

Ewa KASPRZYCKA^{*,}, Bogdan BOGDAŃSKI^{**},
Jan TACIKOWSKI^{**}, Jan SENATORSKI^{**},
Dominik SMOLIŃSKI^{***}**

**WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE WARSTW
DUPLEX WYTWARZANYCH W PROCESIE
TYTANOWANIA PRÓŻNIOWEGO NA STALI
NARZĘDZIOWEJ POKRYTEJ STOPEM NIKLU**

**PROPERTIES OF DUPLEX LAYERS PRODUCED IN
THE VACUUM TITANIZING PROCESS ON TOOL STEEL
COVERED WITH NICKEL ALLOY**

Słowa kluczowe:

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

Key words:

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

* Politechnika Warszawska, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, 09-400 Płock, ul. Łukasiewicza 17, e-mail: ewa.maria.kasprzycka@neostrada.pl.

** Instytut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa, e-mail: bogdan@imp.edu.pl.

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

Streszczenie

W pracy omówiono wyniki badań dotyczących struktury oraz właściwości warstw duplex typu TiC+(Ni-Mo) wytwarzanych w procesie tytanowania próżniowego na stali narzędziowej pokrytej elektrolitycznym stopem Ni-Mo. Przeprowadzono porównanie pomiędzy warstwami duplex typu TiC+(Ni-Mo) oraz pojedynczymi warstwami węglowymi 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 przy wykorzystaniu metody trzy wałeczki-stożek. Wykazano, że odporność na zużycie przez tarcie warstw duplex typu TiC+(Ni-Mo), wytwarzanych w procesie tytanowania próżniowego na powierzchni stali pokrytej powłoką elektrolityczną Ni-Mo, jest równie dobra, jak pojedynczych warstw węglowych typu TiC, podczas gdy utwardzane cieplnie próbki ze stali, bez warstwy, nie miały dobrych właściwości tribologicznych.

WPROWADZENIE

Tytanowanie dyfuzyjne stosuje się w celu zwiększania trwałości narzędzi i części maszyn, narażonych w eksploatacji na zużycie przez tarcie. Odporność na zużycie przez tarcie wykazują warstwy tytanowane o strukturze węglkowej wytwarzane na stalach o średniej lub wysokiej zawartości węgla [L. 1–4]. Warstwy te charakteryzują się dobrymi właściwościami tribologicznymi, wysoką twardością, powyżej 2000 HV, jednak wykazują niedostateczną odporność na korozję [L. 2, 5]. Modyfikacja budowy węglkowych warstw tytanowanych, polegająca na osadzeniu powłoki ze stopu niklu na powierzchnię stali przed procesem tytanowania próżniowego, jak wykazały badania własne [L. 5–7], umożliwia wytworzenie warstw duplex typu TiC+(Ni-Mo), których odporność korozyjna, m.in. w roztworach wodnych kwasu siarkowego, była kilkakrotnie większa od odporności korozyjnej warstw węglkowych TiC, wytwarzanych bezpośrednio na powierzchni stali, bez powłoki galwanicznej. Jednak osadzenie powłoki ze stopu niklu na powierzchni stali przed procesem tytanowania, może spowodować pogorszenie właściwości tribologicznych wytwarzanych warstw [L. 8].

Przedmiotem badań prowadzonych w niniejszej pracy była ocena właściwości tribologicznych warstw duplex typu TiC+(Ni-Mo), wytwa-

rzanych w procesie tytanowania próżniowego, na powierzchni stali narzędziowej X165CrV12, pokrytej stopem niklu z molibdenem. 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 X165CrV12 (NC10 wg PN). Procesy tytanowania prowadzono w piecu próżniowym w zakresie temperatur $1050 \div 1100^\circ\text{C}$ przy obniżonym ciśnieniu $10^{-2} \div 10$ Pa. Próbkę ze stali przeznaczoną do badań umieszczano wraz z substratami warstwy (materiał zawierający tytan) w tyglach wykonanych ze stali żaroodpornej. Po ustawieniu tygli w komorze roboczej pieca uruchamiano pompy próżniowe a następnie włączano grzanie pieca. Po zakończeniu procesu wsad chłodzono razem z piecem. Sposób tytanowania próżniowego, opracowany w wyniku badań własnych, stanowi przedmiot patentu [L. 9]. Dla poprawy właściwości podłoża stali, po procesach tytanowania próżniowego przeprowadzano obróbkę cieplną (hartowanie i odpuszczanie).

Warstwy duplex typu TiC+(Ni-Mo) otrzymywano dzięki połączeniu kolejnych procesów, obróbki galwanicznej, polegającej na osadzeniu powłoki elektrolitycznej ze stopu niklu Ni-Mo na powierzchni stali X165CrV12, z następną obróbką – tytanowaniem próżniowym.

Powłoka elektrolityczna ze stopu niklu Ni-Mo, osadzana na powierzchni stali X165CrV12, zawierała 70%Ni i 30%Mo, 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, przy użyciu mikroskopu optycznego firmy Nikon typu LV150. Skład fazowy warstw tytanowanych określano metodą rentgenowskiej analizy fazowej za pomocą dyfraktometru, przy zastosowaniu promieniowania $\text{CoK}\alpha$. Analizę liniową stężenia pierwiastków w warstwach przeprowadzano

z użyciem mikroanalizatora rentgenowskiego Cameca z WDS. Pomiar 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. 10]. 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. 11]. Pomiar 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.

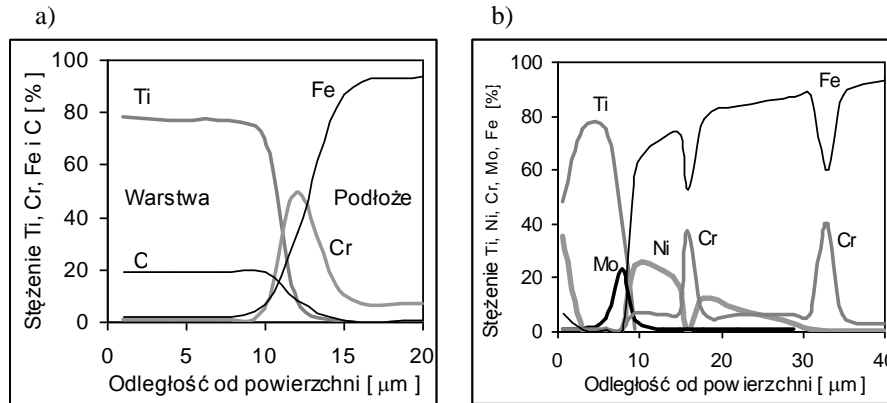
WYNIKI BADAŃ

Budowa warstw

Badania mikrostruktury warstw węglkowych typu TiC oraz warstw duplex typu TiC+(Ni-Mo), przeprowadzone na zglądach metalograficznych tytanowanych próbek trawionych nitaliem, 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 bezpośrednio na powierzchni stali (bez powłoki elektrolitycznej), wykazywała głównie obecność węgliku tytanu TiC oraz tytanów żelaza Fe₂Ti. Rozkłady stężenia pierwiastków w warstwie węglkowej TiC charakteryzowały się stałym stężeniem tytanu, żelaza i węgla w obrębie warstwy (**Rys. 1a**). Zawartość tytanu w warstwie węglkowej TiC wynosiła 78%, zaś węgla ok. 19%. Grubość warstwy wynosiła ok. 10 μm a jej twardość ok. 2800 HV 0,02.

Rentgenowska analiza fazowa powierzchni tytanowanych próbek z warstwami duplex typu TiC+(Ni-Mo), wytwarzanymi w procesie tytanowania próżniowego na powierzchni stali pokrytej stopem Ni-Mo, wykazywała obecność węglków tytanu typu TiC, (Ti, Mo)C, fazy międzymetalicznej typu NiTi oraz ślady austenitu. Rozkłady stężenia pierwiastków Ti, Ni, Mo, Cr i Fe w warstwach duplex typu TiC+(Ni-Mo), uzyskane za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego (**Rys. 1b**), wskazywały na obecność węgliku tytanu przy powierzchni tych warstw oraz głębiej węglków molibdenu (charakterystyczny, skokowy wzrost stężenia tytanu do 78% i molibdenu do 22%, przy jednoczesnym obniżeniu stężenia żelaza). Świadczyła o tym również duża twardość obszaru warstwy zawie-

rającego węgliku tytanu i molibdenu, 1800 HV 0,02. Z kolei obszar warstwy znajdujący się pomiędzy węglikami tytanu i molibdenu a podłożem stali charakteryzował się dużą zawartością niklu (do 23%). Całkowita grubość warstwy wynosiła ok. 30 μm .



Rys. 1. Rozkłady stężenia składników w warstwie węglkowej typu TiC – (a) oraz duplex typu TiC+(Ni-Mo) – (b)

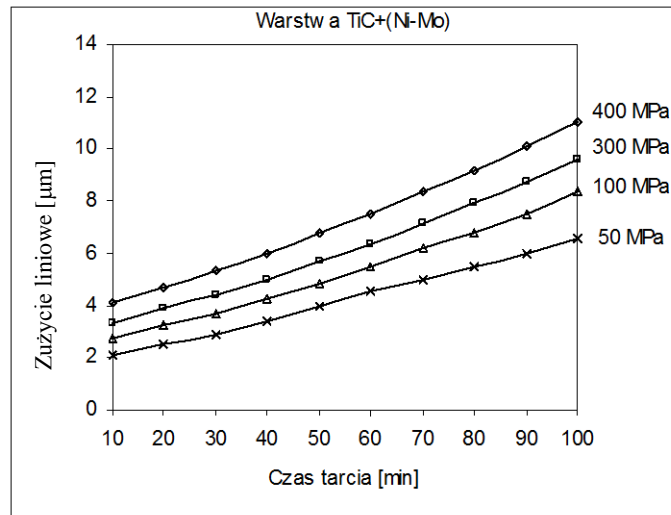
Fig. 1. Depth profiles of elements concentration of the TiC carbide layer – (a) and the TiC+(Ni-Mo) duplex layer –(b)

Właściwości tribologiczne warstw

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

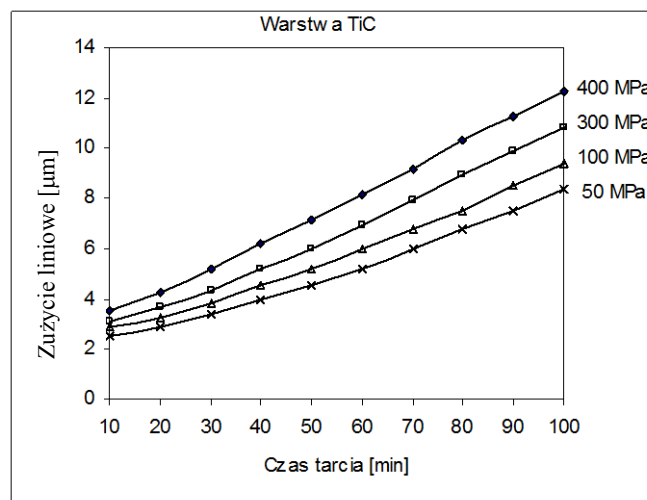
- próbki z warstwami węglkowymi TiC, wytworzonymi w procesie tytanowania bezpośrednio na powierzchni stali X165CrV12,
- próbki z warstwami duplex typu TiC+(Ni-Mo), wytworzonymi w procesie tytanowania na powierzchni stali X165CrV12 pokrytej stopem Ni-Mo.

Dla porównania wyznaczono odporność na zużycie przez tarcie próbek ze stali X165CrV12, bez warstwy, poddanych tylko utwardzaniu cieplnemu (hartowaniu i odpuszczaniu). Wyniki pomiarów pokazano na **Rys. 2–4**.



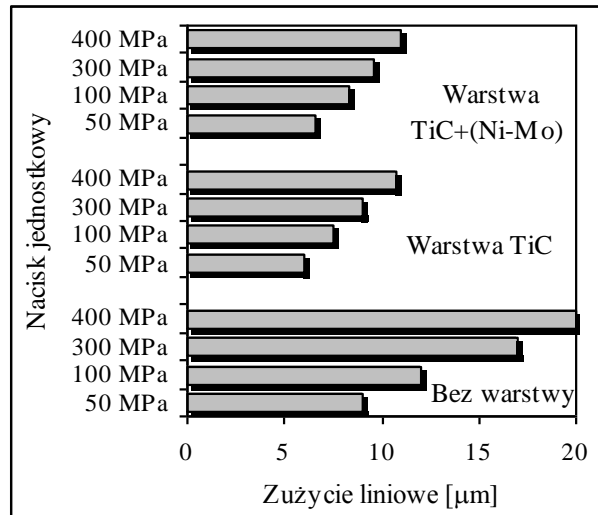
Rys. 2. Zużycie liniowe próbek ze stali X165CrV12 z warstwami węglkowymi typu TiC, w zależności od czasu tarcia dla różnych nacisków jednostkowych

Fig. 2. Linear wear of the X165CrV12 steel samples with the TiC type carbide layers vs. friction time and units pressure



Rys. 3. Zużycie liniowe próbek ze stali X165CrV12 z warstwami duplex typu TiC+(Ni-Mo), w zależności od czasu tarcia dla różnych nacisków jednostkowych

Fig. 3. Linear wear of the X165CrV12 steel samples with the TiC+(Ni-Mo) type duplex layers vs. friction time and units pressure



Rys. 4. Zużycie liniowe próbek ze stali X165CrV12 z warstwami węglkowymi typu TiC, warstwami duplex typu TiC+(Ni-Mo) oraz utwardzanych cieplnie próbek, bez warstwy, w zależności od nacisków jednostkowych

Fig. 4. Linear wear of the X165CrV12 steel samples with the TiC type carbide layers, the TiC+(Ni-Mo) duplex type layers and hardened samples without any layers, vs. units pressure

Wartości zużycia liniowego otrzymane dla próbek z warstwami duplex typu TiC+(Ni-Mo) są tego samego rzędu co wartości uzyskane dla próbek z warstwami węglkowymi typu TiC (**Rys. 4**). Przeprowadzone badania właściwości tribologicznych warstw duplex TiC+(Ni-Mo) oraz węglkowych TiC świadczą o ich dużej odporności na zużycie przez tarcie, znacznie większej od odporności próbek ze stali, bez warstwy, poddanych tylko utwardzaniu cieplnemu.

PODSUMOWANIE

W przeprowadzonych badaniach skoncentrowano się nad modyfikacją składu fazowego węglkowych warstw tytanowanych, realizowaną przez zastosowanie elektrolitycznego nakładania stopu Ni-Mo na powierzchnię stali przed procesem dyfuzyjnym, w celu polepszenia ich odporności korozyjnej, przy jednoczesnym zachowaniu dobrych właściwości tribologicznych. Modyfikacja struktury fazowej węglkowych warstw tytanowanych, przeprowadzana poprzez nakładanie powłoki elektrolitycznej ze stopu Ni-Mo (70%Ni+30%Mo) o grubości 5 μm na powierzchnię stali

X165CrV12, przed procesem tytanowania próżniowego, umożliwiła wytworzenie warstw duplex typu TiC+(Ni-Mo), złożonych z węglików TiC i (Ti, Mo)C i fazy międzymetalicznej NiTi w strefie przypowierzchniowej warstwy oraz austenitu w obszarze pomiędzy węglnikami a podłożem stali. Wykazano, że odporność na zużycie przez tarcie warstw duplex typu TiC+(Ni-Mo), wytwarzanych w procesie tytanowania próżniowego na powierzchni stali pokrytej powłoką elektrolityczną Ni-Mo, jest równie dobra, jak warstw węglkowych typu TiC, wytwarzanych bez wstępnego osadzania powłoki elektrolitycznej oraz znacznie większa niż utwardzanej cieplnie stali bez warstwy.

Praca 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. Steel Heat Treatment Handbook: Totten G. E., Howes M.A.H. (Eds.), Praca zbiorowa, Marcel Dekker, Inc., New York – Basel – Hong-Kong (1997).
2. Kasprzycka E.: Wybrane technologie w inżynierii powierzchni. W książce: Inżyniera Materiałów Konstrukcyjnych, Wyd. PW, Płock (2008), s. 101–126.
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.: Diffusion carbide layers produced on tool steel surface in vacuum titanizing process. Problemy Mašinstroenija i Avtomatizacji, vol. 1 (2007), s. 126–128.
5. Kasprzycka E.: Antykorozyjne warstwy dyfuzyjne wytwarzane z par metali (Cr, Ti) przy obniżonym ciśnieniu. Wyd. IMP. Seria: Monografie IMP, Warszawa (2002).
6. Kasprzycka E., Tacikowski J.: Wybrane właściwości warstw dyfuzyjnych typu duplex, złożonych z węglików chromu i tytanu. Inżynieria Materiałowa nr 6/166 (2008), s. 945–948.
7. 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.

8. Kasprzycka E., Smolik J., Bogdański B.: „Opracowanie podstaw technologii wytwarzania multifunkcyjnych warstw dyfuzyjnych na bazie chromu i tytanu o zwiększonych właściwościach użytkowych”, Sprawozdanie. Projekt badawczy: PW-004/ITE/04/2004. Warszawa (2008).
9. Kasprzycka E., Tacikowski J. i inni: Sposób tytanowania próżniowego stali. Patent RP nr 159 325, Warszawa (1993).
10. Senatorski J.: Podnoszenie tribologicznych właściwości materiałów przez obróbkę cieplną i powierzchniową. Wyd. IMP. Seria: Monografie IMP, Warszawa (2003).
11. PN-83/H-04302 Próba tarcia w układzie: 3 waleczki-stożek. Warszawa (1983).

Recenzent:
Tadeusz BURAKOWSKI

Summary

The paper presents the results of examinations of the structure and properties of duplex layers of the TiC+(Ni-Mo) type, produced in the vacuum titanizing process on tool steel covered with Ni-Mo electrolytic alloy. A comparison of the TiC+(Ni-Mo) 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 performed by means of taper-three-roll test. The investigation proved that the wear resistance by friction of the TiC+(Ni-Mo) type duplex layers, produced by means vacuum titanizing of tool steel covered with Ni-Mo alloy electrolytic coating, is just as good as single carbide layers of the TiC type; however, tribological properties of the hardened steel samples without any layers were not good.