

ALLOYS FOR PTA DEPOSITION ONTO SEATINGS OF EXHAUST VALVES

Tadeusz Hejwowski, Sławomir Szewczyk, Tomasz Nastaj

Lublin University of Technology, Department of Materials Engineering
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, Poland
tel.: +4881 5384219, fax: +4881 5250808
e-mail: t.hejwowski@pollub.pl

Abstract

The paper presents results of corrosion investigations of alloys used for PTA deposition and three experimental Ni-Co based alloys for plasma deposition containing 37.7-60.5% Ni, 22.8-38% Co and 10.8-18% Cr. Results were compared with experimental data obtained in the similar experiment on currently applied valve steels and H23N18 heat resistant steel. Experimental alloys containing 15-18% of chromium revealed higher heat resistance compared to valve steels and H23N18 heat resistant steel. Experimental alloys Nos 1 and 2 demonstrated lower linear loss in corrosion test carried out in molten salts compared to satellite grade 6. The chemistry of molten salts used in crucible tests resembled that of deposits formed on exhaust system elements of engines burning heavy fuels. Experimental alloys in corrosion research tests in the air atmosphere proved the smaller increase of mass in the temperatures of tests 1073 K and 1173 K, in comparison to Stellite grade 6 alloy, currently used to weld deposition on valve sealing surface. Considering of the contents of hard phases assuring good wear resistance and the their high corrosion resistance, coatings welded on with the powder mixtures based on nickel and cobalt can be poised for the application on sealing surfaces of exhaust valves of diesel engines instead of currently applied expensive Stellite grade 6 alloy.

Keywords: IC engine, valves, corrosion resistance, PTA deposition

STOPY DO NAPAWANIA PLAZMOWEGO PRZYLGNI ZAWORÓW WYLOTOWYCH

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań korozyjnych stopów stosowanych do napawania metodą plazmową oraz TIG a także trzech stopów eksperymentalnych na podstawie Ni-Co, o zawartości 37,7-60,5% Ni, 22,8-38% Co oraz 10,8-18% Cr i przewidywanych do napawania metodą plazmową. Rezultaty porównano z wynikami badań dla aktualnie stosowanych stali zaworowych i stali żaroodpornej H23N18. Stopy eksperymentalne o zawartości 15-18% Cr wykazały wyższą żaroodporność od stali zaworowych i stali żaroodpornej H23N18 i aktualnie stosowanego do napawania stopu stellite grade 6. Stopy eksperymentalne w badaniach korozyjnych w atmosferze powietrza wykazały, w porównaniu do aktualnie stosowanego do napawania przyłgni zaworów stopu Stellite grade 6, mniejsze przyrosty masy w temperaturach testu 1073 K i 1173 K. Stopy Ni-Co nr 1 i 2 wykazały mniejszy ubytek liniowy w porównaniu do stellite grade 6 w badaniach korozyjnych w stopionych solach, których skład chemiczny był zbliżony do składu osadów utworzonych na elementach układów wydechowych silników napędzanych ciężkimi paliwami.

Z uwagi na zawartość twardych faz zapewniających dobrą odporność na zużycie oraz wysoką odporność na korozję powłoki napawane mieszaninami proszków na podstawie niklu oraz na podstawie kobaltu mogą być rozważane do zastosowania na przyłgniach zaworów wylotowych silników Diesla zamiast aktualnie stosowanego kosztownego stellite grade 6.

Słowa kluczowe: silnik spalinowy, zawory, odporność na korozję, napawanie plazmowe

1. Wprowadzenie

Materiały stosowane na zawory muszą spełniać szereg trudnych wymagań: wysokiej odporności na korozję, erozję, zużycie ścierne i udarowo-ślizgowe, wysokiej wytrzymałości zmęczeniowej, stabilności struktury, małej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej aby

zapewnić niską wartość luzu pomiędzy trzonkiem zaworu i prowadnicą oraz wymaganie wysokiej wartości współczynnika przewodzenia ciepła w celu efektywnego odprowadzania ciepła od grzybka zaworu [5, 11, 3, 12]. Zużycie przylgni zaworów jest jednym z najbardziej istotnych czynników wpływających na osiągi silnika tłokowego. Wartość naprężeń w grzybku zaworu zależy od ciśnienia wywieranego przez gazy i jest znacznie wyższa dla silników z zapłonem samoczynnym niż dla silników z zapłonem iskrowym, natomiast wyższe temperatury gazów. Największe obciążenia cieplne są charakterystyczne dla silników z zapłonem iskrowym. Zawór wylotowy jest jedną z najbardziej obciążonych cieplnie części silnika spalinowego. Występują w początkowym okresie otwarcia zaworu, w czasie którego gazy spalinowe o temperaturze 1173-1273 K przepływają przez szczelinę z prędkością przekraczającą 600 m/s. Wskutek ograniczonego odprowadzenia ciepła temperatura grzybka osiąga lokalnie wartość 973-1073 K, a w najbardziej obciążonych silnikach o zapłonie iskrowym dochodzi do 1173 K. W przypadku grzybka zaworu wylotowego silnika Diesla 70% ciepła dopływa przez stopkę a 30% ciepła dostarczają gazy omywające zawór podczas otwarcia. 76% ciepła jest odprowadzane od grzybka do głowicy przez powierzchnię przylgni, a 24% odprowadzane jest przez prowadnicę zaworu [9]. Zawory dolotowe pracują w znacznie korzystniejszych warunkach, ponieważ są chłodzone przez powietrze lub mieszaninę palną dopływającą do cylindra i temperatury pracy tych zaworów przeważnie nie przekraczają 673 K.

Korozja może powodować kilka efektów: pogarszać szczelność zaworu, obniżać jego wytrzymałość zmęczeniową, a w przypadku znacznego zmniejszenia przekroju doprowadzić nawet do oderwania grzybka. Związki siarki zawarte w paliwie mogą powodować korozję elektrolityczną elementów silnika w warunkach gdy następuje tworzenie się kondensatu oraz korozję gazową, szczególnie gdy temperatura powierzchni przekracza 573 K. Zawartość S w atmosferze gazowej powoduje pękanie tlenków. Obecność wanadu i związków sodu intensyfikuje proces korozji [10, 2, 4]. Najniższą odpornością na działanie popiołów zawierających V_2O_5 i siarczan sodu wykazują stopy żelaza, a znacznie wyższą stopy na osnowie niklu oraz na osnowie kobaltu. Konsekwencją wprowadzenia do eksploatacji w silnikach spalinowych o zapłonie iskrowym benzyn bezołowiowych jest również zwiększone zużycie przylgni grzybków i gniazd zaworowych [1].

Wymagania stawiane materiałom na zawory są trudne i często przeciwstawne i dlatego często zawory są wykonywane z dwóch różnych gatunków stali połączonych ze sobą metodą zgrzewania lub wykonane są ze stali austenitycznej, przy czym przylgnia jest napawana stellite w celu uzyskania zadowalającej trwałości. Ze względu na wysoką cenę kobaltu i jego ograniczone zasoby jest interesujące zbadać możliwość częściowego zastąpienia kobaltu nikiem w stopach do napawania przylgni zaworów wylotowych. W pracy przedstawiono wyniki badań korozyjnych stali stosowanych na zawory i stopów stosowanych do napawania oraz nowych eksperymentalnych stopów na osnowie Ni-Co.

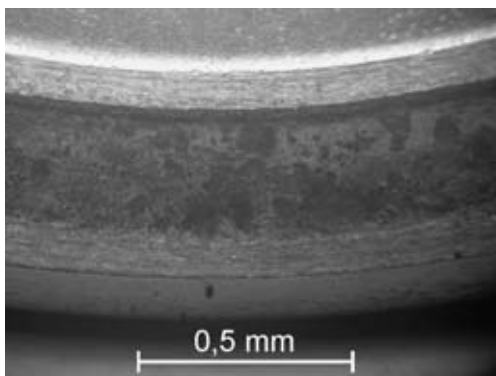
2. Badania zużytych zaworów wylotowych silnika ZS

Wykonano badania na mikroskopie optycznym i skaningowym mechanizmów zużycia przylgni zaworów wylotowych. Rys. 1-2 przedstawiają widok przylgni zużytego zaworu wylotowego wolnoobrotowego silnika ZS typu 4C90 napawanego stellite. Skład chemiczny i morfologia wytworzonych warstw tlenkowych zależały od składu chemicznego paliwa oraz olejów stosowanych do smarowania złożenia prowadnica/trzonek zaworu, które przedostały się do kanału głowicowego. Badania potwierdziły, że zużycie przylgni zaworów wylotowych silników Diesla jest wynikiem adhezji, zużycia ściernego i odkształcenia plastycznego powierzchni oraz zużycia korozyjno-erozyjnego. Erozja występuje wskutek przedmuchów gazów spalinowych przez pęknięcia utworzone w produktach korozji. Pękanie i odpryskiwanie osadów na powierzchni zaworu wylotowego zwiększa lokalnie temperaturę

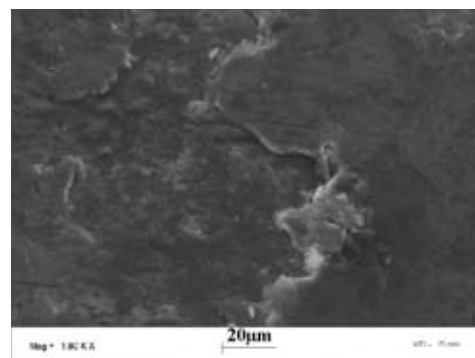
przyłgni zaworów wylotowych, nawet o 200-300K [7]. Obecność tlenków na powierzchni przyłgni zaworu wylotowego obniża intensywność zużywania adhezyjnego, natomiast na powierzchni przyłgni zaworów wlotowych obserwowano bardziej efektywny transport materiału pomiędzy współpracującymi powierzchniami.

3. Badania szybkości utleniania stali zaworowych

Wykonano badania szybkości utleniania najczęściej obecnie stosowanych stali zaworowych w gatunku 40H (C = 0,36-0,44%, Mn = 0,50-0,80%, Si = 0,17-0,80%, P_{max} = 0,04%, S_{max} = 0,04%, Cr = 0,80-1,1%, Ni_{max} = 0,30%, Mo = 0,15-0,25%, Cu = 0,3%), H10S2M (C = 0,35-0,45%, Mn_{max} = 0,7%, Si = 1,9-2,6%, P_{max} = 0,03%, Cr = 9,0-10,5%, Ni_{max} = 0,5%, Mo = 0,7-0,9%), 50H21G9N4 (C = 0,47-0,57%, Mn = 8,0-11,0%, Si_{max} = 0,5%, P_{max} = 0,03, S_{max} = 0,03%, Cr = 20 -22%; Ni = 3,25-4,50%, N = 0,38-0,50%) oraz dla porównania żaroodpornej stali stopowej H23N18 (C = 0,1%, Mn_{max} = 1,5%, Si_{max} = 1%, P_{max} = 0,045%, S_{max} = 0,03%, Cr = 22-25%, Ni = 17-20%). Badania szybkości utleniania przeprowadzono w warunkach cyklicznych zmian temperatury co jest uzasadnione ze względu na okresowo zmienne warunki pracy silnika tłokowego. Próbki utleniano w elektrycznym piecu oporowym w ustabilizowanej temperaturze przez znormalizowany okres czasu wynoszący 120 godzin, podczas którego co 24 godz. wyjmowano i chłodzono próbki w spokojnym powietrzu i obserwowano zachowanie się zgorzeliny na próbkach i jej morfologię. Szybkość utleniania pojedynczej próbki określono jako stosunek ubytku masy próbki (po usunięciu zgorzeliny) do iloczynu całkowitej powierzchni próbki i czasu testu. Wyniki badań stali przedstawiono na Rys. 3. Szybkość utleniania stali 40 H przekroczyła wielokrotnie graniczną wartość szybkości utleniania przyjętą dla stali żaroodpornych [8] co spowodowane jest niezdolnością tej stali do tworzenia zwartej i dobrze przylegającej zgorzeliny. Jeżeli powstająca zgorzelina jest porowata, wówczas nie stanowi ona efektywnej bariery dla dopływu tlenu do powierzchni fazy metalicznej i proces korozji przebiega z dużą szybkością. Jeżeli natomiast tworzy się zgorzelina zwarta, to stanowi ona barierę oddzielającą stal od środowiska agresywnego ciągłą warstwą produktów utleniania i dalszy postęp korozji zależy jedynie od dyfuzyjnego transportu tlenu lub składników stopu przez zgorzelinę-taki proces zachodził podczas utleniania w powietrzu próbek ze stali H10S2M, 50H21G9N4 oraz H23N18. W badaniach przeprowadzonych w temperaturze 1073 K wymienione gatunki stali wykazały zadowalającą żaroodporność. W temperaturze 1173 K wystarczającą żaroodporność wykazały próbki ze stali H10S2M i H23N18, natomiast dla stali chromowo-manganowej 50H21G9N4 stwierdzono duży spadek odporności na utlenianie i szybkość utleniania tej stali w temperaturze 1173 K ponad sześciokrotnie przekroczyła granicę żaroodporności stali. Spadek żaroodporności stali 50H21G9N4 jest związany ze zwiększoną kruchością zgorzeliny zawierającej tlenki manganu.



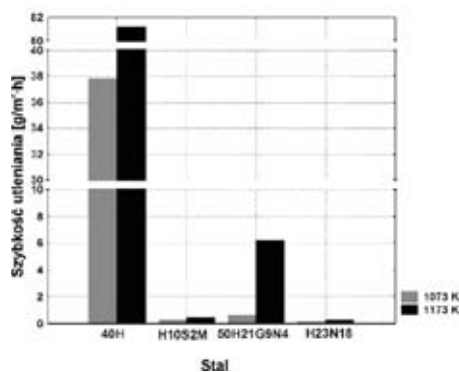
Rys. 1 Powierzchnia przyłgni zużytego zaworu wylotowego
Fig. 1. Seat surface of worn exhaust valve



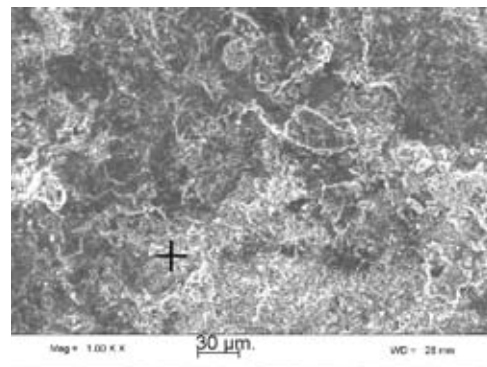
Rys. 2. Widok powierzchni zużytego zaworu wylotowego, SEM
Fig. 2. Seat surface of worn exhaust valve, SEM

Próbki po badaniach korozyjnych pokryto metodą bezprądową warstwą miedzi, której grubość zwiększono wytwarzając miedzianą powłokę galwaniczną. Na przekrojach poprzecznych wykonano pomiary głębokości ataku korozyjnego, która wynosiła po ekspozycji 120 h w temperaturze 1173 K - 0,874 mm dla stali 50H21G9N4 i 0,771 mm dla stali H10S2M

W przypadku obu stali nie stwierdzono obecności ciągłej warstwy Cr_2O_3 , która zapewnia dobrą ochronę przed korozją. Zgorzelina zawierała spinel chromowo-żelazowy, który wykazuje gorsze właściwości ochronne. Badania składu chemicznego metodą EDX zgorzeliny na stali 50H21G9N4 wykazały w warstwie przyległej do metalu: Fe = 38,85%, O = 45,63%, Cr = 15,52%, a w zewnętrznej warstwie zgorzeliny - Cr = 17,94%, O = 30,45%, Fe = 54,61%. Zgorzelina wytworzona na stali H10S2M zawierała blisko metalu: Fe = 63,96%, O = 14,62%, Cr = 13,33%, a w zewnętrznej warstwie zgorzeliny: Fe = 82,58%, O = 10,63%, Cr = 6,79%. Rys. 4 przedstawia powierzchnię zgorzeliny wytworzonej na powierzchni stali 50H21G9N4 po próbie utleniania w temperaturze 1173 K.



Rys. 3. Wyniki badań szybkości utleniania badanych stali
Fig. 3. Oxidation rates of tested steels



Rys. 4. Powierzchnia zgorzeliny na stali 50H21G9N4 po badaniach przy temp. 1173K
Fig. 4. Surface of corrosion products formed at 1173K on 50H21G9N4 steel

Najwyższą żaroodporność wykazywała stal austenityczna H23N18, ale możliwości zastosowania tej stali na zawory wylotowe są bardzo ograniczone. Mała zawartość węgla uniemożliwia utwardzenie wydzieleniowe za pomocą węglików wydzielonych z roztworu stałego.

4. Metodyka badań korozyjnych stopów do napawania

Wykonano badania korozyjne stopów stosowanych do napawania oraz stopów eksperymentalnych w atmosferze powietrza oraz w stopionych solach. Badania szybkości utleniania stopów w atmosferze powietrza wykonano według metodyki podanej dla stali. Skład chemiczny mieszaniny zastosowanej w badaniach korozyjnych w stopionych solach odpowiadał składowi chemicznemu osadów ze spalania ciężkich paliw na elementach układów wydechowych okrętowych silników ZS [7]. Testy przeprowadzono w temperaturze 923 K w czasie 100 h, badane próbki były umieszczone w korundowych tyglach wypełnionych mieszaniną: 40% V_2O_5 -10% NaVO_3 -20% Na_2SO_4 -15% NiSO_4 -15% CaSO_4 . Po badaniach korozyjnych próbki pokryto metodą bezprądową warstwą miedzi, której grubość zwiększono metodą galwaniczną. Na zglądach poprzecznych wyznaczono głębokości ataku korozyjnego. Badania korozyjne przeprowadzono na próbkach wykonanych z proszków do napawania plazmowego (próbki 1,2,5), mieszanin proszków do napawania (stopy eksperymentalne 1,2,3), oraz na próbkach stalowych napawanych metodą TIG stellem grade 6. Proszki lub mieszaniny proszków do napawania plazmowego stopiono w tyglach korundowych, z wlewków wykonano próbki walcowe o wymiarach $\Phi 15 \times 15$ mm. Składy chemiczne badanych materiałów przedstawia Tab. 1.

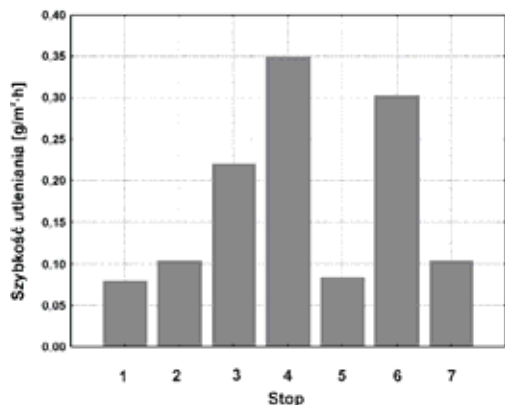
Tab. 1. Nominalne składy chemiczne badanych stopów
 Tab. 1. Nominal chemical compositions of tested alloys

Lp	Stop	Skład chemiczny
1	PMCo55G	C = 1,2%, B = 1,5%, Si = 1,3%, Cr = 30%, W = 11%, Co-reszta.
2	PMNiCr45	C=0,5%; B=1,6%; Si=3%; Cr=12%, Fe=2%; Ni-reszta
3	PMFeCr-60	C=1,2%; B=2%; Si=3%; Cr=13%; Fe-reszta
4	stellit grade 6	C=1,2%; Si=1,2%; Ni=3%; Mo=0,5%; Fe=3,0%; Cr=28%; W=4,0%; Co-reszta.
5	stop 1	C=0,46%; B=1,2%; Si=2,2%; Cr=18%; W=2,4%; Ni=37,7%; Co=38%
6	stop 2	C=0,32%; B=1,44%; Si=2,7%; Cr=10,8%; W=1,44%; Ni=60,5%; Co=22,8%
7	stop 3	C=0,4%; B=1,3%; Si=2,4%; Cr=15%; W=2%; Ni=47,3%; Co=31,3%

5. Wyniki badań odporności na korozję stopów do napawania

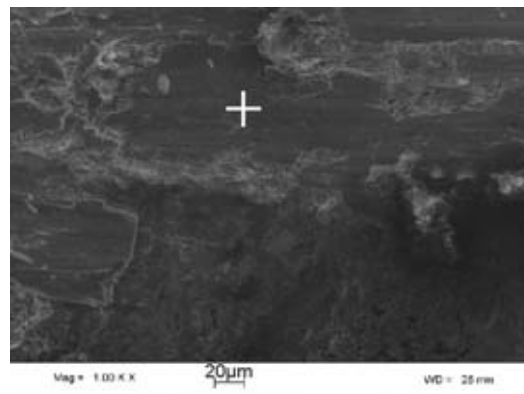
Badane stopy do napawania były materiałami wielofazowymi, które zawierają roztwór stały Co lub Ni, eutektyki oraz węgliki i borki. Stopy Co wykazują wyższą odporność od stopów Ni na agresywne składniki zawarte w spalinach oraz na działanie związków siarki. Na stopach Co-Cr zgorzelina zawiera wewnętrzną warstwę spinelu CoCr_2O_4 oraz zewnętrzną warstwę utworzoną z CoO. Stopy Co-Cr praktycznie nie wytwarzają warstwy wewnętrznego utleniania co powoduje niską przyczepność zgorzeli w warunkach cyklicznych zmian temperatury [6]. W stopach Ni-Cr, Cr w zawartości do 10% jest szkodliwym pierwiastkiem bo zwiększa szybkość korozji. Dla większych zawartości Cr, 20%, tworzy się na powierzchni stopu cienka warstwa Cr_2O_3 , która ma dobre właściwości ochronne. W temperaturach 1073-1273 K zgorzelina jest dwuwarstwowa, przy czym warstwa zewnętrzna składa się ze spinelu NiCr_2O_4 , a warstwa wewnętrzna z Cr_2O_3 . Stopy Ni-Cr wytwarzają warstwę utleniania wewnętrznego. Na stopach Fe-Cr-Ni najlepsze są zgorzeli zbudowane głównie z fazy Cr_2O_3 , gorsze właściwości ochronne wykazują fazy spinelowe. W zakresie temperatur testu na kobaltie tworzą się tlenki CoO oraz Co_3O_4 , których udział zależy od temperatury testu. Stężenie defektów w CoO jest wyższe niż w NiO a mniejsze niż w FeO. Mechanizmem wzrostu zgorzeli jest odrdzeniowa dyfuzja Co. W stopach Co-Cr minimum intensywności korozji odpowiada zawartości około 25% Cr. Przy zawartości ok. 10% Cr tworzy się zgorzelina dwuwarstwowa- zewnętrzna warstwa zawiera CoO a warstwa wewnętrzna CoO z wtrąceniami spinelu CoCr_2O_4 , a na samej granicy metal/tlenek Cr_2O_3 . Podczas utleniania stopów Co-Cr praktycznie nie tworzy się strefa utleniania wewnętrznego [6]. Uważa się, że wprowadzenie wolframu do stopów Co-Cr powoduje polepszenie właściwości ochronnych zgorzeli w wyniku tworzenia spineli CoWO_4 i CoCr_2O_4 , ale nie zostało to potwierdzone w przedstawionych badaniach. W stopach Ni-Cr, chrom w zawartości przekraczającej 10% zwiększa żaroodporność stopu. W stopach zawierających 20%Cr w temperaturze 973 K tworzy się wyłącznie zgorzelina zawierająca Cr_2O_3 , a w temperaturach 1073 K i 1173 K zgorzelina dwuwarstwowa - warstwa wewnętrzna zawiera Cr_2O_3 a zewnętrzna spinel chromowo-niklowy NiCr_2O_4 [6]. Rys. 5 przedstawia wyniki testu utleniania w temperaturze 1073 K, korzystne właściwości wykazały stopy 3 i 6, które były wyraźnie lepsze od stopów na osnowie kobaltu. Analiza EDX zgorzeli na stopie 4 wykazała, że zawartość Cr znacznie przekraczała zawartość Cr w stopie co wskazuje na odrdzeniową dyfuzję tego pierwiastka. Stosunek zawartości Co do Ni miał wartość taką samą jak w stopie. Badania SEM wykazały, że zgorzelina na tym stopie uformowana w temperaturze 1173 K zawiera liczne

pęknięcia i dlatego nie posiada wystarczających właściwości ochronnych. Rys. 6 pokazuje powierzchnię zgorzeliny uformowanej na stopie 4 w temperaturze 1073 K po oddzieleniu luźnych warstw, skład chemiczny wynosił Cr = 14,89%, Ni = 34,33%, Si = 8,32%, Co = 14,29%, O = 23,62%. Zawartość Si i Cr jest wyraźnie wyższa niż w badanym stopie co wskazuje na znaczenie tych pierwiastków w kształtowaniu właściwości ochronnych zgorzeliny.



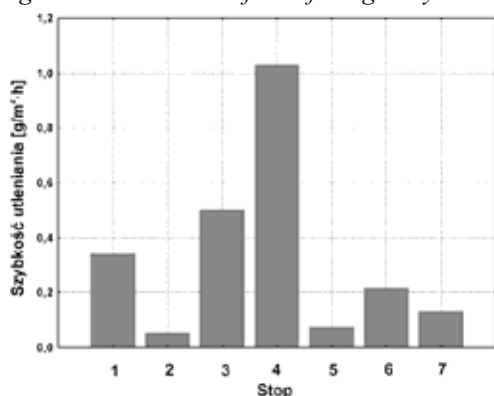
Rys. 5. Szybkość utleniania stopów do napawania przy temp. 1073K

Fig. 5. Corrosion rate of hardfacing alloys at 1073 K



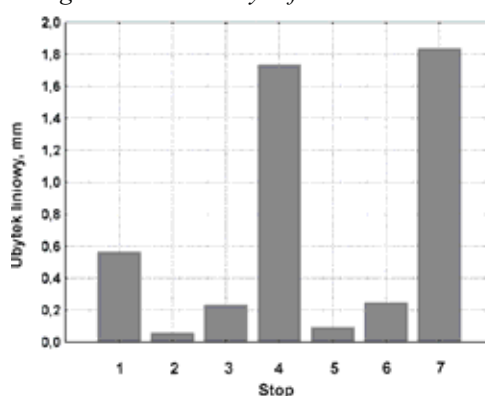
Rys. 6. Zgorzelina na stopie 4 utworzona przy temp. 1073 K

Fig. 6. Corrosion layer formed at 1073K on alloy No. 4



Rys. 7. Wyniki testu utleniania w temperaturze 1173K

Fig. 7. Corrosion rates at 1173

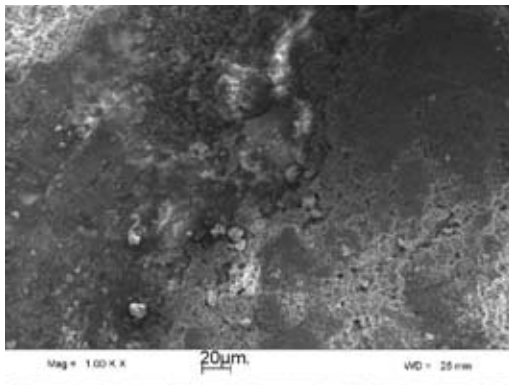


Rys. 8. Ubytek średnicy próbek stopów w stopionych solach

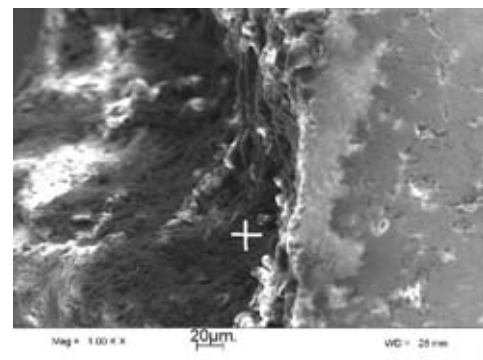
Fig. 8. Diameter loss of alloys in crucible test

Zawartości Ni oraz Co są wyraźnie poniżej wartości określonych składem chemicznym. Rys. 7 przedstawia wyniki badań korozyjnych przeprowadzonych w temperaturze 1173 K, stopy eksperymentalne 1, 2 i 3 okazały się wyraźnie lepsze od klasycznych stopów na osnowie Ni, Co lub Fe. Większe przyrosty masy zaobserwowano dla stopów o osnowie Co niż dla stopów o osnowie Ni lub Ni-Co. Analiza EDX powierzchni zgorzeliny na stopie 7 wykazała znaczne różnice w zawartości Cr, która była niska w „ciemnych” obszarach (Cr = 12,36%) i wysoka w „jasnych” (Cr = 26,25%). Znaczne zróżnicowanie w składzie chemicznym zgorzeliny jest prawdopodobną przyczyną jej niskich właściwości ochronnych. W zakresie temperatur testu, spośród badanych stopów eksperymentalnych najlepszy był stop1, zawierający najwięcej chromu, jednak w całej grupie badanych stopów Cr nie jest jedynym pierwiastkiem wyznaczającym żaroodporność. Rysunek 8 przedstawia ubytek średnicy próbek w teście korozyjnym w stopionej mieszance soli- 40%V₂O₅-10%NaVO₃-20%Na₂SO₄-15%NiSO₄-15%CaSO₄. Agresywność V₂O₅ znacznie wzrasta w obecności siarczanu sodu co prawdopodobnie jest związane z powstawaniem mieszanin eutektycznych o stosunkowo niskich temperaturach topnienia zwiększających transport tlenu do granicy stop/produkt korozji. Korozja sodowo-wanadowa zaworów wylotowych silników wysokoprężnych występuje w temperaturach

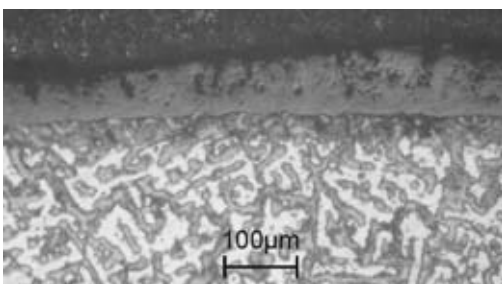
przekraczających 723 K. Stopione sole powodują korozję elektrolityczną, która jest szczególnie nasiloną gdy faza ciekła graniczy ze stałymi wydzieleniami tlenków. Uważa się, że procesem kontrolującym jest tworzenie się złożonego tlenku typu $V_2O_5(CrX)_2O_3$, gdzie x jest głównym pierwiastkiem osnowy. Zaobserwowane ubytki średnicy próbki były zbliżone do podanych w pracy [7]. Największą głębokość ataku stwierdzono w napoinie wykonanej stopem Stellite grade 6 oraz w stopie 3. W napoinie stelliteowej stwierdzono wpływ materiału podłoża, czego należało oczekiwać- udział podłoża w napoinie wykonanej metodą TIG dochodzi do 10%. Odporność badanych materiałów na korozję w stopionych solach nie jest związana jedynie z zawartością Cr. Wyższą odporność na korozję wykazały stopy o osnowie Ni lub Ni-Co niż Co. Analiza EDX warstw uformowanych na stopach 2 i 3 wykazała, że warstwa przyległa do stopu składała się z tlenków, a produkty korozji wanadowej stanowiły zewnętrzną warstwę zgorzeliny. Rys. 9 przedstawia zgorzelinę utworzoną na stali 50H21G9N4 w stopionych solach. Zgorzelina jest heterofazowa, warstwa tlenków przyległa do powierzchni stopu zawiera Cr = 56,73%; O = 17,67%; Fe = 25,6%, warstwa zewnętrzna składa się praktycznie tylko z V_2O_5 . Rys. 10 przedstawia zgorzelinę uformowaną na stopie 1 w badaniach w stopionych solach. Warstwa przyległa do próbki, charakteryzująca się stosunkowo dobrą przyczepnością, zawierała: V = 27,69%, Cr = 29,60%, O = 25,41%, Co = 6,01%, Ni = 8,33%, Si = 1,9%. Pierwiastkami kształującymi odporność na korozję wanadową są Cr oraz Si. Dla stopu 2, który miał osnowę niklu, warstwa zewnętrzna zgorzeliny zawierała: V = 36,56%, Cr = 2,2%, O = 29,47%, Ni = 26,95%, Si = 3,35%, a warstwa przyległa do metalu: Cr = 40,31%, O = 34,53%, Ni = 21,44%, Si = 3,02%. Istotnymi pierwiastkami tworzącymi zgorzelinę są Cr oraz Si. Rys. 11 przedstawia przekrój poprzeczny zgorzeliny uformowanej na powłoce napawanej Stellite grade 6. Produkty korozji stanowią zwartą warstwę. Rys. 12 przedstawia natomiast zgorzelinę na stopie 6, zauważa się korozję nierównomierną, wydzielenia węglików i borków są stosunkowo odporne na korozję wanadową.



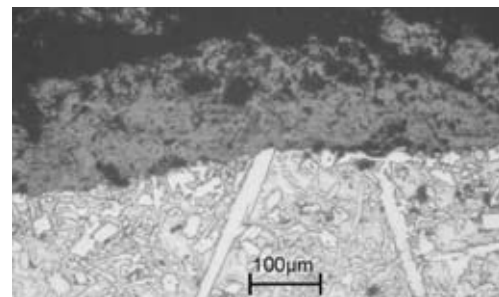
Rys. 9. Zgorzelina na stali 50H21G9N4 po badaniach w stopionych solach
Fig. 9. Corrosion products on 50H21G9N4



Rys. 10. Zgorzelina utworzona na stopie 1
Fig. 10. Corrosion products on alloy No 1 formed in crucible test



Rys. 11. Zgorzelina na napoinie stellite grade 6
Fig. 11. Corrosion products on stellite 6



Rys. 12 Zgorzelina na stopie 6
Fig. 12 Corrosion products on alloy No. 6

4. Wnioski

Stopy eksperymentalne w badaniach korozyjnych w atmosferze powietrza wykazały, w porównaniu do aktualnie stosowanego do napawania przyłgni zaworów stopu Stellite grade 6, mniejsze przyrosty masy w temperaturach testu 1073 K i 1173 K. Stopy 1,2,3,5 i 7 wykazały mniejszą szybkość utleniania od stali H10S2M w temp. 1073 K. Stopy 1,2,5 i 7 wykazały w tej temperaturze wyższą żarodporność od stali H23N18. Stopy eksperymentalne o zawartości 15-18% Cr wykazują wyższą żarodporność od stali i stellite grade 6. Stopy eksperymentalne 1 i 2 wykazały mniejszy ubytek liniowy w badaniach korozyjnych w stopionych solach w porównaniu do napoiny wykonanej metodą TIG stellite grade 6. Z uwagi na zawartość twardych faz zapewniających dobrą odporność na zużycie oraz wysoką odporność na korozję powłoki napawane mieszaninami proszków na osnowie niklu oraz na osnowie kobaltu mogą być rozważane do zastosowania na przyłgniach zaworów wylotowych silników Diesla. Badania były częściowo finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt badawczy PB 1056/T02/2006/30.

Literatura

- [1] 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.
- [2] Kozarzewski, W., *Konstrukcja grupy tłokowo-cylindrowej silników spalinowych*, WKŁ, Warszawa.
- [3] Larson, J. M., Jenkins, L. F., Narasimhan, S. L., Belmore, J. E., *Engine valves- design and material evolution*. J. Engn. Gas Turbines and Power, Vol. 109, pp. 355-361, 1987.
- [4] Lyyräinen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E. I., Silvonen, A., *Corrosion studies with a new laboratory-scale system simulating large-scale diesel engines operating with residual fuels*, Fuel Processing Technology, 86, pp. 353-373, 2004.
- [5] Matzke, W., *Projektowanie rozrządu czterosurowych silników trakcyjnych*, WKiŁ, Warszawa 1989.
- [6] Mrowiec, S., Werber, T., *Nowoczesne materiały żaroodporne*, WNT, Warszawa 1982.
- [7] Nicholls, J. R., *Coatings and hardfacing alloys for corrosion and wear resistance in diesel engines*, Mat. Sci. Technol., 10, pp. 1002-1011, 1994.
- [8] Polska Norma, *PN-73/H-04631, Laboratoryjne badanie żarodporności stali w powietrzu*.
- [9] Senthilkumar, R. i Sridharan, S., *Valve temperature control in multi-cylinder diesel engine*, SAE Technical Paper Series 2001-28-0006.
- [10] Urbański, P., *Paliwa i smary*, Wyd. Politechniki Gdańskiej 1997.
- [11] Wajand, J. A., Wajand, J. T., *Tłokowe silniki spalinowe, średnio - i szybkoobrotowe*, WNT, Warszawa 2000.
- [12] Wiśniewski, S., *Obciążenia cieplne silników tłokowych*, WKiŁ, Warszawa 1972.