

УДК 537.523.4; 544.72

## Окисление низкоуглеродистой стали в процессе электроискровой обработки в воздухе

А. А. Бурков, С. А. Пячин

### Введение

Технология электроискрового легирования (ЭИЛ) относится к электрофизическим методам обработки материалов. Она основана на периодическом воздействии низковольтных электрических разрядов на поверхность металлов в газовой среде, при котором материал легирующего электрода (анода), как правило, в расплавленном состоянии переносится на подложку (катод) [1]. В результате данного процесса формируется поверхностный слой, состав и физико-механические свойства которого отличаются от свойств материала металлической основы. Одна из главных областей применения электроискрового легирования заключается в создании упрочняющих и износостойких покрытий, которые позволяют в несколько раз улучшить прочностные и трибологические характеристики материала основы. Однако при электроискровой обработке большинства металлов в воздушной среде интенсифицируется взаимодействие материалов электродов с кислородом, в результате которого поверхности анода и катода окисляются [2–3]. Оксидная пленка ухудшает однородность осажденного слоя, и ее формирование приводит к «гашению» электрических разрядов. Для устранения негативных последствий данного явления на практике при создании покрытий возникает необходимость механически удалить оксидный слой либо использовать защитную атмосферу аргона [1], либо применять электродные материалы, содержащие самофлюсующие добавки [4]. Все эти технологические операции увеличивают производственные расходы, поэтому поиск путей повышения эффективности метода является актуальной задачей. Однако надо отметить, что процесс окисления металлов, в том числе и железа, при воздействии низковольтных электрических разрядов исследован не в полной степени. До сих пор слабо изучена кинетика накопления оксидов металлов на электродах, а также не выяснены влияющие на нее факторы. Поэтому цель настоящей ра-

боты — изучение основных закономерностей окисления поверхности стальных электродов при воздействии электрических разрядов.

### Материалы и методика эксперимента

На рис. 1 представлена схема электроискровой обработки, которая осуществлялась в воздушной среде атмосферного давления с использованием генератора разрядных импульсов 1 и ручного вибратора 2 с анодом 4. Частоту вибрации анода выбирали из диапазона 100–300 Гц таким образом, чтобы исключить «залипание» электродов. Поскольку диаметр области воздействия электрического разряда 3 составляет порядка 1 мм, поэтому анод возвратно-поступательно перемещался по меандрообразной кривой вдоль поверхности катода, что обеспечивало равномерную обработку. Электроды были изготовлены из низкоуглеродистой стали Ст3 (ГОСТ 380–71). Анод имел форму цилиндрического стержня диаметром 4 мм, катод представлял собой пластину с размерами 1 × 1 × 0,5 см.

Во время обработки частота следования импульсов составляла 1 кГц; длительность импульсов — 240 мкс. Амплитуда тока в импульсе достигала 100 ± 10 А, межэлектродный

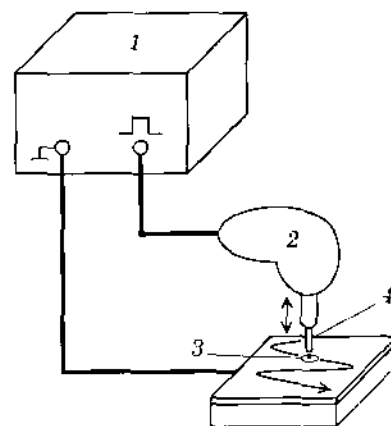


Рис. 1. Схема установки для электроискровой обработки

напряжение —  $30 \pm 5$  В. Число разрядов оценивалось по формуле

$$N = \alpha ft,$$

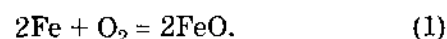
где  $\alpha$  — коэффициент прохождения разрядов;  $f$  — частота;  $t$  — общая продолжительность электроискровой обработки.

Частота вибратора не совпадала с частотой генератора установки, поэтому только часть импульсов генератора инициировала искровые разряды. По результатам подсчета количества прошедших разрядных импульсов с помощью аналого-цифрового преобразователя было установлено, что  $\alpha = 0,60 \pm 0,05$ .

Кинетические зависимости изменения массы электродов при ЭИЛ были определены путем взвешивания образцов с помощью аналитических весов Shinko HTR-220CE с точностью 0,1 мг. Металлографические исследования выполняли с использованием оптического микроскопа МИМ-10. Фазовый состав поверхностных слоев металлов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Содержание оксидов определяли методом количественного рентгеноструктурного анализа, используя расчет по известным массовым коэффициентам поглощения, а также методом высокотемпературного восстановления оксидов металлов монооксидом углерода с помощью термогравиметрического анализатора STA 449 F3 Jupiter. В последнем случае измеряли убыль массы образца при нагреве до  $1000^\circ\text{C}$  в атмосфере монооксида углерода. Данные по количественному содержанию оксидов, полученные по результатам рентгенофазового и термогравиметрического анализов, удовлетворительно совпадали между собой. Кроме того, общее количество оксидов, образовавшихся при электроискровой обработке стали Ст3, оценивали по результатам исследования поглощения кислорода воздуха из объема герметичной камеры, в которую помещали стальные электроды, и между ними пропускали электрические разряды. Камера была оборудована жидкостным манометром, и фиксировалась разница парциального давления кислорода до и после электроискрового воздействия. Учитывая, что кислород может убывать только за счет возникновения оксидов железа, зная количество молей поглощенного кислорода, можно было определить массу оксидов. При этом во внимание принимались температура газа в камере с точностью до  $0,05^\circ\text{C}$ , а также давление окружающей среды.

### Результаты исследования

Результаты исследования показали, что поверхности стальных электродов в процессе электроискровой обработки в воздушной среде интенсивно окислялись. На рентгеновской дифрактограмме поверхности катода, подвергнутой воздействию электрических разрядов, помимо линий  $\alpha$ -Fe наблюдались пики оксида FeO (рис. 2, а), т. е. протекала реакция



Согласно диаграмме состояния «железо—кислород» оксид FeO образуется при температуре около  $1430^\circ\text{C}$  [5]. Другие оксиды железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , которые формируются при более низкой температуре, не наблюдались. Данный факт подтверждает наше предположение, изложенное в работе [6], что при воздействии электрического разряда оксиды формируются преимущественно в результате гомогенного окисления паров металлов, вырывающихся из области воздействия, и последующего их осаждения на поверхности электродов. При попадании новых разрядов на участки, содержащие оксиды, они смешиваются

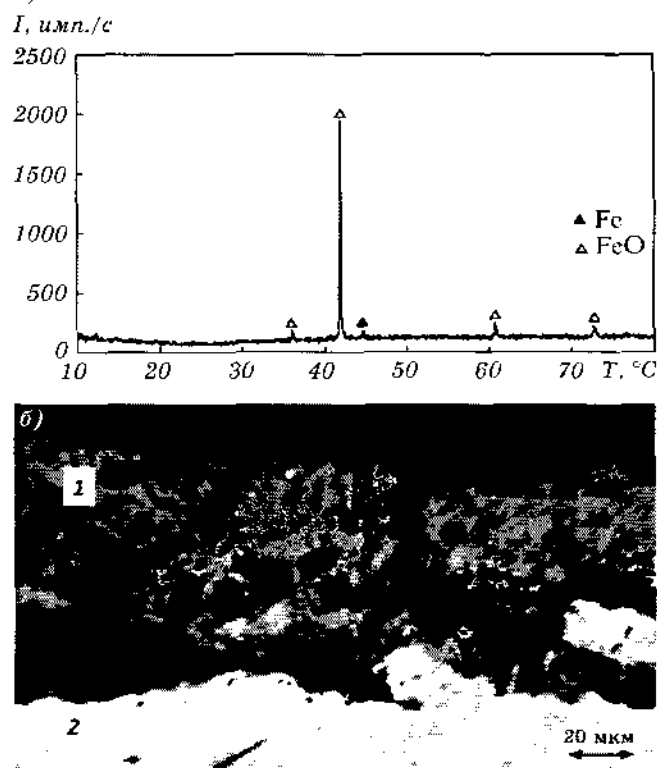


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма (а) и поперечный шлиф (б) поверхностного слоя на катоде из стали Ст3 после воздействия  $4,5 \times 10^5$  разрядов: 1 — наплавленный слой; 2 — стальная подложка

ваются с расплавленным металлом подложки и материалом, перенесенным с анода. В результате данного процесса на поверхности катода формируется наплавочный слой, микроструктура которого после химического травления представлена на рис. 2, б. Темные участки соответствуют скоплению оксида железа. Поры образовались из-за выделения газов при остывании расплавленного металла, трещины возникли под действием периодических термомеханических нагрузок. Толщина такого слоя достигала 100 мкм.

В ходе измерения массы оксида железа (II), содержащегося в поверхностном слое стального катода после электроискрового воздействия, было установлено, что с ростом числа разрядов она вначале увеличивалась, а затем снижалась (рис. 3, линия 1). Изменение массы FeO можно описать приближенной зависимостью (в данной и ниже представленных формулах масса выражена в миллиграммах)

$$m_c(N) = 4,27 \cdot 10^{-4} N^3 + 2,69 N^2 - 4,6 N. \quad (2)$$

Максимум функции (2) совпадает с максимумом зависимости привеса катода от числа прошедших разрядов (рис. 3, линия 4). Немонотонное изменение массы катода с течением времени обработки является типичным для данного процесса [1]. В определенный момент электроискрового легирования, который называют «порогом хрупкого разрушения», масса катода начинает снижаться, что связано с интенсивным разрушением осажденного слоя из-за накопления в нем дефектов. Таким образом, снижение содержания FeO на катоде после  $2 \times 10^5$  разрядов может быть объяснено тем, что скорость эрозии поверхности катода превышала скорость образования оксида.

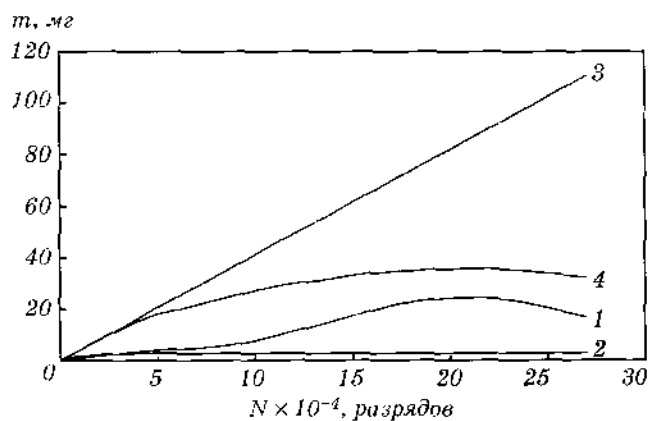


Рис. 3. Влияние числа разрядов на массу оксида железа (II):

1 — в поверхностном слое катода; 2 — в поверхностном слое анода; 3 — рассчитанную по результатам поглощения кислорода из воздуха; 4 — изменение массы катода

Оксид железа (II) в поверхностном слое анода накапливается иначе, чем на катоде (рис. 3, линия 2). Масса FeO увеличивается в течение первых 200 разрядных импульсов, а затем практически не изменяется. Это обусловлено тем, что «рабочая» поверхность анода подвержена значительным разрушениям при воздействии электрических разрядов. Зависимость массы оксида железа (II) на аноде от числа прошедших разрядов (рис. 3, линия 2) можно аппроксимировать с помощью выражения

$$m_a(N) = 20,5 \left( 1 - \exp \left( -\frac{N}{8,1 \cdot 10^4} \right) \right). \quad (3)$$

Постоянные коэффициенты зависимости были подобраны методом наименьших квадратов.

Опыты по измерению поглощения кислорода из воздуха при электроискровой обработке стали Ст3 показали, что убыль кислорода прямо пропорциональна числу прошедших электрических разрядов. С учетом того, что железо окисляется главным образом по реакции (1) и соотношение атомов железа и кислорода в оксиде равно 1:1, было определено количество оксида железа (II), которое образуется в целом при электроискровом воздействии. Зависимость полной массы FeO от числа разрядов представлена на рис. 3 (линия 3). Ее можно описать линейной функцией от  $N$ :

$$m_{tot}(N) = 4,1 \cdot 10^{-4} N. \quad (4)$$

Примечательно, что полное количество образовавшегося оксида железа превышает в 2–3 раза его суммарное содержание на поверхностях обоих электродов. Причина такого несоответствия заключается в удалении оксидов за счет эрозии и окисления поверхности эрозионных частиц, выброшенных из области воздействия разряда в воздушную среду.

Поскольку окисление происходит в основном во время разрядов, то можно ввести эффективное время протекания реакции, аналогичное по сути продолжительности непрерывного нагрева вещества. Оно определяется количеством и длительностью разрядных импульсов

$$t_{ef} = Nt. \quad (5)$$

Таким образом, кинетические уравнения накопления оксида железа (2)–(4) с учетом выражения (5) путем замены числа разрядов на эффективное время можно представить в другом виде (масса выражена в миллиграммах, эффективное время — в секундах):

$$m_c(t_{ef}) = 4,27 \cdot 10^{-4} t_{ef}^3 + 3,07 \cdot 10^{-2} t_{ef}^{-2} - 0,1 t_{ef};$$

$$m_a(t_{ef}) = 2,7 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t_{ef}}{2,3}\right) \right);$$

$$m_{tot}(t_{ef}) = 1,71 t_{ef}.$$

Полученные выражения можно использовать для оценки количества FeO при режимах обработки с различными частотами и длительностями разрядов.

Возникновение оксида железа в поверхностном слое катода не только обусловлено его окислением в процессе электроискровой обработки, но и может быть вызвано также переносом оксида с анода на катод вместе с материалом анода. Для определения доли перенесенных оксидов был проведен следующий эксперимент. Электроискровая обработка стали Ст3 проводилась с паузами, во время которых оксидированный слой удалялся механически с рабочей поверхности анода. При этом предполагалось, что при уменьшении количества оксидов на аноде должно уменьшиться его содержание на катоде. Период между зачистками анода ( $T$ ) составлял от 3 до 30 с при общем времени обработки  $t$ , равном 2 мин. Разность масс оксида, обнаруженного на катоде без и с зачисткой анода, была определена следующим образом:

$$\Delta m = m_c - m_b, \quad (6)$$

где  $m_c$  – масса оксидов на катоде без зачистки анода;  $m_b$  – масса оксидов, накопившихся на катоде с зачисткой анода. На рис. 4, а изображена разность (6), приведенная к числу зачисток, т. е.  $\Delta m' = \Delta m \frac{T}{t}$ , в зависимости от числа разрядных импульсов за период между зачистками  $N' = afT$ . Величина  $\Delta m'$  увеличивается с ростом числа разрядов вплоть до  $1,5 \times 10^4$ , а затем не изменяется аналогично характеру изменения количественного содержания FeO в поверхностном слое анода (рис. 4, б). Данный факт указывает на то, что между двумя этими зависимостями существует тесная взаимосвязь. Таким образом, искусственное уменьшение количества оксида железа (II) на аноде приводило к снижению его содержания на катоде. Коэффициент переноса FeO с анода на катод был найден как

$$k = \frac{\Delta m'}{m_a(N) - m_a(N')} \frac{N}{N'}$$

Согласно расчетам он составил  $16 \pm 5 \%$ .

Долю оксида железа (II), перенесенного с анода, от общего его количества в поверх-

ностном слое катода можно выразить через отношение

$$\omega = \frac{k m_a(N)}{m_c(N)}.$$

По результатам проведенных опытов при электроискровой обработке стали Ст3 она равна в среднем  $22 \pm 7 \%$ .

При анализе изменения массы обоих электродов в экспериментах с удалением поверхностного слоя анода было установлено, что зачистка оказывала существенное влияние в тех случаях, когда период  $T$  был меньше 30 с (около  $1,5 \times 10^4$  разрядов). С уменьшением периода зачисток увеличивались как эрозия анода, так и количество перенесенного материала анода на катод (рис. 5). Наблюдаемый эффект, вероятно, обусловлен кинетикой образования вторичной структуры на аноде, которая обладает большей эрозионной стойкостью по сравнению с исходным материалом [1]. Особенно отчетливо это проявляется на зависимости потери массы стального ано-

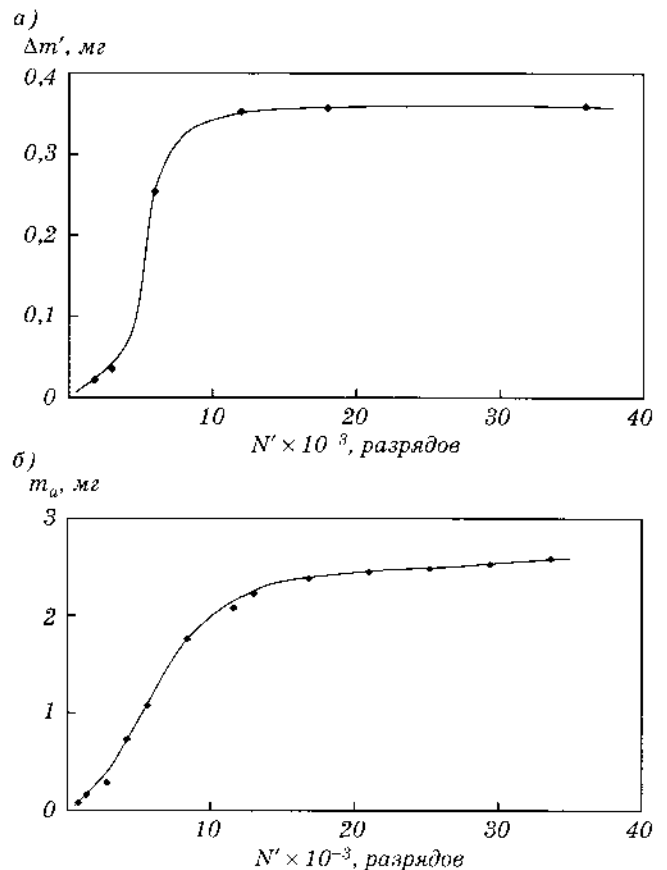


Рис. 4. Приведенная разность масс оксида железа (II) на стальном катоде без и с зачисткой анода (а) в зависимости от числа разрядов за период между зачистками и масса оксида железа (II) в поверхностном слое анода без зачистки (б)

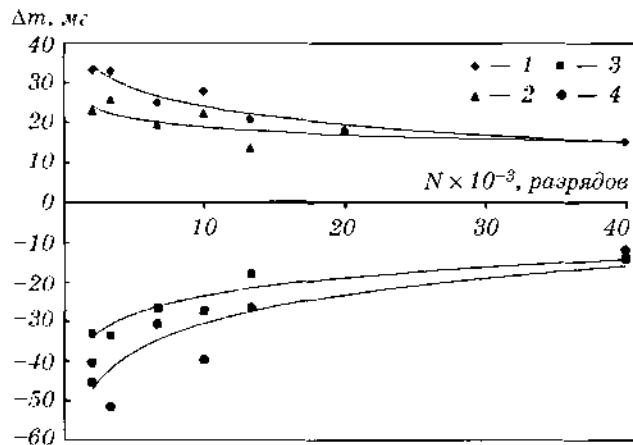


Рис. 5. Изменение массы электродов из стали Ст3 в зависимости от числа разрядов за период между зачистками:

1 — привес катода с зачисткой анода; 2 — привес катода без зачистки анода; 3 — эрозия анода без его зачистки; 4 — эрозия анода с зачисткой

да от числа импульсов (рис. 6), на которой можно выделить три участка с различными скоростями эрозии. Участок *OA* соответствует эрозии исходного материала анода, пока вся рабочая поверхность не покрыта «следами» от воздействия разрядов, и вторичная структура до конца не сформирована. Отрезок *AB* представляет собой переходную область, характеризующую завершение формирования вторичной структуры. Его положение совпадает с точками перегиба кривых, изображенных на рис. 4, при  $1.5 \times 10^4$  разрядов. Следующий участок *BC* характеризует эрозию вторичной структуры на аноде, содержащей также и оксид железа. Примечательно, что при электроискровом легировании с паузами даже без зачистки наблюдался аналогичный эффект. Так, при уменьшении числа разрядов

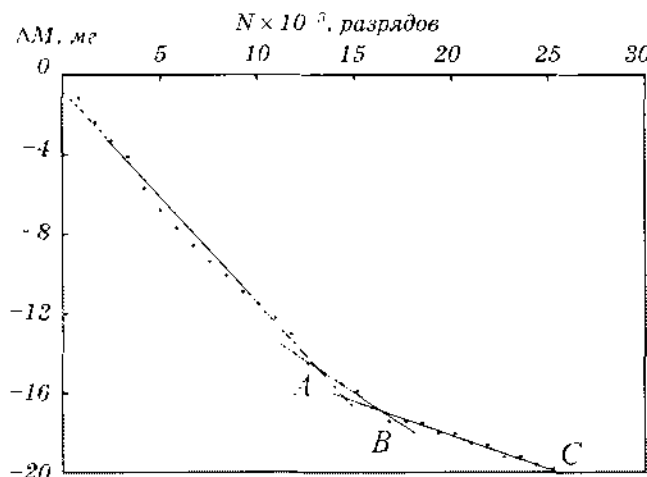


Рис. 6. Изменение массы анода в зависимости от количества разрядов

непрерывной обработки стали Ст3 с  $4 \times 10^4$  до  $2 \times 10^3$  разрядов эрозия анода увеличилась в два раза, а привес катода — на 40 (рис. 5).

Результаты работы могут быть полезны для понимания процессов окисления стальных электродов в условиях взаимодействия с кислородом воздуха при воздействии электрических разрядов, оценки его влияния на состав электроискровых покрытий, а также для разработки электроискровой технологии получения оксидированных слоев на металлах.

### Выводы

1. В процессе электроискровой обработки стали Ст3 из окружающего воздуха поглощается кислород, а в поверхностных слоях электродов образуется оксид железа (II). Свободная масса FeO прямо пропорциональна продолжительности обработки. Однако кинетические зависимости изменения количества FeO на аноде и катоде от числа прошедших разрядов имеют разный характер. Массовое количество оксида железа на аноде увеличивается в течение первых 200 разрядных импульсов, а затем практически не изменяется. Зависимость накапливаемой на катоде массы FeO от числа разрядов имеет вид кривой с максимумом при  $2 \times 10^5$  разрядов.

2. При воздействии электрических разрядов  $16 \pm 5$  % общего количества FeO на аноде переносится на катод. Доля оксидов, перенесенных с анода, составляет  $22 \pm 7$  % общего количества оксидов в поверхностном слое катода.

### Литература

- Верхотуров А. Д. Формирование поверхностного слоя при ЭИЛ. Владивосток: Дальнаука, 1995. 321 с.
- Саушкин Б. П. Обзор состояния и перспективы развития электроэрозионных технологий и оборудования // *Металлообработка*. 2006. № 2. С. 20–27.
- Рыбалко А. В., Симинел А. В., Сахин О. Электроискровое легирование титанового сплава ВТЗ-1 карбидом вольфрама // *Металлообработка*. 2005. № 6. С. 14–21.
- Верхотуров А. Д., Николенко С. В. Классификация, разработка и создание электродных материалов для электроискрового легирования // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2010. № 2. С. 13–22.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
- Пячин С. А., Бурков А. А., Пугачевский М. А. Закономерности образования оксидов на поверхности металлов при воздействии электрических разрядов. Физика и химия обработки материалов. 2011. № 2. С. 51–54.