ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 388-391

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 388-391

УДК 620.193

ISSN 1729-4428

О.В. Шалигін, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко

# Модельне вивчення розвитку фізико-хімічних процесів в дефектах захисних вакуум-конденсаційних плівок

*Одеська національна академія харчових технологій,*
*вул. Канатна 112, м. Одеса, 65039, тел. (0482) 29-11-31*

Запропоновано модель розвитку локальних процесів в порах хромового, та мідного покриттів, нанесених на поверхню сталі 3. Потенціали центрів локальної корозії, що знаходяться на поверхні плівок різної товщини, визначалися за допомогою зонду. Розраховано струми корозійних процесів, що розвиваються в порах. Розраховано масові втрати та їх інтенсивність. Ці результати порівняно з результатами гравіметричних випробувань. Було здійснено порівняння захисних властивостей цих покриттів.

**Ключові слова:** захисні вакуум-конденсовані плівки, вивчення локальних корозійних процесів, модель розподілу струму в тонкому капілярі.

*Стаття поступила до редакції 12.10.2006; прийнята до друку 15.03.2007.*

## Вступ

Ідея використання поверхневих захисних плівок на сталях конструкційного призначення дозволяє вирішувати ряд питань, пов'язаних зі збільшенням термінів функціонування металевих елементів конструкцій та обладнання. Однак, придатність плівок, що отримані тим чи іншим методом, і досі є не розкритим до кінця питанням. Проблема вибору оптимального матеріалу для виготовлення поверхневих композитів та методу формування плівки, підсилюється проблемою оцінки впливу технологічних параметрів її нанесення на показники якості захисних покриттів. Одними з найбільш істотних показників якості вакуум-конденсаційних плівок є їхня пористість (кількість пор на одиниці поверхні) і розміри пор. Останній показник, разом з товщиною покриття здатний визначати інтенсивність і характер протікання корозійних процесів на поверхні складної електродної системи покриття – підкладка. Аналіз впливу технологічних параметрів нанесення різноманітних конденсаційних покриттів на їх захисні властивості [1-3] дозволяє встановити деякі характерні закономірності розвитку корозійних процесів в порах отриманих плівок. Оцінку захисних властивостей плівок визначають за результати непрямих досліджень, які базуються на вивчені захисних властивостей катодних покриттів, в інтегральному розумінні характеру поверхневих процесів, що базується на визначенні непрямих ознак хімічної та електрохімічної стійкості. Подібний діалектико-методологічний підхід передбачає порівняльну оцінку за результатами вимірювань таких показників як струм, або густина струму корозії зразків з покриттям, при зовнішній поляризації в статичному та динамічному режимах, на порівняльній оцінці значень електродних потенціалів складної системи покриття – основа, на загальних гравіметричних дослідженнях і т.д [4,5]. Деякі роботи присвячені вивченню розвитку процесів корозії складних електродних систем порувате покриття – основа за результатами диференційного аналізу, що передбачає розгляд окремих осередків корозії як самостійних мікрогальванічних елементів. Автори акцентували увагу на визначені локальних анодних струмів, що стікають в електроліт, та на вивчені розподілу потенціалів поблизу окремого осередку [6,7]. Ідеї моделювання процесів в порах покриттів, як осередках локальної корозії було створено авторами робіт [8-10]. Запропоновані математичні моделі передбачають вплив окремого осередку на загальні фізико-хімічні параметри процесів, що відбуваються на поверхні зразку. Ці роботи є, так званим, математичним підходом до кореляції характеру фізико-хімічних процесів в порах покриттів з технологічними параметрами отримання плівок. Як було сказано, найбільш суттєвими показниками якості покриття є пористість та геометричні параметри пор. Ці показники якості пов'язані з такими технологічними параметрами як температура основи при конденсації та інтенсивність охолодження конденсату [3]. Так, наприклад, збільшення товщини покриття від 10 до 20 мкм та підвищення температури конденсації від 400 до 700°C приводить до зниження пористості в 8...10

разів [3]. Розміри пор, в основному, залежать від температурних режимів конденсації й швидкості охолодження конденсату [3]. Крім того, в джерелах [3,11] приведено емпіричні залежності пористості від товщини та режимів конденсації. Уявлення про характер розвитку корозійних процесів в цілому дає підстави припускати, що в період контактування системи пористе покриття – основа протягом деякого часу кількість пор, що є осередками локальних фізико-хімічних процесів може змінюватися, що пов'язане зі згасанням корозійних процесів, в окремих порах [12]. Останній факт визначається товщиною покриттів – наслідком варіації тими чи іншими технологічними параметрами нанесення плівок.

Загальною метою цієї роботи є узагальнення математичних моделей [8-12], урахування та розробка методики визначення впливу технологічних факторів на характер та інтенсивність фізико-хімічних процесів, що протікають на поверхнях зразків з плівками. А також шляхом проведення порівняльного емпіричного аналізу електрохімічної поведінки зразків з хромовим та мідним покриттям різної товщини, які нанесені на сталь 3, планується вибрати більш ефективну захисну плівку.

## I. Попередня побудова математичної моделі

Нами було прийнято до уваги диференційне рівняння розподілу катодного струму в окремій порі, що в свою чергу базується на уявленнях про зміну струмів в тонких капілярах, заповнених розчинами електролітів. Відомо, що корозія в порах покриттів – це типовий випадок електрохімічної корозії, що протікає за гетерогенним механізмом розчинення металу [7,8]. Велике значення має визначення катодного струму, що стікає в електроліт з кожного осередку, тобто з окремої пори в покритті. Загальну ідею, що до алгоритму визначення катодного струму, було розвинуто на базі ідеї авторів роботи [13].

## II. Аналітичні розрахунки електрохімічних параметрів

Значення відповідних електрохімічних характеристик були визначені за допомогою зонду – мікрокапіляру. Значення струмів розраховувалися на підставі формул, що приведені в роботі [13]. Для встановлення, функціональної залежності щільності струму від горизонтальної координати в площині близької до поверхні плівки, скористалися поліноміальним методом Чибишева. Прийшли до висновку, що правило розрахунку щільності струму при заданій координаті має вигляд:

$$j = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + a_3 \cdot x^3 + a_4 \cdot x^4 + a_5 \cdot x^5 \quad (1)$$

де $a_1$, $a_2 \ldots a_5$ – коефіцієнти регресії, одиниці виміру яких $A/m^{2+n}$, n – ступінь x.

При розрахунку катодного струму, що фігурує у формулі (1) користувалися формулою:

$$I = \pi(R_0 + r_0) \cdot \int_{r_0}^{R_0} j dr \quad (2)$$

де $R_0$ – координата в якій щільність струму дорівнює 0 (μm); $r_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ m – радіус пори; j – функціональна залежність (формула (1)).

Значне відхилення струмів розчинення матеріалу основи в порах приведено в таблиці 1.

Значний відхил розрахункових значень масових втрат від втрат, що визначені гравіметрично, ми пояснюємо зміною струму розчинення в часі. Подібне можна пояснити накопиченням продуктів корозії в порах, що знижує інтенсивність розвитку процесу в окремому осередку. Крім того ми вважали, приймаючи до уваги технологію нанесення плівок на поверхню, що пори мають діаметр 10 μm. Зрозуміло, що незначне відхилення в 0,1...1 μm неможливо врахувати, що також може вплинути на значення систематичної похибки експерименту.

Ми пропануємо формулу, яка дозволяє частково враховувати відхилення та дає можливість підвищити коефіцієнт кореляції розрахункових значень струмів з реальними. Ця формула, в першому наближені, має вигляд:

**Таблиця 1**

Значення анодних струмів розчинення матеріалу основи в порах плівки та масової швидкості корозійного руйнування

| Товщина плівки, mμ | Мідь | | | Хром | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $I_0 \cdot 10^7$, A | $m \cdot 10^{10}$, $kg/m^2h$ | $m_g \cdot 10^{10}$, $kg/m^2 h$ | $I_0 \cdot 10^7$, A | $m \cdot 10^{10}$, $kg/m^2h$ | $m_g \cdot 10^{10}$, $kg/m^2 h$ |
| 10 | 6,8 | 32 | 13,6 | 4,2 | 29 | 10 |
| 20 | 8,4 | 26,1 | 9,6 | 6 | 21,1 | 7,8 |
| 30 | 11,8 | 21,1 | 7,2 | 7,5 | 17,9 | 6,4 |
| 40 | 14,5 | 18,3 | 5,8 | 10,1 | 14,2 | 4,7 |

тут $I_0$ – значення струму, що стікає з одного осередку, m – розраховані значення масових втрат з урахуванням поруватості, $m_g$ – вагові втрати, що визначені гравіметрично.

$$I_i^K = \frac{(\varphi_{30} e^{-\beta\tau} - \varphi_П) \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\tau \sum_{k=1}^{f/8} \left( \frac{1}{\sqrt{H^2 + k/n}} + \frac{1}{\sqrt{H^2 + 2k/n}} \right)} \qquad (3)$$

де $\varphi_{30}$ – початкове значення потенціалу зразка; $\varphi_П$ – потенціал напруженого покриття (см. табл. 1); $\varepsilon$ – відносна діелектрична проникливість розчину; $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ F/m – діелектрична проникливість вакууму; $\tau$ (s) – час; H – відстань від носика електрода-порівняння до поверхні зразка (m), n – пористість, що залежить від режиму конденсації ($1/m^2$); f – кількість пор на поверхні зразку з фіксованою площиною.

Ця формула відображає реальну ситуацію тим більше, якщо розглянути потенціал матеріалу покриття, як функцію від часу, імітуючи напружено-деформований стан.

## Висновки

Аналіз результатів роботи дозволяє розглядати плівки хрому як більш ефективні катодні захисні покриття, що мають пористу структуру. Результати потенціодинамічних випробувань міді та хрому в напружено-деформованому стані дозволяють розглядати плівки з хрому, як більш ефективні безпористі захисні покриття, для сталі 3.

***Шалигін О.В***. – асистент кафедри фізичної і колоїдної хімії;
***Калінков О.Ю.*** – доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії;
***Тіщенко В.М.*** – доцент кафедри фізичної і колоїдної хімії.

[1] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова. *Защитные вакуумные покрытия на стали.* Машиностроение, М. 250 с. (1971).
[2] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов. *Нанесение защитных покрытий в вакууме.* Машиностроение, М. 358 с. (1976).
[3] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. *Многокомпонентные вакуумные покрытия.* Машиностроение, М. 208 с. (1987).
[4] И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролова. Определение токов гальванических элементов на поверхности стали с гальваническими покрытиями *// Защита металлов.* **4**(6), сс. 680-685 (1968).
[5] И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролова. Электрохимические методы определения защитных свойств гальванических покрытий *// в сб.: Новые методы исследования коррозии металлов*. Наука, М. сс. 103-109 (1973).
[6] И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролова. Электрохимические методы определения защитных свойств гальванических покрытий *// в сб.: Новые методы исследования коррозии металлов*. Наука, М. сс. 103-109 (1973).
[7] А.И. Костржицкий. К вопросу о стационарных потенциалах сложных электродов пористое покрытие – подложка *// Защита металлов,* **22**(6), сс. 960-965 (1986).
[8] А.Ю. Калинков, А.И. Костржицкий, А.Д. Соколов. К вопросу о количественной оценке коррозионных разрушений стали в порах катодных покрытий *// Проблемы техники,* **2**, сс. 32-42 (2002).
[9] А.І. Костржицький, О.М. Наумова. До питання про моделювання фізико-хімічної ситуації в порах катодних покрить на сталі. *// Фізика і хімія твердого тіла*, **4***, сс. 743-747 (2003).*
[10] А.И. Костржицкий, А.Ю. Калинков, Е.Н. Наумова. Электрохимическая гетерогенность как фактор развития очагов локальной коррозии *// Вопросы химии и химической технологии,* **2**, сс. 122-126 (2003).
[11] А.Ю. Калинков, А.И. Костржицкий, Е.Н. Наумова. Влияние условий осаждения на структуру и пористость тонких покрытий из сплавов железо-хром на стали *// Матеріали VIII Міжнар. конф. з фіз. і технол. тонких плівок*, сс. 58-59 (2001).
[12] Е.Н. Наумова, А.И. Костржицкий, А.Ю. Калинков. Коррозионно-электрохимические свойства тонких ионно-плазменных покрытий на стали в нейтральных средах *// Матеріали VIII Міжнар. конф. з фіз. і технол. тонких плівок,* сс. 190-191 (2001).
[13] И.Л. Розенфельд, И.С. Данилов. Новые методы исследования локальной коррозии // *в сб.: Новые методы исследования коррозии металлов*. Наука, М. сс. 198-203 (1973).

A. Shalygin, A. Kalinkov, V. Tishenko

# Model Researching of Physic-Chemical Processes Being in the Defects of the Protective Vacuum-Condensated Films

*Odessa national academy of food technology,*
*Kanatnaya st. 112, Odessa, 65039, ph. (0482) 29-11-31*

The model of local processes propagating in pores of chromium and copper coatings deposed on steel 3 surface, has been proposed. Potentials of local corrosion centers being on surface of several thickness films were measured by probe. Currents of corrosion processes propagating in pores have been calculated. Weight losses and their rates were calculated. These meanings and gravimetric results were compared. The comparison of protective properties of these coatings has been did.

**Key words:** protective vacuum-condensated film, researching of local corrosion processes, model of distribution of current being in thin capillary.