

Piotr NOWAK*

CZYNNIKI STYMULUJĄCE WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE STALI DO PRACY W PODWYŻSZONYCH TEMPERATURACH

DRIVERS PERFORMANCE FOR STEEL AT ELEVATED TEMPERATURES

Słowa kluczowe:

stal zaworowa, żaroodporność, żarowytrzymałość

Key words:

valve Steel, fire resistance, heat strength

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad szybkością wysokotemperaturowego utleniania obecnie najczęściej stosowanych stali zaworowych H9S2 i 50H21G9 N4. Badaniami objęto również stal niskostopową 42CrMo4 stosowaną na zawory dolotowe silników oraz stal austenityczną H23N18. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono zaskakująco duży spadek żaroodporności stali chromowo-manganowej 50H21G9N4 w temperaturach przekraczających 800°C. Szybkość utleniania tej stali w temperaturze 900°C ponad sześciokrotnie przekroczyła umowną wartość 1g/(m²·h) wyznaczającą granicę żaroodporności stali. Tak duży spadek

* Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, Instytut Budowy Maszyn, ul. Krasickiego 54, 26-600 Radom.

żaroodporności stali 50H21G9N4 należy wiązać ze zwiększoną kruchością zgorzeliny zawierającej tlenki manganu, co potwierdziły badania makroskopowe. W przeprowadzonych badaniach najwyższą żaroodporność wykazywała stal austenityczna chromowo-niklowa H23N18, ale możliwości zastosowania tej stali na zawory wylotowe są bardzo ograniczone ze względu na stosunkowo niskie własności wytrzymałościowe w temperaturach przekraczających 700°C. W świetle przeprowadzonych badań w pełni uzasadniona jest konieczność podjęcia prac nad opracowaniem ceramicznych powłok kompozytowych stwarzających bariery cieplne na powierzchniach zaworów narażonych na działanie gorących gazów spalinowych [L. 7, 8]. Powłoki te są przydatne również w technologii obróbki cieplnej stali żaroodpornej, np. gdy istotne jest uzyskanie określonych właściwości w aspekcie charakterystyk tribologicznych.

WPROWADZENIE

W silnikach o zapłonie iskrowym są stosowane przede wszystkim benzyny bezołowiowe, które powodują zużycie grzybków oraz gniazd zaworowych, spowodowane jest to występowaniem tlenu w spalinach. Podjęto więc badania nad szybkością utleniania stali zaworowych 50H21G9N4 i H9S2 stosowanych w silnikach spalinowych.

Do wyrobu urządzeń przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach stosowane są stale i stopy, których podstawowym składnikiem chemicznym jest żelazo lub nikiel. Tworzywa na osnowie żelaza nazywamy stalami żaroodpornymi, zaś tworzywa oparte na niklu mają ogólną nazwę żaroodpornych stopów niklu. Podstawowym warunkiem, jaki muszą spełniać stale i stopy żaroodporne jest ich bardzo dobra odporność na działanie gorących gazów i spalin w temperaturach powyżej 550° C, przy równoczesnym zachowaniu dobrych własności mechanicznych w temperaturach pracy. Pod względem przeznaczenia stale żaroodporne dzielą się na następujące grupy:

- stale żaroodporne ogólnego przeznaczenia, stosowane m.in. do budowy pieców, palenisk, kotłów i aparatury chemicznej,
- stale zaworowe, stosowane na zawory silników spalinowych,
- stale oporowe (na elementy oporowo-grzewcze),
- stale żarowytrzymałe, które obok żaroodporności mają dobre własności mechaniczne w wysokich temperaturach, stosowane m.in. do budowy części do turbin gazowych i do silników odrzutowych.

Pod względem składu chemicznego stale żaroodporne różnią się od stali nierdzewnych głównie wyższą zawartością chromu i krzemu oraz dodatkiem glinu (aluminium). Te trzy pierwiastki zwiększają odporność stali na korozję gazową. Stale żaroodporne mają mikrostrukturę ferrytyczną, austenityczną, ferrytyczno-austenityczną lub nawet martenzytyczną.

MATERIAŁ DO BADAŃ

Stale konstrukcyjne niskostopowe są najczęściej stosowane na zawory dolotowe, gdyż charakteryzują się najmniej wymagającymi warunkami pracy oraz temperaturą eksploatacji nieprzekraczającą 390°C. Na zawory stosuje się stale chromowe lub chromowo-niklowe zawierające po około 1, 2% chromu i niklu z nie zawsze występującym dodatkiem molibdenu około 0, 2% (**Tab. 1**). Jeżeli temperatury pracy znacznie wzrastają, wówczas stosuje się stale żaroodporne przeznaczone głównie na zawory wylotowe, do których można zaliczyć stale ferrytyczne chromowo-krzemowe zawierające do 10% chromu i do 3% krzemu. Po zastosowaniu w stalach dodatków chromu i krzemu zakres temperatur przemiany $\alpha > \gamma$ wzrasta do ponad 910°C, stąd temperatury austenizowania wynoszą 1020÷1017°C. Następnie stale te poddaje się hartowaniu w oleju [11÷13 godzin] oraz odpuszczaniu, co pozwala uzyskać wytrzymałość rzędu 880÷930 MPa.

Tabela 1. Skład chemiczny stali zaworowych [L. 1, 2]

Table 1. Chemical composition of valve steels [L. 1, 2]

Lp.	Znak stali	Zawartość składników, %									
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	W	inne
1	42CrMo4	0,3÷0,45	0,4÷0,70	0,1÷0,37	0,035	0,035	0,9÷1,20	0,30	0,1÷ ÷0,25	max 0,2	-
2	50H21G9 N4	0,4÷0,57	8,0÷11,0	0,5	0,030	0,030	20,÷22,0	3,2÷4,50	-	2,0÷ ÷2,75	N = 0,35÷0,5
3	H9S2	0,3÷0,45	0,70	2,0÷2,3	0,030	0,030	9,0÷10,0	0,60	-	-	Cu = max 0,3

OPIS METODY BADAŃ I PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW

W pracy zbadano szybkość utleniania stali zaworowych najczęściej wykorzystywanych do produkcji grzybków zaworowych pracujących w wysokich temperaturach. W celu porównania badaniem zostały objęte również stale konstrukcyjne niskostopowe 42CrMo4 i stale żaroodporne stopowe H23N18 zawierające do 23% chromu i do 19% niklu.

Aby oddać najbardziej rzeczywiste warunki pracy zaworów wylotowych, badania nad szybkością utleniania odbywały się w warunkach cyklicznych zmian temperatury. Proces utleniania próbek polegał na wygrzaniu ich w elektrycznym piecu oporowym w stałej temperaturze w czasie 110 godzin. Probki co 24 godziny wyjmowano z pieca i chłodzono je na wolnym powietrzu. Przy chłodzeniu zwracano uwagę na powstającą zgorzelinę oraz sposób jej utleniania. Doświadczenie przeprowadzono dla najwyższych temperatur pracy zaworów wylotowych silników spalinowych o zapłonie iskrowym, czyli 810

i 910°C. Badaniem zostały objęte cztery próbki z każdego gatunku materiału utleniane w jednakowej temperaturze. Szybkość utleniania pojedynczej próbki wyznaczono wg wzoru [L. 7, 10]:

$$U = \frac{M_0 - M_1}{T \cdot S} [\text{g/m}^2 \cdot \text{h}]$$

gdzie: M_0 – masa próbki nieutlenionej [g];

M_1 – masa próbki utlenionej w czasie 120 godz., po usunięciu zgorzeli-
liny [g];

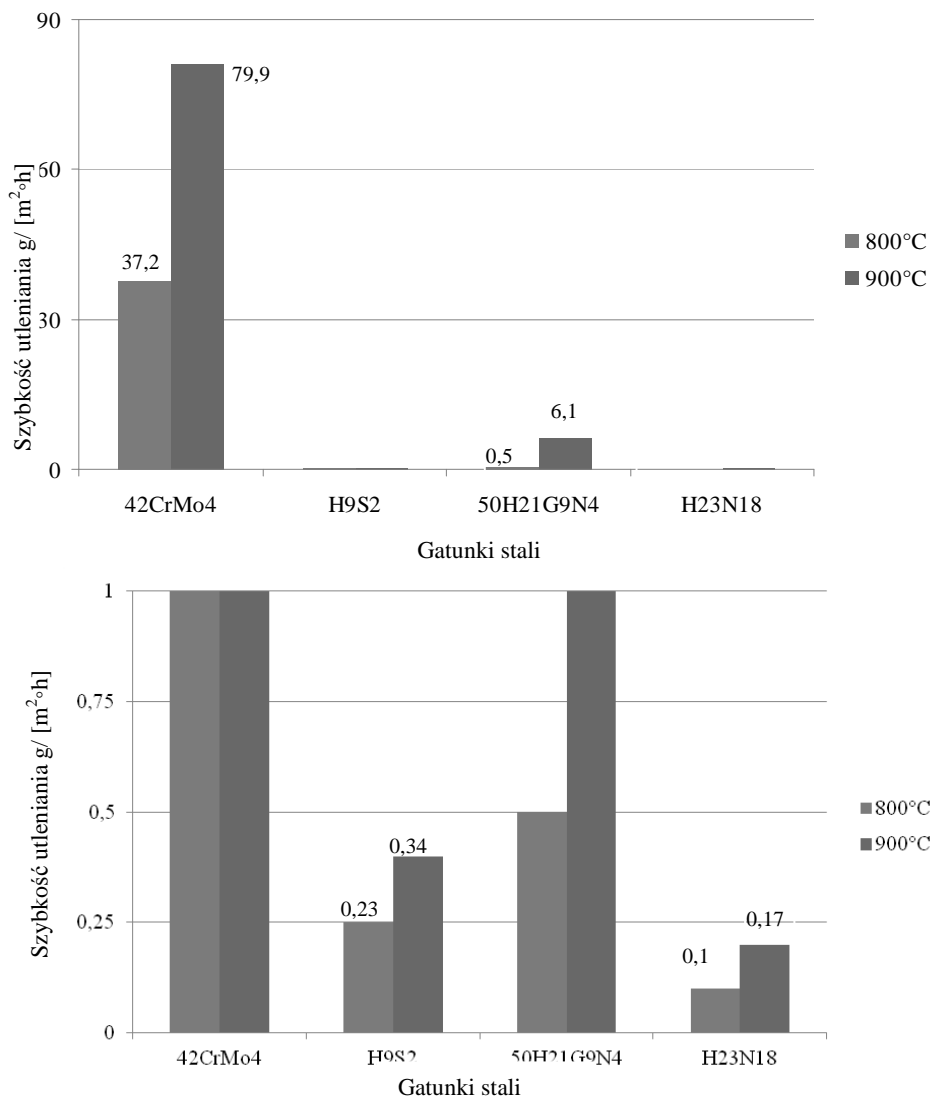
S – całkowita powierzchnia próbki, mierzona przed utlenieniem
[m²];

T – czas utleniania [h].

Następnie po wykonaniu obliczeń wg powyższego wzoru wyznaczono średnią wartość szybkości utleniania U_{sr} . Wyniki, jakie uzyskano przy badaniu szybkości utleniania stali zaworowych przedstawiono na wykresie (Rys. 2). Szybkość utleniania stali 42CrMo4 zgodnie z założeniami przewyższyła kilkudziesięciokrotnie wartość graniczną przyjętą dla stali żaroodpornych i żarowytrzymałych. Tak duży wzrost szybkości utleniania spowodowany był niezdolnością tej stali do wytworzenia zwartej i dobrze przylegającej zgorzeli-
liny. W próbkach ze stali 42CrMo4 poddanych utlenianiu już po 24 godzinach zaobserwowano bardzo wyraźną porowatość oraz występujące lokalnie odpady zgorzeli-
liny. Podczas każdego cyklu nagrzewania i chłodzenia grubość próbki z tej stali znacznie rosła.

Skład chemiczny stali wpływa na własności ochronne zgorzeli-
liny. Gdy wytwarzająca się zgorzelina jest porowata, wówczas nie stanowi ona w dużym stopniu przeszkody dla przedostania się tlenu do powierzchni fazy metalicznej i wtedy proces korozji przebiega z bardzo dużą szybkością. Jeżeli zgorzelina będzie szczelna i zwarta w swojej budowie, to od początku procesu utleniania powierzchnia metalu zostaje oddzielona od agresywnego zewnętrznego środowiska produktami utleniania i dalszy proces degradacji poprzez korozję zachodzi jedynie wskutek dyfuzyjnego działania tlenu lub składników stopowych.

Wyżej opisany proces zachodził podczas utleniania próbek wykonanych ze stali 50H21G9N4, H9S2 oraz H23N18 (Rys. 2). Wymienione gatunki stali w temperaturze utleniania 810°C miały dobrą żaroodporność, natomiast szybkość ich utleniania nie przekroczyła umownej wartości granicy żaroodporności. Dla porównania proces korozji stali H9S2 odbywał się z szybkością ponaddwukrotnie mniejszą niż dla stali 50H21G9N4.

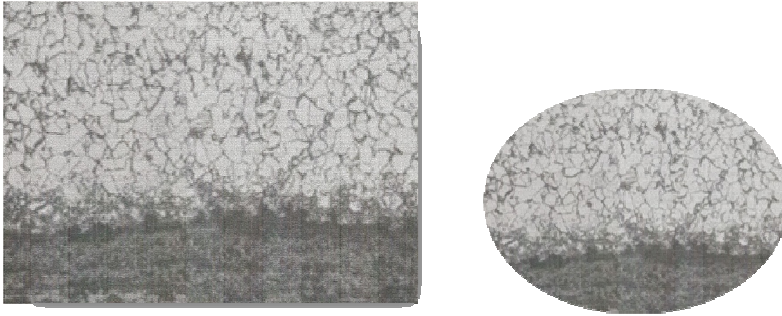


Rys. 2. Wyniki badań szybkości utleniania stali zaworowych H9S2i 50H21G9N4 oraz dla porównania stali konstrukcyjnej niskostopowej 42CrMo4 i stali żaroodpornej chromowo-niklowej H23N18

Fig. 2. Oxidation rates of H9S2 and 50H21G9N4 valve steels compared with low alloy 42CrMo4 structural steel and H23N18 heat resistant nickel-chrome steel

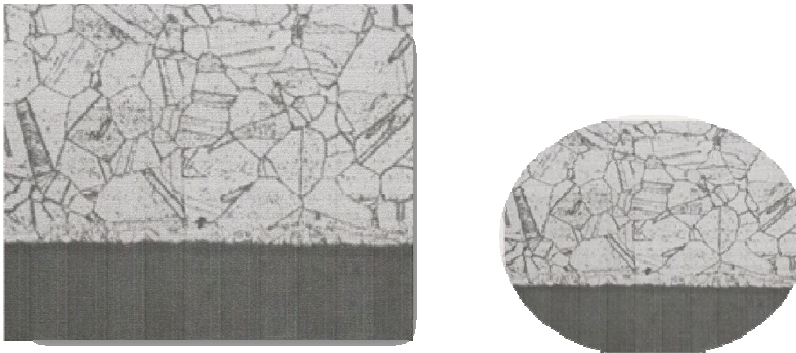
Gdy temperatura wzrosła do 910°C, najlepszą żaroodporność miały próbki ze stali H23N18 i H9S2, stal chromowo-manganowa 50H21G9N4 charakteryzowała się dużym spadkiem odporności na utlenianie. Badania, które zostały przeprowadzone dla tej stali w temperaturze 910°C potwierdziły wcześniej

postawione założenia i szybkość utleniania tej stali ponad siedmiokrotnie przekroczyła wyznaczoną wartość granicy żaroodporności. Spadek żaroodporności należy wiązać ze zwiększoną kruchością zgorzeliny, co ma bezpośredni związek z występowaniem w niej m.in. tlenków manganu, co potwierdziły badania makroskopowe. Gdy nagrzewano i chłodzono próbki wykonane ze stali 50H21G9N4, zaobserwowano nadmierne odpadanie zgorzeliny w postaci łusek, co jednocześnie świadczyło o zmniejszonej jej przyczepności. Zjawisko to ogranicza zastosowanie tej stali w temperaturach pracy przekraczających 810°C , gdy występują również cykliczne zmiany temperatur, jak ma to miejsce w silnikach spalinowych w zaworach wylotowych.



Rys. 3. Mikrostruktura stali 42CrMo4 po próbie utleniania w temperaturze 900°C i w czasie 120 h

Fig. 3. Microstructure of 42CrMo4 steel oxidized at 900°C for 120 h



Rys. 4. Mikrostruktura stali 23N18 po próbie utleniania w temperaturze 900°C i w czasie 120 h

Fig. 4. Microstructure of 23N18 steel oxidized at 900°C for 120 h

Na załączonych mikrostrukturach (**Rys. 3, 4**) przy powiększeniu 175x dla stali 42CrMo4 po próbie utleniania w temperaturze 900°C można zaobserwować strukturę ferrytyczną z niewielkim udziałem perlitu. Od strony utlenianej powierzchni widać grubą warstwę porowatych produktów korozji. Próbka tej

stali była trawiona 3% nitalem. Natomiast stal 23N18 ma strukturę austenityczną z wydzieleniami węglików $M_{23}C_6$. Od strony powierzchni zaobserwowano cienką warstwę zwartych produktów korozji. Próbka była trawiona związkami HCl-HNO₃.

PODSUMOWANIE

W silnikach spalinowych o zapłonie iskrowym stosowane są benzyny bezołowiowe i z tego względu następuje zwiększone zużycie grzybków i gniazd zaworowych, spowodowane głównie utleniającym działaniem tlenu występującego w spalinach. Dlatego podjęto badania nad szybkością utleniania obecnie najczęściej stosowanych stali zaworowych 50H21G9N4 i H9S2 w silnikach spalinowych. Aby porównać własności stali, do badań włączono stal konstrukcyjną niskostopową 42CrMo4 i stal austenityczną H23N18 stosowaną na zawory dolotowe. Otrzymane wyniki badań w pełni przekonują do podjęcia prac nad opracowaniem ceramicznych powłok kompozytowych stwarzających bariery cieplne na powierzchniach zaworów narażonych na działanie gorących gazów spalinowych. Warstwy takie powinny umożliwić ograniczenie niekorzystnego gradientu temperatur w grzybkach zaworów, a jednocześnie w dużym stopniu zabezpieczyć powierzchnie przed utleniającym działaniem spalin. Powłoki ceramiczne są bardzo dobrym izolatorem, dzięki zwartej budowie sieci krystalicznej tworzą szczelną i zwartą warstwę, która może być wykorzystywana w celu ochrony materiału przed jego nadmiernym zużyciem.

LITERATURA

1. Polska Norma, PN-71/H-86022, Stal żaroodporna.
2. Polska Norma, PN-89/H-84030/04, Stal stopowa konstrukcyjna.
3. Szczerek M., Michalak M.: Wpływ powłok niskotarciowych na zacieranie smarownego styku skoncentrowanego, Inżynieria Materiałowa, lipiec–sierpień 2011.
4. Przybyłowicz K.: Metaloznawstwo, WNT, Warszawa 2003.
5. Blicharski M.: Wstęp do inżynierii materiałowej, WNT, Warszawa 2003.
6. Janik R.: Recesja gniazd zaworów wylotowych w silnikach spalinowych ZI nowa metoda badań, 22 nd International Scientific Conference on Combustion Engines KONES'96, Kraków – Zakopane 1996.
7. Hejwowski T.: Studium procesów zużywania erozyjnego, ściernego i zmęczenia cieplnego elementów maszyn oraz kształtowanie struktur o korzystnych właściwościach eksploatacyjnych, Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 2003.
8. Szewczyk S.: Journal of KONES Powertrain and Transport, Vol. 13, No. 3, A Study into Heat Resistance of Valve Steels.

9. Kossowski A.: Metaloznawstwo stopów odlewniczych. Wydawnictwo AGH. Kraków 1996.
10. Staub F.: Metaloznawstwo, ŚWT, Katowice 1994.
11. Hansen M., Banderko K.: Constitution of Binary Alloys, New York, Mac-Graw-Hill, 2005.

Abstract

The paper presents the results of a study into the high temperature oxidation of H9S2 and 50H21G9N4 steels, currently the most commonly used valve steels. The study also comprised the low-alloy 42CrMo4 steel used for internal-combustion engine intake valves as well as the H23N18 austenitic steel. The study demonstrated a remarkably high decrease of the heat resistance of the chromium manganese 50H21G9N4 steel at temperatures exceeding 800°C. The oxidation rate at 900°C exceeded the arbitrary 1g/(m²·h) heat resistance limit by over six times. Such a high decrease of heat resistance of 50H21G9N4 seems related to increased fragility of the scale containing manganese oxides, which was confirmed by a macroscopic study. The austenitic chromium-nickel H23N18 steel. Revealed the highest level of heat resistance but its low mechanical properties at temperatures exceeding 700°C considerably reduces its potential use in exhaust valves. The present study necessitates future research into the development of ceramic composite coatings that would constitute thermal barriers on valve surfaces exposed to hot exhaust gases [L. 7, 8].

These coverings are useful in technology of thermal processing also steel heat-prof, e.g. when obtainment of definite specificity is important in aspect of characteristic tribology.