ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 2 (2005) С. 327-332

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 2 (2005) P. 327-332

УДК 621.793.1.06-05

ISSN 1729-4428

О.В. Ляпіна, А.І. Костржицький

# До питання щодо вологостійкості конденсованих систем мідь-олово і їх аналогів

*Одеська національна академія харчових технологій,*
*вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039,*
*E-mail: profAIK@ipss.net*

Приведені результати дослідження вологостійкості конденсуючих плівок сплавів на основі міді у вологій атмосфері. По характеру зміни контактного опору визначені найбільш стійкі і найбільш стабільні системи Cu-Sn, Cu-Sn-Ni і Cu-Sn-Al. З використанням методу рангової кореляції проведений порівняльний аналіз конденсуючих систем і вибраний оптимальний склад по параметру "вологостійкість".

**Ключові слова:** вологостійкість, опір, плівка, рангова кореляція.

*Стаття поступила до редакції: 23.03.2005; прийнята до друку: 30.05.2005*

## I. Вступ

Використання конденсованих плівок сплавів міді замість дорогоцінних металів [1] у різних елементах пристроїв електронної техніки, що працюють без додаткового захисту від впливу навколишнього середовища, передбачає наявність інформації про характер зміни основних функціональних характеристик плівок у зовнішніх умовах [2,3]. Типовим тестуванням різних елементів електронної техніки є зміна електропараметрів у вологій атмосфері. Нами проведені дослідження з вивчення вологостійкості плівок сплавів Cu-Sn і їхніх аналогів, рекомендованих до використання замість дорогоцінних металів [4,5].

## II. Методика експерименту й обробки даних

Оцінка фізико-хімічної взаємодії конденсованих плівок сплавів Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni і їхньої стійкості у вологій атмосфері проведена за даними контактного опору $\Delta R_к$ ($\Delta R_к$ – зміни контактного опору плівок у парі з різними контактами). В умовах експлуатації плівок без додаткового захисту від впливу навколишнього середовища очікуване поводження конденсатів можна оцінити за даними електрохімічних досліджень [4,6,7], однак, при роботі в парі з рухомими контактами, поряд зі зміною електропараметрів конденсатів, варто очікувати і зміну характеристик системи "плівка – рухомий контакт" у цілому. Кількісним показником може служити контактний опір $R_к$ і його зміна $\Delta R_к$ безпосередньо в точці дотику рухливого контакту і плівки.

У розвитку положень і висновків робіт [4,6,7] про властивості конденсатів системи Cu-Sn і їхніх аналогів у різних агресивних середовищах, у рамках дійсного дослідження вивчені особливості електропараметрів системи "плівка – рухомий момент" в умовах, наближених до реальних умов експлуатації [8]. Зразки конденсатів для досліджень були отримані випаровуванням кінцевих навішень сплавів міді (режими одержання описані в [2]) з наступною конденсацією на гетинакс – підкладка, що не підігрівається, – і на скло і кераміку (температура осадження порядку 600 К). Як контакти, використані нікелеві і бронзові (2 типи) сферичні контакти, а також графітові плоскі контакти. Вивчення зміни опору $R_к$ контактного вузла проводилося за методикою, описаної в [9]. Умови досліджень були наступні: камера тепла і вологи (298 К и 308 К, вологість 100 %).

У ході попередніх досліджень було встановлено, що контактний опір $R_к$ істотно залежить від величини зусилля, що притискає, P, виду підкладки і форми контактуючих поверхонь. У загальному виді залежність $R_к = f(P)$ описується формулою:

$$R_к = k \cdot P^{-n}, \qquad (1)$$

де n – параметр, що характеризує форму контакту (для точечно-сферичного n = 0,5; для лінійного n = 0,5...0,7; для плоского n = 1,0);
k – постійна, залежна від виду матеріалу і стану поверхні контакту. Так, для мідних очищених і

луджених неочищених контактів $k = 10^{-4}...3\cdot10^{-3}$, для посріблених контактів $k = 6\cdot10^{-7}$.

У наших дослідженнях показано, що основний вплив навантаження на значення $R_к$ має місце при величинах P порядку 0,1...0,5 Н. Збільшення P до 1,0...10 Н не змінює значення $R_к$. Крім того, величина $R_к$ залежить від матеріалу підкладки і від товщини плівки. Чисельні значення $R_к$, отримані на склі і на кераміці, у 3...5 разів вище, ніж на гетинаксі. Це зв'язано з різною твердістю підкладок. Товщина плівки впливає на значення $R_к$ тільки при малій товщині – 0,1...0,8 мкм. З ростом товщини величина $R_к$ різко падає і, починаючи з товщини плівки 1,0...1,2 мкм і більш від товщини конденсату не залежить.

У табл. 1 і на рис. 1 приведені дані про вплив складу конденсованих шарів на значення $R_к$. Характерним є немонотонний хід залежності $R_к = f(\%\ Sn)$: при вмісті олова порядку 37...42 % фіксується максимальне значення $R_к$.

Це узгоджується з діаграмою стану і з даними по

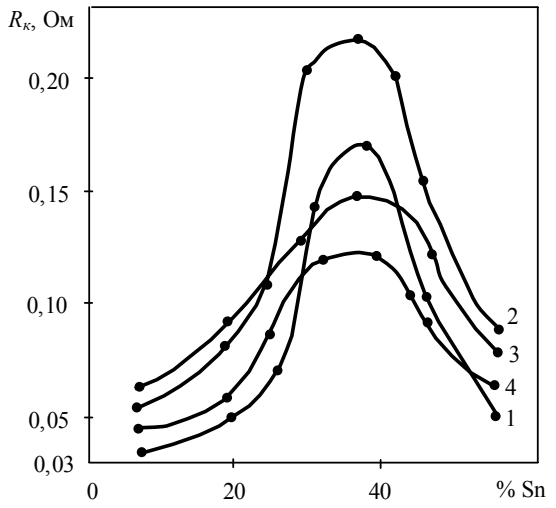


**Рис. 1.** Залежність $R_к$ системи "плівка-рухомий контакт" сплаву Cu-Sn від вмісту олова: 1, 2 – нікель; 3 – бронза 1, 4 – бронза 2; 1, 3, 4 – P = 10 Н; 2 – P = 0,1 Н

питомому опору плівок системи Cu-Sn [2,5]. Величина $R_к$ двох дотичних поверхонь залежить від твердості плівки і її електричних властивостей. Для діапазону 37...42 % Sn характерна висока твердість плівок [10] і їхня підвищена крихкість. Візуально виявлено, що навіть при незначних навантаженнях на контакт (0,05...0,08 Н) відбувається розтріскування плівок. Таким чином, при постійному зусиллі, що притискає, для довільного контакту ефективна площа контакту пропорційна твердості плівки, що і пояснює встановлену експериментально залежність $R_к = f(\%\ Sn)$.

У випадку графітового контакту залежність $R_к = f(\%\ Sn)$ виражена нечітко (табл. 1). Це пояснюється двома причинами. По-перше, графіт має істотно більш низьку твердість у порівнянні з твердістю плівок, що забезпечує практично постійну площу контакту. По-друге, власний опір графітового контакту складає 4...6 Ом, що не дозволяє виділити зміну $R_к$, обумовлене складом плівки: $\Delta R_к = 0,1...0,25$ Ом.

На рис. 2 приведені результати досліджень зміни $R_к$ у вологій атмосфері при 308 К. Аналогічні дослідження при кімнатній (298 К) температурі показали слабкий вплив даних умов експлуатації на значення контактного опору. Найбільш стабільні значення $R_к$ відзначені для системи Cu-Sn при вмісті олова 50...60 %, а також для системи Cu-Sn-Ni. Дослідження поверхні плівок під мікроскопом показали наявність тріщин на поверхні плівок, що обумовлює різке зростання $R_к$ при вмісті олова 33...38 % (криві 3 і 3′). У той же час, наявність мікротріщин на поверхні плівок інших сполук не супроводжується зміною $R_к$. При малих зусиллях, що притискають, (P = 0,1...0,4 Н) на величину $R_к$ можуть робити вплив різні поверхневі плівки, в основному оксиди і сульфіди, характерні для вологої чи для промислової атмосфери. Однак, дослідження закономірностей росту таких плівок на поверхні сплавів Cu-Sn і Cu-Sn-Ni показують, що вони не можуть зробити істотного впливу на величину $R_к$ внаслідок своєї малої товщини.

**Таблиця 1**

Контактний опір $R_к$ системи "плівка-рухомий контакт" (вихідна система)

| № зразка | Склад плівки, інше мідь | | | Значення $R_к$, Ом, у парі з контактом: | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % Sn | % Ni | % Al | Нікель | Бронза 1 | Бронза 2 | Графіт |
| 1 | 7,5 | – | – | 0,039 | 0,059 | 0,042 | 3,9 |
| 2 | 28 | – | – | 0,080 | 0,078 | 0,057 | 3,52 |
| 3 | 33 | – | – | 0,242 | 0,149 | 0,145 | 3,33 |
| 4 | 40 | – | – | 0,295 | 0,197 | 0,181 | 3,42 |
| 5 | 45 | – | – | 0,059 | 0,073 | 0,061 | 5,07 |
| 6 | 56 | – | – | 0,053 | 0,071 | 0,051 | 3,67 |
| 7 | 28 | 1,65 | – | 0,119 | 0,111 | 0,092 | 3,94 |
| 8 | 56 | 1,62 | – | 0,064 | 0,071 | 0,057 | 3,93 |
| 9 | 27 | – | 3,5 | 0,232 | 0,202 | 0,149 | 4,11 |
| 10 | 51 | – | 3,0 | 0,074 | 0,094 | 0,069 | 3,66 |

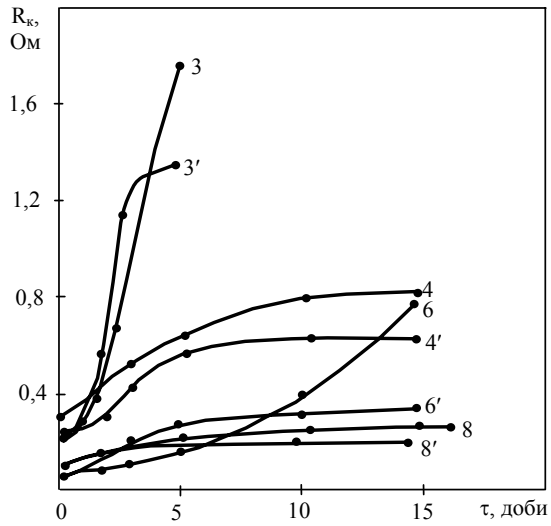


**Рис. 2.** Залежність $R_к$ плівок Cu-Sn у парі з бронза 1 (3,4,6,8) і бронза 2 (3′,4′,6′,8′) від часу досліджень в камері тепла і вологи (308 К, вологість 100%. Номера кривих відповідають номерам зразків по табл. 1.

Для проведення порівняльної оцінки різних по складу систем був застосований метод рангової кореляції, основні положення якого розглянуті в [11]. Відповідно до цього методу, кожному значенню $\Delta R_к$ був присвоєний ранг, визначений після закінчення досліджень. Ранг указує, на те місце, що займає об'єкт серед інших n об'єктів, ранжированих відповідно до ознаки "X". У нашому випадку об'єктом "X" були $< \Delta R_к >$ і $S^2$ ($< \Delta R_к >$ – усереднене значення зміни контактного опору, $S^2$ – вибіркова дисперсія, обумовлена по формулі

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left( \Delta R_{кi} - < \Delta R_к > \right)}{n-1}. \qquad (2)$$

Критерії ранжирування обрані в такий спосіб: більш високим значенням $< \Delta R_к >$ і $S^2$ привласнювався більш високий ранг. Конденсовані системи, що розрізняються по $\Delta R_к$ не більш ніж на 0,5 Ом і по $S^2$ не більш, ніж на 0,2, мали однаковий ранг.

## III. Обговорення результатів

Результати короткочасних досліджень на вологостійкость (табл. 2) показали, що всі досліджені системи мають приблизно однаковий порядок $< \Delta R_к >$ і $S^2$. У той же час, найбільш стабільні значення $< \Delta R_к >$ і мінімальні величини

**Таблиця 2**

Статистична обробка результатів короткочасних досліджень конденсованих систем Cu-Sn і їхніх аналогів на вологостійкість (Т = 298 К, τ = 144 години, вологість 95 %)

| № п/п | Склад конденсату, % (ост. Cu) | | | $< \Delta R_к >$, Ом | $S^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | Sn | Al | Ni | | |
| 1 | 42,6 | – | – | 0,6 | 0,20 |
| 2 | 22,4 | – | – | 0,6 | 0,23 |
| 3 | 49,2 | – | – | 0,8 | 0,16 |
| 4 | 50,5 | – | – | 0,8 | 0,31 |
| 5 | 25,0 | – | – | 1,0 | 0,11 |
| 6 | 55,2 | – | – | 1,0 | 0,18 |
| 7 | 38,0 | – | – | 1,1 | 0,49 |
| 8 | 10,1 | 1,04 | – | 0,6 | 0,09 |
| 9 | 24,6 | 2,44 | – | 0,6 | 0,31 |
| 10 | 8,7 | 0,62 | – | 0,6 | 0,39 |
| 11 | 29,2 | 1,60 | – | 1,0 | 0,21 |
| 12 | 25,3 | 5,41 | – | 1,1 | 0,09 |
| 13 | 48,2 | 2,05 | – | 2,4 | 1,91 |
| 14 | 18,0 | – | 1,45 | 0,7 | 0,49 |
| 15 | 51,0 | – | 1,07 | 0,9 | 0,35 |
| 16 | 53,5 | – | 2,26 | 1,0 | 0,11 |
| 17 | 64,0 | – | 0,77 | 1,0 | 0,67 |
| 18 | 16,8 | – | 0,68 | 1,1 | 0,14 |
| 19 | 44,0 | – | 2,30 | 1,4 | 0,37 |
| 20 | 38,3 | – | 0,90 | 1,4 | 0,65 |
| 21 | 25,0 | – | 2,62 | 2,6 | 3,74 |

**Таблиця 3**

Статистична обробка результатів тривалих досліджень на вологостійкість (контакти бронзові)

| № п/п | Склад конденсату, % (ост. – мідь) | | | Бронза 1 | | Бронза 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sn | Al | Ni | $< \Delta R_к >$, Ом | $S^2$ | $< \Delta R_к >$, Ом | $S^2$ |
| 1 | 10,2 | – | – | 0,01 | 0,002 | 3,58 | 25,39 |
| 2 | 23,6 | – | – | 0,67 | 0,675 | 0,59 | 0,171 |
| 3 | 37,6 | – | – | 0,62 | 0,117 | 0,61 | 0,36 |
| 4 | 45,0 | – | – | 7,40 | 153,8 | 1,47 | 2,96 |
| 5 | 61,5 | – | – | -0,10 | 0,0005 | -0,15 | 0,003 |
| 6 | 43,2 | – | 0,9 | 17,9 | 489 | 54,5 | 2708,0 |
| 7 | 61,5 | – | 2,1 | -0,14 | 0,0008 | -0,31 | 0,056 |
| 8 | 10,8 | 0,98 | – | 0,6 | 0,005 | 0,27 | 0,03 |
| 9 | 23,3 | 0,88 | – | 13,2 | 0,64 | 24,6 | 272,0 |
| 10 | 36,0 | 5,3 | – | 45,3 | 625,0 | 44,0 | 144,0 |
| 11 | 42,6 | 4,7 | – | 43,0 | 1216,0 | 65,0 | 630,0 |

**Таблиця 4**

Статистична обробка тривалих досліджень на вологостійкість (контакт – графіт)

| № п/п | Склад конденсату, % (ост. Cu) | | | $< \Delta R_к >$, Ом | $S^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | Sn | Al | Ni | | |
| 1 | 11,2 | – | – | 1,6 | 3,56 |
| 2 | 23,4 | – | – | 16,1 | 100,0 |
| 3 | 37,5 | – | – | 25,2 | 343,0 |
| 4 | 44,5 | – | – | 13,5 | 107,8 |
| 5 | 62,0 | – | – | 0,73 | 0,25 |
| 6 | 43,2 | – | 2,1 | -13,0 | 2377 |
| 7 | 61,5 | – | 0,98 | 2,8 | 9,82 |
| 8 | 10,8 | 0,98 | – | 1,7 | 0,98 |
| 9 | 23,5 | 0,88 | – | 21,0 | 1,0 |
| 10 | 36,0 | 5,3 | – | 31,0 | 156,0 |
| 11 | 42,5 | 4,7 | – | 33,0 | 937,0 |

**Таблиця 5**

Порівняльний аналіз вологостійкості конденсованих систем Cu-Sn і їхніх аналогів за даними рангової кореляції

| № п/п | Склад конденсату, % (ост. мідь) | | | Ранг показників по контактах | | | | | | Σ рангів |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Бронза 1 | | Бронза 2 | | Трафій | | |
| | Sn | Al | Ni | $< \Delta R_к >$, Ом | $S^2$ | $< \Delta R_к >$, Ом | $S^2$ | $< \Delta R_к >$, Ом | $S^2$ | Загальний ранг |
| 1 | 10...12 | – | – | 2,0 | 3,0 | 7,0 | 7,0 | 3,5 | 4,0 | 26,5/4 |
| 2 | 23...24 | – | – | 5,0 | 6,5 | 4,0 | 2,5 | 6,0 | 6,0 | 31,0/5 |
| 3 | 37...38 | – | – | 5,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 9,0 | 9,0 | 33,0/6 |
| 4 | 44...45 | – | – | 7,0 | 8,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 7,0 | 40,0/7 |
| 5 | 61...62 | – | – | 2,0 | 3,0 | 1,5 | 2,5 | 2,0 | 1,0 | 12,0/1 |
| 6 | 43...43 | – | 1...2 | 9,0 | 9,0 | 10,0 | 11,0 | 1,0 | 11,0 | 51,0/9 |
| 7 | 61...62 | – | 1...2 | 2,0 | 3,0 | 1,5 | 2,5 | 5,0 | 5,0 | 18,0/2 |
| 8 | 10...12 | 1...2 | – | 5,0 | 3,0 | 4,0 | 2,5 | 3,5 | 2,5 | 20,5/3 |
| 9 | 20...25 | 1...3 | – | 8,0 | 6,5 | 8,0 | 9,0 | 8,0 | 2,5 | 42,5/8 |
| 10 | 35...37 | 2...5 | – | 11,0 | 10,0 | 9,0 | 10,0 | 10,0 | 8,0 | 56,0/10 |
| 11 | 40...43 | 2...4 | – | 10,0 | 11,0 | 11,0 | 10,0 | 11,0 | 10,0 | 63,0/11 |

$S^2$ мають системи Cu-Sn, що містять 40...60 %Sn. Легування основної системи Cu-Sn алюмінієм чи нікелем трохи погіршує відтворювання результатів.

Результати тривалих досліджень на вологостійкість (T = 308 K, вологість 98 %, τ = 504 години) приведені в табл. 3 і 4, аналіз яких дозволяє відзначити наступне.

Найкращі показники по $< \Delta R_к >$ і $S^2$ мають сплави Cu-Sn (60...62 % Sn), а також система Cu-Sn-Ni (10...12 % Sn, 1...2 % Ni і 60...62 % Sn, 1,0 % Ni). Слід зазначити кореляцію з результатами досліджень на зносостійкість цих же систем [1,2,3], а також з даними корозійно-електрохімічних досліджень [4,6,7].

У табл. 5 приведений порівняльний аналіз вологостійкості конденсованих систем Cu-Sn, Cu-Sn-Ni і Cu-Sn-Al, виконаний за методикою ранжирування (див. вище). У колонках приведені вже не абсолютні значення $< \Delta R_к >$ і $S^2$, а відповідні їм ранги. Дані табл. 5 наочно показують, що отримані показники має сплав 5 (60...62 % Sn); близькі до нього характеристики мають системи 7 (Cu-Sn-Ni) і 8 (Cu-Sn-Al) відповідних сполук.

## IV. Висновки

Проведені дослідження вологостійкості і методика обробки даних спостережень свідчить, по-перше, про наявність кореляції між електричними і фізико-хімічними характеристиками вивчених конденсованих систем. Зіставлення експериментальних даних сьогочасного дослідження з результатами електрохімічних досліджень [4,6,7] свідчать про чіткий поділ усього діапазону сполук систем Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni по фізико-хімічних властивостях.

По-друге, за даними виміру електропараметрів можна зробити попередні висновки про очікуване корозійно-електрохімічне поводження систем у різних умовах експлуатації чи при впливі різних зовнішніх факторів.

По-третє, використання методів математичної обробки результатів фізико-хімічних, електрофізичних і інших досліджень дає можливість оптимізувати технологічні параметри одержання функціональних конденсованих багатокомпонентних систем за критеріями “склад-властивість”. Це, у свою чергу, дає можливість підійти до вибору того чи іншого складу конденсованої структури для конкретних умов експлуатації з науково обґрунтованих позицій.

***Ляпіна О.В.*** **–** аспірант кафедри фізичної та колоїдної хімії;
***Костржицкий А.І.*** **–** завідуючий кафедрою фізичної та колоїдної хімії.

[1] М.П. Кабанченко. *Исследование технологии нанесения и свойств функциональных покрытий из сплавов на основе меди взамен серебрения:* Автореф. дис... канд.техн.наук: 05.17.14 / МИЭТ. М., 23 с. (1984).
[2] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. *Многокомпонентные вакуумные покрытия.* Машиностроение, М. 208 с. 1987.
[3] А.И. Костржицкий. Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных плёнок и покрытий: *Автореф. дис... д-ра техн. наук*: 05.17.14 / НИФХИ им. Л.Я. Карпова. М., 37 с. 1988..
[4] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина. Влияние состава сплавов меди на коррозионную стойкость конденсированных систем // *Наукові праці ОНАХТ*, (25), сс. 206-212 (2003).
[5] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина, А.Д. Соколов. Коррозионно-стойкие конденсированные пленки сплавов меди. – “Композиционные материалы в промышленности” // *Тр. 23-й Межд. конф*. (Ялта), сс. 60-61 (2003).
[6] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий. Особенности электрохимического поведения конденсированных пленок сплавов медь-олово в кислых средах. // *Наукові праці ОНАХТ,* (27), сс. 293-299 (2004).
[7] А.І. Костржицький, О.В. Ляпіна. Особливості електродних процесів на поверхні конденсатів мідь-олово у нейтральних середовищах // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 564-571 (2005).
[8] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий, А.Д. Соколов. Электрофизические свойства конденсационных пленок сплавов медь-олово в системе “пленка – скользящий контакт” // *Проблеми техніки*, (4), сс. 22-28 (2004).
[9] А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов, М.П. Кабанченко, О.Н. Соловьёва. *Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме*. Машиностроение, М. 178 с. 1991.
[10] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий, А.Д. Соколов. Особенности структуры и фазового состава конденсированных структур медь-олово и их аналогов. *“Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях”* / Тр. 5-й Межд. науч.-практ. конф. Славское, сс. 95-97 (2005).
[11] Я.Д. Колкер. *Математический анализ точности механической обработки деталей*. Техника, Киев, 200 с (1976).

E.V. Lyapina, A.I. Kostrzhytskiy

# To a Problem on Moisture Resistance of Condensed of the Systems Cuprum-Tin and Their Clones

*Odessa National Academy of Food Technologies,*
*112,Kanatna Str., Odessa, 65039,Ukraine*
*E-mail: profAIK@ipss.net*

The results of research of the stability of moisture condensed tapes of alloys are resulted on the basis of copper in a moist atmosphere. In grain changes of contact resistance the most proof and most stable systems of Cu-Sn, Cu-Sn-Ni and Cu-Sn-Al are certain. With the use of method of grade correlation the comparative analysis of the condensed systems is conducted and optimum composition is chosen on the parameter of "stability of moisture".