



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108396232 A

(43)申请公布日 2018.08.14

(21)申请号 201810581995.3

C22C 38/58(2006.01)

(22)申请日 2018.06.07

C22C 38/42(2006.01)

(71)申请人 成都先进金属材料产业技术研究院  
有限公司

C22C 38/46(2006.01)

地址 610306 四川省成都市中国(四川)自  
由贸易试验区成都市青白江区城厢镇  
香岛大道1509号(铁路港大厦A区13楼  
A1301-1311、1319室)

C22C 38/06(2006.01)

C21D 8/00(2006.01)

C21D 1/26(2006.01)

(72)发明人 郑淮北 宋令玺 白青青 周茂华

(74)专利代理机构 成都虹桥专利事务所(普通  
合伙) 51124

代理人 梁鑫

(51)Int.Cl.

C22C 38/02(2006.01)

C22C 38/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

中碳马氏体不锈钢及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及中碳马氏体不锈钢及其制备方  
法,属于钢铁冶金技术领域。本发明所要解决的  
是中碳马氏体不锈钢耐腐蚀性能不佳,以及现有  
技术为改善其耐蚀性需添加贵金属钼的问题,其  
技术方案是提供了中碳马氏体不锈钢,化学成分  
以重量百分比计:C:0.26~0.45%,Si≤1.0%,  
Mn:0.1~2.0%,P≤0.035%,S≤0.020%,Ni:  
0.1~2.0%,Cr:14.5~18.0%,Cu:0.05~  
0.50%,V:0.05~0.5%,Al≤0.03%,N:0.002~  
0.08%,余量为Fe。本发明中碳马氏体不锈钢具  
有优良的综合机械性能以及良好的耐盐雾腐蚀  
性能。

1. 中碳马氏体不锈钢,其特征是:化学成分以重量百分比计:C:0.26~0.45%,Si≤1.0%,Mn:0.1~2.0%,P≤0.035%,S≤0.020%,Ni:0.1~2.0%,Cr:14.5~18.0%,Cu:0.05~0.50%,V:0.05~0.5%,Al≤0.03%,N:0.002~0.08%,余量为Fe。

2. 如权利要求1所述的马氏体不锈钢,其特征是:化学成分以重量百分比计,满足以下至少一项:Si:0.28~0.65%;P:0.012~0.027%;S:0.002~0.005%;Ni:0.11~1.5%;Al:0.011~0.027%。

3. 如权利要求1或2所述的马氏体不锈钢,其特征是:

$$\text{Cr\%}+3\text{V\%}+0.3\text{Cu\%}-11\text{C\%}-7\text{N\%} \geq 12.5;$$

$$\text{优选地, Cr\%}+3\text{V\%}+0.3\text{Cu\%}-11\text{C\%}-7\text{N\%} = 12.7 \sim 13.8.$$

4. 权利要求1~3任一项所述马氏体不锈钢的制备方法,其特征是:包括如下步骤:冶炼得到所述化学成分的钢水,浇铸,热轧,退火,即得。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征是:所述热轧步骤加热到1100~1250℃均热。

6. 如权利要求4所述的制备方法,其特征是:终轧温度在850℃以上;优选地,终轧温度为870~1020℃。

7. 如权利要求4所述的制备方法,其特征是:所述退火步骤加热至700~900℃。

8. 如权利要求4或7所述的制备方法,其特征是:所述退火步骤保温6~12h。

9. 如权利要求4所述的制备方法,其特征是:所述退火步骤冷却到300℃以下出炉。

## 中碳马氏体不锈钢及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及中碳马氏体不锈钢及其制备方法,属于钢铁冶金技术领域。

### 背景技术

[0002] 马氏体不锈钢是一类Fe-Cr-C三元合金,可通过热处理(淬火、回火)对其机械性能进行调整,以得到所需的韧性和塑性,也可以提高硬度,以改善钢材抗磨损和抗擦伤的能力。

[0003] GB/T1200-2007、GB/T4356-2016中收录了碳质量分数为0.26%~0.45%的中碳马氏体不锈钢30Cr13、40Cr13(对应日本标准JIS G4303中的420J1、420J2),相比碳含量≤0.25%的低碳马氏体不锈钢12Cr13、20Cr13,其具有更高的强度、硬度和更好的淬透性,在室温的稀硝酸和弱的有机酸中具有一定的耐蚀性(但不及12Cr13、20Cr13)。30Cr13主要用于高强度部件,承受高应力载荷并在一定腐蚀介质下的磨损伤件,如300℃以下工作的刀具、弹簧、喷嘴,400℃以下工作的轴、螺栓、阀门、轴承等。40Cr13适用于要求较高硬度及高耐磨性的热油泵轴、外科医疗用具、阀门、轴承、弹簧等零件。

[0004] 中碳马氏体不锈钢30Cr13、40Cr13的主要缺点是耐腐蚀性能差,特别是耐点腐蚀性能差,而且难以通过钝化处理、提高表面光洁度等工艺提高耐腐蚀性能。目前提高中碳马氏体不锈钢耐腐蚀性能的主要方法是添加合金钼。如:ASTM A276/A276M-17中提供了S42010马氏体不锈钢,该牌号钢种通过适当提高铬含量、添加合金元素钼、镍,提高耐腐蚀性能,但该钢种的碳含量≤0.30%,因此,其强度和硬度偏低。GB/T 4356-2016标准中提供了钢种32Cr13Mo通过添加0.50~1.0%的钼提高耐腐蚀性能。为提高中碳马氏体不锈钢耐腐蚀性能,一般至少需要添加0.50%的Mo,但是钼铁合金价格昂贵,每增加单位质量分数的Mo增加的成本比增加单位质量分数的Cr高10倍以上,添加钼对中碳马氏体不锈钢的生产成本影响显著。CN106148648A虽然提供了一种通过淬火配分热处理提高30Cr13耐腐蚀性能的方法,但该专利采用的热处理工艺复杂,而且钢的综合性能对工艺较为敏感,难以在大规模生产中推广使用。

[0005] 因此,提供耐蚀性优良且成本不高的中碳马氏体不锈钢,具有重要意义。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供中碳马氏体不锈钢及其制备方法,以解决中碳马氏体不锈钢耐腐蚀性能不佳,以及现有技术为改善其耐蚀性需添加贵金属钼的问题。

[0007] 本发明提供了中碳马氏体不锈钢,化学成分以重量百分比计:C:0.26~0.45%,Si≤1.0%,Mn:0.1~2.0%,P≤0.035%,S≤0.020%,Ni:0.1~2.0%,Cr:14.5~18.0%,Cu:0.05~0.50%,V:0.05~0.5%,Al≤0.03%,N:0.002~0.08%,余量为Fe。

[0008] 进一步地,所述马氏体不锈钢的化学成分以重量百分比计,满足以下至少一项:Si:0.28~0.65%;P:0.012~0.027%;S:0.002~0.005%;Ni:0.11~1.5%;Al:0.011~0.027%。

- [0009] 进一步地,  $\text{Cr}\%+3\text{V}\%+0.3\text{Cu}\%-11\text{C}\%-7\text{N}\%\geqslant 12.5$ 。
- [0010] 优选地,  $\text{Cr}\%+3\text{V}\%+0.3\text{Cu}\%-11\text{C}\%-7\text{N}\%=12.7\sim 13.8$ 。
- [0011] 本发明提供了所述马氏体不锈钢的制备方法, 包括如下步骤: 冶炼得到所述化学成分的钢水, 浇铸, 热轧, 退火, 即得。
- [0012] 进一步地, 所述热轧步骤加热到 $1100\sim 1250^\circ\text{C}$ 均热。
- [0013] 进一步地, 终轧温度在 $850^\circ\text{C}$ 以上。
- [0014] 优选地, 终轧温度为 $870\sim 1020^\circ\text{C}$ 。
- [0015] 进一步地, 所述退火步骤加热至 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 。
- [0016] 进一步地, 所述退火步骤保温 $6\sim 12\text{h}$ 。
- [0017] 进一步地, 所述退火步骤冷却到 $300^\circ\text{C}$ 以下出炉。
- [0018] 下面对本发明所述中碳马氏体不锈钢中化学成分的作用做详细叙述:
- [0019] C: 应用广泛的中碳马氏体不锈钢中碳的质量分数一般在 $0.26\sim 0.45\%$ 范围, 因此将其含量控制在 $0.26\sim 0.45\%$ 以内。
- [0020] Si: 硅是作为脱氧剂加入的, 硅在大多数不锈钢中质量分数为 $0.30\%\sim 0.60\%$ , 硅含量高时有使组织脆化的倾向。硅在凝固时会发生偏析而形成低熔点共晶组分, 特别是和镍结合后。因此, 本发明将硅的质量分数控制在 $1.0\%$ 以下。
- [0021] Mn: 锰扩大钢的奥氏体相区, 在铁素体和马氏体不锈钢中其质量分数通常低于 $1.0\%$ , 提高锰含量可以增加氮元素在不锈钢的固溶度, 因此在氮含量相对较高时增加锰含量, 其含量控制在 $0.10\sim 2.0\%$ 。
- [0022] P、S: 磷和硫为钢中不可避免的杂质元素, 高的磷含量和硫含量均对钢的耐蚀性能和韧性不利, 因此, 分别将其控制在 $0.03\%$ 和 $0.020\%$ 以内。
- [0023] Ni: 镍为强奥氏体化元素, 镍改善钢的冲击韧性, 特别是低温韧性, 碳含量高时可以添加适量的镍改善低温韧性。因此, 将其控制在 $0.1\sim 2.0\%$ 。
- [0024] Cr: 铬为提高钢耐蚀性的重要元素, 其含量低于 $10.5\%$ 时, 钢的耐蚀性较差, 铬与碳氮元素形成碳氮化物, 降低基体组织中铬含量, 降低耐腐蚀性能, 因此, 本发明马氏体不锈钢中铬含量控制在 $14.5\sim 18.0\%$ 。
- [0025] Cu: 铜可以提高不锈钢的耐腐蚀性能和冷加工性能, 其含量控制在质量分数 $0.05\sim 0.50\%$ 。
- [0026] V: 钒可以与碳、氮元素形成碳氮化物, 细化马氏体不锈钢的组织, 提高强度和硬度, 改善耐蚀性能。其质量分数控制在 $0.05\sim 0.5\%$ 。
- [0027] Al: 铝在马氏体不锈钢中一般作为脱氧剂加入, 常与氧、氮形成氧化铝类夹杂物和氮化铝类析出相, 影响耐点蚀性能, 其质量分数控制在 $0.03\%$ 以内。
- [0028] N: 氮元素与碳元素同样是具有强烈固溶强化作用的间隙原子, 碳氮在马氏体不锈钢中的固溶度均很低, 多以铬的碳化物或氮化物形式存在, 对比碳化物中的铬含量, 氮化物中铬含量较低, 因此相同C+N水平时, 降低碳含量增加N含量可以提高基体组织中的铬含量, 提高耐蚀性能。因此, 将氮的质量分数控制在 $0.002\sim 0.08\%$ 。
- [0029] 进一步地, 所述冶炼步骤采用感应炉熔炼或电弧炉熔炼, AOD或VOD精炼工艺精炼。
- [0030] 本发明提供了中碳马氏体不锈钢及其制备方法, 主要具有以下有益效果:
- [0031] 1、本发明提供的中碳马氏体不锈钢与传统的30Cr13、40Cr13不锈钢相比, 在具有

优良综合机械性能的同时,还具有良好的耐盐雾腐蚀性能。如:实施例1中耐蚀中碳马氏体不锈钢的布氏硬度HB=203;表面打磨到600#砂纸,中性盐雾试验72h后也未锈蚀。

[0032] 2、本发明提供的中碳马氏体不锈钢的制备方法,获得的室温组织为铁素体+碳化物,特别具有优良的拉拔性能、热加工性能和机加工性能。

### 具体实施方式

[0033] 本发明具体实施方式中使用的原料、设备均为已知产品,通过购买市售产品获得。

[0034] 本发明的技术方案之一是提供了中碳马氏体不锈钢,该中碳马氏体不锈钢的化学成分以重量百分比计:C:0.26~0.45%,Si≤1.0%,Mn:0.1~2.0%,P≤0.035%,S≤0.020%,Ni:0.1~2.0%,Cr:14.5~18.0%,Cu:0.05~0.50%,V:0.05~0.5%,Al≤0.03%,N:0.002~0.08%,余量为Fe及不可避免的杂质。

[0035] 本发明中碳马氏体不锈钢通过添加V稳定钢种的碳、氮原子,同时起到沉淀强化的作用,另外,控制Cr含量、添加元素Cu进一步提高了耐蚀性能和冷加工性能,使其具有良好的耐盐雾腐蚀性能、综合机械性能和加工性能,非常适合对耐腐蚀性能要求高的刀具、弹簧、喷嘴、阀门、轴承等零部件的加工制造。

[0036] 在一个优选的实施方式中,所述马氏体不锈钢的化学成分还应满足,Cr%+3V%+0.3Cu%-11C%-7N%≥12.5。基体中Cr含量满足上述公式,能够保证马氏体不锈钢具有优良的耐腐蚀性能。

[0037] 本发明的另一技术方案是提供了所述中碳马氏体不锈钢的制备方法:冶炼得到所述化学成分的钢水,浇铸,热轧,退火,即得。

[0038] 其中,热轧是关键步骤。本发明将钢坯加热到1100~1250℃均热,能够保证均热后得到单一的奥氏体相。在850℃温度以上区间进行热轧,能够保证热轧过程在上述不锈钢的奥氏体单相区间进行。

[0039] 所述马氏体不锈钢热轧后为马氏体组织,经退火后马氏体转变为铁素体+碳化物的组织,具有优良的综合力学性能、机加工性能和耐盐雾腐蚀性能。

[0040] 实施例1本发明中碳马氏体不锈钢的制备

[0041] 冶炼化学成分质量分数为C:0.26%,Si=0.41%,Mn=0.39%,P=0.016%,S=0.002%,Ni=0.11%,Cr=15.6%,Cu=0.50%,V=0.21%,Al=0.027%,N=0.076%余量为Fe,(Cr+3\*V-11\*C-7\*N=13.0)的不锈钢,浇注成200×200mm的方铸坯;将铸坯加热到1250℃均热,开轧温度1210℃,热轧到Φ32mm的圆棒,终轧温度970℃;将钢棒加热到860℃保温9h,炉冷到300℃,空冷到室温。

[0042] 退火钢棒的布氏硬度HB=203;表面打磨到600#砂纸,中性盐雾试验72h后也未锈蚀。

[0043] 实施例2本发明中碳马氏体不锈钢的制备

[0044] 冶炼化学成分质量分数为C:0.28%,Si=0.37%,Mn=0.58%,P=0.019%,S=0.004%,Ni=0.35%,Cr=14.7%,Cu=0.33%,V=0.34%,Al=0.011%,N=0.006%余量为Fe,(Cr+3\*V-11\*C-7\*N=12.7)的不锈钢,浇注成200×200mm的方铸坯;将铸坯加热到1210℃均热,开轧温度1170℃,热轧到Φ60mm的圆棒,终轧温度970℃;将钢棒加热到830℃保温12h,炉冷到300℃,空冷到室温。

- [0045] 退火钢棒的布氏硬度HB=197;表面打磨到600#砂纸,中性盐雾试验48h后未发生锈蚀。
- [0046] 实施例3本发明中碳马氏体不锈钢的制备
- [0047] 冶炼化学成分质量分数为C:0.31%,Si=0.56%,Mn=2.0%,P=0.027%,S=0.003%,Ni=1.80%,Cr=17.2%,Cu=0.12%,V=0.07%,Al=0.013%,N=0.050%余量为Fe,(Cr+3\*V-11\*C-7\*N=13.7)的不锈钢,浇注成200×200mm的方铸坯;将铸坯加热到1190℃均热,开轧温度1150℃,热轧到Φ16mm的圆棒,终轧温度870℃;将钢棒加热到720℃保温12h,炉冷到300℃,空冷到室温。
- [0048] 退火钢棒的布氏硬度HB=221;表面打磨到600#砂纸,中性盐雾试验72h后未发生锈蚀。
- [0049] 实施例4本发明中碳马氏体不锈钢的制备
- [0050] 冶炼化学成分质量分数为C:0.45%,Si=0.28%,Mn=1.6%,P=0.012%,S=0.002%,Ni=2.0%,Cr=18.0%,Cu=0.39%,V=0.32%,Al=0.011%,N=0.047%余量为Fe,(Cr+3\*V-11\*C-7\*N=13.8)的不锈钢,浇注成150×150mm的方铸坯;将铸坯加热到1120℃均热,开轧温度1080℃,热轧到Φ16mm的盘条,终轧温度910℃;将钢棒加热到860℃保温6h,炉冷到300℃,空冷到室温。
- [0051] 退火钢棒的布氏硬度HB=211;表面打磨到600#砂纸,中性盐雾试验72h后未发生锈蚀。
- [0052] 实施例5本发明中碳马氏体不锈钢的制备
- [0053] 冶炼化学成分质量分数为C:0.36%,Si=0.65%,Mn=0.28%,P=0.023%,S=0.002%,Ni=0.11%,Cr=16.4%,Cu=0.26%,V=0.15%,Al=0.017%,N=0.023%余量为Fe,(Cr+3\*V-11\*C-7\*N=12.8)的不锈钢,浇注成150×150mm的方铸坯;将铸坯加热到1220℃均热,开轧温度1180℃,热轧到Φ18.0mm的盘条,终轧温度1020℃;将钢棒加热到850℃保温8h,炉冷到300℃,空冷到室温。
- [0054] 退火钢棒的布氏硬度HB=193;表面打磨到600#砂纸,中性盐雾试验48h后未发生锈蚀。
- [0055] 实施例6本发明中碳马氏体不锈钢的制备
- [0056] 冶炼化学成分质量分数为C:0.41%,Si=0.37%,Mn=0.15%,P=0.018%,S=0.005%,Ni=0.48%,Cr=17.6%,Cu=0.41%,V=0.22%,Al=0.011%,N=0.005%余量为Fe,(Cr+3\*V-11\*C-7\*N=13.8)的不锈钢,浇注成150×150mm的方铸坯;将铸坯加热到1160℃均热,开轧温度1120℃,热轧到Φ16mm的盘条,终轧温度1010℃;将钢棒加热到890℃保温6h,炉冷到300℃,空冷到室温。
- [0057] 退火钢棒的布氏硬度HB=199;表面打磨到600#砂纸,中性盐雾试验72h后未发生锈蚀。