

FORMAREA MICRO- ȘI NANO-STRUCTURILOR PE SUPRAFEȚE METALICE ÎN CONDIȚII DESCĂRCĂRILOR ELECTRICE

Ojegov Alexandr, *doctor, conferențiar universitar*, Beșliu Vitalie *doctor, conferențiar universitar*, Topală Pavel, *doctor habilitat, profesor universitar*, Hîrbu Arefa, *doctor*, Rusnac Vladislav, *doctor, conferențiar universitar, Univesitatea de Stat „Alec Russo” din Bălți*.

The paper is dedicated to theoretical-experimental research on the formation of micro- and nano-structures on metallic surfaces under conditions of pulsed electric discharge machining (PEDM). In the case of the processing of construction steels with the graphite tool-electrode by applying PEDM in maintenance regime of the „cold” electrode spots, the formation of graphite structures (of the fullerene and single-walled carbon nanotube type) of the nanometric order was detected. Due to the superior mechanical properties, the coatings with micro- and nano-dimensional layers of carbon on the metal base can be applied to the processing of machine building parts in order to increase the wear resistance of the active surfaces.

Key words: *pulsed electric discharge machining, carbon nanostructures, graphite tool-electrode, fullerene, single walled carbon nanotube.*

INTRODUCERE

În ultimul timp, un deosebit interes a fost acordat îmbunătățirii performanțelor materialelor nanostructurate datorită în special aplicațiilor din domeniul surselor alternative de energie, micro- și nano-electronicii (MEMS și NEMS). Totodată, dezvoltarea de noi materiale avansate cu proprietăți termice, electrice, unice care pot fi menținute în condiții severe de mediu pentru industria spațială, a automobilelor, electronică și elemente de infrastructură reprezintă o provocare pentru știința materialelor și inginerie.

Descoperirile relativ recente precum și studiile intense în domeniul nanostructurilor carbonice au creat un câmp de investigații multidisciplinar aflat la baza științei nanomaterialelor și nanotehnologiei. Flexibilitatea morfologică și deci multifuncționalitatea inerentă, suprafața specifică deosebit de mare precum și activitatea chimică importantă, fac din nanostructurile de carbon compuși extrem de atractivi pentru aplicații specifice

sau pentru nanomateriale cu îmbunătățiri semnificative ale proprietăților lor funcționale. Numeroase dintre aceste materiale s-au dovedit a fi compatibile cu sistemele anorganice și/sau biologice, putând fi astfel considerate ca extrem de utile aplicațiilor în medicină și biologie [1].

Carbonul poate alcătui câteva forme cristaline foarte stabile, cu proprietăți mult diferite. Figura 1 prezintă câteva dintre numeroasele forme alotropice ale carbonului.

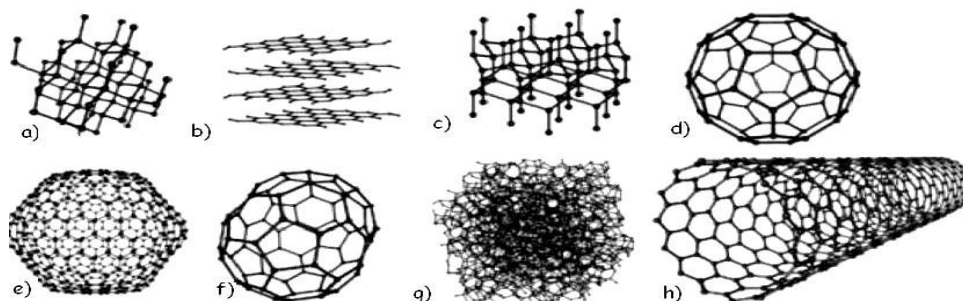


Figura 1. Câteva dintre formele alotropice ale carbonului: a) diamant, b) grafit, c) Lonsdaleit; d, e, f) fulerene C_{60} , C_{540} , respectiv C_{70} , g) carbon amorf, h) nanotub de carbon [1]

Cea mai comună clasificare a materialelor carbonice este bazată, în mod firesc, pe teoria hibridizării atomului de carbon și are în vedere tipul de hibridizare. În consecință, atomii de carbon cu hibridizare sp^3 , sp^2 și sp compun cele trei categorii majore de forme alotropice ale atomului de carbon cu grad de hibridizare număr întreg și anume: diamantul, grafitul și, respectiv, carbinele. Această clasificare a nanomaterialelor carbonice prezentată imediat în cele ce urmează și care este sintetizată grafic în figura 2 prezintă avantajul de a include toate formele alotropice ale carbonului, chiar și structurile cele mai nou descoperite. Aceasta oferă o foarte bună posibilitate de comparare a nanomaterialelor carbonice cu formele alotropice clasice ale carbonului, grafitul și diamantul, și de stabilire a conexiunilor complexe existente între toate aceste forme alotropice.

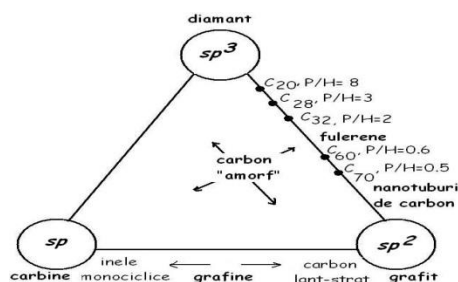


Figura 2. Clasificarea formelor alotrope ale carbonului în conformitate cu gradul de hibridizare (P și H: numărul de pentagoane, respectiv hexagoane formate de atomii de carbon și existente în structura fiecăreia dintre aceste forme) [1].

Toate celelalte forme ale carbonului sunt considerate tranziționale și pot fi divizate în două mari subgrupe:

✓ Prima dintre aceste subgrupe considerate tranziționale cuprinde formele de carbon amestecate, ordonate pe domenii de mică întindere ale atomilor cu grade mai mari sau mai mici de aranjare și care aparțin unor stări de hibridizare diferite (exemplu: carbonul asemănător diamantului (DLC), negrul de fum, etc).

✓ Cea de a doua subgrupă include așa numitele forme de carbon intermediare, cu un grad de hibridizare sp^n fracționar, precum carbonul monociclic și straturile de carbon formate din lanțuri ale acestuia ($1 < n < 2$) sau cele cu înveliș închis ($2 < n < 3$). Din această ultimă categorie fac parte unele nanomateriale carbonice de interes precum fulerenele, nanotuburile, structurile sub formă de ceapă, etc.

Din varietatea de metode de obținere a nanostructurilor un loc deosebit îi revine descărcărilor electrice în impuls (DEI). Datorită simplității realizării procesului tehnologic, echipamentului cu sinecostul scăzut acest procedeu are un mare avantaj față de celelalte metode existente (fascicolul de ioni, fascicolul de electroni, fascicolul de fotoni (radiația laser), metoda radiației chimice, etc.).

Lucrare dată prezintă rezultatele cercetărilor teoretico-experimentale privind posibilitatea formării micro- și nano-structurilor de carbon cu aplicarea DEI cu electrodul-sculă din grafit și recomandările tehnologice pentru realizarea procesului.

MATERIALE ȘI METODE

În principiu, procesul de formare a straturilor de depunere se realizează cu generatoare de impulsuri de curent a căror schemă electrică principală este prezentată în figura 3.

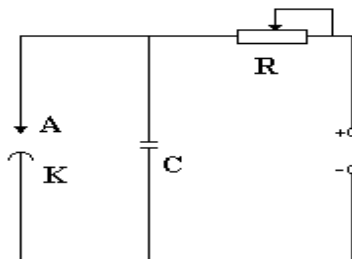


Figura 3. Schema clasică a unui generator RC pentru formarea descărcărilor electrice în impuls.

Această schemă prezintă un generator, în care piesa K este catodul, iar electrodul-sculă, cu ajutorul căruia se formează stratul superficial pe piesă – în calitate de anod A. Principiul de funcționare a instalației este următorul: condensatorul C se încarcă de la o sursă de curent continuu printr-o rezistență de balast R. Procesul de aliere prin scînteie electrică se începe odată cu apropierea electrodul-sculei de piesă la o distanță egală ori mai mică decât cea de străpungere. În majoritatea cazurilor descărcarea se termină odată cu epuizarea energiei de pe bateria de condensatoare. În procesul descărcării în interstițiu se formează un canal de plasmă cu o anumită temperatură și densitate electronică [4-6].

În rezultatul acțiunii lui pe suprafețele electrozilor apar surse de căldură plane și de volum [7]. Peste 10^{-7} - 10^{-8} sec. după străpungerea mediului dintre electrozi de pe suprafețele electrozilor începe vaporizarea și sublimarea fazei lichide.

Fluxul de vapori și lichid conține o anumită cantitate de energie, care este funcție de proprietățile fizico-chimice a materialului electrozilor și parametrii descărcării. Întrucît aceste fenomene decurg într-un timp foarte scurt, care permanent se micșorează, se creează condiții favorabile pentru transmiterea energiei fluxurilor electrozilor. Sub acțiunea componentei electrono-ionice a plasmei și a fluxurilor de vapori și lichid pe electrozi în locurile de emisie a energiei apar volume de topitură metalică în forma viitorului crater. Expulzarea vaporilor și a lichidului, micșorarea mărimii interstițiului conduce presiunii în interstițiu. Contactul compact dintre anod și catod în procesul descărcării nu are loc deoarece în zona de vaporizare presiunea vaporilor metalului poate ajunge pînă la o presiune egală cu 10^8 Pa [9], fiind mai mare ca presiunea creată în zona de contact a sistemului electromagnetic al vibratorului. La începutul străpunerii prin contact are loc explozia electrică a punții de contact, care asigură curățirea preventivă a suprafeței și formarea stratului dintre electrozi pentru desfășurarea stadiului descărcării plasmei [9]. Asupra volumului de lichid a anodului și a catodului acționează cîteva forțe [5]: presiunea hidrodinamică a făcliilor, presiunea gazocinetică din partea canalului de plasmă, forța cîmpului electric, forța electrodinamică, presiunea reactivă.

Sub acțiunea rezultantei acestor forțe volumul de metal lichid se deformează, apoi se aruncă din crater, însă întrucît aceasta decurge practic în contact este posibil și amestecul hidrodinamic intens cît și contopirea fazelor lichide.

În baza efectului polar cantitatea de faze lichide pe anod este mai mare de cît pe catod și are loc transferul materialului erodizat al anodului pe catod [4].

La alierea prin descărcare electrică în impuls și la interacțiunea fazelor lichide cristalizarea materialului electrozilor are loc pe suprafața catodului. Dar după cum demonstrează cercetările experimentale [9] o parte din materialul topit al anodului interacționînd cu mediului înconjurător și cu materialul catodului, rămîne pe suprafața lui. În așa fel se schimbă și proprietățile fizico-chimice a stratului superficial a anodului, care este transferat pe catod prin descărcările următoare. Prezența materialului catodului în stratul superficial al anodului

este rezultatul interacțiunii fluxurilor de vapori și picături la amestecarea fazelor lichide, cât și capacitatea materialului electrozilor de a se soldifica [4].

Osciloscoparea acestui proces [9] a demonstrat că timpul contactului dintre electrodul –sculă și piesă este de 0,6-0,2 ms, ceea ce înțelege de multe ori durata impulsurilor curentului la descărcare. Ultima fază a procesului se începe cu micșorarea presiunii mecanice între electrozi, care este legată de îndepărtarea electrozilor de aliere de piesă și se sfârșește cu întreruperea circuitului electric și îndepărtarea anodului de la piesă la o distanță mai mare de cât cea de străpungere. Această distanță coincide cu amplituda vibrației anodului-sculă [4].

În așa fel, tabloul dinamicii procesului de aliere prin descărcare electrică în impuls se face pe baza eroziunii electrice, a transferului polar pe suprafața catodului a materialului anodului compact și interacțiunii între ele, și a elementelor mediului dintre interstițiu, în rezultatul căruia pe suprafața catodului se formează soluții solide, compuși chimici, diferite aliaje și pseudoaliaje [2-4].

În timpul prelucrării dimensionale cu aplicarea descărcărilor electrice în impuls (DEI), între sculă și piesa de prelucrat nu există contact direct, ele fiind permanent despărțite de o peliculă de lichid dielectric, sau gaz - la formarea straturilor de depunere. Prin tensiunea produsă de generator mediul dielectric (gaz sau lichid) este străpuns printr-o descărcare electrică în impuls de durată scurtă ($10^{-8} \dots 10^{-4}$ s) care, datorită temperaturii ce o dezvoltă (peste 10^4 °C) topește local piesa de prelucrat și electrodul-sculă. După o pauză necesară deionizării mediului dielectric, electrodul-sculă și piesa de prelucrat sunt supuse din nou acțiunii tensiunii și are loc o nouă descărcare electrică ce produce topirea locală și prelevarea de material dintr-un alt punct al piesei (la prelucrarea dimensională) sau al electrozilor – sculă (la formarea straturilor de depunere). Frecvența descărcărilor poate atinge până la 400kHz. Descărcarea electrică în impuls ce se produce între electrodul-sculă și piesă este de fapt o descărcare în plasmă [2, 7-9] și are toate caracteristicile acesteia, care o deosebesc fundamental de o descărcare prin arc electric. Este vorba în primul rând de densitățile de curent de ordinul 10^6 - 10^8 A/cm² și apoi de valorile câmpului electric de cca 10^4 V/cm, ce nu se pot atinge la descărcarea prin arc electric. O altă caracteristică importantă a descărcării electrice în impuls este aceea că, pe parcursul ei, tensiunea pe interstițiu scade totdeauna la o valoare cuprinsă în limitele 15-25V pentru generatoarele de impulsuri comandate și 40-70V pentru generatoare de relaxare. Datorită acestor caracteristici prelucrarea prin electroeroziune cu aplicarea DEI are un caracter intens de eroziune, bine orientat și bine dozat spre deosebire de descărcarea în arc electric care are efect distructiv, neregulat, conducând la productivități mici, dar producând uzuri mari ale electrozilor-sculă. Referitor la modul în care se produce DEI între electrodul-sculă și piesă există mai multe teorii dintre cele mai cunoscute sunt [8]:

a) teoria canalului de descărcare prin scânteie în cazul lichidelor dielectrice pure. Cu toate că în practică nu există dielectric absolut pur, se poate asimila un dielectric curat, bine filtrat cu un asemenea dielectric. În acest caz înaintea descărcării electrice în impuls se stabilește un curent electronic între cele mai apropiate puncte de la suprafața electrozilor-sculă și a piesei de prelucrat. Deoarece electronii acestui curent au o energie scăzută, ei nu pot produce ionizarea mediului dielectric, însă produc o încălzire locală ce conduce la formarea unei bule de gaz. Prin această bulă de gaz are loc descărcarea în impuls care produce ulterior prelevarea de material;

b) teoria formării canalului de descărcare în cazul lichidelor dielectrice reale, industriale. Conform acestei teorii în lichide dielectrice reale ce conțin și impurități de natura produselor de eroziune sau a produselor de piroliză, se formează un canal ionizat de descărcare prin intermediul punților formate de particulele. După o descărcare are loc o altă descărcare pe direcția a două puncte mai apropiate;

c) teoria formării canalului de descărcare în mediu gazos include în sine două mecanisme: primul, la contactarea celor doi electrozi se degajă căldura Joule-Lentz pe rezistența activă dintre acestea, ceea ce favorizează emisia de electroni și, respectiv, formarea canalului de conductivitate; cel de-al doilea presupune aplicarea asupra interstițiului a câmpurilor electrice de intensitate înaltă ($10^7 \dots 10^8$ V/m) care facilitează emisia de electroni cu accelerarea acestora și formarea canalului de conductivitate în avalanșă.

În calitate de material pentru baza metalică pe care se formau micro- și nano-structurile cu aplicarea

DEI a fost ales oțel 45, în stare normalizată conform GOST 1050-88. Electrocul-sculă era confecționat din grafit electrolic.

Pentru realizarea cercetărilor experimentale în calitate de piese supuse prelucrării, au fost confecționate probe cilindrice cu diametrul de 11,28 mm. În acest caz aria secțiunii transversale a probelor constituie aproximativ 1 cm². La formarea nano-structurilor pe suprafețe metalice electrocul-sculă a fost confecționat sub formă de bară cilindrică cu Ø 3 mm.

Suprafețele active ale probelor supuse prelucrării au fost șlefuite cu hîrtie abrazivă de Șmirghel (3-0) și lustruite cu pasta Goya pînă la luciul de oglindă. Pentru prepararea suprafețelor plane, probele au fost fixate în dispozitiv special de fixare și prelucrate pe o suprafață de sticlă, pentru ca în procesul prelucrării prin DEI suprafețele opuse ale electrozilor să fie paralele între ele.

Schema tehnologică utilizată la formarea nano-structurilor cu aplicarea DEI este prezentată în figura 4.

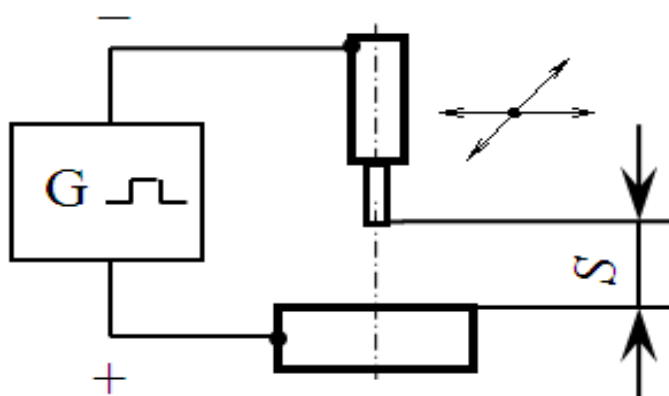


Figura 4. Schema tehnologică de formare a nano-structurilor cu aplicarea DEI.

Piesa supusă prelucrării era conectată în circuitul de descărcare în calitate de anod, iar electrocul-sculă – în calitate de catod. În timpul prelucrării electrocul-sculă avea posibilitate de mișcare de translație în direcția longitudinală și transversală de avans, menținînd valoarea constantă a interstițiului.

Analiza morfologiei (SEM – Scanning electron microscopy) și a compoziției chimice (EDX – Energy dispersive X-ray analysis) a straturilor superficiale a probelor supuse prelucrării, au fost efectuate cu ajutorul microscopului electronic de tip TESCAN dotat cu dispozitivele de analiză necesare. Spectrul fazic a stratului superficial prelucrat a fost înregistrat utilizînd tehnica XPS.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

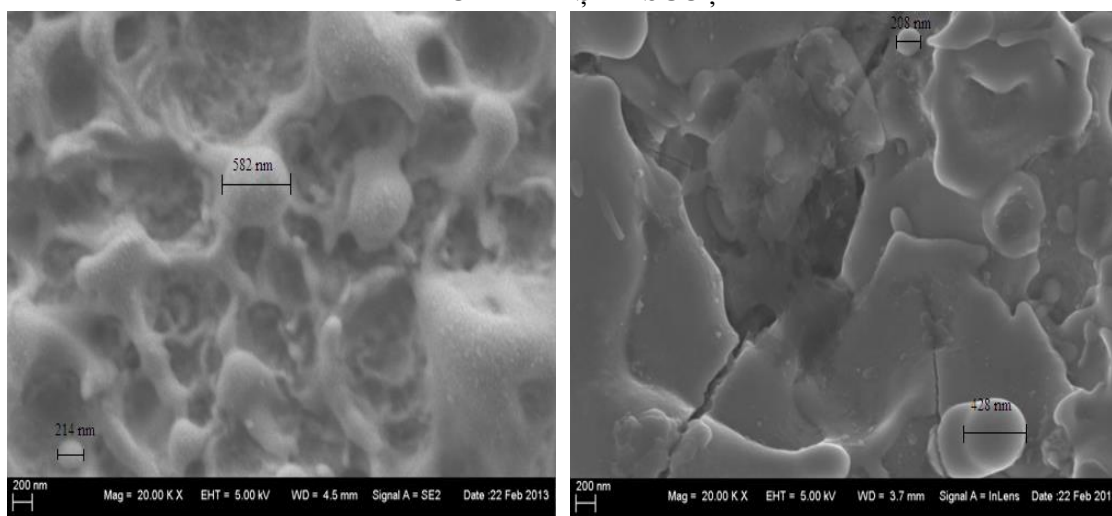


Figura 5. Analiza morfologiei suprafeței SEM prelucrate cu DEI cu electrod din grafit

În figura 5 sînt prezentate imaginile morfologiei stratului superficial al probelor din oțel 45 prelucrate cu electrodul-sculă din grafit cu aplicarea DEI. Dimensiunile formațiunilor de carbon sînt de ordinul sutelor de nanometri.

În continuare va urma rezultatele încercărilor de analiză chimică și determinarea domeniilor de aplicare a straturilor de suprafață formate.

Element	Weight%	Atomic%
C K	88.61	91.47
O K	10.85	8.41
Fe K	0.54	0.12
Totals	100.00	

Figura 6. Analiza compoziției chimice EDX a straturilor de grafit acoperite pe oțel 45 cu aplicarea DEI.

Tabelul 1. Compoziție fazică (XPS) a straturilor de grafit acoperite pe oțel 45 cu aplicarea DEI

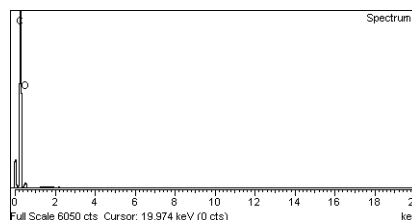
Materialul de bază	C1s (%)	N1s (%)	O1s (%)	Fe2p (%)
Oțel 45	73.8	4.3	19.8	2.1

Din analiza EDX și XPS (figura 6 și tabelul 1) rezultă că structurile acoperirilor sînt constituite din carbon legat între care se află zonele cu compuși ai oxigenului și/sau azotului cu fier din materialul de bază (oțel 45).

Formarea structurilor de carbon se datorește transferului de masă de pe electrodul-sculă din grafit în stratul de suprafață a probei, iar formarea oxizilor și nitrizilor este legată de interacțiunea prin plasma a elementelor ce intră în componența mediului activ de descărcare (aer) cu suprafața de prelucrare.

Formarea peliculelor de grafit pe suprafețele pieselor nu conduce la modificarea geometriei acestora ci le conferă noi proprietăți. Proceul de formare a peliculelor de grafit este însoțit de durificarea suprafețelor executate din oțeluri de construcție de la 3 la 8 ori la adîncimi de 3...10 μm [10, 11]. În rezultatul acestui tip de prelucrare carbonul parțial difuzează în suprafața prelucrată cu formarea carburilor. Continuitatea suprafețelor prelucrate atinge cote de 90...100%, iar cantitatea de carbon pe suprafață depășește conținutul de 90% carbon.

Încercările de rezistență la uzură a puansoanelor formelor de turnare a sticlei au demonstrat că acestea rezită la peste 57000 de cicluri de turnare geometriei și dimensiunilor [10, 11]. prelucrate interior cu formarea peliculelor nu aderă la suprafața țevilor. Formarea suprafețele frontale a piulițelor efectul de priză a acestora cu suprafețele



Formarea peliculelor de grafit este realizabilă pe suprafețe plane și suprafețe de rotație din care motiv poate fi aplicată:

- la acoperirea suprafețelor interioare a țevilor în scopul omiterii efectului de formare a dopurilor de parafină în conducte atît la extragerea cît și la transportarea lui;
- la formarea peliculelor antipriză în îmbinările mecanice;
- la sporirea rezistenței de uzură a pieselor formelor pentru turnarea pieselor din sticlă.

CONCLUZII:

1. În rezultatul analizei morfologiei stratului superficial al probelor prelucrate cu electrozi-sculă din grafit cu aplicarea DEI s-a depistat formarea micro- și nano-structurilor de carbon;
2. Analiza compoziției chimice și fazice (EDX, XPS) a arătat că structurile formate preponderent sînt constituite din carbon de structură respectivă cu formarea între ele a oxizilor de fier ai materialului de bază (oțel 45);
3. Tehnologia formării straturilor nanometrice de carbon prin DEI poate fi aplicată la acoperirea suprafețelor interioare a țevilor în scopul omiterii efectului de formare a dopurilor de parafină în conducte atît la extragerea

cît și la transportarea petrolului, la formarea peliculelor antipriză în îmbinările mecanice, precum și la sporirea rezistenței de uzură a pieselor formelor pentru turnarea pieselor din sticlă.

Bibliografie:

1. Gavrilă-Florescu, C.L. *Contribuții la obținerea de nanostructuri prin piroliza laser din fază gazoasă și caracterizarea lor*. Teza de doctorat. - București, 2009. - 51 p.
2. Гитлевич, А.Е.; Михайлов, В.В.; Парканский, Н.Е.; Ревуцкий, В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. - Кишинев, Штиинца, 1985. - 195 с.
3. Лазаренко, Б.П.; Лазаренко, Н.И. *Электроискровая обработка токопроводящих материалов*. – Москва: Изд-во АН СССР, 1958. - 182 с.
4. Лазаренко, Н.И. *Изменение исходных свойств поверхности катода под действием искровых электрических импульсов, протекающих в газовой среде*. В: Электроискровая обработка металлов. Вып. 1. - Москва, Изд-во АН СССР, 1957, с. 70-93.
5. Лазаренко, Н.И. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. - Москва, Машиностроение, 1976. - 34 с.
6. Могилевский, М.З.; Чеповая, С.А. *Металлографическое исследование поверхностного слоя после электроискровой обработки*. Электроискровая обработка металлов. Вып. 1. – Москва, Изд-во АН СССР, 1957, с. 93-99.
7. Гегечкорн, Н.М. *Экспериментальное исследование катода искрового разряда*. В: ЖЭТФ, Т. 21, вып. 4, 1981, с. 493-506.
8. Долгов, Г.Г.; Мандельштан, С.П. *Плотность и температура газа в искровом канале*. В: ЖЭТФ, Т. 24, вып. 6, 1953, с. 691-700.
9. Рыкалин, Н.Н.; Углов, А.А. *Воздействие концентрированных потоков энергии на материалы*. – Москва: Наука, 1985.
10. Topală, P.; Stoicev, P. *Tehnologii de prelucrare a materialelor conductibile cu aplicarea descărcărilor electrice în impuls*. – Chișinău: Ed. „TEHNICA-INFO”, 2008. - 265 p.
11. Topală, P.; Beșliu, V. *Investigation on hardening piece surfaces by applying electrical discharges in impulse*. În: Creativitate și Management. Culegeri de lucrări științifice. Ediția XIII-a. - Chișinău, Ed. U.T.M., 2009, p. 176-178.