

ТОНКОПЛІВКОВИЙ ТЕРМОПАРНИЙ ВИМІРЮВАЧ ЯКОСТІ ЗАХИСНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОКРИТТЯ

© Доманцевич Н.², Яцишин С.¹, Яцишин Б.³, 2003

¹Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра інформаційно-вимірювальних технологій,
вул. С.Бандери 12, 79013, Львів, Україна

²Львівська комерційна академія, кафедра експертизи товарів та послуг,
79008, вул. Туган-Барановського, 10, Львів, Україна

³Львівська комерційна академія, кафедра хімії та фізики, 79008, вул. Туган-Барановського, 10, Львів, Україна

*Досліджено зміну термо-ЕРС матеріалів залежно від інтенсивності проходження початкових етапів
корозійних процесів.*

*Исследовано изменение термо-ЭДС материалов в зависимости от интенсивности начальных этапов
коррозионных процессов.*

*The changes coefficient of thermo-electric power is investigated from intensity proceed of the initial stages of corrosion
processes in the thin films materials.*

Для вивчення адсорбційних процесів нині широко застосовують експериментальні методи: рентгєнівські, вагові, основані на зміні електрофізичних характеристик тонких металевих та напівпровідникових плівок, оптичні (зокрема, еліпсометричні та ІЧ-спектроскопічні), що ґрунтуються на визначенні емісійних характеристик поверхні, електрохімічні (зокрема, потенціометричні), об'ємні (встановлено зміни тиску адсорбату в закритому об'ємі під час адсорбції на сорбенті) тощо [1–4]. Переважно захисні властивості полімерних композицій визначають, використовуючи давачі, які зібрані в пакет з тонких різнорідних металевих пластин, що моделюють роботу мікрокорозійних елементів. Застосування пакетних давачів з різнорідних металів, які мали різні електрохімічні потенціали і виконували роль катодних і анодних електродів, виявило їх істотний недолік – нестабільність та нелінійність температурних характеристик, що призводило до значних похибок вимірювань.

Метою досліджень було розроблення особливо чутливого давача корозії на основі термоелемента з лінійною залежністю термо-ЕРС та високою чутливістю як до кількості адсорбованого кисню на поверхні елемента, так і до проходження корозійних процесів на поверхні тонкої плівки феруму, що використовувалась як друга вітка термопар.

Експериментальні дані. Вимірювач якості захисної здатності покриття у вигляді тонкоплівкової

термопар, яку отримували на ситалових підкладках напиленням у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па при швидкості конденсації від 4 до 30 нм/с. Як матеріал для однієї з віток використовували кристалічний ферум, який отримували термічним випаровуванням матеріалу з конденсацією на підкладку при температурі $T_n = 700 - 730$ К. Як інший електрод застосовували стійкий до кородування аморфний конденсат рідкісноземельний метал (РЗМ: Sc, La, Y) – перехідний метал (ПМ: Co, Ni) – германій. Як матеріали для електрода було взято сплави з вмістом металу до 25–34 ат. %, які мали схильність до аморфізації. Термо-ЕРС тернарних сполук РЗМ–ПМ–НП чутлива до фізичної сорбції кисню, що дає змогу використовувати ці матеріали як давачі початкових етапів атмосферної корозії за умови повної відсутності шару вологи на поверхні металу. Вихідними матеріалами для отримання сплавів були германій напівпровідникової чистоти, карбонільне залізо, електролітично очищений нікель та РЗ матеріали марки ОСЧ. Товщини отриманих плівок – електродів контролювали під час конденсації за номіналом опору за допомогою приладу В7–20. Контрольні вимірювання товщини виконували на мікроскопі МІІ-4 після евакуації підкладки з вакуумної камери. Товщина конденсатів становила 80–100 нм. Температура підкладки вимірювалась за допомогою термопар хромель-алюмель, яка була приєднана до вимірювального приладу ВК 2–20.

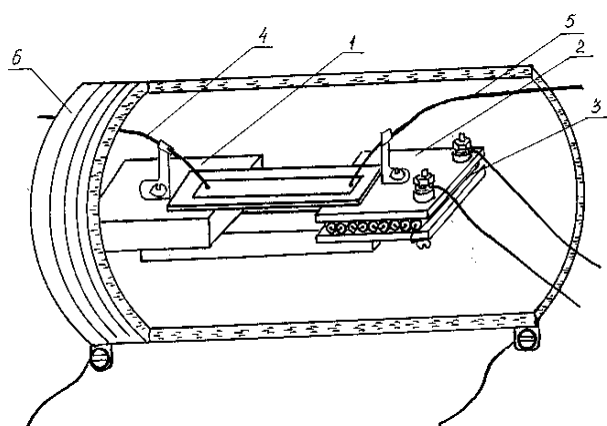


Рис. 1. Пристрій для вимірювання термо-ЕРС тонкоплівкових конденсатів: 1 – холодильник; 2 – пластина-затискач нагрівного елемента; 3 – нагрівний елемент для створення перепаду температур ΔT ; 4, 5 – мідно-константанові термопари; 6 – нагрівний елемент загального нагрівання

Електроопір R і термо-ЕРС S вимірювали у вакуумі на кількох плівках одного складу: які були отримані в одному циклі. Зразок закріплювали на мідних пластинках, які мали різні температури. Термо-ЕРС вимірювали відносно мідних контактів мідно-константанових термопар, різниця температур яких становила 10 К, з подальшим перерахунком в абсолютні величини (рис. 1).

Дослідження морфологічних змін та виявлення слідів корозії на поверхні термоелектродів виконували на металографічному мікроскопі МИМ-7.

Результати. Перетворювач якості захисної здатності покриття являє собою плівкову термопару (або термобатарею), в якій активно використовували окремі елементи, залежно від вимог експерименту (рис. 2).

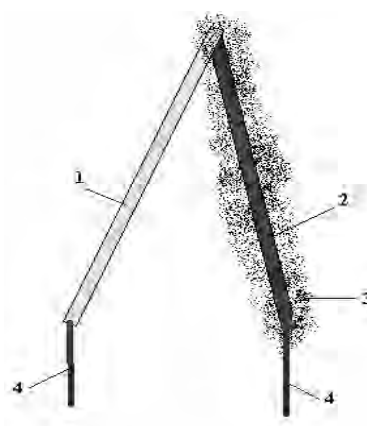
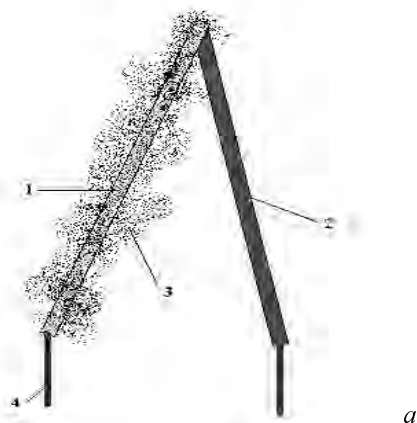


Рис. 2. Схематичне зображення перетворювача якості захисної здатності покриття, який працює в режимі вимірювача киснепроникності покриття за кінетикою адсорбції кисню на робочій поверхні електрода (а) та в режимі вимірювача швидкості проходження корозійних процесів (б):

1 – термоелектрод з аморфного матеріалу тернарної сполуки РЗМ-ПМ-германій; 2 – термоелектрод з кристалічного феруму; 3 – захисне покриття; 4 – компенсаційні провідники

Один і той самий тип перетворювача можуть використовувати для визначення кількості адсорбованого кисню на поверхні елемента або подібного до нього за хімічними властивостями та структурою поверхні виробу, так і для визначення швидкості корозійних процесів.

У разі визначення швидкості корозії робочим елементом є поверхня термоелектрода з феруму (рис. 2, а). Встановлена зміна термо-ЕРС залежно від кількості вогнищ корозії має нелінійний характер, що слід враховувати, застосовуючи перетворювач (рис. 3).

Використовуючи перетворювач як вимірювач кількості кисню, що проникає крізь захисне покриття та адсорбується на поверхні, робочим елементом є тонка плівка аморфного конденсату (рис. 2, б). Дослідженнями встановлено, що термо-ЕРС аморфного конденсату тернарної сполуки на основі германідів перехідних та рідкісноземельних металів залежить від кількості адсорбованих атомів кисню на її поверхні. Характеристики за киснечутливістю конденсатів отримували безпосередньо після їх виготовлення та відпаалу у вакуумі 10^{-5} Па при температурі $T = 303-313$ К упродовж 0,5 год (рис. 4).

Матеріали на основі тернарних сполук германідів перехідних та рідкісноземельних металів відзначаються високою чутливістю до адсорбованого на поверхні

кисню (зміни коефіцієнта термо-ЕРС щодо кількості моношарів кисню на поверхні зразка досягають до $\Delta S/n \leq 4 - 8$ мкВ при 273 К) під час початкових етапів корозійних процесів ($S = 5 - 15$ мкВ/К при 273 К). Давачі на основі цих матеріалів уможливають

градування та відновлення характеристик у межах температурного діапазону $T = 290 - 340$ К. При тривалій роботі в умовах надлишку кисню (більше ніж 24 год без регенерування) термоелектричні характеристики матеріалу виходять за межі відновлюваних.

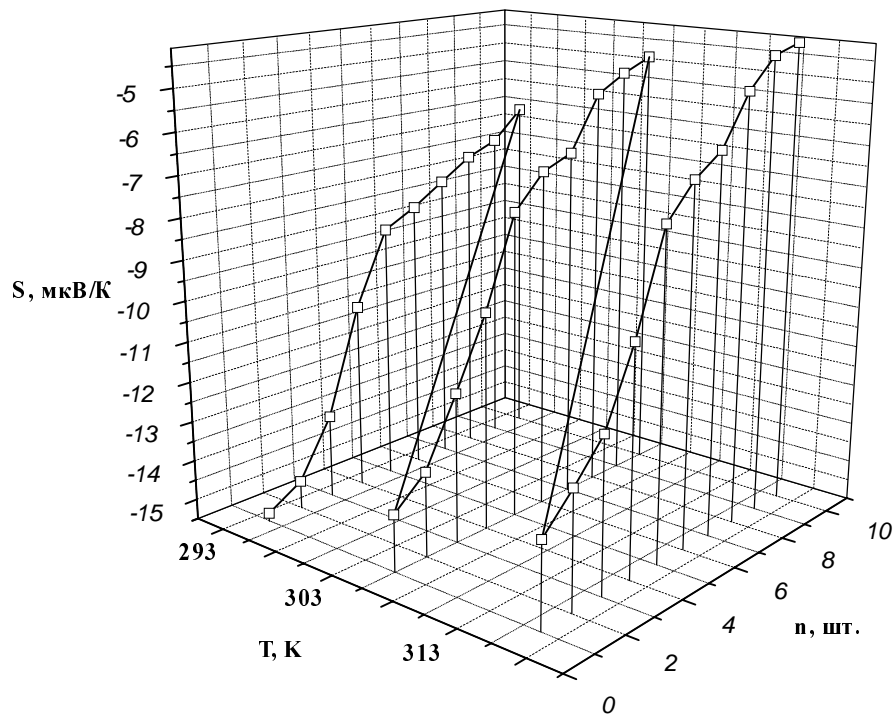


Рис. 3. Температурна залежність термо-ЕРС кристалічного тонкої плівки феруму ($h = 80 - 100$ нм), яка визначають кількістю точок корозії (n) на площі 10^{-2} м^2

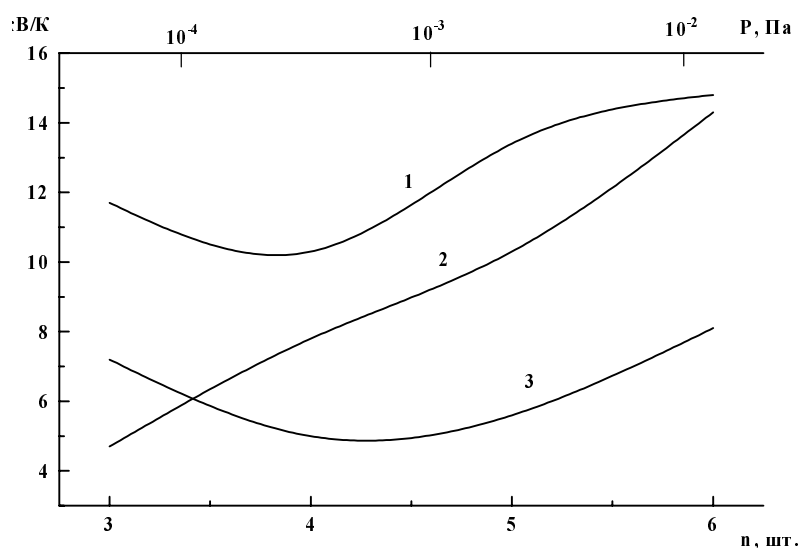


Рис. 4. Вплив адсорбованого кисню (кількості конденсованих моношарів n) на термо-ЕРС аморфних плівок, якщо $T = 293$ К: 1 – $\text{Sc}_{0,1}\text{Co}_{0,24}\text{Ge}_{0,66}$; 2 – $\text{Y}_{0,1}\text{Fe}_{0,17}\text{Ge}_{0,73}$; 3 – $\text{La}_{0,05}\text{Co}_{0,07}\text{Ge}_{0,83}$

Обговорення результатів. Переважно відомі давачі проходження корозійних процесів за зміною електропровідних характеристик, що пов'язано із зменшенням перерізу тонкого шару металу під час деструкційних процесів. Як матеріал чутливих елементів використовують кобальт, титан, цинк, що мають відмінний від матеріал металовиробу коефіцієнт корозійної стійкості. Це вимагає численних градувань таких елементів, перевірок роботи і порівняння результатів з традиційно отриманими методом зважування даними [5–7]. Використання як давача тонкоплівкового термоелектричного перетворювача, в якому роль чутливого елемента виконує електрод з феруму, значно спрощує вимірювання та підвищує їх точність, оскільки забезпечуються хімічна близькість матеріалів виробу та чутливого елемента, технологічність у відтворенні давачів та їх градувальних характеристик. Звичайно, такі давачі можуть використовувати в ширшому діапазоні вимірювань як разові, оскільки можливе проходження незворотних процесів адсорбції кисню з утворенням стійких хімічних сполук і з відповідними змінами в структурі та властивостях.

Використання термоелектричних перетворювачів для контролю процесів киснепроникності захисних протикорозійних матеріалів та адсорбції забезпечує висока корозійна стійкість аморфних тернарних сполук на основі германідів РЗМ і ПМ та відповідні, властиві цим матеріалам, характеристикам та залежностям зміни термоелектричних властивостей від кількості адатомів на їх поверхні. Відомо, що наплення конденсатів у вакуумі супроводжується виникненням поверхневих дефектів, які виступають в ролі пасток для адсорбованих атомів [8, 9]. Одним з головних компонентів в ансамблі адатомів, що мають значний вплив на властивості конденсату, є кисень (як молекулярний, так і атомарний). Можливість адсорбції інших газів та їх дію на поверхню інтерметалідів і металів, вивчаючи процеси “сухої” корозії, відкидають, враховуючи їх незначну вагу у змінах властивостей конденсату.

Дослідженнями диференціальних теплот адсорбції кисню на поверхнях нікелю, кобальту, міді та інших металів встановлено високі значення енергій зв'язку. Це вимагало враховувати зонну структуру задіяних в процесі матеріалів, а також електронну конфігурацію окремих частинок та комплексів, можливість електронних переходів між ними. Внаслідок перебудови валентних структур адсорбованих молекул і поверхні виникають різні умови для утворення поверхневих

зв'язків, де адсорбований на металах кисень може розміщуватись на різних енергетичних рівнях [10]. Крім цього, досліджуючи спектри електрон-фононного випромінювання, було встановлено, що на більшості металів початковий етап адсорбції кисню супроводжується збільшенням роботи виходу зі зростанням ступеня заповнення поверхні [8, 11]. Причому приріст роботи виходу залежить від кристалографічної орієнтації граней кристала, на який осаджувались адатоми, або, у разі тонкоплівкових зразків – від технологічних параметрів отримання конденсату. Зміна роботи виходу будь-якого матеріалу призводить до змін коефіцієнтів термоелектрорушійних сил, що дає змогу використати цей ефект у забезпеченні роботи давача киснепроникності захисного протикорозійного покриття.

Отже, використання тонкоплівкових термоелектричних перетворювачів дає змогу забезпечити вимірювання як захисної здатності покриття, так і визначення швидкості проходження початкових етапів корозійних процесів. Давачі на основі термоелектричних перетворювачів прості у виготовленні та використанні, дають змогу додатково контролювати температуру виробу, передбачають можливість сумісного застосування з урахуванням конструктивних та схемних особливостей.

1. Ляликов Ю.С. *Физико-химические методы анализа.* – М., 1974. 2. Аззам Р., Башара Н. *Эллипсометрия и поляризованный свет.* – М., 1981. 3. Ritter J.J., Kruger J. *A new ellipsometric-electrochemical approach to the study of corrosion under organic coatings.* // “Met. Corros. Proc. 8th Int. Congr., 7th Cong. Eur. Fed. Corros. (111 Event), Mainz, 6 – 11 Sept., 1981. Vol. 2”. Frankfurt/M., 1981, 1042 – 1046. 4. Луммл Л. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул.* – М., 1969. 5. Быковский О.Г., Пиньковский И.В., Смирнов В.Д. *Титаностальной коррозионный омический давач* // *Хим. и нефт. Машиностроение.* 1993. – №2. – С. 22–23. 6. Атоян К.М., Прицкер В.Л., Ковалиско Ю.М. и др. *Консервация изделий автомобилестроения ингибированными полимерными покрытиями.* – М., 1981. 7. Каверинский В.С., Смахов Ф.М., Ярославцева А.Е. *Исследование полимерных материалов и покрытий с помощью электрических методов* // *Лакокрасочные материалы и их применение.* 1980. – №1. – С. 38–42. 8. Михайловский Ю.Н. *Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты.* – М., 1989. 9. Борзяк П.Г., Кулюпин Ю.А. *Электронные процессы в островковых металлических пленках.* – К., 1980. 10. Гучик., Шewe Е., Шewe И. *Активация газов на твердых поверхностях* // *Проблемы кинетики и катализа: Хемосорбция и ее роль в катализе.* – М., 1970. – Т. XIV. – С. 67–72. 11. Михайловский Ю.М. *Коррозия металлов в атмосферных условиях / В сб. «Коррозия и защита от коррозии».* – М., 1974. – Т. 3. – С.153–05.