

На правах рукописи



**Почетуха Василий Витальевич**

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ  
СЕРЕБРА И УПРОЧНЯЮЩИХ ФАЗ МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

Новокузнецк – 2022

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

|                        |  |
|------------------------|--|
| Научный руководитель   | Романов Денис Анатольевич – доктор технических наук, доцент  |
| Официальные оппоненты: | Федоров Виктор Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина», профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики<br><br>Фадин Виктор Вениаминович – кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», старший научный сотрудник лаборатории физики упрочнения поверхности |
| Ведущая организация    | Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»   |

Защита состоится «28» июня 2022 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.252.04 при ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» по адресу: 654007, Россия, Кемеровская область – Кузбасс, г. Новокузнецк, Центральный район, ул. Кирова, зд. 42.

Факс (3843) 46-57-92,

E-mail: d212\_252\_04@sibsiu.ru

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

Автореферат разослан «06» мая 2022 г.

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



Горюшкин В.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В абсолютном большинстве случаев физико-механические свойства поверхности электрических контактов определяют срок службы всего электрического и энергетического оборудования. Поэтому зачастую необходимо грамотно сконструировать поверхность контактов, придав ей необходимые функциональные свойства, а не изготавливать ее всю из дорогостоящих материалов, требующих значительных энергетических затрат. С этой точки зрения модификация поверхности эффективными электронно-ионно-плазменными пучками является, несомненно, перспективным направлением создания стойких к электрической эрозии покрытий. В каждом конкретном случае нет ясной физической картины, позволяющей предсказать результат электронно-ионно-плазменной обработки в зависимости от свойств подложки и параметров воздействующих потоков заряженных частиц. Особенно это относится к комплексным процессам воздействия на поверхность плазмы и ускоренных электронных пучков. То, что электронно-ионно-плазменная технология является наиболее эффективным инструментом поверхностного упрочнения, обусловлено не только возможностями, но и достигнутым уровнем развития оборудования для её реализации. При использовании этой технологии в поверхностном слое контактов формируется многофазная субмикро- и нанокристаллическая структура за счет сверхвысоких скоростей нагрева и охлаждения, формирования предельных градиентов температур.

В связи с вышеизложенным выявление природы и закономерностей формирования структурно-фазовых состояний и свойств электроэрозионно-стойких покрытий методом электронно-ионно-плазменной обработки является актуальным направлением в физике конденсированного состояния.

**Степень разработанности темы.** Показатель степени интенсивности работы и интереса мирового научного сообщества к теме «Contactors, composite coatings, arc resistance (Контакты, композитные покрытия, дугостойкость)» по данным SciVal Topics системы Scopus составляет 96,979. Этим объясняется тенденция постоянного увеличения числа публикаций по этой теме. Так, только за 2021 г. на эту тему было опубликовано более 300 научных статей на английском языке. Электроэрозионностойкие композиционные материалы с металлической матрицей на основе серебра представляют значительный интерес для электротехнической промышленности при производстве электрических контактов, которые используются в автоматических выключателях и вакуумных контакторах как дугостойкий материал. Получением и исследованием новых дугостойких материалов занимаются ученые во всем мире. Это немецкие ученые Timo Mützel, Bernd Kempf и др., российские ученые Института металлургии Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург) Л.Е. Бодровас, С.Ю. Мельчаков, А.Б. Шубин, Е.Ю. Гойда и др., Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (г. Москва) и Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка) под руководством профессора А.С. Мукасяна, бельгийские

ученые из департамента материаловедения KU Leuven – Nachiketa Ray, Ludo Froye, Kim Vanmeensel, Jef Vleugels и др. Электротехническая промышленность Китая интенсивно развивается и в ключе создания новых электроэрозийноустойчивых электрических контактов работают китайские ведущие ученые, такие как S. Wen из Государственной центральной лаборатории порошковой металлургии Центрального Южного университета КНР, Y. Du из Центральной лаборатории защиты высокотемпературных износостойких материалов и подготовки провинции Хунань, J. Long из Государственной центральной лаборатории упрочнения материалов, Чжучжоу и др.

В рамках научной школы «Прочность и пластичность материалов в условиях внешних энергетических воздействий» Сибирского государственного индустриального университета (Е.А. Будовских, В.Е. Громов, Д.А. Романов и др.) разработан способ повышения физико-механических свойств сталей и легких сплавов путем комплексной обработки, сочетающей электро-взрывное напыление и электронно-пучковую обработку. Несмотря на многочисленные исследования в данной области проблема упрочнения поверхности мощных контактов электрических сетей остается несомненно актуальной для электрофизики и физического материаловедения.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы: разработка физических основ и установление механизмов формирования структуры и свойств электроэрозийноустойчивых покрытий при комплексной электронно-ионно-плазменной обработке мощных электрических контактов системами Ni–Ag–N, Ni–C–Ag–N, WC–Ag–N и SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ag–N. Для достижения цели в работе были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Разработать научно-обоснованные способы электронно-ионно-плазменного напыления электроэрозийноустойчивых покрытий систем Ni–Ag–N, Ni–C–Ag–N, WC–Ag–N и SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ag–N на медь и получить покрытия этих систем с повышенными эксплуатационными параметрами.
2. Определить механические, трибологические и электрофизические свойства сформированных покрытий в различных режимах электронно-ионно-плазменного напыления, обеспечивающих комплекс высоких функциональных свойств.
3. Установить физическую природу и закономерности формирования покрытий указанных систем, особенности их фазового состава и структуры. Исследовать влияние параметров электронно-ионно-плазменного напыления на структурообразование, фазовый состав и свойства покрытий четырех систем.
4. Выполнить промышленные испытания эксплуатационных свойств сформированных покрытий и выявить направления использования полученных результатов в научной деятельности и учебном процессе.

#### **Научная новизна.**

С использованием высокоинформативных методов современного физического материаловедения впервые получены новые знания о структурно-фазовых состояниях и свойствах электроэрозийноустойчивых покрытий на медных электрических контактах систем Ni–Ag–N, Ni–C–Ag–N, WC–Ag–N и

$\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$ , сформированных электронно-ионно-плазменным напылением. Выявлен значительный одновременный рост механических, трибологических и электрофизических свойств покрытий и дана физическая интерпретация наблюдаемых закономерностей. Параметры и режимы электровзрывного легирования и электронно-пучковой обработки защищены патентами.

Электронно-пучковая обработка и азотирование, формирующие структурно-фазовые состояния электровзрывных покрытий систем  $\text{Ni--Ag--N}$ ,  $\text{Ni--C--Ag--N}$ ,  $\text{WC--Ag--N}$  и  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$  на медных подложках, закономерно изменяют параметры кристаллической решетки и размеры областей когерентного рассеяния образующихся фаз.

**Научная и практическая значимость работы** состоит в углублении знаний о физических процессах и механизмах формирования структурно-фазовых состояний и свойств электроэрозионностойких покрытий на медных электрических контактах систем  $\text{Ni--Ag--N}$ ,  $\text{Ni--C--Ag--N}$ ,  $\text{WC--Ag--N}$  и  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$  путем реализации последовательности операций – электровзрывное напыление–электронно-пучковая обработка–азотирование. В работе установлено, что электронно-ионно-плазменная обработка приводит к кратному увеличению трибологических, механических и электрофизических свойств.

Полученные результаты позволили рекомендовать предприятиям юга Кемеровской области – Кузбасса способы создания нанокompозитных износостойких и электроэрозионностойких покрытий на соединительных и коммутирующих электрических контактах, продлевающих их срок службы и надежность работы. Разработаны и прошли опытно-промышленные испытания коммутационные устройства: реле защиты двигателя MPR 20Ф EKF PROxima, реле перекоса фаз и падения напряжения SQZ3 ABB 2CSM111310R1331, реле тока F&F EPP-620, универсальный блок защиты электродвигателей УБЗ-301, магнитные пускатели Texenergo КМИ, контакторы EKF с защитными покрытиями систем  $\text{Ni--Ag--N}$ ,  $\text{Ni--C--Ag--N}$ ,  $\text{WC--Ag--N}$  и  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$ , что подтверждается актами и справками использования результатов.

Результаты диссертации используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль «Наноматериалы и нанотехнологии») и аспирантов по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия» (профиль «Физика конденсированного состояния»).

**Методология и методы исследования.** Задачи диссертации направлены на установление физической природы и закономерностей формирования покрытий систем  $\text{Ni--Ag--N}$ ,  $\text{Ni--C--Ag--N}$ ,  $\text{WC--Ag--N}$  и  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$ . Диссертация является логическим продолжением исследований влияния электровзрывного легирования и электронно-пучковой обработки на структурно-фазовые состояния и свойства металлов и сплавов, проводимых более 25 лет в научной школе Сибирского государственного индустриального университета «Прочность и пластичность материалов в условиях внешних энергетических воздействий». Использовался комплекс методов современного физического материаловедения: оптическая микроскопия (прибор МЕТАМ

ЛВ-42), сканирующая микроскопия (прибор TESCAN MIRA GMU с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского анализа), просвечивающая электронная микроскопия (приборы ЭМ 125 и JEOL JEM 2100 F), рентгеновский дифрактометр XRD-700, трибометр ТНТ-S-AX000, микротестер Shimadzu ДИН-211.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Способы и режимы электронно-ионно-плазменного напыления электроэрозионностойких покрытий, образованных твердыми растворами на основе меди, никеля и серебра, нитридов никеля, серебра и меди для системы Ni–Ag–N, а также дополнительно упрочненные карбонитридами и карбидами серебра и никеля для системы Ni–C–Ag–N, заключающиеся для системы Ni–Ag–N в электрическом взрыве двухслойного композиционного электрически взрываемого проводника, один из слоев которого состоит из серебряной фольги, а второй слой – из никелевой фольги с массой равной 0,5–2,0 массы первого слоя, а для системы Ni–C–Ag–N – трехслойного композиционного электрически взрываемого проводника, третий слой которого состоит из углеграфитового волокна с массой равной 0,5–1,0 массы первого слоя, электронно-пучковой обработки и азотирования.
2. Способ и режимы электронно-ионно-плазменного напыления электроэрозионностойких покрытий, образованных серебром, карбидами вольфрама, мононитридом вольфрама, твердыми растворами на основе серебра, вольфрамом и медью, заключающиеся в формировании плазменной струи при электрическом взрыве материала из серебряной оболочки и сердечника в виде порошка монокарбида вольфрама массой, равной 0,5–2,0 массы оболочки, электронно-пучковой обработки и азотирования.
3. Способ и режимы электронно-ионно-плазменного напыления электроэрозионностойких покрытий системы  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$ , заключающиеся в формировании плазменной струи при электрическом взрыве материала из серебряной оболочки и сердечника в виде порошков диоксида олова  $\text{SnO}_2$  массой, равной 0,5–2,0 массы оболочки, и оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  массой, равной 0,1–0,2 массы оболочки, электронно-пучковой обработки и азотирования.
4. Формирование покрытий систем Ni–Ag–N, Ni–C–Ag–N, WC–Ag–N и  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$  толщиной 60–100 мкм с нанокристаллической структурой на основе серебряной матрицы и расположенных в ней упрочняющих фаз путем электровзрывного напыления, электронно-пучковой обработки и азотирования. Результаты значительного увеличения износостойкости и твердости медного электрического контакта до 3 раз, снижение коэффициента трения в 1,4 раза, повышение модуля упругости первого рода в 5,2 раза и повышение электроэрозионной стойкости до значений, допустимых ГОСТ. Физическая интерпретация формирования повышенных механических, электрофизических и трибологических свойств покрытий.
5. Результаты опытно-промышленных испытаний электрических контактов различной номенклатуры с электроэрозионностойкими покрытиями, обеспечивающими повышенную эксплуатационную надежность.

**Достоверность результатов работы,** выводов и рекомендаций подтверждается корректностью поставленных цели и задач, большим объемом экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования в области физического материаловедения; сопоставимостью экспериментальных данных с данными других исследователей; эффективностью предложенных технологических решений, подтвержденных результатами промышленных испытаний.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XIII ежегодном заседании Научного Совета по физике конденсированных сред при отделении физических наук РАН и научно-практическом семинаре «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», Черноголовка, 2020; LXIII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Тольятти, 2021; X Международной школе «Физическое материаловедение», Тольятти, 2021; Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии», Минск, Республика Беларусь, 2021; IX Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» к 100-летию со дня рождения академика Б.К. Вайнштейна и IV Международной школе молодых ученых «Актуальные проблемы современного материаловедения», Москва, 2021; XVI Международном семинаре «Структурные основы модифицирования материалов», Обнинск, 2021; XXII Международной научно-практической конференции «Проблемы прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий – 2021», Новокузнецк, 2021; II Международной конференции «Физика конденсированных состояний», посвященной 90-летию со дня рождения академика Ю.А. Осипьяна, Черноголовка, 2021; Международной конференции «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии», Томск, 2021; IX Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» к 100-летию со дня рождения академика Б.К. Вайнштейна, Москва, 2021; IV Международной школе молодых ученых «Актуальные проблемы современного материаловедения», Москва, 2021; XII конференции Нанотехнологического общества России, Москва, 2021.

**Публикации.** Результаты исследований опубликованы в 21 работе, в том числе в 6 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, в 1 статье в издании, входящем в перечень Scopus и Web of Science (Q1), в 9 докладах и в тезисах на конференциях и других научных мероприятиях, 3 патентах РФ на изобретения и 2 патентах РФ на полезную модель.

**Личный вклад автора.** Автор диссертации лично сформулировал план и алгоритм проведения экспериментальных исследований. Формулировка включала определение режимных параметров электронно-ионно-плазменного напыления электроэрозсионностойких покрытий. Личный вклад автора заключается в постановке задач и проведении экспериментальных исследований; обработке полученных результатов, анализе, обобщении, научном обоснова-

нии, формулировании выводов и рекомендаций, написании статей, материалов докладов, патентов, разработке и внедрении в производство результатов исследований.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения, приложения и списка литературы, включающего 137 наименований. Диссертация содержит 143 страницы, в том числе 55 рисунков и 10 таблиц.

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

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

Во **втором разделе** «Оборудование, материалы и методы исследований» описаны установки для формирования покрытий методом электронно-ионно-плазменного напыления (ЭИПН): электровзрывная установка ЭВУ 60/10М и установка электронно-ионно-плазменного инжиниринга поверхности материалов и изделий «КОМПЛЕКС».

В работе формировали композиционные покрытия с наполненной структурой, образованной металлической серебряной матрицей, которая упрочнена не растворяющимися в ней высокопрочными тонкодисперсными тугоплавкими частицами упрочняющих фаз. ЭИПН включало трехстадийную обработку: электровзрывное напыление (ЭВН), электронно-пучковую обработку (ЭПО) и азотирование. Для ЭВН применяли композиционный электрически взрываемый материал, который для системы Ni–Ag–N состоял из слоя серебряной фольги на который был наложен слой никелевой фольги. Для системы Ni–C–Ag–N – из трех слоев – серебряной, никелевой фольг и углеграфитового волокна. Для системы WC–Ag–N – из двухслойной плоской сереб-



ряной фольги и сердечника в виде порошка монокарбида вольфрама. Для системы  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$  – из двухслойной плоской серебряной фольги и сердечника в виде порошков диоксида олова  $\text{SnO}_2$  и оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Режимы ЭИПН представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы электронно-ионно-плазменного напыления

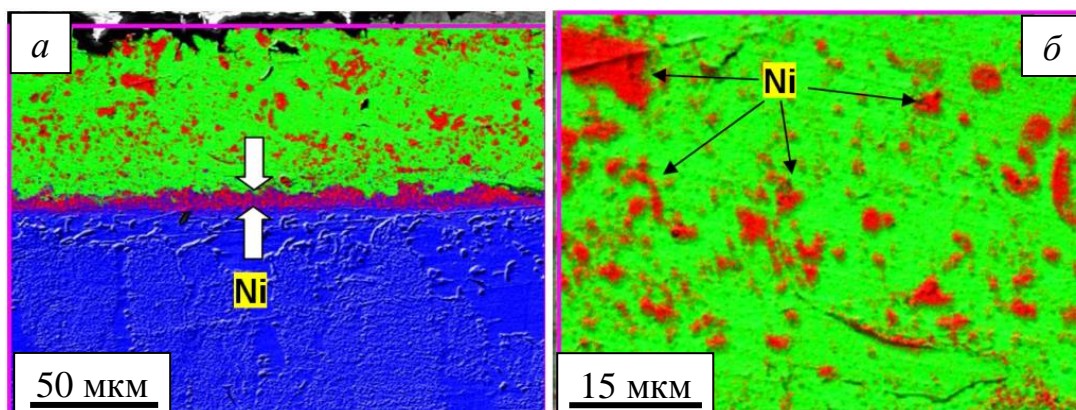
| Покрытие  | Параметры ЭВН |                          | Режим ЭИПН | Параметры ЭПО              |           |           | Параметры азотирования        |
|---|---------------|--------------------------|------------|----------------------------|-----------|-----------|-------------------------------|
|   | $m$ , мг      | $q$ , ГВт/м <sup>2</sup> |            | $E_s$ , Дж/см <sup>2</sup> | $t$ , мкс | $N$ , имп |                               |
| Ni–Ag–N   | 400/600       | 5,5                      | 1          | 20                         | 200       | 5         | $\tau = 5$ ч,<br>$T = 520$ °C |
|   |               |                          | 2          | 30                         |           |           |                               |
| Ni–C–Ag–N   | 400/50/600    |                          | 3          | 40                         |           |           |                               |
|   |               |                          | 4          | 20                         |           |           |                               |
| WC–Ag–N   | 250/600       |                          | 5          | 30                         | 150       | 3         | $\tau = 3$ ч,<br>$T = 600$ °C |
|   |               |                          | 6          | 40                         |           |           |                               |
| $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$ | 200/20/600    |                          | 7          | 40                         |           |           |                               |

*Примечание.*  $m$  – масса взрывааемого материала,  $q$  – поглощаемая плотность мощности,  $E_s$  – поверхностная плотность энергии;  $t$  – длительность импульсов;  $N$  – количество импульсов,  $\tau$  – время азотирования,  $T$  – температура азотирования. Частота следования импульсов ЭПО – 0,3 Гц.

**В третьем разделе** «Разработка электроэрозионностойких покрытий для электрических контактов нагруженностью 10–100 А» представлены результаты исследований структуры, фазового состава и свойств покрытий систем Ni–Ag–N и Ni–C–Ag–N. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что толщина покрытий всех исследуемых в диссертации систем составляет 90–100 мкм. Основным элементом покрытий является серебро. В зависимости от системы покрытия упрочнены высокомодульными высокотвёрдыми включениями различной формы и размеров.

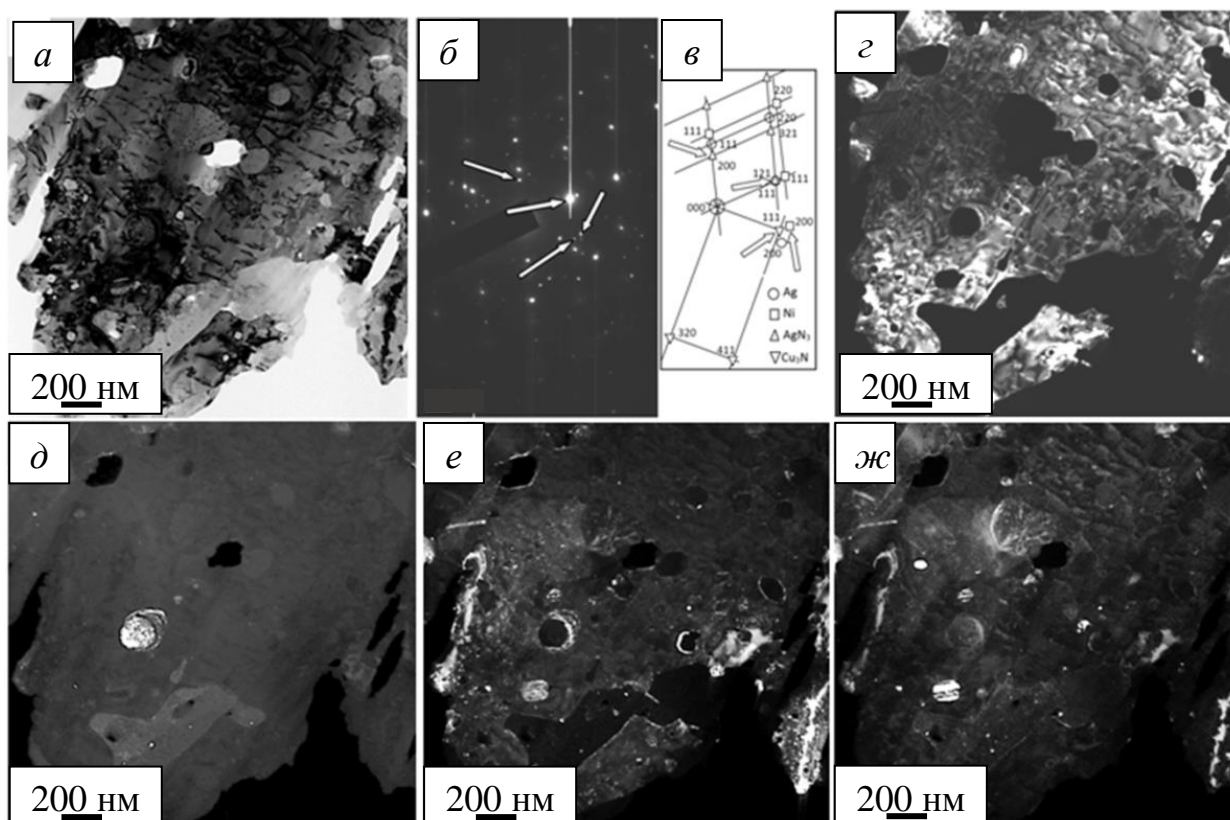
*Система Ni–Ag–N.* Основным элементом покрытия является серебро, в значительно меньшем количестве присутствуют никель и медь. Характерной особенностью этой системы в отличие от других систем является то, что между покрытием и подложкой выявлен переходный слой толщиной до 8 мкм, обогащенный атомами никеля (рисунок 1, а).

Методами рентгенофазового анализа в покрытии выявлены твердые растворы на основе меди, никеля и серебра, а также нитридов никеля  $\text{Ni}_3\text{N}$  и  $\text{Ni}_4\text{N}$ . Покрытие имеет субмикро- нанокристаллическую структуру. Размеры кристаллитов, формирующих покрытие, изменяются в пределах от 50 нм до единиц микрометров.



*а* – совмещенное изображение общего вида покрытия с распределением химических элементов, *б* – распределение химических элементов в увеличенном изображении покрытия

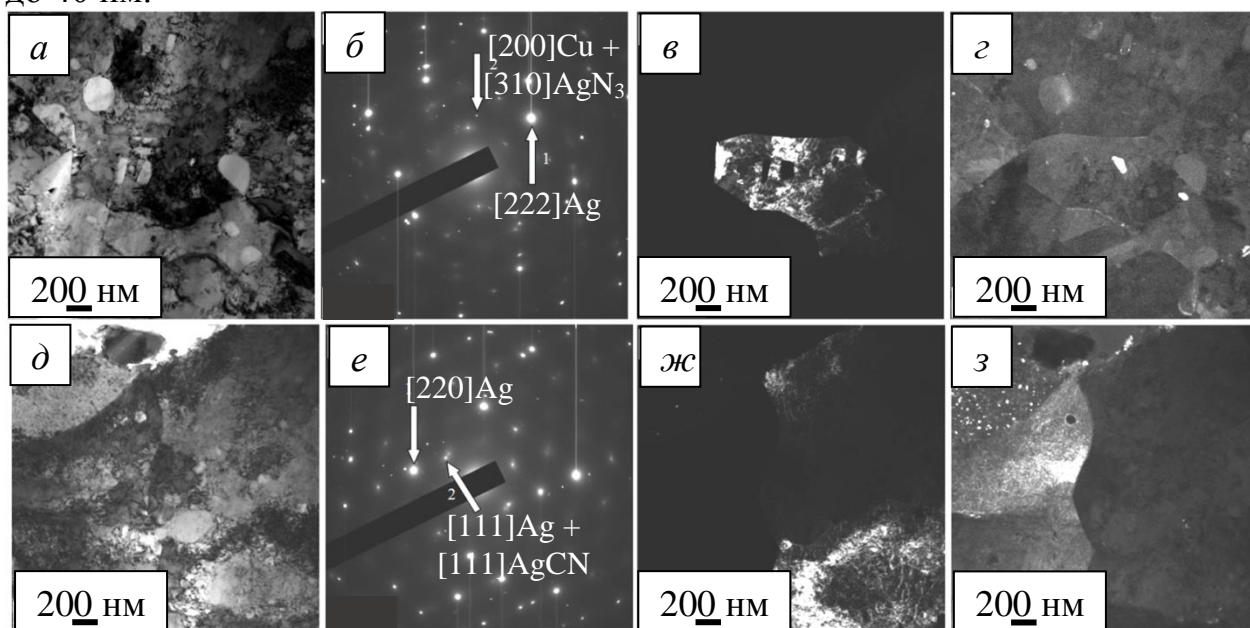
Рисунок 1 – Распределение элементов в покрытии, выявленное методом картирования. Наложение изображений, полученных в характеристическом рентгеновском излучении атомов меди (синий цвет), серебра (зеленый цвет) и никеля (красный цвет). На (*а*) стрелками указан переходный слой, обогащенный атомами никеля



*а* – светлопольное изображение; *б* – микроэлектронограмма, полученная с данного участка фольги; *в* – схема индирования микроэлектронограммы; *г* – *ж* – темнопольные изображения, полученные в рефлексах  $[111]\text{Ag}$ ,  $[020]\text{AgN}_3$ ,  $[111]\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $[111]\text{Ni}$ , соответственно

Рисунок 2 – Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия системы Ag–Ni–N

*Система Ni–C–Ag–N.* Серебро в покрытии системы Ni–C–Ag–N имеет поликристаллическую (зеренную) структуру (рисунок 3, в). Частицы второй фазы (медь и нитрид серебра AgN<sub>3</sub>) расположены в виде частиц в объеме и по границам зерен серебра (рисунок 3, з). В покрытии присутствуют частицы карбонитрида серебра AgCN (рисунок 3, з). Частицы имеют округлую форму и расположены, как в объеме зерен серебра, так и на их границах. Размеры частиц карбонитрида серебра AgCN, расположенных в объеме зерен, изменяются в пределах от 10 до 30 нм, а расположенных по границам зерен – от 20 до 40 нм.



а, д – светлопольные изображения, б, е – микроэлектроннограммы; в, г, ж, з – темнопольные изображения, полученные в рефлексах [222]Ag (в), [200]Cu + [310]AgN<sub>3</sub> (г), [220]Ag (ж) и [111]Ag + [111]AgCN (з)

Рисунок 3 – Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия системы Ni–C–Ag–N

**В четвертом разделе «Разработка электроэрозионностойких покрытий для электромагнитных пускателей и контакторов»** представлены результаты исследований структуры, фазового состава и свойств покрытий систем WC–Ag–N и SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ag–N.

*Система WC–Ag–N.* Методом рентгенофазового анализа установлено, что покрытие данной системы образовано карбидами WC, W<sub>2</sub>C<sub>0,84</sub>, моноснитридом вольфрама WN, серебром и медью (рисунок 4). Исследованы изменения параметров кристаллической решетки и областей когерентного рассеяния всех формирующихся фаз для всех систем.

Верхний слой покрытия имеет нанокристаллическую структуру (рисунок 5, а). Размер кристаллитов изменяется в пределах 10–15 нм. Средняя часть покрытия содержит области со слоистой структурой (рисунок 5, б) и области с зеренной структурой (рисунок 5, в). По границам и в объеме зерен располагаются частицы, размеры которых изменяются в пределах 3–5 нм. В области контакта покрытия и подложки формируется структура столбчатого

типа, имеющая нанокристаллическое строение (рисунок 5, *з*). Результаты фазового анализа участка покрытия, электронно-микроскопическое изображение которого представлено на рисунок 5, *а* свидетельствует о том, что данная область покрытия сформирована кристаллитами нитрида серебра состава  $\text{AgN}_3$ .

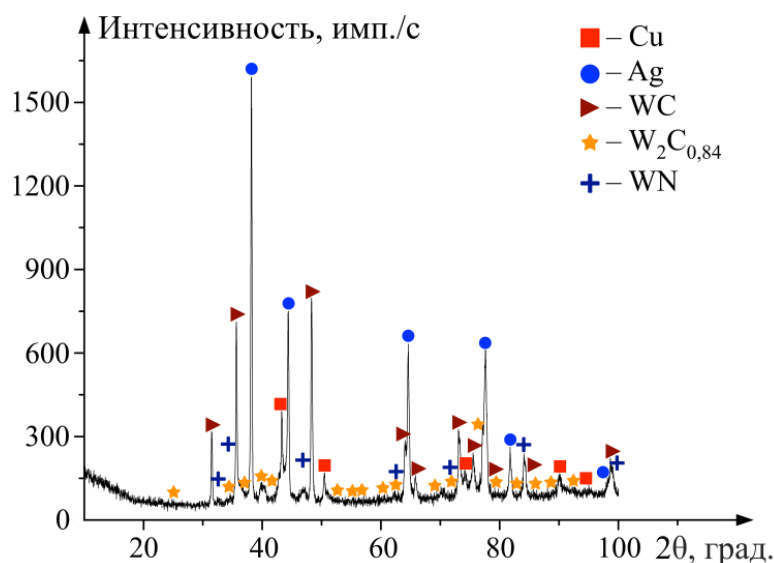
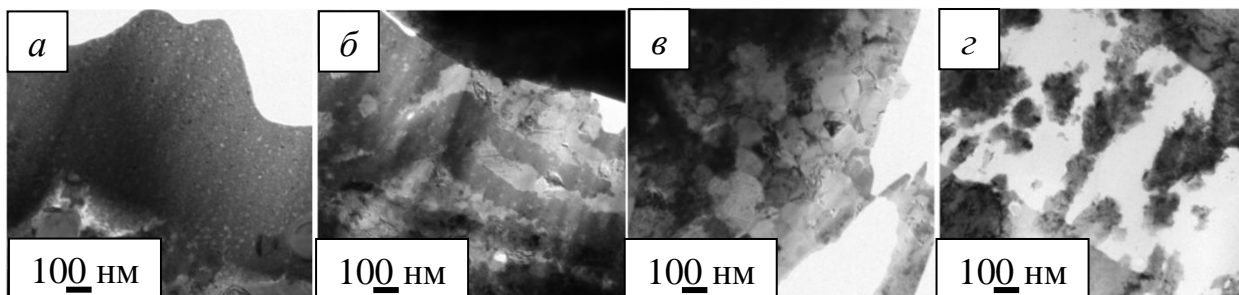


Рисунок 4 – Характерная дифрактограмма покрытий системы WC–Ag–N



*а* – верхний слой с нанокристаллической структурой; *б* – средняя часть со слоистой структурой; *в* – области с зеренной структурой в средней части; *з* – структура столбчатого типа с нанокристаллическим строением, формирующаяся в области контакта покрытия и подложки

Рисунок 5 – Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия системы WC–Ag–N

Индицирование микроэлектроннограммы, полученной с другого участка покрытия, свидетельствует о том, что данная область сформирована зернами твердого раствора на основе меди. В объеме и на границах зерен располагаются наноразмерные (3–5 нм) частицы нитрида серебра состава  $\text{AgN}_3$  и карбида вольфрам состава  $\text{W}_2\text{C}$ .

*Система  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$ .* Покрытие является поликристаллическим. Размер формирующих его кристаллитов изменяется в пределах от 0,3 до 1 мкм (рисунок 6, *а*). Элементный состав покрытия включает серебро, олово, индий, медь и кислород (рисунок 6, *б–е*). Серебро, олово и индий формируют основу покрытия, а медь образует зерна, расположенные в данном покрытии.



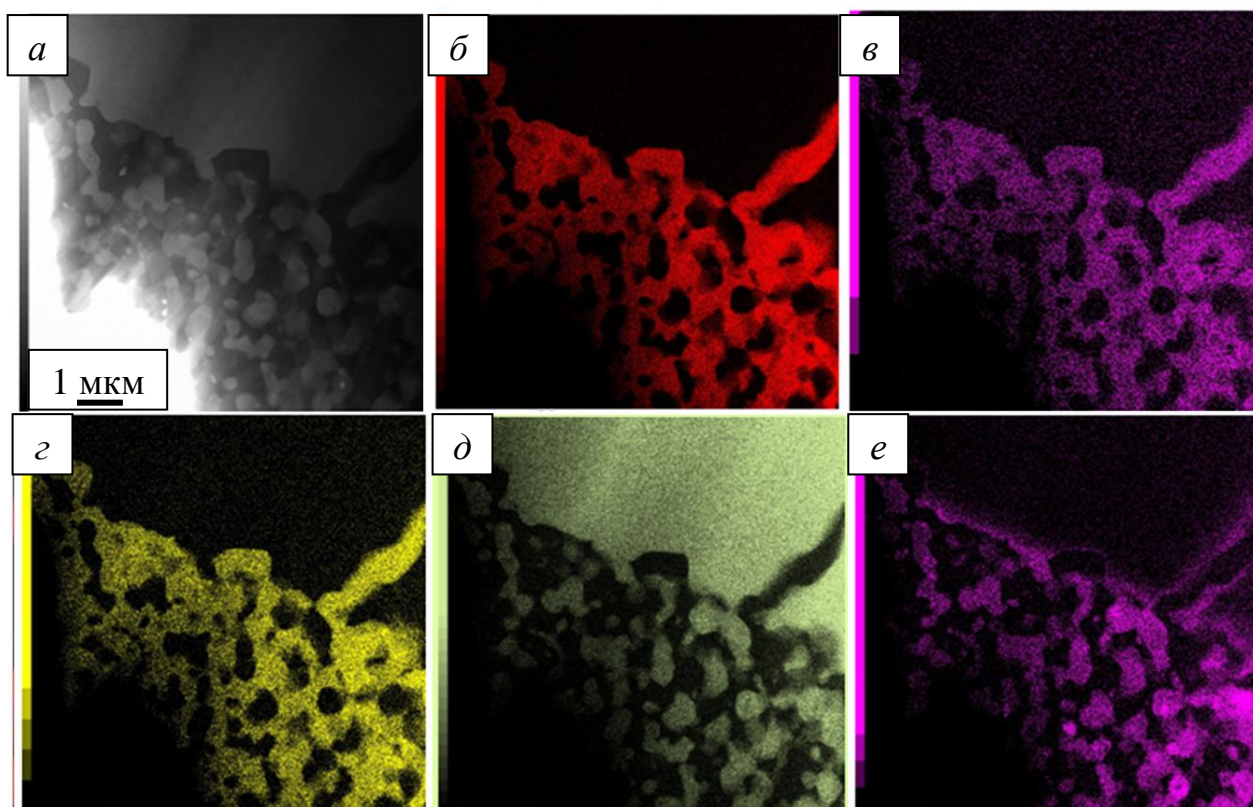


Рисунок 6 – Структура покрытия, выявленная методами STEM анализа (а) и полученная в характеристическом рентгеновском излучении (б – е) атомов Ag (б), Sn (в), In (г), Cu (д), O (е)

По результатам испытаний на износостойкость лучшим является покрытие системы WC–Ag–N, износостойкость которого в 3 раза выше износостойкости медного электрического контакта (таблица 2). Все полученные в работе покрытия повышают износостойкость медного электрического контакта от 1,5 до 3 раз, коэффициент трения при этом составляет  $\approx 0,7\text{--}0,9$  от медной подложки, твердость увеличивается до 3 раз, а модуль упругости первого рода повышается в 4,66–5,23 раза.

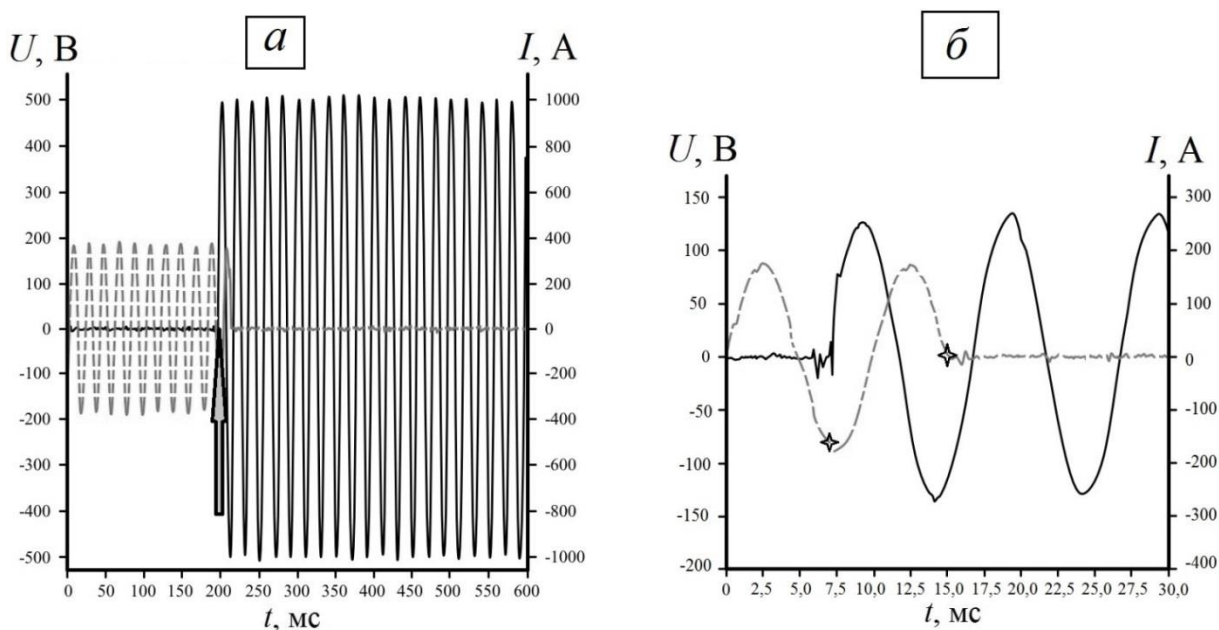
Таблица 2 – Значения трибологических характеристик, нанотвердости, модуля упругости первого рода сформированных покрытий

| Образец  | $W \cdot 10^{-6}, \text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ | $\mu$ | $HV, \text{МПа}$ | $E, \text{ГПа}$ |
|--|--|-------|------------------|-----------------|
| Сu без покрытия  | 96   | 0,670 | 1270             | 11,5            |
| покрытие Ni–Ag–N   | 62   | 0,575 | 1440             | 53,6            |
| покрытие Ni–C–Ag–N   | 41   | 0,503 | 1780             | 63,8            |
| покрытие WC–Ag–N   | 32   | 0,599 | 3910             | 59,3            |
| покрытие $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$ | 34   | 0,479 | 1300             | 60,1            |

*Примечание.* Чем выше коэффициент износа ( $W$ ), тем ниже износостойкость материала

Испытания на электроэрозионную стойкость полученных покрытий показали, что они удовлетворяют ГОСТу по испытаниям электромагнитных

пускателей на коммутационную износостойкость. Полученные покрытия превосходят на 1000 циклов включений/выключений ранее полученные покрытия на основе серебра и оксидов металлов систем  $\text{CdO-Ag}$ ,  $\text{SnO}_2\text{-Ag}$ ,  $\text{CuO-Ag}$  и  $\text{ZnO-Ag}$ .



*а* – характерная зависимость контактного напряжения и силы тока при обрыве одной фазы и нулевом токе, *б* – увеличенное изображение участка, обозначенного стрелкой на *а*

Рисунок 7 – Зависимости контактного напряжения (сплошная кривая) и силы тока (пунктирная кривая) от времени испытаний при обрыве одной фазы и нулевом токе для контактов с покрытиями системы  $\text{Ni-Ag-N}$ .

На *б* момент обрыва фазы указан четырехконечной звездой

Были определены зависимости контактного напряжения парных контактов при замыкании одной фазы, при обрыве одной фазы и нулевом токе (рисунок 7), а также при обрыве одной фазы и максимальном токе. Время, необходимое для отключения контактов составляет  $\sim 25$  мс (рисунок 7, *б*). Указанные значения времени отключения соответствуют современным коммутационным приборам, предлагаемым на рынке. Сформированные покрытия обеспечивают быстрое гашение дуги при размыкании электрических контактов за счет своей композиционной структуры. Это открывает перспективу применения таких покрытий в быстродействующих коммутационных аппаратах.

**В пятом разделе** приведены результаты использования диссертационной работы на промышленных предприятиях, в научном и учебном процессах. Высокий уровень свойств, полученных в работе покрытий, позволил произвести внедрение результатов диссертационного исследования в производственную деятельность четырех предприятий. Все предприятия используют электрические контакты различной номенклатуры, упрочненные за счет ЭВН, ЭПО и азотирования. Проведено опытно-промышленное опробование предлагаемых способов ЭИПН покрытий систем  $\text{Ni-Ag-N}$ ,  $\text{Ni-C-Ag-N}$ ,  $\text{WC-Ag-}$

N и  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$  на ООО «Мысковский завод электромонтажных изделий», ООО «Сибирские промышленные технологии», ООО «Вест 2002» и ООО «Ремкомплект». Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке аспирантов по специальности 03.06.01 «Физика и астрономия», а также бакалавров по специальности 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль «Нanomатериалы и нанотехнологии»).

В **заключении** изложены основные результаты исследования.

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами современного физического материаловедения проведены исследования структуры, фазового состава, дефектной субструктуры, трибологических, механических и электрофизических свойств покрытий исследуемых систем контактах мощных электрических сетей.

1. Способы формирования покрытий систем  $\text{Ag--Ni--N}$ ,  $\text{Ni--C--Ag--N}$ ,  $\text{WC--Ag--N}$  и  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$  включают трехстадийную обработку. На первой стадии производится электронно-ионно-плазменное напыление за счет гетерогенной плазменной струи, получаемой от электрического взрыва соответствующих материалов. На второй стадии производится электронно-пучковая обработка, а на третьей азотирование.

2. Покрытие системы  $\text{Ag--Ni--N}$  имеет субмикро- нанокристаллическую структуру с размерами кристаллитов от 50 нм до единиц микрометров. По границам и в объеме кристаллитов располагаются частицы размерами от 10 до 20 нм. Покрытие образовано твердыми растворами на основе меди, никеля и серебра, а также нитридов никеля, серебра и меди. Основным химическим элементом покрытия системы  $\text{Ni--C--Ag--N}$  является серебро, в значительно меньшем количестве присутствуют медь, никель, углерод и азот. Основными фазами покрытия являются твердые растворы на основе меди и серебра. Выявлены включения нитридов  $\text{AgN}_3$  и карбонитридов  $\text{AgCN}$  серебра нанометрового диапазона. Основным элементом покрытия системы  $\text{WC--Ag--N}$  является серебро, в значительно меньшем количестве присутствуют вольфрам и медь. В покрытии выявлены твердые растворы на основе серебра, а также карбиды вольфрама состава  $\text{WC}$  и  $\text{W}_2\text{C}$ , и нитрид вольфрама  $\text{WN}$ . Элементы, формирующие покрытие, распределены неоднородно, образуя области разнообразной формы и размеров. Структура покрытия существенным образом отличается по толщине покрытия. Средняя часть покрытия содержит области двух типов: со слоистой структурой (слои обогащены атомами серебра и вольфрама) и области с зеренной структурой. На границах зерен располагаются наноразмерные 3–5 нм частицы нитрида серебра состава  $\text{AgN}_3$  и карбида вольфрама состава  $\text{W}_2\text{C}$ . В области контакта покрытия и подложки формируется структура столбчатого типа, имеющая нанокристаллическое строение. Основным химическим элементом покрытия системы  $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Ag--N}$  яв-

ляется серебро, в значительно меньшем количестве присутствуют медь, олово, индий, кислород и азот.

3. Покрытия систем Ag–Ni–N, Ni–C–Ag–N, WC–Ag–N и SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ag–N по сравнению с медью марки М00 имеют повышенный модуль Юнга в 4,66–5,55 раза, износостойкость в 1,54–3,0 раза, нанотвердость в 1,02–3,08 раза, электроэрозионную стойкость в 1,98–2,0 раза, а также снижают коэффициент трения в 0,7–0,9 раза. Электропроводность покрытий близка к электропроводности серебра и составляет от 59,4 до 62,0 МСм/м.

4. Разработанные способы электронно-ионно-плазменного напыления электроэрозионностойких покрытий на основе серебра и упрочняющих фаз, обеспеченные патентной чистотой, использованы для упрочнения электрических контактов различных коммутационных устройств: реле защиты двигателей, реле перекося фаз и падения напряжения, реле тока, универсального блока защиты электродвигателей, магнитных пускателей и контакторов в условиях ряда промышленных предприятий Кемеровской области – Кузбасса. Определен ожидаемый экономический эффект 1 200 000 рублей в год, где 45 % принадлежат автору.

5. Осуществлено внедрение результатов исследований в учебный процесс сибирского высшего учебного заведения по нескольким направлениям подготовки бакалавров, магистров и аспирантов.

## **СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### *Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ*

1. Иванов, Ю. Ф. Структура и свойства покрытия Ag–Ni–N на меди, сформированного комбинированным методом, сочетающим электровзрывное напыление, облучение импульсным электронным пучком и последующее азотирование / Ю.Ф. Иванов, В.В. Почетуха, Д.А. Романов, В.Е. Громов // Физ. мезомех. – 2021. – Т. 24. – № 2. – С. 13–22 (Ivanov, Yu. F. Structure and Properties of Ag–Ni–N Coating Formed on Copper by Electroexplosive Spraying Combined with Pulsed Electron Beam Irradiation and Nitriding / Yu. F. Ivanov, V. V. Pochetukha, D. A. Romanov, V. E. Gromov // Physical Mesomechanics – 2022. – Vol. 25. – No. 1 – P. 18–25).
2. Иванов, Ю. Ф. Структура и свойства покрытия на основе серебра, никеля и азота, сформированного комбинированным методом на меди / Ю.Ф. Иванов, В.В. Почетуха, Д.А. Романов, В.Е. Громов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2021. – Т. 18 – № 1. – С. 68–73.
3. Иванов, Ю. Ф. Структура и свойства покрытия Ni–C–Ag–N, сформированного на меди комплексным методом / Ю.Ф. Иванов, В.В. Почетуха, Д.А. Романов, В.Е. Громов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2021. – Т. 18 – № 2. – С. 224–235.
4. Романов, Д. А. Фазовый состав, структура и свойства электровзрывного покрытия системы WC–Ag–N после электронно-пучковой обработки и азотирования / Романов Д. А., Почетуха В. В., Громов В. Е. и др. // Известия Рос-



сийской академии наук. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 7. – С. 1044–1052 (Romanov, D.A. Phase Composition, Structure, and Properties of an Electro-explosive Coating on a WC–Ag–N System after Electron-Beam Processing and Nitriding / D. A. Romanov, V. V. Pochetukha, V. E. Gromov et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2021. – Vol. 85. – P. 810–817).

5. Романов, Д. А. Структура и свойства электроэрозионностойких покрытий системы WN-WC-W<sub>2</sub>C<sub>0,84</sub>-Ag, полученных комбинированным методом / Д. А. Романов, В. В. Почетуха, В. Е. Громов, Соснин К.В. // Деформация и разрушение материалов. – 2021. – № 8. – С. 8–12.

6. Иванов, Ю. Ф. Структура и свойства покрытия системы SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag-N, сформированного на меди комплексным методом / Иванов Ю. Ф., Почетуха В. В., Романов Д. А. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2022. – Т. 65. – № 1. – С. 96–102.

#### *Статьи в зарубежных и переводных рецензируемых изданиях*

1. Romanov, D. A. Structure and properties of composite coatings of the SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag-N system intended for strengthening the copper contacts of powerful electric network switches / D. A. Romanov, V. V. Pochetukha, K. V. Sosnin et al. // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Vol. 17. – P. 3013–3032.

#### *Результаты интеллектуальной деятельности*

1. Пат. 2750256 РФ. МПК C23C 4/126, C23C 4/10, H01H 1/023. Способ нанесения электроэрозионностойких покрытий на основе серебра, никеля и нитридов никеля на медные электрические контакты / Д. А. Романов, В. В. Почетуха, К. В. Соснин, С. В. Московский; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный индустриальный университет". – № 2020136461, заявл. 03.11.2020; опубл. 24.06.2021. Бюл. № 18.

2. Пат. 2750255 РФ. МПК C23C 4/10, C23C 4/134, C23C 4/18, H01H 1/0233. Способ нанесения электроэрозионностойких покрытий на основе серебра, карбидов вольфрама и мононитрида вольфрама на медные электрические контакты / Д. А. Романов, В. В. Почетуха, К. В. Соснин, С. В. Московский; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный индустриальный университет". – № 2020135398, заявл. 27.10.2020; опубл. 24.06.2021. Бюл. № 18.

3. Пат. 2767326 РФ. МПК C23C 4/10, C23C 4/126, H01H 1/0237. Способ нанесения электроэрозионностойких покрытий системы SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag-N на медные электрические контакты / Д. А. Романов, В. В. Почетуха, К. В. Соснин, С. В. Московский; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный индустриальный университет". – № 2021131728, заявл. 28.10.2021; опубл. 17.03.2022. Бюл. № 8.

4. Пат. 203212 РФ. МПК H01H 33/664. Контактное устройство вакуумной дугогасительной камеры / Д. А. Романов, В. В. Почетуха, К. В. Соснин, С. В.

Московский, А. Д. Филяков; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный индустриальный университет". – № 2020139395, заявл. 30.11.2020; опубл. 26.03.2021. Бюл. № 9.

5. Пат. 203309 РФ. МПК Н01Н 1/06. Контакт электрический / Д. А. Романов, В. В. Почетуха, К. В. Соснин, С. В. Московский, А. Д. Филяков; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский государственный индустриальный университет". – № 2020138602, заявл. 24.11.2020; опубл. 31.03.2021. Бюл. № 10.

Подписано в печать 20.04.2022 г.

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

Усл. печ. л. 1,05 Уч. изд. л. 1,17 Тираж 120 экз. Заказ 110

Сибирский государственный индустриальный университет.

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

Издательский центр СибГИУ