

CRYSTAL-LATTICE DEFECTS

PACS numbers: 61.72.S-, 62.20.Qp, 68.35.Ct, 68.35.Gy, 68.55.J-, 68.55.Ln, 81.15.Rs

Комбіновані електроіскрові припрацювальні покриття бронзових деталей.

Частина 2. Розподіл елементів у поверхневому шарі

О. П. Гапонова, В. Б. Тарельник*, В. С. Марцинковський*,
Є. В. Коноплянченко*, В. І. Мельник**, В. М. Власовець**,
Н. В. Тарельник*, В. О. Герасименко*, С. Г. Бондарев*, А. Б. Баталова*,
Г. В. Кирик*, А. Д. Поливаний*, Ю. І. Семирненко*, О. В. Рясна*

*Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна*

**Сумський національний аграрний університет,
вул. Герасима Кондрат'єва, 160,
40021 Суми, Україна*

***Харківський національний технічний університет
сільського господарства імені Петра Василенка,
вул. Алчевських, 44,
61002 Харків, Україна*

У статті представлено результати локального мікрорентгеноспектрально-го аналізу припрацювальних сульфидованих комбінованих електроіскрових покриттів (КЕІП) бронзових деталей. Досліджені покриття одержано

Corresponding author: Viacheslav Borisovich Tarelnyk
E-mail: tarelnyk@i.ua

*Sumy State University,
2 Rymsky-Korsakov Str., UA-40007 Sumy, Ukraine*

**Sumy National Agrarian University,
160 Gerasym Kondratiev Str., UA-40021 Sumy, Ukraine*

***Kharkiv Petro Vasylenko National Technical University of Agriculture,
44 Alchevskykh Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

Citation: O. P. Gaponova, V. B. Tarelnyk, V. S. Martsynkovskyy,
Ye. V. Konoplianchenko, V. I. Melnyk, V. M. Vlasovets, N. V. Tarelnyk,
V. O. Gerasimenko, S. G. Bondarev, A. B. Batalova, G. V. Kirik, and A. D. Polyvanyi,
Yu. I. Semirnenko, and O. V. Rysnaya, Combined Electrosark Running-in Coatings
of Bronze Parts. Part 2. Distribution of Elements in a Surface Layer, *Metallofiz.*
Noveishie Tekhnol., 43, No. 9: 1155–1166 (2021) (in Ukrainian),
DOI: [10.15407/mfint.43.09.1155](https://doi.org/10.15407/mfint.43.09.1155).

в послідовностях $S + Ag \rightarrow Pb \rightarrow S + Ag$ і $S + Ag \rightarrow Sn \rightarrow S + Ag$. Встановлено, що для КЕПІ характерна наявність елементів металів, що входять до складу електродів-інструментів (Ag, Pb і Sn). У покриттях, до складу яких входить оливо, зі збільшенням енергії розряду, за легування як сріблом, так і оливом, збільшується дифузійна зона сірки до відповідно 90, 135 і 200 мкм. Сірка по глибині шару розподіляється нерівномірно; її вміст становить 1,59–3,3%. Після формування КЕПІ на зразку з покриттям $S + Ag \rightarrow Pb \rightarrow S + Ag$ його товщина складає 700 мкм. Сірку виявлено на поверхні і на глибині до 50 мкм, а також у перехідній зоні на відстані ≈ 650 мкм від поверхні. У разі збільшення енергії розряду в зразках з покриттям $S + Ag \rightarrow Sn \rightarrow S + Ag$ товщина нанесеного КЕПІ досягає 1,05 і 1,310 мм. Сірку виявлено на поверхні, її дифузійна зона простягається на 200 мкм від поверхні, а в перехідній зоні — на ≈ 100 мкм.

Ключові слова: бронзовий зразок, припрацювальне покриття, комбіновані електроіскрові покриття, сульфидування, розподіл елементів, поверхневий шар.

In the article, the results of a local X-ray microspectral analysis of running-in sulphide combined electrospark coatings (CECs) of bronze parts are presented. The coatings, obtained in the sequences $S + Ag \rightarrow Pb \rightarrow S + Ag$ and $S + Ag \rightarrow Sn \rightarrow S + Ag$, are investigated. As established, the CECs are characterized by the presence of metal elements consisted in the electrode-tools (Ag, Pb, and Sn). In coatings that include lead, with an increase in the discharge energy upon alloying with both silver and lead, the diffusion zone of sulphur increases up to 90, 135, and 200 μm , respectively. Sulphur is distributed unevenly along the layer depth and its concentration is 1.59–3.3%. When a CEC is formed on a sample coated as $S + Ag \rightarrow Pb \rightarrow S + Ag$, its thickness reaches 700 μm . Sulphur is found on the surface and in a depth of up to 50 μm , as well as in the transition zone at a distance of ≈ 650 microns from the surface. With an increase in the discharge energy, in the samples coated as $S + Ag \rightarrow Sn \rightarrow S + Ag$, the thickness of the applied CEC reaches 1.05 and 1.310 mm. Sulphur is found on the surface, its diffusion zone stretches for 200 μm from the surface, and in the transition zone—for ≈ 100 μm .

Key words: bronze specimen, running-in coating, combined electrospark coatings, sulphuring, distribution of elements, surface layer.

(Отримано 4 березня 2021 р.; остаточн. варіант — 28 травня 2021 р.)

1. ВСТУП

У першій статті [1] з даної серії робіт представлено результати досліджень якості поверхневих шарів (мікроструктури, мікротвердості, шорсткості і сущільності) зразків з бронзи БрО10С10 з комбінованими електроіскровими покриттями (КЕПІ). Досліджувалися зразки трьох серій: серія 1 — без сульфидування, покриття, отримані в послідовності $Ag \rightarrow Pb \rightarrow Ag$ і $Ag \rightarrow Sn \rightarrow Ag$; серія 2 включа-

ла нанесення сірки у вигляді сірчаної мазі на оброблювану поверхню перед срібленням $S + Ag \rightarrow Pb \rightarrow S + Ag$ і $S + Ag \rightarrow Sn \rightarrow S + Ag$ і серія 3 включала нанесення сірчаної мазі на оброблювану поверхню перед наступним етапом електроіскрового легування $S + Ag \rightarrow S + Pb \rightarrow S + Ag$ і $S + Ag \rightarrow S + Sn \rightarrow S + Ag$.

Експериментально встановлено, що на зразках серії 1 зі збільшенням енергії розряду (W_p) збільшується товщина КЕІП з 0,27 до 2,9 мм, мікротвердість одночасно знаходиться в межах 80–140 і 130–183 МПа відповідно для покриттів зі свинцем і оловом, шорсткість $Rz = 8,5\text{--}10,0$ мкм. У зразків серії 2 зі збільшенням W_p товщина КЕІП збільшується з 0,19 до 1,3 мм, мікротвердість знаходиться в межах 80–180 МПа, причому її менші значення знаходяться ближче до поверхні, а шорсткість $Rz = 5,5\text{--}7,5$ мкм.

Суцільність для всіх зразків становить 100%.

КЕІП на зразках серії 3 руйнуються і не рекомендуються до застосування. До практичного застосування рекомендуються КЕІП, отримані у послідовності $S + Ag \rightarrow Pb \rightarrow S + Ag$ і $S + Ag \rightarrow Sn \rightarrow S + Ag$, товщини яких достатньо для подальшого технологічного впливу будь-яким відомим способом (лезвийною обробкою, безабразивною ультразвуковою фінішною обробкою та ін.). У роботах [2, 3] запропоновані способи зниження шорсткості оброблених поверхонь.

Відомо, що фізико-механічні властивості матеріалів визначаються їх мікроструктурою, яка залежить від електронної будови, хімічного складу і технології їх одержання. Для вивчення змін мікроструктури і складу поверхні зразків з бронзи БрО10С10 з КЕІП проводили подальші дослідження на скануючому електронному мікроскопі, обладнаному системою локального рентгеноспектрального аналізу.

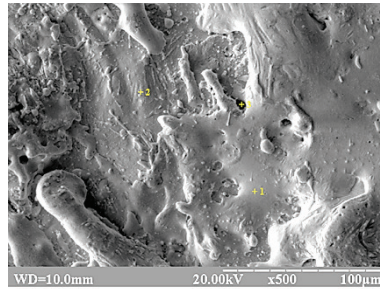
Методи скануючої електронної мікроскопії для аналізу матеріалів знайшли широке застосування у вирішенні конкретних наукових і технологічних завдань внаслідок їх високої інформативності та достовірності одержаних результатів дослідження [4, 5].

Таким чином, метою цієї роботи є експериментальне дослідження методами скануючої електронної мікроскопії мікроструктури КЕІП з м'яких антифрикційних металів і додаткового сульфідвання зразків з бронзи БрО10С10, а також якісного і кількісного елементного аналізу.

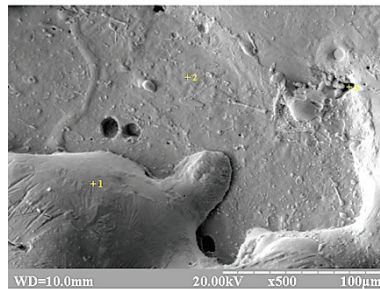
2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Методика підготовки зразків, технологія отримання та дослідження КЕІП детально описані в частині 1 цієї роботи [1]. У таблиці 1 з [1] представлено матеріали електродів, обладнання ЕІЛ і енергію розряду, за якої наносили покриття.

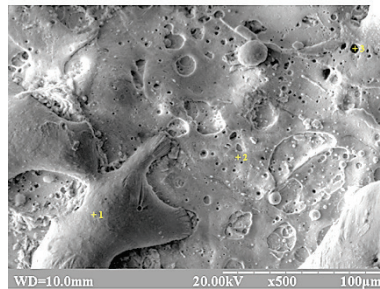
Розподіл елементів в поверхневому шарі визначали на растровому електронному мікроскопі з камерою низького вакууму і системою енергодисперсійного мікроаналізу РЕМ-106. Мікроскоп призначений для дослідження рельєфу поверхні різних об'єктів у твердій фазі й визначення елементного складу об'єктів методом рентгєнівського мікроаналізу по енергіях квантів характеристичного випромінювання в двох режимах: високого вакууму і низького вакууму. Дослідження об'єктів у вторинних електронах забезпечує то-



a



б



в

Рис. 1. Топографія ділянок поверхні бронзових зразків з КЕП, синтезованих в послідовності S + Ag → Pb → S + Ag: *a* — № 1, *б* — № 2, *в* — № 3.

Fig. 1. Topography of the surface areas of bronze samples with CEC synthesized in the sequence S + Ag → Pb → S + Ag: *a*—No. 1, *б*—No. 2, *в*—No. 3.

пографічний контраст. У відбитих електронах — елементний контраст. Встановлений на приладі детектор XR-100FASTSDD фірми Amptek (США) дозволяє проводити якісний і кількісний елементний аналізи досліджуваної області об'єкта. Є можливість проводити дослідження зміни концентрації елементів вздовж лінії, яку задає оператор, в автоматичному режимі.

2. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

На рисунку 1 показані топографії ділянок поверхні бронзових зразків другої серії № 1–3 з КЕІП. Аналізуючи топографію поверхні досліджуваних зразків, можна зробити висновок, що загальний характер форми елементів мікронерівностей поверхонь одноманітний. На оброблених зразках обрані три характерні точки (1 — гладка поверхня, 2 — шорстка поверхня, 3 — пора). У таблиці 1 представлено хімічний склад у характерних точках і з усієї досліджуваної поверхні КЕІП ($S + Ag \rightarrow Pb \rightarrow S + Ag$), зразки № 1–3.

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад КЕІП ($S + Ag \rightarrow Pb \rightarrow S + Ag$) в характерних точках і з усією досліджуваної поверхні зразків.

TABLE 1. Chemical composition of CEC ($S + Ag \rightarrow Pb \rightarrow S + Ag$) at characteristic points and from the entire investigated surface of the samples.

Елемент	Точка 1, %	Точка 2, %	Точка 3, %	Σ з усієї поверхні, %
Зразок № 1				
Pb	72,94	89,29	85,25	79,86
Ag	19,48	6,44	7,09	12,70
O	4,43	1,58	4,68	3,61
Cu	1,94	0,54	0,71	2,09
S	1,21	2,14	2,27	1,74
Зразок № 2				
Pb	48,27	60,83	66,02	58,10
Ag	47,47	29,95	26,53	32,21
O	3,82	7,23	5,65	8,54
S	0,44	1,98	1,81	1,16
Зразок № 3				
Pb	44,45	88,13	85,16	58,07
Ag	44,97	8,02	9,67	32,65
O	10,18	2,26	5,16	8,43
S	0,4	1,59	0	0,85

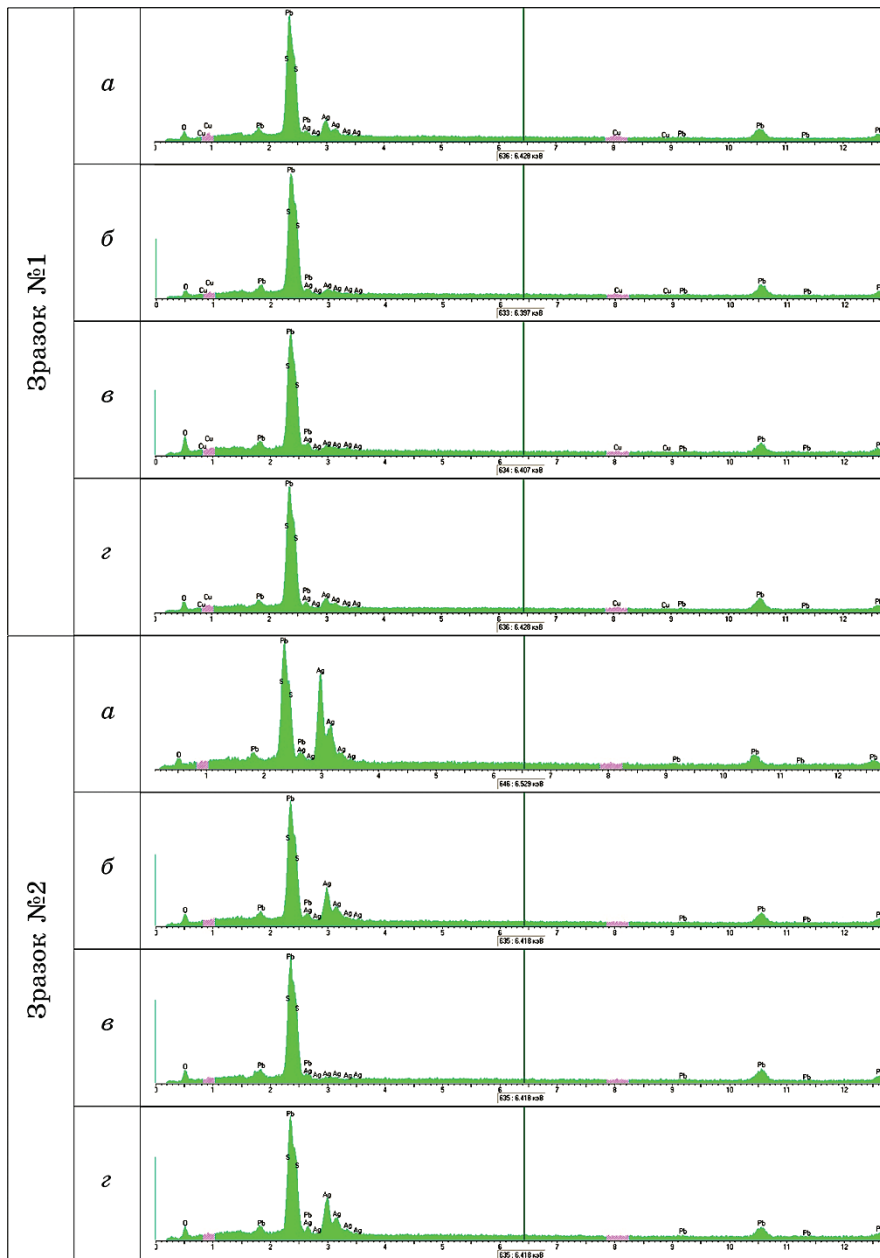


Рис. 2. Енергетичні спектри емітованого рентгенівського випромінювання від поверхні зразків № 1 і № 2 з КЕІП в характерних точках: *а* — гладка поверхня, *б* — шорстка поверхня, *в* — пора, *г* — з усієї поверхні.

Fig. 2. Energy spectra of emitted X-rays from the surface of samples No. 1 and No. 2 from CEC at characteristic points: *a*—smooth surface, *б*—rough surface, *в*—pore, *г*—from the whole surface.

Аналіз таблиці 1 показав, що для всіх досліджуваних точок поверхні КЕІП зразків характерна наявність елементів металів, що входять до складу електродів-інструментів (Pb і Ag), причому у всіх випадках свинцю більше. Сірка присутня у всіх точках, крім точки 3 (пора) у третьому зразку.

Наявність кисню у всіх досліджуваних точках і з усієї досліджуваної поверхні зразків свідчить про окислювальні процеси, що супроводжують процес формування КЕІП. Слід зазначити, що тільки в зразку № 1 в КЕІП присутній матеріал основи — мідь.

Енергетичні спектри емітованого рентгенівського випромінювання, як в характерних точках, так і з усієї досліджуваної поверхні, показані на рис. 2. Як видно з рис. 2 і табл. 1 у всіх характерних точках присутні елементи, що входять до складу КЕІП. На рисунку 3 показані топографії ділянок поверхні бронзових зразків № 4–6 з КЕІП, синтезованих в послідовності $S + Ag \rightarrow Sn \rightarrow S + Ag$, на яких обрані 3 характерні точки (1 — гладка поверхня, 2 — шорстка поверхня, 3 — пора) для проведення мікрорентгеноспектрального аналізу.

У таблиці 2 представлений хімічний склад КЕІП зразків № 4–6 в

ТАБЛИЦЯ 2. Хімічний склад КЕІП ($S + Ag \rightarrow Sn \rightarrow S + Ag$) в характерних точках і з усієї досліджуваної поверхні зразків.

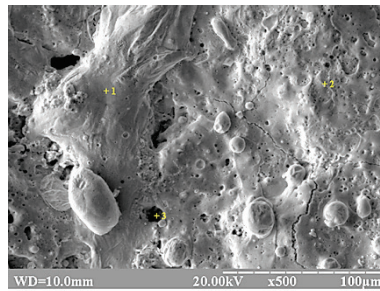
TABLE 2. Chemical composition of KEIP ($S + Ag \rightarrow Sn \rightarrow S + Ag$) at characteristic points and from the entire investigated surface of the samples.

Елемент	Точка 1, %	Точка 2, %	Точка 3, %	Σ з усієї поверхні, %
Зразок № 4				
Sn	53,99	98,18	97,08	94,25
Ag	43,88	1,43	0,69	4,97
O	1,96	0,16	0,21	0,4
S	0,17	0,23	2,02	0,39
Зразок № 5				
Sn	94,98	97,53	94,37	91,88
Ag	4,81	2,16	2,92	7,13
O	0,07	0,14	0,23	0,57
S	0,13	0,17	2,48	0,41
Зразок № 6				
Sn	89,49	96,06	81,63	89,51
Ag	10,18	3,50	12,31	9,72
O	0,22	0,26	4,47	0,49
S	0,11	0,18	1,59	0,28

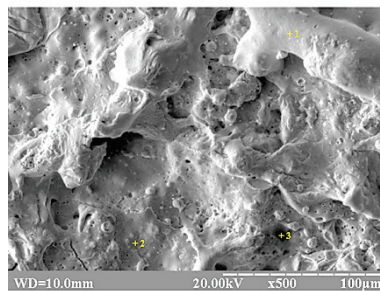
характерних точках і з усієї досліджуваної поверхні.

Аналіз таблиці 2 показав, що для всіх досліджуваних точок поверхні КЕП зразків характерна наявність елементів металів, що входять до складу електродів-інструментів (Sn і Ag), причому у всіх випадках олова більше. Сірка присутня у всіх досліджуваних точках поверхні зразків. Наявність кисню в покритті свідчить про окислювальні процеси, що супроводжують процес формування КЕП.

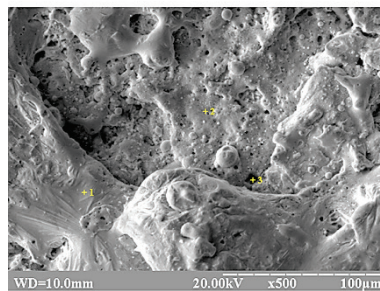
На рисунку 4 представлено ділянки мікроструктури, на яких про-



a



б



в

Рис. 3. Топографія ділянок поверхні бронзових зразків з КЕП (S + Ag → → Sn → S + Ag): *a* — № 4, *б* — № 5, *в* — № 6.

Fig. 3. Topography of the surface areas of bronze samples with CEC (S + Ag → → Sn → S + Ag): *a*—No. 4, *б*—No. 5, *в*—No. 6.

водили енергодисперсійний мікроаналіз поверхневого шару зразків серії 2: $S + Ag \rightarrow Pb \rightarrow S + Ag$ (зразки № 1–3) і $S + Ag \rightarrow Sn \rightarrow S + Ag$ (зразки № 4–6). Крок сканування становив для зразків № 1, № 2 та № 3 — 15 мкм, а для № 4, № 5 та № 6, відповідно 50, 100 і 100 мкм. Розподіл хімічних елементів, що входять до складу КЕП зразків № 1–6, представлено у табл. 3. В результаті аналізу табл. 3 встановлено, що в КЕП зразка № 1 сірку виявлено на відстані від поверхні 100–110 мкм. По мірі поглиблення до 100 мкм кількість сірки змінюється незначно і перебуває в межах 1,69–2,46% і на глибині ≈ 100 мкм становить 0,2%. На цій же глибині ідентифікують елементи основи — цина (6,85%) і мідь (її кількість зростає до 53,1%). Незначне збільшення енергії розряду (табл. 1 з частини 1 [1]) після формування КЕП на зразку № 2 веде до збільшення дифузійної зони сірки до 135 мкм, а срібла до 175 мкм (табл. 3). По мірі поглиблення кількість сірки змінюється незначно і перебуває в межах 1,59–3,03%.

Більш істотне збільшення енергії розряду (див. частину 1 [1], табл. 1), після формування КЕП на зразку № 3, призводить до збільшення дифузійної зони сірки до 200 мкм, а срібла до 225 мкм (табл. 3).

Після формуванні КЕП на зразку № 4 його товщина сягає 700 мкм. Сірку виявлено на поверхні і на відстані до 50 мкм, а також у ЗТВ на відстані ≈ 650 мкм від поверхні.

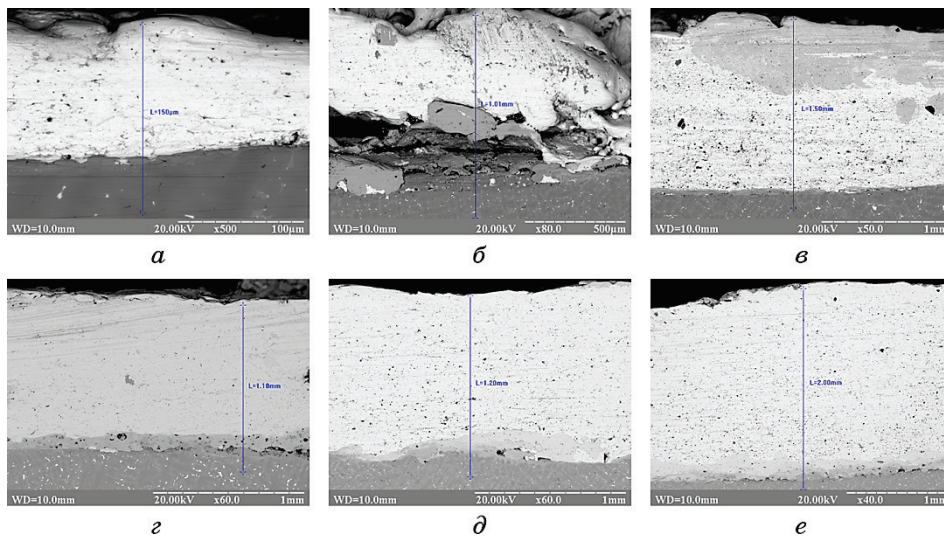


Рис. 4. Електронно-мікроскопічні дослідження зразків з бронзи BrO10S10 з КЕП: № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в); № 4 (г), № 5 (д) і № 6 (ж).

Fig. 4. Electron microscopic studies of samples from bronze BrO10S10 with SEC: No. 1 (a); No. 2 (b); No. 3 (c); No. 4 (g), No. 5 (d) and No. 6 (z).

У разі збільшення енергії розряду згідно табл. 1 (див. табл. 1 з частини 1 [1]) в зразках № 5 і № 6 товщина нанесеного КЕІП досягає 1–1,8 мм. Як і в зразку № 4, сірку виявлено на поверхні, її дифузійна зона становить 200 мкм від поверхні і в перехідній зоні $\cong 100$ мкм.

4. ВИСНОВКИ

1. Для всіх досліджуваних точок поверхні бронзових зразків з КЕІП характерна наявність елементів металів, що входять до складу електродів-інструментів (Ag, Pb і Sn). Сірку виявлено у всіх точках, крім точки 3 (пора) в третьому зразку з КЕІП з оливом. Наявність кисню в покритті свідчить про окислювальні процеси, що супроводжують процес формування КЕІП.

2. У КЕІП, до складу яких входить оливо, зі збільшенням енергії розряду збільшується дифузійна зона сірки і складає 90, 135 і 200 мкм, відповідно. Кількість сірки в покритті складає 1,59–3,3%.

3. Після формування КЕІП на зразку № 4 його товщина сягає 700 мкм. Сірку виявлено на поверхні і на відстані до 50 мкм, а так само в перехідній зоні на відстані $\cong 650$ мкм від поверхні. У разі збільшення енергії розряду в зразках № 5 і № 6 товщина нанесеного КЕІП досягає 1,05 і 1,310 мм. Як і в зразку № 4, сірку виявлено на поверхні, її дифузійна зона становить 200 мкм від поверхні і в перехідній зоні $\cong 100$ мкм.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. О. П. Гапонова, В. Б. Тарельник, В. С. Марцинковський, Є. В. Коноплянченко, В. І. Мельник, В. М. Власовець, О. А. Саржанов, Н. В. Тарельник, М. О. Мікуліна, А. Д. Поливаний, Г. В. Кирик, А. Б. Баталова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **43**, № 8: 1121 (2021).
2. V. Tarelnyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, M. Dovzyk, N. Tarelnyk, and S. Gorovoy, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (August 30, 2017, Ukraine)*: **233** (1): 012049 (2017).
3. В. Б. Тарельник, О. П. Гапонова, Е. В. Коноплянченко, В. С. Марцинковський, Н. В. Тарельник, О. А. Василенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 1: 47 (2019).
4. Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, *Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ* (Москва: Мир: 1984).
5. *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications* (Eds: Weilie Zhou and Zhong Lin Wang) (Springer: 2006).

REFERENCES

1. O. P. Gaponova, V. B. Tarelnyk, V. S. Martsynkovskyy,

- Ie. V. Konoplianchenko, V. I. Melnyk, V. M. Vlasovets, O. A. Sarzhanov, N. V. Tarelynyk, M. O. Mikulina, A. D. Polyvanyi, G. V. Kirik, and A. B. Batalova, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 8: 1121 (2021) (in Ukrainian).
2. V. Tarelynyk, V. Martsynkovskyy, O. Gaponova, I. Konoplianchenko, M. Dovzyk, N. Tarelynyk, and S. Gorovoy, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (August 30, 2017, Ukraine)*: **233** (1): 012049 (2017).
 3. V. B. Tarelynyk, O. P. Gaponova, Ye. V. Konoplianchenko, V. S. Martsynkovskyy, N. V. Tarelynyk, and O. O. Vasylenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 1: 47 (2019) (in Ukrainian).
 4. Dzh. Gouldsteyn, D. N'yuberi, and P. Echlin, *Rastrovaya Elektronnyaya Mikroskopiya i Rentgenovskiy Mikroanaliz* (Moscow: Mir: 1984) (in Russian).
 5. *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications* (Eds: Weilie Zhou and Zhong Lin Wang) (Springer: 2006).