

## EFFECT OF TUNGSTEN CONTENT ON THE CORROSION RESISTANCE OF THE COBALT BASE PTA CLADDING LAYERS

Włodzimierz Kończewicz<sup>1</sup>, Hanna Smoleńska<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Gdynia Maritime University  
Morska 83, 81-225 Gdynia, Poland

<sup>2</sup> Gdansk University of Technology  
Narutowicza 11/13, 80-952 Gdansk  
wlodekk@wsm.gdynia.pl; hsmolens@pg.gda.pl

### Abstract

The cobalt base PTA cladding layers which were built up on the exhaust valve head face of the heavy loaded marine diesel engine have been investigated. The layers were produced from three sort of the powders of different tungsten amounts (4.9, 5.3 and 9 wt. %). Multilayer cobalt base clads after turning and grinding underwent the treatment at the high temperature and different aggressive atmospheres. The oxidation at 650 °C for 100 hours and corrosion in exhaust gas condition at temperature about 700 °C for similar times were investigated. In order to describe the influence of tungsten on clads properties the cross sections microstructures were observed both close to the surface and to the steel/clad interface as clad and after corrosion, the distribution maps of the alloying elements and chemical microanalysis of the different regions and conditions were performed and also micro hardness distributions were made. It was found that different amount of tungsten did not influence significantly on the microstructure neither as clad state nor after corrosion treatment. However the higher tungsten amount resulted in higher hardness of the layer

**Keywords:** PTA cladding, cobalt alloy, gaseous corrosion

## WPLYW ZAWARTOŚCI WOLFRAMU W STOPACH KOBALTU NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ WARSTW NAPAWANYCH PLAZMOWO

### Streszczenie

Badaniom poddano napawane plazmowo warstwy wytworzone na powierzchni przyłgni zaworów wylotowych silnie obciążonych silników Diesla stosowanych w okrętownictwie. Jako materiał do napawania zastosowano trzy rodzaje proszków wykonanych ze stopów na bazie kobaltu i chromu zawierających różne ilości wolframu (4.9, 5.3 i 9% masowych). Wykonane napoiny wielowarstwowe po odpowiednim przygotowaniu poddano działaniu podwyższonej temperatury i środowisk korozyjnych. Badania przeprowadzono w powietrzu – utlenianie w temperaturze 650 °C przez 100 godzin i w środowisku spalin w temperaturze ok. 700 °C w zbliżonym czasie. Dla określenia wpływu zawartości wolframu na własności warstw napawanych przeprowadzono badania mikrostruktury na przekroju warstw po napawaniu i po korozji, określono mapy rozkładu pierwiastków w strefie przypowierzchniowej napoin w na granicy napina podłoże stalowe, określono składy chemiczne w mikroobszarach w różnych rejonach napoin dla poszczególnych stanów warstwy oraz zmierzono mikrotwardość na przekroju warstwy w różnych stanach. Stwierdzono, że różnice w składzie chemicznym proszków nie wpływają w sposób znaczący na strukturę warstwy ani w stanie wyjściowym ani po korozji w różnych środowiskach gazowych. Natomiast obserwuje się wyższą twardość warstw wykonanych z proszku o wyższej zawartości wolframu.

**Słowa kluczowe:** napawanie plazmowe PTA, stopy kobaltu, korozja gazowa

### 1. Wstęp

W warunkach wymagających dużej odporności na wysokie temperatury, korozję i zużycie znajdują zastosowanie różnego typu stopy niklu lub kobaltu [1,2]. Pomimo wysokiej ceny, stopy na bazie kobaltu nadal znajdują szerokie zastosowanie, szczególnie w rozwiązaniach narażonych na oddziaływanie agresywnej atmosfery zawierającej związku siarki [3,4,5]. Jednym z wielu takich

zastosowań są zawory wylotowe silników Diesla stosowanych do napędu statków, szczególnie, gdy istnieje prawdopodobieństwo wykorzystania ciężkich paliw pochodzących z różnych źródeł a więc o zmiennym składzie chemicznym. Wysokie własności wytrzymałościowe stopów kobaltu zapewnia obecność wolframu odpowiedzialnego za umocnienie roztworowi oraz tworzenie węglików [6,7].

## 2. Metodyka badań

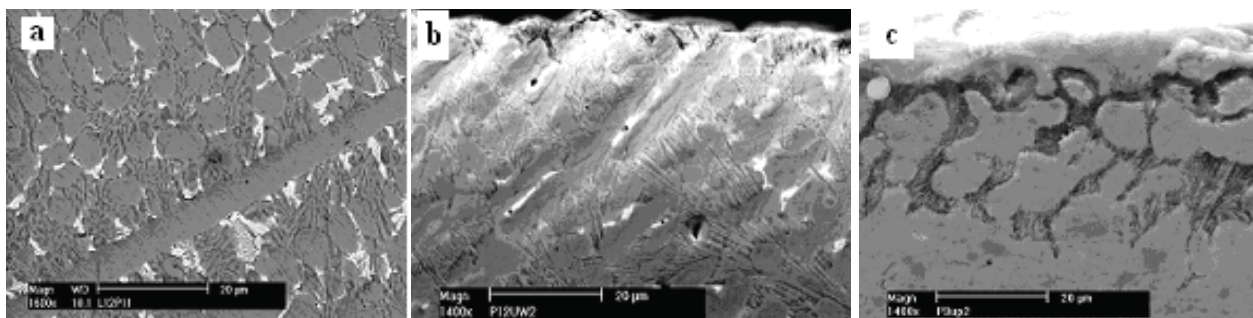
Przedmiotem są warstwy napawane plazmowo na grzybki zaworów wykonanych ze stali H10S2M (X40CrSiMo10-2) o składzie chemicznym C-0,374%, Cr- 9,34%, Mn- 0,402%, Ni- 0,344%, Si-2,46%, Mo- 0,822%, P- 0,0162%, S- 0,001% (wszystkie składy chemiczne są podawane w procentach wagowych). Do wykonania warstw użyto trzech rodzajów proszków EuTroLoy 16012, EuTroLoy 16006 oraz PG5218 różniących się głównie zawartością wolframu. Skład chemiczny proszku EuTroLoy 16012: C-1,55%, Si-1,21%, Cr-29,7%, W-9%, Ni-2,0%, Mo-0,01%, Fe- 1,7%, Co-reszta, EuTroLoy 16006: C-1,2%, Si-1,2%, Cr-28,8%, W-4,9%, Ni-2,2%, Mo-< 0,1%, Fe- 2,0%, Co-reszta, natomiast proszek PG5218 składa się z: C-1,32%, Si-1,25%, Cr-29,0%, W-5,3%, Ni-2,1%, Mo- <0,1%, Fe- 1,9%, Co-reszta. Zastosowano tę samą technologię napawania, za pomocą urządzenia do napawania plazmowego proszkowego EUTRONIC GAP 200 firmy CASTOLIN ( natężenie przepływu gazu ochronnego 7 l/min, natężenie przepływu gazu transportującego 3 l/min, natężenie podawania proszku 10,0-12,0 g/min) jakkolwiek dla uzyskania warstw pozbawionych wad i pęknięć parametry procesu zostały zindywidualizowane przez nieznaczne zróżnicowanie natężeń prądu dla poszczególnych podwarstw. Pożądaną warstwę o wymiarach: szerokość 8,5-9,0 [mm] i grubość 4,0-4,5 [mm], otrzymano przez nałożenie trzech podwarstw, każda składająca się z trzech ściegów, z zakładką ściegów ok. 3,0 [mm]. Po procesie napawania, powierzchnia przyłgni poddana została obróbce skrawaniem w celu nadania odpowiedniej geometrii i stanu gładkości. Z tak otrzymanych warstw napawanych przygotowano próbki, które następnie poddano procesom utleniania izotermicznego w temperaturze 650°C przez 100 godzin lub korozji w gorących gazach spalinowych. Proces korozji w spalinach był prowadzony na specjalnie przygotowanym stanowisku, w którego komorze wykorzystywano spaliny, o kontrolowanym składzie chemicznym, pochodzące z rzeczywistego, pracującego silnika. W badaniach wykorzystano 1-cylindrowy, badawczy silnik wodzikowi typ L22 o mocy 73 kilowatów, 600 obrotów/min, zaprojektowany i wykonany przez Politechnikę Warszawską. Ponieważ na wylocie silnika spaliny mają dużo niższą temperaturę niż w momencie wydechu, dodatkowo nagrzewano je. Sumaryczny czas reakcji warstw ze spalinami o temperaturze ok. 650-700°C wynosił ok. 200 godzin. Badania obejmowały:

- badania metalograficzne warstw napawanych w stanie wyjściowym, po utlenianiu i po korozji w spalinach zarówno na przekrojach prostopadłych do powierzchni jak i na powierzchni przyłgni z wykorzystaniem mikroskopu optycznego i SEM;
- analiza składu chemicznego w poszczególnych charakterystycznych obszarach metodą EDAX oraz wykonanie map rozkładu pierwiastków;
- pomiary mikrotwardości na przekroju warstw w stanie wyjściowym i po korozji.

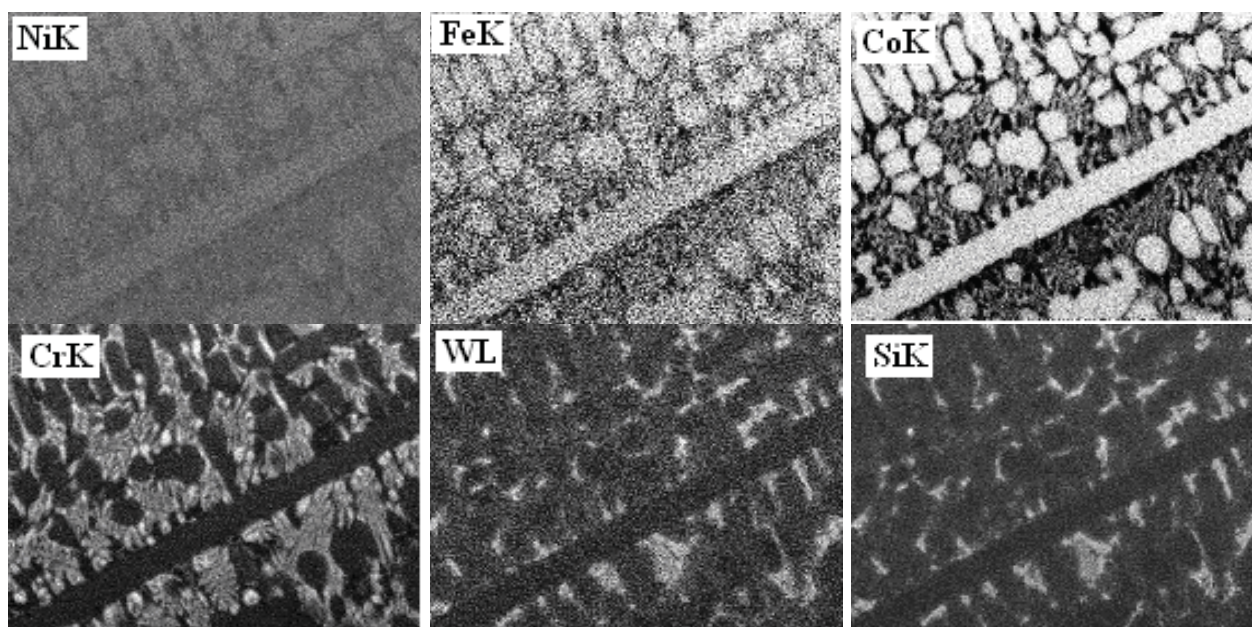
## 3. Otrzymane wyniki i ich dyskusja

### 3.1. Badania metalograficzne

Otrzymane napoiny, nie zależnie od rodzaju proszku, charakteryzowały się brakiem pęknięć a ich typową strukturą, w warstwie wierzchniej, był układ dendrytyczny o wyraźnej kierunkowości (rys. 1a). Sposób rozkładu pierwiastków stopowych był analogiczny dla wszystkich napoin tj. austenit zawiera głównie kobalt, żelazo i nikiel, a w obszarach eutektyk międzydendrytycznych, obserwuje się związki chromu, krzemu i wolframu. Typowy przykład takiej mapy przedstawiono na rys. 2.



Rys. 1. Mikrostruktura napoiwy wykonanej z proszku EuTroLoy 16012; a – po napawaniu, b - po utlenianiu w temperaturze 650 °C przez 100 godzin; c- napoina z proszku EuTroLoy 16006 po utlenianiu  
Fig. 1. Microstructure of the layer made of EuTroLoy 16012; a – as clad, after oxidation at 650 °C for 100 hours; c- clad made of EuTroLoy 16006 after oxidation

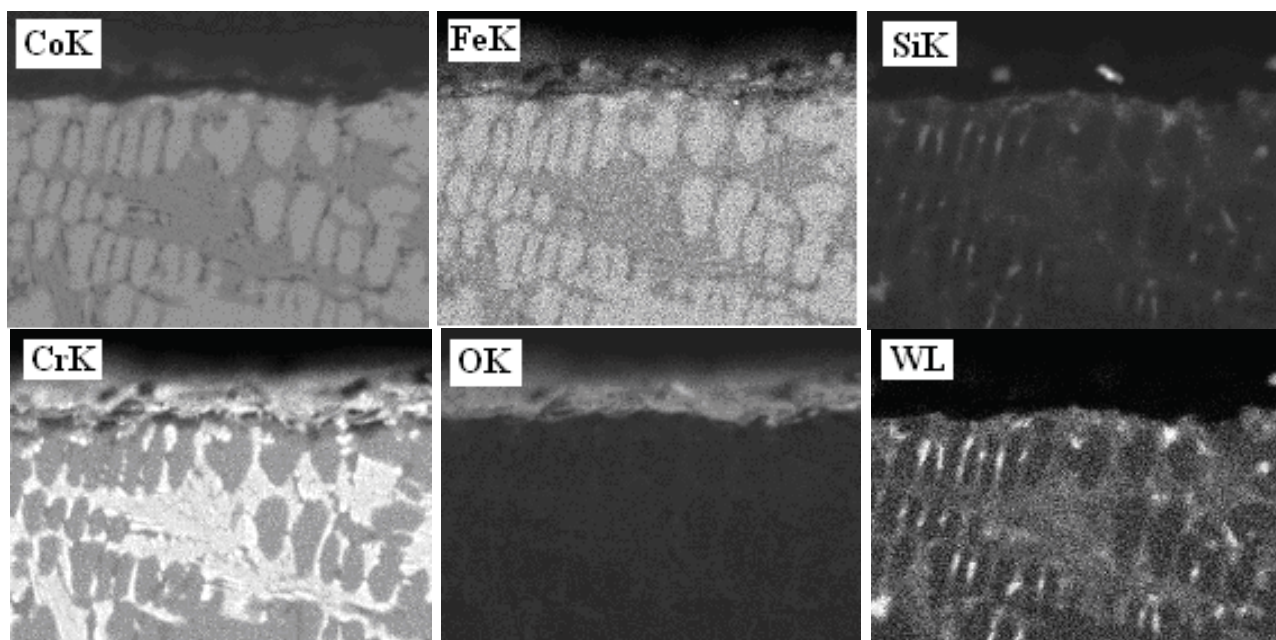


Rys. 2. Mikrostruktura i rozkład pierwiastków, po napawaniu, w wierzchniej warstwie napoiwy wykonanej z proszku EuTroLoy 16012 (SEM, EDAX)

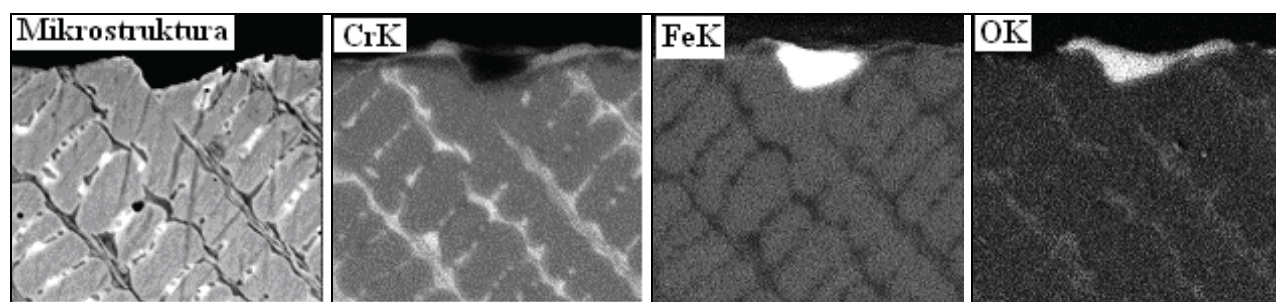
Fig.2. Microstructure and elemental maps for layer made of EuTroLoy 16012, as clad (SEM, EDAX)

Po procesach utleniania i korozji w spalinach analiza metalograficzna nie wykazała znaczących zmian mikrostruktury na przekroju w objętości napoiwy jednak zaobserwowano powstanie cienkiej warstwy zgorzeliny na powierzchni. Rys. 1b i c ilustrują taką warstwę powstającą na stopach o różnej zawartości wolframu. Analiza chemiczna (rys. 3) wykazuje, że podstawowymi składnikami zgorzeliny są chrom i tlen, ponadto stwierdzono dobre przyleganie tlenku na całej powierzchni i brak odwarstwień.

Analogiczne badania wykonano dla warstw po korozji w spalinach. Tutaj również nie wykryto istotnych zmian w strukturze niezależnie od rodzaju proszku. Powstająca warstwa zgorzeliny był wyraźnie cieńsza niż po utlenianiu i różniła się składem chemicznym. Ilustruje to rys. 4. W procesie zgorzelinowania biorą udział głównie chrom, żelazo i tlen, pozostałe pierwiastki nie wykazują żadnych zmian. Nie obserwuje się na przekroju także obecności siarki, chociaż analizy jakościowe w mikroobszarach przeprowadzone na powierzchni przylgni wskazują na nieznaczną obecność związków siarki pochodzącej ze spalin (rys. 5).



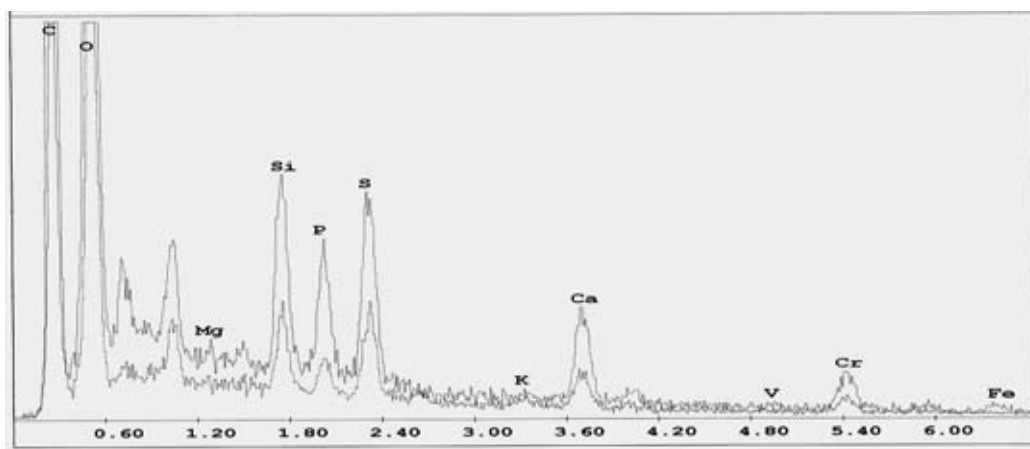
Rys. 3. Mapa rozkładu pierwiastków dla napoiny przedstawionej na rys. 1c  
 Fig. 3. Elemental maps for clad on fig 1c



20  $\mu\text{m}$

Rys. 4. Napoina z proszku EuTroLoy 16012 po korozji w spalinach - mikrostruktura wierzchniej warstwy znapoiny i mapa rozkładu najważniejszych pierwiastków

Fig. 4. Clad made of EuTroLoy 16012 after corrosion in exhaust gases - microstructure and the most important elemental maps

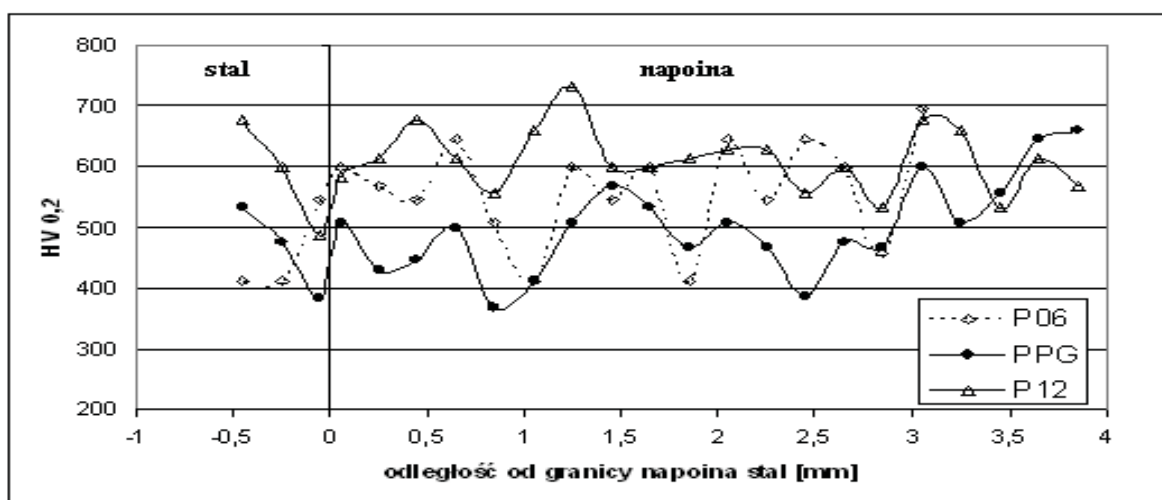


Rys.5. Analiza EDS zgorzeliny na powierzchni przylgni; górny zarys- warstwa wykonanej z proszku EuTroLoy 16012, dolny - warstwa wykonanej z proszku PG5218

Fig. 5 EDS analyze of the scale formed on the face; top contour –clad made of EuTroLoy 16012 powder, lower - clad made of PG5218 powder

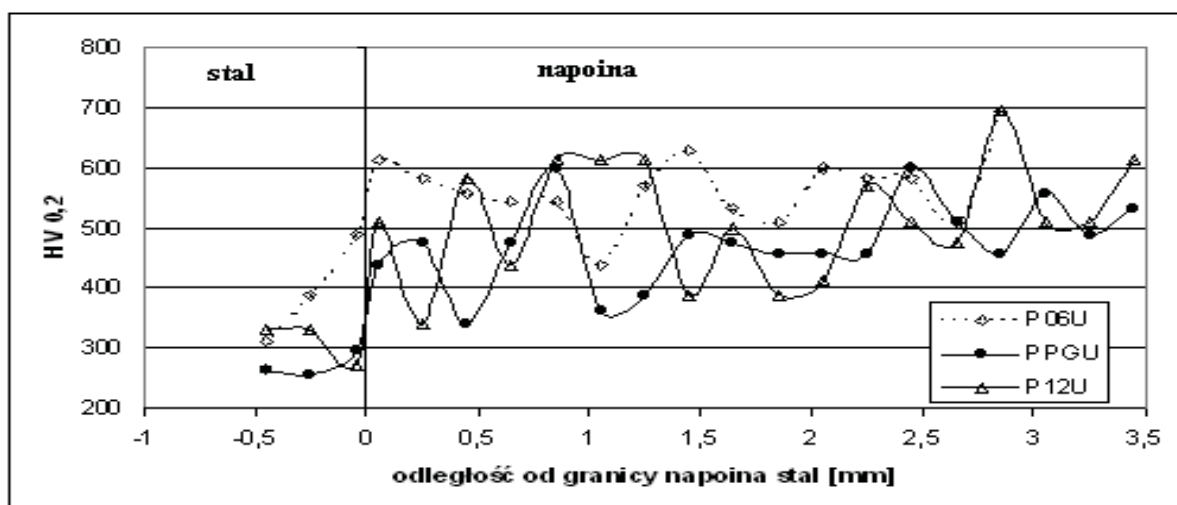
### 3.2. Pomiary twardości

Istotną cechą napawanych na przyłganie zaworów warstw jest ich twardość, która może decydować o trwałości i niezawodności wyrobu. Jednocześnie ze względu na warunki pracy istotnym zagadnieniem jest zachowanie właściwości w warunkach pracy. Dla badanych napoin przeprowadzono pomiary mikrotwardości na przekroju poprzecznym, prostopadłe do powierzchni napoiny. Rysunki 6 do 8 przedstawiają otrzymane wyniki. Wspólną cechą wszystkich pomiarów jest nierównomierny przebieg twardości, co jest związane z dendrytyczną budową napoiny. Poszczególne obszary tj. dendryty i eutektyki międzydendrytyczne (rys. 1,3,5) znacznie różnią się składem chemicznym i budową, co skutkuje różniącą się twardością i stąd „zębaty” przebieg wykresów. Badane warstwy różnią się grubością stąd za punkt „zero” przyjęto granicę między napoiną a podłożem stalowym.



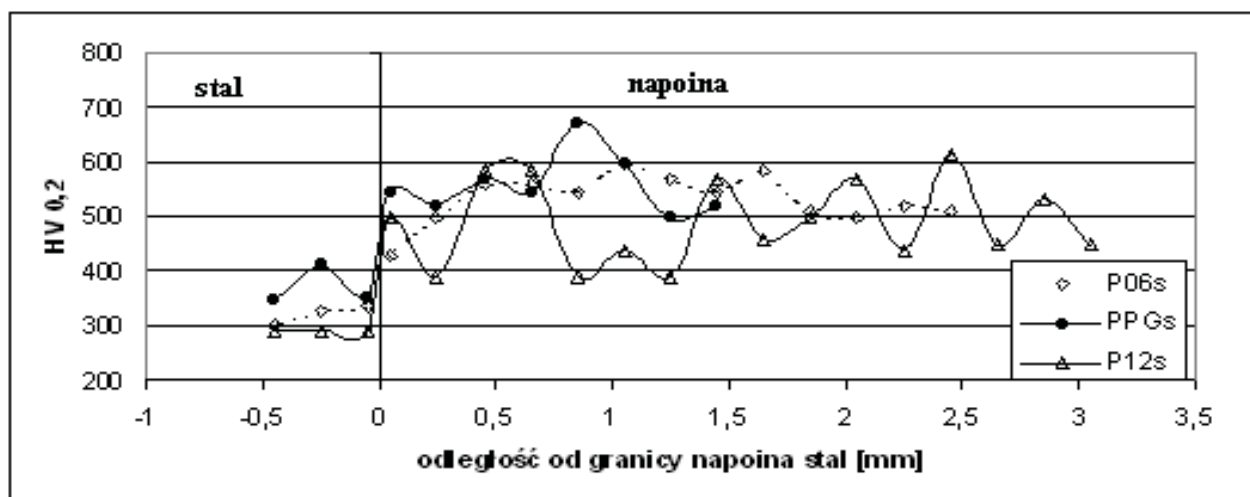
Rys.6. Mikrotwardość na przekroju napoiny w stanie po napawaniu. Oznaczenia P06- napoina wykonana z proszku EuTroLoy 16006, PPG- - napoina wykonana z proszku PG5218, P12- - napoina wykonana z proszku EuTroLoy 16012

Fig. 6. Micro hardness profile of cross-section specimen. P06 – clad layer made of the powder 1606; PPG - clad layer made of the powder PG5218; P12 - clad layer made of the powder 16012



Rys. 7. Mikrotwardość na przekroju napoiny w stanie po utlenianiu. Oznaczenia jak poprzednio

Fig. 7. Micro hardness profile of the cross-section specimen after oxidation



Rys. 8. Mikrotwardość na przekroju napoiny w stanie po korozji w spalinach. Oznaczenia jak poprzednio  
 Fig. 8. Micro hardness profile of cross-section specimen after corrosion in exhaust gases

Po napawaniu twardość napoiny wytworzonej z proszku EuTroLoy16012 (9% W) wykazała najwyższą twardość (532 do 733 HV<sub>0,2</sub>). Procesy utleniania i korozji w spalinach spowodowały zmniejszenie różnic twardości między warstwami różniącymi się zawartością wolframu (rys.7 i 8).

#### 4. Wnioski

- Napawane warstwy wykazały znaczną odporność na działanie zarówno temperatury jak i korozyjnego środowiska spalin przez długi czas ekspozycji. Zważywszy, że w warunkach pracy temperatura spalin jest niższa, można zakładać dobrą trwałość powłok napawanych w warunkach pracy.
- Większa zawartość wolframu w napoinie, powodowała powstanie zgorzeliny o wyższej zawartości krzemu, siarki i chromu.
- Struktura warstwy napawanej nie ulega zmianie, następują jednak procesy dyfuzyjne w warstwie wierzchniej.

#### Literatura

- [1] Elliott, P., *Choose materials for high-temperature environments*, Chemical Engineering Progress, 97, 2 (2001) 75-85, 2001.
- [2] Jendzejewski, R., Conde, A., de Damborenea, J., Sliwinski, G.; *Characterisation of the laser-clad stellite layers for protective coatings*; Materials and Design 23, 2002.
- [3] Jong-Ning, Aoh, Jian-Cheng, Chen, *On the wear characteristics of cobalt-based hardfacing layer after thermal fatigue oxidation*, Wear, 250 (2001).
- [4] A.S.C. d'Oliveira et al.: *High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings*; Applied Surface Science 201, 2002.
- [5] A.S.C.M. D'Oliveira, R.S.C. Paredes, R.L.C. Santos, *Pulsed current plasma transferred arc hardfacing*, Journal of Materials Processing Technology 171 (2006) 167–174, 2006.
- [6] 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, 2002.
- [7] Zhao, R., Barber, G. C., Wang, Y.S., Larson J. E., *Wear mechanism analysis of engine exhaust valve seats with a laboratory simulation*, Tribology Transactions; Apr 1997; 40, 2; ProQuest Science Journals, 209, 1997.