

ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина*

Пассивное состояние железа и сплавов на его основе связано, как правило, с формированием оксидных слоев. Коррозионно-электрохимические характеристики окисленных образцов определяются рядом факторов, одни из них непосредственно связаны со структурой, толщиной и фазовым составом оксидов. В обзоре [1] обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований отечественных и зарубежных авторов, посвященных различным аспектам пассивного состояния железосодержащих систем. В подавляющем большинстве случаев пассивное состояние железа связывают с наличием на поверхности модификации оксида типа α -Fe₂O₃, причем его защитные свойства не зависят от способа формирования (естественное окисление железа на воздухе, термический способ выращивания оксида, химический способ и пр.). С точки зрения стабильности пассивного состояния можно отметить его зависимость от состава агрессивной среды, особенно от наличия хлор-ионов. Так, экспериментальные данные о влиянии хлор-ионов, температуры раствора, его концентрации и скорости потока на пассивное состояние малолегированных сталей связывают с многослойной структурой оксидов, причем за пассивное состояние несет ответственность внутренний слой оксида, непосредственно прилегающий к поверхности основного металла. Во внутреннем слое создаются значительные электрические поля (напряженность в них достигает 10⁶ В/см), которые и обуславливают пассивное состояние оксидированного железа.

Таким образом, естественно или искусственно сформированные слои оксидов на поверхности железа и малолегированных сталей обладают неплохими защитными свойствами, для них характерно пассивное состояние в некоторых агрессивных средах; наилучшие защитные свойства показывают оксиды толщиной порядка 20–30 нм (по данным зарубежных исследователей).

В развитии основных положений работ [1] о формировании и свойствах защитных пленок на поверхности железа использован и новый достаточно эффективный метод создания поверхностных оксидных слоев на поверхности последнего – обработка поверхности в тлеющем разряде в атмосфере остаточных газов при давлениях порядка 0,1–0,4 Па. Впервые подобный метод был применен авторами монографии [2] как способ подготовки поверхности стали перед нанесением вакуумных покрытий. Более поздние исследования [7, 9, 10] показали возможность применения тлеющего разряда как способа создания поверхностных оксидных слоев для улучшения адгезии конденсационных покрытий, получаемых методами вакуумной технологии.

В наших исследованиях был использован аномальный тлеющий разряд в остаточной атмосфере воздуха при давлениях, наиболее часто используемых в практике вакуумной металлзации [2–4]. Существенной отличительной особенностью аномального тлеющего разряда является возрастание катодного падения потенциала с увеличением приложенного внешнего напряжения. Катодное падение потенциала определяет энергию ионов, поступающих на катод, и, следовательно, оказывает влияние на интенсивность бомбардировки поверхности катода. Именно от интенсивности ионной бомбардировки и зависит режим создания пассивных слоев на поверхности малолегированных сталей.

По данным предварительных исследований, основными параметрами тлеющего разряда, определяющими характер формирования пассивных слоев, можно считать род тока (постоянный или переменный), величину напряжения, плотность тока разряда, давление в вакуумной камере, форму и материал электродов и обрабатываемой поверхности, состав остаточной атмосферы, время обра-

ботки. В наших исследованиях варьируемыми были три основных параметра - напряжение на электродах U , плотность тока разряда j и время обработки τ . Остальные параметры поддерживались постоянными. Как было отмечено в работах [2, 4], именно эти параметры предварительной подготовки поверхности металлизированной продукции являются определяющими при обеспечении качественного сцепления покрытий с подложками.

Краткая характеристика каждого исследованного параметра. В области аномального тлеющего разряда увеличение напряжения на электродах приводит к возрастанию энергии ионов, бомбардирующих поверхность. Следует ожидать, что эффективность обработки поверхности будет зависеть от величины прикладываемого внешнего напряжения. Однако, как указано авторами [2], влияние ускоряющего напряжения на характер процессов, происходящих на поверхности, следует изучать в комбинации с некоторыми другими параметрами, в частности с плотностью тока разряда. Так, при больших плотностях тока изменение напряжения слабо влияет на эффективность очистки поверхности. При малых – увеличение напряжения приводит к возрастанию эффекта очистки. Авторы [2] также отмечают довольно широкий диапазон значений ускоряющего напряжения, применяемого в технологических процессах очистки поверхности подложек перед нанесением конденсационных покрытий. При этом выбор величины ускоряющего напряжения, как правило, ничем не обосновывается. В известной степени этот пробел ликвидирован в работах [4, 5], однако только для процессов ионной обработки поверхности. Что касается влияния величины ускоряющего напряжения на характер формирования оксидных слоев, то до настоящего времени вопрос остается открытым.

Аналогичные рассуждения справедливы и относительно плотности тока разряда. Для практического использования необходимо знать только критические значения j , при которых происходит разрушение поверхности обрабатываемого образца [4].

Выбор времени обработки поверхности определяется, как правило, задачами исследований, степенью загрязнения подложки, значениями ускоряющего напряжения и плотности тока и пр. Совершенно очевидно, что максимально возможное сокращение продолжительности обработки поверхности при достижении желаемого эффекта является положительным с точки зрения экономических показателей процесса. Кроме того, длительная обработка может привести к повторному загрязнению, обусловленному распылением электродов тлеющего разряда. К такому же эффекту приводит и необоснованное увеличение ускоряющего напряжения и плотности тока. В этой связи одной из задач настоящего исследования был выбор оптимальных соотношений U , j и τ , при которых ожидаемый эффект (наилучшие защитные свойства оксидных слоев) будет максимальным.

Методика эксперимента

Исследования по искусственному выращиванию оксидных слоев были проведены на лабораторной вакуумной установке, собранной на базе механического насоса ВН-2МГ. Источником высокого напряжения служил высоковольтный трансформатор НОМ-10; регулировка напряжения на электродах проводилась в диапазоне 0,4–2,0 кВ. Игольчатый натекаль обеспечивал стабильный напуск воздуха в процессе обработки поверхности и выращивания оксидных слоев. Измерение и контроль вакуума в камере осуществляли при помощи вакуумметра ВИТ-3. В процессе горения разряда в камере регистрировались напряжение на электродах и ток во вторичной обмотке. По известной площади образца рассчитывали плотность тока разряда. Электроды разряда изготавливались из алюминия, что обеспечивало более низкую скорость распыления в сравнении с исследуемыми материалами.

Особое внимание было уделено взаимному расположению электродов и обрабатываемого образца. Известно [4, 5], что непроводящие материалы (стекло, керамика, пластмассы и др.) располагают в темной области катодного пространства тлеющего разряда, металлические образцы, как правило, – на электродах. Это имеет технологические и конструктивные преимущества: упрощается форма электродов, отпадает необходимость в применении дополнительных держателей образцов. Вторым электродом располагался симметрично обрабатываемой поверхности с целью обеспечения максимально возможной равномерности электрического поля.

Для выбора оптимальных режимов выращивания оксидных слоев применяли методы планирования эксперимента и статистической обработки данных наблюдения, использованные ранее [4] при изучении закономерностей формирования многокомпонентных вакуумных покрытий. В нашем случае опыты проводились по матрице трехфакторного эксперимента с варьированием факторов на двух уровнях; матрица планирования приведена в табл. 1, здесь же отмечены основные данные о закономерностях формирования оксидных пленок на поверхности образцов стали марки СТЗ.

Результаты исследования и их обсуждение

В зависимости от задач эксперимента нижнему уровню варьирования факторов соответствовали следующие значения: по U – 600, 800 и 1000 В, по j – 1,7 и 2,5–2,7 мА/см², по τ – 5 и 10 минут. Верхнему уровню варьирования соответствовали следующие значения: по U – 1000 и 1500 В, по j – 3,8–4,0 и 6,2 мА/см², по τ – 15 и 20 минут. Давление в камере поддерживалось постоянным на уровне 0,2–0,4 Па (порядка $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.). По окончании процесса образцы в камере выдерживались еще около 1,0–1,5 часа, что предотвращало дополнительное окисление образцов на воздухе после разгерметизации камеры.

Исследования фазового состава и толщины оксидных слоев выполнены с помощью метода электронной дифракции на отражение (зондировались слои порядка 50 нм); съемка проводилась при ускоряющих напряжениях порядка 100 кВ. Толщина пленки (ее изменение в процессе выращивания) определена методом эллипсометрии при двух углах падения ($\varphi = 60$ и 70°) поляризованного света ($\lambda = 546,1$ нм). Расчет эллипсометрических данных произведен на ЭВМ.

Известно, что оксид типа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет структуру, подобную магнетиту (Fe_3O_4), возникает, как правило, на ранних стадиях окисления железа при комнатной температуре, когда скорость роста оксида велика, а также при оксидации Fe_3O_4 в безводных условиях при температуре 187–370^oС. Оптические постоянные исследованных поверхностей стали после воздействия тлеющего разряда соответствовали обнаруженному фазовому оксиду, достигая толщины 20 нм. По мере дальнейшего роста пленки показатели преломления n и поглощения k изменялись и соответствовали оксиду с большим, чем у магнетита, поглощением. По-видимому, пленка оксида в нашем случае является двухслойной и содержит во внутреннем слое гематит, а во внешних слоях преобладает $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Такое строение оксидной пленки отличается от известного, термодинамически более вероятного расположения слоев при термическом окислении стали [6, 7], когда под слоем гематита должен располагаться слой магнетита. Обнаруженная особенность формирования структуры оксидных слоев в наших опытах связана, по-видимому, с особенностями окисления стали при ионной бомбардировке. Эти условия далеки от равновесных, характеризуются пониженным давлением кислорода, облегчены диффузионные процессы (в частности, диффузия ионов железа в растущей пленке).

Таким образом, используя данные эллипсометрических исследований и фазового анализа, можно утверждать, что основной составляющей оксидных пленок толщиной до 50 нм, сформированных в плазме тлеющего разряда переменного тока, является соединение типа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 1. Матрица трехфакторного эксперимента с варьированием факторов на двух уровнях

№ опыта	Режимы обработки в разряде			Изменение толщины оксидной пленки ΔL , Нм	Фазовый состав пленки	
	Ускоряющее напряжение U , В	Плотность тока разряда j , мА/см ²	Время обработки τ , мин		Общая толщина оксида после обработки, нм	Состав слоя толщиной 50 нм
1	600	1,7	10	6,0	11,0	$\alpha\text{Fe} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
2	600	1,7	20	8,0	13,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
3	600	2,5	10	4,0	12,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
4	600	2,5	20	15,5	22,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
5	1000	1,7	10	11,4	16,6	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
6	1000	1,7	20	9,6	16,8	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
7	1000	2,5	10	15,5	20,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
8	1000	2,5	20	115,0	120,0	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Исследования кинетики электродных потенциалов и потенциодинамических поляризационных кривых позволяют сделать следующие обобщения (табл. 2). Значения электродных потенциалов в момент погружения не позволяют сделать даже предварительное заключение о пассивном состоянии поверхности стали. Более положительные значения электродных потенциалов зафиксированы на образцах, обработанных при высоких ускоряющих напряжениях (номера опытов в табл.1 и 2 идентичны). Однако при дальнейшей выдержке образцов в среде влияние U на

значения электродных потенциалов образцов выражено слабо. По кинетическим кривым установлено, что в начальные моменты времени (10–20 минут) на всех образцах отмечается сдвиг в отрицательную область значений потенциалов, а при дальнейшей выдержке на образцах 3 и 5 фиксируется смещение потенциалов в отрицательную область. Этот факт связывается с возможным образованием поверхностных пленок. Аналогичный сдвиг потенциалов в положительную область на образцах, обработанных по режиму 2, объяснить сложно, поскольку через 240 часов испытаний его внешний вид свидетельствует о протекании интенсивных коррозионных процессов. Коррозионные разрушения на поверхности образцов режима 2 выражены более резко, чем на образцах режимов 3 и 5.

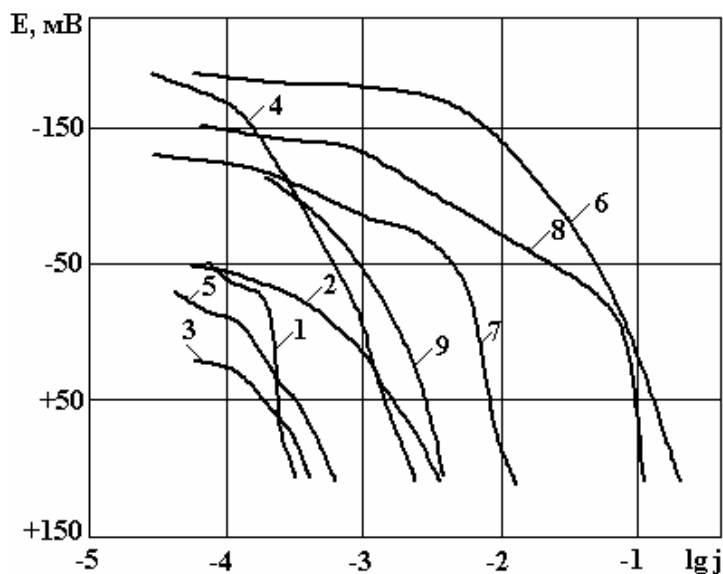
Таблица 2. Электродные потенциалы образцов стали, обработанных в разряде

№ опыта	Значения (в мВ) электродных потенциалов (по хлорсеребряному электроду сравнения) образцов стали через:			
	0 мин	30 мин	60 мин	96 час
1	-70	-120	-150	-200
2	+50	-95	-100	-245
3	-115	-190	-155	-210
4	+30	-100	-120	-270
5	-85	+90	+65	+120
6	+30	-210	-270	-280
7	+180	-85	-125	-130
8	+130	-55	-95	-270

Данные табл. 2 показывают, что наиболее благоприятным режимом обработки поверхности стали является режим 5. Близок к нему по характеру коррозионных разрушений режим 3, однако у него достаточное количество отрицательных потенциалов после длительной выдержки образцов в среде. Образцы, полученные в режиме 5, имеют минимальные изменения внешнего вида поверхности при длительных испытаниях (до 240 часов) и положительные значения электродных потенциалов (порядка +120 мВ). Это количественный показатель высокой стойкости образованных поверхностных пленок из анализа поляризационных кривых следует (см. рисунок), что образцы, обработанные в режимах 1–5, имеют более высокую коррозионную стойкость в сравнении с режимами 6–8: токи коррозионных элементов ниже, чем на необработанной стали, при одинаковых потенциалах поляризации. Наиболее сильно влияние разряда на характер коррозионных процессов проявляется на образцах, обработанных в режимах 1, 3 и 5, причем на образце 1 проявляется состояние пассивности. Несмотря на некоторые отличия в поляризационных кривых образцов 1, 3 и 5, абсолютные значения токов очень малы (доли мкА/см²). Поэтому наблюдаемые различия в ходе кривых для этих образцов считаются несущественными.

Жесткие режимы обработки поверхности стали (кривые 6–8) ухудшают коррозионную стойкость стали: сочетание высоких ускоряющих и длительной обработки определяет увеличение скорости коррозии стали почти на два порядка. Снижение времени обработки при высокой удельной мощности разряда также приводит к ухудшению стойкости исследуемого материала. Наблюдаемые закономерности объясняют следующим образом. При высоких значениях удельной мощности тлеющего разряда, что соответствует высоким энергиям ионов, на поверхности формируются пористые пленки, которые в данной среде являются эффективным катодом по отношению к стальной основе. Эффективность сформированной оксидной пленки как катода в процессе протекания электрохимической коррозии определяется, по-видимому, ее толщиной, фазовым составом и пористостью. В режимах 6–8 толщина поверхностных пленок больше, чем в режимах 1–5. Об этом можно судить как по цветовой шкале (цвета побежалости), так и по данным гравиметрического анализа и эллипсометрических исследований (табл. 1). Общеизвестный характер зависимости пористости от толщины [2–4] (снижение пористости с ростом толщины) в наших опытах нарушен. На образцах, имеющих существенно более толстые пленки (режимы 6–8), число язвенных очагов коррозии значительно больше, чем на образцах с тонкими оксидными пленками. Вероятно, развитие коррозионных процессов в случае толстых пленок опреде-

ляется значительными внутренними напряжениями в пленках, которые приводят как к укрупнению очагов коррозионного поражения, так и, возможно, к смене электрохимического механизма коррозии на механохимический механизм [4, 8].



Определенное влияние на характер поляризационных процессов оказывает предварительная выдержка образцов в среде до начала поляризации. Серия опытов по изучению влияния длительной выдержки образцов на характер электродных процессов показала, что до начала поляризации на поверхности образуются поверхностные пленки, повышающие стойкость материалов в данной агрессивной среде. Отмечено резкое снижение токов коррозионных элементов, причем на образцах, обработанных в режимах 5, 6 и 8, зафиксировано наличие области пассивности. Однако, несмотря на существенное снижение токов коррозии, на поверхности образцов режимов 6–8 видны язвенные очаги коррозии. Поэтому связывая снижение скорости коррозии с формированием пассивных слоев, не следует забывать и о возможной закупорке пор продуктами коррозии и, как следствие, о торможении анодного растворения стали в порах поверхностной пленки. В коррозионном отношении данные режимы можно считать удовлетворительными, если к внешнему виду изделия и к цвету поверхности не предъявляются повышенные требования.

Анализ катодных поляризационных кривых показал, что независимо от режима обработки токи коррозии достаточно малы и можно говорить о протекании процесса электрохимической коррозии с катодным контролем. Поскольку в процессе катодной поляризации идет восстановление поверхностных пленок, идентичность катодных потенциодинамических поляризационных кривых является качественным доказательством сходства химического и фазового составов поверхностных пленок и согласуется с данными эллипсометрических исследований и фазового анализа (табл. 1).

В целом по данным электрохимических исследований можно сделать следующие выводы:

1) обработка поверхности стали в тлеющем разряде переменного тока сопровождается формированием поверхностных оксидных пленок, обеспечивающих снижение скорости коррозии основы в нейтральных жидких средах;

2) наиболее качественные в коррозионном отношении пленки формируются при ускоряющих напряжениях на подложке порядка 900–1000 В, плотностях тока разряда 1,7–2,0 мА/см² и времени обработки 8–10 минут.

Определенные экспериментальные режимы выращивания оксидных поверхностных пленок могут быть использованы при разработке технологических процессов предварительной защиты различных металлических изделий в условиях складского хранения продукции и в жестких режимах эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Наумова Е.Н., Калинин А.Ю., Костржицкий А.И.* Пассивные пленки на поверхности конструкционных материалов и их защитные свойства // Холодильна техніка і технологія. 2001. № 5 (74). С. 46–51.
2. *Ройх И.Л., Колтунова Л.Н.* Защитные вакуумные покрытия на стали. М.: Машиностроение, 1971. 250 с.
3. *Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Федосов С.Н.* Нанесение защитных покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1976. 358 с.
4. *Костржицкий А.И., Лебединский О.В.* Многокомпонентные вакуумные покрытия. М.: Машиностроение, 1987. 208 с.
5. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме /А.И.Костржицкий, В.Ф.Карпов, М.П.Кабанченко, О.Н.Соловьева. М.: Машиностроение, 1991. 178 с.
6. *Кубашевский О., Гопкинс Б.* Окисление металлов и сплавов. М.: Metallurgy, 1965. 465 с.
7. *Файнштейн А.И., Литовченко Н.А.* Изменение свойств оксидной пленки на железе в процессе роста. Журнал физической химии. 1980. Т. LIY, № 3. С. 801–803.
8. *Kostrjitskiy A.I., Kalinkov A.Yu.* The new mechanism of corrosion in pore of cathode coatings on steel. Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application / Proc/ of YI Ukrainian-Polish Symposium, Odessa, 2001, 9–13 September, p.109–113
9. *Файнштейн А.И., Ройх И.Л., Литовченко И.А.* О химическом взаимодействии пленок, получаемых методом испарения металлов в вакууме, с окислом на подложке // Журнал физической химии. 1979. Т.LIII. № 5. С. 1079–1082.
10. *Файнштейн А.И., Кабанченко М.П.* Окислительно-восстановительные процессы на поверхности стали при нагреве в вакууме // Известия АН СССР, сер. Металлы. 1977. № 4. С. 183–188.

Поступила 08.11.06

Summary

The regularities of corrosive-electrochemical behaviour oxide of iron ionic - plasma covers on steel in neutral mediums are considered. The quantitative data about influencing of the researches of kinetics of electrode potentials and potentiodynamic of polarization curves. The recommendations about the possibility of using of ionic – plasma covers for a guard of dilute steels from corrosion are proposed.
