

УДК 622.276

ДОСЛІДЖЕННЯ ПАСИВУЮЧИХ ПЛІВОК НА ПОВЕРХНЯХ СТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМ МЕТОДОМ

Ю.Й. Стрілецький, І.С. Кісіль, І.З. Лютак, З.П. Лютак

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул.Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, e-mail: feivt@nung.edu.ua

Розглянуто принцип утворення і структуру пасивуючих плівок, які захищають поверхню металу від корозійних пошкоджень. Зроблено припущення про утворення на поверхні сталевого взірця пасивуючої плівки із оксиду. Запропоновано спосіб виявлення оксидної плівки за результатами дослідження магнітної анізотропії поверхні.

Ключові слова: корозія, пасивуюча плівка, магнетит, анізотропія, намагніченість, поверхня.

Рассмотрены принципы образования и структуру пассивирующих пленок, защищающих поверхность металла от коррозионных повреждений. Сделано предположение об образовании на поверхности стального образца пассивирующей оксидной пленки. Предложен способ выявления пассивирующей оксидной пленки по результатам исследования магнитной анизотропии поверхности.

Ключевые слова: коррозия, пассивирующая пленка, магнетит, анизотропия, намагниченность, поверхность.

Principles of formation and structure of passivation films that protect the metal surface from corrosion damage are considered. Made assumptions about creation on the surface of steel sample passivation oxide film. A method for identifying passivating oxide film on the study of the magnetic anisotropy of the surface is offered.

Keywords: corrosion, passivation film, magnetit, anisotropy, magnetisation, surface.

Значення корозійних досліджень визначається трьома аспектами. Перший з них – економічний, який має на меті зменшення матеріальних втрат у результаті корозії трубопроводів, резервуарів, деталей машин, мостів, морських конструкцій. Другий аспект – це підвищення надійності устаткування, що у результаті корозії може руйнуватися з непередбачуваними наслідками. Третім аспектом є збереження металевих фондів. Світові ресурси металу обмежені, а втрати металу в результаті корозії ведуть, крім того, до додаткових витрат енергії і води. Не менш важливо, що людська праця, яка затрачена на проектування і реконструкцію металевих устаткування, що постраждало від корозії, може бути спрямована на вирішення інших суспільно корисних задач. Однак економічний фактор є головною рушійною силою більшості прикладних корозійних досліджень.

Корозійні пошкодження здебільшого утворюються на поверхні металевих деталей при контакті їх з електролітом. Будь-яка поверхня металу з укрупненнями домішок являє собою сукупність замкнених між собою електродів через основний метал (рис. 1).

Локальні струми і корозія не виникають, поки метал залишається сухим. Але при зануренні металу в воду чи водянні розчини локальні елементи починають функціонувати, що супроводжується хімічним перетворенням металу в продукти корозії.

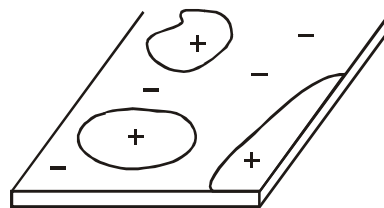


Рисунок 1 – Поверхнева неоднорідність металу, що посилює корозійні пошкодження

Локальні елементи виникають також при зміні температури чи інших параметрів середовища. Наприклад, на поверхні заліза чи сталі, вкритої пористим шаром іржі (оксиду заліза Fe_2O_3), в аерованій воді негативними електродами є ділянки поверхні заліза в порах оксидного шару, а позитивними — ділянки іржі, відкриті для зіткнення з киснем. Негативні і позитивні електродні ділянки міняються

місцями і переміщуються по поверхні заліза в ході корозійного процесу. Отже поверхня металевих деталей найбільше потребує захисту від корозії.

Для захисту поверхні металу використовують поляризацію чи пасивування. Пасивним називається метал, що є активним в електрохімічному ряді напруг, але кородує з дуже малою швидкістю. Пасивність — це властивість, що лежить в основі природної корозійної стійкості багатьох конструкційних металів, таких, як алюміній, нікель і нержавіюча сталь. Деякі метали і сплави можна перевести в пасивний стан, витримуючи їх у пасивуючому середовищі (наприклад, залізо в хроматному або нітритному розчинах) чи за допомогою анодної поляризації при досить високих густинах струму.

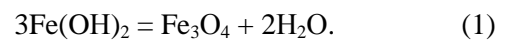
Сучасні поверхнево-аналітичні методи [1] можуть дати корисну інформацію про характер і хімічний склад електрохімічно сформованої пасивної оксидної плівки на поверхнях металів і сплавів, а також транспортних процесів, що проходять в оксидах при низьких і високих температурах. Поверхневі методи можуть бути двох типів: методи, при яких зразки видаляють з розчину чи реакційного середовища і поміщають у надвисоку вакуумну систему, наприклад, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (X-ray photoelectron spectroscopy), Оже-електронна спектроскопія (Auger Electron Spectroscopy) чи мас-спектрометрія вторинних іонів (Secondary Ion Mass Spectrometry), і методи дослідження на місці: інфрачервона спектроскопія, Раман-спектроскопія і XANES (X - ray Absorption Near Edge Structure) спектроскопія. Такі методи дослідження вимагають спеціального дорогого обладнання. Вони дають можливість виявити хімічний склад, параметри плівки тощо.

Для практичного застосування важливо знати, яка речовина утворилася у результаті формування пасивуючої плівки і які її властивості. Згідно оксидно-плівкової теорії існують дві точки зору на природу пасивної плівки [2]. Відповідно до першої пасивна плівка — це бар'єрний шар з оксиду металу чи інших з'єднань, який ізолює метал від навколишнього середовища, що утруднює дифузію продуктів реакції і сповільнює швидкість реакції.

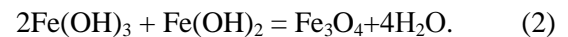
Існує інша точка зору, яка полягає в тому, що метали покриті хемосорбційною плівкою, наприклад, кисневою. Такий шар витісняє адсорбовані молекули H_2O і зменшує швидкість анодного розчинення, утруднюючи гідратацію іонів металу. Цю теорію пасивації називають адсорбційною.

Визначення структури тонких плівок є складним завданням. На металах, згідно оксидно-плівкової теорії при анодній поляризації, плівки зазвичай невидимі, а іноді настільки тонкі, що не виявляються методом дифракції швидких електронів. Уявлення про те, що причиною пасивності завжди є плівка продуктів реакції засновано на результатах досліджень по відділенню тонких оксидних плівок з пасивного заліза шляхом його обробки метанольними розчинами йоду.

Хімічна реакція корозії значною мірою визначається ступенем насичення киснем води. Так у воді з малим вмістом кисню утворюється магнетит згідно такої реакції:



У воді, насиченій киснем, магнетит може утворюватися за такою реакцією:



Тому оксидом, що має захисні властивості і здатний існувати рівноважно на поверхні вуглецевих сталей, є магнетит [3]. Згідно параметрів кристалічних ґраток магнетит міцно зв'язаний зі сталлю.

Важливою особливістю магнетиту є його феримагнітні властивості, що дають можливість застосувати для досліджень електромагнітні методи. При товщинах плівки з магнетиту порядку сотень нм намагніченість її становить $35 \cdot 10^{-3} A/m$ [4].

Оксидні плівки можна розглядати як зразки, що володіють двовимірною геометрією, тобто малим відношенням товщини плівки d до її лінійних розмірів. Наприклад, якщо діаметр круглої плівки $D = 1$ мм, а товщина $d = 100$ нм, то відношення $d/D = 10^{-4}$. При такому d/D зразка енергетично вигідним стає стан плівки, при якому вектори намагніченості при відсутності зовнішнього магнітного поля лежать у площині плівки. Завдяки цьому для намагнічування плівки в її площині необхідно прикласти магнітне поле, значення напруженості якого значно менше, ніж для випадку, коли плівка намагнічується по нормалі до її площини. Тобто процес намагнічування тонких плівок істотно залежить від напрямку, у якому прикладене зовнішнє магнітне поле.

Таким чином, специфіка геометричної форми плівок приводить до утворення анізотропії форми. При цьому всі напрямки в площині плівок еквівалентні (плівка володіє площинною магнітною анізотропією).

Якщо до плівки в процесі її формування прикладене магнітне поле, то в ній виникає

одноосьова магнітна анізотропія. У площині полікристалічної плівки, що, наприклад, має форму круглої плями, стає енергетично вигідною не будь-яка орієнтація векторів намагніченості, а тільки така, при якій намагніченість плівки спрямована уздовж одного напрямку. При цьому вектори намагніченості можуть орієнтуватися уздовж осей легкої намагніченості як в одному, так і в протилежному напрямках. Обидва ці напрямки є однаково стійкими. Вісь легкої намагніченості, як правило, збігається з напрямком намагніченості плівки, що визначається орієнтацією зовнішнього магнітного поля, прикладеного в процесі формування плівки. На анізотропію впливають різні фактори: кристалічна структура плівки, пружні напруження, переважна орієнтація пар атомів визначеного сорту в сплаві [5].

Для виявлення плівки на поверхні сталі можна скористатися обертовим електромагнітним полем, яке намагнічує взірець вектором напруженості магнітного поля. При цьому намагніченість ізотропної речовини і визначається так:

$$\vec{J} = \chi \vec{H}, \quad (3)$$

де χ – магнітна сприйнятливість, H – напруженість магнітного поля.

Наявність магнітної анізотропії в оксидній плівці на поверхні металу призведе до зміни напруженості магнітного поля в залежності від напрямку його вектора. Тому для виявлення змін в магнітній сприйнятливості плівки поле повинно обертатися в площині поверхні взірця, оскільки метал взірця також володіє магнітними властивостями. Наявність на поверхні сталевго взірця пасивуючої плівки саме із магнетиту приводить до збільшення вектора магнітної індукції в площині взірця при співпадінні напрямку вектора напруженості прикладеного магнітного поля із віссю легкої намагніченості.

Загальна енергія поля утворюється сумою впливу анізотропії E_A і збуджуючого поля E_M [6]:

$$E = E_A + E_M. \quad (4)$$

У випадку одноосьової симетрії

$$E_A = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots, \quad (5)$$

де θ – кут між вектором намагнічування і віссю легкої намагніченості; K_0 - коефіцієнт, який не залежить від кута повороту; K_N - коефіцієнти, які враховують характеристики анізотропії.

Обертати вектор по колу можна за допомогою двох ортогональних котушок. На котушки подається сигнал збудження синусоїдальної форми, причому на одну подається прямий сигнал, а на іншу – зсунутий на 90° . В такому випадку вектор напруженості магнітного поля буде переміщатися по колу в площині, в якій лежать нормалі до котушок (рис. 2).

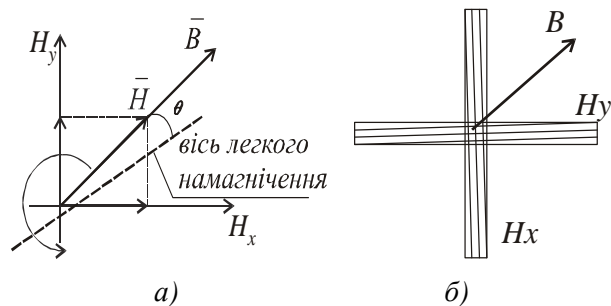


Рисунок 2– Визначення осі легкої намагніченості (а) за допомогою двох ортогональних котушок (б)

При подачі синусоїдального сигналу на котушки вектор намагнічування буде здійснювати обертання по колу із частотою поданого сигналу [7]. ЕРС котушки з площею S згідно закону електромагнітної індукції Фарадея записується наступним чином[8]:

$$e = -\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{d}{dt} \iint_S B \cdot dS, \quad (6)$$

де Φ – магнітний потік, B – магнітна індукція.

Вектор магнітної індукції B є сумою векторів напруженості магнітного поля H і намагніченості J , тому

$$\vec{J} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{H}, \quad (7)$$

де $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$ [Гн/м].

Таким чином, при постійному модулі напруженості, аналізуючи ЕРС котушки, можна встановити залежність намагніченості від напрямку прикладання магнітного поля.

Структурну схему пристрою, який дає можливість встановити наявність осі легкої намагніченості, представлено на рис.3.

Пристрій складається з генератора гармонійних сигналів G , фазозсуваючої ланки Φ , двох ортогональних котушок і датчика струму. Одна із котушок збуджується напругою із нульовим зсувом фази, а інша із зсувом 90° . Вихід генератора є джерелом напруги. Котушка,

як приймальний елемент із власною ЕРС, включена послідовно із генератором. Тому зміна ЕРС котушки буде приводити до зміни струму, що протікає в колі. Струми котушок проходять через загальний контакт і додаються. Датчик струму перетворює сумарний струм в напругу і підсилює її для подальшої обробки.

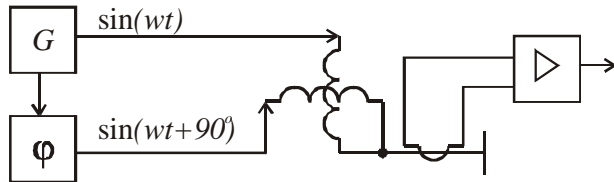


Рисунок 3– Структурна схема пристрою для визначення осі легкого намагнічення

Якщо поле, яке формують котушки, буде обертатися в середовищі із слабкими анізотропними властивостями, то форма вихідної напруги буде така, як представлено на рис.4 штриховою лінією.

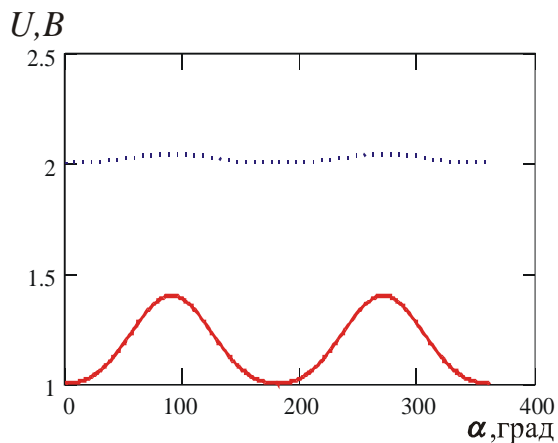


Рисунок 4 - Якісна залежність напруги U на виході пристрою від кута повороту α вектора напруженості магнітного поля для випадку ізотропного (штрихова лінія) та анізотропного середовища(суцільна лінія)

Під впливом анізотропних магнітних властивостей поверхні форма вихідної напруги буде змінюватися, вказуючи на наявність захисної оксидної плівки на поверхні досліджуваного зрізця.

ВИСНОВКИ

При пасивуванні на поверхні сталевого зрізця утворюється оксидна плівка з магнетиту, наявність якої можна встановити за допомогою визначення магнітної анізотропії цієї поверхні. Виявити магнітну анізотропію можна, затосувавши систему ортогональних котушок, які формують вектор напруженості магнітного поля, обертаючи його по колу. Аналіз форми сигналу на виході пристрою дає можливість виявити анізотропію і, відповідно, встановити наявність на поверхні пасивуючої оксидної плівки.

1. Graham M.J.. *Recent advances in oxide film characterisation* / M.J. Graham // *Pure&Appl.Chem.* - Vol.64. - No.11. - 1992. - 5.1641-164.
2. Улиг Г.Г., Реві Р.У. *Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: пер. англ. / Г.Г. Улиг, Р.У. Реві / США, 1985.- 456с.*
3. *Электрохимический метод предотвращения коррозии глубиннонасосного оборудования* /В.Е.Андреев, А.С.Надршин, Э.Х.Шакирова, А.Р.Эпштейн // *Нефтегазовое дело.*– 2005.– №3.–С.133-138.
4. Ali Erdem Eken, Macit Ozenbas. *Characterization of nanostructured magnetite thin films produced by sol-gel processing* / Ali Erdem Eken, Macit Ozenbas // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.*-Volume 50. - Number 3 - 2009. - ISSN 1573-4846 (Online)
5. Белов К.П. *Загадки магнетита* / К.П. Белов // *Соросовский образовательный журнал.*- 2000.- №4.- том 6.- С.71-76.
6. Dodrill V.C. *Magnetic anisotropy: measurement with a vector vibration magnetometer* / V.C. Dodrill, J. R. Lindemuth, J. K. Krause / www.lakeshore.com/pdf_files/systems/vsm_MagneticAnisotropy.pdf.
7. Житник Н.Е. *Источник магнитных полей сложной энергочастотной и поляризационной структуры* / Н.Е. Житник, С.В. Плаксин, С.В. Погорелая // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* - 2008. - №6. - С. 44-46.
8. Кухлинг Х. *Справочник по физике: пер. с нем. 2-е изд.* / Х. Кухлинг– М.: Мир, 1985.- 520 с.

Поступила в редакцію 11.05.2010 р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук,
проф. Копей Б.В.