УДК 621.793.7

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ TiB_2-Cu, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО НАПЫЛЕНИЯ*

Д.А. РОМАНОВ, ст. преподаватель,
Е.А. БУДОВСКИХ, доктор техн. наук, профессор,
В.Е. ГРОМОВ, доктор физ.-мат. наук, профессор
(*СибГИУ, г. Новокузнецк*)
В.В. ПИСКАЛЕНКО[2], канд. техн. наук, доцент
(*НФИ КемГУ, г. Новокузнецк*)
Д.В. ПАВЛЮКОВА, канд. техн. наук, ассистент
П.С. ЯРЦЕВ, аспирант
(*НГТУ, г. Новосибирск*)

Статья поступила 3 сентября 2012 года

Романов Д.А. – 654007, Кемеровская область, г. Новокузнецк, ул. Кирова, д. 42,
Сибирский государственный индустриальный университет, e-mail: da_rom @live.ru

Методами оптической интерферометрии, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа изучены рельеф поверхности, особенности структуры и фазового состава электровзрывных покрытий. Установлено, что параметр шероховатости поверхности после обработки Ra = 2,5…2,7 мкм. Фазовый состав сформированных слоев образует диборид титана TiB_2 и медь. Покрытия имеют когезионно-адгезионную связь с материалом контактной поверхности.

Ключевые слова: электровзрывное напыление, электроэрозионностойкие покрытия, диборид титана, шероховатость, микроструктура, фазовый состав.

Введение

Современная электротехника сталкивается с рядом проблем, стимулирующих разработки в области создания электроконтактных материалов. Объемные материалы системы Ti-B-Cu обладают высокой электроэрозионной стойкостью и используются для изготовления контактов. В последнее время экономически выгодной альтернативой созданию объемных материалов все чаще выступает напыление покрытий, обладающих аналогичными свойствами. Важными требованиями к способам нанесения покрытий являются обеспечение высокой адгезии и отсутствие пор в покрытии, из-за которых происходит отслаивание покрытия, уменьшается их электрическая проводимость, что вызывает перегрев рабочей части электроконтактов и нарушает их работу. В последние годы разрабатывается метод электровзрывного напыления (ЭВН) покрытий. Он позволяет получать высококачественные беспористые покрытия, обладающие адгезией с основой на уровне когезии и высокими функциональными свойствами. Одна из областей применения этого метода – модификация поверхностных слоев материалов электротехнического назначения. Путем изменения параметров воздействия метод позволяет как наносить покрытия из продуктов взрыва проводников, так и осуществлять формирование композиционных покрытий [1–3]. Цель настоящей работы – формирование методом ЭВН композиционных покрытий системы с наполненной структурой «медная матрица – включения TiB_2».

Материалы и методика исследований

ЭВН покрытий проводили на модернизированной электровзрывной установке ЭВУ 60/10М, которая описана в работе [4]. Она включает емкостный накопитель энергии и импульсный плазменный ускоритель, состоящий из коаксиально-торцевой системы электродов с размещенным на них проводником, разрядной камеры, локализующей продукты взрыва и переходящей в сопло, по которому они истекают в вакуумную технологическую камеру с остаточным давлением 100 Па. Электровзрыв происходит в ре-

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, соглашение № 14.B37.21.0136

зультате пропускания через проводник тока большой плотности при разряде накопителя [5].

ЭВН проводили с использованием композиционного электрически взрываемого материала для нанесения покрытий, представляющего собой двухслойную медную фольгу с заключенными в ней навеской диборида титана, масса которой, также как и фольги, составляла 110 мг. Обработке подвергали образцы электротехнической меди М00 с размерами 20×20×2 мм при поглощаемой плотности мощности 4,5 ГВт/м^2. Полученные ранее экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при значении поглощаемой плотности мощности в процессе ЭВН меди ниже 4,5 ГВт/м^2 не происходит оплавления поверхности, что приводит к низкой адгезии покрытия и его отслаиванию. При значении поглощаемой плотности мощности выше 4,5 ГВт/м^2 происходит перерасход электрической энергии, что способствует повышению себестоимости таких покрытий. При этом на поверхности формируется сильно развитый рельеф, обусловленный течением расплава под действием неоднородного давления многофазной плазменной струи продуктов взрыва на облучаемую поверхность. В связи с этим исследования структуры зоны электровзрывного напыления композиционных покрытий TiB_2-Cu проводили при значениях поглощаемой плотности мощности, равной 4,5 ГВт/м^2, что обеспечило предплавильное состояние поверхности. В режиме 1 обработку проводили однократно. В режиме 2 и 3 формирование покрытия происходило при последовательном напылении двух и трех единичных слоев.

Режим термосилового воздействия на облучаемую поверхность задавали выбором зарядного напряжения емкостного накопителя энергии установки. Поглощаемую плотность мощности рассчитывали так, чтобы она обеспечивала предплавильное состояние поверхности основы, используя при этом соотношение [5]

$$q = T\lambda\sqrt{\frac{\pi}{4\chi\tau}},$$

где T – температура плавления металла; χ и λ – средние значения температуро- и теплопроводности металла в интервале температур от комнатной до температуры плавления; τ – время импульса.

Исследования топографии поверхности проводили, используя оптический интерферометр Zygo NewViewTM 7300. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50. Перед микроскопическими исследованиями шлифы подвергали химическому травлению раствором следующего состава: $FeCl_3$ – 3 г, HCl – 2,5 мл, C_2H_5OH – 100 мл. Определение массы фольг и навесок порошков выполняли с помощью аналитических весов Shimadzu AUX 120.

Результаты исследований и их обсуждение

Формирующееся при ЭВН покрытие характеризуется более развитыми параметрами шероховатости по сравнению с исходной (см. таблицу). После одно-, двух- и трехкратной обработки параметр шероховатости *Ra* составляет 2,5…2,7 мкм для базовой поверхности и 2,6…2,7 для базовой длины.

Полученные значения параметров шероховатости обусловлены тем, что поверхностные слои были получены при электровзрывной обработке, для которой характерно осаждение на поверхность преимущественно жидких частиц продуктов взрыва из тыла струи с последующей самозакалкой [5]. Полученные параметры шероховатости не препятствуют практическому использованию электровзрывных поверхностных слоев, поскольку известно [6], что при эксплуатации средне- и тяжелонагруженных выключателей в неизменных условиях работы происходит приработка и создается стабильная шероховатость поверхности.

Параметры шероховатости образцов электротехнической меди М00 после электровзрывного напыления

Исследуемый образец	Параметры шероховатости			
	для базовой поверхности		для базовой длины	
	Ra	R_{max}	*Ra*	R_{max}
Подготовка для ЭВН	1,5	21,5	1,5	13,8
ЭВН единичного слоя	2,5	32,4	2,7	18,8
ЭВН двух единичных слоев	2,6	35,4	2,6	18,7
ЭВН трех единичных слоев	2,7	30,9	2,6	18,8

На рис. 1 приведены характерные изображения структуры поверхности покрытия, формирующегося при ЭВН трех единичных слоев композиционных покрытий TiB_2-Cu. Видно, что формирующееся при ЭВН покрытие характеризуется развитым рельефом и низким уровнем шероховатости. На поверхности формируются структуры трех типов. К структуре первого типа отнесем сравнительно гладкие области неправильной формы, располагающиеся на поверхности покрытия хаотическим образом. Суммарная площадь структуры первого типа на поверхности покрытия, сформированного при ЭВН одного, двух и трех единичных слоев, составляет 20 %. Микрорентгеноспектральный анализ дает основание заключить, что области структуры первого типа имеют сложный химический состав; основными элементами являются медь и титан. Опираясь на эти результаты, можно предположить, что данные области сформировались в результате перемешивания диборида титана и меди при электрическом взрыве композиционного электрически взрываемого материала и имеют сложный фа-

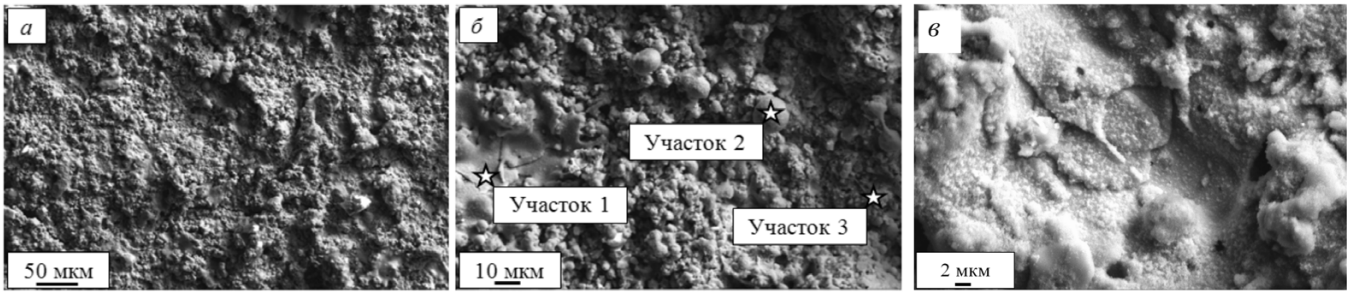


Рис. 1. Характерное изображение поверхности, полученное методом сканирующей электронной микроскопией, после электровзрывного напыления трех единичных слоев композиционного покрытия TiB_2-Cu (q = 4,5 ГВт/м^2):

а – общий вид; *б* – поверхность для рентгеноспектрального анализа; *в* – структура, формирующаяся на поверхности покрытия

зовый состав, к примеру, содержат частицы диборида титана и медь. Действительно, детальный анализ морфологии поверхности областей структуры первого типа позволил выявить образования (частицы) округлой формы, расположенные хаотически либо формирующие протяженные ряды (рис. 1, *в*). Размеры частиц изменяются в широких пределах (от 250 до 500 нм).

К структуре второго типа отнесем образования глобулярной формы, занимающие на поверхности покрытия во всех режимах ЭВН суммарную площадь 75 % (рис. 1). Средние размеры данных структурных элементов изменяются в широких пределах – от 1 до 10 мкм. Микрорентгеноспектральный анализ дает основание заключить, что исследуемые образования имеют сложный элементный состав; основными элементами являются медь и титан. Сопоставляя рентгеновские спектры, можно отметить, что относительное содержание титана выше в структуре второго типа. Это, с одной стороны, может означать присутствие в данных участках покрытия частиц диборида титана, а с другой – свидетельствует о недостаточно большой толщине структур первого типа, что приводит к присутствию на рентгенограмме линий от лежащего под включением смеси диборида титана и меди и наличию на поверхности включения частиц диборида титана.

Как отмечалось выше, методической особенностью используемого в настоящей работе ЭВН является применение композиционного электрически взрываемого материала. В связи с этим представляло интерес выяснить, присутствуют ли частицы порошка диборида титана на поверхности формирующегося покрытия. Суммарная площадь, занимаемая структурой третьего типа на поверхности покрытия, заполняющей пространство между структурами первого и второго типа (рис. 1) составляет 9 %. Микрорентгеноспектральный анализ дает основание полагать, что основным элементом данных образований является титан. Средние размеры структурных элементов изменяются в пределах от 500 нм до 2 мкм. Их размер сопоставим с частицами диборида титана. Следовательно, данные образования являются частицами порошка диборида титана, используемого при электрическом взрыве композиционного электрически взрываемого материала и перенесенного на поверхность обработки без перемешивания с медью.

По проведенным ранее экспериментам анализ поперечных шлифов покрытий показал, что повторная обработка приводит к пропорциональному увеличению толщины слоя. Рентгеноструктурный анализ обнаружил, что во всех режимах покрытия содержат диборид титана и медь примерно в равном соотношении.

Во всех режимах ЭВН формируется структура, представляющая собой глобулярные включения в матрице (рис. 2). Микрорентгеноспектральный анализ дает основание заключить, что основным элементом глобулярных включений является титан (рис. 2, *б*). Средние размеры данных структурных элементов изменяются в пределах от 0,5 до 2,5 мкм. Их размеры сопоставимы с частицами порошка диборида титана, использованного для напыления. Следовательно,

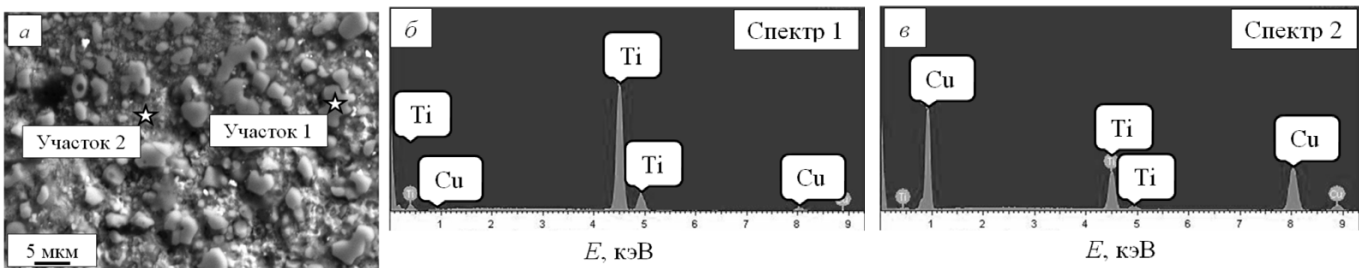


Рис. 2. Характерное изображение структуры поперечного шлифа, полученное методом сканирующей электронной микроскопии после электровзрывного напыления композиционного покрытия TiB_2-Cu (q = 4,5 ГВт/м^2):

а – общий вид; *б* – рентгеновский спектр (место набора рентгеновского спектра выделен участок 1); *в* – рентгеновский спектр (место набора рентгеновского спектра выделен участок 2)

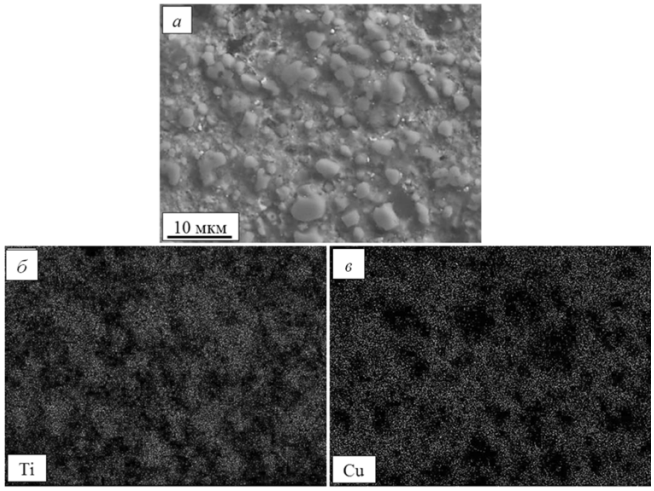


Рис. 3. Характерное изображение структуры поперечного шлифа, полученное методом сканирующей электронной микроскопии после электровзрывного напыления композиционного покрытия TiB_2-Cu (q = 4,5 ГВт/м^2):

а – общий вид; *б* – карта распределения титана; *в* – карта распределения меди

данные образования являются элементами порошка диборида титана. Это подтверждает также анализ рентгеновских карт распределения элементов для области, не содержащей включений (рис. 3). Видно, что эти области имеют сложный химический состав; их основными элементами служат медь и титан (рис. 3, *в*). Опираясь на эти результаты, можно предположить, что данные области сформировались в результате перемешивания диборида титана и меди при электрическом взрыве композиционного электрически взрываемого материала. Сформированная структура характеризуется отсутствием пор, что является положительной особенностью использованного способа напыления, поскольку наличие пористости неизбежно ведет к снижению электропроводности покрытий.

Сопоставляя рентгеновские спектры, представленные на рис. 4, *г* и 4, *д*, можно отметить, что относительное содержание титана выше в структуре на участке 2. Однако сопоставление карт распределения меди и титана (рис. 4, *б, в*) показывает, что в сформированном покрытии диборид титана и медь распределены равномерно. Бор этим методом не выявляется.

На границах покрытий с основой (рис. 5) вследствие термосилового воздействия плазменной струи на поверхность, нагреваемую до температуры плавления, формируется мелкоразмерный волнообразный рельеф, который позволяет увеличивать адгезию. Важной особенностью обработки является проникновение отдельных частиц диборида титана в основу на глубину до нескольких микрометров. Условия электровзрывной обработки обеспечивают скорость частиц TiB_2 в интервале 0,5…2,5 км/с, а время воз-

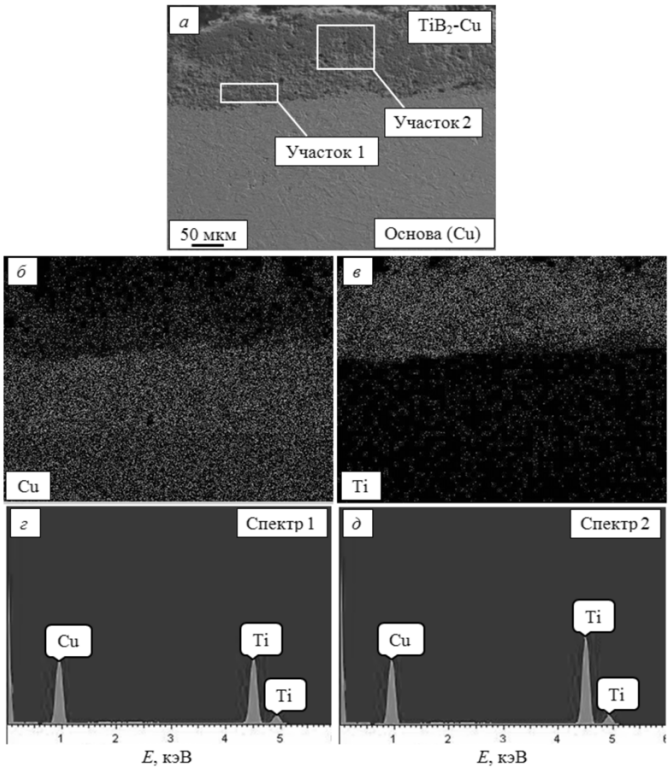


Рис.4. Характерное изображение структуры поперечного шлифа, полученное методом сканирующей электронной микроскопии после электровзрывного напыления трех единичных слоев композиционного покрытия TiB_2-Cu (q = 4,5 ГВт/м^2):

а – общий вид; *б* – карта распределения меди; *в* – карта распределения титана; *г* – рентгеновский спектр (получен с участка 1 на *а*); *д* – рентгеновский спектр (получен с участка 2 на *а*)

действия – 100 мкс. Значение локальной плотности напыляемых частиц TiB_2 могло превышать 1 г/см^3 [5]. Указанные параметры соответствуют области значений параметров, характерных для явления сверхглубокого проникания ускоренных взрывом микрочастиц в металлы [8, 9].

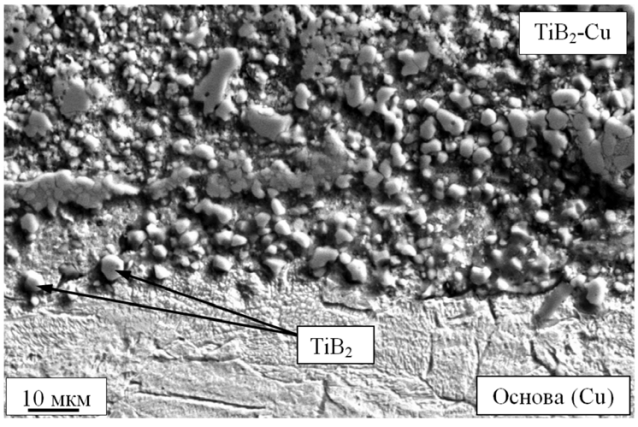


Рис. 5. Характерное изображение структуры на границе композиционного покрытия TiB_2-Cu с основой (Сканирующая электронная микроскопия)

Заключение

Таким образом, после ЭВН происходит увеличение шероховатости поверхности по сравнению с исходным значением. После одно-, двух- и трехкратной обработки шероховатость остается стабильной и составляет *Ra* 2,5…2,7 мкм. После ЭВН композиционных покрытий TiB_2-Cu в поверхностном слое выделены три характерные морфологические составляющие структуры, формирующие микрорельеф покрытия: субмикрокристаллические частицы порошка диборида титана, используемого для ЭВН; сравнительно гладкие области на основе диборида титана и меди, содержащие субмикрокристаллические включения диборида титана; конгломераты частиц диборида титана и меди глобулярной морфологии. ЭВН приводит к формированию беспористых покрытий диборид титана-медная матрица. Размеры включений диборида титана изменяются в пределах от 0,5 до 2,5 мкм. На границе покрытия с основой при напылении происходит формирование зоны взаимного смешивания, аналогичное явлению сверхглубокого проникания ускоренных частиц в металлы, что способствует обеспечению высокой адгезии.

Список литературы

1. *Формирование* электроконтактных поверхностных слоев системы W-C-Cu с использованием модернизированной электровзрывной установки ЭВУ 60/10М / Д.А. Романов, Ю.Д. Жмакин, Е.А. Будовских и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2011. – Т. 8. – № 2. – С. 19–23.

2. *Опыт* и перспективы использования электровзрывной установки ЭВУ 60/10 для модификации поверхности материалов / Д.А. Романов, Е.А. Будовских, Ю.Д. Жмакин, В.Е. Громов // Изв. вуз. Чер. металлургия. – 2011. – № 6. – С. 20–24.

3. *Формирование* структурно-фазовых состояний металлов и сплавов при электровзрывном легировании и электронно-пучковой обработке / под ред. В.Е. Громова – Новокузнецк: Изд-во «Интер-Кузбасс», 2011. – 212 с.

4. *Автоматизированная* электровзрывная установка для повышения эксплуатационных характеристик материалов / Ю.Д. Жмакин, Д.А. Романов, Е.А. Будовских и др. // Промышленная энергетика. – 2011. – № 6. – С. 22–25.

5. *Физические* основы электровзрывного легирования металлов и сплавов: монография / А.Я. Багаутдинов, Е.А. Будовских, Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов. – Новокузнецк, СибГИУ. – 2007. – 301 с.

6. *Сафонов Л.И., Сафонов А.Л.* Электрические прямоугольные соединители. Трение и износ в контактных парах электрических соединителей // Технологии в электронной промышленности. – 2003. – № 3. – С. 34–39.

7. *Сверхглубокое* проникание вещества высокоскоростного плазменного потока в металлическую преграду / А.А. Сивков, А.П. Ильин, А.М. Громов, Н.В. Бычин // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 1. – С. 42–48.

8. *Сивков А.А.* О возможном механизме «сверхглубокого проникания» микрочастиц в твердую преграду // Письма в журн. техн. физики. – 2001. – Т. 27. – Вып. 16. – С. 59–64.

The structure and phase composition of the coating system TiB_2-Cu by means electrical explosive treatment

Romanov D.A., Budovskikh E.A., Gromov V.E.,
Piskalenko V.V., Pavlyukova D.V., Yarcev P.S.

The methods of profilometry, optical microscopy study topography and features of the structure of coating electrical copper samples after treatment of multiphase plasma jets products of electrical explosion. It is established that the parameter of surface roughness after processing Ra = 2,0…2,1 pm. It is shown that a single pulse processing method capable of applying porous coating thickness 53 . . . 60 microns. With three times the thickness of the coating process is 230 microns without the boundaries between individual layers successively inflicted. The phase composition of formed layers of titanium diboride TiB_2 forms and copper. The coatings have a cohesive-adhesive bond with the material contact surface.

Key words: electric explosion of conductions, copper coating, microstructure, surface topography, roughness.