

**Bogdan BOGDAŃSKI\***, **Ewa KASPRZYCKA\*\***,  
**Jan TACIKOWSKI\***, **Jan K. SENATORSKI\*\*\***,  
**Mariusz KOPROWSKI\*\***

**WARSTWY WĘGLIKOWE WYTWARZANE  
W PROCESIE CHROMOWANIA PRÓŻNIOWEGO  
NA POWIERZCHNI STALI POKRYTEJ STOPAMI  
NIKLU Z PIERWIASTKAMI WĘGLIKOTWÓRCZYMI**

**CARBIDE LAYERS PRODUCED IN VACUUM CHROMIZING  
PROCESS ON STEEL SURFACE COVERED WITH NICKEL  
ALLOYS CONTAINING CARBIDE-FORMING ELEMENTS**

**Słowa kluczowe:**

warstwy dyfuzyjne, właściwości tribologiczne, chromowanie dyfuzyjne, obróbka galwaniczna

**Key-words:**

diffusion layers, tribological properties, diffusion chromizing, galvanic treatment

---

\* Instytut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa, tel.: (22) 5602641, fax. (22) 5602922; e-mail: bogdan@imp.edu.pl

\*\* Politechnika Warszawska, Szkoła Nauk Technicznych i Społecznych w Płocku, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock.

\*\*\* Politechnika Radomska, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom; e-mail: jsen@imp.edu.pl

## Streszczenie

W pracy omówiono wyniki badań warstw duplex typu CrC+(Ni-Mo), CrC+(Ni-W) oraz CrC+Ni, wytwarzanych na powierzchni stali narzędziowej w procesie chromowania próżniowego połączonym z obróbką galwaniczną. Przeprowadzono pomiary grubości i twardości warstw oraz badania ich mikrostruktury. Określono właściwości tribologiczne warstw. Stwierdzono, że odporność na zużycie przez tarcie warstw duplex typu CrC+(Ni-Mo) oraz CrC+(Ni-W) wytworzonych w procesie chromowania próżniowego na stali pokrytej stopami niklu z pierwiastkami węglotwórczymi jest równie dobra jak warstw węglkowych typu CrC, wytwarzanych bezpośrednio na powierzchni stali, bez powłoki elektrolitycznej. Warstwy te wykazywały dużą odporność na zużycie przez tarcie, podczas gdy próbki z warstwami duplex typu CrC+Ni oraz próbki ze stali narzędziowej bez warstwy, nie wykazywały dobrych właściwości tribologicznych.

## WPROWADZENIE

Nowoczesne techniki wytwarzania warstw dyfuzyjnych powinny być energooszczędne, materiałooszczędne oraz ekologiczne. Do takich technik można zaliczyć metodę chromowania próżniowego opracowaną w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej [L. 1, 2].

Warstwy chromowane o strukturze węglkowej, wytwarzane metodą próżniową, charakteryzują się doskonałymi właściwościami tribologicznymi [L. 3]. Wadą warstw węglkowych jest niedostateczna ich odporność na korozję w roztworach wodnych zawierających niektóre kwasy (np. kwas octowy lub siarkowy) [L. 1, 3]. Zwiększenie odporności korozyjnej warstw, wg danych literaturowych [L. 1, 4, 5], można uzyskać m.in. przez elektrolityczne nakładanie niklu przed procesem dyfuzyjnym.

Wyniki badań własnych [L. 6], dotyczących warstw chromowanych o strukturze węglkowej, wykazały, że dzięki połączeniu procesu chromowania próżniowego z wstępnym osadzaniem na powierzchni stali powłok elektrolitycznych z niklu lub jego stopów, Ni-W lub Ni-Mo, można otrzymać warstwy duplex typu CrC+Ni, CrC+(Ni-Mo) lub CrC+(Ni-W), których odporność na korozję jest kilka razy większa od odporności korozyjnej warstw węglkowych typu CrC, wytwarzanych bezpośrednio na powierzchni stali, bez powłoki elektrolitycznej. Badania właściwości tribologicznych tych warstw wykazały, że warstwy duplex typu CrC+(Ni-W)

lub CrC+(Ni-Mo), wytwarzane poprzez osadzanie na powierzchni stali powłok ze stopów niklu zawierających pierwiastki węglotwórcze Mo lub W, przed procesami chromowania próżniowego, wykazują w niektórych przypadkach dobrą odporność na zużycie przez tarcie [L. 6], podczas gdy warstwy duplex typu CrC+Ni, otrzymywane przez nakładanie powłok z czystego niklu na powierzchnię stali przed chromowaniem, nie są odporne na zużycie przez tarcie. Celem pracy było zbadanie budowy warstw duplex typu CrC+(Ni-W) oraz CrC+(Ni-Mo) w połączeniu z badaniami ich odporności na zużycie przez tarcie, dla wyjaśnienia, dlaczego obecność pierwiastków węglotwórczych, wolframu lub molibdenu, w stopach niklu, osadzanych na powierzchni stali przed dyfuzyjnymi procesami chromowania próżniowego, umożliwia wytwarzanie warstw wykazujących dobre właściwości tribologiczne, podczas gdy warstwy duplex typu CrC+Ni, otrzymywane poprzez osadzanie czystego niklu na powierzchni stali nie wykazują odporności na zużycie przez tarcie.

### WYTWARZANIE WARSTW

Procesy chromowania dyfuzyjnego prowadzono w piecu próżniowym z zimną komorą w temperaturze 1125°C, w czasie 8 h, przy obniżonym ciśnieniu od  $10^2$  do  $10^{-3}$  Pa. Sposób wytwarzania warstw dyfuzyjnych w procesie chromowania próżniowego stanowi przedmiot patentu [L. 2]. Po procesie chromowania próżniowego stosowano utwardzanie cieplne.

Warstwy duplex typu CrC+(Ni-W), CrC+(Ni-Mo) oraz CrC+Ni wytwarzano w procesie chromowania próżniowego na powierzchni stali narzędziowej X210Cr12 pokrytej elektrolitycznie stopami niklu, odpowiednio Ni-W (70% Ni i 30% W), Ni-Mo (70% Ni i 30% Mo) oraz czystym niklem (100%Ni). Grubość powłoki elektrolitycznej wynosiła 5  $\mu\text{m}$ . Dla porównania wytwarzano również warstwy węglkowe typu CrC, otrzymywane bezpośrednio na powierzchni stali X210Cr12, bez powłoki elektrolitycznej.

### METODYKA BADAŃ

W badaniach budowy warstw posługiwano się metodami: rentgenowskiej analizy fazowej, mikroskopii optycznej i skaningowej. Rentgenowską analizę fazową wykonywano za pomocą dyfraktometrów firmy Philips PW-1710. Mikrostrukturę warstw oceniano z wykorzystaniem mikroskopu optycznego Nikon LV 150. Badania skaningowe w połączeniu z ana-

lizą składu chemicznego w mikroobszarach wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu firmy HITACHI S-3500N, wyposażonego w detektor BSE i spektrometr rentgenowski z dyspersją energii EDS Thermo Noran Vantage. Pomiary mikrotwardości w strefie dyfuzyjnej warstw wykonano na zglądach prostopadłych do powierzchni próbek, stosując mikrotwardościomierz firmy Zwick. Właściwości tribologiczne warstw dyfuzyjnych były oceniane na podstawie prób tarcia ślizgowego przy styku skoncentrowanym [L. 7]. Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono metodą trzy wałeczki–stożek na maszynie typu I-47-K-54 [L. 8].

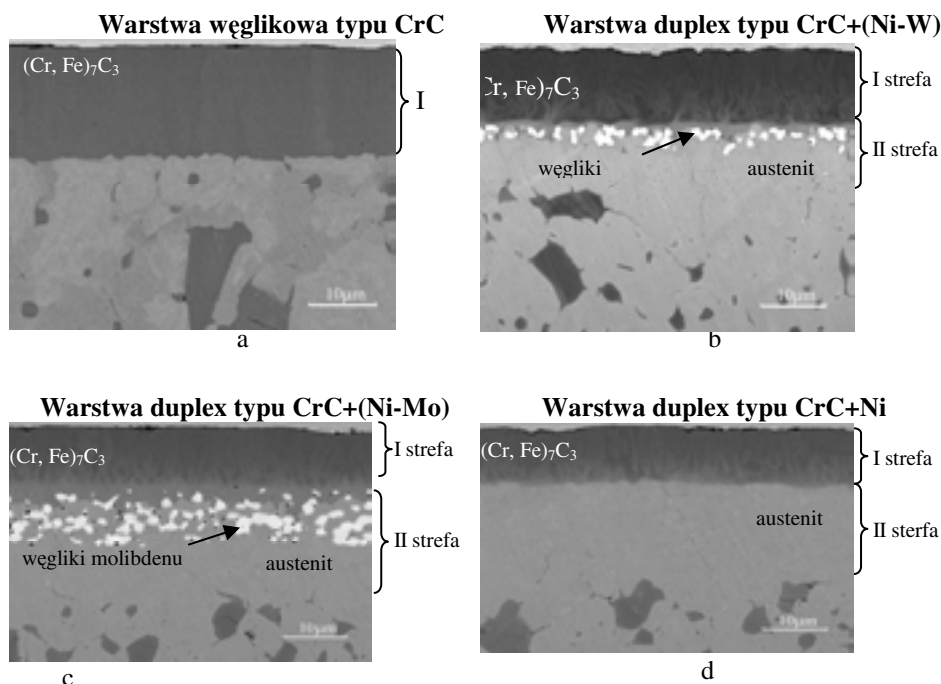
## WYNIKI BADAŃ

### Budowa warstw

Obrazy skaningowe warstw węglkowych CrC oraz duplex typu CrC+(Ni-W), CrC+(Ni-Mo) i CrC+Ni, otrzymywanych na powierzchni stali X210Cr12 pokazano na **Rys. 1**. Grubości warstw, ich skład fazowy oraz twardość podano w **Tab. 1**. Z przeprowadzonego porównania (**Rys. 1, Tab. 1**) wynika, że warstwy duplex typu CrC+(Ni-W), CrC+(Ni-Mo) oraz CrC+Ni mają budowę złożoną z dwóch stref. Pierwszą strefę stanowi węglik  $(Cr, Fe)_7C_3$ , zaś w drugiej strefie we wszystkich przypadkach stwierdzono obecność fazy austenicznej.

Jednak w osnowie austenicznej warstw duplex typu CrC+(Ni-W), CrC+(Ni-Mo), w odróżnieniu od warstw CrC+Ni, znajdują się rozproszone drobne węgliki pierwiastków węglkotwórczych, odpowiednio wolframu lub molibdenu (widoczne białe wydzielenia w obszarze pod węglikiem chromu), stanowiące pewien rodzaj kompozytu o twardości 1020–1050 HV<sub>0,02</sub>. Kompozyt ten, którego osnowę stanowi miękka faza austeniczna, umocniony jest twardą fazą, którą stanowią węgliki pierwiastków węglkotwórczych. Grubość warstw typu duplex, otrzymywanych w procesie chromowania na powierzchni stali X210Cr12 pokrytej stopami niklu lub czystym niklem, wynosi ok. 50  $\mu\text{m}$ .

Warstwa węglkowa wytworzona w procesie chromowania próżniowego, bezpośrednio na powierzchni stali X210Cr12, bez powłoki elektrolitycznej, zbudowana jest z węglika  $(Cr, Fe)_7C_3$ . Grubość warstwy węglkowej wynosi 15  $\mu\text{m}$ , a twardość ok. 1800 HV<sub>0,02</sub> (**Tab. 1, Rys. 1a**).



**Rys. 1. Obrazy skaningowe warstw węglkowych typu CrC(a) oraz warstw duplex: b – CrC+(Ni-W), c – CrC+(Ni-Mo), d – CrC+Ni, na powierzchni stali X210Cr12**

Fig. 1. The SEM images of the carbide layers of the CrC type (a) and duplex layers: b – CrC+(Ni-W), c – CrC+(Ni-Mo), d – CrC+Ni, on the X210Cr12 steel surface

**Tabela 1. Porównanie budowy warstw węglkowych CrC, duplex typu CrC+(Ni-W), CrC+(Ni-Mo) i CrC+Ni, wytworzonych na powierzchni stali X210Cr12**

Table 1. A comparison between the structure of the CrC carbide layers and of the CrC+(Ni-W), the CrC+(Ni-Mo) and the CrC+Ni duplex type layers structure produced on the X210Cr12 steel surface

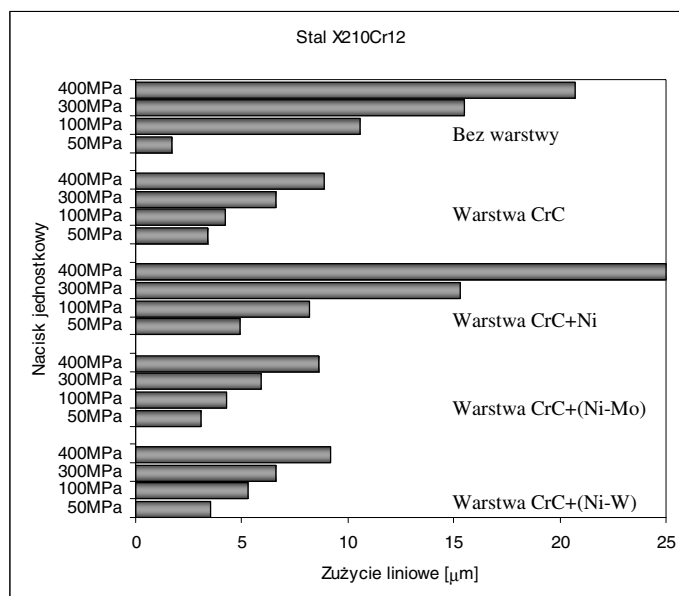
Rodzaj warstwy	Grubość warstwy [L. µm]	Skład fazowy warstwy	Twardość warstwy HV 0,02
Węglkowa CrC	15	węglik (Cr, Fe)C	1800
Duplex CrC+(Ni-W)	50	I strefa: węglik (Cr, Fe)C II strefa: austenit + węgliki (W, Fe, Cr)C	1680 1050
Duplex CrC+(Ni-Mo)	50	I strefa: węglik (Cr, Fe)C II strefa: austenit + węgliki (Mo, Fe, Cr)C	1600 1020
Duplex CrC+Ni	50	I strefa: węglik (Cr, Fe)C II strefa: austenit	1380 220

### Właściwości tribologiczne warstw

Badania odporności na zużycie przez tarcie chromowanych próbek ze stali X210Cr12 wykonano przy naciskach jednostkowych: 50, 100, 300 i 400 MPa. Badania przeprowadzono dla następujących rodzajów próbek:

- próbki z warstwami węglkowymi CrC, wytworzonymi w procesie chromowania bezpośrednio na powierzchni stali X210Cr12,
- próbki z warstwami duplex typu CrC+Ni, wytworzonymi w procesie chromowania na powierzchni stali X210Cr12 pokrytej niklem.
- próbki z warstwami duplex typu CrC+(Ni-Mo), wytworzonymi w procesie chromowania na powierzchni stali X210Cr12 pokrytej stopem Ni-Mo,
- próbki z warstwami duplex typu CrC+(Ni-W), wytworzonymi w procesie chromowania na powierzchni stali X210Cr12 pokrytej stopem Ni-W.

Dla porównania przeprowadzono również ocenę odporności na zużycie przez tarcie próbek ze stali X210Cr12, bez warstw chromowanych, poddanych obróbce cieplnej (hartowaniu i odpuszczaniu). Wyniki badań podano na **Rys. 2**.



**Rys. 2. Porównanie zużycia liniowego próbek ze stali X210Cr12, bez warstwy (po obróbce cieplnej), próbek z warstwami węglkowymi typu CrC oraz warstwami duplex typu CrC+(Ni-W), CrC+(Ni-Mo), CrC+Ni**

Fig. 2. A comparison between the linear wear of the X210Cr12 steel samples without the layer (with heat treatment) and with the CrC type carbide layers and the CrC+(Ni-W), CrC+(Ni-Mo), CrC+Ni duplex type layers

Odporność na zużycie przez tarcie próbek ze stali X210Cr12 z warstwami duplex typu CrC+(Ni-W) oraz CrC+(Ni-Mo) wyznaczona metodą trzy wałeczki–stożek, przy naciskach jednostkowych 50, 100, 300 i 400 MPa, była tego samego rzędu co próbek z warstwami węglkowymi typu CrC (**Rys. 2**). Próbki z warstwami duplex typu CrC+Ni oraz próbki ze stali (po obróbce cieplnej) bez warstwy nie wykazywały odporności na zużycie przez tarcie.

## WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Chromowanie próżniowe stali narzędziowej X210Cr12 umożliwia wytworzenie warstw zbudowanych z węgliku chromu  $(Cr, Fe)_7C_3$  o twardości ok. 1800 HV 0,02. Grubość tej warstwy wynosi 15  $\mu m$ .
2. Modyfikacja budowy węglkowych warstw chromowanych CrC, przeprowadzane przez nakładanie powłoki elektrolitycznej ze stopów niklu, zawierających pierwiastki węglkotwórcze, W lub Mo, na powierzchni stali narzędziowych przed procesem chromowania próżniowego, umożliwiło wytworzenie warstw duplex typu CrC+(Ni-W) lub CrC+(Ni-Mo), charakteryzujących się budową strefową. Pierwszą strefę tych warstw, licząc od powierzchni, stanowi węgiel chromu  $(Cr, Fe)_7C_3$ , o twardości 1600÷1680 HV0,02. Drugą strefę stanowi faza austenityczna zawierająca rozproszone drobne węgliki odpowiednio wolframu lub molibdenu wpływające w sposób istotny na zwiększenie twardości tego obszaru (1020÷1050 HV 0,02). Drugą strefę warstw duplex typu CrC+(Ni-W) oraz CrC+(Ni-Mo) stanowi więc kompozyt zbudowany z miękkiej osnowy austenitycznej umocnionej twardą fazą, którą tworzą dyspersyjne węgliki wolframu lub molibdenu.
3. Warstwy duplex typu CrC+Ni, wytwarzane w procesie chromowania próżniowego na powierzchni stali pokrytych czystym niklem, zbudowane są z dwóch stref, przy czym pierwszą strefę stanowi twardy węgiel chromu  $(Cr, Fe)_7C_3$ , zaś drugą strefę stanowi miękka faza austenityczna o twardości 220÷240 HV 0,02.
4. Odporność na zużycie przez tarcie próbek, ze stali X210Cr12 z warstwami duplex typu CrC+(Ni-W) oraz CrC+(Ni-Mo) wyznaczona metodą trzy wałeczki–stożek, przy naciskach jednostkowych 50, 100,

300 i 400 MPa, była porównywalna z odpornością próbek z warstwami węglkowymi typu CrC (**Rys. 2**), podczas gdy próbki z warstwami duplex typu CrC+Ni oraz próbki ze stali bez warstwy (po obróbce cieplnej) nie wykazywały odporności na zużycie przez tarcie.

5. O dobrej odporności na zużycie przez tarcie warstw duplex typu CrC+(Ni-W), CrC+(Ni-Mo) decyduje ich budowa, gdyż pierwszą strefę tych warstw stanowi twardy węgiel typu  $(Cr, Fe)_7C_3$ , zaś drugą strefę stanowi kompozyt, zbudowany z miękkiej fazy austenitycznej umocnionej twardą fazą dyspersyjną utworzoną z węglków, odpowiednio wolframu lub molibdenu, co zapewnia dobre właściwości tribologiczne, w odróżnieniu od warstw duplex typu CrC+Ni, w których druga strefa zawiera miękką fazę austenityczną.

*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. Kasprzycka E.: Antykorozyjne warstwy dyfuzyjne wytwarzane z par metali (Cr, Ti) przy obniżonym ciśnieniu. Wyd. IMP, seria „Monografie IMP”, Warszawa 2002.
2. Kasprzycka E., Tacikowski J. i inni: Sposób chromowania próżniowego stali. Patent RP nr 159 324, Warszawa 1993.
3. Kasprzycka E., Senatorski J.: Structure and Tribological Properties of Carbide Layers Produced in Vacuum Chromizing Process. Tribologia nr 3 (207) 2006, s. 87–93.
4. Burakowski T.: Rozważania o synergizmie w inżynierii powierzchni. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2004.
5. Wierzchoń T., Rudnicki J., Bogdański A., Fleszar A., Maranda-Niedbała A., Hering M., Niedbała R.: Opracowanie podstaw technologii wytwarzania warstw wieloskład-nikowych antykorozyjnych i antyściernych na bazie kobaltu, niklu i chromu. Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, 1998, z. 8, s. 23–33.
6. Bogdański B.: Kształtowanie struktury warstwy węglkowej w procesie chromowania próżniowego wybranych gatunków stali pokrytych elektrolitycznie stopami niklu. Rozprawa Doktorska, Warszawa IMP, 2010.



7. Senatorski J.: Podnoszenie tribologicznych właściwości materiałów przez obróbkę cieplną i powierzchniową. Wyd. IMP, seria „Monografie IMP”, Warszawa 2003.
8. PN-83/H-04302, Próba tarcia w układzie: 3 wałeczki-stożek, Warszawa 1983.

**Recenzent:**  
**Jerzy MICHALSKI**

### Summary

**In this paper duplex layers of the CrC+(Ni-W), the CrC+(Ni-Mo) and the CrC+Ni type produced on tool steel surface, in combined galvanic and vacuum chromizing processes, have been investigated. Studies of layers thickness, hardness and their morphology 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) and the CrC+(Ni-Mo) type, produced in vacuum chromizing of steel covered with nickel alloys containing carbide-forming elements, is such good as carbides layers of the CrC type, produced on the steel surface without electrolytic coating. The high wear resistance of these layers has been proved, whereas tribological properties of the CrC+Ni duplex layers and the steel samples without any layers were not good.**

