.015	W: 0.6
11	0.07	1.16	0.88	0.4	24.1	22.5	0.03	0.18	0.016	0.002	Pr: 0.01, Nd: 0.005	Ta: 0.2
12	0.05	0.44	0.76	0.3	26.9	18.7	0.07	0.19	0.012	0.001	Nd: 0.04	Ir: 0.7
13	0.08	0.44	0.27	0.5	24.7	18.1	0.08	0.19	0.009	<0.001	Nd: 0.04	B: 0.002

14	0.13	0.38	0.27	0.4	26.5	19	0.07	0.21	0.005	<0.001	Nd: 0.08	Zr: 0.05
15	0.04	0.68	0.26	0.6	24.8	16.3	0.05	0.24	0.017	0.001	La: 0.02, Ce: 0.03, Nd: 0.01	Hf: 0.05, Zr: 0.02
16	0.01	0.54	0.2	0.7	25.1	19.4	0.06	0.2	0.016	0.002	Y: 0.04	Co: 0.8
17	0.02	2.25	0.18	0.4	23.2	24.3	0.02	0.12	0.015	<0.001	Ce: 0.06	Pd: 0.03
18	0.05	0.03	0.67	0.5	25	17.6	0.08	0.16	0.016	0.002	La: 0.01	Ag: 0.02
19	0.06	0.34	0.69	0.5	24.7	17.5	0.06	0.17	0.015	0.002	Sm: 0.005, Nd: 0.005	Pt: 0.5
20	0.07	0.33	0.73	0.9	26.3	16.8	0.05	0.18	0.013	0.001	Y: 0.03	Au: 0.02
21	0.05	0.45	0.79	0.2	26.1	17.9	0.07	0.17	0.016	0.002	La: 0.018	Nb: 0.4, Mo: 0.4
22	0.05	0.06	0.83	0.5	27.5	18.1	0.13	0.16	0.019	<0.001	Ce: 0.033	Ti: 0.2, Zr: 0.02
23	0.04	0.41	0.51	0.4	26.1	17.3	0.08	0.18	0.02	<0.001	La: 0.015, Ce: 0.025, Nd: 0.005	Nb: 0.1, Ca: 0.003
24	0.05	0.29	0.06	0.1	26.3	17.1	0.05	0.22	0.002	0.001	Sm: 0.02, Nd: 0.06	Ta: 0.3, Mg: 0.002
25	0.06	0.69	0.25	0.6	25.8	18.5	0.08	0.21	0.021	0.003	Gd: 0.01	Re: 0.2, Hf: 0.02
26	0.07	0.88	0.35	0.7	25.2	19.3	0.08	0.05	0.024	0.001	La: 0.015, Y: 0.03	Ca: 0.004, Zr: 0.03
27	0.04	0.36	0.88	0.9	28.1	16.8	0.07	0.23	0.02	<0.001	La: 0.025	Ti: 0.3, Mo: 0.6, B: 0.002
28	0.03	0.36	0.94	0.7	26.2	17.8	0.07	0.18	0.028	<0.001	La: 0.015, Ce: 0.02, Nd: 0.01	Ca: 0.004, W: 0.6, Hf: 0.03
29	0.01	0.2	0.76	0.6	26.3	17.6	0.05	0.21	0.006	<0.001	Nd: 0.03, Gd: 0.005	V: 0.02, Mg: 0.003, Ir: 0.5
30	0.04	0.81	0.77	1.5	26.4	18.5	0.04	0.17	0.014	0.001	Y: 0.005, La: 0.01, Ce: 0.02	Nb: 0.7, Ca: 0.008, Zr: 0.06
31	0.12	0.54	0.64	0.4	29.4	16.5	0.09	0.26	0.038	0.007	Sm: 0.01	Co: 0.5, Pd: 0.3
32	0.05	1.45	0.42	0.5	23.5	19.4	0.01	0.19	0.031	<0.001	Pr: 0.01, Nd: 0.06	Co: 1.2, Pt: 0.5, Ti: 0.4, Mo: 3.5
33	0.04	0.66	0.6	0	26.2	18.4	0.05	0.16	0.022	0.002	-	-
34	0.03	0.42	0.45	0.5	25.6	17.9	0.05	0.18	0.025	0.002	-	-
35	0.05	0.38	0.71	0.6	21.1	16.8	0.07	0.15	0.019	<0.001	La: 0.03, Ce: 0.03	Nb: 0.2, Mo: 0.1
36	0.05	0.59	2.6	0.6	24.9	17.5	0.05	0.17	0.018	<0.001	Y: 0.025	Ca: 0.003

将各铸块以 1474K 加热 2 小时，通过热锻成形为 25mm 厚、90mm 宽的板状。再以 1423K 加热 1 小时后，进行热轧而成为 5mm 厚。

将该钢板以 1373K 进行软化退火后进行冷轧，由此成为 1.2mm 厚，关于另外的一部分是，将该钢板以 1373K 进行软化退火后实施冷轧，通过重复该工序得到具有 0.1~1.0mm 的钢板厚度的不锈钢钢板。

对该钢板实施最终热处理及氧化皮去除后，以宽 15mm、长 15mm 的尺寸从各钢种上切下 5 枚试验片。用与前述相同的硝酸/盐酸/甘油混合液对这些试验片的表面刻蚀后，在光学显微镜下并用 SEM-DEX 分析，进行短径 0.5 μ m 以上的稀土类元素系夹杂物的观察及计数处理。结果显示在表 2 中。如表 2 所示，具有本发明的范围内的钢组成的钢中，试验编号 14 及 17b，其夹杂物数量比本发明规定的范围多。

高温氧化试验采用以宽 15mm、长 35mm 的尺寸切下的试验片。高温氧化试验，在气体条件：模拟城市煤气的燃烧废气的 3%O₂-16%H₂O-9%CO₂-bal.N₂ 的气体组成，气体条件 2：拟城市煤气的改质的 1%CH₄-

7% CO₂—12%CO—20% H₂O—bal.H₂ 的气体组成的 2 个条件的气流中进行。各条件均是将 1223K 下加热 25 分钟和冷却至室温作为 1 个循环，最大进行至 3650 个循环（装置进行 1 天一次加热—冷却，相当于 10 年的次数）。

每 50 个循环取出试验片，用电子天平测定试验片的重量变化，并且用光学显微镜观察试验片的表面生成的氧化皮的剥离状态，及来自截面的氧化皮生成和其附近的母材，确认氧化皮是否剥离。若氧化皮剥离进展，则耐氧化性劣化，因此，试验片的重量随试验循环数减少，试验片损耗。因此，作为耐氧化皮剥离性的评价，如果重量变化为 -20mg/cm² 以上，则判定为耐氧化皮剥离性优异。表 2 中一并显示试验结果

[表 2]

试验编号	夹杂物数 (个/μm ²)	试验片重量变化(mg/cm ²)	
		气体条件 (1)	气体条件 (2)
1	4.2x10-4	4	1.8
2	3.6x10-3	-10.5	-5
3	4.4x10-4	1.2	1.4
4	1.2x10-4	2.2	1.6
5	1.5x10-3	-5.5	-1.1
6	6.4x10-4	2.2	1.8
7	2.1x10-4	1.4	2
8	8.2x10-4	-0.5	0.6
9	6.3x10-4	1.5	1.4
10	4.5x10-4	1.8	2
11	2.7x10-3	-2.6	-3.2
12	1.2x10-3	3.5	2.2
13	9.5x10-4	3.2	2.4
14	6.1x10-3	-24.2	-32.3
15	3.4x10-3	5.2	3.6
16	1.3x10-3	2.1	1.7
17a	2.5x10-3	-4.5	-5.9
17b	8.5x10-3	-25.8	-24.5
18	7.6x10-4	-3.5	-1.9
19	2.2x10-4	0.8	1.4
20	5.4x10-4	1.6	1.1
21	4.3x10-4	-5.4	-3.3
22	3.4x10-4	-0.7	1.6
23	1.5x10-3	3	1.7
24	4.3x10-3	-12.8	-7.6
25	1.5x10-4	-3.4	-2.8
26	6.6x10-4	-1.1	-2.3
27	4.7x10-4	2.1	2.5

28	3.6×10^{-3}	-4.2	-2.4
29	1.4×10^{-3}	-4	-1.3
30	8.7×10^{-4}	2.6	1.1
31	3.4×10^{-4}	-0.5	1.6
32	4.7×10^{-3}	3.2	2.7
33	未检出	-40.6	-24.5
34	未检出	-34.5	-22.2
35	2.5×10^{-3}	-55.3	-25.5
36	7.6×10^{-4}	-26.5	-21.7

注：下划线表示本发明的范围之外。

试验编号 33~36 钢组成在本发明的范围之外。

作为比较钢的试验编号 33~36，经 3650 循环后的试验片重量均减少到 $-20\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下，耐氧化皮剥离性差。另外，试验编号 1~32 之中，夹杂物数量处于本发明的范围外的试验编号 14 及 17b，试验片重量也减少到 $-20\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下，耐氧化皮剥离性差。

相对于此，在作为本发明钢的试验编号 1~13、15~17a、及 18~22 中，3650 循环后的试验片重量均为 $-20\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上，具有优异的耐氧化皮剥离性。

以上就优选方式说明了本发明，但本发明并不受其限制。只要不脱离本发明的范围，可以进行多样的变更。

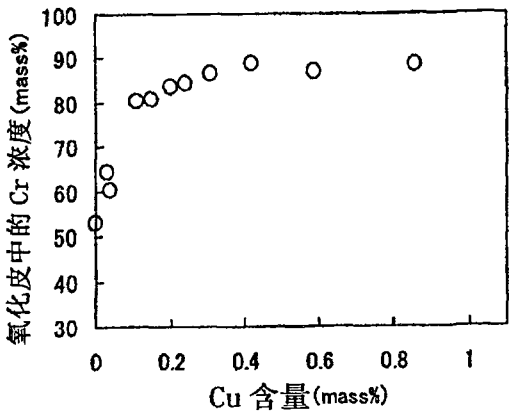


图 1

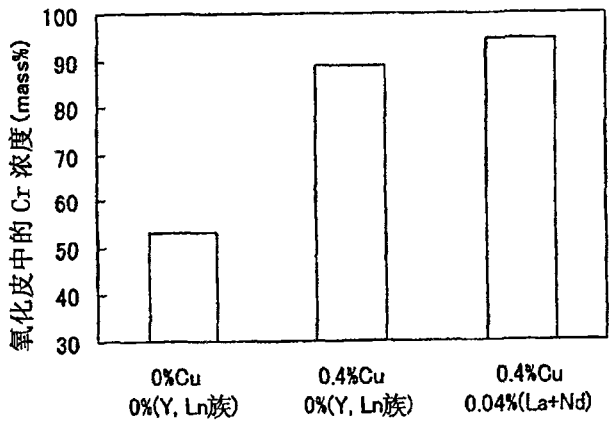


图 2

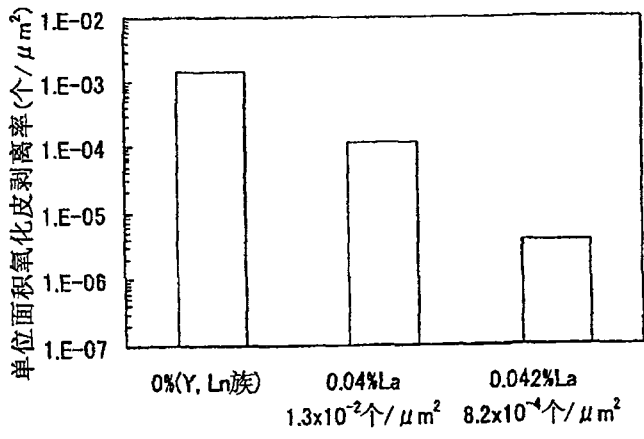


图 3

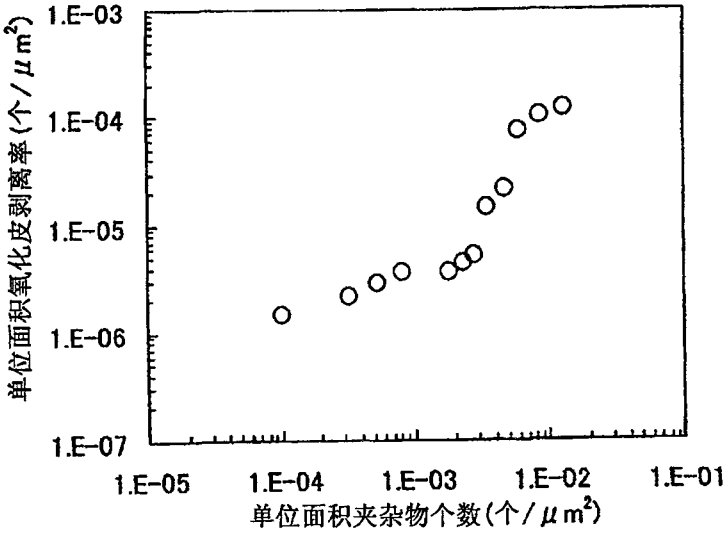


图 4