

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243158 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436265**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.08**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.13 BUP 24/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.07.10 WUP 28/2023**

(51) MKP:

**C22C 38/02** (2006.01)

**C22C 38/04** (2006.01)

**C22C 38/24** (2006.01)

**C22C 38/32** (2006.01)

**C21D 8/02** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**  
**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA**  
**IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,**  
**Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**BEATA BIAŁOBRZESKA, Brzezinka Średzka, PL**  
**PIOTR BAŁA, Rzeszotary, PL**  
**RAFAŁ DZIURKA, Pcim, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Bartosz Kuriata, Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

**Staliwo drobnoziarniste o podwyższonej odporności na ścieranie**

**PL 243158 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest staliwo drobnoziarniste o podwyższonej odporności na ścieranie, które przeznaczone jest do obróbki cieplnej i które znajduje zastosowanie przy wytwarzaniu elementów i części maszyn pracujących w warunkach zużywania ściernego i obciążeń dynamicznych.

Zużywanie ściernych elementów maszyn stanowi jeden ze współczesnych problemów inżynierskich, generujących wysokie koszty związane z ich eksploatacją. Z uwagi na trudne warunki pracy tych elementów często dochodzi do ich wymiany, co pociąga za sobą ogromne koszty. Opracowywanie materiałów charakteryzujących się wysoką odpornością na ścieranie pozwala ograniczyć koszty związane z eksploatacją maszyn, wynikające z bezpośredniego zużycia elementów roboczych, jak i przestojów pracy, a przy jednoczesnym zastosowaniu mniejszych przekrojów, kosztów związanych ze zużyciem energii, co ograniczy emisję szkodliwych związków chemicznych.

Obecnie można wyróżnić cztery główne grupy materiałów metalicznych charakteryzujących się podwyższoną odpornością za zużywanie ściernie:

- wysokomanganowe staliwo Hadfielda gatunku L120G13 wg normy PN-H-83160:1988, PN-EN 10349:2009 i jego modyfikacje zawierające dodatki pierwiastków węglotwórczych. W stanie lanym, staliwo to posiada niekorzystną strukturę, ze względu na iglastą postać węglików żelaza i manganu, które dodatkowo rozłożone są na granicach ziaren. Jeszcze większy efekt segregacji pierwiastków i wydzielenia się węglików w postaci iglastej występuje w stopach, do których wprowadza się pierwiastki silnie węglotwórcze, takie jak chrom czy molibden, w celu poprawy odporności na ścieranie. Wprowadzenie tych pierwiastków prowadzi również do tego, że w odlewach, głównie na granicach ziaren, wydzielają się zwiększone ilości złożonych węglików. Z wyżej wymienionych powodów zachodzi konieczność poddania wytworzonych odlewów obróbce cieplnej, polegającej na przesycaniu w wodzie, która ma na celu uzyskanie struktury czysto austenitycznej bez wydzielenia węglików. Wadą tego staliwa jest to, że w warunkach ścierania bez udziału dużych obciążeń, na przykład ścieranie piaskiem, materiał ten ulega szybkiemu zużyciu, gdyż staliwo Hadfielda umacnia się pod wpływem dużych nacisków, powodujących wystąpienie efektu zgniotu na zimno;
- według normy PN-EN 10293:2015 dotyczącej staliw konstrukcyjnych można wyróżnić kilka gatunków staliw niskostopowych, średniowęglowych o zbliżonym składzie chemicznym pierwiastków podstawowych, takich jak C, Mn, Si czy Cr, które zostały przedstawione w poniższej pierwszej tabeli. Jeszcze bliższym przykładem staliwa znormalizowanego są pochodzące z nieaktualnych norm PN-H-83156:1997, PN-H-83160:1988, PN-EN 10349:2009 staliwa odporne na ścieranie, przedstawione w drugiej poniższej tabeli. Staliwa te nie zawierają jednak w swoim składzie chemicznym boru, co wymaga, w celu uzyskania wysokiej twardości, a tym samym odporności na ścieranie, stosowania podczas ich hartowania ośrodków chłodzących szybko, co wiąże się z wystąpieniem w materiale dużych naprężeń I rodzaju;

Wybrane staliwa według normy PN-EN 10293:2015.

	C		Si	Mn		P	S	Cr		Mo		Ni		Mo	
	min	max	max	min	max	max	max	min	max	min	max	min	max	min	max
G28Mn6	0,25	0,32	0,60	1,20	1,80	0,035	0,030	-	-	-	-	-	-	-	-
G34CrMo4	0,38	0,45	0,60	0,50	0,80	0,025	0,020	0,8	1,2	0,15	0,30	-	-	-	-
G42CrMo4	0,38	0,45	0,60	0,60	1,00	0,025	0,020	0,8	1,2	0,15	0,30	-	-	-	-
G42CrMoV6-4	0,27	0,34	0,60	0,60	1,00	0,025	0,020	1,3	1,7	0,30	0,50	-	-	0,05	0,15
G35CrNiMo6-6	0,32	0,38	0,60	0,60	1,00	0,025	0,020	1,4	1,7	0,15	0,35	1,40	1,70	-	-

Skład chemiczny wybranych staliw odpornych na ścieranie według norm PN-H-83156:1997, PN-H-83160:1988, PN-EN 10349:2009.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Ti	Al	B
L30GS	0,25 0,35	0,60 0,80	1,40 1,80	max. 0,040	max. 0,035	max. 0,30	max. 0,30	-	max. 0,30	-	-	-	-
L40GM	0,35 0,45	0,20 0,40	1,40 1,80	max. 0,040	max. 0,035	max. 0,35	max. 0,30	0,15 0,30	-	-	-	-	-
L40HF	0,35 0,45	0,20 0,50	0,50 0,80	max. 0,040	max. 0,040	1,00 1,40	max. 0,30	-	-	0,15 0,30	-	-	-
L35GSM	0,32 0,40	0,60 0,80	1,20 1,40	max. 0,030	max. 0,030	max. 0,30	max. 0,30	0,30 0,40	max. 0,30	-	-	-	-

- żeliwo wysokochromowe o zawartości chromu (zwykle powyżej 15%). Chrom poprzez tworzenie węglika typu  $M_7C_3$  poprawia odporność na zużycie i obecnie żeliwo to jest głównym materiałem o wysokiej ścieralności, który jednak może pracować tylko w warunkach niskich obciążeń dynamicznych, ze względu na małą odporność na kruche pękanie;
- niskostopowe martenzytyczne stale z borem, typu Hardox. Jednym z ograniczeń w stosowaniu tych stali może być jednak trudność kształtowania wyrobów gotowych z wykorzystaniem konwencjonalnych technik obróbki ubytkowej. Wynika to z wysokiej twardości tych stali, a w konsekwencji potrzeby używania drogich narzędzi, które szybko ulegają zużyciu, co może być ekonomicznie nieopłacalne, jak również z możliwości wystąpienia w strefie wpływu ciepła, na przykład podczas cięcia palnikiem acetylenowo-tlenowym, problemu „warstwy rozhartowanej” („warstwy miękkiej”), która decyduje o wytrzymałości całej konstrukcji.

W literaturze znany jest również stop Wearpact (0,23–0,33% C, 1,3–1,8% Mn, 0,3–0,6% Si, 0,4–1,0% Cr, 0,4–0,6% Mo, do 0,5% Ni oraz do 0,006% B), którego tematowi nie poświęcano wielu badań, a ostatnie prace naukowe pochodzą z lat 70, [B. Kalandyk, „Pomiar odporności na zużycie ściernie staliwa niskostopowego, ” in Charakterystyka stali na odlewy, 2010].

Z chińskiego zgłoszenia patentowego CN1560311 znany jest stop odporny na ścieranie o następującym składzie chemicznym wyrażonym (% wag.): 0,20–0,35% węgla, 0,6–1,0% krzemu, 0,8–1,2% manganu, 0,2–0,6% niklu, 0,6–1,2% chromu, 0,15–0,35% molibdenu, resztę stanowi żelazo. Twardość stopu, o powyższym składzie, a tym samym jego odporność na zużywanie po zaproponowanej obróbce cieplnej jest relatywnie niska.

Kolejne chińskie zgłoszenie patentowe CN100999803 ujawnia staliwo o wysokiej zawartości boru i o zawartości takich dodatków stopowych jak (% wag.): 0,10%–0,50% węgla, 0,8%–5,0% boru, 0,3%–0,6% miedzi, 0,8%–2,0% manganu, 1,0%–2,5% chromu, do 1,5% krzemu, 0,08%–0,20% tytanu, 0,04%–0,12% ceru, 0,02%–0,18% magnezu, 0,06%–0,18% azotu, do 0,05% siarki, do 0,05% fosforu, resztę stanowi żelazo. Ze względu na obecność borków odporność stopu na ścieranie jest wysoka, ale odporność na kruche pękanie niska.

Z kolejnego chińskiego zgłoszenia patentowego CN104313508 znany jest stop o wysokiej odporności na utlenianie i ścieranie, zawierający w procentach wagowych: 0,45–0,52% węgla, 0,01–0,03% grafitu, 0,24–0,25% krzemu, 0,3–0,35% manganu, 0,3–0,5% chromu, 0,6–1,0% niklu, 0,01–0,03% molibdenu, 0,04–0,06% kobaltu, 0,001–0,003% telluru, 0,001–0,003% azotu, 0,001–0,003% neodymu, 0,003–0,005% cyrkonu, 0,03–0,08% wanadu, 0,2–0,6% wolframu, 0,0001–0,0005% tytanu i 0,003–0,005% boru, reszta żelazo. Stop ten nie zawiera jednak wystarczającej zawartości wanadu, która mogłaby przeciwdziałać rozrostowi ziarna. Zawiera ponadto drogi nikiel, którego obecność podwyższa koszty produkcji.

Tak więc, problemem jaki stoi do rozwiązania przed przedmiotowym wynalazkiem jest staliwo o składzie, który hamuje rozrost ziarna podczas austenitowania w wyższych temperaturach.

Mniejsze ziarno austenitu, charakteryzujące stal i staliwa drobnoziarniste rozszerza zakres temperatur austenitacji podczas zabiegu hartowania. Efektem struktury drobnoziarnistej są lepsze właściwości mechaniczne (reguła Halla-Petscha) i eksploatacyjne po normalizowaniu, hartowaniu i ulepszeniu cieplnym. Jeszcze silniej, niż na własności wytrzymałościowe, rozdrobnienie ziarna wpływa na udarność. W temperaturze pokojowej twardość, granica plastyczności, wytrzymałość na rozciąganie i udarność rosną wraz ze zmniejszeniem wielkości ziarna. Stopień rozdrobnienia ziarna (struktura materiału) wiąże się również z naprężeniami występującymi w materiale poddawanemu obróbce cieplnej. W tym

przypadku mowa o naprężeniach II rodzaju, które powstają w wyniku niejednorodności budowy ciał metalicznych złożonych z ziaren oraz bloków ziaren, które wpływają na anizotropię właściwości sprężystych i plastycznych.

Celem wynalazku jest uzyskanie drobnoziarnistego staliwa przeznaczonego do obróbki cieplnej, z którego wykonane odlewy elementów maszyn mogłyby pracować w warunkach zużycia ściernego i obciążeń dynamicznych.

Staliwo o podwyższonej odporności na ścieranie, w którego skład wchodzi: węgiel w ilości 0,32–0,38% wag.; krzem w ilości 0,30–0,50% wag.; mangan w ilości 1,30–1,50% wag.; chrom w ilości 0,80–1,00% wag.; fosfor w ilości do 0,025% wag.; siarka w ilości do 0,015% wag.; azot w ilości do 200 ppm wag.; oraz reszta w postaci żelaza i zawartych w nim zanieczyszczeń czy domieszek; **według wynalazku charakteryzuje się tym**, iż w jego skład wchodzi także wanad w ilości 0,20–0,25% wag. i bor w ilości 0,001–0,003% wag.

Bor jest pierwiastkiem, który zwiększa hartowność stali, przy zawartościach, które w przypadku innych pierwiastków są uważane za śladowe. Najsilniejszy wpływ boru obserwuje się, kiedy jego zawartość jest większa niż 0,0005–0,0008%, ale nie przekracza 0,003–0,005%, jednak jego wpływ zależy silnie od zawartości węgla i jest tym mniejszy, im więcej jest węgla w stali, a przy zawartości ok. 0,8% C zanika niemal całkowicie. Silny wpływ boru wynika z jego bardzo małej rozpuszczalności w ferrycie i austenicie, jednak dzięki dużej szybkości dyfuzji bor gromadzi się na granicach ziaren i innych defektach, co utrudnia tworzenie się na nich zarodków, a linie początków przemiany przesuwane są w kierunku dłuższych czasów, co opóźnia przemiany dyfuzyjne. Bor musi być stosowany kompleksowo wraz z innymi, specjalnymi dodatkami stopowymi, bowiem w innym przypadku jego działanie jest ograniczone. Wynika to z tego, że bor sprzyja rozrostowi ziarna austenitu i obniża temperaturę początku wzrostu ziarna. Zakłada się, że ten efekt boru związany jest z jego dużym powinowactwem do azotu i tworzeniem azotków boru BN, które są mało efektywnie w hamowaniu rozrostu ziarna. Niekorzystny wpływ boru jest eliminowany odpowiednim dodatkiem pierwiastków azotkotwórczych, które zapobiegają powstawaniu BN, dodatkowo zwiększając efektywność boru jako intensyfikatora hartowności, bowiem kiedy bor pozostaje związany w azotkach, nie poprawia hartowności. Z kolei bor dodany w zbyt dużej ilości nie poprawia nie tylko hartowności, ale tworząc związek z żelazem sprzyja kruchości. Zawartość boru w staliwie, będącym przedmiotem wynalazku określono na poziomie 0,001–0,003%. Głównym celem boru w proponowanym staliwie jest zwiększenie hartowności, a tym samym możliwości hartowania w ośrodkach o mniejszej szybkości chłodzenia, co ograniczy występowanie naprężeń I rodzaju, przy jednoczesnym otrzymaniu struktury martenzytycznej, bądź martenzytyczno-bainitycznej o dużej twardości, a tym samym odporności na ścieranie.

Wanad nie jest bardzo powszechnym pierwiastkiem w staliwach i nie występuje jako samodzielny dodatek stopowy. Niewielkie dodatki wanadu w staliwie zwiększają wytrzymałość na pełzanie, a wraz z molibdenem i wolframem mogą ułatwić występowanie efektu twardości wtórnej. W odlewach maszynowych wanad pomaga ujednorodnić strukturę i rozdrobnić ziarno podczas procesów obróbki cieplnej. Tworzy trwałe, wysokotopliwe węgliki międzywęzłowe  $V_2C$  i VC, przez co podnosi temperaturę przemiany eutektoidalnej. W stopach o niewielkiej zawartości węgla, wanad może wiązać azot w postaci azotku VN, trwałego do temperatury 1050°C. Zarówno powstawanie węglików, jak i azotków wanadu, wpływa na rozdrobnienie ziarna. Rozpuszczony w austenicie zwiększa hartowność, ale jedynie do zawartości 0,15–0,25%. Powyżej tej wartości zbyt duża ilość węgla pozostaje w formie stabilnych węglików wanadu, przez co pozostaje zbyt mało węgla do utworzenia odpowiednio przesyconego, a tym samym twardego martenzytu. Należy w związku z tym uwzględnić odpowiednio wysoką temperaturę hartowania, w celu uzyskania staliwa o zadowalającej twardości po hartowaniu. W aktualnej normie dotyczącej staliw konstrukcyjnych PN-EN 10293:2015 dodatek wanadu w różnych ilościach nieprzekraczających 0,35% zawierają staliwa G10MnMoV6-3, G15CrMoV6-9, G30CrMoV6-4 (z udziałem Mo) oraz wysokostopowe GX23CrMoV12-1 (z udziałem Mo i W). Staliwa odporne na ścieranie zawierające wanad, to m.in. L40HF (0,15–43,30%) oraz L25SHNM (max 0,1%). Optymalna zawartość wanadu w staliwie będącym przedmiotem wynalazku stanowi 0,20–0,25%. Wprowadzenie w procesie metalurgicznym do ciekłego staliwa tej ilości wanadu, spowoduje wytworzenie węglikoazotków wanadu, które przeciwdziałają rozrostowi ziarna podczas austenitowania oraz umożliwiają wzrost hartowności związanej z borem, który nie zostaje związany w azotkach.

Przedmiot wynalazku został bliżej objaśniony w oparciu o rysunek, na którym na fig. 1 pokazano średnie wartości średnic ziarna oraz wartości minimalne i maksymalne dla staliwa o składzie chemicznym z borem i wanadem oraz z samym borem bez wanadu w zależności od temperatury austenitacji,

fig. 2 mikrostruktury wytopów z borem i wanadem oraz z samym borem bez wanadu z ujawnionym ziarnem austenitu po austenitzacji w temperaturze 850°C, fig. 3 wykres CTPc staliwa o składzie chemicznym zawartym w przykładzie pierwszym, fig. 4 wykres CTPc staliwa o składzie chemicznym zawartym w przykładzie drugim, a fig. 5 wykres CTPc staliwa o składzie chemicznym zawartym w przykładzie trzecim.

Dopuszcza się wahania zawartości procentowej pierwiastków w zastrzeganych zakresach, gdyż nie ma to istotnego wpływu na krzywe początku i końca przemian oznaczone na wykresie CTPc, jak również twardości, a tym samym odporność na ścieranie. W przykładzie 1 przedstawiono reprezentatywny skład chemiczny wytopu wraz z wykresem CTPc, który został opracowany na drodze eksperymentu. W przykładach 2 i 3 przedstawiono wykresy CTPc opracowane na podstawie modeli komputerowych dla wytopów zawierających skrajne zawartości dodatków stopowych.

#### Przykład 1

Skład chemiczny wytopu według wynalazku. Dla uzyskania wytopu według wynalazku wszystkie razem wskazane poniżej składniki miesza się w kadzi odlewniczej.

Lp.	składnik	ilość	Lp.	składnik	ilość
1	C [% wag.]	0,38	9	Cu [% wag.]	0,043
2	Si [% wag.]	0,48	10	Ni [% wag.]	0,06
3	Mn [% wag.]	1,37	11	Ti [% wag.]	0,006
4	P [% wag.]	0,018	12	Al [% wag.]	0,023
5	S [% wag.]	0,011	13	Mo [% wag.]	0,017
6	Cr [% wag.]	0,99	14	N [ppm wag.]	184
7	V [% wag.]	0,25	15	Fe [% wag.]	reszta do 100%
8	B [% wag.]	0,003			

W stopie dopuszcza się nieuniknione zanieczyszczenia (domieszki), wynikające z procesu metalurgicznego, jak w powyższym przykładzie: Ni, Mo, Cu, Ti, Al i N. Zawartość domieszek nie przekracza granicznej zawartości stopowej, a do tych wartości nie obserwuje się ich wpływu na właściwości.

Wykres CTPc, wraz z twardościami po obróbce cieplnej obejmującej chłodzenie z szybkościami zaznaczonymi na wykresie, staliwa o składzie chemicznym zawartym w powyższej tabeli pokazano na fig. 3. Temperatura i czas austenitzacji wynosiły odpowiednio 840°C i 20 minut. Jak widać z wykresu, uzyskanie struktury martenzytycznej, bądź martenzytyczno-bainitycznej o wysokiej twardości, jest możliwe po hartowaniu w ośrodkach, typu olej (50°C/s) czy nawet mgła wodna (25°C/s), które chłodzą wolniej niż woda (100°C/s), co ogranicza występowanie w staliwie naprężeń hartowniczych. Twardość staliwa w stanie lanym wyniosła 324 HBW.

#### Przykład 2

Skład chemiczny wytopu według wynalazku. Dla uzyskania wytopu według wynalazku wszystkie razem wskazane poniżej składniki miesza się w kadzi odlewniczej.

Lp.	składnik	ilość	Lp.	składnik	ilość
1	C [% wag.]	0,38	6	Cr [% wag.]	1,00
2	Si [% wag.]	0,50	7	V [% wag.]	0,25
3	Mn [% wag.]	1,50	8	B [% wag.]	0,003
4	P [% wag.]	0,004	9	N [ppm wag.]	200
5	S [% wag.]	0,005	10	Fe [% wag.]	reszta do 100%

Wykres CTPc, wraz z twardościami po obróbce cieplnej obejmującej chłodzenie z szybkościami zaznaczonymi na wykresie, staliwa o składzie chemicznym zawartym w powyższej tabeli pokazano na fig. 4. Temperatura i czas austenitacji wynosiły odpowiednio 840°C i 20 minut.

W stopie dopuszcza się nieuniknione zanieczyszczenia (domieszki) wynikające z procesu metalurgicznego.

### Przykład 3

Skład chemiczny wytopu według wynalazku. Dla uzyskania wytopu według wynalazku wszystkie razem wskazane poniżej składniki mieszają się w kadzi odlewniczej.

Lp.	składnik	ilość	Lp.	składnik	ilość
1	C [% wag.]	0,32	6	Cr [% wag.]	0,80
2	Si [% wag.]	0,30	7	V [% wag.]	0,20
3	Mn [% wag.]	1,30	8	B [% wag.]	0,001
4	P [% wag.]	0,025	9	N [ppm wag.]	35
5	S [% wag.]	0,015	10	Fe [% wag.]	reszta do 100%

Wykres CTPc, wraz z twardościami po obróbce cieplnej obejmującej chłodzenie z szybkościami zaznaczonymi na wykresie, staliwa o składzie chemicznym zawartym w powyższej tabeli pokazano na fig. 5. Temperatura i czas austenitacji wynosiły odpowiednio 840°C i 20 minut.

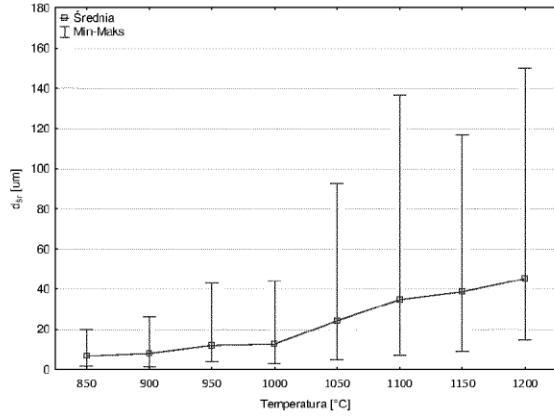
W stopie dopuszcza się nieuniknione zanieczyszczenia (domieszki) wynikające z procesu metalurgicznego.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Staliwo o podwyższonej odporności na ścieranie, w którego skład wagowo wchodzi: 0,32–0,38% węgla; 0,30–0,50% krzemu; 1,30–1,50% manganu; 0,80–1,00% chromu; do 0,025% fosforu; do 0,015% siarki; do 200 ppm azotu; oraz reszta w postaci żelaza i zawartych w nim zanieczyszczeń czy domieszek, **znamiennie tym**, że w jego skład wchodzi także 0,20–0,25% wag. wanadu oraz 0,001–0,003% wag. boru.

Rysunki

Wytop z borem i wanadem



Wytop z borem bez wanadu

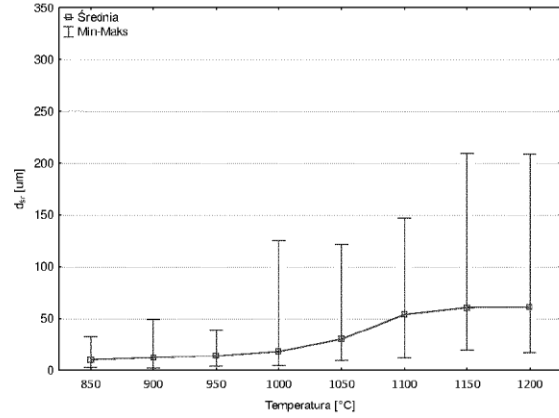
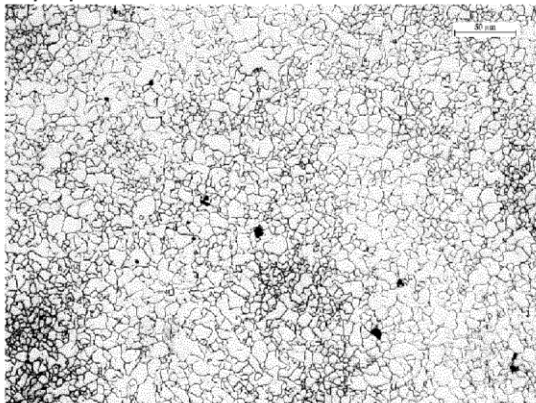


Fig. 1

Wytop z borem i wanadem



Wytop z borem bez wanadu

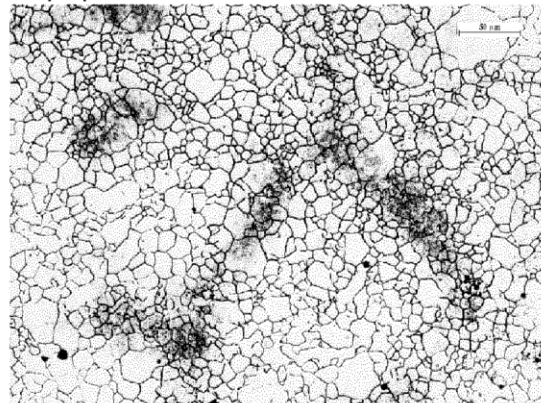


Fig. 2

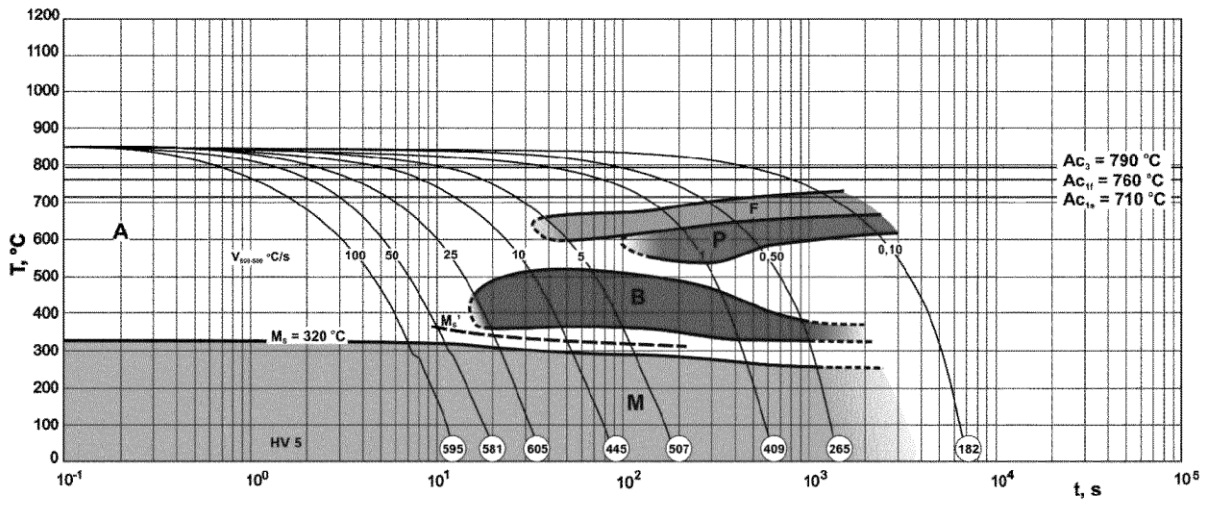


Fig. 3

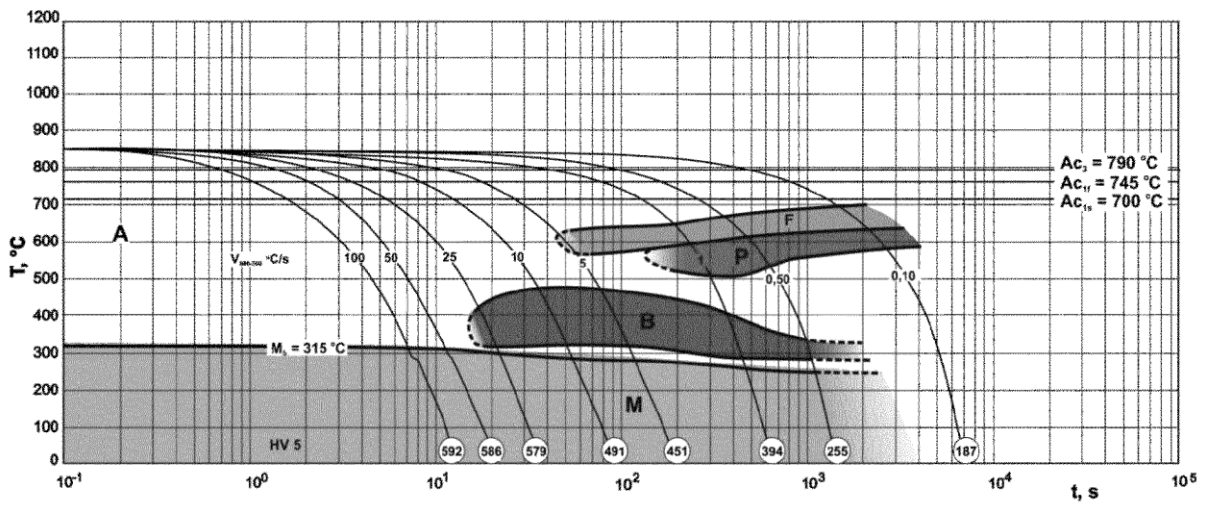


Fig. 4



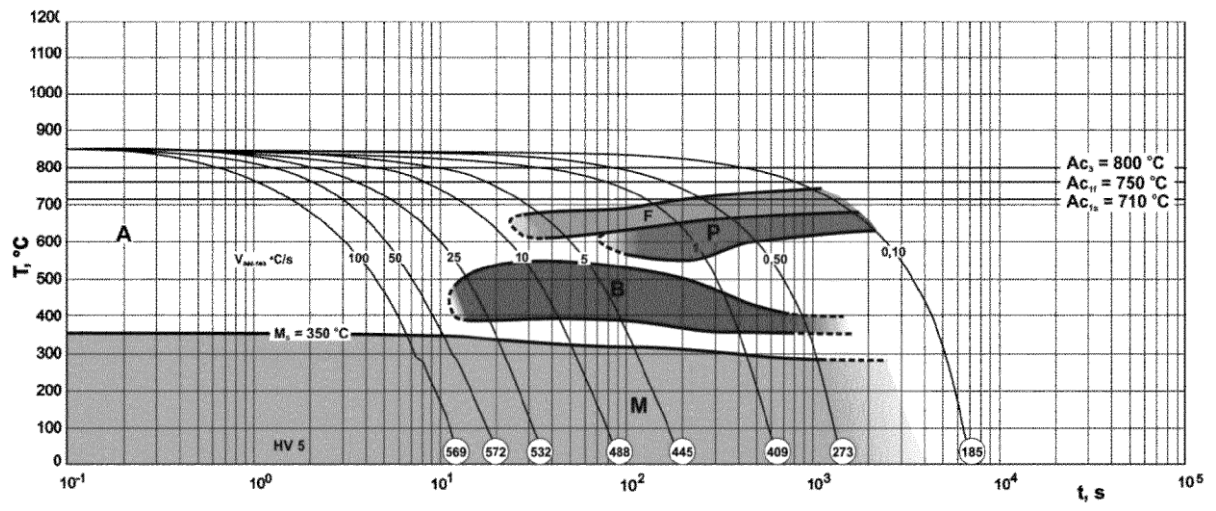


Fig. 5