



(21)申請案號：108110280

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl. :	<i>C22C38/00</i> (2006.01)	<i>C22C38/32</i> (2006.01)
	<i>C22C38/54</i> (2006.01)	<i>C21D6/00</i> (2006.01)
	<i>C21D8/02</i> (2006.01)	<i>C21D9/46</i> (2006.01)
	<i>H01M8/02</i> (2016.01)	<i>H01M8/06</i> (2016.01)

(30)優先權：2018/03/27	日本	2018-060883
2018/03/27	日本	2018-060885
2018/03/27	日本	2018-060886

(71)申請人：日商日鐵不銹鋼股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL STAINLESS STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：秦野正治 HATANO, MASAHARU (JP)；菅生三月 SUGEOI, MITSUKI (JP)；西本工 NISHIMOTO, TAKUMI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW	201213559A1	TW	201323628A1
CN	101845604A	CN	103866194A
JP	2015-145531A		

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：2 共 96 頁

(54)名稱

肥粒鐵系不鏽鋼及其製造方法、肥粒鐵系不鏽鋼板及其製造方法、以及燃料電池用構件

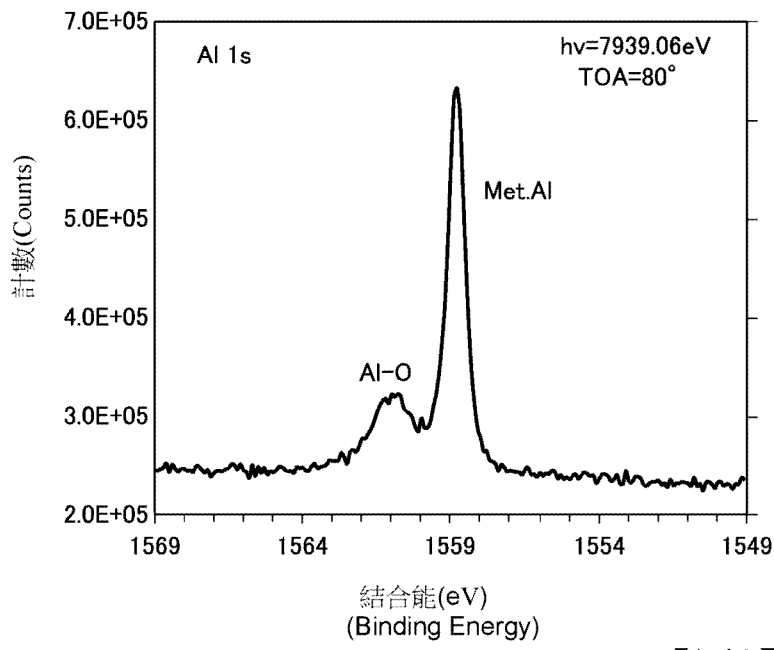
(57)摘要

本案的肥粒鐵系不鏽鋼中，以質量%計含有：Cr：12.0~16.0%、C：0.020%以下、Si：2.50%以下、Mn：1.00%以下、P：0.050%以下、S：0.0030%以下、Al：2.50%以下、N：0.030%以下、Nb：0.001~1.00%；還含有下述之 1 種或 2 種以上：B：0.0200%以下、Sn：0.20%以下、Ga：0.0200%以下、Mg：0.0200%以下、Ca：0.0100%以下；而且滿足下述式(1)；剩餘部分由 Fe 及不純物所構成； $10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020$. . . (1)。

A ferritic stainless steel includes, in mass %, Cr: 12 to 16%; C: 0.020% or less; Si: 2.50% or less; Mn: 1.00% or less; P: 0.050% or less; S: 0.0030% or less; Al: 2.50% or less; N: 0.030% or less; Nb: 0.001 to 1.00%; one or more elements selected from a group consisting of B: 0.0200% or less, Sn: 0.20% or less, Ga: 0.0200% or less, Mg: 0.0200% or less, and Ca: 0.0100% or less; and a balance composed of Fe and unavoidable impurities, and wherein the ferritic stainless steel has a composition shown in a following formula (1).

$$10(B+Ga) + Sn + Mg + Ca > 0.020 \quad (1)$$

指定代表圖：



【圖1】



I801538

公告本
【發明摘要】

【中文發明名稱】

肥粒鐵系不鏽鋼及其製造方法、肥粒鐵系不鏽鋼板及其製造方法、以及燃料電池用構件

【英文發明名稱】

FERRITIC STAINLESS STEEL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, FERRITIC STAINLESS STEEL SHEET, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND MEMBERS FOR FUEL CELL

【中文】

本案的肥粒鐵系不鏽鋼中，以質量%計含有：Cr：12.0~16.0%、C：0.020%以下、Si：2.50%以下、Mn：1.00%以下、P：0.050%以下、S：0.0030%以下、Al：2.50%以下、N：0.030%以下、Nb：0.001~1.00%；還含有下述之1種或2種以上：B：0.0200%以下、Sn：0.20%以下、Ga：0.0200%以下、Mg：0.0200%以下、Ca：0.0100%以下；而且滿足下述式(1)；剩餘部分由Fe及不純物所構成； $10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020$. . . (1)。

【英文】

A ferritic stainless steel includes, in mass %, Cr: 12 to 16%; C: 0.020% or less; Si: 2.50% or less; Mn: 1.00% or less; P: 0.050% or less; S: 0.0030% or less; Al: 2.50% or less; N: 0.030% or less; Nb: 0.001 to 1.00%; one or more elements selected from a group consisting of B: 0.0200% or less, Sn: 0.20% or less, Ga: 0.0200% or less, Mg: 0.0200% or less, and Ca: 0.0100% or less; and a balance composed of Fe and unavoidable impurities, and wherein the ferritic stainless steel has a composition shown in a following formula (1).

$$10(B+Ga) + Sn + Mg + Ca > 0.020 \quad (1)$$

【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】

肥粒鐵系不鏽鋼及其製造方法、肥粒鐵系不鏽鋼板及其製造方法、以及燃料電池用構件

【英文發明名稱】

FERRITIC STAINLESS STEEL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, FERRITIC STAINLESS STEEL SHEET, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND MEMBERS FOR FUEL CELL

【技術領域】

【0001】發明領域

本發明是有關於一種肥粒鐵系不鏽鋼及其製造方法、肥粒鐵系不鏽鋼板及其製造方法、以及燃料電池用構件。

本案基於2018年3月27日於日本申請之特願2018-060883號、2018年3月27日於日本申請之特願2018-060885號、及2018年3月27日於日本申請之特願2018-060886號主張優先權，並在此援用其內容。

【先前技術】

【0002】發明背景

最近，以石油為代表的化石燃料漸漸枯竭、CO₂的排放導致地球暖化現象等，基於這些問題，替代過去發電系統的創新系統正加速普及中。其中之1來說，作為分散電源、汽車動力源而實用價值高的「燃料電池」備受注目。燃料電池中有幾種類型，其中，固體高分子型燃料電池

(PEFC)、固體氧化物型燃料電池(SOFC)的能量效率較高，對於未來的普及、擴大被認為是最有希望。

【0003】燃料電池是一種經由與水的電解相反之反應過程來產生電力的裝置，其係以作為燃料的氫(燃料氫)為必要。燃料氫可透過使都市煤氣(LNG)、甲烷、天然氣、丙烷、燈油、汽油等碳化氫系燃料在觸媒存在下作重組反應來製造。其中，以都市煤氣為原燃料的燃料電池具有以下優點：可在都市氣體配管整備的地區中製造出氫。

【0004】燃料重組器(fuel reformer)為了確保氫的重組反應所需的熱量，通常是在200~900℃的高溫下運轉。又，除了燃料重組器以外，對重組器加熱的燃燒器、熱交換器、電池本體部等，其等運轉溫度也都是極為高溫。

此外，這種在高溫運轉下的燃料電池來說，會暴露在大量的水蒸氣、二氧化碳、一氧化碳以外，還暴露在大量的氫、含微量源自碳化氫系燃料的硫化氫之氣體環境(以下稱為滲碳性/還元性/硫化性環境)。例如，若有鋼材料暴露在此種氣體環境中，則受到材料表面的滲碳、硫化而開始產生腐蝕之狀況，以運作環境來說會是過於嚴酷的狀況。

【0005】至今，在此種嚴酷過酷環境下具有充分耐久性之燃料電池實際使用的材料來說，是使用SUS310S(25Cr-20Ni)所代表的沃斯田鐵系不鏽鋼。然而未來朝向燃料電池系統的普及、擴大，成本減低將不可或缺，使用材料的最佳化來減低合金成本便是重要課題。

此外，燃料電池系統在運用了含較高Cr量的不鏽鋼

時，因為運轉溫度極高，也有防止Cr蒸發導致電極中毒的課題。

【0006】由上述背景來看，第1，用以構成燃料電池的鋼材來說，為了在嚴酷的重組氣體環境下也仍會發揮良好的耐久性，對於利用Al系氧化物層(Al系氧化皮膜)之高抗氧化性的含Al肥粒鐵系不鏽鋼，進行各種的檢討。

【0007】由上述背景來看，第2，用以構成燃料電池的鋼材來說，對於在前述高溫且滲碳性/還元性/硫化性環境這般嚴酷環境下也仍會發揮良好的耐久性的肥粒鐵系不鏽鋼，進行各種檢討。

【0008】專利文獻1揭露一種燃料電池用含Al肥粒鐵系不鏽鋼，其含有Cr：13~20%、C：小於0.02%、N：0.02%以下、Si：大於0.15~0.7%、Mn：0.3%以下、Al：1.5~6%、Ti：0.03~0.5%、Nb：0.6%以下，並透過調整固溶Ti量與固溶Nb量而抗氧化性與潛變斷裂壽命表現良好。這些不鏽鋼透過1050℃、大氣中的加速氧化試驗顯示獲得良好的抗氧化性。

【0009】專利文獻2一種燃料電池用肥粒鐵系不鏽鋼，其含有Cr：11~25%、C：0.03%以下、Si：2%以下、Mn：2%以下、Al：0.5~4.0%、P：0.05%以下、S：0.01%以下、N：0.03%以下、Ti：1%以下，並含50體積%以上之氫氣，使氧化皮膜中及氧化皮膜正下方的Ti、Al濃縮至鋼表面，同時微量添加Mg、Ga、Sn、Sb，藉此提升重組氣體環境下的抗氧化性。

【0010】專利文獻3揭露一種燃料電池用肥粒鐵系不鏽鋼，其含有Cr：11.0~25.0%、C：0.030%以下、Si：2.00%以下、Mn：2.00%以下、Al：0.90~4.00%、P：0.050%以下、S：0.0100%以下、N：0.030%以下、Ti：0.500%以下，並透過微量添加B、Mg、Ca以及複合添加Sn來提升重組氣體環境下的抗氧化性及耐潛變強度。

【0011】專利文獻4揭露一種肥粒鐵系不鏽鋼，其含有Cr：11~25%、C：0.03%以下、Si：2%以下、Mn：2%以下、Al：0.5~4.0%、P：0.05%以下、S：0.01%以下、N：0.03%以下、Ti：0.5%以下；而且還含有下述之1種或2種以上：Ga：0.1%以下、Mg：0.01%以下、Zn：0.05%以下；並且，微量添加Mg、Ga、Zn還有Sn、Sb來形成一種濃縮有Ti及/或Al的表面皮膜，藉此提升抗氧化性。

【0012】先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本特開2010-222638號公報

專利文獻2：日本特許第6006893號公報

專利文獻3：日本特許第6053994號公報

專利文獻4：日本特開2016-211076號公報

【發明內容】

【0013】發明概要

前述都市煤氣等為原燃料的燃料電池，其重組氣體有時除了含有水蒸氣、二氧化碳、一氧化碳之外，還含有大量的氫、及不純物或作為附嗅劑所添加的硫化成分。然而，

過去就肥粒鐵系不鏽鋼的抗氧化性而言，僅會在以水蒸氣與二氧化碳為主成分之氣體環境、或以水蒸氣與氧為主成分之氣體環境、或者大氣中的環境下進行評價、檢討。換言之，在含有二氧化碳、一氧化碳、大量的氫、及硫化成分的嚴酷環境(滲碳性/還元性/硫化性環境)下，肥粒鐵系不鏽鋼的氧化特性尚不明。

另外，在SOFC系統或PEFC系統的情況下，由於燃料電池之運轉溫度為高溫，故除了前述氧化特性，也還要求更加提升高溫強度。

【0014】專利文獻1~4之肥粒鐵系不鏽鋼雖檢討了氧化性環境下耐久性，但卻未提及含有大量的氫、硫化氫的之滲碳性/還元性/硫化性環境這般更為嚴苛環境下的耐久性。

【0015】本發明便是為了解決上述課題而提出者，並提供一種肥粒鐵系不鏽鋼及其製造方法、以及肥粒鐵系不鏽鋼板及其製造方法，其即使在含有二氧化碳、一氧化碳、大量的氫、及硫化成分的環境(滲碳性/還元性/硫化性環境)下，仍兼具高抗氧化性與優異高溫強度。

【0016】用以解決課題之手段

本發明的第1態樣，乃如下所述。

[1-1]一種肥粒鐵系不鏽鋼，其特徵在於以質量%計含有：

Cr：12.0~16.0%、

C：0.020%以下、

Si : 2.50% 以下、

Mn : 1.00% 以下、

P : 0.050% 以下、

S : 0.0030% 以下、

Al : 2.50% 以下、

N : 0.030% 以下、

Nb : 0.001~1.00%、

Ni : 0~1.0%、

Cu : 0~1.0%、

Mo : 0~1.0%、

Sb : 0~0.5%、

W : 0~1.0%、

Co : 0~0.5%、

V : 0~0.5%、

Ti : 0~0.5%、

Zr : 0~0.5%、

La : 0~0.1%、

Y : 0~0.1%、

Hf : 0~0.1%、

REM : 0~0.1% ;

更含有下述之1種或2種以上：

B : 0.0200% 以下、

Sn : 0.20% 以下、

Ga : 0.0200% 以下、

Mg：0.0200%以下、

Ca：0.0100%以下，而且滿足下述式(1)，剩餘部分由Fe及不純物所構成；

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \cdot \cdot \cdot (1)$$

其中，式(1)中的各元素符號表示鋼中各元素的含量(質量%)。

[1-2]如上述[1-1]所記載之肥粒鐵系不鏽鋼，其中，以質量%計，前述B：0.0002%以上。

[1-3]如上述[1-1]或[1-2]所記載之肥粒鐵系不鏽鋼，其中，以質量%計，結晶晶界的Nb濃度在3.0~10%之範圍。

[1-4]如上述[1-1]至[1-3]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼，其中，以質量%計，前述Sn：0.005%以上，結晶晶界的Sn濃度為1.0~5.0%。

[1-5]如上述[1-1]至[1-4]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼，其中，以質量%計，前述Si：0.5%以上，前述Al：1%以上，前述Nb：0.15%以上。

[1-6]如上述[1-1]至[1-5]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼，其中，以質量%計，更含有下述之1種或2種以上：
Ni：0.10~1.0%、Cu：0.10~1.0%、Mo：0.10~1.0%、Sb：0.01~0.5%、W：0.10~1.0%、Co：0.10~0.5%、V：0.10~0.5%、Ti：0.01~0.5%、Zr：0.01~0.5%、La：0.001~0.1%以下、Y：0.001~0.1%、Hf：0.001~0.1%、REM：0.001~0.1%。

[1-7]如上述[1-1]至[1-6]中任一項所記載之肥粒鐵系

不鏽鋼，其適用於燃料重組器、熱交換器或燃料電池構件。

[1-8]如上述[1-1]至[1-7]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼，其適用於燃燒器或燃燒爐(burner)的構件。

【0017】 [1-9]一種肥粒鐵系不鏽鋼的製造方法，是製造上述[1-1]至[1-6]中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼的方法，其特徵在於：將具有上述[1-1]、[1-2]、[1-5]或[1-6]中任一項所記載之組成的不鏽鋼材進行熱加工後，省略熱處理或者在大於700°C下作熱處理，接著再施行冷加工，並施行大於700°C的精加工退火。

[1-10]如上述[1-9]所記載之肥粒鐵系不鏽鋼的製造方法，其中，在前述精加工退火之後，施予保持在600~700°C之溫度範圍內、大於1分鐘且在3小時以下的熱處理。

[1-11]如上述[1-9]所記載之肥粒鐵系不鏽鋼的製造方法，其中，在前述精加工退火中，加熱至大於700°C並冷卻時，600~700°C之溫度區域下的保持時間設為大於1分鐘。

【0018】 [1-12]一種燃料電池用構件，係使用了上述[1-1]至[1-6]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼。

【0019】 本發明的第2態樣，乃如下所述。

[2-1]一種肥粒鐵系不鏽鋼板，其特徵在於以質量%計含有：

Cr：12.0~16.0%、

C：0.020%以下、

Si：2.50%以下、

Mn : 1.00% 以下、
P : 0.050% 以下、
S : 0.0030% 以下、
Al : 2.50% 以下、
N : 0.030% 以下、
Nb : 0.001~1.00%、
Ni : 0~1.0%、
Cu : 0~1.0%、
Mo : 0~1.0%、
Sb : 0~0.5%、
W : 0~1.0%、
Co : 0~0.5%、
V : 0~0.5%、
Ti : 0~0.5%、
Zr : 0~0.5%、
La : 0~0.1%、
Y : 0~0.1%、
Hf : 0~0.1%、
REM : 0~0.1% ;
更含有下述之2種以上：
B : 0.0200% 以下、
Sn : 0.20% 以下、
Ga : 0.0200% 以下、
Mg : 0.0200% 以下、

Ca：0.0100%以下，而且滿足下述式(1)，剩餘部分由Fe及不純物所構成；

板厚中心部的集合組織滿足下述條件(A)及(B)：

(A)在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與{111}面方位的角度差在 10° 以內即{111} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於20%且小於60%；

(B)在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與{110}面方位的角度差在 10° 以內即{110} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於0.5%且小於5%；

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \cdot \cdot \cdot (1)$$

又，上述式(1)中的各元素符號表示鋼中各元素的含量(質量%)。

[2-2]如上述[2-1]所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，前述B：0.0002%以上。

[2-3]如上述[2-1]或[2-2]所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，前述Si：0.5%以上，前述Al：1%以上，前述Nb：0.15%以上。

[2-4]如上述[2-1]至[2-3]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，更含有下述之1種或2種以上：Ni：0.10~1.0%、Cu：0.10~1.0%、Mo：0.10~1.0%、Sb：0.01~0.5%、W：0.10~1.0%、Co：0.10~0.5%、V：0.10~0.5%、Ti：0.01~0.5%、Zr：0.01~0.5%、La：0.001~0.1%以下、Y：0.001~0.1%、Hf：0.001~0.1%、REM：0.001~0.1%。

[2-5]如上述[2-1]至[2-4]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其適用於燃料重組器、熱交換器或燃料電池構件。

[2-6]如上述[2-1]至[2-5]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其適用於燃燒器、或者燃燒爐的構件。

【0020】 [2-7]一種肥粒鐵系不鏽鋼板的製造方法，是製造請求項1至6中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板的方法，其特徵在於：將具有上述[2-1]至[2-4]中任一項所記載之組成的不鏽鋼材進行熱軋後，省略熱處理或者在700℃以下作熱處理，之後，依序施行軋率30~80%的冷軋與精加工熱處理。

【0021】 [2-8]一種燃料電池用構件，係使用了上述[2-1]至[2-6]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板。

【0022】 本發明的第3態樣，乃如下所述。

[3-1]一種肥粒鐵系不鏽鋼板，其特徵在於以質量%計含有：

Cr：12.0~16.0%、

C：0.020%以下、

Si：2.50%以下、

Mn：1.00%以下、

P：0.050%以下、

S：0.0030%以下、

Al：2.50%以下、

N：0.030%以下、

Nb : 0.001~1.00%、

Ni : 0~1.0%、

Cu : 0~1.0%、

Mo : 0~1.0%、

Sb : 0~0.5%、

W : 0~1.0%、

Co : 0~0.5%、

V : 0~0.5%、

Ti : 0~0.5%、

Zr : 0~0.5%、

La : 0~0.1%、

Y : 0~0.1%、

Hf : 0~0.1%、

REM : 0~0.1% ;

更含有下述之2種以上：

B : 0.0200%以下、

Sn : 0.20%以下、

Ga : 0.0200%以下、

Mg : 0.0200%以下、

Ca : 0.0100%以下，而且滿足下述式(1)，剩餘部分由Fe及不純物所構成；

鋼板表面起算至深度30nm為止之區域為表層部，該表層部含有鈍態皮膜，在該表層部中Cr、Al及Si各自最大濃度 Cr_m 、 Al_m 、 Si_m (質量%)滿足下述式(2)及下述式(3)；

板厚中心部的集合組織滿足下述條件(A)及(B)；

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \dots (1)$$

$$15.0<Cr_m(\text{質量}\%)<55.0 \dots (2)$$

$$3.0<Al_m+Si_m(\text{質量}\%)<30.0 \dots (3)$$

(A)在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與{111}面方位的角度差在 10° 以內即{111} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於20%且小於60%；

(B)在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與{110}面方位的角度差在 10° 以內即{110} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於0.5%且小於5%；

又，上述式(1)中的各元素符號表示鋼中各元素的含量(質量%)。

[3-2]如上述[3-1]所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，前述B：0.0002%以上。

[3-3]如上述[3-1]或[3-2]所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，前述Si：0.5%以上，前述Al：1%以上，前述Nb：0.15%以上。

[3-4]如上述[3-1]至[3-3]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，更含有下述之1種或2種以上：Ni：0.10~1.0%、Cu：0.10~1.0%、Mo：0.10~1.0%、Sb：0.01~0.5%、W：0.10~1.0%、Co：0.10~0.5%、V：0.10~0.5%、Ti：0.01~0.5%、Zr：0.01~0.5%、La：0.001~0.1%以下、Y：0.001~0.1%、Hf：0.001~0.1%、REM：0.001~0.1%。

[3-5]如上述[3-1]至[3-4]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，

使用7939eV之高能X射線以高能X射線光電子光譜法進行測定時，

A11s軌域的光電子光譜中，前述鈍態皮膜中之氧化物尖峰、與前述鈍態皮膜下的母材中之金屬尖峰的結合能之差 $\Delta E_{Al}(eV)$ 為 $1.5 < \Delta E_{Al} < 3.0$ ，

Si1s軌域的光電子光譜中，前述鈍態皮膜之氧化物尖峰、與前述鈍態皮膜下的母材中之金屬尖峰的結合能之差 $\Delta E_{Si}(eV)$ 為 $1.0 < \Delta E_{Si} < 4.0$ ，

前述A11s軌域的光電子光譜之氧化物尖峰的半值寬小於2.5eV，

前述Si1s軌域的光電子光譜之氧化物尖峰的半值寬小於2.5eV。

[3-6]如上述[3-1]至[3-5]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其適用於燃料重組器、熱交換器或燃料電池構件。

[3-7]如上述[3-1]至[3-6]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板，其適用於燃燒器、或者燃燒爐的構件。

【0023】 [3-8]一種肥粒鐵系不鏽鋼板的製造方法，是製造上述[3-1]至[3-7]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板的方法，其特徵在於：將具有上述[3-1]至[3-4]中任一項所記載之組成的不鏽鋼材進行熱軋軋後，省略熱處理或者在700°C以下作熱處理，之後，依序施行軋軋率30~80%

的冷軋軋與精加工退火，接著，以#100以下之研磨材施予研磨，然後，實施下述處理(A)或處理(B)之至少一者：

處理(A)：浸漬於含10~50質量%之 H_2SO_4 且90°C以下的硫酸水溶液中；

處理(B)：浸漬於含1質量%以上之 HNO_3 及0.5質量%以上之HF且90°C以下的硝氟酸水溶液中。

[3-9]如上述[3-8]所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板的製造方法，其中，在700~1100°C下進行前述精加工退火。

【0024】一種燃料電池用構件，係使用了上述[3-1]至[3-7]中任一項所記載之肥粒鐵系不鏽鋼板。

【0025】發明效果

根據本發明的第1態樣~第3態樣，即使在含有二氧化碳、一氧化碳、大量的氫、及硫化成分的環境(滲碳性/還元性/硫化性環境)下，仍可提供一種兼具高抗氧化性與優異高溫強度的肥粒鐵系不鏽鋼及其製造方法與燃料電池用構件，還有肥粒鐵系不鏽鋼板及其製造方法與燃料電池用構件。

【圖式簡單說明】

【0026】圖1是顯示對本發明例No.3-6以高能X射線光電子光譜法而得之Al1s軌域光電子光譜的圖。

圖2是顯示對本發明例No.3-6以高能X射線光電子光譜法而得之Si1s軌域光電子光譜的圖。

【實施方式】

【0027】用以實施發明之形態

本案發明人等為了解決前述課題，針對兼具高溫強度、抗氧化性的含Al肥粒鐵系不鏽鋼反覆進行精心實驗與檢討而完成本發明。又，在本實施形態中所述「高溫強度」乃意指：即使在750~800°C左右的高溫區域中也能發揮出優異的0.2%降伏強度之特性；而所述「抗氧化性」則意指：在含有二氧化碳、一氧化碳、大量的氫及硫化成分的重組氣體環境(以下亦稱為滲碳性/還元性/硫化性環境)下的氧化特性。

以下針對本發明所得之見解進行說明。

【0028】 [第1態樣]

(1-a)通常在750~800°C左右的高溫區域下，運轉中的構造體而言變形會是課題，為了抑制該變形，下述很有效：作為材料的肥粒鐵系不鏽鋼之高溫強度而言，尤其是提升在750°C左右的0.2%降伏強度，並抑制0.2%降伏強度在800°C左右降低。

【0029】 (1-b)發現：上述高溫區域中對0.2%降伏強度的提升及抑制降低，不是透過過度添加Al或添加有助於固溶、析出強化的Mo、Cu等，而是透過微量添加B、Nb、Sn、Mg、Ca、Ga及調整其添加量，藉此而顯著提升。換言之，獲得了以下創新見解：就肥粒鐵系不鏽鋼來說，提升在750°C左右的0.2%降伏強度並抑制0.2%降伏強度在800°C左右降低，此一特性可透過添加此等微量元素來達成。關於這種高溫強度的提升作用雖尚有多處不明的點，但基於實驗事實而推測出下述的作用機構。

【0030】(1-c)微量添加B，對於提升在750~800℃的降伏強度、提升抗拉強度有不小的幫助，尤其具有大幅提升0.2%降伏強度的作用效果。微量添加B具有下述作用效果：透過B的晶界偏析，以結晶晶界為起點所發生的孔穴(奈米尺寸的隙間)之生成會受到抑制而延遲晶界滑移，同時會提高結晶晶粒內隨著差排密度而增加的內部應力。還得出以下創新見解：此等B的作用效果在Nb添加鋼中會變得顯著。

【0031】(1-d)添加Nb，透過固溶強化來提高在750℃為止之溫度區域中的強度很有效，此事已廣為人知。Nb的析出，是在750~800℃開始形成所謂拉弗氏相(Laves' phases)(Fe₂Nb)的金屬間化合物等，不過Nb與B會在結晶晶界進行共偏析，藉此能展現出前述(1-c)的B的作用效果。

【0032】(1-e)再者，上述在Nb添加鋼中變得顯著之B的作用效果會因複合添加Mg、Ca、Ga而重疊。

【0033】(1-f)更甚者，為了更為發揮前述(1-c)所述提高晶粒內隨著差排密度而增加的內部應力之作用效果，與Sn來複合添加很有效。Sn雖是一種晶界偏析元素，但在與B及Nb來複合添加時，作為結晶晶粒內固溶強化元素之作用會增大，而會有效提高伴隨內部應力而增加的高溫強度。

【0034】(1-g)再者，為了提高前述含有氫及硫化成分之重組氣體環境下的抗氧化性，藉由將Si、Al、Nb、Mn的含量調整在預定之範圍內，藉此會有效促進Al系氧化皮膜在高溫且重組氣體環境下形成而提高該皮膜的保護性。

更甚者，在肥粒鐵系不鏽鋼中添加B、Nb、Sn、Mg、Ca、Ga，不僅沒有損害重組氣體環境下的抗氧化性之隱憂，微量添加Mg、Sn反而會更為提高Al系氧化皮膜的保護性也會發揮出抗氧化性之效果。另外，在本實施形態中，暴露在高溫的重組氣體環境下之前的表面皮膜區分為「鈍態皮膜」，鈍態皮膜暴露在高溫的重組氣體環境下經各種反應而組成變化者區分為「Al系氧化皮膜」，而進行說明。

【0035】(1-h)相較於不含大氣、氫的水蒸氣氧化環境，前述重組氣體環境(滲碳性/還元性/硫化性環境)而言肥粒鐵系不鏽鋼的Al系氧化皮膜容易生成缺陷。重組氣體環境會使氧化皮膜容易生成缺陷的原因雖尚不明，但推測：在含硫化成分的重組氣體下所生成的硫化物對於氧化皮膜會帶來某種不良影響。一旦在重組氣體環境下於Al系氧化皮膜生成缺陷時，外露出來的母材中Cr、Fe恐怕就會進行氧化。對於此種重組氣體中氧化的促進而言，Mg會在Al系氧化皮膜固溶而Sn會在母材表面偏析，藉由前述作用會延遲Cr、Fe向外擴散，從而能更為提高Al系氧化皮膜的保護性。結果，就能提高肥粒鐵系不鏽鋼的抗氧化性。

【0036】(1-i)還瞭解到，針對以往含Al、Si不鏽鋼之缺點即在高溫下析出金屬間化合物 σ 相(σ 脆性)與475°C脆性，在成分組成中，調整Cr、Nb、Si、Al之含量很有效。 σ 脆性與475°C脆性是源自於生成了以Cr為主體且含Si、Al的金屬間化合物，其生成部位多半是在結晶晶界。換言之，為了抑制 σ 脆性與475°C脆性，抑制金屬間化合物本

身的生成同時減少其生成部位很有效。

本案發明人等對此更進一步檢討後發現，透過限制Cr量會抑制金屬間化合物生成的本身，同時，藉由Nb朝結晶晶界偏析會抑制生成部位而能使組織安定化，結果就能夠抑制 σ 脆性與475°C脆性。此外，透過限制Cr量與添加Nb能抑制含Si、Al的金屬間化合物生成，由此點來看，可確保前述有助於(1-h)所述抗氧化性的Si與Al量，因而能兼具抗氧化性與組織安定性。

【0037】如上所述而獲得以下創新見解：在第1態樣的肥粒鐵系不鏽鋼中，透過複合添加B、Nb、Sn、Mg、Ca、Ga，可兼具對滲碳性/還元性/硫化性環境下之耐久性而言重要的高溫強度與重組氣體中的抗氧化性。更還獲得以下創新見解：在肥粒鐵系不鏽鋼中，透過使Cr、Nb、Si、Al的含量適切化，除了可提升組織安定性而抑制 σ 脆性與475°C脆性之外，也能達成兼具抗氧化性。

【0038】以下，針對第1態樣之肥粒鐵系不鏽鋼的一實施形態進行說明。

【0039】<成分組成>

首先，說明成分限定理由如下。又，各元素含量所標示的「%」乃意指「質量%」。

【0040】Cr是一種確保耐蝕性還有高溫強度的基本構成元素。在本實施形態中，若小於12.0%就無法充分確保目標的高溫強度與抗氧化性。因此，Cr含量下限是設為12.0%以上。宜為13.0%以上。然而，若過度含有Cr，在

暴露於高溫氣體環境時，有時會促進脆化相即 σ 相(Fe-Cr的金屬間化合物)生成，而助長製造時的裂紋。因此，從基本特性、製造性之觀點來看，Cr含量上限是設為16.0%以下。宜為15.0%以下。

【0041】C會固溶於肥粒鐵相或形成Cr碳化物而阻礙抗氧化性。因此，C量上限設為0.020%以下。宜為0.015%以下。但是，過度減低C量會導致精煉成本提高，故下限宜設為0.001%以上。從抗氧化性與製造性之點來看，更宜為0.005%以上。

【0042】Si是確保抗氧化性的重要元素。Si會些微固溶於Al系氧化皮膜中同時也會在Al系氧化皮膜正下方/鋼界面變濃，而提升重組氣體環境下的抗氧化性。為了獲得此等效果，下限宜設為0.50%以上。

較宜為0.70%以上。另一方面，若過度含有Si，則有時鋼韌性、加工性會降低且會阻礙Al系氧化皮膜的生成，故上限設為2.50%以下。從抗氧化性與基本特性之點來看，1.70%以下為宜。

【0043】Mn在重組氣體環境下會與Si一同固溶於Al系氧化皮膜中或其正下方，並提高該皮膜的保護性而有助於提升抗氧化性。為了獲得此等效果，下限宜設為0.10%以上。較宜為0.20%以上。另一方面，若過度含有Mn，會阻礙鋼的耐蝕性或Ti、Al系氧化皮膜的生成，故上限設為1.00%以下。從抗氧化性與基本特性之點來看，0.90%以下為宜。

【0044】Al除了是脫氧元素之外，在本實施形態中，還是一種在重組氣體中會形成Al系氧化皮膜而有助於提升抗氧化性的必要元素。在本實施形態中，要想獲得良好的抗氧化性，宜設為1.00%以上，較宜為1.50%以上。然而，若過度含有Al，會導致鋼的韌性、熔接性降低而阻礙生產性，故提高合金成本之同時在經濟性上也會是問題。因此從基本特性與經濟性之觀點來看，Al量上限設為2.50%以下。較宜為2.30%以下。

【0045】P是一種會阻礙製造性、熔接性的元素，其含量越少越好，故上限設為0.050%以下。但是，過度減低P會導致精煉成本提高，故下限宜設為0.003%。從製造性與熔接性之點來看，適宜的範圍是0.005~0.040%，較宜為0.010~0.030%。

【0046】S是一種不可避免含有在鋼中的不純物元素，會使高溫強度及抗氧化性降低。尤其，S的晶界偏析、Mn系夾雜物、固溶S的存在，是具有令高溫強度與抗氧化性降低的作用。因此，S量越低越好，故上限設為0.0030%以下。

但是，過度減低S會導致原料、精煉成本提高，故下限宜設為0.0001%以上。從製造性與抗氧化性之點來看，適宜的範圍是0.0001~0.0020%，較宜為0.0002~0.0010%。

【0047】N是一種與C同樣會阻礙抗氧化性的元素。因此，N量越少越好，上限設為0.030%以下。但是，過度減低N會導致精煉成本提高，故下限宜設為0.002%以上。

從抗氧化性與製造性之點來看，N量適宜的範圍是0.005~0.020%。

【0048】Nb是一種會固定C、N的安定化元素，透過此作用來使鋼高純度化而能提升抗氧化性、耐蝕性。又在本實施形態中，亦是一種透過與B在晶界中的共偏析作用效果而對於提升高溫強度亦有效發揮作用的元素。此外， σ 脆性與475°C脆性之因素的金屬間化合物，其主要以結晶晶界作為生成部位而進行析出，但透過Nb朝結晶晶界偏析該生成部位會減低，故組織的安定性會增加，結果，便能抑制 σ 脆性與475°C脆性。為了獲得此等效果，Nb量下限設為0.001%以上，宜設為0.15%以上。另一方面，若過度含有Nb會導致合金成本提高、阻礙製造性，故Nb量上限設為1.00%以下。宜設為0.60%以下。

【0049】B、Sn、Ga、Mg、Ca如上述見解(e)及(f)所述，是一種可使高溫強度提高之效果更為展現出來的元素。而且此等元素會促進Al系氧化皮膜形成而也是一種有助於提升抗氧化性的元素。因此，除了上述成分組成之外，還含有B、Sn、Ga、Mg、Ca中之1種或2種以上。

B可透過晶界偏析來延遲晶界滑移，同時可提高在結晶晶粒內中隨著差排密度而增加的內部應力並提升0.2%降伏強度。Sn、Ga、Mg、Ca會在表面附近變濃而具有促進Al選擇性氧化的作用。為了獲得如此效果，B、Ga、Mg、Ca各自的含量下限宜設為0.0002%以上，Sn下限宜設為0.005%以上。另一方面，若過度含有此等元素，不僅會導

致鋼的精煉成本提高，還會降低製造性與鋼的耐蝕性。因此，Ca含量上限設為0.0100%以下，Sn上限設為0.20%以下，B、Ga、Mg上限都設為0.0200%以下。

【0050】此外，在本實施形態的成分組成中，是設為滿足以下式(1)。

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020\% \cdot \cdot \cdot \text{式(1)}$$

其中，式(1)中的各元素符號表示鋼中各元素的含量(質量%)。

【0051】從提升高溫強度及抗氧化性之觀點來看，式(1)宜設為0.025%以上，較宜設為0.035%以上。又，就式(1)上限而言，雖未以B、Sn、Ga、Mg、Ca上限值來特別規定，但從高溫強度與製造性之觀點來看，宜設為0.2%。

【0052】接著，針對結晶晶界中偏析元素的濃度(質量%)進行說明。

如上述見解(1-c)及(1-d)所述，在本實施形態中，Nb與B會在結晶晶界共偏析而可藉此期望提升高溫強度。又，Sn也同樣會朝晶界偏析，而可藉此期望抑制晶界滑移並提升高溫強度。從此等觀點來看，就本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼而言，Nb在結晶晶界中的濃度(晶界濃度)設宜為3.0%以上。當含有Sn時，則Sn的晶界濃度宜設為1.0%以上。另一方面，若Nb與Sn過度晶界偏析，除了結晶晶界會成為破壞起點而阻礙製造性之外，有時也會導致高溫強度降低。因此，Nb的晶界濃度宜為10.0%以下，Sn的晶界濃度宜為5.0%以下。

又，要想調整結晶晶界中的Nb濃度與Sn濃度，是可透過在精加工退火後進一步於預定條件下施行熱處理。詳述如後。

【0053】結晶晶界中的Nb濃度、Sn濃度可透過歐傑電子能譜儀(Auger Electron Spectrometry, AES)來測定。

首先，從氧化皮膜以外之母相的任意處，採取出帶有凹口的試驗片(0.8t×4w×20L(mm))。接著，在真空中(真空度： 10^{-6} MPa)以液態氮來冷卻帶有凹口的試驗片，之後，當場從凹口部使試驗片斷裂並讓斷面外露出來。針對外露出來的斷面中的結晶晶界施行AES分析，並以0~1000eV的能量範圍來測定歐傑電子能譜，對所檢測出的元素進行鑑定(定性分析)。然後，使用所得之峰值強度比(相對感度係數法)，對檢測出元素進行定量(定量分析)。透過以上方法，即可求出偏析於結晶晶界的元素(Nb、Sn)濃度。

【0054】本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼中，上述元素以外(剩餘部分)是由Fe及不純物所構成，不過亦可含有後述的任意元素。因此，Ni、Cu、Mo、Sb、W、Co、V、Ti、Zr、La、Y、Hf、REM的含量下限為0%以上。

又，本實施形態中所謂的「不純物」，是工業上製鋼時以礦石、廢料等的原料為首因為製造步驟的種種因素而混入的成分，亦包含不可避免而混入的成分。

【0055】本實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼亦可因應需要而含有下述之1種或2種以上：Ni：1.0%以下、Cu：1.0%

以下、Mo：1.0%以下、Sb：0.5%以下、W：1.0%以下、Co：0.5%以下、V：0.5%以下、Ti：0.5%以下、Zr：0.5%以下、La：0.1%以下、Y：0.1%以下、Hf：0.1%以下、REM：0.1%以下。

【0056】Ni、Cu、Mo、Sb、W、Co、V、Ti是一種對於提高鋼的高溫強度與耐蝕性很有效的元素，亦可因應需要而含有。但是，一旦過度含有過度便會導致合金成本提高、阻礙製造性，故Ni、Cu、W上限設為1.0%以下。Mo因為是一種對於抑制因熱膨脹係數降低所導致之高溫變形也很有效的元素，故宜將上限設為1.0%以下來含有。Sb因為是一種會在鋼表面附近變濃並促進Al選擇性氧化而具有提升耐蝕性效果的元素，故宜在上限設為0.5%以下之基礎上來含有。Co、Ti、V上限設為0.5%以下。Ni、Cu、Mo、W、Co、V之任一元素適宜的含量下限宜設為0.10%以上。Sb、Ti適宜的含量下限設為0.01%以上。

【0057】Zr、La、Y、Hf、REM是一種過去以來對於提升熱加工性、鋼的潔淨度以及改善抗氧化性也很有效的元素，亦可因應需要而含有。但是，從本發明的技術思想與減低合金成本來看，並不需仰賴此等元素的添加效果。含有Zr、La、Y、Hf、REM時，Zr上限設為0.5%，La、Y、Hf、REM上限則分別設為0.1%。Zr較適宜的下限是設為0.01%，而La、Y、Hf、REM適宜的下限則是設為0.001%。在此，REM是設為排除La、Y且屬於原子序58~71的元素及Sc(釷)，例如：Ce、Pr、Nd等。另外，本實施形

態所述REM是自屬於原子序58~71之元素及Sc中選擇1種以上所構成，所述REM量則是此等的合計量。

【0058】本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼除了上述元素以外則是由Fe及不純物(含不可避免的不純物)所構成，不過，可在不損及本發明效果之範圍下含有以上說明之各元素之外的元素。一般的不純物元素即前述P、S，還有Bi、Se等宜盡可能減低。另一方面，這些元素在解決本發明之課題的限度下，可控制其含量比例，並視需求亦可含有Bi $\leq 100\text{ppm}$ 、Se $\leq 100\text{ppm}$ 之1種以上。

【0059】本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼其金屬組織是由肥粒鐵單相組織所構成。此乃意指不含沃斯田鐵相、麻田散鐵組織。當含有沃斯田鐵相、麻田散鐵組織時，除了原料成本會變高之外，在製造時還容易產生邊部裂紋等良率會降低，因此，金屬組織設為肥粒鐵單相組織。另外，雖然鋼中會存在有碳氮化物等的析出物，但因不致大幅影響本發明之效果，故不考慮其等，上述是針對主相的組織來作描述。

【0060】又，本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼的形狀並未特別限定，可為板狀、管狀、棒狀等，可配合所適用之構件的尺寸、形態、形狀而適宜決定。

【0061】<製造方法>

接著是上述第1態樣之一實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼的製造方法，透過組合熱加工、冷加工及各熱處理(退火)而能進行製造，並可因應需要而適宜施行酸洗、除鏽

(descaling)。製造方法的一例而言，可採用具有製鋼-熱軋軋-退火-冷軋軋-退火(精加工退火)各步驟的製法，而熱軋軋後之熱處理宜設為大於700°C。

例如，可將熱軋軋後之熱處理在大於700°C下施行，並在除鏽之後進行冷軋軋，接著實施大於700°C的精加工退火與除鏽而作成冷軋軋退火板。又，冷軋軋之軋軋率並未特別規定，不過以30~80%之範圍內為宜。

還有，將肥粒鐵系不鏽鋼適用到氣體配管之用途時，也還包含從鋼板製造而成的熔接管，不過，配管並不限定於熔接管，亦可為透過熱加工製造而成的無接縫管。

【0062】之所以將熱加工後的熱處理(熱軋軋板退火)、冷軋軋後的精加工退火之溫度設為大於700°C，是為了使鋼再結晶，而使提升高溫強度有效的Nb、Sn產生固溶。

然而，過度提高熱加工後的熱處理、冷軋軋後的精加工退火之各處理溫度，結晶粒徑會粗大化，而導致表皮粗糙等表面品質降低。因此，熱加工後的熱處理、冷軋軋後的精加工退火的各處理溫度，宜將上限設為1050°C以下。

【0063】精加工退火後，為了將Nb與Sn在結晶晶界中的濃度調整成上述範圍內以提升高溫強度，宜進一步施行熱處理(精加工退火後熱處理)。具體來說，亦可於精加工退火後，再次加熱至600~700°C，並施於保持在大於1分鐘且在3h以下的熱處理。又，本實施形態所述「保持」，只要在600~700°C之範圍內，可以是保持在一定溫度之狀態，在該範圍內有變動亦無妨。換言之，若鋼板存在於

600~700℃間的時間是大於1分鐘且在3小時以下，則不論就在該期間的鋼板溫度有無變動。另外，本實施形態所謂鋼板之溫度，是指鋼板表面之溫度。

【0064】若精加工退火後之熱處理溫度大於700℃，或者精加工退火後之熱處理的保持時間大於3小時，就容易會析出長邊大於1 μ m的粗大拉弗氏相(Fe₂Nb)，而會招致高溫強度降低。因此，精加工退火後之熱處理溫度上限設為700℃以下，而保持時間設為3小時以下。另一方面，當精加工退火後之熱處理溫度小於600℃，或者精加工退火後之熱處理的保持時間為1分鐘以下時，Nb與Sn的晶界偏析不會進行，而無法獲得充分的高溫強度，此外，還會有晶界強度降低、組織不安定化導致 σ 相析出、發生475℃脆性之情況。因此，精加工退火後之熱處理溫度下限設為600℃以上，而保持時間設為大於1分鐘。

【0065】又，Nb與Sn之晶界濃度的控制，可不施行精加工退火後的熱處理，而在精加工退火的步驟內進行調整。此時，精加工退火之冷卻時，即加熱至大於700℃後進行冷卻時，600~700℃之溫度區域的經過時間(冷卻所需時間)控制成大於1分鐘。具體來說，可透過調整600~700℃之溫度間的冷卻速度來控制該溫度間之經過時間。

【0066】熱加工後的熱處理、精加工退火、精加工退火後熱處理時的氣體環境雖未特別規定，但宜為大氣中、LNG燃料氣體環境、使用了氫或氦、氬等的無氧化性氣體環境(光輝退火)。

【0067】 [第2態樣]

(2-a)通常在750~800°C左右的高溫區域下，運轉中的構造體而言變形會是課題，為了抑制該變形，下述很有效：作為材料的肥粒鐵系不鏽鋼之高溫強度而言，尤其是提升在750°C左右的0.2%降伏強度，並抑制0.2%降伏強度在800°C左右降低。

【0068】 (2-b)發現：上述高溫區域中對0.2%降伏強度的提升及抑制降低，不是透過過度添加Al或添加有助於固溶、析出強化的Mo、Cu等，而是透過微量添加B、Nb、Sn、Mg、Ca、Ga及調整其添加量，藉此而顯著提升。換言之，獲得了以下創新見解：就肥粒鐵系不鏽鋼來說，提升在750°C左右的0.2%降伏強度並抑制0.2%降伏強度在800°C左右降低，此一特性可透過添加此等微量元素來達成。關於這種高溫強度的提升作用雖尚有多處不明的點，但基於實驗事實而推測出下述的作用機構。

【0069】 (2-c)微量添加B，對於提升在750~800°C的降伏強度、提升抗拉強度有不小的幫助，尤其具有大幅提升0.2%降伏強度的作用效果。微量添加B具有下述作用效果：透過B的晶界偏析，以結晶晶界為起點所發生的孔穴(奈米尺寸的隙間)之生成會受到抑制而延遲晶界滑移，同時會提高結晶晶粒內隨著差排密度而增加的內部應力。還得出以下創新見解：此等B的作用效果在Nb添加鋼中會變得顯著。

【0070】 (2-d)上述在Nb添加鋼中變得顯著之B的作

用效果會因複合添加Mg、Ca、Ga而重疊。Mg、Ca會生成非金屬夾雜物、硫化物而提高結晶晶界的潔淨並促進B在晶界偏析，而使前述B的作用效果更有效率地展現出來。另外，Ga因為也會提升鋼的潔淨度，故可與B作複合添加而使前述B的作用效果更有效率地展現出來。

【0071】(2-e)更甚者，為了更為發揮前述(2-c)所述提高晶粒內隨著差排密度而增加的內部應力之作用效果，與Sn來複合添加很有效。Sn雖是一種晶界偏析元素，但在與B來複合添加時，作為結晶晶粒內固溶強化元素之作用會增大，而會有效提高伴隨內部應力而增加的高溫強度。

【0072】(2-f)再者，為了提高前述含有氫及硫化成分之重組氣體環境下的抗氧化性，藉由將Si、Al、Nb、Mn的含量調整在預定之範圍內，藉此會有效促進Al系氧化皮膜在高溫且重組氣體環境下形成而提高該皮膜的保護性。更甚者，在肥粒鐵系不鏽鋼中添加B、Nb、Sn、Mg、Ca、Ga，不僅沒有損害重組氣體環境下的抗氧化性之隱憂，微量添加Mg、Sn反而會更為提高Al系氧化皮膜的保護性也會發揮出抗氧化性之效果。另外，在本實施形態中，暴露在高溫的重組氣體環境下之前的表面皮膜區分為「鈍態皮膜」，鈍態皮膜暴露在高溫的重組氣體環境下經各種反應而組成變化者區分為「Al系氧化皮膜」，而進行說明。

【0073】(2-g)相較於不含大氣、氫的水蒸氣氧化環境，前述重組氣體環境(滲碳性/還元性/硫化性環境)而言肥粒鐵系不鏽鋼的Al系氧化皮膜容易生成缺陷。重組氣體

環境會使氧化皮膜容易生成缺陷的原因雖尚不明，但推測：在含硫化成分的重組氣體下所生成的硫化物對於氧化皮膜會帶來某種不良影響。一旦在重組氣體環境下於Al系氧化皮膜生成缺陷時，外露出來的母材中Cr、Fe恐怕就會進行氧化。對於此種重組氣體中氧化的促進而言，Mg會在Al系氧化皮膜固溶而Sn會在母材表面偏析，藉由前述作用會延遲Cr、Fe向外擴散，從而能更為提高Al系氧化皮膜的保護性。結果，就能提高肥粒鐵系不鏽鋼的抗氧化性。

【0074】(2-h)而且還獲得以下見解：對於提升上述高溫區域中的0.2%降伏強度而言，控制鋼板中心部之集合組織，具體來說是再結晶集合組織之中{111}±10°方位粒與{110}±10°方位粒之面積率，此舉非常有效。換言之是獲得下述創新見解：在肥粒鐵系不鏽鋼中，為了提升在750℃左右的0.2%降伏強度，並抑制0.2%降伏強度在800℃左右降低，除了添加上述微量元素之外，將鋼板中再結晶集合組織之面積率控制在適切範圍，此舉可非常有效來發揮作用。

【0075】(2-i)又瞭解到，針對以往添加Al、Si的不鏽鋼之缺點即在高溫下析出金屬間化合物σ相(σ脆性)與475℃脆性，在成分組成中，調整Cr、Si、Nb、Al之含量很有效。σ脆性與475℃脆性是源自於生成了以Cr為主體且含Si、Al的金屬間化合物，其生成部位多半是在結晶晶界。換言之，為了抑制σ脆性與475℃脆性，抑制金屬間化合物本身的生成同時減少其生成部位很有效。本案發明

人等對此更進一步檢討後發現，透過限制Cr量會抑制金屬間化合物生成的本身，同時，藉由Nb朝結晶晶界偏析會抑制生成部位而能使組織安定化，結果就能夠抑制 σ 脆性與475°C脆性。此外，透過限制Cr量與添加Nb能抑制含Si、Al的金屬間化合物生成，由此點來看，可確保前述有助於(2-h)所述抗氧化性的Si與Al量，因而能兼具抗氧化性與組織安定性。

【0076】如上所述而獲得以下見解：在第2態樣的肥粒鐵系不鏽鋼板中，透過複合添加B、Ga、Mg、Ca、Sn，以及將再結晶集合組織之面積率控制在適切範圍，可兼具對滲碳性/還元性/硫化性環境下之耐久性而言重要的高溫強度與重組氣體中的抗氧化性。更還獲得以下創新見解：在肥粒鐵系不鏽鋼中，透過使Cr、Nb、Si、Al的含量適切化，除了可提升組織安定性而抑制 σ 脆性與475°C脆性之外，也能達成兼具抗氧化性。

【0077】以下，針對第2態樣之肥粒鐵系不鏽鋼的一實施形態進行說明。

【0078】<成分組成>

首先，說明成分限定理由如下。又，各元素含量所標示的「%」乃意指「質量%」。

【0079】Cr是一種確保耐蝕性還有高溫強度的基本構成元素。在本實施形態中，若小於12.0%就無法充分確保目標的高溫強度與抗氧化性。因此，Cr含量下限是設為12.0%以上。宜為13.0%以上。然而，若過度含有Cr，在

暴露於高溫氣體環境時，有時會促進脆化相即 σ 相(Fe-Cr的金屬間化合物)生成，而助長製造時的裂紋。因此，從基本特性、製造性之觀點來看，Cr含量上限是設為16.0%以下。宜為15.0%以下。

【0080】C會固溶於肥粒鐵相或形成Cr碳化物而阻礙抗氧化性。因此，C量上限設為0.020%以下。宜為0.015%以下。但是，過度減低C量會導致精煉成本提高，故下限宜設為0.001%以上。從抗氧化性與製造性之點來看，更宜為0.005%以上。

【0081】Si是確保抗氧化性的重要元素。Si會些微固溶於Al系氧化皮膜中同時也會在Al系氧化皮膜正下方/鋼界面變濃，而提升重組氣體環境下的抗氧化性。為了獲得此等效果，下限宜設為0.50%以上。

較宜為0.70%以上。另一方面，若過度含有Si，則有時鋼韌性、加工性會降低且會阻礙Al系氧化皮膜的形成，故上限設為2.50%以下%。從抗氧化性與基本特性之點來看，1.70%以下為宜。

【0082】Mn在重組氣體環境下會與Si一同固溶於Al系氧化皮膜中或其正下方，並提高該皮膜的保護性而有助於提升抗氧化性。為了獲得此等效果，下限宜設為0.10%以上。較宜為0.20%以上。另一方面，若過度含有Mn，會阻礙鋼的耐蝕性或Ti、Al系氧化皮膜的形成，故上限設為1.00%以下。從抗氧化性與基本特性之點來看，0.90%以下為宜。

【0083】Al除了是脫氧元素之外，在本實施形態中，還是一種在重組氣體中會形成Al系氧化皮膜而有助於提升抗氧化性的必要元素。在本實施形態中，要想獲得良好的抗氧化性，宜設為1.00%以上，較宜為1.50%以上。然而，若過度含有Al，會導致鋼的韌性、熔接性降低而阻礙生產性，故提高合金成本之同時在經濟性上也會是問題。因此從基本特性與經濟性之觀點來看，Al量上限設為2.50%以下。較宜為2.30%以下。

【0084】P是一種會阻礙製造性、熔接性的元素，其含量越少越好，故上限設為0.050%以下。但是，過度減低P會導致精煉成本提高，故下限宜設為0.003%。從製造性與熔接性之點來看，適宜的範圍是0.005~0.040%，較宜為0.010~0.030%。

【0085】S是一種不可避免含有在鋼中的不純物元素，會使高溫強度及抗氧化性降低。尤其，S的晶界偏析、Mn系夾雜物、固溶S的存在，是具有令高溫強度與抗氧化性降低的作用。因此，S量越低越好，故上限設為0.0030%以下。

但是，過度減低S會導致原料、精煉成本提高，故下限宜設為0.0001%以上。從製造性與抗氧化性之點來看，適宜的範圍是0.0001~0.0020%，較宜為0.0002~0.0010%。

【0086】N是一種與C同樣會阻礙抗氧化性的元素。因此，N量越少越好，上限設為0.030%以下。但是，過度減低會導致精煉成本提高，故下限宜設為0.002%以上。從

抗氧化性與製造性之點來看，適宜的範圍是0.005~0.020%。

【0087】Nb是一種會固定C、N的安定化元素，透過此作用來使鋼高純度化而能提升抗氧化性、耐蝕性。又在本實施形態中，是一種對於控制集合組織來提升高溫強度會有效發揮作用的元素。此外， σ 脆性與475°C脆性之因素的金屬間化合物，其主要以結晶晶界作為生成部位而進行析出，但透過Nb朝結晶晶界偏析該生成部位會減低，故組織的安定性會增加，結果，便能抑制 σ 脆性與475°C脆性。為了獲得此等效果，Nb量下限設為0.001%以上，宜設為0.15%以上。另一方面，若過度含有Nb會導致合金成本提高、阻礙製造性，故Nb量上限設為1.00%以下。宜設為0.60%以下。

【0088】B、Sn、Ga、Mg、Ca如上述見解(2-d)及(2-e)所述，是一種可使高溫強度提高之效果更為展現出來的元素。而且此等元素會促進Al系氧化皮膜形成而也是一種有助於提升抗氧化性的元素。因此，除了上述成分組成之外，還含有B、Sn、Ga、Mg、Ca中之1種或2種以上。

B可透過晶界偏析來延遲晶界滑移，同時可提高在結晶晶粒內中隨著差排密度而增加的內部應力並提升0.2%降伏強度。Sn、Ga、Mg、Ca會在表面附近變濃而具有促進Al選擇性氧化的作用。為了獲得如此效果，B、Ga、Mg、Ca各自的含量下限宜設為0.0002%以上，Sn下限宜設為0.005%以上。另一方面，若過度含有此等元素，不僅會導

致鋼的精煉成本提高，還會降低製造性與鋼的耐蝕性。因此，Ca含量上限設為0.0100%以下，Sn上限設為0.20%以下，B、Ga、Mg上限都設為0.0200%以下。

【0089】此外，在本實施形態的成分組成中，是設為滿足以下式(1)。

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020\% \cdot \cdot \cdot \text{式(1)}$$

其中，式(1)中的各元素符號表示鋼中各元素的含量(質量%)。

【0090】從提升高溫強度及抗氧化性之觀點來看，式(1)宜設為0.025%以上，較宜設為0.035%以上。又，就式(1)上限而言，雖未以B、Sn、Ga、Mg、Ca上限值來特別規定，但從高溫強度與製造性之觀點來看，宜設為0.2%。

【0091】本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼中，上述元素以外(剩餘部分)是由Fe及不純物所構成，不過亦可含有後述的任意元素。因此，Ni、Cu、Mo、Sb、W、Co、V、Ti、Zr、La、Y、Hf、REM的含量下限為0%以上。

又，本實施形態中所謂的「不純物」，是工業上製鋼時以礦石、廢料等的原料為首因為製造步驟的種種因素而混入的成分，亦包含不可避免而混入的成分。

【0092】本實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼亦可因應需要而含有下述之1種或2種以上：Ni：1.0%以下、Cu：1.0%以下、Mo：1.0%以下、Sb：0.5%以下、W：1.0%以下、Co：0.5%以下、V：0.5%以下、Ti：0.5%以下、Zr：0.5%以下、La：0.1%以下、Y：0.1%以下、Hf：0.1%以下、

REM：0.1%以下。

【0093】Ni、Cu、Mo、Sb、W、Co、V、Ti是一種對於提高鋼的高溫強度與耐蝕性很有效的元素，亦可因應需要而含有。但是，一旦過度含有過度便會導致合金成本提高、阻礙製造性，故Ni、Cu、W上限設為1.0%以下。Mo因為是一種對於抑制因熱膨脹係數降低所導致之高溫變形也很有效的元素，故宜將上限設為1.0%以下來含有。Sb因為是一種會在鋼表面附近變濃並促進Al選擇性氧化而具有提升耐蝕性效果的元素，故宜在上限設為0.5%以下之基礎上來含有。Co、Ti、V上限設為0.5%以下。Ni、Cu、Mo、W、Co、V之任一元素適宜的含量下限宜設為0.10%以上。Sb、Ti適宜的含量下限設為0.01%以上。

【0094】Zr、La、Y、Hf、REM是一種過去以來對於提升熱加工性、鋼的潔淨度以及改善抗氧化性也很有效的元素，亦可因應需要而添加。但是，從本發明的技術思想與減低合金成本來看，並不需仰賴此等元素的添加效果。添加時，Zr上限設為0.5%，La、Y、Hf、REM上限則分別設為0.1%。Zr較適宜的下限是設為0.01%，而La、Y、Hf、REM適宜的下限則是設為0.001%。在此，REM是設為排除La、Y且屬於原子序58~71的元素及Sc(釷)，例如：Ce、Pr、Nd等。另外，本實施形態所述REM是自屬於原子序58~71之元素及Sc中選擇1種以上所構成，所述REM量則是此等的合計量。

【0095】本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼除了上述元

素以外則是由Fe及不純物(含不可避免的不純物)所構成，不過，可在不損及本發明效果之範圍下含有以上說明之各元素之外的元素。一般的不純物元素即前述P、S，還有Bi、Se等宜盡可能減低。另一方面，這些元素在解決本發明之課題的限度下，可控制其含量比例，並視需求亦可含有Bi $\leq 100\text{ppm}$ 、Se $\leq 100\text{ppm}$ 之1種以上。

【0096】本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼板其金屬組織是由肥粒鐵單相組織所構成。

此乃意指不含沃斯田鐵相、麻田散鐵組織。當含有沃斯田鐵相、麻田散鐵組織時，除了原料成本會變高之外，在製造時還容易產生邊部裂紋等良率會降低，因此，金屬組織設為肥粒鐵單相組織。另外，雖然鋼中會存在有碳氮化物等的析出物，但因不致大幅影響本發明之效果，故不考慮其等，上述是針對主相的組織來作描述。

【0097】<集合組織>

第2態樣之一實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼板為了提升高溫強度，關於再結晶集合組織是設為滿足下述(A)及(B)。

(A)在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與{111}面方位的角度差在 10° 以內即{111} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於20.0%且小於60.0%。

(B)在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與{110}面方位的角度差在 10° 以內即{110} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於0.5%且小於5.0%。

【0098】理解到： $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒就算是在再結晶集合組織中也是主要的集合組織，為了提升高溫強度，尤其是0.2%降伏強度，比 $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒還要微小的集合組織即 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒確保在預定量，此舉很有效。換言之推測如下：在板厚中心部，含有 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率為大於0.5%且小於5%，藉此來延遲 $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒之結晶晶界滑移，而有助於提高結晶晶界附近的差排密度，結果便能提升0.2%降伏強度。

【0099】從提升高溫強度之觀點來看， $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率是設為大於0.5%，宜設為0.7%以上。為了促進 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒的生成，提高冷軋時的軋縮率雖然有效，但過於試圖促進 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒生成恐會提高該軋縮率而使製造性劣化。又，就算過度提高 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率，高溫強度的提升效果仍達飽和。由此來看， $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率上限設為小於5.0%，宜設為4.0%以下為宜。

【0100】就 $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率而言，為了防止加工性降低而將下限設為大於20.0%，另一方面，為了防止製造性降低而將上限設為小於60.0%。從兼具加工性與製造性之觀點來看，適宜的範圍是30.0~55.0%，較適宜的範圍是35.0~50.0%。

【0101】在本案中，所謂「 $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒」是表示在板厚中心部具有下述結晶方位的結晶粒：鋼板表面之法線方向與 $\{111\}$ 面方位的角度差在 10° 以內(角度容許範

圍為 $0^{\circ}\sim 10^{\circ}$)之結晶方位；所謂「 $\{110\}\pm 10^{\circ}$ 方位粒」則表示在板厚中心部具有下述結晶方位的結晶粒：鋼板表面之法線方向與 $\{110\}$ 面方位的角度差在 10° 以內(角度容許範圍為 $0^{\circ}\sim 10^{\circ}$)之結晶方位。

【0102】又所謂「板厚中心部」是鋼板板厚 t 之中心，換言之，是含有 $(1/2)t$ 之位置的區域，宜為自鋼板板厚 t 之中心起算朝該鋼板之兩表面至 $1/8t$ 之厚度為止的區域。

【0103】關於 $\{111\}\pm 10^{\circ}$ 方位粒以及 $\{110\}\pm 10^{\circ}$ 方位粒之面積率，可使用電子背向散射繞射法(下稱EBSD法)來進行解析。EBSD法是一種高速測定、解析樣品表面微觀區域中每個結晶粒之結晶方位的方法。

例如，針對板厚中心部中平行於鋼板表面之面(L剖面)，使用一種由掃描型電子顯微鏡與EBSD檢測器所構成的裝置，在板寬方向 $850\mu\text{ m}$ 、軋軋方向 $2250\mu\text{ m}$ 的測定區域中，設定倍率100來進行EBSD的測定。接著，對於EBSD的測定資料，使用EBSD解析軟體即OIM-Analysis(TSL公司製)，使平行於鋼板表面之面的法線方向與 $\{111\}$ 面方位的角度差在 10° 以內的結晶粒(即 $\{111\}\pm 10^{\circ}$ 方位粒)其結晶方位分布呈現出來，即可算出其面積率。又，對於 $\{110\}\pm 10^{\circ}$ 方位粒之面積率亦可採用同樣手法來求得。

【0104】<製造方法>

接著是上述第2態樣之一實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼板的製造方法，透過組合熱加工、冷加工及各熱處理(退火)而能進行製造，並可因應需要而適宜施行酸洗、除鏽。換

言之，製造方法之一例而言，可採用具有製鋼-熱軋軋-退火-冷軋軋-退火(精加工退火)各步驟的製法；熱軋軋後之熱處理亦可省略，若要實施時則設為700°C以下。例如，可省略熱軋軋後之熱處理，並在除鏽之後進行冷軋軋，接著實施精加工退火與除鏽而作成冷軋退火板。又，冷軋軋之軋軋率設在30~80%之範圍內。

還有，適用到氣體配管之用途時，也還包含從鋼板製造而成的熔接管，不過，配管不限定於熔接管，亦可為透過熱加工製造而成的無接縫管。

又，為了將再結晶集合組織控制成如上所述，熱軋軋後之熱處理條件及冷軋軋率很重要，至於這之外的步驟、條件，在不損及本發明效果之範圍下亦可適宜決定。

【0105】 若以大於700°C的溫度來實施熱軋軋後之熱處理(熱軋板退火)，則{111}±10°方位粒會過度生成，另一方面，有時會無法確保充分的{110}±10°方位粒。尤其，{110}±10°方位粒容易從應變能(Strain energy)較高的結晶晶界開始發生再結晶。因此，為了確保預定量的{110}±10°方位粒，在省略熱軋軋後之熱處理之後，或者，在不消除熱軋軋時的應變能之700°C以下進行熱處理之後，會施予冷軋軋。

【0106】 又，若冷軋軋率小於30%，則{110}±10°方位粒的生成不會進行而難以確保充分的量，此外，有時還會在精加工退火後發生異常粒成長而結晶粒會粗大化。另外，當冷軋軋率大於80%時，雖會促進{110}±10°方位粒

的生成，但有時也會阻礙鋼的加工性。考量冷軋軋的生產性及材料特性，冷軋軋率較宜為40%~75%之範圍。

【0107】又，冷軋軋後的精加工退火溫度雖未特別規定，但宜為850°C~1000°C之範圍。

又，在本實施形態中熱軋板退火、精加工退火時之氣體環境雖未特別規定，但宜為大氣中、LNG燃料氣體環境、使用了氫或氮、氬等的無氧化性氣體環境(光輝退火)。

【0108】[第3態樣]

(3-a)通常在750~800°C左右的高溫區域下，運轉中的構造體而言變形會是課題，為了抑制該變形，下述很有效：作為材料的肥粒鐵系不鏽鋼之高溫強度而言，尤其是提升在750°C左右的0.2%降伏強度，並抑制0.2%降伏強度在800°C左右降低。

【0109】(3-b)發現：上述高溫區域中對0.2%降伏強度的提升及抑制降低，不是透過過度添加Al或添加有助於固溶、析出強化的Mo、Cu等，而是透過微量添加B、Nb、Sn、Mg、Ca、Ga及調整其添加量，藉此而顯著提升。換言之，獲得了以下創新見解：就肥粒鐵系不鏽鋼來說，提升在750°C左右的0.2%降伏強度並抑制0.2%降伏強度在800°C左右降低，此一特性可透過添加此等微量元素來達成。關於這種高溫強度的提升作用雖尚有多處不明的點，但基於實驗事實而推測出下述的作用機構。

【0110】(3-c)微量添加B，對於提升在750~800°C的降伏強度、提升抗拉強度有不小的幫助，尤其具有大幅提

升0.2%降伏強度的作用效果。微量添加B具有下述作用效果：透過B的晶界偏析，以結晶晶界為起點所發生的孔穴(奈米尺寸的隙間)之生成會受到抑制而延遲晶界滑移，同時會提高結晶晶粒內隨著差排密度而增加的內部應力。還得出以下創新見解：此等B的作用效果在Nb添加鋼中會變得顯著。

【0111】(3-d)添加Nb，透過固溶強化來提高在750℃為止之溫度區域中的強度很有效，此事已廣為人知。Nb的析出，是在750~800℃開始形成所謂拉弗氏相(Fe_2Nb)的金屬間化合物等，不過Nb與B會在結晶晶界進行共偏析，藉此能展現出前述(3-c)的B的作用效果。

【0112】(3-e)再者，上述在Nb添加鋼中變得顯著之B的作用效果會因複合添加Mg、Ca、Ga而重疊。Mg、Ca會生成非金屬夾雜物、硫化物而提高結晶晶界的潔淨並促進B在晶界偏析，而使前述B的作用效果更有效率地展現出來。另外，Ga因為也會提升鋼的潔淨度，故可與B作複合添加而使前述B的作用效果更有效率地展現出來。

【0113】(3-f)更甚者，為了更為發揮前述(3-c)所述提高晶粒內隨著差排密度而增加的內部應力之作用效果，與Sn來複合添加很有效。Sn雖是一種晶界偏析元素，但在與B來複合添加時，作為結晶晶粒內固溶強化元素之作用會增大，而會有效提高伴隨內部應力而增加的高溫強度。

【0114】(3-g)再者，為了提高前述含有氫及硫化成分之重組氣體環境下的抗氧化性，藉由將Si、Al、Nb、Mn

的含量調整在預定之範圍內，藉此會有效促進Al系氧化皮膜在高溫且重組氣體環境下形成而提高該皮膜的保護性。更甚者，在肥粒鐵系不鏽鋼中添加B、Nb、Sn、Mg、Ca、Ga，不僅沒有損害重組氣體環境下的抗氧化性之隱憂，微量添加Mg、Sn反而會更為提高Al系氧化皮膜的保護性也會發揮出抗氧化性之效果。另外，在本實施形態中，暴露在高溫的重組氣體環境下之前的表面皮膜區分為「鈍態皮膜」，鈍態皮膜暴露在高溫的重組氣體環境下經各種反應(參照下述(3-i))而組成變化者區分為「Al系氧化皮膜」，而進行說明。

【0115】(3-h)相較於不含大氣、氫的水蒸氣氧化環境，前述重組氣體環境(滲碳性/還元性/硫化性環境)而言肥粒鐵系不鏽鋼的Al系氧化皮膜容易生成缺陷。重組氣體環境會使氧化皮膜容易生成缺陷的原因雖尚不明，但推測：在含硫化成分的重組氣體下所生成的硫化物對於氧化皮膜會帶來某種不良影響。一旦在重組氣體環境下於Al系氧化皮膜生成缺陷時，外露出來的母材中Cr、Fe恐怕就會進行氧化。對於此種重組氣體中氧化的促進而言，Mg會在Al系氧化皮膜固溶而Sn會在母材表面偏析，藉由前述作用會延遲Cr、Fe向外擴散，從而能更為提高Al系氧化皮膜的保護性。結果，就能提高肥粒鐵系不鏽鋼的抗氧化性。

【0116】(3-i)上述重組氣體環境下的抗氧化性，對於形成在肥粒鐵系不鏽鋼板的鈍態皮膜有很大的影響。通常在酸洗、研磨後，以Fe-Cr為主體的鈍態皮膜會在表面形

成。Cr的氧化容易在這種表面上形成有鈍態皮膜的情況下受到促進。本案發明人等檢討的結果獲得以下創新見解：透過預先使Cr、Al、Si朝向鈍態皮膜中及鈍態皮膜正下方之區域(鋼板表面起至30nm深度之區域)濃縮，藉此能更有效抑制暴露於該環境下時的抗氧化性的劣化。Cr一旦氧化，初期雖會以 Cr_2O_3 來存在，但由於該 Cr_2O_3 會抑制Fe的氧化，同時等價數的 Al^{3+} 會與Cr置換而變成 Al_2O_3 (Al系氧化皮膜)，結果會促進Al系氧化皮膜的生成。換言之可推測如下：使Cr、Al、Si預先濃縮於鈍態皮膜中及鈍態皮膜正下方，藉此可抑制重組氣體環境下Cr、Fe的氧化，並促進Al系氧化皮膜的生成。

【0117】(3-j)另外，要想使Cr、Al、Si預先濃縮於鈍態皮膜中及鈍態皮膜正下方，在冷軋板退火(精加工退火)後施行研磨步驟，然後實施浸漬硫酸步驟或浸漬硝酸步驟之至少一者的浸漬步驟，此舉很有效。

【0118】(3-k)還理解到：透過控制鈍態皮膜中Al與Si的存在狀態，即兩元素的氧化物價數，可更有效達成促進Al系氧化皮膜生成及提升抗氧化性。氧化物價數可透過氧化物尖峰與金屬尖峰各自結合能之差(ΔE)來求得。本案發明人檢討的結果獲得以下創新見解：透過將 $\text{Al}1s$ 、 $\text{Si}1s$ 各自的 ΔE 控制在預定範圍，可更為提高抗氧化性。

【0119】(3-l)而且還獲得以下見解：對於提升上述高溫區域中的0.2%降伏強度而言，控制鋼板中心部之集合組織，具體來說是再結晶集合組織之中 $\{111\} \pm 10^\circ$ 方位粒與

{110}±10°方位粒之面積率，此舉非常有效。換言之是獲得下述創新見解：在肥粒鐵系不鏽鋼中，為了提升在750°C左右的0.2%降伏強度，並抑制0.2%降伏強度在800°C左右降低，除了添加上述微量元素之外，將鋼板中再結晶集合組織之面積率控制在適切範圍，此舉可非常有效來發揮作用。

【0120】(3-m)又瞭解到，針對以往添加Al、Si的不鏽鋼之缺點即在高溫下析出金屬間化合物 σ 相(σ 脆性)與475°C脆性，在成分組成中，調整Cr、Si、Nb、Al之含量很有效。 σ 脆性與475°C脆性是源自於生成了以Cr為主體且含Si、Al的金屬間化合物，其生成部位多半是在結晶晶界。換言之，為了抑制 σ 脆性與475°C脆性，抑制金屬間化合物本身的生成同時減少其生成部位很有效。本案發明人等對此更進一步檢討後發現，透過限制Cr量會抑制金屬間化合物生成的本身，同時，藉由Nb朝結晶晶界偏析會抑制生成部位而能使組織安定化，結果就能夠抑制 σ 脆性與475°C脆性。此外，透過限制Cr量與添加Nb能抑制含Si、Al的金屬間化合物生成，由此來看，可確保前述有助於(3-h)所述抗氧化性的Si與Al量，因而能兼具抗氧化性與組織安定性。

【0121】如上所述而獲得以下見解：在肥粒鐵系不鏽鋼板中，透過複合添加B、Ga、Mg、Ca、Sn，鈍態皮膜中及鈍態皮膜正下方的鋼板表層部中Cr、Al、Si的濃縮，以及將再結晶集合組織之面積率控制在適切範圍，藉此，

可兼具對滲碳性/還元性/硫化性環境下之耐久性而言重要的高溫強度與重組氣體中的抗氧化性。更還獲得以下創新見解：在肥粒鐵系不鏽鋼中，透過使Cr、Nb、Si、Al的含量適切化，除了可提升組織安定性而抑制 σ 脆性與475°C脆性之外，也能達成兼具抗氧化性。

【0122】以下，針對第3態樣之肥粒鐵系不鏽鋼的一實施形態進行說明。

【0123】<成分組成>

首先，說明成分限定理由如下。又，各元素含量所標示的「%」乃意指「質量%」。

【0124】Cr是一種確保耐蝕性還有高溫強度的基本構成元素。在本實施形態中，若小於12.0%就無法充分確保目標的高溫強度與抗氧化性。因此，Cr含量下限是設為12.0%以上。宜為13.0%以上。然而，若過度含有Cr，在暴露於高溫氣體環境時，有時會促進脆化相即 σ 相(Fe-Cr的金屬間化合物)生成，而助長製造時的裂紋。因此，從基本特性、製造性之觀點來看，Cr含量上限是設為16.0%以下。宜為15.0%以下。

【0125】C會固溶於肥粒鐵相或形成Cr碳化物而阻礙抗氧化性。因此，C量上限設為0.020%以下。宜為0.015%以下。但是，過度減低C量會導致精煉成本提高，故下限宜設為0.001%以上。從抗氧化性與製造性之點來看，更宜為0.005%以上。

【0126】Si是確保抗氧化性的重要元素。Si會些微固

溶於Al系氧化皮膜中同時也會在Al系氧化皮膜正下方/鋼界面變濃，而提升重組氣體環境下的抗氧化性。為了獲得此等效果，下限宜設為0.50%以上。

較宜為0.70%以上。另一方面，若過度含有Si，則有時鋼韌性、加工性會降低且會阻礙Al系氧化皮膜的形成，故上限設為2.50%以下%。從抗氧化性與基本特性之點來看，1.70%以下為宜。

【0127】 Mn在重組氣體環境下會與Si一同固溶於Al系氧化皮膜中或其正下方，並提高該皮膜的保護性而有助於提升抗氧化性。為了獲得此等效果，下限宜設為0.10%以上。較宜為0.20%以上。另一方面，若過度含有Mn，會阻礙鋼的耐蝕性或Ti、Al系氧化皮膜的形成，故上限設為1.00%以下。從抗氧化性與基本特性之點來看，0.90%以下為宜。

【0128】 Al除了是脫氧元素之外，在本實施形態中，還是一種在重組氣體中會形成Al系氧化皮膜而有助於提升抗氧化性的必要元素。在本實施形態中，要想獲得良好的抗氧化性，宜設為1.00%以上，較宜為1.50%以上。然而，若過度含有Al，會導致鋼的韌性、熔接性降低而阻礙生產性，故提高合金成本之同時在經濟性上也會是問題。因此從基本特性與經濟性之觀點來看，Al量上限設為2.50%以下。較宜為2.30%以下。

【0129】 P是一種會阻礙製造性、熔接性的元素，其含量越少越好，故上限設為0.050%以下。但是，過度減低

P會導致精煉成本提高，故下限宜設為0.003%。從製造性與熔接性之點來看，適宜的範圍是0.005~0.040%，較宜為0.010~0.030%。

【0130】S是一種不可避免含有在鋼中的不純物元素，會使高溫強度及抗氧化性降低。尤其，S的晶界偏析、Mn系夾雜物、固溶S的存在，是具有令高溫強度與抗氧化性降低的作用。因此，S量越低越好，故上限設為0.0030%以下。

但是，過度減低S會導致原料、精煉成本提高，故下限宜設為0.0001%以上。從製造性與抗氧化性之點來看，適宜的範圍是0.0001~0.0020%，較宜為0.0002~0.0010%。

【0131】N是一種與C同樣會阻礙抗氧化性的元素。因此，N量越少越好，上限設為0.030%以下。但是，過度減低會導致精煉成本提高，故下限宜設為0.002%以上。從抗氧化性與製造性之點來看，適宜的範圍是0.005~0.020%。

【0132】Nb是一種會固定C、N的安定化元素，透過此作用來使鋼高純度化而能提升抗氧化性、耐蝕性。又在本實施形態中，是一種對於控制集合組織來提升高溫強度會有效發揮作用的元素。此外， σ 脆性與475°C脆性之因素的金屬間化合物，其主要以結晶晶界作為生成部位而進行析出，但透過Nb朝結晶晶界偏析該生成部位會減低，故組織的安定性會增加，結果，便能抑制 σ 脆性與475°C脆性。為了獲得此等效果，Nb量下限設為0.001%以上，宜

設為0.15%以上。另一方面，若過度含有Nb會導致合金成本提高、阻礙製造性，故Nb量上限設為1.00%以下。宜設為0.60%以下。

【0133】 B、Sn、Ga、Mg、Ca如上述見解(3-e)及(3-f)所述，是一種可使高溫強度提高之效果更為展現出來的元素。而且此等元素會促進Al系氧化皮膜形成而也是一種有助於提升抗氧化性的元素。因此，除了上述成分組成之外，還含有B、Sn、Ga、Mg、Ca中之1種或2種以上。

B可透過晶界偏析來延遲晶界滑移，同時可提高在結晶晶粒內中隨著差排密度而增加的內部應力並提升0.2%降伏強度。Sn、Ga、Mg、Ca會在表面附近變濃而具有促進Al選擇性氧化的作用。為了獲得如此效果，B、Ga、Mg、Ca各自的含量下限宜設為0.0002%以上，Sn下限宜設為0.005%以上。另一方面，若過度含有此等元素，不僅會導致鋼的精煉成本提高，還會降低製造性與鋼的耐蝕性。因此，Ca含量上限設為0.0100%以下，Sn上限設為0.20%以下，B、Ga、Mg上限都設為0.0200%以下。

【0134】 此外，在本實施形態的成分組成中，是設為滿足以下式(1)。

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020\% \cdot \cdot \cdot \text{式(1)}$$

其中，式(1)中的各元素符號表示鋼中各元素的含量(質量%)。

【0135】 從提升高溫強度及抗氧化性之觀點來看，式(1)宜設為0.025%以上，較宜設為0.035%以上。又，就式

(1)上限而言，雖未以B、Sn、Ga、Mg、Ca上限值來特別規定，但從高溫強度與製造性之觀點來看，宜設為0.2%。

【0136】本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼中，上述元素以外(剩餘部分)是由Fe及不純物所構成，不過亦可含有後述的任意元素。因此，Ni、Cu、Mo、Sb、W、Co、V、Ti、Zr、La、Y、Hf、REM的含量下限為0%以上。

又，本實施形態中所謂的「不純物」，是工業上製鋼時以礦石、廢料等的原料為首因為製造步驟的種種因素而混入的成分，亦包含不可避免而混入的成分。

【0137】本實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼亦可因應需要而含有下述之1種或2種以上：Ni：1.0%以下、Cu：1.0%以下、Mo：1.0%以下、Sb：0.5%以下、W：1.0%以下、Co：0.5%以下、V：0.5%以下、Ti：0.5%以下、Zr：0.5%以下、La：0.1%以下、Y：0.1%以下、Hf：0.1%以下、REM：0.1%以下。

【0138】Ni、Cu、Mo、Sb、W、Co、V、Ti是一種對於提高鋼的高溫強度與耐蝕性很有效的元素，亦可因應需要而含有。但是，一旦過度含有過度便會導致合金成本提高、阻礙製造性，故Ni、Cu、W上限設為1.0%以下。Mo因為是一種對於抑制因熱膨脹係數降低所導致之高溫變形也很有效的元素，故宜將上限設為1.0%以下來含有。Sb因為是一種會在鋼表面附近變濃並促進Al選擇性氧化而具有提升耐蝕性效果的元素，故宜在上限設為0.5%以下之基礎上來含有。Co、Ti、V上限設為0.5%以下。Ni、

Cu、Mo、W、Co、V之任一元素適宜的含量下限宜設為0.10%以上。Sb、Ti適宜的含量下限設為0.01%以上。

【0139】Zr、La、Y、Hf、REM是一種過去以來對於提升熱加工性、鋼的潔淨度以及改善抗氧化性也很有效的元素，亦可因應需要而添加。但是，從本發明的技術思想與減低合金成本來看，並不需仰賴此等元素的添加效果。添加時，Zr上限設為0.5%，La、Y、Hf、REM上限則分別設為0.1%。Zr較適宜的下限是設為0.01%，而La、Y、Hf、REM適宜的下限則是設為0.001%。在此，REM是設為排除La、Y且屬於原子序58~71的元素及Sc(釷)，例如：Ce、Pr、Nd等。另外，本實施形態所述REM是自屬於原子序58~71之元素及Sc中選擇1種以上所構成，所述REM量則是此等的合計量。

【0140】本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼除了上述元素以外則是由Fe及不純物(含不可避免的不純物)所構成，不過，可在不損及本發明效果之範圍下含有以上說明之各元素之外的元素。一般的不純物元素即前述P、S，還有Bi、Se等宜盡可能減低。另一方面，這些元素在解決本發明之課題的限度下，可控制其含量比例，並視需求亦可含有Bi $\leq 100\text{ppm}$ 、Se $\leq 100\text{ppm}$ 之1種以上。

【0141】本實施形態之肥粒鐵系不鏽鋼板其金屬組織是由肥粒鐵單相組織所構成。

此乃意指不含沃斯田鐵相、麻田散鐵組織。當含有沃斯田鐵相、麻田散鐵組織時，除了原料成本會變高之外，

在製造時還容易產生邊部裂紋等良率會降低，因此，金屬組織設為肥粒鐵單相組織。另外，雖然鋼中會存在有碳氮化物等的析出物，但因不致大幅影響本發明之效果，故不考慮其等，上述是針對主相的組織來作描述。

【0142】 <鋼板表層部中Cr、Al、Si最大濃度>

第3態樣之一實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼板，為了試圖促進Al系氧化皮膜的生成來提高抗氧化性，是使Cr、Al、Si預先濃縮於鋼板表層部。具體來說，自鋼板表面起算至深度30nm為止的區域(含鈍態皮膜及鈍態皮膜正下方之區域)即鋼板表層部中，Cr、Al、Si的濃度(陽離子分率)分布中各自最大值(最大濃度) Cr_m 、 Al_m 、 Si_m 是設為滿足下述式(2)及下述式(3)。

$$15.0 < Cr_m(\text{質量}\%) < 55.0 \dots (2)$$

$$3.0 < Al_m + Si_m(\text{質量}\%) < 30.0 \dots (3)$$

【0143】 重組氣體環境下中的氧化性，對於形成在肥粒鐵系不鏽鋼板上的鈍態皮膜有很大的影響。通常在酸洗、研磨後，鋼板表面上會形成大約2nm~20nm左右的鈍態皮膜。在表面形成有以Fe-Cr為主體的這種鈍態皮膜時，Cr的氧化容易便受到促進。因此，就本實施形態而言，在鈍態皮膜中及鈍態皮膜正下方之區域中，為了試圖促進對於提升抗氧化性會有效發揮作用的Al系氧化皮膜生成，而使Cr、Al、Si預先濃縮。又，試圖使Cr、Al、Si濃縮的對象區域限定為自鋼板表面起算至深度30nm為止之區域，其理由可判斷是因為若為深度30nm，便可涵蓋到

一般鈍態皮膜之厚度2~20nm+皮膜正下方區域。

【0144】為了促進 Al_2O_3 皮膜的形成，自鋼板表面起算至30nm深度為止之區域的組成是設為下述範圍：Cr濃度最大值 Cr_m 為大於15.0質量%且小於55.0質量%，Al濃度與Si濃度的合計最大值(Al_m+Si_m)為大於3.0質量%且小於30.0質量%。

當 Cr_m 為15%以下，則該區域中Fe濃度會提高而恐會阻礙到Al系氧化皮膜生成，故 Cr_m 設為大於15.0%，宜設為20.0%以上。另一方面，當 Cr_m 為55.0%以上，則Al系氧化皮膜的生成恐會因Cr的選擇性氧化而受到阻礙，故 Cr_m 設為小於55.0%，宜設為50.0%以下。

另外，Si透過與Al一起濃縮，會抑制Fe與Cr的氧化，而有效對形成Al系氧化皮膜會發揮作用。然而，當 Al_m+Si_m 為3.0%以下，則Fe與Cr的氧化便會進行，Al系氧化皮膜的生成恐會受到阻礙，故 Al_m+Si_m 設為大於3.0%，宜設為5.0%以上。另一方面，為了促進Al系氧化皮膜的形成，提高Al與Si濃度之舉雖很有效，但當 Al_m+Si_m 設為30.0%以上時，在重組氣體環境下的抗氧化性會達飽和之外，生產性恐還會劣化。因此，從權衡成本與效果之觀點來看， Al_F+Si_F 上限設為小於30.0%，宜設為25.0%以下。

【0145】自鋼板表面起算至深度30nm為止之區域(表層部)中，Cr、Al、Si的最大濃度(Cr_m 、 Al_m 、 Si_m)可透過輝光放電發光光譜法(GDS分析法)來求得。亦能同時檢測出O或C、N等輕元素，可測定出各元素從鋼板表面朝深度

方向的濃度分布。關於檢測出的元素，詳述如後。在本實施形態中，以GDS分析所求出之表層部Cr濃度是以相對於Fe、Cr、Mn、Si、Al、Ti、Nb、C、N、O中排除C、N、O後之合計量的Cr濃度。Al、Si的濃度亦同。然後，表層部中，Cr、Al、Si濃度達最大之濃度設為 Cr_m 、 Al_m 、 Si_m 。具體來說，Fe、Cr、Mn、Si、Al、Ti、Nb、C、N、O中排除C、N、O並作出各元素的分布之後，自鋼板表面起算至30nm深度為止之區域之範圍內採用顯示出Cr、Al、Si濃度為最大值之位置的值，即可求出 Cr_m 、 Al_m 、 Si_m 。

【0146】GDS分析中檢測出的元素即Fe、Cr、Mn、Si、Al、Ti、Nb因為是會在鋼板表面變濃的元素或是構成氧化物的元素，而使用在算出 Cr_m 、 Al_m 、 Si_m 上。

又，N因為不會在表面變濃，還有C、O因為是汙染元素，因此以GDS分析檢測出之後，要排除此等3元素來算出Cr、Al、Si濃度。

【0147】<集合組織>

第3態樣之一實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼板，為了提升高溫強度，關於再結晶集合組織是設為滿足下述(A)及(B)。

(A)在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與{111}面方位的角度差在 10° 以內即{111} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於20.0%且小於60.0%。

(B)在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與{110}面方位的角度差在 10° 以內即{110} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於

0.5%且小於5.0%。

【0148】理解到： $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒就算是在再結晶集合組織中也是主要的集合組織，為了提升高溫強度，尤其是0.2%降伏強度，比 $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒還要微小的集合組織即 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒確保在預定量，此舉很有效。換言之推測如下：在板厚中心部，含有 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率為大於0.5%且小於5%，藉此來延遲 $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒之結晶晶界滑移，而有助於提高結晶晶界附近的差排密度，結果便能提升0.2%降伏強度。

【0149】從提升高溫強度之觀點來看， $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率是設為大於0.5%，宜設為0.7%以上。為了促進 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒的生成，提高冷軋時的軋縮率雖然有效，但過於試圖促進 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒生成恐會提高該軋縮率而使製造性劣化。又，就算過度提高 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率，高溫強度的提升效果仍達飽和。由此來看， $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率上限設為小於5.0%，宜設為4.0%以下，更宜為2.0%以下。

【0150】就 $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率而言，為了防止加工性降低而將下限設為大於20.0%，另一方面，為了防止製造性降低而將上限設為小於60.0%。從兼具加工性與製造性之觀點來看，適宜的範圍是30.0~55.0%，較適宜的範圍是35.0~50.0%。

【0151】在本案中，所謂「 $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒」是表示在板厚中心部具有下述結晶方位的結晶粒：鋼板表面之

法線方向與{111}面方位的角度差在 10° 以內(角度容許範圍為 $0^\circ\sim 10^\circ$)之結晶方位；所謂「{110} $\pm 10^\circ$ 方位粒」則表示在板厚中心部具有下述結晶方位的結晶粒：鋼板表面之法線方向與{110}面方位的角度差在 10° 以內(角度容許範圍為 $0^\circ\sim 10^\circ$)之結晶方位。

【0152】又所謂「板厚中心部」是鋼板板厚 t 之中心，換言之，是含有 $(1/2)t$ 之位置的區域，宜為自鋼板板厚 t 之中心起算朝該鋼板之兩表面至 $1/8t$ 之厚度為止的區域。

【0153】關於{111} $\pm 10^\circ$ 方位粒以及{110} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率，可使用電子背向散射繞射法(下稱EBSD法)來進行解析。EBSD法是一種高速測定、解析樣品表面微觀區域中每個結晶粒之結晶方位的方法。

例如，針對板厚中心部中平行於鋼板表面之面(L剖面)，使用一種由掃描型電子顯微鏡與EBSD檢測器所構成的裝置，在板寬方向 $850\mu\text{ m}$ 、軋軋方向 $2250\mu\text{ m}$ 的測定區域中，設定倍率100來進行EBSD的測定。接著，對於EBSD的測定資料，使用EBSD解析軟體即OIM-Analysis(TSL公司製)，使平行於鋼板表面之面的法線方向與{111}面方位的角度差在 10° 以內的結晶粒(即{111} $\pm 10^\circ$ 方位粒)其結晶方位分布呈現出來，即可算出其面積率。又，對於{110} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率亦可採用同樣手法來求得。

【0154】<鈍態皮膜中Al與Si之存在狀態(氧化物價數)>

進一步地，第3態樣之一實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼板

中，為了促進Al系氧化皮膜(Al_2O_3 皮膜)生成以及提高抗氧化性，宜控制鈍態皮膜中Al與Si之存在狀態(氧化物價數)。又，「氧化物價數」可透過氧化物尖峰與金屬尖峰的結合能之差(eV，以下稱為 ΔE)來求得。

在本實施形態中，以使用高能X射線之高能X射線光電子光譜法來測定鋼板表面時，Al1s軌域的光電子光譜中，鈍態皮膜中之氧化物尖峰、與鈍態皮膜下的母材中之金屬尖峰的結合能之差 ΔE_{Al} (eV)宜設為 $1.5 < \Delta E_{\text{Al}} < 3.0$ 。同理，在Si1s軌域的光電子光譜中，鈍態皮膜中之氧化物尖峰、與鈍態皮膜下的母材中之金屬尖峰的結合能之差 ΔE_{Si} (eV)宜設為 $1.0 < \Delta E_{\text{Si}} < 4.0$ 。

【0155】當Al1s軌域之 ΔE_{Al} 大於1.5eV且小於3.0eV時，鈍態皮膜中的Al會變成以安定的3價 Al_2O_3 來存在的狀態，而能促進形成在重組氣體環境下對抗氧化性很有效的 Al_2O_3 。然而，當 ΔE_{Al} 為1.5eV以下或3.0eV以上時，表示Al會以2價或4價的氧化物、或者複合氧化物來存在，由於無法以安定的 Al_2O_3 來存在，故不適宜。由此來看，Al1s軌域之 ΔE_{Al} 較宜為1.7~2.8eV，更宜為1.9~2.6eV。又，Al1s軌域之氧化物尖峰的半值寬是小於2.5eV，亦可比起標準物質即純 Al_2O_3 的半值寬還要寬。Al1s軌域之氧化物尖峰的半值寬宜小於2.3eV，較宜小於2.0eV。

【0156】當Si1s軌域之 ΔE_{Si} 大於1.0eV且小於4.0eV時，鈍態皮膜中的Si會具有混合了1~3價之化學鍵結狀態，且會變成以比安定的4價 SiO_2 還低價數之狀態來存在

的狀態。Si透過形成低價數氧化物，在重組氣體環境下Si會選擇性氧化而抑制Fe、Cr氧化，故能在Si氧化物的正下方促進Al₂O₃皮膜形成。然而，當 ΔE_{Si} 為1.0eV以下或4.0eV以上時，由於Si可能會變成複氧化物狀態而變得安定，故不適宜。由此來看，Si1s軌域之 ΔE_{Si} 較宜為1.5~3.8eV，更宜為1.8~3.5eV。又，Si1s軌域之氧化物尖峰的半值寬是小於2.5eV，亦可比起標準物質即純SiO₂的半值寬還要寬。當半值寬大於前述之範圍時，有效提高抗氧化性之存在比率會變小。由此來看，Si1s軌域之氧化物尖峰的半值寬宜小於2.3eV，較宜小於2.0eV。

【0157】上述Al及Si的存在狀態可透過使用高能X射線的高能X射線光電子光譜法(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy；HAXPES法)而感應良好地進行分析。當使用這種高能量X射線時，對於分析O、Fe、Cr等不受干涉的內部殼層(inner shell)能階之電子軌域很有效。

進一步地，內部殼層能階的Al1s軌域及Si1s軌域各自的光電子光譜而言，光電子的動能會隨高能量X射線而增大，而可獲得較深的檢測深度。本實施形態之鈍態皮膜為數nm左右，故檢測深度可以達到母材，因此，可以同時獲得Al1s軌域及Si1s軌域的光電子光譜之氧化物尖峰與金屬尖峰。又，結合能之差 ΔE (eV)及氧化物尖峰的半值寬可使用資料解析軟體(ULVAC-PHI公司製，「Multi Pack」)進行尖峰擬合(擬合函數；高斯(Gauss)函數、勞侖茲(Lorentz)函數)，藉此求得。又，在HAXPES法之Al1s軌

域與Si1s軌域的光電子光譜中，可同時在下述結合能區域檢測出氧化物尖峰與金屬尖峰。

- Al1s軌域：1555.0~1565.0eV
- Si1s軌域：1835.0~1850.0eV

【0158】在本實施形態中，高能X射線光電子光譜法(HAXPES法)之測定，可使用高能X射線光電子分光裝置(Scienta Omicron公司製「R-4000」)，並採以下條件而進行。

- 激發X射線的能量：7939eV
- 光電子擷取角度(TOA)：80°
- 分析儀狹縫：curved 0.5mm
- 分析儀通過能量：200eV

【0159】<製造方法>

接著是上述第3態樣之一實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼板的製造方法，透過組合熱加工、冷加工及各熱處理(退火)而能進行製造，並可因應需要而適宜施行研磨、以浸酸來除鏽。製造方法的一例而言，可採用具有製鋼-熱軋軋-退火-冷軋軋-退火(精加工退火)-機械研磨-浸酸之各步驟的製法；熱軋軋後之熱處理亦可省略，若要實施時則設為700℃以下。例如，可省略熱軋軋後之熱處理，並在除鏽之後進行冷軋軋，接著實施精加工退火與除鏽而作成冷軋退火板。又，冷軋軋之軋軋率設在30~80%之範圍內。

此外，為了將鋼板表層部之Cr濃度、Al濃度及Si濃度控制在上述範圍內，於精加工退火後實施機械研磨及浸酸

步驟很重要，具體來說，精加工退火後，以#100以下之研磨材施予研磨，然後，實施下述處理(A)或處理(B)之至少一者所構成之浸酸步驟。

處理(A)：浸漬於含10~50質量%之 H_2SO_4 且 90°C 以下的硫酸水溶液中。

處理(B)：浸漬於含1質量%以上之 HNO_3 及0.5質量%以上之 HF 且 90°C 以下的硝氟酸水溶液中。

還有，適用到氣體配管之用途時，也還包含從鋼板製造而成的熔接管，不過，配管並不限定於熔接管，亦可為透過熱加工製造而成的無接縫管。

【0160】 若以大於 700°C 的溫度來實施熱軋後之熱處理(熱軋板退火)，則 $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒會過度生成，另一方面，有時會無法確保充分的 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒。尤其， $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒容易從應變能較高的結晶晶界開始發生再結晶。因此，為了確保預定量的 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒，在省略熱軋後之熱處理之後，或者，在不會消除熱軋時的應變能之 700°C 以下進行熱處理之後，會施予冷軋。

【0161】 又，若冷軋率小於30%，則 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒的生成不會進行而難以確保充分的量，此外，有時還會在精加工退火後發生異常粒成長而結晶粒會粗大化。另外，當冷軋率大於80%時，雖會促進 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒的生成，但有時也會阻礙鋼的加工性。考量冷軋的生產性及材料特性，冷軋率較宜為40%~75%之範圍。

【0162】 又，冷軋後之精加工退火溫度雖未特別規

定，但宜為850°C~1000°C之範圍。

又，在本實施形態中熱軋板退火、精加工退火時之氣體環境雖未特別規定，但宜為大氣中、LNG燃料氣體環境、使用了氫或氮、氬等的無氧化性氣體環境(光輝退火)。

【0163】藉由在精加工退火後實施機械研磨，在鋼板表面會有差排被導入而促進原子擴散。結果，在後續放置於大氣或浸酸步驟中所形成的鈍態皮膜中，不只是Cr，連Al、Si的濃度也會增高。宜在冷軋軋及精加工退火後實施機械研磨，進一步實施浸酸步驟。

機械研磨是使用100號以下號數的研磨材，例如以捲材研磨機實施1道次。從導入差排並提高鈍態皮膜中Cr或Al、Si之濃度的觀點來看，研磨材號數宜為#80以下，較宜為#30以下。

【0164】機械研磨後的浸酸步驟是實施上述處理(A)或處理(B)之至少一者。換言之，機械研磨後，實施上述處理(A)或處理(B)之一者或另一者皆可，實施兩者亦可。不須論究同時實施處理(A)、處理(B)時的順序，例如亦可接在處理(A)後實施處理(B)。又，硫酸水溶液及硝氟酸水溶液之溫度亦可設為40~90°C。另外，硝氟酸水溶液中的HNO₃濃度亦可設為1~20質量%，HF濃度亦可設為0.5~10質量%。

又，不進行機械研磨而僅實施上述處理(A)、(B)時，便會在尚未獲得促進上述原子擴散效果下進行浸酸，因而無法達成鈍態皮膜中Cr、Al及Si的變濃。

【0165】透過以上說明之第1態樣~第3態樣的製造方法，便可獲得第1態樣~第3態樣之各實施形態的肥粒鐵系不鏽鋼或肥粒鐵系不鏽鋼板。

【0166】根據第1態樣~第3態樣之各實施形態，即使在含有二氧化碳、一氧化碳、大量的氫、及硫化成分的環境(滲碳性/還元性/硫化性環境)下，仍可提供一種兼具高抗氧化性與優異高溫強度的肥粒鐵系不鏽鋼或肥粒鐵系不鏽鋼板。

在第2態樣之實施形態中，尤其是藉由適切控制再結晶集合組織，便可獲得更優異的高溫強度。

在第3態樣之實施形態中，尤其是透過適切控制再結晶集合組織，便可獲得更優異的高溫強度，並且透過控制鈍態皮膜中及鈍態皮膜正下方之鋼板表層部中Cr、Al、Si的各濃度，便可獲得更優異的抗氧化性。

更甚者，根據第1態樣~第3態樣之各實施形態，試圖令成分組成適切化，藉此便可獲得一種能抑制 σ 相析出或475°C脆性之優異的組織安定性。

因此，將都市煤氣、甲烷、天然氣、丙烷、燈油、汽油等的碳化氫系燃料重組成氫時所使用的燃料重組器、熱交換器等的燃料電池構件上是合適的，尤其是，運轉溫度為高溫之固體氧化物型燃料電池(SOFC)或固體高分子型燃料電池(PEFC)的高溫構件上是合適的。此外，燃料電池的周邊構件，例如燃燒爐、容裝有該燃燒爐的燃燒器等這種接觸重組氣體且在高溫環境下使用的構件整體而言，適

用上可行的。

[實施例]

【0167】以下列示本發明的實施例，實施例中的條件是用以確認本發明之可實施性及效果所採用的一條件例，本發明並未受限於以下實施例中所使用的條件。只要未脫離本發明之要旨並能達成本發明之目的，本發明可採用各種條件。

又，下述表中所示底線，是顯示落於本發明之範圍外。

【0168】[第1態樣]

熔煉出表1所示成分之各種肥粒鐵系不鏽鋼(鋼1-A~1-O)，並以熱軋軋作成4mm厚之熱軋板後，施行熱處理(熱軋板退火)、酸洗、冷軋軋而製造出板厚0.8mm之冷軋鋼板。又，熱軋板退火是在900~1000℃之範圍中進行。

冷軋軋後，在900~1000℃下進行精加工退火。又，對於一部分之鋼板(鋼1-B、1-E、1-F及1-I)，是在精加工退火後，進一步以表2所示條件施行熱處理(精加工退火後熱處理)。

對於所得冷軋鋼板(No.1-1~1-19)，測定晶界濃度並對各種特性進行評價。

【0169】[晶界濃度之測定]

結晶粒系中之Nb濃度、Sn濃度是透過歐傑電子能譜儀來測定。

首先，從冷軋鋼板採取出帶有凹口之試驗片(0.8t×4w×20L(mm))。接著，在真空中(真空度： 10^{-6} MPa)中以液

態氮來冷卻帶有凹口的試驗片，之後，以斷裂面不暴露於大氣之方式，當場使凹口部斷裂並讓結晶晶界外露出來。針對外露出來的結晶晶界施行AES分析，並以0~1000eV的能量範圍來測定歐傑電子能譜，對Nb元素及Sn元素進行鑑定(定性分析)。然後，使用所得之峰值強度比(相對感度係數法)，對Nb量、Sn量進行定量分析，來求出偏析於結晶晶界之Nb濃度、Sn濃度(皆質量%)。將求得的Nb濃度、Sn濃度列示表2，表中「<3.0」、「<1.0」乃意指檢測出值小於3.0%、小於1.0%。

【0170】[抗氧化性]

首先，自冷軋鋼板切出寬20mm、長25mm的氧化試驗片來提供給氧化試驗。氧化試驗之氣體環境是假定為以都市煤氣作為燃料的重組氣體，並設為28體積% H_2O -10%體積% CO -8體積% CO_2 -0.01% H_2S -bal. H_2 的氣體環境。在該氣體環境中，將氧化試驗片加熱至650℃，並保持1000小時後冷卻至室溫為止，再測定氧化增量 ΔW (mg/cm^2)。

抗氧化性的評價判定如下。

A：重量增加 ΔW 小於0.2 mg/cm^2 。

B：重量增加 ΔW 為0.2~0.3 mg/cm^2 。

C：重量增加 ΔW 大於0.3 mg/cm^2 。

又，抗氧化性為「A」及「B」時判定為合格。

【0171】[高溫強度]

自冷軋鋼板製作出以軋軋方向為長度方向的板狀高溫拉伸試驗片(板厚：0.8mm、平行部寬：10.5mm，平行部

長：35mm)，並分別在750℃及800℃下，且至0.2%降伏強度為止之應變速度是0.3%/min、之後則為3mm/min，來進行高溫拉伸試驗，並測定各溫度下的0.2%降伏強度(750℃降伏強度、800℃降伏強度)(根據JIS G 0567)。

高溫強度的評價：750℃降伏強度大於120MPa且800℃降伏強度大於40MPa時評價為合格(「B」)，其中一者或另一者都不滿足時評價為(「C」)。又，750℃降伏強度大於150MPa且800℃降伏強度大於60MPa時，評價為高溫強度特別優異(表2中標記「A」)。

【0172】[組織安定性(σ 脆性/475℃脆性)]

以可觀察與板面垂直之剖面上的中心(板厚中心部:t/2左右)之方式，自冷軋鋼板採取2個樣品，其一是進行500℃×1000小時的熱處理(500℃熱處理)，另一則是進行650℃×1000小時的熱處理(600℃熱處理)。此等熱處理之氣體環境都是設為大氣中。接著，將熱處理後的各樣品埋入樹脂並進行研磨後，分別根據JIS Z 2244以荷重9.8N來測定500℃熱處理後之維氏硬度 $H_{V500^{\circ}C}$ 、650℃熱處理後之維氏硬度 $H_{V650^{\circ}C}$ ，並從熱處理前預先測定之熱處理前維氏硬度，來算出硬度提高量 $\Delta H_{V500^{\circ}C}$ 、 $\Delta H_{V650^{\circ}C}$ 。

組織安定性(σ 脆性/475℃脆性)的評價： $\Delta H_{V500^{\circ}C}$ 、 $\Delta H_{V650^{\circ}C}$ 都小於20者評價為合格(「A」)，其一者或另一者在20以上時，視為熱處理後的硬度大幅提高而組織不安定，並定為不合格(「C」)。

【0173】所獲得之評價結果(晶界濃度的測定、各種特

性)如表2所示。

No.1-1~1-13滿足本發明所規定之成分，所有特性的評價為「B」或「A」。其中，No.1-3、1-7、1-9、1-13是滿足本發明適切晶界濃度之情況，並展現出顯著的提升高溫強度效果，其評價為「A」。又，No.1-2、1-3、1-8、1-9、1-11是滿足本發明適切成分組成(尤其是Cr、Si、Al)之情況，並展現出顯著的提升抗氧化性效果，其評價為「A」。

【0174】鋼No.1-14~1-19是落於本發明所規定之鋼成分外，並未能兼具本發明作為目標的各特性，任一評價為「C」。

【0175】[表1]

鋼	成分(mass%)：剩餘部分Fe及不純物															
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Al	N	B	Ga	Sn	Mg	Ca	(1)式	其他
1-A	0.018	0.40	0.15	0.030	0.0027	15.8	0.65	1.10	0.026	0.0025	0.000	0.00	0.000	0.000	0.025	
1-B	0.008	0.85	0.25	0.019	0.0003	14.2	0.31	1.90	0.011	0.0008	0.000	0.03	0.000	0.000	0.038	
1-C	0.011	2.30	0.30	0.025	0.0008	12.2	0.25	0.90	0.010	0.0002	0.010	0.00	0.005	0.003	0.110	
1-D	0.003	0.55	0.21	0.019	0.0006	12.9	0.09	2.40	0.005	0.0025	0.000	0.01	0.005	0.000	0.040	Ni:0.35, Cu:0.40
1-E	0.006	1.10	0.30	0.035	0.0003	13.5	0.50	1.40	0.010	0.0004	0.001	0.00	0.001	0.008	0.023	Ti:0.09, Mo:0.20, V:0.23
1-F	0.005	0.90	0.80	0.027	0.0019	13.4	0.38	1.50	0.012	0.0055	0.003	0.01	0.000	0.000	0.095	Sb:0.01, W:0.20, Co:0.30
1-G	0.015	0.55	0.35	0.025	0.0002	14.2	0.36	1.60	0.015	0.0003	0.003	0.16	0.003	0.003	0.199	
1-H	0.013	0.75	0.25	0.012	0.0005	14.8	0.21	2.10	0.015	0.0003	0.016	0.02	0.000	0.000	0.183	REM:0.02
1-I	0.008	0.51	0.55	0.028	0.0007	12.2	0.28	1.10	0.013	0.0011	0.002	0.00	0.018	0.004	0.053	Zr:0.02, La:0.01, Y:0.01, Hf:0.02
1-J	0.004	0.55	0.14	0.022	0.0007	11.6	0.25	1.10	0.010	0.0012	0.003	0.01	0.002	0.004	0.058	
1-K	0.015	0.51	1.10	0.020	0.0007	13.3	0.25	1.20	0.016	0.0009	0.003	0.01	0.002	0.000	0.051	
1-L	0.011	0.52	0.20	0.020	0.0035	13.2	0.26	1.10	0.015	0.0000	0.002	0.01	0.000	0.004	0.034	
1-M	0.023	0.53	0.35	0.030	0.0007	13.2	0.26	1.10	0.031	0.0008	0.002	0.01	0.003	0.000	0.041	
1-N	0.005	0.54	0.35	0.030	0.0007	16.3	0.25	1.10	0.025	0.0007	0.003	0.01	0.000	0.003	0.050	
1-O	0.012	0.53	0.32	0.021	0.0005	13.5	0.26	1.30	0.013	0.0003	0.000	0.01	0.003	0.003	0.019	

(註釋1) (1)式：10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca (註釋2) 底線為本發明外

【0176】[表2]

No	鋼	精加工退火後的熱處理			晶界濃度		抗氧化性	高溫強度	組織安定性	備註
		有無	溫度(°C)	時間(min)	Nb/%	Sn/%				
1-1	1-A	無	-	-	<3.0	-	B	B	A	本發明例
1-2	1-B	無	-	-	<3.0	<1.0	A	B	A	本發明例
1-3		有	650	3	6.5	1.5	A	A	A	本發明例
1-4	1-C	無	-	-	<3.0	-	B	B	A	本發明例
1-5	1-D	無	-	-	<3.0	<1.0	B	B	A	本發明例
1-6	1-E	無	-	-	<3.0	-	B	B	A	本發明例
1-7		有	700	5	8.7	-	B	A	A	本發明例
1-8	1-F	無	-	-	<3.0	<1.0	A	B	A	本發明例
1-9		有	600	60	7.8	1.1	A	A	A	本發明例
1-10	1-G	無	-	-	<3.0	<1.0	B	B	A	本發明例
1-11	1-H	無	-	-	<3.0	<1.0	A	B	A	本發明例
1-12	1-I	無	-	-	<3.0	-	B	B	A	本發明例
1-13		有	650	120	7.5	-	B	A	A	本發明例
1-14	<u>1-J</u>	無	-	-	<3.0	<1.0	C	B	A	比較例
1-15	<u>1-K</u>	無	-	-	<3.0	<1.0	C	B	A	比較例
1-16	<u>1-L</u>	無	-	-	<3.0	<1.0	C	C	A	比較例
1-17	<u>1-M</u>	無	-	-	<3.0	<1.0	C	B	A	比較例
1-18	<u>1-N</u>	無	-	-	<3.0	<1.0	C	B	C	比較例
1-19	<u>1-O</u>	無	-	-	<3.0	<1.0	C	C	A	比較例

(註釋) 底線為本發明外

【0177】 [第2態樣]

熔煉表3所示成分之各種肥粒鐵系不鏽鋼(鋼2-A~2-O)，並以熱軋軋作成2.5~4mm厚之熱軋板，施行熱處理(熱軋板退火)、酸洗、冷軋軋而製造出板厚1.0mm之冷軋鋼板。又，熱軋板退火之處理溫度、冷軋軋時之軋縮率(冷軋軋縮率)則如表4所示。

冷軋軋後，在900~1000℃進行精加工退火，並對所得之冷軋鋼板(No.2-1~2-18)進行集合組織之評價與各種特性之評價。

【0178】 [集合組織]

針對 $\{111\} \pm 10^\circ$ 方位粒及 $\{110\} \pm 10^\circ$ 方位粒之面積率，是使用電子背向散射繞射法(下稱EBSD法)進行解析。

首先，對於板厚中心部中平行於鋼板表面之面(L剖面)，使用以掃描型電子顯微鏡與EBSD檢測器所構成之裝置，設倍率100而在板寬方向850 μ m、軋軋方向2250 μ m之測定區域進行測定。接著，對於測定資料，使用EBSD解析軟體即OIM-Analysis(TSL公司製)，使平行於鋼板表面之面之法線方向與 $\{111\}$ 面方位的角度差在 10° 以內的結晶粒(即： $\{111\} \pm 10^\circ$ 方位粒)的結晶方位分布展現出來，並算出其面積率。又，針對 $\{110\} \pm 10^\circ$ 方位粒之面積率，也採同樣手法來算出。

在表4中，將 $\{111\} \pm 10^\circ$ 方位粒之面積率標記為「 $\{111\}\%$ 」，將 $\{110\} \pm 10^\circ$ 方位粒之面積率標記為「 $\{110\}\%$ 」。

【0179】 [抗氧化性]

首先，自冷軋鋼板切出寬20mm、長25mm的氧化試驗片來提供給氧化試驗。氧化試驗之氣體環境是設為：已假定為以都市煤氣作為燃料的重組氣體且28體積% H_2O -10%體積% CO -8體積% CO_2 -0.01% H_2S -bal. H_2 的氣體環境。在該氣體環境中，將氧化試驗片加熱至650℃，並保持1000小時後冷卻至室溫為止，再測定氧化增量 ΔW (mg/cm^2)。

抗氧化性的評價判定如下。

A：重量增加 ΔW 小於0.2 mg/cm^2 。

B：重量增加 ΔW 為0.2~0.3 mg/cm^2 。

C：重量增加 ΔW 大於0.3 mg/cm^2 。

又，抗氧化性為「A」及「B」時定為合格。

【0180】 [高溫強度]

自冷軋鋼板製作出以軋軋方向為長度方向的板狀高溫拉伸試驗片(板厚1.0mm、平行部寬：10.5mm、平行部長：35mm)，並分別在750℃及800℃下，且至0.2%降伏強度為止之應變速度為0.3%/min、之後則為3mm/min來進行高溫拉伸試驗，並測定各溫度下的0.2%降伏強度(750℃降伏強度、800℃降伏強度)(根據JIS G 0567)。

高溫強度的評價：750℃降伏強度大於130MPa且800℃降伏強度大於45MPa時評價為合格(「B」)，其中一者或另一者都不滿足時評價為不合格(「C」)。又，750℃降伏強度大於150MPa且800℃降伏強度大於60MPa時，評價

為高溫強度特別優異(表4中標記「A」)。

【0181】[組織安定性(σ 脆性/475°C 脆性)]

以可觀察與板面垂直之剖面上的中心(板厚中心部:t/2左右)之方式，自冷軋鋼板採取2個樣品，其一是進行500°C×1000小時的熱處理(500°C 熱處理)，另一則是進行650°C×1000小時的熱處理(650°C 熱處理)。此等熱處理之氣體環境都是設為大氣中。接著，將熱處理後的各樣品埋入樹脂並進行研磨後，分別根據JIS Z 2244以荷重9.8N來測定500°C 熱處理後之維氏硬度Hv500°C、650°C 熱處理後之維氏硬度Hv650°C，並從熱處理前預先測定之熱處理前維氏硬度來算出硬度提高量 $\Delta Hv_{500^\circ\text{C}}$ 、 $\Delta Hv_{650^\circ\text{C}}$ 。

組織安定性(σ 脆性/475°C 脆性)的評價： $\Delta Hv_{500^\circ\text{C}}$ 、 $\Delta Hv_{650^\circ\text{C}}$ 都小於20者評價為合格(「A」)，其一者或另一者在20以上時，視為熱處理後的硬度大幅提高而組織不安定，並定為不合格(「C」)。

【0182】所獲得之評價結果(集合組織的觀察、各種特性)如表4所示。

No.2-1~2-9、2-11滿足本發明所規定之成分，所有特性的評價為「B」或「A」。其中，No.2-2、2-3、2-7、2-8、2-9是本發明適切成分組成，其集合組織形態還在本發明適切範圍內之情況，並顯現出顯著的提升高溫強度效果，其評價為「A」。又，No.2-2、2-3、2-7、2-9是滿足本發明適切成分組成(尤其是Cr、Si、Al、式(1))之情況，並展現出顯著的提升抗氧化性效果，其評價為「A」。

【0183】 No.2-10、2-12是落於本發明所規定之製造條件外且未能滿足本發明作為目標的集合組織形態的例子，其高溫強度的評價為「C」。又，鋼No,2-13~2-18是落於本發明所規定之鋼成分外，未能兼具本發明作為目標的各特性，任一評價為「C」。

【0184】 [表3]

鋼	成分(mass%)：剩餘部分Fe及不純物														(I)式	其他
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Al	N	B	Ga	Sn	Mg	Ca		
2-A	0.019	0.40	0.14	0.030	0.0028	15.9	0.71	1.10	0.027	0.0031	0.000	0.00	0.000	0.000	0.031	
2-B	0.004	0.91	0.22	0.018	0.0002	13.9	0.36	2.10	0.015	0.0013	0.000	0.02	0.000	0.000	0.033	
2-C	0.008	2.41	0.31	0.015	0.0005	12.1	0.51	0.90	0.011	0.0002	0.015	0.00	0.006	0.005	0.163	
2-D	0.002	0.61	0.24	0.025	0.0003	13.1	0.08	2.45	0.004	0.0031	0.000	0.02	0.005	0.000	0.056	Ni:0.28, Mo:0.35, V:0.25
2-E	0.005	1.20	0.30	0.041	0.0003	14.1	0.26	1.30	0.011	0.0002	0.001	0.00	0.001	0.009	0.022	Ti:0.21, Cu:0.35
2-F	0.005	0.90	0.80	0.014	0.0005	13.4	0.38	1.70	0.012	0.0060	0.003	0.01	0.000	0.000	0.100	Sb:0.02, W:0.3, Co:0.2
2-G	0.013	0.65	0.28	0.025	0.0002	14.6	0.32	1.60	0.015	0.0002	0.002	0.17	0.002	0.002	0.196	
2-H	0.012	0.75	0.25	0.012	0.0005	14.3	0.14	2.10	0.015	0.0003	0.016	0.02	0.000	0.000	0.183	REM:0.03
2-I	0.006	0.48	0.55	0.028	0.0007	12.8	0.14	1.10	0.013	0.0015	0.002	0.00	0.019	0.006	0.060	Zr:0.03, La:0.02, Y:0.02, Hf:0.01
2-J	0.004	0.54	0.13	0.022	0.0007	11.7	0.13	1.10	0.010	0.0012	0.003	0.01	0.002	0.004	0.058	
2-K	0.014	0.51	1.10	0.020	0.0007	13.3	0.12	1.20	0.016	0.0009	0.003	0.01	0.002	0.000	0.051	
2-L	0.011	0.52	0.20	0.020	0.0035	13.2	0.13	1.10	0.015	0.0000	0.002	0.01	0.000	0.004	0.034	
2-M	0.023	0.53	0.35	0.030	0.0007	13.2	0.11	1.10	0.031	0.0008	0.002	0.01	0.003	0.000	0.041	
2-N	0.005	0.54	0.35	0.030	0.0007	16.3	0.12	1.10	0.025	0.0007	0.003	0.01	0.000	0.003	0.050	
2-O	0.012	0.53	0.32	0.021	0.0005	13.5	0.13	1.30	0.013	0.0003	0.000	0.01	0.003	0.003	0.019	

(註釋1) (I)式：10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca (註釋2) 底線為本發明外

【0185】[表4]

No	鋼	熱軋板退火		冷軋 軋縮率 (%)	集合組織		抗氧 化性	高溫 強度	組織 安定性	備註
		有無	溫度 (°C)		{111} /%	{110} /%				
2-1	2-A	有	650	70	50.0	1.0	B	B	A	本發明例
2-2	2-B	無	-	75	40.0	2.5	A	A	A	本發明例
2-3		有	650	75	45.0	1.8	A	A	A	本發明例
2-4	2-C	無	-	60	50.0	0.8	B	B	A	本發明例
2-5	2-D	有	600	65	48.0	1.0	B	B	A	本發明例
2-6	2-E	有	680	75	51.0	1.1	B	B	A	本發明例
2-7	2-F	有	650	60	48.0	1.5	A	A	A	本發明例
2-8	2-G	無	-	75	42.0	3.5	B	A	A	本發明例
2-9	2-H	有	600	70	45.0	1.2	A	A	A	本發明例
2-10		有	<u>1020</u>	70	<u>65.0</u>	<u>0.4</u>	A	C	A	比較例
2-11	2-I	無	-	75	50.0	1.0	B	B	A	本發明例
2-12		有	650	<u>28</u>	30.0	<u>0</u>	B	C	A	比較例
2-13	<u>2-J</u>	有	650	75	<u>62.0</u>	0.6	C	C	A	比較例
2-14	<u>2-K</u>	有	650	75	56.0	0.7	C	C	A	比較例
2-15	<u>2-L</u>	有	650	75	55.0	0.7	C	C	A	比較例
2-16	<u>2-M</u>	有	650	75	54.0	0.7	C	C	A	比較例
2-17	<u>2-N</u>	有	650	75	45.0	3.5	C	C	C	比較例
2-18	<u>2-O</u>	有	650	75	54.0	0.8	C	C	A	比較例

(註釋) 底線為本發明外

【0186】 [第3態樣]

熔煉表5所示成分之各種肥粒鐵系不鏽鋼(鋼3-A~3-O)，並以熱軋軋作成2.0~4.0mm厚之熱軋板後，施行熱軋板退火、酸洗、冷軋軋而製造出板厚0.8mm~1.5mm之冷軋鋼板。熱軋板退火之處理溫度、冷軋軋時之軋縮率(冷軋軋縮率)則如表6所示。

冷軋軋後，在900~1000°C進行精加工退火，並對所得之冷軋鋼板，以表6所示條件，施行機械研磨(#80)及浸酸步驟(處理(A)、處理(B))，而作成精加工鋼板(No.3-1~3-21)。

針對所獲得之精加工鋼板，分別測定集合組織、鋼板表層部組成、鈍態皮膜中Al1s軌域之 ΔE_{Al} 、Si1s軌域之 ΔE_{Si} 、Al之氧化物尖峰之半值寬(Al_{FWHM})、Si氧化物尖峰之半值寬(Si_{FWHM})，並進一步評價各種特性。

【0187】 處理(A)：浸漬於含10~50質量%之 H_2SO_4 且90°C以下的硫酸水溶液中。

處理(B)：浸漬於含1質量%以上之 HNO_3 及0.5質量%以上之HF且90°C以下的硝氟酸水溶液中。

又，在表6中，「實施」代表有實施各處理，「-」則代表未實施。

【0188】 [集合組織]

針對{111}±10°方位粒及{110}±10°方位粒之面積率，是使用電子背向散射繞射法(下稱EBSD法)進行解析。

首先，對於板厚中心部中平行於鋼板表面之面(L剖

面)，使用以掃描型電子顯微鏡與EBSD檢測器所構成之裝置，設倍率100而在板寬方向 $850\mu\text{ m}$ 、軋軋方向 $2250\mu\text{ m}$ 之測定區域進行測定。接著，對於測定資料，使用EBSD解析軟體即OIM-Analysis(TSL公司製)，使平行於鋼板表面之面的法線方向與 $\{111\}$ 面方位的角度差在 10° 以內的結晶粒(即： $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒)的結晶方位分布展現出來，並算出其面積率。又，針對 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率，也採同樣手法來算出。

在表6中，將 $\{111\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率標記為「 $\{111\}\%$ 」，將 $\{110\}\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率標記為「 $\{110\}\%$ 」。

【0189】 [鋼板表層部組成(Cr、Al、Si最大濃度)]

鋼板表層部(自鋼板表面起算至深度30nm為止之區域)中Cr、Al、Si的最大濃度(Cr_m 、 Al_m 、 Si_m)，是透過輝光放電發光光譜法(GDS分析法)，自鋼板表面起算至深度30nm為止，測定深度方向上各元素的濃度分布來求得。具體來說，首先，透過GDS分析所檢測出Fe、Cr、Mn、Si、Al、Ti、Nb、C、N、O之中，扣除C、N、O後作成各元素分布。此外，自鋼板表面起算至30nm深度為止之區域之範圍內分別顯示Cr、Al、Si濃度為最大值的各位置之值，定為「Cr最大濃度(Cr_m)」、「Al最大濃度(Al_m)」、「Si最大濃度(Si_m)」。

【0190】 [ΔE_{Al} 、 ΔE_{Si} ；Al、Si之氧化物尖峰的半值寬(Al_{FWHM} 、 Si_{FWHM})]

為了調查鈍態皮膜中Al與Si的存在狀態，而使用高能X射線光電子光譜法來測定鈍態皮膜。高能X射線光電子光譜法而言，可使用高能X射線光電子分光裝置(Scienta Omicron公司製「R-4000」)並依以下條件來進行測定。

所得之Al1s軌域與Si1s軌域各自的光電子光譜中求出：鈍態皮膜中之氧化物尖峰、與鈍態皮膜下的母材中之金屬尖峰的結合能之差 ΔE_{Al} 、 ΔE_{Si} (eV)。具體來說，在所得之光電子光譜衝中分離出尖峰，並求出金屬尖峰與氧化物尖峰之頂端(Peak top)的能量差，藉此算出 ΔE_{Al} 、 ΔE_{Si} (eV)。

另外，針對Al1s軌域之氧化物尖峰的半值寬(Al_{FWHM})、Si1s軌域之氧化物尖峰的半值寬(Si_{FWHM})，則是透過尖峰擬合來求得。對於尖峰擬合(擬合函數；高斯函數、勞侖茲函數)，使用了資料解析軟體(ULVAC-PHI公司製，「Multi Pack」)。

【0191】Al1s軌域與Si1s軌域的光電子光譜之例而言，於圖1、2分別顯示本發明例No.3-6中Al1s軌域的光電子光譜、Si1s軌域的光電子光譜。在本實施例中，是從如圖1、2所示光電子光譜來求出 ΔE_{Al} 、 ΔE_{Si} (eV)及各半值寬。又，圖1、2之縱軸的「E+05」，乃意指「 $\times 10^5$ 」。

【0192】<高能X射線光電子光譜法的測定條件>

- 激發X射線的能量：7939.06eV
- 光電子擷取角度(TOA)：80°
- 分析儀狹縫：curved 0.5mm

- 分析儀通過能量：200eV

【0193】[抗氧化性]

首先，自精加工鋼板切出寬20mm、長25mm的氧化試驗片來提供給氧化試驗。氧化試驗之氣體環境是設為：已假定為以都市煤氣作為燃料的重組氣體且28體積% H_2O -10%體積% CO -8體積% CO_2 -0.01 H_2S -bal. H_2 之氣體環境。在該氣體環境中，將氧化試驗片加熱至800℃，並保持1000小時後冷卻至室溫為止，再測定氧化增量 ΔW (mg/cm^2)。

抗氧化性的評價判定如下。

A：重量增加 ΔW 小於0.2 mg/cm^2 。

B：重量增加 ΔW 為0.2~0.3 mg/cm^2 。

C：重量增加 ΔW 大於0.3 mg/cm^2 。

又，抗氧化性為「A」及「B」時定為合格。

【0194】[高溫強度]

自精加工鋼板製作出以軋軋方向為長度方向的板狀高溫拉伸試驗片(板厚0.8~1.5mm，平行部寬：10.5mm，平行部長：35mm)，並分別在750℃及800℃下，進行高溫拉伸試驗。具體來說，至0.2%降伏強度為止之應變速度為0.3%/min、之後則為3mm/min來進行高溫拉伸試驗，並測定各溫度下的0.2%降伏強度(750℃降伏強度、800℃降伏強度)(JIS G 0567)。

高溫強度的評價：750℃降伏強度大於130MPa且800℃降伏強度大於45MPa時評價為合格(「B」)，其中一者

或另一者都不滿足時評價為不合格(「C」)。又，750°C降伏強度大於150MPa且800°C降伏強度大於60MPa時，評價為高溫強度特別優異(表6中標記「A」)。

【0195】 [組織安定性(σ 脆性/475°C脆性)]

以可觀察與板面垂直之剖面上的中心(板厚中心部:t/2左右)之方式，自精加工鋼板採取2個樣品，其一是進行500°C×1000小時的熱處理(500°C熱處理)，另一則是進行650°C×1000小時之熱處理(600°C熱處理)。此等熱處理之氣體環境都是設為大氣中。接著，將熱處理後的各樣品埋入樹脂並進行研磨後，分別根據JIS Z 2244以荷重9.8N來測定500°C熱處理後之維氏硬度 $H_{V500^{\circ}C}$ 、650°C熱處理後之維氏硬度 $H_{V650^{\circ}C}$ ，並從熱處理前預先測定之熱處理前維氏硬度來算出硬度提高量 $\Delta H_{V500^{\circ}C}$ 、 $\Delta H_{V650^{\circ}C}$ 。

組織安定性(σ 脆性/475°C脆性)的評價： $\Delta H_{V500^{\circ}C}$ 、 $\Delta H_{V650^{\circ}C}$ 都小於20時評價為合格(「A」)，其一者或另一者在20以上時，視為熱處理後的硬度大幅提高而組織不安定，並定為不合格(「C」)。

【0196】 所獲得之評價結果如表6所示。

No.3-1、3-4、3-5、3-7~3-9、3-11~3-14滿足所本發明規定之成分、集合組織及表層部組成，所有特性的評價為「B」或「A」。

其中，No.3-5、3-11、3-13是除了表層部組成外，鈍態皮膜中Al與Si之存在狀態(ΔE_{Al} 、 ΔE_{Si} 、各半值寬)在本發明適切範圍內之情況，並能顯著顯現出提升抗氧化性

效果，其評價為「A」。

【0197】另一方面，No.3-2、3-3、3-6、3-10、3-15是在本發明所規定的製造條件外且未能滿足本發明之目標表層部組成的例子，其抗氧化性(800℃)的評價為「C」。又，鋼No,3-16~3-21是在本發明所規定的鋼成分外且未能兼具本發明之目標的各特性，其任一評價為「C」。

【0198】[表5]

銅	成分(mass%)：剩餘部分Fe及不純物															
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Al	N	B	Ga	Sn	Mg	Ca	(1)式	其他
3-A	0.016	0.41	0.18	0.029	0.0280	15.9	0.59	1.10	0.030	0.0025	0.000	0.00	0.000	0.000	0.025	
3-B	0.009	0.96	0.24	0.022	0.0009	14.0	0.30	1.99	0.015	0.0015	0.000	0.02	0.000	0.000	0.035	
3-C	0.007	2.40	0.30	0.024	0.0005	12.1	0.25	0.89	0.011	0.0002	0.014	0.00	0.005	0.005	0.152	
3-D	0.002	0.50	0.26	0.021	0.0004	13.1	0.12	2.45	0.005	0.0026	0.000	0.02	0.006	0.000	0.052	Ni:0.29, Cu:0.40, W:0.20
3-E	0.005	1.20	0.30	0.040	0.0004	13.5	0.49	1.41	0.009	0.0005	0.001	0.00	0.001	0.007	0.023	Ti:0.15, Mo:0.40, V:0.20
3-F	0.010	0.92	0.90	0.029	0.0020	13.9	0.39	1.55	0.015	0.0050	0.004	0.01	0.000	0.000	0.100	Sb:0.01, Co:0.30
3-G	0.013	0.61	0.41	0.022	0.0003	14.1	0.22	1.60	0.015	0.0003	0.004	0.17	0.001	0.002	0.216	
3-H	0.014	0.69	0.26	0.011	0.0006	15.1	0.40	2.20	0.012	0.0004	0.015	0.01	0.000	0.000	0.164	REM:0.02
3-I	0.011	0.49	0.64	0.030	0.0010	12.1	0.30	1.15	0.013	0.0012	0.003	0.00	0.019	0.006	0.067	Zr:0.02, La:0.01, Y:0.01, Hf:0.02
3-J	0.006	0.59	0.17	0.026	0.0008	11.3	0.24	1.10	0.010	0.0012	0.003	0.01	0.002	0.004	0.058	
3-K	0.013	0.58	1.18	0.021	0.0008	13.5	0.25	1.22	0.015	0.0010	0.002	0.01	0.002	0.000	0.042	
3-L	0.009	0.53	0.20	0.020	0.0037	13.3	0.25	1.10	0.014	0.0000	0.003	0.01	0.002	0.004	0.046	
3-M	0.025	0.54	0.33	0.030	0.0009	13.5	0.24	1.09	0.035	0.0008	0.003	0.01	0.003	0.000	0.051	
3-N	0.009	0.53	0.35	0.029	0.0008	16.7	0.26	1.10	0.022	0.0005	0.003	0.01	0.000	0.003	0.048	
3-O	0.015	0.55	0.31	0.021	0.0004	13.1	0.25	1.31	0.015	0.0002	0.000	0.01	0.003	0.003	0.018	

(註釋1) (1)式：10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca (註釋2) 底線為本發明外

【0199】 [表6]

No	鋼	熱軋板退火		冷軋 軋縮 率 (%)	退火後之 精加工條件			集合組織		表層部的組成 (mass%)					ΔE及半值寬					抗氧 化性 (800°C)	高溫 強度	組織 安定 性	備註
		有	無		機械 研磨	浸漬 處理	處理 (A)	處理 (B)	濃度 步驟	{111} /%	{110} /%	Cr _m	Al _m	Si _m	Al _m +Si _m	ΔE _{Al}	ΔE _{Si}	Al _{FWHM}	Si _{FWHM}				
3-1	3-A	有	650	70	實施	實施	實施	51.0	1.0	30.9	9.0	5.1	14.1	1.6	1.7	2.1	2.4	B	A	本發明例			
3-2		無		75	實施	-	-	39.0	2.7	13.1	1.5	0.5	2.0	1.4	0.8	2.8	3.0	C	A	比較例			
3-3		有	650	75	-	-	實施	46.0	2.0	32.0	1.8	1.0	2.8	3.2	0.8	3.0	2.7	C	A	比較例			
3-4	3-B	有	650	75	實施	-	實施	45.0	1.8	46.5	7.0	5.5	12.5	2.1	2.5	2.0	1.6	B	A	本發明例			
3-5		有	650	75	實施	實施	實施	45.0	1.7	51.5	10.1	5.5	15.6	2.0	2.4	1.9	1.4	A	A	本發明例			
3-6		有	1020	75	實施	實施	實施	66.0	0.3	50.5	9.6	5.4	15.0	2.1	2.8	1.9	1.5	A	C	比較例			
3-7	3-C	有	650	60	實施	實施	實施	51.0	1.2	19.5	8.5	12.1	20.6	1.8	3.4	2.1	1.6	B	A	本發明例			
3-8	3-D	有	650	65	實施	實施	實施	49.0	1.1	34.5	12.1	3.2	15.3	2.2	1.7	1.9	2.2	B	A	本發明例			
3-9	3-E	有	680	75	實施	實施	-	50.0	1.0	40.9	9.5	2.7	12.2	1.9	2.2	2.2	1.5	B	A	本發明例			
3-10		有	1020	75	實施	實施	實施	65.0	0.3	38.9	11.1	5.4	16.5	1.9	2.4	2.0	1.5	B	C	比較例			
3-11	3-F	有	650	60	實施	實施	實施	47.0	1.2	37.1	11.1	6.8	17.9	2.1	2.5	1.8	1.6	A	A	本發明例			
3-12	3-G	有	650	75	實施	實施	實施	42.0	3.6	40.5	11.9	3.1	15.0	2.0	1.7	1.5	2.0	B	A	本發明例			
3-13	3-H	有	600	70	實施	實施	實施	44.0	1.2	42.1	13.5	5.6	19.1	2.0	2.0	1.8	1.5	A	A	本發明例			
3-14	3-I	有	650	75	實施	實施	實施	43.0	1.5	19.5	8.1	2.9	11.0	1.9	1.6	2.1	2.1	B	A	本發明例			
3-15		有	650	35	實施	實施	實施	30.0	0	18.9	6.9	2.8	9.7	1.9	1.5	2.2	2.1	B	C	比較例			
3-16	3-J	有	650	75	實施	實施	實施	63.0	0.6	14.4	2.1	0.8	2.9	1.4	0.8	2.8	2.6	C	C	比較例			
3-17	3-K	有	650	75	實施	實施	實施	55.0	0.7	12.2	2.1	0.7	2.8	1.4	0.9	3.1	2.7	C	C	比較例			
3-18	3-L	有	650	75	實施	實施	實施	55.0	0.6	30.1	2.4	0.5	2.9	1.5	0.9	2.8	2.6	C	C	比較例			
3-19	3-M	有	650	75	實施	實施	實施	56.0	0.7	13.9	1.6	1.0	2.6	1.5	0.7	2.7	3.2	C	C	比較例			
3-20	3-N	有	650	75	實施	實施	實施	46.0	3.7	48.9	0.9	0.9	1.8	1.4	0.8	2.6	2.7	C	C	比較例			
3-21	3-O	有	650	75	實施	實施	實施	54.0	0.7	29.1	0.9	2.0	2.9	1.3	0.9	2.9	3.0	C	C	比較例			

(註釋) 底線為本發明外

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種肥粒鐵系不鏽鋼，其特徵在於以質量
%計含有：

Cr：12.0~16.0%、

C：0.020%以下、

Si：2.50%以下、

Mn：1.00%以下、

P：0.050%以下、

S：0.0030%以下、

Al：2.50%以下、

N：0.030%以下、

Nb：0.001~1.00%、

Ni：0~1.0%、

Cu：0~1.0%、

Mo：0~1.0%、

Sb：0~0.5%、

W：0~1.0%、

Co：0~0.5%、

V：0~0.5%、

Ti：0~0.5%、

Zr：0~0.5%、

La：0~0.1%、

Y：0~0.1%、

Hf：0~0.1%、

REM：0~0.1%；

更含有下述之1種或2種以上：

B：0.0200%以下、

Sn：0.20%以下、

Ga：0.0200%以下、

Mg：0.0200%以下、

Ca：0.0100%以下，而且滿足下述式(1)，剩餘部分由Fe及不純物所構成；並且

以質量%計，結晶晶界的Nb濃度在3.0~10%之範圍；

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \cdot \cdot \cdot (1)$$

其中，式(1)中的各元素符號表示鋼中各元素的含量(質量%)。

【第2項】 如請求項1之肥粒鐵系不鏽鋼，其中，以質量%計，前述B：0.0002%以上。

【第3項】 如請求項1之肥粒鐵系不鏽鋼，其中，以質量%計，前述Sn：0.005%以上，且結晶晶界的Sn濃度為1.0~5.0%。

【第4項】 如請求項2之肥粒鐵系不鏽鋼，其中，以質量%計，前述Sn：0.005%以上，且結晶晶界的Sn濃度為1.0~5.0%。

【第5項】 如請求項1至4中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼，其中，以質量%計，前述Si：0.5%以上，前述Al：1%以上，前述Nb：0.15%以上。

【第6項】 如請求項1至4中任一項之肥粒鐵系不鏽

鋼，其中，以質量%計，更含有下述之1種或2種以上：Ni：0.10~1.0%、Cu：0.10~1.0%、Mo：0.10~1.0%、Sb：0.01~0.5%、W：0.10~1.0%、Co：0.10~0.5%、V：0.10~0.5%、Ti：0.01~0.5%、Zr：0.01~0.5%、La：0.001~0.1%以下、Y：0.001~0.1%、Hf：0.001~0.1%、REM：0.001~0.1%。

【第7項】 如請求項1至4中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼，其適用於燃料重組器、熱交換器或燃料電池構件。

【第8項】 如請求項1至4中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼，其適用於燃燒器、或者燃燒爐的構件。

【第9項】 一種肥粒鐵系不鏽鋼的製造方法，是製造如請求項1至6中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼的方法，其特徵在於：將具有如請求項1、2、5或6中任一項之組成的不鏽鋼材進行熱加工後，在大於700°C下作熱處理，接著再施行冷加工，並施行大於700°C的精加工退火；其中，在前述精加工退火之後，施予保持在600~700°C之溫度範圍內、大於1分鐘且在3小時以下的熱處理。

【第10項】 一種肥粒鐵系不鏽鋼的製造方法，是製造如請求項1至6中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼的方法，其特徵在於：將具有如請求項1、2、5或6中任一項之組成的不鏽鋼材進行熱加工後，在大於700°C下作熱處理，接著再施行冷加工，並施行大於700°C的精加工退火；其中，在前述精加工退火中，加熱至大於700°C並冷卻時，600~700°C之溫度區域下的保持時間設為大於1分鐘。

【第11項】一種燃料電池用構件，係使用了如請求項 1 至 6 中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼。

【第12項】一種肥粒鐵系不鏽鋼板，其特徵在於以質量%計含有：

Cr：12.0~16.0%、

C：0.020%以下、

Si：2.50%以下、

Mn：1.00%以下、

P：0.050%以下、

S：0.0030%以下、

Al：2.50%以下、

N：0.030%以下、

Nb：0.001~1.00%、

Ni：0~1.0%、

Cu：0~1.0%、

Mo：0~1.0%、

Sb：0~0.5%、

W：0~1.0%、

Co：0~0.5%、

V：0~0.5%、

Ti：0~0.5%、

Zr：0~0.5%、

La：0~0.1%、

Y：0~0.1%、

Hf：0~0.1%、

REM：0~0.1%；

更含有下述之2種以上：

B：0.0200%以下、

Sn：0.20%以下、

Ga：0.0200%以下、

Mg：0.0200%以下、

Ca：0.0100%以下，而且滿足下述式(1)，剩餘部分由 Fe 及不純物所構成；

板厚中心部的集合組織滿足下述條件(A)及(B)：

(A)在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與{111}面方位的角度差在 10° 以內即 $\{111\} \pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於20%且小於60%；

(B)在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與{110}面方位的角度差在 10° 以內即 $\{110\} \pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於0.5%且小於5%；

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \cdot \cdot \cdot (1)$$

又，上述式(1)中的各元素符號表示鋼中各元素的含量(質量%)。

【第13項】如請求項12之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，前述B：0.0002%以上。

【第14項】如請求項12之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，前述Si：0.5%以上，前述Al：1%以上，前述Nb：0.15%以上。

【第15項】如請求項13之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，前述Si：0.5%以上，前述Al：1%以上，前述Nb：0.15%以上。

【第16項】如請求項12至15中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，更含有下述之1種或2種以上：Ni：0.10~1.0%、Cu：0.10~1.0%、Mo：0.10~1.0%、Sb：0.01~0.5%、W：0.10~1.0%、Co：0.10~0.5%、V：0.10~0.5%、Ti：0.01~0.5%、Zr：0.01~0.5%、La：0.001~0.1%以下、Y：0.001~0.1%、Hf：0.001~0.1%、REM：0.001~0.1%。

【第17項】如請求項12至15中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板，其適用於燃料重組器、熱交換器或燃料電池構件。

【第18項】如請求項12至15中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板，其適用於燃燒器、或者燃燒爐的構件。

【第19項】一種肥粒鐵系不鏽鋼板的製造方法，是製造如請求項12至18中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板的方法，其特徵在於：將具有如請求項12至16中任一項之組成的不鏽鋼材進行熱軋軋後，省略熱處理或者在700℃以下作熱處理，之後，依序施行軋軋率30~80%的冷軋軋與精加工熱處理。

【第20項】一種燃料電池用構件，係使用了如請求項12至18中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板。

【第21項】一種肥粒鐵系不鏽鋼板，其特徵在於以質量%計含有：

Cr : 12.0~16.0%、
C : 0.020%以下、
Si : 2.50%以下、
Mn : 1.00%以下、
P : 0.050%以下、
S : 0.0030%以下、
Al : 2.50%以下、
N : 0.030%以下、
Nb : 0.001~1.00%、
Ni : 0~1.0%、
Cu : 0~1.0%、
Mo : 0~1.0%、
Sb : 0~0.5%、
W : 0~1.0%、
Co : 0~0.5%、
V : 0~0.5%、
Ti : 0~0.5%、
Zr : 0~0.5%、
La : 0~0.1%、
Y : 0~0.1%、
Hf : 0~0.1%、
REM : 0~0.1% ;
更含有下述之2種以上：
B : 0.0200%以下、

Sn：0.20%以下、

Ga：0.0200%以下、

Mg：0.0200%以下、

Ca：0.0100%以下，而且滿足下述式(1)，剩餘部分由 Fe 及不純物所構成；

鋼板表面起算至深度 30nm 為止之區域為表層部，該表層部含有鈍態皮膜，在該表層部中 Cr、Al 及 Si 各自最大濃度 Cr_m 、 Al_m 、 Si_m (質量%) 滿足下述式(2)及下述式(3)；

板厚中心部的集合組織滿足下述條件(A)及(B)；

$$10(B+Ga)+Sn+Mg+Ca>0.020 \dots (1)$$

$$15.0 < Cr_m(\text{質量}\%) < 55.0 \dots (2)$$

$$3.0 < Al_m + Si_m(\text{質量}\%) < 30.0 \dots (3)$$

(A) 在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與 {111} 面方位的角度差在 10° 以內即 {111} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於 20% 且小於 60%；

(B) 在板厚中心部，鋼板表面之法線方向與 {110} 面方位的角度差在 10° 以內即 {110} $\pm 10^\circ$ 方位粒之面積率大於 0.5% 且小於 5%；

又，上述式(1)中的各元素符號表示鋼中各元素的含量(質量%)。

【第22項】如請求項21之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，前述 B：0.0002% 以上。

【第23項】如請求項21之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，前述 Si：0.5% 以上，前述 Al：1% 以上，前述

Nb：0.15%以上。

【第24項】如請求項22之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，前述Si：0.5%以上，前述Al：1%以上，前述Nb：0.15%以上。

【第25項】如請求項21至24中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，以質量%計，更含有下述之1種或2種以上：Ni：0.10~1.0%、Cu：0.10~1.0%、Mo：0.10~1.0%、Sb：0.01~0.5%、W：0.10~1.0%、Co：0.10~0.5%、V：0.10~0.5%、Ti：0.01~0.5%、Zr：0.01~0.5%、La：0.001~0.1%以下、Y：0.001~0.1%、Hf：0.001~0.1%、REM：0.001~0.1%。

【第26項】如請求項21至24中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板，其中，

使用7939eV之高能X射線以高能X射線光電子光譜法進行測定時，

Al1s軌域的光電子光譜中，前述鈍態皮膜中之氧化物尖峰、與前述鈍態皮膜下的母材中之金屬尖峰的結合能之差 $\Delta E_{Al}(eV)$ 為 $1.5 < \Delta E_{Al} < 3.0$ ，

Si1s軌域的光電子光譜中，前述鈍態皮膜之氧化物尖峰、與前述鈍態皮膜下的母材中之金屬尖峰的結合能之差 $\Delta E_{Si}(eV)$ 為 $1.0 < \Delta E_{Si} < 4.0$ ，

前述Al1s軌域的光電子光譜之氧化物尖峰的半值寬小於2.5eV，

前述Si1s軌域的光電子光譜之氧化物尖峰的半值寬小

於 2.5eV。

【第27項】如請求項21至24中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板，其適用於燃料重組器、熱交換器或燃料電池構件。

【第28項】如請求項21至24中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板，其適用於燃燒器、或者燃燒爐的構件。

【第29項】一種肥粒鐵系不鏽鋼板的製造方法，是製造如請求項21至28中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板的方法，其特徵在於：將具有如請求項21至25中任一項之組成的不鏽鋼材進行熱軋後，省略熱處理或者在700°C以下作熱處理，之後，依序施行軋率30~80%的冷軋與精加工退火，接著，以#100以下之研磨材施予研磨，然後，實施下述處理(A)或處理(B)之至少一者：

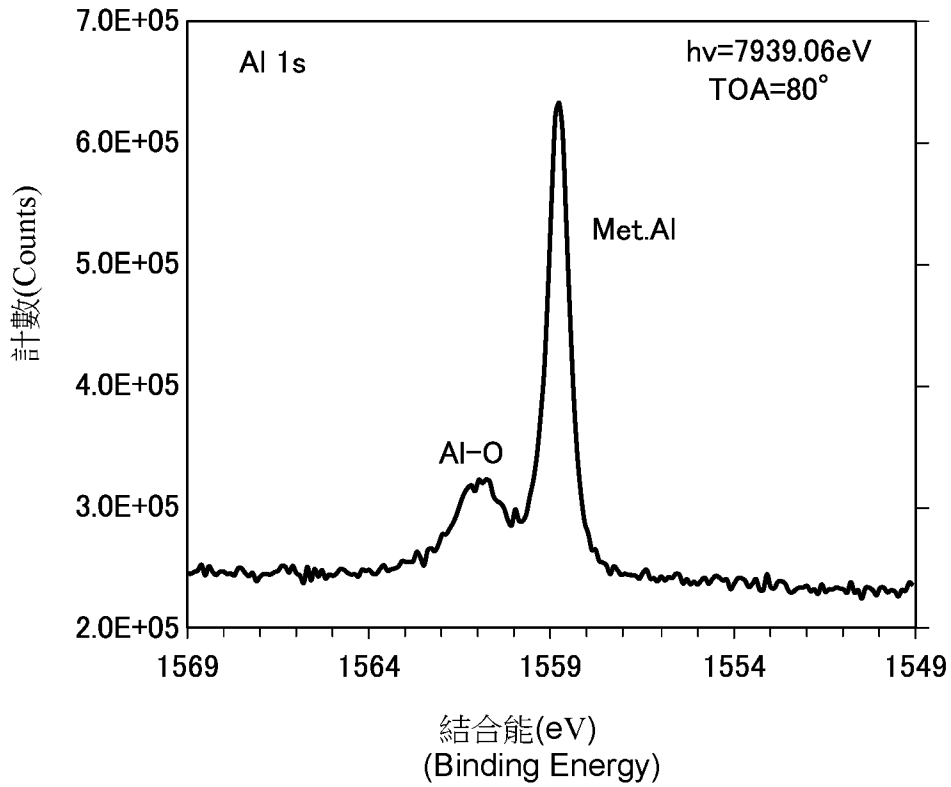
處理(A)：浸漬於含10~50質量%之 H_2SO_4 且90°C以下的硫酸水溶液中；

處理(B)：浸漬於含1質量%以上之 HNO_3 及0.5質量%以上之HF且90°C以下的硝氟酸水溶液中。

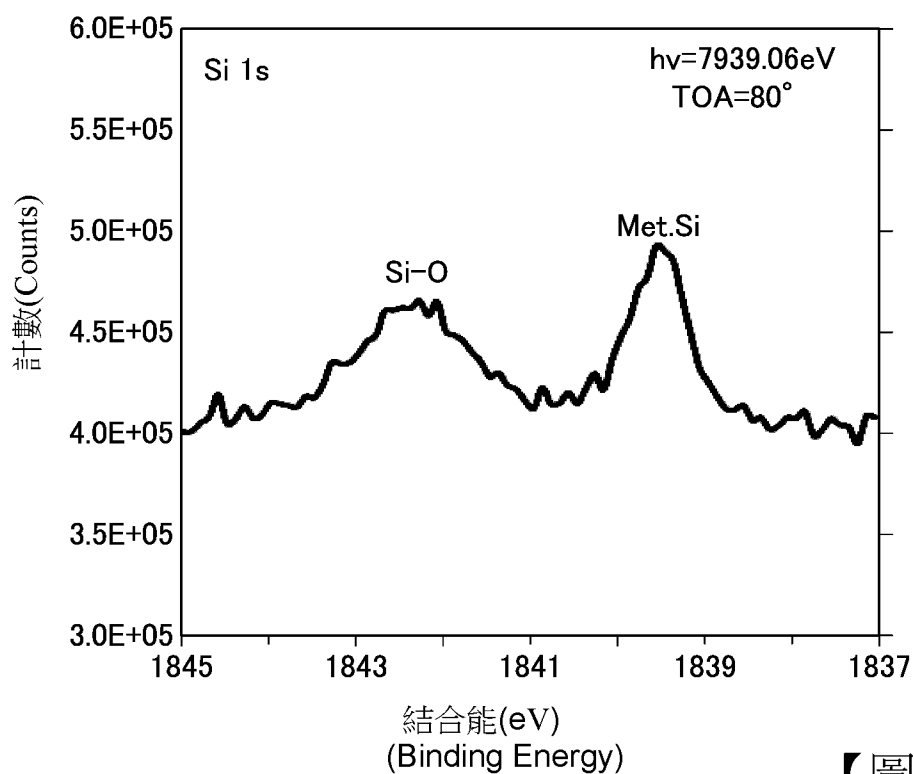
【第30項】如請求項29之肥粒鐵系不鏽鋼板的製造方法，其中，在700~1100°C下進行前述精加工退火。

【第31項】一種燃料電池用構件，係使用了如請求項21至28中任一項之肥粒鐵系不鏽鋼板。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】