

Ewa KASPRZYCKA\*, Bogdan BOGDAŃSKI\*\*,  
Jan SENATORSKI\*, Piotr GĘBSKI\*\*\*, Arkadiusz WIĘCZKOWSKI\*\*\*

## WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE WARSTW HYBRYDOWYCH WYTWARZANYCH W PROCESACH CHROMOWANIA DYFUZYJNEGO POŁĄCZONYCH Z OBRÓBKĄ PVD

### TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF HYBRID LAYERS PRODUCED IN COMBINING THE DIFFUSION CHROMIZING PROCESS AND PVD TREATMENT

#### Słowa kluczowe:

chromowanie dyfuzyjne, metoda proszkowa, obróbka PVD, właściwości tribologiczne

#### Key words:

diffusion chromizing, pack powder method, PVD treatment, tribological properties

#### Streszczenie

W pracy omówiono wyniki badań dotyczących budowy i właściwości tribologicznych warstw hybrydowych typu CrC+CrN wytwarzanych na powierzchni stali X210Cr12 w procesach chromowania dyfuzyjnego, wykonywanego metodą proszkową, połączonych z obróbką PVD. Przeprowadzono porównanie

---

\* Politechnika Warszawska, Wydział BMiP w Płocku, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, Polska, e-mail: ewa.maria.kasprzycka@neostrada.pl.

\*\* Instytut Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa, Polska.

\*\*\* Studia Doktoranckie Politechnika Warszawska, Wydział BMiP w Płocku.

warstw hybrydowych typu CrC+CrN z pojedynczymi warstwami węglowymi typu CrC, wytwarzanymi na powierzchni stali, bez powłoki CrN. Właściwości tribologiczne (zużycie liniowe) otrzymanych warstw oceniano przy wykorzystaniu metody trzy wałeczki–stożek. Wykazano, że odporność na zużycie przez tarcie warstw hybrydowych typu CrC+CrN jest prawie dwa razy większa od odporności pojedynczych warstw węglowych typu CrC.

## WPROWADZENIE

Perspektywnym kierunkiem badań, wg danych literaturowych [L. 1–7], jest wytwarzanie warstw typu duplex lub hybrydowych w procesach obróbki cieplno-chemicznej połączonych z obróbką PVD. Wskutek synergicznego efektu, spowodowanego połączeniem dwóch pojedynczych procesów, uzyskuje się warstwy hybrydowe o doskonałych właściwościach użytkowych, znacznie lepszych niż w przypadku pojedynczych procesów [L. 1, 2]. Przykład stanowią mogą warstwy hybrydowe typu warstwa azotowana/powłoka CrN otrzymywane w kolejnych procesach: azotowania gazowego, połączonego z następną obróbką – osadzaniem powłoki z azotku chromu metodą łukowo-próżniową PVD, które charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie przez tarcie oraz odpornością na duże obciążenia mechaniczne i udary cieplne [L. 3–6]. Warstwy te znalazły zastosowanie w przemyśle dla zwiększania trwałości eksploatacyjnej matryc kuźniczych wykonywanych ze stali do pracy na gorąco. Niewiele jest publikacji, poza kilkoma wzmiankami, na temat możliwości łączenia procesów chromowania dyfuzyjnego z dalszą obróbką PVD [L. 6, 7].

Chromowanie dyfuzyjne stosuje się m.in. dla zwiększenia odporności na zużycie przez tarcie wyrobów ze stali oraz ich odporności korozyjnej [L. 8–12]. W praktyce można spotkać szereg odmian procesu chromowania dyfuzyjnego, różniących się między sobą ośrodkiem chromującym, którym może być atmosfera gazowa, proszek, złoże fluidalne lub kąpiel solna, przy czym największe znaczenie przemysłowe ma dziś metoda proszkowa (ang. *pack cementation powder method* [L. 12]).

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy dotyczą budowy i właściwości tribologicznych (zużycia liniowego) warstw hybrydowych typu CrC+CrN, wytwarzanych na powierzchni stali w kolejnych procesach, dyfuzyjnego chromowania wykonywanego metodą proszkową połączonego z następną obróbką PVD, wykonywaną dla osadzenia powłok CrN.

## WYTWARZANIE WARSTW

Warstwy węglowe typu CrC wytwarzano w procesie chromowania dyfuzyjnego wykonywanego tradycyjną metodą proszkową na próbkach ze stali narzędziowej stopowej X210Cr12. Chromowanie tradycyjną metodą proszkową (*pack cementation*) prowadzono w piecu elektrycznym wyposażonym w urządzenia do kontroli i regulacji temperatury.

Próbki ze stali przeznaczone do chromowania umieszczano w uprzednio przygotowanej mieszaninie proszkowej, zawierającej 60% proszku chromu o granulacji 0,063 mm, 39% kaolinu, 1% chlorku amonu –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , znajdującej się w skrzynkach o specjalnej konstrukcji. Konstrukcja skrzynek umożliwiała ich hermetyczne uszczelnianie podczas procesu, za pomocą emalii, która topi się w temperaturze powyżej  $600^\circ\text{C}$ , skutecznie zapobiegając utlenianiu wsadu. Wypełnione skrzynki umieszczano w komorze pieca i wygrzewano. Procesy chromowania dyfuzyjnego prowadzono w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ , w czasie 10 h. Po procesie chromowania stosowano obróbkę cieplną (hartowanie  $990^\circ\text{C}/0,5$  h i odpuszczanie  $200^\circ\text{C}/2$  h).

Warstwy hybrydowe typu CrC+CrN wytwarzano w kolejnych procesach dyfuzyjnego chromowania metodą proszkową połączonego z następną obróbką PVD, wykonywaną metodą łukowo-próżniową, dla osadzenia powłok azotku chromu CrN. Parametry osadzania powłok azotku chromu na powierzchni chromowanej stali narzędziowej podano w **Tabeli 1**.

Procesy chromowania dyfuzyjnego przeprowadzono w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie, zaś obróbka PVD wykonana była w Instytucie Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu.

**Tabela 1. Parametry procesu osadzania azotku chromu**

Table 1. Parameters of the chromium nitride deposition process

Rodzaj procesu	Atmosfera	Ciśnienie p [mbar]	Napięcie polaryzacji podłoża $U_{\text{BIAS}}$ [V]	Temperatura podłoża T [ $^\circ\text{C}$ ]	Czas t [min]
Trawienie jonami Cr	–	$1 \cdot 10^{-4}$	$-750 \div -950$	400	6
Osadzanie CrN	100% $\text{N}_2$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	– 150	330	150

## METODYKA BADAŃ

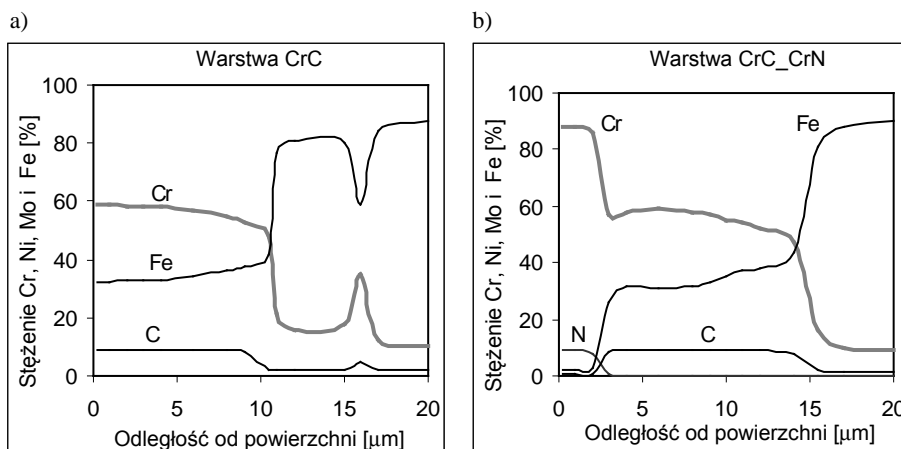
Badania budowy warstw obejmowały: ich mikrostrukturę i skład fazowy, rozkłady stężenia pierwiastków oraz pomiary grubości warstw i twardości. Badania mikrostruktury warstw wykonano na wypolerowanych i wytrawionych poprzecznych zglądach metalograficznych próbek przy użyciu mikroskopu optycznego firmy Nikon typu LV150. Skład fazowy warstw określano metodą rentgenowskiej analizy fazowej za pomocą dyfraktometru, z zastosowaniem promieniowania  $\text{CoK}\alpha$ . Analizę liniową stężenia pierwiastków w warstwach przeprowadzono przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego Cameca z WDS. Pomiary twardości HV 0,02 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. 13]. 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. 14]. 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

Rentgenowska analiza fazowa chromowanych próbek, ze stali X210Cr12 z warstwami węglowymi typu CrC, wykazała obecność węgla ( $(Cr, Fe)_7C_3$ ), oraz ślady azotku  $(Cr, Fe)_2N$ . Obserwacje mikrostruktury warstwy węglowej typu CrC na zgładach metalograficznych trawionych nitałem ujawniły obecność białej, trudnej do wytrawienia, warstwy oddzielonej wyraźną granicą od podłoża. Rozkłady stężenia Cr, Fe i C w warstwach węglowych typu CrC charakteryzowały się stopniowym zmniejszaniem zawartości chromu w miarę wzrostu odległości od powierzchni, od ok. 60% w strefie przy powierzchni warstwy do ok. 50% na granicy pomiędzy warstwą a podłożem ze stali (Rys. 1a). Zmniejszanie zawartości chromu w warstwie było związane z jednoczesnym wzrostem stężenia żelaza, przy czym zawartość węgla utrzymywała się na poziomie ok. 9%.

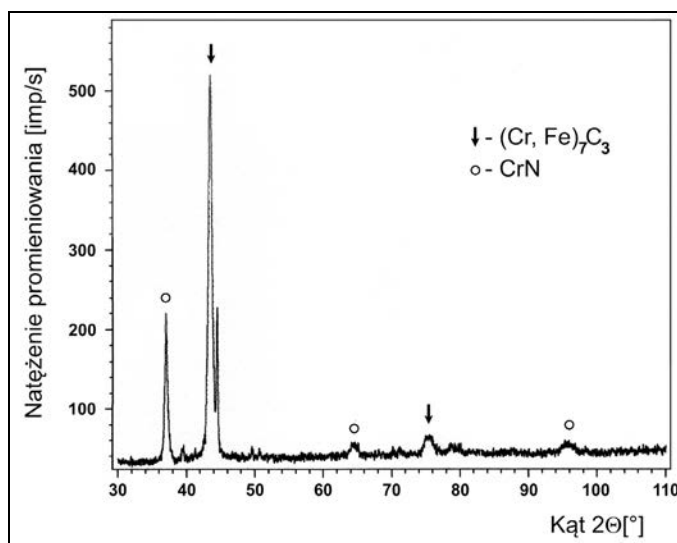


Rys. 1. Rozkłady stężenia składników w warstwie węglowej typu CrC – (a) oraz hybridowej typu CrC+CrN – (b)

Fig. 1. Depth profiles of elements concentration of the CrC type carbide layer – (a) and the CrC+CrN type hybrid layer – (b)

Grubość warstwy wynosiła ok. 11  $\mu\text{m}$ . Twardość warstwy, tuż przy jej powierzchni, osiągała ok. 1700 HV 0,02.

Rentgenowska analiza fazowa powierzchni próbek ze stali X210Cr12 z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN wykazała obecność węgla chromu typu  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  oraz azotku chromu CrN, **Rys. 2**.



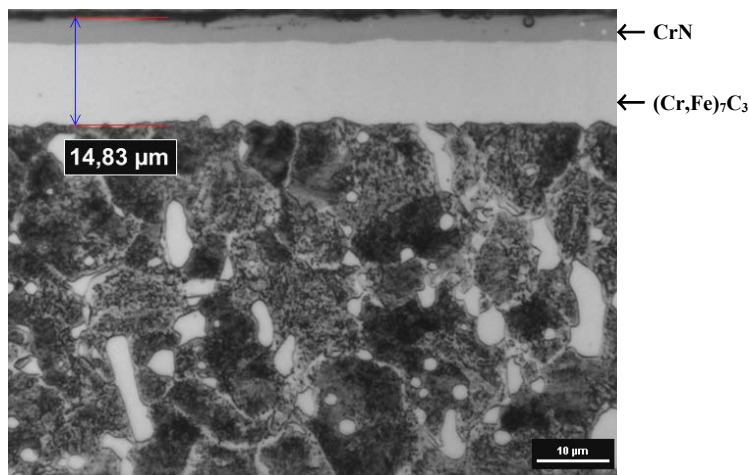
**Rys. 2.** Dyfraktogram rentgenowski z powierzchni próbki ze stali X210Cr12 z warstwą hybrydową typu CrC+CrN

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the X210Cr12 steel surface with the CrC+CrN type hybrid layer

Mikrostrukturę próbki z warstwą hybrydową typu CrC+CrN, ujawnioną na zglądach metalograficznych trawionych nitałem, pokazano na **Rys. 3**. W podłożu stali X210Cr12 widoczne są węgliki chromu pierwotne (duże) oraz wtórne (małe), stanowiące składnik strukturalny tej stali.

Obserwacje mikrostruktury próbki z warstwą hybrydową typu CrC+CrN ujawniły obecność dwóch stref: powłoki azotku chromu o grubości ok. 3  $\mu\text{m}$  w obszarze przylegającym do powierzchni warstwy oraz węgla chromu o grubości ok. 11  $\mu\text{m}$  w obszarze pomiędzy powłoką CrN a podłożem ze stali (**Rys. 3**).

Rozkłady stężenia Cr, Fe, C i N w warstwach hybrydowych typu CrC+CrN pokazano na **Rys. 1b**. Maksymalne stężenie azotu i chromu w powłoce azotku chromu CrN przylegającej do powierzchni warstwy hybrydowej wynosiło odpowiednio: ok. 9% N i 88% Cr. Maksymalne stężenie chromu w obszarze warstwy pomiędzy powłoką CrN a podłożem stali zajmowanym przez węgiel  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  wynosiło ok. 60% Cr, przy czym zawartość węgla utrzymywała się na stałym poziomie ok. 9% C.



**Rys. 3. Mikrostruktura stali X210Cr12 z warstwą hybrydową typu CrC+CrN. Traw. 2% $\text{HNO}_3$**

Fig. 3. Microstructure of X210Cr12 steel with CrC+CrN type hybrid layer. Etched with 2% $\text{HNO}_3$

Całkowita grubość warstwy hybrydowej typu CrC+CrN wynosiła ok. 14  $\mu\text{m}$  a jej twardość w strefie tuż przy powierzchni osiągała ok. 2000 HV 0,02.

### Właściwości tribologiczne warstw

Badania odporności na zużycie przez tarcie metodą trzy wałeczki–stożek przeprowadzono dla próbek ze stali X210Cr12 z warstwami:

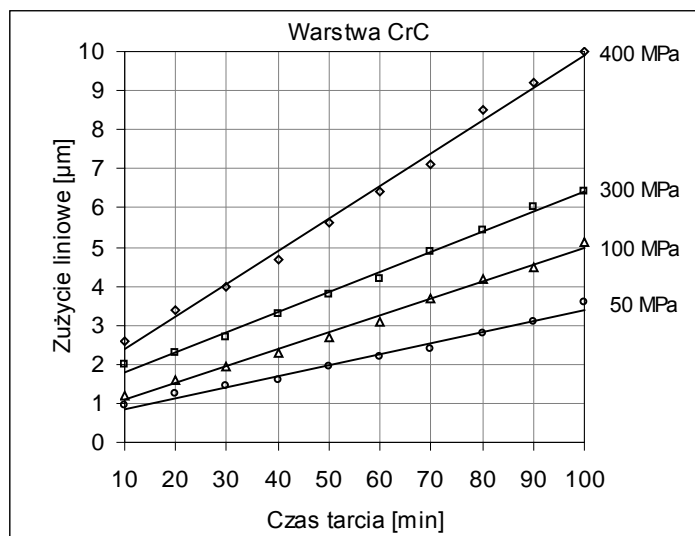
- węglkową typu CrC wytworzoną na powierzchni stali w procesie chromowania dyfuzyjnego,
- hybrydową typu CrC+CrN wytworzoną w dwóch procesach: chromowanie dyfuzyjne – osadzanie powłoki CrN metodą łukowo-próżniową PVD.

Dla porównania wyznaczono odporność na zużycie przez tarcie dla próbek ze stali X210Cr12, bez warstwy, poddanych tylko utwardzaniu cieplnemu (hartowanie 990°C/0,5 h i odpuszczanie 200°C/2 h).

Charakterystyki tribologiczne próbek z warstwami, węglkowymi typu CrC oraz hybrydowymi typu CrC+CrN, pokazano na **Rysunkach 4 i 5**.

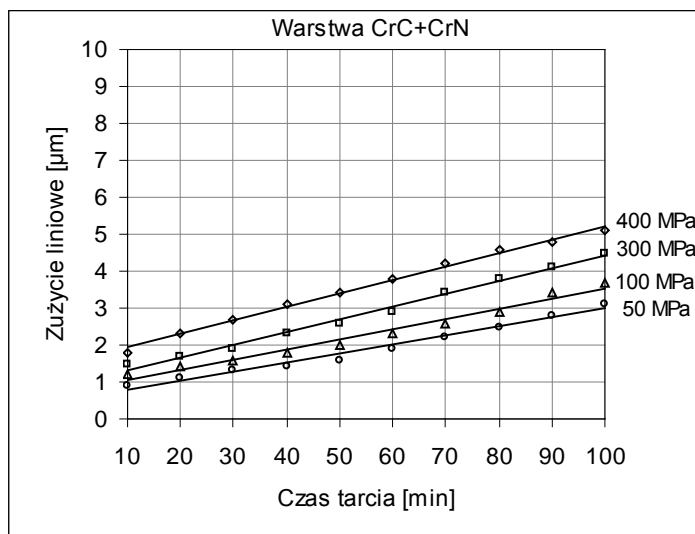
Porównanie zużycia liniowego badanych próbek przy różnych naciskach jednostkowych dla czasu tarcia  $t = 100$  min pokazano na **Rys. 6**.

Porównanie to wykazało, że zużycie liniowe chromowanych próbek ze stali X210Cr12 z warstwami węglkowymi typu CrC jest dwukrotnie mniejsze od zużycia próbek z tej stali, bez warstw, poddanych jedynie obróbce cieplnej. Świadczy to o dobrych właściwościach tribologicznych węglkowych warstw chromowanych. Kolejna obróbka – osadzanie azotku chromu CrN metodą PVD,



Rys. 4. Zużycie liniowe próbek ze stali X210Cr12 z warstwami węglowymi typu CrC, w zależności od czasu tarcia dla różnych nacisków jednostkowych

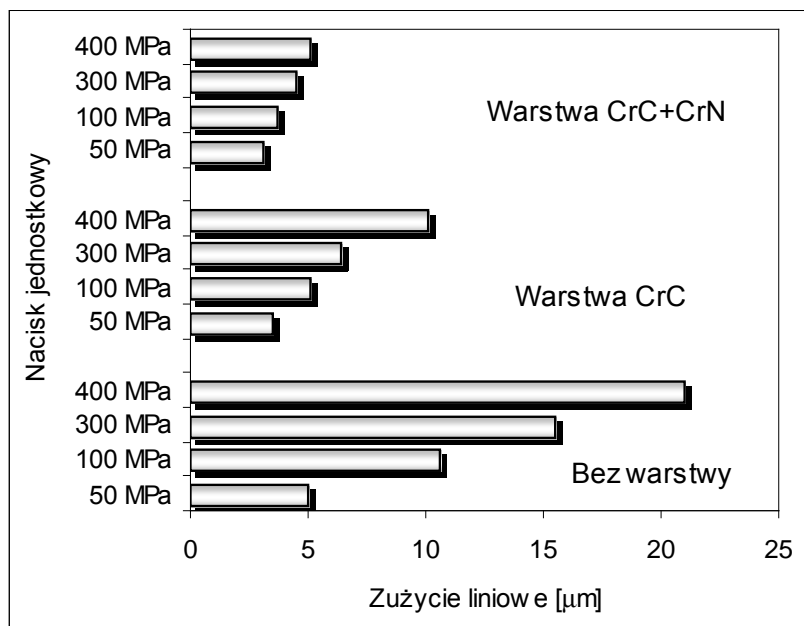
Fig. 4. Linear wear of the X210Cr12 steel samples with the CrC type carbide layers vs. friction time and units pressure



Rys. 5. Zużycie liniowe próbek ze stali X210Cr12 z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN, w zależności od czasu tarcia dla różnych nacisków jednostkowych

Fig. 5. Linear wear of the X210Cr12 steel samples with the CrC+CrN type hybrid layers vs. friction time and units pressure

przeprowadzona po procesie chromowania dyfuzyjnego, powoduje prawie dwukrotny wzrost odporności na zużycie przez tarcie wskutek wytworzenia warstwy hybrydowej typu CrC+CrN. Na przykład zużycie liniowe próbek z warstwami węglkowymi typu CrC przy nacisku jednostkowym 400 MPa dla czasu tarcia 100 min wynosi 10,1  $\mu\text{m}$ , podczas gdy dla próbek z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN wartość ta jest równa 5,1  $\mu\text{m}$ .



Rys. 6. Zużycie liniowe próbek ze stali X210Cr12 z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN, warstwami węglkowymi typu CrC oraz próbek ze stali bez warstw, tylko po obróbce cieplnej, dla różnych nacisków jednostkowych

Fig. 6. Linear wear of the X210Cr12 steel samples with the CrC+CrN type hybrid layers, the CrC type carbide layers and hardened steel samples without any layers, vs. units pressure

## PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych badaniach skoncentrowano się nad modyfikacją budowy węglkowych warstw chromowanych (warstw typu CrC), realizowaną poprzez połączenie procesu chromowania dyfuzyjnego, wykonywanego tradycyjną metodą proszkową z obróbką PVD dla polepszenia odporności na zużycie przez tarcie.

Chromowanie dyfuzyjne stali narzędziowej X210Cr12 tradycyjną metodą proszkową umożliwiło wytworzenie warstw zbudowanych z węgliku chromu typu  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ , zawierających ślady azotku  $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$ , podobnie jak w przypadku innych znanych metod chromowania dyfuzyjnego, w których aktywato-



rami procesu były halogenki chromu [L. 8–12]. Stężenie chromu w warstwach węglkowych stopniowo się zmniejszało od ok. 60% w strefie przy powierzchni warstwy do ok. 50% na granicy pomiędzy warstwą a podłożem ze stali, przy czym jednocześnie następował wzrost stężenia żelaza (Rys. 1a). Zawartość węgla w warstwie utrzymywała się na poziomie ok. 9%, co zgodnie z układem równowagi fazowej Cr-C odpowiada węglkowi  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  [L. 12]. Grubość warstw węglkowych typu CrC wynosiła ok. 11  $\mu\text{m}$  dla procesów chromowania wykonywanych w czasie 10 h i temperaturze 900°C, zaś ich twardość ok. 1700 HV 0,02.

Warstwy hybrydowe typu CrC+CrN, wytworzone poprzez osadzanie metodą łukowo-próżniową powłoki azotku chromu CrN na powierzchni węgla chromu, zbudowane były z dwóch stref: pierwszej, licząc od powierzchni warstwy zawierającej azotek chromu CrN, oraz drugiej znajdującej się w obszarze pomiędzy powłoką CrN a podłożem stali zawierającej głównie węglk chromu typu  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ . Grubość warstw hybrydowych wynosiła ok. 14  $\mu\text{m}$ , zaś ich twardość osiągała ok. 2000 HV 0,02.

Badania właściwości tribologicznych (zużycia liniowego) wykazały prawie dwukrotne zwiększenie się odporności na zużycie przez tarcie próbek ze stali X210Cr12 w wyniku wytworzenia na powierzchni stali warstw węglkowych typu CrC (Rys. 6). Warstwy hybrydowe typu CrC+CrN wykazywały z kolei prawie dwukrotnie większą odporność na zużycie przez tarcie w porównaniu z pojedynczymi warstwami węglkowymi typu CrC, co świadczy o ich bardzo dobrych właściwościach tribologicznych.

## LITERATURA

1. Burakowski T.: Rozważania o synergizmie w inżynierii powierzchni. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2004.
2. Mazurkiewicz A., Smolik J.: Advanced technologies of surface engineering, Technological Innovations for Sustainable Development edited by A. Mazurkiewicz, 2009, 121–140.
3. Smolik J.: Rola warstw hybrydowych typu warstwa azotowana/powłoka PVD w procesie zwiększania trwałości matryc kuźniczych. Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2007.
4. Smolik J.: Hybrid Technology for improving durability of forging dies, Technological Innovations for Sustainable Development edited by A. Mazurkiewicz, 2009, 111–153.
5. Ratajski J., Olik R., Warcholiński B., Gilewicz A., Michalski J., Kwiatkowski J., Szparaga Ł.: Przeciwwużyciowa, dwustopniowa obróbka powierzchniowa narzędzi stosowanych w przemyśle drzewnym. Inżynieria Materiałowa nr 4, 2010, 1177–1182.
6. Kasprzycka E., Smolik J., Senatorski J., Tacikowski J., Bogdański B., Koprowski M.: Właściwości tribologiczne warstw hybrydowych typu CrC+(Ni-Mo)+CrN. Tribologia nr 3, 2010, 95–103.

7. Kasprzycka E., Koprowski M., Bielanik J., Pilarczyk S., Bogdański B., Bauer I.: Właściwości tribologiczne warstw hybrydowych typu CrC+CrN wytwarzanych przez połączenie procesu chromowania próżniowego z obróbką PVD. *Tribologia* nr 5, 2011, 81–88.
8. Tacikowski J.: Wpływ węgla w stali i w żelazochromie na budowę węglkowych warstw chromowanych. *Metaloznawstwo i Obróbka Ciepła*, nr 9, 1974, 2–10.
9. Lee J.W., Wang H.C., Li J.L., Lin C.C.: Tribological properties evaluation of AISI 1095 steel chromized at different temperatures. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 188–189, 2004, 550–555.
10. 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.
11. Kasprzycka E.: Wybrane technologie w inżynierii powierzchni. W: *Inżyniera Materiałów Konstrukcyjnych*, Wyd. PW, Płock 2008, 101–126.
12. Kasprzycka E.: “Chromizing” in *Encyclopedia of Tribology*. Wang, Q. Jane and Chung, Yip-Wah (Eds.), Springer-Verlag New York Inc, Vol. 1, 2013, 382–387.
13. Senatorski J.: Podnoszenie tribologicznych właściwości materiałów przez obróbkę cieplną i powierzchniową. Wyd. IMP. Seria: Monografie IMP, Warszawa 2003.
14. PN-83/H-04302 Próba tarcia w układzie: 3 wałeczki–stożek, Warszawa 1983.

## Summary

**Tribological properties of the CrC+CrN type hybrid layers, produced on X210Cr12 steel in chromizing process by the pack powder method combined with arc evaporation PVD treatment, have been investigated. A comparison of the CrC+CrN type hybrid layers with the CrC single carbide layers, produced on steel surface without CrN coating, has been performed. Tribological properties of the layers were performed by means of taper-three rolls test. It has been proved that the resistance to abrasive wear of hybrid CrC+CrN type layers is almost two times higher than that for the single CrC carbide layers.**