

Nowe staliwo ledeburytyczne o osnowie umacnianej wydzieleniowo

New ledeburite cast steel with precipitation hardened matrix

Jerzy Pacyna¹

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

¹ AGH – University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: pacyna@agh.edu.pl

Received: 02.09.2015. Accepted in revised form: 31.03.2016.

© 2016 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2016.01

Streszczenie

Zaprojektowano nowe staliwo ledeburytyczne o osnowie umacnianej wydzieleniowo związkami międzymetalicznymi, którego skład chemiczny uzupełniono zbilansowanym węglem i dodatkiem około 4,25% V. Uzyskano skłonną do umacniania związkami międzymetalicznymi martenzytowo-austenityczną osnowę z siatką ledeburytu na granicach krystalitów. Twardość (około 400 HV20) i praca złamania KV (około 3 J) nowego tworzywa są minimalnie większe od tych samych właściwości dotychczas stosowanego staliwa G200CrNiMo4-3-3, które głównie stosowane jest na walce brzdowe w walcowniach średnich i dużych. O zastosowaniu w praktyce przemysłowej nowego staliwa zdecydują jego właściwości tribologiczne.

Słowa kluczowe: staliwo ledeburytyczne, umacnianie wydzieleniowe, mikrostruktura, udarność, walce hutnicze

Abstract

A new ledeburite cast steel was designed based on a matrix precipitation hardened with intermetallic compounds of a chemical composition enriched by adding about 4.25% V totally balanced with carbon. A martensitic-austenitic matrix with a ledeburite network at the crystallite boundary prone to the strengthening effect with intermetallic compounds was obtained. Both hardness (about 400 HV20) and fracture energy KV (about 3 J) of the new material are only slightly superior to the same properties offered by the cast G200CrNiMo4-3-3 steel used so far for the section rolls operating in medium and large rolling mills. The applicability of the new cast steel in industrial practice will mainly depend on its tribological properties.

Keywords: ledeburite cast steel, precipitation hardening, microstructure, toughness, metallurgical mill rolls

1. Wprowadzenie

Inspiracją do opracowania nowego staliwa klasy ledeburytycznej były węglkostale. Są to materiały narzędziowe [1], których szkielet wytwarza się poprzez spiekanie (najczęściej węglików TiC) metodą metalurgii proszków, a następnie nasycy go (wypełnia) ciekłym stopem o dowolnym składzie chemicznym. Barierą jest zwilżalność węglkowego szkieletu przez ciekły metal. Węglkostale są materiałem bardzo drogim, dlatego powstał pomysł, aby podobny materiał wytworzyć bezpośrednio podczas krzepnięcia (krystalizacji) stopu o odpowiednim składzie chemicznym, wykorzystując

1. Introduction

Studies on the development of a new cast steel of the ledeburite class were inspired by the invention of carbide steels. Carbide steels are tool materials [1], wherein the skeleton is formed by sintering (usually of TiC carbides) in a process of powder metallurgy, and then this skeleton is impregnated (filled) with a liquid alloy of an arbitrary chemical composition. The barrier is the wetting of the carbide skeleton by the liquid metal. Carbide steels are very expensive materials, and hence an idea has emerged to produce a similar material directly during the solidification (crystallization)

silne powinowactwo niektórych pierwiastków do węgla, a innych do tworzenia roztworów stałych, skłonnych do umocnienia wydzieleniowego związkami międzymetalicznymi.

Silne powinowactwo do węgla mają, zgodnie z klasyfikacją H.J. Goldschmidta [2], pierwiastki z grup IVB i VB, natomiast osnowę należałoby przesycić takimi pierwiastkami, które byłyby w stanie wydzielić się nie w postaci węglików, lecz związków międzymetalicznych. Związki międzymetaliczne wydzielają się bowiem przy wyższych temperaturach niż węgliki, dzięki temu istnieje szansa na zachowanie wielkiej wytrzymałości osnowy na wysokie temperatury, wyższe niż ma to miejsce w stalach narzędziowych do pracy na gorąco i stalach szybko tnących.

Stworzony w ten sposób materiał niekoniecznie musi zachować właściwości skrawne w wysokiej temperaturze pracy, ponieważ umocniona związkami międzymetalicznymi osnowa nigdy nie będzie tak twarda jak umocniona węglikami w obszarze piku martenzytyczna osnowa stali szybko tnących, ale jej umocnienie zachodzi przy temperaturach 600–800°C, tzn. wtedy, kiedy twardość i umocnienie klasycznych stali narzędziowych czynią je kompletnie nieprzydatnymi.

Proponowany w tej pracy materiał byłby zatem staliwem ledeburytycznym o osnowie umocnionej związkami międzymetalicznymi, zachowującym twardość około 400 HBW. Jest to górny próg twardości narzędzi stosowanych w przeróbce plastycznej na gorąco w walcowniach wyrobów długich. Stosowane dotychczas powszechnie na walce bruzdowe staliwo G200CrNiMo4-3-3 nie spełnia oczekiwań jego użytkowników, przede wszystkim pod względem tribologicznym.

2. Nowe staliwo ledeburytyczne

2.1. Skład fazowy

Przy projektowaniu składu chemicznego nowego staliwa zdecydowano, aby jego osnowę tworzyła umacniana wydzieleniowo, niskowęglowa stal w gatunku X5CrNiMoCuNb14-5 o składzie chemicznym zamieszczonym w PN-EN 10088-1:1998 [3]. Skład tej stali został wzbogacony dodatkami 4,25% V zbilansowanego całkowicie dodatkami 1% C, zgodnie z regułą wynikającą z ilorazu ciężarów atomowych tych dwóch pierwiastków:

$$\frac{c.at.V}{c.at.C} = \frac{50,941}{12,010} = 4,241$$

Uwzględniając silne powinowactwo wanadu do węgla, w staliwie o takim składzie cały wanad będzie związany w węgliki VC (typu MC).

of an alloy of proper chemical composition, utilising the strong affinity of some elements to carbon atoms, and the ability of other elements to form solid solutions prone to precipitation hardening with intermetallic compounds.

In accordance with the H.J. Goldschmidt classification [2], the strong affinity to carbon have elements included in the groups IVB and VB, while matrix of the cast steel should be impregnated with elements capable of precipitating not as carbides but as intermetallic compounds. Intermetallic compounds are released at temperatures higher than the temperature of carbides precipitation, so there is a fair chance that the high strength of the matrix will remain unchanged at elevated temperatures, higher than the operating temperature of hot work tool steels and high speed steels.

The new material created in this way is not expected to preserve its machinability in high-temperature operation, since its matrix strengthened by intermetallic compounds shall never be as hard as the martensitic matrix of high speed steels hardened with carbides in the peak area. Yet, its strengthening will take place at temperatures in the range of 600–800°C, i.e. precisely then, when hardness and strengthening of common tool steels make them quite useless.

So, the material proposed in this study will be cast steel of ledeburite class based on a matrix strengthened with intermetallic compounds and characterized by a hardness of 400 HBW. This is the upper hardness limit for tools used in the hot metal forming process of long products in rolling mills. The cast G200CrNiMo4-3-3 steel commonly used so far for the section rolls fails to meet the expectations of its users, mainly in terms of tribological properties.

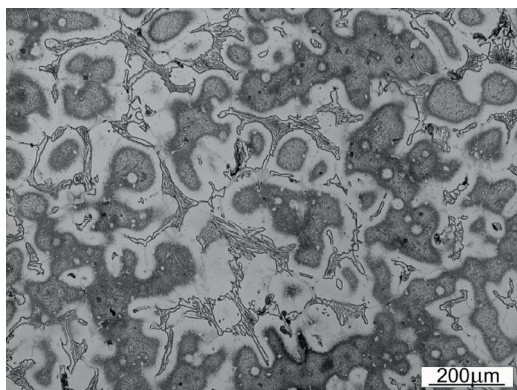
2. New ledeburite cast steel

2.1. Phase composition

When the chemical composition of the new cast steel grade was designed, it was decided that its matrix should be made of the precipitation hardened, low-carbon X5CrNiMoCuNb14-5 steel with the chemical composition set out in PN EN 10088-1:1998 [3]. The composition of this steel has been enriched with the addition of 4.25% V totally balanced with 1% C, according to the rule resulting from the quotient of atomic weights of these two elements:

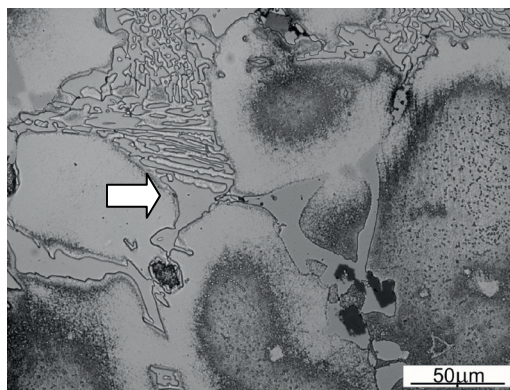
Taking into account the strong affinity of vanadium to carbon, in the cast steel of this composition, the whole vanadium will be bound into vanadium carbides VC (of the MC type).

2.2. Mikrostruktura



a)

2.2. Microstructure



b)

Rys. 1. Mikrostruktura nowej stali w stanie lanym: a) pow. 100×, b) pow. 500×

Fig. 1. The as-cast microstructure of the new steel: a) 100×, b) 500×

Mikrostrukturę stali o takim składzie chemicznym w stanie lanym (gdy odlew stygł względnie wolno) tworzą (rys. 1):

- ciemne obszary perlitu (produktów przemiany austenitu) zajmujące środkową część ziaren,
- jasne obszary nieprzemienionego austenitu,
- na granicach krystalitów ledeburyt, który jest mieszaniną węglików VC i austenitu,
- obok istnieją także dodatkowe wydzielenia (strzałka).

Można również wyodrębnić szare (pod mikroskopem świetlnym w kolorze różowym) węgliki $M_{23}C_6$, które świadczą o pewnym nadmiarze węgla w stosunku do dodanego wanadu. Jest to efekt nie w pełni stechiometrycznego składu węglików VC, których skład w rzeczywistości jest bliższy V_4C_3 .

Pod względem mikrostruktury nowe staliwo jest podobne do znanego staliwa G200CrNiMo4-3-3 stosowanego na walce bruzdowe, z tą tylko różnicą, że ledeburyt współtworzą drobne węgliki wanadu typu MC, a nie gruby, łatwo pękający cementyt M_3C . Ponadto nowe staliwo łatwo poddaje się hartowaniu (przesycaniu) i odpuszczaniu (starzeniu) lub tylko przesycaniu (na austenit) i starzeniu, podlegając umocnieniu wydzieleniowemu związkami międzymetalicznymi.

2.3. Właściwości

Ponieważ osnowa nowego staliwa praktycznie nie zawiera węgla, jego twardość nie maleje z temperaturą hartowania dopóty, dopóki nie zaczyna znacząco wzrastać po zahartowaniu udział austenitu nieprzemienionego (szczątkowego). Tą graniczną temperaturą hartowa-

The as-cast microstructure of the steel with this chemical composition (when the casting is solidifying at a relatively low rate) is composed of (Fig. 1):

- dark areas of pearlite (austenite transformation products) occupying the central part of grains,
- bright areas of untransformed austenite,
- ledeburite at the crystallite boundary, which is a mixture of VC carbides and austenite,
- additional precipitates located at a short distance (indicated by an arrow).

It is also possible to distinguish grey (pink under the light microscope) carbides of the $M_{23}C_6$ type, which prove there is an excess carbon content compared to the vanadium added. This is the result of the stoichiometric composition of VC carbides being incomplete, closer in fact to V_4C_3 .

In terms of its microstructure, the new cast steel is similar to the well-known cast G200CrNiMo4-3-3 steel used for section rolls. The only difference is that the ledeburite is co-created by the fine vanadium carbides of MC-type, and not by the coarse and prone to cracking M_3C cementite. Furthermore, the new cast steel is easily quenched (solution treated) and tempered (aged), or only solution treated (for austenite) and aged, subject to precipitation hardening with intermetallic compounds.

2.3. Properties

Since the matrix of the new cast steel contains practically no carbon, its hardness remains insensitive to the quenching temperature until the content of untransformed (retained) austenite starts growing rapidly after

nia jest 840°C. Wówczas po odpuszczaniu (starzeniu) przy 400°C pierwotnego martenzytu można osiągnąć twardość 405 HV20, a po starzeniu przy 700°C twardość wynosi 401 HV20. W obu przypadkach praca łamania $KV \approx 3$ J. Jak widać, jest to materiał dość kruchy, ponieważ o jego odporności na pękanie decyduje siatka ledeburytu utworzona na granicach krystalitów podczas krzepnięcia stopu.

Podane wyżej właściwości mechaniczne nowego staliwa są nieznacznie lepsze aniżeli stosowanego dotychczas gatunku G200CrNiMo4-3-3. Jednakże, ze względu na różnicę ceny użytych do jego wytworzenia pierwiastków stopowych, o jego zastosowaniu na walce zdecydują jego właściwości tribologiczne, a ściślej – ilość ton przewalcowanego wyrobu w jednej zabudowie walców.

3. Podsumowanie

1. Zaprojektowano i opanowano technologicznie w skali półprzemysłowej nowe staliwo ledeburytyczne o osnowie umacnianej wydzieleniowo związkami międzymetalicznymi, z przeznaczeniem na walce hutnicze.
2. Właściwości mechaniczne nowego staliwa są nieznacznie lepsze aniżeli staliwa stosowanego na walce dotychczas.
3. O zastosowaniu nowego staliwa w praktyce przemysłowej zadecydują jego właściwości tribologiczne.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu INNOTECH III, nr umowy INNOTECH-K3/IN3/7/225975/NCBR/2014.

Literatura/References

1. Pacyna J. 2011. *Materiały i projektowanie narzędzi*. Kraków: Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH.
2. Goldschmidt H.J. 1948. "The structure of carbides in alloy steels. Part I: General Survey". *Journal of the Iron and Steel Institute*, 160 (4) : 345–362.
3. PN-EN 10088-1:1998 Stale odporne na korozję – Gatunki.

quenching. This quenching temperature limit is 840°C. Then, after tempering (aging) of the primary martensite at 400°C, the hardness of 405 HV20 can be achieved and after aging at 700°C this value is 401 HV20. In both cases, the energy of fracture is $KV \approx 3$ J. So, the conclusion is that this material is quite brittle, because its toughness depends on the ledeburite network formed at the crystallite boundary during alloy solidification.

The above given mechanical properties of the new cast steel are slightly superior to the G200CrNiMo4-3-3 grade used so far. However, due to the price difference of alloying elements used to manufacture this new grade, its application for the section rolls will depend on the tribological properties, and more specifically on how many tons of the product are rolled in one roll assembly.

3. Summary

1. A new cast steel of ledeburite class based on a matrix precipitation hardened with intermetallic compounds was designed and its manufacturing technology was mastered in a semi-industrial scale. The new cast steel will be used for metallurgical mill rolls.
2. The mechanical properties of the new cast steel are slightly superior to those of the cast steel used so far.
3. The applicability of the new cast steel in industrial practice will depend on its tribological properties.

Acknowledgments

This work was supported by the National Research and Development Centre under the INNOTECH III Programme, Agreement No. Innotech-K3/IN3/7/225975/NRDC/2014.