

**H. Smoleńska**

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

## **WPLYW 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 powierzchni 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].

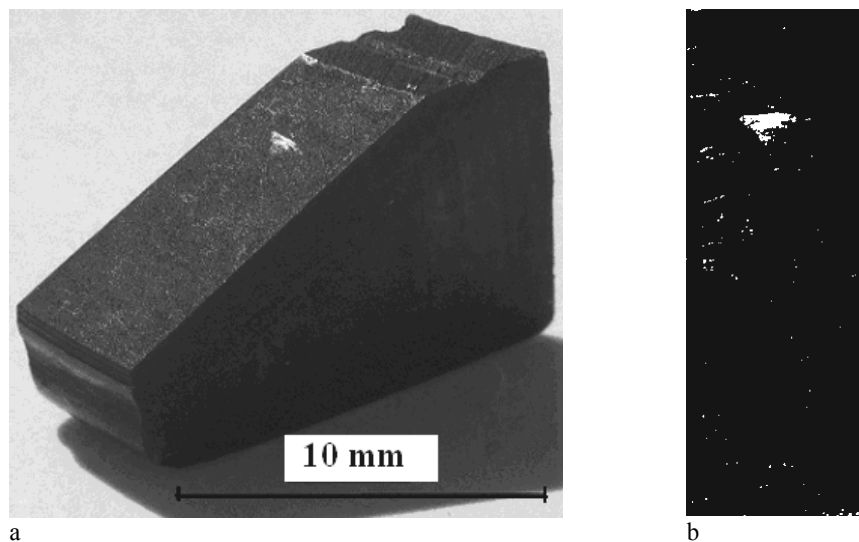
## METODYKA BADAŃ

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 przyłgni 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 warstwą poddano oddziaływaniu środowiska utleniającego i wysokich temperatur. Zakłada się, że w tego typu silnikach przyłgni może osiągać temperatury dochodzące do 700-750°C, jednakże w warunkach pracy awaryjnej mogą 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 przyłgni 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.

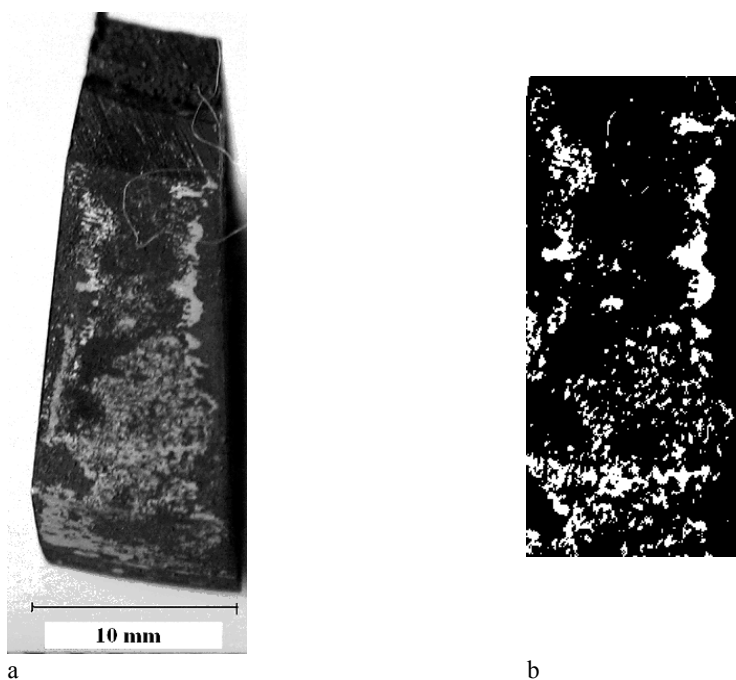
## WYNIKI I DYSKUSJA

Podczas badania powierzchni przyłgni, już na etapie badań makroskopowych zaobserwowano wyraźne różnice między powierzchniami przyłgni 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 przyłgni można stwierdzić, że warstwa tlenkowa pokrywa 98,9% (fot. 1). Obserwacje na SEM (fot. 4b) potwierdzają ściśle 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.



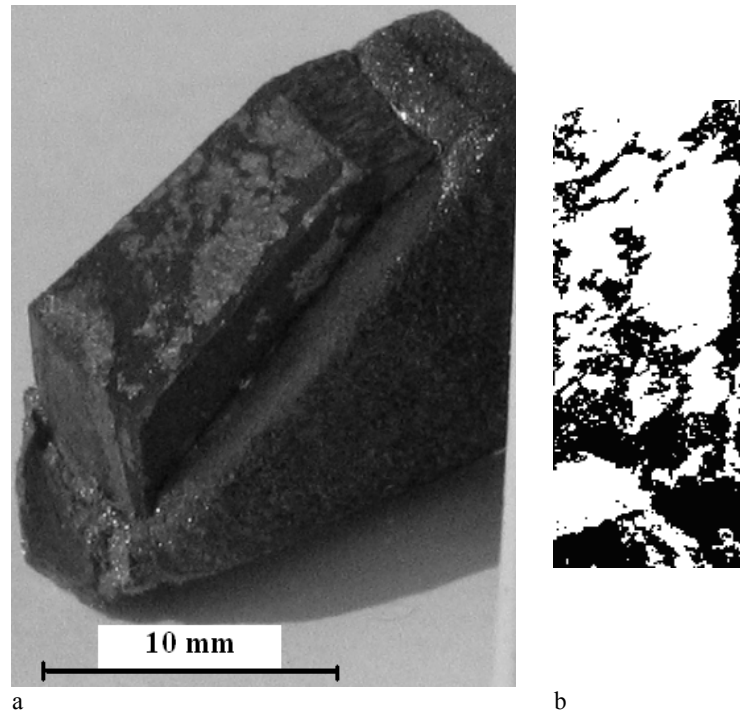


**Fot. 1.** Przyłgna po utlenianiu w temperaturze 750°C przez 200 godzin; a – obraz makroskopowy przyłgni i podłoża stalowego, b – zbinaryzowany obraz przyłgni – 98,80% powierzchni pokryte tlenkiem

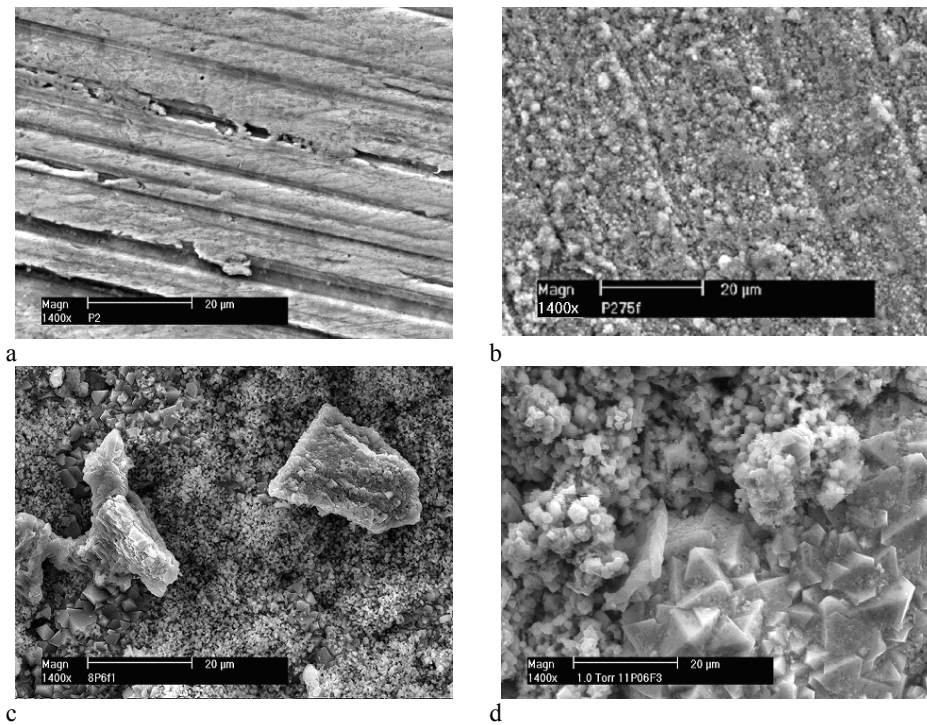


**Fot. 2.** Przyłgna po utlenianiu w temperaturze 850°C przez 200 godzin; a – obraz makroskopowy przyłgni i podłoża stalowego, b – zbinaryzowany obraz przyłgni – 86,22% powierzchni przyłgni pokryte tlenkiem

Podobne efekty obserwuje się dla przyłgni 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.

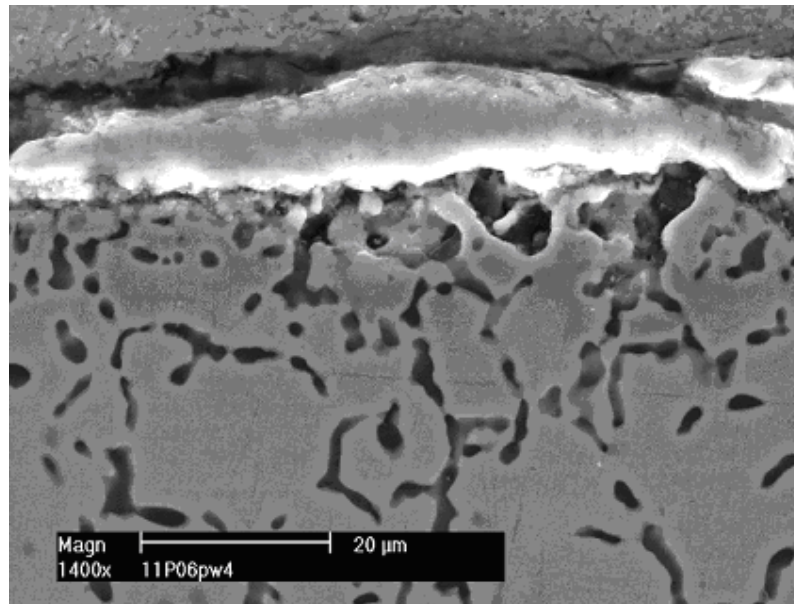


**Fot. 3.** Przyłgna po utlenianiu w temperaturze 1100°C przez 200 godzin; a – obraz makroskopowy przyłgni i podłoża stalowego, b – zbinaryzowany obraz przyłgni- 42,59% powierzchni pokryte tlenkiem



**Fot. 4.** Mikrostruktury powierzchni napiny: 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

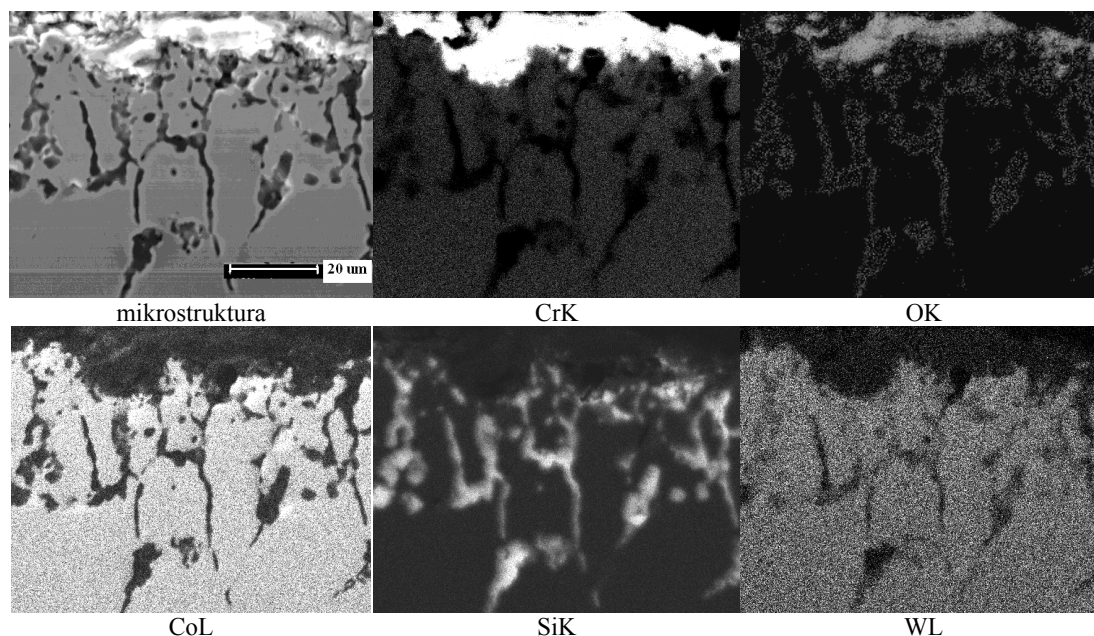
Przylgnia ze stopu kobaltu zachowuje swój kształt i wymiary, a także stosunkowo dobrą gładkość powierzchni mimo intensywnego złuszczenia się tlenku połączonego z jego odbudową. Badając mikrostrukturę na przekroju napoiny prostopadłym do powierzchni nie stwierdzono istotnych zmian w niższych temperaturach (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 napoiną 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 pęknięcia 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 pęknięcia 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.
2. 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.
4. Jiang W. H., Guan H. R., Hu Z. Q., Developments of a heat treatment for a directionally 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.
6. Zhao R; Barber G C; Wang Y S; Larson J E, Wear mechanism analysis of engine exhaust valve seats with a laboratory simulator, *Tribology Transactions*; Apr 1997; 40, 2; ProQuest Science Journals, 209.
7. 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.
10. 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. Jendrzewski R., Conde A., de Damborenea J., Sliwinski G., Characterisation of the laser-clad stellite layers for protective coatings, *Materials and Design* 23 (2002).
13. 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.
16. 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.
17. 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.

