

金属玻璃电火花加工技术 国内外研究现状综述*

常伟杰,李祥祥,王靖元,李豪威,陈顺华

(合肥工业大学机械工程学院,合肥 230009)

[摘要] 金属玻璃是在熔融状态下急速降温凝固获得的一种新型合金。由于凝固时间极短,原子来不及重新有序排布,内部无序,没有晶粒、晶界存在,所以其强度、硬度、弹性极限、耐磨性等性能都高于传统金属。电火花加工不仅可以实现金属玻璃的加工,并且可以在金属材料表面制备金属玻璃涂层,从而提高材料表面的硬度、耐磨性等机械性能。从材料表面金属玻璃涂层的电火花制备技术以及金属玻璃的电火花加工技术两方面,对电火花加工技术在金属玻璃加工中的应用进行综述。

关键词: 金属玻璃;电火花加工;材料表面非晶层

DOI:10.160080/j.issn1671-833x.2019.20.014



常伟杰

博士,硕士生导师,主要研究方向为特种加工技术及其数控装备,参编教材 2 部,主持课题多项。

电火花加工是通过工具电极和工件之间的脉冲放电产生的瞬时高温高压来蚀除工件材料,以达到一定

* 基金项目:国家自然科学基金(51801049)。

尺寸、形状精度和表面粗糙度要求的加工方法,亦称为“放电加工”或“电蚀加工”。电火花加工技术作为一种重要的加工手段,已经在电子、精密机械、模具制造、国防工业以及航空航天等领域得到了广泛的应用,具有十分重要的地位^[1]。脉冲放电产生的瞬时高温可达上万摄氏度,并伴随着瞬时高压,从而使材料瞬时熔化、气化,理论上可以采用较软的材料加工任何强度、硬度、刚度和塑性的导电材料。近年来,研究人员已经突破了工件材料导电性的限制,对非导电材料亦能实现电火花加工^[2-3]。由于其特性,电火花加工技术在新材料加工领域有重要应用。解决高硬度、高强度、高脆性^[4]以及高塑性新材料的加工问题,是电火花加工技术必须承担的历史使命。

金属玻璃也称为非晶合金,由于在熔融状态下迅速凝固,所以没有产生结晶形成晶粒,保留了液态金属的

原子堆积结构^[5]。与晶态金属材料相比,金属玻璃 X 射线衍射(XRD)曲线不呈现尖锐的衍射峰,透射电子显微镜花样是弥散的晕环,没有任何表征周期性结构的斑点和明锐条纹,没有晶界、位错、孪晶等晶体缺陷,具有极高的硬度、强度、耐磨性和耐腐蚀性等优点。1959 年美国加州理工学院 Duwez 在研究晶体结构和化合价完全不同的两个元素能否形成固溶体时,偶然发现了 Au-Si 金属玻璃。发现之初,金属玻璃被嘲笑为“愚蠢的合金”,而如今发展成为航空、航天等高技术和高档手表、手机、手提电脑等时尚品争相选用的时尚材料^[6-9]。

当前金属玻璃的电火花加工技术相关研究处于起始阶段,研究工作主要包括材料表面金属玻璃涂层的电火花制备技术以及金属玻璃的电火花加工技术两个方面,本文将从这两个方面对当前研究现状进行综述。

材料表面金属玻璃涂层 电火花制备技术

材料表面金属玻璃涂层的电火花制备技术主要包括两种方法,即电火花沉积法和电火花放电处理法。

1 电火花沉积法

电火花沉积法是利用短周期、高能量电脉冲,把阳极材料熔化沉积到金属表面,以形成特定性能涂层的表面改性技术^[10]。由于该技术采用超短脉冲,脉冲放电时间只占脉冲周期的1%,而其余99%的时间用于冷却散热,瞬时高温熔化与瞬时冷却为非晶态金属的生成提供了条件,是制备金属玻璃涂层的可行技术之一。

魏祥等^[11]采用电火花沉积法制备了4种Fe-8B-xMo(质量分数 $x=13.62\%$, 23.62% , 33.62% 和 43.62%)合金涂层,涂层的制备在一个侧吹的氩气气氛中进行以防止氧化,氩气的流量为5L/min。4种涂层都由非晶相、马氏体相和Fe₂B相组成,其中13.62% Mo涂层主要由Fe₂B相和马氏体相组成,而23.62% Mo、33.62% Mo和43.62% Mo涂层主要含非晶相,并且涂层中非晶相含量随着Mo含量的增加逐渐减少。23.62% Mo涂层获得的最大峰值显微硬度为1138.1HV_{0.05},并且其平均摩擦因数最小,2h磨损质量也最小。此方法获得的金属玻璃涂层并非单纯的金属玻璃涂层,而是由复合相组成。该法制备的金属玻璃涂层表面形貌如图1^[11]所示。

聂英石^[12]对不锈钢基体上电火花沉积铁基金属玻璃涂层技术进行了研究,采用形成能力较强的Fe₄₁Co₇Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂金属玻璃和形成能力较弱的Fe₄₈Cr₁₆Mo₁₅C₁₇B₄金属玻璃作为电极,在1Cr18Ni9Ti不锈钢基体上制备金属玻璃涂层。在加工电压为50V时,制备的涂层主要为非晶态结构,其显微硬度为1180HV,平均摩擦系数为0.204,均

优于不锈钢基体。制备的金属玻璃涂层表面显微照片和剖面显微照片如图2^[12]所示。

司爽爽等^[13]以Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀金属玻璃和WC-10Co硬质合金作为电极,在ZL101A铝合金表面制备金属玻璃沉积层,研究了工艺参数对沉积层厚度、粗糙度和缺陷的影响,还研究了沉积层的相组成、表面形貌、组织结构、微区成分、显微硬度和耐磨耐蚀等组织结构和性能,并对工艺参数进行了优化。首先择电容30μF、电压100V、频率360Hz进行沉积,然后选择电容30μF、电压50V、频率2000Hz进行细化,制备出的沉积层由非晶相和细晶粒组成。

2 电火花放电处理法

电火花放电处理法是以具有非晶形成能力的晶态母合金为工件或以特殊材料作为工具电极,以特定的放电参数对工件表面进行放电加工,从而达到表面非晶化,在工件表面生成金属玻璃涂层的工艺方法。该方法目前研究较少。

邹善方等^[14]对具有较强非晶形成能力的Fe₃₆Co₃₆Si_{4.8}B_{19.2}Nb₄晶态母合金表面进行电火花放电处理,实现

了该合金表面的非晶化转变。对表面处理工艺参数进行了优化,在脉冲宽度64μs、脉冲间隔4μs时制备出了厚度7μm的非晶-晶体复合层,其硬度达到1680HV,并且具有较强的抗腐蚀能力。张维平等^[15]以煤油为工作液,使用99.99%的单晶硅作为电极,在45钢材料的工件表面制备出了铁基金属玻璃涂层,磨损试验表明该涂层具有较高的耐磨性。采用的加工参数为占空比0.25、峰值电流4A、空载电压250V、间隙电压100V、处理时间15min。

电火花沉积法和电火花放电处理法与当前研究较多的电火花表面强化、混粉电火花表面强化方法类似。如果放电参数占空比足够小,材料被瞬时的高温熔化后又瞬时冷却,则电火花表面强化技术和混粉电火花表面强化技术生成的工件表面强化层呈非晶态的可能性极大,只是从金属玻璃角度的研究较少。

金属玻璃的电火花加工技术

由于金属玻璃没有晶体结构,所以其强度、硬度、弹性极限、耐磨性等性能都高于传统金属,并且在过冷

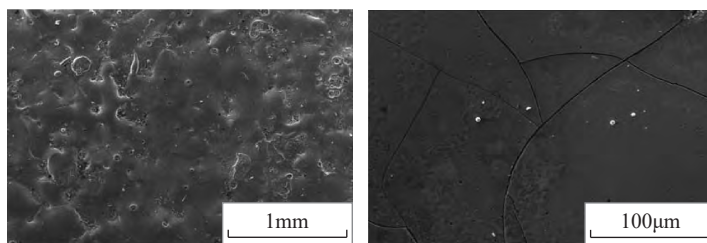
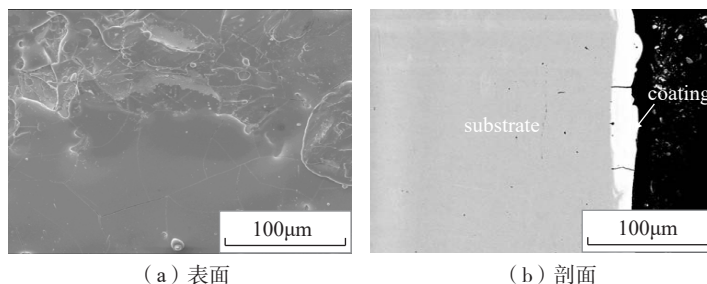


图1 Fe-8B-Mo电火花沉积金属玻璃涂层典型表面形貌
Fig.1 Typical surface morphologies of Fe-8B-Mo ESD coatings



(a) 表面 (b) 剖面

图2 不锈钢表面金属玻璃涂层电镜照片
Fig.2 Electron microscopic photographs of metallic glass coating on stainless steel surface

液相区内具有极好的超塑性,例如 $La_{55}Al_{25}Ni_{30}$ 金属玻璃的拉伸变形可超过 15000%。而常温下金属玻璃的变形能力较差,机加工过程中容易产生脆性断裂^[16]。而电火花加工过程中,工具电极与工件不接触,并且对工件的硬度、强度、脆性没有要求,所以适用于金属玻璃的加工^[17-19]。国内外研究人员进行了很多相关研究。

Hsieh 等^[20]以煤油作为电介质工作液对锆基金属玻璃进行电火花加工,并研究了加工表面变质层的结晶和碳化现象。加工过程中,表面金属与煤油裂解产生的碳发生了化学反应,生成了 ZrC 和 TiC 等碳化物。加工表面的显微照片如图 3^[20]所示。加工过程中,该金属玻璃的材料去除率与脉冲电流和脉冲持续时间有关,加工表面粗糙度 R_a 值遵循经验公式 $R_a = \beta(I_p \times \tau_p)^\alpha$,其中 I_p 为极值电流, τ_p 为脉冲宽度, α 与 β 为系数。

金属玻璃内部不存在晶界,所以

材质相对比较均匀,非常适合微细结构的制造。微细电火花加工与金刚石车削和激光加工相比,是一种更加灵活的亚微观结构三维微零件的制造方法,如微孔、微齿轮、微阵列、微工具等^[21-24]。然而,微细电火花加工是一种电热加工,金属玻璃对温度非常敏感,加工区会产生结晶。

Huang 等^[24-25]以烧结多晶金刚石为工具电极,对锆基金属玻璃进行微细电火花加工和磨削,并研究了加工表面层的微观结构变化。XRD 图谱表明,微电火花加工后表层存在 ZrC 相和其他一些未知晶相,经浅磨

后表面还发现了其他新晶相,然而经过深度磨削后晶相消失得到非晶态表面,其 XRD 和显微拉曼光谱特征与铸态金属玻璃表面相似。这些结果表明,在微电火花加工中,表面结晶沿深度方向呈分层结构,其机理各不相同。表面形貌结果表明,微电火花加工后的磨削不仅有效去除了结晶层,获得了非晶合金表面,而且改善了表面质量。该混合工艺为金属玻璃表面三维微特征的生成提供了一种有效方法。加工获得的加工表面在不同磨削时间的显微照片见图 4。

Xu 等^[26]制备了三维微细电极,

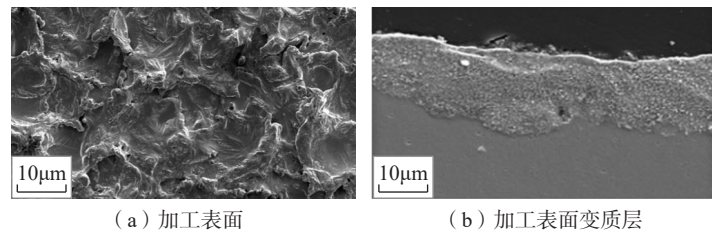


图3 加工表面显微形貌
Fig.3 Microscopic morphology of machining surface

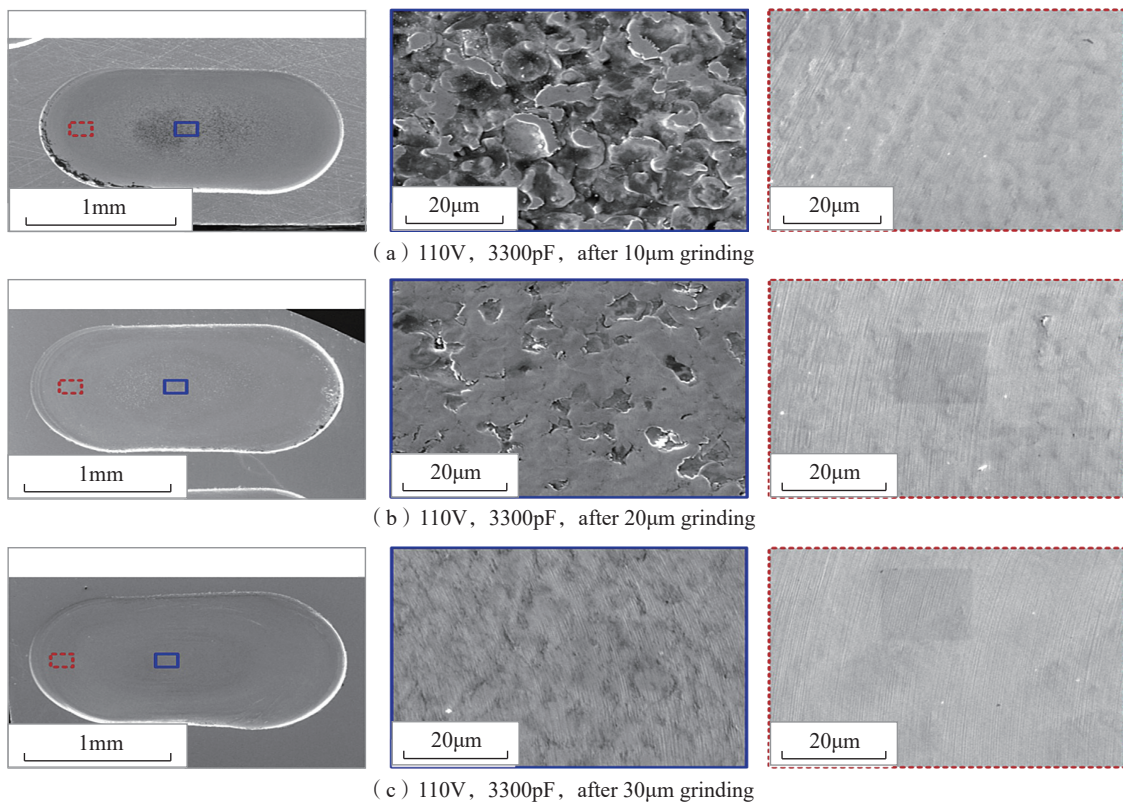


图4 不同磨削时间的表面形貌

Fig.4 Surface morphology under different grinding time

并将其应用于 Pd₄₀Cu₃₀P₂₀Ni₁₀ 金属玻璃的微细电火花加工,在电压 80V、脉冲频率 0.2MHz、脉冲宽度 800ns、脉冲间隔 4200ns 的电参数下,得到了尺寸在 1mm 以内的三维微模具。随着微电火花加工深度的增加,加工表面的碳含量从 0.5% 逐渐增加到 5.8%,加工表面含有新的相 Ni₁₂P₅ 和 Cu₃P 产生。试验使用的工具电极、加工出来的型腔和使用过后的工具电极如图 5 所示。

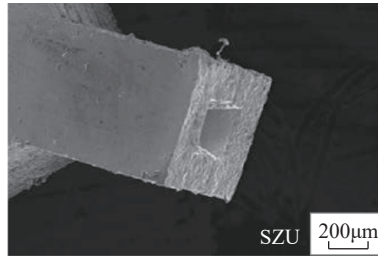
Yeo 等^[27]采用微电火花加工技术对锆基金属玻璃进行加工,工件显微照片如图 6 所示。加工输入能量 13.4μJ 和 0.9μJ,使用钨、紫铜、黄铜 3 种不同材料的管状电极进行加工,并测量了表面粗糙度和工具电极损耗。试验结果表明,采用较低的输入能量可使表面粗糙度降低 43%~51%,在较低的输入能量下,管电极的损耗要低于棒状电极。

结论

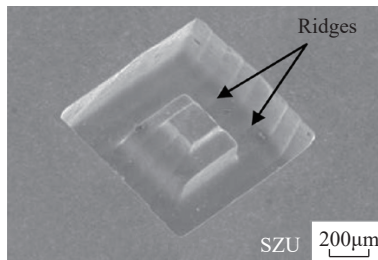
电火花加工不仅是解决金属玻璃及其零部件加工的有效途径之一,还可以通过电火花沉积法和电火花放电处理法在材料表面制备金属玻璃涂层,获得较高的硬度和耐磨性。由于金属玻璃是一种新兴合金材料,金属玻璃的电火花加工仍处于起始阶段,当前相关研究已经取得了较好的成果,但尚未形成系统化的加工工艺与理论体系,诸多问题尚待进一步研究解决,例如加工热量导致的加工表面结晶问题等。

参考文献

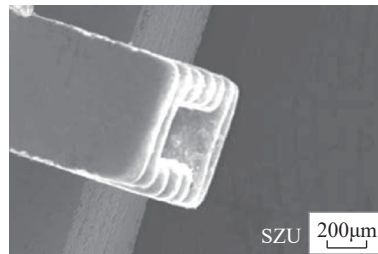
[1] 翟力军,伏金娟,刘建勇,等.电火花成形加工技术的现状与挑战[J].金属加工:冷加工,2016(21):1-6.
ZHAI Lijun, FU Jinjuan, LIU Jianyong, et al. Present situation and challenge of EDM technology[J]. Metal Working (Metal Cutting), 2016(21): 1-6.
[2] 郭永丰,白基成,刘海生,等.绝缘陶瓷电火花磨削加工的研究[J].电加工与



(a) 未使用的工具电极



(b) 加工出来的型腔



(c) 用过的工具电极

图 5 三维模具微细电火花加工
Fig.5 Micro-EDM of three-dimensional die

模具, 2006(1): 54-57.

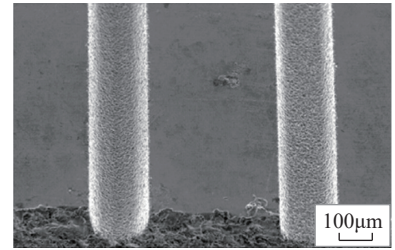
GUO Yongfeng, BAI Jicheng, LIU Haisheng, et al. The study of the process of machining insulating ceramics by electrical discharge grilling[J]. Electromachining & Mould, 2006(1): 54-57.

[3] JI R J, LIU Y H, ZHANG Y Z, et al. An experimental research on single discharge machining of insulating ceramics efficiently with high energy capacitor[J]. Science China Technological Sciences, 2011, 54(6): 1537-1545.

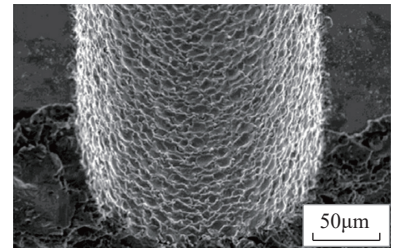
[4] 鲁清,刘志东,邱明波,等.单晶硅电火花铣削电极损耗研究[J].电加工与模具, 2010(6): 13-16.

LU Qing, LIU Zhidong, QIU Mingbo, et al. Research for electrode wear of monocrystalline silicon by electrical discharge milling[J]. Electromachining & Mould, 2010(6): 13-16.

[5] 王栋. Zr 基非晶合金超塑性微成形工艺研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.



(a) 120倍



(b) 500倍

图 6 输入能量 13.4μJ 时的加工表面
微观形貌

Fig.6 Micromorphology of machined surface at input energy of 13.4μJ

WANG Dong. Study on superplastic microforming technology of Zr-based amorphous alloy[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010.

[6] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. 物理学进展, 2013, 33(5): 177-351.

WANG Weihua. The nature and properties of amorphous matter[J]. Progress in Physics, 2013, 33(5): 177-351.

[7] KLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. Nature, 1960, 187(4740): 869-870.

[8] GREER A L, SUN Y H. Stored energy in metallic glasses due to strains within the elastic limit [J]. Philosophical Magazine, 2016, 96(16): 1643-1663.

[9] GREER A L. Metallic glasses [J]. Science, 1995, 267(5206): 1947-1953.

[10] 魏祥, 陈志国, 钟掘, 等. 沉积气氛对电火花沉积 Mo₂FeB₂ 基金属陶瓷涂层组织与性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(4): 1199-1204.

WEI Xiang, CHEN Zhiguo, ZHONG Jue, et al. Influence of deposition atmosphere on structure and properties of Mo₂FeB₂-based cermet coatings produced by electro-spark deposition[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(4): 1199-1204.

[11] 魏祥, 陈志国, 钟掘, 等. 电火花沉积制备 Fe-8B-Mo 非晶涂层的可行性 [J].

中国表面工程, 2016, 29(5): 16–23.

WEI Xiang, CHEN Zhiguo, ZHONG Jue, et al. Feasibility on preparation of Fe–8B–Mo amorphous coatings by electro-spark deposition[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(5): 16–23.

[12] 聂英石. 电火花沉积铁基非晶合金涂层的微观组织和性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2013.

NIE Yingshi. Microstructure and properties of Fe–based amorphous alloy coatings deposited by electrospark deposition[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2013.

[13] 司爽爽. 铝合金表面电火花沉积非晶涂层研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2016.

SI Shuangshuang. Study on amorphous coating deposited by electrospark on aluminum alloy surface[D]. Dongying: China University of Petroleum, 2016.

[14] 邹善方, 张涛. 电火花放电处理 Fe₃₆Co₃₆Si_{4.8}B_{19.2}Nb₄ 合金表面非晶化及其性能[J]. 功能材料, 2016, 47(9): 9149–9152.

ZOU Shanfang, ZHANG Tao. Surface vitrification of Fe₃₆Co₃₆Si_{4.8}B_{19.2}Nb₄ alloy and its properties by electrical discharge machining[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(9): 9149–9152.

[15] 张维平, 冯新. Fe 基非晶合金涂层电火花加工及其性能研究[J]. 大连理工大学学报, 2007, 47(6): 809–813.

ZHANG Weiping, FENG Xin. Research on iron–based amorphous alloy coated by

electrospark processing and its properties[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2007, 47(6): 809–813.

[16] 王咏莹. 金属玻璃非正交滑移线场切削模型研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2017.

WANG Yongxuan. Study on non-orthogonal slip line field cutting model of metal glass[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2017.

[17] CHEN S H, CHAN K C, WU F F, et al. Pronounced energy absorption capacity of cellular bulk metallic glasses [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104: 111907.

[18] CHEN S H, CHAN K C, XIA L. Deformation behavior of bulk metallic glass structural elements[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 606: 196–204

[19] CHEN S H, CHAN K C, WANG G, et al. Saw-tooth-like bulk metallic glass structures with greatly enhanced energy-absorption performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 661: 49–54.

[20] HSIEH S F, CHEN S L, LIN M H, et al. Crystallization and carbonization of an electrical discharge machined Zr–based bulk metallic glass alloy [J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(22): 3177–3184.

[21] ZHANG L, HUANG H. Micro machining of bulk metallic glasses: a review [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 100: 637–661.

[22] RICHARD J, DEMELLAYER R. Micro-EDM–milling development of new

machining technology for micro–machining[J]. Procedia CIRP, 2013, 6: 292–296.

[23] LI H, WANG Z, WANG Y, et al. Micro–EDM drilling of ZrB₂–SiC–graphite composite using micro sheet–cylinder tool electrode [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 92(5–8): 2033–2041.

[24] HUANG H, YAN J. Microstructural changes of Zr–based metallic glass during micro–electrical discharge machining and grinding by a sintered diamond tool[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 14–21.

[25] HUANG H, YAN J. On the surface characteristics of a Zr–based bulk metallic glass processed by micro electrical discharge machining[J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 1306–1315.

[26] XU B, WU X, MA J, et al. Micro–electrical discharge machining of 3D micro–molds from Pd40Cu30P20Ni10 metallic glass by using laminated 3D micro–electrodes[J]. Journal of Micromechanics & Micro Engineering, 2016, 26(3): 035004.

[27] YEO S H, TAN P C, ALIGIRI E, et al. Processing of zirconium–based bulk metallic glass (BMG) using micro electrical discharge machining (micro–EDM)[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2009, 24(12): 1242–1248.

通讯作者: 陈顺华, 博士, 教授, 研究方向为新金属材料先进制造技术及装备, E-mail: shchen@hfut.edu.cn.

Electric Discharge Machining of Metallic Glasses: A Review

CHANG Weijie, LI Xiangxiang, WANG Jingyuan, LI Haowei, CHEN Shunhua

(School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

[ABSTRACT] Metallic glass is a new type alloy obtained by rapid cooling and solidification in molten state. Due to the extremely short solidification time, the atoms have no time to rearrange in order. Therefore, metallic glasses have no grains and grain boundaries, and their strength, hardness, elastic limit, wear resistance and other properties are superior to traditional metals. Electric discharge machining (EDM) can not only process metallic glasses, but also prepare metallic glass layers on the surface of metal materials in order to improve the mechanical properties, such as hardness and wear resistance. In this work, the applications of EDM in the processing of metallic glasses are reviewed from two aspects: the preparation of metallic glass layers on the metal surfaces and the processing of metallic glasses by EDM.

Keywords: Metallic glass; EDM (Electric discharge machining); Surface metallic glass layer

(责编 海山)