



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102605262 A

(43) 申请公布日 2012.07.25

(21) 申请号 201110027240.7

(22) 申请日 2011.01.25

(71) 申请人 宝山钢铁股份有限公司

地址 201900 上海市宝山区富锦路 885 号

(72) 发明人 张志霞 江来珠 王伟明 韩俭

余海峰 李实 林刚

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 郑立柱 金惠淑

(51) Int. Cl.

C22C 38/26(2006.01)

C22C 33/04(2006.01)

C21D 8/02(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种铁素体不锈钢及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及铁素体不锈钢，其化学成分重量百分比为：C :0.001–0.025%、Si :1.0%以下、Mn :1.0%以下、P :0.03%以下、S :0.010%以下、Cr :17–20%、Mo :1.70–2.00%、Al :0.02%以下、N :0.005–0.025%、O :0.0100%以下、Nb :0.2%以下、V :0.10–0.15%、Ni :0.5%以下，其余为 Fe 和不可避免杂质。该铁素体不锈钢的制造方法，包括：采用选自真空感应炉、电弧炉 + 炉外精炼或转炉 + 炉外精炼中的任一种冶炼工艺进行冶炼；连铸，控制过热度为 30–50°C，板坯拉速为 0.8–2m/min；在 1580–1600°C 温度进行浇铸；连铸坯加热到 1050–1100°C 进行热轧，终轧温度为 800–900°C；热轧压下量为 90%以上；轧后进行空冷；热轧后的板带采用连续退火酸洗工艺，退火温度保持为 950–1050°C，保温时间为 1t–1.5t min，t 为板带厚度 (mm)。该铁素体不锈钢具有优良的冲击韧性、耐蚀性和力学性能。

1. 铁素体不锈钢,其化学成分重量百分比为:C:0.001~0.025%、Si:1.0%以下、Mn:1.0%以下、P:0.03%以下、S:0.010%以下、Cr:17~20%、Mo:1.70~2.00%、Al:0.02%以下、N:0.005~0.025%、O:0.0100%以下、Nb:0.2%以下、V:0.10~0.15%、Ni:0.5%以下,其余为Fe和不可避免杂质。

2. 如权利要求1所述的铁素体不锈钢,其特征在于,C:0.003~0.006%,N:0.0050~0.0080%,O:0.0030~0.0080%。

3. 如权利要求1或2所述的铁素体不锈钢,其特征在于,Si:0.1%以下,Mn:0.1%以下,优选为Si:0.08~0.1%,Mn:0.06~0.1%。

4. 如权利要求1~3任一所述的铁素体不锈钢,其特征在于,Nb:0.1~0.16%,Ni:0.3~0.5%。

5. 如权利要求1~4任一所述的铁素体不锈钢,其特征在于,P:0.01%以下,S:0.005以下,Al:0.01%以下。

6. 如权利要求1~5任一所述的铁素体不锈钢的制造方法,包括:

采用选自真空感应炉、电弧炉+炉外精炼或转炉+炉外精炼中的任一种冶炼工艺进行冶炼;

连铸,控制过热度为30~50℃,板坯拉速为0.8~2m/min

在1580~1600℃温度进行浇铸

连铸坯加热到1050~1100℃进行热轧,控制终轧温度为800~900℃;热轧压下量控制在90%以上;轧后进行空冷;

热轧后的板带采用连续退火酸洗工艺,退火温度保持为950~1050℃,保温时间按1t~1.5t min计算,t为板带厚度,单位为mm。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,电炉+炉外精炼采用电炉+AOD,或电炉+AOD+炉外精炼LF炉冶炼。

8. 如权利要求6或7任一所述的方法,其特征在于,采用转炉+炉外精炼或电炉+炉外精炼时,在带电磁搅拌的连铸机中连铸,使连铸坯凝固组织中等轴晶比例≥40%。

9. 如权利要求6~8任一所述的方法,其特征在于,连续退火的保温时间为6~9min。

10. 如权利要求6~9任一所述的方法制造的铁素体不锈钢,其屈服强度≥300MPa,抗拉强度≥450MPa,延伸率≥30%,冲击韧性、耐蚀性和力学性能优良。

一种铁素体不锈钢及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可以提高铁素体不锈钢冲击韧性的方法及其生产制造技术，同时具有优良的耐蚀性和力学性能。

背景技术

[0002] 超纯铁素体不锈钢 444(18Cr-2Mo) 不锈钢因其具有优异的耐点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀能力、耐晶间腐蚀和耐高温氧化性能，其耐蚀能力在某些领域甚至优于 304 和 316，目前广泛适用于耐弱介质孔蚀的热交换设备及耐醋酸等弱酸的发酵设备中，如热水罐、太阳能热水器、水箱及发酵和储藏罐等。444 已在不锈钢水箱行业替代了 304 的一部分市场用量。在某些印染行业 444 已有约 90% 的 444 替代了 304 奥氏体不锈钢。在食品、建筑外饰等各种领域也有 444 替代传统奥氏体不锈钢应用的成功范例。但 444 铁素体不锈钢还是存在一些缺点，如室温、低温冲击韧性差，导致冷热加工制造时要求较高，对加工和使用环境的温度要求高。尤其当材料的厚度大于 3mm 以上时，不锈钢的脆性倾向显著增大，因而该钢种的应用范围仍然比较小。

[0003] 444 铁素体不锈钢的冲击韧性普遍较低。微观上，晶界有害析出物越少，晶界结合力越牢固，晶内位错和夹杂物等缺陷越少越有利于冲击韧性的提高。这些因素受到材料化学成分和加工制造工艺的综合影响。

[0004] 国外 444 工业板已投放市场，但目前国内 444 还没有大量投用，只有仅少量的用户使用 444 工业板。444 优异的综合性能和较低的成本优势已经逐步凸显，若是能取代价格昂贵的 300 系不锈钢，将是 444 不锈钢乃至整个国内不锈钢行业的一个新的里程。

[0005] 针对提高铁素体不锈钢韧性、降低韧脆转变温度这一目标，国内外有多种不同的设计思路。

[0006] CN1241221A 公开了一种深冲性和耐皱纹状变形性良好的铁素体不锈钢板及其制造方法，该专利与本发明的相同之处为均涉及含 Nb, Ti, V 的铁素体不锈钢，但是配比和加入量与本发明不同，如该专利中，Ti 含量在 0.25% (重量) 以下，且 Ti/N > 12；Nb 和 V 含量满足 (Nb+V) : 0.05~0.10% (重量)，并且 V/Nb : 2~5。本发明则主要利用了 Nb 和 V 的微合金化作用。

[0007] CN101168822A 公开了一种高韧性无镍铁素体不锈钢及其制造方法，该专利含 0.02 ~ 0.1 质量分数稀土，制造工艺难度大，在生产现场不易实现。

[0008] CN101148739A 公开了一种中铬含稀土高纯铁素体抗皱不锈钢及其制造方法，该专利主要是通过 Nb, Ti 和稀土进行微合金化，本发明则是通过 Nb, V 进行微合金化，制造难度较小，生产上容易实施。

[0009] CN101381845A 公开了一种高纯铁素体不锈钢材料及其制造方法，该专利主要是通过 Nb 和稀土微合金化，Nb 含量较高 0.25 ~ 0.40%。本发明不含稀土，Nb 含量相对低一些。

[0010] CN1683583A 公开了一种热疲劳特性优良的汽车排气系统构件用铁素体不锈钢，该发明专利与本发明的不同之处在于，本发明产品中的 Cr 含量与该专利不同，Nb、Ti 含量与

该专利不同，且本发明产品含 V, Ni，该专利产品不含 V, Ni。

[0011] EP2100983A1 公开了一种焊接接头耐蚀性和钢板韧性优良的铁素体不锈钢，但该发明的 Cr 和 Nb 含量高，导致钢的成本高。

[0012] WO2009/110641A1 公开了一种具有优良热疲劳性能和耐酸腐蚀性能的不锈钢，但该发明不含 Ni 和 V，铌含量较本发明高。

[0013] CN101285152A 公开了一种耐腐蚀性、冷加工性和韧性优异的具有磁性的不锈钢线材或钢丝，该专利贵金属 Nb 含量较高 (0.2 ~ 0.8%)，成本较高。

[0014] CN1104686A 公开了一种具有良好耐大气腐蚀性和耐裂隙腐蚀性的铁素体不锈钢，该专利含 P 较高，质量分数占 0.04% ~ 0.2%，P 容易形成偏聚物，严重损害钢的综合性能，该专利生产难度大，使用领域比较特殊，范围窄。

[0015] EP1408132B1 公开了一种具有优良深冲性能、拉伸性能和高温强度、高温抗氧化性及低温韧性的不锈钢板，该发明的化学成分中包含 B 和稀土元素，冶金难度大。

[0016] 在尽可能不增加成本，同时不增加冶金难度的前提下，为了提高冲击韧性，设计出一种具有优良冲击韧性、同时兼有良好耐蚀性和力学性能的铁素体不锈钢。

发明内容

[0017] 为了提高 444 不锈钢的冲击韧性，改善其加工制造性能，同时也为了拓宽其应用市场，本发明在 444 的成分特点基础上，通过加入 V 和 Nb 这两种微合金元素，利用 V 和 Nb 的交互作用，改变微小析出物的形态和分布，同时采用适当的热处理工艺，使新设计的合金体系的冲击韧性提高，同时保证良好的耐蚀性和力学性能。

[0018] 本发明的目的在于提供一种具有优良冲击韧性和低韧脆转变温度的铁素体不锈钢及其制造方法。

[0019] 为实现上述目的，本发明的铁素体不锈钢，其化学成分重量百分比为：C : 0.001~0.025%、Si : 1.0% 以下、Mn : 1.0% 以下、P : 0.03% 以下、S : 0.010% 以下、Cr : 17~20%、Mo : 1.70~2.00%、Al : 0.02% 以下、N : 0.005~0.025%、O : 0.0100% 以下、Nb : 0.2% 以下、V : 0.10~0.15%、Ni : 0.5% 以下，其余为 Fe 和不可避免杂质。

[0020] 优选地，C : 0.003~0.006%。

[0021] 优选地，N : 0.0050~0.0080%，O : 0.0030 ~ 0.0080%。

[0022] 优选地，Si : 0.08~0.1%，Mn : 0.06~0.1%。

[0023] 优选地，Nb : 0.1~0.16%，Ni : 0.3~0.5%。

[0024] 优选地，P 为 0.01% 以下。

[0025] 优选地，S 为 0.005% 以下。

[0026] 优选地，Al 为 0.01% 以下。

[0027] 本发明的上述化学成份各元素的控制理由如下：

[0028] 铬：铬是使铁素体不锈钢具有铁素体组织并具有良好耐蚀性的合金元素。铁素体不锈钢在氧化性介质中，铬能使不锈钢的表面上迅速生成氧化铬 (Cr_2O_3) 钝化膜。铁素体不锈钢的不锈性和耐蚀性的获得是由于在介质作用下，铬促进了钢的钝化并使钢保持稳定钝态的结果。铬还提高钢耐局部腐蚀，比如晶间腐蚀、点腐蚀、缝隙腐蚀以及某些条件下应力腐蚀的性能，但铬含量的增加势必增加成本，因此，本发明钢中铬含量控制在 17.0~18.0%。

[0029] 碳、氮、氧：铁素体不锈钢的所有缺点，例如，脆性转变温度高、缺口敏感性大、焊后耐蚀性下降等都与钢中的碳、氮有关。碳和氮之所以没有办法完全避免是因为大气中含有很高的氮，炼钢用原材料铬、废钢等中也含有碳，在冶炼过程中虽然能够大部分去除碳和氮，但若要完全去除则是非常困难的，对冶炼设备和工艺实现要求极高，过低的碳和氮含量将增加制备过程中的难度和成本。当碳或氮含量过高时，将与铬结合后在晶界形成富铬碳氮化物，导致晶间腐蚀。因此，本发明钢中设计碳含量为 0.001–0.025%，氮含量控制在 0.005–0.025%，优选为 C:0.003–0.006%，N:0.01–0.02%。铁素体不锈钢中的氧含量，不仅对韧性有影响，使钢的脆性转变温度升高，本发明中氧含量严格要求控制在 $0 \leq 0.0100\%$ ，优选为 0.0030 ~ 0.0080%。

[0030] 钼：钼的重要作用在于提高铁素体不锈钢的耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能，促进不锈钢的表面钝化，提高其耐蚀性能。同时，钼还是贵重金属元素，导致合金成本增加。因此本发明钢中，钼含量控制在 1.70–1.85% 的范围。

[0031] 镍：镍可以提高铁素体不锈钢的室温力学性能、强度和韧性，并使钢的脆性转变温度下移，还可进一步提高某些介质中钢的耐腐蚀性能。但镍为强的奥氏体形成元素，同时还会增加铁素体不锈钢的应力腐蚀敏感性，为保证本发明钢具有单一的铁素体组织以及具有良好的耐应力腐蚀性能，本发明钢中保持镍 0.5% 以下，优选为 0.3–0.5%。

[0032] 硅和锰：硅和锰是不锈钢中不可缺少的合金元素。硅在熔炼过程中用于脱氧，同时硅可以提高铁素体相的高温强度，但是硅含量过高时将降低氮的溶解度，并加速金属间相的析出。锰和硫形成 MnS，会降低冲击韧性和腐蚀性。因此，本发明钢中设计 Si $\leq 1.0\%$ ，Mn $\leq 1.0\%$ ，优选为 Si:0.08–0.1%，Mn:0.06–0.1%。

[0033] 磷：磷在不锈钢中容易发生偏聚，削弱晶界结合力，通常情况下被视为有害元素，应尽量控制得越低越好，本发明中控制磷含量在 0.03% 以下，优选为 0.01% 以下。

[0034] 硫：硫在不锈钢中也被视为不利元素，硫含量高，对耐蚀性能不利，在本发明的不锈钢中，控制在 0.010% 以下，优选为 0.005% 以下。

[0035] 铌：铌为铁素体形成元素，适量的铌可使不锈钢中铬的碳、氮化物转而形成铌的碳、氮化物并细化铁素体不锈钢的晶粒，提高铁素体不锈钢的耐晶间腐蚀性能。热轧卷在卷取后的冷却过程中，长时间处于高温段，容易形成铌的碳氮化物和铁铌的化合物，尤其是钢卷的中间部位，温度比较高，析出物比较多，会损害钢的冲击韧性，在后序的生产中，过量的析出物会影响钢卷的性能，在产线上容易产生断带，影响生产的正常运作。铌还会增加生产成本。因此，本发明中 Nb 含量控制在 0.2% 以下，优选为 Nb:0.10–0.16%。

[0036] 钒：钒与钢中的氮具有较强的亲和力，所以钒可以固定钢中的“自由”氮，在微合金钢中，通过形成 V(C, N)，起到细化晶粒、提高钢的强度和韧性。在不锈钢中，钒也可以改变析出物的形态，细化晶粒，也具有改善钢的强韧性的特性。本发明中，V:0.10 ~ 0.15%。

[0037] 铝：本发明中铝是杂质元素，越低越好，控制在 0.02% 以下，优选在 0.008% 以下。

[0038] 本发明的具有上述成分的铁素体不锈钢的制备方法包括如下工艺步骤：冶炼和浇铸、热轧、热轧后退火酸洗等主要工序。

[0039] 冶炼和浇铸：

[0040] 本发明的铁素体不锈钢可在真空感应炉、电弧炉 + 炉外精炼，转炉 + 炉外精炼中任一种冶炼工艺进行冶炼。进一步，冶炼方法为真空感应冶炼，或，电炉 + 氩氧脱碳 AOD，或电

炉 + 氩氧脱碳 AOD+ 炉外精练 LF 炉冶炼。采用转炉 + 炉外精炼 + 连铸或电炉 + 炉外精炼 + 连铸工艺时, 连铸必须采用带电磁搅拌的连铸机, 使连铸坯凝固组织中等轴晶比例 $\geq 40\%$ 。连铸时控制过热度为 30–50 °C, 通过控制过热度避免连铸缺陷的产生, 连铸时板坯拉速为 0.8–2 m/min。

[0041] 出钢浇铸前加入 Nb 和 V, 浇铸温度控制在 1580–1600 °C, 浇铸温度过高, 难以实现细晶的控制, 浇铸温度过低, 容易导致钢液流动性差, 产生缩孔和缩松, 影响浇铸质量。

[0042] 热轧 :

[0043] 根据用户要求的钢材规格, 进行热轧, 铸坯的加热温度为 1050–1100 °C, 终轧温度控制在 800–900 °C, 空冷。过高的加热温度将导致铸坯的晶粒粗化, 劣化最终产品的力学性能, 过低的加热温度将导致变形抗力的增大而不利于热轧过程的顺利完成。过高的终轧温度容易消耗热轧带钢的形变储能, 导致最终产品力学性能的下降, 过低的终轧温度将导致变形抗力的增大而不利于热轧过程的顺利完成。热轧的压下量控制在 90% 以上。

[0044] 热轧后退火酸洗 :

[0045] 热轧后的板带采用连续退火酸洗工艺, 退火温度保持为 950–1050 °C, 保温时间按 $1t - 1.5t \text{ min}$ 计算, t 为材料厚度 (单位为 mm)。退火温度过高, 容易导致再结晶晶粒的粗化, 从而劣化最终产品的力学性能, 退火温度过低, 不能实现热轧带钢的完全再结晶, 也将劣化最终产品的力学性能。保温时间过短, 同样不能实现热轧带钢的完全再结晶, 保温时间太长, 同样会导致晶粒粗大。

[0046] 本发明利用铁素体不锈钢微合金化原理, 增加微量的 V 和 Nb, 用以稳定 C、N 元素, 减小固溶的 C、N 对铁素体不锈钢冲击韧性的不利影响。

[0047] 本发明的铁素体不锈钢兼有优良的耐蚀性, 还可应用于腐蚀环境中的工业用途。

附图说明

[0048] 图 1 为本实施例 1 的铁素体不锈钢热轧退火态组织。

[0049] 图 2 为本实施例 1 的铁素体不锈钢中析出相 (图中白色点状的颗粒) 扫描照片。

[0050] 图 3 为对比钢 444 铁素体不锈钢析出相 (图中白色点状的颗粒) 扫描照片。

[0051] 图 4 为本实施例 1 的冲击韧性随温度的变化曲线。

[0052] 图 5 为本实施例 3 的冲击韧性随温度的变化曲线。

[0053] 图 6 为对比钢 444 的冲击韧性随温度的变化曲线

具体实施方式

[0054] 本发明钢的成分设计范围与对比钢种的标准成分范围示于表 1。

[0055] 经过冶炼和浇铸后得到等轴晶比例 $\geq 40\%$ 的铸锭, 经过热轧、一个轧程或二个轧程的冷轧及多次退火、酸洗后得到综合性能优良的水系统用含 Mo 铁素体不锈钢冷轧板带。本发明的实施例的工艺列于表 2 中。

[0056] 以实施例 1 为例 :

[0057] 1、冶炼和浇铸

[0058] 实施例 1 用真空感应电炉冶炼。首先, 控制稳定化元素 Nb 和 V 加入后充分合金化, 浇铸温度控制在 1580 °C。

[0059] 2、热轧

[0060] 铸坯加热到 1100℃, 轧成厚度为 6.0mm 的热轧板带, 终轧温度为 850℃, 空冷。

[0061] 3、热轧后退火酸洗

[0062] 热轧后的板带采用连续退火酸洗, 退火温度保持为 1050℃, 保温时间 6 分钟。

[0063] 实验例 1 :点蚀电位

[0064] 点蚀电位是通过恒电位仪进行测定, 试验标准为 GB/T 17899-1999《不锈钢点蚀电位测量方法》。测量及评价结果列于表 3, 为了对比分析, 表中同时列出了对比钢种的 444 钢种的测试结果。

[0065] 实验例 2 :力学性能

[0066] 力学性能由 MTS 万能试验机进行测试, 检测方法按 GB/T228-2008 执行。冲击韧性由韧脆转变温度来表征, 首先按照方法 GB/T229-2007 测定实验试样在不同温度下的冲击值, 取其上平台与下平台冲击值的平均值所对应的温度作为韧脆转变温度。韧脆转变温度越低, 越有利于生产和后序使用。测量数据及评价结果列于表 3, 为了对比分析, 表中同时列出了对比钢种的 444 钢种的测试结果。

[0067]

表 1 实施例化学成分, wt%

实施例	C	Si	S	P	Cr	Mn	Ni	N	Mo	Nb	V	O	Al	Fe
1	0.00529	0.0864	0.00340	0.0080	17.961	0.0795	0.4016	0.01445	1.7982	0.1569	0.1333	0.0067	0.005	余量
2	0.00360	0.0803	0.00286	0.0093	17.953	0.0806	0.3938	0.01014	1.7796	0.1502	0.1129	0.0058	0.004	余量
3	0.00470	0.0928	0.00186	0.0086	17.833	0.0897	0.4220	0.01054	1.8154	0.1487	0.1371	0.0058	0.006	余量
4	0.00475	0.0823	0.00224	0.0088	17.876	0.0848	0.3456	0.01077	1.7828	0.1234	0.1106	0.0060	0.006	余量
5	0.00460	0.0803	0.00351	0.0091	17.953	0.0876	0.4228	0.01234	1.7924	0.1445	0.131	0.0077	0.007	余量
6	0.00439	0.0849	0.00236	0.0087	17.945	0.0820	0.4134	0.01116	1.7673	0.1148	0.147	0.0068	0.005	余量
7	0.0060	0.092	0.0030	0.0116	18.045	0.0913	0.4512	0.0164	1.962	0.181	0.137	0.0066	0.008	余量
对比钢 444	0.0060	0.088	0.002	0.012	18.07	0.09	0.17	0.0092	1.82	0.306	/	0.0080	0.007	余量

[0068] 表 3 本发明钢和对比钢的各项性能指标
 [0069]

表 2 本发明实施例的制造工艺

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	对比钢 444
浇注温度,	1580℃	1585℃	1580℃	1585℃	1580℃	1585℃	1580℃	1535℃
热轧加热温度	1100℃	1100℃	1100℃	1100℃	1100℃	1100℃	1100℃	1170℃
热轧终轧温度	835℃	830℃	835℃	840℃	830	850	800℃	
热轧退火	1050℃+6min	1050℃+6min	1050℃+6min	1050℃+6min	1050℃+6min	1050℃+6min	1020℃+4min	

实施例	韧脆转变温度, °C (5.0mm 热轧退火板材)	点蚀电位, mV, (5.0mm 热轧退火板材)	屈服强度 MPa	抗拉强度 MPa	延伸率 %
1	35	400	330	470	31
2	25	430	340	466	32
3	5	380	340	465	34
4	5	420	340	457	33
5	10	410	345	477	32
6	15	385	335	470	31
7	10	390	350	480	30
对比钢 444	60	410	320	455	31

[0070] 可见,本发明的钢,与对比钢444相比,韧脆转变温度低,尤其是实施例3和4,韧脆转变温度下降最明显,潜在的使用范围更广泛;耐点蚀能力与444相当。

[0071] 实验例3:热轧退火态组织

[0072] 实施例1的热轧退火态组织如图1所示。

[0073] 实验例4:析出相显微组织

[0074] 实施例1和对比钢444的析出相显微组织见图2和3。

[0075] 从图中可看到,实施例1的基体中均匀分布着纳米级细小析出物,对比钢444的析出物比较大。

[0076] 实验例4:冲击韧性随温度变化的规律

[0077] 实施例1和3的冲击韧性随温度变化的规律如图4、5所示。图6为对比钢444的冲击韧性曲线。

[0078] 从图4、5和6中可见,本发明钢的低温冲击韧性比对比钢好。

[0079] 依据本发明,通过化学成分优化,可获得具有优良冲击韧性和优良耐蚀性和力学性能的铁素体不锈钢,可以在对温度要求较低的情况下生产和加工制造,为企业创造一定的效益,也为将来的工业应用推广提供了技术储备。

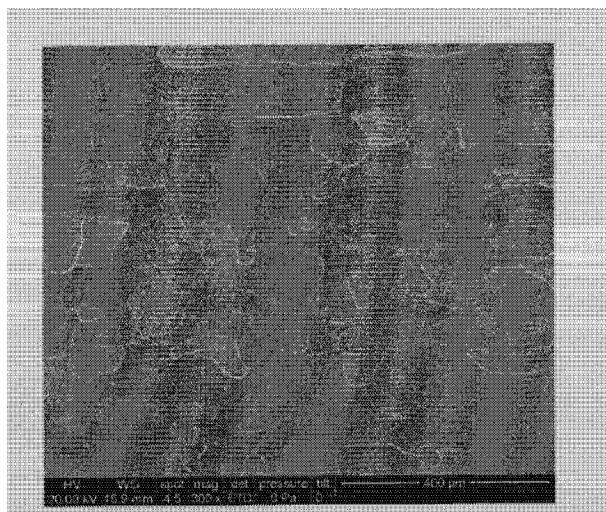


图 1

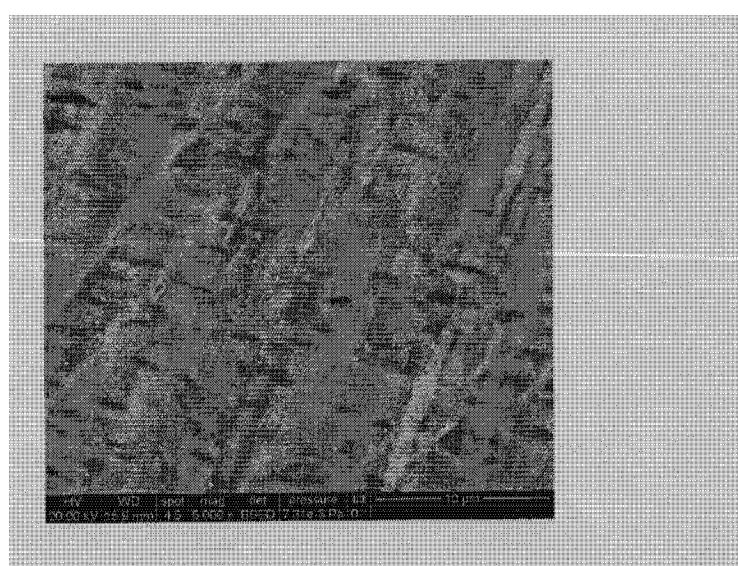


图 2

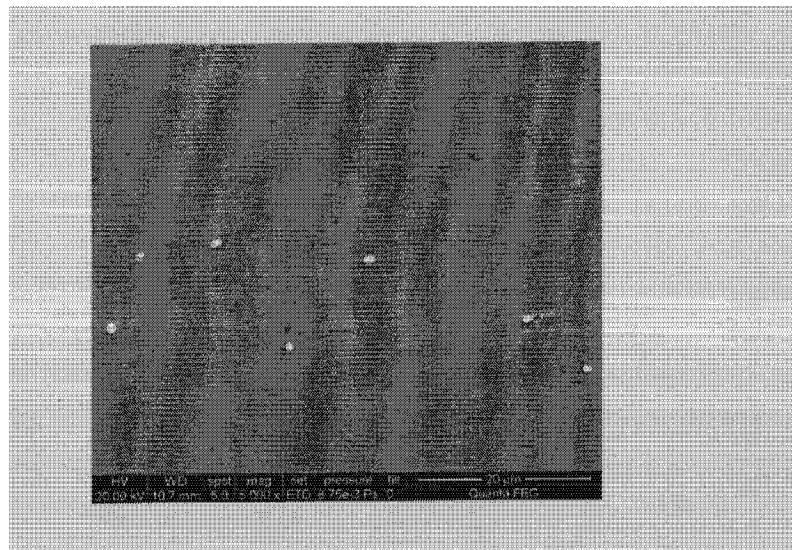


图 3

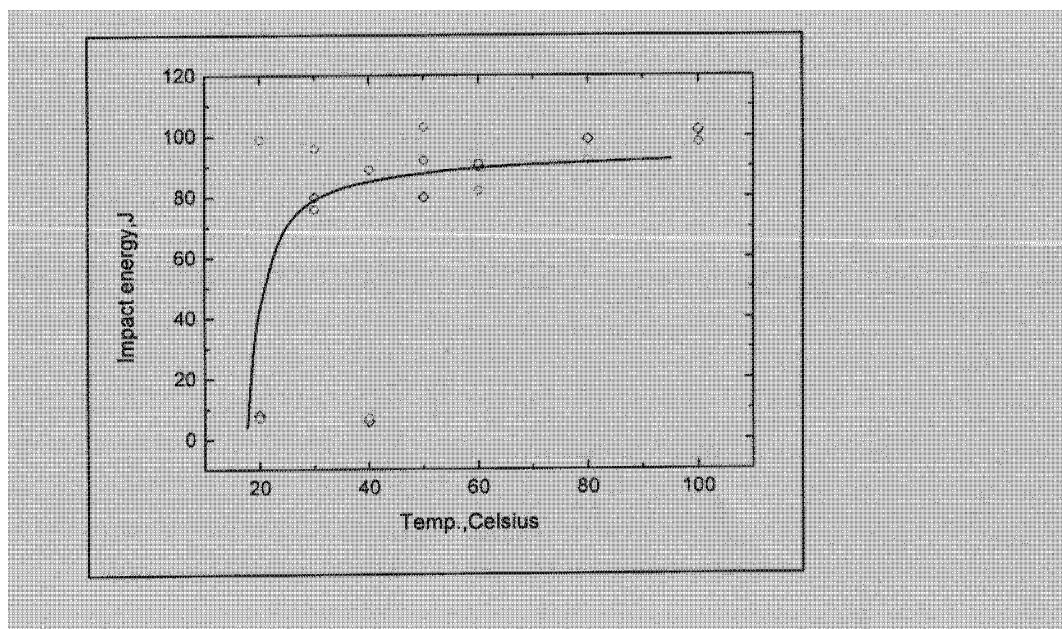


图 4

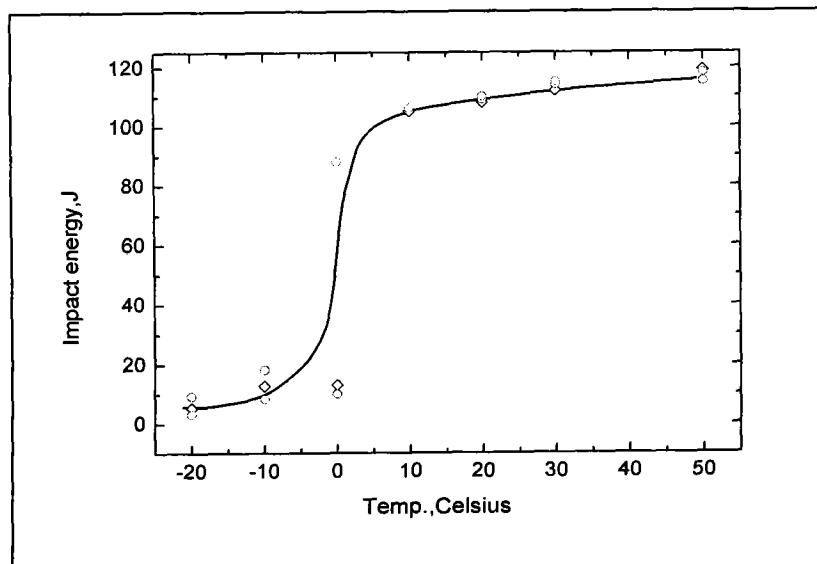


图 5

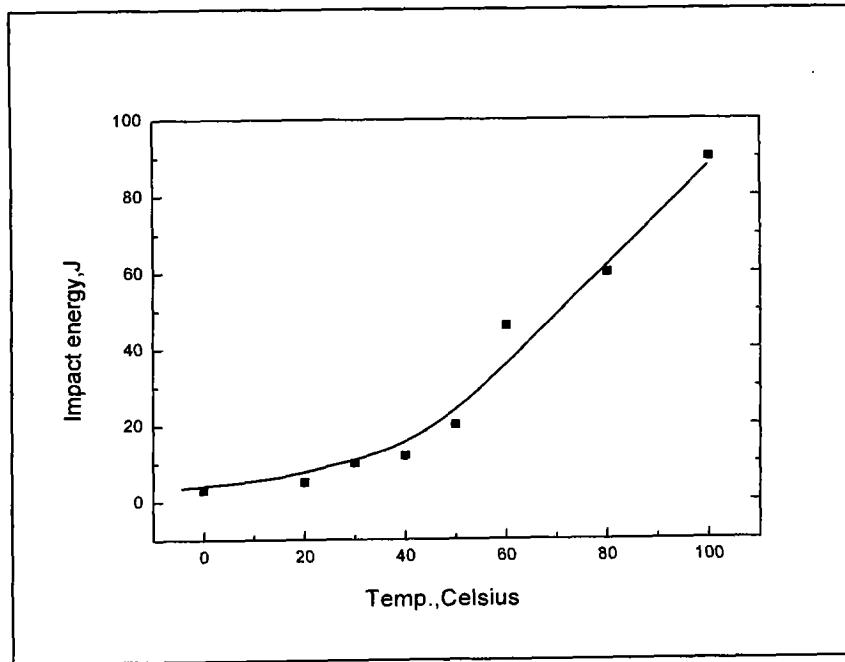


图 6