

О.Д. Соколов, О.В. Маннапова

Фізико-хімічні властивості поверхні чавуну, модифікованої кислим оксидуванням

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039, тел. (048) 712-41-26, Україна

Досліджено фізико-хімічні властивості поверхні сірого чавуну на прикладі конкретної машинобудівної деталі - поршневого кільця двигуна внутрішнього згорання. Розглянуто результати досліджень по підвищенню корозійної стійкості у міжопераційний період і стійкості проти фретинг-корозії чавунної поверхні поршневих кілець дизельних двигунів при роботі із чавунною або силуміновою поверхнею поршня. Підвищення цих характеристик поверхні чавуну зафіксовано після її оксидування у хромовій кислоті, яке формує рівномірний шар визначеного складу і, на відміну від інших засобів оксидування чавуну, не призводить до недопустимого приростання розмірів кільця. Дієвість запропонованої технології кислого оксидування перевірена результатами стендових випробувань двигуна, які показали, що оксидування може цілком замінити дорогий процес лудіння поршневих кілець.

Ключові слова: сірий чавун, кисле оксидування, корозійна стійкість, фретинг-корозія.

Стаття поступила до редакції 23.07.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

Аналіз останніх досліджень надійності і довговічності чавунних поршневих кілець як частини загальної трибологічної системи двигунів внутрішнього згорання показує, що ці показники залежать не тільки від зносостійкості їх зовнішньої циліндричної поверхні, що контактує із гільзою циліндру, але й від трибологічних властивостей решти поверхонь (особливо тих, що контактують із поршнем) в середовищах, супутніх процесам виготовлення і експлуатації кілець.[1-3]. У науковій літературі останній час під трибологічними проявами розуміють корозію, повзучість, утому, знос і викришування поверхні [1]. На поршневих кільцях потужних двигунів для поліпшення трибологічних характеристик застосовують хромові покриття на робочій поверхні, а на інших поверхнях часто застосовують допоміжні покриття, найчастіше лудіння, але висока ціна і дефіцитність олова вимагають його заміни.

Маючи високу пружність, яка обумовлює його застосування для поршневих кілець, сірий чавун має низьку корозійну стійкість, що викликає необхідність консервації і упаковки кілець відразу після виготовлення. У виробництві це спричиняє незручності, оскільки рішення про постачання кілець на комплектацію двигунів або на запасні частини, де вимоги до консервації і упаковки істотно відрізняються, приймається наприкінці певного терміну, що вимагає застосовувати тимчасову

консервацію з наступною мийкою.

Цю актуальну проблему можна було б усунути оксидуванням поверхні чавуну [4-7], проте, проведене нами [8] випробування у виробництві відомих способів оксидування (хімічного, електрохімічного і у середовищі перегрітої водяної пари) не привело до позитивних результатів із-за нерівномірного збільшення розмірів поршневих кілець, яке виводить кільця за доволі суворий допуск (0,01 мм на сторону) при недопущенні подальшого шліфування.

Метою роботи є виклад результатів наших досліджень безпосередньо на поршневих кільцях по підвищенню корозійної стійкості і стійкості до фретинг-корозії нехромованої поверхні кілець із сірого чавуну оксидуванням у хромовій кислоті.

І. Отримання оксидних плівок

Проведені нами дослідження дозволили розробити склад розчину і температурний режим процесу кислого оксидування, що забезпечує допустимий рівень приросту висоти чавунного кільця. У процесі застосовані хімікати, які звичайно застосовуються на заводах поршневих кілець при електролітичному хромуванні зовнішньої циліндричної поверхні чавунних кілець. Склад розчину (г/л): CrO₃ (100-250); H₂SO₄ (80-200); 3NaF·AlF₃ (10-50). Температура процесу – 65-75 °С. Процес не призводить до неприпустимої зміни

розмірів поршневого кільця і забезпечує формування однорідного рівномірного покриття чорного кольору товщиною 0,004–0,005 мм при втраті ваги не більше 0,0045 г/см².

Аналіз складу покриття проводився наступними методами: металографічним; газооб'ємним; хімічним фотоколориметричним (ФЕК-56); спектральним емісійним в каналі вугільного електроду (ІСП-30); кулонометричним; методом вакуумного плавлення із газохроматографічним закінченням і рентгеноструктурним методом (УРС-0,02, камера РКД, кобальтове випромінювання, трубка із гострофокусним анодом). Покриття містить оксиди заліза, гідрооксид заліза, оксиди хрому і кремнію і карбід заліза.

II. Дослідження корозійної стійкості

Дослідження корозійної стійкості поверхні окисдованих кілець проводилися в агресивних середовищах, що містять активні іони Cl і SO₂. Згідно стандарту кільця занурювалися в 3 % розчин NaCl у фарфорових чашках при кімнатній температурі. Кількісно корозійна стійкість визначалася по накопиченню продуктів корозії (іонів заліза в

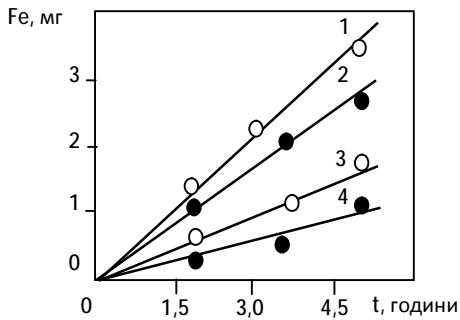


Рис. 1. Залежність накопичення заліза в 3%розчині NaCl від часу витримки дослідних поршневих кілець 1 – не окисдовані кільця; 2 – не окисдовані, промаслені у консерваційному мастилі К-17; 3 – окисдовані; 4 – окисдовані, промаслені в К-17. Фотоколориметр ФЕК-56.

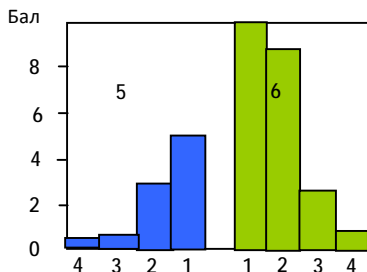


Рис. 2. Результати прискорених корозійних випробувань поршневих кілець в агресивних середовищах 1 – не окисдовані кільця; 2 – не окисдовані, промаслені в К-17; 3 – окисдовані; 4 – окисдовані, промаслені в К-17; 5 – пара NaCl; 6 – пара SO₂. Тривалість 2 доби.

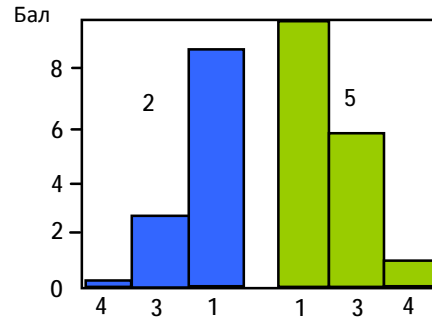


Рис. 3. Результати натурних корозійних випробувань поршневих кілець 1 – не окисдовані кільця; 2 – склад готової продукції, 30 діб; 3 – окисдовані; 4 – окисдовані, промаслені в К-17; 5 – ливарний цех, 14 діб.

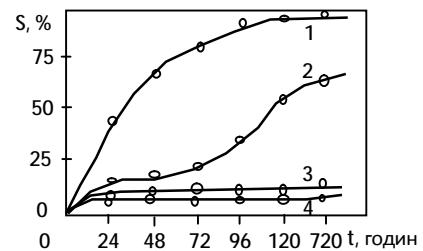


Рис. 4. Кінетика корозійного ураження поверхні поршневих кілець у промисловій атмосфері механічного цеху 1 – не окисдовані кільця; 2 – не окисдовані, промаслені в К-17; 3 – окисдовані; 4 – окисдовані, промаслені в К-17.

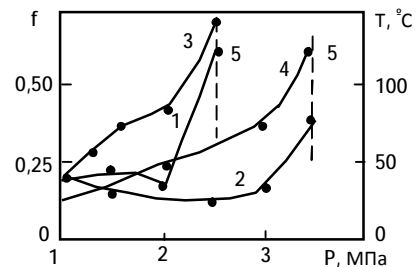


Рис. 5. Вплив окисдування на задиристість сірого чавуну поршневих кілець при терті по чавуні 1, 2 – коефіцієнт тертя чавуну й окисдованого чавуну відповідно; 3, 4 – температура в зоні тертя чавуну й окисдованого чавуну відповідно; 5 – зона тужавлення. СМЦ-2, сухе тертя, швидкість – 1,3 м/с.

розчині), вимірюваному фотоколориметром ФЕК-56. Результати представлені на рис. 1, звідки витікає, що окисдування підвищує корозійну стійкість чавуну у два рази.

При випробуваннях у парі NaCl і парі SO₂ згідно із стандартом кільця підвищувалися на скляній підвісці в ексикаторах над розчином 3 % NaCl і 1% (Na₂S₂O₃ + 0,05M H₂SO₄). Ексикатори витримувалися в сушильній шафі 6 годин при температурі 50 °С, 1 годину при температурі 20 °С із закритою кришкою і 17 годин при температурі 20 °С із відкритою кришкою. Випробування проводилися 1 і 2 доби. Результати випробувань, оброблені по системі балів,

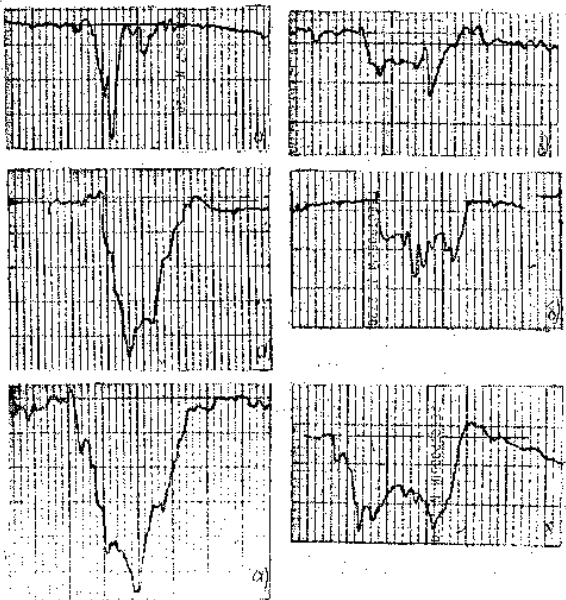


Рис. 6. Профілограми uszkodженої поверхні контртіла із силуміну поршня при фретинг-корозії в парі з чавуном поршневого кільця а) – неоксидований чавун; б) – оксидований чавун; навантаження (зверху вниз) – 5, 10 і 15 МПа.

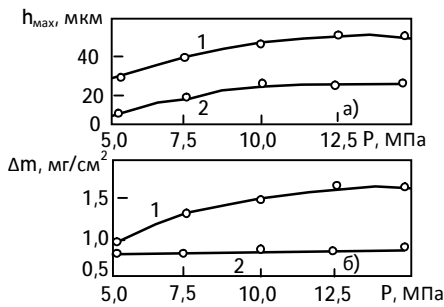


Рис. 7. Залежність глибини uszkodження контртіла із силуміну поршня (а) і втрати маси пари тертя (б) від навантаження при фретинг-корозії за $0,5 \cdot 10^6$ циклів 1 – неоксидований чавун; 2 – оксидований чавун.

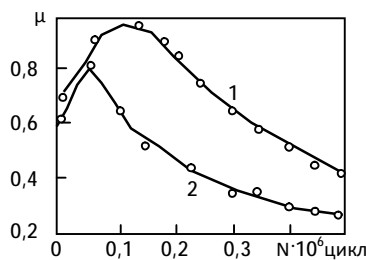


Рис. 8. Кінетика коефіцієнта тертя при фретинг-корозії пари “чавун кільця – силумін поршня” за $0,5 \cdot 10^6$ циклів 1 – неоксидований чавун; 2 – оксидований чавун.

що пропонується стандартом, представлені на рис. 2 і показують значне підвищення корозійної стійкості.

Для натурних випробувань поршневі кільця були виставлені на спеціальних стендах на території заводу в місцях із атмосферою різного типу агресивності. У ливарному цеху перші осередки корозії на необроблених кільцях з’явилися через 3 дні, а через 14 днів на цих кільцях прокородувала вся

поверхня. На складі готової продукції через 30 днів прокородувало 20 % поверхні необроблених кільць. Оцінка корозії приведена на рис. 3 і 4. Приведені дані говорять про те, що пропонуване оксидування поршневих кільць дозволяє забезпечити місячний період їх знаходження на складі готової продукції без консервації.

III. Дослідження зношування при фретингу і фретинг-корозії

Зносостійкість оксидованого чавуну поршневих кільць визначалася нами методом порівняльних випробувань на машині тертя СМЦ-2 за схемою ролик-колодка в режимі граничного тертя при питомому навантаженні 1,75 МПа в діапазоні швидкостей ковзання 1–4 м/с при терті по чавуні і по силуміну.

Результати випробувань показують, що при терті по чавуні прошарок оксидованого чавуну має в 2,5 рази більшу зносостійкість, чим неоксидований чавун (максимальний темп зношування 0,26 мкм/годину проти 0,63 мкм/годину при швидкості 4,16 м/с). При цьому в 9 разів менше (0,037 мкм/годину проти 0,33 мкм/годину при тій ж швидкості) зношується чавунне контртіло.

При терті по силуміну оксидований чавун показує середнє зниження розміру зносу у всьому діапазоні швидкостей у 2 рази (0,22 мкм/час проти 0,42 мкм/час при швидкості 2,13 м/с) і аналогічне зниження зносу силумінового контртіла в порівнянні з неоксидованим сірим чавуном поршневого кільця.

Порівняння оксидованого і неоксидованого чавуна по стійкості до задиру і тужавлення провадилося на машині тертя СМЦ-2 в умовах припинення подачі мастила на швидкості 1,3 м/с по чавунному контртілу при плавному підвищенні питомого тиску. При цьому фіксувалася температура в зоні тертя і коефіцієнт тертя аж до входження в зону задиру і тужавлення. Результати, подані на рис. 5, показують, що тужавлення неоксидованого чавуна настає при тиску 2,5 МПа, а оксидований чавун витримує до 3,5 МПа. Таким чином, можна констатувати, що оксидування поршневих кільць підвищує стійкість до задиру їхньої нехромованої поверхні в 1,4 рази, що особливо важливо для нижніх компресійних кільць.

За умовами роботи торцевої поверхні кільця в канавці поршня і характеру її зносу проявляється механізм фретинг-корозії [9]. Дослідження цього виду зносу поверхні оксидованого чавуна в порівнянні з неоксидованим проводилися нами на стандартній установці для випробувань матеріалів на зношування при фретингу і фретинг-корозії (ДСТ 23211-80). Умови випробувань: амплітуда коливань – 50 мкм; частота – 30 Гц; база випробувань – $0,5 \cdot 10^6$ циклів; площа кільцевого контакту – $0,5 \text{ cm}^2$; шорсткість поверхні зразка $R_a = 0,5 \text{ mkm}$; діапазон навантажень – (5–15) МПа.

Приведені на рис. 6 профілограми поверхні

силуміну, зняті на профілографі-профілометрі, уже якісно показують, що оксидування чавуну значно знижує пошкодженість силумінового зразка. Для кількісного визначення впливу оксидування чавуну на знос пари тертя при фретинг-корозії були зняті залежності глибини ушкодження силуміна і втрати маси пари тертя від навантаження при іспитах протягом $0,5 \cdot 10^6$ циклів. Результати, приведені на рис. 7, дозволяють кількісно визначити переваги оксидованого чавуну - втрата маси пари тертя вдвічі менше, ніж при роботі неоксидованого чавуну.

Установка для випробувань матеріалів на зношування при фретингу і фретинг-корозії надавала можливість знімати показання по коефіцієнті тертя пари "чавун - силумін", що дозволило також побудувати кінетику коефіцієнта тертя за увесь час випробувань. Дані, приведені на рис. 8, показують зниження коефіцієнта тертя і підтверджують переваги оксидованого чавуну.

Для перевірки дієвості досліджуваного оксидного шару були заоксидовані по зазначеній технології поршневі кільця дизельного двигуна 8Ч15/16, у якому для запобігання залягання поршневих кілець їхні нехромовані поверхні піддають лудінню. Результати 60-годинних стендових випробувань двигуна, у якому через циліндр були встановлені серійні і експериментальні оксидовані кільця, показали, що оксидування може цілком замінити лудіння кілець – оксидний шар задовольняє вимогам до припрацювальних покриттів: відсутнє утворення нагару, закоксованість, після випробувань кільця мають задовільну якість поверхні і добру рухливість у канавках поршня.

Висновки

1) Розроблено технологію оксидування сірого чавуну у хромовій кислоті, при якому формується рівномірний шар покриття чорного кольору товщиною 4–5 мкм з оксидів заліза, гідрооксиду заліза, оксидів хрому і кремнію і карбідів заліза, що дозволяє у два рази збільшити корозійну стійкість поверхні чавуну і забезпечити місячний період знаходження поршневих кілець на складі готової продукції без консервації;

2) встановлено, що оксидований чавун при терті по чавуну і силуміну має у 2,0–2,5 рази більшу зносостійкість, чим неоксидований чавун, при цьому відповідно менше зношується контртіло тертя і підвищується стійкість до задиру і тужавлення у 1,4 рази;

3) випробування оксидованого чавуну на зношування при фретингу і фретинг-корозії пари "чавун - силумін" показують зниження коефіцієнта тертя, глибини ушкоджень і втрати маси вдвічі порівнянню з неоксидованим чавуном, що дозволяє збільшити довговічність поршневих кілець по торцевій поверхні;

4) результати стендових випробувань двигуна, у якому через циліндр були встановлені серійні і експериментальні оксидовані кільця, показали, що пропонуване оксидування може цілком замінити дорогий процес лудіння поршневих кілець.

Соколов О.Д. – д. т. н., професор кафедри;
Маннапова О.В. – к. т. н., асистент кафедри.

- [1] K. Holmberg. *Tribology in Reliability Engineering // Scientific Achievements. Industrial Applications / 2th World Tribologie Congress: Vienna, Austria*, pp. 13–19 (2001).
- [2] О.Д. Соколов. Оцінка зносостійкості та надійності хромових покриттів для розробки технології їх нанесення на деталі вузла тертя // *Проблеми трибології (Problems of Tribology)*, (2), сс. 130-135 (2003).
- [3] О.Г. Чернета. Підвищення ресурсу роботи поршневих кілець двигунів внутрішнього згорання за рахунок використання нових покриттів: *Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.02.01*. Запоріж. нац. техн. ун-т. – Запоріжжя, 18 с. (2002).
- [4] С.Я. Грилихес. *Оксидные и фосфатные покрытия металлов*. Машиностроение, М. 104 с. (1978).
- [5] Ф.И. Пантелеенко. Новое в восстановительно-упрочняющих технологиях // *Производство и ремонт машин: Сборник материалов Международной научно-технической конференции*, Изд-во СтГАУ "АГРУС", Ставрополь, 28 февраля-6 марта, сс. 58-63 (2005).
- [6] П.А. Тополянский. Технология ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки // *Технол. машиностр.*, (6), сс. 97-97 (2005).
- [7] *Thin film material and method for preparation thereof*: Заявка 1514679 ЕПВ, МПК⁷ В 23 В 9/00; Riken Wakoshi, Kunitake Toyoki, Hashizume Mineo. № 03725764.9; Заявл. 09.05.2003; Опубл. 16.03.2005; Приор. 09.05.2002, № 2002134314 (Япония).
- [8] А.Д. Соколов. Повышение коррозионной стойкости поршневых колец химическим оксидированием / Соколов А. Д., Мишуриц Л. Г., Бейзерман Я. М. и др. // *Технология и организация производства*, (2), сс. 43-45 (1984).
- [9] L.L. Ting, J.E. Mayer. Piston ring lubrication and cylinder bore wear analyses. P 11. Theory verification // *Journal of lubrication technology. Ser. F*, **96**(2), pp. 69-79 (1974).

A.D. Sokolov, O.V. Mannapova

Physical-Chemical Properties of Surface of Cast-Iron, Modified by Acid Oxidation

Odessa national academy of food technologies, 112, Kanatnaja str., Odessa, Ukraine, 65039, tel. (048) 712-41-26

Probed physical and chemical properties of surface of grey cast-iron on the example of concrete machine-building detail - piston ring of combustion engine. The results of researches are considered on the increase of corrosive firmness in a between operations period and firmness against fretting-corrosion of cast-iron surface of piston rings of diesel engines during work with cast-iron or by the siluminium surface of piston. The increase of these descriptions of surface of cast-iron is fixed after its oxidizing in chromic acid, which forms the even layer of certain composition and, unlike other facilities of oxidizing of cast-iron, does not result in the impermissible growing on of sizes of ring. Effectiveness of the offered technology of the sour oxidizing is tested the results of stand tests of engine, which showed that oxidizing can fully replace the dear process of tinning of piston rings.

Key words: grey cast-iron, sour oxidizing, corrosive firmness, fretting-corrosion.