



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104451350 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201410788016.3

H01F 41/00(2006.01)

(22)申请日 2014.12.18

H01F 1/147(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104451350 A

(56)对比文件

CN 102534395 A,2012.07.04,

CN 103820741 A,2014.05.28,

(43)申请公布日 2015.03.25

JP 特開2000-239808 A,2000.09.05,

(73)专利权人 重庆材料研究院有限公司

EP 1211331 B1,2006.11.08,

地址 400707 重庆市北碚区蔡家岗镇嘉德大道8号

CN 103187135 A,2013.07.03,

CN 103021615 A,2013.04.03,

(72)发明人 陈登华 贺文海 刘海定 王东哲
万红 赵安中 屈开荣 王春光

审查员 刘永康

(74)专利代理机构 重庆志合专利事务所 50210
代理人 胡荣琿

(51)Int.Cl.

G22C 33/04(2006.01)

G22C 38/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金的制备方法,所述合金的各组分重量百分含量为:Cr 18.0~25.0%;Mo 0.5~3.0%;微合金化元素0.16~2.8;Fe为余量,对所述各组分进行真空熔炼、电渣重熔、锻造、热处理,得到所述的软磁合金。该合金既具有优异的磁性能,同时还能满足海水苛刻环境下的耐腐蚀性能要求,具有优良机械强度、耐海水腐蚀性能以及高饱和磁感应强度。

1.耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金的制备方法,其特征在于,该合金的各组分重量百分含量为:Cr 18.0~25.0%;Mo 0.5~3.0%;微合金化元素0.16~2.8%;所述微合金化元素为C、Si、Mn、Nb、Ni、Cu、Zr、B,Fe为余量,所述微合金化元素各组分重量百分含量为,C: 0.005~0.03%;Si: 0.05~0.3%;Mn: 0.05~0.5%;Nb: 0.05~0.5%;Ni: 0~1%;Cu: 0.005~0.2%;Zr: 0.001~0.05%;B: 0.001~0.03%,该合金的制备方法有以下步骤:

按照上述的配备取各组分;

1)真空熔炼

取Fe、Cr、Mo,加热至全熔状态后开始第一次精炼,其第一次精炼温度1600~1650℃,真空度 ≥ 10 Pa,精炼时间2~10kg/min;随后加入微合金化元素C、Si、Mn、Nb、Ni、Cu、Zr、B,充分搅拌,进行第二次精炼,精炼温度1550~1600℃,真空度 ≥ 5 Pa,精炼时间3~15kg/min;调节钢液温度至1520~1560℃,在氩气保护气氛下以3~8kg/min速度浇铸,制得电渣重熔用电极棒;

2)电渣重熔

清除步骤1)所得电极棒表面氧化皮,将渣料加热至熔融状态后将电极棒缓慢插入渣池中,控制电压40~60V,电流3000~9000A,电渣重熔;电渣重熔结束前用功率递减法补缩,所述补缩的电流下降速度0.007kA/s,电渣完毕后,将铸锭冷却 ≥ 30 min,得到钢锭;

3)锻造

步骤2)所得钢锭进行锻造,升温速度为100~120℃/h,保温温度950~1120℃,保温时间60~120min,终锻温度 ≥ 800 ℃,锻制成圆棒;

4)热处理

步骤3)所得圆棒进行真空退火处理,空冷,得到所述耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金,所述的真空退火处理的方法是,1000~1100℃,升温速度120~200℃/h,保温时间为60min~240min,按照150~200℃/h的速度降温至600℃,然后按照100~120℃/h速度降至200℃。

2.根据权利要求1所述的耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金的制备方法,其特征在于:该合金的各组分重量百分含量为:Cr 20.5~21.5%;Mo 0.8~1.8%;微合金化元素1.05~1.145%;Fe为余量。

3.根据权利要求1所述的耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金的制备方法,其特征在于:步骤2)所述渣料各组分分配比按重量份为:CaF₂:70份、CaO:20份、Al₂O₃:10份。

4.根据权利要求1所述的耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金的制备方法,其特征在于:步骤2)所述渣料加热前在600~800℃温度下烘烤至少4h,加热时使用碳电极起弧。

耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属材料,特别涉及一种耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金的制备方法。

背景技术

[0002] 软磁合金是指具有低矫顽力和较高磁导率的一类合金,广泛应用于无线电子工业设备、精密仪器仪表、电力设备等领域。软磁合金的主要特性有“两高”、“两低”即磁导率高、饱和磁感高、矫顽力低、磁滞损耗低。软磁合金按其分类可分为铁镍软磁合金、磁温度补偿合金、耐蚀软磁合金、高饱和磁感应强度软磁合金、高硬度高电阻高磁导合金等。

[0003] 常用的耐蚀软磁合金包括Fe-Al系、Fe-Ni系和Fe-Cr系,对于耐海水腐蚀软磁合金而言,只能选择Fe-Cr系。Fe-Cr合金具有抗蚀能力强、磁性温度稳定性高等特点,可用于制作各种在腐蚀性环境条件下工作的磁性元器件,被普遍认为是制作各种电磁阀的理想导磁材料,因此在最近二三十年里受到了海洋、船舶、石油、电子、仪器仪表等工业部门的广泛重视,从而促进了Fe-Cr耐蚀软磁合金不断发展。以往的研究主要是以提高和改善合金耐腐蚀能力为主,使其合金适合在恶劣的环境下使用。随着工业技术的进步,新型仪器设备的不断出现,海洋、航海、石油钻井等推进技术的提高,要求耐蚀软磁合金既有高的磁性能(高磁感、低矫顽力,可以有效减小推进系统有关零件的结构尺寸,减轻重量),又具有良好的耐多种介质腐蚀的特性,特别是许多仪器、装备是在潮湿、海洋性等环境下使用和存储。

[0004] 对于Fe-Cr系耐蚀软磁合金而言,影响合金磁性的因素很多,主要有化学成分、杂质含量、热处理制度、应力缺陷等。杂质含量对软磁合金的磁性有明显的影响。当合金中存在碳化物、氧化物、氮化物等夹杂缺陷时,这些非磁性掺杂可以降低畴壁在某一位置的畴壁能,有效地钉扎它的运动,抑制畴壁的移动,造成畴壁钉扎,阻碍磁化过程,使得矫顽力增加、磁导率降低。对于耐蚀合金而言,影响材料耐腐蚀性能的因素包括合金种类、合金成分、杂质含量、内部组织结构、表面状态等。一般而言,Cr、Ni、Mo、Nb等有益元素、较少的杂质含量、均质化微观组织结构及高质量的表面状态有利于提高材料的耐腐蚀性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金制备方法,所述合金既具有优异的磁性能,还能满足海水苛刻环境下的耐腐蚀性能要求,同时具有优良的机械性能。

[0006] 本发明的技术方案是:

[0007] 耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金的制备方法,该合金的各组分重量百分含量为:Cr 18.0~25.0%;Mo 0.5~3.0%;微合金化元素0.16~2.8;Fe为余量,该合金的制备方法有以下步骤:

[0008] 按照上述的配比取各组分;

[0009] 1)真空熔炼

[0010] 取Fe、Cr、Mo,加热至全熔状态后开始第一次精炼,其第一次精炼温度1600~1650℃,真空度 \geq 优于10Pa,精炼时间2~10kg/min;随后加入微合金化元素C、Si、Mn、Nb、Ni、Cu、Zr、B,充分搅拌,进行第二次精炼,精炼温度1550~1600℃,真空度 \geq 5Pa,精炼时间3~15kg/min;调节钢液温度至1520~1560℃,在氩气保护气氛下以3~8kg/min速度浇铸,制得电渣重熔用电极棒;

[0011] 2)电渣重熔

[0012] 清除步骤2)所得电极棒表面氧化皮,将渣料加热至熔融状态后将电极棒缓慢速插入渣池中,控制电压40~60V,电流3000~9000A,电渣重熔;电渣重熔结束前用功率递减法补缩,电渣完毕后,将铸锭冷却 \geq 30min,得到钢锭;

[0013] 3)锻造

[0014] 步骤3)所得钢锭进行锻造,升温速度为100~120℃/h,保温温度950~1120℃,保温时间60~120min,终锻温度 \geq 800℃,锻制成圆棒;

[0015] 4)热处理

[0016] 步骤3)所得圆棒进行真空退火处理,空冷,得到本发明所述耐海水腐蚀高饱和磁感应强度软磁合金。

[0017] 本发明较好的技术方案是,该合金的各组分重量百分含量为:Cr 20.5~21.5%;Mo 0.8~1.8%;微合金化元素1.05~1.145;Fe为余量。

[0018] 所述微合金化元素为C、Si、Mn、Nb、Ni、Cu、Zr、B。

[0019] 所述微合金化元素各组分重量百分含量为,C: 0.005~0.03%;Si: 0.05~0.3%;Mn: 0.05~0.5%;Nb: 0.05~0.5%;Ni: 0~1%;Cu: 0.005~0.2%;Zr: 0.001~0.05%;B: 0.001~0.03%。

[0020] 步骤2)所述渣料各组分分配比按重量份为:CaF₂:70份、CaO:20份、Al₂O₃:10份。

[0021] 步骤2)所述渣料加热前在600~800℃温度下烘烤至少4h,加热时使用碳电极起弧。

[0022] 步骤2)所述补缩,其电流下降速度0.007kA/s。

[0023] 步骤4)所述的真空退火处理的方法是,1000~1100℃,升温速度120~200℃/h,保温时间为60min~240min,按照150~200℃/h的速度降温至600℃,然后按照100~120℃/h速度降至200℃。

[0024] 本发明所示合金中,Cr和Mo在不锈钢中是使合金获得不锈性和耐蚀性的最重要的两种元素(PREN=Cr+3.3Mo%+30N%),它们的加入并不改变钢中铁素体的基体组织,使合金既具有优秀的耐蚀性、并具有较好的磁性能。

[0025] Cr是决定合金耐腐蚀性能的最基本元素,对耐蚀的贡献主要体现在两个方面,铬元素本身能提高钢中的电极电位,当合金中铬元素含量达到一定的量时(通常所说的12.5%),电极电位将有一个突变(1/8规律),使合金具有不锈性;在氧化性介质中,铬能使合金的表面很快形成一层致密的富铬氧化膜Cr₂O₃,保护钢免受外界介质的氧化侵蚀。

[0026] Mo是合金中耐腐蚀性能的重要支撑元素,可以显著提高合金在含氯离子腐蚀介质中的耐腐蚀能力,在3.5%NaCl溶液中,Mo含量越高,其耐蚀性越好。此外,Mo元素对合金的磁性能有不利影响。

[0027] C在合金中具有两重性,一方面,C是稳定奥氏体元素,约为Ni的30倍,对提高合金

机械强度有明显作用,但是对合金的脆性转变温度、韧性有不利影响;另一方面,由于C和Cr的亲合力很大,形成的碳化物对合金材料的腐蚀性能有不利影响,对合金材料的磁性能影响也是不利的。

[0028] Si对提高耐蚀软磁合金的抗氧化能力效果很显著,同时, Si在材料洁净过程中可以Nb、C等元素形成金属间化合物,这些化合物在晶界上析出,对晶界起钉扎作用,防止晶界扩张,防止晶粒扩大,从而影响材料的磁性能。

[0029] Mn是奥氏体形成元素,能够提高不锈钢的强度和合金的加工性能,但是Mn的加入对不锈钢的耐蚀性和磁性能都有不利影响。

[0030] Nb由于与C的结合力很强,有助于铁素体不锈钢晶粒的细化,形成稳定的碳化物,提高合金材料的抗晶间腐蚀能力。

[0031] Ni是稳定奥氏体元,对提高合金机械强度有明显作用,但是对合金的磁性能具有不利影响。

[0032] Cu在合金中可以提高其耐腐蚀性能,一般来说,Cu对提高不锈钢的耐还原性介质全面腐蚀和耐含Cl⁻的介质局部腐蚀有明显作用。

[0033] 此外,Cu可以降低合金的冷作硬化倾向,便于冷加工和冷成型。

[0034] Zr和B元素具有净化晶界的作用,减少钢中的非金属夹杂物,并改变其形态,从而使合金的综合机械性能有较大提高,此外,Zr和B元素通过细化晶粒使畴壁移动和转动的阻力减小,从而降低矫顽力,增加磁导率。

[0035] 本发明所述合金解决了耐蚀软磁合金的高磁性、高耐蚀性的矛盾关系,该合金材料既具有优异的磁性能、还能满足苛刻环境下的耐腐蚀性能要求。与现有的耐蚀软磁合金1J36、1J116、1J117相比,磁性能相当(B_s典型值1.45T)、耐海水腐蚀能力更为优异,其机械强度和韧性也要更为优良。

具体实施方式

[0036] 一. 实施例

[0037] 实施例1

[0038] 1)合金的成分设计

[0039] 本实施例中的合金配料总重量为90kg,其各元素配比(按重量百分含量)C:0.01%、Si:0.2%、Mn:0.4%、Cr:20.5%、Mo:0.8%、Nb:0.3%、Cu:0.1%、Zr:0.02%、B:0.02%、Fe为余量。

[0040] 2)合金的制备

[0041] a)熔炼:按照上述合金设计配比进行配料,进行真空熔炼,采用二次精炼工艺,将Fe、Cr、Mo按底料装入坩埚,送电至全熔状态后开始第一次精炼,第一次精炼温度1600~1650℃,控制真空度 ≥ 10 Pa,精炼时间20min;第一次精炼完成后,加入微合金化元素C、Si、Mn、Nb、Cu、Zr、B,微合金化元素按小料放入加料室,充分机械电磁搅拌后开始第二次精炼,第二次精炼时精炼温度1550~1600℃,控制真空度 ≥ 5 Pa,精炼时间15min。第二次精炼结束后,调节钢液温度至1520~1560℃后,在氩气保护气氛下以~6kg/min速度浇铸成 $\Phi 110$ mm铸锭,制得电渣重熔用电极棒。

[0042] b)电渣重熔:电渣重熔选用 $\Phi 160$ mm结晶器,渣料配重5kg,配比按重量份(kg):CaF₂:70份、CaO:20份、Al₂O₃:10份。将渣料在800℃温度下烘烤4h,步骤a)所得电极棒表面氧

化皮清除并确保无泥沙、水迹。使用碳电极起弧,将渣料熔至熔融状态后将电极棒缓慢插入渣池中,控制电压40~48V,电流3000~4500A,电渣重熔。电渣重熔结束前应进行热补缩,补缩采用功率递减法,补缩电流下降速度0.007kA/s,电渣完毕后,应将铸锭留置于结晶器中冷却 $\geq 30\text{min}$ 方能脱模,最后得到 $\Phi 160\text{mm}$ 规格的电渣锭。

[0043] c)锻造:步骤b)所得电渣锭在1080℃温度下保温90min,升温速度120℃/h,终锻温度830℃。

[0044] 在一吨电液锤下开坯至80×80mm方坯,然后再锻至 $\Phi 45\text{mm}$ 圆棒。

[0045] d)热处理:步骤c)所得圆棒在真空炉中按升温速度150℃/h升温至1050℃,保温2h,按150℃/h降温至600℃,然后按照120℃/h降温至200℃,出炉空冷。

[0046] 3)合金经车光、取样、测试后获得合格的耐海水腐蚀高饱和磁感应强度合金棒材。该棒材适用于污水处理工程中的电磁阀。

[0047] 实施例2

[0048] 1)合金的设计

[0049] 本实例中的合金配料重量为500kg,各元素配比(按重量百分含量)C:0.015%、Si:0.1%、Mn:0.4%、Cr:21.5%、Mo:1.8%、Nb:0.2%、Ni:0.3%、Cu:0.1%、Zr:0.01%、B:0.02%、Fe为余量。

[0050] 2)合金的制备

[0051] a)熔炼:按照上述合金设计配比进行配料,进行真空熔炼,采用二次精炼工艺,将Fe、Cr、Mo按底料装入坩埚,送电至全熔状态后开始第一次精炼,第一次精炼温度1600~1650℃,控制真空度 $\geq 10\text{Pa}$,精炼时间60min;第一次精炼完成后,加入微合金化元素C、Si、Mn、Nb、Ni、Cu、Zr、B,微合金化元素按小料放入加料室,充分机械电磁搅拌后开始第二次精炼,第二次精炼时精炼温度1550~1600℃,控制真空度 $\geq 5\text{Pa}$,精炼时间40min;第二次精炼结束后,调节钢液温度至1520~1560℃后在氩气保护气氛下 $\sim 16\text{kg/min}$ 速度浇铸成 $\Phi 200\text{mm}$ 铸锭,制得电渣重熔用电极棒。

[0052] b)电渣重熔:本实例中的电渣重熔选用 $\Phi 320\text{mm}$ 结晶器,渣料配重35kg,配比按重量份(kg): CaF_2 :70份、CaO:20份、 Al_2O_3 :10份。将渣料在800℃温度下烘烤8h,步骤a)所得电极棒表面氧化皮清除并确保无泥沙、水迹。使用碳电极起弧,将渣料熔至熔融状态后将电极棒缓慢插入渣池中,控制电压50~56V,电流7000~8500A,电渣重熔。电渣重熔结束前进行热补缩,补缩采用功率递减法,补缩电流下降速度0.007kA/s,电渣完毕后,应将铸锭留置于结晶器中冷却 $\geq 30\text{min}$ 方能脱模,最后得到 $\Phi 320\text{mm}$ 规格的电渣锭。

[0053] c)锻造:步骤b)所得电渣锭在1120℃温度下保温120min,升温速度120℃/h,终锻温度800℃。

[0054] 使用2500吨快锻机下开坯至120×120mm方坯,然后使用1吨电液锤再锻至 $\Phi 80\text{mm}$ 圆棒。

[0055] d)热处理:步骤c)所得圆棒在真空炉中按升温速度120℃/h升温至1050℃,保温2h,按150℃/h降温至600℃,然后按照100℃/h降温至200℃,出炉空冷。

[0056] 3)合金经车光、取样、测试后获得合格的耐海水腐蚀高饱和磁感应强度合金棒材,适用于海洋船舶工业用电磁阀。

[0057] 二.性能测试

[0058] 取实施例1-2所得的合金,做以下试验:

[0059] 1.合金的力学性能

[0060] 本发明的合金室温力学性能如下表1:

[0061] 表1 合金的室温力学性能

[0062]

	Rm,MPa	Rp0.2,MPa	A,%	Z,%	HB
室温	≥400	≥300	≥10	≥25	≤220

[0063] 2.合金的磁性能

[0064] 本发明所述材料的磁性能满足:直流磁性能: $B_s \geq 1.35T$, $H_C \leq 80A/m$ 。

[0065] 3.合金的耐腐蚀性能

[0066] 本发明所述材料的腐蚀性能如表2所示:

[0067] 表2 耐蚀性能

[0068]

试验	试验环境	试验时间	试验结果
均匀 腐蚀	3.5%NaCl 溶液、常温常压	30 天	0.020mm/a
	3.5%NaCl 溶液、常温高压 (30MPa, 模拟 3000 米深海水)	30 天	0.006mm/a

[0069] 结论:发明所述材料和同类材料1J36、1J116、1J117相比较,在饱和磁感应强度相当的情况下,同时还兼具了更好的耐海水腐蚀性能和较好的机械性能。