



(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 I460292 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：101137637

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 12 日

(51) Int. Cl. : C22C38/40 (2006.01)

C22C38/50 (2006.01)

(30) 優先權：2011/10/14 日本

2011-226506

2012/09/25 日本

2012-210444

(71) 申請人：杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：中村徹之 NAKAMURA, TETSUYUKI (JP)；太田裕樹 OTA, HIROKI (JP)；尾形浩行 OGATA, HIROYUKI (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

(56) 參考文獻：

TW 200942625A1

TW 201033379A1

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：5 共 0 頁

(54) 名稱

肥粒鐵系不銹鋼

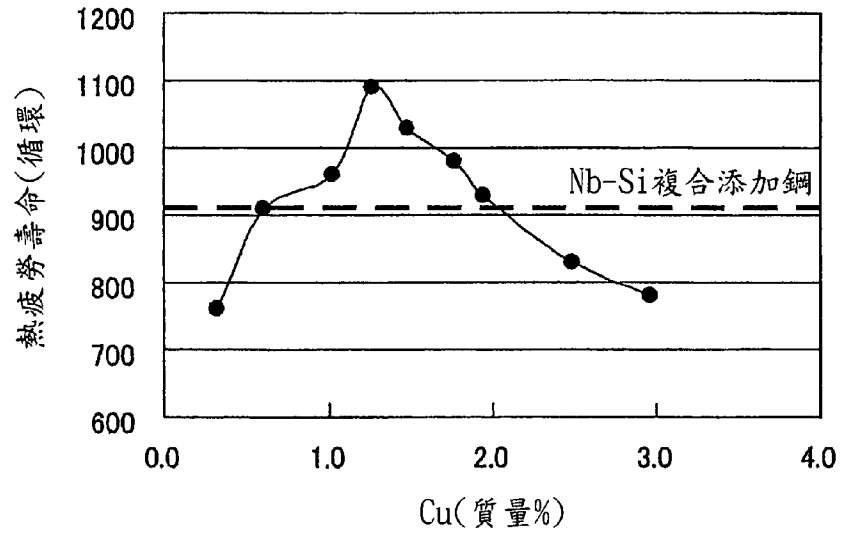
FERRITIC STAINLESS STEEL

(57) 摘要

本發明所提供的肥粒鐵系不銹鋼，係未添加屬於高單價元素的 Mo、W，並將 Nb 含有量設為最小極限，且熱疲勞特性與耐氧化性均優異。

本發明肥粒鐵系不銹鋼的特徵在於：依質量%計，含有：C：0.020%以下、Si：3.0%以下、Mn：3.0%以下、P：0.040%以下、S：0.030%以下、Cr：10~25%、N：0.020%以下、Nb：0.005~0.15%、Al：0.20%未滿、Ti：5×(C%+N%)~0.5%、Mo：0.1%以下、W：0.1%以下、Cu：0.55~2.0%、B：0.0002~0.0050%、Ni：0.05~1.0%，其餘則由 Fe 及不可避免的雜質構成。此處，5×(C%+N%)中的 C%、N%係表示各元素含有量(質量%)。

圖3



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101137637

※申請日：101/10/12

※IPC 分類：

C22C 38/40 (2006.01)
38/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

肥粒鐵系不銹鋼 / FERRITIC STAINLESS STEEL

二、中文發明摘要：

本發明所提供的肥粒鐵系不銹鋼，係未添加屬於高單價元素的 Mo、W，並將 Nb 含有量設為最小極限，且熱疲勞特性與耐氧化性均優異。

本發明肥粒鐵系不銹鋼的特徵在於：依質量%計，含有：C：0.020%以下、Si：3.0%以下、Mn：3.0%以下、P：0.040%以下、S：0.030%以下、Cr：10~25%、N：0.020%以下、Nb：0.005~0.15%、Al：0.20%未滿、Ti： $5 \times (C\% + N\%) \sim 0.5\%$ 、Mo：0.1%以下、W：0.1%以下、Cu：0.55~2.0%、B：0.0002~0.0050%、Ni：0.05~1.0%，其餘則由 Fe 及不可避免的雜質構成。此處， $5 \times (C\% + N\%)$ 中的 C%、N% 係表示各元素含有量(質量%)。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適用於諸如汽車 (automobile) 與機車 (motorcycle) 的排氣管 (exhaust pipe)、觸媒外筒材料 (亦稱「轉接制箱」 (converter case)) 與火力發電廠 (thermal electric power plant) 的排氣風管 (exhaust air duct) 等，在高溫環境下使用排氣系統構件的較佳肥粒鐵系不銹鋼 (ferritic stainless steel)。

【先前技術】

在汽車的排氣系統環境下使用之諸如排氣歧管 (exhaust manifold)、排氣管、轉接制箱、消音器 (muffler) 等排氣系統構件，要求熱疲勞特性 (thermal fatigue resistance)、高溫疲勞特性 (high temperature fatigue resistance)、及耐氧化性 (oxidation resistance) (以下將該等統稱為「耐熱性 (heat resistance)」) 均優異。在此種要求耐熱性的用途中，目前大多使用諸如經添加 Nb 與 Si 之鋼 [例如 JFE429EX (15 質量 %Cr-0.9 質量 %Si-0.4 質量 %Nb 系) (以下稱「Nb-Si 複合添加鋼」)] 之類的含 Cr 鋼。特別係已知 Nb 能大幅提升耐熱性。但是，若含有 Nb，則不僅 Nb 自身的原料成本偏高，就連鋼的製造成本亦提高，因而必需在將 Nb 含有量壓抑於最小極限的前提下，開發具有高耐熱性的鋼。

針對此項問題，專利文獻 1 有揭示藉由複合添加 Ti、Cu、

B，而提高耐熱性的不銹鋼板。

專利文獻 2 有揭示經添加 Cu 之加工性優異的不銹鋼板。

專利文獻 3 有揭示經添加 Cu、Ti、Ni 的耐熱肥粒鐵系不銹鋼板。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本專利特開 2010-248620 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2008-138270 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2009-68113 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

然而，專利文獻 1 所記載的技術，因為有添加 Cu，因而耐連續氧化性(continuous oxidation resistance)差，且 Ti 添加會使氧化銹皮的密接性降低。若耐連續氧化性不足，在高溫使用中會導致氧化銹皮增大，造成母材的壁厚減少，因而無法獲得優異的熱疲勞特性。又，若氧化銹皮的密接性降低，在使用中會發生氧化銹皮剝離，導致會有對其他構件構成影響的問題。

通常，當評價氧化銹皮的增加量時，施行在高溫下保持等溫後，再測定氧化增量(weight gain by oxidation)的連續氧化試驗(continuous oxidation test in air)，且稱之為「耐連續氧化性」。評價氧化銹皮的密接性時，施行重複升溫與降溫，

並調查氧化銹皮有無剝離(spalling of scale)的重複氧化試驗(cyclic oxidation test in air)，稱之為「耐重複氧化性」。以下，稱「耐氧化性」的情況係指耐連續氧化性與耐重複氧化性雙方。

專利文獻 2 所記載的技術，因為 Ti 並未適量添加，因而鋼中的 C、N 會與 Cr 相鍵結，導致發生在晶界附近形成 Cr 缺乏層的靈敏化(sensitization)。若出現靈敏化，Cr 缺乏層的耐氧化性會降低，因而鋼會有無法獲得優異耐氧化性的問題。

專利文獻 3 所記載的技術並沒有揭示與 Cu、Ti、Ni 等元素同時複合添加 B 的例子。若未添加 B，便無法獲得 ϵ -Cu 析出時的細微化效果，會有無法獲得優異熱疲勞特性的問題。

本發明係為解決上述問題，目的在於：未添加高單價元素的 Mo、W，且將 Nb 含有量設為最小極限，藉由 Ni 的適量添加，而改善當有添加 Cu 與 Ti 時會降低的耐氧化性，而提供熱疲勞特性與耐氧化性均優異的肥粒鐵系不銹鋼。

(解決問題之手段)

發明者等為改善含有 Cu 與 Ti 時的耐氧化性降低現象，經深入鑽研發現藉由含有適量的 Ni 便可獲改善。

此處，本發明所謂「優異的熱疲勞特性」，具體係指在依拘束率(restraint ratio)0.5 重複 800°C 與 100°C 的熱疲勞試驗

中，具有與 Nb-Si 複合添加鋼同等級以上的熱疲勞壽命。所謂「優異耐氧化性」係指即便在大氣中依 950°C 保持 300 小時，仍不會引發異常氧化(氧化增量未滿 50g/m²)，且在大氣中重複施行 950°C 與 100°C 的 400 次循環後，仍不會發生氧化銹皮剝離現象。

本發明係根據上述發現進行更深入檢討而完成，主旨係如下。

[1]一種肥粒鐵系不銹鋼，其特徵在於：依質量%計，含有：C：0.020%以下、Si：3.0%以下、Mn：3.0%以下、P：0.040%以下、S：0.030%以下、Cr：10~25%、N：0.020%以下、Nb：0.005~0.15%、Al：未滿 0.20%、Ti：5×(C%+N%)~0.5%、Mo：0.1%以下、W：0.1%以下、Cu：0.55~2.0%、B：0.0002~0.0050%、Ni：0.05~1.0%，其餘則由 Fe 及不可避免的雜質構成。此處，5×(C%+N%)中的 C%、N%係表示各元素含有量(質量%)。

[2]如[1]所記載的肥粒鐵系不銹鋼，其中，更進一步依質量%計，含有從：REM：0.001~0.08%、Zr：0.01~0.5%、V：0.01~0.5%、Co：0.01~0.5%中選擇之 1 種以上。

[3]如[1]或[2]所記載的肥粒鐵系不銹鋼，其中更進一步依質量%計，含有從 Ca：0.0005~0.0030%、Mg：0.0002~0.0020%中選擇之 1 種以上。

(發明效果)

藉由本發明，在未添加高單價 Mo、W 且 Nb 含有量設為最小極限之情況下，獲得具有與 Nb-Si 複合添加鋼同等級以上的熱疲勞特性與耐氧化性之肥粒鐵系不銹鋼，因而極有效使用為汽車用排氣系統構件。

【實施方式】

首先，針對達成本發明的基礎試驗，使用圖式進行說明。

1. 基礎試驗

● 以下，規定鋼之成分組成的成分%，全部均指「質量%」。實驗室式熔製成分組成以 C:0.010%、N:0.012%、Si:0.5%、Mn:0.4%、Cr:14%、Ti:0.25%、B:0.0015%為基質，並使其中含有的 Cu、Ni 分別在 0.3~3.0%、0.03~1.3%範圍內變化各種含有量的鋼，而形成 30kg 鋼塊(ingot)。經加熱至 1170°C 後，施行熱軋(hot rolling)而形成厚 35mm×寬 150mm 的片條。將該片條施行二分割，其中一個利用熱軋鍛造形成

● 截面 30mm×30mm 的角棒。經 900~1000°C 溫度範圍施行退火後，再利用機械加工製成圖 1 所示尺寸的熱疲勞試驗片(thermal fatigue test specimen)，提供進行熱疲勞試驗。另外，相關退火溫度係在所記載範圍內，一邊確認組織一邊依各成分進行設定。

1.1. 相關熱疲勞試驗

圖 2 所示係熱疲勞試驗方法。將熱疲勞試驗片在 100°C~800°C 間，依加熱速度 10°C/s、冷卻速度 10°C/s 重複

施行加熱/冷卻，同時依拘束率(restraint ratio)0.5 重複賦予應變，並測定熱疲勞壽命。100°C 與 800°C 下的保持時間均設為 2 分鐘。另外，上述熱疲勞壽命係根據日本材料學會標準高溫低循環試驗法標準，將在 100°C 下所檢測的荷重(load)，除以圖 1 所示試驗片均熱平行部的截面積(cross-sectional area)而計算出應力(stress)，並將相對於第 5 次循環(cycle)的應力降低至 75%時的循環數，設為「熱疲勞壽命」。另外，為求比較，亦針對 Nb-Si 複合添加鋼(15%Cr-0.9%Si-0.4%Nb)施行同樣的試驗。

圖 3 所示係熱疲勞試驗的結果。由圖 3 中得知，藉由將 Cu 量設為 0.55%以上且 2.0%以下，便可獲得與 Nb-Si 複合添加鋼之熱疲勞壽命(約 900 循環)同等級以上的熱疲勞壽命。

針對上述經二分割片條的其餘另一者，經由熱軋、熱軋板退火(annealing hot rolled sheets)、冷軋(cold rolling)、精整退火(finishing annealing)的步驟，而形成板厚 2mm 的冷軋退火板。從所獲得冷軋退火板切取 30mm×20mm 試驗片，在該試驗片上部鑿設 4mm ϕ 孔，利用#320 砂紙(emery paper)研磨其表面與端面。經脫脂後，提供進行連續氧化試驗及重複氧化試驗。

1.2. 相關連續氧化試驗

將上述試驗片在經加熱至 950°C 的大氣環境爐中保持 300

小時，測定保持前後的試驗片質量差，求取每單位面積的氧化增量(g/m^2)。試驗係各實施 2 次，當只要有 1 次獲得達 $50\text{g}/\text{m}^2$ 以上的結果時便評為異常氧化。

圖 4 所示係 Ni 量對耐連續氧化特性所造成的影響。由該圖中得知，藉由將 Ni 量設為 0.05% 以上且 1.0% 以下，便可防止異常氧化的發生。

1.3. 相關重複氧化試驗

● 使用上述試驗片，在大氣中，施行重複加熱/冷卻至 $100^\circ\text{C} \times 1 \text{ min}$ 與 $950^\circ\text{C} \times 20\text{min}$ 溫度的熱處理，計 400 循環。測定試驗前後的試驗片質量差，計算出每單位面積的氧化增量(g/m^2)，且確認有無從試驗片表面上所剝離之銹皮。當銹皮剝離明顯出現時評為「不及格」，當無發現時便評為「及格」。另外，上述試驗係依加熱速度 $5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 、冷卻速度 $1.5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 實施。

● 圖 5 所示係 Ni 量對耐重複氧化特性所造成的影響。由該圖中得知，藉由將 Ni 量設為 0.05% 以上且 1.0% 以下，便可防止銹皮剝離現象。

由以上得知，為防止異常氧化及銹皮剝離，必需將 Ni 量設為 0.05% 以上且 1.0% 以下。

2. 相關成分組成

其次，針對本發明規定肥粒鐵系不銹鋼之成分組成的理由進行說明。另外，以下所示「成分%」亦是全部均指「質量

%」。

C：0.020%以下

C 係為提高鋼之強度的有效元素，若含有超過 0.020%，韌性與成形性的降低會趨於明顯。所以，本發明中，C 係設為 0.020%以下。另外，就從確保成形性的觀點，C 係越低越佳，較佳係設為 0.015%以下。又，更佳係 0.010%以下。另一方面，為確保作為排氣系統構件時的強度，C 較佳係設為 0.001%以上、更佳係 0.003%以上。

Si：3.0%以下

Si 係為提升耐氧化性的重要元素。此項效果係藉由含有達 0.1%以上便可獲得。當需要更優異的耐氧化性時，較佳係含有達 0.3%以上。但是，若含有超過 3.0%時，不僅會使加工性降低，亦會導致銹皮剝離性降低。所以，上限係設為 3.0%。更佳係 0.3~2.0%範圍、特佳係 0.4~1.0%範圍。

Mn：3.0%以下

Mn 係為提高鋼之強度的元素，且亦具有作為脫氧劑的作用。又，能抑制含有 Si 時的氧化銹皮剝離情形。為能獲得此項效果，較佳係 0.1%以上。但是，過剩的添加不僅會導致氧化增量明顯增加，亦會造成高溫下容易生成 γ 相，致使耐熱性降低。所以，本發明中，Mn 量係設為 3.0%以下。較佳係 0.2~2.0%範圍。更佳係 0.2~1.0%範圍。

P：0.040%以下

P 係會導致韌性降低的有害元素，最好盡可能地減少。所以，本發明中，P 量係設為 0.040% 以下。較佳係 0.030% 以下。

S：0.030% 以下

S 係屬於會使拉伸與 r 值降低，並會對成形性造成不良影響，且亦會使屬於不銹鋼基本特性的耐蝕性降低之有害元素，因而最好盡可能減少。所以，本發明中，S 量係設為 0.030% 以下。較佳係設為 0.010% 以下。更佳係設為 0.005% 以下。

Cr：10~25%

Cr 係為使屬於不銹鋼特徵的耐蝕性、耐氧化性提升之有效重要元素，但若未滿 10%，便無法獲得充分的耐氧化性。另一方面，Cr 係屬於在室溫中會將鋼予以固溶強化，而硬質化、低延展性化的元素。特別係若含有超過 25%，則上述弊端會趨於明顯，因而上限係設為 25%。所以，Cr 量係設為 10~25% 範圍。更佳係 12~20% 範圍。特佳係 14~16% 範圍。

N：0.020% 以下

N 係屬於會使鋼之韌性與成形性降低的元素，若含有超過 0.020%，則成形性降低會趨於明顯。所以，N 係設為 0.020% 以下。另外，N 係就從確保韌性、成形性的觀點，最好盡可能減少，較佳係設為 0.015% 以下。

Nb：0.005~0.15%

Nb 係會與 C、N 形成氮碳化物並固定，具有提高耐蝕性、成形性、及熔接部之耐晶界腐蝕性的作用，且能使高溫強度上升，具有提升熱疲勞特性與高溫疲勞特性效果的元素。特別係本發明中，使 ϵ -Cu 的析出更加細微化，便可大幅提升熱疲勞特性與高溫疲勞特性。此項效果係達 0.005% 以上才會呈現，較佳係含有 0.01% 以上、更佳係含有 0.02% 以上。但是，Nb 係屬於高單價元素，在熱循環中會形成 Laves 相 (Fe_2Nb)，此若粗大化，便會有對高溫強度無具貢獻的問題。又，因為 Nb 的添加會使鋼的再結晶溫度提升，因而必需提高退火溫度，牽連於製造成本增加。所以，Nb 量的上限設為 0.15%。故，Nb 量係設為 0.005~0.15% 範圍。較佳係 0.01~0.15% 範圍、更佳係 0.02~0.10% 範圍。

Mo：0.1% 以下

Mo 係藉由固溶強化而使鋼的強度明顯增加，俾使耐熱性提升的元素。但是，除屬於高單價元素之外，在如本發明含有 Ti、Cu 的鋼中會導致耐氧化性降低，因而就從本發明主旨而言便積極不要添加。但，會有從屬於原料的廢料等混入 0.1% 以下之情況。所以，Mo 量設為 0.1% 以下。較佳係 0.05% 以下。

W：0.1% 以下

W 係與 Mo 同樣的屬於藉由固溶強化而使鋼的強度明顯增加，俾使耐熱性提升的元素。但是，除與 Mo 同樣的屬於

高單價元素之外，亦具有使不銹鋼的氧化銹皮呈安定化之效果，導致會增加在去除退火時所生成氧化銹皮時的負荷，因而積極不要添加。但，會有從屬於原料的廢料等混入 0.1% 以下之情況。所以，W 量係設為 0.1% 以下。較佳係 0.05% 以下。更佳係 0.02% 以下。

Al：未滿 0.20%

Al 係屬於耐氧化性及耐高溫鹽害腐蝕性提升的有效元素。但是，若添加 0.20% 以上，鋼便會硬質化，導致加工性降低，因而 Al 量係設為未滿 0.20%。較佳係 0.02%~0.10% 範圍。

Cu：0.55~2.0%

Cu 係對熱疲勞特性提升而言屬於非常有效的元素。此現象係因 ϵ -Cu 的析出強化而造成，如圖 3 所示，Cu 量必需達 0.55% 以上。另一方面，Cu 係除會導致耐氧化性與加工性降低之外，若超過 2.0%，便會導致 ϵ -Cu 粗大化，反會導致熱疲勞特性降低。所以，上限係設為 2.0%。較佳係 0.7~1.6% 範圍。雖後有敘述，僅含有 Cu 的話，並無法獲得充分的熱疲勞特性提升效果。藉由複合添加 B 而使 ϵ -Cu 細微化，俾提升熱疲勞特性。

Ti： $5 \times (C\% + N\%) \sim 0.5\%$

Ti 係與 Nb 同樣的，會將 C、N 予以固定，而具有使耐蝕性、成形性、及熔接部之晶界腐蝕性提升的作用。本發明中，

因為並未積極添加 Nb，因而為達 C、N 的固定，Ti 便成為重要元素。為能獲得此項效果，必需含有達 $5 \times (C\% + N\%)$ 以上。此處， $5 \times (C\% + N\%)$ 中的 C%、N% 係表示各元素的含有量(質量%)。若含有量少於此的情況，便無法將 C、N 予以完全固定，導致會發生靈敏化，結果便會造成耐氧化性降低。另一方面，若超過 0.5%，因為會使鋼的韌性與氧化銹皮的密接性(=耐重複氧化性)降低，因而 Ti 量係設為 $5 \times (C\% + N\%) \sim 0.5\%$ 範圍。較佳係 0.15~0.4% 範圍。更佳係 0.2~0.3% 範圍。

B：0.0002~0.0050%

B 不僅會提升加工性(特別係二次加工性)，在含 Cu 鋼中會將 ϵ -Cu 細微化而使高溫強度提高，因而就使熱疲勞特性提升而言係屬有效的本發明重要元素。若沒有添加 B， ϵ -Cu 便容易粗大化，導致無法充分獲得因含 Cu 而造成的熱疲勞特性提升效果。此項效果係藉由含有達 0.0002% 以上便可獲得。另一方面，過剩添加會導致鋼的加工性、韌性降低。所以，上限係設為 0.0050%。較佳係 0.0005~0.0030% 範圍。

Ni：0.05~1.0%

Ni 在本發明中係屬於重要元素。Ni 係屬於不僅能提升鋼的韌性，亦能提升耐氧化性的元素。為能獲得此項效果，必需含有達 0.05% 以上。若 Ni 沒有添加、或含有量較少於此量，便會因含有 Cu 與含有 Ti 而導致耐氧化性降低。若耐氧

化性降低，便會因氧化量增加而造成母材的板厚減少。又，因氧化銹皮的剝離，導致成為龜裂的起點，因而致使無法獲得優異的熱疲勞特性。另一方面，因為 Ni 係屬於高單價元素，且屬於強力的 γ 相形成元素，因而若過剩添加，在高溫下會生成 γ 相，反會導致耐氧化性降低。所以，Ni 量的上限係設為 1.0%。較佳係 0.08~0.5% 範圍、更佳係 0.15~0.25% 範圍。

以上係屬於本發明肥粒鐵系不銹鋼的基本化學成分。更，就從耐熱性提升的觀點，亦可將諸如 REM、Zr、V 及 Co 中選擇 1 種以上當作「選擇元素」，並依下述範圍含有。

REM：0.001~0.08%、Zr：0.01~0.5%

REM(稀土族元素)及 Zr 均屬於改善耐氧化性的元素，本發明中視需要添加。為能獲得此項效果，REM 較佳係 0.001% 以上、Zr 較佳係 0.01% 以上。但是，若 REM 含有超過 0.08%，便會使鋼脆化，且若 Zr 含有超過 0.5%，便會析出 Zr 介金屬化合物，會使鋼脆化。所以，當含有 REM 時，其量較佳係設為 0.001~0.08% 範圍，當含有 Zr 時，其量較佳係設為 0.01~0.5% 範圍。

V：0.01~0.5%

V 係不僅會提升耐氧化性，亦屬高溫強度提升的有效元素。為能獲得此項效果，較佳係達 0.01% 以上。但是，若含有超過 0.5%，便會析出粗大的 V(C,N)，導致韌性降低。所

以，含有 V 時，其量較佳係設為 0.01~0.5%範圍。更佳係 0.03~0.4%範圍。特佳係 0.05~0.25%範圍。

Co : 0.01~0.5%

Co 係屬於使韌性提升的有效元素，且亦屬使高溫強度提升的元素。為能獲得此項效果，較佳係 0.01%以上。但是，Co 係屬於高單價元素，且即便含有超過 0.5%，但上述效果已呈飽和。所以，當含有 Co 時，其量較佳係設為 0.01~0.5%範圍。更佳係 0.02~0.2%範圍。

再者，就從加工性、製造性提升的觀點，亦可將從 Ca、Mg 中選擇 1 種或 2 種當作「選擇元素」，並依下述範圍含有。

Ca : 0.0005~0.0030%

Ca 係屬於防止因連續鑄造時容易生成的 Ti 系夾雜物析出，而導致噴嘴發生阻塞情況的有效成分。若未滿 0.0005%便不會有此項效果。但是，為能在不會發生表面缺陷情況下獲得良好的表面性狀，便必需設上限為 0.0030%以下。所以，當含有 Ca 時，其量較佳係設為 0.0005~0.0030%範圍。更佳係 0.0005~0.0020%範圍。特佳係 0.0005~0.0015%範圍。

Mg : 0.0002~0.0020%

Mg 係屬於使鋼胚的等軸晶率提升，並提升加工性與韌性的有效元素。在如本發明經添加 Ti 的鋼中，亦具有抑制 Ti 之氮碳化物呈粗大化的效果。此項效果係含有達 0.0002%以

上才會呈現。若 Ti 氮碳化物呈粗大化，因為會成為脆性斷裂的起點，因而會導致鋼的韌性大幅降低。另一方面，若 Mg 量超過 0.0020%，會導致鋼的表面性狀惡化。所以，當含有 Mg 時，其量較佳係設為 0.0002~0.0020% 範圍。更佳係 0.0002~0.0015% 範圍。特佳係 0.0004~0.0010% 範圍。

3. 相關製造方法

其次，針對本發明肥粒鐵系不銹鋼之製造方法進行說明。

● 本發明的不銹鋼之製造方法，係在屬於肥粒鐵系不銹鋼之通常製造方法的前提下，均可適當使用，並無特別的限定。例如較佳係利用諸如轉爐(steel converter)、電爐(electric furnace)等公知熔解爐(melting furnace)進行鋼的熔製，或者更進一步經由諸如桶精煉(ladle refining)、真空精煉(vacuum refining)等二次精煉(secondary refining)，便形成具有上述本發明成分組成的鋼。接著，利用連續鑄造法(continuous casting)或鑄錠(ingot casting)-塊料軋延法(blooming rolling)形成鋼片(鋼胚 slab)，然後經由諸如：熱軋(hot rolling)、熱軋板退火(hot rolled sheet annealing)、酸洗(pickling)、冷軋(cold rolling)、精整退火(finishing annealing)、酸洗(pickling)等各步驟，而形成冷軋退火板(cold rolled and annealed sheet)。

● 另外，上述冷軋亦可施行 1 次、或加入中間退火(process annealing)的 2 次以上之冷軋。又，諸如冷軋、精整退火、

酸洗等各步驟係可重複實施。又，依情況，亦可省略熱軋板退火，當要求鋼板表面的光澤性時，亦可在冷軋後或精整退火後，更施行表皮軋軋(skin pass rolling)。

更較佳的製造方法係將熱軋步驟及冷軋步驟的部分條件設為特定條件。在製鋼中，最好將含有上述必要成分及視需要添加之成分的溶鋼，利用諸如轉爐或電爐等進行熔製，再利用 VOD 法(Vacuum Oxygen Decarburization method，真空吹氧脫碳法)施行二次精煉。所熔製的溶鋼係可依照公知的製造方法形成鋼素材，但就從生產性及品質的觀點，較佳係利用連續鑄造法實施。

經連續鑄造所獲得的鋼素材，例如被加熱至 $1000\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，再利用熱軋而形成所需板厚的熱軋板。當然，亦可施行成為板材以外的其他加工。該熱軋板係視需要，經施行 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ 批次式退火(batch annealing)、或 $900^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 連續退火(continuous annealing)之後，再利用諸如酸洗等施行脫銹皮便成為熱軋板製品。又，視需要，在酸洗之前，亦可利用珠粒噴擊(shot blasting)施行銹皮除去(descale)。

再者，為能獲得冷軋退火板，依上述所獲得熱軋退火板經由冷軋步驟而形成冷軋板。在該冷軋步驟中，依照生產上的狀況，視需要亦可施行含有中間退火的 2 次以上之冷軋。由 1 次或 2 次以上的冷軋所構成冷軋步驟之總軋縮率係設為

60%以上、較佳係 70%以上。

冷軋板係經施行 850~1150°C、更佳係 850~1050°C 的連續退火(精整退火)，接著再施行酸洗，便形成冷軋退火板。又，依照用途，經酸洗後，除輕度的軋延(表皮輓軋延等)之外，尚可施行鋼板的形狀、品質調整。

使用依此所製造獲得的熱軋板製品、或冷軋退火板製品，施行配合各種用途的彎曲加工(bending work)等，便形成諸如：汽車、機車的排氣管、觸媒外筒材料、及火力發電廠的排氣風管、或燃料電池關聯構件(例如分離器、內部串聯器、改質器等)。

為將該等構件予以熔接的熔接方法並無特別的限定，可適當使用諸如：MIG(Metal Inert Gas，金屬電極鈍氣)、MAG(Metal Active Gas，金屬電極活性氣體)、TIG(Tungsten Inert Gas，鎢電極惰性氣體)等通常的電弧焊接(arc welding)方法；或諸如：點焊接(spot welding)、縫焊(seam welding)等電阻焊接(resistance welding)方法；及電縫熔接(electric resistance welding)方法等高頻電阻焊接(high frequency resistance welding)、高頻感應熔接(high frequency induction welding)。

[實施例 1]

利用真空熔解爐熔製具有表 1-1 所示成分組成的 No.1~19、23~32 之鋼，經鑄造便形成 30kg 鋼塊。經加熱至

1170°C 後，施行熱軋而形成厚 35mm×寬 150mm 的片條。將該片條予以二分割，其中一者利用鍛造形成截面 30mm×30mm 的角棒，經依 850~1050°C 施行退火後，再施行機械加工，便製得圖 1 所示尺寸的熱疲勞試驗片。然後，提供進行下述的熱疲勞試驗。相關退火溫度係一邊依所記載範圍內確認組織，一邊依各個成分進行設定。以下，相關退火亦同。

熱疲勞試驗(thermal fatigue test)

將上述試驗片在 100~800°C 間重複施行加熱/冷卻，同時如圖 2 所示依拘束率 0.5 重複賦予應變，並測定熱疲勞壽命。在 100°C 與 800°C 下的保持時間均設為 2 分鐘。另外，上述熱疲勞壽命係根據日本材料學會標準高溫低循環試驗法標準，將在 100°C 下所檢測到的荷重，除以圖 1 所示試驗片均熱平行部的截面積，而計算出應力，並將相對於初期應力降低至 75% 時的循環數，設為「熱疲勞壽命」。另外，為求比較，亦針對 Nb-Si 複合添加鋼(15%Cr-0.9%Si-0.4%Nb) 施行同樣的試驗。

使用上述經二分割的片條之其餘另一者，經加熱至 1050°C 後，施行熱軋而形成板厚 5mm 的熱軋板。然後，依 900~1050°C 施行熱軋板退火，經酸洗而形成熱軋退火板，再將其利用冷軋形成板厚 2mm，經依 900~1050°C 施行精整退火便形成冷軋退火板。將其提供進行下述氧化試驗。另外，

為求參考，亦針對 Nb-Si 複合添加鋼(表 1 的 No.23)，依照與上述同樣的製作冷軋退火板，並提供進行評價試驗。

連續氧化試驗(continuance oxidation test)

從依如上述所獲得的各種冷軋退火板中切取 30mm×20mm 樣品，在樣品上部鑿設 4mm ϕ 孔，利用 #320 砂紙研磨其表面及端面。經脫脂後，在經加熱保持於 950°C 的大氣環境爐內保持 300 小時。經試驗後，測定樣品的質量，求取與預先測定的試驗前質量間之差，並計算出氧化增量(g/m²)。另外，試驗係各實施 2 次，將較大的值設為該鋼的評價值。當獲得達 50g/m² 以上的結果時便評為「異常氧化」。

重複氧化試驗(cyclic oxidation test)

使用上述試驗片，在大氣中，施行重複加熱/冷卻至 100°C×1min 與 950°C×20min 溫度的熱處理，計 400 循環。測定試驗前後的試驗片質量差，計算出每單位面積的氧化增量(g/m²)，並確認從試驗片表面上有無出現剝離的銹皮。當有發現銹皮剝離時便評為「不及格」，當無發現銹皮剝離時便評為「及格」。另外，上述試驗係依加熱速度 5°C/sec、冷卻速度 1.5°C/sec 實施。

所獲得結果係如表 1-2 所示。

[表 1-1]

No.	成分組成(質量%)*																					Ti/ (C+N)	
	C	Si	Mn	Al	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb	V	N	Zr	Ti	B	Co	Mo	W	REM	Ca	Mg		C+N
1	0.010	0.48	0.40	0.01	0.03	0.003	13.9	0.17	0.83	0.04	-	0.012	-	0.25	0.0006	-	0.02	0.01	-	-	-	0.022	11.4
2	0.009	0.51	0.38	0.01	0.03	0.002	14.1	0.16	1.27	0.03	-	0.011	-	0.24	0.0004	-	0.03	0.02	-	-	-	0.020	12.0
3	0.010	0.50	0.42	0.01	0.03	0.003	13.7	0.33	1.50	0.02	-	0.011	-	0.23	0.0005	-	0.05	0.02	-	-	-	0.021	11.0
4	0.009	0.52	0.42	0.01	0.03	0.002	14.3	0.51	1.48	0.03	-	0.011	-	0.25	0.0008	-	0.04	0.01	-	-	-	0.020	12.5
5	0.005	0.62	0.25	0.01	0.02	0.003	17.1	0.26	1.14	0.02	-	0.008	-	0.15	0.0010	-	0.03	0.03	0.02	-	-	0.011	13.6
6	0.014	0.21	0.53	0.02	0.03	0.002	16.7	0.19	0.99	0.04	-	0.015	-	0.48	0.0012	-	0.01	0.02	-	-	-	0.029	16.6
7	0.008	0.11	0.14	0.09	0.03	0.002	18.3	0.32	1.13	0.06	-	0.010	-	0.21	0.0016	-	0.02	0.04	-	-	-	0.018	11.7
8	0.012	0.86	0.64	0.03	0.03	0.002	15.5	0.23	1.26	0.03	-	0.009	0.02	0.29	0.0003	-	0.03	0.01	-	-	-	0.021	13.8
9	0.007	1.38	0.98	0.02	0.03	0.002	19.7	0.16	1.59	0.02	-	0.008	-	0.33	0.0015	-	0.05	0.02	-	-	-	0.015	22.0
10	0.013	0.59	0.20	0.04	0.03	0.003	11.4	0.34	1.16	0.03	-	0.010	0.18	0.23	0.0008	-	0.03	0.02	-	-	-	0.023	10.0
11	0.012	0.17	0.18	0.12	0.03	0.002	21.9	0.13	0.90	0.05	-	0.009	-	0.28	0.0013	0.32	0.02	0.02	-	-	-	0.021	12.4
12	0.014	0.26	0.36	0.11	0.03	0.002	12.8	0.18	0.84	0.04	0.22	0.014	-	0.18	0.0007	-	0.04	0.03	-	-	-	0.028	5.7
13	0.009	0.68	0.57	0.08	0.03	0.002	18.7	0.33	1.87	0.04	-	0.012	-	0.30	0.0048	-	0.01	0.05	-	-	-	0.021	14.3
14	0.011	0.53	0.39	0.01	0.03	0.002	14.2	0.16	<u>0.02</u>	0.04	-	0.012	-	0.24	0.0005	-	0.03	0.01	-	-	-	0.023	10.4
15	0.010	0.48	0.40	0.01	0.03	0.002	13.9	0.14	<u>2.49</u>	0.02	-	0.012	-	0.24	0.0004	-	0.02	0.02	-	-	-	0.022	10.9
16	0.009	0.53	0.38	0.01	0.03	0.001	14.0	<u>0.03</u>	1.48	0.02	-	0.013	-	0.25	0.0006	-	0.02	0.02	-	-	-	0.022	11.4
17	0.009	0.51	0.29	0.03	0.03	0.001	14.3	0.26	1.36	0.03	-	0.010	-	0.25	<u>0.0001</u>	-	0.02	0.03	-	-	-	0.019	13.2
18	0.010	0.49	0.39	0.01	0.03	<u>0.002</u>	13.8	<u>1.28</u>	1.53	0.05	-	0.012	-	0.23	0.0004	-	0.02	0.02	-	-	-	0.022	10.5
19	0.013	0.29	0.37	0.04	0.03	0.002	13.3	0.24	1.30	0.03	-	0.015	-	0.12	0.0019	-	0.03	0.01	-	-	-	0.028	<u>4.3</u>
23	0.008	0.83	0.38	0.02	0.03	0.003	14.9	0.22	<u>0.02</u>	<u>0.48</u>	0.04	0.009	0.002	<u>0.01</u>	0.0005	0.01	0.02	0.01	-	-	-	0.017	<u>0.8</u>
24	0.009	0.89	0.16	0.02	0.02	0.002	15.1	0.08	0.77	0.12	-	0.010	-	0.24	0.0002	-	0.01	-	-	0.0009	0.0007	0.019	12.6
25	0.007	0.56	0.20	0.04	0.02	0.003	17.0	0.14	0.57	0.14	-	0.009	-	0.27	0.0005	-	-	0.01	-	-	0.0011	0.016	16.9
26	0.007	1.23	0.14	0.14	0.03	0.002	13.8	0.07	0.63	0.12	-	0.011	-	0.20	0.0009	-	-	-	-	0.0007	0.0009	0.018	11.1
27	0.010	0.75	0.22	0.08	0.02	0.002	14.3	0.12	0.96	0.10	0.17	0.009	-	0.25	0.0004	-	-	0.02	-	0.0005	0.0010	0.019	13.2
28	0.008	1.01	0.17	0.03	0.03	0.003	16.6	0.15	1.08	0.08	-	0.010	0.15	0.26	0.0003	-	0.01	-	-	0.0013	0.0008	0.018	14.4
29	0.007	0.45	0.30	0.04	0.02	0.002	17.2	0.09	1.31	0.06	-	0.010	-	0.23	0.0006	0.04	-	-	-	0.0019	0.0011	0.017	13.5
30	0.005	0.84	0.28	0.05	0.02	0.002	15.4	0.10	0.80	0.09	-	0.012	-	0.27	0.0013	-	-	-	0.03	0.0010	0.0013	0.017	15.9
31	0.009	0.98	0.19	0.02	0.02	0.001	18.7	0.08	1.22	0.11	-	0.008	-	0.28	0.0010	-	0.02	0.01	-	0.0012	-	0.017	16.5
32	0.008	0.68	0.26	0.04	0.03	0.002	14.9	0.11	1.13	0.07	-	0.009	-	0.22	0.0004	-	0.05	-	-	0.0009	0.0012	0.017	12.9

註：*標底線處係表示逾越本發明範圍外。

**：及格：無銹皮剝離；不及格：有銹皮剝離

[表 1-2]

No.	熱疲勞壽命 (循環數)	大氣中連續氧化試驗時 的氧化增量 (g/m ²)	大氣中重複氧化 試驗結果**	備註
1	910	39	及格	發明例
2	1090	38	及格	發明例
3	1040	41	及格	發明例
4	990	39	及格	發明例
5	940	33	及格	發明例
6	950	46	及格	發明例
7	930	43	及格	發明例
8	1060	36	及格	發明例
9	1000	45	及格	發明例
10	980	48	及格	發明例
11	940	39	及格	發明例
12	970	44	及格	發明例
13	960	45	及格	發明例
14	<u>590</u>	36	及格	比較例
15	<u>830</u>	<u>53</u>	不及格	比較例
16	<u>890</u>	<u>98</u>	不及格	比較例
17	<u>830</u>	44	及格	比較例
18	<u>850</u>	<u>66</u>	不及格	比較例
19	<u>850</u>	<u>83</u>	及格	比較例
23	910	48	及格	比較例Nb-Si複 合添加鋼
24	950	37	及格	發明例
25	920	34	及格	發明例
26	930	43	及格	發明例
27	980	40	及格	發明例
28	970	38	及格	發明例
29	1070	35	及格	發明例
30	960	34	及格	發明例
31	1060	37	及格	發明例
32	970	41	及格	發明例

**：及格：無銹皮剝離；不及格：有銹皮剝離

標底線處係表示逾越本發明範圍外。

由表 1-2 中得知，本發明例均呈現與 Nb-Si 複合添加鋼同等級以上的熱疲勞特性及耐氧化性，確認有達成本案發明目標。

(產業上之可利用性)

本發明的鋼不僅頗適用為諸如汽車等的排氣系統構件用，亦能適用為要求同樣特性之諸如火力發電系統的排氣系統構件、固態氧化物形式的燃料電池用構件。

【圖式簡單說明】

圖 1 係熱疲勞試驗片的說明圖。

圖 2 係熱疲勞試驗中，溫度、拘束條件(restraint conditions)的說明圖。

圖 3 係 Cu 量對熱疲勞特性(壽命)造成的影響說明圖。

圖 4 係 Ni 量對耐連續氧化性(氧化增量(weight gain by oxidation))造成的影響說明圖。

圖 5 係 Ni 量對耐重複氧化性(氧化增量與有無氧化銹皮剝離)造成的影響說明圖。

七、申請專利範圍：

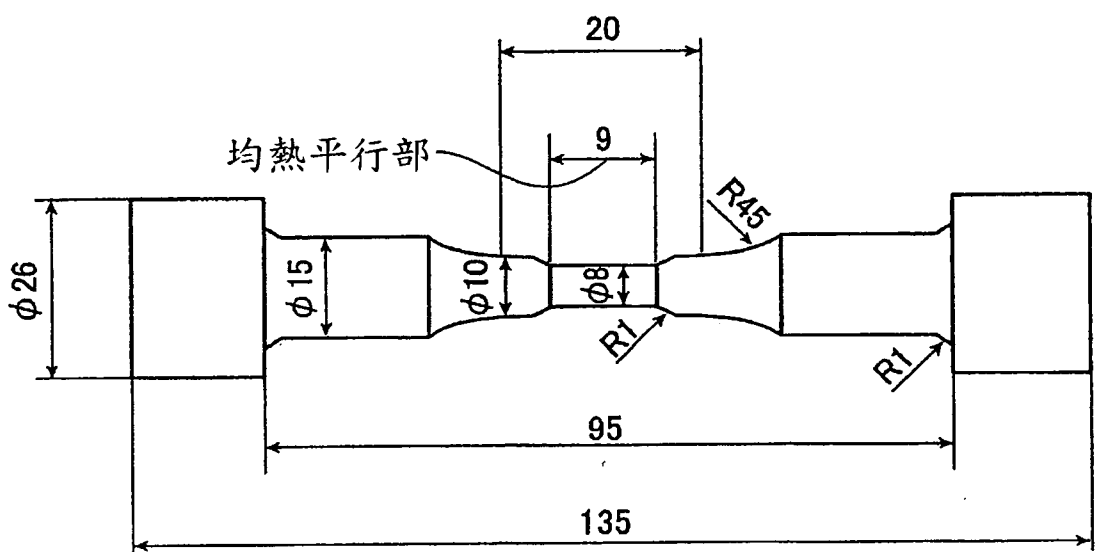
1.一種肥粒鐵系不銹鋼，其特徵在於：依質量%計，含有：
C：0.020%以下、Si：3.0%以下、Mn：3.0%以下、P：0.040%
以下、S：0.030%以下、Cr：10~25%、N：0.020%以下、Nb：
0.005~0.15%、Al：未滿 0.20%、Ti： $5 \times (C\% + N\%) \sim 0.5\%$ 、
Mo：0.1%以下、W：0.1%以下、Cu：0.55~2.0%、B：
0.0002~0.0050%、Ni：0.05~1.0%，其餘則由 Fe 及不可避免的
雜質構成；其中， $5 \times (C\% + N\%)$ 中的 C%、N% 係表示各元
素含有量(質量%)。

2.如申請專利範圍第 1 項之肥粒鐵系不銹鋼，其中，更進
一步依質量%計，含有從：REM：0.001~0.08%、Zr：
0.01~0.5%、V：0.01~0.5%、Co：0.01~0.5% 中選擇之 1 種以
上。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之肥粒鐵系不銹鋼，其中，
更進一步依質量%計，含有從 Ca：0.0005~0.0030%、Mg：
0.0002~0.0020% 中選擇之 1 種以上。

八、圖式：

圖1



(單位：mm)

圖 2

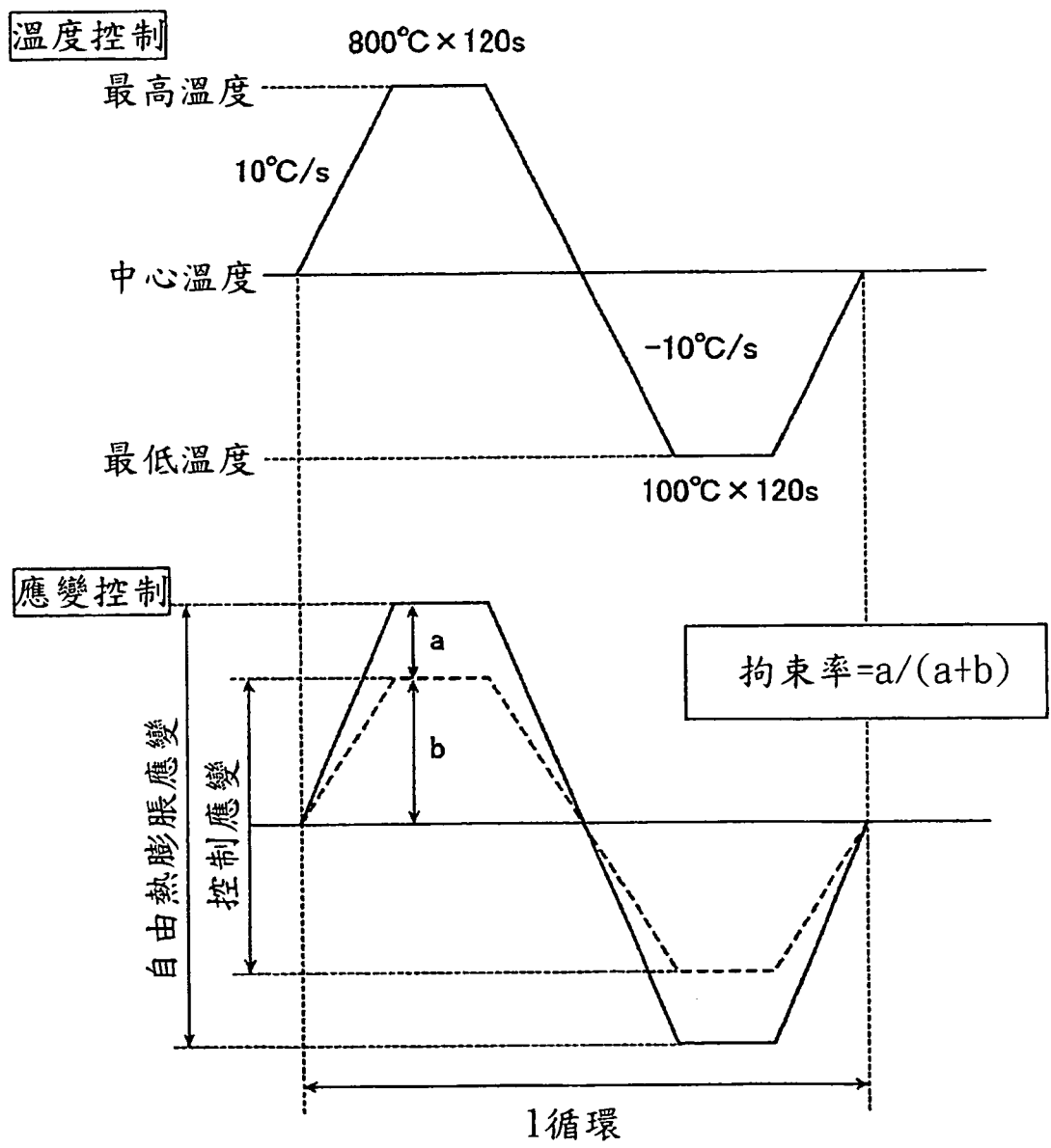


圖3

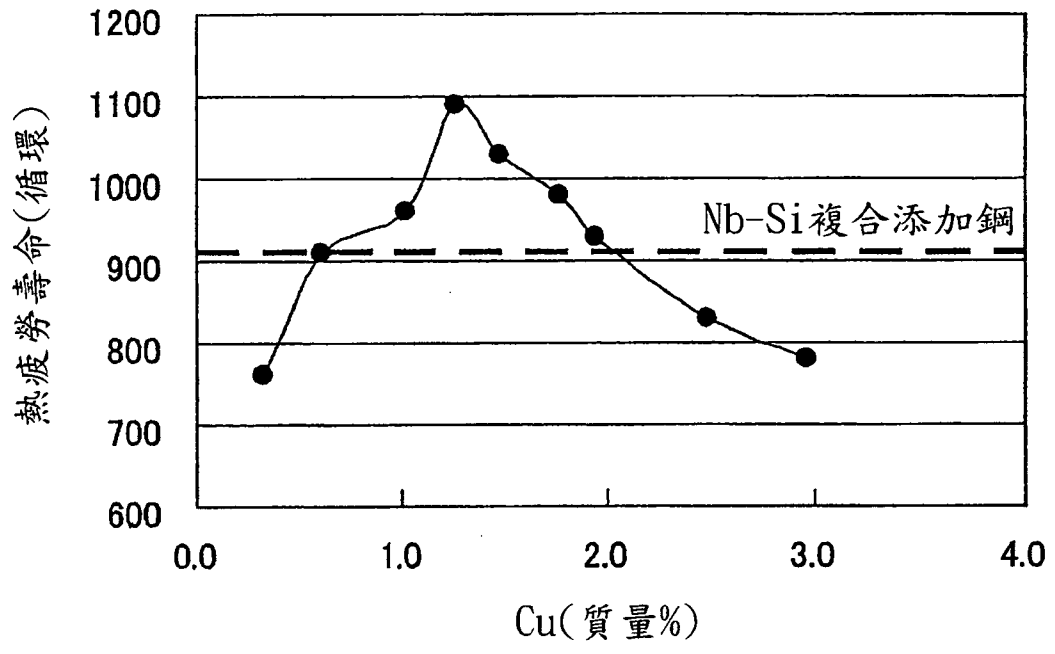


圖4

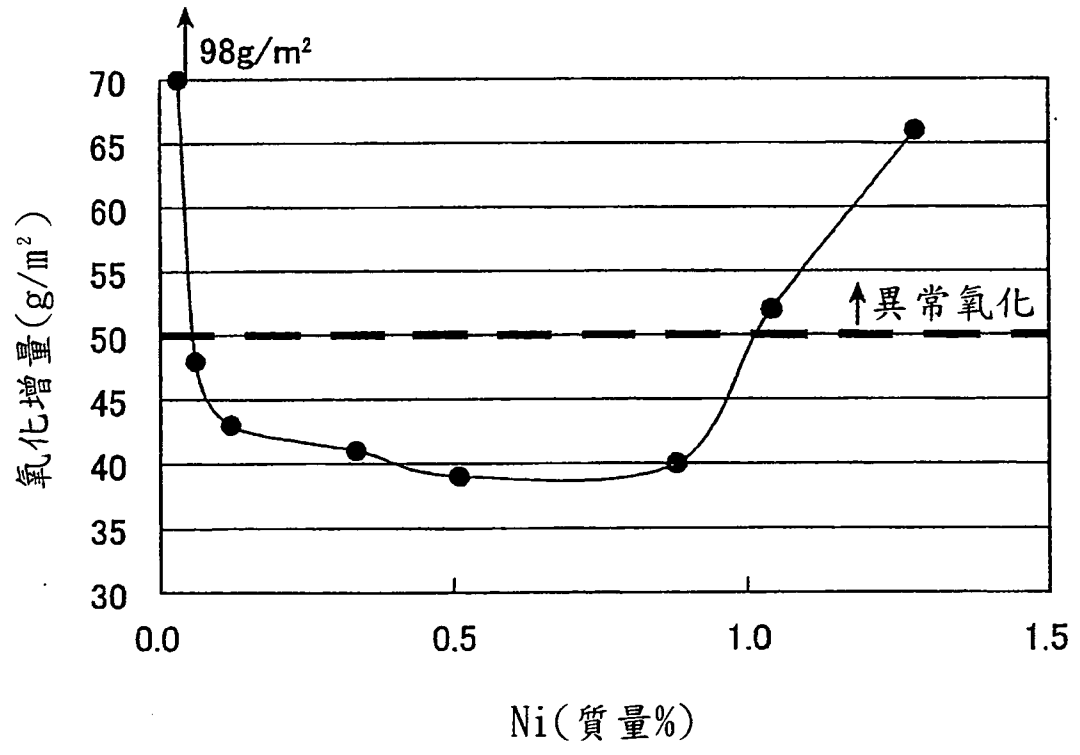


圖5

