



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115961218 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 04

(21) 申请号 202310061041.0

(22) 申请日 2023.01.17

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115961218 A

(43) 申请公布日 2023.04.14

(73) 专利权人 中航上大高温合金材料股份有限公司

地址 054801 河北省邢台市清河县挥公大道16号

(72) 发明人 孙海涛 栾吉哲 王守明 钟庆元 史咏鑫

(74) 专利代理机构 石家庄国为知识产权事务所 13120

专利代理师 张月

(51) Int.Cl.

C22C 38/44 (2006.01)

C22C 38/50 (2006.01)

C22C 38/06 (2006.01)

C22C 38/04 (2006.01)

C22C 38/02 (2006.01)

C22C 33/04 (2006.01)

C22B 9/16 (2006.01)

C21D 1/26 (2006.01)

C21D 1/34 (2006.01)

C21D 6/04 (2006.01)

C21D 1/18 (2006.01)

C21D 8/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111893381 A, 2020.11.06

JP 2017155317 A, 2017.09.07

US 2014007981 A1, 2014.01.09

US 5681528 A, 1997.10.28

CN 115369332 A, 2022.11.22

GB 0502969 D0, 2005.03.16

US 5855844 A, 1999.01.05

CN 111218618 A, 2020.06.02

姜越. 新型马氏体时效不锈钢及其强韧性.

哈尔滨工业大学出版社, 2017, 99-103.

Zhong Ping et al.. Effect of aging on microstructure and mechanical properties of 0Cr15Ni5Cu2Ti steel. Journal of Aeronautical Materials. 2003, 第23卷 (第4期), 21-25.

田家龙等. 多相强化型马氏体时效不锈钢中的合金元素偏聚效应. 金属学报. 2016, 第52卷 (第12期), 1517-1526.

审查员 吴滢帮

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种沉淀硬化型不锈钢及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及不锈钢材料技术领域, 尤其涉及一种沉淀硬化型不锈钢及其制备方法和应用。该沉淀硬化型不锈钢包括以下质量百分比的下述成分: Ni 11.00% ~ 12.00%, Cr 9.50% ~ 11.00%, Mo 1.30% ~ 1.60%, Ti 1.80% ~ 2.00%, Al 0.01% ~ 0.04%, C ≤ 0.005%, Mn ≤ 0.05%, Si ≤ 0.05%, S ≤ 0.002%, P ≤ 0.005%, H ≤ 0.0001%, O ≤ 0.0010%, N ≤ 0.0010%, 余量为

Fe和其它不可避免的杂质。本发明的沉淀硬化型不锈钢通过优选原材料, 减少本钢中杂质元素的含量, 提高本钢的纯净度, 改善本钢的裂纹敏感性; 通过化学成分的调整, 合理添加合金元素的含量, 提高合金元素间的交互作用, 提高本钢的强硬性, 并使塑韧性略微提高。

1. 一种沉淀硬化型不锈钢,其特征在于,包括以下质量百分比的下述成分: Ni 11.00%~12.00%, Cr 9.50%~11.00%, Mo 1.30%~1.60%, Ti 1.85%~2.00%, Al 0.01%~0.04%, C $\leq$ 0.005%, Mn $\leq$ 0.05%, Si $\leq$ 0.05%, S $\leq$ 0.002%, P $\leq$ 0.005%, H $\leq$ 0.0001%, O $\leq$ 0.0010%, N $\leq$ 0.0010%, 余量为Fe和其它不可避免的杂质;

具体的制备步骤为:

按照上述成分的百分比,将原料加入真空感应炉中浇铸电极,所述原料中钛为海绵钛;具体操作为:将所述原料中除金属铬、海绵钛以外的其他原料加入真空感应炉至其容积的1/5~1/3时给电加热,边低功率化料边加入除金属铬、海绵钛以外的剩余原料,当物料温度为1520~1560℃时,开始精炼;精炼期真空度 $\leq$ 5Pa、温度为1530~1570℃;当氮气 $\geq$ 15ppm时加入所述原料中的金属铬,继续精炼脱气,当氮气 $\leq$ 10ppm、氧气 $\leq$ 15ppm时,再加入所述原料中的海绵钛;在1540~1580℃的浇铸温度下,浇铸成电极;

所述电极经真空自耗炉中重熔成钢锭;

将所述钢锭高温扩散退火后,进行锻造成坯料;具体步骤为:所述钢锭高温扩散退火的温度为1200~1250℃,保温时间 $\geq$ 20h;再将退火后的所述钢锭在1120~1160℃下进行锻造,其中,开锻温度 $\geq$ 1000℃,终锻温度 $\geq$ 850℃;

将所述坯料轧制成品,经固溶,深冷,时效热处理,其中,所述轧制的温度为1100~1140℃,开轧温度 $\geq$ 1000℃,终轧温度 $\geq$ 850℃;所述固溶的温度为880~990℃,固溶后保温,油冷或空冷;所述深冷的温度为 $-73\pm 2^{\circ}\text{C}$,深冷后保温,空冷;所述时效热处理的温度为482~510℃,之后保温,空冷,即得沉淀硬化型不锈钢;

或将所述坯料轧制成品,经固溶,冷拉形变,时效热处理,其中,所述轧制的温度为1100~1140℃,开轧温度 $\geq$ 1000℃,终轧温度 $\geq$ 850℃;所述固溶温度为880~990℃,固溶后保温,油冷或空冷;所述冷拉形变的变形量为45%~65%;所述时效热处理的温度为482~510℃,之后保温,空冷,即得沉淀硬化型不锈钢。

2. 一种沉淀硬化型不锈钢的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

按权利要求1中所述成分的质量百分比,将原料加入真空感应炉中浇铸电极;所述原料中钛为海绵钛;具体操作为:将所述原料中除金属铬、海绵钛以外的其他原料加入真空感应炉至其容积的1/5~1/3时给电加热,边低功率化料边加入除金属铬、海绵钛以外的剩余原料,当物料温度为1520~1560℃时,开始精炼;精炼期真空度 $\leq$ 5Pa、温度为1530~1570℃;当氮气 $\geq$ 15ppm时加入所述原料中的金属铬,继续精炼脱气,当氮气 $\leq$ 10ppm、氧气 $\leq$ 15ppm时,再加入所述原料中的海绵钛;在1540~1580℃的浇铸温度下,浇铸成电极;

所述电极经真空自耗炉中重熔成钢锭;

将所述钢锭高温扩散退火后,进行锻造成坯料;具体步骤为:所述钢锭高温扩散退火的温度为1200~1250℃,保温时间 $\geq$ 20h;再将退火后的所述钢锭在1120~1160℃下进行锻造,其中,开锻温度 $\geq$ 1000℃,终锻温度 $\geq$ 850℃;

将所述坯料轧制成品,经固溶,深冷,时效热处理,具体参数为:所述轧制的温度为1100~1140℃,开轧温度 $\geq$ 1000℃,终轧温度 $\geq$ 850℃;所述固溶的温度为880~990℃,固溶后保温,油冷或空冷;所述深冷的温度为 $-73\pm 2^{\circ}\text{C}$,深冷后保温,空冷;所述时效热处理的温度为482~510℃,之后保温,空冷,即得沉淀硬化型不锈钢;

或将所述坯料轧制成品,经固溶,冷拉形变,时效热处理,具体参数为:所述轧制的温度

为1100~1140℃,开轧温度 $\geq 1000^{\circ}\text{C}$,终轧温度 $\geq 850^{\circ}\text{C}$;所述固溶温度为880~990℃,固溶后保温,油冷或空冷;所述冷拉形变的变形量为45%~65%;所述时效热处理的温度为482~510℃,之后保温,空冷,即得沉淀硬化型不锈钢。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述原料包括:

纯铁或精钢材,其中,所述纯铁 $S \leq 0.002\%$ 、 $P \leq 0.005\%$,所述精钢材 S 、 P 均 $\leq 0.001\%$;

纯金属料,所述纯金属料为金属钼、金属镍、金属铬、所述海绵钛;

中间合金,所述中间合金为真空感应、真空自耗重熔及坯料轧制后所剩料头。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述将原料加入真空感应炉中浇铸电极步骤中,在100kW-250kW下边低功率化料,边加入除金属铬、海绵钛以外的剩余原料。

5. 根据权利要求2所述制备方法,其特征在于,所述真空自耗炉的冶炼真空度 $\leq 5\text{Pa}$;所述真空自耗炉的开始阶段电流为4.0~11.5kA,熔化阶段熔化速度为2.5~6.5kg/min,补缩阶段为2.5~6.5kA;以及

在氦气冷却下,边熔边凝,得到所述钢锭。

6. 根据权利要求2所述制备方法,其特征在于,所述固溶,深冷,时效热处理的步骤中,所述固溶后保温,按半径2.5mm/min+60min计算保温时间;所述深冷后保温,保温 $\geq 8\text{h}$;所述时效热处理之后,按半径2.5mm/min+240min计算保温时间。

7. 根据权利要求2所述制备方法,其特征在于,所述固溶,冷拉形变,时效热处理步骤中,所述固溶后保温,按半径2.5mm/min+60min计算保温时间;所述时效热处理之后,按半径2.5mm/min+240min计算保温时间。

8. 将权利要求1所述的沉淀硬化型不锈钢或按权利要求2-7任意一项所述制备方法得到的沉淀硬化型不锈钢在航空航天紧固件、弹簧钢丝制备的应用。

一种沉淀硬化型不锈钢及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及不锈钢材料技术领域,具体涉及一种沉淀硬化型不锈钢及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 沉淀硬化型不锈钢是一种超高强度的合金材料,具有抗腐蚀性能好、热处理简单的特点,被广泛应用于核工业、航空、航天工业等领域。沉淀硬化型不锈钢按其组织分为三类:沉淀硬化型半奥氏体型,沉淀硬化型奥氏体不锈钢和沉淀硬化型马氏体不锈钢。

[0003] 现有技术的沉淀硬化型不锈钢存在以下问题:

[0004] (1) 含有化学元素Al、Ti过多,当Al含量过多,造成晶粒长大,从而导致合金的力学性能下降;当钛含量过多,导致合金的塑、韧性严重恶化。

[0005] (2) 含有N、O、C、S、P等杂质元素过多,导致合金的裂纹敏感性高。

[0006] (3) 真空感应炉冶炼原材料均为全新高纯度金属料,原材料成本较高。

发明内容

[0007] 针对以上技术问题,本发明提供一种沉淀硬化型不锈钢及其制备方法和应用。该沉淀硬化型不锈钢的杂质元素含量少,提高钢的纯净度,改善裂纹敏感性;通过调整化学成分提高钢的强硬性,并使塑韧性略微提高。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采用了如下技术方案:

[0009] 第一方面,本发明提供一种沉淀硬化型不锈钢,包括以下质量百分比的下述成分:

[0010] Ni 11.00%~12.00%,Cr 9.50%~11.00%,Mo 1.30%~1.60%,Ti 1.80%~2.00%,Al 0.01%~0.04%, $C \leq 0.005\%$, $Mn \leq 0.05\%$, $Si \leq 0.05\%$, $S \leq 0.002\%$, $P \leq 0.005\%$, $H \leq 0.0001\%$, $O \leq 0.0010\%$, $N \leq 0.0010\%$,余量为Fe和其它不可避免的杂质。

[0011] 本发明的沉淀硬化型不锈钢通过优选原材料,减少本钢中杂质元素的含量,提高本钢的纯净度,改善本钢的裂纹敏感性;通过化学成分的调整,合理添加合金元素的含量,提高合金元素间的交互作用,提高本钢的强硬性,并使塑韧性略微提高。

[0012] 考虑受现阶段冶金技术限制,无法做到理想的纯净度,在生产能力的范围内,本发明通过多批次试制,总结出残余元素的最大数值,将有害元素C、Mn、Si、S、P和气体H、O、N等杂质元素做到尽量低,以提高本钢的纯净度,改善裂纹敏感性。

[0013] 镍在本钢中作为扩大奥氏体相区的元素,在奥氏体化后的冷却过程中,可强烈抑制奥氏体向珠光体和贝氏体的转变,提高马氏体的淬透性;镍还降低了过冷奥氏体向马氏体转变的温度,增加残余奥氏体含量,对韧性有益;另外,还能提高本钢基体的层错能,使螺型位错易于产生交滑移,从而提高韧性。在本钢中镍可以和Ti形成金属间化合物 Ni_3Ti ,沉淀在晶界中,起到钉扎作用,大幅提高钢的强度。

[0014] 铝在本钢中的作用为细化晶粒,提高低温下的韧性。这是由于铝在本钢中形成细小弥散分布的难熔化合物氮化铝,起阻抑晶粒长大的作用,但是过多的铝还会造成晶粒长

大。

[0015] 钼在本钢中是对强度和韧性都有利的合金元素。时效初期析出富钼析出物,能够在强化钢的同时保证钢的韧性。钼的组织析出相沿原奥氏体晶界析出,从而避免了沿晶断裂、提高了断裂韧性。但是过量钼(超过10%)的添加同过量镍的添加一样,也会生成残留奥氏体,使得富钼析出物的析出量相对降低,使强化效果减弱。

[0016] 钛在本钢中是最有效的强化合金元素。增加钛元素的含量,能够形成金属间化合物 Ni_3Ti 从而起到强化作用。但是钛强化的Fe-Ni合金在强度达到较高水平时,塑、韧性严重恶化。因此,钛元素的含量必须控制在1.80%~2.00%。

[0017] 铬在本钢中的作用是提高不锈钢耐蚀性,稳定铁素体,降低 M_s 点(马氏体转变的起始温度,指的是奥氏体和马氏体两相自由能之差达到相变所需的临界驱动力温度),提高淬透性。铬、镍的合理配合,可保证淬火得到完全马氏体组织,还可以提高本钢的回火抗力,以保持位错强化和固溶强化效应。长时间回火过程中Cr可进入Laves相和 Chi -相中,起到沉淀强化作用,但效果较弱。

[0018] 第二方面,本发明还提供一种沉淀硬化型不锈钢的制备方法,包括如下步骤:

[0019] 按上述成分的质量百分比,将原料加入真空感应炉中浇筑电极;

[0020] 所述电极经真空自耗炉中重熔成钢锭;

[0021] 将所述钢锭高温扩散退火后,进行锻造成坯料;

[0022] 将所述坯料轧制成品,经固溶,深冷,时效热处理,即得沉淀硬化型不锈钢;或将所述坯料轧制成品,经固溶,冷拉变形,时效热处理,即得沉淀硬化型不锈钢。

[0023] 本发明中该沉淀硬化型不锈钢的制备方法通过真空感应和真空自耗重熔的二次脱气,降低本钢中气体含量,使得非金属夹杂物B类夹杂物氧化物和E类夹杂物氮化物更少,有效提高本钢的强度、韧性和塑性;通过高温扩散退火改善化学成分偏析,高温锻造保证本钢形成最佳塑性区,有效控制晶粒度;通过固溶、深冷、时效热处理或固溶、冷拉变形、时效热处理,促进奥氏体相变为更多的马氏体组织,提高本钢强度。

[0024] 优选地,所述原料包括:纯铁或精钢材,其中,所述纯铁 $S \leq 0.002\%$ 、 $P \leq 0.005\%$,所述精钢材S、P均 $\leq 0.001\%$,降低纯铁或精钢材中S、P的含量,大幅提高原材料的纯净度;

[0025] 纯金属料,所述纯金属料为金属钼、金属镍、金属铬、海绵钛,其中,金属钼、金属镍、金属铬、海绵钛的纯度均 $\geq 99\%$,以避免杂质元素的引入。

[0026] 中间合金,所述中间合金为真空感应、真空自耗重熔及坯料轧制后所剩料头。

[0027] 本发明中,上述原料包括纯铁或精钢材,纯金属料以及中间合金,上述原料可降低本钢中杂质元素含量,提高主元素之间的交互作用。

[0028] 上述中间合金为真空感应、真空自耗重熔、坯料轧制后所剩料头,降低原材料的成本。料头除钢锭头尾外的其它部位,采用清洗或抛丸的表面处理方法,将其表面锈蚀、氧化、油污去除,做到原材料洁净,以减少原材料带入气体等杂质元素。

[0029] 真空感应炉、真空自耗炉不具有脱S、P的能力,所以挑选S、P含量低的原材料,纯铁要求 $S \leq 0.002\%$ 、 $P \leq 0.005\%$,或采用配入电炉+LF+VD(VOD)所生产的高纯度精钢材,其中,S、P均 $\leq 0.001\%$ 。

[0030] 本发明中,装炉前,检查上述原料表面,不允许原料表面有锈蚀、氧化和油污,如有必须清理干净,做到原料洁净,避免原料带入气体等杂质元素。

[0031] 优选地,在真空感应炉中浇筑电极包括以下操作:将所述原料中除金属铬、海绵钛以外的其他原料加入真空感应炉至其容积的1/5~1/3时给电加热,在100kw-250kw下,不限定温度,边低功率化料,边加入除金属铬、海绵钛以外的剩余原料,当物料温度为1520~1560℃时,开始精炼;

[0032] 采用慢速低功率化料,可增大真空感应炉中冶炼的钢液面,从而提高脱气效果。

[0033] 优选地,精炼期真空度 $\leq 5\text{Pa}$ 、精炼期温度为1530~1570℃,温度低于1530℃起不到精炼作用,温度高于1570℃易造成坩埚中的Al和Ti被还原到钢液中,并且使得钢液增氧,从而增加氧元素的含量。

[0034] 优选地,当氮气 $\geq 15\text{ppm}$ 时,加入所述原料中的金属铬;继续精炼脱气,当氮气 $\leq 10\text{ppm}$ 、氧气 $\leq 15\text{ppm}$ 时,再加入所述原料中的海绵钛;上述加料方式可减少 TiO_2 和TiN的形成,从而减少氧化物和氮化物非金属夹杂物的含量。

[0035] 本发明中气体未达标时不允许加入Ti,防止形成 Ti_2O 和TiN的夹杂物。在出精炼时分析化学成分,需注意Ni的含量,此时分析Ni会出现富Ni现象,分析结果要较实际结果偏高,实际数值约比分析数值低0.3%。待精炼期后气体合格后,加入钛,此时仍然按高真空执行,直至浇注结束,真空度应按 $\leq 10\text{Pa}$ 执行。

[0036] 优选地,在1540~1580℃的浇注温度下,浇铸成电极。

[0037] 本发明浇注温度过低造成钢水凝固,浇注不能完成,浇注温度过高导致电极易开裂。电极要求车光、平头后,再进行真空自耗重熔,可有效减少夹杂物带入。

[0038] 优选地,所述真空自耗炉的冶炼真空度 $\leq 5\text{Pa}$,可以有效去除气体,实现重熔脱气。

[0039] 优选地,所述真空自耗炉的开始阶段电流为4.0~11.5KA,熔化阶段熔化速度为2.5~6.5kg/min,补缩阶段为2.5~6.5KA,上述参数可有效的防止化学元素偏析的产生。

[0040] 优选地,所述真空自耗炉在氦气冷却下,加速钢液的冷却,边熔边凝,能够减少钢液深度,慢速熔化,可以有效抑制偏析缺陷,改善化学成分偏析及锭型偏析。重熔成钢锭后,对钢锭表面磨光或车光。

[0041] 优选地,所述钢锭高温扩散退火的扩散退火温度为1200~1250℃,保温时间 $\geq 20\text{h}$,使得化学成分扩散均匀,改善化学成分偏析;

[0042] 再将退火后的所述钢锭在1120~1160℃下进行锻造,其中,开锻温度 $\geq 1000^\circ\text{C}$,终锻温度 $\geq 850^\circ\text{C}$,此温度范围可保证钢材在最佳热塑区成型,从而避免了锻造开裂,还可以有效控制晶粒度。

[0043] 优选地,将所述坯料轧制成品的参数包括:所述轧制的温度为1100~1140℃,开轧温度 $\geq 1000^\circ\text{C}$,终轧温度 $\geq 850^\circ\text{C}$ 。

[0044] 优选地,所述固溶,深冷,时效热处理的参数包括:所述固溶的温度为880~990℃,按半径2.5mm/min+60min计算保温,油冷或空冷;所述深冷的温度为 $-73\pm 2^\circ\text{C}$,保温 $\geq 8\text{h}$,空冷;所述时效热处理的温度为482~565℃,按半径2.5mm/min+240min计算保温,空冷。

[0045] 本发明中,固溶温度低于880℃,固溶不完全,固溶温度高于990℃,则晶粒开始长大;由于本钢的 M_s 点低于室温,需要通过深冷处理使奥氏体转变更多的马氏体组织,提高本钢的强度;时效热处理可以最大程度地发挥 Ni_3Ti 的强化效果并实现逆转变奥氏体的韧化。

[0046] 优选地,所述固溶,冷拉形变,时效热处理的参数包括:所述固溶温度为880~990℃,按半径2.5mm/min+60min计算保温,油冷或空冷;所述冷拉形变的变形量为45%~65%;

所述时效热处理的温度为482~565℃,按半径2.5mm/min+240min计算保温,空冷。

[0047] 本发明中,固溶温度低于880℃,固溶不完全,固溶温度高于990℃,则晶粒开始长大;通过45%~65%变形量的冷拉形变,促进奥氏体相变为更多的马氏体组织,提高本钢的强度;时效热处理可以最大程度地发挥Ni₃Ti的强化效果并实现逆转变奥氏体的韧化。

[0048] 第三方面,本发明还提供上述的沉淀硬化型不锈钢或按上述制备方法得到的沉淀硬化型不锈钢在航空航天紧固件、弹簧钢丝制备的应用。

具体实施方式

[0049] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本发明,并不用于限定本发明。

[0050] 实施例1

[0051] 本发明实施例提供一种沉淀硬化型不锈钢,包括以下质量百分比的下述成分:

[0052] Ni 11.00%,Cr 9.50%,Mo 1.30%,Ti 1.80%,Al 0.01%,余量为Fe和C,Mn,Si,S,P,H,O,N等其它不可避免的杂质。

[0053] 上述沉淀硬化型不锈钢的制备方法包括以下步骤:

[0054] 按上述成分的质量百分比,配入纯铁($S \leq 0.002\%$ 、 $P \leq 0.005\%$)、纯度均 $\geq 99\%$ 的金属钼、金属镍、金属铬和海绵钛,以及中间合金,其中,中间合金在总原料中的重量百分占比为0%-10%(在第一批冶炼时不加中间合金,即0%;在后续批次冶炼时按10%的重量百分比加入中间合金),将以上原料除金属铬、海绵钛以外的其他原料加入真空感应炉至其容积的1/3时给电加热,在100kw下,边低功率化料,边加入除金属铬、海绵钛以外的剩余原料,当物料温度为1520℃时,开始精炼;

[0055] 精炼期真空度 $\leq 5\text{Pa}$ 、精炼期保持时间 $\geq 30\text{min}$,精炼期温度为1530℃。

[0056] 当氮气为15ppm时,加入上述原料中的金属铬(纯度 $\geq 99\%$);继续精炼脱气,当氮气为10ppm、氧气为15ppm时,再加入上述原料中的海绵钛;在1540℃的浇注温度下,浇铸成电极。

[0057] 将电极车光、平头后,放入真空自耗炉重熔,真空自耗炉的冶炼真空度 $\leq 5\text{Pa}$,可以有效去除气体,真空自耗炉的冶炼参数为:开始阶段电流为4.0KA,熔化阶段熔化速度为2.5kg/min,补缩阶段为2.5KA。当真空自耗到熔化期时,开启氦气冷却,以加速钢液的冷却,边熔边凝,重熔成钢锭后,对钢锭表面磨光或车光。

[0058] 然后,对磨光或车光后的钢锭高温扩散退火,扩散退火温度为1200℃,保温时间20h。

[0059] 再将高温扩散退火后的钢锭在1120℃下进行锻造,其中,开锻温度 $\geq 1000\text{℃}$,终锻温度 $\geq 850\text{℃}$,得到坯料;

[0060] 将坯料轧制成品,轧制温度为1100℃,开轧温度 $\geq 1000\text{℃}$,终轧温度 $\geq 850\text{℃}$ 。

[0061] 将上述成品进行固溶,深冷,时效热处理,其中,固溶温度为880℃,按半径2.5mm/min+60min计算保温,油冷;深冷的温度为-73℃,保温8h,空冷;取深冷后的样品,在不同温度下进行时效热处理,各样品的时效热处理温度为470-572℃(具体温度如表3所示),按半径2.5mm/min+240min计算保温4h,空冷,得到炉号为1H10070的沉淀硬化型不锈钢。

[0062] 实施例2

[0063] 本发明实施例提供一种沉淀硬化型不锈钢,包括以下质量百分比的下述成分:

[0064] Ni 12.00%,Cr 10.00%,Mo 1.40%,Ti 1.90%,Al 0.02%,余量为Fe和C,Mn,Si,S,P,H,O,N等其它不可避免的杂质。

[0065] 上述沉淀硬化型不锈钢的制备方法包括以下步骤:

[0066] 按上述成分的质量百分比,配入精钢材(S、P均 $\leq 0.001\%$)、纯度均 $\geq 99\%$ 的金属钼、金属镍、金属铬和海绵钛,以及中间合金,其中,中间合金在总原料中的重量百分占比为20%-30%,将以上原料除金属铬、海绵钛以外的其他原料加入真空感应炉至其容积的1/4时给电加热,在150kw下,边低功率化料,边加入除金属铬、海绵钛以外的剩余原料,当物料温度为1520℃时,开始精炼;

[0067] 精炼期真空度 $\leq 5\text{Pa}$ 、精炼期保持时间 $\geq 30\text{min}$,精炼期温度为1540℃。

[0068] 当氮气为16ppm时,加入上述原料中的金属铬(纯度 $\geq 99\%$);继续精炼脱气,当氮气为9ppm、氧气为14ppm时,再加入上述原料中的海绵钛;在1550℃的浇注温度下,浇铸成电极。

[0069] 将电极车光、平头后,放入真空自耗重熔,真空自耗炉的冶炼真空度 $\leq 5\text{Pa}$,可以有效去除气体。真空自耗炉的冶炼参数为:开始阶段电流为6KA,熔化阶段熔化速度为3kg/min,补缩阶段为3.5KA。当真空自耗到熔化期时,开启氦气冷却,加速钢液的冷却,边熔边凝,重熔成钢锭后,对钢锭表面磨光或车光。

[0070] 然后,对磨光或车光后的钢锭高温扩散退火,扩散退火温度为1210℃,保温时间20h,再将高温扩散退火后的钢锭在1140℃下进行锻造,其中,开锻温度 $\geq 1000\text{℃}$,终锻温度 $\geq 850\text{℃}$,得到坯料;

[0071] 将坯料轧制成品,轧制温度为1120℃,开轧温度 $\geq 1000\text{℃}$,终轧温度 $\geq 850\text{℃}$ 。

[0072] 将上述成品进行固溶,深冷,时效热处理,其中,固溶温度930℃,按半径2.5mm/min+60min计算保温1h,空冷;深冷的温度为-73℃,保温8h,空冷;取深冷后的样品,在不同温度下进行时效热处理,各样品的时效热处理温度为470~575℃(具体温度如表3所示),按半径2.5mm/min+240min计算保温4h,空冷,得到炉号为1H10532的沉淀硬化型不锈钢。

[0073] 实施例3

[0074] 本发明实施例提供一种沉淀硬化型不锈钢,包括以下质量百分比的下述成分:

[0075] Ni 12.00%,Cr 11.00%,Mo 1.60%,Ti 2.00%,Al 0.04%,余量为Fe和C,Mn,Si,S,P,H,O,N等其它不可避免的杂质。

[0076] 上述沉淀硬化型不锈钢的制备方法包括以下步骤:

[0077] 按上述成分的质量百分比,配入纯铁(S $\leq 0.002\%$ 、P $\leq 0.005\%$)、纯度均 $\geq 99\%$ 的金属钼、金属镍金属铬和海绵钛,以及中间合金,其中,中间合金在总原料中的重量百分占比为30%-40%,将以上原料除金属铬、海绵钛以外的其他原料加入真空感应炉至其容积的1/5时给电加热,在200kw下,边低功率化料,边加入除金属铬、海绵钛以外的剩余原料,当物料温度为1550℃时,开始精炼;

[0078] 精炼期真空度 $\leq 5\text{Pa}$ 、精炼期保持时间 $\geq 30\text{min}$,精炼期温度为1560℃。

[0079] 当氮气为15ppm时,加入上述原料中的金属铬(纯度 $\geq 99\%$);继续精炼脱气,当氮气为10ppm、氧气为15ppm时,再加入上述原料中的海绵钛;在1570℃的浇注温度下,浇铸成电

极。

[0080] 将电极车光、平头后,放入真空自耗重熔,空自耗炉的冶炼真空度 $\leq 5\text{Pa}$,可以有效去除气体。真空自耗炉的冶炼参数为:开始阶段电流为9KA,熔化阶段熔化速度为5kg/min,补缩阶段为6KA。当真空自耗到熔化期时,开启氦气冷却,加速钢液的冷却,边熔边凝,重熔成钢锭后,对钢锭表面磨光或车光。

[0081] 然后,对磨光或车光后的钢锭高温扩散退火,扩散退火温度为1250℃,保温时间20h;再将高温扩散退火后的钢锭在1150℃下进行锻造,其中,开锻温度 $\geq 1000^\circ\text{C}$,终锻温度 $\geq 850^\circ\text{C}$,得到坯料;

[0082] 将坯料轧制成品,轧制的温度为1130℃,开轧温度 $\geq 1000^\circ\text{C}$,终轧温度 $\geq 850^\circ\text{C}$ 。

[0083] 将上述成品进行固溶,深冷,时效热处理,其中,固溶温度为950℃,按半径2.5mm/min+60min计算保温,空冷;深冷的温度为-73℃,保温8h,空冷;取深冷后的样品,在不同温度下进行时效热处理,各样品的时效热处理的温度为470-575℃(具体温度如表3所示),按半径2.5mm/min+240min计算保温4h,空冷,得到炉号为1H10587的沉淀硬化型不锈钢。

[0084] 实施例4

[0085] 本发明实施例提供一种沉淀硬化型不锈钢,包括以下质量百分比的下述成分:

[0086] Ni 12.00%,Cr 11.00%,Mo 1.60%,Ti 2.00%,Al 0.04%,余量为Fe和C,Mn,Si,S,P,H,O,N等其它不可避免的杂质。

[0087] 上述沉淀硬化型不锈钢的制备方法包括以下步骤:

[0088] 按上述成分的质量百分比,配入纯铁($S \leq 0.002\%$ 、 $P \leq 0.005\%$)、纯度均 $\geq 99\%$ 的金属钼、金属镍金属铬和海绵钛,以及中间合金,其中,中间合金在总原料中的重量百分占比为40%-50%,将以上原料除金属铬、海绵钛以外的其他原料加入真空感应炉至其容积的1/5时给电加热,在220kw下,边低功率化料,边加入除金属铬、海绵钛以外的剩余原料,当物料温度为1560℃时,开始精炼;

[0089] 精炼期真空度 $\leq 5\text{Pa}$ 、精炼期保持时间 $\geq 30\text{min}$,精炼期温度为1570℃。

[0090] 当氮气为15ppm时,加入上述原料中的金属铬(纯度 $\geq 99\%$);继续精炼脱气,在氮气为10ppm、氧气为15ppm时,再加入上述原料中的海绵钛;在1580℃的浇注温度下,浇铸成电极。

[0091] 将电极车光、平头后,放入真空自耗重熔,空自耗炉的冶炼真空度 $\leq 5\text{Pa}$,可以有效去除气体。真空自耗炉的冶炼参数为:开始阶段电流为11.5KA,熔化阶段熔化速度为6.5kg/min,补缩阶段为6.5KA,真空自耗到熔化期时,开启氦气冷却,加速钢液的凝固冷却,边熔边凝,重熔成钢锭后,对钢锭表面磨光或车光。

[0092] 然后,对磨光或车光后的钢锭高温扩散退火,扩散退火温度为1250℃,保温时间20h;再将高温扩散退火后的钢锭在1160℃下进行锻造,其中,开锻温度 $\geq 1000^\circ\text{C}$,终锻温度 $\geq 850^\circ\text{C}$,得到坯料;

[0093] 将坯料轧制成品,轧制的温度为1140℃,开轧温度 $\geq 1000^\circ\text{C}$,终轧温度 $\geq 850^\circ\text{C}$ 。

[0094] 将上述成品进行固溶,深冷,时效热处理,其中,固溶温度为990℃,按半径2.5mm/min+60min计算保温,油冷或空冷;深冷的温度为-73℃,保温8h,空冷;取深冷后的样品,在不同温度下进行时效热处理,各样品的时效热处理的温度为470~575℃(具体温度如表3所示),按半径2.5mm/min+240min计算保温4h,空冷,得到炉号为2KH20029的沉淀硬化型不锈

钢。

[0095] 实施例5

[0096] 本发明实施例提供一种沉淀硬化型不锈钢,包括以下质量百分比的下述成分:

[0097] Ni 12.00%,Cr 11.00%,Mo 1.60%,Ti 2.00%,Al 0.04%,量为Fe和C,Mn,Si,S,P,H,O,N等其它不可避免的杂质。

[0098] 上述沉淀硬化型不锈钢的制备方法包括以下步骤:

[0099] 按上述成分的质量百分比,配入纯铁($S \leq 0.002\%$ 、 $P \leq 0.005\%$)、纯度均 $\geq 99\%$ 的金属钼、金属镍、金属铬和海绵钛,以及中间合金,其中,中间合金在总原料中的重量百分占比为50%-60%,将以上原料除金属铬、海绵钛以外的其他原料加入真空感应炉至其容积的1/5时,在250kw下,边低功率化料,边加入除金属铬、海绵钛以外的剩余原料,当物料温度为1560℃时,开始精炼;

[0100] 精炼期真空度 $\leq 5\text{Pa}$ 、精炼期保持时间 $\geq 30\text{min}$,精炼期温度为1570℃。

[0101] 当氮气为15ppm时,加入上述原料中的金属铬(纯度 $\geq 99\%$);继续精炼脱气,当氮气为10ppm、氧气为15ppm时,再加入上述原料中的海绵钛;在1580℃的浇注温度下,浇铸成电极。

[0102] 将电极车光、平头后,放入真空自耗重熔,真空自耗炉的冶炼真空度 $\leq 5\text{Pa}$,可以有效去除气体。真空自耗炉的冶炼参数为:开始阶段电流为411.5KA,熔化阶段熔化速度为6.5kg/min,补缩阶段为6.5KA。当真空自耗到熔化期时,开启氦气冷却,加速钢液的冷却,边熔边凝,重熔成钢锭后,对钢锭表面磨光或车光。

[0103] 然后,对磨光或车光后的钢锭高温扩散退火,扩散退火温度为1250℃,保温时间20h;再将高温扩散退火后的钢锭在1160℃下进行锻造,其中,开锻温度 $\geq 1000^\circ\text{C}$,终锻温度 $\geq 850^\circ\text{C}$,得到坯料;

[0104] 将坯料轧制成品,轧制的温度为1140℃,开轧温度 $\geq 1000^\circ\text{C}$,终轧温度 $\geq 850^\circ\text{C}$ 。

[0105] 将上述成品进行固溶,冷拉形变,时效热处理,固溶温度为930℃,按半径2.5mm/min+60min计算保温,空冷;冷拉形变的变形量为40%~65%;取冷拉变形后的样品,在不同温度下进行时效热处理,各样品的时效热处理温度为510~540℃(具体温度如表3所示),按半径2.5mm/min+240min计算保温4h,空冷,得到炉号为2KH20039的沉淀硬化型不锈钢。

[0106] 对比例1

[0107] 美国卡朋特公司的沉淀硬化型不锈钢Custom 465,其化学元素质量百分配比如表1所示:

[0108] 表1化学成分(wt%)

钢种牌号	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	N
Custom 465	≤ 0.02	$\leq$	$\leq$	$\leq$	$\leq$	10.75	11.00	0.75	1.50	$\leq$
		0.25	0.25	0.015	0.010	11.25	12.50	1.25	1.80	0.010

[0110] 表1所示钢种牌号的沉淀硬化型不锈钢的制造工艺是:真空感应炉浇注电极棒 $\phi 400\text{mm}$ →真空自耗 $\phi 480\text{mm}$ 锭→快锻开坯→轧制成材→固溶→磨光。

[0111] 其中,上述沉淀硬化型不锈钢的固溶的方法为:在980℃保温1h空冷固溶,在-73℃深冷保温 $\geq 8\text{h}$ 空冷后,再在540℃下时效热处理保温4h空冷,即得。

[0112] 对比例2

[0113] 沉淀硬化型不锈钢Custom 465,其化学元素质量百分比及制造工艺同对比例1。

[0114] 其中,上述沉淀硬化型不锈钢的固溶的方法为:在980℃保温1h空冷固溶,在-73℃深冷保温 ≥ 8 h空冷后,再在510℃下时效热处理保温4h空冷,即得。

[0115] 检验例1

[0116] 1) 将实施例1-5制备的沉淀硬化型不锈钢进行化学成分质量百分比测试,结果如表2。

[0117] 表2化学成分质量百分比

	炉号	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	H	O	N
[0118]	实施例1 1H10 070	0.005	0.01	0.01	0.002	0.003	11.40	10.80	1.38	1.85	0.03	0.0001	0.0008	0.0010
	实施例2 1H10 532	0.005	0.01	0.02	0.0013	0.003	11.41	10.90	1.31	1.87	0.03	0.00005	0.0007	0.0010
	实施例3 1H10 587	0.003	0.01	0.02	0.001	0.002	11.47	10.87	1.33	1.85	0.03	0.00005	0.0005	0.0008
	实施例4 2KH2 0029	0.004	0.01	0.01	0.001	0.002	11.45	10.85	1.35	1.86	0.03	0.0001	0.0008	0.0009
	实施例5 2KH2 0039	0.003	0.01	0.01	0.001	0.002	11.43	10.85	1.36	1.87	0.03	0.00005	0.0005	0.0007

[0119] 表2中,余量为Fe和其他不可避免杂质。

[0120] 2) 将实施例1-5制备的沉淀硬化型不锈钢进行力学性能检验,结果见表3。

[0121] 表3力学性能检验

	炉号	时效温度	抗拉强度, Mpa	屈服强度, MPa	伸长率 (A ₄), %	面缩率, %	硬度, HRC
[0122]	实施例1 1H10070	470*4h 空冷	1982	1953	7.0	45	54.5
		482*4h 空冷	2032	1997	9.0	53	55.5
		510*4h 空冷	1992	1944	10.0	60	52.3
		540*4h 空冷	1832	1783	12.0	62	47.5
		565*4h 空冷	1758	1698	14.5	75	46.3

[0123]

		575*4h 空冷	1553	1476	18.0	83	44.6
实施例 2	1H10532	470*4h 空冷	1998	1953	6.0	40	54.5
		482*4h 空冷	2050	1991	9.0	54	55.5
		510*4h 空冷	1984	1927	11.0	60	51.5
		540*4h 空冷	1844	1792	11.0	63	47.3
		565*4h 空冷	1758	1698	14.5	75	46.3
		575*4h 空冷	1553	1476	18.0	83	44.6
实施例 3	1H10587	470*4h 空冷	1953	1886	6.5	38	53.2
		482*4h 空冷	2023	1987	9.0	55	55.2
		510*4h 空冷	2058	2023	9.5	57	53.6
		540*4h 空冷	1853	1790	11.5	61	47.0
		565*4h 空冷	1734	1686	15.0	73	46.5
		575*4h 空冷	1545	1468	19.0	78	43.8
实施例 4	2KH20029	470*4h 空冷	1950	1857	7.0	39	53.3
		482*4h 空冷	2038	1982	9.5	54	55.1
		510*4h 空冷	2084	2044	10.0	57	54.0
		540*4h 空冷	1854	1785	11.0	60	47.0
		565*4h 空冷	1746	1687	14.5	75	46.5
		575*4h 空冷	1534	1428	19.5	81	43.5
实施例 5	2KH20039	510*4h 空冷	2156	2125	10.0	57	55.3
		540*4h 空冷	1950	1888	12.0	60	50.1

[0124] 从表3中,将实施例1-4进行多批次试制,经固溶+深冷+时效后的力学性能检验结果如表3,从表3可知:实施例1制备的沉淀硬化型不锈钢在时效温度470~575℃保温4h的抗拉强度分别为1982Mpa、2032Mpa、1992Mpa、1832Mpa、1758Mpa、1553Mpa,呈现先增大后减小的趋势;屈服强度分别为1953Mpa、1997Mpa、1944Mpa、1783Mpa、1698Mpa、1476Mpa,也呈现先曾增大后减小的趋势;硬度也呈现先曾增大后减小的趋势;伸长率和面缩率均呈现增大的趋势。实施例2-4也同样呈现出此规律。且实施例1-4的抗拉强度、屈服强度、硬度、伸长率和面缩率均符合GB/T1220-1992标准要求。

[0125] 综合考虑,在时效温度为482~565℃时,配合其他工艺参数以及原料配比,可得到力学性能优良的沉淀硬化型不锈钢。

[0126] 将实施例5进行多批次试制,经固溶+冷拉变形60%+时效热处理后的力学性能检验如表3所示,从表3可知:实施例5制备的沉淀硬化型不锈钢在时效温度510℃、540℃保温4h的抗拉强度分别为2156Mpa、1950Mpa;屈服强度分别为2125MPa和1888MPa,硬度分别为55.3HRC和50.1HRC;伸长率分别为10.0%和12%,面缩率均为57%和60%,上述力学性能参数均符合GB/T1220-1992标准要求。

[0127] 3) 将实施例2、实施例5制备的沉淀硬化型不锈钢与对比例1-2制备的Custom 465钢种进行机械性能对比,结果见表4。

[0128] 表4机械性能对比

[0129]

	钢种牌号	热处理方法	抗拉强度 (R_m /MPa)	屈服强度 ($R_{p0.2}$ /MPa)	伸长率 (A%)	面缩率 (ψ %)	硬度 (HRC)
对比例 1	Custom465	980℃保温 1h 空冷+ (-73)℃保温≥8h 空冷 +540℃保温 4h 空冷	≥1515	≥1380	≥10	≥50	≥45
对比例 2		980℃保温 1h 空冷+ (-73)℃保温≥8h 空冷 +510℃保温 4h 空冷	≥1655	≥1515	≥10	≥45	≥47
实施例 2	本发明钢种	930℃保温 1h 空冷+ (-73)℃保温≥8h 空冷 +540℃保温 4h 空冷	1832~1854	1783~1792	11.0~12.0	60~63	47.0~47.5
实施例 2		930℃保温 1h 空冷+ (-73)℃保温≥8h 空冷 +510℃保温 4h 空冷	1984~2084	1927~2044	9.5~11.0	57~60	51.5~54.0
实施例 5		930℃保温 1h 空冷+冷 拉变形 60%+510℃保 温 4h 空冷	2100~2170	2085~2140	9.0~ 10.0	55~57	54.3~55.5

[0130]

实施例 5		930℃保温 1h 空冷+冷 拉变形 60%+540℃保 温 4h 空冷	1935~1973	1862~ 1915	11.0~ 12.0	59~ 61	50.0~ 52.1
-------	--	--	-----------	---------------	---------------	-----------	---------------

[0131] 从表4可知,实施例2在930℃保温1h空冷+(-73)℃保温≥8h空冷+510~540℃保温4h空冷,得到的沉淀硬化型不锈钢的抗拉强度为1832~2024MPa、屈服强度为1783~2044MPa、伸长率为9.5%~12%,面缩率为57%~63%,硬度为47~54HRC,力学性能指标高于或相当于对比例1-2。

[0132] 实施例5在930℃保温1h空冷+冷拉变形60%+510~540℃保温4h空冷,得到的沉淀硬化型不锈钢的抗拉强度为1935~2170MPa、屈服强度为1862~2140MPa、伸长率为9.0%~12%,面缩率为55%~61%,硬度为50~55.5HRC,力学性能指标高于或相当于对比例1-2。

[0133] 上述结果表明,本发明通过固溶、深冷、时效热处理工艺或固溶、冷拉变形、时效热处理工艺,得到的沉淀硬化型不锈钢的力学性能指标高于或相当于对比例1-2。

[0134] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换或改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。