

Магнитогидродинамический поток при коррозии тонких пленок стали в кислотной среде под действием магнитного поля

А. Ф. Андреева, А. М. Касумов, В. З. Хриновский,
Ю. В. Гончаренко, Н. А. Власенко

Исследована коррозия тонких пленок стали в водном растворе HCl в условиях воздействия постоянного магнитного поля с индукцией 30 мТл. Установлено влияние на коррозию магнитогидродинамического потока, возникающего в электролите под действием магнитного поля. Поток приводит к изменению электродных потенциалов пленок стали, коррозионного тока и кинетики процесса коррозии.

Ключевые слова: коррозия, пленки стали, магнитогидродинамический поток, магнитное поле.

Введение

В последние десятилетия широко применяются разнообразные мобильные устройства, такие как телефоны, компьютеры, фотоаппараты, плееры и т. д. Контакт таких устройств с агрессивными газовыми и жидкими средами в процессе эксплуатации на море, под дождем, во вредных цехах, под влиянием человеческого пота приводит к выходу из строя значительной части такой аппаратуры вследствие коррозии.

Поскольку мобильные устройства изготовлены на основе тонкопленочной технологии, наибольший вред коррозией наносится в первую очередь тонкопленочным проводникам и деталям. Процесс коррозии таких объектов имеет ряд особенностей. Во-первых, на него могут оказывать влияние размерные эффекты, вызванные малой толщиной пленок. Во-вторых, следует учесть наличие магнитного поля, создаваемого токонесущими проводниками устройства. Магнитное поле может быть как постоянным, так и переменным с частотой вплоть до области гигагерц. Напряженность магнитного поля должна быть невысокой, поскольку порождающие его токи в мобильных устройствах невелики. И, наконец, процесс коррозии в таких устройствах может происходить как в условиях постоянного подвода агрессивной среды (вредные газы, дождевая или морская вода), так и при ее ограниченном воздействии (при образовании конденсированных пленок).

В связи с недавним возникновением указанной проблемы научно-обоснованный поиск закономерностей тонкопленочной коррозии и разработка мер по борьбе с нею практически еще не проводились. Действительно, участие тонких пленок в коррозии рассматривалось уже давно, но только в качестве защитных и пассивирующих покрытий [1]. Влияние магнитного поля на коррозию металлов изучается уже второе столетие, но только для объемных образцов и изделий [2]. В последние годы появились работы по влиянию магнитного поля на коррозию пленок

Zn [3], TiN—Ti [4] и FeCo [5], но и в них не рассматривались основные вопросы тонкопленочной коррозии, связанные с размерными эффектами и влиянием на них напряженности, частоты и направления магнитного поля, а также химического состава, концентрации, движения ионов и времени воздействия электролитов.

В настоящей работе исследуется коррозия тонких пленок стали в водном растворе HCl под действием постоянного магнитного поля с индукцией 30 мТл. Изучена зависимость коррозионных характеристик данных пленок (электродного потенциала, коррозионного тока) от времени воздействия электролита и магнитного поля, а также толщины пленок. Установлено влияние на указанные характеристики магнитогидродинамического потока, возникающего в растворе HCl под действием магнитного и электрического полей.

Условия и результаты эксперимента

Объектом исследования в настоящей работе выбраны тонкие пленки малоуглеродистой стали ВСтЗсп, широко используемой в качестве конструкционного материала [6]. Пленки наносили методом электронно-лучевого испарения стальной мишени указанной марки в вакууме $(1-5) \cdot 10^{-5}$ Па при скорости роста слоев 10—20 нм/мин и расстоянии мишень—подложка, равном 10 см. Сохранение состава стали при переносе вещества к подложке обеспечивалось сканированием сфокусированного электронного луча по поверхности мишени.

Пленки стали наносили на нагретую до 250 °С в начальной фазе роста (20 нм) подложку, что повышало ее адгезию и предотвращало отслаивание в растворе электролита. Нанесенные по такой технологии пленки имели поликристаллическую структуру. Их основной фазой являлось кубическое α -Fe. В качестве подложки использовали стекла размером 1×2 см², химически инертные как к пленкам стали, так и к раствору HCl [7].

Коррозионные характеристики пленок стали определяли из коррозионных диаграмм, что позволило сделать выводы о механизме, скорости и контролирующем факторе коррозии [8]. Схема измерения представлена на рис. 1.

Два образца 1 и 2 с пленками стали, выращенными в идентичных условиях, на держателе 8 опускали в раствор HCl, помещенный в плоский стеклянный сосуд 5. Объем раствора составлял 250 см³. В сосуд 5 на дер-

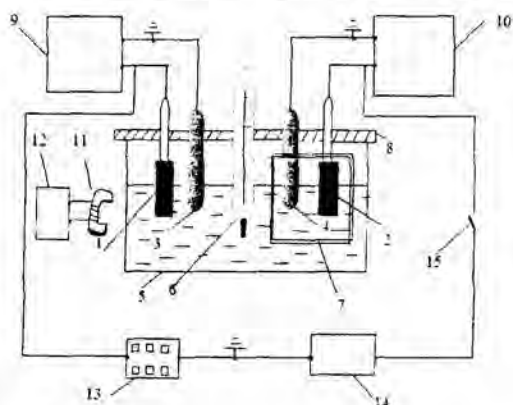


Рис. 1. Схема измерения коррозионных характеристик пленок стали в постоянном магнитном поле: 1, 2 — образцы пленок стали; 3, 4 — хлорсеребряные электроды; 5 — сосуд с электролитом; 6 — термометр; 7 — экран; 8 — держатель образцов и электродов; 9, 10 — милливольтметры; 11, 12 — источник питания; 13 — магазин сопротивлений; 14 — микроамперметр; 15 — ключ.

жатели 8 также опускали хлорсеребряные электроды 3 и 4 для определения электродных потенциалов образцов 1 и 2 с помощью милливольтметров 9 и 10. Электрические цепи образцов 1 и 2 соединяли между собой через микроамперметр 14, позволяющий определять коррозионный ток. К образцу 1 подводили постоянное магнитное поле, создаваемое магнитом 11 и получающее питание от источника 12. В то же время образец 2 тщательно изолировали от влияния магнитного поля экраном 7.

Схема, представленная на рис. 1, давала возможность сравнить электронные потенциалы V_1 и V_2 одинаковых пленок 1 и 2, находящихся в идентичных условиях (температура, состав и концентрация раствора электролита, условия перемешивания), но отличающихся только присутствием магнитного поля на образце 1. Одновременное измерение коррозионного тока I позволяло построить коррозионные диаграммы $V_1(I)$ и $V_2(I)$ и по методике [8] сделать выводы о коррозионных характеристиках пленок стали различной толщины в отсутствие и при воздействии магнитного поля. Сравнение этих характеристик у образцов 1 и 2, а также геометрической формы продуктов коррозии, оставшихся на поверхности пленок, позволяло сделать заключение о возможности присутствия магнитогидродинамического потока в электролите и его влиянии на коррозию тонких пленок стали.

На рис. 2 показана зависимость электродных потенциалов V_1 и V_2 образцов пленок 1 и 2, а также коррозионного тока этой пары от времени экспозиции τ в растворе HCl в отсутствие ($B = 0$) и при воздействии ($B = 30$ мТл) постоянного магнитного поля. Условия эксперимента: концентрация HCl $C = 0,01\%$ (об.), индукция поля $B = 30$ мТл, направление вектора поля к поверхности пленки $\vec{B} \perp S_{Fe}$, толщина пленки $h_{Fe} = 0,75$ мкм, температура раствора $t = 30$ °С. На рис. 2 видно, что в отсутствие магнитного поля после помещения образцов 1 и 2 в раствор HCl начинается быстрый рост абсолютной величины потенциалов V_1 и V_2 , который постепенно замедляется и прекращается около значения $-0,43$ В. Установившаяся величина и знак потенциала близки к значению $(V_{Fe})_{обр}^0 = -0,44$ В стандартного электродного потенциала железа при участии в коррозии двухвалентных ионов Fe^{2+} [8].

Потенциалы V_1 и V_2 пленок 1 и 2 в большинстве рассмотренных случаев несколько отличались друг от друга, несмотря на то, что эти слои были выращены в идентичных условиях (рис. 2, а). Такое отличие невелико и составляло не более 1% от величины потенциалов. Его происхождение, по-видимому, вызвано присутствием технологических дефектов на поверхности стеклянных подложек, приводящих к возникновению дефектов в структуре пленок и смещению величины их электродного потенциала. В зависимости от того, какой из потенциалов (V_1 либо V_2) преобладал, пленки 1 и 2, соответственно, играли роль катода либо анода. Отличие V_1 и V_2 по величине приводило к возникновению тока между образцами 1 и 2. Направление тока (знак I) зависело от того, какой из образцов являлся катодом и анодом. Зависимость изменения тока от времени экспозиции пленок 1 и 2 в растворе всегда имела вид более сложной кривой (рис. 2, б), чем у потенциалов (рис. 2, а).

На рис. 3 представлена коррозионная диаграмма $V_1(I)$ образца 1, построенная по значениям потенциала V_1 и тока I из рис. 2. Как видно на

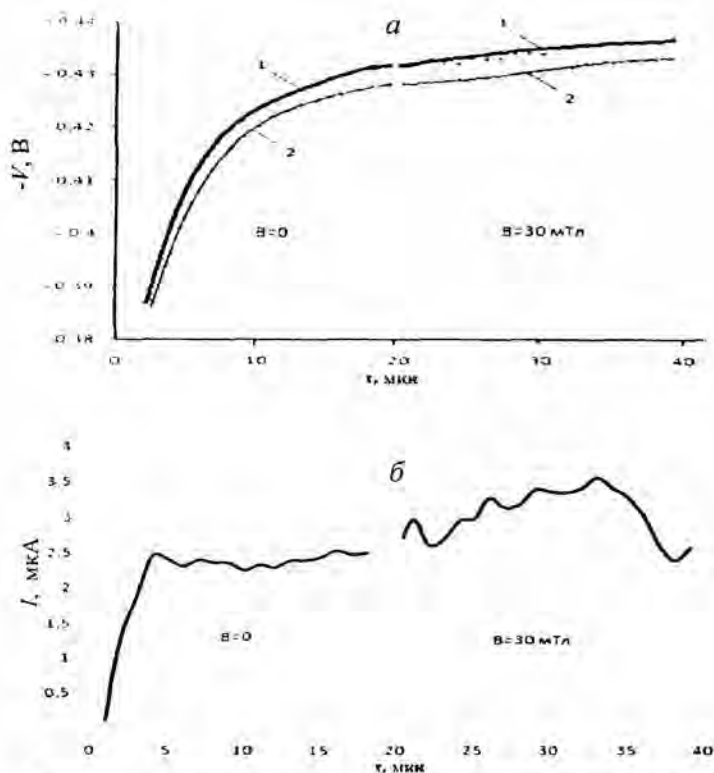


Рис. 2. Зависимость электродных потенциалов (1 и 2) образцов пленок 1 и 2 (а), а также коррозионного тока этой пары (б) от времени экспозиции τ в растворе HCl в отсутствие ($B = 0$) и при воздействии ($B = 30$ мТл) магнитного поля.

рис. 3, в отсутствие магнитного поля форма коррозионной диаграммы $I_1(I)$ является типичной для катодных поляризационных кривых с участками кислородной и водородной деполяризации [9]. Присутствие кислорода в растворе, по-видимому, вызвано интенсивным перемешиванием жидкости на воздухе в процессе подготовки раствора HCl , присутствие водорода — наличием ионов H^+ , возникающих при диссоциации молекул HCl в воде. Среди коррозионных диаграмм, построенных для пленок стали, наблюдалась форма, свойственная как катодной деполяризации, так и анодной поляризации. Первая имела место в основном для сплошных пленок толщиной более 0,2 мкм, вторая — для более тонких пленок с островковым строением.

Приложение магнитного поля к пленке стали вызывает дополнительное изменение ее электродного потенциала и коррозионного тока (рис. 2) и может нарушить плавный ход коррозионной диаграммы благодаря резким скачкам тока (рис. 3). Такие скачки свидетельствуют о сильных нарушениях равномерного движения ионов в электролите между образцами 1 и 2, возникающих после приложения магнитного поля.

Воздействие магнитного поля на образец 1 приводит к изменению потенциала как у этой пленки, так и у образца 2, защищенного от поля экраном. На рис. 4 проведено сравнение изменений потенциалов $\Delta V_1 = (V_1)_{30} - (V_1)_0$ и $\Delta V_2 = (V_2)_{30} - (V_2)_0$, произошедших у образцов 1 и 2 за одну

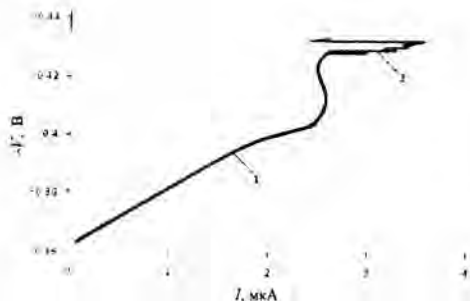


Рис. 3. Коррозионная диаграмма пленки стали: 1 и 2 — $B = 0$ и 30 мТл соответственно.

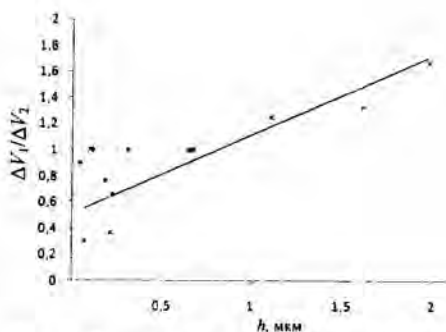


Рис. 4. Зависимость отношения $\Delta V_1/\Delta V_2$ изменения потенциалов V_1 и V_2 , наблюдаемого у образцов 1 и 2 в течение одной минуты после приложения магнитного поля 30 мТл, от толщины пленок: \blacklozenge — $B \perp S_{Fe}$; \times — $B \parallel S_{Fe}$.

Рис. 5. Дугообразные следы, наблюдаемые на поверхности пленок стали после коррозии в магнитном поле ($C = 0,01\%$, $B = 30$ мТл, $\vec{B} \perp S_{Fe}$).

минуту после приложения магнитного поля с индукцией 30 мТл. Показана зависимость отношения $\Delta V_1/\Delta V_2$ от толщины пленок. Видно, что отношение $\Delta V_1/\Delta V_2$ приблизительно линейно снижается при уменьшении толщины пленок стали. Одновременное изменение V_1 и V_2 возможно только при участии в процессе общего для этих пленок фактора — среды, в которой они находятся.



Роль среды при изменении потенциала подтверждается еще одним фактом. В процессе коррозии в магнитном поле на поверхности пленок стали 1 и 2 наблюдается образование дугообразных следов (рис. 5). Радиус закругления дуги на образце 1 (1,5—2 см) близок к радиусу сердечника электромагнита, а на образце 2 (3—4 см) — к половине размера стеклянного сосуда с электролитом. Такая форма следов коррозии свидетельствует о движении электролита по изогнутой траектории. Данное движение охватывает сразу обе пленки и их хлорсеребряные электроды и поэтому может привести к одновременному изменению их электродных потенциалов.

Обсуждение результатов

Известно, что под действием магнитного поля могут сильно изменяться как свойства электролитов (гидратация и электропроводность ионов, коагуляция и т. д.), так и границы металл—электролит (обмен электронами, двойной электрический слой, адсорбция и др.) [2]. Такие изменения должны оказывать влияние на величины электродного потенциала металла и коррозионного тока.

На рис. 2—4 видно, что приложение магнитного поля к образцу 1, действительно, вызывает изменение потенциала и коррозионного тока

этой пленки. Ряд особенностей такого изменения указывает на влияние движения электролита. К ним можно отнести, во-первых, скачки коррозионного тока (рис. 3), возникающие после приложения магнитного поля. Они свидетельствуют о нарушении равномерного движения ионов в электролите. Во-вторых, изменения потенциала, наблюдаемые одновременно в пленке 1, находящейся под действием магнитного поля, и в образце 2, защищенном от поля экраном (рис. 4). Такие изменения возможны только при наличии потока, переносящего омагниченный электролит от пленки 1 к образцу 2. И, наконец, дугообразные следы на пленках 1 и 2, оставленные коррозией в магнитном поле (рис. 5). Данные следы могли возникнуть только от воздействия движущегося по закругленной траектории электролита.

Возможность образования магнитогидродинамического потока при коррозии металла в магнитном поле была подтверждена в работе [2]. В ней на объемных образцах металла также наблюдалось появление концентрических следов коррозии, оставленных при химическом и абразивном действии движущегося электролита. Было показано, что условием воздействия такого потока является присутствие скрещенных магнитного и электрического полей. При этом на ионы, движущиеся вдоль силовых линий электрического поля, действует сила Лоренца, закручивающая их траекторию в спираль.

В схеме измерения (см. рис. 1) также выполняется условие для возникновения магнитогидродинамического потока. Присутствует магнитное поле, создаваемое электромагнитом, и электрическое поле, вызываемое разностью потенциалов V_1 и V_2 образцов 1 и 2. Угол между векторами этих полей прямой. При такой схеме эксперимента наименьший радиус кривизны траектории ионов должен соответствовать области расположения сердечника электромагнита, где находится образец 1, а наибольший — области, удаленной от магнита, где размещен образец 2. Это и наблюдается в эксперименте.

Выводы

В процессе коррозии тонких пленок стали ВСтЗсп в водном растворе HCl под действием постоянного магнитного поля с индукцией 30 мТл наблюдалось образование магнитогидродинамического потока электролита. Данный поток приводит к изменению электродного потенциала пленок стали, находящихся как в магнитном поле, так и вне зоны его действия. Изменение потенциала зависит от толщины пленок. Поток вызывает скачки коррозионного тока и изменение кинетики процесса коррозии.

1. Сухотин А. М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. — Л.: Химия, 1989. — 320 с.
2. Валуев В. Н. Особенности анодного и коррозионного поведения металлов в растворах электролитов в магнитном поле и их использование для защиты от коррозии: Дис. — М.: Ин-т стали и сплавов, 1984. — 124 с.
3. Bikuleius G., Rucinskiene A., Matulions E., Sudavicius A. Influence of a static magnetic field on the protective ability of chromatic convention coatings on zinc // Surface and Coating Technology. — 2004. — 187. — P. 388—392.
4. Flores M., Muhe S., Andrade E. The relation between the plasma characteristics and the corrosion properties of TiN / Ti multilayers deposited by unbalanced magnetron sputtering // Thin Solid Films. — 2003. — 433. — P. 217—223.

5. Tang J. C., Davenport A. J. Magnetic field effect on the corrosion of artificial pit electrodes and pits in thin films // J. of Electrochemical Society. — 2007. — 154, Issue 7. — С. 362—370.
6. Сорокин В. Г., Волосникова А. В., Вяткин С. А. и др. Марочник сталей и сплавов. — М.: Машиностроение, 1989. — 640 с.
7. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. — М.: Химия, 1975. — 816 с.
8. Томашов Н. Д., Жук Н. П., Титов В. Я., Веденева М. А. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. — М.: Металлургия, 1971. — 280 с.
9. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. — М.: Металлургия, 1986. — 360 с.

Магнітогідродинамічний потік при корозії тонких плівок сталі в кислотному середовищі під впливом магнітного поля

А. Ф. Андреева, А. М. Касумов, В. З. Хрінівський,
Ю. В. Гончаренко, Н. О. Власенко

Досліджено корозію тонких плівок сталі у водному розчині HCl в умовах впливу постійного магнітного поля з індукцією 30 мТл. Встановлений вплив на корозію магнітогідродинамічного потоку, що виникає в електроліті під дією магнітного поля. Потік приводить до зміни електродних потенціалів плівок сталі, корозійного струму та кінетики процесу корозії.

Ключові слова: корозія, плівки сталі, магнітогідродинамічний потік, магнітне поле.

Magnetohydrodynamic flow in acidic medium in the process of corrosion of thin steel films under the influence of a magnetic field

A. F. Andreeva, A. M. Kasumov, V. Z. Khrinovskiy,
U. V. Goncharenko, N. A. Vlasenko

We consider the corrosion of thin films in an aqueous solution HCl under conditions of constant magnetic field with the induction of 30 mT. The effect on the corrosion of magnetohydrodynamic flow occur in the electrolyte under the influence of the magnetic field. A flow causes the change of electrode potential, corrosive current and kinetics of process of corrosion.

Keywords: corrosion, the steel films, magnetohydrodynamic flow, the magnetic field.