

Bogdan BOGDAŃSKI*, Ewa KASPRZYCKA**, Paweł KRAŚNIEWSKI***

CHARAKTERYSTYKI TRIBOLOGICZNE WĘGLIKOWYCH WARSTW CHROMOWANYCH WYTWARZANYCH METODĄ PROSZKOWĄ PRZY OBNIŻONYM CIŚNIENIU

TRIBOLOGICAL CHARACTERIZATIONS OF CHROMIZED CARBIDE LAYERS PRODUCED BY THE PACK POWDER METHOD AT LOW PRESSURE

Słowa kluczowe:

chromowanie dyfuzyjne, metoda proszkowa/próżniowa, właściwości tribologiczne

Key words:

diffusion chromizing, pack powder/vacuum method, tribological properties

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących chromowania dyfuzyjnego stali narzędziowej metodą proszkową zmodyfikowaną przez zastosowanie ob-

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

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

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

nizonego ciśnienia podczas procesu dla uniknięcia utleniania wsadu. Procesy chromowania prowadzono w atmosferze chlorków chromu, przy obniżonym ciśnieniu w zakresie od 1 do 800 hPa, w temperaturze 830°C. Przeprowadzono badania budowy warstw, ich składu fazowego, profilów stężenia pierwiastków w strefie dyfuzyjnej warstw chromowanych oraz ich właściwości tribologicznych. Przeprowadzono porównanie pomiędzy grubością warstw wytwarzanych na stalach narzędziowych metodą próżniową oraz tradycyjną metodą proszkową. Wykazano, że metodą próżniową można wytwarzać warstwy przy znacznie niższych temperaturach, niż jest to możliwe za pomocą tradycyjnej metody proszkowej, co ma istotne znaczenie z punktu widzenia właściwości mechanicznych podłoża stali. Wykazano dużą odporność na zużycie przez tarcie węglkowych warstw chromowanych wytwarzanych metodą próżniową.

WPROWADZENIE

Chromowanie dyfuzyjne stosuje się w celu podwyższenia trwałości narzędzi i części maszyn narażonych podczas eksploatacji na zużycie przez tarcie, jak również dla polepszenia odporności na korozję [L. 1÷6]. Odporność na zużycie przez tarcie wykazują chromowane warstwy węglkowe uzyskiwane na stalach o średniej i wysokiej zawartości węgla [L. 6÷10].

Znaczenie przemysłowe ma obecnie metoda proszkowa chromowania dyfuzyjnego polegająca na wygrzewaniu stali w mieszaninie proszkowej składającej się na ogół z żelazochromu – składnika podstawowego stanowiącego źródło atomów chromu, aktywatora (chlorku, jodku lub fluorku amonu) umożliwiającego transport atomów chromu na powierzchnię chromowanej stali oraz wypełniacza ceramicznego, np.: kaolinu, zapobiegającego spiekaniu się proszku [L. 6÷10].

W kraju rozpowszechniła się metoda proszkowa, w której chromowanie dyfuzyjne prowadzi się, stosując mieszaninę proszkową zawierającą 60% żelazochromu, 1% chlorku amonu oraz 39% kaolinu, przy czym proces przebiega w uszczelnianych hermetycznie skrzynkach, co zapobiega utlenianiu wsadu podczas wygrzewania [L. 2, 10].

Do wad procesu chromowania dyfuzyjnego należy zaliczyć jego wysoką temperaturę. Procesy te prowadzi się na ogół w zakresie temperatury 900÷1100°C, w czasie do 10 h [L. 2, 6÷10]. W tak wysokiej temperaturze następuje rozrost ziarna w rdzeniu stali i pogorszenie jej właściwości mechanicznych.

W niniejszej pracy podjęto próbę modyfikacji metody proszkowej poprzez zastosowanie obniżonego ciśnienia podczas procesu chromowania dyfuzyjnego, zmierzającą do obniżenia temperatury tego procesu.

Zaletę metody próżniowej, jak wykazały badania własne [L. 11], stanowi możliwość stosowania znacznie mniejszej ilości obojętnego wypełniacza cera-

micznego – kaolinu, o ok. 25%, w mieszaninie proszkowej, dla uniknięcia spieniania się wsadu, a tym samym o 25% większej ilości żelazochromu (stanowiącego źródło chromu), co wpływa na zwiększenie ilości aktywnych atomów chromu uczestniczących w tworzeniu warstwy dyfuzyjnej.

W metodzie proszkowej atmosferę chromującą stanowią lotne związki chromu, takie jak, np. halogenki chromu, które wchodzą w chemiczne reakcje wymiany, redukcji lub dysocjacji na powierzchni stali, dzięki czemu zachodzi dyfuzja atomów chromu w głąb stali i tworzy się dyfuzyjna warstwa chromowana [L. 7]. W procesach prowadzonych przy obniżonym ciśnieniu, według danych literaturowych [L. 11÷13], zachodzi dysocjacja termiczna tlenków z powierzchni stali, które hamują przebieg wymienionych reakcji chemicznych warunkujących tworzenie się dyfuzyjnej warstwy chromowanej.

Oba wyżej wymienione czynniki (tzn. zwiększenie ilości aktywnych atomów chromu w przestrzeni reakcyjnej oraz dysocjacja termiczna tlenków z powierzchni stali) wpływają pozytywnie na kinetykę wzrostu warstw chromowanych. Przedmiotem badań w niniejszej pracy była ocena właściwości tribologicznych warstw chromowanych wytwarzanych na stalach zmodyfikowaną metodą próżniową.

WYTWARZANIE WARSTW

Warstwy chromowane, o strukturze węglkowej, wytwarzano na próbkach ze stali narzędziowej niestopowej C90U oraz na stali narzędziowej stopowej X210Cr12 zalecanej do chromowania dyfuzyjnego.

Chromowanie stali zmodyfikowaną metodą próżniową w atmosferze chlorków chromu przy obniżonym ciśnieniu wykonywano w piecu sylitowym ze szczelną retortą połączoną z pompą obrotową umożliwiającą osiągnięcie próżni ok. 1 Pa. Kołnierz retorty oraz sondę oporową próżniomierza chłodzono wodą. Pomiar i regulację temperatury przeprowadzano za pomocą dwóch termoelementów PtRh-Pt, z których jeden był umieszczony w pobliżu próbek, drugi zaś przy elementach grzejnych pieca.

Próbki przeznaczone do badań umieszczano w mieszaninie proszkowej zawierającej: 85% proszku żelazochromu, 14% kaolinu, 1% chlorku amonu – NH_4Cl , w skrzynkach ze stali żaroodpornej z pokrywkami. Po umieszczeniu skrzynek z wsadem w retorcie próżniowej pieca zamykano jej pokrywę, uruchamiano układ pompowy, a następnie włączano grzanie pieca. Proces prowadzono wg patentu Kasprzyckiej, Tacikowskiego i innych [L. 14] z zastosowaniem warunków próżni statycznej podczas wygrzewania otrzymywanej dzięki wyłączeniu pompy próżniowej po osiągnięciu przez wsad temperatury procesu.

Chromowanie tradycyjną metodą proszkową (pack cementation) prowadzono w piecu elektrycznym wyposażonym w urządzenia do kontroli i regulacji temperatury. Próbki przeznaczone do badań umieszczano w mieszaninie prosz-

kowej zawierającej: 60% proszku żelazochromu, 39% kaolinu, 1% chlorku amonu – NH_4Cl , w skrzynkach ze stali żaroodpornej o specjalnej konstrukcji z pokrywkami. Konstrukcja skrzynek umożliwiała ich hermetyczne uszczelnianie podczas procesu za pomocą emalii, która topi się w temperaturze powyżej 600°C , skutecznie zapobiegając utlenianiu wsadu. Wypełnione skrzynki umieszczano w komorze pieca i wygrzewano.

W obu przypadkach, procesy chromowania dyfuzyjnego prowadzono w temperaturze 830°C w czasie 10 h. Po procesach chromowania dyfuzyjnego w razie potrzeby stosowano utwardzanie cieplne (stal C90U – hartowanie $780^\circ\text{C}/0,5$ h i odpuszczanie $200^\circ\text{C}/2$ h, stal X210Cr12 – hartowanie $990^\circ\text{C}/0,5$ h i odpuszczanie $200^\circ\text{C}/2$ h).

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 z użyciem mikroskopu optycznego firmy Nikon typu LV150. Skład fazowy warstw określano metodą rentgenowskiej analizy fazowej za pomocą dyfraktometru z zastosowaniem promieniowania CoK_α . Analizę liniową stężenia pierwiastków w warstwach przeprowadzono z użyciem mikroanalizatora rentgenowskiego Cameca z WDS. Pomiary twardości 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 [15]. Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono metodą trzy wałeczki-stożek na maszynie I-47-K-54 zgodnie z normą PN-83/H-04302 [16]. 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

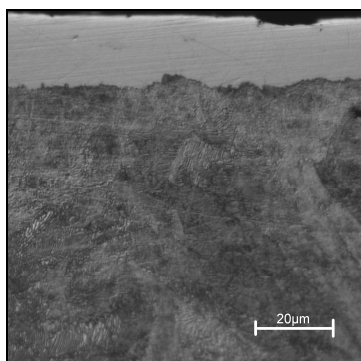
Badania mikrostruktury warstw węglkowych wytworzonych metodą próżniową przeprowadzone na zglądach metalograficznych chromowanych próbek trawionych nitalem wykazały obecność białych nietrawiących się warstw oddzielonych wyraźną granicą od podłoża (**Rys. 1 i 2**).

Profile stężenia pierwiastków Cr, Fe i C w strefie dyfuzyjnej tych warstw charakteryzowały się stopniowym zmniejszaniem zawartości chromu w miarę wzrostu odległości od powierzchni odpowiednio – od 75% dla stali C90U oraz

od 70% dla stali X210Cr12 w obszarze tuż przy powierzchni warstwy, do ok. 50% na granicy pomiędzy warstwą a podłożem ze stali (**Rys. 3 i 4**).

Zmniejszanie zawartości chromu w warstwie było związane z jednoczesnym wzrostem stężenia żelaza, przy czym zawartość węgla utrzymywała się na poziomie ok. 9%. Grubość warstw wynosiła ok. 18 μm dla stali C90U oraz ok. 10 μm dla stali X210Cr12. Twardość warstw wynosiła ok. 1600 HV_{0,02}.

Rentgenowska analiza fazowa powierzchni próbek ze stali narzędziowych C90U i X210Cr12 chromowanych metodą próżniową wykazała obecność węgla typu $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ oraz węglazotku $(\text{Cr, Fe})_2(\text{N, C})$.



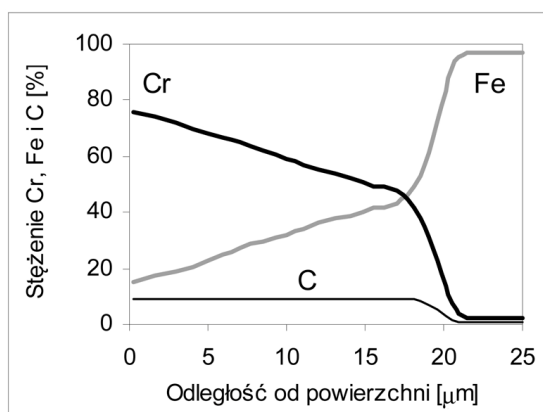
Rys. 1. Mikrostruktura węglkowej warstwy chromowanej wytworzonej metodą próżniową na stali C90U

Fig. 1. Microstructure of chromized carbide layer produced by vacuum method on the C90U steel



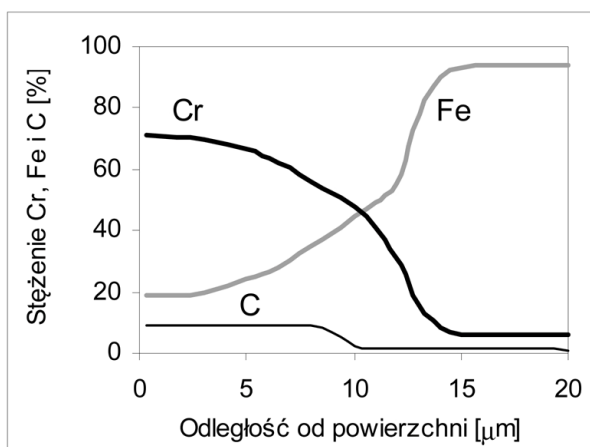
Rys. 2. Mikrostruktura węglkowej warstwy chromowanej wytworzonej metodą próżniową na stali X210Cr12

Fig. 2. Microstructure of chromized carbide layer produced by vacuum method on the X210Cr12 steel



Rys. 3. Profile stężenia Cr, Fe i C w warstwie węglkowej wytworzonej metodą próżniową na powierzchni stali narzędziowej C90U

Fig. 3. Depth profiles of Cr, Fe and C of carbide layer produced by vacuum method on the C90U tool steel surface



Rys. 4. Profile stężenia Cr, Fe i C w warstwie węglkowej wytworzonej metodą próżniową na powierzchni stali narzędziowej X210Cr12

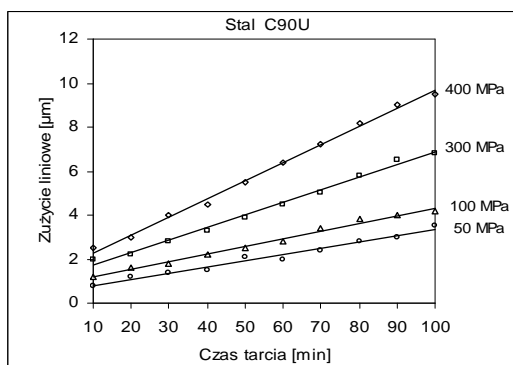
Fig. 4. Depth profiles of Cr, Fe and C of carbide layer produced by vacuum method on the X210Cr12 tool steel surface

Warstwy chromowane wytwarzane tradycyjną metodą proszkową miały podobną budowę oraz skład fazowy. Jednak grubość tych warstw przy takich samych parametrach procesu dyfuzyjnego (830°C/10 h) była znacznie mniejsza, odpowiednio ok. 8 μm dla stali C90U oraz ok. 4 μm dla stali X210Cr12.

Właściwości tribologiczne warstw

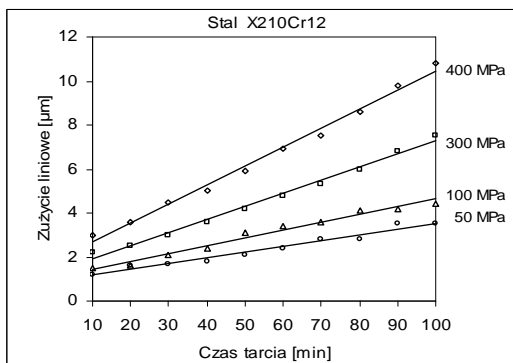
Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono dla chromowanych próbek ze stali C90U i X210Cr12 z warstwami węglowymi wytworzonymi metodą próżniową chromowania dyfuzyjnego. Dla porównania wyznaczono odporność na zużycie przez tarcie dla próbek ze stali C90U i X210Cr12, bez warstwy, poddanych tylko obróbce cieplnej (hartowaniu i odpuszczaniu).

Charakterystyki tribologiczne próbek z warstwami węglowymi wytworzonymi metodą próżniową pokazano na **Rysunkach 5 i 6**. Na **Rysunkach 7 i 8** pokazano porównanie odporności na zużycie przez tarcie chromowanych



Rys. 5. Zużycie liniowe chromowanych próbek ze stali C90U w zależności od czasu tarcia dla różnych nacisków jednostkowych

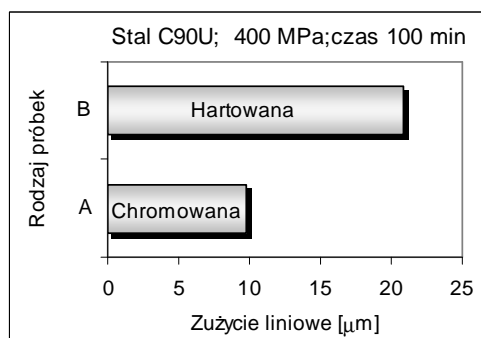
Fig. 5. Linear wear of the C90U steel chromized samples vs. friction time and units pressure



Rys. 6. Zużycie liniowe chromowanych próbek ze stali X210Cr12 w zależności od czasu tarcia dla różnych nacisków jednostkowych

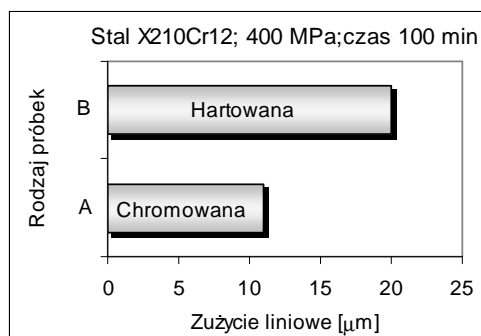
Fig. 6. Linear wear of the X210Cr12 steel chromized samples vs. friction time and units pressure

metodą próżniową próbek ze stali C90U i X210Cr12 z warstwami węglkowymi oraz próbek bez warstwy po obróbce cieplnej (hartowaniu i odpuszczaniu). Porównanie to wykonano dla największej wartości nacisku jednostkowego $p = 400$ MPa oraz dla czasu tarcia $t = 100$ min.



Rys. 7. Porównanie zużycia liniowego próbek ze stali C90U z węglkowymi warstwami chromowanymi (A) oraz próbek ze stali ulepszanej cieplnie, bez warstwy (B), przy nacisku jednostkowym 400 MPa i czasie tarcia 100 min

Fig. 7. A comparison between the linear wear of C90U steel samples with chromized carbide layers (A) and toughening steel samples, without any layer (B), for 400 MPa units pressure and 100 min friction time



Rys. 8. Porównanie zużycia liniowego próbek ze stali X210Cr12 z węglkowymi warstwami chromowanymi (A) oraz próbek ze stali ulepszanej cieplnie, bez warstwy (B) przy nacisku jednostkowym 400 MPa i czasie tarcia 100 min

Fig. 8. A comparison between the linear wear of X210Cr12 steel samples with chromized carbide layers (A) and toughening steel samples, without any layer (B), for 400 MPa units pressure and 100 min friction time

Porównanie przeprowadzone na **Rys. 7 i 8** wykazało, że dzięki chromowaniu dyfuzyjnemu stali narzędziowych wykonanemu metodą próżniową uzyska-

no prawie dwukrotne zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie badanych próbek, np. zużycie liniowe próbek z warstwami węglkowymi wytworzonymi metodą próżniową na stali C90U przy nacisku jednostkowym 400 MPa dla czasu tarcia 100 min wynosiło 9,5 μm , podczas gdy dla próbek z tej stali utwardzanych cieplnie bez warstwy zużycie było równe ok. 20,8 μm . Świadczy to o dobrych właściwościach tribologicznych węglkowych warstw chromowanych wytwarzanych metodą próżniową.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących warstw węglkowych wytwarzanych na powierzchni stali narzędziowych: niestopowej C90U i stopowej X210Cr12 w procesie chromowania dyfuzyjnego realizowanego metodą proszkową, zmodyfikowaną poprzez zastosowanie obniżonego ciśnienia podczas procesu, określono budowę tych warstw oraz ich właściwości tribologiczne.

Warstwy chromowane wytwarzane w atmosferze chlorków chromu, w procesie chromowania dyfuzyjnego realizowanego metodą próżniową miały podobną budowę jak warstwy wytwarzane tradycyjną metodą proszkową.

Chromowanie dyfuzyjne stali narzędziowych C90U i X210Cr12 metodą próżniową w temperaturze 830°C, w czasie 10 h umożliwiło wytworzenie warstw węglkowych zawierających węglík ($\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ oraz węgłozotek ($\text{Cr, Fe})_2(\text{C, N})$, podobnie jak w przypadku innych, znanych metod chromowania dyfuzyjnego, w których aktywatorami procesu były halogenki chromu [L. 1, 2, 6÷11]. Również podobne były rozkłady stężeń pierwiastków (Cr, Fe i C) w warstwach chromowanych wytwarzanych za pomocą obu metod [L. 7, 17]. Jednak grubości warstw wytwarzanych metodą próżniową były dwukrotnie większe, wynosiły odpowiednio ok. 18 μm dla stali C90U oraz ok. 10 μm dla stali X210Cr12, podczas gdy grubości warstw wytwarzanych metodą tradycyjną osiągały zaledwie ok. 8 μm dla stali C90U oraz ok. 4 μm dla stali X210Cr12.

W tradycyjnej metodzie proszkowej dla uzyskania warstw chromowanych o znaczącej grubości, np. ok. 10 μm dla stali X210Cr12, należałoby przeprowadzić procesy chromowania w temperaturze znacznie wyższej, ok. 900°C, która stanowi dolny zakres temperatur przyjmowanych dla tego procesu [L. 1, 2, 6÷11].

Węglkowe warstwy chromowane wytwarzane metodą próżniową wykazywały dużą odporność na zużycie przez tarcie, o czym świadczyły niewielkie wartości zużycia liniowego próbek. Świadczy to o ich bardzo dobrych właściwościach tribologicznych. Dzięki chromowaniu metodą próżniową stali uzyskano zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie badanych próbek rzędu 50% w porównaniu z próbkami bez warstwy poddanymi jedynie obróbce cieplnej (hartowaniu i odpuszczaniu). Na podkreślenie zasługuje fakt, że warstwy te

zostały wytworzone w procesach realizowanych przy znacznie niższej temperaturze (830°C) niż warstwy chromowane otrzymywane za pomocą tradycyjnej metody proszkowej wykonywanej na ogół w zakresie temperatury 900÷1100°C, w czasie do 10 h [L. 2, 6÷10]. Niższa temperatura procesu chromowania dyfuzyjnego jest korzystna z punktu widzenia właściwości mechanicznych podłoża stali.

LITERATURA

1. Dubinin G.N.: Diffuzionnoe chromirovanie splavov. Mašinostroenie, Moskva, 1964.
2. Tacikowski J.: Chromowanie dyfuzyjne, [w]: Obróbka cieplno-chemiczna. Zeszyt 5. Wyd. SIMP-ZORPOT, Warszawa 1979, s. 108÷126.
3. Kasprzycka E.: Antykorozyjne warstwy dyfuzyjne wytwarzane z par metali (Cr, Ti) przy obniżonym ciśnieniu. Wyd. IMP, Warszawa 2002.
4. Wang Z.B., Lu J., Lu K.: Chromizing behaviors of a low carbon steel processed by means of surface mechanical attrition treatment. Acta Materialia. Vol. 53, no. 7, 2005, s. 2081–2089.
5. Kasprzycka E.: Diffusion carbide layers produced on tool steel surface in vacuum chromizing process. Problemy Mašinostroenija i Avtomatizacji, nr 1, vol. 5, 2006, s. 159–161.
6. Młynarczak 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.
7. Kasprzycka E.: “Chromizing” in Encyclopedia of Tribology. Wang, Q. Jane and Chung, Yip-Wah (Eds.), Springer-Verlag New York Inc. Vol. 1, 2013, s. 382–387.
8. Lee J.W., Duh J.G., Evaluation of microstructures and mechanical properties of chromized steels with different carbon contents. Surface and Coatings Technology. Vol. 177–178, 2004, s. 525–531.
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, s. 550–555.
10. Tacikowski J.: Wpływ zawartości węgla w stali i w żelazochromie na budowę warstw węglkowych. Metaloznawstwo i Obróbka Ciepła, nr 9, 1974, s. 2–8.
11. Kasprzycka E.: Parameters of vacuum process as the factors changing the growth kinetics of chromized layers produced on low-carbon iron alloys by means of CVD. Journal de Physique IV, Colloque C5, supplement au Journ. II, 5, 1995, 175–181.
12. Schwarz S., Musayev Y., Rosiwal S.M.: Diffusionchromierung im Vakuum für die CVD-Diamantbeschichtung. Metalloberfläche, Vol. 9, 2001, 59–62.
13. Ponomarenko E.P. (red): Metallizacja stalej i splavov v vakuume. Technika, Kiev 1974.

14. Kasprzycka E., Tacikowski J. i inni: Sposób wytwarzania dyfuzyjnych warstw powierzchniowych na stalach. Patent RP nr 159 325, Warszawa 1993.
15. Senatorski J.: Podnoszenie tribologicznych właściwości materiałów przez obróbkę cieplną i powierzchniową. Wyd. IMP. Seria: Monografie IMP, Warszawa 2003.
16. PN-83/H-04302 Próba tarcia w układzie: 3 wałeczki-stożek, Warszawa (1983).
17. Kasprzycka E., Bogdański B., Senatorski J., Gębski P., Więczkowski A.: Właściwości tribologiczne warstw hybrydowych wytwarzanych w procesach chromowania dyfuzyjnego połączonych z obróbką PVD, Tribologia 2014, nr 2 (254), s. 79–88.

Summary

Diffusion chromizing of tool steel was investigated using a powder method modified by the use of low pressure during the process for the avoidance of the oxidation of the batch. The processes were performed in a chromium chloride atmosphere at a low-pressure range from 1 to 800 hPa, and the treatment temperature was 830°C. Studies of layers structure, its phase composition, concentration depth profiles of elements in the diffusion zone of chromized layer and their tribological properties were conducted. A comparison was made between the layer thickness produced on the tool steel surface using the novel vacuum method and a traditional pack powder method. It proved that, with the novel vacuum method, one could produce layers at lower temperatures than is possible by means of the traditional pack powder method, which has an essential meaning from the point of view of mechanical proprieties of steel core. The high wear resistance of chromized carbide layers produced by the vacuum method verified.

