

Исследование плазмополимеризованного ингибированного защитного покрытия на железе методами атомной силовой микроскопии и спектроскопии.

А.М. Дорфман, А.М.Ляхович, В.И.Повстугар, С.Г.Быстров

Физико-технический институт УрО РАН

Защитные покрытия, образуемые на поверхности металла водорастворимыми ингибиторами атмосферной коррозии, эффективны лишь при условии применения газо- и водонепроницаемой барьерной упаковки. Мы разработали метод создания защитного ингибированного покрытия, не требующего дополнительной барьерной защиты. Метод заключается в модифицировании ингибиторов коррозии или продуктов их превращений на поверхности металла путем воздействия низкотемпературной плазмы (НТП) [1]. Цель данной работы –изучение особенностей физико-химической структуры покрытия до и после плазмообработки.

В исследовании применяли атомную силовую микроскопию (АСМ) и локальную силовую спектроскопию (F – d mode). Образцами служили полированные пластинки железа зонной плавки (Fe-99,99%), на которые наносили водный раствор м-нитробензоата гексаметиленмина (Г-2) концентрации 3×10^{-4} моль/л . Затем образцы выдерживали в герметично закрытой емкости в течение 40 ч и проводили их обработку НТП , длительность обработки 2 мин. Далее образцы многократно промывали водой до отсутствия следов Г-2 в промывочной жидкости. Изучали как наружные слои покрытия (смываемые водой), так и внутренние (несмываемые). Исследования проводили на приборе P4-Solver фирмы NT - MTD. Использовали кремниевые зонды этой же фирмы марки CSCS12.

Анализ АСМ-изображений покрытия в нормальных силах показал, что топография наружного и внутреннего слоев покрытия после плазмообработки существенно не изменяется. Об этом свидетельствуют значения размаха высот (S_y), среднеарифметической шероховатости (S_a) и среднеквадратической шероховатости (S_q) исследуемых поверхностей. Для наружного слоя исходного покрытия $S_y=21,2$ нм, $S_a=3,7$ нм, $S_q=4,4$ нм. Для наружного слоя покрытия после плазмообработки $S_y=28,4$ нм; $S_a=3,8$ нм; $S_q=4,8$ нм. Для внутреннего слоя покрытия после плазмообработки $S_y=16,8$ нм; $S_a=2,3$ нм; $S_q= 3,0$ нм. Однако на изображениях слоев после плазмообработки в латеральных силах заметно усиление контраста и появление областей микронеоднородности размерами порядка 50 нм (Рис 1). По-видимому, этот эффект связан с изменением физико-химического строения покрытия после плазмообработки, что согласуется с полученными нами данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [2].

Толщину покрытий оценивали путем измерения глубины царапины, сделанной в покрытии медной иглой (Рис 2) Измерения толщины покрытий показали, что после плазмообработки средняя толщина покрытия уменьшается и составляет 88% от толщины исходного покрытия. Соотношение толщин наружного и внутреннего слоев покрытия так-

же изменяется – если в исходном покрытии внутренний слой составляет 66% от общей толщины покрытия, то после плазмообработки это значение уменьшается до 50%.

Прочность покрытий оценивали по минимальной удельной силе прижима иглы к образцу, при которой на покрытии после многократного сканирования выбранного участка остаются полосы (Рис 3). Силу прижима регулировали путем изменения set point прибора. Зонд при сканировании передвигался со скоростью 6 мкм/с, сканировали участок площадью 1 мкм². Установлено, что прочность слоев немодифицированного ингибированного покрытия различна и составляет 0,15 Н/м² и 0,30 Н/м² для наружного и внутреннего слоев соответственно. После плазмообработки прочность несмываемого слоя заметно возросла - до 0,45 Н/м². Еще более значительному упрочнению подвергся наружный слой, который не разрушился даже при приложенной нагрузке 0,45 Н/м².

Изменение полярности покрытия после плазмообработки оценивали по изменению силы взаимодействия образца с зондом [3,4] путем снятия кривых сила-расстояние $F(z)$ в режиме локальной силовой спектроскопии ($F - d$ mode). (Рис.4). Фактически, по нашему мнению, на этих кривых по оси Y отображается величина отклонения консоли (в наноамперах) от ее положения в ненагруженном состоянии (в данном случае $Y = -3$) при приближении и отходе иглы от образца. Используя калибровку по тестовой решетке, можно перевести значения, откладываемые по оси Y , в единицы длины. Для нашего прибора 1 нА соответствует 150 нм. При отводе иглы от образца (после приведения их в контакт) за счет действия сил адгезии [4] игла следует за образцом до тех пор, пока сила упругости консоли не превысит силы взаимодействия иглы с образцом. В этот момент происходит отрыв иглы от образца и консоль возвращается в исходное недеформированное состояние. Этот эффект проявляется на кривой $F(z)$ как ступенька ΔD , величина которой пропорциональна силе взаимодействия иглы с образцом. По величине ΔD , используя значение силовой константы для данной консоли, можно рассчитать величину силы F , необходимую для отрыва иглы от образца (силу адгезии).

$$F = k \cdot \Delta D$$

где k - силовая константа консоли; ΔD - ее прогиб.

Спектроскопия проводилась в 9 точках АСМ-изображения поверхности покрытия, затем рассчитывалось среднее значение ΔD и сила адгезии. Установлено, что удельная сила отрыва иглы от исходного покрытия составляет $3,3 \cdot 10^{-4}$ нН/м², а от покрытия после плазмообработки – $1,3 \cdot 10^{-4}$ нН/м² (т.е. уменьшается в 2,5 раза). Поскольку мы используем иглу с полярной поверхностью (оксиды кремния), уменьшение силы адгезии иглы к поверхности покрытия после плазмообработки свидетельствует об уменьшении полярности поверхности [5]. Следовательно, поверхность покрытия после плазмообработки становится более гидрофобной.

На основании полученных результатов можно сделать некоторые предположения об основных причинах повышения защитной способности ингибирующего слоя на поверхности воздушноокисленного железа под воздействием плазмы. Данные по химическому строению исследуемых покрытий получены нами из РФЭ-спектров и подробно изложены в работе [2].

Установлено, что плазмообработка модифицирует соединения по всему гетерогенному слою [рис. 5, где а) -исходное покрытие, б) – покрытие после плазменной модификации, 1И- адсорбционный внутренний слой; 2И - физически адсорбированный наружный слой; 1М – плазмополимеризованный внутренний слой; 2М - плазмополимеризованный наружный слой (а - область с повышенной плотностью); — — → - "пришивка " плазмополимеризованного внутреннего слоя к металлу]. При этом слой неорганических соединений, до плазмообработки состоящий в основном из высших оксидов железа, видоизменяется и обогащается новыми оксидами, оксонитридами или нитридами железа, имеющими повышенную коррозионную стойкость. Плазменная деструкция части наружного и внутреннего (адсорбционного) слоев ингибитора приводит к уменьшению толщины защитного слоя и образованию новых О- и N-содержащих соединений (концентрация которых выше на границе с металлом, по-видимому, вследствие катализа оксидами железа), имеющих повышенные защитные свойства. При взаимодействии продуктов модифицирования внутреннего слоя с субстратом его адгезия может увеличиваться благодаря образованию дополнительного количества донорно-акцепторных комплексов или "пришивания" адсорбционного слоя к металлу. Образующиеся в плазме межмолекулярные ковалентные связи уменьшают подвижность молекул, увеличивают плотность внутреннего слоя, благодаря чему повышаются время защитного действия и прочность этого слоя. Таким образом, значительное упрочнение защитного покрытия связано, по-видимому, с плазмоиндуцированной полимеризацией части мономерных О- и N-содержащих соединений внутреннего и наружного слоев. Пленка с подобной структурой должна также обеспечивать пониженную проницаемость покрытия. Кроме того, улучшение барьерных свойств покрытия после плазмообработки может быть обусловлено повышением его гидрофобности, по-видимому, из-за уменьшения количества полярных карбонильных и карбоксильных групп в процессе плазмообработки.

Литература:

1. Повстугар В.И., Дорфман А.М., Михайлова С.С. и др. Способ консервации металлов. Пат. 2024649 РФ// Б.И. 1994. № 23. С.95.
2. А.М. Дорфман, А.М.Ляхович, В.И.Повстугар, С.Г.Быстров. Плазменное модифицирование защитного покрытия, образованного м-нитробензоатом гексаметиленмина на железе.// Защита металлов (в печати).
3. .Sinniah S.K., Steel A.B., Miller C.J., Reutt-Robey J.E.// J.Am. Chem. Soc. 1996. V.118. P. 8925
4. Magonov S.N., Whangbo M-H. Surface Analysis with STM and AFM. Weinheim,

New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH. 1996. P. 50.
al. //Science, 1994, v.265, p.2071.

5. Frisbie C.D., Rozsnyai L.F. at

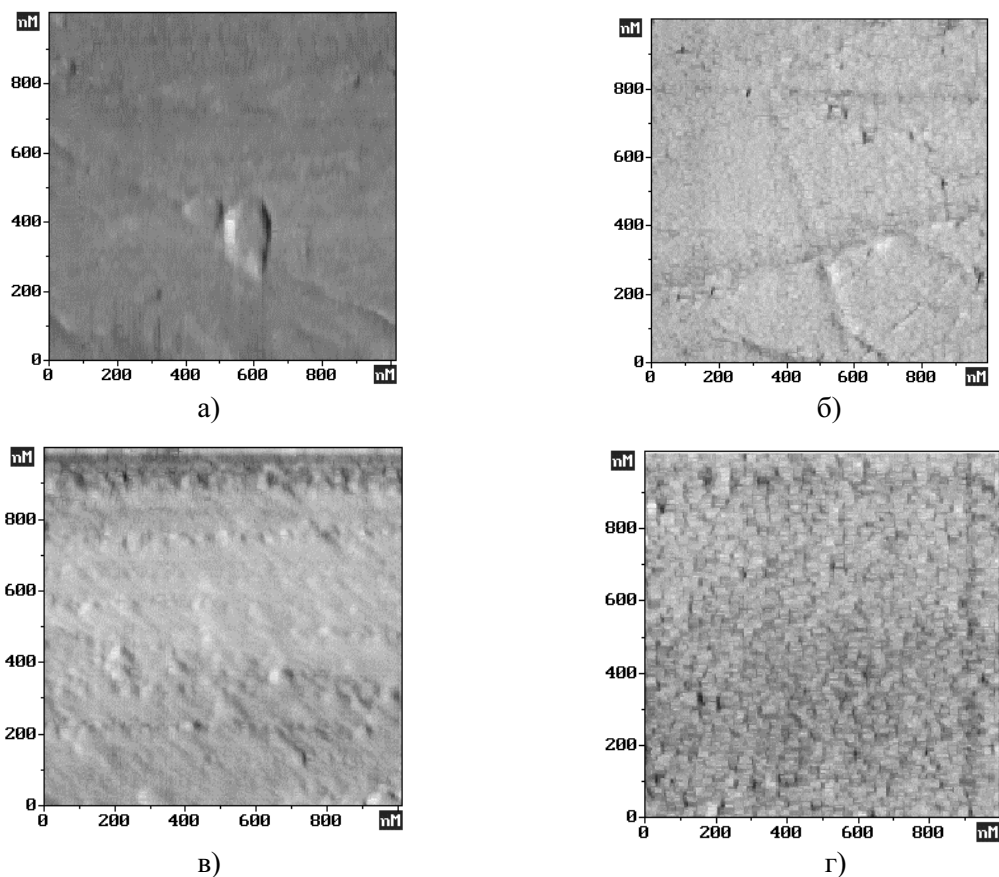


Рис.1 Изображение покрытия в боковых силах: а) исходное покрытие; б) покрытие после удаления наружного слоя; в) покрытие после плазмообработки; г) покрытие после плазмообработки и удаления наружного слоя.

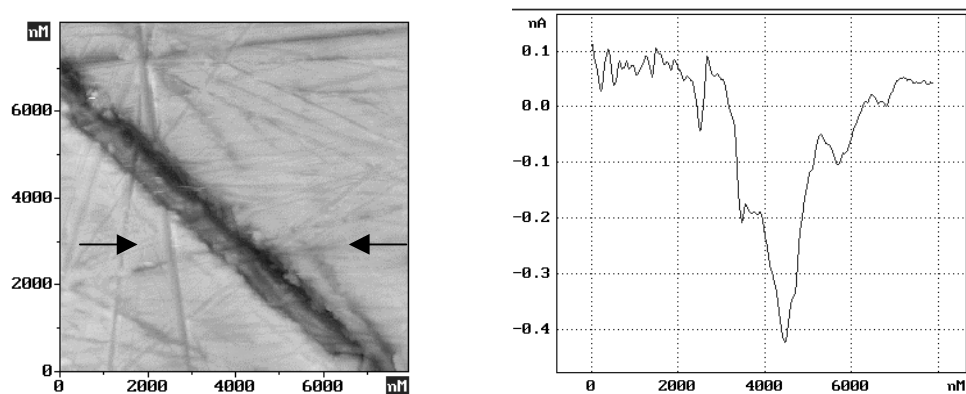


Рис.2 АСМ - изображение царапины, сделанной на внутреннем слое исходного покрытия с целью определения его толщины и профиль сечения этой царапины (указано стрелками).

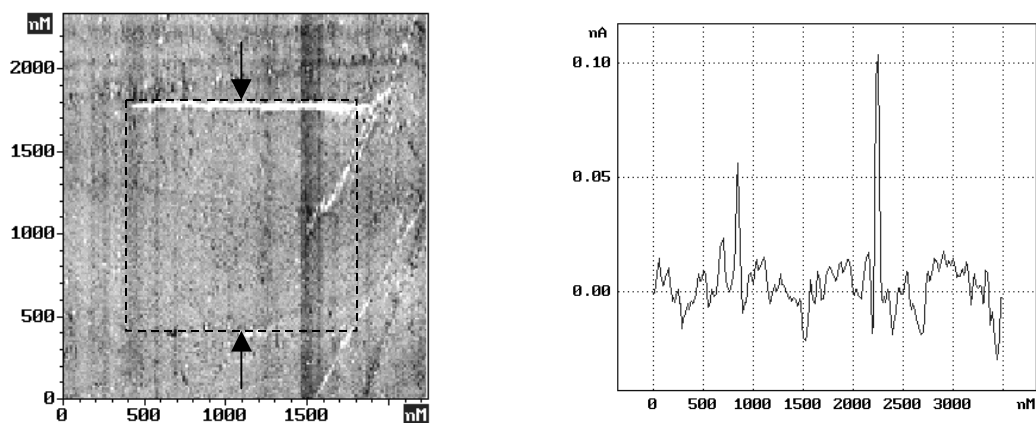


Рис.3 АСМ - изображение полос, образовавшихся на исходном покрытии после 5-кратного сканирования участка площадью 1 мкм^2 (показан пунктиром) с целью определения прочности покрытия (удельная сила прижима иглы к образцу порядка 45 Н/м^2) и профиль сечения этого участка (направление сечения указано стрелками).

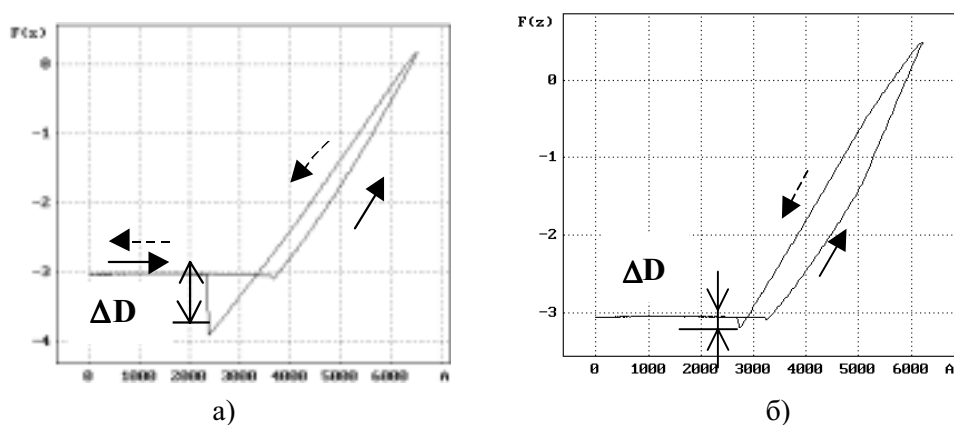


Рис.4 Зависимость $F(z)$ для исходного покрытия (а) и покрытия после плазмообработки (б). $\longrightarrow$ сближение иглы с образцом; $\longleftarrow$ отход иглы от образца.

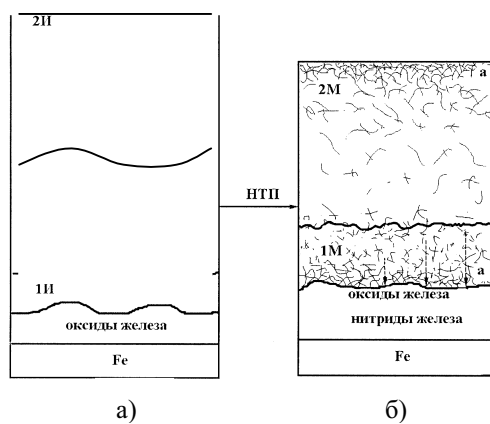


Рис.5. Схема плазменного модифицирования защитного покрытия, сформированного из м-нитробензоата гексаметиленimina на воздушноокисленном железе.