

Корозійна стійкість композиційних матеріалів

В. О. Денисенко, В. Г. Гречанюк, І. Ф. Руденко

Київський національний університет будівництва та архітектури,
Україна

Вивчено корозійну стійкість, структуру до та після корозійних випробувань композиційних матеріалів Cu—W, які використовуються для електричних контактів різного призначення. Показано вплив концентрації вольфраму в композиційному матеріалі на корозійну стійкість.

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

Вступ

Роль контактних матеріалів різного призначення й інтенсивність експлуатації їх в сучасній техніці безперервно зростають, у зв'язку з чим перед матеріалознавством ставляться нові задачі. Подальший розвиток електротехнічної промисловості потребує створення нових конструкційних матеріалів для електричних контактів, придатних для роботи в різних середовищах при підвищених і високих температурах. Зокрема, для контактних матеріалів, що використовуються для роботи в замкнутому об'ємі дугогасильних камер, необхідні такі якості, як жароміцність з одночасно високою тепло- і електропровідністю. Кращі з відомих срібловмісних сплавів і інших матеріалів, які характеризуються необхідними показниками електропровідності, механічної міцності при високій температурі, не завжди задовольняють вимогам практики відносно корозійної стійкості їх в умовах експлуатації. Перспективними матеріалами для роботи в вакуумних пристроях є запропоновані нами вакуумні композиції Cu—W.

У зв'язку з розширенням галузей використання електричних контактів і підвищенням вимог до матеріалу контактів, а також враховуючи відсутність вітчизняного природного срібла, проблема по створенню високонадійних електричних контактів є на сьогодні актуальною.

Експериментальна частина

Композиційні матеріали Cu—W одержували на стаціонарній підкладці, виготовленій із Ст. 3, розміром 250x220x10 мм при температурі 900 ± 30 °C методом електронно-променевого випаровування і подальшої конденсації у вакуумі [1]. Процес випаровування здійснювали із двох незалежних тиглів: в один поміщали мідь, у другий — вольфрам. При такому розташуванні тиглів спостерігалось рівномірне збільшення концентрації тугоплавкої складової у конденсаті в міру наближення до тиглю з розплавом вольфраму.

Конденсований матеріал перемінного складу, на відміну від звичайних конденсатів, в яких склад є постійним, дозволяє, по-перше, визначити кількісну і якісну характеристики фізико-хімічної системи в цілому і,

© В. О. Денисенко, В. Г. Гречанюк, І. Ф. Руденко, 2010

по-друге, проводити належні дослідження в умовах, де перемінною складовою, що впливає на корозійні властивості, є лише концентрація компонентів. Всі інші параметри системи залишаються незмінними. Це відкриває нові можливості для дослідження впливу хімічної природи і складу сплавів на їх корозійні властивості. Зміна хімічного складу конденсату по довжині є прогнозованою: в місцях, де був розміщений тигель з міддю, спостерігається найвища концентрація міді, над тиглем з вольфрамом — найвища концентрація вольфраму. Підвищення вмісту тугоплавкої складової в конденсаті є рівномірним і здійснюється в напрямку від мідного тигля до вольфрамового (рис. 1).

Система мідь—вольфрам являє собою суміш двох не взаємодіючих металів, що містить в якості зміцнюючої добавки вольфрам (до 32,98% (мас.)). Дисперсні частинки вольфраму мають близьку до сфероїдів форму і рівномірно розподілені в мідній матриці. Проведені дослідження мікроструктури конденсатів Cu—W показали, що структура останніх змінюється від однорідної при концентрації вольфраму до 1% (мас.) до шаруватої при збільшенні вмісту вольфраму в композиційних матеріалах до 32,98%. Причому чим більша концентрація вольфраму в зразках, тим шаруватість виявляється виразніше (рис. 2). Враховуючи структурні особливості, вакуумні конденсати можна віднести до мікрогетерогенних систем.

В електрохімічному розумінні мікрогетерогенність поверхні конденсатів визначається відношенням розмірів дисперсної фази на основі вольфраму і кристалітів мідної матриці, а також відмінностями в термодинамічних активностях міді та вольфраму, що викликає протікання анодних та катодних процесів по електрохімічному механізму з переваж-

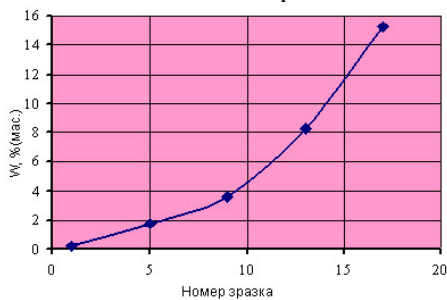
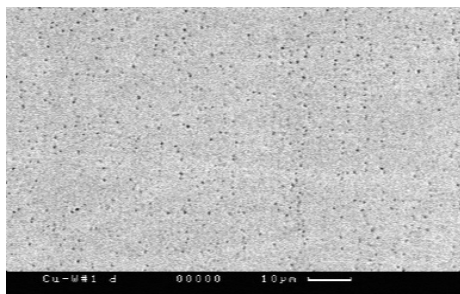
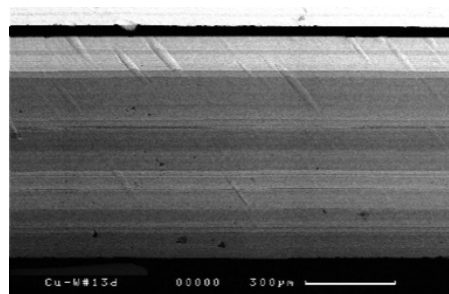


Рис. 1. Зміна концентрації вольфраму в зразках.

ним окисненням більш активного металу вольфраму. Для композиційних матеріалів мідь—вольфрам можлива наявність мікрогальванопар між міддю і вольфрамом на ділянках, збагачених вольфрамом. На решті ділянок поверхні можливе утворення гальванопар з іонізацією міді і переходом її іонів у розчин. Про це свідчить аналіз середовища, проведений до і після корозійних



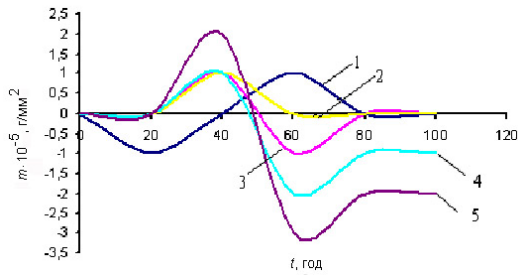
a



б

Рис. 2. Мікроструктура композиційних матеріалів Cu—W з вмістом вольфраму 0,64 (а) та 20,39% (мас.) (б).

Рис. 3. Гравіметричні залежності КМ Cu—W з різним вмістом (% (мас.)) вольфраму: 1 — 0,64; 2 — 8,27; 3 — 15,23; 4 — 20,39; 5 — 32,9.



випробувань. В корозійному середовищі присутні як іони міді, так й іони вольфраму.

Причому із збільшенням вмісту вольфраму в композитах Cu—W концентрація іонів вольфраму в середовищі збільшується, а іонів міді залишається приблизно такою самою (0,788—0,704 мг/л). Найвища концентрація міді в розчині (0,924 мг/л) спостерігається при самому низькому (0,64% (мас.)) вмісті вольфраму в зразках.

Вплив концентрації вольфраму на корозійну стійкість досліджували гравіметричним методом на зразках площею 1 см² в статичному режимі в дистильованій воді [2]. Контроль за зміною маси зразків здійснювали кожні 20 год. Дослідження показали, що в початковий момент корозійних випробувань відбувається незначне зменшення маси всіх зразків, обумовлене іонізацією і переходом у розчин іонів міді й вольфраму. Після 20 год випробувань починається збільшення маси зразків, причому з підвищенням концентрації вольфраму процес стає інтенсивнішим, що пов'язано з нарощуванням плівки, утвореної із малорозчинних сполук: вольфраматів міді (рис. 3).

Після 50 год випробувань знову спостерігається незначне зменшення маси зразків усіх складів, оскільки нарощування плівки не може відбуватися нескінченно і розчинення переважає над процесом утворення малорозчинних сполук. Далі процес нарощування оксидних шарів стабілізується і маса зразків практично не змінюється.

Щоб визначити 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. Як один із багатьох, для вивчення швидкості корозії використовується потенціометричний метод [3].

На основі поляризаційних діаграм, отриманих зняттям катодних та анодних поляризаційних кривих у 3%-ному розчині NaCl, були побудовані корозійні поляризаційні діаграми для композитів Cu—W з різним вмістом вольфраму (рис. 4). Аналіз наведених діаграм показав, що з підвищенням вмісту вольфраму у сплаві потенціал корозії зміщується в напрямку більш негативних значень потенціалів, що свідчить

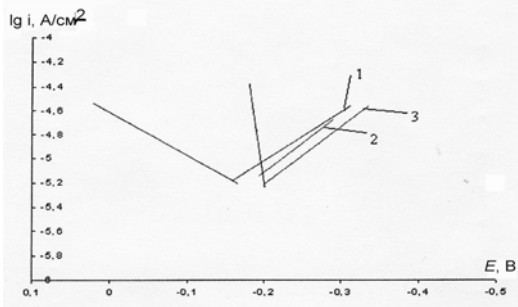


Рис. 4. Корозійні поляризаційні діаграми для конденсатів Cu—W в 3%-ному розчині NaCl з різною концентрацією вольфраму (% (мас.)): 1 — 1,74; 2 — 3,57; 3 — 8,27.

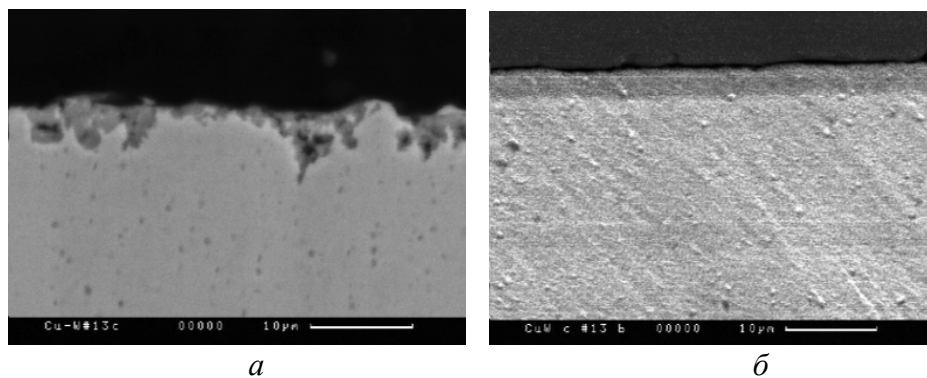


Рис. 5. Руйнування композитів з вмістом вольфраму 3,57 (а) та 15,23% (мас.) (б).
 про зменшення швидкості протікання корозійних процесів. Це підтверджується значеннями корозійних струмів, знайдених інтерполяцією тафелевих ділянок поляризаційних кривих. При підвищенні концентрації вольфраму до 1,74; 3,57 та 8,27% (мас.) ці струми становлять $6,606 \cdot 10^{-6}$, $6,456 \cdot 10^{-6}$ і $6,025 \cdot 10^{-6}$ А/см² відповідно, тобто струм корозії закономірно зменшується.

Про зниження швидкості протікання корозійних процесів свідчать дослідження структури зразків з різним вмістом вольфраму до і після корозійних випробувань (рис. 5). Характер руйнування композитів з вмістом вольфраму до 3,57% (мас.) однаковий для всіх зразків. Корозійні процеси спостерігаються переважно на тих ділянках, на яких присутні дефекти структури. При концентраціях вольфраму 15,23—32,98% (мас.) корозія не зафіксована (рис. 5, б).

Висновки

Проведено структурні та корозійні дослідження композиційного мідно-вольфрамового матеріалу, одержаного методом електронно-променевого випаровування-конденсації. Показано, що мідно-вольфрамовий конденсат є градієнтним матеріалом, шаруватість якого збільшується при зростанні в ньому вмісту вольфраму. Гравіметричні дослідження, аналіз корозійного середовища і корозійні діаграми показали, що із збільшенням вмісту вольфраму в конденсатах корозійна стійкість підвищується. Для композиційних матеріалів з концентраціями вольфраму 15,23—32,98% (мас.) на мікроскопічних знімках корозія не зафіксована.

1. Мовчан Б. А., Малащенко И. С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. — К.: Наук. думка, 1983. — 230 с.
2. Унифицированная методика лабораторных испытаний эффективности ингибиторов коррозии в водных системах. — Рига: Ин-т неорган. химии АН Латв. ССР, 1980. — 29 с.
3. Угера Э., Залкинда А. Методы измерения в электрохимии. — М.: Мир, 1977. — 473 с.

Коррозионная стойкость композиционных материалов

В. А. Денисенко, В. Г. Гречанюк, И. Ф. Руденко

Изучена коррозионная стойкость, структура до и после коррозионных испытаний композиционных материалов Cu—W, которые используются для электрических контактов разного назначения. Показано влияние концентрации вольфрама в композиционном материале на коррозионную стойкость.

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

Corrosive resistance of composite materials

V. A. Denisenko, V. G. Grechanyuk, I. F. Rudenko

The results of structural and corrosive studies of copper-tungsten composite material obtained by electron-beam evaporation and subsequent condensation in vacuum. It is shown that the copper-tungsten condensate is a gradient material, lamination which increases with increasing content in the tungsten. Gravimetric studies, analysis of the corrosive protection and corrosive chart showed that with increasing content of tungsten in the condensates corrosive resistance increases. Structural studies have confirmed an increase in corrosive resistance with increasing tungsten content in the condensates. At the microscopic pictures taken after the corrosive tests, for condensates with the content of tungsten is greater than 15% destruction of the material is not fixed.

Keywords: corrosive resistance, structure, electron-beam technology.