

EWA KASPRZYCKA^{*}, BOGDAN BOGDAŃSKI^{}**

ANTYŚCIERNE I ANTYKOROZYJNE WARSTWY NOWEJ GENERACJI WYTWARZANE W PROCESIE TYTANOWANIA PRÓŻNIOWEGO NA STALI NARZĘDZIOWEJ

WEAR-RESISTANT AND CORROSION-RESISTANT LAYERS OF NEW GENERATION PRODUCED IN THE VACUUM TITANIZING PROCESS ON TOOL STEEL

Słowa kluczowe:

tytanowanie próżniowe, obróbka galwaniczna, warstwy duplex, właściwości tribologiczne, korozja

Key words:

vacuum titanizing, galvanic treatment, duplex layers, tribological properties, corrosion

Streszczenie

W pracy omówiono wyniki badań dotyczących struktury oraz właściwości warstw duplex typu TiC+(Ni-W) wytwarzanych w procesie tytanowania próżniowego na powierzchni stali narzędziowej pokrytej elektrolitycznym stopem

^{*} Politechnika Warszawska, Wydział BMiP w Płocku, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, Polska.

^{**} Instytut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa, Polska.

niklu z wolframem. Przeprowadzono porównanie pomiędzy warstwami duplex typu TiC+(Ni-W) oraz pojedynczymi warstwami węglukowymi typu TiC, wytwarzanymi w procesie tytanowania próżniowego. Wykonano badania morfologii warstw, ich składu fazowego, rozkładów stężenia pierwiastków oraz twardości. Właściwości tribologiczne (zużycie liniowe) otrzymanych warstw oceniano z wykorzystaniem metody trzy wałeczki–stożek. Wykazano, że odporność na zużycie przez tarcie warstw duplex typu TiC+(Ni-W) wytwarzanych w procesie tytanowania próżniowego na powierzchni stali pokrytej powłoką elektrolityczną Ni-W jest równie dobra, jak pojedynczych warstw węglukowych typu TiC, podczas gdy utwardzane cieplnie próbki ze stali, bez warstwy, nie miały dobrych właściwości tribologicznych.

WPROWADZENIE

Wymagania stawiane współczesnym technikom wytwarzania warstw powierzchniowych dotyczą przede wszystkim ich energooszczędności, bezpieczeństwa technicznego oraz braku skażenia naturalnego środowiska człowieka. Do takich technik można zaliczyć metodę tytanowania próżniowego polegającą na wygrzewaniu stali w atmosferze par tytanu przy obniżonym ciśnieniu [L. 1, 2].

Tytanowanie dyfuzyjne stosuje się w celu podwyższenia trwałości narzędzi narażonych w eksploatacji na zużycie przez tarcie, przy czym odporność na zużycie przez tarcie wykazują warstwy tytanowane o strukturze węglukowej, wytwarzane na stalach o średniej lub wysokiej zawartości węgla [L. 3-6].

Badania warstw węglukowych, wytwarzanych na stalach w procesie tytanowania próżniowego wykazały niedostateczną ich odporność korozyjną w niektórych agresywnych środowiskach zawierających m.in. jony chlorkowe [L. 9, 10]. Według danych literaturowych [L. 9-11] polepszenie odporności korozyjnej warstw dyfuzyjnych można uzyskać przez zastosowanie dodatkowej obróbki galwanicznej – niklowania przed procesem dyfuzyjnym. Jednak w przypadku modyfikacji budowy warstw węglukowych, charakteryzujących się wysoką twardością i odpornością na zużycie przez tarcie, osadzenie powłoki z niklu na powierzchni stali przed procesami chromowania lub tytanowania dyfuzyjnego powoduje pogorszenie właściwości tribologicznych otrzymywanych warstw [L. 11].

Badania dotyczące modyfikacji budowy warstw węglukowych wykazały, że elektrolityczne nakładanie stopów niklu, zawierających pierwiastki węglukotwórcze, na powierzchnię stali przed procesami chromowania lub tytanowania próżniowego umożliwia wytworzenie warstw typu duplex charakteryzujących się dużą odpornością korozyjną oraz jednocześnie dobrymi właściwościami tribologicznymi [L. 11-14].

Przedmiotem badań prowadzonych w niniejszej pracy była ocena właściwości tribologicznych warstw duplex typu TiC+(Ni-W), wytwarzanych w procesie tytanowania próżniowego, na powierzchni stali narzędziowej sto-

powej pokrytej stopem niklu z wolframem. Dla porównania przeprowadzono badania właściwości tribologicznych warstw węglkowych typu TiC wytwarzanych w procesie tytanowania próżniowego bez wstępnego osadzania powłoki elektrolitycznej.

WYTWARZANIE WARSTW

Węglkowe warstwy typu TiC wytwarzano w procesach tytanowania próżniowego na próbkach ze stopowej stali narzędziowej X210Cr12. Procesy tytanowania prowadzono w piecu próżniowym w zakresie temperatur $1050\pm 1100^{\circ}\text{C}$ przy obniżonym ciśnieniu $10^{-2}\div 10$ Pa.

Sposób tytanowania próżniowego, opracowany w wyniku badań własnych, stanowi przedmiot patentu [L. 15]. Po procesach tytanowania próżniowego w razie potrzeby przeprowadzano obróbkę cieplną (hartowanie $990^{\circ}\text{C}/0,5$ h i odpuszczanie $200^{\circ}\text{C}/2$ h).

Warstwy duplex typu TiC+(Ni-W) otrzymywano dzięki połączeniu kolejnych procesów obróbki galwanicznej, polegającej na osadzeniu powłoki elektrolitycznej ze stopu niklu Ni-W na powierzchni stali X210Cr12, z następną obróbką – tytanowaniem próżniowym.

Powłoka elektrolityczna ze stopu niklu Ni-W, osadzana na powierzchni stali X210Cr12, zawierała 70%Ni i 30%W, a jej grubość wynosiła ok. 5 μm .

METODYKA BADAŃ

Badania budowy warstw obejmowały: ich mikrostrukturę i skład fazowy, rozkłady stężenia pierwiastków oraz pomiary grubości warstw i twardości. Badania mikrostruktury warstw wykonano na wypolerowanych i wytrawionych poprzecznych zglądach metalograficznych próbek z użyciem mikroskopu optycznego. Skład fazowy warstw tytanowanych określano metodą rentgenowskiej analizy fazowej za pomocą dyfraktometru, z zastosowaniem promieniowania CoK_{α} . Analizę liniową stężenia pierwiastków w warstwach przeprowadzono z użyciem mikroanalizatora rentgenowskiego Cameca z WDS. Pomiary twardości warstw wykonano na zglądach prostopadłych do powierzchni próbek, stosując twardościomierz firmy Zwick.

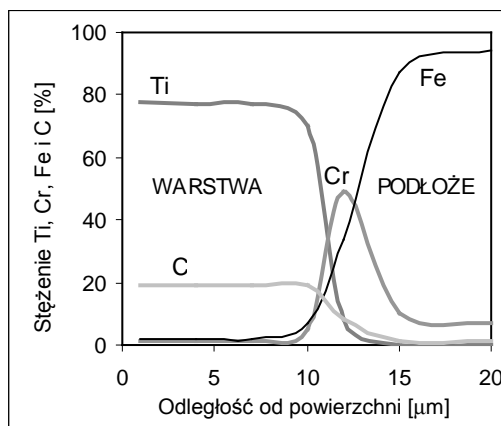
Właściwości tribologiczne (zużycie liniowe) warstw określano na podstawie prób tarcia ślizgowego przy styku skoncentrowanym [L. 16]. Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono metodą trzy wałeczki–stożek, na maszynie I-47-K-54, zgodnie z normą PN-83/H-04302 [L. 17]. Pomiary wykonano przy prędkości stożka – $n = 576$ obr./min oraz naciskach jednostkowych: 50, 100, 300 i 400 MPa, dla czasu tarcia 100 min, stosując smarowanie olejem Lux 10.

WYNIKI BADAŃ

Budowa warstw

Badania mikrostruktury warstw węglkowych typu TiC oraz warstw duplex typu TiC+(Ni-W), przeprowadzone na zglądach metalograficznych tytanowanych próbek trawionych nitałem, wykazały obecność szarych nietrawiących się warstw oddzielonych wyraźną granicą od podłoża. Rentgenowska analiza fazowa powierzchni tytanowanych próbek z warstwami węglkowymi TiC, wytwarzanymi w procesie tytanowania próżniowego, wykazywała głównie obecność węgla tytanu TiC oraz obecność tytanów żelaza Fe₂Ti.

Rozkłady stężenia pierwiastków w warstwie węglkowej TiC charakteryzowały się stałym stężeniem tytanu, żelaza i węgla w obrębie warstwy (**Rys. 1**). Zawartość tytanu w warstwie węglkowej wynosiła ok. 80%, zaś węgla ok. 15%. Grubość warstwy wynosiła ok. 10 μm, a jej twardość ok. 2800 HV 0,02.



Rys. 1. Rozkłady stężenia składników w warstwie węglkowej typu TiC

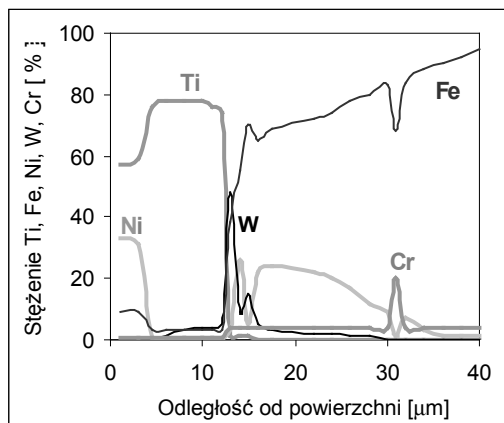
Fig. 1. Depth profiles of elements concentration of the TiC carbide layer

Rentgenowska analiza fazowa powierzchni tytanowanych próbek z warstwami duplex typu TiC+(Ni-W), wytwarzanymi w procesie tytanowania próżniowego na powierzchni stali pokrytej stopem Ni-W, wykazywała obecność węglków tytanu typu TiC, (Ti, W)C, fazy międzymetalicznej typu NiTi oraz ślady austenitu.

Rozkłady stężenia pierwiastków Ti, Ni, W, Cr i Fe w warstwach duplex typu TiC+(Ni-W) uzyskane za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego (**Rys. 2**) wskazują na obecność fazy międzymetalicznej typu NiTi (o grubości ok. 2÷3 μm) tuż przy powierzchni warstw typu duplex przylegającej do węgla tyta-

nu TiC, co jest zgodne z wynikami rentgenowskiej analizy fazowej. Zawartość niklu w fazie NiTi wynosi 30%, tytanu 60%, zaś żelaza ok. 8%. Zawartość tytanu w węgluku TiC wynosi ok. 80%. W węgluku TiC stwierdzono również obecność wolframu 1÷5%, pochodzącego z powłoki elektrolitycznej Ni-W.

Drugą strefę warstwy duplex typu TiC+(Ni-W), a więc obszar pomiędzy węglukiem tytanu TiC a podłożem stali, stanowi faza austenityczna i węgluki wolframu. Na obecności węglików wolframu, w szczególności na granicy pomiędzy węglukiem tytanu a fazą austenityczną, wskazuje charakterystyczny skokowy wzrost stężenia wolframu przy jednoczesnym, skokowym obniżeniu stężenia żelaza (**Rys. 2**). Stężenie niklu w tej strefie warstwy maleje od ok. 25% do ok. 1% w miarę zwiększania odległości od powierzchni warstwy, zaś stężenie wolframu wynosi ok. 2%. Całkowita grubość warstwy duplex typu TiC+(Ni-W) wynosiła ok. 30 μm .



Rys. 2. Rozkłady stężenia składników w warstwie duplex typu TiC+(Ni-W)

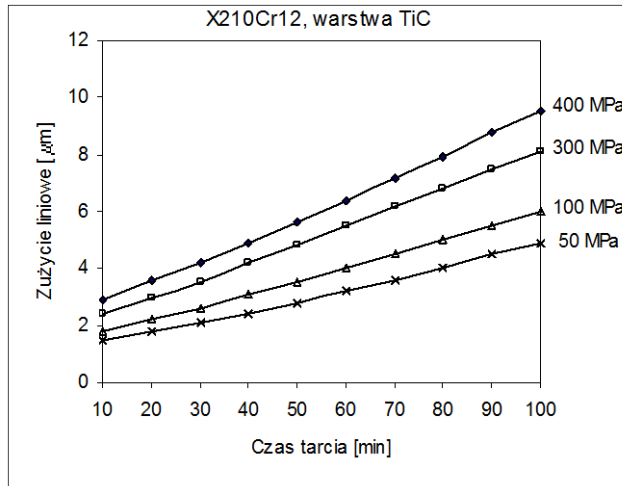
Fig. 2. Depth profiles of elements concentration of the TiC+(Ni-W) duplex layer

Właściwości tribologiczne warstw

Badania odporności na zużycie przez tarcie wykonywano dla następujących rodzajów tytanowanych próbek:

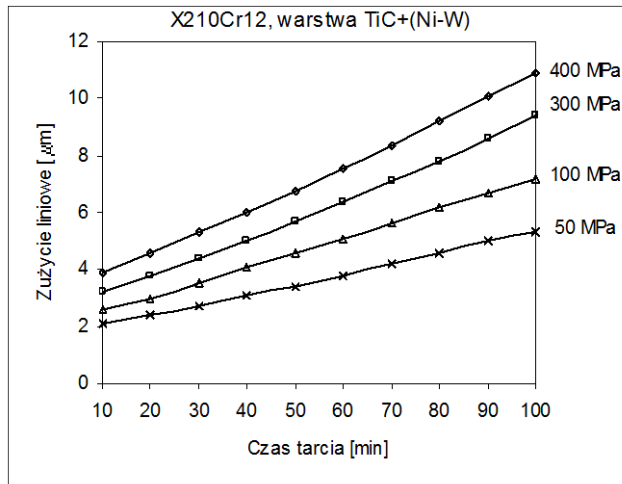
- próbki z warstwami węglukowymi TiC wytworzonymi w procesie tytanowania bezpośrednio na powierzchni stali X210Cr12,
- próbki z warstwami duplex typu TiC+(Ni-W) wytworzonymi w procesie tytanowania na powierzchni stali X210Cr12 pokrytej stopem Ni-W.

Dla porównania wyznaczono odporność na zużycie przez tarcie próbek ze stali X210Cr12, bez warstwy, poddanych tylko utwardzaniu cieplnemu (hartowaniu i odpuszczaniu). Wyniki pomiarów pokazano na **Rys. 3 i 4**.



Rys. 3. Zużycie liniowe próbek ze stali X210Cr12 z warstwami węglowymi typu TiC, w zależności od czasu tarcia dla różnych nacisków jednostkowych

Fig. 3. Linear wear of the X210Cr12 steel samples with the TiC type carbide layers vs. friction time and units pressure

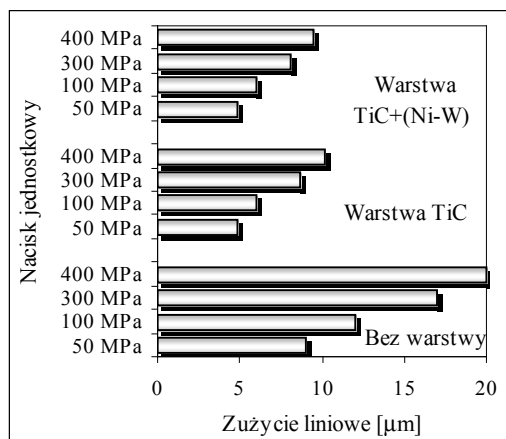


Rys. 4. Zużycie liniowe próbek ze stali X210Cr12 z warstwami duplex typu TiC+(Ni-W), w zależności od czasu tarcia dla różnych nacisków jednostkowych

Fig. 4. Linear wear of the X210Cr12 steel samples with the TiC+(Ni-W) type duplex layers vs. friction time and units pressure

Porównanie zużycia liniowego badanych próbek pokazano na **Rys. 5**. Jak widać, wartości zużycia liniowego otrzymane dla próbek z warstwami duplex typu TiC+(Ni-W) są tego samego rzędu co wartości uzyskane dla próbek z war-

stwami węglিকowymi typu TiC, przy czym w obu przypadkach zużycie liniowe próbek jest znacznie mniejsze niż próbek ze stali, bez warstwy, poddanych tylko utwardzaniu cieplnemu.



Rys. 5. Zużycie liniowe próbek ze stali X210Cr12 z warstwami węglিকowymi typu TiC, warstwami duplex typu TiC+(Ni-W) oraz utwardzanych cieplnie próbek, bez warstwy, dla różnych nacisków jednostkowych

Fig. 5. Linear wear of the X210Cr12 steel samples with the TiC type carbide layers, the TiC+(Ni-W) duplex type layers and hardened samples without any layers, vs. units pressure

Przeprowadzone badania właściwości tribologicznych warstw duplex TiC+(Ni-W) oraz węglিকowych TiC świadczą o ich dużej odporności na zużycie przez tarcie.

PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych badaniach skoncentrowano się nad modyfikacją składu fazowego węglিকowych warstw tytanowanych realizowaną dzięki zastosowaniu elektrolitycznego nakładania stopu Ni-W na powierzchnię stali przed procesem dyfuzyjnym w celu polepszenia ich odporności korozyjnej, przy jednoczesnym zachowaniu dobrych właściwości tribologicznych. Modyfikacja struktury fazowej węglিকowych warstw tytanowanych, przeprowadzana poprzez nakładanie powłoki elektrolitycznej ze stopu Ni-W (70%Ni+30%W) o grubości 5 μm na powierzchnię stali X210Cr12, przed procesem tytanowania próżniowego, umożliwiła wytworzenie warstw duplex typu TiC+(Ni-W) złożonych z węglিকów TiC i (Ti, W)C i fazy międzymetalicznej NiTi w strefie przypowierzchniowej warstwy oraz austenitu w obszarze pomiędzy węglিকami a podłożem stali. Wykazano, że odporność na zużycie przez tarcie warstw duplex typu

TiC+(Ni-W) wytwarzanych w procesie tytanowania próżniowego na powierzchni stali pokrytej powłoką elektrolityczną Ni-W jest równie dobra, jak warstw węglkowych typu TiC wytwarzanych bez wstępnego osadzania powłoki elektrolitycznej oraz znacznie większa niż utwardzanej cieplnie stali bez warstwy.

LITERATURA

1. Kasprzycka E.: Antykorozyjne warstwy dyfuzyjne wytwarzane z par metali (Cr, Ti) przy obniżonym ciśnieniu. Wyd. IMP. Seria: Monografie IMP, Warszawa 2002.
2. Kasprzycka E.: Wybrane technologie w inżynierii powierzchni, [w:] Inżyniera materiałów konstrukcyjnych, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Płock 2008, s. 101÷126.
3. Tacikowski J.: Tytanowanie dyfuzyjne, [w:] Obróbka cieplna stopów żelaza. Poradnik inżyniera, WNT, Warszawa 1977.
4. Wang J., Gao G.: Powder titanizing of steel under low vacuum. Heat Treatment of Metals (China), vol. 1, 1997, s. 42÷44.
5. Kinkel S., Angelopoulos G.N., Dahl W.: Formation of TiC coatings on steels by a fluidized bed chemical vapour deposition process. Surface and Coatings Technology, vol. 64, 1994, s. 119÷124.
6. Młynarczyk A.: Modyfikowanie budowy i właściwości jedno- i wieloskładnikowych dyfuzyjnych warstw węglków chromu, wanadu i tytanu wytwarzanych na stalach metodą proszkową. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2005.
7. Królikowski A., Kasprzycka E.: Corrosion properties of composite titanized coatings. Physico-Chemical Mechanics of Materials nr 1, 2000, s. 272÷276.
8. Kasprzycka E., Diffusion carbide layers produced on tool steel surface in vacuum titanizing process. Problemy Maszynostrojenia i Awtomatyzacji, vol. 1, 2007, s. 126–128.
9. Kasprzycka E.: Properties of Carbide Layers Produced by Means of Vacuum Titanizing Process Combined with Galvanic Treatment. Problemy Eksploatacji nr 2, 2006, s. 81–90.
10. Wierzchoń T., Bieliński P., Sikorski K.: Formation and properties of multicomponent and composite borided layers on steel. Surface and Coatings Technology, t. 73, 1995, s. 121÷124.
11. Młynarczyk A.: Struktura i własności galwaniczno-dyfuzyjnych powłok Ni-Al. wytworzonych na stalach węglowych. Inżynieria Materiałowa, nr 5 (112), 1999, s. 300–303.
12. Bogdański B.: Kształtowanie struktury warstwy węglkowej w procesie chromowania próżniowego wybranych gatunków stali pokrytych elektrolitycznie stopami niklu, rozprawa doktorska, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 2010.
13. Bogdański B., Kasprzycka E., Tacikowski J., Senatorski J.: Badanie odporności na zużycie przez tarcie twardych warstw duplex typu CrC+(Ni-W). Inżynieria Powierzchni 2013, nr 1, s. 14–18.

14. Kasprzycka E.: Rola powłok ze stopów niklu w kształtowaniu właściwości warstw duplex wytwarzanych w procesie tytanowania próżniowego. *Inżynieria Materiałowa* 2014, nr 5 (201), s. 378–381.
15. Kasprzycka E., Tacikowski J. i inni: Sposób tytanowania próżniowego stali. Patent RP nr 159 325, Warszawa 1993.
16. Senatorski J.: Podnoszenie tribologicznych właściwości materiałów przez obróbkę cieplną i powierzchniową. Wyd. IMP. Seria: Monografie IMP, Warszawa 2003.
17. PN-83/H-04302 Próba tarcia w układzie: 3 wałeczki-stożek, Warszawa 1983.

Summary

The paper presents the results of examinations of the structure and properties of duplex layers of the TiC+(Ni-W) type, produced in the vacuum titanizing process on a tool steel surface covered with Ni-W electrolytic alloy. A comparison of the TiC+(Ni-W) type duplex layers with the TiC type single carbide layers produced on steel surface in the vacuum titanizing process was performed. Investigations of layers morphology, their phase composition, depth profiles, and hardness were conducted. Tribological properties (linear wear) of the layers were determined by means of taper-three rolls test. The results prove that the wear resistance to friction of the TiC+(Ni-W) type duplex layers produced by means vacuum titanizing of tool steel covered with Ni-W alloy electrolytic coating are as good as single carbide layers of the TiC type, whereas tribological properties of the hardened steel samples without any layers were not good.