

УДК 539.74.4

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРОНИКНОВЕНИИ В АЛЮМИНИЙ КОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА И ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Герцрикен Д.С.¹, Мазанко В.Ф.¹, Миронов Д.В.², Миронов В.М.²,
Михайлов В.В.³, Перетятку П.В.^{4*}, Кракан К.Д.⁴

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина

²Самарская государственная сельскохозяйственная академия, п. Усть-Кинельский Самарской обл., Россия

³Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Молдова

⁴Бэлцкий Государственный Университет им. А.Руссо, г. Бэлць, Молдова

Особенности фазообразования при проникновении в алюминий компонентов воздуха и железа в процессе электроискрового легирования представлены в данной работе. Результаты исследований доказывают, что в процессе внедрения легирующих элементов при электроискровом разряде обнаружено проникновение в обрабатываемую поверхность газов рабочей среды, а использование железного порошка в процессе формирования покрытий из металлов и сплавов позволяет получить в поверхностных слоях свойства, обеспечивающие необходимые эксплуатационные характеристики.

Ключевые слова: электроискровое легирование, формирование новых фаз, рабочая среда, железный порошок.

În lucrare sunt prezentate particularitățile formării fazelor în procesul alierii prin scînteii electrice la pătrunderea componentelor aerului și a fierului în aluminiu. Rezultatele cercetărilor au demonstrat că în procesul introducerii elementelor de aliere la descărcarea prin scînteii electrice s-a depistat pătrunderea în suprafața prelucrată a gazelor mediului în care se efectuează prelucrarea, iar utilizarea pulberilor de fier în procesul formării acoperirilor de metale și aliaje permite obținerea în straturile superficiale proprietățile care asigură caracteristicile de exploatare necesare.

Cuvinte-cheie: alierea prin scînteii electrice, formarea noilor faze, mediu de prelucrare, pulbere de fier.

This paper presents peculiarities of phase formation at the ingress of air and iron components in aluminum by electro-spark alloying. Research results have shown that at the introduction of alloying elements on electric spark discharge the ingress of the gas from the processing media in the work surface was detected, and the use of iron powder in the formation of coatings of metals and alloys allows to gain properties that provide required operating characteristics in the superficial layers.

Keywords: electro-spark alloying, formation of new phases, processing media, iron powder.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в равновесных условиях растворимость газов воздуха в алюминии в твердой фазе пренебрежимо мала: $3 \cdot 10^{-8}$ % O, $1 \cdot 10^{-11}$ % N, $\sim 10^{-19}$ % Ar [1], и твердые растворы данных элементов в алюминии практически не существуют. Образование нитрида алюминия особенно при низких температурах также затруднено. Оно возможно лишь при использовании сложных методов, таких как самораспространяющийся высокотемпературный синтез; химические реакции при сгорании ультрадисперсных порошков, сжигание в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нитридами других металлов полученных с помощью

электрического взрыва алюминиевых проволочек в нейтральных средах и др. [2-4].

В таком случае в конечных продуктах горения в лучшем случае содержится до 40 % мас. нитрида алюминия. Взаимодействие с кислородом без нагрева также практически неосуществимо иначе, чем с помощью медленного диффузионного переноса атомов кислорода через тонкий до 20 мкм плотный слой оксида Al_2O_3 .

Что же касается атомов железа, то их растворимость в алюминии в равновесных условиях не превышает сотых долей процента – 0,01 [1]. В то же время алюминий хорошо растворяется в железе (~ 20%).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

2.1. МАТЕРИАЛЫ

Эксперименты проводили на алюминии марки АВ 000, из которого делали образцы различной формы в зависимости от применяемых методов изучения. Рабочая поверхность образцов подвергалась после шлифовки механическому и электрополированию. Максимальная высота микровыступов не превышала 0,05 мкм. Аноды изготавливали из алюминия той же марки и железа технической чистоты (~99 % Fe). В ряде экспериментов на подлежащую обработке поверхность образцов гальваническим способом наносили слои толщиной до 1 мкм железа, содержащие радиоактивный изотоп ^{55}Fe . Отклонение от равномерности покрытия по толщине и радиоактивности не превышало 3 – 5 %. Равномерность радиоактивности покрытий контролировалась путем автордиографирования покрытых поверхностей, толщины – с помощью профилографа. В этом случае р/а изотопы не использовали, но нанесение покрытий осуществлялось аналогично нанесению покрытий, содержащих радиоактивные изотопы, т.е в том же электролите и по тем же режимам.

Для нанесения на образец гальванического железного покрытия использовали электролит такого состава: 500 мг/мл. хлорного железа $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 250 мг/мл. очищенной поваренной соли NaCl , 3 мг/мл. соляной кислоты HCl , 2 – 3 капли насыщенного раствора FeCl_3 , меченого изотопом ^{55}Fe . Радиоактивность электролита с атомами ^{55}Fe не превышала 10 мКи.

2.2. ЭЛЕКТРОИСКРОВАЯ ОБРАБОТКА И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Для обработки образцов искровыми разрядами и нанесения покрытий использовали промышленную установку ЭФИ-10М [5], состоящую из генератора импульсных токов и блока нагрузений (рис. 1). Принцип ее действия основан на

генерировании электроискровых разрядов между двумя электродами (катодом – обрабатываемое изделие и анодом – материал, предназначенный для легирования обрабатываемой поверхности) при подаче на них напряжения с генератора. Энергия искрового разряда изменялась в интервале $W \sim 0,9-6,4$ Дж. Частота следования разрядных импульсов $\nu > 60$ Гц. Длительность импульса τ_i составляла 200 мкс. В экспериментах применяли как традиционный (контактный) метод, так и бесконтактный метод легирования, при котором величина межэлектродного промежутка МЭП l составляла 0,5 и 2 мм.

Эксперименты проводили на воздухе. Однако при изучении взаимодействия алюминия с инертными газами в воздушной среде внутри специальной камеры добавляли небольшое количество радиоактивного изотопа криптона ^{85}Kr .

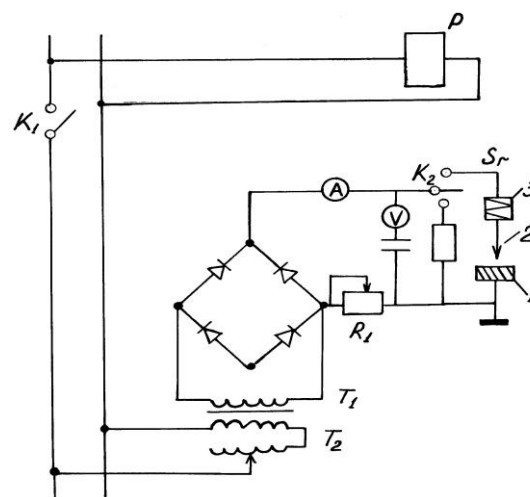


Рис. 1. Схема устройства для обработки металлов электрической искрой [8]:
1 – образец, 2 – вспомогательный электрод,
3 – вибратор

2.3. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Исследования атомной диффузии, особенностей локализации проникающих атомов и изменения фазового состава на поверхности обработанных металлов и в переходной зоне между покрытием и матрицей изучали с помощью комплекса стандартных методов, базирующихся на различных принципах [6-10].

Для определения формы концентрационного профиля проникающих атомов применялись методы исследования, связанные с использованием радиоактивных изотопов и характеристического рентгеновского излучения [8-10].

Фазовый состав определяли методами рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, Мессбауэровской спектроскопии, ВИМСа и ПЭМ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Как показали проведенные эксперименты, в условиях искровых разрядов с энергией 6,4 Дж и величиной межэлектродного промежутка 0,5 мм, а анод и катод (образец) изготовлены из алюминия, при взаимодействии алюминия с воздухом возникает оксид Al_2O_3 , нитрид AlN и твердые растворы газов воздуха в алюминии с ГЦК решеткой и параметром a , увеличившемся на 0,0039 нм. Также сохраняется симметрия фаз внедрения. У кристаллической решетки нитрида алюминия, образовавшегося при ЭИЛ, структура вюрцита (ZnO , или $H3$ по классификации [6]), отличающейся от ГПУ-решетки типа $H1$ только наличием дополнительных линий на больших углах. Параметры решетки составляют $a = 0,31112$ нм и $c = 0,49755$ нм, что несколько выше данных, полученных при исследовании взаимодействия алюминия с азотом в равновесных условиях. Возможно, это связано с избытком азота, но также не исключено, что в нитриде растворились другие элементы внедрения. В оксиде алюминия $\alpha-Al_2O_3$ тоже нарушается стехиометрическое соотношение компонентов при сохранении симметрии ромбоэдрической кристаллической структуры, и параметр a на 0,00008 нм больше, угол α имеет практически то же значение $55^\circ 16'$ ($55^\circ 17'$ в равновесных условиях [11]). Также есть незначительное количество пор, содержащих аргон, размером ~ 1 мкм. Что же касается карбида алюминия Al_4C_3 , то его рефлексы не обнаружены, очевидно, в связи с его малым

содержанием в атмосфере. Следует отметить, что, как показано выше, при взаимодействии молибдена с газами воздуха также не возникают карбиды.

Подобно тому, что наблюдалось на парах $Mo-Fe$, $Cu-Fe$, [12] увеличение энергии разряда при взаимодействии на воздухе алюминия с другим металлом, в данном случае с железом, приводит к росту протяженности формирующегося покрытия и диффузионной зоны между покрытием и подложкой. При значениях W 0,3, 0,9, 3,1, 6,4 Дж протяженность зоны миграции железа в алюминий составляет соответственно 40, 55, 80 и 120 мкм (рис. 2). Содержание железа в алюминии возрастает в 1,5 раза и доходит до 60% ат.

Отметим, что форма концентрационных профилей распределения и глубины проникновения изотопов ^{55}Fe и ^{26}Al совпадает таковыми для стабильных изотопов, полученными микрорентгеноспектральным методом.

Изменяется и фазовый состав диффузионной зоны. С ростом энергии разряда появляются новые фазовые составляющие. При 0,3 и 0,9 Дж возникает только твердый раствор железа в алюминии, то при 3,1 Дж начинается упорядочение и возникают следы фазы с кубической структурой типа $K23$ по классификации [6], предположительно, Fe_3Al , поскольку на рентгенограммах присутствуют слабые линии, соответствующие отражениям от плоскостей (111), (220) и (400), т.е. рефлексы с наибольшей интенсивностью при съемках в Co -излучении. Расположены они, однако на больших углах, что означает избыток железа в данном соединении. При 6,4 Дж также происходит упорядочение и образуются интерметаллические соединения Fe_3Al и $FeAl$ (типа $CsCl$, или $K3$ [6]), которые отличаются от стехиометрического состава соответствующих равновесных фаз, примерно $Fe_{3+x}Al_{1-x}$ и $Fe_{1+x}Al_{1-x}$. Что же касается фаз внедрения: оксидов и нитридов железа и алюминия с той же симметрией, что и в равновесных условиях, но с нарушенной стехиометрией, то они образуются при всех значениях энергии

разряда. Отметим, что помимо образования оксида алюминия за счет кислорода поступающего в алюминий из воздуха при формировании железного покрытия,

происходит также распад исходной окисной пленки на алюминии под действием искровых разрядов.

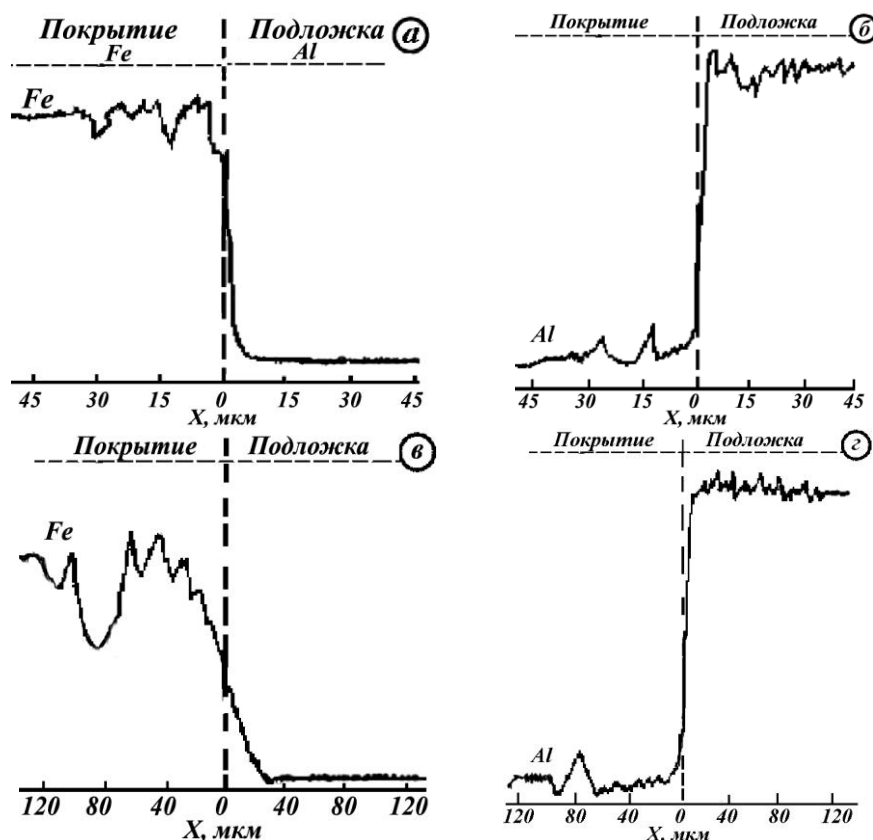


Рис. 2. Концентрационные кривые распределения железа (а, в) и алюминия (б, г) в покрытии после ЭИЛ с энергией разряда 0,3 Дж (а, в) и 6,4 (б, г)

Высвободившиеся атомы кислорода мигрируют в железо, и, таким образом, в железе возникают встречные потоки кислорода, при этом минимальное содержание находится на расстоянии от поверхности $\sim 25, 35, 60$ и $95 \mu\text{m}$ в зависимости от энергии.

Таким образом, установлено, что на процесс введения в искровом разряде различных легирующих примесей в металлы и сплавы, находящиеся в разном структурно-фазовом состоянии, всегда накладывается проникновение газов среды, в которой осуществляется обработка. Это необходимо учитывать, поскольку состав, а, следовательно, и свойства поверхностного слоя, как правило, отличаются от требуемых для успешной эксплуатации. И это можно использовать для создания необходимого состава и свойств поверхностных слое металлических изделий, учитывая, что в

данной работе рассмотрены многие конструкционные материалы и промышленные режимы обработки искровыми разрядами.

Рассмотрим, какие изменения вносит наличие в воздушной среде порошка железа с размером порошинок $60-100 \mu\text{m}$ в особенности фазообразования, формирования концентрационного профиля атомов легирующей примеси, глубины проникновения и подвижности атомов. Для введения частичек железа в межэлектродное пространство применялось специальное устройство, представляющее собой контейнер с порошком и подведенную к железному аноду трубку с внутренним диаметром 1 mm , через которую под давлением $1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ непрерывно подавалась струя порошка в промежуток между анодом и катодом. Энергия единичного искрового разряда составляла $0,3, 0,9, 3,14$ и $6,4 \text{ Дж}$

подобно тому, как осуществлялось ЭИЛ алюминия железом на воздухе. Исследования, проведенные методом мессбауэровской конверсионной спектроскопии поверхности образца (рис. 3), показали, что спектр представляет собой суперпозицию компонент, соответствующих парамагнитному окислу железа слабой интенсивности и интенсивной уширенной линии твердого раствора железа в алюминии в неизвестных соотношениях между металлами.

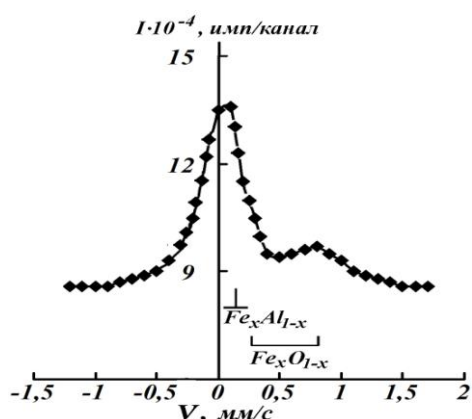


Рис. 3. Мессбауэровский электронный спектр образца алюминия после ЭИЛ порошком железа, $W = 0,3$ Дж, $t = 2$ мин/см², $l_{\text{МЭП}} = 2$ мм

Поскольку, как уже отмечалось ранее, единственный парамагнитный окисел в данной системе – это FeO, следовательно, образуется именно он, но с избытком или недостатком кислорода. Фазовый переход из FeO в Fe₃O₄ не происходит из-за сверхбыстрого охлаждения, по сути закалки. Действительно рентгеноструктурный анализ подтвердил, что при обработке по этому режиму образуется данный оксид железа с ГЦК-решеткой типа NaCl (вюстит, или K5 по классификации [6]) и параметром a , равным 0,43111 нм, что означает сохранение стехиометрического соотношения 1:1. Что же касается твердого раствора внедрения кислорода в α -Fe, то, как известно, содержание кислорода в равновесных условиях не превышает 10⁻⁵ % ат. Импульсное воздействие всегда увеличивает растворимость практически

нерастворимых веществ [11-13], и можно полагать, что рост параметра ОЦК решетки α -Fe вызван растворением в ней атомов кислорода. Однако, одновременно с кислородом растворяются и другие компоненты воздуха, и поэтому невозможно оценить вклад кислорода в изменение параметра решетки твердого раствора внедрения. Отметим, что помещение железных порошков в сжиженный воздух при сохранении вышеуказанного режима обработки приводит к увеличению содержания кислорода в оксиде, а также к фазовому переходу из кубической в ромбоэдрическую решетку, происходящему при ~ 200 К [1]. Параметры решетки составляют $a = 0,30210$ нм, $\alpha = 59^\circ 59,5'$.

В связи с высокой растворимостью алюминия в железе, доходящей даже в равновесных условиях почти до 16 – 19 %, в данных условиях нагружения происходит интенсивный перенос атомов алюминия на поверхность формирующегося железного покрытия даже при энергии 0,3 Дж, вследствие чего на поверхности появляется твердый раствор алюминия в железе, о чем свидетельствует центральный пик на Мессбауэровском спектре (см. рис. 3).

Однако при этой энергии не наблюдается образования интерметаллидных фаз, очевидно из-за недостаточной концентрации в твердом растворе. Судя по рентгеноструктурным исследованиям, интерметаллиды отсутствуют не только на поверхности, но на середине диффузионной зоны и даже в зоне контакта железа и алюминия.

Изучение влияния энергии разряда на фазовый состав и протяженность формирующегося покрытия и диффузионной зоны показало, что наличие железного порошка в воздушной среде приводит к большему эффекту, чем обработка по тем же режимам при использовании только железного анода (табл. 1).

Таблица 1

Подвижность атомов* и фазовый состав покрытия и диффузионной зоны				
W , Дж	0,3	0,9	3,1	6,4
$X^{Fe} \rightarrow Al$, мкм	50	75	120	150
$X^{Al} \rightarrow Fe$, мкм	60	85	140	170
$D^{Fe} \rightarrow Al$, см ² /с	$6,7 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$
$D^{Al} \rightarrow Fe$, см ² /с	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Фазы	α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃	α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃	α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ Al, следы FeAl	α -Fe, α -Al, AlN, α -Al ₂ O ₃ , Fe ₃ Al, FeAl

*При расчете коэффициентов диффузии не учитывалось содержание каждого металла в интерметаллических соединениях, оксидах и нитридах.

Таким образом, как следует из представленных выше результатов, применение порошков в процессе создания покрытий на металлах и сплавах позволяет придавать приповерхностным слоям новые свойства, обеспечивающие необходимые эксплуатационные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваль Ю.Н., Барабаш О.М. Кристаллическая структура металлов и сплавов. - Киев: Наук. думка, 1986. - 599 с.
2. Клубович В.В., Кулак М.М., Хина Б.Б. Ультразвук в процессах самораспространяющегося синтеза. - Минск: БНТУ, 2006. - 279 с.
3. Ильин А.П., Громов А.А., Толбанова Л.О. Явление химического связывания азота воздуха с образованием кристаллических фаз нитридов при горении порошкообразных металлов, бора и кремния // Фундаментальные исследования. - 2008. - № 4 - С. 13-18
4. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Mo и порошком Cr. Дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н. - Томск: ТПУ. - 2007. - 215с.
5. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М., Электроискровое легирование металлических поверхностей. Под ред. акад. АН МССР Ю.Н.Петрова, Кишинев, Штиинца, 1985, с.195
6. Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Мороз Л.М., Кишкин С.Т. Электронномикроскопическая автордиография в металловедении — М.: Металлургия, 1978. — 264 с.
7. A.W. Rogers. Practical autoradiography. Amstersham: Amstersham Int. Ltd. 1979; Rev.20: 74.
8. G. Quaglia, G. Weber. Application de la methode de dosage en surface à l'aide des reactions nucleaires pour l'evaluation de l'interference surface-masse. J. of Radioanal. Chem. 1973; 17: 91 – 100.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.- М.: Изд. ф-м.л.1964.-864 с.
10. R. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in ¹⁹¹Ir. Z. Physik 1958; 151 (2): 3-13.
11. Герцрикен Д.С., Мазанко В.Ф., Фальченко В.М. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах. — Киев: Наук. думка, 1991. — 205 с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т./ Под общ. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 991 с. (т. 1.); 1997. — 1023 с. (т. 2.); 2001. — 872 с. (т. 3, кн.1.).
13. Миронов В.М., Мазанко В.Ф., Герцрикен Д.С., Филатов А.В. “Массоперенос и фазообразование в металлах при импульсных воздействиях”. Самара: Самарский университет, 2001, 232 с.