

О.В. Ляпіна, Р.А. Подолян

До питання про вплив складу конденсованих плівок сполук на основі міді на характер електродних процесів

Одеська національна академія харчових технологій, кафедра фізичної та колоїдної хімії вул.Канатна 112, м. Одеса, 65039, Україна, тел. (048)-712-41-31, e-mail: kapitoskay@rambler.ru

Вивчено вплив складу на поляризаційний опір сплавів на основі Cu у кислих середовищах різної концентрації. Розглянуто взаємозв'язок тимчасових залежностей $R_{\text{п}}$ й $\varphi_{\text{ст}}$ для сполук різних складів. Результати обговорюються з урахуванням структури й фазового складу конденсатів. Дано рекомендації із прогнозування очікуваного поведіння плівок у реальних умовах експлуатації.

Ключові слова: поляризаційний опір, плівки, конденсовані системи.

Стаття постуила до редакції 07.02.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Найбільш сучасною технологією отримання різних елементів пристроїв електронної техніки є випаровування і конденсація матеріалів у вакуумі. Широке використання функціональних плівок і покриттів з дорогоцінних металів (золото, срібло, платина і сплави на їх основі) [1-3] обумовлене багатьма факторами, зокрема поєднанням високої електропровідності з хорошими корозійними властивостями. Але, висока їх вартість, обмежені запаси і можливості придбання за кордоном визначили необхідність проведення наукових досліджень і технологічних розробок по повній або частковій заміні дорогоцінних металів дешевими матеріалами із збереженням функціональних і експлуатаційних властивостей плівок. Так, наприклад, плівкові елементи Cu-Sn і їхні аналоги успішно використовуються у виробі електронної техніки для заміни срібла [1,4]. Введення легуючих добавок (Ni й Al) не роблять істотного впливу на характер випаровування і конденсації основної системи Cu-Sn, але в той же час у значній мірі визначає фізико-хімічні властивості плівок [5-7].

I. Методика експерименту й обробка даних

Об'єктом дослідження у даній роботі є плівки сполук Cu-Sn, Cu-Sn-Al й Cu-Sn-Ni. Зразки для корозійно-електрохімічних досліджень одержували методом випаровування у вакуумі кінцевих наважок сполук на основі міді з наступною їхньою

конденсацією на діелектричних підкладках (скло, полістирол, поліетилен). Режими випаровування й конденсації відповідали оптимальним умовам, які раніше застосовувалися при вивченні електрофізичних властивостей плівок [1,2,6].

Оцінка складу конденсату і його взаємозв'язку із складом вихідної наважки проводилася розрахунковим шляхом по методиках робіт [1,6,8,9]. В основу розрахункових формул закладена модель конвективного перемішування розплаву в тиглі, виконання закону Рауля у всьому діапазоні досліджених складів і допущення про те, що щільність конденсованих систем різних складів є адитивною функцією густини компонентів.

В роботах [5,7] досліджені залежності електродного потенціалу від часу спостереження, а також проаналізований характер корозійних процесів при стаціонарних потенціалах зразків або поблизу їх відхилення (не більше ± 5 мВ). Вимірювання поляризаційного опору $R_{\text{п}}$ проводили на приладі P-5035. Дослідження проводили в середовищі сильно розведених кислот HCl, H₂SO₄ і HNO₃ і водному розчині NaCl. Вибір цих середовищ був обумовлений тим [7], що фізико-хімічні характеристики, які різко відрізняються для компонентів сплаву (Cu і Sn) дозволяють чітко виділити вплив складу на характер електродних процесів. Крім того, характерні закономірності електрохімічного поведіння конденсованих систем для різних рН середовищ ідентичні і можуть служити напівкількісним критерієм корозійної стійкості [6].

II. Обговорення результатів

Поляризаційний опір. Досліджувані плівки є гетерогенними системами, при зануренні яких в

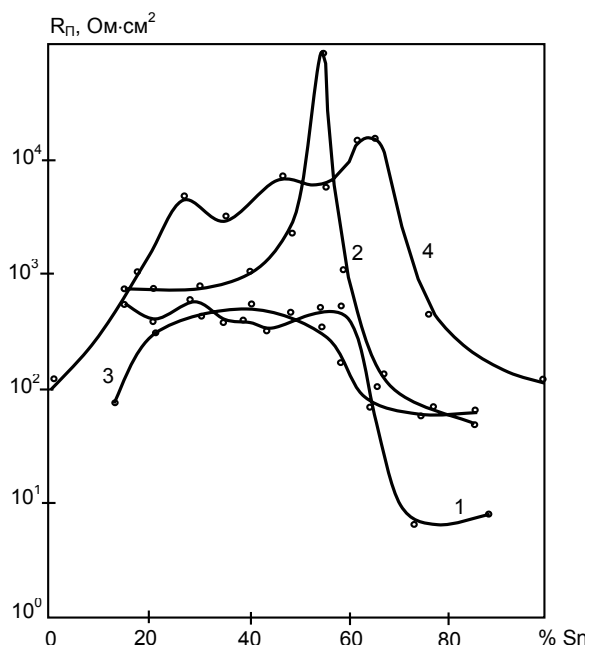


Рис. 1. Вплив складу вихідної наважки на поляризаційний опір плівок, отриманих випаровуванням сполук Cu-Sn: 1 – HCl (1 %), 2 – H₂SO₄ (0,3 %), 3 – H₂SO₄ (1 %), 4 – HNO₃ (1 %).

розчин на поверхні відбуваються анодні й катодні реакції. За вимірними значеннями R_p в різних умовах і середовищах можна зробити наступні попередні узагальнення. По-перше, у міру зменшення значень pH розчинів (порядку 1-2) поляризаційний опір катодної реакції значно нижчий як для анодної

реакції. По-друге, у силу достатньої електропровідності розчинів їхній омичний опір малий у порівнянні з опором анодної реакції. Таким чином, виміряні значення R_p з високою точністю відповідають поляризаційному опору анодної реакції і однозначно визначають швидкість корозії даних систем в вибраних кислих середовищах. Внаслідок низької електропровідності 3 %-го розчину NaCl нам не вдалося одержати експериментальні дані про вплив складу вихідної наважки на значення R_p .

На рис. 1 й 2 наведені деякі характерні залежності R_p сплавів Cu-Sn, Cu-Sn-Al й Cu-Sn-Ni у кислих середовищах. Експериментальні крапки відповідають середнім значенням 10...12 паралельних вимірювань для кожного складу. Розсіяння одержаних даних становить 8...12 % в області малолегованих (до 15 % Sn) і високоалюваніх (більше 60...62 % Sn) сполук, а у середньому діапазоні складів (30...50 % Sn) розсіяння даних більш високе — 20...25 %. Порівняння одержаних значень R_p в залежності від складу з даними роботи [7] показують наявність певного зв'язку між стаціонарним потенціалом системи (ϕ_c). Більш високим значенням R_p у розчині HNO₃ відповідають більш позитивні значення ϕ_c . Використані розчини кислот за ступенем зменшення агресивності розташовуються в наступному порядку (рис. 1): HCl, H₂SO₄ й HNO₃. В області складів 53-56 % Sn спостерігається аномальне зростання R_p у розчині H₂SO₄ (крива 3): чисельні значення R_p перевищують 10⁶ Ом·см². Причина цього зростання незрозуміла, однак дані є достовірними, оскільки багаторазово підтверджені на різних серіях зразків і у різний час. Можна припустити, що різке гальмування анодного процесу обумовлене не тільки наявністю певних інтерметалевих з'єднань, але і їхнім співвідношенням з основною складовою поверхнею [10].

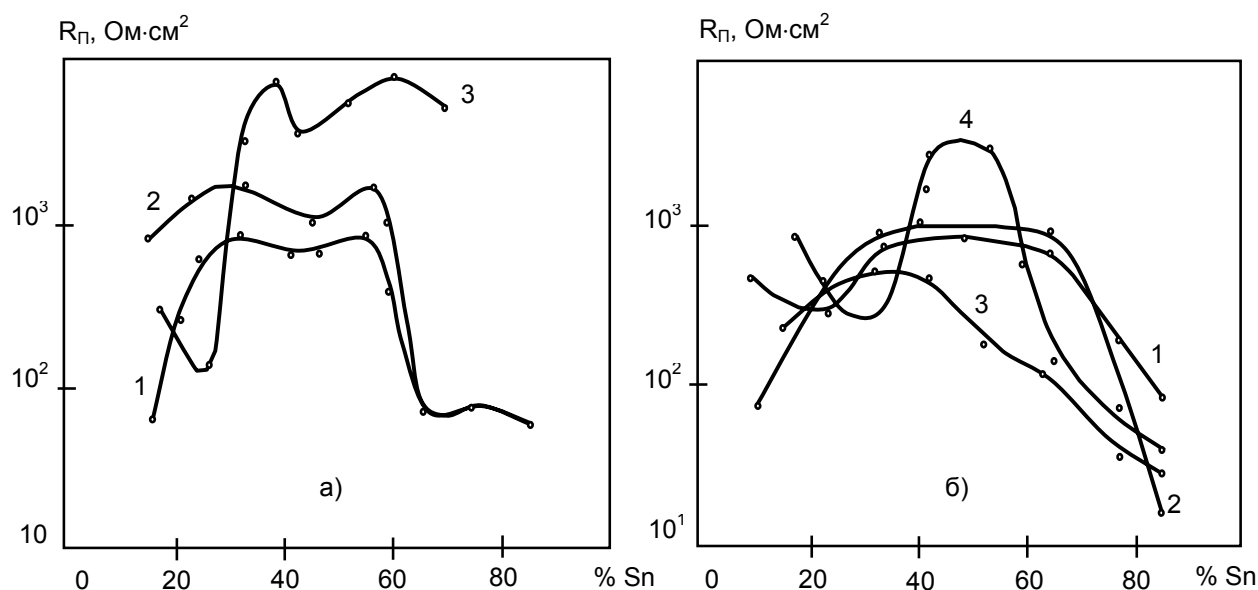


Рис. 2. Вплив складу вихідної наважки на поляризаційний опір плівок, отриманих випаровуванням сполук Cu-Sn-Ni (а) і Cu-Sn-Al (б): а) 1 – H₂SO₄ (1 %), 2 – HCl (1 %), 3 – HNO₃ (1 %); б) 1 – HNO₃ (0,5 %), 2 – HNO₃ (1,5 %), 3 – HCl (1 %), 4 – H₂SO₄ (1 %).

Введення Ni у вихідну наважку не робить практично ніякого впливу на електрохімічні характеристики конденсатів у водному розчині H_2SO_4 . В розчині HCl система Cu-Sn-Ni є більш стійка в порівнянні з системою Cu-Sn. Це видно із порівняння кривих (рис. 1, 2) для відповідних середовищ. У середовищах кислот HCl і H_2SO_4 швидкість корозії в області складів більше 60 % Sn є однаковою (криві 1 і 2 зливаються). В середовищі HNO_3 швидкість корозії даної системи для більшості складів на порядок нижча (рис. 2а, крива 3).

Відмінною рисою системи Cu-Sn-Ni у порівнянні з іншими двома досліджуваними системами є більш висока швидкість корозії в 3 %-ому розчині NaCl. Для даної системи у всьому дослідженому діапазоні складів значення $R_{П}$ в 3 %-ому розчині NaCl змінюються в межах $(1-2) \cdot 10^5$ Ом $см^2$ без певної залежності від складу. Ми пояснюємо це наявністю нікелю в поверхневих шарах і його низькій стійкості в даному середовищі.

Додавання алюмінію у вихідну наважку різко зменшує (в окремих випадках більш, ніж на порядок) значення поляризаційного опору (рис. 2б) і, відповідно, збільшується швидкість корозії даної системи у порівнянні з мідно-олов'яними сплавами.

Взаємозв'язок $R_{П}$ й $\varphi_{ст}$ у часі. Для всіх конденсованих систем різного складу у досліджених середовищах спостерігається швидке встановлення стаціонарного потенціалу (10...15 хв) і його незначна зміна протягом усього терміну випробування (до 270 годин) [5].

Деяко відмінний характер залежності $\varphi = f(\tau)$ спостерігається на масивних сплавах. Зокрема, при малому вмісті олова відмічено більш різке зрушення в позитивну область. Тому високоолов'яні сплави мають подібний з конденсованими системами характер тимчасової залежності $\varphi = f(\tau)$, але абсолютні значення лежать в області більше негативних значень.

Певний взаємозв'язок залежностей $R_{П} = f(\tau)$ і $\varphi = f(\tau)$ встановлено у початкові моменти дослідження (до 10 хвилин). При цьому, для різних складів цей взаємозв'язок специфічний і характерний. Збільшення $R_{П}$ визначає зниження швидкості корозії сплаву у даному середовищі, його зниження — зростання швидкості корозії. Узагальнення і аналіз дозволяють розділити всі виявлені типи взаємозв'язку $R_{П} = f(\tau)$ і $\varphi = f(\tau)$ на 3 групи (табл. 1):

I група — у всьому тимчасовому інтервалі зниження поляризаційного опору $R_{П}$ супроводжується переміщенням $\varphi_{ст}$ у негативну область, а зростання $R_{П}$ — переміщенням $\varphi_{ст}$ у позитивну область;

II група — у всьому тимчасовому інтервалі збільшення або зменшення $R_{П}$ супроводжується відповідно зміщенням $\varphi_{ст}$ у негативну або позитивну область;

III група — взаємозв'язок $\varphi = f(\tau)$ і $R_{П} = f(\tau)$ носить складний характер і у різні моменти часу є комбінацією I й II груп.

Розподіл по групах сплавів у табл. 1 приведено

для 0,5 %-х розчинів кислот. Збільшення концентрації не робить ніякого впливу на вибраний спосіб розподілу по групах, за винятком сполуки Cu-Sn-Al в азотній кислоті. Якщо концентрація кислоти HNO_3 1,5 % і більше, тоді всі сплави відносяться до першої групи.

Зміна в часі $R_{П}$ й $\varphi_{ст}$ схематично відмічена стрілками біля відповідних сплавів: напрямом вверх (\uparrow) відповідає зростанню $R_{П}$ і збільшенню негативних значень $\varphi_{ст}$, напрямом вниз (\downarrow) — зниженню $R_{П}$ і зсуву $\varphi_{ст}$ у позитивну область. Якщо характер зміни в часі $R_{П}$ й $\varphi_{ст}$ описується немонотонними кривими, тоді біля відповідного сплаву фігурує декілька (2 і більше) стрілок, що позначають ліворуч праворуч характер тимчасової зміни $R_{П}$ або φ . Для зразків системи Cu-Sn-Ni, що містять 74 % Sn й 87 % Sn у водному розчині HCl використано горизонтальне розміщення стрілок (\rightarrow), що показує сталість $R_{П}$ і $\varphi_{ст}$ у всьому тимчасовому інтервалі. Будемо вважати, що взаємозв'язок тимчасових змін $R_{П}$ і $\varphi_{ст}$ систем, що відносяться до I групи є нормальним, а до II і III груп — аномальним.

Результати роботи [7] про фазовий склад конденсованих систем Cu-Sn і їх аналоги та результати приведені в табл. 1 показують наявність аномального характеру взаємозв'язку тимчасових змін $R_{П}$ й $\varphi_{ст}$, які найбільш помітно проявляється для системи Cu-Sn. При цьому до другої групи відносяться малолеговані сплави (10-13 % Sn), фазовий склад яких відповідає твердому розчину Cu-Sn [7] та високоолов'яні сплави (70-87 % Sn) у яких поряд з основною фазою Cu_6Sn_5 є присутнє і вільне олово, а також системи, що містять 20-32 % Sn. Для цього діапазону характерне утворення з'єднань Cu-Sn при 19-21 % Sn, що переходять в Cu_6Sn при 30-32 % Sn. Поверхнева концентрація певної фази може вплинути на електрохімічне поведіння зразка, зокрема, на характер тимчасових залежностей $R_{П}$ й φ . Прикладом може бути сплав із вмістом олова 20-21 % (див. табл. 1), тимчасові залежності $\varphi_{ст}$ якого в розчині сульфатної кислоти відносяться до II-ої групи, а в розчині HCl — до третьої. Одержанні відхилення можуть бути обумовлені саме поверхневою нестабільністю фазового складу.

Аномальне поведіння зразків Cu-Sn, що відносяться до III-ої групи, спостерігається в основному для діапазону складу 45-55 % Sn. Ця область найбільш багата інтерметалевими з'єднаннями і є проміжною між високоолов'яними й малолегованими сплавами. Тут присутні з'єднання Cu_6Sn , β' -CuSn, Cu_6Sn_5 , характерні як для малолегованих, так і для високоолов'яних систем. Плівки сплавів цих складів показують найвищу стійкість у всіх досліджуваних середовищах.

Легування системи Cu-Sn нікелем і алюмінієм, як було відзначено вище, сприяє ідентифікації характеру протікання електродних процесів. Істотно зростає число систем з нормальним (група I) характером тимчасових взаємозв'язків $R_{П}$ й $\varphi_{ст}$. Особливо добре видно це на системі Cu-Sn-Al. Практично всі досліджені сплави у всіх середовищах

Таблиця 1

Розподіл конденсатів Cu-Sn, Cu-Sn-Ni й Cu-Sn-Al по групах залежно від характеру протікання електродних процесів у часі

Елементний склад	Група	Соляна кислота			Сірчана кислота			Азотна кислота		
		склад, % Sn	R _п	φ _{ст}	склад, % Sn	R _п	φ _{ст}	склад, % Sn	R _п	φ _{ст}
Cu-Sn	I	26	↓	↑	30	↓↑	↑↓	34	↑	↓
		36	↓↑	↑↓	60	↓	↑	62	↑	↓
		40	↓	↑						
		72	↓	↑						
	II	13,6	↓↑	↓↑	12,3	↑	↑	12	↑↓	↑↓
		33	↓↑	↓↑	20,7	↑	↑	27	↑↑↑	↑↓↑
		51	↓	↓	74	↓	↓	47	↓↑	↓↑
		87	↓↑	↓↑	85	↓	↓	75	↓	↓
	III	20	↓	↑↓	39	↑↓↑	↓↑	57	↓↑	↓
		46	↓↑	↓	48	↑↓↑	↓↑			
56		↑↓↑	↓							
Cu-Sn-Ni	I	45	↓↑	↑↓	33	↑	↓	16,7	↑↓	↓↑
		64	↓	↑	45	↓	↑	33	↑	↓
		74	→	→	64	↓	↑	42	↑	↓
		87	→	→	87	↓	↑	53	↑↓	↓↑
							60	↑↓	↓↑	
							70	↑	↓	
	II	56	↑↓	↑↓	16	↑	↑	26	↑	↑
					23	↑	↑	39	↑	↑
				56	↑	↑				
				74	↓	↓				
Cu-Sn-Al	I	15,2	↓↓↓	↑↓↑	17,8	↓↑	↑↓	34	↑↓	↓↑
		21,4	↓	↑	23	↓↑	↑↓	85	↑	↓
		32	↓↑	↑↓	34	↓↑	↑↓			
		42	↓↑	↑↓	42	↓↑	↑↓	III група		
		51	↓↑	↑↓	54	↑	↓	10,3	↑	↑↓
		63	↓	↑	65	↓	↑	25	↓↑	↓
		77	↓	↑	77	↓	↑	49	↓↑	↓↑
		85	↓	↑	84	↓	↑	66	↑↓	↓

відносяться до першої групи. Число сплавів з аномальним поведінням R_п і φ_{ст} є незначним.

Досить швидка стабілізація електродних потенціалів у часі характерна і для поляризаційного опору. Стабілізація R_п у переважній більшості випадків фіксується через 10...12 хвилин. Схематичне зображення змін R_п і φ_{ст} у часі (див. табл. 1) ілюструє відмінності в поведінні систем у різних середовищах.

У водних розчинах HCl й H₂SO₄ корозійні процеси у початкові моменти протікають досить повільно, потім швидкість корозії зростає і встановлюється на певному рівні. Тоді як у водному розчині HNO₃ початкова швидкість корозії сповільнюється із часом і встановлюється на певному рівні. Для окремих складів систем спостерігаються коливання R_п перед виходом на стабільний рівень. Аналогічним чином змінюються у часі і значення електродних потенціалів φ.

Висновок

Результати наведених досліджень корозійно-

електрохімічного поведіння конденсованих сплавів міді у різних агресивних середовищах дозволяють зробити висновок про існування області складів з підвищеною стійкістю: 38...45 % Sn. Зокрема, зміна R_п = f(τ) досягає 2...4 разів (в абсолютних значеннях – до декількох тисяч Ом·см² для складів 40...55 % Sn) і зміна φ = f(τ) у абсолютних значеннях у переважній більшості випадків досить незначна (до 30...40 мВ).

Наведені експериментальні дані у сукупності з електрофізичними [1,4,6] і корозійно-електрохімічними [5-7] властивостями можуть бути використані для оптимізації технології одержання функціональних плівок досліджуваних систем з врахуванням очікуваних умов їхньої експлуатації.

Ляпіна О.В. – к.х.н., асистент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеської національної академії харчових технологій;

Подольн Р.А. – асистент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеської національної академії харчових технологій.

- [1] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. Машиностроение, М. 208 с. (1987).
- [2] О.В. Ляпина. *Фізико-хімічні процеси на поверхні плівок мідних сплавів*. Автореф. дис. канд. хім. наук. Ів.-Фр., Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, 20 с. (2006).
- [3] А.И. Костржицкий, М.П. Кабанченко, Г.М. Иванов и др. О возможности замены благородных металлов в некоторых изделиях электронной техники // *Электронная техника, сер. Материалы*. (1), сс. 3-6 (1979).
- [4] М.П. Кабанченко, Я.И. Лепих, А.И. Костржицкий. Применение вакуумных пленок из сплавов на основе меди в электрических контактах // *Техника средств связи, сер. ТПО*, (2), сс. 58-62 (1980).
- [5] 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).
- [6] А.И. Костржицкий. *Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий*. Автореф. дисс. докт. техн. наук. М., НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 37 с. (1988).
- [7] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина. Влияние состава сплавов меди на коррозионную стойкость конденсированных систем // *Наукові праці ОНАХТ*, (25), сс. 206-212 (2003).
- [8] И.Л. Ройх, А.И. Костржицкий, С.А. Приббе и др. Фракционирование бинарных сплавов при испарении из одного тигля // *Физика и химия обработки материалов*, (3), сс. 48-52 (1976).
- [9] А.И. Костржицкий, Г.М. Редунов. *Автоматизированный анализ закономерностей испарения и конденсации двойных металлических систем*. Киев, 1985. 22 с. Деп. в УкрНИИИТИ 25.06.1985 г. № 1409. Ук-85.
- [10] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий. *Физико-химические основы процесса получения конденсационных многокомпонентных покрытий прямым испарением сплавов в вакууме*. Киев, 2004. 34 с. Деп. в ГНТБ Украины 11.10.04, №66. ММ 04.

E. V. Lyapina, R. A. Podolyan

To the Question about Influence of Composition of Condensed Film of Alloys on the Basis of Copper to Character of Electrode

Odessa National Academy of Food Technologies, 112, Kanatna Str., Odessa, 65039, (048)-7129-41-31, e-mail: kapitaskay@rambler.ru

The influence of composition to polarization resistance of alloys on a basis Cu in sour mediums of different concentration is investigated. The interrelation of the time profiles R_{Π} and $\varphi_{ст}$ for alloys of different compositions surveyed. The results are considered in view of structure and phase composition of condensates. The recommendations for prediction of expected behaviour of films in a substantial external environment are given.