

# Fe 基非晶合金涂层电火花加工及其性能研究

张 维 平\*, 冯 新

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 利用电火花强化技术对煤油环境的 45 钢表面沉积单晶硅, 制备出了铁基非晶合金涂层. 用 X 射线衍射仪、扫描电镜、透射电镜、能谱分析仪等检测手段对表面强化层成分、形貌、组织结构进行了研究, 并对非晶层形成机理进行了探讨. 在磨损试验机上对材料的耐磨性进行了测试, 并对试样的磨损形貌进行了分析. 结果表明: 强化层是反应涂层, 涂层厚度不均匀, 但涂层与基体实现了冶金结合; 强化层表面为非晶层, 组织致密、均匀, 在与基体交接的区域出现柱状晶; 45 钢表面沉积层耐磨性明显高于未加工 45 钢基体.

**关键词:** 电火花沉积; 涂层; 非晶合金; 耐磨性

**中图分类号:** TG142.73      **文献标识码:** A

## 0 引 言

非晶态金属由于其独特的无序结构, 兼具固体和液体、金属和玻璃的特性, 具有非常优异的力学、物理和化学性能<sup>[1]</sup>. 获得非晶需要有足够快的冷却速度, 并冷却到材料的再结晶温度以下.

电火花加工技术是直接利用电能的高密度能量对金属表面进行涂敷的处理工艺<sup>[2,3]</sup>. 利用高能量密度的电能将电极材料和基体材料熔融, 然后在煤油介质中快速淬火从而获得非晶态的表面层, 使表面改性, 可以得到常规工艺条件下难以得到的非平衡稳定相及微观组织, 在保证材料整体性能的同时最大程度地改善其表面性能.

45 钢作为优质碳素结构钢, 在工程上有着广泛的应用, 但是由于疲劳磨损、零件短寿或过早丧失精度的情况时有发生, 给用户造成重大损失. 本实验以单晶硅作为电极材料对 45 钢表面进行电火花表面强化处理, 主要是因为单晶硅具有很好的力学物理性质, 其力学品质因数可高达  $10^6$  数量级, 稳定性好, 而且硅材料的质量轻, 密度为不锈钢的  $1/3$ , 弯曲程度却为不锈钢的  $3.5$  倍, 是十分优良的电极材料<sup>[4]</sup>.

## 1 实验材料及方法

将  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 12\text{ mm}$  的 45 钢作为基体, 电极材料选用 99.99% 的单晶硅, 使用 DM7132 型精密电火花成型机, 在煤油中进行强化实验, 实验选用的脉间脉宽比为  $1/4$ , 峰值电流为 9 A, 空载电压是 250 V, 间隙电压是 100 V, 加工时间是 15 min.

采用 JSM-5600LV 型扫描电镜对涂层截面形貌进行分析, 并对样品截面涂层区做了 EDS 能谱成分分析; 将试样抛光腐蚀后, 采用 HX-1 型显微硬度计测定截面不同部位的硬度, 实验加载取 0.5 N; 用 X 射线衍射仪测定强化层的物相结构; TEM 薄膜是利用线切割沿平行于被加工面切取 0.5 mm 薄片, 用砂纸由里向外研磨成样品, 然后覆盖住电火花加工的一面, 在另一面喷薄制得 (见图 1). 对经电火花加工的试样表面和基体材料分别在 UMT-2 型多功能测试仪上进行干滑动磨损实验. 基体材料用砂纸打磨平整, 抛光; 偶件采用  $\phi 5\text{ mm}$  的碳化钨钢球, 硬度 1780 HV. 两个试样的实验参数相同: 法向载荷为 20 N, 磨球运行速度 1 mm/s, 滑动距离为 6 mm, 磨球往复运动时间为 30 min, 实验温度为  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , 相对湿度为

收稿日期: 2007-01-10; 修回日期: 2007-10-25.  
基金项目: 大连市科学技术基金资助项目 (2006A10GX063).  
作者简介: 张维平\* (1964-), 男, 博士, 副教授.

60% ± 5%，采用 JSM-5600LV 型扫描电镜观察分析试样和基体的磨痕表面形貌。

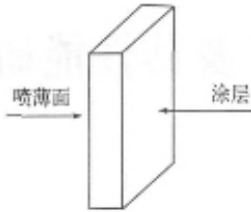


图 1 透射电镜样品制备图

Fig. 1 The picture of the TEM sample preparation

2 试验结果及分析

2.1 涂层的截面形貌及相分析

图 2 为电火花涂层截面形貌照片，从图中可以看出，经电火花加工后的试样表面层发生了很大的变化。位于试样最表面经腐蚀后呈现白亮色的一层是熔化凝固层，平均厚度为 10 μm，平均硬度为 1 100 HV；从图中可以看出该层平整光滑，没有缺陷；表 1 所示为白亮层的成分。

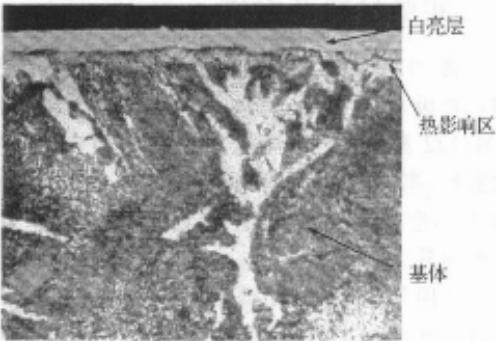


图 2 电火花涂层截面形貌 (× 400)

Fig. 2 The morphologies of the cross section for electrospark processing coating (× 400)

表 1 铁基非晶合金的能谱分析结果

Tab. 1 EDS analyzed result of iron-based amorphous alloy

元素	w/%	a/%
C	1.81	7.70
Si	2.83	5.13
Fe	95.36	87.17

位于熔化层和基体之间的是热影响区，它并没有熔化，只是受到高温的影响，使材料的金相组织发生了变化，热影响层中靠近熔化凝固层的部分是由电极材料中的一些元素熔渗扩散到基体金属材料中，然后受到高温作用并迅速冷却，形成的淬火区<sup>[5]</sup>。经测量，热影响区的平均厚度为 8 μm，平均硬度为 930 HV；热影响层与基体的结合处没

有微裂纹等缺陷，结合性能良好。

图 3 为电火花涂层的 XRD 图谱，可以看出这是典型的非晶试样的 XRD 图谱，XRD 曲线在  $2\theta = 26^\circ$  和  $44^\circ$  附近有两个较圆滑的非晶散漫衍射峰，其他的均是一些不可分辨的曲线，这是由非晶态合金的结构特点——短程有序、长程无序决定的。表明电火花加工工艺可以在金属表面制备出非晶相。透射电镜及相应的选区电子衍射花样进一步证实了试样表面形成的是非晶结构的涂层。

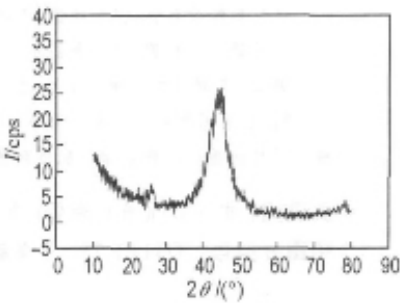
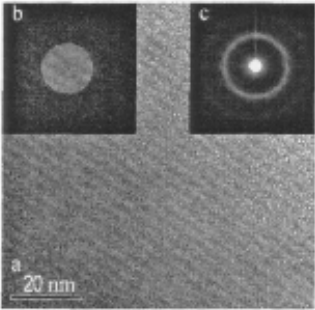


图 3 电火花涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of the electrospark processing coating

2.2 涂层表面的组织形貌分析

对涂层中白亮层的部分选区 TEM 表明，白亮层存在有非晶结构，如图 4 所示，明场像中无明显的晶体相衬度特征，非晶相的漫散射环同图 3 中所示的漫散射峰相对应，说明白亮层是完全的非晶结构。这是由于电火花放电时，温度可以高达 5 000 ~ 10 000 °C，电极材料和基体材料被瞬时熔化甚至气化，放电结束时，温度迅速降低，被分解出的粒子还没来得及在固体表面发生迁移或扩散而移动到合适的位置进入晶格，只能在基体上无规则地堆积，形成非晶态。



(a) 涂层非晶层 TEM 明场像；(b) 快速傅里叶变换；  
(c) 相应的 SEAD 衍射图

图 4 涂层表面组织形貌

Fig. 4 Morphology of coating surface

由图 5 涂层的能谱和表 1 能谱分析结果可以看出,白亮层的主要组成元素是 Fe、Si 和 C,其中 Fe 的质量分数高达 95.36%,Si 和 C 的质量分数分别只有 2.83% 和 1.81%,表明该白亮层为 Fe-Si-C 非晶态合金涂层。Fe 来自于基体,Si 来自电极材料,C 一部分是基体中原本存在的,还有一部分来自于工作液介质;当电火花放电时,工作液介质气化解出的碳氢化合物、游离碳等。

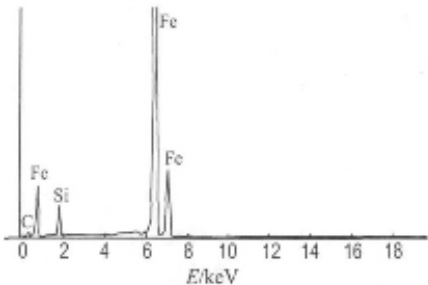


图 5 涂层能谱分析

Fig. 5 Energy spectrum analysis chart of coating

2.3 截面热影响区组织形貌分析

图 6 为涂层的 TEM 图像,从图中可以看出涂层上部是无任何衬度的非晶组织;中间两层平行排列的柱状晶组织,尺寸为 100~200 nm,可以看到由柱状晶组织与非晶组织直接接触构成;底部晶粒尺寸较大的大片区域是基体 45 钢的 TEM 明场像。图 7 为在非晶区和柱状晶区交界的区域引入相应的衍射花样,可以看出衍射花样包括一个扩散的非晶衍射环,以及晶粒的衍射斑点,证明该区域是非晶相和晶相的界面。晶相标定为  $C_{0.17}Fe_{0.81}Si_{0.02}$ ,是电极材料和基体材料经熔化后在高温下发生冶金反应,然后急速降温形成的微晶相。

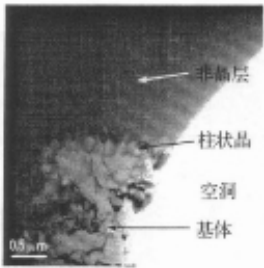


图 6 涂层截面的 TEM 明场像

Fig. 6 Bright-field electron micrograph for the cross section of the coating

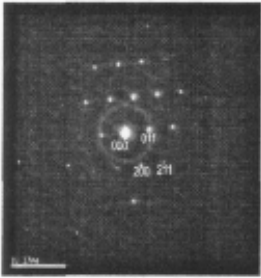


图 7 涂层截面的微晶处选区衍射图

Fig. 7 SEAD pattern for the crystallite of the cross section

对该非晶态和晶态相接的结构可能的解释是:对于不同的薄层(熔化凝固层和热影响区),甚至是单个薄层不同的区域,遭受了不同的受热温度和冷却速度,致使结构不同。电火花放电加工时,高能密度的放电通道在材料表层形成瞬间熔池,将电极和基体材料熔化甚至气化形成熔融的合金相,因为与一个放电通道相比,煤油和 45 钢基体的面积相当于无限大,所以在与煤油接触的表层,热量大部分通过煤油迅速传走,形成一个快速移动的温度场,从而实现快速凝固;而在熔融的合金相和基体材料接触的微区,大部分热能通过 45 钢基体散去,从而在上下两层可以近似看做形成传导率不同的单向凝固的微区,而整个凝固过程在极短的时间内迅速完成。其传热方程式如下<sup>[6]</sup>:

$$Q = \alpha A(T - T_w) = \frac{T - T_w}{\frac{1}{\alpha A}} \tag{1}$$

式中:Q 为对流传导的热流量,W;A 为对流传热面积,m<sup>2</sup>;α 为表面传热系数,W/(m<sup>2</sup>·K)。

在两个凝固微区中,在其他参数均相同的情况下,热传导系数决定了传热速度,煤油的热传导系数是 45 钢的 1/6,可见上层的传热速度明显高于下层,使得上下两层得到的组织不相同,如图 6 所示,上层为均匀的非晶组织而下层是微晶组织,是一定取向的柱状晶,这是因为:下层的熔融合金相沿着与热流相反的方向凝固时,晶粒长大最快的方向对应于热传导最快的方向,而横向生长受到相邻晶体的阻碍,晶粒不能充分发展,最终得到具有特定取向的柱状晶。

2.4 非晶合金的形成机制

非晶合金的形成能力有很多的判据,一般从热力学、动力学两个方面进行讨论。

文献[7]基于热力学观点提出了预测二元形成非晶的成分范围理论,根据该理论多元合金是

否形成非晶取决于合金的晶态 Gibbs 自由能和非晶态过剩 Gibbs 自由能,若非晶态过剩 Gibbs 自由能低于晶态 Gibbs 自由能,该成分将形成非晶态.

非晶态的过剩自由能可表示为<sup>[8]</sup>  
$$\overline{\Delta G}_1 = \Delta G_1 + x_A \Delta G_A^{l-s} + x_B \Delta G_B^{l-s} + x_C \Delta G_C^{l-s}$$
$$\Delta G_1$$
 为非晶态自由能,即  
$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T \Delta S_1 \tag{2}$$
$$\Delta H_1$$
 可根据 Toop 模型<sup>[9]</sup>,由二元系的液态混合焓数据得到:

$$\Delta H_1 = \frac{x_B}{1-x_A} \Delta H_{LAB}(x_{A,l} - x_A) + \frac{x_C}{1-x_A} \times \Delta H_{LAB}(x_{A,l} - x_A) + (x_B + x_C)^2 \times \Delta H_{1BC} \left( \frac{x_B}{x_B + x_C}, \frac{x_C}{x_B + x_C} \right) \tag{3}$$

式中: $\Delta G_i^{l-s}$  为纯组元晶态和非晶态自由能差,可表示为

$$\Delta G_i^{l-s} = \frac{\Delta H_m^i(T_m^i - T)}{T_m^i} \times \frac{2T}{T_m^i + T} \tag{4}$$

其中  $\Delta H_m^i$ 、 $T_m^i$  分别为组元  $i$  的熔化焓和熔点.  
对于三元固溶体合金,其 Gibbs 自由能可表示为

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \Delta S_s \tag{5}$$

式中  $\Delta H_s$ 、 $\Delta S_s$  分别为三元固溶体合金的形成焓和混合熵. 其中形成焓又分别由化学焓变、原子尺寸不匹配引起的弹性焓变和组元结构不同引起的结构焓变组成. 与非晶态类似,也由相应的 3 个两元系固溶体混合焓按 Toop 内插得到.

由于固溶体和非晶态的混合熵均为理想无序混合熵,一般不予考虑.

本实验中 Fe、Si、C 三种元素含量分别为 87%、5%、8%,在电火花条件下得到的是完全的非晶态薄膜,可见,该成分的合金使得非晶态的过剩 Gibbs 自由能低于晶态 Gibbs 自由能.

动力学观点:只要能够抑制过冷液中的形核率、控制晶胚或晶核的长大速率,就能提高合金的非晶形成能力. 非晶形成的动力学可用结晶动力学的形成公式来描述<sup>[10]</sup>:

$$I = (k/\eta) \exp[-ba^3\beta/T_r(\Delta T_r)^2]$$
$$U = (k_1/\eta)[1 - \exp(-\beta\Delta T_r/T_r)] \tag{6}$$

式中: $k$  为成核率的动力学常数; $k_1$  为生长率的动力学常数; $\eta$  为粘滞系数; $b$  为几何因子,对球状核  $b = 16\pi/3$ ; $T_r$  为约化温度,可用公式  $T_r = T/T_m$  表示; $\alpha$  为约化表面张力焓; $\beta$  为约化熔解焓, $\beta = \Delta H/RT_m$ , $R$  为气体常数.

由上式可以看出  $\eta$  增大将减小  $I$  和  $U$  值,有利

于非晶态的形成,本实验中的合金元素分别为 Fe、Si、C,原子半径大小分别为 Fe(1.241 nm)、Si(1.176 nm)、C(0.077 nm),由于多组元间存在较大的结构尺寸差,得到的非晶合金具有紧密的无规密堆结构<sup>[11]</sup>. 而且在 Fe-Si-C 合金中,各组元间的电负性差较大,分别为 Fe(1.8) Si(1.8) C(2.5),组元间电负性差别的增大决定了过渡性的键型变异,形成共价-金属混合键,导致原子间相互位置容易改变,也造成了堆垛无序导致粘滞性增加,过冷液体的粘度随温度降低快速增大,使组元元素进行长程原子重排变得困难,从而抑制了晶体形核长大,提高了合金的热稳定性<sup>[12]</sup>.

2.5 涂层的抗摩擦磨损性能

图 8 和图 9 分别是涂层和基体表面的磨损形貌,在相同的条件下,经过强化的试样的磨痕宽度小于未经强化的试样的磨痕宽度. 且在实验过程中,当磨球在经强化的试样表面上往复运动时平稳、无噪声;而在未强化的试样表面上则出现振动现象,并发出刺耳的声音. 以上两点充分说明强化层有良好的耐磨性能. 从中可以看出,非晶涂层的耐磨性比未强化的基体材料要好.

与晶态合金相比实验所得的非晶态合金中具有较高的耐磨性,是因为有非常强的金属-类金属键;因此在晶态合金上施加剪应力时,是以位错为媒介,在特定的晶面上产生滑移,而非晶中不存在界面,因此原子只能成集团地移动;而且非晶不存在晶界间的位错、层错等缺陷,因此不会因位错的运动而产生滑移;同时,对于本实验中的金属-类金属型非晶态金属,其金属原子间空隙被类金属所填充,类金属原子之间不存在最近邻接触(化学短程有序)使得不同半径的原子在最大程度上紧密排列,减少了合金内部自由体积数量,增加了其耐磨性.

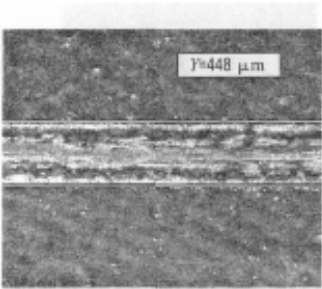


图 8 强化后试样表面磨损形貌

Fig. 8 Abrasive morphologies of strengthening specimen surface

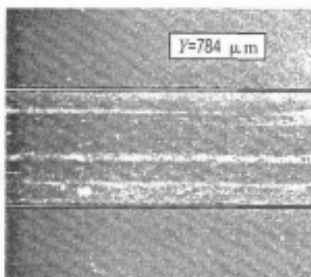


图9 未处理试样表面磨损形貌

Fig.9 Abrasive morphologies of untreated specimen surface

### 3 结 论

(1) 利用电火花加工技术可以在 Fe 基表面制备出致密均匀的非晶态涂层。

(2) 非晶的形成不仅取决于电火花加工机理而且与参与反应的元素包括过渡金属(Fe) 和类金属(Si,C) 有关。

(3) 在试样表面进行磨损实验,发现表面的耐磨性有显著的提高。

### 参考文献:

- [1] 白 木,周 杰. 奇妙的非晶态金属[J]. 金属世界, 2001(6):2-3
- [2] MORDIKE B, EBERT T. Magnesium properties application potential [J]. *Mater Sci Eng*, 2001,

A302:37-45

- [3] POLMER I J. Overview magnesium alloys and applications [J]. *Mater Sci Technol*, 1994, 10(1): 1-16
- [4] 王振龙,夏良俊,赵万生. 半导体硅材料的电火花加工技术研究[J]. 电加工与模具,2004(1):13-16
- [5] 赵万生. 先进电火花加工技术[M]. 北京:国防工业出版社,2003
- [6] 杨世铭. 传热学[M]. 北京:高等教育出版社,2005
- [7] 陈红梅,钟夏平,欧阳义芳. Mg-Ni-Y 三元合金形成非晶的成分范围[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(5): 568-571
- [8] ALONSO J A, GALLEGO L J, LOPEZ J M. Glass formation in binary alloy systems: a prediction of the composition range [J]. *Phil Mag A*,1988, A58: 79-92
- [9] 梁敬魁. 相图和相结构[M]. 北京:科学出版社,1993
- [10] AKIHISA Inoue. *Bulk Amorphous Alloys—Preparation and Fundamental Characteristics* [M]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd., 1998
- [11] INOUE A, ZHANG T. Stabilization of supercooled liquid and bulk glassy alloys in ferrous and non ferrous systems [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1999, 250-252(2):552-559
- [12] EGAMI T, WASEDA Y. Atomic size effect of the formability of metallic glasses [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1984, 64(1):113-114

## Research on iron-based amorphous alloy coated by electrosark processing and its properties

ZHANG Wei-ping\*, FENG Xin

( School of Mater. Sci. and Eng. , Dalian Univ. of Technol. , Dalian 116024, China )

**Abstract:** By utilizing an electrosark deposition equipment, an alloy strengthening coating was formed on the surface of 45 steel with silicon as the electrode material, and iron-based amorphous alloy coating was synthesized. The morphology, properties and microstructure of the strengthening coating were studied by XRD, SEM, TEM, EDX, and amorphous layer formation mechanism was discussed. Wearing resistance of the coatings were tested on abrasion tester and the wear appearance of the coatings was investigated. The experimental results show that the coating is formed by the reaction of the elements from the matrix and the electrode, though the thickness of coating is not even, and the metallurgical bond between coating and matrix is realized, the coating is a homogenous layer with compact microstructure and uniformity. The columnar grains exist between the coating and the matrix, and the wear resistance of the substrate is much higher than that of the matrix material.

**Key words:** electrosark deposition; coating; amorphous alloy; wearing resistance

© 1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>