# H. Smoleńska

Politechnika Gdańska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Narutowicza 11/12 80-952 Gdańsk, Polska

# WPŁYW UTLENIANIA W WYSOKICH TEMPERATURACH NA STRUKTURY NAPAWANYCH WARSTW NA BAZIE KOBALTU

#### STRESZCZENIE

Przedmiotem badań są napawane plazmowo warstwy wykonane ze stopu kobaltu zawierające ok. 29% chromu, ok. 5% wolframu i ok. 2% niklu, nałożone powierzchnie przylgni grzybków zaworów wylotowych silnika dieslowskiego. Powierzchnia podlega zarówno oddziaływaniom temperatury i środowiska, jak i oddziaływaniom mechanicznym. Podczas badań warstwy poddano oddziaływaniu środowiska utleniającego i wysokich temperatur: 750°C- górna w normalnej pracy, 850°C i 1100°C – skrajnie wysoka. Czas utleniania, 200 godzin, powinien być wystarczający dla zaobserwowania znaczących zmian. Zaobserwowane zmiany w mikrostrukturze i składzie chemicznym oraz łuszczenie się zgorzeliny nie zmniejszają jednak własności ochronnych napoin nawet w wysokich temperaturach. Samoistne uzupełnianie ubytków warstwy tlenkowej jest szczególnie cenne w warunkach pracy cyklicznej.

Słowa kluczowe: stopy kobaltu, utlenianie, zgorzelina

# WPROWADZENIE

W celu zabezpieczenia powierzchni metalicznych przed skutkami korozji w wielu środowiskach oraz zużycia stosuje się szeroki zakres materiałów, z których wykonuje się warstwy ochronne [1-5]. Zakres ten obejmuje zarówno powłoki metaliczne, metaliczne ze znacznym udziałem fazy ceramicznej aż po czysto ceramiczne. Jednymi z najtrudniejszych warunków, w jakich mogą pracować elementy maszyn i urządzeń są takie, w których powierzchnia podlega wysokotemperaturowej korozji (utlenianie lub korozja w gazach zawierających związki siarki) i jednocześnie zużyciu mechanicznemu [6-9]. Stopy kobaltu zaliczają się do materiałów metalicznych zachowujących wysokie własności mechaniczne i odporność chemiczną w wysokich temperaturach nawet dochodzących do 0,8 temperatury topnienia. Szczególnie cenna jest ich odporność na korozję wysokotemperaturową, wysokie przewodnictwo cieplne oraz niski współczynnik rozszerzalności cieplnej [10-17].

# METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań w niniejszym opracowaniu, są napawane plazmowo warstwy wykonane ze stopu kobaltu, zawierające ok. 29% chromu i ok. 5% wolframu przy zachowaniu niskiej zawartości niklu, ok. 2%. Analizowane warstwy zostały nałożone na powierzchnie przylgni grzybków zaworów wylotowych silnika dieslowskiego. Ich zadaniem jest wydłużenie żywotności zaworu, który może pracować w ekstremalnie trudnych warunkach z wykorzystaniem różnej jakości paliwa. Z punktu widzenia przydatności materiału do zastosowania istotnym czynnikiem jest zarówno stabilna struktura warstwy napawanej, jak i stan powierzchni w trakcie procesu pracy. W analizowanym przypadku powierzchnia podlega zarówno oddziaływaniom temperatury i środowiska, jak i oddziaływaniom mechanicznym. Podczas badań fragmenty zaworu pokryte warstwa poddano oddziaływaniu środowiska utleniającego i wysokich temperatur. Zakłada się, że w tego typu silnikach przylgnia może osiągać temperatury dochodzące do 700-750°C, jednakże w warunkach pracy awaryjnej moga one wzrastać o 200-300°C. Stąd w badaniach zastosowano temperatury: 750°C- górna w normalnej pracy, 850°C i 1100°C – skrajnie wysoka. Czas utleniania, 200 godzin, powinien być wystarczający dla zaobserwowania znaczących zmian. Po utlenianiu zbadano makro i mikrostrukturę na powierzchni przylgni oraz oceniono powstającą zgorzelinę z wykorzystaniem programu Multiscan. Zbadano mikrostrukturę przekroju warstwy i podłoża stalowego z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego i skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Określono zmiany w składzie chemicznym z wykorzystaniem analizy EDAX.

#### WYNIKI I DYSKUSJA

Podczas badania powierzchni przylgni, już na etapie badań makroskopowych zaobserwowano wyraźne różnice między powierzchniami przylgni i reakcją podłoża stalowego na warunki utleniania. W temperaturze 750°C powstająca warstwa tlenkowa ściśle przylega do podłoża i praktycznie nie obserwuje się jej odpadania. Na podstawie analizy zbinaryzowanego obrazu przylgni można stwierdzić, że warstwa tlenkowa pokrywa 98,9% (fot. 1). Obserwacje na SEM (fot. 4b) potwierdzają ścisłe przyleganie warstwy tlenkowej, nawet z odtworzeniem reliefu pozostałego po szlifowaniu. Utlenianie w temperaturze 850°C doprowadziło do całkowicie innego obrazu powierzchni (fot. 2). Warstwa tlenkowa ulega intensywnemu pękaniu i łuszczeniu się – warstwa tlenkowa pokrywa 86,22% powierzchni. Analizy mikroskopowe (fot. 4c) wykazują, że zewnętrzna gruboziarnista zgorzelina ulega złuszczeniu, ale pod spodem powstaje nowa, drobnoziarnista warstwa.



Fot. 1. Przylgnia po utlenianiu w temperaturze 750°C przez 200 godzin; a – obraz makroskopowy przylgni i podłoża stalowego, b – zbinaryzowany obraz przylgni – 98,80% powierzchni pokryte tlenkiem





**Fot. 2.** Przylgnia po utlenianiu w temperaturze 850°C przez 200 godzin; a – obraz makroskopowy przylgni i podłoża stalowego, b – zbinaryzowany obraz przylgni – 86,22% powierzchni przylgni pokyte tlenkiem

b

Podobne efekty obserwuje się dla przylgni po utlenianiu w temperaturze 1100°C (fot. 3). W tym ostatnim przypadku należy zwrócić uwagę na intensywną degradację podłoża stalowego i powstanie warstwy zgorzeliny o grubości ok. 2 mm.



**Fot. 3.** Przylgnia po utlenianiu w temperaturze 1100°C przez 200 godzin; a – obraz makroskopowy przylgni i podłoża stalowego, b – zbinaryzowany obraz przylgni- 42,59% powierzchni pokryte tlenkiem



**Fot. 4.** Mikrostruktury powierzchni napoiny: a - w stanie wyjściowy, b – po utlenianiu w temperaturze 750°C, c – po utlenianiu w temperaturze 850°C, d - po utlenianiu w temperaturze 1100°C

Przylgnia ze stopu kobaltu zachowuje swój kształt i wymiary, a także stosunkowo dobrą gładkość powierzchni mimo intensywnego złuszczania się tlenku połączonego z jego odbudową. Badając mikrostrukturę na przekroju napoiny prostopadłym do powierzchni nie stwierdzono istotnych zmian w niższych temperaturach (750°C i 850°C), ale po utlenianiu w najwyższej temperaturze obserwuje się stopniową ewolucję struktury dendrytycznej jednak przy zachowaniu jej charakterystycznego układu (fot 5). Na granicy napoina stal obserwuje się znaczącą dyfuzję żelaza z stali do napoiny, nie obserwuje się jednak żadnych objawów rozwarstwiania między napoina a podłożem.



Fot. 5. Mikrostruktura na przekroju napoiny po utlenianiu w temperaturze 1100°C przez 200 godzin

Podstawowym produktem powstającym w wyniku utleniania jest we wszystkich przypadkach tlenek chromu (fot. 6). Powstające warstwy różnią się. W temperaturze 750°C powstająca zgorzelina jest cienka i dobrze przylega do podłoża. W wyższych temperaturach powstająca warstwa tlenkowa łatwo pęka i kruszy się jednakże w obecności tlenu następuje jej odbudowa. Proces ten, przynajmniej po czasie badania w temperaturze 650°C, nie powoduje znaczącego zubożenia podpowierzchniowej warstwy napoiny w chrom. W najwyższej temperaturze obserwuje się zjawisko, wzbogacenie wierzchniej warstwy napoiny w krzem, a także występowanie w warstwie zgorzeliny śladowych ilości kobaltu i krzemu. Pomimo zaobserwowanych zmian i łuszczenia się zgorzeliny, nawet w wysokich temperaturach warstwy na bazie kobaltu wykazują dobre własności ochronne. Samoistne uzupełnianie ubytków jest szczególnie cenne w warunkach pracy cyklicznej gdzie naprężenia cieplne z reguły prowadzą do pękania i odpadania zgorzeliny już po kilkudziesięciu cyklach cieplnych.



Fot. 6. Mapy EDX rozkładu pierwiastków w warstwie przypowierzchniowej napoiny po utlenianiu w temperaturze 1100°C przez 200 godzin

#### **WNIOSKI**

Przeprowadzone badania wykazały znaczną odporność na utlenianie warstw wykonanych ze stopu kobaltu w niższej temperaturze, 750°C, a nawet w wysokich temperaturach rzędu 1100°C. Powstająca na powierzchni warstwa tlenku chromu, a w najwyższej temperaturze ze śladowymi ilościami kobaltu i krzemu, spełnia funkcje ochronne i wykazuje zdolność do regeneracji ubytków powstających na skutek pękania i odpadania warstw charakteryzujących się znacznym rozrostem krystalitów. Dla niższych temperatur cykliczna odbudowa nie powoduje istotnego zubożenia w chrom wierzchniej warstwy napoiny. Nie zaobserwowano także znaczących ubytków i wżerów na powierzchni przylgni. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić przydatność tego typu warstw do przedłużania żywotności przylgni zaworów.

### **BIBLIOGRAFIA**

- 1. Elliott P., Choose materials for high-temperature environments, Chemical Engineering Progress, 97, 2 (2001) 75-85.
- Schlager D., Theiler C., Kohn H., Protection against high temperature corrosion with laser welded claddings, applied and tested on exhaust valve discs of large diesel engines burning heavy fuel oil, Materials and Corrosion 53, (2002) 103-110.

- 3. Aoh J-N., Chen J-C., On the wear characteristics of cobalt-based hardfacing layer after thermal fatigue oxidation, Wear, 250 (2001) 611-620.
- Jiang W. H., Guan H. R., Hu Z. Q., Developments of a heat treatment for a directionaly solidified cobalt-base superalloy, Metallurgical and Materials Transactions: A: Physical Metallurgy and Materials Science. Warrendale: Aug 1999. Vol. 30A, Iss. 8; pg. 2251, 4 pgs.
- 5. Smith W.M., Surface Materials Processing. Second Edition, Backmann Verlag, Berlin-London-Paris-Warsaw, 2001.
- Zhao R; Barber G C; Wang Y S; Larson J E, Wear mechanism analysis of engine exhaust valve seats with a laboratory simulaton, Tribology Transactions; Apr 1997; 40, 2; ProQuest Science Journals, 209.
- Hidouci A., Pelletier J.M., Ducoin F., Dezert D., El Guerjouma R., Microstructural and mechanical characteristics of laser coatings, Surface and Coatings Technology 123 (2000) 17–23.
- 8. Aoh J-N, Jeng Y-R, Chu E-L, Wu L-T, On wear behaviour of surface clad layers under high temperature, Wear 225-229 (1999) 1114-1122.
- 9. Yang F.M., Sun X.S., Guan H.R., Hu Z.Q., High-Temperature Low- Cycle Fatigue Behaviour of K40S Cobalt-Base Superalloy, Metallurgical and Materials Transactions, Apr. 2003, 34A, pg 979.
- D'Oliveira A.S.C.M., Paredes R.S.C., Santos R.L.C., Pulsed current plasma transferred arc hardfacing, Journal of Materials Processing Technology 171 (2006) 167–174.
- 11. d'Oliveira A.S.C., Vilar R., Feder C.G., High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings, Applied Surface Science 201(2002) 154-160.
- 12. Jendrzejewski R., Conde A., de Damborenea J., Sliwinski G., Characterisation of the laser-clad stellite layers for protective coatings, Materials and Design 23 (2002).
- Haugsrud R., On the high-temperature oxidation of Fe, Co, Ni and Cu-based alloys with addition of a less noble element, Materials Science and Engineering A298 (2001) 216–226.
- 14. Liu P. S., Liang K. M., High-Temperature Oxidation Behavior of the Co-Base Superalloy DZ40M in Air, Oxidation of Metals, Vol. 53, Nos. 3/4, 2000.
- 15. Berthod P., Michon S., Aranda L., Mathieu S., Gachon J.C., Experimental and thermodynamic study of the microstructure evolution in cobalt-base superalloys at high temperature, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 27 (2003) 353–359.
- Kuzucu V., Ceylan M., Çelik H., Aksoy I., Phase investigation of a cobalt base alloy containing Cr, Ni, W and C, Journal of Materials Processing Technology, 74, 1-3 (1998) 137-141.
- Jiang W H, Yao X D, Guan H R, Hu Z Q, Relationship between degeneration of M7C3 and precipitation of M23C6 in a cobalt base superalloy, Materials Science and Technology, 15, 5 (1999) 596-598.