

Научная статья

УДК 621.785:669.1.08.29

DOI 10.25205/2541-9447-2024-19-3-91-108

Структура и свойства электровзрывного покрытия системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$ после электронно-пучковой обработки

Василий Витальевич Почету́ха¹, Денис Анатольевич Романов²
Екатерина Степановна Ващук³, Артем Дмитриевич Филяков⁴
Виктор Евгеньевич Громов⁵

Сибирский государственный индустриальный университет
Новокузнецк, Россия

¹v.pochetuha@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0492-6188>

²romanov_da@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6880-2849>

³vaschuk@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1345-7419>

⁴filjakov.1999@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8168-8809>

⁵gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

Аннотация

Произведено формирование покрытия системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$ посредством применения последовательных операций электровзрывного напыления и электронно-пучковой обработки. Определены значения электропроводности ($62,0 \text{ МСм/м}$), микротвердости по Виккерсу ($0,251\text{--}0,265 \text{ ГПа}$ в месте замера на серебряной матрице и $25\text{--}32 \text{ ГПа}$ в месте замера на включениях боридных фаз), нанотвердости ($4,48 \pm 0,76 \text{ ГПа}$), модуля Юнга ($116 \pm 29 \text{ ГПа}$), параметра износа в условиях сухого трения-скольжения ($1,2 \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$) и коэффициента трения ($0,5$). Коммутационная износостойкость в ходе ускоренных испытаний составила 7000 циклов включения и отключения при электрическом сопротивлении $10,01\text{--}11,76 \text{ мкОм}$. Толщина покрытий составляет 100 мкм . Покрытия образованы серебряной матрицей с расположенными в ней включениями боридов титана с размерами трех типов: нанокристаллический, субмикрокристаллический и микрокристаллический. Количественно в структурной композиции среди боридов титана преимущественно ($41 \text{ мас. \%}$) формируется диборид титана, и серебро ($56 \text{ мас. \%}$), на другие бориды титана приходится $3 \text{ мас. \%}$. Структурные трансформации описаны с применением взаимодополняющих методов рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова

покрытие $\text{TiB}_2\text{--Ag}$, электровзрывное напыление, электронно-пучковая обработка, структура, коммутационная износостойкость, электропроводность, микротвердость, нанотвердость, модуль Юнга, износостойкость, коэффициент трения

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10012, <https://rscf.ru/project/22-79-10012/>

Для цитирования

Почету́ха В. В., Романов Д. А., Ващук Е. С., Филяков А. Д., Громов В. Е. Структура и свойства электровзрывного покрытия системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$ после электронно-пучковой обработки // Сибирский физический журнал. 2024. Т. 19, № 3. С. 91–108. DOI 10.25205/2541-9447-2024-19-3-91-108

Structure and Properties of the Electroexplosive Coating of the TiB_2 –Ag System after Electron Beam Treatment

Vasily V. Pochetukha¹, Denis A. Romanov², Ekaterina S. Vashchuk³
Artem D. Filyakov⁴, Viktor E. Gromov⁵

Siberian State Industrial University
Novokuznetsk, Russian Federation

¹v.pochetuha@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0492-6188>

²romanov_da@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6880-2849>

³vaschuk@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1345-7419>

⁴filyakov.1999@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8168-8809>

⁵gromov@physics.sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5147-5343>

Annotation

A coating of the TiB_2 –Ag system was formed through the use of sequential operations of electroexplosive spraying and electron beam processing. The values of electrical conductivity (62.0 MS/m), Vickers microhardness (0.251–0.265 GPa at the point of measurement on a silver matrix and 25–32 GPa at the point of measurement at inclusions of boride phases), nanohardness (4.48 ± 0.76 GPa) were determined, Young's modulus (116 ± 29 GPa), wear parameter under dry friction-sliding conditions ($1.2 \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$) and friction coefficient (0.5). Switching wear resistance during accelerated tests was 7000 on and off cycles with an electrical resistance of 10.01 – 11.76 μOhm . The thickness of the coatings is 100 microns. The coatings are formed by a silver matrix with inclusions of titanium borides located in it with three types of sizes: nanocrystalline, submicrocrystalline and microcrystalline. Quantitatively, in the structural composition among titanium borides, titanium diboride and silver (56 wt. %) are formed predominantly (41 wt. %), while other titanium borides account for 3 wt. %. Structural transformations are described using complementary methods of X-ray phase analysis, scanning and transmission electron microscopy.

Keywords

TiB_2 –Ag coating, electroexplosive sputtering, electron beam processing, structure, commutation wear resistance, electrical conductivity, microhardness, nanohardness, Young's modulus, wear resistance, friction coefficient

Funding

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-79-10012, <https://rscf.ru/project/22-79-10012/>

For citation

Pochetukha V. V., Romanov D. A., Vashchuk E. S., Filyakov A. D., Gromov V. E. Structure and Properties of the Electroexplosive Coating of the TiB_2 –Ag System after Electron Beam Treatment. *Siberian Journal of Physics*, 2024, vol. 19, no. 3, pp. 91–108 (in Russ.). DOI 10.25205/2541-9447-2024-19-3-91-108

Введение

Электрические контакты играют ключевую роль в области машиностроения и электротехники. Среди них композиционные контакты на основе серебра с прошлого века широко применяются в низковольтных коммутационных системах (контакторах, прерывателях, реле и т. п.) с широкой токовой нагрузкой [1; 2]. В целом, особенности армирующей фазы и ее структура интерфейса с серебряной подложкой в основном определяют работоспособность и надежность контактной системы [3; 4]. Приемлемые электроконтактные характеристики контактов системы CdO –Ag объясняются хорошей дисперсией армирующей фазы CdO и ее прочной межфазной связью с серебром [5]. Однако образование токсичных паров кадмия при электрическом контакте серьезно угрожает здоровью человека и окружающей среде [6; 7]. Свойства современных армирующих фазовых заменителей CdO до сих пор не удовлетворены, например SnO_2 [8], ZnO [9], CuO [10], Al_2O_3 [11], B_2O_3 [12], TiC [13], TiB_2 [14]. Поиск новой экологически безопасной фазы армирования для замены CdO осложнен рядом проблем.

С 2000 г. исследуется новый вид нетоксичной слоистой металлической керамики: МАХ-фазы [15–17]. В последние годы такие МАХ-фазы, как Ti_3AlC_2 [18–20], Ti_3SiC_2 [21–23], Ti_2AlC [24; 25], Ti_2SnC [26; 27] используются для армирования серебряной подложки. Они обладают хорошими характеристиками электропроводности, теплопередачи, твердости, механи-

ческими свойствами. В частности, композиционные электрические контакты Ag-МАХ-фаза также продемонстрировали превосходную защиту от сваривания и низкий перенос материала в процессе электрического контакта [28–30]. Стойкость композитов Ag-МАХ-фаза к дуговой коррозии указывает на то, что керамическая МАХ-фаза может потенциально заменять токсичную фазу CdO . Однако механизм устойчивости к электродуговой коррозии композитов на основе Ag, армированных МАХ-фазами, до сих пор не систематичен и требует дальнейшего изучения.

Покрyтия системы TiB_2 -Ag используются при коммутации тяжелогазуженных контактов переключателей мощных электрических сетей с целью обеспечения длительной стабильной работы контактной пары. Кроме этого, такие покрытия используются для коммутации и других электрических контактов, например, контакторов, пускателей, реле и т. д. В процессе коммутации важны следующие свойства таких покрытий:

- физико-химические свойства: температура плавления, плотность, теплопроводность, электропроводность, твердость, пластичность, упругость;
- устойчивость коррозии и дуговой эрозии, способность к свариванию, стойкость к окислению;
- механические и электрические нагрузки;
- свойства окружающей среды (температура, влажность, состав смеси газов).

Авторы настоящей статьи также получали композиционные покрытия системы CdO -Ag электровзрывным методом [28]. Данные покрытия демонстрировали высокий уровень свойств. В настоящем исследовании для создания композиционного покрытия, применение которого в первую очередь направлено на повышение работоспособности контактов переключателей мощных электрических сетей, в качестве наполнителя выбран диборид титана, а в качестве матрицы – серебро. В качестве метода формирования покрытия системы TiB_2 -Ag выбран метод электровзрывного напыления как один из перспективных современных методов формирования высоконадежных покрытий. В качестве дополнительной финишной обработки электровзрывных покрытий выбрана электронно-пучковая обработка как одна из прогрессивных методик повышения однородности поверхности, гомогенизации структуры покрытий и наноструктурирования. Целью данного исследования являлся синтез покрытий системы TiB_2 -Ag методом электровзрывного напыления и электронно-пучковой обработки на медной подложке, а также исследование структуры, фазового состава и свойств: нанотвердости, модуля Юнга, износостойкости, коэффициента трения, электроэрозионной стойкости в условиях дуговой эрозии. Исследовалась возможность разработки композиционного покрытия с серебряной матрицей с превосходными общими характеристиками и хорошей стойкостью к дуговой эрозии. Удовлетворить тенденцию экономии серебра в области материалов для электрических контактов и внести свой вклад в разработку композиционных материалов и покрытий для электрических контактов являлось глобальной целью данной статьи.

1. Материал и методики исследования

1.1. Получение композиционных покрытий

Исходными материалами для формирования электровзрывных покрытий системы TiB_2 -Ag выступали порошок диборида титана и серебряная фольга. На рис. 1 показана морфологическая характеристика исходного порошка диборида титана, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. Порошок диборида титана обладал чистотой $\geq 99,9\%$ и средним размером частиц $\leq 2,5$ мкм. Химический состав серебряной фольги, масс. %: Ag 99,9; Pb 0,003; Fe 0,035; Sb 0,002; Bi 0,002; Cu 0,058. Масса серебряной фольги составляла 400 мг, а порошок диборида титана – 200 мг. Порошок диборида титана был равномерно распределен по поверхности серебряной фольги. Использовали установку для электровзрывного напыления по-

крытий «EESM Romanov» (инновационная разработка 2023 г. лаборатории электровзрывного напыления высоконадежных покрытий Сибирского государственного индустриального университета, г. Новокузнецк). Поглощаемая плотность мощности при электровзрывном напылении составляла $5,5 \text{ ГВт/м}^2$. Формирование покрытия происходило на медной мишени-подложке с размерами $25 \times 25 \times 5 \text{ мм}$ со следящим химическим составом, масс. %: Cu 99,99; Fe 0,001; Ni 0,001; S 0,001; P 0,001; As 0,001; Pb 0,001; Zn 0,001; Ag 0,001; O 0,0005; Sb 0,0005; Bi 0,0005; Sn 0,0005. Процесс электровзрывного напыления осуществляли при следующих параметрах: время воздействия плазмы на поверхность образца $\sim 100 \text{ мкс}$, поглощаемая плотность мощности на оси струи $\sim 5,5 \text{ ГВт/м}^2$, давление в ударно-сжатом слое вблизи облучаемой поверхности $\sim 12,5 \text{ МПа}$, остаточное давление газа в рабочей камере $\sim 100 \text{ Па}$; температура плазмы на срезе серебряного сопла $\sim 10^4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Суть метода электровзрывного напыления покрытия системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$ заключается в электрическом взрыве фольги из серебра с размещенным на ней порошком диборида титана, формировании из продуктов взрыва импульсной многофазной плазменной струи, оплавлении ею медной поверхности, осаждении на поверхность продуктов взрыва, формировании на ней композиционного покрытия на основе диборида титана и серебра.

Работа плазменного ускорителя для электровзрывного напыления основана на накоплении энергии батареей импульсных конденсаторов до величин порядка $1\text{--}10 \text{ кДж}$ и ее последующем разряде через проводник, испытывающий при этом взрывное разрушение. Повышение массовой плотности продуктов взрыва, а также интенсивности теплового воздействия на поверхность модифицируемого материала до значений, достаточных для ее оплавления за малое время импульса, которое не превышает $1\text{--}2 \text{ мс}$, и тем самым создание условий, необходимых для осуществления напыления, достигается применением торцевой коаксиальной системы электродов. Для этого тонкий проводник, например, металлическую фольгу, закрепляют на торцах двух электродов: внутреннего токоподводящего, имеющего форму цилиндрического стержня, и внешнего кольцевого. На электроды через разрядник подают регулируемое электрическое напряжение.

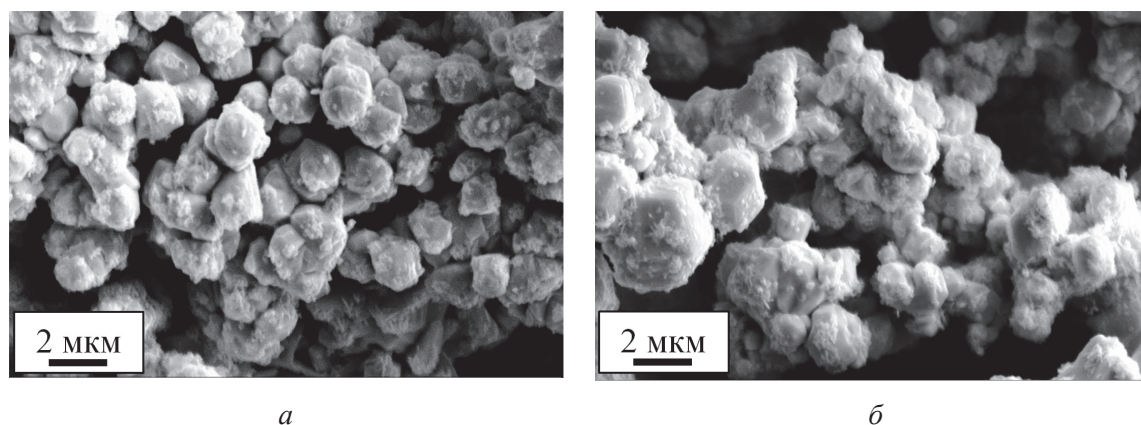


Рис. 1. Морфология исходного порошка диборида титана на случайно выбранных участках 1 (а) и 2 (б) исследуемой порошковой навески

Fig. 1. Morphology of the initial titanium diboride powder in randomly selected areas 1 (a) and 2 (b) of the powder sample under study

Принцип действия установок для электровзрывного напыления основан на разрушении материала покрытия мощным импульсом электрического тока, который формируется при разряде емкостного накопителя энергии. При разряде емкостного накопителя участок проводника в виде фольги, расположенный над внутренним электродом, образует плазменный фронт

формируемой многофазной струи. Периферийная же область становится источником конденсированных частиц продуктов взрыва, располагающихся в тылу формируемой струи. Соотношение между плазменной и конденсированной компонентами продуктов взрыва по оси струи изменяется непрерывно. В ходе распространения струи происходит дальнейшее разделение ее быстрого плазменного фронта и относительно медленного тыла, включающего конденсированные частицы. Это связано с тем, что чем меньше размеры частиц, тем больше их скорость.

Обработка медной мишени-подложки с электровзрывным покрытием системы TiB_2 -Ag осуществлялась импульсным электронным пучком, генерируемым на установке «СОЛО» в режиме 60 Дж/см², 200 мкс, 30 имп., 0,3 с⁻¹. Данные параметры обработки поверхности электронным пучком были выбраны с учетом опыта аналогичной обработки электровзрывных покрытий других систем на основе серебра [28].

1.2. Методики исследования свойств композиционных покрытий

Метод измерительного индентирования на приборе NIOS Standard использовали для определения нанотвердости и модуля Юнга по невосстановленному отпечатку путем измерения зависимости нагрузки от глубины внедрения индентора. Прикладываемая нормальная (вертикальная) нагрузка составляла 20 мН, разрешение по нагрузке – 10 мкН, разрешение перемещения индентора – 1 нм. В качестве индентора выступал алмазный наконечник Берковича.

Исследования микротвердости проводились на поперечных шлифах сформированных покрытий с использованием микротвердомера KB10S с использованием алмазной пирамиды Виккерса при поддержании нагрузки 10 кгс.

Исследование трибологических характеристик производили в соответствии со стандартом ASTM G133 во вращательном режиме на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция). Измерения реализовывались при температуре 28 °С в режиме износа «по кругу» с диаметром трека 4 мм, без смазки, нагрузка на контртело (шар шведского производства из твердого сплава MC241 диаметром 6 мм) составляла 2 Н, скорость вращения поддерживалась с высокой точностью за счет применения обратной связи и составляла 0,025 м/с, путь, пройденный контртелом, – 50 м. Для точного измерения объема канавки износа и расчета интенсивности износа трибометр был оборудован 3D бесконтактным оптическим нанопрофилометром.

На электроэрозионную стойкость с определением числа циклов коммутаций (включения и отключения) медные контакты с нанесенным покрытием испытывали в составе электромагнитных пускателей серии CJ20. Для испытаний использовали режим АС-3 при работе в трехфазной цепи с переменным током и индуктивной нагрузкой, номинальное напряжение составляло 400/230 В, частота 50 Гц для токов до 320 А и $\cos\varphi = 0,35$.

Электропроводность покрытий измеряли с применением цифрового тестера электропроводности Sigma 2008B1 (производство Китай, модель выпуска 2023 г.). На поверхности покрытия выбирали 10 участков, после чего измеряли и усредняли электропроводность.

1.3. Методики исследования структуры композиционных покрытий

Анализ и определение микроструктуры покрытий, распределение элементов производили с помощью сканирующего электронного микроскопа KYKY-EM 6900 (произведен в Китае, модель выпуска 2022 г.).

Микроструктуру образцов анализировали с помощью универсального термополевого просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (произведен в Японии) с приставкой для рентгеновского микроанализа Oxford Instruments INCA Energy. Для проведения исследований методом просвечивающей электронной микроскопии готовили образцы в виде тонких фольг типа “cross-section”. Для этого из исходных образцов вырезались заготовки размером

4×1×1 мм (рис. 2, а). Вырезанные заготовки механически шлифовались до 160 мкм, а затем склеивались эпоксидной смолой обработанными поверхностями (рис. 2, б). Далее заготовки помещались в систему ионного утонения Ion Slicer EM-09100 IS и готовились при ускоряющем напряжении 7 кВ до тех пор, пока не происходила перфорация в области склейки (рис. 2, в). По краям образовавшейся перфорации расположены тонкие области, пригодные для ПЭМ-исследований.

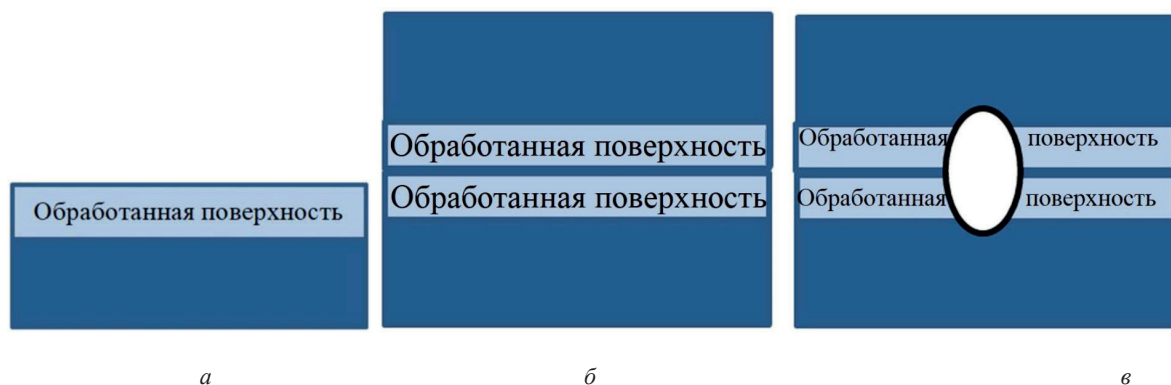


Рис. 2. Схема приготовления фольг для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии:
а – заготовка размером 4×1×1 мм; б – склеенные эпоксидной смолой обработанными поверхностями заготовки;
в – перфорация в области склейки (указана овалом)

Fig. 2. Scheme for preparing foils for transmission electron microscopy studies:
а – workpiece measuring 4×1×1 mm; б – workpieces glued with epoxy resin with treated surfaces;
в – perforation in the gluing area (indicated by an oval)

Покрытия исследовались методом рентгенофазового анализа. Каждый образец снимался дважды. Первая съемка – скоростная, для общего представления, вторая – в асимметричной геометрии для более детального изучения покрытия, а не подложки. Съемки осуществлялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Н (произведен в России, модель выпуска 2023 г.), оснащенном параболическим зеркалом на первичном пучке и позиционно-чувствительным детектором Mythen 2R 1D (640 каналов, размер одного стрипа – 50 мкм). Ускоряющее напряжение, подаваемое на рентгеновскую трубку, составляло 40 кВ, ток – 20 мА. Съемки осуществлялись без вращения образца. Во всех случаях угловой диапазон по 2θ составлял 10–140°, шаг сканирования на скоростных съемках – 0,8°, а время экспозиции – 1 с; шаг сканирования на съемках в асимметричной геометрии (для установления фазового состава покрытия с минимальным вкладом подложки) – 0,4°, а время экспозиции – 40 с. При съемках в асимметричной геометрии угол падения первичного луча составлял 3°. Идентификация фазового состава, качественный и количественный фазовый анализ, а также уточнение параметров структуры выполнены при помощи программного комплекса «КДА – Кристаллография и дифракционный анализ» со встроенной картотекой порошковых стандартов (АО ИЦ «Буревестник», версия 2023-01-24-144022.8dec10c0f). При расшифровке в первую очередь проверяли фазы TiB₂ и Ag. Только убедившись в их наличии или отсутствии, осуществлялся поиск других фаз.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Результаты испытаний на электропроводность

Электропроводность сформированных электровзрывным методом покрытий системы TiB₂–Ag после электронно-пучковой обработки составляет 62,1 МСм/м. Полученное высокое значение электропроводности обеспечено применением серебра, упрочненного тугоплавкой

фазой диборида титана, обладающего высокой электропроводностью и в то же время твердостью, износостойкостью и электроэрозионной стойкостью. Также высокому значению электропроводности способствовала электронно-пучковая обработка, которая позволила получить гладкую поверхность покрытия без применения механических средств для достижения определенного класса шероховатости поверхности.

2.2. Результаты испытаний на электроэрозионную стойкость в условиях дуговой эрозии

Испытания сформированных покрытий на электроэрозионную стойкость продемонстрировали значения 7000 циклов коммутаций (включения и отключения) и низкое электрическое сопротивление, изменяющиеся в пределах $R = 10,11-11,73$ мкОм. Такие высокие значения достигнуты впервые при формировании электровзрывных электроэрозионностойких покрытий. Приведем описание процесса испытаний на электроэрозионную стойкость.

Сопротивление электрических контактов в момент начала испытаний составляет 10,17 мкОм для фазы R1, 10,11 мкОм для фазы R2 и 10,15 мкОм для фазы R3. Стоит отметить, что представленные значения являются минимальными. С ростом числа циклов включений/отключений до 2000 рассматриваемый параметр монотонно возрастает до 10,21; 10,17 и 10,19 мкОм для фаз R1, R2 и R3 соответственно. Дальнейшее увеличение числа циклов включений/отключений до 3000 способствует небольшому снижению сопротивления до 10,19; 10,21 и 10,23 мкОм для фаз R1, R2 и R3 соответственно. К 5000 циклов включений/отключений рассматриваемый параметр достигает своих максимумов 10,54; 10,57 и 10,51 мкОм соответственно. Затем при 6000 циклов включений/отключений сопротивление R1, R2 и R3 снизилось до 10,42; 10,5 и 10,47 мкОм. На момент окончания испытаний при 7000 циклов включений/отключений сопротивление на фазах R1, R2 и R3 имеет следующие значения: 10,73; 10,69 и 10,7 мкОм.

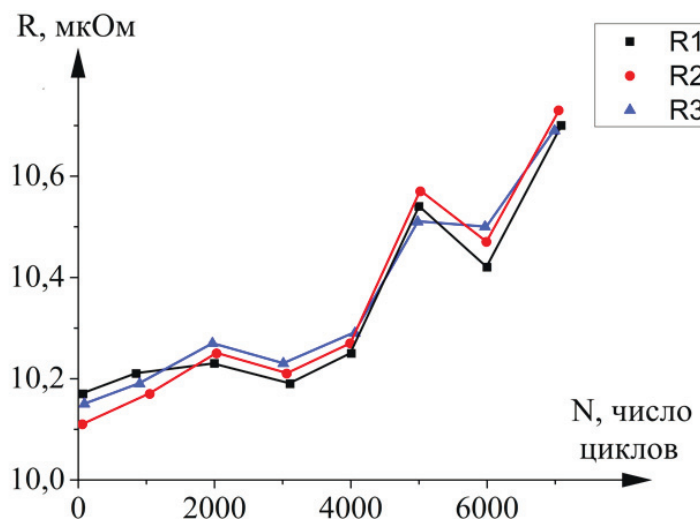


Рис. 3. График испытания электровзрывного покрытия системы TiB_2-Ag после электронно-пучковой обработки на электроэрозионную стойкость в условиях дуговой эрозии. R – электрическое сопротивление, регистрируемое в процессе испытаний, N – число циклов коммутаций (включения и отключения), R1, R2 и R3 – электрическое сопротивление, регистрируемое в процессе испытаний на фазных контактных парах L1, L2 и L3

Fig. 3. Test schedule for the electro-explosive coating of the TiB_2-Ag system after electron beam treatment for electrical erosion resistance under arc erosion conditions. R – electrical resistance recorded during testing, N – number of switching cycles (on and off), R1, R2 and R3 – electrical resistance recorded during testing on phase contact pairs L1, L2 and L3

2.3. Результаты испытаний на микротвердость

Микротвердость зависит от того, попадает ли индентор в серебряную матрицу или включения боридных фаз. В серебряной матрице значение микротвердости по Виккерсу изменяется в пределах 0,251–0,265 ГПа. В местах включений значение микротвердости по Виккерсу изменяется в пределах 25–32 ГПа.

2.4. Результаты испытаний на нанотвердость и модуль Юнга

После электровзрывного напыления покрытий системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$ значение нанотвердости составляет $H = 6,08 \pm 0,64$ ГПа, а модуля Юнга $E = 164 \pm 10$ ГПа. Рис. 4 демонстрирует характерную зависимость процесса испытаний на нанотвердость и модуль Юнга.

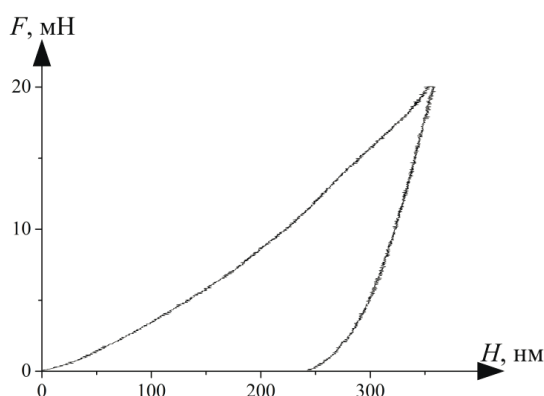


Рис. 4. Зависимость приложенной силы (F) от глубины погружения индентора (H) при испытаниях электровзрывного покрытия системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$, подвергнутому электронно-пучковой обработке, на нанотвердость и модуль Юнга

Fig. 4. Dependence of the applied force (F) on the indenter immersion depth (H) when testing the electroexplosive coating of the $\text{TiB}_2\text{--Ag}$ system subjected to electron beam processing for nanohardness and Young's modulus

2.5. Результаты испытаний на износостойкость и коэффициент трения

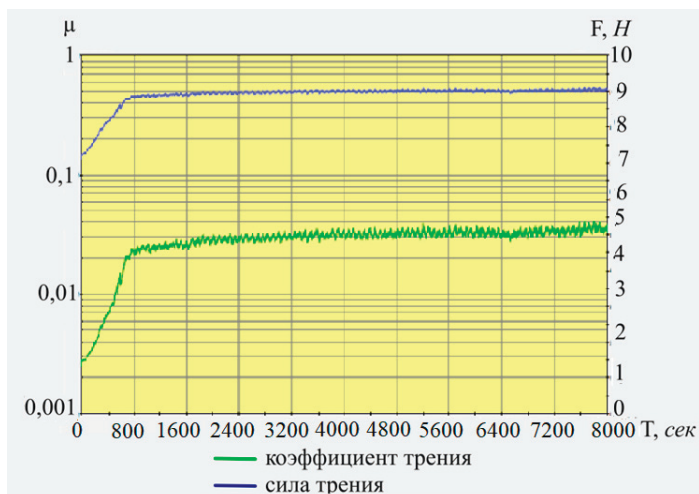


Рис. 5. Зависимости коэффициента трения (зеленая кривая) и силы трения (синяя кривая) от времени испытаний для покрытия системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$

Fig. 5. Dependence of the coefficient of friction (green curve) and friction force (blue curve) on test time for the coating of the $\text{TiB}_2\text{--Ag}$ system

Установлено, что параметр износа (величина, обратная износостойкости) образца с электровзрывным покрытием системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$, подвергнутому электронно-пучковой обработке, составил $3,6 \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. В ранее проведенных исследованиях [32] показано, что параметр износа медной мишени-подложки составил $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. Полученное покрытие обладает наименьшим параметром износа среди покрытий различных систем, полученных методами электровзрывного напыления, электронно-пучковой обработки и азотирования и описанных в [32] к настоящему времени. Коэффициент трения образцов (рис. 5) с покрытием составил 0,47, а медной подложки – 0,67, согласно данным [32]. Полученное покрытие обладает наименьшим коэффициентом трения среди покрытий различных систем, полученных методами электровзрывного напыления, электронно-пучковой обработки и азотирования и описанных в [32] к настоящему времени. То есть сформированное электровзрывное покрытие системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$, подвергнутое электронно-пучковой обработке, обладает наименьшими значениями параметра износа и коэффициента трения среди покрытий, полученных ранее аналогичными методами.

2.6. Микроструктура покрытий

С одной стороны, диборид титана TiB_2 обладает хорошей термической стабильностью и электропроводностью. Однако электропроводность диборида титана меньше электропроводности серебра. Поэтому добавление TiB_2 будет препятствовать непрерывности матричного интерфейса и увеличивать эффект рассеяния свободных электронов, тем самым уменьшая проводимость материала. С другой стороны, TiB_2 препятствует росту зерен материала в процессе формирования покрытия, измельчает зерна и действует как частица вторичной фазы, создавая препятствия движению дислокаций, что имеет положительное влияние на твердость.

Для того чтобы изучить полученное состояние структуры для композиционного покрытия после электровзрывного напыления и электронно-пучковой обработки, использовали рентгеноструктурный анализ (рис. 6 и таблица).

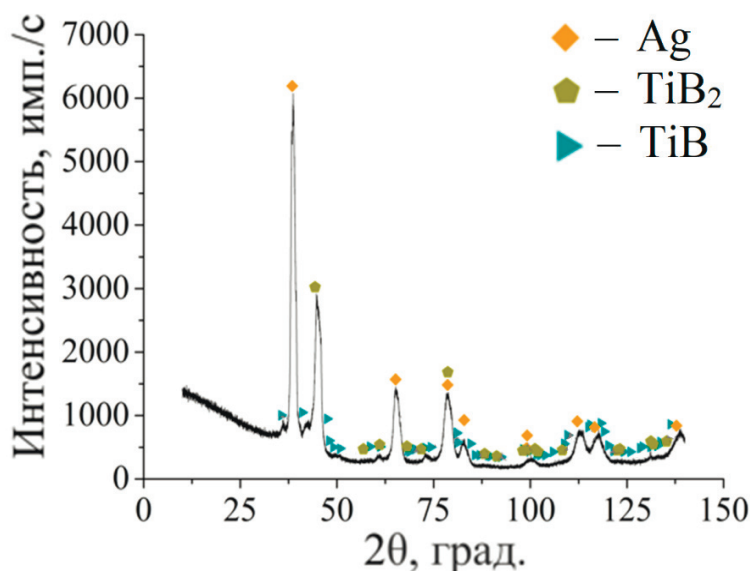


Рис. 6. Участок рентгенограммы электровзрывного покрытия системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$, подвергнутого электронно-пучковой обработке

Fig. 6. Section of the X-ray diffraction pattern of the electro-explosive coating of the $\text{TiB}_2\text{--Ag}$ system subjected to electron beam processing

Результат исследования фазового состава и структурных параметров электровзрывного покрытия системы $\text{TiB}_2\text{--Ag}$, подвергнутого электронно-пучковой обработке

Result of the study of the phase composition and structural parameters of the electro-explosive coating of the $\text{TiB}_2\text{--Ag}$ system subjected to electron beam processing

Фаза	Доля фазы, мас. %	Параметры решетки, Å	Размеры ОКР, нм
Ag	56	$a = 4,0324$	13
TiB_2	41	$a = 3,0342$ $c = 3,2272$	15
TiB	3	$a = 6,1221$ $b = 3,0746$ $c = 4,5616$	32

Посредством рентгеноструктурного анализа установлено, что фазовый состав сформированного покрытия представлен фазами серебра, диборида титана TiB_2 и моноборида титана TiB. В случае фазы серебра происходит искажение параметра кристаллической решетки a до значения $4,0324 \text{ Å}$ в сравнении с табличным значением $4,086 \text{ Å}$. Аналогично для фазы диборида титана происходит искажение параметров кристаллической решетки до значений $a = 3,0342 \text{ Å}$, $c = 3,2272$ в сравнении с табличными значениями $a = 3,0236 \text{ Å}$, $c = 3,2204 \text{ Å}$. В результате комплексного воздействия при формировании покрытия при электровзрывном напылении и электронно-пучковой обработке также происходит формирование фазы моноборида титана с параметрами кристаллической решетки, составляющими значения $a = 6,1221 \text{ Å}$, $b = 3,0746 \text{ Å}$ и $c = 4,5616 \text{ Å}$. Формирование фазы моноборида титана, вероятно, происходит при частичном оплавлении фазы диборида титана и трансфере бора. Данные искажения параметров кристаллических решеток всех фаз покрытия связаны с неравновесными условиями его получения. Электронно-пучковая обработка в данном случае сопровождается не только диспергированием структуры для создания нанокристаллического состояния с целью получения лучших свойств по сравнению с аналогичным покрытием без электронно-пучковой обработки, но и фазовым превращением с образованием новой фазы моноборида титана.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что покрытие имеет весьма однородный рельеф (рис. 7), толщина покрытия составляет 100 мкм . Электронно-пучковая обработка приводит к растеканию неровностей поверхностного рельефа и обеспечению однородности толщины покрытия.

Как и следовало ожидать, данные включения являются диборидом титана, что было убедительно показано методами микрорентгеноспектрального анализа (метод картирования), результаты которого приведены на рис. 8. Часто включения диборида титана в системе «покрытие ($\text{TiB}_2\text{--Ag}$)/ (медь) подложка» наблюдаются в виде скоплений разнообразной формы и размеров (рис. 9). Размер включений диборида титана изменяется в пределах $1\text{--}20 \text{ мкм}$. В совокупности это указывает на формирование в покрытии механической смеси двух фаз – серебра и диборида титана. Однозначно говорить о формировании и идентификации фазы моноборида титана при анализе изображений на прямых шлифах (рис 8, 9) не представляется возможным. Это может быть обусловлено двумя причинами. Первая причина состоит в том, что наличие на изображении, полученном с прямого шлифа, фазы моноборида титана затруднительно из-за того, что содержание фазы моноборида титана (согласно данным рентгеноструктурного анализа, рис. 6) составляет $3 \text{ мас. \%}$. Попадание фазы на фото шлифа носит вероятностный характер и при содержании моноборида титана во всем объеме покрытия $3 \text{ мас. \%}$ это становится затруднительным. Второй причиной является то, что на ЭДС карте распределение бора всегда имеет большую ошибку, которая может доходить до 99% . Поэтому однозначно говорить о формировании фазы моноборида титана, основываясь на наборе характеристического излучения бора, в данном случае не является корректным.

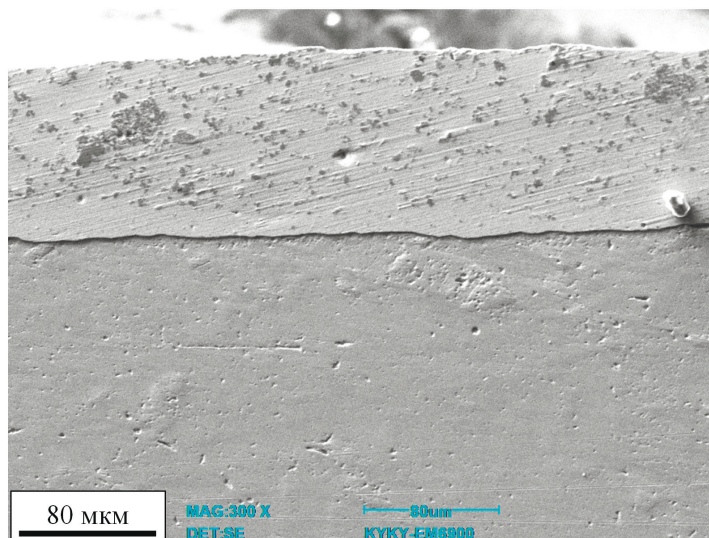


Рис. 7. Структура электровзрывного покрытия системы $\text{TiB}_2\text{-Ag}$ после электронно-пучковой обработки, выявленная методом сканирующей электронной микроскопии на поперечном шлифе

Fig. 7. Structure of the electroexplosive coating of the $\text{TiB}_2\text{-Ag}$ system after electron beam treatment, revealed by scanning electron microscopy on a transverse section

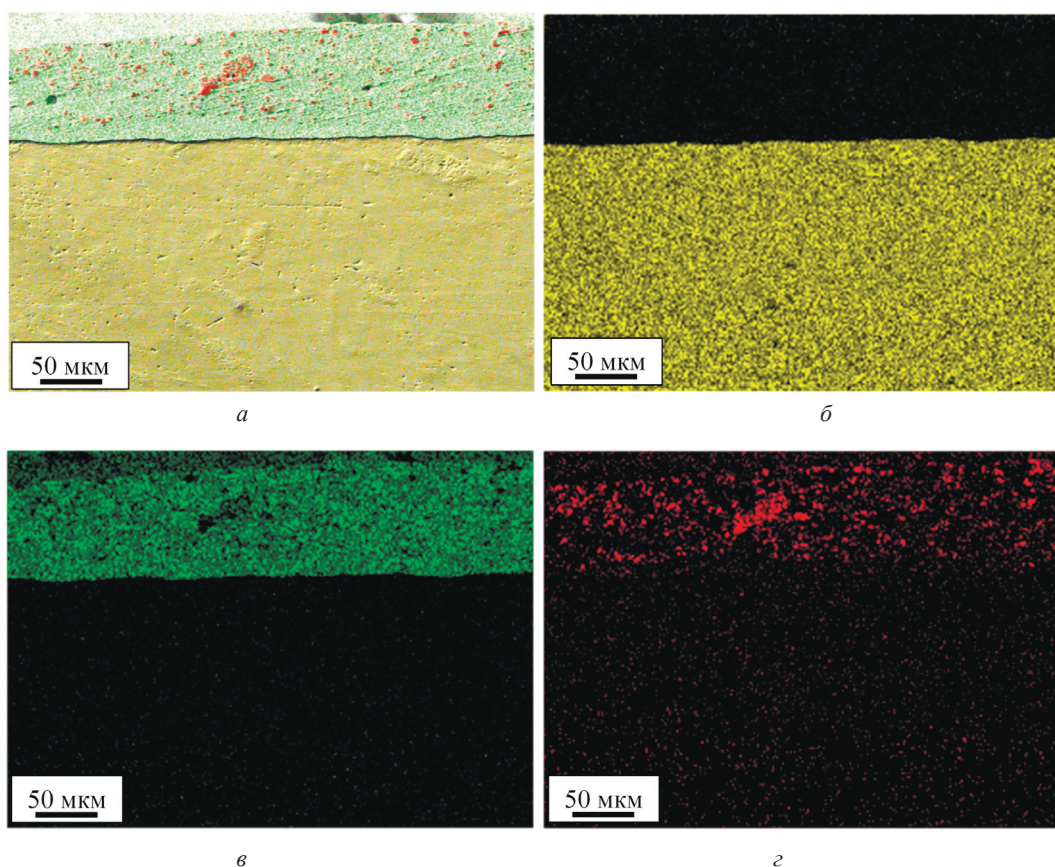


Рис. 8. Изображения структуры системы «покрытие ($\text{TiB}_2\text{-Ag}$)/(медь) подложка» после электронно-пучковой обработки, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов меди (б), серебра (в) и титана (з); а – многослойная карта ЭДС, полученная наложением изображений (б–з)

Fig. 8. Images of the structure of the “coating ($\text{TiB}_2\text{-Ag}$)/(copper) substrate” system after electron beam processing, obtained in the characteristic X-ray radiation of copper (б), silver (в) and titanium (з) atoms; а – multilayer EMF map obtained by overlaying images (б–з)

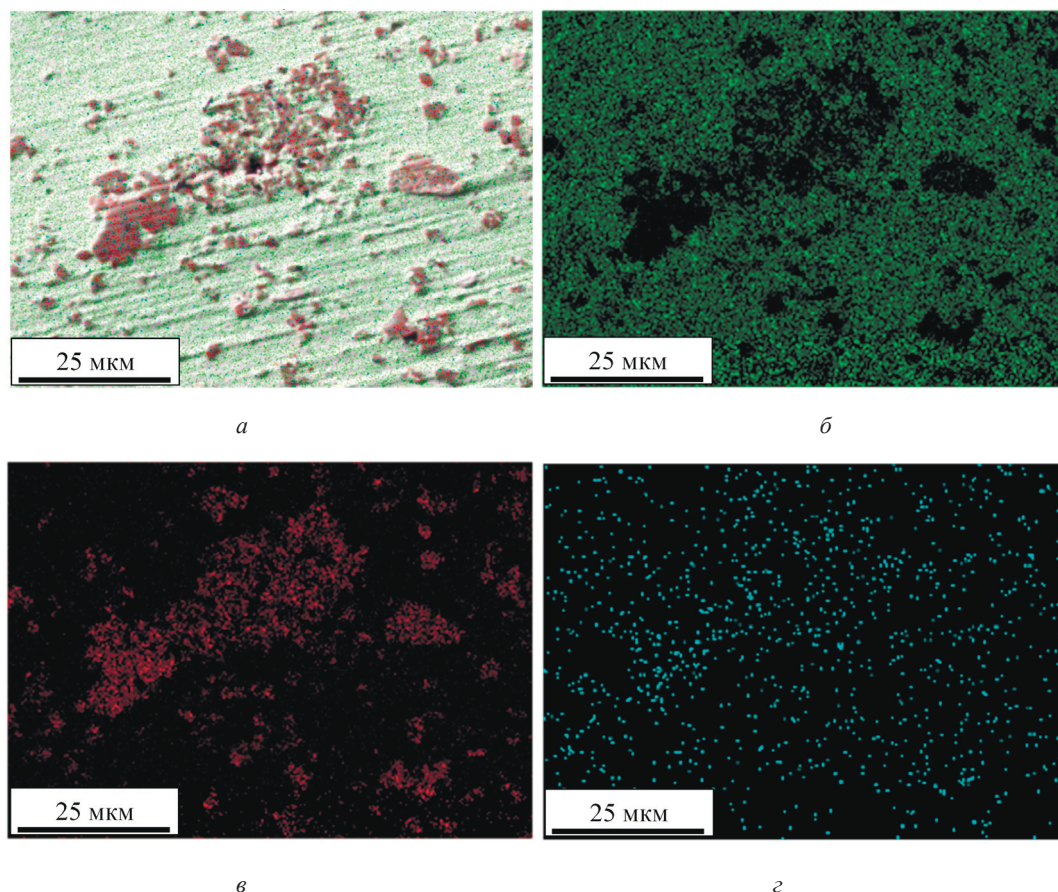


Рис. 9. Изображения структуры системы «покрытие $(\text{TiB}_2\text{-Ag})$ / (медь) подложка» после электронно-пучковой обработки, *а* – многослойная карта ЭДС, *б-г* – изображения, полученные в характеристических рентгеновских излучениях атомов серебра, титана и бора соответственно
 Fig. 9. Images of the structure of the “coating $(\text{TiB}_2\text{-Ag})$ /(copper) substrate” system after electron beam processing, *a* – multilayer EMF map, *б-г* – images obtained in the characteristic X-ray radiation of silver, titanium and boron atoms, respectively

Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии установлено, что в поверхностном слое есть твердый раствор меди в серебре (основная решетка – серебро ГЦК). На дифракциях видны тяжи, предположительно связанные с двойникованием (тонкие пластинки двойников) в серебре. Также медь присутствует в виде шарообразных (либо ограниченных, либо вытянутых ламелями) зерен – другая решетка ГЦК – размеры субмикрористаллические (рис. 10). Помимо этого, надежно зафиксирован диборид титана TiB_2 . Данный борид представляет собой недеформированные зерна и частицы. Контуры в них очень тонкие (белые зерна, обведенные красным кружком) на рис. 11. Судя по рентгеноструктурному анализу, помимо фазы диборида титана, также присутствует фаза моноборида титана TiB . Кроме того, есть множество дисперсных частиц, представленных другими боридами титана. Формирование структуры, основанной на сочетании атомов серебра, титана и бора, также подтверждается данными рис. 12.

В целом, проведенный комплексный анализ структуры методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с применением методик микрорентгеноспектрального анализа, расшифровки микроэлектроннограмм и анализа светлорольных и темнорольных изображений, позволяет утверждать, что размер структурных составляющих исследованного покрытия изменяется от микрокристаллических к субмикрорис-

сталлическим и нанокристаллическим. Фазовый состав образован преимущественно серебром и диборидом титана. Моноборид титана содержится в количестве, не превышающем 3 мас. %. Кроме того, в меньшем количестве присутствуют и другие бориды титана.

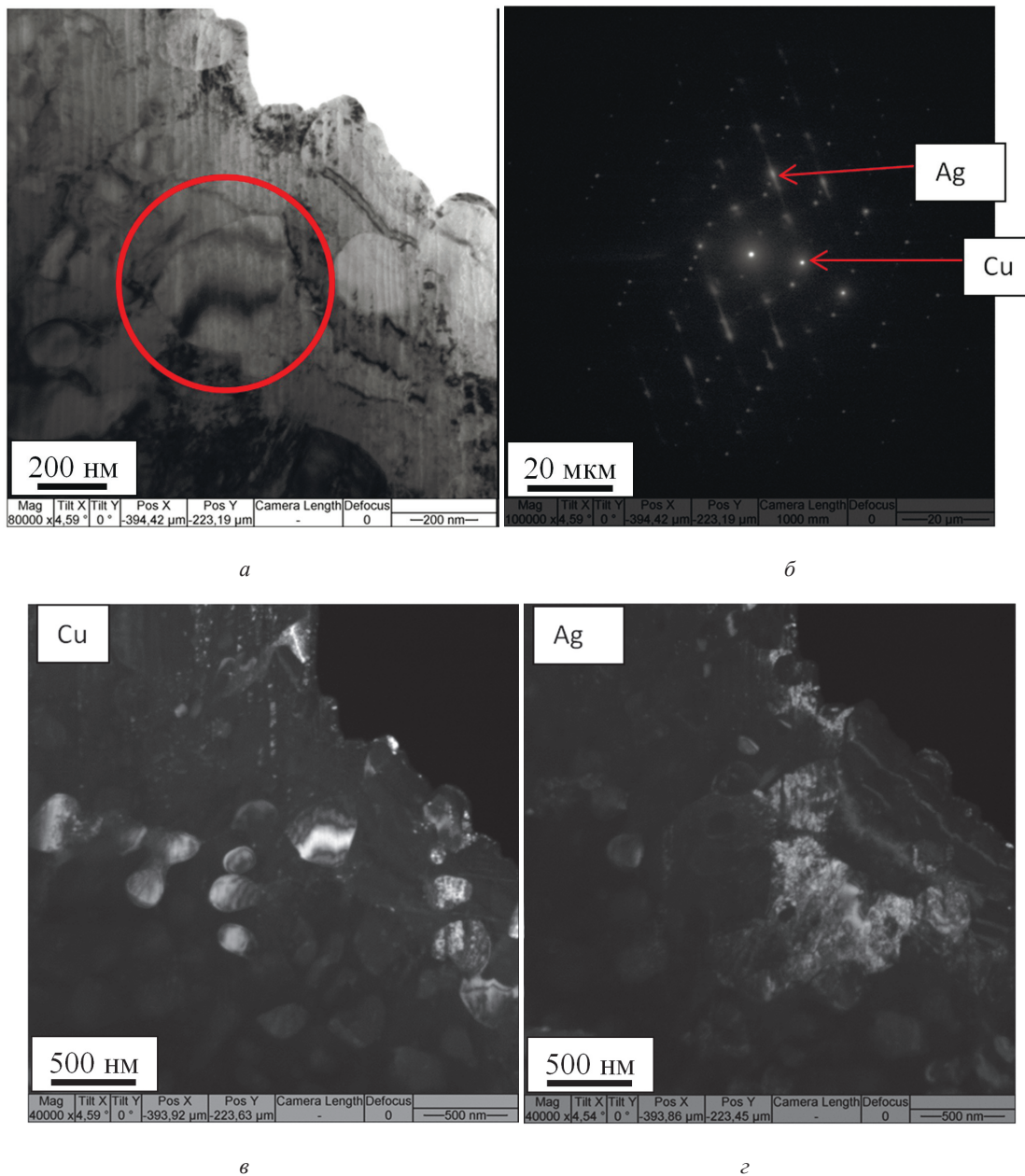
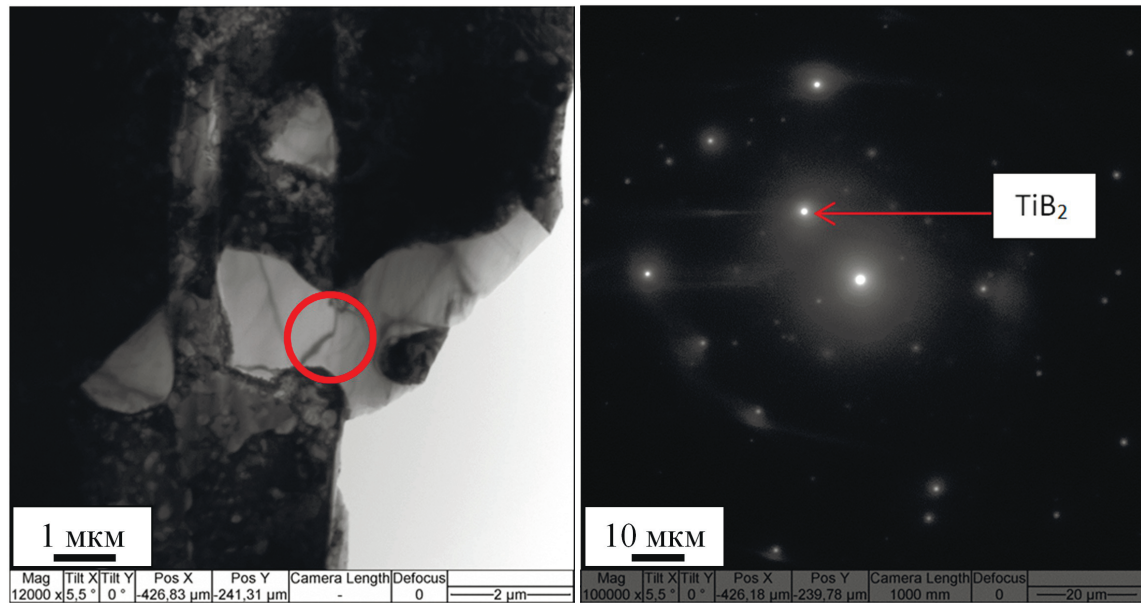


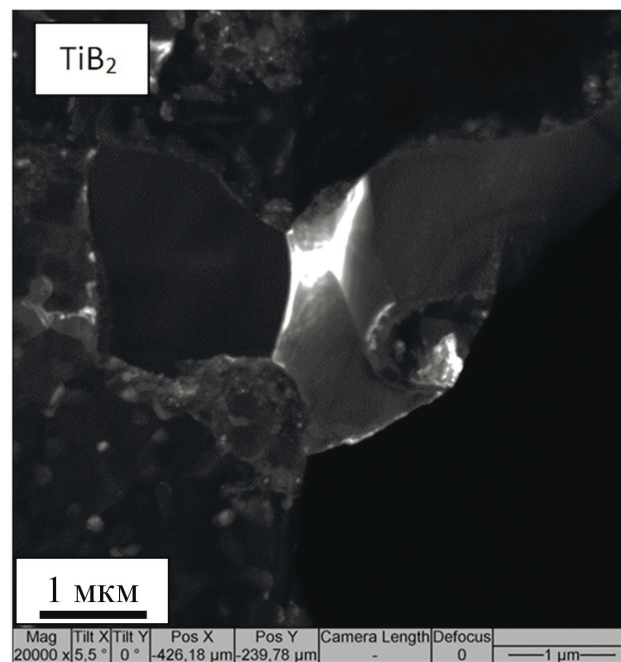
Рис. 10. ПЭМ-изображение структуры системы «покрытие ($\text{TiB}_2\text{-Ag}$)/(медь) подложка» после электронно-пучковой обработки; а – светлопольное изображение; б – микроэлектронграмма; в, г – темнопольные изображения, полученные в рефлексах Cu и Ag

Fig. 10. TEM image of the structure of the “coating ($\text{TiB}_2\text{-Ag}$)/(copper) substrate” system after electron beam processing; a – bright-field image; б – microelectronogram; в, г – dark-field images obtained in Cu and Ag reflections



a

b



c

Рис. 11. ПЭМ-изображение структуры системы «покрытие (TiB₂-Ag)/(медь) подложка» после электронно-пучковой обработки; а – светлостовное изображение; б – микроэлектроннограмма; в – темнопольное изображение, полученное в рефлексии TiB₂

Fig. 11. TEM image of the structure of the “coating (TiB₂-Ag)/(copper) substrate” system after electron beam processing; а – bright-field image; б – microelectronogram; в – dark-field image obtained in the TiB₂ reflection

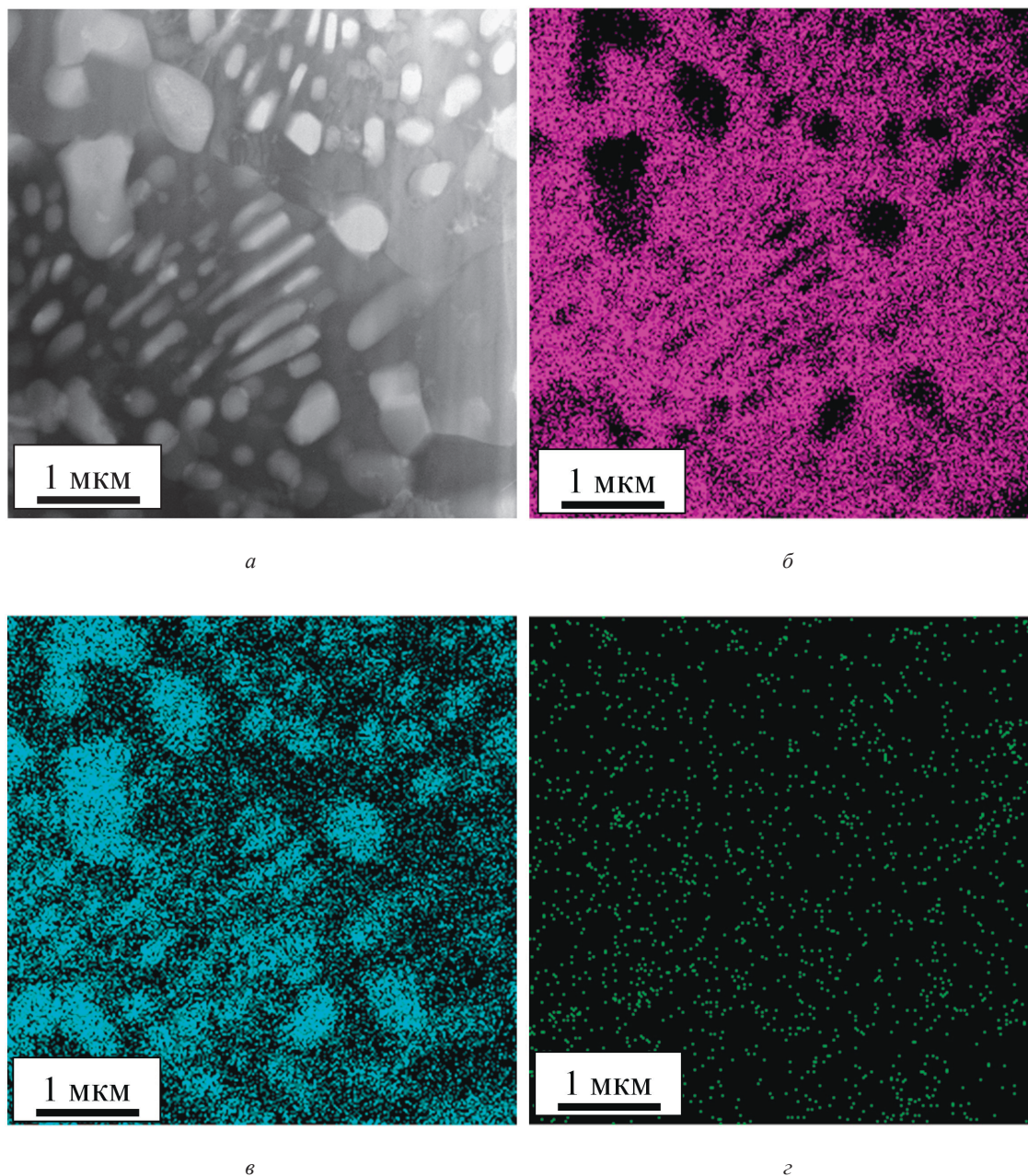


Рис. 12. ПЭМ-изображения структуры системы «покрытие ($\text{TiB}_2\text{-Ag}$)/(медь) подложка» после электронно-пучковой обработки; б – з – изображения участка фольги (а), полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов серебра (б), титана (в) и бора (з).

Изображение (а) получено в STEM режиме работы электронного микроскопа, з – в TEM-режиме работы электронного микроскопа

Fig. 12. TEM images of the structure of the “coating ($\text{TiB}_2\text{-Ag}$)/(copper) substrate” system after electron beam processing; б – з – images of a section of foil (а), obtained in the characteristic X-ray radiation of silver (б), titanium (в) and boron (з) atoms. Image (а) was obtained in the STEM operating mode of the electron microscope, з – in the TEM operating mode of the electron microscope

Заключение

В результате применения двухстадийного метода формирования покрытий, включающего электровзрывное напыление и электронно-пучковую обработку, на медной поверхности впер-

вые получены покрытия, преимущественно образованные серебром и диборидом титана. Толщина покрытий составляет 100 мкм. Покрытия образованы серебряной матрицей с расположенными в ней включениями боридов титана с размерами трех типов: нанокристаллический, субмикрокристаллический и микрокристаллический. Содержание серебра в покрытии составляет, 56 мас. %, диборида титана TiB_2 – 41 мас. %, а на оставшиеся 3 мас. % приходятся прочие бориды титана с преимущественным формированием моноборида титана TiB. Все параметры кристаллической решетки всех формирующихся фаз покрытия искажены относительно табличных значений, что вызвано неравновесным процессом формирования покрытия. Электропроводность покрытия составляет 62,1 МСм/м и выдерживает 7000 циклов коммутаций (включения и отключения) в условиях ускоренных испытаний на электроэрозионную стойкость, при этом электрическое сопротивление изменяется в пределах $R = 10,11\text{--}11,73$ мкОм. Микротвердость по Виккерсу серебряной матрицы составляет 0,251–0,265 ГПа, а включений боридов титана – 25–32 ГПа. Значение нанотвердости составляет $H = 6,08 \pm 0,64$ ГПа, а модуля Юнга $E = 164 \pm 10$ ГПа. Параметр износа покрытия в условиях сухого трения-скольжения составляет 3,6 мм³/Н·м, а коэффициент трения – 0,47. Полученное покрытие превосходит все исследуемые свойства в сравнении с ранее изученными электровзрывными покрытиями различных систем.

Список литературы / References

1. **Slade P. G.** Electrical Contacts: Principles and Applications, Boca Raton, CRC press, 2014, 1268 p.
2. **Braunovic M., Myshkin N. K., Konchits V. V.** Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology, Boca Raton, CRC press, 2017, 672 p.
3. **Kesim M. T., Yu H., Sun Y., Aindow M., Alpay S. P.** Corrosion, oxidation, erosion and performance of Ag/W-based circuit breaker contacts: A review // Corrosion Science. 2018. Vol. 135. P. 12–34.
4. **Zhang H., Wang X. H., Li Y. P., Guo C. S., Zhang C. M.** Preparation and characterization of silver-doped graphene-reinforced silver matrix bulk composite as a novel electrical contact material // Appl. Phys. A. 2019. Vol. 125. No. 2. P. 1–9.
5. **Pons F., Cherkaoui M., Ilali I., Dominiak S.** Evolution of the AgCdO contact material surface microstructure with the number of arcs // J. Electron. Mater. 2010. Vol. 39. No. 4. P. 456–463.
6. **Teixeira F. D. S. M., de Carvalho Peres A. C., Gomes T. S., Visconte L. L. Y., Pacheco E. B. A. V.** A Review on the Applicability of Life Cycle Assessment to evaluate the technical and environmental properties of waste electrical and electronic equipment // Journal of Polymers and the Environment. 2021. Vol. 29. P. 1333–1349.
7. **Cosovic V., Cosovic A., Talijan N., Zivkovic D., Zivkovic Z.** State of the art and challenges in development of electrical contact materials in the light of the RoHS directive // Sci. Sinter. 2012. Vol. 44. No. 2. P. 245–253.
8. **Wang J., Liu W., Li D. M., Wang Y. P.** The behavior and effect of CuO in Ag/SnO₂ materials // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 588. P. 378–383.
9. **Wei Z. J., Zhang L. J., Shen T., Qiao Z., Yang H., Fan X.** Effects of oxide-modified spherical ZnO on electrical properties of Ag/ZnO electrical contact material // J. Mater. Eng. Perform. 2016. Vol. 25. No. 9. P. 3662–3671.
10. **Zhou X. L., Cao J. C., Li J. T., Chen J. C., Peng Y. Y., Zhang K. H.** Effect of severe plastic deformation on microstructures and properties of AgCuO composites // Adv. Mater. Res. 2010. Vol. 177. P. 49–53.
11. **Sleziona J., Wiczorek J., Dyzia M.** Mechanical properties of silver matrix composites reinforced with ceramic particles // J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 2006. Vol. 17. No. 1–2. P. 165–168.

12. **Biyik S., Arslan F., Aydin M.** Arc-erosion behavior of boric oxide-reinforced silverbased electrical contact materials produced by mechanical alloying // *J. Electron. Mater.* 2015. Vol. 44. No. 1. P. 457–466.
13. **Slade P., Kossowsky R., Aspden R., Bratton R.** The use of ceramic matrices infiltrated with silver for electric contact applications // *IEEE Trans. Parts, Hybrids.* 1974. Vol. 10. No. 1. P. 37–42.
14. **Wang X., Li G., Zou J., Liang S., Fan Z.** Investigation on preparation, microstructure, and properties of $AgTiB_2$ composite // *J. Compos. Mater.* 2011. Vol. 45. No. 12. P. 1285–1293.
15. **Barsoum M. W.** The $MN+1AXN$ phases: a new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates // *Prog. Solid State Chem.* 2000. Vol. 28. No. 1–4. P. 201–281.
16. **Sun Z. M.** Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // *Int. Mater. Rev.* 2011. Vol. 56. No. 3. P. 143–166.
17. **Wang X. H., Zhou Y. C.** Layered machinable and electrically conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 ceramics: a review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26. No. 5. P. 385–416.
18. **Huang X. C., Feng Y., Qian G., Zhang J. C., Zhang X. B.** Influence of breakdown voltages on arc erosion of a Ti_3AlC_2 cathode in an air atmosphere // *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 13. P. 10601–10605.
19. **Liu M., Chen J., Cui H., Liu S., Sun X., Xie M.** Temperature-driven deintercalation and structure evolution of Ag/Ti_3AlC_2 composites // *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. No. 15. P. 18129–18134.
20. **Ding J. X., Tian W. B., Wang D. D., Chen J., Yang Y., Sun Z. M.** Corrosion and degradation mechanism of Ag/Ti_3AlC_2 composites under dynamic electric arc discharging // *Corrosion Sci.* 2019. Vol. 156. P. 147–160.
21. **Zhang M., Tian B. W., Zhang P. G., Ding J. X., Zhang Y. M., Sun Z. M.** Microstructure and properties of $Ag-Ti_3SiC_2$ contact materials prepared by pressureless sintering // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2018. Vol. 25. No. 7. P. 810–816.
22. **Wang D. D., Tian W. B., Lu C. J., Ding J. X., Zhu Y. F., Zhang M., Zhang P. G., Sun Z. M.** Comparison of the interfacial reactions and properties between Ag/Ti_3AlC_2 and Ag/Ti_3SiC_2 electrical contact materials // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 857. P. 157588.
23. **Huang X., Feng Y., Ge J., Li L., Li Z., Ding M.** Arc erosion mechanism of $Ag-Ti_3SiC_2$ material // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 817. P. 152741.
24. **Ding J. X., Tian W. B., Wang D. D., Zhang P. G., Chen J., Sun Z. M.** Arc Erosion and degradation mechanism of Ag/Ti_2AlC composite // *Acta Metall. Sin.* 2019. Vol. 55. No. 5. P. 627–637.
25. **Ding J. X., Huang P. Y., Zha Y. H., Wang D., Zhang P. G., Tian W. B., Sun Z. M.** Highpurity Ti_2AlC powder: preparation and application in Ag-based electrical contact materials // *J. Inorg. Mater.* 2020. Vol. 35. No. 6. P. 729–734.
26. **Ding J. X., Tian W. B., Zhang P. G., Zhang M., Chen J., Zhang Y., Sun Z. M.** Preparation and arc erosion properties of Ag/Ti_2SnC composites under electric arc discharging // *Journal of Advanced Ceramics.* 2019. Vol. 8. No. 1. P. 90–101.
27. **Ding J. X., Tian W. B., Wang D. D., Zhang P. G., Chen J., Zhang Y., Sun Z. M.** Microstructure evolution, oxidation behavior and corrosion mechanism of Ag/Ti_2SnC composite during dynamic electric arc discharging // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 785. No. 1. P. 1086–1096.
28. **Romanov D. A., Moskovskii S. V., Gromov V. E.** Surface Structure Modification and Hardening of Al-Si Alloys, Boca Raton, CRC press, 2020, 266 p.

Сведения об авторах

Почетуха Василий Витальевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Романов Денис Анатольевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник

Вашук Екатерина Степановна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

Филяков Артем Дмитриевич, младший научный сотрудник

Громов Виктор Евгеньевич, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник

Information about the Authors

Vasily V. Pochetukha, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher

Denis A. Romanov, Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher

Ekaterina S. Vashchuk, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher

Artem D. Filyakov, Without an Academic Degree, Junior Researcher

Denis A. Romanov, Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher

*Статья поступила в редакцию 14.10.2023; одобрена после рецензирования 05.12.2023;
принята к публикации 05.03.2024*

*The article was submitted 14.10.2023; approved after reviewing 05.12.2023;
accepted for publication 05.03.2024*