



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115210389 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 18

(21) 申请号 202080097683.0

(22) 申请日 2020.10.27

(30) 优先权数据

2020-031787 2020.02.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/040211 2020.10.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/171698 JA 2021.09.02

(71) 申请人 日本冶金工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 前田大树 韦富高

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 童春媛 庞立志

(51) Int. Cl.

C21D 6/00 (2006.01)

C21D 8/02 (2006.01)

C21D 9/46 (2006.01)

G22C 38/00 (2006.01)

G22C 38/50 (2006.01)

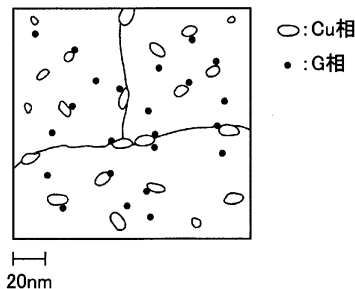
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

析出硬化型马氏体不锈钢

(57) 摘要

本发明的课题是提供通过实施时效热处理来维持更高的强度和韧性的析出硬化型马氏体不锈钢。解决手段为一种析出硬化型马氏体不锈钢,其中,以以下质量%计,C:0.01~0.10%,Si:1.0~2.0%,Mn:0.50~1.50%,P:0.04%以下,S:0.01%以下,Ni:6.0~8.0%,Cr:12.0~15.0%,Mo:0.50~1.50%,Cu:0.40~1.20%,Ti:0.20~0.50%,Nb:0.05~0.40%,N:0.001~0.02%,Al:0.001~0.2%,O:0.0001~0.01%,剩余部分由Fe和不可避免的杂质组成,分布有Cu相和Ni₁₆(Ti,Nb)₆Si₇型金属间化合物相,并且所述金属间化合物相中的Nb为0.2~3.0(at%)。



1. 一种析出硬化型马氏体不锈钢,其特征在於:以以下质量%计,C:0.01~0.05%,Si:1.0~2.0%,Mn:0.70~1.50%,P:0.04%以下,S:0.01%以下,Ni:6.0~8.0%,Cr:12.0~15.0%,Mo:0.50~1.50%,Cu:0.40~1.20%,Ti:0.20~0.50%,Nb:0.05~0.40%,N:0.001~0.005%,Al:0.001~0.2%,O:0.0001~0.01%,剩余部分由Fe和不可避免的杂质组成,所述析出硬化型马氏体不锈钢中分布有Cu相和 $\text{Ni}_{16}(\text{Ti},\text{Nb})_6\text{Si}_7$ 型金属间化合物相,并且所述金属间化合物相中的Nb为0.2~3.0(at%)。

2. 如权利要求1所述的析出硬化型马氏体不锈钢,其特征在於:

对于所述Cu相及所述 $\text{Ni}_{16}(\text{Ti},\text{Nb})_6\text{Si}_7$ 型金属间化合物相,

使用聚焦离子束(FIB)制作的薄膜样品,利用扫描型透射电子显微镜(STEM)上搭载的能量色散型X射线(EDS)分析装置得到的元素分布图像对其进行图像分析,通过观察和评价纳米级的析出硬化相求得分布,50个数%以上分布在晶内。

3. 如权利要求1或2所述的析出硬化型马氏体不锈钢,其特征在於:所述Cu相及所述 $\text{Ni}_{16}(\text{Ti},\text{Nb})_6\text{Si}_7$ 型金属间化合物相的平均粒径为1~20nm。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的析出硬化型马氏体不锈钢,其特征在於:延伸率为2~15%。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的析出硬化型马氏体不锈钢,其特征在於:硬度为400~600Hv。

析出硬化型马氏体不锈钢

技术领域

[0001] 本发明涉及时效热处理后具有高强度和延展性的析出硬化型马氏体不锈钢。

背景技术

[0002] 析出硬化型不锈钢可以通过实施时效热处理来提高强度,因此用于钢带或压板等用途。作为其典型例子,可举出SUS630或SUS631等。

[0003] 上述SUS631为半奥氏体不锈钢,在固溶状态下为亚稳态奥氏体不锈钢。对这种钢施以冷轧形成加工诱发马氏体组织,然后进行时效热处理以析出NiAl,从而提高强度,但存在制造性差等的问题。另外,由于含有Al,在高温下容易析出 δ 铁素体相,存在热加工性差等的问题。

[0004] 上述SUS630为马氏体不锈钢,固溶热处理后呈马氏体组织,通过时效热处理析出 ϵ -Cu相而提高强度,但极限强度为1500MPa左右(维氏硬度400左右)。

[0005] 另外,在与SUS630相同的马氏体不锈钢中,存在这样的钢种:通过添加Ti、Si,除了析出 ϵ -Cu相之外,还析出 $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ 型金属间化合物相(以下,有时简称为G相)而提高强度。

[0006] 现有技术文献

专利文献1:日本特开2003-73783号公报;

专利文献2:日本特开平11-256282号公报;

专利文献3:日本特开2017-155317号公报。

发明内容

[0007] (发明要解决的课题)

根据上述专利文献的技术,高强度的析出硬化型马氏体不锈钢得到广泛使用。然而,随着析出硬化型马氏体不锈钢的使用用途涉及许多方面,与用途相应的要求越来越高,根据使用条件,有时会出现特性不充分的情况。

[0008] 因此,本发明的目的在于提供一种通过实施时效热处理来维持更加高的强度和韧性的析出硬化型马氏体型不锈钢。

[0009] (用于解决课题的方案)

为了解决上述课题,发明人着眼于合金元素及通过时效热处理析出的强化相,反复进行了深入研究。为了调查各元素的影响,以各种成分进行实验室熔炼,通过热锻、冷轧,制作出板厚为2mm的冷轧材料,对其实施固溶热处理、时效热处理,进行拉伸试验、维氏硬度试验等的机械性能的评价,并通过透射型电子显微镜(TEM)、扫描型透射电子显微镜(STEM)观察进行了纳米级析出硬化相的评价。

[0010] 特别是,在使用高分辨率STEM进行了详细而仔细的观察,并通过EDS测定了析出相时,获得了以下发现。发现对通过时效热处理析出的G相($\text{Ni}_{16}\text{X}_6\text{Si}_7$)中的X,不仅Ti,而且Fe、Mn、Nb都可以置换X。

[0011] 其中发现,可以确认Ti是构成G相的骨架的元素,在不添加Nb的情况下Mn固溶于X的位置。然而,在这种情况下,G相的粒径大到4~20nm,同时Cu相也大到4~50nm,另外,G相及Cu相显示出偏向存在于晶界处的倾向,没有达成析出硬化的改善。

[0012] 另一方面,发现在添加了Nb的原料中,Nb而不是Mn固溶于上述X的位置。另外可知,促进G相、Cu相这样的析出硬化相的析出,与不添加Nb的情况相比,通过短时间的时效热处理能够获得高强度,G相、Cu相这样的析出硬化相成为1~20nm的粒径而微细化。此外,还显示出这些G相、Cu相不会偏向存在于晶界处,具有在晶内弥散分布的作用。发现通过这些弥散分布析出的效果显著改善了析出硬化。

[0013] 即,本发明如下。

[0014] 一种析出硬化型马氏体不锈钢,其特征在于:以以下质量%计,C:0.01~0.05%,Si:1.0~2.0%,Mn:0.70~1.50%,P:0.04%以下,S:0.01%以下,Ni:6.0~8.0%,Cr:12.0~15.0%,Mo:0.50~1.50%,Cu:0.40~1.20%,Ti:0.20~0.50%,Nb:0.05~0.40%,N:0.001~0.005%,Al:0.001~0.2%,O:0.0001~0.01%,剩余部分由Fe和不可避免的杂质组成,分布有Cu相和 $\text{Ni}_{16}(\text{Ti},\text{Nb})_6\text{Si}_7$ 型金属间化合物相,并且所述金属间化合物相中的Nb为0.2~3.0(at%)。

[0015] 此外,在析出硬化中,由于析出硬化相的分布状态、尺寸对强度有较大的影响,因此,本发明的析出硬化型马氏体不锈钢的特征在于:对于Cu相及 $\text{Ni}_{16}(\text{Ti},\text{Nb})_6\text{Si}_7$ 型金属间化合物相,使用聚焦离子束(FIB)制作的薄膜样品,利用扫描型透射电子显微镜(STEM)上搭载的能量色散型X射线(EDS)分析装置得到元素分布图像对其进行图像分析,通过观察和评价纳米级的析出硬化相得到分布,50个数%以上分布在晶内。

[0016] 另外,本发明的析出硬化型马氏体不锈钢的特征在于:Cu相及 $\text{Ni}_{16}(\text{Ti},\text{Nb})_6\text{Si}_7$ 型金属间化合物相的平均粒径为1~20nm。

[0017] 此外,提供一种析出硬化型不锈钢,其特征在于:作为机械性能,延伸率为2~15%,硬度为400~600Hv。

附图说明

[0018] 图1是示出本发明的不锈钢中Cu相和G相的析出状态的示意图,示出三个晶粒的晶界附近。

具体实施方式

[0019] 将说明对本发明的不锈钢的成分组成进行限定的理由。需说明的是,在下文中,除非另有说明,否则“%”是“质量%”。

[0020] C:0.01~0.10%

C是奥氏体形成元素,在高温下抑制 δ 铁素体相的生成。另外,虽然固溶于马氏体相会提高强度,但固溶热处理后的残留奥氏体相容易增加,从而在时效热处理后得不到足够的强度。此外,当C量增加时,有助于析出硬化的G相的构成成分即Ti、Nb容易因形成TiC、NbC而被消耗。因而,由于降低基于时效热处理的析出硬化能力,将C含量设为0.01~0.10%。进而,优选为0.03~0.05%。

[0021] Si:1.0~2.0%

Si通过时效热处理会生成G相,并通过析出硬化大幅提高强度,因此设为1.0%以上。另一方面,由于是铁素体形成元素,如果大量含有,则容易生成 δ 铁素体相,导致热加工性和焊接部强度的下降,因此设为2.0%以下。进而,优选为1.30~1.90%。

[0022] Mn:0.50~1.50%

Mn是奥氏体形成元素,在高温下抑制 δ 铁素体相的生成。此外,固溶热处理后的残留奥氏体相容易增加,提高韧性,但时效热处理后强度下降。另外,形成MnO或MnS,使耐腐蚀性下降。因而,Mn的范围设为0.50~1.50%。进而,优选为0.70~1.20%。

[0023] P:0.04%以下

P在晶界偏析,从而提高凝固开裂敏感性,并且降低热加工性。因而,P含量越低越好,设为0.04%以下。

[0024] S:0.01%以下

S是有害成分,其形成MnS而降低耐腐蚀性,并在晶界处偏析而降低热加工性。因而,S含量越低越好,设为0.01%以下。

[0025] Ni:6.0~8.0%

Ni是奥氏体形成元素,并且是前述G相的构成元素,从而是析出硬化重要的元素,因此设为6.0%以上。但是,当Ni含量增加时,固溶热处理后的残留奥氏体相容易增加,成为导致强度下降的因素,因此设为8.0%以下。

[0026] Cr:12.0~15.0%

为了确保不锈钢的耐腐蚀性,Cr 设为12.0%以上。然而,由于是铁素体形成元素,在高温下容易生成 δ 铁素体相,从而降低热加工性,因此设为15.0%以下。

[0027] Mo:0.50~1.50%

Mo是对提高耐腐蚀性有效的元素,但助长 δ 铁素体相的生成,因此设为0.50~1.50%的范围。进而,优选为0.50~1.00%。

[0028] Cu:0.40~1.20%

Cu通过时效热处理生成Cu相,是对析出硬化有效的元素。然而,过量添加会因增加残留奥氏体相而导致降低强度或因热加工性下降而导致产生裂纹。因而,Cu含量设为0.40~1.20%。进而,优选为0.50~1.00%。

[0029] Ti:0.20~0.50%

Ti是形成G相的必要元素,是对通过析出硬化提高强度有效的元素。但是,容易形成氧化物、氮化物而导致缺陷的形成,因此Ti的范围设为0.20~0.50%。

[0030] Nb:0.05~0.40%

Nb是构成G相的元素,是非常重要的元素。Nb是一种有效元素,原因是具有将G相控制为 $\text{Ni}_{16}(\text{Ti},\text{Nb})_6\text{Si}_7$ 型而促进形核的作用。进而,还具有将Cu相弥散分布的效果,显著改善Cu相及G相的析出硬化能力。此外,虽然没有特别限定,但会形成大小在0.3~1 μm 左右的Nb碳化物,具有阻碍晶粒粗大化的效果,对晶粒的细化也有效。因而,Nb含量设为0.05%以上。然而,添加过量的Nb将会形成过量的NbC,由此引起固溶C量下降,导致降低延伸率的降低,因此设为0.40%以下。进而,优选为0.10~0.30%。

[0031] N:0.001~0.02%

N与C同样,是奥氏体形成元素,虽然固溶于马氏体相而提高强度,但容易通过形成

TiN、NbN而消耗有助于析出硬化的G相的构成成分即Ti、Nb,降低时效热处理的析出硬化能力。因而,N的范围设为0.001~0.02%。

[0032] Al:0.001~0.2%

Al是作为脱氧剂对降低O量有效的元素。另外,由于Nb是比较容易被氧化的元素,因此通过用Al进行脱氧而降低氧浓度,能够可靠地将Nb控制在在本申请发明的范围内。然而,在过量含有时,会助长 δ 铁素体相的生成,引起热加工性的下降或韧性的下降。因此,Al的范围设为0.001~0.2%。

[0033] O:0.0001~0.01%

O与作为有助于析出硬化的G相的构成成分的Si、Ti形成非金属夹杂物,因此使时效热处理后的强度下降。此外,氧化物系的夹杂物会降低钢的清洁度,导致缺陷的产生。然而,过度脱氧会导致成本增加,因此O的范围设为0.0001~0.01%。

[0034] 本发明的钢是同时析出Cu相、G相 $Ni_{16}X_6Si_7$ 而具有优异强度的析出硬化型马氏体不锈钢。这些析出硬化相的分布状态、析出硬化相本身的大小对硬度及延伸率等机械性能产生较大的影响。

[0035] 例如,当析出物在晶界上大量析出而在晶内比较少时,析出物容易粗大化并变脆。另一方面,无论在晶内、晶界上的位置如何,当析出物均匀分布时强度都会提高。因此,在适当的条件下通过固溶热处理、时效热处理来使析出物均匀分散。虽然没有特别限定,但此处的适当的热处理条件是指,在1000~1150℃下实施1~5分钟的固溶热处理,然后在400~600℃下实施30分钟~10小时的时效热处理。

[0036] 需说明的是,G相中的Nb的比例有最佳值。即,当Nb过少时,G相的分布变得不均匀,大量分布在晶界上而不满足本申请发明的硬度。另一方面,如果G相中的Nb过多,则延伸率会小于本申请发明的范围的下限值即2%,延伸不充分而无法加工。在 $Ni_{16}(Ti,Nb)_6Si_7$ 中的Nb设为x时,G相表示为 $Ni_{16}(Ti_{(1-x)},Nb_x)_6Si_7$ 。因而,G相中的Nb的原子比例(at%)由 $x/(16+6+7)$ 表示。尽管没有特别限定,但通过将G相中的Nb(at%)设为0.2~3.0的范围,能够将硬度及延伸率控制在在本申请发明的范围内。为了实现此范围,将Nb含量设为0.05~0.40%即可。

[0037] 另外,在本钢中,通过添加Nb,可以促进析出相的形核,能够使析出物均匀分散。因而,通过将Nb规定在本申请发明的范围内,可以使50%以上的Cu相及 $Ni_{16}(Ti,Nb)_6Si_7$ 型金属间化合物相分布在晶内。

[0038] 此外,这些析出硬化相本身的尺寸对强度产生较大的影响,这在本申请中是非常重要的数值。即便位错移动,如果该移动可以被析出物阻止,则强度会增加。

[0039] 该析出物作为障碍物的作用根据析出相的大小而发生变化,存在析出相的最佳尺寸。在本钢中,在析出相的尺寸为1nm以上且20nm以下时,析出物作为对位错的障碍物的作用最大,因此有必要优化析出物的尺寸。因而,通过在适当的条件下进行固溶热处理、时效热处理并且将Nb规定在本申请发明的范围内,能够使Cu相及 $Ni_{16}(Ti,Nb)_6Si_7$ 型金属间化合物相的平均粒径为1~20nm。

[0040] 析出硬化型不锈钢可以通过实施时效热处理来提高强度,因此用于钢带或压板等的用途。这些用途要求强度、疲劳特性,而为了提高这些特性,需要硬度为HV400以上。另一方面,如果硬度非常高,则会减少延伸率,因此设为HV600以下。进而,由于要求韧性,因此根

据延伸率与硬度的平衡,将延伸率设为2~15%。

实施例

[0041] 接着,举出实施例,以使本发明的构成及作用效果更加明确,但本发明并不仅限于以下的实施例。

[0042] 表1中汇总示出供试材料的化学成分及析出硬化相的有无、G相中的Nb量、晶内的析出物的比例、维氏硬度、延伸率。对化学成分在本发明的范围之外的数值附有括号。另外,※2和※5是参考例。

[0043] [表1]

区分	钢种编号	化学成分 质量%													Cu相的有无	G相的有无	G相中的Nb (at%)	评价	品内的析出物比例 (%)	评价	析出相平均粒径 (nm)	评价	硬度 Hv (10kg 载荷)	评价	延伸率 (%)	评价	综合评价	
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Nb	N	Al														O
发明例	1	0.042	1.45	0.72	0.003	0.0009	6.14	12.8	1.32	0.62	0.22	0.14	0.005	0.022	0.0044	有	○	0.2	○	77	○	10.8	○	488	○	9.6	○	◎
	※2	0.042	1.78	(0.51)	0.003	0.0006	6.92	14.6	0.65	0.83	0.30	0.18	0.003	0.017	0.0052	有	○	0.3	○	86	○	3.6	○	502	○	8.6	○	◎
	3	0.042	1.28	0.99	0.003	0.0008	7.86	12.5	0.74	0.76	0.27	0.06	0.003	0.032	0.0005	有	○	0.2	○	66	○	9.8	○	399	×	10.1	○	○
	4	0.043	1.97	1.42	0.007	0.0008	7.52	13.7	1.33	0.44	0.49	0.26	0.005	0.020	0.0050	有	○	0.5	○	52	○	24.2	×	443	○	3.8	○	○
	※5	0.043	1.83	(0.63)	0.004	0.0008	6.91	14.2	0.92	0.83	0.29	0.39	0.002	0.019	0.0049	有	○	2.8	○	49	×	3.3	○	537	○	1.9	×	○
比较例	6	0.044	1.11	1.29	0.003	0.0008	(9.51)	13.8	0.75	(1.62)	0.21	(0.01)	0.003	0.023	0.0047	有	○	0.1	×	20	×	23.2	×	323	×	14.8	○	×
	7	0.043	1.92	(0.27)	0.004	0.0008	6.93	13.2	0.65	0.66	(0.03)	0.26	0.002	0.019	0.0041	有	×	-	×	62	○	25.6	×	378	×	11.2	○	×
	8	0.041	1.73	1.23	0.004	0.0008	6.91	13.8	0.74	(0.05)	0.48	0.39	0.005	0.018	0.0053	无	×	2.1	○	78	○	15.8	○	363	×	17.5	×	×
	9	0.042	1.79	(0.38)	0.004	0.0008	7.98	13.7	0.51	0.82	(0.96)	(0.83)	(0.006)	0.019	0.0043	有	○	8.5	×	40	×	24.5	○	620	×	1.6	×	×
	10	0.042	(0.23)	(2.31)	0.004	0.0008	6.94	12.3	0.83	0.75	0.26	(0.03)	(0.006)	0.012	0.0062	有	○	0.1	×	35	×	4.6	○	280	×	32.2	×	×

对于每种钢，原料都利用高频感应炉熔炼，浇铸到铸铁铸模中，以制作20kg左右的钢锭。它们在1000~1200℃下热锻以获得厚度为12mm的锻造板。然后，通过冷轧制作厚度为

2mm的冷轧材料,对其实施了固溶热处理、时效热处理。固溶热处理是为了使钢中存在的析出物固溶而进行的,通过在热处理后的急冷而引起马氏体相变。对于上述冷轧材料,在1050℃下进行2分钟的固溶热处理。

[0044] 时效热处理是在固溶热处理后使析出硬化相(在本钢中为Cu相及G相)弥散分布析出的热处理。对于上述冷轧材料,在480℃下进行了1小时的固溶热处理。

[0045] 对这些供试材料进行了拉伸试验、维氏硬度试验等机械性能的评价,利用光学显微镜、SEM进行了组织评价,以及通过TEM、STEM观察进行了纳米尺度的析出硬化相的评价。

[0046] 关于析出硬化相Cu相及G相的有无、分布、尺寸,利用聚焦离子束(FIB)制作的薄膜样品,通过STEM搭载的能量色散型X射线(EDS)分析装置得到元素分布图像并进行了图像分析和测定。

[0047] 以下,对同时记录于表1中的评价的各项目的评价基准进行说明。

[0048] (Cu相的有无,G相的有无)

当Cu相和G相存在时,评价为“○”。如果哪一相都不存在,则为“×”。关于各相有无可的判断基准为:当在任意视场下观察,析出物为0.001(个/nm²)以上时判断为存在。

[0049] (G相中的Nb(at%))

在设为Ni₁₆(Ti_(1-x),Nb_x)₆Si₇的情况下,G相Ni₁₆(Ti,Nb)₆Si₇中的Nb(at%)由x/(16+6+7)表示。使用热力学计算软件Thermo-Calc求出该时效热处理时的G相中的Nb量。另外,显示由该热力学计算获得的G相中的Nb量与STEM-EDS分析的结果非常吻合。根据硬度、延伸率等机械性能,将G相中的Nb(at%)为0.2~3.0的范围评价为“○”。

[0050] (晶内的析出物比例(%))

将析出物在晶内的比例为50%以上的情况评价为“○”。

[0051] (析出相平均粒径(nm))

将析出物的平均粒径为1~20nm的情况评价为“○”。

[0052] (硬度Hv(10kg载荷))

在维氏硬度试验中,对上述板厚为2mm的冷轧材料实施热处理,轧制面用#800研磨,然后对表面以10kg的载荷进行5个点的测定,并求出平均值。将400~600Hv的硬度评价为“○”。

[0053] (延伸率(%))

上述板厚为2mm的冷轧材料实施热处理后、按拉伸方向与轧制方向平行的原则采取JIS13B号平板型拉伸试样并进行拉伸试验。根据试验结果,将2~15%的延伸率范围评价为“○”。

[0054] (综合评价)

根据以上结果,在全部评价为“○”的情况下,综合评价为“◎”;出现1个或2个“×”的情况下,综合评价为“○”;出现3个以上的“×”的情况下,评价为“×”。相对于发明例的综合评价“◎”或“○”,比较例的综合评价为“×”。

[0055] 在比较例6中,Nb量低且晶内的析出物比例低。另外Ni、Cu量高,因此残留γ量容易变多,硬度小。

[0056] 在比较例7中,Ti量低,不存在G相,因此脱离本发明范围,硬度低。

[0057] 在比较例8中,存在G相,但Cu量低,因此不存在Cu相,硬度及延伸率低。

[0058] 在比较例9中,存在Cu相和G相,但Ti、Nb量高,延伸率低。

[0059] 在比较例10中,由于Mn量高,所以与比较例6的情况同样,残留的 γ 量非常多,另外Nb量低,因此G相中的Nb少,晶内的析出物比例也低,从而硬度低,延伸率显示高值。

[0060] 如此,相对于发明例,比较例的硬度或延伸率中任一种或两者的机械性能差。

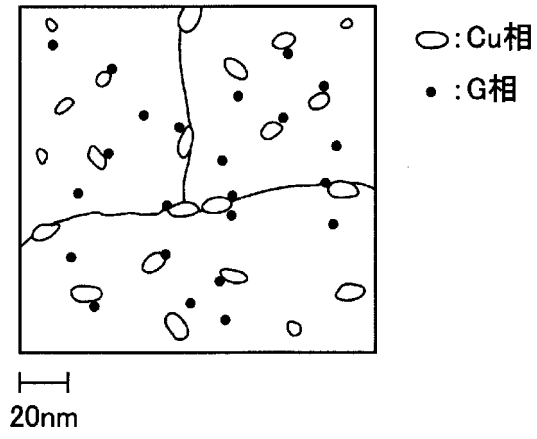


图 1