

Ewa KASPRZYCKA<sup>\*,\*\*</sup>, Jerzy SMOLIK<sup>\*\*\*</sup>, Jan SENATORSKI<sup>\*\*,\*</sup>,  
Jan TACIKOWSKI<sup>\*\*</sup>, Bogdan BOGDAŃSKI<sup>\*\*</sup>,  
Mariusz KOPROWSKI<sup>\*</sup>

## WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE WARSTW HYBRYDOWYCH TYPU CrC+(Ni-Mo)+CrN

## TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF HYBRID LAYERS OF CrC+(Ni-Mo)+CrN TYPE

### Słowa kluczowe:

warstwy dyfuzyjne, właściwości tribologiczne, chromowanie dyfuzyjne, obróbka galwaniczna, obróbka PVD

### Key words:

diffusion layers, tribological properties, diffusion chromizing, galvanic treatment, PVD treatment

---

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

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

\*\*\* Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

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

## Streszczenie

W pracy omówiono wyniki badań dotyczących właściwości tribologicznych warstw hybrydowych typu CrC+(Ni-Mo)+CrN wytwarzanych na powierzchni stali 4H13 w połączonych procesach: obróbce galwanicznej, chromowania próżniowego, obróbce PVD metodą łukowo-próżniową. Właściwości tribologiczne próbek z warstwami oceniano metodą trzy wałeczki–stożek. Badania porównawcze wykazały, że odporność na zużycie przez tarcie warstw hybrydowych typu CrC+(Ni-Mo)+CrN jest kilka razy większa od odporności warstw duplex typu CrC+(Ni-Mo) wytworzonych w procesie chromowania próżniowego na stali pokrytej powłoką elektrolityczną, jak również warstw węglkowych typu CrC.

## WPROWADZENIE

Dyfuzyjne nasycanie powierzchni stali pierwiastkami metalicznymi, takimi, jak np. chrom, stosuje się w celu zwiększania trwałości narzędzi i części maszyn, narażonych w eksploatacji na zużycie przez tarcie, jak również dla polepszenia odporności korozyjnej wyrobów stalowych [L. 1÷6]. Odporność na zużycie przez tarcie wykazują warstwy chromowane o strukturze węglkowej wytwarzane na stalach o średniej lub wysokiej zawartości węgla [L. 7÷9].

Perspektywnym kierunkiem badań w inżynierii powierzchni jest łączenie różnych technologii w celu uzyskania warstw powierzchniowych o lepszych właściwościach użytkowych i większej trwałości eksploatacyjnej niż w przypadku warstw wytwarzanych za pomocą tylko jednej obróbki [L. 10].

Polepszenie odporności korozyjnej warstwy dyfuzyjnej można uzyskać m.in. przez elektrolityczne nakładanie niklu lub jego stopów na powierzchnię stali przed procesem dyfuzyjnym. W badaniach własnych dotyczących procesu chromowania próżniowego przeprowadzono modyfikację budowy warstw chromowanych o strukturze węglkowej, poprzez nałożenie powłoki elektrolitycznej ze stopu Ni-Mo na powierzchnię stali przed procesem dyfuzyjnym [L. 11, 12]. Warstwy duplex typu CrC+(Ni-Mo) otrzymane w wyniku tej modyfikacji charakteryzowały się zwiększoną odpornością na korozję, przy jednoczesnym zachowaniu ich dobrej odporności na zużycie przez tarcie.

Polepszenie właściwości tribologicznych warstw dyfuzyjnych, np. azotowanych lub chromowanych, można uzyskać dzięki osadzaniu po-

włók CrN na ich powierzchni, przy zastosowaniu metody łukowo-próżniowej PVD [L. 13].

Przedmiotem badań prowadzonych w niniejszej pracy była ocena właściwości tribologicznych warstw hybrydowych wytwarzanych w połączonych procesach: obróbki galwanicznej, chromowania próżniowego i obróbki PVD.

## WYTWARZANIE WARSTW

Warstwy dyfuzyjne o strukturze węglkowej (warstwy typu CrC) wytwarzano na powierzchni stali 4H13 (X39CrMo17-1 wg PN EN) w procesach chromowania próżniowego realizowanych w zakresie temperatur 1080÷1100°C, w czasie 1–10 h, przy obniżonym ciśnieniu ok. 10<sup>-2</sup> Pa. Sposób wytwarzania warstw dyfuzyjnych w procesie chromowania próżniowego stanowi przedmiot patentu [L. 14]. Dla poprawy właściwości podłoża stali, po procesach chromowania próżniowego przeprowadzano ulepszenie cieplne.

Warstwy duplex typu CrC+(Ni-Mo) wytwarzano w procesie chromowania próżniowego na powierzchni stali narzędziowej 4H13 pokrytej elektrolitycznie stopem Ni-Mo zawierającym 70% Ni i 30% Mo. Grubość powłoki elektrolitycznej wynosiła 5 μm.

Warstwy hybrydowe typu CrC+(Ni-Mo)+CrN wytwarzano w procesie chromowania próżniowego, na powierzchni stali narzędziowej pokrytej stopem elektrolitycznym Ni-Mo, połączonym osadzaniem powłok CrN metodą PVD łukowo-próżniową po procesie dyfuzyjnym.

## METODYKA BADAŃ

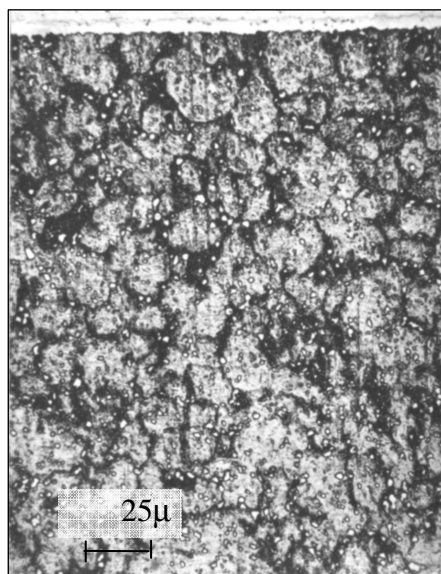
W badaniach budowy warstw posługiwano się metodami: mikroskopii optycznej oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej.

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

## WYNIKI BADAŃ

### Budowa warstw

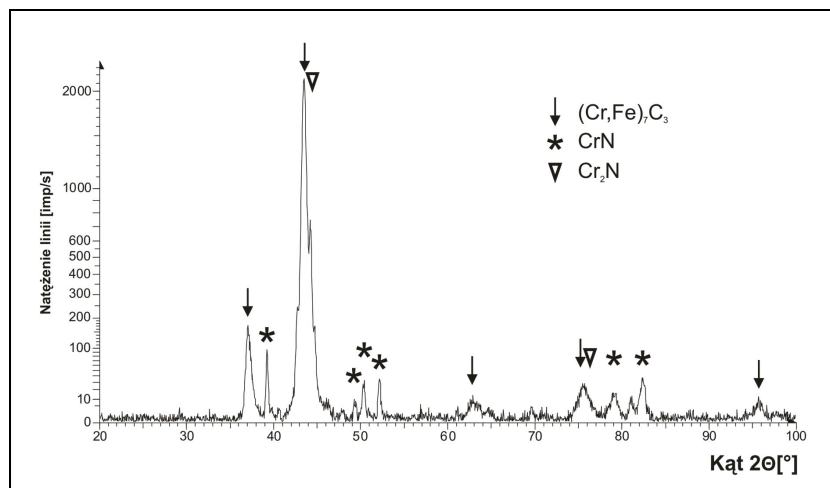
Mikrostrukturę węglkowej warstwy chromowanej (węglkowa warstwa typu CrC), ujawnioną za pomocą trawienia nitałem szlifów metalograficznych chromowanych próbek, pokazano na **Rys. 1**. Biała, trudna do wytrawienia, warstwa oddzielona jest wyraźną granicą od podłoża. Rentgenowska analiza strukturalna powierzchni chromowanych próbek ze stali 4H13 wykazała obecność węglika  $(Cr, Fe)_7C_3$ . Grubość warstwy chromowanej typu CrC wynosiła ok. 10  $\mu m$ .



**Rys. 1.** Mikrostrukturawarstwy węglkowej wytworzonej na stali 4H13

Fig. 1. Microstructure of chromized carbide layer on 4H13 steel

Rentgenowska analiza strukturalna powierzchni próbek z warstwami duplex typu  $CrC+(Ni-Mo)$ , otrzymanymi w procesie chromowania próżniowego na powierzchni stali 4H13 pokrytej stopem Ni-Mo, wykazała obecność węglika chromu typu  $(Cr, Fe)_7C_3$  oraz ślady węglików typu  $(Mo, Cr)C$ . Natomiast na powierzchni próbek, z warstwami hybrydowymi typu  $CrC+(Ni-Mo)+CrN$ , stwierdzono obecność węglika  $(Cr, Fe)_7C_3$  oraz azotków  $Cr_2N$  i  $CrN$  (**Rys. 2**). Grubość warstwy hybrydowej typu  $CrC+(Ni-Mo)+CrN$  wynosiła ok. 35  $\mu m$ .



**Rys. 2. Dyfraktogram warstwy hybrydowej typu CrC+(Ni-Mo)+CrN**

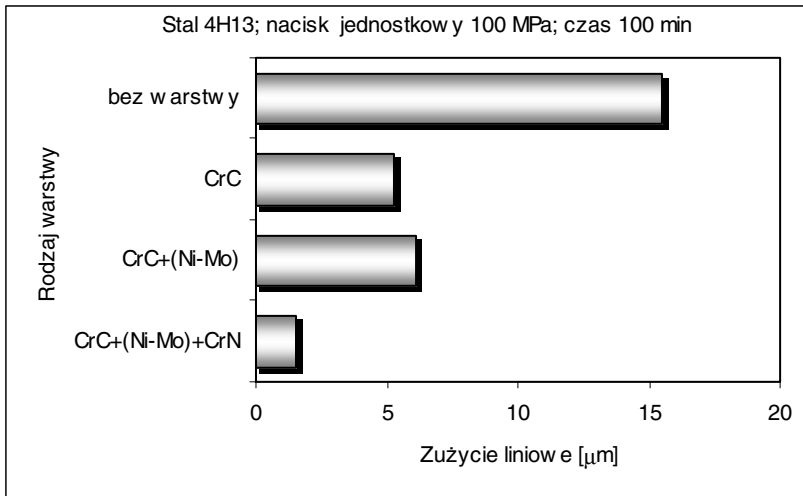
Fig. 2. Diffractogram pattern of CrC+(Ni-Mo)+CrN hybrid layer

### 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: 100 i 300 MPa dla czasu tarcia 100 min, stosując smarowanie olejem Lux podawanym kroplowo ze stałym wydatkiem 30 kropli/min. Pomiaru przeprowadzono dla chromowanych próbek ze stali 4H13 z warstwami:

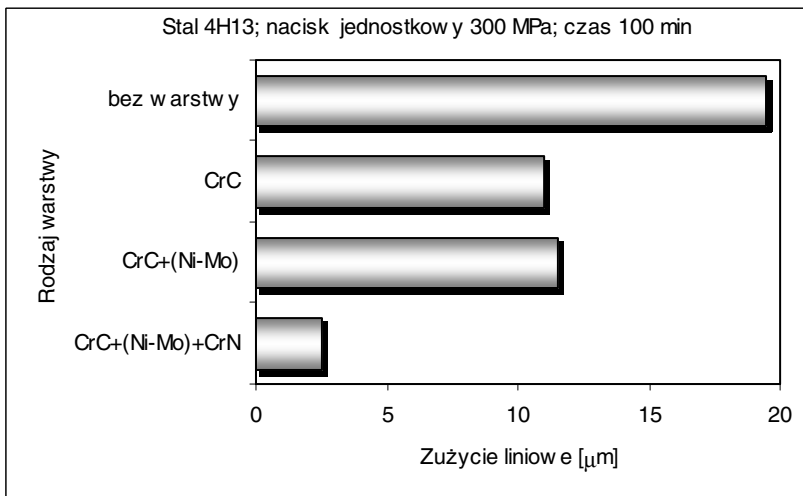
- warstwa węglkowa typu CrC, wytworzona na powierzchni stali w procesie chromowania próżniowego,
- warstwa duplex typu CrC+(Ni-Mo), wytworzona w dwóch procesach: osadzanie powłoki ze stopu Ni-Mo na powierzchni stali metodą galwaniczną + chromowanie próżniowe,
- warstwa hybrydowa typu CrC+(Ni-Mo)+CrN, wytworzona w trzech procesach: osadzanie powłoki ze stopu Ni-Mo na powierzchni stali metodą galwaniczną + chromowanie próżniowe + osadzanie powłoki CrN metodą łukowo-próżniową PVD.

Dla porównania wyznaczono odporność na zużycie przez tarcie dla próbek ze stali 4H13, bez warstwy, poddanych ulepszeniu cieplnemu. Wyniki pomiarów pokazano na **Rys. 3 i 4**.



**Rys. 3. Zużycie liniowe próbek z warstwami węglowymi typu CrC, duplex typu CrC+(Ni-Mo) i hybrydowymi typu CrC+(Ni-Mo)+CrN oraz próbek bez warstwy po ulepszeniu cieplnym, dla nacisku jednostkowego 100 MPa**

Fig. 3. Linear wear of samples with: carbide CrC type layers, the CrC+(Ni-Mo) duplex layers, the CrC+(Ni-Mo)+CrN hybrid layers and toughening 4H13 steel samples without any layers for 100 MPa units pressure



**Rys. 4. Zużycie liniowe próbek z warstwami węglowymi typu CrC, duplex typu CrC+(Ni-Mo) i hybrydowymi typu CrC+(Ni-Mo)+CrN oraz próbek bez warstwy po ulepszeniu cieplnym, dla nacisku jednostkowego 300 MPa**

Fig. 4. Linear wear of samples with: carbide CrC type layers, the CrC+(Ni-Mo) duplex layers, the CrC+(Ni-Mo)+CrN hybrid layers and toughening 4H13 steel samples without any layers for 300 MPa units pressure

Porównanie zużycia liniowego próbek ze stali 4H13 z warstwami chromowanymi oraz próbek bez warstwy poddanych ulepszaniu cieplnemu, dla nacisku jednostkowego 100 MPa, wykazało prawie trzykrotne zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie wskutek wytworzenia na jej powierzchni warstw węglkowych typu CrC lub warstw duplex typu CrC+(Ni-Mo) oraz dziesięciokrotne zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie dla warstw hybrydowych typu CrC+(Ni-Mo)+CrN (**Rys. 3**). Podobnie, dla większego nacisku jednostkowego – 300 MPa, stwierdzono prawie dwukrotne zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie wskutek wytworzenia warstw węglkowych typu CrC lub warstw duplex typu CrC+(Ni-Mo) oraz ośmiokrotne zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie dla warstw hybrydowych typu CrC+(Ni-Mo)+CrN (**Rys. 4**).

## PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych badaniach skoncentrowano się nad modyfikacją budowy warstw chromowanych węglkowych (warstwy typu CrC), realizowaną poprzez zastosowanie elektrolitycznego nakładania stopu Ni-Mo na powierzchnię stali 4H13 przed procesem dyfuzyjnym, dla polepszenia odporności korozyjnej tych warstw, oraz osadzania powłoki CrN metodą łukowo-próżniową PVD po procesie chromowania próżniowego, dla polepszenia odporności na zużycie przez tarcie. Przeprowadzono ocenę właściwości tribologicznych warstw hybrydowych wytwarzanych w połączonych procesach: obróbki galwanicznej, chromowania próżniowego i obróbki PVD.

Modyfikacja budowy węglkowych warstw chromowanych, przeprowadzana poprzez nakładanie powłoki elektrolitycznej ze stopu Ni-Mo (70%Ni+30%Mo) o grubości 5µm na powierzchnię stali 4H13, przed procesem chromowania próżniowego, umożliwiła wytworzenie warstw duplex typu CrC+(Ni-Mo), złożonych z węglków chromu (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> oraz węglków typu (Mo, Cr)C. Odporność na zużycie przez tarcie próbek z warstwami duplex typu CrC+(Ni-Mo), wyznaczona metodą trzy waleczki–stożek, przy naciskach jednostkowych 100 i 300 MPa, była równie dobra jak warstw węglkowych typu CrC, przy czym w obu przypadkach odporność na zużycie przez tarcie była ponad dwukrotnie większa od odporności materiału wyjściowego.

W warstwach hybrydowych typu CrC+(Ni-Mo)+CrN, wytwarzanych w trzech kolejnych procesach: osadzanie powłoki ze stopu Ni-Mo na

powierzchni stali metodą galwaniczną + chromowanie próżniowe + osadzanie powłoki CrN metodą łukowo-próżniową PVD, stwierdzono obecność węgla ( $(Cr, Fe)_7C_3$ ) oraz azotków  $Cr_2N$  i CrN. Odporność na zużycie przez tarcie tych warstw była ponadtrzykrotnie większa od odporności warstw duplex typu CrC+(Ni-Mo) oraz 8–10 razy większa od odporności materiału wyjściowego.

Małe wartości zużycia liniowego otrzymane dla warstw hybrydowych typu CrC+(Ni-Mo)+CrN świadczyły o ich bardzo dobrych właściwościach tribologicznych.

*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. Dubinin G. N.: Diffuzionnoe chromirovanie splavov. Mašinostroenie, Moskva, 1964.
2. Kasprzycka E.: Antykorozyjne warstwy dyfuzyjne wytwarzane z par metali (Cr, Ti) przy obniżonym ciśnieniu. Wyd. IMP. Seria: Monografie IMP, Warszawa 2002.
3. Młynarczyk A.: Modyfikowanie budowy i właściwości jedno- i wieloskładnikowych dyfuzyjnych warstw węglików chromu, wanadu i tytanu wytwarzanych na stalach metodą proszkową. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2005.
4. Kasprzycka E., Tacikowski J.: Chromowanie dyfuzyjne. W ks.: Obróbka cieplna metali. Ośrodek Szkoleniowy Instytutu Mechaniki Precyzyjnej. Warszawa 2009.
5. 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.
6. 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.
7. 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.



8. Kasprzycka E.: Diffusion carbide layers produced on tool steel surface in vacuum chromizing process. *Problemy Mašinostroenija i Avtomatizacjii*, nr 1, vol. 5, 2006, s.159÷161.
9. Kasprzycka E., Tacikowski J., Senatorski J., Bogdański B.: Właściwości mechaniczne warstw dyfuzyjnych złożonych z węglików chromu i tytanu wytwarzanych na stalach narzędziowych. *Inżynieria Powierzchni* nr 2, 2009, s. 56–61.
10. Burakowski T.: Rozważania o synergizmie w inżynierii powierzchni. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2004.
11. 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.
12. Kasprzycka E., Bogdański B.: Properties of the CrC+(Ni-Mo) Duplex Layers Produced in Vacuum Chromizing Process Together with Galvanic Treatment. *Problemy Mašinostroenija i Avtomatizacjii*, vol. 2, 2009, s. 97÷99.
13. Smolik J.: Rola warstw hybrydowych typu warstwa azotowana/ powłoka PVD w procesie zwiększania trwałości matryc kuźniczych. Instytut Technologii Eksploatacji – PIB. Radom 2007.
14. Kasprzycka E., Tacikowski J. i inni: Sposób chromowania próżniowego stali. Patent RP nr 159 324, Warszawa 1993.
15. PN-83/H-04302 Próba tarcia w układzie: 3 wałeczki–stożek, Warszawa 1983.

**Recenzent:**  
**Tadeusz BURAKOWSKI**

## Summary

**In this paper, the tribological properties of hybrid layers of the CrC+(Ni-Mo)+CrN type produced on 4H13 steel surface, in combined galvanic treatment, vacuum chromizing process and the arc evaporation PVD process, have been investigated. Investigations of layer thickness and their phase composition have been conducted. Tribological properties of the layers were performed by means of taper – three rolls test. It has been proved that the wear resistance by friction of hybrid CrC+(Ni-Mo) +CrN layers is several times higher than that for the CrC+(Ni-Mo) duplex layers and the CrC carbide layers.**