

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ NEW TECHNOLOGICAL PROCESSES AND EQUIPMENT

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)
УДК 549:54.055
DOI: 10.18503/1995-2732-2023-21-2-85-101



СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА, ЗОЛОТА И АЗОТА, ПОЛУЧЕННЫХ НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ КОМПЛЕКСНЫМ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Почетуха В.В.¹, Романов Д.А.¹, Ващук Е.С.², Филяков А.Д.¹, Иванов Ю.Ф.³, Гостевская А.Н.¹

¹ Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

² Филиал Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске, Россия

³ Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

Аннотация. В настоящей работе с помощью комбинированной обработки получено покрытие W-Au толщиной от 120 до 190 мкм на медной подложке. Впервые изучены структурно-фазовые состояния и свойства электроэрозионностойких покрытий на медных электрических контактах системы W-Au-N. На границе контакта покрытия и подложки выявлено формирование переходной зоны, обогащенной атомами золота. Показано, что атомы золота проникают в подложку, формируя протяженные прослойки вдоль границ зерен меди, свидетельствующие о сплавлении покрытия и подложки. Методами микрорентгеноспектрального анализа выявлены островки вольфрама в слое золота, что свидетельствует о неоднородном элементном составе покрытия. Методами рентгенофазового анализа выявлен многофазный состав покрытия: W, Cu₁₂₈Au₂₇₂, Au_{0.2}Cu_{0.8}, Cu_{0.25}Au_{0.75}. Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии дополнительно установлено формирование в покрытии частиц нитридов меди и нитридов вольфрама, размеры которых изменяются в пределах от 1,1 до 1,29 ГПа и снижается по мере удаления от поверхности покрытия. Модуль Юнга изменяется подобным образом и снижается при удалении от поверхности к границе контакта покрытия и подложки. Показано, что параметр износа покрытия составляет $1,3 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м, что более чем в 56 раз меньше параметра износа меди. Коэффициент трения покрытия составляет 0,3, что соответствует коэффициенту трения подложки. Можно предположить, что высокие трибологические свойства формируемого покрытия обусловлены наличием наноразмерных частиц нитридных фаз. Изученный нами способ позволяет расширить банк данных о физических процессах и механизмах формирования структурно-фазовых состояний и свойств электроэрозионностойких покрытий на медных электрических контактах системы W-Au-N с использованием электровзрывного напыления, электронно-пучковой обработки и азотирования. Целью работы является получение покрытия системы золото-вольфрам на медной подложке, изучение его физико-механических свойств, а также структурно-фазового состава после воздействия электронного пучка и азотирования.

Ключевые слова: низкоэнергетичный импульсный электронный пучок, азотирование, золото, вольфрам, медь

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0809-2021-0013. Электровзрывное напыление произведено с использованием оборудования лаборатории электровзрывного напыления высоконадежных покрытий СибГИУ, создана согласно постановлению Правительства Кемеровской области – Кузбасса № 632 от 19 сентября 2022 г., соглашение № 8. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет».

© Почетуха В.В., Романов Д.А., Ващук Е.С., Филяков А.Д., Иванов Ю.Ф., Гостевская А.Н., 2023

Для цитирования

Структура и свойства покрытий на основе вольфрама, золота и азота, полученных на медной подложке комплексным электрофизическим методом / Почетуха В.В., Романов Д.А., Ващук Е.С., Филяков А.Д., Иванов Ю.Ф., Гостевская А.Н. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2023. Т. 21. №2. С. 85-101. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2023-21-2-85-101>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF COATINGS BASED ON TUNGSTEN, GOLD AND NITROGEN OBTAINED ON A COPPER SUBSTRATE BY AN INTEGRATED ELECTROPHYSICAL METHOD

Pochetukha V.V.¹, Romanov D.A.¹, Vashchuk E.S.², Filyakov A.D.¹, Ivanov Yu.F.³, Gostevskaya A.N.¹

¹ Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

² Branch of Gorbachev Kuzbass State Technical University, Prokopyevsk, Russia

³ Institute of High Current Electronics, the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia

Abstract. In this research, a W-Au coating with a thickness of 120-190 μm was obtained on a copper substrate using combined processing. The paper presents a novel study on structural phase states and properties of electroerosion-resistant coatings on copper electrical contacts of the W-Au-N system. A transition zone enriched with gold atoms was formed at the interface between the coating and the substrate. It was shown that gold atoms penetrate into the substrate, forming extended interlayers along the boundaries of copper grains, which indicated the fusion of the coating and substrate. The X-ray microanalysis revealed tungsten islands in the gold layer, which indicated a non-uniform elemental composition of the coating. The X-ray phase analysis revealed a multiphase composition of the coating: W, Cu₁₂₈Au₂₇₂, Au_{0.2}Cu_{0.8}, and Cu_{0.25}Au_{0.75}. The methods of transmission electron diffraction microscopy additionally established the formation of particles of copper nitrides and tungsten nitrides, whose sizes varied within 7-20 nm, in the coating. It has been established that the average value of microhardness varies from 1.1 to 1.29 GPa and decreases with distance from the coating surface. Young's modulus changes in a similar way: it decreases with distance from the surface to the interface between the coating and the substrate. It is shown that the coating wear parameter is $1.3 \cdot 10^{-6}$ mm³/N·m, which is over 56 times less than the copper wear parameter. The coefficient of friction of the coating is 0.3, which corresponds to the coefficient of friction of the substrate. It can be assumed that the high tribological properties of the formed coating are due to nanosized particles of nitride phases. The method studied by us allows us to expand the data bank of physical processes and formation mechanisms of structural phase states and properties of electroerosion-resistant coatings on copper electrical contacts of the W-Au-N system using electro-explosive spraying, electron beam processing and nitriding. The research is aimed at obtaining the Au-W coating on the copper substrate, studying its physical and mechanical properties, and structural and phase composition after exposure to an electron beam and nitriding.

Keywords: low-energy pulsed electron beam, nitriding, gold, tungsten, copper

The research was carried out as part of state order No. 0809-2021-0013. An electro-explosive spraying was performed using equipment of the Laboratory of Electro-Explosive Spraying of Highly Reliable Coatings at Siberian State Industrial University, which was established according to Decree of the Government of the Kemerovo Region – Kuzbass No. 632 dated September 19, 2022, Agreement No. 8. Studies were conducted using equipment of the Common Use Center Structure, Mechanical and Physical Properties of Materials at Novosibirsk State Technical University.

For citation

Pochetukha V.V., Romanov D.A., Vashchuk E.S., Filyakov A.D., Ivanov Yu.F., Gostevskaya A.N. Structure and Properties of Coatings Based on Tungsten, Gold and Nitrogen Obtained on a Copper Substrate by an Integrated Electrophysical Method. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2023, vol. 21, no. 2, pp. 85-101. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2023-21-2-85-101>

Введение

Одной из важнейших проблем электроприборостроения является износ покрытий электромагнитных реле, коммутационных систем, энергетических коммутаторов и других приборов электротехники. Данные механизмы работают на замыкание и размыкание электрических цепей, а в местах перехода тока из одной токоведущей контакт-детали в другую происходит механическое истирание, а также износ в результате токовой нагрузки. В связи с этим возникает одна из приоритетных задач электротехнического материаловедения – создание уникальных свойств электрических контактов [1, 2].

Контакты для коммутационных устройств изготавливают из меди, поскольку она имеет высокие показатели электро- и теплопроводности, легко подвергается механической обработке, обладает стойкостью к окислению. Однако при попадании в агрессивную среду все-таки проявляется коррозия меди [3-6].

Одним из элементов, который инертен, устойчив к кислотам и щелочам, является золото. В электротехнике оно широко применяется, так как золотые детали не требуют чистки и замены. Из золота возможно нанесение сверхтонких пленок, которое позволяет защитить поверхности от коррозии. Достаточно нанесения слоя толщиной 1 мкм с целью защиты от окисления проводника [7-11].

Псевдосплавы вольфрама с медью широко применяются в различных силовых переключателях электрического тока. К особенностям данного соединения относятся высокая электропроводность, механическая прочность, стойкость к электрической эрозии. Композиционный материал WCu представляет собой псевдосплав, структура которого обычно характеризуется отчетливыми частицами одного металла, диспергированными в матрице другого металла [1, 12, 13].

Еще одним из методов получения металлических покрытий с высокими значениями твердости, температуры плавления, химической стабильности, электрических и магнитных свойств является ионное облучение поверхностей с целью получения пленок нитрида металла [1, 14].

Получение покрытия с использованием перечисленных элементов возможно с применением концентрированных потоков энергии. Последние характеризуются кратковременным и локальным высокоэнергетическим воздействием на поверхность, которое позволяет повышать ее функциональные свойства и рационально напылять дорогие высокопроводящие материалы. К таким видам обработки относят лазерное напыление, электронные и ионные пучки, плазменные потоки и струи. Характерное пороговое значение поглощаемой плотности мощности, начиная с которого тепловой источник можно считать концентрированным, составляет 10^3 Вт/см² [1, 15-20]. Для достижения таких значений интенсивности обработку проводят в импульсном режиме. Время импульса обычно не превышает 1 с.

В последние 20 лет получил развитие новый метод электровзрывного напыления. Данный метод заключается в нанесении покрытий с применением импульсного плазменного ускорителя. В разрядной камере проводники размещаются на коаксиально-торцевых электродах для пропускания через них токов большой плотности. При их электрическом взрыве формируется поток плазмы, который локализуется на подложке, размещенной в технологической камере с остаточным давлением 100 Па. Данный метод позволяет формировать материалы с заранее заданными свойствами, а также применим для восстановления поверхности электрических контактов при износе, что целесообразно с позиций экономики и экологии. Электровзрывное напыление эффективно для получения наноструктурных электроэрозионностойких покрытий на медных контактах. Последующая электронно-пучковая обработка дополнительно повышает свойства таких покрытий [1, 21, 22].

Целью настоящего исследования было получение покрытия системы золото-вольфрам на медной подложке, изучение его физико-механических свойств, а также структурно фазового состава после воздействия электронного пучка и азотирования.

Материалы и методы исследования

Материалом исследования являлись образцы системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», изготовленные методом электровзрывного напыления при электрическом взрыве фольги из золота массой (m_{Au}) 500 мг с расположенным на ней порошком вольфрама массой (m_W) 300 мг в первом режиме обработки, и $m_{Au} = 750$ мг, $m_W = 450$ мг во втором режиме. Поглощаемая плотность мощности при этом составляла 5,5 ГВт/м². Использовали установку для электровзрывного напыления покрытий «EESM Романов» (инновационная разработка 2023 г. лаборатории электровзрывного напыления высоконадежных покрытий Сибирского государственного индустриального университета, г. Новокузнецк). После чего комбинированную обработку образцов с покрытиями осуществляли на установке «КОМПЛЕКС».

Обработку поверхности системы «покрытие/подложка» проводили низкоэнергетичным импульсным электронным пучком при следующих параметрах: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 60 Дж/см², длительность импульса пучка электронов 100 мкс, частота следования импульсов 0,3 с⁻¹, количество импульсов облучения 10. Азотирование проводили в плазме дугового разряда низкого давления с накаливаемым катодом (концентрация плазмы 10^{15} - 10^{18} м⁻³, а в объемах до нескольких м³), который, обеспечивая генерацию потока газовой плазмы без микрокапель, позволяет осуществлять ионную очистку (травление) поверхности и разогревать обрабатываемую деталь до требуемой температуры. Температура азотирования составляла 520°C, длительность азотирования – 5 ч. Механические свойства образцов характеризовали твердостью и модулем Юнга. Исследования проводили методом Виккерса на приборе ТТХ-ННТ при максимальной нагрузке на индентор 50 мН и скорости нагрузки/разгрузки 100 мН/мин, пауза между нагрузкой и разгрузкой составляла 5 с, использовали алмазный наконечник Берковича.

Трибологические свойства характеризовали параметром износа и коэффициентом трения. Испытания проводили в условиях сухого трения по схеме диск-палец на трибометре Pin on Disc

and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из твердого сплава ВК8 диаметром 6 мм, радиус трека износа 2 мм, путь, пройденный контртелом, 100 м, скорость вращения образца 25 мм/с, нагрузка на индентор 5 Н, температура комнатная. Профиль канавки износа и ее параметры исследовали контактным нанопрофилометром. Анализ элементного и фазового состава, дефектной структуры осуществляли методами сканирующей (прибор MIRA 3 Tescan) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM-2100F, JEOL) электронной микроскопии. Фазовый состав и состояние кристаллической решетки основных фаз поверхностного слоя образцов изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Япония); съемку осуществляли в медном отфильтрованном излучении Cu-K α 1; монохроматор CM-3121. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Полученные результаты и их обсуждение

Методами сканирующей электронной микроскопии проведены исследования структуры поперечных шлифов системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка». Анализируя результаты, представленные на **рис. 1**, можно отметить,

что толщина покрытия изменяется в пределах от 120 до 190 мкм (**рис. 1, а**).

Покрытие имеет неоднородное строение, которое характеризуется различным контрастом областей, формирующих покрытие (**рис. 1, б**). Судя по выявленному контрасту, можно предположить неоднородное распределение в покрытии атомов вольфрама, золота и меди. Данное предположение нашло подтверждение при микрорентгеноспектральном анализе системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», осуществленном методом картирования (**рис. 2**).

Отчетливо видно, что основным элементом, формирующим покрытие, является золото. Области покрытия разнообразной формы и размеров сформированы вольфрамом, содержат атомы азота.

Методом микрорентгеноспектрального анализа «по точкам» (**рис. 3**) проведены количественные исследования элементного состава системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка» (**табл. 1 и 2**). Энергетические спектры, соответствующие точкам № 1 и 2 на **рис. 3, а**, демонстрирующие присутствие атомов меди, золота и вольфрама, представлены на **рис. 4**.

Результаты исследований, приведенные в **табл. 1 и 2**, подтверждают высказанное предположение о неоднородном распределении химических элементов в покрытии, а именно: во-первых, присутствие атомов азота только в покрытии и, во-вторых, факт присутствия атомов меди на всей толщине покрытия.

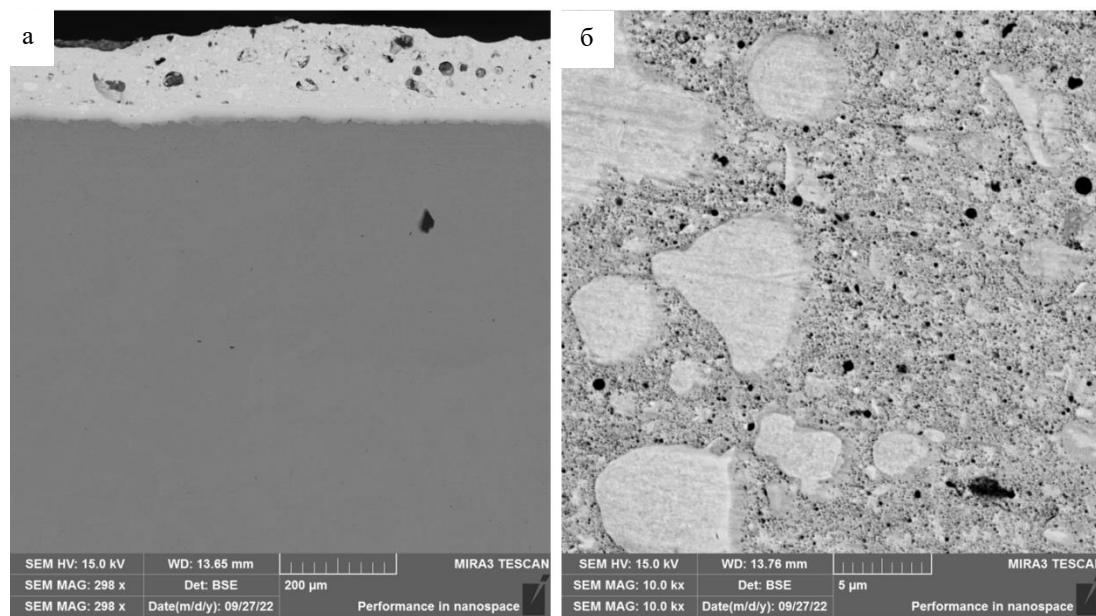


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения структуры шлифа системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», подвергнутой комплексной обработке, сочетающей облучение импульсным электронным пучком и последующее азотирование

Fig. 1. Electron microscope images of the structure of the metallographic specimen of “the coating (W-Au)/(copper) substrate” after integrated treatment, combining pulsed electron beam irradiation and subsequent nitriding

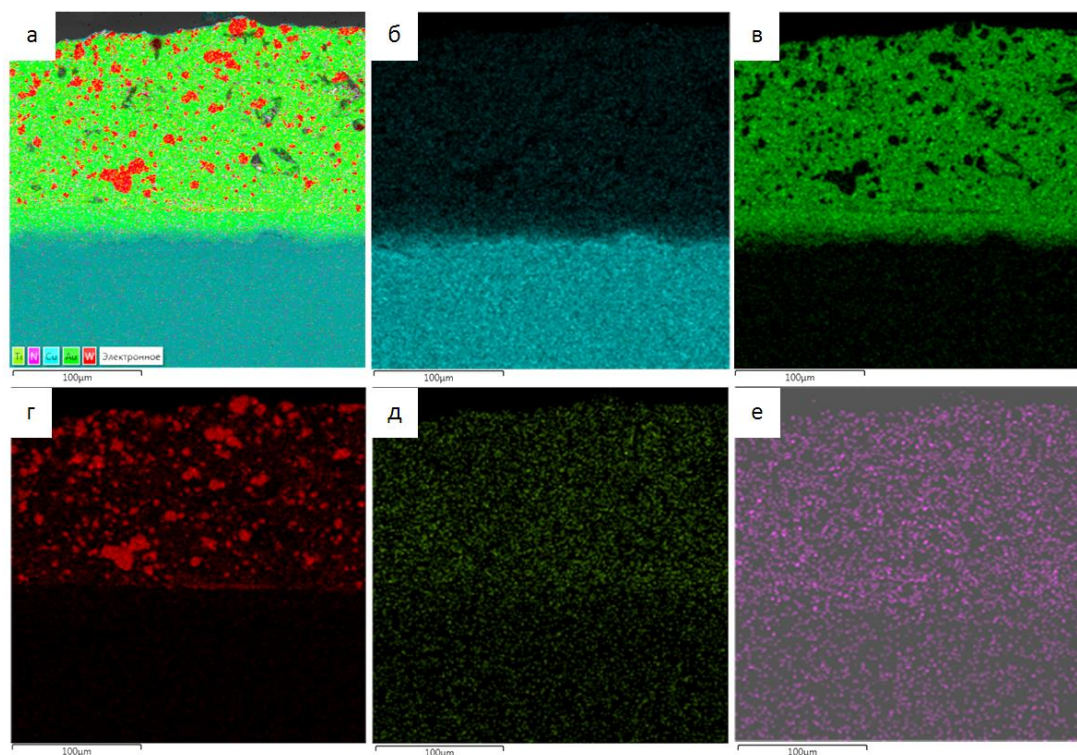


Рис. 2. Изображение системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», полученное в характеристическом рентгеновском излучении химических элементов, формирующих данную систему: а – изображение, полученное путем наложения изображений (б-е) (многослойная карта ЭДА); б-е – изображения, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Cu (б), Au (в), W (г), Ti (д), N (е)
 Fig. 2. The image of “the coating (W-Au)/(copper) substrate” obtained in the characteristic X-radiation of chemical elements, forming this system: a is an image obtained by overlaying images (б-е) (a multi-layer chart of the energy dispersion analysis); б-е are images obtained in the characteristic X-radiation of atoms of Cu (б), Au (в), W (г), Ti (д), N (е)

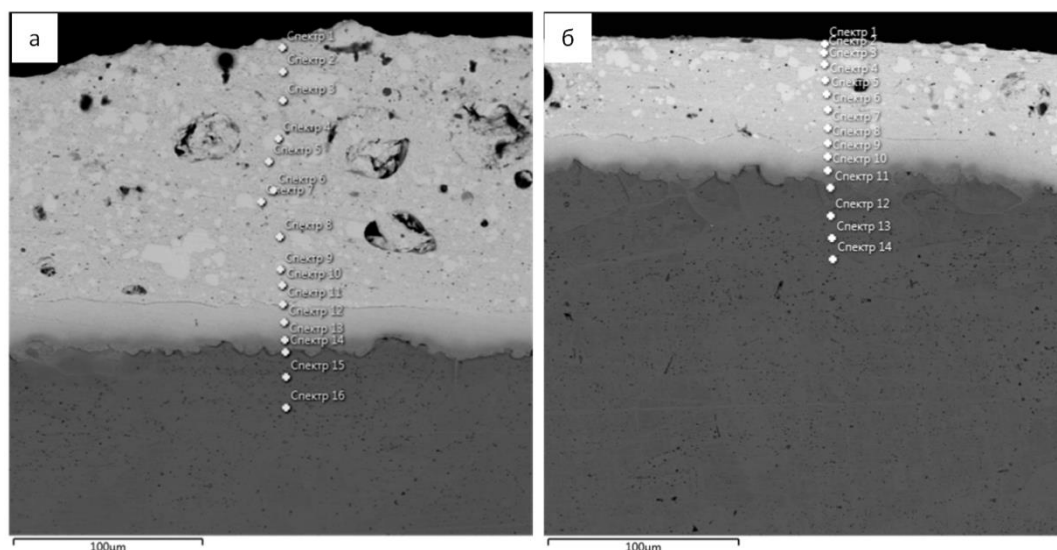


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения структуры участков поперечного сечения покрытия системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка»: а – $m_{Au} = 750$ мг, $m_W = 450$ мг; б – $m_{Au} = 500$ мг, $m_W = 300$ мг (Указаны области покрытия, в которых методами микрорентгенспектрального анализа проведены исследования элементного состава материала)
 Fig. 3. Electron microscope images of the structure of cross section areas of “the coating (W-Au)/(copper) substrate”: а is $m_{Au} = 750$ mg, $m_W = 450$ mg; б is $m_{Au} = 500$ mg, $m_W = 300$ mg (The areas of the coating, where the elemental composition of the material was studied by methods of the X-ray microanalysis)

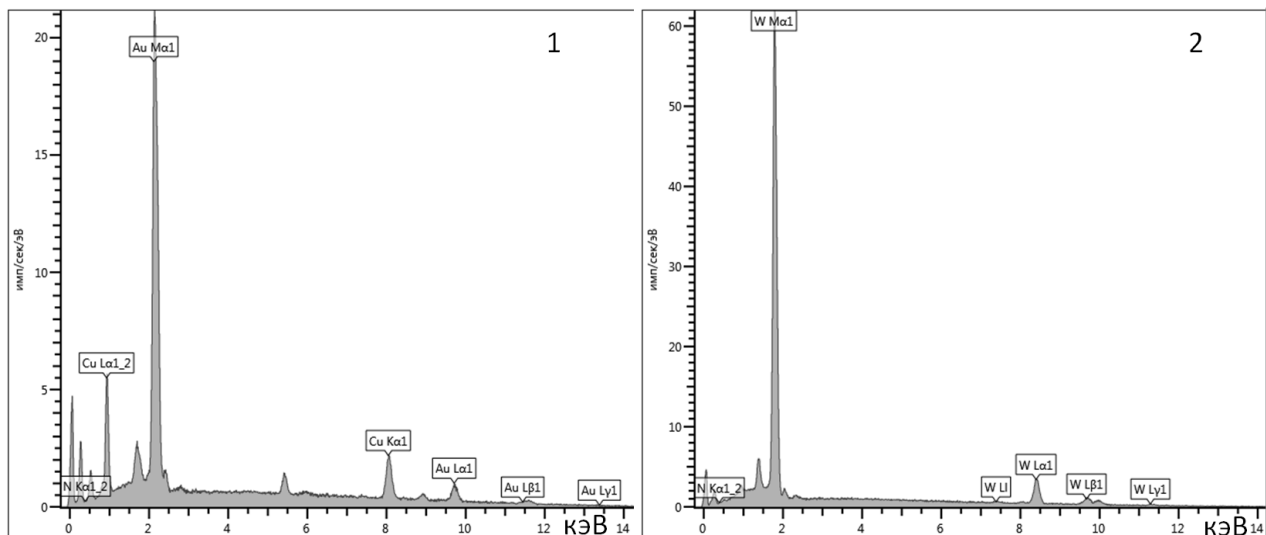


Рис. 4. Энергетические спектры, полученные с участков № 1 и 2 покрытия, электронно-микроскопическое изображение которого приведено на рис. 3, а

Fig. 4. Energy spectra of areas No. 1 and 2 of the coating, whose electron microscope image is given in Fig. 3, a

Таблица 1. Результаты количественного анализа элементного состава системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», полученные методами микрорентгеноспектрального анализа «по точкам» соответственно рис. 3, а

Table 1. The quantitative analysis of the elemental composition of “the coating (W-Au)/(copper) substrate” obtained by methods of the X-ray microanalysis “by points” according to Fig. 3, a

Элемент	Номер спектра (соответствует рис. 3, а)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
N	0,0	0,00	1,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,5	0,00	0,9	0,0	0,5	0,8	0,0	0,0	0,0
Cu	1,7	5,8	8,4	1,3	1,4	13,7	1,5	19,0	1,0	21,1	4,0	30,6	63,0	97,5	100,0	100,0
W	97,0	67,5	38,6	97,4	97,4	4,1	97,3	10,3	97,6	6,0	78,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Au	1,3	26,7	51,8	1,3	1,2	82,2	1,2	70,2	1,4	72	17,9	68,9	36,2	2,5	0,0	0,0

Таблица 2. Результаты количественного анализа элементного состава системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», полученные методами микрорентгеноспектрального анализа «по точкам» соответственно рис. 3, б

Table 2. The quantitative analysis of the elemental composition of “the coating (W-Au)/(copper) substrate” obtained by methods of the X-ray microanalysis “by points” according to Fig. 3, б

Элемент	Номер спектра (соответствует рис. 3, б)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
N	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cu	18,2	0,0	10,0	16,8	22,9	24,5	26,5	30,9	35,7	60,3	92,1	100,0	100,0	100,0
W	0,0	100,0	19,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Au	81,8	0,0	70,3	83,2	77,1	75,5	73,5	69,1	64,3	39,7	7,9	0,0	0,0	0,0

Электровзрывной метод создания покрытия сопровождается формированием контактного слоя между покрытием и подложкой (рис. 5). Методом картирования (рис. 6) установлено, что переходный слой обогащен атомами золота (верхняя часть слоя) и атомами меди (нижняя часть слоя).

Атомы вольфрама формируют прослойку, расположенную вдоль границы контакта переходного слоя и основного объема покрытия; в переходном слое атомы вольфрама не наблюдаются.

Зона контакта покрытия и подложки характеризуется формированием структуры, демонстрирующей проникновение атомов золота в объем подложки (рис. 7). Отчетливо видно образование в приграничном слое мелкозернистой 10-20 мкм структуры на основе меди, вдоль границ которой располагаются протяженные прослойки, обогащенные атомами золота. Это свидетельствует о сплавлении покрытия и подложки, то есть о высокой адгезии на уровне когезии.

Фазовый состав покрытия изучали методами

рентгенофазового анализа (рис. 8). Результаты анализа фазового состава покрытия приведены в табл. 3.

Полученные результаты свидетельствуют о многофазности формируемого покрытия. При этом методами рентгенофазового анализа выявлены лишь вольфрам и фазы на основе соединения меди и золота. Нитридные фазы методами рентгенофазового анализа не обнаружены, что может указывать как на малое количество данных фаз, так и на малые (наномасштаб) размеры частиц.

Состояние дефектной субструктуры, элементный состав и морфологию формирующихся фаз анализировали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. Элементный анализ участков фольги проводили методами микрорентгеноспектрального анализа. На рис. 9 приведен один из вариантов такого анализа, свидетельствующий о существенно неоднородном распределении элементов покрытия.

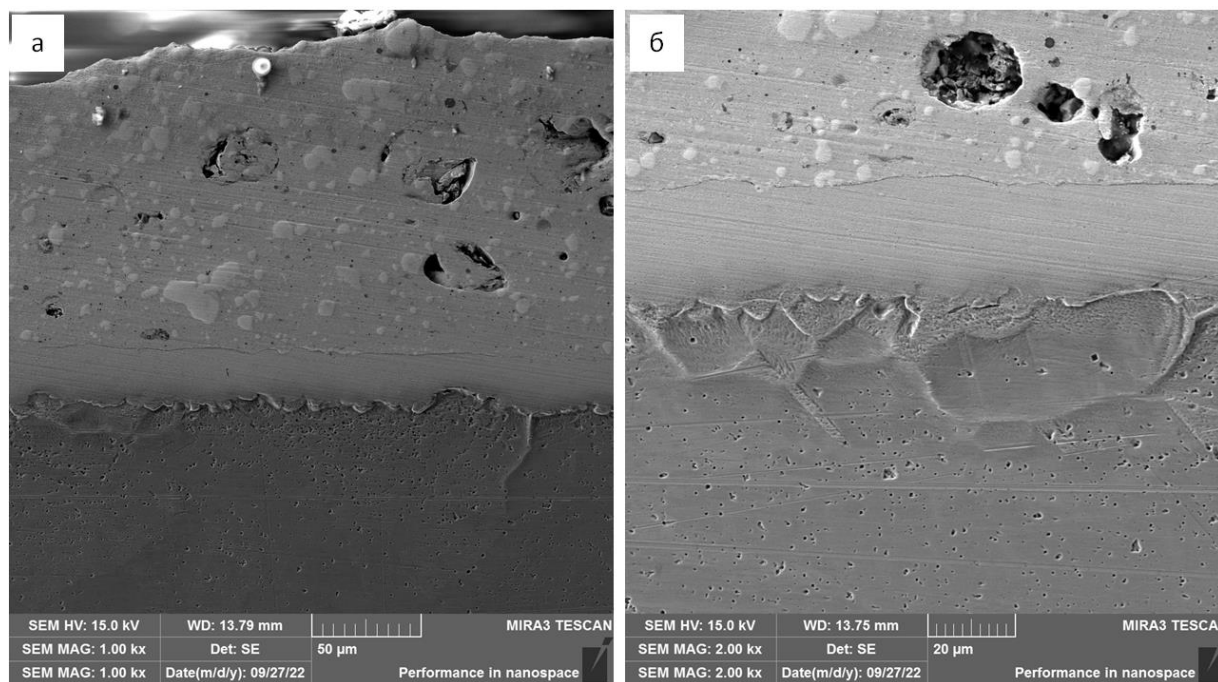


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения структуры переходного слоя системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», подвергнутой комплексной обработке, сочетающей электровзрывное напыление, облучение импульсным электронным пучком и последующее азотирование: а – при увеличении $\times 1000$; б – при увеличении $\times 2000$

Fig. 5. Electron microscope images of the structure of the transition layer of “the coating (W-Au)/(copper) substrate” after integrated treatment, combining electro-explosive spraying, pulsed electron beam irradiation and subsequent nitriding; a is at 1000x magnification; b is at 2000x magnification

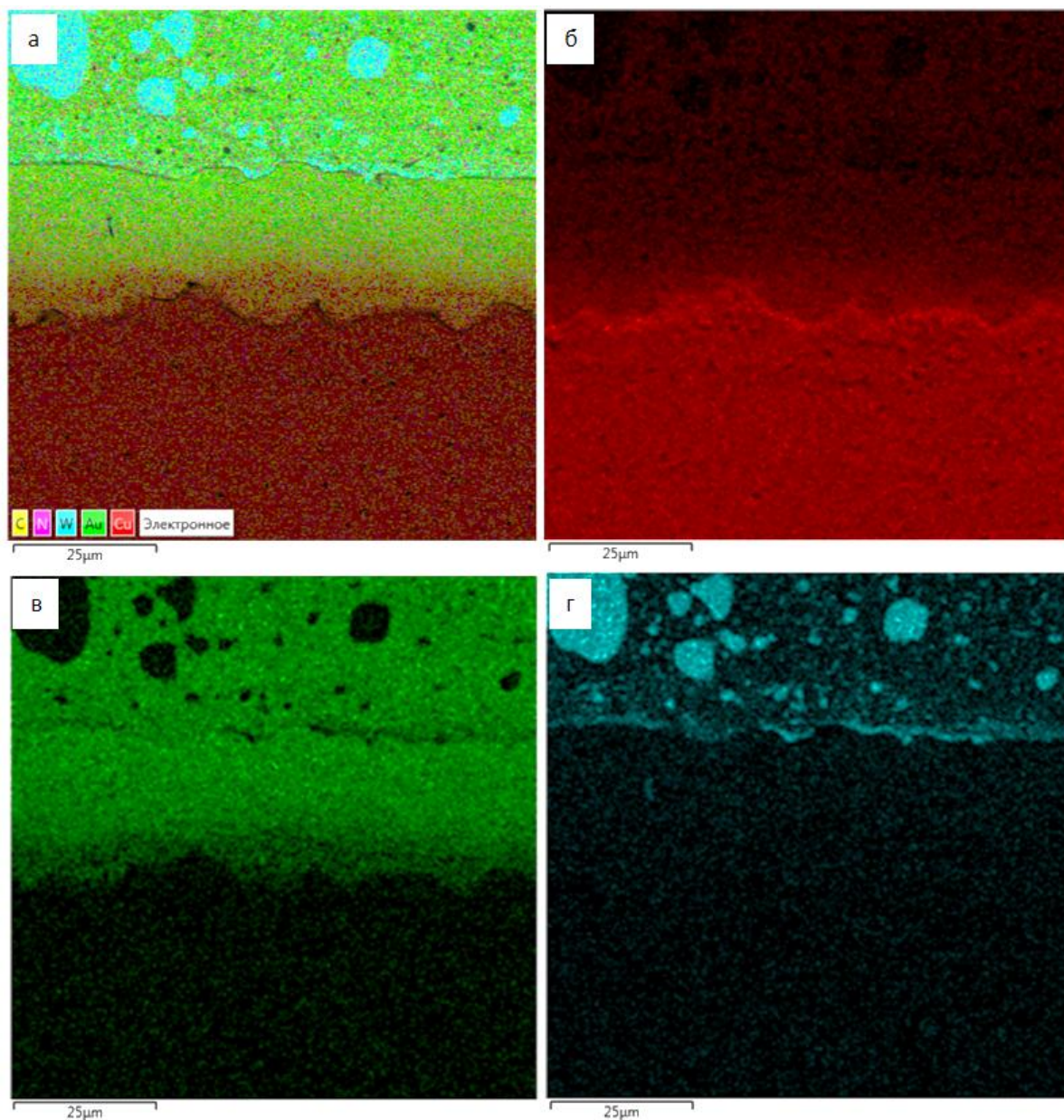


Рис. 6. Изображение системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», полученное в характеристическом рентгеновском излучении химических элементов, формирующих данную систему: а – изображение, полученное путем наложения изображений (б-г) (многослойная карта ЭДА); б-г – изображения, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Cu (б), Au (в), W (г)

Fig. 6. The image of “the coating (W-Au)/(copper) substrate” obtained in the characteristic X-radiation of chemical elements, forming this system: a is an image obtained by overlaying images (б-г) (a multi-layer chart of the energy dispersion analysis); б- г are images obtained in the characteristic X-radiation of atoms of Cu (б), Au (в), W (г)

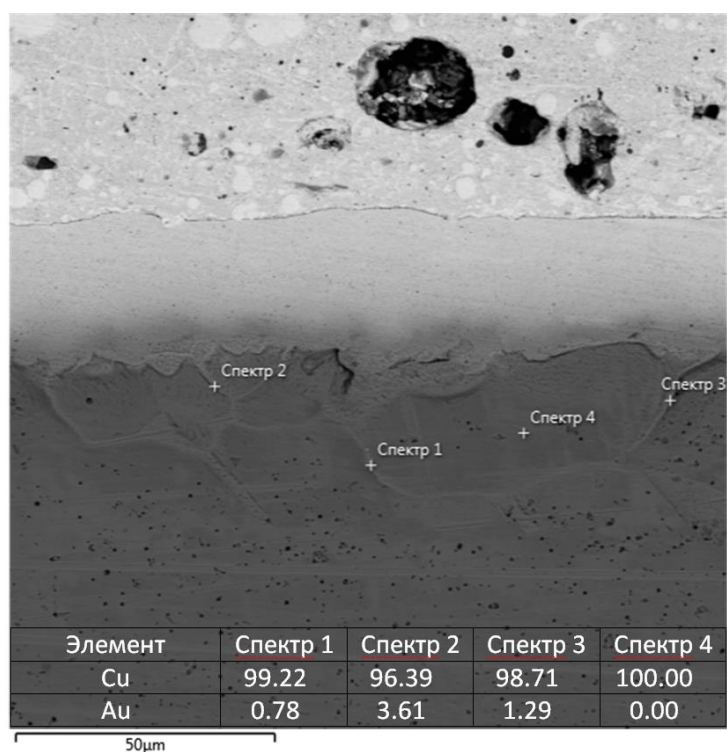


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение структуры переходной зоны, формирующейся в системе «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», подвергнутой облучению импульсным электронным пучком и последующему азотированию

Fig. 7. An electron microscope image of the structure of the transition layer, forming in “the coating (W-Au)/(copper) substrate” after pulsed electron beam irradiation and subsequent nitriding

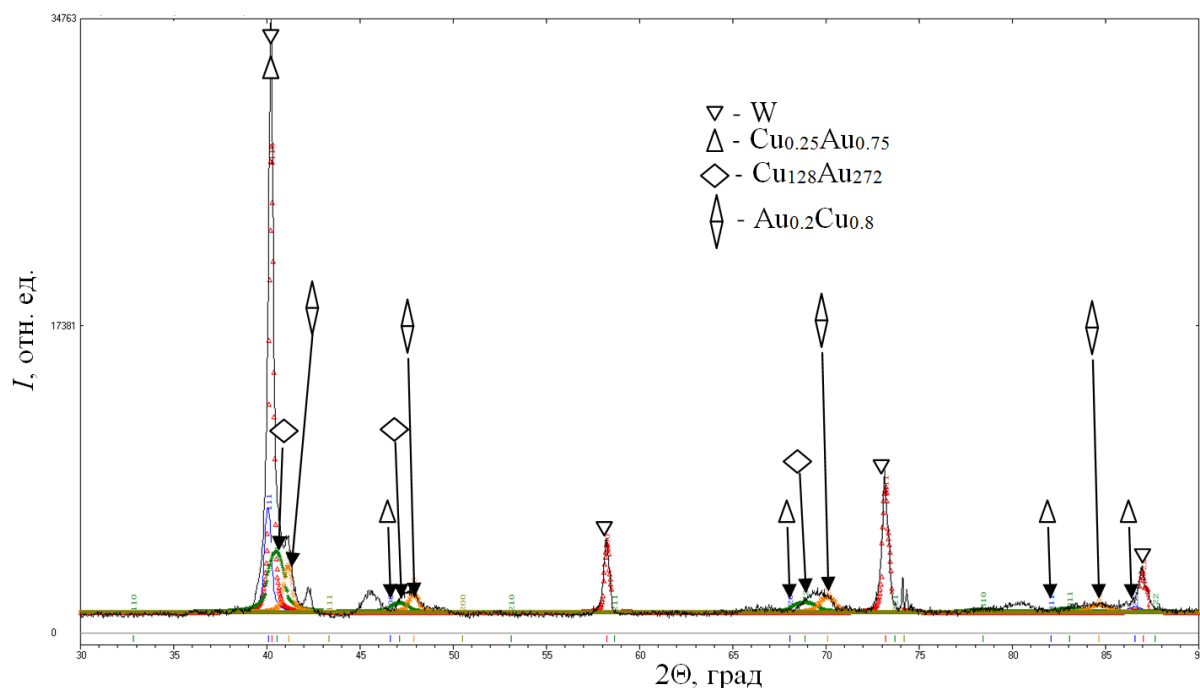


Рис. 8. Фрагмент рентгенограммы, полученной с системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», облученной импульсным электронным пучком и подвергнутой последующему азотированию

Fig. 8. A fragment of the X-ray diffraction pattern of “the coating (W-Au)/(copper) substrate” after pulsed electron beam irradiation and subsequent nitriding

Таблица 3. Результаты исследования фазового состава и структурных параметров образца системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», облученной импульсным электронным пучком и подвергнутой последующему азотированию

Table 3. A phase composition and structural parameters of the specimen of the coating (W-Au)/(copper) substrate” after pulsed electron beam irradiation and subsequent nitriding

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, мас. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d, 10^{-3}$
Система «(W-Au)/(медь)/ подложка» после облучения электронным пучком и азотирования	Cu	0,01	a = 3,6131	–	–
	W	20,26	a = 3,1650	72,06	0,192
	$Cu_{0,25}Au_{0,75}$	13,9	a = 3,8921	117,28	3,988
	$Cu_{128}Au_{272}$	56,02	a = 3,8528	17,87	7,088
	$Au_{0,2}Cu_{0,8}$	9,81	a = 3,7952	326,99	5,348

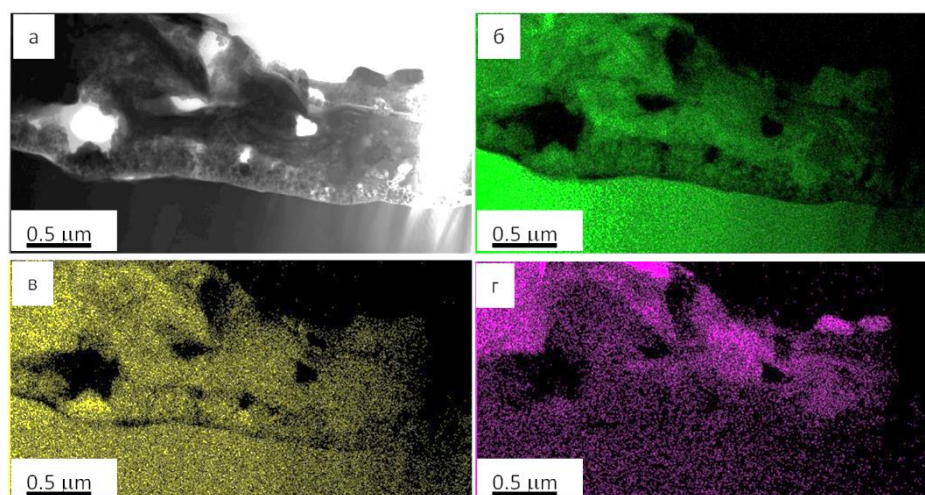


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения структуры покрытия (а), структуры участка фольги, представленного на (а), (б-г) полученное в характеристическом рентгеновском излучении атомов: Cu (б), Au (в), W (г)

Fig. 9. Electron microscope images of the structure of the coating (a), the structure of a part of foil given in (a), (b-g) obtained in the characteristic X-radiation of atoms of Cu (b), Au (v), W (r)

Фазовый состав покрытия исследовали, осуществляя анализ микроэлектроннограмм и соответствующих темнопольных изображений. Примеры такого анализа приведены на рис. 10-12. Полученные результаты свидетельствуют о том, что покрытие является многофазным материалом, при этом фазовый состав покрытия зависит от места его анализа. Представленные на рис. 10 электронно-микроскопические изображения структуры покрытия свидетельствуют о наличии зерен сплава $CuAu_3$ размерами 60-180 нм (рис. 10, г), частиц вольфрама размерами 20-30 нм (рис. 10, д) и частиц Cu_3Au_2 размерами 30-50 нм (рис. 10, е). На рис. 10, в стрелками 1, 2, 3 указаны рефлекссы, в которых получены темнопольные изображения, представленные на рис. 10, г-е соответственно.

Представленные на рис. 11 электронно-микроскопические изображения структуры системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», облученной импульсным электронным пучком и подвергнутой последующему азотированию, свидетельствуют о наличии зерен меди размерами 70-100 нм (рис. 11, г, д) и частиц Cu_3N размерами 7-15 нм (рис. 11, д). На рис. 11, б стрелки 1, 2 обозначают рефлекссы, в которых получены темнопольные изображения (рис. 11, г, д соответственно).

Представленные на рис. 12 электронно-микроскопические изображения структуры покрытия демонстрируют формирование в покрытии частиц нитридов вольфрама размерами 10-20 нм.

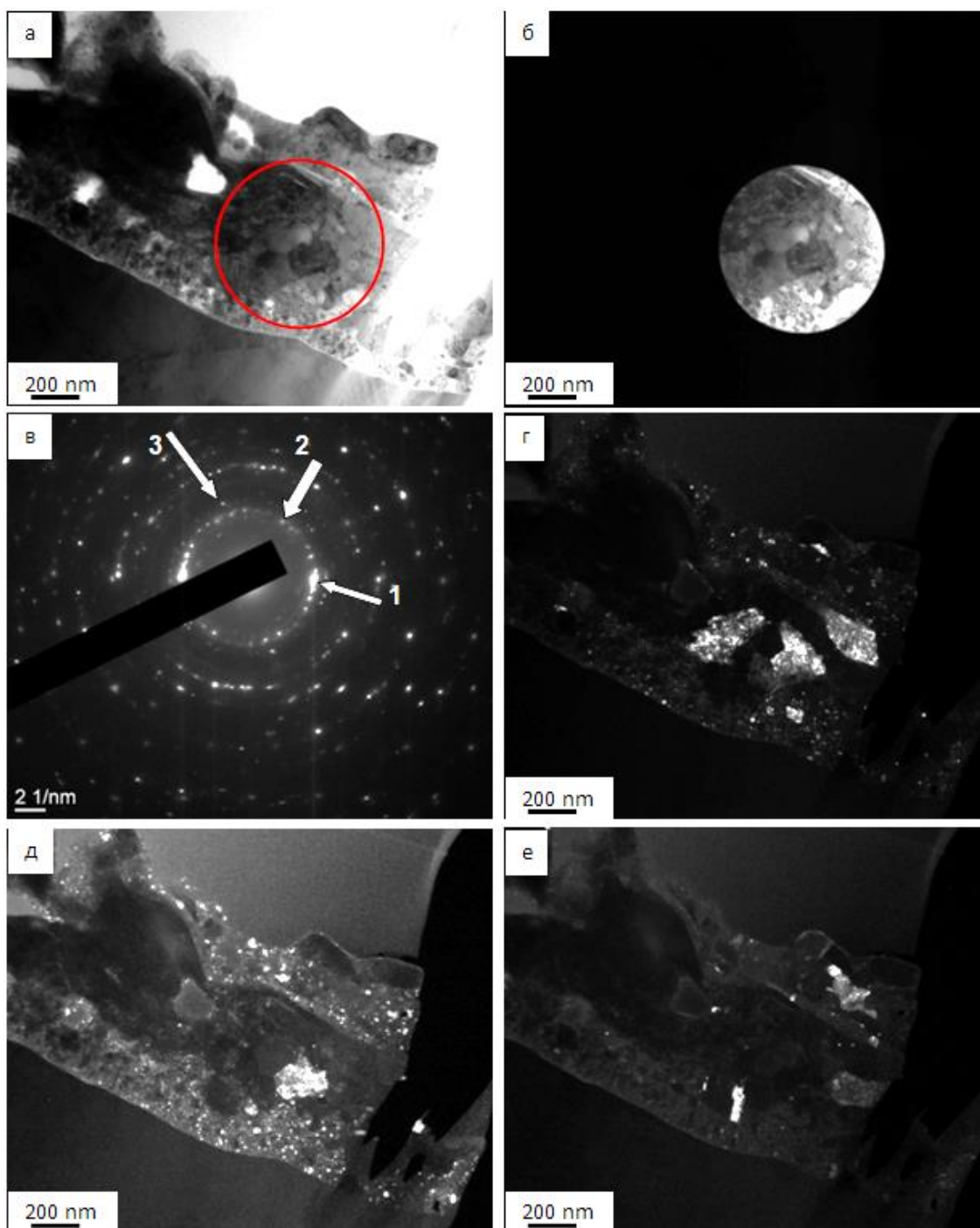


Рис. 10. Электронно-микроскопические изображения структуры представленной системы: а, б – светлопольные изображения; в – микроэлектроннограмма; г-е – темнопольные изображения, полученные в рефлексах $[111]\text{AuCu}_3$ (г); $[111]\text{CuAu}_3 + [110]\text{W}$ (д); $[0201]\text{Cu}_3\text{Au}_2$ (е). На (а) окружностью указана область фольги, с которой получена микроэлектроннограмма (в)

Fig. 10. Electron microscope images of the structure of the presented system: а, б are bright field images; в is a micro-electron diffraction pattern; г-е are dark field images in reflections $[111]\text{AuCu}_3$ (г); $[111]\text{CuAu}_3 + [110]\text{W}$ (д); $[0201]\text{Cu}_3\text{Au}_2$ (е). In (а) the circle indicates an area of foil obtained in the electron diffraction pattern (в)

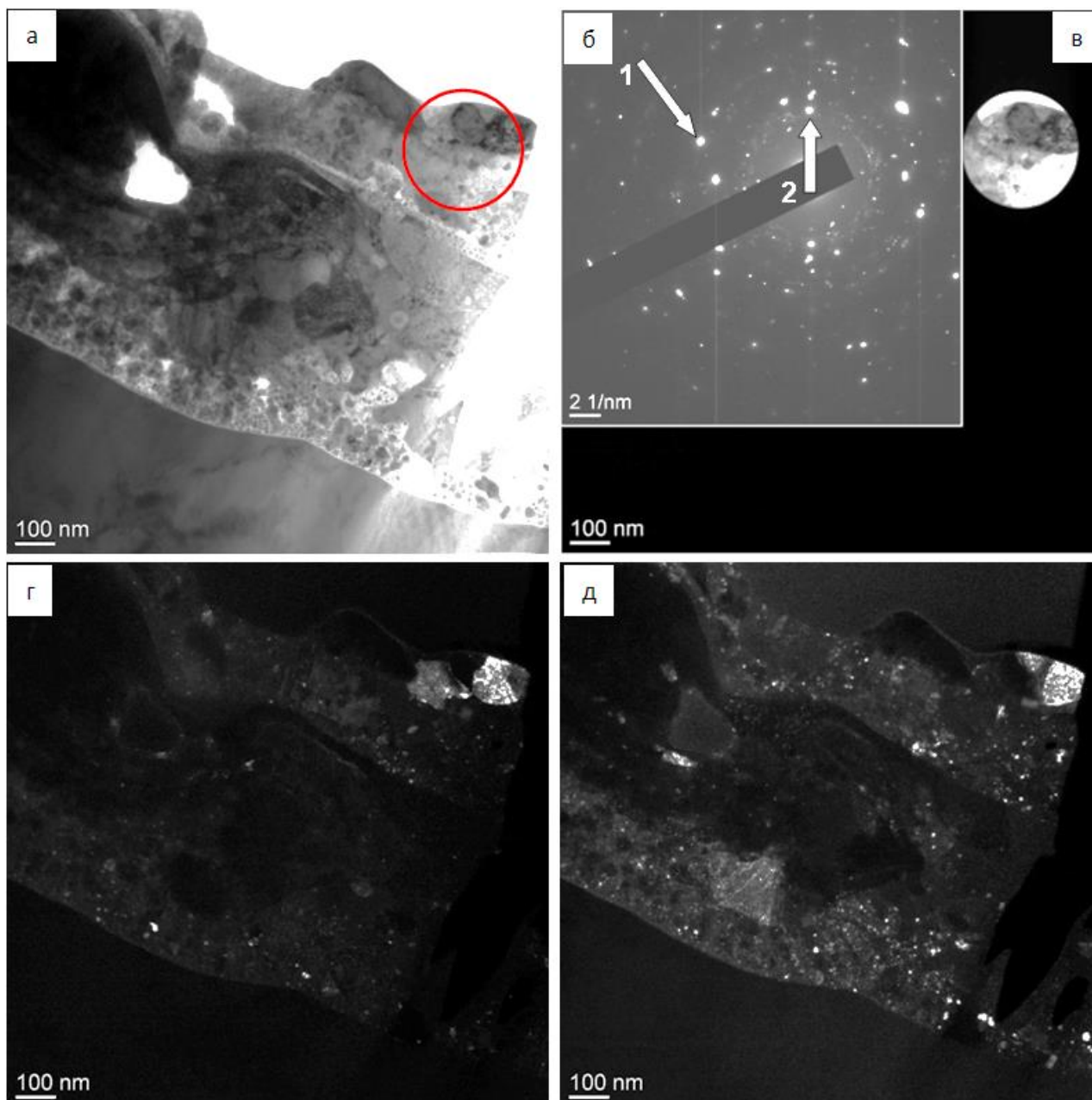


Рис. 11. Электронно-микроскопические изображения структуры обрабатываемых образцов:
 а, в – светлопольные изображения; б – микроэлектроннограмма; г, д – темнопольные изображения,
 полученные в рефлексах $[220]\text{Cu}$ (г) и $[111]\text{Cu} + [111]\text{Cu}_3\text{N}$ (д)

Fig. 11. Electron microscope images of the structure of the treated specimens: а, в are bright field images;
 б is a micro-electron diffraction pattern; г, д are dark field images in reflections $[220]\text{Cu}$ (г)
 и $[111]\text{Cu} + [111]\text{Cu}_3\text{N}$ (д)

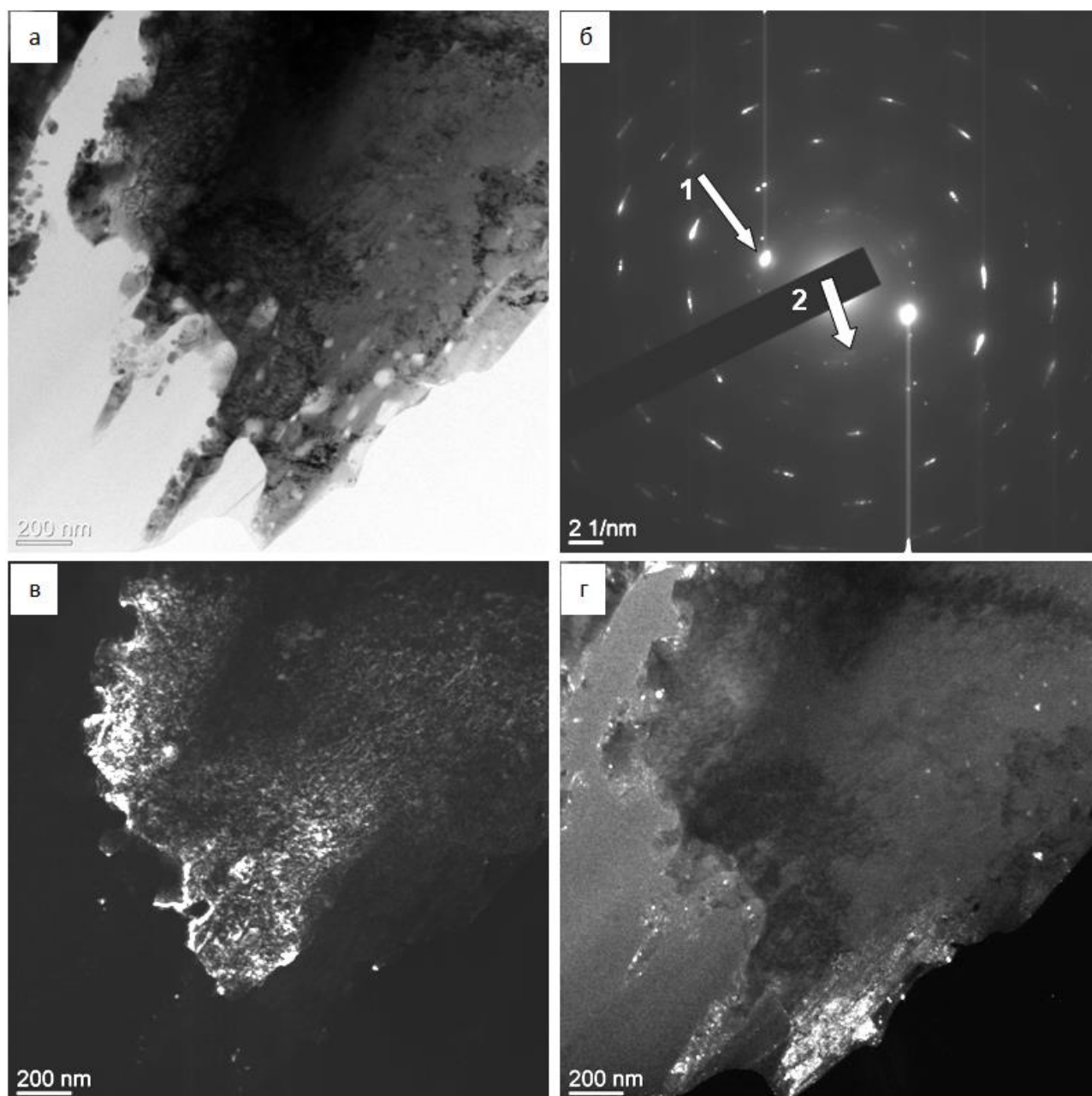


Рис. 12. Электронно-микроскопические изображения структуры рассматриваемой системы: а – светлопольное изображение; б – микроэлектроннограмма; в, г – темнопольные изображения, полученные в рефлексах $[111]\text{Cu}$ (в), $[111]\text{W}_2\text{N}$ (г)

Fig. 12. Electron microscope images of the structure of the system under study: a is a bright field image; б is a micro-electron diffraction pattern; в, г are dark field images in reflections $[111]\text{Cu}$ (в), $[111]\text{W}_2\text{N}$ (г)

Механические свойства системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», облученной импульсным электронным пучком и подвергнутой последующему азотированию, характеризовали твердостью и модулем Юнга. Результаты исследований, приведенные на рис. 13, показывают, что среднее значение микротвердости изменяется в пределах от 1,1 до 1,29 ГПа и снижается по мере удаления от поверхности покрытия (рис. 13, кривая 1). Модуль Юнга изменяется подобным образом, снижаясь при удалении от поверхности к границе контакта покрытия и подложки (рис. 13, кривая 2).

Трибологические свойства системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», облученной импульсным электронным пучком и подвергнутой последующему азотированию, характеризовали параметром износа и коэффициентом трения. Установлено, что параметр износа покрытия составляет $1,3 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м, что более чем в 56 раз меньше параметра износа меди. Коэффициент трения покрытия составляет 0,3, что равно коэффициенту трения подложки. На рис. 12, б стрелками 1, 2 указаны рефлексы, в которых получены темные поля (рис. 12, в, г соответственно).

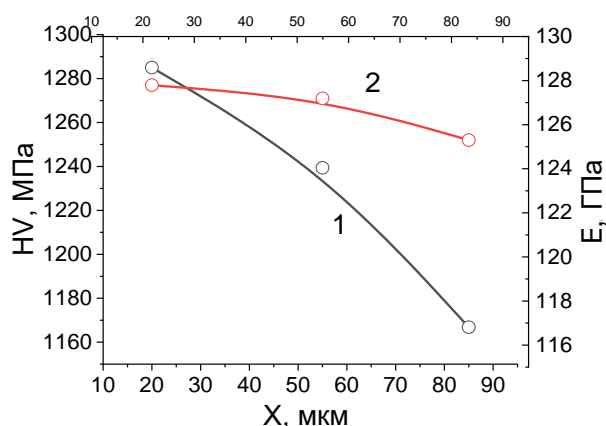


Рис. 13. Зависимости твердости (кривая 1) и модуля Юнга (кривая 2) от расстояния от поверхности покрытия

Fig. 13. Dependencies between hardness (curve 1) and Young's modulus (curve 2) and the distance from the coating surface

Закключение

На установке «EESM Romanov» осуществлено электровзрывное напыление покрытий системы W-Au на медную подложку. Осуществлена на установке «КОМПЛЕКС» в едином вакуумном пространстве комбинированная обработка образцов системы «покрытие (W-Au)/(медь) подложка», сочетающая облучение низкоэнергетичным им-

пульсным электронным пучком (18 кэВ, 60 Дж/см², 100 мкс, 0,3 с⁻¹, 10 имп., 0,02 Па) и последующее азотирование в плазме дугового разряда низкого давления с накаливаемым катодом (520°C, 5 ч). Показано, что толщина покрытия системы W-Au изменяется в пределах от 120 до 190 мкм. На границе контакта покрытия и подложки выявлено формирование переходной зоны, обогащенной атомами золота. Показано, что атомы золота проникают в подложку, формируя протяженные прослойки вдоль границ зерен меди, свидетельствующие о сплавлении покрытия и подложки, то есть о высокой адгезии на уровне когезии.

Методами микрорентгеноспектрального анализа выявлены островки вольфрама в слое золота, что свидетельствует о неоднородном элементном составе покрытия. Обнаружено легирование покрытия атомами меди (подложка) и отсутствие легирования подложки атомами вольфрама. Методами рентгенофазового анализа выявлен многофазный состав покрытия (W, Cu₁₂₈Au₂₇₂, Au_{0,2}Cu_{0,8}, Cu_{0,25}Au_{0,75}).

Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии дополнительно обнаружено формирование в покрытии частиц нитридов меди и нитридов вольфрама, размеры которых изменяются в пределах 7-20 нм. Установлено, что среднее значение микротвердости изменяется в пределах от 1,1 до 1,29 ГПа и снижается по мере удаления от поверхности покрытия. Модуль Юнга изменяется подобным образом и снижается при удалении от поверхности к границе контакта покрытия и подложки. Показано, что параметр износа покрытия составляет $1,3 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м, что более чем в 56 раз меньше параметра износа меди. Коэффициент трения покрытия 0,3, что соответствует коэффициенту трения подложки. Можно предположить, что высокие трибологические свойства формируемого покрытия обусловлены наличием наноразмерных частиц нитридных фаз.

Список источников

1. Формирование структуры и свойств электровзрывных электроэрозионностойких покрытий на медных контактах переключателей мощных электрических сетей: монография / В.В. Почетуха, Д.А. Романов, В.Е. Громов, А.Д. Филяков. Новокузнецк: ООО Полиграфист, 2023. 257 с.
2. Анализ физических процессов износа электрических контактов коммутационных низковольтных аппаратов / А.А. Григорьев, М.А. Ваткина // Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. 2014. №2 (82). С. 3-13.
3. Mattia Scardamaglia, Virginia Boix, Giulio D'Acunto, Claudia Struzzi, Nicolas Reckinger, Xin Chen, Abhay

- Shivayogimath, Tim Booth, Jan Knudsen Comparative study of copper oxidation protection with graphene and hexagonal boron nitride. *Carbon*. 2021, vol. 171, pp. 610-617.
4. Dong-Woon Han, Ho-Kyung Kim. Effect of normal forces on fretting corrosion of tin-coated electrical contact // *Microelectronics Reliability*. 2017, vol. 79, pp. 321-327.
 5. Longlong Dong, Wenge Chen, Chenghao Zheng, Nan Deng. Microstructure and properties characterization of tungsten-copper composite materials doped with graphene // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, vol. 695, pp. 1637-1646.
 6. Zaher G., Sauvage X., Jouen S. Influence of crystal-line defects on nitrogen implantation in copper for surface hardening // *Scripta Materialia*. 2023, vol. 231, pp. 115440.
 7. Dhuley R.C. Pressed copper and gold-plated copper contacts at low temperatures – A review of thermal contact resistance // *Cryogenics*. 2019, vol. 101, pp. 111-124.
 8. Wanbin Ren, Peng Wang, Jian Song, Guofu Zhai Effects of current load on wear and fretting corrosion of gold-plated electrical contacts // *Tribology International*. 2014, vol. 70, pp. 75-82.
 9. Dao-Yi Wu, Xue Zhou, Li-Ping Li, Guo-Fu Zhai. Microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of gold coating determined by surface quality // *Surface and Coatings Technology*. 2023, vol. 462, pp. 128286.
 10. Wanbin Ren, Peng Wang, Yinghua Fu, Cunfa Pan, Jian Song. Effects of temperature on fretting corrosion behaviors of gold-plated copper alloy electrical contacts // *Tribology International*. 2015, vol. 83, pp. 1-11.
 11. Rachel L. Starr, Tianren Fu, Evan A. Doud, Ilana Stone, Xavier Roy and Latha Venkataraman. Starr Gold-Carbon Contacts from Oxidative Addition of Aryl Iodides // *Journal of the American Chemical Society*. 2020, vol. 142(15), pp. 7128-7133.
 12. Tielong Han, Chao Hou, Zhi Zhao, Xintao Huang, Fawei Tang, Yurong Li, Xiaoyan Song. W-Cu composites with excellent comprehensive properties. *Composites Part B: Engineering*. 2022, vol. 233, pp. 109664.
 13. Zhi Zhao, Fawei Tang, Chao Hou, Xintao Huang, Xiaoyan Song. Uncover the mystery of interfacial interactions in immiscible composites by spectroscopic microscopy: A case study with W-Cu // *Journal of Materials Science & Technology*. 2022, vol. 126, pp. 106-115.
 14. Šiller L., Hunt M.R.C., Brown J.W., Coquel J.-M., Rudolf P. Nitrogen ion irradiation of Au (110): formation of gold nitride // *Surface Science*. 2002, vol. 513, pp. 78-82.
 15. Pengbo Zhao, Jinpeng Zhu, Kaijun Yang, Mingliang Li, Gang Shao, Hongxia Lu, Zhuang Ma, Hailong Wang, Jilin He. Outstanding wear resistance of plasma sprayed high-entropy monoboride composite coating by inducing phase structural cooperative mechanism // *Applied Surface Science*. 2023, vol. 616, pp. 156516.
 16. Yuankai Li, Chaoquan Hu, Yao Wu, Zhenan Qiao, Yifan Cheng, Zhiqing Gu, Gang Gao, Weitao Zheng. Designing hard wear-resistant conductors by introducing high-plasma-energy heterogeneous metals into transition metal nitrides // *Journal of Materials Science & Technology Available*. 2023, pp. 213-219.
 17. Xi Zou, Tengfei Chang, Zhou Yan, Zi Song Zhao, Yang Pan, Wenyang Liu, Lijun Song. Control of thermal strain and residual stress in pulsed-wave direct laser deposition // *Optics & Laser Technology*. 2023, vol. 163, pp. 109386.
 18. Suzana Jakovljević, Darko Landek Special Issue: Tribological Coatings-Properties, Mechanisms, and Applications in Surface Engineering // *Journals Coatings*. 2023, vol. 2, pp. 13020451.
 19. Hangyu Li, Xianhui Wang, Yuan Fei, Hang Zhang, Jituo Liu, Zhen Li, Yanru Qiu Effect of electric load characteristics on the arc erosion behavior of Ag8wt.%Ni electrical contact material prepared by spark plasma sintering. *Sensors and Actuators, A: Physical*. 2021, vol. 326, pp. 112718.
 20. Chudina O.V., Eletsii A.V., Terent'ev E.V., Bocharov G.S. Steel Surface Modification with Carbon Nanomaterial Using Concentrated Energy Flows // *Metal Science and Heat Treatment*. 2018, vol. 17, pp. 367-372.
 21. Romanov D.A., Pochetukha V.V., Sosnin K.V., Moskovskii S.V. Increase in properties of copper electrical contacts in formation of composite coatings based on Ni-C-Ag-N system // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022, vol. 19, pp. 947-966.
 22. Romanov D.A. Improving die tooling properties by spraying TiC-Ti-Al and TiB₂-Ti-Al electro-explosive coatings // *Materials Research Express*. 2020, vol. 7(4), pp. 045010.

References

1. Pochetukha V.V., Romanov D.A., Gromov V.E., Filyakov A.D. Formirovanie struktury i svoystv elektrozryvnykh elektroerozionnostoykikh pokrytiy na mednykh kontaktakh pereklyuchateley moshchnykh elektricheskikh setey: monografiya [Formation of the structure and properties of electro-explosive electroerosion-resistant coatings on copper contacts of switches of high-power electrical networks: monograph]. Novokuznetsk: LLC Poligrafist, 2023, 257 p. (In Russ.)
2. Grigoriev A.A., Vatkina M.A. Analysis of physical processes of wear of electrical contacts of switching low-voltage devices. *Vestnik ChGPU im. I.Ya. Yakovleva* [Yakovlev Chuvash State Pedagogical University Bulletin]. 2014;(2(82)):3-13. (In Russ.)
3. Mattia Scardamaglia, Virginia Boix, Giulio D'Acunto, Claudia Struzzi, Nicolas Reckinger, Xin Chen, Abhay Shivayogimath, Tim Booth, Jan Knudsen. Comparative study of copper oxidation protection with graphene and hexagonal boron nitride. *Carbon*. 2021;171:610-617.
4. Dong-Woon Han, Ho-Kyung Kim. Effect of normal forces on fretting corrosion of tin-coated electrical contact. *Microelectronics Reliability*. 2017;79:321-327.
5. Longlong Dong, Wenge Chen, Chenghao Zheng, Nan Deng. Microstructure and properties characterization

- of tungsten-copper composite materials doped with graphene. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;695:1637-1646.
6. Zaher G., Sauvage X., Jouen S. Influence of crystalline defects on nitrogen implantation in copper for surface hardening. *Scripta Materialia*. 2023;231:115440.
 7. Dhuley R.C. Pressed copper and gold-plated copper contacts at low temperatures – A review of thermal contact resistance. *Cryogenics*. 2019;101:111-124.
 8. Wanbin Ren, Peng Wang, Jian Song, Guofu Zhai. Effects of current load on wear and fretting corrosion of gold-plated electrical contacts. *Tribology International*. 2014;70:75-82.
 9. Dao-Yi Wu, Xue Zhou, Li-Ping Li, Guo-Fu Zhai. Microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of gold coating determined by surface quality. *Surface and Coatings Technology*. 2023;462:128286.
 10. Wanbin Ren, Peng Wang, Yinghua Fu, Cunfa Pan, Jian Song. Effects of temperature on fretting corrosion behaviors of gold-plated copper alloy electrical contacts. *Tribology International*. 2015;83:1-11.
 11. Rachel L. Starr, Tianren Fu, Evan A. Doud, Ilana Stone, Xavier Roy, Latha Venkataraman. Gold-carbon contacts from oxidative addition of aryl iodides. *Journal of the American Chemical Society*. 2020;142(15):7128-7133.
 12. Tielong Han, Chao Hou, Zhi Zhao, Xintao Huang, Fawei Tang, Yurong Li, Xiaoyan Song. W-Cu composites with excellent comprehensive properties. *Composites Part B: Engineering*. 2022;233:109664.
 13. Zhi Zhao, Fawei Tang, Chao Hou, Xintao Huang, Xiaoyan Song. Uncover the mystery of interfacial interactions in immiscible composites by spectroscopic microscopy: A case study with W-Cu. *Journal of Materials Science & Technology*. 2022;126:106-115.
 14. Šiller L., Hunt M.R.C., Brown J.W., Coquel J.-M., Rudolf P. Nitrogen ion irradiation of Au (110): formation of gold nitride. *Surface Science*. 2002;513:78-82.
 15. Pengbo Zhao, Jinpeng Zhu, Kaijun Yang, Mingliang Li, Gang Shao, Hongxia Lu, Zhuang Ma, Hailong Wang, Jilin He. Outstanding wear resistance of plasma sprayed high-entropy monoboride composite coating by inducing phase structural cooperative mechanism. *Applied Surface Science*. 2023;616:156516.
 16. Yuankai Li, Chaoquan Hu, Yao Wu, Zhenan Qiao, Yifan Cheng, Zhiqing Gu, Gang Gao, Weitao Zheng. Designing hard wear-resistant conductors by introducing high-plasma-energy heterogeneous metals into transition metal nitrides. *Journal of Materials Science & Technology Available*. 2023;213-219.
 17. Xi Zou, Tengfei Chang, Zhou Yan, Zi Song Zhao, Yang Pan, Wenyang Liu, Lijun Song. Control of thermal strain and residual stress in pulsed-wave direct laser deposition. *Optics & Laser Technology*. 2023;163:109386.
 18. Suzana Jakovljević, Darko Landek. Special issue: tribological coatings – properties, mechanisms, and applications in surface engineering. *Journals Coatings*. 2023;2:13020451.
 19. Hangyu Li, Xianhui Wang, Yuan Fei, Hang Zhang, Jituo Liu, Zhen Li, Yanru Qiu. Effect of electric load characteristics on the arc erosion behavior of Ag8wt.%Ni electrical contact material prepared by spark plasma sintering. *Sensors and Actuators, A: Physical*. 2021;326:112718.
 20. Chudina O.V., Eletskaia A.V., Terentev E.V., Bocharov G.S. Steel surface modification with carbon nanomaterial using concentrated energy flows. *Metal Science and Heat Treatment*. 2018;17:367-372.
 21. Romanov D.A., Pochetukha V.V., Sosnin K.V., Moskovskii S.V. Increase in properties of copper electrical contacts in formation of composite coatings based on Ni-C-Ag-N system. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;19:947-966.
 22. Romanov D.A. Improving die tooling properties by spraying TiC-Ti-Al and TiB₂-Ti-Al electro-explosive coatings. *Materials Research Express*. 2020;7(4):045010.

Поступила 21.04.2023; принята к публикации 07.05.2023; опубликована 27.06.2023
Submitted 21/04/2023; revised 07/05/2023; published 27/06/2023

Почетуа Василий Витальевич – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры транспорта и логистики, Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия. Email: v.pochetuha@mail.ru.

Романов Денис Анатольевич – доктор технических наук, старший научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений, Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия. Email: romanov_da@physics.sibsiu.ru. ORCID 0000-0002-6880-2849

Ващук Екатерина Степановна – кандидат технических наук, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин, Филиал Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске. Email: vaschuk@bk.ru. ORCID 0000-0002-1345-7419

Филяков Артем Дмитриевич – аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин, Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия. Email: filyakov.1999@mail.ru. ORCID 0000-0002-8168-8809

Иванов Юрий Федорович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники, Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия. Email: yufi55@mail.ru. ORCID 0000-0001-8022-7958

Гостевская Анастасия Николаевна – аспирантка кафедры естественнонаучных дисциплин, Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия.
Email: lokon1296@mail.ru. ORCID 0000-0002-7328-5444

Vasily V. Pochetukha – PhD (Eng.), Senior Lecturer of the Department of Transport and Logistics, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia. Email: v.pochetuha@mail.ru.

Denis A. Romanov – DrSc (Eng.), Senior Researcher of the Electron Microscopy and Image Processing Laboratory, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia.
Email: romanov_da@physics.sibsiu.ru. ORCID 0000-0002-6880-2849

Ekaterina S. Vashchuk – PhD (Eng.), Associate Professor of the Department of Natural Sciences, Branch of Gorbachev Kuzbass State Technical University, Prokopyevsk, Russia.
Email: vashchuk@bk.ru. ORCID 0000-0002-1345-7419

Artem D. Filyakov – postgraduate student of the Department of Natural Sciences, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia. Email: filyakov.1999@mail.ru. ORCID 0000-0002-8168-8809

Yury F. Ivanov – DrSc (Phys. and Math.), Chief Researcher of the Plasma Emission Electronics Laboratory, Institute of High Current Electronics, the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia.
Email: yufi55@mail.ru. ORCID 0000-0001-8022-7958

Anastasiya N. Gostevskaya – postgraduate student of the Department of Natural Sciences, Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia. Email: lokon1296@mail.ru. ORCID 0000-0002-7328-5444