



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102634739 A

(43) 申请公布日 2012.08.15

(21) 申请号 201210132908.9

(22) 申请日 2012.05.03

(71) 申请人 江苏锦越航空合金材料有限公司

地址 212300 江苏省丹阳市吕城镇运河军民  
东路

(72) 发明人 毛征东 蒋红军 耿德英 丁家伟  
孙健

(51) Int. Cl.

C22C 38/54 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

抗腐蚀不锈钢及其制造工艺

(57) 摘要

一种抗腐蚀不锈钢及其制造工艺,其化学组成,以质量分数计,化学成分及其质量百分比为: C < 0.10%, Cr 15 ~ 22%, Mo 0.6 ~ 3.0%, Ni 9.0 ~ 10.5%, B 0.40 ~ 2.0%, Cu < 0.5%, Si < 1%, Mn < 0.9%, Ti 0.2 ~ 0.6%, Al < 0.3%, N < 0.05%, P < 0.04%, S < 0.01, 和不可避免的杂质元素。因而具有较高的耐冷热疲劳性、抗断裂韧性和抗热冲击性能,具有良好的热加工性能和焊接性能,且冶炼工艺简单,加工成本低。

1. 一种抗腐蚀不锈钢及其制造工艺,其特征在于:以质量分数计,含有 C < 0.10%, Cr 15 ~ 22%, Mo 0.6 ~ 3.0%, Ni 9.0 ~ 10.5%, B 0.40 ~ 2.0%, Cu < 0.5%, Si < 1%, Mn < 0.9%, Ti 0.2 ~ 0.6%, Al < 0.3%, N < 0.05%, P < 0.04%, S < 0.01,和不可避免的杂质元素;其制造工艺步骤是:

(1) 将废钢、铬铁在电炉中熔化,钢水熔清后加入铜板、硅铁、锰铁,控制碳含量达到要求,炉前调整成分合格后,将熔体温度升高至 1560 ~ 1620℃,加入硅钙合金进行预脱氧,加入铝终脱氧,然后依序加入钛铁和硼铁熔化;

(2) 当钛铁和硼铁全部熔化后,将小于 12mm 以下的颗粒状稀土镁合金和金属铈、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Nb 和 K 所组成的复合变质孕育剂用薄铁皮包好,经 160 ~ 200℃ 的温度烘烤后放在钢水包的底部,用包内冲入法对冶炼好的钢水进行变质孕育处理;

(3) 将经过包内变质孕育处理过的钢水在砂型或金属型内浇注成铸件,熔体浇注温度 1400 ~ 1450℃;

(4) 铸件清理后,在 700 ~ 750℃ 温度下保温 4-6 小时进行亚临界退火,将基质分解成铁素体和碳化物的混合物,使其硬度降低到 30 ~ 35HRC,以便于进行机械加工;

(5) 铸件清理后,或经机械加工后,将铸件或加工件在 920 ~ 1150℃ 保温 2-4 小时进行热处理,使其硬化以形成奥氏体,然后进行空冷到室温,以便在合金基质中形成马氏体显微组织,经过该热处理工艺处理后的材料的硬度可以达到 HRC50 ~ 65。如果需要,可以将热处理后的材料在 150 ~ 200℃ 进行回火处理,回火保温时间 2-4 小时,随炉空冷至室温,以进一步调整硬度。

## 抗腐蚀不锈钢及其制造工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于不锈钢材料技术领域,涉及一种抗腐蚀金属材料及其制造工艺,特别是一种抗腐蚀不锈钢及其制造工艺。

### 背景技术

[0002] 硼是一种特殊的元素,原子序数为 5,介于金属与非金属之间,既能与金属化合又能与非金属化合。硼是高铬铸钢中的主要合金元素,在高硼高铬铸钢中加入适量的 B,即可以置换碳化物中的部分碳原子,形成含硼的合金碳化物,并使碳化物体积分数随着硼含量的增大而增加。而且含硼碳化物平均硬度比  $(Cr, Fe)_7C_3$  型碳化物提高,含硼高不锈钢更易于摩擦诱发马氏体相变,产生加工硬化,其抗磨性也较无硼不锈钢高。同时,由于原子尺寸的差异,造成晶格扭曲,使基体组织的显微硬度提高。再者,由于硼原子半径较小,极易在晶界产生偏聚。偏聚在晶界上的硼可以抑制铁素体新相形核,有利于提高高铬铸钢的淬透性和淬硬性。硼的这些作用对提高高铬铸钢抗磨性能是有利的。但是硼元素加入量过多,将造成脆性硼化物数量增加,引起不锈钢韧性的下降,损害不锈钢的强度和韧性,当硼元素加入量较少,不锈钢中硼化物数量较少,对改善铸钢的耐磨性作用不明显。

[0003] 硼在铁中的溶解度小,因此加入铁中的硼大部分将形成硼化物。通过控制硼含量来控制硼化物硬质相的体积百分数,通过控制碳含量来控制基体碳含量,进而控制基体的性能,即通过分别控制硼和碳的含量,以实现材料的耐磨性和韧性。钢中加镍可以提高淬透性,加入钼可以形成钼的碳化物,提高钢的耐磨性。而钢中加硼可以形成硼化物,由于硼化物硬度高,耐磨性高,红硬性好,可以代替钼,由于硼可以提高钢的淬透性,并且由于含硼钢组织中含有韧、塑性优异的无析出物铁素体区包括住了脆性的共晶硼化物,从而吸收了在淬火过程中产生的各种应力,并且抑制了裂纹从脆性的共晶硼化物处产生和扩展。因此,钢中加硼可以代替镍和钼。而在钢中加入一定含量的铬可以提高硼在奥氏体里的含量,铁合金中加入比铁原子半径大的铬、钼和钒等元素,有助于提高硼在铁基合金中的固溶度,改善铁基合金性能。

[0004] 利用硼 (B) 的优良的热中子吸收作用,添加有硼的不锈钢可用作核燃料输送用容器、用毕核燃料保管架等热中子控制材及遮断材。一般,核能发电厂所用的用毕核燃料,于再处理工厂未处理前是被保管在发电厂内的水池中。由于有在有限场地内能尽可能多地保管用毕核燃料的需求,所以就有在含硼不锈钢中增加硼含量、使钢材板厚度变薄的趋势。

[0005] 奥氏体不锈钢因其表面形成有钝态皮膜,所以抗腐蚀性优秀,由于使其含有硼可改善电阻特性,所以其可用作对抗腐蚀性有要求的通电用电零件。作为既要求优秀抗腐蚀性、又要求低接触电阻的通电用电零件的用途例,例如有利用氢和氧进行直流电发电的燃料电池用隔板。

[0006] 含硼不锈钢的热加工,是反复进行用加热炉对钢坯加热和锻造或压延等加工防止被加工材温度下降,以便在确保热加工性能的同时进行热加工。由于硼含量增加时热加工性能会下降,所以需要边防止被加工材温度下降边进行加工,其结果是,必需增加加热和

加工的反复次数。因此,硼含量的增加或钢的厚度薄加工将导致制造成本上升。

[0007] 另外,在对含硼不锈钢堆焊时,为防止裂纹而确保足够的焊接厚度,导致焊道数增多,焊接工数增加。此外,当产生焊接裂纹时,这将成为起点继而引发边裂的产生,所以,很难完全防止边裂的产生。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于解决现有技术中的不足,克服和避免了前面所提到的问题,通过 Cr、B、Ni、Nb、Re 等元素的组合,提供一个具有优越的抗腐蚀性能的耐热耐腐蚀奥氏体不锈钢,从而满足核电工业和镀锌工业对该项目抗腐蚀性能耐热耐腐蚀不锈钢的要求,具有在电工业和镀锌工业、大型电力、石化、环保设备以及在加热炉中使用的广阔应用前景。

[0009] 为实现上述目的,本发明可以通过以下基本化学成分的设计和技术方案来实现:本发明所提供的一种抗腐蚀不锈钢化学成分及其质量百分比为:

[0010]  $C < 0.10\%$ ,  $Cr 15 \sim 22\%$ ,  $Mo 0.6 \sim 3.0\%$ ,  $Ni 9.0 \sim 10.5\%$ ,  $B 0.40 \sim 2.0\%$ ,  $Cu < 0.5\%$ ,  $Si < 1\%$ ,  $Mn < 0.9\%$ ,  $Ti 0.2 \sim 0.6\%$ ,  $Al < 0.3\%$ ,  $N < 0.05\%$ ,  $P < 0.04\%$ ,  $S < 0.01$ , 和不可避免的杂质元素。

[0011] 本发明所提供的抗腐蚀不锈钢及其制造工艺,其制造工艺步骤是:

[0012] (1) 将废钢、铬铁在电炉中熔化,钢水熔清后加入铜板、硅铁、锰铁,控制碳含量达到要求,炉前调整成分合格后,将熔体温度升高至  $1560 \sim 1620^{\circ}C$ ,加入硅钙合金进行预脱氧,加入铝终脱氧,然后依序加入钛铁和硼铁熔化;

[0013] (2) 当钛铁和硼铁全部熔化后,将小于 12mm 以下的颗粒状稀土镁合金和金属铈、 $Si_3N_4$ 、Nb 和 K 所组成的复合变质孕育剂用薄铁皮包好,经  $160 \sim 200^{\circ}C$  的温度烘烤后放在钢水包的底部,用包内冲入法对冶炼好的钢水进行变质孕育处理;

[0014] (3) 将经过包内变质孕育处理过的钢水在砂型或金属型内浇注成铸件,熔体浇注温度  $1400 \sim 1450^{\circ}C$ ;

[0015] (4) 铸件清理后,在  $700 \sim 750^{\circ}C$  温度下保温 4-6 小时进行亚临界退火,将基质分解成铁素体和碳化物的混合物,使其硬度降低到  $30 \sim 35HRC$ ,以便于进行机械加工;

[0016] (5) 铸件清理后,或经机械加工后,将铸件或加工件在  $920 \sim 1150^{\circ}C$  保温 2-4 小时进行热处理,使其硬化以形成奥氏体,然后进行空冷到室温,以便在合金基质中形成马氏体显微组织,经过该热处理工艺处理后的材料的硬度可以达到  $HRC50 \sim 65$ 。如果需要,可以将热处理后的材料在  $150 \sim 200^{\circ}C$  进行回火处理,回火保温时间 2-4 小时,随炉空冷至室温,以进一步调整硬度。

[0017] 合金材质的性能是由金属材料的金相组织决定的,而一定的材料组织取决于材料的化学成分及其热处理工艺,本发明的化学成分确定依据为:

[0018] C, C 为具有确保强度作用的元素。但当其含量多达超过  $0.08\%$  时,就会成为抗腐蚀性变差、热加工性能变差等的原因。因此,其含量优选为在  $0.08\%$  以下。并优选为在  $0.01\%$  以上。

[0019] Cr, 为具有提高抗腐蚀性作用的元素,由于其含量为  $5\%$  以上时可达预期效果。Cr 是本发明合金中的主要元素。在含硼不锈钢中加入 Cr 可以提高钢的淬透性,细化钢的组织,有利于降低硼化物的脆性。当钢中 Cr 的含量大于  $12\%$  时,碳化物主要为高硬度的 (Cr,

Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物,从而使合金具有良好的抗磨性,同时 Cr 还具有良好的抗氧化性和耐腐蚀性能。在含硼不锈钢中加铬一方面可以固溶于基体,提高基体淬透性,另一方面铬还有固溶于硼化物并降低硼化物脆性的作用,铬还促进硼元素在基体中固溶量的增加,具有间接提高铸钢淬透性,提高回火稳定性的作用。但当 Cr 含量过高时,材料的冶炼困难,铸造性能恶化,成本增加。综合以上因素,本发明将 Cr 含量控制在 15 ~ 22%。

[0020] B :B 是一种特殊的元素,原子序数为 5,介于金属与非金属之间,既能与金属化合又能与非金属化合。硼是高铬铸钢中的主要合金元素,在高硼高铬铸钢中加入适量的 B,即可以置换碳化物中的部分碳原子,形成含硼的合金碳化物,并使碳化物体积分数随着硼含量的增大而增加。而且含硼碳化物平均硬度比 (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物提高,含硼高铬钢更易于摩擦诱发马氏体相变,产生加工硬化,其抗磨性也较无硼高铬钢高。同时,由于原子尺寸的差异,造成晶格扭曲,使基体组织的显微硬度提高。再者,由于硼原子半径较小,极易在晶界产生偏聚。偏聚在晶界上的硼可以抑制铁素体新相形核,有利于提高高铬铸钢的淬透性和淬硬性。硼的这些作用对提高高铬铸钢抗磨性能是有利的。但是硼元素加入量过多,将造成脆性硼化物数量增加,引起高铬铸钢韧性的下降,损害铸钢的强度和韧性,当硼元素加入量较少,铸钢中硼化物数量较少,对改善铸钢的耐磨性作用不明显。综合以上原因,本发明将 B 含量控制在 0.4 ~ 2.0%

[0021] Cu :Cu 是非碳化物和硼化物形成元素,主要溶于基体,可以明显提高基体的淬透性,溶于基体中的铜还有改善高硼铸钢耐腐蚀性的作用。铜加入量过少,对改善高硼铸钢的淬透性作用不明显,加入量过多,部分铜还会在晶界沉淀析出,反而降低高硼铸钢的耐磨性,综合考虑,将铜含量控制在 0.3 ~ 2.6%。

[0022] Ti :在高硼中加入适量的钛,可以细化凝固组织,还可以细化硼化物,促进硼化物网络的断网和孤立分布。钛加入高硼铸钢中发生  $Ti+2B = TiB_2$  反应,形成块状的  $TiB_2$ ,对促进铁硼化合物形态和分布的改善具有明显的效果,有利于改善含硼铸钢的力学性能。高硼铸钢熔体在加硼之前先加入钛元素固定氮,可以稳定和提高硼收得率。另外,钛是强碳、氮化合物形成元素,钛的碳化物、氮化物和碳氮化合物会在凝固过程中作为先析出相而析出,促进凝固组织的细化,并减轻硼元素的偏析,有利于改善和提高高铬铸钢的强度和韧性。钛加入量过多,导致钛的化合物数量增加,将出现粗大的块状  $TiB_2$ ,反而降低铸钢的强度和韧性,综合考虑,将钛含量控制在 0.2 ~ 0.6%。

[0023] Si,所添加的 Si 用作去氧剂,是具有提高抗氧化性作用的元素。但当其含量超过 1%时,会增高焊接裂纹敏感度。因此,其含量优选为在 1%以下。

[0024] Mn :Mn 能强烈增加钢的淬透性,淬火后易得到马氏体组织。锰还能起到脱氧剂和脱硫剂的作用,可以净化钢液。高硼钢中加入适量的锰,主要是为了提高钢的淬透性,加入量过多,将会粗化钢的组织,增大高硼钢的热裂倾向。综合考虑,锰控制在 < 0.9%。

[0025] N, N 和 B 结合导致韧性变差。为确保足够的韧性,其含量优选为在 0.05%以下。

[0026] Mo 为 5%以下, Cu 为 0.5%以下, Al 为 0.3%以下 :

[0027] 这些元素只要视需要将其含量控制在上述含量范围内,就可进一步发挥提高抗腐蚀性的效果。因此,当需要这些效果时,可单独或组合含有在上述含量范围内的上述元素。

[0028] P,为钢中的杂质元素,因其含量超过 0.04%时,焊接裂纹敏感度会增高,所以其含量优选为在 0.04%以下。

[0029] S,为钢中的杂质元素,因其含量超过 0.01%时焊接裂纹敏感度会增高,所以其含量优选为在 0.01%以下。

[0030] 有益效果

[0031] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0032] 本发明的抗腐蚀不锈钢具有由于基体中含碳量极低,因而具有较高的耐冷热疲劳性、抗断裂韧性和抗热冲击性能,具有良好的热加工性能和焊接性能,且冶炼工艺简单,加工成本低。由于含有大量的铬,具有良好的抗氧化性能、耐腐蚀性能。由于在不锈钢成分中加入适量的钼、镍等合金元素,从而进一步的提高了材料的可淬性和硬度,改进高温下的抗软化性、耐磨性能。

[0033] 本发明的抗腐蚀不锈钢适用范围广,可以广泛应用于核燃料输送用容器、用毕核燃料储藏架等核能相关设备的中子遮蔽材、以及燃料电池用隔离材等领域。

### 具体实施方式

[0034] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详述。

[0035] (1) 将废钢、铬铁在电炉中熔化,钢水熔清后加入铜板、硅铁、锰铁,控制碳含量达到要求,炉前调整成分合格后,将熔体温度升高至 1560 ~ 1620℃,加入硅钙合金进行预脱氧,加入铝终脱氧,然后依序加入钛铁和硼铁熔化;

[0036] (2) 当钛铁和硼铁全部熔化后,将小于 12mm 以下的颗粒状稀土镁合金和金属铈、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、Nb 和 K 所组成的复合变质孕育剂用薄铁皮包好,经 160 ~ 200℃ 的温度烘烤后放在钢水包的底部,用包内冲入法对冶炼好的钢水进行变质孕育处理;

[0037] (3) 将经过包内变质孕育处理过的钢水在砂型或金属型内浇注成铸件,熔体浇注温度 1400 ~ 1450℃;

[0038] (4) 铸件清理后,在 700 ~ 750℃ 温度下保温 4-6 小时进行亚临界退火,将基质分解成铁素体和碳化物的混合物,使其硬度降低到 30 ~ 35HRC,以便于进行机械加工;

[0039] (5) 铸件清理后,或经机械加工后,将铸件或加工件在 920 ~ 1150℃ 保温 2-4 小时进行热处理,使其硬化以形成奥氏体,然后进行空冷到室温,以便在合金基质中形成马氏体显微组织,经过该热处理工艺处理后的材料的硬度可以达到 HRC50 ~ 65。如果需要,可以将热处理后的材料在 150 ~ 200℃ 进行回火处理,回火保温时间 2-4 小时,随炉空冷至室温,以进一步调整硬度。

[0040] 表 1 抗腐蚀不锈钢化学成分(重量百分比)

[0041]

元素	C	B	Ni	Cr	Si	Mn	Cu	Ti	Al	S	P	Fe
含量	0.08	1.25	9.50	18.5	0.8	0.85	0.40	0.3	0.10	0.02	0.04	余量