

УДК 621.7-4

**О ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ, НА СИЛУМИНЕ АК9ПЧ**

© 2012

М.М. Криштал, доктор физико-математических наук,
профессор кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика», ректор

П.В. Ивашин, кандидат технических наук,
доцент кафедры «Энергетические машины и системы управления»

Д.А. Павлов, кандидат технических наук,
доцент кафедры «Энергетические машины и системы управления»

А.В. Полуниин, аспирант, ведущий инженер НИО-4 НИЧ
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: микродуговое оксидирование; силумины; теплопроводность; тепловой поток.

Аннотация: В работе рассматриваются вопросы модифицирования оксидных слоев с целью расширения диапазона их функциональных свойств. Приведены результаты экспериментов по определению теплопроводности полученных покрытий.

В настоящее время в связи с общими тенденциями по оптимизации массогабаритных характеристик при сохранении или улучшении эксплуатационных свойств изделий машиностроения, энергетических машин, газотурбинных двигателей, паровых машин и компрессорных установок все большее и большее распространение получили титановые, магниевые и, особенно, алюминиевые сплавы.

Широкое использование алюминиевых сплавов в конструкции ответственных узлов и парах трения современной машиностроительной и энергетической техники обуславливает необходимость повышения износостойкости деталей из этих сплавов. Основная доля алюминиевых сплавов, используемых в энергомашиностроении – это литейные сплавы, среди которых наиболее широкое распространение получили алюминий-кремниевые сплавы (силумины). Как отмечается в работе [1], они успешно конкурируют с черными металлами, заменяя или полностью вытесняя их из традиционных сфер использования, благодаря хорошей технологичности, достаточно высокому уровню физических, механических свойств и коррозионной стойкости. Поэтому вопросы повышения износостойкости поверхности силуминов особенно актуальны.

В значительной мере требованиям по износостойкости, способности воспринимать значительные температуры, высоким механическим свойствам и ресурсу отвечают различные покрытия, наносимые на рабочие поверхности деталей. Традиционно рабочие поверхности изделий из алюминиевых сплавов упрочняют различными покрытиями, как, например, Cromal, Nikasil, Locasil и им подобными. Защитные покрытия позволяют более полно использовать массогабаритные, технологические и эксплуатационные преимущества применения алюминиевых сплавов для изготовления различных деталей. Однако некоторые методы нанесения покрытий на поверхности алюминиевых сплавов отличаются высокой себестоимостью, сложностью реализации технологического процесса и иногда экологической вредностью технологии.

Альтернативой применяемым покрытиям является технология микродугового оксидирования (МДО) алюминиевых сплавов. Микродуговое оксидирование – эффективный и экологически чистый способ обработки алюминиевых сплавов, в результате которого на поверхности изделия под действием хаотически перемещающихся электрических дуг формируется керамический оксидный слой на основе оксида алюминия. Оксидные МДО покрытия, благодаря своим механическим, тепловым, электроизоляционным свойствам, а также возможности получения покрытий большей толщины, выгодно отличаются от оксидных пленок, полученных традиционным анодированием [2,3] и позволяют применять их как защитные антифрикционные, износостойкие и теплоизоляционные [4,5].

В то же время существует ряд керамических покрытий и материалов, которые обладают более высокими, например, теплоизоляционными или теплопроводящими свойствами, но уступают оксидным покрытиям, синтезированным методом МДО, по твердости, адгезии к материалу основы, износостойкости. К теплоизоляционным зарекомендовавшим себя материалам с более низким коэффициентом теплопроводности относят диоксид циркония стабилизированный (ZrO_2), теплопроводность которого составляет $\lambda = 6,5 \dots 8$ Вт/(м*К) в диапазоне температур 0–300°С. К теплопроводящим керамическим материалам относятся оксид бериллия (BeO , $\lambda = 200 \dots 50$ Вт/(м*К) в диапазоне температур 0–300°С) или нитрид алюминия (AlN , $\lambda = 200 \dots 100$ Вт/(м*К) в диапазоне температур 0–300°С).

Коллективом авторов была поставлена задача разработать способ модифицирования технологии синтеза оксида алюминия на сплаве АК9ПЧ методом микродугового оксидирования с целью получения покрытий с расширенным диапазоном функциональных свойств.

Был разработан модифицированный состав электролита, в котором происходит синтез покрытия методом МДО, и проведен ряд экспериментов, в результате которого

получены покрытия на основе оксида алюминия на сплаве АК9ПЧ с новыми теплоизоляционными свойствами.

Для определения коэффициента теплопроводности покрытия, характеризующего теплоизоляционные свойства материала, использовался метод, широко применяемый в практике теплофизического эксперимента – **метод постоянного теплового потока**.

Суть метода заключается в создании стационарного теплового потока и определении коэффициента теплопроводности, используя закон Ж. Фурье, устанавливающий связь между количеством тепла Q , проходящим через изотермическую площадку F , и температурным градиентом $grad t$:

$$Q = -\lambda \times grad t \times F, Wm \quad (1)$$

где λ – коэффициент пропорциональности (коэффициент теплопроводности), $Wm/(m \cdot K)$ характеризует способность вещества проводить тепло, и численно равен количеству тепла, проходящему через единичную изотермическую площадку, нормальную тепловому потоку, в единицу времени при градиенте температуры в $1 K/m$;

F – поверхность нагрева, m^2 ;

$grad t$ – градиент температуры (векторная величина, характеризующая скорость возрастания температуры в пространстве и направленная по нормали к изотермической поверхности в сторону возрастания температуры):

$$grad t = \delta t / \delta n, K/m$$

За положительное направление градиента принимается направление возрастания температуры.

Знак минус в уравнении (1) указывает на то, что температурный градиент и тепловой поток направлены в противоположные стороны.

Решение уравнения (1) при стационарном температурном поле для тел простой геометрической формы позволяет найти коэффициент теплопроводности из соотношения:

$$\lambda = -Q / (F \times grad t) = -q / grad t, Wm/(m \cdot K) \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что стационарный метод измерения коэффициента теплопроводности основывается на измерении плотности теплового потока $q, Wm/m^2$, проходящего через опытный образец, и градиента температуры в нем.

Для реализации метода потребовалось спроектировать и изготовить специальную установку.

Экспериментальная установка состоит из следующих основных элементов (рис. 1).

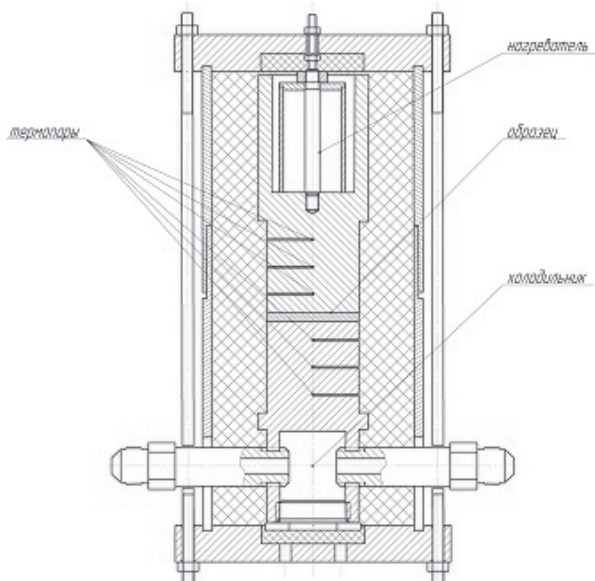


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

- нагреватель;
- термопары;
- холодильник;
- теплоизоляция.

Общий вид установки представлен на рисунках 1 и 2.

Для обеспечения стабильности и точности измерений установка оснащалась специальным стабилизированным источником питания, обеспечивающим плавное изменение мощности нагревателя до 1 кВт. При этом точность устанавливаемой мощности нагревателя определялись по амперметру и вольтметру классом точности 0,2. Мощность нагревателя определялась по формуле:

$$P = I \times U, Wm \quad (3)$$

где P – мощность, Вт;

I – сила тока, А;

U – напряжение, В.

Нагреватель состоит из нагревательного элемента и стержня. Нагревательный элемент представляет собой керамический стержень, на внешнюю поверхность которого намотано 25 витков проволоки диаметром 2,5 мм из материала фехраль, общей длиной обеспечивающей заданную мощность источника питания. Нагревательный элемент помещен в специальное глухое отверстие, находящееся в стержне (см. Рис. 1). Стержень в верхней части имеет круглое сечение, а в нижней – подставляет собой параллелепипед со сторонами 40 x 20 мм и выполнен из медного сплава марки М1 (99,9 % Cu). В нижнюю часть стержня установлены термопары типа ХК.

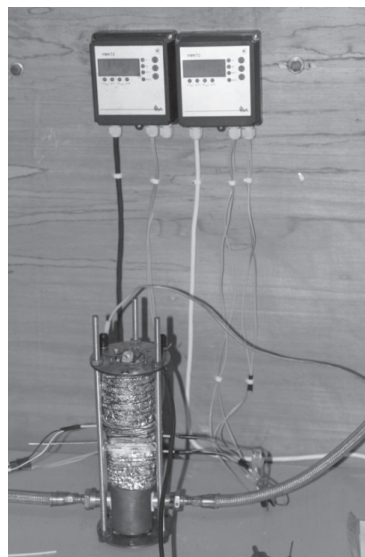


Рис. 2. Установка для определения теплопроводности покрытия в сборе на стенде.

Холодильник представляет стержень выполненный из медного сплава марки М1. В верхней части стержня выполненного в форме параллелепипеда установлены термопары типа ХК. Нижняя часть стержня имеет специальную полость, в которую посредством штуцеров подается охлаждающая вода. Количество подаваемой воды регулируется игольчатым краном.

Измерение температуры осуществлялось с помощью термопар типа ХК, изготовленных из проволоки диаметром 0,2 мм, отожженных и приведенных к общим метрологическим характеристикам (разброс показаний милливольтметра при тарировке термопар не превышал 1 %).

Термопары подключается к УКТМ – универсальному измерителю температур, оснащенный мостом температурной компенсации класс точности 0,1.

Принципиальная схема подключения термопар представлена на рис. 3:

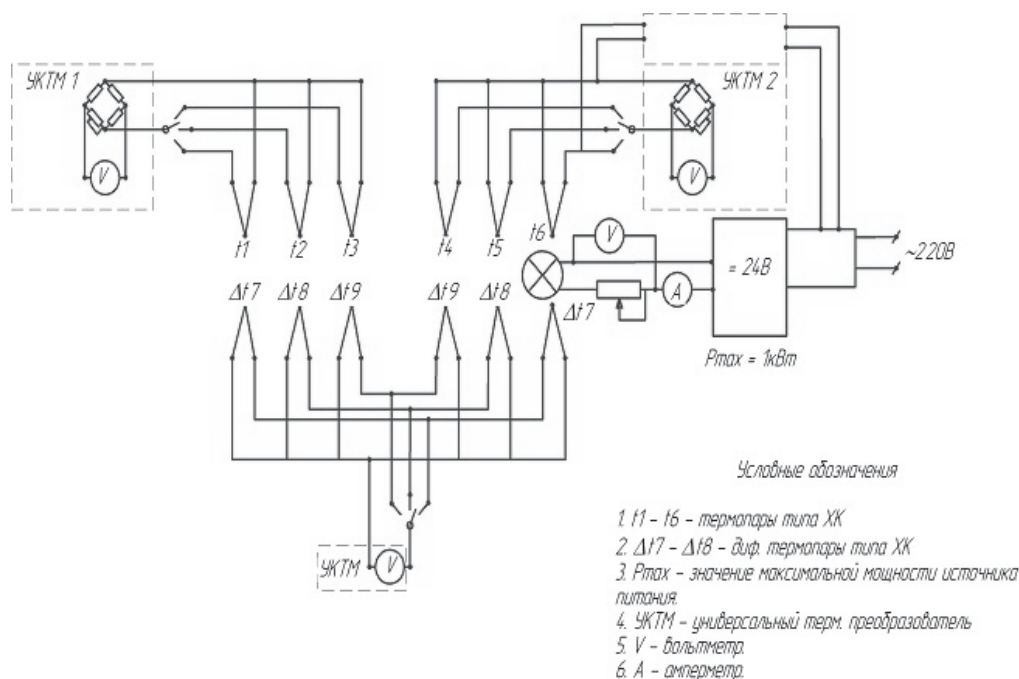


Рис. 3. Принципиальная схема измерений.

Исследуемый образец помещался между нагревателем и холодильником установки. С целью снижения тепловых потерь в окружающую среду наружная поверхность установки изолировалась асбестовой ниткой и фольгой. Для обеспечения термического контакта образец покрывался термопастой Coollaboratory Liquid Pro (термопаста на основе соединений галлия и индия, по данным производителя $\lambda = 80 \dots 82 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ в диапазоне 0–300°C) и зажимался специальными шпильками. Далее включался нагреватель и устанавливалась на заданную мощность. Затем подавалась вода в холодильник. Каждые 30 мин фиксировались значения температур. Измерения прекращались при условии отсутствия изменения температур во всех точках измерений. Результаты измерений заносились в протокол.

Результаты экспериментов показывают, что МДО покрытие значительно увеличивает термическое сопротивление. Значения коэффициента теплопроводности полученного в ТГУ стандартного МДО-слоя на основе Al_2O_3 соответствует литературным данным.

Сравнение результатов показывает, что при одних и тех же условиях теплопроводность образца с покрытием, полученным в модифицированном электролите, при температуре образца 30°C уменьшилась до 50 % по сравнению с образцом со стандартным покрытием, полученным в обычном электролите на основе соединений натрия. Толщина покрытия определялась на электронном сканирующем автоэмиссионном растровом микроскопе Carl Zeiss Sigma 02-09 в режиме эмиссии вторичных электронов (Second Emission Method) и составила величину в диапазоне 200–250 мкм. (100–120 мкм. на сторону). Таким образом, коэффициент теплопроводности покрытий, полученных в модифицированном электролите, составил величину 3–5,5 Вт/(м²К).

Для каждой из точек на рис. 4 проводилось не менее 10 измерений. Относительная погрешность значения теплопроводности при доверительной вероятности $\alpha = 0,99$ не превышала 7%, а при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ – не превышала 4%.

В ходе выполнения экспериментов была получена зависимость коэффициента теплопроводности модифицированного покрытия и стандартных образцов покрытий от температуры. График отображен на рис. 4:

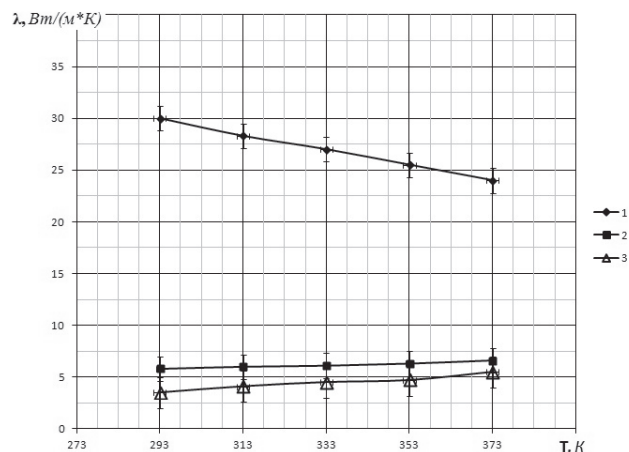


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности покрытий от температуры, где

- 1 – график зависимости коэффициента теплопроводности от температуры оксида алюминия Al_2O_3 , полученного методом МДО специалистами ТГУ;
- 2 – график зависимости коэффициента теплопроводности от температуры оксида циркония (IV) ZrO_2 ;
- 3 – график зависимости коэффициента теплопроводности от температуры модифицированного материала покрытия, полученного методом МДО специалистами ТГУ.

Как видно из приведенного на рис. 4. графика 3, теплоизоляционные свойства усовершенствованных покрытий, полученных в модифицированном электролите микродуговым оксидированием, значительно превосходят образцы покрытий на основе Al_2O_3 (график 1, рис. 4), полученных методом МДО в стандартных электролитах на основе калиевых или натриевых

соединений. Кроме того, синтезированные покрытия по своим теплоизоляционным свойствам максимально приблизились и даже незначительно превосходили по коэффициенту теплопроводности диоксид циркония ZrO_2 (график 2, рис. 4), который широко известен и применяется как теплоизоляционный материал.

В настоящее время модифицированный способ получения оксидных покрытий на алюминиевых сплавах методом микродугового оксидирования проходит процедуру патентования.

В результате выполнения работ специалистами Тольяттинского государственного университета разработан способ модифицирования технологии микродугового оксидирования, который позволяет получать защитные керамические покрытия с новыми теплоизоляционными свойствами. Разработанный способ патентуется.

Полученные результаты могут быть использованы при создании теплозащитных износостойких покрытий в энергетическом машиностроении.

Работа подготовлена в рамках выполнения программы гос. задания на выполнение НИР №7.2485.2011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силумины. Атлас микроструктур и фразтограмм промышленных сплавов: Справ. Изд. / Под редакцией Ю.Н. Тарана и В.С. Золотаревского. М.: «МИСИС», 1996.
2. Krishtal M.M. The effect of the initial structure of Al-Si alloys on chemical uniformity and quality of layers hardened by micro-arc (plasma electrolytic) oxidation // M.M. Krishtal // Surface Modification Technologies, Vol. 21 (Proceedings of the XXI international Conference on Surface Modification Technologies. Paris, France, September 24–26, 2007): Edited by T.S. Sudarshan and M. Jeandin, USA.
3. Krishtal M.M. Oxide Layer Formation by Micro-Arc Oxidation on Structurally Modified Al-Si Alloys and Applications for Large-Sized Articles Manufacturing // M.M. Krishtal // Advanced Materials Research, 2009, Vol. 59, 204–208.
4. Krishtal M.M. A Wear-Resistant Coating for Aluminium-Silicon Alloys using Microarc Oxidation and an Application to an Aluminium Cylinder Block // Krishtal M.M., Chudinov B.A., Pavlikhin S.E., Polunin V.I. // SAE tech. paper 2002–01–0626, (SP-1683).
5. Криштал М.М. Повышение износостойкости деталей алюминиево-кремниевых сплавов методом МДО для работы в экстремальных режимах трения [Текст] // М.М. Криштал, П.В. Ивашин, А.В. Полуниин, Д.А. Павлов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 13, № 4 (3), 2011.

THERMAL CONDUCTIVITY OF OXIDE COATINGS OBTAINED BY MICRO-ARC OXIDATION, ON SILUMIN AK9

© 2012

M.M. Krishtal, doctor of physical and mathematical sciences,
professor of the chair «Nanotechnology and new materials», rector

P.V. Ivashin, candidate of technical sciences, docent of the chair «Heat engines»

D.A. Pavlov, candidate of technical sciences, docent of the chair «Heat engines»

A.V. Polunin, postgraduate student, leading engineer

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: microarc oxidation; Silumin; thermal conductivity; heat flow.

Annotaion: The question of modifying oxide layers to improve the range of their functional properties was studied. The results of experiments to determine the thermal conductivity of the coatings were displayed.