

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Рябинкина Полина Андреевна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ
СИСТЕМЫ МЕДЬ-ХРОМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Батаев Иван Анатольевич

Новосибирск – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ (литературный обзор)	15
1.1 Жидкофазные методы получения металломатричных композиционных материалов	17
1.1.1 Метод механического замешивания упрочняющих частиц в расплав..	17
1.1.2 Метод пропитки.....	19
1.2 Твердофазные методы получения металломатричных композиционных материалов	21
1.2.1 Механическая обработка порошков в высокоэнергетических шаровых мельницах	21
1.2.2 Методы спекания металломатричных композиционных материалов ..	23
1.2.3 Структура и свойства композиционных материалов с медной матрицей, получаемых методами порошковой металлургии.....	26
1.2.4 Методы получения композиционных покрытий на основе меди	31
1.2.5 Структура и свойства композиционных покрытий на основе меди, получаемых методами наплавки и напыления	39
Выводы по разделу 1.....	43
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	45
2.1 Оборудование и режимы детонационного напыления образцов	45
2.2 Эксперименты по формированию медных сплэтов и покрытий.....	46
2.3 Материалы, используемые для формирования медных сплэтов и покрытий.....	47
2.3.1 Режимы напыления медных сплэтов и покрытий.....	48
2.4 Численное моделирование процессов, сопутствующих взаимодействию частицы и подложки при детонационном напылении	50
2.4.1 Постановка задачи.....	52
2.5 Эксперименты по формированию композиционных покрытий системы медь-хром.....	55

2.5.1	Материалы, используемые для формирования композиционных покрытий системы медь-хром	55
2.5.2	Режимы напыления композиционных покрытий системы медь-хром..	57
2.6	Методы анализа структуры и фазового состава материалов	58
2.6.1	Оптическая микроскопия, оценка пористости покрытий и содержания нерасплавленных и частично расплавленных частиц в медных покрытиях	58
2.6.2	Определение геометрических параметров сплэтов, шероховатости и топографии поверхности покрытий после испытаний на стойкость в условиях дуговой эрозии	59
2.6.3	Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ..	59
2.6.4	Просвечивающая электронная микроскопия	60
2.6.5	Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.....	61
2.7	Методы определения механических и функциональных свойств покрытий...	65
2.7.1	Дюрометрический анализ.....	65
2.7.2	Испытания на адгезионную прочность клеевым методом	66
2.7.3	Определение электрического сопротивления	67
2.7.4	Испытания на электроэрозионную стойкость в условиях дуговой эрозии.	67
3	ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКОЙ. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ НАПЫЛЕНИИ МЕДНОГО ПОРОШКА НА ПЛАСТИНЫ ИЗ МЕДИ И СТАЛИ	69
3.1	Микроструктурные исследования сплэтов	69
3.2	Микроструктура и свойства медных покрытий	76
3.3	Рентгеноструктурный анализ медных покрытий	83
3.4	Результаты численного моделирования процесса соударения единичной частицы с подложкой.....	88
3.4.1	Взаимодействие медной частицы со стальной подложкой.....	88

3.4.2	Взаимодействие медной частицы с медной подложкой	95
3.4.3	Сравнение экспериментальных данных и результатов SPH-моделирования	99
	Выводы по разделу 3.....	102
4	КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ МЕДЬ-ХРОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ.....	104
4.1	Обоснование выбора фракционного состава порошковых смесей для получения композиционных покрытий системы медь-хром	104
4.2	Обоснование выбора дистанции напыления для получения композиционных покрытий системы медь-хром.....	112
4.3	Обоснование выбора заряда взрывчатой смеси для формирования композиционных покрытий системы медь-хром.....	118
4.4	Структура и фазовый состав композиционных покрытий, полученных методом детонационного напыления смесей ПМР24/ПХ24 с различным содержанием хрома.....	123
4.4.1	Коррекция составов исходных порошковых смесей	123
4.4.2	Исследования структурно-фазового состояния покрытий системы медь-хром, полученных методом детонационного напыления	124
4.4.3	Исследование физических, механических и функциональных свойств композиционных покрытий системы медь-хром, полученных методом детонационного напыления	128
4.4.4	Анализ поведения композиционных покрытий системы медь-хром, полученных методом детонационного напыления, при воздействии электрической дуги.....	131
	Выводы по разделу 4.....	143
5	ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ..	145
5.1	Применение медных газотермических покрытий.....	145
5.2	Технологические рекомендации по выбору составов порошковых смесей и параметров детонационного напыления композиционных покрытий системы медь-хром.....	148

5.3 Применение результатов проведенных исследований в учебном процессе.....	151
Выводы по разделу 5.....	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ «А» Акт использования результатов научно-исследовательской работы в ООО «Сибирские технологии защитных покрытий».....	184
ПРИЛОЖЕНИЕ «Б» Акт передачи результатов научно-исследовательской работы в ООО «Коммутационные, электронные, преобразовательные системы»	185
ПРИЛОЖЕНИЕ «В» Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе	186

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Композиционные материалы с медной матрицей, упрочняющими компонентами в которых выступают частицы практически не растворяющихся в меди тугоплавких металлов, широко применяются при производстве электрических контактов высоковольтной аппаратуры. Материалы системы медь-хром, ставшие популярными в 1980-х годах, до сих пор остаются наиболее часто используемыми при изготовлении контактов вакуумных выключателей среднего и высокого напряжения. В таких материалах медная матрица обеспечивает требуемые электро- и теплопроводность, а добавление хрома повышает твердость и износостойкость, а также снижает склонность контактов к свариванию.

Для получения композитов системы медь-хром, которые часто относят к псевдосплавам, преимущественно используются методы порошковой металлургии. В данной работе для формирования медно-хромовых композиционных материалов предложен подход, основанный на применении методов газотермического напыления. Следует отметить, что срок эксплуатации электрических контактов определяется главным образом структурой и свойствами их поверхностных слоев. С учетом этого обстоятельства целесообразным является создание на медных контактах защитных покрытий, обладающих необходимым комплексом свойств. В настоящее время для формирования функциональных покрытий применяется ряд методов газотермического напыления: плазменное, высокоскоростное газопламенное, детонационное и холодное газодинамическое.

Для большинства методов высокотемпературного газотермического напыления характерно окисление материалов. В то же время при использовании метода детонационного напыления влияние этого фактора может быть исключено или минимизировано. Применение современных установок с компьютерным управлением позволяет осуществлять прецизионный контроль ключевых параметров напыления – объема и состава взрывчатой смеси, что, в свою очередь, дает возможность формирования восстановительной или окислительной атмосферы про-

дуктов детонации. К числу важных достоинств детонационных покрытий относятся высокий уровень адгезионных свойств и низкая пористость.

Диссертационная работа направлена на исследование особенностей формирования структуры и оценку свойств медных и композиционных покрытий системы медь-хром, полученных методом детонационного напыления. Актуальность работы обусловлена необходимостью расширения представлений о возможностях применения технологии детонационного напыления для получения композиционных покрытий электротехнического назначения.

Работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект *FSUN-2024-0005*): «Структурные преобразования в тонких поверхностных слоях металлических сплавов при экстремальном тепловом и деформационном воздействиях», а также программы НИОКР НГТУ (тема «Совместный анализ структурных исследований и результатов математического моделирования материалов, полученных детонационным напылением»). При выполнении исследования использовалось оборудование ЦКП НГТУ «Структура, механические и физические свойства материалов» (№ 13.ЦКП.21.003).

Степень разработанности темы исследования

Разработка композиционных материалов и покрытий на основе меди с различными упрочняющими добавками и исследования их структуры и свойств ведутся как в отечественных, так и зарубежных лабораториях. В России значительный вклад в развитие данного направления внесли коллективы Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Центрального научно-исследовательского института конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Национального исследовательского Томского политехнического университета, Пермского национального исследовательского политехнического университета, Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Института структурной

макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Института физики прочности и материаловедения СО РАН, Сибирского государственного индустриального университета и ряда других российских организаций.

Работы, связанные с детонационным напылением функциональных покрытий различного состава, входят в сферу интересов сотрудников Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, Самарского государственного технического университета, Центрального научно-исследовательского института конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, Белгородского государственного национального исследовательского университета, Южно-Уральского государственного университета и др.

Технология детонационного напыления успешно применяется для получения композиционных покрытий, однако анализ литературы показывает, что объем исследований, посвященных формированию металломатричных композиционных покрытий на основе меди с добавками тугоплавких металлов и оценке влияния параметров детонационного напыления на свойства получаемых материалов, недостаточен.

Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы заключается в получении композиционных покрытий системы медь-хром электротехнического назначения, а также в выявлении процессов структурообразования и особенностей взаимодействия материалов при реализации технологии детонационного напыления.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Проведение микроструктурных исследований единичных сплэтов, полученных методом детонационного напыления порошка меди.

2. Исследование структуры и свойств медных покрытий, сформированных при различных технологических параметрах процесса детонационного напыления.
3. Анализ процессов деформации, нагрева и охлаждения материалов при детонационном напылении частиц меди на медные и стальные подложки с использованием метода гидродинамики сглаженных частиц.
4. Получение композиционных покрытий из порошковых смесей системы медь-хром; оценка влияния фракционного состава, дистанции напыления, соотношения компонентов в смесях на структуру и свойства напыленных материалов.
5. Изучение поведения композиционных покрытий системы медь-хром в условиях дуговой эрозии.
6. Разработка технологических рекомендаций по детонационному напылению композиционных покрытий системы медь-хром с комплексом свойств, удовлетворяющим требованиям к электроконтактным материалам.

Научная новизна

1. Установлены параметры детонационного напыления, обеспечивающие получение композиционных покрытий системы медь-хром, характеризующихся равномерным распределением частиц упрочняющей фазы в матрице, низкой пористостью ($\sim 1\%$), высоким уровнем твердости и адгезионной прочности, а также удельным электрическим сопротивлением в диапазоне $4,3 \times 10^{-8}$ – $7,1 \times 10^{-8}$ Ом \times м.
2. С использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения определены характеристики микроструктуры медных покрытий, полученных методом детонационного напыления на медных и стальных подложках. Установлено, что в сформированных покрытиях плотность дислокаций возрастает в 5,5–13,5 раз по сравнению с исходным порошком меди. С использованием модифицированных методов профильного анализа дифракционных пиков доказано, что в структуре полученных покрытий формируются преимущественно винтовые дислокации.

3. С использованием подхода, основанного на численном моделировании, показано, что при взаимодействии нагретых, но не расплавленных частиц с подложкой происходит их частичное оплавление. Установлено, что геометрические параметры сплэтов, выявленные расчетным путем, согласуются с экспериментальными данными по детонационному напылению единичных частиц.

4. Показано, что образцы с детонационными покрытиями, содержащими от 33 до 43 масс. % хрома, при воздействии электрической дуги не склонны к формированию выступов (выбросов материала), способствующих интенсификации эрозии поверхностных слоев при замыканиях контактов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в расширении представлений о процессах, сопутствующих взаимодействию частиц порошка и подложки в условиях детонационного напыления, и особенностях формирования композиционных покрытий системы медь-хром со структурой псевдосплавов.

Практическая значимость работы заключается в демонстрации эффективности решений, основанных на сочетании экспериментальных методов исследования структуры и численного моделирования для анализа тепловых и деформационных процессов, характерных для детонационного напыления материалов. Используемый в работе подход обладает значительным потенциалом с позиции применения при моделировании процессов напыления покрытий, а также оптимизации режимов их получения. Результаты исследований, представленные в диссертации, используются в производственной деятельности ООО «Сибирские технологии защитных покрытий».

На основании проведенных исследований разработаны композиционные покрытия системы медь-хром, обладающие комплексом свойств, удовлетворяющим требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления электрических контактов высоковольтной аппаратуры. Обоснованные в работе рекомендации по составам порошковых смесей и параметрам детонационного напыления каче-

ственных медно-хромовых покрытий переданы для использования в ООО «Коммутационные, электронные, преобразовательные системы».

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, применяются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия».

Методология и методы исследования

Эксперименты по напылению единичных сплэтов и покрытий были проведены с использованием современного детонационного комплекса *CCDS2000*, разработанного в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск). Расчет параметров напыляемых частиц при различных технологических режимах был выполнен с использованием программного обеспечения *LIN* (Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН). Численное моделирование взаимодействия частиц порошка и материалов подложки в процессе детонационного напыления проводили в программном пакете *LS-DYNA* с использованием метода гидродинамики сглаженных частиц.

Металлографические исследования выполняли на оптическом микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*. Тонкую структуру полученных материалов исследовали с применением методов растровой (*Carl Zeiss EVO 50 XVP*, *Carl Zeiss Sigma 300*) и просвечивающей (*FEI Tecnai 20 G2 TWIN*) электронной микроскопии. Элементный состав композиционных покрытий изучали методом микрорентгено-спектрального анализа (*Oxford Instruments X-Act*). Твердость напыленных материалов определяли с использованием полуавтоматического микротвердомера (*Wolpert Group 402 MVD*). Рентгеноструктурный анализ исходных материалов и напыленных покрытий выполняли на дифрактометре *ADVIN POWDIX 600*, а также в просвечивающем режиме с использованием синхротронного рентгеновского излучения на источнике ВЭПП-4 (Институт ядерной физики им. Будкера СО РАН, г. Новосибирск). Удельное электрическое сопротивление композиционных покрытий оценивали с применением цифрового миллиомметра (*GW Instek GOM-802*). Испытания покрытий на стойкость к дуговой эрозии проводили в моделиру-

емых условиях, в качестве образцов сравнения использовали пластины из меди М1т.

Положения, выносимые на защиту

1. Тепловое и деформационное воздействие, которому металлический порошок подвергается в процессе детонационного напыления, способствует преимущественному формированию в структуре покрытий винтовых дислокаций, увеличению их плотности и уменьшению размеров областей когерентного рассеяния.

2. Динамическое взаимодействие напыляемой частицы порошка с материалом подложки на начальных стадиях процесса сопровождается резким повышением температуры. При реализации данных условий возможно плавление локальных микрообъемов нагретых, но нерасплавленных частиц, а также тонких поверхностных слоев материала подложки.

3. Детонационное напыление механических смесей порошков меди и хрома позволяет получать композиционные покрытия с медной матрицей и равномерно распределенными в ней упрочняющими частицами хрома. Сформированные покрытия обладают низкой пористостью и электрической проводимостью в диапазоне 25–41 % *IACS*.

4. Присутствие в медной матрице детонационных покрытий равномерно распределенных частиц хрома обеспечивает эрозионную стойкость материалов (противодействие выбросу расплава) при электродуговом воздействии.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Результаты исследований, полученные при выполнении диссертационной работы, не противоречат данным, представленным в отечественной и зарубежной научно-технической литературе. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного исследовательского оборудования и взаимодополняющих методов анализа.

Основные результаты работы были доложены на Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (г. Новосибирск, 2019, 2020 гг.); Международной научно-технической молодежной конференции

«Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (г. Томск, 2020 г.); Международной молодежной научной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов» (г. Сочи, 2021 г.); Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (г. Екатеринбург, 2022 г.); Международной научно-технической конференции «Современные проблемы машиностроения» (г. Томск, 2022 г.).

Личный вклад автора заключался в постановке цели и определении задач исследования, выборе режимов детонационного напыления, численном моделировании процессов взаимодействия частиц порошка и материала подложки, проведении микроструктурных исследований и оценке свойств полученных покрытий, обобщении и анализе экспериментальных данных и результатов моделирования, сопоставлении результатов проведенных исследований с литературными данными, формулировании выводов по результатам исследований. Эксперименты по детонационному напылению сплэтов и покрытий проведены совместно с д.т.н. В.Ю. Ульяницким, И.С. Батраевым и К.Э. Цараховым. Исследования стойкости покрытий к дуговой эрозии проведены совместно с к.т.н. А.С. Трофимовым.

Публикации

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 10 печатных научных работах, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата наук – 4, в т.ч. входящих в перечень российских рецензируемых научных журналов (перечень ВАК РФ) – 1, в научных изданиях, индексируемых базами *Scopus*, *Web of Science*, приравниваемых к публикациям, в которых излагаются основные научные результаты диссертации – 3, а также в сборниках трудов всероссийских и международных научно-практических конференций – 6.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют научной специальности 2.6.17 – «Материаловедение» в части пунктов:

- «Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной)» (п. 1);

- «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах» (п. 2);

- «Компьютерное проектирование композиционных материалов и функциональных покрытий. Компьютерный анализ и оптимизация процессов получения и эксплуатации металлических и неметаллических материалов и функциональных покрытий» (п. 9);

- «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством» (п. 11);

- «Создание металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.» (п. 16).

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка литературы и трех приложений. Текст работы изложен на 186 страницах, включая 66 рисунков, 12 таблиц и библиографический список, состоящий из 239 наименований.

1 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ (литературный обзор)

Медь и сплавы на ее основе относятся к числу наиболее широко распространенных в промышленности металлических материалов, уступая по распространенности только сталям и сплавам на основе алюминия. Медь и ее сплавы характеризуются высокими показателями электро- и теплопроводности, стойкостью к коррозии, технологичностью [1]. Указанные характеристики обуславливают широкое применение меди в энергетике, электротехнике и электронике. Эти отрасли промышленности потребляют более половины производимой в мире меди. Следует отметить, что показатели твердости и износостойкости меди и ее сплавов являются относительно низкими и не всегда удовлетворяют условиям эксплуатации. Отмеченная проблема часто решается путем формирования композиционных материалов (КМ).

В широком смысле КМ – конструкционные материалы, состоящие из двух и более компонентов, не растворимых друг в друге и сохраняющих свои уникальные свойства. Однако более полно композиционные материалы характеризуются набором следующих признаков:

- 1) состав, форма и распределение компонентов КМ определены заранее;
- 2) КМ создан искусственно и не встречается в природе;
- 3) КМ состоит из двух и более компонентов, отличающихся по химическому составу и имеющих выраженную границу раздела;
- 4) свойства КМ определяются каждым из входящих в его состав компонентов;
- 5) КМ обладает свойствами, которыми не обладают его составляющие по отдельности;
- 6) КМ является неоднородным в микро-, но однородным в макромасштабе [2, 3].

Металломатричные композиционные материалы (МКМ) в зависимости от типа армирующего компонента разделяют на следующие группы:

- 1) МКМ, упрочненные частицами;
- 2) МКМ, упрочненные дискретными волокнами и вискерами («усами»);
- 3) МКМ, упрочненные непрерывными волокнами;
- 4) МКМ, упрочненные моноволокнами [4].

МКМ, упрочненные частицами и дискретными волокнами, обладают свойствами изотропными или близкими к изотропным. Свойства МКМ, армированных волокнами, анизотропны, что может быть преимуществом в тех случаях, когда требуется обеспечить, например, чрезвычайно высокую удельную жесткость материала вдоль направления упрочняющих волокон [4, 5].

Активное внедрение МКМ в промышленное производство стало возможным с 1960-х годов в связи с появлением высокопрочных армирующих волокон, нитевидных кристаллов и других видов армирующих материалов. Существенный вклад в развитие данного направления в СССР внесли сотрудники Всесоюзного института авиационных материалов (ВИАМ) [6]. В частности, в ВИАМ были разработаны волокнистые и дисперсно-упрочненные КМ с алюминиевой, магниевой и никелевой матрицами [6, 7].

За рубежом исследования волокнистых МКМ были активизированы также в 1960-е годы. Фокус исследований был направлен на разработку КМ с алюминиевыми и медными матрицами, упрочненными волокнами вольфрама и бора. Содержащие большую долю упрочняющих компонентов (от 40 до 80 %) композиты могли выдерживать значительные нагрузки на растяжение. Однако в 1970-х годах исследования в области МКМ, армированных непрерывными волокнами, пошли на спад. Одна из причин этого была связана с их высокой стоимостью и сложностью изготовления [5, 8]. Позднее началось активное развитие исследований, направленных на разработку КМ, упрочненных частицами [8]. Работы, связанные с исследованием и созданием КМ, не прекращаются и в настоящее время. Анализ композиционных материалов, разработанных в ВИАМ, а также результатов работ, выполненных зарубежными коллективами, представлен в обзорах [9–16].

Как упоминалось выше, МКМ, упрочненные частицами, характеризуются изотропными свойствами, что в сочетании с низкой стоимостью, хорошей обраба-

тываемостью, а также значительным улучшением механических свойств по сравнению с неупрочненными металлами и сплавами делает их перспективными материалами с позиции производства и применения в различных областях промышленности [5, 8].

В научно-технической литературе представлено широкое разнообразие методов получения МКМ, которые можно разделить на жидко- и твердофазные [17]. Отмечается возможность получения КМ при использовании методов аддитивного производства, наплавки и газотермического напыления. Для обеспечения комплекса необходимых свойств МКМ чрезвычайно важным этапом является выбор способа их изготовления. Оптимальный метод производства должен обеспечивать равномерное распределение упрочняющих частиц в матрице, минимальную пористость, отсутствие химических реакций между составляющими материала, а также хорошую связь на границах раздела фаз [18].

1.1 Жидкофазные методы получения металломатричных композиционных материалов

1.1.1 Метод механического замешивания упрочняющих частиц в расплав

Одним из широко используемых способов получения МКМ в присутствии жидкой фазы является метод механического замешивания упрочняющих частиц в расплав с последующим его литьем (англ. *stir casting*). Распространенность данного метода обусловлена экономичностью, простотой технологического процесса и возможностью применения в массовом производстве [18].

Суть анализируемого метода заключается в плавлении материала матрицы в печи и добавлении упрочняющей фазы в полученный расплав с последующим механическим перемешиванием. Этот шаг требуется для равномерного распределения частиц армирующего компонента в расплавленной матрице [19]. Подготовленный таким образом расплав охлаждается и кристаллизуется в форме. Возможно последующее литье подготовленной таким образом смеси в сухие песчано-

глиняные формы и в металлический кокиль. Высокий комплекс свойств обеспечивает литье под давлением [20]. Схема технологического процесса представлена на рисунке 1.1.

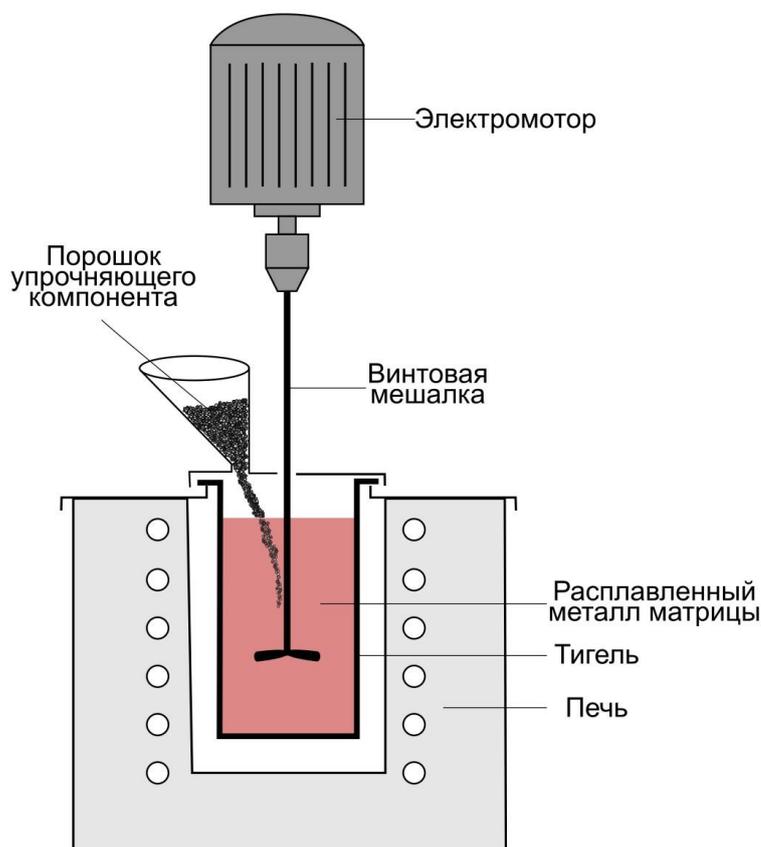


Рисунок 1.1 – Получение МКМ методом механического замешивания упрочняющих частиц в расплав [21]

Качество МКМ, получаемых методом механического замешивания упрочняющих частиц в расплав, зависит от ряда технологических параметров, таких как режим замешивания, который определяется диаметром тигля и конструкцией устройства; скорость перемешивания материала и расположение мешалки в расплаве; режим работы дозатора, который, в свою очередь, определяется расходом порошка, несущего газа и продолжительностью введения порошка в расплав [20]. Кроме того, важными факторами являются температура процесса и температура предварительного нагрева упрочняющего материала [18]. В процессе замешивания расплавленный матричный материал может подвергаться окислению, что бу-

дет приводить к неравномерному распределению вводимых частиц и ухудшению их смачивания расплавом. Предотвратить окисление возможно за счет проведения процесса в вакууме, защитной атмосфере, например в аргоне, или путем введения в расплав флюса.

При формировании МКМ на основе меди и ее сплавов с использованием анализируемого метода в качестве упрочняющих фаз наиболее часто применяют частицы керамических материалов [22–25]. Кроме того, предложены гибридные КМ, в матрицу которых вводят два и более армирующих компонента [26–28]. Введение керамических частиц, таких как SiC [22, 29], приводит к увеличению твердости, износостойкости и прочности формируемых КМ. В гибридных композитах, помимо армирующих керамических частиц, используют графит [27, 28], добавление которого может сопровождаться улучшением триботехнических характеристик материалов [30].

Следует отметить, что для МКМ, полученных методом механического замешивания упрочняющих частиц в расплав, характерен ряд недостатков таких, как образование промежуточных фаз, появление трещин в отливке, агломерация частиц упрочняющей фазы и окисление [27].

1.1.2 Метод пропитки

Метод пропитки используется для формирования МКМ с высоким содержанием упрочняющей фазы. Процесс получения МКМ данным способом включает несколько этапов. На первом этапе смесь, состоящую из тугоплавкого материала и небольшого количества более легкоплавкого компонента, подвергают прессованию и спеканию для получения пористой заготовки. Заготовка должна быть сформирована таким образом, чтобы не происходило ее разрушения под собственным весом, а также в процессе заполнения расплавленным материалом матрицы.

Заполнение подготовленного каркаса матричным металлом происходит на следующем этапе получения КМ. В ходе процесса поры в каркасе заполняются

расплавленным металлом, вытесняя находящийся в нем воздух. В дальнейшем происходит охлаждение и затвердевание расплава. Таким образом завершается процесс получения КМ [18, 31]. Схематически процесс представлен на рисунке 1.2.

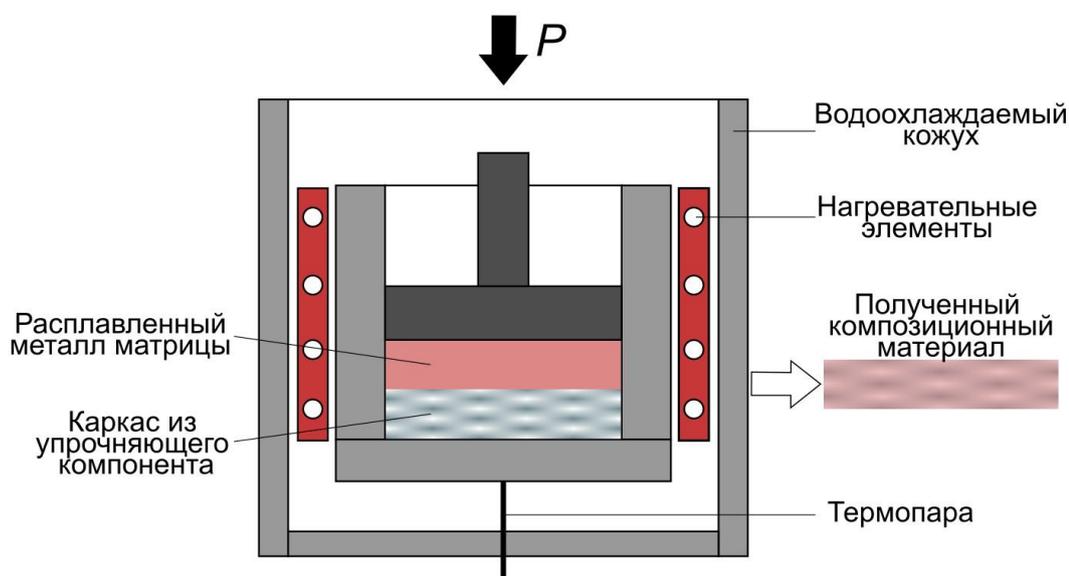


Рисунок 1.2 – Схема получения МКМ методом принудительной пропитки [32]

Как правило, в МКМ на основе меди и ее сплавов, получаемых пропиткой, в качестве упрочняющих компонентов применяют тугоплавкие металлы (например, вольфрам, молибден и т.д.), карбид вольфрама. Такие материалы могут быть использованы при изготовлении электрических контактов, теплопоглотителей, сопел и сопловых лопаток реактивных двигателей [33–35].

Различают самопроизвольную (свободную) и принудительную (под давлением) виды пропитки [18]. Важным условием получения качественного композиционного материала является проведение процесса пропитки в вакууме или в среде инертного газа, что позволяет избежать взаимодействия расплавленного металла с окружающей средой и формирования оксидов и других нежелательных соединений.

Другим ключевым фактором, влияющим на качество получаемого КМ, выступает температура предварительного нагрева каркаса из упрочняющего компонента. Чем выше температура нагрева заготовки, тем дольше длится процесс

охлаждения получаемого КМ. Недостаточная температура нагрева, напротив, способствует слишком быстрому застыванию расплава матричного материала, что, в свою очередь, может приводить к неполной пропитке каркаса. В таких условиях формируется пористый и хрупкий КМ [36].

1.2 Твердофазные методы получения металломатричных композиционных материалов

Твердофазные методы формирования МКМ, к которым относятся, в частности, методы порошковой металлургии, являются наиболее распространенными в промышленном производстве. При использовании методов порошковой металлургии на первом этапе порошки матричного и упрочняющего материалов смешиваются в шаровых мельницах. Данный способ получил название механической обработки порошков (также применяется термин «механическая активация») [37]. Следующий этап заключается в уплотнении полученной порошковой смеси. Готовый КМ получают с использованием различных методов спекания, среди которых можно выделить методы свободного спекания, горячего прессования и электроискрового спекания.

1.2.1 Механическая обработка порошков в высокоэнергетических шаровых мельницах

Механическая обработка порошковых смесей представляет собой, как правило, сухой процесс измельчения частиц в высокоэнергетических шаровых мельницах. В ходе обработки порошковые смеси могут быть механически активированы, что, в свою очередь, приводит к развитию химических реакций при комнатной температуре или при значительно более низких температурах, которые обычно необходимы для получения чистых металлов, наноструктурированных КМ и других материалов. Указанная технология широко используется для обработки металлов, керамики, полимеров и композиционных материалов [37].

При производстве МКМ механическая обработка порошков в мельницах применяется для равномерного распределения частиц матричного и упрочняющего материалов в порошковых смесях, что достигается многократно повторяющимися процессами деформации, холодной сварки и разрушения частиц порошков [38]. Такого рода процессы осуществляются при вращении барабана мельницы с помещенными в него мелющими телами и порошковой смесью, как показано на рисунке 1.3.

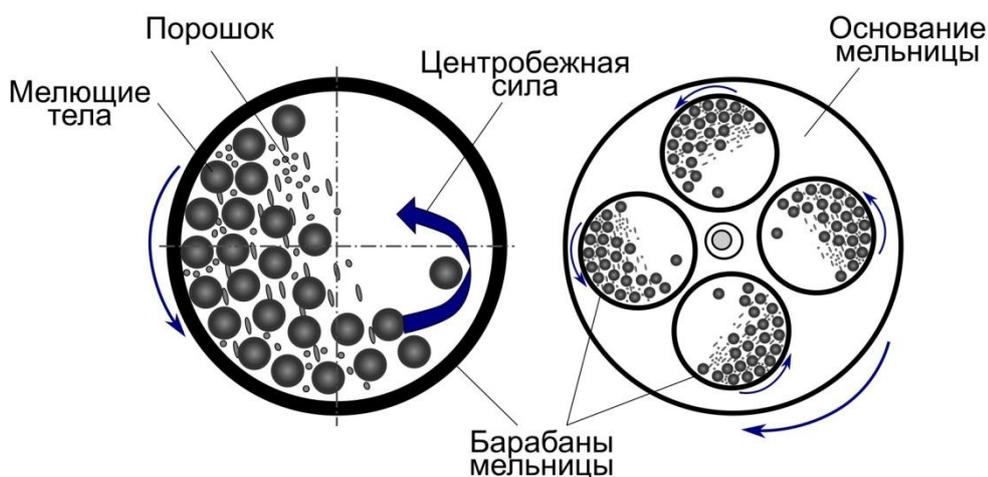


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение планетарной мельницы [32]

Одним из важнейших параметров механической активации является скорость вращения барабанов мельницы, которая во избежание прижатия мелющих тел к стенкам барабана должна быть меньше критической величины. Невыполнение этого условия приводит к снижению эффективности размолла порошковых частиц мелющими телами [18]. Длительность обработки также входит в число ключевых параметров, влияющих на равномерность распределения частиц порошка, их агломерацию и степень измельчения. Малое время обработки является причиной неоднородного распределения частиц упрочняющей фазы в матрице. Если же время помола велико, то возникает вероятность разрушения частиц армирующего компонента. Явления, имеющие место в обоих отмеченных случаях, приводят к ухудшению свойств получаемых МКМ.

Следующий важный фактор процесса механической активации, который необходимо отметить, – это соотношение мелющих тел и количества порошка в емкости. При низком значении данного соотношения энергия удара, вызванного воздействием мелющих тел, будет также недостаточной, что способствует снижению равномерности перемешивания частиц матричного и упрочняющего материалов. И, напротив, энергия удара будет чрезмерно высокой, если соотношение мелющих тел и количества порошка будет велико. Высокая энергия удара может приводить к интенсивному разрушению частиц, а также мелющих тел, что, в свою очередь, может повлечь за собой загрязнение порошковой смеси примесями.

Следует отметить, что материалы барабана и мелющих тел должны обладать более высокой твердостью, чем измельчаемые компоненты; химический состав мелющих тел должен быть приближен к составу компонентов порошковой смеси [39]. Таким образом, процесс механической обработки порошков зависит от различных параметров, тщательный выбор которых оказывает существенное влияние на структуру, а, следовательно, и на свойства получаемых материалов.

Большой объем исследований в области механической активации порошков был проведен сотрудниками Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТМ СО РАН) [40–51]. Широко известны планетарные шаровые мельницы серии АГО, разработанные в данном институте [52].

1.2.2 Методы спекания металломатричных композиционных материалов

При использовании метода свободного спекания (без приложения давления) из порошковой смеси матричного и упрочняющего компонентов предварительно по технологии прессования формируют заготовку. В процессе прессования происходит уплотнение полуфабриката. Прикладываемое к заготовке давление не должно превышать значения, при котором возможно разрушение порошковых частиц и возникновение трещин [53]. Спекание полученного полуфабриката может осуществляться в печах различного типа: камерных, муфельных и др.

Свойства готового МКМ зависят от выбранных времени и температуры спекания. Температура процесса чаще всего выбирается немного ниже температуры плавления матрицы [18, 53]. Среди достоинств данного процесса спекания можно отметить его простоту и экономичность в сравнении с другими методами. Следует, однако, подчеркнуть, что процесс свободного спекания характеризуется значительной длительностью. Кроме того, в ходе спекания может происходить укрупнение зерен, что сопровождается ухудшением механических и физических свойств получаемых МКМ [53, 54].

При использовании метода горячего прессования, схема оборудования для которого представлена на рисунке 1.4, порошковая смесь помещается в пресс-форму, наиболее часто изготавливаемую из графита. На следующем этапе одновременно с нагревом осуществляется компактирование смеси путем приложения давления.

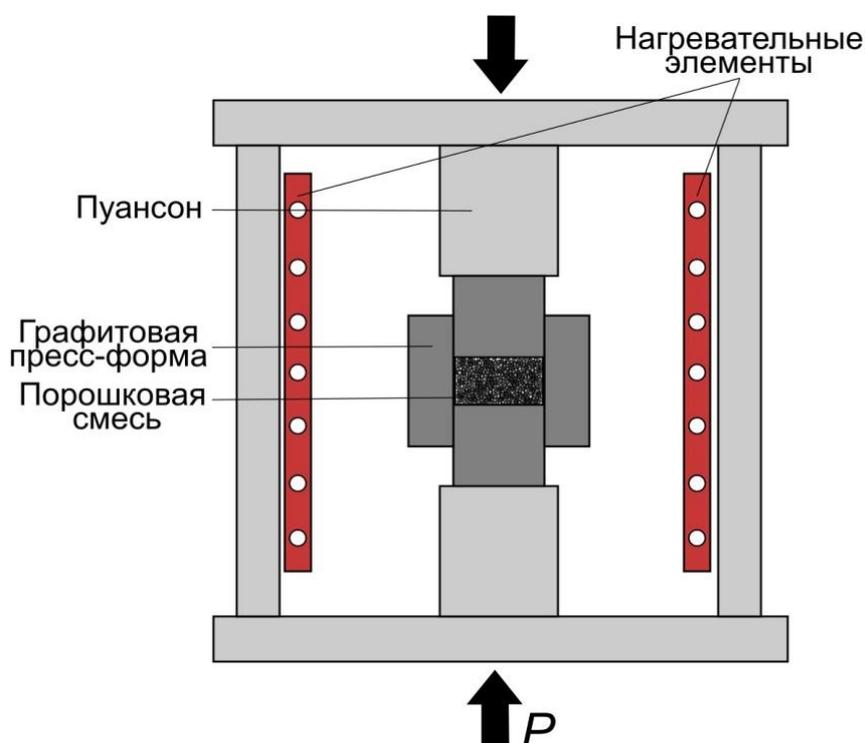


Рисунок 1.4 – Схема компактирования материала с использованием горячего пресса [18]

Во избежание окисления металлических порошков процесс реализуется в инертной атмосфере. Отмечается, что при увеличении температуры спекания происходит повышение степени уплотнения образцов, а рост значений давления приводит к сокращению времени обработки [55]. Метод горячего прессования позволяет получать образцы, характеризующиеся более высокой плотностью, чем сформированные в ходе свободного спекания.

При электроискровом спекании (ЭИС, в отечественной литературе также применяется термин «искровое плазменное спекание»; от англ. *spark plasma sintering*) процесс осуществляется в условиях одновременного приложения одноосного давления и нагрева, обусловленного прохождением импульсов электрического тока через электропроводящую пресс-форму и помещенную в нее порошковую смесь [54]. Схема установки для электроискрового спекания представлена на рисунке 1.5.

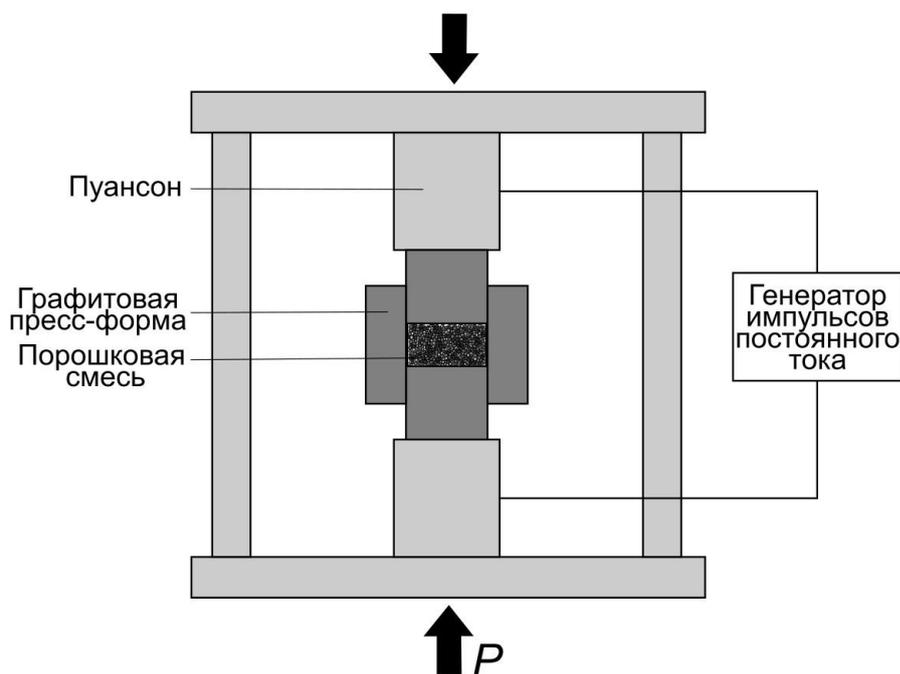


Рисунок 1.5 – Схема установки для электроискрового спекания материалов [18]

Достоинством данного метода спекания перед способами, рассмотренными выше, является высокая скорость нагрева, которая может достигать $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Кроме того, высокие температуры процесса в совокупности с приложенным дав-

лением позволяют в течение короткого промежутка времени получать высокоплотные компакты, что, в свою очередь, препятствует росту зерен. Данная особенность процесса делает метод электроискрового спекания перспективным для формирования материалов из нанопорошков [18].

1.2.3 Структура и свойства композиционных материалов с медной матрицей, получаемых методами порошковой металлургии

Сочетание методов механической обработки и/или механической активации и последующего спекания активно применяется исследователями для получения МКМ с медной матрицей. Упрочняющими фазами в разрабатываемых материалах выступают керамические частицы – оксиды [56–65], карбиды [66–71], бориды [72–74], а также частицы тугоплавких металлов [75–80].

V. Rajković с соавторами [56] оценивали влияние продолжительности механической обработки и исходных размеров порошковых частиц на структуру и свойства МКМ на основе меди, армирующими компонентами в которых являлись частицы Al_2O_3 . Было показано, что электропроводность компактов, полученных горячим прессованием механоактивированных порошков, не зависит от длительности их обработки в мельнице и в среднем составляет от 30 до 45 % *IACS* (англ. *The International Annealed Copper Standard* – международный стандарт на отожженную медь). Авторами также было установлено, что компакты, содержащие наноразмерные частицы Al_2O_3 , обладают более высокими значениями твердости и электрического сопротивления по сравнению с МКМ, в которых присутствуют упрочняющие частицы субмикронного размера.

В работе *M. Kargul* и др. [58] приведены данные о влиянии доли и размеров частиц Al_2O_3 , добавляемых в медную матрицу, на свойства спеченных МКМ. Увеличение количества вводимого армирующего компонента от 2,5 до 10 масс. % приводит к повышению твердости материала, в то же время происходит снижение электропроводности от 90 до 55 % *IACS*.

Использование высокодисперсных частиц Al_2O_3 обеспечивает получение МКМ, обладающих наибольшей плотностью и пористостью менее 10 %, высокими твердостью и электропроводностью. В исследованиях *R. Thiraviam* с соавторами [59] показано, что увеличение массовой доли вводимого Al_2O_3 сопровождается уменьшением плотности получаемых компактов. Кроме того, установлено, что добавка Al_2O_3 способствует повышению износостойкости и коррозионной стойкости МКМ по сравнению с чистой медью.

Следует отметить, что в отмеченных выше работах формирования промежуточных фаз в полученных МКМ зафиксировано не было. Однако в работе *K. Dash* и др. [60] было показано, что при свободном спекании порошков меди и оксида алюминия образуется фаза $CuAlO_2$, что приводит к увеличению твердости. Данные о влиянии указанной фазы на электропроводность сформированных компактов авторами не приводятся.

При использовании методов ЭИС и горячего прессования для формирования МКМ на основе меди, упрочненных SiC , *M. Chmielewski* и др. [68] было показано, что первый метод позволяет получать высокоплотные материалы, характеризующиеся более высокой теплопроводностью в сравнении с МКМ, сформированными горячим прессованием. Кроме того, авторами было установлено, что на границе керамическая частица/матрица происходит диффузия кремния в медь, что негативно сказывается на теплопроводности МКМ. Однако в случае метода ЭИС из-за высокой скорости процесса данный эффект выражен менее заметно.

В исследованиях, проведенных сотрудниками ИХХТМ СО РАН, Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (ИГиЛ СО РАН) и Института теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича (ИТПМ СО РАН), показана возможность синтеза карбидов различных металлов (TiC [70], WC и W_2C [81], TaC и Ta_2C [82]) в медной матрице при электроискровом спекании механоактивированных порошковых смесей, содержащих медь, тугоплавкие металлы, а также сажу или графит в качестве источников углерода.

В работе [50] проведено исследование влияния низко- и высокоэнергетической обработки порошков меди и Ti_3SiC_2 на свойства и структуру компактов,

сформированных методом ЭИС. Было отмечено, что низкоэнергетическая обработка способствует формированию частиц пластинчатой морфологии, что позволило при спекании получить МКМ с относительной плотностью до 95 %. Применение высокоэнергетической обработки приводило к образованию миллиметровых гранул, при спекании которых были сформированы МКМ, характеризующиеся мелкозернистой структурой медной матрицы и более высокими показателями твердости и электропроводности (до 36 % *IACS*). Однако данные материалы обладали меньшей плотностью, что связано со сложностью спекания гранул такого размера.

В литературе отмечается, что керамические частицы при формировании МКМ плохо смачиваются матричным металлом, что негативно сказывается на механических свойствах материалов. С учетом этого исследователями предлагается в качестве упрочняющих компонентов использовать частицы тугоплавких металлов, характеризующихся низкой растворимостью в меди. В этом случае формируются материалы со структурой так называемых псевдосплавов [83].

А.А. Сивковым с соавторами [75] методом ЭИС порошков меди (30 масс. %) и молибдена (70 масс. %) были получены МКМ при различных температурах спекания. Показано, что пористость сформированных образцов составляет от 9 до 14 % и зависит от температуры спекания. Увеличение температуры сопровождается повышением твердости композитов [76]. Кроме молибдена и меди в полученных компактах было зафиксировано присутствие фаз вольфрама и диоксида молибдена, что авторы связывают с качеством исходных порошков. Использование графитовых пресс-форм является причиной формирования фазы Mo_2C .

N. Amalu и др. [77] получали медно-молибденовые компакты с аналогичным соотношением матричного и упрочняющего материалов методами ЭИС, жидкофазного спекания и пропитки. Полученные методом ЭИС компакты обладали высокими относительной плотностью (вплоть до 99–100 %) и электропроводностью (от 38 до 46 % *IACS*). При этом для МКМ, полученных методами жидкофазного спекания и пропитки, была характерна относительная плотность на уровне 88–

90 % и 96 % соответственно. Остаточная пористость в данных материалах негативно сказывалась на электропроводности – ее значение снижалось вплоть до 34 % *IACS*.

X. Wang и др. [78] исследовали влияние продолжительности механической активации порошковых смесей меди (25 масс. %) и вольфрама (75 масс. %) на структуру частиц и свойства МКМ, полученных методом ЭИС. Было показано, что увеличение времени высокоэнергетической обработки приводит к изменению морфологии исходных частиц меди со сферической на слоистую. Частицы вольфрама, характеризующиеся высокой твердостью и хрупкостью, при механоактивации значительно измельчаются и могут внедряться в более пластичные частицы меди. В результате этого формируются слоистые композиционные частицы, состоящие из меди и вольфрама. Реакционная способность таких частиц выше, чем у однофазных частиц, что способствует сокращению времени спекания материала.

Твердость компактов, формируемых методом ЭИС, возрастает монотонно при увеличении времени механоактивации, что обуславливается совместным эффектом от образования мелкозернистой структуры и твердорастворного упрочнения при растворении вольфрама в медной матрице. Установлено, что механическая обработка неизбежно приводит к снижению электропроводности материалов. При этом чем больше время помола, тем интенсивнее выражается данный эффект.

Кроме молибдена и вольфрама, при формировании МКМ на основе меди в качестве упрочняющей фазы широко распространено использование хрома. Обусловлено это тем, что медно-хромовые материалы обладают наилучшим комплексом свойств, необходимым для применения их в качестве электроконтактных материалов, в частности, в высоковольтных вакуумных выключателях [84].

В научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета была разработана технология получения медно-хромового МКМ с содержанием 35 масс. % хрома [79, 80]. Процесс изготовления материала включал в себя этапы подготовки порошковой смеси, прессования и спекания в вакууме. Полученные МКМ характеризуются

ся равномерным распределением хрома в медной матрице, твердостью около 80 *HB*, относительной плотностью до 96 % и электропроводностью ~ 38 % *IACS*.

Для формирования медно-хромовых МКМ также применяются технологии механической активации и последующего электроискрового спекания [85–91]. Коллективом авторов Национального исследовательского технологического университета МИСиС (НИТУ «МИСиС») и Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН РАН) под руководством д.ф.-м.н. профессора А.С. Мукасяна [85–87] были получены наноструктурированные МКМ, обладающие высокой твердостью и электропроводностью в диапазоне от 18 до 24 % *IACS*. Отмечалось, что для формирования однородных высокодисперсных композиционных частиц исходные порошковые смеси меди и хрома подвергали механической активации в течение одного часа. При этом при использовании других технологий получения псевдосплавов системы медь-хром среднее время их изготовления составляет от 20 до 80 часов [92, 93].

Было установлено также, что компакты, полученные при электроискровом спекании порошковых смесей, не подвергнутых механической активации, характеризуются более высокой электропроводностью (~ 29 % *IACS*), но меньшей твердостью, чем наноструктурированные МКМ. Эти результаты согласуются с данными *X. Wang* и др., полученными для медно-вольфрамовых МКМ [78].

Как отмечалось выше, псевдосплавы на основе меди и тугоплавких металлов, для которых характерна низкая растворимость в меди, используются в качестве электроконтактных материалов. При производстве выключателей (в том числе высоковольтных вакуумных выключателей) целесообразно формирование на медных контактах покрытий, обладающих необходимым комплексом защитных свойств, поскольку наиболее интенсивному воздействию подвергаются лишь рабочие поверхности изделий. Для этого могут применяться методы наплавки и газотермического напыления (рассматриваются в последующих подразделах литературного обзора).

1.2.4 Методы получения композиционных покрытий на основе меди

1.2.4.1 Методы наплавки

Для формирования защитных и функциональных слоев на основе меди широко применяются различные методы наплавки. В соответствии с используемым источником энергии наплавку можно разделить на электронно-лучевую и лазерную. Один из наиболее распространенных подходов к формированию медных слоев на поверхности деталей заключается в оплавлении порошковой смеси, предварительно нанесенной на основной металл (рисунок 1.6).

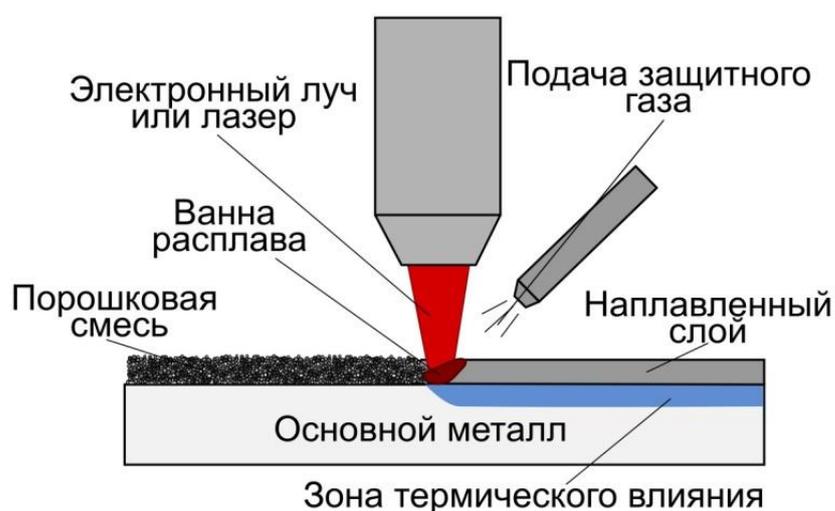


Рисунок 1.6 – Схема формирования слоя при оплавлении размещенной на подложке порошковой смеси [94]

При сканировании поверхности заготовки лазером или пучком электронов происходит образование расплава, состоящего из смеси порошковых частиц и некоторой доли основного металла. Кристаллизация данного расплава развивается при высокоскоростном охлаждении вследствие отвода тепла в направлении материала подложки. Второй подход, который может быть использован при наплавке,

заключается в подаче порошка газовым потоком непосредственно в зону воздействия лазерного или электронного луча (рисунок 1.7) [94, 95].

Первый способ наплавки является более простым в применении и обеспечивает формирование более качественных материалов. Однако для данного метода характерно значительное разбавление модифицированного слоя основным металлом. Отмечается также сложность контроля глубины проплавления материала.

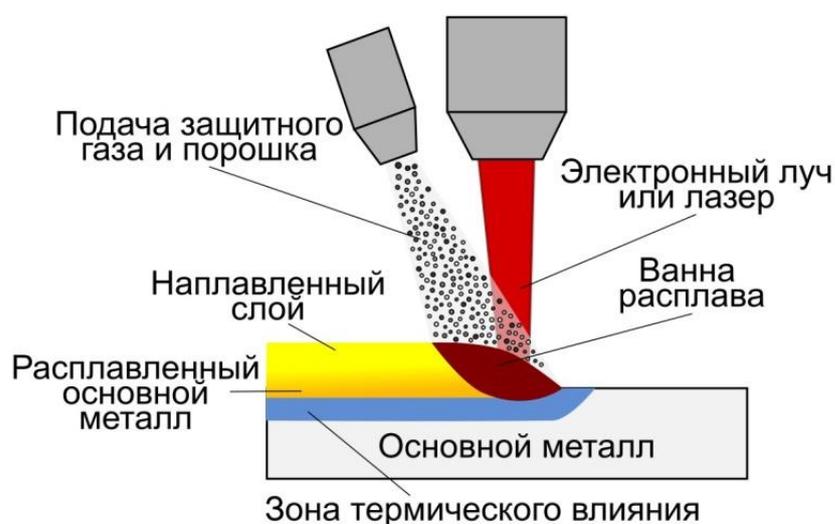


Рисунок 1.7 – Схема наплавки при одновременной подаче порошка в зону воздействия электронного луча или лазера [94]

При втором методе наплавки достигается высокий коэффициент полезного действия процесса, при этом предъявляются повышенные требования к качеству оборудования и квалификации персонала [94].

1.2.4.2 Методы напыления

Суть процессов газотермического напыления заключается в нагреве и плавлении исходных материалов и их ускоренном движении в направлении подложки. В процессе столкновения с подложкой частицы деформируются и быстро охлаждаются. При этом формируется уплощенная частица – сплэт (от англ. *splat* –

брызги или кляксы). Процесс продолжается до достижения требуемой толщины покрытия [96]. Технологии газотермического напыления классифицируют в зависимости от источника, используемого для нагрева напыляемого материала. Можно выделить группу методов, включающих в себя газопламенное, детонационное и высокоскоростное газопламенное напыление (англ. *High Velocity Oxy-Fuel – HVOF*), т.е. методов, основанных на теплоте горения/взрыва топлива.

Вторая группа представлена методами, включающими использование электрического тока, как в виде источника образования плазмы (плазменное напыление), так и электрической дуги (электродуговое). К третьей группе относится холодное газодинамическое напыление (ХГН). Частицы напыляемого материала при использовании данного метода ускоряются сверхзвуковым газовым потоком и достигают подложки, имея температуру ниже температуры плавления материала. На рисунке 1.8 представлена диаграмма зависимости между температурой и скоростью напыляемых частиц, достигаемых при реализации различных методов газотермического напыления [97].

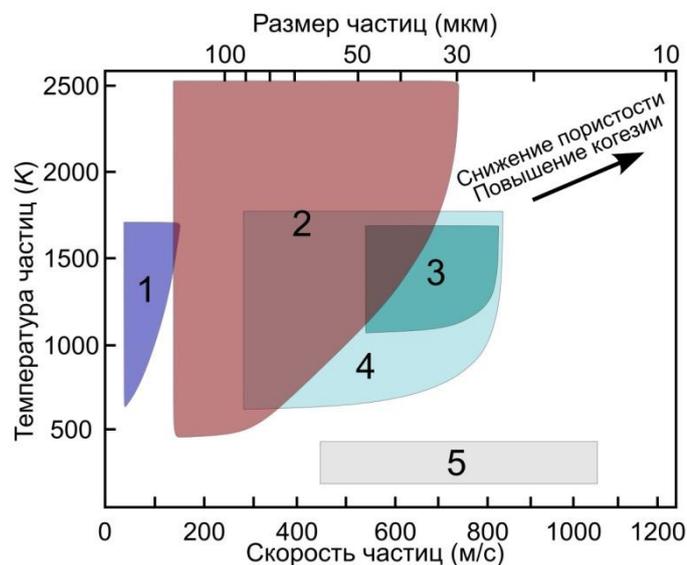


Рисунок 1.8 – Классификация методов газотермического напыления в зависимости от температуры, скорости и размера частиц напыляемого материала. Цифрами отмечены технологии напыления: 1 – газопламенное; 2 – плазменное; 3 – детонационное; 4 – высокоскоростное газопламенное; 5 – ХГН [97]

Плазменное напыление

Плазменное напыление широко применяется для формирования покрытий из различных материалов, в частности для получения защитных покрытий на основе тугоплавких металлов и керамик [98]. Схема установки для плазменного напыления представлена на рисунке 1.9. Данная установка состоит из сопла круглого сечения, изготовленного из меди, и катода из торированного вольфрама. При протекании электрического тока между электродами образуется дуга, воздействие которой обеспечивает нагрев подаваемых плазмообразующих газов (Ar , N_2 , воздух, смеси Ar и H_2 , Ar и He , Ar и N_2) за счет ионизации и последующей рекомбинации. Нагретые газы расширяются в радиальном и осевом направлениях, постепенно ускоряясь и приобретая высокую скорость на выходе из сопла установки. В образованную плазменную струю с использованием несущего газа подают напыляемый порошок, частицы которого нагреваются, расплавляются и ускоряются в направлении подложки [99].

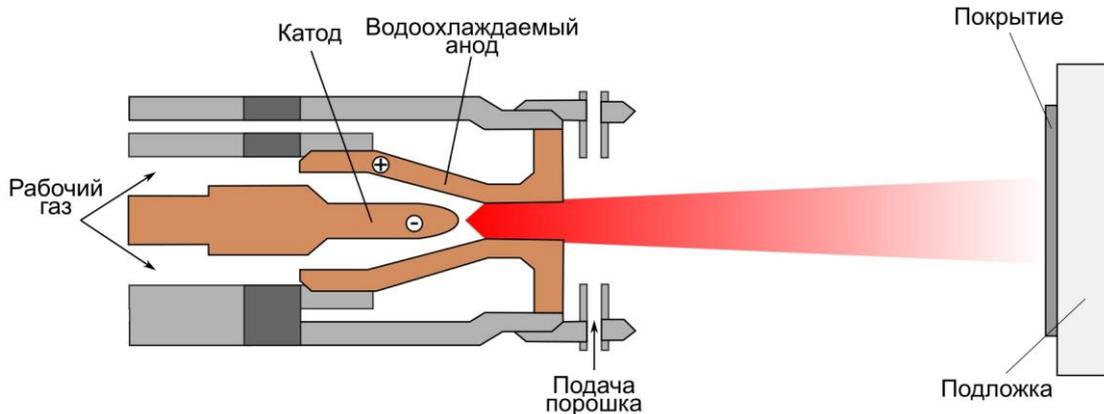


Рисунок 1.9 – Схема установки для плазменного напыления [98]

Процесс напыления может осуществляться на воздухе и в вакууме. Во втором случае получаемые покрытия обладают меньшей пористостью, чем напыленные на воздухе. Использование защитной атмосферы позволяет избежать нежелательного окисления порошка и подложки. Покрытия, полученные методом плазменного напыления, как правило, имеют толщину от 300 до 1500 мкм. Коэффици-

ент использования порошка (КИП) при плазменном напылении составляет около 50 % [100].

Высокоскоростное газопламенное напыление

При высокоскоростном газопламенном напылении в камеру сгорания с водяным или воздушным охлаждением под давлением подаются кислород и топливный газ, сгорание которых инициирует формирование высокоскоростного газового потока. В качестве топливного газа могут быть использованы водород, пропан, пропилен, ацетилен. С использованием несущего газа порошковые частицы инжектируются в ствол установки, где происходит их нагрев и ускорение продуктами горения (рисунок 1.10) [96].

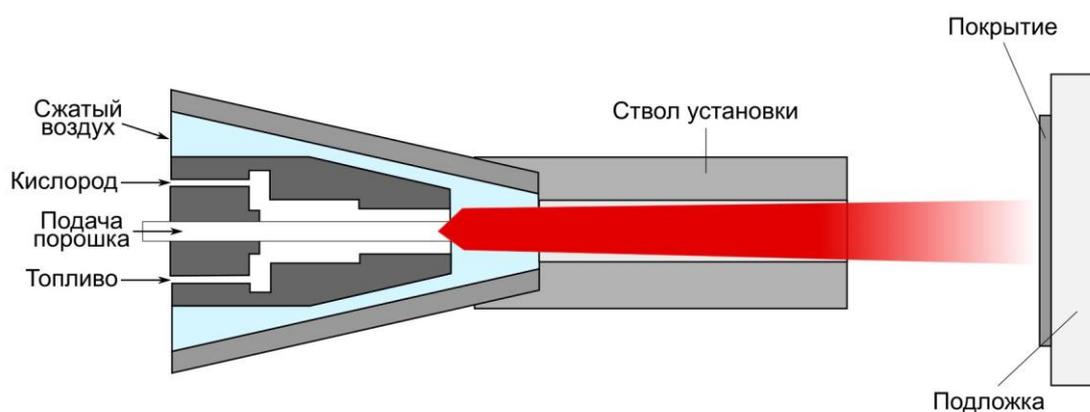


Рисунок 1.10 – Схема установки для высокоскоростного газопламенного напыления [98]

Покрытия, формируемые данным методом, обладают более высокими значениями плотности и адгезионной прочности в сравнении с покрытиями, полученными плазменным напылением, что обусловлено более высокими скоростями напыляемых частиц [101]. Кроме того, значения коэффициента использования порошка для данного процесса достигают 50–70 %. Однако атмосфера продуктов сгорания способствует окислению частиц напыляемого порошка, что негативно влияет на свойства формируемых покрытий.

Детонационное напыление

Метод детонационного напыления был запатентован в 1950-х годах компанией *Union Carbide Inc.* [102]. При детонационном напылении частицы напыляемого материала нагреваются и ускоряются благодаря энергии взрыва смеси топлива и кислорода. Детонационная волна распространяется со скоростью до 4000 м/с, а температура может достигать 5000 К и выше в зависимости от состава топливной смеси. Данные параметры продуктов детонации обеспечивают скорости напыляемых частиц порошка в диапазоне 600–1000 м/с [103]. В качестве топлива наиболее часто используют ацетилен.

Детонационное напыление является импульсным процессом. Малая длительность взаимодействия частиц порошка с подложкой исключает возможное коробление деталей, на поверхности которых формируется покрытие. Также минимизируются нежелательные изменения структуры материала подложки. Принципиальная схема установки для детонационного напыления представлена на рисунке 1.11.

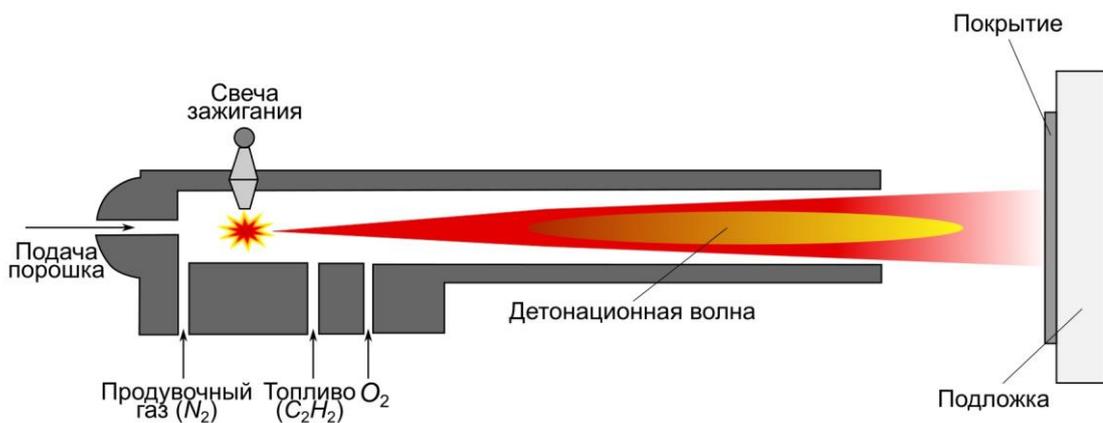


Рисунок 1.11 – Схема установки для детонационного напыления [98]

Цикл детонационного напыления состоит из ряда этапов. Первоначально камера установки заполняется взрывчатой газовой смесью, затем в ствол установки подается порошок. С использованием свечи зажигания инициируется воспламенение и сгорание топливно-кислородной смеси, что приводит к образованию детонационной волны. В результате формируется поток частиц, ускоренный в

направлении подложки продуктами детонации. При столкновении напыляемых частиц с поверхностью подложки формируется единичное пятно напыления. Далее ствол установки продувается газом (азотом) для удаления продуктов детонации и цикл повторяется заново.

Покрытия, получаемые по технологии детонационного напыления, характеризуются высокими адгезионными свойствами и низкой пористостью [100]. Варьирование параметров напыления и использование различных горючих газов позволяет изменять состав продуктов детонации, что, в свою очередь, обеспечивает формирование окислительной или восстановительной среды. Таким образом, становится возможным формирование необходимых соединений непосредственно в процессе напыления материалов [104]. Оборудование, используемое для детонационного напыления, должно обладать прецизионными системами управления ключевыми параметрами процесса. Так, в ИГиЛ СО РАН разработана установка для детонационного напыления «Обь» [105]. На ее основе был сконструирован детонационный комплекс *CCDS2000 (Computer-Controlled Detonation Spraying – CCDS2000)*, оснащенный компьютерным блоком управления, автономной системой охлаждения и компактной пушкой. Благодаря малой массе возможен монтаж пушки на промышленном роботе [106].

В Российской Федерации в последние десятилетия работы в области детонационного напыления покрытий проводят коллективы ИГиЛ СО РАН, ИТПМ СО РАН, Самарского государственного технического университета (СамГТУ), Центрального научно-исследовательского института конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург), Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова (АлГТУ, г. Барнаул), Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова (БелГТУ), Белгородского государственного национального исследовательского университета (НИУ БелГУ), Южно-Уральского государственного университета (НИУ ЮУрГУ, г. Челябинск).

Особое внимание следует уделить работам В.Ю. Ульяницкого с коллегами (ИГиЛ СО РАН) [106–110], О.П. Солоненко и соавторов (ИТПМ СО РАН) [111, 112], коллектива М.В. Ненашева (СамГТУ) [113–117].

Холодное газодинамическое напыление

Метод холодного газодинамического напыления был разработан в 1980-х годах коллективом ученых ИТПМ СО РАН под руководством д.т.н., профессора А.Н. Папырина [118]. На рисунке 1.12 представлена схема установки для реализации метода ХГН.

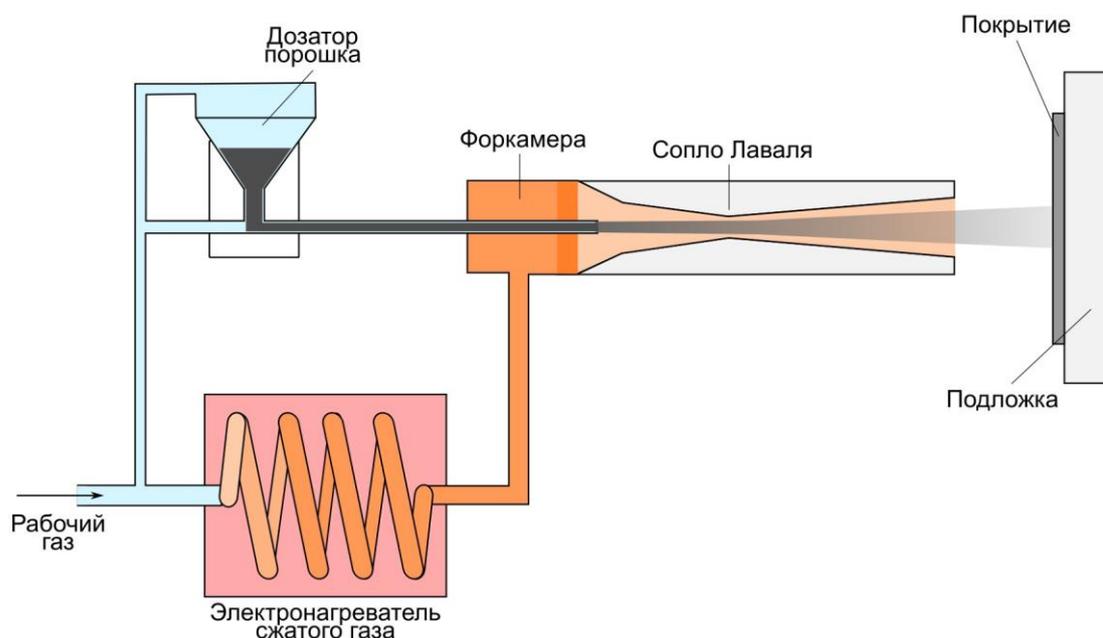


Рисунок 1.12 – Схема установки для холодного газодинамического напыления порошковых материалов [98]

Сжатый рабочий газ, в качестве которого наиболее часто применяется азот, нагревается с использованием трубчатого электронагревателя и подается под высоким давлением в сопло Лавалья. Следует отметить, что нагрев газа осуществляется не для расплавления частиц порошка, а с целью достижения более высоких скоростей газового потока, что, в свою очередь, обеспечивает высокие скорости напыляемых частиц. В методе ХГН преимущественно используется осевая подача порошка в сопло [96].

Метод ХГН позволяет формировать покрытия из чистых металлов и их сплавов. Данный метод подходит также для получения композиционных покрытий. Главным достоинством процесса является отсутствие окисления частиц напыляемого материала. Значения коэффициента использования порошка при ХГН варьируются от 20 до 80 % и зависят от состава напыляемых порошков, температуры и давления рабочего газа [96].

Научные основы метода ХГН подробно изложены в монографии специалистов ИТПМ СО РАН – А.П. Алхимова, С.В. Клиноква, В.Ф. Косарева и В.М. Фомина [119]. Кроме того, работы в области ХГН покрытий на основе различных материалов ведут коллективы ЦНИИ КМ «Прометей», Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН (г. Москва), НИУ ЮУрГУ, НИТУ «МИСиС» и др.

1.2.5 Структура и свойства композиционных покрытий на основе меди, получаемых методами наплавки и напыления

Высокая технологичность меди и ее сплавов позволяет использовать для формирования функциональных покрытий на их основе широкий спектр методов. В частности, благодаря высокой пластичности, покрытия из чистой меди и некоторых ее сплавов возможно получать с использованием метода ХГН [120–124]. В последние годы опубликовано значительное количество работ, в которых покрытия на основе меди получали с использованием различных технологий газотермического напыления, включающих в себя методы, обеспечивающие плавление напыляемого материала. В частности, с этой целью использовались процессы плазменного [125–128], высокоскоростного газопламенного [129, 130] и детонационного напыления [131, 132].

В работе [126] авторы оценивали влияние мощности плазмы на микроструктуру, механические свойства и характеристики поверхности покрытий на основе меди. *S. Taylor* с соавторами [130] показали эффективность применения проволоки в качестве исходного материала при высокоскоростном газопламенном напылении тонких медных покрытий. Ряд исследователей [120, 122, 133, 134] показали

высокую эффективность полученных различными способами медных покрытий для повышения антибактериальных свойств изделий.

Коррозионная стойкость покрытий на основе меди, предназначенных для защиты контейнеров для хранения отработанного ядерного топлива, исследовалась авторами работ [124, 135–137]. Было показано, что в условиях испытаний при комнатной температуре показатели коррозионной стойкости покрытий в трехмолярном растворе хлористого натрия близки к характеристикам деформированной меди, используемой для изготовления контейнеров.

Одним из преимуществ холодного газодинамического напыления является минимальное окисление материалов, используемых для формирования покрытий [123]. Данная проблема характерна для большинства методов газотермического напыления, вместе с тем, она эффективно решается при использовании детонационного напыления путем тонкого контроля используемой атмосферы.

Медные покрытия, сформированные методом детонационного напыления, исследовались в ряде работ [131, 132, 138, 139]. И.С. Батраев с соавторами [131] показали влияние используемого заряда взрывчатой смеси на приобретаемые частицами значения температуры и скорости. Исследования А.Е. Чеснокова с коллегами [132] посвящены оценке влияния предварительной высокоэнергетической обработки напыляемого порошка меди на структуру и свойства покрытий, формируемых методом детонационного напыления. В.Ф. Косарев с коллегами [139] анализировали свойства покрытий, полученных при холодном газодинамическом и детонационном напылении порошка меди.

Кроме того, методы наплавки и напыления широко применяются для получения композиционных покрытий. *H. Xie* с соавторами [140] с использованием высокоскоростной лазерной наплавки на медных подложках были получены медно-хромовые МКМ. Содержание хрома в модифицированном слое составляло 48 масс. %, что обеспечивало высокую твердость сформированных материалов и, в свою очередь, способствовало увеличению их износостойкости. Было отмечено, что в результате наплавки формируется слой, состоящий из медной матрицы с равномерно распределенными дисперсными включениями, обогащенными хро-

мом. Электропроводность полученных МКМ составляла ~ 34 % *IACS*. При исследовании эрозионной стойкости авторами было установлено, что скорость дуговой эрозии разработанных материалов ниже, чем применяемых в промышленности электроконтактных материалов аналогичного состава.

В работах, выполненных сотрудниками Национального исследовательского Томского политехнического университета, Института физики прочности и материаловедения СО РАН и Института сильноточной электроники СО РАН [141–143], МКМ на основе меди были получены с применением метода электронно-лучевой наплавки. Установлено, что помимо исходных частиц хрома в полученном покрытии хром присутствует в виде первичных частиц, возникших при кристаллизации расплава, а также в виде частиц, выделившихся в результате старения твердого раствора на основе меди. Было показано, что разработанные материалы обладают более высокой электрической прочностью, чем компакты, получаемые методами порошковой металлургии.

Из методов напыления, применяемых для получения МКМ на основе меди, наиболее распространенными являются методы плазменного напыления [144–147] и ХГН [148–153]. В работе *H. Kang* и др. [144] была проведена оценка влияния мощности плазменной обработки на пористость и интенсивность окисления медно-вольфрамовых МКМ. Было установлено, что увеличение мощности приводит к возрастанию пористости покрытий. Размер пор достигал 5 мкм, при этом наблюдались они преимущественно внутри и вблизи зерен вольфрама. В процессе напыления в поверхностном слое покрытия глубиной до 70 мкм происходило образование оксида меди Cu_2O . Использование защитной атмосферы позволяло снизить содержание кислорода в формируемых покрытиях. Отмечается также, что материалы, полученные плазменным напылением в вакууме, обладают более высокой теплопроводностью [146].

В.С. Шикаловым с соавторами [148] было показано, что при содержании в исходных порошковых смесях вольфрама в количестве 25 масс. %, 50 масс. % и 75 масс. % в полученных методом ХГН медно-вольфрамовых покрытиях содержание этого элемента составляет 11 масс. %, 23 масс. % и 36 масс. % соответ-

ственно. Увеличение содержания тугоплавкого компонента в порошковой смеси, применяемой для напыления, приводило к снижению КИП вплоть до 33 %. Было отмечено, что в результате ХГН образуется мелкозернистая структура. Объясняется этот эффект процессами деформации частиц в ходе напыления и рекристаллизации материала.

Значительное несоответствие состава получаемых покрытий исходным смесям было отмечено и другими авторами [149, 150]. Данное явление связано с недостаточным нагревом частиц тугоплавкого металла и их рикошетированием при столкновении с подложкой и нанесенными ранее слоями покрытий. В работе *A. Koneru* и др. [152] с использованием метода ХГН были получены медно-хромовые композиционные покрытия при различных значениях давления рабочего газа. Показано, что увеличение давления приводит к уменьшению пористости формируемых материалов, однако при этом наблюдается и снижение доли частиц хрома в покрытиях. МКМ, полученный при использовании низкого давления, обладал более высоким электрическим сопротивлением ($\sim 6,3 \times 10^{-8}$ Ом \times м), что связано со значительным уровнем пористости, а также присутствием большего количества частиц хрома в структуре.

Отдельно следует отметить работы сотрудников Сибирского государственного индустриального университета, посвященные электровзрывному формированию композиционных покрытий [154, 155]. Были получены слоистые и наполненные МКМ, распределение дисперсных частиц *Mo*, *Cr* и *W* в которых было относительно равномерным. Однако по мере удаления от поверхности покрытия концентрация упрочняющих компонентов снижалась. В структуре сформированных покрытий зафиксировано присутствие микропор, количество которых было наиболее высоким в приповерхностном слое материала и на границе с подложкой.

Работ, посвященных детонационному напылению композиционных покрытий на основе меди, упрочненных частицами тугоплавких металлов, в литературе не представлено. Однако данный метод успешно применяется для формирования МКМ на основе меди, армирующими компонентами в которых выступают частицы керамики [104, 156–159]. Д.В. Дудиной и др. [157] было показано, что увели-

чение заряда взрывчатой смеси, и, соответственно, увеличение температуры продуктов детонации может приводить к плавлению компонентов порошковой смеси и образованию упрочняющих фаз непосредственно в процессе напыления. При формировании композиционных покрытий состава $Cu-TiB_2$ фазовый состав полученных материалов соответствовал составу исходных порошковых смесей [158, 159].

Следует отметить, что при использовании восстановительной среды продуктов детонации окисления частиц напыляемых материалов не происходило даже при исходных высоких температурах процесса. Нагрев частиц в процессе детонационного напыления обеспечивает лучшее соответствие фазового состава формируемых покрытий составам исходных порошковых смесей. Это свидетельствует о перспективности использования данного метода для получения композиционных покрытий со структурой псевдосплавов.

Выводы по разделу 1

На основе анализа работ, выполненных отечественными и зарубежными исследователями, были сформулированы следующие выводы.

1. Формирование металлматричных композиционных материалов на основе меди и ее сплавов представляет собой эффективный подход к проблеме повышения их твердости и износостойкости. МКМ, упрочненные частицами, обладают свойствами, близкими к изотропным, и являются перспективными материалами для использования в различных областях промышленного производства.

2. В качестве упрочняющих фаз МКМ с медной матрицей могут выступать частицы керамики – оксиды, карбиды, бориды, а также частицы тугоплавких металлов, характеризующихся низкой растворимостью в меди. Использование металлических армирующих фаз является более предпочтительным, так как керамические частицы обладают низкой смачиваемостью расплавом меди, что приводит к снижению механических и функциональных свойств получаемых материалов.

3. При формировании МКМ на основе меди наиболее распространенными являются методы порошковой металлургии, заключающиеся в механической обработке в шаровых мельницах и последующем спекании порошковых смесей. Получаемые таким способом компакты обладают комплексом свойств, необходимым для материалов, применяемых в качестве электроконтактных, в частности, в высоковольтных вакуумных выключателях. Качество исходных порошков, размер частиц, равномерность распределения армирующих компонентов в медной матрице, пористость и особенности микроструктуры оказывают значительное влияние на электропроводность и эрозионную стойкость получаемых материалов. Наиболее перспективными свойствами обладают медно-хромовые контактные материалы.

4. При производстве некоторых типов электротехнического оборудования рационально использовать медные контакты с защитными покрытиями, характеризующимися комплексом необходимых свойств, поскольку наиболее интенсивному воздействию подвергаются лишь рабочие поверхности электрических контактов. Для обеспечения требуемого уровня электропроводности необходимо использовать те методы формирования покрытий, которые позволяют минимизировать окисление напыляемого материала.

5. Детонационное напыление представляет собой один из наиболее технологичных методов газотермического напыления функциональных покрытий. При его использовании возможен прецизионный контроль скорости и температуры напыляемых частиц, а также атмосферы продуктов детонации. Работы, посвященные формированию металломатричных композиционных покрытий на основе меди с добавками тугоплавких металлов и оценке влияния параметров детонационного напыления на их свойства, отсутствуют.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Оборудование и режимы детонационного напыления образцов

Для нагрева и разгона частиц порошка до высоких скоростей при реализации процесса детонационного напыления используется энергия взрыва топливно-кислородной газовой смеси. Функцию топлива обычно выполняет ацетилен [108, 160–163], обладающий высокой детонационной способностью. Возникшие в технологическом процессе продукты детонации имеют высокую температуру и динамический напор, что обеспечивает возможность широкой вариации теплового и динамического воздействия на частицы напыляемого материала.

Конечная скорость и температура нагрева напыляемых частиц определяются параметрами продуктов детонации и продолжительностью их воздействия на порошок в установке, зависящими от геометрических параметров ствола установки и доли объема ствола, заполненной взрывчатой смесью, называемой в работе объемом/зарядом взрывчатой смеси. Продукты детонации, возникающие в процессе напыления покрытий, содержат активные химические реагенты (O , H , OH и CO), которые в зависимости от соотношения кислород/топливо в исходной смеси могут окислять или восстанавливать частицы напыляемого материала [107].

Все эксперименты по детонационному напылению, выполненные в рамках данной работы, осуществляли с использованием установки *CCDS2000*, разработанной в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН [106]. Данная установка оснащена системой электромагнитных клапанов, управляемых компьютером, что позволяет гибко варьировать параметрами напыления. Компьютерное управление позволяет контролировать и при необходимости изменять объем взрывчатой газовой смеси в стволе установки, а также соотношение кислорода и топлива в смеси. Это, в свою очередь, дает возможность изменять степень теплового, химического и динамического воздействия на частицы напыляемого материала.

Схематическое изображение установки представлено на рисунке 2.1. Во всех экспериментах использовали ствол диаметром 20 мм и длиной 1000 мм. Ввод

порошков осуществляли на расстоянии 300 мм от дульного среза ствола. Для уменьшения возможности окисления порошковых частиц при их напылении формировалась восстановительная атмосфера продуктов детонации, что обеспечивалось использованием в качестве топлива смеси ацетилена C_2H_2 и кислорода O_2 эквимолярного состава [131]. В качестве газа-носителя использовали азот.

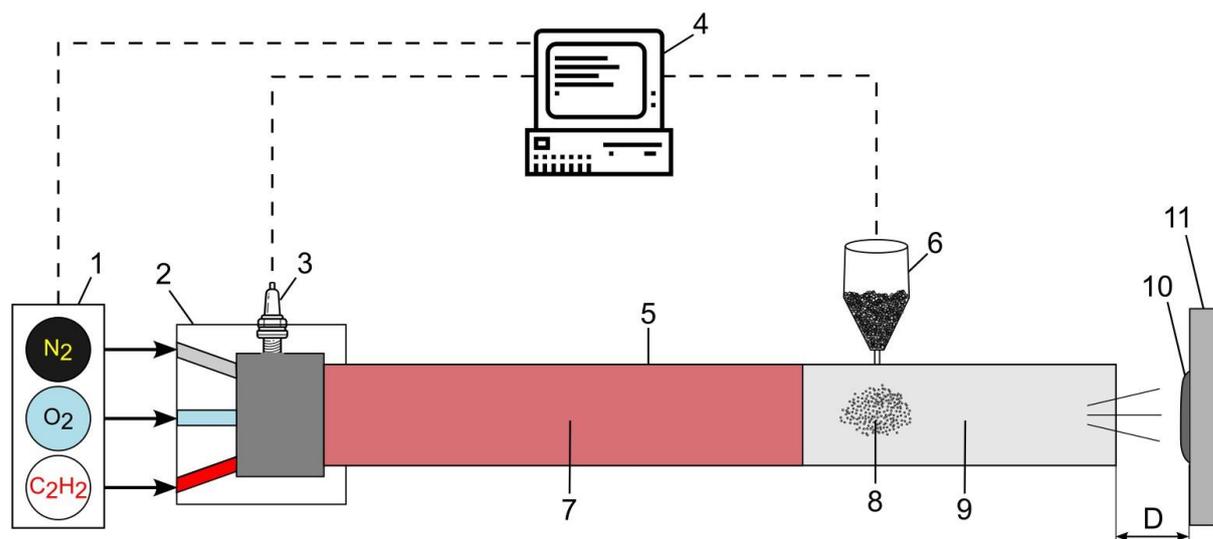


Рисунок 2.1 – Схематичное изображение установки CCDS2000: 1 – газораспределитель; 2 – камера смешения и сгорания; 3 – свеча зажигания; 4 – блок управления; 5 – ствол детонационной установки; 6 – дозатор порошка; 7 – заряд взрывчатой смеси; 8 – облако порошка; 9 – зона газа-носителя; 10 – покрытие; 11 – подложка. D – дистанция напыления

2.2 Эксперименты по формированию медных сплэтов и покрытий

Одна из задач диссертационной работы заключалась в выявлении особенностей взаимодействия единичной частицы с металлической подложкой в процессе детонационного напыления. С этой целью были проведены эксперименты по напылению единичных медных сплэтов на медные и стальные подложки. С использованием выбранных режимов были сформированы также медные покрытия, проанализированы условия их формирования и особенности микроструктуры.

2.3 Материалы, используемые для формирования медных сплэтов и покрытий

В экспериментах по анализу сплэтов в качестве исходного материала для напыления был использован порошок меди GTV 80.55.1 (*GTV Verschleißschutz GmbH*), полученный методом газового распыления (рисунок 2.2). Подложками служили диски диаметром 20 мм и толщиной 5 мм из среднеуглеродистой стали 35, а также диски диаметром 20 мм и толщиной 3 мм из меди М1. Для формирования равноосной зеренной структуры подложки предварительно подвергали отжигу при 850 °С с выдержкой в течение 2,5 часов и 1 часа для стальных и медных подложек, соответственно, и последующим охлаждением в печи.

Механическая подготовка подложек перед напылением сплэтов заключалась в шлифовании и полировании их поверхности, что минимизировало влияние шероховатости на процессы взаимодействия частицы и подложки. Перед напылением покрытий подложки предварительно подвергали пескоструйной обработке, что способствовало повышению адгезионных свойств покрытий.

Изображения, полученные методом растровой электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что частицы порошка имеют сферическую или близкую к сфере форму. При этом следует отметить присутствие на частицах дефектов в виде сателлитов (рисунок 2.2 б). Средний размер частиц равен 46 ± 5 мкм. С использованием метода рентгенофазового анализа было установлено, что порошок меди характеризуется наличием только фазы α -Cu (рисунок 2.2 а). В исходном состоянии микроструктура меди представлена преимущественно равноосными зернами (рисунок 2.2 г). По снимкам микроструктуры было рассчитано среднее значение размера зерен $D_{\text{ср}} = 3,5 \pm 1,5$ мкм (рисунок 2.2 д).

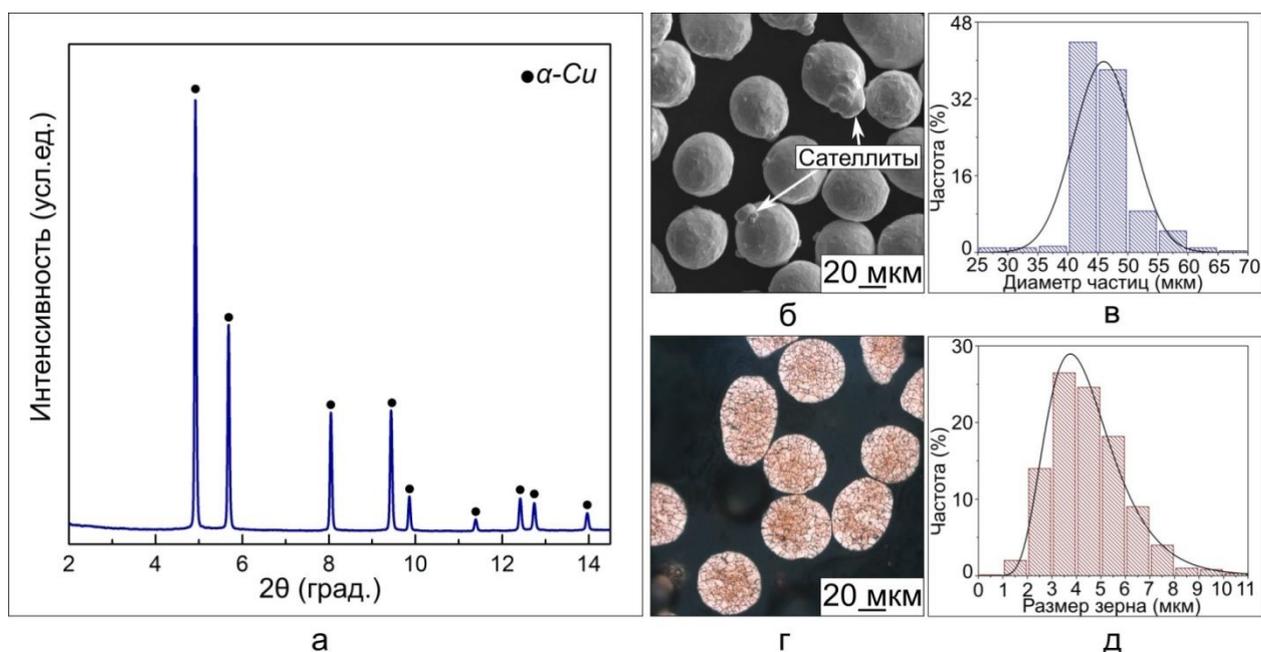


Рисунок 2.2 – Исходный порошок меди. а – рентгенограмма порошка; б – изображение, полученное методом РЭМ; в – распределение размеров частиц; г – микроструктура исходного порошка; д – распределение размеров зерен в частицах

2.3.1 Режимы напыления медных сплэтов и покрытий

В диссертационной работе сплэты получали путем единичного выстрела. Для формирования покрытий производилась серия из 120 последовательных выстрелов. Варьирование параметрами напыления (температурой и скоростью частиц) осуществлялось путем изменения используемого объема взрывчатой смеси. Расчетные значения скорости и температуры частиц на вылете из ствола установки оценивались с использованием численной модели процесса, реализованной в виде компьютерного кода *LIN* [164].

Результаты расчета температур частиц меди размером 40 и 45 μm при варьировании объема заполнения ствола установки взрывчатой смесью от 30 до 70 % от общего его объема представлены на рисунке 2.3. При объеме заполнения менее 45 % частицы порошка нагреваются до температур ниже температуры плавления меди. Увеличение объема заполнения до 45–55 % приводит к тому, что на вылете из ствола установки частицы находятся в расплавленном состоянии.

Дальнейшее повышение объема используемой взрывчатой смеси приводит к значительному перегреву расплавленных частиц порошка.

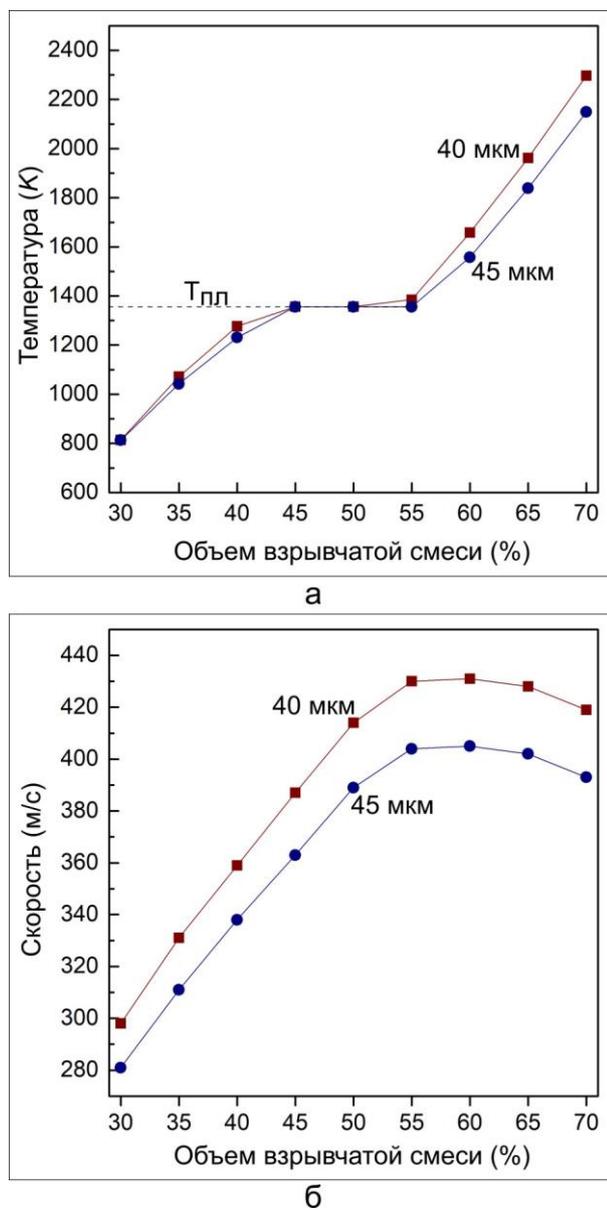


Рисунок 2.3 – Результаты расчета температуры и скорости перемещения частиц меди размерами 40 и 45 мкм в процессе детонационного напыления при варьировании объема взрывчатой смеси. а – температура частиц; б – скорость движения частиц

Цель данных экспериментов заключалась в получении сплэтов, сформированных частицами, находящимися в момент столкновения с подложкой в твердом, частично расплавленном и расплавленном состояниях. В связи с этим по резуль-

татам проведенных расчетов были выбраны три режима напыления, называемые в зависимости от используемого объема взрывчатой смеси условно «холодным» (объем заполнения 35 %), «нормальным» (объем заполнения 50 %) и «горячим» (объем заполнения 65 %) (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Режимы детонационного напыления медных сплэтов и покрытий

Режим напыления	Объем/заряд взрывчатой смеси*, %	Параметры частиц на вылете из ствола установки	
		$T_{\text{ч}}, K$	$V_{\text{ч}}, \text{м/с}$
«Горячий»	65	1962	428
«Нормальный»	50	1356	414
«Холодный»	35	1071	331

* Относительно общего объема ствола (диаметр 20 мм, длина 1000 мм)

2.4 Численное моделирование процессов, сопутствующих взаимодействию частицы и подложки при детонационном напылении

Свойства покрытий, получаемых по технологии детонационного напыления, в значительной степени определяются адгезией между подложкой и частицами напыляемого материала. Адгезионные свойства, в свою очередь, связаны с особенностями деформации, нагрева и последующего охлаждения частиц, формирующих первый слой покрытия. Поскольку деформационные преобразования и температурные изменения материала в процессе детонационного напыления протекают чрезвычайно быстро, что затрудняет их контроль, для проведения анализа целесообразно применять методы численного моделирования.

С этой целью активно используются методы конечно-элементного анализа: Лагранжев, произвольный метод Лагранжа – Эйлера [165–167], метод гидродинамики сглаженных частиц (англ. *Smoothed Particle Hydrodynamics – SPH*) [168] и связанный метод Лагранжа – Эйлера [169]. Кроме того, в литературе описаны работы, в которых процесс напыления моделировали с использованием методов мо-

лекулярной динамики, позволяющих, например, анализировать поведение частиц при соударении с моно- или поликристаллическими подложками, в том числе исследовать процессы рекристаллизации на границе между частицами и металлическими заготовками [170].

В большей части опубликованных ранее работ, посвященных анализу процессов напыления порошков, использованы модели, в которых частицы и подложка в начальный момент времени находились в холодном состоянии. Такой подход позволяет адекватно воспроизвести деформацию частиц при использовании технологии холодного газодинамического напыления [171]. Однако, он не применим для условий детонационного напыления, поскольку частицы разогреваются продуктами детонации и при соударении могут иметь температуру от нескольких сотен до тысячи и более градусов. Очевидно, что деформация горячих и тем более расплавленных частиц существенно отличается от характера преобразования материала, находящегося в холодном состоянии.

В данной работе для анализа процесса детонационного напыления использовали *SPH* метод, в котором в качестве начальных условий задаются как скорость, так и температура частиц. В последнее десятилетие указанный метод активно применяют для симуляции быстропротекающих процессов, сопровождающихся высокими степенями деформации [172]. Разработанный изначально для решения задач астрофизики метод *SPH* на сегодняшний день используют для моделирования соударения при сварке материалов взрывом [173–175] и магнитно-импульсной сварке [176, 177], процессов деформации при сварке трением с перемешиванием [178, 179], а также для анализа процессов холодного газодинамического напыления [168, 174, 180] и аддитивного производства [181, 182].

Метод *SPH* позволяет с хорошей точностью воспроизвести как геометрию ванны расплава в случае моделирования процессов синтеза объекта из слоя порошка на подложке [181], так и явление образования вихревых структур и особенности пластического течения при сварке высокоскоростным соударением [173, 175, 183].

Метод гидродинамики сглаженных частиц является бессеточным Лагранжевым методом. В методе *SPH* модель задается множеством точек, каждая из которых характеризуется такими свойствами, как плотность, скорость, температура и т.д. Изменяемые параметры (давление, температура, степень деформации и др.) также задаются для каждой из частиц. Так как в процессе моделирования используется явное интегрирование по времени, то значение этих параметров обновляется на каждом шаге.

В методе *SPH* частицы не только являются точками интерполяции, но и обладают свойствами, характерными для реального материала, что позволяет им вести себя так же, как и частицы в реальной среде. Физическое свойство каждой частицы получается суммированием этого свойства для всех частиц, расположенных вблизи с выбранной частицей на расстоянии «длины сглаживания» h , которая определяет количество частиц, влияющих на интерполяцию в конкретной точке:

$$f(r) = \sum_j \frac{m_j}{\rho_j} f_j W(|r - r_j|, h), \quad (2.1)$$

где $f(r)$ – искомая физическая характеристика; r – координата, в которой рассчитывается искомая характеристика; r_j задает расположение j -ой частицы; m_j и ρ_j – масса и плотность j -ой частицы, находящейся от выбранной частицы на расстоянии длины сглаживания h соответственно; W – функция ядра сглаживания, являющаяся аналогом функции формы, аппроксимирующей геометрию конечного элемента и неизвестные величины в методе конечных элементов [184].

2.4.1 Постановка задачи

Моделирование осуществлялось в трехмерной постановке с использованием программы *LS-DYNA (Livermore Software Technology (LST))*. Пре- и постпроцессинг осуществляли в программном пакете *LS-PrePost (LST)*. Схема расчетной области представлена на рисунке 2.4. Радиус частицы был равен 20 мкм, высота и диаметр цилиндрической подложки составляли 100 мкм и 160 мкм соответственно. Размер *SPH*-частиц был равным 0,5 мкм, что сопоставимо со значениями, используемыми другими авторами при моделировании подобных задач, а также до-

статочно для воспроизведения основных особенностей, имеющих место при соударении частицы с подложкой [180].

При проведении сопряженного механико-теплового расчета для упрощения задачи учитывали только теплообмен между частицей и подложкой посредством теплопроводности. Для этого задавались тепловые характеристики материалов – удельная теплоемкость и теплопроводность. Данные параметры принимались изотропными. Для анализа упрочнения в результате деформации и разупрочнения вследствие повышения температуры материалов использовалась прочностная модель Джонсона – Кука.

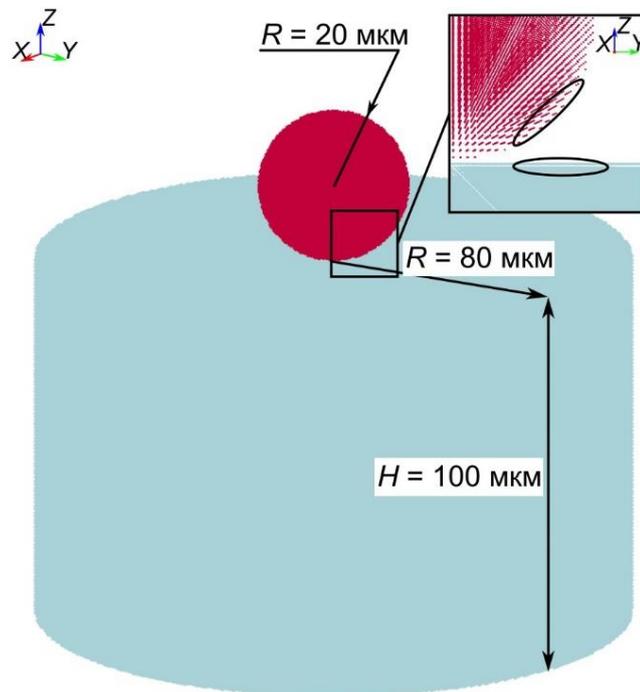


Рисунок 2.4 – Схема расчетной области. Овалами отмечены области частицы и подложки, выбранные для подробного анализа

В формуле Джонсона – Кука предел текучести определяется в соответствии с зависимостью:

$$\sigma = (A + B(\varepsilon_e^p)^n)(1 + C \ln \varepsilon^*)(1 - (T^*)^m), \quad (2.2)$$

где A , B , n , C , m – эмпирические константы материала: A – начальный предел текучести, B – константа упрочнения, n – экспонента упрочнения, C – константа скорости деформации, m – экспонента термического разупрочнения, ε_e^p – эквива-

лентная пластическая деформация, ε^* – скорость эквивалентной пластической деформации, нормированная относительно эталонной скорости пластической деформации, T^* – безразмерный параметр, рассчитываемый по формуле:

$$T^* = \frac{T - T_0}{T_{пл} - T_0}, \quad (2.3)$$

где T – текущая температура материала, T_0 – эталонная температура, $T_{пл}$ – температура плавления материала.

Свойства материалов в условиях высокоскоростной деформации описывались линейным уравнением состояния Ми – Грюнайзена. Подробная информация о данном уравнении представлена в работе [185]. Константы материалов, использованные при моделировании, приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Параметры материалов, использованные при моделировании

Параметр	Материал	
	Медь	Среднеуглеродистая сталь
Плотность, ρ_0 , кг/м ³	8960	7840
Модуль сдвига, G , ГПа	44,7	81,8
Модуль Юнга, E , ГПа	124	206
Коэффициент Пуассона, ν	0,34	0,3
Начальный предел текучести, A , МПа	90	586
Константа упрочнения, B , МПа	292	600,8
Экспонента упрочнения, n	0,31	0,234
Константа скорости деформации, C	0,025	0,0134
Экспонента термического размягчения, m	1,09	1
Температура плавления, T_m , К	1356	1733
Исходная расчетная температура, T_0 , К	298	298
Удельная теплоемкость, Дж/кг·К	383	469
Теплопроводность, Вт/м·К	386,5	64,9
Скорость звука в материале, м/с	3940	4569
Коэффициент S_1	1,489	1,49
Коэффициент Грюнайзена, G_0	2,02	2,17

В качестве начальных параметров задавались значения температуры подложки и частицы, а также скорость частицы. Исходную температуру подложки при всех режимах напыления задавали равной 298 К, так как в проводимых экспериментах нагрев подложки перед напылением не предусматривался. Граничные условия в виде ограничения всех степеней свободы задавались лишь для нижней части подложки. Расчет прекращали по истечению 150 нс после начала взаимодействия частицы с подложкой, когда величина пластической деформации практически переставала изменяться (т.е. выходила на плато).

2.5 Эксперименты по формированию композиционных покрытий системы медь-хром

На основании литературного обзора и анализа продукции компаний, лидирующих на рынке производства композиционных материалов системы медь-хром в России [186] и за рубежом [33, 187, 188], были выбраны составы порошковых смесей, используемых для формирования покрытий.

Наиболее распространенными в промышленности являются материалы с медной матрицей, содержание хрома в которых составляет 25 %, 35 %, 50 % (масс.).

2.5.1 Материалы, используемые для формирования композиционных покрытий системы медь-хром

Для получения покрытий в диссертационной работе были использованы порошки меди *GTV* (*GTV Verschleißschutz GmbH*) и ПМР (ГОСТ 4960-75), а также порошок хрома ПХ (ТУ 14-5-298-99) с различными размерами частиц. Смеси для напыления получали путем перемешивания в ступке в течение 15 минут. Параметры использованных для напыления порошковых смесей представлены в таб-

лице 2.3. Из рисунка 2.5 следует, что частицы меди имели каплевидную форму, а частицы хрома характеризовались осколочной морфологией.

Таблица 2.3 – Составы порошковых смесей, использованных для напыления покрытий

Порошковая смесь	Соотношение компонентов медь/хром, масс. %	Размер частиц меди/хрома, мкм
<i>GTV912/ПХ2</i>	50/50	90–120/<20
ПМР46/ПХ24	50/50; 65/35; 75/25	40–60/20–40
ПМР24/ПХ24	50/50; 65/35; 75/25	20–40/20–40

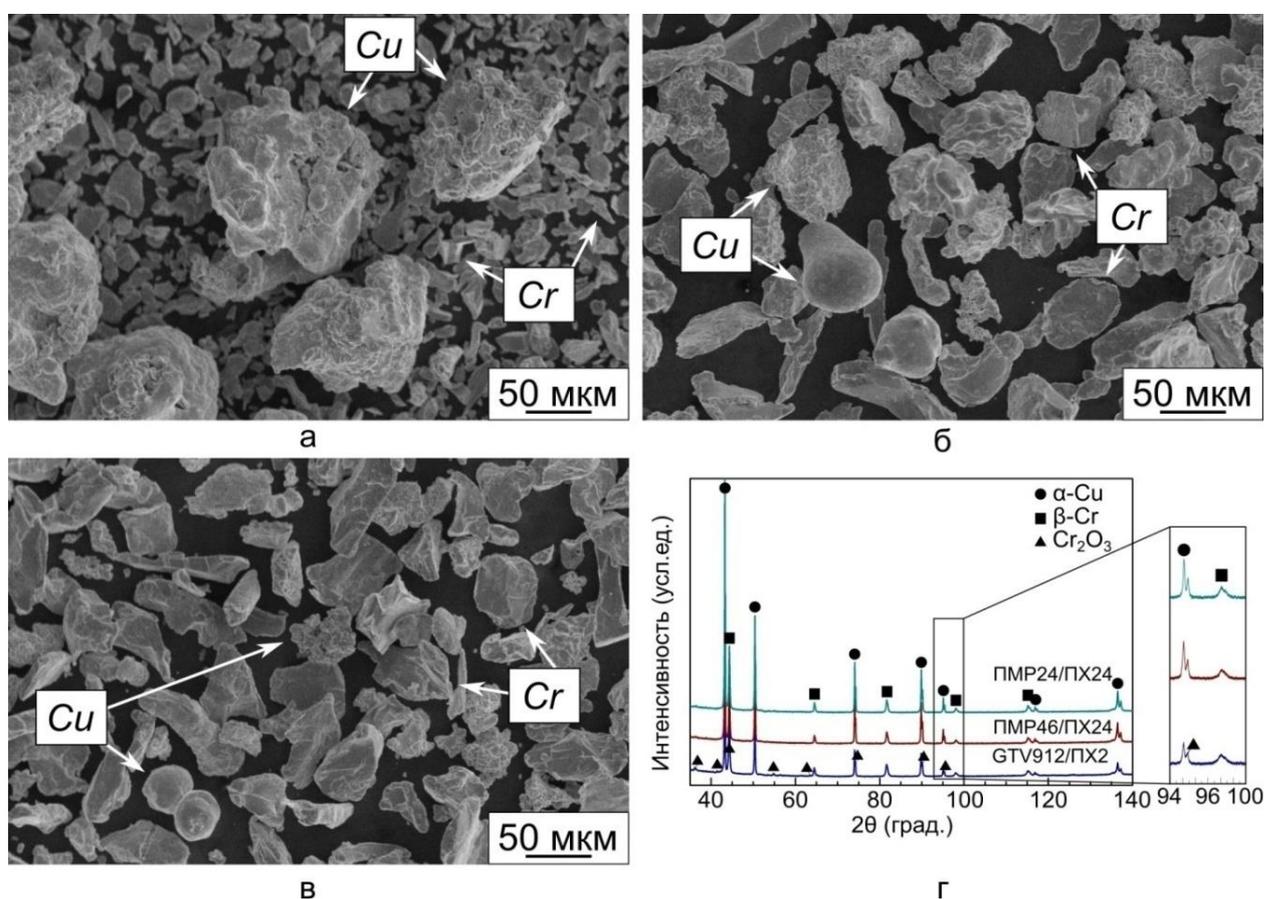


Рисунок 2.5 – Морфология частиц исходных порошковых смесей: а – *GTV912/ПХ2*; б – ПМР46/ПХ24; в – ПМР24/ПХ24; г – дифрактограммы порошковых смесей

С использованием рентгенофазового анализа в порошковой смеси *GTV912/ПХ2* было зафиксировано присутствие оксидов хрома (рисунок 2.5 г). В

других двух смесях признаков окисления частиц хрома обнаружено не было. Данный факт может быть объяснен склонностью частиц мелкой фракции к окислению.

В качестве подложек в данных экспериментах использовали заготовки из стали Ст3 и меди М1 с размерами 75x25x3 мм и 75x25x4 мм соответственно. Перед напылением поверхности подложек подвергали пескоструйной обработке с целью повышения адгезионных свойств покрытий.

2.5.2 Режимы напыления композиционных покрытий системы медь-хром

Для выбора наиболее рационального режима напыления композиционных покрытий изменяли как объем заполнения ствола установки взрывчатой смесью, так и дистанцию напыления. Соотношение кислород/топливо во всех экспериментах оставалось неизменным и составляло $O_2/C_2H_2 \approx 1$. Используемые режимы напыления представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Режимы детонационного напыления композиционных покрытий системы медь-хром

Состав исходной порошковой смеси, соотношение компонентов медь-хром (масс. %)	Дистанция напыления, мм	Объем/заряд взрывчатой смеси, % от общего объема ствола
GTV912/ПХ2, 50/50	50	80
ПМР46/ПХ24, 50/50	50; 250	60
ПМР46/ПХ24, 65/35		
ПМР46/ПХ24, 75/25		
ПМР24/ПХ24, 50/50	50; 250	60
	150	50
		60
		70

Продолжение таблицы 2.4

Состав исходной порошковой смеси, соотношение компонентов медь-хром (масс. %)	Дистанция напыления, мм	Объем/заряд взрывчатой смеси, % от общего объема ствола
ПМР24/ПХ24, 65/35	50; 250	60
	150	50
		60
		70
ПМР24/ПХ24, 75/25	50; 250	60
	150	50
		60
		70

2.6 Методы анализа структуры и фазового состава материалов

Особенности микроструктуры полученных в работе материалов исследовали на различных масштабных уровнях с использованием методов оптической и электронной микроскопии. Для определения фазового состава материалов, а также оценки структурных характеристик покрытий применяли методы исследований, основанные на использовании синхротронного рентгеновского излучения.

2.6.1 Оптическая микроскопия, оценка пористости покрытий и содержания нерасплавленных и частично расплавленных частиц в медных покрытиях

Для исследования микроструктуры полученных покрытий были изготовлены микрошлифы. Образцы запрессовывали в полимер с использованием прессы *Buehler SimpliMet 1000*. Пробоподготовку, включающую в себя операции шлифования и полирования, проводили с применением автоматического полировального станка *Struers LaboPol-5*. Грубое шлифование выполняли на абразивной бумаге с постепенным уменьшением размера абразива от *P220* до *P1000*. Операцию тонко-

го шлифования проводили на суконных кругах с применением алмазных суспензий, содержащих частицы размерами от 9 до 1 мкм. Финишное полирование осуществляли с использованием суспензии оксида кремния с размером частиц 50 нм.

Долю нерасплавленных и ограниченно расплавленных частиц в медных покрытиях, а также их пористость, оценивали по микрофотографиям поперечных сечений образцов с использованием программного обеспечения *JMicroVision* [189]. Для определения доли нерасплавленных и частично расплавленных частиц в покрытии по 5 микроснимкам оценивали отношение площадей, занимаемых данными частицами и расплавленным материалом. Особенности микроструктуры меди выявляли травлением в растворе, состоящем из 10%-го водного раствора гидроксида аммония (NH_4OH) и 3%-го водного раствора перекиси водорода (H_2O_2), взятых в соотношении 5:2 [190].

2.6.2 Определение геометрических параметров сплэтов, шероховатости и топографии поверхности покрытий после испытаний на стойкость в условиях дуговой эрозии

Для оценки геометрических параметров сформированных сплэтов, а также шероховатости медных покрытий, использовали оптический интерферометр *Zygo NewView 7300*. Исследование поверхности образцов композиционных покрытий после испытаний в условиях дуговой эрозии проводили с применением оптической 3D-системы *Bruker Contour GT-K1*.

2.6.3 Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ

Анализ структуры и морфологии частиц исходных порошков, особенностей строения сформированных покрытий, а также исследование поверхности композиционных покрытий после испытаний на эрозионную стойкость в условиях действия электрической дуги проводили с использованием растровых электронных

микроскопов *Carl Zeiss EVO 50 XVP*, *Carl Zeiss Merlin* и *Carl Zeiss Sigma 300* в режиме детектирования вторичных электронов.

Элементный состав полученных материалов определяли с использованием приставки для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) *Oxford Instruments INCA X-Act*. Особенности структуры сформированных покрытий выявляли при исследовании микрошлифов поперечных сечений, подготовленных для металлографического анализа. Медные сплэты и покрытия дополнительно исследовали в направлении, нормальном к подложке.

2.6.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование тонкой структуры полученных покрытий проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа *Tecnai 20 G2 TWIN* при ускоряющем напряжении 160 кэВ. Объектами исследования являлись тонкие фольги, подготовка которых состояла из нескольких этапов. Первый этап заключался в вырезании цилиндров диаметром 3 мм с использованием электроэрозионного станка *Sodick LP20WH*. На следующем этапе полученные цилиндры вручную шлифовали до толщины 100 мкм.

С использованием алмазных паст на установке *Gatan Dimple Grinder 656* в центральной части полученных фольг формировали углубление (до толщины ~ 20 мкм). Полирование лунок осуществляли с использованием суспензии на основе оксида алюминия. На финальном этапе с целью получения отверстия в ранее сформированной лунке фольги подвергали ионному утонению на установке *Gatan PIPS 659*.

При исследовании подготовленных фольг получали светло- и темнопольные изображения, а также электронограммы от локальных микрообъемов материала. Кольцевые электронограммы индицировали путем измерения диаметров колец и дальнейшего пересчета полученных величин в соответствующие им значения межплоскостных расстояний. Полученные таким образом данные сравнивали с

известными параметрами исследуемых материалов, присваивая каждому «кольцу» индексы Миллера.

2.6.5 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ медного порошка, использованного для формирования сплэтов, и образцов медных покрытий проводили в просвечивающем режиме с использованием синхротронного рентгеновского излучения на ускорительном комплексе ВЭПП-4 (Институт ядерной физики им. Будкера СО РАН). Для данного эксперимента сформированные покрытия срезали с поверхности подложки. Длина волны рентгеновского излучения составляла 0,178 Å, что соответствует энергии фотонов, равной 69,5 кэВ.

Для регистрации дифракционных картин был использован двухкоординатный детектор *Mar345* с разрешением 3500×3500 пикселей и размером пикселя 100×100 мкм². Расстояние от детектора до образцов было равно 474 мм, время экспозиции составляло 2 мин. Полученные двумерные картины подвергали азимутальному интегрированию с использованием программного обеспечения с открытым программным кодом *pyFAI* [191].

Профильный анализ дифракционных картин проводили с использованием функций псевдо-Войта. Инструментальный вклад в уширение пиков рассчитывали на основании анализа эталона, в качестве которого использовали порошок диоксида церия *CeO₂*. Величина инструментального вклада в уширение аппроксимировалась функцией Каглиоти.

Наиболее распространенным методом профильного анализа дифрактограмм является метод Вильямсона – Холла [192]. В общем виде уравнение модели Вильямсона – Холла может быть записано следующим образом:

$$\Delta K = \frac{0,9}{D} + 2\varepsilon \times K, \quad (2.4)$$

где $K = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ – координата обратного пространства; $\Delta K = \frac{\cos\theta \times 2\Delta\theta}{\lambda}$; ε – относительное искажение элементарной ячейки; $2\Delta\theta$ – полная ширина на полувысоте

(англ. «*FWHM – Full Width at Half Maximum*»); λ – длина волны; D – средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР).

Менее распространенным подходом (в виду своей сложности) является метод Уоррена – Авербаха, основанный на анализе дискретного Фурье-преобразования дифракционных максимумов [193].

Согласно кинематической теории рентгеновской дифракции, любой дифракционный максимум можно представить, как результат свертки «размерного» и «деформационного» профилей:

$$I^M = I^P \times I^D, \quad (2.5)$$

где I^M – функция, описывающая профиль дифракционного максимума; I^P – функция, описывающая профиль максимума, обусловленный вкладом «размерного» фактора (т.е. величины и распределения ОКР); I^D – функция, описывающая профиль максимума, обусловленный вкладом «деформационного» фактора (т.е. микрорискажений кристаллической решетки).

Согласно предположениям Уоррена и Авербаха, в коэффициентах «реальной» части ряда Фурье $A(L)$ рентгеновского профиля также можно выделить «размерную» $A^P(L)$ и «деформационную» $A^D(L)$ части. С учетом этого выражение (2.5) будет иметь вид:

$$\ln A(L) = \ln A^P(L) - 2\pi^2 g^2 L^2 \langle \varepsilon_K^2 \rangle, \quad (2.6)$$

где g – вектор дифракции ($g = K = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$); L – длина преобразования Фурье (расстояние между двумя точками решетки в идеальном кристалле, находящимися на нормали к плоскостям (hkl)), определяемая как $L = na_3$ ($n \in Z$). $a_3 = \frac{\lambda}{2(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}$ – единица Фурье-преобразования в направлении вектора дифракции g . $(\theta_2 - \theta_1)$ – угловой диапазон дифракционного профиля; $\langle \varepsilon_K^2 \rangle$ – среднеквадратичная деформация.

Рассмотренные выше классические методы профильного анализа не позволяют учитывать анизотропию упругих свойств кристаллической решетки, что приводит к значительному разбросу значений, рассчитанных с использованием

данных методов. Для снижения ошибки при определении структурных характеристик материалов применяется несколько подходов.

Один из подходов основан на использовании коррекции на модуль Юнга, основанный на предположении об анизотропии возникающих напряжений и использовании закона Гука $\varepsilon = \frac{\sigma}{E_{hkl}}$ в выражении (2.4) [194]:

$$\Delta K = \frac{0,9}{D} + \frac{\sigma}{E_{hkl}} \times K, \quad (2.7)$$

где σ – изотропное упругое напряжение; E_{hkl} – модуль Юнга в направлении, нормальном к плоскости (hkl) .

Однако, согласно работе [195] данный подход не позволяет в полной мере учесть анизотропию механических свойств материалов. Использование модифицированных методов Вильямсона – Холла и Уоррена – Авербаха, предложенных Унгаром [196, 197], позволяет снизить ошибку при аппроксимации данных профильного анализа.

Уравнение, лежащее в основе модифицированного метода Вильямсона – Холла, имеет вид:

$$\frac{\Delta K^2 - \alpha}{K^2} \cong \beta \overline{C_{h00}} (1 + qH^2), \quad (2.8)$$

где $\alpha = \left(\frac{0,9}{D}\right)^2$; $\beta = \frac{\pi A^2 b^2 \rho}{2}$; A – параметр, определяемый радиусом действия дислокаций; b – абсолютное значение вектора Бюргерса; ρ – среднее значение плотности дислокаций; $\overline{C_{h00}}$ – средний дислокационный контрастный фактор вдоль направления $[h00]$; q – параметр, зависящий от упругих свойств материала; $H^2 = \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{h^2 + k^2 + l^2}$.

Параметры $\overline{C_{h00}}$ и q должны определяться экспериментально и сравниваться с теоретическими значениями. Теоретические значения данных параметров для материалов с кубической кристаллической решеткой подчиняются следующей зависимости:

$$f(A_i, c_{12}, c_{44}) = a(c_{12}, c_{44}) \left[1 - \exp\left(-\frac{A_i}{b(c_{12}, c_{44})}\right) \right] \quad (2.9)$$

$$+c(c_{12}, c_{44})A_i + d(c_{12}, c_{44}),$$

где c_{11}, c_{12}, c_{44} – упругие константы материала; $A_i = \frac{2c_{44}}{c_{11}-c_{12}}$ – фактор анизотропии; a, b, c, d – параметры, зависящие от отношения упругих констант материала c_{12}/c_{44} . Значения данных параметров, а также подробное описание функциональной зависимости представлены в работе [197].

В соответствии с дислокационной теорией М. А. Кривоглаза [198], связывающей форму дифракционного максимума с дефектами кристаллической решетки, в частности, дислокациями, среднеквадратичную деформацию можно представить в форме:

$$\langle \varepsilon_K^2 \rangle = \frac{\rho C_{hkl} b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{R_e}{L} \right), \quad (2.10)$$

где R_e – радиус действия дислокаций.

С учетом выражения (2.10) уравнение (2.6), лежащее в основе модифицированного метода Уоррена – Авербаха, имеет вид:

$$\ln A(L) = \ln A^P(L) - \frac{\pi\rho}{2} \times L^2 \ln \left(\frac{R_e}{L} \right) \overline{(g^2 C_{hkl} b^2)} + O \times \overline{(g^2 C_{hkl} b^2)^2}. \quad (2.11)$$

При аппроксимации представленного выше выражения параболической функцией вида $y = S + Yz + Oz^2$, где $y = \ln A(L)$; $z = \overline{g^2 C_{hkl} b^2}$, можно определить коэффициенты S и Y , описывающие размерный вклад и вклад от искажений кристаллической решетки соответственно.

Для сферических частиц, как показано в работе [199], среднеквадратичный размер кристаллитов прямо пропорционален L_0 , т.е. такому значению L , при котором $A(L) = 0$. Для определения среднего размера кристаллитов необходимо аппроксимировать начальные значения размерных коэффициентов Фурье линейной функцией.

В то же время значения коэффициента Y могут быть записаны с использованием зависимости:

$$\frac{Y}{L^2} = \rho \frac{\pi}{2} \ln R_e - \rho \frac{\pi}{2} \ln L. \quad (2.12)$$

Линеаризация данного выражения позволяет получить значения плотности дислокаций ρ и радиуса упругих искажений кристаллической решетки R_e .

Рентгенофазовый анализ сформированных композиционных покрытий, а также порошков, использованных для их получения, проводили с на дифрактометре *ADVIN POWDIX 600* ($Cu K_\alpha$ излучение, шаг $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$, время выдержки 0,04 с на точку). Индицирование фаз осуществляли с применением базы данных *ICDD PDF-4*.

2.7 Методы определения механических и функциональных свойств покрытий

2.7.1 Дюрометрический анализ

Измерение твердости полученных в работе материалов проводили по методу Виккерса в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 на полуавтоматическом микротвердомере *Wolpert Group 402 MVD*. Суть данного метода заключается во внедрении под действием нагрузки в образец индентора, в качестве которого выступает алмазная четырехгранная пирамида. После снятия нагрузки проводятся измерения диагоналей полученного отпечатка. Число твердости по Виккерсу определяется по формуле (2.13):

$$HV = 0,1891 \frac{F}{\bar{d}^2}, \quad (2.13)$$

где F – используемая при измерении нагрузка, Н; \bar{d} – среднее значение измеренных длин диагоналей отпечатка, мм.

Измерения проводили на химически нетравленных микрошлифах, подготовленных для проведения микроструктурных исследований. Нагрузка на индентор составляла 0,3 кг (2,942 Н). Для каждого материала проводилось не менее 10 измерений, по которым рассчитывались средние значения и соответствующие им доверительные интервалы (с доверительной вероятностью 95 %).

2.7.2 Испытания на адгезионную прочность клеевым методом

Одним из распространенных методов определения прочности соединения покрытия с подложкой является клеевой метод. Для покрытий, полученных по технологии газотермического напыления, испытания проводят в соответствии со стандартом *ASTM C633-2013*. Схема образцов для проведения испытаний представлена на рисунке 2.6.

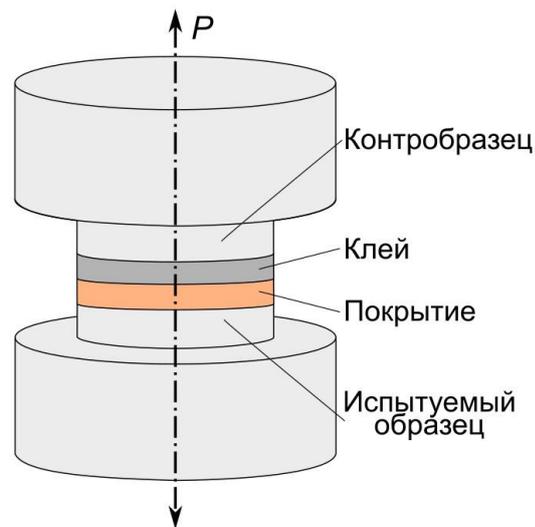


Рисунок 2.6 – Схема образца для определения адгезионной прочности клеевым методом

Торцевые поверхности образца и контробразца подвергали пескоструйной обработке, после чего на поверхность испытуемого образца наносили покрытие. Образцы соединяли друг с другом с применением клея *Ultra Bond 100*, имеющего прочность на разрыв ~ 80 МПа, и подвергали растягивающей нагрузке на машине *Zwick/Roell Z100*.

Характеристикой прочности соединения является усилие P , при котором происходит отделение покрытия на границе с подложкой, отнесенное к площади торцевой поверхности. Приведенные значения адгезионной прочности являются усредненными по результатам пяти измерений для каждого покрытия (с рассчитанной доверительной вероятностью 95 %).

2.7.3 Определение электрического сопротивления

Электрическое сопротивление и обратная ему электрическая проводимость являются ключевыми свойствами материалов, применяемых в электротехнике. При разработке и получении таких материалов необходимо строго контролировать данные параметры.

В настоящей работе для оценки удельного электрического сопротивления использовали цифровой миллиомметр *GW Instek GOM-802*. Образцами служили покрытия, отделенные от подложки. Измерения проводили по четырехпроводной схеме. При данном способе оценки сопротивления ток пропускается через испытуемый образец по одной паре проводов, в то время как падение напряжения на исследуемом образце определяется с использованием другой пары проводов. Такой подход позволяет минимизировать влияние сопротивления используемых при измерении проводов на получаемый результат [200]. Среднее значение сопротивления оценивали по десяти измерениям для каждого образца, после чего по формуле (2.14) рассчитывали удельное электрическое сопротивление $\rho_{эл}$ материала:

$$\rho_{эл} = \frac{R \times S}{l}, \quad (2.14)$$

где R – усредненное значение сопротивления, определенное при измерении, Ом; S – площадь поперечного сечения образца, м²; l – длина образца, м.

Электропроводность материалов определяли как величину, обратную значению удельного сопротивления. Полученные данные сравнивали со значением электропроводности по международному стандарту на отожденную медь (*IACS*).

2.7.4 Испытания на электроэрозионную стойкость в условиях дуговой эрозии

В качестве образцов для испытаний на стойкость к дуговой эрозии использовали медные пластины размерами 25×25×4 мм с нанесенными покрытиями толщиной 550–600 мкм. Пара образцов с покрытиями одинакового состава использовалась в качестве электродов, между которыми в ходе испытаний возника-

ла электрическая дуга. Для получения импульса тока большой амплитуды ($I = 4 \text{ кА}$), при котором происходило образование дуги между электродами, использовали высоковольтный генератор импульсных токов (ГИТ), схема которого представлена на рисунке 2.7 а. Величина зарядного напряжения U , применяемого при проведении экспериментов, составляла 20 кВ.

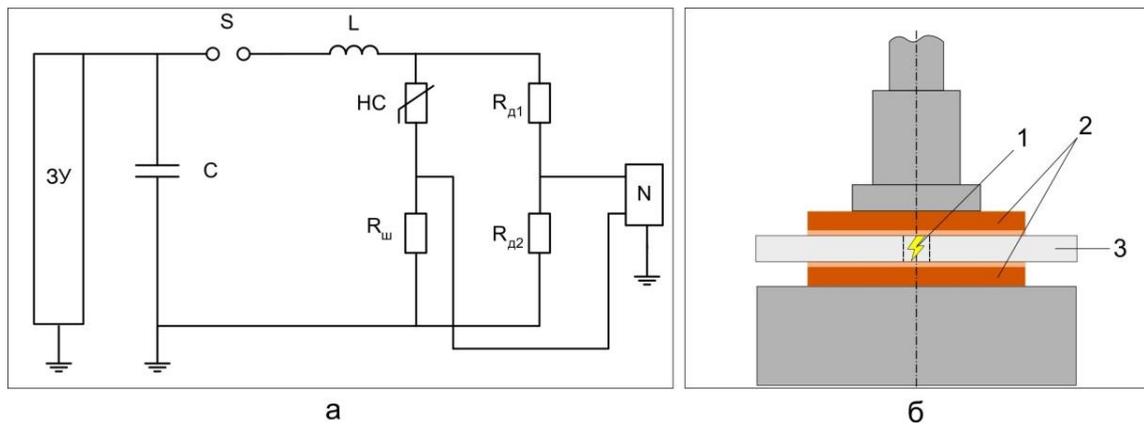


Рисунок 2.7 – Схема испытаний образцов на стойкость в условиях дуговой эрозии: а – принципиальная схема ГИТ, использованного в работе; б – схема расположения образцов. 1 – электрическая дуга; 2 – испытываемые образцы; 3 – диск из изоляционного материала

На рисунке 2.7 б представлена схема расположения образцов при проведении испытаний. Между пластинами с покрытиями устанавливали диск из изоляционного материала с отверстием $\text{Ø}10 \text{ мм}$ в центре, которое ограничивало область контактов, где могла возникнуть электрическая дуга.

Для каждой пары образцов проводили испытания по однократному и десятикратному воздействию электрической дуги. После экспериментов поверхность покрытий исследовалась методами РЭМ и оптической профилометрии.

3 ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКОЙ. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ НАПЫЛЕНИИ МЕДНОГО ПОРОШКА НА ПЛАСТИНЫ ИЗ МЕДИ И СТАЛИ

В разделе представлены результаты исследования влияния начальной скорости и температуры медных частиц на геометрию и структуру формируемых при напылении сплэтов. Рассмотрены режимы напыления, называемые в зависимости от используемого объема взрывчатой смеси условно «холодным» (объем заполнения 35 %), «нормальным» (объем заполнения 50 %) и «горячим» (объем заполнения 65 %).

С использованием указанных режимов сформированы медные покрытия, проанализированы условия их формирования и особенности строения на разных масштабных уровнях. Для анализа тепловых и деформационных преобразований, сопутствующих процессу столкновения единичной частицы с подложкой, использовали методы численного моделирования.

3.1 Микроструктурные исследования сплэтов

Частицы, наносимые в процессе детонационного напыления порошка по «холодному» режиму, перед столкновением с материалом подложки могут находиться при температуре, близкой к температуре плавления, о чем свидетельствует оплавление границ зерен (рисунок 3.1). Также возможно формирование сплэтов из частиц, которые перед столкновением с подложкой находятся в ограниченно расплавленном состоянии (рисунок 3.2). При таких условиях формируются сплэты, которые возвышаются над подложкой. В первом случае, соответствующем отсутствию оплавленных зон на частицах порошка, сохраняется их исходная зеренная структура. При этом в зернах отмечается присутствие следов пластической деформации в виде полос деформации или двойников.

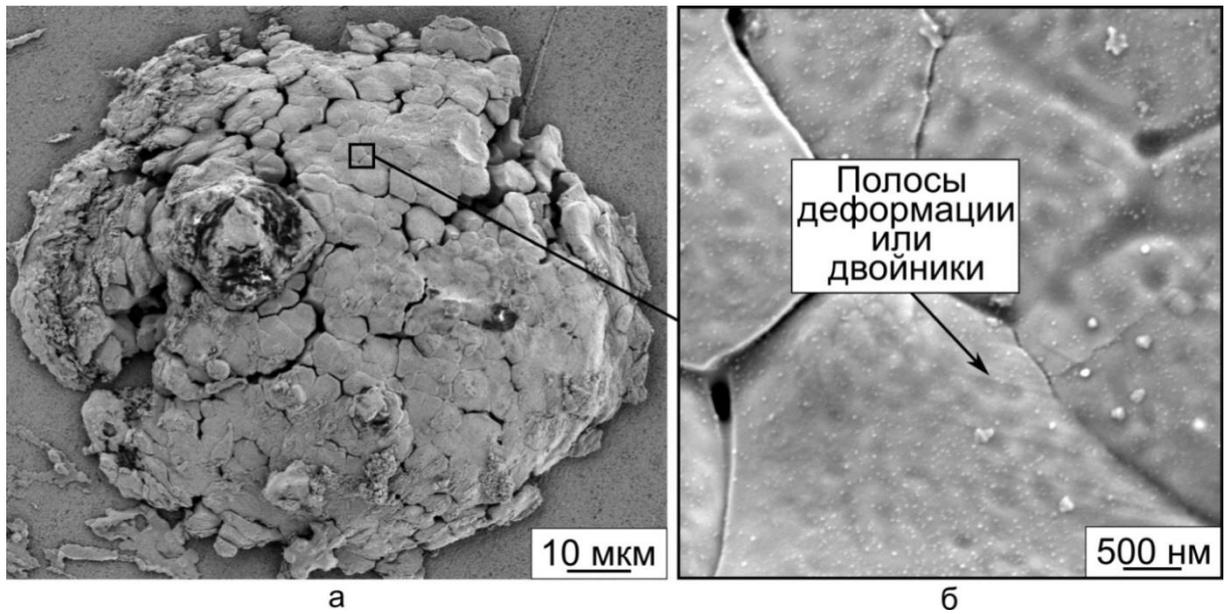


Рисунок 3.1 – Сплэт, сформированный в процессе детонационного напыления по «холодному» режиму. а – общий вид сплэта, полученного при столкновении медной частицы с медной подложкой; б – зеренная структура сплэта, соответствующая структуре исходного порошка

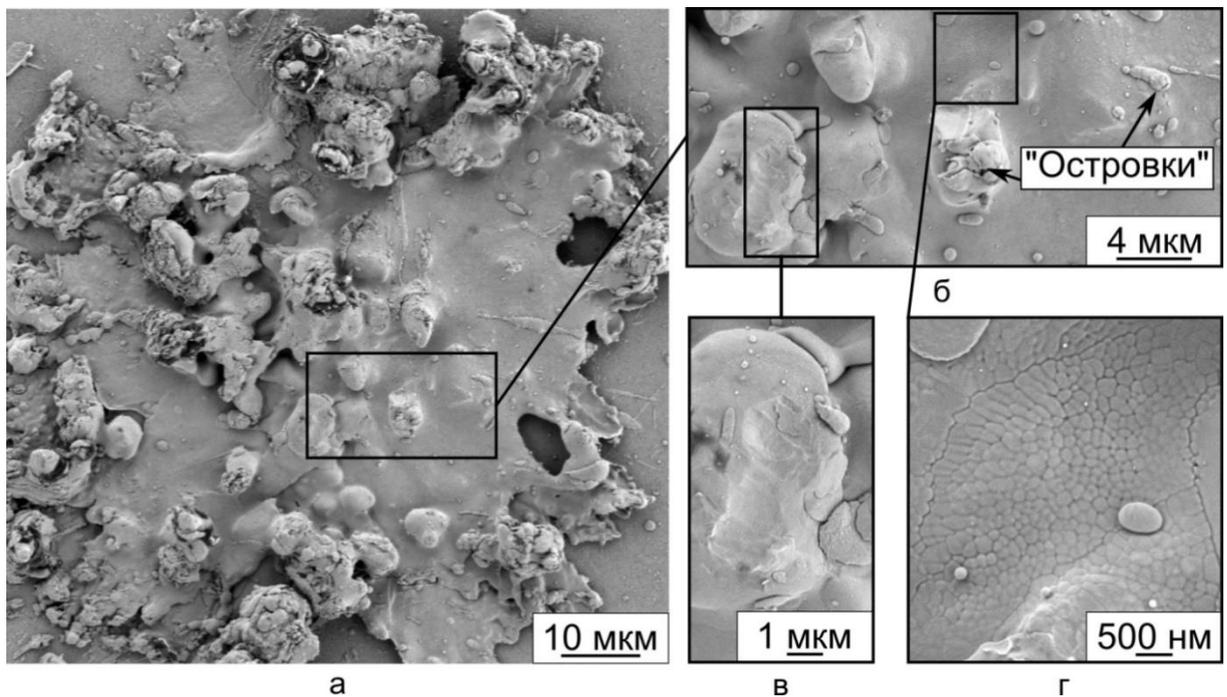


Рисунок 3.2 – Сплэт, сформированный в процессе детонационного напыления по «холодному» режиму. а – общий вид сплэта, полученного при столкновении частично расплавленной частицы со стальной подложкой; б – область с зёрнами, сохранившимися в нерасплавленном состоянии; в – следы отделения «островка»; г – столбчатые кристаллы, характерные для расплавленных участков сплэта

Второй тип сплэтов характеризуется наличием нерасплавленных участков материала, а также локальных зон, претерпевших плавление. На поверхности сплэта и материала подложки отмечается присутствие небольших по размеру капель («островков»). Формирование их обусловлено плавлением частиц мелкой фракции, присутствующих в исходном порошке (см. рисунок 2.2), перегревом материала и разбрызгиванием при столкновении с подложкой. На рисунке 3.2 в показаны следы отделения такого «островка», что свидетельствует о слабой его связи с основной частью сплэта.

Ближе к периферии сплэта наблюдаются поры размером до 5 мкм. Причина их образования связана с перераспределением материала при достижении подложки и быстрым охлаждением тонкого слоя расплава. В процессе напыления покрытия эти поры могут быть ликвидированы при попадании частиц, формирующих последующий слой покрытия [201]. В локальных зонах материала, подвергнутых плавлению, отмечено формирование мелких столбчатых кристаллов, ориентированных в направлении теплоотвода (перпендикулярно подложке). На поверхности зон с кристаллами столбчатого типа наблюдаются характерные для литья равноосные ячейки. Средний размер ячеек (поперечный размер столбчатых кристаллов) составляет 130–200 нм (рисунок 3.2 г).

Увеличение объема ствола, заполненного взрывчатой смесью, приводит не только к возрастанию температуры напыляемых частиц, но также к росту их скорости. В результате динамического взаимодействия с металлической подложкой движущихся с высокой скоростью расплавленных и перегретых частиц формируются уплотненные сплэты.

После реализации «нормального» режима напыления на поверхности подложки можно наблюдать сплэты, имеющие форму, близкую к дискообразной (рисунок 3.3, рисунок 3.4 а). Высокие скорости частиц, достигающие 430 м/с, приводят к интенсивной деформации медной подложки и формированию в области столкновения характерных кратеров (рисунок 3.3 б). На поверхности стальных подложек следов деформации такого типа не зафиксировано.

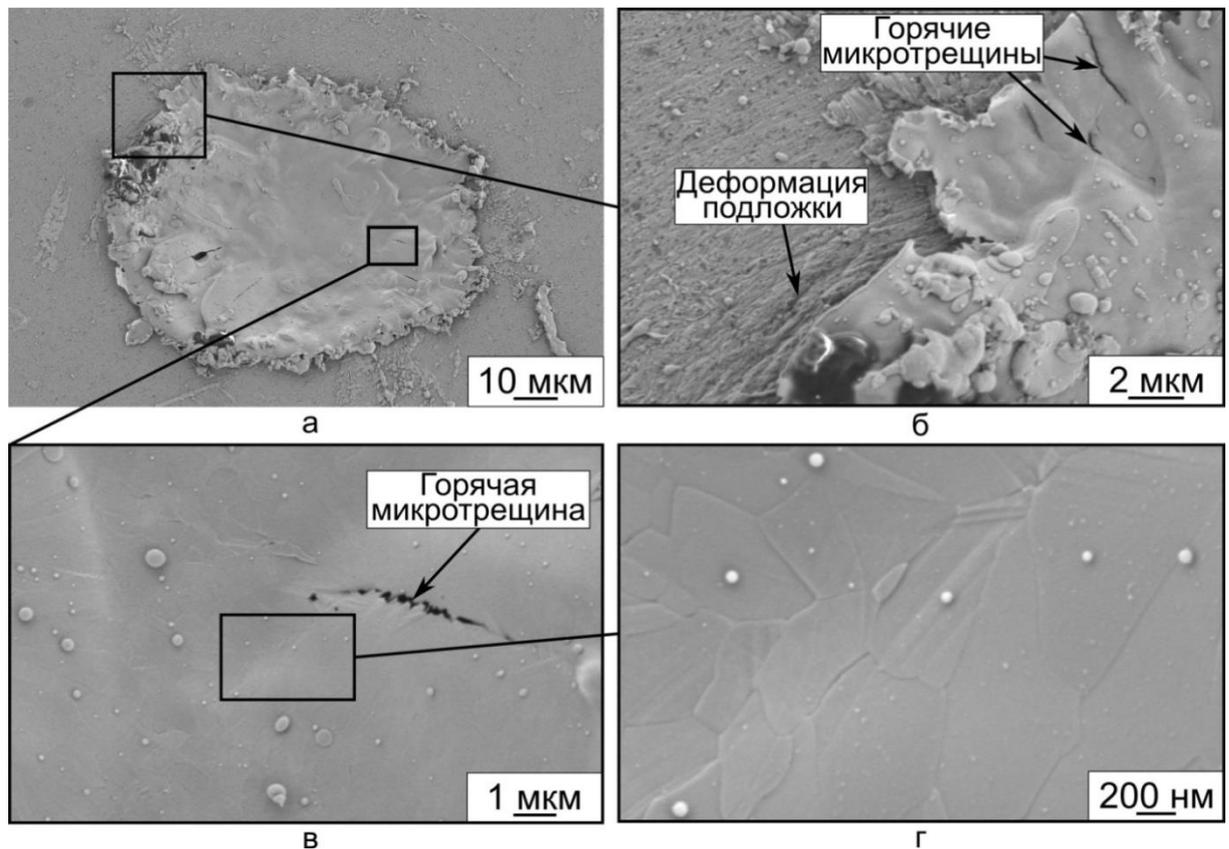


Рисунок 3.3 – Дискообразный сплэт, сформированный в процессе детонационного напыления по «нормальному» режиму. а – общий вид сплэта, полученного при столкновении медной частицы с медной подложкой; б – следы пластической деформации в медной подложке; в – область с микротрещинами и зернами субмикронного размера; г – зона, отмеченная на снимке (в), при большем увеличении

При более детальном исследовании поверхности сплэтов, сформированных на «нормальном» режиме детонационного напыления, можно заметить, что из-за усадки материала и сопутствующих этому явлению механических напряжений на стадии кристаллизации расплава возможно формирование горячих микротрещин (рисунок 3.3 б, в, рисунок 3.4 г). На поверхности сплэтов наблюдаются наплывы материала (в англоязычной литературе такой тип морфологии называется «*pockets*») (рисунок 3.4 в). При анализе сплэтов подобного типа, возникших в процессе плазменного напыления, авторы работы [202] предполагали, что отмеченное явление связано с повышением давления на границах взаимодействующих частиц и подложки и прорывом скопившегося между ними газа. Следует

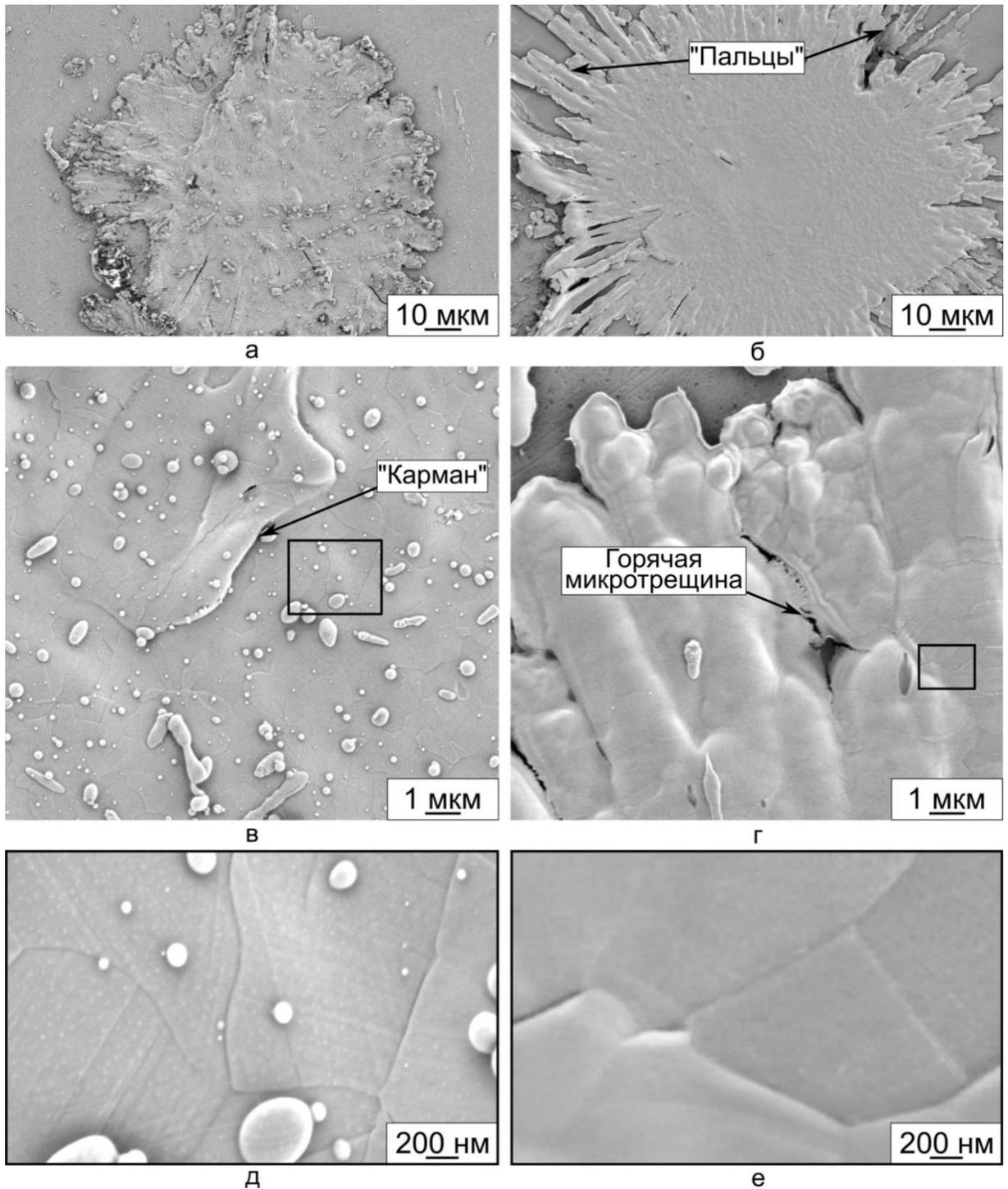


Рисунок 3.4 – Сплэты, сформированные при детонационном напылении порошка по «нормальному» режиму. а, б – общий вид сплэтов, полученных при столкновении медных частиц со стальной подложкой; в – центральная часть дискообразного сплэта; г – периферийная зона сплэта с возникшими в результате расплескивания расплава «пальцами»; д – область, отмеченная на снимке (в), при большем увеличении; е – область, отмеченная на снимке (г), при большем увеличении

отметить, что в структуре сплэтов наряду с зернами размерами 2–4 мкм присутствуют зерна субмикронного размера (рисунок 3.3 г, рисунок 3.4 д). Для внутренних объемов зерен характерно присутствие дефектов строения типа полос деформации и (или) двойников.

При оптимизации режимов напыления выбор температуры нагрева порошка осуществляется для частиц среднего размера (в данном случае 40 мкм). Однако в исходном порошке, который находится в дозаторе детонационной установки, присутствуют частицы разных размеров, в том числе и значительное количество частиц мелкой фракции (см. рисунок 2.2). При выбранных параметрах напыления мелкие частицы нагреваются до более высоких температур по сравнению с частицами среднего размера. Движущиеся с высокими скоростями перегретые мелкие частицы при соударении с подложкой расплескиваются гораздо интенсивнее по сравнению с более крупными. Такой характер поведения материала приводит к формированию сплэтов со множеством построений в виде «пальцев» (рисунок 3.4 б). Согласно работам *A. Tran* с соавторами [202], возникновение «пальцев» обусловлено разницей в скоростях охлаждения разных зон частицы. На рисунке 3.4 г, е структура сплэтов представлена зернами с размерами 1–3 мкм.

На рисунке 3.5 а представлен сплэт, сформированный на «горячем» режиме напыления. Под растекшейся частицей видны контуры другого сплэта. Так как во время эксперимента производился лишь один выстрел частицами порошка, то формирование такой конфигурации может быть объяснено столкновением с подложкой частицы, имеющей меньший размер и, соответственно, большую скорость по сравнению с частицей, из которой был образован верхний сплэт. Отличие в скоростях охлаждения различных зон частицы объясняет формирование «пальцев» по краям сплэта.

Помимо возникающих в процессе напыления построений в форме «пальцев», можно отметить также «завивание» краев сплэта (рисунок 3.5 б, г). Данное явление с использованием методов численного моделирования исследовали *M. Xue* с соавторами [203] и *M. Khatib* с коллегами [204]. Указанные

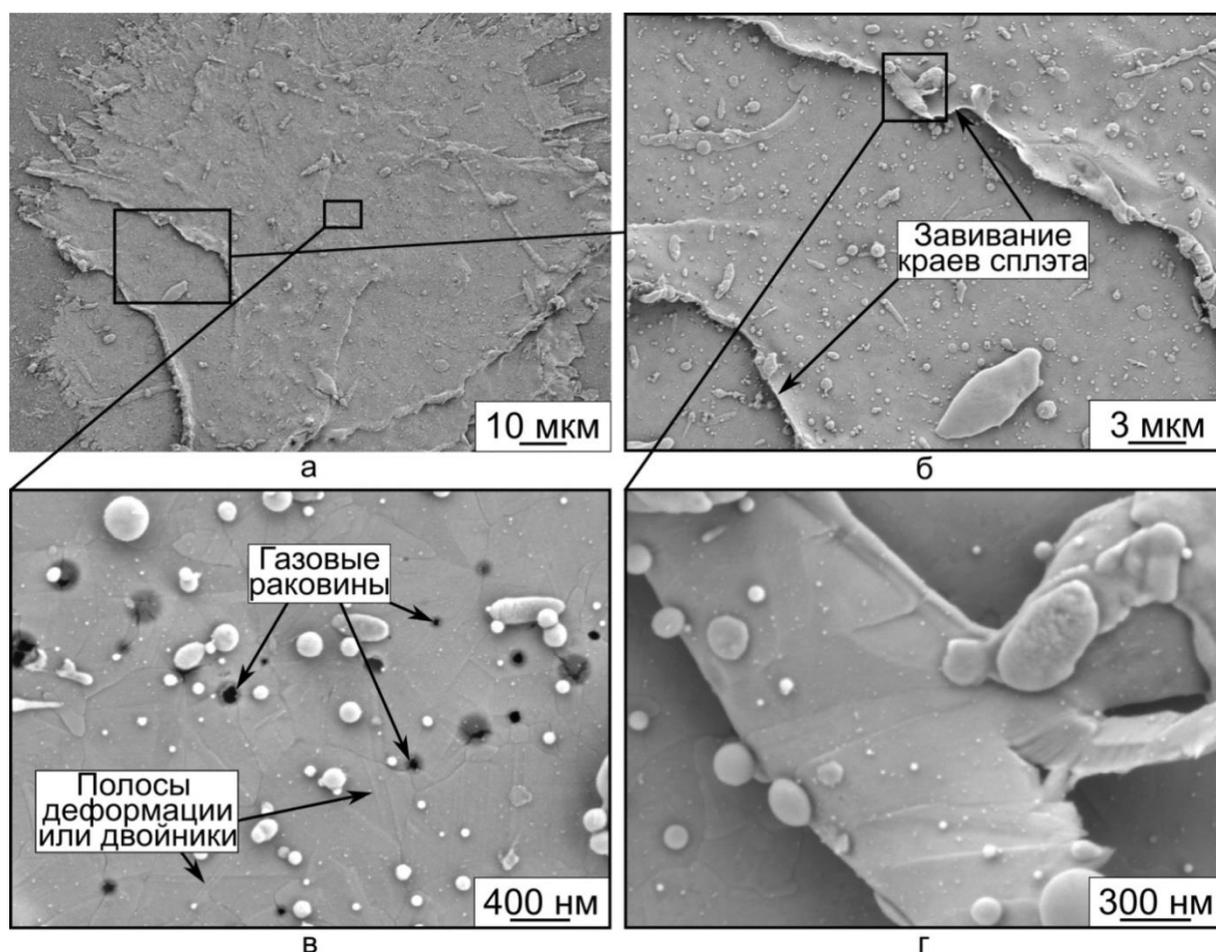


Рисунок 3.5 – Сплэты, сформированные при детонационном напылении порошка на «горячем» режиме. а – общий вид медных сплэтов на стальной подложке; б, г – периферийная зона сплэта; в – центральная область сплэта с наноразмерными газовыми раковинами

специалисты провели анализ процесса охлаждения дискообразного сплэта, находящегося в начальный момент времени при температуре плавления. Было установлено, что завивание краев является результатом сжатия материала сплэта и формирования при охлаждении остаточных механических напряжений. При этом угол завивания зависит от множества факторов, в том числе от теплофизических характеристик материалов сплэта и подложки, а также от геометрических параметров сплэта.

Микроструктура сплэта представлена зернами субмикронных размеров. Внутри зерен отмечается присутствие дефектов строения типа полос деформации и (или) двойников (рисунок 3.5 в). Кроме того, в структуре напыленного материа-

ла присутствуют газовые раковины размерами до 150 нм, расположенные преимущественно на границах зерен. Раковины подобного типа наблюдаются в пределах всего сплэта, однако в центральной его части концентрация этих дефектов выше.

Механизм возникновения раковин в частицах никеля, нанесенных методом плазменного напыления на различные типы подложек, был рассмотрен *M. Qu* с соавторами в работах [205, 206]. Как и частицы меди, напыленные по «горячему» режиму и исследуемые в данной диссертации, никель при напылении находился в расплавленном и перегретом состоянии. По этой причине можно предположить, что предложенный в статьях [205, 206] механизм возникновения раковин будет справедлив и для анализируемого нами случая.

Присутствующие в материале дефекты служат центрами образования микротрещин, развитие которых происходит преимущественно по межзеренным границам. В то же время микротрещины могут быть образованы и в результате усадки материала на стадии его кристаллизации.

3.2 Микроструктура и свойства медных покрытий

После подробных исследований сплэтов с использованием «холодного», «нормального» и «горячего» режимов напыления были сформированы покрытия на стальных и медных подложках. На рисунке 3.6 представлены типичные микрофотографии полученных образцов в поперечном сечении (а, б, г, д, ж, з) и в направлении, нормальном к подложке (в, е, и). При увеличении исходных значений скорости и температуры напыляемых частиц толщина формируемых покрытий уменьшается, несмотря на то, что количество напыляемого порошка на всех режимах было одинаковым.

На покрытии, полученном с использованием «холодного» режима напыления (рисунок 3.6 а-в), зафиксирована наибольшая толщина (660 ± 15) мкм. Связано это с присутствием в покрытии значительного, в сравнении

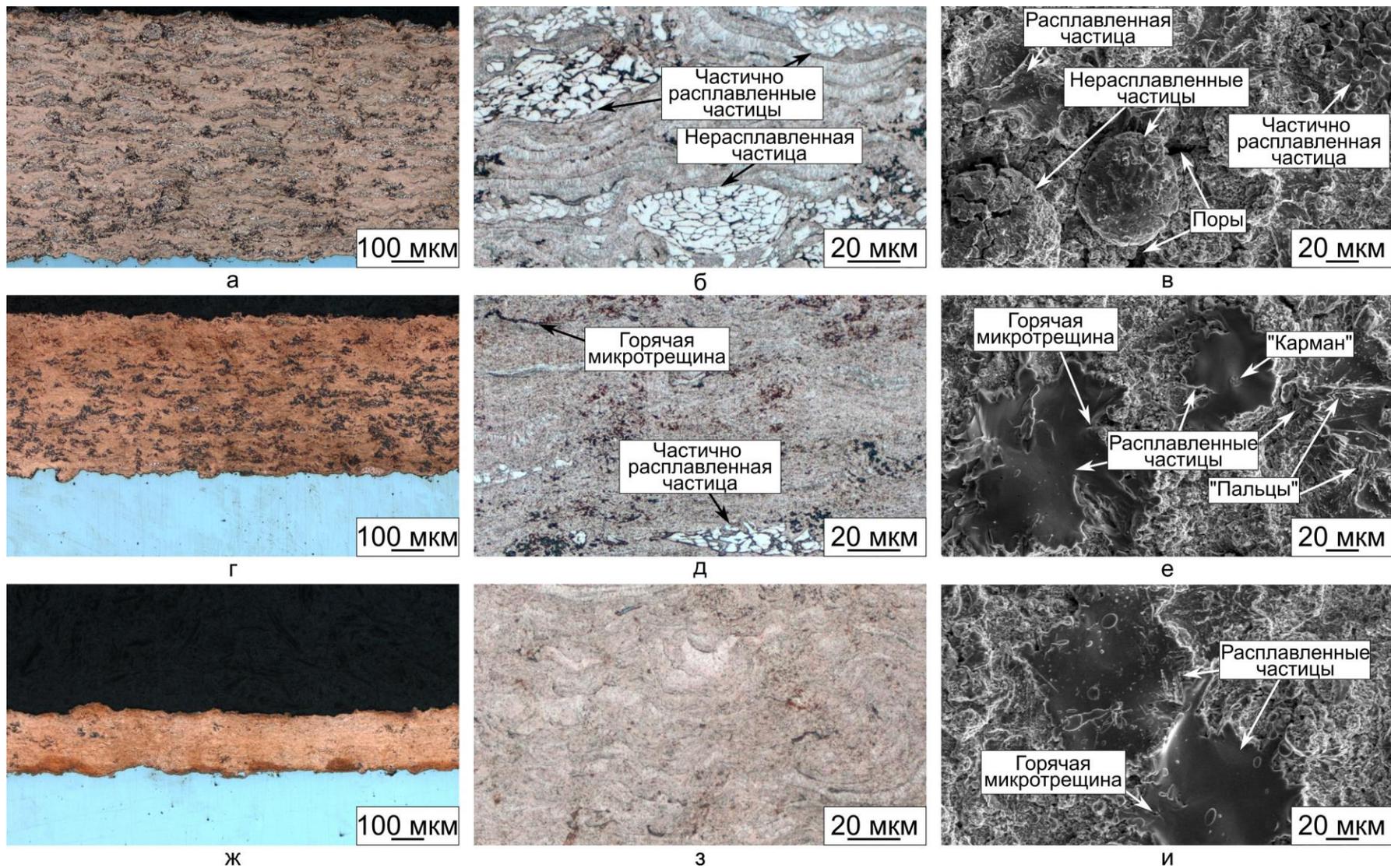


Рисунок 3.6 – Типичные микрофотографии покрытий, сформированных на «холодном» (а – в), «нормальном» (г – е) и «горячем» (ж – и) режимах детонационного напыления

с другими режимами напыления, количества нерасплавленных и частично расплавленных частиц порошка меди. Частицы, не перешедшие в расплавленное состояние, при рассмотрении на поверхности покрытия выглядят куполообразными, практически сохранившими свою исходную сферическую или околосферическую форму (рисунок 3.6 в). Однако при исследовании поперечного сечения подобных частиц (рисунок 3.6 б) можно заметить, что они уплощены, а зерна в них пластически деформированы. Между нерасплавленными частицами и слоем покрытия, сформированным ранее, фиксируются поры.

Частицы, имеющие размер менее 40–45 мкм, при реализации «холодного» режима напыления нагреваются сильнее. На стадии ускоренного движения они могут иметь твердое ядро, окруженное расплавленным материалом. При соударении со сформированным ранее слоем покрытия или с подложкой жидкая оболочка частицы расплескивается, а совокупность зерен, составляющих ядро, претерпевают пластическую деформацию в нерасплавленном состоянии.

Согласно расчетам, проведенным с использованием программного обеспечения *JMicroVision*, доля нерасплавленных и частично расплавленных частиц в покрытии, полученном на «холодном» режиме напыления, составляет ~ 26 %. Присутствие в покрытии этих частиц является одним из факторов, объясняющих низкий уровень адгезионной прочности (15 ± 5 МПа). Шероховатость поверхности покрытия, зафиксированная с использованием оптического интерферометра, равна $R_a = 4,5 \pm 0,8$ мкм.

При реализации «нормального» режима напыления частицы порошка достигают температуры плавления. По этой причине формируемые в процессе соударения сплэты более равномерно распределяются по поверхности подложки и возникших ранее слоев покрытия (рисунок 3.6 г-е). По этой же причине толщина сформированного покрытия меньше и составляет $\sim 460 \pm 5$ мкм. Диаметр возникающих на данном режиме сплэтов составляет 80–120 мкм, что примерно в два - три раза превышает средний диаметр ис-

ходных частиц меди. Особенности, обнаруженные ранее при изучении единичных сплэтов, наблюдаются и для частиц, формирующих покрытие в процессе многократных «выстрелов». Одна из них заключается в образовании построений в форме «пальцев». Однако их количество меньше, чем это было зафиксировано при формировании единичных сплэтов.

Известно, что температура подложки влияет на форму образуемых на ее поверхности сплэтов [128, 207, 208]. Нагрев металлических подложек перед напылением порошка способствует изменению формы сплэтов с «расплесканной», характеризующейся большим количеством «пальцев», на дискообразную. Приближение формы сплэтов в покрытии к дискообразной связано, вероятно, с тем, что напыление порошка происходит на еще не полностью охлажденные частицы, сформировавшие предыдущий слой покрытия.

Следует отметить также, что материал частицы, осаждаясь в расплавленном состоянии, лучше заполняет пустоты и впадины, возникшие в предыдущем слое. Отмеченное явление объясняет снижение шероховатости поверхности покрытия до $R_a = 3,5 \pm 0,5$ мкм. Покрытие, сформированное расплавленными частицами, обладает более высокой адгезионной прочностью по сравнению со слоями, полученными при реализации «холодного» режима, и достигает 50 ± 5 МПа.

Присутствие в исходном порошке частиц, диаметр которых превышает 40–45 мкм, объясняет наличие в структуре покрытия не расплавленных полностью частиц, однако их доля не превышает 2 %. В приповерхностных слоях покрытия отмечается образование горячих микротрещин между соседними сплэтами. Вертикальных трещин в покрытии зафиксировано не было.

«Горячий» режим напыления обеспечивает нагрев частиц напыляемого материала до значений, превышающих температуру плавления на ~ 600 К. По этой причине в структуре покрытий отсутствуют следы от нерасплавленных или частично расплавленных частиц. Перегрев материала приводит к чрезмерному расплескиванию материала, что увеличивает его потери. В совокуп-

ности с более значительным растеканием материала расплескивание приводит к уменьшению толщины покрытия до 190 ± 10 мкм (рисунок 3.6 ж-и).

Диаметр формируемых в ходе напыления сплэтов достигает 110–130 мкм. Форма сплэтов близка к дискообразной, однако наблюдается присутствие построений в виде «пальцев», а также горячих микротрещин, что характерно для данного режима напыления. Шероховатость поверхности не отличается от качества, характерного для «нормального» режима напыления, и составляет $R_a = 3,5 \pm 0,5$ мкм. Прочность соединения покрытия с основным металлом находится на уровне 65 ± 10 МПа, что обусловлено интенсивной деформацией и упрочнением напыляемого материала при столкновении с подложкой за счет более высоких начальных скоростей движения расплавленных частиц.

На рисунке 3.7 представлены результаты исследования поперечного сечения покрытий, проведенного с использованием растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Области, сформированные при напылении частично расплавленных частиц, представлены деформированными зернами (рисунок 3.7 б), находившимися перед соударением в нерасплавленном ядре частицы.

Охлаждение расплавленного материала, представляющего собой оболочку напыляемой частицы, приводит к формированию столбчатых кристаллов, ориентированных в направлении теплоотвода. Длина этих кристаллов варьируются в диапазоне от 0,8 до 2,5 мкм (рисунок 3.7 б). В зоне, находящейся ближе к нанесенному ранее слою покрытия, скорость отвода тепла в сторону подложки выше. Поэтому рост кристаллов ограничен и их размеры не превышают 500 нм (рисунок 3.7 г).

В деформированных зернах наблюдаются следы пластической деформации в виде параллельных друг другу полос или двойников. На рисунке 3.7 б, в, г указанные особенности отмечены овалами. Сформированные в ходе

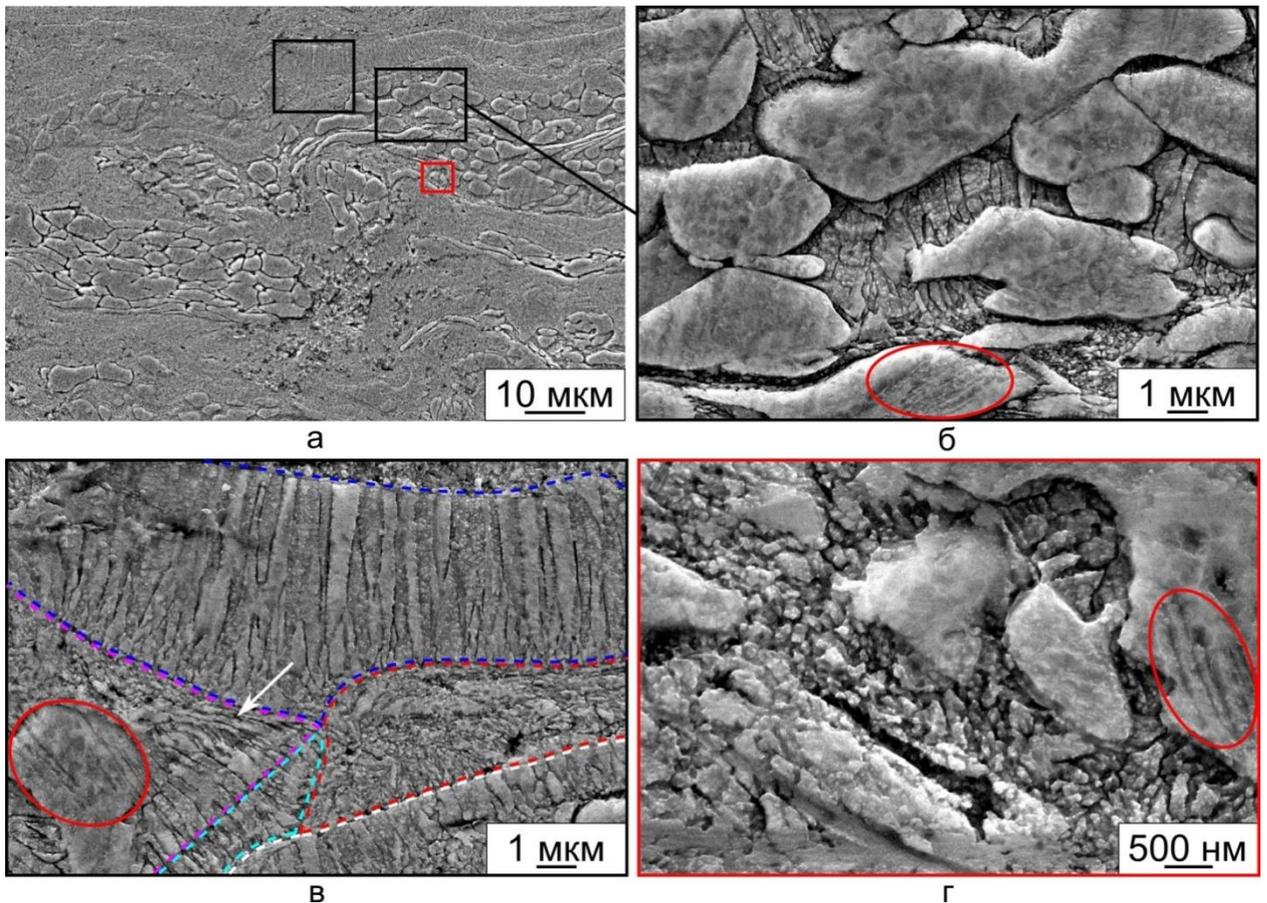


Рисунок 3.7 – Микроструктура покрытия, полученного при реализации «холодного» режима напыления. а – общий вид покрытия в поперечном сечении образца; б, г – не полностью расплавленная частица меди; в – зона покрытия, сформированная расплавленными частицами

охлаждения столбчатые кристаллы при ударном воздействии частиц, образующих последующий слой покрытия, также подвергаются деформации (рисунок 3.7 в, указаны стрелкой).

Напыление частиц, находящихся при соударении с подложкой и ранее нанесенными слоями в расплавленном состоянии, приводит к формированию сплэтов со столбчатым строением (рисунок 3.7 в). На формируемую структуру сплэтов влияние оказывает также их толщина, которая, в свою очередь, зависит от размера исходной частицы. Очевидно, что скорость охлаждения более крупных частиц будет ниже, чем частиц меньшей фракции, которые при соударении формируют более тонкие сплэты.

На рисунке 3.8 зафиксирована область покрытия, строение которой представлено равноосными зернами размером $\sim 0,7\text{--}1$ мкм, а также зернами субмикронных размеров ($\sim 200\text{--}250$) нм.

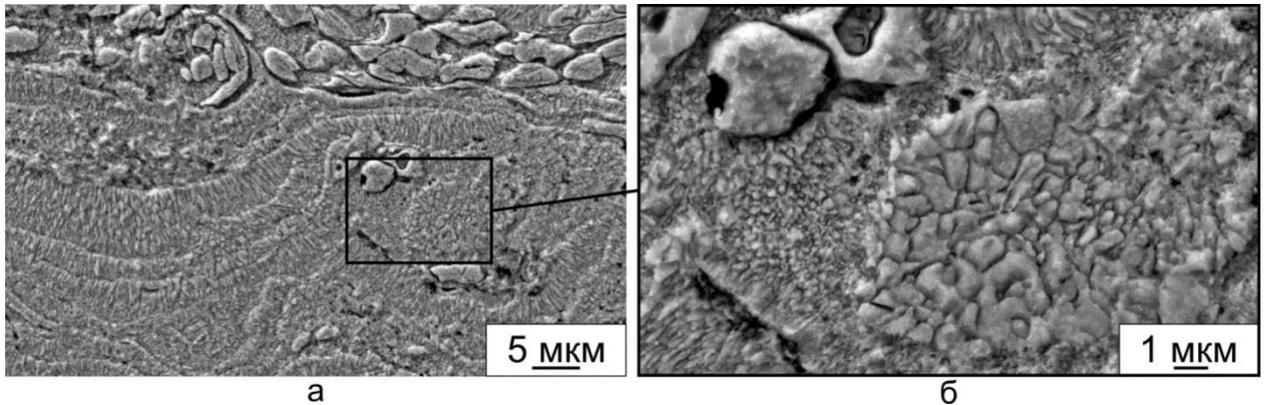


Рисунок 3.8 – Микроструктура покрытия, полученного на «холодном» режиме детонационного напыления. а – общий вид покрытия; б – область покрытия с равноосными зернами, сформированными при кристаллизации с различными скоростями охлаждения

Как отмечалось ранее, даже в объеме одного сплэта охлаждение материала происходит неравномерно. Соответственно, различие размеров зерен, образующихся при кристаллизации материала, объясняется скоростями охлаждения различных зон сплэта.

Структура покрытий, полученных при реализации «нормального» и «горячего» режимов напыления, представлена сплэтами, в структуре которых наблюдаются преимущественно столбчатые кристаллы (рисунок 3.9). При этом толщина сплэтов, образующих покрытие, меньше, чем при напылении с использованием «холодного» режима. Данный факт связан с тем, что «нормальный» и «горячий» режимы напыления приводят не только к более существенному нагреву материала, но также к увеличению скорости напыляемых частиц, что в совокупности приводит к более интенсивному распределению материала на подложке или нанесенных ранее слоях покрытия.

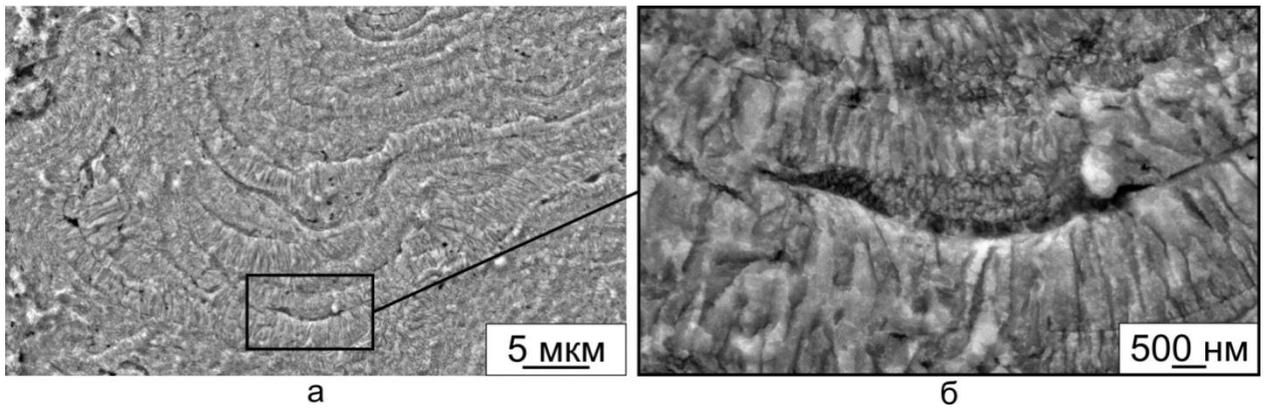


Рисунок 3.9 – Микроструктура покрытия, полученного на «горячем» режиме детонационного напыления. а – общий вид покрытия в поперечном сечении; б – трещина между соседними сплэтами

Образование дефектов строения покрытий в виде пустот и трещин (рисунок 3.9 б) между сплэтами обусловлено быстрым охлаждением наносимых частиц порошка. О высокой скорости охлаждения локальной зоны вблизи трещины свидетельствует формирование мелких равноосных зерен со средним размером менее 250 нм.

3.3 Рентгеноструктурный анализ медных покрытий

Рентгенофазовый анализ покрытий, проведенный с использованием синхротронного излучения, не выявил присутствия оксидов меди и каких-либо других фаз, кроме α -Cu (рисунок 3.10). Присутствие пиков α -Fe на дифрактограмме образца, полученного при «нормальном» режиме напыления порошка меди на стальную подложку, обусловлено наличием остатков стали на поверхности анализируемого покрытия после отделения его от подложки.

Известно, что уширение дифракционных пиков обычно обусловлено малыми размерами кристаллитов, искажениями кристаллической решетки, вызванными пластической деформацией материала, и инструментальным вкладом [209].

На рисунке 3.10 отмечены дифракционные максимумы, выбранные для анализа. Их угловые позиции и значения полуширины пиков (после вычитания инструментального вклада) представлены в таблицах 3.1 и 3.2.

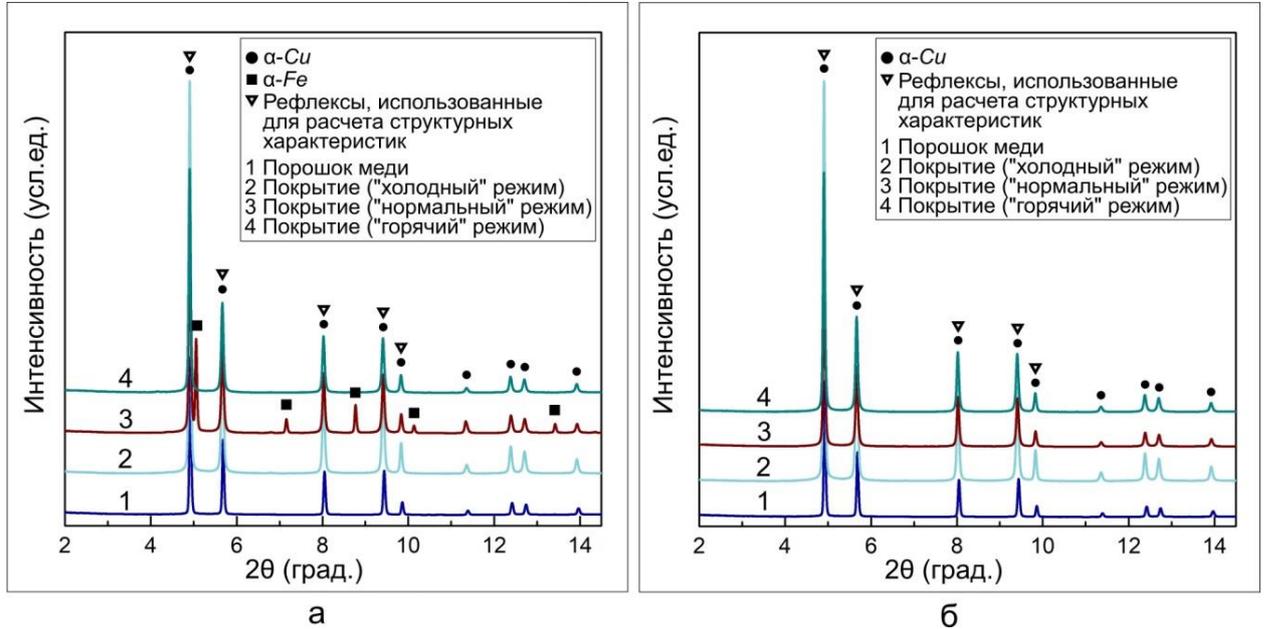


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы образцов покрытий, полученные с использованием синхротронного излучения. а – покрытия, сформированные при напылении порошка меди на стальные подложки; б – покрытия, полученные при напылении порошка меди на медные подложки

Таблица 3.1 – Параметры дифракционных максимумов, использованные для определения структурных характеристик исходного медного порошка и медных покрытий на стальных подложках

Образец	$2\theta_{MAX}$	$FWHM$	$2\theta_{MAX}$	$FWHM$	$2\theta_{MAX}$	$FWHM$
	(111)		(200)		(220)	
Исходный порошок	4,9198	0,0482	5,6846	0,0504	8,0472	0,0532
Покрытие медь-сталь («холодный» режим)	4,9064	0,0508	5,6679	0,0591	8,0251	0,0588
Покрытие медь-сталь («нормальный» режим)	4,9081	0,0525	5,6697	0,0612	8,0280	0,0600
Покрытие медь-сталь («горячий» режим)	4,9049	0,0527	5,6660	0,0614	8,0227	0,0601

Продолжение таблицы 3.1

Образец	$2\theta_{MAX}$	$FWHM$	$2\theta_{MAX}$	$FWHM$
	(311)		(222)	
Исходный порошок	9,4404	0,0570	9,8621	0,0562
Покрытие медь-сталь («холодный» режим)	9,4139	0,0650	9,8341	0,0573
Покрытие медь-сталь («нормальный» режим)	9,4172	0,0651	9,8376	0,0581
Покрытие медь-сталь («горячий» режим)	9,4110	0,0658	9,8311	0,0583

Таблица 3.2 – Параметры дифракционных максимумов, использованные для определения структурных характеристик исходного медного порошка и медных покрытий на медных подложках

Образец	$2\theta_{MAX}$	$FWHM$	$2\theta_{MAX}$	$FWHM$	$2\theta_{MAX}$	$FWHM$
	(111)		(200)		(220)	
Исходный порошок	4,9198	0,0482	5,6846	0,0504	8,0472	0,0532
Покрытие медь-медь («холодный» режим)	4,9053	0,0509	5,6664	0,0595	8,0228	0,0591
Покрытие медь-медь («нормальный» режим)	4,9064	0,0525	5,6677	0,0606	8,0250	0,0597
Покрытие медь-медь («горячий» режим)	4,9032	0,0532	5,6641	0,0625	8,0198	0,0611
	$2\theta_{MAX}$	$FWHM$	$2\theta_{MAX}$	$FWHM$		
	(311)		(222)			
Исходный порошок	9,4404	0,0570	9,8621	0,0562		
Покрытие медь-медь («холодный» режим)	9,4111	0,0652	9,8313	0,0579		
Покрытие медь-медь («нормальный» режим)	9,4136	0,0646	9,8339	0,0583		
Покрытие медь-медь («горячий» режим)	9,4075	0,0666	9,8274	0,0592		

Следует отметить, что вне зависимости от используемого режима напыления значительных различий в плотности дислокаций в исследуемых покрытиях не наблюдается. Обусловлено это тем, что структура большинства покрытий (даже в случае «холодного» режима напыления) формируется при кристаллизации расплавленного материала. *T. Stoltenhoff* с соавторами [210] полагали, что при напылении частиц, находящихся в расплавленном состоянии, формирование дополнительных дислокаций возможно лишь при сжатии материала во время кристаллизации или на стадии последующего быстрого его охлаждения. В случае напыления порошка на «холодном» режиме дополнительный вклад в суммарную плотность дислокаций могут вносить деформированные, но нерасплавленные частицы. Динамическое воздействие частиц на нанесенные ранее слои покрытия также сопровождается увеличением плотности дислокаций в этих слоях.

Для напыленной меди характерно увеличение параметра q , что, согласно модифицированному методу Вильямсона – Холла, свидетельствует об изменении соотношения долей краевых и винтовых дислокаций в материале. Теоретически рассчитанные значения параметра q , соответствующие присутствию в структуре 100 % краевых и 100 % винтовых дислокаций составляют 1,68 и 2,37 соответственно [211]. Для исходного порошка меди параметр q составляет 1,68. Это означает, что структуре порошка присутствуют преимущественно дислокации краевого типа.

Образцам всех полученных экспериментально покрытий соответствует параметр $q > 2,03$, следовательно, количество винтовых дислокаций в них превышает 50 %. Таким образом, в структуре получаемых детонационным методом покрытий винтовые дислокации зарождаются в большем количестве по сравнению с краевыми. При этом дислокации располагаются упорядоченно, о чем свидетельствуют значения параметра Вилкенса (M), не превышающие 1. Рассчитанные в работе параметры представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Плотность дислокаций, параметр q (определяет соотношение долей краевых и винтовых дислокаций) и параметр Вилкенса M (определяет степень упорядочения дислокаций)

Образец	ρ , см ⁻²	q	M
Исходный порошок меди	$1,75 \times 10^{11}$	1,68	0,09
Покрытие медь-сталь («холодный» режим)	$1,03 \times 10^{12}$	2,19	0,12
Покрытие медь-сталь («нормальный» режим)	$9,55 \times 10^{11}$	2,35	0,12
Покрытие медь-сталь («горячий» режим)	$1,05 \times 10^{12}$	2,34	0,12
Покрытие медь-медь («холодный» режим)	$2,12 \times 10^{12}$	2,04	0,16
Покрытие медь-медь («нормальный» режим)	$2,37 \times 10^{12}$	2,07	0,17
Покрытие медь-медь («горячий» режим)	$2,07 \times 10^{12}$	2,15	0,16

Помимо указанных выше характеристик, с использованием различных методов были рассчитаны также значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) (рисунок 3.11).

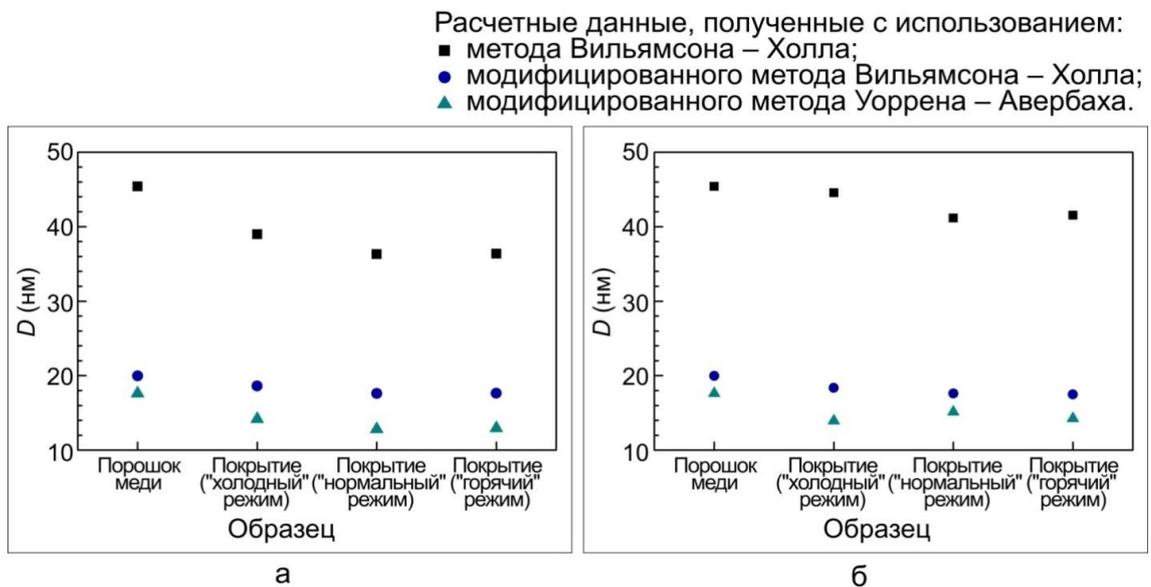


Рисунок 3.11 – Размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные с использованием методов Вильямсона – Холла, модифицированного метода Вильямсона – Холла и модифицированного метода Уоррена – Авербаха. а – в исходном порошке и медных покрытиях, полученных на стальных подложках; б – в исходном порошке и медных покрытиях, полученных на медных подложках

Из рисунка выше следует, что размеры ОКР, найденные с использованием модифицированных методов, меньше, чем значения, полученные при проведении расчета классическим методом Вильямсона – Холла. Учет анизотропии свойств материала приводит к повышению точности расчетных значений.

Величина ОКР анализируемых в работе покрытий в сравнении с исходным порошком меньше, что обусловлено деформацией и быстрым охлаждением материала при соударении медных частиц с подложкой. При этом значительных различий размеров ОКР в покрытиях, сформированных по трем режимам, нет. Этот факт свидетельствует о том, что условия формирования структуры по всем трем анализируемым режимам были схожими. Следует отметить, что рассчитанные значения ОКР совпадают с результатами работы А.Е. Чеснокова с соавторами [132], в которой исследовалось детонационное напыление электролитического порошка меди в состоянии поставки, после его сфероидизации в плазме, а также после механической активации.

3.4 Результаты численного моделирования процесса соударения единичной частицы с подложкой

3.4.1 Взаимодействие медной частицы со стальной подложкой

На рисунке 3.12 а отражены особенности эволюции формы частицы и распределение эквивалентной пластической деформации в медной частице и стальной подложке при реализации «холодного» режима напыления ($T = 1071 \text{ K}$, $V = 331 \text{ м/с}$). На начальном этапе взаимодействия частицы с подложкой ($t = 5 \text{ нс}$) степень деформации ε составляет $\sim 0,5$. С течением времени она постепенно возрастает и достигает значения $\varepsilon \approx 2,5\text{--}3,5$ в областях, находящихся на некотором удалении от центра столкновения частицы с металлической подложкой. Более выраженный характер растекания материала частицы проявляется, начиная с $t = 25 \text{ нс}$, о чем свидетельствует, в частности, выступ,

образующийся на краю частицы. Степень пластической деформации в этой зоне возрастает до $\varepsilon \approx 1,5$. В конечный момент времени частица приобретает куполообразную форму.

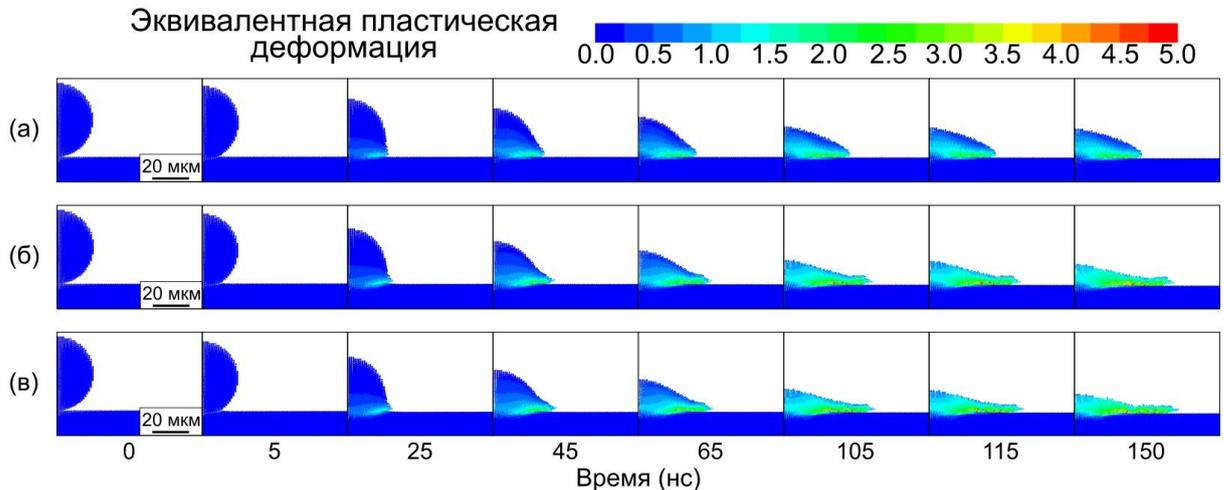


Рисунок 3.12 – Характер изменения формы частицы, а также эквивалентной пластической деформации медной частицы и стальной подложки при столкновении в условиях, соответствующих режимам «холодного» (а); «нормального» (б) и «горячего» (в) детонационного напыления

Более подробный анализ температурно-деформационных процессов, происходящих в частице и подложке (рисунок 3.13), свидетельствует о том, что наиболее существенной деформации ($\varepsilon \approx 3-3,5$) подвергается лишь тонкий слой материала частицы вблизи области контакта с подложкой. По мере удаления от этой границы степень деформации материала уменьшается до $\varepsilon \approx 1,5$ в средней зоне частицы и вплоть до $\varepsilon < 0,5$ в самой верхней ее части.

Характер распределения температуры позволяет сделать вывод о неравномерности охлаждения материала. Температура в области, находящейся в центре столкновения, меньше, чем в зонах материала, удаленных от центра столкновения и претерпевающих более значительную пластическую деформацию. Следует отметить также, что даже в начальный момент столкновения, когда наблюдается наиболее интенсивный рост температуры частицы, нагрева материала до температуры плавления не происходит.

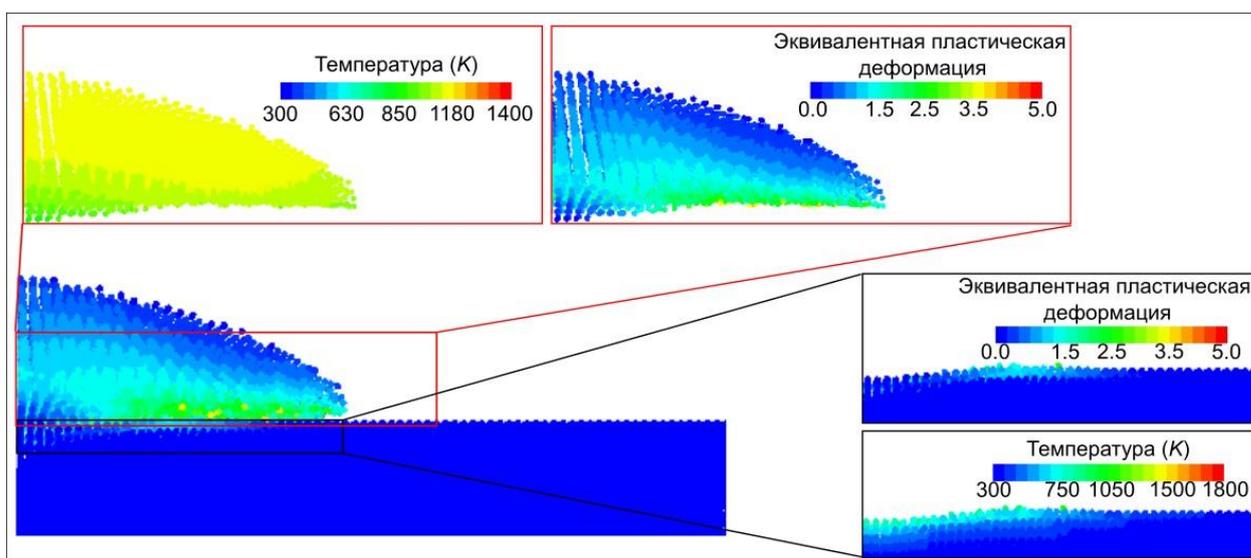


Рисунок 3.13 – Поля распределения эквивалентной пластической деформации и температуры в медной частице и стальной подложке при «холодном» режиме напыления ($t = 150$ нс, $T = 1071$ K, $V = 331$ м/с)

В сравнении с материалом частицы подложка деформируется в меньшей степени. Максимальное значение $\varepsilon \approx 1,5$ наблюдается в тонком приповерхностном слое. Температура этого слоя достигает 750–900 K, что значительно ниже температуры плавления материала. Формирующийся в ходе столкновения кратер имеет глубину, не превышающую 1,6 мкм.

При столкновении частицы с подложкой имеют место два конкурирующих процесса – нагрев частицы, обусловленный ее пластической деформацией, и охлаждение путем теплоотвода в ненагретые слои металлической подложки. Интерес представляет случай, когда частица в процессе столкновения с подложкой находится в твердом состоянии и при этом имеет температуру, близкую к температуре плавления. Такие условия соответствуют «холодному» режиму напыления при объеме взрывчатой смеси 40 %. В этом случае теоретические значения температуры и скорости частицы на вылете из ствола установки, согласно расчетам в программе *LIN*, составляют 1277 K и 389 м/с соответственно.

На рисунке 3.14 а представлена схема, иллюстрирующая расположение областей материала частицы, выбранных для более детального анализа температурно-деформационных изменений. Установлено, что область 4, удаленная от центра столкновения частицы с подложкой, в начальный момент взаи-

модеиствия подвергается наибольшей деформации (рисунок 3.14 б). Данное явление сопровождается приростом температуры до значений, превышающих температуру плавления меди (рисунок 3.14 в).

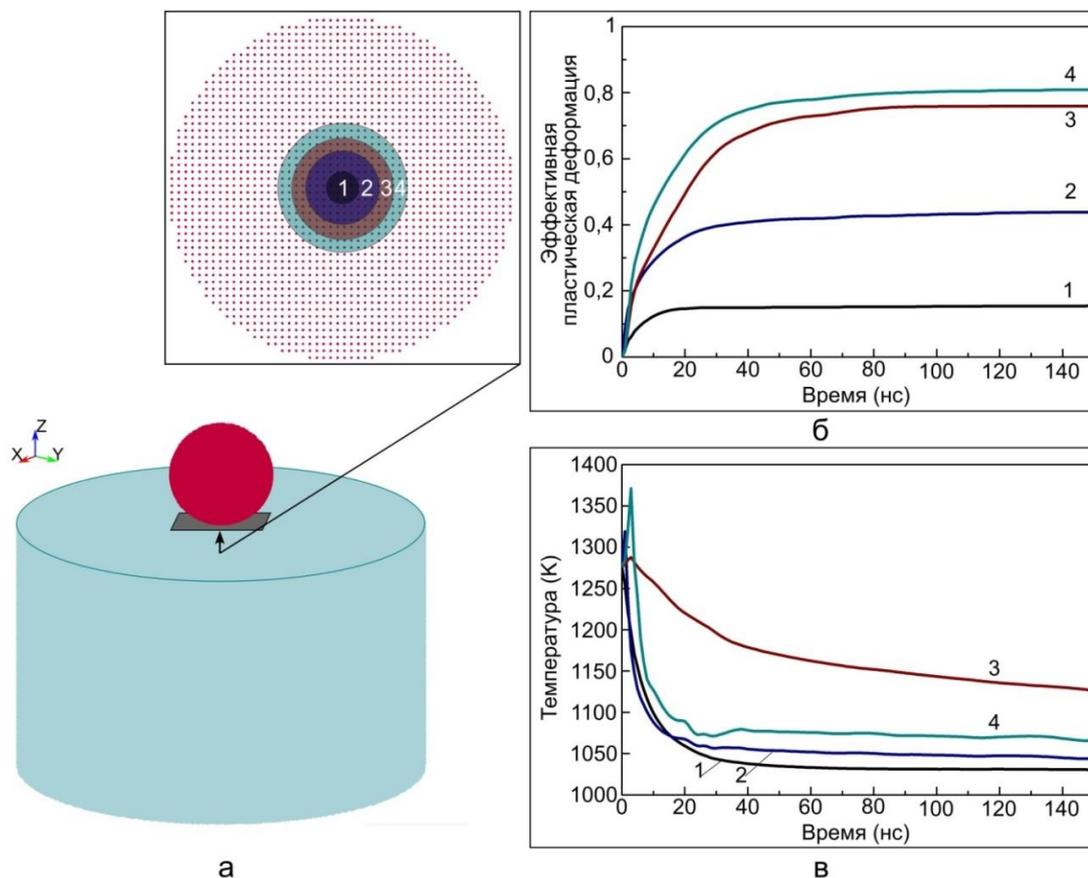


Рисунок 3.14 – Результаты моделирования процесса столкновения с подложкой частицы, нагретой до значений, близких к температуре плавления. а – схема расположения анализируемых областей частицы; б – изменение эквивалентной пластической деформации частицы с течением времени; в – изменение температуры деформируемой частицы

С целью выявления возможности перехода в состояние расплава частицы, не достигшей температуры плавления в момент столкновения с подложкой, были проведены дополнительные расчеты. Исходная температура частицы в данных расчетах была равной 1277 K , а скорость ее движения превышала значение, полученное в программе *LIN*, на 10 % (395 м/с), 30 % (467 м/с) и 50 % (539 м/с). Температурно-деформационные преобразования оценивались в зонах частицы, отмеченных на рисунке 3.14 а.

Согласно результатам моделирования, при увеличении исходной скорости частицы в процессе ее столкновения с подложкой нагрев материала до температуры плавления может происходить не только в области 4, которой соответствует наибольшая деформация, но также и в менее деформированных зонах (рисунок 3.15).

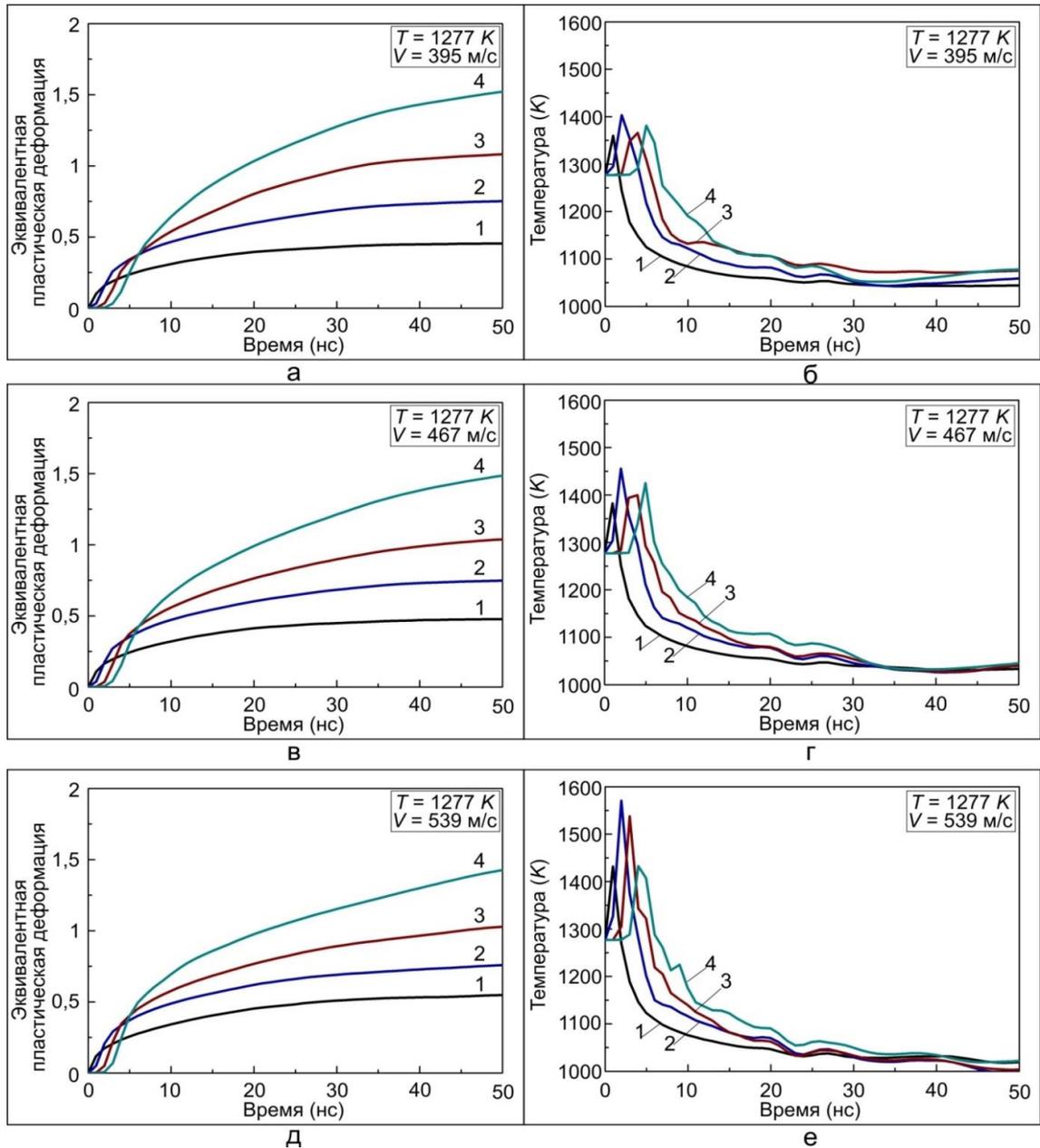


Рисунок 3.15 – Результаты моделирования процесса столкновения с металлической подложкой частицы, нагретой до значений, близких к температуре плавления. а, в, д – изменение эквивалентной пластической деформации материала с течением времени в областях, отмеченных на рисунке 3.14 а; б, г, е – изменение температуры деформируемой частицы

Повышение скорости частицы сопровождается ростом ее кинетической энергии, которая при столкновении с подложкой переходит в тепловую, способствуя нагреву локальных микрообъемов материала частицы вплоть до $\approx 1550\text{ K}$ (рисунок 3.15 е). Наблюдаемые особенности позволяют сделать вывод о том, что в процессе высокоскоростной пластической деформации возможно частичное оплавление твердой частицы при ее столкновении с подложкой.

При реализации «нормального» режима напыления в начальные моменты времени, вплоть до $t = 25\text{ нс}$, характер поведения материалов соответствует «холодному» режиму. Однако, вследствие того, что исходные значения температуры и скорости частицы выше, растекание материала происходит интенсивнее и частица уплощается более заметно (рисунок 3.12 б). После соударения диаметр сплэта составляет $\sim 105\text{ мкм}$.

«Нормальный» режим напыления в сравнении с «холодным», обеспечивает более интенсивную деформацию материала частицы. Эквивалентная пластическая деформация слоя материала, граничащего с подложкой, достигает $\varepsilon \approx 3,5\text{--}4,5$ (рисунок 3.16).

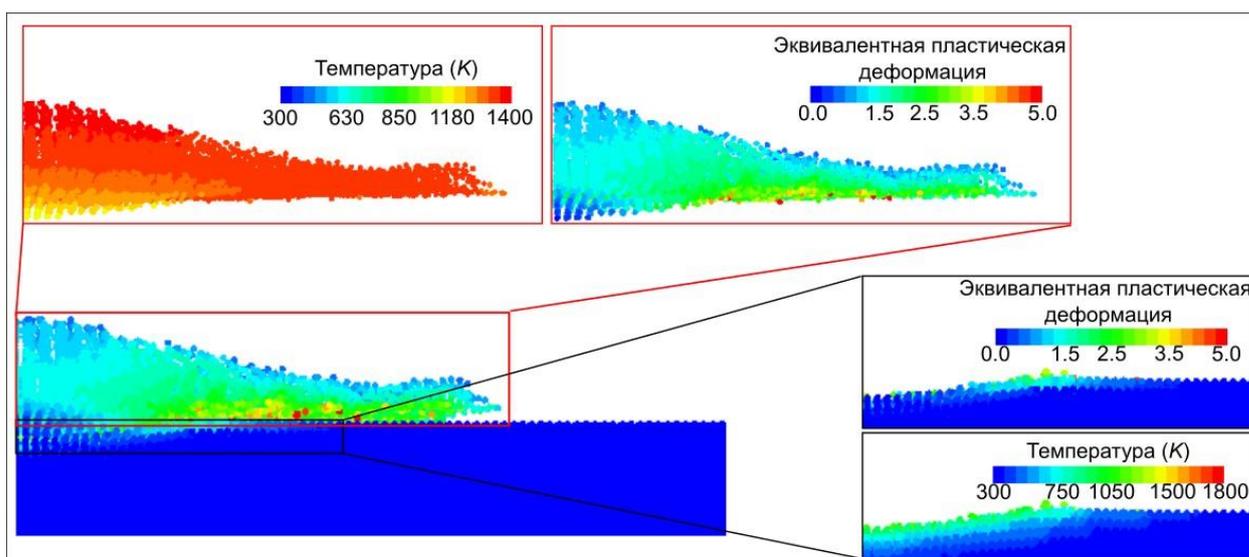


Рисунок 3.16 – Поля распределения эквивалентной пластической деформации и температуры в медной частице и стальной подложке при реализации «нормального» режима напыления ($t = 150\text{ нс}$, $T = 1356\text{ K}$, $V = 414\text{ м/с}$)

По мере удаления от границы частица/подложка к верхней части сплэта степень деформации снижается до $\varepsilon \approx 1,0-1,5$. Распределение температуры, как и в случае «холодного» режима, является неравномерным.

Несмотря на то, что на периферии толщина сплэта меньше чем в его центре, снижение температуры материала незначительно. Зона частицы, близкая к центру столкновения, охлаждается с большей скоростью. К концу симуляции ее температура достигает $\sim 1000-1100$ K.

Более высокие значения скорости и температуры частицы при «нормальном» режиме напыления являются причиной того, что материал подложки подвергается более интенсивной деформации ($\varepsilon \approx 1,5-2,5$) и нагреву до температур $T \approx 750-1100$ K в приповерхностном слое толщиной до 2,5–3,0 мкм. При этом указанные величины еще значительно ниже температуры плавления стали. Глубина внедрения частицы в материал подложки составляет $\sim 2,6$ мкм.

При «горячем» режиме напыления растекание частицы по поверхности подложки и ее уплощение становится еще более значительным (рисунок 3.12 в). Диаметр сформированного сплэта достигает ~ 115 мкм, что близко к значению, определенному экспериментальным путем. Более подробный анализ температурно-деформационных процессов, развивающихся в частице и подложке (рисунок 3.17), свидетельствует о том, что степень деформации слоя меди вблизи границы частица/подложка достигает $\varepsilon \approx 3,5-4,5$. Охлаждения материала частицы до значений ниже температуры плавления за время симуляции не происходит.

Так как при реализации «горячего» режима напыления частица имеет более высокую исходную скорость, материал подложки при столкновении с ней деформируется со степенью $\varepsilon \approx 3,5$ (рисунок 3.17). При этом заметного увеличения глубины внедрения частицы в подложку не происходит ($< 2,9$ мкм). Объясняется это тем, что движущаяся частица при столкновении находится в расплавленном состоянии и не обладает достаточными прочностными характеристиками для более значительного внедрения в подложку.

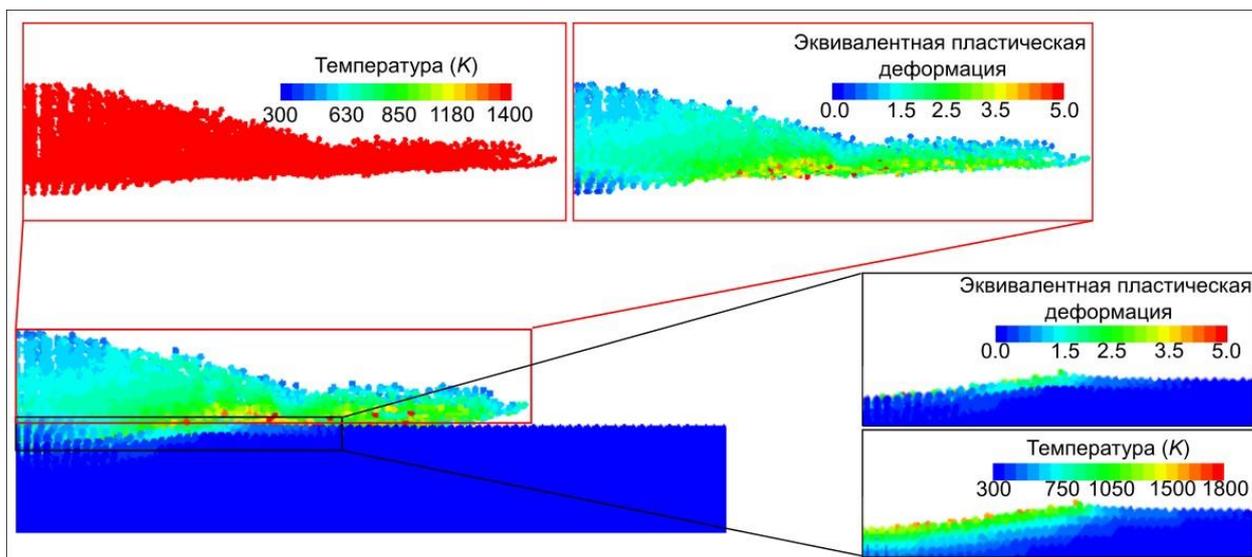


Рисунок 3.17 – Поля распределения эквивалентной пластической деформации и температуры в медной частице и стальной подложке при реализации «горячего» режима детонационного напыления ($t = 150$ нс, $T = 1962$ K, $V = 428$ м/с)

Следует отметить, что толщина слоя материала подложки, нагретого до температур $T \approx 750\text{--}1500$ K, увеличивается до 4–5 мкм. Кроме того, зоны, удаленные от центра соударения, могут нагреваться до $T \approx 1600\text{--}1700$ K, что довольно близко к температуре плавления стали. Параметры материалов, применяемых в процессе моделирования, могут отличаться от соответствующих характеристик, использованных в эксперименте. Полученные при моделирования количественные данные позволяют лишь сделать предположение о возможном локальном плавлении тонких приповерхностных слоев материала подложки.

3.4.2 Взаимодействие медной частицы с медной подложкой

На рисунке 3.18 отражен характер эволюции формы частицы и изменения эквивалентной пластической деформации медных частицы и подложки. На начальном этапе столкновения (до $t = 25$ нс) существенных отличий в из-

менении формы частицы в зависимости от исходных значений температуры и скорости не наблюдается.

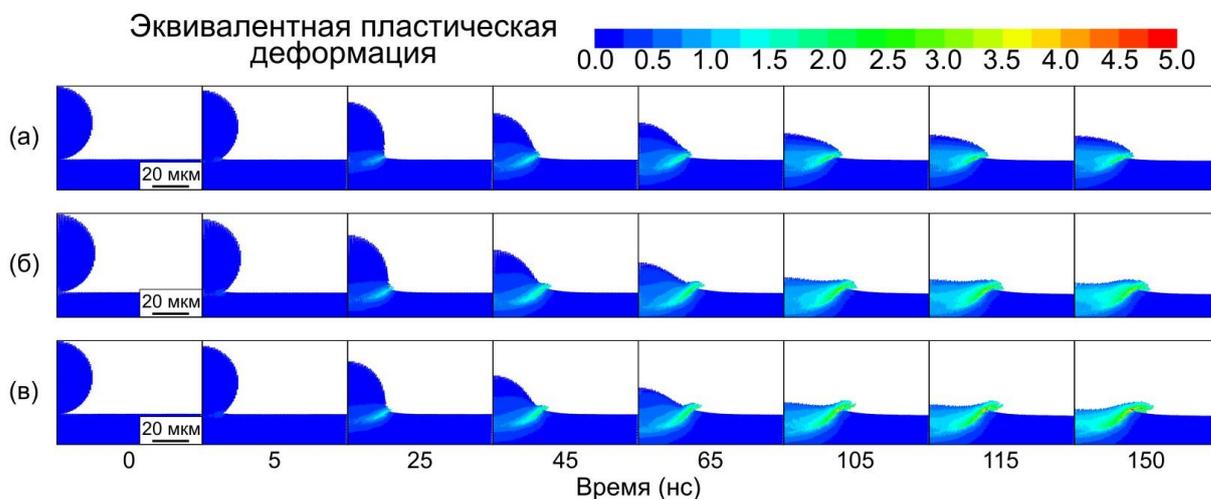


Рисунок 3.18 – Изменение формы частицы, а также эквивалентной пластической деформации медной частицы и медной подложки при условиях столкновения, соответствующих «холодному» (а), «нормальному» (б) и «горячему» (в) режимам детонационного напыления

Как и в случае взаимодействия медной частицы со стальной подложкой, наибольшей деформации подвергаются области частицы и подложки, удаленные от центра столкновения. Микрообъемы частицы в центре столкновения со всех сторон окружены материалом и в радиальном направлении на значительные расстояния не сдвигаются. В то же время характер поведения деформируемой частицы свидетельствует о том, что материал не может двигаться по направлению к оси симметрии. Таким образом, возможности для существенных сдвиговых деформаций в центральной зоне сплэта ограничены. В периферийных зонах, удаленных от центра столкновения, напротив, у материала больше возможностей для сдвига в радиальном направлении, что, вероятно, и объясняет отмеченное явление.

При условиях, соответствующих «холодному» режиму напыления, формируется куполообразный сплэт. Степень пластической деформации частицы достигает $\varepsilon \approx 2,5-3$ (рисунок 3.19). Из-за более высокой теплопровод-

ности меди отвод тепла вглубь подложки происходит быстрее, и охлаждение медной частицы происходит более равномерно, чем в случае взаимодействия ее со стальной подложкой.

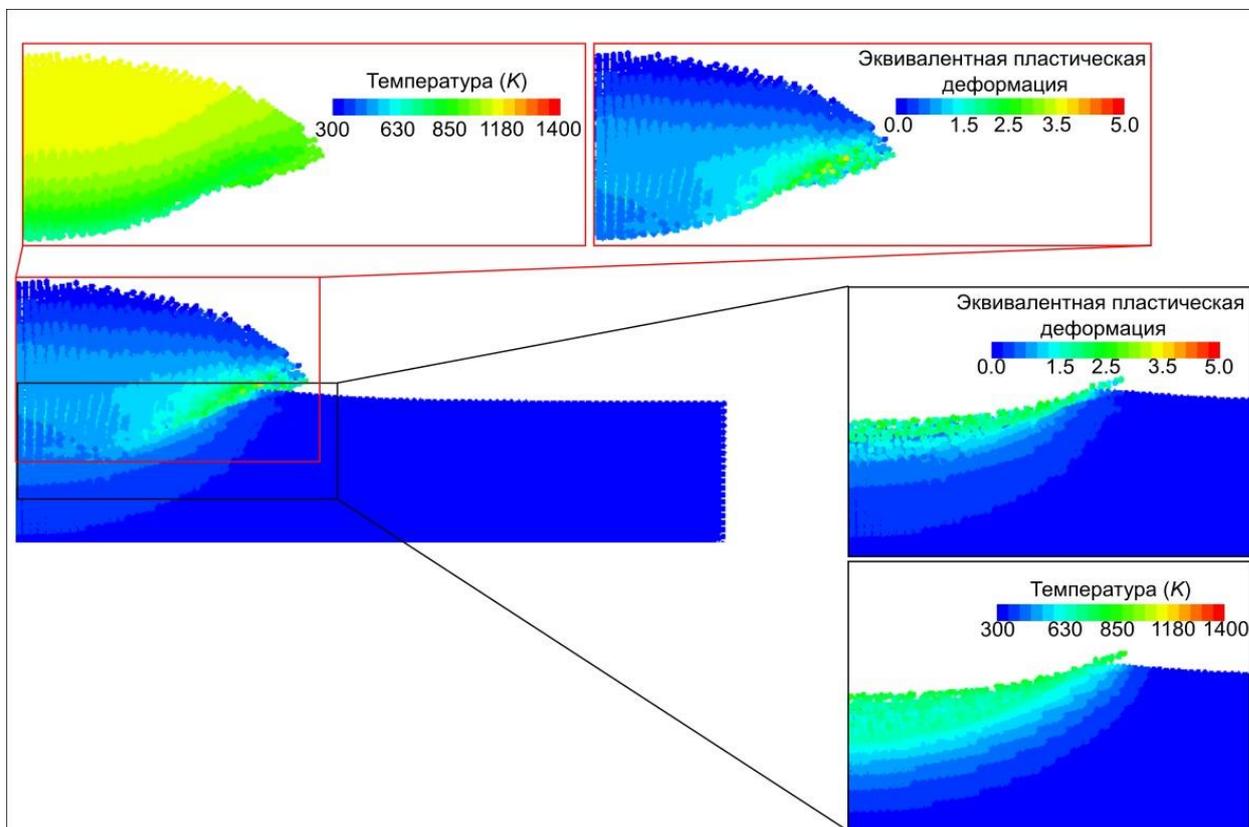


Рисунок 3.19 – Поля распределения эквивалентной пластической деформации, а также температуры в медной частице и медной подложке при реализации «холодного» режима напыления ($t = 150$ нс, $T = 1071$ К, $V = 331$ м/с)

Материал подложки нагревается до ~ 1000 К. Эквивалентная пластическая деформация тонких приповерхностных слоев материала достигает $\varepsilon \approx 2,5$. Частица внедряется в подложку на глубину, составляющую примерно 7,5 мкм.

При напылении порошка по «нормальному» и «горячему» режимам (рисунок 3.18 б, в) образуются уплощенные сплэты с формой, близкой к дискообразной. Как следует из рисунка, частицы незначительно возвышаются над подложкой. При этом материал на краях сформированного кратера приподнят на большую высоту, чем центральная часть сплэта. Появление таких

зон может быть объяснено выдавливанием материала подложки, так как степень пластической деформации материалов частицы и подложки возрастает до $\varepsilon \approx 5$ (рисунок 3.20, 3.21).

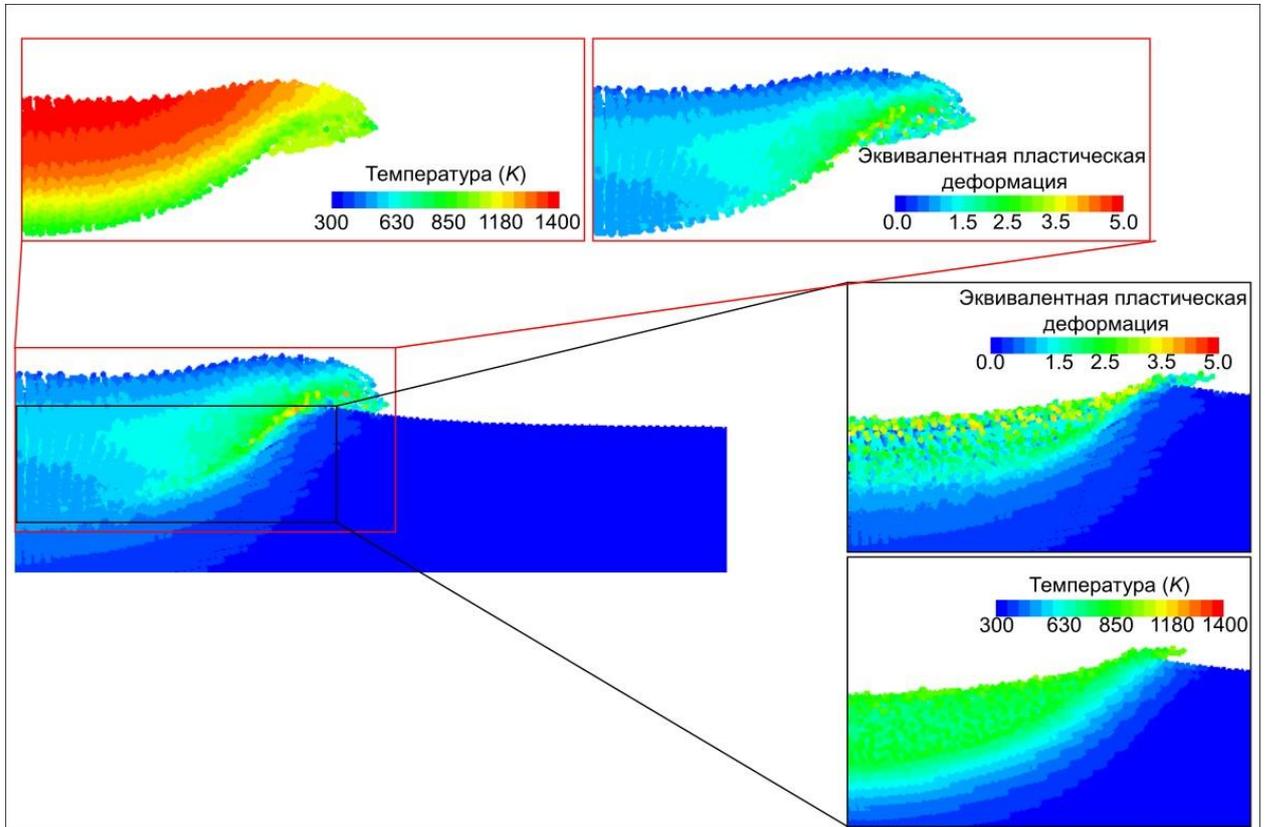


Рисунок 3.20 – Поля распределения эквивалентной пластической деформации, а также температуры медной частицы и медной подложки при реализации «нормального» режима напыления ($t = 150$ нс, $T = 1356$ К, $V = 414$ м/с)

Нагрев подложки, соответствующий «горячему» режиму напыления порошка, может приводить к плавлению основного металла и разбрызгиванию капель расплава за пределы кратера (рисунок 3.21). Глубина внедрения расплавленных высокоскоростных частиц в медную подложку существенно превышает размеры кратера, образующегося в стальной подложке, и достигает ~ 11 мкм. Такая разница обусловлена отличием физико-механических свойств материалов, используемых в качестве подложек.

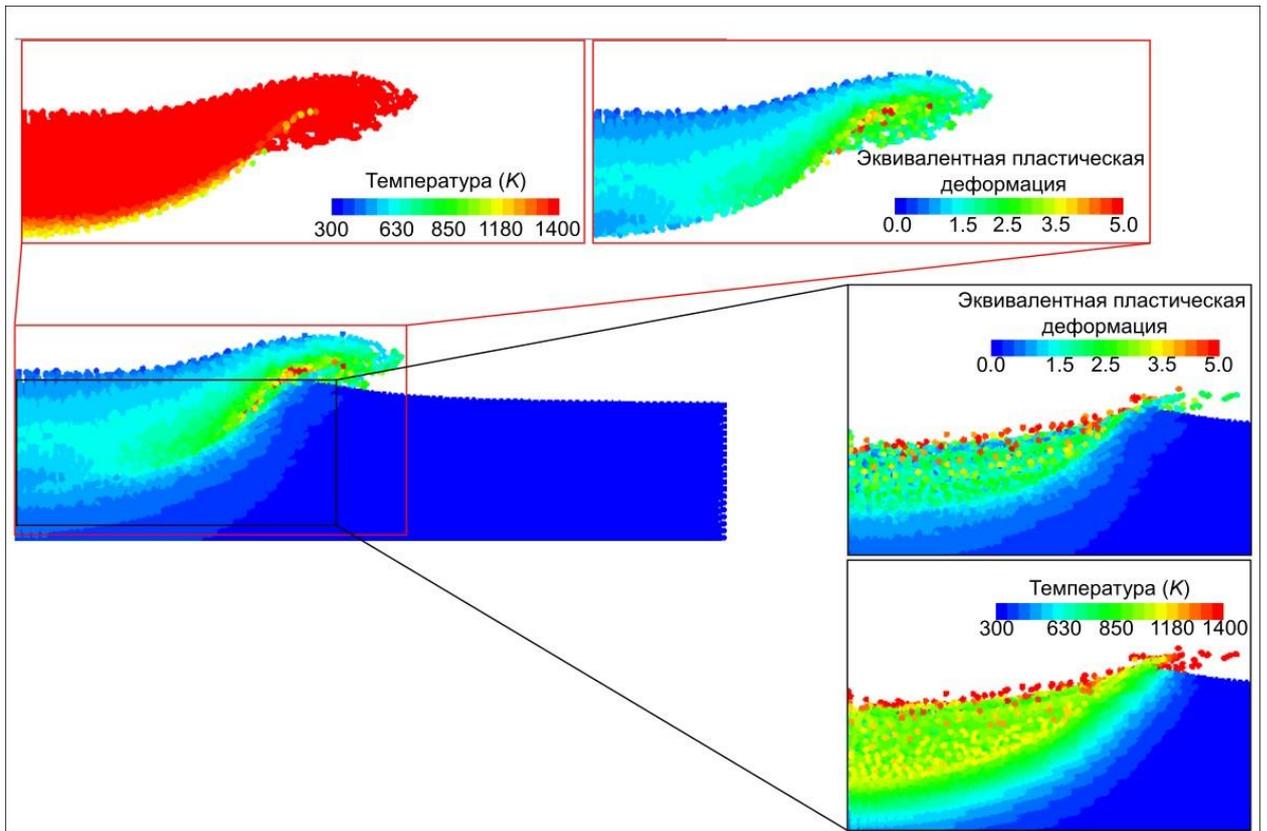


Рисунок 3.21 – Поля распределения эквивалентной пластической деформации и температуры нагрева медной частицы и медной подложки при реализации «горячего» режима напыления ($t = 150$ нс, $T = 1962$ K, $V = 428$ м/с)

3.4.3 Сравнение экспериментальных данных и результатов *SPH*-моделирования

Анализ поверхности образцов с использованием оптического интерферометра производился в направлении, нормальном к подложке. Получаемая в результате анализа *3D* модель позволяла оценить форму частицы и подложки в различных сечениях. Полученные данные сравнивались с результатами численного моделирования. С этой целью на рисунках 3.22 и 3.23 результаты физического эксперимента и моделирования представлены в одинаковом масштабе.

Анализ морфологии поверхности, полученной в процессе детонационного напыления порошка на стальную подложку, свидетельствует о том, что

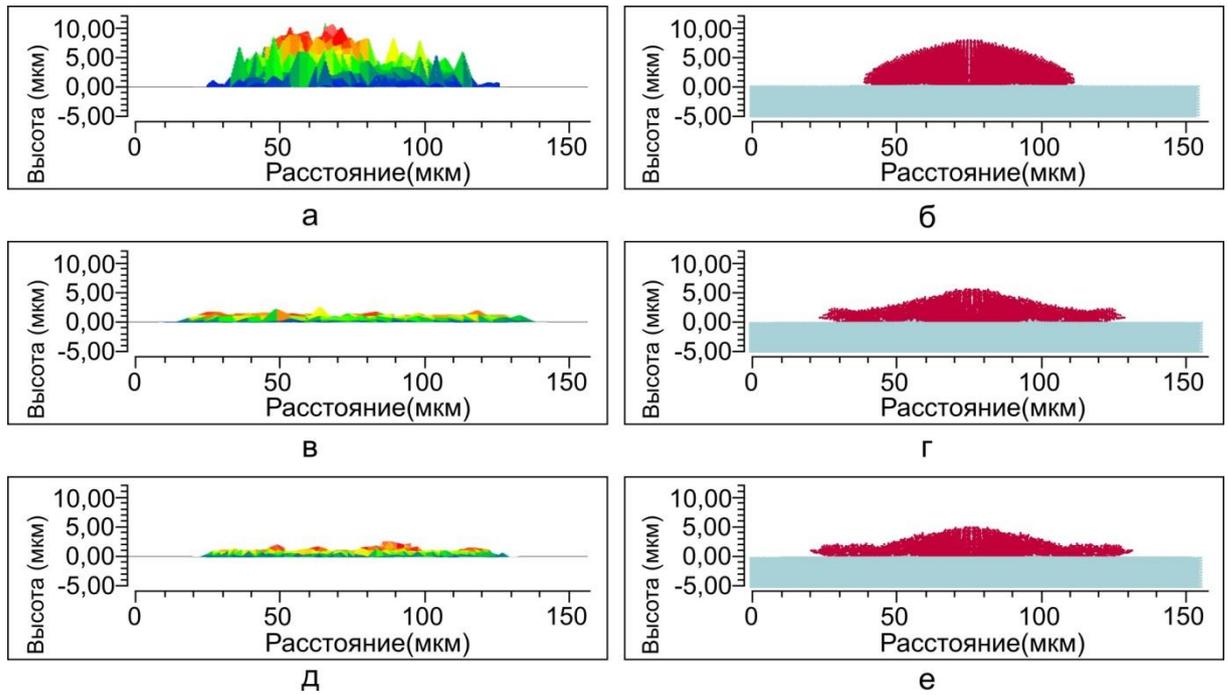


Рисунок 3.22 – Сравнение формы медных сплэтов, сформированных на стальной подложке при реализации «холодного» (а, б), «нормального» (в, г) и «горячего» (д, е) режимов напыления. а, в, д – результаты оптической профилометрии; б, г, е – результаты математического моделирования

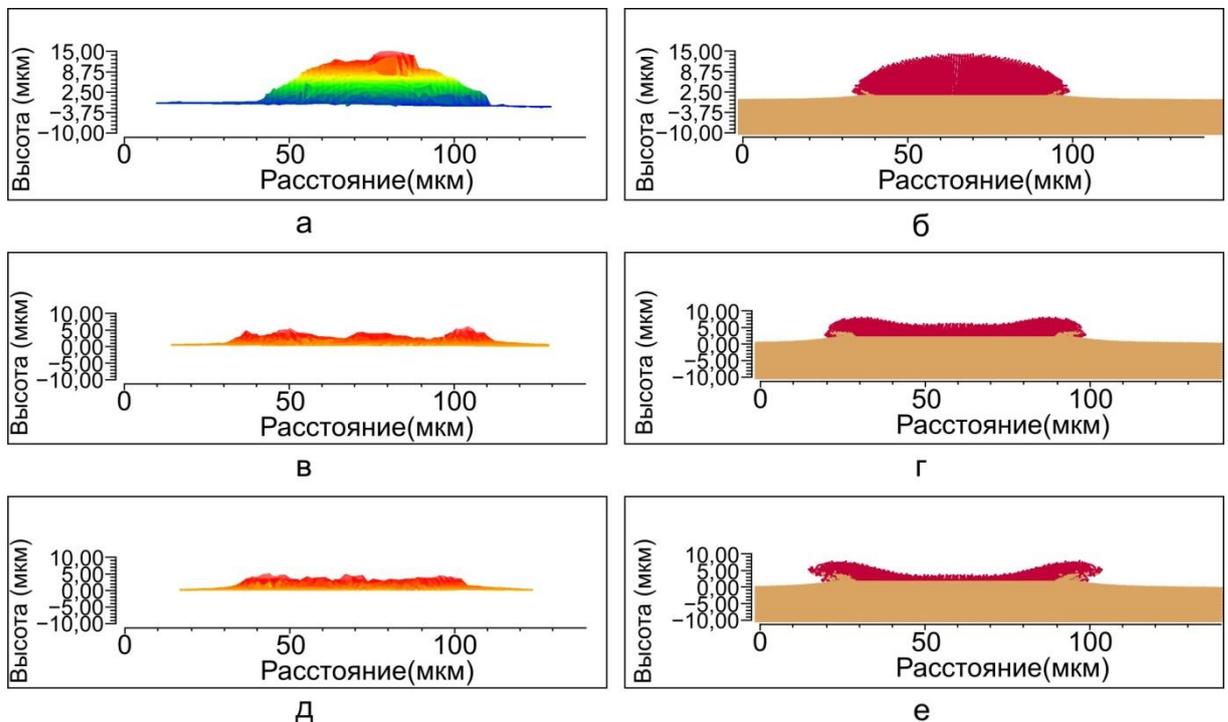


Рисунок 3.23 – Сравнение геометрических параметров медных сплэтов, сформированных на медной подложке на «холодном» (а, б), «нормальном» (в, г) и «горячем» (д, е) режимах напыления. а, в, д – результаты оптической профилометрии; б, г, е – результаты математического моделирования

при реализации всех технологических режимов медные сплэты возвышаются над стальной подложкой. Наиболее близкое согласие между результатами эксперимента и численного моделирования было получено для «холодного» режима напыления. При реализации режимов «нормального» и «горячего» напыления расчетная высота частицы превышает высоту сплэтов, которая была зафиксирована в экспериментах.

Из рисунка 3.23 следует, что частицы меди после столкновения с медной подложкой на режиме «холодного» взаимодействия возвышаются над ее поверхностью. В процессе напыления по режимам, при реализации которых температура частиц порошка достигает температуры плавления и превышает ее, частицы приобретают уплощенную форму и внедряются в медную подложку. При этом по бокам кратера формируются зоны, возвышающиеся над его центральной частью. Появление таких зон объясняется выдавливанием материала подложки (рисунок 3.23 г, е). По мере увеличения скорости и температуры частиц количество таких зон возрастает.

Несмотря на некоторые различия в форме сплэтов, сформированных при реализации физического эксперимента и полученных расчетным путем в ходе математического моделирования, следует отметить, что в целом геометрические параметры динамически деформированных частиц хорошо согласуются между собой. Среди причин, которые позволяют объяснить различие результатов моделирования и физического эксперимента, можно отметить неидеальную форму частиц исходного порошка, неоднородность распределения частиц по размерам (отклонение от 40 мкм, т.е. от размера, использованного при моделировании), а также отличие параметров материалов, использованных при моделировании и в эксперименте. Несмотря на это, полученные результаты свидетельствуют о том, что *SPH*-моделирование хорошо воспроизводит тепловые и деформационные процессы в условиях детонационного напыления и может быть эффективно использовано при проведении дальнейших исследований.

Выводы по разделу 3

1. В микроструктуре сплэтов, формируемых на «холодном» режиме детонационного напыления частиц медного порошка, сохраняется зеренное строение исходного материала. В сплэтах, полученных в условиях динамического взаимодействия неплавленными частицами и металлической подложки, наряду с зонами, сохранившими зеренную структуру исходного порошкового материала, наблюдаются скопления столбчатых кристаллов, ориентированных в направлении теплоотвода. Поперечный размер данных кристаллов составляет 130–200 нм.

2. Образование построений в форме «пальцев» на периферии сплэтов, полученных при реализации «нормального» и «горячего» режимов напыления, связано с отличием в скоростях охлаждения различных зон сплэта. Сжатие материала частиц на стадии их охлаждения является причиной заворачивания краев сплэтов, полученных при напылении порошка, температура которого при столкновении с подложкой была равной температуре плавления или превышала ее.

3. Доля нерасплавленных и частично оплавленных частиц в покрытии, полученном при реализации «холодного» режима напыления, достигает 26 %. На «нормальном» режиме напыления таких частиц не более 2 %. Присутствие их обусловлено наличием в порошковой смеси частиц с размером, превышающим среднее значение, для которого были рассчитаны параметры детонационного напыления.

4. При увеличении объема ствола детонационной установки, заполненного взрывчатой смесью, и, соответственно, увеличении значений температуры и скорости напыляемых частиц снижается толщина формируемых покрытий, улучшается показатель качества поверхности (снижается шероховатость) и повышается уровень адгезионной прочности.

5. Покрытие, полученное при реализации «холодного» режима детонационного напыления медного порошка, состоит из (1) нерасплавленных

частиц, структура которых представлена деформированными зернами; (2) не полностью оплавленных частиц, для которых характерны участки с зеренной структурой исходного порошка и расположенными в промежутках столбчатыми кристаллами; (3) полностью расплавленных частиц, на месте которых формируются столбчатые кристаллы. «Нормальному» и «горячему» режимам напыления соответствует структура, представленная исключительно кристаллами столбчатой формы.

6. С использованием методов профильного анализа определены структурные параметры медных покрытий. Установлено, что плотность дислокаций в напыленных покрытиях возрастает в 5,5–13,5 раз по сравнению с исходным порошком меди. В сформированных детонационным методом покрытиях наблюдается рост доли винтовых дислокаций. Величина ОКР в сравнении с исходным порошком меди снижается, что обусловлено быстрым охлаждением напыляемого материала при взаимодействии частиц с подложкой и нанесенными ранее слоями покрытия. Значительных отличий в параметрах микроструктуры, оцененных методом профильного анализа, для всех исследованных образцов не обнаружено.

7. С использованием метода гидродинамики сглаженных частиц установлено, что наиболее интенсивной пластической деформации подвергаются периферийные зоны сплэтов и расположенный под ними материал подложки. «Горячий» режим напыления может сопровождаться подплавлением тонких поверхностных слоев материала стальной подложки. Преобразование кинетической энергии нагретой, но не расплавленной, частицы в тепловую в момент столкновения с металлической подложкой, является причиной локального оплавления интенсивно деформированных зон частиц.

8. Применение метода гидродинамики сглаженных частиц позволяет адекватно воспроизвести основные особенности поведения материала частиц и подложек, динамически взаимодействующих в процессе детонационного напыления. Показано, что геометрические параметры сплэтов, полученные расчетным путем в ходе математического моделирования, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

4 КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ МЕДЬ-ХРОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

В данном разделе приведены результаты исследования структуры и свойств композиционных покрытий с медной матрицей и различным содержанием хрома, сформированных методом детонационного напыления. Для определения условий получения материалов была проведена оценка влияния фракционного состава порошковых смесей на микроструктуру и свойства покрытий (подраздел 4.1).

На основании проведенных исследований были выбраны порошковые смеси, которые использовались для анализа влияния ключевых параметров напыления, определяющих качество получаемых покрытий, – дистанции напыления (подраздел 4.2) и заряда взрывчатой смеси (подраздел 4.3). Подраздел 4.4 включает в себя результаты микроструктурных исследований, а также оценки физических, механических и функциональных свойств покрытий, полученных при использовании наиболее эффективных режимов, установленных в рамках проведенных экспериментов.

4.1 Обоснование выбора фракционного состава порошковых смесей для получения композиционных покрытий системы медь-хром

С целью выбора фракционного состава материалов для формирования композиционных покрытий эксперименты по детонационному напылению проводили с использованием порошковых смесей *GTV912/ПХ2*, *ПМР46/ПХ24* и *ПМР24/ПХ24* с содержанием хрома 50 масс. %. В рамках исследований использовали 60 % заряда взрывчатой смеси при напылении порошков *ПМР24/ПХ24* и *ПМР46/ПХ24* и 80 % заряда при проведении эксперимента с использованием порошка *GTV912/ПХ2*. Объем взрывчатой смеси выбирали исходя из необходимости плавления частиц более крупной фрак-

ции. Дистанция напыления составляла 50 мм. В таблице 4.1 представлены расчетные параметры (температура и скорость) частиц меди и хрома.

Таблица 4.1 – Расчетные параметры детонационного напыления порошковых смесей меди и хрома с различным размером частиц

Состав смеси	Заряд взрывчатой смеси	D_{Cu} , мкм	T , К	V , м/с	D_{Cr} , мкм	T , К	V , м/с
GTV912/ПХ2	80 %	90	1605	244	5	2945	772
		100	1382	212	10	2945	710
		110	1356	195	15	2945	642
		120	1356	181	20	2945	583
ПМР46/ПХ24	60 %	40	1658	431	20	2078	625
		50	1465	382	30	1985	534
		60	1356	343	40	1875	470
ПМР24/ПХ24	60 %	20	2064	585	20	2078	625
		30	1855	495	30	1985	534
		40	1658	431	40	1875	470

Для полученных детонационным методом образцов характерно плотное строение с отсутствием крупных пор (пористость менее 1 %), трещин и расслоений. В покрытии, полученном при напылении порошковой смеси GTV912/ПХ2 (рисунок 4.1 а), наблюдается неравномерное распределение медной и хромовой составляющих. Объясняется это тем, что при вылете из ствола установки крупные частицы меди и частицы хрома мелкой фракции имели существенно отличающиеся скорости. По этой причине частицы разнородных порошков достигали подложки неодновременно.

Следует отметить также, что относительно крупные частицы меди (размером более 100 мкм, рисунок 4.2 а, б), при достижении подложки сохраняются, вероятно, в нерасплавленном состоянии и имеют зеренную структуру, характерную для исходных частиц порошка меди. При этом ввиду

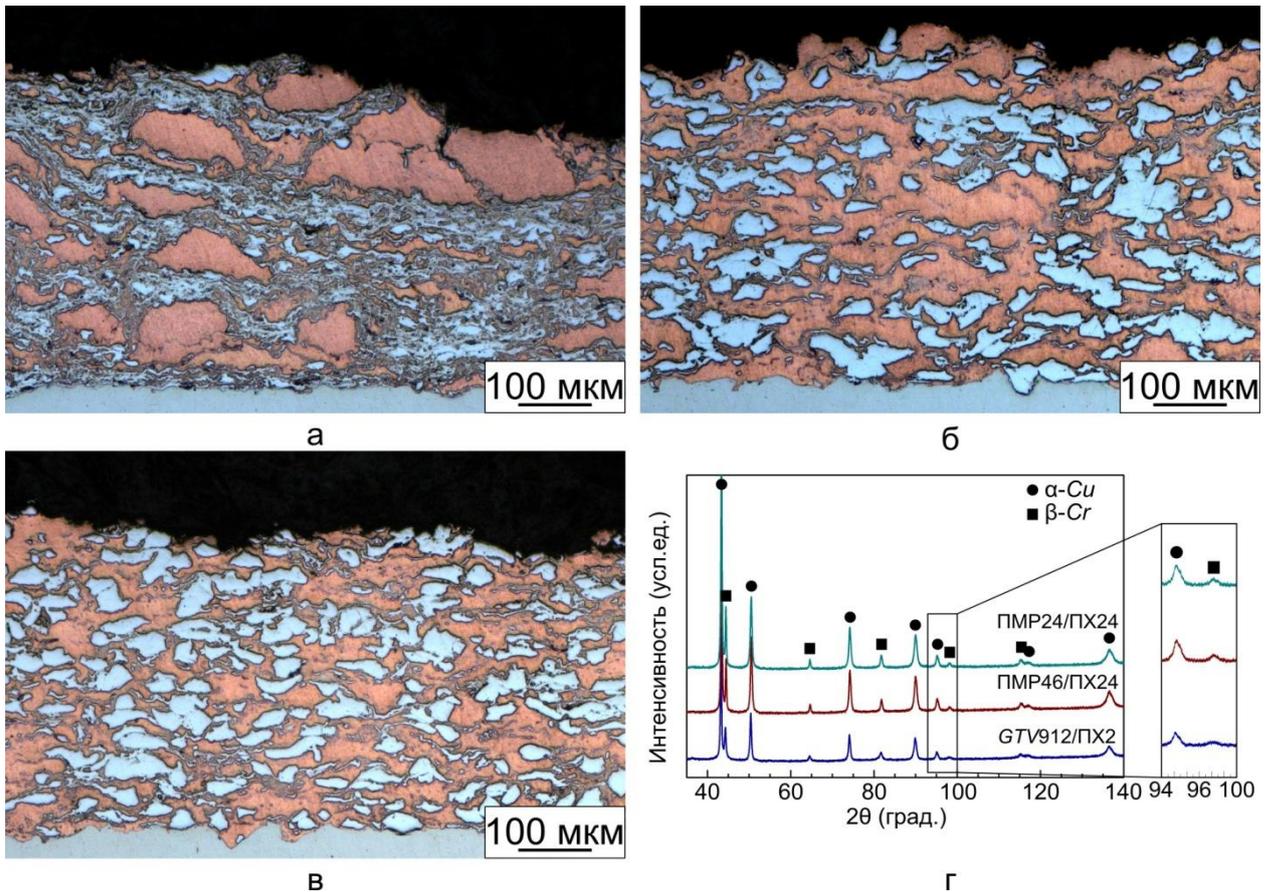


Рисунок 4.1 – Общий вид покрытий, полученных при детонационном напылении порошковых смесей. а – GTV912/ПХ2; б – ПМР46/ПХ24; в – ПМР24/ПХ24; г – дифрактограммы покрытий, напыленных детонационным методом

относительно низких скоростей частиц зерна деформированы слабо. Ламеллярное строение зон покрытия, содержащих повышенное количество хрома, свидетельствует о том, что при динамическом взаимодействии с подложкой частицы этого материала находились в расплавленном состоянии.

Структура покрытий, полученных при напылении порошковых смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24, представляет собой медную матрицу с распределенными равномерно частицами хрома (рисунок 4.1 б, в). Медная составляющая анализируемых покрытий сформирована преимущественно расплавленными частицами. Однако в покрытии, полученном при напылении смеси ПМР46/ПХ24, наблюдаются зоны с зернистой структурой, характерной

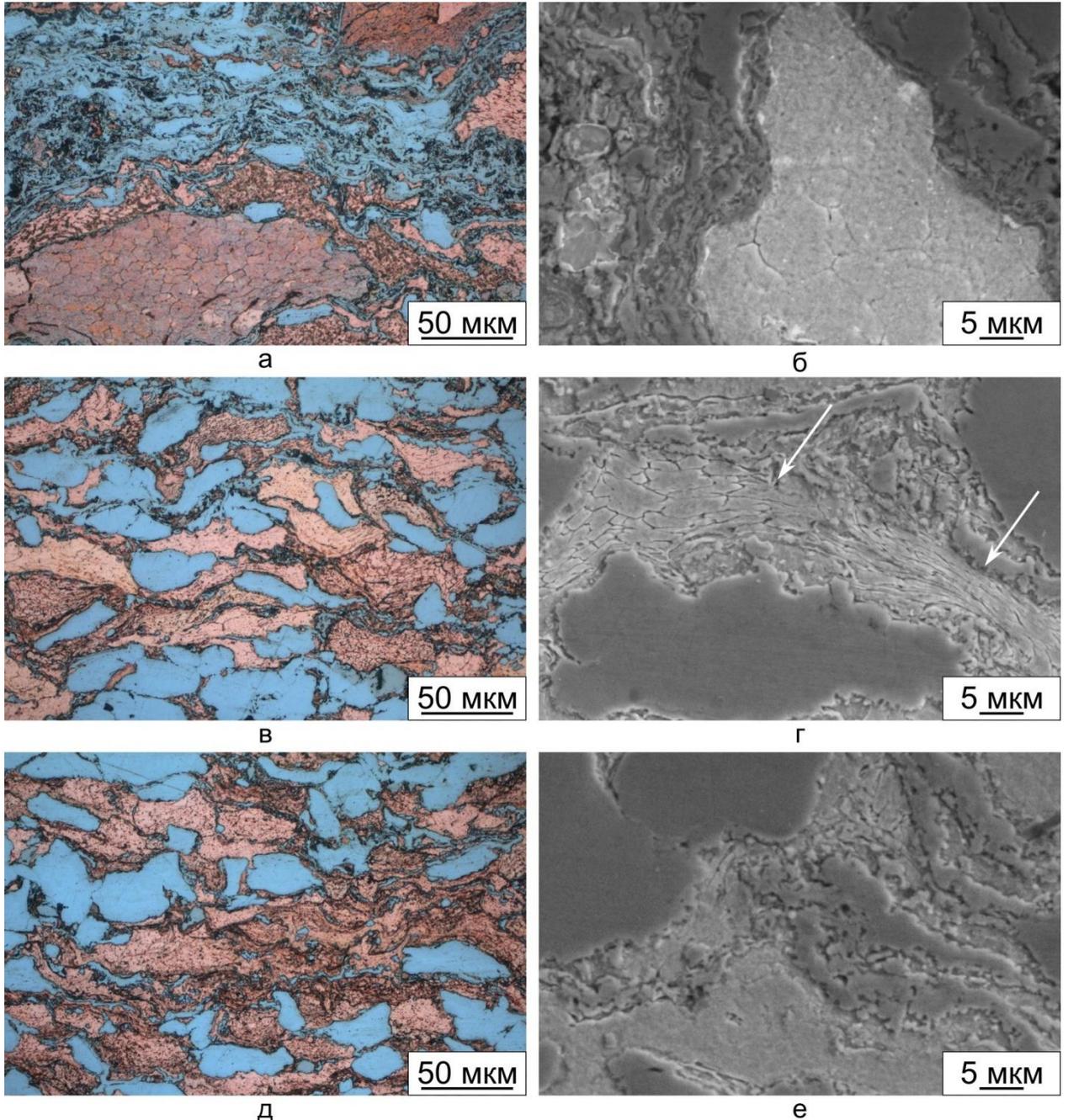


Рисунок 4.2 – Микроструктура покрытий, сформированных при детонационном напылении порошковых смесей. а, б – GTV912/ПХ2; в, г – ПМР46/ПХ24; д, е – ПМР24/ПХ24. а, в, д – световая микроскопия покрытий после травления; б, г, е – изображения, полученные с использованием РЭМ (светло-серые области – медь, темно-серые – хром; стрелками отмечены области с зернами, пластически деформированными при столкновении частицы, сохранившей зеренную структуру исходного порошка, с подложкой)

для частиц порошка исходной смеси (рисунок 4.2 в, г). Следует отметить, что зерна в этих зонах деформированы (рисунок 4.2 г, указаны стрелками) в большей степени, чем в покрытии, сформированном из смеси *GTV912/ПХ2*. Деформация зерен обусловлена высокими исходными скоростями частиц меди при столкновении с подложкой, а также динамическим воздействием частиц меди и хрома, формирующих последующий слой покрытия.

В покрытиях, полученных при напылении смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24, частицы хрома размерами 20–40 мкм имели неправильную форму, близкую к частицам исходного порошка. Объясняется это тем, что при использованном в работе режиме напыления частицы хрома температуры плавления не достигали.

Формирование тонких ламелей и удлиненных ветвящихся прослоек хрома обусловлено присутствием в напыляемом порошке частиц хрома мелкой фракции (рисунок 4.2 в-е). Такие частицы при движении в стволе установки ускорялись и разогревались в значительно большей степени. При столкновении в расплавленном состоянии с подложкой и ранее нанесенными слоями покрытия частицы растекались по поверхности. Согласно работе *S. Rolle* [212], образование в структуре композитов системы медь-хром вытянутых частиц хрома, расположенных перпендикулярно поверхностям электрических контактов, может приводить к повышению электропроводности, эрозионной стойкости и снижению склонности к схватыванию (свариванию) композиционных материалов.

Методом рентгенофазового анализа в напыленных покрытиях были зафиксированы фазы α -*Сu* и β -*Cr* (рисунок 4.1 г). Следует подчеркнуть, что в покрытии, полученном при напылении смеси *GTV912/ПХ2*, фаза оксида хрома Cr_2O_3 , зафиксированная в исходных порошках (рисунок 2.5 г), не обнаружена. Отсутствие оксидов может быть объяснено процессами восстановления при напылении в атмосфере продуктов детонации, а также уменьшением их доли и проблемой обнаружения в результате разрушения оксидных пленок при нагреве частиц и столкновении с подложкой. На дифрактограммах по-

крытий (рисунок 4.1 г) наблюдается уширение пиков как фазы β -Cr, так и α -Cu, что объясняется уменьшением размеров ОКР в сравнении с исходным порошком, а также искажениями решетки, вызванными накоплением дефектов кристаллического строения [209].

С использованием метода МРСА в полученных покрытиях была проведена оценка содержания меди и хрома. Результаты исследований представлены в виде гистограммы на рисунке 4.3. Во всех напыленных детонационным методом покрытиях зафиксировано меньшее содержание хрома по сравнению с исходными порошковыми смесями. При реализации технологического режима, выбранного для напыления смеси GTV912/ПХ2, частицы хрома достигают подложки в расплавленном состоянии, что способствует лучшему их закреплению на поверхности подложки. По этой причине содержание хрома в покрытии несколько больше, чем при напылении двух других порошковых смесей.

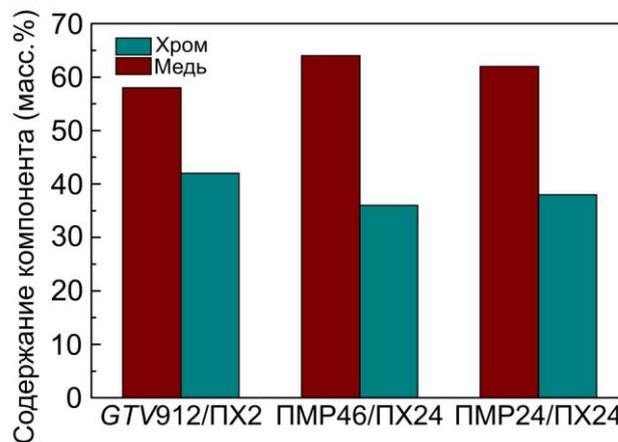


Рисунок 4.3 – Соотношение содержания меди и хрома в покрытиях, зафиксированное с использованием метода МРСА

В случае напыления смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24 частицы хрома нагреваются до значений меньше температуры плавления и по этой причине в процессе соударения с подложкой или напыленным ранее слоем они могут рикошетировать. Такой характер взаимодействия частиц с подложкой объясняет уменьшение доли содержания хрома в покрытиях. В рабо-

те [153], связанной с использованием метода холодного газодинамического напыления композиционных покрытий, *Y. Chang* с соавторами отмечали, что при нанесении частиц хрома, находящихся в твердом состоянии, доля этого элемента в получаемых покрытиях существенно снижается. В покрытиях, полученных при напылении порошковой смеси с 45 масс. % хрома, содержание хрома составляет всего лишь 13–16 масс. %. При реализации метода детонационного напыления порошков, который, в отличие от холодного газотермического напыления, сопровождается разогревом частиц порошка хрома, обеспечивается лучшее соответствие составов покрытий и исходных порошковых смесей.

Твердость напыленных покрытий в среднем в 2–2,5 раза превышает твердость меди, полученной методом горячей прокатки (рисунок 4.4 а). Рост твердости покрытий, полученных из смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24, до значений более 200 $HV_{0,3}$ обусловлен формированием мелкозернистой насыщенной дефектами структуры. Значительный вклад в упрочнение материала обусловлен присутствием более твердых частиц хрома.

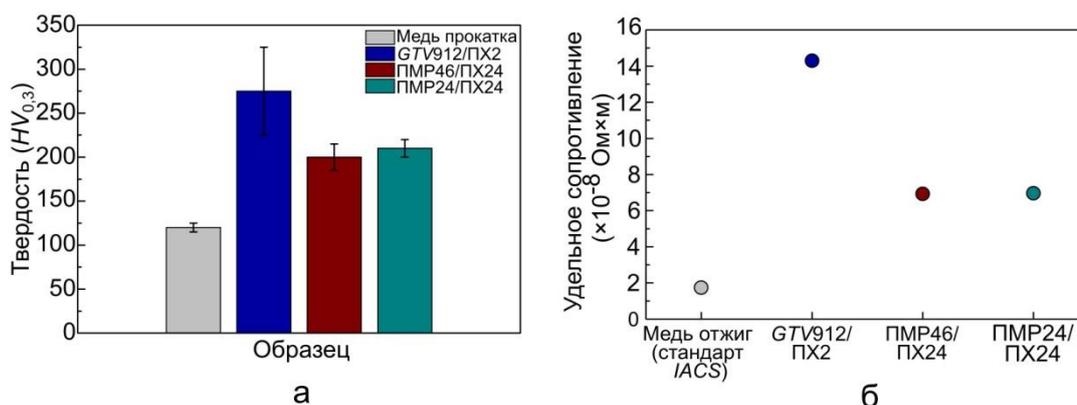


Рисунок 4.4 – Свойства покрытий, сформированных при напылении порошковых смесей меди и хрома и сравнение их материалом подложки.

а – твердость, б – удельное электрическое сопротивление

Наибольшие показатели твердости $275 \pm 50 HV_{0,3}$ характерны для покрытия, полученного при напылении смеси *GTV912/ПХ2*. Объясняется это

тем, что частицы хрома, находящиеся в расплавленном состоянии, при динамическом взаимодействии с подложкой превращаются в тонкие ламели, быстро охлаждаются и кристаллизуются, образуя при этом мелкозернистую структуру.

Удельное электрическое сопротивление отоженной меди составляет $1,72 \times 10^{-8}$ Ом \times м, хрома – $12,5 \times 10^{-8}$ Ом \times м. У композиционных покрытий на основе меди, полученных методом детонационного напыления, значение этого показателя существенно выше (рисунок 4.4 б).

Рост электросопротивления обусловлен введением в медную матрицу частиц хрома, уменьшением размера зерен, а также формированием дефектов кристаллического строения, возникающих на стадии пластической деформации частиц и быстрой кристаллизации расплавленного материала.

Следует отметить, что материалы, полученные при напылении смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24, обладают более низким значением удельного сопротивления ($\sim 6,9 \times 10^{-8}$ Ом \times м), чем покрытие, сформированное из порошковой смеси GTV912/ПХ2 ($\sim 14,3 \times 10^{-8}$ Ом \times м). Указанное отличие обусловлено большей объемной долей хрома и менее равномерным распределением его в медной матрице при использовании смеси GTV912/ПХ2 по сравнению с другими покрытиями. Значения электросопротивления напыленных покрытий сопоставимы с аналогичными показателями композиционных материалов такого же состава, полученных другими методами [86, 140, 153].

На основании проведенных исследований было установлено, что наиболее благоприятной микроструктурой и сочетанием свойств обладают покрытия, полученные из смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24. Объясняется это более равномерным фракционным составом указанных порошковых смесей и близкими по значению скоростями частиц разнородных материалов. Отмеченные выше условия напыления позволили избежать формирования

слоистой структуры, возникающей, например, при напылении порошковой смеси *GTV912/ПХ2*.

4.2 Обоснование выбора дистанции напыления для получения композиционных покрытий системы медь-хром

На этапе выбора фракционного состава механической смеси, используемой для формирования композиционных покрытий, значения объема взрывчатой смеси, вводимой в ствол, и дистанции напыления оставались неизменными и составляли 60 % и 50 мм соответственно. Такой режим напыления был выбран на основе экспериментов по напылению «в пятно», при реализации которых можно косвенно оценить степень проплавления частиц напыляемого порошка и равномерность формируемого слоя покрытия.

При детонационном напылении в производственных условиях наиболее распространена обработка изделий с дистанции 100–300 мм. Такой режим позволяет получать более равномерные по строению материалы [201]. В диссертационной работе были проведены дополнительные эксперименты по напылению композиционных покрытий системы медь-хром с различным содержанием хрома в исходных порошковых смесях (50 масс. %, 35 масс. % и 25 масс. %) при двух значениях дистанции напыления (50 мм и 250 мм).

Для напыления были использованы механические смеси ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24. В сформированных таким образом покрытиях оценивали равномерность распределения частиц хрома в медной матрице, соответствие соотношения компонентов в покрытии составу исходных смесей, значения пористости, твердости, коэффициента использования порошка (КИП). Заряд взрывчатой смеси в экспериментах был одинаковым (60 %).

На рисунке 4.5 представлены изображения микроструктуры образцов покрытий, полученных при напылении смесей ПМР24/ПХ24 75/25 (рисунок 4.5 а, б) и ПМР46/ПХ24 75/25 (рисунок 4.5 в, г). Все покрытия, сформированные на дистанции напыления 50 мм, характеризуются пористостью менее

1 %. Увеличение дистанции напыления способствует повышению пористости примерно до 1,5 %.

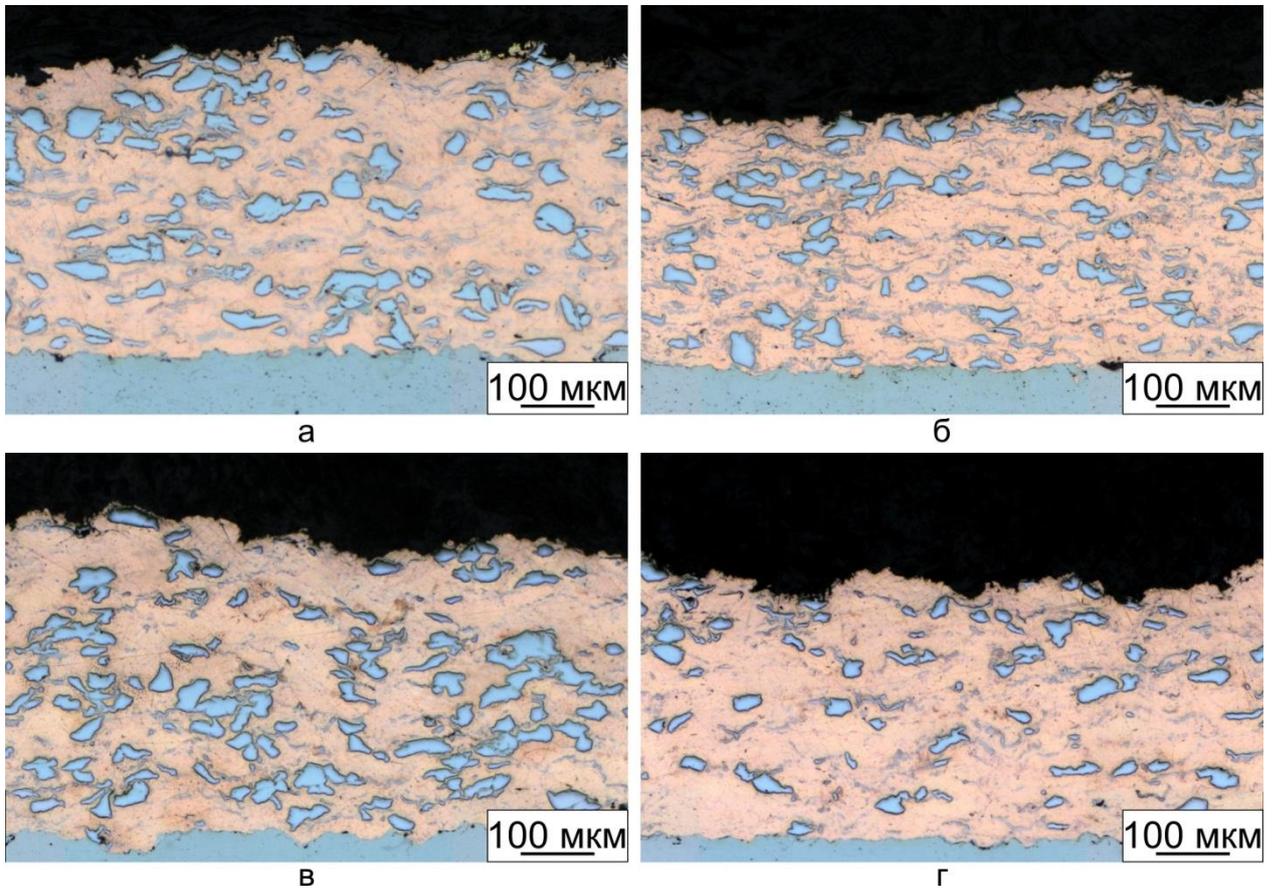


Рисунок 4.5 – Микроструктура покрытий, полученных при напылении порошковых смесей с содержанием 25 масс. % хрома (смеси 75/25). а, б – ПМР24/ПХ24; в, г – ПМР46/ПХ24. а, в – дистанция напыления 50 мм; б, г – дистанция напыления 250 мм

Покрытие, полученное из смеси порошков ПМР46/ПХ24 при дистанции напыления 250 мм (рисунок 4.5 г), характеризуется значительным снижением доли хрома, о чем свидетельствуют результаты металлографических исследований. Более точную оценку элементного состава композиционных материалов выполняли методом МРСА.

Результаты анализа, представленные в виде диаграммы на рисунке 4.6 а, свидетельствуют о том, что увеличение дистанции напыления порошковой смеси ПМР24/ПХ24 не приводит к существенному изменению соотношения

меди и хрома в полученных покрытиях. В то же время для покрытия, полученного при напылении смеси ПМР46/ПХ24, характерно более существенное несоответствие по отношению к составу исходной смеси. Объясняется эта особенность различием скоростей частиц меди и хрома и формированием, таким образом, неоднородных облаков частиц, движущихся в направлении подложки.

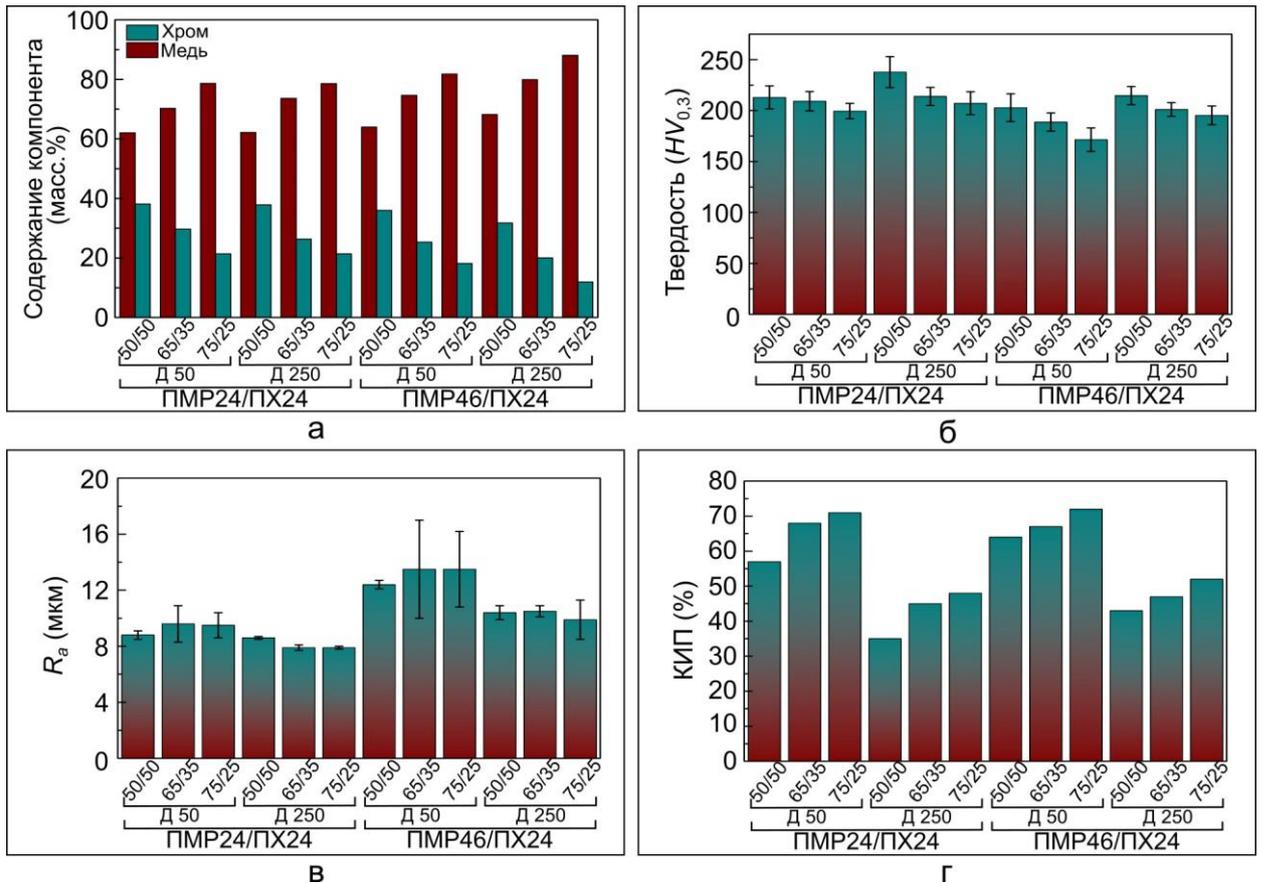


Рисунок 4.6 – Характеристики покрытий, полученных при детонационном напылении порошковых смесей ПМР24/ПХ24 и ПМР46/ПХ24 с различным соотношением меди и хрома (50/50, 65/35, 75/25) при варьировании дистанции напыления. а – соотношение содержания меди и хрома в покрытиях; б – твердость покрытий; в – шероховатость покрытий после напыления; г – значения КИП

В смеси ПМР24/ПХ24 частицы меди и хрома, имеющие одинаковый фракционный состав, напротив, характеризуются близкими скоростями. Об-

разующийся при этом поток частиц механической смеси более однороден. Оба компонента высокоскоростной порошковой смеси достигают подложки приблизительно одновременно, формируя покрытие с однородным распределением разнородных составляющих.

Твердость покрытий, сформированных при напылении порошковой смеси ПМР24/ПХ24 на дистанции 50 мм, составляет $200 \pm 10 HV_{0,3}$ (рисунок 4.6 б). При увеличении дистанции напыления уровень твердости возрастает. Наибольшее значение ($235 \pm 15 HV_{0,3}$) соответствует покрытию, полученному при нанесении порошковой смеси, содержащей 50 масс. % хрома.

Напыление порошка ПМР46/ПХ24 на дистанции 50 мм приводит к формированию покрытий с уровнем твердости от $170 \pm 10 HV_{0,3}$ до $200 \pm 15 HV_{0,3}$ (в зависимости от доли хрома в исходной порошковой смеси). Увеличение дистанции напыления до 250 мм значительному росту твердости покрытий не способствует. Так, покрытие, полученное из смеси ПМР46/ПХ24 50/50, характеризуется твердостью $215 \pm 10 HV_{0,3}$.

Шероховатость поверхности материалов R_a , полученных при напылении смесей ПМР24/ПХ24 в соотношении 50/50, ПМР24/ПХ24 65/35 и ПМР24/ПХ24 75/25 с дистанции $D = 50$ мм, достигает $8,8 \pm 0,3$ мкм, $9,5 \pm 1,3$ мкм и $9,5 \pm 0,9$ мкм соответственно (рисунок 4.6 в). Увеличение дистанции напыления до 250 мм приводит к снижению значений R_a до $8,5 \pm 0,1$ мкм для покрытия, сформированного из смеси ПМР24/ПХ24 50/50, и до $7,9 \pm 0,2$ мкм для покрытий из смесей ПМР24/ПХ24 65/35 и ПМР24/ПХ24 75/25. Следует отметить, что при увеличении дистанции напыления существенно снижается разброс анализируемых значений, что свидетельствует о формировании более однородной поверхности покрытий. Чистовая механическая обработка деталей с такими покрытиями требует меньших затрат.

Напыление порошковой смеси ПМР46/ПХ24 на подложки, отстоящие от среза ствола установки на расстоянии 50 мм, позволяет получать покрытия с шероховатостью, наибольшее значение которой составляет $R 13,5 \pm 4,5$ мкм. При увеличении дистанции напыления пятно, формируемое

при выстреле, характеризуется более однородным строением. Результатом является снижение шероховатости покрытий из смесей ПМР46/ПХ24 50/50 и ПМР46/ПХ24 65/35 до $R_a 10,5 \pm 0,5$ мкм, а из смеси ПМР46/ПХ24 75/25 – до $R_a 10 \pm 1,4$ мкм. Доверительные интервалы, как и в случае покрытий, полученных из смесей ПМР24/ПХ24 с различным содержанием хрома, более узкие, что указывает на улучшение качества поверхности покрытий.

Известно, что увеличение дистанции напыления способствует снижению коэффициента использования порошка (КИП) [201]. При выполнении диссертационной работы аналогичный результат наблюдался при напылении порошковых смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24 с различным соотношением меди и хрома (50/50, 65/35, 75/25) (рисунок 4.6 г). В зависимости от содержания хрома в исходных смесях величина КИП изменяется в диапазонах 57–71 % для смесей ПМР24/ПХ24 и 64–72 % для смесей ПМР46/ПХ24 при напылении с дистанции 50 мм. Нижние пределы указанных диапазонов КИП зафиксированы для покрытий, полученных при напылении смесей с 50 масс. % хрома.

При увеличении в исходных смесях содержания меди коэффициент использования порошка возрастает до 72 %. Отмеченный эффект обусловлен увеличением доли напыляемого материала, находящегося в расплавленном состоянии (температура меди меньше по сравнению с температурой плавления хрома). Следует подчеркнуть, что значения КИП для покрытий, получаемых по технологиям газотермического напыления, считаются высокими при достижении значений 50–60 % [213].

В покрытиях, напыленных из смесей ПМР24/ПХ24 и ПМР46/ПХ24 с дистанции 250 мм, значения КИП составляют 35–48 % и 43–52 % соответственно. Ранее упоминалось, что в покрытиях, сформированных из смесей ПМР46/ПХ24, имеет место существенное снижение доли хрома и увеличение содержания медной составляющей. По этой причине при напылении порошка ПМР46/ПХ24 экспериментально зафиксированы значения КИП более высокие, чем при напылении смесей ПМР24/ПХ24.

На рисунке 4.7 представлены дифрактограммы покрытий, полученных из смесей ПМР24/ПХ24 50/50 и ПМР46/ПХ24 50/50 при напылении с дистанций 50 и 250 мм. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии в композиционных материалах только двух фаз – α -Cu и β -Cr. Важная особенность строения материалов заключается в том, что увеличение дистанции напыления не приводит к формированию оксидов и каких-либо других соединений, несмотря на большее время взаимодействия частиц напыляемого материала с продуктами детонации и окружающей атмосферой.

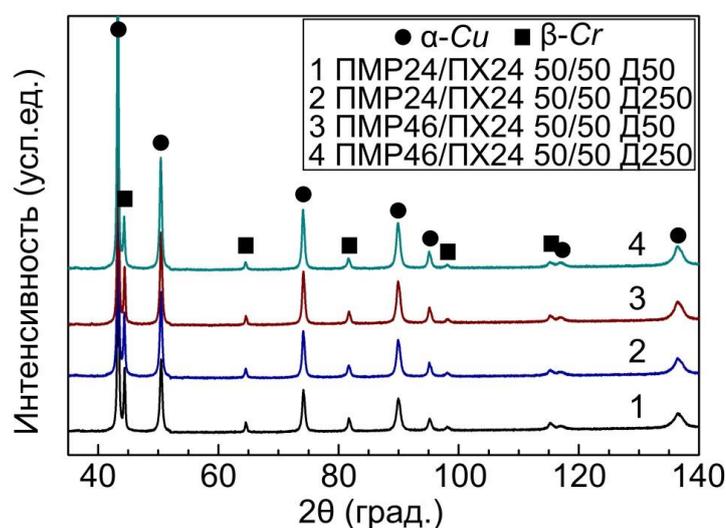


Рисунок 4.7 – Дифрактограммы покрытий, полученных из смесей ПМР24/ПХ24 50/50 и ПМР46/ПХ24 50/50 при напылении с различных дистанций

Проведенный в работе анализ микроструктуры и свойств покрытий с различным соотношением меди и хрома, полученных при варьировании дистанции напыления смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24, свидетельствует о том, что наиболее рационально использовать порошковые смеси, фракционный состав частиц меди и хрома в которых одинаков.

Напыляя смеси ПМР24/ПХ24, получали покрытия с твердостью до 235 ± 15 HV, более низкой шероховатостью поверхности (до R_a $7,9 \pm 0,2$ мкм) и лучшим соответствием составов исходным порошкам. При напылении ма-

териалов с дистанции $D = 250$ мм значения КИП достигают 35–48 %. Анализ проведенных исследований позволяет сделать вывод о том, что уменьшение дистанции напыления до 150 мм дает возможность повысить КИП при сохранении однородности структуры покрытий.

4.3 Обоснование выбора заряда взрывчатой смеси для формирования композиционных покрытий системы медь-хром

В экспериментах, связанных с изменением объема взрывчатой смеси, использовали порошки ПМР24/ПХ24 с содержанием 50 масс. %, 35 масс. % и 25 масс. % хрома. На основании исследований, проведенных на предыдущем этапе, для напыления была выбрана дистанция 150 мм. С целью получения более равномерной структуры покрытий напыление порошков проводили в режиме сканирования.

С использованием программы *LIN* [164] были определены расчетные значения скоростей и температур частиц меди и хрома при изменении объема взрывчатой смеси (рисунок 4.8). Заполнение ствола установки взрывчатой смесью на 40–50 % приводит к тому, что частицы меди достигают температуры плавления (рисунок 4.8 а) и приобретают скорость в диапазоне от 350 до 550 м/с (рисунок 4.8 б). Частицы хрома при таких условиях не оплавляются (рисунок 4.8 в), что при столкновении с подложкой может приводить к рикошетированию и снижению доли этого элемента в получаемом покрытии. Максимальные значения скорости частиц меди и хрома достигаются зарядом взрывчатой смеси на уровне 60 % от общего объема ствола (рисунок 4.8 б, г). В этих условиях частицы хрома нагреваются до значений, близких к температуре плавления, а расплавленные частицы меди размерами 40, 30 и 20 мкм перегреваются выше температуры плавления на ~ 20, 35 и 50 % соответственно.

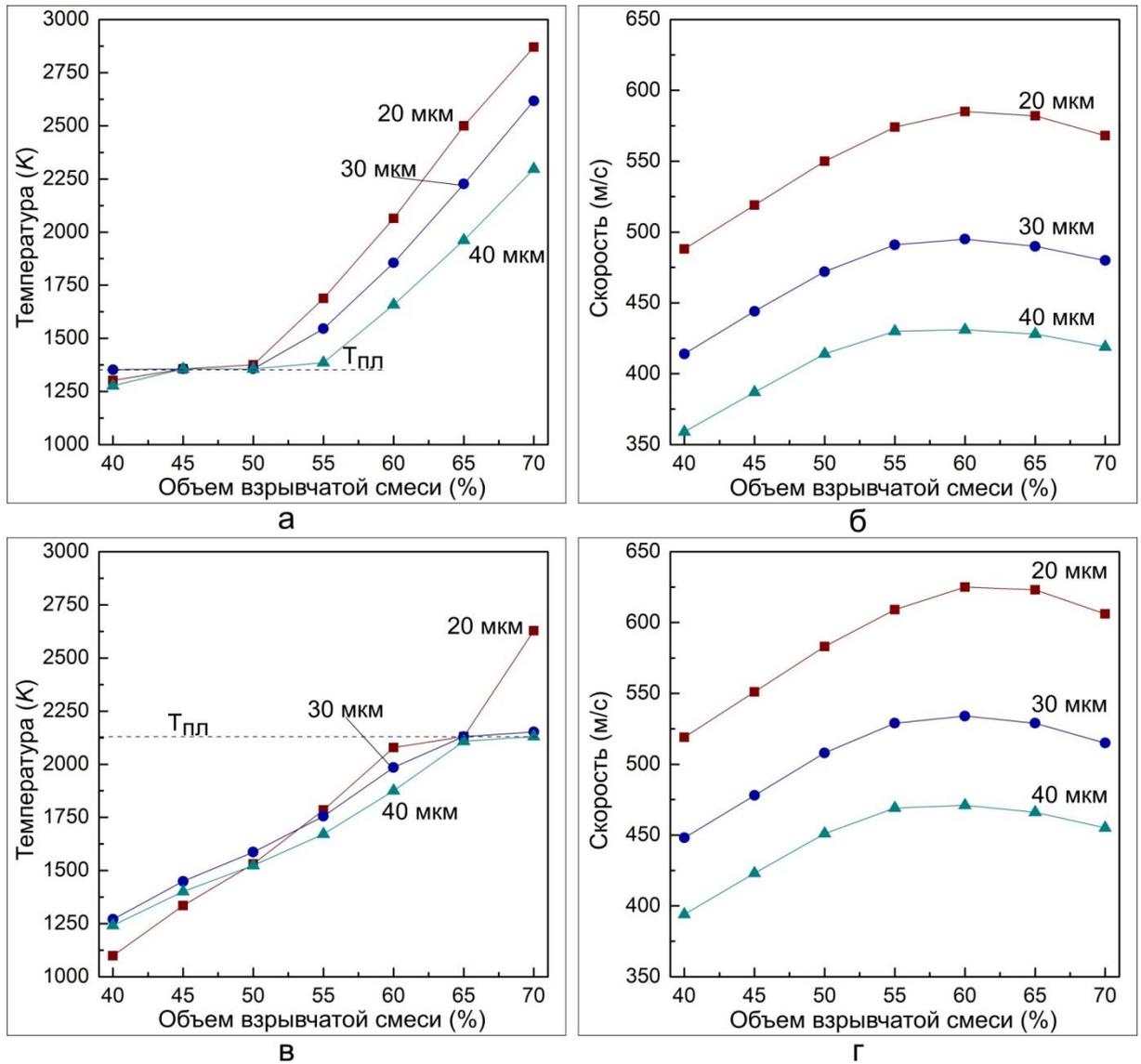


Рисунок 4.8 – Результаты расчета значений температуры и скорости частиц меди и хрома размерами 20 – 40 мкм в процессе детонационного напыления при изменении объема взрывчатой смеси от 40 до 70 %. а – температура частиц меди, б – скорость частиц меди, в – температура частиц хрома, г – скорость частиц хрома

Дальнейшее повышение объема взрывчатой смеси сопровождается оплавлением частиц хрома. При этом частицы меди, входящие в состав порошковой смеси, перегреваются по отношению к температуре плавления, вплоть до достижения ими температуры кипения. Напыление порошковой смеси в таких условиях является причиной чрезмерного увеличения пористости формируемого покрытия из-за «расплескивания» перегретых частиц при

их соударении с подложкой и ранее нанесенными слоями, что, в свою очередь, способствует снижению КИП.

Микрофотографии покрытий, полученных при проведении экспериментов по изменению заряда взрывчатой смеси от 50 до 70 %, представлены на рисунке 4.9 а, б, в. Структура покрытий представлена медной матрицей с равномерно распределенными в ней частицами хрома. Следует отметить, что, кроме частиц хрома неправильной формы (близкой к форме в исходном состоянии), в структуре наблюдаются тонкие прослойки хрома (рисунок 4.9 б, в). Их количество возрастает по мере увеличения объема взрывчатой смеси.

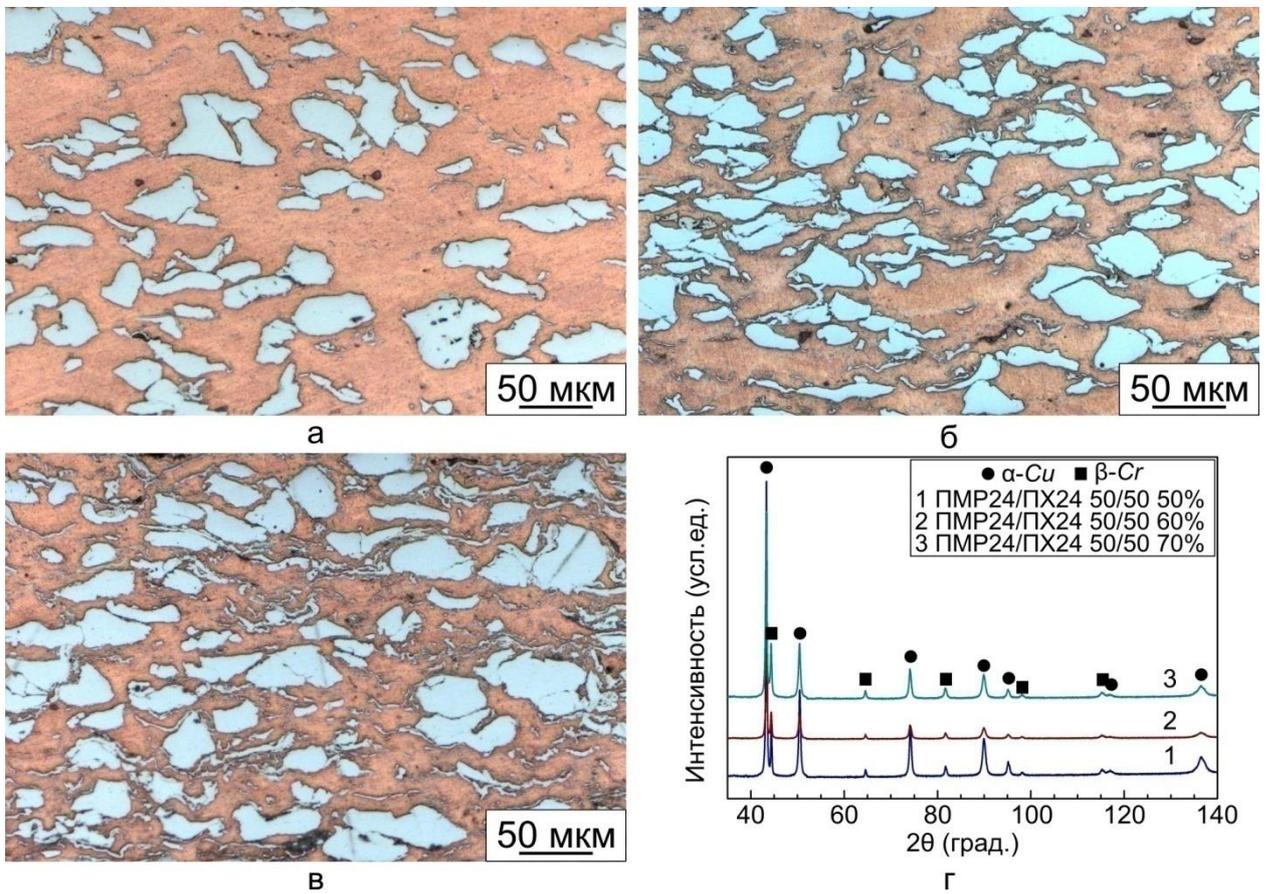


Рисунок 4.9 – Общий вид покрытий, полученных при детонационном напылении с дистанции 150 мм порошкового материала ПМР24/ПХ24 50/50 при объеме взрывчатой смеси 50 % (а), 60 % (б); 70 % (в). г – дифрактограммы, зафиксированные при изучении полученных образцов

Образование отмеченных прослоек обусловлено столкновением расплавленных частиц хрома с подложкой и напыленными ранее слоями порошкового материала. Прослойки могут быть сформированы также в результате дробления нагретых и движущихся с высокой скоростью частиц хрома при динамическом взаимодействии с подложкой.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что увеличение объема взрывчатой смеси, сопровождающееся увеличением температуры порошка меди и хрома, не способствует окислению частиц в процессе напыления (рисунок 4.9 г). В структуре сформированных покрытий зафиксировано присутствие только фаз α -Cu и β -Cr.

Содержание меди и хрома в покрытиях было определено с использованием метода МРСА. Результаты анализа представлены в виде диаграмм (рисунок 4.10 а). Значительное снижение доли хрома в сравнении с исходными порошками зафиксировано в покрытиях, полученных при напылении с объемом взрывчатой смеси, составляющим 50 %. Отмеченный эффект обусловлен слабым прогревом частиц хрома в процессе напыления и рикошетированием их при столкновении с подложкой и сформированными ранее слоями покрытия.

Напыление покрытий с зарядами взрывчатой смеси величиной 60 и 70 % позволяет сохранить большую долю хрома за счет более интенсивного нагрева и плавления частиц. В то же время реализация режима, обеспечивающего достижение температуры плавления частиц хрома, приводит к существенному перегреву медных частиц и снижению эффективности напыления. Так, например, для получения покрытий одинаковой толщины из смеси порошков ПМР24/ПХ24 в соотношении 65/35 при заполнении ствола

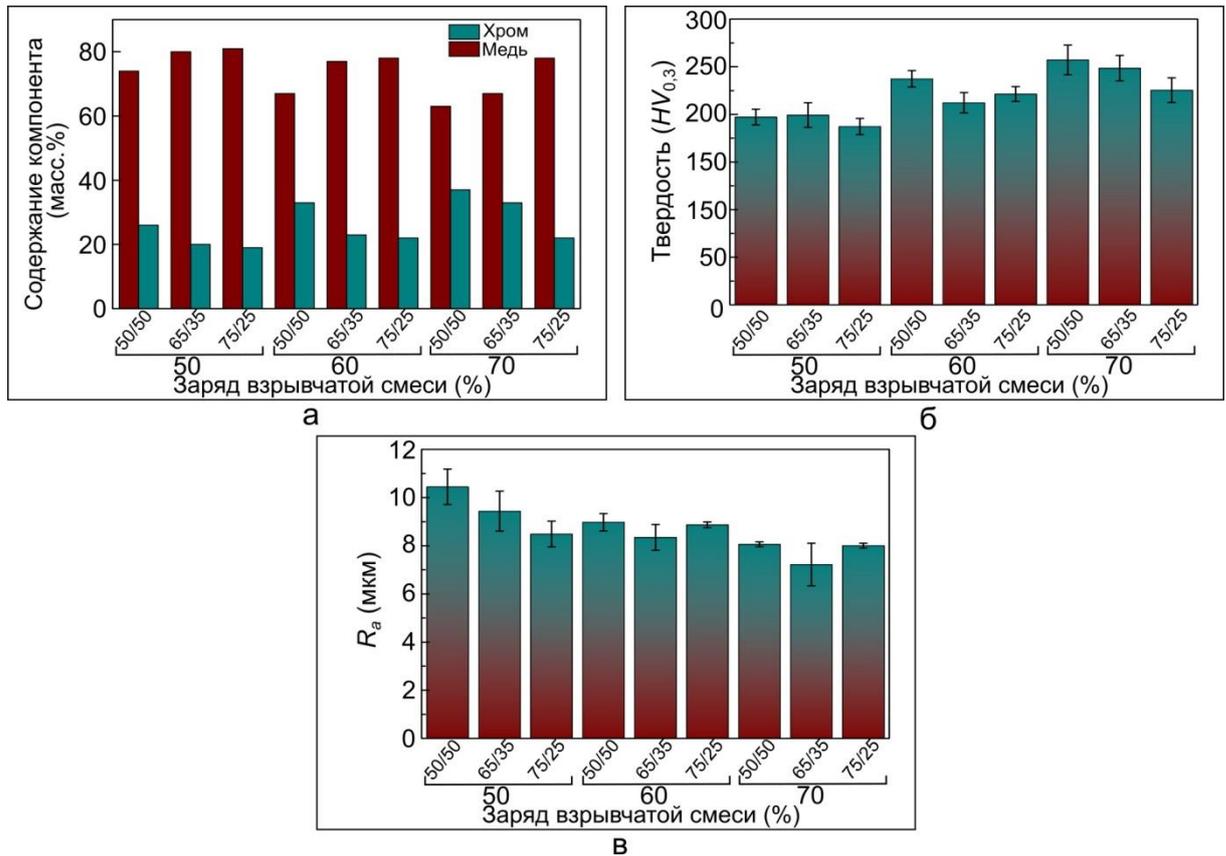


Рисунок 4.10 – Характеристики покрытий, полученных при напылении с различным зарядом взрывчатой смеси. а – соотношение содержания меди и хрома в покрытиях, б – твердость, в – шероховатость поверхности покрытий после напыления

взрывчатой смесью на 50, 60 и 70 % требуется нанести 48, 40 и 60 слоев соответственно.

Максимальный уровень твердости ($255 \pm 15 HV_{0,3}$) характерен для покрытия с повышенной долей оплавленного хрома, сформированного при объеме взрывчатой смеси 70 % и содержании в исходном порошке 50 масс. % хрома (рисунок 4.10 б).

И, напротив, из-за сохранения малого количества хрома покрытия, полученные при использовании заряда на уровне 50 %, отличаются наименьшими показателями твердости ($\sim 200 HV_{0,3}$). В сравнении со слоями, сформированными при больших объемах взрывчатой смеси, отмеченные покрытия обладают худшей шероховатостью (рисунок 4.10 в).

Пористость покрытий, полученных при зарядах взрывчатой смеси 50–60 %, составляет менее 1 %. Увеличение заряда до 70 %, способствуя плавлению и перегреву частиц меди, сопровождается расплескиванием расплава при ударе о подложку и повышением до ~ 2 % пористости материала.

С учетом результатов проведенных исследований было установлено, что для получения композиционных покрытий из порошковых смесей системы медь-хром наиболее рациональным является режим детонационного напыления, при реализации которого используется заряд взрывчатой смеси 60 % от общего объема ствола.

4.4 Структура и фазовый состав композиционных покрытий, полученных методом детонационного напыления смесей ПМР24/ПХ24 с различным содержанием хрома

4.4.1 Коррекция составов исходных порошковых смесей

Для достижения требуемого соотношения меди и хрома в получаемых детонационным методом покрытиях необходимо было провести коррекцию составов напыляемых смесей. На основе результатов исследований, проведенных при выборе наиболее эффективных режимов формирования композиционных покрытий, было установлено, что порошковая смесь ПМР24/ПХ24 с соотношением меди и хрома 75/25 обеспечивает удовлетворительное соответствие состава полученного покрытия составу исходных материалов. В то же время для повышения содержания хрома в покрытиях из смесей ПМР24/ПХ24 50/50 и ПМР24/ПХ24 65/35 необходимо увеличить долю этого элемента в исходных порошковых смесях.

Составы материалов после коррекции приведены в таблице 4.2. Использование указанных смесей в процессе напыления позволяет достичь соотношения меди и хрома в покрытиях, соответствующего составам материалов системы медь-хром, производимых различными компаниями [33, 186–

188]. Однако добавление большего количества хрома сопровождается снижением КИП до 28 и 46 % для смесей ПМР24/ПХ24 50/50К и ПМР24/ПХ24 65/35К соответственно.

Таблица 4.2 – Составы порошковых смесей ПМР24/ПХ24 после коррекции

Исходная порошковая смесь	Объем взрывчатой смеси, %	Дистанция напыления, мм	Соотношение компонентов медь/хром (масс. %) в исходной смеси	Соотношение компонентов медь/хром (масс. %) в покрытиях
ПМР24/ПХ24 50/50К*	60	150	33/67	57/43
ПМР24/ПХ24 65/35К			50/50	67/33
ПМР24/ПХ24 75/25			75/25	78/22

*К – состав порошковой смеси после коррекции

4.4.2 Исследования структурно-фазового состояния покрытий системы медь-хром, полученных методом детонационного напыления

Типичное изображение микроструктуры композиционных покрытий представлено на рисунке 4.11 а. Медная матрица состоит из областей с частицами, сохранившими зеренную структуру исходного порошка и подвергнутых пластической деформации, и зон, сформированных расплавленным материалом. Частицы хрома имеют неправильную форму, часть из них характеризуется размерами менее 20 мкм. Причина появления мелких частиц связана с дроблением более крупных порошковых частиц при столкновении с подложкой и ранее нанесенными слоями покрытия. Тонкие прослойки хрома,

как упоминалось выше, были сформированы в процессе формоизменения расплавленных частиц мелкой фракции.

По результатам рентгенофазового анализа в структуре медного и композиционных покрытий было установлено присутствие фазы α -Cu, а также α -Cu и β -Cr соответственно.

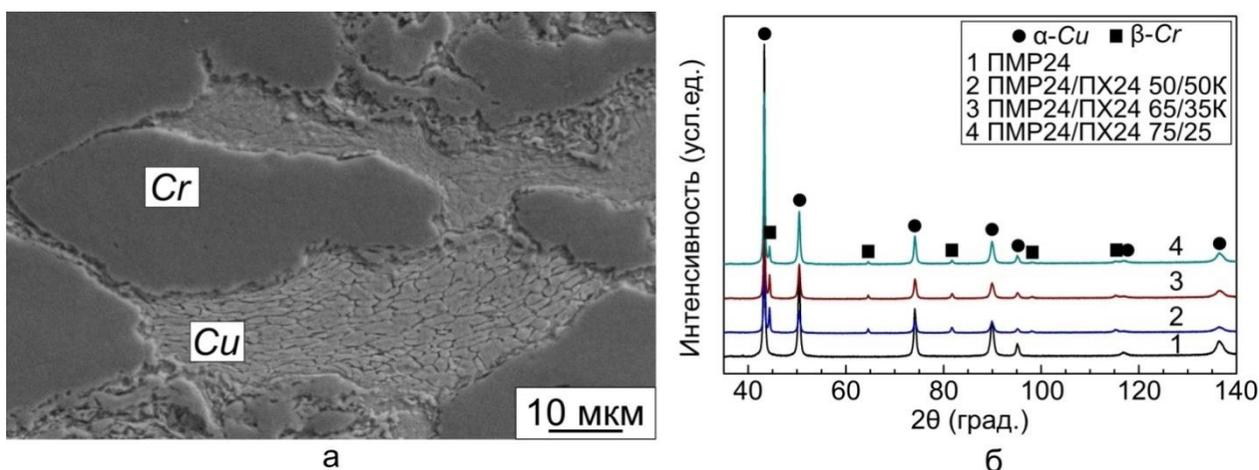


Рисунок 4.11 – Покрытия системы медь-хром, полученные методом детонационного напыления. а – типичное изображение микроструктуры; б – дифрактограммы композиционных покрытий и медного покрытия, полученного с использованием одинаковых параметров напыления

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что тонкая структура медного покрытия представлена зернами нано- и субмикронного размера (рисунок 4.12 а). О формировании нанокристаллической структуры свидетельствует кольцевая электронограмма, зафиксированная от одного из характерных участков покрытия (рисунок 4.12 б).

Анализируя микродифракционную картину было зафиксировано присутствие наноразмерных оксидов меди Cu_2O (рисунок 4.12 б, в). Малая доля таких включений не позволила выявить эту фазу в покрытии с использованием рентгенофазового анализа. Формирование наноразмерных частиц оксида меди Cu_2O обусловлено присутствием атомарного кислорода в составе про-

дуктов детонации при напылении порошка с использованием ацетиленокислородной смеси эквимольярного состава [110].

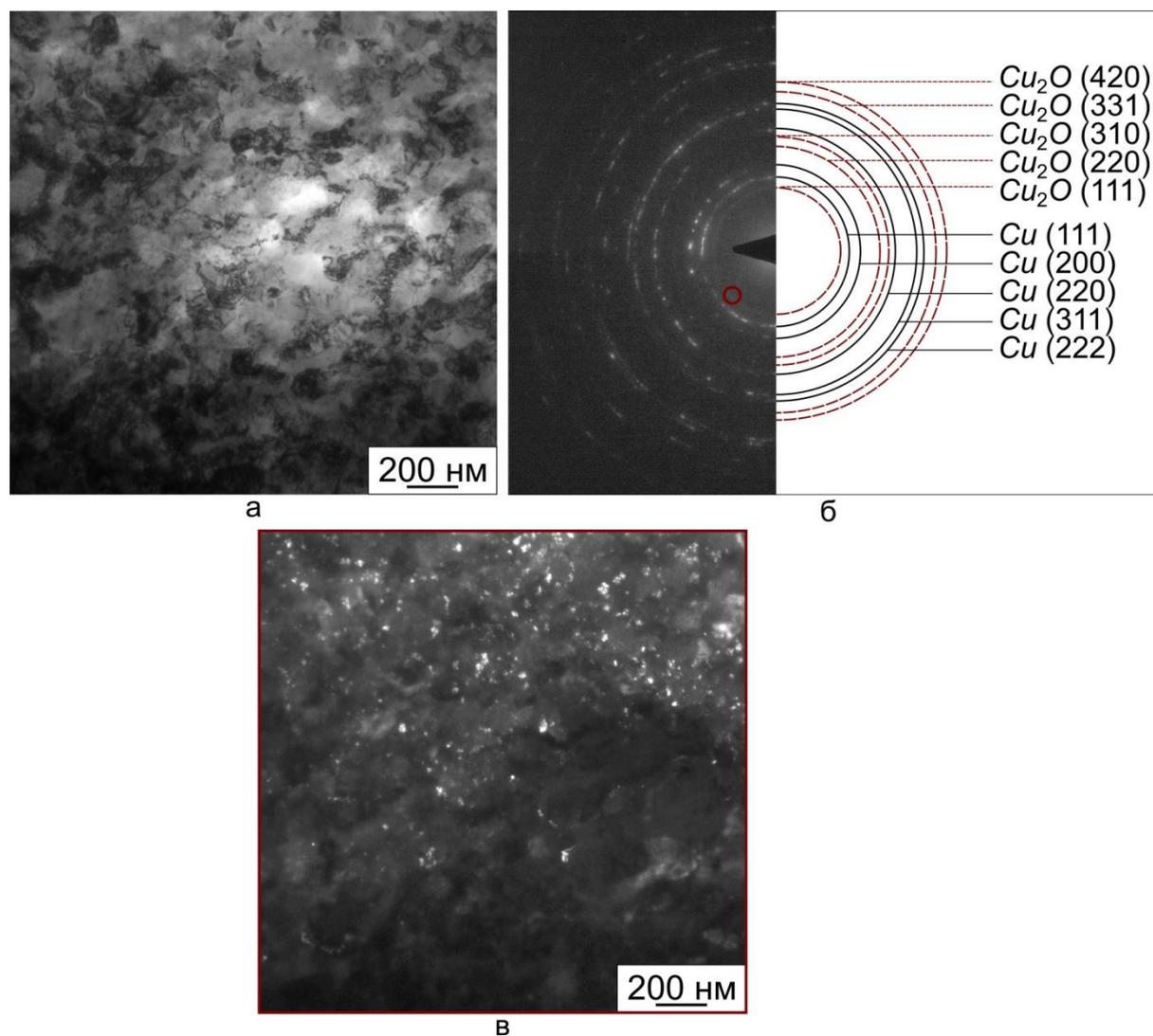


Рисунок 4.12 – Тонкое строение покрытия, полученного при детонационном напылении порошка меди ПМР24. а – светлопольное изображение; б – электронограмма, соответствующая изображению, представленному на рисунке а; в – темнопольное изображение в рефлексе Cu_2O (111)

Тонкая структура композиционных покрытий представлена зернами нано- и субмикронного размера как в медной (рисунок 4.13 а, б), так и хромовой (рисунок 4.13 в, г) составляющих. Следует отметить, что в случае напыления порошковой смеси меди и хрома, образования фазы Cu_2O не зафиксировано. В то же время было выявлено присутствие оксидов хрома

Cr_2O_3 (рисунок 4.13 б). Отмеченный факт может быть обусловлен особенностями взаимодействия нагретых частиц меди и хрома с продуктами детонации в процессе детонационного напыления. Известно, что хром характеризуется большим сродством к кислороду, чем медь [214], по этой причине присутствующий в составе продуктов детонации кислород связывался с хромом, образуя фазу Cr_2O_3 .

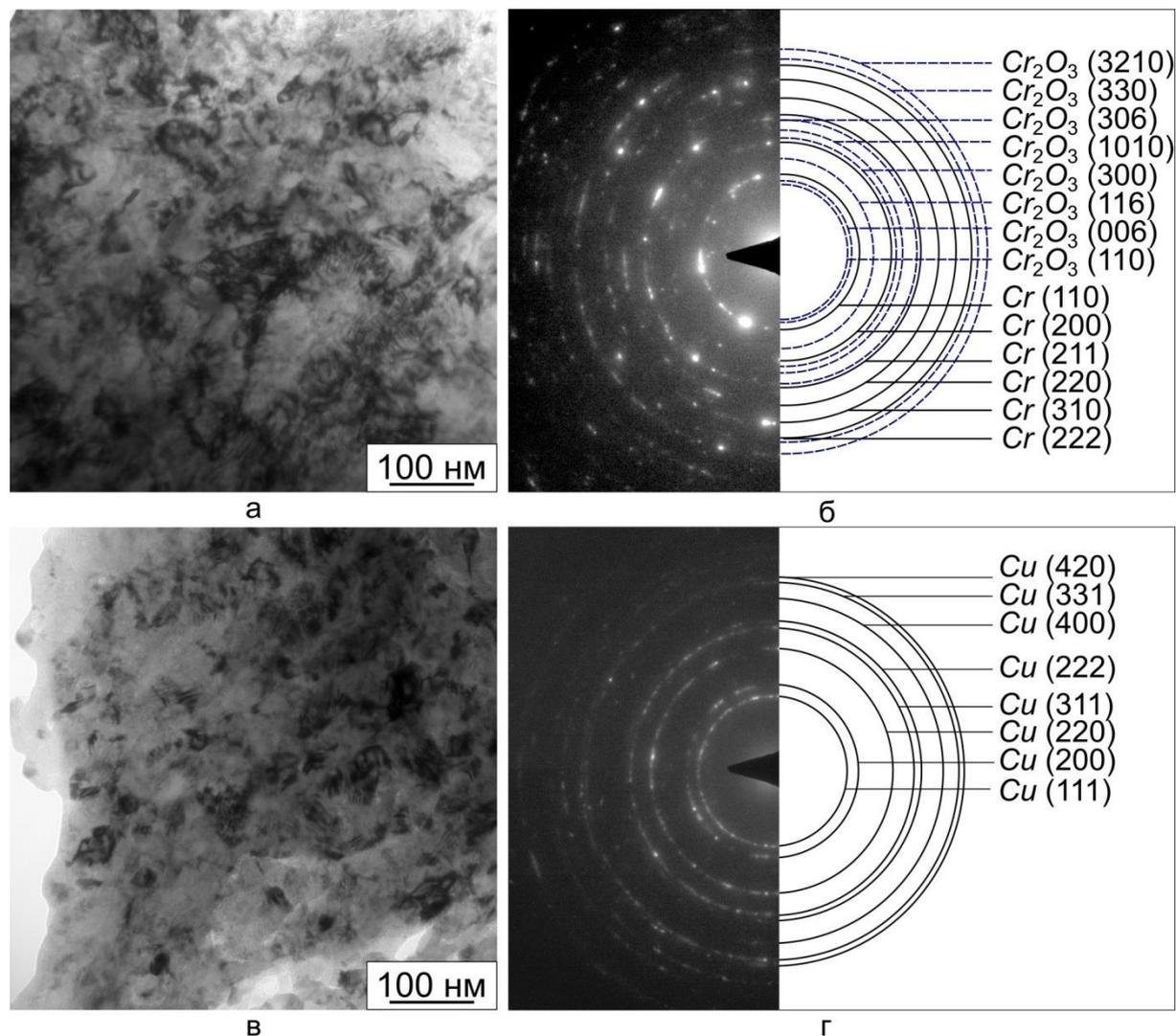


Рисунок 4.13 – Тонкое строение покрытия, полученного при детонационном напылении порошковой смеси ПМР24/ПХ24 50/50К. а – светлопольное изображение области покрытия, сформированной частицами хрома; б – электронограмма, соответствующая участку на рисунке а; в – светлопольное изображение покрытия, в зоне медной матрицы; г – электронограмма, соответствующая участку на рисунке в

Наличие растворенных газов и примесей, присутствие оксидов в материалах электрических контактов значительно снижают их электро- и теплопроводность, ухудшают механические свойства [215, 216]. Следует, однако, отметить, что контакты, применяемые в вакуумных выключателях, перед эксплуатацией подвергают обезгаживанию. По этой причине часть адсорбированных газов может быть удалена [217, 218].

4.4.3 Исследование физических, механических и функциональных свойств композиционных покрытий системы медь-хром, полученных методом детонационного напыления

Важным свойством электроконтактных материалов является стойкость к механическому износу, косвенной характеристикой которой является твердость материала. Полученные в работе композиционные покрытия обладают более высокой твердостью по сравнению с медным покрытием, сформированным с использованием того же режима детонационного напыления (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Результаты определения твердости, пористости и адгезионной прочности медного и композиционных покрытий системы медь-хром, полученных методом детонационного напыления

Покрытие	Твердость, $HV_{0,3}$	Пористость, %	Адгезионная прочность, МПа
ПМР24	180±5	< 1	25±5
ПМР24/ПХ24 75/25	220±10	< 1	45±10
ПМР24/ПХ24 65/35К	235±10	~ 1	35±5
ПМР24/ПХ24 50/50К	240±10	~ 1	35±5

При увеличении доли хрома твердость покрытий возрастает и при напылении смеси ПМР24/ПХ24 50/50К может достигать значений $240 \pm 10 HV_{0,3}$. Применение метода холодного газодинамического напыления порошковых смесей медь-хром дает возможность сформировать покрытия твердостью $\sim 130\text{--}160 HV_{0,3}$ [152, 153]. Более высокие значения твердости покрытий обеспечиваются при сохранении большей доли хрома в их структуре.

Методы порошковой металлургии являются наиболее распространенными при получении медно-хромовых композиционных материалов. Так, например, компакты, сформированные из порошков меди и хрома, подвергнутых механической активации в планетарной шаровой мельнице и последующему электроискровому спеканию, обладают высокими показателями твердости ($\sim 260\text{--}390 HV_{0,3}$) [86, 87]. По составу спеченные заготовки близки к покрытию, содержащему 43 масс. % хрома. Композиты, полученные прессованием и свободным спеканием шихты, содержащей 65 масс. % меди и 35 масс. % хрома, характеризуются меньшим уровнем твердости ($\sim 80 HB$) [79]. Твердость композиционных покрытий, сформированных методом детонационного напыления, близка к значениям, характерным для монолитных композитов.

При получении материалов, используемых в производстве электрических контактов, стремятся добиться максимально низких показателей пористости, поскольку наличие этих дефектов приводит к снижению их электро- и теплопроводности, твердости и прочности [218]. В настоящей работе пористость напыленных покрытий составляет менее 1 % (таблица 4.3).

Покрытие, сформированное из порошка меди, обладает наименьшей адгезионной прочностью. Для композиционных покрытий с металлической матрицей характерно увеличение прочности соединения с подложкой при добавлении упрочняющих компонентов, например, частиц керамики [219, 220] или более тугоплавкого металла [148]. Повышение адгезионной прочности объясняется уплотнением структуры покрытия вблизи границы покры-

тие/подложка, происходящим при столкновении твердых частиц хрома с подложкой. Кроме того, в результате ударов частиц о подложку усложняется геометрия границы сопряжения разнородных материалов, что также является причиной увеличения адгезионных свойств покрытий.

Введение хрома в медную матрицу, формирование мелкозернистой структуры покрытия, образование дефектов кристаллической решетки в результате пластической деформации частиц при столкновении с подложкой и быстрой кристаллизации расплавленного материала способствует росту удельного электрического сопротивления полученных покрытий (таблица 4.4). С увеличением доли хрома в покрытиях электрическая проводимость материала снижается. Следует отметить, что существенных различий в показателях электросопротивления покрытий, сформированных при напылении смесей ПМР24/ПХ24 65/35К и ПМР24/ПХ24 50/50К, не наблюдается.

Таблица 4.4 – Результаты оценки удельного электрического сопротивления и электрической проводимости медного и композиционных покрытий системы медь-хром, полученных методом детонационного напыления

Покрытие	Удельное электрическое сопротивление, Ом × м	Электрическая проводимость, % IACS
ПМР24	$3,2 \times 10^{-8}$	55
ПМР24/ПХ24 75/25	$4,3 \times 10^{-8}$	41
ПМР24/ПХ24 65/35К	$6,9 \times 10^{-8}$	26
ПМР24/ПХ24 50/50К	$7,1 \times 10^{-8}$	25

Полученные методом детонационного напыления композиционные покрытия обладают удовлетворительным уровнем электрических свойств. Близкие показатели электросопротивления/электрической проводимости зафиксированы при изучении покрытий, полученных методом ХГН [152], а

также материалов, сформированных методами спекания [79, 86, 87] и лазерной наплавки [140].

4.4.4 Анализ поведения композиционных покрытий системы медь-хром, полученных методом детонационного напыления, при воздействии электрической дуги

Эрозия, обусловленная воздействием электрической дуги при пропускании больших токов, является доминирующим фактором выхода из строя элементов электрических контактов [218]. Образование электрической дуги может происходить на этапе размыкания контактов при отключении тока, а также при их размыкании за счет действия электродинамических сил в момент прохождения сквозных токов короткого замыкания. Кроме того, инициировать возникновение дуги может пробой межконтактного промежутка в процессе замыкания контактов [218, 221]. Электрическая дуга вызывает нагрев, плавление и испарение материалов контактов. В то же время может происходить перенос материалов между электродами и вынос их из межконтактного промежутка.

В диссертационной работе были проведены испытания по однократному и десятикратному воздействию электрической дуги, возникающей при коротком замыкании, на образцы из чистой меди М1т, а также на медные подложки с медными и композиционными покрытиями системы медь-хром, полученными методом детонационного напыления. При проведении испытаний электроды, которыми являлись полученные образцы, находились в разомкнутом состоянии, поэтому влияние механического воздействия исключалось. Такой вид испытаний является модельным и позволяет качественно оценить стойкость полученных в работе материалов к дуговой эрозии. Расстояние между электродами составляло 3 мм. Из литературных данных [221] известно, что если расстояние между контактами превышает величину 10^{-7} – 10^{-6} м,

то в результате попадания в зазор воздуха и паров металла и их ионизации между контактами может возникать слой плазмы.

На рисунке 4.14 представлены результаты исследования поверхности образца меди М1т (то есть образца без покрытия) после однократного воздействия электрической дуги. Согласно результатам профилометрии (рисунок 4.14 а), наибольшая глубина образовавшихся впадин составляет ~ 4 мкм, высота выступов достигает 12 мкм. Возникшее в результате воздействия дуги пятно характеризуется относительно небольшой шероховатостью и равномерным строением. При исследовании морфологии поверхности образца с использованием метода растровой электронной микроскопии наблюдали следы плавления материала. Можно отметить присутствие на поверхности отдельных капель, образование которых связано с разбрызгиванием расплавленной меди (рисунок 4.14 б, в).

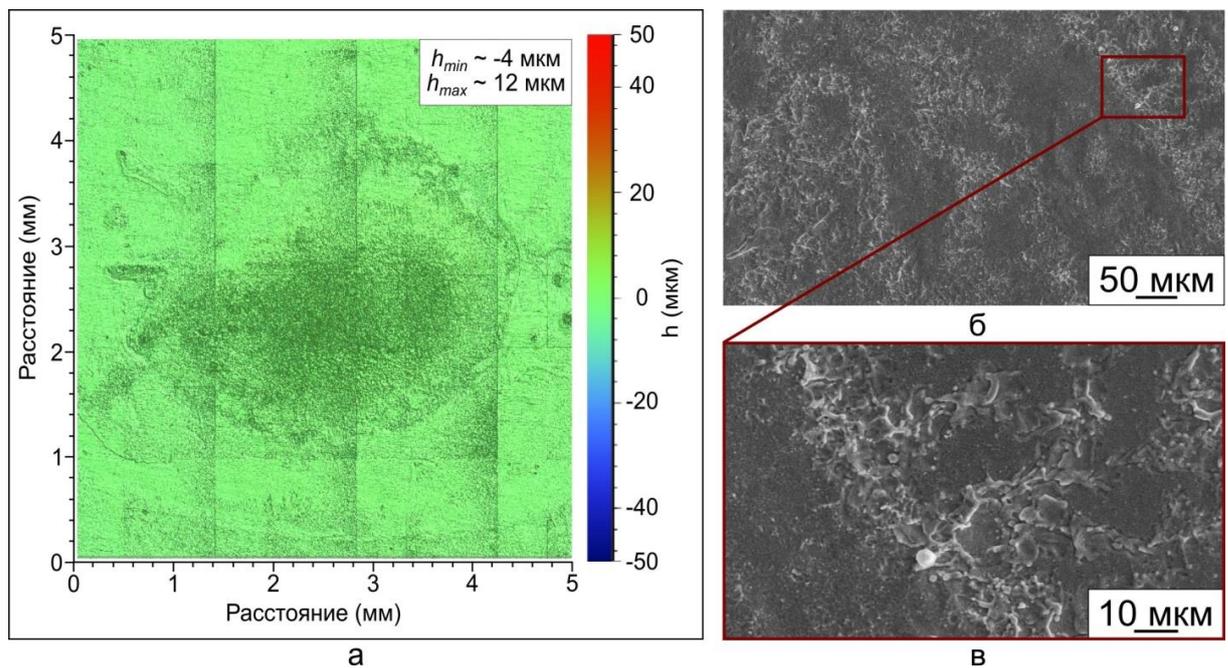


Рисунок 4.14 – Результаты исследований поверхности образца меди М1т после однократного воздействия электрической дуги. а – результаты профилометрии; б – морфология поверхности, подвергнутой эрозии; в – изображение, отмеченное на рисунке б при большем увеличении

На рисунке 4.15 представлены результаты исследования топографии поверхности покрытий после однократного воздействия электрической дуги. Очевидным является факт, что поверхность образцов с покрытиями претерпевает более значительные изменения по сравнению с медью М1т. Так, покрытие, полученное при напылении порошка меди ПМР24 (рисунок 4.15 а), характеризуется присутствием выступов, высота которых превышает 70 мкм и впадин глубиной ~ 50 мкм. При этом в отличие от образцов из чистой меди поверхность пятна на покрытии неравномерна по всей его площади.

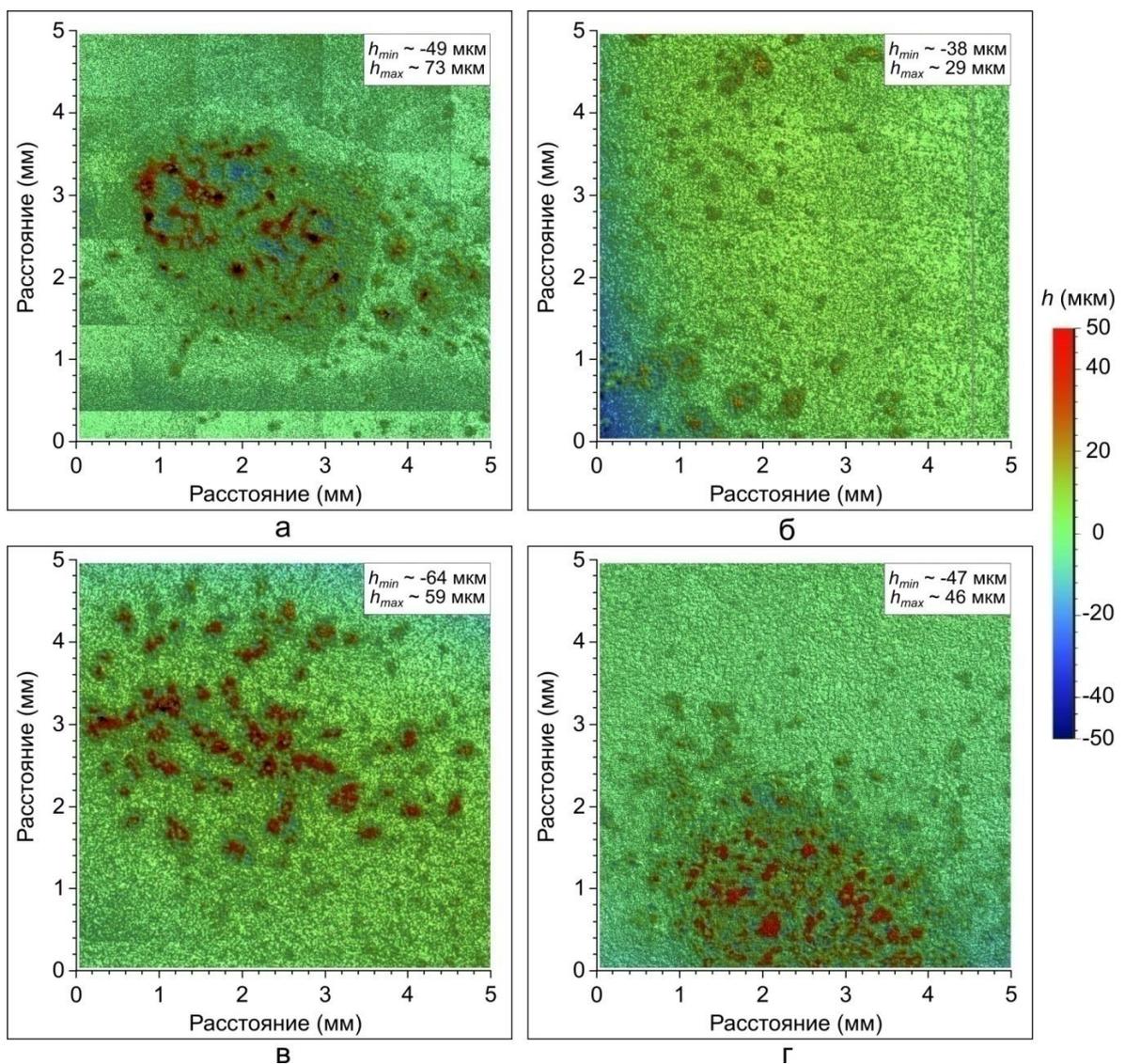


Рисунок 4.15 – Результаты профилометрии поверхности образцов с покрытиями полученными при напылении порошков ПМР24 (а), ПМР24/ПХ24 75/25 (б), ПМР24/ПХ24 65/35К (в), ПМР24/ПХ24 50/50К (г) после однократного воздействия электрической дуги

Аналогичная картина наблюдается и при исследовании образцов с композиционными покрытиями (рисунок 4.15 б-г). Показано, что на покрытиях с меньшим содержанием хрома (рисунок 4.15 б) следы эрозии поверхности выражены в меньшей степени. Наблюдаемый экспериментально эффект объясняется различием в показателях теплопроводности материалов. Медь М1т обладает наибольшим уровнем теплопроводности среди анализируемых материалов. Уменьшение теплопроводности материала покрытия, полученного при напылении порошка меди, обусловлено формированием мелкозернистой структуры. В случае композиционных покрытий дополнительный вклад в снижение теплопроводности вносит присутствие хрома в медной матрице. В литературе отмечается, что менее интенсивной эрозии подвергаются материалы с высоким уровнем теплопроводности [221, 222].

Образцы взвешивали до и после проведения испытаний. Было установлено, что их масса не изменяется и находится в пределах допустимой погрешности измерений аналитических весов 0,3 мг [223].

Результаты анализа морфологии поверхности образцов с покрытиями, проведенного методом растровой электронной микроскопии, представлены на рисунке 4.16. Визуально отмечаются особенности, характерные для материалов, подвергнутых воздействию электрической дуги. В покрытии, сформированном при напылении порошка меди, зафиксировано присутствие множества выбросов (выступов) и сопутствующих эрозии пор (рисунок 4.16 а, б).

Согласно «тепловой» гипотезе газоразрядной эрозии в сильноточных разрядах [224], механизм возникновения указанных дефектов заключается в следующем. В результате воздействия электрической дуги происходит плавление материала контактов и образование «чаши» расплава. Возникновение канала разряда после пробоя и выброс паров приводит к локальному повышению давления и образованию расширяющегося «газового пузыря». Когда ток в цепи прекращается, происходит снижение давления

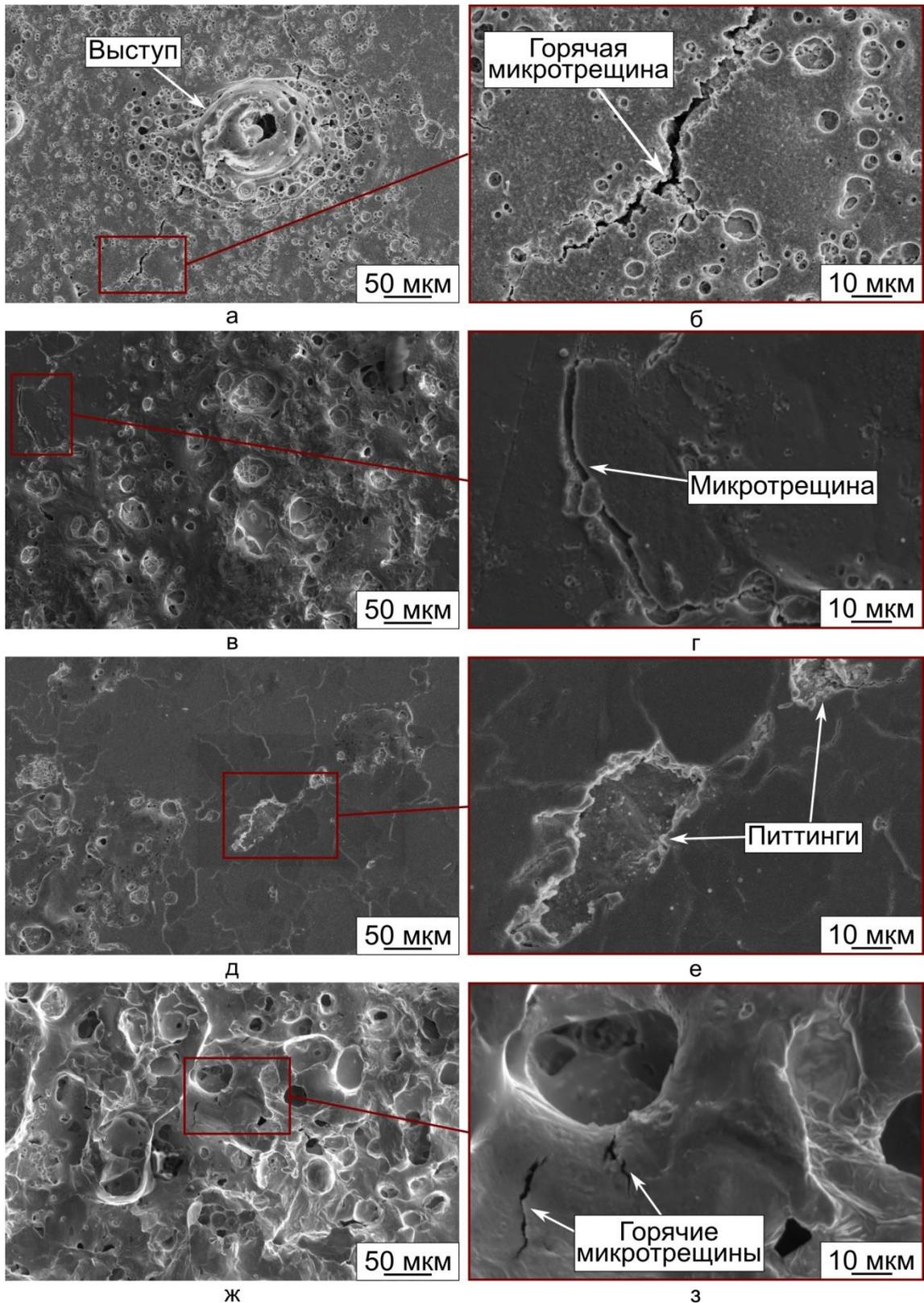


Рисунок 4.16 – Морфология поверхности образцов с покрытиями, сформированными при напылении порошка ПМР24 (а, б); порошковой смеси ПМР24/ПХ24 75/25 (в, г); ПМР24/ПХ24 65/35К (д, е); ПМР24/ПХ24 50/50К (ж, з) после однократного воздействия электрической дуги

ввиду конденсации пара и продолжающегося расширения газа. После прохождения тока данные процессы способствуют вскипанию расплавленного и перегретого металла, находящегося в «чаше», в результате чего образуется «выброс» (выступ) металла.

Формирование локальных выступов негативно отражается на эксплуатации контактной пары, поскольку при последующем замыкании соприкосновение контактов происходит в ограниченных по размеру зонах. Уменьшение площади взаимодействия элементов сопровождается ростом плотности тока что, в свою очередь, приводит к интенсификации процесса эрозии [225].

Кроме того, в медном покрытии наблюдаются горячие микротрещины (рисунок 4.16 б), образование которых обусловлено внутренними напряжениями, возникшими в материале на этапах его расширения при нагреве и плавлении, и последующего сжатия при охлаждении [226, 227]. В композиционных покрытиях формирования выступов не зафиксировано (рисунок 4.16 в-з), что связано, вероятно, с удержанием расплавленной меди капиллярными силами [228, 229]. В то же время на поверхности образцов наблюдаются поры, образованные в результате закипания расплавленной меди (рисунок 4.16 в, д, ж).

Следует отметить также, что в покрытиях, полученных при напылении смесей ПМР24/ПХ24 75/25 и ПМР24/ПХ24 50/50К, присутствуют дефекты в виде микротрещин (рисунок 4.16 в, г, ж, з) . Предполагается, что развитие их может начинаться на границе между частицами хрома и медной матрицей (рисунок 4.16 г) из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения и концентрации напряжений при быстром охлаждении материала. Дополнительный фактор связан со слабой механической связью между составляющими покрытия, обусловленной незначительной растворимостью друг в друге. Под действием электрической дуги эта связь легко разрушается [226].

Отмеченное выше предположение подтверждается результатами элементного анализа области покрытия вблизи возникшей трещины (рисунок 4.17). Карты распределения элементов в материале покрытия наглядно демонстрируют, что трещина располагается на границе медной матрицы и области с хромом (рисунок 4.17, отмечена прямоугольником). Следует отметить также, что кислород зафиксирован исключительно в областях, содержащих частицы хрома, что объясняется более близким сродством к кислороду этого элемента по сравнению с медью [214].

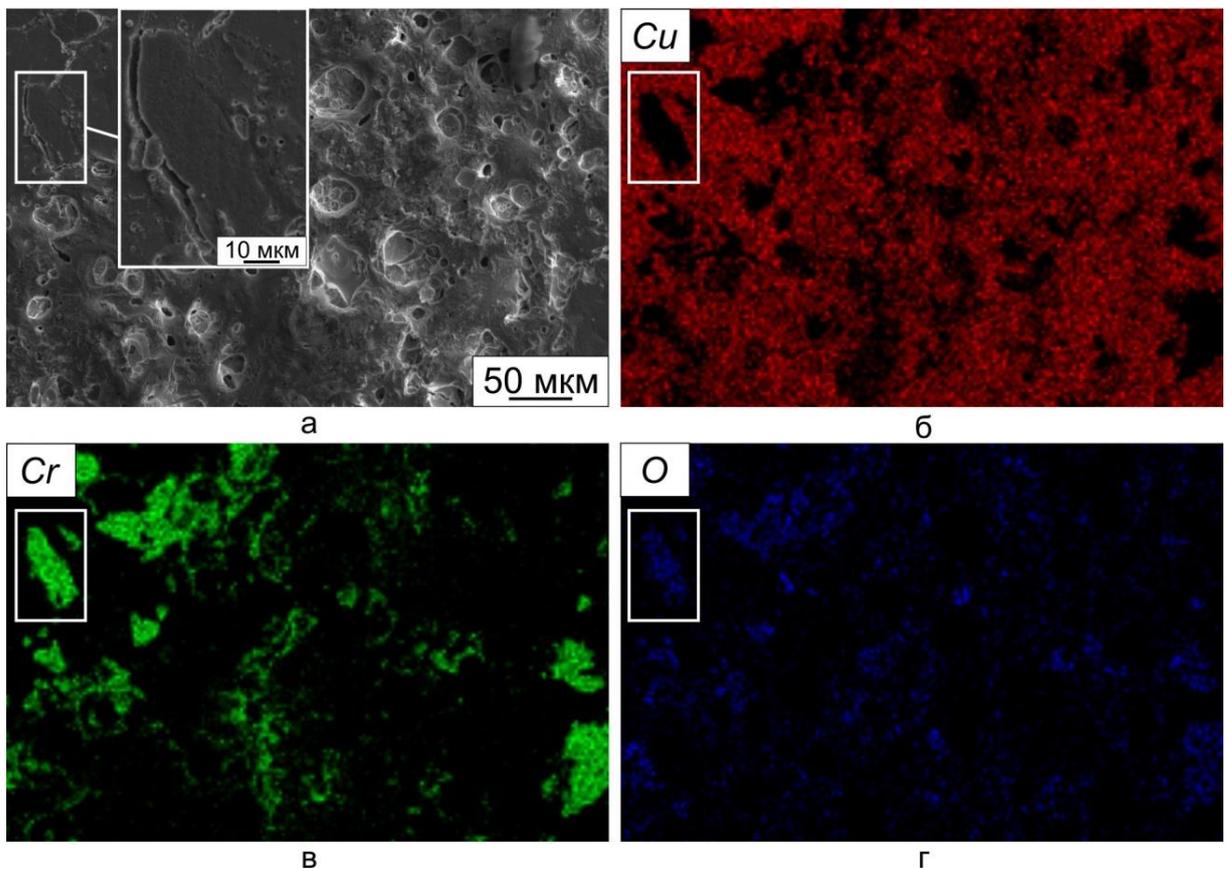


Рисунок 4.17 – Результаты элементного анализа покрытия, полученного при напылении смеси ПМР24/ПХ24 (75/25), после однократного воздействия электрической дуги. а – микрофотография поверхности покрытия; б-г – карты распределения элементов. Прямоугольником выделена область покрытия с трещиной, возникшей между частицей хрома и медной матрицей

Кроме перечисленных выше особенностей морфологии покрытий, следует отметить также образование питтингов (рисунок 4.16 е) как

результат воздействия электрической дуги. Формирование такого рода дефектов наблюдается преимущественно на границах зерен и межфазных границах.

Результаты исследований образца меди М1т после десятикратного воздействия электрической дуги свидетельствуют об интенсификации эрозии образца (рисунок 4.18), выражающейся в увеличении образуемого пятна, а также о формировании впадин глубиной до 40 мкм и множества выступов, высота которых достигает 70 мкм (рисунок 4.18 а, б).

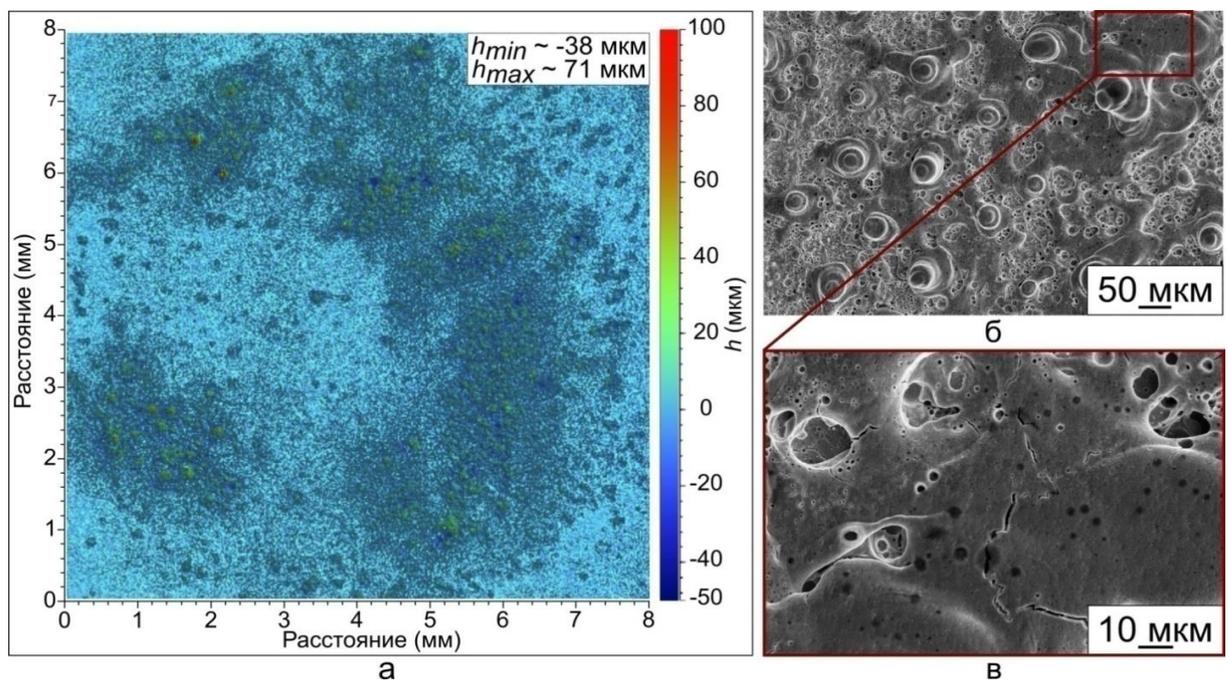


Рисунок 4.18 – Результаты исследования поверхности образца меди М1т после десятикратного воздействия электрической дуги. а – особенности профилометрии поверхности; б – морфология поверхности, сформированной в процессе эрозии меди; в – изображение, отмеченное на рисунке б при большем увеличении

Закипание расплавленной меди является причиной образования множества пор. Наряду с порами было зафиксировано присутствие горячих микротрещин, распределение которых представлено на рисунке 4.18 в. Образование этих дефектов обусловлено деформацией материала в процессе его быстрого охлаждения. Формирующаяся в таких условиях мелкозернистая струк-

тура поверхностного слоя характеризуется снижением теплопроводности, и, как следствие, интенсификацией процесса эрозии материала.

Результаты исследования топографии образцов с покрытиями, полученными методом детонационного напыления, отражены на рисунке 4.19. Как и в случае с образцом меди М1т, следует отметить интенсификацию процесса эрозии поверхности покрытий.

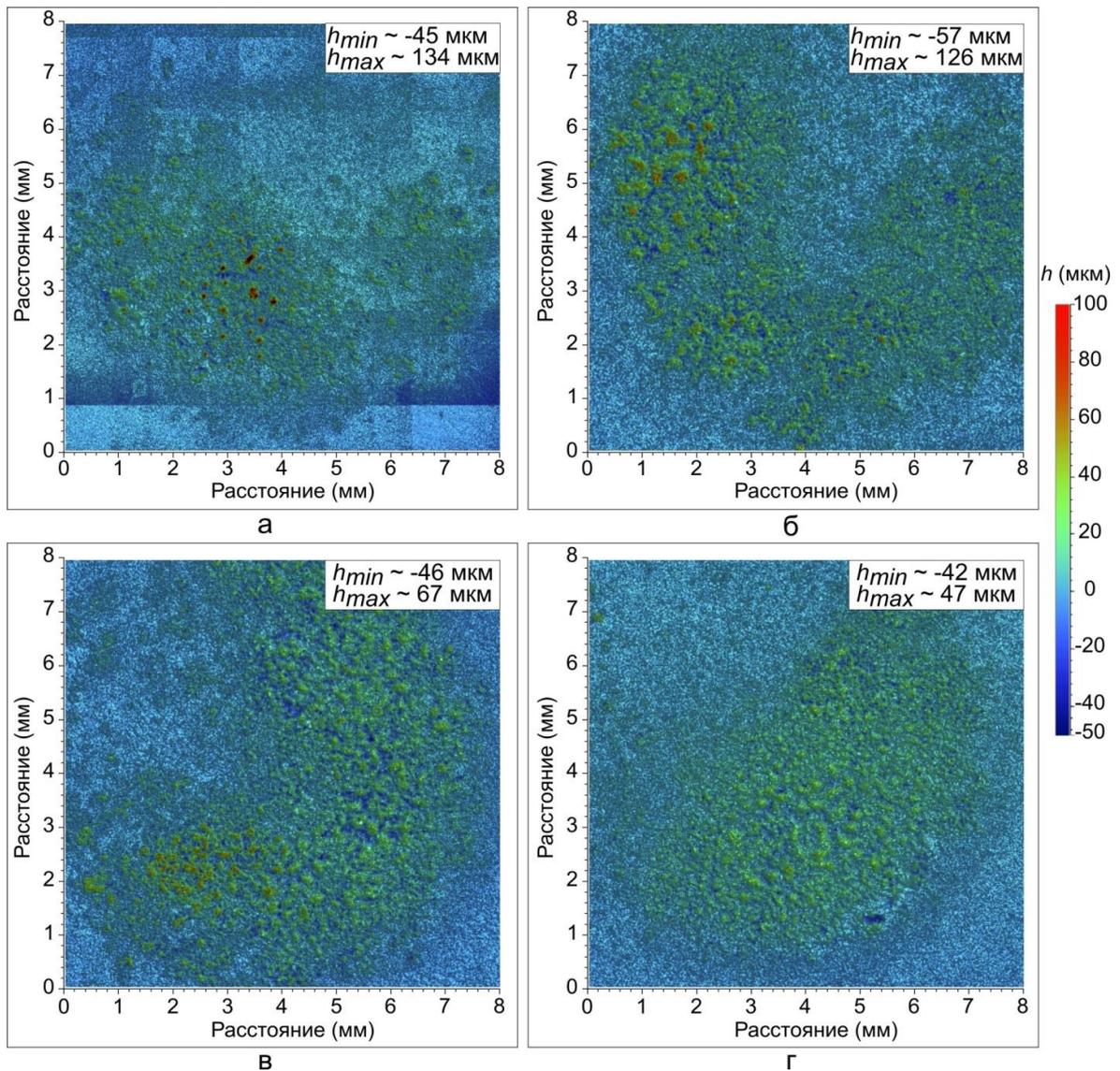


Рисунок 4.19 – Результаты профилометрических исследований образцов с покрытиями после десятикратного воздействия электрической дуги.

Покрытия получены при напылении порошка ПМР24 (а); порошковых смесей ПМР24/ПХ24 75/25 (б); ПМР24/ПХ24 65/35К (в); и ПМР24/ПХ24 50/50К (г)

Формирование наиболее высоких выступов зафиксировано в покрытиях, полученных при напылении порошка меди ПМР24 и смеси ПМР24/ПХ24 75/25 (рисунок 4.19 а, б). Более высокое содержание хрома в двух других покрытиях способствуют снижению величины эрозии.

Массу образцов оценивали до и после проведения испытаний. Установлено, что, как и в случае однократного воздействия дуги, этот параметр не изменяется и находится в пределах допустимой погрешности измерений аналитических весов (0,3 мг) [223].

Как отмечалось выше, интенсификация процесса эрозии сопровождается образованием большего количества выступов (выбросов). Зафиксированные экспериментально микронеровности на поверхности покрытий из порошка меди ПМР24 и порошковой смеси ПМР24/ПХ24 75/25 представлены на рисунке 4.20 а-г. Локальные выступы на поверхности композиционного покрытия, сформированного при напылении смеси, содержащей 25 масс. % хрома, образуются, вероятно, в зонах, содержащих преимущественно медную составляющую. Несмотря на равномерное распределение частиц хрома в медной матрице, указанного выше количества для предотвращения образования выступов из расплава меди недостаточно.

Во всех образцах покрытий после десятикратного воздействия электрической дуги наблюдается присутствие горячих микротрещин и пор (рисунок 4.20 а-з). Механизмы возникновения указанных дефектов, описанные для однократного воздействия дуги, справедливы и для данных условий испытаний. Следует подчеркнуть, что зоны, в меньшей степени подвергнутые эрозии и имеющие гладкую поверхность (рисунок 4.20 е-з, выделены прямоугольниками), состоят из меди и дисперсных выделений хрома. Такой вывод может быть сделан на основании элементного анализа исследуемых покрытий (рисунок 4.21).

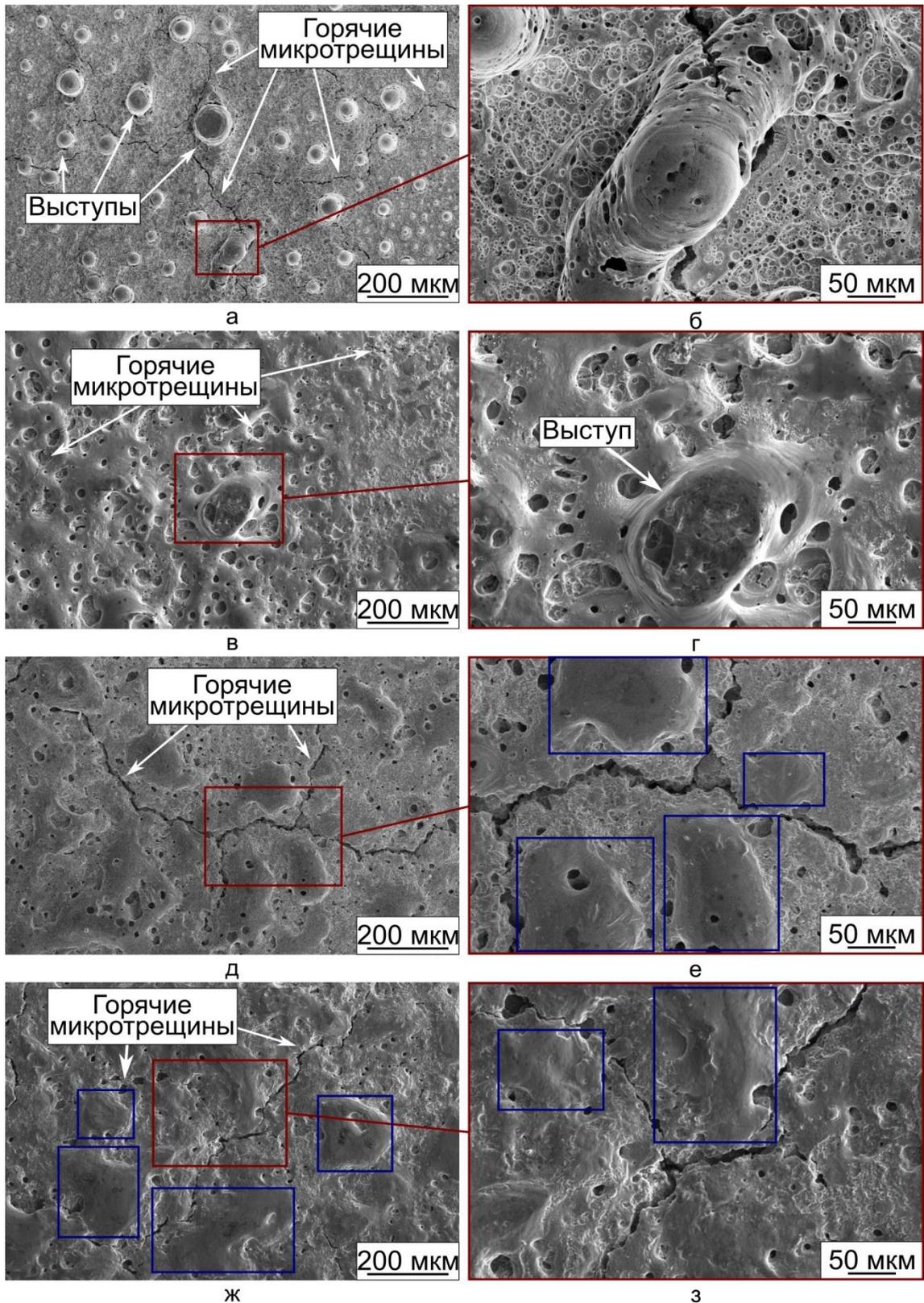


Рисунок 4.20 – Морфология поверхности образцов с покрытиями из порошка ПМР24 (а, б); а также порошковых смесей ПМР24/ПХ24 75/25 (в, г); ПМР24/ПХ24 65/35К (д, е); ПМР24/ПХ24 50/50К (ж, з) после десятикратного воздействия электрической дуги. Прямоугольниками отмечены области с дисперсными выделениями хрома в медной матрице

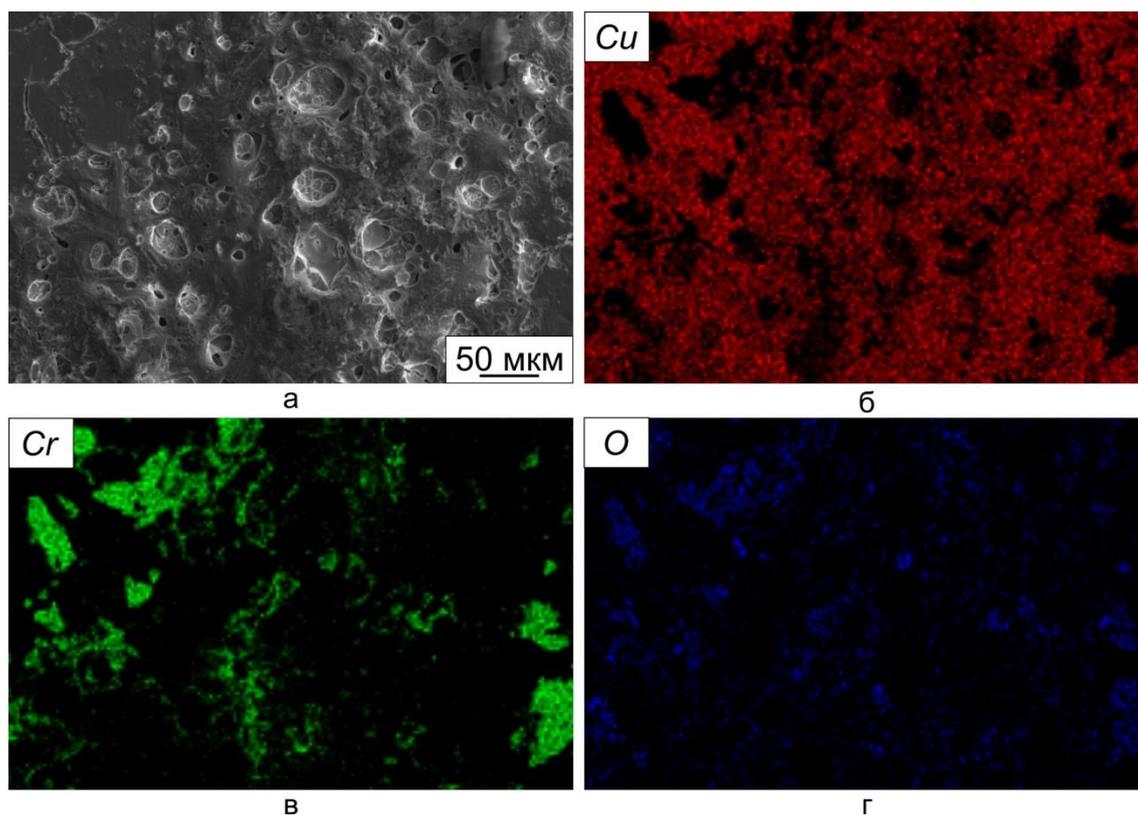


Рисунок 4.21 – Результаты элементного анализа покрытия, полученного при напылении смеси ПМР24/ПХ24 50/50К, после десятикратного воздействия электрической дуги. а – микрофотография поверхности покрытия; б-г – карты распределения элементов

Полученные результаты, в свою очередь, свидетельствуют об образовании под действием дуги расплава из меди и хрома. При кристаллизации расплава происходило формирование пересыщенного твердого раствора на основе меди. На стадии дальнейшего охлаждения материала избыток хрома выделялся в медной матрице в виде мелких включений. Формирование структуры такого типа сопровождается снижением электро- и теплопроводности поверхностных слоев материалов. Следует отметить, что описанное явление наблюдали в реальных условиях эксплуатации электрических контактов системы медь-хром, установленных в вакуумные выключатели [230].

Выводы по разделу 4

1. Для получения композиционных покрытий системы медь-хром методом детонационного напыления рационально использовать порошковую смесь меди и хрома (ПМР24/ПХ24), содержащую частицы одинакового фракционного состава. Смесь такого типа обеспечивает лучшее соответствие составов покрытий и исходных порошковых смесей. В процессе детонационного напыления формируются покрытия с равномерным распределением частиц хрома в медной матрице. При использовании смесей, содержащих частицы меди и хрома, значительно отличающихся по размеру (*GTV912/ПХ2*), формируются покрытия со слоистой структурой, характеризующейся высоким удельным сопротивлением ($\sim 14,3 \times 10^{-8} \text{ Ом} \times \text{м}$).

2. Увеличение дистанции напыления с 50 до 250 мм (при постоянном заряде взрывчатой смеси 60 %) сопровождается снижением (примерно на 20 %) коэффициента использования порошка и повышением качества поверхности покрытий. Твердость напыленного материала возрастает незначительно (до $235 \pm 15 \text{ HV}_{0,3}$ при содержании хрома в исходной смеси 50 масс. %).

3. При варьировании заряда взрывчатой смеси от 50 до 70 % (при постоянной дистанции напыления 150 мм) было установлено, что использование 50 % заряда приводит к снижению твердости формируемых покрытий (до значений менее $200 \text{ HV}_{0,3}$), увеличению шероховатости и значительному уменьшению доли хрома ввиду рикошетирования недостаточно нагретых частиц. Увеличение используемого заряда взрывчатой смеси позволяет сохранить большую долю хрома за счет более интенсивного нагрева и плавления (в случае применения 70 % заряда) частиц хрома, однако при данном режиме наблюдается снижение КИП и увеличение пористости покрытий.

4. С использованием заряда взрывчатой смеси, равного 60 %, и дистанции напыления 150 мм были сформированы композиционные покрытия с медной матрицей и различным содержанием хрома, которые характеризуют-

ся низкой пористостью (менее 1%), твердостью до $240 \pm 10 HV_{0,3}$, адгезионной прочностью 45 ± 10 МПа и удельным электрическим сопротивлением от $4,3 \times 10^{-8}$ до $7,1 \times 10^{-8}$ Ом \times м (в зависимости от доли хрома в составе).

5. С использованием рентгенофазового анализа формирования оксидов и каких-либо других соединений в структуре полученных покрытий не было зафиксировано. Исследования тонкой структуры позволили выявить образование наноразмерных оксидов меди в покрытии, полученном при напылении порошка меди. В структуре композиционных покрытий было установлено присутствие оксидов хрома.

6. Покрытия, полученные при напылении смеси ПМР24/ПХ24 75/25, не обладают достаточным уровнем стойкости к дуговой эрозии для предотвращения образования выступов из расплава меди. Использование для напыления порошковых смесей ПМР24/ПХ24 65/35К и ПМР24/ПХ24 50/50К позволяет формировать композиционные покрытия, содержащие до 33 масс. % и 43 масс. % хрома, соответственно. На поверхностях данных образцов не было зафиксировано образования выступов, однако было отмечено формирование дисперсных выделений хрома в медной матрице, что способствует снижению тепло- и электропроводности материалов. Образование такой структуры типично для электрических контактов, применяемых в вакуумных выключателях.

5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

При выполнении диссертационной работы с использованием метода детонационного напыления были получены и исследованы два типа покрытий. Покрытия первого типа сформированы путем напыления порошка чистой меди. Используя подход, основанный на сочетании классических методов исследования структуры и численного моделирования, были выявлены особенности, характерные для взаимодействия единичной частицы порошка и металлической подложки. Такой подход обладает большим потенциалом для применения в моделировании процессов напыления покрытий, а также оптимизации режимов их получения.

Второй тип материалов, полученных в работе, представлял собой композиционные покрытия системы медь-хром. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что разработанные материалы обладают набором уникальных свойств, которые делают их перспективными для практического применения.

Полученные при выполнении диссертационной работы экспериментальные данные используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете.

5.1 Применение медных газотермических покрытий

Формирование покрытий является широко распространенным способом защиты поверхностных слоев изделий, а также придания им особых функциональных свойств. Медь и сплавы на ее основе часто применяются на практике в качестве покрывающих материалов для повышения тепло- и электропроводности изделий [125, 231], обеспечения антибактериальных свойств и повышения коррозионной стойкости деталей машин и механизмов [232–234]. Кроме того, для меди и ее сплавов характерен относительно низкий ко-

эффицент трения, что в сочетании с высокой теплопроводностью делает их перспективными материалами для применения в качестве антизадирных покрытий [235].

Согласно данным Американского института нефти (англ. *American Petroleum Institute – API*), основной причиной отказов насосно-компрессорных труб (НКТ), используемых в нефтедобывающей отрасли, является нарушение герметичности резьбовых соединений [236]. К возникновению данного дефекта приводит схватывание контактных участков резьбового соединения, что, в свою очередь, способствует образованию задиров, трещин и сколов. В процессе спускоподъемных операций в поврежденное резьбовое соединение могут попадать частицы песка и породы, приводящие к абразивному изнашиванию материала и полному разрушению участка резьбы.

Отмечается, что ресурс резьбового соединения НКТ в среднем составляет 8–10 спускоподъемных операций. При выполнении ремонта изношенную часть соединения отрезают, после чего нарезается новая резьба. Проведение ремонта сопровождается значительными затратами и постепенным уменьшением длины труб [237]. Одним из способов защиты поверхности резьбового соединения является нанесение покрытия (рисунок 5.1). Покрытие должно обладать высокими адгезионными свойствами, быть однородным по всей толщине и не иметь каких-либо дефектов (несплошностей) [238].

В качестве материалов, используемых для защиты поверхностей резьбовых соединений, чаще всего применяют сплавы на основе цинка и меди [238, 239]. Покрытия обычно получают электролитическим методом нанесения, однако при использовании данного метода контроль толщины получаемого покрытия затруднен, что приводит к отклонению профиля резьбы от требуемой геометрии [237]. Альтернативным подходом к нанесению поверхностных слоев, выполняющих защитную функцию, могут служить методы газотермического напыления. В частности, используемый в диссертационной работе метод детонационного напыления позволяет формировать плотные покрытия, обладающие высоким уровнем адгезионной прочности. Важная

особенность метода заключается в том, что восстановительная среда продуктов детонации предотвращает окисление частиц напыляемого материала.

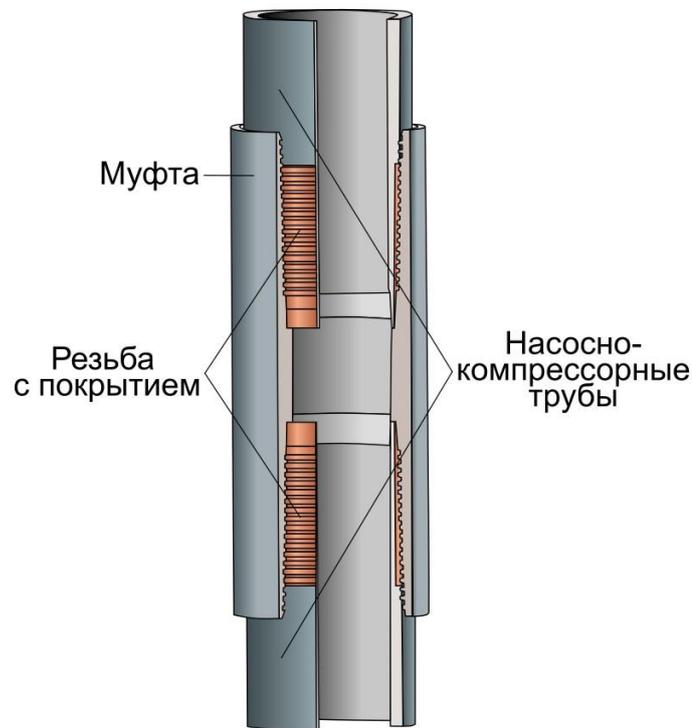


Рисунок 5.1 – Схема соединения «нипель - муфта» насосно-компрессорных труб

Полученные при выполнении диссертационной работы медные покрытия характеризуются равномерной толщиной по всей поверхности подложки, адгезионной прочностью до 65 ± 10 МПа и пористостью менее 1 %, что позволяет рекомендовать их для применения в качестве антизадирных покрытий резьбовых соединений НКТ.

Результаты исследований структуры и свойств медных покрытий, а также особенностей процессов, сопутствующих взаимодействию частиц с подложкой, проведенных при выполнении диссертационной работы и представляющих практический интерес, переданы в ООО «Сибирские Технологии Защитных Покрытий», г. Новосибирск. Предложенный подход, заключающийся в сочетании традиционных методов исследования структуры и

численного моделирования, применяется для оптимизации режимов детонационного напыления покрытий.

Акт об использовании результатов исследований в производственной деятельности ООО «Сибирские Технологии Защитных Покрытий» представлен в Приложении А.

5.2 Технологические рекомендации по выбору составов порошковых смесей и параметров детонационного напыления композиционных покрытий системы медь-хром

Композиционные материалы системы медь-хром применяются в качестве электроконтактных материалов высоковольтной аппаратуры, в частности, при изготовлении электрических контактов вакуумных дугогасительных камер (рисунок 5.2). В материалах данного типа медная матрица обеспечивает высокую электропроводность, а добавление хрома способствует повышению эрозионной стойкости и износостойкости, а также снижению склонности материала к свариванию.

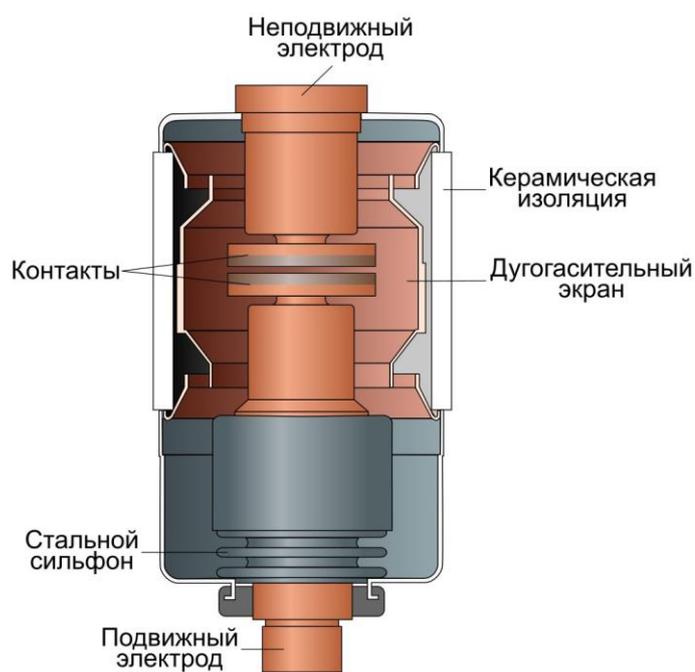


Рисунок 5.2 – Схема вакуумной дугогасительной камеры

При производстве выключателей на медных контактах камеры рационально формировать защитные покрытия, обладающие комплексом требуемых свойств, поскольку наиболее интенсивному воздействию электрической дуги подвергаются лишь рабочие поверхности контактов. При выполнении диссертационной работы с использованием метода детонационного напыления были получены композиционные покрытия с медной матрицей и равномерно распределенными в ней включениями хрома.

Сформированные покрытия характеризуются низкой пористостью (менее 1 %), твердостью до $240 \pm 10 HV_{0,3}$, адгезионной прочностью 45 ± 10 МПа и удельным электрическим сопротивлением от $4,3 \times 10^{-8}$ до $7,1 \times 10^{-8}$ Ом \times м (в зависимости от доли хрома в составе композита). При выполнении работы были получены заготовки дисков электрических контактов с нанесенными на медные подложки композиционными покрытиями. На рисунке 5.3 представлены изображения заготовок, полученных автором данной диссертационной работы в Новосибирском государственном техническом университете (рисунок 5.3 а), а также производимых различными производственными компаниями (рисунок 5.3 б-г). Полученные в работе материалы могут представлять интерес для предприятий, занимающихся разработкой и производством электротехнического оборудования.

Одной из производственных компаний, заинтересованных в получении композиционных покрытий методом детонационного напыления, является ООО «Коммутационные, Электронные, Преобразовательные Системы» (ООО «КЭПС», г. Новосибирск). Сфера интересов компании «КЭПС» связана с проектированием, производством и вводом в эксплуатацию высоковольтного оборудования. В производимых предприятием вакуумных выключателях в качестве электроконтактных материалов используются медно-хромовые псевдосплавы.

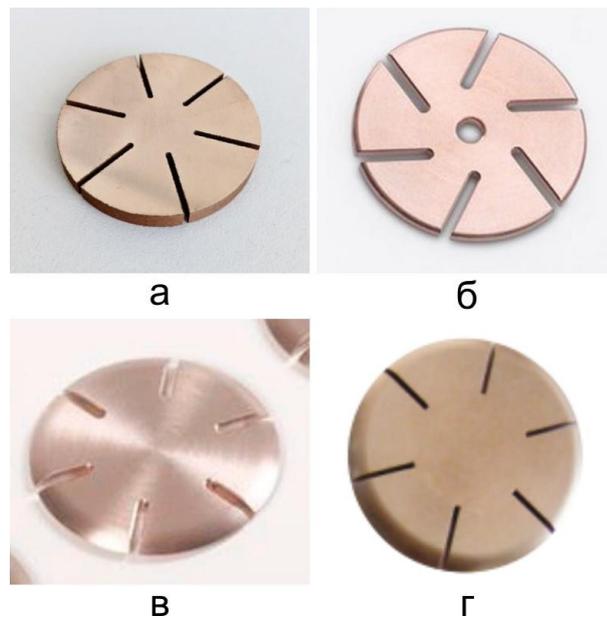


Рисунок 5.3 – Заготовки из материалов на основе системы медь-хром, используемых для изготовления электрических контактов. а – образец с покрытием, полученным детонационным напылением порошковой смеси ПМР24/ПХ24 75/25; б – образец продукции компании *Plansee Group Functions, GmbH* (Австрия) [33]; в – образец продукции компании *Shaanxi Sirui Advanced Materials Co.,Ltd* (Китай) [187]; г – образец продукции компании *Modison Limited* (Индия) [188]

При использовании детонационного напыления возможно формирование композиционных покрытий медь-хром непосредственно на заготовке токопровода, что позволит избежать операции пайки, традиционно применяемой для закрепления диска контакта на медном токопроводе. На основании представленных результатов исследований были разработаны технологические рекомендации по составам порошковых смесей и параметрам детонационного напыления, обеспечивающие получение медно-хромовых покрытий, свойства которых удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электроконтактным материалам (таблица 5.1).

Результаты проведенных исследований переданы в ООО «КЭПС», акт передачи представлен в Приложении Б.

Таблица 5.1 – Технологические рекомендации по составам порошковых смесей, используемых для напыления, и параметрам детонационного напыления на медные подложки покрытий системы медь-хром ($O_2/C_2H_2 \approx 1$, газ-носитель N_2)

Порошковая смесь	Соотношение медь/хром в исходной смеси, масс. %	Фракция порошка, мкм	Объем взрывчатой смеси, % от объема ствола	Дистанция напыления, мм
ПМР24/ПХ24 50/50К	33/67	20–40	60	150
ПМР24/ПХ24 65/35К	50/50			

5.3 Применение результатов проведенных исследований в учебном процессе

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, применяются в учебном процессе на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия». Результаты, представленные в диссертационной работе, используются в лекционных курсах, а также при выполнении практических и лабораторных работ по дисциплинам «Композиционные материалы и покрытия с наноструктурой», «Физические, механические и эксплуатационные свойства материалов», «Компьютерные, информационные технологии и моделирование».

В учебных курсах обучающимся демонстрируются методы моделирования быстропротекающих процессов, сопровождающихся деформацией материалов с высокими степенями (газотермическое напыление, сварка взрывом, магнитно-импульсная сварка). Акт использования результатов проведенных исследований в учебном процессе представлен в Приложении В.

Выводы по разделу 5

1. С использованием метода детонационного напыления сформированы низкопористые медные покрытия на медных и стальных подложках. Примененный в диссертационной работе подход, основанный на сочетании методов структурных исследований материалов и численного моделирования, позволил выявить особенности процессов, сопутствующие взаимодействию частиц напыляемого материала и подложки при различных параметрах напыления, и может быть рекомендован для предварительного анализа режимов напыления покрытий, а также их оптимизации. Результаты исследований, представленные в работе, используются в производственной деятельности ООО «СТЗП».

2. С использованием метода детонационного напыления сформированы композиционные материалы системы медь-хром. Полученные покрытия обладают комплексом свойств, удовлетворяющим требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления электрических контактов высоковольтной аппаратуры. Результаты диссертационных исследований легли в основу технологических рекомендаций по выбору состава порошковых смесей, применяемых для напыления, и режимов получения покрытий на медных подложках. Разработанные рекомендации переданы для использования в ООО «КЭПС».

3. Результаты исследований, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, используются в учебных курсах «Композиционные материалы и покрытия с наноструктурой», «Физические, механические и эксплуатационные свойства материалов», «Компьютерные, информационные технологии и моделирование» при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия» на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование металломатричных композитов на основе меди и ее сплавов методом детонационного напыления порошковых смесей представляет собой эффективный подход к проблеме повышения комплекса эксплуатационных свойств функциональных и конструкционных материалов. Композиционные материалы с медной матрицей, упрочненные равномерно распределенными частицами, обладают свойствами, близкими к изотропным, и являются перспективными для использования в различных областях промышленного производства. На основании проведенных исследований сформулированы следующие выводы.

1. С использованием метода детонационного напыления сформированы низкопористые ($\sim 1\%$) композиционные покрытия системы медь-хром с содержанием хрома в диапазоне 22–43 масс. %. Полученные материалы характеризуются высокой твердостью (до $240 \pm 10 HV_{0,3}$), адгезионной прочностью 45 ± 10 МПа и удельным электрическим сопротивлением $4,3 \times 10^{-8} - 7,1 \times 10^{-8}$ Ом \times м. Композиты с детонационными покрытиями, содержащими 33–43 масс. % хрома, равномерно распределенного в медной матрице, при воздействии электрической дуги не склонны к формированию выступов (выбросов материала), являющихся причиной интенсификации эрозии поверхностных слоев при замыканиях контактов.

2. Установлено, что увеличение дистанции напыления в пределах от 50 до 250 мм (при заряде взрывчатой смеси 60 % от общего объема ствола детонационной установки), не приводит к существенному приросту твердости, сопровождается снижением коэффициента использования порошка (примерно на 20 %). Уменьшение объема заполнения ствола взрывчатой смесью до 50 % приводит к снижению содержания хрома до 19–26 масс. %, что, в свою очередь, является фактором, объясняющим падение твердости получаемых покрытий. Снижение доли хрома в покрытиях обусловлено рикошетированием частиц, находящихся в нерасплавленном состоянии. Сохранению

хрома в композиционных покрытиях способствует увеличение объема заряда взрывчатой смеси до 70 %, однако при этом возрастает пористость напыляемого материала и снижается коэффициент использования порошка.

3. Лучшее соответствие элементного состава порошковых материалов и напыляемых детонационным методом композиционных покрытий с комплексом необходимых функциональных свойств обеспечивает порошковая смесь ПМР24/ПХ24 с равномерно распределенными частицами меди и хрома одинакового фракционного состава.

4. В процессе детонационного напыления порошка меди формируются оксид типа Cu_2O . Присутствие этой фазы, образующейся в малых количествах, зафиксировано методом просвечивающей электронной микроскопии. В композиционном покрытии, полученном из порошковой смеси медь-хром зафиксировано присутствие наноразмерного оксида хрома. Методом рентгенофазового анализа указанные фазы не выявляются.

5. В микроструктуре сплэтов, формируемых на «холодном» режиме детонационного напыления порошка меди на стальные и медные подложки, сохраняется зеренное строение исходного материала. Сплэты, возникшие из неполностью оплавленных частиц, характеризуются наличием участков, сохранивших зеренную структуру исходного материала, и областей со столбчатыми кристаллами, ориентированными в направлении теплоотвода. При «нормальном» и «горячем» режимах напыления формируются сплэты преимущественно дискообразной формы. Образование дефектов в их структуре обусловлено тепловыми и деформационными процессами, сопутствующими взаимодействию частиц и подложки при их столкновении.

6. С использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения и методов профильного анализа определены структурные характеристики медных покрытий. Установлено, что плотность дислокаций в полученных покрытиях возрастает в 5,5–13,5 раз по сравнению с исходным порошком меди. Для напыленных детонационным методом покрытий характерно увеличение доли винтовых дислокаций. Зафиксированное эксперимен-

тально снижение размеров областей когерентного рассеяния в сравнении с порошком обусловлено быстрым охлаждением напыляемого материала при соударении с металлической подложкой и нанесенными ранее слоями покрытия. Значительных отличий в параметрах микроструктуры, оцененных методом профильного анализа, для образцов, полученных при реализации «холодного», «нормального» и «горячего» режимов, не обнаружено.

7. Метод гидродинамики сглаженных частиц позволяет адекватно воспроизвести основные особенности поведения материала частиц и подложек, динамически взаимодействующих в процессе детонационного напыления. Показано, что геометрические параметры сплэтов, полученные расчетным путем в ходе математического моделирования, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

8. С использованием метода гидродинамики сглаженных частиц установлено, что наиболее значительной деформации подвергаются периферийные области частицы, находящиеся на некотором удалении от центра столкновения, и соответствующие им зоны металлической подложки. Деформационное взаимодействие частицы и подложки приводит к кратковременному повышению температуры материалов. Детонационное напыление с использованием объема взрывчатой смеси 40 % приводит к подплавлению частиц, находящихся в твердом состоянии. При напылении с использованием объема взрывчатой смеси 60–65 % происходит частичное оплавление тонких поверхностных слоев стальной подложки.

9. На основании проведенных исследований установлены режимы детонационного напыления порошковых смесей меди и хрома, обеспечивающие формирование низкопористых композиционных покрытий с равномерно распределенными микрообъемами разнородных материалов. Полученные покрытия обладают комплексом свойств, удовлетворяющим требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления электрических контактов высоковольтной аппаратуры. Результаты диссертационных исследований легли в основу технологических рекомендаций по выбору составов порошко-

вых смесей, применяемых для напыления, и режимов получения покрытий на медных подложках. Разработанные рекомендации переданы в компании, деятельность которых связана с производством высоковольтного оборудования (ООО «КЭПС») и нанесением функциональных покрытий различного назначения (ООО «СТЗП»). Результаты проведенных исследований используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Представленные в диссертационной работе результаты исследований позволяют рекомендовать разработанные материалы для дальнейшего применения при производстве высоковольтных контактов. При дальнейшем развитии темы исследования планируется оценить влияние дополнительной термической обработки полученных композиционных покрытий на их структуру, электропроводность и стойкость к дуговой эрозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davis, J. R. Copper and Copper Alloys / J. R. Davis. – ASM International, 2001. – 652 p.*
2. Батаев, А. А. Композиционные материалы / А. А. Батаев, В. А. Батаев. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
3. *Natarajan, N. Metal Matrix Composites: Synthesis, Wear Characteristics, Machinability Study of MMC Brake Drum / N. Natarajan, V. Krishnaraj, J. P. Davim. – Springer International Publishing, 2014. – 85 p.*
4. *Evans, A. Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and a Survey / A. Evans, C. S. Marchi, A. Mortensen. – Springer Science & Business Media, 2003. – 448 p.*
5. *Srivatsan, T. S. Use of spray techniques to synthesize particulate-reinforced metal-matrix composites / T. S. Srivatsan, E. J. Lavernia // Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27, iss. 22. – P. 5965-5981.*
6. Композиционные материалы с металлической матрицей / И. Н. Фридляндер, К. И. Портной, В. Ф. Строганова [и др.] // *Авиационная Промышленность*. – 1984. – № 5. – С. 5-7.
7. *Fridlyander, J. Metal Matrix Composites / J. Fridlyander. – Springer Science & Business Media, 2012. – 692 p.*
8. *Clyne, T. W. An Introduction to Metal Matrix Composites / T. W. Clyne, P. J. Withers. – Cambridge University Press, 1993. – 532 p.*
9. Гибридные металлические композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов (обзор) / В. М. Серпова, Д. В. Сидоров, А. Н. Няфкин, Е. И. Курбаткина // *Труды ВИАМ*. – 2021. – № 3 (97). – С. 68-77.
10. Жабин, А. Н. Волокнистые металлические композиционные материалы на основе меди (обзор) / А. Н. Жабин, А. Н. Няфкин // *Труды ВИАМ*. – 2022. – № 9 (115). – С. 99-110.
11. Дисперсноупрочненные композиционные материалы на основе молибдена (обзор) / А. Н. Большакова, И. Ю. Ефимочкин, В. В. Дмитриева,

Н. П. Бурковская // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2018. – № 3-4 (30). – С. 15-24.

12. Сазонов, М. А. Композиционные материалы на магниевой основе, армированной частицами: изготовление и свойства (обзор) / М. А. Сазонов, Т. А. Чернышова, Л. Л. Рохлин // Конструкции из композиционных материалов. – 2010. – № 2. – С. 3-22.

13. Имамединов, Э. Ш. Композиционные материалы для поршневых двигателей (обзор) / Э. Ш. Имамединов, М. И. Валугева // Авиационные материалы и технологии. – 2020. – № 3 (60). – С. 19-28.

14. Изотова, А. Ю. Композиционные материалы на основе титана, армированные волокнами (обзор) / А. Ю. Изотова, О. И. Гришина, А. А. Шавнев // Труды ВИАМ. – 2017. – № 5 (53). – С. 40-47.

15. Жабин, А. Н. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей (обзор) / А. Н. Жабин, Д. В. Сидоров, А. Н. Няфкин // Труды ВИАМ. – 2021. – № 6 (100). – С. 27-35.

16. Высокотемпературные композиционные материалы с металлической матрицей (обзор) / Р. В. Батиенков, Н. П. Бурковская, А. Н. Большакова, А. А. Худнев // Труды ВИАМ. – 2020. – № 6-7 (89). – С. 45-61.

17. *Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties* / K. Shirvanimoghaddam, S. U. Hamim, M. Karbalaeei Akbari [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2017. – Vol. 92. – P. 70-96.

18. *Metal Matrix Composites: Fabrication, Production and 3D Printing* / eds. S. A. Bansal, V. Khanna, P. Gupta. – Boca Raton : CRC Press, 2022. – 266 p.

19. *Wear studies of hybrid AMCs reinforced with naturally occurring sillimanite and rutile ceramic particles for brake-rotor applications* / R. Gupta, S. Sharma, T. Nanda, O. P. Pandey // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, iss. 10. – P. 16849-16859.

20. Курганова, Ю.А. Конструкционные металломатричные композиционные материалы / Ю.А. Курганова, А.Г. Колмаков. – Москва : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. – 141 с.

21. *Advance research progresses in aluminium matrix composites: manufacturing & applications* / P. Garg, A. Jamwal, D. Kumar [et al.] // *Journal of materials research and technology*. – 2019. – Vol. 8, iss. 5. – P. 4924-4939.

22. *Kumar, A. A review on mechanical and tribological behaviors of stir cast copper–silicon carbide matrix composites* / A. Kumar, A. S. Parihar // *International Research Journal of Engineering and Technology*. – 2016. – Vol. 3, iss. 4. – P. 2658-2664.

23. *Sanesh, K. Effect of reinforcement content on the adhesive wear behavior of Cu₁₀Sn₅Ni/Si₃N₄ composites produced by stir casting* / K. Sanesh, S. S. Sunder, N. Radhika // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. – 2017. – Vol. 24. – P. 1052-1060.

24. *Mechanical behaviour of SiC particulate reinforced Cu alloy based metal matrix composite* / S. Kumar, A. Yadav, V. Patel [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 41. – P. 186-190.

25. *Processing and Characterization of Cu–10Sn/ZrO₂ Alloys Processed Via Stir Casting Technique: Mechanical Properties and Wear Behavior Studies* / P. H. Nayak, M. Ravi Prakash, V. Vinay [et al.] // *International Journal of Metalcasting*. – 2023. – Vol. 17, iss. 2. – P. 1266-1276.

26. *Singh, M. K. Mechanical properties and corrosion behavior of copper based hybrid composites synthesized by stir casting* / M. K. Singh, R. K. Gautam, G. Ji // *Results in Physics*. – 2019. – Vol. 13. – P. 102319.

27. *Challenges and Opportunities in Synthesis of Hybrid Cu-Al₂O₃-C and Cu-ZrO₂-C Composites Through Stir Casting Route* / P. Mittal, S. S. Sengar, Sorabh [et al.] // *Advances in Engineering Materials: Select Proceedings of FLAME 2020*. – Singapore : Springer Singapore, 2021. – P. 1-9.

28. *Effect of SiC and WC reinforcements on microstructural and mechanical characteristics of copper alloy-based metal matrix composites using stir casting*

route / P. Samal, H. Tarai, A. Meher [et al.] // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13, iss. 3. – P. 1754.

29. *Mechanical behaviour of SiC particulate reinforced Cu alloy based metal matrix composite* / S. Kumar, A. Yadav, V. Patel [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 41. – P. 186-190.

30. *Zhan, Y. The role of graphite particles in the high-temperature wear of copper hybrid composites against steel* / Y. Zhan, G. Zhang // *Materials & Design*. – 2006. – Vol. 27, iss.1. – P. 79-84.

31. *Liquid metal infiltration processing of metallic composites: a critical review* / K. M. Sree Manu, L. Ajay Raag, T. P. D. Rajan [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2016. – Vol. 47. – P. 2799-2819.

32. *Ramanathan, A. A review on the production of metal matrix composites through stir casting–Furnace design, properties, challenges, and research opportunities* / A. Ramanathan, P. K. Krishnan, R. Muraliraja // *Journal of Manufacturing processes*. – 2019. – Vol. 42. – P. 213-245.

33. *CuCr switching contacts* | Plansee. – URL: <https://www.plansee.com/en/products/cucr-switching-contacts.html> (дата обращения: 08.05.2023).

34. *State of the art and prospects in silver-and copper-matrix composite electrical contact materials* / W. Huang, H. Yu, L. Wang [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2023. – Vol. 37. – P. 107256.

35. *Temborius, S. Properties of WAg and WCCu for vacuum contactors* / S. Temborius, M. Lindmayer, D. Gentsch // *IEEE transactions on plasma science*. – 2003. – Vol. 31, iss. 5. – P. 945-952.

36. *Ho, P. W. Evaluation of W–Cu metal matrix composites produced by powder injection molding and liquid infiltration* / P. W. Ho, Q. F. Li, J. Y. H. Fuh // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 485, iss. 1-2. – P. 657-663.

37. *Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling* / C. Suryanarayana // *Progress in materials science*. – 2001. – Vol. 46, iss. 1-2. – P. 1-184.

38. Suryanarayana, C. *Mechanical alloying: a critical review* / C. Suryanarayana // *Materials Research Letters*. – 2022. – Vol. 10, iss. 10. – P. 619-647.

39. Hewitt, S. A. *Effects of ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC–Co composites* / S. A. Hewitt, K. A. Kibble // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2009. – Vol. 27, iss. 6. – P. 937-948.

40. Boldyrev, V. V. *Mechanochemistry and mechanical activation* / V. V. Boldyrev // *Materials Science Forum*. – 1996. – Vol. 225. – P. 511-520.

41. Grigorieva, T. F. *Mechanochemical synthesis of intermetallic compounds* / T. F. Grigorieva, A. P. Barinova, N. Z. Lyakhov // *Russian Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 70, iss. 1. – P. 45-63.

42. Suryanarayana, C. *The science and technology of mechanical alloying* / C. Suryanarayana, E. V. Ivanov, V. V. Boldyrev // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – Vols. 304-306, iss. 1-2. – P. 151-158.

43. Kwon, Y. S. *Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills* / Y. S. Kwon, S. K. Yoon, K. B. Gerasimov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 346, iss. 1-2. – P. 276-281.

44. Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203-216.

45. Корчагин, М. А. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокompозитов / М. А. Корчагин, Д. В. Дудина // *Физика горения и взрыва*. – 2007. – Т. 43. – № 2. – С. 58-71.

46. Корчагин, М. А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах / М. А. Корчагин, Н. З. Ляхов // *Химическая физика*. – 2008. – Т. 27. – № 1. – С. 73-78.

47. Зырянов, В. В. Механохимический синтез сложных оксидов / В. В. Зырянов // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77. – № 2. – С. 107-137.

48. *High temperature synthesis of single-phase Ti₃Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture / V. Y. Filimonov, M. A. Korchagin, I. A. Diitenberg [et al.] // Powder Technology. – 2013. – Vol. 235. – P. 606-613.*

49. *Phase evolution during early stages of mechanical alloying of Cu-13 wt.% Al powder mixtures in a high-energy ball mill / D. V. Dudina, O. I. Lomovsky, K. R. Valeev [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 629. – P. 60-67.*

50. *Ti₃SiC₂-Cu composites by mechanical milling and spark plasma sintering: Possible microstructure formation scenarios / D. V. Dudina, V. I. Mali, A. G. Anisimov [et al.] // Metals and Materials International. – 2013. – Vol. 19, iss. 6. – P. 1235-1241.*

51. *Dudina, D. V. Materials Development Using High-Energy Ball Milling: A Review Dedicated to the Memory of M.A. Korchagin / D. V. Dudina, B. B. Bokhonov // Journal of Composites Science. – 2022. – Vol. 6, iss. 7. – P. 188.*

52. Авторское свидетельство № 1584203 А1 СССР, МПК В02С 17/08. планетарная мельница : № 4264434/33 : заявл. 18.06.1987 : опубл. 15.11.1994 / Е. Г. Аввакумов, А. Р. Поткин, В. М. Березняк. – 6 с.

53. *Mukhopadhyay, A. Consolidation–microstructure–property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: a review / A. Mukhopadhyay, B. Basu // International Materials Reviews. – 2007. – Vol. 52, iss. 5. – P. 257-288.*

54. *Dudina, D. V. Sintering of powder materials: a study guide / D. V. Dudina. – Novosibirsk : NSTU Publ., 2022. – 243 p.*

55. *Munir, K. S. Carbon Nanotube Reinforced Titanium Metal Matrix Composites Prepared by Powder Metallurgy – A Review / K. S. Munir, P. Kingshott, C. Wen // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2015. – Vol. 40, iss. 1. – P. 38-55.*

56. *Rajković, V. M. Dispersion hardened Cu-Al₂O₃ produced by high energy milling / V. M. Rajković, M. V. Mitkov // International Journal of Powder Metallurgy. – 2000. – Vol. 36, iss. 8. – P. 45-49.*

57. Rajkovic, V. *Effects of copper and Al₂O₃ particles on characteristics of Cu-Al₂O₃ composites* / V. Rajkovic, D. Bozic, M. T. Jovanovic // *Materials & Design*. – 2010. – Vol. 31, iss. 4. – P. 1962-1970.

58. Kargul, M. *The effect of reinforcement particle size on the properties of Cu-Al₂O₃ composites* / M. Kargul, J. Borowiecka-Jamrozek, M. Konieczny // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2018. – Vol. 461. – P. 012035.

59. Thiraviam, R. *Development of copper:alumina Metal Matrix Composite by Powder Metallurgy method* / R. Thiraviam, T. Sornakumar, A. S. Kumar // *International Journal of Materials and Product Technology*. – 2008. – Vol. 31, iss. 2-4. – P. 305-313.

60. Dash, K. *Process and progress of sintering behavior of Cu-Al₂O₃ composites* / K. Dash, S. Panda, B. C. Ray // *Emerging Materials Research*. – 2013. – Vol. 2, iss. 1. – P. 32-38.

61. *Characterisation of powder metallurgy Cu-ZrO₂ composites* / M. Khaloobagheri, B. Janipour, N. Askari, E. Shafiee Kamal Abad // *Adv Prod Eng Manag*. – 2013. – Vol. 8, iss. 4. – P. 242-248.

62. Zhou, G. *Wear performance of alumina-reinforced copper–matrix composites prepared by powder metallurgy* / G. Zhou, H. Ding // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*. – 2013. – Vol. 227, iss. 9. – P. 1011-1017.

63. Eessaa, A. K. *Powder metallurgy as a perfect technique for preparation of Cu-TiO₂ composite by identifying their microstructure and optical properties* / A. K. Eessaa, O. A. Elkady, A. M. El-Shamy // *Scientific reports*. – 2023. – Vol. 13, iss. 1. – P. 7034.

64. Fathy, A. *Microstructure, mechanical and wear properties of Cu-ZrO₂ nanocomposites* / A. Fathy, O. Elkady, A. Abu-Oqail // *Materials Science and Technology*. – 2017. – Vol. 33, iss. 17. – P. 2138-2146.

65. Микроструктура и свойства медного электроконтактного материала с добавками нанодисперсионного диоксида титана / Г. М. Зеер,

Е. Г. Зеленкова, А. В. Сидорак [и др.] // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – № 5. – С. 88-92.

66. *Recent advances in processing, and mechanical, thermal and electrical properties of Cu-SiC metal matrix composites prepared by powder metallurgy / M. R. Akbarpour, F. Gazani, H. M. Mirabad [et al.] // Progress in Materials Science. – 2023. – Vol. 140. – P. 101191.*

67. *Tribological characteristics of powder metallurgy processed Cu-WC/SiC metal matrix composites / P. Satishkumar, G. Mahesh, R. Meenakshi, S. N. Vijayan // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 37. – P. 459-465.*

68. *Microstructure and thermal properties of Cu-SiC composite materials depending on the sintering technique / M. Chmielewski, K. Pietrzak, A. Strojny-Nędzka [et al.] // Science of Sintering. – 2017. – Vol. 49, iss. 1. – P. 11-22.*

69. *Powder Characterisation: Development of Conductive Copper Composite Reinforced with SiC Particles / G. C. Efe, I. Altinsoy, M. Ipek [et al.] // European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings. – The European Powder Metallurgy Association, 2011. – P. 1-5.*

70. *Separating the reaction and spark plasma sintering effects during the formation of TiC-Cu composites from mechanically milled Ti-C-3Cu mixtures / D. V. Dudina, T. M. Vidyuk, A. I. Gavrilov [et al.] // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, iss. 9. – P. 12494-12504.*

71. Оглезнева, С. А. Разработка материалов электродов-инструментов для электроэрозионной обработки системы медь-керамика / С. А. Оглезнева, О. П. Морозов // *Master's Journal*. – 2014. – № 2. – С. 72-83.

72. *Pellizzari, M. Spark plasma sintering of copper matrix composites reinforced with TiB₂ particles / M. Pellizzari, G. Cipolloni // Materials. – 2020. – Vol. 13, iss. 11. – P. 2602.*

73. *Exploring Possibilities for Fabricating Cu-TiB₂ Composite Through Different Powder Metallurgy Routes / U. K. Murmu, S. Sahu, A. Ghosh, M. Ghosh // Journal of The Institution of Engineers (India): Series D. – 2023. – Vol. 104, iss. 1. – P. 247-257.*

74. *Dudina, D. V. Reactions in a Metal Matrix: Synthesis and Properties of TiB₂-Cu Nanocomposites / D. V. Dudina, O. I. Lomovsky, I. A. Korchagin, V. I. Mali // Khim. Interesakh Ustoich. Razvit. – 2004. – Vol. 12. – P. 319-325.*

75. Создание композитов молибден-медь методом искрового плазменного спекания и исследование их характеристик / А. А. Сивков, А. С. Ивашутенко, Ю. Л. Шаненкова, Ю. Н. Вымпина // Вектор Науки Тольяттинского Государственного Университета. – 2019. – № 3 (49). – С. 40-46.

76. Шаненкова, Ю. Л. Определение оптимальных параметров спекания для получения пластин из *Mo-Cu* / Ю. Л. Шаненкова, Ю. Н. Половинкина // Химия и химическая технология в XXI веке XVIII Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – С. 116-117.

77. *Electrical Conductivity of Spark Plasma Sintered W-Cu and Mo-Cu Composites for Electrical Contact Applications / N. I. Amalu, B. A. Okorie, J. C. Ugwuoke, C. S. Obayi // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2021. – Vol. 09, iss. 01. – P. 48-60.*

78. *Microstructure, mechanical properties and arc erosion behavior of CuW composites prepared by high energy ball milling and spark plasma sintering / X. Wang, J. Duan, K. Song [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2024. – Vol. 119. – P. 106523.*

79. Пименова, Н. В. Разработка и исследование композиционного материала *Cu-Cr* для электрических контактов вакуумных дугогасительных камер / Н. В. Пименова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – 2008. – № 2. – С. 66-69.

80. О технологии медно-хромового композита для электродов высоковольтных вакуумных коммутационных приборов / В. А. Васин, В. А. Невровский, А. А. Сметкин, О. В. Сомов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2018. – Т. 20. – № 4. – С. 88-94.

81. *Synthesis of Tungsten Carbides in a Copper Matrix by Spark Plasma Sintering: Microstructure Formation Mechanisms and Properties of the Consolidated Materials* / T. M. Vidyuk, A. V. Ukhina, A. I. Gavrilov [et al.] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, iss. 15. – P. 5385.

82. *Structural features of tantalum carbide-copper composites obtained by liquid phase-assisted spark plasma sintering* / D. V. Dudina, T. F. Grigoreva, E. T. Devyatkina [et al.] // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, iss. 21. – P. 32556-32560.

83. *Applicability of metallic reinforcements for mechanical performance enhancement in metal matrix composites: a review* / K. K. Alaneme, E. A. Okotete, A. V. Fajemisin, M. O. Bodunrin // *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 26, iss. 1. – P. 311-330.

84. *Slade, P. G. The Vacuum Interrupter: Theory, Design, and Application* / P. G. Slade. – Boca Raton : CRC Press, 2017. – 528 p.

85. *Influence of high-energy ball milling on electrical resistance of Cu and Cu/Cr nanocomposite materials produced by Spark Plasma Sintering* / A. S. Rogachev, K. V. Kuskov, N. F. Shkodich [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 688. – P. 468-474.

86. *Bulk Cu–Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering* / N. F. Shkodich, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 617. – P. 39-46.

87. Влияние содержания хрома в нанокристаллическом псевдосплаве медь-хром на его структуру и свойства / К. В. Кусков, А. С. Седегов, А. П. Новицкий [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2017. – Т. 12. – № 1-2. – С. 32-37.

88. *Effect of Powder Form and SPS Process Sintering on CuCr50 Alloy Powder* / X. Zhai, W. Xiao, K. Mudi, X. Ruan // *2015 International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-15)*. – Atlantis Press, 2015. – P. 88-91.

89. *Comparison of Electrical Properties of CuCr30 Contacts Manufactured by Two Powder Metallurgy Technologies / K. Liu, P. Li, S. Zhang [et al.] // 2021 IEEE 66th Holm Conference on Electrical Contacts (HLM). – San Antonio, TX, USA : IEEE, 2021. – P. 70-73.*

90. *Microstructures and mechanical properties of spark plasma sintered Cu–Cr composites prepared by mechanical milling and alloying / Q. Fang, Z. Kang, Y. Gan, Y. Long // Materials & Design. – 2015. – Vol. 88 – P. 8-15.*

91. *Preparation and arc erosion characteristics of ultrafine crystalline CuCr50 alloy by MA-SPS / K. Shi, L. Xue, Y. Yan, L. Zhao // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2016. – Vol. 31, iss. 5. – P. 1081-1085.*

92. *Structural investigation of vacuum sintered Cu-Cr and Cu-Cr-4% SiC nanocomposites prepared by mechanical alloying / P. Sahani, S. Mula, P. K. Roy [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Vol. 528, iss. 25. – P. 7781-7789.*

93. *Spinodal decomposition and precipitation in Cu-Cr nanocomposite / S. Sheibani, S. Heshmati-Manesh, A. Ataie [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 587. – P. 670-676.*

94. *Recent research and development status of laser cladding: A review / L. Zhu, P. Xue, Q. Lan [et al.] // Optics & Laser Technology. – 2021. – Vol. 138. – P. 106915.*

95. Григорьянц, А. Г. Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорьянц. – Москва : Машиностроение, 1989. – 304 с.

96. *Davis, J. R. Handbook of Thermal Spray Technology / J. R. Davis – ASM International, 2004. – 344 p.*

97. *Ang, A. S. M. A review of testing methods for thermal spray coatings / A. S. M. Ang, C. C. Berndt // International Materials Reviews. – 2014. – Vol. 59, iss. 4. – P. 179-223.*

98. *Vuoristo, P. Thermal spray coating processes / P. Vuoristo // Comprehensive materials processing, 1st edition Volume 4: Coatings and films. – Elsevier, 2014. – P. 229-276.*

99. *Thakur, L. Thermal Spray Coatings / L. Thakur, H. Vasudev – CRC Press, 2021. – 367 p.*
100. *Espallargas, N. Future Development of Thermal Spray Coatings: Types, Designs, Manufacture and Applications. Future Development of Thermal Spray Coatings / N. Espallargas – Elsevier, 2015. – 301 p.*
101. *Herman, H. Thermal Spray: Current Status and Future Trends / H. Herman, S. Sampath, R. McCune // MRS Bulletin. – 2000. – Vol. 25, iss. 7. – P. 17-25.*
102. *Patent № US2714563A United States. Method and apparatus utilizing detonation waves for spraying and other purposes: N US275332A : filed 07.03.1952 : pub. 02.08.1955 / R.M. Poorman, H.B. Sargent, L. Headlee – Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1955. – 8 p.*
103. *Защитные покрытия: учебное пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с.*
104. *Detonation spraying of Ti-Cu mixtures in different atmospheres: Carbon, nitrogen and oxygen uptake by the powders / A. A. Shtertser, I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2020. – Vol. 21. – P. 100676.*
105. *Автоматизированный детонационный комплекс «Обь» для нанесения порошковых покрытий / Т. Гавриленко, А. Кирякин, Ю. Николаев, В. Ульяницкий // Современные технологии автоматизации. – 2006. – № 4. – С. 46-50.*
106. *Computer-controlled detonation spraying: Flexible control of the coating chemistry and microstructure / V. Y. Ulianitsky, D. V. Dudina, A. A. Shtertser, I. Smurov // Metals. – 2019. – Vol. 9, iss. 12. – P. 1244.*
107. *Smurov, I. Computer controlled detonation spraying: a spraying process upgraded to advanced applications / I. Smurov, V. Ulianitsky // Surf. Eff. Contact Mech. – 2011. – Vol. 10. – P. 265-276.*

108. *Enhancing the properties of WC/Co detonation coatings using two-component fuels* / V. Ulianitsky, I. Batraev, D. Dudina, I. Smurov // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 318. – P. 244-249.

109. *High-Velocity Collision of Hot Particles with Solid Substrate Under Detonation Spraying: Detonation Splats* / V. Ulianitsky, A. Shtertser, S. Zlobin, I. Smurov // *Thermal Spray 2009: Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. – Las Vegas, NV : ASM International, 2009. – P. 714-717.

110. *Possibilities of the Computer-Controlled Detonation Spraying method: A chemistry viewpoint* / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky, M. A. Korchagin // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, iss. 2. – P. 3253-3260.

111. Влияние микроструктуры СВС-порошков карбид титана–нихром на свойства детонационных покрытий / О. П. Солоненко, В. Е. Овчаренко, В. Ю. Ульяницкий [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. – № 10. – С. 56-63.

112. Микроструктура и износостойкость детонационных покрытий из СВС-порошков карбид титана - нихром различного фракционного состава / В. Ю. Ульяницкий, И. С. Батраев, О. П. Солоненко, А. Е. Чесноков // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2018. – № 3. – С. 67-73.

113. Опыт исследования и применения технологии нанесения детонационных покрытий / В. Ю. Ульяницкий, М. В. Ненашев, В. В. Калашников [и др.] // *Известия Самарского Научного Центра Российской Академии Наук*. – 2010. – Т. 12. – № 1-2. – С. 569-575.

114. Применение детонационных покрытий в технологии машиностроения / М. В. Ненашев, И. Д. Ибатуллин, А. В. Журавлев [и др.] // *Известия Самарского Научного Центра Российской Академии Наук*. – 2011. – Т. 13. – № 4-3. – С. 830-834.

115. Разработка перспективных детонационных технологий для нефтегазовой промышленности / В. В. Калашников, Д. А. Деморецкий,

М. В. Ненашев, О. В. Трохин // Электронный научный журнал нефтегазовое дело. – 2012. – № 4. – С. 335-345.

116. Технология и свойства наноструктурированных детонационных покрытий / М. В. Ненашев, Д. А. Деморецкий, И. Д. Ибатуллин [и др.] // Известия Самарского Научного Центра Российской Академии Наук. – 2011. – Т. 13. – № 1-2. – С. 390-393.

117. *Application of detonation coatings to design a new metal cutting tool / A. A. Gallyamov, I. D. Ibatullin, M. V. Nenashev, A. Y. Murzin // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 2018. – Vol. 96, iss. 6. – P. 290-294.*

118. *Alkhimov, A. P. A method of «cold» gas-dynamic deposition / A. P. Alkhimov, V. F. Kosarev, A. N. Papyrin // Soviet Physics Doklady. – 1990. – Vol. 35. – P. 1047.*

119. Холодное газодинамическое напыление / А. П. Алхимов, С. В. Клинков, В. Ф. Косарев, В. М. Фомин. – Москва : Физматлит, 2010. – 535 с.

120. *Sars-CoV-2 (COVID-19) inactivation capability of copper-coated touch surface fabricated by cold-spray technology / N. Hutasoit, B. Kennedy, S. Hamilton [et al.] // Manufacturing Letters. – 2020. – Vol. 25. – P. 93-97.*

121. *Influence of preliminary heat treatment and ball milling of copper powder on cold spray process : III All-Russian Conference (with International Participation) Hot Topics of Solid State Chemistry : From New Ideas to New Materials / S. V. Klinkov, V. F. Kosarev, V. S. Shikalov [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 25. – P. 360-362.*

122. *Finite Element Modeling of Single-Particle Impacts for the Optimization of Antimicrobial Copper Cold Spray Coatings / K. Sundberg, B. C. Sousa, J. Schreiber [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology. – 2020. – Vol. 29, iss. 8. – P. 1847-1862.*

123. *Microstructural and macroscopic properties of cold sprayed copper coatings / C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 93, iss. 12. – P. 10064-10070.*

124. *Application of Cold Spray Coating Technique to an Underground Disposal Copper Canister and its Corrosion Properties* / M.-S. Lee, H.-J. Choi, J.-W. Choi, H.-J. Kim // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2011. – Vol. 43, iss. 6. – P. 557-566.
125. *Deposition of copper coatings on internal aluminum contact surfaces by high-energy plasma spraying* / A. Sivkov, Y. Shanenkova, Y. Vympina [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 440. – P. 128484.
126. *Plasma sprayed copper coatings for improved surface and mechanical properties* / A. Ranjan, A. Islam, M. Pathak [et al.] // *Vacuum*. – 2019. – Vol. 168. – P. 108834.
127. *Effect of substrate temperature and roughness on the solidification of copper plasma sprayed droplets* / D. K. Christoulis, D. I. Pantelis, N. De Dève-Fabrière [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 485, iss. 1. – P. 119-129.
128. *Study of Substrate Preheating on Flattening Behavior of Thermal-Sprayed Copper Particles* / K. Yang, M. Fukumoto, T. Yasui, M. Yamada // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2010. – Vol. 19, iss. 6. – P. 1195-1205.
129. *Effects of deformability of HVOF sprayed copper particles on the density of resultant coatings* / J. Kawakita, K. Isoyama, S. Kuroda, H. Yumoto // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200, iss. 14. – P. 4414-4423.
130. *Taylor, S. Thermally Sprayed Thin Copper Coatings by W-HVOF* / S. Taylor, A. Modi, S. C. Modi // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2019. – Vol. 28, iss. 1. – P. 273-282.
131. *Batraev, I. S. Detonation spraying of copper: theoretical analysis and experimental studies : Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016"* / I. S. Batraev, V. Yu. Uliantsky, D. V. Dudina // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – Vol. 4, iss. 11, Part 1. – P. 11346-11350.

132. *Detonation Spraying of Copper Pretreated with High-Energy Impacts / A. E. Chesnokov, A. V. Smirnov, I. S. Batraev, T. M. Vidyuk // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics.* – 2020. – Vol. 61, iss. 6. – P. 1042-1047.

133. *Relationship between surface properties and antibacterial behavior of wire arc spray copper coatings : Mechanical and Tribological Properties of Bio-medical Coatings and Surface-modified Biomaterials / O. Sharifahmadian, H. R. Salimijazi, M. H. Fathi [et al.] // Surface and Coatings Technology.* – 2013. – Vol. 233. – P. 74-79.

134. *Thermal Spray Copper Alloy Coatings as Potent Biocidal and Virucidal Surfaces / J. Mostaghimi, L. Pershin, H. Salimijazi [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology.* – 2021. – Vol. 30, iss. 1. – P. 25-39.

135. *Design and development of copper coatings for long term storage of used nuclear fuel / P. G. Keech, P. Vo, S. Ramamurthy [et al.] // Corrosion Engineering, Science and Technology.* – 2014. – Vol. 49, iss. 6. – P. 425-430.

136. *Galvanic corrosion of copper-coated carbon steel for used nuclear fuel containers / T. E. Standish, D. Zagidulin, S. Ramamurthy [et al.] // Corrosion Engineering, Science and Technology.* – 2017. – Vol. 52, iss. sup1. – P. 65-69.

137. *Corrosion of Copper-Coated Steel High Level Nuclear Waste Containers under Permanent Disposal Conditions / T. Standish, J. Chen, R. Jacklin [et al.] // Electrochimica Acta.* – 2016. – Vol. 211. – P. 331-342.

138. *Influence of Grit Blasting on the Roughness and the Bond Strength of Detonation Sprayed Coating / D. Sen, N. M. Chavan, D. S. Rao, G. Sundararajan // Journal of Thermal Spray Technology.* – 2010. – Vol. 19, iss. 4. – P. 805-815.

139. *Свойства медных и алюминиевых покрытий, полученных детонационным и холодным напылением / В. Ф. Косарев, А. А. Сова, С. Б. Злобин, В. Ю. Ульяницкий // Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2011. – № 6 (78). – С. 20-26.

140. *CuCr/Cu contact material fabricated via high-speed laser cladding / H. Xie, W. Guan, H. Lv [et al.] // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* – 2023. – Vol. 124, iss. 1-2. – P. 397-410.

141. Влияние технологических параметров электронно-лучевой наплавки на структуру медно-хромовых композитов / В. Г. Дураков, С. Ф. Гньюсов, Б. В. Дампилон, С. З. Дехонова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2012. – Т. 320. – № 2. – С. 80-86.

142. Самоорганизация структуры $CuCr$ контактного материала вакуумных выключателей при электронно-лучевом воздействии / В. Г. Дураков, С. Ф. Гньюсов, Б. В. Дампилон, С. З. Дехонова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2014. – Т. 324. – № 2. – С. 96-101.

143. *Effect of substrate temperature on microstructure and properties of the CuCr25 alloys produced by electron beam cladding / V. Durakov, S. Gnyusov, A. Schneider [et al.] // 2014 International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (ISDEIV). – Mumbai, India : IEEE, 2014. – P. 525-528.*

144. *Kang, H.-K. Behavior of porosity and copper oxidation in W/Cu composite produced by plasma spray / H.-K. Kang, S. B. Kang // Journal of Thermal Spray Technology. – 2004. – Vol. 13, iss. 2. – P. 223-228.*

145. *Matějček, J. Plasma sprayed tungsten-based coatings and their performance under fusion relevant conditions / J. Matějček, Y. Koza, V. Weinzettl // Fusion Engineering and Design : Proceedings of the 23rd Symposium of Fusion Technology. – 2005. – Vols. 75-79. – P. 395-399.*

146. *Comparison of W–Cu composite coatings fabricated by atmospheric and vacuum plasma spray processes / Y. Niu, D. Lu, L. Huang [et al.] // Vacuum. – 2015. – Vol. 117. – P. 98-103.*

147. *The processing of vacuum plasma-sprayed tungsten–copper composite coatings for high heat flux components / J.-E. Döring, R. Vaßen, G. Pintsuk, D. Stöver // Fusion Engineering and Design : 22nd Symposium on Fusion Technology. – 2003. – Vols. 66-68. – P. 259-263.*

148. *Microstructure, mechanical and tribological properties of cold sprayed CuW coatings / V. S. Shikalov, T. M. Vidyuk, A. A. Filippov, I. D. Kuchumova // In-*

ternational Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Vol. 106. – P. 105866.

149. *Doubenskaia, M. Cold Spray Deposition of Copper/Tungsten Composite Coatings / M. Doubenskaia, Y. S. Latfulina, M. N. Samodurova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2020. – Vol. 969, iss. 1. – P. 012106.

150. *Deposition Behavior in Cold Sprayed Copper-Tungsten Metal Matrix Composites / A. Hall, P. Sarobol, D. Urrea, S. Miller.* – Albuquerque, NM, USA : Sandia National Laboratories, 2015. – URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1244889> (дата обращения: 05.04.2023).

151. *Kang, H.-K. Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray / H.-K. Kang, S. B. Kang // Scripta Materialia.* – 2003. – Vol. 49, iss. 12. – P. 1169-1174.

152. *Evaluation of cold-sprayed CuCr coatings as contact materials for vacuum interrupters / A. Koneru, N. Karmarkar, Y. Wang [et al.] // Vacuum.* – 2023. – Vol. 216. – P. 112384.

153. *Microstructure and properties of Cu–Cr coatings deposited by cold spraying / Y. Chang, P. Mohanty, N. Karmarkar [et al.] // Vacuum.* – 2020. – Vol. 171. – P. 109032.

154. Романов, Д. А. Рельеф поверхности и структура композиционных поверхностных слоев систем *W-Cu* и *Mo-Cu*, сформированных электровзрывным способом / Д. А. Романов, Е. А. Будовских, В. Е. Громов // *Физика и химия обработки материалов.* – 2011. – № 5. – С. 51-55.

155. Структурно-фазовое состояние электроэрозионного покрытия *Cu-Cr*, сформированного на меди комбинированным методом / Д. А. Романов, Е. Н. Гончарова, Е. А. Будовских [и др.] // *Упрочняющие технологии и покрытия.* – 2016. – № 7 (139). – С. 25-29.

156. *Tillmann, W. Development of Detonation Flame Sprayed Cu-Base Coatings Containing Large Ceramic Particles / W. Tillmann, E. Vogli, J. Nebel // Journal of Thermal Spray Technology.* – 2007. – Vol. 16, iss. 5. – P. 751-758.

157. *Control of interfacial interaction during detonation spraying of Ti₃SiC₂-Cu composites / D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky [et al.] // Inorganic Materials. – 2014. – Vol. 50, iss. 1. – P. 35-39.*

158. *Formation of Cold and Detonation Sprayed Coatings from TiB₂-Cu Nanocomposite Powders Produced by Mechanical Milling / O. I. Lomovsky, D. V. Dudina, V. Y. Ulianitsky [et al.] // Chemistry for sustainable development. – 2007. – Vol. 15. – P. 197-201.*

159. *Cold and Detonation Spraying of TiB₂-Cu Nanocomposites / O. I. Lomovsky, D. V. Dudina, V. Y. Ulianitsky [et al.] // Materials Science Forum. – 2007. – Vols. 534-536. – P. 1373-1376.*

160. *Gill, B. J. Super D-Gun / B. J. Gill // Aircraft Engineering and Aerospace Technology. – 1990. – Vol. 62, iss. 8. – P. 10-33.*

161. *Ul'yanitskii, V. Yu. Detonation of a gas fuel based on methyl acetylene and allene / V. Yu. Ul'yanitskii, A. A. Shtertser, I. S. Batraev // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2015. – Vol. 51, iss. 2. – P. 246-251.*

162. *Gavrilenko, T. P. Application of propane-butane in detonation deposition facilities / T. P. Gavrilenko, V. Yu. Ul'yanitskii // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2011. – Vol. 47, iss. 1. – P. 81-86.*

163. *Rybin, D. K. Detonation of Ethylene– and Propylene–Oxygen Explosive Mixtures and Their Use in Detonation Spraying Technology / D. K. Rybin, V. Yu. Ul'yanitskii, I. S. Batraev // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2020. – Vol. 56, iss. 3. – P. 353-360.*

164. *Gavrilenko, T. P. Calculation of detonation gas spraying / T. P. Gavrilenko, Y. A. Nikolaev // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2007. – Vol. 43, iss. 6. – P. 724-731.*

165. *Yildirim, B. Modeling of high velocity impact of spherical particles / B. Yildirim, S. Muftu, A. Gouldstone // Wear. – 2011. – Vol. 270, iss. 9-10. – P. 703-713.*

166. *Modeling aspects of high velocity impact of particles in cold spraying by explicit finite element analysis* / W.-Y. Li, C. Zhang, C.-J. Li, H. Liao // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2009. – Vol. 18, iss. 5. – P. 921-933.

167. *On high velocity impact of micro-sized metallic particles in cold spraying* / W.-Y. Li, H. Liao, C.-J. Li [et al.] // *Applied surface science*. – 2006. – Vol. 253, iss. 5. – P. 2852-2862.

168. *Manap, A. Computer simulation of cold sprayed deposition using smoothed particle hydrodynamics* / A. Manap, T. Okabe, K. Ogawa // *11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (ICM11)*. – *Procedia Engineering*, 2011. – Vol. 10. – P. 1145-1150.

169. *Simulation of the cold spray particle deposition process* / J. Xie, D. Nélias, W.-L. Berre [et al.] // *Journal of tribology*. – 2015. – Vol. 137, iss. 4. – P. 041101.

170. *Mesoscale modeling of jet initiation behavior and microstructural evolution during cold spray single particle impact* / S. Suresh, S.-W. Lee, M. Aindow [et al.] // *Acta Materialia*. – 2020. – Vol. 182. – P. 197-206.

171. *Deposition behavior of thermally softened copper particles in cold spraying* / S. Yin, X. Wang, X. Suo [et al.] // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61, iss. 14. – P. 5105-5118.

172. *Liu, M. B. An Overview on Smoothed Particle Hydrodynamics* / M. B. Liu, G. R. Liu, Z. Zong // *International Journal of Computational Methods*. – 2008. – Vol. 05, iss. 01. – P. 135-188.

173. *Bataev, I. Structure of Explosively Welded Materials: Experimental Study and Numerical Simulation* / I. Bataev // *Metal Working and Material Science*. – 2017. – Vol 4. – P. 55-67.

174. *Li, W.-Y. Numerical investigations of the effect of oblique impact on particle deformation in cold spraying by the SPH method* / W.-Y. Li, S. Yin, X.-F. Wang // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 256, iss. 12. – P. 3725-3734.

175. *Welding window: Comparison of Deribas' and Wittman's approaches and SPH simulation results / Y. Y. Émurlaeva, I. A. Bataev, Q. Zhou [et al.] // Metals. – 2019. – Vol. 9, iss. 12. – P. 1323.*

176. *Influence of the flyer kinetics on magnetic pulse welding of tubes / J. Lueg-Althoff, J. Bellmann, S. Gies [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2018. – Vol. 262. – P. 189-203.*

177. *Formation mechanism of transition zone and amorphous structure in magnetic pulse welded Al-Fe joint / H. Geng, J. Mao, X. Zhang [et al.] // Materials Letters. – 2019. – Vol. 245. – P. 151-154.*

178. *Modeling of Friction Stir Welding (FSW) Process with Smooth Particle Hydrodynamics (SPH) / A. Tartakovsky, G. Grant, X. Sun, M. Khaleel // 2006 SAE World Congress & Exhibition. – Detroit, USA, 2006. – P. 2006-01-1394.*

179. *Numerical analysis of cooling and joining speed effects on friction stir welding by smoothed particle hydrodynamics (SPH) / B. Bagheri, M. Abbasi, A. Abdollahzadeh, A. H. Kokabi // Archive of Applied Mechanics. – 2020. – Vol. 90, iss. 10. – P. 2275-2296.*

180. *A Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) procedure for simulating cold spray process - A study using particles / B. Gnanasekaran, G.-R. Liu, Y. Fu [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 377. – P. 124812.*

181. *Dao, M. H. Simulations of Laser Assisted Additive Manufacturing by Smoothed Particle Hydrodynamics / M. H. Dao, J. Lou // Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. – 2021. – Vol. 373. – P. 113491.*

182. *Multi-Resolution SPH Simulation of a Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing Process / M. Afrasiabi, C. Lüthi, M. Bambach, K. Wegener // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11, iss. 7. – P. 2962.*

183. *Inhomogeneity of Plastic Flow Accompanying Rapid Loading of Metallic Materials / P. A. Ryabinkina, Yu. Yu. Emurlaeva, I. A. Bataev, S. Tanaka // Metal Science and Heat Treatment. – 2022. – Vol. 63, iss. 11. – P. 674-680.*

184. *Monaghan, J. J. Smoothed particle hydrodynamics / J. J. Monaghan // Reports on Progress in Physics. – 2005. – Vol. 68, iss. 8. – P. 1703-1759.*

185. *Hallquist, J. O. LS-DYNA theory manual / J. O. Hallquist. – Livermore software Technology corporation, 2018. – 884 p.*

186. Контакты: хром-медь, вольфрам-медь (Cr-Cu, W-Cu). Полема. – URL: <https://www.polema.net/kontakty-cr-cu-w-cu.html> (дата обращения: 08.05.2023).

187. *China Copper-chromium (CuCr) Contact for Vacuum Interrupter Manufacturers and Suppliers – SIRUI. – URL: <https://www.sirui-material.com/medium-and-high-voltage-contact-materials/contact-for-vacuum-interrupter/copper-chromium-cucr-contact-materials-for.html>* (дата обращения: 08.05.2023).

188. *Copper Chromium Alloy Disc Manufacturer & Supplier in India / Modison. – URL: <https://www.modisonltd.com/medium-and-high-voltage-electrical-contacts/copper-chromium-discs>* (дата обращения: 08.05.2023).

189. *Roduit, N. JMicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images. Version 1.3.4. – URL: <https://jmicrovision.github.io/>* (дата обращения: 05.11.2022).

190. *Vander Voort, G. F. ASM Metals Handbook, Volume 09 Metallography and Microstructures / G. F. Vander Voort. – ASM International, 2004. – 2733 p.*

191. *The fast azimuthal integration Python library: pyFAI / G. Ashiotis, A. Deschildre, Z. Nawaz [et al.] // Journal of Applied Crystallography. – 2015. – Vol. 48, iss. 2. – P. 510-519.*

192. *Williamson, G. K. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram / G. K. Williamson, W. H. Hall // Acta Metallurgica. – 1953. – Vol. 1, iss. 1. – P. 22-31.*

193. *Warren, B. E. The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns / B. E. Warren, B. L. Averbach // Journal of Applied Physics. – 1950. – Vol. 21, iss. 6. – P. 595-599.*

194. *Hall, W. H. X-Ray Line Broadening in Metals / W. H. Hall // Proceedings of the Physical Society. Section A. – 1949. – Vol. 62, iss. 11. – P. 741-743.*

195. *Application of Different Diffraction Peak Profile Analysis Methods to Study the Structure Evolution of Cold-Rolled Hexagonal α -Titanium* / I. V. Ivanov, D. V. Lazurenko, A. Stark [et al.] // *Metals and Materials International*. – 2020. – Vol. 26, iss. 1. – P. 83-93.

196. *Ungár, T. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis* / T. Ungár, A. Borbély // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 69, iss. 21. – P. 3173-3175.

197. *Dragomir, I. C. Contrast Factors and Character of Dislocations in Cubic and Hexagonal Crystals* / I. C. Dragomir, A. Borbély, T. Ungár // *Materials Science Forum*. – 2004. – Vols. 443-444. – P. 95-98.

198. *Krivoglaz, M. A. Theory of X-ray and thermal-neutron scattering by real crystals* / M. A. Krivoglaz. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996. – 482 p.

199. *Langford, J. I. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size* / J. I. Langford, A. J. C. Wilson // *Journal of Applied Crystallography*. – 1978. – Vol. 11, iss. 2. – P. 102-113.

200. *Janesch, J. Two-Wire vs. Four-Wire Resistance Measurements: Which Configuration Makes Sense for Your Application?* / J. Janesch // *Technical Report Keithley Instruments*. – 2013. – P. 2-4.

201. Бартенеv, С. С. Детонационные покрытия в машиностроении / С. С. Бартенеv, Ю. П. Федько, А. И. Григоров. – Ленинград : Машиностроение, 1982. – 215 с.

202. *Studies of Splat Formation of Copper and Copper Aluminium on Ceramic Substrate in Plasma Spray Process* / A. T. T. Tran, M. M. Hyland, M. Fukumoto, P. Munroe // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2016. – Vol. 25, iss. 1. – P. 55-70.

203. *Xue, M. Investigation of splat curling up in thermal spray coatings* / M. Xue, S. Chandra, J. Mostaghimi // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2006. – Vol. 15, iss. 4. – P. 531-536.

204. *Khatib, M. Porosity Formation due to Splat Curling-up in Thermal Spray Coating Technology: A Numerical Approach* / M. Khatib, M. Passandideh-

Fard // 18th Annual International Conference on Mechanical Engineering-ISME2010. – Sharif University of Technology, Tehran, Iran, 2010. – P. 3583.

205. *Observations of nanoporous foam arising from impact and rapid solidification of molten Ni droplets / M. Qu, Y. Wu, V. Srinivasan, A. Gouldstone // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90, iss. 25. – P. 254101.*

206. *Qu, M. On the Role of Bubbles in Metallic Splat Nanopores and Adhesion / M. Qu, A. Gouldstone // Journal of Thermal Spray Technology. – 2008. – Vol. 17, iss. 4. – P. 486-494.*

207. *Mohamed, D. Effect of Substrate Preheating, Roughness and Particles Size on Splat Morphology of Thermal Sprayed Coatings / D. Mohamed, B. N. Eddine, D. Nacer // International Journal of Computational and Experimental Science and Engineering. – 2015. – Vol. 1, iss. 1. – P. 16-18.*

208. *Influence of substrate surface conditions on the plasma sprayed ceramic and metallic particles flattening / A. A. Syed, A. Denoirjean, B. Hannoyer [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200, iss. 7. – P. 2317-2331.*

209. *The microstructure of mechanically alloyed Al–Mg determined by X-ray diffraction peak profile analysis / J. Gubicza, M. Kassem, G. Ribárik, T. Ungár // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vol. 372, iss. 1. – P. 115-122.*

210. *Microstructures and key properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings / T. Stoltenhoff, C. Borchers, F. Gärtner, H. Kreye // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200, iss. 16. – P. 4947-4960.*

211. *Ungár, T. Microstructure of Bulk Nanomaterials Determined by X-Ray Line-Profile Analysis / T. Ungár, E. Schafler, J. Gubicza // Bulk Nanostructured Materials. – John Wiley & Sons, Ltd, 2009. – P. 361-386.*

212. *Rolle, S. CrCu Contact Material for Low Voltage Vacuum Contactors / S. Rolle // Proc. of 20th ICEC, June 2000. – 2000. – P. 179-186.*

213. *Formation of Composite Coatings during Detonation Spraying of Cr₃C₂ / I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky, A. A. Shtertser [et al.] // Journal of Composites Science. – 2023. – Vol. 7, iss. 2. – P. 71.*

214. *Haynes, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics / W. M. Haynes. – Boca Raton : CRC Press, 2016. – 2670 p.*

215. *Braunovic, M. Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology. Electrical Contacts / M. Braunovic, N. K. Myshkin, V. V. Konchits. – Boca Raton : CRC Press, 2017. – 672 p.*

216. *Slade, P. G. Electrical Contacts: Principles and Applications, Second Edition. Electrical Contacts / P. G. Slade.– Boca Raton : CRC Press, 2017. – 1314 p.*

217. Розанов, Л. Н. Вакуумная техника: учебник для вузов / Л. Н. Розанов. – 3-е издание, перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 2007. – 391 с.

218. Электрическая эрозия сильноточных контактов и электродов / Г. В. Буткевич, Г. С. Белкин, Н. А. Ведешенков, М. А. Жаворонков. – Москва : Энергия, 1978. – 256 с.

219. *Mechanical and tribological properties of cold sprayed composite Al₄C coatings / V. S. Shikalov, V. F. Kosarev, T. M. Vidyuk [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2021. – Vol. 2448, iss. 1. – P. 020021.*

220. *Fernandez, R. Cold Spray Aluminum–Alumina Cermet Coatings: Effect of Alumina Content / R. Fernandez, B. Jodoin // Journal of Thermal Spray Technology. – 2018. – Vol. 27, iss. 4. – P. 603-623.*

221. Усов, В. В. Металловедение электрических контактов / В. В. Усов. – Москва - Ленинград : Госэнергоиздат, 1963. – 208 с.

222. Золотых, Б. Н. Физические основы электроискровой обработки металлов / Б. Н. Золотых, Р. Р. Мельдер. – Москва : Машиностроение, 1977. – 43 с.

223. ГОСТ Р 53228-2008. ВЕСЫ НЕАВТОМАТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания. – Москва : Стандартинформ, 2010. – 134 с.

224. Намитоков, К. К. Электроэрозионные явления / К. К. Намитоков. – Москва : Энергия, 1978. – 456 с.

225. *Effect of Y_2O_3 on the Electrical Contact Behavior of Al_2O_3 -Cu/MoTa Composites* / Y. Li, M. Zhou, Y. Zhang [et al.] // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13, iss. 2. – P. 252.

226. *Erosion behavior and mechanism of Cu- B_4C composites under arc discharge in different atmospheres* / X. Li, Y. Feng, F. Wang [et al.] // *Materials Research Express*. – 2022. – Vol. 9, iss. 11. – P. 116507.

227. *Cu–Y, Cu–La and Cu–Ba alloys' microstructure and ablation behavior discharging in air and SF6* / J. Yuan, Y. Liu, T. Zhu, S. Zhao // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 173. – P. 109163.

228. Спеченные материалы для электротехники и электроники. Справочное издание / Г. Г. Гнесин, В. А. Дубок, Г. Н. Братерская [и др.]. – Москва : Металлургия, 1981. – 344 с.

229. Берент, В. Я. Материалы и свойства электрических контактов в устройствах железнодорожного транспорта / В. Я. Берент. – Москва : Интекст, 2005. – 408 с.

230. *Microstructure Formation and Resistivity Change in CuCr during Rapid Solidification* / U. Hauf, A. Kauffmann, S. Kauffmann-Weiss [et al.] // *Metals*. – 2017. – Vol. 7, iss. 11. – P. 478.

231. *Review on Preparation and Application of Copper-Steel Bimetal Composites* / Y. Wang, Y. Gao, Y. Li [et al.] // *Emerging Materials Research*. – 2019. – Vol. 8. – P. 538-551.

232. *Bharadishettar, N. Coating Technologies for Copper Based Antimicrobial Active Surfaces: A Perspective Review* / N. Bharadishettar, U. Bhat K, D. Bhat Panemangalore // *Metals*. – 2021. – Vol. 11, iss. 5. – P. 711.

233. *Corrosion resistance and antibacterial properties of copper coating deposited by cold gas spray* / F. S. da Silva, N. Cinca, S. Dosta [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 361. – P. 292-301.

234. *Corrosion resistance and antibacterial activity of a surface coating created by super-spread wetting of liquid copper on laser-ablated carbon steel* /

B. Seo, H. Kanematsu, M. Nakamoto [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 445. – P. 128706.

235. *Kiryukhantsev-Korneev, F. V. Structure and Properties of Antifriction Cu, Cu–C, and DLC Coatings / F. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. V. Bondarev // Physics of Metals and Metallography. – 2019. – Vol. 120, iss. 7. – P. 702-708.*

236. *Structure and Microhardness of the Tubing Thread After Finishing Electromechanical Surface Quenching / L. V. Fedorova, S. K. Fedorov, A. V. Slavin [et al.] // Metal Science and Heat Treatment. – 2020. – Vol. 62, iss. 1. – P. 161-167.*

237. Патент на полезную модель № 170288 U1 Российская Федерация, МПК F16L 15/00, C23C 4/131. Резьбовое соединение насосно-компрессорной трубы : № 2015117050 : заявл. 05.05.2015 : опубл. 19.04.2017 / Л. Х. Балдаев, В. С. Гончаров, Д. З. Ишмухаметов [и др.] ; заявитель Публичное акционерное общество "Синарский трубный завод" (ПАО "СинТЗ"), Общество с ограниченной ответственностью "Технологические системы защиты" (ООО "ТСЗП"). – 4 с.

238. Оценка эксплуатационных свойств цинковых покрытий на муфтах насосно-компрессорных труб / И. А. Чижов, В. В. Березовская, А. В. Макаров, Ю. В. Худорожкова // *Обработка Металлов (Технология, Оборудование, Инструменты)*. – 2013. – № 1 (58). – С. 26-31.

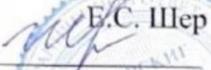
239. Патент № 2055097 C1 Российская Федерация, МПК C23C 4/00. Способ производства или ремонта труб нефтяного сортамента : № 4773631/63 : заявл. 04.01.1990 : опубл. 27.02.1996 / В. В. Новиков, Н. А. Елкин, В. М. Меркин, А. И. Барышников. – 4 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ «А»

**Акт использования результатов научно-исследовательской работы в
ООО «Сибирские технологии защитных покрытий»**

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
ООО «Сибирские Технологии
Защитных Покрытий»


Е.С. Шер
«18» ноября 2021 г.


УТВЕРЖДАЮ:

Проректор
Новосибирского государственного
технического университета
по научной работе, д.т.н.,
доцент


С.В. Брованов
2021 г.


АКТ

использования результатов научно-исследовательской работы

ООО «Сибирские Технологии Защитных Покрытий» занимается напылением защитных покрытий методом детонационного напыления на детали машин и механизмов, работающих в условиях воздействия агрессивных сред, абразивного изнашивания и экстремальных нагрузок. Основное направление деятельности - упрочнение деталей нефтегазового оборудования и металлизация медью резьбовых соединений деталей из нержавеющей стали.

Теоретические и экспериментальные исследования, проведенные И.Д. Кучумовой и П.А. Рябинкиной, относительно свойств покрытий из композита «железо-оксид алюминия» и особенностей процесса формирования покрытий из меди можно использовать для прогнозирования поведения порошкового материала в процессе напыления и оптимизации режимов напыления и формирования покрытий.

Результаты, полученные И.Д. Кучумовой и П.А. Рябинкиной, представляют практический интерес и будут использоваться при совершенствовании технологии нанесения защитных покрытий из меди, железных сплавов и композитов.

От ООО «Сибирские Технологии
Защитных Покрытий» технолог



А.И. Коваленко

От НГТУ
Заведующий кафедрой
материаловедения в машиностроении,
д.т.н., профессор



В.А. Батаев

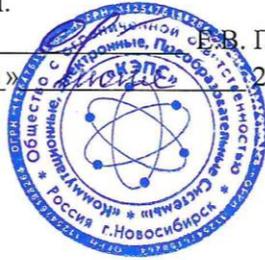
ПРИЛОЖЕНИЕ «Б»

**Акт передачи результатов научно-исследовательской работы в ООО
«Коммутационные, электронные, преобразовательные системы»**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «КЭПС»,
к.т.н.

_____ Е.В. Прохоренко
«16» _____ 2024г.



УТВЕРЖДАЮ

Проректор Новосибирского
государственного технического

университета по научной работе и
инновациям, к.т.н.

_____ А.И. Отто
_____ 2024г.



АКТ

передачи результатов научно-исследовательской работы

Деятельность ООО «КЭПС» («Коммутационные, Электронные, Преобразовательные Системы») связана с проектированием, производством и вводом в эксплуатацию высоковольтного оборудования. Одним из важнейших элементов выпускаемой продукции является вакуумная коммутационная аппаратура, в частности, вакуумные выключатели и вакуумные контакторы. Одной из ключевых разработок компании является вакуумный выключатель КЭПС-ВВС синхронного типа, позволяющий минимизировать коммутационные перенапряжения, броски токов, увеличивающий коммутационный ресурс в режимах коммутации номинальных токов и номинальных токов короткого замыкания. В выключателях такого типа используются электрические контакты, изготавливаемые из медно-хромовых псевдосплавов.

Исследования Полины Андреевны Рябинкиной, посвященные изучению формирования композиционных покрытий системы медь-хром, полученных с применением технологии детонационного напыления, представляют практический интерес. Важным достоинством работы являются экспериментальные данные о влиянии фракционного состава порошковых смесей и параметров детонационного напыления на структуру и свойства полученных композиционных покрытий. В частности, в рамках выполнения диссертационной работы, П.А. Рябинкиной были определены условия формирования медно-хромовых покрытий, свойства которых удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам, эксплуатируемым в качестве электрических контактов. Результаты исследований, полученные П.А. Рябинкиной, представляются важными для разработки и последующего производства электроконтактных материалов, используемых в вакуумных выключателях.

От ООО «КЭПС»
Технический директор

А.Н. Черепанский

От НГТУ
Декан
механико-технологического факультета,
к.т.н., доцент

А.Г. Тюрин

Исполнитель работы

П.А. Рябинкина

ПРИЛОЖЕНИЕ «В»

Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Новосибирского государственного
технического университета
по научной работе и инновациям, к.т.н.

А.И. Отто

«25» января 2024 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы
аспиранта П.А. Рябкиной в учебном процессе

При выполнении диссертационной работы Полиной Андреевной Рябкиной проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященный анализу особенностей формирования структуры и оценке свойств медных и композиционных покрытий системы медь-хром, полученных методом детонационного напыления. Оценено влияние фракционного состава исходных порошковых смесей, дистанции напыления, соотношения компонентов в смесях на структуру и свойства полученных композиционных покрытий. Результаты работы опубликованы в журналах, входящих в список ВАК, в изданиях, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, а также представлены на всероссийских и международных конференциях.

Результаты диссертационной работы П.А. Рябкиной используются в учебном процессе, реализуемом на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия» (в лекционных курсах, а также при выполнении практических и лабораторных работ по дисциплинам «Композиционные материалы и покрытия с наноструктурой», «Физические, механические и эксплуатационные свойства материалов», «Компьютерные, информационные технологии и моделирование»).

Декан механико-технологического
факультета, к.т.н., доцент

А.Г. Тюрин