

Ireneusz Telejko, Katarzyna Lędźwa, Marzena Pulchna

Analiza możliwości zmniejszenia zawartości molibdenu w staliwie konstrukcyjnym

Wstęp

Przedmiotem analizy jest zmodyfikowanie składu stopowego staliwa konstrukcyjnego L35GSM zawierającego molibden, bez zmiany jego parametrów wytrzymałościowych. Ponieważ molibden jest drogim dodatkiem stopowym, pożądane jest zmniejszenie jego zawartości na rzecz innych dodatków. Molibden jest jednym z podstawowych pierwiastków stopowych staliw konstrukcyjnych. Zapewnia on korzystne właściwości – zapobiega kruchości odpuszczania i działa dodatnio na hartowność.

Staliwo L35GSM to staliwo niskostopowe konstrukcyjne o zwiększonej odporności na ścieranie. Ten gatunek materiału stosowany jest m.in. do wykonywania elementów koparek, ogni w gąsienicowych, rozjazdów kolejowych, szczęk i młotów do kruszarek. Staliwo L35GSM wg PN-H-83160:1988 ma następujący skład chemiczny: 0,32 – 0,4% C; 1,2 – 1,4% Mn; 0,6 – 0,8% Si; 0,3 – 0,4% Mo; max 0,03% P, max 0,03% S; max 0,3% Cr; max 0,3% Ni. Warunki obróbki cieplnej staliwa: normalizowanie 890–910°C; hartowanie 880–900°C – chłodzenie w oleju lub wodzie; odpuszczanie 530–560°C. Po takim ulepszeniu cieplnym staliwo charakteryzuje się następującymi minimalnymi właściwościami mechanicznymi: $R_e = 850$ MPa, $R_m = 1100$ MPa, $A_5 = 8\%$, $Z = 18\%$, HB = 300 (HRC = 32). Na podstawie normy PN-EN 10027-1:2007 symbol tego staliwa to: GS35MnSiMo 5-3-3.

Staliwami konstrukcyjnymi nazywamy staliwa używane do budowy maszyn i urządzeń, pracujące w temperaturach nieprzekraczających + 300°C i nie niższych od temperatur mogących występować w warunkach zimowych, a więc ok. – 40°C. Ponadto środowisko, w którym pracują, nie jest agresywne chemicznie [1]. Dobór materiału na konstrukcje ma zapewnić bezpieczną pracę tej części i uzależniony jest głównie od przeznaczenia, przewidywanych naprężeń (obciążenia statyczne, dynamiczne, zmęczeniowe), niezbędnej odporności na ścieranie itp. O wyborze staliwa decydują więc podstawowe właściwości mechaniczne w temperaturze otoczenia. Ocena przydatności staliw konstrukcyjnych nie obejmuje odporności chemicznej, właściwości magnetycznych, oporu elektrycznego itp. Dobór materiału na konstrukcje w praktyce ogranicza się do określenia niezbędnych właściwości, a następnie znalezienia materiału spełniającego te warunki przy jak najniższych kosztach.

Dobór gatunku staliwa powinien zapewnić właściwości mechaniczne zapobiegające skutkom działania naprężeń o określonej wartości, jakie powstają w czasie pracy w ściance odlewu leżącej na określonej głębokości pod jej powierzchnią. Właściwości mechaniczne staliwa w ściance odlewu zależą od hartowności. Obróbka cieplna staliwa o niedostatecznej hartowności nie pozwala uzyskać w środkowych warstwach wyrobu maksymalnych dla danego staliwa właściwości mechanicznych; może to obniżać wartość użytkową przedmiotu z tego staliwa. Jednocześnie, zwiększenie hartowności pociąga za sobą większe zużycie pierwiastków stopowych; zbyt duża hartowność to marnotrawstwo pierwiastków stopowych i niepotrzebne powiększanie kosztu wyrobu.

Hartowność staliwa i czynniki na nią wpływające

Staliwa zahartowane na martenzyt, a następnie odpuszczane do uzyskania tej samej twardości, mają bardzo zbliżone własności wytrzymałościowe [1–7]. Stwarza to możliwość zastąpienia staliwa zawierającego drogie składniki stopowe gatunkiem tańszym, pod wstępnym warunkiem, że staliwo zastępcze będzie miało taką samą hartowność jak staliwo zastępowane. Pierwiastki stopowe (poza Co), jeżeli ich zawartość nie jest zbyt duża i pozwala na rozpuszczenie w austenicie, powiększają hartowność staliwa i jest to jedna z najważniejszych przyczyn stosowania staliw stopowych na przedmioty, których dobre własności mechaniczne uzyskuje się na drodze hartowania i odpuszczania, czyli ulepszania cieplnego. Wpływ poszczególnych pierwiastków na hartowność można ogólnie uszeregować od największego do najniższego: Mn, Mo, Cr, Si, Ni [1–7]. Wpływ węgla jest nieco inny niż pozostałych pierwiastków, gdyż poprawia on tylko nieznacznie hartowność, ale za to istotnie wpływa na twardość w stanie zahartowanym i obniża silnie temperaturę M_s . Hartowność zależy również od innych czynników poza składem chemicznym staliwa. Wielkość ziarna austenitu wpływa na szybkość przemian w zakresie perlitycznym, gdyż zarodki powstają na granicach ziarn. Im większa powierzchnia tych granic w danej objętości, czyli im drobniejsze ziarno, tym szybsze zarodkowanie i większa krytyczna szybkość chłodzenia. Jeżeli w austenicie są obszary o niejednakowej zawartości składników stopowych, to obszary uboższe mają większą tendencję do przemiany w perlit niż te bogatsze. Staliwo, którego austenit jest niejednorodny, wymaga większej szybkości chłodzenia, by uniknąć przemiany perlitycznej, niż staliwo o austenicie jednorodnym.

Podsumowując, czynnikami, które zmniejszają hartowność staliwa są:

- a) drobne ziarno austenitu,
- b) niejednorodność austenitu,
- c) nierozpuszczone wtrącenia, zarówno niemetaliczne, jak również węgliki i azotki.

Czynnikami wpływającymi dodatkowo na hartowność staliwa są:

- a) pierwiastki rozpuszczone w austenicie (oprócz kobaltu, stanowiącego wyjątek),
- b) grube ziarno austenitu,
- c) jednorodność austenitu [1–7].

Wprowadzenie próby hartowności od czoła, zwanej również próbą Jominy'ego, stworzyło możliwość oceny hartowności. Odległość od czoła w tej próbie stanowi bowiem miarę szybkości chłodzenia, a zatem łatwo określić, przy jakiej szybkości chłodzenia otrzymujemy struktury o różnej zawartości martenzytu. Największą średnicę pręta okrągłego, który nie zawiera niezahartowanego rdzenia po hartowaniu, czyli struktura w środku pręta zawiera dokładnie 50% martenzytu, nazywa się średnicą krytyczną. Wartość średnicy krytycznej zależy od ośrodka oziębiającego. Dlatego wprowadzono bezwzględną, niezależną od zastosowanego ośrodka chłodzącego miarę hartowności stali (staliwa) – idealną średnicę krytyczną – średnicę pręta, oziębianego w ośrodku idealnym, tj. o nieskończenie dużej intensywności oziębiania, w którego osi jest 50% martenzytu.

Twardość martenzytu i struktur, w których martenzyt jest składnikiem dominującym, zależy przede wszystkim od zawartości węgla w staliwie, a pierwiastki stopowe wpływają na tę twardość tak słabo, że ich wpływ można najczęściej pominąć (jeżeli wszystkie węgliki zostały rozpuszczone w austenicie). Dla danej zawartości węgla można ustalić twardość struktury, w której występuje 50% martenzytu (rys. 1).

Mierząc twardość zahartowanej od czoła próbki Jominy'ego można określić odległość, na której występuje 50% martenzytu (odległość krytyczną l_c), a następnie – posługując się odpowiednim wykresem (rys. 2) – wyznaczyć średnicę krytyczną dla staliwa oziębianego w danym ośrodku lub idealną średnicę krytyczną (oziębianie w ośrodku o nieskończenie dużej intensywności).

W praktyce przemysłowej zwykle ogranicza się do pomiaru twardości w różnych odległościach od czoła. Na tej podstawie kreślona jest krzywa: twardość w zależności od odległości od czoła.

Korzystając z podstawowej własności staliwa, jaką jest hartowność, można modyfikować skład chemiczny staliwa bez zmiany właściwości materiału, pod warunkiem zachowania tej samej średnicy krytycznej. Do obliczenia średnicy krytycznej wykorzystać można metodę Grossmana [7]. Podstawowe założenie tej metody opiera się na tym, że hartowanie stanowi głównie reakcję między żelazem i węglem, a składniki stopowe wpływają zasadniczo tylko na szybkość reakcji. Wpływ poszczególnych składników stopowych jest niezależny od zawartości węgla, wielkości ziarna i innych czynników. Ponadto założono, że struktura niemartenzytyczna (stanowiąca 50%), niezależnie od tego, czy jest to ferryt, perlit, bainit czy mieszanina tych składników, nie ma wpływu na obliczenie średnicy krytycznej. Ostatnim warunkiem jest całkowite przeprowadzenie staliwa w austenit przed zahartowaniem.

Ogólny wzór do obliczania hartowności na podstawie składu chemicznego ma postać:

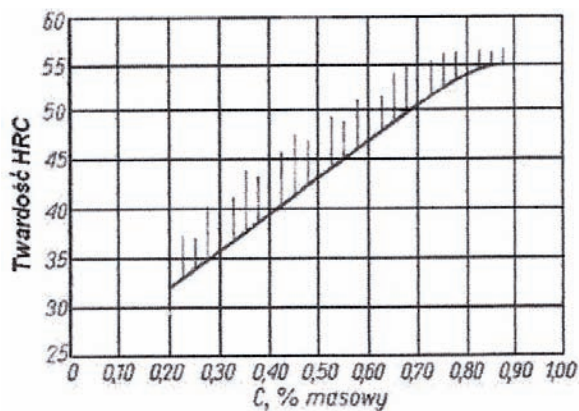
$$D_1 = D_{1w} \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot \dots \cdot k_n \quad (1)$$

gdzie:

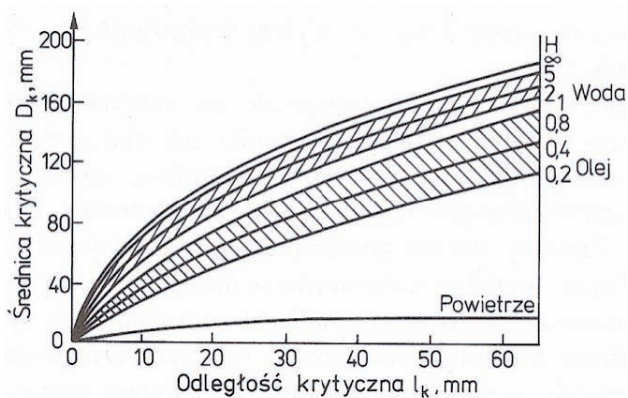
D_1 – idealna średnica krytyczna,

D_{1w} – idealna średnica krytyczna zależna jedynie od zawartości węgla i wielkości ziarna austenitu,

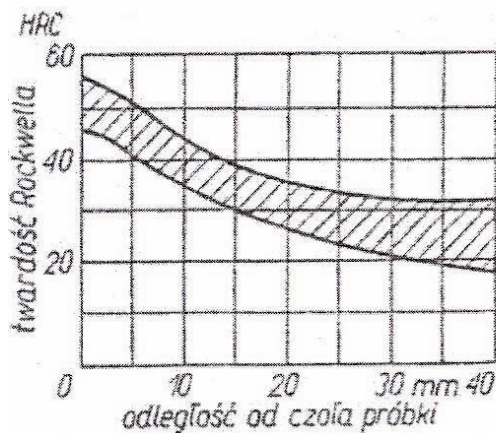
k_1, k_2, k_3 – współczynnik dla odpowiedniego składnika stopowego (tab. 1).



Rys. 1. Wpływ zawartości węgla na twardość strefy półmartenzytycznej [7]



Rys. 2. Zależność pomiędzy średnicą krytyczną D_k , współczynnikiem intensywności chłodzenia H i odległością krytyczną l_k [7]



Rys. 3. Pasma hartowności dla stali o składzie: 0,25–0,33% C; 0,8–1,1% Cr; 0,15–0,25% Mo [8]

Tab. 1. Zasady obliczania współczynnika hartowności dla metody Grossmana [7]

Pierwiastek	Zakres zastosowania [%]	Współczynnik hartowności k
Chrom	do 1,4	1 + 2,16% Cr
Krzem	do 2	1 + 0,7% Si
Molibden	do 0,5	1 + 2,68% Mo
Mangan	do 1,7	1 + 4,8% Mn
Aluminium	do 0,4	1 + 0,93% Al
Miedź	do 1,5	1 + 0,27% Cu
Fosfor	do 0,1	1 + 2,83% P
Siarka	do 0,1	1 + 0,62% S

Tab. 2. Zależność między średnicą idealną D_{iw} , zawartością węgla i wielkością ziarna [7]

Nr klasy ziarna ASTM	D_{iw} dla 50% martenzytu [mm]
1	$13,90 \sqrt{\%C}$
2	$12,80 \sqrt{\%C}$
3	$11,80 \sqrt{\%C}$
4	$10,95 \sqrt{\%C}$
5	$10,15 \sqrt{\%C}$
6	$9,40 \sqrt{\%C}$
7	$8,65 \sqrt{\%C}$
8	$7,95 \sqrt{\%C}$
9	$7,30 \sqrt{\%C}$
10	$6,75 \sqrt{\%C}$

Obliczenie idealnej średnicy krytycznej metodą Grossmana rozpoczyna się od wyznaczenia średnicy D_{iw} dla danej zawartości węgla w staliwie. Można tę wartość obliczyć z tabeli 2. Następnie z tabeli 1 należy wyznaczyć współczynniki dla poszczególnych składników stopowych. Uzyskane dane podstawione do wzoru (1) dają wartość idealnej średnicy krytycznej staliwa. Ponieważ współczynniki są wzajemnie przez siebie mnożone, małe ilości kilku składników stopowych oddziałują na hartowność bardziej niż duża ilość pojedynczego składnika. Dzięki tej metodzie można w łatwy sposób przewidzieć i kontrolować proces hartowania staliwa. Używane powszechnie składniki stopowe dają się wzajemnie zastępować, natomiast dodatki odtleniające i rozdrabniające mają wpływ specyficzny i nie dają się zastępować.

Staliwo po hartowaniu musi być poddane dalszej obróbce cieplnej, gdyż nagłe chłodzenie z wysokiej temperatury daje pożądaną twardość (i wytrzymałość), na tyle wysoką, aby dalsze procesy obróbki cieplnej staliwa nie spowodowały spadku tych własności poniżej oczekiwanych wartości, ale jednocześnie powoduje niepożądane naprężenia własne, którym towarzyszy kruchość.

Odpuszczanie

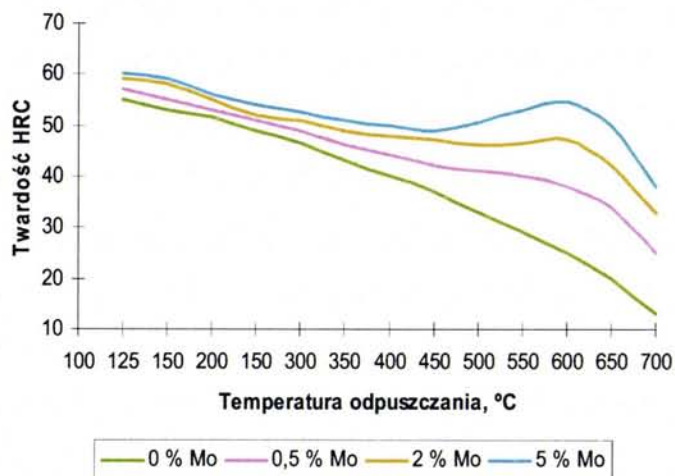
Rzadko stosuje się staliwo jedynie zahartowane ze względu na niską ciągliwość i udarność oraz występowanie naprężeń powstałych przy nagłym oziębianiu. W celu poprawienia tych niekorzystnych własności staliwo poddaje się odpuszczaniu, czyli ponownemu nagrzanemu do pewnej temperatury, w której nie zachodzi jeszcze przemiana żelaza α w γ . Temperatura odpuszczania jest różna dla różnych gatunków staliwa i zależy przede wszystkim od zawartości węgla, składników stopowych oraz struktury wyjściowej. Niezależnie od parametrów odpuszczania optymalne właściwości wytrzymałościowe i plastyczne uzyskuje się przy odpuszczaniu staliwa o strukturze w pełni martenzytycznej. Zmiany własności mechanicznych staliwa w czasie odpuszczania związane są z usunięciem naprężeń, ale głównie wpływa na nie zmiana struktury podczas nagrzewania [1–7]. W pierwszym stadium odpuszczania (w temperaturach 100–200°C) maleje tetragonalność martenzytu, powstają węgliki przejściowe. Wydzielanie węglików przejściowych o dużej dyspersji powoduje umocnienie staliwa, jednak zmniejszenie zawartości węgla w martenzytycznym prowadzi do zmiękczenia materiału. Z tego względu wytrzymałość staliw odpuszczanych w tym zakresie temperatur maleje. Kolejnym etapem jest przemiana austenitu szczątkowego w ferryt i cementyt, zachodząca w temperaturach 200–350°C. Przemiana ta powoduje umocnienie staliwa. W trzecim stadium odpuszczania (w temperaturach 250–400°C) następuje wydzielanie się cementytu, dalsze zmniejszenie zawartości węgla w osnowie martenzytycznej oraz rozpuszczanie się węglików przejściowych, powodujące zgrupowanie się dyslokacji. Powoduje to znaczne zmniejszenie wytrzymałości staliwa. W temperaturach wyższych od 400–450°C w staliwach zawierających pierwiastki o większym powinowactwie do węgla niż żelazo wydzielają się węgliki stopowe. Jeżeli staliwo zawiera dodatki W, Mo i V, zarodkowanie węglików stopowych zachodzi niezależnie od występowania cząstek cementytu. Węgliki te zarodkują głównie na dyslokacjach, a ponieważ są bardzo drobne, ich wydzielenie powoduje polepszenie własności wytrzymałościowych. Wpływ składników stopowych na hamowanie spadku twardości rośnie wraz ze wzrostem temperatury, aż do osiągnięcia maksymalnej efektywności w temperaturze charakterystycznej dla każdego pierwiastka. Wpływ poszczególnych dodatków stopowych na twardość staliwa odpuszczanego w różnych temperaturach podany jest w tabeli 3. Powyżej tych charakterystycznych temperatur twardość staliw stopowych maleje wraz ze wzrostem temperatury, podobnie jak w staliwach węglowych, ale przy wyższych wartościach twardości.

Tab. 3. Procentowa zawartość składników stopowych, niezbędna do hamowania spadku twardości o 1 HRC przy różnych temperaturach odpuszczania [7]

Składnik stopowy	Temperatura odpuszczania °C					
	205	315	425	540	595	650
Mangan	1,33	0,65	0,40	0,40	0,40	0,40
Krzem ¹	-	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Chrom ¹	1,33	0,45	0,19	0,19	0,19	0,19
Nikiel	-	-	-	3,33	1,67	0,77
Molibden ¹	-	0,32	0,13	0,06	0,06	0,06

¹Ważne przy zawartości do 1% Si, 1,5% Cr, 0,5% Mo

Wpływ molibdenu na twardość w zależności od temperatury przedstawia rys. 4. Wzrost twardości spowodowany wydzielaniem się węglików stopowych nazywany jest twardością wtórną.



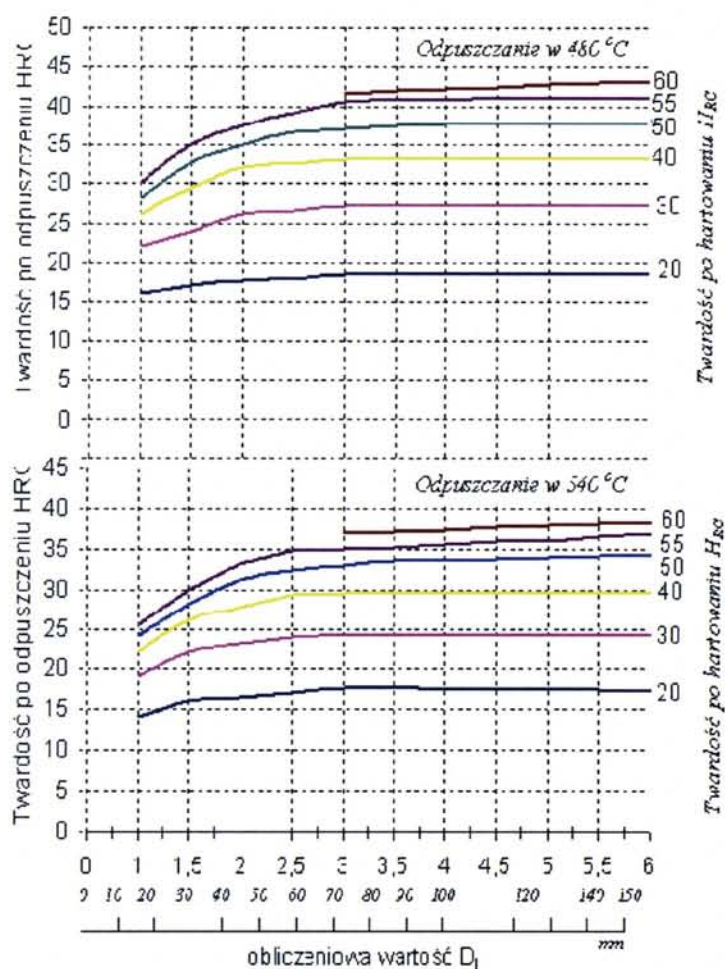
Rys. 4. Wpływ zawartości molibdenu na zależność twardości od temperatury odpuszczenia staliwa zawierającego 0,35% C i 0,5% Cr [6]

Wyznaczenie twardości po odpuszczeniu

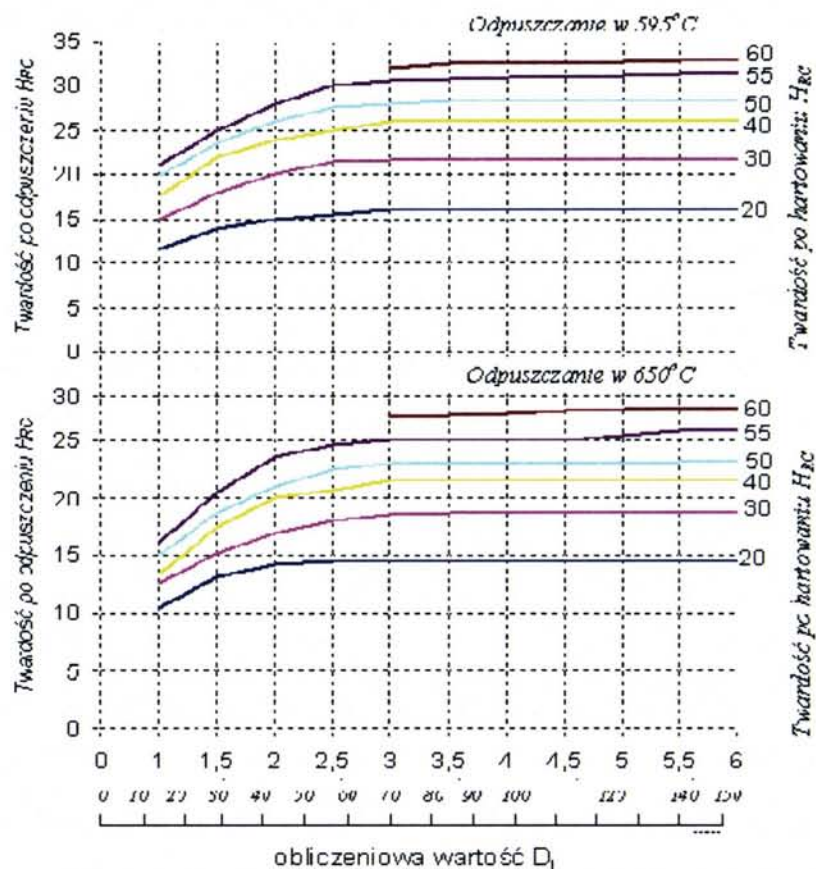
Twardość HRC, jakiej należy spodziewać się po hartowaniu i odpuszczeniu w czasie 1 godziny w zakresie temperatury od 480 do 650 °C, można wyznaczyć na podstawie twardości po zahartowaniu staliwa i idealnej średnicy krytycznej według metody rozwiniętej przez Wellauera [5] i zilustrowanej na rys. 5–7. Na rysunkach tych naniesiona jest twardość po odpuszczeniu w funkcji temperatury odpuszczenia dla różnych twardości po zahartowaniu staliwa, mających różną idealną średnicę krytyczną. Zauważmy, że dla gatunków staliwa, których idealna średnica krytyczna wynosi powyżej 3 cali (76,2 mm), linia twardości po hartowaniu jest równoległa do osi rzędnych. Oznacza to, że twardość po odpuszczaniu w danej temperaturze różnych gatunków staliwa konstrukcyjnego, mających idealną średnicę krytyczną większą od 76,2 cm, jest taka sama (nie zależy od składu chemicznego). Dla gatunków staliwa o idealnej średnicy krytycznej mniejszej od 3 cali widać wyraźny wpływ składu chemicznego (idealnej średnicy krytycznej) na twardość po odpuszczaniu; im idealna średnica jest mniejsza, tym większy spadek twardości staliwa w wyniku odpuszczenia w danej temperaturze.

Żałóżmy, że chcemy się dowiedzieć, przy jakiej temperaturze odpuszczenia osiągniemy żądaną twardość HRC (lub wytrzymałość na rozciąganie) w rdzeniu zahartowanego pręta o określonej średnicy, wykonanego ze staliwa o znanym składzie chemicznym. Jeżeli obliczona ze wzoru (1) idealna średnica krytyczna jest większa od 3,0 cali (76,2 mm), odnosimy się do rys. 7. Twardość staliwa mającego określoną

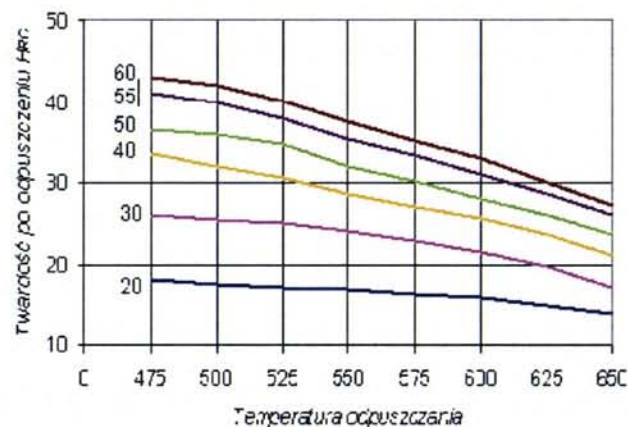
zawartość węgla po zahartowaniu odczytamy z rys. 1. Znając żadaną po odpuszczaniu twardość HRC, kreślimy odpowiednią prostą poziomo do punktu przecięcia z linią, oznaczającą twardość HRC po zahartowaniu. Z wyznaczonego w wyniku przecięcia się linii punktu prowadzimy pionową linię, która na osi odciętych wyznaczy temperaturę odpuszczania, wymaganą dla uzyskania żadanej twardości po odpuszczeniu w czasie 1 godziny. Poprzez odwrócenie tej czynności można wyznaczyć twardość wynikającą z odpuszczania w różnych temperaturach, dla różnych twardości po zahartowaniu. Przy obliczeniowych idealnych średnicach krytycznych mniejszych od 3,0 cali podobne wyznaczenie można przeprowadzić, korzystając z wykresów przedstawionych na rysunkach 5 i 6. Błąd twardości przy takim wyznaczeniu wynosi ok. ± 5 jednostek. W staliwach zawierających wanad, molibden lub dużą ilość krzemu błędy mogą wynosić dużo więcej [5].



Rys. 5. Twardość po odpuszczaniu w temperaturze 480 i 540°C, związana z idealną średnicą krytyczną i twardością po zahartowaniu [5]



Rys. 6. Twardość po odpuszczaniu w temperaturze 595 i 650°C, związana z idealną średnicą krytyczną i twardością po zahartowaniu [5]



Rys. 7. Zależność między temperaturą odpuszczania, twardością po odpuszczaniu i twardością po zahartowaniu dla staliwa o idealnej średnicy krytycznej większej od 3,0 cali [5]

Hartowność staliwa L35GSM

W tabeli 4 zamieszczono obliczone ze wzorów podanych w tabeli 1 wartości współczynników hartowności dla poszczególnych składników staliwa L35GSM, w tabeli 5 – obliczone ze wzorów podanych w tablicy 2 wartości średnicy D_{lw} dla minimalnej i maksymalnej zawartości węgla w staliwie L35GSM i dla różnych wielkości ziarna.

Tab. 4. Wartości współczynników hartowności składników staliwa L35GSM

Składnik	Zawartość [%]		Współczynnik k	
	min.	max.	min.	max
Mn	1,2	1,4	6,8	7,7
P		0,03	1,0	1,1
S		0,03	1,0	1,0
Si	0,6	0,8	1,4	1,6
Ni		0,3	1,0	1,1
Cr		0,3	1,0	1,6
Mo	0,3	0,4	1,8	2,1

Pierwiastki: P, S, Ni i Cr nie są uwzględniane w dalszych obliczeniach, są traktowane jako zanieczyszczenia.

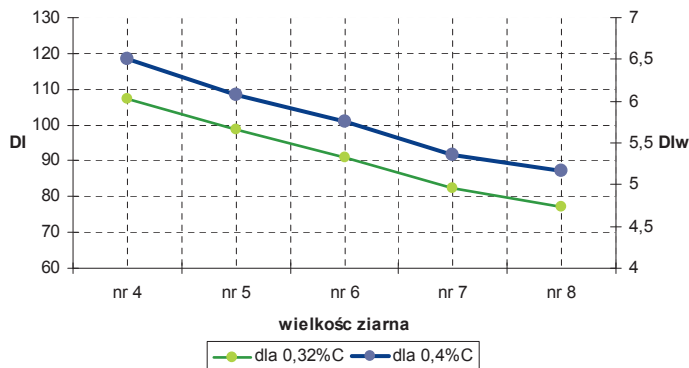
Tab. 5. Wartość średnicy D_{lw} w zależności od wielkości ziarna i zawartości węgla

Wielkość ziarna		Nr 4	Nr 5	Nr 6	Nr 7	Nr 8
D_{lw} [mm] dla:	0,32% C	6,2	5,7	5,25	4,75	4,45
	0,4% C	6,85	6,25	5,82	5,3	5,03

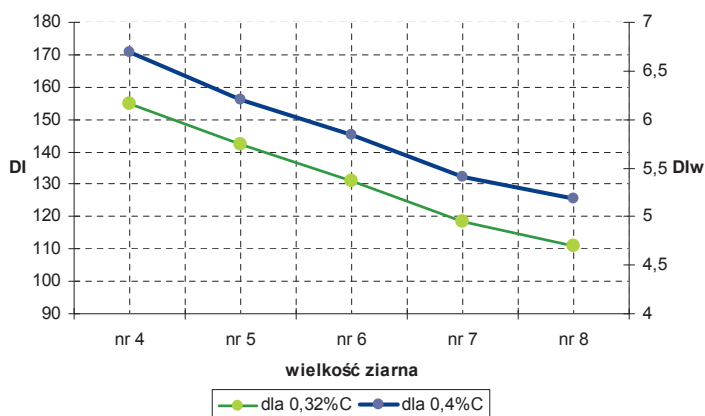
Tab. 6. Idealna średnica krytyczna D_i [mm] dla minimalnej i maksymalnej wartości współczynników hartowności oraz różnej wielkości ziarna

Wielkość ziarna	D_{lw} [mm]	$D_i = D_{lw} \cdot k_{Mn} \cdot k_{Si} \cdot k_{Mo} \dots$	
		min.	max
nr 4	6,2	107,37	154,71
	6,85	118,62	170,93
nr 5	5,7	98,71	142,24
	6,25	108,23	155,96
nr 6	5,25	90,91	131,01
	5,82	100,78	145,23
nr 7	4,75	82,26	118,53
	5,3	91,78	132,25
nr 8	4,45	77,06	111,04
	5,03	87,10	125,52

W tabeli 6 podano wartości idealnej średnicy krytycznej D_{Iw} oraz D_I staliwa L35GSM, obliczonej dla minimalnej i maksymalnej wartości współczynników hartowności oraz różnej wielkości ziarna, na rysunkach 8 i 9 – wyniki obliczeń w formie graficznej.



Rys. 8. Wykres zależności wielkości ziarna od D_I i D_{Iw} staliwa L35GSM, dla minimalnych wartości współczynnika hartowności k



Rys. 9. Wykres zależności wielkości ziarna od D_I i D_{Iw} staliwa L35GSM, dla maksymalnych wartości współczynnika hartowności k [5]

Staliwo zastępujące staliwo L35GSM

Zagadnienie doboru składu chemicznego staliwa zastępczego polega na tym, aby staliwo miało potrzebną hartowność przy minimalnej zawartości pierwiastków drogich. Staliwo L35GSM zawiera 0,3–0,4% drogiego molibdenu. Powstaje pytanie, czy możliwe jest wyeliminowanie lub zmniejszenie zawartości tego pierwiastka z zachowaniem parametrów wytrzymałościowych staliwa L35GSM. Przypomnijmy w tym miejscu, że właściwości wytrzymałościowe staliw ulepszonych cieplnie zależą przede wszystkim od ilości i stopnia dyspersji węglików. Wobec przeważającego wpływu węglików znaczenie drugorzędne mają właściwości ferrytu. Również skład

chemiczny węglików ma znaczenie drugorzędne. Ilość węglików zależy w pierwszym rzędzie od zawartości węgla. Można zatem przyjąć, że ilość węglików w strukturze staliw konstrukcyjnych jest w przybliżeniu taka sama, jeżeli taka sama jest zawartość w nich węgla (niezależnie od zawartości pierwiastków stopowych). Można również przyjąć, że stopień dyspersji węglików w różnych gatunkach staliwa o takiej samej twardości jest porównywalny. Z wymienionych przyczyn w temperaturze pokojowej lub nieznacznie się od niej różniącej właściwości takie jak wytrzymałość na rozciąganie i granica plastyczności staliw konstrukcyjnych zahartowanych na martenzyt i następnie odpuszczonych do tej samej twardości wykazują tylko niewielkie różnice (są praktycznie jednakowe), niezależnie od składu chemicznego stali.

Molibden wykazuje wszechstronne korzystne oddziaływanie na własności staliwa. Dla staliwa konstrukcyjnego zasadnicze znaczenie ma wpływ molibdenu na hartowność. Staliwa z molibdenem odznaczają się również dużą odpornością na spadek twardości przy odpuszczaniu dzięki opóźnieniu zarówno procesów wydzielania, jak i koagulacji węglików. Molibden jest jedynym pierwiastkiem stosowanym w praktyce do uodpornienia staliwa na kruchość odpuszczania. Dodatek molibdenu zmniejsza ilość austenitu szczytkowego po hartowaniu. Staliwa konstrukcyjne z molibdenem są mało wrażliwe na przegrzanie i rozrost ziarna austenitu. Według [4], korzystny wpływ molibdenu na własności stali ujawnia się już przy dodatku 0,1% Mo. Rolę molibdenu opisują szeroko podręczniki z metaloznawstwa.

Obniżona zawartość molibdenu musi być zrekompensowana. Spośród pierwiastków wymienionych w tabelach 1 i 3 rozważane mogą być Mn, Cr, i Si. Szczególnie interesujący wydaje się być mangan, wywierający najsilniejszy wpływ na hartowność, a równocześnie najtańszy składnik stopowy.

Optymalnym połączeniem właściwości wytrzymałościowych z ciągliwością cechuje się struktura ferrytu z kulkowymi węglnikami o dużym stopniu dyspersji. Stopień dyspersji węglików zależy od temperatury odpuszczania. W większości gatunków stali konstrukcyjnych występuje kruchość po odpuszczaniu w zakresie temperatury 550–250°C. Wysoka temperatura odpuszczania sprzyja również zmniejszaniu naprężeń powstałych podczas hartowania. Usuwanie naprężeń ma zasadnicze znaczenie dla zachowania się wyrobów w wielu zastosowaniach praktycznych. Narzuca to konieczność odpuszczania takich staliw w temperaturach 550–650°C. Dlatego od dodatków stopowych wymaga się, aby tworzyły węgliki nie zwiększające swoich wymiarów w zakresie temperatury wysokiego odpuszczania.

Niestety, mangan najsłabiej z rozważanych dodatków stopowych zmniejsza szybkość tworzenia się węglików i ich koagulacji podczas odpuszczania. Ponadto mangan jest pierwiastkiem najbardziej sprzyjającym występowaniu kruchości odpuszczania. Istnieje pogląd, że zjawisku kruchości odpuszczania konstrukcyjnej staliwa manganowego nie można zapobiec nawet przez jej szybkie chłodzenie po wygrzewaniu w temperaturach wyższych od zakresu kruchości. Staliwa z Mn są skłonne do gruboziarnistości i wrażliwe na przegrzanie. W przemyśle znalazły zastosowanie manganowe staliwa konstrukcyjne o zawartości do 2% Mn.

W staliwach wieloskładnikowych, zawierających pierwiastki o większym powinowactwie do węgla niż mangan, powstają węgliki tych pierwiastków, natomiast mangan rozpuszcza się w ferrycie, zwiększając jego wytrzymałość i twardość. Wzrost zawartości manganu powyżej 1,0% powoduje szybki spadek udarności

staliwa. Z tego względu zawartość manganu w staliwach wieloskładnikowych nie powinna być większa od 1,0–1,2%.

Pierwiastkiem wykazującym wielostronne korzystne oddziaływanie na własności staliwa, a jednocześnie stosunkowo tanim, jest chrom. Podstawowe oddziaływanie Cr w staliwie konstrukcyjnym polega na zwiększeniu hartowności. Obecność tego pierwiastka zwiększa również odporność staliwa na spadek twardości przy odpuszczaniu. Chrom tworzy w staliwie kilka odmian trwałych węglików. Węgliki chromu rozpuszczają się wprawdzie w wyższych temperaturach niż węgliki żelaza, co wymaga wyższych temperatur hartowania, ale przy odpuszczaniu wydzielają się dopiero powyżej około 450°C, przeciwdziałając spadkowi twardości. Obecność twardych węglików chromu w strukturze znacznie zwiększa odporność staliwa na zużycie. W staliwach konstrukcyjnych do zawartości ok. 1,2% Cr obserwuje się wzrost udarności.

Krzem zwiększa hartowność staliwa, szczególnie przy równoczesnej obecności składników węglilotwórczych. Staliwa zawierające krzem ulepszone cieplnie wykazują podwyższoną granicę plastyczności. Obecność krzemu hamuje spadek twardości przy odpuszczaniu. Oddziaływanie krzemu na charakterystyki hartowania jest znacznie słabsze niż oddziaływanie manganu czy chromu. Zawartość krzemu w staliwach konstrukcyjnych z reguły nie przekracza 0,9%.

Przedstawione powyżej rozważania pozwalają przedstawić następujące założenia dotyczące składu chemicznego staliwa zastępującego staliwo L35GSM: staliwo zastępcze ma taką samą jak staliwo L35GSM hartowność (taką samą wartość idealnej średnicy krytycznej), bez zmiany pozostaje zawartość węgla, manganu i krzemu, obniżona zostaje zawartość molibdenu do 0,1%, obniżenie hartowności spowodowane zmniejszeniem zawartości molibdenu zostanie uzupełnione za pomocą dodatku chromu. Do obliczenia zawartości chromu wykorzystany zostanie wzór (1) przekształcony do postaci:

$$k_{Cr} = 1 = 2,16\%Cr = \frac{D_I}{D_{Iw} \cdot k_{Mn} \cdot k_{Si} \cdot k_{Mo}}$$

Podstawiając wartości liczbowe otrzymamy $Cr_{\min} = 0,25\%$. Przyjmujemy następujący skład chemiczny staliwa zastępującego staliwo L35GSM: C = 0,32–0,40%, Mn = 1,20–1,40%, Si = 0,6–0,8%, Mo = 0,1–0,2%, Cr = 0,3–0,4%. W tabelach 7 i 8 zestawiono wyniki obliczeń współczynników hartowności składników staliwa zastępczego oraz idealnej średnicy krytycznej dla dwóch granicznych zawartości węgla w zależności od wielkości ziarna i przy założeniu minimalnej dopuszczalnej zawartości molibdenu i chromu. Porównanie wartości idealnej średnicy krytycznej obliczonej dla staliwa L35GSM (tabela 6) i staliwa zastępczego (tabela 8) pokazuje, że dla tej samej wielkości ziarna austenitu hartowność staliwa zastępczego wprawdzie nieznacznie, ale jest zawsze większa.

Z rys. 7 wynika, że twardość po odpuszczaniu w danej temperaturze różnych gatunków staliwa konstrukcyjnego, mających idealną średnicę krytyczną większą od 76,2 μm jest taka sama (nie zależy od składu chemicznego). Najmniejsza wartość średnicy idealnej dla staliwa L35GSM wynosi 77,06 μm , dla staliwa zastępczego – 99,5 μm . Zatem drugi warunek, który powinno spełniać staliwo zastępcze,

Analiza możliwości zmniejszenia zawartości molibdenu w staliwie konstrukcyjnym [217]
 porównywalny do staliwa L35GSM spadek twardości w wyniku odpuszczania, jest także dotrzymany.

Tab. 7. Współczynniki hartowności dla składników stopowych na podstawie tabeli 1

Składnik	Zawartość [%]	Współczynnik k
Mn	1,2	6,8
Si	0,6	1,4
Cr	0,3	1,6
Mo	0,1	1,3

Tab. 8. Idealna średnica krytyczna dla minimalnej wartości współczynników hartowności wg tabeli 7 w zależności od D_{Iw}

Wielkość ziarna	D_{Iw} [mm]	$D_i = D_{Iw} \cdot k_{Mn} \cdot k_{Si} \cdot k_{Mo} \cdot k_{Cr}$
nr 4	6,2	122,7
	6,85	135,6
nr 5	5,7	112,8
	6,25	123,7
nr 6	5,25	103,9
	5,82	115,2
nr 7	4,75	94,0
	5,3	104,9
nr 8	4,45	88,0
	5,03	99,5

Podsumowanie

Założeniem niniejszej pracy było zaproponowanie składu chemicznego staliwa o właściwościach wytrzymałościowych identycznych do materiału pierwotnego, ale o innym składzie chemicznym. Celem modyfikacji było ograniczenie zawartości molibdenu, który jest drogim dodatkiem. Powyższe zadanie zostało zrealizowane; w staliwie L35GSM zawartość molibdenu wynosi od 0,3 do 0,4%, a w zaproponowanym rozwiązaniu obniżono ją do wartości od 0,1 do 0,2%. Molibden ma duży wpływ na poprawę hartowności, a ponadto zapobiega kruchości odpuszczania. W metodzie Grossmana, zastosowanej w niniejszej pracy, współczynnik hartowności staliwa jest iloczynem współczynników poszczególnych składników stopowych. Ponieważ niektóre pierwiastki, takie jak Mn, Mo, Cr, mają wysokie współczynniki; niewielka modyfikacja ich zawartości powoduje znaczne zmiany w wartości hartowności. Możliwe jest zatem zastąpienie molibdenu innymi pierwiastkami bez zmiany hartowności staliwa. Jednakże molibden jest dodawany nie tylko dla

poprawy hartowności; znacznie ważniejsza jest rola tego pierwiastka w zapobieganiu kruchości odpuszczania. Molibden jest praktycznie jedynym pierwiastkiem zapobiegającym kruchości odpuszczania. Całkowite wyeliminowanie molibdenu nie jest łatwe.

W przedstawionej pracy wykorzystano metodę obliczeniową, opracowaną w 1942 r. przez Grossmanna. Metoda Grossmana zyskała powszechną akceptację. Ma ona jednak zasadniczą wadę; nie uwzględnia oddziaływania pierwiastków stopowych rozpuszczonych w austenicie na wzajemną aktywność chemiczną, a przez to na kinetykę rozpadu austenitu. Dlatego wpływ tego samego pierwiastka na hartowność jest różny i zależy od składu chemicznego stali. W literaturze opublikowano dużą liczbę danych dotyczących wpływu składu chemicznego stali na wartość idealnej średnicy krytycznej. Wartości liczbowe tych danych zależą od źródła i często różnią się między sobą. Dodatkowym utrudnieniem jest to, że stal jest materiałem przerobionym plastycznie; struktura stali wykazuje znaczne różnice w stosunku do staliwa o tym samym składzie chemicznym – materiału w stanie lanym, niepoddanego przeróbce plastycznej. Dlatego obliczenia wymagają weryfikacji praktycznej, a powyższa uwaga dotyczy szczególnie staliwa. Praca niniejsza jest pracą pozwalającą na racjonalne zaplanowanie eksperymentu.

Literatura

- [1] Malkiewicz T., *Metaloznawstwo stopów żelaza*, PWN, Warszawa–Kraków 1978
- [2] Adamczyk J., *Inżynieria wyrobów stalowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000
- [3] Kosowski A., *Metaloznawstwo stopów odlewniczych*, Wydawnictwo AGH, Kraków 1996
- [4] Dobrzański L.A., *Metaloznawstwo opisowe stopów żelaza*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2007
- [5] Crafts W., Lamont J.L., *Hartowność i dobór stali*, PWT, Warszawa 1958
- [6] Blicharski M., *Wstęp do inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001
- [7] Blicharski M., *Inżynieria materiałowa – stal*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004
- [8] Zienkiewicz J. (red.), *Encyklopedia techniki. Metaloznawstwo*, WNT, Warszawa 1969
- [9] <http://www.multistal.pl/go.live.php/PL-H12/porownanie-wsp-twardosci.html>
- [10] PN-EN 10027-1: 2007: Systemy oznaczenia stali. Część 1: Znaki stali
- [11] PN-H-83160:1988: Staliwo odporne na ścieranie. Gatunki

The analysis of possibility of reducing the content of molybdenum in cast steel

Abstract

Structural steels hardened to martensite and then tempered to obtain the same hardness have very similar mechanical properties. It is possible to replace steel containing expensive alloying elements with cheaper ones. The conditions are as follows: the cheaper and the replaced steels need to have the same abilities to harden and comparable decrease in hardness due to tempering. The aim of this study was to analyze the possibility of replacing or reducing the content of molybdenum in cast steel GS35MnSiMo 5-3-3 (L35GSM) without

Analiza możliwości zmniejszenia zawartości molibdenu w staliwie konstrukcyjnym [219]

changing the mechanical properties. To compare the ideal critical diameter of steels, the generally accepted Grossmann method has been used, to compare the decrease in hardness by tempering – diagrams developed by Wellauer. The cast steel GS35MnSiMo 5-3-3 (L35GSM) contains 0,3–0,4% Mo; in the proposed solution Mo content is lowered to 0,1–0,2%, while the increase in hardenability is assured by adding 0,3–0,4% of Cr.

Keywords: Cast steel, hardenability, Jominy test, Grossmann method

Ireneusz Telejko (opiekun koła), Katarzyna Łędźwa, Marzena Pulchna
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
Instytut Techniki
Studenckie Koło Naukowe Inżynierii Materiałowej
ul. Podchorążych 2
30-084 Kraków