



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105518161 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201480037295. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 06. 19

*G21D 3/06*(2006. 01)

(30) 优先权数据

*G21D 3/00*(2006. 01)

20135739 2013. 07. 05 FI

*G21D 8/00*(2006. 01)

*G21D 7/02*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

*G21D 8/02*(2006. 01)

2015. 12. 29

*G22C 38/40*(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2014/050496 2014. 06. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/001177 EN 2015. 01. 08

(71) 申请人 奥托库姆普联合股份公司

地址 芬兰埃斯波

(72) 发明人 J·塔罗奈恩

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 谭冀

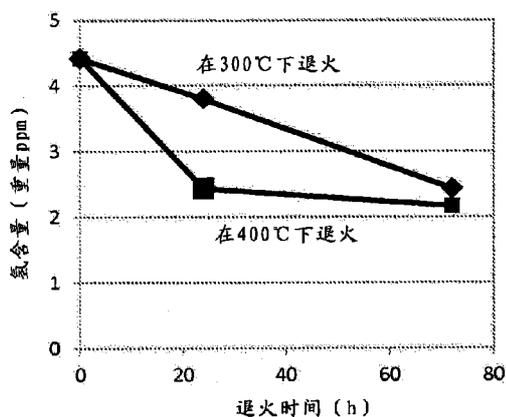
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

抵抗延迟开裂的不锈钢及其生产方法

(57) 摘要

本发明涉及抵抗延迟开裂的表现出转变诱发塑性 (TRIP) 效应的不锈钢并且涉及生产该不锈钢的方法。通过限制该不锈钢的总氢含量低于 4 重量 ppm、优选低于 3 重量 ppm 来实现对不锈钢中延迟开裂的抵抗性,其中通过惰性气体熔融方法测量该不锈钢的总氢含量,其中通过在 100℃ 和 700℃ 之间的温度范围内进行 0. 1-300 小时、优选在 200-600℃ 下进行 1-100 小时并且更优选在 250-500℃ 下进行 1-100 小时的热处理来限制该不锈钢的总氢含量。



1. 抵抗延迟开裂的表现出转变诱发塑性(TRIP)效应的不锈钢,其特征在于:通过限制该钢的总氢含量低于4重量ppm、优选低于3重量ppm来实现用于不锈钢扁平产品对延迟开裂的抵抗性,其中通过惰性气体熔融方法测量该钢的总氢含量,其中通过在100°C和700°C之间的温度范围内进行0.1-300小时、优选在200-600°C下进行1-100小时并且更优选在250-500°C下进行1-100小时的热处理来限制该钢的总氢含量。

2. 根据权利要求1所述的表现出转变诱发塑性(TRIP)效应的不锈钢,其特征在于:该不锈钢是奥氏体不锈钢,以重量%计包含0-0.15%C、0-3%Si、0-15%Mn、10-30%Cr、0-8%Ni、0-3%Mo、0-3%Cu、0-0.5%N、0-0.5%Nb、0-0.5%Ti、0-0.5%V,余量为Fe和包括氢的不可避免的杂质。

3. 根据权利要求1所述的表现出转变诱发塑性(TRIP)效应的不锈钢,其特征在于:该不锈钢是双相奥氏体-铁素体不锈钢,该不锈钢的显微组织含有10-95%并且优选30-90%的铁素体相,并且该不锈钢以重量%计包含0-0.10%C、0-2%Si、0-10%Mn、10-30%Cr、0-8%Ni、0-3%Mo、0-3%Cu、0-0.4%N、0-0.5%Nb、0-0.5%Ti、0-0.5%V,余量为Fe和包括氢的不可避免的杂质。

4. 根据前述权利要求1-3任一项所述的表现出转变诱发塑性(TRIP)效应的不锈钢,其特征在于:该不锈钢为扁平产品例如板材、片材、带材、卷材的形式。

5. 根据前述权利要求1-4任一项所述的表现出转变诱发塑性(TRIP)效应的不锈钢,其特征在于:对于在深拉伸之后的不锈钢,实现达到2.0或甚至更高的拉伸比而不发生延迟开裂。

6. 生产表现出转变诱发塑性(TRIP)效应并且抵抗延迟开裂的不锈钢的方法,其特征在于:为了对延迟开裂的抵抗性,将该钢在100°C和700°C之间的温度范围内热处理0.1-300小时,优选在200-600°C下热处理1-100小时,并且更优选在250-500°C下热处理1-100小时。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:在间歇生产炉中热处理该钢,以减少该钢的氢含量和改进对延迟开裂的抵抗性。

8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于:在连续退火生产线上热处理该钢以降低氢含量和改进对延迟开裂的抵抗性。

9. 根据权利要求6、7或8所述的方法,其特征在于:在包含至少部分保护性气体的气氛中进行热处理以增强氢从该钢的渗出。

10. 根据权利要求6、7或8所述的方法,其特征在于:在真空中进行热处理以增强氢从该钢的渗出。

11. 根据权利要求6、7或8所述的方法,其特征在于:在空气气氛中进行热处理以增强氢从该钢的渗出。

12. 根据前述权利要求6-11任一项所述的方法,其特征在于:在热处理之前通过冷轧来强化该钢。

13. 根据前述权利要求6-11任一项所述的方法,其特征在于:在热处理之后通过冷轧来强化该钢。

## 抵抗延迟开裂的不锈钢及其生产方法

[0001] 本发明涉及表现出转变诱发塑性(TRIP)效应的不稳定的不锈钢,其高度抵抗所谓的延迟开裂现象。该不锈钢是不稳定的奥氏体不锈钢或者是不稳定的奥氏体-铁素体双相不锈钢。本发明还涉及用于生产该不锈钢以改进对延迟开裂的抵抗性的方法,与常规的不锈钢生产方法相比,该方法导致更低的氢含量。

[0002] 由于在塑性变形过程中不稳定的奥氏体相向应变诱发的 $\epsilon$ 和/或 $\alpha'$ -马氏体相的转变而表现出所谓的转变诱发塑性(TRIP)效应的低合金化且不稳定的奥氏体和双相不锈钢对延迟开裂现象(有时也称为季节性开裂)敏感。在成形过程后立即或在成形后的一定时间段后,延迟开裂通过成形的金属部件的开裂来显现自身。根据现有技术, $\epsilon$ 和/或 $\alpha'$ -马氏体(最有可能是 $\alpha'$ -马氏体相)对由钢所固有地包含的氢的敏感性是开裂现象的主要原因。

[0003] 延迟开裂是严重的问题,因为它限制了不稳定的不锈钢在广泛的需要剧烈的成形操作的应用领域中的使用。特别成问题的是导致成形组件中的高残余拉伸应力的成形方法。深拉伸是这样的成形工艺的一个例子。因此,能够控制和避免延迟开裂现象非常重要。

[0004] 特别地,具有低镍含量以改进钢的成本效率的钢对延迟开裂非常敏感。对延迟开裂现象敏感的不锈钢涵盖了广泛范围的化学组成,主要合金化元素的含量通常如下:铬15-20重量%,镍含量0-8重量%,锰含量0-10重量%,氮含量0-0.3重量%,碳含量0-0.1重量%,铜含量0-3重量%。这样的市售的钢的例子例如为:钢号AISI 301,AISI 301LN,AISI 201,AISI 201LN和AISI 204Cu。

[0005] 在几篇专利文献中还公开了新的低镍奥氏体不锈钢。这些专利文献的例子例如包括EP 0694626,US 3893850和EP 0593158。然而,这些文献中都没有披露避免延迟开裂的手段。

[0006] 延迟开裂与塑性变形过程中应变诱发马氏体相的形成和存在有关。因此,通过仔细的精细调整不锈钢的化学组成能防止延迟开裂,从而防止在塑性变形过程中马氏体的形成,即使不锈钢对抗马氏体形成为稳定的。在WO公开2011/138503中描述了这样的奥氏体不锈钢。然而,这样的途径的问题是必须损害钢的力学性质。由于TRIP(转变诱发塑性)效应,在变形过程中应变诱发马氏体相的形成提高了拉伸强度和延伸率,这导致了与稳定不锈钢相比的强度与延伸率的优异组合。这样的性质组合在需要高的抗撞击性和能量吸收容量的轻量结构中特别有用。根据WO公开2011/138503的不锈钢是稳定的且不表现出TRIP效应。因此,它们的拉伸强度和延伸率的组合不如表现出应变诱发马氏体形成和TRIP效应的不锈钢。

[0007] 根据现有技术,不能生产表现出TRIP效应并且因此表现出所需的机械性质且对延迟开裂没有敏感性的低镍奥氏体不锈钢。

[0008] 常规奥氏体-铁素体双相不锈钢由铁素体相和稳定的奥氏体相组成,其在塑性变形过程中不转变为马氏体。因此,常规奥氏体-铁素体不锈钢对延迟开裂现象不敏感。然而,最近开发的新颖奥氏体-铁素体双相钢包含在塑性变形过程中转变为应变诱发马氏体相的不稳定的奥氏体相,即该钢表现出TRIP效应。这种特征使得该新奥氏体-铁素体不锈钢的强度和延伸率的组合优于常规奥氏体-铁素体不锈钢。然而,由于TRIP效应,该钢也对延迟开

裂现象敏感,这限制了其适用性。在公开WO 2012/143610和WO 2011/135170中对该钢进行了描述,但是在这些公开中没有用于避免在表现出TRIP效应的这样的奥氏体-铁素体不锈钢中延迟开裂的手段。

[0009] 已知可以通过控制钢的氢含量来降低奥氏体不锈钢对氢脆的敏感性。然而,没有公开用于避免表现出TRIP效应的不稳定的奥氏体或奥氏体-铁素体双相不锈钢的延迟开裂的手段。

[0010] 欧洲专利申请EP2108710公开了从奥氏体不锈钢去除氢的方法。然而,这个欧洲专利申请仅涵盖含有大于8%镍的奥氏体不锈钢,即没有考虑低镍的奥氏体不锈钢或者奥氏体-铁素体不锈钢。这个欧洲专利申请的钢没有表现出提高机械性质的TRIP效应。进一步地,已知该欧洲专利申请的钢对抵抗应变诱发马氏体转变实际上是稳定的并因此抵抗延迟开裂。该欧洲专利申请没有提供用于避免不稳定的奥氏体不锈钢中的延迟开裂现象的手段,而是集中于通过控制氢含量来减少疲劳裂纹生长速率。进一步地,该欧洲专利申请的方法旨在将氢含量降低到不必要地低的水平,并且建议应该在非常低的压力(真空)下进行热处理,这在工业规模生产中是不现实的。

[0011] 日本专利申请JP1998-121208和JP2005-298932涉及不稳定的奥氏体不锈钢线材。在这些日本专利申请中,为了避免拉延的线材中所谓的纵向开裂现象,提出了用于降低钢的氢含量的热处理方法。然而,这些日本专利公开没有考虑不锈钢扁平产品中的延迟开裂现象,并且没有提供避免奥氏体或者奥氏体-铁素体不锈钢中的延迟开裂现象的手段。

[0012] 本发明的目的是防止现有技术的缺点并且通过限制氢含量来生产表现出转变诱发塑性(TRIP)效应与对延迟开裂的改进抵抗性的不锈钢,该不锈钢是不稳定的奥氏体不锈钢或者不稳定的奥氏体-铁素体双相不锈钢。本发明还涉及这样的不锈钢的生产方法。在所附权利要求中列出了本发明的基本特征。

[0013] 本发明涉及不锈钢,特别是扁平产品形式的不稳定的低镍奥氏体不锈钢或不稳定的奥氏体-铁素体双相不锈钢,该不锈钢在变形过程中表现出应变诱发马氏体的形成(TRIP效应),其提高不锈钢的力学性质,但是还抵抗延迟开裂。通过限制钢的氢含量低于4重量ppm(百万分之一),优选低于3重量ppm来实现对延迟开裂的抵抗性,其中通过惰性气体熔融方法测量该钢中的氢含量。根据本发明的钢组合所需的特征,例如低镍含量,由塑性变形过程中应变诱发马氏体相的形成(TRIP效应)所致的强度和延伸率的优良组合,以及对延迟开裂现象的低敏感性。在本发明的方法中,将材料在100-700°C的温度范围内热处理以控制不锈钢的氢含量和改进不锈钢对延迟开裂的抵抗性。通过深拉延显示了对于本发明的不锈钢中延迟开裂的改进抵抗性,并且在深拉延中,实现达到2.0或甚至更高的拉延比而没有发生延迟开裂。

[0014] 根据一个实施方案,本发明的不锈钢是奥氏体不锈钢,按重量%计包含0-0.15% C、0-3% Si、0-15% Mn、10-30% Cr、0-8% Ni、0-3% Mo、0-3% Cu、0-0.5% N、0-0.5% Nb、0-0.5% Ti、0-0.5% V,余量为Fe和不可避免的杂质(包括氢)。

[0015] 根据另一个实施方案,本发明的不锈钢是双相奥氏体-铁素体不锈钢,其显微组织包含10-95%、优选30-90%的铁素体相,并且其按重量%计包含0-0.10% C、0-2% Si、0-10% Mn、10-30% Cr、0-8% Ni、0-3% Mo、0-3% Cu、0-0.4% N、0-0.5% Nb、0-0.5% Ti、0-0.5% V,余量为Fe和不可避免的杂质(包括氢)。

[0016] 根据本发明的表现出转变诱发塑性(TRIP)效应的不锈钢有利地为扁平产品例如板材、片材、带材、卷材的形式。

[0017] 根据本发明的不锈钢及其生产方法基于通过热处理来降低和控制不锈钢的氢含量。应在一定的温度下进行热处理,使得不会显著影响不锈钢的显微组织和其它性质,但是使得氢能够充分、快速地从材料渗出。由达到氢含量的充分减少来确定热处理的持续时间,使得实现抗开裂性的所需改进。

[0018] 根据本发明,可以通过在100°C和700°C之间的温度下进行0.1-300小时、优选在200-600°C下进行1-100小时并且更优选在250-500°C下进行1-100小时的热处理来改进对延迟开裂的抵抗性。

[0019] 通过常规不锈钢工艺路线来生产根据本发明的不锈钢,尤其包括电弧炉、AOD(氩氧脱碳)转炉中的熔化和钢包处理,连铸,热轧,冷轧,退火和酸洗。在将不锈钢常规加工成冷轧的扁平产品之后,根据本发明将该材料热处理以控制不锈钢的氢含量和改进钢对延迟开裂的抵抗性。根据本发明,可以在空气气氛中、在包含至少部分保护性气体的气氛中或者在真空中进行该热处理。可使用连续或间歇工艺。在根据本发明的热处理之前或之后还可以通过平整(即通过对钢进行所需的0.1-60%的冷轧压缩量)来强化根据本发明的不锈钢。

[0020] 参考如下的图更详细地描述本发明。

[0021] 图1示出了由本发明的奥氏体不锈钢深拉延至拉延比为2.12的杯形样品,所述不锈钢为经冷轧、退火和酸洗的状态(供应状态)的不锈钢以及在经冷轧、退火和酸洗的材料在空气气氛中在400°C下持续3小时(400°C/3h)、24小时(400°C/24h)和72小时(400°C/72h)的热处理之后的不锈钢。

[0022] 图2示出了由本发明的奥氏体不锈钢深拉延至拉延比为2.0的杯形样品,所述不锈钢为经冷轧、退火和酸洗的状态(供应状态)的不锈钢以及在经冷轧、退火和酸洗的材料在空气气氛中在400°C持续3小时(400°C/3h)、24小时(400°C/24h)和72小时(400°C/72h)的热处理之后的不锈钢。

[0023] 图3示出了由本发明的奥氏体-铁素体双相不锈钢深拉延的杯形样品,所述不锈钢为经冷轧、退火和酸洗的状态(供应状态)的不锈钢以及在经冷轧、退火和酸洗的材料在空气气氛中在300°C下持续24小时(300°C/24h)和72小时(300°C/72h)和在400°C下持续24小时(400°C/24h)和72小时(400°C/72h)的热处理之后的不锈钢。

[0024] 图4示出了在400°C下热处理对本发明的奥氏体不锈钢的总氢含量的影响,其中通过惰性气体熔融方法用Leco TCH 600分析仪测量该总氢含量。

[0025] 图5示出了在300°C和400°C下热处理对本发明的奥氏体-铁素体双相不锈钢的总氢含量的影响,其中通过惰性气体熔融方法用Leco TCH 600分析仪测量该总氢含量。

[0026] 通过深拉延来测试本发明的不锈钢,并且实现了达到2.0或甚至更高的拉延比而不发生延迟开裂。将拉延比定义为具有变化直径的圆形坯料与在深拉延操作中使用的具有恒定直径的冲头的直径比。

[0027] 图1示出了在400°C下热处理对本发明的奥氏体不锈钢的延迟开裂的影响,该不锈钢包含17%铬、4%镍和7%锰作为主要合金化元素并且被深拉延至拉延比为2.12。供应状态的钢材处于经冷轧、退火和酸洗的状态,且为0.8mm厚。结果显示,供应状态的材料对开裂敏感,而经过热处理的钢完全免于开裂。

[0028] 图2示出了在400°C下热处理对本发明的奥氏体不锈钢的延迟开裂的影响,该不锈钢包含15%铬、1%镍、9%锰和2%铜作为主要合金化元素并且被深拉延至拉延比为2.0。供应状态的钢处于经冷轧、退火和酸洗的状态,且为1.0mm厚。结果显示,通过对含有1%镍的奥氏体钢(其固有地非常倾向于延迟开裂)的热处理,显著降低了开裂程度。尽管不能完全避免开裂,但是在非常剧烈的杯形成形操作中显著减少数目的裂纹表明实际应用中大幅改进的材料性能。

[0029] 图3示出了在300和400°C下热处理对本发明的不稳定的奥氏体-铁素体双相不锈钢的延迟开裂的影响,该不锈钢包含20%铬、1%镍、3%锰和0.2%氮作为主要合金化元素并且被深拉延至拉延比为2.12而表现出TRIP效应。供应状态的不锈钢处于经冷轧、退火和酸洗的状态,且为1.0mm厚。根据结果,供应状态的材料对延迟开裂敏感,而在根据本发明热处理的材料中完全避免了开裂。

[0030] 图4示出了在400°C下热处理对本发明的奥氏体不锈钢的总氢含量的影响。图5示出了在300°C和400°C下热处理对本发明的奥氏体-铁素体双相不锈钢的总氢含量的影响。根据结果,通过热处理清楚地降低了材料的氢含量。然而,显然的是可以接受仍然适中的氢含量(约2ppm)。这是非常重要的,因为达到非常低的氢含量可需要不实际的长热处理时间和真空的使用,从工业适用性的角度来说这两者都不是所需的。当评估氢含量对延迟开裂现象的影响时,记住低氢含量的精确测量相当困难是重要的。在单独的测量之间存在分散并且用不同仪器进行的测量可显示不一致性。

[0031] 根据本发明,通过进行对于材料而言的合适热处理将氢含量降低至约2ppm的水平,改进了表现出TRIP效应的奥氏体不锈钢或奥氏体-铁素体不锈钢的延迟开裂抵抗性。选择热处理的温度和时间使得足够的氢从材料渗出。在低于300°C的温度下,过慢的氢扩散会导致不切实际的长保持时间。在高于400°C的温度下,存在碳化物和氮化物的析出以及钢的显微组织中其它所不需要的改变的风险。在空气气氛中进行根据本发明的热处理,这在所研究的温度下导致表面氧化。这可以通过在保护性气氛中(例如在氮或氩中,或者最优选在真空中)进行退火而得到避免。最小化该气氛的氢分压还将促进氢从材料渗出并且使得能够达到较低的氢含量。

[0032] 在工业规模中可以通过利用间歇生产炉例如罩式炉(bell furnace)和含有至少部分惰性的保护性气体例如氮或氩的气体气氛来实现根据本发明的热处理。此外,如果合适地选择气氛、温度和保持时间以使得能够从材料充分去除氢,则使用连续退火生产线是可能的。

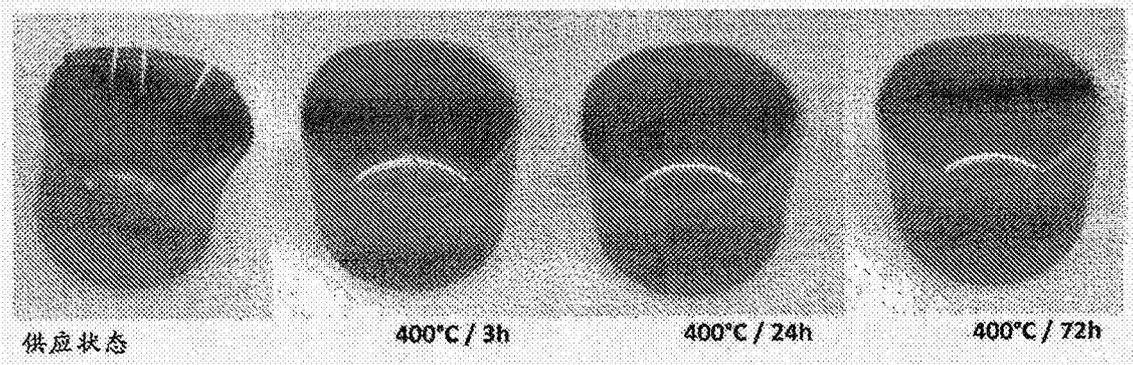


图1

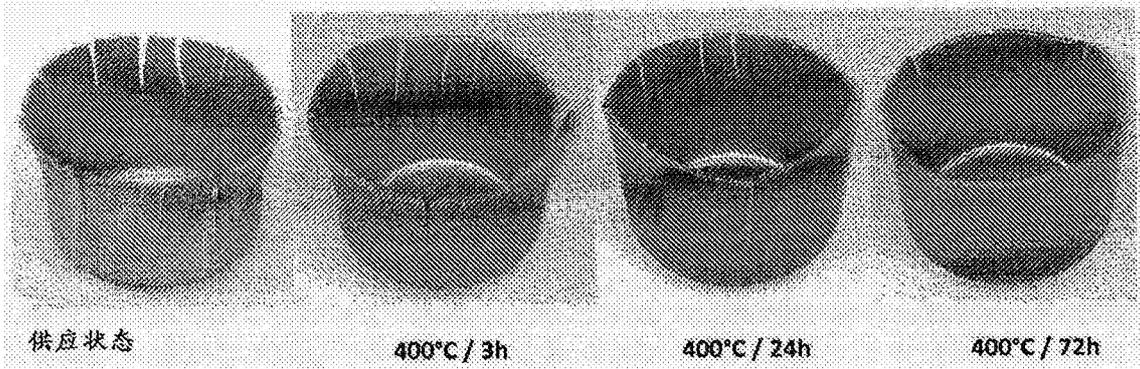


图2

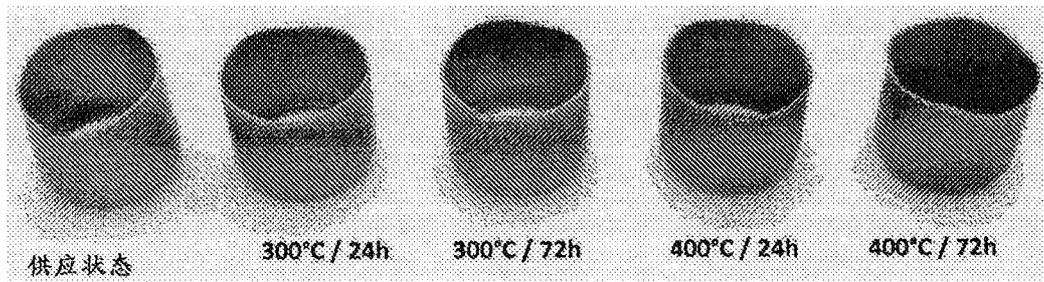


图3

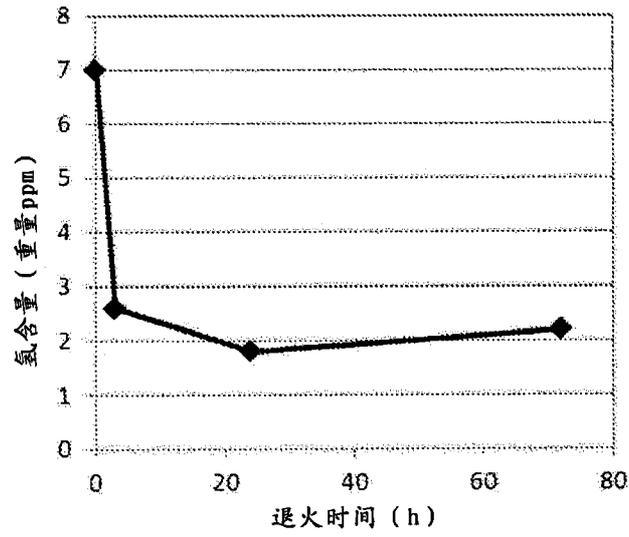


图4

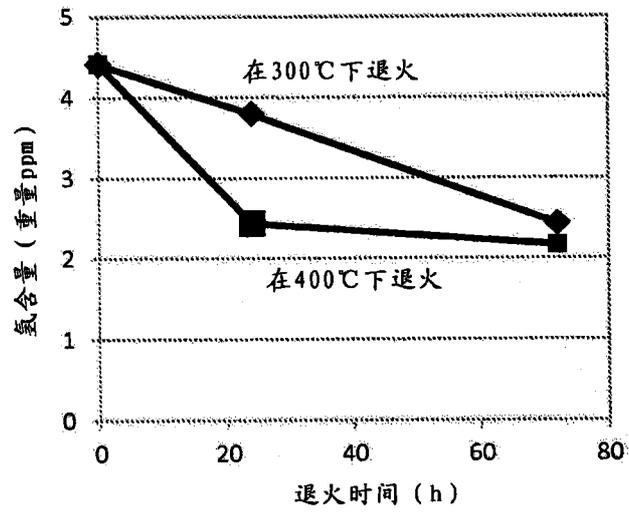


图5