

О.В. Шалигін

Модельна оцінка захисних властивостей катодних плівок-покриттів для конструкційних матеріалів

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

Вивчено захисні властивості різних матеріалів плівок-покриттів. Визначення локальних електрохімічних показників здійснено за допомогою електродного зонду. Розраховано струми корозійних процесів, що розвиваються в порах. Розраховано масові втрати матеріалу основи. Ці результати порівняно з результатами гравіметричних випробувань. Було здійснено порівняння захисних властивостей цих покриттів. Запропоновано модельні лабораторні випробування матеріалів покриттів і основ.

Ключові слова: захисні вакуум-конденсовані плівки, вивчення локальних корозійних процесів, методологія вивчення захисних властивостей плівок-покриттів.

Стаття поступила до редакції 21.04.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

Вступ

Загальновідомим фактом є те, що розвиток процесів на поверхнях складних електродних системах носить локальний характер. Тобто електрохімічні процеси розвиваються не на всій поверхні системи а в окремих осередках [1-6]. В якості осередку ми розглядаємо окремі пори – місця де і матеріал основи і матеріал покриття контактують з агресивним середовищем. Тобто функціонує мікро гальванічна система матеріал основи – матеріал покриття. Приймаючи до уваги наявність залишкових напружень в покритті, що нанесене шляхом конденсацією пари в вакуумі, і поверхневих шарах основи, є підстави припускати, що система є напружено-деформованою і процеси можуть носити не лише електрохімічний а й механохімічний характер [4]. Швидкість характер і інтенсивність процесів, що розвиваються в окремих осередках на поверхнях складних електродів покриття – основа, вивчені недостатньо і потребують більш детального аналізу особливостей розвитку процесу розчинення матеріалу основи в порі, а також оцінки внеску окремого осередку в загальний процес розчинення. Крім того оцінку захисних властивостей здійснюють при вивченні поведінки зразків складних електродів безпосередньо; ми спробуємо розробити методологічну схему модельної оцінки на підставі вже існуючих методик, з урахуванням досвіду попередніх дослідників.

I. Мета та задачі досліджень

В якості мети ми розглядаємо побудову модельної методологічної схеми оцінки захисних властивостей катодних вакуум-конденсаційних плівок-покриттів.

Розглянемо наступні задачі:

Потенціодинамічні дослідження електрохімічної поведінки матеріалів основи і покриття в напруженому стані.

Визначення електрохімічних показників складних електродних систем покриття – основа на підставі оцінки відповідних параметрів в окремих осередках.

Порівняння отриманих даних з результатами натурних випробувань

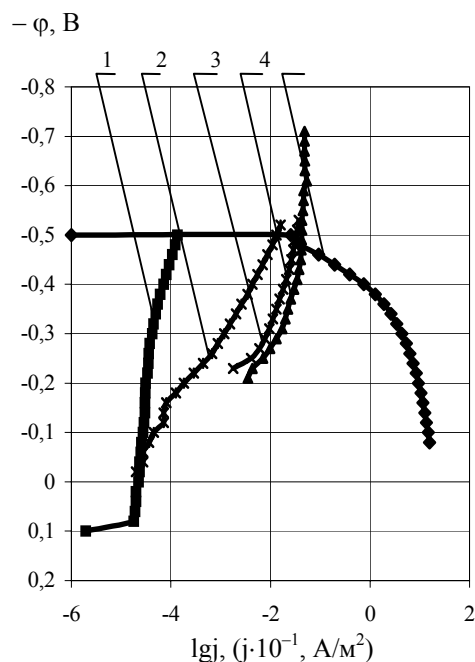
II. Методика досліджень

Ми здійснювали оцінку електрохімічних показників: розподіл потенціалу в горизонтальному та вертикальному напрямку, та розподіл густини струму в вертикальному напрямку на прикладі зразків сталі 3 з покриттями: із хрому, із конденсату хрому, нікелю, титану та заліза (імітація сталі 12X18H9T), із міді, із сплаву міді та цинку (товщиною $10 \cdot 10^{-6}$ м) в 3 % розчині хлориду натрію. Визначення зміни потенціалу в горизонтальному і вертикальному напрямку ми здійснювали шляхом зондування поверхні зразку з покриттям, поблизу

окремого осередку, за допомогою капіляра Хаббера-Лугіна з діаметром отвору $1 \cdot 10^{-6}$ м. Розподіл катодного струму, що стікає з окремого осередку, розраховували на підставі методики [7]. Розрахунки струмів розчинення матеріалу основи в порі здійснювали за математично-методологічною схемою [3]. Результати розрахунків зведено у таблицю (див. таблиця). Задля визначення катодного поляризаційного опору зразків матеріалу покриття – з ними, були здійснені потенціодинамічні дослідження. Крім того здійснювалися потенціодинамічні дослідження з матеріалом основи, при рівні напруження $0,1 \cdot 10^9$ Па. На підставі потенціодинамічних досліджень було розроблено модель інтенсивності розвитку процесу розчинення в окремому осередку.

III. Результати та їх обговорення

На рисунку наведені потенціодинамічні криві: анодна для сталі 3 (5) та катодні для матеріалів покриттів (1-4). Нескладно бачити, що найменше значення густини струму корозії гальванічної системи матеріал основи – матеріал покриття спостерігається для електродної системи сталь 3 – хром. Густина струму корозії такої системи – проекція точки перетину двох кривих, на вісь логарифму густини струму поляризації. Тобто для складної системи хромове покриття – основа (сталь 3) інтенсивність локального розчинення основи в порі має бути найменшою з розглянутих. Незважаючи на те, що хром є більш характерним катодом, з розглянутих чотирьох матеріалів, про це свідчить значення його стаціонарного потенціалу в цьому середовищі ($\varphi_{St} = 0,1$ В), швидкість локального руйнування в окремій порі хромового покриття має бути найменшою. Ми пояснюємо це гальмуванням катодних деполіаризаційних процесів. Останній факт може бути пов'язаний з високою щільністю пасивних плівок, які мають низьку електропровідність в порівнянні з самим металом. У інших матеріалів значення стаціонарних потенціалів менші ніж у хрому і вони мають бути потенційно більш ефективними захисними покриттями, але згідно з



Рисунки. Поляризаційні криві катодної (1 – 4) та анодної (поляризації) матеріалів в напружено-деформованому стані: 1 – хром, 2 – імітація сталі (12Х18Н9Т), 3 – імітація латуні, 4 – мідь.

результатами потенціодинамічного аналізу – це не так. Тобто, якщо припускати, що загальний корозійний процес протікає з катодним контролем і дифузійне обмеження, при порівняльній оцінці можна не враховувати, то нема підстав розглядати цю гіпотезу як не об'єктивну.

Результати розрахунків струмів, що стікають з поверхні зразку з покриттям біля окремої пори (див. таблиця) свідчать про справедливості пріоритетної оцінки захисних властивостей розглянутих катодних плівок-покриттів.

Визначення струмів корозії матеріалу основи в порах ми здійснювали на підставі графіків та емпіричних формул, що пов'язують загальну поруватість з технологічними параметрами конденсації парів в установках [8-10]. Крім того ми враховували емпіричні формули, що враховують

Таблиця

Значення анодних струмів розчинення матеріалу основи в порах плівки і інтенсивність масових втрат зразків

Матеріал плівки-покриття	За результатами моделювання		За результатами зондування		За результатами гравіметричних випробувань
	$I_0 \cdot 10^7, A$	$m \cdot 10^{10},$ кг/м ² год	$I_0 \cdot 10^7, A$	$m \cdot 10^{10},$ кг/м ² год	$m \cdot 10^{10},$ кг/м ² год
Хром	2,52	13,1	4,2	29	10
Імітація 12Х18Н9Т	4,8	15,1	5,6	30	12,2
Мідь	6,8	17,2	7,3	32	13,6
Імітація латуні	7,4	19,2	7,9	34	15,2

ймовірність згасання або інтенсифікації процесів розчинення матеріалу основи при експлуатації зразків з покриттями в агресивних середовищах [11]. Одержані результати порівнювалися з результатами натурних випробувань (див. таблиця). Нескладно відслідкувати кореляцію між даними експрес та натурних методів випробування, яка свідчить про об'єктивність запропонованої моделі.

Висновки

Нами було розроблено методологічну схему дослідження захисних властивостей катодних вакуум-конденсаційних плівок-покриттів для конструкційних сталей. Запропонована схема носить

модельний апріорно-емпіричний характер і дозволяє здійснювати вибір протекційного матеріалу навіть без попереднього нанесення плівки-покриття на основу. На підставі експериментальних результатів, що пов'язують технологічні параметри нанесення покриттів на основу з поруватістю, використовуючи нашу модель і результати потенціодинамічних – експрес-досліджень можна робити пріоритетну оцінку щодо інтенсивності розвитку процесів розчинення матеріалу основи в порах. Тобто запропонована модель дозволить суттєво скоротити витрати часу на вибір оптимальної, за своїми захисними властивостями, плівки-покриття.

- [1] E.N. Naumova, A.Yu. Kalinkov, V.N. Tischenko. The local corrosion processes in pores of cathode coatings // *Book of abstracts, Conference on Non-Crystalline Inorganic Materials Synthesis Structure Modelling, Bonn, G, 8-12. 04.*, 132 p. (2003).
- [2] А.Ю. Калинин, А.И. Костржицкий, Е.Н. Наумова. Механизм развития коррозионных процессов в порах катодных покрытий // *Материали II Міжнар. Наук.-практ. конф. "Динаміка наукових досліджень"*. сс. 42-43 (2003).
- [3] А.Ю. Калинин, 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).
- [4] А.І. Костржицький, О.М. Наумова. До питання про моделювання фізико-хімічної ситуації в порах катодних покриттів на сталі. // *Фізика і хімія твердого тіла*, 4, сс. 743-747 (2003).
- [5] А.И. Костржицкий, А.Ю. Калинин, Е.Н. Наумова. Электрохимическая гетерогенность как фактор развития очагов локальной коррозии // *Вопросы химии и химической технологии*, 2, сс. 122-126 (2003).
- [6] А.И. Костржицкий. К вопросу о стационарных потенциалах сложных электродов пористое покрытие – подложка // *Защита металлов*, 22(6), сс. 960-965 (1986).
- [7] И.Л. Розенфельд, И.С. Данилов. Новые методы исследования локальной коррозии // *в сб.: Новые методы исследования коррозии металлов*. Наука, М. сс. 198-203 (1973).
- [8] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова. *Защитные вакуумные покрытия на стали*. Машиностроение, М. 250 с. (1971).
- [9] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов. *Нанесение защитных покрытий в вакууме*. Машиностроение, М. 358 с. (1976).
- [10] И. Костржицкий, О.В. Лебединский. *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. Машиностроение, М. 208 с. (1987).
- [11] Е.М. Наумова, А.І. Костржицький, О.Ю. Калінков. Корозійно-електрохімічні характеристики тонких іонно-плазмових покриттів на сталі в нейтральних середовищах // *Фіз. і хім. твердого тіла*, 2(4), сс. 673-678 (2001).

A. Shalygin

The Model Evaluation of Protective Properties of Cathode Film-Coatings for Construction Materials

*Odessa national academy of food technology,
Kanatnaya st. 112, Odessa, 65039, Ukraine*

The protective properties of some film-coating materials, has been researched. The local electrochemical parameters have been determined by probe. Currents of corrosion processes propagating in pores have been calculated. Weight losses of substrate materials were calculated. These meanings and gravimetric results were compared. The model laboratory tests of coating and substrate materials have been proposed.

Key words: protective vacuum-condensated film, researching of local corrosion processes, the researching methodology of protective properties of film-coatings.