

РАЗДЕЛ 5. МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.01.029
УДК 621.794

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ ДНИЩА ПОРШНЯ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

М.Л. Скрыбин

В работе рассмотрен один из перспективных методов поверхностного упрочнения поршневых алюминиевых сплавов – микродуговое оксидирование. Этот вид покрытия, образующийся под воздействием микроразрядов в растворе электролита, принципиально отличается от основного металла. Для более точного назначения параметров оксидирования был проведен качественный анализ поршневого сплава на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре, что позволило наиболее точно определить химический состав сплава. Микродуговое оксидирование поршней производили на экспериментальной лабораторной установке, позволяющей регулировать суммарную плотность ионного тока i_c и количественное соотношение катодного и анодного токов I_K/I_A в широких пределах, что благоприятно сказалось на качестве оксидных слоев. Также в работе описан механизм формирования кристаллических включений и высокотемпературных структур в зависимости от плотности ионного тока во времени. Описаны условия формирования оксидных пленок на поверхности поршневых сплавов на основе физико-геометрической модели Келлера и выявлены их характерные особенности. Рассмотрена методика исследования микроструктур тонких пленок, описаны ее характерные особенности. Приведены полученные микроструктуры поршневых алюминиевых сплавов после микродугового оксидирования. Рассмотрены механизмы формирования оксидных слоев с учетом влияния легирующих элементов поршневых алюминиевых сплавов. Также показаны и проанализированы микрофотографии отдельных пористых ячеек, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа. Исследованы основные свойства, которыми должны обладать поршневые алюминиевые сплавы: термостойкость, коррозионная стойкость и абразивный износ. Описаны методики их исследования. Проведен комплексный анализ полученных результатов и сделан вывод о перспективности данных оксидных покрытий.

Ключевые слова: поршневые алюминиевые сплавы, микродуговое оксидирование, пленочные покрытия, пленочная пористость, микрошлифы поршневых алюминиевых сплавов, коррозионная стойкость оксидных покрытий, механические свойства оксидных покрытий.

Большинство поршней в современном машиностроении изготавливается из легированных сплавов на основе алюминия. К их недостаткам можно отнести низкую теплостойкость, достаточно низкий модуль упругости, высокую химическую активность, малую твердость поверхности и низкую износостойкость. Создание деталей принципиально нового поколения на основе выпускаемой промышленностью сплавов, связано с нанесением на рабочие поверхности особых упрочняющих и защитных покрытий. Подобные покрытия имеют свойства, кардинально отличающиеся от свойств основного материала деталей. Подобное разделение функциональных свойств способствует многократному повышению надежности и ресурса работы деталей машин, работающих при циклических, динамических, знакопеременных нагрузках, в условиях повышенных рабочих

температур и давлений [1].

Устранить недостатки такого плана можно созданием на поверхности поршней пленок, состоящих из оксида алюминия (Al_2O_3). Эти пленки обладают высокой теплостойкостью, твердостью, коррозионной стойкостью и низкой химической активностью. Именно эти свойства определяют практическую значимость применения этих покрытий на поршневых сплавах при работе в условиях повышенных температур и давлений, особенно при работе на альтернативных видах топлива [1]. Одним из перспективных методов, позволяющих получить на поверхности поршневых сплавов подобную пленку, является микродуговое оксидирование (МДО). МДО происходит в определенном электролите под действием микродуговых разрядов [1]. Данный вид поверхностной обработки определяется наличием электрохимических процессов, подоб-

ных анодированию. Однако, характерным отличием от анодирования является использование свободной энергии электрических микроразрядов в растворе электролита. В результате такого воздействия на поверхности поршня появляются покрытия, подобные керамике. Достоинством этого процесса является возможность получения оксидных пленок на внутренней поверхности камеры сгорания, расположенной в поршне. Нанесение МДО покрытий на детали цилиндропоршневой группы способствует защите их от высокотемпературной газовой эрозии и позволяет снизить температуру металла основы примерно в 1,5 раза. Химический состав этих пленок можно легко регулировать в очень широком диапазоне и использовать в качестве тепло-, коррозионностойких и износостойких покрытий [2].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛА

Для МДО была выбрана поршневая группа дизеля 4ЧН 11,0/12,5 с промежуточным охлаждением надвучного воздуха (Д-245.7). Для определения соответствия сплава ГОСТу [3] и правильного выбора электролита был определен химический состав поршневой группы. Он определялся на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-720P/800P, предназначенном для быстрого неразрушающего определения качественного и количественного элементного состава твердых и жидких образцов, порошков, гранул, пластин, пленок. Его принцип действия основан на возбуждении флуоресцентного излучения атомов исследуемого вещества излучением маломощной рентгеновской трубки. Флуоресцентное излучение от образца отбирается полупроводниковым детектором SDD-типа, где кванты различной энергии преобразуются в электрические импульсы, амплитуда которых пропорциональна энергии поглощенных квантов. Частота следования импульсов определенной амплитуды пропорциональна концентрации химического элемента в пробе. Использование данного оборудования позволило определить содержание компонентов до тысячных долей процента, и провести комплексный анализ элементарного состава сплава.

Полученный химический анализ показал (рисунок 1), что поршни изготовлены из сплава АК4-1. Жаропрочные сплавы типа АК4-1 системы Al – Cu – Fe – Ni по химическому и фазовому составу весьма близки к дуралюминам, но вместо марганца в качестве легирующих эле-

ментов содержат железо и никель [3].

Образец : Алюминий
 Оператор : Скрябин М.Л.
 Комментарий : Metal, Vac, 2chan
 Группа : easy-Vac-Metal
 Дата : 2017-02-09 18:31:37

Количественный результат

Аналит	Результат	Ст. Откл.	Спос. Расч.
Al	93.124 %	(0.134)	Кол-FP
Cu	2.130 %	(0.010)	Кол-FP
Mg	1.634 %	(0.024)	Кол-FP
Si	1.350 %	(0.005)	Кол-FP
Ni	0.939 %	(0.004)	Кол-FP
Fe	0.953 %	(0.005)	Кол-FP
Pb	0.212 %	(0.002)	Кол-FP
Zn	0.193 %	(0.005)	Кол-FP
Mn	0.187 %	(0.006)	Кол-FP
Cr	0.149 %	(0.011)	Кол-FP
Ti	0.080 %	(0.001)	Кол-FP
Ni	0.025 %	(0.001)	Кол-FP
W	0.024 %	(0.004)	Кол-FP

Рисунок 1 – Количественный результат анализа поршневого алюминиевого сплава дизеля на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-720P/800P

ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ МДО ДЛЯ ПОРШНЕВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЯЧЕЕК ПРИ МДО

Микродуговое оксидирование поршней производили на экспериментальной лабораторной установке тиристорно-конденсаторного типа. В качестве базовой ванны использовалась ванна для нанесения гальванических покрытий с измененным на тиристорно-конденсаторный источником питания. Эта установка позволяет регулировать суммарную плотность ионного тока i_{Σ} и количественное соотношение катодного и анодного токов $I_{\text{к}}/I_{\text{а}}$ в широких пределах.

При определенном значении напряжения на поверхности поршня появляются отдельные микродуговые разряды. Мощность этих разрядов обеспечивает появление в их каналах мощного ионного потока, который обладает высокой реакционной способностью. В этот момент начинают протекать химические реакции, которые приводят к образованию оксида алюминия Al_2O_3 . Кроме того, в образующийся оксид алюминия могут включаться и компоненты электролита. Параллельно в окрестностях плазменных кратеров происходит распад и оплавление продуктов промежуточных реакций. Следствием микродуговых разрядов является увеличение скорости процесса образования Al_2O_3 и изменение химических и физических свойств по-

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ ДНИЩА ПОРШНЯ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

лучаемых пленок. Вместо оксидов, обладающих аморфной структурой, происходит формирование кристаллических включений, и появляются высокотемпературные структуры [4].

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МДО. ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУР

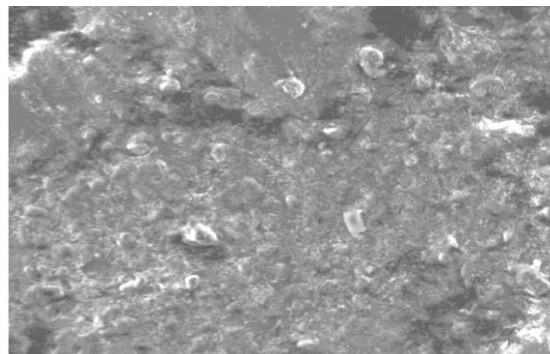
Фазовый состав днища поршня после МДО, проведенный на спектрометре EDX-720P/800P, не выявил такого же количества Mg и Si на поверхности. Это объясняется их малой концентрацией и тем, что основная часть этих легирующих элементов растворилась в алюминиевой матрице.

Микроструктурное исследование поверхности шлифа поршневого алюминиевого сплава после МДО проводилось растровым электронным микроскопом РЭМ-103-01. Данный микроскоп имеет возможность увеличения от 12 до 55000 крат. Также можно рассматривать топографию поверхности со значительной шероховатостью. Особенностью данного микроскопа является сложность изучения на нем оксидных слоев, обладающих диэлектрическими свойствами. Это связано с попаданием электрического заряда на оксидную пленку и накоплением на ней поглощенных электронов (полученная при МДО пленка обладает диэлектрическими свойствами). В результате этого отсутствует стекание заряда на заземляющий контур. На пленке появляются заряженные электронами области, что приводит к искажению изображения и значительно изменяет эмиссию электронного потока. Для обеспечения четкости растрового изображения использовалась однокадровая экспозиция. На рисунке 3 представлены микроснимки поверхностного слоя поршневого алюминиевого сплава после МДО.

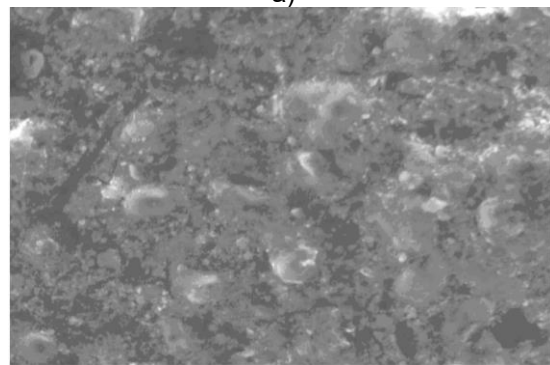
На рисунке видно, что поверхность покрытия неоднородна, имеет развитый рельеф и обладает значительной шероховатостью. На ней имеются мелкие частицы, и поры. Изучение поперечных шлифов показало, что сквозной пористости в полученном покрытии нет, что может свидетельствовать о высоких защитных свойствах покрытия. Такая развитая поверхность оксидного покрытия может говорить о его высокой теплоизоляционной способности, что в целом приводит к снижению теплонапряженности поршневых групп дизельных двигателей.

Проведенные исследования показали, что оксидные пленки на поверхности алюминиевых сплавов, которые формируются в растворяющих оксид алюминия водных электролитах, состоят из двух основных слоев.

Эти слои имеют четко выраженную границу раздела. Первый слой – барьерный - прилегает непосредственно к основному металлу. Имеет достаточно высокую плотность и характеризуется практически полным отсутствием пор. Второй слой – наружный с большой пористостью, образованной от множества микродуговых разрядов. Большинство исследователей также выделяет два аналогичных слоя, получаемых при оксидировании [5].



а)



б)

Рисунок 2 – Морфологические особенности поршневого алюминиевого сплава после МДО при увеличениях $\times 200$ (а) и $\times 600$ (б)

Для более детального изучения полученной пористости покрытий использовался электронный сканирующий микроскоп MIRA – 3. На снимке видно, что размеры непосредственно пор изменяются в интервале от 0,1 до 8 мкм (рисунок 3). Строение пор, разветвленное с множеством сложных ответвлений и замкнутых полостей. Покрытия, которые не содержат пор, получить нельзя. Это обусловлено характером протекания микродуговых разрядов. В определенных случаях наличие пор является положительным моментом. При работе покрытия в условиях масляного голодания, смазка входит в поры покрытия и обеспечивает наличие постоянной масляной пленки. В поршнях дизелей влияние пористости на днище поршня на эксплуатационные свойства минимально, ввиду особенностей образования сажи в результате сгорания углеводородных топлив.

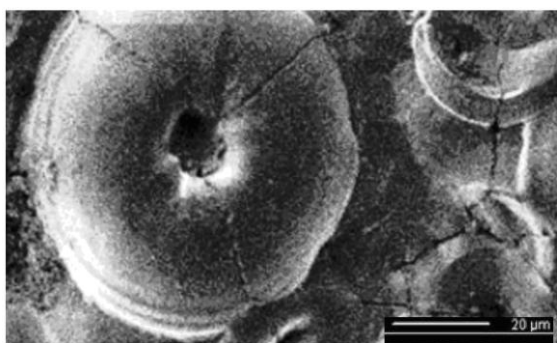


Рисунок 3 - Микрофотографии поверхности покрытий после МДО, выполненные с помощью сканирующего микроскопа MIRA – 3.

Особенностью МДО является то, что в прикатодном слое в промежутке между жидким электролитом и поршнем возникают микродуги, локальная температура повышается и электролит закипает, начинает испаряться, образуя ионный поток электронов, имеющий очень высокую плотность. Одновременно с этим происходит интенсивный процесс электролиза, при котором образуется свободный кислород. Создаются условия для высокотемпературного окисления поверхности поршня. Поверхность днища поршня вступает в непосредственный контакт с активной средой, имеющей высокую концентрацию кислорода. Поверхность днища поршня начинает усиленно окисляться. Фазовый состав поверхности будет зависеть от количества легирующих элементов и состава жидкой фазы электролита [6]. В результате окислирования получается защитное покрытие, которое состоит из оксидов легирующих элементов, распределенных в пластичной матрице алюминия. Образованное при МДО покрытие обладает хорошей адгезией, а также имеет неоднородную, развитую поверхность. Это обстоятельство, при отсутствии сквозных пор, является предпосылкой для высокой жаропрочности и снижению теплонапряженности поршневой группы. Исследование химического состава поверхности после МДО доказывает интенсивный массоперенос в оксидный слой элементов электролита и последующую диффузию вглубь основного металла. Образованное на поверхности покрытие достаточно однородно, ликвации по содержанию химических элементов отсутствуют.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

Для поршневых алюминиевых сплавов основными характеристиками, определяющими их основные свойства, являются термо-

коррозионностойкость и абразивный износ. Характеристики определялись согласно [7].

Контроль термостойкости покрытий был исследован циклическим методом. Каждый из 100 циклов включал выдержку образцов в муфельной печи ПМ-10 при температуре $(280 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 60 минут. После этого проводилось погружение нагретых образцов в дистиллированную воду с температурой 20°C и выдержка в течение 20 мин до полного остывания. На МДО покрытия после исследования термостойкости визуально не было обнаружено заметных видимых повреждений покрытия в виде шелушений, вздутий, растрескивания, отслаивания или изменение цвета покрытия, что полностью удовлетворяет требованиям действующего ГОСТа [7].

Исследование коррозионной стойкости осуществлялось периодическим погружением образцов в испытательный раствор по ГОСТ [7]. Испытательный раствор состоял из 1000

см^3 раствора хлористого натрия с массовой долей 5% с добавлением 0,3 г хлорной меди, доведенный уксусной кислотой до pH 3,3-3,5. Продолжительность испытаний покрытий составляла 96 часов. После исследования на поверхности оксидированного образца отсутствовали продукты коррозии и изменение цвета покрытия. Следует отметить, что на образце без покрытия визуально наблюдались явные следы коррозии, составляющие порядка 70% от общей поверхности.

Определение абразивного износа проводилось на базе ФГБОУ ВО Вятский ГУ. Износ определялся по методу Табера с использованием абразиметра. Этот прибор обеспечивал измерение нагрузки с относительной погрешностью $\pm 5\%$. Абсолютная погрешность частоты вращения составляла ± 4 об./мин. Каждый образец был взвешен на аналитических весах, с абсолютной погрешностью не более ± 3 мг. Образец закреплялся под абразивными кругами с частотой вращения диска - 60 об./мин, под нагрузкой - 9,8 Н. Удаление продуктов износа из области абразивного воздействия осуществлялось с помощью сжатого воздуха и составляло 100% при общем количестве циклов - 7000. По результатам исследований абразивный износ составил 55 мг на 1000 циклов, что удовлетворяет ГОСТ [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сформированные на поверхности поршня оксидные покрытия имеют высокую термостойкость, устойчивы к абразивному износу, химически инертны практически ко всем

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ ДНИЩА ПОРШНЯ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

агрессивным средам. Но в исследуемых образцах присутствует возможность наличия сквозной пористости. В результате этого возможно проникновение агрессивной среды к основному металлу. В целом, исследования поверхностной пленки подтвердили выводы об отсутствии сквозной пористости на поверхности сплава, что соответствует представлениям образования оксидного слоя согласно модели Келлера.

Рассматривая результаты предыдущих [8-10] и представленных исследований, можно обобщить представление о технологическом обеспечении коррозионной стойкости тонких МДО покрытий: данные покрытия обеспечивают максимально возможную коррозионную стойкость сплавов на алюминиевой основе, даже в условиях повышенных температур и давлений. В дальнейшем планируется установить взаимосвязь параметров качества тонких МДО покрытий и принципиальных закономерностей коррозионного разрушения, в зависимости от применяемых электролитов и толщины оксидного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассматривая и обобщая тематику МДО можно отметить, что большинство работ по данному вопросу носят исследовательский или прикладной характер, а совокупность теоретических разработок по механизму МДО и практических результатов отсутствует. Если рассматривать работы по МДО в аспекте ГОСТ Р 9.318-2013, можно отметить практически полное отсутствие каких-либо данных по МДО, особенно в привязке к химическому составу упрочняемого сплава. В целом, количество работ, посвященных МДО-воздействию на поверхность металлических материалов, постоянно растет, что характеризует данный процесс упрочнения как перспективный и далеко идущий.

Полученные результаты позволяют рекомендовать использование получаемых в результате МДО оксидных пленок для защиты поршней тепловых двигателей и снижения теплонапряженности поршневых групп. Полученные в процессе МДО упрочненные сплавы в данный момент проходят эксплуатационные испытания в условиях повышенных температур и давлений. Комплексный анализ микроструктур после эксплуатационных испытаний будет подробно описан в соответствующих тематике научных изданиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрябин М.Л. Особенности выбора современных материалов для поршневой группы при работе дизеля на альтернативных видах топлива // Улучшение эксплуатационных показателей двигателей внутреннего сгорания. Материалы IX Международной научно-практической конференции «Наука–Технология–Ресурсосбережение»: Сборник научных трудов. – Киров: Вятская ГСХА, 2016. - Вып. 13. – С.279-285.
 2. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). - М.: ЭКОМЕТ, 2005. - 368 с.
 3. ГОСТ Р 53558-2009 Автомобильные транспортные средства. Поршни алюминиевые двигателей. Общие технические требования и методы испытаний.
 4. Скрябин М.Л., Смехова И.Н. Особенности физико-геометрической модели образования пористых структур оксидных пленок при микродуговом оксидировании поршневых алюминиевых сплавов // Информационно-технологический вестник. 2017. № 4 (14). с. 200-207.
 5. Nie X., Leyland A., Song H.W., Yerokhin A.L., Dowe S.J., Matthews A. Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc oxide coatings on aluminum alloys. *Surface and coatings technology*, 1999, No. 116, p.1055-1060.
 6. Shingubara S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. *Journal of Nanoparticle Research*. vol. 5, 2003, pp. 17–30.
 7. ГОСТ Р 9.318-2013 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия нанокристаллические неметаллические неорганические, полученные методом микродугового оксидирования на алюминии и его сплавах. Общие требования и методы контроля.
 8. Трушкина Т. В., Гирн А. В. Коррозионная стойкость МДО-покрытий в агрессивных средах // Вестник СибГАУ. 2014. Вып. 1(53). С. 179–184.
 9. Голенкова А. А., Ивасев С. С., Овсянников М. А. Анализ эффективности технологии для формирования износостойких покрытий на алюминиевых сплавах микродуговым способом // Вестник СибГАУ. 2007. Вып. 1 (14). С.108–111.
 10. Lee W., Ji R., Osele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization, *Nature Materials*, vol. 5, 2006, pp. 741–747.
- Скрябин Максим Леонидович**, кандидат технических наук, доцент кафедры Материаловедения, сопровителения материалов и деталей машин, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Вятская государственная сельскохозяйственная академия; телефон 8(953)-674-09-65, max.dvs@mail.ru.