



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104928597 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201510306942. 7

G22C 33/04(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 06. 08

(71) 申请人 广西雅力耐磨材料有限公司

地址 536000 广西壮族自治区北海市澳门路
37 号

申请人 北海市产品质量检验所

(72) 发明人 廖斌 李薇 陈平燕 邓先发

(74) 专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理
事务所(普通合伙) 11369

代理人 靳浩

(51) Int. Cl.

G22C 38/58(2006. 01)

G22C 38/44(2006. 01)

G22C 38/38(2006. 01)

G22C 38/22(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种低镍铬不锈钢及其制造方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种低镍铬不锈钢,以质量百分比计,含有下述成分:C \leq 0.015%,N:0.035% -0.1%,Si:0.2% -0.3%,Mn:1.0% -2.0%,S \leq 0.06%,Mo:0.5% -2.0%,Ni:2% -6%,Cr:6% -15%,余量为铁和不可避免的杂质。本发明还公开了一种低镍铬不锈钢的制造方法,包括:将炉料或废钢投入到炼钢炉,加入脱硫剂后熔炼形成钢水,将钢水送入氩氧精炼炉进行氧化期冶炼,然后进行还原期冶炼,最后连铸制成钢坯,使得表面形成渗碳层。本发明还公开了一种低镍铬不锈钢船桨。提高了不锈钢的抗拉强度和耐腐蚀性能,可实现桨叶薄轻量化,机械强度高不易折断,推进效率高、节能效果好。

1. 一种低镍铬不锈钢,其特征在於,以质量百分比计,含有下述成分:
 $C \leq 0.015\%$, $N : 0.035\% - 0.1\%$, $Si : 0.2\% - 0.3\%$, $Mn : 1\% - 2\%$, $S \leq 0.06\%$, $Mo : 0.5\% - 2\%$, $Ni : 2\% - 6\%$, $Cr : 6\% - 15\%$, 余量为铁和不可避免的杂质。
2. 一种如权利要求 1 所述的低镍铬不锈钢的制造方法,其特征在於,包括以下步骤:
步骤一、将炉料或废钢用稀硝酸清洗后投入到炼钢炉,加入脱硫剂后熔炼形成钢水,排出脱氧剂和钢渣,出钢后钢水温度为 $1660-1780^{\circ}\text{C}$, C 含量为 $1.2-2\%$;
步骤二、将步骤一得到的钢水送入氩氧精炼炉进行氧化期冶炼,第一阶段氩气和氧气的流量比为 $1 : 2.5-4$,至钢水中的碳含量不大于 0.15% ,第二阶段氩气和氧气的流量比为 $2 : 0.5-1.5$,至钢水中的碳含量不大于 0.02% ;
步骤三、将步骤二得到的钢水进行还原期冶炼,将氮气经过步骤一的出钢后的钢水的界面进行气体熔体界面反应,分解成原子形态的 N,还原期由炉顶吹入氮气,吹入量为 $200-300\text{m}^3/\text{h}$,还原 $15-20\text{min}$,然后加入质量比为 $7-8 : 1$ 的低碳石灰和萤石进行造渣,加入含 Mn 和 Mo 的合金冶炼,加入精炼剂,炉顶吹入氮气,吹入量为 $100-150\text{m}^3/\text{h}$,至钢水中的碳含量不大于 0.015% ;
步骤四、将步骤三得到的钢水连铸制成钢坯,置于 $1000-1200^{\circ}\text{C}$ 的氢气和氩气的还原气氛中保持 $20-30\text{min}$,然后置于 $400-500^{\circ}\text{C}$ 的正丁烷和环丙烷气氛中保持 $15-20\text{min}$,使得表面形成厚度为 $8-15\ \mu\text{m}$ 的渗碳层。
3. 如权利要求 2 所述的低镍铬不锈钢的制造方法,其特征在於,正丁烷和环丙烷的流量比为 $1 : 1.5-2$ 。
4. 如权利要求 3 所述的低镍铬不锈钢的制造方法,其特征在於,所述的低碳石灰为碳含量低于 0.15% 的石灰。
5. 如权利要求 4 所述的低镍铬不锈钢的制造方法,其特征在於,所述精炼剂的添加量为每 1t 钢水添加 $0.15-0.3\text{kg}$,所述精炼剂为重量份数比为 $10-15 : 8-10 : 2 : 1-2$ 的 CaC_2 、 SiC 、 CaO 和 MgO 。
6. 如权利要求 5 所述的低镍铬不锈钢的制造方法,其特征在於,所述的氢气和氩气的还原气氛中,氢气和氩气的流量比为 $1 : 18-25$ 。
7. 一种低镍铬不锈钢船桨,其特征在於,由权利要求 1 所述的低镍铬不锈钢制造而成。

一种低镍铬不锈钢及其制造方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及不锈钢材料领域,具体涉及一种低镍铬不锈钢及其制造方法和由这种低镍铬不锈钢制成的船桨。

背景技术

[0002] 不锈钢是 20 世纪初材料领域最伟大的发明之一。不锈钢按种类可以划分为奥氏体、铁素体、双相型及沉淀硬化型,奥氏体在我国的不锈钢市场上的用量约占 9 成,在不锈钢螺旋桨市场上奥氏体也占据了绝对比重。奥氏体不锈钢以 8% 以上的镍构成,镍本身又是很昂贵的金属,其售价每吨约为 20 万。近年来受我国对不锈钢巨大需求的刺激,加上迅速发展的电镀、化工、电池及船舶等行业对原镍和再生镍需求的迅速增长,使得镍价一路走高。由于世界范围内的镍资源日趋紧张,加上镍价上涨等因素的影响,使不锈钢企业纷纷寻找成本更低的新钢种。同时,人们生活水平的提高也对使用材料的绿色环保性提出了更高的要求。近年来发现奥氏体不锈钢中的镍会引起人体过敏,所以要求限制使用含镍不锈钢制造与人体直接接触的零部件。铬是不锈钢的重要组成物质,中国铬矿资源比较贫乏,按可满足需求的程度看,属短缺资源。同时,铬是一种毒性很大的重金属,容易进入人体细胞,对肝、肾等内脏器官和 DNA 造成损伤,在人体内蓄积具有致癌性并可能诱发基因突变,世界各国都提倡开发铬含量低的不锈钢产品。因此,低镍铬低成本不锈钢必将成为未来产业发展的主要趋势。

发明内容

[0003] 本发明的一个目的是解决至少上述问题和 / 或缺陷,并提供至少后面将说明的优点。

[0004] 本发明还有一个目的是提供一种低镍铬不锈钢,其通过添加 N、Mn、Mo 等化学成分,提高了不锈钢的抗拉强度和耐腐蚀性能,同时达到减少镍和铬的使用量,降低成本的目的。

[0005] 本发明还有一个目的是提供一种低镍铬不锈钢的制造方法,采用 AOD 工艺,通过气体 - 熔体界面反应,将 N_2 分子分解成熔体可以吸收的原子形态的 N,实现由气 - 液界面向液相的传质,同时添加适量的 Mn 和微量 Mo,在不锈钢表面形成渗碳膜,提高不锈钢的机械强度。

[0006] 本发明还有一个目的是提供一种低镍铬不锈钢船桨,采用高机械性能的低镍铬不锈钢为原料,可实现桨叶薄轻量化,机械强度高不易折断,推进效率高、节能效果好。

[0007] 为了实现根据本发明的这些目的和其它优点,提供了一种低镍铬不锈钢,以质量百分比计,含有下述成分:

[0008] $C \leq 0.015\%$, $N : 0.035\% - 0.1\%$, $Si : 0.2\% - 0.3\%$, $Mn : 1\% - 2\%$, $S \leq 0.06\%$, $Mo : 0.5\% - 2\%$, $Ni : 2\% - 6\%$, $Cr : 6\% - 15\%$,余量为铁和不可避免的杂质。

[0009] 本发明的目的还可以进一步由所述的低镍铬不锈钢的制造方法来实现,该方法包

括以下步骤：

[0010] 步骤一、将炉料或废钢用稀硝酸清洗后投入到炼钢炉，加入脱硫剂后熔炼形成钢水，排出脱氧剂和钢渣，出钢后钢水温度为 1660-1780℃，C 含量为 1.2-2%；

[0011] 步骤二、将步骤一得到的钢水送入氩氧精炼炉进行氧化期冶炼，第一阶段氩气和氧气的流量比为 1 : 2.5-4，至钢水中的碳含量不大于 0.15%，第二阶段氩气和氧气的流量比为 2 : 0.5-1.5，至钢水中的碳含量不大于 0.02%；

[0012] 步骤三、将步骤二得到的钢水进行还原期冶炼，将氮气经过步骤一的出钢后的钢水的界面进行气体熔体界面反应，分解成原子形态的 N，还原期由炉顶吹入氮气，吹入量为 200-300m³/h，还原 15-20min，然后加入质量比为 7-8 : 1 的低碳石灰和萤石进行造渣，加入含 Mn 和 Mo 的合金冶炼，加入精炼剂，炉顶吹入氮气，吹入量为 100-150m³/h，至钢水中的碳含量不大于 0.015%；

[0013] 步骤四、将步骤三得到的钢水连铸制成钢坯，置于 1000-1200℃ 的氢气和氩气的还原气氛中保持 20-30min，然后置于 400-500℃ 的正丁烷和环丙烷气氛中保持 15-20min，使得表面形成厚度为 8-15 μm 的渗碳层。

[0014] 优选的是，所述的低镍铬不锈钢的制造方法，正丁烷和环丙烷的流量比为 1 : 1.5-2。

[0015] 优选的是，所述的低镍铬不锈钢的制造方法，所述的低碳石灰为碳含量低于 0.15% 的石灰。

[0016] 优选的是，所述的低镍铬不锈钢的制造方法，所述精炼剂的添加量为每 1t 钢水添加 0.15-0.3kg，所述精炼剂为重量份数比为 10-15 : 8-10 : 2 : 1-2 的 CaC₂、SiC、CaO 和 MgO。

[0017] 优选的是，所述的低镍铬不锈钢的制造方法，所述的氢气和氩气的还原气氛中，氢气和氩气的流量比为 1 : 18-25。

[0018] 本发明的目的还可以进一步由提供一种低镍铬不锈钢船桨来实现，由所述的低镍铬不锈钢制造而成。

[0019] 本发明至少包括以下有益效果：

[0020] 第一、通过添加一定比例廉价的 N、Mn、Mo 等化学成分替代价格昂贵的稀缺物质 Ni 和 Cr，从而达到提高螺旋桨抗拉强度、耐腐蚀性能和降低成本的三重目的，抗拉强度可最高达到 880MPa，是传统镍铝青铜合金的 1.5 倍，以及更高的耐蚀性能，腐蚀疲劳强度达到 490MPa；

[0021] 第二、AOD 工艺中通过气体-熔体界面反应，将 N₂ 分子分解成熔体可以吸收的原子形态的 N，实现由气-液界面向液相的传质，氮作为间隙原子对基体强化，且通过晶格并沿位错进行迁移时，对位错造成一定的拖曳作用使金属得到强化，由于氮的间隙固溶强化和稳定奥氏体组织的作用比碳要大得多，所以既大大提高了不锈钢的强度，又保持了很好的塑韧性，提高晶粒尺寸从而减少了晶界处缺陷的集聚，避免了晶界面积增加而造成的不锈钢表面钝化膜的不稳定性，从而提高了不锈钢的耐蚀性；

[0022] 第三、Mn 是奥氏体形成元素，锰比铁更容易和硫结合，形成稳定的硫化锰 (MnS)，防止形成 FeS 低熔点共晶组分而导致产生了凝固裂纹，从而有效地消除热脆性问题，添加含量为 1.0% -2.0% 的 Mn 可以扩大 γ 相区，使 γ-α 转变线向低温方向移动，同时增加氮

的溶解度;Mo 具有改善不锈钢材料耐腐蚀性和高温强度,可在苛刻的条件下使用,加工硬化性能好的优点,当添加量为 0.5% -2%的 Mo 可以有效提高耐海水腐蚀性能,添加量超出 2%则相反,强度下降、脆化严重;

[0023] 第四、将制得的不锈钢钢坯在高温的无卤还原气氛中去除钝化层,然后在饱和碳原子的无卤气氛中在钢坯表面生成渗碳层,提高硬度和抗腐蚀性能;

[0024] 第五、本发明通过优化螺旋桨的原料,提供一种低镍铬不锈钢制成的制螺旋桨,可实现桨叶薄而且轻量化,配套船舶推进系统后,螺旋桨工作平稳、推进效率高,而且节能效果好。

[0025] 本发明的其它优点、目标和特征将部分通过下面的说明体现,部分还将通过对本发明的研究和实践而为本领域的技术人员所理解。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0027] < 实施例 1>

[0028] 一种低镍铬不锈钢的制造方法,包括以下步骤:

[0029] 步骤一、将炉料或废钢用稀硝酸清洗后投入到炼钢炉,加入脱硫剂后熔炼形成钢水,排出脱氧剂和钢渣,出钢后钢水温度为 1660℃,C 含量为 1.2%;

[0030] 步骤二、将步骤一得到的钢水送入氩氧精炼炉进行氧化期冶炼,第一阶段氩气和氧气的流量比为 1 : 2.5,至钢水中的碳含量不大于 0.15%,第二阶段氩气和氧气的流量比为 2 : 0.5,至钢水中的碳含量不大于 0.02%;

[0031] 步骤三、将步骤二得到的钢水进行还原期冶炼,将氮气经过步骤一的出钢后的钢水的界面进行气体熔体界面反应,分解成原子形态的 N,还原期由炉顶吹入氮气,吹入量为 200m³/h,还原 15min,然后加入质量比为 7 : 1 的低碳石灰和萤石进行造渣,加入含 Mn 和 Mo 的合金冶炼,加入精炼剂,炉顶吹入氮气,吹入量为 100m³/h,至钢水中的碳含量不大于 0.015%;

[0032] 步骤四、将步骤三得到的钢水连铸制成钢坯,置于 1000℃的氢气和氩气的还原气氛中保持 20min,然后置于 400℃的正丁烷和环丙烷气氛中保持 15min,使得表面形成厚度为 8 μm 的渗碳层。

[0033] 其中,所述的低镍铬不锈钢的制造方法,正丁烷和环丙烷的流量比为 1 : 1.5。

[0034] 其中,所述的低镍铬不锈钢的制造方法,所述的低碳石灰为碳含量低于 0.15%的石灰。

[0035] 其中,所述的低镍铬不锈钢的制造方法,所述精炼剂的添加量为每 1t 钢水添加 0.15kg,所述精炼剂为重量份数比为 10 : 8 : 2 : 1 的 CaC₂、SiC、CaO 和 MgO。

[0036] 优选的是,所述的低镍铬不锈钢的制造方法,所述的氢气和氩气的还原气氛中,氢气和氩气的流量比为 1 : 18。

[0037] 经检测,本实施例得到的低镍铬不锈钢,以质量百分比计,含有下述成分:

[0038] C ≤ 0.015%, N : 0.055%, Si : 0.22%, Mn : 1.2%, S ≤ 0.06%, Mo : 0.9%, Ni : 2%, Cr : 6%, 余量为铁和不可避免的杂质。

[0039] 本实施例得到的低镍铬不锈钢的抗拉强度为 880MPa, 腐蚀疲劳强度为 490MPa, 表面硬度 HV 720, 心部硬度 HV 443。

[0040] < 实施例 2>

[0041] 一种低镍铬不锈钢的制造方法, 包括以下步骤:

[0042] 步骤一、将炉料或废钢用稀硝酸清洗后投入到炼钢炉, 加入脱硫剂后熔炼形成钢水, 排出脱氧剂和钢渣, 出钢后钢水温度为 1780℃, C 含量为 2% ;

[0043] 步骤二、将步骤一得到的钢水送入氩氧精炼炉进行氧化期冶炼, 第一阶段氩气和氧气的流量比为 1 : 4, 至钢水中的碳含量不大于 0.15%, 第二阶段氩气和氧气的流量比为 2 : 1.5, 至钢水中的碳含量不大于 0.02% ;

[0044] 步骤三、将步骤二得到的钢水进行还原期冶炼, 将氮气经过步骤一的出钢后的钢水的界面进行气体熔体界面反应, 分解成原子形态的 N, 还原期由炉顶吹入氮气, 吹入量为 300m³/h, 还原 20min, 然后加入质量比为 8 : 1 的低碳石灰和萤石进行造渣, 加入含 Mn 和 Mo 的合金冶炼, 加入精炼剂, 炉顶吹入氮气, 吹入量为 150m³/h, 至钢水中的碳含量不大于 0.015% ;

[0045] 步骤四、将步骤三得到的钢水连铸制成钢坯, 置于 1200℃ 的氢气和氩气的还原气氛中保持 30min, 然后置于 400-500℃ 的正丁烷和环丙烷气氛中保持 20min, 使得表面形成厚度为 15 μm 的渗碳层。

[0046] 其中, 所述的低镍铬不锈钢的制造方法, 正丁烷和环丙烷的流量比为 1 : 2。

[0047] 其中, 所述的低镍铬不锈钢的制造方法, 所述的低碳石灰为碳含量低于 0.15% 的石灰。

[0048] 其中, 所述的低镍铬不锈钢的制造方法, 所述精炼剂的添加量为每 1t 钢水添加 0.3kg, 所述精炼剂为重量份数比为 15 : 10 : 2 : 2 的 CaC₂、SiC、CaO 和 MgO。

[0049] 其中, 所述的低镍铬不锈钢的制造方法, 所述的氢气和氩气的还原气氛中, 氢气和氩气的流量比为 1 : 25。

[0050] 经检测, 本实施例得到的低镍铬不锈钢, 以质量百分比计, 含有下述成分:

[0051] C ≤ 0.015%, N : 0.078%, Si : 0.26%, Mn : 1.8%, S ≤ 0.06%, Mo : 1.6%, Ni : 6%, Cr : 9%, 余量为铁和不可避免的杂质。

[0052] 本实施例得到的低镍铬不锈钢的抗拉强度为 890MPa, 腐蚀疲劳强度为 498MPa, 表面硬度 HV 697, 心部硬度 HV 432。

[0053] < 实施例 3>

[0054] 一种低镍铬不锈钢的制造方法, 包括以下步骤:

[0055] 步骤一、将炉料或废钢用稀硝酸清洗后投入到炼钢炉, 加入脱硫剂后熔炼形成钢水, 排出脱氧剂和钢渣, 出钢后钢水温度为 1720℃, C 含量为 1.6% ;

[0056] 步骤二、将步骤一得到的钢水送入氩氧精炼炉进行氧化期冶炼, 第一阶段氩气和氧气的流量比为 1 : 3.5, 至钢水中的碳含量不大于 0.15%, 第二阶段氩气和氧气的流量比为 2 : 1, 至钢水中的碳含量不大于 0.02% ;

[0057] 步骤三、将步骤二得到的钢水进行还原期冶炼, 将氮气经过步骤一的出钢后的钢水的界面进行气体熔体界面反应, 分解成原子形态的 N, 还原期由炉顶吹入氮气, 吹入量为 250m³/h, 还原 18min, 然后加入质量比为 7.5 : 1 的低碳石灰和萤石进行造渣, 加入含 Mn 和

Mo 的合金冶炼,加入精炼剂,炉顶吹入氮气,吹入量为 $125\text{m}^3/\text{h}$,至钢水中的碳含量不大于 0.015% ;

[0058] 步骤四、将步骤三得到的钢水连铸制成钢坯,置于 1100°C 的氢气和氩气的还原气氛中保持 25min ,然后置于 450°C 的正丁烷和环丙烷气氛中保持 18min ,使得表面形成厚度为 $11\ \mu\text{m}$ 的渗碳层。

[0059] 其中,所述的低镍铬不锈钢的制造方法,正丁烷和环丙烷的流量比为 $1 : 1.8$ 。

[0060] 其中,所述的低镍铬不锈钢的制造方法,所述的低碳石灰为碳含量低于 0.15% 的石灰。

[0061] 其中,所述的低镍铬不锈钢的制造方法,所述精炼剂的添加量为每 1t 钢水添加 0.22kg ,所述精炼剂为重量份数比为 $12 : 9 : 2 : 1.5$ 的 CaC_2 、 SiC 、 CaO 和 MgO 。

[0062] 其中,所述的低镍铬不锈钢的制造方法,所述的氢气和氩气的还原气氛中,氢气和氩气的流量比为 $1 : 22$ 。

[0063] 经检测,本实施例得到的低镍铬不锈钢,以质量百分比计,含有下述成分:

[0064] $\text{C} \leq 0.013\%$, $\text{N} : 0.092\%$, $\text{Si} : 0.3\%$, $\text{Mn} : 1.6\%$, $\text{S} \leq 0.05\%$, $\text{Mo} : 2\%$, $\text{Ni} : 5.6\%$, $\text{Cr} : 15\%$,余量为铁和不可避免的杂质。

[0065] 本实施例得到的低镍铬不锈钢的抗拉强度为 890MPa ,腐蚀疲劳强度为 498MPa ,表面硬度 $\text{HV} 711$,心部硬度 $\text{HV} 476$ 。

[0066] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的实施例。