

Структура композиционных покрытий системы W – C – Cu, полученных электровзрывным напылением и последующей электронно-пучковой обработкой

Д. А. Романов, О. В. Олесюк, С. В. Коновалов, Е. А. Будовских,
В. Е. Громов, Ю. Ф. Иванов, А. Д. Тересов

Впервые проведено модифицирование высокоинтенсивным электронным пучком электровзрывных композиционных покрытий системы W – C – Cu. Исследованы фазовый и элементный состав, состояние дефектной структуры поверхностного слоя медного электрического контакта, подвергнутого электровзрывному напылению композиционного покрытия системы W – C – Cu и последующему облучению высокоинтенсивным импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия. Выявлены режимы электронно-пучковой обработки, позволяющие формировать плотные, с зеркальным блеском поверхностные слои, обладающие субмикроструктурной структурой на основе вольфрама и меди высокотвёрдого, тугоплавкого, с высокой электропроводностью соединения W₂C. Показано, что электронно-пучковая обработка слоя электровзрывного напыления, осуществляемая в режиме плавления, приводит к формированию структурно- и концентрационнооднородного поверхностного слоя.

Ключевые слова: электровзрывное напыление, электронно-пучковая обработка, псевдосплав, вольфрам, медь, углеродистый вольфрам, структура.

First held a high-intensity electron beam modification electroexplosion composite coatings system W – C – Cu. The studies of the phase and elemental composition, condition of the defect structure of the surface layer of copper electrical contact subjected electroexplosive sprayed composite coating system W – C – Cu and subsequent irradiation by high-intensity pulsed electron beam submillisecond duration of exposure. Identified modes of electron-beam processing, allowing to form a dense, high-gloss surface layers having submicrocrystalline structure based on tungsten and copper, high hard, high-melting, highly conductive compounds W₂C. The studies show that the electron-beam processing layer electroexplosive spraying carried out in the mode of melting leads to the formation of structurally homogeneous and the concentration of the surface layer.

Key words: electroexplosive spraying, electron beam treatment, pseudoalloy, tungsten, copper, tungsten carbon, structure.

Введение

Композиционные материалы системы W – C – Cu обладают на порядок более высокой стойкостью к электрической эрозии по сравнению с электротехнической медью [1]. В последние годы разрабатывается метод электровзрывного напыления (ЭВН) покрытий. Он позволяет получать высококачественные беспористые покрытия, обладающие адгезией с

подложкой на уровне когезии и высокими функциональными свойствами. Одной из областей применения этого метода является модифицирование катящих поверхностных слоев материалов электротехнического назначения. Путем изменения параметров воздействия метод позволяет как наносить покрытия из продуктов взрыва проводников, так и осуществлять формирование композиционных покрытий [2]. Перспективным направлением развития способов

ЭВН композиционных материалов является модифицирование этих покрытий высокоинтенсивными электронными пучками [3].

С целью снижения степени шероховатости поверхности покрытий, гомогенизации и наноструктурирования, повышения электроэрозионной стойкости, твердости и износостойкости используется импульсно-периодическое электронно-пучковое переплавление поверхностного слоя покрытия и последующее его высокоскоростное охлаждение путем отвода тепла в объем интегрально холодного образца. Высокая энергетическая эффективность, однородность плотности энергии по сечению потока, хорошая воспроизводимость импульсов и высокая частота их следования выгодно отличают импульсные электронные пучки и от импульсных потоков низкотемпературной плазмы при потенциальном использовании тех и других в технологических целях. Технология электронно-пучковой обработки (ЭПО) металлических, металлокерамических и керамических материалов используется для кратного повышения их служебных характеристик.

Цель настоящей работы — модифицирование высокоинтенсивным электронным пучком поверхности электровзрывных композиционных покрытий системы W – C – Cu и изучения их структуры.

Материалы и методы исследования

Электровзрывное напыление покрытий проводили на модернизированной электровзрывной установке ЭВУ 60/10М. Она включает емкостный накопитель энергии и импульсный плазменный ускоритель, состоящий из коаксиально-торцевой системы электродов с размещенным на них проводником, разрядной камеры, локализирующей продукты взрыва и переходящей в сопло, по которому они истекают в вакуумную технологическую камеру с остаточным давлением 100 Па. Электровзрыв происходит в результате пропускания через проводник тока большой плотности при разряде накопителя.

Покрытия наносили на медные электрические контакты командоконтроллера ККТ 61 площадью 1,5 см². Режим термосилового воздействия на облучаемую поверхность задавали выбором зарядного напряжения накопителя энергии, по которому рассчитывали поглощаемую плотность мощности [4]. Электровзрывное напыление проводили с использованием композиционного электрически взрываемого проводника [5] для нанесения покрытий, который в данной работе представлял собой двуслойную медную фольгу с заключенной в ней навесками порошков вольфрама и графита. Поглощаемая плотность

мощности при напылении составляла 4,1 ГВт/м², диаметр медного сопла — 20 мм, расстояние образца от среза сопла — 20 мм. Масса вольфрама, графита и меди составляла 272, 27 и 238 мг, соответственно.

Для ЭПО поверхности покрытий использовали установку “СОЛО” Института сильноточной электроники Сибирского отделения РАН [3]. Режимы ЭПО представлены в таблице.

Таблица

Режим	Режимы ЭПО		
	Параметры ЭПО		
	Плотность энергии пучка электронов, E_s , Дж/см ²	Длительность импульса, t , мкс	Количество импульсов, N , имп.
1	45	100	10
2	50	100	10
3	55	100	10
4	60	100	10
5	60	200	20

Исследования структуры модифицированного материала осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO50, оснащенный приставкой для рентгеноспектрального анализа). Перед микроскопическими исследованиями шлифы подвергали химическому травлению раствором следующего состава: FeCl₃ — 3 г, HCl — 2,5 мл, C₂H₅OH — 100 мл. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-2.0 в железном излучении.

Результаты и обсуждение

Исследования поверхности облучения методами СЭМ, показали, что обработка образца электронным пучком во всех режимах приводит к кардинальным преобразованиям поверхности образца. В ней выделяются две области — центральная и периферийная. В центральной области воздействия пучка электронов, размеры которой увеличиваются от 10 до 18 мм с ростом плотности энергии от 45 до 60 Дж/см² соответственно, исчезают микрокапли, микрократеры и микротрещины, описанные ранее в [2], рельеф поверхности сглаживается (рис. 1). Формируется структура, включающая сравнительно гладкие области А неправильной формы, располагающиеся на поверхности покрытия хаотическим образом, и шероховатые области (рис. 1).

Микрорентгеноспектральный анализ участка 1 на рис. 2 дает основание заключить, что области структуры с гладким рельефом образованы медью и вольфрамом в количестве 95 и 5 ат. % соответственно.

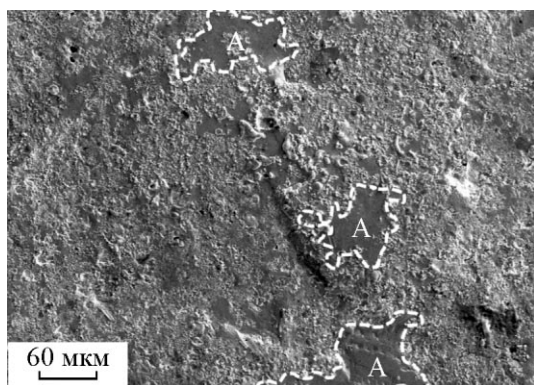


Рис. 1. СЭМ-изображение центральной области ЭПО поверхности электровзрывного композиционного покрытия системы W – C – Cu. Граница наиболее крупных областей с гладким рельефом А обозначена пунктирной линией. Изображение получено во вторичных электронах.

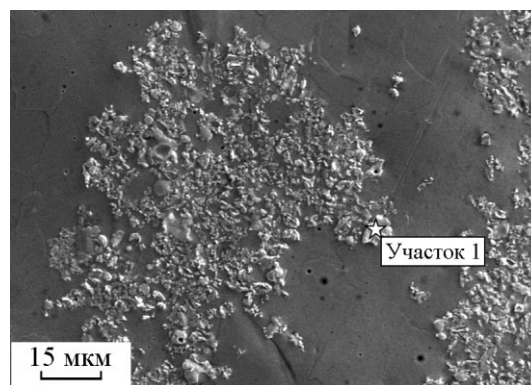


Рис. 3. Области с шероховатым рельефом поверхности электровзрывного покрытия системы W – C – Cu после ЭПО. На участке 1 проведен рентгеноспектральный анализ.

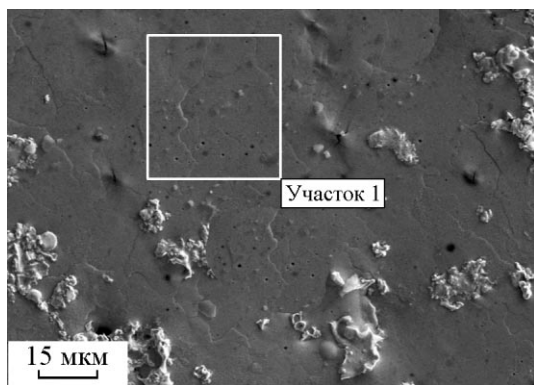


Рис. 2. СЭМ-изображение участка модифицированной поверхности, подвергнутой микроанализу (выделена область 1 с гладким рельефом).

Гладкие области имеют поликристаллическую структуру, средний размер зерен которой увеличивается от 5 до 15 мкм с ростом плотности энергии пучка электронов от 45 до 50 Дж/см², соответственно. Увеличение плотности энергии до 60 Дж/см² (длительность импульса воздействия 100 мкс) сопровождается формированием поликристаллической структуры, размер зерен которой изменяется в пределах от 5 до 30 мкм. Мелкие зерна группируются в области. Можно предположить, что при ЭПО в данном режиме в поверхностном слое композиционного покрытия системы W – C – Cu реализуются условия, способствующие протеканию процесса динамической рекристаллизации [6, 7], при которой и формируются мелкие зерна. В пользу этого предположения говорит то, что в режиме 5, при котором

плотность мощности пучка была самой низкой, формировалась более равнозернистая структура, размер зерен которой 5 – 10 мкм. В объеме зерен, независимо от плотности энергии пучка электронов, выявляется ячеистая структура, характерная для скоростной кристаллизации [7]. Поперечный размер ячеек в ней изменяется в пределах 0,5 – 1,0 мкм.

Шероховатые области образованы частицами с размерами от 0,5 до 5,0 мкм. Микроанализ участка 1 на рис. 3, содержащего такую частицу, дает основание заключить, что она образована 95 ат. % вольфрама и 5 ат. % меди.

За пределами центральной зоны образца наблюдается структура, в которой поверхность сглаживается по сравнению с образцом после ЭВН, однако в ней по-прежнему присутствуют микротрещины и микрократеры.

Соответственно в результате облучения происходит эволюция морфологии поверхности, изменяется и элементный состав поверхностного слоя. Области, обогащенные вольфрамом или медью, на границе центральной зоны и за ее пределами сохраняются.

Методом рентгенофазового анализа центральной зоны (рис. 4) установлено, что основными фазами в ней являются медь и вольфрам в соотношении приблизительно 3:1. Выявлены дифракционные линии, принадлежащие карбиду вольфрама состава W₂C, объемная доля которого 5 – 10 %.

Сглаживание поверхности ЭПО приводит к выравниванию толщины модифицированного слоя (рис. 5). Как следует из анализа изображения структуры поперечного шлифа, толщина модифицированного слоя после ЭПО в различных режимах изменяется в пределах от 30 до 50 мкм и незначительно

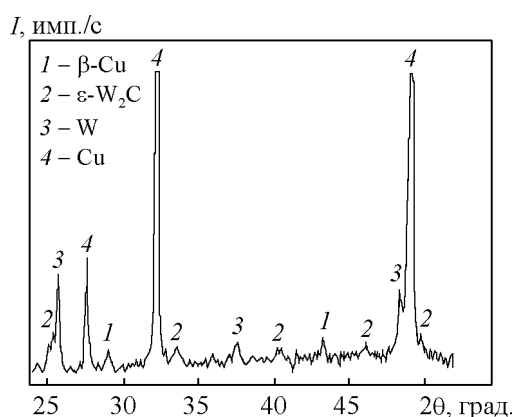


Рис. 4. Участок дифрактограмм электровзрывного покрытия системы W – C – Cu после ЭПО.

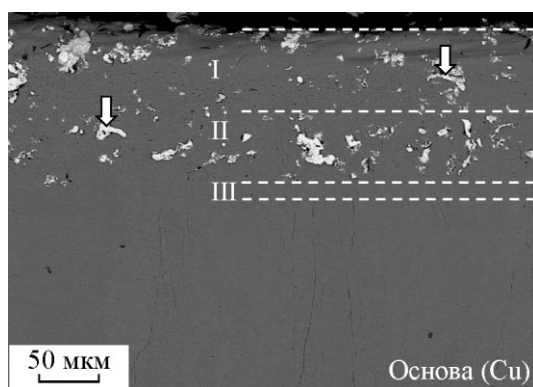
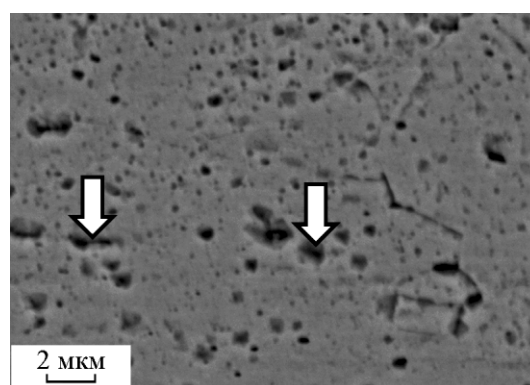


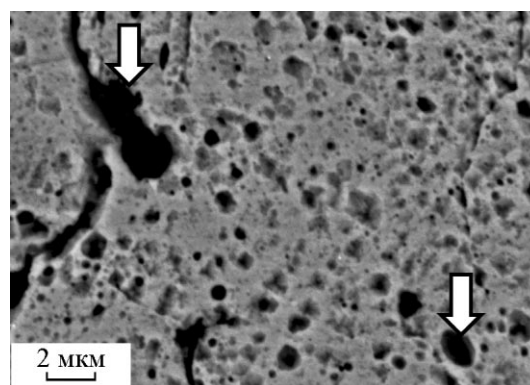
Рис. 5. Структура поперечного сечения медного электрического контакта с электровзрывным покрытием системы W – C – Cu после ЭПО: I – слой покрытия, переплавленный при ЭПО; II – зона термического влияния в покрытии после ЭПО; III – зона термического влияния в основе после ЭПО. Стрелками показаны выкрошенные включения вольфрама. СЭМ во вторичных электронах.

уменьшается с ростом плотности энергии пучка электронов. При этом общая толщина покрытия составляет 80 – 100 мкм. Граница между покрытием и основой имеет волнообразный рельеф, что говорит о высокой адгезии покрытия с основой.

Электронно-пучковая обработка приводит к устранению дефектов, обусловленных попаданием в расплав частиц порошков вольфрама и углерода: в модифицированном электровзрывном покрытии микропоры и микротрещины практически не выявляются (рис. 5 и 6а). По толщине покрытия выделяются три слоя (рис. 5): I — слой покрытия после ЭПО; II — слой покрытия, не затронутый ЭПО; III — слой термического влияния, в котором химическим травлением границы зерен выявляются хуже, чем в основе.



а



б

Рис. 6. СЭМ-изображение структуры поперечного сечения композиционного покрытия системы W – C – Cu после ЭПО: а – слой I; б – слой II (слои обозначены соответственно рис. 5). Стрелками показаны выкрошенные включения вольфрама. СЭМ во вторичных электронах.

Сглаживание поверхности покрытия при ЭПО приводит к выравниванию толщины слоя I, в котором формируется композиционная наполненная (дисперсно-упрочненная) структура [8] слоя (рис. 6а). Размеры включений вольфрама и карбида W_2C в медной матрице изменяются в пределах от 0,2 до 1,0 мкм. В слое II размеры включений вольфрама и карбида W_2C изменяются в пределах от 0,5 до 3,5 мкм (рис. 6б).

Выполненные исследования показывают, что ЭПО поверхностного слоя электровзрывного покрытия на медных электрических контактах, осуществляемая в режиме плавления, приводит к формированию структурно- и концентрационнорядного поверхностного слоя.

Выводы

Импульсно-периодическая электронно-пучковая обработка поверхности электровзрывных покрытий

системы W – C – Cu с поверхностной плотностью энергии 40 – 60 Дж/см², длительностью импульсов 150 – 200 мкс, количеством импульсов 10 и 20 имп. приводит к переплавлению поверхностного слоя покрытий толщиной 50 – 70 мкм и сглаживанию его рельефа. При этом общая толщина покрытий составляет 100 – 130 мкм. Граница покрытий с основой характеризуется волнообразным рельефом, свидетельствующем о высокой адгезии покрытий с основой. На поверхности электронно-пучковой обработки формируется структура, включающая сравнительно гладкие области неправильной формы, располагающиеся на поверхности покрытия хаотическим образом и шероховатые области. В гладких областях выявляется зеренная структура с размером зерен от 5 до 30 мкм. Внутри зерен выявляется ячеистая структура с размером ячеек 0,5 – 1,0 мкм. Гладкие области образованы медью. Шероховатые области образованы частицами вольфрама с размерами от 0,5 до 5,0 мкм. При этом покрытия содержат вольфрам и медь в соотношении, приблизительно равном 3:1, и и упрочнены 5 – 10 % W₂C. Электронно-пучковая обработка покрытий приводит к формированию композиционной наполненной структуры по всему сечению переплавляемого слоя, формированию в нем более дисперсной и однородной структуры по сравнению с нижележащим слоем. Размеры включений вольфрама и карбида W₂C в медной матрице уменьшаются в 2 – 5 раз по сравнению с их размерами сразу после электро-взрывного напыления и изменяются в пределах от 0,2 до 1,0 мкм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта

№ 13-02-12009 офи_м и госзадания Минобрнауки № 270ГЗ.

Литература

1. Анисимов А.Г., Мали В.И. Исследование возможности электроимпульсного спекания порошковых наноструктурных композитов. Физика горения и взрыва, 2010, № 2, с. 135 – 139.
2. Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е. Формирование структуры, фазового состава и свойств электроэрозионноустойчивых покрытий, полученных методом электровзрывного напыления. Заготовительные производства в машиностроении, 2013, № 1, с. 36 – 43.
3. Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н. Низкоэнергетические электронные пучки субмиллисекундной длительности: получение и некоторые аспекты применения в области материаловедения. Гл.13 в книге “Структура и свойства перспективных металлических материалов”. с. 345 – 382. Под общ. ред. А.И. Потекаева. Томск: Изд-во НТЛ, 2007, 580 с.
4. Багаутдинов А.Я., Будовских Е.А., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. Физические основы электровзрывного легирования металлов и сплавов. Новокузнецк: СибГИУ, 2007, 301 с.
5. Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е. Композиционный электрически взрываемый проводник для электровзрывного напыления покрытий или электровзрывного легирования поверхности металлов и сплавов. Патент на изобретение РФ № 2478732; заявл. 13.09.2011; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10. 8 с.
6. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978, 568 с.
7. Рекристаллизация металлических материалов. Под ред. Ф. Хесснер. М.: Металлургия, 1982, 352 с.
8. Мэттьюс М., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004, 408 с.

Статья поступила в редакцию 9.01. 2014 г.

***Романов Денис Анатольевич** — Сибирский государственный университет (г. Новокузнецк), кандидат технических наук, доцент, специалист в области обработки поверхности концентрированными потоками энергии, физики конденсированного состояния, физического материаловедения. E-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru.*

***Олесюк Ольга Васильевна** — Сибирский государственный университет (г. Новокузнецк), доцент, специалист в области обработки поверхности концентрированными потоками энергии. E-mail: olga.oliessiuk@mail.ru.*

Коновалов Сергей Валерьевич — ФГБОУ ВПО “Сибирский государственный индустриальный университет” (г. Новокузнецк), доктор технических наук, доцент, профессор, специалист в области физики прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий. E-mail: konovalov@physics.sibsiu.ru.

Будовских Евгений Александрович — Сибирский государственный университет (г. Новокузнецк), доктор технических наук, профессор, специалист в области плазменного упрочнения и защиты поверхности металлов, физики конденсированного состояния, физического материаловедения. E-mail: budovskih_ea@physics.sibsiu.ru.

Громов Виктор Евгеньевич — Сибирский государственный университет (г. Новокузнецк), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области плазменного упрочнения и защиты поверхности металлов, физики конденсированного состояния, физического материаловедения, модификации металлов и сплавов потоками плазмы и пучками заряженных частиц. E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru.

Иванов Юрий Федорович — Институт сильноточной электроники СО РАН, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области физики прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий, модификации металлов и сплавов потоками плазмы и пучками заряженных частиц. E-mail: yufi55@mail.ru

Тересов Антон Дмитриевич — Институт сильноточной электроники СО РАН, младший научный сотрудник, специалист в области физики прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий, а также в области электронно-пучковой обработки поверхности металлов.