

На правах рукописи



Московский Станислав Владимирович

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ
ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
СЕРЕБРА И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА МЕДНЫХ КОНТАКТАХ
ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ МОЩНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕТЕЙ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Новокузнецк – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет»

Научный руководитель	Романов Денис Анатольевич – доктор технических наук, доцент
Официальные оппоненты:	Федоров Виктор Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина», профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики. Комарова Екатерина Геннадьевна – кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокompозитов
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Защита состоится «03» ноября 2020 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.252.04 при ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» по адресу: 654007, Россия, Кемеровская область – Кузбасс, г. Новокузнецк, Центральный район, ул. Кирова, зд. 42.

Факс (3843) 46-57-92,

E-mail: d212_252_04@sibsiu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», <http://www.sibsiu.ru>

Автореферат разослан «07» сентября 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.х.н., профессор



Горюшкин В.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Надежность работы энергетических систем, минимизация потерь электрической энергии, экономия материальных ресурсов, эффективная эксплуатация энергетического и промышленного оборудования мировой энергосистемы во многом определяются надежностью электрических контактов. Потеря электрической энергии и возникновение аварийных ситуаций происходят из-за низкого качества контактов и их перегрева. Основной причиной выхода из строя электрического оборудования является отказ в работе их контактного аппарата. Данная тенденция характерна для большинства промышленных предприятий по всему миру. Для восстановления работы контактного аппарата его электрические контакты заменяют новыми либо полностью меняют контактный аппарат. Как правило, контакты переключателей мощных электрических сетей представляют собой композиционный материал на основе серебряной матрицы, обладающей высокой электропроводностью, и дугостойкого наполнителя. На международном рынке стоимость унции серебра составляет 15,31 американских долларов. Более 50 % израсходованных на производство электрических контактов материалов остаются неиспользованными при эксплуатации контактов. Для электрических контактов переключателей мощных электрических сетей важна только электроэрозийная стойкость поверхности. Экономически и технически целесообразно развивать подход к созданию материалов, когда механическая прочность обеспечивается применением экономичных подложек, а специальные свойства поверхности – сплошным или локальным формированием на ней композиционных покрытий, свойства которых соответствуют эксплуатационным требованиям. Экономия материалов при таком подходе может достигать 90 %. Современная физика конденсированного состояния в качестве одного из своих приоритетных направлений указывает разработку методов повышения эксплуатационных характеристик различных материалов. Учитывая все вышесказанное, упрочнение поверхности контактов переключателей мощных электрических сетей является **актуальной** задачей для физики конденсированного состояния.

Степень разработанности темы. Проблемой повышения эксплуатационных характеристик электрических контактов, работающих в условиях дуговой и искровой эрозии, активно занимаются ученые всего мира последние 100 лет. Объемные контакты систем CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag и ZnO–Ag в настоящее время производят методами порошковой металлургии. Контакты продаются во всем мире такими компаниями, как Wenzhou Saijin Electrical Alloy Co., Ltd. (Китай), METELOR (Швейцария), AG W EVOLUTION DI GAROFALO ALESSANDRO (Италия) и др. При достижении определенного числа циклов работы контакт выходит из строя и его заменяют на новый. Отработавший контакт обычно утилизируют. Создание покрытия, которое обеспечивает ресурс работы на уровне объемного контакта, гарантирует экономию дорогостоящих ресурсов, использованных для создания объемного электрического контакта. Однако получить композиционные покрытия систем CdO–Ag,

$\text{SnO}_2\text{--Ag}$, CuO--Ag и ZnO--Ag , способные эффективно решить эту проблему, до сих пор не представлялось возможным. В 2000 – 2020 гг. в этом направлении активно работают ученые США, Китая, Франции, Турции, Канады, Великобритании, Индии и других стран. Более десятка университетов КНР работают над созданием электроэрозионностойких материалов для электрических контактов. Объемные материалы на основе серебра, упрочненные различными фазами, создают китайские ученые из Юго-восточного университета под руководством профессора М.М. Лиу, ученые из Сианьского технологического университета под руководством профессора Х. Ли. Равноканальное угловое прессование для получения материалов электрического контакта исследует группа ученых под руководством профессора Д. Ванга. Моделированию структуры и свойств дугостойких электрических контактов посвящены работы ученых из Великобритании под руководством профессора Р.А. Веазея. Для прогнозирования ресурса работы электроэрозионностойких электрических контактов и управления всеми факторами, влияющими на него, создана коллаборация ученых из Таиланда (ответственный профессор С. Даочароенпорн) и США (ответственный профессор С. Кулкарни). Полученные к настоящему времени электроэрозионностойкие покрытия имеют недостаточный ресурс работы при их использовании в электрических контактах.

Цель и задачи исследования. Целью работы явилось выявление закономерностей и физической природы повышения электроэрозионной стойкости электровзрывных покрытий на основе серебра и оксидов металлов систем CdO--Ag , $\text{SnO}_2\text{--Ag}$, CuO--Ag и ZnO--Ag . Для достижения цели в работе были поставлены и решены следующие задачи:

- 1) разработать способы электровзрывного напыления электроэрозионностойких покрытий на основе серебра и оксидов металлов систем CdO--Ag , $\text{SnO}_2\text{--Ag}$, CuO--Ag и ZnO--Ag с последующей электронно-пучковой обработкой;
- 2) установить влияние параметров электровзрывного напыления и последующей электронно-пучковой обработки на рельеф поверхности, строение покрытий по глубине и особенности их структурно-фазовых состояний;
- 3) определить трибологические свойства, электроэрозионную стойкость и нанотвердость сформированных покрытий в режимах, обеспечивающих комплекс высоких функциональных свойств;
- 4) выполнить испытания эксплуатационных свойств напыленных покрытий на промышленных предприятиях.

Научная новизна.

1. Впервые разработан метод электровзрывного напыления электроэрозионностойких покрытий систем CdO--Ag , $\text{SnO}_2\text{--Ag}$, CuO--Ag и ZnO--Ag на медные электрические контакты. Режимные параметры обработки защищены патентами, согласно которым напыление проводится с использованием серебряной фольги с порошковыми навесками дугостойких высокопрочных высокоомодульных оксидов кадмия, олова, меди и цинка при длительности импульсов 100 мкс и поглощаемой плотности мощности от 4,5 до 6,5 ГВт/м². Последующая импульсно-периодическая электронно-пучковая обработка поверхности

покрытий для улучшения их качества проводится при поглощаемой плотности энергии от 40 до 60 Дж/см², длительности импульсов от 150 до 200 мкс и их количестве от 10 до 30.

2. Впервые методами сканирующей, просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии проведены комплексные экспериментальные исследования влияния электронно-пучковой обработки (ЭПО) на формирование и эволюцию структуры, фазового состава и дефектной субструктуры электровзрывных покрытий систем CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag и ZnO–Ag, полученных на медных подложках. Определены параметры формирования композиционной структуры покрытий, среди которых основное внимание уделено размерам структурных составляющих в сформированных покрытиях различных систем. Установлены типичные размеры первого и второго иерархических уровней структуры, которые составляли от 2 до 5 нм и от 10 до 15 нм соответственно. Предложен механизм образования иерархических уровней структуры электровзрывных покрытий систем CuO–Ag и ZnO–Ag.

3. Установлены физические закономерности формирования электровзрывных покрытий различных систем: закономерности изменения параметров кристаллической решетки и областей когерентного рассеяния фаз, образующихся в результате воздействия высокоинтенсивного электронного пучка, от плотности мощности пучка электронов.

4. Впервые определены свойства электровзрывных покрытий систем CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag и ZnO–Ag. Установлено, что электровзрывное напыление (ЭВН) указанных систем приводит к одновременному повышению до нескольких раз различных механических и электрофизических свойств: нано- и микротвердости, модуля упругости первого рода, износостойкости в условиях сухого трения скольжения, электроэрозионной стойкости в условиях дуговой эрозии. Значительное повышение механических и электрофизических свойств обусловлено ультрадисперсной структурой на основе оксидов, частиц вторых фаз, расположенных в вязкой серебряной матрице, отсутствием пористости и наличием зоны смешивания между покрытием и подложкой.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Результаты, представленные в диссертационной работе, имеют фундаментальный характер и вносят вклад в развитие существующих представлений о закономерностях электровзрывного напыления покрытий и их последующей электронно-пучковой обработки. Совокупность экспериментальных данных позволяет расширить представления о закономерностях формирования структуры, фазового, элементного составов и свойств электровзрывных покрытий систем CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag и ZnO–Ag на медных электрических контактах после электронно-пучковой обработки.

В настоящей работе предложены способы напыления, определены их технологические параметры и состав электровзрывных электроэрозионностойких покрытий систем CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag и ZnO–Ag. Установлены закономерности получения композиционной структуры покрытий, которые поз-

воляют целенаправленно выбирать режимы ЭВН и последующей ЭПО, необходимые для получения заданных функциональных свойств. Электровзрывные покрытия обладают комплексом повышенных свойств. Коэффициент трения электровзрывных покрытий повышается в несколько раз в условиях сухого трения-скольжения, а скорость изнашивания уменьшается. Электроэрозионная стойкость покрытий в условиях дуговой эрозии увеличивается до значений, допускаемых ГОСТ. Способы формирования нанокompозитных электроэрозионностойких и износостойких покрытий представляют практический интерес и используются для упрочнения дугостойких электрических контактов различной электрокоммутационной аппаратуры, применяемой в производственной деятельности различных предприятий Кемеровской области – Кузбасса.

Тема диссертации отвечает направлению из Стратегии НТР РФ «Н1 Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта», приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в РФ «Индустрия наносистем» и критической технологии «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов». Разработки проводились в соответствии с грантом 18-79-00013 Российского научного фонда по конкурсу 2018 года «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными, а также в соответствии с грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-1118.2017.2 и докторов наук МД-486.2020.8, а также грантом Российского фонда фундаментальных исследований 20-08-00044.

Практическая значимость работы заключается в существенном увеличении электроэрозионной стойкости электрических контактов, работающих в условиях дуговой эрозии. Результаты промышленной апробации подтверждаются 2 патентами РФ на изобретения и 2 патентами РФ на полезную модель. Для практической реализации разработаны «Способ нанесения электроэрозионностойких покрытий на основе оксида меди и серебра на медные электрические контакты», «Способ нанесения электроэрозионностойких покрытий на основе оксида цинка и серебра на медные электрические контакты», «Контактный узел быстродействующего выключателя» и «Выключатель-разъединитель». Акты внедрения и справки подтверждают все вышеперечисленное.

В учебном процессе результаты настоящей диссертационной работы используются при выполнении лабораторных работ обучающимися по направлению подготовки бакалавриата 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль «Наноматериалы и нанотехнологии») по дисциплинам «Методы исследования структуры и свойств материалов», «Компьютерное моделирование в материаловедении» и обучающимися по направлению подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре 03.06.01 «Физика и астрономия»

по дисциплинам Физические основы прочности материалов, Физика твердого тела, Электронная микроскопия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика, способы и режимы электровзрывного напыления и последующей электронно-пучковой обработки электроэрозионностойких покрытий на основе серебра и оксидов металлов систем CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag и ZnO–Ag.
2. Комплекс экспериментальных результатов исследования формирования структуры, фазового состава, дефектной субструктуры, механических и трибологических свойств электроэрозионностойких на основе серебра и оксидов металлов систем CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag и ZnO–Ag на медных электрических контактах после электровзрывного напыления и электронно-пучковой обработки.
3. Результаты испытаний электроэрозионностойких покрытий в условиях производства, показывающие повышение долговечности деталей различной номенклатуры, работающих в условиях дуговой эрозии в несколько раз.

Достоверность полученных результатов обусловлена:

- значительным объемом экспериментальных данных, который был получен с использованием современных методов физики конденсированного состояния и физического материаловедения;
- непротиворечивостью полученных результатов результатам других авторов;
- соответствием полученных результатов известным теоретическим представлениям физики конденсированного состояния;
- корреляцией результатов определения свойств покрытий с их долговечностью в условиях эксплуатации;
- эффективностью предложенных технологических решений, подтвержденных результатами промышленных испытаний и внедрением в производство.

Апробация работы. Результаты диссертации представлялись на следующих научных мероприятиях: 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, Томск, 2018; XIV Международной конференции «Высокоэнергетические и специальные материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение», Томск, 2018; 9th International Symposium on Materials in External Fields, Сеул, Южная Корея, 2018; 13th International Symposium of Croatian Metallurgical Society «Materials and Metallurgy», Шибеник, Хорватия, 2018; XII Международной конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций», Екатеринбург, 2018; Научных чтениях имени И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов», Москва, 2018, 2019; Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» Томск, 2018, 2019; Открытой школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2018», Уфа, 2018; XIX Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых, Екатеринбург, 2018; XV и XVI Российской ежегодной конференции молодых

научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2018, 2019; X Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» памяти академика Г.В. Курдюмова, Черноголовка, 2018; X ежегодной юбилейной конференции Нанотехнологического общества России, Москва, 2019; XV Международном Российско-Китайском Симпозиуме «Новые материалы и технологии», Сочи, 2019; VIII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, 2019; 14th International Conference «Gas Discharge Plasmas and Their Applications», Томск, 2019; Международном семинаре МНТ-XV «Структурные основы модифицирования материалов», Обнинск, 2019; Международной научно-практической конференции «Материаловедение и металлургические технологии», Челябинск, 2019; Бернштейновских чтениях по термомеханической обработке металлических материалов, Москва, 2019; VIII Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, 2019; IV Международной школе для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов», Екатеринбург, 2019; Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии», Брест, Беларусь, 2019; Международной научной конференции «Современные материалы и передовые производственные технологии», Санкт-Петербург, 2019; X Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в машиностроении», Юрга, 2019.

Публикации. Результаты исследований опубликованы в 37 публикациях, в том числе в 7 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, в 11 статьях в изданиях, входящих в перечень Scopus и Web of Science, в 15 докладах и в тезисах на конференциях и других научных мероприятиях, 2 патентах РФ на изобретения и 2 патентах РФ на полезную модель.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментов и испытаний на электроэрозионную стойкость, износостойкость, нанотвердость и модуль Юнга, при энергетических воздействиях, обработке и анализе результатов экспериментальных исследований, написании статей и тезисов, формулировании основных выводов и положений, выносимых на защиту.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, методам исследования, научной новизне и содержанию соответствует п.1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния (технические науки).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, приложения и списка литературы, включающего 164 наименования. Диссертация содержит 167 страниц, в том числе 94 рисунка и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования, обозначены их научная и практическая значимость, приведен обзор содержания диссертации и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Таблица 1 – Параметры формирования покрытий

Покрытие	Параметры ЭВН		Параметры ЭПО		
	q , ГВт/м ²	m , мг	E_s , Дж/см ²	t , мкс	N , имп.
CdO–Ag	5,5	50/250	45	100	10
			50	100	10
			55	100	10
			60	100	10
			60	200	20
SnO ₂ –Ag		50/250	45	100	10
			50	100	10
			55	100	10
			60	100	10
			60	200	20
CuO–Ag		50/250	45	100	10
			50	100	10
			55	100	10
			60	100	10
			60	200	20
ZnO–Ag		80/250	45	100	10
			50	100	10
			55	100	10
			60	100	10
			60	200	20

Примечание. E_s – поверхностная плотность энергии; t – длительность импульсов; N – количество импульсов. Частота следования импульсов – 0,3 Гц. Цветом выделены оптимальные режимы ЭПО.

В первом разделе «Электроэрозионностойкие композиционные материалы и покрытия электрических контактов», являющимся обзорным, проведен анализ отечественных и зарубежных научных источников, отражающих современное состояние проблемы формирования структуры и свойств электроэрозионностойких контактов переключателей мощных электрических сетей. Особое внимание уделено методам формирования электроэрозионностойких материалов и компонентам, из которых они изготавливаются. На основании анализа литературных источников сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во втором разделе «Оборудование, материалы и методики исследований» описана электровзрывная установка ЭВУ 60/10М, на которой проводили

электровзрывное напыление (ЭВН), и установка для электронно-пучковой обработки (ЭПО) «СОЛО».

В работе формировали композиционные покрытия с наполненной структурой, образованной металлической серебряной матрицей, которая упрочнена не растворяющимися в ней высокопрочными тонкодисперсными тугоплавкими частицами оксидов олова, кадмия, меди или цинка. Напыление покрытий проводили с использованием композиционного электрически взрываемого материала при значении поглощаемой плотности мощности, обеспечивающем предплавленное состояние поверхности обработки (таблица 1). ЭПО электроэрозионностойких покрытий всех систем проводили в режимах при количестве импульсов 10, времени импульса 100 мкс, при изменяемой поверхностной плотности энергии 45, 50, 55 и 60 Дж/см² и при количестве импульсов 20, времени импульса 200 мкс, поверхностной плотности энергии 60 Дж/см² (таблица 1).

В третьем разделе «Электроэрозионностойкие электровзрывные покрытия для электромагнитных пускателей и реле среднего и тяжелого режима» представлены результаты исследований структуры, фазового состава и свойств покрытий систем SnO₂–Ag и CdO–Ag.

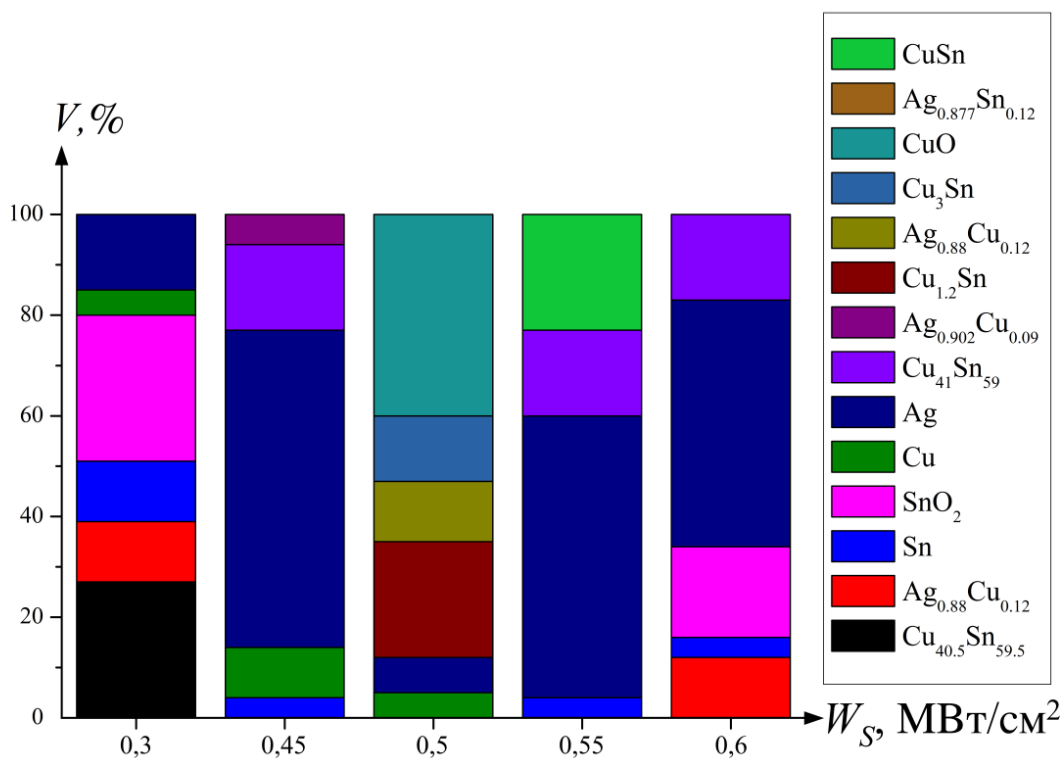
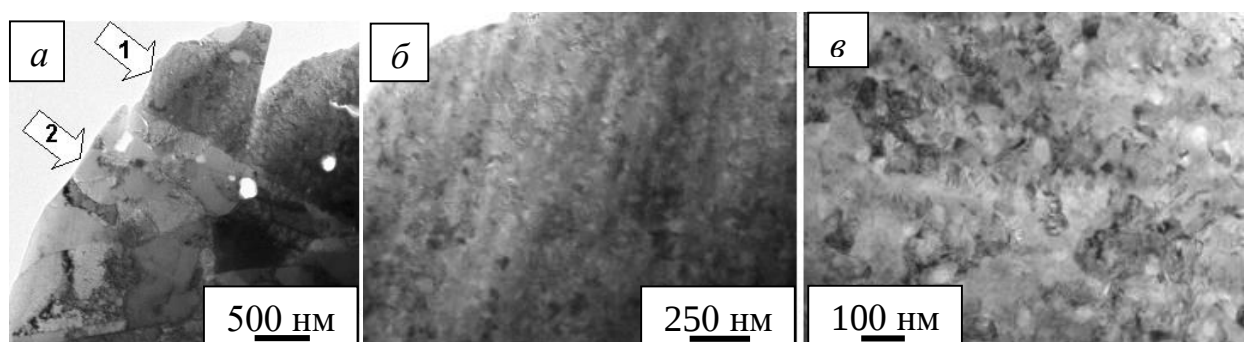


Рисунок 1 – Зависимость объемной доли фаз (V) электровзрывного покрытия системы SnO₂–Ag от плотности мощности пучка электронов (W_S)

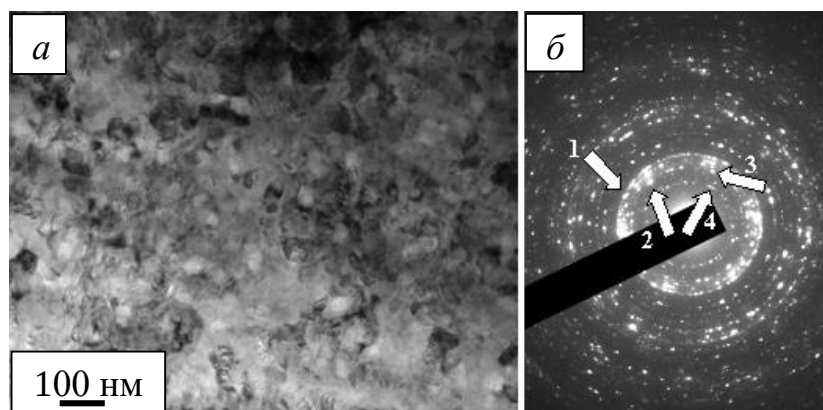
Система SnO₂–Ag. Комбинированная обработка покрытия системы SnO₂–Ag приводит к формированию композиционных покрытий на основе следующих фаз: Cu_{40,5}Sn_{59,5}, Ag_{0,877}Sn_{0,123}, Sn, SnO₂, Cu, Cu₄₁Sn₅₉, Ag_{0,902}Cu_{0,098}, Cu_{1,2}Sn, Ag_{0,88}Cu_{0,12}, Cu₃Sn, CuO, CuSn и Ag (рисунок 1).

Слой меди, прилегающий к покрытию, имеет фрагментированную структуру (рисунок 2, *а*), что может свидетельствовать о высоком уровне деформации поверхности образца при формировании покрытия. Нанокристаллическая структура покрытий представлена кристаллитами с размерами, изменяющимися в пределах 20–40 нм (рисунок 2, *б, в*). Микроэлектроннограмма имеет кольцевое строение (рисунок 3, *б*), что однозначно свидетельствует о принадлежности покрытия к классу нанокристаллических материалов. Индицирование микроэлектроннограммы, представленной на рисунке 3, *б*, выявило рефлексы следующих фаз: SnO_2 , Ag_3Sn , $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 , Ag_4Sn и CuO . Частицы оксида олова SnO_2 имеют округлую форму. Размеры частиц изменяются в пределах 15–40 нм. Частицы соединений Ag_3Sn , Ag_4Sn и Cu_6Sn_5 являются сравнительно более крупными 20–50 нм и часто формируют области размерами 80–120 нм.



а – слой покрытия, прилегающий к поверхности меди (стрелка 1) и прилегающий к покрытию слой меди (стрелка 2);
б – нанокристаллическая структура; *в* – кристаллиты

Рисунок 2 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия системы $\text{SnO}_2\text{--Ag}$



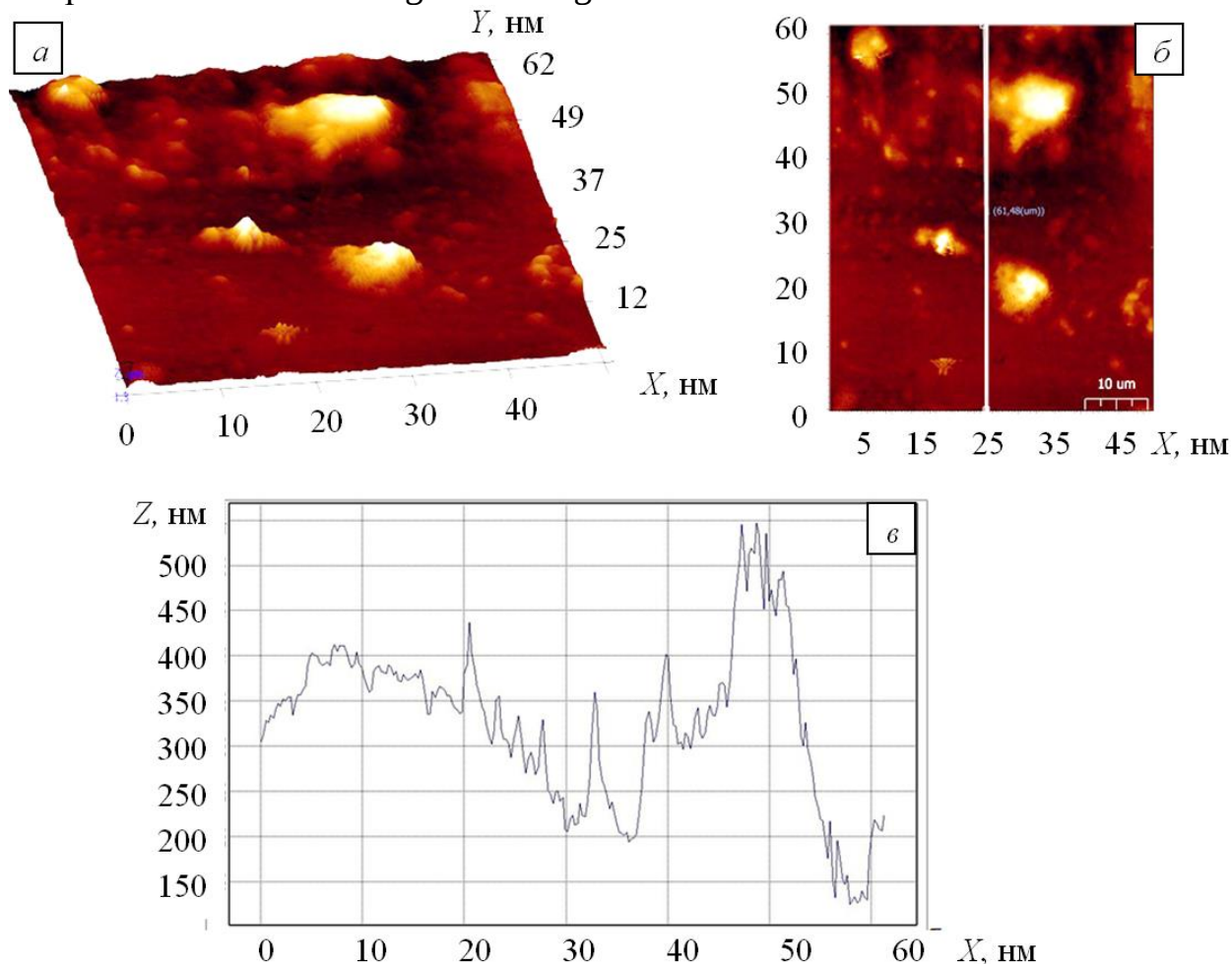
а – участок структуры покрытия; *б* – микроэлектроннограмма

Рисунок 3 – Электронно-микроскопическое изображение покрытия системы $\text{SnO}_2\text{--Ag}$ (стрелками на микроэлектроннограмме указаны рефлексы 1 – $[004] \text{Ag}_3\text{Sn}$; 2 – $[100] \text{Ag}_4\text{Sn}$; 3 – $[002] \text{Cu}_6\text{Sn}_5$; 4 – $[110] \text{SnO}_2$)

Система CdO–Ag. Для системы CdO--Ag установлено, что после комбинированной обработки фазовый состав покрытий содержит CuO , $\text{Ag}_{0,908}\text{Cu}_{0,89}$,

Cu_2O , Ag_2O_3 , Ag_2O , Cu , $\text{Cu}_{0,98}\text{Cd}_{0,02}$, $\text{Ag}_{0,48}\text{Cd}_{0,52}$. Как и в случае системы SnO_2 – Ag эти покрытия относятся к классу наноматериалов. Получены закономерности изменения областей когерентного рассеяния и параметров кристаллической решетки от плотности мощности ЭПО для каждой из формирующихся фаз.

В четвертом разделе «Электроэрозионностойкие электровзрывные покрытия для сильно нагруженных контактов постоянного и переменного тока» представлены результаты исследований структуры, фазового состава и свойств покрытий систем CuO – Ag и ZnO – Ag .



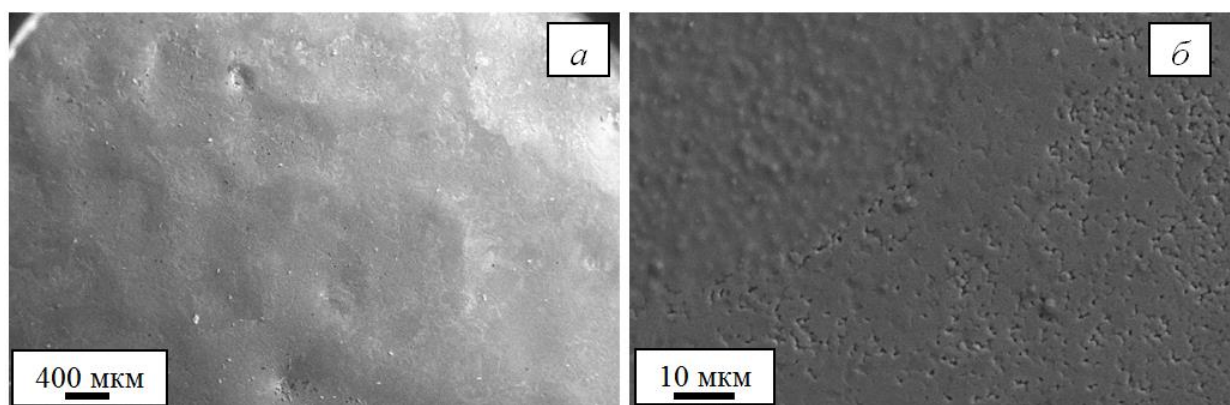
a – распределение неровностей рельефа по высоте в 3D формате;
б – положение секущей (вид сверху); *в* – распределение неровности вдоль базовой длины

Рисунок 4 – Структура покрытия системы CuO – Ag , выявленная методом атомно-силовой микроскопии

Для покрытий этих систем методом атомно-силовой микроскопии установлено, что электровзрывное покрытие образовано серебряной матрицей и расположенными в ней частицами порошка оксидов меди или цинка. Мелкие частицы порошков оксидов меди или цинка могут выкрашиваться из матрицы при приготовлении шлифа. В этом случае на месте выпавших частиц образуются поры (темные области на рисунке 4, *a*, *б*) глубиной от 30 до 100 нм и ши-

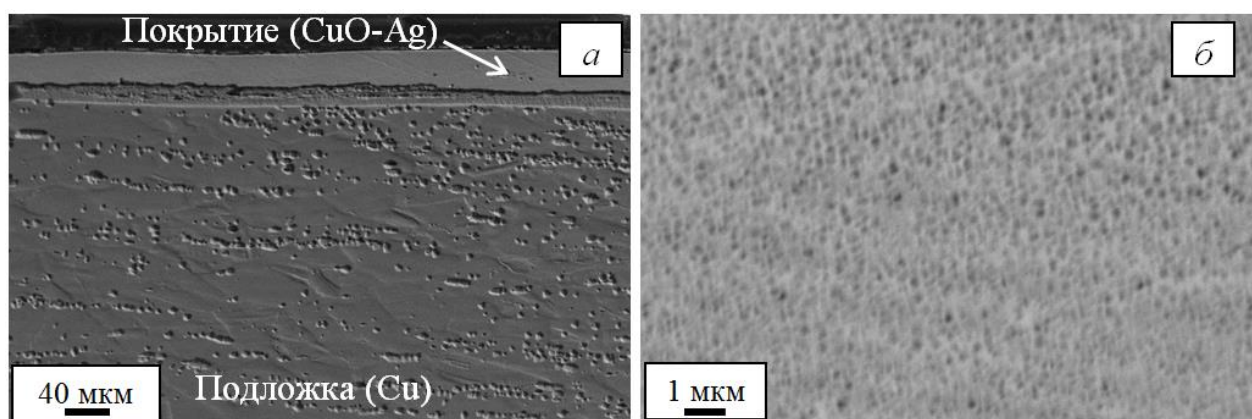
риной от 2 до 5 нм (рисунок 4, в). Частицы оксидов меди или цинка диспергируются до 2–5 нм в процессе электрического взрыва при формировании импульсной плазменной струи продуктов электрического взрыва проводников.

Электронный пучок, попадая на обрабатываемую поверхность электровзрывных покрытий, производит их сверхбыстрый нагрев (в течение импульса) до температуры плавления. Затем происходит быстрое охлаждение за счет отвода теплоты в более глубокие холодные слои подложки. В результате сверхбыстрой закалки в поверхностном слое толщиной до нескольких десятков микрон формируется мелкодисперсная, вплоть до нанокристаллической, улучшенная структура обрабатываемого материала, очищается поверхность, отжигаются легкоплавкие примеси. Кроме того, в жидкой фазе в вакууме за счет сил поверхностного натяжения происходит выравнивание рельефа поверхности (полировка, рисунок 5).



а – общий вид, *б* – структурные составляющие

Рисунок 5 – Характерная поверхность электровзрывного покрытия системы CuO–Ag после обработки электронным пучком. СЭМ



а – общий вид, *б* – структурные составляющие

Рисунок 6 – Структура электровзрывного покрытия системы CuO–Ag после обработки электронным пучком. Прямой шлиф. СЭМ

Система CuO–Ag. Композиционное электровзрывное покрытие системы CuO–Ag после обработки электронным пучком состоит из компонентов, представляющих собой гетерогенную структуру, состоящую из смеси более двух фаз (рисунок 6), причем одна фаза (оксиды меди) обладает значительно боль-

шей тугоплавкостью, чем серебро. При переходе в такой гетерогенной структуре одной из фаз в жидкое состояние эта фаза силами поверхностного натяжения удерживается в порах тугоплавкой фазы. По морфологии структуры и контрасту травления формирующееся покрытие состоит из светлой серебряной матрицы и темных включений оксидов меди с размерами, изменяющимися в пределах от 0,1 до 0,2 мкм (рисунок 6, б).

Методами рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав покрытия системы CuO–Ag после ЭПО содержит следующие фазы: Ag, Cu₂O, Cu₆₄O и Cu (рисунок 7). Низший субоксид меди Cu₆₄O формируется даже при комнатной температуре и образует на поверхности электровзрывного покрытия тончайшую пленку. Однако при толщине оксидной пленки более 40 нм диффузия кислорода к поверхности меди затрудняется и происходит окисление оксида до CuO. Реакция протекает быстро при температуре выше 300°C. ЭПО же обеспечивает оплавление поверхностного слоя электровзрывного покрытия системы Ag–CuO на всю толщину покрытия, равную 40 мкм, нагревая его до температуры и более 1000 °C. Частичное окисление поверхностного слоя металла происходит и при его плавлении на воздухе, образующийся при этом оксид Cu₂O растворяется в расплаве. При воздействии электронного пучка на электровзрывное покрытие системы CuO–Ag параллельно протекают следующие химические реакции: $4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$; $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO}$; $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$; $\text{Cu} + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$. В диссертационной работе проанализирована зависимость объемной доли фаз электровзрывного покрытия системы CuO–Ag от плотности мощности пучка электронов (рисунок 7).

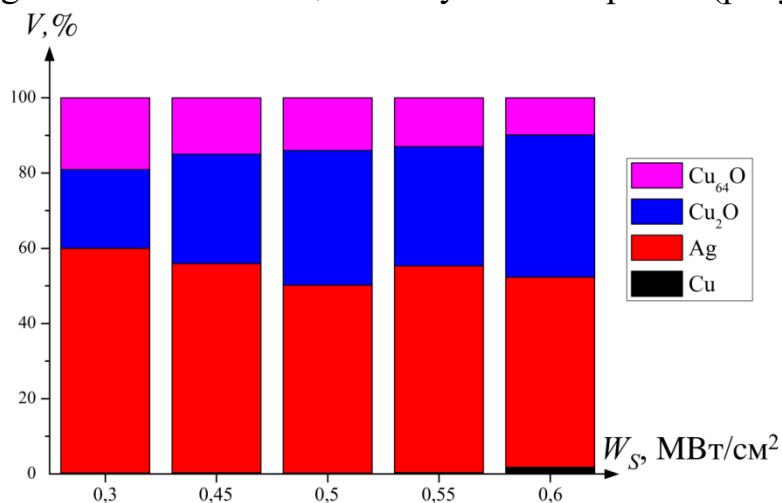
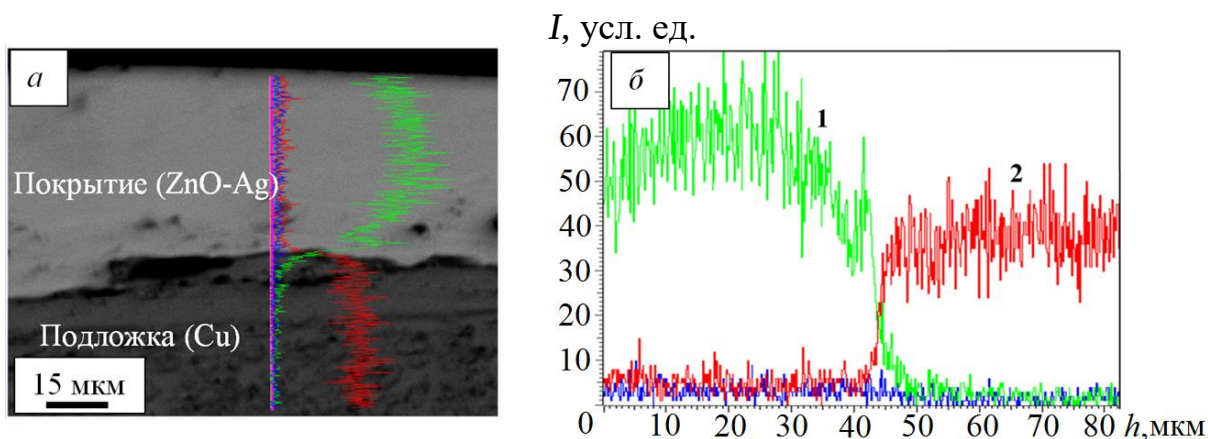


Рисунок 7 – Зависимость объемной доли фаз (V) электровзрывного покрытия системы CuO–Ag от плотности мощности пучка электронов (W_s)

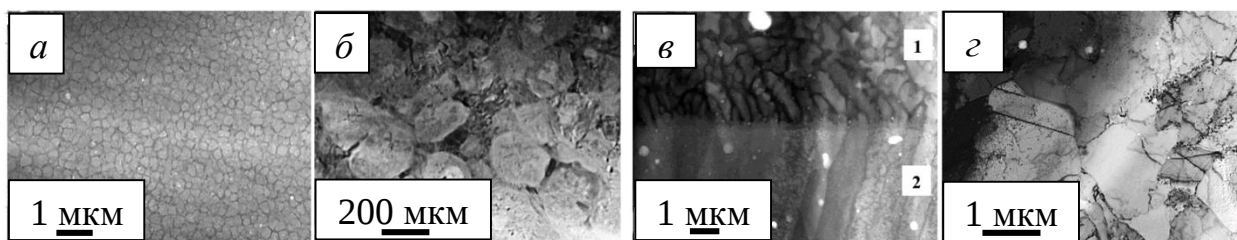
Система ZnO–Ag. В поверхностном слое покрытий системы ZnO–Ag толщиной до 60 мкм формируется, независимо от расстояния до поверхности облучения, структура высокоскоростной ячеистой кристаллизации, характерные электронно-микроскопические изображения которой приведены на рисунке 8, а, б. Ячейки имеют округлую форму (рисунок 9, а). Размер ячеек изменяется в пределах от 150 до 400 нм. Ячейки разделены прослойками (рисунок 9, б), толщина которых изменяется в пределах от 15 до 50 нм. В объеме

ячеек выявляется дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций (рисунок 9, б).



a – общий вид покрытия с наложением профилей серебра и меди;
б – профили концентрации атомов серебра (кривая 1) и меди (кривая 2)

Рисунок 8 – Распределение атомов серебра и меди в медном электрическом контакте, подвергнутом ЭВН покрытия системы ZnO–Ag



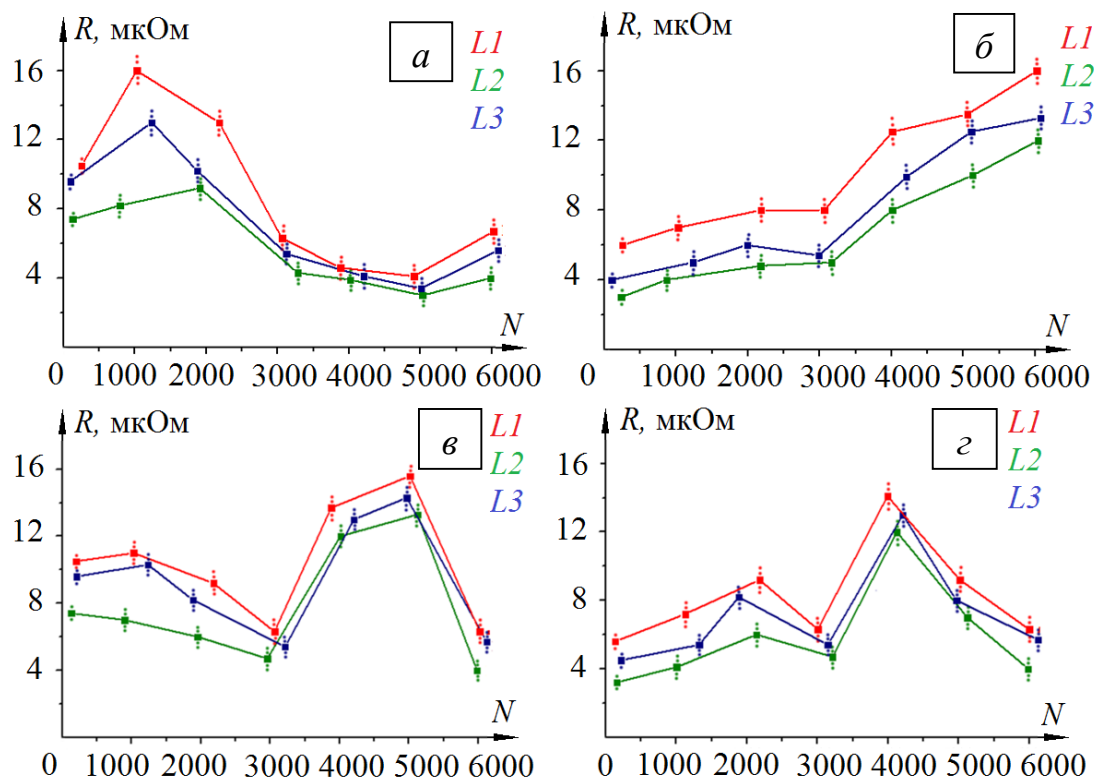
a, б – поверхностный слой, *в* – переходный слой, *г* – слой термического влияния

Рисунок 9 – ПЭМ-структура электровзрывного покрытия системы ZnO–Ag

Скалярная плотность дислокаций $\approx 2,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Переходный слой имеет структуру дендритной кристаллизации со стороны слоя электровзрывного напыления (рисунок 9, в, слой 1) и структуру пластинчатого типа со стороны слоя термического влияния (рисунок 9, в, слой 2). Слой термического влияния медного электрического контакта имеет зеренно-субзеренную структуру (рисунок 9, г). В объеме зерен меди наблюдается дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций (рисунок 9, г). Величина скалярной плотности дислокаций составляет $\approx 1,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. На электронно-микроскопическом изображении структуры слоя термического влияния присутствует большое количество изгибных экстинкционных контуров, что указывает на высокий уровень кривизны-кручения материала, обусловленный внутренними полями напряжений.

Проведены испытания на электроэрозионную стойкость всех полученных в работе электровзрывных покрытий (рисунок 10). По электроэрозионной стойкости покрытия соответствуют требованиям стандартов. Повышение электрического сопротивления в ходе испытаний вызвано испарением легкоплавкой серебряной матрицы под воздействием электрической дуги и обогащением поверхности покрытия частицами оксидов металлов. ЭВН поверхности

медных подложек покрытиями систем CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag и ZnO–Ag и последующая ЭПО приводят к увеличению износостойкости модифицированного слоя от 3,25 до 4,33 раза. Коэффициент трения при этом составляет ≈ 0,8...1,4 от значения медной подложки. Нанотвердость напыленных покрытий до 3,8 раза больше твердости отожженной меди.



a – покрытие CdO–Ag; $б$ – покрытие SnO₂–Ag; $в$ – покрытие CuO–Ag;
 $г$ – покрытие ZnO–Ag; L1, L2, L3 – фазные контакты

Рисунок 3.37 – Характерные зависимости контактного сопротивления (R) от числа циклов включения/отключения (N) при испытаниях электровзрывных покрытий на электроэрозионную стойкость в условиях дуговой эрозии

В пятом разделе приведены результаты использования диссертационной работы на промышленных предприятиях, в научном и учебном процессах. Проведено опытно-промышленное опробование предлагаемых способов ЭВН и ЭПО покрытий систем CdO–Ag, SnO₂–Ag, CuO–Ag и ZnO–Ag на ООО «Мысковский завод электромонтажных изделий», ООО «Сибирские промышленные технологии», ООО «Вест 2002» и ООО «Ремкомплект». Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке аспирантов по специальности 03.06.01 «Физика и астрономия», а также бакалавров по специальности 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль «Нanomатериалы и нанотехнологии»).

В заключении изложены основные результаты исследования.

В приложениях приведены справки об использовании и апробации результатов диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы установлены физические закономерности формирования структуры и свойств электровзрывных электроэрозионно-стойких покрытий медных контактов переключателей мощных электрических сетей, обработанных высокоэнергетическим электронным пучком. Основные выводы:

1. Решена научная задача упрочнения контактов переключателей мощных электрических сетей путем электровзрывного напыления износостойких и электроэрозионно-стойких покрытий составов CdO-Ag , $\text{SnO}_2\text{-Ag}$, CuO-Ag и ZnO-Ag и последующей электронно-пучковой обработки, имеющая важное хозяйственное значение.
2. Методами современного физического материаловедения выявлены закономерности и природа формирования износостойких и электроэрозионно-стойких покрытий систем CdO-Ag , $\text{SnO}_2\text{-Ag}$, CuO-Ag и ZnO-Ag при электровзрывном напылении и последующей электронно-пучковой обработке.
3. Разработаны способы электровзрывного напыления износостойких и электроэрозионно-стойких покрытий систем CdO-Ag , $\text{SnO}_2\text{-Ag}$, CuO-Ag и ZnO-Ag на медь с последующей электронно-пучковой обработкой. Способы электровзрывного напыления покрытий реализуются посредством электрического взрыва композиционных электрически взрывааемых проводников на основе серебряной оболочки и порошков оксидов кадмия, олова, меди или цинка, формирования продуктов взрыва в плазменную струю и их переноса на обрабатываемую поверхность с последующей высокоскоростной кристаллизацией покрытия. Последующая электронно-пучковая обработка приводит к гомогенизации поверхностного слоя покрытий на максимально возможную толщину без испарения.
4. После электровзрывного напыления фазовый состав покрытий образован упрочняющими износостойкими и электроэрозионно-стойкими фазами – оксидами CdO , SnO_2 , CuO и ZnO , расположенными в серебряной матрице. После электронно-пучковой обработки происходит трансформация структуры и фазовый состав для системы CdO-Ag представлен фазами Cu , Cd_3Cu_4 , Ag_2O_3 , CdO_2 , Cd_3Cu_4 ; для системы $\text{SnO}_2\text{-Ag}$ – фазами SnO_2 , Ag_3Sn , $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 , Ag_4Sn и CuO ; для системы CuO-Ag – фазами Cu_2O , Cu_6O , Cu_{64}O ; для системы ZnO-Ag – фазами Ag , ZnO , Cu , CuZn , Ag_5Zn_8 , Cu_2O , Ag_2O , $\text{Cu}_{0,67}\text{Zn}_{0,33}$, AgZn . Во всех системах выявлен эффект дисперсионного твердения слоя меди, прилегающего к покрытию, обусловленного образованием наноразмерных фаз различных составов.
5. Для систем CuO-Ag и ZnO-Ag установлены типичные размеры первого и второго уровней структуры, которые при использованных условиях напыления составляли от 2 до 5 нм и от 10 до 15 нм соответственно. Предложен механизм образования уровней структуры электровзрывных покрытий систем. Механизм самосборки наноструктур основан на теоретических представлениях образования и эволюции фрактальных агрегатов при диффузионно-лимитируемой и кластер-кластерной агрегациях. На границе покрытие/подложка обнаружены поверхностные периодические структуры с длиной волны в среднем 3

нм. Они представляют собой остаточный нанорельеф поверхности, возникший после окончания воздействия импульсной плазменной струи продуктов электрического взрыва проводников на подложку и остывания поверхности.

6. Электровзрывное напыление поверхности медных подложек покрытиями систем CdO-Ag , $\text{SnO}_2\text{-Ag}$, CuO-Ag и ZnO-Ag и последующая электронно-пучковая обработка приводят к увеличению износостойкости модифицированного слоя от 3,25 до 4,33 раза; коэффициент трения при этом составляет $\approx 0,8 \dots 1,4$ от коэффициента трения медной подложки. Установлено, что нанотвердость напыленных покрытий до 3,8 раза больше твердости отожженной меди. Все покрытия повышают ресурс работы медных электрических контактов в 2 раза и отвечают требованиям испытаний на коммутационную износостойкость.

7. Разработанные способы электровзрывного напыления износо- и электроэрозийноустойчивых покрытий с использованием электронно-пучковой обработки, защищенные патентами на изобретения, использованы для обработки деталей, применяемых в электротехнической отрасли промышленности. Суммарный годовой эффект, обусловленный экономией материальных и экономических ресурсов, оценивается в 1,1 млн руб. в год, в том числе доля автора 0,5 млн руб. Полученные в диссертации результаты внедрены в учебный процесс.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Романов, Д. А. Структура покрытия состава $\text{SnO}_2\text{-Ag}$, сформированного на меди электровзрывным методом / Д. А. Романов, С. В. Московский, С. Ю. Пронин и др. // Перспективные материалы. – 2018. – № 6. – С. 46–53.
2. Романов, Д. А. Структура и электроэрозионная стойкость медных электрических контактов, модифицированных электровзрывным методом / Д. А. Романов, С. В. Московский, В. Е. Громов и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2019. – Т. 16. – № 1. С. 62–70.
3. Романов, Д. А. Структура и электроэрозионная стойкость покрытия Ag-CuO , полученного методом электровзрывного напыления на медных электрических контактах / Д. А. Романов, С. В. Московский, В. Е. Громов и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2019. – № 6. – С. 22–25. (Romanov, D. A. Structure and Electroerosion Resistance of the Ag-CuO Coating Prepared by Electroexplosive Sputtering on Copper Electrical Contacts / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, V. E. Gromov et al. // Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – Vol. 2019 – No. 10. – P. 1036–1039).
4. Романов, Д. А. Фазовый состав, структура и износостойкость электровзрывного покрытия системы CuO-Ag после электронно-пучковой обработки / Д. А. Романов, С. В. Московский, А. М. Глезер и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2019. – Т. 83. – № 10. – С. 1389–1393. (Romanov, D. A. Phase Composition, Structure, and Wear Resistance of Electric-Explosive CuO-Ag System Coatings after Electron Beam Processing / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, A. M.

Glezer et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – Vol. 83 – No. 10. – P. 1270–1274).

5. Романов, Д. А. Влияние электронно-пучковой обработки на структуру и электроэрозионную стойкость электровзрывных покрытий системы CuO–Ag / Д. А. Романов, С. В. Московский, К. В. Соснин и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2019. – Т. 15 – № 16. – С. 361–369.

6. Романов, Д. А. Повышение свойств медного электрического контакта за счет его обработки плазмой, сформированной при электрическом взрыве фольги серебра с навеской порошка оксида цинка / Д. А. Романов, С. В. Московский, К. В. Соснин и др. // Заготовительные производства в машиностроении. – 2019. – № 11. – С. 511–517.

7. Романов, Д. А. Структура и электроэрозионная стойкость электровзрывного напыления покрытия системы ZnO–Ag / Д. А. Романов, С. В. Московский, В. Е. Громов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – № 9. – С. 89–96.

Статьи в зарубежных и переводных рецензируемых изданиях

1. Romanov, D. A. Structure of SnO₂–Ag coating formed on copper by electroexplosion / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, K. V. Sosnin et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 447. – P. 012077.

2. Romanov, D. A. Structure of SnO₂–Ag coating formed on copper by electroexplosion method / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, K. V. Sosnin et al. // IOP Conference Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – Vol. 1115. – P. 032079.

3. Romanov, D. A. Structural and phase state of the SnO₂–Ag coating formed on copper by the electroexplosive method / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, V.E. Gromov et al. // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2051. – P. 020255.

4. Romanov, D. A. Structural-phase state of the system “CdO–Ag coating / copper substrate” formed by electroexplosive method / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, E. A. Martusevich et al. // Metalurgija. – 2018. – Vol. 57. – No. 4. – P. 299–302.

5. Romanov, D. A. Structure and electrical erosion resistance of an electro-explosive coating of the CuO–Ag system / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, K. V. Sosnin et al. // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6. – P. 055042.

6. Romanov, D. A. Effect of electron-beam processing on structure of electroexplosive electroerosion resistant coatings of CuO–Ag system / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, K. V. Sosnin et al. // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6. – P. 085077.

7. Romanov, D. A. Structure and properties of the electromagnetic starter’s contacts with the electro-explosive CuO–Ag coating / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, B. E. Gromov et al. // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – Vol. 1347. – P. 012123.

8. Romanov, D. A. Structure and Electrical Erosion Resistance of An Electro-Explosive Coating of the ZnO–Ag System / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, K. V. Sosnin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 582. – P. 012006.

9. Romanov, D. A. Effect of electron beam processing on structure of electroexplosion electroerosion-resistant ZnO–Ag coating / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, V. E. Gromov et al. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2167. – P. 020295.
10. Romanov, D. A. Effect of electron beam processing on structure of electroexplosion coating of ZnO–Ag system / D. A. Romanov, S. V. Moskovskii, K. V. Sosnin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 681. – P. 012036.
11. Romanov, D. Improvement of copper alloy properties in electro-explosive spraying of ZnO–Ag coatings resistant to electrical erosion / D. Romanov, S. Moskovskii, S. Konovalov et al. // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8 – No. 6. – P. 5515–5523.

Результаты интеллектуальной деятельности

1. Пат. 2699486 РФ. МПК C23C 4/10, C23C 4/12, H01H 1/02. Способ нанесения электроэрозионностойких покрытий на основе оксида меди и серебра на медные электрические контакты / Д. А. Романов, С. В. Московский; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный индустриальный университет". – № 2018142200, заявл. 29.11.2018; опубл. 05.09.2019. Бюл. № 25.
2. Пат. 2699487 РФ. МПК C23C 4/10, C23C 4/12, H01H 1/02. Способ нанесения электроэрозионностойких покрытий на основе оксида цинка и серебра на медные электрические контакты / Д. А. Романов, С. В. Московский; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный индустриальный университет". – № 2018142202, заявл. 29.11.2018; опубл. 05.09.2019. Бюл. № 25.
3. Пат. 195710 РФ. МПК H01H 1/22. Контактный узел быстродействующего выключателя / Д. А. Романов, С. В. Московский, А. Д. Филяков; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный индустриальный университет". – № 2019131860, заявл. 09.10.2019; опубл. 04.02.2020. Бюл. № 4.
4. Пат. 195709 РФ. МПК H01H 1/22. Выключатель-разъединитель / Д. А. Романов, С. В. Московский, А. Д. Филяков; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный индустриальный университет". – № 2019136543, заявл. 13.11.2019; опубл. 04.02.2020. Бюл. № 4.

Подписано в печать 29.07.2020 г.

Формат бумаги 60x84 1/16. Бумага писчая. Печать офсетная

Усл. печ. л. 1,16 Уч. изд. л. 1,3 Тираж 120 экз. Заказ 125

Сибирский государственный индустриальный университет

654007, Россия, Кемеровская обл. – Кузбасс, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42

Издательский центр СибГИУ