

Andrzej MLYNARCZAK, Kazimierz JASTRZĘBOWSKI

Politechnika Poznańska

STRUKTURA, WŁASNOŚCI I ZASTOSOWANIE NIEKTÓRYCH POWŁOK DYFUZYJNYCH  
WYTWORZONYCH METODAMI PROSZKOWYMI

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono rezultaty badań dyfuzyjnych powłok chromowanych, tytanowanych i wanadowanych oraz powłok kompleksowych V-Cr i Ti-Al-Cr wytworzonych metodami proszkowymi na wybranych materiałach.

Wykazano, że stan strukturalny powłok wywiera decydujący wpływ na ich własności użytkowe, takie jak: twardość, odporność na zużycie przez tarcie i żaroodporność.

Podano przykłady wyników badań eksploatacyjnych metalizowanych elementów w warunkach przemysłowych.

Do badań zastosowano mikroskop optyczny i elektronowy, mikroanalizator rentgenowski, dyfraktometr rentgenowski, urządzenie do badania ścieralności oraz aparaturę termogravimetryczną.

## 1. WPROWADZENIE

Jednym z procesów obróbki cieplno-chemicznej jest metalizowanie dyfuzyjne, które polega na wprowadzaniu jednego lub kilku metali w postaci atomowej do warstwy wierzchniej metalu lub stopu obrabianego w zakresie temperatur ( $900^{\circ}\text{C}$  -  $1200^{\circ}\text{C}$ ) [1]. W wyniku tego procesu w strefie powierzchniowej metalu czy stopu tworzy się powłoka dyfuzyjna o budowie fazowej w przybliżeniu zgodnej z układami równowagi odpowiednich pierwiastków.

W przypadku metalizowania dyfuzyjnego stali i żeliwa budowa i własności powłoki zależą głównie od zawartości węgla w podłożu oraz od powinowactwa chemicznego dyfundujących pierwiastków do węgla.

W celu wytworzenia na powierzchni stali twardych i odpornych na ścieranie powłok węglkowych należy dobrać podłoże o zawartości węgla większej od 0,35% i wprowadzić dyfuzyjnie pierwiastki IV i V grupy układu okresowego. Pierwiastki te można uszeregować według wzrastającego powinowactwa do węgla w następującej kolejności: Cr, W, Mo, V, Zn, Nb, Ti [2]. W przypadku wprowadzenia do stali metali, które nie tworzą trwałych węglków lub w przypadku braku dostatecznej ilości węgla w podłożu uzyskuje się powłoki dyfuzyjne o budowie roztworów stałych lub faz międzymetalicznych. Powłoki te wykazują niekiedy znaczną odporność na korozję i wysoką żaroodporność [3].

Dobierając odpowiednio skład chemiczny podłoża stalowego oraz rodzaj metalu lub metali dyfundujących można uzyskać powłoki o różnorodnych cennych własnościach użytkowych. Spośród wielu metod metalizowania dyfuzyjnego stali lub żeliwa obecnie najłatwiejszą do zrealizowania i wdrożenia w warunkach przemysłowych jest metoda proszkowa.

Metalizowanie następuje tu w wyniku oddziaływania aktywnej chemicznie atmosfery (gazowego nośnika pierwiastka dyfundującego) na powierzchnię obrabianego materiału.

Atmosfera ta powstaje poprzez reakcję aktywatora (najczęściej odpowiedniej soli amonowej chlorowców) ze sproszkowanym metalem, tlenkiem metalu lub jego żelazostopem.

Zjawiska fizykochemiczne zachodzące w procesie technologicznym metalizowania dyfuzyjnego oddziałują bezpośrednio na strukturę elektronową, strukturę i substrukturę oraz własności wytworzonych powłok dyfuzyjnych. Wiadomo jednak, że własności powłok są bezpośrednią konsekwencją ich struktury, ta zaś jest funkcją struktury elektronowej.

Najłatwiejsza do analizy badawczej i jak dotąd najczęściej badana jest relacja pomiędzy warunkami technologicznymi wytwarzania powłok a ich własnościami z pominięciem członów pośrednich. Uwzględnienie w badaniach powłok struktury elektronowej jest jak dotąd niezmiernie utrudnione z uwagi na ograniczone możliwości współczesnej aparatury. Natomiast w ostatnich latach coraz częściej badana jest relacja: warunki technologiczne - struktura - własności powłok [4, 5, 6]. Należy bowiem sobie zdawać sprawę, że dla świadomego projektowania i optymalizowania własności materiału w tym również i powłok dyfuzyjnych niezbędna jest znajomość wszystkich zależności i uwarunkowań.

W niniejszej pracy przedstawiono szereg wyników badań odnośnie do struktury własności i zastosowania powłok dyfuzyjnych, odpornych na ścieranie i żaroodpornych, których wytwarzaniem i badaniem zajmuje się Środowiskowe Laboratorium Strukturalnych Badań Metali Politechniki Poznańskiej.

W szczególności uwypuklono wpływ rodzaju ośrodka chromującego na strukturę i własności powłok chromowanych oraz wpływ struktury wyjściowej stali na strukturę powłok węglkowych. Określono ponadto zależności między stanem strukturalnym powłok a niektórymi własnościami użytkowymi. Próby wyjaśnienia mechanizmu działania zjawisk fizykochemicznych w procesach technologicznych metalizowania, prowadzących do utworzenia się przedatawionych powłok o określonej strukturze, opisano we własnych publikacjach źródłowych [7, 8, 9].

## 2. METODYKA BADAŃ

Do badań wybrano stale narzędziowe gatunku NC6 i N9E oraz stal konstrukcyjną gatunku 45. Z materiałów tych wykonano próbki o wymiarach 14x14x4

do badań mikrobudowy i zużycia przez tarcie oraz próbki o wymiarach  $\phi 10 \times 10$  i  $\phi 18 \times 20$  do badań żaroodporności.

Celem określenia wpływu struktury wyjściowej stali na strukturę i własności powłok węglkowych uzyskano w stalach N9E i NC6 drogą wyżarzania zmiekczonego i normalizującego dwa typy struktury różniące się stopniem dyspersji i morfologią cementytu. Natomiast stal 45 przed metalizowaniem była jedynie w stanie wyżarzonego normalizującego.

Procesy metalizowania dyfuzyjnego przeprowadzono w żaroodpornych skrzynkach wykonanych z blachy kwasoodpornej 1H18N9T, uszczelnionych krzemianowym szczeliwem płynnym.

Skrzynkę załadowaną proszkiem i próbkami umieszczano w piecu komorowym typu Ko-14, nagrzanym do przyjętej temperatury procesu, która dla wszystkich przypadków wynosiła 1275 K. Skrzynki wygrzewano przy tej temperaturze przez 5 godzin (z wyjątkiem procesu wanado-chromowania), po czym wyjmowano je z pieca i strudzono w spokojnym powietrzu.

Przeprowadzono następujące procesy metalizowania dyfuzyjnego:

- 1) chromowanie dyfuzyjne próbek ze stali NC6 i N9E w proszku zawierającym 60% chromu, 39,8% kaolinu i 0,2%  $\text{NH}_4\text{J}$  oraz w proszku zawierającym 60% żelazochromu, 39,8% kaolinu i 0,2%  $\text{NH}_4\text{J}$ ,
- 2) tytanowanie dyfuzyjne próbek ze stali NC6 i N9E w proszku zawierającym 98% żelazotytanu i 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,
- 3) wanadowanie dyfuzyjne próbek ze stali NC6 i N9E w proszku zawierającym 98% żelazowanadu i 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,
- 4) wanadowanie dyfuzyjne próbek ze stali NC6 i N9E w proszku o składzie 98% żelazowanadu i 2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  w ciągu 1 godz. i następnie chromowanie w proszku o składzie 60% żelazochromu, 39,8% kaolinu i 0,2%  $\text{NH}_4\text{J}$  w ciągu 6 godzin,
- 5) jednoczesne nasycanie stali 45 aluminium tytanem i chromem metodą aluminotermiczną w proszku o składzie: 5%  $\text{AlFe}_3$ , 38%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 26% Al, 21%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i 10%  $\text{TiO}_2$ .

Do badań mikrobudowy powłok zastosowano mikroskop optyczny Neophot-2, mikroskop elektronowy Tesla BS-540, dyfraktometr rentgenowski TUR-M61, mikroanalizator rentgenowski JEOL JXA-50.

Badania zużycia przez tarcie powłok węglkowych przeprowadzono na urządzeniu własnej konstrukcji do badania tarcia przy ruchu posuwisto-zwrotnym.

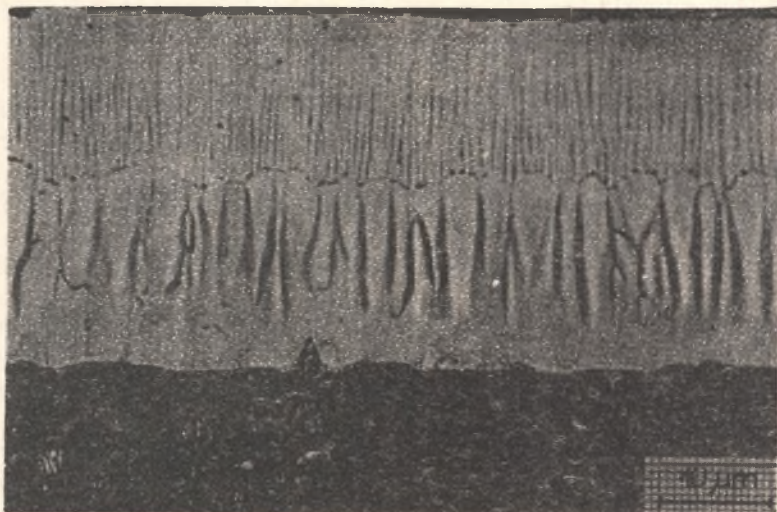
Badania odporności na utlenianie powłok dyfuzyjnych przeprowadzono na urządzeniu termograwimetrycznym SETARAM GDTD-16.

## 3. SKŁAD FAZOWY I CHEMICZNY ORAZ MIKROSTRUKTURA POWŁOK DYFUZYJNYCH

Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że w przyjętych warunkach procesu chromowania dyfuzyjnego wytworzone powłoki zbudowane są z węglików chromu typu  $M_7C_3$  lub z dwóch węglików  $M_7C_3$  i  $M_{23}C_6$ .

Dla poszczególnych warunków procesu powłoki te różnią się przede wszystkim strukturą ziaren węglików i składem chemicznym.

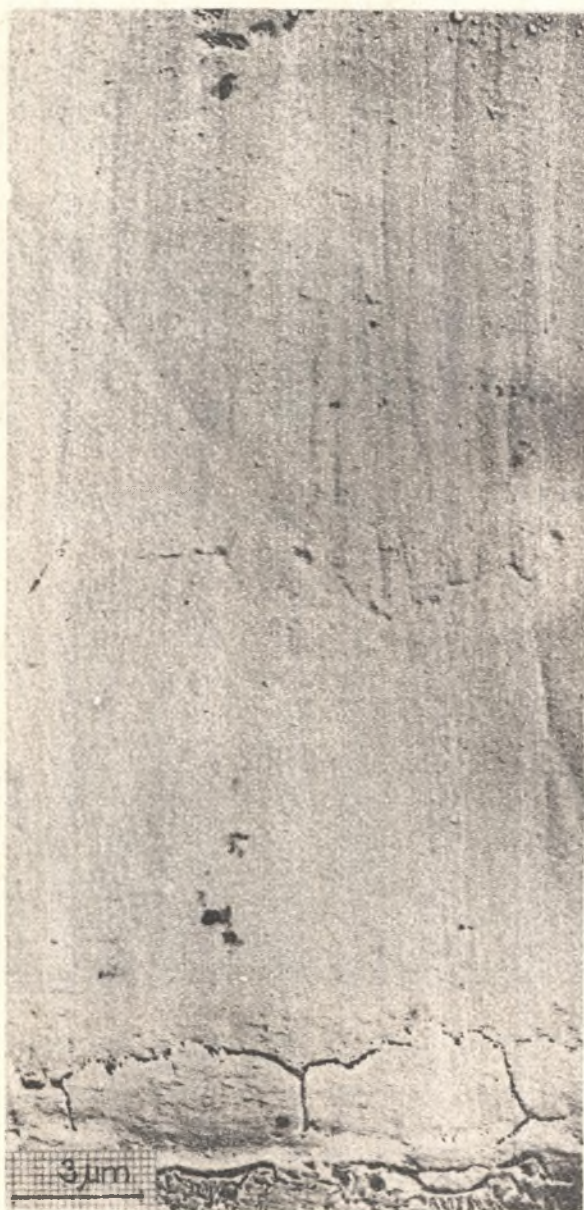
Po chromowaniu stali NC6 o strukturze cementytu kulkowego na tle ferrytu w proszku zawierającym żelazochrom uzyskuje się powłokę węglika  $M_7C_3$  o dwustrefowej budowie (rys. 1, 2). Strefa zewnętrzna powłoki ma strukturę zwartych igieł zorientowanych zgodnie z kierunkiem dyfuzji. Natomiast strefa wewnętrzna ma budowę słupkową.



Rys. 1. Struktura chromowanej powłoki dyfuzyjnej wytworzonej na stali NC6 o strukturze wyjściowej cementytu kulkowego na tle ferrytu

Powłoka węglkowa wytworzona na stali NC6 po wyżarzaniu normalizującym różni się tylko nieznacznie od poprzedniej. Strefa słupkowych ziaren jest tu nieco cieńsza, a jej granica za strefą iglastą jest bardziej regularna i zbliżona do linii prostej.

Na stali N9E chromowanej po wyżarzaniu normalizującym powłoka dyfuzyjna zbudowana jest ze strefy cienkich równoległych igieł sięgających od podłoża do powierzchni (rys. 3a). Natomiast w powłoce chromowanej, wytworzonej na stali N9E o strukturze wyjściowej, po wyżarzaniu zmiękczającym obserwuje się obok dominującej strefy iglastej również pojedyncze grupy słupkowych ziaren występujących przy podłożu stalowym. Po chromowaniu dy-



Rys. 2. Struktura chromowanej powłoki dyfuzyjnej wytworzonej na stali NC6 o strukturze wyjściowej cementytu kulkowego na tle ferrytu. Replika matrycowa



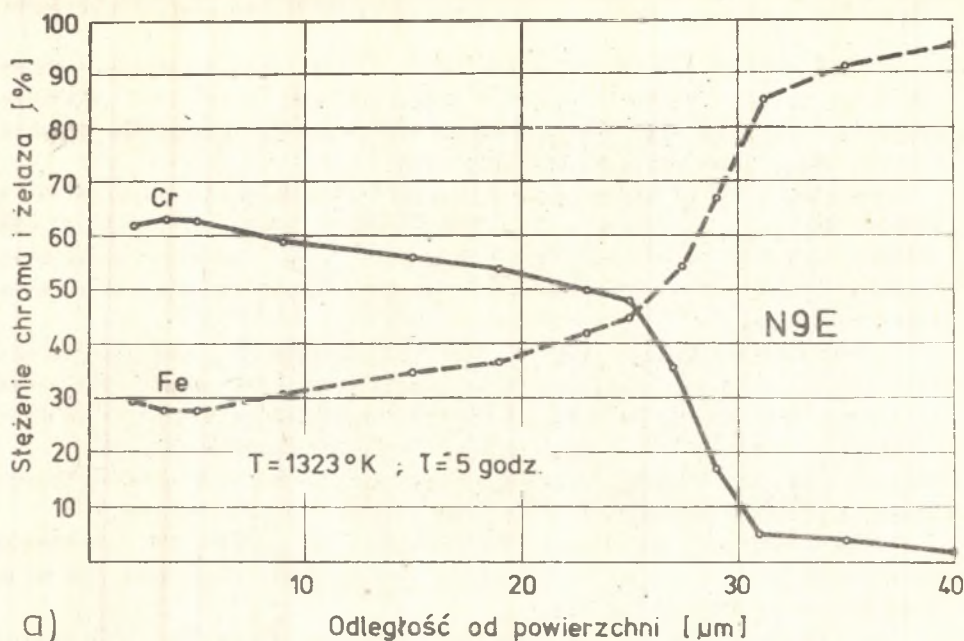
Rys. 3. Struktura chromowanej powłoki dyfuzyjnej wytworzonej na stali N9E o strukturze wyjściowej perlitu

a) w proszku zawierającym żelazochrom, b) w proszku zawierającym chrom

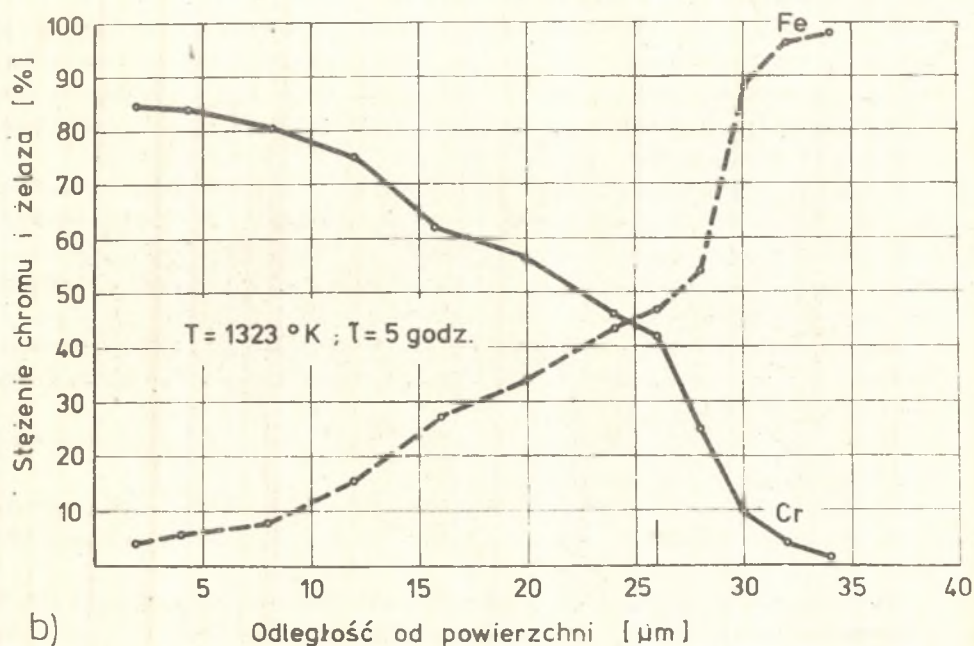
fuzyjnym badanych stali w proszku zawierającym chrom wytworzona powłoka zbudowana jest z dwóch rodzajów węglików -  $M_7C_3$  i  $M_{23}C_6$ .

W powłoce obserwuje się wtedy trzy strefy węglików o zróżnicowanej strukturze ziaren.

Stosunkowo oienką strefę zewnętrzną stanowią iglaste kryształy węglika  $M_{23}C_6$ , strefę środkową - grube igły węglika  $M_7C_3$ , a strefa przyległa do podłoża zbudowana jest ze słupkowych ziaren  $M_7C_3$  (rys. 3b).



a)



b)

Rys. 4. Rozkład stężeń pierwiastków w powłokach chromowanych wytworzonych na stali N9E o strukturze wyjściowej perlitu

a) w proszku zawierającym żelazochrom, b) w proszku zawierającym chrom

W zależności od rodzaju stali i struktury wyjściowej nieznacznym zmianom ulega wzajemny stosunek grubości poszczególnych stref oraz wielkość węglików w strefach. Na przekroju powłok chromowanych analizowano również rozkład stężenia chromu i żelaza (rys. 4).

Stwierdzono, że po chromowaniu w proszku zawierającym żelazochrom w powłoce występuje maksymalnie około 60% chromu i odpowiednio około 30% żelaza w zasadzie niezależnie od rodzaju stali i jej struktury wyjściowej. Stężenie chromu maleje w kierunku podłoża przy jednoczesnym wzroście stężenia żelaza.

Po chromowaniu badanych stali w proszku zawierającym czysty chrom maksymalne stężenie tego pierwiastka występuje również na powierzchni powłoki i sięga wartości około 85% przy zawartości żelaza około 5%, przy czym gradienty stężeń są takie same jak po chromowaniu w żelazochromie.

Rentgenograficzna analiza fazowa wykazała, że powłoki tytanowane, wytworzone na badanych stalach, zbudowane są głównie z węglika tytanu TiC.

Tylko w powłokach węglkowych, wytworzonych na stalach po wyżarzaniu zmiękczającym, stwierdzono występowanie przy podłożu wydzieleni fazy międzymetalicznej  $Fe_2Ti$ .

Stwierdzono ścisłą zależność kształtu i orientacji ziaren TiC w powłokach od struktury wyjściowej stali (rys. 5).

Na obu stalach po wyżarzaniu zmiękczającym i tytanowaniu występuje w powłoce w strefie przyległej do podłoża stalowego struktura pasmowa z dającymi się niekiedy zaobserwować wydzieleniami fazy  $Fe_2Ti$ . Natomiast pozostała, większą część powłoki stanowią słupkowe ziarna TiC, zorientowane zgodnie z kierunkiem dyfuzji.

Nieco inna struktura ziaren występuje w powłoce tytanowanej wytworzonej na stalach po wyżarzaniu normalizującym. Obserwuje się wtedy ziarnistą strukturę powłoki, przy czym im dalej od podłoża stalowego, tym ziarna TiC są większe, a ostatnia ich strefa przypowierzchniowa ma charakter słupkowy o orientacji zgodnej z kierunkiem dyfuzji.

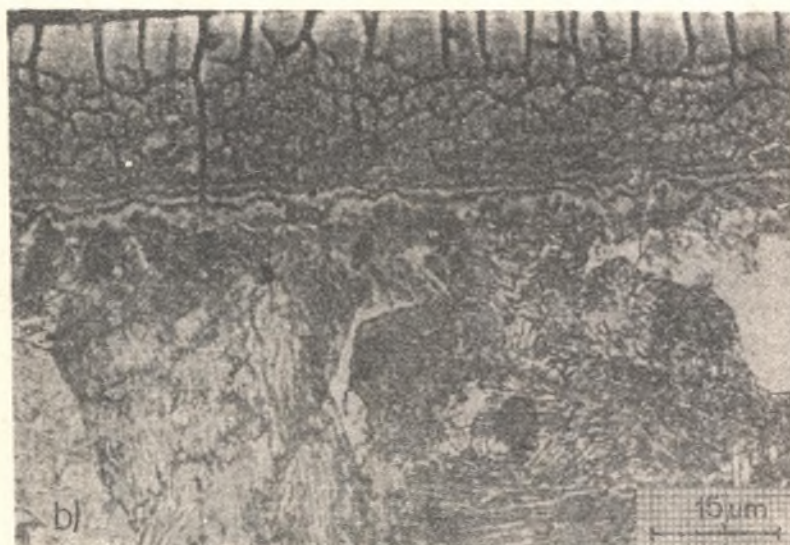
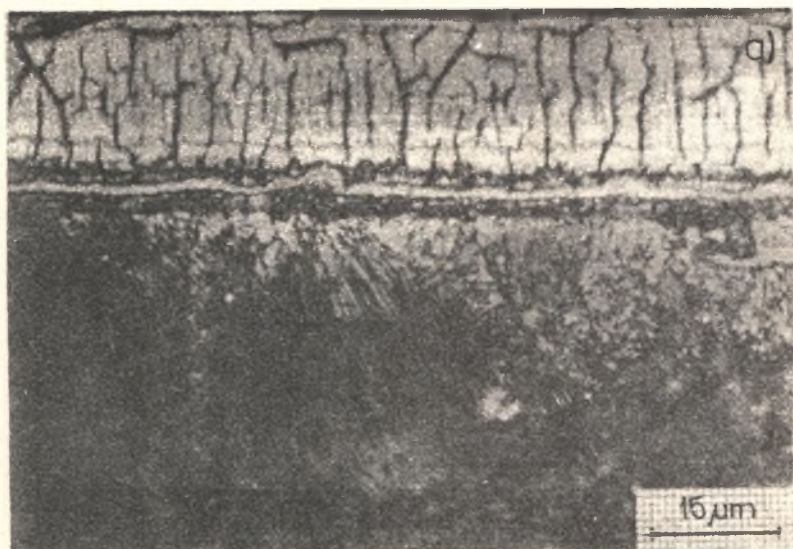
Rozkład stężenia tytanu, węgla i żelaza w powłokach tytanowanych jest praktycznie bezgradientowy i w zasadzie nie zależy od struktury wyjściowej stali.

Skład węglika TiC w powłokach odbiega od jego składu stechiometrycznego, tj. 20% C i 80% Ti wagowo.

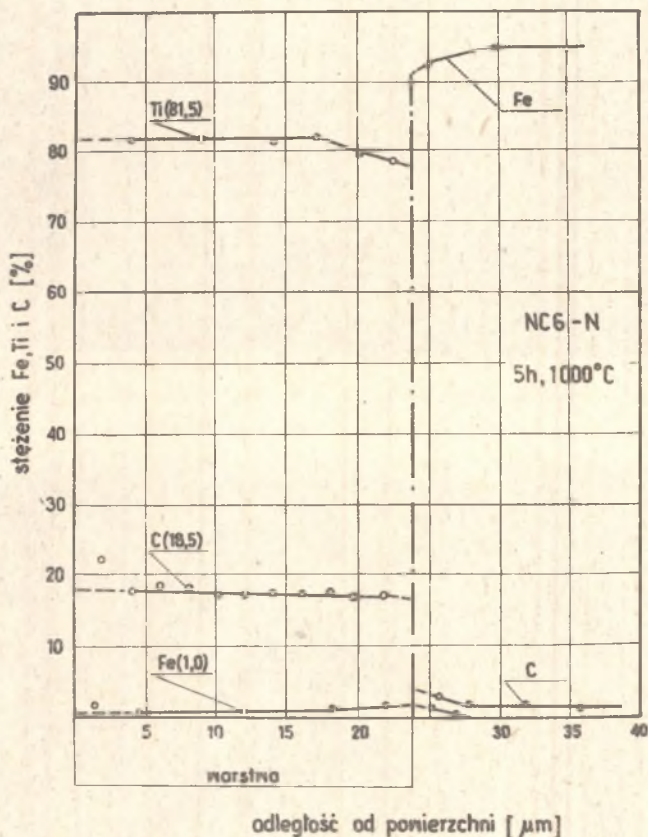
Maksymalna zawartość tytanu w powłokach dla obu gatunków stali wynosi około 81% przy zawartości węgla 18% (rys. 6). W powłokach stwierdzono również występowanie żelaza w ilości nie przekraczającej 1% Fe.

Mikroanaliza rentgenowska potwierdziła również obecność wydzieleni  $Fe_2Ti$  przy podłożu w powłokach wytworzonych na stalach o strukturze cementytu kulkowego na tle ferrytu. Obecność tej fazy o składzie 30% Ti i 70% Fe objawiała się nagłym wzrostem stężenia Fe w powłoce przy jednoczesnym obniżeniu się stężenia tytanu i węgla.





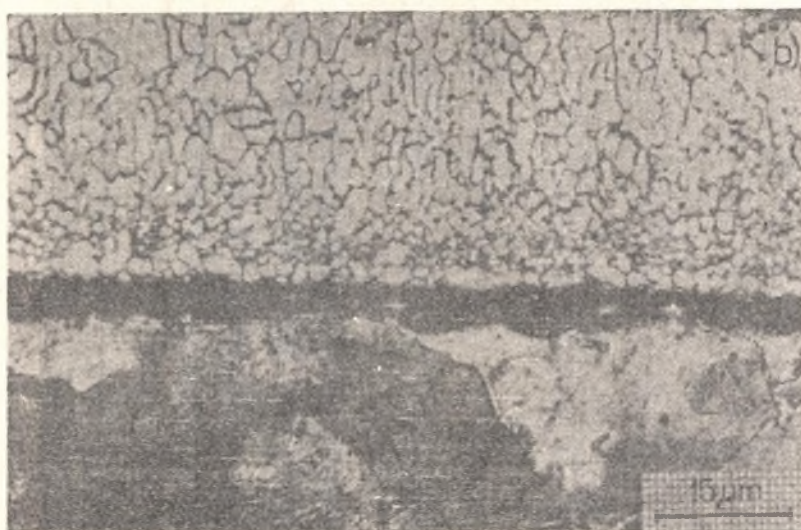
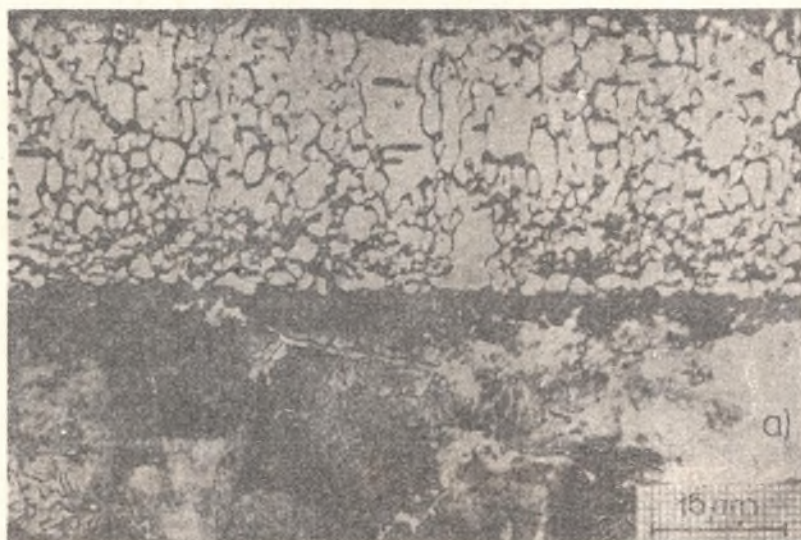
Rys. 5. Struktura tytanowanej powłoki dyfuzyjnej wytworzonej na stali NC6  
a) o strukturze wyjściowej cementytu kulkowego na tle ferrytu, b) o strukturze wyjściowej perlitu



Rys. 6. Rozkład stężeń pierwiastków w powłoce tytanowanej wytworzonej na stali NC6 o strukturze wyjściowej perlitu

Rentgenograficzna analiza fazowa wykazała, że powłoki wanadowane wytworzone w przyjętych warunkach procesu dyfuzyjnego zbudowane są wyłącznie z węglika wanadu typu VC.

Struktura tych powłok zależy również w pewnym stopniu od struktury wyjściowej stali (rys. 7).



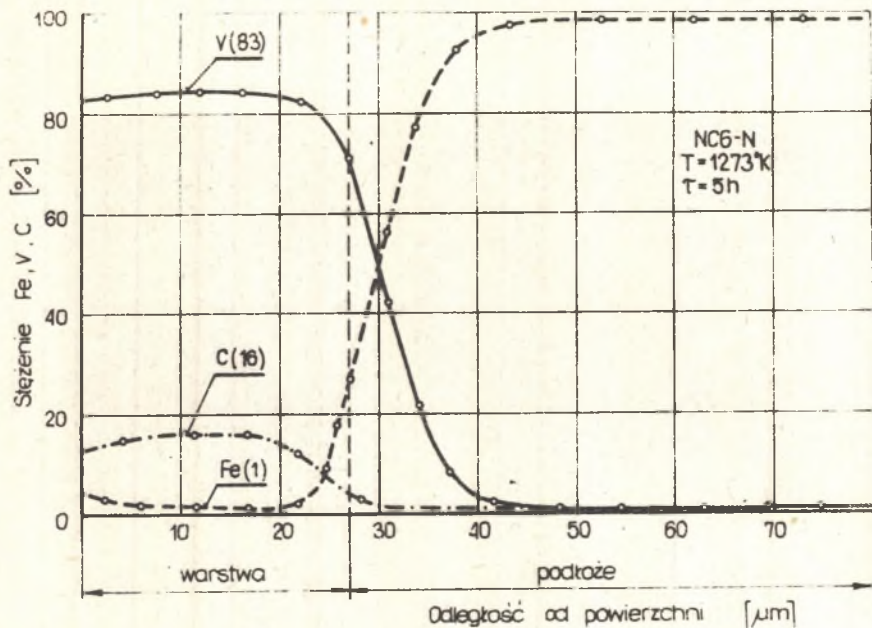
Rys. 7. Struktura wanadowanej powłoki dyfuzyjnej wytworzonej na stali NC6  
a) o strukturze wyjściowej cementytu kulkowego na tle ferrytu, b) o strukturze wyjściowej perlitu



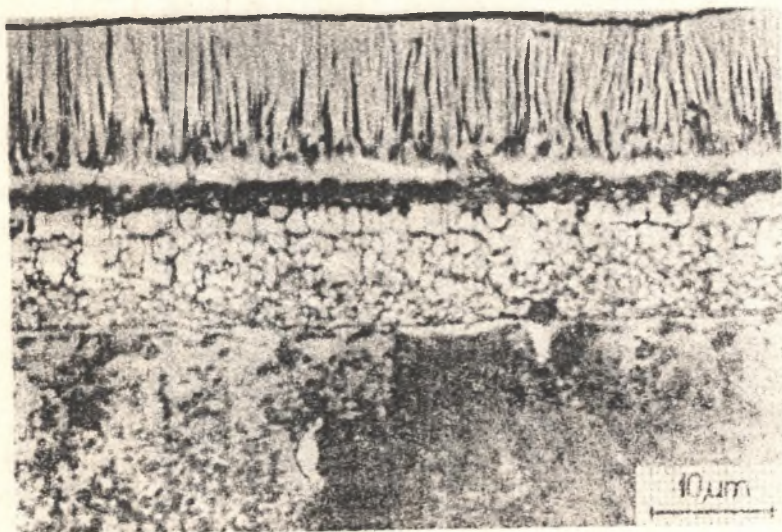
Rys. 8. Struktura wanadowanej powłoki dyfuzyjnej wytworzonej na stali N9E o strukturze wyjściowej perlitu. Replika matrycowa



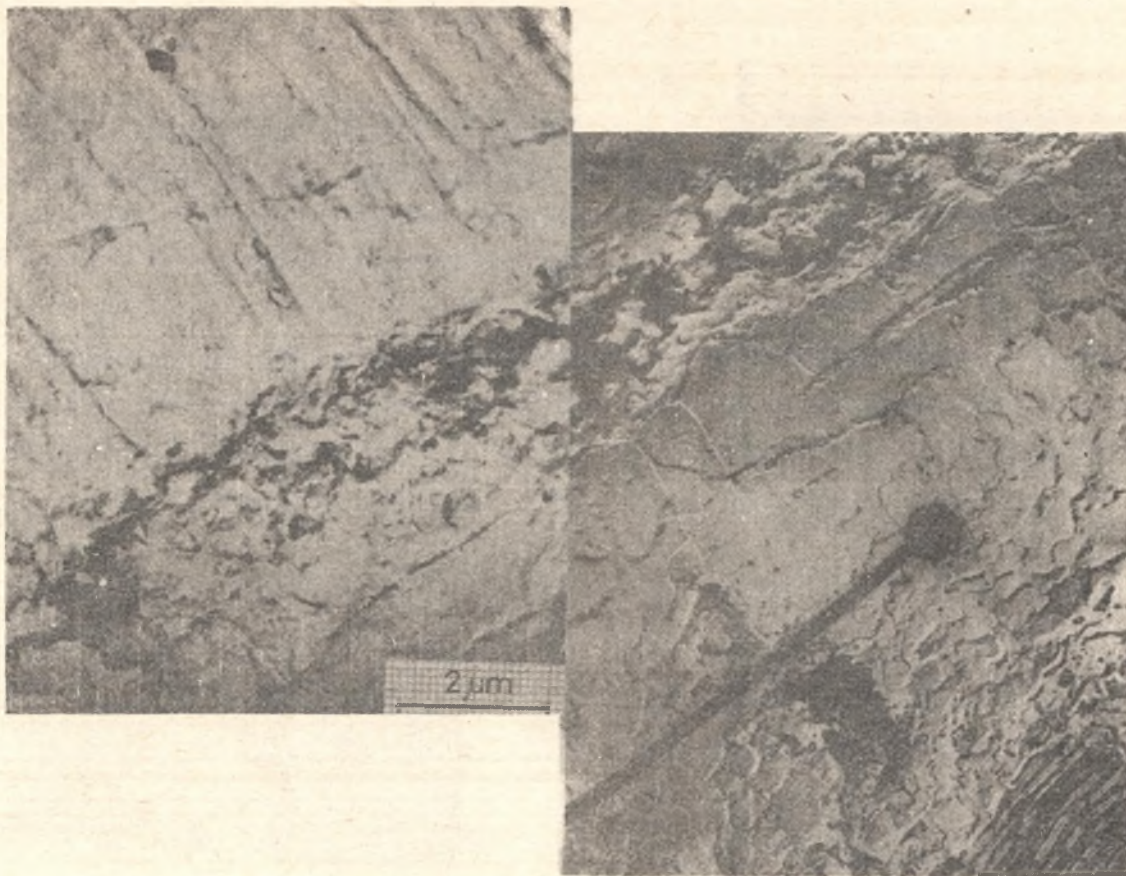
Rys. 9. Struktura wanadowanej powłoki dyfuzyjnej wytworzonej na stali NC6 o strukturze wyjściowej perlitu. Cienka folia



Rys. 10. Rozkład stężeń pierwiastków w powłoce wanadowanej wytworzonej na stali NC6 o strukturze wyjściowej perlitu



Rys. 11. Struktura wanadowo-chromowanej powłoki dyfuzyjnej wytworzonej na stali NC6 o strukturze wyjściowej perlitu



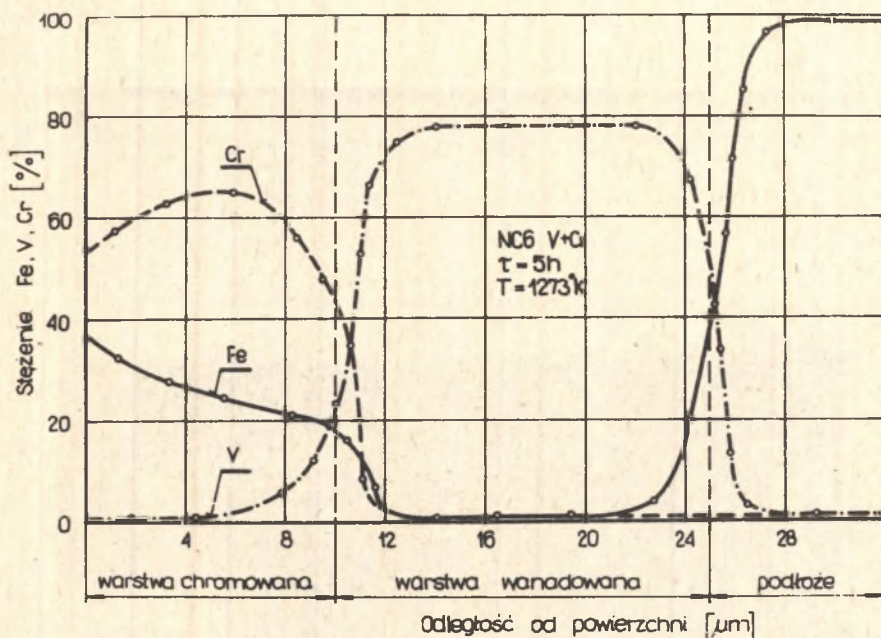
Rys. 12. Struktura wanadowo-chromowanej powłoki dyfuzyjnej wytworzonej na stali NC6 o strukturze wyjściowej perlitu. Replika matrycowa

W powłoce wytworzonej na stali NC6 o strukturze cementytu kulkowego na tle ferrytu obserwuje się pasmo stosunkowo dużych ziaren VC przyległych do podłoża. Bezpośrednio poza tym pasmem struktura jest drobnoziarnista, przy czym im bliżej powierzchni tym wielkość ziarna rośnie.

W strukturze tej obserwuje się również charakterystyczne, grube, wydłużone ziarna VC, zwłaszcza w zewnętrznej części powłoki, zorientowane zgodnie z kierunkiem dyfuzji. Charakter struktury powłoki wanadowanej, wytworzonej na stali NC6, po wyżarzaniu normalizującym jest podobny, jednak we wszystkich strefach ziarno VC jest bardziej rozdrobnione.

W powłoce wytworzonej na stali N9E niezależnie od struktury wyjściowej można wyodrębnić dwie strefy ziaren o różnej wielkości (rys. 8).

Pierwsza strefa drobnych ziaren VC występuje przy podłożu stalowym, a pozostałą większą część powłoki stanowią duże ziarna węglika o nieregularnym kształcie i chaotycznej orientacji. Na rysunku 9 przedstawiono obraz struktury węglików VC uzyskany na mikroskopie elektronowym przy zastosowaniu metody cienkiej folii. Folię wykonano z powłoki VC w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku dyfuzji w strefie przyległej do podłoża stalowego. Obserwowano błędy ułożenia, granice bliźniacze oraz prążki związane z nachyleniem granic ziarn w strukturze węglika VC.

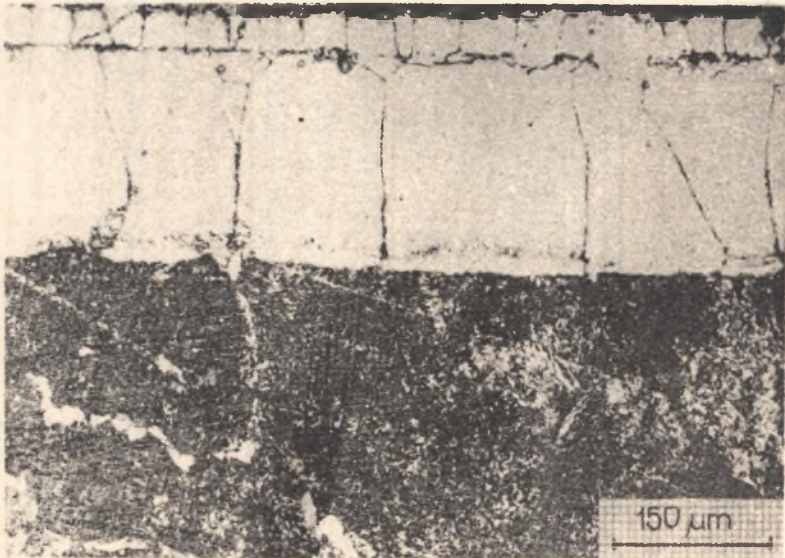


Rys. 13. Rozkład stężeń pierwiastków w powłoce wanadowo-chromowanej wytworzonej na stali NC6 o strukturze wyjściowej perlitu

Rozkład stężeń węgla, żelaza i wanadu w powłokach wanadowanych zasadniczo nie zależy od gatunku stali i jej struktury wyjściowej (rys. 10). Stwierdzono, że w węglkach tych znajduje się przeciętnie około 83% wanadu, 16% węgla i około 1% żelaza.

W powłokach wanadowo-chromowanych, wytworzonych na stalach NC6 i N9E, można wyróżnić zasadniczo dwie strefy o zróżnicowanej strukturze ziaren (rys. 11, 12). Jak wykazała rentgenograficzna analiza fazowa, przy podłożu stalowym występuje strefa węglika wanadu VC o strukturze ziaren podobnej jak dla wyżej opisanych powłok wanadowanych. Natomiast strefę zewnętrzną stanowi iglasta struktura węglika chromu typu  $M_7C_3$ . W powłoce można wyróżnić ponadto strefę przejściową pomiędzy węglkami VC i  $M_7C_3$ , bardzo głęboko trawiającą się w odczynniku ochemicznym ujawniającym granice ziaren. Jednak jak dotąd nie udało się zbadać stanu strukturalnego tej strefy, co wiąże się z określeniem między innymi: precyzyjnego składu fazowego i chemicznego, orientacji krystalograficznej obu węglików, typu powiązania między obu strefami węglkowymi itp.

W strefie węglików wanadu stwierdzono występowanie około 80% wanadu, około 1,5% żelaza i 1% chromu, przy czym rozkład stężeń wymienionych pierwiastków w tej strefie jest praktycznie bezgradientowy (rys. 13).

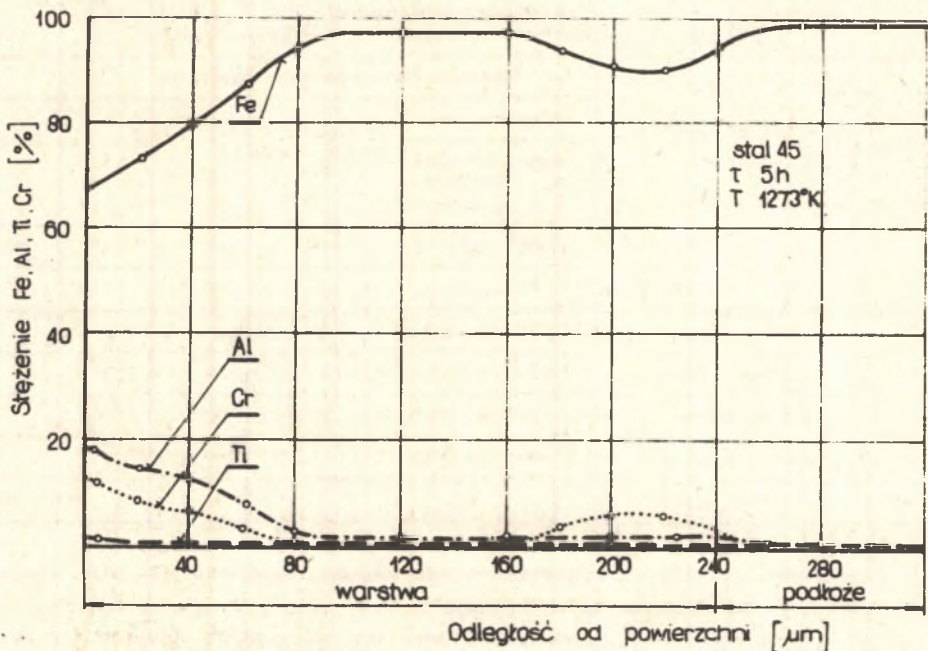


rys. 14. Struktura kompleksowej powłoki dyfuzyjnej Al-Ti-Cr wytworzonej na stali 45



W obszarze występowania węglików chromu stwierdzono znaczną zawartość żelaza, przy czym stężenie tego pierwiastka rośnie od wartości około 20%, przy granicy z warstwą wanadowaną do wartości około 38% na powierzchni powłoki. Maksymalna zawartość chromu, wynosząca 65%, występuje w połowie grubości powłoki chromowanej. Zawartość wanadu w powłoce chromowanej jest minimalna, przy czym zawartość tego pierwiastka znacznie rośnie przy granicy z powłoką wanadowaną.

Rodzaj i struktura wyjściowa stali nie wpływają zasadniczo na rozkład stężeń pierwiastków w powłokach wanadowo-chromowanych. Od czynników tych zależy wyłącznie struktura ziaren strefy węglików wanadu w takim samym stopniu jak dla pojedynczych powłok wanadowych.



Rys. 15. Rozkład stężeń pierwiastków w powłoce Al-Ti-Cr wytworzonej na stali 45

W strukturze powłok Al-Ti-Cr, wytworzonych na stali 45, stwierdzono występowanie dwóch stref o zróżnicowanej wielkości ziaren i składzie fazowym (rys. 14). Strefę przy powierzchniową o grubości około 50  $\mu\text{m}$  stanowią drobne ziarna fazy Fe (Al, Cr) o granicach zorientowanych zgodnie z kierunkiem dyfuzji. Strefa wewnętrzna o grubości 190  $\mu\text{m}$  przyległa do podłoża stalowego zbudowana jest z dużych ziaren roztworu  $\text{Fe}_{\text{Cr}}$  (Al, Cr, Ti), zorientowanych również zgodnie z kierunkiem dyfuzji.

W strefie roztworu stwierdzono występowanie drobnodyspersyjnych wydzielen, które zidentyfikowano jako węgliki chromu typu  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Maksymalne za-

wartości dyfundujących pierwiastków występują przy powierzchni powłoki Al-Ti-Cr i wynoszą odpowiednio 18% Al, 12% Cr i 0,7% Ti (rys. 15).

#### 4. GRUBOŚĆ I MIKROTWARDOŚĆ POWŁOK DYFUZYJNYCH

Grubość omawianych powłok dyfuzyjnych wytworzonych przy temperaturze 1273K w ciągu 5 godzin jest dość zróżnicowana w zależności od rodzaju procesu, gatunku stali, struktury wyjściowej stali a w przypadku powłok chromowanych również od rodzaju ośrodka chromującego (tablica 1).

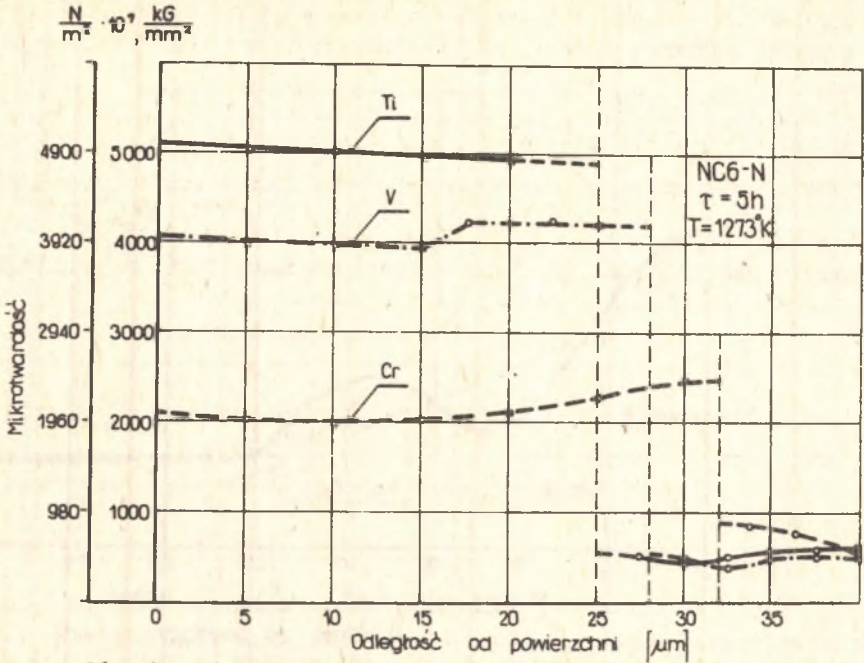
Tablica 1

Grubość [ $\mu\text{m}$ ] i mikrotwardość powierzchni [ $\mu\text{HV } 0,1 \text{ N/m}^2 \cdot 10^7$ ] powłok dyfuzyjnych wytworzonych na badanych stalach

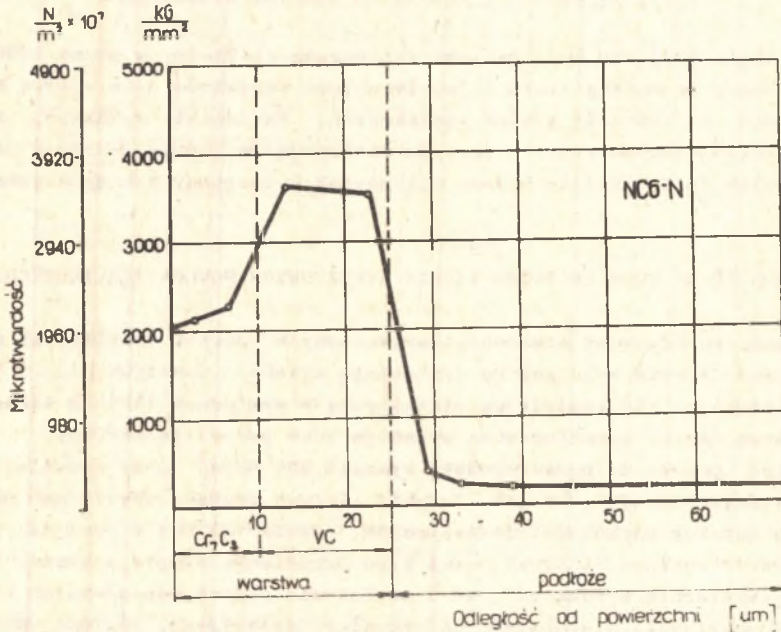
Rodzaj stali	Stan struktury	Rodzaje procesów dyfuzyjnych												
		Chromowanie				Tytanowanie		Wanadowanie		V + Cr		Al-Ti-Cr		
		w chromie		w żelazochromie										
		g	$\mu\text{HV}$	g	$\mu\text{HV}$	g	$\mu\text{HV}$	g	$\mu\text{HV}$	g	$\mu\text{HV}$	g	$\mu\text{HV}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
N9E	Zmiękozony	25	1750	22	1950	20	4950	19	3500	20	1850			
	Znormalizowany	28	1890	25	2050	21	4980	21	3670	21	1950			
NC6	Zmiękozony	32	1720	30	1980	24	5000	25	4150	24	2000			
	Znormalizowany	35	1860	32	2100	25	5150	27	4040	25	2050			
45	Znormalizowany											240	700	

Największą grubością, wynoszącą około 240  $\mu\text{m}$ , charakteryzują się powłoki Al-Ti-Cr typu roztworowego, wytworzone na stali 45. Natomiast grubość powłok węglkowych jest znacznie mniejsza i w zależności od rodzaju procesu oraz od jego warunków zawiera się w granicach od 19 do 35  $\mu\text{m}$ . Na stali NC6 uzyskuje się znacznie grubsze powłoki węglkowe niż na stali N9E. Stwierdzono również, że perlityczna struktura wyjściowa stali sprzyja tworzeniu się nieco grubszych powłok w porównaniu z grubością powłok wytworzonych na strukturze cementytu kulkowego na tle ferrytu.

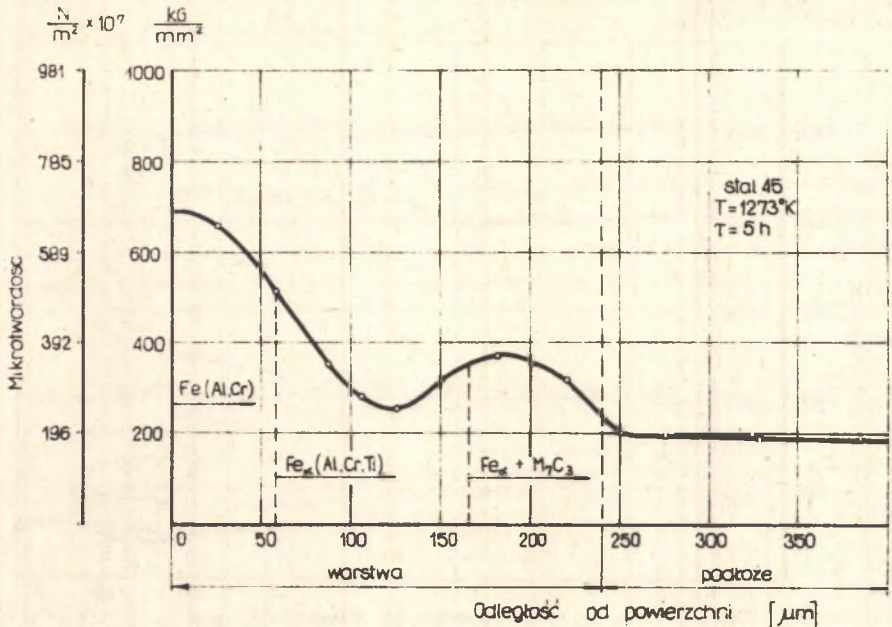
Również grubsze powłoki węglków chromu uzyskuje się po procesie chromowania w proszku zawierającym chrom niż po chromowaniu w żelazochromie. Twardość omawianych powłok dyfuzyjnych zależy przede wszystkim od ich składu fazowego (rys. 16, 17, 18). Najwyższą twardością na powierzchni charakteryzują się powłoki węglków TiC i przewyższają pod tym względem powłoki węglków VC o 1000  $\mu\text{HV}$ , powłoki węglków chromu i powłoki podwójne



Rys. 16. Rozkłady twardości na przekroju węglkowych warstw dyfuzyjnych wytworzonych na stali NC6 o strukturze wyjściowej perlitu



Rys. 17. Rozkład twardości i skład fazowy w powłoce V+Cr wytworzonej na stali NC6 o strukturze wyjściowej perlitu



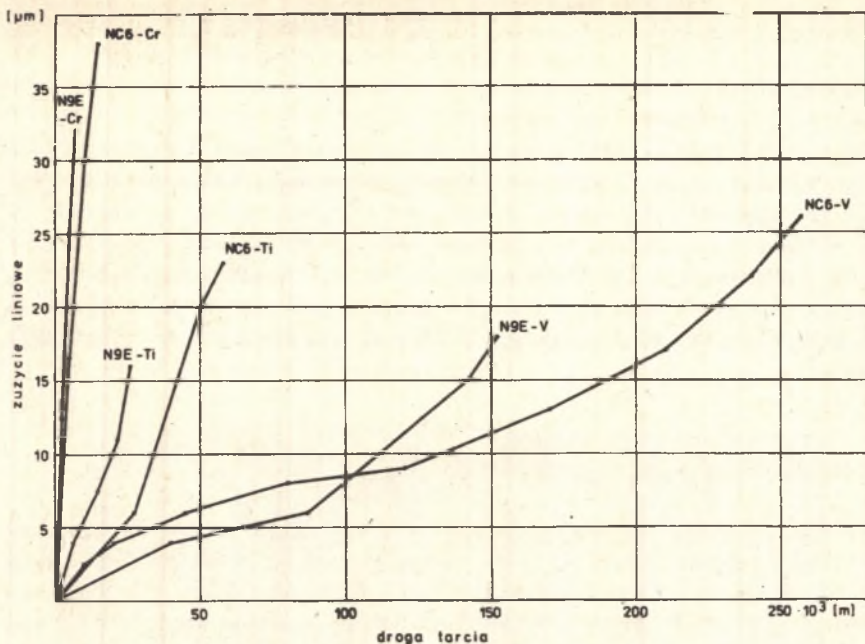
Rys. 18. Rozkład twardości i skład fazowy w powłoce Al-Ti-Cr utworzonej na stali 45 metodą aluminotermiczną

V+Cr o około 3000  $\mu HV$  oraz powłoki rozтворowe Al-Ti-Cr o ponad 4000  $\mu HV$ . Stwierdzono, że rodzaj stali i jej struktura wyjściowa nie wpływa w sposób istotny na twardość powłok węglkowych. Natomiast wykazano, że po chromowaniu badanych stali w proszku zawierającym chrom twardość uzyskanych powłok jest wyraźnie niższa niż powłok utworzonych w żelazochromie.

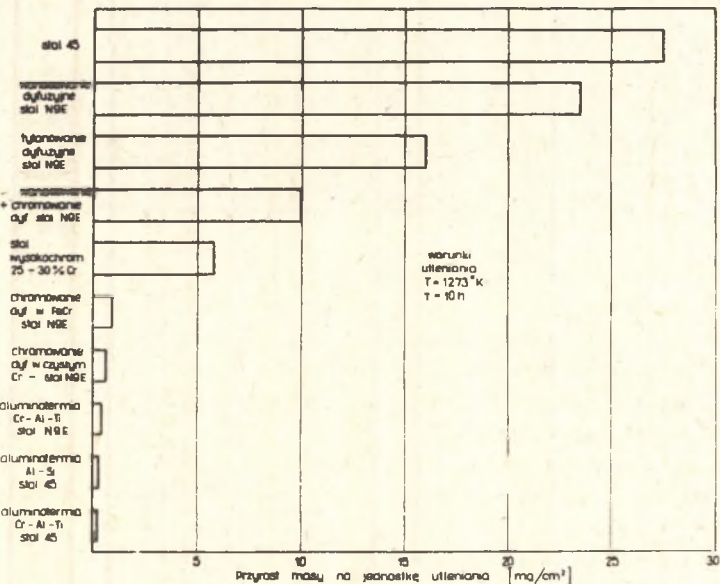
##### 5. ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIE PRZEZ TARCIE DYFUZYJNYCH POWŁOK WĘGLKOWYCH

Badania porównawcze odporności utworzonych powłok węglkowych na zużycie przez tarcie wykonano na urządzeniu własnej konstrukcji, w którym próbka stykając się kwadratową płaszczyzną o wymiarach 14x14 z zahartowaną stalową (SW18) przeciwpróbką wykonuje ruch posuwisto zwrotny.

Docisk próbki do przeciwpróbki wynosił 800  $KN/m^2$  przy średniej prędkości tarcia równej 0,4 m/sek. Zużycie liniowe próbek określano mierząc średnią różnicę głębokości naniesionych sztucznych baz w postaci pięciu odcisków ostrosłupa Vickersa przed i po określonym etapie zużycia. Stwierdzono niezmiernie wysoką odporność na zużycie powłok wanadowanych i to dla obu gatunków stali niezależnie od struktury wyjściowej. Powłoka wanadowana o grubości około 28  $\mu m$ , utworzona na stali NC6 o strukturze wyjścio-



Rys. 19. Porównanie odporności na zużycie przez tarcie powłok węglkowych wytworzonych na stalach N9E i NC6 o strukturze wyjściowej perlitu



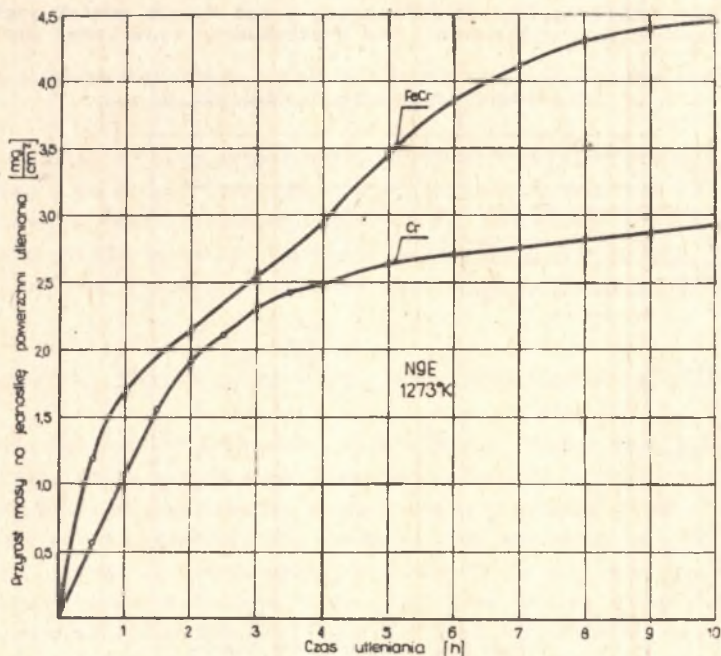
Rys. 20. Porównanie odporności na utlenianie niektórych powłok dyfuzyjnych wytworzonych metodami proszkowymi na wybranych materiałach

wej perlitu, ulega zużyciu dopiero po pokonaniu około 260.000 m drogi w warunkach tarcia suchego (rys. 19).

Powłoki wanadowane przewyższają pod tym względem ponad 4-krotnie powłoki tytanowane i o ponad 25-krotnie powłoki chromowane, które przeocież odznaczają się znaczną odpornością na ścieranie w porównaniu ze stalami w stanie zahartowanym. Stwierdzono jednoznacznie, że struktury drobnoziarniste lub drobnoiglaste powłok węglkowych, a więc takie, które tworzą się na perlitycznej strukturze wyjściowej stali, są nieco bardziej odporne na zużycie przez tarcie niż powłoki wytworzone na strukturze po wyżarzaniu zmiękczającym.

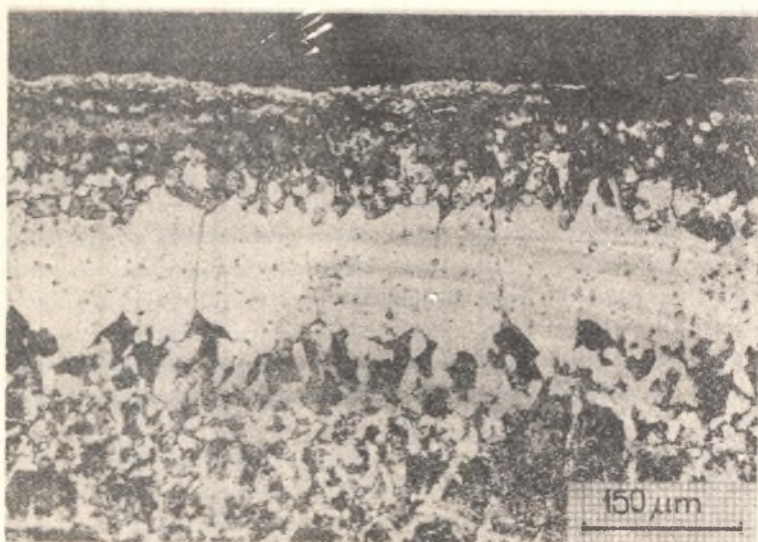
## 6. ŻAROODPORNOŚĆ POWŁOK DYFUZYJNYCH

Żaroodporność powłok dyfuzyjnych badano w warunkach izotermicznego wygrzewania przy temperaturze 1273K do 10 godzin. Okazało się, że przy tych warunkach powłoki zbudowane z węglków TiC i VC nie wykazują zadowalających własności żaroodpornych i tylko nieznacznie przewyższają pod tym względem surową stal węglową gatunku 45.



Rys. 21. Porównanie odporności na utlenianie powłok chromowanych wytworzonych na stali N9E o strukturze wyjściowej perlitu w proszku zawierającym chrom i żelazochrom

Dość wysoką odpornością na utlenianie charakteryzują się natomiast powłoki chromowane, przy czym stwierdzono, że żaroodporność powłok wytworzonych w proszku chromu jest o około 50% wyższa niż powłok wytworzonych w żelazochromie (rys. 21). Zdecydowanie najwyższą żaroodporność posiadają powłoki kompleksowe Cr-Al-Ti, wytworzone na stali 45. Dla powłok wykazujących własności żaroodporne w próbie 10-godzinnego izotermicznego wygrzewania przeprowadzono dodatkowe badania odporności na utlenianie w ciągu 300 godzin również przy temperaturze 1273K. Kolejne pomiary przyrostu masy utlenianych próbek dokonywano co 7 godzin przy temperaturze otoczenia. Po 300 godzinach utleniania w warunkach cyklicznych zmian temperatury przyrost masy próbki ze stali 45 z powłoką Al-Ti-Cr wynosił  $0,030 \text{ g/cm}^2$ .



Rys. 22. Struktura powłoki Al-Ti-Cr wytworzonej na stali 45 po 200 godzinach utleniania przy temperaturze 1273K

Porównując uzyskane wyniki z danymi literaturowymi oraz z kryterium żaroodporności wg PN można uważać stal 45 z powłoką Al-Ti-Cr jako materiał o wysokiej żaroodporności (rys. 22).

## 7. ZASTOSOWANIE METALIZOWANYCH POWŁOK DYFUZYJNYCH

Na podstawie przedstawionych badań oraz doświadczeń eksploatacyjnych prowadzonych przy współpracy z przemysłem omawiane powłoki można podzielić według ich własności użytkowych i możliwości zastosowania w sposób następujący:

1. Powłoki tytanowane, wanadowane, chromowane oraz wanado-chromowane, odporne na zużycie przez tarcie i korozję przy temperaturach do  $300^{\circ}\text{C}$ . Tym procesom można poddawać np. narzędzia do obróbki plastycznej na zimno, narzędzia do przetwórstwa tworzyw sztucznych termoplastycznych, sprawdziany oraz elementy maszyn narażone podczas pracy na zużycie przez tarcie.

2. Powłoki chromowane odporne na utlenianie i na zużycie przez tarcie do temperatury  $800^{\circ}\text{C}$ . Chromowaniu dyfuzyjnemu mogą być poddawane narzędzia do obróbki plastycznej na gorąco, narzędzia do przetwórstwa tworzyw sztucznych termoutwardzalnych, narzędzia pracujące w przemyśle szklarskim oraz elementy maszyn pracujące w temperaturach do  $800^{\circ}\text{C}$ .

3. Kompleksowe powłoki Al-Ti-Cr odporne na utlenianie do temperatury około  $1000^{\circ}\text{C}$ . Powłoki te można stosować w celu zwiększenia trwałości takich elementów, jak: zawory silników spalinowych, łopatkę turbin, elementy urządzeń grzewczych itp.

W odniesieniu do powłok odpornych na ścieranie należy mieć na uwadze fakt, że często po procesie dyfuzyjnym nie potrzeba stosować zabiegów obróbki cieplnej. Odnosi się to do tych przypadków, gdy elementy metalizowane pracują przy niewielkich obciążeniach.

W odniesieniu do elementów pracujących przy dużych obciążeniach, zwłaszcza dynamicznych, przeprowadzanie obróbki cieplnej jest niezbędne celem utwardzenia podłoża pod powłoką dyfuzyjną. Elementy z powłokami chromowanymi lub wanado-chromowanymi mogą być obrabiane cieplnie w warunkach odpowiadających materiałowi, z którego są wykonane. Natomiast elementy wanadowane lub tytanowane należy obrabiać cieplnie z zastosowaniem atmosfer ochronnych.

Ważny dla praktyki przemysłowej jest problem zmian wymiarowych elementów po metalizowaniu dyfuzyjnym. Powłoki wanadowane, tytanowane i wanado-chromowane tworzą się na zewnątrz od powierzchni materiału obrabianego, a więc wymiary metalizowanych elementów wzrastają o całkowitą grubość powłoki. Natomiast powłoki chromowane i powłoki Ti-Cr-Al tworzą się w głąb od powierzchni materiału, co w zasadzie nie powoduje zmian wymiarowych metalizowanych elementów.

Tak więc w przypadku metalizowania elementów o ustalonych wymiarach należy już podczas ich projektowania uwzględnić zmiany wymiarowe, które spowoduje wytwarzanie powłoki.

Na podstawie danych literaturowych oraz własnych doświadczeń i wyników badań eksploatacyjnych prowadzonych przy współpracy z przemysłem uważa się, że w zależności od warunków pracy trwałość metalizowanych elementów może wzrosnąć od 0,25 do 25 razy. W tablicy 2 podano niektóre wyniki badań metalizowanych elementów pracujących w różnorodnych warunkach eksploatacji. Stwierdzono wzrost trwałości badanych elementów od 0,5 do 15 razy. Proces metalizowania dyfuzyjnego jest dość ekonomiczny i łatwy do wdrożenia, zwłaszcza w małych zakładach przemysłowych do produkcji jednostkowej i małoseryjnej.



Tablica 2

Przykłady wyników badań eksploatacyjnych metalizowanych dyfuzyjnie elementów pracujących w warunkach przemysłowych

Lp.	Nazwa elementu	Gatunek materiału		Rodzaj powłoki, obróbka cieplna	Temperatura pracy °C	Trwałość		Wzrost trwałości
		dotychczasowy	nowy			bez powłoki	z powłoką	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Matryce do tłoczenia	NC11	NC10	chromowana hartowana	pokojowa	1000 szt	1500 szt	1,5
2	Walce zgniataczy gwintów	NC10	NC6	V + Cr hartowane	pokojowa	1000 szt	3000 szt	3
3	Elementy do formowania szklanych balonów żarówek	SW18	NC6 45	chromowana Ti-Al-Cr	800°C	50 h	90 h 100 h	1,9 2
4	Formy do przetwórstwa tworzyw sztucznych	NC10 NC6	NC6 N9E	chromowana hartowana	190°C	45000 szt 30000 szt	260000 szt 150000 szt	6 5
5	Formy do produkcji butelek	Ż125 Ż125	Ż125 Ż125	chromowana Ti-Al-Cr	800°C	200 h	300 h 350 h	1,5 1,75
6	Forma do prasowania płyt akumulatorowych	NC6	45	chromowana hartowana	pokojowa	41250 szt	100000 szt	2,4
7	Nóż do cięcia tworzyw sztucznych	N9E	N9E	chromowany wanadowany tytanowany	pokojowa	4000 cięć	24000 cięć 60000 cięć 40000 cięć	6 15

Należy sobie przy tym zdawać sprawę, że istnieje jeszcze wiele nierozpoznanych dotąd możliwości zastosowania tego procesu w przemyśle krajowym w produkcji różnego rodzaju elementów pracujących w warunkach tarcia, korozji atmosferycznej i gazowej oraz utleniania przy wysokich temperaturach.

Z uwagi na obecny deficyt surowców i energii popularyzacja i wdrażanie do przemysłu technologii zwiększających trwałość materiałów ma doniosłe znaczenie dla gospodarki.

## 8. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Przez odpowiedni dobór warunków procesu metalizowania dyfuzyjnego w proszkach można świadomie choć tylko w pewnym zakresie modelować stan strukturalny powłok dyfuzyjnych.

2. Własności powłok metalizowanych dyfuzyjnie zależą od ich stanu strukturalnego a w szczególności od składu fazowego, wielkości i struktury ziaren oraz składu chemicznego.

3. Powłoki zbudowane z węglików międzywęzłowych typu VC i TiC są bardzo twarde i odporne na ścieranie przy niewielkiej odporności na utlenianie.

4. Powłoki zbudowane z węglików chromu łączą w sobie wysoką odporność na utlenianie z wysoką twardością i odpornością na ścieranie. Stwierdzono, że powłoka chromowana wytwarzana w proszku zawierającym chrom (zbudowana z węglików chromu o niewielkiej tylko zawartości żelaza) jest bardziej żaroodporna niż powłoka wytwarzana w żelazochromie.

5. Powłoki Al-Ti-Cr odznaczają się znaczną grubością w porównaniu do powłok węglikowych oraz wysoką odpornością na utlenianie.

6. Badania wykazały, że przedstawione powłoki dyfuzyjne zwiększają trwałość elementów pracujących w granicach od 0,5-15 razy w zależności od warunków eksploatacji.

7. Jak dotąd nie udało się dobrać odczynnika chemicznego trawiącego granice ziaren TiC w powłokach tytanowanych, co uniemożliwia obserwację ich struktury techniką replik na mikroskopie elektronowym.

Stosowany dotychczas odczynnik ujawnia strukturę powłoki na zasadzie osadzania się bliżej nieokreślonych substancji na granicach ziaren TiC.

8. Doskonalenie techniki wykonywania replik matrycowych oraz cienkich folii zarówno w płaszczyźnie równoległej jak i prostopadłej do powłoki dyfuzyjnej w istotnym stopniu przyczyni się do głębszego poznania jej struktury, stekstrowania, zdefektowania i substruktury.

## LITERATURA

- [1] Minkiewicz A.N.: Chimiko-termičeskaja obrabotka mietallov i splavov. Mašinostrojenije, Moskva 1964.
- [2] Samsonov G.V., Vinickij J.M.: Tugoplavkije sojedinenienija, Moskva 1976.
- [3] Liachowić L.S. i drugije; Zaščitnyje pokrytia na mietallach. Vypusk 9. Kijev 1975, ss. 17-24.
- [4] Wiegand H., Ruppert W.: Metalloberflache 1960. Heft 8, ss. 229-235.
- [5] Zenker U.: Neue Hütte 21. Heft 7, 1976, s. 401-406.
- [6] Takagaschi T. i inni: No 3/68 J. Metall Finishing Soc. Japan 1968, 19, No 1, ss. 21-26.

- [7] Młynarczak A.: Praca doktorska, Politechnika Poznańska 1976.  
[8] Kaluba W.: Praca doktorska, Politechnika Poznańska 1978.  
[9] Młynarczak A., Jastrzębowski K.: I Konferencja nt. "Węgliki, borki i azotki w stalach" - Materiały - Politechnika Poznańska, Kołobrzeg 1978, ss. 167-185.

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ,  
СОЗДАНЫХ ПОРОШКОВЫМ МЕТОДОМ

Р е з ю м е

В работе представлены результаты исследований хромированных, титанированных, ванадированных и комплексных покрытий V-Cr, Ti-Al-Cr, созданных порошковыми методами на избранных материалах.

Обнаружено, что структурное состояние покрытий имеет решающее влияние на их эксплуатационные свойства: твёрдость, устойчивость к стиранию и жароустойчивость.

Приведены примеры результатов эксплуатационных испытаний металлизированных элементов в промышленных условиях.

Для исследований были применены электронный и оптический микроскопы, рентгеновский микроанализатор, рентгеновский дифрактометр, устройство для исследования износа и термостатическая аппаратура.

ON STRUCTURE, PROPERTIES AND UTILIZATION OF SOME DIFFUSION  
COATINGS PRODUCED USING POWDER METHODS

S u m m a r y

The paper presents the results of research on chromium, titanium and vanadium diffusion coatings and complex V-Cr, Ti-Al-Cr coatings produced using powder methods on the chosen materials.

It has been proved that the coatings' structural state influences decisively the following practical properties: hardness, wear abrasion resistance and creep resistance.

The examples of results of exploitation research of metallized elements in the industrial conditions were presented.

The following devices were utilized in the research: a microscope, an electron microscope, X-ray microanalyser, X-ray diffractometer, abrasion testing devices, thermogravimetric installations