

УДК 66.017:66.018.2

## ДЕТОНАЦИОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ МЕДИ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

А. Е. Чесноков, А. В. Смирнов, И. С. Батраев\*, Т. М. Видюк

Институт теоретической и прикладной механики  
им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

\* Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

E-mails: chae@itam.nsc.ru, asmirnov\_04@mail.ru, ibatraev@gmail.com, vidyuk@itam.nsc.ru

Исследуется напыление из порошков меди: исходного марки ПМС-1, механически обработанного в высокоэнергетической планетарной мельнице, а также сфероидизированного в плазменной струе. С использованием детонационного комплекса ССДС2000 получены медные покрытия высокой плотности. Микротвердость покрытий  $HV_{0,1}$ , полученных из исходного и механически обработанного порошков меди, увеличивается от 110 до 160 и от 150 до 185 соответственно, микротвердость покрытий из сфероидизированного порошка составила  $HV_{0,1} = 165$ . Проведен рентгенофазовый анализ, данные которого свидетельствуют о том, что в процессе напыления происходит частичное восстановление оксида меди.

**Ключевые слова:** детонационное напыление, медные покрытия, высокоэнергетическая планетарная мельница, микротвердость, область когерентного рассеяния, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.15372/PMTF20200618

**Введение.** Медь, обладающая уникальными физическими и химическими свойствами, используется в таких областях, как электроника и электротехника, газовая и тепловая энергетика, транспорт, медицина и др. Использование сплавов меди с металлами (олово, цинк, никель и т. д.) расширяет область ее применения [1], что приводит к сокращению запасов медной руды и росту ее стоимости. Нанесение покрытий из меди на рабочую поверхность детали из более дешевого материала, такого как алюминий или сталь, позволяет существенно экономить медное сырье и снизить стоимость конечного продукта. Большое количество работ, посвященных получению медных покрытий и исследованию их механических свойств, морфологии поверхности и микроструктуры, подтверждают ак-

---

Результаты исследований по механической и плазменной обработке частиц меди, представленные в разделе “Методика эксперимента”, получены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-19-00335). Результаты исследований, представленные в разделе “Детонационное напыление порошков меди”, получены в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. (код проекта АААА-А17-117030610124-0) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Механика” (Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН).

© Чесноков А. Е., Смирнов А. В., Батраев И. С., Видюк Т. М., 2020

туальность настоящей работы. Например, авторы [2] предложили использовать вместо медных электрических контактов контакты, изготовленные из алюминия с многослойными проводящими чередующимися медными и алюминиевыми детонационными покрытиями. В работе [3] на основе метода коаксиального энергетического осаждения разработана технология напыления медного покрытия, с помощью которой на внутреннюю и внешнюю поверхности цилиндрических деталей из нержавеющей стали можно наносить покрытия, характеризующиеся равномерной плотной структурой и высокой адгезией. В [4] изучались коррозионные свойства медных покрытий, полученных методом холодного газодинамического напыления на подложках из углеродистой стали, и проведено их сравнение с коррозионными свойствами меди.

Как правило, в технологиях газотермического и холодного газодинамического напыления основное внимание уделяется установлению взаимосвязи режимов напыления и интегральных эксплуатационных характеристик покрытия [5]. В работе [6] исследовались механические и физические свойства медных покрытий, полученных путем плазменного напыления. В работе [7] показано, что форма и структура напыляемых частиц также оказывают значительное влияние на выбор режима напыления, микроструктуру и свойства напыленных покрытий.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование влияния на процесс напыления и физические свойства детонационных покрытий порошков меди, морфология и структура которых изменены с помощью предварительных высокоэнергетических воздействий.

**Методика эксперимента.** В экспериментах использовался порошок меди марки ПМС-1. Механическая обработка порошка проводилась в планетарной мельнице “Активатор-2SL”, имеющей два барабана объемом 250 мл каждый, с внутренним радиусом 42,5 мм; масса загружаемых шаров составляет 160 г для каждого барабана, ускорение мелющих тел равно  $117g$ , масса загрузки обрабатываемого материала — 30 г. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 5 мм. Обработка порошка проводилась в воздушной атмосфере в течение 180 с. Определение объемного и счетного распределений частиц проводилось на анализаторе размеров частиц ( $0,04 \div 2000$  мкм) LS 13 320 (Beckman Coulter). Удельная площадь поверхности образцов определялась с помощью метода Брюнера — Эммета — Теллера по результатам тепловой десорбции аргона. Перед проведением измерений все образцы прогревались в потоке газов Ar и He при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Рентгенофазовый анализ исходного и обработанного материалов проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Морфология поверхности и структура частиц и покрытий определялись с помощью электронного микроскопа Evo MA15 (Carl Zeiss) и детектора обратно рассеянных электронов, оснащенного приставкой для проведения микрорентгеноспектрального анализа (Oxford Instruments X-Max 80 мм<sup>2</sup>, Великобритания).

Детонационные покрытия были получены с использованием комплекса детонационного напыления CCDS2000 (computer controlled detonation spraying), разработанного в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН [8]. Для напыления использовалась ацетиленокислородная взрывчатая смесь эквимольного состава:  $\nu_{\text{O}_2}/\nu_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1,07$ . Объем взрывчатой смеси варьировался в диапазоне  $30 \div 60\%$  объема двухсекционного профилированного ствола с камерой сгорания диаметром 20 мм и длиной 700 мм и дульной секцией диаметром 16 мм и длиной 300 мм. В качестве газа-носителя использовался азот. Напыление образцов проводилось на расстоянии 200 мм от них. Покрытия напылялись на подложки из стали марки Ст.3, толщина покрытия составляла приблизительно 300 мкм. При нанесении покрытий определялся коэффициент использования порошка  $K$ , измеряемый в процентах как отношение массы напыленного материала к массе материала, инжектиро-

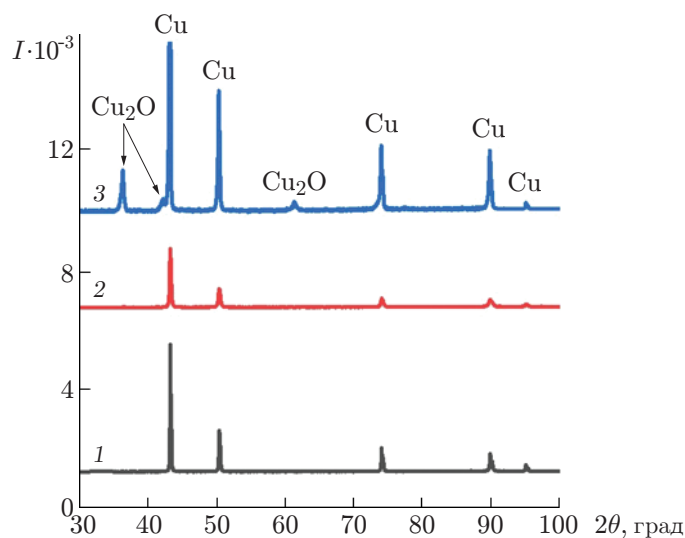


Рис. 1. Рентгенограммы поверхности исходных (1), механически обработанных (2) и сфероидизированных (3) частиц порошка меди

ванного в ствол детонационной установки. Предварительно с помощью программного кода ЛН [9] рассчитывались температура и скорость частиц в зависимости от их среднеобъемного размера.

Для исследования микроструктуры, пористости и микротвердости покрытий на оборудовании для подготовки образцов STRUERS Tegramin 20 были подготовлены шлифы поперечного сечения. Пористость покрытий определялась с помощью прикладного пакета программ Image Analysis Software, поставляемого вместе с металлографическим микроскопом OLYMPUS GX-51. Микротвердость покрытий измерялась с использованием метода Виккерса с нагрузкой 100 г на твердомере DuraScan-50.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Механическая обработка порошков в мельницах планетарного типа сопровождается интенсивным воздействием мелющих тел на частицы порошка. При пластической деформации частиц выделяется большое количество тепла, а температура в зоне контакта вследствие трения скольжения может достигать температуры плавления одного из материалов [10], таким образом, могут наблюдаться химические реакции между отдельными фазами частиц и газовой атмосферой барабанов. Обработка металлических, оксидных, композиционных и других порошков с использованием плазменного оборудования позволяет получать с высокой производительностью сферические частицы порошка. В работе [11] показано, что при взаимодействии расплавленного материала частицы с распределенными по ее объему газовыми включениями (воздух) в процессе плазменной обработки происходит локальное окисление меди. Было проведено рентгенофазовое исследование исходных, механически обработанных и сфероидизированных частиц порошка. Рентгенограммы поверхности частиц порошка (рис. 1) свидетельствуют о наличии пиков, соответствующих фазе меди (ICDD PDF-2, 2004 г., карточка № 4-836). Заметим, что в сфероидизированном порошке доля оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  (ICDD PDF-2, 2004 г., карточка № 78-2076) не превышает 7 %.

**Детонационное напыление порошков меди.** В таблице представлены обобщенные характеристики частиц напыляемых порошков: минимальный  $d_{\min}$ , средний  $d_{\text{mean}}$  и максимальный  $d_{\max}$  размеры частиц основной фракции, насыпная плотность материала  $\rho$ ,

Характеристики частиц напыляемых порошков

Напыляемый порошок	$d_{\min}$ , мкм	$d_{\text{mean}}$ , мкм	$d_{\max}$ , мкм	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	HV <sub>0,025</sub>	$D$ , нм	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г
Медь	12,34	40,46	70,06	1960	—	50,27	0,15
Медь, механически обработанная в течение 180 с (размер частиц менее 90 мкм)	20,09	65,06	95,60	3400	147 ± 10,59	37,21	0,20
Медь сфероидизированная	22,58	55,60	89,64	4140	130 ± 11,32	—	0,18

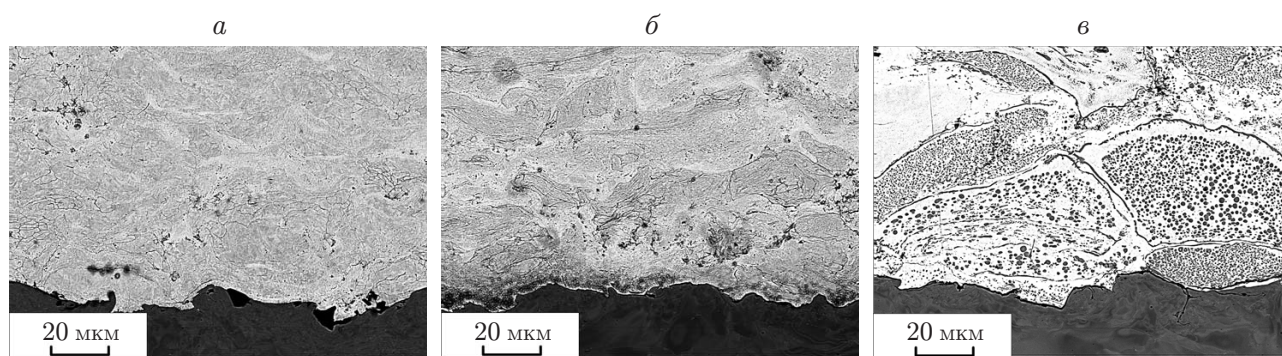


Рис. 2. Микрофотографии шлифа поперечного среза покрытия, полученного при степени заполнения ствола продуктами детонации  $s = 40\%$ :

*a* — исходные частицы меди, *б* — механически обработанные, *в* — сфероидизированные

микротвердость частиц, размер области когерентного рассеяния  $D$ , удельная площадь поверхности  $S_{\text{уд}}$ .

Для получения детонационных покрытий степень заполнения ствола варьировалась в диапазоне  $s = 30 \div 60\%$  с шагом  $10\%$ . Были рассчитаны скорость и температура напыляемых частиц различного размера при различных значениях степени заполнения ствола. При степени заполнения ствола взрывчатой смесью  $s = 30, 40\%$  частицы меди имеют относительно низкую скорость (приблизительно  $400$  м/с) и температуру ниже температуры плавления меди. При увеличении степени заполнения ствола взрывчатой смесью скорость и температура напыляемых частиц увеличиваются. При степени заполнения ствола продуктами детонации до  $50\%$  частицы среднего размера нагреваются до температуры плавления; увеличение степени заполнения ствола до  $60\%$  приводит к их перегреву.

Для микроструктурных исследований были подготовлены шлифы поперечного сечения образцов (рис. 2). Видно, что структура покрытий плотная, существенные дефекты в виде трещин и расслоений отсутствуют. Соударение отдельной частицы с подложкой приводит к ее полной объемной деформации, изменению ее формы и структуры. Структура деформированного материала (сплэта) в отличие от соответствующей структуры исходной частицы напыляемого материала является плотной.

На рис. 3, *a* представлена зависимость коэффициента использования порошка  $K$  от степени заполнения ствола продуктами детонации  $s$ . Следует отметить, что при степени заполнения  $s = 30\%$  покрытие формируется только при напылении сфероидизированного порошка меди. Значение  $K$  увеличивается при увеличении степени заполнения ствола вплоть до значения  $s = 60\%$ .

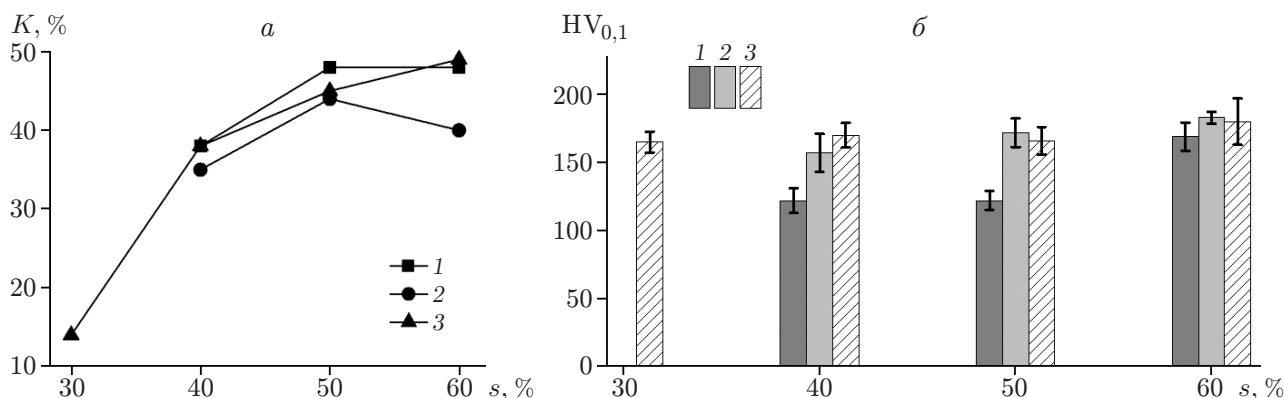


Рис. 3. Зависимости от степени заполнения ствола продуктами детонации коэффициента использования порошка (а) и микротвердости покрытий (б), полученных при напылении исходных (1), механически обработанных (2) и сфероидизированных (3) частиц (вертикальные линии — величина погрешности)

Макро- и микротвердость рассматриваются, как правило, в качестве косвенной характеристики износостойкости и (или) плотности получаемых покрытий. Известно, что микротвердость медного материала, полученного методом прокатывания, равна  $HV_{0,1} = 100 \pm 14$ , прутка —  $HV_{0,1} = 151 \pm 14$ . Из рис. 3, б следует, что увеличение степени заполнения ствола взрывчатой смесью приводит к более интенсивному тепловому и химическому воздействию продуктов детонации на частицы напыляемого материала, последующему изменению структуры и фазового состава формирующихся покрытий с повышенной микротвердостью материала. По мере увеличения скорости и температуры напыляемых частиц увеличивается степень их деформации при осаждении на подложку, что приводит к увеличению плотности материала покрытия. В работе [12] отмечено, что при достижении определенных температур отдельные фазы композитных частиц могут вступать в реакции с компонентами газовой атмосферы. Результаты рентгенофазового анализа поверхности напыленных покрытий показывают, что при взаимодействии фазы оксида меди с продуктами детонации происходит восстановление меди (см. рис. 1, 4, в). Для покрытий, полученных из исходных и механически обработанных частиц меди, изменений в фазовом составе материала не обнаружено (рис. 4, а, б). Однако “размазывание” главного пика свидетельствует об уменьшении области когерентного рассеяния, что приводит к увеличению микротвердости материала. На рис. 5 представлена зависимость размера области когерентного рассеяния материала покрытия от режима напыления.

Отмечено, что материал покрытий, полученных из механически обработанных и сфероидизированных частиц меди, при прочих равных условиях для степени заполнения ствола  $s = 50$  % имеет одинаковые области когерентного рассеяния (см. рис. 5) и соответственно одинаковые значения микротвердости (см. рис. 3, б), но различную структуру.

**Заключение.** В работе исследовались детонационные покрытия, полученные из порошка меди марки ПМС-1: исходного, механически обработанного в планетарной мельнице, а также подвергнутого сначала механической обработке, а затем сфероидизации в плазменной струе.

При одновременном увеличении скорости частиц, их температуры и степени заполнения ствола ( $s = 40, 50, 60$  %) значение коэффициента использования порошка увеличивается с 14 до 48 %. Увеличивается микротвердость  $HV_{0,1}$  покрытия, напыленного из исходного порошка (от 110 до 160) и из механически обработанного (от 150 до 185). Мик-

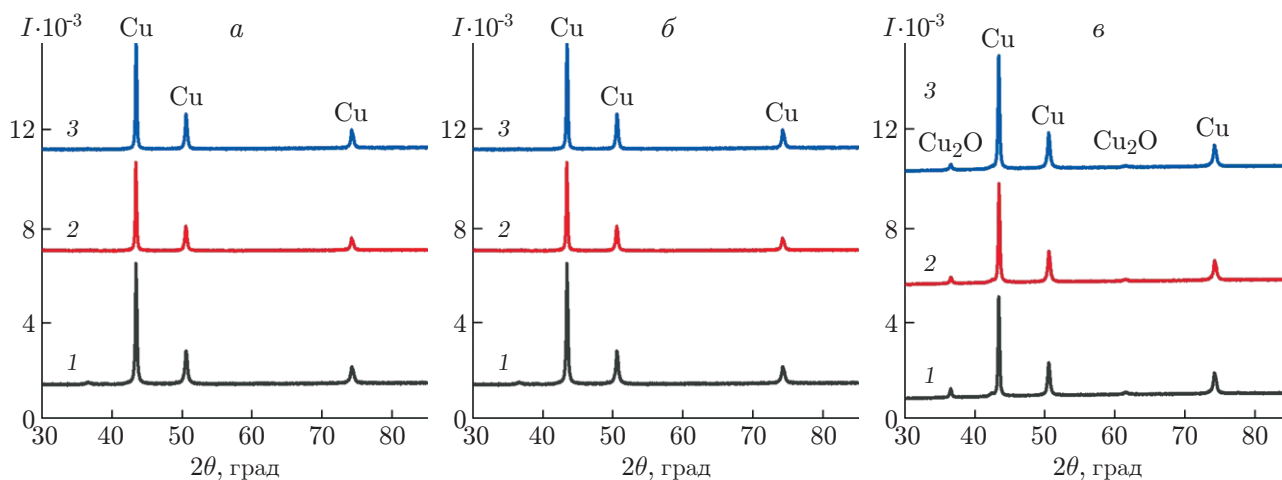


Рис. 4. Рентгенограммы поверхности покрытий, полученных при напылении исходных (а), механически обработанных (б) и сфероидизированных (в) частиц при различной степени заполнения ствола взрывчатой смесью:

1 —  $s = 40\%$ , 2 —  $s = 50\%$ , 3 —  $s = 60\%$

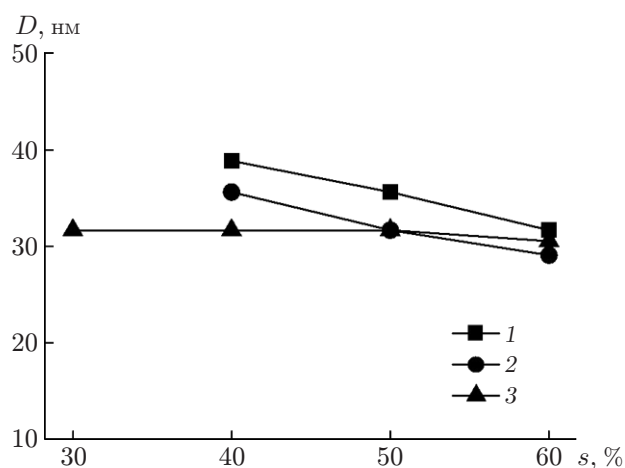


Рис. 5. Зависимость размера области когерентного рассеяния меди в материале покрытия от степени заполнения ствола взрывчатой смесью при напылении исходных (1), механически обработанных (2), сфероидизированных (3) частиц меди

ротвердость покрытия из сфероидизированного порошка не меняется ( $HV_{0,1} = 165$ ), в этом случае в процессе напыления происходит восстановление меди из ее оксида.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Chen X., Li X., Yan H., Wang X.** Explosive compact-coating of tungsten-copper alloy to a copper surface // Inst. Phys. Publ.: Materials Res. Express. 2017. V. 4. 036502.
2. **Rogozhin P. V., Gallyamov A. R., Ganigin S. Y., et al.** Technological aspects of detonation coating on working surfaces of electrical contacts on the basis of the alloy AD-31 with a copper sublaser // Modern Appl. Sci. 2015. V. 9, N 4. P. 1–11.

3. **Ahmad I., Chapman S. F., Velas K. M., Krishnan M.** New configuration for efficient and durable copper coating on the outer surface of a tube // *Phys. Rev. Accel. Beams*. 2017. V. 20. 033502.
4. **Partovi-Nia R., Ramamurthy S., Zagidulin D., et al.** Corrosion of cold spray deposited copper coating on steel substrates // *Corrosion*. 2015. V. 71. P. 1237–1247.
5. **Chatha S. S., Hazoor S. S., Sidhu B. S.** Characterisation and corrosion-erosion behaviour of carbide based. Thermal spray coatings // *J. Minerals Materials Charact. Engng.* 2012. V. 11. P. 569–586.
6. **Yang K., Liu M., Deng C.** Adhesion strength of Cu coating on substrate at different temperatures // *Surface Engng.* 2014. V. 30. P. 814–821.
7. **Солоненко О. П.** Критериальные условия формирования полых микросфер при плазменной обработке агломерированных частиц // *Теплофизика и аэромеханика*. 2014. Т. 21, № 6. С. 767–778.
8. **Ulianitsky V. Yu., Shtertser A. A., Zlobin S. B., Smurov I. Yu.** Computer-controlled detonation spraying: from process fundamentals toward advanced applications // *J. Thermal Spray Technol.* 2011. V. 20, N 4. P. 791–801.
9. **Gavrilenko T. P., Nikolaev Yu. A., Ulianitsky V. Yu., et al.** Computational code for detonation spraying process // *Proc. of the Intern. thermal spray conf., Nice (France), May 25–28, 1998*. Materials Park: ASM Intern., 1998. P. 1475–1483.
10. **Chesnokov A. E., Smirnov A. V., Vidyuk T. M.** Impact of the rate of input of specific energy on the ball milling of aluminium in a planetary mill // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1404. 012012.
11. **Smirnov A. V., Chesnokov A. E., Vidyuk T. M.** Formation of the internal structure of copper particles during their ball milling followed by spheroidization // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1404. 012045.
12. **Ulianitsky V. Y., Dudina D. V., Batraev I. S., et al.** The influence of the in-situ formed and added carbon on the formation of metastable Ni-based phases during detonation spraying // *Materials Lett.* 2016. V. 181. P. 127–131.

*Поступила в редакцию 12/III 2020 г.,  
после доработки — 24/III 2020 г.  
Принята к публикации 30/III 2020 г.*

---