

# Zwiększenie trwałości wybranych narzędzi stosowanych w branży gumowej przez obróbkę hybrydową

## Increased durability of selected tools used in the rubber industry by hybrid treatment

EWA KASPRZYCKA  
ARKADIUSZ WIĘCZKOWSKI  
BOGDAN BOGDAŃSKI\*

DOI: <https://doi.org/10.17814/mechanik.2019.4.34>

Badania dotyczyły warstw hybrydowych typu CrC+CrN, wytwarzanych na powierzchni stali narzędziowej w kolejnych procesach chromowania dyfuzyjnego, realizowanych tanią i prostą pod względem technologicznym metodą proszkową, połączonych z obróbką Arc PVD (*arc evaporation physical vapour deposition*), wykonywaną w celu osadzenia powłok azotku chromu. Zbadano mikrostrukturę warstw hybrydowych, ich skład fazowy oraz rozkłady stężenia pierwiastków w strefie dyfuzyjnej tych warstw. Określono twardość warstw, ich właściwości tribologiczne (metodą kula-tarcza) oraz odporność korozyjną. Wykazano, że warstwy hybrydowe typu CrC+CrN charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami tribologicznymi w temperaturze otoczenia 25°C i temperaturze 100°C, jak również bardzo dobrą odpornością na korozję w roztworach zawierających jony chlorkowe.

**SŁOWA KLUCZOWE:** chromowanie dyfuzyjne, obróbka Arc PVD, warstwa hybrydowa, właściwości tribologiczne, korozja

*This research concerns hybrid layers of the CrC+CrN type, produced on the tool steel surface in subsequent processes, diffusion chromizing, carried out by inexpensive and technologically simple powder method, combined with the next arc evaporation treatment Arc PVD (arc evaporation physical vapour deposition), made for the deposition of chromium nitride coatings. Investigations of the microstructure of hybrid layers, as well as of their phase composition and concentration depth profiles of elements in diffusion zone of these layers, were carried out. In addition, the layers hardness, their tribological properties (pin-on-disk method) and corrosion resistance have been determined. It has been shown that hybrid layers of the CrC+CrN type are characterized by very good tribological properties at ambient temperature 25°C and at temperature 100°C as well as by very good resistance to corrosion in a solution containing chlorine ions.*

**KEYWORDS:** diffusion chromizing, Arc PVD treatment, hybrid layer, tribological properties, corrosion

### Wprowadzenie

Przedmiotem badań była ocena możliwości zwiększenia trwałości narzędzi stosowanych w branży gumowej dzięki wykorzystaniu nowoczesnych technik inżynierii powierzchni. W tej branży, np. przy produkcji opon, decydujące znaczenie w zapewnieniu wymaganej jakości wyrobów oraz w dążeniu do obniżenia kosztów produkcji ma trwałość narzędzi przeznaczonych do pracy z gumą.

Narzędzia do cięcia, np. noże tarczowe, wykonywane na ogół ze stali stopowych, są narażone na kontakt z mieszkanką gumową lub – na późniejszym etapie – z gumą.

Podczas produkcji mieszanka gumowa jest podgrzewana, przy czym jej temperatura nie może przekroczyć 100°C. W mieszance gumowej znajduje się kord stalowy lub tekstylny, który ma istotny wpływ na pogorszenie właściwości tribologicznych noży podczas cięcia oraz ich szybkie zużycie, co powoduje kosztowne przestoje w produkcji, związane z wymianą noży.

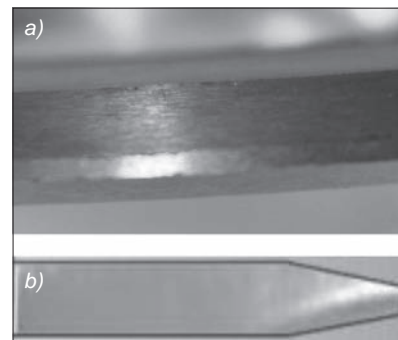
Na rys. 1 i 2 pokazano nóż tarczowy do cięcia gumy oraz jego krawędź tnącą i kształt ostrza. W większości przypadków niszczenie materiałów w procesach eksploatacyjnych koncentruje się na warstwie wierzchniej. W związku z tym przeprowadzono badania powierzchni roboczej noża tarczowego po półrocznej jego eksploatacji, aby określić czynniki, które go niszczą podczas cięcia gumy [1,2]. Zdjęcia powierzchni roboczej noża tarczowego, wykonane za pomocą mikroskopu cyfrowego (Keyence VHX 1000), ujawniły obecność siatki rys charakterystycznych dla mechanizmu zużycia ściernego przez bruzdowanie (rys. 3).

Podczas cięcia gumy na powierzchni roboczej noża powstają rysy, które pogarszają jego jakość, aż wreszcie doprowadzają do wycofania narzędzia z eksploatacji. Na podstawie wyników badań można przyjąć, że głównym czynnikiem niszczącym jest w tym przypadku zużycie ściernie przez bruzdowanie.

Rys. 1. Nóż tarczowy do cięcia gumy po półrocznej eksploatacji



Rys. 2. Nóż tarczowy do cięcia gumy: a) krawędź tnąca, b) kształt ostrza z tzw. ostrzem trapezowym tępym



\* Dr hab. Ewa Kasprzycka (ewa.kasprzycka@pw.edu.pl), <https://orcid.org/0000-0002-9856-2831> – Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska, Warszawa, Polska  
Dr inż. Arkadiusz Więczkowski (arkadiusz.wieczkowski@michelin.com), <https://orcid.org/0000-0001-5401-0093> – Michelin Polska SA  
Dr inż. Bogdan Bogdański (bogdan@imp.edu.pl), <https://orcid.org/0000-0002-6719-2380> – Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, Polska



Rys. 3. Powierzchnia robocza noża tarczowego do cięcia gumy po półrocznej eksploatacji z widocznymi rysami (zdjęcie wykonane mikroskopem cyfrowym Keyence VHX 1000)

Drugim czynnikiem, który niszczy noże tarczowe podczas eksploatacji, jest podwyższona temperatura, spowodowana – jak wspomniano – podgrzewaniem mieszanki gumowej podczas obróbki (do temperatury poniżej 100°C). Trzecim czynnikiem niszczącym jest korozja, która występuje w wyniku spryskiwania noży zimną wodą, aby odprowadzić nadmiar ciepła wydzielający się podczas cięcia.

W świetle literatury szansę na poprawę właściwości narzędzi stalowych narażonych na działanie kilku czynników niszczących występujących podczas ich eksploatacji (takich jak zużycie tribologiczne, wysoka temperatura i korozja) daje zastosowanie nowoczesnych technik inżynierii powierzchni, w tym technologii hybrydowych [3–5].

Technologie hybrydowe polegają na przeprowadzeniu kolejno kilku różnych obróbek powierzchni w celu wytworzenia warstwy wierzchniej o właściwościach użytkowych nieosiągalnych przez zastosowanie jednej technologii obróbki powierzchni [4].

Najlepsze efekty – według danych literaturowych [4–6] – przynosi wytwarzanie warstw hybrydowych w procesach obróbki cieplno-chemicznej, np. azotowania lub chromowania dyfuzyjnego, połączonych z obróbką Arc PVD (*arc evaporation physical vapour deposition*), wykonywaną w celu osadzenia powłok z azotku chromu. Połączenie dwóch procesów przynosi efekt synergii w postaci powstania warstwy hybrydowej o doskonałych właściwościach użytkowych, znacznie lepszych niż można uzyskać w wyniku jednego procesu.

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy dotyczyły warstw hybrydowych typu CrC+CrN, wytwarzanych na powierzchni stali narzędziowej w kolejnych procesach chromowania dyfuzyjnego, połączonych następnie z obróbką Arc PVD, wykonywaną w celu osadzenia powłok z azotku chromu.

Chromowanie dyfuzyjne stosuje się m.in. aby zwiększyć odporność wyrobów ze stali na zużycie spowodowane tarcieciem oraz korozję [7–9]. Znaczenie przemysłowe ma dzisiaj tania i prosta pod względem technologicznym metoda proszkowa chromowania dyfuzyjnego (*pack cementation powder method*). Polega ona na wygrzewaniu stali w mieszaninie proszkowej zawierającej żelazochrom stanowiący źródło atomów chromu, aktywator (np. chlorek amonu) umożliwiający transport atomów chromu na powierzchnię chromowanej stali oraz wypełniacz ceramiczny (np. kaolin) zapobiegający spiekaniu się proszku w wysokiej temperaturze [7, 9–11].

Metoda odparowania łukiem elektrycznym – Arc PVD – pozwala na osadzanie powłok z fazy gazowej w warunkach próżni, z wykorzystaniem procesów fizykochemicznych gazowych i plazmowych [3–5, 12–15]. W odróżnie-

niu od procesów krystalizacji zachodzących w atmosferze gazów niezjonizowanych [16, 17], podczas krystalizacji w środowisku plazmy jony mogą być sterowane zewnętrznym polem elektrycznym lub magnetycznym [3–5]. W rezultacie osadzana powłoka charakteryzuje się znacznie większą gęstością oraz lepszą adhezją do podłoża niż powłoki osadzone w środowisku gazu niezjonizowanego.

Warstwy węglkowe (typu CrC), wytwarzane w procesie chromowania dyfuzyjnego, są twarde i odporne na zużycie przez tarcie [7–10, 18, 19]. Dobre właściwości użytkowe, m.in. tribologiczne i antykorozyjne, wykazują również powłoki z azotku chromu (CrN) osadzone metodą łukową Arc PVD [3–6, 13–15]. Należy podkreślić, że oba rodzaje warstw/powłok są odporne na podwyższoną temperaturę [4–7]. Powłoki z CrN charakteryzują się bardzo dobrą adhezją do powierzchni węglkowej warstwy chromowanej [20].

Celem badań była modyfikacja budowy węglkowych warstw chromowanych przez połączenie procesu chromowania dyfuzyjnego z następną obróbką – Arc PVD – aby wytworzyć warstwy hybrydowe typu CrC+CrN, odporne na działanie trzech czynników: zużycia ściernego, korozji i podwyższonej temperatury. Wytworzenie warstw hybrydowych o doskonałych właściwościach użytkowych pozwoli na zwiększenie trwałości i niezawodności narzędzi.

## Wytwarzanie warstw

Węglkowe warstwy chromowane wytwarzano na powierzchni stali narzędziowej stopowej X210Cr12 (zawierającej: 1,90% C, 12% Cr), stosowanej często do wyrobu noży dla branży gumowej [2].

Metoda proszkowa chromowania dyfuzyjnego jest szczegółowo opisana w wielu publikacjach [7–9, 19]. Procesy chromowania dyfuzyjnego przeprowadzono w piecu elektrycznym wyposażonym w urządzenia do kontroli i regulacji temperatury.

Próbki przeznaczone do badań umieszczano w mieszaninie proszkowej zawierającej: 60% proszku żelazochromu, 39% kaolinu, 1% chlorku amonu (NH<sub>4</sub>Cl), w skrzynkach o specjalnej konstrukcji z pokrywkami, wykonanych ze stali żaroodpornej. Wyjątkowość skrzynek polegała na ich hermetycznym uszczelnieniu podczas procesu za pomocą emalii, która topi się w temperaturze powyżej 600°C; zapobiegało to utlenianiu się wsadu. Wypełnione skrzynki umieszczano w komorze pieca i wygrzewano. Procesy chromowania dyfuzyjnego prowadzono w temperaturze od 900 do 950°C, w czasie od 1 do 10 godz. Po chromowaniu, w razie potrzeby, wykonywano utwardzanie cieplne (hartowanie w temperaturze 990°C przez 30 min i odpuszczanie w temperaturze 200°C przez 2 godz.).

Obróbkę próbek ze stali narzędziowej – niezbędną aby wytworzyć warstwy hybrydowe typu CrC+CrN – podzielono na dwa etapy, realizowane na dwóch różnych urządzeniach. Najpierw w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie przeprowadzono chromowanie dyfuzyjne stali narzędziowej w celu wytworzenia na jej powierzchni warstwy węglkowej typu CrC. Na drugim etapie, w celu wytworzenia warstw hybrydowych typu CrC+CrN, wykonano osadzanie azotku chromu (CrN) na powierzchni chromowanej stali. Powłoki osadzano metodą odparowania łukiem elektrycznym Arc PVD, z wykorzystaniem urządzenia typu Standard, w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym w Radomiu. Parametry osadzania powłok azotku chromu metodą Arc PVD podano w tabl. I.



TABLICA I. Parametry procesów osadzania azotku chromu metodą Arc PVD

Rodzaj procesu	Temperatura podłoża T [°C]	Napięcie polaryzacji $U_{BIAS}$ [V]	Ciśnienie p [Pa]	Czas [min]	Atmosfera
Wyrzewanie	300	–	$<1 \times 10^{-3}$	30	–
Trawienie jonami argonu	300	-300	$5,0 \times 10^{-1}$	25	Ar
Trawienie jonami chromu	400	-300	$5,0 \times 10^{-1}$	15	Ar
Osadzanie CrN	380	-150	3,5	120	Ar+N <sub>2</sub>

### Metody badania warstw

Badania budowy warstw obejmowały: ich mikrostrukturę i skład fazowy, rozkłady stężenia pierwiastków oraz pomiary grubości warstw i twardości. Badania mikrostruktury warstw prowadzono na wypolerowanych i wytrawionych poprzecznych zglądach metalograficznych próbek z użyciem mikroskopu optycznego firmy Nikon typu LV150. Skład fazowy warstw określano metodą rentgenowskiej analizy fazowej z użyciem dyfraktometru; wykorzystano promieniowanie CuK $\alpha$ . Analizę liniową stężenia pierwiastków w warstwach prowadzono mikroanalizatorem rentgenowskim Cameca z WDS. Obserwacje powierzchni roboczej noży tarczowych po ich eksploatacji oraz powierzchni próbek po testach tribologicznych prowadzono z użyciem mikroskopu cyfrowego Keyence VHX 1000.

Twardość warstw zbadano urządzeniem Nano-Hardness Tester wyposażonym we wgłębnik o geometrii Berkovicha, z piramidą o kącie 65°. W przypadku badania twardości cienkich warstw urządzenie to umożliwia zachowanie warunku, aby zagłębienie wgłębnika nie przekraczało 10% grubości badanej warstwy, co pozwala na wyeliminowanie wpływu podłoża na wyniki pomiarów.

Właściwości tribologiczne (zużycie ściernie) warstw określano metodą kula-tarcza (*ball-on-disc*) na triboteście firmy DUCOM. Podczas testu kulka ceramiczna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o średnicy  $\varnothing 6$  mm była dociskana ze znaną siłą ( $F$ ) do powierzchni wirującej próbki z badaną warstwą. W wyniku obrotu próbki ze znaną prędkością obrotową ( $v$ ) następuje wytarcie ścieżki zużycia ściernego na powierzchni próbki. Odporność na zużycie ściernie badanej warstwy jest wyznaczana jako wskaźnik zużycia ( $W_z$ ) określonego zależnością:

$$W_z = V/(F \times S)$$

gdzie:  $V$  – zużycie objętościowe materiału próbki [mm<sup>3</sup>],  $F$  – obciążenie węzła tarcia [N],  $S$  – droga tarcia [km].

Przy założonych parametrach pracy urządzenia cykl badawczy trwał ok. 5000 s. Testy przeprowadzono dla dwóch wartości temperatury: 25°C oraz 100°C. Po testach wykonywano zdjęcia ścieżki wytarcia na powierzchni badanej próbki oraz skanowano profil poprzeczny śladu wytarcia. Dla każdej badanej warstwy wykonywano po trzy testy zużycia ściernego. Dla każdej z trzech powstałych ścieżek wytarcia na badanych próbkach z warstwami wyznaczano wskaźnik zużycia w oparciu o pomiary profilu wytarcia, a następnie wartość średnią wskaźnika zużycia dla każdej badanej warstwy.

Badania odporności na korozję próbek z warstwami prowadzono w warunkach laboratoryjnych, w atmosferze mgły solnej, w komorze Prohesion.

### Wyniki badań

#### Budowa warstw

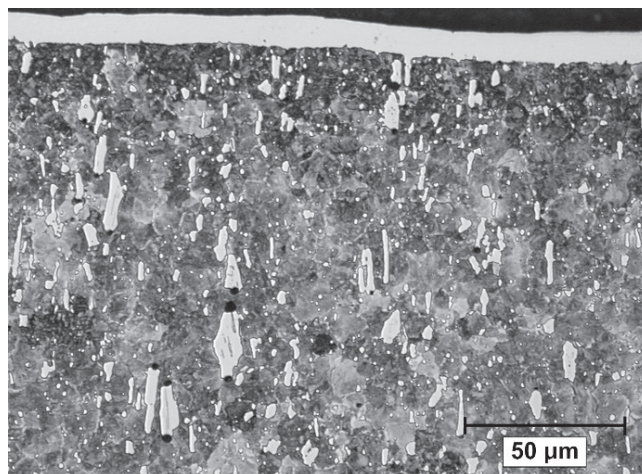
Rentgenowska analiza fazowa powierzchni chromowanych próbek ze stali narzędziowej X210Cr12 wykazała obecność węgliku chromu typu (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> oraz ślady azotku typu (Cr, Fe)<sub>2</sub>N.

Obraz mikroskopowy warstwy węglkowej typu CrC, wytworzonej na powierzchni stali narzędziowej w procesie chromowania dyfuzyjnego metodą proszkową (900°C przez 10 godz.), ujawniony za pomocą trawienia nitałem szlif metalograficznego prostopadłego do powierzchni próbki, pokazano na rys. 4.

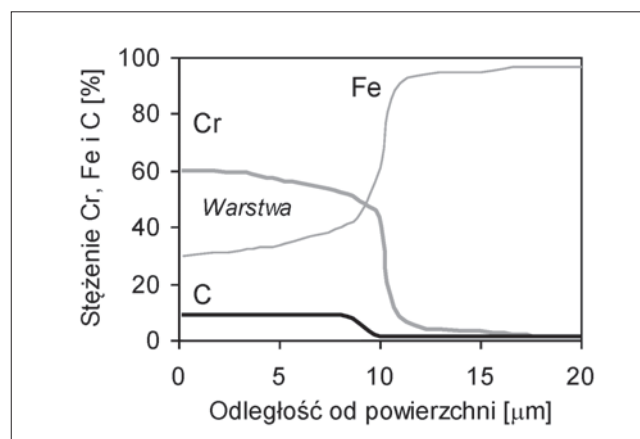
Warstwa węglkowa typu CrC, o grubości ok. 11  $\mu$ m, jest oddzielona wyraźną granicą od podłoża materiału. Jednocześnie podczas trawienia w podłożu stali narzędziowej X210Cr12 ujawniono węgliki chromu pierwotne (duże) oraz wtórne (małe), stanowiące składnik strukturalny tej stali.

Rozkłady stężenia Cr, Fe i C w warstwach węglkowych typu CrC, otrzymane z użyciem mikroanalizatora rentgenowskiego, pokazano na rys. 5.

Profile stężenia Cr, Fe i C w warstwach węglkowych charakteryzowały się stopniowym zmniejszaniem zawartości chromu w miarę wzrostu odległości od powierzchni: od ok. 60% w strefie tuż przy powierzchni warstwy do ok. 50% na granicy pomiędzy warstwą a podłożem ze stali. Zmniejszanie zawartości chromu w warstwie było związane z jednoczesnym wzrostem stężenia żelaza, przy czym



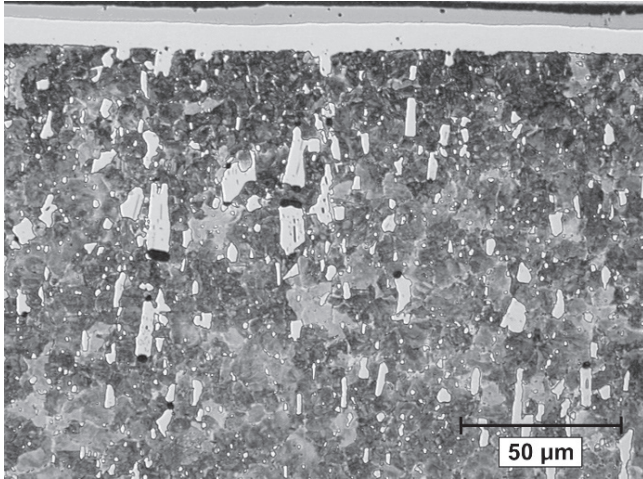
Rys. 4. Mikrostruktura stali X210Cr12 z warstwą węglkową typu CrC. Traw. 2%HNO<sub>3</sub>



Rys. 5. Rozkłady stężenia składników w warstwie węglkowej typu CrC

zawartość węgla utrzymywała się na stałym poziomie ok. 9%, odpowiadającym zawartości węgla w węgliku typu  $(Cr, Fe)_7C_3$  [7]. Grubość warstwy węglkowej wynosiła ok. 11  $\mu\text{m}$ , a jej twardość – ok. 1850 HV.

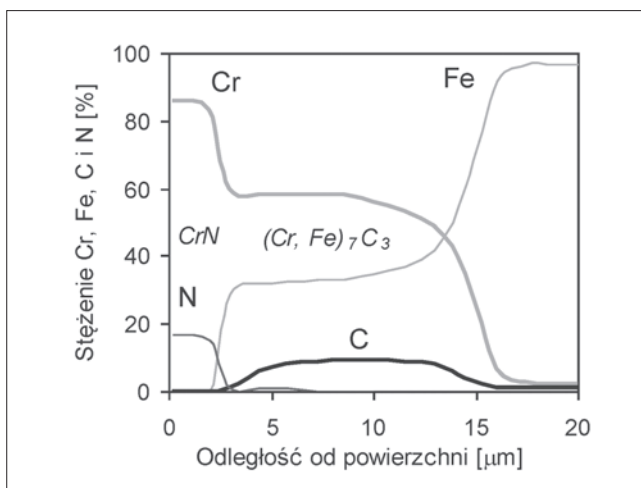
Rentgenowska analiza fazowa powierzchni próbek ze stali X210Cr12 z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN wykazała obecność węglika chromu typu  $(Cr, Fe)_7C_3$  oraz azotku chromu CrN. Obraz mikroskopowy warstwy hybrydowej typu CrC+CrN, wytworzonej na powierzchni stali narzędziowej, ujawniony za pomocą trawienia nitalem szlif u metalograficznego prostopadłego do powierzchni próbki, pokazano na rys. 6.



Rys. 6. Mikrostruktura stali X210Cr12 z warstwą hybrydową typu CrC+CrN. Traw. 2% $\text{HNO}_3$

Obserwacje mikrostruktury próbki z warstwą hybrydową typu CrC+CrN ujawniły obecność dwóch stref: pierwszej strefy, licząc od powierzchni warstwy, o grubości ok. 3  $\mu\text{m}$ , zawierającej azotek chromu CrN, oraz drugiej strefy, o grubości ok. 11  $\mu\text{m}$ , położonej pomiędzy powłoką CrN a podłożem ze stali, zawierającej węglík chromu (rys. 6). Świadczą o tym rozkłady stężeń pierwiastków Cr, Fe, C i N w warstwie hybrydowej uzyskane za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego (rys. 7) oraz wyniki rentgenowskiej analizy fazowej powierzchni próbki ze stali X210Cr12 z warstwą hybrydową.

Głównymi składnikami pierwszej, zewnętrznej części warstwy hybrydowej, zawierającej CrN, były chrom i azot (rys. 7), co świadczyło o obecności azotku chromu.



Rys. 7. Rozkłady stężeń składników w warstwie hybrydowej typu CrC+CrN

W drugiej strefie warstwy hybrydowej, położonej pomiędzy powłoką CrN a podłożem ze stali, znajdował się węglík chromu (rys. 6 i 7). Świadczyła o tym zawartość pierwiastków w tej strefie (ok. 60–50% Cr, ok. 9% C, reszta – Fe) oraz rentgenowska analiza fazowa, wskazująca na obecność węglika typu  $(Cr, Fe)_7C_3$ .

Całkowita grubość warstwy hybrydowej typu CrC+CrN wynosiła ok. 15  $\mu\text{m}$ , a jej twardość – ok. 2200 HV.

#### Właściwości tribologiczne

Badania odporności na zużycie ściernie metodą kula–tarcza (*ball-on-disc*) prowadzono w temperaturze otoczenia 25°C oraz w temperaturze 100°C dla próbek ze stali narzędziowej stopowej X210Cr12 z warstwami:

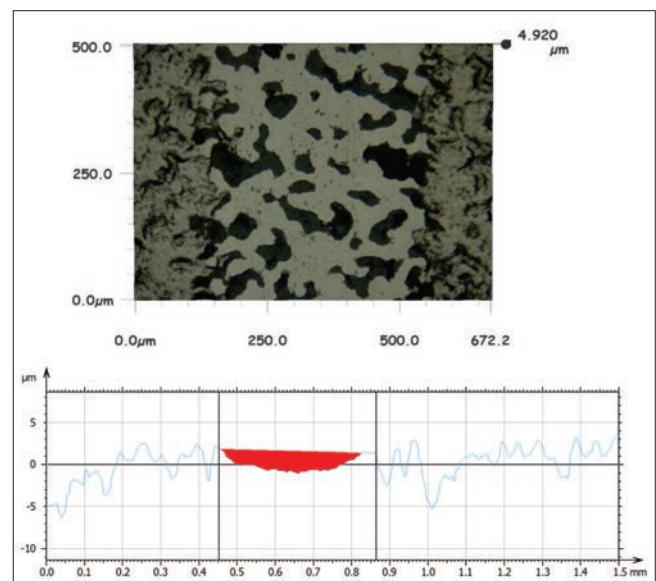
- węglkowymi typu CrC, wytworzonymi w procesie chromowania dyfuzyjnego,
- hybrydowymi typu CrC+CrN, wytworzonymi w dwóch procesach: chromowania i osadzania powłoki CrN metodą Arc PVD.

Zgodnie z przyjętą metodyką badań podczas testu wyznaczano maksymalną głębokość ścieżki wytarcia ( $h_{\text{max}}$ ), zużycie objętościowe materiału próbki ( $V$ ) oraz wskaźnik zużycia ( $W_z$ ).

Ścieżki wytarcia na powierzchni próbek z warstwami (zobrazowane z użyciem mikroskopu cyfrowego Keyence VHX 1000) oraz profile wytarcia dla obu rodzajów warstw, po testach tribologicznych przeprowadzonych w temperaturze 25°C i 100°C, pokazano na rys. 8–11. Wartości średnie wskaźników zużycia ściernego, wyznaczone dla każdej warstwy na podstawie trzech testów, podano w tabl. II.

**TABLICA II. Wskaźniki zużycia ściernego wyznaczone dla próbek ze stali narzędziowej X210Cr12 z warstwami węglkowymi typu CrC oraz hybrydowymi typu CrC+CrN, wyznaczone metodą kula–tarcza, dla temperatury 25°C i 100°C**

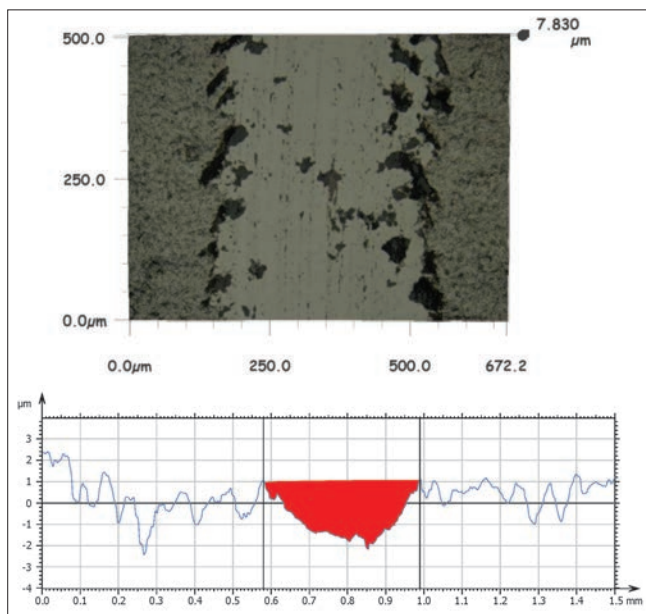
Rodzaj warstwy	Temperatura $T$ [°C]	Maksymalna głębokość wytarcia $h_{\text{max}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Wskaźnik zużycia $W_z$ [ $\text{mm}^3/\text{N} \times \text{km}$ ]
Węglkowa CrC	25	2,76	$27,24 \times 10^{-3}$
	100	3,72	$30,14 \times 10^{-3}$
Hybrydowa CrC+CrN	25	2,11	$11,87 \times 10^{-3}$
	100	2,55	$19,41 \times 10^{-3}$



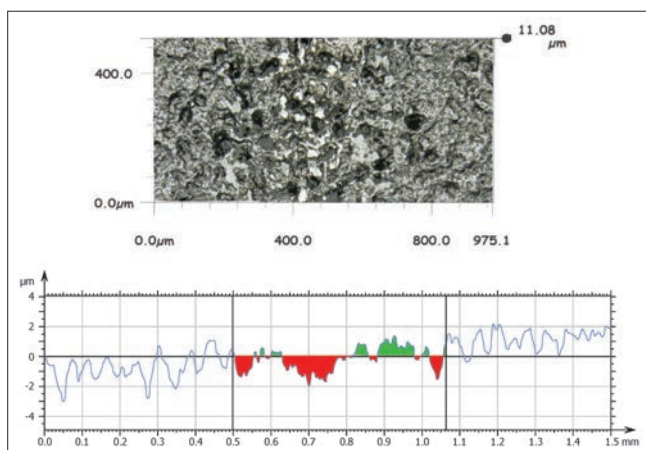
Rys. 8. Ścieżka wytarcia na powierzchni próbki ze stali narzędziowej z warstwą węglkową typu CrC oraz profil wytarcia po teście kula–tarcza przeprowadzonym w temperaturze 25°C



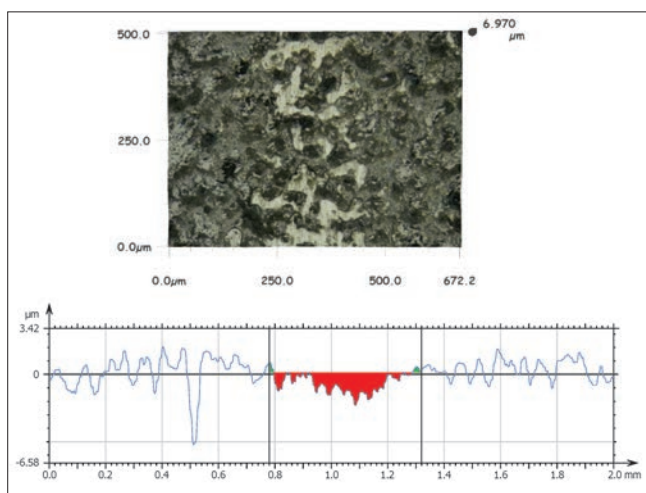
Maksymalne głębokości wytarcia dla próbek z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN wynosiły odpowiednio:  $h_{\max} = 2,11 \mu\text{m}$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  oraz  $h_{\max} = 2,55 \mu\text{m}$  w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ , a więc były mniejsze od maksymalnych



Rys. 9. Ścieżka wytarcia na powierzchni próbki ze stali narzędziowej z warstwą węglkową typu CrC oraz profil wytarcia po teście kula-tarcza przeprowadzonym w temperaturze  $100^\circ\text{C}$



Rys. 10. Ścieżka wytarcia na powierzchni próbki ze stali narzędziowej z warstwą hybrydową typu CrC+CrN oraz profil wytarcia po teście kula-tarcza przeprowadzonym w temperaturze  $25^\circ\text{C}$



Rys. 11. Ścieżka wytarcia na powierzchni próbki ze stali narzędziowej z warstwą hybrydową typu CrC+CrN oraz profil wytarcia po teście kula-tarcza przeprowadzonym w temperaturze  $100^\circ\text{C}$

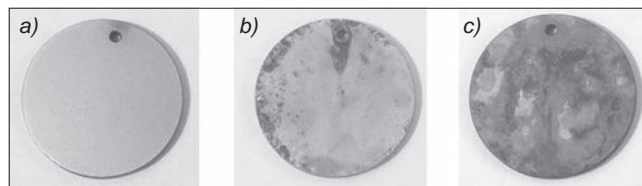
malnych głębokości wytarcia dla próbek z warstwami węglkowymi typu CrC, które wynosiły odpowiednio:  $h_{\max} = 2,76 \mu\text{m}$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  oraz  $h_{\max} = 3,72 \mu\text{m}$  w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ . Świadczy to o mniejszym zużyciu warstw hybrydowych. W obu przypadkach maksymalne głębokości wytarcia próbek w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  były mniejsze niż w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  (tabl. II).

Wskaźnik zużycia ściernego dla próbek z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  wynosił  $W_z = 11,87 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N} \times \text{km}$ , a więc był o ok. 40% niższy od wskaźnika zużycia dla próbek z warstwami węglkowymi typu CrC, który wynosił  $W_z = 27,24 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N} \times \text{km}$  (tabl. II).

Wskaźnik zużycia ściernego dla próbek z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  wynosił  $W_z = 19,41 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N} \times \text{km}$ , a więc był o ok. 60% niższy od wskaźnika zużycia dla próbek z warstwami węglkowymi typu CrC, który wynosił  $W_z = 30,14 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N} \times \text{km}$  (tabl. II). Świadczy to o mniejszym zużyciu ściernym warstwy hybrydowej w porównaniu z warstwą węglkową.

### Odporność korozyjna próbek

Badania odporności na korozję próbek ze stali X210Cr12 z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN, warstwami węglkowymi typu CrC oraz próbek z tej stali bez warstw prowadzono w komorze solnej w atmosferze mgły solnej (czas ekspozycji: 100 godz.). Wygląd próbek po testach korozyjnych pokazano na rys. 12.



Rys. 12. Próbkę ze stali X210Cr12: a) z warstwą hybrydową typu CrC+CrN, b) z warstwą węglkową typu CrC, c) bez warstwy

Jak widać: próbki z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN po 100 godz. ekspozycji w komorze solnej nie wykazywały żadnych zmian na powierzchni, na próbkach z warstwami węglkowymi CrC widoczne były ślady korozji, podczas gdy próbki ze stali X210Cr12 bez powłok skorodowały całkowicie. Te wyniki świadczą o bardzo dobrej odporności korozyjnej warstw hybrydowych typu CrC+CrN w środowisku agresywnych mediów zawierających jony chlorkowe.

### Wnioski i dyskusja

Przedmiotem badań była ocena możliwości zwiększenia trwałości i niezawodności narzędzi stosowanych przy produkcji opon w branży gumowej, narażonych podczas eksploatacji na zużycie tribologiczne, korozję i podwyższoną temperaturę (do ok.  $100^\circ\text{C}$ ). W badaniach skoncentrowano się na poprawie właściwości użytkowych noży tarczowych do cięcia gumy. W celu zwiększenia ich trwałości i niezawodności zastosowano obróbkę hybrydową stali narzędziowej stopowej X210Cr12, używanej do produkcji noży, polegającą na połączeniu taniej i prostej pod względem technologicznym metody proszkowej chromowania dyfuzyjnego z obróbką Arc PVD, którą osadza się powłoki azotku chromu.

Porównano warstwy hybrydowe typu CrC+CrN z pojedynczymi warstwami węglkowymi typu CrC, wytwarzanymi na stali w procesie chromowania dyfuzyjnego.

Chromowanie dyfuzyjne stali narzędziowej X210Cr12 tradycyjną metodą proszkową umożliwiło wytworzenie warstw z węgliku chromu typu  $(Cr, Fe)_7C_3$ , zawierających ślady azotku  $(Cr, Fe)_2N$ , podobnie jak w przypadku innych znanych metod chromowania dyfuzyjnego, w których aktywatorami procesu są halogenki chromu [7–10, 18–20]. Grubość warstw węglkowych typu CrC wynosiła ok. 11  $\mu m$  dla procesów chromowania wykonywanych w czasie 10 godz. w temperaturze 900°C.

Warstwy hybrydowe typu CrC+CrN, wytworzone poprzez osadzenie metodą Arc PVD powłoki azotku chromu CrN na powierzchni węgliku chromu, były zbudowane z dwóch stref: pierwsza strefa od powierzchni warstwy zawierała azotek chromu CrN, a druga, znajdująca się pomiędzy powłoką CrN a podłożem stali, zawierała węglik chromu typu  $(Cr, Fe)_7C_3$ . Grubość warstwy hybrydowej wynosiła ok. 15  $\mu m$ .

Twardość warstwy hybrydowej (ok. 2200 HV) była o ok. 20% większa niż warstwy węglkowej (ok. 1840 HV), co było prawdopodobnie spowodowane obecnością twardej fazy CrN na jej powierzchni.

Badania odporności na zużycie ściernie metodą kula–tarcza (*ball-on-disc*), prowadzone w temperaturze otoczenia 25°C oraz w temperaturze 100°C, dla próbek ze stali narzędziowej stopowej X210Cr12 z warstwami hybrydowymi i węglkowymi wykazały, że w obu przypadkach maksymalne głębokości wytarcia oraz wskaźniki zużycia ściernego próbek z warstwami w temperaturze 25°C były mniejsze niż w temperaturze 100°C, co świadczy o lepszych właściwościach tribologicznych tych próbek w temperaturze otoczenia (tabl. II).

Wskaźniki zużycia ściernego próbek z warstwami hybrydowymi typu CrC+CrN w temperaturze 25°C i 100°C

były odpowiednio o ok. 40% i 60% niższe od wskaźników zużycia dla próbek z warstwami węglkowymi typu CrC (tabl. II). Wyniki badań świadczą o bardzo dobrych właściwościach tribologicznych warstw hybrydowych zarówno w temperaturze 25°C, jak i w temperaturze 100°C, w odróżnieniu od warstw węglkowych, w przypadku których zużycie ściernie było znacznie większe.

Również odporność korozyjna próbek z warstwami hybrydowymi, oceniana za pomocą testów w komorze solnej, okazała się znacznie lepsza niż próbek z warstwami węglkowymi.

Powłoki hybrydowe typu CrC+CrN mogą więc być wykorzystywane do polepszania właściwości użytkowych narzędzi ze stali narażonych podczas eksploatacji na zużycie przez tarcie, temperaturę podwyższoną do ok. 100°C oraz korozję w agresywnych środowiskach zawierających jony chlorkowe.

#### LITERATURA

- [1] Bogdański B., Więczkowski A., Kasprzycka E., Kołodziejska K. „Zastosowanie chromowania dyfuzyjnego dla zwiększania trwałości narzędzi narażonych na zużycie tribologiczne”. *Problemy techniki*. P. Grabowski, A. Krawczyńska-Piechna, J. Wernik (red.). Płock: Politechnika Warszawska, Wydział Budownictwa Mechaniki i Petrochemii, 2017, 182–191.
- [2] Więczkowski A. „Zwiększenie trwałości wybranych narzędzi stosowanych w przemyśle gumowym”. Rozprawa doktorska (promotor: E. Kasprzycka). Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2018.
- [3] Mazurkiewicz A., Smolik J. „The innovative direction of hybrid technologies development and implementations in surface engineering area”. *Archives of Metallurgy and Materials*. 57, 3 (2012): 657–664.
- [4] Smolik J. „Hybrydowe technologie inżynierii powierzchni”. Radom: Wydawnictwo ITeE-PIB, 2016.
- [5] Mazurkiewicz A., Smolik J. „Zaawansowane technologie inżynierii powierzchni wspomagające procesy eksploatacji i wytwarzania”. Radom: Wydawnictwo ITeE-PIB, 2015.
- [6] Kasprzycka E. „Properties of tool steel with Cr/CrN type hybrid coatings, obtained by PVD method”. *Archives of Metallurgy and Materials*. 64, 1 (2019): 293–301.
- [7] Kasprzycka E. „Chromizing”. *Encyclopedia of Tribology*. Q.J. Wang, Y.-W. Chung (red.). New York: Springer-Verlag Editors, 2013.
- [8] Lee J.W., Duh J.G. „Evaluation of microstructures and mechanical properties of chromized steels with different carbon contents”. *Surface and Coatings Technology*. 177–178 (2004): 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*. 188–189 (2004): 550–555.
- [10] Bai C.Y., Luo Y.J., Koo C.H. „Improvement of high temperature oxidation and corrosion resistance of superalloy IN-738LC by pack cementation”. *Surface and Coatings Technology*. 183, 1 (2004): 74–88.
- [11] Wang Z.B., Lu J., LuK. „Chromizing behaviors of a low carbon steel processed by means of surface mechanical attrition treatment”. *Acta Materialia*. 53, 7 (2005): 2081–2089.
- [12] 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*. 201 (2007): 7970–7977.
- [13] Kacprzyńska-Gołącka J., Mazurkiewicz A., Smolik J. „Analysis of resistance to cracking of multicomponent coatings based on chromium nitride”. *Inżynieria Materialowa*. 3 (2014): 1–3.
- [14] Bayon R., Nevshupa R., Zubizarreta C., Ruiz de Gopegui U., Barriga J., Igartua A. „Characterisation of tribocorrosion behaviour of multilayer PVD coatings”. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 396 (2010): 2855–2862.
- [15] Song G.-H., Yang X.-P., Xiong G.-L., Lou Z., Chen L.-J. „The corrosive behavior of Cr/CrN multilayer coatings with different modulation periods”. *Vacuum*. 89 (2013): 136–141.
- [16] Wolczyński W. „Large Steel Ingots: Microstructure Mathematical Modeling”. *Encyclopedia of Iron, Steel and Their Alloys, Five-Volume Set*. Rafael Colás and George Totten (red.). Nowy Jork: Taylor & Francis Group, Inc. 2016.
- [17] Wolczyński W. „Back-diffusion in crystal growth. Eutectics”. *Archives of Metallurgy and Materials*. 60 (2015): 2403–2407.
- [18] Bogdański B., Kasprzycka E. „Tribological characterizations of chromized carbide layers produced by the pack powder method at low pressure”. *Tribologia*. 3 (2015): 9–19.
- [19] Kasprzycka E., Bogdański B., Senatorski J., Gębski P., Więczkowski A. „Tribological properties of the hybrid layers produced in chromizing process by pack powder method and PVD treatment”. *Tribologia*. 2 (2014): 79–88.
- [20] Kasprzycka E., Bogdański B. „Properties of tool steel after hybrid treatment connecting diffusion chromizing with the PVD method”. *Archives of Metallurgy and Materials*. 64, 1 (2019): 235–242. ■