

УДК.579.66

А.Ф. Андреева, А.М. Касумов, В.М. Караваева, Е.А. ПотипакаИнститут проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

КОРРОЗИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СТАЛИ В КИСЛОТНОЙ СРЕДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Ключевые слова: коррозия, пленки стали, магнитное поле

Рассмотрена коррозия тонких пленок малоуглеродистой стали ВСтЗсп в водном растворе HCl при воздействии постоянного магнитного поля с индукцией 30 мТл. Показано, что такие коррозионные характеристики, как электродный потенциал, скорость коррозии, контролирующий фактор, зависят от толщины пленок стали как при отсутствии, так и при воздействии магнитного поля. Наблюдаемая зависимость при уменьшении толщины пленок связана в основном с изменением их строения от сплошного к островковому. Влияние магнитного поля может быть вызвано изменением свойств пленок и раствора электролита, в котором они находятся.

Введение

Появление в последние десятилетия разнообразных изделий, изготовленных на основе тонкопленочной технологии, привело к возникновению проблем, связанных с коррозией тонких пленок. Особенно наглядно это проявилось на примере мобильных устройств, таких как телефоны, компьютеры, фотоаппараты, плееры и т. д. Возможность контакта подобных изделий с агрессивными газами и жидкостями в процессе эксплуатации в условиях повышенной влажности, во вредных цехах, под влиянием человеческого пота и т. п. может привести к их выходу из строя. О масштабах проблемы говорят, например, результаты мониторинга, проведенного авторами в городе Киеве, которые показали, что потери мобильных телефонов, вызванные коррозией их тонкопленочных деталей, составляют 10–15%.

Процесс коррозии тонкопленочных проводников в мобильных устройствах имеет следующие особенности. 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 невысока, поскольку токи в мобильных устройствах низкие. И, наконец, процесс коррозии в этих устройствах может происходить как в условиях постоянного подвода агрессивной среды (вредных га-

© А.Ф. АНДРЕЕВА, А.М. КАСУМОВ,
В.М. КАРАВАЕВА,
Е.А. ПОТИПАКА, 2010

зов, дождевой или морской воды), 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 более ста лет, однако лишь 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 – размерные эффекты и влияние на них напряженности, частоты и направления магнитного поля, а также химического состава, концентрации, движения ионов и времени воздействия электролита.

Настоящая работа посвящена рассмотрению некоторых из упомянутых вопросов, а именно определению зависимости коррозионных характеристик тонких пленок стали от их толщины и воздействия слабого (до 30 мТл) постоянного магнитного поля. Рассматривается коррозия в водном растворе соляной кислоты, оказывающей в антропогенной среде наряду со своими солями существенное влияние на коррозионный процесс в тонкопленочной аппаратуре.

Условия и результаты эксперимента

Объектом исследования в настоящей работе являлись 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.

Для повышения адгезии пленок и предотвращения их отслаивания в растворе электролита начальную стадию роста (до толщины не более 20 нм) проводили на нагретой до 250 °С подложке. Дальнейшее осаждение осуществлялось без нагревания. Как показал электронографический анализ, пленки стали, выращенные по такой технологии, имеют поликристаллическую структуру. Их основной фазой является кубическое α -Fe со слабыми следами кубического магнетита Fe_3O_4 , появление которого, по-видимому, вызвано влиянием следов воздуха в камере напыления.

Исследуемые образцы представляли собой стекла прямоугольной формы размером 1×2 см², на одну сторону которых была нанесена пленка стали. Материал подложки (стекло) был выбран в связи с химической инертностью как к нагретой пленке, так и к раствору HCl в исследованном диапазоне концентраций (0,01–1 об.%) [7]. На верхнюю часть пленки стали, не погружаемую в раствор, термическим испарением нанесли слой Cu для припайки отводящих проводов. Для определения комплекса коррозионных характеристик пленок стали был выбран метод построения коррозионных диаграмм, позволяющий сделать выводы о механизме, скорости и контролирующем факторе коррозии [8]. Схема измерения представлена на рис. 1.

Образцы 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 держателе 8 также опускали хлорсеребряные электроды ЭСр10101 3 и 4 для определения электродных потенциалов образцов 1 и 2 с помощью милливольтметров В7-38 9 и 10. Электрические цепи образцов 1 и 2 соединялись между собой через микроамперметр В7-40/4 14, позволявший определять коррозионный ток. К образцу 1 подводили постоянное магнитное поле, создаваемое электромагнитом 11, получающим питание от источника ТЕС-14 12. В то же время образец 2 тщательно изолировали от влияния магнитного поля экраном 7.

Таким образом, схема, представленная на рис. 1, давала возможность сравнить электрод-

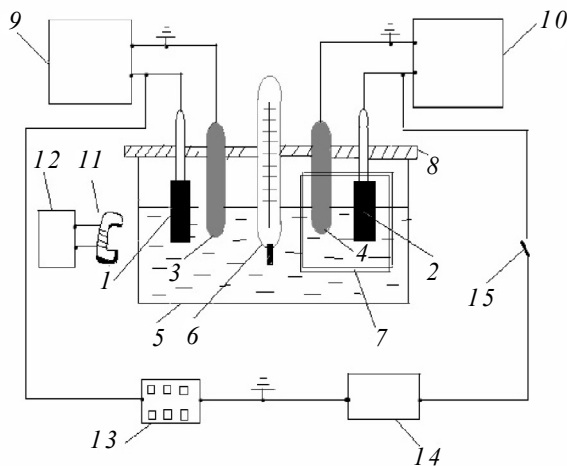


Рис. 1. Схема измерения коррозионных характеристик пленок стали под воздействием магнитного поля: 1, 2 – образцы пленок стали; 3, 4 – хлорсеребряные электроды; 5 – сосуд с раствором электролита; 6 – термометр; 7 – экран; 8 – держатель образцов и электродов; 9, 10 – милливольтметры; 11, 12 – электромагнит с источником питания; 13 – магазин сопротивлений; 14 – микроамперметр; 15 – ключ

ные 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 как при отсутствии магнитного поля, так и при его воздействии.

Проведенные измерения показали, что, несмотря на идентичность условий изготовления и нахождения в электролите, величина электродных потенциалов пленок 1 и 2 в большинстве случаев различалась. Отличие не превышало 1% от величины потенциалов V_1 и V_2 и было связано, вероятно, с присутствием на поверхности стеклянных подложек технологических дефектов, вызывающих нарушение структуры пленок стали и смещение величины их электродных потенциалов. Разность потенциалов V_1 и V_2 приводила к возникновению между образцами 1 и 2 коррозионного тока I . В зависимости от того,

какой из потенциалов преобладал, пленки 1 и 2 играли роль анода либо катода.

На рис. 2 приведена зависимость электродного потенциала пленок стали от их толщины при отсутствии магнитного поля. Использованы установившиеся значения потенциала в растворе HCl с концентрацией $C_{\text{HCl}} = 0,01$ об. %.

Как видно из рис. 2, в пленках, имеющих толщину более 0,2 мкм, величина потенциала слабо зависит от h и близка к значению, соответствующему стандартному электродному потенциалу железа $(V_{\text{Fe}}^0)_{\text{обр}}^0 = -0,44$ В, при участии в коррозии двухвалентных ионов Fe^{2+} [8]. В более тонких пленках стали с уменьшением толщины величина потенциала быстро падает.

Приложение магнитного поля к пленке стали вызывает изменение ее электродного потенциала. На рис. 3 показано такое изменение $\Delta V = V_{30} - V_0$, происходящее у образца 1 за 1 мин после приложения к нему постоянного магнитного поля с индукцией 30 мТл в направлениях параллельном (1) и перпендикулярном (2) к поверхности пленок с разной толщиной.

Из рис. 3 видно, что более заметно влияние магнитного поля на потенциал пленок стали начинает проявляться только при толщине менее

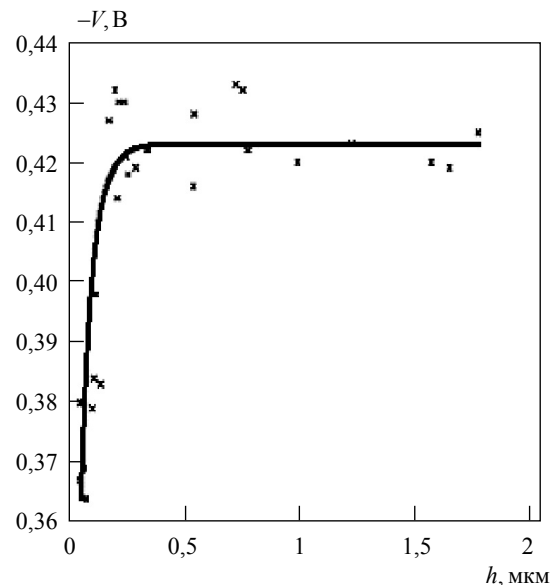


Рис. 2. Зависимость электродного потенциала V от толщины пленок стали h при отсутствии магнитного поля

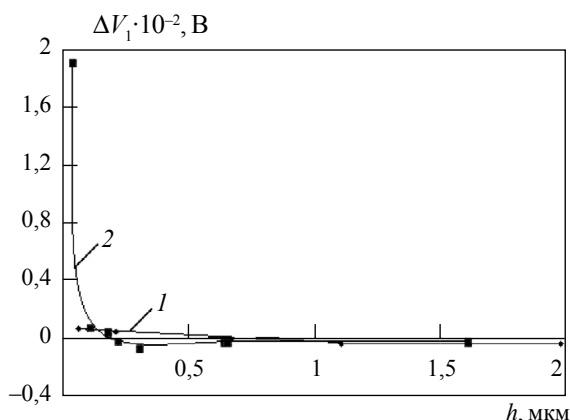


Рис. 3. Зависимость изменения потенциала $\Delta V_1 = V_{30} - V_0$ образца 1, происходящего за 1 мин после приложения постоянного магнитного поля с индукцией 30 мТл в параллельном (1) и перпендикулярном (2) направлениях к поверхности, от толщины пленок стали

0,2 мкм. В таких тонких пленках магнитное поле приводит к уменьшению абсолютной величины отрицательного потенциала. В более толстых пленках влияние магнитного поля, наоборот, приводит к росту величины потенциала, но такое увеличение очень мало. Из рис. 3 также следует, что на зависимость $\Delta V(h)$ слабо влияет направление вектора магнитного поля по отношению к поверхности пленки: кривые 1 и 2 близки друг к другу.

От толщины пленки зависит и скорость коррозии, рассчитанная по методике [8]. На рис. 4 приведена зависимость максимальной скорости коррозии K_m^- от толщины при отсутствии (1) и при воздействии (2) магнитного поля с индукцией 30 мТл, когда пленки являлись анодом (а) либо катодом (б).

Из рис. 4 следует, что воздействие магнитного поля с такой индукцией приводит к возрастанию скорости коррозии пленок. Наибольшее увеличение скорости наблюдается при толщине пленок менее 0,2 мкм.

Воздействие магнитного поля на коррозию пленок стали сопровождается изменением контролирующего фактора, который также зависит от толщины пленок. На рис. 5 показана зависимость степени анодного $C_a(a)$, катодного $C_k(б)$, и омического $C_{ом}(в)$ контроля коррозионного

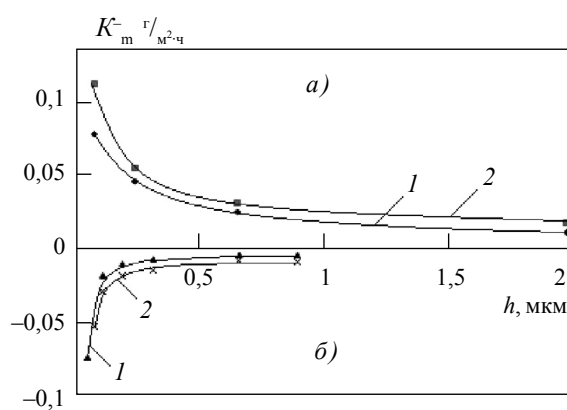


Рис. 4. Зависимость максимальной скорости коррозии K_m^- от толщины h при отсутствии (1) и при воздействии (2) постоянного магнитного поля с индукцией 30 мТл в случаях, когда пленки стали являются анодом (а) либо катодом (б). $C_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ об.}\%$

процесса пленок стали без (1) и при воздействии (2) постоянного магнитного поля с индукцией 30 мТл от их толщины. Данный рисунок построен для коррозии образца 1, играющего роль либо анода (а), либо катода (б). Омический контроль в данном случае означает контроль со стороны наиболее высокоомной части электрической цепи – раствора электролита [8].

При отсутствии магнитного поля с уменьшением толщины пленок C_a снижается, а C_k возрастает, в то время как $C_{ом}$ остается почти неизменной, за исключением области малых толщин. Приложение магнитного поля приводит к изменению хода зависимости $C_a(h)$ и $C_k(h)$ на противоположный, $C_{ом}(h)$ лишь увеличивает крутизну хода кривой.

Таким образом, из рис. 2–5 видно, что основные характеристики коррозионного процесса пленок стали в растворе HCl (электродный потенциал, скорость коррозии, составляющие контролирующего фактора) зависят от толщины этих пленок как при отсутствии, так и при воздействии постоянного магнитного поля.

Обсуждение результатов

При отсутствии магнитного поля резкое уменьшение величины электрического потенци-

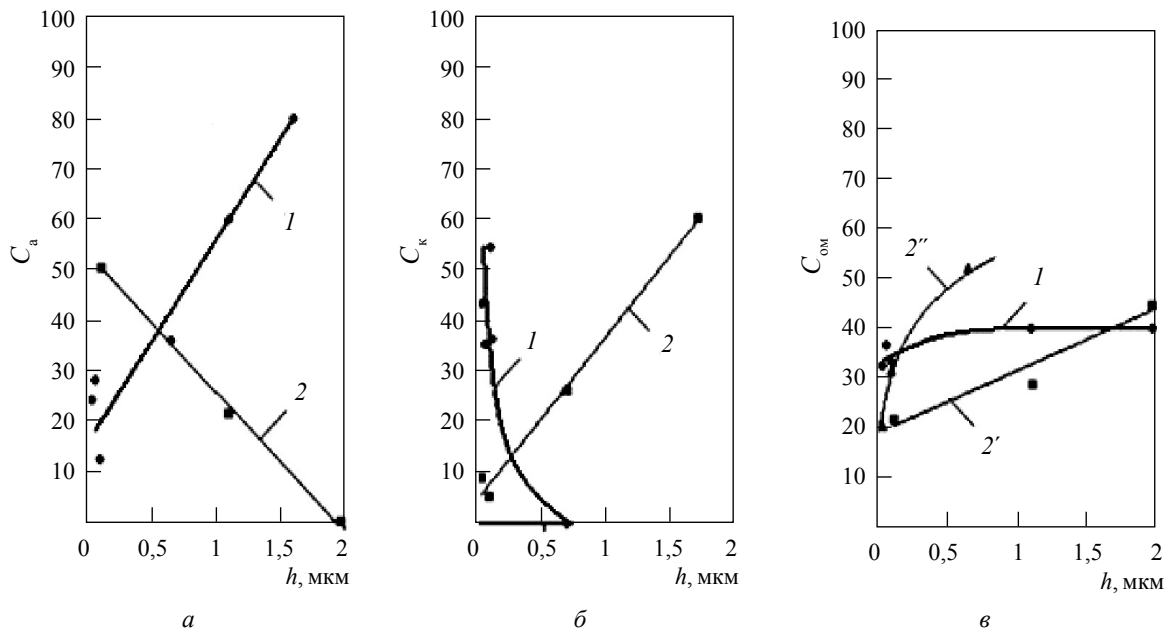


Рис. 5. Зависимость степени анодного C_a (а), катодного C_k (б) и омического C_{om} (в) контроля коррозионного процесса от толщины h пленок стали при отсутствии (1) и при воздействии (2) магнитного поля с индукцией 30 мТл. 2' и 2'' – случаи анодной и катодной роли пленок соответственно. $C_{HCl} = 0,01$ об. %

ала, наблюдаемое для пленок с толщиной менее 0,2 мкм (рис. 2), может быть связано с увеличением их электрического сопротивления. Такой рост сопротивления в пленках с толщиной 0,1–0,2 мкм обычно вызван переходом их строения от сплошного к островковому [9], когда происходит смена механизма проводимости от металлического к прыжковому. Увеличение сопротивления пленки в измерительной цепи хлорсеребряного электрода (рис. 1) является дополнительной нагрузкой, вызывающей уменьшение ее электродного потенциала.

Приложение магнитного поля, в свою очередь, уменьшает абсолютную величину отрицательного потенциала островковых пленок стали (рис. 3). Это может происходить, во-первых, в связи с изменением свойств электролита и границ металл/электролит под действием магнитного поля. Известно, что магнитное поле может значительно изменять свойства электролитов (гидратацию и электропроводность ионов, коагуляцию и т. д.) и границы металл/электролит (обмен электронами, двойной электрический

слой, адсорбцию и др.) [2]. Такие изменения должны вызывать смещение величины электродного потенциала металла.

Во-вторых, возможно влияние и особенностей магнитной структуры ферромагнитных пленок стали. Внешнее магнитное поле ориентирует магнитные моменты доменов в сплошных пленках и частичек в островковых [10]. Можно предположить, что движение ионов Fe^{2+} в растворе вблизи этих магнитно-ориентированных образований будет различным. В связи со значительно большими размерами доменов движение ионов вблизи них будет равномернее, а около островков – хаотичнее. Тогда снижение направленности движения ионов вблизи поверхности островковых пленок приведет к росту сопротивления электролита в этой области, что в цепи хлорсеребряного электрода вызовет снижение величины измеряемого потенциала. Такое дополнительное уменьшение потенциала при воздействии магнитного поля и наблюдается на рис. 3.

Значительное увеличение скорости коррозии, происходящее с уменьшением толщины пленок

менее 0,2 мкм (рис. 4), также может быть связано с их переходом к островковому строению. Такой переход сопровождается увеличением дисперсности вещества, а значит и ростом его химической активности [11].

С переходом к островковому строению, очевидно, связана и зависимость контролирующего фактора процесса коррозии от толщины пленок (рис. 5). Действительно, как видно из рис. 2, при отсутствии магнитного поля при уменьшении толщины пленок стали происходит снижение величины их отрицательного потенциала. Но это должно облегчить выход ионов Fe^{2+} в раствор, когда пленка является анодом, т. е. снизить степень анодного контроля C_a , а также уменьшить притяжение положительных ионов, когда пленка служит катодом, и таким образом увеличить степень катодного контроля C_k . Такое изменение C_a и C_k при отсутствии магнитного поля и происходит на экспериментальных кривых (рис. 5а, б, кривые 1).

В присутствии магнитного поля, как предполагалось выше, увеличивается хаотичность движения ионов вблизи магнитно-ориентированных островков. Это затруднит выход ионов Fe^{2+} в раствор, когда пленка является анодом, т. е. увеличит степень анодного контроля C_a и, увеличивая продолжительность нахождения положительных ионов вблизи поверхности, облегчит адсорбцию их на пленку, когда она служит катодом, а значит снизит степень катодного контроля C_k . Такое изменение C_a и C_k в присутствии магнитного поля и наблюдается на экспериментальных кривых (рис. 5а, б, кривые 2).

Повышение скорости коррозии, происходящее при уменьшении толщины пленок (рис. 4), приводит к повышению концентрации ионов в объеме раствора и снижению его электрического сопротивления, т. е. с уменьшением толщины пленок стали уменьшается степень контроля процесса коррозии со стороны раствора $C_{ом}$. Такое уменьшение должно быть наиболее значительным при воздействии магнитного поля, когда скорость коррозии возрастает. Как видно из рис. 5в, экспериментальные кривые $C_{ом}(h)$ подтверждают данное предложение.

Выводы

1. Все рассмотренные коррозионные характеристики (электродный потенциал, скорость коррозии, степень анодного, катодного и омического контроля) пленок стали ВСтЗсп при коррозии в водном растворе HCl зависят от толщины этих пленок как при отсутствии, так и при воздействии магнитного поля. Данная зависимость вызвана в основном изменением строения пленок при уменьшении их толщины менее 0,2 мкм.

2. Влияние магнитного поля на коррозию может быть связано с изменением как магнитной структуры пленок стали, так и свойств и траектории движения частиц электролита.

Розглянуто корозію тонких плівок маловуглецевої сталі ВСтЗсп у водному розчині HCl при дії постійного магнітного поля з індукцією 30 мТл. Показано, що такі корозійні характеристики, як електродний потенціал, швидкість корозії, контрольний фактор, залежать від товщини плівок сталі як за відсутності, так і при дії магнітного поля. Отримано залежність при зменшенні товщини плівок пов'язано переважно зі зміною їхньої будови від суцільних до острівцевих. Вплив магнітного поля може бути спричинено зміною властивостей плівок і розчину електроліту, в якому вони перебувають.

Ключові слова: корозія, плівки сталі, магнітне поле

We consider the corrosion of thin films of low-carbon steel ВСтЗсп in water solution of HCl under influence of static magnetic field with induction of 30 mT. It's shown that corrosion characteristics such as electrode potential, corrosion rate, controlling factor depend of the thickness of the steel films in the absence and under the influence of the magnetic field. The observed dependence with decreasing film thickness is mainly associated with changes of their structure from continuous to insular. Effect of magnetic fields may be due to changes in the properties of films and an electrolyte solution, in which they are located.

Key words: corrosion, steel films, the magnetic field

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. ... канд. техн. наук: 05.17.14. – М., 1984. – 124 с.

3. *Influence of a static magnetic field on the protective ability of chromatic conversion coatings on Zinc* / G. Bikulcius, A. Rucinskiene, E. Matulions, A. Sudavicius // *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.I.* Magnetic field effects on the corrosion of artificial pit electrodes and pits in thin films // *J. of Electrochemical Society*. – 2007. – **154**, N 7. – P. C362–C370.
6. *Марочник сталей и сплавов* / Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А. и др. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.
7. *Воробьева Г.Я.* Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. – М.: Химия, 1975. – 816 с.
8. *Лабораторные работы по коррозии и защите металлов.* Упражнение 12 / Н.Д. Томашов, Н.П. Жук, В.А. Титов, М.А. Веденева. – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.
9. *Майсел Л., Гленг Р.* Технология тонких пленок. – М.: Сов. радио, 1977. – 662 с.
10. *Проводимость, магнитосопротивление и эффект Холла в гранулированных пленках Fe/SiO₂.* / Аронзон Б.А., Варфоломеев А.Е., Ковалев Д.Ю. и др. // *Физика твердого тела*. – 1999. – **41**, вып. 6. – С. 944–950.
11. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1963. – 648 с.