

Структурні зміни в поверхневому шарі конденсатів Cu—Mo після досліджень корозії в агресивних середовищах

В. Г. Гречанюк

Київський національний університет будівництва і архітектури, Україна

E-mail: eltechnic@bk.ru

Встановлено зміни структури в поверхневому шарі композиційних матеріалів на основі міді і молібдену, отриманих методом електронно-променевого випаровування-конденсації, після проведення досліджень корозії в середовищах, насичених CO₂ і SO₂.

Ключові слова: композиційні матеріали, структура, корозійна стійкість.

При експлуатації електричних контактів в умовах підвищеної вологості і в атмосфері агресивних середовищ, наприклад в шахтах, крім високих характеристик твердості, міцності, жаростійкості, тепло- і електропровідності, особливого значення набуває корозійна стійкість матеріалів. Використовуючи метод електронно-променевого випаровування-конденсації, можна отримати композиційні матеріали, в яких поєднаний комплекс зазначених властивостей [1]. До таких композиційних матеріалів відносяться так звані псевдосплави Cu—Mo, утворені компонентами, що не розчиняються один в одному ні в твердому, ні в рідкому стані [2]. Ці матеріали мають гетерогенну структуру, що складається з матриці з впровадженими в неї дисперсними фазами, які знаходяться в міцному адгезійному зв'язку з матрицею, але не взаємодіють з нею (не створюють твердих розчинів або хімічних сполук). Крім того, тугоплавкі компоненти в композиційних контактних матеріалах підбирають з таким розрахунком, щоб вони мали дугогасні властивості.

Композиційні матеріали Cu—Mo одержували методом електронно-променевого випаровування і послідуочної конденсації в вакуумі на підкладку, що обертається. Процес проводили із двох незалежних тиглів. Для підвищення швидкості випаровування в тиглі з міддю розміщали наважку Zr і Y з таким розрахунком, щоб загальний вміст цих компонентів в КМ не перевищував 0,1% (мас.). Така технологія дала можливість отримати конденсати з шаруватою структурою, в якій чергуються шари, збагачені міддю, і шари з більшим вмістом молібдену. Для дослідження корозійної стійкості використовували три типи конденсатів з різним вмістом молібдену: Cu—2,5—5,0% (мас.) Mo; Cu—5,1—8,0% (мас.) Mo; Cu—8,0—12,0% (мас.) Mo, які отримали назву МДК-1, МДК-2, МДК-3 відповідно [3].

Середовища вибирали, виходячи із забруднень, які найбільш розповсюджені в атмосфері, в зв'язку з тим, що працездатність будь-яких матеріалів, в тому числі контактних, залежить від зовнішніх факторів. На швидкість корозійних процесів, які можуть протікати на поверхні КМ, впливає багато факторів, серед яких найважливішим є склад атмосфери і вологість повітря. Викиди в атмосферу сульфуру і карбону роблять її занадто агресивною, у зв'язку з чим наносять значних збитків матеріалам, які знаходяться в ній. Підраховано, що кількість SO₂, яка викидається в атмосферу, становить до 8% від загальної кількості палива, яке спалюється. Кожний рік в повітряному просторі накопичується до 90 млн. т цього шкідливого газу. Корозійна дія SO₂ найбільше проявляється при відносній вологості більше 70%. В зв'язку з цим дослідження корозійної стійкості проводили у дистильованій воді в атмосфері SO₂ при рН = 6,7 і у дистильованій воді, насиченій CO₂.

Основою проведення досліджень корозійних властивостей КМ Cu—Mo явився структурологічний підхід, оскільки при протіканні корозійних процесів змінюються склад і структура поверхневого шару.

Після проведення досліджень корозії у дистильованій воді, насиченій CO₂, і в атмосфері SO₂ встановлено, що для всіх зразків характерна зміна концентрації молібдену по товщині конденсата, причому при наближенні до поверхні концентрація молібдену зменшується, а кисню збільшується (рис. 1).

На поверхні зразків, які досліджували в середовищі CO₂, збільшується також концентрація карбону максимально до 22,59% за рахунок присутності вуглецевого газу в корозійному середовищі, що сприяє утворенню на поверхні основних солей типу (CuOH)₂CO₃. Крім того, спостерігаються домішки карбону в кількості 0,39% (мас.) в об'ємі конденсата. Це зумовлено особливостями

проведення технологічного процесу, коли карбон з пари вакуумної оливи потрапляє в об'єм парового потоку.

Наявність 16,98% (мас.) кисню на поверхні конденсата свідчить про утворення оксидної плівки. Рентгеноструктурний аналіз поверхні плівки підтвердив, що основними її складовими є мідь і оксид міді Cu_2O . Крім того, у всіх зразках спостерігаються слабкі додаткові лінії $d = 0,222$ і $0,111$ нм, які відповідають оксиду молібдену, і їх кількість зростає зі збільшенням його вмісту в конденсаті (рис. 2). Присутність оксиду молібдену на поверхні зразків зменшує корозійну стійкість системи, оскільки оксидна плівка молібдену відрізняється низькою суцільністю і не може виконувати захисні функції, у зв'язку з чим корозійні процеси прискорюються.

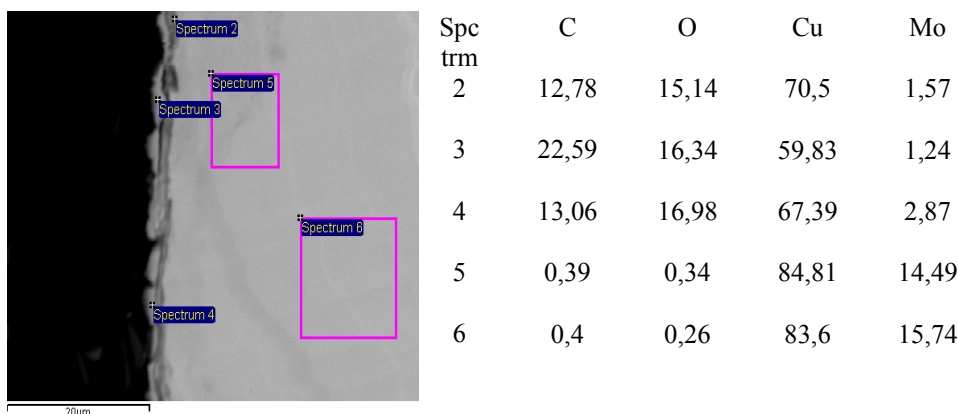


Рис. 1. Склад конденсата МДК-3 в перерізі після корозійних випробувань в атмосфері CO_2 .

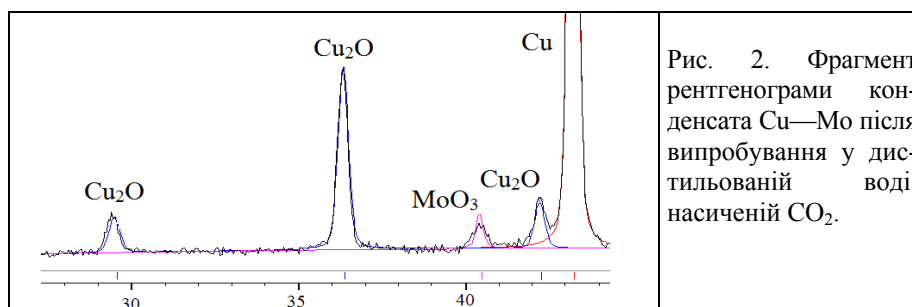


Рис. 2. Фрагмент рентгенограми конденсата Cu—Mo після випробування у дистильованій воді, насиченій CO_2 .

Для підтвердження механізму корозійних процесів були проведені рентгеноспектральні дослідження. Відображення компонентів в рентгеновському випромінюванні показали, що в поверхневому шарі збільшується вміст молібдену і кисню, в той час як міді зменшується (рис. 3).

Наведені результати дають підстави визначити механізм корозійних процесів: корозія мідно-молібденових конденсатів супроводжується утворенням мікрогальванічних пар мідь—молібден, в яких більш активний метал — молібден дифундує до поверхні, іонізується і переходить в розчин. Крім того, внаслідок різних потенціалів на поверхні відбувається іонізація міді з переходом у середовище іонів купруму. При взаємодії іонів молібдену і купруму з киснем із розчину на поверхні конденсата утворюється оксидна плівка, яка складається з оксидів купруму і молібдену. Така плівка не суцільна і не має захисних властивостей, в зв'язку з чим процес корозії поширюється вглибину. Механізм корозійних процесів однаковий в досліджуваних середовищах. Інтенсивність корозійних пошкоджень, як показали дослідження, збільшується при випробуваннях в різних середовищах в такій послідовності: найменша — у воді, потім — SO_2 і найбільша — в атмосфері CO_2 . Про це свідчать характер пошкоджень і також інтенсивність утворення оксидів на поверхні конденсатів Cu—Mo (рис. 4). Про кількість фази можна судити по інтенсивності відповідних рентгеновських ліній відбиття: чим вони інтенсивніші, тим більша кількість даної фази є в зразку. Така тенденція зберігається для КМ з різним вмістом молібдену. Корозійна стійкість зменшується в усіх досліджуваних середовищах від конденсатів з більшою концентрацією молібдену до зразків з меншим вмістом Mo . Наведені результати підтверджуються гравіметричними дослідженнями, проведеними протягом 100 год в дистильованій воді, у воді, насиченій CO_2 , і у воді з вмістом SO_2 , що відповідає $\text{pH} = 6,7$.

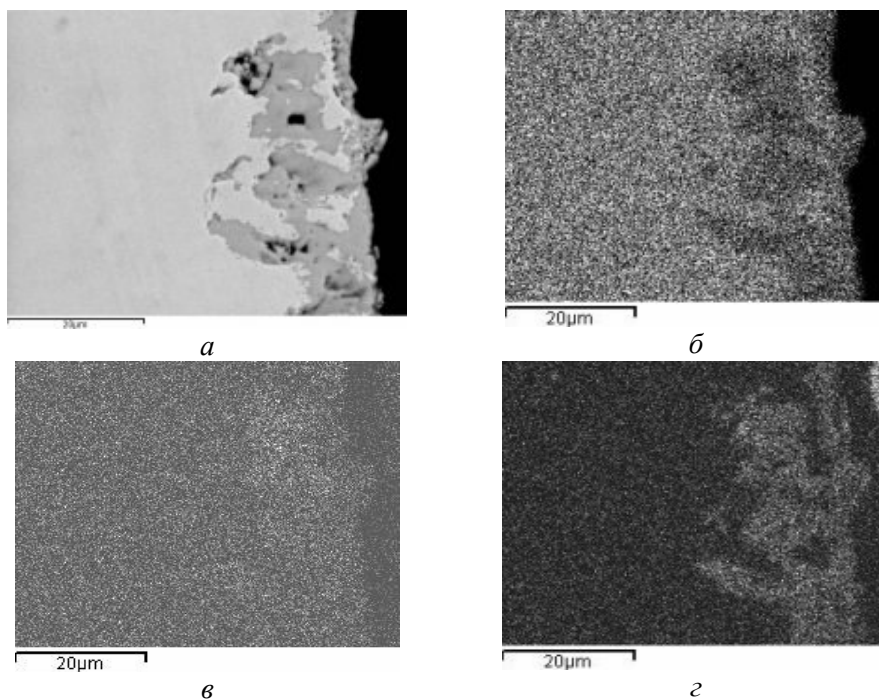


Рис. 3. Загальний вигляд оксидної плівки (а), зображення в рентгенівському випромінюванні Cu (б), Мо (в) та O (z).

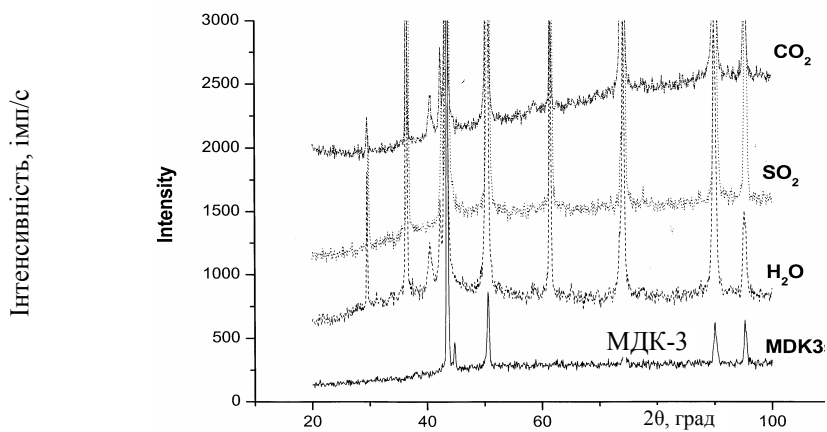


Рис. 4. Інтенсивність рентгенівських спектрів КМ Cu—8,0—12,0% (мас.) Мо (МДК-3) в різних середовищах.

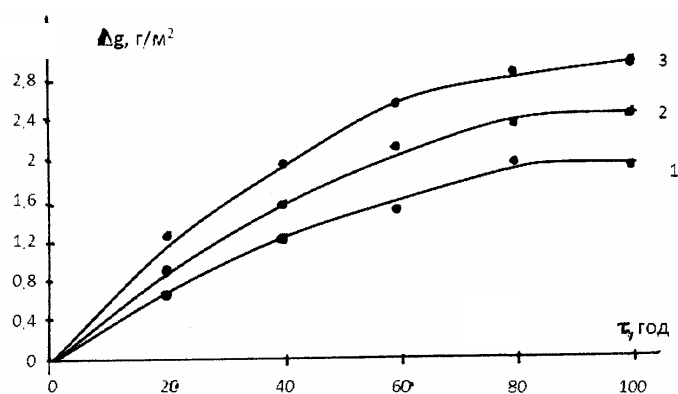


Рис. 5. Зменшення маси зразків композитів Cu—8,0—12,0% (мас.) Мо в різних середовищах: 1 — у дистильованій воді; 2 — SO₂; 3 — CO₂.

Вимірювання зміни маси проводили через кожні 20 год. Встановлено, що із підвищенням вмісту молібдену втрати маси збільшуються у всіх середовищах. Найбільше зменшення маси характерне для середовища, насиченого CO₂ (рис. 5). На основі гравіметричних досліджень

розраховано вагові та глибинні показники корозії та визначений бал корозійної стійкості (таблиця).

Вагові і глибинні показники корозії матеріалу МДК в різних середовищах

Матеріал	$K_{\text{ваг}}$ г/м ² ·год	П, мм/рік	Бал корозійної стійкості
Дистильована вода			
МДК-1	0,045	0,043	4
МДК-2	0,051	0,050	4
МДК-3	0,058	0,057	5
Дистильована вода, насичена CO ₂			
МДК-1	0,063	0,062	5
МДК-2	0,069	0,068	5
МДК-3	0,075	0,074	5
Дистильована вода, насичена SO ₂			
МДК-1	0,046	0,045	4
МДК-2	0,055	0,054	5
МДК-3	0,065	0,064	5

Із результатів дослідження витікає, що найбільші втрати маси спостерігаються в дистильованій воді, насиченій CO₂, яким відповідає найнижчий бал корозійної стійкості. Для підвищення корозійної стійкості необхідне додаткове легування мідної матриці. Одним із поширених методів легування міді є введення добавок металів, що входять до складу бронз і утворюють тверді розчини з міддю.

1. Мовчан Б. А., Малащенко И. С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. — К.: Наук. думка, 1983. — 230 с.
2. Гречанюк И. Н., Гречанюк В. Г., Емельянов Б. М. и др. Коррозия композиционных материалов на основе меди, используемых для электрических контактов // Электрические контакты и электроды. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1998. — 146 с.
3. Grechanyuk N. Corrosion resistance of composite materials Cu—Mo—Zr—Y, used as electrical contacts // 7th Internat. conf. on Electron Beam Technologies, 1—6 June 2003. — Varna, Bulgaria. — P. 265—269.