

УДК 620.193.4:669.35

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ПЕРЕХІДНОГО ОПОРУ І
КОРОЗІЙНОЇ ТРИВКОСТІ ЗРАЗКІВ КОНТАКТНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІД
ВПЛИВОМ ХІМІЧНО АКТИВНИХ КОМПОНЕНТІВ АТМОСФЕРИ
ТВАРИННИЦЬКИХ ПРИМІЩЕНЬ**

В.В. Коробський, кандидат технічних наук

С.О. Лапшин, слухач магістратури

Національний університет біоресурсів і природокористування України

За зміною маси і контактного опору зразків контактних матеріалів на основі міді з домішками Zr, Nb, Mo, Ni, Ti та на основі петрографічного аналізу продуктів їх взаємодії оцінено перехідний опір та корозійну тривкість електроконтактних матеріалів у хімічно активних середовищах. Встановлено, що газове середовище суттєво впливає на властивості робочих поверхонь контактів через утворення на їх поверхні тих чи інших продуктів первинних і вторинних хімічних реакцій. Показана висока корозійна тривкість досліджених матеріалів у середовищах NH_3 і CO_2+H_2O .

Перехідний контактний опір, корозійна тривкість, сплав, домішки, електроконтактний матеріал, корозивне газове середовище, хімічна реакція.

Мета досліджень – визначення можливості використання електроконтактних матеріалів на основі міді в низьковольтній апаратурі замість більш вартісних срібних при їх експлуатації в агропромисловому секторі в хімічно активних середовищах.

Матеріали та методика досліджень. Вивчалась корозійна тривкість на зразках міді та її сплавів. Для сплавів домішки можна розділити на три групи: метали з необмеженою розчинністю в міді (Ni); метали з обмеженою розчинністю (Nb, Ti, Cr, Zr); метали, які не взаємодіють з міддю (Mo) [1]. Домішки складали 1;5 і 10 ваг. % (табл. 1).

Ріст плівкового покриття фіксувався шляхом зміни перехідного контактного опору. Перехідний контактний опір і корозійна тривкість матеріалів оцінюється

згідно шкали корозійної тривкості (п'ятибальна система) на основі петрографічного аналізу взаємодії продуктів на поверхні (табл. 2).

Результати досліджень. Як показали досліди, корозивне газове середовище суттєво впливає на властивості електроконтактних матеріалів. Внаслідок різних хімічних процесів, а також формування твердих шарів різної природи і товщини, значно змінюється перехідний контактний опір зразків.

Встановлено, що найбільш впливає корозивне середовище на контакти, які працюють у суміші сірководню з аміаком, особливо при наявності вологи.

Таблиця 1

Розчинність деяких d – металів в міді, ваг. %

| Температура, °С | Cu – Nb | Cu – Ti | Cu – Cr | Cu – Zr |
|-----------------|----------|----------|-------------|------------|
| 1050 | – | – | 0,6÷0,48 | – |
| 1000 | 0,45÷0,6 | 3,0 | – | – |
| 950 | – | – | – | 1,0÷0,12 |
| 840 | – | – | 0,14...÷0,1 | – |
| 800 | 0,3 | 5,6÷3,9 | – | 0,046÷0,06 |
| 400 | – | - | 0,03 | – |
| 300 | – | 1,5÷0,13 | – | 0,03 |
| 20 | 0,2 | | – | 0,022 |

Найбільшу тривкість мають контакти, випробувані в NH₃, CO₂ (табл. 2). В цьому випадку поверхня контактів покрита матеріалом чорного кольору, який є оксидом міді CuO. Досить наглядно це можна побачити на рис. 1, де представлено фотографії зразків контактних матеріалів після витримки в різних корозивних середовищах.

В середовищі аміаку при доступі повітря на поверхні міді та її сплавів виникає комплексний гідроксид [Cu (NH₃)₄] (OH)₂·3H₂O, який розчиняється у воді. Внаслідок цього контактний опір зразків змінюється мало (R_к ≤ 50 мОм). Петрографічним аналізом продуктів взаємодії на поверхні зразків виявлено скупчення дрібних анізотропних зерен гідроксиду блакитно-зеленуватого

кольору з показником переломлення $n=1,70$. Ці зерна оточені більш блідими анізотропними шарами з'єднань, які характеризуються коефіцієнтами переломлення 1,5-1,6. Напевно, поряд із основним продуктом взаємодії $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ при невеликих концентраціях аміаку тут утворюються також комплексні гідроксиди, які мають координаційне число відмінне від чотирьох.

Таблиця 2

Вплив корозивного середовища на перехідний контактний опір та корозійну тривкість контактних матеріалів на основі міді

| Сплави | NH ₃ | | CO ₂ | | H ₂ S | | H ₂ S+NH ₃ | |
|--|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| | кон-такт-ний опір | коро-зійна трив-кість | кон-такт-ний опір | коро-зійна трив-кість | кон-такт-ний опір | коро-зійна трив-кість | кон-такт-ний опір | коро-зійна трив-кість |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1. Cu 99,99% | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 3 | 5 | 2 |
| 2. Cu+1% Zr | 5 | 2 | 5 | 5 | 4 | 2 | 4 | 2 |
| 3. Cu+5% Zr | 5 | 1 | 5 | 3 | 3 | 1 | 3 | 1 |
| 4. Cu+10% Zr | 4 | 1 | 5 | 1 | 3 | 1 | 2 | 1 |
| 5. Cu+1% Nb | 5 | 4 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| 6. Cu+5% Nb | 5 | 1 | 5 | 5 | 4 | 2 | 3 | 2 |
| 7. Cu+10% Nb | 5 | 1 | 5 | 3 | 3 | 1 | 3 | 2 |
| 8. Cu+1% Mo | 5 | 4 | 5 | 5 | 3 | 4 | 2 | 2 |
| 9. Cu+5% Mo | 5 | 4 | 5 | 5 | 2 | 3 | 2 | 2 |
| 10. Cu+10% Mo | 5 | 2 | 5 | 5 | 2 | 1 | 2 | 2 |
| 11. Cu+1% Ni | 5 | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 4 | 2 |
| 12. Cu+5% Ni | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 | 3 | 3 | 2 |
| 13. Cu+10% Ni | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 2 | 3 | 2 |
| 14. Cu+1% Cr | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 | 3 | 3 | 2 |
| 15. Cu+5% Cr | 5 | 4 | 5 | 4 | 4 | 3 | 1 | 2 |
| 16. Cu+10% Cr | 5 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 1 | 2 |
| 17. Cu+1% Ti | 5 | 4 | 5 | 4 | 4 | 3 | 3 | 2 |
| 18. Cu+5% Ti | 5 | 4 | 5 | 4 | 4 | 2 | 3 | 2 |
| 19. Cu+10% Ti | 4 | 4 | 5 | 4 | 4 | 2 | 2 | 2 |
| 20. Cu+10%Nb+1%С | 5 | 3 | 5 | 4 | 4 | 2 | 4 | 2 |
| 21. Cu+10%Mo+1%С | 5 | 3 | 5 | 4 | 5 | 2 | 4 | 1 |
| 22. Cu+10%Cr+1%С | 5 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | 4 | 2 |
| 23. 83%Cu+12%Mo+1,7%С+2,4%MoO ₃ +0,9%Ni | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 4 | 5 | 3 |
| 24. 83,5%Cu+15%Nb+1,0%Zr+0,5%Y ₂ O ₃ | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 3 | 4 | 3 |
| 25. 81,3%Cu+10%Cr+3%Nb+3%TiB ₂ +2%С+0,7%Zr | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 | 5 | 3 |

Примітки: 1. Перехідний контактний опір: 5 – $R_k \leq 50$ мОм; 4 – $R_k \leq 100$ мОм; 3 – $R_k \leq 200$ мОм; 2 – $R_k \leq 300$ мОм; 1 – $R_k > 300$ мОм. 2. Корозійні втрати: 5

– $\Delta m/s \leq 1 \text{ г/м}^2$; 4 – $\Delta m/s \leq 3 \text{ г/м}^2$; 3 – $\Delta m/s \leq 5 \text{ г/м}^2$; 2 – $\Delta m/s \leq 10 \text{ г/м}^2$; 1 – $\Delta m/s > 10 \text{ г/м}^2$.

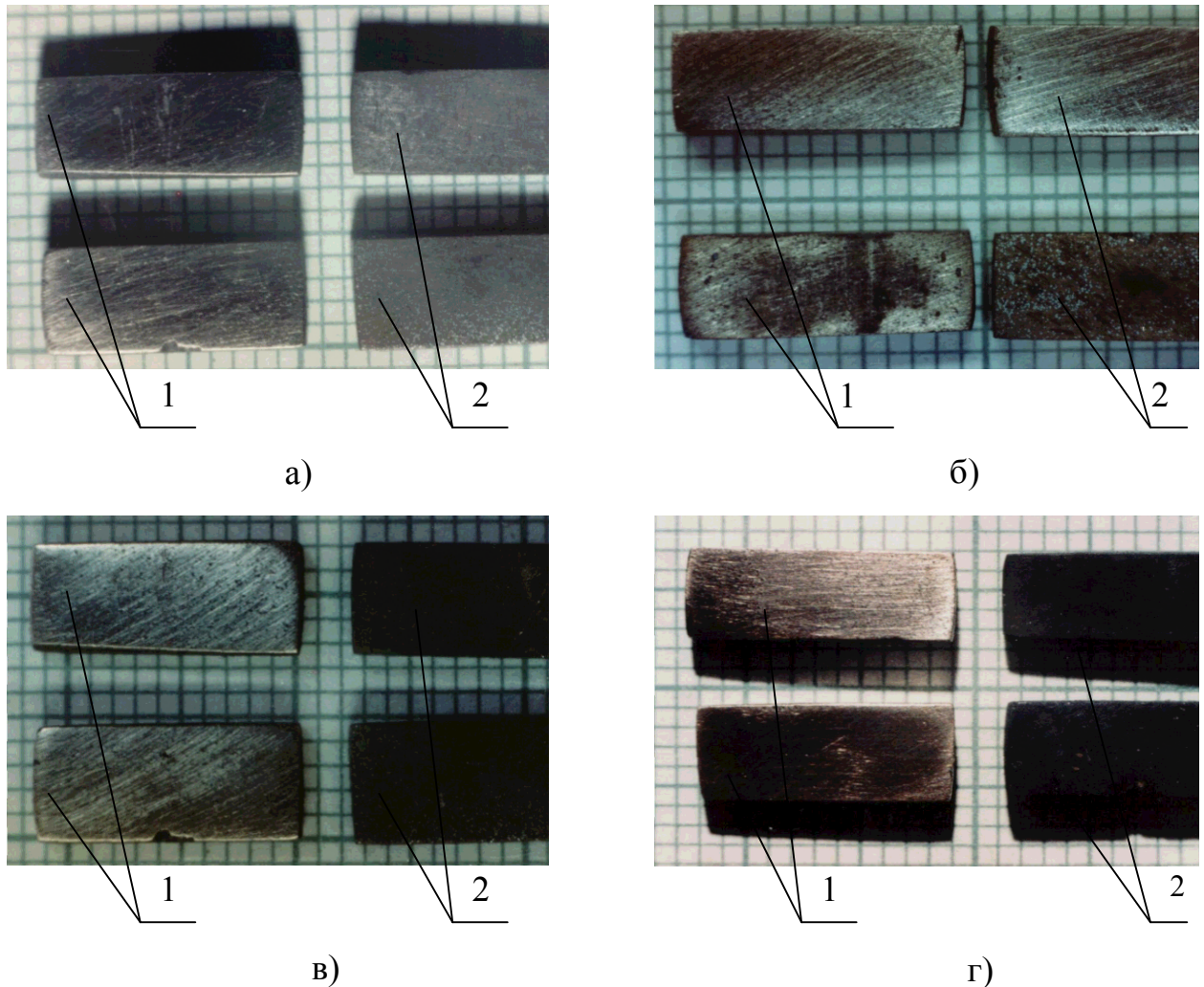


Рис. 1. Зразки контактного матеріалу до (1) і після 21 дня витримки (2) в корозивному середовищі, яке містить: а) – CO_2 ; б) – NH_3 ; в) – H_2S ; г) – $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$; (верхні – $81,3\% \text{Cu} + 10\% \text{Cr} + 2\% \text{TiB}_2 + 3\% \text{Nb} + 2\% \text{C} + 0,7\% \text{Zr}$, нижні – Cu)

Так, у досліджуваних розчинах існує рівновага між катіонами, які відповідають різним значенням координаційного числа [3]. В нашому випадку також відбувається утворення невеликої кількості гідроксидів $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{OH})_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3](\text{OH})_2$ і $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5](\text{OH})_2$, які дещо відрізняються за оптичними властивостями.

Як в середовищі аміаку, так і в інших дослідних корозивних середовищах, оксиди металів-домішок ZrO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , NiO , Cr_2O_3 і TiO_2 , які виникають в невеликих кількостях (<5 ваг.%) на зразках у вологому повітрі, петрографічно не визначаються. В той час підвищення перехідного опору і зниження

корозійної тривкості контактних матеріалів, які містять крім міді порівняно велику (5-10 ваг.%) кількість Zr, Nb, Mo і інших перехідних металів, пояснюється утворенням у процесі взаємодії оксидів ZrO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 з великим співвідношенням Пілінга-Бедворса (відношення питомих об'ємів оксиду і металу). Це сприяє розтріскуванню окалини і збільшує можливість проникнення аміаку до основи зразків з подальшим утворенням основного продукту взаємодії - гідроксиду тетраамінміді.

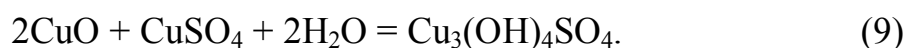
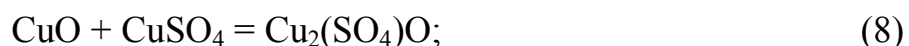
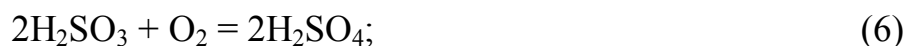
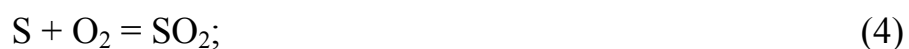
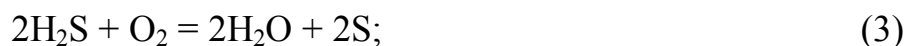
Задовільні антикорозійні властивості проявляють майже всі вивчені матеріали і в середовищі диоксиду вуглецю (CO_2). Потрібно відзначити, що продуктів хімічної реакції тут менше, ніж у середовищі аміаку. Як відомо, в сухому повітрі мідь майже не змінюється, оскільки, на її поверхні формується дуже тонка плівка оксидів Cu_2O і CuO більш темного кольору, яка є добрим захистом від подальшого окислення. Але в наших дослідах, в присутності диоксиду вуглецю і вологи, поверхня міді та матеріалів на основі міді вкривається зеленуватим нальотом гідроксокарбоната міді $(CuOH)_2CO_3$.

Останній ідентифікується в мікроскопі за значеннями відповідних кристалооптичних констант. В випадку чистої міді в поверхневому шарі зразків петрографічно знаходяться рівномірно розподілені частинки міді, а вказана сіль спостерігається в дуже малих кількостях. У сплавах міді особливо з Zr (10 ваг. %) її набагато більше. При цьому навколо дрібних зерен міді скупчуються коричнево-зеленуваті ізотропні зерна $(CuOH)_2CO_3$ такого ж розміру (1-2 мкм) з показником переломлення $n=1,8$. Оскільки основні солі міді розчинні у воді, тверді шари на зразках КМ не утворюються і контактний опір матеріалів у середовищі CO_2 , як правило, $R_k \leq 50$ мОм.

Корозійна тривкість електроконтактних матеріалів на основі міді значно погіршується в сірководні. При цьому встановлений механізм взаємодії в усіх дослідних випадках не відповідає процесу сульфідотворення. CuS і інші сульфіди металів при відносній вологості середовища 95-98% кристалооптично не визначаються. Так, продукти взаємодії з H_2S , розташовані шарами на поверхні зразка Cu 99,99%, складаються з невеликої кількості оксиду міді Cu_2O червонуватого кольору (перший внутрішній шар) і червонувато-коричневих

зерен оксисульфату міді $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ з високим двохпереломленням (інший шар). В зовнішніх шарах продуктів взаємодії петрографічно фіксується гідроксосульфат міді $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у вигляді блідувато-зелених скупчень анізотропних зерен з показником переломлення $n=1,65$, а також сульфат міді $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, який має безбарвні анізотропні зерна з меншим показником переломлення. При переході від міді і мідно-нікелевих сплавів, які являють собою тверді суміші нікелю в міді, до сплавів міді, які являються механічною сумішшю компонентів, вміст окисолі в продуктах взаємодії збільшується від 20 до 30 ваг.% і більше, а вміст гідроксолі відповідно зменшується від 50 до 35-40 ваг.%.

Механізм корозії вивчених електроконтактних матеріалів у корозивному середовищі $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{повітря}$, визначається наступними хімічними реакціями:

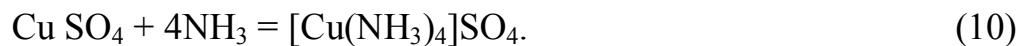


Всі наведені реакції можуть проходити при кімнатній температурі [3]. При цьому контактний опір зразків у середовищі H_2S зростає до 100 мОм.

У випадку суміші $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$ контактний опір збільшується до 300 мОм і більше. Тут корозійна тривкість контактів найменша в порівнянні з іншими спеціальними корозивними середовищами, а приріст маси зразка після досліду становить $\sim 10 \text{ г/м}^2$. Петрографічно в продуктах взаємодії виявляються ті ж фази, що і в середовищі H_2S : Cu_2O , CuO , $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, але також присутні і аміакати $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сіль більш складніша: $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4) \cdot (\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ та відповідний їй гідроксид, які виявлені раніше [3], не помічені.

В продуктах взаємодії з $\text{H}_2\text{S}+\text{NH}_3$ зразка $\text{Cu}+10\%\text{Zr}$ спостерігаються дрібні зерна $\text{CuSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, підфарбовані дисперсними включеннями Cu_2O і CuO , окремі зерна $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, зафарбовані в смарагдово-зелений колір і жовті дрібні утворення $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$, які мають високий коефіцієнт переломлення і колір яких змінений дисперсними включеннями оксидів, а також кристаліти вищенаведених аміакатів, переважно $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з показниками переломлення, як і у відповідних сульфатів.

Корозійна взаємодія електроконтактних матеріалів із сумішшю агресивних компонентів $\text{H}_2\text{S}+\text{NH}_3$, більш інтенсивна, ніж в описаних вище середовищах. На поверхні зразків може виникати навіть ріст великих кристалів у вигляді пластин, особливо помітних у міді з домішками перехідних металів. Механізм впливу середовища $\text{H}_2\text{S}+\text{NH}_3$ багато в чому подібний до описаного для H_2S . При цьому перехід сульфата міді в сульфат тетраамінміді здійснюється шляхом безпосереднього насичення аміаком при кімнатній температурі:



Висновки

Дослідження продемонстрували високу корозійну тривкість електроконтактних матеріалів на основі міді в NH_3 і CO_2 та значно менш задовільну в середовищах H_2S і $\text{H}_2\text{S}+\text{NH}_3$. Плівки, які утворювались на зразках контактних матеріалів №20-24 (табл. 2) мають майже однорідний за складом характер, а їх товщина збільшується зі збільшенням тривалості впливу середовища. Подібна плівкова структура поверхні контактування сприяє зниженню перехідного опору за рахунок подрібнення локалізованих частинок і встановлення надійного металічного контакту.

Список літератури

1. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник. – М.: Наука, 1979. – 247 с.
2. Альман Р.С. Коррозионная стойкость легированных серебропалладиевых сплавов для электрических контактов / Альман Р.С., Федоренко В.П., Шпичинецкий Е.С. // Конструкцион. и прецизионные сплавы цвет. мет. –

М.:1987. – С.59-63.

3. Реми Р. Курс неорганической химии./ Р. Реми – М.: Мир, 1974.–Т. 2.–775 с.

4. Гордеев Ю.И. Монослойные электроконтакты на основе серебра и меди. /Ю.И. Гордеев, Г.М. Зеер, С.Г. Теремов, Е.Г. Зеленкова // Наука производству. – 2000. – №3. – С. 25-28, 67.

По изменению массы и контактного сопротивления образцов контактных материалов на основе меди с добавками Zr, Nb, Mo, Ni, Ti и на основе петрографического анализа продуктов их взаимодействия оценивается переходное сопротивление и коррозионная стойкость электроконтактных материалов в химически активных средах. Установлено, что газовая среда существенно влияет на свойства рабочих поверхностей контактов благодаря образованию на их поверхности тех или иных продуктов первичных и вторичных химических реакций. Показана высокая коррозионная стойкость исследованных материалов в средах NH_3 і CO_2+H_2O .

Переходное контактное сопротивление, коррозионная стойкость, сплав, добавки, электроконтактный материал, коррозионная газовая среда, химическая реакция.

By changing the mass and the contact resistance of the samples contact materials based on copper additives Zr, Nb, Mo, Ni, Ti and based on petrographic analysis of the products of their interaction estimated transition resistance and corrosion resistance of the materials in the electric- reactive environments. It is established that the gas environment significantly influences the properties of the working contact surfaces due to the formation on the surface of certain products of primary and secondary chemical reactions. Displaying a high corrosion resistance of the materials studied in environments NH_3 і $CO_2 + H_2O$.

The transitional contact resistance, corrosion resistance, alloy additives, electrical contact material , corrosive gas environment , the chemical reaction.