

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

F16J 9/26

F02F 5/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011581.5

[43] 公开日 2005 年 8 月 31 日

[11] 公开号 CN 1661267A

[22] 申请日 2002.3.18

[21] 申请号 200410011581.5

分案原申请号 02807410.6

[30] 优先权

[32] 2001.3.27 [33] SE [31] 0101089-1

[71] 申请人 肯桑特拉海洋和动力股份公司

地址 瑞典默恩里克

[72] 发明人 M·阿拉姆 P·萨穆尔森 龚凯琳
李长海

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

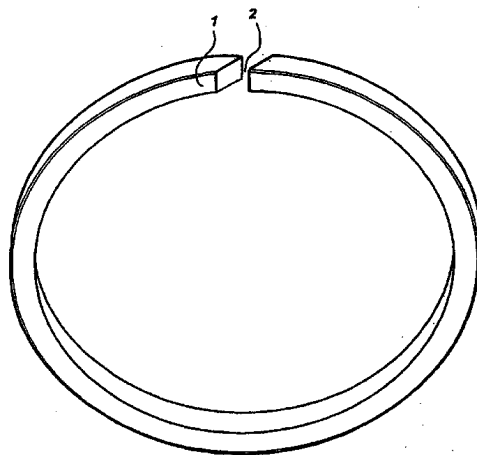
代理人 蔡胜有

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称 耐磨组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种包含活塞环基体的活塞环。该活塞环基体包含至少占所述耐磨组合物的 50% (体积) 的至少一种金属间化合物合金。本发明还涉及一种包含耐磨复合组合物的活塞环以及一种包含耐磨组合物的活塞环涂层, 所述耐磨复合组合物包含一种陶瓷化合物。



ISSN 1008-4274

1. 一种包含一种活塞环基体的活塞环，其特征在于：所述活塞环基体包含至少占所述耐磨组合物总体积的 50%（体积）的金属间化合物合金，其中，所述金属间化合物合金是 FeAl 和 Fe₃Al 中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 的活塞环，其中，所述活塞环基体包含至少占所述活塞环基体总体积的 70%（体积），更优选 90-100%（体积）的金属间化合物合金。

3. 根据权利要求 1-2 中之任一项的活塞环，其中，所述活塞环基体由至少一种金属间化合物合金形成。

4. 根据权利要求 1-3 中之任一项的活塞环，其中，所述活塞环基体存在涂层。

5. 根据权利要求 4 的活塞环，其中，所述活塞环基体的涂层包含至少一种金属间化合物合金。

6. 根据权利要求 1-5 中之任一项的活塞环，其中，所述金属间化合物合金是 FeAl 和 Fe₃Al 的混合物。

7. 一种包含由一种耐磨复合组合物构成的涂层的活塞环，所述耐磨复合组合物包含一种陶瓷化合物，其特征在于：所述耐磨组合物中还含有至少占所述耐磨组合物总体积的 50%（体积）的金属间化合物合金，其中，所述金属间化合物合金是 FeAl 和 Fe₃Al 中的至少一种。

8. 根据权利要求 7 的活塞环，其中，所述活塞环包含由至少一种金属间化合物合金形成的基体。

9. 根据权利要求 7-8 中之任何一项的活塞环，其中，所述陶瓷化合物是 Cr₃C₂。

10. 根据权利要求 7-8 中之任何一项的活塞环，其中，所述陶瓷化合物是氧化铬。

11. 根据权利要求 7-8 中之任何一项的活塞环，其中，所述陶瓷

化合物是 SiC。

12. 根据权利要求 7-8 中之任何一项的活塞环，其中，所述陶瓷化合物是氧化铝。

13. 根据权利要求 7-12 中之任何一项的活塞环，其中，所述组合物中含有的金属间化合物合金占所述耐磨组合物总体积的比例优选为 70-99 体积%。

14. 一种包含一种耐磨复合组合物的活塞环，所述耐磨复合组合物包含一种陶瓷化合物，其特征在于：所述耐磨组合物中还含有至少占所述耐磨组合物总体积的 50%（体积）的金属间化合物合金，其中，所述金属间化合物合金是 FeAl 和 Fe₃Al 中的至少一种。

15. 根据权利要求 14 的活塞环，其中，所述组合物包含由至少一种金属间化合物合金形成的基体。

16. 根据权利要求 14-15 中之任何一项的活塞环，其中，所述陶瓷化合物是 Cr₃C₂。

17. 根据权利要求 14-15 中之任何一项的活塞环，其中，所述陶瓷化合物是氧化铬。

18. 根据权利要求 14-15 中之任何一项的活塞环，其中，所述陶瓷化合物是 SiC。

19. 根据权利要求 14-15 中之任何一项的活塞环，其中，所述陶瓷化合物是氧化铝，例如 Al₂O₃。

20. 根据权利要求 14-19 中之任何一项的活塞环，其中，所述组合物中含有的金属间化合物合金占所述耐磨组合物总体积的比例优选为 70-99 体积%。

耐磨组合物

发明领域

本发明涉及一种包含一种活塞环基体的活塞环。本发明还涉及一种包含耐磨复合组合物和包含耐磨组合物的活塞环涂层的活塞环，所述耐磨复合组合物包含一种陶瓷化合物。

技术背景

高温场合，比如设计用于例如海洋柴油发动机的活塞环必须满足非常具体的要求，特别是涉及强度、耐腐蚀性、耐磨性和材料回弹性方面的要求。当用于柴油机时，活塞环一方面要与活塞槽毗邻，另一方面又与发动机汽缸毗邻。

因此，尤其是在发动机工作时产生高摩擦的朝向汽缸的界面处，活塞环应该耐磨。因而，活塞环也应该拥有使其始终向外与汽缸贴近的内在张力或回弹性。此外，当进行每个发动机爆炸冲程时，活塞环受到相当大的径向向外的力的推动，使之与汽缸紧邻，结果导致应力的提高。由于发动机中的工作温度高，尤其是由于在工作期间由活塞环与汽缸套接触部位产生的热的冲击产生的热，许多材料的屈服强度发生某种程度的下降，出现软化。

在工作期间，尤其是活塞环与汽缸套的某些接触区暴露在高温下，温度变化显著，并且受到腐蚀性极强的环境的作用。

为了能够承受这些诱发应力的因素的作用，活塞环因此也必须具有相当的耐磨性、延展性和热稳定性。所谓延展性，此处指的是材料开始开裂之前出现的最大可能变形。

如今，活塞环一般由铸铁坯加工而成，铸铁能够满足对材料的强度和回弹性的要求，但是不能满足对面向汽缸的活塞环表面的耐磨性的要求。铸铁没有所要求的高温热稳定性。因此，铸铁活塞环坯的磨

损最严重的表面上通常带有耐磨磨损层。

磨损层通常采用铬的化合物材料形成，它通常采用例如 EP 0 668 375 中所述的电解方法涂覆在活塞环坯体上。根据该申请的说明书的教导，采用电解方法在活塞环坯体上形成一种硬铬层。但是，难于在坯体材料与磨损层材料之间获得充分牢固的结合。这样会产生问题，因为这存在磨损层材料从坯体材料上撕掉的危险。当这种情况发生时，坯体材料表面上的较软材料在与汽缸相接触的部位就会发生磨损，结果显著缩短了活塞环的寿命。

另一个问题是：尽管两表面之间的结合比较牢固，但是涂层仍然会被逐渐磨掉。只要磨损层完整无缺，则活塞环的磨损进展缓慢。但是一旦该磨损层消失，则活塞环很快磨损。因此，难于及时确定更换活塞环的时间。

另一个问题是提高活塞环的高温氧化抗力。在 W09532314 中，提供了一种镍铝金属间化合物基合金，据认为该合金适合用于受到高且连续的热应力作用的部件，例如汽轮机叶片。据称该合金具有改善的耐热性、抗氧化性和热震抗力。但是，据认为，对于在磨损和热应力条件下使用的其它部件和元件，该化合物的硬度和耐磨性不足。

发明概述

本发明的目的是提供一种尤其设计用于中、高温用途例如活塞环的材料，该材料能够满足对耐磨性、回弹性、耐腐蚀性、硬度、热稳定性和延展性的必须要求。

本发明的另一个目的是提供一种活塞环，该活塞环没有现有技术存在的上述不足。由本发明的下述描述，本发明的其它特征和优点将变得显而易见。

根据本发明的第一个方面，本发明提供了包含活塞环基体的活塞环，其中，所述活塞环基体中含有至少占所述耐磨组合物总体积的 50%（体积）的金属间化合物合金。

包含金属间化合物合金的本发明的活塞环展示出出人意料的好的

优于包含更为传统类型的铸铁活塞环基体的活塞环的性能。

优选所述活塞环基体中含有至少占所述活塞环基体总体积的 70% (体积), 更优选 90-100% (体积) 的金属间化合物合金。

已发现主要由至少一种金属间化合物合金形成的活塞环在活塞环所处的极端环境下表现出非常良好的性能。对于设计用于海洋柴油机的大活塞环而言, 具有本发明组成的活塞环的质量得到显著改善, 从而降低了通过进一步涂覆来承受磨损的要求。这使得为了获得相同质量而进行的许多与涂覆有关的造价高的传统后处理步骤变得不再必要。

为了进一步改善根据本发明的活塞环, 有时优选在活塞环基体上设置涂层。尽管也可以采用其它涂层, 但是, 合适的是, 这种涂层包含本发明中的金属间化合物合金。

根据本发明的一个优选实施方案, 所述活塞环基体包含金属间化合物合金 NiAl 和 Ni_3Al 中的至少一种。还可能包含上述两种金属间化合物合金的混合物。

根据本发明的另一个优选实施方案, 所述活塞环基体包含金属间化合物合金 FeAl 和 Fe_3Al 中的至少一种。还可能包含上述两种金属间化合物合金的混合物。

根据本发明的第二个方面, 本发明提供一种用于中、高温场合, 特别是活塞环的耐磨组合物, 其中, 所述材料包含一种复合陶瓷化合物 (硬相)。所述复合组合物也包含至少一种金属间化合物合金。

本发明的耐磨组合物的优点之一是其抗屈服强度软化的能力最高达约 600°C 。活塞环在工作条件下局部承受 $400-500^\circ\text{C}$ 或者更高的温度并不鲜见。如果这种复合物中的金属材料 (基体) 出于某种原因发生高温软化, 不能支撑复合物中硬相的运动, 则硬相不太可能保持在原来位置。硬相会离开其原有位置, 并且, 然后, 起类似抛光剂的作用, 导致更大的磨损 (三体磨损)。

因此, 采用一种金属间化合物合金支撑复合材料中的陶瓷化合物很有益。金属间化合物合金的一个重要目的是在与汽缸套材料接触期

间保持硬相处于原来位置不动，以便甚至在上述的温度范围内，也能够避免前述的抛光效应。

在本发明的一个优选实施方案中，所述复合组合物包括由来自所述组的镍铝金属间化合物形成的基体。

因此，采用一种金属间化合物合金，例如镍的铝化物基体以支撑复合材料中的陶瓷化合物很有利。镍铝金属间化合物基体的一个重要目的是保持硬相处于原来位置不动。

根据本发明的耐磨组合物也包含一种硬相，该硬相优选至少包括一种选自于氧化铝、碳化铬、氧化铬和碳化硅，例如 Al_2O_3 ， Cr_3C_2 ， Cr_2O_3 和 SiC 的陶瓷化合物。

所述硬相改善了复合物的耐磨性和抗热疲劳变形的能力。同时，降低了本发明的组合物的热膨胀系数。在这种情况下，硬相与基体的相容性是一个重要因素。由于与基体材料的界面结合强度较高，故优选 Al_2O_3 与 Al 基金属间化合物一起使用。但是，其它硬相在这方面也很出色。

本发明的又一个目的是提供一种尤其用于大的柴油发动机的、由本发明的耐磨组合物构成的活塞环。

在本发明中还提供了一种尤其用于柴油发动机的活塞环，其中，所述活塞环包含一种由本发明的耐磨组合物构成的涂层。特别是当材料的成本构成总生产成本的很大一部分时，采用所述耐磨组合物作为基体上的涂层，尤其能够获得更加成本有效的产品。

虽然已参照具体的实施方案对本发明进行了详细描述，但是，对于本领域的专业人员显而易见的是：只要不偏离本发明的精神和范围，可以对本发明进行各种改变和修正。因此，应该了解的是：可以采用各种方法例如等离子喷涂、HVOF 喷涂或者其它相关的现有技术方法将本发明的组合物涂覆在一种基体，例如活塞、活塞环和汽缸套，或者至少部分上述部件上。

附图简述

现在，结合附图，对本发明的优选实施方案进行更详细描述。

图 1 是二维简单立方晶格中的超晶格位错的示意图。

图 2 是一张表，该表示出了在根据本发明一个实施方案的组合物和一种用于活塞环的名称为 Darcast 的著名铸铁的试验中，磨损率与暴露压力之间的关系。

图 3 是根据本发明的一种组合物的 SEM 照片。

图 4 是根据本发明的活塞环的一个实施方案。

优选实施方案详述

在根据本发明的优选实施方案中，提供了一种设计用于中、高温场合，特别是活塞环的耐磨复合组合物，其中，所述耐磨复合组合物包含一种由金属间化合物组合物和陶瓷化合物构成的陶瓷混合物。该耐磨复合组合物具体包含至少一种选自于 NiAl 和 Ni_3Al 的镍铝金属间化合物。所述一种或多种镍铝金属间化合物形成了添加有硬相的基体。

此处使用的术语金属间化合物是一类材料，可以认为这类材料的性能介于金属合金与陶瓷之间。它们也被认为是一类独一无二的金属材料，该材料能够在低于通常称作临界有序化温度 (T_c) 的一种临界温度下，形成长程有序的晶体结构。

具有适当组成的置换固溶体成为有序的基本条件是不相似的原子，即不同元素间的相互吸引力必须比同类原子高，以便降低发生有序化时的自由能。换言之，金属间化合物的有序度与键合性质密切相关。这种有序的金属间化合物通常在简单化学计量比周围较窄范围内存在。

镍的铝化物的有序晶体结构使其能够获得高的拉伸延展性。通过添加硼进行微合金化，可以进一步提高多晶 Ni_3Al 的延展性，所添加的硼偏析于晶界，抑制了脆性沿晶断裂的发生。

上述效应取决于晶体结构，可用二维简单立方晶格中的超晶格位错来表示，如图 1 所示。金属间化合物具有非常高的通常可在高温保持的屈服应力。有序合金中的变形受到超晶格或者成对的位错，即超位错的滑移的控制，如图 1 所示。该图是一种具有 AB 组成的二维有序晶格。第一个或者前面的位错产生一层反相畴，可以简单地认为该畴是一个错误键合层，第二个或者后面的位错使顺序重新恢复。超位错较低的移动性产生较高的屈服强度；即，随着温度升高，屈服强度增大而不是减小。

所述耐磨组合物包含由选自于 NiAl 和 Ni₃Al 的镍铝金属间化合物形成的基体。该组合物也包含一种选自于碳化铬、氧化铬和氧化铝，例如 Cr₂O₃，Cr₃C₂，SiC 和 Al₂O₃ 的陶瓷化合物。

下面给出本发明的实施方案的实施例。

实施例 1

通过将重量比如表 1 所示的下述组分制成混合物，制备出一种组合物。

表 1

编号	名称	元素	Ni	Al	Cr	Zr	Nb
1	NiAl-Nb	wt%	65-66	27-28	2-3	0.5-1	4-4.5

通过形成如表 1 所示的实施例 1 的各组分的混合物，制备出一种粉末。此外，采用 5-10%（体积）的 Al₂O₃ 替代 5-10%（体积）的初始混合物。采用现有技术加热所获得的组合物并将其涂覆在基体上，在基体上形成一种耐磨组合物。所获得的复合物具有良好的耐磨性、延展性和热稳定性。

图 2 是示出了在根据本发明的一个实施方案的组合物和一种用于活塞环的名称为 Darcast 的著名铸铁的试验中，磨损率与暴露压力之间的关系。

为了进一步说明本发明的性能，现参照图 3。该图是本发明耐磨组合物的一个优选实施方案的 SEM 照片。该照片揭示出基体中存在较暗的硬相“岛”。在这种情况下，硬相是碳化铬。通过基体与硬相之间的扩散，形成了一个在照片中也清晰可见的混合区。该混合区实现硬相与基体之间的牢固结合，并且，优选该混合区在硬相周围对称形成。

在下面的实施例 2 中介绍了根据本发明的耐磨组合物的另一个实施方案。

实施例 2

表 2

编号	名称	元素	Ni	Al	Fe	Mn	Ti	Zr	B
2	Ni3Al-Fe	wt%	77-78	9-10	11-12	0.5	0.5	0.01	0.1

通过形成如表 2 所示的实施例 2 的各组分的初始混合物，制备出一种粉末。此外，采用 5-10%（体积）的 Al_2O_3 替代 5-10%（体积）的初始混合物。采用例如现有技术对所获得的组合物热处理并将其涂覆在基体上，在基体上形成一种耐磨组合物。所获得的复合物具有良好的耐磨性、延展性和热稳定性。

实施例 3

在下面的表 3 中给出了根据本发明的耐磨组合物的第三个实施例。

表 3

编号	名称	元素	Ni	Al	Cr	C	Mn	Ti	Zr	B
3	Ni3Al-Cr	wt%	81-83	8-9	7-8	0.1	0.4-0.5	1	0.6	0.1

通过形成如表 3 所示的实施例 3 的各组分的混合物，制备出一种

耐磨组合物。与前述实施例相比，该实施例中采用碳化铬作为硬相。根据前述实施例，将硬相 Al_2O_3 添加至表 3 中的混合物中，能够获得比表 3 中的混合物更高的热稳定性。尽管 Al_2O_3 是上述实施例中硬相化合物的优选候选物，但是，采用其它硬相化合物也能够获得优异的结果。

实施例 4

在下面的表 4 中给出了根据本发明的耐磨组合物的第四个实施例。

表 4

编号	名称	元素	Fe	Al	Cr	C	Mo	Ti	Zr	B
4	Fe3Al-Cr	wt%	Rem'	13-17	2-6	0.1	0.1-1.5	1	0.6	0.1

*Rem = 余量

当然可以将任何选自于碳化铬、氧化铬、碳化硅和氧化铝，例如 Cr_2O_3 ， Cr_3C_2 ，SiC 和 Al_2O_3 的硬相与表 1-4 中任何给定组成一起组合使用。还应该认识到：根据本发明的第一个方面，通过铸造根据例如表 1-4 中的一种任选组成而无需添加硬相，能够提供一种活塞环。

现在介绍根据本发明的第一个方面的活塞环基体的铸造。在惰性气体中熔炼用于铸件的原材料。在表 5 中给出了制造约 100kg 包含 Ni_3Al 的材料组合物的熔炼方法实例。

表 5

步骤	时间	效果	作用
1	0	60kw300Hz	开始热处理
2	+20 分钟	80kw400Hz	开始反应
3	+65 分钟	145 kw	所有 Ni 被熔化
4	+85 分钟	100 kw	1530℃
5	+85 分钟	100 kw	采用含 Ca 化合物覆盖
6	+90 分钟	100 kw	添加化合物
7	+95 分钟	100 kw	1533℃

之后，将所述组合物倒入模具中。该模具优选砂型，采用 CO_2 硬化比较合适。模铸步骤之后，可以将活塞环基体作为一种已知基体进行处理，以便提供一种根据本发明的活塞环。

图 4 是本发明中的活塞环的一个实施方案。该活塞环优选包括由所述耐磨组合物构成的涂层。在本发明的第二个优选实施方案中，活塞环由本发明的耐磨组合物制成。

将会意识到，本发明不受此处述及的实施方案和实施例的限制。例如，为了调整某方面的性能，还可以向耐磨组合物中添加其它物质。除表 1-3 所示之外的其它的混合物以及它们的组合物也可能处于本发明的范围之内。根据具体条件，硬相，例如氧化铬、碳化硅、 Cr_3C_2 和 Al_2O_3 在总组合物中的含量可以高达 50%（体积），优选 1-30%（体积），最优选 5-10%（体积）。

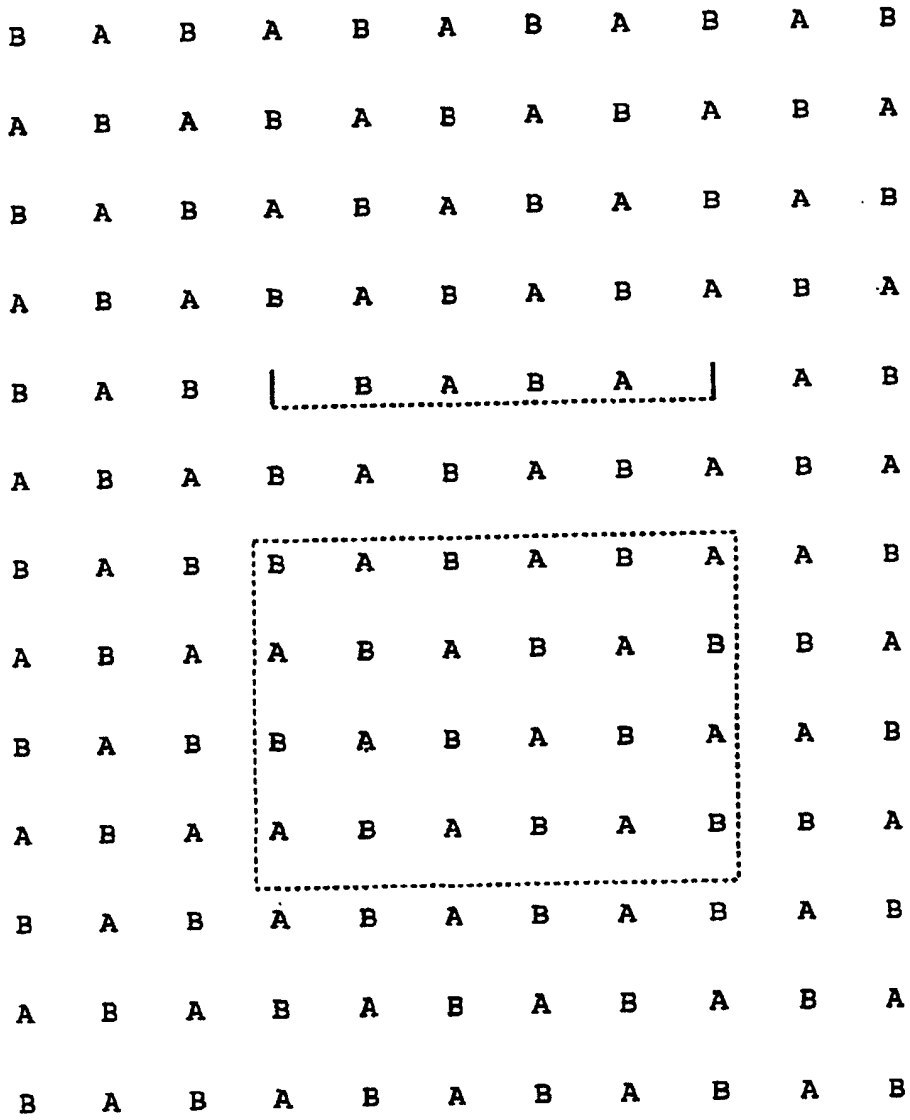


图1

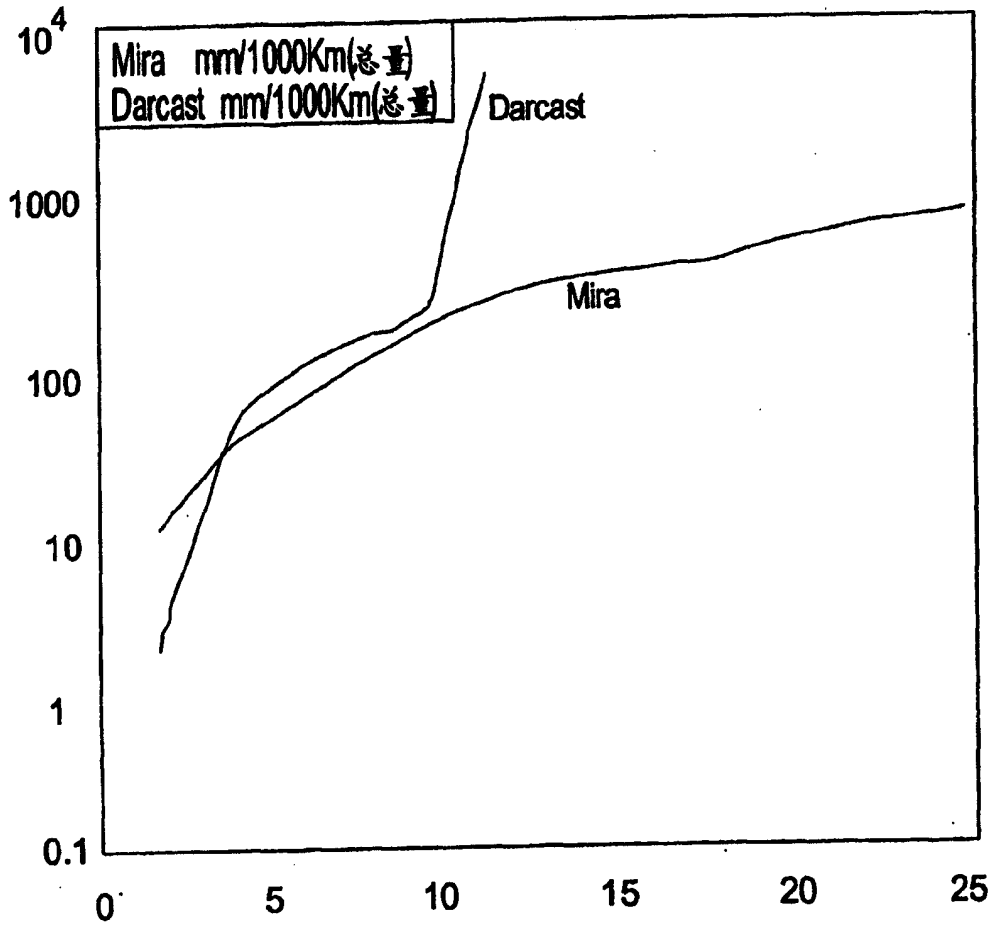


图 2

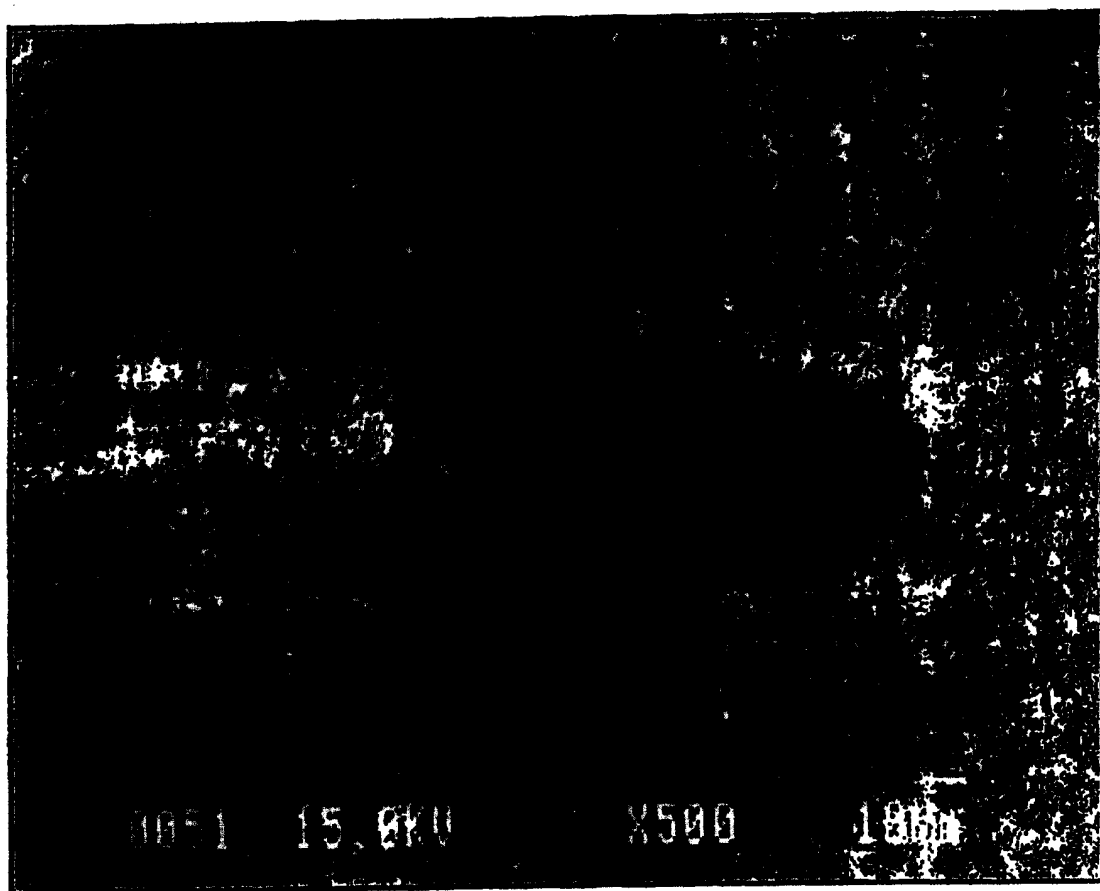


图 3

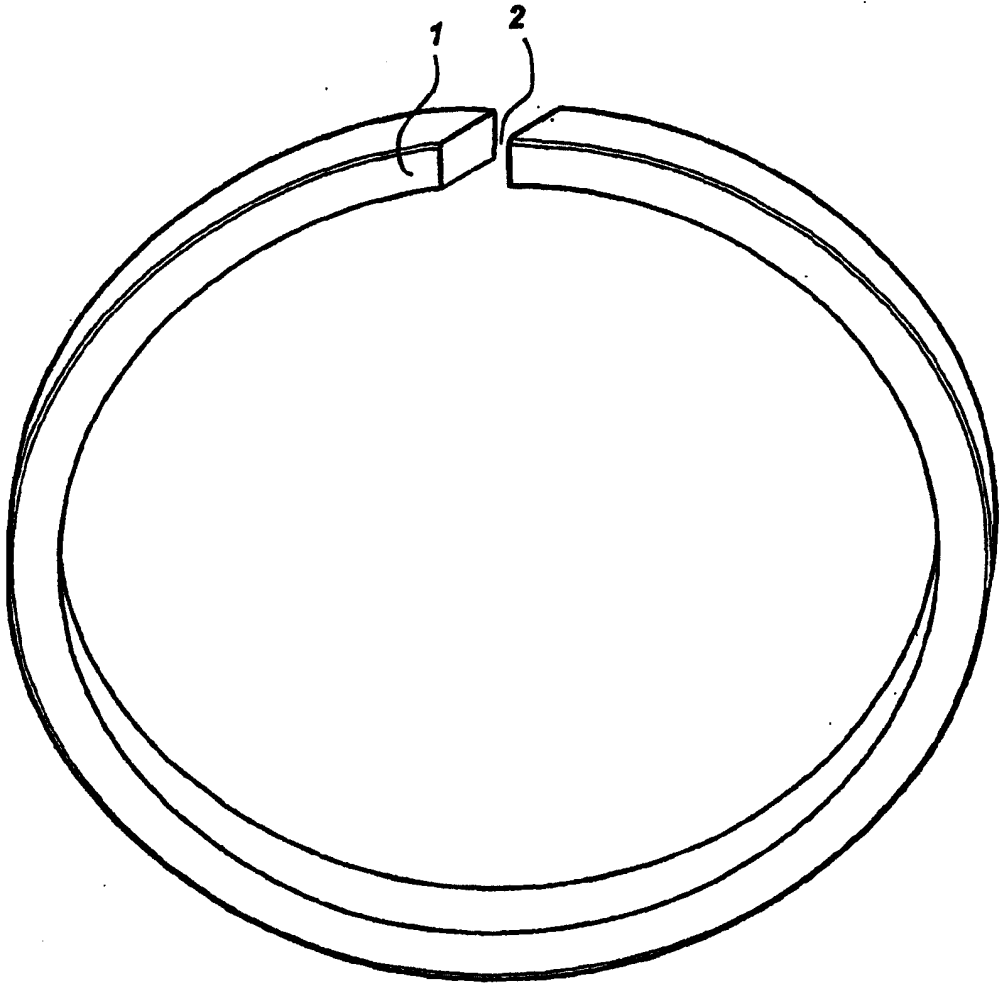


图 4