



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115725902 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 30

(21) 申请号 202211537853.X

G22C 38/42 (2006.01)

(22) 申请日 2022.12.02

G22C 33/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G21D 6/00 (2006.01)

申请公布号 CN 115725902 A

G21D 1/18 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.03.03

(56) 对比文件

(73) 专利权人 福州大学

CA 2303750 A1, 2001.04.07

地址 362251 福建省泉州市晋江市金井镇  
水城路1号

CN 101768705 A, 2010.07.07

JP 2010174334 A, 2010.08.12

CN 101608286 A, 2009.12.23

(72) 发明人 向红亮 喻文尧 郑开魁

CN 101638753 A, 2010.02.03

CN 107988555 A, 2018.05.04

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

刘春育. 热处理温度对NSSC2120双相不锈钢组织及性能的影响. <中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑>. 2020, (第03期), B022-324.

专利代理师 刘佳 蔡学俊

审查员 高鹏

(51) Int. Cl.

G22C 38/02 (2006.01)

G22C 38/58 (2006.01)

G22C 38/44 (2006.01)

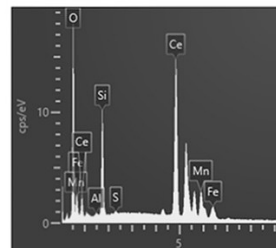
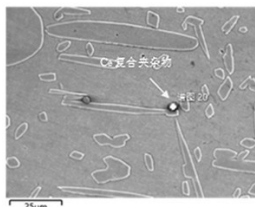
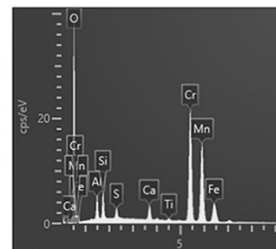
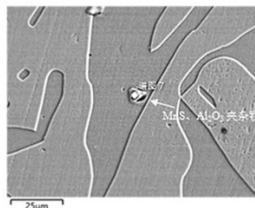
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢及其制备方法,属于双相不锈钢技术领域。按质量百分数之和为100%计,该双相不锈钢所含组份及其质量百分数为:C≤0.03%、Si≤0.75%、Mn 2~4%、S≤0.02%、P≤0.04%、Cr 20.5~21.5%、Ni 1.5~2.5%、Mo≤0.6%、N 0.15~0.20%、Cu 0.5~1.5%、Ce 0.01~0.07%,余量为Fe及不可避免的杂质。本发明工艺简单,且其通过向节约型双向不锈钢中添加微量的Ce(0.01~0.07%),使所得微合金化的节约型双相不锈钢相比于普通的节约型双相不锈钢具有更优异的延伸率、冲击韧性及耐蚀性能。



1. 一种含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢,其特征在于,按质量百分数之和为100%计,该双相不锈钢所含组份及其质量百分数为:C 0.009%、Si 0.319%、Mn 2.698%、S 0.002%、P 0.012%、Cr 20.804%、Ni 2.011%、Mo 0.323%、N 0.184%、Cu 1.205%、Ce 0.05%,余量为Fe及不可避免的杂质;

其抗拉强度为542 MPa,拉伸延伸率为49.5%,冲击功为200 J。

2. 根据权利要求1所述的含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢,其特征在于,其制备方法包括以下步骤:

(1) 配料:将原材料电解铬、纯铁、紫铜、电解钼、电解锰、镍板、氮化铬铁、纯铈按所需添加量称好;

(2) 预处理:在熔炼前将原材料进行除锈、除油、除尘、干燥处理;同时将浇注用模壳烘烤至700 °C备用;

(3) 熔炼:将预处理好的电解铬、纯铁、紫铜、电解钼、电解锰、镍板加入中频感应炉进行熔炼,控制中频感应炉的输出功率为100~110 kW,并保持炉内温度为1600~1620 °C,对钢水进行一次脱氧处理后,加入氮化铬铁,待其熔化后进行二次脱氧,期间进行多次除渣处理,之后加入纯铈;

(4) 浇注:将熔炼好的钢水浇注到烘烤干燥的模壳中,整个浇注时间控制在半分钟内,再空冷至常温;

(5) 热处理:将浇注后的材料进行固溶处理,再进行水淬,得到含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢。

3. 根据权利要求2所述的含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢,其特征在于,步骤(1)中所用电解铬的铬含量 $\geq 99\%$ ,所用纯铁的铁含量 $\geq 99\%$ ,所用紫铜的铜含量 $\geq 99\%$ ,所用电解钼的钼含量 $\geq 99\%$ ,所用电解锰的锰含量 $\geq 99\%$ ,所用镍板的镍含量 $\geq 99\%$ ,所用氮化铬铁中氮含量为9%、铬含量为60%,所用纯铈的铈含量 $\geq 99\%$ 。

4. 根据权利要求2所述的含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢,其特征在于,步骤(3)所述脱氧处理采用硅钙锰为脱氧剂,其每次加入量为钢水总重量的0.3%。

5. 根据权利要求2所述的含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢,其特征在于,步骤(4)浇注时控制流速为100 mL/s~150 mL/s。

6. 根据权利要求2所述的含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢,其特征在于:步骤(5)所述固溶处理的温度为1150 °C,保温时间为2 h。

## 含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于双相不锈钢技术领域,具体涉及一种含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢及其制备方法

### 背景技术

[0002] 双相不锈钢(Duplex Stainless Steel,简称DSS)是一种重要的不锈钢钢种,其显微组织由铁素体与奥氏体两相相互构成,通常情况下两相约各占一半,由于两相组织的特征使得其兼有奥氏体与铁素体不锈钢的优点。与其他不锈钢相比,双相不锈钢具有更高机械强度和良好的耐腐蚀及点蚀性能,特别是在含氯离子的介质中具有良好的耐腐蚀性能。正是因为这些特点,双相不锈钢已在建筑、海水淡化装置、海洋船舶、化学管道等工业得到了广泛应用。

[0003] 近年来,随着工业高速发展,不锈钢产量日益增高。金属镍作为不锈钢重要成分之一,其供应量已渐渐出现不足。并且,镍已被众多国家列为重要战略资源。节约型双相不锈钢大多以锰、氮元素代替部分镍元素,降低了材料成本。充分体现了资源节约的理念,成为双相不锈钢发展的重要方向之一。然而,较高的Mn含量易与S结合生成条状硫化锰夹杂物,不仅影响不锈钢的冲击性能,还会引起钝化膜的不连续性,使其成为点蚀的易发位置。

[0004] 稀土Ce是提升双相不锈钢钢种质量的重要合金化元素之一,具有洁净化、深度脱氧脱硫、夹杂物改性和微合金化等有益作用。为使节约型双相不锈钢达到更高的耐腐蚀性能,要求钢有高的洁净度。稀土加入钢液后,一方面可以改变或影响杂质、夹杂物或有害相的存在状态、组成与结构、形状、大小、分布等;另一方面,由于稀土Ce原子半径比铁原子大,可对固溶体提供强化作用,使得晶粒尺寸细化,对双相不锈钢产生微合金化强化。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢及其制备方法,以降低双相不锈钢中的镍元素含量,并使其具有良好的延伸率、冲击韧性和耐腐蚀性能,从而实现更高的经济效益。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢,按质量百分数之和为100%计,该双相不锈钢所含组份及其质量百分数为:C $\leq$ 0.03%、Si $\leq$ 0.75%、Mn 2~4%、S $\leq$ 0.02%、P $\leq$ 0.04%、Cr 20.5~21.5%、Ni 1.5~2.5%、Mo $\leq$ 0.6%、N 0.15~0.20%、Cu 0.5~1.5%、Ce 0.01~0.07%,余量为Fe及不可避免的杂质。

[0008] 所述含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢的制备方法包括以下步骤:

[0009] (1) 配料:将原材料电解铬、纯铁、紫铜、电解铝、电解锰、镍板、氮化铬铁、纯铈按所需添加量称好;

[0010] (2) 预处理:在熔炼前将原材料进行除锈、除油、除尘、干燥处理,以保证原材料表面干净无锈;同时将浇注用模壳烘烤至700 °C备用;

[0011] (3) 熔炼:将预处理好的电解铬、纯铁、紫铜、电解钼、电解锰、镍板加入中频感应炉进行熔炼,控制中频感应炉的输出功率为100~110 kw,并保持炉内温度为1600~1620 °C,对钢水进行一次脱氧处理后,加入氮化铬铁,待其熔化后进行二次脱氧,期间进行多次除渣处理,之后加入纯铈;

[0012] (4) 浇注:待熔炼好的钢水温度稳定在1600~1620 °C时,将其浇注到烘烤干燥的模壳中,整个浇筑时间控制在半分钟内,再空冷至常温;

[0013] (5) 热处理:将浇注后的材料进行固溶处理,再进行水淬,得到含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢。

[0014] 进一步地,步骤(1)中所用电解铬的铬含量 $\geq 99\%$ ,所用纯铁的铁含量 $\geq 99\%$ ,所用紫铜的铜含量 $\geq 99\%$ ,所用电解钼的钼含量 $\geq 99\%$ ,所用电解锰的锰含量 $\geq 99\%$ ,所用镍板的镍含量 $\geq 99\%$ ,所用氮化铬铁中氮含量为9%、铬含量为60%,所用纯铈的铈含量 $\geq 99\%$ 。

[0015] 进一步地,步骤(3)所述脱氧处理采用硅钙锰为脱氧剂,其每次加入量为钢水总重量的0.3%。

[0016] 进一步地,步骤(4)浇筑时控制流速为100 ml/s~150 ml/s。

[0017] 进一步地,步骤(5)所述固溶处理的温度为1150 °C,时间为2 h。

[0018] 发明专利CN 101935809A公开了一种高性能稀土双相不锈钢合金材料及其制备方法,其组成及质量百分比为C $\leq 0.04\%$ 、S $\leq 0.02\%$ 、Si $\leq 2.00\%$ 、P $\leq 0.030\%$ 、Mn 1.00~2.00%、Cr 18.00~24.00%、Ni 3.0~6.0%、Mo 1.0~3.5%、N 0.10~0.40%、B 0.001~0.01%,以铈为主的混合稀土0.01~0.25%,Fe余量。可以看出,与其相比,本发明提供的含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢含有更低的Ni和Mo元素含量,这不仅可大幅度降低不锈钢的生产成本,同时添加微量的稀土Ce元素,可使其延伸率、冲击韧性及耐腐蚀性能得到提高,从而开发出低成本、高性价比的节约型双相不锈钢,这符合国家节能减排战略。

[0019] 本发明的显著优点在于:

[0020] 本发明通过向节约型双相不锈钢中添加稀土Ce,提高了双相不锈钢的延伸率、冲击韧性及耐蚀性能,且相较于其他含Ce双相不锈钢,其成本更低,综合性价比更高,并可拓展节约型双相不锈钢的应用领域,实现更高的经济效益。

## 附图说明

[0021] 图1为实施例所制备不同Ce含量的节约型双相不锈钢的拉伸性能对比图;

[0022] 图2为实施例所制备不同Ce含量的节约型双相不锈钢的冲击性能对比图;

[0023] 图3为实施例所制备不同Ce含量的节约型双相不锈钢在人工海水中的Tafel曲线图;

[0024] 图4为实施例所制备不同Ce含量的节约型双相不锈钢在人工海水中的交流阻抗谱奈奎斯特图;

[0025] 图5为实施例所制备不同Ce含量的节约型双相不锈钢的金相图,其中(a)为对比例,(b)为实施例1,(c)为实施例2,(d)为实施例3,(e)为实施例4;(f)为实施例5;

[0026] 图6为对比例及实施例4所制备的节约型双相不锈钢的夹杂物形貌图及能谱图。

### 具体实施方式

[0027] 一种含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢,按质量百分数之和为100%计,该双相不锈钢所含组份及其质量百分数为: $C \leq 0.03\%$ 、 $Si \leq 0.75\%$ 、 $Mn \ 2\sim 4\%$ 、 $S \leq 0.02\%$ 、 $P \leq 0.04\%$ 、 $Cr \ 20.5\sim 21.5\%$ 、 $Ni \ 1.5\sim 2.5\%$ 、 $Mo \leq 0.6\%$ 、 $N \ 0.15\sim 0.20\%$ 、 $Cu \ 0.5\sim 1.5\%$ 、 $Ce \ 0.01\sim 0.07\%$ ,余量为Fe及不可避免的杂质。

[0028] 所述含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢的制备方法包括以下步骤:

[0029] (1) 配料:将原材料电解铬、纯铁、紫铜、电解钼、电解锰、镍板、氮化铬铁、纯铈按所需添加量称好;

[0030] (2) 预处理:在熔炼前将原材料进行除锈、除油、除尘、干燥处理,以保证原材料表面干净无锈;同时将浇注用模壳烘烤至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 备用;

[0031] (3) 熔炼:将预处理好的电解铬、纯铁、紫铜、电解钼、电解锰、镍板加入中频感应炉进行熔炼,控制中频感应炉的输出功率为 $100\sim 110\text{ kw}$ ,并保持炉内温度为 $1600\sim 1620\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,采用钢水总重量 $0.3\%$ 的硅钙锰脱氧剂对钢水进行一次脱氧处理后,加入氮化铬铁,待其熔化后再采用钢水总重量 $0.3\%$ 的硅钙锰脱氧剂进行二次脱氧,期间进行多次除渣处理,之后将纯铈加入钢水中;

[0032] (4) 浇注:待熔炼好的钢水温度稳定在 $1600\sim 1620\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,将其以 $100\text{ ml/s}\sim 150\text{ ml/s}$ 的流速浇注到烘烤干燥的模壳中,整个浇筑时间控制在半分钟内,并加入适量覆盖剂,再空冷至常温;

[0033] (5) 热处理:将浇注后的材料于 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下固溶处理 $2\text{ h}$ ,再水冷至常温,得到含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢。

[0034] 其中,所用电解铬的铬含量 $\geq 99\%$ ,所用纯铁的铁含量 $\geq 99\%$ ,所用紫铜的铜含量 $\geq 99\%$ ,所用电解钼的钼含量 $\geq 99\%$ ,所用电解锰的锰含量 $\geq 99\%$ ,所用镍板的镍含量 $\geq 99\%$ ,所用氮化铬铁中氮含量为 $9\%$ 、铬含量为 $60\%$ ,所用纯铈的铈含量 $\geq 99\%$ 。

[0035] 为了使本发明所述的内容更加便于理解,下面结合具体实施方式对本发明所述的技术方案做进一步的说明,但是本发明不仅限于此。

### 实施例

[0036] (1) 配料:按表1组分配方将所需原材料电解铬、纯铁、紫铜、电解钼、电解锰、镍板、氮化铬铁、纯铈称好;

[0037] (2) 预处理:在熔炼前将原材料进行除锈、除油、除尘、干燥处理,以保证原材料表面干净无锈;同时将浇注用模壳烘烤至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 备用;

[0038] (3) 熔炼:将预处理好的电解铬、纯铁、紫铜、电解钼、电解锰、镍板加入中频感应炉进行熔炼,控制中频感应炉的输出功率为 $100\sim 110\text{ kw}$ ,并保持炉内温度为 $1600\sim 1620\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,采用钢水总重量 $0.3\%$ 的硅钙锰脱氧剂对钢水进行一次脱氧处理后,加入氮化铬铁,待其熔化后再采用钢水总重量 $0.3\%$ 的硅钙锰脱氧剂进行二次脱氧,期间使用造渣剂进行多次除渣处理,之后加入纯铈;

[0039] (4) 浇注:待熔炼好的钢水温度稳定在 $1600\sim 1620\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,将其以 $100\text{ ml/s}\sim 150\text{ ml/s}$ 的流速浇注到烘烤干燥的模壳中,整个浇筑时间控制在半分钟内,并加入适量覆盖剂,再空冷至常温;

[0040] (5) 热处理:将浇注后的材料于1150 °C下固溶处理2 h,再水冷至常温,得到含稀土金属Ce的节约型双相不锈钢。

[0041] 所用电解铬的铬含量 $\geq 99\%$ ,所用纯铁的铁含量 $\geq 99\%$ ,所用紫铜的铜含量 $\geq 99\%$ ,所用电解钼的钼含量 $\geq 99\%$ ,所用电解锰的锰含量 $\geq 99\%$ ,所用镍板的镍含量 $\geq 99\%$ ,所用氮化铬铁中氮含量为9%、铬含量为60%,所用纯铈的铈含量 $\geq 99\%$ 。

[0042] 为方便对比,还同时冶炼了含量相近的常规节约型双相不锈钢作为对比例。

[0043] 表1 双相不锈钢的组分配方表

组分	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ce	Fe
对比例	0.019	0.294	2.880	0.002	0.012	21.213	2.057	0.308	0.175	1.242	0	Bal.
实施例 1	0.005	0.277	2.684	0.002	0.011	20.801	1.982	0.309	0.196	1.215	0.01	Bal.
实施例 2	0.015	0.288	2.803	0.003	0.012	20.976	2.027	0.314	0.192	1.221	0.02	Bal.
实施例 3	0.005	0.305	2.819	0.002	0.011	20.886	1.978	0.310	0.182	1.209	0.03	Bal.
实施例 4	0.009	0.319	2.698	0.002	0.012	20.804	2.011	0.323	0.184	1.205	0.05	Bal.
实施例 5	0.020	0.036	2.970	0.007	0.017	20.920	1.910	0.340	0.177	1.178	0.07	Bal.

[0044] 性能测试:所得材料的力学性能按照国家标准GB/T228-2002《金属材料室温拉伸试验方法》进行测试;Tafel曲线、EIS用普林斯顿电化学工作站测试,测试系统为标准三电极体系,测试溶液为人工海水,冲击试验采用JB-300万能冲击试验机,结果如表2、3所示(延伸率越高表明力学性能越好,冲击功越高表明力学性能越好, $E_{corr}$ 越高和 $I_{corr}$ 越低表明耐蚀性越强,电荷转移电阻 $R_t$ 越高表明材料耐腐蚀性能越好)。

[0045] 表2 所制备材料的力学性能与耐腐蚀性能对比情况

	抗拉强度/MPa	延伸率	冲击功/J	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	$E_{corr}/V$
对比例	512	31%	108	2.528	-0.770
实施例 1	523	38%	127	1.856	-0.686
实施例 2	520	40%	149	1.819	-0.664
实施例 3	534	50%	189	1.603	-0.613
实施例 4	542	49.5%	200	1.431	-0.574
实施例 5	535	45.9	180	1.732	-0.63

[0046] 表3 所制备材料的阻抗谱拟合等效电路参数对比情况

	$R_s(\Omega \cdot cm^2)$	$C(S \cdot sec^n/cm^2)$	n	$R_t(\Omega \cdot cm^2)$
对比例	7.482	$6.901 \times 10^{-5}$	0.864	$1.071 \times 10^5$
实施例 1	5.542	$8.397 \times 10^{-5}$	0.885	$1.865 \times 10^5$
实施例 2	6.438	$6.455 \times 10^{-5}$	0.842	$1.702 \times 10^5$
实施例 3	6.582	$7.094 \times 10^{-5}$	0.874	$3.430 \times 10^5$
实施例 4	6.747	$6.659 \times 10^{-5}$	0.878	$3.967 \times 10^5$
实施例 5	6.114	$7.381 \times 10^{-5}$	0.888	$2.672 \times 10^5$

[0047]

[0048]

[0049]

[0050] 由表2和图1-3可知,与常规节约型双相不锈钢对比,实施例制备的节约型双相不锈钢的延伸率更高,冲击功更高;腐蚀电位 $E_{\text{corr}}$ 更高,腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}$ 更低,证明其力学性能及耐蚀性能优于传统节约型双相不锈钢。

[0051] 由表2和图1-3可知当Ce添加量为0.05wt.%时,各项性能达到最佳。当Ce含量为0.07wt.%时性能开始有所下降。表明Ce元素的添加量不宜超过0.07wt.%。

[0052] 由表3与图4可知,与常规节约型双相不锈钢对比,实施例制备的节约型双相不锈钢的电荷转移电阻 $R_t$ 更大,表明工作电极在海水介质中的电化学行为过程中的电荷迁移越困难,试样的钝化膜越稳定,钝化膜在腐蚀介质中越不容易被破坏,即试样越难被腐蚀,其耐腐蚀性能也越好。

[0053] 从图5可以看出,相较于未添加Ce的节约型双相不锈钢,添加了Ce元素后的节约型双相不锈钢的晶粒尺寸明显得到细化,组织更均匀,表明细晶强化有发生。

[0054] 从图6可以看出,Ce将尺寸大、形状不规则的 $\text{MnS}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物转变为形状规则、尺寸更小的稀土复合夹杂物,且夹杂物数量变少,表明Ce对夹杂物起到了改性作用。

[0055] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

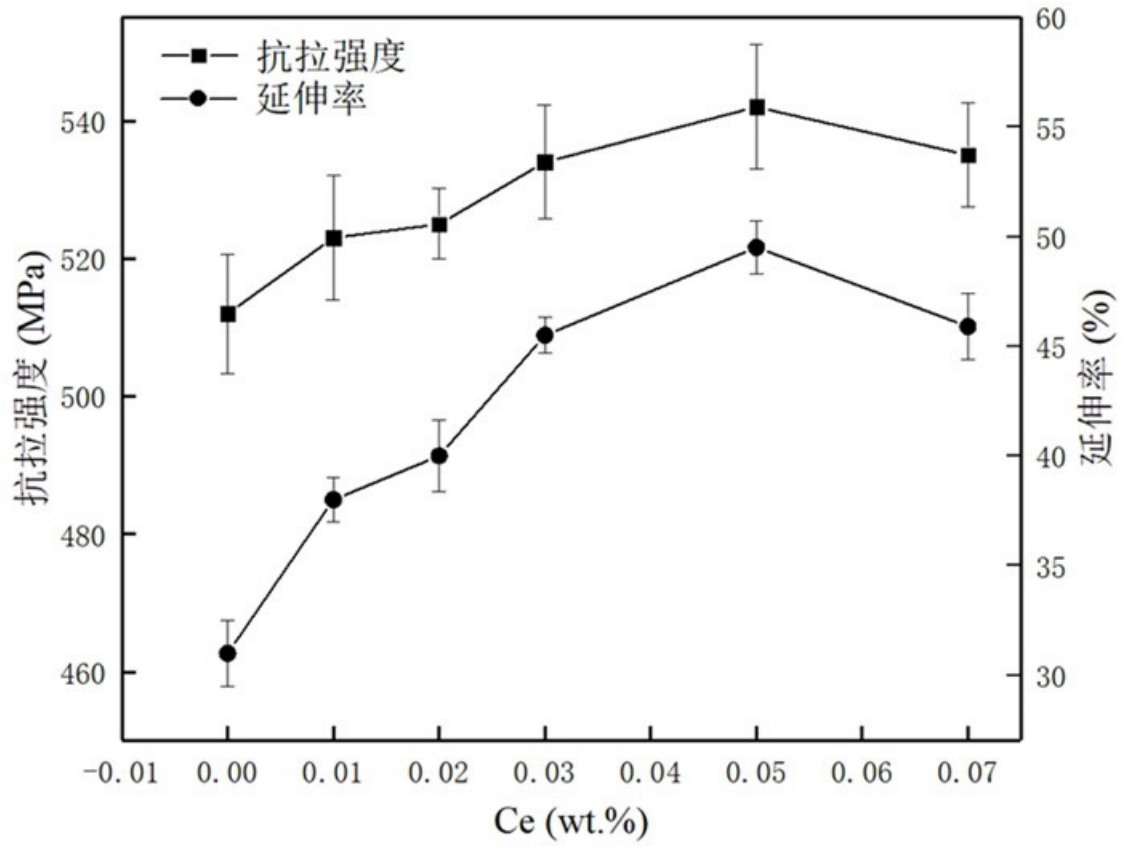


图1



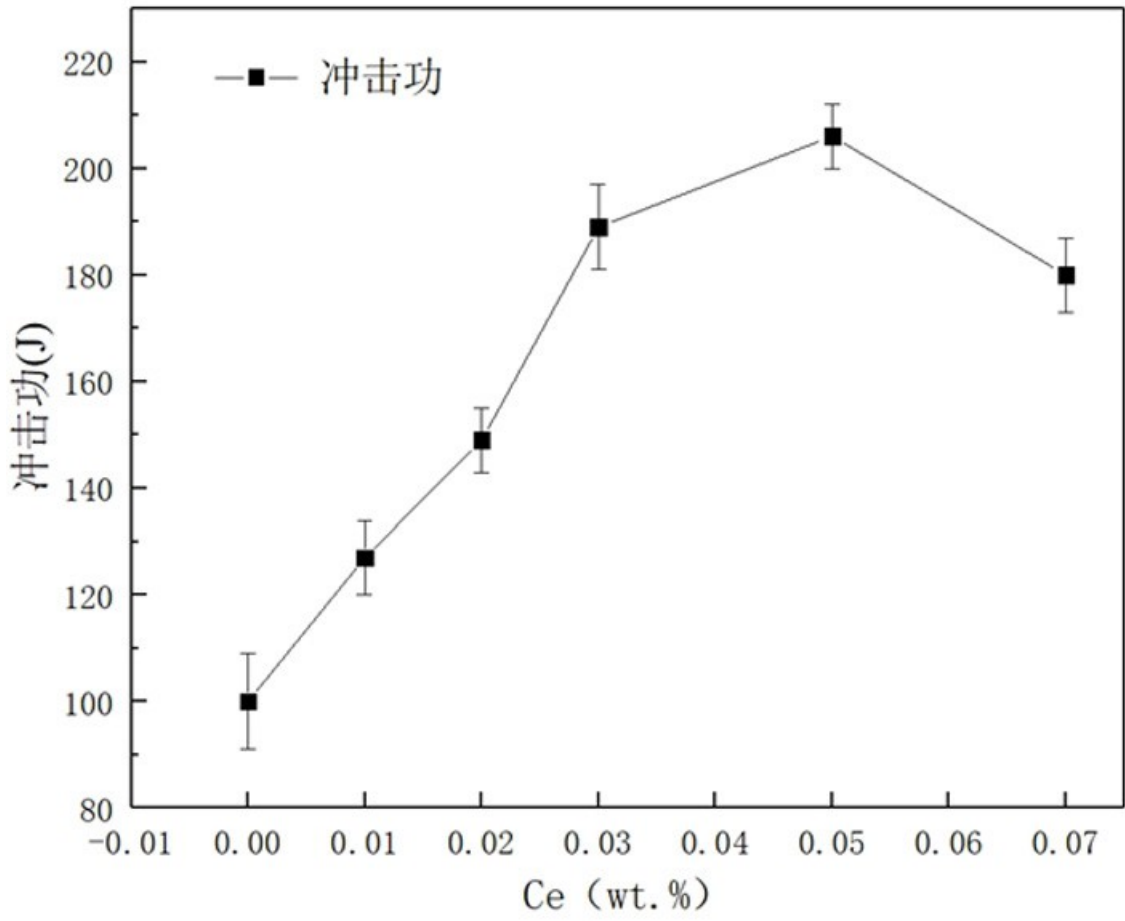


图2

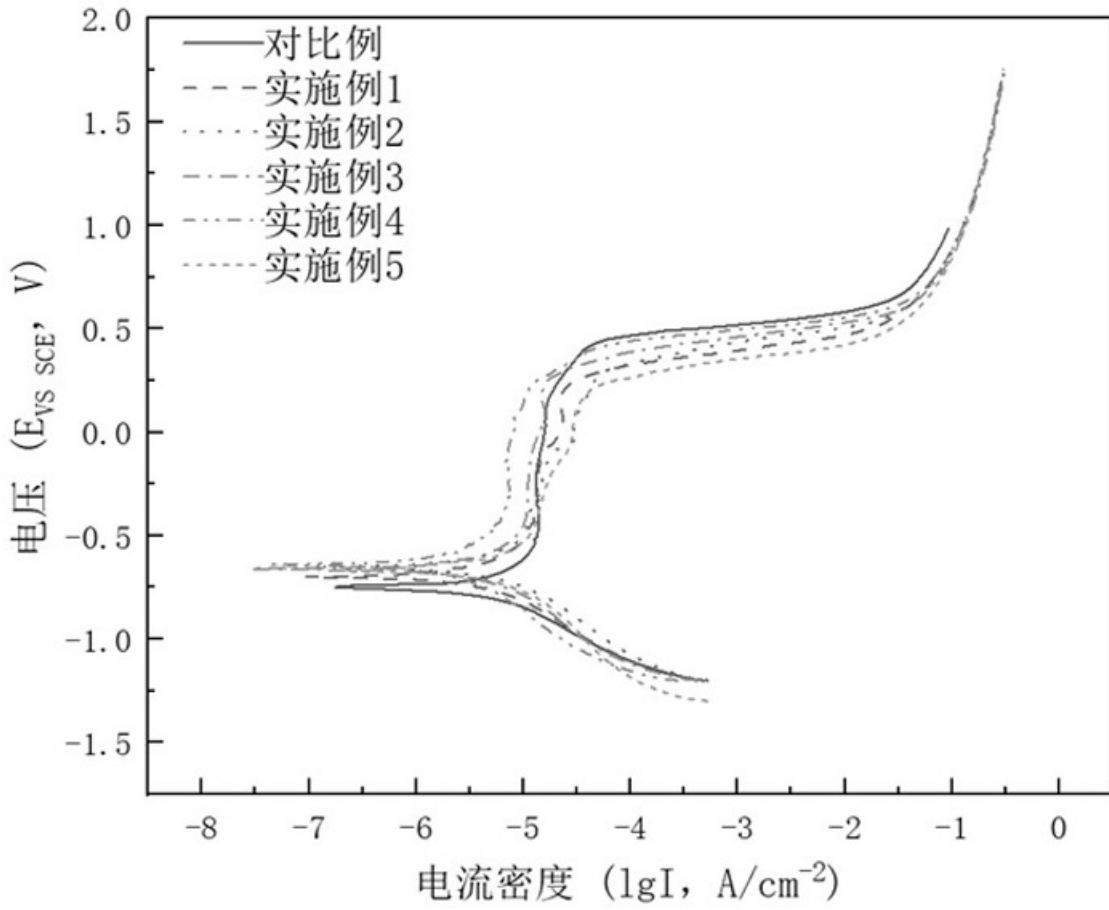


图3

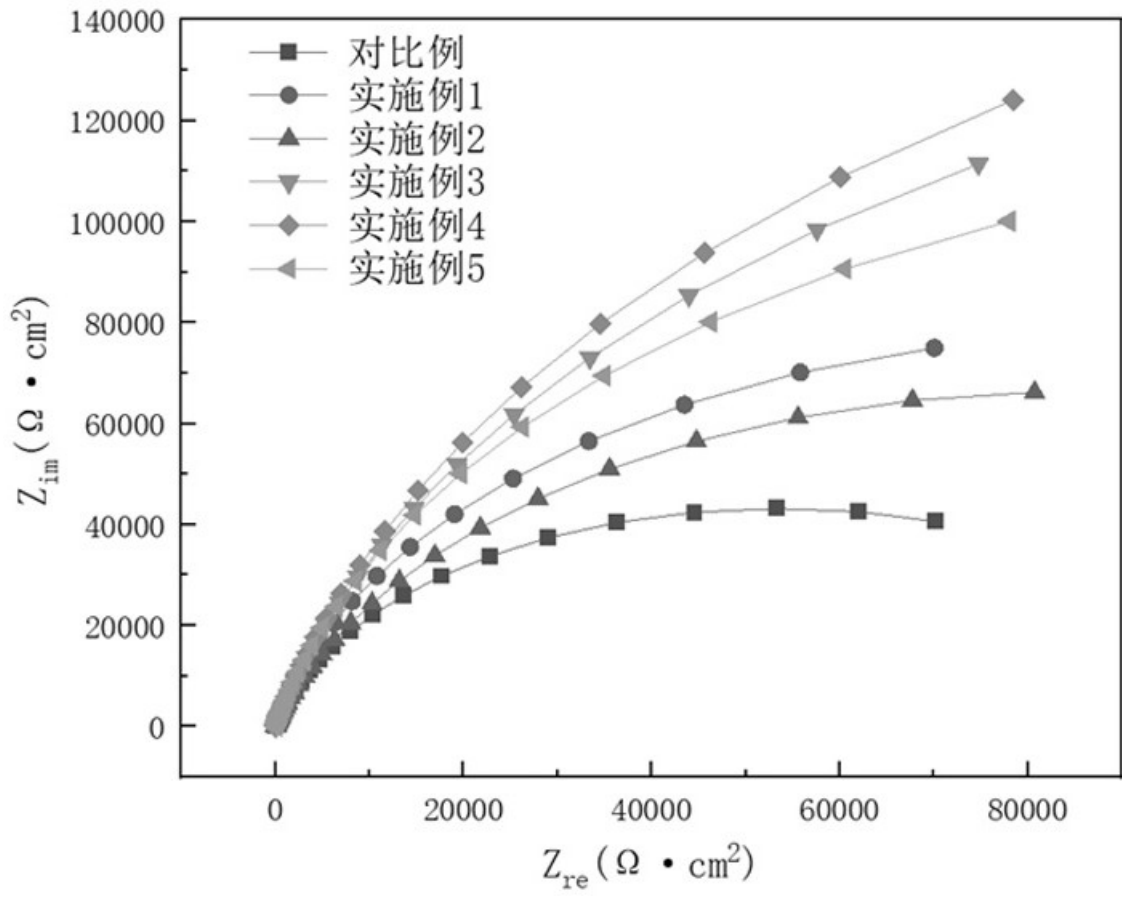


图4

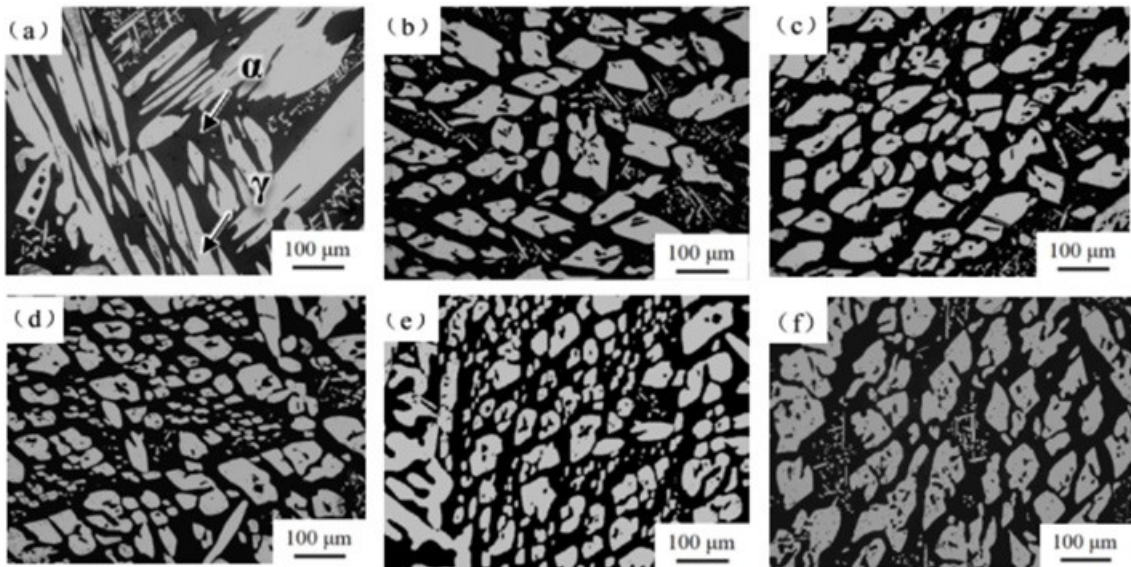


图5

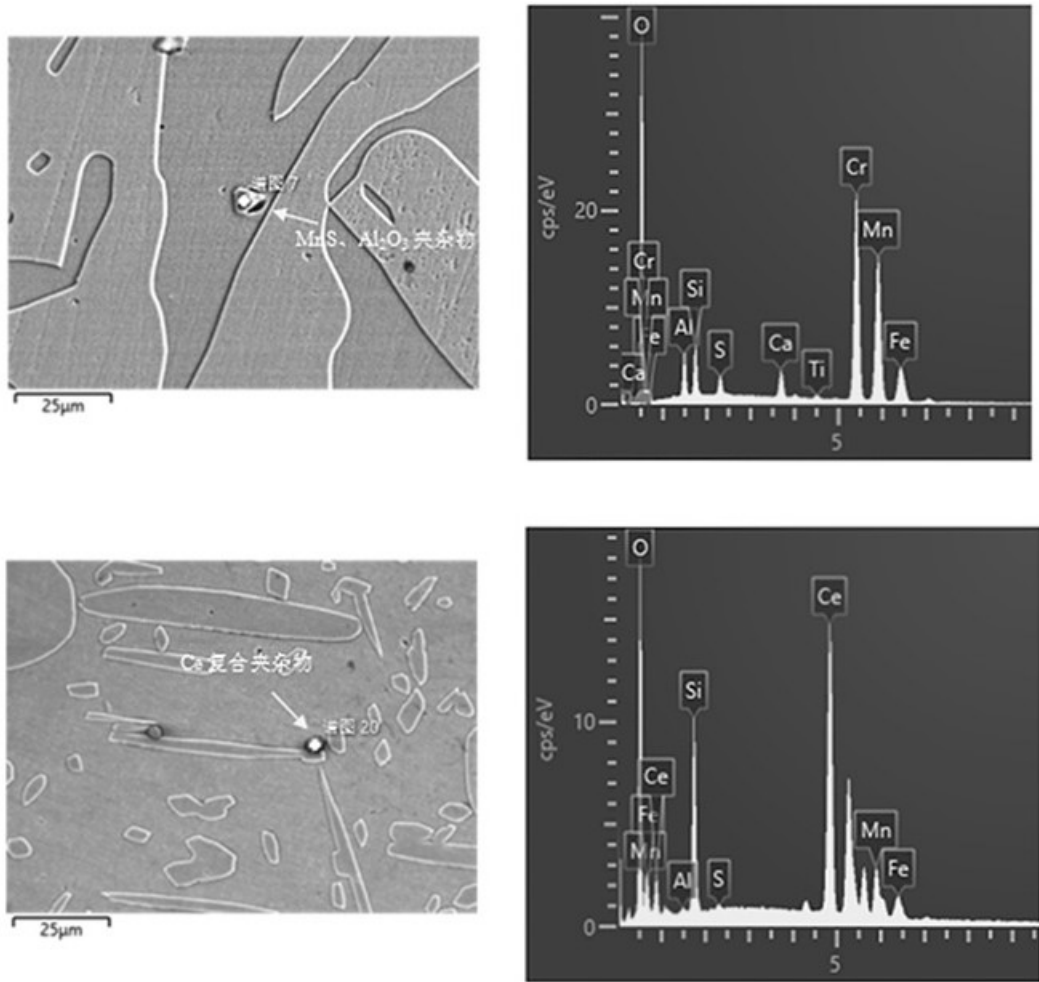


图6