

На правах рукописи



Рябинкина Полина Андреевна

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

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

- Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Батаев Иван Анатольевич
- Официальные оппоненты: **Прибытков Геннадий Андреевич**,
доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики консолидации порошковых материалов, главный научный сотрудник.
- Романов Денис Анатольевич**,
доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет», лаборатория электровзрывного напыления высоконадежных покрытий, заведующий лабораторией.
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (г. Барнаул).

Защита диссертации состоится «19» декабря 2024 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.347.03, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, I корпус, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета, а также на сайте www.nstu.ru

Автореферат разослан «___» ноября 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н., доцент



Андрей Геннадиевич Тюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 продуктов 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» им. 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» им. 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 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 (~ 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. Использованный 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 качественных

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 *LII* (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 микрорентгеноспектрального 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 моделируемых 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 не расплавленных 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. Ульяничкиным, 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 1, 2, 9, 11, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, отражена степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи работы, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В первом разделе представлен обзор исследований, выполненных коллективами отечественных и зарубежных специалистов по теме диссертации. Описаны основные методы получения композитов и покрытий с медной матрицей. Проанализированы особенности структуры таких материалов и их свойства.

Во втором разделе описаны методика детонационного напыления медных и композиционных покрытий, режимы их получения, представлены методы исследования структуры, фазового состава и свойств полученных материалов. На рисунке 1 приведена схема детонационной установки *CCDS2000*, использованной для получения образцов.

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 ацетиленокислородной взрывчатой смеси эквимолярного состава ($O_2/C_2H_2 \approx 1$). В качестве газа-носителя использовали азот.

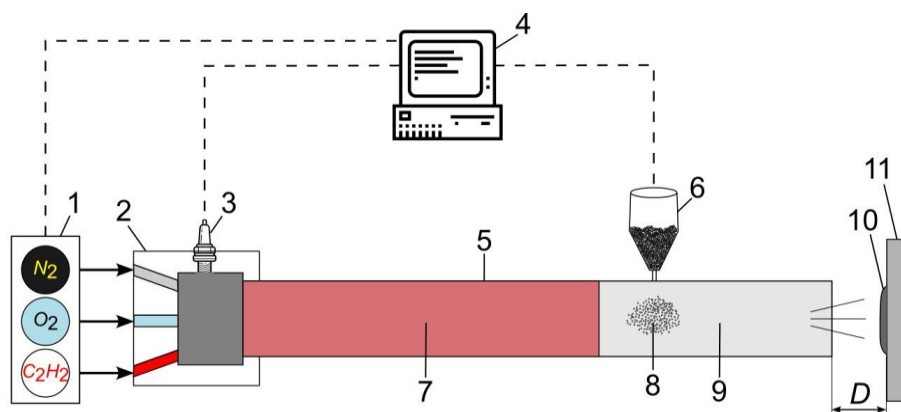


Рисунок 1 – Схематичное изображение установки *CCDS2000*: 1 – газораспределитель; 2 – камера смешения и сгорания; 3 – свеча зажигания; 4 – блок управления; 5 – ствол детонационной установки; 6 – дозатор порошка; 7 – заряд взрывчатой смеси; 8 – облако порошка; 9 – зона газаносителя; 10 – покрытие; 11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

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. По результатам расчетов, проведенных в программе *LIN*, были выбраны три режима напыления, называемые в зависимости от объема заполнения ствола установки взрывчатой смесью условно «холодным» (35 % заполнения), «нормальным» (50 % заполнения) и «горячим» (65 % заполнения). Объем (заряд) взрывчатой смеси выражается в процентах от общего объема установки.

Для проведения анализа деформационных преобразований и температурных изменений материалов частиц и подложки в процессе детонационного напыления использовали метод гидродинамики сглаженных частиц (англ. *Smoothed Particle Hydrodynamics* – *SPH*), в котором в качестве начальных условий задавались как скорость, так и температура частиц. Значения указанных параметров соответствовали

расчетным данным, полученным в программе *LII*. Моделирование осуществлялось в трехмерной постановке с использованием программы *LS-DYNA*.

Для получения композиционных покрытий использовали 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. Содержание хрома в смесях для напыления составляло 25 %, 35 %, 50 % (масс.). Составы использованных для напыления порошковых смесей представлены в таблице 1.

В процессе выбора режима напыления композиционных покрытий изменяли как объем заполнения ствола установки взрывчатой смесью, так и дистанцию напыления. Соотношение O_2/C_2H_2 во всех экспериментах оставалось неизменным и составляло ≈ 1 . Режимы напыления представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Составы порошковых смесей, использованных для напыления покрытий

Порошковая смесь	Соотношение компонентов медь/хром, масс. %	Размеры частиц меди/хрома, мкм
<i>GTV</i> 912/ПХ2	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

Таблица 2 – 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
<i>GTV</i> 912/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
ПМР24/ПХ24, 65/35	50; 250	60
	150	50; 60; 70
ПМР24/ПХ24, 75/25	50; 250	60
	150	50; 60; 70

В третьем разделе работы представлены результаты исследования влияния начальной скорости и температуры медных частиц на геометрию и структуру формируемых сплэтов. Приведены результаты анализа условий получения медных покрытий и особенности их строения на разных масштабных уровнях.

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 материала вблизи границ зерен (рисунок 2 а, г). Также возможно формирование сплэтов из частиц, которые перед столкновением с подложкой находятся в ограниченно расплавленном состоянии (рисунок 2 б, д). 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 2 г). Второй тип сплэтов характеризуется наличием нерасплавленных участков материала, а также

локальных зон, претерпевших плавление. В этих зонах отмечено формирование мелких столбчатых кристаллов, ориентированных в направлении теплоотвода (перпендикулярно подложке) (рисунок 2 д).

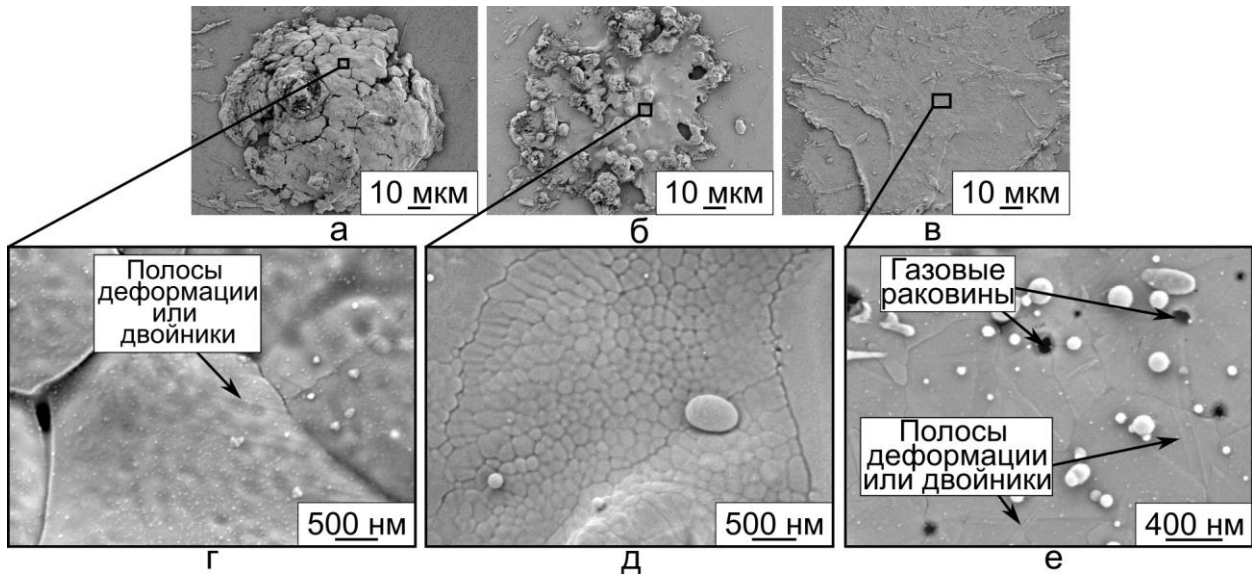


Рисунок 2 – Сплэты, сформированные в процессе детонационного напыления по «холодному» (а, б, г, д) и «горячему» (в, е) режимам

В результате динамического взаимодействия с металлической подложкой движущихся с высокой скоростью расплавленных и перегретых частиц формируются дискообразные сплэты (рисунок 2 в, е). Микроструктура сплэтов представлена зернами субмикронных размеров. Внутри зерен отмечается присутствие дефектов строения типа полос деформации и (или) двойников (рисунок 2 е).

С использованием «холодного», «нормального» и «горячего» режимов детонационного напыления были сформированы медные покрытия. Рентгенофазовый анализ покрытий, проведенный с использованием синхротронного излучения, не выявил присутствия оксидов меди и каких-либо других фаз, кроме α -Cu (рисунок 3 а). С использованием модифицированных методов профильного анализа дифракционных пиков было установлено, что вне зависимости от используемого режима напыления значительных различий в плотности дислокаций в исследуемых покрытиях не наблюдается. Обусловлено это тем, что структура покрытий (даже в случае «холодного» режима напыления) формируется при кристаллизации расплавленного материала.

Было установлено также, что в структуре порошка присутствуют преимущественно дислокации краевого типа, в то время как в структуре напыленных покрытий винтовые дислокации зарождаются в большем количестве по сравнению с краевыми. Величина областей когерентного рассеяния (ОКР) анализируемых в работе покрытий в сравнении с исходным порошком меньше, что обусловлено деформацией и быстрым охлаждением материала при соударении медных частиц с подложкой (рисунок 3 б). При этом значительных различий размеров ОКР в покрытиях, сформированных по трем режимам, нет.

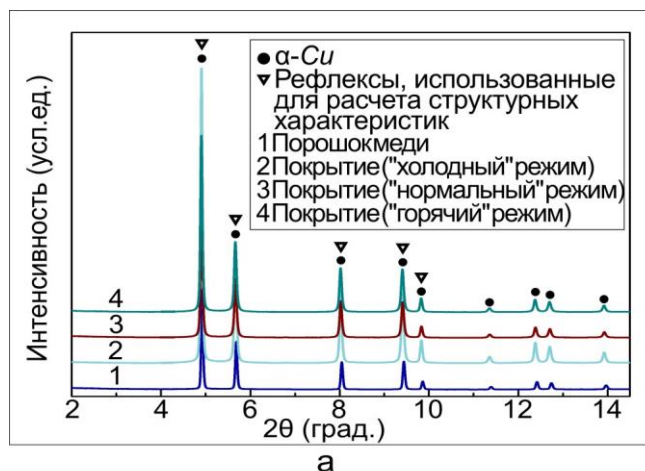
С использованием численного моделирования проведен подробный анализ тепловых и деформационных преобразований в материалах частицы и подложки при их столкновении в процессе напыления. Установлено, что наиболее интенсивной пластической деформации подвергаются периферийные зоны сплэтов и распо-

ложенный под ними материал подложки. «Горячий» режим напыления может сопровождаться подплавлением тонких поверхностных слоев материала стальной подложки.

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 К и 389 м/с соответственно.

На рисунке 4 а представлена схема расположения зон частицы, выбранных для более детального анализа температурных и деформационных преобразований. Установлено, что зона 4, удаленная от центра столкновения частицы с подложкой, в начальный момент взаимодействия подвергается наибольшей деформации (рисунок 4 б) и нагревается до температуры, превышающей температуру плавления меди (рисунок 4 в).

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 расчетах была равной 1277 К, а скорость ее движения превышала значение, полученное в программе *LIN*, на 10 % (395 м/с), 30 % (467 м/с) и 50 % (539 м/с). Согласно результатам моделирования, при увеличении исходной скорости частицы лишь на 10 % в процессе ее столкновения с подложкой нагрев материала до температуры плавления может происходить не только в зоне 4, которой соответствует наибольшая деформация, но также и в менее деформированных зонах (рисунок 4 г). Повышение скорости частицы сопровождается ростом ее кинетической энергии, которая при столкновении с подложкой переходит в тепловую, способствуя нагреву локальных микрообъемов материала частицы вплоть до ≈ 1400 К (рисунок 4 д). Наблюдаемые особенности позволяют сделать вывод о том, что в процессе высокоскоростной пластической де-



Расчетные данные, полученные с использованием:
 ■ метода Вильямсона – Холла;
 ● модифицированного метода Вильямсона – Холла;
 ▲ модифицированного метода Уоррена – Авербаха.

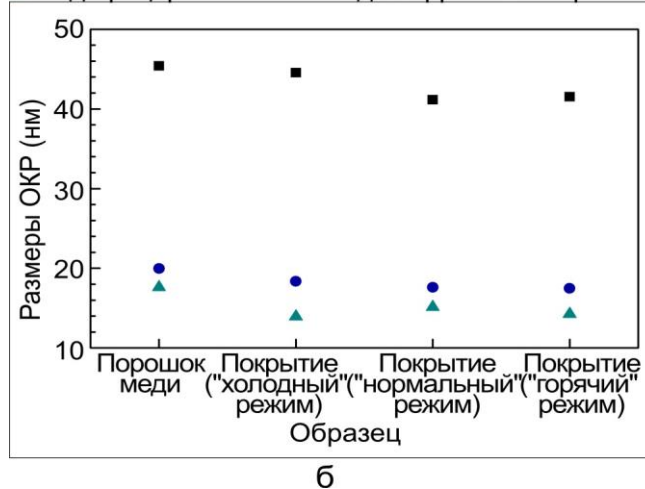


Рисунок 3 – Дифрактограммы исходного порошка меди и медных покрытий на медных подложках (а) и размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные с использованием методов профильного анализа (б)

формации возможно частичное оплавление твердой частицы при ее столкновении с подложкой.

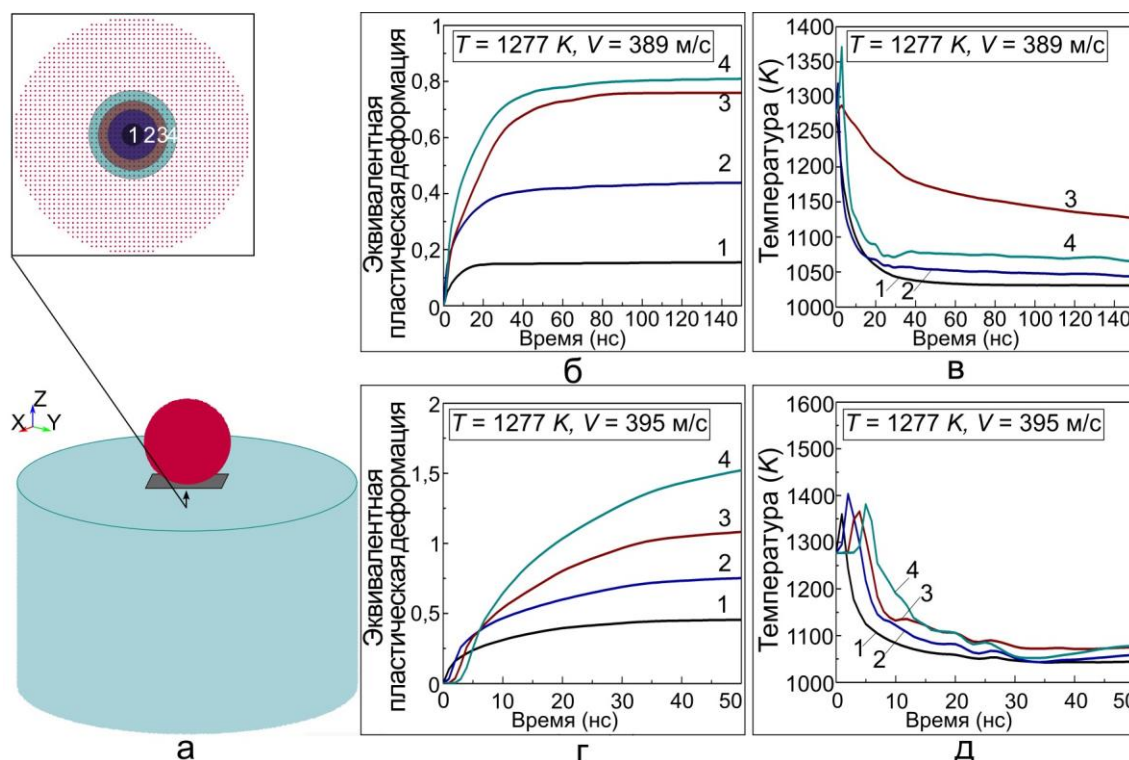


Рисунок 4 – Результаты моделирования процесса столкновения с подложкой частицы, нагретой до значений, близких к температуре плавления. а – схема расположения анализируемых областей частицы; б, г – изменение эквивалентной пластической деформации частицы с течением времени; в, д – изменение температуры деформируемой частицы

Результаты численного моделирования сравнивались с результатами анализа поверхности образцов, проведенного с использованием оптического интерферометра.

На рисунке 5 результаты физического эксперимента и моделирования представлены в одинаковом масштабе. Следует отметить, что геометрические параметры сплэтов, сформированных экспериментально, а также полученных в ходе моделирования хорошо согласуются между собой. Это свидетельствует о том, что *SPH*-моделирование хорошо воспроизводит тепловые и деформационные процессы в условиях детонационного напыления.

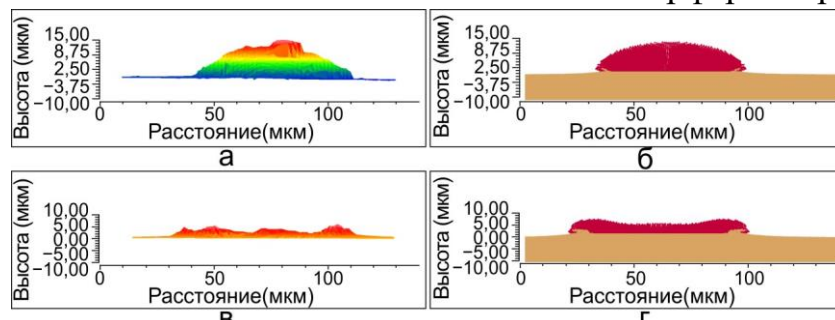


Рисунок 5 – Сравнение геометрических параметров медных сплэтов, сформированных на медной подложке на «холодном» (а, б) и «нормальном» (в, г) режимах напыления. а, в – результаты оптической профилометрии; б, г – результаты математического моделирования

В четвертом разделе приведены результаты исследования структуры и свойств композиционных покрытий с медной матрицей и различным содержанием хрома, сформированных методом детонационного напыления. С целью выбора фракционного состава материалов для формирования композиционных покрытий эксперименты по детонационному напылению проводили с использованием порош-

ковых смесей GTV912/ПХ2, ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24, содержащих 50 масс. % хрома. Для полученных детонационным методом образцов характерно плотное строение материалов с отсутствием крупных пор (пористость менее 1 %), трещин и расслоений. В покрытии, полученном при напылении порошковой смеси GTV912/ПХ2 (рисунок 6 а), наблюдается неравномерное распределение медной и хромовой составляющих. Структура покрытий, полученных при напылении порошковых смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24, представляет собой медную матрицу с равномерно распределенными частицами хрома (рисунок 6 б, в).

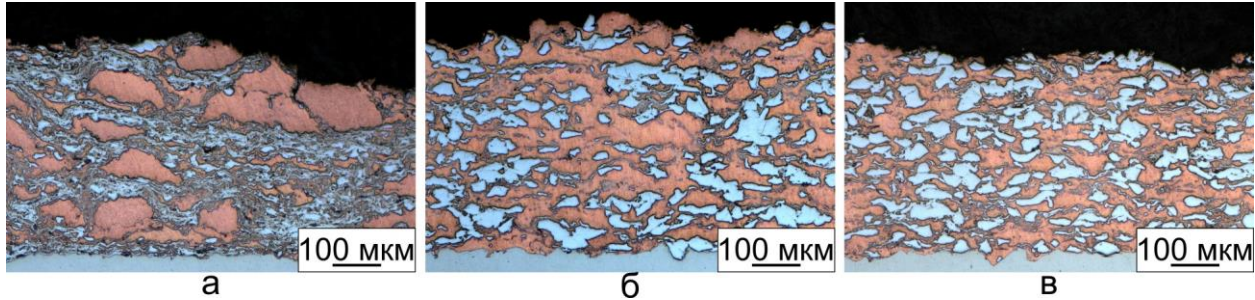


Рисунок 6 – Общий вид покрытий, полученных при детонационном напылении порошковых смесей. а – GTV912/ПХ2, б – ПМР46/ПХ24, в – ПМР24/ПХ24

Методом рентгенофазового анализа в напыленных покрытиях выявлено присутствие фаз α -Cu и β -Cr. С использованием метода микрорентгеноспектрального анализа во всех напыленных покрытиях зафиксировано меньшее содержание хрома по сравнению с исходными порошковыми смесями. Объясняется это рикошетированием недостаточно нагретых частиц хрома при их столкновении с подложкой и ранее нанесенными слоями покрытия.

Твердость напыленных покрытий в 2–2,5 раза превышает твердость меди, полученной методом горячей прокатки (рисунок 7 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. Материалы, полученные из смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24, обладают более низким значением удельного сопротивления ($\sim 6,9 \times 10^{-8} \text{ Ом} \times \text{м}$) по сравнению с покрытием, сформированным из смеси порошков GTV912/ПХ2 ($\sim 14,3 \times 10^{-8} \text{ Ом} \times \text{м}$) (рисунок 7 б). На основании проведенных исследований установлено, что наиболее благоприятной микроструктурой и сочетанием свойств обладают покрытия, полученные из смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24.

С использованием смесей ПМР46/ПХ24 и ПМР24/ПХ24 были проведены эксперименты по напылению покрытий при двух значениях дистанции напыления (50 мм и 250 мм). Установлено, что при напылении смеси ПМР24/ПХ24 формируются покрытия, харак-

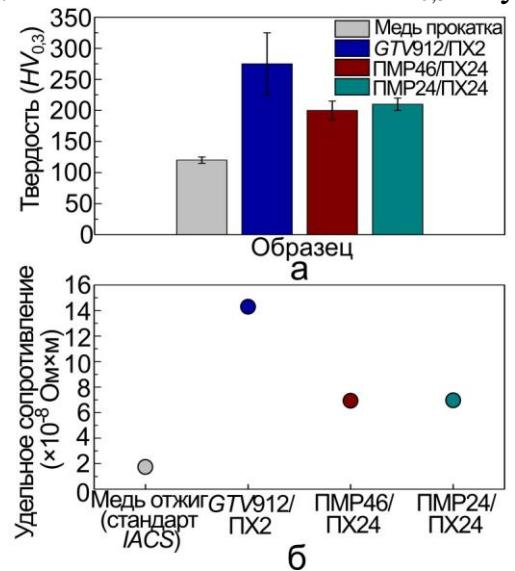


Рисунок 7 – Свойства покрытий, сформированных при напылении смесей меди и хрома и сравнение их с материалом подложки. а – твердость, б – удельное электрическое сопротивление

теризующиеся твердостью до $235 \pm 15 HV_{0,3}$, более низкой шероховатостью поверхности и лучшим соответствием составов исходным порошкам. При напылении материалов с дистанции 250 мм значения коэффициента использования порошка (КИП) достигают 35–48 %. Уменьшение дистанции напыления до 150 мм дает возможность повысить КИП при сохранении однородности структуры покрытий.

С использованием выбранной дистанции напыления были проведены эксперименты по варьированию заряда взрывчатой смеси от 50 до 70 % при напылении покрытий из смесей ПМР24/ПХ24 с содержанием хрома 25 %, 35 % и 50 % (масс.). Значительное снижение доли хрома в сравнении с исходными порошками зафиксировано в покрытиях, полученных при напылении с объемом взрывчатой смеси, составляющим 50 %. 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. С учетом результатов 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 величиной 60 %.

Для достижения требуемого соотношения меди и хрома в получаемых покрытиях требовалось провести коррекцию составов напыляемых смесей. Скорректированные составы приведены в таблице 3. Использование указанных смесей в процессе напыления позволяет достичь соотношения меди и хрома в покрытиях, соответствующего составам материалов системы медь-хром, производимых различными компаниями. С использованием данных порошковых смесей, а также порошка меди ПМР24 были получены покрытия при одинаковых параметрах напыления (заряд взрывчатой смеси 60 %, дистанция напыления 150 мм).

Типичное изображение микроструктуры композиционных покрытий представлено на рисунке 8 а. Медная матрица состоит из областей с частицами, сохранившими зеренную структуру исходного порошка и подвергнутых пластической деформации, и зон, сформированных расплавленным материалом.

Таблица 3 – Составы порошковых смесей ПМР24/ПХ24 после коррекции (*К – состав смеси после коррекции)

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

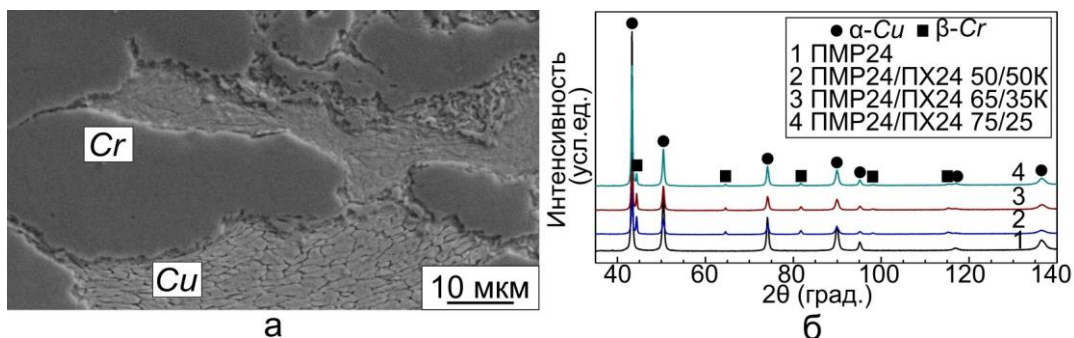


Рисунок 8 – Покрытия системы медь-хром, полученные методом детонационного напыления. а – типичное изображение микроструктуры; б – дифрактограммы полученных покрытий

Частицы хрома имеют неправильную форму, часть из них характеризуется размерами менее 20 мкм. Причина появления мелких включений связана с дроблением крупных порошковых частиц при столкновении с подложкой и ранее нанесенными слоями покрытия. Тонкие прослойки хрома были получены в процессе формоизменения расплавленных частиц мелкой фракции. Методом рентгенофазового анализа в структуре медного покрытия зафиксирована фаза α -Cu. Композиционное покрытие состояло из смеси фаз α -Cu и β -Cr (рисунок 8 б).

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что тонкая структура медного покрытия представлена зернами нано- и субмикронных размеров (рисунок 9 а). О формировании нанокристаллической структуры свидетельствует кольцевая электронограмма, зафиксированная от одного из характерных участков покрытия (рисунок 9 б). При анализе микродифракционной картины было выявлено присутствие оксидов меди Cu_2O (рисунок 9 б). Формирование наноразмерных частиц оксида меди Cu_2O обусловлено присутствием атомарного кислорода в составе продуктов детонации при напылении порошка.

Тонкая структура композиционных покрытий представлена зернами нано- и субмикронного размеров как в медной, так и хромовой (рисунок 9 в) составляющих. Следует отметить, что в случае напыления порошковой смеси меди и хрома зафиксировано присутствие оксидов хрома Cr_2O_3 (рисунок 9 г). Отмеченный факт может быть обусловлен особенностями взаимодействия нагретых частиц меди и хрома с продуктами детонации в процессе напыления.

Полученные в работе композиционные покрытия обладают более высокой твердостью по сравнению с медным покрытием, сформированным с использованием того же режима детонационного напыления (таблица 4). Пористость напыленных покрытий составляет менее 1 %. Для композиционных покрытий характерно увеличение прочности соединения с подложкой при добавлении упрочняющих компонентов. 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.

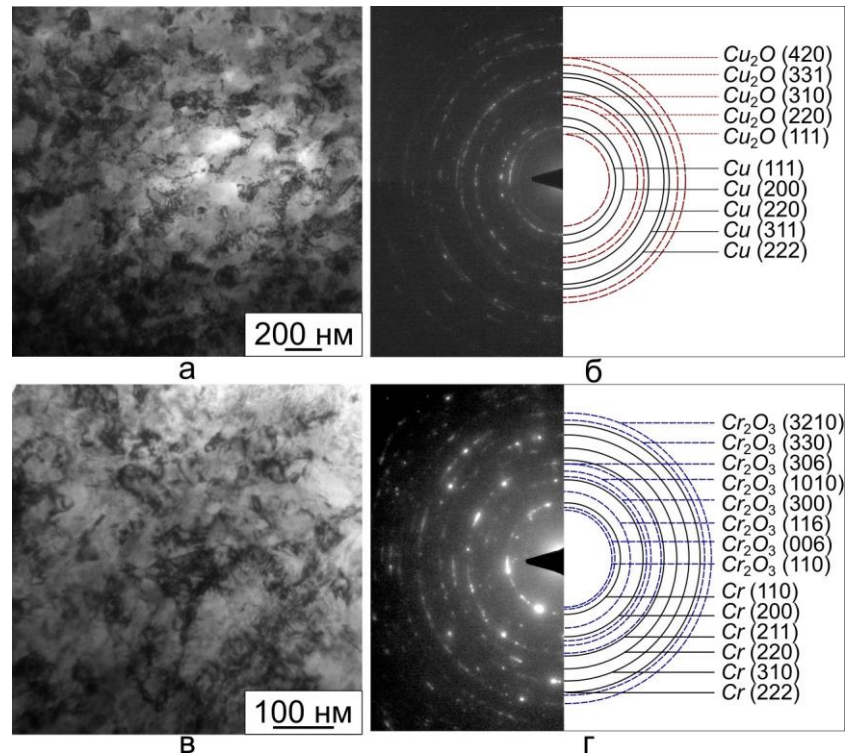


Рисунок 9 – Тонкое строение медного (а, б) и композиционного покрытия, полученного при напылении смеси ПМР24/ПХ24 50/50К (в, г). а, в – светлопольные изображения; б, г – картины микродифракции

Таблица 4 – Результаты оценки свойств композиционных покрытий

Покрытие	Твердость, $HV_{0,3}$	Пористость, %	Адгезионная прочность, МПа	Удельное электрическое сопротивление, Ом \times м	Электрическая проводимость, % IACS
ПМР24	180 \pm 5	< 1	25 \pm 5	3,2 $\times 10^{-8}$	55
ПМР24/ПХ24 75/25	220 \pm 10	< 1	45 \pm 10	4,3 $\times 10^{-8}$	41
ПМР24/ПХ24 65/35К	235 \pm 10	~ 1	35 \pm 5	6,9 $\times 10^{-8}$	26
ПМР24/ПХ24 50/50К	240 \pm 10	~ 1	35 \pm 5	7,1 $\times 10^{-8}$	25

Эрозия, обусловленная воздействием электрической дуги при пропускании больших токов, является доминирующим фактором выхода из строя элементов электрических контактов. В 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.

При однократном воздействии дуги наименьшая интенсивность эрозии характерна для образца меди М1т, что связано с ее высокой теплопроводностью в сравнении с образцами с покрытиями. Однако после десятикратного воздействия электрической дуги происходит значительная интенсификация эрозии поверхности образца из меди М1т, выражающаяся в образовании множества выступов (выбросов) металла (рисунок 10), негативно отражающихся на эксплуатации контактной пары. Уменьшение площади взаимодействия элементов сопровождается ростом плотности тока что, в свою очередь, приводит к ускорению эрозии контактов.

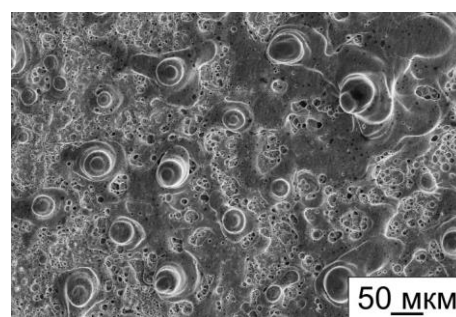


Рисунок 10 – Морфология поверхности, сформированной в процессе эрозии меди М1т

Формирование множества выбросов металла также зафиксировано в образцах с покрытиями, полученными при напылении порошка меди ПМР24 и смеси ПМР24/ПХ24 75/25 (рисунок 11 а, б). Локальные выступы на поверхности указанного композиционного покрытия образуются, вероятно, в зонах, содержащих преимущественно медную составляющую. Несмотря на равномерное распределение частиц хрома в медной матрице, указанного выше количества хрома для предотвращения образования выступов из расплава меди недостаточно.

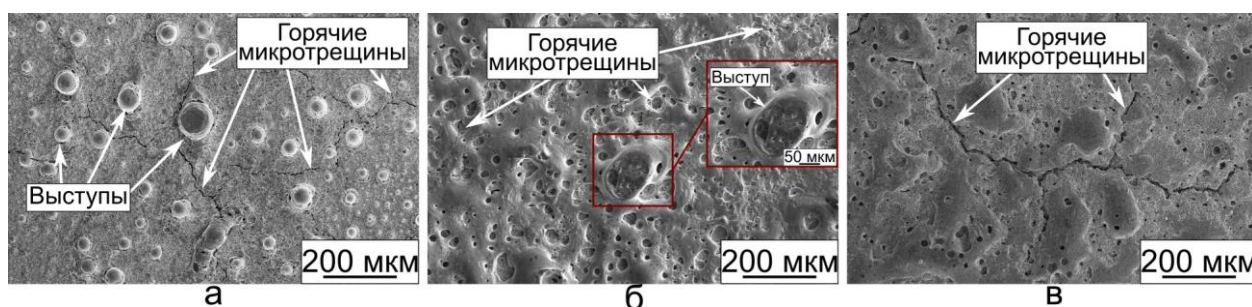


Рисунок 11 – Морфология поверхности образцов с покрытиями из порошка ПМР24 (а); а также порошковых смесей ПМР24/ПХ24 75/25 (б); ПМР24/ПХ24 65/35К (в) после десятикратного воздействия электрической дуги

Закипание расплавленной меди является причиной образования множества пор. Наряду с порами было зафиксировано присутствие горячих микротрещин, образование которых обусловлено деформацией материала в процессе его быстрого охлаждения. В композиционных покрытиях, содержащих от 33 до 43 масс. % хрома, формирования выступов, способствующих увеличению эрозии, не зафиксировано (рисунок 11 в), что связано, вероятно, с удержанием расплавленной меди капиллярными силами.

В пятом разделе представлены данные о практическом использовании результатов, полученных при выполнении диссертационной работы. Результаты исследований 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 качественных медно-хромовых покрытий переданы для использования в ООО «Коммутационные, электронные, преобразовательные системы».

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 необхо-

димых 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 оксиды 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 неп полностью 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 экспериментально 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 ком-

плексом свойств, удовлетворяющим требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления электрических контактов высоковольтной аппаратуры. Результаты диссертационных исследований легли в основу технологических рекомендаций по выбору составов порошковых 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 основных научных публикаций по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК:

1. Неоднородность пластического течения, сопутствующая процессам высокоскоростного нагружения металлических материалов / **П. А. Рябинкина**, Ю. Ю. Эмурлаева, И. А. Батаев, С. Танака. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2021. – № 12 (798). – С. 41–47.

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых базами Scopus/Web of Science, приравниваемых к публикациям, в которых излагаются основные научные результаты диссертации:

2. *An Experimental and Numerical Simulation Study of Single Particle Impact during Detonation Spraying* / **P. A. Riabinkina**, I. A. Bataev, A. A. Ruktuev, V. Y. Ulianitsky, S. Tanaka, Y. Y. Emurlaeva, T. S. Ogneva, V. A. Bataev, I. S. Batraev // *Metals*. – 2022. – Vol. 12, iss. 6. – Art. 1013 (14 p.). (Q1)

3. *Particle/substrate interaction and coating structure formation during detonation spraying of copper powder on steel* / **P. Riabinkina**, I. Batraev, V. Ulianitsky, A. Ruktuev, K. Emurlaev, N. Cherkasova, Y. Malyutina, E. Golovin, I. Bataev // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2023. – Vol. 129, iss. 11-12. – P. 5625–5642. (Q2)

4. *Uncovering the influence of mechanical properties on wave formation during high-velocity impact welding by numerical simulation* / I. A. Bataev, **P. A. Riabinkina**, K. I. Emurlaev, E. D. Golovin, D. V. Lazurenko, P. Chen, Z.B. Bataeva, T. S. Ogneva, I. E. Nasennik, A. A. Bataev // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2024. – Vol. 332. – Art. 18532 (19 p.). (Q1)

В прочих изданиях:

5. **Рябинкина П.А.** Особенности взаимодействия частиц напыляемого материала с подложкой при детонационном напылении // *Современные проблемы машиностроения: сб. тр. XV Междунар. науч.-тех. конф., Томск, 22-25 ноября 2022 г.* – Томск: Томский политехнический университет. – 2022. – С. 183-184.

6. **Рябинкина П. А.** Деформация частиц при детонационном напылении на мягкую и твердую подложку: сравнение экспериментальных данных и SPH-моделирования // *Физика. Технологии. Инновации. ФТИ–2022 : мат. докл. 9 междунар. молодежной науч. конференции, посвящ. 100-летию со дня рождения проф. С. П. Распопина*, Екатеринбург, 16–20 мая 2022 г. – Екатеринбург: УрФУ, 2022. – С. 799–800.

7. **Рябинкина П.А.** Исследование процессов, сопутствующих высокоскоростному соударению частиц с материалом подложки при детонационном напылении // Современные тенденции развития функциональных материалов: мат. докл. Международной молодежной научной конференции (11–13 ноября 2021 г., Научно-технологический университет «Сириус», Сочи, Россия) / под ред. Иванова Д.А., Ахкямова А.Ф., Бовсуновской П.В., Пирязева А.А., Есауловой И.Г. – Сочи: Научно-технологический университет «Сириус», 2021. – С. 106-107.

8. **Рябинкина П. А.** *SPH*-моделирование деформации частиц порошка при высокоскоростном соударении // Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения: сб. науч. тр. междунар. науч.-техн. молодежной конф., Томск, 21–25 сент. 2020 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2020. – С. 219–220.

9. **Рябинкина П. А.** Моделирование процессов деформации частиц при детонационном напылении // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 30 нояб.–4 дек. 2020 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2020. – Ч. 3. – С. 295–297.

10. **Рябинкина П. А.** Моделирование процессов высокоскоростного соударения частиц порошка и материала основы / П. А. Рябинкина; [науч. рук. И. А. Батаев] // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр.: в 9 ч., Новосибирск, 2–6 дек. 2019 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – Ч. 3. – С. 261-263.

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Тел./факс: (383)346-08-57
формат 60x84 1/16, объем 1,25 п.л., тираж 100 экз.
заказ № 3771 подписано в печать 15.10.2024 г.