

Ewa M. KASPRZYCKA^{*,**}, Jan K. SENATORSKI^{**,***},
Bogdan B. BOGDAŃSKI^{**}

**BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE
WARSTW DUPLEX TYPU CrC+(Ni-W),
WYTWARZANYCH W PROCESIE CHROMOWANIA
PRÓŻNIOWEGO POŁĄCZONYM Z OBRÓBKĄ
GALWANICZNĄ**

**STRUCTURE AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES
OF DUPLEX LAYERS OF THE CrC+(Ni-W) TYPE,
PRODUCED BY MEANS OF THE VACUUM CHROMIZING
PROCESS TOGETHER WITH GALVANIC TREATMENT**

Słowa kluczowe:

warstwy dyfuzyjne, właściwości tribologiczne, chromowanie dyfuzyjne,
obróbka galwaniczna

Key-words:

diffusion layers, tribological properties, diffusion chromizing, galvanic
treatment

* Politechnika Warszawska, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, 09-400
Płock, ul. Łukasiewicza 17.

** Instytut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa, tel.: (22)
5602911, fax. (22) 663 43 32, e-mail: kasp@imp.edu.pl; tel.: (22) 5602943, fax. (22)
663 43 32, e-mail: jsen@imp.edu.pl; tel.: (22) 5602641, fax. (22) 5602922, e-mail:
bogdan@imp.edu.pl

*** Politechnika Radomska, Wydział Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia, Katedra
Technologii i Materiałoznawstwa, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

Streszczenie

W pracy omówiono sposób wytwarzania warstw duplex typu CrC+(Ni-W) na powierzchni stali narzędziowej, stanowiący połączenie procesu chromowania próżniowego z obróbką galwaniczną. Wykonano pomiary grubości warstw, zbadano ich morfologię oraz wyznaczono rozkłady stężeń pierwiastków w strefie dyfuzyjnej tych warstw. Określono właściwości tribologiczne warstw. Stwierdzono, że odporność na zużycie przez tarcie warstw duplex typu CrC+(Ni-W) wytworzonych w procesie chromowania próżniowego na stali pokrytej powłoką elektrolityczną, jest porównywalna z odpornością warstw węglkowych typu CrC, wytwarzanych bez wstępnego osadzania powłoki elektrolitycznej.

WPROWADZENIE

Procesy chromowania dyfuzyjnego stosuje się w celu podwyższenia trwałości narzędzi i części maszyn narażonych podczas eksploatacji na zużycie przez tarcie. Odporność na zużycie przez tarcie wykazują warstwy chromowane o strukturze węglkowej, uzyskiwane na stalach o średniej i wysokiej zawartości węgla [L. 1–5]. Perspektywnym kierunkiem badań w inżynierii powierzchni jest łączenie różnych technologii w celu uzyskania warstw powierzchniowych o lepszych własnościach użytkowych i większej trwałości eksploatacyjnej niż w przypadku warstw wytwarzanych za pomocą tylko jednej obróbki [L. 6–8].

W pracy omówiono wyniki badań dotyczących budowy oraz właściwości tribologicznych warstw duplex typu CrC+(Ni-W) wytwarzanych w procesie chromowania próżniowego na powierzchni stali narzędziowej pokrytej stopem elektrolitycznym Ni-W.

Z możliwych do zastosowania obecnie technik wytwarzania warstw dyfuzyjnych najbardziej perspektywiczne są technologie energooszczędne, nie powodujące skażenia środowiska naturalnego. Do takich technik można zaliczyć metodę chromowania próżniowego polegającą na wygrzewaniu stali w atmosferze par chromu w warunkach obniżonego ciśnienia, opracowaną w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej [L. 9, 10].

Badania warstw węglkowych wytwarzanych na powierzchni stali narzędziowych w procesie chromowania próżniowego wykazały ich bardzo dobre właściwości tribologiczne oraz niedostateczną odporność na korozję m.in. w agresywnych środowiskach przemysłu spożywczego, zawierających niektóre kwasy organiczne oraz jony chlorkowe [L. 11, 12]. Dla

polepszenie odporności korozyjnej warstw węglkowych przeprowadzono modyfikację ich budowy poprzez zastosowanie elektrolitycznego osadzania stopów niklu na powierzchni stali przed procesami chromowania próżniowego. Wytwarzane w ten sposób warstwy charakteryzowały się doskonałą odpornością korozyjną [L. 13].

Problemem badawczym niniejszej pracy była ocena właściwości tribologicznych warstw duplex typu CrC+(Ni-W), otrzymywanych w procesie chromowania próżniowego na powierzchni stali narzędziowej pokrytej elektrolitycznie stopem Ni-W oraz ich porównanie z właściwościami tribologicznymi pojedynczych warstw węglkowych (warstwy typu CrC), wytwarzanych bezpośrednio na powierzchni tej stali, bez powłoki elektrolitycznej.

WYTWARZANIE WARSTW

Procesy chromowania dyfuzyjnego prowadzono w piecu próżniowym z zimną komorą w zakresie temperatur $1100\div 1150^{\circ}\text{C}$ przy obniżonym ciśnieniu w zakresie od 10^2 do 10^{-3} Pa. Sposób wytwarzania warstw dyfuzyjnych w procesie chromowania próżniowego stanowi przedmiot patentu [L. 10]. Po procesie chromowania próżniowego stosowano utwardzanie cieplne.

Warstwy duplex typu CrC+(Ni-W) wytworzono w procesie chromowania próżniowego na powierzchni stali narzędziowej X210Cr12 pokrytej elektrolitycznie stopem Ni-W zawierającym 70% Ni i 30% W. Grubość powłoki elektrolitycznej wynosiła 5 μm .

Dla porównania wytworzono również warstwy węglkowe typu CrC, otrzymywane bezpośrednio na powierzchni stali X210Cr12, bez powłoki elektrolitycznej.

METODYKA BADAŃ

W ramach przeprowadzonych badań materiałowych wytworzonych warstw wykorzystano następujące metody badawcze: mikroskopię optyczną, mikroanalizę rentgenowską oraz rentgenowską analizę strukturalną.

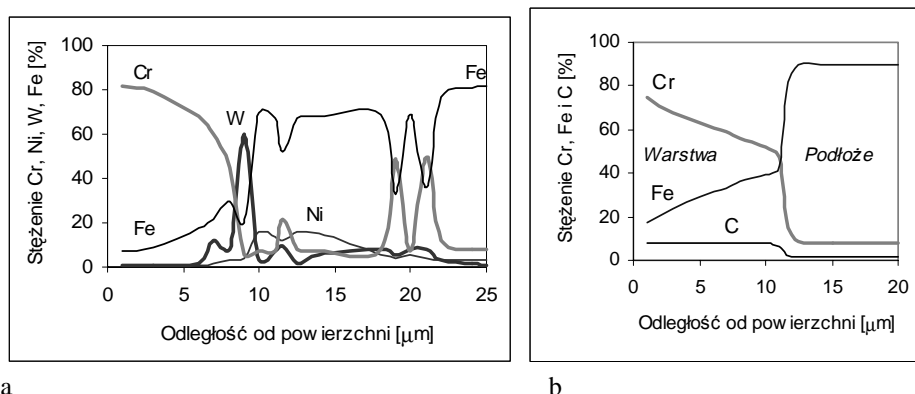
Właściwości tribologiczne warstw dyfuzyjnych były oceniane na podstawie prób tarcia ślizgowego przy styku skoncentrowanym [L. 14]. Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono metodą trzy wałeczki–stożek zgodnie z normą PN-83/H-04302 [L. 15].

WYNIKI BADAŃ

Budowa warstw

Rentgenowska analiza strukturalna powierzchni próbek z warstwami duplex typu CrC+(Ni-W), otrzymanymi w procesie chromowania próżniowego na powierzchni stali X210Cr12 pokrytej stopem Ni-W, wykazała obecność węgla chromu typu $(Cr, Fe)_7C_3$, węglików typu $(W, Me)C$ oraz ślady austenitu. Natomiast próbki z warstwami węglkowymi typu CrC, wytwarzanymi bezpośrednio na powierzchni stali X210Cr12, bez powłoki elektrolitycznej, zawierały wyłącznie węgiel chromu typu $(Cr, Fe)_7C_3$. Badania mikrostruktury warstw duplex typu CrC+(Ni-W) oraz warstw węglkowych, przeprowadzone na mikroskopie optycznym, ujawniły w obu przypadkach obecność białych, nietrawiących się warstw, oddzielonych wyraźną granicą od podłoża.

Profile stężenia Cr, Ni, W i Fe w warstwach duplex typu CrC+(Ni-W), uzyskane z wykorzystaniem mikroanalizatora rentgenowskiego (**Rys. 1 a**), wskazywały na obecność węgla chromu typu $(Cr, Fe)_7C_3$, w strefie przypowierzchniowej warstwy o grubości ok. 8 μm . Stężenie chromu w węglu osiągało 82% wag. przy zawartości żelaza ok. 8% wag.



Rys. 1. Profile stężenia pierwiastków w warstwach chromowanych wytworzonych na powierzchni stali X210Cr12: a – warstwa duplex typu CrC+(Ni-W), wytworzona na powierzchni stali pokrytej powłoką elektrolityczną Ni-W, b – warstwa węglkowa typu CrC wytworzona bezpośrednio na powierzchni stali, bez powłoki elektrolitycznej

Fig. 1. Depth profiles of elements concentration of chromized layers produced on the X210Cr12 steel surface: a – CrC+(Ni-W) duplex layer, produced on the steel surface covered with Ni-W electrolytic layer, b – CrC carbide layer, produced on the steel surface, without electrolytic layer

W odległości 9 μm od powierzchni zarejestrowano skokowy wzrost stężenia wolframu do 60% wartości wag., przy jednoczesnym obniżeniu zawartości żelaza, co w tym przypadku może wskazywać na obecność węglika typu (W, Me)C.

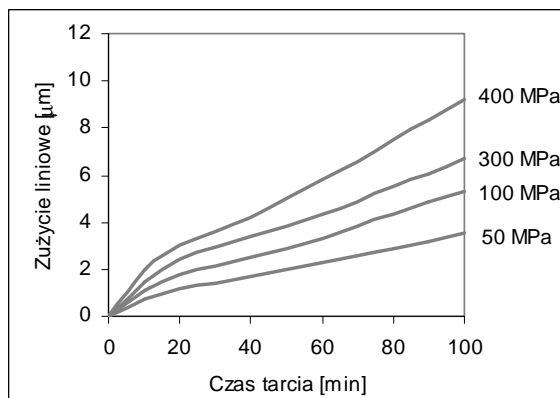
W odległości powyżej 9 μm od powierzchni zaobserwowano zwiększoną zawartość niklu, ok. 16% wag., przy czym stężenie tego pierwiastka stopniowo się obniżało w miarę wzrostu odległości od powierzchni. Całkowita grubość strefy dyfuzyjnej wynosiła ok. 50 μm . Rozkłady stężenia Cr, Fe i C w warstwach wytworzonych bezpośrednio na powierzchni stali X210Cr12, zawierających węglík (Cr, Fe)₇C₃, charakteryzowały się stopniowym zmniejszaniem zawartości chromu w miarę wzrostu odległości od powierzchni, od ok. 78% w strefie przypowierzchniowej warstwy do ok. 50% na granicy pomiędzy warstwą a podłożem (**Rys. 1 b**). Zmniejszanie zawartości chromu w warstwie było związane z jednoczesnym wzrostem stężenia żelaza, przy czym zawartość węgla utrzymywała się na poziomie ok. 9%. Grubość warstwy węglíkowej wynosiła ok. 10 μm .

Właściwości tribologiczne warstw

Badania odporności na zużycie przez tarcie chromowanych próbek w układzie: trzy wałeczki – przeciwpróbka stożkowa przeprowadzono na maszynie typu I-47-K-54 przy prędkości stożka – $n = 576$ obr./min oraz naciskach jednostkowych: 50, 100, 300 i 400 MPa stosując smarowanie z zastosowaniem oleju Lux podawanego kroplowo ze stałym wydatkiem 30 kropli/min. Pomiarów przeprowadzono dla chromowanych próbek z warstwami:

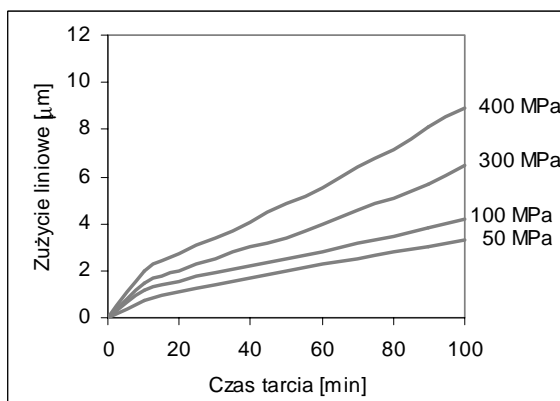
- warstwa duplex typu CrC+(Ni-W), wytworzona w procesie chromowania na powierzchni stali X210Cr12 pokrytej stopem Ni-W,
- warstwa węglíkowa typu CrC, wytworzona w procesie chromowania bezpośrednio na powierzchni stali X210Cr12.

Wyniki pomiarów pokazano na **Rysunkach 2 i 3**.



Rys. 2. Zużycie liniowe próbek z warstwami duplex typu CrC+(Ni-W) w zależności od czasu tarcia i nacisku jednostkowego

Fig. 2. Linear wear of the samples with CrC+(Ni-W) duplex layers vs. friction time and units pressure

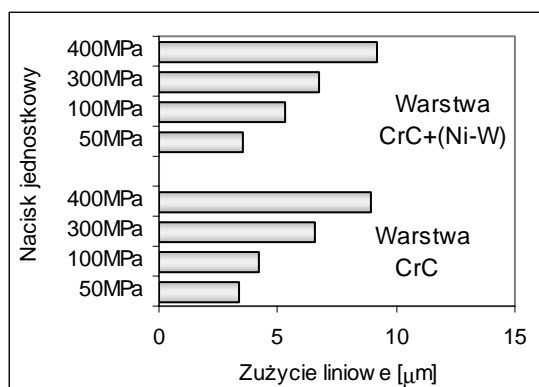


Rys. 3. Zużycie liniowe próbek z węglkowymi warstwami chromowanymi typu CrC w zależności od czasu tarcia i nacisku jednostkowego

Fig. 3. Linear wear of the samples with CrC chromized carbide layers vs. friction time and units pressure

Małe wartości zużycia liniowego otrzymane dla obu rodzajów warstw świadczą o ich korzystnych właściwościach tribologicznych. Porównanie zużycia liniowego chromowanych próbek, przedstawione na **Rys. 4**, wykazało, że wartości zużycia liniowego próbek z warstwami duplex typu CrC+(Ni-W), otrzymywanymi w procesie chromowania próżniowego na powierzchni stali X210Cr12 pokrytej powłoką Ni-W, są porównywalne z wartościami otrzymanymi dla warstw węglkowych typu

CrC, wytwarzanych bezpośrednio na powierzchni stali, bez powłoki elektrolitycznej.



Rys. 4. Porównanie zużycia liniowego chromowanych próbek ze stali narzędziowej z warstwami duplex CrC+(Ni-W) oraz próbek z węglukowymi warstwami chromowanymi CrC w zależności od czasu tarcia i nacisku jednostkowego

Fig. 4. A comparison between the linear wear of tool steel samples with the CrC+(Ni-W) duplex layers, and the CrC carbide layer, vs. friction time and units pressure

Zużycie liniowe badanych warstw, przy największej wartości nacisku jednostkowego 400 MPa dla czasu tarcia 100 min, wynosiło odpowiednio 9,19 μm dla warstwy CrC+(Ni-W) oraz 8,97 μm dla warstwy CrC.

PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych badaniach skoncentrowano się na modyfikacji składu fazowego warstw chromowanych węglukowych, zrealizowanej poprzez zastosowanie elektrolitycznego nakładania stopu Ni-W na powierzchnię stali narzędziowej X210Cr12 przed procesem dyfuzyjnym, zmierzającej do polepszenia odporności korozyjnej tych warstw, przy jednoczesnym zachowaniu ich dobrej odporności na zużycie przez tarcie.

Modyfikacja struktury fazowej węglukowych warstw chromowanych, przeprowadzana poprzez nakładanie powłoki elektrolitycznej ze stopu Ni-W (70%Ni+30%W) o grubości 5 μm na powierzchnię stali X210Cr12, przed procesem chromowania próżniowego, umożliwiła wytworzenie warstw duplex typu CrC+(Ni-W), złożonych z węgluków chromu (Cr, Fe)₇C₃, węgluków typu (W, Me)C oraz austenitu.

Odporność na zużycie przez tarcie próbek z warstwami chromowanymi duplex typu CrC+(Ni-W), wyznaczona metodą trzy wałeczki–stożek, przy naciskach jednostkowych 50, 100, 300 i 400 MPa, była tego samego rzędu co warstw węglkowych typu CrC. Małe wartości zużycia liniowego otrzymane dla chromowanych próbek w obu przypadkach świadczyły o dobrych właściwościach tribologicznych tych warstw.

Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach Programu Wieloletniego nr PW-004/ITE/04/2004 pn. „Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008”.

LITERATURA

1. Veprek S., Veprek-Heiman M.J.G.: Industrial applicationns of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*. t. 2002, 2008, p. 5063–5073.
2. 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, s. 550÷555.
3. Wu C-L., Luo C-P., Chen Z-H., Zou G-F.: Microstructure and formation mechanism of composite chromized layer of H13 steel. *Transactions of Materials and Heat Treatment (China)*, Vol. 28, nr 3, 2007, s. 93÷97.
4. Huiling C., Luo C. P. Jangwen L., Ganfeng Z.: Phase transformations in low-temperature chromized 0,45 wt%C plain carbon steel. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 201, 2007, s. 7970÷7977.
5. Korenaga A., Ogawa M., Miyaka K., Nakano M., Murakami T., Sasaki S.: Tribological Properties of the Textured Surface on Slideway. *Proceedings of 2-nd European Conference on Tribology ECOTIB 2009*, p. 511–516, Pisa, Italy.
6. Batista J.C.A., Godoy C., Matthews A.: Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single layered) PVD (Ti, Al)N, TiN and Cr-N coatings. *Tribology International* 35 (2002), p. 363–372.
7. Lee S.Y., Kim G.S., Kim B-S.: Mechanical properties of duplex layer formed on AISI 403 stainless steel by chromizing and boronizing treatment. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 177–178, 2004, s. 178÷184.
8. Huang Yuan-Sheng, Qiu Wan-Qi, Luo Cheng-Ping: Study on deposition of diamond films on steels with chromizing layer. *Mater. Sci. Eng.* Vol. 23, no. 1, 2005, p. 64–66.

9. Kasprzycka E.: Antykorozyjne warstwy dyfuzyjne wytwarzane z par metali (Cr, Ti) przy obniżonym ciśnieniu. Wyd. IMP, seria „Monografie IMP”, Warszawa 2002.
10. Kasprzycka E., Tacikowski J. i inni: Sposób chromowania próżniowego stali. Patent RP nr 159 324, Warszawa 1993.
11. Kasprzycka E., Senatorski J.: Structure and Tribological Properties of Carbide Layers Produced in Vacuum Chromizing Process. Tribologia nr 3 (207) 2006, s. 87–93.
12. Kasprzycka E.: Diffusion carbide layers produced on tool steel surface in vacuum chromizing process. Problemy Mašinstroenija i Avtomatizacji, nr 1, vol. 5, 2006, s. 159÷161.
13. Kasprzycka E., Królikowski A.: Corrosion Resistant Carbide Layers Produced in Chromizing Process Combined with Galvanic Treatment. Physico-Chemical Mechanics of Materials (Ukraine) nr 5, vol. 2, 2006, s. 649÷654.
14. Senatorski J.: Podnoszenie tribologicznych właściwości materiałów przez obróbkę cieplną i powierzchniową. Wyd. IMP, seria „Monografie IMP”, Warszawa 2003.
15. PN-83/H-04302 Próba tarcia w układzie: 3 wałeczki–stożek, Warszawa 1983.

Recenzent:
Jerzy SMOLIK

Summary

In this paper, duplex layers of the CrC+(Ni-W) type produced on tool steel surface, in combined galvanic and vacuum chromizing processes, are investigated. Studies of layer thickness, their morphology, and concentration depth profiles of elements in diffusion zone of these layers have been carried out. Tribological properties of the layers have been determined. It has been proved, that the wear resistance by friction of duplex layers of the CrC+(Ni-W) type, produced by means vacuum chromizing of steel covered with electrolytic coating, is just as good as carbides layers of the CrC type, produced on the steel surface without electrolytic coatings.

