



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108893682 A

(43)申请公布日 2018.11.27

(21)申请号 201810863475.1

C22C 38/46(2006.01)

(22)申请日 2018.08.01

C22C 38/50(2006.01)

(71)申请人 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司

C22C 33/06(2006.01)

地址 617000 四川省攀枝花市东区桃源街
90号

(72)发明人 罗许 李俊洪 刘序江 肖强

(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)

C22C 38/52(2006.01)

C22C 38/44(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

模具钢钢坯及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及模具钢钢坯及其制备方法，属于模具钢产品技术领域。本发明所要解决的是现有技术为提高模具钢的整体性能需添加稀土元素及大量合金元素，导致生产成本过高的问题，其技术方案是提供了模具钢钢坯，其化学成分按重量百分比计为：C:0.45-1.05%，Cr:16-19%，Co:1.3-1.8%，Mn:0.3-0.7%，Si:0.15-0.40%，Mo:0.9-1.1%，Ni:0.8-1.0%，V:0.15-0.4%，Ti:0.1-0.5%，P≤0.020%，S≤0.012%，N≤0.0045%，余量为Fe。采用本发明模具钢钢坯能够制备得到综合机械性能优良的模具钢，应用前景广阔。

1. 模具钢钢坯，其特征是：化学成分按重量百分比计为：C:0.45-1.05%，Cr:16-19%，Co:1.3-1.8%，Mn:0.3-0.7%，Si:0.15-0.40%，Mo:0.9-1.1%，Ni:0.8-1.0%，V:0.15-0.4%，Ti:0.1-0.5%，P≤0.020%，S≤0.012%，N≤0.0045%，余量为Fe。

2. 如权利要求1所述的模具钢钢坯，其特征是：化学成分按重量百分比计为：C:0.50-0.85%，Cr:16.5-18%，Co:1.4-1.6%，Mn:0.45-0.6%，Si:0.21-0.35%，Mo:0.95-1.1%，Ni:0.8-1.0%，V:0.15-0.4%，Ti:0.15-0.45%，P≤0.018%，S≤0.010%，N≤0.0030%，余量为Fe。

3. 权利要求1或2所述模具钢钢坯的制备方法，其特征是：包括如下步骤：冶炼得到所述化学成分的钢液，铸造成钢坯，即得；优选地，所述钢坯经过电渣重熔。

4. 如权利要求3所述的制备方法，其特征是：所述冶炼包括EBT电炉冶炼、LF炉精炼和VD精炼步骤。

5. 如权利要求4所述的制备方法，其特征是：所述EBT电炉冶炼控制参数如下：

氧化脱碳量≥0.4%；

氧化期控制氧化温度≥1580℃；

氧化期沸腾时间≥8min；

于1550~1680℃脱磷。

6. 如权利要求4所述的制备方法，其特征是：所述LF炉精炼控制参数如下：

造碱度R=4.0~6.0的硅酸盐氧化渣；

白渣保持时间≥18min；

加入Si和/或Al进行深脱氧去硫；

采用吹氩搅拌，吹氩量为50~1000m³/min；

分别在一个出钢周期的1/4、1/2、3/4时段加入脱氧剂；

所述时段脱氧剂加入量按重量百分比分别为55%:31%:14%；

脱氧剂总质量：钢液质量=2150:200000；

所述脱氧剂选自金属锰、Si-Mn合金、Al-Mn-Si合金、Ca-Si合金、Si-Ca-Ba合金中一种或两种以上；

加入铝线和/或钛铁控制钢液中的氮含量≤60ppm。

7. 如权利要求4所述的制备方法，其特征是：所述VD精炼控制参数如下：

向钢液中加入精炼剂，所述精炼剂含有CaO；

优选地，所述精炼剂还含有CaF₂、Ca-Si、CaC₂中一种或两种以上；

真空处理前精炼钢液温度≥1680℃；

在真空处理过程中，真空气度小于60Pa的时间≥20min；

获得氮含量≤45ppm的钢液；

出钢温度≥1650℃。

8. 如权利要求3所述的制备方法，其特征是：所述铸造方法为：模铸成钢锭，模铸采用下注法，在水口用惰性气体保护浇注；优选地，所述惰性气体为氩气。

9. 模具钢，其特征是：由下述方法制备得到：取权利要求1或2所述的模具钢钢坯，锻造，热处理，即得。

模具钢钢坯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及模具钢钢坯及其制备方法，属于模具钢产品技术领域。

背景技术

[0002] 家电用品零件、机电工业零部件、橡胶制品、陶瓷制品、塑料制品等大都采用模具成型，因此，模具在很大程度上决定着产品的质量、效益和产品的开发能力。然而，由于长时间受到较高的温度、压力、应力等复杂因素的影响，模具失效经常发生，主要表现在形状变化、尺寸超差等方面，其基本的失效形式表现为：表面磨损和腐蚀、断裂、变形和模具的意外损坏。因此，好的模具钢需要具有较高的耐磨性、耐腐蚀性、强度、硬度等性能。其中，塑料模具钢作为模具钢中产量最多、比例最大的品种，在近年来发展势头强劲，对产品的质量也提出了越来越高的要求。

[0003] CN103060698A公开了一种耐腐蚀模具钢的制备工艺，该模具钢成分重量百分比为：C:1.0-1.2%，Cr:16-19%，Co:1.3-1.8%，Mn:0.2-0.6%，Si:0.2-0.7%，Mo:0.9-1.4%，V:0.05-0.2%，Ti:0.05-0.4%，稀土RE:0.05-0.4%和余量铁。其制备方法是在电炉熔炼时，加Ti和稀土RE处理，制备100~300kg铸锭，再经过电渣重熔，重熔后经过轧制获得扁钢，轧制变形量为50~70%，再将扁钢加热至650~760℃，保温5~6小时，炉冷至280~320℃，保温3~5小时，再加热至650~690℃，保温32小时，以40℃/小时冷却至400℃，再以18℃/小时，冷却至120℃；对上述得到的扁钢进行热处理，再加热至1000℃并保温1-2h，油冷至不高于100℃后重新加热至680℃~710℃的温度范围并保温3h，之后水冷；经过回火处理后，再将扁钢的头部加热到320~400℃，保温4-5小时，然后喷雾冷却处理，扁钢的尾部在900-1020℃，保温6-8小时，然后空冷，最后扁钢中部再加温至温度为160~190℃，保温2-3小时，放入铁箱中堆冷。

[0004] 上述制备工艺为保证模具钢具有较高的硬度和韧性，需加入较多合金元素以及稀土元素La和Ce，由于稀土元素的化学性质活泼，可以中和钢中的氧、硫等杂质，使之发生剧烈的反应，从而净化钢质，使钢的整体性能得到了明显提高。然而，这样却造成珍贵资源的浪费，大幅增加了生产成本。此外，采用该方法制备的铸锭重量偏小，推广应用范围受到限制。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供模具钢钢坯及其制备方法，以解决现有技术为提高模具钢的整体性能需添加稀土元素及大量合金元素，导致生产成本过高的问题。

[0006] 本发明提供了模具钢钢坯，化学成分按重量百分比计为：C:0.45-1.05%，Cr:16-19%，Co:1.3-1.8%，Mn:0.3-0.7%，Si:0.15-0.40%，Mo:0.9-1.1%，Ni:0.8-1.0%，V:0.15-0.4%，Ti:0.1-0.5%，P≤0.020%，S≤0.012%，N≤0.0045%，余量为Fe。

[0007] 进一步地，化学成分按重量百分比计为：C:0.50-0.85%，Cr:16.5-18%，Co:1.4-1.6%，Mn:0.45-0.6%，Si:0.21-0.35%，Mo:0.95-1.1%，Ni:0.8-1.0%，V:0.15-0.4%，

Ti:0.15~0.45%,P≤0.018%,S≤0.010%,N≤0.0030%,余量为Fe。

[0008] 本发明提供了所述模具钢钢坯的制备方法,包括如下步骤:冶炼得到所述化学成分的钢液,铸造成钢坯,即得。

[0009] 优选地,所述钢坯经过电渣重熔。利用电渣重熔去除钢中大量夹杂物并改善钢材的低倍组织,能够有效改善钢材的性能。

[0010] 进一步地,所述冶炼包括EBT电炉冶炼、LF炉精炼和VD精炼步骤。

[0011] 进一步地,所述EBT电炉冶炼控制参数如下:

[0012] 氧化脱碳量≥0.4%;

[0013] 氧化期控制氧化温度≥1580℃;

[0014] 氧化期沸腾时间≥8min;

[0015] 于1550~1680℃脱磷。

[0016] 其中,氧化期沸腾时间≥8min,能够使钢中有害气体及夹杂物充分上浮。

[0017] 进一步地,所述LF炉精炼控制参数如下:

[0018] 造碱度R=4.0~6.0的硅酸盐氧化渣;

[0019] 白渣保持时间≥18min;

[0020] 加入Si和/或Al进行深脱氧去硫;

[0021] 采用吹氩搅拌,吹氩量为50~1000m³/min;

[0022] 分别在一个出钢周期的1/4、1/2、3/4时段加入脱氧剂;

[0023] 所述时段脱氧剂加入量按重量百分比分别为55%:31%:14%;

[0024] 脱氧剂总质量:钢液质量=2150:200000;

[0025] 所述脱氧剂选自金属锰、Si-Mn合金、Al-Mn-Si合金、Ca-Si合金、Si-Ca-Ba合金中一种或两种以上;

[0026] 加入铝线和/或钛铁控制钢液中的氮含量≤60ppm。

[0027] 其中,采用吹氩搅拌,可加速夹杂物的上浮速度,而且可使小的夹杂物通过碰撞、聚合而形成较大的夹杂物而易于上浮,但吹氩量需控制在50~1000m³/min的范围内,否则,如吹氩流量超过1000m³/min,会引起钢渣卷入钢液中,从而带来更多的夹渣或夹杂物,同时使钢液的温度降低太多。

[0028] 进一步地,所述VD精炼控制参数如下:

[0029] 向钢液中加入精炼剂,所述精炼剂含有CaO;

[0030] 优选地,所述精炼剂还含有CaF₂、Ca-Si、CaC₂中一种或两种以上;

[0031] 真空处理前精炼钢液温度≥1680℃;

[0032] 在真空处理过程中,真空度小于60Pa的时间≥20min;

[0033] 获得氮含量≤45ppm的钢液;

[0034] 出钢温度≥1650℃。

[0035] 其中,把以氧化钙为主的精炼剂喷入钢液中,氧化钙对氧化铝具有较高的亲和力,可形成铝酸钙盐类,易凝聚长大而上浮,使钢液中的夹杂物明显减少,显著改善钢的纯洁度。

[0036] 其中,在钢液中喷入CaO-CaF₂能去硫;喷入Ca-Si可改变硫化物的形态;喷入CaC₂能达到脱氧脱硫的目的。

[0037] 其中,由于本发明钢种在精炼时合金的加入量大,若出钢温度低于1650℃,则精炼时间将很长,钢液吸氮会严重,不利于控制氮含量至较低水平;相反,若出钢温度 $\geq 1650^\circ\text{C}$,则精炼时间将大幅缩短。

[0038] 进一步地,所述铸造方法为:模铸成钢锭,模铸采用下注法,在水口用惰性气体保护浇注。

[0039] 优选地,所述惰性气体为氩气。

[0040] 本发明提供了模具钢,由下述方法制备得到:取所述的模具钢钢坯,锻造,热处理,即得。

[0041] 本发明采用钒钛微合金化成分路线,并控制氮含量至较低的水平,得到的钢坯能够进一步加工成具有良好耐腐蚀性、冲击韧性、塑性、成型性和冷加工性能的模具钢。本发明还提供了所述模具钢钢坯的制备方法,该方法工艺简单,能够将氮含量控制在45ppm以下,实用性强,具有良好的应用前景。

具体实施方式

[0042] 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。

[0043] 本发明提供了模具钢钢坯,其化学成分按重量百分比计为:C:0.45-1.05%,Cr:16-19%,Co:1.3-1.8%,Mn:0.3-0.7%,Si:0.15-0.40%,Mo:0.9-1.1%,Ni:0.8-1.0%,V:0.15-0.4%,Ti:0.1-0.5%,P $\leq 0.020\%$,S $\leq 0.012\%$,N $\leq 0.0045\%$,余量为Fe。

[0044] 其中,V的作用:1、钒能改善钢的热强性,提高钢的抗蠕变性能及高温持久强度;2、提高钢在高温高压氢气中的稳定性,使钢在高压下对氢的稳定性高达600℃以上;3、在珠光体低合金钢中,钒可阻止钼钢在高温下的石墨化现象;4、通过在最终铁素体组织中析出,形成弥散细小分布的VN析出物,增加强韧性和抗疲劳性能。

[0045] Ti的作用:加入的微量Ti形成Ti(CN)析出物,在板坯加热过程中起到细化晶粒的作用,在最终铁素体组织中析出细小弥散分布的TiC析出物,起到析出强化作用,还能改善成品的焊接性能。

[0046] 氮含量高的模具钢在长时间放置过程中会缓慢析出氮化物,使模具钢变脆,同时对钢的冲击韧性、塑性、冷加工性能、成型性、焊接性能等产生不利影响。其危害主要表现在:Fe4N的析出导致钢的时效性和蓝脆,降低钢的韧性和塑性;与钢中钛、铝等元素形成带棱角而性脆的夹杂物;钢中残留氮含量较高时,会导致钢宏观组织疏松甚至形成气泡。发明人根据生产经验,严格控制转炉冶炼、精炼过程中合金的加入量,即将Si、Ni等能够降低钢中氮含量的元素提高到规格的上限,而将Mn、Cr、Mo、V等导致钢中氮含量升高的元素尽量控制在一定的范围内以减少氮的负面影响。

[0047] C的作用:本发明制备的模具钢属于高碳钢,C含量增多对钢的强度、硬度和耐磨性的提高都有利,但是会影响钢的韧性,所以对C的控制是一个关键点。本发明控制C含量在0.45-1.05%的范围内,既能够提高钢的强度、硬度和耐磨性,又不会对钢的韧性产生明显不利影响。

[0048] 综上所述,本发明主要通过控制钢坯中V、Ti、N、C的含量(V:0.15-0.4%,Ti:0.1-0.5%,N $\leq 0.0045\%$,C:0.45-1.05%),能够达到提高模具钢综合机械性能的目的,从而避免使用稀土金属,并降低了合金元素的总添加量,显著降低生产成本。

[0049] 此外,杂质元素S、P对模具钢的韧性具有不利影响。在高温状态下服役时,由于S、P等杂质元素向晶界的动态偏聚,会损害模具的高温塑性、韧性,导致模具发生高温脆裂。有关研究表明,S、P含量降低,有助于改善钢的冷热疲劳性能。

[0050] 本发明由于能够避免使用稀土金属,而且降低了合金元素的总添加量,总体上就减少了S、P等杂质的引入,因此得以通过精炼工艺将P含量控制在0.020%以下,S含量控制在0.012%以下,从而减轻甚至消除微量杂质元素的危害,改善了模具钢的质量,使其具有高耐蚀性、高硬度、高强韧性等优良性能。

[0051] 本发明还提供了所述模具钢钢坯的制备方法,包括如下步骤:冶炼得到所述化学成分的钢液,铸造成钢坯,即得。

[0052] 现有模具钢的冶炼工艺,所得钢坯的氮含量较高,一般在120ppm以上,主要原因有:1、现有工艺主要采用在VD真空精炼炉中喂入铝线的方法来降低氮含量,对氮的控制能力极其有限;2、脱氧时通常采用铝作为脱氧剂,容易使得合金化的钢液再次吸入氮;3、冶炼过程中随着温度的升高氮在钢中的溶解会逐渐增加。由于钢坯中氮含量较高,对模具钢的机械性能会产生明显不利影响。

[0053] 本发明采用EBT电炉+LF炉+VD冶炼的方法,能够使钢液的氮含量≤30ppm。在铸造时采用下注法,并在水口用惰性气体保护浇注,能够使所得钢坯的氮含量达到小于或等于45ppm的水平。

[0054] 进一步地,由于本发明钢种中碳含量较高,LF炉合金加入量较多,因此钢水含氧量较高,若用铝脱氧会导致冶炼过程中Al含量损失、波动范围大,很难控制,且后期钢锭会发生Al分层等问题。因此,本发明采用无铝脱氧工艺进行冶炼,使用金属锰、Si-Mn合金、Al-Mn-Si合金、Ca-Si合金、Si-Ca-Ba合金作为脱氧剂,能够达到很好的脱氧的效果。其中,分别在一个出钢周期的1/4、1/2、3/4时段加入上述脱氧剂,这三个时段脱氧剂投放加入量按比例分别为55%:31%:14%,有利于使脱氧剂的熔化更加均匀,从而实现了无铝脱氧。

[0055] 实施例1本发明模具钢钢坯的制备

[0056] 1) EBT电炉冶炼:

[0057] a) 选用优质的原材料,废钢应尽量多采用好的废钢(最好是本组的返回料)或优质生铁,要求废钢中不仅S、P含量要低,而且应严格控制其他有害元素As、Sn、Pb和Cu等。用氧化法冶炼,应保证氧化期的去碳量,氧化脱碳(脱碳量≥0.4%)。要求氧化期做到高温氧化(氧化温度≥1580℃),剧烈沸腾,沸腾时间≥8min,以利于钢中有害气体及夹杂物上浮。低温(1550~1680℃)下脱磷至0.008%以下。

[0058] b) 应选用优质耐冲刷的耐火材料。炉衬可选用优质镁碳砖,钢包选用高铝砖或镁碳砖。

[0059] c) 精确控制炼钢终点,实现高碳出钢,防止钢水过氧化;严格控制出钢下渣量,并在出钢过程中进行炉渣改质。控制包渣中w(FeO+MnO)≤3%,炉渣碱度R≥2.5,避免钢水回磷并在出钢过程中进行Si-Mn脱氧。

[0060] 2) LF炉精炼:

[0061] LF炉精炼是要去除钢中夹杂物,降低钢中的气体含量,采用精炼炉进行造大渣量精炼,补加石灰、萤石,送电升温,进行合金化定量调整,进行造白渣深脱P、S操作,用碳粉保持,白渣保持时间≥18min,补加适量Si粉、Al粉,进行深脱氧去硫,保证白渣流动性良好,温

度 $\geq 1610^{\circ}\text{C}$, S $\leq 0.006\%$, 还可通过补充喂铝线和加钛铁方式控制钢液中的氮含量至 $\leq 60\text{ppm}$, 取样全分析, 调整成分; 经过精炼氧含量降低了W (O) 40%~60%, 硫含量降低了 $\geq W (S) 40\%$, 使钢液中的夹杂物显著降低。其中,

[0062] a) 造高碱度 ($R=4.0\sim 6.0$) 硅酸盐氧化渣, 控制炉渣碱度 $R \geq 3.5$, 渣中 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25\%\sim 30\%$, 渣中 $w(\text{FeO}+\text{MnO}) \leq 1.0\%$ (最好小于0.5%), 实现炉渣对钢水的扩散脱氧, 同时完成脱硫的工艺任务。白渣精炼后, 喂入Si-Ca线, 对夹杂物进行变性处理。控制钢中夹杂物成分, 保证 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 25\%$ 。

[0063] b) 在冶炼时, 采用吹氩搅拌, 可加速夹杂物的上浮速度, 而且可使小的夹杂物通过碰撞、聚合而形成较大的夹杂物而易于上浮, 但吹氩量要控制适当 (一般吹氩量达 $50\sim 1000\text{m}^3/\text{min}$), 如吹氩流量太大或吹氩时间太长, 会引起钢渣卷入钢液中, 从而带来更多的夹渣或夹杂物, 同时使钢液的温度降低太多。

[0064] c) 向钢液中加入复合脱氧剂 (金属锰、Si-Mn合金、Al-Mn-Si合金、Ca-Si合金、Si-Ca-Ba合金等可作为复合脱氧剂), 在200t转炉钢液中脱氧剂加入量为2150kg, 去除S、P、As、Sn、Pb和Cu等有害元素的非金属夹杂物。

[0065] 3) VD精炼:

[0066] 利用吹氩搅拌、真空脱气。采用真空精炼炉进行二次精炼, 控制钢液中的非金属夹杂物, 并进行成分精调; 把以氧化钙为主的精炼剂喷入钢液中, 氧化钙对氧化铝具有较高的亲和力, 可形成铝酸钙盐类, 铝酸钙熔点较低, 易凝聚长大而上浮, 使钢液中的夹杂物明显减少, 显著改善钢的纯洁度。获得大多数夹杂物的尺寸 $\leq 50\mu\text{m}$ 。在钢液中喷入 $\text{CaO}-\text{CaF}_2$ 能进行去硫, 也可喷入Ca-Si粉, 以改变硫化物的形态, 或喷入 CaC_2 粉剂达到脱氧脱硫的目的。要求真空处理前精炼钢液温度 $\geq 1680^{\circ}\text{C}$, 要求入真空精炼炉炉渣厚度 $\leq 40\text{mm}$; 在真空处理过程中, 保证在极限真空度小于60Pa的时间大于20min。冶炼得到下述化学成分的钢液, 按重量百分比计: C: 0.50~0.85%, Cr: 16.5~18%, Co: 1.4~1.6%, Mn: 0.45~0.6%, Si: 0.21~0.35%, Mo: 0.95~1.1%, Ni: 0.8~1.0%, V: 0.15~0.4%, Ti: 0.15~0.45%, P $\leq 0.018\%$, S $\leq 0.010\%$, N $\leq 0.0030\%$, 余量为Fe。将出钢温度控制为 $\geq 1650^{\circ}\text{C}$ 。由于该类钢在精炼时合金的加入量在5吨以上, 合金加入量大, 若出钢温度低于1650°C, 则精炼时间将很长, 钢液吸氮会严重; 相反, 若出钢温度 $\geq 1650^{\circ}\text{C}$, 则精炼时间将大幅缩短。

[0067] 4) 电渣重熔:

[0068] 利用电渣重熔去除钢中大量夹杂物并改善钢材的低倍组织, 从而有效地改善了钢材的性能。

[0069] 5) 浇注:

[0070] 模铸时采用下注法, 并在水口用氩气保护浇注, 同时还确保钢包水口离中注管口高度 $\leq 55\text{mm}$ 。采用上述方法制备的方锭3.5t、4.0t, 八角锭5.0t~8.0t, 之后分别对钢锭进行氮和氧含量检测。浇注主要是防止钢液的二次氧化和带入夹杂物, 从而提高模具钢的纯净度, 采取以下工艺操作:

[0071] a) 惰性气体保护浇注。钢液在钢锭模内上升时与锭模和大气接触 (如在电炉出钢-钢包、钢包-锭模等过程), 都用惰性气体保护 (通常用氩气), 以防止钢液的二次氧化。

[0072] b) 控制合理的浇注工艺。采用下注法, 使钢液在钢锭模内平稳上升, 避免钢液翻腾, 这不仅对钢锭表面质量有利, 也避免钢渣卷入钢液中形成夹渣, 影响钢材的纯净度, 甚

至报废。

[0073] c) 把模具钢用保护渣放入钢锭模中,当钢液与粉末接触时生成液态渣浮盖于钢液表面,使钢液与大气和钢锭模相隔离,从而减少钢液的氧化。