



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102418051 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 18

(21) 申请号 201110429726. 3

(22) 申请日 2011. 12. 20

(71) 申请人 振石集团东方特钢股份有限公司
地址 314000 浙江省嘉兴市南湖区新丰镇经济开发区

(72) 发明人 颜海涛 申鹏 李亚峰 周勇
杨振 李杰 刘彦妍 刘晓亚

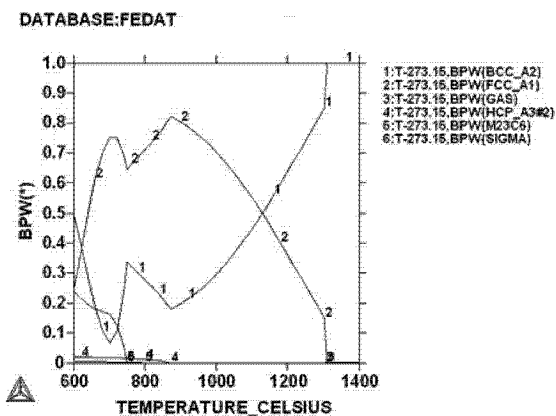
(74) 专利代理机构 杭州天欣专利事务所 33209
代理人 董力平

(51) Int. Cl.
C22C 38/58 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称
低镍双相不锈钢

(57) 摘要
本发明涉及一种具有良好热加工性能和耐腐蚀性能的低镍双相不锈钢,属于金属材料领域。本发明的低镍双相不锈钢,其化学成分的质量百分比为:C :0. 01-0. 04 ;Si :0. 2-1. 0 ;Mn :3-5 ;Cr : 21-23 ;Ni :1. 7-2. 5 ;N :0. 15-0. 25 ;Mo :0. 2-1. 0 ;其余为 Fe 和不可避免的杂质元素。本发明具有配方设计合理、镍金属含量低、成本低、既具有良好热加工性能能又具有较好耐腐蚀性的优点。



1. 一种低镍双相不锈钢,其化学成分的重量百分比为:
C :0.01-0.04 ;Si :0.2-1.0 ;Mn :3-5 ;Cr :21-23 ;Ni :1.7-2.5 ;N :0.15-0.25 ;Mo :0.2-1.0 ;其余为 Fe 和不可避免的杂质元素。
2. 根据权利要求 1 所述的低镍双相不锈钢,其特征是 :所述的化学成分中还含有 B,所述 B 的质量含量为 :0-30ppm。
3. 根据权利要求 2 所述的低镍双相不锈钢,其特征是 :所述的化学成分中还含有 Ca,所述 Ca 的质量含量为 :0-30ppm。
4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的低镍双相不锈钢,其特征是 :所述的杂质中,Cu 的质量百分含量为 :0-1。
5. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的低镍双相不锈钢,其特征是 :所述的杂质中,S 的质量百分含量为 :0-0.005。
6. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的低镍双相不锈钢,其特征是 :所述的杂质中,P 的质量百分含量为 :0-0.040。

低镍双相不锈钢

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有良好热加工性能和耐腐蚀性能的低镍双相不锈钢,属于金属材料领域。

背景技术

[0002] 双相不锈钢是指在其固溶组织由铁素体与奥氏体双相组成,而且其中一相比比例约 45%~55% (量少相至少占 30%) 的不锈钢。由于两相组织的特征使双相不锈钢兼有铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢的优点,与铁素体不锈钢比,其韧性高、脆性转变温度低、耐晶间腐蚀和焊接性能好,同时保留了铁素体钢导热系数高、膨胀系数小的优点。与奥氏体不锈钢相比,其屈服强度是奥氏体不锈钢的两倍,耐氯化物应力腐蚀断裂能力均明显高于 300 系列的奥氏体不锈钢。双相不锈钢由于其优异的力学性能和耐腐蚀性能广泛应用于油气、石化、化肥、桥梁、建筑以及化学品船等行业。

[0003] 近年来,随着镍价的不断上涨和大幅波动,为了充分发挥双相不锈钢资源节约的优势,双相不锈钢开始向低镍的方向发展。低镍双相不锈钢是指铬含量在 23% 以下,且含镍量低,同时不含钼或含少量钼的双相不锈钢,其设计开发思路是采用锰和氮代替镍,保证双相不锈钢的两相比比例。该钢成本较低,是取代传统奥氏体不锈钢的理想材料。

[0004] 低镍双相不锈钢相关专利的成分见下表。

专利申请号	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Cu	N	Mo	Other
WO 02/27056 A1	0.005- 0.07	0.1- 2.0	3-8	19-23	0.5-1.7	-	-	≤1.0	0.15- 0.30	≤ 1.0	-
200810079771.9	0.01- 0.03	0.2- 1.0	4-6	21-22	1.35-1.7	0.001- 0.02	0.01- 0.04	0.1-0.6	0.20- 0.25	0.1-0.6	B:0.0028- 0.0043
200810200580.3	0.01- 0.1	0.2- 1.0	≤ 1.5	20-22	1.8-4.0	-	-	≤1.0	0.08- 0.2	0-0.5	-
200910134128.6	≤ 0.03	≤ 2.0	1-2	20-22	1.9-2.3	≤0.0025	≤0.035	0.7-1.0	0.1- 0.2	0.2-1.0	-
201010505097.3	≤ 0.03	-	0.5- 2.0	21.5- 23	1.5-2.5	≤0.005	≤0.005	0.2-0.5	0.2- 0.4	0.2-0.4	-

专利申请号为 WO 02/27056 A1:该专利镍含量比较低,为了保证两相比比例接近 1:1,所以提高了锰和氮的含量。锰含量的提高,容易形成 MnS 夹杂,降低材料的腐蚀性,氮含量的增加,增加了冶炼的难度和成本。

[0005] 专利申请号为 200810079771.9:该专利与专利 WO 02/27056 A1 一样,同样锰含量和氮含量比较高,降低了材料的耐腐蚀性和增加了材料的冶炼难度。

[0006] 专利申请号为 200810200580.3:该专利与专利 200810079771.9 相比,提高了镍含量,降低了锰含量,但镍含量增加太多,最高增加到 4%,镍含量的提高对双相不锈钢的组织稳定是有利的,但成本也大大增加,其市场竞争力比较弱。

[0007] 专利申请号为 200910134128.6:该专利与专利 200810200580.3 相比,降低了镍含量,

但锰的含量没有相应的增加,难以保证两相组织的稳定性,增加了热加工的难度。

[0008] 专利申请号为 201010505097.3:该专利与专利 200910134128.6 一样,存在两相组织的稳定性和热加工性能比较差的问题。

[0009] 根据上述分析可知,虽然出现了较多的低镍双相不锈钢,其成本有了较大的下降,但是仍然存在的问题是:这些发明专利合金的成本控制和热加工性能的匹配没有达到最优化,即有些专利的镍含量使用太少,导致锰和氮的含量的增加,热加工性能变差,材料的成材率降低,最终材料的综合成本并未降低;有些专利的锰和氮的含量过低,为了保证两相的稳定性,镍含量就比较高,虽然热加工性能比较好,但是材料的成本因为镍的增加也变得比较高。本专利综合考虑了合金的成本和热加工性能,设计出了一种具有低成本且具有良好热加工性能和耐腐蚀性能的低镍双相不锈钢。

[0010] 发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种配方设计合理、镍金属含量低、成本低、既具有良好热加工性能又能具有较好耐腐蚀性的双相不锈钢。

[0011] 本发明为了解决上述技术问题,设计了一种低镍双相不锈钢,其化学成分的质量百分比为:

C:0.01-0.04;Si:0.2-1.0;Mn:3-5;Cr:21-23;Ni:1.7-2.5;N:0.15-0.25;Mo:0.2-1.0;其余为Fe和不可避免的杂质元素。

[0012] 作为优选,本发明所述的化学成分中还含有B,所述B的质量含量为:0-30ppm。

[0013] 作为优选,本发明所述的化学成分中还含有Ca,所述Ca的质量含量为:0-30ppm。

[0014] 作为优选,本发明所述的杂质中,Cu的质量百分含量为:0-1。

[0015] 作为优选,本发明所述的杂质中,S的质量百分含量为:0-0.005。

[0016] 作为优选,本发明所述的杂质中,P的质量百分含量为:0-0.040。

[0017] 本发明的设计思路是降镍,保证必要的铬含量,以确保耐腐蚀性能和降低成本;选择合适的锰和氮含量,以稳定双相不锈钢的两相组织。添加微量的硼元素,提高钢的热加工性能;增加微量的钙元素,改变夹杂物的形貌。上述各元素的作用如下:

C:碳是一种间隙元素,能够强烈形成并稳定奥氏体组织并扩大奥氏体区。碳形成奥氏体的能力约为镍的30倍,但过多的碳会与钢中的铬形成 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物,使钢的耐腐蚀性能特别是耐晶间腐蚀性能下降。从耐腐蚀性角度考虑,一般要求碳越低越好,但过低的碳会使双相钢的两相组织不稳定,而且增加冶炼成本。因此兼顾双相不锈钢的组织 and 耐蚀性,控制碳在0.01-0.04%。

[0018] Si:硅是脱氧元素,另外也是提高抗高温氧化性能的有效元素,但是硅是强烈的铁素体形成元素。为了获得稳定的两相组织,控制在0.2-1.0%。

[0019] Mn:锰是较弱的奥氏体形成元素,但可增加氮在奥氏体钢中的溶解度,锰、氮的复合加入可替代钢中昂贵的镍元素,但锰的加入会与钢中的杂质元素硫形成MnS而降低钢的耐蚀性,过高的锰还降低钢的焊接性能,因此锰控制在3-5%。

[0020] Cr:铬是双相不锈钢中的主要元素,增加铬含量能够提高不锈钢的耐蚀性,但是铬含量过多会导致在不锈钢中形成过多的铁素体,破坏两相的平衡,因此铬含量控制在21-23%。

[0021] Ni:镍的主要作用是形成并稳定奥氏体组织,它促进铬的钝化,其本身不是耐蚀元素。镍可改善冷热加工性能,使强度、塑性和韧性很好的配合,但其价格也是比较昂贵的,因此,在保证不锈钢综合性能的前提下,尽可能降低镍,控制其在1.7-2.5%。

[0022] N:氮是非常强烈形成并稳定奥氏体且扩大奥氏体相区的元素,其形成奥氏体的能

力与碳相当,约为镍的 30 倍。氮主要作用是作为固溶强化元素提高双相不锈钢的强度,但并不显著降低钢的塑性和韧性,同时 N 还可以显著提高不锈钢的综合耐蚀性能。但氮含量过高,会导致钢的热加工性能下降。因此,控制氮在 0.15-0.25%。

[0023] Cu:铜是弱奥氏体形成元素,能显著降低钢的冷作硬化倾向,适量的铜可以提高钢的冷加工成形性。但铜过高会降低奥氏体不锈钢的热塑性,从而影响钢的热加工性能。因此铜控制在 1% 以下。

[0024] P, S:磷和硫是不可避免的杂质元素,对性能有不利的影响,尽量降低磷和硫的含量,但考虑的冶炼的成本,因此控制 $P \leq 0.040\%$, $S \leq 0.005\%$ 。

[0025] Mo:钼在奥氏体不锈钢中的主要作用是提高钢的耐还原介质的腐蚀性能和耐点蚀、耐缝隙腐蚀等的性能。但钼是铁素体形成元素,为使双相不锈钢保持两相平衡,随着钢中钼含量的增加,奥氏体形成元素也要相应增加,同时也会增加合金的成本,综合考虑,钼控制在 0.2-1.0%。

[0026] B:硼是一种可选元素,硼是提高热塑性强有力的元素,硼元素能够防止不锈钢热轧过程中产生边裂,但是硼过多会降低固溶态下的晶间腐蚀性能。因此硼控制在 0-30ppm。

[0027] Ca:钙是一种可选元素,钙优先与降低热加工性的硫反应,从而提高钢的热加工性,同时,适量的钙还可以改变夹杂物的形态,提高钢坯的质量。但过多的钙会导致产生过多的夹杂物。因此钙含量控制在 0-30ppm。

[0028] 在钢种成分设计中,考虑了铬、镍当量及相平衡,铬、镍当量的计算公式如下:

$$\text{铬当量 } \%Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si$$

$$\text{镍当量 } \%Ni_{eq} = \%Ni + 30 \times (\%C + \%N) + 0.5 \times \%Mn + 0.3\%Cu$$

以上公式主要用于成分设计时,确保合适的铬当量和镍当量,只有铬镍当量比较合适,才能保证稳定的两相组织。

[0029] 本发明同已有的技术相比,具有以下优点和特点:

本发明者通过不断的摸索,调整了钢中各元素及其配比,本发明的成分配比,在降低成本的同时,使得产品既具有良好耐腐蚀性能,又具有良好热加工性能,是一种新型的低成本的低镍双相不锈钢。本发明的配比,能够全面平衡产品的性能,在不增加成本的情况下,全面优化后的成分和含量,使得产品的整体性能得到了极大的提升。解决了现有技术中多种双相不锈钢存在的问题。

[0030] 本发明在成分设计时选定了合适的铬当量和镍当量,使双相不锈钢保持了两相的稳定性。本发明专利产品耐腐蚀性能优于传统的 304 不锈钢,在某些领域可以代替 304 不锈钢。

附图说明

[0031] 图 1 为本发明实施例 1 的热力学计算相比比例图。

[0032] 图 2 为本发明实施例 1 的金相图。

具体实施方式

[0033] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明,以下实施例是对本发明的解释而本发明并不局限于以下实施例。

[0034] 实施例：

表 1 为本发明实施例 1-10 与比较例 1-2 的成分列表 :wt%。

[0035] 表 1 单位 :重量百分比

	化学成分 (wt%)										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	N	Cu	Mo	Creq/Nreq
实施例 1	0.025	0.35	3.2	21.3	1.91	0.031	0.0010	0.18	0.62	0.32	2.25
实施例 2	0.035	0.47	4.5	22.3	1.88	0.028	0.0015	0.22	0.48	0.64	1.98
实施例 3	0.030	0.53	3.8	21.4	2.15	0.030	0.0012	0.19	0.33	0.47	2.11
实施例 4	0.027	0.45	4.9	22.6	2.26	0.035	0.0011	0.16	0.52	0.81	2.30
实施例 5	0.024	0.24	4.1	21.4	2.14	0.034	0.0009	0.20	0.54	0.56	2.02
实施例 6	0.031	0.45	4.8	22.4	2.07	0.021	0.0010	0.21	0.52	0.42	1.98
实施例 7	0.020	0.37	4.5	22.5	2.31	0.025	0.0015	0.20	0.49	0.34	2.07
实施例 8	0.027	0.43	3.5	21.2	1.92	0.030	0.0008	0.19	0.33	0.46	2.17
实施例 9	0.033	0.35	3.9	21.7	1.95	0.031	0.0016	0.17	0.43	0.71	2.27
实施例 10	0.028	0.27	4.7	21.5	2.03	0.024	0.0015	0.18	0.44	0.55	2.09
比较例 1 (2101)	0.030	0.22	5.0	21.2	1.50	0.025	0.0030	0.20	0.24	0.62	2.02
比较例 2 (304)	0.030	0.32	0.9	18.1	8.02	0.030	0.0070	0.05	-	-	1.62

表 2 为上表中实施例 1-10 与比较例 1-2 的性能参数,表中 Rp0.2 表示规定非比例延伸强度, R_m 表示抗拉强度, A 表示断后伸长率。

[0036] 表 2

编号	铁素体 含量%	R _{p0.2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	硬度 (Hv)	腐蚀速率 [g/(m ² ·h)]	热轧边裂情况
实施例 1	47	470	690	42	216	7.67	无边裂
实施例 2	52	475	695	41	217	5.45	无边裂
实施例 3	46	455	675	38	211	8.23	无边裂
实施例 4	54	460	685	39	214	5.42	无边裂
实施例 5	52	480	705	40	220	6.45	无边裂
实施例 6	50	465	685	43	214	6.78	无边裂
实施例 7	47	455	680	39	213	7.34	无边裂
实施例 8	49	460	685	38	214	5.84	无边裂
实施例 9	51	455	670	40	209	7.21	无边裂
实施例 10	53	475	690	42	216	6.82	无边裂
比较例 1	49	470	695	44	217	7.76	轻微边裂

表 3 为本发明实施例 11-20 的成分列表 :B 和 Ca 为 ppm,其余为 wt%。

[0037] 表 3

	化学成分												Creq/Nie q
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	N	Cu	B	Ca	Mo	
实施例 11	0.015	0.75	3.2	21.3	2.45	0.031	0.0010	0.23	0.7 2	5	30	0.9 5	2.01
实施例 12	0.036	0.58	4.3	23	1.80	0.028	0.0015	0.22	0.4 8	26	22	0.2 8	2.05
实施例 13	0.012	0.20	3.8	21	2.15	0.030	0.0012	0.15	0.3 3	12	27	0.5 6	2.43
实施例 14	0.012	0.64	4.9	21.6	2.46	0.035	0.0031	0.16	0.5 8	0	13	0.9	2.29
实施例 15	0.014	0.84	4.1	21.4	1.70	0.034	0.0029	0.20	0	18	0	0.2	2.25
实施例 16	0.01	0.55	3.0	22.4	2.42	0.036	0.0010	0.18	0.5 2	0	18	0.8 6	2.46
实施例 17	0.016	0.88	4.5	22.5	2.36	0.025	0.0035	0.17	0	30	8	0.9 2	2.43
实施例 18	0.04	0.68	3.5	22.8	2.50	0.030	0.0008	0.24	0.3 5	15	0	1.0	1.95
实施例 19	0.018	1.00	5.0	22.7	1.82	0.031	0.0046	0.25	0.4 7	24	4	0.2 3	1.95
实施例 20	0.038	0.97	3.7	22.5	2.09	0.024	0.0015	0.21	0.6 4	20	15	0.5 5	2.12

表 4 为上表中实施例 11-20 的性能参数：

表 4

编号	铁素体 含量%	R _{p0.2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	硬度 (Hv)	腐蚀速率 [g/(m ² ·h)]	热轧边裂情况
实施例 11	48	490	710	42	222	5.67	无边裂
实施例 12	52	485	695	40	217	5.45	无边裂
实施例 13	47	460	685	39	214	8.23	无边裂
实施例 14	54	460	685	39	214	6.47	无边裂
实施例 15	50	490	705	40	220	6.55	无边裂
实施例 16	51	475	695	42	217	7.78	无边裂
实施例 17	51	475	685	41	214	6.34	无边裂
实施例 18	49	460	685	38	214	5.44	无边裂
实施例 19	54	460	675	40	211	7.01	无边裂
实施例 20	52	480	700	42	219	6.62	无边裂

从图 1 可见，合金在 1100℃ 时，两相的比例在 1:1 左右。

[0038] 从图 2 可见，浅色的组织为奥氏体组织、深色的为铁素体组织，两相的比例接近 1:1。

从表 1 可见，实施例 1-10 的铬镍当量比在 1.98-2.30 之间，保证了两相组织的稳定性。

[0039] 从表 2 可见，实施例 1-10 的力学性能和腐蚀性能与比较例 1 相差不大，但实施例 1-10 的热轧边裂情况好于比较例 1。实施例 1-10 的热加工性能与比较例 2 相当，但实施例 1-10 的强度和耐腐蚀性能好于比较例 2。

[0040] 从表 3 可见, 实施例 11-20 的铬镍当量比在 1.95-2.50 之间, 也能保证两相组织的稳定性。

[0041] 从表 4 可见, 实施例 11-20 的力学性能和腐蚀性能都满足相关技术标准, 也未出现热轧边裂缺陷。

[0042] 本发明的冶炼方法, 与普通双相不锈钢的冶炼方法相同。

[0043] 此外, 需要说明的是, 本说明书中所描述的具体实施例, 其配方、工艺所取名称等可以不同。凡依本发明专利构思所述的构造、特征及原理所做的等效或简单变化, 均包括于本发明专利的保护范围内。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代, 只要不偏离本发明的结构或者超越本权利要求书所定义的范围, 均应属于本发明的保护范围。

[0044] 虽然本发明已以实施例公开如上, 但其并非用以限定本发明的保护范围, 任何熟悉该项技术的技术人员, 在不脱离本发明的构思和范围内所作的更动与润饰, 均应属于本发明的保护范围。

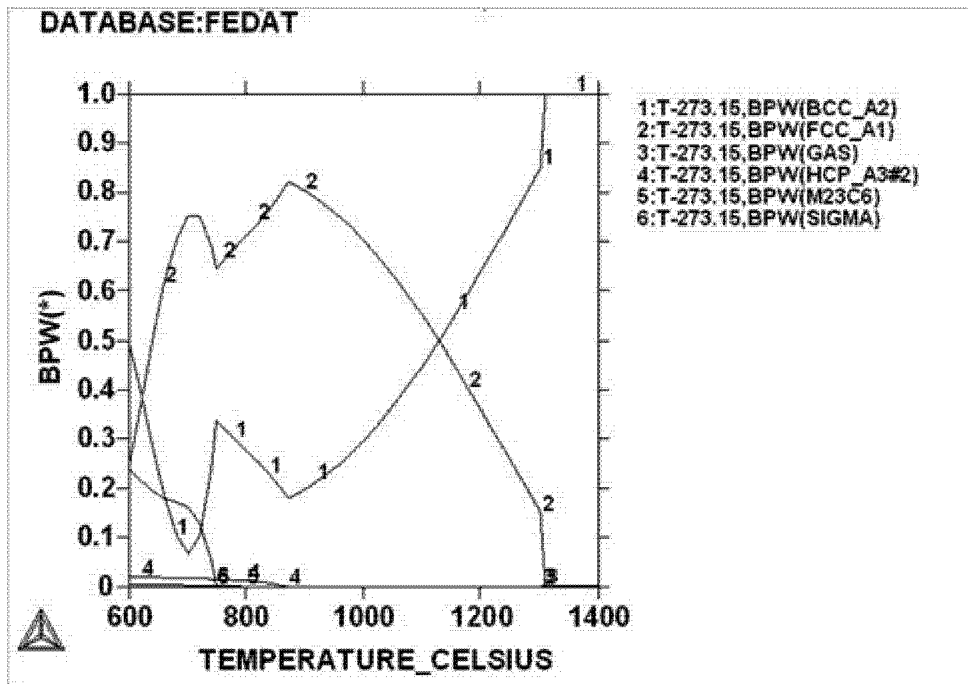


图 1

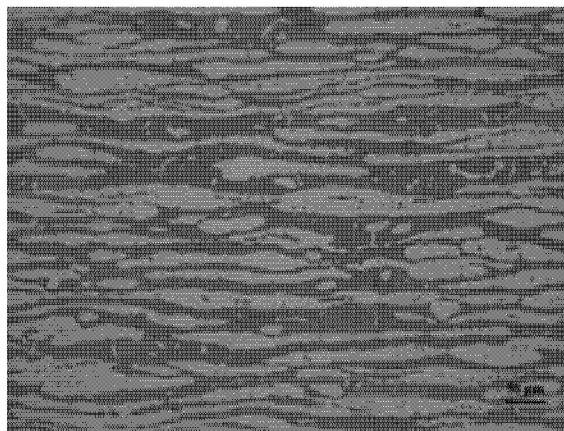


图 2