

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Ляпіна Олена Василівна

УДК 554.023.2:669.38

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ
НА ПОВЕРХНІ ПЛІВОК МІДНИХ СПЛАВІВ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної і колоїдної хімії Одеської національної академії харчових технологій МОН України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Костржицький Анатолій Ігорович,
Одеська національна академія харчових технологій,
завідувач кафедри фізичної і колоїдної хімії
Офіційні опоненти: доктор хімічних наук

Аксіментьсва Олена Ігорівна,
Львівський національний університет
імені Івана Франка,

головний науковий співробітник
доктор хімічних наук, професор
Неділько Сергій Андрійович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
професор кафедри неорганічної хімії

Провідна установа: **Інститут хімії поверхні НАН України, м. Київ**

Захист відбудеться “29” червня 2006 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 20.051.03 при Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника за адресою: 76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 79.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 79).

Відгуки на автореферат у двох примірниках, завірені печаткою, просимо надсилати за адресою: вченому секретарю спеціалізованої вченої ради К 20.051.03 при Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника, вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025.

Автореферат розіслано “26” травня 2006 року.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради, К 20.051.03

Кланічка В.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Перспективними планами розвитку вітчизняної промисловості передбачено вирішення задач, направлених на подальше вдосконалення виробництва і економне

витрачання матеріальних ресурсів. Останнє передбачає розробку і впровадження новітніх технологій, що включають зниження споживання гостродефіцитних матеріалів за рахунок використання дешевших. В першу чергу, це відноситься до різних дорогоцінних металів, що використовуються в різних виробках електронної техніки.

Найбільш сучасною технологією отримання різних елементів пристроїв електронної техніки є випаровування і конденсація матеріалів у вакуумі. Широке використання функціональних плівок і покриттів з дорогоцінних металів (золото, срібло, платина і сплави на їх основі) обумовлене багатьма факторами, зокрема поєднанням високої електропровідності з хорошими корозійними властивостями. Але, висока їх вартість, обмежені запаси і можливості придбання за кордоном визначили необхідність проведення наукових досліджень і технологічних розробок по повній або частковій заміні дорогоцінних металів дешевими матеріалами із збереженням функціональних і експлуатаційних властивостей плівок.

Аналіз літератури показав, що наукові роботи присвячені технології нанесення покриттів із матеріалів-замінників, вивчення особливостей випаровування і формування плівок, дослідження основних електрофізичних параметрів конденсованих систем. Разом з тим практично повністю відсутні відомості про вплив умов експлуатації на функціональні властивості і експлуатаційні характеристики конденсованих систем, відсутні науково обґрунтовані рекомендації щодо оптимізації складів і технологічних параметрів нанесення виконавських елементів вузлів електронної техніки, можливих умов їх експлуатації. Розв'язання цих питань набуває особливого значення при експлуатації виробів без додаткового захисту від дії навколишнього середовища. У цьому випадку дані про фізико-хімічні властивості конденсованих систем визначають вибір матеріалів-замінників з врахуванням очікуваних умов експлуатації виробів. Викладені вище міркування і обґрунтовують актуальність представленої роботи і перспективність наукових досліджень у даному напрямі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота є складовою частиною основного напрямку держбюджетної тематики кафедри фізичної і колоїдної хімії Одеської національної академії харчових технологій “Теорія і практика багатокомпонентних конденсаційних плівок і покриттів”.

Мета та завдання дослідження. Встановлення особливостей фізико-хімічних процесів у конденсованих системах на основі сплавів міді в агресивних середовищах, призначених для заміни благородних металів в тонкоплівкових елементах деяких виробів електронної техніки і розробка наукових принципів оптимізації технологічних параметрів нанесення плівок за критерієм “склад – властивість”.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні (електрохімічні) процеси в конденсованих системах у нейтральних, кислих, лужних і агресивних повітряних середовищах.

Предмет дослідження – конденсовані системи Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni, як функціональні покриття в пристроях безперервної або напівбезперервної (періодичного) дії.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- провести комплексні фізико-хімічні дослідження впливу складу початкового сплаву на структуру, фазовий склад, електрохімічні властивості плівок;
- вивчити особливості випаровування і конденсації вибраних систем (теоретичні дослідження) і зіставити їх з основними фізико-хімічними властивостями;
- розробити методику оптимізації складів конденсованих систем за критерієм “склад – властивість” з врахуванням очікуваних умов експлуатації виробів.

Наукова новизна отриманих результатів.

На основі комплексних експериментальних та теоретичних досліджень отримані такі нові наукові результати:

- встановлено закономірності формування конденсованих дво- (Cu-Sn) та трикомпонентних (Cu-Sn-Al, Cu-Sn-Ni) структур у залежності від початкового складу сплавів за умов повного випаровування наважки;
- вперше отримано експериментальні дані про параметри електрохімічної корозії конденсатів Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni у нейтральних, кислих і лужних середовищах;
- на основі аналізу кінетичних залежностей електродних потенціалів $\varphi = (\tau)$ і поляризаційного опору $R_{II} = (\tau)$ вперше визначено і розкрито фізико-хімічні причини підвищеної стійкості конденсованих систем в агресивних середовищах із вмістом олова 38-45 мас. %;
- розроблені методики оптимізації складів конденсованих систем для конкретних очікуваних умов експлуатації за критерієм „склад-властивість” та оцінки сумісного впливу складу конденсату і агресивних атмосфер на стабільність фізико-хімічних властивостей плівок.

Практичне значення отриманих результатів. Результати дослідження основних фізико-хімічних властивостей конденсатів Cu-Sn і їх аналогів в сукупності з даними про взаємозв'язок електрофізичних і корозійно-електрохімічних параметрів можуть бути використані як основа при виборі матеріалів для заміни дорогоцінних металів у виробах електронної техніки і в інших галузях народного господарства. Методичні розробки і рекомендації можуть бути використані при рішенні задач оптимізації технологічних параметрів нанесення функціональних покриттів методами вакуумної технології.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел та комплексу експериментальних досліджень структурних, електрофізичних і фізико-хімічних властивостей конденсованих систем [1-29]; методики корозійно-електрохімічних досліджень [23]; методики оптимізації складів конденсованих систем за критерієм “склад – властивість” при отриманні функціональних покриттів із заданими експлуатаційними характеристиками [7]. Виконано весь

обсяг робіт по обробці та аналізу експериментальних даних дослідження. Постановка задачі дослідження та обговорення одержаних результатів проведено спільно із науковим керівником проф. Костржицьким А.І. та проф. Соколовим О.Д. Асистент Подолян Р.А. приймала участь у підготовці взірців для досліджень [5,22,23,26,29]. Конкретна участь дисертанта у кожній роботі відзначена у списку опублікованих праць.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися на Conference of Non-Crystalline Inorganic Materials Synthesis Structure Modelling “CONSIM 2003” (Bonn, 2003), IX Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок (Івано-Франківськ, 2003 р.), 23-й ежегодной Международной конференции и выставке “Композиционные материалы в промышленности” СЛАВПОЛИКОМ (Ялта, 2003 г.), відкритій Всеукраїнській конференції молодих вчених та науковців “Сучасні проблеми матеріалознавства” (Харків, 2003 р.), Міжнародних науково-практичних конференціях “Динаміка наукових досліджень” (Дніпропетровськ, 2003, 2004 р.), IV ежегодной Промышленной конференции “Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях” (Славское, 2004 г.), VII Міжнародній науково-практичній конференції “Наука і освіта 2004” (Дніпропетровськ, 2004 р.), Першій міжнародній науково-практичній конференції “Науковий потенціал світу 2004” (Дніпропетровськ, 2004 р.), Пятою юбилейной Промышленной конференции “Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях” (Славское, 2005 г.), III Всеукраїнській конференції молодих вчених науковців “Сучасні проблеми матеріалознавства” (Харків, 2005 р.), X Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок” (Івано-Франківськ, 2005 р.), а також на щорічних (2003-2005 р.р.) наукових конференціях Одеської національної академії харчових технологій.

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 29 наукових робіт, 13 публікацій в журналах і збірниках наукових робіт, тези 13 доповідей на наукових конференціях, 3 статті депоновані в ГНТБ України.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 190 назв на 20 сторінках. Дисертація викладена на 188 сторінках, з них зміст на 3 сторінках. В роботі 57 рисунків, 18 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначено мету дослідження і актуальність проблеми. Показана наукова новизна та практична цінність роботи.

У першому розділі узагальнено і проаналізовано літературні дані стосовно типів токопровідних покриттів та їх властивостей; методів отримання багатокомпонентних систем у

вакуумі. Перевага віддається конденсаційному методу з повним випаровуванням наважок, з подальшою конденсацією у вакуумі. Приведені різні методи розрахунків фракціонування багатокомпонентних систем; методики випаровування сплавів в стаціонарному стані для подвійних систем. Вибраний найбільш оптимальний склад плівок – сплави на основі міді, які служать заміном дорогоцінних металів в різних пристроях електронної техніки. Проаналізовані дослідження електрофізичних і фізико-хімічних властивостей плівок різних складів на основі міді; вплив структури і складу конденсатів на електричні властивості плівок.

Показано, що основна маса не роз'яснених питань пов'язана із труднощами, що виникають при видачі рекомендацій із технології отримання функціональних конденсованих структур з врахуванням можливих умов їх експлуатації, що і було основою для цього дослідження.

У другому розділі розглядаються загальні методики отримання і оцінки закономірностей формування багатокомпонентних структур. Зокрема, запропоновані розрахункові формули для оцінки закономірностей випаровування і конденсації потрійних сплавів Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni у вигляді

$$\tau = \tau_0 - B_3 \left(\frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_1} - B_4 \left(\frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_2} - B_5 \left(\frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_3}, \quad (1)$$

$$h = 1 - A_3 \left(\frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_1} - A_4 \left(\frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_2} - A_5 \left(\frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_3}. \quad (2)$$

Тут прийняті наступні позначення:

$$\tau_0 = \frac{m_{10}}{k_1} + \frac{m_{20}}{k_2} + \frac{m_{30}}{k_3}; \quad \beta_1 = \frac{1}{1 - \beta}; \quad \beta_3 = \frac{1}{1 - \beta}; \quad \beta = \frac{k_2 \cdot 4M_1}{k_1 \cdot 4M_2}; \quad \beta_2 = \beta_3 \cdot \frac{k_3 \cdot 4M_2}{k_2 \cdot 4M_3};$$

$$B_3 = \frac{\beta^{\beta_1} \cdot 4m_{20}^{\beta_1}}{k_1 \cdot 4m_1^{\beta_1 - 1}}; \quad B_4 = \frac{\beta^{\beta_2} \cdot 4m_{30}}{k_3 \cdot 4m_{10}^{\beta_2} \cdot 4m_{20}^{\beta_3}}; \quad B_5 = \frac{\beta^{\beta_3} \cdot 4m_{20}^{\beta_1}}{k_2 \cdot 4m_{10}^{\beta_3}}; \quad A_3 = \frac{\beta^{\beta_1} \cdot 4m_{20}^{\beta_1}}{h_0 \cdot 4\rho_1 \cdot 4m_1^{\beta_1 - 1}};$$

$$A_4 = \frac{\beta^{\beta_2} \cdot 4m_{30}}{h_0 \cdot 4\rho_3 \cdot 4m_{10}^{\beta_2} \cdot 4m_{20}^{\beta_3}}; \quad A_5 = \frac{\beta^{\beta_3} \cdot 4m_{20}^{\beta_1}}{h_0 \cdot 4\rho_2 \cdot 4m_1^{\beta_3}}; \quad h_0 = \frac{m_{10}}{\rho_1} + \frac{m_{20}}{\rho_2} + \frac{m_{30}}{\rho_3};$$

$$k_1 = k \cdot 4\rho_{10} \cdot \sqrt[4]{\frac{M_1}{T}}; \quad k_2 = k \cdot 4\rho_{20} \cdot \sqrt[4]{\frac{M_2}{T}}; \quad k_3 = k \cdot 4\rho_{30} \cdot \sqrt[4]{\frac{M_3}{T}};$$

індекси 1, 2 і 3 відповідають міді (1), олову (2) алюмінію чи нікелю (3). M_1, M_2, M_3 – молярні маси компонентів; k – постійний коефіцієнт, що залежить від вибраних одиниць виміру тиску

($k = 0,0585$, якщо $[p_i] = \text{мм рт.ст.}$, $k = 7,7 \cdot 10^4$, якщо $[p_i] = \text{Па}$); p_{10} , p_{20} , p_{30} – тиски насичених парів чистих компонентів при температурі T .; w_i – масові частки компонентів.

Розрахунки і експериментальна їх перевірка за даними електровимірювань показують, що легування системи Cu-Sn алюмінієм і нікелем мають визначальний вплив на кінцевих стадіях випаровування наважки. Варіюючи температуру випаровування і вміст легуючого компонента (Al, Ni) в основній системі Cu-Sn можна забезпечити певну товщину шарів конденсату, збагачених сполуками типу Sn-Ni, Sn-Al, що впливають на фізико-хімічні параметри плівок і їх експлуатаційні характеристики. Основні закономірності фізико-хімічної поведінки конденсованих структур при дії агресивних факторів зовнішнього середовища вивчені з використанням концентраційних залежностей стаціонарних потенціалів $\varphi_{cm} = f(\%Sn)$ в різні моменти спостереження (хронограми φ_{cm}). Визначені основні параметри процесу електрохімічної корозії при дії на конденсати рідких агресивних середовищ з використанням потенціодинамічного методу (трьохелектродна схема).

Розроблені методики вивчення особливостей фізико-хімічної взаємодії конденсованих структур з деякими агресивними атмосферами. Методики засновані на використанні 4-х зондового методу вивчення електропараметрів конденсованих плівок як безпосередньо в процесі випробування в агресивних атмосферах, так і після завершення випробувань.

Результати досліджень фізико-хімічних властивостей обговорюються з врахуванням специфіки формування структури і фазового складу конденсованих систем (табл. 1). Основний вклад у формування сполук, відповідних тому або іншому конденсату, вносить масовий вміст Sn у випаровуваній наважці; наявність легуючих компонентів (Ni і Al) не міняє закономірностей формування структури основної системи Cu-Sn.

Таблиця 1

Фазовий склад масивних сплавів і плівок системи мідь-олово і їх аналогів

Третій розділ присвячений вивченню особливостей фізико-хімічної взаємодії конденсованих плівок сплавів Cu-Sn і їх аналогів із різними агресивними середовищами (нейтральними, кислими, лужними) в умовах, близьких до рівноважних – поблизу стаціонарного потенціалу.

Об'єктом дослідження є: зміна в часі електродних потенціалів φ плівок сплавів різних складів; зміна в часі поляризаційного опору $R_{//}$ поблизу стаціонарного потенціалу; концентраційні залежності $\varphi = f(\%Sn)$ і $R = f(\%Sn)$ при стаціонарних потенціалах.

Обробка експериментальних даних дозволила встановити наступне:

а) нейтральні середовища (3% р-н NaCl). Для свіжонапиленних плівок (час від моменту отримання зразків до початку випробувань не перевищував 2...3 годин) характерні позитивніші значення ϕ порівняно із зразками, попередньо витриманими на повітрі. Це пов'язано з тим, що витримка зразків в атмосфері перед зануренням в розчин R_p , $????^2$ приводить до утворення первинних продуктів корозії. Суттєве зрушення в область позитивних значень потенціалів спостерігаємо при вмісті Sn близько 38...45 мас. %. Це ми пояснюємо формуванням інтерметаліду β' -CuSn (див. табл. 1).

Введення в систему Cu-Sn легуючих добавок Al і Ni приводить до зміщенню ϕ в область негативних значень (рис. 1). Це пояснюється тим, що Al і Ni, розташовуючись у кінцевих шарах конденсату, у 3 %-ому розчині NaCl мають знижену стійкість в порівнянні з основною системою Cu-Sn.

б) Водні розчини кислот (1 % р-н HNO₃ і 1 % р-н H₂SO₄). Для малолегованих систем і систем середнього діапазону значення ϕ лежать в області позитивніших потенціалів, по відношенню до 3 %-ого NaCl. Ту ж закономірність ми спостерігаємо і при введенні легуючих добавок.

в) Водний розчин NaCl, що містить H₂O₂. Випробування в 5 %-ому розчині NaCl з добавками H₂O₂ протягом 24 годин еквівалентні випробуванням в атмосфері протягом 336 діб.

У зв'язку з тим, що добавки H₂O₂ в розчин NaCl зміщують криві потенціалів в область як негативних (до 60 мас. % Sn), так і в область позитивних (понад 62...80 мас. % Sn) значень, неможливо виділити область складів підвищеної стійкості, так, як це було зроблено для нейтральних середовищ. Проте можемо відзначити зниження корозійної активності високоолов'яних систем.

г) Лужні середовища. Для систем із вмістом Sn до 30...35 мас % збільшення рН сприяє зростанню хімічної активності систем, а понад 35 мас. % Sn – її зниженню. У зв'язку з тим, що для другої області властива перевага Cu₆Sn₅, можемо судити про зростання стійкості конденсатів із зростанням рН.

У водних розчинах кислот корозійні процеси в початкові моменти протікають повільно, потім швидкість корозії зростає і встановлюється на певному рівні. Для окремих складів спостерігаються коливання поляризаційного опору R_p перед виходом на стабільний рівень. Аналогічним чином змінюються в часі і значення електродних потенціалів.

Існує область складів з підвищеною стійкістю: 38...45 мас. % Sn.

Узагальнення і аналіз результатів дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії конденсованих систем із рідкими агресивними середовищами по концентраційних залежностях поляризаційного опору R_p (рис. 2 і 3), показують, що стабілізація швидкості розчинення конденсатів спостерігається через 50...60 хвилин після початку випробувань, при цьому має місце

кореляція між концентраційними залежностями $\varphi = f(\%Sn)$ і $R_{II} = f(\%Sn)$: позитивнішим значенням φ_{cm} відповідають істотно вищі значення R_{II} , які свідчать про високу стійкість конденсатів у вивчених середовищах.

Рис. 3. Вплив складу початкових наважок на поляризаційний опір плівок, отриманих випаровуванням сплавів Cu-Sn-Ni (а) і Cu-Sn-Al (б) – у різних середовищах: а) 1 – H₂SO₄ (1 %), 2 – HCl (1 %), 3 – HNO₃ (1 %); б) 1 – HNO₃ (0,5 %), 2 – HNO₃ (1,5 %), 3 – HCl (1 %), 4 – H₂SO₄ (1 %). Час випробувань 60 хв.

Четвертий розділ дисертації містить результати досліджень особливостей корозійно-електрохімічної поведінки конденсованих систем Cu-Sn, Cu-Sn-Ni і Cu-Sn-Al у деяких нейтральних, кислих і лужних середовищах при зовнішній поляризації. Зроблені систематизація, аналіз і узагальнення результатів по видах середовищ.

У 3 %-ному розчині NaCl (нейтральні середовища) виділені три групи складів – до 20 мас. % Sn, 20...55 мас. % Sn і більше 60 мас. % Sn, аналіз анодних поляризаційних кривих яких дозволив зробити такі узагальнення (типові криві для всіх діапазонів приведені на рис. 4). У діапазоні середніх складів (криві 2, 8) характерним є гальмування анодного процесу порівняно з малолегованими і високоалюмінієвими системами. При цьому для останніх криві анодної поляризації як основної системи Cu-Sn, так і з легуючими добавками ідентичні кривим для чистого олова. Крім того, для всіх складів характерним є зниження поляризаційного опору із зростанням потенціалу поляризації.

З використанням методу перетину поляризаційних кривих еквіпотенціальними площинами були отримані концентраційні залежності $j = f(\% Sn)$ струмів електродних реакцій (рис. 5). Аналіз дозволив встановити наступне. В області потенціалів +0,4...+1,0 В (н.в.е.) збільшення потенціалу поляризації φ приводить до зсуву кривих $j = f(\% Sn)$ в область високих значень j ; взаємне розташування кривих зберігалося. У діапазоні потенціалів поляризації від $\varphi_{кор}$ до +0,4 В характер залежностей $j = f(\% Sn)$ мінявся через великий розкид у значеннях j і перетину поляризаційних кривих. Проте існування складів з підвищеною стійкістю (рис. 5 – криві 1 і 3) є вже підтвердженим фактом.

Аналіз залежностей кривих $j = f(\% Sn)$, дозволяє припустити, що при обох видах поляризації можливе протікання мінімум двох (іноді і більше) електродних процесів. При анодній поляризації це можуть бути реакції розкладання інтерметалічних сполук і іонізації складових сплаву. При катодній поляризації (закономірності обговорюються в роботі), разом з реакцією виділення водню, відбуваються реакції відновлення оксидів складових сплаву і, що менш ймовірно (але можливо), реакції відновлення сполук Cu-Sn (див. табл. 1). Результати аналогічних досліджень

конденсованих систем у 5 %-ому розчині NaCl, що містять H_2O_2 (імітація випробувань в атмосфері) показали вищу крутизну кривих $\phi-j$, в окремих випадках – зворотний хід поляризаційних анодних кривих (так званий ефект уявної пасивації). Пояснюємо ми це інтенсивними процесами анодного розчинення, накопиченням продуктів корозії на поверхні зразків і, як наслідок – гальмування анодних процесів. Подібні закономірності зберігаються на всіх вивчених системах, у тому числі і при катодній поляризації.

Загальний характер залежностей $j = f(\% \text{ Sn})$ зберігається: у діапазоні складів 35...50 мас. % Sn зафіксоване суттєве зниження швидкості корозії. У області високоолов'яних сплавів (60...80 мас. % Sn) присутність H_2O_2 знижує швидкість корозії майже на два порядки. Пояснюємо ми це вищими окислювальними властивостями даного середовища. Основні параметри процесу електрохімічної корозії (табл. 2) і зіставлення з аналогічними характеристиками по інших використаних середовищах (всі дані приведені в дисертації) дозволяють зробити висновок про очікувану досить високу стійкість вивчених систем в атмосферних умовах.

Таблиця 2

Основні характеристики процесу електрохімічної корозії
сплавів Cu-Sn і їх аналогів у 5 %-ому розчині NaCl з добавками H_2O_2
(10 мл/л 30 %-ого водного розчину)

Значення η_a для $j = 10^{-3}$ мА/см²

На користь такого висновку свідчать також отримані дані про закономірності формування поверхневих плівок на сплавах міді в атмосферних умовах.

Дослідження анодних поляризаційних кривих сплавів Cu-Sn, Cu-Sn-Ni і Cu-Sn-Al в кислих середовищах (рис. 6) показали, що у всьому діапазоні складів виявлений ефект пасивації поверхні зразків, причому чисельні значення потенціалу пасивації ϕ_p визначаються вмістом Sn в конденсаті (рис. 7).

Рис. 6. Анодні потенціодинамічні поляризаційні криві плівок сплавів Cu-Sn у 1,5 %-ому розчині HNO_3 . Sn, мас. %: 1 – 5; 2 – 13,0; 3 – 22,5; 4 – 26,8; 5 – 34,5; 6 – 39,0; 7 – 46; 8 – 50,0; 9 – 55,5; 10 – 63,0; 11 – 76; 12 – 86,0. Зйомка через 10 хвилин після занурення в розчин

Спостережувані закономірності ми пояснюємо таким чином. Для діапазону складів 4...25 мас. % Sn і 55...86 мас. % Sn потенціали пасивації зміщуються в область позитивних значень щодо ϕ_p міді і олова відповідно, що обумовлено наявністю в конденсатах інтерметалічних сполук (табл. 1), властивих кожному складу. Екстремальних точок на кривих $\phi-j$ анодної поляризації систем Cu-Sn і Cu-Sn-Al в діапазоні 40...60 мас. % Sn, що визначають перехід систем в стан пасивності, не виявлено: характер залежності $\phi - j$ описується кривими, ідентичними кривим 7 і 8

рис. 6. Для системи Cu-Sn-Al перехід у стан пасивності відмічений у всьому діапазоні складів (рис. 7 – крива 2).

У водних розчинах H_2SO_4 при анодній поляризації виявлено існування двох екстремумів, що не характерно ні для міді, ні для олова. Пояснюємо ми це особливостями електрохімічної поведінки інтерметалічних сполук, зокрема, сполуки Cu_6Sn_5 , характерного для високоолов'яних систем.

Обробка і аналіз результатів потенціодинамічних досліджень всіх систем і складів у кислих середовищах показали наступне. По-перше, область складів конденсатів, що мають підвищену стійкість, у кислих середовищах істотно ширше, в порівнянні з нейтральними середовищами – 25...65 мас. % Sn. По-друге, водні розчини кислот є агресивнішими для даних плівок, ніж нейтральні середовища. Крім того, відновлення поверхневих плівок при катодній поляризації в кислих середовищах йде інтенсивніше.

У лужних середовищах при вивченні і аналізі поляризаційних процесів при катодній поляризації високоолов'яних (65...85 мас. % Sn) систем на поверхні конденсатів виявлені аномальні ефекти (рис. 8). При певних потенціалах в катодній області виявлені “анодні петлі”, тобто перехід систем в стан досить активних анодних процесів. Ці ефекти виявлені лише у системах Cu-Sn і трактуються нами з позицій можливої наявності вільного олова в плівках, поряд із сполуками Cu_6Sn_5 . Пояснення гіпотетичне, оскільки і самі ефекти формування анодної петлі, і чисельні значення потенціалів входу і виходу із петлі, і значення струмів погано відтворюються від досліду до досліду. Проте, сам ефект досить стійкий.

За всіма видами середовищ були отримані і протабульовані дані про параметри процесу електрохімічної корозії (аналогічні табл. 2). Дані можуть бути використані при прогнозуванні очікуваної поведінки конденсованих систем в різних агресивних середовищах і при оцінці впливу умов експлуатації на основні функціональні характеристики плівкових структур (приклади подібних оцінок подано в розділі 5).

У **розділі 5** приведені результати досліджень щодо впливу складу випаровуваних сплавів і, відповідно, складу конденсованих плівок на деякі електричні і електрофізичні властивості конденсатів. Кінцевою метою досліджень було встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними і електричними характеристиками конденсатів. Існування цього взаємозв'язку оцінювалося за зміною електропараметрів при зовнішніх взаємодіях різних агресивних середовищ.

Встановлено, що питомий опір ρ плівок Cu-Sn, Cu-Sn-Ni і Cu-Sn-Al визначається, в основному, вмістом олова в початковій наважці (рис. 9); максимальні значення ρ припадають на діапазон складів 30...45 мас. % Sn, легування впливає в лише на положення максимуму залежності $\rho = f(\% \text{ Sn})$. Відпал призводить до зниження ρ в системах Cu-Sn, Cu-Sn-Ni і істотно не впливає на

ρ в системах Cu-Sn-Al.

Загальною закономірністю є впорядкування структури свіжонапилених конденсатів при різних видах термообробки. Висновок зроблений на підставі аналізу температурних залежностей опору плівок різних складів типу $R=f(T)$. За даними аналізу залежностей $R=f(T)$ рекристалізаційні процеси починаються при температурах 363...383 К і обумовлюють незворотне зниження R практично для всього діапазону складів плівок.

Оцінка дії агресивних середовищ (атмосфера з домішкою SO_2) за характером зміни електроопору показала наступне. У системі координат $\lg(R_{0i}/R_{\tau i}) - \lg \tau$ (R_{0i} і $R_{\tau i}$ – відповідно опори свіжонапилених плівок і у момент τ_i спостереження) зміни опору в часі описується лінійною залежністю: до моменту $\tau_{\max i} - \lg(R_{0i}/R_{\tau i}) = 0$, у момент $\tau_{\max i}$ злам і далі – знову лінійна залежність. Проміжок часу $0 \dots \tau_i$ (характерний для кожного складу) визначає стабільні значення опору, момент $\tau_{\max i}$ – початок незворотніх процесів в плівках, що відображають фізико-хімічну взаємодію плівок з атмосферою (рис. 10). Немонотонний характер залежності $\lg \tau_{\max} = f(\% \text{ Sn})$ ми пояснюємо впливом підкладки на щільність плівок: плівки розтріскуються, що в свою чергу, обумовлює зміну електропараметрів.

Оцінка впливу звичайної вологості атмосфери (камера тепла і вологи, вологість 100 %, температура 298 К і 308 К) на характер зміни електропараметрів, проведена за даними вимірювання контактного опору R_K в парі із різними контактами, показала слабкий вплив даного середовища на значення R_K . Найбільш стабільні значення R_K відмічені для системи Cu-Sn із вмістом Sn близько 50...60 мас. %, а також для системи Cu-Sn-Ni.

Обробка результатів досліджень впливу дії агресивних середовищ на характер зміни електропараметрів конденсованих систем і зіставлення їх із результатами електрохімічних досліджень показали наявність певної кореляції між цими двома групами характеристик. Так, наприклад, область максимальної корозійної стійкості конденсованих систем (35...45 мас. % Sn, розділи 3 і 4) відповідає максимальним значенням питомого (ρ) і контактного (R_K) опорів. Це дозволяє за даними вимірювання електропараметрів надавати попередній висновок щодо очікуваної (прогнозованої) поведінки конденсованих систем у різних умовах експлуатації або при дії різних зовнішніх чинників.

Запропоновані в роботі (розділ 5) методи математичної обробки результатів фізико-хімічних, електрофізичних і інших досліджень можуть служити науковою основою для оптимізації технологічних параметрів отримання конденсованих плівок різного функціонального призначення

за критеріями “склад – властивість”.

ВИСНОВКИ

1. На підставі комплексних фізико-хімічних досліджень запропоновано науково обґрунтовані підходи до вибору конкретних багатокомпонентних плівок сплавів на основі міді із необхідними функціонально-експлуатаційними параметрами для роботи в умовах агресивних середовищ без додаткового захисту.

2. Вивчено закономірності формування конденсованих структур, отриманих при повному випаровуванні наважок трикомпонентних сплавів Cu-Sn-Al, Cu-Sn-Ni. Показано, що легування системи Cu-Sn алюмінієм і нікелем впливає лише на кінцевих стадіях випаровування наважок: зовнішні шари конденсатів збагачені алюмінієм і нікелем з можливим утворенням хімічних сполук у системах Sn-Al і Sn-Ni відповідно.

3. На основі експериментальних даних про вплив складу конденсатів Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni на значення електродних потенціалів у деяких агресивних середовищах встановлено підвищену термодинамічну стійкість при вмісті 38...45 мас. % Sn. Суттєвий зсув електродних потенціалів в область позитивних значень для цього діапазону складів свідчить про формування стійкої структури ν -CuSn, яка відсутня або міститься в незначній кількості у області малолегованих (8-15 мас. % Sn) і високоолов'яних (більше 65 мас. % Sn) сплавів.

4. Аналіз кінетичних залежностей електродних потенціалів $\varphi = f(\tau)$ конденсованих систем у нейтральних і кислих середовищах показав, що найшвидше стаціонарні значення φ встановлюються у 3 %-ому розчині NaCl (8-12 хв). У кислих середовищах (водні розчини HCl, H₂SO₄ і HNO₃ значного ступеня розбавлення) час встановлення стаціонарного стану досягає 40-60 хв. При цьому максимальне значення поляризаційного опору R_{II} припадає на область позитивних φ . Зіставлення часових залежностей $\varphi = f(\tau)$ і $R_{II} = f(\tau)$ дозволило розкрити причини підвищеної стійкості конденсованих систем із вмістом Sn 38-45 мас. %.

5. Встановлено різку відмінність між анодними процесами на поверхні конденсатів у нейтральних і кислих середовищах: для кислих середовищ характерним є формування пасивного стану, чого не відмічено в нейтральних середовищах. Визначені і протабульовані основні параметри процесу електрохімічної корозії, систематизовані за критеріями “склад – параметр” і “склад – параметр – середовище”. Аналіз цих характеристик підтвердив факт існування діапазону складу конденсованих систем із високими корозійними властивостями.

6. Показано, що зміни питомого опору ρ і температурного коефіцієнта ТКО плівок сплавів мідь-олово і їх аналогів, залежно від відсоткового вмісту олова, відповідають областям формування інтерметалічних сполук системи мідь-олово і корелюють із діаграмою стану для масивних сплавів. Найбільша нестабільність електропараметрів припадає на область складів

(25...55 мас. % Sn).

7. Показано, що в умовах роботи різних пристроїв без додаткового захисту від дії навколишнього середовища найбільшу стабільність забезпечують системи Cu-Sn при вмісті Sn 60...62 мас. %. Відхилення від цих складів обумовлює зниження стабільності експлуатаційних характеристик, незважаючи на вищу корозійну стійкість і нижчі значення питомого опору.

8. Розроблено методики отримання багатокомпонентних структур для дослідження фізико-хімічних, електрофізичних і деяких функціональних характеристик плівок сплавів Cu-Sn, Cu-Sn-Al, Cu-Sn-Ni та конденсованих структур.

9. Запропонована методика оптимізації складів конденсованих систем за критерієм “склад – властивість”. Використання методики проілюстровано на прикладі комплексного дослідження залежності перехідного опору “плівка – ковзаний контакт”.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Костржицький А.І., Ляпіна О.В. Особливості електродних процесів на поверхні конденсатів мідь-олово та їх аналогів у нейтральних середовищах // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – т.5, №3. – С. 564-570. *Дисертантом отримані експериментальні дані про параметри процесу електрохімічної корозії при зовнішній поляризації у нейтральних середовищах.*
2. Ляпіна О.В., Костржицький А.І. До питання про одержання функціональних конденсаційних покриттів прямим випаровуванням сполук у вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – т. 6, №1. – С. 161-164. *Дисертантом запропоновані методи аналізу закономірностей випаровування та формування конденсаційних покриттів з числом компонентів більше двох.*
3. Ляпіна О.В., Костржицький А.І. Вплив термообробки на електрофізичні властивості конденсованих плівок сполук міді // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – т. 6, №3. – С. 423-427. *Дисертантом проведено експеримент по впливу термообробки на значення електропараметрів конденсованих сполук на основі міді.*
4. Ляпіна О.В., Костржицький А.І. До питання щодо вологостійкості конденсованих систем мідь-олово і їх аналогів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – т. 6, №2. – С. 327-332. *Дисертантом проведено дослідження вологостійкості конденсованих плівок на основі міді. Вибрано оптимальний склад по параметру “вологостійкість”.*
5. Костржицький А.И., Ляпина Е.В., Подолян Р.А., Соколов А.Д. Электрохимическое поведение конденсированных пленок сплавов медь – олово в щелочных средах // Проблемы техники. – 2004. – №1. – С. 78-87. *Дисертантом проведено*

експериментальні дослідження електрохімічної поведінки конденсованих плівок сплавів міді у лужних середовищах. Обґрунтовано аномальний хід кривих $\varphi-j$ для високоолов'яних сплавів Cu-Sn.

6. Костржицкий А.И., Ляпина Е.В. Коррозионно-электрохимические свойства конденсированных пленок сплавов меди // Физико-химическая механика материалов. – 2004. – №4. – С. 665-669. *Дисертантом проведена систематизація експериментальних даних досліджень електродних процесів у різних агресивних середовищах. Приведена сполука з підвищеною стійкістю у різних агресивних середовищах.*
7. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И., Соколов А.Д. Электрофизические свойства конденсационных пленок сплавов медь-олово в системе “пленка – скользящий контакт” // Проблемы техники. – 2004. – №4. – С. 22-28. *Дисертантом проведено експеримент впливу складу конденсованих плівок на електричні властивості системи “плівка-ковзаний контакт”.*
8. Костржицкий А.И., Ляпина Е.В. Исследование поверхностных пленок на медно-оловянных конденсатах в различных условиях эксплуатации // Электронная обраб. материалов. – 2003. – №5. – С. 22-26. *Дисертантом проведені обробка і узагальнення теоретичних і експериментальних даних по дослідженню поверхневих плівок сплавів на основі міді.*
9. Костржицкий А.И., Ляпина Е.В. Закономерности формирования структуры и фазового состава в конденсированных системах медь-олово и их аналогах // Электронная обраб. материалов. – 2004. – №5. – С. 13-15. *Дисертантом здійснена обробка експериментальних даних структурних досліджень.*
10. Костржицкий А.И., Ляпина Е.В. Влияние состава сплавов меди на коррозионную стойкость конденсированных систем // ОДАХТ. Наукові праці. Вып.25. – Одесса, 2003. – С. 206-212. *Дисертантом здійснена обробка експериментальних даних по дослідженні впливу складу конденсатів на значення електродних потенціалів.*
11. Костржицкий А.И., Ляпина Е.В., Соколов А.Д. Коррозионно-электрохимическое поведение конденсированных сплавов на основе меди // ОДАХТ. Наукові праці. Вып.26. – Одеса, 2003. – С. 261-269. *Дисертантом проведено вимірювання поляризаційного опору і встановлено закономірності і $\varphi = f(\tau)$ і $R_{\Pi} = f(\tau)$.*
12. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И. Особенности электрохимического поведения конденсированных пленок сплавов медь-олово в кислой среде // ОНАХТ. Наукові праці. Вып.27. – Одеса, 2004. – С. 293-299. *Дисертантом проведено експеримент по впливу кислих середовищ на електрохімічні характеристики систем Cu-Sn.*

13. Ляпина Е.В. Поведение конденсированных сплавов меди в растворе хлористого натрия с добавками H_2O_2 / ОДАХТ. Наукові праці. Вип.27. – Одеса, 2004. – С. 305-308.
14. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И. Функциональные конденсированные пленки из сплавов высокой проводимости и их свойства. – К., 2003. – 16 с. – Деп. в ГНТБ Украины 01.09.03, №40. – ММ 03. *Дисертантом проведено обробку і систематизацію літературних даних з дослідженню властивостей конденсованих плівок сплавів високої провідності.*
15. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И. Технология получения и свойства пленок сплавов меди в электрических контактах. – К., 2004. – 24 с. – Деп. в ГНТБ Украины 05.01.04, №20 – ММ 04. *Дисертантка здійснювала обробку і систематизацію літературних даних з отримання і дослідженню електрофізичних і експлуатаційних властивостей сплавів на основі міді.*
16. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И. Физико-химические основы процесса получения конденсационных многокомпонентных покрытий прямым испарением сплавов в вакууме. – К., 2004. – 34 с. – Деп. в ГНТБ Украины 11.10.04, №66 – ММ 04. *Дисертантом проведено обробку і систематизацію літературних даних з отримання конденсаційних многокомпонентних покриттів прямим випаровуванням сплавів в вакуумі.*
17. Kostrijtskiy A.I., Lyapina E.V., Sokolov A.D. The preparation and properties of thin copper alloys film // Proc. Int. Conf. on Non-Crystalline Inorganic Materials “CONCIM-2003”. – Germany, Bonn, 2003. – P. 133.
18. Костржицкий А.И., Ляпина Е.В. Проблемы и перспективы использования тонкопленочных структур из малолегированных сплавов меди // Материалы IX Межд. конф. “Физика и технология тонких пленок”. – Ив.-Франковск, 2003. – т.2. – С. 219-220.
19. Костржицкий А.И., Ляпина Е.В., Соколов А.Д. Коррозионно-стойкие конденсированные пленки сплавов меди // Материалы 23-й ежегод. межд. конф. “Композиционные материалы в пром-сти”. – Ялта, 2003. – С. 60-61.
20. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И. Коррозионно-электрохимические характеристики конденсированных пленок сплавов на основе меди // Современные проблемы материаловедения: Тез. докл. Откр. Всеукр. конф. молодых учёных науч. сотр. – Харьков, 2003. – С. 30.
21. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И. Применение конденсированных пленок сплавов высокой проводимости взамен благородных металлов // Материалы II Межд.

- науч.-практ. конф. “Динамика научных исследований 2003”. – Днепропетровск, 2003. – т.36. – С. 39-40.
22. Ляпина Е.В., Подолян Р.А., Костржицкий А.И. Анализ коррозионной стойкости сплавов Cu-Sn по данным потенциодинамических исследований // Материалы VII Межд. науч.-практ. конф. “Наука і освіта”. – Днепропетровск, 2004. – т.61. – С. 5-7.
 23. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И., Подолян Р.А. Методика исследования электрических свойств тонкопленочных конденсированных структур // Материалы VII Міжн. наук.-практ. конф. “Наука і освіта”. – Дніпропетровськ, 2004. – т.61. – С. 3-5.
 24. Костржицкий А.И., Ляпина Е.В., Соколов А.Д. Об опыте использования конденсированных пленок сплавов высокой проводимости взамен благородных металлов // Материалы IV ежегод. Пром. конф. “Эффективность реализации науч., ресурсного и пром. потенциала в современных условиях”. – Славское, 2004. – С. 74-75.
 25. Костржицкий А.И., Ляпина Е.В. Электрохимические свойства пленок сплавов высокой проводимости // Материалы III-й Межд. науч.-практ. конф. “Динамика науч.исслед.”– Днепропетровск, 2004.– т.63.– С. 24-25.
 26. Ляпина Е.В., Подолян Р.А., Костржицкий А.И. К вопросу об оценке влияния состава конденсированных пленок сплавов меди на их электрические свойства // Материалы I Межд. науч.-практ. конф. “Науковий потенціал світу 2004”. – Днепропетровск, 2004. – т.61. – С. 21-23.
 27. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И., Задорожный В.Г. Физико-химические аспекты технологии конденсированных пленок сплавов высокой проводимости // Материалы V юбил. Пром. конф. “Эффективность реализации науч., ресурсного и пром. потенциала в современных условиях”. – Славское, 2005. – С. 98-99.
 28. Ляпина Е.В., Костржицкий А.И., Соколов А.Д. Особенности структуры и фазового состава конденсированных структур медь-олово и их аналогов // Материалы V юбил. Пром.конф. “Эффективность реализации науч., ресурсного и пром. потенциала в современных условиях. – Славское, 2005. – С. 95-97.
 29. Ляпина Е.В., Подолян Р.А., Костржицкий А.И. К вопросу о влагостойкости конденсатов сплавов на основе меди // Матеріали Ювіл. X Межн. конф. “Фізика і технологія тонких плівок”. – Ів.-Франківськ, 2005. – 2005. – т.2. – С. 158-159.

АНОТАЦІЯ

Ляпіна О.В. Фізико-хімічні процеси на поверхні плівок мідних сплавів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю

01.04.18 – фізика і хімія поверхні. – Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2006.

Робота містить експериментальні дослідження та теоретичне обґрунтування закономірностей формування конденсованих систем при випаровуванні сплавів на основі міді а також аналіз процесів на поверхні конденсатів при їх взаємодії з різними агресивними середовищами: кислими, лужними, нейтральними. Запропонована методика оцінки кінетики процесів фракціонування бінарних і потрійних систем при їх випаровуванні у вакуумі, а також розподілу компонентів по товщині покриття при повному випаровуванні наважок. Показано, що фізико-хімічні властивості поверхні конденсатів визначаються початковим складом наважок і для систем Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni максимальну термодинамічну стійкість мають плівкові сплави із вмістом Sn 38...45 мас. % (Cu-Sn) і 25...55 мас. % (Cu-Sn-Ni і Cu-Sn-Al).

Одержані і проаналізовані концентраційні залежності електродних потенціалів ϕ і поляризаційного опору R_p поблизу потенціалів корозії для систем Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni. Встановлено, що значення ϕ суттєво позитивніші для середнього діапазону складів у порівнянні із вихідними компонентами (Cu, Sn, Al і Ni), малолегованими і високоалюмінієвими конденсатами. Цим складам також відповідають і максимальні значення R_p .

Обробка даних потенціодинамічних досліджень дозволила визначити, систематизувати і табулювати основні параметри електрохімічної корозії вивчених систем у нейтральних, кислих і лужних середовищах. Дані рекомендації по застосуванню одержаних даних при розробці кількісної теорії протикорозійного легування.

Запропонована методика оптимізації складів конденсованих систем за критерієм “склад – властивість”. Використання методики проілюстровано на прикладі плівок Cu-Sn, що входять як функціональні елементи деяких пристроїв електронної техніки, що працюють без додаткового захисту від дії навколишнього середовища.

Ключові слова: поверхня, конденсат, сплави міді, електрохімія, корозія.

АННОТАЦІЯ

Ляпина Е.В. Физико-химические процессы на поверхности пленок медных сплавов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 01.04.18 – физика и химия поверхности. – Прикарпатский национальный университет им. Василя Стефаника, Ивано-Франковск, 2006.

Работа содержит экспериментальные исследования и теоретическое обоснование закономерностей формирования конденсированных систем при испарении сплавов на основе меди, а также анализ процессов на поверхности конденсатов при их взаимодействии с различными агрессивными воздушно-капельными и жидкими средами. Предложена расчетная методика полуколичествен-

ной оценки кинетики фракционирования бинарных и тройных систем при их испарении в вакууме, а также оценки распределения компонентов по толщине покрытия при испарении конечных навесок сплавов. Показано, что физико-химические свойства поверхности конденсатов определяются составом исходной навески. Установлено, что для систем Cu-Sn, Cu-Sn-Al и Cu-Sn-Ni максимальную стойкость имеют конденсаты, полученные испарением сплавов Cu-Sn с содержанием Sn 38...45 мас. % и 25...55 мас. % (Cu-Sn-Ni и Cu-Sn-Al). Установленные закономерности свидетельствуют о формировании устойчивой структуры в'-CuSn.

С использованием методов практической электрохимии получены и проанализированы концентрационные зависимости электродных потенциалов φ и поляризационного сопротивления R_p вблизи потенциалов коррозии. Установлено, что значения φ для среднего диапазона составов существенно положительнее в сравнении со значениями φ исходных компонентов (Cu, Sn, Al и Ni), а также в сравнении со значениями φ малолегированных (5...12 масс. % Sn) и высокооловянных (70...85 масс. % Sn) конденсатов. Среднему диапазону составов соответствуют максимальные значения R_p . Установленные закономерности интерпретируются с позиций закономерностей формирования структуры и фазового состава поверхности конденсированных систем.

Обработка данных потенциодинамических исследований позволила определить, систематизировать и табулировать основные параметры электрохимической коррозии изученных систем в нейтральных, кислых и щелочных средах. Даны рекомендации по применению полученных данных при разработке количественной теории противокоррозионного легирования.

Предложена методика оптимизации составов конденсированных систем по критерию "состав – свойство". Применимость методики проиллюстрировано на примере комплексного исследования зависимости переходного сопротивления "пленка – скользящий контакт". В условиях работы различных устройств без дополнительной защиты от воздействия окружающей среды, наибольшую стабильность обеспечивают системы Cu-Sn при содержании Sn 60...62 мас. %. Отклонение от этих составов обуславливает снижение стабильности эксплуатационных характеристик, несмотря на более высокую коррозионную стойкость и более низкие значения удельного сопротивления.

Ключевые слова: поверхность, конденсат, сплавы меди, электрохимия, коррозия.

ANNOTATION

Lyapina O.V. Physical-chemical processes on surface of copper alloy film. – Manuscript.

Thesis for a Candidate's degree on the speciality 01.04.18 – physics and chemistry of surface. – Pre-carpatian university of name of Vasiliy Stefanyk, Ivano-Frankivsk, 2006.

The work contains the experimental researches and theoretical substantiation of formation laws of the condensed systems at evaporation of alloys on the basis of copper, and also the analysis of processes on a surface of condensates at its interaction with various hostile environments. Accounting methods of half-quantitative estimation of kinetics of fractioning of binary and threefold system at its evaporation in

vacuum is offered, and also the estimations of components distribution on thickness of covering at evaporation of final hinges of alloys. It is shown, that physical and chemical properties of condensates surface are determined by structure of initial hinge and it is established that among systems Cu-Sn, Cu-Sn-Al and Cu-Sn-Ni the maximal thermodynamic stability have the following alloys with contents of tin 38...45 % (Cu-Sn) and 25...55 % (Cu-Sn-Ni and Cu-Sn-Al).

Concentration dependences of φ electrode potentials and R_{Π} polarizing resistance near to corrosion potentials were received and analyzed. It is established, that values of η are essentially more positive for the average range of structures.

Maximal values of R_{Π} correspond the average range of structures. Data processing of potential-dynamic researches has allowed defining, systematizing and tabulating the key parameters of electrochemical corrosion of the investigated systems in neutral, sour and alkaline environments. Recommendations on application of the data received by development of the quantitative theory of anticorrosive alloying are given.

Optimization technique of condensed structures by criterion "structure-property". is offered. Application of the technique is illustrated on example of Cu-Sn films, included as a functional elements of some devices of electronic technical equipment working without additional protection against the environment influence.

Key words: surface, condensate, copper alloys, electrochemistry, corrosion