

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239428**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419422**

(22) Data zgłoszenia: **11.11.2016**

(51) Int.Cl.
C22C 1/00 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
B22D 45/00 (2006.01)

(54) **Kompozycja proszków do wytwarzania wkładek odlewniczych, wkładka odlewnicza
oraz sposób wytwarzania lokalnych stref kompozytowych w odlewach**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.05.2018 BUP 11/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.11.2021 WUP 35/21

(73) Uprawniony z patentu:
**INNERCO SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
EWA OLEJNIK, Świńczów, PL
ANNA JESIOŁOWSKA, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Maciej Czarnik

PL 239428 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja proszków do wytwarzania wkładek odlewniczych służących do uzyskania lokalnych stref kompozytowych odpornych na zużycie ścierne oraz wkładka odlewnicza, które umożliwiają zwiększenie odporności na zużycie abrazyjne odlewanych części maszyn pracujących w warunkach dużych obciążeń mechanicznych. Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania lokalnych stref kompozytowych w odlewach, który zwiększa odporność odlewów na procesy degradacji oraz zużycie abrazyjne maszyn pracujących w warunkach silnych obciążeń mechanicznych.

W technologii wytwarzania odlewów posiadających w wybranych obszarach zwiększoną odporność na udary i ścieranie, proces syntezy *in situ* węgliku krzemu SiC wykorzystuje metodę samopodtrzymującej się wysokotemperaturowej syntezy (ang. *Self-Propagating High Temperature Synthesis*, SHS). Proces syntezy węgliku tytanu TiC jest dobrze znany w obszarze klasycznej metalurgii proszków. Równie dobrze znane są problemy dotyczące kontroli reakcji SHS, która po zainicjowaniu jest reakcją samopodtrzymującą się, to znaczy ilość ciepła wytworzonego na skutek reakcji umożliwia dalsze rozprzestrzenianie się reakcji syntezy. Wygaszenie tej reakcji następuje tylko w przypadku, gdy z układu odprowadzana jest większa ilość ciepła niż ilość ciepła generowana podczas reakcji.

W przypadku procesów odlewniczych znane są metody ujawnione w amerykańskim opisie patentowym US2011/0226882A1, w których wytwarza się lokalne wzmocnienia kompozytowe w odlewanych częściach maszyn i urządzeń. Ujawniona metoda polega na umieszczeniu we wnęce formy kształtki lub granulatu substratów reakcji tworzenia węgliku tytanu TiC, które zalewane są ciekłym stopem na bazie żelaza. Wówczas energia cieplna dostarczona przez ciekły stop, inicjuje reakcję syntezy węgliku tytanu TiC. Zachodzący *in situ* proces syntezy w ciekłym stopie i podlega zjawiskom fizycznym występującym w cieczach. Dotyczy to szczególnie reaktywnej infiltracji wspomaganej zjawiskami kapilarnymi, intensyfikowanymi wysoką temperaturą zalewanego stopu oraz wysoką wartością energii cieplnej wytworzonej podczas reakcji syntezy węgliku tytanu TiC. Po zainicjowaniu reakcji syntezy zarodkujące i wzrastające w ciekłym stopie kryształy węgliku tytanu TiC mogą tworzyć mostki i ulegać koalescencji. Jednak wspomniana reaktywna infiltracja powoduje rozprzestrzenianie się ciekłego stopu pomiędzy zarodkującymi i wzrastającymi kryształami lub skoagulowanymi cząstkami TiC. W efekcie cząstki lub kryształy węgliku tytanu TiC zostają rozdzielone cieczą. Ponieważ na kryształy lub cząstki węgliku tytanu TiC działa siła wyporu hydrostatycznego wynikająca z różnicy gęstości pomiędzy ciekłym stopem na bazie żelaza, a węglikiem tytanu skutkuje to nierównomiernym rozkładem tych elementów w odlewie. Może to prowadzić do fragmentacji strefy kompozytywnej, co uniemożliwia wytworzenie w odlewie efektywnego lokalnego wzmocnienia kompozytowego. Szczególnie niepożądane w odlewach jest dewastujące zjawisko propagacji pęknięć. Pęknięcia materiału inicjowane są przez mikropęknięcia, które mogą się pojawić w tych obszarach, gdzie jest zlokalizowana najbardziej krucha faza materiału, którym, w tym przypadku są cząsteczki węgliku tytanu TiC. Jest, zatem korzystne i pożądane, aby kruche obszary węgliku tytanu TiC były dokładnie od siebie odseparowane za pośrednictwem materiału metalicznej osnowy, ponieważ większa ilość materiału metalicznej osnowy pomiędzy cząsteczkami węgliku tytanu TiC powstrzymuje ich propagację.

Z amerykańskiego opisu patentowego US 20110303778A1 znany jest sposób, który umożliwia zredukowanie zjawiska propagacji pęknięć. Cel ten osiągnięto przez zastosowanie hierarchicznej struktury materiału, w której wzmocniona faza ma rozlokowane, w stopie na bazie żelaza, milimetrowych rozmiarów granule zawierające mikronowych rozmiarów skoagulowane cząsteczki węgliku tytanu TiC, przy czym obszary pomiędzy cząsteczkami węgliku tytanu TiC są również wypełnione stopem na bazie żelaza. W celu zrealizowania przedstawionej struktury, przygotowane wcześniej granule sprasowanych proszków Ti i C umieszcza się w wybranych miejscach formy odlewniczej, zabezpiecza przed rozproszaniem za pośrednictwem elementów separujących, po czym formę zalewa się stopem na bazie żelaza. Granulowa struktura kompozytu umożliwia kontrolę wielkości obszarów zawierających skupiska węgliku tytanu TiC oraz częściową kontrolę odległości pomiędzy tymi skupiskami. Ponadto, ułatwia także proces wyprowadzenia gazów powstających podczas syntezy SHS, co skutkuje zmniejszeniem liczby porów w odlewie. Jednakże, granulowa struktura nie zapewnia dostatecznej odporności materiału na zużycie abrazyjne. Zwiększone odległości pomiędzy granulami z cząsteczkami węgliku tytanu TiC nie są korzystne, ponieważ ułatwiony jest proces erozji materiału infiltracyjnego, a to z kolei, sprzyja wykruszaniu aglomeratów węgliku tytanu TiC. Celowe są, zatem poszukiwania mające na celu realizację takiej struktury kompozytu, która byłaby odporna na zjawisko propagacji pęknięć i jednocześnie odporna na zjawisko erozji.

Dla realizacji współczesnych elementów maszyn i urządzeń wytwarzanych techniką odlewania poszukuje się nowych uproszczonych sposobów wykonania lokalnych stref o zwiększonej wytrzymałości i odporności na zużycie ścierne, które zapewniają dalszą poprawę trwałości odlewanych elementów maszyn urządzeń jednocześnie mogą być wygodnie i łatwo zastosowane i niewymagające dodatkowego oprzyrządowania.

Istotą wynalazku jest kompozycja proszków do wytwarzania wkładek odlewniczych służących do uzyskania lokalnych stref kompozytowych odpornych na zużycie ścierne, przy czym strefy kompozytowe wzmacnia się węglnikami i borkami tworzącymi się *in situ* w odlewach charakteryzuje się tym, że zawiera: proszki substratów reakcji tworzenia węgla i/lub borku wybranego z grupy: TiC, przy czym ilość proszków substratów reakcji tworzenia węgla TiC wynosi do 3 do 50% wag., albo WC, albo ZrC, albo NbC, albo TaC, albo TiB₂, albo ZrB₂ lub ich mieszanin, który po krystalizacji tworzy cząstki wzmacniające strefy kompozytowe w odlewie oraz proszki moderatora stanowiące mieszaninę zawierającą proszki metali wybranych z grupy: Fe, Co, Ni, Mo, Cr, W, Al lub mieszaninę tych proszków, które po krystalizacji tworzą osnowę strefy kompozytywnej w odlewie.

Korzystnie, gdy ilość proszków substratów reakcji tworzenia węgla TiC w kompozycji według wynalazku wynosi do 3 do 40% wag. oraz ilość proszków moderatora wynosi od 60 do 97% wag.

Równie korzystnie, gdy ilość proszków substratów reakcji tworzenia węgla WC w kompozycji według wynalazku wynosi od 40 do 99% wag. oraz ilość proszków moderatora wynosi od 1 do 60% wag.

Także korzystnie, gdy ilość mieszaniny proszków substratów sprzężonej reakcji tworzenia węgla TiC i WC w kompozycji według wynalazku wynosi od 10 do 70% wag. oraz ilość proszków moderatora wynosi od 30 do 90% wag.

Korzystnie, gdy proszki substratów reakcji tworzenia węgla i/lub borku posiadają wielkość cząstek nie większą niż 100 μm , korzystnie nie więcej niż 45 μm .

Równie korzystnie, gdy proszki moderatora dodatkowo zawierają niemetal w postaci C.

Korzystnie, gdy węgiel, jako proszek substrata stanowi: grafit, grafit amorficzny, substancja węglonośna lub ich mieszaniny, a w przypadku Ti, W, Zr, Nb, Ta stanowią proszki czystych metali lub ich stopy z innymi pierwiastkami lub ich mieszaniny.

Szczególnie korzystnie, gdy proszki moderatora dodatkowo zawierają, co najmniej jeden proszek wybrany z grupy: Mn, Si, Cu, B lub mieszaninę tych proszków.

Korzystnie, gdy proszki moderatora posiadają skład chemiczny jak stop wybrany z grupy: żeliwo szare, żeliwo białe, żeliwo chromowe, staliwo chromowe, staliwo niestopowe, staliwo niskostopowe, staliwo manganowe typu Hadfield lub żeliwo chromowe z dodatkiem Ni typu Ni-Hard4.

W innym ujęciu kompozycji według wynalazku, proszek moderatora stanowi mieszanina wyselekcjonowanych proszków z grupy: (a) Fe, Cr, Mn, Si, Mo, C; (b) Fe, Cr, Mn, Si, C; (c) Co, Cr, W, C; (d) Co, Fe, Ni, Mo, Cr, C; (e) Ni, Cr, Mo, Nb, Al, Ti, Fe, Mn, Si; (f) Ni, Cr, Co, W, Nb, Al, Ti, C, B, Zr; (g) Co, Ni, Fe.

Korzystnie, gdy proszki moderatora dodatkowo zawierają: proszki faz ceramicznych zwiększające odporność na zużycie, zwłaszcza wybrane z grupy: ZrO₂, stabilizowane ZrO₂, Al₂O₃ lub ich mieszaninę; i/lub składnik redukujący w postaci Al i/lub Si, przy czym ilość składnika redukującego jest nie większa niż 5% wag. w kompozycji proszków.

Istotą wynalazku jest także wkładka odlewnicza do wytwarzania w odlewie lokalnych stref kompozytowych odpornych na zużycie, zawierająca substraty reakcji tworzenia węgla i/lub borku, przy czym wkładka ma postać kształtek, brył, preform lub granulatu charakteryzująca się tym, że zawiera sprasowaną kompozycję proszków według wynalazku.

W innym ujęciu, wynalazek także dotyczy sposobu wytwarzania lokalnych stref kompozytowych w odlewach, w których wykorzystuje się reakcję samorozprzestrzeniającej się syntezy termicznej (SHS), w którym sporządza się mieszaninę proszków zawierającą substraty reakcji tworzenia węglików i/lub borków, po czym prasuje się nadając sprasowanej kompozycji proszków formę zwłaszcza kształtek, brył, preform lub granulatu stanowiących wkładki odlewnicze, a następnie, co najmniej jedną wkładkę odlewniczą umieszcza się we wnętrzu formy, po czym formę zalewa się płynnym stopem odlewniczym w ilości wystarczającej do zainicjowania reakcji SHS charakteryzujący się tym, że sporządza się mieszaninę proszków zawierającą substraty reakcji tworzenia węglików i/lub borków, którą stanowi kompozycja proszków według wynalazku oraz gdzie prasowanie następuje pod ciśnieniem w zakresie od 450 MPa do 650 MPa.

Korzystnie, gdy po sporządzeniu mieszaniny proszków suszy się je, korzystnie w temperaturze 200°C do uzyskania wilgotności nie większej niż 2%.

Także korzystnie, gdy wkładki odlewnicze umieszcza się we wnęce formy w określonym położeniu, przy czym korzystnie wkładkę mocuje się do formy śrubami lub umieszcza się na wkładkę na stalowym stelażu umieszczanym wewnątrz formy, a korzystnie stalowy stelaż stanowią pręty, na które nawleka się wypraski posiadające otwory.

Strefy kompozytowe wytworzone w odlewach *in situ* dzięki zastosowaniu moderatora posiadają przewidywalne ustabilizowane wymiary, a kryształy węgla tytanu TiC mają zbliżone submikronowe rozmiary. Dzięki dużej ilości drobnych kryształów węgla tytanu TiC, stosunkowo równomiernie rozłożonych, strefa kompozytowa wykazuje zwiększoną odporność na ścieranie i jednocześnie poprawiona została odporność na udary, ponieważ w otoczeniu drobnych kryształów naprężenia mechaniczne są pomniejszone, natomiast pomniejszone odległości pomiędzy drobnymi kryształami zwiększają odporność strefy kompozytowej na erozję.

Sposób według wynalazku zapewnia znacznie bardziej precyzyjną kontrolę procesu SHS w czasie odlewania. Jak już zostało wspomniane, typowy proces SHS ma przebieg samonapędzający się, czyli raz zainicjowany zachodzi lawinowo aż przereagowany zostanie cały materiał wejściowy. Ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna i skutkuje wysokim przyrostem temperatury oraz emisją gazów, istnieje duże prawdopodobieństwo powstawania szczelin i porów. W rozwiązaniu według wynalazku poprzez precyzyjny dobór kompozycji stanowiącej moderator, która nie tylko skutecznie absorbuje nadmiar energii cieplnej, ale również zwiększa twardość osnowy kompozytu i jego odporność na zużycie oraz posiada zdolność absorpcji gazów, wymienione niedogodności zostały zminimalizowane.

W obrębie opisu wynalazku i zastrzeżeń patentowych następujące terminy należy rozumieć zgodnie z poniższymi definicjami:

„Proszek metalu” oznacza sproszkowaną, rozdrobnioną dowolną metodą postać metalu.

„Moderator” oznacza mieszaninę proszków metali, mogącą zawierać także niemetale, które podczas reakcji SHS syntezy wybranego węgla lub ich mieszaniny ulegają stopieniu i tworzą osnowę strefy kompozytowej, fundamentalną rolę moderatora wprowadzanego do substratów reakcji tworzenia związku ulegającego reakcji SHS jest obniżenie ilości wydzielanej energii, wynika to z zastąpienia części wagowej substratów odpowiednio moderatorem. Rolą moderatora jest ograniczenie reaktywnej infiltracji zachodzącej podczas wysokoegzotermicznej reakcji syntezy SHS wybranej fazy ceramicznej, a wraz z nią niekorzystnego zjawiska fragmentacji niszczącego *in situ* wytwarzane strefy kompozytowe. Dodatkową rolą moderatora jest zmniejszenie wielkości cząstek powstających w wyniku reakcji, SHS poprzez wpływ moderatora na proces krystalizacji cząstek. Moderator wpływa również na relatywnie równomierny rozkład cząstek w obrębie strefy kompozytowej oraz zwiększa twardość i odporność na zużycie stref kompozytowych.

„Moderator ceramiczny” oznacza proszek ceramiczny, korzystnie ZrO_2 i/lub Al_2O_3 , który wprowadza się w celu zwiększenia odporności na zużycie ścierne stref kompozytowych, jak również kontroli zjawiska reaktywnej infiltracji i ograniczenie niekorzystnego zjawiska całkowitej fragmentacji.

„Składnik redukujący” oznacza dodatek w postaci proszku, korzystnie Al i/lub Si, który powoduje związanie atomów gazów uwalniających się podczas reakcji SHS przebiegającej w odlewie w obszarze wytwarzanej *in situ* strefy kompozytowej, służy do ograniczenia lub wyeliminowania wad w postaci porowatości.

„Wkładka odlewnicza” jest zagęszczoną kompozycją proszków do wytwarzania *in situ* w odlewie stref kompozytowych wzmocnianych węglkami i/lub tlenkami, której kluczowym elementem jest dodatek moderatora. Moderator zawarty we wkładce odlewniczej zapobiega niekorzystnemu zjawisku fragmentacji stref, które powoduje podział stref na kawałki i ich przemieszczanie się w ciekłym stopie zalany do wnęki formy. Wkładka odlewnicza może posiadać kształt dowolnej bryły, preformy lub może też występować w postaci granulatu i umieszcza się ją we wnęce formy odlewniczej. Wkładka powinna być tak zamontowana, aby w czasie zalewania wnęki formy nie uległa przemieszczaniu w odlewie.

„Stop bazowy” oznacza stop odlewniczy, który zostaje zalany do wnęki formy z umieszczoną w jej wnętrzu wkładką odlewniczą do wytwarzania stref kompozytowych w odlewie.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania nie ograniczających jego zakresu oraz na rysunku, na którym:

fig. 1 ilustruje kolejne etapy realizacji sposobu wytwarzania stref kompozytowych, w tym wnękę formy, w której umieszcza się wkładki odlewnicze (a), sposób montażu wkładek odlewniczych (b), a następnie widoczne strefy kompozytowe na frezowanym przekroju dolnej części odlewu (c) oraz na frezowanym przekroju górnej części odlewu, w którym widoczne są rozproszone fragmenty stref kompozytowych wykonanych w oparciu o wkładki odlewnicze zawierające

substraty reakcji tworzenia węgliku tytanu (TiC) i mniej niż 50% wagowych moderatora w postaci proszku o składzie staliwa wysokomanganowego 21% wag. Mn typu Hadfield (d);

fig. 2 ilustruje: wnękę formy, w której umieszcza się wkładki odlewnicze (a) oraz szlifowany przekrój odlewu (b) dla materiałów do tworzenia stref kompozytowych zawierających substraty reakcji tworzenia węgliku tytanu (TiC) i moderator w postaci proszku czystego żelaza;

fig. 3 ilustruje: wnękę formy, w której umieszcza się wkładki odlewnicze (a), frezowany przekrój odlewu (b) oraz szlifowany przekrój odlewu (c) dla materiałów do tworzenia stref kompozytowych zawierających substraty reakcji tworzenia węgliku tytanu (TiC) i moderator w postaci staliwa wysokomanganowego 21% wag. Mn typu Hadfield;

fig. 4 ilustruje: wnękę formy, w której umieszcza się wkładki odlewnicze (a), frezowany przekrój odlewu (b) oraz szlifowany przekrój odlewu (c) dla materiałów do tworzenia stref kompozytowych zawierających substraty reakcji tworzenia węgliku tytanu (TiC) i moderator w postaci proszków o składzie żeliwa chromowego z dodatkiem Ni, typu Ni-Hard4;

fig. 5 ilustruje: wnękę formy, w której umieszcza się wkładki odlewnicze (a) oraz szlifowany przekrój odlewu (b) dla materiałów do tworzenia stref kompozytowych zawierających substraty reakcji tworzenia węgliku wolframu (WC) i moderator w postaci proszków o składzie żeliwa chromowego z dodatkiem Ni, typu Ni-Hard4;

fig. 6 ilustruje wnękę formy, w której umieszcza się wkładki odlewnicze (a) oraz szlifowane przekroje odlewu (b-c) dla materiałów do tworzenia stref kompozytowych zawierających substraty sprzężonej reakcji tworzenia węgliku tytanu i wolframu (TiC, WC) i moderator w postaci proszków o składzie żeliwa chromowego z dodatkiem Ni, typu Ni-Hard4;

fig. 7–9 ilustruje mikrostrukturę przekroju obszaru przejściowego pomiędzy strefą kompozytową, a pozostałą częścią odlewu oraz mikrostrukturę strefy kompozytowej w zależności od zastosowanego składu kompozycji proszków użytych do wytworzenia wkładek odlewniczych, w tym od ilości moderatora;

fig. 10 ilustruje ogólny schemat realizacji sposobu wytwarzania lokalnych stref kompozytowych w odlewach według wynalazku;

fig. 11–16 ilustruje zależność zmian twardości stref kompozytowych, otrzymanych *in situ* w odlewie w zależności od zastosowanego składu kompozycji proszków użytych do wytworzenia wkładek odlewniczych, w tym od wagowej ilości moderatora zawartej w kompozycji proszków użytych do wykonania wkładek.

Niniejszy wynalazek ilustrują następujące przykłady wykonania.

Przykład 1

W pierwszym eksperymencie przygotowano wnękę formy z wkładkami odlewniczymi do wytworzenia stref kompozytowych wzmacnianych węglikiem TiC (fig. 1a), w której za pomocą systemów montażowych zamontowano wkładki odlewnicze (fig. 1b). Wkładki odlewnicze przygotowano z użyciem mieszaniny proszków zawierających substraty reakcji tworzenia TiC oraz moderatora o składzie staliwa wysokomanganowego zawierającego 21% Mn. Skład kompozycji proszków użytych do wytworzenia wkładek odlewniczych i uzyskane rezultaty ujęto w tabeli 1. Znaki: „+” i „-” w tabelach 1–6 odpowiednio symbolizują „tak” i „nie” w schematycznym opisie rezultatów obserwowanych na szlifie odlewu, w którym wytwarzano *in situ* strefy kompozytowe. Skład chemiczny moderatora o składzie staliwa wysokomanganowego typu Hadfield podano w tabeli 8.

Tabela 1

Nr próbki:	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Substraty reakcji tworzenia TiC [% wag.]	100	90	70	50	30	10
Moderator o składzie staliwa wysokomanganowego 21% Mn, typu Hadfield [% wag.]	0	10	30	50	70	90
Widoczność stref kompozytowych	-	-	-	+	+	+
Całkowita fragmentacja strefy	+	+	+	-	-	-
Częściowa fragmentacja strefy	-	-	-	+	-	-
Udział makroporowatości i fragmentów strefy w górnej części odlewu	+	+	+	-	-	-

W eksperymencie tym zamontowano wkładki odlewnicze do wytworzenia stref kompozytowych wzmocnianych węglikiem TiC w formie, jak na fig. 1a i 1b. Wkładki zawierały różne ilości moderatora w postaci mieszaniny proszków o składzie staliwa manganowego Mn 21% wagowych typu Hadfield oraz substratów reakcji tworzenia TiC. Udział atomowy substratów wynosił odpowiednio 50% at. Ti : 50% at. C. Wkładki wykonano poprzez zagęszczanie pod ciśnieniem 600 MPa. Wymiary wkładek wynosiły $20 \times 100 \times X$ mm, gdzie X wynosiło odpowiednio dla poszczególnych kształtek od 8 do 15 mm. Następnie wykonano odlew ze staliwa L35GSM, o masie 6 kg, wymiarach $70 \times 150 \times 150$ mm, gdzie widoczne są na fig. 1c strefy kompozytowe wytworzone *in situ* w oparciu o wkładki odlewnicze zawierające odpowiednio: 50%, 70% i 90% wag. dodatku moderatora (strefy od A4 do A6), natomiast strefy do wytworzenia, których użyto: 0%, 10% i 30% wag. moderatora są rozproszone i niewidoczne (obszar oznaczony symbolami od A1 do A3 na fig. 1c). Fragmenty rozproszonych stref kompozytowych pokazano na przefrezowanej górnej powierzchni odlewu widocznej na fig. 1d.

W przypadku strefy kompozytowej wytworzonej bez dodatku moderatora i z jego dodatkiem w ilości 10% i 30% wagowych (odpowiednio skład wyprasek A1, A2 i A3 zawarty w tabeli 1), obserwuje się fragmentację strefy (fig. 1c) oraz znaczny udział makroporowatości i fragmentów warstwy w górnej części odlewu (fig. 1d). Taka makrostruktura jest efektem intensywnej infiltracji wywołanej znacznym wzrostem temperatury podczas reakcji syntezy SHS węgla TiC, na skutek niedostatecznej ilości moderatora. Ponieważ reakcja syntezy jest silnie egzotermiczna, znaczny wzrost temperatury sprzyja procesowi infiltracji, jak również produkcji i rozpuszczaniu gazów. W efekcie w odlewie nie uzyskuje się stabilnych stref, a jedynie rozmieszczone przypadkowo ich fragmenty strefy z węglikiem TiC. Wraz ze wzrostem procentowej zawartości moderatora posiadającego skład staliwa wysokomanganowego 21% Mn widoczna jest tendencja do stabilizacji wymiarów, jednocześnie zanikają makroporowatości w obrębie poszczególnych stref. Jak uwidoczniono na fig. 1 oraz fig. 2, przy 70% wag. zawartości moderatora uzyskano makroskopowo najlepszą stabilność wymiarową oraz najmniejszy udział makroporowatości w odlewie. W przypadku zastosowania tego moderatora relatywnie stabilne wymiarowo pozostają jedynie te strefy, w których procentowa zawartość proszków moderatora jest większa niż 50% wag. Widoczna na fig. 1d górna powierzchnia odlewu ujawnia fragmenty dla stref 0%, 10%, 30% wag. moderatora, które podczas reakcji *in situ* TiC w ciekłym stopie uległy fragmentacji i wypłynęły do góry. Efekt taki obserwowano w serii 15 prób. Wyniki przeprowadzonych badań eksperymentalnych wskazują, że jeżeli wkładki odlewnicze, do wytwarzania *in situ* w odlewie stref kompozytowych, zawierają wyłącznie proszki substratów reakcji syntezy TiC, to nie tworzą się lokalne strefy kompozytowe z powodu niekorzystnego zjawiska ich fragmentacji.

W drugim eksperymencie przygotowano wnękę formy z wkładkami odlewniczymi do wytworzenia stref kompozytowych wzmocnianych węglikiem TiC (fig. 2a), w której za pomocą systemów montażowych zamontowano wkładki odlewnicze. Wkładki odlewnicze przygotowano z użyciem mieszaniny proszków zawierających substraty reakcji tworzenia TiC oraz moderatora o składzie czystego proszku Fe w ilościach wskazanych w tabeli 2. Skład kompozycji proszków użytych do wytworzenia wkładek odlewniczych i uzyskane rezultaty ujęto w tabeli 2. Udział atomowy substratów wynosił odpowiednio 55% at. Ti : 45% at. C. Wkładki wykonano poprzez zagęszczanie pod ciśnieniem 500 MPa i posiadały wymiary $20 \times 50 \times X$ mm, gdzie X wynosi odpowiednio dla poszczególnych kształtek od 15 do 25 mm.

Tabela 2

Nr próbki:	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
Substraty reakcji tworzenia TiC, [% wag.]	100	90	70	50	40	30	20	10	3
Modcrator o składzie czystego Fe [% wag.]	0	10	30	50	60	70	80	90	97
Widoczność stref kompozytowych	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Całkowita fragmentacja strefy	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Częściowa fragmentacja strefy	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Udział makroporowatości i fragmentów strefy w górnej części odlewu	+	+	+	-	-	-	-	-	-

W trzecim eksperymencie zamontowano wkładki odlewnicze do wytworzenia stref kompozytowych wzmocnianych węglikiem TiC w formie, jak na fig. 3a. Wkładki zawierały różne ilości moderatora

w postaci proszku staliwa wysokomanganowego 21% wag. Mn. Skład kompozycji proszków użytych do wytworzenia wkładek odlewniczych i uzyskane rezultaty ujęto w tabeli 3. Udział atomowy substratów wynosił odpowiednio 55% at. Ti : 45% at. C. Wkładki wykonano poprzez zagęszczanie pod ciśnieniem 500 MPa i posiadały wymiary $20 \times 50 \times X$ mm, gdzie X wynosi odpowiednio dla poszczególnych kształtek od 15 do 25 mm. Następnie przygotowano dwa przekroje odlewu ze staliwa L450 o masie 7 kg, wymiarach $43 \times 70 \times 250$ mm i grubości ścianki 48 mm: frezowany (fig. 3b) oraz szlifowany (fig. 3c). Na obydwu przekrojach widoczne są strefy kompozytowe wytworzone *in situ* w oparciu o wkładki odlewnicze zawierające odpowiednio: 50%, 60%, 70%A, 70%B, 80%, 90% i 97% wag. dodatku moderatora (próbki C3–C8), natomiast strefy zawierające 10% i 30% moderatora (próbki C1–C2) są rozproszone i niewidoczne z uwagi na zjawisko całkowitej ich fragmentacji w odlewie. Strefa wytworzona z udziałem 50% wag. moderatora uległa częściowej fragmentacji, co obrazują widoczne rozdzielnia strefy przez stop.

Tabela 3

Nr próbki:	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Substraty reakcji tworzenia TiC, [% wag.]	90	70	50	40	30A	30B	20	10	3
Moderator o składzie staliwa wysokomanganowego 21% wag. Mn typu Hadfield, [% wag.]	10	30	50	60	70A	70B	80	90	97
Widoczność stref kompozytowych	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Całkowita fragmentacja strefy	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Częściowa fragmentacja strefy	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Udział makroporowatości i fragmentów strefy w górnej części odlewu	+	+	-	-	-	-	-	-	-

W czwartym eksperymencie testowano kompozycje proszków do wytwarzania lokalnych stref kompozytowych wzmacnianych węglikiem TiC, który zawierał moderator w postaci mieszaniny proszków o składzie żeliwa chromowego z dodatkiem Ni typu Ni-Hard4. Skład kompozycji proszków użytych do wytworzenia wkładek odlewniczych i uzyskane rezultaty ujęto w tabeli 4. Udział atomowy substratów wynosił odpowiednio 55% at. Ti : 45% at. C. Wkładki wykonano poprzez zagęszczanie pod ciśnieniem 500 MPa i posiadały wymiary $20 \times 50 \times X$ mm, gdzie X wynosi odpowiednio dla poszczególnych kształtek od 15 do 25 mm. Wkładki zamontowano we wnęce formy odlewniczej jak na fig. 4a. Następnie wnękę formy z wkładkami odlewniczymi zalano stopem L450, którego skład zawarto w tabeli 8. Wytworzono odlew ze strefami kompozytowymi o masie około 7 kg i wymiarach $43 \times 70 \times 250$ mm oraz grubości ścianki 48 mm. Następnie przygotowano dwa przekroje odlewu ze staliwa L450: frezowany (fig. 4b) oraz szlifowany (fig. 4c). Na obydwu przekrojach widoczne są strefy kompozytowe wytworzone *in situ* w oparciu o wkładki odlewnicze zawierające odpowiednio: 50%, 60%, 70%, 80%, 90% i 97% wagowych dodatku moderatora (próbki C3–C8), natomiast strefy zawierające 0%, 10% i 30% moderatora (próbki C1–C2) są rozproszone i niewidoczne z uwagi na zjawisko całkowitej ich fragmentacji w odlewie. Strefa wytworzona z udziałem 50% wag. moderatora uległa częściowej fragmentacji, co obrazują widoczne rozdzielnia strefy przez stop.

Tabela 4

Nr próbki:	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
Substraty reakcji tworzenia TiC, [% wag.]	100	90	70	50	40	30	20	10	3
Moderator o składzie żeliwa chromowego z dodatkiem Ni typu Ni-Hard4, [% wag.]	0	10	30	50	60	70	80	90	97
Widoczność stref kompozytowych	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Całkowita fragmentacja strefy	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Częściowa fragmentacja strefy	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Udział makroporowatości i fragmentów strefy w górnej części odlewu	+	+	+	-	-	-	-	-	-

Przy realizacji badań eksperymentalnych grubość ścianki odlewu ustalono w zakresie od 50 do 150 mm, co jest typową wartością dla wielu odlewanych elementów konstrukcyjnych stosowanych w kruszarkach stożkowych, szczękowych, młotkowych, udarowych, jak również rolkach lub kulach w młynach kulowych, czy rolkowych. W podanym zakresie strefy o zawartości moderatora powyżej 60% wag. były stabilne i nie ulegały fragmentacji. W przypadku większej grubości ścianki można użyć kompozycji proszków o wyższej zawartości moderatora, co ograniczy infiltrację i pozwoli na wytworzenia w takich odlewach stabilnych stref kompozytowych.

Przykład 2

W przykładzie 2 zamontowano wkładki odlewnicze w formie do wytworzenia stref kompozytowych wzmacnianych węglikiem WC, jak na fig. 5a. Wkładki odlewnicze zawierały substraty reakcji tworzenia WC i różne ilości moderatora w postaci proszku o składzie żeliwa białego z dodatkiem niklu typu NiHard 4. Skład kompozycji proszków użytych do wytworzenia wkładek odlewniczych i uzyskane rezultaty ujęto w tabeli 5. Udział atomowy substratów do wytworzenia węgliku WC wynosił odpowiednio 94,93% W : 5,07% C. Do moderatora wkładek odlewniczych E2–E9 wprowadzono dodatek odtleniacza w postaci proszku Al w ilości 2% wag. Wkładki wykonano poprzez zagęszczenie pod ciśnieniem 500 MPa i posiadały one wymiary $20 \times 50 \times X$ mm, gdzie X był wymiarem wynikającym z zagęszczenia poszczególnych kompozycji proszków. Do wytworzenia wyprasek E1–E8 użyto naważek kompozycji proszków o masie 100 g, a dla E9 150 g. Następnie przygotowano przekrój szlifowany (fig. 5b) odlewu ze staliwa L450 o masie 7 kg, wymiarach $43 \times 70 \times 250$ mm i grubości ścianki 48 mm szlifowany. Na przekroju (szlifie) widoczne są strefy kompozytowe wytworzone *in situ* w oparciu o wkładki odlewnicze E1–E5 gdzie widoczne są stabilne wymiarowo strefy kompozytowe wzmacniane WC, a strefy E6–E9 posiadają wady w postaci złego przereagowania wyprasek z większą zawartością moderatora. Wskazuje to na odmienny charakter reakcji SHS węglików TiC i WC. W przypadku TiC z racji dużej energii towarzyszącej reakcji i względnie niskiej wartości energii aktywacji dochodzi do fragmentacji i korzystnie jest używać moderatora powyżej 60% wag. zaś dla węgliku WC korzystnie jest użyć poniżej 60% wag. moderatora, gdyż przy większej jego zawartości reakcja jest wygaszana i niewydajna. Powoduje to powstawanie wad w obrębie strefy kompozytowej. Energie towarzyszące reakcji SHS oraz energie aktywacji dla węglików TiC i WC się różnie, co powoduje, że proces wytwarzania stref w odlewach na bazie tych węglików jest inny i trzeba stosować inne zakresy dodatku moderatora. W strefach kompozytowych na bazie węgliku WC nie występuje zjawisko fragmentacji i mogą one powstawać z niską zawartością moderatora.

Tabela 5

Nr próbki:	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
Substraty tworzenia reakcji WC [% wag.]	100	90	70	50	40	30	20	10	3
Moderator o składzie żeliwa chromowego z dodatkiem Ni typu Ni-Hard4, [%wag.]	0	10	30	50	60	70	80	90	97
Widoczność stref kompozytowych	+	+	+	+	+	-	-	-	-
Całkowita fragmentacja strefy	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Częściowa fragmentacja strefy	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Udział makroporowatości i brak reakcji	-	-	-	-	-	+	+	+	+

Przykład 3

W przykładzie 3 zamontowano wkładki odlewnicze do reakcji syntezy sprzężonej SHS, w której wytworzono węglik (Ti,W)C w formie, jak na fig. 6a. Wkładki odlewnicze zawierały substraty TiC i WC do reakcji sprzężonej SHS węgliku (Ti,W)C oraz różne ilości moderatora w postaci mieszaniny proszku o składzie żeliwa białego z dodatkiem Ni typu Ni-Hard4. Skład kompozycji proszków użytych do wytworzenia wkładek odlewniczych i uzyskane rezultaty ujęto w tabeli 6. Udział wagowy substratów wynosił odpowiednio 50% TiC (gdzie: 55% at. Ti : 45% at. C) i 50% wag. WC (gdzie: 94,93% at. W : 5,07% at. C). Do wkładek odlewniczych F1–F4 wprowadzono dodatek odtleniacza w postaci proszku aluminium w ilości 5%, zaś w przypadku wkładek F5–F8 zmniejszono ilość odtleniacza do 0,1%. Wkładki wykonano poprzez zagęszczenie pod ciśnieniem 500 MPa i posiadały wymiary $20 \times 60 \times X$ mm, gdzie X

to wymiar wynikający z zagęszczalności poszczególnych kompozycji proszków. Następnie przygotowano przekrój szlifowany (fig. 5b) odlewu ze staliwa LGS30 o masie 7 kg, wymiarach $43 \times 70 \times 250$ mm i grubości ścianki 48 mm szlifowany: szlifowany na powierzchni górnej (fig. 6b) oraz bocznej (fig. 6c). Na obydwu przekrojach widoczna są strefy kompozytowe wytworzone *in situ* w oparciu o wkładki odlewnicze. Wykorzystanie reakcji sprzężonej syntezy SHS TiC i WC pozwoliło na wytworzenie stabilnych wymiarowo i nie ulegających fragmentacji stref kompozytowych wzmacnianych węglikiem (Ti,W)C przy zawartości moderatora od 55 do 89,9% wag. Obserwacje makroskopowe wykazały obecność wad gazowych w strefach F6–F8 wytworzonych z małą zawartością odtleniacza w ilości 0,1% wagowych. Strefy wytworzone z dodatkiem 5% wag. Al nie posiadają wad w postaci porowatości.

Tabela 6

Nr próbki:	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Substraty reakcji tworzenia węgla (Ti,W)C [% wag.]	40	30	20	10	40	30	20	10
Ilość odtleniacza w postaci czystego Al [% wag.]	5	5	5	5	0,1	0,1	0,1	0,1
Moderator o składzie żeliwa chromowego z dodatkiem Ni typu Ni- Hard4, [%wag.]	55	65	75	85	59,9	69,9	79,9	89,9
Widoczność stref kompozytowych	+	+	+	+	+	+	+	+
Całkowita fragmentacja strefy	-	-	-	-	-	-	-	-
Częściowa fragmentacji strefy	-	-	-	-	-	-	-	-
Udział makroporowatości i wad w postaci pęcherzy gazowych	-	-	-	-	-	+	+	+

Dla wybranych składów materiałów do wytwarzania lokalnych stref kompozytowych według wynalazku wykonano badania mikrostruktury przekroju obszaru przejściowego pomiędzy strefą kompozytową, a pozostałą częścią odlewu ze staliwa oraz mikrostruktury strefy. Testy wykonano w układach eksperymentalnych ujętych w tabeli 7.

Tabela 7

Nr próbki	D1	D2	D9
Osnowa	staliwo L35GSM	staliwo L35GSM	staliwo L450
Rodzaj moderatora	staliwo wysokomanganowe 21% wag. Mn		żeliwo chromowe typu Ni-Hard4
Ilość moderatora	70% wag.	90% wag.	97 % wag.
Wyniki	Fig. 5	Fig. 6	Fig. 7
Komentarz	na każdym z fig. 7-9 na zdjęciu (a) widoczny jest przekrój przez granicę pomiędzy strefą kompozytową a osnową, a kolejne fig. 7-9 (b)-(d) lub (b)-(f) przedstawiają powiększenia dla obszaru strefy kompozytowcj		
Obserwowany efekt	ciągła granica, bez pęknięć, porowatości, bardzo dobre połączenie dzięki infiltracji	widoczne są submikronowe oraz nanometryczne TiC	widoczne są submikronowe oraz nanometryczne TiC

Tabela 8. Składy chemiczne moderatorów użytych w przykładach wykonania

Skład moderatora	Skład chemiczny [% wag.]						
	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Fe
Staliwo wysokomanganowe 21% Mn typu Hadfield	1,2	21	0,5	-	-	-	reszta
Żeliwo chromowe z dodatkiem niklu typu NiHard 4	3,6	0,8	2,2	5,5	10	0,5	reszta
Żeliwo wysokochromowe	3,31	0,69	0,87	-	26,6	1,25	reszta

Na fig. 7 i 8 przedstawione zostały obrazy mikrostruktur w strefach kompozytowych wytworzonych w staliwie L35GSM. Strefy kompozytowe wytworzono w oparciu o wkładki odlewnicze zawierające 70% wag. dodatku moderatora o składzie staliwa manganowego 21% wag. Mn typu Hadfield, który stanowiła mieszanina proszków: Fe, FeMn, C, FeSi, Al. Widoczna na fig. 7a strefa przejściowa pomiędzy strefą kompozytową, a pozostałą częścią odlewu posiada dobre połączenie uzyskane poprzez kontrolowany proces infiltracji oraz dyfuzji w stanie ciekłym zachodzącej pomiędzy obszarem strefą reakcji *in situ* oraz ciekłym stopem zalanym do wnętrza formy. Granica pomiędzy strefą kompozytową, a pozostałą częścią odlewu tworzy linię prostą i charakteryzuje się ciągłością, stabilnością wymiarową. W wytworzonej strefie kompozytowej otrzymano głównie submikronowej wielkości węgliki TiC rozmieszczone równomiernie w obrębie strefy. Widoczny efekt rozdrobienia sprzyja rozwinięciu powierzchni węglika TiC oraz jego równomiernemu rozmieszczaniu w obrębie strefy, co uwidoczniło na fig. 7 c-d. Przy dużej zawartości moderatora w ilości 90% wag. moderatora, który uwidoczniło na fig. 8 rozkład kryształów węglika tytanu TiC w strefie kompozytowej jest mniej równomierny, a skupiska kryształów TiC mają również postać charakterystycznych samoorganizujących się struktur w postaci pierścieni i łańcuchów, które ukazano na fig. 8f. Pierścienie tych łańcuchów posiadają submikronową i manometryczną grubość.

Zastosowanie moderatora w postaci proszku korzystnie wpływa na kinetykę zarodkowania i wzrostu kryształów w ciekłym stopie podczas reakcji syntezy węglika np. tytanu TiC, WC, (W,Ti)C i innych węglików ulegających reakcji SHS zachodzącej pomiędzy proszkami substratów reakcji tworzenia danego węglika znajdujących się w sprasowanej kompozycji proszków tworzących po sprasowaniu wkładkę odlewniczą. Szczególnie korzystna jest doskonała dyspersja kryształów np. TiC w osnowie strefy kompozytowej. Umożliwia ona uzyskanie korzystnych parametrów eksploatacyjnych przy stosunkowo niskiej procentowej zawartości węglika np. tytanu TiC w strefie kompozytowej. Dodatek moderatora w postaci mieszaniny proszków metali i niemetałów wpływa istotnie na poprawę twardości i odporność na zużycie stref kompozytowych otrzymywanych *in situ* w odlewach.

Przeprowadzono także badania twardości stref kompozytowych otrzymanych z materiałów do wytwarzania lokalnych stref kompozytowych według wynalazku o różnym składzie i różnej zawartości moderatora oraz sposobem według wynalazku. Wyniki przedstawiono na fig. 10–13. Zależność twardości stref kompozytowych testowano w odlewach o masie 7 kg, wymiarach 43 × 70 × 250 mm i grubości ścianki 48 mm, które zawierały strefy kompozytowe otrzymane *in situ*.

Przedstawione na fig. 11–14 wyniki badań twardości w skali Vickersa zostały opracowane na bazie próbek, każda o liczności 30 szt. Na wykresie: kropka – określa wartość średnią; kreska – określa medianę 50%; ramka – określa granicę przedziału ufności dla odchylenia 2σ; x, x – określają wartości ekstremalne. Badanie twardości wykonano dla obciążeń: 9,807 N (HV1) (a) oraz 294,2N (HV30) (b).

Osnowa strefy kompozytowej według wynalazku, w przeciwieństwie do znanych metod, może być wykonana w oparciu o skład chemiczny o odmiennych właściwościach niż stop bazowy odlewu, którym zalano wnętrze formy. Dzięki temu możliwe jest staranne wyselekcjonowanie stopu zapewniającego przewidywalne właściwości mechaniczne i użytkowe, powtarzalny przebieg procesu syntezy oraz powtarzalny rozkład kryształów węglika np. tytanu TiC w lokalnych strefach kompozytowych.

Korzystne cechy nowej metody potwierdzają przedstawione na fig. 11 i fig. 12 porównawcze wyniki badań twardości, gdzie: fig. 11 przedstawia zależność twardości stref kompozytowych,

otrzymanych *in situ* w odlewie ze staliwa L450, od ilości moderatora w postaci czystego proszku żelaza, który ma właściwości zbliżone do stopu bazowego; natomiast fig. 12 przedstawia zależność twardości stref kompozytowych otrzymanych *in situ* w odlewie ze staliwa L35GSM, gdzie zastosowano substraty reakcji tworzenia węgliku tytanu TiC zmieszane z proszkami moderatora, które na skutek reakcji SHS tworzą żeliwo chromowe, a więc stop odmienny od stopu bazowego odlewu.

Wyniki przeprowadzonych badań eksperymentalnych wskazują na dwa istotne parametry wpływające na przebieg zależności zmian twardości. Pierwszy z nich to wpływ moderatora, który poprzez stabilizację procesu reaktywnej infiltracji, wpływa na stabilność wymiarową stref kompozytowych. Stabilność wymiarowa zapewnia uzyskanie maksymalnego udziału objętościowego węgliku w obrębie strefy przy danej zawartości substratów reakcji jego tworzenia oraz odpowiadającej temu udziałowi twardości kompozytu. Poza udziałem objętościowym otrzymanych węglików istotna jest również ich morfologia oraz wzajemne połączenie np. formowanych mostków. Jak można zauważyć na fig. 11–14, najwyższe wartości twardości dla stref wzmacnianych węglikiem TiC uzyskuje się, jeżeli masa moderatora stanowi 60÷70% wag. w kompozycji proszków użytych do wykonania wkładki odlewniczej. Ten zakres procentowej zawartości moderatora w strefie kompozytowej jest optymalny dla moderatorów wykonanych w oparciu o: czyste proszki żelaza, mieszaninę proszków o składzie żeliwa chromowego, mieszaninę proszków o składzie staliwa wysokomanganowego 21% Mn typu Hadfield oraz proszków o składzie żeliwa chromowego z dodatkiem Ni typu Ni-Hard4. Moderator o składzie żeliwa chromowego Ni-Hard4 (70% wag.) został wybrany, jako optymalny dla zwiększenia twardości stref kompozytowych wytwarzanych w relatywnie miękkim staliwie L450. Uzyskana wysoka wartość twardości (1400 HV1, fig. 13) jest skutkiem synergii zastosowania proszków moderatora tworzącego fazy typowe dla żeliwa chromowego typu Ni-Hard4 w ilości 70% wag. i substratów reakcji tworzenia węgliku tytanu TiC.

Również moderator o składzie staliwa manganowego (fig. 14), w ilości 70% wag. zapewnia wysoką wartość twardości dla strefy kompozytowej (1200 HV1) przy stosunkowo niskiej twardości bazowego staliwa L450 (550 HV1).

Opcjonalnie, skład moderatora może być uzupełniony o fazy ceramiczne takie jak: tlenek aluminium Al_2O_3 lub tlenek cyrkonu ZrO_2 , w tym jego stabilizowane odmiany. Wprowadzenie faz ceramicznych do stref kompozytowych pozwala na zwiększenie procentowej zawartości substratów reakcji tworzenia węgliku tytanu poprzez ograniczenie infiltracji i tym samym znaczne zwiększenie odporności na ścieranie. Same fazy ceramiczne w postaci tlenków również podwyższają odporność na zużycie stref i są tańsze niż np. Ti użyty do tworzenia węgliku TiC. Zastosowanie, w tym przypadku, zwiększonej procentowej zawartości substratów reakcji tworzenia węgliku tytanu TiC nie powoduje fragmentacji strefy kompozytowej, ponieważ fazy ceramiczne, a zwłaszcza tlenek aluminium, z uwagi na duże ciepło właściwe, absorbują ciepło w czasie syntezy SHS, a więc możliwe jest utrzymanie kontroli procesu SHS. Zastosowanie w składzie moderatora tlenku aluminium Al_2O_3 lub tlenku cyrkonu ZrO_2 , umożliwia wytworzenie bardzo odpornych na zużycie ścierne stref kompozytowych, jednakże zastosowanie tego typu wkładek jest ograniczone jedynie do tych zastosowań, gdzie duża odporność na udary nie jest wymagana.

W przypadku stref kompozytowych wzmacnianych węglikiem WC najwyższa twardość przedstawiona na fig. 15 występuje przy małej zawartości moderatora, jednak nie ulega ona istotnemu obniżeniu wraz ze wzrostem dodatku moderatora. Powoduje to, że korzystnie jest stosować dodatek moderatora, można wytworzyć wzmocnienie w odlewie stosując mniejszą ilość drogiego wolframu W.

Strefy kompozytowe wzmacniane węglikiem (Ti,W)C wytworzone w wyniku sprzężonej reakcji syntezy posiadają korzystną twardość uwidocznianą na fig. 16 przy zawartości 55% moderatora.

W uzupełnieniu do przedstawionych na fig. 11–14 wyników badań twardości poszczególnych stref kompozytowych, w tabeli 9 zestawiono wyniki badań odporności na ścieranie dla wybranych stref kompozytowych. Wskaźnik zużycia stref kompozytowych oraz staliwa L35GSM zostały zmierzone metodą *Ball-on-Disc*, zgodnie z normą ISO 20808:2004. Przedstawione w poniższej tabeli wyniki badań potwierdzają, że strefy kompozytowe o wysokiej twardości charakteryzują się małym wskaźnikiem zużycia. Przykładowo, strefa kompozytowa wykonana na osnowie żeliwa chromowego Ni-Hard4, dla której zmierzona wartość twardości wynosi 1400 HV1 posiada najmniejszy wskaźnik zużycia $7,07 \cdot 10^{-6}$ [mm^3/Nm].

T a b e l a 9

Nazwa strefy kompozytowej	Skład chemiczny moderatora	Mode- rator	Substraty reakcji tworzenia TiC	Wskaźnik zużycia dysku [W*10 ⁻⁶]
	% wag.	% wag.	% wag.	[mm ³ /N*m]
Strefa kompozytowa na podstawie żeliwa chromowego Ni-Hard4	3,6-C; 2,2-Si; 0,8-Mn; 5,5-Ni; 10-Cr; 0,5-Mo; Fe - reszta;	70	30	7,07
Strefa kompozytowa na podstawie staliwa Hadfielda	12-Mn; 0,4-Si; 0,32-C; Fe-reszta	70	30	14,11
Strefa kompozytowa na podstawie staliwa Hadfielda z dodatkiem moderatorów Al ₂ O ₃ oraz ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	70% (12-Mn; 0,4-Si; 0,32-C; Fe- reszta); 15% (Al ₂ O ₃ - 7,5; ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ - 7,5)	85	15	17,80
Strefa kompozytowa na podstawie żeliwa wysokochromowego	3,31-C; 0,87-Si; 0,69- Mn; 26,6-Cr; Fe reszta	70	30	21,95
Strefa kompozytowa na podstawie czystego żelaza	100-Fe	70	30	137,23
Staliwo L35GSM	-	-	-	860

Sposób wytwarzania lokalnych stref kompozytowych w odlewach według wynalazku ilustruje fig. 11 oraz przedstawiono w przykładach 4–7.

Przykład 4

Odlew kompozytowy do zastosowań w środowisku dużego zużycia abrazyjnego i niskich obciążeń dynamicznych. Mieszaninę proszków Ti o średniej średnicy mniejszej niż 44,5 μm oraz proszków C o średniej średnicy mniejszej niż 3 μm sporządzono zachowując wzajemny udział atomowy 1:1. Do 40% wag. mieszaniny proszków substratów reakcji tworzenia węgliku tytanu TiC wprowadzono 59% wag. moderatora stanowiącego mieszaninę proszków o składzie żeliwa chromowego z dodatkiem Ni typu Ni-Hard4 zawierającego: Fe, Cr, Ni, Mn, Si, Mo i C, z których część wprowadzano w formie żelazostopów. Dodatkowo, do mieszaniny proszków wprowadzono 1% wag. składnika redukującego w postaci proszku Al. Następnie wszystkie proszki wymieszano, wysuszono w celu wyeliminowania wilgoci i prasowano pod ciśnieniem 500 MPa. Otrzymano 34 wkładki odlewnicze o wymiarach 10 × 20 × 100 mm, które zamontowano w obszarze największego zużycia odlewu o masie 17 kg za pomocą systemu montażu we wnęce formy odlewniczej.

Formę wraz z zamontowanym zestawem wkładek odlewniczych wygrzano za pomocą palnika gazowego, w celu dodatkowego usunięcia wilgoci. Następnie formę zalano ciekłym stopem odlewniczym o składzie żeliwa chromowego. Otrzymano odlew wzmocniony strefami kompozytowymi zawierającymi głównie submikronowe owalne węgliki TiC rozmieszczone w osnowie zawierającej austenit oraz węgliki Cr₇C₃.

Przykład 5

Odlew kompozytowy do zastosowań w środowisku dużego zużycia abrazyjnego i dużych obciążeń dynamicznych. Mieszaninę proszków tytanu o średniej średnicy mniejszej niż 44,5 μm oraz proszków węgla o średniej średnicy mniejszej niż 3 μm sporządzono zachowując wzajemny udział atomowy 1:1. Do 30% wag. mieszaniny proszków substratów reakcji tworzenia węgliku tytanu TiC wprowadzono 69% wag. moderatora stanowiącego mieszaninę proszków o składzie staliwa wysokomanganowego 21% Mn zawierającą: Fe, Mn, Si, C, z których część wprowadzano w formie żelazostopów oraz niewielkie dodatki innych pierwiastków. Dodatkowo, do mieszaniny proszków wprowadzono 1% wag. składnika redukującego w postaci proszku Al. Składnik redukujący wprowadzono w celu związania

gazów powstających podczas reakcji SHS TiC tych, które zawarte były w wyprasce. Następnie wszystkie proszki wymieszano, wysuszono i sprasowano pod ciśnieniem 500 MPa. Otrzymane wkładki odlewnicze o wymiarach $15 \times 20 \times 100$ mm, w ilości 100 sztuk, umieszczono w przewidywanym obszarze największego zużycia odlewu o masie 200 kg. Następnie formę wraz z zamontowanym systemem wkładek odlewniczych wygrzano za pomocą palnika gazowego, w celu usunięcia wilgoci. Po czym formę zalano ciekłym stopem odlewniczym o składzie staliwa manganowego zawierającego 18% wag. Mn. Otrzymano odlew wzmocniony strefami kompozytowymi zawierającymi głównie submikronowe węgliki TiC rozmieszczone w osnowie austenitycznej.

Przykład 6

Wytworzenie odlewu ultra-odpornego na zużycie ściernie do zastosowań w środowisku bez dużych obciążeń dynamicznych. Mieszaninę proszków Ti o średniej średnicy mniejszej niż $44,5 \mu\text{m}$ oraz proszków C o średnicy mniejszej niż $3 \mu\text{m}$ sporządzono zachowując wzajemny udział atomowy 1:1. Do 50% wag. mieszaniny proszków substratów reakcji tworzenia wprowadzono moderatory: 10% wag. $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, 10% Al_2O_3 oraz 29% wag. mieszaniny proszków o składzie staliwa wysokomanganowego zawierającego 21% wag. manganu. Dodatkowo, do mieszaniny proszków wprowadzono 1% składnika redukującego w postaci proszku Al w celu związania gazów występujących w wyprasce. Następnie wszystkie proszki wymieszano, wysuszono i sprasowano pod ciśnieniem 500 MPa. Otrzymano wkładki odlewnicze o wymiarach $10 \times 20 \times 100$ mm, które umieszczono za pomocą systemu montażu we wnęce formy odlewniczej. Formę wraz z zamontowanym zestawem wkładek odlewniczych wygrzano za pomocą palnika gazowego, w celu usunięcia wilgoci. Następnie formę zalano ciekłym stopem odlewniczym o składzie staliwa wysokomanganowego zawierającego 18% wag. Mn. Otrzymano odlew o masie 40 kg wzmocniony strefami z kompozytem hybrydowym typu $\text{TiC/Al}_2\text{O}_3\text{/ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ /osnowa, zawierającym głównie cząstki: submikronowego i mikronowego węglika TiC oraz milimetrowego i mikronowego tlenku Al_2O_3 oraz $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Przykład 7

Wytworzenie odlewu ultra-odpornego na zużycie ściernie do zastosowań w środowisku bez dużych obciążeń dynamicznych. Mieszaninę proszków Ti o średniej średnicy mniejszej niż $44,5 \mu\text{m}$ oraz proszków C o średniej średnicy mniejszej niż $3 \mu\text{m}$ sporządzono zachowując wzajemny udział atomowy około 1:1. Do 30% wag. mieszaniny proszków substratów reakcji tworzenia węglika tytanu TiC wprowadzono 39% wag. moderatora stanowiącego mieszaninę proszków o składzie staliwa wysokomanganowego 21% Mn zawierającą: Fe, Mn, Si, C, z których część wprowadzano w formie żelazostopów oraz niewielkie dodatki innych pierwiastków o średniej średnicy mniejszej niż $44,5 \mu\text{m}$ oraz 30% wag. moderatora ceramicznego w postaci stabilizowanego Y_2O_3 proszku ZrO_2 o średniej średnicy mniejszej niż 1 mm. Dodatkowo, do mieszaniny proszków wprowadzono 1% wag. składnika redukującego w postaci proszku aluminium. Składnik redukujący wprowadzono w celu związania gazów występujących w wyprasce. Następnie wszystkie proszki wymieszano, wysuszono i sprasowano pod ciśnieniem 500 MPa.

Przykład 8a

Otrzymano wkładki odlewnicze na bazie mieszaniny proszków z przykładu 7 o wymiarach $15 \times 20 \times 100$ mm, które w ilości 5 szt. umieszczono w przewidywanym obszarze największego zużycia odlewu o masie 7 kg. Następnie formę wraz z zamontowanym systemem wkładek odlewniczych wysuszono za pomocą palnika gazowego, w celu usunięcia zaabsorbowanej wilgoci. Po czym formę zalano ciekłym stopem odlewniczym o składzie staliwa L35GSM. Otrzymano odlew wzmocniony strefami z kompozytem hybrydowym typu $\text{TiC/ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ /osnowa zawierający głównie cząstki: submikronowego i mikronowego węglika TiC oraz milimetrowego i milimetrowego tlenku $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Przykład 8b

Wkładka odlewnicza odmiana druga wykonanie pierwsze. Mieszaninę proszków Ti o średniej średnicy mniejszej niż $44,5 \mu\text{m}$ oraz proszków C o średniej średnicy mniejszej niż $3 \mu\text{m}$ sporządzono zachowując wzajemny udział atomowy około 1:1. Do 45% wag. mieszaniny proszków substratów reakcji tworzenia węglika tytanu TiC wprowadzono 10% wag. moderatora stanowiącego mieszaninę proszków o składzie żeliwa chromowego: Fe, Cr, Mn, Mo, Si, C, z których część wprowadzano w formie żelazostopów oraz niewielkie dodatki innych pierwiastków o średniej średnicy mniejszej niż $44,5 \mu\text{m}$ oraz 45% wag. moderatora ceramicznego w postaci 5% wag. stabilizowanego Y_2O_3 proszku ZrO_2 o średniej średnicy mniejszej niż $100 \mu\text{m}$ i 40% wag. Al_2O_3 o średniej średnicy mniejszej niż $130 \mu\text{m}$. Dodatkowo, do mieszaniny proszków wprowadzono 1% składnika redukującego w postaci proszku Al. Następnie wszystkie proszki wymieszano, wysu-

szo i sprasowano pod ciśnieniem 500 MPa w celu wytworzenia wkładek odlewniczych o wymiarach $15 \times 20 \times 100$ mm.

Przykład 8c

Wkładka odlewnicza odmiana druga, wykonanie drugie. Mieszaninę proszków Ti o średniej średnicy mniejszej niż $44,5 \mu\text{m}$ oraz proszków C o średniej średnicy mniejszej niż $3 \mu\text{m}$ sporządzono zachowując wzajemny udział atomowy około 1:1. Do 20% wag. mieszaniny proszków substratów reakcji tworzenia węgla tytanu TiC wprowadzono 19% wag. moderatora stanowiącego mieszaninę proszków o składzie żeliwa chromowego: Fe, Cr, Mn, Si, C, z których część wprowadzano w formie żelazostopów oraz 60% wag. moderatora ceramicznego w postaci stabilizowanego Y_2O_3 proszku ZrO_2 o średniej średnicy mniejszej niż $0,5 \mu\text{m}$. Dodatkowo, do mieszaniny proszków wprowadzono 1% wag. składnika redukującego w postaci proszku Al. Następnie wszystkie proszki wymieszano, wysuszono i sprasowano pod ciśnieniem 500 MPa w celu wytworzenia wkładek odlewniczych o wymiarach $15 \times 20 \times 100$ mm.

Lokalne strefy kompozytowe wytwarza się poprzez umieszczenie we wnęce formy odlewniczej wkładek odlewniczych otrzymanych poprzez zagęszczenie mieszaniny proszków zawierających: substraty reakcji tworzenia węgla ulegającego reakcji syntezy SHS np. TiC oraz mieszaniny wyselekcjonowanych proszków metali i niemetalii, które po procesie krystalizacji odlewu stanowią ośnowę kompozytu, która jest stopem odlewniczym na bazie Fe. Moderator wprowadzony w ilości wynosi od 60% do 97% wagowych zapewnia stabilizację wymiarów geometrycznych stref kompozytowych i zapobiega fragmentacji strefy podczas reaktywnej infiltracji podczas reakcji syntezy węgla tytanu TiC w odlewach o grubości ścianki od 10 do 150 mm. Minimalna ilość substratów reakcji tworzenia węgla tytanu TiC, zapewniająca formowanie *in situ* osnowy kompozytu wynosi 3% wagowych. Użycie mniejszej ilości substratów reakcji tworzenia węgla tytanu TiC jest nieskuteczne i nie prowadzi do uzyskania projektowanej struktury osnowy kompozytu w obrębie strefy kompozytowej. Zastosowanie struktur ceramicznych opartych o tlenek aluminium i tlenek cyrkonu umożliwia zwiększenie procentowej zawartości kryształów TiC (> 30%) w strefie kompozytowej, tym samym możliwe jest znaczne zwiększenie twardości i odporności na ścieranie.

W przypadku syntezy stref kompozytowych wzmacnianych węglikiem WC moderator może być użyty w ilości do 60% wagowych, gdyż powyżej tej zawartości reakcja przebiega niewydanie i ulega wygaszeniu. Stosując substraty reakcji tworzenia WC z dodatkiem moderatora do 60% wag. możliwe jest otrzymywanie stabilnych wymiarowo stref kompozytowych, co zobrazowano na fig. 5

Możliwie jest również wytwarzanie stref kompozytowych według wynalazku poprzez stosowanie mieszanin substratów reakcji tworzenia przykładowo węglików TiC i WC, co zobrazowano na fig. 6. Wówczas w wyniku sprzężonej reakcji syntezy przebiegającej w odlewie powstają węgliki typu (W,Ti)C lub (Ti,W)C, posiadające strukturę rdzeń – pierścien. Dzięki sprzężonej reakcji syntezy możliwe jest stosowanie wyższej zawartości moderatora oraz sterowanie właściwościami mechanicznymi strefy.

Składy kompozycji proszków oraz wkładka odlewnicza do wytwarzania stref kompozytowych *in situ* w odlewach według wynalazku pozwalają, więc na szerokie wykorzystanie różnych typów węglików i borków ulegających reakcji SHS. W przykładach wytworzenia stref kompozytowych w odlewach zawarto dwa skrajne przypadki oraz ich mieszaninę, odpowiednio są to węgliki tj. TiC, WC oraz (W,Ti)C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja proszków do wytwarzania wkładek odlewniczych służących do uzyskania lokalnych stref kompozytowych odpornych na zużycie ścierne, przy czym strefy kompozytowe wzmacnia się węglikami i borkami lub ich mieszaninami tworzącymi się *in situ* w odlewach, **znamienna tym**, że zawiera:
 - proszki substratów reakcji tworzenia węgla lub borku wybranego z grupy: TiC, przy czym ilość proszków substratów reakcji tworzenia węgla TiC wynosi do 3 do 50% wag., albo WC albo ZrC albo NbC albo TaC albo TiB_2 albo ZrB_2 lub ich mieszanin, który po krystalizacji tworzy cząstki wzmacniające strefy kompozytowej w odlewie oraz
 - proszki moderatora stanowiące mieszaninę zawierającą proszki metali wybranych z grupy: Fe, Co, Ni, Mo, Cr, W, Al lub mieszaninę tych proszków, które po krystalizacji tworzą ośnowę strefy kompozytowej w odlewie.

2. Kompozycja proszków według zastrz. 1, **znamienna tym**, że ilość proszków substratów reakcji tworzenia węgla TiC wynosi od 3 do 40% wag. oraz ilość proszków moderatora wynosi od 60 do 97% wag.
3. Kompozycja proszków według zastrz. 1, **znamienna tym**, że ilość proszków substratów reakcji tworzenia węgla WC wynosi od 40 do 99% wag. oraz ilość proszków moderatora wynosi od 1 do 60% wag.
4. Kompozycja proszków według zastrz. 1, **znamienna tym**, że ilość mieszaniny proszków substratów sprzężonej reakcji tworzenia węgla TiC i WC wynosi od 10 do 70% wag. oraz ilość proszków moderatora wynosi od 30 do 90% wag.
5. Kompozycja proszków według zastrz. 1, **znamienna tym**, że proszki substratów reakcji tworzenia węgla posiadają wielkość cząstek nie większą niż $100\ \mu m$, korzystnie nie więcej niż $45\ \mu m$.
6. Kompozycja proszków według zastrz. 1, **znamienna tym**, że węgiel jako proszek substratu stanowi: grafit, grafit amorficzny, substancja węglonośna lub ich mieszaniny, a w przypadku Ti , W , Zr , Nb , Ta stanowią proszki czystych metali lub ich stopy z innymi pierwiastkami lub ich mieszaniny.
7. Kompozycja proszków według zastrz. 1, **znamienna tym**, że proszki moderatora dodatkowo zawierają niemetal w postaci C .
8. Kompozycja proszków według zastrz. 1 lub 7, **znamienna tym**, że proszki moderatora dodatkowo zawierają, co najmniej jeden proszek wybrany z grupy: Mn , Si , Cu , B lub mieszaninę tych proszków.
9. Kompozycja proszków według zastrz. 1, **znamienna tym**, że proszki moderatora posiadają skład chemiczny jak stop wybrany z grupy: żeliwo szare, żeliwo białe, żeliwo chromowe, staliwo chromowe, staliwo niestopowe, staliwo niskostopowe, staliwo manganowe typu Hadfield lub żeliwo chromowe z dodatkiem niklu typu $Ni-Hard4$.
10. Kompozycja proszków według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proszek moderatora stanowi mieszanina wyselekcjonowanych proszków z grupy: (a) Fe , Cr , Mn , Si , Mo , C ; (b) Fe , Cr , Mn , Si , C ; (c) Co , Cr , W , C ; (d) Co , Fe , Ni , Mo , Cr , C ; (e) Ni , Cr , Mo , Nb , Al , Ti , Fe , Mn , Si ; (f) Ni , Cr , Co , W , Nb , Al , Ti , C , B , Zr ; (g) Co , Ni , Fe .
11. Kompozycja proszków według zastrz. 1, **znamienna tym**, że proszki moderatora dodatkowo zawierają: proszki faz ceramicznych zwiększające odporność na zużycie, zwłaszcza wybrane z grupy: ZrO_2 , stabilizowane ZrO_2 , Al_2O_3 lub ich mieszaninę; i/lub składnik redukujący w postaci Al i/lub Si , przy czym ilość składnika redukującego jest nie większa niż 5% wag. kompozycji proszków.
12. Wkładka odlewnicza do wytwarzania w odlewie lokalnych stref kompozytowych odpornych na zużycie, zawierająca substraty reakcji tworzenia węgla, przy czym wkładka ma postać kształtek, brył, preform lub granulatu, **znamienna tym**, że zawiera sprasowaną kompozycję proszków określoną w zastrzeżeniach od 1 do 11.
13. Sposób wytwarzania lokalnych stref kompozytowych w odlewach, w których wykorzystuje się reakcję samorozprzestrzeniającej się syntezy termicznej (SHS), w którym sporządza się mieszaninę proszków zawierającą substraty reakcji tworzenia węglików, po czym prasuje się nadając sprasowanej kompozycji proszków formę zwłaszcza kształtek, brył, preform lub granulatu stanowiących wkładki odlewnicze, a następnie, co najmniej jedną wkładkę odlewniczą umieszcza się we wnętrzu formy, po czym formę zalewa się płynnym stopem odlewniczym w ilości wystarczającej do zainicjowania reakcji SHS, **znamienny tym**, że sporządza się mieszaninę proszków zawierającą substraty reakcji tworzenia węglików, którą stanowi kompozycja proszków określona w zastrzeżeniach od 1 do 11 oraz gdzie prasowanie następuje pod ciśnieniem w zakresie od 450 MPa do 650 MPa.
14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że po sporządzeniu mieszaniny proszków suszy się, korzystnie w temperaturze $200^\circ C$ do uzyskania wilgotności nie większej niż 2%.
15. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że wkładki odlewnicze umieszcza się we wnętrzu formy w określonym położeniu, przy czym korzystnie wkładkę mocuje się do formy śrubami lub umieszcza się na wkładkę na stalowym stelażu umieszczanym wewnątrz formy, korzystnie stalowy stelaż stanowią pręty, na które nawleka się wypraski posiadające otwory.

Rysunki

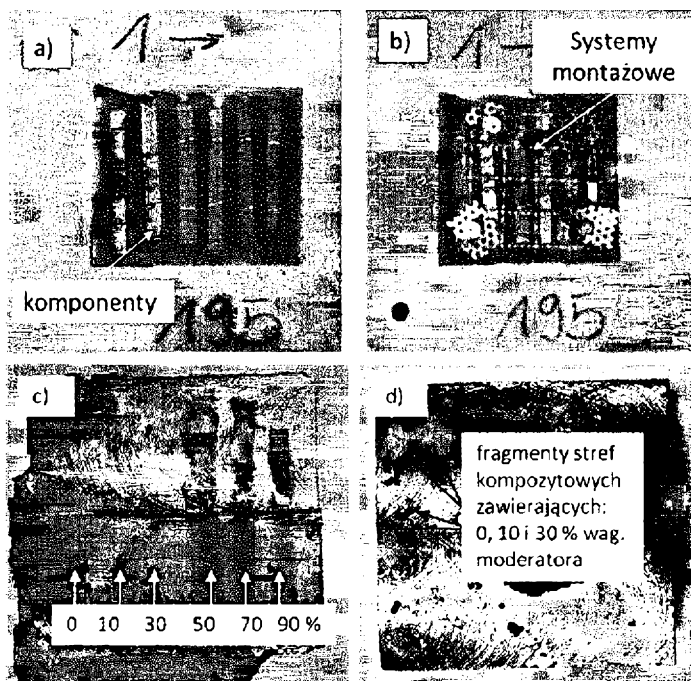


Fig. 1

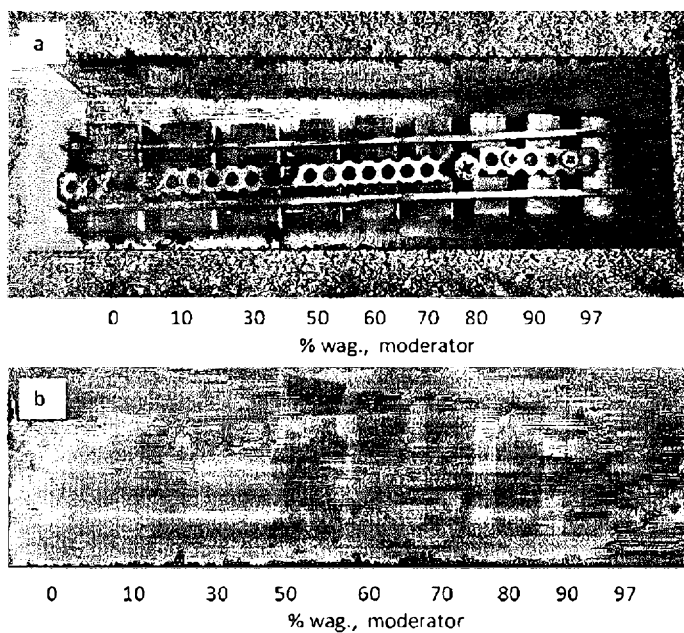


Fig. 2

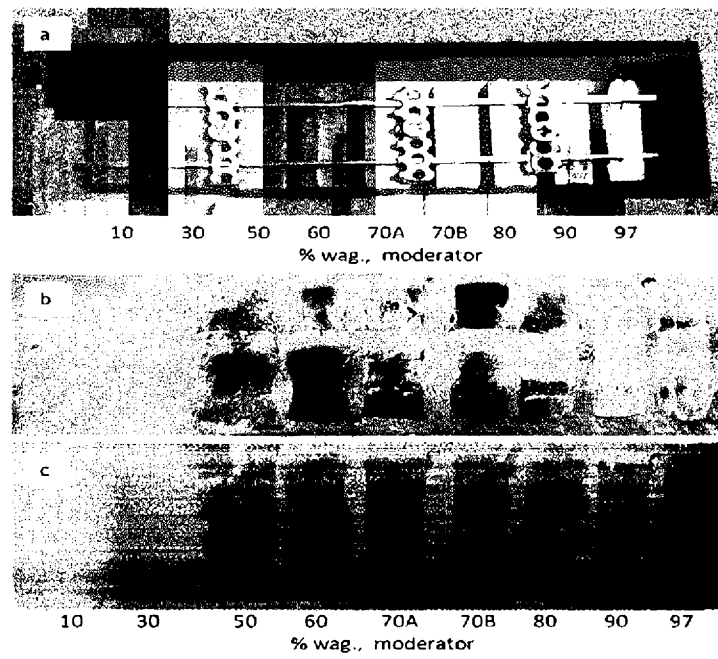


Fig. 3

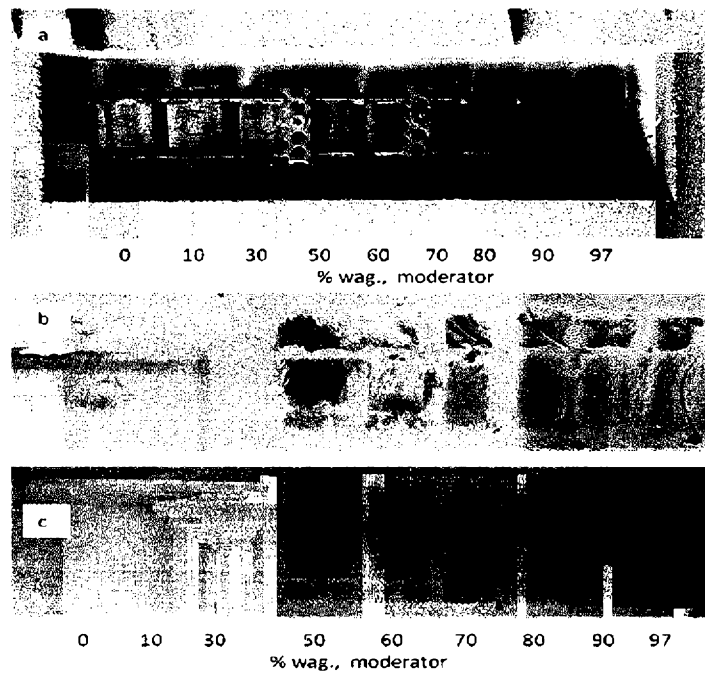


Fig. 4

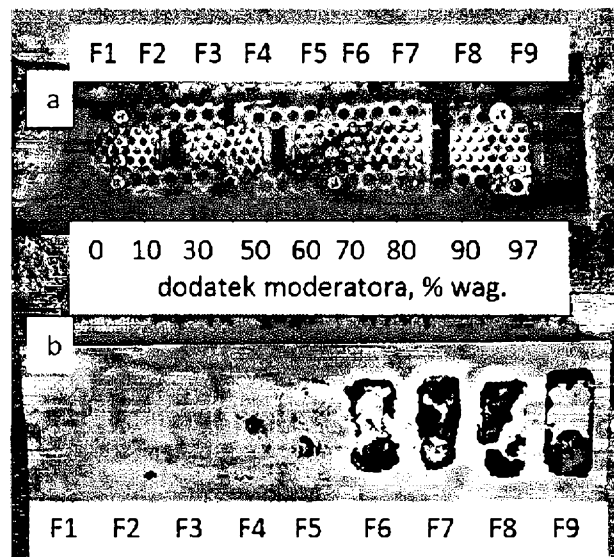


Fig. 5

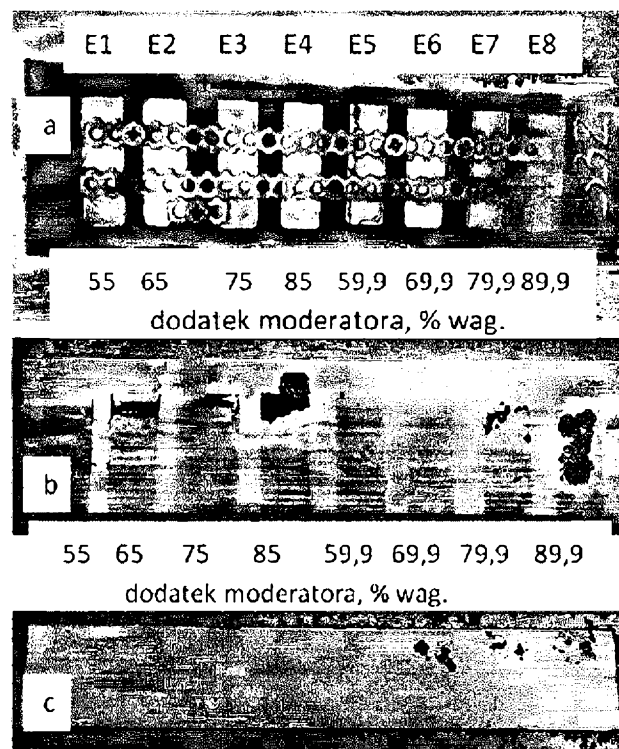


Fig. 6

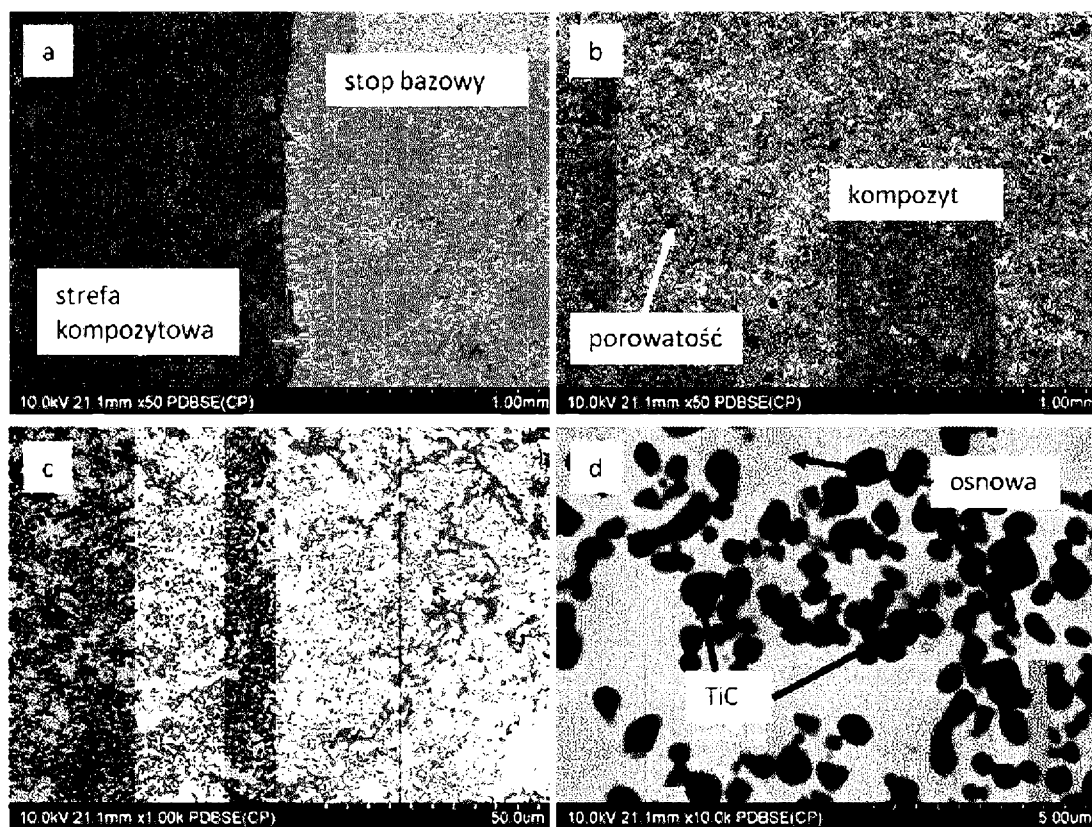


Fig. 7

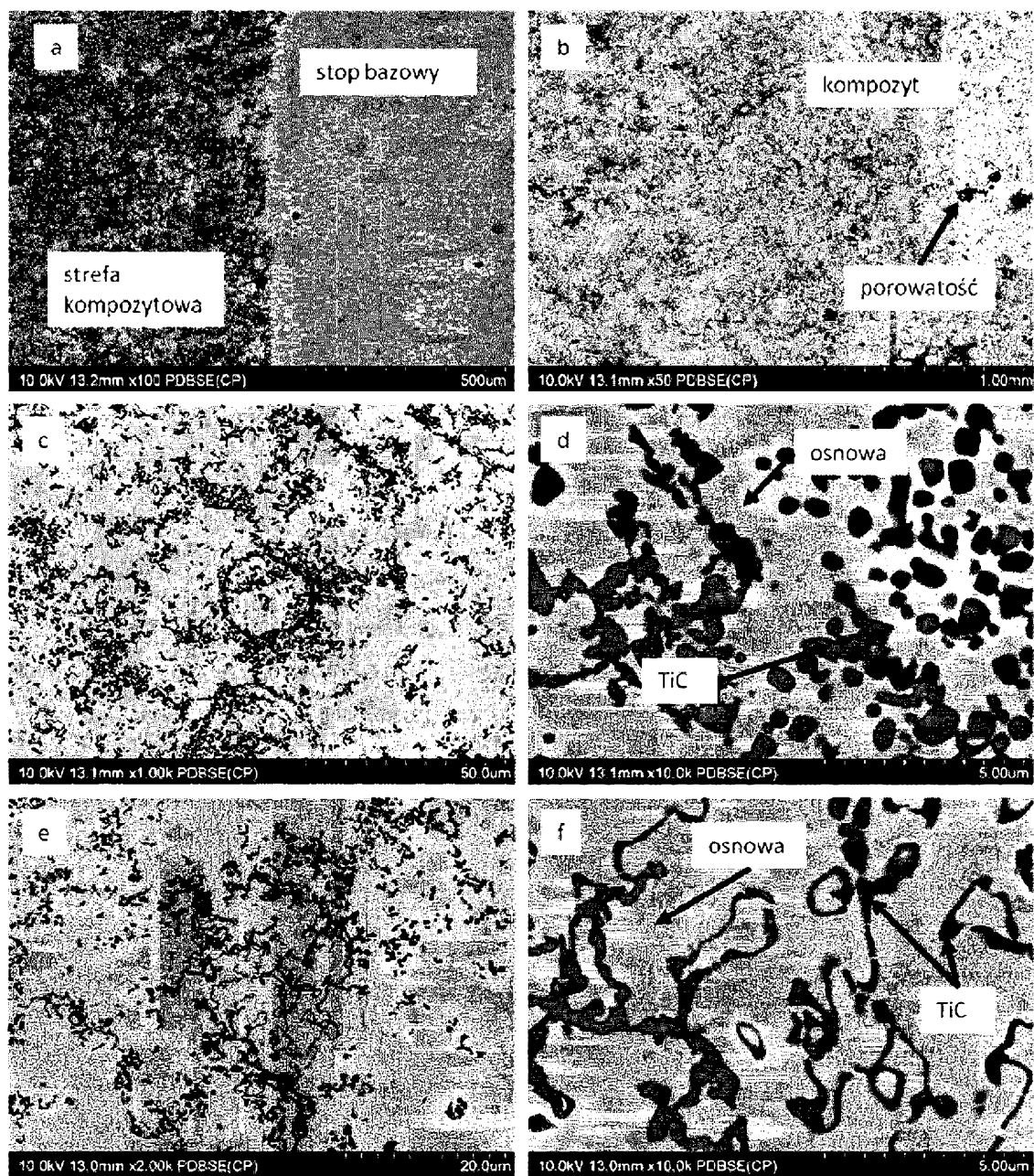


Fig. 8

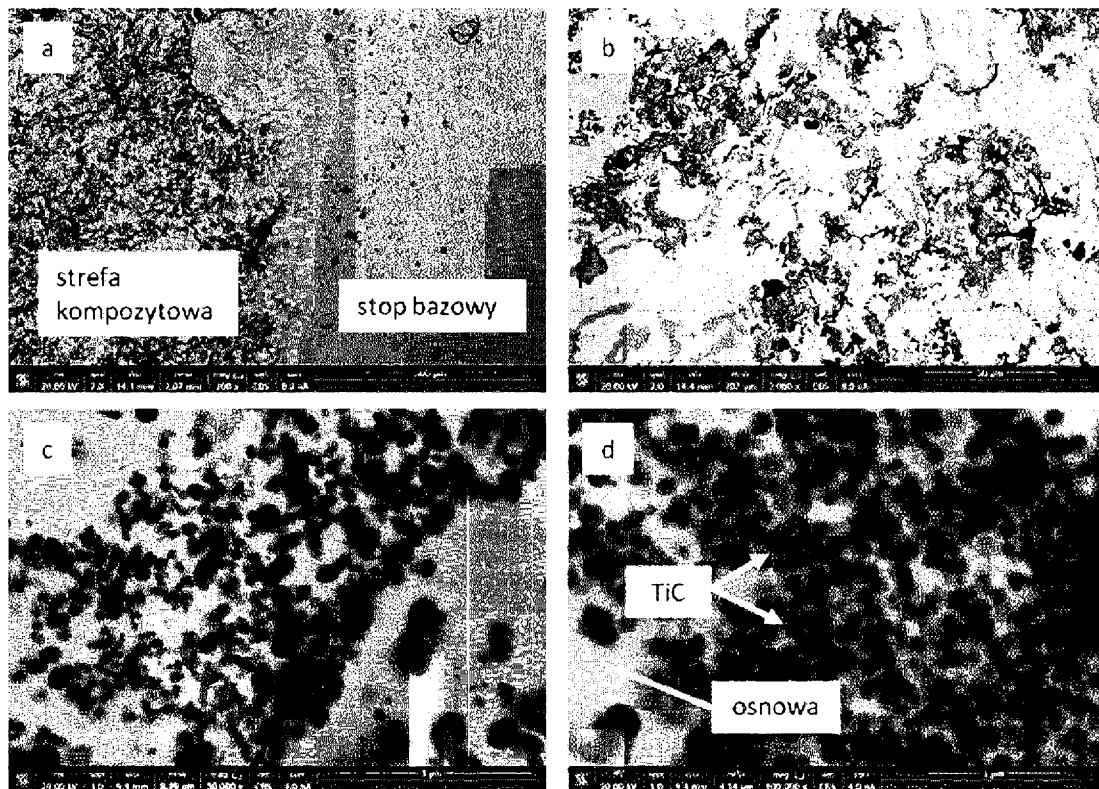


Fig. 9

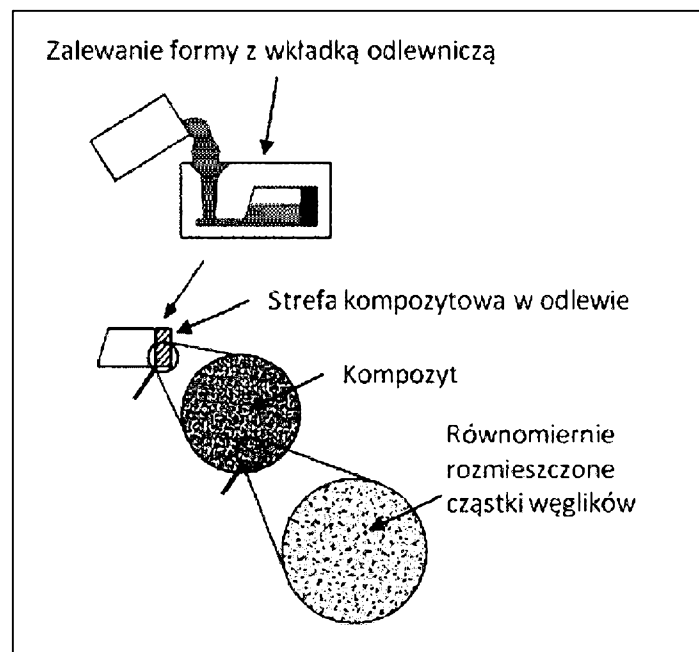


Fig. 10

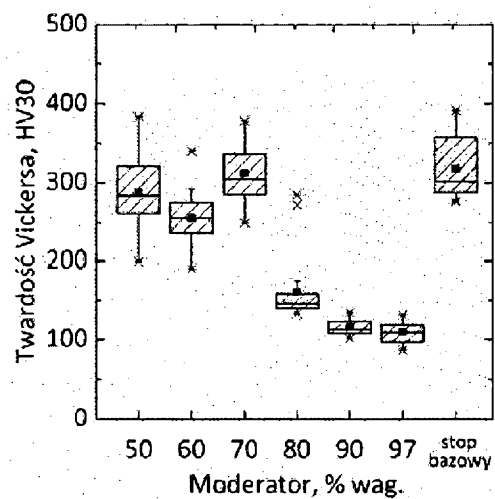
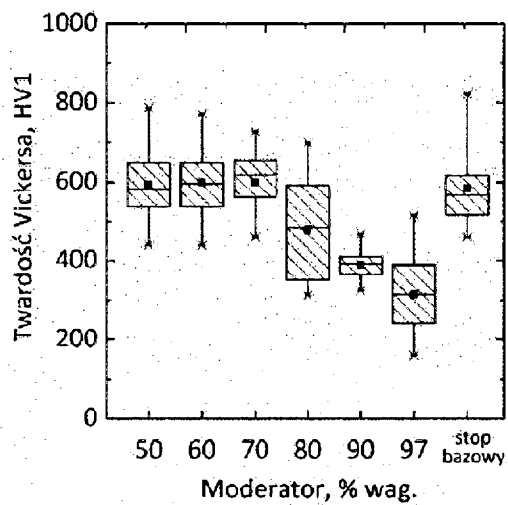


Fig. 11

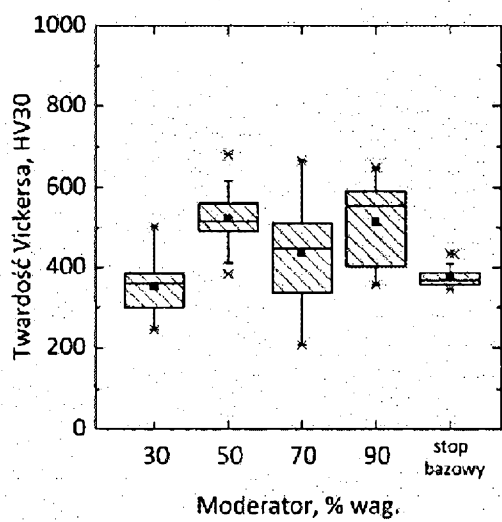
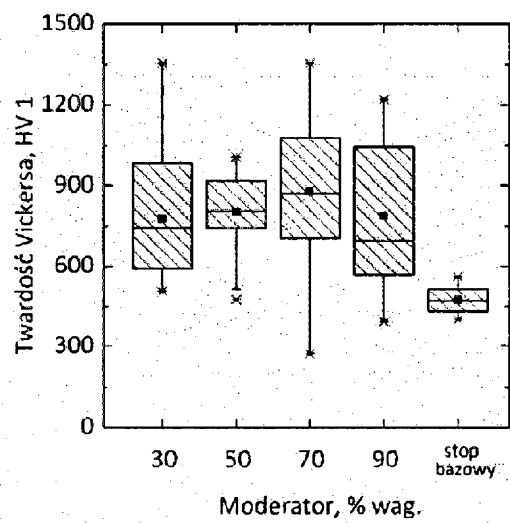


Fig. 12

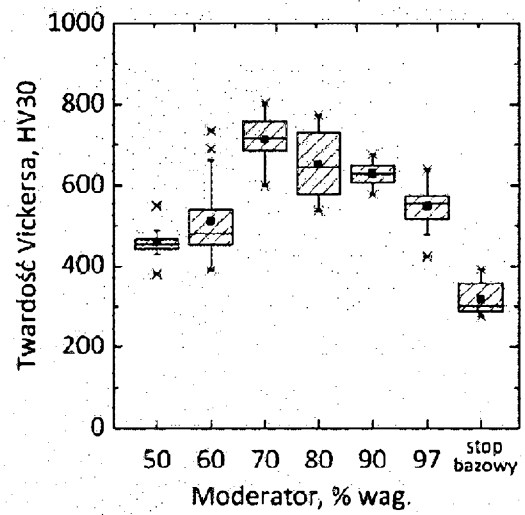
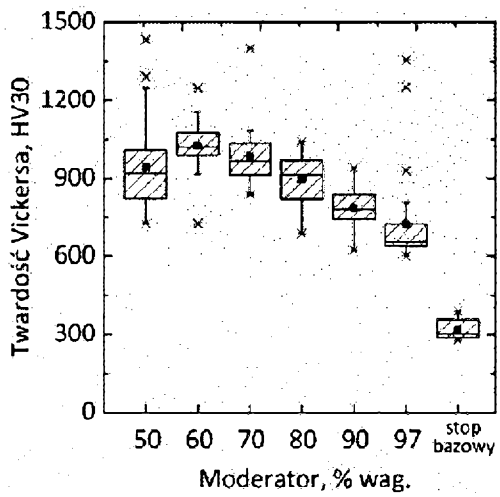
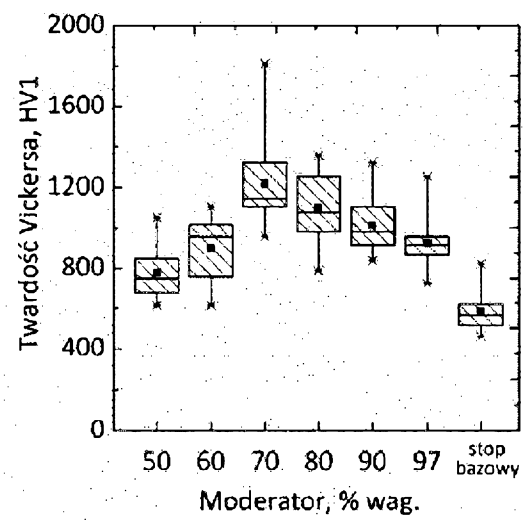
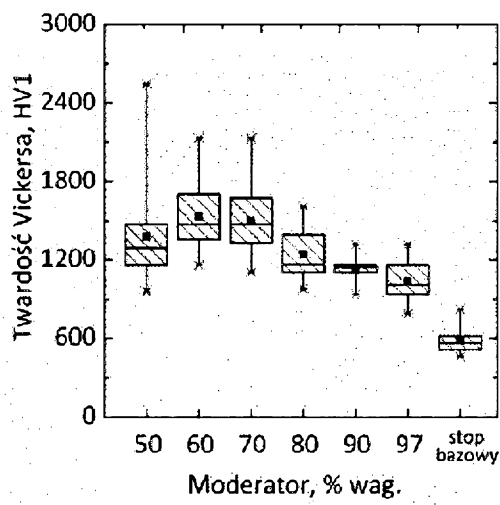


Fig. 13

Fig. 14

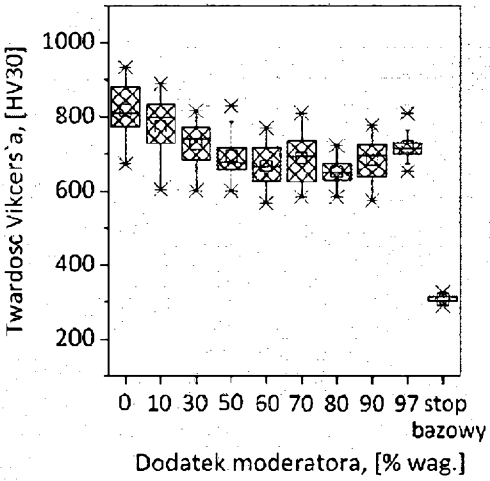
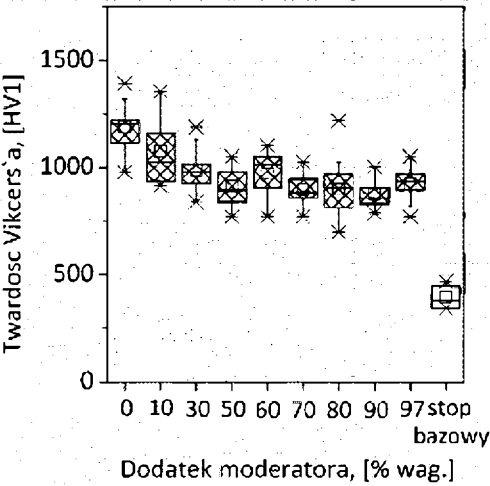


Fig. 15

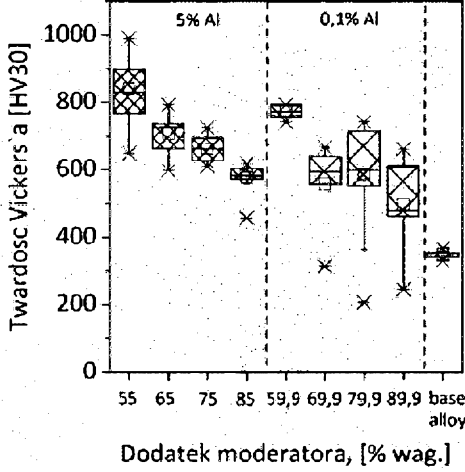
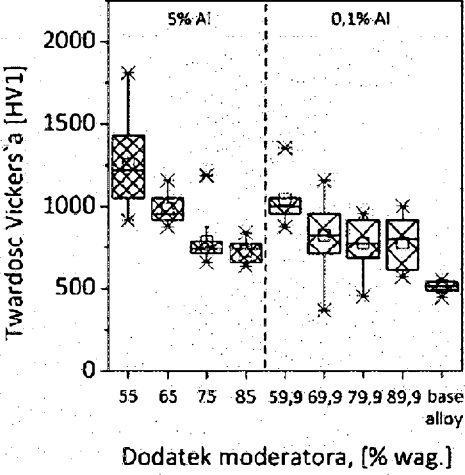


Fig. 16