низким переходным сопротивлением характеризуются покрытия Ni – B поликристаллической структуры. Защитное функциональное покрытие с 4 ат. % бора внедрено в производстве различного рода контактов, корпусов микросборки интегральных схем; покрытие с 8 ат. % бора – в производстве печатных плат, концевых контактов ламелей печатных плат, изделий машиностроения.

Список литературы: 1.Патент 10424 Республики Беларусь. Опубл. 12.17.2007 (*Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Бекиш Ю.Н.*). **2.** *Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С.* // Известия РАН. Материаловедение. – 2001. – Т. 6, № 5. – С. 32. **3.** *Gaevskaya T.V., Novotortseva I.G., Tsybulskaya L.S.* // Metal Finishing. – 1996. – Vol. 94, № 6. – P. 100. **4.** *Рогожин В.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – № 3. – С. 36. **5.** *Звягинцева А.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – № 1. – С.16. **6.** *Звягинцева А.В., Фаличева А.И.* // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 5, № 2. – С. 24. **7.** *Вальсюнене Я.И., Норкус П.К.* // Тр. АН Лит.ССР. Сер. Б. – 1972. – Т. 1, Вып. 68. – С. 93. **8.** *Ивашкевич Л.С., Каратаева Т.П., Ляхов А.С.* Рентгенографические методы в химических исследованиях: учеб. пособие. Мн., 2001. – 67 с. **9.** *Караваев М.Г., Кукарекo В.А.* // Надежность машин и технических систем. Мн., 2001. – Т. 1. – С. 37.

Поступила в редколлегию 23.05.08.

УДК 620.197.1:621.793.8

А.В. ШАЛЫГИН, аспирант, ***Т.В. ЧЕБАН***, аспирант, Одесская Национальная академия пищевых технологий, г. Одесса, Украина

МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОТЕКАНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОРАХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАЦИОНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ

Розглянуті закономірності корозійний-електрохімічної поведінки іонно-плазмових покриттів на сталі в нейтральних середовищах. Показано, що основним чинником, що визначає захисні властивості покриттів, є пористість і рівень залишкової напруги в покритті і поверхневих шарах підкладки.

Conformities to the law of corrosive-electrochemical conduct of ion-plasma coverages are considered on steel in neutral environments. It is shown that a basic factor, determining protective properties of coverages, is porosity and level of remaining tensions in coverage and superficial layers of bases.

Целью настоящей работы является получение физико-химической модели оценки интенсивности протекания электрохимических процессов в сложных электродных процессам «катодное покрытие-подложка».

Были поставлены следующие задачи: определение эффективной пористости и изучении кинетики изменения ее во времени; оценка внутренних напряжений в покрытиях и поверхностных слоях подложки; разработка модели расчета полуколичественного критерия интенсивности протекания электрохимического процесса в отдельно взятой поре; оценить связь технологических параметров нанесения покрытия с интенсивностью электрохимических процессов на поверхности сложных электродных систем «катодное покрытие-подлжка».

В качестве объектов исследования мы рассматриваем материалы катодных покрытий (Cr, Cu и сплавы Cu-Zn, Cr-Ni-Ti-Fe) и материал подложки (Ст. 3). Предметом исследований являлись анализ пористости покрытий, определение уровня внутренних напряжений в покрытии и подложке и потенциодинамические исследования.

Анализ пористости покрытий и методика эксперимента. Результаты экспериментальных исследований, приведенные в настоящей работе, а также сравнительный анализ с известными литературными данными предусматривали получение образцов при исследовании методики обычной вакуумной металлизации [1, 2], ионного осаждения [1] и ионно-плазменного напыления. Подложкой служила углеродистая сталь (марки 08КП, У8А, У10); способы предварительной подготовки поверхности (механическая обработка и шероховатость) в данных исследованиях были идентичны известным [1, 3, 4]. Изученные материалы покрытий – медь, хром, феррохром, нержавеющая сталь типа 12Х18Н10Т, нитрид титана. Нами также применен метод математического планирования эксперимента и статистической обработки данных, позволивший изучить электрохимическое поведение различных металлических систем и анализ протекающих коррозионных процессов выполняется с учетом одновременного воздействия всех факторов.

Систематизация и обсуждение результатов. Обработка результатов эксперимента и сопоставление с известными данными [1, 4] позволила установить некоторые общие закономерности. Так, для обычных вакуумных покрытий, получаемых термическим испарением соответствующих материалов с последующей конденсацией на защищаемой стали математической моделью зависимости пористости от толщины $n = f(h)$ является степенная функция типа:

$$n = A \cdot h^K \ , \qquad (1)$$

где A и $к$ – константы; h – толщина покрытия, а моделями зависимости пористости от остальных параметров (наиболее важными и характерными являются скорость конденсации покрытия V_K, скорость охлаждения металлизированной продукции $V_{ОХЛ}$ и температура подложки в процессе нанесения покрытия t_K, °С) – показательная функция типа:

$$n = B \cdot e^{\sim \cdot f_1(V_K, V_{охл}, t_K)} \quad (2)$$

где B, ~ – константы; $V_{охл}$ – охлаждения металлизированной продукции; t_K – температура подложки в процессе нанесения покрытия; V_K – скорость конденсации покрытия.

Константы A, B, ~ и $к$ могут быть определены экспериментально в ходе выполнения опытов. Так, применительно к технологии получения медных вакуумных покрытий оценка пористости покрытий в 3 %-ном растворе хлористого натрия и последующей статистической обработки данных дала следующую эмпирическую формулу (1):

$$n = 800 \cdot h^{-1,5+0,0012 t_K - 0,002 V_{охл}} \cdot e^{0,009 V_{охл} - 0,0036 t_K} \quad (3)$$

Следует отметить, что данная модель с конкретными числовыми коэффициентами соответствует испытаниям только в указанной среде, при визуальном подсчете числа очагов коррозионного поражения на поверхности образцов стали с медными покрытиями. Используя метод планирования эксперимента и статистической обработки данных наблюдений, авторами работ [1] была получена математическая модель, описывающая зависимость пористости медных ионных покрытий от толщины h, плотности ионного тока j и ускоряющего напряжения на подложке U, в виде:

$$n = 610 \cdot h^{-1,14} \cdot e^{0,044U - 0,827 j - 0,765 U \cdot j} \quad (4)$$

где j – плотность ионного тока; U – ускоряющее напряжение на подложке.

Анализ поверхности образцов, прошедших испытания, показали, что геометрические размеры очагов поражения ("пористости" в терминологии настоящей работы) колеблются в диапазоне 0,8...15 мкм. При этом на образцах достаточно толстых покрытий (более 18...20 мкм) характерный диаметр

пор – 10...15 мкм. На тонких покрытиях (до 4...5 мкм) подавляющее число пор имеют усредненный диаметр 1...3 мкм. С точки зрения возможного зарождения очага коррозионного поражения в поре покрытия существенную роль играют капиллярные явления, обусловленные физико-химическими свойствами агрессивной среды (в частности, ее вязкостью) и поверхностной активностью стенок канала поры.

Эксперименты показывают, что скорость нарастания числа работающих очагов коррозии выше на тонких покрытиях, что объясняется влиянием геометрического фактора d/h (d – диаметр поры, h – толщина покрытия [1]) и физико-химическими свойствами агрессивной среды. С возрастанием толщины покрытия доля сквозных пор с высокими значениями d/h уменьшается; при малых значениях d/h доступ агрессивного агента к основанию поры (к подложке) затруднен, очаг поражения начинает работать через определенное время после начала испытаний. Это и определяет различия в зависимостях $n = f(²)$.

Данные таблицы соответствуют случаю визуальной оценки числа очагов поражения. Если же применить метод гидростатического взвешивания и полученные данные пересчитать на стандартный параметр n (см$^{-2}$), то окажется, что в случае гидростатического взвешивания численные значения n на 3...4 порядка выше таковых, определенных визуально. В основе метода определения уровня механических напряжений в покрытиях и подложке лежит методика определения величины прогиба образца при растворении материалов покрытия [4]. Из табл. видно, что повышение уровня напряжений материалов образца приводит к снижению его электрохимического потенциала в 3 %-ном растворе NaCl (pH = 7,19). Результаты потенциодинамических исследований приведены на рисунке.

Таблица

Значения внутренних напряжений в вакуум-конденсационных хромовых покрытиях и потенциалы хрома искусственно напряженного до соответствующего уровня

Товщина покриття, μm	<σ>, GPa	φ_0, mV	R, mΩm^2
10	0,1	45	130
20	0,35	40	90
30	0,8	37	80
40	1	31	72

Видно, что наибольшее значение токов растворения материала подлож-

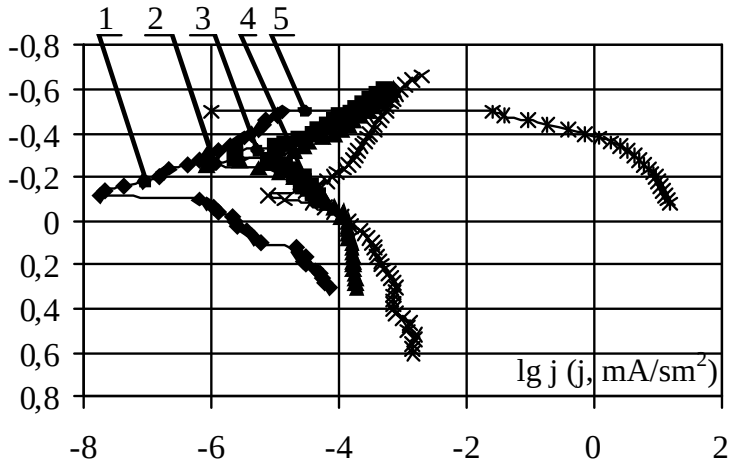

Рисунок – Потенциодинамические кривые образцов в 3 % р-ре NaCl (pH = 7,19).
1 – толщина 10 мкм, 2 – товщина 20 мкм,
3 – товщина 30 мкм 2,
4 – толщина 40 мкм, 5 – сталь 3

ки под покрытием соответствует электродной системе Cu-Zn-Ст3. Подобное будет иметь место в случае больших диаметров пор. Т.е. когда лимитирующей является скорость катодного процесса. Это наблюдается при слабой анодной поляризации материалов подложки. Расчет тока растворений материалов подложки при моделировании электрохимической ситуации в поре осуществляли на основании потенциодинамических исследований.

На основании полученных данных можно получить математическую модель, связывающую ток растворения материалов основы с технологическими параметрами нанесения покрытий. В первом приближении эта модель имеет следующий вид:

$$I = (1/R(h)) \cdot (a(h) \cdot b(h))/(a(h)+b(h))) \cdot n(h),$$

где *a(h)*, *b(h)* – Константы Тафеля анодной и катодной реакции (В), *R(h)* – поляризационное сопротивление, *n(h)* – пористость. Все указанные величины зависят от толщины покрытия.

Выводы. Полученная математическая модель позволяет рассчитать интенсивность протекания электрохимических процессов на поверхности сложной системы «катодное покрытие-подложка» при заданных параметрах осаждения. Очевидна прагматичность предложенной модели: в соответствующих масштабах можно осуществлять проектирование методических элементов и конструкций с соответствующим уровнем защищенности от коррозии в агрессивных средах.

Список литературы: 1. *Костржицкий А.И., Лебединский О.В.* Многокомпонентные вакуумные покрытия. – М.: Машиностроение, 1987. – 208 с. **2.** Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / *А.И.Костржицкий, В.Ф.Карпов и др.* – М.: Машиностроение, 1991.

– 174 с. **3.** *Mtyers R.G., Morgan R.P.* Aluminium coatings on steel by vacuum evaporation. // «Trans. Vac. Metal Conf., N.-Y., 1966, Boston, Mass., Amer. Vac. Soc.», 1967. – P. 271 – 278, 304 – 320. **4.** *Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Федосов С.Н.* Нанесение защитных покрытий в вакууме. – М.: Машиностроение, 1976. – 368 с.

Надійшла до редколегії 22.05.08.

УДК 620.197

Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук,
Г.Ю. ГАЛЬЧЕНКО, канд. техн. наук,
О.А. МИРЯНОВА, аспирант, Национальная металлургическая академия Украины

К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Розробка, дослідження захисних антикорозійних властивостей і визначення механізму дії інгібіторів атмосферної корозії, призначених для захисту металу з тонкими шарами іржі, потребує проведення натурних та прискорених корозійних випробувань. Оскільки у більшості випадків цей процес довготривалий, то для швидкого визначення антикорозійної ефективності інгібіторів корозії розроблена методика їх прискорених випробувань. Методика полягає у визначенні захисних властивостей інгібітору шляхом зняття поляризаційних кривих у нейтральному середовищі на металі з продуктами атмосферної корозії та захисною плівкою.

Development, research of protective anticorrosive properties and determination of mechanism of action of atmospheric corrosion inhibitors for the protection of metal with thin layers of rust demands carrying out of the natural and accelerated corrosion tests. As in most cases this process long, for rapid determination of anticorrosive efficiency of corrosion inhibitors the new method of their accelerated tests is developed. A method consists in definition of protective ability by removal of polarization curves on a metal with the products of atmospheric corrosion and protective film in a neutral environment.

Введение. Применение современных противокоррозионных средств решает широкий спектр задач в области временной защиты металлоизделий в процессе производства, транспортирования в различных климатических условиях и длительного хранения на складах или открытых площадках. Поэтому с каждым годом, ориентируясь на требования и спрос потребителя, ассортимент качествен-