Дугостойкость на воздухе сплавов WC – Cr₃C₂ – Cu с бескаркасной упаковкой карбидов

Э. Ю. Гойда, И. О. Гилев, Л. Е. Бодрова, А. Б. Шубин

Ключевые слова: дугостойкость, карбиды вольфрама и хрома, медь, бескаркасная упаковка, структура, переходное сопротивление, дуговой износ.

DOI: 10.30791/1028-978X-2022-12-20-31

Введение

Классификация коммутирующих контактов по размыкаемой мощности, току и напряжению является условной, так как основана на внешних признаках их износа без учета физической природы явлений [1]. Проводимые в мире исследования связи их функциональных характеристик с физико-химическими процессами и эволюцией структуры представляются несистемными и немногочисленными.

При эксплуатации силовых электроконтактов происходит их постепенный износ из-за механической, электрической и химической эрозии, определяющий коммутационный ресурс изделия. В результате воздействия электрической дуги наблюдаются сложные физико-химические и механические процессы: плавление, испарение, разбрызгивание материала, перенос его с контакта на контакт, пластическая деформация, сваривание контактов, химическое взаимодействие с атмосферой, образование трещин, отслаивание слоев наработки. В связи с этим, контактные материалы (при высокой электропроводности и твердости) должны обладать эрозионной стойкостью при действии электрической дуги, а также низким и стабильным переходным сопротивлением [1 – 4].

Электроконтактные сплавы состава W – Cu и WC – Cu с высоким содержанием W или WC используют в мощных вакуумных, масляных, воздушных или элегазовых выключателях [3 - 6]. Применение композитов состава WC – Cr₃C₂ – Cu

Исследована дугостойкость электроконтактов составов WC – Cu, $Cr_3C_2 - Cu$ и $WC - Cr_3C_2 - Cu$ (с отношением по массе $WC:Cr_3C_2 = 1:1$) в сравнении с промышленным контактом Д30В70, а также проведен анализ зависимости функциональных свойств от состава и структуры контактов. Опытные образцы электроконтактов получены жидкофазной пропиткой медью некомпактированных порошков карбидов при низкочастотной (~ 80 Гц) вибрации тигля с компонентами сплава в течение 10 мин в печи сопротивления в атмосфере проточного аргона и испытаны на установке, имитирующей работу контактора переменного тока (170 А, 50 В, 1000 – 10000 циклов горения дуги). Изучены их функциональные свойства (твердость, дуговой износ, переходное сопротивление). Исследована эволюция структуры методами оптической и электронной микроскопии. Показано, что стабильные значения переходного сопротивления (до 10000 циклов горения дуги) имеют сплавы, содержащие WC или WC + Cr₃C₂. Сплав WC57Cu43 (масс. %) имеет наиболее высокую дугостойкость, не только сопоставимую с промышленным сплавом, но и превосходящую его при длительных испытаниях, несмотря на более низкое содержание дугостойкой фазы. В контактах состава Cr3C2 - Cu переходное сопротивление возрастает, наиболее резко после 4000 циклов горения дуги. В контактах из бикарбидного сплава WC – Cr₃C₂ – Cu степень нарастания переходного сопротивления аналогична промышленному сплаву, однако их средние значения выше. Слои наработки монокарбидных сплавов сильно окислены. В бикарбидном сплаве в составе такого слоя кислород отсутствует, состав представлен твердыми растворами металлов и их карбидов, структура тонкодисперсна. Рассмотрены механизмы дугостойкости в электроконтактах различного состава.

в электротехнике неизвестно. Система $WC - Cr_3C_2$ в последние годы активно изучается в основном в связи с широким использованием ее в составе абразивных твердых сплавов [7 – 11].

В то же время можно ожидать, что композиты WC – Cr_3C_2 – Cu могут хорошо работать в качестве дугостойких контактов на воздухе, так как оба карбида WC и Cr_3C_2 плавятся инконгруэнтно с образованием низших карбидов и свободного углерода при 2755 °C и 1895 °C соответственно [12, 13]. Большая разница температур плавления карбидов может существенно расширить температурный диапазон появления углерода и его оксидов, повышающих дугостойкость контактов при горении дуги. При этом оба карбида хорошо смачиваются медным матричным расплавом [14].

Ранее была показана относительная стабильность структуры сплавов WC – Cr_3C_2 – Си вплоть до 1300 °C [15]. Установлено, что воздействие высокоскоростного циклического нагрева электрической дугой на поверхность сплавов приводит к интенсивному взаимодействию карбидов и образованию плотного бескислородного слоя из тонкодисперсных фаз сложного состава, имеющих размеры на 1 – 2 порядка меньше, чем размеры частиц исходных карбидов. На основании полученных результатов было сделано предположение, что полученная структура может обеспечить электроконтактам WC – Cr_3C_2 – Си повышенные функциональные свойства.

Данная работа является продолжением исследования материалов системы WC – Cr₃C₂ – Cu. Цель работы — получение и испытание на дугостойкость опытных образцов электроконтактов составов WC – Cu, Cr_3C_2 – Cu и WC – Cr_3C_2 – Cu (с отношением по массе WC: Cr_3C_2 = 1:1) в сравнении с промышленным контактом Д30В70, а также анализ зависимости функциональных свойств от состава и структуры контактов.

Материалы и методики исследования

В качестве исходных материалов использовали прутковую медь М1, порошки карбида вольфрама WC марки C1 и карбида хрома Cr_3C_2 марки КХНП-1М. Размеры и морфология порошков карбидов WC и Cr_3C_2 сильно различаются. Зерна карбида хрома Cr_3C_2 крупные (~ 30-150 мкм), имеют плотную структуру и осколочную форму, а ограненные кристаллы WC (размерами ~ 1-3 мкм) образуют плотные агломераты с хордой ~ 5-75 мкм. Для сохранения размеров и формы заводских порошков, их перемешивание проводили на магнитной мешалке РИТМ-01 в течение 30 мин. При этом достигали две цели: 1) использование заводских порошков карбидов; 2) визуализация процессов структурных изменений.

Опытные образцы электроконтактов WC – Cr₃C₂ – Си были получены жидкофазной пропиткой медью некомпактированных порошков карбидов при низкочастотной (~ 80 Гц) вертикальной вибрации (НЧВ) тигля с компонентами сплава в течение 10 мин при температуре 1300 °C в печи сопротивления (в атмосфере проточно-

Таблица 1

Составы сплавов и их твердость. Убыль массы (Δm) электроконтактов после испытаний

Table 1

_							
	№ сплава	Состав рабоч	иего слоя	Убыль массы электро- контактов после	Средняя	Разница Δm верхнего и нижнего контактов.	Твердость НВ.
		дугостоикие	Macc. 70		$\Delta m, \cdot 10^{-4}, \Gamma$	A 10-4 -	1075/05
		компоненты	Cu	испытании, Δm , ·10 ·, г		$\Delta m_{_{\rm BH}}, 10^{-1}, \Gamma$	187,572,5
	1н* (В70Д30)	W	8	122	85	74	≥145,0 ***
	1в* (В70Д30)		9	48			
	2н	WC	42,9	101	107	12	153,1
	2в			113			
	3н	Cr ₃ C ₂ +WC	45	291	283	17	192,3
	3в	(1:1 по массе)		274			
	4н	Cr_3C_2	30	171	219	96	142,5
	4 _B			267			

Alloy compositions and their hardness. Weight loss (Δm) of electrical contacts after testing

* н — нижние подвижные электроконтакты; в — верхние неподвижные электроконтакты;

** — значения определены методом PCMA,

*** — по ТУ 14-22-162-2002.

го аргона) на лабораторной установке [16, 17]. Сплавление компонентов проводили в графитовых тиглях специальной формы. Образцы получали в виде слитков диаметром 10 мм и высотой 20 мм. После НЧВ тигли с расплавами охлаждали в печи до ~ 300 °C со скоростью ~ 50 град/мин, далее на воздухе.

В качестве образца сравнения для испытаний были выбраны промышленные электроконтакты АО "Полема" марки В70Д30-МП (ТУ 14-22-162-2002), изготовленные в виде эльсендов — биметаллических дисков из разнородных слоев: контактного (композитного) W70Сu30 и медного с высотой каждого слоя 2 ± 0,5 мм. Состав сплавов представлен в табл. 1.

Испытания на дугостойкость проводили на лабораторной установке, представляющей собой имитатор низковольтного контактора переменного тока [18]. Условия испытаний: атмосфера — воздух, ток — 170 А, напряжение — 50 В, частота смыкания-размыкания контактов — 2 Гц, расстояние между разведенными контактами — 5 мм, сила контактного нажатия — 25 ± 1 H, максимальное количество циклов горения дуги — 10000. В процессе испытаний через 1000, 4000, 7000 и 10000 циклов дугового разряда поверхности всех контактов фотографировали, затем проводили измерение переходного сопротивления четырехзондовым методом с помощью микроомметра ИКС-5. Все контакты взвешивали до и после полного цикла испытаний для определения изменения массы с точностью 10⁻⁷ кг.

Величина переходного сопротивления ($R_{\text{перех}}$) зависит от множества факторов и (при близком химическом и фазовом составе контактирующих поверхностей) в первую очередь от силы сжатия контактов и степени шероховатости их поверхности. Измерения величины $R_{\text{перех}}$ проводили при сжатии пары контактов с усилием *P* от 50 до 1000 H на универсальной испытательной машине Zwick/ Roell Z050. Графики зависимости переходного сопротивления контактов (при различной степени подготовки их плоскопараллельных поверхностей) приведены на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что силу контактного сжатия целесообразно повышать до определенного значения, так как дальнейшее увеличение нагрузки почти не оказывает влияния на переходное сопротивление, но может привести к пластической деформации контактов. Далее в работе была выбрана сила сжатия контактов 700 H, а обработка поверхности до испытаний — полировка.



Рис. 1. Зависимость переходного сопротивления от силы сжатия медных контактов и вида обработки поверхности: *1* — шлифование, *2* — полирование.

Fig. 1. Dependence of contact resistance on the compression force of copper contacts and the type of surface treatment: *I* grinding, *2* — polishing.

Шлифы продольного разреза контактов готовили с использованием комплекса пробоподготовки Теgramin-30 фирмы Struers. Исследование структуры сплавов и элементного состава фаз методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) были проведены на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 XVP (SEM с приставкой для химического микроанализа Oxford Instruments INCA X-Act) и инвертированном металловедческом микроскопе Olympus GX-51 (с программным обеспечением SIAMS-700).

Измерения твердости по Бринеллю (НВ) композиционного слоя сплавов в исходном состоянии проводили по ГОСТ 9012-59 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z050 при нагрузке 187,5 кг и диаметре шарика 2,5 мм.

Результаты экспериментов

Макроструктура опытных образцов для испытания является двухслойной: слой 1 (предназначенный для коммутации), состоит из смеси меди и дугостойких фаз; слой 2 (для присоединения к источнику тока) — из меди (рис. 2). По данным РСМА, содержание карбидов в слое 1 находится в пределах 58 – 70 масс. % (табл. 1).

Измерение твердости коммутационного слоя 1 поводили в 3-х точках. Средние значения НВ приведены в табл. 1. Содержание дугостойких фаз в полученных сплавах и их твердость сопоставимы с промышленными электроконтактными сплава-



Рис. 2. Шлиф опытных образцов электроконтактов в продольном разрезе: *1* — слой WC – Cr₃C₂ – Cu; *2* — слой меди.

Fig. 2. Thin section of electrical contacts prototype in a longitudinal section: $I - WC - Cr_3C_2 - Cu$ layer; 2 - copper layer.

ми (табл. 1). Тем не менее, полученные сплавы (а также результаты их испытаний) следует считать модельными по двум причинам. При синтезе сплавов были использованы заводские очень крупные порошки Cr_3C_2 без дополнительного измельчения, а измерение переходного сопротивления проводили при более высоком сжатии контактов, чем при испытаниях на дугостойкость и более высоком, чем применяется на практике. Кроме того, при каждом перемещении контактов с испытательного стенда на Zwick/Roell Z050 происходило некоторое смещение соприкасающихся контактных площадок.

Как отмечалось выше, при работе контактов на воздухе происходит окисление поверхностных слоев, растрескивание окисленного слоя с последующим возможным отслоением, а также разбрызгивание расплавленного металла с частичным его испарением. Изменение массы может увеличиваться за счет окисления меди и карбидов, а также разложения карбидов при плавлении с выделением углерода и последующим улетучиванием его газообразных оксидов.

Информация о потере массы образцами электроконтактов после испытаний представлены в табл. 1 и на рис. 3. Из этих данных видно, что минимальную потерю обеспечивают контактам вольфрам и карбид вольфрама. При этом потеря массы верхнего (неподвижного) и нижнего (подвижного) контактов для сплава WC – Cu практически совпадают, а для промышленных контактов W70Cu30 различаются почти в 3 раза, что характеризует последние как менее стабильные. Частичная или полная замена WC на Cr_3C_2 увеличивает потерю массы контактов (сплавы 3 - 4).

Полученные зависимости переходного сопротивления электроконтактов от состава сплавов до и после испытаний приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что до испытаний максимальное значение $R_{\text{перех}}$ имеют сплавы 1 и 5 (промышленный сплав 1 и сплав Cr_3C_2 – Cu). Для сплава 1 это может быть обусловлено более низким содержанием меди и крупными фрагментами каркаса из частиц W [19], а для сплава 5 — относительно большим размером частиц карбида хрома. После многократного воздействия дуги $R_{\text{перех}}$ в той или иной степени снижается.



Рис. 3. Переходное сопротивление электроконтактов до испытания (1) и после полного цикла испытаний (2). Общая убыль массы (3). Цифры соответствуют номеру сплава в табл. 1.

Fig. 3. Contact resistance of electrical contacts before testing (1) and after the full test cycle (2). Total weight loss (3). The numbers correspond to the alloy number in table 1.



Рис. 4. Зависимость переходного сопротивления электроконтактов от количества циклов дугового разряда. Цифры соответствуют номеру сплава в табл. 1.

Fig. 4. The dependence of the contact resistance of electrical contacts on the number of arc discharge cycles. The numbers correspond to the alloy number in table 1.

Перспективные материалы 2022 № 12

Э. Ю. Гойда, И. О. Гилев, Л. Е. Бодрова, А. Б. Шубин



Рис. 5. Оптические изображения контактных поверхностей нижних электроконтактов после испытаний.

Fig. 5. Optical images of the contact surfaces of the lower electrical contacts after testing.

На рис. 4 представлены зависимости $R_{\text{перех}}$ от числа циклов дугового разряда для всех составов. Видно, что контакты сплавов 1 – 4 работают достаточно стабильно на всех стадиях испытаний, хотя добавление Cr_3C_2 к WC в целом повышает их переходное сопротивление.

Из общей картины резко выбивается сплав $\operatorname{Cr}_3\operatorname{C}_2-\operatorname{Cu}$, в котором величина R_{nepex} постоянно возрастает, особенно после 4000 циклов горения дуги.

Структура коммутирующих поверхностей после воздействия дуги существенно изменяется как на макро-, так и на микроуровне. На рис. 5 приведен внешний вид контактных поверхностей нижних контактов после испытаний.

Видно, что наиболее одноразмерные "контурные площадки", несущие нагрузку и охватывающие пятна фактического контакта [2], образовались в сплавах WC – Cu и Cr₃C₂ – Cu. При этом размеры



Рис. 6. Панорамные снимки вертикальных разрезов контактов после испытаний: $a - WC - Cu; b - WC - Cr_3C_2 - Cu; c - Cr_3C_2 - Cu$.

Fig. 6. Panoramic photos of vertical sections of contacts after testing: a - WC - Cu; $b - WC - Cr_3C_2 - Cu$; $c - Cr_3C_2 - Cu$.

контурных площадок обратно связаны с исходными размерами карбидных фаз (рис. 5). В сплавах, содержащих Cr₃C₂, однородность этих фрагментов неоднозначна.

В вертикальном разрезе по центру контактов (рис. 6) такие фрагменты структуры менее заметны, однако хорошо видны кратеры, наросты и трещины на рабочих поверхностях. В экспериментах трещины возникают не только в результате термического напряжения и испарения легкоплавкого компонента (Cu) [2], но также из-за дополнительного сжимающего давления (700 H), при котором измеряли переходное сопротивление. Это дало возможность более явно выявить склонность к трещинообразованию слоев наработки сплавов разных составов при относительно коротких испытаниях.

Из рис. 6 видно, что глубокие трещины отсутствуют только в сплаве WC – Cu. В сплавах 3 и 4, содержащих Cr_3C_2 , трещины достигают в длину до 500 мкм. Видно также, что трещины и кратеры располагаются в основном между контурными площадками.

Микроструктура сплавов 2 – 4 (с элементным анализом слоев наработки) представлена на рис. 7 и в табл. 2 – 4. Частично их анализ был проведен ранее в работе [15], в этой работе уточнен анализ в связи с различием служебных характеристик (дуговой износ и переходное сопротивление) в сплавах разного состава.

На рис. 7*a* – 7*d* показаны фрагменты микроструктуры контактов WC – Cu и Cr₃C₂ – Cu с различной толщиной окисленной рабочей поверхности. Для РСМА выбраны фрагменты слоев наработки с наибольшей высотой.

В сплаве WC – Си слой наработки содержит большое количество кислорода (в виде оксидов), что должно было бы ухудшать электропроводимость контактов. Однако, на всех стадиях испытаний сплав имеет самое низкое и стабильное переходное сопротивление (рис. 4).

Рабочий слой покрыт сетью трещин во всех направлениях (рис. 7b). Трещины пересекают "озерки" включений меди. Во время горения дуги расплавленная медь из них и из основного массива в соответствии с законами капиллярного перемещения может заполнять эти трещины при условии хорошей смачиваемости твердых фаз расплавом меди. Так могут создаваться надежные каналы проводимости. На рис. 6a, 7a хорошо видны глобулы и наросты практически чистой меди на поверхности контактов. В их образовании также могли принимать участие капиллярные каналы, заполненные медью, что может быть еще одним фактором улучшения проводимости контактов WC – Cu.

В контактах Cr_3C_2 – Си структура слоя наработки более разнородна, чем в контактах WC – Си. На их рабочей поверхности чередуются два типа слоистых фрагментов структур (X и H), различных по составу и морфологии (рис. 7*c*).

Фрагмент X состоит из тонкодисперсных включений Cr в α -Cu, фрагмент H — из горизонтальных оксидных микрослоев разного состава и дисперсности (рис. 7*d*, табл. 3). В состав всех микрослоев фрагмента H входят Cr, O, N и немного меди. Углерод в обоих типах слоев отсутствует.

Логично предположить, что фрагменты X будут обладать лучшей проводимостью, чем окисленные слои H, и контактные пятна будут образовываться именно на фрагментах X. Электросопротивление, при прочих равных условиях будет определяться степенью распада твердого раствора Cu(Cr) [20].

Из рис. 4 видно, что с увеличением числа циклов горения дуги $R_{\text{перех}}$ возрастает примерно по экспоненте, то есть повышается содержание хрома



Рис. 7. Микроструктура слоев наработки сплавов (табл. 1) после 10000 циклов дугового разряда: сплав 2 — *a*, *b*; сплав 4 — *c*, *d*; сплав 3 — *e*, *f*. Справа (*d*, *f*) — увеличенные фрагменты Н и А выделенные на рисунках *c*, *e*.

Fig. 7. The microstructure of the layers of alloys (table 1) after 10,000 arc discharge cycles: alloy 2 - a, b; alloy 4 - c, d; alloy 3 - e, f. On the right (d, f) are enlarged fragments of H and A highlighted in figures c, e.

как в расплаве Cu – Cr, так соответственно и в твердых растворах Cu(Cr), сохранившихся после его незавершенного распада. Последнее обусловлено тем, что из-за большой скорости отвода тепла через медный контакт распад твердых растворов Cu(Cr) не успевает произойти полностью. По этой же причине переходное сопротивление сплава $Cr_3C_2 - Cu$ в сравнении со сплавом WC – Cu имеет более высокие значения. В контактах бикарбидного сплава 3, испытанных до 4000 циклов горения дуги, переходное сопротивление мало отличается от значений в контактах Cr_3C_2 – Cu, но далее различие резко возрастает (рис. 4, 5). Оно обусловлено взаимодействием карбидов между собой (в расплаве меди) и с атмосферой, которое приводит к образованию, в основном, однородного тонкодисперсного покрытия, прерываемого кратерами и трещинами.

Таблица 3

Элементный состав оксидных пленок в слое наработки сплава $\mathrm{Cr_3C_2}-\mathrm{Cu}$

Table 3

Elemental composition of oxide films in the $\rm Cr_3C_2-Cu$ alloy wear layer

Область Н	Содержание элементов, ат. %							
(рис. 7 <i>d</i>)	Cu	Cr	С	0	Ν	Cr/(O+N)		
1	2,1	49,9	48,0	_	_	_		
2	1,1	46,9	_	52,0		0,90		
3	5,7	63,6	_	9,1	21,6	2,07		
4	2,9	50,0	—	28,6	18,5	1,06		
5	11,0	53,8	—	14,1	21,1	1,53		
6	10,2	51,7	_	16,2	21,9	1,36		

Таблица 4

Элементный состав окисленных пленок в слое наработки сплава 3

Table 4

Elemental composition of oxidized films in the wear layer of alloy 3

Область А		Содера	кание эл	іементоі	в, ат. %		Harry covering Despiration to heavy	
(рис. 7 <i>е</i> , 7 <i>f</i>)	Cu	Cr	W	C	N	Cr/W	примечания. Возможные фазы.	
1	85,9	14,1		_		_	α-медь	
2	6,1	50,3	13,7	14,7	15,2	3,7	Глобулы азотированного карбида (W,Cr) ₂ (N,C) в α-Си	
3	5,8	53,4	20,2	20,6		2,6	Глобулы сложного карбида (W,Cr) ₂ С в α-Си	
4	4,7	57,8	18,4	19,1		3,1	2-й слой ≈ Cr_3WC ($D \ge 1$ мкм)	
5	5,0	57,8	20,2	17,0		2,9	1-й слой $\approx Cr_3 WC \ (D \le 200 \text{ нм})$	

D — размеры зерен в слое.

Состав покрытия представлен в табл. 4 (спектры 4 и 5). На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Cr - W - C этот состав попадает в область сосуществования карбидных твердых растворов и твердого раствора (Cr,W) из образующих их металлов [13, 15]. Электросопротивление всех этих фаз, как и любых твердых растворов, должно иметь достаточно высокое значение из-за искажений кристаллической решетки. Однако до 4000 циклов значения электросопротивления со-измеримы со сплавом $Cr_3C_2 - Cu$, где электропроводность определяется медной матрицей Cu(Cr) и далее $R_{перех}$ повышается незначительно (рис. 4).

Так как покрытие содержит ~ 5 ат. % Си, можно предположить, что в этом сплаве роль проводника играет сеть капиллярных каналов проводимости, равномерно пронизывающих весь слой.

Обсуждение результатов

Существует ряд объяснений процессов дуговой эрозии, из которых наиболее признана тепловая

теория Буткевича, Белкина и др. В соответствии с ней, у основания дуги происходит плавление и испарение материала контактной поверхности в результате концентрированного выделения энергии на рабочей поверхности и в приповерхностном слое [21]. Таким образом, в одинаковых условиях проведения испытаний дуговая эрозия будет определяться, главным образом, химическим составом контактов. Результаты проведенных испытаний подтвердили, что механизмы дуговой эрозии электроконтактов медь-карбиды разного состава значительно различаются. Общим у этих сплавов является "скрытый" углерод (углерод в составе карбидов).

Известно, что в присутствии кислорода воздуха медь окисляется полностью при температуре ≤ 500 °C [21], карбид WC окисляется после 500 °C, а карбид Cr₃C₂ — при температурах ≥ 700 °C [20, 22]. Таким образом, по достижении 1100 °C оба карбида и медь, находящиеся в контакте с кислородом воздуха, должны окислиться полностью до оксидов соответствующего металла и оксидов

Таблица 2

Элементный состав оксидных слоев в слое наработки сплава WC – Cu

```
Table 2
```

Elemental composition of oxide films in the wear layer of WC – Cu alloy

Сканированные	Содержание элементов и их соотношение, ат. %					
области (рис. 70)	Cu	W	0	Cu/W		
1	12,3	26,9	60,8	0,46		
2	9,4	27,9	62,7	0,34		
3	7,3	28,2	64,5	0,26		
4	2,8	66,1	31,1	0,04		

Таблица 5

Состав поверхностных слоев наработки и дугостойкость контактов после 10000 циклов горения дуги по данным PCMA

Table 5

The composition of the surface layers of the wear layer and the arc resistance of contacts after 10,000 arcing cycles according to the XMA data

Сянор	Средн	ее содержани	е, ат. %	Средняя убыль	Переходное
Сплав	Cu	0	C	массы, г	сопротивление, мкОм
Cu – WC	9 ± 2	62 ± 2		0,0107	90,3
$Cu - WC - Cr_3C_2$	5 ± 0		18,0	0,0280	462,9
$Cu - Cr_3C_2$	8 ± 3	30 ± 21		0,0219	2144,2

углерода. При дальнейшем повышении температуры выше температур плавления карбидов появится углерод распада [12, 13]. Например, в работе [23] углерод экспериментально обнаружен как в плазме дуги, так и в виде отложений на держателях контактов WC – Cu, работающих в вакууме. Однако авторы не связали испарение углерода с его свойством инконгруэнтного плавления. Углерод будет окисляться кислородом воздуха до оксидов углерода CO и CO₂, поэтому контактирующие поверхности будут частично защищены от окисления.

В табл. 5 приведены составы рабочих слоев контактов всех сплавов и функциональные свойства, определяемые состоянием контактной поверхности.

Исходя из состава поверхностных слоев наработки (табл. 5), электропроводность этих слоев всех сплавов должна быть невелика. Однако между функциональными свойствами и содержанием на рабочей поверхности кислорода, а значит и оксидных полупроводниковых фаз (оксиды Cr, W и Cu), прямая связь отсутствует.

Несмотря на то, что поверхностный слой контактов WC – Си окислен больше других, переходное сопротивление его контактов имеет стабильное и низкое значение. Небольшая убыль массы контактов WC – Си указывает на то, что в этом сплаве отшелушивание оксидов имеет небольшое значение. По-видимому, в этом сплаве главную роль играют капилляры как каналы проводимости.

Логично предположить, что контактные пятна в сплавах Cr_3C_2 – Си легче будут возникать при взаимном контакте областей из α -Си. Вероятно первоначальную защиту от окисления (до 4000 циклов) обеспечивает углерод из карбида хрома. После этого процесс декарбонизации карбида хрома ускоряется. Для выяснения причины необходимы дополнительные исследования поверхностного слоя на промежуточных циклах. Однако ресурс работы этих контактов, несмотря на исчезновение углерода, еще не исчерпывается, так как поверхность слоя наработки примерно на 50 % состоит из дисперсий хрома в меди.

После испытаний контактов бикарбидного сплава в составе его слоя наработки сохраняется много углерода и отсутствует кислород (в отличие от монокарбидных композитов). Это характеризует состав как весьма перспективный для длительной работы. О стабильности его свойств говорит также очень медленный рост переходного сопротивления до конца испытаний. Обеспечивать эту стабильность может как сохранившийся в составе композита углерод, так, по-видимому, и капиллярная сетка из каналов проводимости, пронизывающая слой контактирования.

Выводы

1. Впервые получены опытные модельные образцы дугостойких электроконтактных сплавов WC – Cr₃C₂ – Cu с бескаркасной упаковкой карбидных фаз. Изучены их функциональные свойства (дуговой износ, переходное сопротивление, твердость) в сравнении с промышленным сплавом Д70В30, содержащим на рабочей поверхности около 90 масс. % W.

2. Показана стабильность работы на воздухе до 10000 циклов горения дуги контактов, в составе которых содержится карбид вольфрама. В контактах состава $Cr_3C_2 - Cu$ после 4000 циклов переходное сопротивление начинает возрастать, поэтому они могут применяться в менее жестких условиях эксплуатации.

3. Наилучшую дугостойкость показал сплав WC57Cu43 (масс. %). Величина и стабильность его переходного сопротивления не только сопоставимы, но и превосходят при длительных испытаниях свойства промышленного сплава, несмотря на более низкое содержание в нем дугостойкой фазы. Высказано предположение, что причинами высокой дугостойкости сплава является отсутствие жесткого каркаса дугостойкой фазы, а также наличие скрытого углерода.

4. Контакты из сплавов $Cr_3C_2 - Cu$ и $WC - Cr_3C_2$ – Cu имеют более высокие значения переходного сопротивления, чем WC – Cu. Это обусловлено интенсивным растворением хрома в решетке меди рабочего слоя и неполным протеканием процесса распада образовавшегося твердого раствора Cu(Cr) из-за высокой скорости охлаждения.

5. В контактах из бикарбидного сплава WC – Cr_3C_2 – Cu степень нарастания переходного сопротивления при циклическом дуговом воздействии аналогична промышленному сплаву, однако средние значения сопротивления выше. Проводящий слой отличается от монокарбидных сплавов отсутствием оксидов и тонкодисперсной структурой из твердых растворов металлов и их карбидов.

Работа выполнена по Госзаданию ИМЕТ УрО РАН номер госрегистрации темы в ЕГИСУ НИОКТР 122020100287-1. Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Урал-М".

Литература

- Корицкий Ю.В., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Справочник по электротехническим материалам. т. 3. Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. Отделение, 1988, 728 с. ISBN 5-283-04416-5.
- Мышкин Н.К., Кончиц В.В., Браунович М. Электрические контакты: Долгопрудный, Издательский дом "Интеллект", 2008, 560 с. ISBN 978-5-91559-003-7.
- 3. Хольм Н. Электрические контакты. М.: Изд. Иностр. лит., 1961, 464 с.
- Федорченко И.М., Францевич И.Н., Радомысельский И.Д. и др. Порошковая металлургия. Материалы, технологии, свойства, области применения. Справочник. Киев, Наукова Думка, 1985, 624 с.
- 5. Slade P.G. The vacuum interrupter: theory, design, and application. Crc Press, 2008, 528 p. ISBN 978-0-8493-9091-3.
- Temborius S., Lindmayer M., Gentsch D. Properties of WCAg and WCCu for vacuum contactors. Ieee Transactions on Plasma Science, 2003, v. 31, no. 5, pp. 945 – 252.
- Berger L.-M. Binary WC- and Cr₃C₂-containing hardmetal compositions for thermally sprayed coatings. In 18th Chemnitz Seminar on Materials Engineering. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering,

2016, v. 118, art. 012010. DOI:10.1088/1757-899X/118/1/012010.

- Brieseck M., Bohn M., Lengauer W. Diffusion and solubility of Cr in WC. Journal of Alloys and Compounds, 2010, no. 489, pp. 408 – 414.
- García J., Ciprés V.C., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: a review. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2019, v. 80, pp. 40 – 68.
- Bhosale D.G., Rathod W.S. Tribo-behaviour of APS and HVOF sprayed WC–Cr₃C₂–Ni coatings for gears. Surface Engineering, 2020, v. 20, pp. 1 – 11. DOI: doi. org/10.1080/02670844.2020.
- Qianlin Wu, Wenge Li. The microstructure and wear properties of laser-clad WC-Cr₃C₂ cermet coating on steel substrate. Materials Transactions, 2011, v. 52, no. 3, pp. 560 – 563. DOI: 10.2320/matertrans. M2010410.
- Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова Думка, 1974, 455 с.
- Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. Справочник. Пер. с нем. под ред. Левинского Ю.В. М.: Металлургия, 1988, 319 с. ISBN 3-443-23007-5.
- Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев, Наукова Думка, 1972, 196 с.
- Бодрова Л.Е., Гойда Э.Ю., Мельчаков С.Ю., Шубин А.Б., Федорова О.М. Взаимодействие карбидов WC и Cr₃C₂ при термообработке сплавов WC – Cr₃C₂ – Си. Перспективные материалы, 2021, № 12, с. 59 – 70. DOI: 10.30791/1028-978Х-2021-12-59-70
- Игнатьев И.Э., Пастухов Э.А., Бодрова Л.Е. Метод получения сплавов низкочастотной обработкой их расплавов. Saarbrücken Deutschland: Академическое издательство LAP LAMBERT, 2013, 170 р.
- Bodrova L.E., Melchakov S.Yu., Shubin A.B. et al. Smart-microstructures of composites for electrical contacts with frameless packing of Cr and W in copper. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2021, v. 31, pp. 2773 – 2786. DOI: 10.1016/S1003-6326(21) 65692-3.
- Калихман В.Л., Бабкин В.Н., Гладченко Е.П., Богданов А.А., Яшина Н.О. Установка для ускоренных испытаний электрических контактов. Порошковая металлургия, 1984, № 5, с. 90 – 93.
- Бодрова Л.Е., Мельчаков С.Ю., Гойда Э.Ю., Шубин А.Б. Синтез дугостойких композитов W70Cu30сбескаркаснойупаковкойтонкодисперсной вольфрамовой фазы. Перспективные материалы, 2019, № 12, с. 74 – 85. DOI: 10.30791/1028-978Х-2019-12-74-85.
- Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Справочник. М.: Машиностроение, 2004, 336 с.
- Буткевич Г.В., Белкин Г.С., Ведешенков Н.А. Электрическая эрозия сильноточных контактов и электродов. М.: Энергия, 1978, 256 с.

Перспективные материалы 2022 № 12

- 22. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. Киев, Наукова думка, 1981, 192 с.
- Atsushi Yamamoto, Takashi Kusano, Tsuneyo Seki. Tsutomu Okutomi Vaporization of carbon from Cu-WC contact during arc discharge in vacuum. Int. Symp. on Discharses and Electrical Insulation in Vacuum-Eindhoven, 1998, pp. 349 – 352.

References

- Korickii Yu.V., Pasynkov V.V., Tareev B.M. Spravochnik po elektrotekhnicheskim materialam [Electrical Materials Handbook]. v. 3, Energoatomizdat Leningrad, 1988, 728 p. ISBN 5-283-04416-5. (In Russ.).
- Myshkin N.K., Konchic V.V., Braunovich M. Elektricheskie kontakty [Electrical contacts], Dolgoprudnyj, Izdatel'skij dom Intellekt, 2008, 560 p. ISBN 978-5-91559-003-7. (In Russ.).
- Hol'm H. Elektricheskie kontakty [Electrical contacts]. Moscow, Izd. Inostr. lit., 1961, 464 p. (In Russ.).
- Fedorchenko I.M., Francevich I.N., Radomysel'skij I.D. et al. Poroshkovaya metallurgiya. Materialy, tekhnologii, svojstva, oblasti primeneniya [Powder metallurgy. Materials, technologies, properties, applications]. Spravochnik. Kiev, Naukova Dumka, 1985, 624 p. (In Russ.).
- Slade P.G. The vacuum interrupter: theory, design, and application. Crc Press, 2008, 528 p. ISBN 978-0-8493-9091-3.
- Temborius S., Lindmayer M., Gentsch D. Properties of WCAg and WCCu for vacuum contactors. Ieee Transactions on Plasma Science, 2003, v. 31, no. 5, pp. 945 – 252.
- Berger L.-M. Binary WC- and Cr3C2-containing hardmetal compositions for thermally sprayed coatings. In 18th Chemnitz Seminar on Materials Engineering. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2016, v. 118, art. 012010. DOI:10.1088/1757-899X/118/1/012010.
- Brieseck M., Bohn M., Lengauer W. Diffusion and solubility of Cr in WC. Journal of Alloys and Compounds, 2010, no. 489, pp. 408 – 414.
- García J., Ciprés V.C., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: a review. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2019, v. 80, pp. 40 – 68.
- Bhosale D.G., Rathod W.S. Tribo-behaviour of APS and HVOF sprayed WC–Cr₃C₂–Ni coatings for gears. Surface Engineering, 2020, v. 20, pp. 1 – 11. DOI:doi. org/10.1080/02670844.2020.
- Qianlin Wu, Wenge Li. The microstructure and wear properties of laser-clad WC-Cr₃C₂ cermet coating on steel substrate. Materials Transactions, 2011, v. 52, no. 3, pp. 560 – 563. DOI: 10.2320/matertrans. M2010410.
- Samsonov G.V., Upadhaya G.Sh., Neshpor V.S. Fizicheskoe materialovedenie karbidov [Physical materials science of carbides]. Kiev, Naukova Dumka, 1974, 455 p. (In Russ.).

- Hollek H. Dvojnye i trojnye karbidnye i nitridnye sistemy perekhodnyh metallov [Double and triple carbide and nitride systems of transition metals]. Spravochnik. Moscow, Metallurgiya, 1988, 319 p. ISBN 3-443-23007-5.
- Najdich Yu.V. Kontaktnye yavleniya v metallicheskih rasplavah [Contact phenomena in metallic melts]. Kiev, Naukova Dumka, 1972, 196 p. (In Russ.).
- Bodrova L.E., Goyda E.Yu., Mel'chakov S.Yu., Shubin A.B., Fedorova O.M. Interaction of WC and Cr₃C₂ carbides at heat treatment of WC–Cr₃C₂– Cu Alloys. Inorganic Materials: Applied Research, 2022, v. 13, pp. 560 – 568. https://doi.org/10.1134/ S2075113322020083
- Ignat'ev I.E., Pastuhov E.A., Bodrova L.E. Metod polucheniya splavov nizkochastotnoj obrabotkoj ih rasplavov [Method for obtaining alloys by lowfrequency processing of their melts]. Saarbrücken Deutschland: Akademicheskoe izdatel'stvo LAP LAMBERT, 2013, 170 p. (In Russ.).
- Bodrova L.E., Goyda E.Yu. Melchakov S.Yu. et al. Smart-microstructures of composites for electrical contacts with frameless packing of Cr and W in copper. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2021, v. 31, pp. 2773 – 2786. DOI: 10.1016/S1003-6326(21)65692-3.
- Kalihman V.L., Babkin V.N., Gladchenko E.P., Bogdanov A.A., YAshina N.O. Ustanovka dlya uskorennyh ispytanij elektricheskih kontaktov [Device for accelerated testing of electrical contacts]. Poroshkovaya metallurgiya [Powder Metallurgy], 1984, no. 5, p. 90 – 93. (In Russ.).
- Bodrova L.E., Melchakov S.Yu., Goyda E.Yu. et al. Synthesis of arc-resistant W70Cu30 composite alloy with frameless placing of thin-dispersed tungsten phase. Inorganic Materials: Applied Research, 2020, v. 11, pp. 495 – 502. https://doi.org/10.1134/ S2075113320020070.
- Osincev O.E., Fedorov V.N. Med' i mednye splavy [Copper and copper alloys: domestic and foreign brands]. Spravochnik. Moscow, Mashinostroenie, 2004, 336 p. (In Russ.).
- 21. Butkevich G.V., Belkin G.S., Vedeshenkov N.A. Elektricheskaya eroziya sil'notochnyh kontaktov i elektrodov [Electrical erosion of high current contacts and electrodes]. Moscow, Energiya Publ., 1978, 256 p. (In Russ.).
- Vojtovich R.F. Okislenie karbidov i nitridov [Oxidation of carbides and nitrides]. Kiev, Naukova dumka, 1981, 192 p. (In Russ.).
- Atsushi Yamamoto, Takashi Kusano, Tsuneyo Seki. Tsutomu Okutomi. Vaporization of carbon from Cu-WC contact during arc discharge in vacuum. Int. Symp. on Discharses and Electrical Insulation in Vacuum-Eindhoven, 1998, pp. 349 – 352.

Статья поступила в редакцию — 28.03.2022 г. после доработки — 11.04.2022 г. принята к публикации — 12.04.2022 г. Дугостойкость на воздухе сплавов WC – Cr₃C₂ – Cu с бескаркасной упаковкой карбидов

Гойда Эдуард Юрьевич — Институт металлургии УрО РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области разработки и исследования структуры и свойств композиционных материалов. E-mail: eddy-g0d@yandex.ru.

Гилев Иван Олегович — Институт металлургии УрО РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), младший научный сотрудник, специалист в области физического материаловедения и физико-химии процессов и металлических материалов. E-mail: i.o.gilev@yandex.ru.

Бодрова Людмила Ефимовна — Институт металлургии УрО РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области разработки и исследования. E-mail: bodrova-le@mail.ru.

Шубин Алексей Борисович — Институт металлургии УрО РАН (620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101), доктор химических наук, зав. лаборатории металлургических расплавов, специалист в области физической химии металлических и ионных расплавов. E-mail: fortran@list.ru.

Arc resistance in air of $WC - Cr_3C_2 - Cu$ alloys with frameless packing of carbides

E. Yu Goyda, I. O. Gilev, L. E. Bodrova, A. B. Shubin

In this work, the arc resistance of electrical contacts of the compositions WC - Cu, $Cr_3C_2 - Cu$ and $WC - Cr_3C_2 - Cu$ (with a mass ratio of $WC:Cr_3C_2 = 1:1$) was studied in comparison with the industrial contact D30V70, and an analysis was made of the dependence of functional properties on the composition and contact structures. Experimental samples of electrical contacts were obtained by liquid-phase impregnation of non-compacted carbide powders with copper at low-frequency (~ 80 Hz) vibration of the crucible with alloy components for 10 min in a resistance furnace in an atmosphere of flowing argon. Prepared samples were tested using equipment that simulated the operation of an AC contactor (170 A, 50 V, 1000 – 10000 arcing cycles). Their functional properties (hardness, arc wear, contact resistance) have been studied. The evolution of the structure was studied using optical and electron microscopy. It is shown that alloys containing WC or WC + Cr_3C_2 have stable values of contact resistance (up to 10,000 arcing cycles). Alloy WC57Cu43 (wt. %) has the highest arc resistance, which is not only comparable with the industrial alloy, but also surpasses it in long-term tests, despite the lower content of the arc-resistant phase. In contacts of the $Cr_3C_2 - Cu$ composition, the contact resistance increases and grows most sharply after 4000 arcing cycles. In contacts made of bicarbide alloy WC - $Cr_3C_2 - Cu$, the degree of increase in contact resistance is similar to the industrial alloy, but the average values are highly oxidized. In a bicarbide alloy, there is no oxygen in the composition of such a layer. The composition of this alloy is represented by solid solutions of metals and their carbides, and the structure is finely dispersed. The mechanisms of arc resistance in electrical contacts of various compositions are discussed.

Keywords: arc resistance, tungsten and chromium carbides, copper, frameless packaging, structure, contact resistance, arc wear.

Goyda Eduard — Institute of Metallurgy of Ural Branch of RAS (620016, Yekaterinburg, Amundsen st., 101), PhD (Chem), researcher, specialist in the field of development and research of structure and properties of composite materials. E-mail: eddy-g0d@yandex.ru.

Gilev Ivan — Institute of Metallurgy of Ural Branch of RAS (620016, Yekaterinburg, Amundsen st., 101), junior researcher, specialist in the field of physical materials science and physical chemistry of processes and metallic materials. E-mail: i.o.gilev@yandex.ru.

Bodrova Lyudmila — Institute of Metallurgy of Ural Branch of RAS (620016, Yekaterinburg, Amundsen st., 101), PhD (Chem.), senior researcher, specialist in the field of development and research of structure and properties of composite materials. E-mail: bodrova-le@mail.ru.

Shubin Alexey — Institute of Metallurgy of Ural Branch of RAS (620016, Yekaterinburg, Amundsen st., 101), Dr. Sci. (Chem.), head of laboratory of metallurgical melts, specialist in the field of physical chemistry of metallic and ionic melts. E-mail: fortran@list.ru.