

Вплив концентрації вольфраму на корозійну стійкість композиційних матеріалів Cu—W, отриманих електронно-променевим випаровуванням-конденсацією

В. Г. Гречанюк, В. О. Чорновол, О. В. Старостіна

Київський національний університет будівництва і архітектури,
Україна, e-mail: eltechnic@br.ru

Досліджено вплив концентрації вольфраму на корозійну стійкість композиційних матеріалів Cu—W, отриманих електронно-променевим випаровуванням-конденсацією в дистильованій воді. Методом мікрорентгеноспектрального аналізу вивчено структуру поверхневого шару після корозійних випробувань. На основі гравіметричних випробувань розраховано масові й глибинні показники корозії. Показано кореляцію між результатами структурних досліджень та корозійними поляризаційними діаграмами.

Ключові слова: композиційні матеріали, структура, корозійна стійкість, електронно-променева технологія.

Композиційні матеріали Cu—W широко використовуються для виготовлення електричних контактів змінного та постійного струмів. Такі композити повинні задовольняти певному комплексу властивостей, які висуваються до електроконтактних матеріалів. До цих властивостей належать: твердість, міцність, жаростійкість, тепло- і електропровідність. Крім того, при застосуванні електричних контактів в атмосферному середовищі в умовах підвищеної вологості особливого значення набуває корозійна стійкість матеріалів. Композиційні матеріали, які поєднують в собі зазначений комплекс властивостей, можна отримати електронно-променевим випаровуванням-конденсацією у вакуумі [1—3].

Досліджені матеріали Cu—W отримували на установці УЕ-189 одночасним випаровуванням із двох незалежних тиглів міді й вольфраму з наступною конденсацією парового потоку на стаціонарну підкладку із заздалегідь нанесеним розділовим шаром фториду кальцію. Вихідними матеріалами слугували зливки міді марки М0 діаметром 100 мм і вольфраму марки ВА діаметром 70 мм після електронно-променевого переплаву, який сприяв зниженню вмісту кисню в 10 разів, азоту — в 100 разів і водню — до концентрації $10^{-4}\%$. Камеру випаровування вакуумували до досягнення залишкового тиску $(1,3—4,0) \cdot 10^{-3}$ Па. Потім поверхню злиwkів прогрівали електронним променем до температури плавлення основного металу з витримкою 15—20 хв при струмі 1,15—1,3 А для отримання однорідності режиму ванни. Після нанесення розділового шару на підкладку здійснювали одночасне випаровування з обох ванн міді і вольфраму при струмах променя 2,2—2,4 А для міді та 3,6—3,8 А для вольфраму і прискорюючій напрузі 20 кВ. Швидкість конденсації змішаного парового потоку складала 20 мкм/хв і слугувала критерієм оптимізації струму променів для компонентів, що випаровуються.

Отримані конденсати у вигляді пластин з градієнтом хімічного складу уздовж його довжини розрізали на зразки необхідної форми та площі і досліджували. Розміри зразків конденсованих матеріалів дозволяли послідовно провести корозійні випробування, аналіз поверхні, вимірювання товщини, густини, електричного опору, мікротвердості, механічних властивостей.

Отриманий конденсат Cu—W з електрохімічної точки зору являє собою гетерогенну систему із матрицею з основного металу (міді) і дисперсно-зміцнюючої фази вольфраму. На поверхні конденсату виникають коротко замкнуті мікрогальванічні елементи з різними значеннями мікроелектрорушійної сили. Ділянки поверхні конденсату характеризуються різними потенціалами не тільки за наявності різних за електродними потенціалами ділянок міді та вольфраму, але й внаслідок зміни розмірів дисперсної фази вольфраму і кристалітів мідної матриці, концентрацій дефектів структури, різних обробок (шорсткості) поверхні, вмісту домішок, товщини плівок адсорбованої вологи, концентрацій розчиненого кисню в плівках вологи тощо. Це призводить до протікання анодних та катодних процесів з переважним окисненням більш активного металу. Враховуючи різницю електродних потенціалів міді (+0,34 В) і вольфраму (+0,68 В), можна заключити, що іонізуватися буде мідь і її концентрація збільшуватиметься як в розчині, так і в складі оксидної плівки, причому із зростанням концентрації вольфраму цей процес буде прискорюватися.

Вплив концентрації вольфраму на корозійну стійкість конденсатів досліджували гравіметричним методом [4]. Зразки площею 100 мм² після попередньої обробки занурювали в корозійне середовище (дистильовану воду) на 100 год. Контроль за зміною маси здійснювали кожні 20 год. Дослідження проводили в статичному режимі. Аналіз отриманих результатів показав, що в початковий момент корозійних випробувань відбувається зменшення маси зразків як з концентрацією вольфраму 0,64% (мас.), так і 32,98% (мас.), що зумовлено іонізацією і переходом в розчин більш активного металу міді.

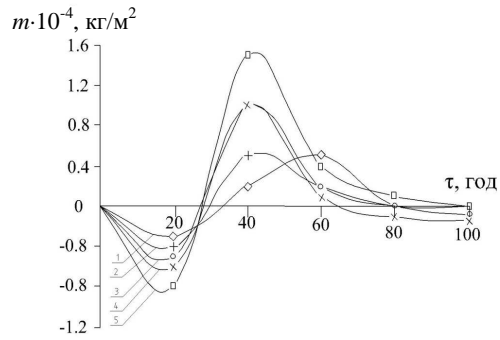
Дослідження корозійного середовища після проведення випробувань виявили, що концентрація іонів міді зростає від 0,750 до 1,299 мг/л, в той час як вміст вольфраму має невеликі та постійні значення (табл. 1). Після

Т а б л и ц я 1. Склад корозійного середовища після випробувань композитів

Вміст вольфраму у композиті, % (мас.)	Вміст компонентів у воді після корозійних досліджень, мг/л	
	Cu	W
W		
0,64	1,299	0,003
3,57	0,924	0,006
8,27	0,788	0,004
15,23	0,687	0,006
20,39	0,704	0,008
32,98	0,750	0,009

Примітка: вихідна вода до випробувань містила 0,014 мг/л Cu.

Рис. 1. Гравіметричні залежності КМ Cu—W з різним вмістом вольфраму (% (мас.)): \diamond — 0,64; + — 8,27; \circ — 15,23; x — 20,7; \square — 32,98.



20 год досліджень починається збільшення маси конденсатів, що пояснюється перевагою процесу утворення оксидної плівки над процесом розчинення. З підвищенням концентрації вольфраму в композитах Cu—W нарощення плівки стає інтенсивнішим (рис. 1). Рентгеноструктурний аналіз поверхневого шару, проведений до корозійних досліджень, показує присутність на поверхні конденсату лише ліній чистої міді, в той час як після випробувань в плівці зафіксовано наявність оксиду Cu_2O та чистої міді (рис. 2, а, б). Іntenсивність ліній, що свідчать про присутність Cu_2O , підвищується із збільшенням вмісту вольфраму.

Рентгенографічні дослідження підтверджуються результатами мікрорентгеноспектрального аналізу, які показують присутність на поверхні кисню після корозійних випробувань, що не було зафіксовано до випробувань. Дослідження зразків Cu—W в рентгенівському опроміненні виявили механізм корозійних процесів в конденсатах. В зв'язку з більшою активністю міді порівняно з вольфрамом відбувається процес іонізації міді в поверхневому шарі, що безпосередньо контактує з водним середовищем. На мікрофотографіях поверхневий шар складається переважно з міді та кисню (рис. 3, б, в), присутність вольфраму в поверхневому шарі не зафіксована (рис. 3, г).

Як видно на мікрофотографіях, оксидна плівка, яка утворюється на поверхні конденсатів Cu—W з вмістом вольфраму 32,98% (мас.) (рис. 3, а),

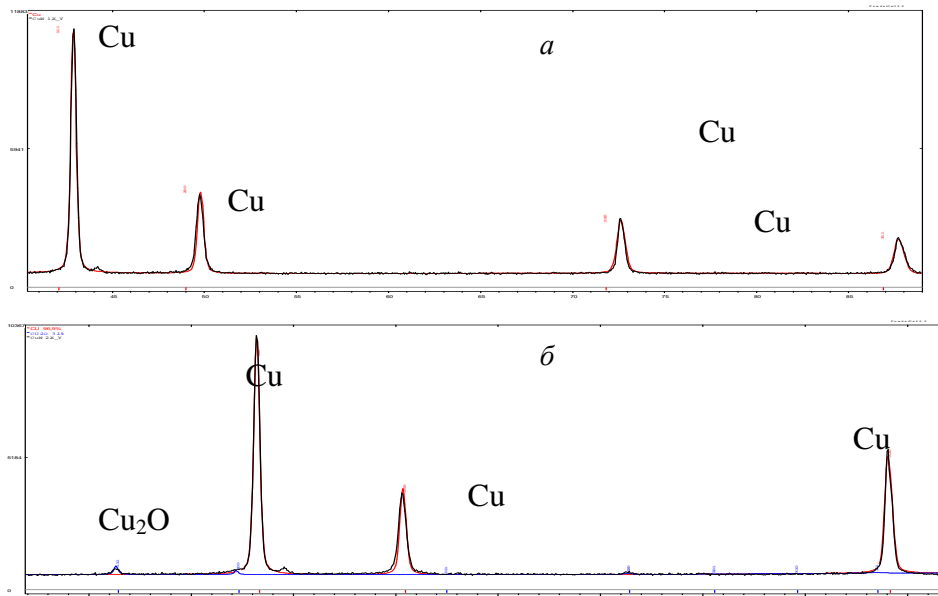


Рис. 2. Рентгенограми поверхні конденсату Cu—W з концентрацією вольфраму 32,98% (мас.) до (а) та після (б) корозійних випробувань.

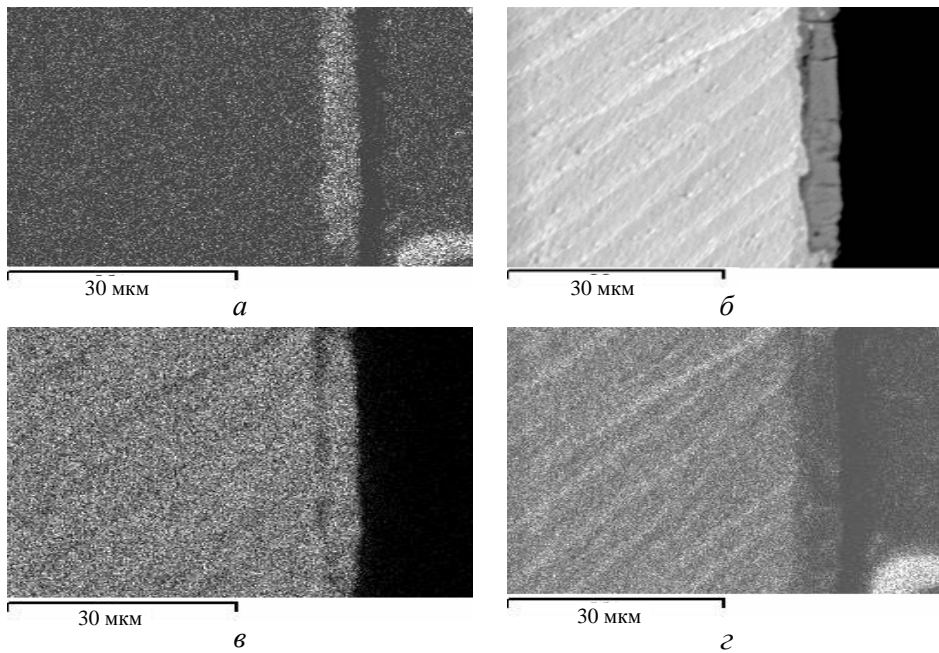


Рис. 3. Структура КМ Cu—W: загальний вигляд плівки (а), в рентгенівському опроміненні міді (б), кисню (в) та вольфраму (з).

суцільна, що забезпечує високу корозійну стійкість даної системи. Відомо, що для забезпечення захисних властивостей оксидної плівки необхідно збереження умов: $1 < V_o / V_M < 2,5$. Співвідношення об'єму оксиду міді (I) до міді становить 1,64, що підтверджує захисні властивості плівки, яка утворилась на поверхні. Утворена плівка екранує поверхню металу, дифузійні обмеження анодної реакції при цьому поглиблюються. Далі процес нарощування плівки стабілізується і маса зразків змінюється в незначних межах. Як відомо, при руйнуванні мідних сплавів в природних атмосферних умовах на катоді відбувається реакція кисневої деполаризації. Зважаючи на малу розчинність кисню у воді (приблизно 0,008 г/л) при протіканні цієї реакції виникають дифузійні обмеження. Тому швидкість корозії з кисневою деполаризацією обмежується швидкістю подачі молекул кисню до поверхні кородуючого металу.

Дослідження хімічного складу поверхневого шару конденсатів методом мікрорентгеноструктурного аналізу показало, що в плівці, яка утворилася на поверхні після досліджень, присутні в основному іони міді, а іони вольфраму є в дуже малій кількості — порядку 0,04—0,07% (мас.) (рис. 4).

На підставі проведених гравіметричних досліджень розраховано масові й глибинні показники корозії у дистильованій воді для статичного режиму (табл. 2). Корозійна стійкість матеріалів багато в чому залежить від стану поверхневого шару конденсату після проведення електронно-променевого випаровування, оскільки корозійні процеси протікають на поверхні зразків. Проведені дослідження структури конденсатів після випробувань в корозійному середовищі методом електронної мікроскопії показали, що характер руйнування конденсату з певною концентрацією вольфраму залежить від технологічних умов отримання та розподілу компонентів у мікросферах (рис. 5). При вмісті вольфраму в композиті

Спектри	O	Cu	W	Всього
Спектр 1		74,9	25, 1	100
Спектр 2		78,8	21,2	100
Спектр 3	41,45	58,48	0,07	100
Спектр 4	35,97	63,99	0,04	100

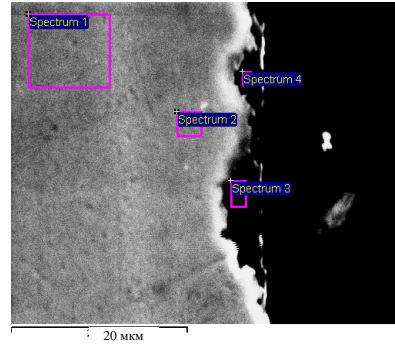
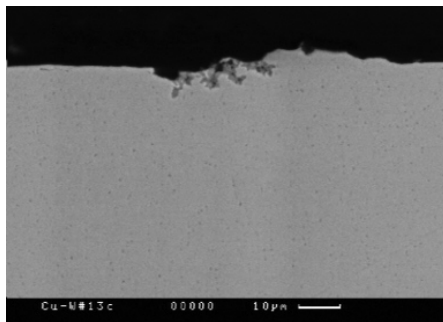


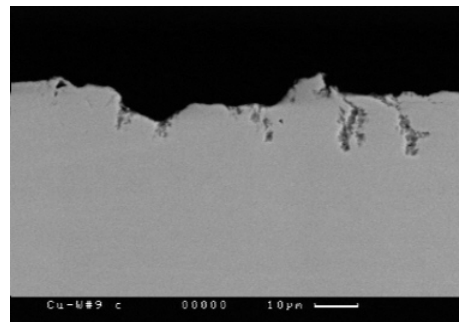
Рис. 4. Хімічний склад поверхні конденсату з концентрацією вольфраму 32,98% (мас.) після корозійних випробувань.

Т а б л и ц я 2. Масові і глибинні показники корозії композитів Cu—W у дистильованій воді у статичних умовах

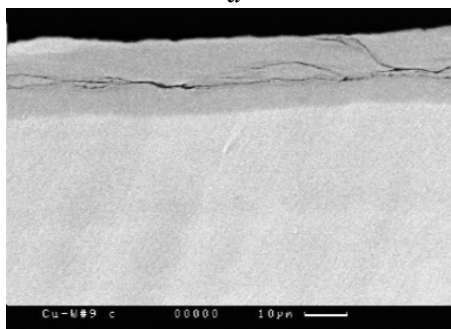
Вміст вольфраму, % (мас.)	$K_{\text{мас}}, \text{г/м}^2 \cdot \text{год}$	П, мм/рік	Бал корозійної стійкості
0,64	0,002	0,0017	Досить стійкі, 2
3,57	0,0045	0,0038	Досить стійкі, 2
8,27	0,0051	0,0043	Досить стійкі, 2
15,23	0,0048	0,0041	Досить стійкі, 2
20,39	0,004	0,0034	Досить стійкі, 2
32,98	0,0036	0,0030	Досить стійкі, 2



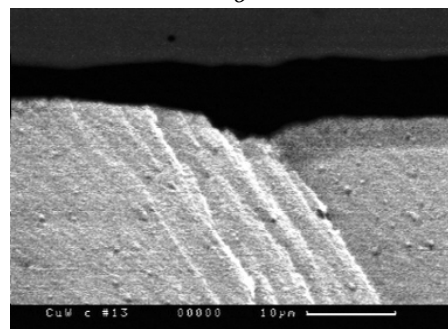
a



б



в



г

Рис. 5. Корозійні руйнування поверхні конденсату з концентрацією вольфраму 0,64 (*a*), 8,27 (*б, в*); 20,39% (мас.) (*г*), сформованих на початку (*a, б*) та наприкінці конденсації (*в, г*).

до 0,64% (мас.) поверхня зразка, сформованого як на початкових стадіях конденсації, так і наприкінці її руйнується на тих ділянках, де присутні дефекти в структурі. Спостерігаються пошкодження у вигляді корозійних язв, глибина яких сягає до 10 мкм (рис. 5, а). Підвищення концентрації вольфраму до 8,27% (мас.) призводить до посилення руйнування поверхні конденсатів (рис. 5, б). У випадку композитів з вмістом вольфраму 8,27% (мас.) наприкінці конденсації руйнування супроводжується значним відшаруванням поверхневих шарів, тобто має місце підповерхневе розтріскування, глибина якого в деяких випадках може сягати 30—40 мкм (рис. 5, в).

Конденсати з вмістом вольфраму 20,39% (мас.) і більш меншою мірою піддаються руйнуванню порівняно із зразками з нижчим вмістом вольфраму. На поверхні зразків, сформованих на початкових стадіях конденсації, утворюються корозійні язви на місцях з дефектами структури. В той же час на поверхні зразків наприкінці конденсації руйнувань практично немає (рис. 5, г). Це можна пояснити тим, що на поверхні конденсатів утворилася оксидна плівка, яка екранує подачу кисню до поверхні зразка і гальмує корозійний процес. В парофазних композитах при концентрації вольфраму 32,98% (мас.) відсутні будь-які руйнування на поверхні, навіть на тих ділянках, де є дефекти структури.

Щоб оцінити швидкість корозійного процесу, необхідно мати чітке уявлення про швидкість протікання електродних реакцій, що зумовлюють корозію металу. У зв'язку з цим велика увага приділяється вивченню кінетики електродних реакцій. На підставі поляризаційних діаграм, які отримали в результаті зняття анодних та катодних кривих, побудовано корозійні діаграми для композитів Cu—W з різною концентрацією вольфраму (рис. 6). Аналіз одержаних корозійних діаграм показав, що з підвищенням вмісту вольфраму у сплаві потенціал корозії зміщується до негативних значень, що свідчить про зниження швидкості протікання корозійних процесів. Це підтверджується значеннями розрахованих корозійних струмів. При збільшенні концентрації вольфраму струм корозії закономірно зменшується і корозійна стійкість КМ зростає (табл. 3).

Таким чином, в ході проведених досліджень встановлено залежність корозійної стійкості КМ від вмісту компонентів. Показано, що з підвищенням вмісту вольфраму в КМ корозійна стійкість зростає. Це зумовлено утворенням на поверхні оксидної плівки, яка, за результатами рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізів, складається з Cu_2O . Присутність вольфраму в поверхневому шарі не зафіксована. Така плівка є суцільною, не пористою, що забезпечує високу корозійну

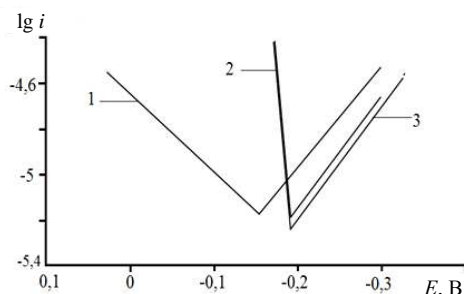


Рис. 6. Корозійні поляризаційні діаграми конденсатів Cu—W з концентрацією вольфраму 0,67 (1), 8,27 (2) та 32,98% (мас.) (3).

стійкість даної системи. Бал корозійної стійкості за десятибальною шкалою складає 2. На підставі корозійних діаграм встановлено, що зі збільшенням вмісту вольфраму від 0,67 до 32,98% (мас.) корозійні струми зменшуються і становлять $6,606 \cdot 10^{-2}$ і $6,025 \cdot 10^{-2}$ А/м² відповідно, процес корозії гальмується.

Т а б л и ц я 3. Значення струмів корозії конденсатів з різним вмістом вольфраму

Хімічний склад досліджуваних зразків, % (мас.)		$i_k, \cdot 10^{-2}$ А/м ²
Cu	W	
99,33	0,67	6,606
91,73	8,27	6,456

1. *Bukhanovskiy V. V.* Relationship between composition, structure, and mechanical properties of a condensed composite of copper-tungsten system / [V. V. Bukhanovskiy, M. B. Rudnitsky, V. V. Kharchenko et al.] // *Strength of Mater.* — 2011. — **43**. No. 4. — P. 385.
2. *Денисенко В. О.* Корозійна стійкість композиційних матеріалів / В. О. Денисенко, В. Г. Гречанюк, І. Ф. Руденко // *Электрические контакты и электроды.* — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2010. — С. 207—211.
3. *Bukhanovskiy V. V.* Production technology, structure and properties of Cu—W layered composite condensed materials for electrical contacts / [V. V. Bukhanovskiy, N. I. Grechanyuk, R. V. Minakova et al.] // *Internat. J. Febractory Metals and Hard Mater.* — 2011. — No. 29. — P. 573—581.
4. *Унифицированная методика лабораторных испытаний эффективности ингибиторов коррозии в водных системах.* — Рига : Ин-т неорган. химии АН Литв. ССР, 1980. — 29 с.
5. *Технология тонких пленок: (Справ.)* / Под ред. Л. Майселла и З. Гленга. — М. : Сов. радио, 1977. — Т. 1. — 662 с.

Влияние концентрации вольфрама на коррозионную стойкость композиционных материалов Cu—W, полученных электронно-лучевым испарением-конденсацией

В. Г. Гречанюк, В. А. Чернопол, А. В. Старостина

Исследовано влияние концентрации вольфрама на коррозионную стойкость композиционных материалов Cu—W, полученных электронно-лучевым испарением-конденсацией в дистиллированной воде. Методом микрорентгеноспектрального анализа исследована структура поверхностного слоя после коррозионных испытаний. На основе гравиметрических испытаний рассчитаны массовые и глубинные показатели коррозии. Показана корреляция между результатами структурных исследований и коррозионными поляризационными диаграммами.

Ключевые слова: композиционные материалы, структура, коррозионная стойкость, электронно-лучевая технология.

Effect of concentration of tungsten on the corrosion resistance of composite Cu—W, obtained by electron-beam evaporation-condensation

V. G. Grechanyuk, V. A. Chornovol, A. V. Starostina

The investigated impact of the concentration of tungsten on the corrosion resistance of composite Cu—W, obtained by electron-beam evaporation-condensation in water. The method of mikro- X-ray spectral analysis investigated the structure of the surface layer after corrosion tests. Based on the gravimetric tests calculated coefficients weight and depth corrosion rates. Shown a correlation between the result of structural studies and polarization diagrams corrosion.

Keywords: composite materials, structure, corrosion resistance, electron-beam technology.