

Изменение состава и свойств электрода-инструмента в условиях электроискрового легирования сплавом Al-Sn

Е. В. Юрченко^а, В. И. Юрченко^а, И. В. Яковец^а, А. И. Дикусар^{а,б}

^аПриднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

^бИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: dikusar@phys.asm.md

Показано, что в условиях электроискрового легирования алюминиевого сплава (Д1) электродом-инструментом из сплава Al-Sn поверхностный слой электрода обогащается оксидами и элементами катода. Оксиды вызывают повышение электрического сопротивления и дополнительный нагрев электрода, снижая эффективность легирования, что обуславливает необходимость периодической модификации рабочей поверхности электрода.

Ключевые слова: электроискровое легирование, алюминий, наноструктурирование, износостойкость, оксиды олова.

УДК 621.9.048.4

ВВЕДЕНИЕ

Одним из решений проблемы повышения эксплуатационных характеристик деталей машин является использование алюминиевых сплавов. Дальнейшее расширение применения алюминиевых сплавов сдерживается низкой износостойкостью рабочих поверхностей деталей машин, что не позволяет обеспечить их требуемую долговечность. Для повышения их долговечности необходимо на изнашивающихся поверхностях создавать упрочненные слои с улучшенными физико-механическими свойствами.

Наиболее распространенными способами повышения износостойкости и восстановления изношенных поверхностей алюминиевых деталей в настоящее время являются различные виды сварки и наплавки. Однако при наплавке и сварке к детали подводится большое количество тепла, что ведет к ее короблению и необходимости последующей обработки. Кроме того, при этих видах ремонта износостойкость восстановленных поверхностей практически не изменяется и остается на невысоком уровне.

В последнее время все большее распространение при восстановлении размеров изношенных деталей получает электроискровое легирование (ЭИЛ), позволяющее получить покрытия с высокой износостойкостью [1–6].

Установлено, что на алюминиевых сплавах с помощью электроискрового легирования электродами из сплава Al-Sn можно получить износостойкое покрытие, которое в 5–6 раз превышает износостойкость закаленной стали [7–11]. Особенностью такого покрытия является наличие в его структуре микро- и нановолокон оксида олова (рис. 1), которые обладают высокой микротвердостью. Например, микротвердость кри-

сталлического SnO₂ достигает 1200 кг/мм² [12]). По существу, формирование нанонитей в условиях ЭИЛ электродом-инструментом (ЭИ) из сплава Al-Sn является аналогом электроспиннингового изготовления нанонитей [13] или метода их получения из расплавов под давлением через мембрану [14].

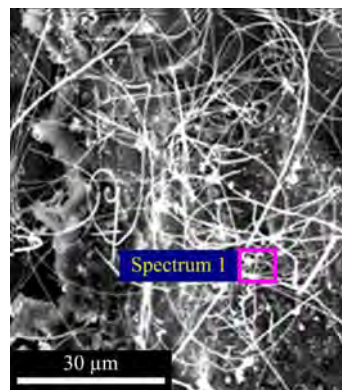


Рис. 1. Морфология поверхности покрытия после обработки алюминиевого сплава Д1 электродом-инструментом из сплава Al-Sn.

Изучение механизма образования микро- и нанонитей в покрытии показало, что на процесс большое влияние оказывают как химический состав ЭИ, так и его структура. Диаграмма состава системы алюминий – олово показывает (рис. 2 [15]), что сплав, из которого сделан электрод-инструмент, представляет собой механическую смесь элементов Al и Sn, а структура – зерна алюминия, окруженные тонкой сеткой чистого олова (рис. 3).

Поскольку при температуре поверхности электрода-инструмента, превышающей 232°C, двухфазная система Al-Sn будет представлять собой расплавленные частицы олова в твердой матрице алюминия, то именно эти частицы под

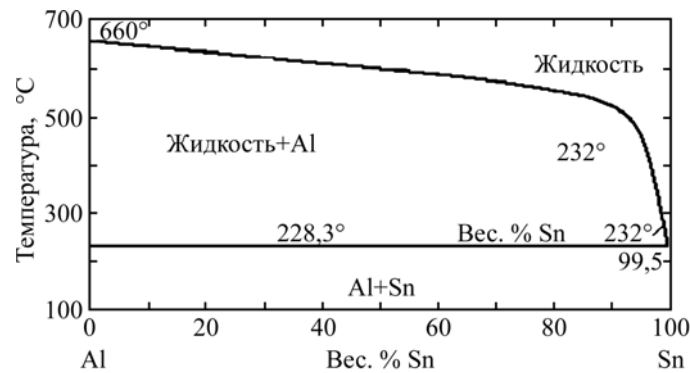


Рис. 2. Диаграмма состояния системы алюминий – олово [15].

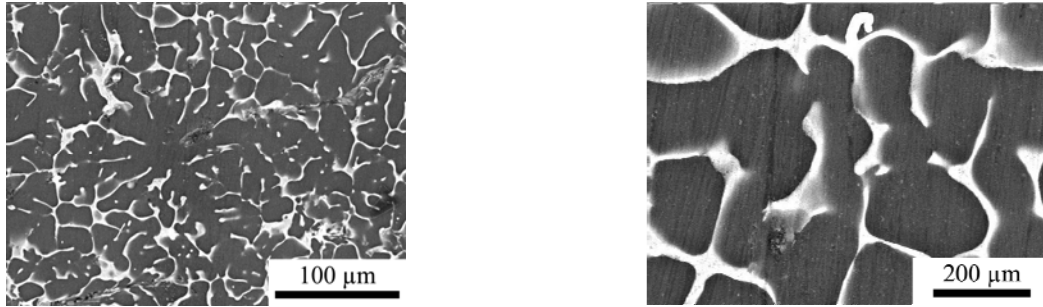


Рис. 3. Микрофотографии структуры электрода из сплава Al-Sn при различном увеличении (светлая сетка – олово, темные зерна – алюминий).

Таблица 1. Химический состав сплава Д1 по ГОСТу 4784-97

Массовая доля элементов, %									
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ti+Zr	Остальное – Al
0,20–0,8	0,7	3,5–4,5	0,4–1,0	0,4–0,8	0,10	0,25	0,15	0,20	91,5–94,1

воздействием пондеромоторных сил будут вытягиваться в нити, чему способствует расположение олова в матрице алюминия в виде тонкой сетки. Вследствие того, что процесс происходит на воздухе, эти нити за счет окисления олова будут покрываться слоем SnO_2 , который имеет повышенную твердость.

Однако в процессе ЭИЛ электродом-инструментом из сплава Al-Sn могут происходить существенные изменения их состава и структуры, что должно приводить к изменению работоспособности электрода-инструмента.

Настоящая работа посвящена исследованию изменений состава, а также условий эксплуатации и работоспособности электрода-инструмента из сплава Al-Sn в процессе ЭИЛ. Очевидно, что изменение условий ЭИЛ может привести к невозможности получения наноструктурированных покрытий и к полной потере работоспособности ЭИ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс обработки осуществлялся на установке для автоматического нанесения ЭИЛ покрытий, подробно описанной в [7]. Параллельно производились измерения температуры электрода-инструмента из сплава Al-Sn (процесс получения электрода-инструмента описан в [7]).

Температура измерялась хромель-копелевой термопарой, конец которой был зачеканен в отверстие, расположенное на расстоянии 5 мм от рабочего конца электрода-инструмента. Измерения температуры проводили в процессе постоянной работы установки ALIER-31 при ЭИЛ алюминиевого сплава Д1 (состав приведен в табл. 1) электродом-инструментом из сплава Al-Sn (рис. 4).

Элементный состав сплава определялся с использованием сканирующего электронного микроскопа (Tabltop TM-3000 / Хитачи, Япония) и EDX-приставки к этому микроскопу. Элементный анализ осуществляли на исходной поверхности электрода-инструмента, а также после различных условий его работы. Использовали следующие режимы работы установки ALIER-31, Дж: 5 режим энергии ~ 0,79; 6 режим энергии ~ 1,58; 7 режим энергии ~ 3,15.

Во всех случаях использовали значения коэффициента энергии 0,8 при амплитуде 0,5. Исследование элементного состава поверхности проводили при скорости перемещения электрода-инструмента относительно образца 0,5 мм/с. При этом наносилось от 4 до 20 слоев покрытия. Измерение элементного состава электрода-инструмента осуществляли после окончания ЭИЛ, то есть после нанесения 4 или 20 слоев.

Очевидно, что время нанесения 20 слоев существенно (в 5 раз) превышало время нанесения 4 слоев. Таким образом, исследовали изменение элементного состава электрода-инструмента Al-Sn в зависимости как от интенсивности процесса ЭИЛ, так и от времени обработки. Параллельно с измерением элементного состава образцы электрода-инструмента исследовали, используя XRD-анализ (рентгенофазовый анализ).

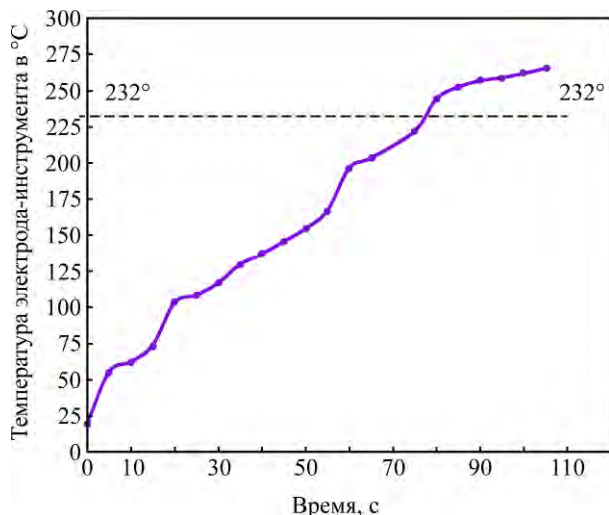


Рис. 4. Изменение температуры ЭИ из сплава Al-Sn в процессе нанесения покрытия на алюминиевый сплав Д1 на установке ALIER-31 (режим 5, скорость движения электрода $V = 1$ мм/с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 приведен график изменения температуры ЭИ в зависимости от времени работы. Непрерывный рост температуры можно объяснить постоянным подводом теплоты к ЭИ в результате действия искрового разряда, а также следствием изменения химического состава поверхности ЭИ из-за образования оксидов олова, имеющих повышенные теплоемкость и удельное электрическое сопротивление. Очевидно, что нагрев ЭИ вызывает повышение электросопротивления, что в свою очередь приводит к еще большему нагреву ЭИ. Важно отметить, что в процессе ЭИЛ ЭИ из сплава Al-Sn могут достигаться такие условия, что средняя температура ЭИ превышает температуру плавления олова. Известно, что в основе ЭИЛ лежат локальное плавление и его перенос. Достижение же в процессе обработки на поверхности детали локальной температуры, превышающей температуру плавления Sn, может приводить к образованию нанонитей. Как следует из результатов, показанных на рис. 4, окисление поверхности, вызывающее значительное повышение средней температуры ЭИ, должно затруднять процесс ЭИЛ, сопровождающийся образованием нанонитей.

Усредненный химический состав ЭИ в зависимости от режимов ЭИЛ и времени наработки

приведен в табл. 2 (коэффициент энергии – 0,8; амплитуда – 0,5, скорость перемещения электрода – 0,5 мм/сек). Важно подчеркнуть, что представленные данные EDX-анализа соответствуют содержанию элементов в поверхностном слое ЭИ.

Результаты элементного (EDX) и рентгенофазового анализов показали следующее:

1. В исходных образцах электродов-инструментов содержание Al и Sn находится в пределах, допускаемых ГОСТом, то есть Al ~ 68%, Sn ~ 20%.

2. Рентгенофазовый анализ показал, что в исходном ЭИ, еще не использованном при ЭИЛ с вероятностью $\eta > 0,8$, содержатся: Al ($\eta = 0,85$), Sn ($\eta = 0,83$), Fe ($\eta = 0,86$) и небольшие примеси Cu с вероятностью $0,8 > \eta > 0,7$. Окислы Al, Sn, Cu не обнаружены, хотя согласно элементному анализу они в этом образце присутствуют (количество кислорода в исходном материале ЭИ в среднем 9%, см. табл. 2). Это говорит о том, что в материале электрода оксиды находятся в аморфном, некристаллическом состоянии.

3. Во время процесса ЭИЛ происходит интенсивное окисление поверхности ЭИ. Если в исходном образце содержание кислорода составляло $\sim 7 \div 11\%$, то после непродолжительного времени работы оно возросло до $\sim 29 \div 45\%$, то есть почти в 4 раза. При этом следует отметить некоторые особенности изменения количества кислорода в электроде: с увеличением энергии искрового разряда, при переходе с 6 режима работы на 7, содержание кислорода, а соответственно и оксидов возросло в 1,5 раза, а по сравнению с исходным содержанием – в 5 раз. Логично предположить, что образовавшиеся на поверхности электрода оксиды из сплава Al-Sn (наряду с теми, которые образуются в межэлектродном промежутке) в таком мелкодисперсном виде также переносятся на катод, образуя износостойкое покрытие.

При низкой энергии импульсного разряда (5 режим, образец 3, табл. 2) окисление элементов электрода происходит, но с меньшей интенсивностью. При большой длительности процесса ЭИЛ содержание кислорода достигает такой же величины (29%), как и при высокой интенсивности энергии импульсного разряда, но при гораздо меньшей длительности процесса. Таким образом, процесс образования окислов на электроде можно регулировать либо увеличением интенсивности режима обработки, либо его длительностью при снижении интенсивности.

4. При проведении процесса ЭИЛ с электрода переносится как Al, так и Sn, но в разной степени, причем унос зависит от режимов обработки. При невысокой энергии импульсного разряда (режим 5, образец 3, табл. 2) олово практически

Таблица 2. Химический состав ЭИ до и после использования в зависимости от режимов ЭИЛ на установке ALIER-31

Номер образца	Массовая доля элементов, %					Примечание
	Al	Sn	Fe	O	Zn	
1	67,8	19,6	1,10	11,5	0,2	Исходный образец электрода (верх)
2	68,4	23,0	1,00	7,3	0,25	Исходный образец электрода (низ)
3	32,0	38,2	0,25	28,6	0,8	5 режим; 20 слоев
4	56,3	13,6	0,40	29,2	0,0	6 режим; 4 слоя
5	39,6	12,0	0,50	45,1	2,8	7 режим; 4 слоя

не уносится (на электроде остается 38%), но уносится больше алюминия (было 68%, стало 32%). В результате такой обработки содержание Al и Sn на электродной поверхности выравнивается. При повышении интенсивности искровых разрядов (режим 6, образец 4, табл. 2) соотношение уноса Al и Sn меняется – больше уносится Sn. Можно предположить, что при более интенсивных режимах обработки происходит больший нагрев ЭИ и, как следствие, в большей степени окисляется Sn.

5. В процессе ЭИЛ происходит взаимное обогащение элементами электрода-инструмента и электрода-образца, то есть часть элементов переносится не только с ЭИ на образец, образуя покрытие, но и с образца на электрод-инструмент, образуя вторичные структуры. Характерным индикатором такого процесса является наличие Zn в ЭИ после обработки. В исходном образце электрода-инструмента цинка содержится всего 0,2%. При интенсивном режиме работы (образец 5, табл. 2) его содержание возрастает на порядок 2,8%, что, очевидно, связано с избирательным переносом его с образца из сплава Д1 (в котором содержание Zn составляет ~ 1%) на электрод.

Как следует из приведенных результатов, работая поверхность ЭИ в процессе обработки ЭИЛ покрывается слоем окислов, в результате чего рост толщины покрытия при дальнейшей обработке снижается и возобновляется только после модификации рабочей поверхности ЭИ. Опыт показывает, что такая модификация необходима после нанесения не более четырех–пяти слоев покрытия при 5÷7 режимах работы установки «ALIER-31».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При ЭИЛ ЭИ из сплава Al-Sn вследствие повышения температуры анода происходит локальное плавление фазы олова, находящейся в межзеренном пространстве в виде тонкой сетки, что, благодаря наличию электромагнитного поля, способствует образованию наноразмерных волокон в процессе переноса на катод и получению на нем наноструктурированного покрытия.

2. В процессе ЭИЛ элементы, входящие в состав электрода-инструмента, частично окисляются еще до выхода в межэлектродное пространство и в таком виде также могут переноситься на образец.

3. Образование оксидов на поверхности ЭИ в процессе обработки приводит к постоянному росту средней температуры ЭИ, то есть это процесс с положительной обратной связью: образование оксидов – рост температуры – дополнительное образование оксидов и т.д., что в итоге приводит к потере работоспособности ЭИ.

4. Оксиды на поверхности электрода-инструмента и покрытия находятся в аморфном состоянии и рентгенофазовым анализом не определяются.

5. В процессе ЭИЛ происходит взаимодействие электрода-инструмента и образца, в результате чего материал электрода-инструмента (анода) частично обогащается материалом катода.

6. Для повышения эффективности нанесения покрытия необходимо периодически модифицировать рабочую поверхность электрода-инструмента с целью удаления поверхностного слоя, обогащенного элементами образца (катода) и оксидами.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (проект № 15.817.02.05А), а также Приднестровского госуниверситета им. Т.Г. Шевченко и европейского проекта Oil@Sugar (IRSES, GA-2011-295202).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lazarenko B.R., Lazarenko N.I. *Electrospark Machining of Metals*. Lazarenko B.R., Ed. Consulting Bureau, New York, USA, 1964. 75 p.
2. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычев В.С. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Киев: Наукова думка, 1976. 220 с.
3. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.

4. Parkansky N.Y., Boxman R.L., Goldsmith S. Development and Application of Pulsed – Air-Arc Deposition. *Surf Coat Tech.* 1993, **6**, 268–273.
5. Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В., Иванов В.И., Величко С.А., Ионов П.А. *Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструмента (Теория и практика)*. Саранск: Красный Октябрь, 2003, 504 с.
6. Paustovskii A.V., Tkachenko Yu.G., Alfintseva R.A., Kirilenko S.N., Yurchenko D.Z. Optimization of the Composition, Structure and Properties of Electrode Materials and Electrospark Coatings for Strengthening and Reconditioning of Metal Surfaces. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(1), 4–12.
7. Yurchenko V.I., Yurchenko E.V., Fomichev V.M., Baranov S.A., Dikumar A.I. Obtaining of Nanowires in Conditions of Electrodischarge Treatment with Al-Sn Alloy. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2009, **45**(4), 259–264.
8. Dikumar A.I. Obtaining Nanowires under Conditions of Electrodischarge Treatment In: *Nanowires: Implementations and Applications*. Abbas Hashim Ed. IntechOrg, 2011. 357–374.
9. Agafii V.I., Yurchenko V.A., Yurchenko V.I., Fomichev V.M., Petrenko V.I., Dikumar A.I. Wear Resistance of Coatings Manufacturing by Electric Spark Plating with Al-Sn Electrodes. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(6), 488–492.
10. Agafii V.I., Petrenko V.I., Fomichev V.M., Yurchenko V.I., Yurchenko E.V., Dikumar A.I. Deposition of Al-Sn coatings on Aluminum Surface Using Electrospark Alloying and Their Wear Resistance under Dry Friction. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(3), 181–188.
11. Agafii V.I., Yurchenko E.V., Yurchenko V.I., Petrenko V.I., Dikumar A.I. Deposition of Al-Sn Nanostructured Coatings on Aluminum Surface Using Electrospark Alloying and Their wear resistance under Labricated Friction. *Proceedings «2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, German-Moldovan Workshop on Novel Nanomaterials and Biomedical Applications»*. Chisinau, Moldova, April 18-20, 2013, p. 227–230.
12. Лебедева С.И. Определение микротвердости минералов. М.: Изд-во. АН СССР, 1963. 104 с.
13. Bhardwaj N., Kundu S.C. Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique. *Biotechnol Adv.* 2010, **28**, 325–347.
14. Dresselhaus M., Yu-Ming Lin, Rabin O., Black M., Kong J., Dresselhaus G. Nanowires In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. B. Bhushau, Ed. Springer. 2007, p. 113–160.
15. Вол А.Е. *Строение и свойства двойных металлических систем*. М.: Физматгиз. 1959. 755 с.

Поступила 26.01.15

После доработки 12.03.15

Summary

It is shown that at an electrodischarge treatment of Al (alloy D1) by a tool-electrode from the Al-Sn, the surface layer of the electrode is enriched with oxides and elements of the cathode. The oxides cause an increase in the electrical resistance as well as an additional heating of the electrode, thus decreasing the efficiency of doping. This necessitates periodic modifications of the working electrode surface.

Keywords: electrospark alloying, aluminum, nanostructuring, wear resistance, tin oxides.