



Sebastian Baloš dr, Petar Janjatović mast. inž. maš., Miroslav Dramićanin mast.inž. maš., Danka Labus Zlatanović mast.inž. maš., Leposava Šiđanin dr, Sreto Tomić dipl. inž. maš.

IMPROVEMENT OF HARDFACING PROCESS OF COBALT BASED ALLOYS USING NANOPARTICLES

UNAPREĐENJE PROCESA NAVARIVANJA LEGURA KOBALTA PRIMENOM NANO ČESTICA

Originalni naučni rad / Original scientific paper

Rad je u izvornom obliku objavljen u Zborniku sa savetovanja „ZAVARIVANJE 2016“ održanog na Srebrnom jezeru 14-17. Septembra 2016

Rad primljen / Paper received:

Oktobar 2017.

Ključne reči: ručno-elektrolučno zavarivanje, navarivanje, legura kobalta, TiO₂ nano čestice

Abstract:

In this paper, the application of TiO₂ nanoparticles in hardfacing of hard, chemical resistant, cobalt-based alloys, is studied. The hardfacing of structural steel specimens are carried out with manual shielded metal arc welding process. The consumables were nickel chromium alloy as a buffer layer and the cobalt alloy for finishing layer. Two types of electrodes for hardfacing the control specimen were used. First was commercial, unmodified electrode, and second was the same electrode, but modified with TiO₂ nanoparticles in water solution. Infiltration of nanoparticles was carried out in three different durations of 30 seconds, 4 minutes and 8 minutes. The metallographic analysis in cross-section of the hard-faced layer, were carried out. Also, the wear resistance test was done in order to study the influence of the infiltrated nanoparticles.

1. UVOD

Legure na bazi kobalta, komercijalnog naziva steliti, koriste se u vidu slojeva nanetih na osnovni materijal. Osnovna osobina im je pogodna kombinacija tvrdoće, otpornosti na habanje i visoka koroziona postojanost [1]. Bazirani na kobaltu, steliti su legirani sledećim elementima: hromom, volframom i ugljenikom. Hrom ima ulogu ojačavanja metalne osnove kobalta i postizanje otpornosti na koroziju, kao i za formiranje hrom-karbida tipa M₂₃. Slično tome, volfram izaziva ojačavanje i metalne osnove i karbida. Udeo hroma je oko 30 %, a udeo volframa iznosi obično između 4 i 14 % [2-4]. Takođe, ove legure mogu imati volfram zamenjen istim sadržajem molibdena, čime se dodatno povećava otpornost na habanje i koroziju u redukujućim sredinama [5]. Pogodne osobine stelita postižu se kombinovanim dejstvom osnove i karbida. Dok kobaltna osnova obezbeđuje

Adresa autora / Author's address:

1Departman za proizvodno mašinstvo, Fakultet Tehničkih Nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad
E-mail: sebab@uns.ac.rs

Key words: manual metal arc welding, hardfacing, cobalt alloys, nano TiO₂ particles

Rezime:

U radu je obrađena problematika primene nano čestica TiO₂ pri navarivanju tvrdih, hemijsko otpornih legura na bazi kobalta. Uzorci od konstrukcionog čelika su prvo navareni ručno – elektrolučnim postupkom sa dodatnim materijalom, legurom nikla i hroma (podloga), nakon čega je izvršeno navarivanje legure kobalta. Izvršeno je navarivanje kontrolnog uzorka, komercijalnim, nemodifikovanim elektrodama, kao i elektrodama koje su modifikovane infiltracijom nanočesticama TiO₂ posredstvom vodenog rastvora. Infiltracija je izvršena u različitim trajanjima, počev od 30 sekundi, 4 minute i 8 minuta. Izvršeno je metalografsko ispitivanje mikrostrukture po dubini, na poprečnom preseku navarenog sloja, kao i ispitivanje otpornosti na habanje kako bi se ustanovio uticaj prisustva infiltriranih nano čestica.

duktilnost, odnosno sprečavanje loma karbida, sami karbidi obezbeđuju otpornost na habanje i otpornost na povišene temperature, do 600°C [6-8]. Razvijen je velik broj legura stelita, sa različitim hemijskim sastavima, prilagođene različitim namenama, odnosno, prilagođene različitim načinima nanošenja. Postoje legure u vidu prahova za metalizaciju (nanošenje na zube testera), obložene elektrode (elektrolučno navarivanje kliznih ležajeva), žica (TIG navarivanje zavojnica ekstrudera, MIG navarivanje ležišta ventila), odlivci (komponente u hemijskoj, petrohemijskoj i naftnoj industriji) i dr. [9]. Od različitih legura kobalta (Stelita), najrasprostranjenija je legura pod komercijalnim nazivom Stelit 6. Ta legura poseduje izbalansirane osobine u pogledu otpornosti na habanje i koroziju i zadržava ove osobine na veoma visokim temperaturama. Stoga, smatra se



standardnom legurom za opštu upotrebu na mestima gde se zahteva dobra otpornost na habanje, ima odličnu mehaničku i hemijsku postojanost u širokom temperaturnom intervalu, a zadržava željenu tvrdoću na temperaturama do 500°C. Takođe, ima dobru otpornost na udar i kavitacionu eroziju. Stelit 6 je idealan za različite vrste tvrdog navarivanja i može se obrađivati alatima od tvrdog metala. Primenjuje se kod sedišta ventila i zasuna, vretena i ležajeva pumpi, zaštitnih delova protiv erozije i elemenata u valjaonicama. Kao i kod nerđajućih čelika, kod stelita 6 je korozija prvenstveno sa piting mehanizmom i nema opšteg gubitka mase u morskoj vodi i hloridnom rastvoru. Gubitak mase u morskoj vodi je ispod 0,05 mm godišnje na temperaturi 22°C [10].

Prednost legure stelit 6, kao i primena u vidu elektroda za elektrolučno navarivanje, preporučuju je kao pogodan izbor za unapređenje primenom nano čestica TiO₂. U ovom radu, dat je novi metod unapređenja obloženih elektroda metodom infiltracije nano česticama.

2. EKSPERIMENT

Eksperimentalno navarivanje je izvršeno na uzorcima konstrukcionog čelika tipa S235JR hemijskog sastava datim u tabeli 1. U tabelama 2 i 3 su prikazani hemijski sastavi dodatnog materijala korišćenog za navarivanje. Podloga u vidu legure nikla (Boehler Fox Nibas 70/20; EN ISO 14172: E Ni 6082; AWS A5.11-05: E NiCrFe-3) je naneta u jednom sloju, dok je navar legurom na bazi kobalta stelit 6 (FSH Selectarc Co6; EN ISO 14700: E Co 2; AWS A5.13: E CoCr-A) izveden u dva sloja, sa parametrima datim u tabeli 4. Priprema elektroda za završna dva sloja navarivanja je izvršena infiltracijom nanočestica TiO₂ srednjeg prečnika 20 nm. Elektrode su postavljene u ultrazvučnu kadu tipa EMAG Emmi5, potpuno potopljene u 5% rastvor nano čestica u destilovanoj vodi. Korišćena su tri različita vremena infiltracije, 30 sekundi, 4 minute i 8 minuta. Nakon infiltracije, izvršeno je sušenje u peći na temperaturi 100 °C tokom 1 h. Kontrolni uzorak je navaren nemodifikovanom elektrodom. Za jednostavniji opis rezultata, dobijeni uzorci su označeni na sledeći način: kontrolni uzorak je označen kao "0", uzorak navaren elektrodom infiltriranim tokom 30 s sa "30", elektrodom infiltriranim 4 min sa "4" i elektrodom infiltriranim tokom 8 min sa "8".

C	Si	Mn	Mo	S	Cr	P	Al	Cu	Mo	Ni	Fe
0,10	0,12	0,42	0,01	0,04	<0,002	0,01	0,005	0,38	0,01	0,06	ostatak

Tabela 1 Hemijski sastav osnovnog materijala (čelik S235JR) – mas. [%]

C	Si	Mn	Cr	Fe	Mo	Nb	Co	Ni
0,025	0,4	5,0	19,0	3,0	1,2	2,2	0,08	Ostatak

Tabela 2 Hemijski sastav materijala navarene podloge Nibas 70/20 – mas. [%]

C	Si	Cr	W	Fe	Co
1,1	1,0	28,0	4,5	3,0	ostatak

Tabela 3 Hemijski sastav materijala završnog navarenog sloja Selectarc Co6 – mas. [%]

Nibas 70/20/Selectarc Co6	
Prečnik elektrode	3,2 mm
Vrsta struje	DC+
Jačina struje	85 A
Napon	22 V
Brzina navarivanja	12 cm/min
Nagib elektrode u odnosu na smer navarivanja	60°

Tabela 4 Parametri navarivanja

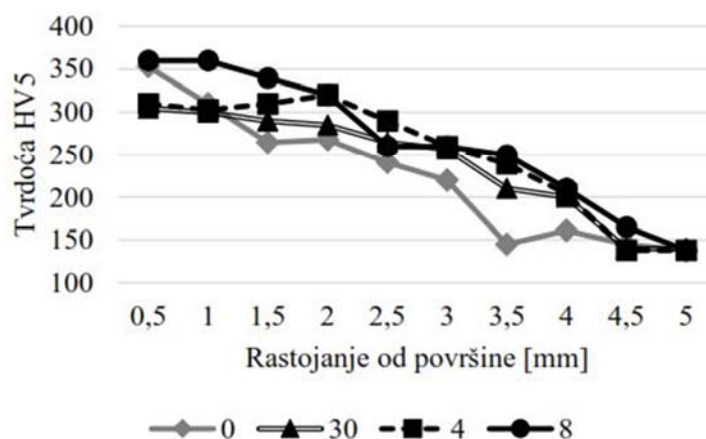


Izvršena su sledeća ispitivanja navarenih slojeva: ispitivanje tvrdoće, ispitivanje na habanje, metalografsko ispitivanje i ispitivanje hemijskog sastava pojedinih faza. Ispitivanje tvrdoće je izvršeno metodom po Vickersu, na uređaju VEB HPO-250, sa opterećenjem 5 kg, od površine poprečnog preseka navarenog uzorka, prema unutrašnjosti, sa rastojanjem između otisaka od 0,5 mm. Ispitivanje na habanje je izvršeno na uzorcima dimenzije 10x10 mm. Habanje je izvršeno u trajanju 30 s na adaptiranom aparatu za automatsko poliranje tipa Struers DP-U2, pri čemu je umesto platna za poliranje postavljen abrazivni papir granulacije P500. Priprema uzorka za habanje podrazumevalo je njegovo brušenje do nivoa abrazivnog papira P2000. Pre i posle habanja je izvršeno merenje mase na analitičkoj vagi Tehnica 2615 sa tačnošću 0,1 mg. Opterećenje uzorka tokom habanja je bilo 1 kg, brzina obrtanja abrazivnog papira bila je 2500/min, a uzorak je bio postavljen na 70 mm od ose obrtanja abrazivnog papira. Tokom habanja, protok vode je bio 10 ml/min. Habanje je izvršeno na tri uzorka, a vrednost gubitka mase je izražena kao aritmetička

sredina ta tri merenja. Metalografsko ispitivanje je izvršeno nakon standardne metalografske pripreme (isecanje, brušenje, poliranje na opremi Struers) i nagrizanja carskom vodom i nitalom, za navareni sloj i osnovni materijal, respektivno. Ispitivanje je izvršeno na svetlosnom mikroskopu (SM) Leitz Orthoplan, a na skening elektronskom mikroskopu (SEM) JEOL JSM6460LV je izvršeno ispitivanje hemijskog sastava elektronskom mikroanalizom (EDX), upotrebom sistema INCA. Pre EDX ispitivanja, na uzorke je nanet sloj zlata, upotrebom uređaja Ball-Tech Leica SCD-005.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja tvrdoće su dati u dijagramu na slici 1. Promena tvrdoće po dubini jasno pokazuje sličan trend postupnog pada. Uzorci 30 i 4 imaju na površini nešto nižu tvrdoću, dok uzorak 8 ima približno istu tvrdoću kao i uzorak 0. Međutim, trend pada tvrdoće kod kontrolnog uzorka 0 je znatno strmiji nego što je slučaj kod uzoraka koji su dobijeni navarivanjem modifikovanim elektrodama.



Slika 1 Rezultati ispitivanja tvrdoće po dubini navarenog uzorka

Rezultati ispitivanja na habanje u vidu gubitka mase prikazani su u tabeli 5. Na osnovu dobijenih rezultata, može da se konstatuje da se gubitak mase, kao mera otpornosti na habanje ispitivanog materijala, zadržava na približno istom nivou kod uzoraka 30 i 4. Međutim, kod uzorka 8, dobijenog sa najdužim vremenom infiltracije, habanje

najmanje intenzivno, oko 9 % manje u odnosu na kontrolni uzorak 0. Ovakvi rezultati su u skladu sa rezultatima ispitivanja na habanje prikazanim na slici 1, jer su uzorci pre ispitivanja na habanje poravnati. Na taj način, tvrdi površinski sloj kod uzoraka 30 i 5 je verovatno uklonjen.

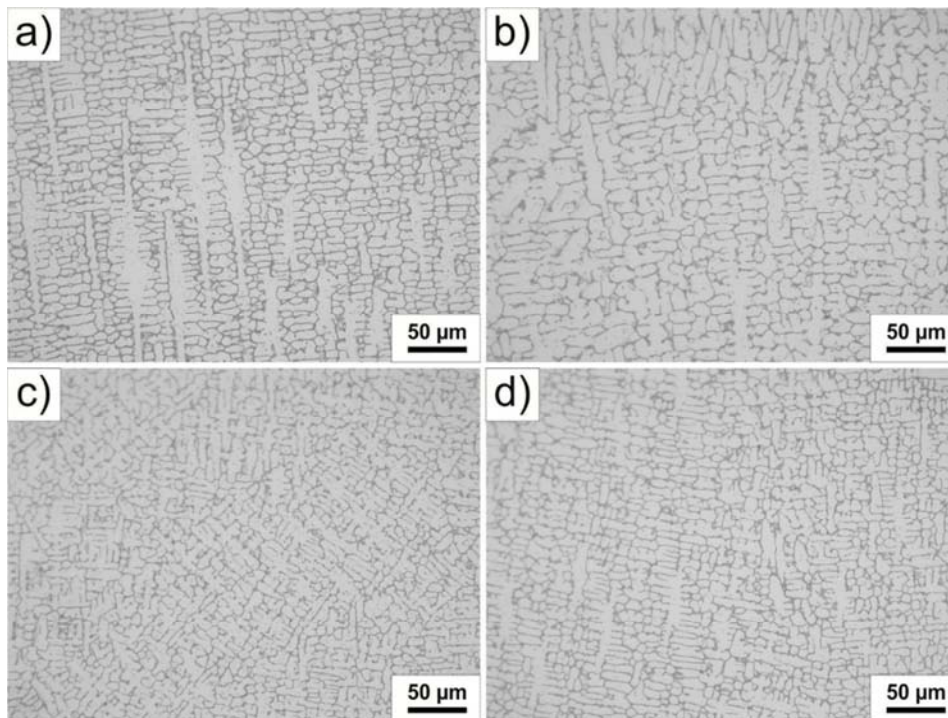
Uzorak	Gubitak mase [mg]
0	43,6
30	44,0
4	43,8
8	39,8

Tabela 5 Rezultati ispitivanja na habanje

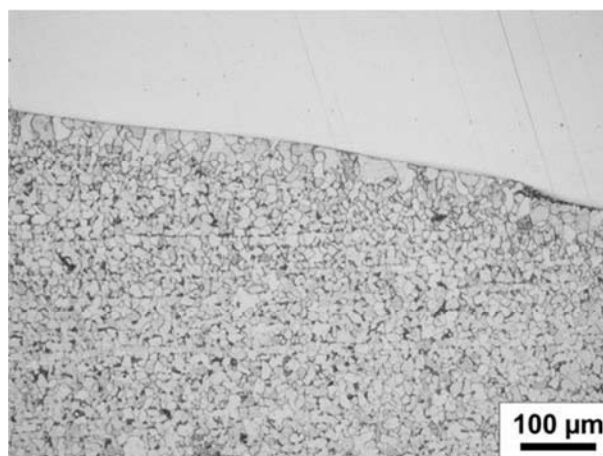


Mikrostruktura površinskog navarenog sloja prikazana je na slici 2 (SM). Na slici 2 se vidi da se mikrostruktura kod svih uzoraka sastoji od osnove na bazi kobalta i karbida po granicama dendrita nastalih tokom očvršćavanja navara, što je tipično za legure tipa stelit. Može da se uoči da postoje određene morfološke razlike, prevashodno u veličini međudendritskog rastojanja, koja je najmanje kod uzoraka 4 i 8. Takođe, može se primetiti da postoje delovi sa otvorenom mrežom

karbida, što je najizraženije kod uzorka 0. Pored toga, paralelnost mreže karbida je najizraženija kod uzorka 0. Od zone topljenja prema osnovnom materijalu se primećuje lokalno ukрупnjavanje feritnih zrna, kao posledica rekristalizacije unutar zone uticaja toplote usled navarivanja, slika 3. Inače, mikrostruktura osnovnog materijala je feritno-perlitna, uobičajena za čelik S235JR u normalizovanom stanju.



Slika 2 Mikrostruktura završnog navarenog sloja legure kobalta: a) uzorak 0, b) uzorak 30, c) uzorak 4, d) uzorak 8



Slika 3 Osnovni materijal ispod linije topljenja.

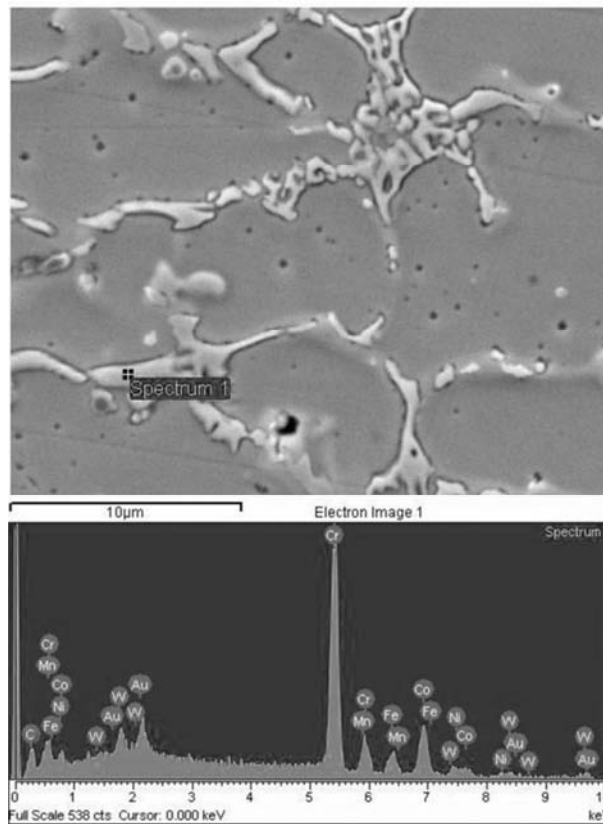
Rezultati EDX analize tvrdih faza u osnovi legure kobalta površinskog navarenog sloja prikazani su na slikama 4 i 5. Na slici 4, vide se tipični kompleksni karbidi tipa M_6C tipični za leguru stelit 6. Ostali elementi, poput Co, Fe, Mn su prisutni u metalnoj osnovi. U uzorku 8, tvrde faze pored

elemenata prisutnih u odgovarajućim fazama u uzorku 0, sadrže i Ti i O. To ukazuje da se pored uobičajenih karbida tipa M_6C javlja i oksid titana. Pored toga, treba napomenuti da se morfološki analizirana faza razlikuje u odnosu na faze tipa M_6C , te se može pretpostaviti da prisustvo ovih

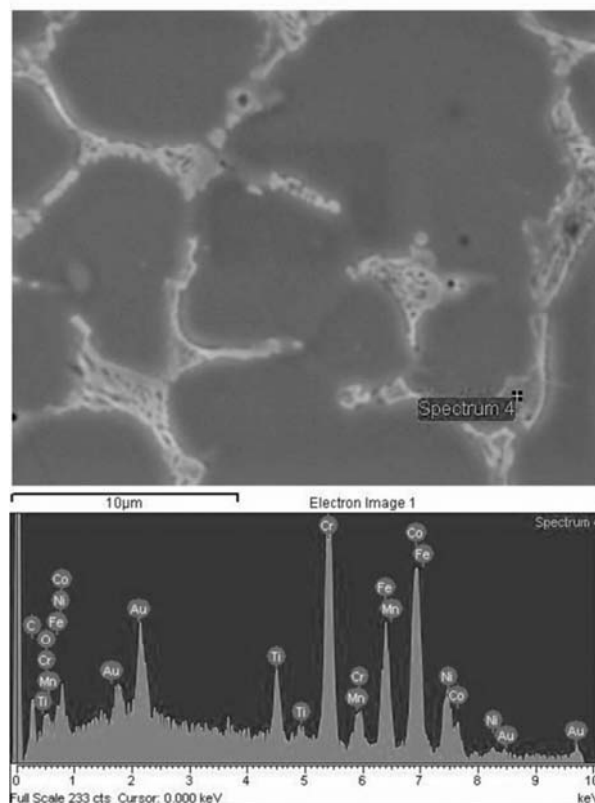


faza utiče na povećanje otpornosti na habanje kod uzorka 8. Prisustvo oksida titana kod uzorka modifikovanih nanočesticama utiče na povećanje tvrdoće po dubini (uzorci 30 i 4), odnosno na

površini i po dubini (uzorak 8). Može se smatrati da su ti oksidi titana tipa Ti_2O_3 , s obzirom na najvišu temperaturu topljenja od svih oksida titana (Ti_2O_3 na $2130\text{ }^\circ\text{C}$, TiO_2 na $1843\text{ }^\circ\text{C}$, TiO na $1700\text{ }^\circ\text{C}$) [11].



Slika 4 EDX analiza karbida u površinskom sloju uzorka 0



Slika 5 EDX analiza karbida u površinskom sloju uzorka 8



4. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata, mogu se izvući sledeći zaključci:

- Tvrdća navarenih slojeva na bazi legure kobalta se dodavanjem nano čestica TiO₂ povećava ne samo na površini već i po dubini.
- Otpornost na habanje se takođe povećava kod uzoraka navarenih elektrodama koje su infiltrirane tokom 8 minuta.
- Morfologija karbidne mreže se uz prisustvo nano čestica TiO₂ profinjuje, a ujedno se povećava zatvorenost karbidne mreže.

- Pored tipičnih karbida tipa M₆C, javljaju se oksidi titana koji doprinose povećanju tvrdoće i otpornosti na habanje.

Unošenje nanočestica metodom infiltracije u oblogu elektrode ima pozitivivan uticaj na otpornost na habanje, jednu od dominantnih osobina legura kobalta, stelit. Pri tome, dominantna su dva efekta uzrokovana pojavom dodatnih oksida titana, kao i zatvaranjem karbidne mreže u odnosi legure kobalta.

LITERATURA

- [1] Elwood Haynes, Metal Alloy, US Patent no. 873,745, December 17, 1907.
- [2] Wood, P. D., Evans, H. E., Ponton, C. B., Investigation into the wear behaviour of Stellite 6 during rotation as an unlubricated bearing at 600 °C, Tribology International, 44 (2011), pp. 1589–1597.
- [3] Gholipour, A., Shamanian, M., Ashrafizadeh, F., Microstructure and wear behavior of Stellite6 cladding on 17–4 PH stainless steel, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011), pp. 4905–4909.
- [4] Da Silva, S., Souza, R. M., Mello, J. D. B., Goldenstein, H., Room temperature mechanical properties and tribology of NICRALC and Stellite casting alloys, Wear, 271 (2011), pp. 1819–1827.
- [5] Drapier, J. M., Davin, A., Magnee, A., Coutsouradis, D., Habraken, L., Abrasion and corrosion resistant cobalt base alloys for hardfacing, Wear, 33 (1975), pp. 271–282.
- [6] Berns, H., Microstructural properties of wear-resistant alloys, Wear, 181–183 (1995), pp. 271–279.
- [7] Yao, M. X., Wu, J. B. C., Xu, W., Liu, R., Metallographic study and wear resistance of a high-C wrought Co-based alloy Stellite 706K, Materials Science and Engineering, A 407 (2005), pp. 291–298.
- [8] Aoh, J. N., Cheng, C. J., On the wear characteristics of cobalt-based hardfacing layer after thermal fatigue and oxidation, Wear, 250 (2001), pp. 611–620.
- [9] Yao, M. X., Wu, J. B. C., Xie, Y., Wear, corrosion and cracking resistance of some W- or Mo-containing Stellite hardfacing alloys, Materials Science and Engineering, A 407 (2005), pp. 234–244.
- [10] http://stellite.com/Portals/0/KMT_Stellite_6Alloy_Data_FINAL.pdf
- [11] Greenwood N., Earnshaw A., Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, Woburn, 1997.