

LASER BORONIZING EFFECT ON SURFACE LAYER OF NODULAR IRON PARTS Part 1. Comparison of laser and diffusion boronizing structure

Summary

This paper refers to cast irons laser treatments. Examples of agricultural machine parts which could be modified by laser treatment were presented. Laser and diffusion boronizing structural effects on nodular iron were compared. Boron zone with the basis connection in case both surface treatments was investigated particularly. Steady boron distribution in melted zone after laser boronizing was found. In this research Auger Electron Spectroscopy (AES) method was applied. Correlation between microhardness (high values) and boron zone thickness (thus boron concentration in them) was observed.

WPLYW BOROWANIA LASEROWEGO NA STRUKTURĘ WARSTWY POWIERZCHNIOWEJ ELEMENTÓW Z ŻELIWA SFEROIDALNEGO Część 1. Porównanie struktury po borowaniu dyfuzyjnym i laserowym

Streszczenie

Praca dotyczy problematyki obróbek laserowych żeliw. Przedstawiono przykłady elementów maszyn rolniczych, które mogą być poddane borowaniu laserowemu. Analizowano strukturę żeliwa sferoidalnego po borowaniu laserowym, w porównaniu ze strukturą po borowaniu dyfuzyjnym. Szczególnie zwrócono uwagę na połączenie strefy zawierającej bor z podłożem w przypadku obu tych obróbek powierzchniowych. Wykazano równomierny rozkład boru w strefie przetopionej po borowaniu laserowym. W badaniach wykorzystano metodę spektroskopii elektronów Auger (AES). Stwierdzono występowanie zależności mikrotwardości (o znacznych wartościach) od grubości stref naborowanych, czyli od stężenia w nich boru.

1. Wstęp

W pracy [1] wyrażono pogląd, że w rozwoju techniki rolniczej jednym z istotniejszych trendów jest automatyzacja procesów produkcji rolniczej, obejmująca zarówno samą strefę produkcji rolniczej a także związaną z nią konstrukcję urządzeń rolniczych, jak i strefy projektowania oraz wytwarzania tych urządzeń. Uważa się również, że wprowadzanie nowych materiałów i technologii wykonawczych może powodować istotne zmiany w konstrukcji maszyn. Dotyczy to, między innymi, nowych technik uszlachetniania powierzchni poddanych obciążeniom chemicznym lub tribogenicznym.

W niniejszym artykule podjęta została tematyka dotycząca obróbki powierzchniowej, która może być zastosowana, między innymi, w przypadku elementów maszyn rolniczych z żeliwa sferoidalnego.

Ze względu na połączenie wysokich własności wytrzymałościowych, plastycznych i technologicznych żeliwo sferoidalne rozpowszechniono w różnych gałęziach przemysłu. Z niestopowego żeliwa sferoidalnego są wykonywane przede wszystkim odlewy dla przemysłu motoryzacyjnego, przemysłu maszyn rolniczych oraz odlewy hutnicze [2, 3, 4]. Odlewy z żeliwa sferoidalnego wypierają odlewy stalowe, a nawet odkuwki ze stali [5]. Jak wynika z badań, których rezultaty zamieszczone zostały w pracach [6, 7] w niektórych przypadkach elementów rolniczych pracujących w glebie np. lemieszy pługów standardowo wykonywanych ze stali 38GSA może zastosować sferoidalne żeliwo ADI. Typowe odlewy wykonane z niestopowego żeliwa sferoidalnego w przypadku części maszyn rolniczych to: wały maszyn żniwnych, przekładnie zębate, zęby bron, tarcze bron talerzowych. Tworzywo to, wykorzystuje się również na koła zębate, tuleje cylindrowe, wały korbowe, korbowo-

dy, wałki rozrzędu, pierścienie tłokowe i inne elementy silników ciągników i maszyn rolniczych [2, 3, 4]. Niektóre części tych elementów narażone są podczas pracy na intensywne ścieranie i korozję. Dlatego wymaga się od nich odpowiednich własności warstwy powierzchniowej. Jedną z metod pozwalających na lokalną zmianę własności warstwy powierzchniowej jest obróbka laserowa. Jak wynika z przeprowadzonych badań przedstawionych np. w pracy [8] dotyczących przetapiania laserowego żeliwa sferoidalnego, odnotowano 3-4-krotny wzrost twardości warstwy przetopionej w porównaniu do twardości materiału rdzenia. Zahartowane powierzchniowo metodą przetapiania laserowego żeliwo wykazuje wyższą odporność na zużycie i na korozję niż nieobrobione [9]. Hartowanie laserowe w porównaniu do hartowania indukcyjnego pozwala uzyskać wyższą odporność na zużycie obrabianych powierzchni, charakteryzuje się mniejszą energochłonnością oraz znacznie mniejszą odkształcenia [10]. W wyniku przetapiania laserowego powstaje w warstwie powierzchniowej drobnoziarnista struktura zahartowanego żeliwa białego, która jest efektem szybkiego procesu przetapiania i krzepnięcia [4]. Szybkość chłodzenia w przypadku stosowania obróbki laserowej osiąga 10^4 - 10^6 °C/s przez co warunki tworzenia struktury znacznie odbiegają od warunków zachodzących w przypadku hartowania metodami konwencjonalnymi [11].

Jednym z rodzajów obróbki laserowej jest stopowanie laserowe. Jak wynika z danych literaturowych metodę tę stosuje się w przypadku żeliw węglowych [9, 12, 13, 14, 15, 16] jak i stopowych [17, 18, 19]. Wprowadzanie pierwiastków stopowych w warstwę powierzchniową elementów żeliwnych znalazło praktyczne zastosowanie w podnoszeniu twardości, odporności na zużycie i korozję. W takim celu przeprowadzano stopowanie żeliw węglowych kombinacją pierwiastków Ni-Cr-B-Si oraz W-V-Co-Cr, w przy-

padku których w strefie przetopionej uzyskano w strukturze m.in. węgiel M_6C i odnotowano czterokrotny wzrost twardości w stosunku do twardości materiału rdzenia [12, 13]. Prowadzono również próby uzyskania szkła metalicznego w warstwie powierzchniowej żeliwa poprzez stopowanie kombinacją pierwiastków Si-B-Co w różnych proporcjach [14]. Wzrost odporności na korozję i dwukrotny wzrost twardości w porównaniu do twardości materiału rdzenia uzyskano za pomocą przetapiania laserowego z wprowadzeniem Cu w warstwę powierzchniową austenitycznego żeliwa sferoidalnego [17, 18, 19].

Ponadto, przetapianie laserowe sprzyja rozszerzeniu rozpuszczalności roztworów stałych [20]. Możliwe jest więc stopowanie laserowe pierwiastkami o niskiej rozpuszczalności np. ziem rzadkich: Y, Hf. Badania nad wprowadzaniem Y w kombinacji z Cr i Al do warstwy powierzchniowej żeliwa przeprowadzili autorzy publikacji [16].

Stop, jaki powstaje w strefie przetopionej w wyniku jednoczesnego przetopienia substancji stopującej i cienkiej warstewki materiału podłoża po wymieszaniu stopionych materiałów i szybkim skrzepnięciu charakteryzuje się innym składem chemicznym, strukturą i własnościami niż materiał podłoża i materiał stopujący [21]. Podczas samego tylko przetapiania następuje częściowe lub całkowite rozpuszczenie występujących w strukturze faz wydzieleniowych lub zanieczyszczeń (węglików, grafitu, tlenków). Szybka i równomierna krystalizacja (duża ilość zarodków) umożliwia uzyskanie struktury bardziej drobnoziarnistej [22]. Stopowanie laserowe ma zwykle na celu utworzenie twardych i odpornych na korozję faz zawierających wprowadzany pierwiastek. Jednym z pierwiastków pozwalających na utworzenie takich faz jest również bor (stosowany w powyższych przykładach w kombinacjach z innymi pierwiastkami). Pierwiastek ten znalazł zastosowanie przede wszystkim do modyfikacji warstwy powierzchniowej drogą obróbki dyfuzyjnej. Warstwy uzyskane metodą borowania dyfuzyjnego charakteryzują się wysoką twardością dochodzącą do 2000 HV_{0,1} utrzymującą się do 800°C. Taka twardość wynika z twardości powstałych w warstwie borków FeB (1800-2400 μ HV) i Fe₂B (1400-1800 μ HV). Należy jednak zaznaczyć, że borki FeB są bardziej podatne na pękanie i odpryskiwanie [23]. Poza tym warstwy borowane dyfuzyjnie cechują się żaroodpornością w powietrzu również do 800°C oraz odpornością na utlenianie w kwasach nieorganicznych, wodnych roztworach kwasów: solnego, siarkowego, fosforowego, fluorowodorowego oraz we wrzących kwasach organicznych i nieorganicznych pod warunkiem zachowania ich ciągłości. Warstwy borowane charakteryzują się również odpornością korozyjną w przypadku działania wody wodociągowej i morskiej, a ponadto odpornością na stopione metale i stopy (o temperaturze 900-1000°C) [23, 24]. Niemniej jednak steruowana, iglasta zazwyczaj dwufazowa warstwa z kruchym borkiem FeB przy powierzchni ogranicza, w niektórych przypadkach, stosowanie tej metody (rys. 1). Wraz ze wzrostem grubości warstwy borowanej i zwiększaniem się w niej udziału borku FeB zwiększa się ich kruchość. Ponadto, w przypadku borowania dyfuzyjnego żeliwa tworzy się strefa nieciągłego grafitu pod warstwą borków co dodatkowo sprzyja pękaniu i odpryskiwaniu warstwy borków [25, 26, 27].

Możliwość wyeliminowania tych niekorzystnych cech i stworzenie warstwy o podwyższonej twardości i odporności na korozję zawierającej tylko fazę borków Fe₂B mają na celu badania nad stopowaniem laserowym żeliwa borem.

Poza możliwością tworzenia struktur nadających określone własności warstw powierzchniowych elementów, warto jest też wspomnieć o eliminacji pewnych negatywnych aspektów zawiązanych z konwencjonalną obróbką cieplno-chemiczną np. czasochłonnością (kilkanaście godzin) i nieekologicznością (media aktywne) procesów tej obróbki. Czynniki te sprzyjają rozpowszechnianiu stopowania laserowego materiałów, w tym również żeliw.

Celem niniejszego artykułu jest analiza struktury warstwy powierzchniowej żeliwa sferoidalnego po borowaniu laserowym, w szczególności porównanie stref zawierających bor oraz ich połączenie z podłożem powstałym w wyniku borowania dyfuzyjnego oraz laserowego.

2. Metodyka badań

Przedmiotem badań były próbki z żeliwa sferoidalnego EN-GJS-500 (3,82% C, 2,53% Si, 0,33% Mn, 0,02% Cr, 0,042% P, 0,013% S i 0,257% Cu) poddane uprzednio borowaniu laserowemu. Substancją stopującą był amorficzny bor. Obróbka laserowa przeprowadzona została za pomocą lasera CO₂ o pracy ciągłej firmy Triumph o maksymalnej mocy 2600W i modzie TEM_{0,1} znajdującego się w laboratorium Technik Laserowych Politechniki Poznańskiej. Zastosowano stałą średnicę wiązki laserowej 4 [mm] i stałą prędkość jej przesuwu względem próbki 8 [mm·s⁻¹]. Warianty obróbki różniły się jedynie zastosowaną mocą wiązki laserowej, która mieściła się w zakresie 300-2500 [W], a więc w zakresie gęstości mocy 2,4·10³ ÷ 2·10⁴ [W·cm⁻²].

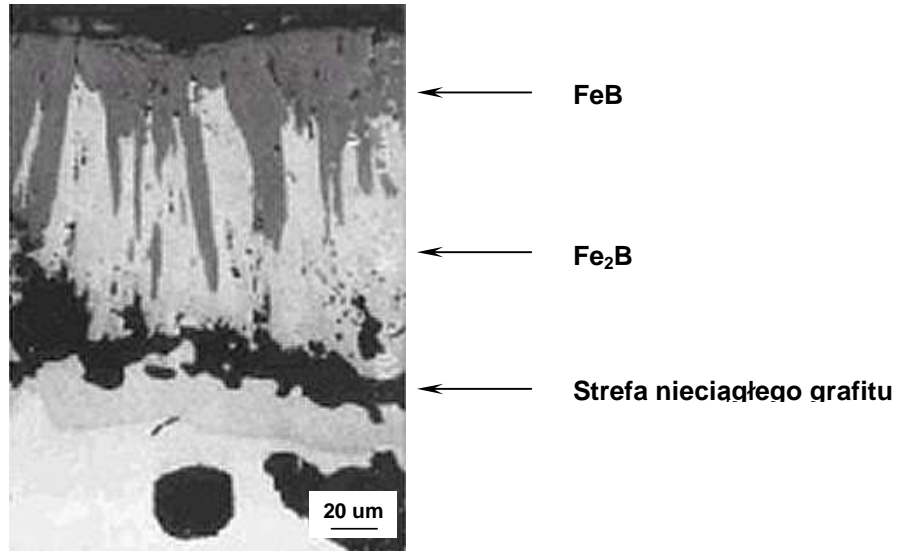
Do badań efektów obróbki laserowej wykorzystano: mikroskop optyczny (pomiar geometrii stref i analiza ich struktury), mikrotwardościomierz (wyznaczenie rozkładów mikrotwardości od powierzchni w głąb próbek przez strefy zmodyfikowane) oraz spektroskop elektronów Auger (wyznaczenie rozkładu boru, węgla i żelaza).

3. Wyniki badań i ich analiza

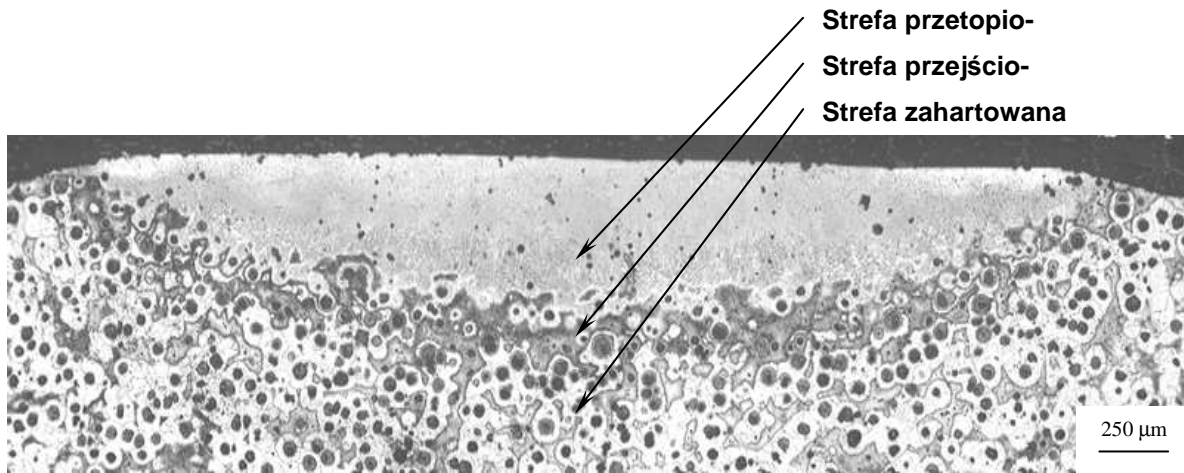
Po borowaniu laserowym żeliwa sferoidalnego można wyróżnić trzy strefy: przetopioną, przejściową i zahartowaną (rys. 2). Strefa przetopiona, pierwsza od powierzchni (widoczna w postaci jasnego, jednorodnego obszaru) oddzielona jest od strefy zahartowanej cienką strefą przejściową.

Zaletą borowania laserowego jest uzyskanie prawie równomiernego rozmieszczenia boru w całym przetopionym obszarze. Obecność boru w strefie przetopionej wykazały badania metodą spektroskopii elektronów Auger (AES) (rys. 3). Na rysunku tym na osi odciętych naniesiono wysokość odpowiednich pików w różniczkowym widmie otrzymanym metodą AES. Wysokości te są proporcjonalne do stężenia analizowanego pierwiastka.

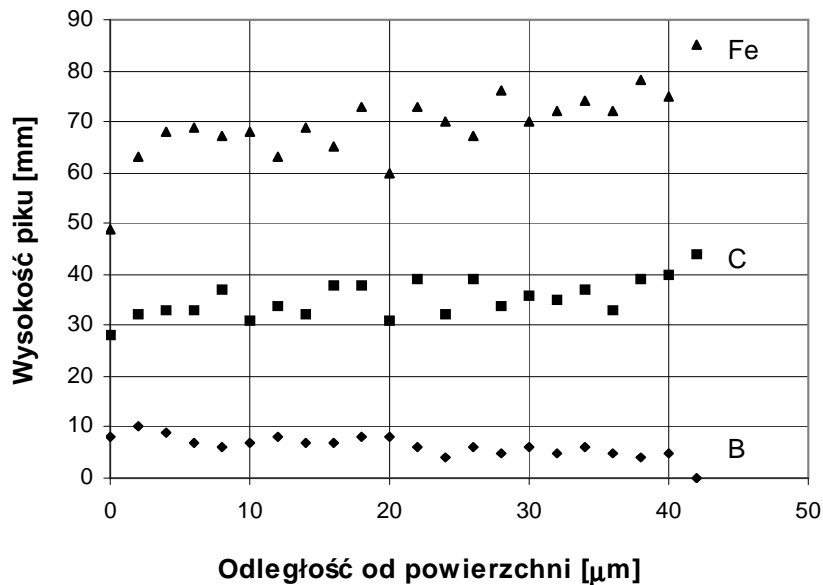
W strefie przetopionej w przypadku stopowania laserowego w wyniku ultraszybkiego chłodzenia następującego po przetapianiu możliwe jest otrzymanie superdrobnokrystalicznych faz metastabilnych, a nawet szkieł metalicznych. Obserwacja struktury strefy przetopionej w większym powiększeniu (rys. 4) pozwala sądzić, że jest to eutektyka (α +Fe₂B), gdzie regularne drobne wydzielenia to Fe₂B. Analogiczną strukturę w strefie przetopionej, w której wykazano występowanie fazy Fe₂B metodą rentgenowską, uzyskano po borowaniu laserowym stali łożyskowej ŁH15 [28] jak również w wyniku przetapiania laserowego wytworzonej warstwy borków metodą dyfuzyjną na stali U8 [30]. Faza α , jak piszą autorzy pracy [30], może mieć strukturę ferrytyczną lub martenzytyczną.



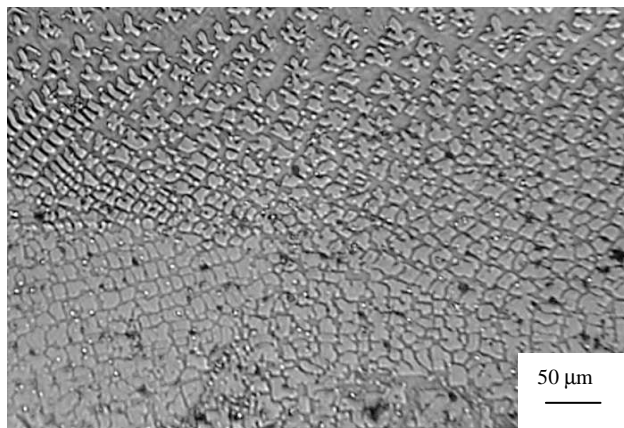
Rys. 1. Struktura warstwy wierzchniej po borowaniu dyfuzyjnym żeliwa sferoidalnego [27]
 Fig. 1. Surface layer structure after diffusion boronizing of nodular iron [27]



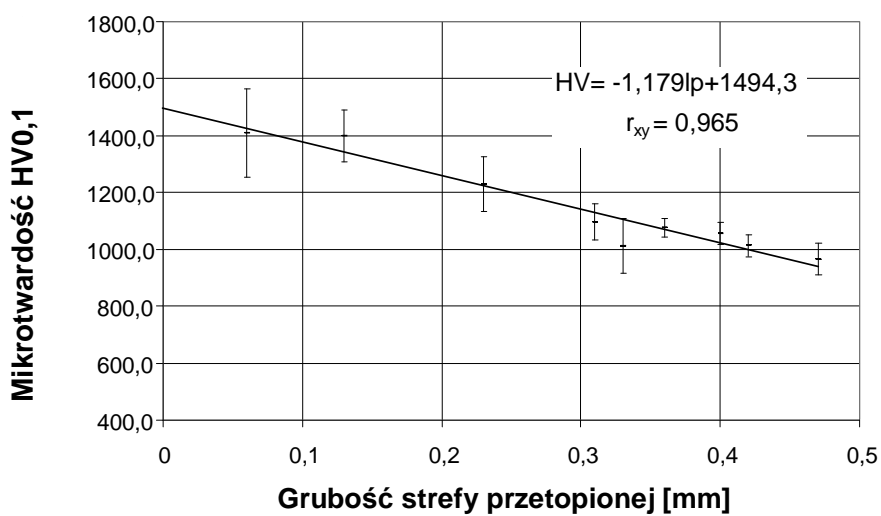
Rys. 2. Przykładowy przekrój poprzeczny elementu z żeliwa sferoidalnego po borowaniu laserowym
 Fig. 2. Example of transverse section of nodular iron part after laser boronizing



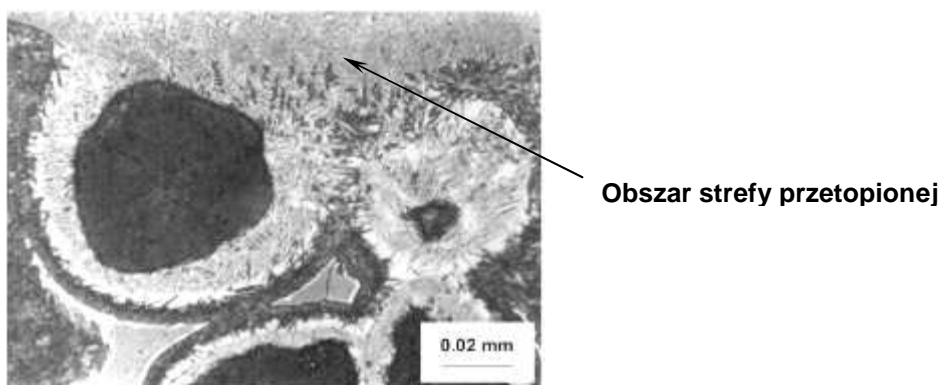
Rys. 3. Przykładowy rozkład stężenia pierwiastków (B, C i Fe) uzyskany po pomiarach metodą AES w głąb stref przetopionej po borowaniu laserowym żeliwa sferoidalnego
 Fig. 3. Example of elements (B, C and Fe) distribution on the section from surface of nodular iron after laser boronizing appointed with Auger electron spectroscopy (AES) method



Rys. 4. Fragment strefy przetopionej próbki żeliwa sferoidalnego po borowaniu laserowym
 Fig. 4. Part of melted zone of nodular iron after laser boronizing



Rys. 5. Zależność mikrotwardości strefy przetopionej od jej grubości
 Fig. 5. Relationship between melted zone microhardness and its thickness



Rys. 6. Fragment strefy przejściowej z widocznym obszarem strefy przetopionej żeliwa sferoidalnego po borowaniu laserowym
 Fig. 6. Part of transition zone with visible melted zone area of nodular iron after laser boronizing

Drobnoziarnista struktura o dużym stopniu ujednorodnienia różni się znacznie od warstw borowanych dyfuzyjnie (rys. 1 i 4). Wyeliminowana została steksturowana, iglasta budowa strefy zawierająca bor, charakterystyczna dla borowania dyfuzyjnego.

Mikrotwardość w strefie przetopionej w zależności od zastosowanego wariantu obróbki laserowej znajduje się w zakresie 1000-1400 HV_{0,1}. Twardość ta jest mniejsza niż w przypadku borowania dyfuzyjnego za względu na prawdopodobny brak w tej strefie twardego ale kruchego borku FeB. Ponadto w przypadku borowania laserowego można zaobserwować zależność twardości strefy przetopionej od jej grubości (rys.5). Wyższej twardości można spodziewać się w strefach przetopionych o mniejszej ich grubości. Relacja ta, może wynikać z co najmniej dwóch przyczyn, a mianowicie: pierwszej związanej z faktem, że ta sama ilość amorficznego boru przypadała na różną grubość warstewki przetapianego podłoża co w efekcie zmieniło proporcje pierwiastków w uzyskanym stopie, oraz drugiej, związanej z innymi warunkami chłodzenia w warstwach o różnych grubościach, co zmienia zasadniczo warunki tworzenia struktury.

Istnienie rozbudowanej strefy przejściowej (rys. 6) jaka tworzy się podczas obróbki laserowej żeliw sferoidalnych może sprzyjać dobremu połączeniu strefy przetopionej i zahartowanej szczególnie w porównaniu do słabo połączonej strefy zawierającej bor z podłożem po borowaniu dyfuzyjnym żeliwa sferoidalnego (rys. 1). W przypadku strefy przejściowej uzyskanej po borowaniu laserowym można w niej wyróżnić elementy struktury które uległy przetopieniu jak i nieprzetopione charakterystyczne dla strefy zahartowanej: martenzyt i ferryt. W strefie przejściowej widoczny jest grafit w formie sferoidów, czyli w formie w jakiej występuje on oryginalnie w żeliwie sferoidalnym. W tym przypadku nie tworzy się (jak w przypadku borowania dyfuzyjnego) strefa nieciągłego grafitu.

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań w zakresie borowania laserowego oraz analizy informacji zawartych w literaturze na temat borowania dyfuzyjnego można wysunąć następujące wnioski i spostrzeżenia.

1. Po borowaniu laserowym żeliwa sferoidalnego od powierzchni w głąb można wyróżnić następujące strefy: przetopioną, przejściową i zahartowaną
2. Strefa przetopiona charakteryzuje się dużym stopniem ujednorodnienia. Wyeliminowana została steksturowana, iglasta budowa strefy zawierającej bor charakterystyczna dla borowania dyfuzyjnego
3. Możliwa jest do uzyskania wysoka twardość w strefie przetopionej: 4-6 krotnie wyższa od twardości rdzenia. Należy jednak zaznaczyć, że nie jest ona tak wysoka jak w przypadku borowania dyfuzyjnego, w wyniku którego występuje w warstwie zazwyczaj kruchy borek FeB o wysokiej twardości
4. Twardość w strefie przetopionej borowanego laserowo żeliwa wzrasta wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów tej strefy. Możliwe jest więc (poprzez dobór ilości materiału stopującego i grubości strefy przetopionej) sterowanie uzyskiwaną twardością
5. Pomiędzy strefą przetopioną a zahartowaną występuje strefa przejściowa zawierająca elementy struktury obu tych stref. Wyeliminowana została niekorzystna strefa

nieciągłego grafitu, która jest charakterystyczna dla obróbki dyfuzyjnej żeliw. Można się więc spodziewać lepszego połączenia strefy zawierającej bor z podłożem w przypadku borowania laserowego niż w przypadku dyfuzyjnego.

Korzyści te, sprzyjają zwiększeniu możliwości zastosowań obróbki powierzchniowej jaką jest borowanie laserowe także w przypadku żeliwnych elementów maszyn rolniczych.

Literatura

- [1] Kośmicki Z., Kęska W., Feder S.: Automatyzacja procesów roboczych maszyn rolniczych, Prace PIMR, Poznań, 2000, Vol. 45, Nr 1, s. 61
- [2] Binczyk, F.: Konstrukcyjne stopy odlewnicze, WPS Gliwice 2003
- [3] Podrzucki, Cz., Kalata, Cz.: Metalurgia i odlewnictwo żeliwa, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice, 1971
- [4] Gadag, S.P.; Srinivasan, M.N.: Cavitation erosion of laser-melted ductile iron, Journal of Materials Processing Technology 51 (1995) 150-163
- [5] Praca zbiorowa pod red. A. Barbackiego: Metaloznawstwo dla mechaników, WPP, Poznań, 1996
- [6] Łabęcki M., Gościański, M. Pirowski Z., Olszyński J.: Badania laboratoryjne i eksploatacyjne wybranych elementów roboczych maszyn rolniczych pracujących w glebie, wykonanych z nowoczesnych żeliw ADI, Część 1: Badania laboratoryjne, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, Poznań, 2004, Vol. 49 (4), s.35
- [7] Łabęcki M.: Badania laboratoryjne i eksploatacyjne wybranych elementów roboczych maszyn rolniczych pracujących w glebie, wykonanych z nowoczesnych żeliw ADI, Część 2: Badania eksploatacyjne, Journal of research and Applications in Agricultural Engineering, Poznań, 2004, Vol. 49 (4), s. 41
- [8] Grum, Janez; Štrum, Roman: Microstructure analysis of nodular iron 400-12 after laser surface melt hardening, Materials Characterization 37:81-88 (1996)
- [9] Burakowski, T.; Wierchoń, T.: Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa, 1995
- [10] Łabęcki M.: Badania nad zastosowaniem lasera do powierzchniowego hartowania wybranych elementów maszyn rolniczych, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, Poznań, 2001, Vol. 46 (3), s. 82
- [11] Bylica, A.; Adamiak, St., Bochnowski, W.; Dziedzic, A.: Laserowe hartowanie stali węglowych, żeliw niestopowych oraz stali szybko tnących, VI Sympozjum Techniki Laserowej Szczecin – Świnoujście, 27 września – 1 października 1999, 338-353
- [12] Jianglong, Liu; Qiquan Luo; Zhirong, Zou: Laser alloying on a cast iron surface with W – V – Co – Cr alloying powder, Surface and Coatings Technology, 56 (1992) 47-50
- [13] Jianglong, Liu; Gongqi, Shi; Peidao, Ding; Hong, Ye; Zhongxin, Ou: Features of laser alloying of gray cast iron, Laser in Engineering, v 6, n 2, 1997, p 81-101
- [14] Riahi, Mohammad: Surface treatment of cast iron by adding different alloying elements to form a metallic glass structure layer using an industrial carbon dioxide laser, Journal of Materials Processing Technology 58 (1996) 3-12
- [15] Jianglong, Liu: Laser syrface alloying of cast iron with chromium, Materials Letters, v 15, n1-2, Oct, 1992 s 53
- [16] Maocai, Wang; Weitao, Wu: Microstructure of laser-surface-alloyed cast iron with Cr-Al-Y alloy, Surface and Coatings Technology 75 (1995) 181-188

- [17] Zeng, D.; Yung, K.C.; Xie, C.: Investigation of corrosion behavior of high nickel ductile iron by laser surface alloying with copper, *Scripta Materialia* 44 (2001) 2747-2752.
- [18] Zeng, D.; Xie, C.; Hu, Q.; Yung, K.C.: Corrosion resistance enhancement of Ni-resist ductile iron by laser surface alloying, *Scripta Materialia* 44 (2001) 651-657
- [19] Zeng, D.; Xie, C.; Yung, K.C.: Investigation of laser surface alloying of copper on high nickel austenitic ductile iron, *Materials Science and Engineering A333* (2002) 223-231
- [20] Kusiński J.: Zmiany struktury i własności mechanicznych stali pod wpływem obróbki laserowej, *Metalurgia i odlewnictwo, Zeszyty naukowe* 132, Kraków, 1989
- [21] Burakowski T.: Lasery technologiczne i ich zastosowanie w inżynierii powierzchni metali, *PM, Zeszyt* 11-12/93
- [22] Bylica A., Adamiak S.: Hartowanie laserowe stopów żelaza, VII Sympozjum techniki laserowej, Szczecin-Świnoujście 1996, s. 252
- [23] Pertek-Owsianna A.: Kształtowanie struktury i własności warstw borków żelaza otrzymywanych w procesie borowania gazowego, WPP, Poznań 2001
- [24] Przybyłowicz K.: Teoria i praktyka borowania stali, WPS Kielce 2000
- [25] Merich, Ts.; Sakhin, S.; Bakir, B.; Koksai, N.S.: The effect of bronizing on the wear of cast irons, *Metallovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov*, n 9, 2003, p 26-30
- [26] Sahin, Salim; Meric, Cevet: Investigation of the effect of boronizing on cast irons, *Materials Research Bulletin* 37 (2002) 971-979
- [27] Sen, U.; Sen, S.; Yilmaz, F.: Effect of copper on boride layer of boronized ductile cast irons, *Vacuum* 72 (2004) 199-204
- [28] Paczkowska, M., Waligóra W.: Struktura stali łożyskowej po borowaniu laserowym, *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji, KBM PAN Vol. 23 nr1*, , 2003 s.137
- [29] Vorosnin, L.G., Nada, Ch.A.: Obróbka laserowa borkowych i węglkowych warstw dyfuzyjnych, *Inżynieria Powierzchni nr 2/3*, 1997, s. 45.