

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808427.6

C22C 38/44

C22C 38/50

C22C 38/42

C22C 38/46

C22C 38/60

C21C 7/06

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1226441C

[22] 申请日 2002.4.16 [21] 申请号 02808427.6

[30] 优先权

[32] 2001.4.18 [33] FR [31] 01/05225

[86] 国际申请 PCT/FR2002/001302 2002.4.16

[87] 国际公布 WO2002/083966 法 2002.10.24

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.17

[71] 专利权人 于西纳公司

地址 法国皮托

[72] 发明人 J·贝吉尼奥 D·维亚勒

审查员 焦 健

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 蔡胜有

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 具有提高韧性的工具钢、采用该钢制造的部件的制备方法以及所获得的部件

[57] 摘要

本发明涉及一种工具钢，其组成含有(其百分数以%(重量)表示)： $0.8 \leq C \leq 1.5$ 、 $5.0 \leq Cr \leq 14$ 、 $0.2 \leq Mn \leq 3$ 、 $Ni \leq 5$ 、 $V \leq 1$ 、 $Nb \leq 0.1$ 、 $Si + Al \leq 2$ 、 $Cu \leq 1$ 、 $S \leq 0.3$ 、 $Ca \leq 0.1$ 、 $Se \leq 0.1$ 、 $Te \leq 0.1$ 、 $1.0 \leq Mo + \frac{1}{2}W \leq 4$ 、 $0.06 \leq Ti + \frac{1}{2}Zr \leq 0.15$ 、 $0.004 \leq N \leq 0.02$ 。该组成的余量包括铁和来自于熔炼过程中的杂质。还应注意： $2.5 \times 10^{-4} \% \leq (Ti + \frac{1}{2}Zr) \times N$ 。本发明还涉及一种由该钢制成的部件的制备方法以及所获得的部件。

ISSN 1008-4274

1. 工具钢，其组成含有，其百分数以重量%表示：

|       |          |        |
|-------|----------|--------|
| 0.9   | ≤ C      | ≤ 1.5  |
| 5.0   | ≤ Cr     | ≤ 14   |
| 0.2   | ≤ Mn     | ≤ 3    |
|       | Ni       | ≤ 5    |
|       | V        | ≤ 1    |
|       | Nb       | ≤ 0.1  |
|       | Si+Al    | ≤ 2    |
|       | Cu       | ≤ 1    |
|       | S        | ≤ 0.3  |
|       | Ca       | ≤ 0.1  |
|       | Se       | ≤ 0.1  |
|       | Te       | ≤ 0.1  |
| 1.0   | ≤ Mo+½W  | ≤ 4    |
| 0.06  | ≤ Ti+½Zr | ≤ 0.15 |
| 0.004 | ≤ N      | ≤ 0.02 |

该组成的余量包括铁和来自于熔炼过程中的杂质，还应注意： $2.5 \times 10^{-4}\% \leq (Ti+1/2Zr) \times N$ 。

2. 根据权利要求1的钢，其进一步特征在于：所述组成含有，其百分数以重量%表示：

|     |       |       |
|-----|-------|-------|
| 0.9 | ≤ C   | ≤ 1.2 |
| 7.0 | ≤ Cr  | ≤ 9   |
| 0.2 | ≤ Mn  | ≤ 1.5 |
|     | Ni    | ≤ 1   |
| 0.1 | ≤ V   | ≤ 0.6 |
|     | Nb    | ≤ 0.1 |
|     | Si+Al | ≤ 1.2 |
|     | Cu    | ≤ 1   |
|     | S     | ≤ 0.3 |
|     | Ca    | ≤ 0.1 |
|     | Se    | ≤ 0.1 |

$$\begin{array}{rcl} & \text{Te} & \leq 0.1 \\ 2.4 & \leq \text{Mo} + \frac{1}{2}\text{W} & \leq 3 \\ 0.06 & \leq \text{Ti} + \frac{1}{2}\text{Zr} & \leq 0.15 \\ 0.004 & \leq \text{N} & \leq 0.02 \end{array}$$

该组成的余量包括铁和来自于熔炼过程中的杂质，还应注意： $2.5 \times 10^{-4}\% \leq (\text{Ti} + 1/2\text{Zr}) \times \text{N}$ 。

3. 根据权利要求1或2的钢，其进一步特征在于：铌含量低于或等于0.02重量%。

4. 根据权利要求1或2的钢，其进一步特征在于：氮含量为0.006-0.02重量%。

5. 根据权利要求3的钢，其进一步特征在于：氮含量为0.006-0.02重量%。

6. 由具有根据权利要求1-5中之任一项组成的钢制成的部件的制备方法，其特征在于：

- 通过熔化所述组成中除钛和/或锆之外的所有元素对液态钢进行熔炼，然后，向熔融钢液中添加钛和/或锆，同时自始至终防止熔融钢液中钛和/或锆的浓度出现局部过高；

- 将所述液态钢液铸造成铸锭或板坯；以及

- 通过热塑性变形对所述铸锭或板坯进行成型处理，然后，任选进行热处理，以便获得所述部件。

7. 根据权利要求6的方法，其特征在于：向覆盖在液态钢液上的钢渣中连续添加钛和/或锆，然后，钛和/或锆从中逐渐溢出进入所述钢液中。

8. 根据权利要求6的方法，其特征在于：通过向钢液中连续送入由钛和/或锆构成的线材来添加钛和/或锆，而同时对所述钢液进行搅拌。

9. 权利要求6的方法，其特征在于：在对熔融钢液进行搅拌的同时，通过向所述钢液中吹入含有钛和/或锆的粉末添加钛和/或锆。

10. 由具有权利要求1~5中任一项的组成的钢制成或通过实施权

利要求 6-9 中任一项的方法获得的部件,其特征在于源自凝固过程的铬、钼或钨的碳化物析出相的平均尺寸为 2.5-6 $\mu\text{m}$ 。

11. 权利要求 10 的部件,其特征在于源自凝固过程的铬、钼或钨的碳化物析出相的平均尺寸为 3 - 4.5 $\mu\text{m}$ 。

## 具有提高韧性的工具钢、采用该钢制造的部件 的制备方法以及所获得的部件

本发明涉及韧性比现有技术水平更高的工具钢组合物、制备这种组合物的方法以及由此能够获得的部件。

在许多场合，特别是在涉及相互接触的两个金属部件之间存在相对运动，而其中的一个部件的几何整体性必须尽可能长地得到保持的场合，工具钢得到非常广泛的应用。作为说明性实例，可以提及的有加工和切削工具以及度量衡仪器。

保持这些部件的几何整体性要求良好的耐磨性、良好的变形抗力和在静载或动载下的良好强度，这意味着所使用的钢必须具有高韧性和高硬度。

此外，所使用的钢必须展现出良好的淬透性，以便使其硬化处理之后的结构在较大的厚度范围尽可能均匀一致。

但是，上述各种要求常常证明是相互矛盾的。一种称作 AISI D2 的冷加工用工具钢已为人所知并且得到广泛应用。该钢含有（以重量计）1.5%碳和 12%铬，还添加了一些起硬化作用的碳化物形成元素，例如 Mo 或 V。高的碳和铬含量导致大量的  $M_7C_3$  型共晶碳化物析出，这种碳化物在凝固结束时的高温形成，并且结果很粗大，在金属基体中分布不均匀。

尽管在钢中存在体积分数很大的硬碳化物有利于提高耐磨性，但是，碳化物的分布不均匀却对韧性有害。

因此，为了消除这一问题，已提出将这种钢的碳含量和铬含量分别降至约 1%和 8%，而作为补偿，添加约 2.5%的更高含量的钼（EP 0 930 374）。碳含量的降低使得共晶碳化物的体积分数下降，这对于韧性有利。硬度较高的钼的碳化物的增加进而能够保持钢的硬度和耐磨性。

但是，仍然有必要进一步改善所述碳化物的分布，以便在不降低钢的硬度和耐磨性的条件下，提高其韧性。

本发明人已发现：通过添加充分量的氮，同时，依据氮含量添加最少量的钛和/或锆，能够出人意料地获得一种可以改善韧性与机械强度和耐磨性之间平衡的新方法。

更具体地，他们已发现：当满足如下条件时，能够同时细化铬、钼和钨的碳化物，提高韧性：

- 一方面， $N \geq 0.004\%$ ，优选  $N \geq 0.006\%$ ，以及

- 另一方面， $(Ti+1/2Zr) \times N \geq 2.5 \times 10^{-4} \%^2$ ，

Ti, Zr 和 N 含量的单位是% (重量)。

这种对氮和钛或锆的共同要求建议：活性因素是存在钛和/或锆的氮化物。可以认为这些氮化物具有细化铬、钼和钨的碳化物尺寸的作用。结果，粗大的铬、钼和钨的碳化物的平均尺寸由根据现有技术的约  $10 \mu m$  的典型值降至根据本发明的约  $4 \mu m$ 。

因此，本发明的第一个目标在于一种钢，该钢的组成中含有（其百分数以% (重量) 表示）：

|       |          |        |
|-------|----------|--------|
| 0.8   | ≤ C      | ≤ 1.5  |
| 5.0   | ≤ Cr     | ≤ 14   |
| 0.2   | ≤ Mn     | ≤ 3    |
|       | Ni       | ≤ 5    |
|       | V        | ≤ 1    |
|       | Nb       | ≤ 0.1  |
|       | Si+Al    | ≤ 2    |
|       | Cu       | ≤ 1    |
|       | S        | ≤ 0.3  |
|       | Ca       | ≤ 0.1  |
|       | Se       | ≤ 0.1  |
|       | Te       | ≤ 0.1  |
| 1.0   | ≤ Mo+½W  | ≤ 4    |
| 0.06  | ≤ Ti+½Zr | ≤ 0.15 |
| 0.004 | ≤ N      | ≤ 0.02 |

该组成的余量包括铁和来自于熔炼过程中的杂质。还应注意： $2.5 \times 10^{-4} \%^2 \leq (\text{Ti}+1/2\text{Zr}) \times \text{N}$ 。

在本发明的一个优选实施方案中，所述钢组成含有（其百分数以%（重量）表示）：

|       |          |        |
|-------|----------|--------|
| 0.8   | ≤ C      | ≤ 1.2  |
| 7.0   | ≤ Cr     | ≤ 9    |
| 0.2   | ≤ Mn     | ≤ 1.5  |
|       | Ni       | ≤ 1    |
| 0.1   | ≤ V      | ≤ 0.6  |
|       | Nb       | ≤ 0.1  |
|       | Si+Al    | ≤ 1.2  |
|       | Cu       | ≤ 1    |
|       | S        | ≤ 0.3  |
|       | Ca       | ≤ 0.1  |
|       | Se       | ≤ 0.1  |
|       | Te       | ≤ 0.1  |
| 2.4   | ≤ Mo+½W  | ≤ 3    |
| 0.06  | ≤ Ti+½Zr | ≤ 0.15 |
| 0.004 | ≤ N      | ≤ 0.02 |

该组成的余量包括铁和来自于熔炼过程中的杂质。还应注意： $2.5 \times 10^{-4} \%^2 \leq (\text{Ti}+1/2\text{Zr}) \times \text{N}$ 。

根据本发明的钢的钛和/或锆含量必须处于 0.06-0.15%（重量）之间。这是因为高于 0.15%（重量）时，钛和/或锆的氮化物的析出趋于聚集并丧失其有效性。另一方面，如果含量低于 0.06%（重量），则存在的钛和/或锆含量不足于形成足够的钛和/或锆的碳化物，结果不能实现所要求的韧性和耐磨性的提高。应该注意：可以按照一份钛代替 2 份锆的比例，用钛完全或部分代替锆。

根据本发明的钢中的氮含量必须为 0.004-0.02%（重量），优选 0.006-0.02%（重量）。将其含量限制在 0.02%（重量），是因为高于此值，韧性趋于下降。

根据本发明的钢中的碳含量必须为 0.8-1.5%（重量），优选

0.8-1.2% (重量)。必须存在充分量的碳，以便形成碳化物和达到获得这种级别的钢所要求的硬度水平。

在另一个优选实施方案中，根据本发明的钢中的碳含量为0.9-1.5% (重量)，以便确保通过同样的热处理获得改进的硬度，并且通过增加硬碳化物的体积分数提高耐磨性。

根据本发明的钢中的铬含量必须为5-14% (重量)，优选7-9% (重量)。该元素一方面能够提高该级别钢的淬透性，另一方面又能够形成硬的碳化物。

根据本发明的钢中的锰含量必须为0.2-3% (重量)，优选0.2-1.5% (重量)。在所述钢中添加该元素是因为它是一种硬化元素，但是，应限制其含量，以便限制偏析形成，因为偏析会导致可锻性变差和韧性大大降低。

所述钢可以含有最多5% (重量)的镍。优选地，该元素的含量必须保持低于1% (重量)。在根据本发明的钢中可以添加该元素是因为它是一种硬化元素，而且它不会产生偏析问题。但是，由于镍是一种有利于形成残余奥氏体的 $\gamma$ 相形成元素，因此应对其含量进行限制。

为了改善钢在使用之前通常进行的回火中的软化抗力，在组成中添加强碳化物形成元素很有用，所述强碳化物形成元素在回火期间能够形成细小的MC型碳化物。

其中，优选钒，而且，这时，所使用的钒含量至少0.1%，但不超过1%，优选低于0.6%。

铌趋于在更高温度下析出，并且，结果会损害钢的可锻性。因此，应避免存在铌，而且，在任何情况下，其含量都不应高于0.1%，并且优选低于0.02% (重量)。

根据本发明的钢中的硅和/或铝的含量必须低于2% (重量)。除了具有对所述级别钢进行脱氧的作用之外，这些元素能够延缓碳化物在高温下的聚集，结果降低回火期间的软化速率。由于在高于2% (重量)时会使钢变脆，因此，应对它们的含量进行限制。

根据本发明的钢中的钼和/或钨的含量必须为1-4% (重量)，优选

2.4-3% (重量)。应该注意到：可以按照一份钼代替2份钨的比例，用钼完全或部分代替钨。这两种元素能够提高该级别钢的淬透性和形成硬的碳化物。由于这两种元素是偏析的原因，故应限制它们的含量。

铜可以存在于钢中，但是，为了不损害钢的可锻性，其含量应低于1%。

此外，为了改善钢的机加工性，可以添加含量不超过0.3%的硫。可能的话，所述硫与每种含量均低于0.1%的钙、硒或碲一起添加。

根据本发明的级别钢的熔炼，包括添加钛和/或锆的方法，可以采用任何传统方法进行。但是，采用根据本发明的方法可能更有利，根据本发明的方法构成了本发明的第二个目标。

这种制备部件的方法包括第一个步骤，该步骤包括通过熔化根据本发明钢中除钛和/或锆之外的所有元素对液态钢进行熔炼，然后，向熔融钢液中添加钛和/或锆，同时自始至终防止熔融钢液中钛和/或锆的浓度出现局部过高。

这是因为：本发明人已发现：根据现有技术，以固态铁合金或者金属元素形式添加钛和锆的传统方法，会产生粗大并且最终数目很少的钛和/或锆的氮化物。当其中的一些氮化物随后甚至发生沉降时，情况尤其如此。这种情况似乎与所述添加方法会使得在钢液中添加元素的区域，钛和/或锆的浓度出现很大程度的局部过高这一事实有关。

实施根据本发明方法的第一个步骤的方式之一是向覆盖在液态钢液上的钢渣中连续添加钛和/或锆，然后，钛和/或锆从中逐渐溢出进入钢液中。

实施根据本发明方法的第一个步骤的另一种方式是通过向熔融钢液中连续送入由钛或锆或者这两种元素构成的线材来添加钛和/或锆，而同时通过起泡或者其它合适方法对钢液进行搅拌。

实施根据本发明方法的第一个步骤的又一种方式是通过向熔融钢液中吹入含有钛或锆或者这两种元素的粉末来添加钛和/或锆，而同时通过起泡或者其它合适方法对钢液进行搅拌。

在本发明中，优选采用刚刚介绍的各种实施方法，但是，应该知

道：任何能够避免钛和/或锆的浓度出现局部过高的方法都可以采用。熔炼一般在电弧炉或者感应炉中进行。

在熔炼操作之后，将钢液铸造成铸锭或板坯。为了细化其结构，可以进行型内搅拌，或者可以采用使用自耗电极的电渣重熔法。

然后，通过热塑性变形例如锻造或轧制对所述铸锭或板坯进行适当的成型处理。

之后，可以采用传统的工具钢处理手段对所述钢进行热处理。这种热处理可以任选包括如下步骤：为了使其更易于切削和机加工进行的退火步骤，之后进行的奥氏体化步骤，随后的依据厚度采用例如空冷或者油冷法进行的冷却步骤，之后，依据要求达到的硬度水平，还可能存在一个退火步骤。

本发明的第三个目标在于一种由具有根据本发明组成的钢制成或者通过实施根据本发明的方法获得的部件，而且，所述部件中，源自于凝固过程的铬、钼或钨的碳化物析出相的平均尺寸为 2.5-6  $\mu\text{m}$ ，优选 3-4.5  $\mu\text{m}$ 。

本发明借助下面的观察结果和实施例进行说明，表 1 给出了试验钢的化学组成，其中，炉次 1 是根据本发明的钢，炉次 2 作为对照钢示出。

表 1

| 组成 (% (重量)) | 炉次 1  | 炉次 2  |
|-------------|-------|-------|
| C           | 0.98  | 0.96  |
| Cr          | 8.40  | 8.20  |
| Mn          | 0.79  | 0.83  |
| Ni          | 0.35  | 0.31  |
| Cu          | 0.26  | 0.22  |
| V           | 0.37  | 0.40  |
| Nb          | 0.01  | 0.09  |
| Si          | 0.97  | 0.94  |
| Al          | 0.03  | 0.03  |
| Mo          | 2.60  | 2.50  |
| W           | -     | -     |
| Ti          | 0.11  | 0.004 |
| Zr          | -     | -     |
| N           | 0.011 | 0.009 |

所使用的缩写:

VL: 体积损耗, 单位  $\text{mm}^3$ ;

$K_V$ : 断裂能量, 单位  $\text{J}/\text{cm}^2$ ;

T: 韧性, 单位  $\text{J}/\text{cm}^2$ .

实施例 1-韧性

通过在  $1150^\circ\text{C}$  下对由根据本发明的炉次 1 和对照炉次 2 的组合物获得的铸锭进行轧制, 制备出两种部件。然后, 在  $1050^\circ\text{C}$  下对试样进行 1 小时的奥氏体化, 油淬并且, 之后, 进行两次回火, 回火工艺为  $525^\circ\text{C} \times 1$  小时, 以便使硬度值为 HRC60。

接下来, 采用不同的测量韧性的方法进行两个系列的试验:

- 采用夏氏试样进行冲击弯曲试验, 该试样具有根据 NF EN 10045-2 标准的 V 型缺口试棒形状, 由此获得断裂能量  $K_V$ ; 以及

- 采用无缺口试样 (尺寸  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ ) 进行冲击弯曲试验, 由此获得韧性 T。

获得的结果如下表所示。

|      | $K_V$ (J/cm <sup>2</sup> ) | T (J/cm <sup>2</sup> ) |
|------|----------------------------|------------------------|
| 炉次 1 | 14.0                       | 59                     |
| 炉次 2 | 10.5                       | 47                     |

可以看出：无论使用何种方法，根据本发明的炉次 1 的韧性都优于对照炉次 2。

### 实施例 2-耐磨性

采用与实施例 1 类似方式制造出两种部件，并且，根据 ASTM G52 标准测定耐磨性，采用该标准能够确定测试试样的体积损耗。该试验包括测量受到石英砂流磨料磨损的试样的重量损失，该石英砂具有标定的粒子尺寸，被加入到包覆橡胶的轮子与静止试样之间。

所获结果如下表所示。

|      | VL(mm <sup>3</sup> ) |
|------|----------------------|
| 炉次 1 | 17.5                 |
| 炉次 2 | 18.5                 |

可以看出：根据本发明的炉次 1 的耐磨性稍优于对照炉次 2。