



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116745455 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 12

(21) 申请号 202180091082.3

(22) 申请日 2021.11.29

(30) 优先权数据

10-2020-0180359 2020.12.21 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2021/017715 2021.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/139214 KO 2022.06.30

(71) 申请人 浦项股份有限公司

地址 韩国庆尚北道

(72) 发明人 宋秉俊 权永镇 曹圭珍 秋奈延

(74) 专利代理机构 北京市集佳律师事务所

16095

专利代理师 郑毅

(51) Int.Cl.

C22C 38/46 (2006.01)

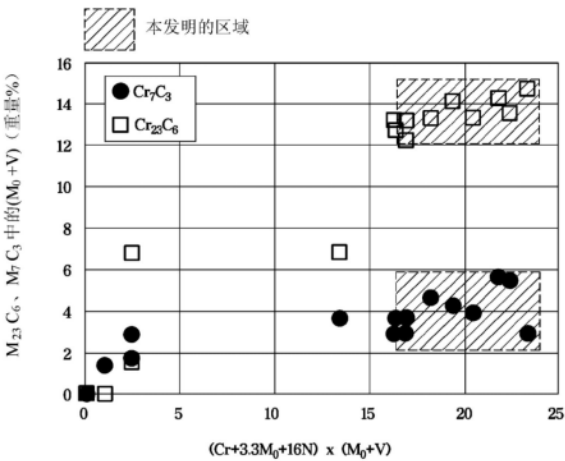
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

具有改善的强度和耐腐蚀性的马氏体不锈钢及其制造方法

(57) 摘要

公开了具有改善的强度和耐腐蚀性的马氏体不锈钢。所公开的马氏体不锈钢板以重量百分比(重量%)计包含0.3%至0.5%的C、0.01%至0.025%的N、0.3%至0.5%的Si、0.4%至0.6%的Mn、13.1%至14.5%的Cr、0.95%至1.10%的Mo、0.05%至0.3%的V、0.3%至0.5%的Ni、0.001%至0.5%的Cu、以及余量为Fe和不可避免的杂质,并且满足式(1)。式(1): $16.4 \leq (Cr + 3.3Mo + 16N) * (Mo + V) \leq 23.3$,其中Cr、N、Mo和V表示相应元素的含量(重量%)。



1. 一种具有改善的强度和耐腐蚀性的经热轧和退火的马氏体不锈钢板,以重量百分比(重量%)计包含0.3%至0.5%的C、0.01%至0.025%的N、0.3%至0.5%的Si、0.4%至0.6%的Mn、13.1%至14.5%的Cr、0.95%至1.10%的Mo、0.05%至0.3%的V、0.3%至0.5%的Ni、0.001%至0.5%的Cu、以及余量中的Fe和不可避免的杂质,并且满足以下式(1):

$$\text{式(1): } 16.4 \leq (\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 16\text{N}) * (\text{Mo} + \text{V}) \leq 23.3$$

其中Cr、N、Mo和V表示相应元素的含量(重量%)。

2. 根据权利要求1所述的经热轧和退火的马氏体不锈钢板,其中满足以下式(2):

$$\text{式(2): } -14 \leq$$

$$-36442 + 248\text{C} + 365\text{Cr} + 373\text{Mo} + 530\text{V} + 365\text{Fe} + 350\text{Si} + 312\text{Mn} + 331\text{Ni} + 506\text{Cu} \leq 50$$

其中C、Cr、Mo、V、Fe、Si、Mn、Ni和Cu表示相应元素的重量%。

3. 根据权利要求1所述的经热轧和退火的马氏体不锈钢板,其中满足以下式(3):

$$\text{式(3): } 0.37 \leq \text{C} + \text{N} \leq 0.43.$$

4. 根据权利要求1所述的经热轧和退火的马氏体不锈钢板,其中满足以下式(4):

$$\text{式(4): } 1.0 \leq \text{Mo} + \text{V} \leq 1.35.$$

5. 根据权利要求1所述的经热轧和退火的马氏体不锈钢板,还包含:

作为基体组织的铁素体;

由(Cr, Fe, Mo, V)₇C₃表示的一次碳化物;和

由(Cr, Fe, Mo, V)₂₃C₆表示的二次碳化物。

6. 根据权利要求5所述的经热轧和退火的马氏体不锈钢板,其中所述一次碳化物中(Mo+V)的重量%为2.93%至5.67%。

7. 根据权利要求5所述的经热轧和退火的马氏体不锈钢板,其中所述二次碳化物中(Mo+V)的重量%为12.2%至14.8%。

8. 根据权利要求1所述的经热轧和退火的马氏体不锈钢板,其中所述一次碳化物的颗粒尺寸为10μm或更小。

9. 根据权利要求1所述的经热轧和退火的马氏体不锈钢板,其中在纵向方向上的碳化物偏差为10个/100μm²或更小。

10. 根据权利要求1所述的经热轧和退火的马氏体不锈钢板,其中在冷轧之后,碳化物的分布密度为42个/100μm²至58个/100μm²。

11. 一种制造具有改善的强度和耐腐蚀性的马氏体不锈钢的方法,所述方法包括:

对板坯进行热轧,所述板坯以重量百分比(重量%)计包含0.3%至0.5%的C、0.01%至0.025%的N、0.3%至0.5%的Si、0.4%至0.6%的Mn、13.1%至14.5%的Cr、0.95%至1.10%的Mo、0.05%至0.3%的V、0.3%至0.5%的Ni、0.001%至0.5%的Cu、以及余量中的Fe和不可避免的杂质,并且满足以下式(1):

紧接在热轧之后在600℃至900℃的温度范围内进行分批退火;

对经热轧和退火的材料进行冷轧;以及

对经冷轧的材料进行硬化热处理;

$$\text{式(1): } 16.4 \leq (\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 16\text{N}) * (\text{Mo} + \text{V}) \leq 23.3$$

其中Cr、N、Mo和V表示相应元素的含量(重量%)。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述经热轧和退火的材料还包含:

作为基体组织的铁素体；

由 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V})_{7}\text{C}_3$ 表示的一次碳化物；和

由 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V})_{23}\text{C}_6$ 表示的二次碳化物。

13. 根据权利要求11所述的方法，其中所述一次碳化物中 $(\text{Mo}+\text{V})$ 的重量%为2.93%至5.67%。

14. 根据权利要求11所述的方法，其中所述二次碳化物中 $(\text{Mo}+\text{V})$ 的重量%为12.2%至14.8%。

15. 根据权利要求11所述的方法，其中所述一次碳化物的颗粒尺寸为 $10\mu\text{m}$ 或更小。

16. 根据权利要求11所述的方法，其中在冷轧之后，在其中分布有42个/ $100\mu\text{m}^2$ 至58个/ $100\mu\text{m}^2$ 或更少的碳化物。

17. 根据权利要求11所述的方法，其中所述硬化热处理还包括：

在 980°C 至 $1,050^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行淬火；以及

在 400°C 至 600°C 的温度下进行回火1分钟至1小时。

18. 根据权利要求17所述的方法，其中在所述硬化热处理之后维氏硬度为520Hv至650Hv。

19. 根据权利要求11所述的方法，还包括满足以下式(2)：

式(2)： $-14 \leq$

$-36442+248\text{C}+365\text{Cr}+373\text{Mo}+530\text{V}+365\text{Fe}+350\text{Si}+312\text{Mn}+331\text{Ni}+506\text{Cu} \leq 50$

其中C、Cr、Mo、V、Fe、Si、Mn、Ni和Cu表示相应元素的重量%。

20. 根据权利要求11所述的方法，还包括满足以下式(3)和式(4)：

式(3)： $0.37 \leq \text{C}+\text{N} \leq 0.43$ ，以及

式(4)： $1.0 \leq \text{Mo}+\text{V} \leq 1.35$ 。

具有改善的强度和耐腐蚀性的马氏体不锈钢及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开内容涉及马氏体不锈钢及其制造方法,并且更具体地,涉及适用于诸如家用电器、汽车压缩机部件和刮刀的各种部件的马氏体不锈钢及其制造方法。

背景技术

[0002] 一般来说,不锈钢根据其化学组成或金属组织进行分类。基于金属组织,不锈钢可以分为奥氏体体系、铁素体体系、马氏体体系和双相体系。

[0003] 具有优异的硬度和耐磨性但非常脆且具有低延伸率的马氏体不锈钢根据应用具有不同的碳含量。例如,不需要高耐磨性的制动盘和锚使用0.1%或更少的碳,1类餐具使用0.1%至0.3%的碳,需要高耐磨性的厨刀、剪刀和手术刀使用0.3%至0.7%的碳,以及工业刀具使用1%或更多的碳。

[0004] 具有12%至15%铬的代表性马氏体不锈钢STS 420因其优异的强度、硬度和耐腐蚀性而得到最广泛的使用。

[0005] 为了确保强度和硬度,马氏体不锈钢利用回火马氏体组织,其中通过在退火之后将硬化热处理引入至其中在铁素体基体中分散有碳化铬的显微组织而形成作为高温稳定相的奥氏体相,然后通过快速冷却而产生。回火马氏体是非常硬的组织,并且其硬度随着溶解碳含量的增加而增加。

[0006] 同时,通过在热处理之后使一定分数的碳化物残留或析出,可以确保马氏体不锈钢的耐磨性。碳与铬反应以碳化铬的形式析出,因此随着基体中Cr浓度的降低,耐腐蚀性降低。

[0007] 此外,残余碳化物的尺寸越大,其越难以容易地分解到基体中,从而导致硬度和耐腐蚀性出现偏差。在疲劳环境中,材料的寿命缩短,因为应力集中为裂纹萌生提供了起点。

[0008] 另一方面,需要使具有高脆性的马氏体不锈钢软化以利于机械加工,因此对其进行分批退火炉(batch annealing furnace,BAF)过程用于容易的热处理加工性。在卷绕的卷材状态下退火期间,在其纵向方向上出现热历史偏差。特别地,在纵向方向上的1/2点处,加热和冷却速率最慢,因此碳化物的尺寸变得粗大,在冷轧之后偏差得到保持,从而导致最终材料物理特性的偏差。

[0009] 因此,需要开发马氏体不锈钢并建立热处理条件,其可以在确保硬度、强度和耐腐蚀性等于或大于现有高碳材料的硬度、强度和耐腐蚀性的同时抑制材料偏差。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 本公开内容提供了通过优化Mo和V的含量而在确保硬度的同时具有改善的强度和耐腐蚀性的马氏体不锈钢及其制造方法。

[0012] 技术方案

[0013] 本公开内容的一个方面提供了具有改善的强度和耐腐蚀性的经热轧和退火的马

氏体不锈钢板,其以重量百分比(重量%)计包含0.3%至0.5%的C、0.01%至0.025%的N、0.3%至0.5%的Si、0.4%至0.6%的Mn、13.1%至14.5%的Cr、0.95%至1.10%的Mo、0.05%至0.3%的V、0.3%至0.5%的Ni、0.001%至0.5%的Cu、以及余量中的Fe和不可避免的杂质,并且满足以下式(1):

[0014] 式(1): $16.4 \leq (\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 16\text{N}) * (\text{Mo} + \text{V}) \leq 23.3$

[0015] 其中Cr、N、Mo和V表示相应元素的含量(重量%)。

[0016] 此外,可以满足以下式(2):

[0017] 式(2): $-14 \leq$

[0018] $-36442 + 248\text{C} + 365\text{Cr} + 373\text{Mo} + 530\text{V} + 365\text{Fe} + 350\text{Si} + 312\text{Mn} + 331\text{Ni} + 506\text{Cu} \leq 50$

[0019] 其中C、Cr、Mo、V、Fe、Si、Mn、Ni和Cu表示相应元素的重量%。

[0020] 此外,可以满足以下式(3):

[0021] 式(3): $0.37 \leq \text{C} + \text{N} \leq 0.43$ 。

[0022] 此外,可以满足以下式(4):

[0023] 式(4): $1.0 \leq \text{Mo} + \text{V} \leq 1.35$ 。

[0024] 此外,经热轧和退火的马氏体不锈钢板还可以包含作为基体组织的铁素体、由 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V})_7\text{C}_3$ 表示的一次碳化物和由 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V})_{23}\text{C}_6$ 表示的二次碳化物。

[0025] 此外,一次碳化物中(Mo+V)的重量%可以为2.93%至5.67%。

[0026] 此外,二次碳化物中(Mo+V)的重量%可以为12.2%至14.8%。

[0027] 此外,一次碳化物的颗粒尺寸可以为10 μm 或更小。

[0028] 此外,在纵向方向上的碳化物偏差可以为10个/100 μm^2 或更小。

[0029] 在冷轧之后,碳化物的分布密度可以为42个/100 μm^2 至58个/100 μm^2 。

[0030] 本公开内容的另一个方面提供了制造具有改善的强度和耐腐蚀性的马氏体不锈钢的方法。所述方法包括:对板坯进行热轧,所述板坯以重量百分比(重量%)计包含0.3%至0.5%的C、0.01%至0.025%的N、0.3%至0.5%的Si、0.4%至0.6%的Mn、13.1%至14.5%的Cr、0.95%至1.10%的Mo、0.05%至0.3%的V、0.3%至0.5%的Ni、0.001%至0.5%的Cu、以及余量中的Fe和不可避免的杂质,并且满足以下式(1);紧接在热轧之后在600℃至900℃的温度范围内进行分批退火;对经热轧和退火的材料进行冷轧;以及对经冷轧的材料进行硬化热处理;其中式(1): $16.4 \leq (\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 16\text{N}) * (\text{Mo} + \text{V}) \leq 23.3$,在式(1)中, Cr、N、Mo和V表示相应元素的含量(重量%)。

[0031] 此外,经热轧和退火的材料还可以包含作为基体组织的铁素体、由 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V})_7\text{C}_3$ 表示的一次碳化物和由 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V})_{23}\text{C}_6$ 表示的二次碳化物。

[0032] 此外,一次碳化物中(Mo+V)的重量%可以为2.93%至5.67%。

[0033] 此外,二次碳化物中(Mo+V)的重量%可以为12.2%至14.8%。

[0034] 此外,一次碳化物的颗粒尺寸可以为10 μm 或更小。

[0035] 此外,在冷轧之后,在其中分布有42个/100 μm^2 至58个/100 μm^2 或更少的碳化物。

[0036] 此外,硬化热处理还可以包括在980℃至1,050℃的温度范围内进行淬火以及在400℃至600℃的温度下进行回火1分钟至1小时。

[0037] 此外,在硬化热处理之后维氏硬度可以为520Hv至650Hv。

[0038] 此外,所述方法还可以包括满足以下式(2):

[0039] 式(2): $-14 \leq -36442 + 248C + 365Cr + 373Mo + 530V + 365Fe + 350Si + 312Mn + 331Ni + 506Cu \leq 50$

[0040] 其中C、Cr、Mo、V、Fe、Si、Mn、Ni和Cu表示相应元素的重量%。

[0041] 此外,所述方法还可以包括满足以下式(3)和式(4):

[0042] 式(3): $0.37 \leq C+N \leq 0.43$,以及

[0043] 式(4): $1.0 \leq Mo+V \leq 1.35$ 。

[0044] 有益效果

[0045] 本公开内容的多个实施方案可以提供在确保硬度的同时具有改善的强度和耐腐蚀性的马氏体不锈钢及其制造方法。

附图说明

[0046] 图1是示出根据本公开内容的一个实施方案的马氏体不锈钢的 $(Cr+3.3Mo+16N) * (Mo+V)$ 值与碳化物中Mo+V含量之间的关系的图。

[0047] 图2是示出根据本公开内容的一个实施方案的马氏体不锈钢的 $(Cr+3.3Mo+16N) * (Mo+V)$ 值与由 $(Cr, Fe, Mo, V)_7C_3$ 表示的一次碳化物的尺寸之间的关系的图。

[0048] 图3是示出根据本公开内容的一个实施方案的马氏体不锈钢的 $(Cr+3.3Mo+16N) * (Mo+V)$ 值与热轧和退火的碳化物分布之间的关系的图。

[0049] 图4是示出比较例4的在硬化热处理之后(回火之后)显微组织中的碳化铬的扫描电子显微图(SEM)的照片。

[0050] 图5是示出实施例1的在硬化热处理之后(回火之后)显微组织中的碳化铬的SEM的照片。

[0051] 最佳实施方式

[0052] 根据本公开内容的一个实施方案的具有改善的强度和耐腐蚀性的经热轧和退火的马氏体不锈钢板以重量百分比(重量%)计包含0.3%至0.5%的C、0.01%至0.025%的N、0.3%至0.5%的Si、0.4%至0.6%的Mn、13.1%至14.5%的Cr、0.95%至1.10%的Mo、0.05%至0.3%的V、0.3%至0.5%的Ni、0.001%至0.5%的Cu、以及余量中的Fe和不可避免的杂质,并且满足以下式(1):

[0053] 式(1): $16.4 \leq (Cr+3.3Mo+16N) * (Mo+V) \leq 23.3$,

[0054] 其中Cr、N、Mo和V表示相应元素的含量(重量%)。

具体实施方式

[0055] 在下文中,将参照附图详细描述本公开内容的实施方案。提供以下实施方案是为了向本公开内容所属领域的普通技术人员充分传达本公开内容的精神。本公开内容不限于本文示出的实施方案,而是可以以其他形式体现。在附图中,为了清楚地描述本公开内容,省略了与描述无关的部分,并且为了清楚起见,元件的尺寸可能被放大。

[0056] 在整个说明书中,除非另有说明,否则术语“包含”一种要素不排除其他要素,而是还可以包含另外的要素。

[0057] 如本文所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也旨在包括复数形式。在下文中,将参照附图详细描述本公开内容的实施方案。

[0058] 为了改善高碳马氏体不锈钢的耐腐蚀性并使材料偏差最小化,本发明人进行了各种研究,然后发现了下述内容。

[0059] 为了改善耐腐蚀性,可以考虑增加Cr含量的方法。然而,Cr含量的增加并不是期望的开发目标,因为其增加了制造成本。

[0060] 通过典型的连铸、热轧和分批退火过程生产的经热轧和退火的材料具有铁素体作为其基体组织并且包含碳化铬。碳化铬包括在铸造期间通过Cr和C的中心偏析而形成的尺寸为数十至数百 μm 的由 M_7C_3 (M为Cr:Fe=73.6%:17.2%)表示的一次碳化铬,以及在分批退火期间优先沿晶界和马氏体板条晶界析出并且由 M_{23}C_6 (M为Cr:Fe=73%:19.3%)表示的二次碳化铬。

[0061] 特别地,如果分布在材料中心的一次碳化铬的尺寸粗大,为 $10\mu\text{m}$ 或更大,则在热轧和分批退火之后,一次碳化铬不分解而残留。尽管通过施加一定程度的压下率进行冷轧,但难以分段,因此残留 $3\mu\text{m}$ 或更大的粗大碳化物。此外,尽管通过施加一定程度的压下率进行冷轧,但难以分段,因此残留 $3\mu\text{m}$ 或更大的粗大碳化物。

[0062] 残余碳化物降低了硬化热处理期间在奥氏体相中的再溶解率,从而降低了作为最终材料的马氏体不锈钢的硬度和耐腐蚀性,并且还导致局部材料不平衡。

[0063] 本发明人发现,超过一定量的Mo和V含量允许防止碳化铬的粗化,通过使碳化铬的析出位点多样化来确保均匀的物理特性(例如,耐腐蚀性、硬度),并且能够在随后的硬化热处理步骤中使铬和碳快速再溶解到高温奥氏体相中,从而改善耐腐蚀性和强度。

[0064] 在下文中,将参照附图详细描述根据本公开内容的多个实施方案。首先,将描述马氏体不锈钢,然后将描述生产马氏体不锈钢的方法。

[0065] 根据本公开内容的一个方面的具有改善的强度和耐腐蚀性的经热轧和退火的马氏体不锈钢板以重量百分比(重量%)计包含0.3%至0.5%的C、0.01%至0.025%的N、0.3%至0.5%的Si、0.4%至0.6%的Mn、13.1%至14.5%的Cr、0.95%至1.10%的Mo、0.05%至0.3%的V、0.3%至0.5%的Ni、0.001%至0.5%的Cu、以及余量中的Fe和不可避免的杂质。

[0066] 在下文中,将描述在本公开内容的实施方案中对合金元素的含量进行数值限制的原因。在下文中,除非另有说明,否则单位为重量%。

[0067] 碳(C)的含量为0.3%至0.5%。

[0068] C是确保马氏体不锈钢硬度的必需元素,并且为了确保淬火/回火热处理之后的硬度以0.3%或更大的量添加。然而,如果C含量过大,则过度形成碳化铬,因此材料本身的耐腐蚀性降低,并且由于增加和残余粗大碳化物而存在韧性劣化的风险。因此,可以将上限限制为0.5%,并且C含量优选为0.36%至0.4%。

[0069] 氮(N)的含量为0.01%至0.025%。

[0070] N是为了同时改善耐腐蚀性和硬度而添加的元素,尽管添加N代替C,但其不会引起局部细偏析,从而具有不在产品中形成粗大析出物的优点。为了实现这样的效果,在本公开内容中添加0.01%或更多的N。然而,如果N含量过大,则存在形成作为低温析出相的氮化Cr和过量残余奥氏体相的风险,因此可以将上限限制为0.025%以确保疲劳特性。

[0071] C+N含量为0.37%至0.43%。

[0072] 通过将作为间隙元素的C和N的含量控制为0.37%或更大,可以确保马氏体不锈钢

的硬度。然而,随着C+N的增加,热轧过程期间的轧制力增加,从而导致可制造性降低并且韧性降低。因此,考虑到最终材料的硬度和可制造性,可以将C+N值的范围控制为0.37%至0.43%。

[0073] 硅(Si)的含量为0.3%至0.5%。

[0074] 为了脱氧而必须添加的元素Si起到改善强度的作用。在本公开内容中添加0.3%或更多的Si。然而,如果Si含量过大,则存在热轧期间在钢板表面上形成氧化皮的风险,从而使表面品质劣化。因此,可以将上限限制为0.5%。

[0075] 锰(Mn)的含量为0.4%至0.6%。

[0076] 为了改善强度和淬透性而添加的元素Mn与制造过程期间不可避免地包含的硫(S)结合形成MnS,从而抑制由S引起的裂纹。在本公开内容中添加0.4%或更多的Mn。然而,如果Mn含量过大,则存在损害钢的表面品质和韧性的风险。因此,可以将上限限制为0.6%。

[0077] 铬(Cr)的含量为13.1%至14.5%。

[0078] 增强耐腐蚀性的基本元素Cr通过形成碳化铬而起到改善硬度和耐磨性的作用。在本公开内容中添加13.1%或更多的Cr。然而,如果Cr含量过大,则制造成本增加,并且淬透性提高。因此,可以将上限限制为14.5%。

[0079] 钼(Mo)的含量为0.95%至1.10%。

[0080] Mo是改善耐腐蚀性、抑制脱碳并且改善淬透性的元素,并且通过替代碳化铬中的Cr而起到细化碳化物的作用。在本公开内容中,添加0.95%或更多的Mo。然而,如果Mo含量过大,则制造成本增加,并且淬透性提高。因此,可以将上限限制为1.10%。

[0081] 钒(V)的含量为0.05%至0.3%。

[0082] V是在通过形成碳化物抑制碳化铬的粗化、防止热处理期间晶粒的粗化、以及改善耐磨性方面有效的元素。在本公开内容中,添加0.05%或更多的V。然而,如果V含量过大,则制造成本增加并且存在降低韧性的风险。因此,可以将上限限制为0.3%。

[0083] Mo+V含量为1.0%至1.35%。

[0084] 通过将代替Cr优先与C反应形成碳化物的Mo和V的含量控制为1.0%或更大,可以改善耐腐蚀性并且可以细化地得到碳化铬晶粒。然而,考虑到随着Mo+V含量的增加,上述效果饱和,并且材料的价格竞争力下降,因此可以将Mo+V值的范围控制为1.0%至1.35%。

[0085] 镍(Ni)的含量为0.3%至0.5%。

[0086] 为了确保马氏体不锈钢的热加工区中的奥氏体组织而添加的必需元素Ni起到改善耐腐蚀性和淬透性的作用。在本公开内容中,添加0.3%或更多的Ni。然而,如果Ni含量过大,则制造成本增加并且存在降低可加工性的风险。因此,可以将上限限制为0.5%。

[0087] 铜(Cu)的含量为0.001%至0.5%。

[0088] 用于形成奥氏体相的元素Cu起到改善强度、硬度和耐腐蚀性的作用。在本公开内容中,添加0.001%或更多的Cu。然而,如果Cu含量过大,则制造成本增加,热加工性降低,并且存在形成析出相例如CuS的风险,其由于与S的反应而对耐腐蚀性有害。因此,可以将上限限制为0.5%。

[0089] 本公开内容的组成的剩余组分为铁(Fe)。然而,组成可能包含从原材料或周围环境中不可避免地掺入的非预期杂质。在本公开内容中未具体提及所述杂质,因为它们对于制造领域的技术人员来说是已知的。

[0090] 另一方面,根据本公开内容的一个实施方案的具有改善的强度和耐腐蚀性的经热轧和退火的马氏体不锈钢板满足以下式(1)。

[0091] 式(1) $16.4 \leq (Cr+3.3Mo+16N) \cdot (Mo+V) \leq 23.3$

[0092] (其中Cr、N、Mo和V表示相应元素的含量(重量%))。

[0093] 一般来说,耐点蚀当量数(Pitting Resistance Equivalent Number, PREN)以 $Cr+3.3Mo+16N$ 表示。PREN $\cdot(Mo+V)$ 值越高,耐腐蚀性越好。除了将合金元素的含量限制在以上条件之外,本公开内容还尝试通过将式(1)中的PREN值控制为16.4或更大来确保甚至在潮湿环境(例如压缩机)中的耐腐蚀性。

[0094] 在制造马氏体不锈钢的过程中,通过分批退火过程生产的经热轧和退火的材料具有铁素体作为其基体组织并且包含碳化铬。碳化铬包括在铸造期间通过Cr和C的中心偏析而形成的尺寸为数十至数百 μm 的由 M_7C_3 (M为Cr:Fe=73.6%:17.2%) 表示的一次碳化铬,以及在分批退火期间优先沿晶界析出并且由 $M_{23}C_6$ (M为Cr:Fe=73%:19.3%) 表示的二次碳化铬。

[0095] 板坯冷却期间形成的一次碳化物在热轧和冷轧过程期间控制其尺寸和分布方面具有限制。

[0096] 在本公开内容中,当通过包括淬火/回火连续热处理的硬化热处理来制造马氏体不锈钢时,还考虑了可以通过细化碳化物来改善钢在淬火/回火之后的耐腐蚀性的Mo和V的影响,由此推导出优化的式(1)。

[0097] 图1是示出根据本公开内容的一个实施方案的马氏体不锈钢的 $(Cr+3.3Mo+16N) \cdot (Mo+V)$ 值与碳化物中Mo+V含量之间的关系的图。图2是示出根据本公开内容的一个实施方案的马氏体不锈钢的 $(Cr+3.3Mo+16N) \cdot (Mo+V)$ 值与由 $(Cr, Fe, Mo, V)_7C_3$ 表示的一次碳化物的尺寸之间的关系的图。

[0098] 参照图1和图2,随着 $(Cr+3.3Mo+16N) \cdot (Mo+V)$ 的值增大,可以看出碳化铬中的Cr被Mo和V替代,并且精细地产生碳化物。

[0099] 此外,在本公开内容中,考虑到硬化热处理期间碳化物特性的变化而推导出式(2)。

[0100] 更具体地,本发明人通过考虑是否形成Z相(其中M为44V+41Cr)和氮化钒(其中M为74.2V+5Cr)的事实与添加的组分之间的关系而推导出式(2)。在本文中,Z相由C、Cr和N的含量表示,其受到Mo和V的添加(Mo和V的添加改变析出的碳化物的特性)以及碳化铬中Mo+V含量的影响,以及氮化钒由M-N表示。

[0101] 式(2) $-14 \leq -36442+248C+365Cr+373Mo+530V+365Fe+350Si+312Mn+331Ni+506Cu \leq 50$

[0102] 其中C、Cr、Mo、V、Fe、Si、Mn、Ni和Cu表示相应元素的重量%。

[0103] 本发明人发现,随着式(2)的值增大,可以防止一次碳化物的粗化并且可以析出细小的二次碳化物。更具体地,当式(2)的值超过-14时,添加的Mo和V替代一次碳化物和二次碳化物中的Cr以抑制粗化,并且形成的Z相和氮化钒优先沿晶界析出以抑制沿晶界析出的二次碳化物($M_{23}C_6$)的形成。同时,如果式(2)的值太大,则Z相和氮化钒本身可能充当二次碳化物的析出位点,并且制造成本可能增加,因此需要将式(2)的值限制为50或更小。

[0104] 通常将马氏体不锈钢机械加工成其最终形状,然后进行硬化热处理过程,以确保

耐腐蚀性和硬度。硬化热处理过程是其中将材料保持在约1,000℃至1,200℃的高温下短时间然后快速冷却至室温的过程,其通过使碳化铬再溶解在高温奥氏体相中而使基体的铬浓度增加至约12%。作为结果,这在材料表面上形成作为薄钝化膜的致密氧化铬层,从而改善材料的耐腐蚀性。

[0105] 此外,由于含有再溶解的碳或氮的奥氏体相在快速冷却期间转变为马氏体相,因此材料的硬度得到改善。此时,如果分布在基体组织中的球化碳化铬的尺寸大,则难以使碳化铬再溶解在高温奥氏体相中,使得基体组织中存在的铬和碳的浓度降低,从而导致材料的耐腐蚀性和硬度降低。

[0106] 相反,如果碳化铬的尺寸细小,即使在短暂热处理中也容易使碳化铬再溶解,使得基体组织中铬、碳和氮的浓度增加,从而改善耐腐蚀性和硬度。

[0107] 因此,为了同时确保高碳马氏体不锈钢的耐腐蚀性和硬度,需要在硬化热处理过程之前使碳化铬精细且均匀地分布在材料(例如经热轧和退火的材料)中。

[0108] 在本公开内容中,Mo和V的添加由于替代了一次碳化铬和二次碳化铬中的Cr并优先与C结合形成细小碳化物而抑制了碳化物的生长,使得一次碳化铬和二次碳化铬的析出位点被预先占据,从而引起碳化物的均匀微小化和分布。

[0109] 更具体地,根据本公开内容的一个实施方案的具有改善的强度和耐腐蚀性的经热轧和退火的马氏体不锈钢板具有铁素体作为其基体组织并且包含由 $(Cr, Fe, Mo, V)_7C_3$ 表示的一次碳化物和由 $(Cr, Fe, Mo, V)_{23}C_6$ 表示的二次碳化物。

[0110] Mo和V与Cr一起以复合物形成碳化物,因此可以降低碳化物中的Cr含量,并且可以通过形成细小碳化物来增加基体组织中铬的浓度。

[0111] 更具体地,由 $(Cr, Fe, Mo, V)_7C_3$ 表示的一次碳化物中(Mo+V)的重量%为2.93%至5.67%,并且一次碳化物的颗粒尺寸为10 μm 或更小。由 $(Cr, Fe, Mo, V)_{23}C_6$ 表示的二次碳化物中(Mo+V)的重量%为12.2%至14.8%。

[0112] 此外,当添加Mo和V时,形成由M(C,N)(其中M为44V+41Cr)表示的Z相和由M-N(其中M为74.2V+5Cr)表示的氮化钒。然后Z相和氮化钒本身充当二次碳化物的析出位点,使得碳化物可以精细且均匀地分布。

[0113] 例如,根据本公开内容的一个实施方案的具有改善的强度和耐腐蚀性的经热轧和退火的马氏体不锈钢板在其纵向方向上的碳化物偏差为10个/100 μm^2 或更小。

[0114] 此外,本公开内容的经热轧和退火的马氏体不锈钢板在冷轧之后在显微组织中分布有42个/100 μm^2 至58个/100 μm^2 的碳化铬。

[0115] 接下来,将描述根据本公开内容的另一个实施方案的制造马氏体不锈钢的方法。

[0116] 提供了根据本公开内容的另一个实施方案的制造具有改善的强度和耐腐蚀性的马氏体不锈钢的方法。所述方法包括:对板坯进行热轧,所述板坯以重量百分比(重量%)计包含0.3%至0.5%的C、0.01%至0.025%的N、0.3%至0.5%的Si、0.4%至0.6%的Mn、13.1%至14.5%的Cr、0.95%至1.10%的Mo、0.05%至0.3%的V、0.3%至0.5%的Ni、0.001%至0.5%的Cu、以及余量中的Fe和不可避免的杂质,并且满足以下式(1);紧接在热轧之后在600℃至900℃的温度范围内进行分批退火热处理;对经热轧和退火的材料进行冷轧;以及对经冷轧的材料进行硬化热处理。

[0117] 式(1) $16.4 \leq (Cr + 3.3Mo + 16N) * (Mo + V) \leq 23.3$

[0118] 对合金元素含量进行数值限制的原因如上所述。

[0119] 将包含以上组成的不锈钢通过连铸或铸锭制造成板坯,并制造成能够通过热轧处理进行加工的热轧钢板。

[0120] 接下来,通过分批退火热处理使制造的热轧钢板软化以在进一步加工(例如精密轧制成适合于工艺品(例如剑、工具等)的厚度)之前确保良好可加工性。

[0121] 通常,在卷绕状态下对热轧卷材进行分批退火期间,在冷却/再加热过程期间出现热历史偏差,从而导致最终材料物理特性的偏差。更具体地,紧接在热轧之后,由于卷绕的卷材与外部空气接触,在卷绕的卷材中出现局部冷却偏差,因此在冷却速率高的区域中形成马氏体组织,从而导致产生不均匀的显微组织。

[0122] 在热轧之后为了使在800℃至900℃的温度范围内卷绕的热轧卷材在室温下空气冷却的时间最小化,本公开内容的一个实施方案被配置成通过紧接在热轧之后引入分批退火热处理来防止相变为马氏体。

[0123] 分批退火可以在600℃至900℃的温度范围内进行以确保碳化物的均匀分布。如果退火温度低,则可能由于铁素体相和碳化物相的退火的驱动力不足而使马氏体相残留。如果退火温度太高,则可能发生向奥氏体相的逆转变,从而导致晶界粗化,并且冷却过程期间在晶界处密集形成粗大碳化铬。考虑到这样的退火温度,将分批退火热处理的温度范围限制为600℃至900℃。

[0124] 根据本公开内容,可以将已经历分批退火热处理的经热轧和退火的马氏体不锈钢材料在机械加工至最终形状之后通过硬化热处理过程制造成马氏体不锈钢。

[0125] 硬化热处理还可以包括奥氏体化处理、淬火处理和回火处理。

[0126] 奥氏体化处理是使钢材的基体组织从铁素体转变为奥氏体的过程。根据一个实例,奥氏体化处理可以包括在1,000℃或更高的温度下热处理1分钟或更久。

[0127] 在该过程中,碳化铬以铬和碳的形式再溶解到基体组织中,从而提高后续淬火过程之后马氏体不锈钢的硬度。

[0128] 淬火处理是在奥氏体化处理之后通过从980℃至1,050℃的温度范围快速冷却至室温而使奥氏体组织转变为具有高硬度的马氏体的过程。如果确保冷却速率为0.2℃/秒或更高,则可以得到马氏体组织。

[0129] 回火处理是赋予因淬火处理所实现的高硬度而产生的脆性马氏体组织以韧性的过程。根据一个实例,回火处理可以根据厚度在400℃至600℃的温度下进行1分钟至1小时。

[0130] 通过以上硬化热处理,可以将铁素体组织最终转变为马氏体组织,从而实现期望的硬度和耐腐蚀性。例如,通过硬化热处理再溶解的材料维氏硬度可以为520Hv至650Hv。

[0131] 在下文中,将通过实施例更详细地描述本公开内容。

[0132] 将表1所示的多种范围的合金组成的板坯在1,250℃下再加热,粗轧,然后在800℃或更高下最终热轧。接下来,将未冷却至室温的热轧板放入700℃下的分批退火炉中,同时保持600℃或更高的温度,并进行热轧退火。

[0133] 在下表1中,式(1)为 $(Cr+3.3Mo+16N)*(Mo+V)$ 。

[0134] 表1

[0135]

	C	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	Mo	V	N	C+N	Mo+ V	式(1)
实施例 1	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	13.5	1.05	0.07	0.02	0.40	1.12	19.4
实施例 2	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	13.5	0.95	0.05	0.02	0.40	1.00	17.0
实施例 3	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	13.5	1.1	0.15	0.02	0.40	1.25	21.8
实施例 4	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	14.5	1.05	0.07	0.02	0.40	1.12	20.5
实施例 5	0.4	0.5	0.6	0.5	0.5	13.9	1.1	0.15	0.025	0.43	1.25	22.4
实施例 6	0.36	0.3	0.4	0.3	0.001	13.1	0.95	0.05	0.01	0.37	1.00	16.4
实施例 7	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	13.5	1.05	0.3	0.02	0.40	1.35	23.3
比较例 1	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	13.5	0.5	0.001	0.02	0.40	0.5	7.8
比较例 2	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	13.5	0.5	0.04	0.02	0.40	0.54	8.4
比较例 3	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	12.5	1.05	0.07	0.02	0.40	1.12	18.2
比较例 4	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	13.5	0.001	0.001	0.02	0.40	0.00	0.0
比较例 5	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	13.5	0.001	0.07	0.02	0.40	0.07	1.0
比较例 6	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	13.5	0.1	0.07	0.02	0.40	0.17	2.4
比较例 7	0.38	0.4	0.45	0.4	0.05	13.5	0.1	0.07	0.02	0.40	0.17	2.4
比较例 8	0.3	0.5	0.5	0.2	0.05	13.2	0	0	0.02	0.32	0.00	0.0
比较例 9	0.45	0.35	0.55	0.2	0.05	14.0	0	0	0.025	0.48	0.00	0.0
比较例 10	0.5	0.4	0.45	0.2	0.05	14.7	0.65	0.125	0.03	0.53	0.78	13.4

[0136] 在退火过程期间,通过透射电子显微镜(TEM)的重复性方法(Replical method)从试样中对经热轧和退火的材料中是否形成由M(C,N)(其中M为44V+41Cr)表示的Z相和由M-N

(其中M为74.2V+5Cr)表示的氮化钒、一次碳化物的平均颗粒尺寸(μm)、以及碳化物中的Mo+V含量(重量%)取样,并测量TEM的能量色散光谱(EDS)组分并示于下表2中。接下来,冷轧至0.2mm的厚度,退火,测量碳化物密度并示于下表2中。

[0137] 此外,对经冷轧和退火的材进行硬化热处理。更具体地,在1,000℃下热处理420秒之后,将经冷轧和退火的材料以233℃/秒的冷却速率淬火至300℃,随后在350℃下回火350秒。最终制备出马氏体不锈钢并测量维氏硬度,结果在下表2中示出。

[0138] 表2

[0139]

	式(2)	M ₇ C ₃ 中的 (Mo+V)	M ₂₃ C ₆ 中的 (Mo+V)	是否 析出 Z相	是否 析出 VN	M ₇ C ₃ 尺寸 (μm)	经冷轧和 退火的钢的 碳化物密度 (个/100 μm ²)	回火 之后的 硬度 (Hv)
实施例 1	-10	4.29	14.1	O	O	6.2	49	620
实施例 2	-14	3.70	12.2	O	O	10	44	555
实施例 3	3	5.67	14.3	O	O	4	53	635
实施例 4	-10	3.94	13.3	O	O	7	45	582
实施例 5	50	5.54	13.6	O	O	9	55	643
实施例 6	-8	3.71	12.8	O	O	5	42	520
实施例 7	28	2.93	14.8	O	O	3.5	58	650
比较例 1	-227	2.90	13.2	X	X	19	36	480
比较例 2	-220	2.93	13.2	X	X	16	37	484
比较例 3	-10	4.69	13.3	O	O	12	33	430
比较例 4	-30	0.00	0.0	X	X	67	35	473
比较例 5	-19	1.40	0.0	O	O	50	40	501
比较例 6	-18	1.72	1.5	O	O	25	43	496
比较例 7	-18	2.92	6.8	O	O	14	38	517
比较例 8	-18	0.00	0.0	X	X	38	32	453
比较例 9	-38	0.00	0.0	X	X	74	59	751
比较例 10	-15	3.67	6.9	O	O	45	78	847

[0140] 图1至图3是示出根据本公开内容的一个实施方案的马氏体不锈钢的(Cr+3.3Mo+16N)*(Mo+V)值与碳化物中Mo+V含量、由(Cr,Fe,Mo,V)₇C₃表示的一次碳化物的尺寸、以及热

轧和退火碳化物分布之间的关系的图。参照表1、表2和图1至图3,在其中Mo和V的含量(式(1)的值)满足16.4至23.3的范围的实施例1至7中,可以看出碳化铬中的Cr被Mo和V替代,并且精细地产生碳化物。

[0141] 例如,在实施例1至7中,由 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V})_7\text{C}_3$ 表示的一次碳化物中(Mo+V)的重量%为2.93%至5.67%,一次碳化物的颗粒尺寸为 $10\mu\text{m}$ 或更小,并且由 $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{V})_{23}\text{C}_6$ 表示的二次碳化物中(Mo+V)的重量%为12.2%至14.8%。

[0142] 这是源自以下事实的结果:不仅优化的Mo和V通过与Cr一起以复合物形成碳化物来抑制粗大碳化物的形成,而且热轧退火期间形成的Z相和氮化钒本身充当二次碳化物的析出位点。

[0143] 因此,在冷轧之后,显微组织中分布有42个/ $100\mu\text{m}^2$ 至58个/ $100\mu\text{m}^2$ 的碳化铬,并且确保了最终材料的硬度在520Hv至650Hv的范围内。

[0144] 相反,在其中未添加Mo和V的比较例4、8和9中,在热轧退火期间未形成Z相和氮化钒,并且产生颗粒尺寸非常粗大的经热轧和退火的材料的一次碳化物,分别为 $67\mu\text{m}$ 、 $38\mu\text{m}$ 和 $74\mu\text{m}$ 。

[0145] 在比较例5、6、7和10中,在热轧退火期间形成Z相和氮化钒,但Mo和V的含量不在本公开内容中提出的16.4至23.3的范围内,因此不能产生作为目标的 $10\mu\text{m}$ 或更小的颗粒尺寸的经热轧和退火的材料碳化物。

[0146] 特别地,在比较例10中,添加一定量或更多的Mo和V含量,但不满足式(1)的范围,因此不能确保二次碳化物中(Mo+V)的重量%。因此,碳化铬可能无法精细且均匀地分布。

[0147] 图4和图5分别为示出比较例4和实施例1的在硬化热处理之后(回火之后)显微组织中的碳化铬的扫描电子显微图(SEM)的照片。

[0148] 在比较例4中,可以看出,在硬化热处理之后粗化且偏析的碳化物没有再溶解而残留。而在实施例1中,可以看出,在硬化热处理之后大部分碳质材料再溶解,并且产生具有低面积分数的残余碳氮化物的马氏体组织。

[0149] 如上所述,根据本公开内容的一个实施方案,通过控制合金组分和关系,可以改善高碳马氏体不锈钢的耐腐蚀性并且可以使材料偏差最小化。

[0150] 虽然已经参照示例性实施方案具体描述了本公开内容,但本领域技术人员应理解,在不脱离本公开内容的精神和范围的情况下,可以进行形式和细节上的各种改变。

[0151] 工业适用性

[0152] 根据本公开内容的一个实施方案的经热轧和退火的马氏体不锈钢板在确保硬度的同时具有改善的强度和耐腐蚀性,因此可在工业上使用。

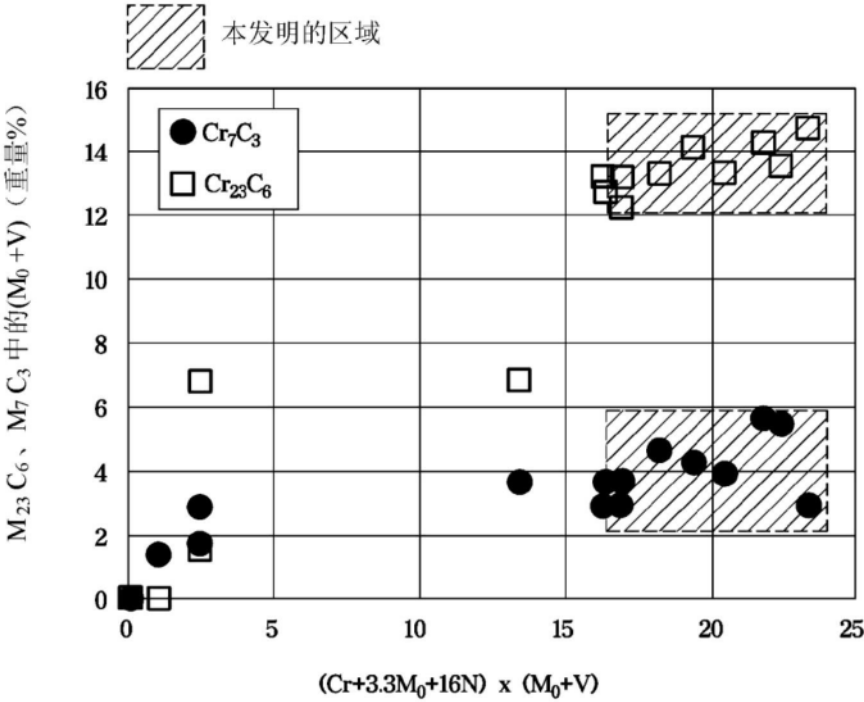


图1

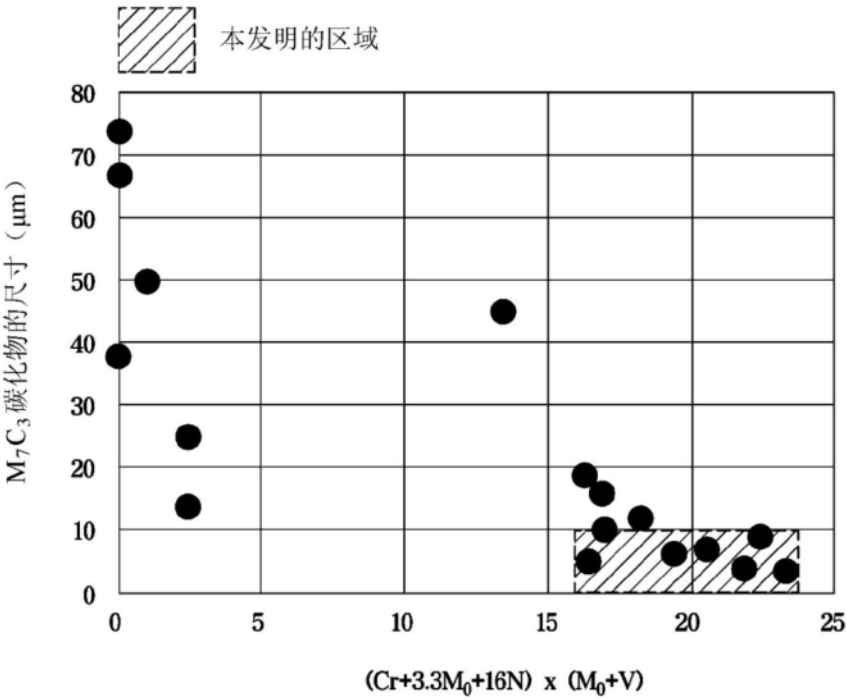


图2

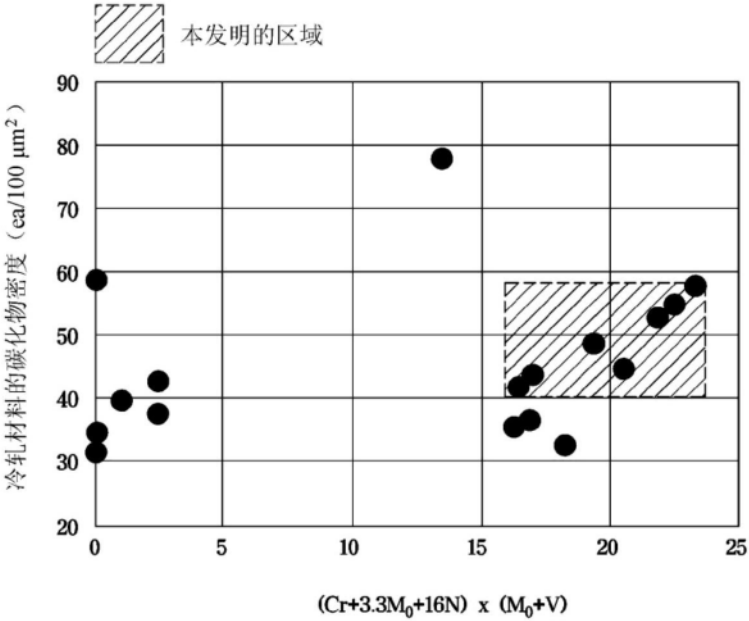


图3

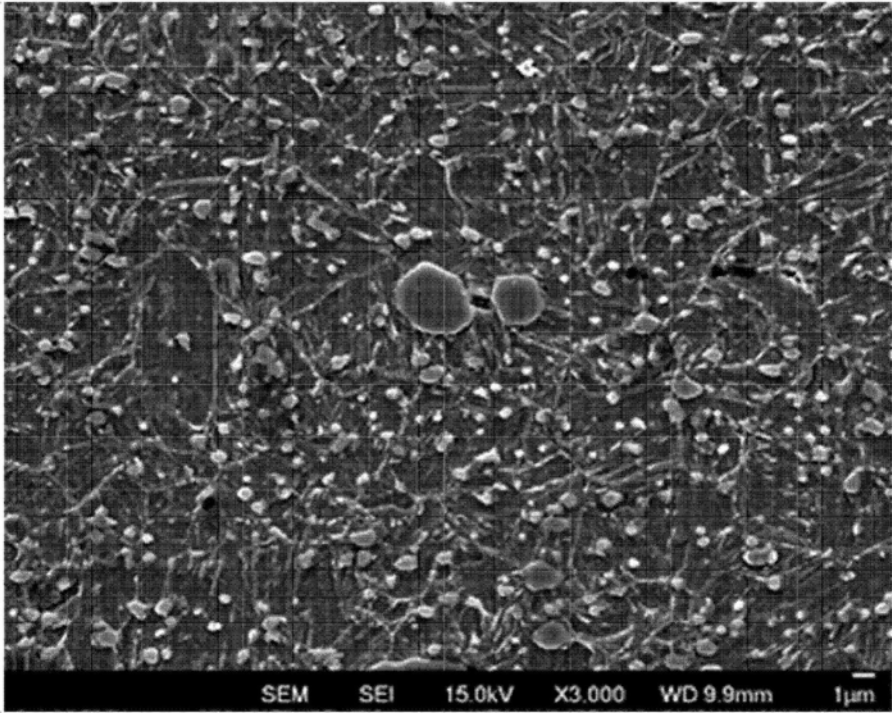


图4

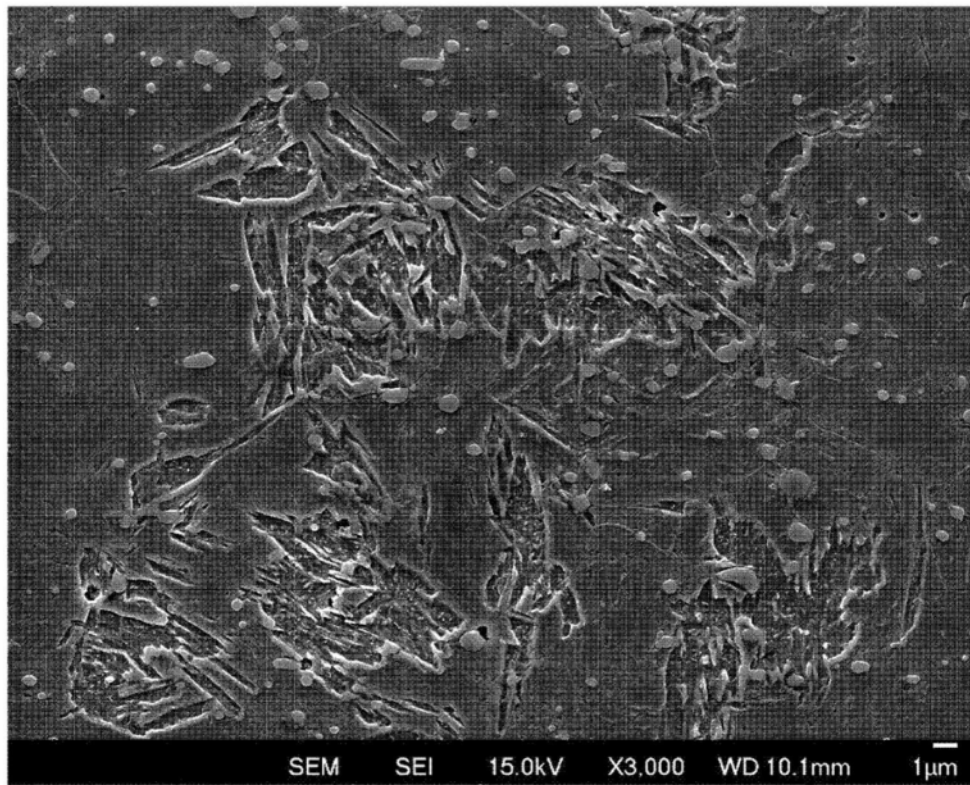


图5