

УДК 621.785:669.1.08.29

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ CuO–Ag ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

© 2019 г. Д. А. Романов¹*, С. В. Московский¹, А. М. Глезер^{2,3}, В. Е. Громов¹, К. В. Соснин¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Сибирский государственный индустриальный университет”, Новокузнецк, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

³Федеральное государственное унитарное предприятие “Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина”, Москва, Россия

*E-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 27.06.2019 г.

Впервые получены электроэрозионно-стойкие покрытия системы CuO–Ag методом электровзрывного напыления и последующей электронно-пучковой обработки. Сформированные покрытия являются однородным по структуре композиционным материалом, состоящим из серебряной матрицы и расположенных в ней включений оксидов меди. Покрытия системы CuO–Ag имеют износостойкость более чем в 3 раза выше износостойкости меди. Основой структурообразования электровзрывного покрытия системы CuO–Ag являются динамические ротации напыляемых частиц, которые формируют вихревую иерархически организованную структуру, как в покрытии, так и в верхних слоях подложки, включая их интерфейс.

DOI: 10.1134/S0367676519100235

ВВЕДЕНИЕ

Безопасность работы энергосистем, снижение потерь электроэнергии и экономия материальных ресурсов во многом определяются надежностью электрических контактов. Надежность контактов обуславливает эффективность эксплуатации энергетического и промышленного оборудования и мировой энергосистемы в целом. Из-за плохого качества изготовления контактов происходит их нагрев, возрастают потери электроэнергии и аварийные ситуации. По данным национальной ассоциации спасательных и экологических организаций 50% возгораний на промышленных предприятиях и в жилом фонде происходит из-за неисправности электроустановок, при этом 50% пожаров электрооборудования обусловлено отказами электрических контактов.

Реализовать в одном материале многообразный и противоречивый комплекс свойств, которыми должен обладать электроконтактный материал позволяет использование методов порошковой металлургии [1]. В настоящее время разработано большое количество электроконтактных материалов для их применения в разнообразных условиях эксплуатации. В их состав входит, как правило, матрица, обладающая высокой электропровод-

ностью, и тугоплавкий компонент (наполнитель) с высокой износо- и электроэрозионной стойкостью [2]. Наиболее перспективными для изготовления контактов являются композиционные материалы на основе серебряной, медной, медно-никелевой, алюминидной матрицы и тугоплавкого наполнителя. К ним относят следующие системы: W–Cu, Mo–Cu, W–C–Cu, Mo–C–Cu, Ti–B–Cu, TiB₂–Cu, TiB₂–Al, W–Ni–Cu, Mo–Ni–Cu, Cr–C–Cu, Cr–Cu, CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag, ZnO–Ag W–Ag, Mo–Ag, W–C–Ag и Mo–C–Ag и другие [3–8].

Поскольку процесс разрушения материала начинается с его поверхности, для ряда практических применений, например, упрочнения контактных поверхностей средне- и тяжело нагруженных выключателей и коммутационных аппаратов, перспективно формирование защитных покрытий, так как в этом случае важна электроэрозионная стойкость только поверхности контакта, а не всего объема. Экономически и технически целесообразно развивать подходы к созданию материалов, при которых механическая прочность детали обеспечивается применением экономичных подложек, а специальные свойства поверхности – сплошным или локальным формированием на ней композиционных покрытий, свойства кото-

Таблица 1. Режимы ЭПО

Режим	Параметры ЭПО		
	E_s , Дж/см ²	t , мкс	N , имп.
1	45	100	10
2	50	100	10
3	55	100	10
4	60	100	10
5	60	200	20

Примечание. E_s – плотность энергии пучка электронов, t – длительность импульса, N – число импульсов.

рых соответствуют эксплуатационным требованиям. Экономия материала при таком подходе может достигать 90%. Экспертные оценки подтверждают эту тенденцию. Одним из приоритетных направлений физики конденсированного состояния является разработка методов повышения эксплуатационных характеристик различных материалов. С учетом этого упрочнение поверхности дугостойких электрических контактов, является актуальной задачей развития физики конденсированного состояния и новых современных технологий. В последнее время интенсивно развивается метод электровзрывного напыления покрытий различного назначения [9, 10].

Цель работы – исследование структуры, морфологии фаз электровзрывного покрытия системы CuO–Ag методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, а также проведение испытаний полученного материала на износостойкость.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись медные контакты контактора КПВ-604, на поверхностях которых электровзрывным методом [11] было

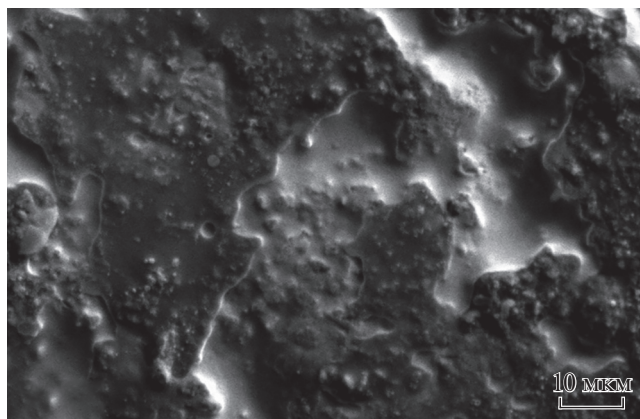


Рис. 1. Структура поверхности облучения электровзрывного покрытия системы Ag–CuO, обработанного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком по режиму 3.

сформировано покрытие в виде системы CuO–Ag. В качестве взрывающего токопроводящего материала была использована серебряная фольга массой 250 мг, на поверхность которой в область взрыва помещалась навеска порошка CuO массой 120 мг. Параметры эксперимента: время воздействия плазмы на поверхность образца ~100 мкс, поглощаемая плотность мощности на оси струи ~5.5 ГВт/м², давление в ударно-сжатом слое вблизи облучаемой поверхности ~12.5 МПа, остаточное давление газа в рабочей камере ~100 Па; температура плазмы на срезе сопла ~10⁴ К, толщина зоны термического влияния ~50 мкм. Режим напыления подбирается так, чтобы нагрев поверхности происходил вплоть до температуры плавления. Последующую электронно-пучковую обработку (ЭПО) электровзрывного покрытия осуществляли высокоинтенсивным импульсным электронным пучком на установке “СОЛО” Института сильноточной электроники СО РАН. Облучение проводили в режимах ЭПО, описание которых представлено в табл. 1.

Структуру и морфологию покрытия и прилегающего слоя подложки анализировали методами сканирующей электронной микроскопии (прибор Carl Zeiss EVO50 с приставкой для рентгено-спектрального анализа EDAX). Перед микроскопическими исследованиями шлифы подвергали химическому травлению раствором следующего состава: FeCl₃ – 3 г, HCl – 2.5 мл, C₂H₅OH – 100 мл. Для рентгенофазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр ARLX’TRA. Трибологические свойства (износостойкость и коэффициент трения) покрытий изучали в геометрии диск-штифт с помощью трибометра (CSEM, Швейцария) при комнатной температуре и влажности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами сканирующей электронной микроскопии проведены исследования структуры и элементного состава поверхности покрытия (рис. 1) и поперечного шлифа (рис. 2) системы “покрытие/подложка”, сформированной электровзрывным методом. Масштаб элементов структуры поверхности покрытия (рис. 1) изменяется в очень широком интервале – от десятков микрометров до десятков нанометров. Таким же неоднородным является и распределение элементов на поверхности покрытия. На качественном уровне этот факт выявляется при исследовании поверхности методом детектирования обратно-отраженных электронов. Неоднородный серый контраст с включениями округлых светлых частиц должен свидетельствовать о формировании неоднородного по составу покрытия. Медь имеет атомную массу 63.546 а.е.м., а серебро – 107.8682 а.е.м. и на фоне меди серебро должно быть хорошо различимо по фазовому контрасту. Методами микрорентгено-

спектрального анализа различие элементного состава областей поверхности покрытия можно охарактеризовать на количественном уровне. Коэффициент неоднородности в распределении элементов на поверхности покрытия (отношение суммарного количества меди, кислорода и серебра в светлых и темных областях) достигает 2.8.

После электровзрывного напыления (ЭВН) структура поперечного шлифа (рис. 2а) представляет собой серебряную матрицу с расположенными в ней включениями оксидов меди с размерами от 0.5 до 2.0 мкм. В покрытии наблюдаются дефекты в виде микропор и микротрещин. Граница электровзрывного покрытия с медной подложкой не является ровной, что позволяет увеличить адгезию покрытия с подложкой. Импульсно-периодическая ЭПО поверхности электровзрывного покрытия приводит к выглаживанию рельефа поверхности до образования зеркального блеска.

При ЭВН покрытий с использованием плазменного ускорителя с коаксиально-торцевыми электродами формируется многофазная плазменная струя. При взаимодействии с подложкой высокоскоростного (до 10–15 км/с) фронта струи вблизи поверхности создается ударный слой плазмы с высокими давлением и температурой (порядка 10^7 Па и 10^4 К соответственно) [11]. Основная энергия емкостного накопителя энергии электровзрывной установки выделяется в первом полупериоде разрядного тока длительностью 50 мкс; при этом полностью накопитель разряжается в течение трех-четырех полупериодов. Конденсированные частицы продуктов взрыва и порошковых навесок, летящие в тылу струи со скоростью порядка 10^2 – 10^3 м/с, формируют плотное покрытие толщиной несколько десятков микрон, характеризующееся высокой адгезией.

Согласно [12–16] распространение ударной волны в металлической пластине сопровождается возникновением в материале динамических ротаций (ДР). Такие ДР могут возникать и в электровзрывных покрытиях, определяя особенности их структурообразования. После ЭВН наблюдаются ротации с размерами от 1 до 4 мкм, обогащенные серебром (рис. 2а). Ротации имеют хорошо различимую оболочку толщиной от 0.1 до 0.2 мкм, отделяющую их от окружающего материала покрытия. Это говорит о том, что в данном случае они образованы материалом порошковых частиц, а их оболочка – материалом фольги. Внутри иерархической гетерогенной структуры присутствуют изолированные частицы оксидов меди субмикронных размеров. В областях ДР наблюдается сильное диспергирование порошковых частиц и материала взрывающейся фольги.

Возникновение ДР в материале покрытий, удельный вес компонентов которых отличается почти в два раза, происходит в процессе разряда емкостного накопителя энергии электровзрыв-

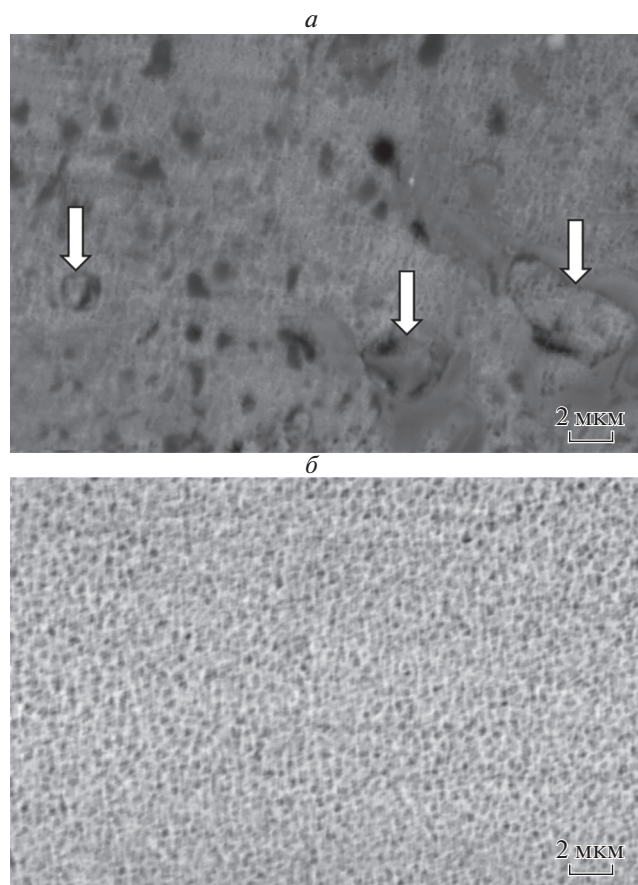


Рис. 2. Структура поперечного сечения поверхностного слоя электровзрывного композиционного покрытия системы CuO–Ag. а – без воздействия высокоинтенсивного импульсного электронного пучка, б – после воздействия импульсного электронного пучка (режим 3).

ной установки и сопровождается импульсно-периодическим термо-силовым воздействием на подложку с формирующимся на ней покрытием. При этом слой покрытия, напыленного за время одного полупериода разряда, подвергается ударно-волновому воздействию многофазной плазменной струи во время следующего полупериода.

В основе структурообразования в двухслойной системе “покрытие – подложка” лежит закон сохранения момента импульса. При этом поворотные моменты частиц покрытия создают встречные поворотные моды деформации в подложке, которые вызывают диспергирование частиц ЭВН-покрытия на более низких масштабных уровнях. Важной особенностью ЭВН-покрытий является формирование в них многоуровневых иерархически организованных структур. Принципиально важно, что такие многоуровневые структуры создаются не только в покрытиях, но и верхних слоях подложки, диспергируя интерфейс в двухслойной системе. Это обуславливает не только высокую адгезию ЭВН-покрытий подложкой, но и его высо-

Таблица 2. Данные рентгеноструктурного анализа покрытий системы CuO–Ag

Режим ЭПО	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, вес. %	Параметр решетки, нм			Размер ОКР, нм	$\Delta\delta/\delta, 10^{-3}$
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
1	Cu(<i>Fm3m</i>)	0.25	0.36852			10.72	3.548
	Ag(<i>Fm3m</i>)	59.75	0.40792			14.36	7.212
	Cu ₂ O(<i>Pn3ms</i>)	20.93	0.42919			22.3	1.564
	Cu ₆₄ O	19.07	0.97717	1.06341	1.63	31.26	2.715
2	Cu(<i>Fm3m</i>)	0.30	0.36815				
	Ag(<i>Fm3m</i>)	55.65	0.40856			13.8	6.376
	Cu ₂ O(<i>Pn3ms</i>)	29.05	0.43026				
	Cu ₆₄ O	15.00	0.984	1.048	1.62477	16.63	0.618
3	Cu(<i>Fm3m</i>)	0.22	0.36788			33.62	1.511
	Ag(<i>Fm3m</i>)	49.99	0.40893				
	Cu ₂ O(<i>Pn3ms</i>)	35.79	0.42786			9.02	5.842
	Cu ₆₄ O	14.00	0.98027	1.06137	1.62283	18.3	2.587
4	Cu(<i>Fm3m</i>)	0.33	0.36379			13.81	1.251
	Ag(<i>Fm3m</i>)	55.00	0.4057			11	6.56
	Cu ₂ O(<i>Pn3ms</i>)	31.67	0.42603			59.6	0.707
	Cu ₆₄ O	13.00	0.984	1.048	1.63	11.17	6.485
5	Cu(<i>Fm3m</i>)	1.77	0.36963			16.14	4.493
	Ag(<i>Fm3m</i>)	50.55	0.40971			25.32	4.716
	Cu ₂ O(<i>Pn3ms</i>)	37.79	0.42353			9.03	6.55
	Cu ₆₄ O	9.89	0.9816	1.048	1.63	10.69	7.965

Примечание. ОКР – область когерентного рассеяния, $\Delta\delta/\delta$ – уровень микродеформаций.

кую релаксационную способность. Иерархически развитая кривизна кристаллической решетки в двухслойной системе “ЭВН-покрытие–подложка” содержит большую концентрацию бифуркационных межзельных структурных состояний. Это резко увеличивает число степеней свободы в ЭВН-покрытии, создает возможность развития пластической дилатации, эффективно релаксирует концентраторы напряжений всех масштабных уровней и резко повышает трещиностойкость покрытия [14–16]. Неоднократное ударное воздействие на напыляемое покрытие высокоэнергетической плазменной струи вызывает деформацию материала покрытия, что существенно увеличивает ее механические характеристики и способствует изнашиванию [11].

Толщина модифицированных слоев после ЭПО изменяется в пределах от 20 до 40 мкм и незначительно увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов. ЭПО, сопровождающаяся переплавлением слоя покрытия, приводит к формированию композиционной наполненной [17] структуры (рис. 2б). Дефекты в виде микропор и микротрещин в ней не наблюдаются. Размеры включений оксидов меди в серебряной матрице распределены в пределах от 0.1 до 0.2 мкм.

Импульсно-периодическая ЭПО поверхностного слоя приводит к формированию в нем более дисперсной и однородной структуры.

Данные рентгеноструктурного анализа покрытий системы CuO–Ag представлены в табл. 2. Видно, что основными фазами покрытия после ЭПО являются Ag, Cu, Cu₂O и метастабильный оксид меди Cu₆₄O. Анализируя результаты, представленные в табл. 2, можно отметить, что в поверхностном слое формируется структура, параметры кристаллической решетки которой несколько больше, чем табличные значения параметров кристаллической решетки серебра, Cu₂O и меди [18].

Проведенные трибологические испытания позволили проследить за изменением величины коэффициента трения. Представленные на рис. 3 результаты измерения коэффициента трения показывают, что на протяжении всего эксперимента (за исключением короткого начального момента) коэффициент трения практически не изменялся, оставаясь в пределах величины $\mu = 0.36$, параметр износа покрытия составил при этом $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$. Для медного контакта без покрытия коэффициент трения $\mu = 0.26$, а параметр износа $5.2 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$. Износостой-

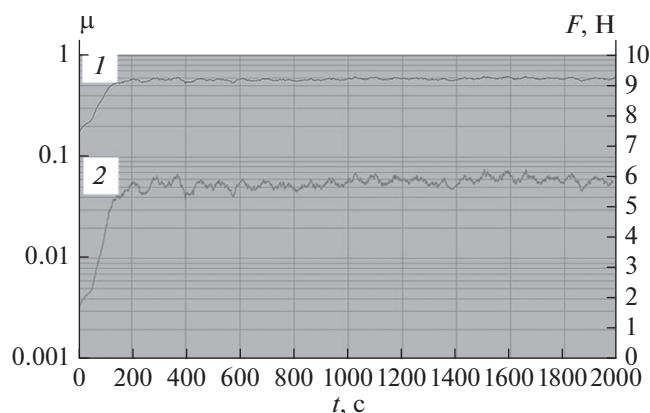


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения μ (кривая 1) и силы трения F (кривая 2) от времени испытания (ЭПО по режиму 3).

кость покрытия CuO–Ag в 3.25 раза выше износостойкости медного электрического контакта. Этот факт указывает на высокий уровень структурно-фазовой и механической однородности электровзрывного покрытия. Повышенные трибологические свойства электровзрывного покрытия обусловлены его фазовым составом и состоянием структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электровзрывного напыления и последующей электронно-пучковой обработки впервые получены электроэрозионно-стойкие покрытия системы CuO–Ag. Сформированные покрытия являются однородным по структуре композиционным материалом, состоящим из серебряной матрицы и расположенных в ней включений Cu_2O , Cu_{64}O и Cu. Размеры включений оксидов меди в серебряной матрице составляют от 0.1 до 0.2 мкм. Покрытия системы CuO–Ag имеют износостойкость более чем в 3 раза выше износостойкости меди, что обуславливается особенностями фазового состава и структуры.

Основой структурообразования в электровзрывных порошковых покрытиях системы CuO–Ag являются динамические ротации напыляемых частиц, которые формируют вихревую иерархически организованную структуру как в покрытии, так и в верхних слоях подложки, включая их интерфейс. Это вызывает диспергирование всех структурных элементов покрытия, их взаимное проникновение друг в друга и отсутствие резкого интерфейса между покрытием и подложкой. Неоднократное ударное воздействие на напыляемое покрытие вы-

сокоэнергетической плазменной струи при разряде накопителя энергии электровзрывной установки создает в материале деформационно-упрочненную структуру, которая характеризуется высокой прочностью, износостойкостью и релаксационной способностью.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-00013), а также в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (№ 2017/113).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kondoh K. Powder metallurgy. Rijeka: InTech, 2012. 132 p.
2. Gerard F. Advances in condensed matter and materials research. New York: Nova Science Publisers, 2005. 253 p.
3. Taisov K.A., Isupov V.P., Bokhonov B.B et al. // J. Mater. Synth. Proc. 2000. V. 8. № 1. P. 21.
4. Russell A.M., Lee K.L. Structure-property relations in nonferrous metals. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 501 p.
5. Talijan N.M. // Zastita Mater. 2011. V. 52. № 3. P. 173.
6. Qureshi A.H., Azhar S.M., Hussain N. // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2010. V. 99. P. 203.
7. Bukhanovsky V., Rudnytsky M., Grechanyuk M. et al. // Mater. Tech. 2016. V. 50. № 4. P. 523.
8. Nijssen R.P.L. Composite materials: an introduction. Nijssen: Inholland Univ. Appl. Sci., 2015. 150 p.
9. Romanov D.A., Gromov V.E., Glezer A.M. et al. // Mater. Lett. 2017. V. 188. P. 25.
10. Romanov D.A., Moskovskii S.V., Martusevich E.A. et al. // Metalurgija. 2018. V. 57. № 4. P. 299.
11. Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е. и др. Физические основы электровзрывного напыления износо- и электроэрозионноустойчивых покрытий. Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2018. 321 с.
12. Мещеряков Ю.И., Атрошенко С.А. // Изв. вузов. Физ. 1992. № 4. С. 105.
13. Мещеряков Ю.И., Диваков А.К., Жигачева Н.И., Мышляев М.М. // Прикл. мех. и техн. физ. 2007. Т. 48. № 6. С. 135.
14. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. // Физ. мезомех. 2013. Т. 16. № 3. С. 7.
15. Панин В.Е., Панин А.В., Елсукова Т.Ф., Попкова Ю.Ф. // Физ. мезомех. 2014. Т. 17. № 6. С. 7.
16. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В., Чернявский А.Г. // Физ. мезомех. 2016. Т. 19. № 1. С. 31.
17. Мэттьюз М., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
18. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.