

О.В. Ляпіна, А.І. Костржицький

Корозійна стійкість конденсованих систем мідь-олово і їх аналогів в атмосферних умовах

*Одеська національна академія харчових технологій, кафедра фізичної та колоїдної хімії
вул. Канатна 112, м. Одеса 65039, Україна, e-mail: kapitoskay@rambler.ru*

Приведено результати дослідження зміни електричних параметрів конденсованих плівок Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni у модельних промисловій і тропічній атмосферах. Основний вплив на стабільність цих параметрів здійснює сполука сплаву, у меншому ступені – температура і вологість. Для промислової атмосфери встановлені чисельні значення проміжків часу τ_{\max} , протягом яких електричних плівок залишаються сталими. Зафіксовано немонотонний характер залежності $\tau_{\max} = f(\%Sn)$: у діапазоні 20...55 мас.% Sn нестабільність електричних параметрів максимальними показниками. Установлено кореляцію між відносною зміною електропараметрів конденсованих систем і їхній корозійно-електрохімічних характеристик рідких агресивних середовищах.

Ключові слова: електричний опір, плівки, промислова атмосфера.

Стаття поступила до редакції 29.01.2007; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

При розробці технології одержання функціональних покриттів зі сплавів високої провідності для електронної техніки [1, 2] важливим питанням є довговічність і надійність пристроїв, які включають тонкоплівкові елементи. В умовах експлуатації цих елементів без додаткового захисту від впливу навколишнього середовища питання корозійної стійкості конденсованих систем і стабільності їхніх функціональних характеристик при взаємодії з агресивними агентами навколишнього середовища стають визначальними факторами, за якими здійснюють вибір елементного і кількісного складу конденсованих плівок для конкретних умов експлуатації [3].

I. Експериментальна частина

Об'єктом дослідження були конденсовані плівки Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni, що рекомендуються для промислового використання як пасивні елементи електротехнічних пристроїв. У випадку використання методів вакуумної технології застосування цих систем дозволяє одержувати конденсовані плівки з відтвореними фізико-хімічними, механічними, структурними і електрофізичними параметрами за досить простої методики, наприклад, випаром кінцевих навішень у вакуумі [1,3,4]. Предметом дослідження були

електричні параметри плівок, отриманих випаровуванням кінцевих навішень у вакуумі, при впливі вологої і сухої атмосфери, а також атмосфери з домішкою SO₂ (модельна промислова атмосфера). Методика проведення подібних досліджень стосовно до вакуумних покриттів, описана в роботах [1,3]. Як підкладки для проведення досліджень, використані гетінакс, скло і полімерні матеріали полістирол, поліетилен.

II. Результати та обговорення

Дослідження впливу сірчаного газу на характер зміни електричних параметрів конденсованих плівок Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni показали, що в досить широкому інтервалі спостережень зміна провідності

в часі, в системі координат $\lg \frac{R_{0i}}{R_{ci}} = \lg \tau$ (R_0 – опір

свіженанилених плівок; R_{ci} – опір у момент спостереження τ) зображується прямою лінією. Найбільш характерні для вивчених систем залежності приведені на рис. 1 і 2.

У перші кілька годин досліджень у вологій і сухій атмосферах зміни опору знаходяться в межах погрішності вимірів: $\lg \frac{R_0}{R} \approx 0$. Починаючи з деякого моменту часу $\tau_{\max i}$, характерного для кожної визначеної сполуки

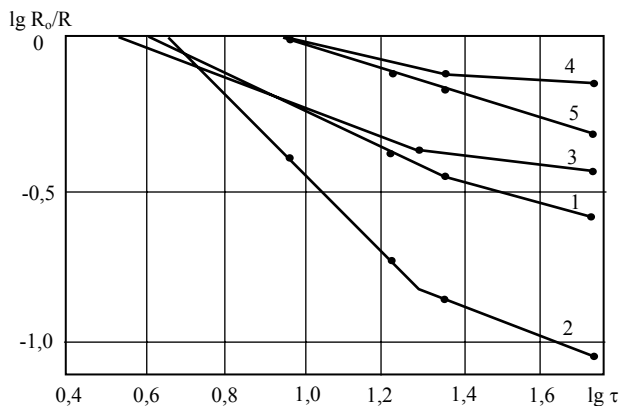


Рис. 1. Зміна електричного опору плівки Cu-Sn-Ni у процесі витримки у вологій атмосфері з домішкою SO₂:

1 – Cu (47,7 %), Sn (51 %), Ni (1,3 %); 2 – Cu (58,2 %), Sn (40,5 %), Ni (1,3 %); 3 – Cu (65,55 %), Sn (33,2 %), Ni (1,25 %); 4 – Cu (76,23 %), Sn (22,6 %), Ni (1,17 %); 5 – Cu (86,43 %), Sn (13,07 %), Ni (0,5 %)

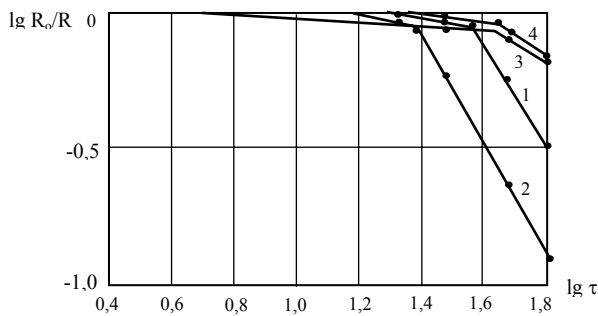


Рис. 2. Зміна електроопору плівки Cu-Sn-Al у процесі витримки в сухій атмосфері з домішкою SO₂: 1 – Cu (57,76 %), Sn (39,6 %), Al (2,64 %); 2 – Cu (67 %), Sn (30 %), Al (3,0 %); 3 – Cu (75,81 %), Sn (21,5 %), Al (2,69 %); 4 – Cu (82,96 %), Sn (14,5 %), Al (2,54 %)

системи Cu-Sn і її аналогів спостерігається помітна зміна опору плівки – його зростання. Тангенс кута нахилу залежностей $\lg \frac{R_0}{R} = f(\tau)$ до осі абсцис може

служити якісним показником ступеня впливу хімічно-активної атмосфери на досліджувану структуру: максимальні його значення характерні для плівки, отриманих випаровуванням сплавів з вмістом Sn 35...42 %. Найбільш стабільно в даних умовах поведуться малолеговані системи (вміст Sn у межах 10...20 %) і високооловяні конденсати (більш 60...62 мас.% Sn).

Узагальнення результатів спостережень закономірностей поведінки досліджених структур в атмосфері з домішкою SO₂ за параметром τ_{\max} і дозволило установити наступне (рис. 3). Найгіршу стійкість мають конденсовані системи з вмістом олова порядку 22...50 %. Крім того, стійкість плівки визначається і вологістю навколишнього середовища

(порівняння кривих 2 і 3 рис. 3); у вологій атмосфері залежність $\lg \tau_{\max} = f(\%Sn)$ має різко виражений мінімум в ділянці 20...55 мас.% Sn. Вплив вологості на характер залежності $\lg \tau_{\max} = f(\%Sn)$ непряме. Воно обумовлено тим, що виражено досить чітко тільки в конденсатів, осаджених на гетінаксі. При осадженні на сітал і на скло цих розходжень не спостерігається. Гетінакс у вологій атмосфері має схильність до набрякання. Це, у свою чергу, приводить до зростання внутрішніх напружень у плівках і їхньому розтріскуванню. Плівки середнього діапазону сполук (25...55 мас.% Sn) мають підвищену твердість (крива 5), досить крихкі і тому деформації підкладки більш сильно впливають на суцільність покриття в порівнянні з високооловяними плівками (більш 60...62 мас.% Sn).

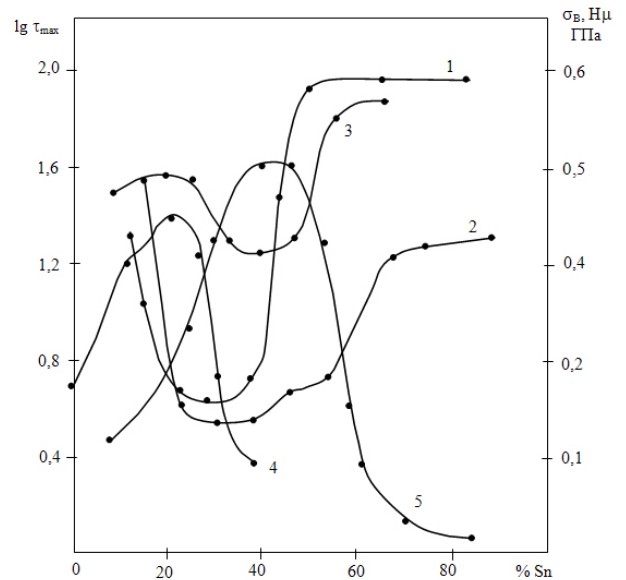


Рис. 3. Залежність τ_{\max} (1, 2, 3), $\sigma_{0.2}$ (4) і H_{μ} (5) від вмісту олова в сплаві: Cu-Sn-Al (1 – суха атмосфера); Cu-Sn-Ni (2, 3 – волога і суха атмосфера відповідно); межа міцності литої бронзи (4); мікротвердість масивних сплавів (5).

Порівняння результатів кривих (рис. 3) з результатами дослідження електрохімічних параметрів цих конденсованих систем у деяких рідких агресивних середовищах [5,6,7] показує на існування визначеного взаємозв'язку між концентраційними залежностями електричних параметрів і впливом сполуки плівки Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni на електродні потенціали, струми корозії, поляризаційний опір і інші електрохімічні характеристики. Характерним є те, що ділянка максимальної нестабільності електропараметрів (рис. 3) відповідає діапазону сполук, що мають найкращі корозійно-електрохімічні характеристики. Це обумовлює при статичному аналізі необхідність застосування спеціальних методик (наприклад, методу рангової кореляції [8]) при оптимізації сполуки плівки і умов їхнього одержання для

конкретних умов експлуатації.

Висновки

На користь такого механізму зростання опору конденсатів у вологій атмосфері з домішкою SO₂ свідчать дві обставини. По-перше, має місце кореляція між залежностями $\lg \tau_{\max} = f(\%Sn)$ і тимчасовою межею міцності $\sigma_B = f(\%Sn)$ для литих бронз [79]: ділянка різкого зниження σ_B

відповідає зменшенню τ_{\max} . По-друге, проведений нами металографічний аналіз стану поверхні зразків до і після досліджень показав, що на поверхні зразків після досліджень максимальна густина мікротріщин, відповідальних за суцільність конденсату, припадає саме на діапазон середніх сполук.

Ляпіна О.В. – кандидат хімічних наук;
Костржицький О.В. – доктор технічних наук.

- [1] А.И. Костржицкий. *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. Машиностроение, М. 208 с. (1987).
- [2] А.И. Костржицкий. *Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий*. Автореф. дисс. докт. техн. наук. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, М. 37 с. (1988).
- [3] О.В. Ляпіна. *Фізико-хімічні процеси на поверхні плівки мідних сплавів*. Автореф. дис. канд. хім. наук. Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ. 20 с. (2006).
- [4] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий. До питання про одержання функціональних конденсаційних покриттів прямим випаровуванням сполук у вакуум // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 6(1), сс. 161-164 (2005).
- [5] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина. Влияние состава сплавов меди на коррозионную стойкость конденсированных систем // *Наукові праці ОНАХТ*, Одеса, (25), сс. 206-212 (2003).
- [6] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина, А.Д. Соколов. Коррозионно-электрохимическое поведение конденсированных сплавов на основе меди вблизи стационарных потенциалов // *Наукові праці ОНАХТ*, Одеса, (26), сс. 261-269 (2003).
- [7] Е.В. Ляпина. Поведение конденсированных сплавов меди в растворе хлористого натрия с добавками H₂O₂ // *Наукові праці ОНАХТ*, Одеса, (27), сс. 305-308 (2004).
- [8] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий. До питання щодо вологостійкості конденсованих систем мідь-олово і їх аналогів // *Фізика і хімія твердого тіла*. 6(2), сс. 327-332 (2005).

E.V. Lyapina, A.I. Kostrzhytskiy

Corrosion Properties of Copper-Stinum Condensate System and Their Analogies in Atmosphere Areas

*Odessa National Academy of Food Technologies,
112, Kanatna Str., Odessa, 65039, e-mail: kapituskay@rambler.ru*

The results of research of change of electro-parameters of the condensed films of Cu-Sn, Cu-Sn-Al and Cu-Sn-Ni in models of industrial and tropical atmospheres are presented. The composition of alloys has the main influence on stability of electro-parameters, in less degree temperature and humidity. The numeral values of intervals of time τ_{\max} , during which the electro-parameters of tapes remain unchanging are set for the industrial atmosphere. Unmonotonous character of dependence is fixed: $\tau_{\max} = f(\%Sn)$ instability of electro-parameters in a range 20...55 %Sn in maximal. The correlation between the relative changes of electro-parameters of the condensed systems and their corrosive electrochemical descriptions in some liquid aggressive medium is set.