

УДК 669.715:539.89

**В.И. КУБИЧ¹, Л.И. ИВЩЕНКО¹, Ю.В. МИЛЬМАН², В.М. КИСЕЛЬ²,
Н.А. ЕФИМОВ², Н.П. КОРЖОВА², К.Э. ГРИНКЕВИЧ², Ю.И. ЕВДОКИМЕНКО²**

¹ Запорожский национальный технический университет, Украина

² Институт проблем материаловедения НАН Украины, Украина

ПРИМЕНЕНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЖАРСТОЙКОСТИ ПОРШНЕВОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Приведены результаты экспериментальных исследований жаростойкости поршневого алюминиевого сплава с квазикристаллическим покрытием при испытании на газодинамическом стенде ДКН-1. При проведении эксперимента определяли температуру, при которой визуализируются поверхностно-объемные разрушения образца под воздействием направленного потока горючих газов. Показано, что нанесение квазикристаллического покрытия на сплав алюминия позволяет на ~ 250 °С повысить рабочие температуры эксплуатации, при которых не наблюдается деградация поверхности при испытаниях в потоке горючей смеси.

Ключевые слова: квазикристалл, высокоскоростное воздушно-топливное напыление, покрытие, жаростойкость, поршень, литейный сплав алюминия, термический барьер.

Введение

В последние десятилетия сплавы алюминия находят широкое применение в транспортном секторе и не только в аэрокосмической индустрии, но и в автомобилестроении. В частности, литейные сплавы алюминия используются для изготовления наиболее ответственной детали современного двигателя — поршня. Он должен быть легким и прочным, обладать высокой износостойкостью рабочих поверхностей, способным выдерживать значительные механические нагрузки и тепловые удары.

Рабочий процесс взаимодействия днища поршня с высокотемпературным потоком расширяющихся газов в цилиндре двигателя внутреннего сгорания всегда сопровождается изменением теплодинамической напряженности приповерхностных слоев материала. При этом если не нарушаются условия нормального теплоотвода, структура материала под влиянием циклического воздействия температуры и давления рабочих газов в цилиндре не претерпевает существенных изменений.

Однако идеальное протекание термодинамического цикла с соответствующими расчетными параметрами (давление, температура, градиенты давлений и температур) не всегда имеет место. При работе двигателя могут возникать детонация и калильное зажигание. Если условия детонации не устраняются, в результате резкого повышения температуры частицы нагара и электроды свечи зажигания нагреваются до такой степени, что поджигают топливную смесь раньше, чем искра появится

на свече (калильное зажигание). При этом температура в камере сгорания растет настолько быстро, что поршень нагревается до температуры плавления, происходят изменения в структуре материала и, как следствие, ухудшаются его физико-механические свойства.

Такие процессы носят аварийный характер и в процессе эксплуатации двигателей внутреннего сгорания вызывают преждевременную потерю параметрической надежности его кривошипно-шатунного механизма.

В настоящей статье представлены результаты исследования предотвращения повреждаемости материала при тепловом ударе за счет нанесения квазикристаллического покрытия на днище поршня. Эксперимент проведен в условиях, максимально приближенных к реальным эксплуатационным процессам в цилиндре двигателя внутреннего сгорания, и моделирует теплодинамическое взаимодействие высокотемпературного потока газов с контактной поверхностью.

1. Экспериментальная часть

Испытания на жаростойкость поверхностных структур образцов проводили на газодинамическом стенде ДКН-1 [1]. Стенд оборудован газовой горелкой с системой управления ее перемещением и регулировкой подачи сжатого воздуха и топлива, что позволяет создавать направленный поток горючих газов (рис. 1). При этом интервал температур может составлять 350–1100 °С, давление газового потока – 0,15–0,52 МПа.

Образец 1 устанавливали на державку 5 устройства и фиксировали винтом 2. Для исключения рассеивания температурного поля образец 1 обкладывали асбестовыми прокладками 4, размещенными между образцом и металлическими пластинами 3.

Контроль температуры с двух сторон образца (передняя стенка – поверхность, подвергаемая воздействию горючих газов, и задняя стенка – обратная сторона образца) проводили с помощью хромель-алюмелевой термопары при непосредственном контакте с ними спая термопары. Время каждого из трех измерений составляло 5 с.

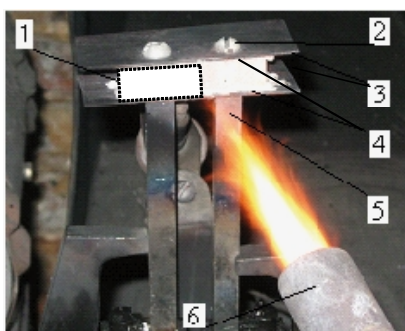


Рис. 1. Установка для испытания образцов:
1 – образец; 2 – винт; 3 – металлическая пластина;
4 – асбестовая прокладка; 5 – державка;
6 – газовая горелка с пламенем разогретых газов

Регулирование температуры осуществляли путем изменения количества топлива (авиационный керосин ТС-1), подаваемого в горелку, и изменением расстояния от нее до поверхности образца.

В качестве образцов для исследования были выбраны: литейный комплексно легированный сплав алюминия тройной системы Al–Mg–Si (в дальнейшем ASM) (образец 1); сплав ASM с квазикристаллическим покрытием состава $Al_{65}Cu_{25}Fe_{12}$, нанесенным с двух сторон образца – передняя стенка покрытия толщиной 300 мкм, задняя – 150 мкм (образец 2); передняя стенка толщиной 150 мкм, задняя – 300 мкм (образец 3). Размер образцов 25×15×10 мм. Воздействию потока горючих газов подвергалась поверхность стороны 15×10 мм (передняя стенка) с нанесенным квазикристаллическим покрытием (образцы 2, 3) и без него (образец 1).

Литейный эвтектический (α -Al + Mg₂Si) сплав ASM был разработан в качестве материала цилиндрической поршневой группы и характеризуется сочетанием высоких механических, триботехнических, коррозионных и литейных свойств [2–5]. Это достигается за счет выбора базовой системы Al–Mg–Si с достаточной объемной долей упрочняющей фазы и высокой

(~ 597 °С) температурой плавления эвтектики, а также легирования комплексом переходных и редкоземельных элементов для реализации твердорастворного и дисперсионного механизмов упрочнения. Предел текучести сплава ASM в температурном интервале испытаний 20–400 °С превышает эту характеристику для широко используемого промышленного литейного сплава алюминия 356.0 (США), а удельная прочность его в 1,5 раза выше, чем у стали 4135 (США). Скорость коррозии сплава ASM в 3% растворе NaCl на два порядка меньше скорости коррозии чистого алюминия. Повышенная жидкотекучесть сплава обеспечивается наличием ~ 60 об. % эвтектики, что позволяет получать методом точного литья тонкостенные изделия с переменным сечением.

В качестве материала покрытия на сплав ASM был выбран квазикристаллический сплав системы Al–Cu–Fe. Как известно, квазикристаллы – новый класс материалов, в которых не выполняется закон трансляционной периодичности, а упаковка атомов описывается поворотными осями симметрии 5-го, 10-го, 12-го порядков, «запрещенных» в кристаллических телах. Необычная укладка атомов обеспечивает в ряде случаев уникальную комбинацию физико-химических свойств этих материалов. Большинство квазикристаллов метастабильны и могут быть получены только при быстром охлаждении расплава, однако существуют и стабильные квазикристаллы, например, в системе Al–Cu–Fe. Особенности электронного строения обуславливают низкую электро- и теплопроводность квазикристаллов, что в сочетании с высокой твердостью позволяет использовать их в качестве тепловых барьеров. Теплопроводность квазикристаллов системы Al–Cu–Fe находится на уровне теплопроводности оксидной керамики ZrO₂, а коэффициент термического расширения (к.т.р.) квазикристаллов меньше отличается от к.т.р. алюминиевых сплавов, чем к.т.р. ZrO₂ [6].

Покрытия состава $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ были нанесены методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления порошков на установке «Град-В» [7]. Порошки получали методом распыления расплава водой под высоким давлением, разработанным в ИПМ НАН Украины [8]. Благодаря высокой по сравнению с традиционным аргоновым распылением скорости охлаждения (до 10⁶ град./с) в порошках удается достигнуть большего количества квазикристаллической фазы $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ при меньшем размере структурных составляющих.

Режим напыления был рассчитан таким образом, чтобы сохранить в покрытии структурное состояние исходных порошков, а не

получать его заново при затвердевании расплавленных частиц.

При проведении эксперимента определяли температуру, при которой визуализируются поверхностно-объемные разрушения образца под воздействием направленного потока горючей смеси. При этом поверхность образца находилась в краевой зоне пламени горения.

2. Анализ полученных результатов

Содержание квазикристаллической фазы в покрытиях, оцененное на основании данных рентгеноструктурного анализа, было не ниже, чем в исходном порошке, и составляло 65 – 75 вес.% (рис.2 а, б). Как в порошках, так и в покрытиях, наряду с икосаэдрической квазикристаллической фазой (Ψ), присутствовала и β -фаза с ОЦК кристаллической решеткой на основе AlFe. Покрытия имели сравнительно невысокую пористость – (5 – 7%) и однородный рельеф поверхности (рис.3).

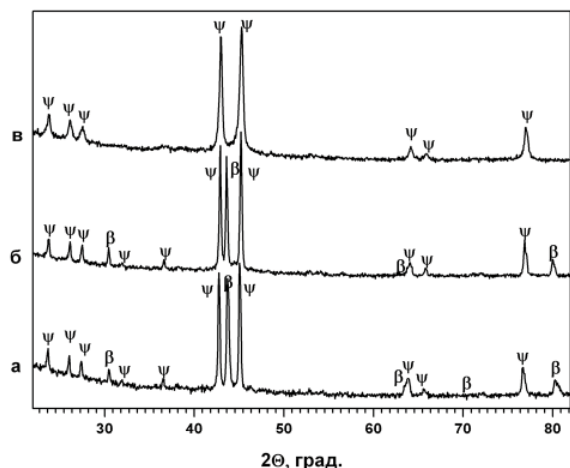


Рис. 2. Рентгенограммы исходного порошка (а), покрытия непосредственно после получения (б) и покрытия на образце 2 после испытаний (в)

Твердость квазикристаллического покрытия меняется по толщине в пределах 7790–9100 МПа; твердость сплава ASM, на который нанесли покрытие – 1120 МПа (нагрузка 0,5 кг).

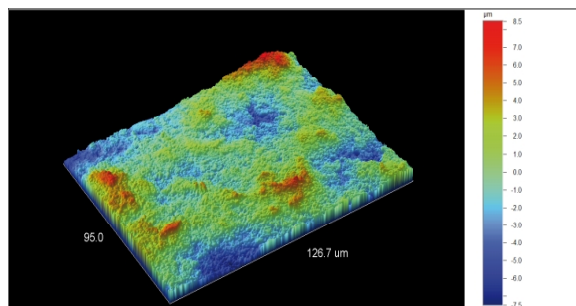


Рис. 3. 3 D оптическая микроскопия рельефа поверхности квазикристаллического покрытия $Al_{65}Cu_{25}Fe_{12}$

Протоколы испытания образцов 1–3 в потоке горючих газов приведены в табл.1.

Результаты испытания образца 1 (табл. 1) позволяют сделать вывод о том, что литейный сплав алюминия ASM без покрытия может длительное время (60 мин) выдерживать температуру 390–450 °С и 15 минут температуру 460–580 °С без видимых изменений поверхности, а признаки ее деградации наблюдаются только при 620–660 °С.

Таблица 1 – Протоколы испытания образцов 1–3 в потоке горючих газов

Образец 1 – сплав ASM без покрытия	
Температура / время испытания	Состояние поверхности
390–450 °С / 60 мин	Видимых повреждений, разрушений, изменений цветности не наблюдается
460–580 °С / 15 мин	
620–660 °С	Поверхность принимает темный цвет, появляется рельеф, вызванный локальным течением материала
Образец 2 – покрытие на передней стенке 300 мкм	
720 °С / 7 мин	Видимых изменений не наблюдается
800 °С / 12 мин	Поверхность при касании стальным стержнем твердая
840 °С / 13 мин	Поверхность твердая, материал сбоку становится мягким
Образец 3 – покрытие на передней стенке 150 мкм	
540 °С / 3 мин	Видимых изменений не наблюдается
740 °С / 8 мин	Форма поверхности при касании сохраняется, выплыва основного материала на стыках не наблюдается
780 °С / 11 мин	Форма поверхности при касании сохраняется, каркас мягкий
840 °С / 14 мин	Передняя стенка без разрушений, на стыках просачивается расплав
880 °С / 15 мин	Передняя стенка от упора твердым предметом завалилась на 40°, материал образца жидкий
900 °С / 17 мин	Передняя стенка мягкая

Визуальный осмотр образца 2 (толщина покрытия на передней стенке 300 мкм) после проведения испытаний показал, что на его поверхности появляются раковины округлой формы. Кроме того, четко просматривается линия раздела между поверхностным слоем и основным материалом, а толщина образующейся поверхностной «корки» составляет 1,5–2,0 мм, что намного больше, чем толщина покрытия.

Образец 3 с покрытием на передней стенке в 150 мкм испытывали до более высоких температур (табл. 1). При этом только на 17 минуте после начала испытаний (температура на поверхности составила 900 °С) поверхностный слой стал мягким, а при 950 °С покрытие «поплыло».

Интересно отметить, что в процессе испытаний произошел отжиг изначально 2-фазного покрытия в однофазное квазикристаллическое (рис. 2 в). Поэтому можно предположить, что вследствие отжига, что типично для используемого в качестве покрытия сплава, коэффициент теплопроводности покрытий уменьшился.

Результаты температурно-временных режимов испытания образцов с квазикристаллическим покрытием разной толщины показаны на рис. 4. Температура передней стенки образцов практически одинакова (рис. 4, кривые 1 и 2), в то время как разница температур на задней стенке составляет ~ 150 °С (рис. 4, кривые 3 и 4).

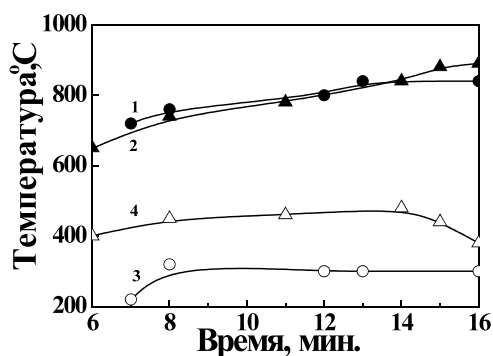


Рис. 4. Изменение во времени температуры поверхности образца 2 (кривые 1, 3) и образца 3 (кривые 2, 4) при контакте с газовым потоком: 1, 2 — передняя стенка; 3, 4 — задняя стенка образца

В соответствии с законом Фурье количество тепла, проходящего в единицу времени через единицу площади изотермической поверхности q , связано с градиентом температуры $\frac{dT}{dn}$ соотношением

$$\bar{q} = -\lambda \cdot \bar{e}_n \cdot \frac{dT}{dn},$$

где \bar{e}_n — единичный вектор, направленный по нормали \vec{n} к изотермической поверхности, λ — коэффициент теплопроводности. Значение λ для квазикристаллов примерно на 2 порядка ниже, чем для технических сплавов алюминия. Наибольший градиент температуры $\frac{dT}{dn}$ в нашем эксперименте наблюдается вблизи поверхности передней стенки образца. Поэтому резкое снижение λ вблизи этой стенки за счет увеличения толщины покрытия существенно снижает \bar{q} и температуру задней стенки образца.

Рассматриваемый процесс нельзя считать установившимся с полностью изотермической поверхностью, параллельной передней стенке образца. Однако такой подход качественно объясняет влияние увеличения толщины квазикристаллического покрытия на передней стенке на снижение температуры задней стенки образца и указывает на то, что нанесение более толстого покрытия (300 мкм) оказывается предпочтительным.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что квазикристаллическое покрытие $Al_{65}Cu_{25}Fe_{12}$ на литейном сплаве ($\alpha-Al + Mg_2Si$) позволяет повысить температуру его эксплуатации на ~ 250 °С: при испытаниях в потоке горючей смеси не наблюдается деградация рабочей поверхности образца с покрытием при температуре 840 °С, тогда как без покрытия максимальная температура не должна превышать 580 °С. Квазикристаллическое покрытие существенно снижает температуру нагрева алюминиевого сплава, что должно увеличить предельное время его работы.

Работа выполнялась при частичном финансировании в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства», проект 17–13.

Литература

- Ивченко Л.И. Процессы контактного взаимодействия в трибосопряжениях и износостойкость жаропрочных сплавов в экстремальных условиях: дис. д-ра техн. наук: 05.02.04 / Л.И. Ивченко. — Запорожский гос. технический ун-т., Запорожье, 2000. — 383 с.
- Design of new cast aluminium materials using properties of monovariant eutectic transformation $L \rightleftharpoons \alpha-Al + Mg_2Si$ [text]/

O.M. Barabash, Yu.V. Milman., N.P. Korzhova, T.N. Legkaya, Yu.N. Podrezov // Materials Science Forum. – 2002. - 396-402. - P. 729-734.
 3. Cast Piston Alloys Based on Ternary Al-Mg-Si System with Increased Mechanical Characteristics for Automobile Industry [text]/ Yu.V. Milman, K.E. Grinkevich., N.P. Korzhova, Yu.N. Podrezov, O.M. Barabash, T.N. Legkaya // Aluminium Alloys. Their Physical and Mechanical Properties. – DGM, Germany, 2008. – Vol. 1. - P. 229-233.
 4. Физические основы разработки нового класса литейных сплавов алюминия [Текст] / Т.Н. Легкая, О.М. Барабаш, Ю.В. Мильман, Н.П. Коржова, К.Э. Гринкевич // Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. - Т. 31, № 4. – С. 545-552.
 5. PCT WO 2011/090451 Al, Casting alloy of the AlMgSi type [text] / T. Legkay, Yu. Milman, O. Barabash, N. Korzhova, K. Grinkevich, Y. Podrezov – International Publication

Date 28 July 2011, International Application Number PCT/UA2010/000022, 22 p.

6. Thermal and thermoelectric properties of icosahedral $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ quasicrystal [text] / A. Bilui, A. Smontara, J.C. Lasjaunias, J. Ivkov, Y. Calvayrac // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Vol. 294–296, N15. – P. 711–714.

7. Високошвидкісне повітряно-паливне напылення – сучасний метод нанесення жаро- і износостійких металічних і композиційних покриттів [Текст] / В.М. Кисель, Ю.Е. Євдокименко, В.Х. Кадыров, Г.А. Фролов // Авіаційно-космічна техніка і технологія. – 2007. – №8 (44). – С. 31-35.

8. Neikov, O.D. Water atomized powder technologies for advanced aluminium alloy production [text] / O.D. Neikov // Proc. of 2000 Powder Metallurgy World Congress / Japan Society of Powder Metallurgy. - Kyoto, 2000. – P. 464-466.

Поступила в редакцію 01.06.2013

V.I. Kubich, L.I. Ivshenko, Yu.V. Milman, V.M. Kysil, M.O. Iefimov, N.P. Korzhova, K.E. Grinkevich, Yu.I. Yevdokimenko. Використання квазікристалічного покриття для підвищення жаростійкості поршневого алюмінієвого сплаву

Наведено результати експериментальних досліджень жаростійкості поршневого алюмінієвого сплаву з квазікристалічним покриттям при випробуванні на газодинамічному стенді ДКН-1. При проведенні експерименту визначали температуру, при якій візуалізуються поверхнево-об'ємні руйнування зразка під впливом спрямованого потоку горючої суміші. Показано, що нанесення квазікристалічного покриття на сплав алюмінію дозволяє на $\sim 250^\circ\text{C}$ підвищити робочі температури експлуатації, при яких не спостерігається деградація поверхні при випробуваннях в потоці горючої суміші.

Ключові слова: квазікристал, високошвидкісне повітряно-паливне напылення, покриття, жаростійкість, поршень, ливарний сплав алюмінію, термічний бар'єр.

V.I. Cubich, L.I. Ivshenko, Yu.V. Milman, V.M. Kysil, M.O. Iefimov, N.P. Korzhova, K.E. Grinkevich, Yu.I. Yevdokimenko. Using of quasicrystalline coating for increase of heat-resistant of piston aluminum alloy

The results of experimental investigations of heat resistance of piston aluminum alloy with quasicrystalline coating tested in a gas-dynamic stand DTC-1 are resulted. The temperature of surface and volume destruction effected by directional flow of the combustible mixture are determined. It is shown that the quasicrystalline coating on aluminum alloy allows to increase the working temperature on $\sim 250^\circ\text{C}$.

Key words: quasicrystal, high velocity air-fuel spraying coating, heat resistance, piston, casting aluminum alloy, thermal barrier.