



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114934240 B

(45) 授权公告日 2023.10.10

(21) 申请号 202210444390.6

CN 112501493 A, 2021.03.16

(22) 申请日 2022.04.25

JP 2008127590 A, 2008.06.05

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103352175 A, 2013.10.16

申请公布号 CN 114934240 A

CN 1914344 A, 2007.02.14

EP 2103705 A1, 2009.09.23

(43) 申请公布日 2022.08.23

CN 108526750 A, 2018.09.14

(73) 专利权人 中国科学院金属研究所

CN 110499455 A, 2019.11.26

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72号

CN 114250421 A, 2022.03.29

CN 109072377 A, 2018.12.21

CN 106702290 A, 2017.05.24

(72) 发明人 王青川 谭丽丽 杨柯

WO 2019093786 A1, 2019.05.16

(74) 专利代理机构 沈阳优普达知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 21234

CN 108004487 A, 2018.05.08

CN 112522619 A, 2021.03.19

专利代理师 张志伟

CN 105177257 A, 2015.12.23

CN 101994066 A, 2011.03.30

(51) Int. Cl.

CN 108251760 A, 2018.07.06

G22C 38/58 (2006.01)

CN 113774280 A, 2021.12.10

G22C 38/44 (2006.01)

CN 107904513 A, 2018.04.13

G22C 38/38 (2006.01)

CN 112143973 A, 2020.12.29

G22C 38/22 (2006.01)

CN 1480550 A, 2004.03.10

G22C 33/04 (2006.01)

G21D 8/06 (2006.01)

王青川. 医用无镍不锈钢的研究与应用.《金属学报》.2017, 第53卷(第10期), 1311-1316.

郑椿. 拉伸变形对高氮奥氏体不锈钢显微组织和耐腐蚀性能的影响.《金属学报》.2022, 第58卷(第2期), 193-205.

B21C 37/04 (2006.01)

B21C 37/02 (2006.01)

G21D 8/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 113088652 A, 2021.07.09

审查员 兰红霞

CN 111850422 A, 2020.10.30

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种超高强度高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及不锈钢领域, 尤其涉及一种超高强度高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法。首先利用加压感应炉冶炼高氮奥氏体不锈钢, 经氮气环境下电渣重熔、热锻、热轧和固溶热处理后, 进行冷轧或冷拔变形, 冷轧或冷拔的截面变形量大于50%, 之后在500~650℃时效保温0.01~2h, 空冷至室温。Cr与N的质量比满足Cr/N=15~25。本

发明通过冷变形引入合适的缺陷, 调控高氮奥氏体不锈钢中Cr₂N的析出行为, 在消除冷变形缺陷和第二相析出导致不锈钢耐蚀性降低的同时, 通过缺陷与第二相复合强化大幅提高其力学强度, 本发明成果对扩展高氮奥氏体不锈钢在医疗等生产领域的应用具有重要的意义。

CN 114934240 B

1. 一种超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法,其特征在于,首先利用加压感应炉或加压电渣重熔炉冶炼高氮奥氏体不锈钢,其化学成分为:18~23wt.% Cr,5~25wt.% Mn,0~5wt.% Ni,1~3wt.% Mo,0.8~1.4wt.% N,余量为Fe,Cr与N的质量比满足 $Cr/N = 15\sim 22.17$;经热锻、热轧和固溶热处理后,进行冷轧或冷拔变形,冷轧或冷拔的截面变形量大于50%,之后在500~650℃时效保温0.01~2.0h,水冷至室温;

高氮奥氏体不锈钢组织呈条带状析出纳米球形 Cr_2N ,不锈钢的性能指标如下:抗拉强度2000~2400MPa,硬度值580~660HV,同时保持大于3%的延伸率,点蚀电位在1.1V以上。

2. 按照权利要求1所述的超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法,其特征在于,冷轧或冷拔的截面变形量大于60%,热处理工艺为560~610℃保温0.1~1h,水冷至室温。

3. 按照权利要求1所述的超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法,其特征在于,N 0.9~1.2wt.%,Ni 0~2wt.%。

一种超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及不锈钢领域，尤其涉及一种超高强高耐蚀高氮 (CrN系) 奥氏体不锈钢的制备方法。

背景技术：

[0002] 奥氏体不锈钢无铁磁性，而且具有高强度和塑性，以及优良的耐蚀性能，在各行各业获得了广泛的应用。高氮奥氏体不锈钢具有良好的奥氏体稳定性、综合力学能、相比传统奥氏体不锈钢更优异的生物相容性，在骨科、介入等植入器械中有广阔的应用前景。氮的合金化使高氮奥氏体不锈钢在不降低塑性的同时，强度达到传统不锈钢的两倍；并且其固溶态耐点蚀能力也可以达到传统不锈钢的两倍。

[0003] 为了提高强度，奥氏体不锈钢往往在冷变形状态使用。然而，大量研究发现，大变形后奥氏体不锈钢，包括高氮奥氏体不锈钢，耐点蚀能力大幅降低，甚至会失去再钝化能力。同时，但经过形变强化后，高氮奥氏体不锈钢的强度仍然低于马氏体时效钢等超高强度钢。因此，需要开发一种新的制备方法，使高氮奥氏体不锈钢进一步强化的同时仍然具有优异的耐点蚀能力。

[0004] 第二相强化是钢铁材料中一种重要的强化方式。通过在钢中引入大量细小而弥散的第二相，可使材料的强度大幅度的提升。在高氮奥氏体不锈钢中，时效处理后氮化铬 (Cr_2N) 为易析出相。大量研究认为， Cr_2N 是一种公认的敏化相，容易在晶界处大量析出，严重恶化不锈钢的韧性和耐蚀性。通过时效处理调控高氮钢中 Cr_2N 析出，并未发现明显强化效果。目前，尚未见报道实现 Cr_2N 进一步强化大变形高氮奥氏体钢；同时尚未有证据显示调控 Cr_2N 析出可以使奥氏体不锈钢保持优异的耐蚀性。

[0005] 中国发明专利申请公开号 CN 102212660 B 公布了一种无 Ni 高氮奥氏体不锈钢的强化退火方法。但是仅针对成分范围很窄特定成分、特定变形量的无 Ni 高氮奥氏体不锈钢，提出了一种强化方法。根据已有的研究结果，这种方法处理后不锈钢的耐蚀性会严重降低，甚至丧失钝化能力。然而，高强不锈钢只有同时具有优异耐蚀性，才具有实际的应用价值。不锈钢性能在高强和高耐蚀之间的矛盾至今未能解决。

发明内容

[0006] 为了得到超高强度和优良耐蚀性能的高氮奥氏体不锈钢，本发明的目的在于提供一种超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法，通过对大变形高氮不锈钢进行低温时效热处理，调控大变形后变形带中纳米尺寸 Cr_2N 析出相的析出，使材料具有优异的强度和耐蚀性能。

[0007] 本发明的技术方案是：

[0008] 一种超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法，首先利用加压感应炉或加压电渣重熔炉冶炼高氮奥氏体不锈钢，其化学成分为：18~23wt.%Cr, 5~25wt.%Mn, 0~5wt.%Ni, 1~3wt.%Mo, 0.8~1.4wt.%N, 余量为 Fe；经热锻、热轧和固溶热处理后，进行冷

轧或冷拔变形,冷轧或冷拔的截面变形量大于50%,之后在500~650℃时效保温0.01~2.0h,水冷至室温。

[0009] 所述的超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法,冷轧或冷拔的截面变形量大于60%,热处理工艺为560~610℃保温0.1~1h,水冷至室温。

[0010] 所述的超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法,Cr与N的质量比满足Cr/N=15~25。

[0011] 所述的超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法,优选的,N 0.9~1.2wt.%,Ni0~2wt.%。

[0012] 所述的超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法,不锈钢的性能指标如下:抗拉强度2000~2400MPa,硬度值580~660HV,同时保持大于3%的延伸率,点蚀电位在1.1V以上。

[0013] 本发明的设计思想是:

[0014] 冷变形是强化奥氏体不锈钢的主要方式。在冷变形组织缺陷引起不锈钢耐蚀性大幅降低的背景下,基于氮元素具有大幅提高耐点蚀能力的作用,高氮含量存在削弱冷变形引进缺陷耐蚀性降低的可能。第二相强化是钢铁材料中一种重要的强化方式。通过在钢中引入大量细小而弥散的第二相,可使材料的强度大幅度的提升。然而,高氮钢中第二相容易在晶界处析出,导致耐蚀性和韧性恶化。对一定Cr/N比的高氮不锈钢进行合适的大变形和低温时效处理,存在实现第二相相对弥散分布并起到强化效果的可能。因此,在消除冷变形和第二相析出导致不锈钢耐蚀性降低的同时,通过缺陷与第二相复合强化大幅提高其力学强度,即可获得超高强高耐蚀奥氏体不锈钢。

[0015] 本发明的优点及有益效果是:

[0016] 本发明开发出一种高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢的制备方法,所得板材或丝材的抗拉强度高达2000~2400MPa,硬度值高达580~660HV,同时仍保持大于3%的延伸率,点蚀电位在1.11V以上。本发明通过冷变形引入合适的缺陷,调控高氮奥氏体不锈钢中Cr₂N的析出行为,在消除冷变形缺陷和第二相析出导致不锈钢耐蚀性降低的同时,通过缺陷与第二相复合强化大幅提高其力学强度,本发明成果,对扩展高氮奥氏体不锈钢在医疗等生产领域的应用具有重要的意义。

附图说明:

[0017] 图1为冷变形(72%)0.92N高氮钢在550℃/30min后的金相组织图。

[0018] 图2为0.92N高氮钢在冷变形态(72%)和550℃时效不同时间后的腐蚀性能。图中,横坐标Current density(Acm⁻²)代表电流密度,纵坐标Potential(V_{SCF})代表耐点蚀电位,CW代表冷变形态高氮钢。

[0019] 图3为0.92N高氮钢在冷变形态(72%)和550℃时效不同时间后的力学性能。图中,横坐标Engineering strain(%)代表工程应变,纵坐标Engineering stress(MPa)代表工程应力,CW代表冷变形态高氮钢。

具体实施方式:

[0020] 以下实施例对本发明做进一步说明。这些实施例仅是本发明的部分实施例,并不

对本发明的范围有任何限制。

[0021] 实施例：

[0022] 实施例1~6为具有超高强高耐蚀性能的高氮奥氏体不锈钢,其化学成分见表1。根据本发明的化学成分范围进行控制冶炼,在1200℃保温2h进行热锻及热轧,制备出直径3mm棒材。再进行固溶处理,固溶温度为1150℃,固溶时间为1.5h。最后进行冷拉拔处理,变形量为72%,最终制备得到直径为1mm的丝材。

[0023] 对比例：

[0024] 对比例1~6为普通高氮奥氏体不锈钢,其化学成分见表1,具体制备工艺和固溶热处理工艺与实施例相同。

[0025] 表1实施例和对比例材料化学成分(wt.%)

材料	Cr	N	Mn	Mo	Ni	Cr/N	Fe
实施例 1	18.5	0.82	5.6	2.5	0.02	22.56	余量
实施例 2	20.4	0.92	8.4	2.5	0.5	22.17	余量
实施例 3	22.3	1.04	9.3	2.6	1.2	21.44	余量
实施例 4	21.5	1.11	15.5	2.4	4.3	19.37	余量
实施例 5	22.1	1.24	18.1	2.1	2.9	17.82	余量
实施例 6	20.6	1.35	23.7	2.8	0.03	15.26	余量
对比例 1	20.3	0.88	6.8	2.3	0.3	23.07	余量
对比例 2	20.85	0.93	4.6	2.9	2.3	22.42	余量
对比例 3	18.2	0.75	4.2	2.4	0.02	24.27	余量
对比例 4	22.8	1.5	4.3	2.3	3.2	15.20	余量
对比例 5	22.8	0.82	10.3	2.1	1.3	27.80	余量
对比例 6	18.6	1.33	11.8	2.6	2.6	13.98	余量

[0028] 根据本发明超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢设定的时效热处理方法的参数范围,制定了时效热处理的详细参数,见表2。

[0029] 表2实施例和对比例时效热处理参数

材料	时效温度/°C	时效时间
实施例 1	600°C	0.3h
实施例 2	580°C	0.5h
实施例 3	550°C	0.8h
实施例 4	600°C	0.3h
实施例 5	580°C	0.5h
实施例 6	550°C	0.8h
[0030] 对比例 1	680°C	1h
	550°C	2h
对比例 2	450°C	1h
	560°C	0.05h
对比例 3	600°C	1h
对比例 4	570°C	0.2h
对比例 5	610°C	1h
对比例 6	580°C	0.3h

[0031] (1) 力学性能检测

[0032] 根据GB/T228-2010金属材料拉伸试验第1部分:室温试验方法、GB/T 4342-1991金属显微维氏硬度试验方法等相关标准规定,定量测试了表1所示成分金属的室温拉伸性能及显微硬度值。相关检测结果见表3。

[0033] (2) 耐腐蚀性能

[0034] 根据不锈钢点蚀电位测量方法(国家标准:GB/T 17899-1999不锈钢点蚀电位测试方法)对本发明实施例及对比例金属进行阳极极化曲线测试,测试结果见表3。

[0035] 表3实施例和对比例材料相关性能检测结果

材料	力学性能			耐点蚀电位/V
	σ_b (MPa)	HV	δ (%)	
实施例 1	2208	622	5.1	1.14
实施例 2	2339	639	5.3	1.12
实施例 3	2168	616	3.8	1.11
实施例 4	2092	603	4.5	1.15
实施例 5	2025	591	4.7	1.19
实施例 6	2011	588	4.3	1.17
对比例 1	1680	501	2.1	-0.32
	1720	513	1.8	-0.24
对比例 2	1803	540	3.4	1.12
	1789	524	3.2	1.14
对比例 3	1902	585	1.8	0.46
对比例 4	-	-	-	-
对比例 5	1834	515	1.4	-0.26
对比例 6	1721	496	4.6	1.12

[0036] 从表3的结果可以看出,本发明实施例1~6的超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢均表现出优异的力学性能,同时还具备优异的耐腐蚀性能,其抗拉强度达到了2000MPa以上,硬度达到580HV以上,点蚀电位达到1.1V以上,大幅提高了使用安全性。合适的时效热处理工艺、N含量和Cr/N质量比值的综合作用是本发明提出的超高强高耐蚀高氮奥氏体不锈钢能够具备优异力学性能及耐腐蚀性能的关键所在。

[0038] 时效热处理在调控大变形高氮奥氏体不锈钢组织和性能方面起到至关重要的作用。即使N含量和Cr/N质量比在本发明的申请范围内,对比例1显示,当时效温度过高或时效时间过长,将导致第二相析出粗大,进而导致第二相强化效果不明显,塑性降低,且耐蚀性明显恶化,甚至丧失了钝化能力。对比例2显示,当时效温度过低或时效时间过短,大变形高氮奥氏体不锈钢的第二相强化效果不明显。

[0039] N含量和Cr/N质量比是通过时效热处理调控大变形高氮奥氏体不锈钢组织和性能的重要基础。即使时效温度和时间以及Cr/N质量比在本发明的申请范围内,对比例3显示,当N含量过低,大变形导致高氮奥氏体不锈钢的耐蚀性恶化,时效后的耐蚀性明显较低,同时第二相强化效果不明显。对比例4显示,当N含量过高,高氮不锈钢中容易出现气泡,无法保证组织和性能的稳定。即使时效温度和时间以及N含量在本发明的申请范围内,对比例5显示,当Cr/N质量比较高,第二相析出过多,导致大变形高氮奥氏体不锈钢的耐蚀性恶化,甚至失去了钝化能力,同时第二相强化效果不明显且塑性恶化。对比例6显示,当Cr/N质量比较低,第二相析出过少,导致第二相强化效果不明显。

[0040] 以上分析可知,合适的N含量、Cr/N质量比值及合适的时效热处理,能够使大变形高氮奥氏体不锈钢获得优异的第二相组织、力学性能和耐蚀性能。

[0041] 如图1所示,从冷变形(72%)0.92N高氮钢在550°C/30min后,呈条带状析出纳米球形 Cr_2N 。

[0042] 如图2所示,从0.92N高氮钢在冷变形态(72%)和550°C时效不同时间后的腐蚀性能可以看出,当时效处理工艺在本发明的申请范围内时,时效热处理前后高氮钢均具有非常优异的耐蚀性,耐点蚀电位大于1.1V;当时效处理时间过长,第二相析出粗化,高氮钢的耐蚀性迅速恶化,失去了钝化能力。

[0043] 如图3所示,从0.92N高氮钢在冷变形态(72%)和550°C时效不同时间后的力学性能可以看出,当时效处理工艺在本发明的申请范围内时,冷变形高氮钢的抗拉强度大幅提高,存在明显的第二相强化,并且仍保持了较高塑性;当时效处理时间过长,第二相析出粗化,强化作用减弱,塑性降低。

[0044] 以上实施例仅用来说明本发明,但不限制本发明的适用范围。

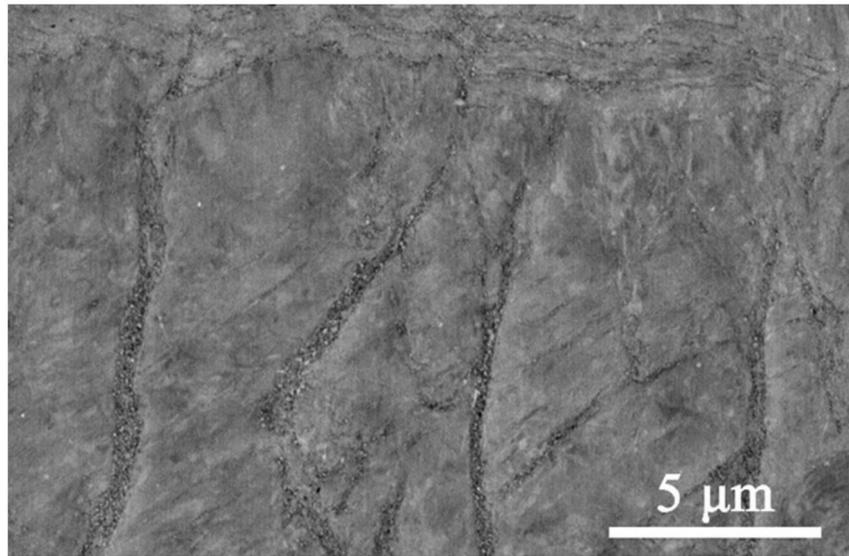


图1

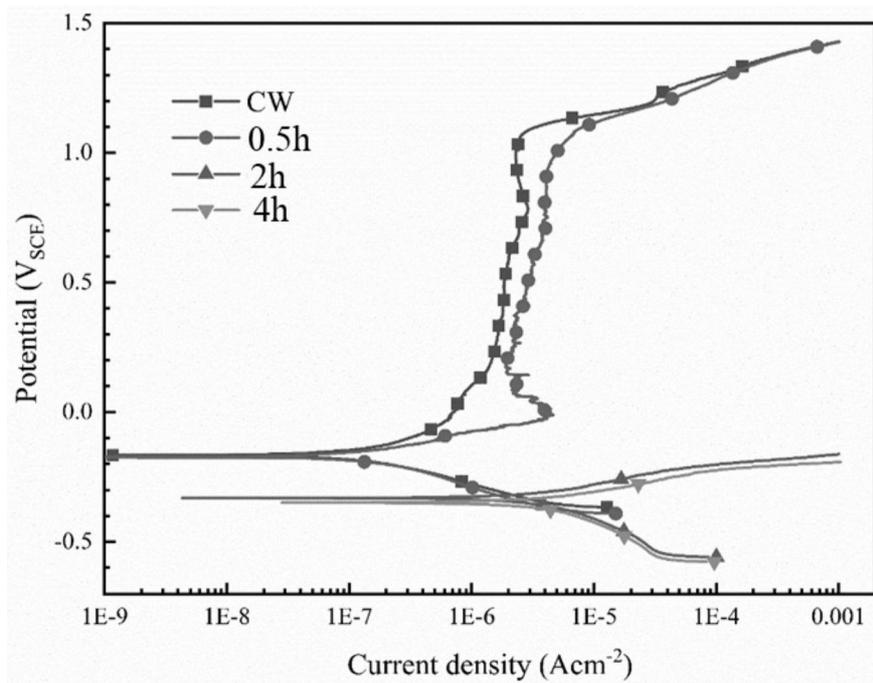


图2

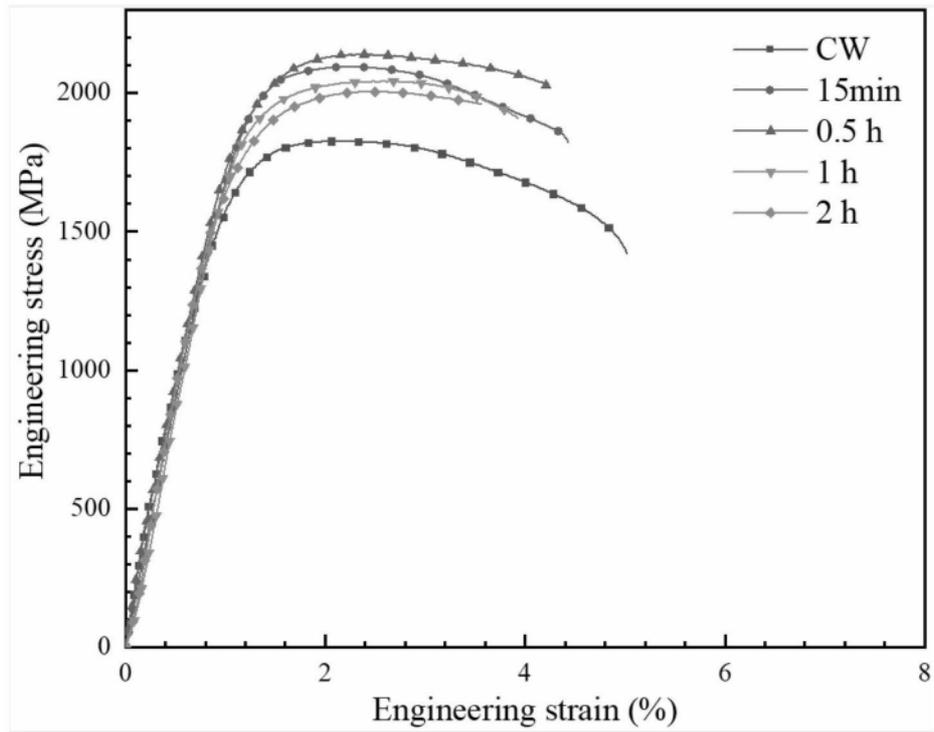


图3