Левин Кирилл Львович

канд. хим. наук, старший преподаватель, ведущий исследователь

Рябоконе Дарья Владимировна

старший преподаватель

ФГКВОУ ВО «Военная академия связи

им. Маршала Советского Союза С.М. Буденного»

г. Санкт-Петербург

DOI 10.21661/r-551637

ОСОБЕННОСТИ НАСЫЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОМ ПОРИСТОЙ ПЛЕНКИ ПРИ РАЗЛИЧНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОР ПО ТОЛЩИНЕ ПЛЕНКИ

***Аннотация:** в статье рассматривается процесс насыщения тонкой пленки электролитом в процессе диффузии электролита через пленку. Учитывается распределение пор по размеру, а также распределение концентрации пор по толщине пленки.*

***Ключевые слова:** электропроводность, коррозия, диффузия, метод конечных элементов, электрохимическая импедансная спектроскопия.*

При контакте тонкой пленки на подложке с жидким раствором, при наличии неоднородностей в пленке, происходит неоднородная диффузия раствора внутрь пленки [1]. Данный процесс сопровождается заполнением пор внутри пленки раствором, то есть происходит набухание пленки. Исследование данного процесса представляет интерес с точки зрения создания коррозионностойких покрытий [2], а также «умных» антикоррозийных нанокompозитных систем [3].

Практическим методом исследования диффузии является электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) [4].

Для установления распределения пор по размеру и толщине пленки можно применять моделирование результатов ЭИС методом конечных элементов, как например в [5]. В упомянутой работе, однако, брали поры случайного размера, не учитывая распределение по толщине пленки и размеру, что существенно

ограничило область применения полученных результатов. Данная работа посвящена постановке задачи моделирования диффузии сквозь пленку, содержащую поры различного размера.

Для решения этой задачи необходимо задать распределение пор заданной конфигурации по размеру и толщине пленки и ввести параметры, определяемые экспериментально, однозначно характеризующие распределение пор. Одним из таких параметров является коэффициент Ворбурга, другим пористое сопротивление [4]. Следует отметить, что установление такого рода параметров в целом не является тривиальной задачей, и в предшествующей литературе не приводилось. Определенные шаги сделаны в [6; 7].

Известно, что начало коррозии в большинстве случаев следует за накоплением коррозионно-активного раствора внутри полимерной пленки. В рамках простой модели можно допустить, что электролит равномерно заполняет в пленке сферические полости, занимающие различный процент от объема пленки.

Логично ввести следующие допущения:

1. Сопротивление заполненной полости равно сопротивлению электролита (в среднем 10^4 Ом·м), разбавленный раствор Гаррисона.
2. Сопротивление материала пленки бесконечно велико.
3. В простейшей модели принимаем форму поры сферической.
4. Если пор достаточно много, то они образуют проводящий кластер путем непосредственного соприкосновения друг с другом. В этом случае электропроводность осуществляется по электролиту внутри пор (Рис. 1, левая часть).
5. Если пор мало, то электропроводность осуществляется по прыжковому механизму, при этом принято считать, что поры образуют т.н. перколяционный кластер [8] (Рис. 1, правая часть) и удельное сопротивление равно:

$$\rho = \rho_0 e^{\left(\frac{2r_h}{a} + \frac{E}{kT}\right)},$$

где ρ – удельное сопротивление пленки, a – радиус локализации электрона, r_h – длина прыжка, E – энергия активации электропроводности, k – пост. Больцмана, T – температура.

Рис. 1. Схема различного заполнения порами объема пленки по толщине

При этом принципиальный интерес представляют собой следующий варианты распределения пор по толщине пленки.

1. *Режим проникновения.*

Фронт заполненных электролитов пор движется по толщине пленки от внешней стороны к подложке. Фронт еще не достиг прилегающей к подложке стороне пленки. Этот случай соответствует первой фазе набухания пленки, когда коррозия еще не началась и пленка сохраняет свои барьерные свойства.

2. *Режим насыщения.* Поры в пленке полностью заполняются электролитом. Электролит соприкасается с подложкой, следовательно создавая предпосылки для начала коррозии.

3. *Режим деградации пленки.* Начинается накопление продуктов коррозии между пленкой и подложкой и утрата защитным покрытием своих барьерных свойств. Данный режим не представляет интереса для моделирования.

Выводы. Таким образом, в данной работе рассмотрен процесс насыщения тонкой пленки электролитом в процессе диффузии электролита через пленку. Понимание данного процесса необходимо при создании коррозионностойких покрытий, в частности «умных» пленок, адаптирующих свои свойства к меняющимся условиям окружающей среды.

Список литературы

1. Levine K.L., Dennis E. Tallman and Gordon P. Bierwagen, Corrosion protection of aluminium alloy 2024-T3 by polypyrrole (approach using electron transfer mediators // 5 th International Symposium "Molecular order and Mobility". – St. Petersburg, June 20, 2005.
2. Iroh J.O., Su W. // J. of Appl. Pol. Sci. 1999. V. 71. P. 2075.
3. Kiran Bhat Kashi and Victoria J. Gelling, Microcapsules in Coatings – Recovering a Scratch to a Patch, Smart Nanocomposites, 2011, 2, 1, 55–84.

4. Левин К.Л. Импедансные исследования тонких пленок различной пористости / К.Л. Левин // Научный диалог: естественные науки. – Чебоксары: ЦНС «Интерактив плюс». – DOI 10.21661/r-541404 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://interactive-plus.ru/ru/article/541404>
5. Stafford O.A., Hinderliter B.R., Croll S.G., Electrochemical impedance spectroscopy response of water uptake in organic coatings by finite element methods. – *Electrochimica Acta*, 2006, 52, 3, 1339–1348.
6. Tolstopyatova E.G., Sazonova S.N., Malev V.V., Kondratiev V.V. , Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene) film electrodes, *Electrochimica Acta*, 50 (2005), 1565–1571.
7. Mathias M.F. and Haas O. An alternating current impedance model including migration and redox-site interactions at polymer-modified electrodes, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 7, 3174–3182. doi:10.1021/j100186a073
8. Шкловский Б.И. Неомическая прыжковая проводимость / Б.И. Шкловский // ФТП. – 1976. Т. 10. – С. 8.