

VILNIAUS PEDAGOGINIS UNIVERSITETAS
GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS KATEDRA

VIRGINIJA BARBARAVIČIŪTĖ

**MAGNETRONINIŲ PLAZMINIŲ MAGNIO LYDINIŲ ELEKTROCHEMINIS IR
KOROZINIS CHARAKTERIZAVIMAS**

Magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovas: prof., habil. dr. Eimutis Juzeliūnas

Vilnius
2006

TURINYS

1. ĮVADAS	2
2. LITERATŪROS APŽVALGA.....	3
2.1. Aliuminio, magnio lydinių bendroji charakteristika.....	3
2.2. Mg – Al lydinių korozinis atsparumas. Oksidinės plėvelės charakteristika.....	6
2.3. Apsauga nuo korozijos.....	9
2.4. Magnetroninių plazminių lydinių formavimas. Jų struktūra ir korozinės savybės.....	10
2.5. Puslaidininkų savybės.....	12
3. DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI.....	16
4. TYRIMŲ METODIKA.....	17
4.1. Magnetroninio plazminio dulkinimo metodika.....	17
4.2. Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos tyrimų metodika.....	18
4.3. Tirpalai, pavyzdžių ruošimas, elektrodai, celės.....	19
4.3.1. Tirpalai.....	19
4.3.2. Elektrodai, celės, pavyzdžių ruošimas.....	19
4.4. Elektrocheminio impedanso spektroskopijos ir voltamperiniai matavimai.....	20
4.5. Atominės jėgos mikroskopijos metodas.....	21
5. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	23
5.1. Magnetroninių plazminių lydinių sudėtis.....	23
5.2. Morfologijos tyrimai.....	23
5.3. Voltamperiniai tyrimai.....	26
6. IŠVADOS.....	41
7. LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	42
SANTRAUKA.....	46
ABSTRACT.....	47

1. ĮVADAS

Korozijos procesus galima apibūdinti kaip metalų degradavimą, jiems sąveikaujant su agresyvia aplinka. Tokia aplinka gali būti atmosfera, vanduo, gruntai, betonas, cheminės medžiagos. Svarbiausias korozijos agentais yra deguonis (ore ir ištirpęs vandenyje), vandenilio jonai, atmosferos ir vandens teršalai. Koroziją gali taip pat skatinti mikroorganizmai, šviesos poveikis, mechaninės deformacijos.

Nuostoliai dėl metalų korozijos išsivysčiusiose šalyse sudaro iki 6% bendrojo vidaus produkto. Pavyzdžiui, pastarųjų metų NACE (The National Association of Corrosion Engineers) duomenys rodo, kad nuostoliai yra 276 milijardai JAV dolerių per metus [1]. Kova su metalų korozija yra viena svarbiausių mokslinių – techninių problemų pasaulyje ir Lietuvoje.

Magnio–aliuminio lydiniai yra charakterizuojami mažu savituoju svoriu ir dideliu stiprio/svorio santykiu, dėl to yra plačiai taikomi įvairiose srityse, maisto ir cheminio perdirbimo pramonėje, transporte, statyboje, ypač ten, kur numatomas eksploatavimas jūros sąlygomis. Šiuo metu visose srityse yra labai aktualu mažinti gaminių masę, pavyzdžiui, kompiuterių, mobiliųjų telefonų, medicinos ir buities įrangos. Magnis yra lengviausias iš metalų, todėl minėtu požiūriu yra ypač perspektyvus. Jis gali būti naudojamas transporto pramonėje, kuriant lengvesnes mašinas, kurioms reikėtų mažiau kuro ir taip būtų gerinama ekologinė situacija bei sprendžiama globalinio sušilimo problema.

Vienas iš pagrindinių reikalavimų, keliamų metaliniams lydiniams, ypač eksploatuojantiems agresyvioje aplinkoje (atmosferoje, tirpaluose ir pan.) - aukštas atsparumas korozijai. Metalinių dirbinių kiekis pasaulyje yra labai didelis, todėl pasauliniu mastu metalų nuostoliai dėl korozijos yra taip pat nepaprastai dideli. Magnio lydiniai turi trūkumą, prastą atsparumą korozijai. Todėl magnio ir jo lydinių korozinio atsparumo didinimas, šiuolaikinei pramonei yra ypač aktualus.

Vienas iš būdų, leidžiančių suformuoti padidinto korozinio atsparumo Mg–Al lydinis, yra jų nusodinimas iš dujų fazės plazminiais metodais. Pastaruoju metu ypatingą tyrėjų dėmesį patraukė magnetroninio plazminio (MP) dulkinimo metodas. Palyginti su elektrocheminiu nusodiniu iš tirpalų šis metodas yra ekologiškesnis, tačiau brangesnis. Magnetroniniu plazminiu metodu gaunami lydiniai yra chemiškai homogeniški, amorfiniai arba nanostruktūrizuoti, jų paviršiuje susidarantys pasyvūs sluoksniai yra tolygesni ir turi mažiau struktūros defektų negu tradiciniai lydiniai. Dėka to MP lydiniai pasižymi geresnėmis antikorozinėmis savybėmis.

Santrauka

Darbe tiriamos magnetroniniu plazminiu (MP) būdu suformuotų Mg lydinių morfologinės, korozinės ir puslaidininkinės savybės. Magnetroninio plazminio dulkinimo metodu buvo suformuotos Al, Al-5Mg ir Al-56Mg dangos ant stiklo paviršiaus. Atominės jėgos mikroskopo (AJM) metodu nustatyta, kad magnetroniniu plazminiu būdu suformuotos Mg – Al lydinių ir Al dangos charakterizuojamos mažesniais kristalitų dydžiais ir tolygesne mikrostruktūra. Voltamperiniais ir elektrocheminio impedanso spektroskopijos metodais ištirtas Mg lydinių ir Al korozinė elgsena 0,1M $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$ + 0,1M NaCl (Ph = 8,4) tirpale. Nustatyta, kad plazminiu būdu suformuotų lydinių atsparumas lokaliai (pitingo) korozijai yra daug didesnis nei tradicinių lydinių. MP lydinių korozinis atsparumas didėja, mažinant Mg koncentraciją lydinyje. Mott-Shottky analizės metodu nustatytas puslaidininkinių paviršiaus sluoksnių laidumo pobūdis: Mg lydinių atveju jis akceptorinis (p-tipo), Al – donorinis (n-tipo). Aptartos Mott-Shottky metodo taikymo magnetroninėms dangoms tirti galimybės.

ABSTRACT

The aim of present work was to study corrosion properties of magnetron sputtered Mg–Al alloys and characterize semiconductor properties of the surface layers developed during corrosion. Atomic force microscopy (AFM) demonstrated that sputtered alloys had a smaller grain size and a smoother surface. Corrosion and electrochemical behaviour of the alloys was studied in 0,1M $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$ + 0,1M NaCl (pH = 8,4) solution. Sputtered films of Al-Mg and Al had a superior resistance to pitting corrosion when compared to cast counterparts. The corrosion resistance of sputtered samples increased with decrease in Mg content. The Mott – Schottky plots of Al-Mg and pure Al electrodes showed a linear relationship between modified capacitance (C^{-2}) on applied potential. It was concluded n – type semiconductor for the layers on Al and p – type for Al-Mg alloys.